

## ELEKTROREDUKTION DER TETROSEN

M. FEDORŇKO, E. FÜLLEOVÁ und K. LINEK

*Chemisches Institut,  
Slowakische Akademie der Wissenschaften, Bratislava*

Eingegangen am 27. September 1969

D-Erythrose und ähnlich auch D-Threose liefern in Phosphatpuffern bei  $\text{pH} > 6$  eine polarographische Stufe, deren Höhe mit steigendem pH-Wert des Milieus zunimmt. Der kinetische Charakter der Stufen dieser Verbindungen bei einem pH-Wert um 7 ist durch die Bildungsgeschwindigkeit der freien, polarographisch aktiven Form aus der betreffenden hydratisierten bzw. cyclischen Form in der dem Elektrodenvorgang vorgelagerten chemischen Reaktion bedingt. L-glycero-Tetrolase hingegen äußert sich in Phosphatpuffern bei  $\text{pH} > 6$  durch eine polarographische Doppelstufe von diffusem Charakter, deren Höhen und Halbstufenpotentiale praktisch nicht pH-abhängig sind. Besser entwickelt ist die Doppelstufe in ammoniakalischem und Isobutylaminpuffer, der sich als Milieu bei der Bestimmung von Ketotetrosen und Aldotetrosen nebeneinander gut eignet, wobei man von ihrer verschiedenen Reaktivität mit aliphatischen Aminen Gebrauch macht. Die Identifizierung der bei der präparativen Elektroreduktion von D-Erythrose gebildeten Produkte erwies, daß bei beiden Aldotetrosen Reduktion der Aldehydgruppe unter Bildung der betreffenden Tetritole erfolgt. Bei der L-glycero-Tetrolase wurde die Reduzierbarkeit nicht nur der Carbonylgruppe, sondern besonders der primären und auch der sekundären Hydroxylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe nachgewiesen. Der Mechanismus der Elektroreduktion der untersuchten Aldotetrosen und der untersuchten Ketotetrose wird erörtert.

Die Existenz verschiedener Formen der einzelnen Monosaccharid-Typen in Lösungen bedingt ihr interessantes polarographisches Verhalten. Aldosen liefern polarographische Ströme, deren Höhe entweder durch die Dehydratisierungs- oder Öffnungsgeschwindigkeit des Halbacetalringes bedingt ist, wie dies im Fall des DL-Glycerinaldehyds<sup>1</sup> und der D-Erythrose<sup>2</sup> bzw. der Aldopentosen und Aldohexosen<sup>3</sup> nachgewiesen wurde. Mit Hilfe der kinetischen Ströme wurden die Bildungsgeschwindigkeitskonstanten der freien aldehydischen Form aus den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anomeren<sup>4</sup> bzw. die Dissoziationskonstanten dieser Formen<sup>5</sup> der D-Glucose bestimmt. Mittels einer ähnlichen Methode<sup>6,7</sup> wurden die Bildungsgeschwindigkeitskonstanten der freien aldehydischen Formen aus den  $\alpha, \beta$ -Gleichgewichtsgemischen vieler cyclischer Formen der Monosaccharide bestimmt<sup>8,9</sup>. Die polarographische Methode wurde auch zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten der Reaktion von Fructose mit Borsäure<sup>10</sup> herangezogen und zur Verfolgung der Umwandlung von Glucose in alkalischem Milieu in polarographisch aktive Produkte<sup>11</sup>.

Im Zuge unserer Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften von  $\alpha$ -Dicarbonyl- und  $\alpha$ -Hydroxycarbonylverbindungen<sup>1,12-14</sup> befassen wir uns in der vorliegenden Arbeit mit dem Studium des polarographischen Verhaltens der Tetrosen.

