

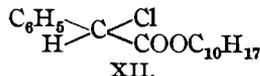
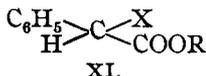
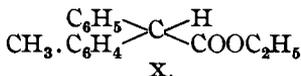
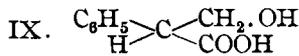
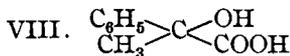
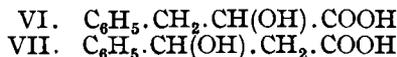
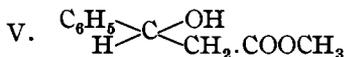
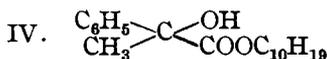
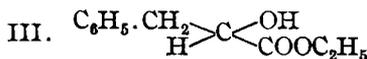
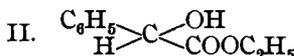
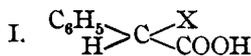
### 172. Alex. McKenzie und Isobel Agnes Smith: Über asymmetrische katalytische Racemisation.

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, Dundee, Schottland, St.-Andrews-Universität.]

(Eingegangen am 16. März 1925.)

Wenn man den Ester einer optisch-aktiven Säure vom Typus I mit alkoholischem Kali verseift, so tritt im Verlaufe der Reaktion ausnahmslos in größerem oder geringerem Umfange Racemisation ein<sup>1</sup>). Wird dann die nach der Verseifung regenerierte Säure polarimetrisch untersucht, ohne daß man sie zuvor einer analytischen Trennung unterwirft, so erweist sie sich stets als optisch unrein. So besitzt z. B. die Mandelsäure, die man bei der Hydrolyse des Äthylesters der *l*-Form (II) selbst unter den mildesten Bedingungen durch Ansäuern und Ausäthern erhält, stets ein Drehungsvermögen, das wesentlich geringer ist als das der reinen *l*-Mandelsäure.

In solchen Fällen machen sich zwei bestimmende Faktoren geltend: (a) eine aromatische Gruppe in direkter Bindung an das asymmetrische Kohlenstoffatom und (b) ein Wasserstoffatom, das ebenfalls direkt an das asymmetrische Kohlenstoffatom gebunden ist und in  $\alpha$ -Stellung zur COOH-Gruppe steht. Wenn sich jedoch anstelle der aromatischen Gruppe (a) in dem Ester eine Gruppe wie Methyl oder Benzyl befindet, die aliphatischen Charakter besitzt, dann tritt bei der Hydrolyse augenscheinlich keine Racemisation ein; in diesem Fall ist der Faktor (b) vorhanden, während der Faktor (a) fehlt. So wurde z. B. bei der Hydrolyse des *l*- $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylesters (III) die *l*-Säure optisch rein zurückgehalten. Wird andererseits das direkt mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundene und in  $\alpha$ -Stellung zum Carboxyl stehende Wasserstoffatom durch einen Kohlenwasserstoff-Rest wie beispielsweise Methyl ersetzt, dann ist die bei der Hydrolyse zurückgewonnene Säure ebenfalls optisch rein; so lieferte z. B. der *l*-Atrolactinsäure-*l*-menthylester (IV) bei der Verseifung optisch reine *l*-Atrolactinsäure. In diesem letzteren Fall ist der Faktor (a) vorhanden, während der Faktor (b) fehlt. Ebenso reicht,



<sup>1</sup>) McKenzie, Soc. 85, 378, 1249 [1904]; McKenzie und Thompson, Soc. 87, 1004 [1905], 91, 789 [1907]; McKenzie und Müller, Soc. 91, 1814 [1907]; McKenzie und Humphries, Soc. 95, 1105 [1909]; Rupe und Kerkovius, B. 45, 1398 [1912]; McKenzie und Widdows, Soc. 107, 702 [1915]; Wren und Still, Soc. 107, 1449 [1915]; Wren und Williams, Soc. 109, 573 [1916]; Wren, Soc. 113, 210 [1918]; McKenzie und Wren, Soc. 115, 602 [1919], 117, 680 [1920].

