

207. Friedrich Petuely und Norbert Meixner: UV-spektroskopische Untersuchungen an Zuckern; I. Mittel.: Die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Glucose; der Nachweis der Endiolatform der Glucose

[Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz]

(Eingegangen am 17. Juli 1953)

Bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd verändert sich das UV-Spektrum der Glucose während etwa 10 Min. in charakteristischer Weise. Zuerst erscheint sehr rasch ein Maximum bei 2780 Å, das wieder abnimmt und nach 7 Min. verschwunden ist. Bei 3125 Å entsteht langsam ein zweites Maximum, das ansteigt und zuletzt allein vorhanden ist. Beim Neutralisieren ist das Spektrum etwa 5 Min. lang reversibel.

Das Maximum bei 2780 Å wird der Aldehydoglucose zugeschrieben, während das bei 3125 Å vom divalenten Endiolat der Glucose verursacht wird, und zwar so lange allein, als das Spektrum beim Neutralisieren reversibel ist. Die Vorgänge lassen erkennen, daß die Mutarotation der Zucker nicht über die offenkettige Carbonylform verlaufen kann, d. h. daß die Ringöffnung der Glucose eine verhältnismäßig langsam verlaufende Reaktion darstellt. Als Quelle für die anfänglich sehr rasch entstehende Carbonylform der Glucose wird die in der Lösung vorhandene Hydratform angenommen.

In der Literatur finden sich zahlreiche Untersuchungen über die Absorptionsspektren der Monosaccharide und der Disaccharide. Auf Grund der früheren Arbeiten schien es, als ob in konzentrierten Lösungen die reduzierenden Zucker bei etwa 2800 Å ein Maximum aufwiesen, das man der offenen Carbonylform der Zucker zuordnete. Von dieser Form ist bekannt, daß sie, wenn überhaupt, nur in geringsten Mengen neben den ringförmigen Halbacetalen der Zucker vorkommt. Erst genauere Arbeiten, die vor etwa 25 Jahren¹⁾ durchgeführt wurden, zeigten, daß die Aldosen sicher kein Maximum besitzen, auch wenn man sie in molaren oder noch konzentrierteren Lösungen aufnahm. Alle vorher gefundenen Maxima waren offensichtlich durch Verunreinigungen bedingt. Die endgültigen Spektren der Aldosen zeigen, beginnend bei etwa 3500 Å, kontinuierliche Absorption, die stetig ansteigt und die im fernen UV möglicherweise einem Maximum zustrebt. Untersuchungen unterhalb von 2200 Å sind bisher nicht bekannt geworden. Goos, Schlubach und Schröter¹⁾ zeigten, daß die Pentamethyl-aldehydoglucose ein ausgeprägtes Maximum um 2800 Å, also im Bereich der Carbonyl-Absorption besitzt. Ferner zeigen die von den Cycliten abgeleiteten cyclischen Ketosen, die als einzige Zucker keine Halbacetalform bilden können und daher freie Carbonylgruppen besitzen, Maxima im Gebiet von 2800 Å (*scyllo-meso*-Inosose bei 2800 Å, *d,l-epi-meso*-Inosose bei 2750 Å)^{1a)}. Nach Henri und Schou¹⁾ ist anzunehmen, daß weniger als 0.3% Aldehydoglucose in wäßrigen Glucose-Lösungen vorhanden sind. Möglich ist aber auch, daß die Carbonylform

¹⁾ L. Kwiecinski u. L. Marchlewski, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **169**, 300 [1927]; F. Goos, H. H. Schlubach u. G. A. Schröter, ebenda **186**, 148 [1930]; V. Henri u. A. S. Schou, ebenda **174**, 295 [1928].

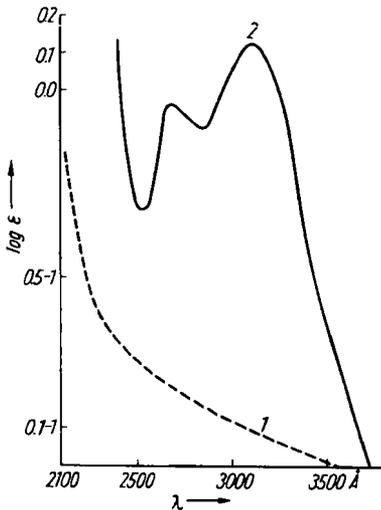
^{1a)} Th. Posternak, Helv. chim. Acta **29**, 1991 [1946].

so weitgehend hydratisiert wird (Formel I bis III, S. 1260), daß sie keine selektive Absorption zeigt, wie dies für andere Aldehydhydrate²⁾, wie z. B. das Chloralhydrat³⁾, nachgewiesen wurde. Auch der Glycerinaldehyd zeigt bereits durch Hydratisierung und Dimerisierung in wäßriger Lösung einen mehr als 20mal kleineren Absorptionskoeffizienten als z. B. der Propionaldehyd⁴⁾.