## EXPERIMENTELLER TEIL

### Apparaturen und Geräte

Die polarographischen Kurven wurden mit dem Polarographen LP 60 (Laboratorní přístroje, Prag) mit üblicher polarographischer Schaltung unter Anwendung eines Kalousek-Gefäßes mit getrennter gesättigter Kalomelektrode registriert. Die angewandte Kapillare besaß bei der Behälterhöhe  $h = 50$  cm die Ausflußgeschwindigkeit  $m = 2,23$  mg/s und die Tropfzeit  $t = 4,5$  s. Im präparativen Maßstab wurde die Elektroreduktion in dem in einer früheren Mitteilung<sup>1</sup> beschriebenen Gerät ausgeführt, wobei die angelegten Potentiale mit dem Potentionstat PRT 500 LC (Tacussel, Lyon, Frankreich) konstantgehalten wurden. Die Messungen bei definierten Temperaturen wurden in einem mit dem Thermostaten U 10 der Fa. Prüfgeräte, Medingen, Dresden temperierten Gefäß vorgenommen<sup>15</sup>. Die Messung der pH-Werte der angewandten Puffer erfolgte mit dem Kompensator E 148 c der Fa. Metrohm AG, Herisau, Schweiz. Die UV-Spektren wurden mit dem Spektrophotometer UV/ORD-5 der japanischen Firma Jasco registriert.

### Chemikalien

D-Erythrose wurde aus D-Glucose durch Oxydation mit Blei(IV)-acetat nach Zit.<sup>16</sup> bereitete und an einer Zellosesäule unter Anwendung des Fließmittelsystems Äthylacetat-Eisessig-4%ige Borsäure 9 : 1 : 1 (System S<sub>1</sub>) gereinigt. Die über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und NaOH getrocknete chromatographisch reine D-Erythrose hatte die spezifische Drehung  $[\alpha]_D^{25} - 41^\circ$  ( $c$  1,0; H<sub>2</sub>O; nach 24 h). In gleicher Weise wurde auch D-Threose aus D-Galactose bereitete. Die frisch bereitete Lösung der in obiger Weise gereinigten und getrockneten D-Threose zeigte  $[\alpha]_D^{25} - 11,5^\circ$  ( $c$  1,0; H<sub>2</sub>O). Die Bereitung von *L-glycero*-Tetrolose erfolgte durch biochemische Oxydation von Erythritol mit *Acetobacter suboxidans*<sup>17,18</sup> und wies nach Reinigung an einer Zellosesäule unter Anwendung des Entwicklungssystems Aceton-*n*-Butanol-Wasser 8 : 1 : 1 (System S<sub>2</sub>) und Trocknen die spezifische Drehung  $[\alpha]_D^{25} + 12^\circ$  ( $c$  1,0; Wasser) auf. Die Entsalzung der Lösungen wurde mit dem Kationenaustauscher I (einem stark sauren Kationenaustauscher für analytische Zwecke) der Fa. Merck, Darmstadt und mit dem Anionenaustauscher Dowex 1 X 8 100/200 mesh der Fa. Fluka AG, Buchs S. G. Schweiz im HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Cyclus bewerkstelligt. Die Reinigung der Tetrosen wurde am Zellulosepulver der Fa. Whatman, Großbritannien, vorgenommen. Die Trennung der Elektroreduktionsprodukte erfolgte mittels Ionenaustauschchromatographie unter Anwendung von Dowex 50 W X 8 100/200 mesh im Ba<sup>2+</sup>-Cyclus<sup>19</sup> (Säulenlänge 200, Durchmesser 1 cm). Die für die Chromatographie verwendeten Lösungsmittel wurden durch Rektifikation in einer Kolonne gereinigt. Die zur Bereitung der Titrierlösungen und Puffer angewandten Chemikalien waren von analytischer Reinheit.

### Experimentelle Verfahren

Die polarographische Messung und die präparative Elektroreduktion wurden in ähnlicher Weise wie in Mitteilung<sup>1</sup> bewerkstelligt. Die präparative Elektroreduktion von *L-glycero*-Tetrolose (0,2—1 g) wurde in 100 ml 0,5N-NH<sub>4</sub>Cl—0,1N-NH<sub>3</sub>-Pufferlösung bei -1,6 bzw. -1,8 V gegen