falls das mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom verbundene Wasserstoffatom sich in  $\beta$ -Stellung befindet, das Vorhandensein einer Phenylgruppe in Verbindung mit dem asymmetrischen Kohlenstoffatom nicht dazu aus, um Racemisierung zu verursachen. So gibt z. B. der *d*- $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenylpropionsäure-methylester (V) bei der Hydrolyse optisch reine *d*-Säure<sup>2)</sup>. Von Interesse war auch eine Untersuchung über die Hydrolyse der Ester der 4 isomeren optisch-aktiven Phenylmilchsäuren von den Formeln VI–IX, da von diesen Estern nur die Tropate<sup>3)</sup> unter der Einwirkung von alkoholischem Alkali eine Racemisierung erleiden. Beachtenswert erscheint ferner, daß sich eine Racemisierung auch bei solchen Verbindungen erreichen läßt, welche überhaupt keine Hydroxylgruppe enthalten; so liefert beispielsweise der Äthylester der *d*-Phenyl-*p*-tolyl-essigsäure (X) bei der Hydrolyse mit alkoholischem Kali die racemische Form der Säure.

In Bezug auf den Mechanismus, der diese Vorgänge regelt, hat nun das Studium der partiellen Hydrolyse optisch-aktiver Ester bereits viel Licht verbreitet. Werden z. B. die Ester der *l*- $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenylpropionsäure oder *l*-Atrolactinsäure mit alkoholischem Kali hydrolysiert, das aber seiner Menge nach zu einer vollständigen Verseifung nicht ausreichend ist, so erweist sich der nicht hydrolysierte Anteil des Esters als optisch rein. Das Verhalten eines Esters vom Typus XI ist hierbei allerdings insofern ein abweichendes, als derjenige Teil des Esters, der die Hydrolyse unverseift überstanden hat, niemals optisch rein ist. Wird z. B. der *l*-Mandelsäure-äthylester nur partiell hydrolysiert, so liefert der unverseift gebliebene Teil bei der polarimetrischen Prüfung einen Wert, der weit unterhalb des Drehungsvermögens der homogenen Substanz liegt. Wir sind der Ansicht, daß in Fällen der letzterwähnten Art die Hydrolyse in ihrer ersten Phase zur Bildung eines instabilen Komplexes führt, in welchem das Kaliumäthylat mit dem Ester verbunden erscheint, und daß erst nach der Bildung dieses Komplexes die Wanderungsfähigkeit des Wasserstoffatoms ins Spiel tritt. Im Sinne dieser Anschauung übt das Kaliumäthylat mithin eine katalytische Wirkung aus.

Die *d*- und die *l*-Phenylchlor-essigsäure<sup>4)</sup>, sowie die *l*-Phenylbrom-essigsäure<sup>5)</sup> sind bereits im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Waldensche Umkehrung beschrieben worden; auch die *l*-Menthylester dieser Säuren sind schon von den Verfassern der vorliegenden Arbeit untersucht worden<sup>6)</sup>. In Fortsetzung der letzterwähnten Untersuchung wird nunmehr an dieser Stelle gezeigt, daß der *l*-Bornylester der *d,l*-Phenylchlor-essigsäure beim Umkrystallisieren aus rektifiziertem Alkohol eine Spaltung erleidet und dadurch uns eine Methode zur Darstellung der *l*-Bornylester der *d*- bzw. *l*-Säure an die Hand gegeben hat. Daß bei der Hydrolyse des *l*-Bornyl-*l*-phenylchloracetates (XII) eine Racemisierung eintreten würde, war natürlich keineswegs überraschend, da in diesem Falle die beiden Faktoren (a) und (b), welche, wie eingangs erwähnt, von Einfluß auf die Racemisierung erscheinen, vorhanden sind. Mit Rücksicht hierauf war nicht zu erwarten, daß die sich direkt bei der Hydrolyse dieses Bornyl-

<sup>2)</sup> McKenzie und Martin, Soc. **103**, 112 [1913].

