

PETR ZUMAN UND HELMUT ZINNER

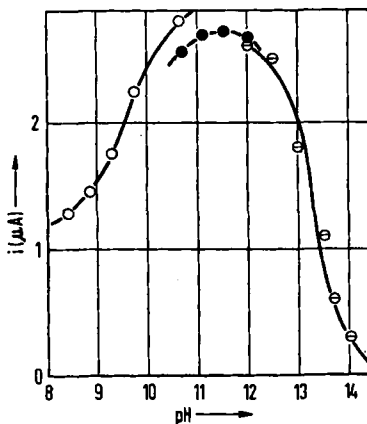
Polarographie der Tetrosen und die Anwendung der Polarographie beim Studium der Spaltung von 1.1-Bis-alkylsulfonyl-pentose-enen-(1)

Aus dem Polarographischen Institut
der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag,
und dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 9. März 1962)

Erythrose wird in einer zweielektronigen Stufe an der Quecksilbertropfektrode reduziert. Die pH-Abhängigkeit der Stufenhöhe wird durch pH-veränderliche Reaktionsgeschwindigkeit der Dehydratation der hydratisierten Form der Erythrose, welche in wäßrigen Lösungen überwiegt, erklärt. Die polarographischen Stufen der Tetrosen dienen zum Verfolgen der Abbaureaktionen von 1.1-Bis-alkylsulfonyl-pentose-enen-(1). Die Reaktionen sind erster Ordnung bez. Hydroxylionen.

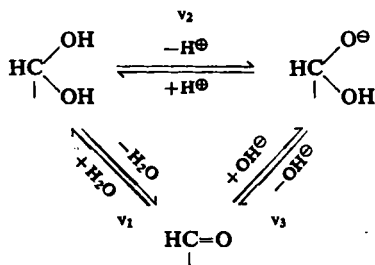
Die polarographische Reduktion der Pentosen und Hexosen¹⁻⁶⁾ ist durch die Möglichkeit der Bildung verschiedener Ringformen kompliziert. Solche Komplikationen sind bei Tetrosen nicht zu erwarten, hier kann vielmehr ein analoges Verhalten zu dem des Glycerinaldehyds⁷⁾ angenommen werden.



Abbild. 1. Höhe der polarographischen Stufe der D-Erythrose in Abhängigkeit vom pH-Wert. o in Ammoniak-Ammoniumchlorid-Puffern, • in Phosphat-Puffern, ⊙ in Lithiumhydroxyd-Lösung

- 1) S. M. CANTOR und Q. P. PENISTON, J. Amer. chem. Soc. 62, 2113 [1940].
- 2) K. WIESNER, Collect. czechoslov. chem. Commun. 12, 64 [1947].
- 3) J. M. LOS, L. B. SIMPSON und K. WIESNER, J. Amer. chem. Soc. 78, 1564 [1956].
- 4) J. PALDUS und J. KOUTECKÝ, Collect. czechoslov. chem. Commun. 23, 376 [1958].
- 5) W. G. OVEREND, A. R. PEACOCKE und J. B. SMITH, Chem. and Ind. 113, 1383 [1957].
- 6) J. M. LOS und N. J. GASPAR, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 79, 112 [1960].
- 7) J. TRNKA, Dissertat., Karls-Universität Prag 1951.

In Übereinstimmung mit dieser Annahme wurde bei der Erythrose eine polarographische Reduktionsstufe gefunden, deren Höhe stark pH-abhängig ist (Abbild. 1). Die Stufe erreicht ihre Maximalhöhe zwischen pH 10 und 12, wo sie einer zweielektronigen Reduktion entspricht. Bei höheren bzw. niedrigeren pH-Werten, wo die Gesamthöhe dieser Stufe wesentlich tiefer als die Maximalhöhe ist, zeugt der kinetische Charakter der polarographischen Stufe davon, daß der Grenzstrom durch eine chemische Reaktion bedingt ist. Da die Möglichkeit der Ringöffnung²⁻⁶⁾ als geschwindigkeitsbestimmender Schritt hier nicht in Betracht gezogen werden kann, ist die Geschwindigkeit der Dehydratation der aldehydischen Gruppe als die der Durchtrittsreaktion vorgelagerte Reaktion zu betrachten. Diese Annahme wird durch die Analogie des Verhaltens der Erythrose mit dem des Glycerinaldehyds⁷⁾ und Formaldehyds⁸⁻¹¹⁾ gestützt. Die Zunahme der Stufenhöhe bei pH > 7 kann durch basische Katalyse der Dehydratationsreaktion gedeutet werden. Die Stufen bei niedrigeren pH-Werten sind schlecht meßbar, zeugen jedoch vom allgemeinen Charakter der Katalyse. Der Charakter der basischen Katalyse wurde durch die Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Pufferkapazität bewiesen. Die Abnahme der Stufenhöhe bei pH > 12 wurde beim Formaldehyd⁸⁾ zuerst durch ein langsam sich einstellendes Dissoziationsgleichgewicht erklärt. Später konnte jedoch bei der Glyoxalsäure¹²⁾ durch den kinetischen Charakter der Stufe in stark alkalischen Lösungen bewiesen werden, daß diese Annahme nicht haltbar ist. Wir nehmen an, daß sich bei einem hohen pH-Wert ein Gleichgewicht einstellt:



