

1-Desoxy-2,3-monoaceton-*d*-fructo-methylose (VIII).

1,0 g der 1-Jod-1-desoxy-2,3-monoaceton-*d*-fructo-methylose (VII) wurden in 20 cm<sup>3</sup> Methanol gelöst, mit 1 g *Raney*-Nickel und 4 cm<sup>3</sup> einer 5-proz. Lösung von Natriumhydroxyd in Methanol versetzt und in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach 1 Stunde waren 95 cm<sup>3</sup> aufgenommen und die Hydrierung stand still. Zur Aufarbeitung wurde filtriert, mit etwas Methanol nachgewaschen und die Lösung mit Kohlendioxyd gesättigt und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde mit viel Äther ausgezogen, die Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Es hinterblieb ein farbloser Syrup, der nach kurzem Stehen vollständig erstarrte. Zur Reinigung wurde im Hochvakuum unter 0,05—0,10 mm bei einer Badtemperatur von 50—60° sublimiert und das Sublimat nochmals aus wenig Äther unter Zusatz von Pentan umkrystallisiert. Es wurden farblose, gerade abgeschnittene Nadeln erhalten, die bei 62—64° schmolzen und eine spez. Drehung von  $[\alpha]_D^{22} = + 6,6^\circ \pm 0,5^\circ$  ( $c = 3,38$  in absolutem Alkohol) zeigten.

Zur Analyse wurde nochmals im Hochvakuum sublimiert.

3,906 mg Subst. gaben 8,25 mg CO<sub>2</sub> und 3,01 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (188,12) Ber. C 57,49 H 8,57%

Gef. „ 57,59 „ 8,62%

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Institutes (Leitung Priv.-Doz. Dr. *M. Furter*) ausgeführt.

Laboratorium für Organische Chemie  
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

---

119. Remarques sur le travail de *H. Mohler* et *H. Lohr*:

Spectres des systèmes R<sub>1</sub>-R<sub>1</sub>. Spectres des acides *l*-ascorbique, oxytétronique, réductinique et  $\alpha$ -crotonique

par *Georges E. Carpéni*.

(9. VI. 38.)

Dans un mémoire récent<sup>1)</sup>, *H. Mohler* et *H. Lohr* ont indiqué plusieurs résultats expérimentaux et quelques conclusions qui sont en contradiction avec certaines données que j'ai moi-même déjà publiées sur la question. Afin de bien fixer les idées, je rappelle d'abord brièvement les faits:

1° Pour rechercher si l'effet stabilisant du cyanure de potassium sur les solutions d'acide *l*-ascorbique est lié à l'accroissement du p<sub>H</sub>, provoqué par le cyanure, ou à une action chimique directe, les auteurs opèrent à différents p<sub>H</sub> avec des solutions tamponnées. Alors qu'à p<sub>H</sub> = 3 ils ne trouvent aucune absorption, à p<sub>H</sub> = 7 ils en observent une, située à  $\lambda = 2570 \text{ \AA}$ ; à p<sub>H</sub> = 5,29, l'absorption a lieu en absence de KCN à  $\lambda = 2640$ ,

<sup>1)</sup> Helv. 21, 485 (1938).

en présence de KCN, à  $\lambda = 2650 \text{ \AA}$ . Les auteurs concluent par ailleurs et à juste raison, que la variation du  $p_H$  due au KCN n'est pour rien dans l'effet étudié.

2° Les auteurs ont observé, avec étonnement, qu'en présence de cyanure de potassium, les bandes d'absorption des acides *l*-ascorbique, oxytétronique et réductinique, mais non de l'oxyde de méstyle, sont déplacées vers le rouge (effet bathochrome). Comme dans l'expérience qui vient d'être citée (à  $p_H = 5,29$ ), la présence du KCN ne change pratiquement pas la position de la bande (2640 ~ 2650), les auteurs remarquent (note, p. 494) que ceci « ne doit pas surprendre, puisque la région située à 2650 Å représente de toute façon l'une des positions extrêmes de la bande principale (de l'acide *l*-ascorbique), de sorte qu'un autre déplacement vers les grandes longueurs d'onde n'est plus possible ».

