

Keinesfalls jedoch ändert sich an den diesbezüglichen Tatsachen, die zur Aufstellung meiner Krebstheorie den Grund gelegt haben, das geringste, selbst wenn der Begriff „Buttersäuredehydrase“ durch Hinzunahme weiterer erklärender Faktoren eine Erweiterung erfährt.

Diese Tatsachen bleiben unberührt:

1. Bildungsfähigkeit des Cholesterinbutyrats im anaeroben Milieu, deren Fehlen im aeroben normalen Milieu.
2. Abbau von zugesetztem Cholesterinbutyrat im Normal-, Unverändert-bleiben dessen im Carcinomserum.
3. Bildung und Nachweis des Cholesterinbutyrats bei Anwesenheit von Hemmstoffen.
4. Rückführung aller besprochenen Vorgänge auf fermentative Prozesse.

Absorptionsspektrographische Studien an L-Ascorbinsäure I.

(Vorläufige Mitteilung.)

Von E. Schauenstein
(unter experimenteller Mitarbeit von Inge Ochsenfeld-Lohr,
Helga Puxkandl und Margret Stampfer).

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 6. März 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 11. März 1948.)

Oxydert man L-Ascorbinsäure 1. mit p-Benzochinon¹, 2. mit Wasserstoffsuperoxyd in Gegenwart von Platinschwarz² und 3. elektrochemisch in salzsaurer Lösung, so entsteht bei allen Reaktionen im Endstadium ein Stoff, dessen ultraviolettes Absorptionsspektrum folgende übereinstimmende Daten aufweist:

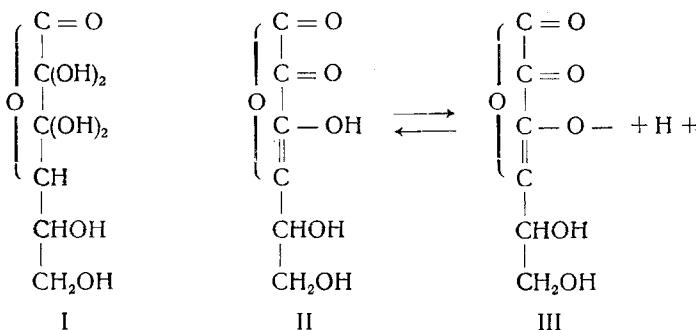
	$v'_{\max} \text{ mm}^{-1}$	$\log \epsilon_{\max}$	ϵ_{\max}
L-Ascorbinsäure, oxydiert mit p-Benzochinon .	3300	—	—
" " H_2O_2	3370	2,58	380
" elektrochemisch oxydiert . . .	3150	2,56	361
L-Ascorbinsäure in H_2O ³ (zum Vergleich) . . .	4100	3,98	9550

¹ Merck's Jahresber. **50**, 70 (1931).

² I. C. Ghosh und P. C. Bhakshiti, Biochem. Z. **299**, 401 (1938).

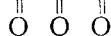
³ Vgl. z. B.: H. Mohler, Absorptionsspektr. d. chem. Bindung, Verl. Fischer, Jena 1943; H. Rudy, Naturwiss. **24**, 497 (1936); G. Scheibe, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 594 (1925).

Die spektrographische Untersuchung des Oxydationsverlaufes mit H_2O_2 ergab zunächst eine Gesamtdauer der Reaktion von 17 Tagen bei $20^{\circ}C$. Die auch in biologischer Hinsicht interessante Oxydation führt primär zu einem relativ stabilen, tagelang beständigen Zwischengleichgewicht, in dem der überwiegende Anteil der Ascorbinsäuremoleküle (ca. 87 %) wahrscheinlich als doppelt hydratisierte Dehydroascorbinsäure (I) vorliegt, während ca. 13 % der Anfangskonzentration dem Spektrum entsprechend sehr plausibel in folgendem Gleichgewicht angenommen werden können:



Der Endkörper bildet sich nun nach etwa 90 Stunden aus dem Zwischengleichgewicht $\text{I} \rightleftharpoons \text{II} \rightleftharpoons \text{III}$, und zwar zunächst vorwiegend aus der im Überschuß vorhandenen Form I und erst gegen Ende der Reaktion aus II und III, wobei die in verschiedenen Übergangsstadien aufgenommenen Absorptionskurven auf ein echtes Umwandlungsgleichgewicht ohne weiteren Zwischenkörper schließen lassen.

