

Über den Mechanismus der Reaktion bei Umsetzungen der Halogenalkyle

Von

Adolf Franke und Rudolf Dworzak

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität in Wien

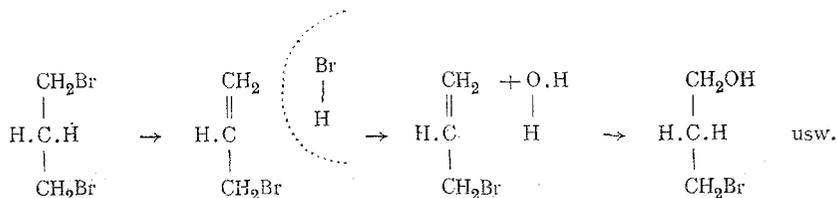
(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1922)

Der eine von uns¹ hat über das abnormale Verhalten einiger 1, 3-Dibrom-, beziehungsweise 1, 3-Dioxyparaffine berichtet. Es zeigte sich insbesondere, daß 1, 3-Dibrom- oder 1, 3-Dioxypropane, welche in 2, 2-Stellung durch 2 aliphatische Reste substituiert waren, sich durch eine überraschend große Reaktionsträgheit der beiden Bromatome, beziehungsweise Hydroxylgruppen auszeichneten, und zwar in Reaktionen, welche sonst bei diprimären Glykolen und Bromiden — im besonderen auch beim 1, 3-Dioxypropan, beziehungsweise 1, 3-Dibrompropan — glatt und mit guter Ausbeute verlaufen. Es wurde dort die Vermutung ausgesprochen, daß derartige Reaktionen (Überführung der Bromide durch kochende Soda-lösung in die Glykole, Einwirkung von Silberacetat, Cyankalium, alkoholischem Kaliumsulfhydrat² auf dieselben und schließlich auch die Herstellung der Dibromide aus den Glykolen durch rauchende Bromwasserstoffsäure oder Phosphortribromid) nach folgendem Schema:³

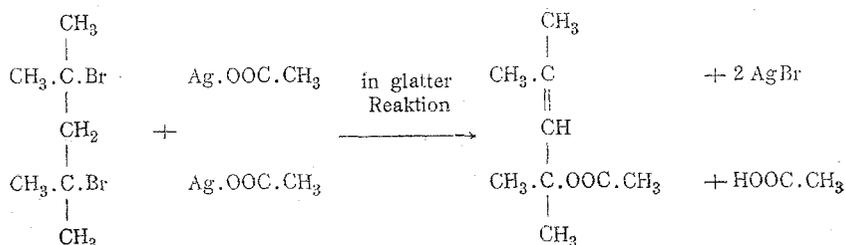
¹ Monatshefte für Chemie, XXXIV, Heft 10, p. 1893 bis 1913.

² K. Rimböck (Dissertation, unveröffentlicht) hat im Anschluß an obige Arbeiten von A. Franke gezeigt, daß das 1, 3-Dibrom-2, 2-dimethylpropan auch mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat sehr schwer in Reaktion zu bringen ist. Aus dieser Arbeit geht hervor, daß das 1, 3-Dibrom-2, 2-dimethylpropan unter denselben Bedingungen, unter denen sich das 1, 3-Dibrompropan glatt umsetzt, noch nicht merklich in Reaktion trat. Wir haben den Versuch derart abgeändert, daß wir das Dibromid 8 Stunden am Rückflußkühler mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat kochten; erst bei dieser energischen Einwirkung trat die Umsetzung in erheblicherem Maße ein. Daraus erhellt, daß zwar kein qualitativer, aber doch ein großer quantitativer Unterschied besteht. Das Erstere steht in guter Übereinstimmung mit den sonstigen Ergebnissen dieser Arbeit.