Was die kontinuierliche Absorption der reinen Glucose betrifft — ein Effekt, der zufolge seiner außerordentlich geringen Ausmaße sehr unsicher ist —, so dürfen hierfür wohl im wesentlichen die gehäufteten OH-Gruppen⁵⁾ sowie der von H. Mohler⁶⁾ und E. Treiber⁵⁾ vermutete



„Chromophor“ verantwortlich sein. Die Wirkung dieser schwachen und kaum selektiven „Pseudochromophore“ ist sicher durch inter- und intramolekulare Wechselwirkungen (H-Brücken) noch weiter abgeschwächt und verwischt. Analoge Absorptionsverhältnisse sind auch an höherwertigen Alkoholen beobachtbar⁵⁾.



Abbild. 1. Glucose-Absorption nach Marchlewski. Kurve 1: Kontinuierliche Absorption einer $m/2$ Glucose im wäßrigen Medium. Kurve 2: Absorption einer $m/2$ Glucose in $n/2$ Natronlauge.

Marchlewski und Mitarbb.^{7,8)} zeigten in einer Reihe interessanter Arbeiten, daß bei Einwirkung von Alkali auf Mono- und Disaccharide Veränderungen im Spektrum dieser Zucker auftreten, die unter bestimmten Umständen bei Neutralisation wieder in ein Kontinuum übergehen. Sie⁷⁾ fanden bei kurzdauernder Einwirkung von $n/2$ Natronlauge auf $m/2$ Glucose-Lösungen die in der Abbild. 1 wiedergegebenen Veränderungen des Spektrums der Glucose.

Nach ihren Angaben waren die beiden Maxima, die bei 2673 Å und 3112 Å in Erscheinung traten, bereits in der Zeit Null vorhanden. Allerdings geht aus den Arbeiten nicht hervor, mit welcher Methode die Kurve in der Zeit Null konstruiert wurde, da bei dem verwendeten Hilger-Spektrophotometer es undenkbar erscheint, daß im Moment des Zusammenbringens der Glucose mit der

Natronlauge bereits die Aufnahme des gesamten Spektrums erfolgte. Auch haben die genannten Autoren nicht versucht, eine endgültige Deutung der von ihnen gefundenen Kurven zu geben und die aufgetretenen Maxima irgendwelchen Formen der Glucose zuzuordnen.

²⁾ D. P. Bell u. J. C. Clunie, *Trans. Faraday Soc.* **48**, 439 [1952].

³⁾ W. Goslawski u. L. Marchlewski, *Bull. Int. Acad. polon. Sci. Lettres, Cl. Sci. math. natur., Sér. A* **1931**, 383—391 (C. **1932** I, 1491); W. Felbinger, *Dissertat. Graz*, 1952; W. Berndt u. E. Treiber, unveröffentlicht, persönliche Mitteilung; J. E. Purvis u. N. P. McClelland, *J. chem. Soc. [London]* **101**, 1811 [1912].

⁴⁾ W. Berndt u. E. Treiber, unveröffentlicht, persönliche Mitteilung.

⁵⁾ E. Treiber, *Kolloid. Z.* **180**, 39 [1953].

⁶⁾ *Das Absorptionsspektrum der chem. Bindung*, Jena 1943.

⁷⁾ W. Gabryelski u. L. Marchlewski, *Biochem. Z.* **250**, 385 [1932], **261**, 393 [1933].

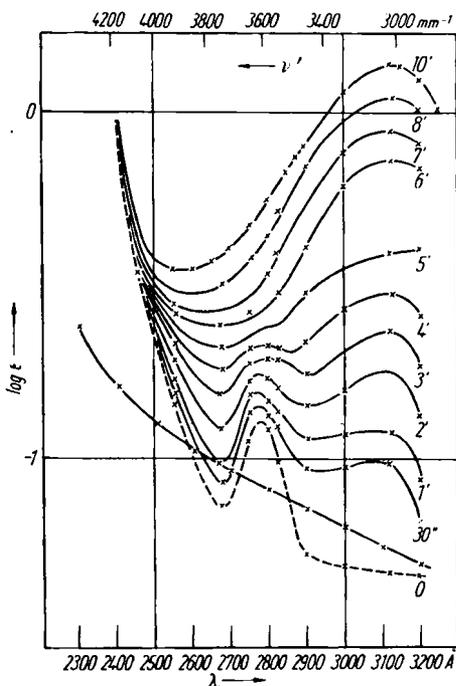
⁸⁾ L. Marchlewski u. W. Urbanczyk, *Biochem. Z.* **262**, 248 [1933]; W. Gabryelski u. L. Marchlewski, *Biochem. Z.* **265**, 50 [1933].

