

Der Reaktionsmechanismus der allgemeinen Säure—Basen-Katalyse der Mutarotation der Glucose, 7. Mitt.¹:

Die Katalyse der Mutarotation der Glucose durch
„Ansolvosäuren“

(Kurze Mitteilung)

Von

Hermann Schmid und Günther Bauer

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 9. Juli 1965)

Broser und *Ruecker* studierten die Katalyse der Mutarotation der Glucose durch Aluminiumchlorid, Zinkchlorid und Magnesiumchlorid². Sie errechneten für die Aktivierungsenthalpie ΔH^* und die Aktivierungsentropie ΔS^* die in Tab. 1 angeführten Werte.

Tabelle 1. Aktivierungsgrößen nach *W. Broser* und *G. Ruecker*

Katalysator	ΔH^* (kcal Mol ⁻¹)	ΔS^* ([Cl] Mol ⁻¹)
AlCl ₃	19,1 ± 0,5	— 9,4 ± 1,5
ZnCl ₂	18,4 ± 0,6	— 12,6 ± 1,9
MgCl ₂	16,5 ± 1,7	— 21,6 ± 6

Auf Grund der *Eyringschen* Gleichung ergab unsere Neuberechnung aus ihren Geschwindigkeitskoeffizienten mit Hilfe der Fehlerfortpflanzungsrechnung folgende Werte:

¹ 1. Mitt.: *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **94**, 1206 (1963); 2. Mitt.: *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **95**, 454 (1964); 3. Mitt.: *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **95**, 1009 (1964); 4. Mitt.: *Hermann Schmid* und *G. Bauer*, Mh. Chem. **95**, 1781 (1964); 5. Mitt.: *Hermann Schmid* und *G. Bauer*, Mh. Chem. **96**, 538 (1965); 6. Mitt.: *Hermann Schmid* und *G. Bauer*, Mh. Chem. **96**, 1503 (1965).

² *W. Broser* und *G. Ruecker*, Z. Naturforsch. **15b**, 334 (1960).

Tabelle 2. Neuberechnete Aktivierungsgrößen

Katalysator	ΔG^* (cal Mol ⁻¹)		ΔH^* (kcal Mol ⁻¹)	ΔS^* ([Cl] Mol ⁻¹)
	18° C	25° C		
AlCl ₃	21 884 ± 9	21 952 ± 6	19,1 ± 0,4	— 9,7 ± 1,5
ZnCl ₂	22 052 ± 12	22 142 ± 8	18,3 ± 0,6	— 12,9 ± 2,1
MgCl ₂	22 756 ± 40	22 917 ± 30	16,1 ± 2,1	— 23,0 ± 7,1

Die Fehlerintervalle ($\pm f$) der Aktivierungsgrößen wurden aus den von *Broser* und *Ruecker* angegebenen Fehlerintervallen der Katalysekoeffizienten k nach folgenden Gleichungen erhalten:

$$f_{\Delta G_i^*} = \frac{R T_i}{k_i} f_{k_i}, \quad (1)$$

$$f_{\Delta S^*} = \frac{1}{T_2 - T_1} \sqrt{f_{\Delta G_1^*}^2 + f_{\Delta G_2^*}^2}, \quad (2)$$

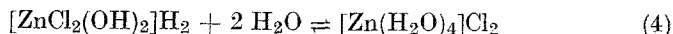
$$f_{\Delta H^*} = f_{\Delta S^*} \sqrt{\frac{T_1^2 + T_2^2}{2}}. \quad (3)$$

Die von *Broser* und *Ruecker* gefundenen Aktivierungsenthalpien entsprechen annähernd der von uns ermittelten Aktivierungsenthalpie der Wasserkatalyse der Mutarotation der α -Glucose ($17,2 \pm 0,1$ kcal Mol⁻¹)⁴.

Die Aktivierungsentropien der vorliegenden Katalysen sind hingegen verschieden von der der Wasserkatalyse und weniger negativ.

Im Hinblick auf unsere Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen der Wasserstoffion-Katalyse und der Anionen-Katalysen¹ nehmen wir an, daß auch die von *Broser* und *Ruecker* studierten Katalysen nichts anderes als Wasserkatalysen sind, wobei die Hydrathülle der Chloride mit der α -Glucose in Reaktion tritt. Der Unterschied gegenüber der reinen Wasserkatalyse liegt aber darin, daß die Wassermoleküle der Hydrathülle gerichtet sind. Dieser Richtungseffekt ist bei der Katalyse durch Magnesiumchlorid nur sehr klein, was in der geringen Differenz der Aktivierungsentropie gegenüber dem von uns für die Wasserkatalyse gefundenen Wert⁴ von $-24,9 \pm 0,4$ [Cl] Mol⁻¹ zum Ausdruck kommt.

Die Annahme von *Broser* und *Ruecker*, daß für die Katalysen der Glucose-Mutarotation durch Aluminiumchlorid und Zinkchlorid der Charakter dieser Verbindungen als Ansolvosäuren maßgeblich ist, trifft nicht zu. Für Ansolvosäuren (z. B. Zinkchlorid) in geringer Konzentration liegt das Gleichgewicht:



ganz auf der rechten Seite⁵.

³ $\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^*$.

⁴ *Hermann Schmid* und *G. Bauer*, *Mh. Chem.* **96**, 583 (1965).

⁵ *G. Hesse*, in: *Hb. Katalyse VII.* 1, S. 72 (herausgegeben von *G. M. Schwab*, Wien 1943).