3° Se basant sur l'étude spectrale, les auteurs concluent que l'effet stabilisant du KCN est dû à une action chimique, qui consiste à bloquer le « groupement extraordinairement labile » qu'est l'ène-diol- $\alpha$ -cétonique:  $-\text{C}(\text{OH})=\text{C}(\text{OH})-\text{CO}-$ . A l'appui de cette conception ils citent une explication d'ordre théorique de M. le prof. *G. Schwarzenbach*.

Je dois d'abord remarquer qu'indépendamment de toute conclusion, il est par exemple étonnant que, malgré le soin apporté à leurs mesures, les auteurs n'aient point trouvé d'absorption à  $p_H = 8$  et que, par contre, celle observée à  $p_H = 7$  soit située à  $\lambda = 2570 \text{ \AA}$ . Il en est de même de l'effet bathochrome attribué au KCN. Pour préciser la non-concordance de ces mesures avec les miennes, j'exposerai d'abord sommairement quelques-uns des résultats que j'ai obtenus par électrométrie et spectrographie ultraviolette, dans l'étude des ène-diol- $\alpha$ -cétoniques.

Dans un travail publié en 1937<sup>1)</sup>, j'ai montré que l'acide *d*-gluco-ascorbique, homologue supérieur en C, de l'acide *l*-ascorbique et par ailleurs tout à fait analogue à ce dernier, possède en fonction du  $p_H$ , trois bandes bien distinctes et qui sont dues 1° à la molécule non-dissociée ( $\lambda_M^0$ ), 2° à l'ion négatif monovalent ( $\lambda_M'$ ), 3° à l'ion négatif bivalent ( $\lambda_M''$ ). En parcourant toute l'échelle des  $p_H$  de 0 à 14, on a ainsi l'impression que la bande principale, — dont le maximum est  $\lambda_M$  et dont l'intensité  $\epsilon_M$ , correspondante à ce maximum, est toujours notable et de l'ordre de celle de l'acide *l*-ascorbique ( $\epsilon_M \sim 10000-15000$ ), — se déplace vers le rouge, non d'une façon continue, mais en deux bonds successifs. La représentation graphique de la fonction  $\lambda_M = f(p_H)$  est une courbe en double-S. A titre d'exemple, je donne dans la figure 1, la courbe relative à l'acide gluco-hepto-ascorbique<sup>2)</sup>. Les points d'inflexion de la courbe figurée (a), indiquent les  $p_K$  correspondants aux deux acidités successives de l'acide, — acidités prévues pour le groupe ène-diol- $\sigma$ -cétonique, — et dont les valeurs déduites  $p_{K_1}$  et  $p_{K_2}$ , sont d'ailleurs en bon accord avec celles obtenues par les mesures électrométriques, faites parallèlement à celles spectrographiques. Dans les régions des points d'inflexion, la courbe indique le maximum  $\lambda_M$  résultant de la composition des deux bandes voisines, d'où l'impression de déplacement de la bande. Comme on peut le constater sur la figure, l'acide présente en milieu très alcalin ( $p_H > 12,5$ ) une bande  $\lambda_M''$  parfaitement nette. Celle-ci n'est pas due, comme on pourrait le craindre, à un produit de décomposition de l'acide gluco-ascorbique, mais bien à l'ion négatif bivalent. Pour le prouver il suffit de montrer que les bandes  $\lambda_M^0$ ,  $\lambda_M'$  et  $\lambda_M''$  sont parfaitement réversibles en fonction du  $p_H$ .

N'ayant jamais observé un effet quelconque du KCN sur la position des bandes<sup>3)</sup>, le déplacement bathochrome signalé par *Mohler et Lohr* m'a incité à reprendre ces expériences. Je puis dire dès maintenant que les résultats confirment mes anciennes mesures; il faut en conclure que, à  $p_H$  constant, le KCN n'a absolument aucune influence sur la position des bandes, l'effet bathochrome est inexistant. De plus si en milieu neutre ou légèrement alcalin l'effet stabilisant du KCN est net, par contre en milieu très alcalin

<sup>1)</sup> C. r. **205**, 273 (1937).

