

Applications.

Nous avons eu l'occasion de faire utiliser ce réactif au Laboratoire d'analyse qualitative de l'Université (étudiants de première année) avec un succès général. La recherche des ions de l'antimoine se faisait sur la solution des sulfo-acides (avec une certitude totale) ou en essai préliminaire sur une solution chlorhydrique contenant tous les cations courants (avec moins de certitude dans certains cas).

Ce réactif a également rendu de grands services dans la recherche de l'antimoine dans les minéraux opaques par la méthode des empreintes. L'antimoine peut être décelé dans des minéraux contenant de l'arsenic, du bismuth, etc., sans le moindre inconvénient. Consulter à ce propos la thèse de *Th. Hiller*¹⁾.

Nous aurons prochainement l'occasion de donner quelques détails sur le complexe de l'antimoine avec la 9-méthyle-2,3,7-trioxy-6-fluorone et d'établir sa constitution.

Laboratoire de Chimie analytique et de Microchimie
de l'Université, Genève (Professeur *P. Wenger*.)

49. Untersuchung der katalytischen Racemisierung mit Deuterium als Indikator

von *H. Erlenmeyer*, *H. Schenkel* und *A. Epprecht*.

(28. II. 37.)

Wir haben in einer früheren Arbeit²⁾ unter Verwendung von Deuterium als Indikator gezeigt, dass die Racemisierung der Mandelsäure in Lösung unter dem Einfluss höherer Temperaturen nicht über eine Enol-Form erfolgt, sondern durch die *Werner-Hund*'sche Formulierung der Racemisierungsreaktion gedeutet werden muss.

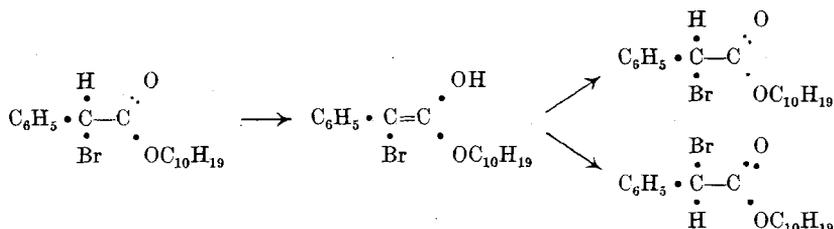
Wir wollen im Folgenden über eine Untersuchung der von *A. Mc Kenzie*³⁾ entdeckten katalytischen Racemisierung des *d*-Phenylbromessigsäure-*l*-menthylesters in Alkohol unter dem Einfluss von Kaliumäthylat berichten. Eine Anwendung unserer Untersuchungsmethode mit Deuterium als Indikator auch auf diesen Racemisierungstypus erschien uns interessant, da die von *A. Mc Kenzie* ermittelten Versuchsbedingungen der Racemisierung (weniger als eine Stunde bei Zimmertemperatur) erheblich verschieden sind von den bei der thermischen Racemisierung der Mandelsäure gefundenen (Erwärmen auf 140° während 51 Stunden), sodass ein anderer Reaktionsmechanismus vermutet werden musste. *A. Mc Kenzie* formuliert den

¹⁾ *Th. Hiller*, thèse, Genève 1937, et Bull. suisse de Min. et Pétr., vol. 17 (1937).

²⁾ Helv. 19, 1053 (1936).

³⁾ Soc. 125, 1582 (1924).

Racemisierungsvorgang über eine symmetrische Enol-Form, die ein austauschendes Wasserstoffatom aufweist, nach folgender Gleichung:



Experimenteller Teil.

Den als Lösungsmittel für die katalytische Racemisierung notwendigen Äthylalkohol-d₁ gewannen wir aus Natriumäthylat und Deuteriumoxyd im Stickstoffstrom. Die Isotopenanalyse¹⁾ ergab 0,2070 g Subst. geben 0,043435 g D₂O, entsprechend x = 0,99 und der Formel C₂H₅OD_{0,99}H_{0,01}.

Das zur Katalyse zu benutzende alkoholische Kaliumäthylat wurde durch Auflösen von 0,002 g Kalium in 0,1 g C₂H₅OD gewonnen.

d-Phenyl-bromessigsäure-l-menthylester wurde nach den Angaben von A. Mc Kenzie und I. A. Smith²⁾ hergestellt.

0,2274 g Ester wurden mit C₂H₅OD zu 4,4022 g gelöst und die angegebene Lösung von C₂H₅OK in C₂H₅OD zugefügt. Die Racemisierung verlief wohl infolge des grösseren Zusatzes von Kaliumäthylat schneller als bei Mc Kenzie. Die Drehung sank von α = +0,16° in 5 Minuten auf α = -1,57°, dem Endwert der Racemisierung entsprechend. In dieser Zeit wird der Ester noch nicht merklich verseift. Durch Krystallisation aus der neutralisierten C₂H₅OD-Lösung konnte der Ester rein isoliert werden. Nach mehrstündigem Trocknen im Vakuum bei 66° kam die Substanz zur Isotopenanalyse:

0,1495 g Subst. geben 0,0029445 g D₂O, hieraus berechnet sich x = 0,697 und die Zahl der austauschenden Wasserstoffatome zu t = 0,702.

Der gefundene Wert, t = 0,70 entspricht unter Berücksichtigung der Dissoziationsverhältnisse der H- und D-Verbindungen³⁾ einem austauschenden Wasserstoffatom. Es lässt sich demnach mit Hilfe dieser Methode⁴⁾ die von A. Mc Kenzie gegebene Formulierung, nach der die katalytische Racemisierung mit einer Enolisierungs-Reaktion gekoppelt ist, bestätigen.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

¹⁾ H. Erlenmeyer und H. Gärtner, Helv. 19, 129 (1936); siehe auch Helv. 19, 354 (1936). ²⁾ Soc. 125, 1582 (1924).

³⁾ Helv. 19, 354, 543 (1936); G. Schwarzenbach, A. Epprecht und H. Erlenmeyer, Helv. 19, 1292 (1936).

⁴⁾ Siehe auch die von C. L. Wilson und Mitarbeitern an anderen Beispielen katalytischer Racemisierungen gefundenen Zusammenhänge, Soc. 1934, 93; 1935, 1778; 1936, 623.