Anstatt der Reaktion mit der Geschwindigkeit v_1 , die bei niedrigeren pH-Werten allein eine Rolle spielt, können die Reaktionsgeschwindigkeiten v_2 oder v_3 die langsamsten Schritte sein. Da es nicht möglich war, die Gleichgewichtskonstante der Dehydratationsreaktion zu bestimmen, mußte auf die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten⁸⁻¹¹⁾ der Dehydratation der Erythrose verzichtet werden.

Die Stufe der Erythrose zeigt eine undeutliche Trennung zweier Teilstufen (Abbild. 2), wie es oft bei den Zuckerverbindungen der Fall ist. Die positivere Stufe weist einen kinetischen Charakter auch dann auf, wenn die Gesamthöhe bereits durch Diffusion bedingt ist. Infolgedessen ist also das von der Konzentration praktisch unabhängige Höhenverhältnis der positiveren und der negativeren Stufe vom Quecksilberdruck

8) K. VESLÝ und R. BRDIČKA, Collect. czechoslov. chem. Commun. 12, 313 [1947].

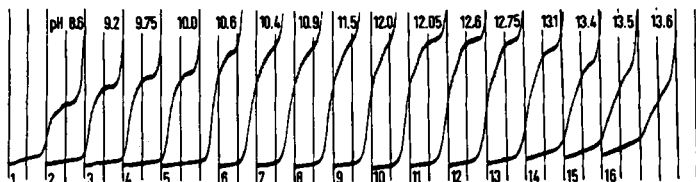
9) R. BIEBER und G. TRÜMLER, Helv. chim. Acta 30, 706, 1109, 1286, 1534 [1947].

10) N. LANDQUIST, Acta chem. scand. 9, 867 [1955].

11) P. VALENTA, Collect. czechoslov. chem. Commun. 25, 853 [1960].

12) J. KŮTA, Collect. czechoslov. chem. Commun. 24, 2532 [1959].

bzw. vom pH-Wert abhängig. Das Halbstufenpotential der Erythrose beträgt zwischen pH 10 und 12 etwa -1.55 V (gegen gesätt. Kalomelektrode), bei pH 8.6 -1.40 V und in n LiOH etwa -1.7 V. Das Halbstufenpotential ist von der Ladung und dem Ionendurchmesser der Kationen des Grundelektrolyten abhängig und verschiebt



Abbild. 2. Polarographische Reduktionsstufen der D-Erythrose bei verschiedenen pH-Werten. 5×10^{-4} *m* D-Erythrose; Kurven 1 bis 5 $n/10$ NH_3 , $n-n/100$ NH_4Cl , Ionenstärke durch Zugabe von Natriumchlorid auf $\mu = 1.0$ konstant gehalten; Kurven 6 bis 9 0.05 *n* H_3PO_4 , verschiedene Zugaben von Natriumhydroxyd; Kurven 10 bis 16 $n/100-n$ LiOH; Kurven 1 bis 5 von -1.0 V, Kurven 6 bis 16 von -1.2 V, gesättigte Kalomelektrode, 200 mV-Abszissenintervall, $h = 70$ cm, Skalenhöhe 3 μA