³ Vergleiche hierzu die Arbeiten J. U. Nef's über Alkylen- und Alkyli-dissoziation bei Reaktionen organischer Verbindungen mit ihrer reichen Sammlung an Tatsachenmaterial, insbesondere: A., 298, 202 bis 374; A., 309, 126 bis 189; A., 318, 1 bis 57; A., 335, 191 bis 333.



verlaufen könnten. Die doppelte Substitution am mittelständigen Kohlenstoffatom würde eine derartige Dissoziationsfähigkeit aufheben; die Reaktionsbehinderung wäre so erklärlich. Eine Stütze für die Anwendung dieser Annahme auf den vorliegenden Fall bildete auch die in derselben Arbeit¹ gefundene Tatsache, daß



lieferte.

Es muß hier erwähnt werden, daß ein analoger Erklärungsversuch für die Reaktionsbehinderung bei gewissen Dialkylmalonestern² in Arbeiten von H. Meyer³ wieder in Zweifel gezogen wurde. Auch A. Michael⁴ hat sich gelegentlich der Darstellung von reinen Alkylmalonestern mit diesen Fragen befaßt und auch darauf verwiesen, daß ähnliche Verhältnisse bezüglich sehr wechselnder Reaktionsfähigkeit sich an substituierten Acetessigestern⁵ und bei der Semicarbazonbildung⁶ beobachten ließen.

Es galt also, eine Entscheidung zu suchen, ob die vorerwähnten Reaktionen durch direkten Austausch oder unter vorübergehender Abspaltung (Alkyl- oder Alkylidenspaltung) und folgender Anlagerung vor sich gehen.⁷ Wir versuchten auf folgende Weise einen Beitrag hierzu zu liefern:

¹ A. Franke, *Monatsh. für Chem.*, XXXIV, p. 1894.

² E. Fischer und A. Dilthey, *B.*, 35, 844 ff.

³ *B.*, 39, 198 ff, dortselbst auch Literaturangaben über obiger Annahme widersprechende Erfahrungen an trihalogenierten Essigestern, Dimethylglutarsäureestern etc.

⁴ *Z. f. pr. Ch.*, 72, 537 ff.

⁵ *B.*, 20, 3054; *B.*, 38, 2093; *A.*, 257, 343.

⁶ Lit. hierzu siehe *Z. f. pr. Ch.*, 72, 543, Anmerkung 2.

⁷ Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus bei doppelten Umsetzungen sind schon von mehreren Forschern wiedergegeben. Da es zu weit führen würde,

Wenn man eine der obigen Reaktionen mit einem optisch-aktiven Ausgangskörper (Alkohol, Halogenverbindung), bei dem die reagierende Gruppe am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftet, vornimmt, so läßt sich, falls das Reaktionsprodukt ebenfalls in aktiver Form erhalten wird, mit aller Wahrscheinlichkeit sagen, daß die Reaktion nicht unter intermediärer Bildung eines Zwischenproduktes mit Doppelbindung vor sich gehen kann, da in diesem Falle das Zwischenprodukt infolge seiner Doppelbindung symmetrisch gebaut sein müßte und für eine bevorzugte Dirigierung der neu eintretenden Substituenten also kein Grund vorhanden wäre; es würden in diesem Falle aus Wahrscheinlichkeitsgründen gleiche Mengen der optischen Antipoden entstehen, das Reaktionsprodukt also inaktiv sein. Aus der Inaktivität desselben kann dagegen nicht mit gleicher Verlässlichkeit auf das Vorhandensein eines Zwischenproduktes mit Doppelbindung geschlossen werden, da erst zu untersuchen bleibt, ob nicht bei den während der Reaktion herrschenden Bedingungen Autorazemisierung eintritt.

Um nun für einige der vorerwähnten Reaktionen,¹ welche an 2, 2-alkylierten 1, 3-Dibromiden, 1, 3-Bromhydrinen und 1, 3-Glykolen nur sehr schwer oder gar nicht eintreten, eine Entscheidung im obigen Sinne zu treffen, führten wir dieselben mit optisch aktivem Sekundär-Butylalkohol, beziehungsweise seinen aktiven Derivaten durch.