<sup>2)</sup> Cf. *G. Carpéni*. — C. r. **206**, 1376 (1938).

<sup>3)</sup> Expériences non publiées.

( $p_H \sim 14$ ), où précisément l'explication de *G. Schwarzenbach* devrait surtout jouer, cet effet est faible et négligeable.

A l'appui de ces conclusions j'indique les quelques expériences suivantes, qui précisent nettement 1° l'inexistence d'un effet bathochrome dû à KCN, 2° la réversibilité complète des bandes, 3° la stabilité de l'acide *l*-ascorbique en milieu très alcalin ( $p_H \sim 14$ ) et l'influence de l'oxygène (air), 4° l'effet stabilisant du KCN.

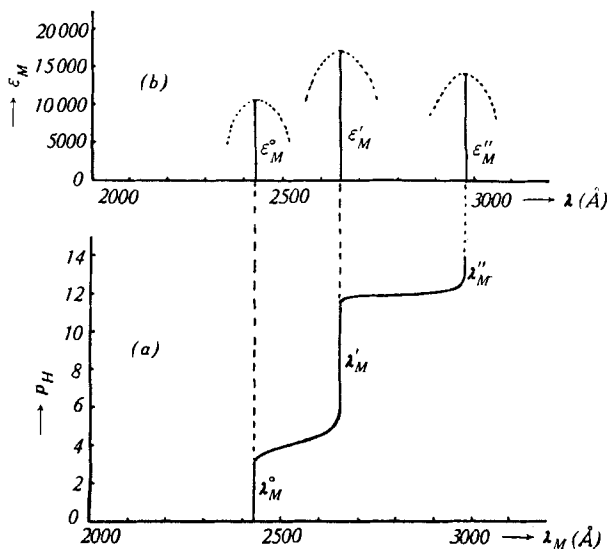


Fig. 1.

Acide gluco-hepto-ascorbique.

(a) courbe  $\lambda_M = f(p_H)$ . (b) intensités  $\epsilon_M$  des bandes  $\lambda_M$ .

*Inexistence d'un effet bathochrome dû à KCN.*

1° Deux solutions sont faites à l'aide d'un tampon de  $p_H = 8$  ( $PO_4H_2K + NaOH$ )<sup>1</sup>; l'une est 0,002-m. en acide *l*-ascorbique<sup>2</sup>, l'autre 0,002-m. en acide *l*-ascorbique et 0,1-m. en KCN. Les bandes d'absorption U. V. observées, sous 0,03 cm. d'épaisseur, sont toutes deux situées, aux erreurs d'expérience près ( $\pm 5 \text{ \AA}$ ), à  $\lambda_M^1 = 2650 \text{ \AA}$ .

2° Deux solutions sont faites à l'aide de NaOH-m. ( $p_H \sim 14$ ); l'une est 0,004-m. en acide *l*-ascorbique, l'autre 0,004-m. en acide *l*-ascorbique et 0,1-m. en KCN. Les bandes d'absorption U. V. observées, sous 0,02 cm. d'épaisseur, sont toutes deux situées à  $\lambda_M^2 = 2975 \text{ \AA}$ .

*Reversibilité des bandes.*

Une solution 0,004-m. en acide *l*-ascorbique est faite à l'aide de NaOH-m. ( $p_H \sim 14$ ). La bande observée est située à  $\lambda_M^2 = 2980 \text{ \AA}$ . Après dilution de cette solution, volume à volume, avec HCl 1,64-m., la bande obtenue est située à  $\lambda_M^0 = 2430 \text{ \AA}$ . Cette dernière solution est enfin diluée à son tour, volume à volume, avec NaOH 1,5-m.: la nouvelle bande est située à  $\lambda_M^2 = 2975 \text{ \AA}$ .

<sup>1</sup>) Même tampon que celui utilisé par *Mohler et Lohr*.

<sup>2</sup>) Produit *Hoffmann-La Roche*, une fois recristallisé (eau).

