

Zur Chemie der Osone.

Von
F. Petuely.

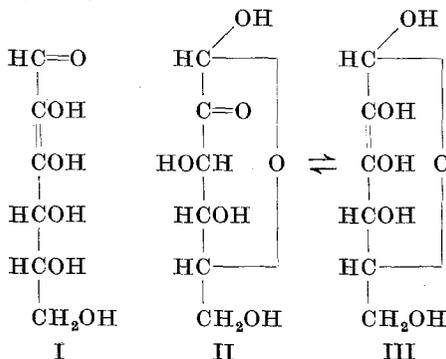
Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und *Pregl*-Laboratorium der
Universität Graz.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 4. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1952.)

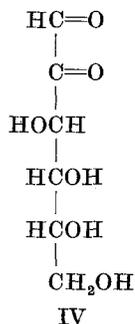
Die Chemie der Osone ist nicht nur in den Lehrbüchern der organischen Chemie, sondern auch in Spezialwerken, wie z. B. *Pigman* und *Goepf*, „Carbohydrate Chemistry“ und *Micheel*, „Chemie der Zucker und Polysaccharide“ unverhältnismäßig kurz behandelt. Nur *Ohle* diskutiert in seinem Buch „Die Chemie der Monosaccharide und der Glykolyse“ (München 1931) die möglichen Strukturen und erwähnt, daß bei den Hexosen theoretisch je 20 möglich wären.

Unsere Untersuchungen sollten vorerst Klarheit bringen, ob die Ansicht, wie sie *Pigman* und *Goepf* vertreten, wonach nämlich den Osonen die Struktur I zukäme, richtig ist, oder ob *Brüll* im Recht ist, wenn er annimmt, daß diese Verbindungen in einem Gleichgewicht vorliegen, das durch II und III dargestellt werden kann.



Pigman und *Goepf* begründen ihre Ansicht mit der großen Empfindlichkeit der Ozone und behaupten, daß diese Verbindungen die Charakteristika der Endiole des Reduktontyps aufweisen: „They are very labile and show the characteristics of enediols of the reductone type.“

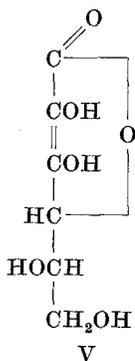
*Brüll*¹ glaubt, da die Ozone keine charakteristischen Aldehydreaktionen geben, aber nach seiner Ansicht eine vollkommene Analogie mit den Reduktonen aufweisen, daß sie die für die Reduktone charakteristische



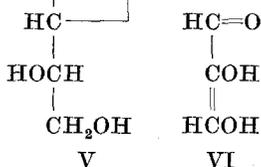
Dienolgruppe besäßen; es käme ihnen sonach nicht die von *E. Fischer* gegebene Konstitution IV zu, sondern das bereits erwähnte Gleichgewicht $\text{II} \rightleftharpoons \text{III}$.

Mehrere andere Autoren glaubten aus verschiedenen Eigenschaften des Glucosons auf bestimmte Strukturen schließen zu können. So folgerten *K. Dixon* und *K. Harrison*², daß das Glucoson eine freie Carbonylgruppe besitzen müßte, da es eine Bisulfitverbindung gibt und in der Kälte *Schiff*-sche Basen bildet.

W. Bednarczyk und *L. Marchlewski*³ fanden im UV-Spektrum ein Maximum, das sie einer CO-Gruppe zuschrieben. *W. Evans* und Mitarb.⁴ vermuteten, daß das Bleisalz des Glucosons das Salz eines Endiols sei. Schließlich glaubte *A. Hynd*⁵, daß das Oson ein oder zwei Ringe im Molekül aufweise. *C. E. Becker* und *C. E. May*⁶ können sich schließlich



auf Grund ihrer Ergebnisse mittels der Oxydation mit Bleitetraacetat für keine bestimmte Struktur entscheiden, finden aber eine Mutation des Glucosons, die auf das Vorhandensein zumindest eines Ringsystems schließen läßt.



