

OPTISCHES VERHALTEN VON α -HYDROXICARBONSÄUREN["]

BEI ZUGABE VON LAUGE.*

K.Droll und V.Klingmüller

Klinisch-Chemisches Institut im Klinikum Mannheim,

Städtische Krankenanstalten, Mannheim

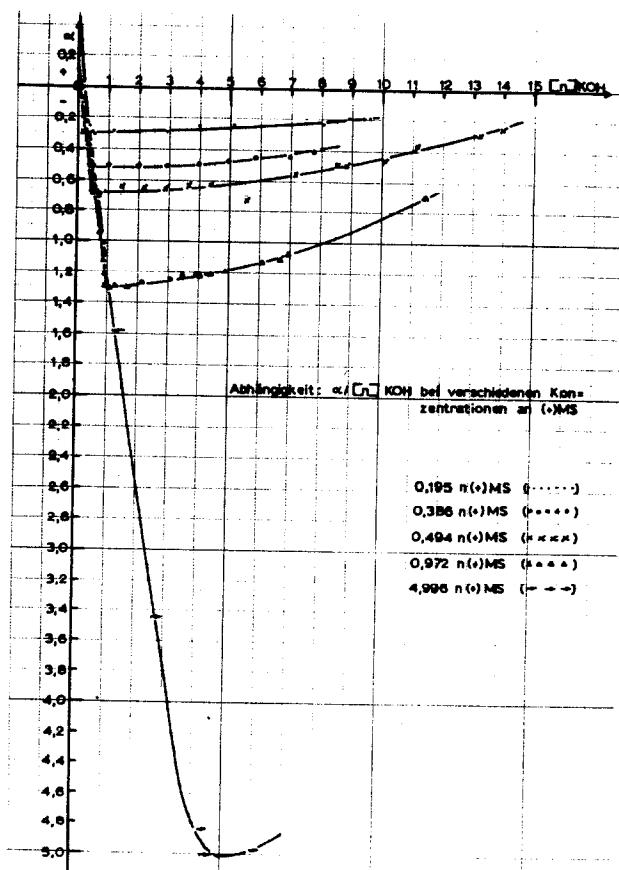
(Received 6 February 1967)

Die Drehung optisch aktiver Substanzen ergibt sich aus den einzelnen Drehwertsbeiträgen der auf die Chiralität zurückzuführenden Absorptionsbanden mit Circulardichroismus. Diese Beiträge verändern sich, wenn die Koppelungsschwingungen und damit ihre Banden, d.h. ihre Anisotropie beeinflusst werden.- Hier wird untersucht, ob so einfache Reaktionen der α -Hydroxsäuren wie die Dissoziation des Hydroxyl- bzw. Carboxyl-Wasserstoffs die Rotation in wässriger Lösung ändern.

Die ersten Versuche mit wässrigen L(+)-Milchsäurelösungen konstanter Konzentrationen und steigendem Anteil an Lauge ergaben (FIG. 1), dass die Drehung steil bis zu stark negativen Werten abfällt und dann an einem Punkt wieder anzusteigen scheint. Vergleicht man den Kurvenverlauf mit der Titrationskurve, so scheint das Rotationsminimum im Aequivalenzbereich (pH = 6,5 - 7,5) zu liegen. Alkalisierung mit LiOH und KOH führte zu gleichen Rotationen; diese Kationen hatten also keinen messbaren Einfluss (Tab. 1). Wenn jetzt verschieden konzentrierte L(+)-Milchsäurelösungen mit steigenden Lauge-Mengen versetzt werden und die Rotation gegen die Normalität statt gegen das gemessene pH ausgedrückt wird, liegen die Drehungsminima genau im Aequivalenzpunkt. Offensichtlich streben die ansteigenden

* Auszugsweise vorgetragen: Hauptversammlung der Ges. Dtsch. Chem. in Bonn, 16.9.1965.

FIG. 1



Zu FIG. 1. Abhängigkeit der Rotation der L(+)-Milchsäure (= MS) verschiedener Konzentration an Kalilauge. - Versuchsansatz und Grenzwerte (Angaben vgl. TAB. 1):

| Ausgangslösung | | Grenzwerte | |
|----------------|-------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|
| MS-Konz. | $\alpha^{25} \text{ l})$ D | graph. ermittelte MS-Konzentration | Drehung im Aequivalenzpunkt |
| 0,195 N | + 0,018° | 0,20 N | - 0,21° |
| 0,386 N | + 0,038° | 0,45 N | - 0,51° |
| 0,494 N | + 0,058° | 0,50 N | - 0,67° |
| 0,972 N | + 0,108° | 1,02 N | - 1,31° |
| 4,996 N | + 0,445° | 5,00 N | - 5,02° |

TAB. 1

Rotation des Lithium- Natrium und Kaliumsalzes der L(+) -Milchsäure (= MS).