Der inaktive Sekundär-Butylalkohol wurde nach den vorzüglichen Angaben von Pickard und Kenyon² in seine optisch aktiven Komponenten zerlegt und daraus auch das Bromid und Jodid in aktiver Form erhalten.

Bei der Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf das optisch aktive Sekundärbutyljodid, die in der allgemein üblichen Weise durchgeführt wurde,³ erhielten wir das optisch aktive Sekundär-Butylmerkaptan.

näher darauf einzugehen, möge es genügen, auf die diesbezügliche Literatur hinzuweisen: Kékulé, Lehrbuch der org. Chem., I, p. 142 ff. — Werner, B., 44, 873. — E. Fischer, A., 331, 123 ff; A., 336, 374 ff; A., 394, 350 ff; vgl. ferner P. Pfeiffer, A., 333, 123. — P. Walden, B., 28, 1287 ff; B., 28, 2766; B., 32, 1833. — R. Wegscheider, M., 28, 98. — Purdie und Williamson, Journ. chem. Soc., 69, 837. — E. Fischer, B., 40, 493. — Mc Kenzie und Clough, Journ. chem. Soc., 95, 777 und 97, 2564. — O. Lutz, Z. f. phys. Chem., 70, 256. — J. U. Nef, A., 298, 202 bis 374; A., 309, 126 bis 189; A., 318, 1 bis 57; A., 335, 191 bis 333; vgl. dazu die Erwidernungen A. Michael, B., 34, 4028 ff., ferner Journ. f. pr. Ch., II, 60, 286 bis 384 und 60, 409 bis 486, weiters K. A. Burke und F. G. Donnan, Soc., 85, 555 (Zentralbl. 1904, I. 1549) und Biron (Zentralbl. 1901, I. 366).

¹ Monatsh. für Chem., XXXIV, 1893 bis 1913; vgl. auch die auf p. 1, Anm. 2 erwähnten Versuche bezüglich Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf 1, 3-Dibrom-2, 2-dimethylpropan.

² Robert Howson Pickard und Joseph Kenyon, Journ. of the Chemical Society, 99, 45 bis 72 (siehe experimenteller Teil).

³ Vgl. S. Reymann, B., 7, 1287 ff; über die Herstellung des inaktiven Sekundärbutylmerkaptans.

Obwohl obiger Versuch bereits zeigte, daß man vom optisch-aktiven Jodalkyl ausgehend mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat ein aktives Merkaptan erhält, auch dann, wenn das Halogenatom am asymmetrischen Kohlenstoffatom haftet,¹ stellten wir doch, um uns zu überzeugen, daß im Verhalten zwischen Brom und Jod bei obiger Reaktion kein wesentlicher Unterschied besteht, aus einer weiteren Menge des optisch-aktiven Sekundär-Butylalkohols das Bromid dar. Wir erhielten das 2-Brombutan aus optisch-aktiven Sekundär-Butylalkohol durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure zum ersten Male in seiner aktiven Form. Seine sonstigen Eigenschaften stimmten mit denen der in der Literatur beschriebenen² inaktiven Präparate überein. Auch dieses Bromid lieferte der Reaktion, mit Kaliumsulfhydrat unterworfen, Sekundär-Butylmerkaptan, dessen Aktivität wir einwandfrei feststellen konnten.

Um noch eine zweite der eingangs erwähnten Reaktionen zu untersuchen, versuchten wir die Rückverwandlung des optisch-aktiven Sekundär-Butyljodids in den Alkohol durch Kochen mit Sodalösung. Nach vierstündigem Kochen war das Jodid verschwunden; ein optisches Drehungsvermögen des gebildeten Alkohols konnte nicht festgestellt werden. Dies läßt im gegenwärtigen Falle jedoch keinen Schluß über den Verlauf der Reaktion zu, da ein Parallelversuch, bei dem optisch-aktiver Alkohol mit Sodalösung unter sonst ganz gleichen Bedingungen 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht wurde, zeigte, daß die optische Aktivität des Alkohols hierbei auf einen Bruchteil (etwa $\frac{1}{8}$) gesunken war.

