

besteht in solchen Fällen bei der Bestimmung mit Ammoniak stets die Gefahr, dass etwas Magnesium und Calcium mit dem Eisen zusammen ausgefällt wird.

Es ist übrigens garnicht nöthig, das als Ferrosalz vorliegende Eisen erst zu oxydiren, da sich die Oxydation beim Erwärmen der Fällungsflüssigkeit durch Einwirkung des Kaliumjodates ganz von selbst vollzieht.

Die folgenden drei Analysen wurden mit einer nicht oxydirten Lösung von Mohr'schem Salz direct vorgenommen, im Uebrigen wie immer verfahren.

Angewandt	Gefunden	Differenz
I. 0.1458 g FeO	0.1457 g FeO	— 0.1 mg
II. 0.0292 »	0.0293 »	+ 0.1 »
III. 0.0146 »	0.0145 »	— 0.1 »

Auch beim Eisen ist der Hydroxydniederschlag bedeutend fester und den analytischen Operationen günstiger als der durch Ammoniak erzeugte. Er enthält, wenn die Eisenmenge gross ist, sehr geringfüige Spuren basischen Sulfates; das Endergebniss wird aber dadurch nicht beeinflusst.

Ueber weitere Anwendungen der Fällung mittels Kalium-Jodid-Jodat, speciell über eine Trennung des Zinns vom Antimon, gedenken wir bald zu berichten.

71. W. Marckwald und Alex. Mc Kenzie:
Ueber die fractionirte Veresterung und Verseifung
von Stereoisomeren.

[Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium zu Berlin.]
 (Vorgetragen in der Sitzung am 28. Januar von Hrn. W. Marckwald.)

In einer vorläufigen Mittheilung¹⁾: »Ueber eine prinzipiell neue Methode zur Spaltung racemischer Verbindungen in die activen Bestandtheile« haben wir gezeigt, dass beim Erhitzen von *r*-Mandelsäure mit Menthol die *l*-Säure langsamer als die *d*-Säure in den Menthylester umgewandelt wird, dass also bei unvollständiger Veresterung der unveresterte Anteil der Säure nicht mehr optisch inaktiv ist, sondern aus einem Gemisch von *r*- und *l*-Säure besteht, aus welchem reine *l*-Mandelsäure abgeschieden werden konnte.

Wir haben diese Untersuchung inzwischen ein wenig weiter gefördert, und wenn sie auch noch keineswegs zum Abschluss gelangt

¹⁾ Diese Berichte 32, 2130 [1899].

ist, so sehen wir uns zur Mittheilung der bisherigen Ergebnisse doch veranlasst, weil der eine von uns an der weiteren Mitarbeit durch äussere Umstände verhindert ist.

Wir haben früher für die fractionirte Esterbildung der beiden Mandelsäuren mit *l*-Menthol und für die fractionirte Verseifung des Estergemisches je einen Versuch mit den quantitativen Ergebnissen mitgetheilt. Jene Daten reichen aus, um das Verhältniss der Esterbildungs- bzw. Verseifungs-Geschwindigkeiten zu berechnen.

Wenn zwei Stoffe in einem Gemisch mit ungleichen Geschwindigkeiten irgend eine Umsetzung erleiden, so ergiebt sich, falls Temperatur und Druck constant angenommen werden, aus dem Massenwirkungsgesetz, wie Hecht, Conrad und Brückner¹⁾ gezeigt haben, die Beziehung:

$$c = \frac{\log \frac{a-x}{a}}{\log \frac{b-y}{b}}.$$

In dieser Formel bezeichnen *a* und *b* die anfänglich von beiden Stoffen vorhandenen Mengen in Gramm-Molekulargewichten, *x* und *y* die nach einer gewissen Zeit umgewandelten Mengen, *c* das Verhältniss der Reactionsgeschwindigkeiten. Diese Formel gestattet es, wenn die Werthe von *a*, *b*, *x* und *y* durch einen Versuch festgestellt sind, den Werth von *c* zu berechnen und dann zu übersehen, in welcher Weise sich das Verhältniss der beiden Stoffe zu einander im Verlaufe der Reaction ändert. Selbstverständliche Voraussetzung ist dabei, dass es sich nicht um umkehrbare Reactionen handelt, oder dass doch wenigstens innerhalb der in Betracht kommenden Reactionszeiten die aus der Umkehrbarkeit sich ergebende Fehlerquelle vernachlässigt werden darf.