Wir haben die Glucose in ihrem spektroskopischen Verhalten bei Einwirkung von Natronlauge eingehend untersucht und die Absorptionskurve im UV für die Zeit Null konstruiert.

Es wurden frisch bereitete molare Lösungen reiner, frisch umkristallisierter Glucose^{8a)}, mit dem gleichen Volumen n Natronlauge in der Cuvette eines Beckman-Quarzspektrophotometers gemischt und bei gleichbleibender Wellenlänge die Veränderung der Absorption registriert. Es gelang, die erste Ablesung nach etwa 3 bis 5 Sek. durchzuführen. Die Temperatur in der Reaktionsmischung betrug immer etwa 20° C. Die bei der Mischung auftretenden Schlieren wurden durch Einspritzen der Natronlauge auf möglichst kurze Zeit beschränkt. Auf diese Weise wurde der Bereich zwischen 3300 bis 2400 Å aufgenommen und aus der Wiederholung der geschilderten Messung bei den verschiedenen Wellenlängen die synchronen Absorptionskurven konstruiert.

Es zeigte sich, daß nach etwa 10 Min. die Veränderung der Absorptionskurve zu einem langdauernden Stillstand kam und daß entspr. Abbild. 2 zu diesem Zeitpunkt nur ein einziges Maximum bei 3125 Å vorhanden war.

Abbild. 2. Zeitkurven der Absorption einer $m/2$ Glucose in $n/2$ Natronlauge. Kurve der Zeit Null extrapoliert. Die Erniedrigung des Maximums bei 2780 Å ist eine reelle und nicht durch den logarithmischen Maßstab vorgetäuscht. Die mögliche Restabsorption in der 10-Min.-Kurve ist geringer, als der Fehlergrenze des Maßstabes; sie beträgt, bezogen auf die gemessene Konzentration, weniger als 20% der ursprünglichen Menge des Chromophors. Das Minimum bei 2675 Å wird durch das Gleichbleiben der kontinuierlichen Absorption der Hauptmenge der Glucose, die nicht reagiert, scheinbar eingeebnet. An dieser Stelle tritt sicher kein neuer Chromophor auf. Alle Kurven sind verzerrt, da die Kurvenschar durch einen konstanten Punkt jenseits 2400 Å, der durch das Zuckerkontinuum bedingt ist, beeinflußt wird. Die mit Hilfe der ϵ -Werte konstruierten Differenzkurven zeigen diese Tatsachen einwandfrei. In der $m/2$ Glucose-Lösung hat das Lambert-Beersche Gesetz für Chromophore bei etwa 2800 Å Geltung.

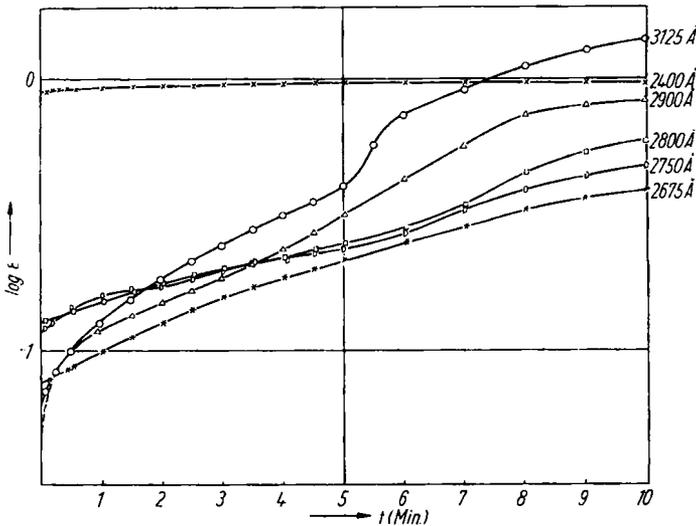


Die synchronen Kurven bei 30 Sek. und später bis 5 Min. zeigen jedoch zwei Maxima, wovon das eine identisch mit dem bei 3125 Å ist, das zweite jedoch bei etwa 2780 Å liegt. Das Maximum bei 2780 Å nimmt, beginnend von der Zeit Null, kontinuierlich ab und wird durch das stetige Ansteigen der Gesamtabsorption langsam eingeebnet. Beide Maxima verschwinden beim Neutrali-