Die Tatsache, daß der Ersatz des Halogenatoms durch die Sulfhydrylgruppe unter Erhaltung der optischen Aktivität vor sich geht, auch wenn der Austausch am asymmetrischen Kohlenstoffatom stattfindet, läßt schließen, daß zur Erklärung des Verlaufes dieser Reaktion nur Hypothesen in Betracht kommen, welche nicht über ein symmetrisches Zwischenprodukt führen.

Es bleibt demnach nur übrig, die bei einigen Fällen beobachtete Reaktionsträgheit durch die allerdings nicht sehr befriedigende Annahme einer »sterischen Behinderung« verständlich zu machen.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung des inaktiven Sekundär-Butylalkohols.

Die Darstellung des inaktiven Sekundär-Butylalkohols erfolgte durch Reduktion einer ätherischen Lösung von Methyläthylketon mit Natrium und Wasser.³

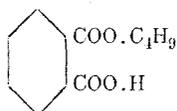
¹ Das opt.-inakt. Amylmerkaptan ist bereits lange bekannt. Zelinsky und Bruckhamenko, Bull. 1896, 2, 1641. — Brjukamenko, Journ. f. pr. Chem., II, 59, 45. — D. Hardin und S. Sikorsky, Zentralbl., 1908, I, 2142.

² V. Meyer und Müller, Journ. f. pr. Chem., II, 46, 183. — P. Freundler und E. Damond, Compt. rend. 141, 831; Bull. III, 35, 110.

³ Norris und Green, Am. Chem. Journ., 26, 305; vgl. auch Bentley, Journ. of the Chem. Soc. of London, 67, 265.

II. Trennung des Sekundär-Butylalkohols in seine optisch-aktiven Komponenten.

Die Spaltung des Sekundär-Butylalkohols in seine optisch-aktiven Komponenten erfolgte nach der Methode von Pickard und Kenyon;¹ der Alkohol wird zum sauren Phtalsäureester



verestert; durch wiederholte fraktionierte Krystallisation der Salze dieses Esters mit 1-Brucin erhält man nach Abspaltung des Brucins und Verseifung der optisch-aktiven Ester die aktiven Formen des Sekundär-Butylalkohols. Diese vorzügliche Methode erfordert zwar viel Zeit, Mühe und Sorgfalt, hat aber den Vorteil stets reinlichen Arbeitens und liefert bei genügend häufigem Umkrystallisieren in guter Ausbeute Fraktionen von großer optischer Reinheit. Das angewandte Brucin läßt sich leicht wiedergewinnen.

Wenn auch einige experimentelle Erfahrungen bei der Darstellung des aktiven Butylalkohols gemacht werden konnten, soll doch nicht näher darauf eingegangen werden, weil die Angaben von Pickard und Kenyon im wesentlichen vollauf bestätigt werden konnten.

III. Darstellung der optisch-aktiven Halogenalkyle aus aktivem Sekundär-Butylalkohol.

a) Optisch-aktives Sekundär-Butyljodid.

Die Darstellung des optisch-aktiven 2-Jodbutans erfolgte unter geringfügigen Abänderungen auf die in der oben erwähnten Arbeit von Pickard und Kenyon² angegebene Weise. Der Alkohol wurde mit etwa der dreifachen Äquivalentmenge Jodwasserstoffsäure ($d = 1.96$) in der Bombenröhre in einem Wasserbad von 60° rund eine halbe Stunde erwärmt. Man sah bald zwei Schichten. Nach dem Ausgießen wurde das Reaktionsgemisch im Scheidetrichter mit Wasser verdünnt und so das schwere Jodid von der wässrigen Jodwasserstoffsäure getrennt. Da es von Jod braun gefärbt war, wurde es mit ganz verdünnter Lauge bis zur Entfärbung und dann sofort mehrmals mit Wasser gewaschen. Das so gereinigte und kurze Zeit über Chlorcalcium getrocknete Jodid destillierte bei einem Versuch zur Gänze zwischen 117.5 und 118.5° über, verfärbte sich aber besonders gegen Ende wieder sehr stark, so daß