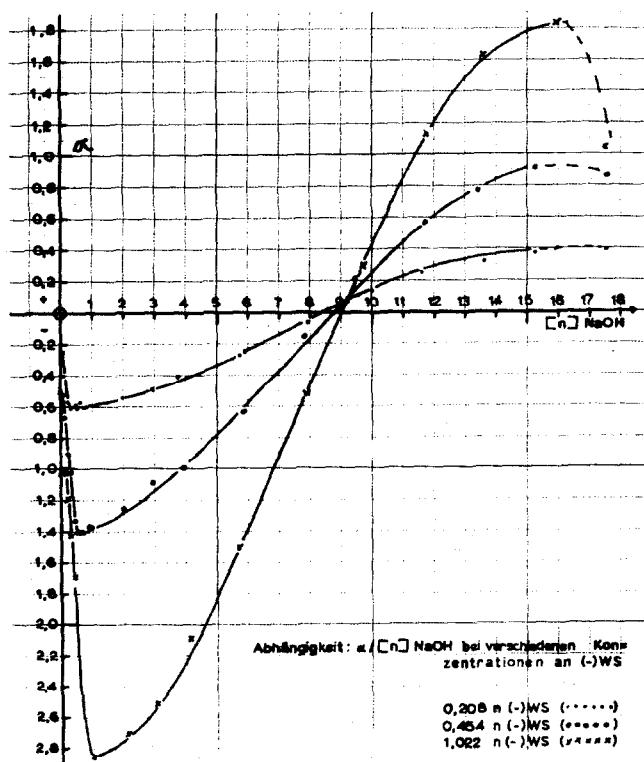
| MS in wässriger Lösung | | | Drehwert im Äquivalenzbereich | |
|------------------------|--------------------|------|-------------------------------|-----------------|
| Konz. | α_D^{25} 1) | pH | Neutralisation mit | α_D^{25} |
| 0,246 N | + 0,031° | 2,38 | LiOH | - 0,36° |
| 0,248 N | + 0,027° | 2,20 | NaOH | - 0,36° |
| 0,252 N | + 0,031° | 2,40 | KOH | - 0,37° |

1) $l = 1 \text{ dm}$; Mittelwert aus 10 Ablesungen; Halbschatten-Polarimeter von SCHMIDT u. HAENSCH (Berlin).

Kurvenäste einem Punkt zu, in dem sie sich entweder schneiden oder asymptotisch einem Grenzwert nähern (FIG. 1). Daraus folgt, dass der bis zum Minimum der Drehwerte gefundene Kurvenast durch die partiell zunehmende Dissoziation des carboxyliischen Wasserstoffs bedingt ist, so dass im Minimum das stöchiometrische Alkalosalz der L(+) -Milchsäure vorliegt. Der dann wieder ansteigende Kurventeil müsste somit der Dissoziation des alkoholischen Wasserstoffs entsprechen.

Das wurde mit einer optisch aktiven α -Hydroxysäure untersucht, deren alkoholischer Wasserstoff leichter beweglich als der der Milchsäure ist. Versuche mit L(-)-Weinsäure zeigen, dass die Kurve ebenfalls stark fällt, ein Minimum im Äquivalenzpunkt durchschreitet und dann wieder steigt. Der Aufstieg derjenigen Kurventeile, der die Dissoziation des alkoholischen Wasserstoffs anzeigt, klärt auf, dass sich alle Kurvenäste in einem Punkt schneiden, wenn man α_D gegen Normalität Lauge aufträgt (FIG. 2). Vergleicht man diese Schnittpunkte aller Kurven mit der Erscheinung des isosbestischen Punktes mit diesem hier gefundenen Schnittpunkt, dann erkennt man, dass hier ganz entsprechende Verhältnisse vorliegen (5). Dieser graphisch fixierte Schnitt-

