

alcalin, se décomposer avec formation d'acides carboxyliques ou  $\text{CO}_2$ , ceci devrait apparaître dans l'étude électrométrique, ce qui n'est pas le cas. Il n'en est pas de même pour les produits d'oxydation. L'instabilité du groupement  $\text{CO}-\text{CO}-\text{CO}$  résultant, est en milieu alcalin très notable (cf. 2) et l'acidification rapide de la solution prouve bien la mise en liberté d'acides carboxyliques: l'explication de *G. Schwarzenbach* devrait être dans ce cas valable, avec une grande probabilité.

Je conclus:

1° Les ène-diol- $\alpha$ -cétoniques possèdent, en fonction du  $p_{\text{H}}$ , trois bandes distinctes, dues (a) à la molécule non-dissociée ( $\lambda_{\text{M}}^0$ ), (b) à l'ion négatif monovalent ( $\lambda_{\text{M}}'$ ), (c) à l'ion négatif bivalent ( $\lambda_{\text{M}}''$ ). La courbe  $\lambda_{\text{M}} = f(p_{\text{H}})$  peut être parcourue, sans aucun changement, dans les deux sens, ce qui prouve la parfaite réversibilité des deux dissociations dues aux 2 H oxhydriques de la fonction  $-\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})-\text{CO}$ . La stabilité de ces molécules en milieu très alcalin est de plus très remarquable.

2° Aucun effet bathochrome n'est lié à la présence de KCN dans les solutions d'acides ascorbiques ou, plus généralement, des ène-diol- $\alpha$ -cétoniques.

3° Si l'effet stabilisant dû à  $\text{KCN}^1$  est sensible au voisinage de la neutralité, il devient faible et négligeable dans les milieux très alcalins ( $p_{\text{H}} \sim 14$ ). Le rôle du KCN consiste de toute façon à empêcher l'oxydation et non la décomposition des acides ène-diol- $\alpha$ -cétoniques.

4° L'explication théorique de M. le prof. *G. Schwarzenbach* (fixation de  $\text{OH}'$  sur les groupes CO) est peut-être valable, non pour la fonction ène-diol- $\alpha$ -cétonique elle-même, mais plutôt pour le produit d'oxydation de celle-ci c.-à-d. pour les corps comprenant dans leurs molécules le groupement fonctionnel:  $-\text{CO}(\text{H}_2\text{O})-\text{CO}(\text{H}_2\text{O})-\text{CO}-$ .

Laboratoire de Chimie-physique et d'Electrochimie  
de l'Ecole des Hautes Etudes.  
11, rue Pierre Curie, Paris.

## 120. Entgegnung auf die vorstehenden Bemerkungen

von H. Mohler.

(18. VII. 38.)

Auf die Bemerkungen von *Carpéni* möchte ich nur kurz entgegnen, da sie das Hauptthema unserer Mitteilung nicht berühren und im wesentlichen eher eine Arbeit für sich darstellen. „Unseren Untersuchungen lag die Absicht zugrunde, die Lichtabsorption der Ascorbinsäure über einen grösseren Spektralbereich und die Beziehung der Absorption dieser Verbindung zu ihrer chemischen Konstitution zu studieren.“ Sie ergaben eine erweiterte Absorptionskurve des Vitamins C, die an Hand von Modellversuchen gedeutet wurde (Hauptband: Absorptionsvorgang in der  $\text{C}=\text{C}$ -, Vorbande: Absorptionsvorgang in der  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe). Nebenbei traten wir auf die Rolle des Kaliumcyanids ein, weil wir diese Verbindung zur Stabilisierung der Ascorbinsäure benötigt hatten. Dabei war es uns, wie aus der Arbeit hervorgeht, vor allem darum zu tun, darauf hinzuweisen, dass die stabilisierende Wirkung des Kaliumcyanids entgegen der üblichen Ansicht nicht nur auf einer komplexen Bindung von Kupferionen beruhen kann.

Bis zu diesem Punkt berühren die Bemerkungen von *Carpéni* unsere Arbeit nicht.

1. In experimenteller Hinsicht besteht insofern eine Diskrepanz, als *Carpéni* in einer Ascorbinsäurelösung mit Puffer  $p_{\text{H}}=8$  ein Band erhielt, während wir keines beob-

<sup>1)</sup> *Wurmser et Geloso*, J. chim. phys. **26**, 447 (1929), ont signalé cet effet pour des substances apparentées ( $G'$  des sucres).

achtet hatten. Zu unserem Befund bemerkten wir ausdrücklich, dass das Band „unter den gegebenen spektroskopischen Bedingungen“ nicht auftrat. Eine Einschränkung schien uns angezeigt, weil es nicht ausgeschlossen war, das Band durch eine sehr rasch durchgeführte Messung (z. B. mit der *Hilger*'schen notched echelon cell, die die Aufnahme mehrerer Schichtdicken in einer einzigen Expositionszeit gestattet) oder in wesentlich konzentrierteren Lösungen als in unserem Fall für kurze Zeit zu erfassen. Wir haben unseren Versuch wiederholt und müssen an unserem früher mitgeteilten Befund festhalten.