¹ Robert Howson Pickard und Josef Kenyon, Journ. of the Chem. Soc., of London, 99, 45 bis 72.

² Journ. of the Chem. Soc. of London, 99, 65.

in Hinkunft von einer Destillation Abstand genommen wurde. Beim Aufbewahren über Chlorcalcium bleibt es klar und trocken, scheidet aber bei mehrwöchigem Stehen selbst in dunkler Flasche und an dunklem Orte wieder Jod aus. Das Drehungsvermögen wurde in äthylalkoholischer Lösung bestimmt und zu $[\alpha]_D = -12.15$ gefunden. Das größte von Pickard und Kenyon erreichte Drehungsvermögen des 2-Jodbutans beträgt: $[\alpha]_D^2 = -31.98^\circ$.

b) Optisch-aktives Sekundär-Butylbromid.

Die hier zum ersten Male erfolgte Darstellung des optisch-aktiven 2-Brombutans wurde ganz analog der eben beschriebenen Darstellung des 2-Jodbutans vorgenommen. Sie weicht damit auch nicht wesentlich von dem von V. Meyer und Müller¹ angegebenen Verfahren zur Herstellung des inaktiven Sekundär-Butylbromids ab.

Rund 2.5 g Sekundär-Butylalkohol wurden in einer Bombenröhre mit etwa der doppelten Volummenge bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure versetzt. Es trat sofort Reaktion ein und noch vor dem Zuschmelzen der Röhre trübte sich die ganze Flüssigkeit und schied sich eine zweite Schichte allmählich ab. Die Röhre wurde dann eine Stunde bei 60° im Wasserbad erhitzt; die obere Schichte (Bromid) war etwas größer geworden. Nach dem Erkalten wurde die Röhre geöffnet, in einen Scheidetrichter ausgegossen und mit Wasser verdünnt, so daß das Bromid jetzt die untere Schichte bildet. Da das Reaktionsprodukt nicht durch Brom verunreinigt war, wurde es nur mit Wasser gewaschen (es scheint davon etwas schwerer zu trennen als das Jodid) und über Chlorcalcium getrocknet. Die vollkommen klare Flüssigkeit, welche denselben angenehmen Geruch wie das Jodid zeigte, wurde destilliert und ging zur Gänze zwischen 89 und 91° über (Ausbeute an destilliertem Produkt 1.434 g). Die Drehungsbestimmung ergab: $[\alpha]_D = +6.36^\circ$

IV. Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf optisch-aktives 2-Jodbutan.

a) Darstellung des optisch-aktiven Sekundär-Butylmerkaptans.

Es wurden 5 g 2-Jodbutan ($[\alpha]_D = -12.15^\circ$), welche von der Drehungsbestimmung in 25 cm³ Alkohol gelöst waren, mit 50 cm³ einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat² versetzt.

¹ V. Meyer und Müller, Journ. für prak. Chemie, II, 40, 183.

² Das alkoholische Kaliumsulfhydrat wurde folgendermaßen hergestellt: Absoluter Äthylalkohol wurde durch langes Schütteln mit Silberoxyd und nachfolgendes Abdestillieren möglichst von Aldehyd befreit (L. W. Winkler, B., 38, 3612), darin das erforderliche feinst gepulverte Kaliumhydroxyd durch Schütteln in der Kälte gelöst und die Lösung mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt. Diese gesättigte (etwa 14%) Lösung von Kaliumsulfhydrat wurde in einer zugeschmolzenen Birne aufbewahrt. Sie bleibt darin vollkommen unverändert.

