

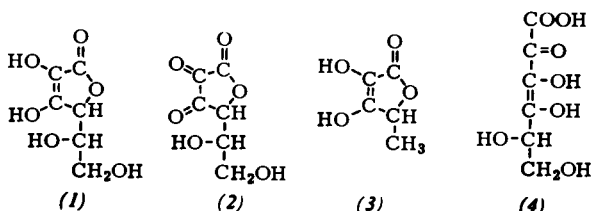
- [1] C. G. Scott in M. van Swaay: Gas Chromatography 1962, Hamburg. Butterworths, London 1962, S. 36 u. 176; H. Kelker, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 698 (1963); S. Dal Nogare, Analytic. Chem. 37, 1450 (1965).
- [2] I. Halász u. C. Horvath, Analytic. Chem. 36, 1178 (1964).
- [3] 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 Zweielektroden-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-Xyloson(?), 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.

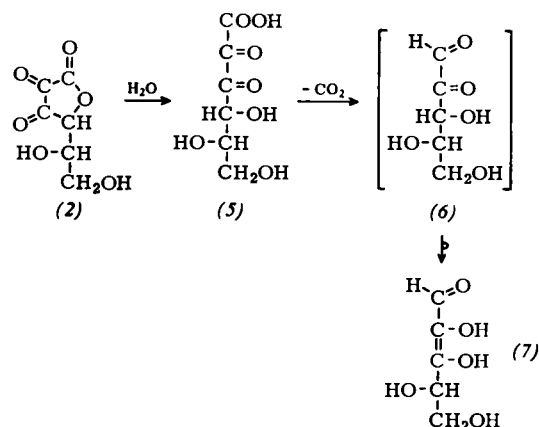


Bei der Entwicklung der Dünnschichtchromatogramme, die von (2) aus wässriger Lösung bei Raumtemperatur an Kieselgel oder Aluminiumoxid gewonnen wurden, traten viele Zonen auf, die offensichtlich aus Produkten der katalytischen Zersetzung von (2) an Kieselgel oder Aluminiumoxid bestehen, von den meisten 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 Erythroreduktion 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 [1]

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