*Carpéni* gibt nun keinen Versuch unter den von uns gegebenen Bedingungen, sondern lediglich eine Messung bekannt, die er ohne Begründung mit einer 4-mal stärkeren Ascorbinsäurelösung durchgeführt hat. Wir haben diesen Versuch *Carpéni*'s wiederholt und sofort nach dem Lösen der Ascorbinsäure ein Band bei  $262\text{ m}\mu$  erhalten. Die Extinktionshöhe betrug jedoch trotz des raschen Arbeitens nur 3,75 (ein Teil der Ascorbinsäure musste also bereits umgewandelt sein). Nun ist aber *Carpéni* entgangen, dass dieses Band selbst in der von ihm angewandten konzentrierteren Lösung unbeständig ist, denn bereits nach 20 Minuten (Parallelversuch mit einem unbelichteten Teil der Lösung) betrug  $\log \epsilon$  des bloss noch angedeuteten, nicht mehr genau ausmessbaren Bandes nur noch 2,7. Die Verhältnisse liegen also hier analog wie bei der Messung mit Pufferlösung  $p_H=5,29$  (siehe Fig. 11, S. 494) und mit  $p_H=7$ , mit dem Unterschied, dass bei  $p_H=8$  die Umwandlung der Ascorbinsäure, die zum Verswinden des Bandes führt, rascher vor sich geht als bei Lösungen mit niedrigerem  $p_H$ . Dieser Versuch bestätigt einerseits die allgemeine Beobachtung der geringeren Beständigkeit von Ascorbinsäure in neutralem oder alkalischem als in saurem Medium, andererseits unsere Schlussfolgerung, dass die stabilisierende Wirkung des Kaliumcyanids im wesentlichen nicht in einer  $p_H$ -Erhöhung, sondern in einer besonderen Wirkung des Kaliumcyanids zu suchen ist.

2. Eine weitere Diskrepanz besteht bei den Messungen mit Kaliumcyanid. Wir haben in ungepufferten Lösungen mit Kaliumcyanid eine Rotverschiebung gegenüber Lösungen ohne Kaliumcyanid festgestellt. In Puffer  $p_H = 5,29$  trat dieser Effekt nicht auf. *Carpéni* bestreitet diesen bathochromen Effekt, ohne jedoch auch hier das Ergebnis seiner Überprüfung unserer Messungen mitzuteilen. Er gibt lediglich Versuche in gepufferten Lösungen bekannt. Da nun das Wesen eines Puffers darin besteht, reaktionsändernde Einflüsse gewissermassen abzufangen, ist es erklärlich, wenn die Cyanidwirkung hier nicht beobachtet werden kann. Unser Versuch mit Puffer  $p_H = 5,29$  und Kaliumcyanid liesse sich daher auch in diesem Sinne interpretieren. Damit ist indessen unser Befund an nichtgepufferten Lösungen nicht widerlegt.

Den bathochromen Effekt beobachteten wir bei Ascorbinsäure, Reduktinsäure und Oxytetronsäure, während er bei Mesityloxyd nicht auftrat. Desgleichen zeigte Crotonsäure innerhalb der Versuchsdauer keine Änderung im spektralen Verhalten. Ob diesem Befund haben wir nun keine Überraschung (*étonnement*), wie *Carpéni* sagt, gezeigt, sondern ihn als „wesentlichen Unterschied“ hingestellt. Auf eine Interpretation traten wir nicht ein.

Nachdem *Carpéni* den von uns beobachteten bathochromen Effekt bestreitet, ist es überraschend, dass er seinerseits nach der Ursache dieses bathochromen Effektes sucht. Abgesehen von diesem Widerspruch scheint mir die Erklärung *Carpéni*'s, dass beim Mesityloxyd die Verschiebung deswegen nicht eintrete, weil diese Verbindung keine Säure ist, nicht den wesentlichen Kern zu treffen. Zunächst ist *Carpéni* unser Hinweis, dass auch Crotonsäure diesen Effekt nicht zeigte, entgangen. Es stehen sich also die beiden Gruppierungen Ascorbinsäure-Reduktinsäure-Oxytetronsäure und Mesityloxyd-Crotonsäure gegenüber. In beiden Gruppen befinden sich Säuren. Der in nichtgepufferten Lösungen durch Kaliumcyanid auftretende bathochrome Effekt kann daher nicht mit dem Säurecharakter zusammenhängen, wohl aber ist naheliegend, die Endiolgruppierung hierfür verantwortlich zu machen.