ges. ke, d.i. beim Grenzstrom der ersten bzw. zweiten Stufe ausgeführt. Der Verlauf der Elektroreduktion wurde polarographisch verfolgt (Abb. 1). Die in gewählten Zeitintervallen entnommenen Proben wurden in obigem ammoniakalischem Puffer polarographisch registriert. Nach beendeter Elektroreduktion der *L-glycero*-Tetrolase beim Grenzstrom der ersten Stufe, d.i. bei ihrem Verschwinden und Wahrung der zweiten Stufe (Abb. 1), wurde die Lösung in zwei Teile geteilt. Ein Teil wurde mit Natriumborhydrid weiterreduziert. In beiden Teilen der Lösung wurden nach Entsalzung mit obigen Ionenaustauschern und nach Eindicken auf kleine Volumina unter vermindertem Druck bei einer Temperatur unter 30°C die Produkte papierchromatographisch im Fließmittelsystem S<sub>2</sub> identifiziert. Die Lage der einzelnen Flecke in diesem System wurde gegen *L-glycero*-Tetrolase als Bezugs substanz ( $R_G$  1,0) bestimmt. Als Detektionsmittel wurde Kaliumperjodat-Benzidin<sup>20</sup> angewendet. Die Produkte aus beiden Teilen der Lösung wurden am oben angeführten Ionenaustauscher unter Anwendung von Wasser als Fließmittel getrennt. Die papierchromatographisch nachgewiesenen einzelnen Fraktionen wurden durch Oxydation mit Perjodat analysiert<sup>21</sup>.

Die durch Elektroreduktion von *glycero*-Tetrolase beim Grenzstrom der zweiten Stufe erhaltenen Produkte wurden papierchromatographisch bzw. an Hand der Elementaranalyse und des Schmelzpunktes des betreffenden 2,4-Dinitrophenylhydrazons identifiziert.

In ähnlicher Weise wurde im präparativen Maßstab auch die Elektroreduktion von D-Erythrose ausgeführt und die Reduktionsprodukte papierchromatographisch identifiziert.

## ERGEBNISSE

**Elektroreduktion.** *L-glycero*-Tetrolase liefert bei pH > 6 eine polarographische Doppelstufe, wobei sich mit steigendem pH-Wert des Milieus die Höhen der beiden Stufen und ihre Halbstufenpotentiale praktisch nicht ändern. Bei pH < 6 verschmilzt die Doppelstufe mit Abscheidung des Grundelektrolyten. Die erste Stufe ( $i_1$ ) stellt eine zweielektronige Reduktionsstufe dar, während die Höhe der zweiten Stufe kleiner ist. Es wurde gefunden, daß im Verlauf der präparativen Elektroreduktion beim Grenzstrom der ersten Stufe ihre Höhe ansteigt, ein Maximum durchschreitet und dann wieder abnimmt (Abb. 1). In Phosphatpuffer von pH 7,0 ist die Höhe der ersten Stufe linear abhängig von  $\sqrt{h}$ , und innerhalb der Temperaturgrenzen von 20–40°C beträgt ihr Temperaturkoeffizient in diesem Milieu 1,5%/grad. Diese beiden Angaben indizieren den diffusionsbedingten Charakter dieser Stufe.

Zum Unterschied von *L-glycero*-Tetrolase gibt D-Erythrose und ähnlich auch D-Threose bei pH > 6 nur eine polarographische Stufe, deren Höhe mit steigendem pH-Wert des Milieus zunimmt, und bei pH > 10 erreicht die Stufenhöhe den einem zweielektronigen Reduktionsprozeß entsprechenden Wert. Auch die Halbstufenpotentiale verschoben sich mit steigendem pH-Wert etwas nach negativeren Werten. Diese Verschiebung beträgt bei beiden Aldotetrosen ca. 20 mV/pH. Aus der Abhängigkeit der Stufenhöhe der D-Erythrose von der Temperatur und der Behälterhöhe (8,5%/grad) in Phosphatpuffer von pH 7,0 geht klar hervor, daß in diesem Milieu die Stufe einen kinetischen Charakter aufweist.

