

Die Beeinflussung der optischen Rotation
durch die Dissoziation des alkoholischen
Wasserstoffs in alkalischer Lösung

V.Klingmüller und K.Droll

Klinisch-Chemisches Institut im Klinikum Mannheim,
Städtische Krankenanstalten, Mannheim

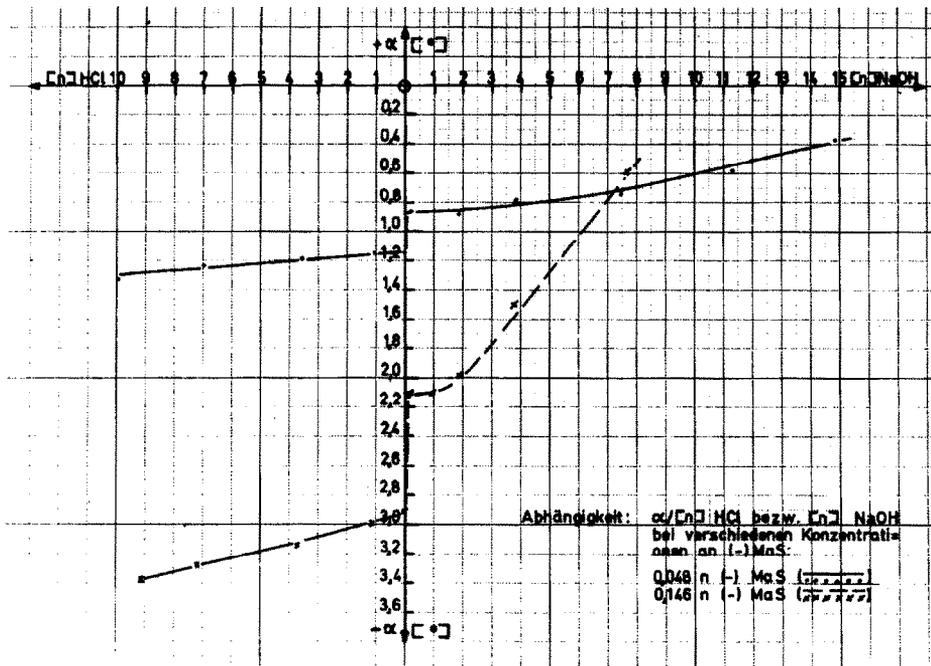
(Received in Germany 23 September 1968; received in UK for publication 24 October 1968)

In einer früheren Veröffentlichung wurde gezeigt, daß sich die Drehwerte von L(+)-Milchsäure und L(-)-Weinsäure in gleicher Richtung ändern, wenn die Wasserstoffjonenkonzentration ihrer wässrigen Lösungen abnimmt; außerdem schneiden sich alle Dissoziationskurven in einem isosbestischen Punkt (1).

In dieser Arbeit soll untersucht werden, inwieweit die Dissoziationskurven des Hydroxylwasserstoffs anderer 2-Hydroxycarbonsäuren einen solchen Schnittpunkt ergeben und schließlich, ob man bei optisch aktiven Alkoholen ebenfalls die Dissoziation des Hydroxylwasserstoffs mit der Drehungsänderung verfolgen kann.

Wässrige Lösungen stets gleicher Konzentration an D(-)-Mandelsäure werden mit steigenden Mengen Lauge versetzt und die Drehungsänderung bestimmt. Die D(-)-Mandelsäure verhält sich anders als die L(+)-Milchsäure und die L(-)-Weinsäure, denn bei der D(-)-Mandelsäure steigen die Drehwerte im Bereich der Dissoziation des carboxylischen Wasserstoffs stark an und erreichen im Äquivalenzpunkt einen Knickpunkt: aus diesem Knickpunkt steigt die Kurve weiter, doch wesentlich flacher. Dieser letzte Kurvenast entspricht wie früher (1) der Dissoziation des alkoholischen Wasserstoffs. Eine zweite D(-)-Mandelsäure-Kurve mit anderer Konzentration ergibt einen gemeinsamen Schnittpunkt der Hydroxylwasserstoff-Dissoziationskurven (FIG. 1 und TAB. 1),