Aus unseren früher mitgetheilten Beobachtungen über die theilweise Veresterung der *r*-Mandelsäure mit *l*-Menthol lässt sich das den dortigen Versuchsbedingungen entsprechende Verhältniss der Esterbildungsgeschwindigkeiten der *l*- und *d*-Säure berechnen. 50 g *r*-Mandelsäure hinterliessen nach einstündigem Erhitzen auf 155° mit *l*-Menthol 33.8 g Mandelsäure von der spec. Drehung $[\alpha]_D = -3.3^\circ$. Demnach ist in unserer Formel zu setzen: *a* = *b* = 25, denn bei isomeren Verbindungen sind die Molekularconcentrationen gleich den Gewichtsconcentrationen und in der racemischen Verbindung gleiche Theile von *d*- und *l*-Verbindung vorhanden. Ferner berechnet sich aus dem Drehungsvermögen der unveresterten Mandelsäure, dass diese aus 17.26 g *l*-Säure und 16.54 g *d*-Säure bestand. Dies sind die Werthe für *a* = *x* und *b* = *y*. Durch Einsetzung dieser Werthe in die

¹⁾ Zeitschr. für phys. Chem. 4, 306 [1889].

Gleichung ergiebt sich das Verhältniss der Esterbildungsgeschwindigkeiten: $c = 0.897$.

Das Verhältniss der Esterverseifungsgeschwindigkeiten des *l*-Mandelsäure- und *d*-Mandelsäure-Menthylesters wurde von uns in ähnlicher Weise aus den früher veröffentlichten Beobachtungsresultaten berechnet. Dabei ergab sich: $c = 0.910$.

Selbstverständlich kann man eine solche Rechnung nur anstellen, wenn man, wie im vorliegenden Falle, das Drehungsvermögen der reinen optisch-activen Verbindungen kennt und so im Stande ist, aus der Aenderung des Drehungsvermögens die Aenderung des Mischungsverhältnisses der activen Substanzen zu berechnen.

Während beim Erhitzen der *r*-Mandelsäure mit Menthol liksdrehende Mandelsäure im unveresterten Anteil bleibt, ist die durch vollkommene Verseifung des veresterten Anteiles regenerirte Säure nicht rechtsdrehend, sondern inaktiv oder sogar noch eben nachweisbar linksdrehend.

Diese Erscheinung haben wir früher, gestützt auf die Thatsache, dass Mandelsäure in der Hitze langsam unter Bildung von Beuzaldehyd zerfällt, mit einigem Vorbehalt durch die Annahme zu erklären versucht, dass der *d*-Mandelsäurementhylester eine schnellere Zersetzung erleidet als der *l*-Ester. Diese Erklärung trifft nicht zu.

Das zeigte sich zunächst, als die Mandelsäure in diesen Versuchen durch die bei 155° durchaus beständige Aethyläthersäure, die Aethoxyphenylessigsäure, $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CO_2H$, ersetzt wurde. Da wir von dieser Säure nur wenig zur Verfügung hatten, so verzichteten wir auf quantitative Versuche. Die Säure wurde unter den früher für die Mandelsäure angegebenen Bedingungen mit Menthol erhitzt. Die unveresterte Säure wurde durch Sodalösung dem Reactionsproduct entzogen und erwies sich als linksdrehend. Sie wurde in das Baryumsalz übergeführt. Aus dessen wässriger Lösung krystallisierte zuerst fast inactives Salz aus. In den leichter löslichen Anteilen aber blieb ein Salz, welches die specifische Drehung $[\alpha]_D = -7.0^\circ$ ($c = 8.7$) zeigte, während für reines *l*-phenyläthoxyessigsäures Baryum¹⁾ $[\alpha]_D = -67.6^\circ$ ist.