<sup>3)</sup> Gadamer, J. pr. [2] **87**, 312 [1913].

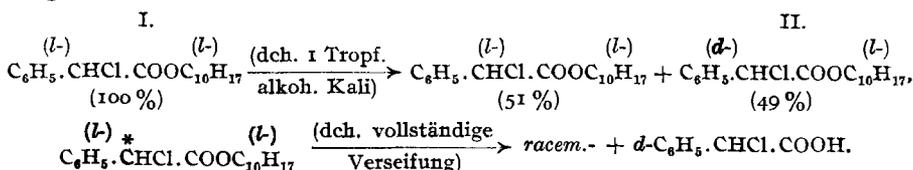
<sup>4)</sup> McKenzie und Clough, Soc. **93**, 811 [1908], **95**, 777 [1909].

<sup>5)</sup> McKenzie und Walker, Soc. **107**, 1685 [1915].

<sup>6)</sup> McKenzie und Smith, Soc. **123**, 1962 [1923], **125**, 1582 [1924].

esters bildende Säure optisch reine *l*-Phenyl-chlor-essigsäure sein würde, welche in äthylalkoholischer Lösung bei  $c = 2.002$  das hohe Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -155.8^\circ$  besitzt. Bei der ersten Überlegung würde man allerdings wohl vorausgesagt haben, daß die entstehende Säure entweder das partiell racemisierte *l*-Derivat oder eine optisch ganz inaktive Säure sein würde. Was man jedoch in Wirklichkeit erhält, ist eine rechtsdrehende Säure, deren  $[\alpha]_D$  in Äthylalkohol bei  $c = 9.826$  allerdings nur  $+1^\circ$  beträgt, falls die Hydrolyse bei gewöhnlicher Temperatur und mit einem geringen Überschuß an alkoholischem Kali vorgenommen wird.

Der *l*-Bornylester der *l*-Phenyl-chlor-essigsäure hat in Äthylalkohol bei  $c = 1.2816$  das  $[\alpha]_D -98.7^\circ$ . Wird er bei gewöhnlicher Temperatur mit der Hälfte derjenigen Menge alkoholischen Kalis behandelt, die für eine vollständige Verseifung erforderlich wäre, und wird der nicht hydrolysierte Anteil des Esters dann von dem Kaliumsalz und dem Borneol getrennt, so weist der auf diese Weise zurückgewonnene Ester ein wesentlich geringeres Drehungsvermögen auf als das ursprüngliche Präparat: der gefundene Wert war  $[\alpha]_D = -31.9^\circ$  für  $c = 1.318$  in Äthylalkohol. Dieser Wert entspricht dem eines Gemisches von 51% *l*-Bornyl-*l*-phenylchloracetat mit 49% *l*-Bornyl-*d*-phenylchloracetat. Es ist bemerkenswert, daß ein mit diesem identisches Ester-Gemisch sich erhalten läßt, wenn man nur einen einzigen Tropfen alkoholischen Kalis zu einer alkoholischen Lösung von *l*-Bornyl-*l*-phenylchloracetat hinzufügt. Tatsächlich verläuft die katalytische Racemisierung zu Beginn der Umsetzung außerordentlich schnell: so war z. B. der ursprünglich beobachtete Drehungswinkel  $\alpha_D = -2.81^\circ$ ; er fiel aber schon innerhalb  $1\frac{1}{2}$  Min. nach dem Hinzugeben eines Tropfens Alkali auf  $-2.16^\circ$ . Auf diesem Wege ist es mithin möglich, die folgenden Verwandlungen zu bewirken:



Das letztere Ergebnis erscheint etwas anomal, vielleicht aber vermag die folgende Interpretation den Vorgang ebenso annehmbar zu deuten, wie irgendeine andere Erklärung. Beim Hinzufügen des alkoholischen Alkalis zu I tritt an dem mit \* bezeichneten Kohlenstoffatom Inversion ein und veranlaßt, daß sofort die Racemisierung beginnt; andererseits ist die *l*-Bornylgruppe stabil und erleidet eine solche Inversion nicht. Dementsprechend ergibt sich ein Gemisch aus ungefähr gleichen Mengen I und II. Wenn man nun die Methode von Marckwald und McKenzie<sup>7)</sup> zur fraktionierten Esterifizierung einer racemischen Säure mit einem optisch-aktiven Alkohol auf die Veresterung der *racem.* Phenyl-chlor-essigsäure mit *l*-Borneol überträgt, so findet man, daß sich I etwas rascher bildet als II, da die unesterifiziert gebliebene chlorierte Säure nach rechts dreht. Hieraus läßt sich in Bezug auf die beiden diastereoisomeren Ester schließen, daß derjenige, der sich am raschesten bildet, auch am schnellsten wieder verseift

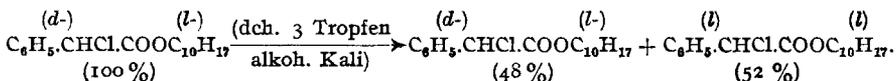
<sup>7)</sup> Marckwald und McKenzie, B. **32**, 2130 [1899], **33**, 208 [1900], **34**, 469 [1901]; vergl. Walden, B. **32**, 2703 [1899]; E. Fischer, B. **32**, 3617 [1899].

werden wird; d. h. I wird der Hydrolyse schneller unterliegen als II. In den ersten Stadien der Verseifung ist das resultierende Kaliumsalz praktisch inaktiv, während die katalytische Racemisation des nicht hydrolysierten Esters in derselben Zeit ebenfalls in der Richtung voranschreitet, daß annähernd gleiche Beträge von I und II gebildet werden. Gegen Ende der Hydrolyse vermindert sich die Konzentration des Alkalis jedoch in solchem Ausmaße, daß das Mengenverhältnis von II zu I in dem nicht hydrolysierten Ester etwas ansteigt, trotz der Wirkung des Katalysators, und das resultierende Kaliumsalz dreht dementsprechend in diesem Stadium des Versuchs schwach nach rechts.

Der *l*-Bornylester der *l*-Phenyl-chlor-essigsäure unterscheidet sich dementsprechend von dem *l*-Menthylester der gleichen Säure in dem Sinne, daß der erstere bei der vollständigen Hydrolyse eine schwach rechts drehende Säure liefert, während die aus dem an zweiter Stelle genannten Ester unter ähnlichen Bedingungen gewonnene Säure schwach linksdrehend ist. In diesem Zusammenhang erscheint auch bemerkenswert, daß, während die Katalyse des *l*-Bornylesters zu einem Gemisch von annähernd gleichen Mengen der Diastereoisomeren führt, die Katalyse des *l*-Menthylesters ein Gemisch ergibt, in welchem der Mentylester der *l*-Säure in sehr merklichem Überschuß vorhanden ist<sup>8)</sup>.

Die bei vollständiger Hydrolyse von I gewonnene Säure enthält stets eine geringe Beimischung von Mandelsäure neben der Phenyl-chlor-essigsäure; dies ist jedoch unvermeidlich, weil während der Dauer der Verseifung immer ein geringer Austausch von Chlor gegen Hydroxyl vor sich geht. Die beobachtete geringe Rechtsdrehung darf jedoch nicht der vorhandenen Mandelsäure zugeschrieben werden, da bereits gezeigt werden konnte<sup>9)</sup>, daß die Austausch-Racemisierung, welche die Hydroxylierung der *l*-Phenyl-chlor-essigsäure begleitet, von sehr ausgesprochenem Einfluß ist.