Mit Hilfe der Thalliumstufe wurden die Halbstufenpotentiale der beiden Stufen der *L-glycero*-Tetrolase und der Stufe der D-Erythrose und D-Threose in 0,5N-

$\text{NH}_4\text{Cl}-0,1\text{N-NH}_3$ -Puffer (pH 8,5) gegen ges. KE gemessen. Für die Stufen der *L-glycero*-Tetrolase wurden die Werte  $-1,42\text{ V}$  und  $-1,62\text{ V}$  und für die Stufe der *D-Erythrose* und *D-Threose* die identischen Werte  $-1,44\text{ V}$  erhalten.

Bei der Verfolgung der polarographischen Stufen aller drei Tetrosen in ammoniakalischen Puffern im Bereich von  $0,1\text{N-NH}_3-0,5\text{N-NH}_4\text{Cl}$  bis  $0,5\text{N-NH}_3-0,5\text{N-NH}_4\text{Cl}$  wurde festgestellt, daß diese Substanzen unter den angeführten Bedingungen mit Ammoniak nicht reagieren. Ähnlich wurde gefunden, daß *L-glycero*-Tetrolase in Cyclohexylamin- bzw. Isobutylaminpuffern der Konzentration von  $0,1-0,5\text{ Mol/l}$  (Molverhältnis der Pufferkomponenten 1 : 1) während der Polarographie keine Stufe bei positiveren Potentialen liefert, die auf die Bildung des betreffenden Amins hinweisen würde. Demgegenüber bilden *D-Erythrose* und *D-Threose* mit Isobutylamin und Cyclohexylamin in den betreffenden Puffern Imine, die sich durch polarographische Stufen bei positiveren Potentialen als die der unreaktierten Aldotetrosen äußern. Die Kondensationsgeschwindigkeit ist so groß, daß sich das Gleichgewicht während der Polarographie einstellt. Bei einer Konzentration von  $5 \cdot 10^{-4}\text{ M}$  *D-Erythrose* bzw. *D-Threose* genügt die Isobutylaminpuffer-Konzentration von  $0,3\text{ Mol/l}$ , um die beiden Aldotetrosen praktisch vollständig in die entsprechenden Amine überzuführen. Die unterschiedliche Reaktivität der Aldotetrosen gegenüber der Ketotetrose mit Aminen ermöglicht die polarographische Bestimmung der beiden Stoffe nebeneinander (Abb. 2).

**Produkte der Elektroreduktion.** Die mittels der präparativen Elektroreduktion von *L-glycero*-Tetrolase beim Grenzstrom der ersten bzw. zweiten Stufe erhaltenen

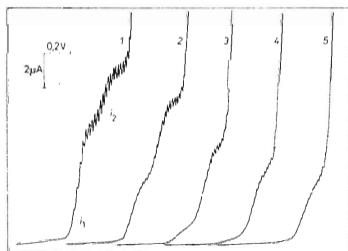


ABB. 1

Präparative Elektroreduktion von  $2 \cdot 10^{-2}\text{ M}$  *L-glycero*-Tetrolase in  $0,5\text{N-NH}_4\text{Cl}-0,1\text{N-NH}_3$ -Puffer beim Grenzstrom der ersten Stufe  $i_1$

Polarographische Aufnahme der Proben von  $1 \cdot 10^{-3}$  molarer Konzentration im obigen ammoniakalischen Puffer nach: 1 0; 2 60; 3 120; 4 180; 5 240 Minuten. Von  $-1,0\text{ V}$  an; ges. KE;  $h$  50 cm.

