

**Untersuchungen der chemischen Eigenschaften der Kohlenhydrate mit Hilfe des schweren Sauerstoffs. I. Austauschreaktion der Sauerstoffatome zwischen einigen Monosen und Wasser (Auszug).<sup>(1)</sup>**

Von Kokiti GOTO und Toshizo TITANI.

(Eingegangen am 6. Mai, 1941.)

**Inhaltsübersicht.** Die Austauschreaktion der O-Atome zwischen Glucose, Fructose, Galaktose, Xylose bzw. Arabinose und Wasser wird in neutraler Lösung unter Benutzung des an schwerem Sauerstoff angereicherten Wassers untersucht. Jede der untersuchten Arten der Monosen tauscht eines ihrer O-Atome gegen die des Wassers aus, wenn die neutrale Lösung des Zuckers in Wasser bei 55°C 100 Stdn. bzw. bei 100°C 15 bis 10 Stdn. lang erwärmt wird. Die Reaktion wird durch die Annahme erklärt, dass ein Hydrat durch die Anlagerung eines Wassermoleküls an einem Zuckermolekül gebildet und dieses Hydratmolekül reversibel wieder gespalten wird.

**Einleitung.** Koizumi und Titani<sup>(2)</sup> haben unter Benutzung des an schwerem Sauerstoff angereicherten Wassers festgestellt, dass die Glucose eines ihrer O-Atome verhältnismässig leicht gegen die des Wassers austauscht, wenn ihre wässerige Lösung auf 100°C 2 bis 48 Stdn. lang erwärmt wird. In dem vorliegenden Versuche werden dieselben Versuche unter Verwendung nicht nur von Glucose sondern auch anderer Arten der Monosen, nämlich Fructose, Galaktose, Xylose und Arabinose, ausgeführt.

**Versuchsmethode und Ergebnisse.** Das zum vorliegenden Versuche benutzte an schwerem Sauerstoff angereicherte Wasser wird durch die

(1) K. Goto, *J. Chem. Soc. Japan*, **61** (1940), 1283. Vorläufig mitgeteilt in T. Titani und K. Goto, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, **15** (1939), 298.

(2) M. Koizumi und T. Titani, dies Bulletin, **13** (1938), 463, 607.

fraktionierte Destillation des gewöhnlichen Wassers hergestellt. Da aber bei der fraktionierten Destillation des Wassers nicht nur der schwere Sauerstoff sondern auch schwerer Wasserstoff im zurückgebliebenen Wasser bis zu einem gewissen Grad angereichert wird, wird das Wasser, das direkt aus der Destillation gewonnen wurde, zuerst unter Zusatz eines passenden Elektrolyts elektrolytisch gespalten und das daraus entwickelte (schwere) Sauerstoffgas zusammen mit elektrolytischem Wasserstoff aus gewöhnlichem Wasser wieder bis zu Wasser rekombiniert. Der kleine Mangel des so gewonnenen Wassers an schwerem Wasserstoff (der Gehalt des aus der Elektrolyse des gewöhnlichen Wassers entwickelten Wasserstoffs an schwerem Wasserstoff ist bis zu einem gewissen Grad geringer als der des gewöhnlichen Wassers!) wird unter Zusatz einer passenden Menge des direkt aus der fraktionierten Destillation des Wassers gewonnenen und folglich an beiden Arten der schweren Isotope des Sauerstoffs und Wasserstoffs angereicherten Wassers ersetzt.<sup>(3)</sup> Der Dichteüberschuss des so bereiteten Wassers gewöhnlichem Wasser gegenüber, der etwa 24 bis 32 γ beträgt, kann deshalb ausschliesslich auf die Anreicherung an schwerem Sauerstoff zurückgeführt werden. Eine Menge dieses schweren Wassers wird zusammen mit einer passenden Menge von Zucker in einem Glasrohr eingewogen und, nachdem es unter Luftabschluss zugeschmolzen worden ist, wird das Rohr in einem elektrisch geheizten Luftthermostat bei einer bestimmten Temperatur während einer bestimmten Zeitlänge erwärmt.<sup>(4)</sup> Nach der Beendigung der Erwärmung wird das Glasrohr zu einem Glasrohrsystem zugeschmolzen und das schwere Wasser durch die Destillation im Vakuum in einem anderen Glasrohr abgeschieden. Dabei wird das die Lösung enthaltende Rohr gegen Ende der Destillation bis auf eine um einige Grade unterhalb der eigenen Reaktionstemperatur liegende Temperatur erwärmt, um das schwere Wasser so weit wie möglich vom Zucker abzutrennen. Auf diese Weise konnten wir mehr als 95% der verwendeten Menge des schweren Wassers wieder bekommen. Der Gehalt des so abgeschiedenen schweren Wassers an schwerem Sauerstoff und folglich der Dichteüberschuss des betreffenden Wassers gewöhnlichem Wasser gegenüber wird, nachdem das schwere Wasser sorgfältig gereinigt worden ist, mit Hilfe eines Quarzschwimmers bestimmt. Die Anzahl  $n$  der O-Atome in einem Zuckermolekül, die unter den angegebenen Versuchsbedingungen gegen die des Wassers ausgetauscht worden sind, wird unter Benutzung des so gemessenenen endlichen ( $\Delta s_e$ ) sowie des anfänglichen ( $\Delta s_a$ ) d.h. vor dem Versuch bestehenden Dichteüberschusses des schweren Wassers mit Hilfe der Gl. (1) berechnet:

$$n = \frac{M_w}{M_z} \frac{\Delta s_a - \Delta s_e}{\Delta s_e} \quad (2),$$

wo  $M_w$  und  $M_z$  resp. die Molzahl des zum Versuch verwendeten schweren Wassers und Zuckers bedeutet.

(3) Dieses Wasser wird von Dr. N. Morita hergestellt, dem wir unseren besten Dank aussprechen möchten.

(4) Höchstwahrscheinlich mag die vorliegende Reaktion durch H-Ionen und besonders aus der Glaswand abgelösten OH-Ionen katalysiert werden, obwohl das in demselben Glasrohr längere Zeit erwärmte Wasser gegen Phenolphthalein sich ganz neutral verhielt.

Die auf diese Weise unter Verwendung von fünf Arten der Monosen erhaltenen Versuchsergebnisse sind in Tabellen 1 bis 5 zusammengestellt, wo die Versuchsnummer die zeitliche Reihenfolge der einzelnen Versuche und Versuch K einen Kontrollversuch darstellt, der statt schweren Wassers unter Verwendung des gewöhnlichen Wassers ausgeführt wurde.

Tabelle 1. Glucose.

Versuchs-nr.	$M_z$	$M_w$	$\Delta s_a$ in $\gamma$	$\Delta s_e$ in $\gamma$	Versuchs-temp. °C	Versuchs-dauer in Stdn.	$n$
5	0.1099	0.5556	31.4	25.6	55	100	1.15
4	0.1944	0.6667	31.4	22.8	100	15	1.29
1	0.1222	0.8889	32.3	28.4	100	20	1.00
2	0.0890	0.6667	32.3	27.5	100	20	1.31
3	0.1110	0.8333	31.4	27.1	100	20	1.19
K	0.1222	0.8889	0	-1.3	100	20	—

Tabelle 2. Fructose.

Versuchs-nr.	$M_z$	$M_w$	$\Delta s_a$ in $\gamma$	$\Delta s_e$ in $\gamma$	Versuchs-temp. °C	Versuchs-dauer in Stdn.	$n$
5	0.1110	0.6667	32.3	29.9	55	20	0.48
3	0.1270	0.6667	31.4	25.5	55	100	1.21
2	0.1469	0.8333	31.4	26.8	100	9	0.97
1	0.1231	0.6667	31.4	25.9	100	20	1.15
K	0.1231	0.6667	0	-1.5	100	20	—

Tabelle 3. Galaktose.

Versuchs-nr.	$M_z$	$M_w$	$\Delta s_a$ in $\gamma$	$\Delta s_e$ in $\gamma$	Versuchs-temp. °C	Versuchs-dauer in Stdn.	$n$
4	0.0556	0.6667	31.4	29.9	55	20	0.60
3	0.1222	0.7778	31.4	27.1	55	100	1.01
5	0.1112	0.7222	31.4	26.3	55	100	1.26
2	0.0777	0.6667	31.4	29.4	100	10	0.58
1	0.0777	0.6611	32.3	28.8	100	20	1.03

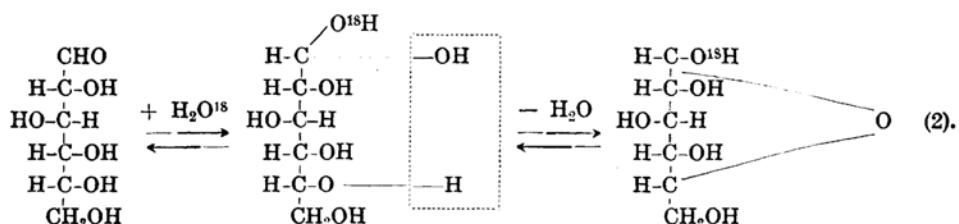
Tabelle 4. Xylose.