Der *l*-Bornylester der *d*-Phenyl-chlor-essigsäure hat bei  $c = 1.3972$  in Äthylalkohol das  $[\alpha]_D + 38.6^\circ$ . Auch hier tritt die katalytische Racemisation völlig deutlich zutage, denn das Hinzufügen von nur 3 Tropfen alkoholischem Alkali zu einer Lösung mit der Rechtsdrehung  $\alpha_D = +1^\circ$  verursacht bereits innerhalb 1 Min. einen Drehungswechsel nach links hinüber ( $\alpha_D = -0.37^\circ$ ). Diese Linksdrehung nimmt dann allmählich zu, bis sie den konstanten Betrag von  $-0.95^\circ$  nach 15 Min. erreicht hat und gleichzeitig die folgende Umwandlung durchgeföhrt ist:



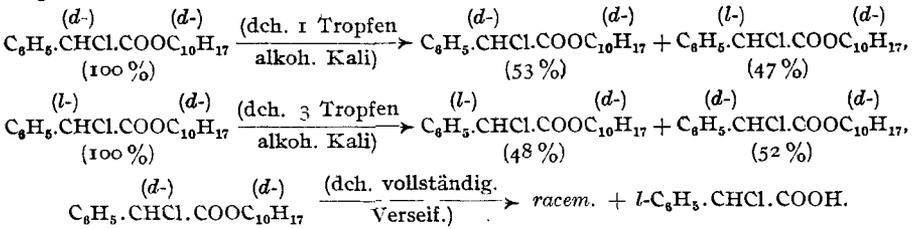
Wenn I und II hinsichtlich der Geschwindigkeit, mit welcher sie der Katalyse unterliegen, zu einander im Gegensatz stehen, so zeigt sich, daß diese Geschwindigkeit bei II größer ist als bei I.

Wir stellten dann zunächst die entsprechenden Ester des *d*-Borneols dar. Auch hier bot die Krystallisation des *d*-Bornylesters der *racem.* Phenyl-chlor-essigsäure aus rektifiziertem Alkohol ein bequemes Mittel zur Gewinnung des *d*-Säure-esters dar, während der isomere Ester durch Esterifizieren der *l*-Säure bereitet werden mußte. Die nachstehend skizzierten

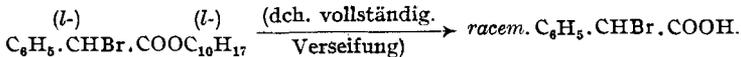
<sup>8)</sup> McKenzie und Smith, a. a. O.

<sup>9)</sup> McKenzie und Clough, a. a. O.

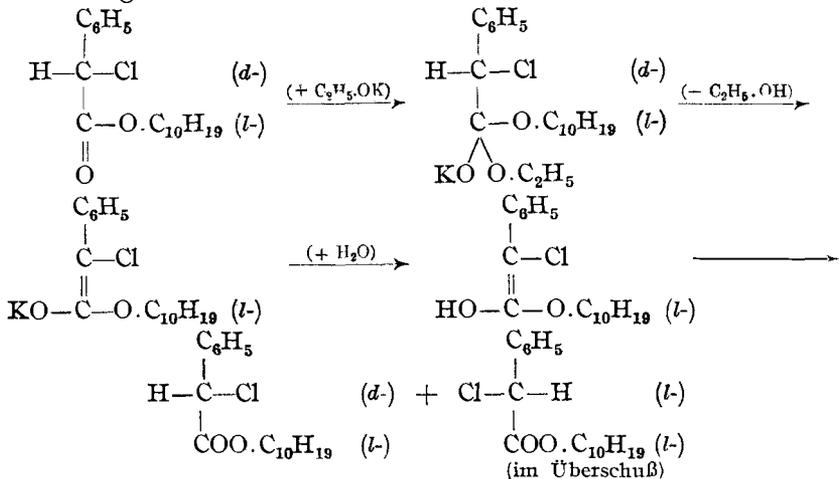
Übergänge bilden eine enge Parallele zu denen, welche die Ester des *l*-Borneols zeigen:



Nummehr wurde die *racem.* Phenyl-brom-essigsäure mit *l*-Borneol esterifiziert und das Produkt so lange umkrystallisiert, bis der Ester der *l*-Säure in reiner Form vorlag. Das spez. Drehungsvermögens dieses Esters fiel innerhalb 3 Stdn. nach Beginn der Einwirkung von 3 Tropfen alkohol. Kalis von  $[\alpha]_D = -95.8^\circ$  auf  $[\alpha]_D = -28^\circ$ . Als auch dieser Ester unter den üblichen milden Bedingungen hydrolysiert wurde, ergab sich folgendes Resultat:



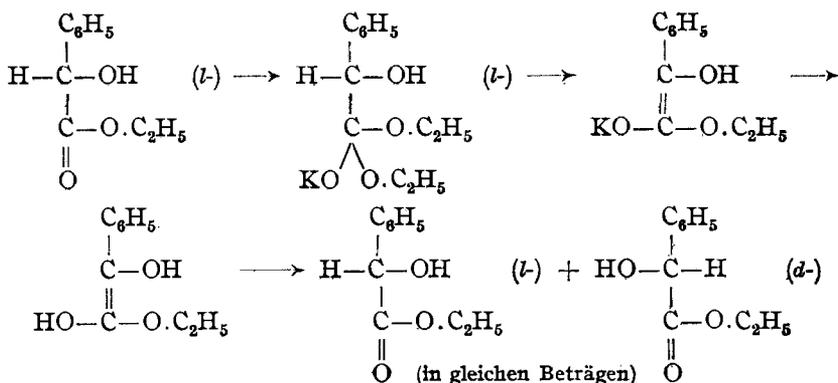
Es ist bereits in einer früheren Mitteilung<sup>10)</sup> darauf hingewiesen worden, daß der *l*-Phenyl-chlor-essigsäure-*l*-menthylester mit dem Drehungsvermögen  $[\alpha]_D = -149.8^\circ$  in Äthylalkohol sich beim Zufügen nur eines einzigen Tropfens alkohol. Kalilauge in ein Ester-Gemisch mit einem  $[\alpha]_D$  von angenähert  $-86^\circ$  verwandelt. Dieser selbe Wert wird erreicht, wenn man den *d*-Phenyl-chlor-essigsäure-*l*-menthylester mit dem  $[\alpha]_D = +5.6^\circ$  einer ähnlichen Behandlung unterwirft. Da der *l*-Menthylester der *d*, *l*-Phenyl-chlor-essigsäure das  $[\alpha]_D = -72.2^\circ$  besitzt, so ist es klar, daß die Wirkung des Katalysators hier darin gipfelt, daß er die Umwandlung jedes dieser beiden Diastereoisomeren in ein Ester-Gemisch veranlaßt, in welchem der Ester der *l*-Säure überwiegt. Wählt man den *d*-Ester als Beispiel, so ergibt sich für diese Umwandlungen unserer Ansicht nach das folgende Bild:



<sup>10)</sup> McKenzie und Smith, a. a. O.

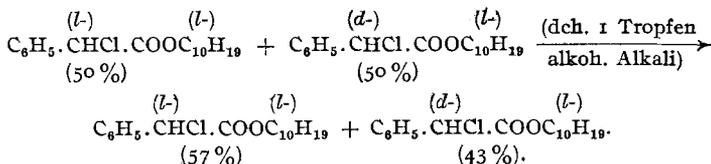
Im Sinne dieses Schemas muß die *l*-Menthylgruppe einen richtenden Einfluß auf die Desmotropie ausüben, welche mit der endgültigen Gruppierung einhergeht. In diesem Beispiel tritt der besondere Fall ein, daß der in dem resultierenden Gemisch im Überschuß vorhandene Ester mit dem ursprünglichen Ester nicht identisch, sondern diastereomer ist. Solche Reaktionsfolge ist ein Beispiel für die asymmetrische katalytische Racemisation, welchen Ausdruck wir auf die Verwandlung eines diastereoisomeren Menthyl- oder Bornylesters in ein Ester-Gemisch anwenden möchten, in welchem eines der Diastereoisomeren überwiegt, nachdem sich das Gleichgewicht unter dem Einfluß des alkohol. Alkalis eingestellt hat.

