

Untersuchungen der chemischen Eigenschaften der Kohlenhydrate mit Hilfe des schweren Wasserstoffs und Sauerstoffs. III. Umlagerung der Glucose in alkalischer Lösung. (Auszug).⁽¹⁾

Von Kokiti GOTO.

(Eingegangen am 24. Februar 1943.)

Inhaltsübersicht. Die basenkatalysierte Umlagerung der Glucose wird in dem mit Kalk gesättigten und an schwerem Wasserstoff bzw. Sauerstoff angereicherten Wasser ausgeführt und die eventuell gleichzeitig mit der Umlagerung stattfindende Austauschreaktion der H- bzw. O-Atome untersucht. Wird die Reaktion bei Zimmertemperatur d.h. bei 25° ausgeführt, so werden gleichzeitig mit der Umlagerung keine an C-Atome direkt verbundenen H-Atome aber zwei O-Atome in einem Glucosemolekül gegen die des Wassers ausgetauscht. Wird hingegen die Versuchstemperatur bis auf 40° bis 55° gesteigert, so nehmen nicht nur zwei O-Atome sondern auch zwei direkt an C verbundene H-Atome in einem Glucosemolekül der Austauschreaktion teil. Alle diese Versuchsergebnisse können mit Hilfe der von Fredenhagen und Bonhoeffer vorgeschlagenen Annahme wohl erklärt werden, dass die in Rede kommende Umlagerung bei niedrigen Temperaturen unter der Bildung eines Zwischenkomplexes aus zwei Zuckermolekülen, dagegen bei höheren Temperaturen nach dem Mechanismus der Keto-Enolumlagerung stattfindet, obwohl noch einige Fragen ungeklärt bleiben. Die Reaktion bei hohen Temperaturen kann z.B. auch unter der Zwischenbildung der Hydrate ausgeführt werden.

Die basenkatalysierte Umlagerung der Glucose wurde von Fredenhagen und Bonhoeffer⁽²⁾ in dem mit Kalk gesättigten schweren Wasser untersucht, das an schwerem Wasserstoff angereichert war. Sie kamen dabei zu dem Ergebnis, dass keine direkt an C-Atome verbundenen H-Atome im Glucosemolekül gegen die des Wassers ausgetauscht werden, so lange als die Reaktion bei Zimmertemperatur ausgeführt wird. Wird hingegen die Versuchstemperatur bis auf etwa 40° gesteigert, so werden gleichzeitig mit der Umlagerung ein bis zwei D-Atome aus dem schweren Wasser in einem Glucosemolekül eingebaut. Um diese Versuchsergebnisse zu erklären, nahmen die beiden Autoren an, dass bei Zimmertemperatur die in Rede kommende Umlagerung unter Bildung eines Zwischenkomplexes aus zwei Glucosemolekülen, hingegen bei hohen Temperaturen nach dem Mechanismus der Keto-Enolumlagerung ausgeführt wird.

Diese Annahme, dass dieselbe Reaktion bei verschiedenen Temperaturen nach verschiedenen Mechanismen verläuft, interessiert mich insofern, als ich einen ähnlichen Fall wie diesen auch bei der Mutarotation der Glucose ausfindig gemacht habe.⁽³⁾ Aus diesem Grunde habe ich in der vorliegenden Arbeit den Versuch von Fredenhagen und Bonhoeffer wiederholt. Die dabei benutzte Methode ist im grossen und ganzen dieselbe wie die von den beiden Autoren angegebene, bis auf die verwendeten Arten des schweren Wassers. Die beiden Autoren haben

(1) *J. Chem. Soc. Japan*, **63**(1942), 217. II. Mittl., dies Bulletin, **16**(1941), 403.

(2) H. Fredenhagen und K. F. Bonhoeffer, *Z. phys. Chem.*, **A181**(1938), 392.