Zu der Struktur von *Pigman* und *Goepf* ist zu sagen, daß bei Vorhandensein der Struktur I die Ozone die gleichen oder ähnliche Eigenschaften im chemischen Sinne wie die Ascorbinsäure (V) bzw. das Glucoreduktion aufweisen müßten, also, wie wir zeigen konnten, *Tillmans'* Reagens entfärben und auch eine polarographisch-anodische Oxydationsstufe geben müßten⁷. Unter Vorwegnahme der Ergebnisse

dieser Arbeit sei aber gesagt, daß unsere Untersuchungen zeigten, daß

¹ *L. Brüll*, *Ricerca sci.* 8, I, 527 (1937); Ref. Chem. Zbl. 1937 II, 3606.

² *K. Dixon* und *K. Harrison*, *Biochemic. J.* 26, 1954 (1932).

³ *W. Bednarczyk* und *L. Marchlewski*, *Biochem. Z.* 300, 42 (1938).

⁴ *W. Evans* und Mitarb., *J. Amer. chem. Soc.* 50, 2267 (1928).

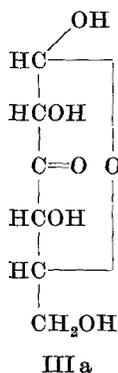
⁵ *A. Hynd*, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. B* 101, 244 (1927).

⁶ *C. E. Becker* und *C. E. May*, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 1491 (1949).

⁷ *F. Petuely* und *U. Künßberg*, *Mh. Chem.* 83, 80 (1952).

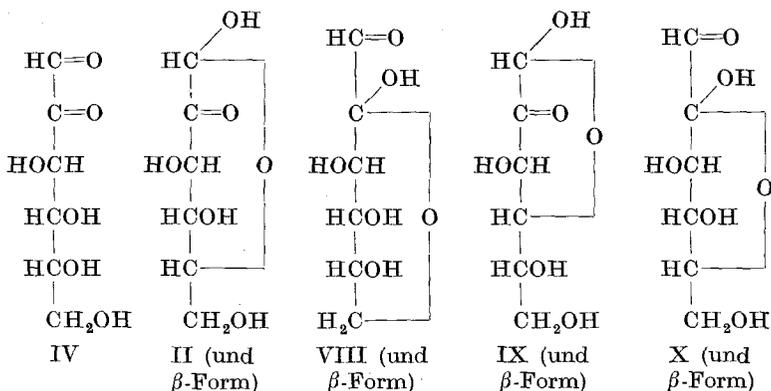
das Glucoson und auch die Osone der Galactose, Arabinose und Lactose weder das *Tillmans*sche Reagens (TR) in neutralem oder saurem Medium entfärben, noch polarographisch oxydierbar sind. Auf diese Weise konnten wir also die Ansicht von *Pigman* und *Goepf* widerlegen und die Struktur I als unmöglich ausschließen.

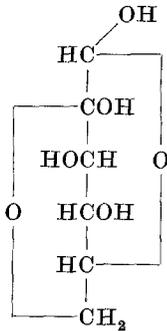
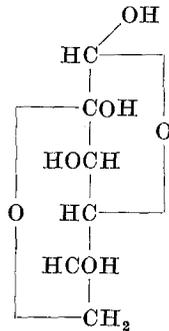
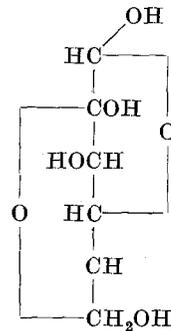
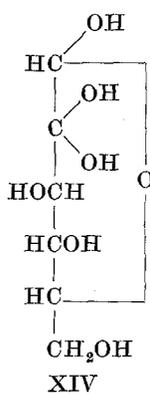
Die Meinung *Brülls*, daß die Struktur III in einem Gleichgewicht mit II vorliege, ist schon a priori abzulehnen, da bisher noch niemals eine spontane Enolisierung einer Anordnung, wie sie Formel II zeigt, bekannt wurde. Auch das gebildete Endiol wäre vollkommen instabil, da im Molekül kein E-Effekt vorhanden wäre, der die Enolisierung bewirken bzw. aufrechterhalten könnte. Ein solches Gleichgewicht kann sich nur unter dem Einfluß von Alkali einstellen und würde der Enolisierung eines Ketols gleichkommen, also kein echtes Gleichgewicht darstellen. Außerdem müßte die Verbindung IIIa gleichberechtigter Partner sein, also alle Osone auch gleichzeitig β -Dicarbonylverbindungen darstellen.