sich zu positiverem Werte in der Reihe $\text{Li}^{\oplus} < \text{Na}^{\oplus} < \text{Ca}^{2\oplus}$. Die relativ positive Reduktion der aliphatisch gebundenen Aldehydgruppe kann durch den Einfluß der Hydroxylgruppe erklärt werden. Entweder handelt es sich hierbei um einen polaren oder sterischen Effekt der Hydroxylgruppen auf die benachbarte aldehydische Gruppe, oder es kann durch die Wechselwirkung der aldehydischen und alkoholischen Gruppen die Reduzierbarkeit (Hydrogenolyse) der C—OH-Bindung erleichtert werden, so daß die Hydrogenolyse zusammen mit der Reduktion oder sogar vor der Reduktion der Aldehydgruppe verlaufen kann. Da die Produkte der Elektrolyse nicht isoliert wurden, kann zwischen diesen beiden Möglichkeiten des Reduktionsverlaufes nicht entschieden werden. Die besondere Rolle der Hydroxylgruppen ist auch aus dem Einfluß der Borsäure in den Pufferlösungen ersichtlich. Bereits bei zehnfachem Überschuß der Borsäure bei pH 9.3 verschwindet die Stufe der Erythrose vollkommen. Es handelt sich hier um den Einfluß einer Komplexbildung^{13,14}. Die im Komplex gebundene Hydroxylgruppe kann am Reduktionsprozeß nicht mehr teilnehmen.

Durch das Entstehen einer neuen Stufe bei positiveren Potentialen in ammoniakalischen Pufferlösungen wurde die Bildung von Schiffischen Basen nachgewiesen. Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion ($K \sim 0.3$) entspricht den bei aliphatischen Aldehyden gefundenen Werten¹⁵. In Lösungen von Alkalimetallhydroxyden wurde eine zeitabhängige Stufenabnahme beobachtet, durch die in 0.03 *n* LiOH nach 24 Stunden die aktive Form der Erythrose praktisch zerstört war, was vielleicht der Aldolisierung zugeschrieben werden könnte.

Die polarographische Stufe der Tetrosen konnte zum Verfolgen der Spaltung der 1.1-Bis-alkylsulfonyl-pentose-ene-(1) angewandt werden (Abbild. 3). Der Abbau zu den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aldosen wurde bereits früher¹⁶ beim Behandeln mit verd. Ammoniak beobachtet. Polarographisch wurde bewiesen, daß die

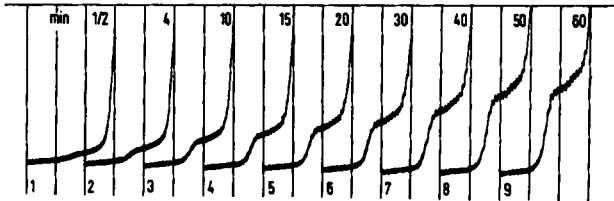
¹³ R. PASTERNAK, *Helv. chim. Acta* **31**, 753 [1948].

¹⁴ A. K. VLČEK, E. ŠPALEK und L. KRÁTKÝ, *Technická Hlídkka Koželužská* **24**, 65 [1949].

¹⁵ P. ZUMAN, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **15**, 839 [1950].

¹⁶ H. ZINNER und K.-H. FALK, *Chem. Ber.* **89**, 2451 [1956].

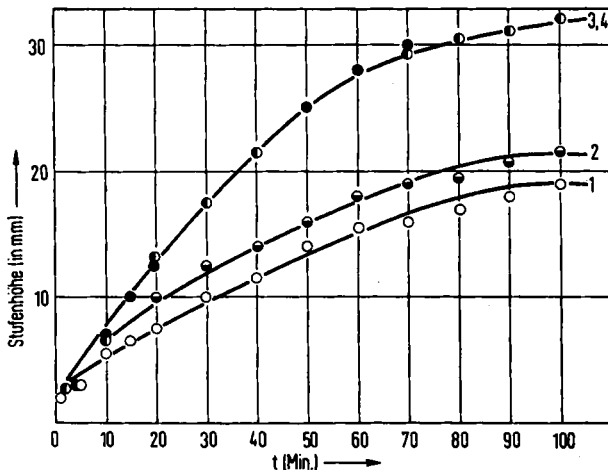
Reaktion auch in Lösungen von Alkalihydroxyden, in Pufferlösungen vom pH 7 bis 12 und sogar auch in wäbr. Lösungen der Bis-alkylsulfonyl-pentose-ene-(1) (wenn auch langsam) verläuft. Die Abbaureaktion führt zu einem Gleichgewicht. Die Anfangsgeschwindigkeit der Einstellung des Gleichgewichts entspricht in gepufferten