Als nun derjenige Anteil der Phenyläthoxyessigsäure, welcher mit dem Menthol reagirt hatte, durch Verseifung zurückgewonnen wurde, zeigte sich, dass auch diese Säure nicht rechtsdrehend, sondern schwach, aber deutlich, linksdrehend war. Dadurch war unsere früher für die analogen Beobachtungen an der Mandelsäure gegebene Erklärung unhaltbar geworden, und es musste nach einer anderen gesucht werden. Denn nunmehr stellte sich die Erscheinung so dar, als ob die beiden inactiven Säuren durch Erhitzen mit Menthol, ohne

¹⁾ Mc Kenzie, Trans. Chem. Soc. 75, 758 [1899].

in Reaction zu treten, eine theilweise Umwandlung in die *l*-Säuren erlitten hätten; das wäre aber mit den Grundanschauungen der Stereochemie kaum vereinbar.

Es bot sich nun eine andere Möglichkeit dar. Bekanntlich treten bei chemischen Reactionen häufig Racemisirungen ein. Wenn nun bei der Esterbildung zwar die beiden *d*-Säuren schneller als die *l*-Säuren angegriffen, zugleich aber die Ester im Entstehungszustande racemisiert würden, so müssten die durch Verseifung zurückgewonnenen Säuren inaktiv sein, ja sie könnten offenbar sogar linksdrehend sein, wenn die *d*- und *l*-Säuren bei der Veresterung eine nur theilweise, aber ungleiche, Racemisirung erlitten. Dass diese Erklärung unserer Beobachtungen zutreffend ist, wurde experimentell bestätigt.

Wenn man nämlich reine *d*-Mandelsäure mit dem gleichen Gewicht Menthol eine Stunde lang auf 155° erhitzt, so bleibt zwar das Drehungsvermögen der unveresterten Säure völlig unverändert. Regeinerirt man aber durch Verseifung den veresterten Anteil der Säure, so zeigt dieser ein viel geringeres Drehungsvermögen als der reinen *d*-Säure zukommt. Wir fanden $[\alpha]_D = +59^\circ$ anstatt $+153^\circ$.

Bei einem in analoger Weise mit *l*-Mandelsäure angestellten Versuche wurde das Drehungsvermögen der durch Verseifung zurückgewonnenen Säure $[\alpha]_D = -55^\circ$ beobachtet. Uebrigens wurde in beiden Fällen festgestellt, dass das Menthol bei der Veresterung keine Racemisirung erleidet.

Diese Versuche zeigen, dass beinahe zwei Drittel der veresterten Säure racemisiert werden. Wenn die hier angeführten Zahlen den Anschein erwecken, als ob die Racemisirung der *l*-Säure stärker als die der *d*-Säure erfolge, so ist das nur zufälligen Nebenumständen zuzuschreiben. Denn die Beobachtungen sind aus Mangel an Material mit so geringen Substanzmengen gemacht worden, dass sie nur qualitative Bedeutung haben können. Im Gegentheil zwingen die Beobachtungen, die den Anlass zu diesen Versuchen gegeben haben, zu der Annahme, dass die *d*-Säure etwas stärker als die *l*-Säure bei der Veresterung mit Menthol racemisiert wird.

Es wäre noch an die Möglichkeit zu denken, dass die Racemisirung nicht bei der Veresterung, sondern erst bei der Verseifung eintrate, wenn nicht durch unsere Versuche über die fractionirten Verseifungen das Gegentheil bewiesen wäre.

Die theilweise Racemisirung dieser Säure bei der Veresterung ist keine allgemeine Erscheinung. Das zeigte ein Versuch, der mit einem Homologen der Aethoxyphenylsäuren aus der Fettreihe, nämlich *α*-Aethoxypropionsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, vorgenommen wurde. 15 g der inaktiven Säure wurden ganz so, wie das früher angegeben ist, mit Menthol erhitzt. Der unveresterte Anteil wurde mit Soda-

lösung aufgenommen, die Lösung durch Ausschütteln mit Aether von Menthol völlig befreit, dann angesäuert, die Säure mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und schliesslich der Aether abdestillirt. Die zurückbleibende Säure zeigte im 2 dm-Rohr den Drehungswinkel $\alpha_D = + 0.76^\circ$. Purdie und Irvine¹⁾ beobachteten für die reine Rechtssäure $\alpha_D = + 34.5^\circ$ ($l = 0.5$). Es war ein verhältnissmässig kleiner Theil der Säure verestert worden. Derselbe wurde durch Verseifen möglichst quantitativ in ähnlicher Weise zurückgewonnen und isolirt wie die unveresterte Säure. Da die Menge zur directen Beobachtung des Drehungsvermögens nicht ausreichte, wurde sie durch Verdünnen mit Aether auf dasselbe Volumen gebracht, welches die unveresterte Säure einnahm. Diese Lösung zeigte im 2dm-Rohr den Drehungswinkel $\alpha_D = - 0.80^\circ$. Demnach war in diesem Falle ebenso viel Linkssäure aus dem veresterten Anteil zurückgewonnen worden als sich Rechtssäure im unveresterten Anteil gefunden hatte, und beide Mengen vereinigt mussten also wieder inactive Säure geben.