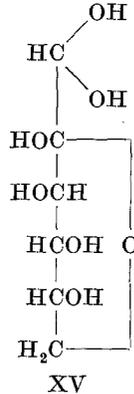
Wir stellten uns nun die Frage, welche Struktur den Osonen und im Speziellen dem Glucoson eigentlich zukommt. Keines der bekannten Osonen der Pentosen und Hexosen konnte bisher kristallisiert erhalten werden. Es lag daher nahe, anzunehmen, daß sie keine einheitlichen Körper, sondern Mischungen von Isomeren bzw. Stereoisomeren sind. Um diese Frage zu klären, stellten wir Enolisierungsversuche an und bedienten uns der Papierchromatographie.

Da, wie schon ausgeführt, die Auffassung von *Pigman* und *Goepf*, *Brüll* und den meisten anderen Autoren über die Struktur der Osonen nicht stimmen kann, mußten wir in wäßriger Lösung folgende Strukturen als möglich annehmen:



XI (insgesamt
4 Formen)XII (insgesamt
4 Formen)XIII (insgesamt
4 Formen)

XIV



XV

α - und β -Form und Furanringe = je 4 Formen

Das sind insgesamt 29 mögliche Isomere bzw. Stereomere, wozu noch bei den Formen II, IV, VIII, IX und X mögliche Dimerisationsprodukte kommen können, deren Bildung uns aus später zu erörternden Gründen möglich erscheint.

Es soll in dieser Arbeit nicht unsere Aufgabe sein zu entscheiden, welche der angeführten Formen bei den einzelnen Osonen der Hexosen aus sterischen Gründen undenkbar erscheinen. Für unsere Untersuchungen ist es prinzipiell gleichgültig, ob 29 Isomere in einem Gemisch vorliegen können oder vielleicht nur zehn; es schien uns wichtig, zu entscheiden, welche Isomere die von uns beobachteten Eigenschaften der Osone entfalten können und daher für deren Reaktionen bezeichnend sind.

Wir verwendeten für diese Untersuchung verschiedene Osone, die entweder nach der Osazon-Benzaldehyd-Methode oder durch Oxydation mit Cupriacetat nach *Weidenhagen*⁸ hergestellt wurden. Auffällig war,

⁸ R. Weidenhagen, Z. Wirtschaftsgr. Zuckerind. 87, 711 (1937).

daß z. B. ein nach der Benzaldehyd-Methode hergestelltes Glucoson seine Eigenschaften auch bei Lagerung unter Luft- und Lichtausschluß veränderte. Die Reinigung der nach *Weidenhagen* dargestellten Osone konnte wegen der mangelnden Kristallisationsfähigkeit dieser Verbindungen nicht mit Sicherheit durchgeführt werden. Daher verzichteten wir auf die Wiedergabe der Versuche mit diesen Substanzen, deren Ergebnisse aber gleichlautend mit den anderen waren.

Enolisierungsversuche.

Die Enolisierung des Glucosons und aller anderen Osone wurde mit $n/10$ NaOH durchgeführt. Wir verwendeten kein stärkeres Alkali, da Zersetzungsvorgänge und andere Reaktionen zu befürchten waren, die die Ergebnisse verfälscht hätten. Wir vermuten, daß aber auch bei unseren Versuchen im Laufe der Beobachtung Zersetzungen des Osone stattfanden. Im Vergleich zu den Osonen erfahren die Aldosen bei dieser Alkalikonzentration während der von uns gewählten Beobachtungszeit auch in ihrem Absorptionsspektrum keine Veränderungen⁹. Um die Oxydation durch den Luftsauerstoff zu vermeiden, arbeiteten wir im gereinigten, absolut sauerstofffreien Stickstoffraum mit stickstoffgesättigten Lösungen bei Zimmertemperatur (20° C).