Der Gegensatz, der hier zu einem Ester wie das *l*-Mandelsäure-äthylester besteht, ist augenfällig:



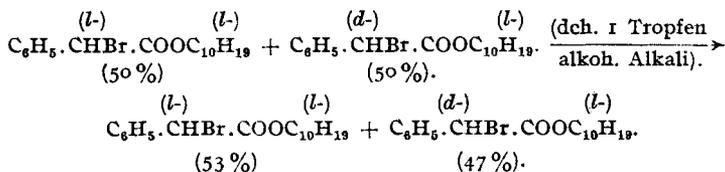
Hier wirkt die Äthylgruppe nicht asymmetrisch, und dementsprechend entstehen unter dem Einfluß des Kaliumäthylats gleiche Mengen der beiden Spiegelbilder. Eine Umwandlung dieser letzteren Art läßt sich demgemäß als eine symmetrische katalytische Racemisation bezeichnen.

Als logische Folge der voranstehenden Darlegungen und unserer im Anschluß daran ausgeführten Arbeiten hielten wir es für wahrscheinlich, daß der richtende Einfluß einer optisch aktiven Terpen-Gruppe dazu benutzt werden könnte, um ein Gemisch gleicher Mengen von diastereoisomeren Estern quantitativ in ein Gemisch aus ungleichen Mengen derselben Ester zu verwandeln. Dieser Gedanke gelangte in Versuchen zur Ausführung, welche das nachstehende Schema veranschaulicht:



Bei dem betr. Versuch veränderte sich der beobachtete Drehungswinkel deutlich von dem ursprünglichen Wert  $\alpha_D = -2.09^\circ$  des Gemisches aus gleichen Mengen der Diastereoisomeren innerhalb von 35 Min. zu  $\alpha_D = -2.40^\circ$ . Bei einem anderen Versuch, bei welchem 3 Tropfen alkohol. Kali zugesetzt wurden, ging der Anfangswert  $\alpha_{5461} = -4.02^\circ$  im Laufe von 20 Min. in  $\alpha_{5461} = -4.71^\circ$  über.

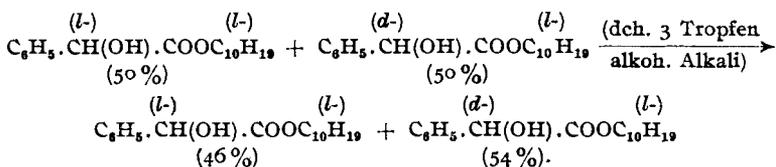
Ein ähnliches Ergebnis wurde mit einem Gemisch aus gleichen Mengen der diastereoisomeren Phenyl-brom-essigsäure-*l*-menthylester erzielt:



Auch das Hinzufügen von 1 Tropfen alkohol. Kali zu einer Lösung des *d*-Bornylesters der *d, l*-Phenyl-chlor-essigsäure verursachte ein leichtes Ansteigen des Drehungsvermögens, wie dies sich aus den Ergebnissen, die auf S. 897/898 geschildert sind, voraussehen ließ.

Das erste Beispiel für die Spaltbarkeit einer optisch inaktiven Säure, der *racem.* Mandelsäure, durch Kombinieren derselben mit einem optisch aktiven Alkohol, dem *l*-Menthol, und daran anschließende fraktionierte Verseifung des Produktes ist seinerzeit von Marckwald und McKenzie<sup>11)</sup> gegeben worden. Später stellte es sich dann heraus, daß der *l*-Menthylester der *racem.* Mandelsäure ein partiellracemischer Ester ist<sup>12)</sup>. Obgleich sich dieser Ester in äthylalkohol. Lösung so verhält, als ob er ein Gemisch gleicher Mengen der Diastereoisomeren sei, erwies es sich doch als unmöglich, ihn durch fraktionierte Krystallisation aus irgendeinem Lösungsmittel zu spalten, weil die Umwandlungstemperatur augenscheinlich beträchtlich unter 0° liegt. Auch bei wiederholtem Umkrystallisieren bestanden die sich abscheidenden Krystalle ausnahmslos aus der ursprünglichen Substanz, so daß in dieser Hinsicht das Verhalten des Esters von dem der auf diesem Wege spaltbaren Menthyl- und Bornylester der *d, l*-Phenyl-halogen-essigsäuren völlig abweicht.