FIG. 1



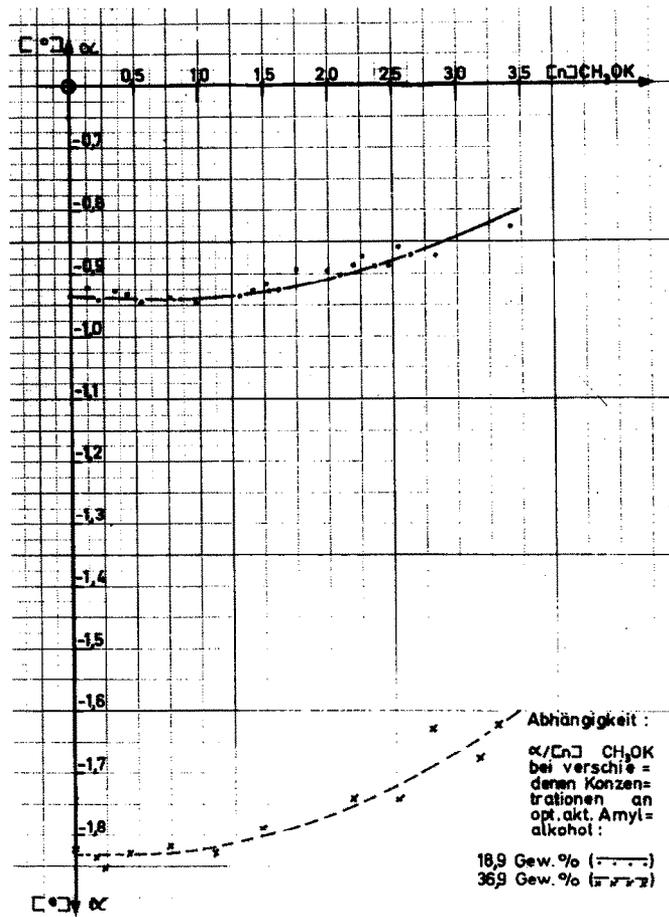
Zu FIG 1. Rotation der Mandelsäure in saurer und alkalischer Lösung: 0,048 N (- . - .) und 0,146 N (x - x -) D(-)-Mandelsäure in steigenden Mengen HCl oder NaOH; Abszisse: Konzentration der Säure oder Base; Ordinate: α_D^{25} , d = 100 mm.

TAB. 1

D(-)-Mandelsäure-Lösungen			
Werte, berechnet		Intrapolierte Werte aus den Experimenten von FIG. 1.	
Konzentration	pH α_D^{25} (1dm)	Äquivalenz-Punkte	α_D^{25} im Äquivalenz-Punkt (1dm)
0.048 N	2.99 - 1.152°	0.05 - 0.1 N	- 0.87°
0.146 N	2.70 - 2.906°	0.15 N	- 2.10°

auch bei dieser 2-Hydroxycarbonsäure. Die von B.CSISZAR, M.HALMOS, M.T.BECK und P.SZARVAS gefundene Dissoziationskurve der L(+)-Mandelsäure, die spiegelbildlich verlaufen müßte, konnte also nicht bestätigt werden (2, 3, 4). Die

FIG. 2



Zu FIG. 2. Optische Rotation des D(-)-Amylalkohol in einer Lösung von Kaliummethylat in Methanol; 18,9 g/100 g Amylalkohol (- . - .) und 36,9 g/100 g (x - x - x). Abszisse: acidimetrisch bestimmte Alkalikonzentration; Ordinate: α_D^{25} , $d = 100 \text{ mm}$.

in diesen Experimenten verwendete Mandelsäure war außer nach den klassischen Kriterien der Reinheit auch in der IR-Spektroskopie rein (5).

Die hier gewonnenen Ergebnisse zeigen, daß alle gefundenen Dissoziationskurven der 2-Hydroxycarbonsäuren der Vicinalregel gehorchen. Der Kurvenast, welcher der Dissoziation des carboxylischen Wasserstoffs entspricht, fällt bei den von uns gemessenen L-Säuren und steigt bei den D-Säuren an. Dieses Ergebnis steht in schöner Übereinstimmung mit den Ergebnissen von LUTZ et al. (6) mit α -Aminosäuren und erscheint in Hinsicht auf die Konfigurationsermittlung sehr interessant.- Die Kurvenäste, welche die Dissoziation des hydroxylischen Wasserstoffs zeigen, haben in allen Fällen steigende Tendenz und haben alle einen ausgezeichneten Punkt, in welchem sie sich schneiden. Dieser Punkt ist auch mathematisch charakterisierbar.

Methanolische Lösungen von 2-Methylbutanol (1): optisch aktivem Amylalkohol ergeben ansteigende Rotationskurven (FIG. 2); die Kurven verschiedener Konzentration streben einem gemeinsamen Schnittpunkt zu. Dieser isosbestische Punkt wurde nach unseren Werten mit der LANGRANGE'schen Interpolationsformel für Kurven zweiten Grades berechnet zu:

$$\alpha_D^{25} = + 1,38^\circ \text{ und } c_{(\text{OH})} = 11,73 \text{ N NaOH.}$$

Diese Arbeit wurde teilweise durch die DEUTSCHE FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT unterstützt.

Literaturverzeichnis

- 1) K. DROLL und V. KLINGMÜLLER, Tetrahedron Letters, 29, 2795(1967).
- 2) M.T. BECK und M. HALMOS, Nature (London) 186, 388(1960).
- 3) M.T. BECK, B. CSISZAR und P. SZARVAS, Nature (London) 188, 846(1960).
- 4) B. CSISZAR, M. HALMOS und M.T. BECK, Naturwiss. 48, 571(1961).
- 5) K. DROLL, unveröffentl. Versuche.
- 6) O. LUTZ, Festschrift z. 50-jähr. Jubil. d. Rigaischen Polytechn. Inst., 83(1912); O. LUTZ und B. JIRGENSONS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 63, 448(1930); 64, 1221(1931).