Abbild. 3. Kinetische Verfolgung der Spaltung von 1.1-Bis-methylsulfonyl-D-erythro-pentose-en-(1) in alkalischer Lösung an Hand der Stufenhöhe der entstehenden Tetrose. $3 \times 10^{-4} m$ Zuckerderivat, $m/100$ NaOH, n Na_2SO_4 ; aufgenommen wurde Kurve 1 nach 0.5, 2 nach 4, 3 nach 10, 4 nach 15, 5 nach 20, 6 nach 30, 7 nach 40, 8 nach 50, 9 nach 60 Min.; Kurven von -1.2 V, gesätt. Kalomelektrode, 200 mV-Abszissenintervall, $h = 70$ cm, Skalenhöhe $2.2 \mu\text{A}$

Lösungen der Gleichung für die Reaktionen insgesamt nullter Ordnung, da in gepufferten Lösungen die Konzentration der Hydroxylionen unverändert bleibt, und da das Gleichgewicht zugunsten des Ausgangsstoffes verschoben ist, so daß die Konzentrationsänderungen des Bis-alkylsulfonyl-aldose-ens relativ klein sind. Die Reaktion ist erster Ordnung bez. Hydroxylionen. Es kann also angenommen werden, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ein nucleophiler Angriff an C-2 ist.

Die Reaktionsgeschwindigkeit und die Gleichgewichtskonstante hängen von der Konstitution des Bis-alkylsulfonyl-aldose-ens-(1) ab. Die größte Geschwindigkeit der Bildung von Tetrose wurde bei 1.1-Äthylendisulfonyl-D-threo-pentose-en-(1) beobachtet, wo die Reaktion praktisch augenblicklich verläuft. In $0.01 n$ LiOH mit $0.99 n$



Abbild. 4. Zeitabhängigkeit der Stufenhöhe der Tetrosen bei der alkalischen Behandlung verschiedener Bis-alkylsulfonyl-pentose-ene-(1). $0.01 n$ LiOH, $0.99 n$ Na_2SO_4 , Stufenhöhe bei -1.6 V gemessen (in mm bei Empfindlichkeit 1:15). \circ 1.1-Bis-benzylsulfonyl-D-erythro-pentose-en-(1), \bullet 1.1-Bis-benzylsulfonyl-D-threo-pentose-en-(1), \circ 1.1-Bis-methylsulfonyl-D-threo-pentose-en-(1), \bullet 1.1-Bis-methylsulfonyl-D-erythro-pentose-en-(1)

Na_2SO_4 war weiter die Geschwindigkeit der Reaktion bei 1.1-Bis-methylsulfonyl-D-threo-pentose-en-(1) und 1.1-Bis-methylsulfonyl-D-erythro-pentose-en-(1) größer als bei 1.1-Bis-benzylsulfonyl-D-threo-pentose-en-(1) und der entsprechenden D-erythro-Form (Abbild. 4). Das Gleichgewicht ist beim Äthylendisulfonyl- mehr als beim Bis-methylsulfonyl- und beim Bis-benzylsulfonyl-pentose-en-(1) zugunsten der Tetrose verschoben, also in gleicher Reihenordnung wie bei den Reaktionsgeschwindigkeiten. Die Spaltung des 1.1-Bis-[n-butylsulfonyl]-D-lyxo-hexose-ens-(1) zur Aldose konnte nicht beobachtet werden, wahrscheinlich deswegen, weil die entstehende Aldopentose unter den studierten Bedingungen keine deutliche polarographische Stufe gibt, sondern erst bei einige hundertmale größeren Konzentrationen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Apparatur

Es wurde ein Polarograph der Firma Z. NEJEDLÝ (Prag) Typ VIII mit photographischer Registrierung und mit einem Galvanometer der Empfindlichkeit $2 \cdot 10^{-9}$ A/mm benutzt. Die bei den meisten Versuchen benutzte Kapillare hatte folgende Konstanten: $m = 1.88$ mg/Sek., $t_1 = 2.8$ Sek. bei $h = 65$ cm (in n KCl). Die polarographische Elektrolyse wurde in einem Gefäß nach KALOUSEK mit getrennter gesätt. Kalomelektrode durchgeführt. Es wurde eine Stoppuhr der Firma HAUER benutzt. Die pH-Messungen wurden mit der Glaselektrode G 200 B mit Hilfe des pH-Meters PHM 21/d der Firma RADIOMETER (Copenhagen) durchgeführt.

