

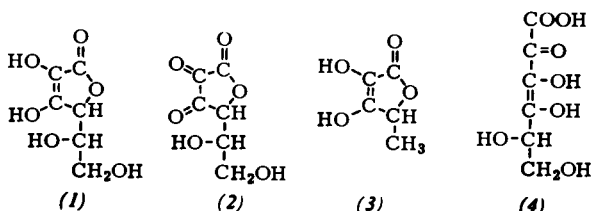
- [1] C. G. Scott in *M. van Swaay*: Gas Chromatography 1962, Hamburg. Butterworths, London 1962, S. 36 u. 176; *H. Kelker*, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 698 (1963); *S. Dal Nogare*, Analytic. Chem. 37, 1450 (1965).
- [2] *I. Halász* u. *C. Horvath*, Analytic. Chem. 36, 1178 (1964).
- [3] *H. Bruderreck*, *W. Schneider* u. *I. Halász*, Analytic. Chem. 36, 461 (1964).
- [4] *I. Halász* u. *G. Deininger*, Z. analyt. Chem. 228, 321 (1967); *G. Deininger* u. *I. Halász*, ibid. 229, 14 (1967).
- [5] *Ch. Moureu*, *Ch. Dufrasse* u. *P. M. Dean*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 182, 1441 (1926).
- [6] *I. Halász* u. *C. Horvath*, Nature (London) 197, 71 (1963); *I. Halász*, *E. Heine*, *C. Horvath* u. *H. G. Sternagel*, Brennstoff-Chem. 44, 387 (1963); *L. D. Belyakova*, *A. V. Kiselev* u. *N. V. Kovaleva*, Analytic. Chem. 36, 1517 (1964); *T. F. Brodsky*, ibid. 36, 1604 (1964).
- [7] *W. Schneider*, *H. Bruderreck* u. *I. Halász*, Analytic. Chem. 36, 1553 (1964).
- [8] *W. Ried* u. *K. H. Bönnighausen*, Chem. Ber. 93, 1769 (1960).

Konstitution und Synthese eines beim nichtoxidativen Abbau der Dehydroascorbinsäure auftretenden *aci*-Reduktions [***]

Von K. Wissen, W. Heimann und E. Mögel [**]

L(+)-Ascorbinsäure (1) (Vitamin C) geht durch Zweielektrolysen-Oxidation in L(+)-Dehydroascorbinsäure (2) über, die in vivo und in vitro wieder zu (1) reduziert werden kann. Nichtoxidativ und nichtenzymatisch zersetzt sich (2) zu Produkten, die lebensmittelchemisch von Interesse sind, da sie Verfärbungen und geschmackliche Veränderungen hervorrufen.

Als Abbauprodukte sind nachgewiesen [1-5]: CO₂, Oxalsäure, Threonsäure, Furfurol, L-Xylosen(?), Äthylglyoxal und 2-Keto-3-desoxy-pentono-γ-lacton (5-Hydroxymethyl-tetrahydro-2,3-furandion). Über den Abbau ist wenig Zuverlässiges bekannt. Eine beim Abbau von (2) auftretende, stark reduzierende Verbindung wurde als (3) [1] sowie als (4) [3] formuliert.

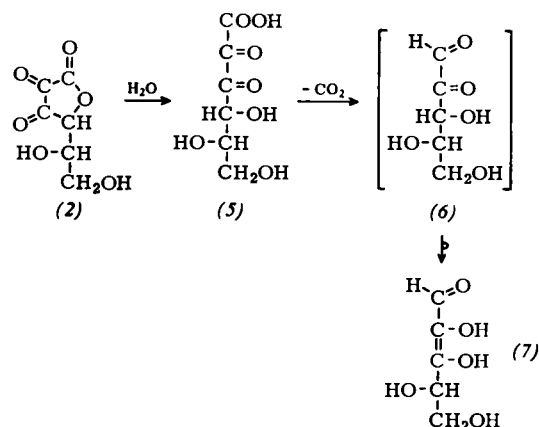


Bei der Entwicklung der Dünnschichtchromatogramme, die von (2) aus wässriger Lösung bei Raumtemperatur an Kieselgel oder Aluminiumoxid gewonnen wurden, traten viele Zonen auf, die offensichtlich aus Produkten der katalytischen Zersetzung von (2) an Kieselgel oder Aluminiumoxid bestehen, von den meisten Autoren aber für das Anfangsstadium des Abbaus von (2) gehalten wurden. Bei der Dünnschichtchromatographie an Cellulose mit Butanol/Eisessig/Wasser (4:1:1) tritt bei Raumtemperatur nach etwa 1 Std. 2,3-Diketogulonsäure (5) ($R_f = 0,1$) und nach einigen Wochen eine neue, analog (1) stark reduzierende Verbindung bei $R_f = 0,8$ auf. Diese Zone erweist sich in mehreren Laufmitteln und bei zweidimensionaler DC als einheitlich.