*Stabilité de l'acide l-ascorbique en milieu très alcalin ( $p_H \sim 14$ ) et l'influence de l'oxygène(air).*

1° Une solution 0,002-m. en acide l-ascorbique est préparée avec le tampon de  $p_H = 8$  déjà précédemment utilisé, mais en prenant des précautions particulières afin d'éliminer tout oxygène dissous (barbotage d'azote spécial; vide). On mesure l'intensité  $\epsilon'_M$  de la bande d'absorption  $\lambda'_M = 2650 \text{ \AA}$ , en fonction du temps  $t$ , la solution étant dans l'intervalle gardée sous vide. On obtient, à  $t = 0$ :  $\epsilon'_M = 15300^1$ ), à  $t = 40$  minutes:  $\epsilon'_M = 15300$ , à  $t = 6,40$  heures:  $\epsilon'_M = 16000$ , à  $t = 21,40$  heures:  $\epsilon'_M = 15000$ . Afin de constater l'effet de l'oxygène, on fait alors barboter de l'air pendant 10 minutes à travers de la solution, puis on laisse celle-ci au repos, à l'air. L'intensité observée après les 10 minutes de passage de l'air est  $\epsilon'_M = 15500$ , après 1 heure de repos,  $\epsilon'_M = 15500$ , après 7 heures de repos,  $\epsilon'_M = 13500$ , après enfin 26 heures,  $\epsilon'_M = 12150$ . L'oxydation, à  $p_H = 8$  et à l'air, est donc lente.

2° Une solution 0,002-m. en acide l-ascorbique est préparée, à l'abri de l'air, avec les mêmes précautions que précédemment, à l'aide de NaOH m. ( $p_H \sim 14$ ). Les intensités successives de la bande  $\lambda''_M = 2975 \text{ \AA}$  sont: à  $t = 0$ ,  $\epsilon''_M = 9750$ , à  $t = 40$  minutes,  $\epsilon''_M = 9300$ , à  $t = 6,20$  heures,  $\epsilon''_M = 9750$ , à  $t = 24,40$  heures enfin,  $\epsilon''_M = 9750$ . Contrairement à toute attente, même après un séjour de 24 heures en ce milieu pourtant très alcalin, la décomposition est nulle. On fait alors barboter de l'air pendant 10 minutes. L'effet de l'oxydation est ici extrêmement net et rapide, car l'intensité n'est plus que  $\epsilon''_M \sim 3000$ ; après un repos à l'air d'environ 2 heures, on n'observe plus aucune bande.

#### *Effet stabilisant du KCN.*

1° Afin de m'assurer si en milieu très alcalin le KCN stabilisait bien l'acide l-ascorbique, c.-à-d. s'il empêchait efficacement l'oxydation, j'ai opéré sur des solutions faites à l'aide de NaOH m. En effet comme à  $p_H = 8$  l'oxydation est, à l'air, de toute façon lente, il était plus démonstratif d'opérer à  $p_H \sim 14$ , car dans ce cas l'effet de l'oxygène est déjà très marqué même au bout de 10 minutes: 1) une solution 0,002-m. en acide l-ascorbique et 0,1-m. en KCN (dans NaOH m.) indique immédiatement après la préparation  $\epsilon''_M = 9750$ ; on y fait alors barboter de l'air pendant 10 minutes. L'intensité n'est plus que  $\epsilon''_M \sim 3000$ . 2) une solution 0,002-m. en acide l-ascorbique et 0,01-m. en KCN (dans NaOH m.) indique à  $t = 0$ ,  $\epsilon''_M = 9750$ , après 10 minutes de passage de l'air,  $\epsilon''_M \sim 3000$ . La conclusion qui s'impose est que le KCN n'a aucun effet stabilisant sur l'acide l-ascorbique à ce  $p_H$ , ou du moins si l'effet existe, qu'il est faible et négligeable.