Produkte wurden unter Anwendung der im experimentellen Teil angeführten Verfahren analysiert. Bei der beim Grenzstrom der ersten Stufe ( $-1,6$  V, ges. KE) ausgeführten Elektroreduktion der *L-glycero*-Tetrolöse wurde papierchromatographisch im System  $S_2$  die Bildung von zwei Stoffen von  $R_G$  0,68 und  $R_G$  1,58 (Substanzen *A* in Tab. I) nachgewiesen. Bei der präparativen Elektroreduktion wurde die Substanz von  $R_G$  0,68 jeweils in kleinerer Menge als 10% erhalten, während die restliche Menge im wesentlichen aus der Substanz von  $R_G$  1,58 bestand. Bei der weiteren Reduktion der erhaltenen Produkte mit Natriumborhydrid wurden gleichfalls zwei Substanzen erhalten, wobei sich der  $R_G$ -Wert der ersten Substanz nicht änderte und der  $R_G$ -Wert der zweiten Substanz auf 1,10 abnahm (Substanzen *B* in Tab. I). Es wurde festgestellt, daß die Substanz von  $R_G$  1,58 polarographisch aktiv ist und sich durch eine polarographische Stufe äußert, deren Halbstenpotential mit dem der zweiten Stufe der *L-Glycero*-tetrolöse genau übereinstimmt. Die Tatsache, daß dieses Produkt mit Natriumborhydrid unter Bildung der Substanz von  $R_G$  1,10 reduzierbar ist, beweist, daß es eine Carbonylgruppe enthält. Demgegenüber beweist der Befund, daß die Substanz von  $R_G$  0,68 polarographisch inaktiv ist und sich auch bei der Reduktion mit Natriumborhydrid nicht ändert, daß es sich um einen alkoholischen Zucker handelt.

Bei der präparativen Elektroreduktion des polarographisch aktiven Zwischenproduktes von  $R_G$  1,58 ( $-1,8$  V, ges. KE) wurde außer dem Produkt von  $R_G$  1,10 auch ein mit dem angewandten Detektionsmittel nicht kenntlich gemachtes Produkt erhalten, das in Form des 2,4-Dinitrophenylhydrazons vom Smp.  $146-148^\circ\text{C}$  isoliert

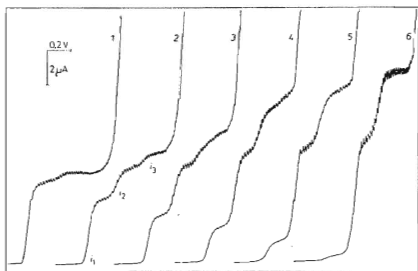


ABB. 2

Bestimmung von *D*-Erythrose und *L-glycero*-Tetrolöse nebeneinander

Isobutylaminpuffer (0,3 Mol/l) von pH 10,4. *D*-Erythrose ( $i_1$ , Mol/l):  $1 \cdot 10^{-4}$ ;  $2 \cdot 8 \cdot 10^{-4}$ ;  $3 \cdot 6 \cdot 10^{-4}$ ;  $4 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$ ;  $5 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$ , *L-glycero*-Tetrolöse ( $i_2 + i_3$ , Mol/l):  $2 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$ ;  $3 \cdot 4 \cdot 10^{-4}$ ;  $4 \cdot 6 \cdot 10^{-4}$ ;  $5 \cdot 8 \cdot 10^{-4}$ ;  $6 \cdot 10 \cdot 10^{-4}$ . Von  $-1,0$  V an; ges. KE;  $h$  50 cm.

wurde. Ivanskij und Dolgov<sup>22</sup> geben den Smp. 140–141°C an. Für  $C_{10}H_{12}N_4O_5$  (268,2) berechnet: 44,78% C, 4,51% H, 20,89% N; gefunden: 44,50% C, 4,60% H, 21,40% N. Da die chromatographisch nachgewiesenen Produkte, welche aus der Substanz von  $R_G$  1,58 sowohl durch elektrochemische als auch durch chemische Reduktion mit Natriumborhydrid erhalten wurden, die gleichen  $R_G$ -Werte (1,10) aufweisen und auch ihr Oxydationsverlauf identisch ist (Tab. I), handelt es sich offensichtlich um identische Produkte.

TABELLE I

Analyse der präparativen Elektroreduktionsprodukte von L-Glycero-tetrolulose  
In Mol/Mol.