(3) Vgl. II. Mittl.

nämlich nur das an schwerem Wasserstoff angereicherte Wasser verwendet, dessen Gehalt an schwerem Wasserstoff so hoch war, dass es fast als reines Deuteriumoxyd angesehen werden konnte. Dagegen habe ich mich in der vorliegenden Arbeit nicht nur des an schwerem Wasserstoff angereicherten Wassers sondern auch des an schwerem Sauerstoff angereicherten Wassers bedient. Auf diese Weise konnte ich nicht nur die Austauschreaktion der H-Atome sondern auch die der O-Atome untersuchen, die eventuell gleichzeitig mit der Umlagerung stattfindet. Weiter war der Gehalt der im vorliegenden Versuch verwendeten Arten schweren Wassers an schwerem Wasserstoff bzw. Sauerstoff so niedrig, dass sie chemisch als fast gleich wie gewöhnliches Wasser angesehen werden konnte. Die sonstigen Versuchsbedingungen sowie die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt, wo Versuchsnr. die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Versuche, M_z die Molzahl der Glucose, M_w die des schweren Wassers und nk das „Austauschäquivalent“⁽⁴⁾, d.h. das Produkt aus dem Verteilungsquotient k und der ausgetauschten Anzahl n der H- bzw. O-Atome in einem Glucosemolekül angibt.

Tabelle 1. Austauschreaktion der H-Atome, die gleichzeitig mit der Umlagerung der Glucose in der mit Kalk gesättigten wässrigen Lösung stattfindet.

Versuchs- nr.	M_z	M_w	D% im Wasser	Temp. (°C)	Versuchs- dauer in Tag.	$(nk)_1$	$(nk)_2$
3	0.0033	0.0556	10	25	15	1.1	0.5
2	0.0067	0.0556	0.5	25	18	-1.2	0.0
1	0.0067	0.0556	0.5	25	18	-0.5	0.1
4	0.0033	0.0556	10	29-31	18	1.6	0.8
5	0.0092	0.0556	10	40	10	1.3	1.6
8	0.0092	0.0556	10	55	1.5	-0.5	0.2
6	0.0131	0.0556	10	55	10	2.1	2.1
7	0.0131	0.0556	10	55	10	1.9	2.2

Tabelle 2. Austauschreaktion der O-Atome, die gleichzeitig mit der Umlagerung der Glucose in der mit Kalk gesättigten wässrigen Lösung stattfindet.

Versuchs- nr.	M_z	M_w	d_s^* in γ	Temp. (°C)	Versuchs- dauer in Tag.	nk
2	0.0445	0.722	32.2	25	2	1.1
7	0.0444	0.722	32.2	25	15	1.4
8	0.0445	0.722	32.2	25	18	1.8
6	0.0783	0.667	32.2	25	18	2.3
1	0.0811	0.667	32.2	40	10	2.2
3	0.0811	0.667	32.2	40	10	1.8
9	0.194	0.667	32.2	55	1.5	1.1
4	0.110	0.667	32.2	55	10	1.8
5	0.110	0.667	32.2	55	10	1.7

* gewöhnlichem Wasser gegenüber gemessener Dichteüberschuss des benutzten schweren Wassers.

(4) M. Koizumi und T. Titani, dies Bulletin, 13(1938), 88.

Das Austauschäquivalent nk des Wasserstoffs wird dabei nicht nur aus der Abnahme der Dichte des schweren Wassers, das nach dem Versuch vom Zucker abgetrennt worden ist, sondern auch aus der Zunahme der Dichte des Wassers ermittelt, das aus der Verbrennung des ausgetauschten Zuckers gewonnen wird⁽⁵⁾: das auf die erstere Weise ermittelte Austauschäquivalent wird in Tabelle 1 mit $(nk)_1$ und das letztere mit $(nk)_2$ bezeichnet. Dagegen wird das in Tabelle 2 angegebene Austauschäquivalent nk des Sauerstoffs allein aus der Abnahme der Dichte des vom Zucker abgetrennten Wassers ermittelt. Das so gemessene Austauschäquivalent nk des Wasserstoffs bzw. Sauerstoffs kann aber in erster Annäherung als gleich der ausgetauschten Anzahl n der respektiven Atome angesehen werden, weil der in Frage kommende Verteilungsquotient k , insbesondere der des Sauerstoffs, nicht viel von eins verschieden sein kann. So darf man aus dem in Tabelle 1 angegebenen Versuchsergebnisse wohl zu dem Schluss kommen, dass bei 25° durchschnittlich fast keine aber bei 40° bis 55° zwei direkt an C verbundene H-Atome in einem