Wir verwendeten zwei voneinander prinzipiell verschiedene Versuchsanordnungen. Die eine bestand darin, daß zu je 1 ccm einer 0,01 m Lösung des Osone in 0,1 n NaOH nach 1, 2, 3 usw. Min. eine 0,02%ige Lösung TR so lange zugefügt wurde, bis keine Entfärbung mehr auftrat. Die echten Reduktone wurden durch Titration mit TR nach dem Neutralisieren der alkalischen Lösung mit Eisessig bestimmt. Diese Versuchsanordnung erlaubte uns also die Bestimmung der in den alkalischen Lösungen vorliegenden Endiole und die Bestimmung der im sauren Medium beständigen Reduktionsmengen.

Eine zweite Versuchsanordnung bestand darin, daß zu der gleichen 0,01 m Osone-Lösung in 0,1 n NaOH nach Maßgabe der Entfärbung immer wieder 0,02%ige TR-Lösung zugegeben wurde. Durch diese dauernde Entfernung der Enolisierungsprodukte konnte bestimmt werden, mit welcher Ausbeute die Enolisierung des Osone-Moleküls überhaupt durchzuführen ist. Allerdings haften dieser Methode schwere Fehler an: Erstens erfährt die Laugenkonzentration durch die Zugabe von TR-Lösung eine steigende Verdünnung, wodurch die Enolisierung vermindert wird. Zweitens sind die Oxydationsprodukte der Osone-Endiole, die bei der Behandlung mit TR entstehen, ihrerseits sicher auch imstande, weiter zu enolisieren und damit TR zu verbrauchen, wodurch vollkommen falsche Werte entstehen können. Es kommt daher den Untersuchungen dieser Art nur sehr beschränkter Wert zu.

Die Versuche in Tabelle 1 bzw. Abb. 1 (Versuchsanordnung 1) zeigen, daß im Laufe von 120 Min. 32% des Osone-Moleküls enolisiert wurden. Davon waren 10,8% Reduktone, während 21,2% sich beim Ansäuern wieder in nichtreduzierende Substanzen umlagerten. Da die Ergebnisse auch bei den anderen untersuchten Osonen ähnlich waren, soll hier nur an Hand des Glucosons diskutiert werden.

⁹ *W. Gabryelski und L. Marchlewski, Biochem. Z.* **261**, 392 (1933).

Tabelle 1. Enolisierung von Glucoson*.

Einwirkungs- dauer der NaOH Min.	ccm Oson**	Verbraucht ccm TR im		% Reduktionskraft im	
		alkalischen	sauren	alkalischen	sauren
		Medium		Medium	
1	1	0,3	—	2,3	—
2	1	0,5	—	3,8	—
3	1	0,9	—	6,9	—
5	1	1,2	0,1	9,3	0,00
7	1	1,7	—	13,1	—
8	1	—	0,1	—	0,00
9	1	1,8	—	13,9	—
11	1	2,2	—	16,7	—
12	1	—	0,1	—	0,77
13	1	2,2	—	16,7	—
14	1	—	0,2	—	1,55
15	1	2,3	—	17,8	—
20	1	2,6	1,0	20,0	7,7
25	1	3,0	1,3	23,0	10,0
30	1	3,3	1,3	25,5	10,0
35	1	3,3	—	25,5	—
40	1	3,6	—	27,8	—
45	1	—	1,3	—	10,0
50	1	3,7	—	28,6	—
60	1	4,0	—	31,0	—
90	1	4,0	—	31,0	—
120	1	4,15	1,4	32,0	10,8