Produkte	$R_G$	HJO <sub>4</sub> -Verbrauch	Säurebildung	HCHO-Bildung
A	0,68	3,13	1,89	1,96
	1,58	2,06	1,90	1,00
B	0,68	3,00	1,90	1,90
	1,10	2,07	0,98	0,99

Die erhaltenen Produkte wurden nach ihrer papierchromatographischen Charakterisierung und Trennung an einer Ionenaustauschersäule durch Perjodatoxydation analysiert. Die Ergebnisse der chromatographischen und Perjodat-Analysen sind in Tabelle I angeführt. Die Produkte A wurden durch präparative Elektroreduktion von L-glycero-Tetrolulose bei  $-1,6$  V (ges. KE) in  $0,5N-NH_4Cl-0,1N-NH_3$  (pH 8,5) erhalten. Die Produkte B stellen Stoffe dar, die nach Behandlung der Lösung der Produkte A mit Natriumborhydrid erhalten wurden. Die Ergebnisse der Perjodatoxydation sind in Molen des verbrauchten Kaliumjodats bzw. in Molen der gebildeten Säuren und des gebildeten Formaldehyds, bezogen auf 1 Mol der analysierten Substanz angegeben. Aus Tabelle I ist zu ersehen, daß das polarographische Produkt von  $R_G$  1,58, das eine Carbonylgruppe enthält, pro Mol 2 Mol Natriumperjodat verbraucht und dabei 2 Mol Säuren und ein Mol Formaldehyd entstanden. Aus der Kenntnis des Oxydationsverlaufes der  $\alpha$ -Hydroxycarbonylverbindungen mit Natriumperjodat geht klar hervor, daß diese Substanz 1-Desoxy-L-glycero-Tetrolulose ist.

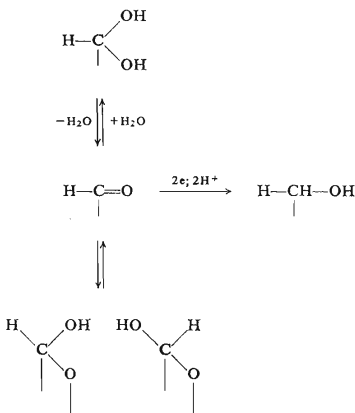
Ähnlich wurde im Fall der Substanz von  $R_G$  0,68, die keine Carbonylgruppe enthält und polarographisch inaktiv ist, auf Grund der Oxydation mit Perjodat fest-

gestellt, daß es sich um ein Tetritol-Gemisch handelt, im gegebenen Fall um ein Gemisch von L-Threitol und Erythritol. 1-Desoxy-L-*glycero*-Tetralose ergab bei der Elektroreduktion oder bei der Reduktion mit Natriumborhydrid eine Substanz von  $R_G$  1,1. Mittels Perjodatoxydation wurde nachgewiesen, daß es sich um ein 1-Desoxy-tetritol-Gemisch handelt, im gegebenen Fall um ein Gemisch von 1-Desoxy-L-threitol und 1-Desoxy-L-erythritol.

In ähnlicher Weise wie im Fall der L-*glycero*-Tetralose wurde auch die präparative Elektroreduktion von D-Erythrose bei  $-1,8$  V (ges. KE) ausgeführt. Die chromatographische Analyse ergab, daß lediglich eine chromatographisch nachweisbare Substanz entstand, die mit Erythritol identisch war.