Durch diese Versuche sind unsere früheren Beobachtungen in theoretischer Hinsicht völlig geklärt. Die praktische Verwendbarkeit unserer Spaltungsmethode kann nach den oben gegebenen mathematischen Erörterungen nicht bezweifelt werden.

Wie wir unter den von uns willkürlich gewählten Reactionsbedingungen Mandelsäure von der specifischen Drehung -3.3° , -10.4° und $+3.1^\circ$ aus inaktiver Säure gewinnen konnten, so würden wir durch geeignete Anordnung der Versuchsbedingungen Säuren von beliebig stärkerem Drehungsvermögen darstellen und durch Wiederholung der Operationen eine beliebig weitgehende Spaltung erzielen können. Ob im einzelnen Falle die Anwendung der Methode bequem ist oder nicht, hängt lediglich von dem Werthe der Constanten ab. Je grösser die Verschiedenheit in den Reactionsgeschwindigkeiten ist, um so schneller wird sich die Spaltung durchführen lassen.

Wenn, wie im Falle der Mandelsäure, bei der Esterification gleichzeitig Racemisirung eintritt, würde man offenbar im Stande sein, durch immer wiederholte Verseifung und Veresterung eine beliebige Menge der *r*-Mandelsäure in *l*-Säure umzuwandeln.

Diese Versuche praktisch weiter durchzuführen, lag nicht das mindeste Interesse vor. Denn die activen Mandelsäuren sind bekannt und auf anderem Wege leichter zugänglich. Dagegen fehlt es bisher, wie wir schon in unserer früheren Mittheilung andeuteten, an einer allgemeinen Methode zur Spaltung racemischer bzw. inaktiver Alkohole in die activen Componenten. Wir haben uns daher Versuchen zur Spaltung

¹⁾ Trans. Chem. Soc. 75, 487 [1899].

eines Alkohols zugewandt. Die Resultate, welche wir bisher in dieser Richtung erzielt haben, sind nicht voll befriedigend. Immerhin haben wir ein gewisses praktisches Ergebniss zu verzeichnen.

Synthetisch dargestellte, demnach inactive Alkohole mit asymmetrischem Kohlenstoffatom sind zwar in grosser Zahl bekannt, aber meist sehr schwer zugänglich. Das gilt z. B. für den secundären Butylalkohol und viele homologe, secundäre Alkohole der Fettreihe. Nur ein Alkohol dieser Art ist leicht in beliebigen Mengen zu haben, nämlich der secundäre, normale Octylalkohol, $\text{CH}_3.\text{CH}(\text{OH}).(\text{CH}_2)_5.\text{CH}_3$, welcher bei der Destillation der Ricinusölsäure mit Aetznatron entsteht. Deshalb wählten wir diesen Alkohol zunächst als Versuchsobject. Als wir das Präparat aus der Kahlbaum'schen Fabrik bezogen, fanden wir, dass es ganz schwach, aber deutlich optisch-aktiv war. Es zeigte im 2 dm-Rohr den Drehungswinkel

$$\alpha_D = -10^\circ (l = 2).$$

Wenn auch bisher die Aktivität dieses Alkohols noch nicht beobachtet war, so war unsere Beobachtung doch nicht überraschend. Denn die Ricinusölsäure ist eine optisch-active Verbindung und, wenn aus einer solchen eine Verbindung mit asymmetrischem Kohlenstoffatom erzeugt wird, so wird das Derivat im Allgemeinen gleichfalls aktiv sein, es müsste denn bei der Reaction Racemisirung eintreten. Nun entstand aber die Frage, ob das von uns beobachtete, geringe Drehungsvermögen wirklich dem reinen Linksalkohol zukommt, oder ob vielleicht bei der Natronschmelze der grösste Theil des Alkohols racemisiert wird und nur ein kleiner Theil der Aktivität erhalten bleibt. Wenn auch die optisch-activen Alkohole der aliphatischen Reihe meist nur ein geringes Drehungsvermögen zeigen, so sprach doch die Vermuthung für die letztere Annahme.