Glucosemolekül innerhalb 10 bis 18 Tage gegen die des Wassers ausgetauscht werden. Ebenso sicherlich wird aus dem in Tabelle 2 angegebenen Ergebnisse geschlossen, dass bei allen untersuchten Temperaturen immer zwei O-Atome in einem Glucosemolekül im Laufe der Zeit ihre Plätze gegen die des Wassers austauschen. Dass aber die Umlagerung der Glucose unter den angegebenen Versuchsbedingungen immer genügend lebhaft stattfindet, kann aus Tabelle 3 ersehen werden, wo die Analyse der Lösung nach derselben Methode wie die oben angegebenen Versuche von Fredenhagen und Bonhoeffer ausgeführt wurde.

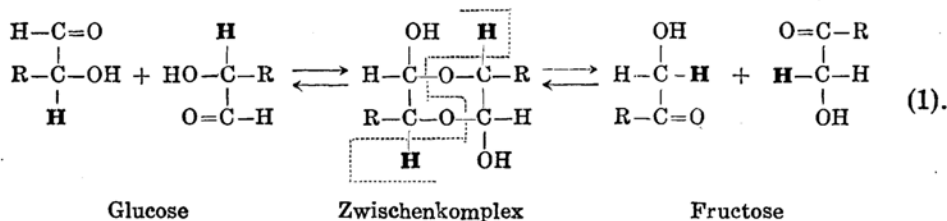
Tabelle 3.

Umlagerung der Glucose in dem mit Kalk gesättigten gewöhnlichen Wasser.

(0.6 g Glucose + 1 cc Wasser)

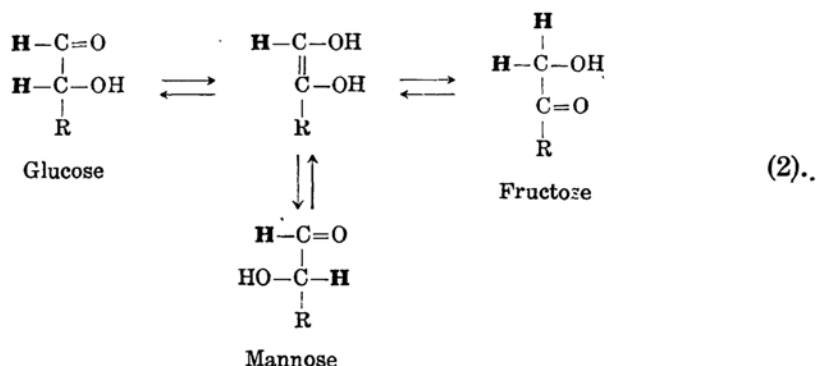
Temp. (°C)	Versuchs- dauer* in Tag.	Aldose (%)	Ketose (%)
25	0	100.0	0.0
	2	93.0	7.0
	7	86.5	13.0
	13	79.5	20.5
40	20	74.5	25.5
	30	15.0	85.0
55	10	62.7	37.3
	20	19.8	80.2
	25	13.5	86.5?