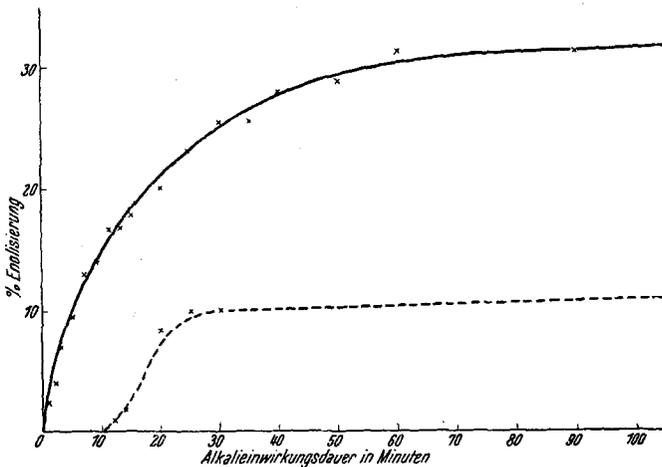
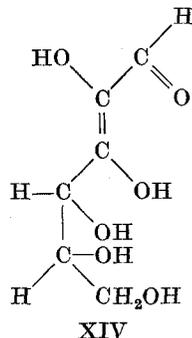


Abb. 1.

* 90 mg Glucoson, 200 mg NaOH, gelöst in 50 ccm H₂O = 0,01 m bzw. 0,1 n.

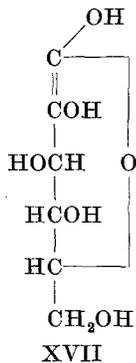
** Das hier verwendete Präparat wurde durch Zerlegen des Osazons mit Benzaldehyd hergestellt.

Wenn wir die Formeln der möglichen Strukturen betrachten und uns die Frage vorlegen, welche mit unseren Ergebnissen in Einklang zu bringen sind, so muß festgestellt werden: Lägen die Osone in Form IV vor, so müßte jede Enolisierung sofort zu dem Körper I führen, der ein echtes Redukton darstellt und aller Wahrscheinlichkeit nach im sauren Medium beständig ist. Darüber soll später noch mehr gesagt werden. Zumindest könnte aber die Transform XIV dieser Verbindung keinen Halbacetalring bilden und müßte daher stabil sein. Da aber bei der Enolisierung initial überhaupt kein Redukton entsteht, scheidet die Form IV vollständig aus den möglichen aus. Die Form VIII würde ebenfalls bei der Enolisierung nur Verbindungen vom Typus I liefern und ist daher aus den gleichen Gründen wie IV abzulehnen. Ähnlich liegen die Dinge bei Form X und XV. Eine Enolisierung würde bei X nach Öffnung des Lactolringes am C₂ ebenfalls nur die Verbindung I liefern. Das gleiche gilt nach XV, da die Hydratform des Aldehyds unter der Einwirkung des Alkalis den Aldehyd rückbilden würde.



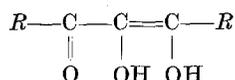
Damit können wir also die Formen IV, VIII, X und XV aus unseren Betrachtungen ausschließen. Es bleiben somit nur die Formen II, IX, XI, XII, XIII und XIV zur weiteren Diskussion.

Davon besitzen die Formen II, IX und XIV einen einfachen Lactolring und eine freie Ketogruppe bzw. deren Hydrat. Die Form IX und die in Furanosestruktur vorliegenden Formen von XIV dürften aber nach den derzeitigen Kenntnissen über die Ringformel der Zucker nur in ganz geringer Menge, wenn überhaupt, vorhanden sein. Eine Enolisierung kann bei den genannten Formen II, IX und XIV zu einem Körper III führen, wie ihn *Brüll* im Gleichgewicht mit II annimmt bzw. zu einem Körper XVII. Dies würde aber einer Disproportionierung gleichkommen, da diese Form das Enol einer Säure darstellt, deren Lactonring in Alkali nicht beständig wäre. Der Körper III könnte nach unseren Erfahrungen in Alkali TR reduzieren und würde beim Ansäuern wieder in II übergehen. Durch diese Eigenschaften könnten unsere Beobachtungen bei der Enolisierung erklärt werden und es würde verständlich sein, daß Substanzen auftreten, die nur im alkalischen Medium reduzierend auf TR wirken. Allerdings wäre es andererseits bei ausschließlichem Vorhandensein dieser Formen unverständlich, warum die Enolisierung z. B. des Glucosons (Tabelle 1 und Abb. 1) relativ langsam vor sich geht und nicht rasch den Maximalwert erreicht, da die Enolisierung bekanntlich eine Reaktion darstellt, die unter Alkalieinwirkung