2° Surtout à cause de la non-validité rigoureuse de la loi de Beer aux solutions de l'acide ascorbique et afin de contrôler d'une façon plus précise l'effet stabilisant, j'ai fait encore les expériences suivantes à  $p_H = 7$  et à  $p_H = 14$ , en m'aidant du titrage à l'iode. Les solutions utilisées sont  $A = 0,04$ -m. acide l-ascorbique,  $B = 0,1$ -m. KCN,  $C = 1,64$ -m. HCl:

*Essais à  $p_H = 7$ .* Comme l'oxydation, par l'air, de la solution au repos a été trouvée très lente (expérience précédente à  $p_H = 8$ ), j'ai fait ici barboter de l'air d'une façon continue.

(a) solution principale (s. p.): 5 cm<sup>3</sup> A, dilués à 50 cm<sup>3</sup> avec tampon  $p_H = 7$  (PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>K + NaOH). A  $t = 0$  minutes, 5 cm<sup>3</sup> s. p. + 5 cm<sup>3</sup> C + empois d'amidon: 1,76 cm<sup>3</sup> iode; à  $t = 15$  minutes, 5 cm<sup>3</sup> s. p. + 5 cm<sup>3</sup> C + empois: 1,74 cm<sup>3</sup> iode; à  $t = 1$  heure, 5 cm<sup>3</sup> s. p. + 5 cm<sup>3</sup> C + empois: 1,5 cm<sup>3</sup> iode; à  $t = 15$  heures, 5 cm<sup>3</sup> s. p. + 5 cm<sup>3</sup> C + empois: 1,23 cm<sup>3</sup> iode; à  $t = 20,30$  heures: 1,19 cm<sup>3</sup> iode; à  $t = 38,30$  heures: 1,12 cm<sup>3</sup> iode; à  $t = 47,30$  heures: 1,07 cm<sup>3</sup> iode.

<sup>1)</sup> Les erreurs d'expérience sur  $\epsilon_M$  sont, au maximum, de  $\pm 1000$ .

(b) solution principale (s. p.): 5 cm<sup>3</sup> A + 5 cm<sup>3</sup> B, dilués à 50 cm<sup>3</sup> avec tampon p<sub>H</sub> = 7 (PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>K + NaOH). A t = 0 minutes: 5 cm<sup>3</sup> s. p. + 5 cm<sup>3</sup> C + empois: 1,80 cm<sup>3</sup> iode; à t = 15 minutes: 1,80 cm<sup>3</sup> iode; à t = 1 heure: 1,79 cm<sup>3</sup> iode; à t = 15 heures: 1,72 cm<sup>3</sup> iode; à t = 20,30 heures: 1,68 cm<sup>3</sup> iode; à t = 38,30 heures: 1,59 cm<sup>3</sup> iode; à t = 47,30 heures: 1,56 cm<sup>3</sup> iode. — *Témoin*: 1 cm<sup>3</sup> B, dilué à 10 cm<sup>3</sup> avec tampon p<sub>H</sub> = 7. On en prélève 5 cm<sup>3</sup> + 5 cm<sup>3</sup> C + empois: 0,02 cm<sup>3</sup> iode<sup>1</sup>).

*Essais à p<sub>H</sub> ~ 14.* (a) solution principale (s. p.): 5 cm<sup>3</sup> A, dilués à 50 cm<sup>3</sup> avec NaOH m. A t = 0 minutes, 5 cm<sup>3</sup> s. p. + 5 cm<sup>3</sup> C + empois: 1,59 cm<sup>3</sup> iode<sup>2</sup>); à t = 10 minutes: 1,33 cm<sup>3</sup> iode; à t = 30 minutes: 0,6 cm<sup>3</sup> iode; à t = 60 minutes: ~ 0 cm<sup>3</sup> iode.