Mit den bisher bekannten Methoden dürfte es kaum gelingen, diese Frage im vorliegenden Falle zu entscheiden. Man hätte nämlich entweder die Einwirkung von Spaltpilzen auf den Alkohol studiren müssen — und dem steht die Unlöslichkeit der Verbindung in Wasser entgegen — oder man hätte den Alkohol in ein krystallisiertes Derivat umwandeln müssen, um festzustellen, ob dieses einheitlich wäre oder nicht. Bei der überaus geringen Neigung der Derivate des Octylalkohols zur Krystallisation bietet auch dieser Weg geringe Aussichten auf Erfolg.

Mittels unserer Methode war die Frage leicht zu entscheiden. Wir konnten sicher feststellen, dass der käufliche secundäre Octylalkohol ein Gemisch von inactivem und linksdrehendem Alkohol ist, und damit auch die praktische Verwerthbarkeit unserer Methode erweisen. Dagegen haben sich bei den Versuchen, den *inact.* Octylalkohol vollständig in die beiden activen Bestandtheile zu zerlegen, Schwierig-

keiten ergeben, welche noch nicht völlig aufgeklärt werden konnten, indessen wohl nur durch die Natur des speciellen, zur Untersuchung gelangten Falles verursacht worden sind.

Um die zuerst zu behandelnde Frage nach der Einheitlichkeit des käuflichen Alkohols zu entscheiden, genügte ein einfacher, qualitativer Versuch. Der Alkohol ($\alpha_D = -10'$, $l = 2$) wurde mit zwei Dritteln seines Gewichtes an *d*-Weinsäure eine Stunde auf 155^0 erhitzt. Darauf wurde der unveresterte Alkohol mit Wasserdampf abdestillirt. Er zeigte ein Drehungsvermögen $\alpha_D = -8'$ ($l = 2$). Der Rückstand wurde mit einem Unterschuss von Alkali gekocht und das Verseifte gleichfalls mit Dampf abgetrieben. Es zeigte $\alpha_D = -10'$ ($l = 2$). Schliesslich wurde zum Rückstand ein Ueberschuss von Alkali gefügt und nun ein Alkohol von $\alpha_D = +2'$ ($l = 0.5$) abgeblasen. Dieses Resultat lehrt, dass der käufliche Octylalkohol ein Gemenge von inaktivem und linksdrehendem Alkohol ist. Durch *d*-Weinsäure wird der *l*-Alkohol etwas, wenn auch nur sehr wenig, schneller verestert als der *d*-Alkohol, denn das Linksdrehungsvermögen des unveresterten Alkohols hatte sich deutlich vermindert. Dem entsprechend wird der Ester des *d*-Alkohols langsamer verestert als der des *l*-Alkohols und daher bei fractionirter Verseifung zum Schluss rechtsdrehender Alkohol erhalten.

Um die Richtigkeit dieser Beweisführung noch durch einen zweiten, auch theoretisch interessanten Versuch zu bestätigen, wurde in ganz analoger Weise der Octylalkohol mit *l*-Weinsäure verestert. Wie es die Theorie voraussehen liess, wurde in diesem Falle der *d*-Alkohol schneller verestert. Das Links-Drehungsvermögen des unveresterten Anteiles zeigte also eine Zunahme, während bei der fractionirten Verseifung erst ein rechtsdrehender, dann ein linksdrehender Alkohol abgeschieden wurde.

Einige weitere Vorversuche zeigten, dass zwar die Esterbildungsgeschwindigkeiten zwischen *d*-Weinsäure einerseits und *d*- und *l*-Octylalkohol andererseits sehr wenig von einander verschieden sind, dass aber die Verseifungsgeschwindigkeiten der beiden Ester sich in viel höherem Grade unterscheiden. Es ist das bemerkenswerth, weil das Verhältniss dieser Geschwindigkeiten im Falle der Mandelsäure und des *l*-Menthols untereinander wenig verschieden ist. Daher wurde bei den späteren Versuchen meist so verfahren, dass der grösste Theil des Alkohols verestert und dann der Ester in mehreren Fractionen verestert wurde. Aus unseren Versuchsreihen seien im Folgenden einige Ergebnisse angeführt.

