

Lösung ein. Die Dibasizität wurde durch Titration mit *n*-Natronlauge bewiesen.

Die Arbeit wird fortgesetzt. Über die Kondensation der Aldehydsäuren mit Phenolen und Ketonen wird demnächst berichtet werden.

Berlin, Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule.

206. Robert H. Pickard und J. Kenyon: Notiz zu der Mitteilung über optisch-aktive Methyl-phenyl-carbinole von Bror Holmberg.

(Eingegangen am 6. Mai 1912.)

Es erscheint uns nicht zweifelhaft, daß die von Hrn. Holmberg auf S. 1003 dieses Berichte-Jahrgangs tabellarisch zusammengestellten Reaktionen in ihrem Verlauf von Racemisationen in erheblichem Umfange begleitet waren. Denn wir haben bereits im Vorjahre in einer Hrn. Holmberg augenscheinlich unbekannt gebliebenen Publikation¹⁾ das *d*-Methyl-phenyl-carbinol mit einem spez. Drehungsvermögen von $[\alpha]_D^{20} = +42.8^\circ$ beschrieben. Dieser Wert ist ungefähr achtmal so groß, wie der von Holmberg an seinem stärkst aktiven Präparat beobachtete.

Bis jetzt haben wir insgesamt mehr als 30 optisch-aktive Alkohole vom Typus $R \cdot CH(OH) \cdot R'$ synthetisiert²⁾ und 11 von diesen durch Austausch des Hydroxyls gegen Halogen in die zugehörigen Chloride verwandelt. In jedem einzelnen Fall zeigte das Haloid in seinem Drehungsvermögen das entgegengesetzte Vorzeichen wie das Carbinol, aus dem es dargestellt worden war, während die Reaktion im allgemeinen doch zu denen gehört, bei welchen sehr leicht Racemisationen eintreten. In keinem anderen Fall tritt diese Neigung zur Racemisation allerdings so deutlich hervor, als wenn $R = \text{Phenyl}$ ist, und so hat denn auch Holmberg, in Übereinstimmung mit unseren eigenen Versuchen, das Phenäthylbromid, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_3$, auch unter den von ihm ermittelten günstigsten Bedingungen mit nur sehr geringer optischer Aktivität erhalten.

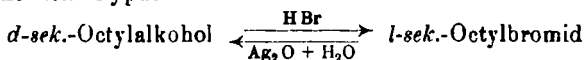
Im Zusammenhang mit der jetzigen Definition des asymmetrischen Kohlenstoffatoms und der theoretischen Vorstellung darüber, wie wir uns den Austausch eines mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom direkt verbundenen Atoms oder Restes gegen ein anderes Atom

¹⁾ Soc. 99, 45 [1911].

²⁾ l. c.; P. Ch. S. 28, 42 [1912]; Soc. 101, 630 [1912].

oder eine andere Gruppe zu denken haben — ein Thema, das zurzeit von E. Fischer, Werner und Biilmann behandelt wird —, steht die sehr wichtige Frage, ob überhaupt irgend ein Substitutionsprozeß durchgeführt werden kann, ohne daß gleichzeitig bis zu einem bestimmten Betrage eine Racemisation eintritt¹⁾. Man kennt nun zwar zweifellos zahlreiche Beispiele dafür, daß sich auch auf diesem Wege ein optisch-reines Substitutionsprodukt gewinnen läßt, aber in den meisten, wenn nicht in allen Fällen dieser Art kann die Entfernung von gleichzeitig entstandenem Racemat während der Reinigung des Produkts mit Hilfe irgend einer analytischen Trennungsmethode oder schon während der Reaktion selbst eingetreten sein. Andererseits haben Mackenzie und Barrow²⁾ allerdings nachgewiesen, daß beim Austausch der Hydroxylgruppe des *l*-Äpfelsäure-diäthylesters gegen Chlor mittels Thionylchlorid nur eine sehr geringfügige Racemisation anzunehmen ist.

Wir sind augenblicklich damit beschäftigt, von diesen Gesichtspunkten aus mehrere einfache Substitutionen eingehender zu untersuchen, die dem Typus



entsprechen. Wie wir fanden, lassen sich die beiden *sek.*-Octylalkohole mit dem $[\alpha]_D^{20} = \pm 9.9^\circ$ quantitativ in die entsprechenden Bromverbindungen mit dem $[\alpha]_D^{20} = \pm 27.5^\circ$ überführen; aus diesen *sek.*-Octylbromiden kann man dann mit Hilfe von feuchtem Silberoxyd die optisch-reinen Alkohole mit dem $[\alpha]_D^{20} = \pm 9.9^\circ$ zurückerhalten, aber man beobachtet bei dieser zweiten Substitutionsreaktion stets das gleichzeitige Auftreten von etwas Octylen, und da dieses nun sich ebensogut aus racemischem Bromid gebildet haben kann, so fehlt es tatsächlich an einem strikten Beweis für die Annahme, daß die obigen Bromide wirklich optisch-reine Verbindungen darstellen.

Blackburn (England), Municipal Technical School.

¹⁾ s. auch Soc. 101, 392 [1912].

²⁾ Soc. 99, 1919 [1911]