

169. Über D₂O und H₂O als Lösungsmittel für optisch aktive Stoffe

von H. Erlenmeyer und H. Schenkel.

(2. XI. 36.)

Wir haben über die Änderung des Drehungsvermögens von optisch aktiven Substanzen in indifferenten Lösungsmitteln beim Ersatz von H durch D im Falle der Mandelsäure und Atrolactinsäure berichtet¹⁾. Unbekannt war bisher die Wirkung, die D₂O im Vergleich zu H₂O als Lösungsmittel auf die optische Aktivität eines Stoffes ausübt. Eine Beobachtung von *Pascu*²⁾ über die Drehung von *d*-Glucose in D₂O kann nicht für diese Frage ausgewertet werden, da beim Lösen von Glucose die OH-Gruppen durch Austausch zum grössten Teil in OD-Gruppen übergeführt werden und somit die optische Drehung vorwiegend einer *d*-Glucose-d₅-Verbindung in D₂O untersucht wird, die, wie man annehmen darf, ein anderes Drehungsvermögen besitzt als gewöhnliche *d*-Glucose.

Um die Wirkung von D₂O als Lösungsmittel ungestört von anderen Einflüssen studieren zu können, muss man demnach die optische Drehung eines Stoffes untersuchen, der keine austauschenden Wasserstoffatome enthält.

Von den in Frage kommenden Stoffen erfüllt die zweite notwendige Forderung nach Beständigkeit gegenüber Racemisierung und anderen Zersetzungseinflüssen in genügendem Masse Methylisopropyl-phenyl-benzyl-ammonium-nitrat. Wir gewannen die optisch aktive Form dieses Salzes nach den Angaben von *M. B. Thomas* und *H. O. Johns*³⁾ und führten das erhaltene Jodid nach *E. Wedekind*⁴⁾ in das beständige Nitrat über⁵⁾. Die Messung der optischen Drehung erfolgte einmal in H₂O und zum Vergleich in einem 90,8-proz. D₂O-haltigen Wasser. Die Ergebnisse zeigt folgende Tabelle:

	α_D	d_{20}	$[\alpha]_D^{20}$
I.	H ₂ O . . .	3,37 ± 0,01°	1,0026
	D ₂ O 90,8%	3,46 ± 0,01°	1,0945
II.	H ₂ O . . .	9,51 ± 0,01°	1,0113
	D ₂ O 90,8%	10,02 ± 0,01°	1,0995

¹⁾ Helv. **19**, 1199 (1936).

²⁾ Am. Soc. **56**, 745 (1934).

³⁾ Soc. **89**, 287 (1906).

⁴⁾ B. **39**, 478 (1906).

⁵⁾ Siehe *E. Wedekind*, B. **43**, 1303 (1910).

Ein Vergleich der Werte ergibt für die zweite empfindlichere Messung eine geringe, aber deutlich über die Messgenauigkeit hinausgehende Differenz in der spezifischen Drehung von Methyl-isopropyl-phenyl-benzyl-ammonium-nitrat in H_2O und D_2O .

Es gilt für die Messung II:

$$\Delta [\alpha]_{H_2O-D_2O} (90,8) = + 0,78 \pm 0,23^{\circ}$$

und umgerechnet auf 100 proz. D_2O :

$$\Delta [\alpha]_{H_2O-D_2O} = + 0,86 \pm 0,25^{\circ}$$

oder

$$q [\alpha] \frac{H_2O}{D_2O} = 1,008.$$

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

170. Anreicherung von Vitamin D aus Thunfisch-leberöl¹⁾

von O. Neracher und T. Reichstein.

(2. XI. 36.)

Diese Arbeit wurde in der Absicht unternommen, das natürliche Vitamin D aus Fischtran zu isolieren, da bekanntlich in den letzten Jahren immer mehr Resultate erhalten wurden, die dafür sprachen, dass dieser Stoff nicht identisch ist mit dem durch U.V.-Bestrahlung aus Ergosterin erhaltenen Produkt, das heute Calciferol oder Vitamin D_2 genannt wird²⁾. Da diese Aufgabe inzwischen von *Brockmann*³⁾ in eleganter Weise gelöst wurde, haben wir unsere Arbeit abgebrochen. Es soll hier nur kurz angegeben werden, wie auf gut reproduzierbarem und relativ einfachem Wege Konzentrate erhalten werden können, die ca. 5000 I. E. D. pro mg enthalten. Nach der inzwischen bekannt gewordenen Wirksamkeit des reinen Vitamins D_3 ⁴⁾ müssen diese Konzentrate bereits ca. 20% reines Vitamin enthalten haben.

¹⁾ Vgl. die demnächst erscheinende Dissertation von O. Neracher. Für diese Arbeit wurden uns Mittel aus dem *Jubiläumfond an der Eidg. Techn. Hochschule* zur Verfügung gestellt. Weitere Unterstützung gewährte uns die *F. Hoffmann-La Roche & Co. A.-G.* in Basel, in deren Laboratorien auch die Tierversuche zur Auswertung der D-Wirksamkeit durch Herrn Dr. V. Demole sowie A-Vitaminbestimmungen im „Vitameter“ durchgeführt wurden. Es sei auch hier für diese Zuwendungen der ergebenste Dank ausgesprochen.

²⁾ Am eindeutigsten spricht für die Verschiedenheit der biologische Vergleich der zwei Präparate an Ratten und Vögeln (meist werden Hühner verwendet). Bei Anwendung gleicher Mengen, in Ratteneinheiten ausgedrückt, ist das natürliche Produkt an Vögeln viel stärker wirksam.

³⁾ Z. physiol. Ch., **241**, 104 (1936).

⁴⁾ *Windaus, Schenck und v. Werder*, Z. physiol. Ch., **241**, 100 (1936), vgl. ferner *Grab*, Z. physiol. Ch., **243**, 63 (1936), wo sich eine sehr eingehende Literaturübersicht vorfindet.