Reagenzien und Lösungen

1.1-Bis-methylsulfonyl-D-erythro-pentose-en-(1) (Schmp. 147°), 1.1-Bis-methylsulfonyl-D-threo-pentose-en-(1) (Schmp. $166-167^\circ$), 1.1-Bis-benzylsulfonyl-D-erythro-pentose-en-(1) (Schmp. $159-160^\circ$), 1.1-Bis-benzylsulfonyl-D-threo-pentose-en-(1) (Schmp. $194-195^\circ$), 1.1-Äthylendisulfonyl-D-threo-pentose-en-(1) (Schmp. 169°) und 1.1-Bis-[n-butylsulfonyl]-D-lyxo-hexose-en-(1) (Schmp. 138°) sind die von H. ZINNER und K.-H. FALK^{16,17} beschriebenen Substanzen.

Von den Bis-alkylsulfonyl-aldose-enen wurde eine 0.01 m Vorratslösung vorbereitet, die meisten in Wasser, nur das 0.005 m n-Butylderivat in 50-proz. Äthanol und die 0.001 m Benzylderivate in 96-proz. Äthanol. Wegen der Zeitveränderung der wäßr. Stammlösungen wurden diese immer frisch vorbereitet.

Da durch Komplexbildung der Tetrosen mit der Borsäure die Anwendung der universellen Britton-Robinsonschen Puffer ausgeschlossen war, wurden einfache Pufferlösungen benutzt, und zwar: Acetatpuffer pH 3.7 bis 5.7, Phosphatpuffer pH 5.8 bis 7.8 und 10.5 bis 12. Für stark saure Lösungen wurde Chlorwasserstoffsäure, für stark alkalische Lösungen Natrium- oder Lithiumhydroxyd (0.01 m bis m) angewendet. Die Ionenstärke wurde durch Zugabe von Natriumchlorid, Natriumperchlorat oder Natriumsulfat konstant gehalten. Da die Dehydrationsreaktion der Tetrosen allgemein acido-basisch katalysiert ist, wurden die Pufferlösungen in der Weise vorbereitet, daß die Konzentration einer der Komponenten konstant gehalten wurde und die pH-Änderung nur durch die Konzentrationsänderung der konjugierten Base bzw. Säure erzielt wurde. Die Pufferlösungen für die kinetischen Messungen wurden in derselben Weise hergestellt.

Die Pufferlösungen und übrigen Grundelektrolyte wurden mit Chemikalien „pro analysi“ hergestellt.

¹⁷ H. ZINNER und K.-H. FALK, Chem. Ber. **88**, 566 [1955].

Methodik

Für die polarographischen Messungen wurden zu 9.5 ccm entlüfteter Grundlösung 0.5 ccm 0.01 *m* Stammlösung der Tetrose (bzw. des Abbauproduktes des Bis-alkylsulfonyl-zuckers) zugegeben, nach dem Entlüften (20–30 Sek.) wurde die polarographische Kurve registriert.

Bei den kinetischen Messungen wurde in ähnlicher Weise die polarographierte Lösung vorbereitet und die Kurve nach gewählten Zeitabständen wiederholt registriert. Die Anzahl der bei der polarographischen Elektrolyse übergebenen Elektronen wurde durch Vergleich der Stufenhöhe bei pH 11.5 mit der zweielektronigen Stufe des Phthiokols und mit der vier-elektronigen Stufe des Nitrobenzols ermittelt.

Der Beweis, daß das Abbauprodukt des Bis-alkylsulfonyl-pentose-ens-(1) die entsprechende Tetrose ist, wurde bei 1.1-Bis-methylsulfonyl-D-erythro-pentose-en-(1) mit Hilfe des Vergleiches der polarographischen Kurven des Abbauproduktes mit denen der Erythrose durchgeführt. Nicht nur die Halbstufenpotentiale im gesamten pH-Bereich, sondern auch die Stufenform (zwei undeutliche Teilstufen) sowie der Verlauf der pH-Abhängigkeit des Grenzstromes waren identisch. Die Erythrose wurde in der Reaktionsmischung auch papierchromatographisch nachgewiesen.