^{8a)} Auch nur einige Tage in fester Form in einem Exsiccator über Kieselsäuregel aufbewahrte Glucose ist hierfür nicht geeignet, da sie in dieser Zeit Veränderungen erleidet, die ein Spektrum wie vor der Reinigung bewirken.

sieren der Lösung innerhalb von etwa 4 Min. sofort wieder und machen einer kontinuierlichen Absorption Platz, wie Abbild. 4 (S. 1262) zeigt. Zeichnet man die Zeitkurven des Anstiegs der Extinktion bei den einzelnen Wellenlängen, so kann man ohne Schwierigkeiten auf die Zeit Null extrapolieren und die gewonnenen Punkte nach Korrektur der Meß- und Verdünnungsfehler zu einer fiktiven Absorptionskurve in der Zeit Null der Einwirkung der Natronlauge vereinigen. Es ergibt sich die in der Abbild. 2 dargestellte Null-Kurve, die mit großer Deutlichkeit das Maximum bei 2780 Å erkennen läßt, wobei das Maximum bei 3125 Å noch nicht mit Sicherheit nachzuweisen ist.

Bei dieser fiktiven Absorptionskurve ist noch zu berücksichtigen, daß der Kurvenanteil über 2900 Å wesentlich schwieriger zu konstruieren ist, da die in Abbild. 3 dargestellten Zeitkurven der entsprechenden Spektralpunkte in der Zeit unter 30 Sek. nur



Abbild. 3. Darstellung des Anstiegs der einzelnen Extinktionskoeffizienten mit der Zeit bei Einwirkung einer $n/2$ NaOH auf $m/2$ Glucose.

sehr schwer zu extrapolieren sind und es nicht sicher ist, ob sich die Kurven asymptotisch oder anders der Zeit Null nähern. Jedenfalls lassen die Zeitkurven der Messungen bei 2900 bis 3200 Å eine deutliche Tendenz zur asymptotischen Annäherung an die Nullordinate erkennen.

Es ist wahrscheinlich, daß zu diesem Zeitpunkt bei den genannten Wellenbereichen nur kontinuierliche Absorption vorhanden ist. An den Zeitkurven der Punkte über 2550 Å erkennt man, daß bis einschließlich 2825 Å die Kurven bis zu etwa 5 Min. nahezu geradlinig verlaufen, zwischen 5 und 7 Min. einen Knick aufweisen und sich dann wieder einer Geraden nähern. Dieser Kurvenverlauf im Bereich des anfänglich auftretenden kurzwelligen Maximums ist wohl nur durch das Hochziehen des Schenkels des benachbarten Maximums bei 3125 Å zu erklären. Der Verlauf der Kurve im Bereich des zweiten Maximums, das letzten Endes allein bestehen bleibt, ist in der Zeit von 1 bis 5 Min. nahezu geradlinig, zeigt zwischen 5 und 7 Min. ebenfalls einen Knick und wird über 7 Min. auch wieder nahezu geradlinig. Es scheinen sich also Reaktionen, die dieses Maximum herbeiführen, zu überlagern, wofür wir monomolekulare bzw. pseudomonomolekulare Reaktionen verantwortlich machen möchten.

Es wurde bisher noch niemals versucht, den Spektren der Zucker im alkalischen Milieu eine Deutung zu geben. Unsere Beobachtungen scheinen nun mit bestimmten früher publizierten Versuchen in gewisser Übereinstimmung zu sein⁹⁾. Das vorübergehend auftretende Band mit dem Maximum bei etwa 2780 Å kann man wohl mit Sicherheit einer Carbonylgruppe zuordnen. Bemerkenswert ist aber, daß das Spektrum der Glucose im neutralen Medium keine Andeutungen eines solchen Bandes zeigt, daß jedoch in der Zeit Null der Alkaliwirkung ein solches Band deutlich ausgeprägt ist. Daher muß also der Chromophor, der dieses Maximum verursacht, unter der Einwirkung der Lauge mit sehr großer Geschwindigkeit gebildet werden. Er ist jedoch beim Ansäuern nicht beständig und nimmt bei längerer Einwirkung der Lauge, d. h. in der von uns beobachteten Zeit von etwa 10 Min. langsam ab. Nach dieser Zeit ist er in so geringer Menge – oder überhaupt nicht mehr – vorhanden, daß der Verlauf des Spektrums bei 2780 Å keine Restabsorption mehr erkennen läßt.