Versuchs-nr.	$M_z$	$M_w$	$\Delta s_a$ in $\gamma$	$\Delta s_e$ in $\gamma$	Versuchs-temp. °C	Versuchs-dauer in Stdn.	$n$
4	0.1333	0.6667	31.4	28.4	55	20	0.53
3	0.1469	0.6667	31.4	24.9	55	100	1.18
2	0.1469	0.6667	31.4	23.1	55	100	1.60?
1	0.2132	0.7778	31.4	24.8	100	20	0.97

Tabelle 5. Arabinose.

Versuchs-nr.	$M_z$	$M_w$	$\Delta s_a$ in $\gamma$	$\Delta s_e$ in $\gamma$	Versuchs-temp. °C	Versuchs-dauer in Std.	$n$
1	0.0666	0.6667	24.2	23.5	55	20	0.30
2	0.0666	0.6667	24.2	21.5	55	100	1.26
3	0.1133	0.6667	24.2	20.8	100	20	0.96

**Diskussion der Ergebnisse.** Aus oben in Tabellen 1 bis 5 angegebenen Versuchsergebnissen erwies sich ohne weiteres, dass jede der untersuchten Arten der Monosen eines ihrer O-Atome verhältnismässig leicht gegen die des Wassers austauscht, wenn man ihre wässerige Lösung bei 55°C mehr als etwa 100 Std. bzw. bei 100°C 15 bis 20 Std. lang erwärmt, obwohl ein kleiner Unterschied zwischen der Austauschbarkeit der O-Atome bei einigen Zuckerarten deutlich erkennbar ist. So wird z.B. ein O-Atome in einem Glucosemolekül nach dem schon oben zitierten Versuch von Koizumi und Titani bereits durch eine zwei bis fünf stündige Erwärmung bei 100°C sehr leicht gegen die des Wassers ausgetauscht. Dagegen ergibt sich die Anzahl  $n$  der Galaktose, wie aus der oben angegebenen Tabelle 3 ersichtlich ist, sogar nach zehnständiger Erwärmung bei 100°C noch deutlich kleiner als eins. Dieser Unterschied der Austauschbarkeit der O-Atome kann auf den Unterschied der räumlichen Struktur der einzelnen Zuckerarten zurückgeführt werden. In Bezug auf die Natur bzw. die Art dieses leicht austauschbaren O-Atoms im Monosenmolekül haben Koizumi und Titani die wahrscheinlichste Annahme geäussert, dass es sich um den Carbonylsauerstoff handelt. Unter dieser Annahme kann die vorliegende Austauschreaktion durch die Zwischenbildung eines Hydratmoleküls gedeutet werden; der Mechanismus der Reaktion wird z.B. bei Glucose durch das Schema angegeben:



Ein (schweres) Wassermolekül wird zunächst an dem Carbonylkohlenstoffatom des Zuckers angelagert, indem das erstere in ein H-Atom und ein Hydroxylradikal gespalten wird. Wird ein Wassermolekül aus dem so gebildeten Hydratmolekül wieder abgespalten, so findet eventuell die Austauschreaktion der O-Atome zwischen Zucker und Wasser statt. Aber für diese Wasserabspaltung aus dem hydratisierten Zuckermolekül sind zwei Möglichkeiten denkbar: entweder wird das abzuspalrende Wassermolekül aus dem H-Atom der Hydroxylgruppe an dem Carbonylkohlen-

