oxyd-Lösung ohne Benzpyren. Ein Vergleich der Kontrollen der beiden Versuchsgruppen (Abb. 1 und Abb. 2) zeigt, daß die Abnahme der spezifischen Viskosität gering und größenordnungsmäßig die gleiche ist.

Abb. 2. Der Verlauf von Extinktion und spez. Viskosität in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit nach UV-Einwirkung auf PMAE-Benzpyren-Benzoylperoxyd-Lösungen in Benzol. - - - - : Extinktion. ○—○: spez. Viskosität. ●—●: spez. Viskosität der Kontrolllösung (PMAE-Benzoylperoxyd in Benzol).

Das Benzoylperoxyd wirkt, in Übereinstimmung mit früheren Ergebnissen⁵, lediglich beschleunigend auf den Abbau der Makromoleküle ein.

Die Experimente, bei denen zur PMAE-Benzpyren-Lösung zusätzlich Benzoylperoxyd hinzugefügt wurde,

lassen vermuten, daß der Sauerstoff bei der hier vorliegenden photosensibilisierten Reaktion eine bedeutende Rolle spielt. In weiteren Versuchen wurde daher die PMAE-Benzpyren-Lösung vor der Bestrahlung in einer geeigneten Quarzküvette (Schichtdicke 7,5 mm) 30 Min. lang mit O₂ bzw. gereinigtem N₂ durchspült. Eine Abnahme der spezifischen Viskosität konnte lediglich bei der mit O₂ durchströmten Lösung festgestellt werden.

Die hier dargestellten Versuche lassen sich durch den von SCHÖNBERG⁶ und SCHENCK⁷ formulierten Mechanismus der Sauerstoffübertragung mit Hilfe von Sensibilisatoren deuten. Der von uns beobachtete und beschriebene Abbau des Polymers dürfte unter Berücksichtigung der Vorstellungen dieser Autoren durch oxydative Vorgänge ausgelöst werden, bei denen das unter Bestrahlung veränderte Benzpyrenmolekül als O₂-Überträger dient. Allerdings mit dem Unterschied, daß sich bei unseren Untersuchungen der Sensibilisator (3,4-Benzpyren) nicht oder nur z. T. wieder zurückbildet. Wie aus den Extinktions-Verläufen und aus dem Verlust der charakteristischen Fluoreszenz hervorgeht, ist mit zunehmender Bestrahlungszeit eine irreversible Veränderung des Benzpyrenmoleküls als wahrscheinlich anzunehmen. Weitere Untersuchungen mit anderen Lösungsmitteln sind im Gange.

⁵ H. MÖNIG, *Naturwissenschaften* **45**, 12 [1958].

⁶ A. SCHÖNBERG, *Präparative organische Photochemie*. Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1958.

⁷ G. O. SCHENCK, *z. B. Angew. Chem.* **69**, 579 [1957].

Zur Katalyse der Mutarotation der Glucose durch Ansolvosäuren

Von W. BROSER und G. RUECKER¹

Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin, Berlin-Dahlem

(Z. Naturforsch. **15 b**, 334—335 [1960]; eingeg. am 30. Dezember 1959)

Die Mutarotation der Glucose wird durch die Ansolvosäuren AlCl₃ und ZnCl₂ katalysiert; die Katalysekonstanten bei 18° und 25 °C und die aus ihnen berechneten Aktivierungsenthalpien und -entropien der katalysierten Reaktion werden mitgeteilt. Die katalytische Wirkung der Ansolvosäuren geht auf die Vergrößerung der Aktivierungsentropie durch den Katalysator zurück.

Bekanntlich ist die Mutarotation der Zucker durch Basen und Protonsäuren katalysierbar^{2,3}. Die Katalysekonstanten einer ganzen Reihe von Basen und Protonsäuren wurden ermittelt und in Beziehung zu deren Basen- bzw. Säure-Dissoziationskonstanten gebracht⁴. Dagegen sind im Schrifttum quantitative Angaben über die Katalysierbarkeit der Mutarotation durch Ansolvosäuren nicht vorhanden. Da wir uns im Zusammenhang mit Untersuchungen über den Mechanismus der Mutarotation für diese Frage interessierten, führten wir kinetische Versuche durch mit dem Ziel, festzustellen, ob und in welchem Maß die Mutarotation der Glucose durch die Ansolvosäuren AlCl₃ und ZnCl₂ katalysiert wird.

In Erweiterung der Gleichung von BROENSTEDT und GUGGENHEIM⁴ wird der Einfluß der Ansolvosäure k_A

auf die direkt meßbare Gesamtkonstante k durch den Ausdruck

$$k_A = k_x \cdot c_x = k - (k_H - k_p)$$

wiedergegeben. $k_x = k_{x1} + k_{x2}$ stellt die Summe der katalytischen Konstanten der Hin- und Rückreaktion der Ansolvosäure, c_x deren Konzentration dar. Die Größen k_H und k_p , die den Einfluß des Wassers und der Hydroniumionen bzw. des Puffers berücksichtigen, sind rechnerisch zugänglich. Aus k_x und der Gleichgewichtskonstante K lassen sich k_{x1} und k_{x2} und aus deren Temperaturabhängigkeit in bekannter Weise die Aktivierungsenthalpie ΔH_z° und die Aktivierungsentropie ΔS_z° berechnen (Einzelheiten s. l. c.¹).