Nach einigem Stehen unter wiederholtem Schütteln wurde durch etwa 4 Stunden am Rückflußkühler bei gelinder Wasserbadtemperatur erhitzt. Dann wurde aus einem Fraktionierkolben abdestilliert. Man erhält in den ersten Anteilen eine vollkommen klare und farblose, alkoholische Lösung des Merkaptans, das sich auch durch den Geruch deutlich zu erkennen gibt. Allmählich wird der überdestillierende Alkohol fast frei von Merkaptan gefunden;¹ dann wurde die Destillation unterbrochen. Es wurden auf diese Weise in den ersten 22 cm³ 1·17 g Sekundär-Butylmerkaptan (über die Ermittlung der Mengen des gebildeten Merkaptans und seine Identifizierung siehe Absatz b), in den nächsten 20 cm³ 0·31 g Sekundär-Butylmerkaptan, zusammen also rund 1·48 g (theoretische Ausbeute 2·75 g) vorgefunden. Weitere Destillate gaben mit Mercurichlorid keine filtrierbaren Fällungen mehr. Die Bestimmung des Drehungsvermögens des Merkaptans aus erstgenannten zwei Fraktionen ergaben: $[\alpha]_D = + 12\cdot36$, beziehungsweise $[\alpha]_D = + 12\cdot45$.

Das Merkaptan dreht also im gleichen Sinne wie der Alkohol, aus dem es entstanden ist, und umgekehrt wie die Halogenverbindungen.

b) Identifizierung des Sekundär-Butylmerkaptans und Gehaltsbestimmung in Form der Doppelverbindung C₄H₉SHgCl.

Der Versuch einer Isolierung des Merkaptans war in Vorversuchen gemacht worden, doch ergab sich keine für so kleine Substanzmengen geeignete Methode und überdies handelte es sich darum, das gebildete Merkaptan vor der Drehungsbestimmung vor allen heftigen Angriffen zu bewahren.

Zur Bestimmung des Gehaltes der bei den Drehungsbestimmungen verwendeten Lösungen und zur Identifizierung des entstandenen Merkaptans wurde folgender Weg eingeschlagen:

Die alkoholische Lösung des Merkaptans wurde nach der Drehungsbestimmung mit einer gesättigten alkoholischen Lösung von Mercurichlorid »zur Analyse« versetzt; es bildete sich sofort eine schön weiße, dichte Fällung; ist diese beendet, so ist auch der Geruch nach Merkaptan verschwunden. Das Auftreten der Fällung stimmt mit den Angaben von Reymann² überein; ebenso mißglückten Versuche, mit Quecksilberoxyd, Kupferacetat oder Bleiacetat zu analysierbaren Substanzen zu gelangen. Im Gegensatz zur Annahme Reymann's erwies sich jedoch die bei Fällung mit alkoholischem Mercurichlorid entstehende Verbindung nicht als das Quecksilbermerkaptid [(C₄H₉S)₂Hg], sondern wir konnten nachweisen, daß dieser Verbindung die Formel C₄H₉SHgCl zukommt. Sie steht

¹ Die Probe wurde stets durch Versuch einer Fällung mit alkoholischem Mercurichlorid (siehe b) gemacht.

² S. Reymann, B., 7, 1287 ff.

also, wie übrigens auch in ihrem Verhalten, in Analogie zu der von H. Debus¹ beschriebenen Verbindung C_2H_5SHgCl .

