

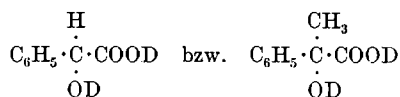
149. Über das optische Drehungsvermögen von Wasserstoff- und Deuteriumverbindungen

von H. Erlenmeyer und H. Schenkel.

(28. IX. 36.)

Wir haben in früheren Arbeiten¹⁾ über Versuche zur Herstellung von optisch aktiven Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom der Formel HD CR'R'' berichtet. Im Zusammenhang mit der Frage nach der Existenz solcher Verbindungen schien es interessant, zu erfahren, ob der Wert für das spezifische Drehungsvermögen einer optisch aktiven Verbindung in einem indifferenten Lösungsmittel eine Änderung erfährt, wenn man vergleichend die Wasserstoff- und die entsprechende Deuteriumverbindung zur Messung bringt.

Wir haben, um solche vergleichende Messungen ausführen zu können, *l*-Mandelsäure und *d*-Atrolactinsäure aus Deuteriumoxyd umkrystallisiert, wobei, wie wir in einer früheren Mitteilung gezeigt haben, zwei Wasserstoffatome austauschen²⁾ und entsprechend vorwiegend die Säuren:



entstehen. Die Versuchsbedingungen bei diesen Austauschreaktionen waren derart gewählt, dass für die *l*-Mandelsäure keine Racemisierung zu befürchten war³⁾, so dass das entstehende Präparat der $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{H} \cdot \text{C} \cdot (\text{OD}) \cdot \text{COOD}$ -Säure im Gehalt an optisch aktiver Substanz dem Ausgangsmaterial der $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{H} \cdot \text{C} \cdot (\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ -Säure entspricht. Die Versuche mit Atrolactinsäure wurden zur Ergänzung ausgeführt, weil die Atrolactinsäure überhaupt keine Racemisierungstendenz besitzt⁴⁾. Auf diese Weise bestand die absolute Gewissheit, dass die nach dem Austausch erhaltene D-Säure in ihrem Gehalt an optisch aktiven Molekeln exakt der ursprünglichen H-Verbindung entspricht. Die optische Untersuchung musste in einem Lösungsmittel vorgenommen werden, das keine austauschenden Wasserstoffatome besitzt, und zudem vollständig wasserfrei zu

¹⁾ H. Erlenmeyer und H. Gürtner, *Helv.* **19**, 145, 331 (1936); H. Erlenmeyer und H. Schenkel, *Helv.* **19**, 1169 (1936).

²⁾ H. Erlenmeyer, H. Schenkel und A. Epprecht, *Helv.* **19**, 1053 (1936).

³⁾ Siehe Rothe, *B.* **47**, 843 (1914).

⁴⁾ A. McKenzie und H. Wren, *Soc.* **117**, 680 (1920); A. McKenzie und J. A. Smith, *B.* **58**, 894 (1925).

gewinnen war. Wir wählten aus diesen Gründen Acetophenon, das in einem *Kahlbaum*-, „reinst“-Präparat nach vorheriger Destillation im Vakuum zur Verwendung kam.

Experimenteller Teil.

Präparate: 1. *l*-Mandelsäure, nach *Roger*¹⁾ mit Hilfe von *l*-Ephedrin gewonnen. Es wurden a) 2 g aus 5 g H₂O, b) 2 g aus 5 g D₂O umkrystallisiert.

2. Atrolactinsäure aus Acetophenon nach *Staudinger* und *Ruzicka*²⁾ hergestellt. Spaltung über das Chininsalz nach *A. McKenzie*³⁾, Reinigung mit Alkohol durch dreimaliges unvollständiges Lösen und Krystallisieren. Krystalle aus trockenem Äther. Es wurden a) 1,29 g Säure aus 3,29 g H₂O, b) 1,28 g Säure aus 3,27 g D₂O umkrystallisiert. Die Präparate konnten krystallwasserfrei erhalten werden durch Erwärmen auf 86° im Vakuum über Phosphorperoxyd.

Das Ergebnis der optischen Messung der Acetophenonlösungen im 1 dm-Rohr zeigt folgende Tabelle:

	aus	α_D	α_{Hg}	$[\alpha]_D^{20}$	$[\alpha]_{Hg}^{20}$	$[\alpha]_D^{H_2O} - [\alpha]_D^{D_2O}$	$[\alpha]_D^{H_2O} : [\alpha]_D^{D_2O}$
Mandelsäure	D ₂ O	-14,48	-17,49	-179,10 ± 0,13	-216,34 ± 0,13	+ 5,83 ± 0,26	1,046
	H ₂ O	-13,23	-15,96	-173,27 ± 0,13	-211,43 ± 0,13		
Atrolactinsäure	H ₂ O	+ 7,84		+ 37,98 ± 0,1		+ 1,19 ± 0,2	1,032
	D ₂ O	+ 7,11		+ 36,79 ± 0,1			

Die Abweichung in den Werten für die beiden Verbindungen stimmen im Vorzeichen und der Grössenordnung des Quotienten $[\alpha]_D^{H_2O} : [\alpha]_D^{D_2O}$ gut überein.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

1) Soc. 1935, 1544.

2) A. 380, 278 (1911).

3) A. McKenzie und G. W. Clough, Soc. 97, 1018 (1910).