Für die Spektren der Zeit von 10 Min. bis 60 Min. gelten nur die Meßfehler einer normalen Messung mit dem Beckman-Spektrophotometer.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß die Substanz, die ein UV-Spektrum mit einem Maximum bei 2780 Å gibt, unter Einfluß von Lauge sehr rasch gebildet wird, entsprechend den Zeitkurven an Konzentration jedoch beständig abnimmt und zuletzt nicht mehr nachweisbar ist.

Ganz anders verhält sich die Substanz, deren Maximum bei etwa 3125 Å liegt. Sie scheint in der Zeit Null nicht vorhanden zu sein, bildet sich in den ersten 2 Min. rasch, nimmt im Verlaufe der Zeit immer mehr zu und scheint nach etwa 10 Min. allein die spezifische Absorption in dem gemessenen Spektralbereich zu verursachen.

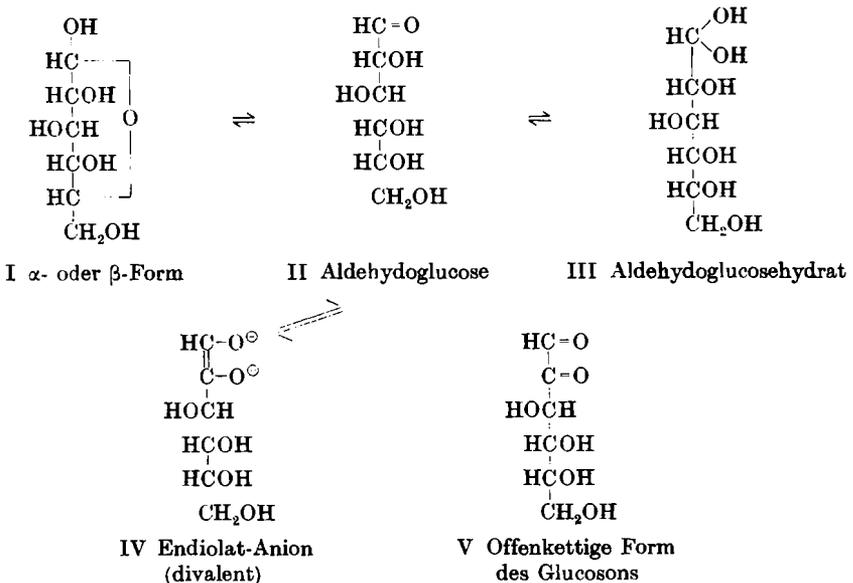
Es hat also den Anschein, als ob die Verbindung, die kurzwelliger absorbiert, in dem Maße an Konzentration abnimmt, wie die andere mit dem längerwelligen Maximum zunimmt, und es erhebt sich die Frage, durch welche Substanzen die beiden Maxima hervorgerufen werden.

In dem Bereich des Maximums bei 2780 Å absorbieren bekanntlich die Pentamethyl-aldehydglucose, die Pentaacetyl-aldehydglucose und die Inososen, so daß dieses Maximum offenbar durch die Aldehydglucose hervorgerufen wird. Bewiesen wird diese Annahme durch die überaus rasche Bildung des Chromophors. Es scheint auf Grund des Massenwirkungsgesetzes nämlich unmöglich, daß in der kurzen Zeit eine so rasche Zersetzung der Glucose stattfindet und daß das zuerst gebildete Zersetzungsprodukt, das wie alle Bruchstücke der Glucose im neutralen Medium ein spezifisches Spektrum besitzen müßte, dann langsam, entsprechend der Abnahme des Maximums, umgesetzt wird, bzw. daß es beim Neutralisieren verschwindet.