Versuch I.

271 g Octylalkohol ($\alpha_D = -8'$, $l = 2$) wurden mit 156 g gepulverter *d*-Weinsäure 2 Stunden auf 155^0 erhitzt. Der unveresterte

Alkohol, welcher mit Wasserdampf abgeblasen wurde, wog 200 g und zeigte $\alpha_D = -7'$ ($l = 2$). Zum Rückstand wurde nach Neutralisirung der freien Säure portionsweise Natronlauge hinzugefügt und der durch Verseifung gebildete Alkohol jedesmal abgeblasen. Die Resultate sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich, in welcher die erste Reihe die Menge des abgespaltenen Alkohols, die zweite das Drehungsvermögen α_D für $l = 2$ verzeichnet. Das Gleiche gilt für alle folgende Tabellen. Wo die Werthe für α_D mit einem Stern versehen sind, sind die Beobachtungen im 1 dm-Rohr vorgenommen, der Uebersichtlichkeit wegen aber auf $l = 2$ umgerechnet worden.

	I	II	III	IV	V
Quantum	20 g	12 g	12 g	11.5 g	5.5 g
α_D	-26'	-24'	-10'	+44'	+*44'

Versuch II.

Weinsäure löst sich sehr wenig in Octylalkohol. Daher ist die Veresterung in der Hitze sehr unvollkommen, umso mehr als in Folge der Wasserbildung die Weinsäure schon nach kurzem Erhitzen zu zerfließen beginnt und die Reaction dann noch langsamer verläuft. Daher wurde bei diesem und den späteren Versuchen so verfahren, dass man den Alkohol samt dem darin gelösten Ester, sobald die noch ungelöste Weinsäure syrupös wurde, abgoss und mit einer neuen Menge trockner Weinsäure erhitzte 175 g Octylalkohol ($\alpha_D = -8'$, $l = 2$) wurden mit 100 g Weinsäure 2 Stunden auf 155° erhitzt, abgegossen und in derselben Weise noch einmal mit 100 g und dann mit 50 g Säure behandelt. Der hiernach mit Wasserdämpfen abdestillirte Alkohol wog 67 g und zeigte $\alpha_D = -4'$ ($l = 2$). Die fractionirte Verseifung hatte folgendes Ergebniss:

	I	II	III	IV	V
Quantum	32 g	21 g	15 g	18 g	15 g
α_D	-38'	-22'	+20'	+22'	+14'

Hier ist das Abfallen des Rechts-Drehungsvermögens in der letzten Fraction unregelmässig.

Versuch III.

254 g Octylalkohol ($\alpha_D = -8'$, $l = 2$) wurden wie oben erst mit 147 g Weinsäure 2 Stunden, dann mit einer gleich grossen Menge 3 Stunden erhitzt. Die Menge des unveresterten Alkohols betrug 111 g ($\alpha_D = -4'$, $l = 2$).

Die Verseifung ergab folgende Fractionen:

	I	II	III	IV	V
Quantum	39 g	26 g	24.5 g	18.4 g	32 g
α_D	-31'	-27'	-10'	+36'	+16'

Auch in diesem Falle fällt das Drehungsvermögen bei der letzten Fraction. Diese Unregelmässigkeiten vermögen wir nicht völlig aufzuklären.

Versuch IV.

Ein Theil des bei den früheren Versuchen gewonnenen, rechts-drehenden Alkohols wurde von Neuem verestert. 73 g Octylalkohol ($\alpha_D = + 18'$, $l = 2$) wurden zweimal mit je 42 g Säure wie im vorigen Versuch behandelt. Der unveresterte Alkohol wog 24 g. Die fractionirte Verseifung ergab:

	I	II	III	IV
Quantum	8 g	10.5 g	14 g	12.9 g
α_D	- 20'	+ 20'	+ 22'	+ 30'.

Versuch V.

Ein Theil des bei den früheren Versuchen gewonnenen, links-drehenden Alkohols wurde in ganz analoger Weise verestert. 136 g Octylalkohol ($\alpha_D = - 35'$, $l = 2$) wurden zweimal mit je 79 g Weinsäure erhitzt und 51.5 g vom Drehungsvermögen $\alpha_D = - 30'$ ($l = 2$) zurückgewonnen. Der Ester gab bei der Verseifung folgende Fractionen:

	I	II	IV	V	VI
Quantum	20.7 g	13.4 g	15.3 g	13.5 g	17.2 g
α_D	- 37'	- 30'	- 8'	- 27'	- 27'.