relativ schnell abläuft. Es müßte sich durch das Beseitigen des gebildeten Endiols mit TR das Gleichgewicht verhältnismäßig rasch auf die Seite des letzteren verschieben und somit eine Oxydation des gesamten Osons in kürzester Zeit möglich sein. Außerdem würde man bei alleiniger Anwesenheit von II in α - bzw. β -Form zumindest in nicht wäßrigen Flüssigkeiten (Störung durch Hydratbildung) eine Kristallisation der Osonen erwarten können. Da dies nicht der Fall ist und auch aus vorstehenden Gründen nehmen wir an, daß außer der Form II und eventuell XIV in wäßriger Lösung Isomere der Formen XI, XII und XIII vorkommen. Von diesen ist wiederum das Ringsystem XIII sicher nur von untergeordneter Bedeutung, so daß vor allem XI und XII zur Diskussion stehen. Diese Doppelringsysteme können aber nur dann die Verbindung III bilden, wenn der Lactolring am C₂ gelöst wird. Entsprechend den Beobachtungen an den Säuren des Typs der 2-Ketogluconsäure scheint die Enolisierung von der Fähigkeit bzw. der Geschwindigkeit der Öffnung dieses Ringes abhängig zu sein. Die Geschwindigkeit der Ringöffnung wäre also auch in unserem Falle maßgebend für die Geschwindigkeit der Enolisierung.

Damit wäre eine Erklärung für das Auftreten der nur im alkalischen Milieu TR reduzierenden Körper geliefert, nicht aber für die hierbei ebenfalls entstehenden Reduktone. Unter Reduktionen verstehen wir, dies sei nochmals betont, im Gegensatz zu *v. Euler*¹⁰ Körper, die die

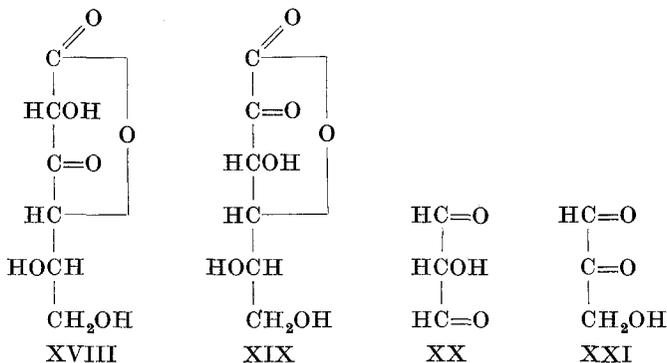


Endiol-(α)- α -carbonylgruppierung im Molekül besitzen. Solche treten nun, wie wir mit TR und auch polarographisch nachweisen konnten, bei der Alkalibehandlung der Osonen in Erscheinung. Bei den milden Bedingungen, die wir wählten, sind Körper der Struktur I zu erwarten. Daß die bei unseren Versuchen gebildeten Reduktone nicht mit Glucoreduktion identisch sind, konnten wir durch Fällungsversuche mit Bleiacetat im neutralen Medium zeigen, wobei weder fällbare Substanzen auftraten, noch eine Minderung der Reduktone. Im übrigen sollen weitere Untersuchungen vornehmlich mit Hilfe der Papierchromatographie Aufschluß über die Natur dieser Körper bringen.

Es ist also anzunehmen, daß die genannten Reduktone durch Öffnung des Lactolringes am C₁ aus den Verbindungen des Typus II bzw. III gebildet werden. Daß diese Körper im sauren Milieu beständig sind und, erst einmal gebildet, nicht wieder in die Lactolform übergehen, ist aus folgenden Gründen anzunehmen: Weder die Ascorbinsäure, noch das Glucoreduktion oder andere Reduktone neigen zur Bildung von Acetalen

¹⁰ *H. v. Euler* und *H. Hasselquist*, Reduktone. Stuttgart. 1950.