Nach der Annahme von Fredenhagen und Bonhoeffer wird die Umlagerung der Glucose bei Zimmertemperatur unter der Bildung eines lose gebundenen Zwischenkomplexes aus zwei Glucosemolekülen nach dem Schema ausgeführt:



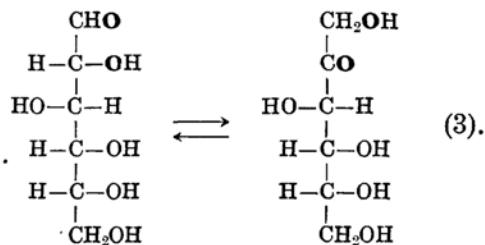
(5) Bei dieser Ausrechnung von $(nk)_2$ wird der Verteilungsquotient der D-Atome zwischen der Hydroxylgruppe des Zuckers und dem Wasser gleich 1.15 gesetzt. Vgl. M. Koizumi und T. Titani, dies Bulletin, 13(1938), 427.

Da nach diesem Mechanismus (1) die an C gebundenen (dick gedruckten) H-Atome immer innerhalb des Komplexmoleküls ihre Plätze wechseln, gibt es keine Gelegenheit, dass die Austauschreaktion zwischen ihnen und den H-Atomen des Wassers stattfinden kann. Dagegen verläuft die Umlagerung bei hohen Temperaturen nach dem Mechanismus der Keto-Enolumlagerung:



Dass bei dieser Reaktion (2) zwei (dick gedruckte) H-Atome in einem Glucosemolekül, die direkt an C verbunden sind, während des Verlaufes der Reaktion ihre Plätze gegen die des Wassers wechseln, wird ohne weiteres ersichtlich, wenn die Tatsache in Rechnung gezogen wird, dass die Austauschreaktion der H-Atome zwischen dem Hydroxylradikal und Wasser immer sehr schnell stattfindet.

Die beiden genannten Autoren haben auf diese Weise ihre Versuchsergebnisse mit schwerem Wasserstoff erklärt. Da aber die Ergebnisse der vorliegenden Versuche, die mit schwerem Wasserstoff ausgeführt werden, befriedigend gut mit denen von Fredenhagen und Bonhoeffer übereinstimmen, erübrigt sich alles weiter, insofern als es sich um die Austauschreaktion der H-Atome handelt. Die Versuchsergebnisse mit schwerem Sauerstoff, wo bei allen untersuchten Temperaturen immer zwei O-Atome in einem Glucosemolekül gleichzeitig mit der Umlagerung gegen die des Wassers ausgetauscht werden, kann man aber auch mit der oben angegebenen Annahme wohl verständlich machen, wenn nur die Austauschreaktion der O-Atome zwischen der Carbonylgruppe der gegeneinander umlagernden Hexosenmoleküle und dem Wasser im Vergleich mit der Umlagerung genügend schnell stattfindet. Die dick gedruckten O-Atome in Gl. (3) werden dann während des Hin- und Rücklaufes der Umlagerung durch die des Wassers ersetzt.



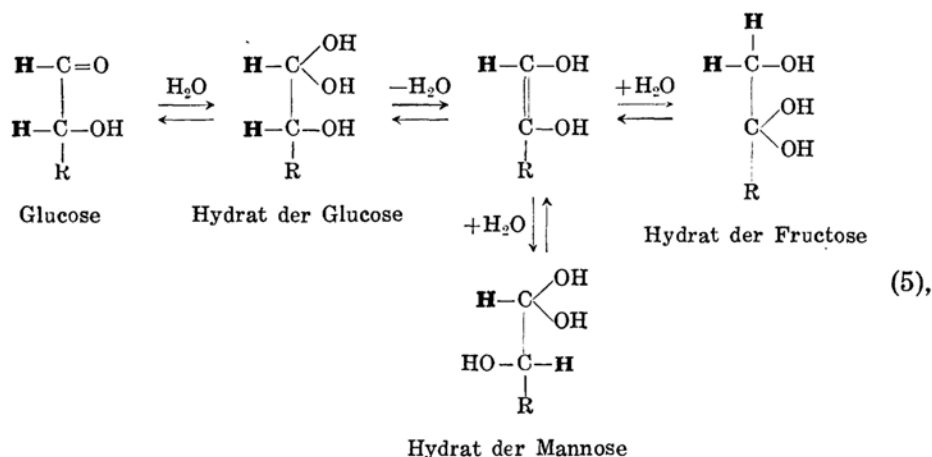
Dass aber dies wirklich der Fall ist, d.h. dass die Austauschreaktion des Carbonylsauerstoffatoms der Glucose und Fructose nicht nur in alkalischer Lösung sondern auch in neutraler Lösung viel schneller als die Umlagerung stattfindet, wird aus dem in Tabelle 4 wiedergegebenen Sonder-