Würde die offenkettige Carbonylform der Glucose aber durch Ringöffnung der beiden Anomeren gebildet werden, so wäre es ebenfalls unverständlich,

⁹⁾ Vergl. F. Petuely, Zur Theorie der Mutarotation. Vortrag anlässlich der Tagung des Vereins Österreichischer Chemiker, gemeinsam mit der Süddeutschen Chemie-Dozenten-Tagung und der Tagung des Vereins Schweizer Chemiker, Innsbruck, 1. 4. 1953 (Ref. Angew. Chem. 65, 268 [1953]).

daß ihre Konzentration abnimmt, da die Ringöffnung sicher gleichmäßig ohne Geschwindigkeitsschwankungen abläuft. Es muß also eine geringe Menge „präsumptive“ Aldehydglucose in der Lösung vor dem Alkalisieren vorhanden gewesen sein, die mit großer Geschwindigkeit die Carbonylform, d. h. den Chromophor liefert. Wir sind der Ansicht, daß hierfür nur die Hydratform¹⁰⁾ der Aldehydglucose (III) in Betracht kommt, da das Gleichgewicht Hydratform \rightleftharpoons Aldehydform, wie auch bei vielen anderen Aldehyden, hiebei zugunsten der Aldehydform verschoben wird. Aus dem geschilderten Verhalten des Carbonylmaximums scheint erwiesen, daß in dem Reaktionsgemisch die Nachbildung der Carbonylform aus den Ringformen keineswegs die schnellste Reaktion darstellt. Die Carbonylform erfährt offensichtlich Umsetzungen, die rascher ablaufen als ihre Nachbildung. Da die Mutarotation in $n/2$ Natronlauge innerhalb eines Bruchteiles einer Sekunde abläuft, müßte während dieser Zeit die gesamte Glucose – vorausgesetzt, daß die Mutarotation über die offene Carbonylform verläuft (Formel I und II) – in der oben erwähnten rascheren Reaktion umgesetzt sein. Es müßte also die Glucose in Alkali vollkommen unbeständig sein. Dies ist jedoch nicht der Fall, und daher kann die Mutarotation nicht zur Nachbildung der Carbonylform führen. Dies stimmt mit den Untersuchungen des einen von uns überein⁹⁾.



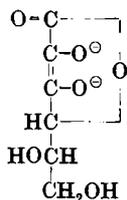
Die Substanz, die das Maximum bei etwa 3125 Å verursacht, bildet sich im Laufe der Beobachtungszeit verhältnismäßig langsam und wie es scheint wenigstens zum Teil auf Kosten der Substanz mit dem Maximum bei 2780 Å, also der Aldehydglucose.

¹⁰⁾ N. A. Sørensen, Beiträge zur Kinetik der Mutarotation, Trondheim 1937.

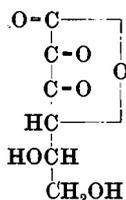
Maxima bei etwa 3000 – 3100 Å sind charakterisiert für Dicarbonyl-Verbindungen, wie z. B. für Dehydroascorbinsäure und ähnliche Verbindungen der Zuckergruppe. Allerdings sind die Spektren solcher Verbindungen in neutralem bzw. saurem Medium beständig. Das Band bei 3125 Å kann also keiner solchen Dicarbonyl-Verbindungen entsprechen. Es wäre außerdem unverständlich, wie in so kurzer Zeit aus der Glucose eine Dicarbonyl-Verbindung entstehen sollte.

Reversible Banden, die den Dicarbonylbanden entsprechen, sind jedoch bekannt. So konnte E. Schauenstein¹¹⁾ zeigen, daß das divalente Anion der Ascorbinsäure (VI) ein UV-Spektrum besitzt, das der Dehydroascorbinsäure (VII) entspricht. Ähnliche Beobachtungen wurden von P. Großmann für den Acetessigester¹²⁾ und von A. Saint-Maxen und E. Dureuil¹³⁾ für das Brenzcatechin beschrieben. Wir konnten am Acetoin als Modells substanz zeigen, daß bei Einwirkung von Lauge die vorhandene Carbonylform mit ähnlicher Geschwindigkeit wie bei der Glucose in eine Form mit dem Spektrum der entsprechenden Dicarbonyl-Verbindung, des Diacetyls, übergeht. Diese Form ist offensichtlich das Endiolat des Acetoins¹⁴⁾.

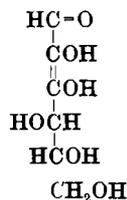
Wir glauben folgern zu können, daß unser Maximum bei 3125 Å bis 5 Min. vorwiegend durch das zweibasige Ion der Endiolform der Glucose (IV) verursacht wird¹⁵⁾.



VI Divalentes Anion der Ascorbinsäure



VII Dehydroascorbinsäure



VIII Endiol des Glucosons

Die Endiolatisierung der Zucker ist eine Reaktion, die relativ rasch erfolgt, wie einer von uns zeigen konnte^{16, 17)}. Die Endiolatisierung der Aldehydglucose verläuft in unserem Versuch offensichtlich rascher als ihre Nachbildung, die nach Verbrauch der Hydratform durch Ringöffnung der Halb-acetalform erfolgt. So erklärt sich das nur vorübergehende Auftreten des Bandes bei 2780 Å.