Beim Einsatz von ¹⁴C-1-markiertem (2) ergibt die Autoradiographie der Chromatogramme, daß die neue Verbindung das C-Atom 1 nicht mehr enthält; offensichtlich decarboxyliert (5) langsam schon bei Raumtemperatur. Die Polarographie der eluierten Zone weist auf eine Endiol-Gruppierung und eine durch Konjugation aktivierte Aldehyd-Gruppe hin. K_{Diss} bei der Sulfit-Addition wurde (ebenfalls polarographisch) zu $1,1 \cdot 10^{-3}$ bestimmt. Das IR-Spektrum enthält eine scharfe Absorptionsbande bei 1700 cm^{-1} ; Verbindungen vom Tetrandioltyp wie (1), (3), 3,4-Dihydroxy-2,5-dihydro-2-furanon und die entsprechenden deuterierten Verbindungen zeigen hingegen zwei scharfe Banden zwischen 1630 und 1665 cm^{-1} sowie zwischen 1737 und 1754 cm^{-1} . Die Verbin-

dung hat bei pH = 5 eine UV-Bande mit $\lambda_{max} = 291\text{ nm}$, ähnlich der von Trioseredukton ($\lambda_{max} = 288\text{ nm}$).

Aus diesen Daten ergibt sich, daß der Abbau von (2) über (5) und (6) zu (7) führt, das auch aus L-Arabinose über das Osazon und das Oson [6,7] dargestellt wurde. Die Enolisierung des Arabosons zu (7) verläuft analog der protonenkatalysierten Isomerisierung von Hydroxybrenztraubenaldehyd zu Trioseredukton [8].



Der aus L-Arabinose dargestellte L-2,3,4,5-Tetrahydroxy-2-penten-1-al (7) ist chromatographisch, polarographisch, UV- und IR-spektrographisch identisch mit dem Produkt des nichtoxidativen Abbaus von (2).

Die in mg-Mengen gewonnene Substanz (7) ist sirupös, gelb und zersetzt sich bei Raumtemperatur langsam unter Braunfärbung. Wir möchten sie als L-Pentoseredukton oder Erythroredukton bezeichnen.

Das beim Erwärmen von (2) in verdünnter Schwefelsäure entstehende *aci*-Reduktion ist nicht, wie postuliert [1], Verbindung (3); authentisches (3) hat andere UV- und IR-Spektren. Das nach [1] isolierte Produkt besteht zum größeren Teil aus einer noch nicht identifizierten, reduzierenden Verbindung, zum kleineren Teil aus (7).

Eingegangen am 9. Mai 1968, ergänzt am 7. Juni 1968 [Z 828]

[*] Dr. K. Wissen, Prof. Dr.-Ing. W. Heimann und Lebensmittelchemiker E. Mögel
Institut für Lebensmittelchemie der Universität
75 Karlsruhe, Kaiserstr. 12

[**] Dem Bundeswirtschaftsministerium und dem Forschungsbereich der Ernährungsindustrie e.V. danken wir für finanzielle Unterstützung dieser Arbeiten.

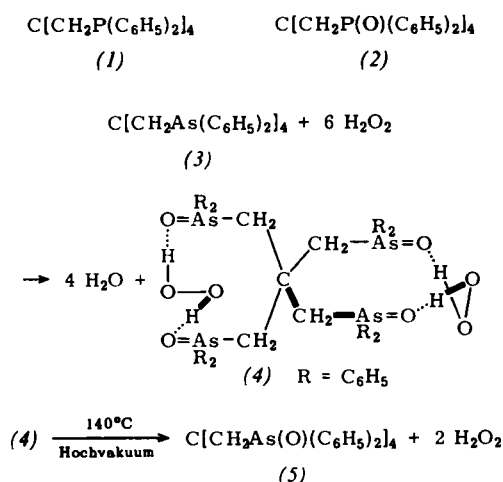
- [1] *H. v. Euler* u. *B. Eistert*: Chemie und Biochemie der Reduktionen und Reduktonate. F. Enke, Stuttgart 1957, S. 223-237.
- [2] *B. Drevon*, *C. Nofre* u. *A. Cier*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 243, 607 (1956).
- [3] *C. Nofre*, *A. Cier* u. *B. Drevon*, Bull. Soc. chim. France 27, 245 (1960).
- [4] *D. Nomura* u. *T. Uehara*, Hakkō-Kogaku Zasshi (J. Ferment. Technol.) 36, 290 (1958).
- [5] *T. Kurata*, *H. Wakabayashi* u. *Y. Sakurai*, Agric. biol. Chem. (Tokyo) 31, 101, 170, 177 (1967).
- [6] *W. T. Haskins*, *R. M. Mann* u. *C. S. Hudson*, J. Amer. chem. Soc. 68, 1766 (1946).
- [7] *S. G. Bayne*, *G. A. Collie* u. *J. A. Fewster*, J. chem. Soc. (London) 1952, 2766.
- [8] Siehe [1], dort S. 45.

