

# Der Reaktionsmechanismus der allgemeinen Säure—Basen-Katalyse der Mutarotation der Glucose, 9. Mitt.<sup>1</sup>:

Die Katalyse der Mutarotation der Glucose durch Essigsäure

(Kurze Mitteilung)

Von

**Hermann Schmid und Günther Bauer**

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Wien

(Eingegangen am 13. Oktober 1965)

In Fortführung unserer kinetischen Untersuchungen über die Glucose-Mutarotation unter Anwendung der Ausgleichsrechnung und der Fehlerfortpflanzungsrechnung haben wir das Studium des katalytischen Einflusses organischer Säuren, u. zw. zunächst der nichtionisierten Essigsäure, auf die Glucose-Mutarotation in Angriff genommen. Die Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_{HAc}$ , die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G_{HAc}^*$ , die Aktivierungsentropie  $\Delta S_{HAc}^*$  und die Aktivierungsenthalpie  $\Delta H_{HAc}^*$  sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.<sup>2</sup>

Tabelle 1. Essigsäurekatalyse der Mutarotation der  $\alpha$ -Glucose

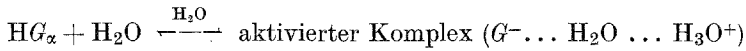
Temp., (°C)	15,5	25,3
$k_{HAc}$ (sec <sup>-1</sup> )	$(4,076 \pm 0,057) \cdot 10^{-5}$	$(1,230 \pm 0,037) \cdot 10^{-4}$
$\Delta G_{HAc}^*$ (cal Mol <sup>-1</sup> )	$22653 \pm 8$	$22788 \pm 18$
$\Delta S_{HAc}^*$ (cal Gr <sup>-1</sup> Mol <sup>-1</sup> )	— $13,8 \pm 2,0$	
$\Delta H_{HAc}^*$ (cal Mol <sup>-1</sup> )	$18670 \pm 587$	

Es wurde bereits in den vorangegangenen Mitteilungen<sup>1</sup> eingehend dargelegt, daß die Wasserstoffionkatalyse nichts anderes als eine Wasser-

<sup>1</sup> 1.—8. Mitt.: *Hermann Schmid*, Mh. Chem. **94**, 1206 (1963); **95**, 454, 1009 (1964); *Hermann Schmid* und *Günther Bauer*, Mh. Chem. **95**, 1781 (1964); Mh. Chem. **96**, 583, 1503, 1508, 1510 (1965).

<sup>2</sup> Diese Meßresultate sind als vorläufig zu betrachten und werden einer weiteren Überprüfung unterzogen.

katalyse ist, wobei der Lösungsmitteldipol Wasser im aktivierten Komplex — bestehend aus dem Glucosat-ion und dem Hydroniumion mit ihrem den Lösungsmitteldipol richtenden elektrischen Feld — durch das als Katalysator zugefügte Wasserstoffion bereits vorgerichtet ist.



( $HG_{\alpha}$  Symbol für  $\alpha$ -Glucose.)

Auch die obigen Daten für Essigsäure zeigen, daß es sich bei der Essigsäurekatalyse um eine Wasserkatalyse mit vorgerichtetem Lösungsmitteldipol handelt; die Aktivierungsenthalpie der Essigsäurekatalyse<sup>2</sup> entspricht annähernd der Aktivierungsenthalpie der Wasserkatalyse (17 kcal Mol<sup>-1</sup>), die Aktivierungsentropie der Essigsäurekatalyse ist hingegen viel weniger negativ als die der Wasserkatalyse (— 25 cal Grad<sup>-1</sup>Mol<sup>-1</sup>). Es kommt also auch bei der Essigsäurekatalyse zu keiner Zwischenreaktion des Reaktanten ( $\alpha$ -Glucose) mit dem Katalysator (Essigsäure) im Sinne der Zwischenreaktionstheorie der Katalyse.