89. Die Austauschreaktion und Mutarotation der Glucose und Fructose.

Von Toshizo TITANI und Kokiti GOTO.

Physikalisch-chemisches Laboratorium der Kaiserlichen Universität Osaka
und Siomi-Institut für physikalische und chemische Forschung.

(Comm. by M. KATAYAMA, M.I.A., Oct. 12, 1940.)

Erwärmt man die Lösung der Glucose bzw. Fructose in Wasser bis auf 55° resp. bis 100° C, so findet die Austauschreaktion der O-Atome zwischen dem Zucker und Wasser statt. Da bei dieser Austauschreaktion nur ein O-Atom des Zuckers gegen den des Wassers ausgetauscht wird, wird die Reaktion unter der Annahme der Zwischenbildung des Hydrats nach dem Schema gedeutet¹⁾:

Um zu sehen ob derselbe Mechanismus auch bei der Mutarotation der in Rede kommenden Hexosen eine Rolle spielt, wird die Geschwindigkeit der beiden Arten der Reaktionen, die Austauschreaktion und Mutarotation, unter möglichst gleich gehaltenen Versuchsbedingungen miteinander verglichen. Die Versuche, die später im Bulletin of the Chemical Society of Japan ausführlich beschrieben werden sollen, werden kurz wie folgt durchgeführt: Eine abgewogene Menge Zucker wird in einem Glas-kölbchen in einer ebenfalls genau abgewogenen Menge schweren Wassers abgelöst, dessen Gehalt an schwerem Sauerstoff wohl bekannt ist. Nachdem diese Lösung, die mit dem Zucker fast abgesättigt ist, unter Luft-abschluss bei einer bestimmten Temperatur während einer bestimmten Zeitlänge stehen gelassen worden ist, wird sie in zwei Teile abgeteilt. Einer dieser Anteile, der zur Bestimmung der Austauschreaktion ge-braucht wird, wird zur Destillation im Vakuum unterworfen und dadurch wird das schwere Wasser möglichst vollständig vom Zucker abgetrennt. Durch die Vergleichung des Gehaltes des so abgetrennten Wassers an schwerem Sauerstoff mit dem originalen Wert wird die (statistische) Anzahl n der ausgetauschten O-Atome in einem Zuckermolekül auf die übliche Weise ausgerechnet. Der andere Teil der Lösung wird dagegen unter Zusatz des gewöhnlichen Wassers bis aus ein geeignetes Volumen verdünnt und zur Bestimmung des Rotationsvermögens $[\alpha]_{20}^D$ verwendet. Die auf diese Weise mit Glucose und Fructose bei verschiedenen Tem-peraturaturen und Versuchsdauern gefundenen Wert von n und $[\alpha]_{20}^D$ sind in Tabelle 1 und 2 zusammengestellt, wo der Wert von n bei $t=$

1) T. Titani und K. Goto, Proc. **15** (1939), 298.

∞ aus dem vorhergehenden Versuch¹⁾ und der von $[\alpha]_{20}^D$ bei $t=0$ und ∞ aus den veröffentlichten Daten entnommen wird.

TABELLE 1. Versuche mit Glucose.

Temperatur	Versuchsdauer t in Min.	n	$[\alpha]_{20}^D$
30°	0	—	+113
	45	<0.3	+69.0
	130	<0.4	+56.0
	390	<0.3	+52.7
	∞	(1.0)	+52.7
55°	0	—	+113
	60	0.7	+64.4
	120	0.8	+57.5
	∞	1.0	+52.7
100°	0	—	+113
	30	0.9	+52.3
	45	1.1	+52.1
	∞	1.0	+52.7

TABELLE 2. Versuche mit Fructose.

Temperatur	Versuchsdauer t in Min.	n	$[\alpha]_{20}^D$
30°	0	0.2	-104
	15	0.1	-92.2
	35	0.2	-91.8
	60	0.1	-92.5
	∞	(1.0)	-92.1

Da zur vollständigen Abdestillation des schweren Wassers aus der Zuckerlösung durchschnittlich 45 bis 60 Min. gebraucht wurde und während dieser Zeit die Austauschreaktion, besonders bei erhöhten Temperaturen, bis zu einem gewissen Grad fortlaufen musste, kann der oben in Tabellen angegebene Wert von n nicht streng als der in der zweiten Vertikalreihe angegebener Versuchsdauer t entsprechende angesehen werden; der wirklich der angegebenen Versuchsdauer t entsprechende Wert von n muss um einen gewissen Betrag kleiner als der in den Tabellen gezeigte sein. Zieht man diese Sachlage in Betracht, so darf wohl geschlossen werden, dass die Mutarotation bei Zimmertemperatur viel schneller und erst bei erhöhten Temperaturen eben so schnell wie die Austauschreaktion verläuft. Deshalb muss man für die Mutarotation, wenigstens bei niedrigen Temperaturen, ausserhalb des oben durch Gl. (1) angegebenen, auch den anderen annehmen.²⁾ Über

2) Es ist deshalb eine weiter interessante Frage ob die Mutarotation (wenigstens unter den bei den vorliegenden Versuche benutzten Versuchsbedingungen) um eine einfache Reaktion oder eine aus mehr als zwei nebeneinander verlaufenden Teilreaktionen zusammengesetzte komplizierte Reaktion handelt.

diesen bei niedrigen Temperaturen Rolle spielenden Mechanismus der Mutarotation können wir bloss aus den vorliegenden Versuchsergebnisse nicht ohne weiteres zum Schluss kommen. Aber wir wollen vorläufig den von Lowry angenommenen Mechanismus in Betracht ziehen.³⁾ Dieser deutet die Mutarotation als eine Art Prototropie; ein H-Atom wandert (mit Hilfe der Säure und Base) von Aldehyd- bzw. Keton-O-Atom zum Pyranosering-O-Atom oder in der umgekehrten Richtung:

Zum Schluss möchten wir der Nippon Gakujutsu-Schinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung) und der Hattori-Hohkohkai (der Hattori-Stiftung) für ihre finanzielle Unterstützung unseren wärmsten Dank aussprechen.

3) M. Lowry, *J. Chem. Soc.*, **1925**, 1384. Vgl. dazu Backer, Ingold und Thorpe, *ibid.*, **1924**, 268. Der von Armstrong (*J. Chem. Soc.*, **1903**, 1309) vorgeschlagene Mechanismus der Mutarotation kann auch diese Reaktion ohne Austausch der O-Atome erklären. Aber weil nach diesem Mechanismus ein H-Atom des Zuckermoleküls, der direkt an C gebunden ist, gleichzeitig gegen die des Wassers ausgetauscht werden muss, steht dieser mit dem experimentellen Befund von Fredenhagen und Bonhoeffer (*Z. phys. Chem.*, **A181** (1938), 392) nicht im Einklang, dass bei der Mutarotation der Glucose keine direkt an C-Atom gebundenen H-Atome gegen die des Wassers ausgetauscht werden.