Ein spirocyclisches Tetrakis(diphenylarsorylmethyl)-methan-Wasserstoffperoxid-1:2-Addukt [1]

Von J. Ellermann und D. Schirmacher [**]

Im Gegensatz zu Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)methan [2] (1), das sich mit H₂O₂ direkt zu Tetrakis(diphenylphosphorylmethyl)methan [3] (2) umsetzt, bildet Tetrakis(diphenylarsinomethyl)methan [4] (3) mit H₂O₂ zunächst ein

Tetrakis(diphenylarsorylmethyl)methan - Wasserstoffperoxid-1:2-Addukt (4), das erst beim Erhitzen im Hochvakuum unter Abspaltung von H₂O₂ in das Tetrakis(diphenylarsorylmethyl)methan (5) übergeht.



Zusammensetzung und monomerer Bau von (4) und (5) werden durch Elementaranalysen und osmotrische Molekulargewichtsbestimmungen in CHCl₃ bewiesen. Nach Aufschlammern von (4) in verdünnter H₂SO₄ läßt sich mit TiOSO₄ Wasserstoffperoxid nachweisen. Die Strukturen von (4) und (5) folgen aus den IR-Spektren. Diese zeigen neben den Absorptionen von (3) [4] je eine breite Bande der (As=O)-Valenzschwingung [5] bei 895 cm⁻¹ (sst) sowie die zu erwartenden [6] Verschiebungen von ν_{1,2}(As-C₆H₅) [4] und ν(AsC₃) [4] um ca. 10 bzw. 40 cm⁻¹ zu höheren Wellenzahlen. Im IR-Spektrum von (4) erscheinen zusätzlich die Absorptionen des addierten Wasserstoffperoxids, sie entsprechen in ihrer Lage weitgehend denen des kristallinen H₂O₂ [7] (Tabelle 1) und stimmen hinsichtlich der (O-H)-Valenzschwingungen auch recht gut mit den für (C₆H₅)₃AsO·H₂O₂ beobachteten [8] überein. Aus der im Vergleich zum gasförmigen und flüssigen H₂O₂ (ν(O-H) bei ca. 3600 bzw. 3400 cm⁻¹) [9] langwelligen Verschiebung von ν_s- und ν_{as}(O-H) folgt, daß beide H₂O₂-Moleküle, entsprechend den Erwartungen für (4), keine freien OH-Gruppen mehr besitzen und daher als zweizählige Additionspartner starke Wasserstoffbrücken zu den arsengebundenen Sauerstoffatomen ausbilden. Ihre intramolekulare, zweizählige Wirkungsweise ergibt sich aus der monomeren Molekülstruktur von (4): Die elfgliedrigen spirocyclisch verknüpften Ringe ermöglichen den H₂O₂-Molekülen weiterhin die energetisch bevorzugte [10] trans-Anordnung der H-Atome beizubehalten. Für eine trans-Konfiguration der H-Atome spricht auch die geringe Intensität von ν(O-O) (geringes Dipolmoment der O-O-Gruppierung). Obwohl im Bereich der (O-O)-Valenzschwingungen [11] die intensitätsstarke, breite Absorption der (As=O)-Valenzschwingung auftritt und es denkbar wäre, daß sie ν(O-O) verdeckt, erscheint die Zuordnung zur Bande bei 920 cm⁻¹ doch sicher, da diese bei (5) fehlt. Die den (=O···H-)-Brücken entsprechende Valenzschwingung [5] wird der breiten Bande bei 2820 cm⁻¹ zugeordnet. Bis auf

Tabelle 1. IR-Absorptionen von (4) und kristallinem H₂O₂ [7] (cm⁻¹).

