



Doctoral Thesis

Ueber den Abbau von L-Dehydroascorbinsäure in wässriger Lösung

Author(s):

Mooser, Oswaldo

Publication Date:

1974

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000085757> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. Nr. 5271

**Über den Abbau von L-Dehydroascorbinsäure
in wässriger Lösung**

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der technischen Wissenschaften
der
**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH**

vorgelegt von

OSWALDO MOOSER
Dipl. Ing. Chem. ETH Zürich
geboren am 6. November 1943
von Mels (Kt. St. Gallen)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. H. Neukom, Referent
Prof. Dr. J. Solms, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1974

5. ZUSAMMENFASSUNG

1. L-Dehydroascorbinsäure wurde in wässriger, saurer (0,2 N H_2SO_4) oder in gepufferter (pH unter 4) Lösung thermisch abgebaut.
2. Von den bekannten Abbauprodukten von L-Dehydroascorbinsäure konnten Brenzschleimsäure und d,l-5-Methyl-tetrandiol kristallin gewonnen werden.
3. Als neues Abbauprodukt von L-Dehydroascorbinsäure konnte Isobrenzschleimsäure (3-Hydroxy-2-pyron) isoliert und identifiziert werden.
4. Brenz- und Isobrenzschleimsäure bildeten sich in allen untersuchten Fällen.
5. d,l-5-Methyl-tetrandiol bildet sich nur in Lösungen deren pH-Wert kleiner als zwei ist. Dies gilt auch für konzentrierte L-Dehydroascorbinsäure-Lösungen, wo sich rasch ein niedriger pH-Wert einstellt. d,l-5-Methyl-tetrandiol kann also nicht im Apfelsaft (pH-Wert etwa 3,5) gebildet werden.
6. Durch einen Versuch an D-Xyloson wurde gezeigt, dass beim Abbau von L-Dehydroascorbinsäure das d,l-5-Methyl-tetrandiol über l-Xyloson entsteht.
7. Für die Bildung von Isobrenzschleimsäure aus L-DHA wird ein Mechanismus postuliert.
8. Die isolierten und identifizierten Substanzen sind neben CO_2 Hauptprodukte des Abbaus von L-Dehydroascorbinsäure. Beim Abbau dieser Substanz in 0,2 N

H₂SO₄ konnten folgende Ausbeuten erzielt werden:

Brenzschleimsäure:	23 Mol % (15 Gew %)
Isobrenzschleimsäure:	25 Mol % (16 Gew %)
d,1-5-Methyl-tetrandiol:	11 Mol % (8 Gew %)

Für CO₂ wird aufgrund von Dekarboxylierungsversuchen eine 100 Mol%ige (25,3 Gew %) Ausbeute angenommen.

9. Bei den durchgeführten Versuchen konnte die Bildung von Oxalsäure und Furfurol ausgeschlossen werden. Beim Abbau von L-Dehydroascorbinsäure in saurer Lösung entsteht ferner wahrscheinlich L-Threonsäure.
10. Die Instabilität der aus α -Aminosäure und L-Dehydroascorbinsäure gebildeten Farbstoffe wurde bestätigt.
11. Die Reaktion von L-Dehydroascorbinsäure mit Ammonsulfat ergab eine Mischung von empfindlichen, organischen Aminoverbindungen. Diese konnten durch Acetylierung stabilisiert werden. Aus der Acetatmischung konnte eine Hauptkomponente kristallin isoliert werden. Diese wurde aufgrund der durchgeführten Analysen als 3-Acetamino-5-acetoxy-5,6-dihydro-2-pyron identifiziert.

On the degradation of L-Dehydroascorbic acid in aqueous
solution

SUMMARY

1. L-Dehydroascorbic acid was degraded in aqueous acidic ($0,2N H_2SO_4$) or buffer ($pH < 4$) solutions by heating.
2. Furoic acid and d,1-5-methyl-tetrondiol, which are known degradation products of L-dehydroascorbic acid, were obtained in crystalline form.
3. A new degradation product of L-dehydroascorbic acid was isolated and identified as 3-hydroxy-2-pyrone.
4. 3-Hydroxy-2-pyrone and furoic acid were formed in all the investigated cases.
5. d,1-5-Methyl-tetrondiol is formed only in solutions of pH less than two. This is also valid for concentrated L-dehydroascorbic acid solutions where a low pH-value is rapidly established. d,1-5-Methyl-tetrondiol can, therefore, not be formed in apple juice.
6. In an experiment with D-xylosone it was shown that the degradation of L-dehydroascorbic acid to d,1-5-methyl-tetrondiol proceeds via L-xylosone.
7. A mechanism is postulated for the formation of 3-hydroxy-2-pyrone from L-dehydroascorbic acid.
8. The three isolated and identified substances, besides CO_2 , are main degradation products of L-dehydroascorbic acid. When L-dehydroascorbic acid was degraded in $0,2N H_2SO_4$ the following yields were obtained:

Furoic acid	23 mol % (15 wt %)
3-Hydroxy-2-pyrone	25 mol % (16 wt %)
d,l-5-Methyl-tetrandiol	11 mol % (8 wt %)

On the basis of decarboxylation experiments the yield of CO_2 is assumed to be 100 mol % (25,3 wt %).

9. The formation of oxalic acid and furfural was excluded in the experiments carried out. Furthermore L-threonic acid is probably formed as a degradation product of L-dehydroascorbic acid in acidic solution.
10. The instability of the colored substances formed from α -amino acid and L-dehydroascorbic acid was confirmed.
11. The reaction of L-dehydroascorbic acid with ammonium sulphate yielded a mixture of unstable, organic amino compounds. The amino compounds were stabilized by acetylation. From the acetate mixture a main crystalline component was isolated. On the basis of the analysis carried out this substance was identified as 3-acetamino-5-acetoxy-5,6-dihydro-2-pyrone.