¹¹⁾ Mh. Chem. 79, 487 [1948].

¹²⁾ Z. physik. Chem., Abt. A 109, 304 [1924].

¹³⁾ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 197, 1411 [1933].

¹⁴⁾ F. Petuely u. N. Meixner, Mh. Chem., im Druck.

¹⁵⁾ Das Band bei 3125 Å liegt an der Stelle, an der das Band der Verbindung mit zwei Carbonylgruppen, d. h. des Glucosons (V) in offenkettiger Form, erwartet werden sollte. Allerdings existiert das Oson in neutralen Lösungen nicht in dieser Form (F. Petuely, Mh. Chem. 83, 765 [1952]) und kann daher nicht vermessen werden.

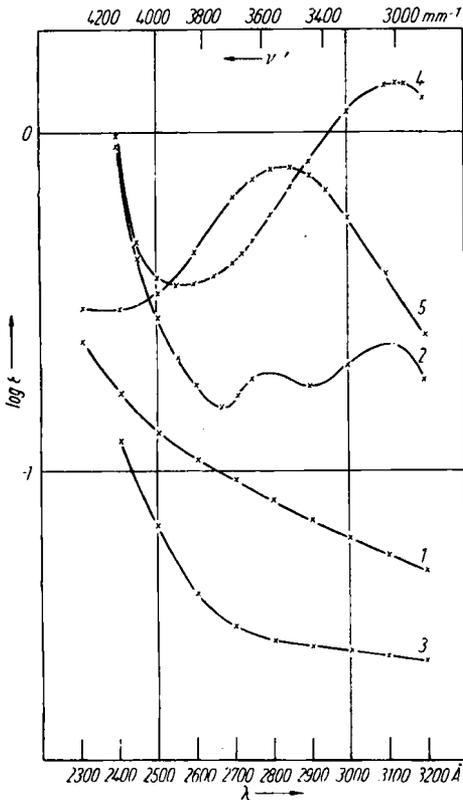
¹⁶⁾ F. Petuely, Mh. Chem. 83, 765 [1952].

¹⁷⁾ F. Petuely u. H. Künßberg, Mh. Chem. 84, 116 [1953].

Auffällig ist, daß die Zeitkurve des Maximums bei 3125 Å einen starken Knick besitzt. Wir glauben dies nur so erklären zu können, daß zu Beginn der Reaktion vornehmlich Endiolat aus der Carbonylform gebildet wird und daß sich mit der Zeit auch die Bildung anderer Substanzen zu erkennen gibt.

Diese Annahme wird vor allem durch das optische Verhalten der Glucose bei vorzeitiger Beendigung der Alkalieinwirkung durch Neutralisation bewiesen. Es geht dies aus den Versuchen, die in Abbild. 4 dargestellt sind, klar hervor. Die Kurve 1 zeigt die Absorption der Glucose in neutraler wäßriger Lösung, während 2) die 3-Minuten-Kurve der Einwirkung des Natriumhydroxyds darstellt. Wenn man nun zu diesem Zeitpunkt mit Salzsäure neutralisiert, bzw. ansäuert, so erhält man eine Absorption, die in Kurve 3 dargestellt ist. Es zeigt sich wiederum das Kontinuum als Zeichen dafür, daß nach 3 Min. praktisch keine irreversiblen Veränderungen des Glucosespektrums durch die Natronlauge aufgetreten sind. Das Verschwinden des Maximums bei 3125 Å beim Neutralisieren ist nur erklärlich durch den Um-

stand, daß Endiolate im neutralen bzw. sauren Medium unbeständig sind und die entsprechenden Carbonyl-Verbindungen liefern, die in unserem Fall offensichtlich wieder rasch hydratisieren, so daß sie spektroskopisch nicht mehr nachweisbar sind. Dies erklärt auch das Verschwinden des Maximums bei 2780 Å beim Neutralisieren (Abbild. 4, Kurve 2 bzw. 3).



Abbild. 4. Absorptionskurven der Glucose, gemessen nach Beendigung der Alkalieinwirkung durch Neutralisation. Kurve 1) Glucose-Absorption im neutralen Medium. Kurve 2) Glucose-Absorption in $n/2$ Natronlauge 3 Min. nach Beginn der Einwirkung. Kurve 3) Glucose-Absorption nach 3 Min. langer Einwirkung von $n/2$ Natronlauge und anschließender Neutralisierung mit Salzsäure. Kurve 4) Glucose-Absorption in $n/2$ Natronlauge, 10 Min. nach Beginn der Einwirkung. Kurve 5) Glucose nach 10 Min. langer Einwirkung von $n/2$ Natronlauge und anschließender Neutralisierung.