Dieser Versuch hatte also das völlig unerwartete Ergebniss, dass das Drehungsvermögen der Mittelfraction das geringste war. Im Uebrigen war auch bei der ersten Fraction nur noch eine ganz geringe Zunahme des Drehungsvermögens festzustellen. Letzteres würde darauf hindeuten, dass der Alkohol bereits nahezu reinen *l*-Octylalkohol darstellte, wenn nicht die beobachteten Unregelmässigkeiten solche Schlüsse unsicher machen würden. Uebrigens wurde dieser Versuch wiederholt. Das Ergebniss war aber ganz ähnlich. Es möge daher genügen, die erhaltenen Fractionen zu verzeichnen:

	I	II	III	IV	V
Quantum	9.5 g	11.7 g	11.6 g	16.5 g	21.2 g
α_D	- *36'	- 36'	- 19'	- 28'	- 31'

Versuch VI.

Schliesslich wurde noch ein quantitativer Versuch unter Anwendung von *l*-Weinsäure ausgeführt. 73 g inaktiver Octylalkohol wurden zweimal mit je 42 g *l*-Weinsäure erhitzt. Der unveresterte Alkohol wog 30 g und zeigte $\alpha_D = - 1'$ ($l = 2$). Die fractionirte Verseifung ergab:

	I	II	III	IV
Quantum	15.6 g	7.8 g	7 g	9.3 g
α_D	+ 11'	- *22'	*0'	- 3'

In diesem Falle war also die erste Fraction rechtsdrehend, die zweite linksdrehend, wie es zu erwarten war. Unregelmässig aber war, dass die letzten Anteile nahezu inaktiv waren.

Die im Vorstehenden beschriebenen Versuche stimmen zwar in ihren Ergebnissen im Grossen und Ganzen mit der Erwartung überein. Im Einzelnen aber zeigen sich Unregelmässigkeiten, die der Erklärung bedürfen. Wir vermuten, dass diese Unregelmässigkeiten zum Theil darauf zurückzuführen sind, dass der Octylalkohol aus Ricinusöl kein ganz einheitlicher Körper ist. Darauf weisen auch die vielfach weit aus einander gehenden Angaben hin, die von den verschiedenen Autoren über diese Verbindung gemacht worden sind. Eine gewisse Bestätigung für diese Annahme ergab sich, als wir den Alkohol der Oxydation mit Chromsäure unterwarfen. Dabei entsteht in der Hauptmenge Methylhexylketon, daneben aber Fettsäuren und zwar neben Hexylsäure, dem normalen Oxydationsproduct des genannten Ketons, auch eine höher siedende Säure, wahrscheinlich Heptylsäure. Das rohe Säuregemisch sott bei 192—210°, die reine Hexylsäure siedet bei 205°, die Heptylsäure bei 222°. Die Rohsäure wurde fractionirt destillirt. Das bei 203—206° siedende Destillat gab ein Baryumsalz mit 36 pCt. Baryum, während sich für das Hexylat 37.6 pCt., für das Heptylat 34.5 pCt. berechnet. Das bei 206—210° Uebergehende gab ein Salz mit 35.3 pCt. Baryum, bestand also wohl zum grössten Theil aus Heptylsäure. Der Annahme, dass der käufliche Octylalkohol eine Beimengung von Heptylalkohol enthält, steht auch sein constanter Sdp. 177—178° nicht entgegen, denn der normale Heptylalkohol siedet bei 175.5°.

Ein zweiter Umstand, der unsere Versuchsresultate trüben könnte, wäre vielleicht in der Zweiatomigkeit der Weinsäure zu suchen. Voraussetzung für das Gelingen unserer Versuche war, dass beim Erhitzen der Weinsäure mit Octylalkohol nur Estersäuren entstehen würden. Anderen Falles hätte man es bei der Verseifung nicht mit einem Gemenge zweier Ester, sondern mit einem solchen von vier Estern zu thun.

Diese Versuche sollen mit anderen, geeigneten Alkoholen später fortgesetzt werden.