Die oben erhaltene weiße Fällung wurde abgesaugt, getrocknet und gewogen und daraus der Gehalt der Lösung an Merkaptan errechnet. Die Substanz läßt sich aus sehr viel Alkohol (für 5 g Substanz etwa 1 l Äthylalkohol) gut umkrystallisieren und lieferte, getrocknet, wieder eine rein weiße, pulverige Masse; unter dem Mikroskop zeigte sich, daß sie zur Gänze aus sehr kleinen, säulchenförmigen klaren Krystallen bestand. Beim Befeuchten mit Schwefelammon wird die Substanz schwarz. Reymann gibt Schmelzpunkt 189° an; dies konnten wir nicht finden. Beim Erhitzen im Glührohr färbt sich vielmehr die Substanz nach kurzem Aufschäumen gelb und bleibt in diesem Zustande bis fast zur Rotglut des Röhrchens. Dann kriecht daraus ein gelbes und unmittelbar darauf ein schwarzes Sublimat hervor, es hinterbleibt Kohle, die sich leicht verglühen läßt. Während des Erhitzens bemerkt man merkaptanähnlichen Geruch. Zur Analyse der Substanz wurden kombinierte Quecksilber-Halogenbestimmungen nach Liebig durch Erhitzen mit Kalk ausgeführt. Der das Halogen enthaltende Kalk wurde in Wasser aufgenommen, zur Überführung des gesamten Schwefels in Sulfat mit Wasserstoffsperoxyd gekocht, dann mit Salpetersäure angesäuert und die Bestimmung in der üblichen Weise zu Ende geführt:

0·3069 g Substanz	ergaben	0·1859 g Hg	= 60·56% Hg;
0·3069 g	»	0·1341 g AgCl	= 10·80% Cl.
0·3183 g	»	0·1924 g Hg	= 60·45% Hg;
0·3183 g	»	0·1398 g AgCl	= 10·86% Cl.

Ber. für C_4H_9SHgCl 61·65% Hg, 10·91% Cl;
 » » $(C_4H_9S)_2Hg$ 52·95% Hg.

Es besteht demnach kein Zweifel, daß die Verbindung der ersteren Formel entspricht und nicht das Quecksilbermerkaptid darstellt, als welches sie Reymann annahm und wie sie auch in Beilstein's Handbuch der organischen Chemie² noch erscheint.

V. Einwirkung von alkoholischem Kaliumsulfhydrat auf optisch-aktives 2-Brombutan.

1·434 g 2-Brombutan- $([\alpha]_D = + 6\cdot36^\circ)$ in 25 cm³ absolutem Alkohol gelöst, wurden mit 25 cm³ 14% alkoholischer Kaliumsulfhydratlösung versetzt. Schon in der Kälte setzte schwache Reaktion ein, die durch zweistündiges Erhitzen am Wasserbad mit Rückflußkühler vervollständigt wurde. Dann wurde abdestilliert und die

¹ H. Debus, A., 72, 18.

² IV. Auflage, Bd. 1, 371.

b) Kochen von optisch-aktivem Sekundär-Butylalkohol mit Sodalösung.

Um zu sehen, ob durch das Kochen mit Sodalösung der optisch-aktive Sekundär-Butylalkohol an Aktivität einbüßt, wurde folgender Versuch angestellt.

Es wurden $2 \cdot 5006 \text{ g}$ Sekundär-Butylalkohol in 100 cm^3 Wasser gelöst ($[\alpha]_D = -8 \cdot 40^\circ$). Nach Zusatz von 10 g krystallisierter Soda wurde die Drehungsbestimmung wiederholt und $[\alpha]_D = -7 \cdot 40^\circ$ gefunden. Hierauf wurde unter den gleichen Bedingungen, wie im Hauptversuch, durch 4 Stunden gekocht, dann der Alkohol mit etwas Wasser abdestilliert, ausgesalzt und in äthylalkoholischer Lösung der Drehungsbestimmung unterworfen; sie ergab: $[\alpha]_D = -1 \cdot 03^\circ$.

Die optische Aktivität hatte also durch das Kochen beträchtlich abgenommen, woraus hervorgeht, daß auch der Verlust der Aktivität im Hauptversuch möglicherweise nur dem mehrstündigen Erhitzen mit Sodalösung zuzuschreiben sein könnte.