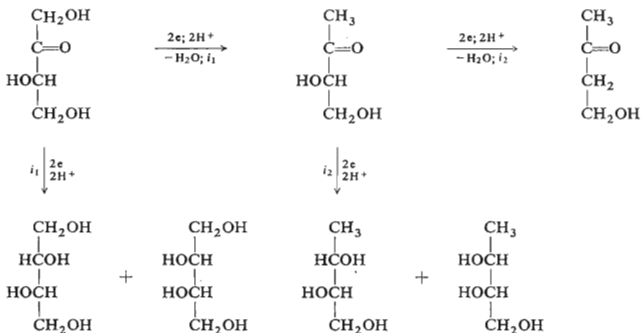
### DISKUSSION

Der kinetische Charakter der polarographischen Stufen der Aldotetrosen muß nicht bloß durch die Dehydratisierungsgeschwindigkeit<sup>2,23</sup>, sondern kann auch durch die Ringöffnungsgeschwindigkeit ihrer cyclischen Formen<sup>3,23</sup> bzw. durch die Geschwindigkeit ihrer gegenseitigen Umwandlungen<sup>24</sup> bedingt sein. Die durch diese dem Elektrodenprozeß vorgelagerten chemischen Reaktionen gebildeten freien Formen der Aldotetrosen unterliegen einer zweielektronigen irreversiblen Reduktion unter Bildung der betreffenden Tetritle. Die chemischen Gleichgewichte zwischen den einzelnen Aldotetrosen in Lösung und die Störung dieser Gleichgewichte an der Elektrodenoberfläche durch eine irreversible Elektrodenreaktion veranschaulicht folgendes Reaktionsschema:



Die festgestellte Unbeständigkeit der Tetrosen in alkalischem Milieu wird durch Auftreten von Umwandlungs-<sup>24,25</sup>, Dehydratisierungs-<sup>25</sup> und Aldolisierungsreaktionen<sup>26</sup> erklärt.

Im Fall der Ketotetrose *L-glycero*-Tetrolose unterscheidet sich das chemische und elektrochemische Verhalten von dem der obigen Aldotetrosen. *L-glycero*-Tetrolose kann keine Ringform bilden, und an Hand der UV-Spektren wurde festgestellt, daß das Gleichgewicht zwischen ihrer freien und hydratisierten Form zugunsten der freien Form verschoben ist. Deshalb wird vorausgesetzt, daß *L-glycero*-Tetrolose bei der Elektroreduktion in der acyclischen und nichthydratisierten Form auftritt. Auch die bei der präparativen Elektroreduktion von *L-glycero*-Tetrolose anfallenden Produkte bestätigen den von den isomeren Aldotetrosen unterschiedlichen Verlauf der Elektroreduktion. Allen experimentell erhaltenen Resultaten über das chemische und elektrochemische Verhalten der *L-glycero*-Tetrolose wird das nachstehende Reaktionsschema gerecht ( $i_1$  und  $i_2$  bezeichnen den polarographischen Strom in der 1. und 2. Reduktionsstufe):



Ein wesentlicher Teil der *L-glycero*-Tetrolose unterliegt in zwei zweielektronigen Stufen der sukzessiven reduktiven Eliminierung der primären und sekundären Hydroxylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zum Carbonyl unter Bildung von 1-Desoxy-*L-glycero*-Tetrolose und 1-Butanol-3-on. Ferner erwies es sich, daß in kleinem Ausmaß auch die Carbonylgruppe der *L-glycero*-Tetrolose und des 1-Desoxy-*L-glycero*-Tetrolose-Zwischenproduktes der zweielektronigen Reduktion unterliegt unter Bildung der entsprechenden Alkohole, d.i. des Gemisches von *L*-Threitol und Erythritol bzw. des Gemisches von 1-Desoxy-*L*-threitol und 1-Desoxy-*L*-erythritol.

Die Bildung aller angeführten Produkte bei der Elektroreduktion von *L-glycero*-Tetrolose nach obigem Reaktionsschema wurde experimentell nachgewiesen. Es ist aber nicht auszuschlies-



sen, daß im Molekül der L-Glycero-tetrolase in der ersten Stufe in kleinem Ausmaß vorrangig auch die sekundäre Hydroxylgruppe reaktiv eliminiert wird unter Bildung von Butandiol-1,4-on-3, das in der zweiten Stufe entweder 1-Butanol-3-on oder racemisches 1,2,4-Butantriol ergibt.