Zuordnung	(4)	H ₂ O ₂
ν _s (O-H)	3270 Sch	3291
ν _{as} (O-H)	3170 m-st	3208
ν(=O···H-)	2820 m, breit	2732 [a]
δ _s (O-O-H)	1403 s-m	1404
δ _{as} (O-O-H)	1388 m-st	1380
ν(O-O)	920 s-m	880
ρ _t (O-O-H)	640 s-m	635

[a] ν(=O···H-) und/oder Ober- bzw. Kombinations-ton von δ_s- und δ_{as}(O-O-H).

wenige Ausnahmen [6] werden bei der Koordinierung von (As=O)-Gruppen an Metalle die ν(As=O)-Absorptionen zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Daß bei (4) eine derartige Verschiebung praktisch nicht beobachtet wird, dürfte in der kleineren Masse und der geringeren Elektronenakzeptorfähigkeit der Protonen des Wasserstoffperoxids begründet sein.

Arbeitsvorschrift:

700 mg (0,71 mmol) (3) werden in 50 ml Aceton unter Rühren und Erhitzen unter Rückfluß mit 1 ml 30-proz. (ca. 9 mmol) H₂O₂ versetzt. Hierbei geht (3) langsam in Lösung, und nach etwa 30 min liegt eine klare, farblose Lösung vor, die noch weitere 30 min erhitzt wird. Nach Entfernen von Aceton, Wasser und überschüssigem Wasserstoffperoxid im Vakuum bei 15 °C hinterbleibt eine farblose, ölige Flüssigkeit, die im Hochvakuum kristallin erstarrt. Der Rückstand wird nach ca. 30-min. Trocknen im Hochvakuum in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 50 ml Petroläther erneut gefällt. Das so analysenrein erhaltliche (4) wird abfiltriert, viermal mit je 5 ml Petroläther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. (4) ist in CH₂Cl₂ und CHCl₃ sehr gut löslich, in Aceton und Acetonitril gut und in Äther, Petroläther, CS₂ und Benzol nahezu unlöslich. Ausbeute 80%. Fp: ab 104 °C Abspaltung von H₂O₂.

Erhitzt man (4) 5–6 Std. im Hochvakuum auf 130–140 °C, so entsteht unter Abdestillieren von H₂O₂ ein bräunliches Produkt, das in 10 ml CH₂Cl₂ gelöst und mit 25 ml Petroläther gefällt wird. Das auf diese Weise farblos und kristallin anfallende (5) wird abfiltriert, mehrmals mit 5 ml Petroläther gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Fp = 204–207 °C (Zers.).

Eingegangen am 11. Juni 1968 [Z 841]

[*] Dr. J. Ellermann und Dipl.-Chem. D. Schirmacher
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Fahrstraße 17

[1] 18. Mitteilung über spiroheterocyclische und heterobicyclische Verbindungen. – 17. Mitteilung: J. Ellermann u. W. H. Gruber, Z. Naturforsch., im Druck.

[2] J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. 99, 653 (1966).

[3] J. Ellermann u. D. Schirmacher, Chem. Ber. 100, 2220 (1967); und die dort zitierte Literatur.

[4] J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. 100, 1230 (1967).

[5] Die Schwingungen der vier (As=O)-Gruppen und (=O···H-)-Brücken sowie der zwei addierten H₂O₂-Moleküle werden nur einfach beobachtet, da die einzelnen (As=O)-Gruppen in (4) weder bindings- noch massenmäßig miteinander koppeln. Dies entspricht den Erwartungen nach der Methode der lokalen Symmetrie (vgl. F. A. Cotton, A. Liehr u. G. Wilkinson, J. inorg. nuclear Chem. 2, 141 (1956)).

[6] G. B. Deacon u. R. S. Nyholm, J. chem. Soc. (London) 1965, 6107; und die dort zitierte Literatur.

[7] R. L. Miller u. D. F. Hornig, J. chem. Physics 34, 265 (1961).

[8] G. V. Howell u. R. L. Williams, J. chem. Soc. (London) A 1968, 117.

[9] K. Nakamoto: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Wiley, New York 1963, S. 97.

[10] R. H. Hunt, R. A. Leacock, C. W. Peters u. K. T. Hecht, J. chem. Physics 42, 1931 (1965).

[11] W. P. Griffith u. T. D. Wickins, J. chem. Soc. (London) A 1968, 397.

Addition substituierter Vinyloxyborane an Nitrile

Von R. Köster und W. Fenzl[*]

Substituierte Vinyloxyborane vom Typ (1) dimerisieren bereits bei Raumtemperatur zu (2), während R₂B-O-CH=CR₂² und R₂B-O-CR¹=CR₂² stabile, im allgemeinen unzersetz destillierbare Verbindungen sind [1]. Mit Nitrilen bilden sich aus (1) in einer gezielten Reaktion die thermisch und hydrolytisch stabilen, meist gelben bis orangefarbenen Heterocyclen (3) (vgl. Tabelle 1) mit resonanzstabilisiertem π-System.