Die Konstitution des Endstoffes aller drei Oxydationen weist — zum Teil im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen² — sicher nicht mehr die Gruppierung $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ auf, sondern ist, wie aus entsprechend herangezogenem Vergleichsmaterial hervorgeht, aller Wahrscheinlichkeit nach durch das System $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ charakterisiert.

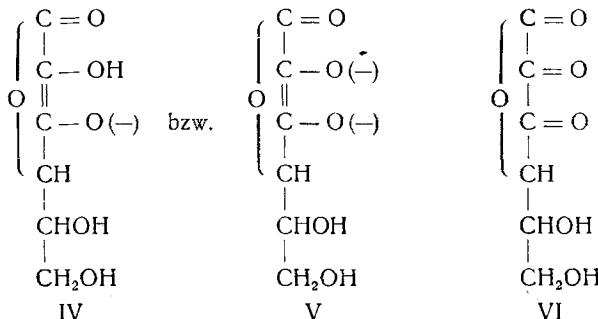


Die experimentell auf Grund der nach *Michaelis*⁴ berechneten Dissoziationskurven gemessene Absorption der beiden Ionenformen von I-Ascorbinsäure ergibt die Identität der Wellenzahlen der Maxima von bivalentem Anion und reversibel oxydierter Form. Hiедurch erscheint die Triketostuktur der reversibel oxydierten Ascorbinsäure zusätzlich belegt. Bemerkenswert ist das ähnliche Verhalten von Brenzkatechin, das in alkalischer Lösung nach Messungen von *A. Saint-Maxen* und *E. Dureuil*⁵ gleichfalls bereits ein Spektrum vom Typ des o-Chinons aufweist und andererseits neben I-Ascorbinsäure bei der biologischen Oxydation der Pflanzen eine entscheidende Rolle spielt.

⁴ *L. Michaelis*, Die Wasserstoffionenkonzentration I., Springer, Berlin 1922.

⁵ *C. R. Acad. Sci. Paris* 197, 1411 (1933).

Die UV-Absorption der beiden Ionenformen von L-Ascorbinsäure läßt außerdem an Hand der seinerzeit von *Ghosh* und *Rhakshit*² durchgeführten Messungen des p_H -Wertes und der optischen Aktivität bezüglich der Konstitution der beiden Ionen den ungeöffneten Laktonring annehmen (IV u. V):



Über den Laktonring der Endkörper bei den Oxydationen 1. und 2. läßt sich keine nähere Aussage machen. In metaphosphorsaurer Lösung wandelt sich jedoch Ascorbinsäure praktisch quantitativ in die Triketoform um, deren biologische Wirksamkeit im Tierversuch erwiesen werden konnte. Dieses Ergebnis macht es sehr wahrscheinlich, daß die elektrochemisch in salzsaurer Lösung erhaltene Triketoform tatsächlich reversibel oxydierte L-Ascorbinsäure (Dehydroascorbinsäure) darstellt und dementsprechend nach VI zu formulieren ist.

Die Möglichkeit, Ascorbinsäure in salzsaurer Lösung elektrochemisch in eine absorptionsspektrographisch exakt definierbare, reversible Form überzuführen, erscheint vor allem als Grundlage für eine neuartige, bequeme und weitgehendst spezifische qualitative Erkennungs- sowie quantitative Bestimmungsmethode für L-Ascorbinsäure vielversprechend, die den bisher benützten Methoden sicherlich überlegen ist.

Die ausführliche Veröffentlichung unserer Untersuchungen wird demnächst erfolgen.

Resynthese des Visnagins und Synthese des Isovisnaginons.

(Vorläufige Mitteilung).

Von W. Gruber und F. E. Hoyos.

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 20. April 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1948.)

Die in der 1. Mitt. über natürliche Chromone¹ ausgeführte Methode der Resynthese des Kellins aus seinem Alkalispaltprodukt, dem Kellinon,

¹ E. Späth u. W. Gruber, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 106 (1938).