versuche klar ersichtlich, wo das Austauschäquivalent nk der O-Atome der Glucose und Fructose bei 25° in den beiden Arten der Lösungen ermittelt wird. Ein Carbonylsauerstoffatom der beiden Arten des Zuckers wird also auch bei Zimmertemperatur schon nach etwa einem Tag vollständig gegen den des Wassers ausgetauscht (vgl. Tabelle 3).

Tabelle 4. Austauschreaktion der Carbonylsauerstoffatome der Glucose und Fructose in neutraler und alkalischer Lösung.

Lösung	Temp. (°C)	Versuchsdauer in Stdn.	nk
Glucose in neutralem Wasser	25	24	0.5–0.6
Glucose in mit Kalk gesättigtem Wasser.	25	24	0.9–1.0
Fructose in neutralem Wasser	25	24	0.4–0.5
Fructose in mit Kalk gesättigtem Wasser.	25	24	0.7–0.6

Die Annahme von Fredenhagen und Bonhoeffer findet also durch die vorliegenden Versuche eine befriedigende Bestätigung und zwar insofern als es sich um die Austauschreaktion der H- und O-Atome handelt. Es bleiben aber noch einige Fragen unbeantwortet übrig. Wenn nämlich die Umlagerung bei niedrigen Temperaturen wirklich nach Schema (1) unter der Bildung eines Zwischenkomplexes aus zwei Glucosemolekülen stattfindet, muss die Umlagerungsgeschwindigkeit mit dem Quadrat der Konzentration der Glucose proportional zunehmen. Dieser Schluss wird aber, so weit ich weiss, noch nicht experimentell bestätigt. Weiter ist die katalytische Wirkung des Kalkes, die ebenso gut wie bei hohen Temperaturen auch bei niedrigen Temperaturen für die in Rede kommende Reaktion eine Rolle spielen muss, mit Schema (1) kaum erkennbar. Schliesslich können die Versuchsergebnisse bei hohen Temperaturen, wo zwei H-Atome gleichzeitig mit der Umlagerung gegen die des Wassers ausgetauscht werden, ebenso gut wie mit die Annahme (1) auch mit dem Mechanismus (5) erklärt werden:



Bei diesem Mechanismus (5) wird nämlich die Zwischenbildung der Hydrate angenommen, genau so wie wir diese als einen Mechanismus der bei hohen Temperaturen (oberhalb 55°) verlaufenden Mutarotation der Glucose angenommen haben.⁽⁶⁾

Zum Schluss möchte ich Herrn Prof. T. Titani für seine Anregung zu dieser Arbeit sowie für die wertvolle Diskussion herzlichst danken. Der Nippon Gakujutsu-Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Arbeit) bin ich auch für ihre finanzielle Unterstützung bei der Durchführung der vorliegenden Arbeit zu bestem Dank verpflichtet.

Osaka Teikoku Daigaku Rigaku-bu, Kagaku Kyoshitsu
(Chemisches Institut der wissenschaftlichen Fakultät
der Kaiserlichen Universität Osaka)
und
Siomi Rikagaku Kenkyu-sho
(Siomi Institut für physikalische und chemische
Forschung)

(6) Vgl. II. Mittl.