Die Geschwindigkeit der Mutarotation wurde bei 18,0 °C und 25,0 °C polarimetrisch gemessen. Die Konzentration an D-Glucose betrug stets 0,222 Mol/l. Um die Gleichgewichtseinstellung von beiden Seiten aus zu verfolgen, wurde bei den Messungen sowohl von α -, als auch β -D-Glucose ausgegangen. Die Lösungen enthielten zur Pufferung 0,552 Mol/l Essigsäure und 0,08 mol/l Natriumhydroxyd. Der p_H -Wert der ansolvosäure-freien Lösungen betrug bei 18 °C 3,70, bei 25 °C 3,74. Es

¹ G. RUECKER, Diplom-Arbeit, F.U. Berlin 1958.

² HESSE, *Liebigs Ann. Chem.* **76**, 101 [1875].

³ T. OSAKA, *Z. physik. Chem.* **35**, 661 [1900].

⁴ I. N. BRÖNSTEDT u. E. A. GUGGENHEIM, *J. Amer. chem. Soc.* **49**, 2554 [1927].

Abb. 1. Katalyse durch AlCl_3 .
($\circ$ = β -Glucose, $\times$ = α -Glucose).

wurden Versuchsreihen mit steigendem Ansolvosäuregehalt durchgeführt. Der pH -Wert der Lösung wurde nach Einstellen des Gleichgewichtes potentiometrisch gemessen und zur Berechnung von k_H und k_p herangezogen. Er verschiebt sich mit steigender Ansolvosäure-Konzentration zu kleineren Werten.

Die Abb. 1 und 2 geben die Konzentrations-Abhängigkeit von k_A wieder. Die Meßwerte liegen auf Geraden, aus deren Steigungen durch Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate k_x und dessen mittlerer Fehler bestimmt wird. Da besondere Versuche ergeben haben, daß im untersuchten Bereich die Gleichgewichtskonstante temperatur-unabhängig ist, kann in allen Fällen der Wert $K = 1,76^5$ zur Berechnung von k_{x1} und k_{x2} herangezogen werden. Zum Vergleich wurde unter denselben Bedingungen die Beeinflussung der Mutarotation durch MgCl_2 und NaCl gemessen. Wie man aus Tab. 1 erkennt, in der die Ergebnisse zusammengestellt sind, katalysiert Kochsalz überhaupt nicht, während die katalytische Konstante des MgCl_2 nur ein Bruchteil der der Ansolvosäuren be-

Abb. 2. Katalyse durch ZnCl_2 .
($\circ$ = β -Glucose, $\times$ = α -Glucose).

trägt. Dies berechtigt zu dem Schluß, daß die Katalyse von AlCl_3 und ZnCl_2 nicht auf einem „Salzeffekt“, sondern auf ihrer Eigenschaft als Ansolvosäure beruht. In Tab. 1 sind außerdem noch die aus Literaturangaben berechneten katalytischen Konstanten für Wasser, Hydroniumion sowie undissoziierter Essigsäure und Acetation angeführt. Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Aktivierungsenthalpien der Ansolvosäuren größer sind als die des Wassers und zwar desto größer, je besser sie katalysieren; d. h. die Beschleunigung der Mutarotation beruht ausschließlich auf der Vergrößerung der Aktivierungsentropie.

Weiterreichende Schlüsse im Hinblick auf den Mechanismus der Mutarotation können erst nach Vorliegen weiterer Versuchsergebnisse, mit deren Erarbeitung wir z. Zt. beschäftigt sind, gezogen werden.

Herrn Prof. Dr. W. LAUTSCH sei an dieser Stelle für die Förderung dieser Arbeit, dem „Fonds der Chemischen Industrie“ für die Bereitstellung von Mitteln gedankt.

Katalysator	$k_x^{18} \cdot 10^2$ [1/min · Mol]	$k_{x1}^{18} \cdot 10^2$ [1/min · Mol]	$k_x^{25} \cdot 10^2$ [1/min · Mol]	$k_{x1}^{25} \cdot 10^2$ [1/min · Mol]	ΔH_{z1}° [kcal]	ΔS_{z1}° [Cl]
AlCl_3	2,05	1,31	4,57	2,91	$19,1 \pm 0,5$	$-9,4 \pm 1,5$
ZnCl_2	1,53	0,98	3,31	2,11	$18,4 \pm 0,6$	$-12,6 \pm 1,9$
MgCl_2	0,45	0,29	0,90	0,57	$16,5 \pm 1,7$	$-21,6 \pm 6$
NaCl	-0,03	-0,02	-0,05	-0,03	—	—
H_2O	0,022 ⁴	0,014	0,040 ⁶	0,026	14,1	-35,7
H_3O^+	33,39 ⁴	21,29	59,42 ⁶	37,89	13,6	-22,9
$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$	0,46 ⁴	0,29	—	—	—	—
$\text{CH}_3 \cdot \text{COO}^-$	6,22 ⁴	3,97	—	—	—	—
$k_2 = k_1/K = 0,57 \cdot k_1$; $\Delta H_{z2}^\circ = \Delta H_{z1}^\circ$; $\Delta S_{z2}^\circ = -R \ln K + \Delta S_{z1}^\circ = -1,1 + \Delta S_{z1}^\circ$						

Tab. 1. Zusammenstellung der Ergebnisse.

⁵ H. S. ISBELL u. W. W. PIGMAN, J. Res. nat. Bur. Standards 18, 141 [1937].

⁶ C. S. HUDSON, J. Amer. chem. Soc. 29, 1571 [1907].