stoffatom und aus dem alkoholischen OH-Radikal an dem fünften Kohlenstoffatom gebildet oder es geschieht, wie in Gl. (2) gezeigt wird, aus dem OH-Radikal an dem Carbonylkohlenstoffatom und dem H-Atom der alkoholischen Hydroxylgruppe an dem fünften Kohlenstoffatom. Falls diese beiden Mechanismen mit gleicher Wahrscheinlichkeit nebeneinander stattfinden würden, müssten offensichtlich zwei O-Atome in einem Zuckermolekül gleich leicht austauschbar sein. Da aber in Wirklichkeit sich nur ein O-Atom in einem Zuckermolekül leicht austauschbar erwies, müssen wir annehmen, dass die wirkliche Austauschreaktion ausschliesslich nach irgend einem dieser beiden Mechanismen vor sich geht. Als solcher kommt nun der letzt genannte d.h. in Gl. (2) angegebene Mechanismus mit grösserer Wahrscheinlichkeit in Frage als der erstere, weil nach den vielen bisher durchgeführten Versuchen fast ausnahmslos sichergestellt wurde, dass das Carbonylsauerstoffatom verhältnismässig leicht, dagegen das Alkoholsauerstoffatom äusserst schwer austauschbar ist.<sup>(5)</sup> Diese Annahme, dass die Wasserabspaltung aus dem hydratisierten Zuckermolekül aus dem Hydroxylradikal der hydratisierten Carbonylgruppe und dem Wasserstoffatom der alkoholischen Hydroxylgruppe stattfindet, steht weiter mit der ebenfalls unter Benutzung des schweren Sauerstoffs sichergestellten Tatsache im Einklang, dass bei der Esterbildung das Wasserstoffatom des Alkohols gebildet wird.<sup>(6)</sup> Aus demselben Grund gibt bei der Hydrolyse des Esters das Brückensauerstoffatom immer seine Bindung zu dem Alkyloxyradikal aber nicht zu dem Alkyradikal auf. Dasselbe muss aber auch bei der hydrolytischen Eröffnung des Pyranrings des Zuckermoleküls geschehen; das Pyranringsauerstoffatom gibt immer seine Bindung zu dem Carbonylkohlenstoffatom auf.<sup>(7)</sup> Auf diese Weise können wir den vorliegenden Befund befriedigend erklären, dass nur ein O-Atom in einem Zuckermolekül verhältnismässig leicht gegen die des Wassers ausgetauscht wird.

Es bleibt noch die Frage übrig, ob mehrere O-Atome des Zuckermoleküls gegen die des Wassers ausgetauscht werden können, wenn die Lösung eventuell unter Zusatz von Säuren bzw. Basen noch längere Zeit erwärmt wird. Ein vorläufiger Versuch zeigte, dass dies wirklich der Fall zu sein scheint, obwohl der Zucker durch solch eine verhältnismässig gewaltsame Behandlung sich schon ziemlich beträchtlich zu zersetzen beginnt.

Zum Schluss möchten wir Herrn Prof. Akabori sowie Herrn Prof. Urushibara für ihre wertvollen Ratschläge bei der Durchführung der vorliegenden Versuche unseren wärmsten Dank aussprechen. Der Nippon

(5) M. Koizumi und T. Titani, dies Bulletin, **13** (1938), 463, 607. J. B. M. Herbert und I. Lauder, *Trans. Faraday Soc.*, **34** (1938), 432. M. Cohn und H. C. Urey, *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 679; *J. Chem. Phys.*, **6** (1938), 175. M. Senkus und W. G. Brown, *J. Org. Chem.*, **2** (1938), 569.

(6) M. Polanyi, A. L. Szabo, *Trans. Faraday Soc.*, **30** (1934), 508. S. C. Datta, J. N. E. Day und C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 838. J. B. M. Herbert und E. Blumenthal, *Nature*, **144** (1939), 248. I. Roberts und H. C. Urey, *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 2391. J. B. M. Herbert und I. Lauder, *Nature*, **142** (1938), 954.

(7) Unter dieser Annahme können wir auch umgekehrt aus der Ringformel des Zuckers ausgehend die vorliegende Austauschreaktion erklären.

Gakujutsu Shinkohkai (der Japanischen Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaft) und der Hattori Hohkohkai (der Hattori Stiftung) sind wir für ihre finanzielle Unterstützung zu bestem Dank verpflichtet.

*Siomi Rikagaku Kenkyu-sho*  
(*Siomi Institut für physikalische  
und chemische Forschung*)  
und  
*Osaka Teikoku Daigaku*  
*Rigaku-bu*  
*Kagaku Kyositsu*  
(*Chemisches Institut der  
wissenschaftlichen Fakultät  
der Kaiserlichen Universität Osaka*).

---