(b) solution principale (s. p.): 5 cm<sup>3</sup> A + 5 cm<sup>3</sup> B, dilués à 50 cm<sup>3</sup> avec NaOH m. A t = 0 minutes, 5 cm<sup>3</sup> s. p. + 5 cm<sup>3</sup> C + empois: 1,64 cm<sup>3</sup> iode<sup>2</sup>); à t = 10 minutes: 1,5 cm<sup>3</sup> iode; à t = 30 minutes: 0,72 cm<sup>3</sup> iode; à t = 60 minutes: 0,04 cm<sup>3</sup> iode. *Témoin*: 1 cm<sup>3</sup> B, dilué à 10 cm<sup>3</sup> avec NaOH m. On en prélève 5 cm<sup>3</sup> + 5 cm<sup>3</sup> C + empois: 0,03 cm<sup>3</sup> iode.

L'étude électrométrique et spectrographique que j'ai faite sur les ène-diol- $\alpha$ -cétoniques porte jusqu'à présent sur les acides suivants: *l*-ascorbique, *d*-arabo-ascorbique, *d*-gluco-ascorbique, gluco-hepto-ascorbique d'une part, réductone et acide réductinique de l'autre<sup>3</sup>). L'analogie entre toutes ces substances, qui possèdent en commun le groupe ène-diol- $\alpha$ -cétonique, est profonde et remarquable. Comme la courbe *a* (fig. 1) est très sensiblement la même pour tous les acides ascorbiques, il résulte que la bande  $\lambda'_M$  doit être la même aux trois p<sub>H</sub>: 8, 7 et 5,29; elle doit être de plus située au voisinage immédiat de 2645—2650 Å. L'inexistence d'un effet bathochrome dû à KCN oblige en outre à admettre, que la position de ces bandes est la même en présence ou en absence de KCN. Les contradictions déjà signalées avec les résultats de *Mohler* et *Lohr* sont ainsi nettement établies.

Le fait que la bande de l'oxyde de mésityle ne se déplace pas, n'est pas du tout étonnant, vu que ce corps n'est pas un acide, donc ne saurait se dissocier en fonction du p<sub>H</sub>.

Il me reste enfin à considérer l'explication donnée par les auteurs de l'effet stabilisant du KCN, explication appuyée théoriquement par *G. Schwarzenbach*. Je dois remarquer de suite que la conception de *G. Schwarzenbach* (fixation de OH' sur les groupes CO) est peut-être correcte, mais ne doit certainement pas s'appliquer en toute rigueur aux ène-diol- $\alpha$ -cétoniques eux-mêmes, qui doivent cependant être seuls considérés ici, mais plutôt aux produits d'oxydation de ceux-ci, contenant par conséquent le groupe:



En effet le noyau lactonique des acides ascorbiques, ainsi que la fonction ène-diol- $\alpha$ -cétonique elle-même, ne sont pas tellement instables comme le pensent *Mohler* et *Lohr*, mais sont au contraire, ainsi qu'on la constaté, étonnamment stables, même en milieu très alcalin. Le mémoire de *Herbert, Hirst, Percival, Reynolds* et *Smith*<sup>4</sup>), ainsi que l'étude électrométrique que j'ai faite de ces corps<sup>5</sup>), le démontrent également. Puisque d'après l'explication de *G. Schwarzenbach*, adoptée par les auteurs<sup>6</sup>), la molécule doit, en milieu

<sup>1</sup>) Le fait que le p<sub>H</sub> du témoin est un peu supérieur à celui du tampon seul, ne saurait avoir une grande importance.

<sup>2</sup>) Une légère oxydation a déjà eu lieu pendant la manipulation.

<sup>3</sup>) Un premier mémoire détaillé sur tous ces corps vient de paraître au Journal de Chimie Physique: **35**, 193 (1938). Un second mémoire doit suivre.

<sup>4</sup>) Soc. **1933**, 1270.

<sup>5</sup>) C. r. **202**, 1065 (1936); **203**, 75 et 1156 (1936); **205**, 273 (1937); **206**, 1376, 1571 et 1816 (1938).

<sup>6</sup>) Cette explication devrait s'appliquer uniquement en milieu alcalin et non à p<sub>H</sub> = 5,29, comme il résulte pourtant de l'expérience indiquée par les auteurs (p. 494, fig. 11). Elle devrait jouer d'autant mieux, que le milieu est lui-même plus alcalin.

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 C=C-, Vorbande: Absorptionsvorgang in der C=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).