Aus diesen Beobachtungen geht u. E. also klar hervor, daß das Maximum bei 3125 Å bis zu 5 Min. nur dem divalenten Endiolat der Glucose zugeordnet werden kann. Wäre nämlich eine Dicarbonyl-Verbindung für diese Absorption verantwortlich, so wäre ihr Verschwinden beim Neutralisieren unverständlich, da Dicarbonyl-Verbindungen im sauren und alkalischen Milieu selektiv absorbieren. Auch Verbindungen vom Typus des Glucoreduktions bzw. das endiolatisierte Glucoson (VIII) kommen nicht in Frage, da sie beim Ansäuern stabil sind¹⁵).

In der Kurve 4, Abbild. 4, ist die Absorption der Glucose-Lösung nach 10 Min. langer Alkali-Einwirkung dargestellt, dem Zeitpunkt des Stillstands der Veränderung des Spektrums. Neutralisiert man nunmehr, so verschiebt sich das Maximum von 3125 Å in den Bereich des Carbonylbandes bei etwa 2800 Å (Kurve 5).

Es hat sich also bereits eine beträchtliche Menge von irreversiblen Umsetzungsprodukten der Glucose gebildet, die offensichtlich alle endiolatisierte Carbonyl-Verbindungen darstellen, wie die Verschiebung des Maximums beim Neutralisieren vom Dicarbonyl- in den Monocarbonylbereich beweist (Kurve 5). Es ist mit optischen Methoden nicht möglich, die Natur dieser Umsetzungsprodukte aufzuklären. Offensichtlich handelt es sich um Verbindungen, deren Carbonylgruppen nicht vollständig hydratisieren bzw. innere Acetalbildung eingehen. Daher ist es wahrscheinlich, daß Kettenbruchstücke der Glucose vorliegen.

Der Knick der Zeitkurve des Maximums bei etwa 2780 Å ist unschwer zu deuten. Offensichtlich kommt er durch das Hochziehen des Schenkels des anderen Maximums zustande.

Wir danken Herrn Dozent Treiber, Graz, für die wertvolle Hilfe, die er uns durch die Diskussion über diese Arbeit geleistet hat, und Herrn Dozent Schauenstein für die kritische Durchsicht.

Anmerkung bei der Korrektur (30. 9. 1953): Nach Einreichung dieser Arbeit erschien (Chem. Ber. 86, 833 [1953]) eine Arbeit von K. Heyns und H. Paulsen, in der das Spektrum der *scyllo-meso*-Inosose beschrieben wird. Diese Verbindung absorbiert selektiv bei 2800 Å, also ungefähr bei der Wellenlänge, bei der auch wir das Aldehydglucose-Maximum gefunden haben. Beim Alkalisieren, d. h. Endiolatisieren, erfährt das Spektrum eine bathochrome Verschiebung und das Maximum liegt nunmehr bei 3000 Å. Diese Erscheinung entspricht vollkommen unseren Beobachtungen bei der Glucose, so daß man also das von uns bei 3125 Å aufgefundene Maximum mit Sicherheit der Endiolatform der Glucose zuordnen kann.

208. Walter Theilacker und H. Rosewicz: Zum Verlauf der Claisen-Kondensation

[Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover]
(Eingegangen am 22. Juli 1953)

Am Beispiel der Kondensation von Benzoesäure-methylester mit Acetophenon wurde der Einfluß eines Substituenten im aromatischen Ring der Esterkomponente untersucht und dabei eine lineare Abhängigkeit der Ausbeute an Dibenzoylmethan von der Dissoziationskonstante der entsprechenden Säure beobachtet. Aus dem Gesamtverlauf der Kondensationsreaktion einschließlich der Selbstkondensation des Acetophenons wird geschlossen, daß der Primärschritt der Claisen-Kondensation die Aktivierung¹⁾ des Estermoleküls durch Anlagerung von Alkali-alkoholat ist.

Bei der Kondensation von Phthalsäureester mit Aceton in Gegenwart von Natriumalkoholat wurde früher¹⁾ beobachtet, daß man viel bessere Ausbeuten an Kondensationsprodukt erhält, wenn man Chlorphthalsäureester anwendet.

¹⁾ W. Theilacker u. W. Schmid, Liebigs Ann. Chem. 570, 4 [1950].