oder Hydraten am C-Atom 1, zumindest sind bisher keine solchen Verbindungen bekannt geworden. Die Bildung solcher Verbindungen würde nämlich den stabilisierenden Einfluß der CO-Gruppe auf die Endiolgruppe aufheben und die genannte Verbindung müßte in die Isomeren, das heißt Tautomeren übergehen. Das wären aber im Falle der Ascorbin-



säure die Verbindungen XVIII und XIX, wobei von XIX bekannt ist, daß sie in neutralem Medium nicht wieder in Vitamin C übergehen kann. Das gleiche gilt vom Glucoreduktion, das in die Verbindungen XX und XXI übergehen müßte, von denen XXI keineswegs spontan Reduktion bildet. Wäre also eine Acetalisierung oder nur Hydratisierung der C=O-Gruppe der genannten Reduktone möglich, so könnten diese Verbindungen in Wasser oder Alkohol nicht beständig sein. Außerdem scheint die C=O-Gruppe in den Reduktionen nicht als solche zu reagieren, wie wir gemeinsam mit *H. F. Bauer*¹¹ zeigen konnten.

Aus diesen Gründen darf man also annehmen, daß wir tatsächlich Reduktone in unseren Lösungen hatten, die das ursprüngliche Kohlenstoffgerüst der Osone enthalten.

Wenn wir also Reduktone in den enolisierten Osonlösungen finden, so ist deren Menge ein Ausdruck für die Öffnung des Lactolringes am C₁ der Körper vom Typus III und es hängt daher die Bildung der Reduktone nur von der Geschwindigkeit der Öffnung dieses Ringes ab, zumal im Moment der Öffnung sofort der Reduktioncharakter auftritt und ein Ringschluß unmöglich wird. Es ist somit die Bildung der Reduktone eine Funktion der Geschwindigkeit der Ringöffnung.

Wir können also auf Grund der Enolisierungsversuche wahrscheinlich machen, daß nur die Formen II und XIV (in geringer Menge) und die Formen XI und XII in größerer Menge in einer wäßrigen Osonlösung auftreten können. Dazu kommen vielleicht noch Di- und eventuell Trimerisationsprodukte, wie später ausgeführt werden wird.

¹¹ *F. Petuely* und *H. F. Bauer*, *Mh. Chem.* **83**, 758 (1952).

Papierchromatographische Untersuchungen.

Die Osonen wurden in 2%iger wäßriger Lösung mittels einer Öse auf das Papier aufgebracht. Wir verwendeten das absteigende Verfahren auf Papier *Schleicher & Schüll*, 602 h:P. Als Entwicklungsflüssigkeit diente die obere Schicht einer Mischung von 50 Wasser, 40 Butanol und 10 Eisessig. Die Laufzeit betrug meist 15 bis 20 Stdn. bei durchschnittlich 20° C. Wir entwickelten vornehmlich mit einer 1%igen Lösung von 3,4-Dinitrobenzoesäure in 2 n Na₂CO₃ bei 100°.

Das Glucoson ergab ähnlich wie die anderen Osonen nicht Flecke, sondern zeigte verwaschene Verteilungstreifen, die von den R_F -Werten der Disaccharide bis zu den R_F -Werten der Glucose und Fructose und darunter reichten. Ein Maximum zeigte sich in der Höhe der Glucose und ein schwächeres in der Höhe der Lactose. Interessanterweise erschien bei allen Osonen in der Höhe der Disaccharide im oberen Maximum bei Besprühen mit dem Reagens schon in der Kälte ein Fleck, der somit eine Form sichtbar machte, die unter dem Einfluß des 2 n Natriumcarbonats spontan enolisierete. Diese Ergebnisse lassen folgende Schlüsse zu:

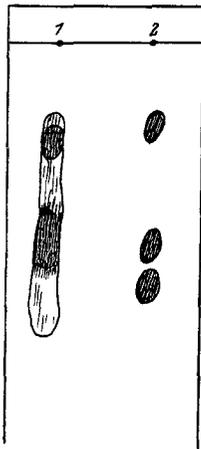


Abb. 2. 1. 2%ige Lösung von Glucoson.
2. Je 1%ige Lösung von Laktose, Glukose und Fruktose.