FIG. 2



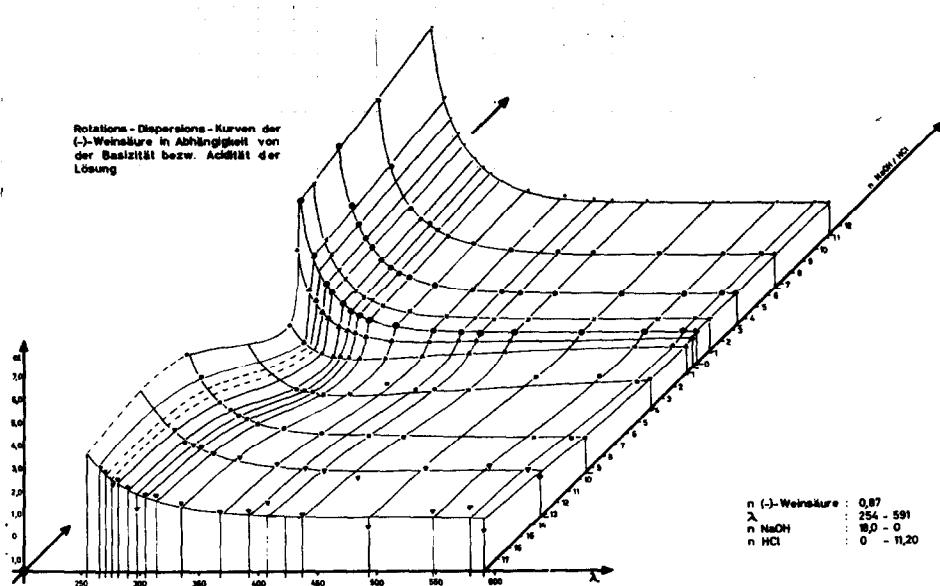
Zu FIG. 2. Rotation von 3 Konzentrationen L(-)-Weinsäure (= WS) in Abhängigkeit von verschiedenen Konzentrationen Natronlauge; Versuchansatz und Grenzwerte.

| Ausgangslösung | | Grenzwerte | |
|----------------|---------------|----------------------------|---|
| WS-Konz. | α_25^D | graph. ermittelte WS-Konz. | Drehung im Aequivalenzpunkt α_25^D |
| 0,208 N | - 0,249° | 0,29 N | - 0,59° |
| 0,454 N | - 0,512° | 0,52 N | - 1,40° |
| 1,022 N | - 1,031° | 1,00 N | - 2,85° |

TABELLE 2. Vergleich des graphisch ermittelten und berechneten Schnittpunktes

| | graphisch | mathematisch |
|------------|-----------|--------------|
| Na-Lauge: | 9,2 N | 9,3 N |
| Drehwerte: | + 0,09° | + 0,16° |

FIG. 3



Zu FIG. 3 Rotations-Dispersion der L(-)-Weinsäure in Abhängigkeit von der Basizität bzw. Acidität der wässrigen Lösung.

punkt konnte mit der LAGRANGE'schen Interpolationsformel für Kurven zweiten Grades auf mathematischem Wege berechnet werden. (TAB. 2). Würde man in diesem Punkt die Wasserstoffionenkonzentration der Weinsäurelösung bestimmen, könnte man mit dieser Methode experimentell die Dissoziationskonstante der Hydroxylgruppe bei optisch aktiven α -Hydroxicarbonsäuren halbquantitativ bestimmen (FIG. 2).

Die Aufnahme der Rotationdispersionskurve der L(-)-Weinsäure, welche wir dankenswerter Weise durch Herrn Dr. W. SCHLENK (BASF, Ludwigshafen) mit dem Gerät der Firma RUDOLPH u. SONS ausführen konnten, zeigt einen für Weinsäure normalen Verlauf. Auf FIG. 3 erkennt man mit abnehmender Wellenlänge zunehmende Drehungsänderung, mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration

ist der in FIG. 2 deutlich erkennbare Abfall und dann der Wiederanstieg der Drehwerte zu beobachten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft ist für eine Sachbeihilfe zu danken.

Literaturverzeichnis

- 1) R.S. CAHN, C.K. INGOLD und V. PRELOG, Angew.Chem. 78, 413(1966)
- 2) W. KUHN, "Theorie und Grundgesetze der optischen Aktivität". in K. FREUDENBERG, "Stereochemie", Franz DEUTICKE, Leipzig, 1933.
- 3) Th. THOMSEN, J. prakt.Chem. 34, 81(1886); 35, 145(1887).
- 4) M.T. BECK und M. HALMOS, Nature (London) 186, 388(1960).
- 5) H.L. SCHLAFFER und O. KLING, Angew.Chem. 68, 667(1956).