3. Auch der weiteren Auffassung *Carpéni*'s, in der Endiolgruppe eine „erstaunlich stabile“ Gruppierung zu sehen, vermag ich nicht beizupflichten. Wenn man von den

zahlreichen, dieser Ansicht widersprechenden Beobachtungen<sup>1)</sup> absieht, so ist es meines Erachtens doch subjektiv bedingt, eine Verbindung, die in Lösungen unter dem Einfluss des Luftsauerstoffs unbeständig ist, in die Gruppe der beständigen Verbindungen einzuordnen, wenn sie sich unter Stickstoff nicht verändert.

Es ist übrigens nicht überraschend, wenn eine mit Stickstoff gesättigte Lösung beim Durchleiten von Luft sich weniger rasch zersetzt als eine Lösung, in welcher der gelöste Sauerstoff nicht ausgetrieben worden ist. Der betreffende Versuch *Carpéni's* zur Begründung der Beständigkeit der Endiolgruppierung scheint mir daher nicht beweiskräftig zu sein.

4. Was nun die Rolle des Sauerstoffs betrifft, so hatten wir im Rahmen einer spektroskopischen Arbeit keinen Anlass, darauf einzutreten, um so mehr, als bereits vor zwei Jahren zwei Mitteilungen, von *Gosh* und *Rakshit* einerseits und *Preis* andererseits, über diesen Gegenstand erschienen sind. Beide Arbeiten wurden in unserer Mitteilung zitiert. Sie sind offenbar der Aufmerksamkeit *Carpéni's* entgangen. *Gosh* und *Rakshit* diskutieren die Möglichkeit der Inaktivierung von gelösten Sauerstoffmolekeln durch zusätzliche Valenzelektronen, z. B. vom Cyanion herrührend. Die Möglichkeit des Auftretens dieses Effektes bei der Stabilisierung der Ascorbinsäure mit Kaliumcyanid möchte ich nicht von der Hand weisen<sup>2)</sup>.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

## 121. Über die Photolyse der Kohlensäure

von Emil Baur, K. Gloor und H. Künzler.

(15. VIII. 38.)

Dass veresterte carboxylhaltige Farbstoffe, welche fluoreszieren, unter gewissen Bedingungen (zweiphasiges System, Vorspann) im Licht Formaldehyd erzeugen, der nach aller Wahrscheinlichkeit der Reduktion der Carboxyle entstammt, haben wir in mehreren Mitteilungen in dieser Zeitschrift niedergelegt<sup>3)</sup>. In der letzten ist gezeigt worden, dass die Äthyl-veresterten Rhodamine 3B, 3G extra, 6G, den Effekt ebensogut geben wie Chlorophyll und die veresterten Eosine. Hieran anschliessend teilen wir weitere Befunde an Rhodaminen mit, welche den Grund, auf dem wir stehen, verbreitern sollen. Es folgen Versuche mit dem Ziel, von der Photolyse veresteter Carboxylgruppen zur Photolyse der freien Kohlensäure überzugehen.

### 1. Rhodamin 3B.

Wegen Versuchsordnung und Bestimmungsart vgl. die angeführten Abhandlungen (Kaltwasserthermostat, Schaukeltisch, Flach-

<sup>1)</sup> Siehe z. B. *T. Reichstein* und *V. Demole*, Festschrift für *E. C. Borell*, Basel (1936); *H. Brockmann* und *K. Maier*, Chemie der Vitamine und Hormone, Ergebnisse der Hygiene, Bakteriologie, Immunitätsforschung und experimentelle Therapie **20**, 155 (1937); *R. C. Vetter* und *W. Winter*, Z. Vitaminf. **7**, 173 (1938).

<sup>2)</sup> Die Redaktion erklärt hiemit die Diskussion für geschlossen.

<sup>3)</sup> *E. Baur*, Helv. **18**, 1157 (1935). — *E. Baur* und *H. Fricker*, Helv. **20**, 391 (1937). — *E. Baur* und *K. Gloor*, Helv. **20**, 970 (1937). — *H. Fricker*, über eine Photolyse von Chlorophyll und carboxylhaltigen Farbstoffen, Diss. E.T.H. Zürich 1937.