Es liegen die Osonen in einem dynamischen Gleichgewicht vor, ähnlich den Lactonen der Glyconsäuren. Durch die Störung des Gleichgewichtes während der Chromatographie kommt es immer wieder zur Nachbildung der im Gleichgewicht befindlichen Formen und damit zu verwaschener Verteilung. Bemerkenswert ist hierbei der Umstand, daß zwei Verteilungmaxima bestehen, somit also zwei besondere Strukturen vorherrschen. Wichtig und für unsere vorhergehenden Betrachtungen beweisend ist der

Umstand, daß das eine Maximum, nahe der Stelle der Lactose, Enolisierung und damit Reduktion in der Kälte, nicht aber Entfärbung von TR zeigt. An dieser Stelle befindet sich also die Form, die wir bei unseren Enolisierungsversuchen im Reagensglas erfaßten. Sie steht offensichtlich im Gleichgewicht mit der anderen Form, die weiter unten in der Höhe der Glucose konzentriert ist. Es muß sich bei dieser reduzierenden Form offensichtlich um einen Typus handeln, der entweder eine freie oder zumindest eine sehr schwach gebundene Ketogruppe enthält. Es könnten dies also die Formen II, XIV oder eine der Formen XI und XII sein. Wir glauben aber, daß XI und XII nicht in Betracht kommen, da es sonst unverständlich wäre, wieso die übrigen Teile der Osonverteilung nicht schon in der Kälte reduzieren.

Nach der Stellung der Flecke bei den Disacchariden könnte man vielleicht vermuten, daß die Form II dimerisiert ist und diese Dimeri-

sation durch Alkali rasch und leicht rückgängig gemacht wird. Allerdings kann diese Vermutung schwerlich bewiesen werden. Sicher ist jedenfalls, daß eine besonders leicht enolisierbare Form im Gleichgewicht der verschiedenen Osonformen existiert und daß die Hexosone offensichtlich teilweise in einem Zweiringsystem vorliegen können. Diese Formen stehen ihrerseits im Gleichgewicht mit der Form, die anscheinend nur ein Ringsystem im Molekül aufweist und leicht enolisierbar ist.

Damit und mit den Enolisierungsversuchen ist aber bewiesen, daß bei den Osonen die Ringöffnung der Lactolringe sowohl am C_1 als auch am C_2 durch Alkali nicht ohne weiteres und rasch verläuft, wie man nach den bisherigen Ansichten über solche Ringsysteme vermuten könnte. Ausführliche Untersuchungen darüber werden in Kürze mitgeteilt werden.

Zusammenfassung.

Die wahre Struktur des Glucosons und der Osone überhaupt wurde bisher nicht einwandfrei bewiesen. Verschiedene Autoren glaubten auf Grund bestimmter Reaktionen dem Glucoson bestimmte Strukturen zuordnen zu können, wie oben ausführlich diskutiert wurde. In der vorliegenden Arbeit wurde nun auf Grund von Enolisierungsversuchen gezeigt, daß dem Glucoson nicht eine einzige Struktur zukommt, sondern daß es offenbar ein Gemisch verschiedener isomerer Formen darstellt. Die in dem Gemisch vorhandenen Isomeren sind solche mit einer freien Ketogruppe und einem Lactolring im Molekül und andere mit zwei Lactolringen im Molekül.

Mit Hilfe der Papierchromatographie konnte gezeigt werden, daß die verschiedenen Isomeren in einem dynamischen Gleichgewicht zueinander stehen und daß ein Partner in diesem Gleichgewicht in der Kälte mit Alkali enolisierbar ist.

Die vorstehenden Untersuchungen lassen es erklärlich erscheinen, warum die eine Gruppe von Autoren dem Glucoson freie Carbonylgruppen zuschreibt, eine andere jedoch gegen das Vorhandensein einer solchen Gruppe Stellung nimmt. Die Vermutung einzelner Forscher, daß die Osone Reduktone mit einer Struktur analog der Ascorbinsäure sind, konnte einwandfrei widerlegt werden.

Die Aufbewahrung von Glucoson auch unter Licht- und Luftausschluß führt zu Veränderungen, die man allenfalls als Polymerisation deuten könnte.