Aus diesen Ausführungen folgt, daß, obwohl im L-glycero-Tetrolase-Molekül in der ersten Stufe hauptsächlich die primäre Hydroxylgruppe in  $\alpha$ -Stellung zum Carbonyl der reaktiven Abspaltung unterliegt, nichtsdestoweniger in dieser Stufe in kleinem Ausmaß auch die sekundäre Hydroxylgruppe bevorzugt reaktiv eliminiert bzw. die Carbonylgruppe bevorzugt reduziert werden kann. Die Möglichkeit der bevorzugten Reduktion irgendeiner der drei polarographisch aktiven Gruppen beim Potential des Grenzstroms der ersten Stufe der L-glycero-Tetrolase deutet darauf hin, daß sich die Energiewerte dieser Reduktionen voneinander nicht sehr unterscheiden. Offensichtlich erfolgt die Reduktion der weiteren Hydroxylgruppe bzw. des Carbonyls in der zweiten Stufe. Die gegenseitige polare Wirkung der Hydroxylgruppen und der Carbonylgruppe im L-glycero-Tetrolase-Molekül erleichtert ihre Reduktion, und im Fall der Hydroxylgruppen ist ihre reduktive Eliminierung überhaupt nur dann möglich, wenn sie sich in  $\alpha$ -Stellung zum Carbonyl befinden<sup>1</sup>.

Es sei vermerkt, daß man bei der Bestimmung der verschiedenen Größen aus den polarographischen Daten der Aldosen und Ketosen<sup>3,23</sup> zuerst den Mechanismus ihrer Elektroreduktion genau ermitteln muß, damit die Interpretation nicht lediglich auf der Voraussetzung beruht, daß bloß die Carbonylgruppe dieser Verbindungen der Elektroreduktion unterliegen kann.

#### LITERATUR

1. Fedoroňko M., Königstein J., Linek K.: diese Zeitschrift 30, 4297 (1965).
2. Zuman P., Zinner H.: Chem. Ber. 95, 2089 (1962).
3. Wiesner K.: diese Zeitschrift 12, 64 (1947).
4. Los J. M., Simpson L. B., Wiesner K.: J. Am. Chem. Soc. 78, 1564 (1956).
5. Los J. M., Simpson L. B.: Rec. Trav. Chim. 73, 941 (1954).
6. Delahay P., Strassner J. E.: J. Am. Chem. Soc. 74, 893 (1952).
7. Delahay P.: J. Am. Chem. Soc. 74, 3506 (1952).
8. Overend W. G., Peacocke A. R., Smith J. B.: J. Chem. Soc. 1961, 3487.
9. Capon B., Levy A. A., Overend W. G.: Carbohydrate Res. 5, 93 (1967).
10. Swann W. B., McNabb W. H.: Anal. Chim. Acta 28, 441 (1963).
11. Kútová M., Kassowitz J.: Naturwiss. 50, 223 (1963).
12. Fedoroňko M., Königstein J., Linek K.: diese Zeitschrift 32, 1497 (1967).
13. Fedoroňko M., Königstein J., Linek K.: diese Zeitschrift 32, 3998 (1967).
14. Fedoroňko M., Hudecová M.: Rev. Chim. Min. 5, 411 (1968).
15. Fedoroňko M., Zuman P.: diese Zeitschrift 29, 2115 (1964).
16. Whistler R. L., Wolfrom M. L.: *Methods in Carbohydrate Chemistry*, S. 64, Band 1. Academic Press, New York—London 1962.
17. Müller H., Montigel C., Reichstein T.: Helv. Chim. Acta 20, 1468 (1937).
18. Moses V., Ferrier R. J.: Biochem. J. 83, 8 (1962).
19. Jones J. K. N., Wall R. A.: Can. J. Chem. 38, 2290 (1960).
20. Cifonelli J. A., Smith F.: Anal. Chem. 26, 1132 (1954).

21. Fedoroňko M., Danieliszyn W.: Bisher nicht publiziert.
22. Ivanskij V. J., Dolgov B. N.: *Ž. Prikl. Chim.* 36, 2256 (1963).
23. Heyrovský J., Kůta J.: *Základy polarografie*, S. 230 u. 251. Herausgegeben von Nakladatelství ČSAV, Prag 1962.
24. Isbell H. S., Frush H. L., Wade W. R., Hunter C. E.: *Carbohydrate Res.* 9, 163 (1969).
25. Fedoroňko M., Königstein J.: diese Zeitschrift 34, 3881 (1969).
26. Gutsche C. F., Redmore D., Buriks R. S., Nowotny K., Grassner H., Armbruster Ch. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 89, 1235 (1967).

Übersetzt von M. Wichsová.