In einer früheren Mitteilung<sup>13)</sup> ist bereits gezeigt worden, daß auch bei der Hydrolyse der diastereomeren Mandelsäure-*l*-menthylester eine katalytische Racemisation eintritt. So war, nach der Hydrolyse des *l*-Mandelsäure-*l*-menthylesters mit  $[\alpha]_D = -137.9^\circ$  (in Äthylalkohol) mit einer ungenügenden Menge alkohol. Kalis der abgeschiedene Anteil des nicht hydrolysierten Esters nicht mehr homogen, da der Wert für das  $[\alpha]_D$  auf  $-105^\circ$  gefallen war. Der isomere *l*-Menthylester der *d*-Mandelsäure mit einem  $[\alpha]_D$  von  $-9.3^\circ$  wurde durch entsprechende Behandlung in ein Ester-Gemisch mit dem  $[\alpha]_D = -51.9^\circ$  übergeführt. Hierbei finden, wie sich nunmehr zeigen läßt, die folgenden Umwandlungen statt:



Hierbei ist jedoch zu beachten, daß sich die katalytische Racemisierung in diesem Fall sehr viel langsamer vollzieht als in den anderen, weiter oben behandelten Fällen, und es hat demnach als wahrscheinlich zu gelten, daß

<sup>11)</sup> a. a. O.; vergl. McKenzie und Müller, Soc. **91**, 1814 [1907].

<sup>12)</sup> McKenzie, Soc. **86**, 378 [1904]; Findlay und Hickmans, Soc. **91**, 905 [1907], **95**, 1386 [1909].

<sup>13)</sup> McKenzie und Wren, Soc. **117**, 680 [1920].

hier der gesamte Katalysator schon für die Hydrolyse des Esters verbraucht ist, bevor sich das Gleichgewicht zwischen ihnen endgültig einstellt.

### Beschreibung der Versuche.

Spaltung des *l*-Bornylesters der *d, l*-Phenyl-chlor-essigsäure in seine Diastereoisomeren.

Das verwendete *l*-Borneol wurde aus *Blumea balsamifera* hergestellt und gab in äthylalkoholischer Lösung den richtigen Wert für die spez. Drehung.

40 g *racem.* Phenyl-chlor-essigsäure wurden durch 6-stdg. Erhitzen mit einem Überschuß an *l*-Borneol (100 g) auf 100° bei Gegenwart von Chlorwasserstoff verestert. Die ätherische Lösung des Produktes wurde mit Wasser und dann mit einer verd. Lösung von Natriumbicarbonat gewaschen, der Äther verdampft und schließlich der Überschuß an Borneol durch Destillieren mit Wasserdampf entfernt. Das resultierende Öl erstarrte beim Abkühlen. Die feste Masse wurde 6-mal aus rektifiziertem Alkohol umkrystallisiert. Nach dieser Behandlung war der Ester homogen, wie der Wert für die spez. Drehung erkennen ließ, der auch nach einigen weiteren Krystallisationen sich nicht mehr änderte. Ausbeute 21 g.

Der *l*-Phenyl-chlor-essigsäure-*l*-bornylester,  $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot COOC_{10}H_{17}$ , scheidet sich aus Äthylalkohol in Nadeln ab, die bei 97.5–98.5° schmelzen. Der Chlor-Gehalt wurde zu 11.5% gefunden, während sich 11.6% berechnen. Der Ester ist in Äther, Aceton, Benzol, Toluol und Chloroform leicht löslich, etwas schwerer in leichtem Petroläther und nur spärlich in Äthylalkohol.

In Äthylalkohol:  $l = 2$ ,  $c = 1.2816$ ,  $\alpha_D^{15} = -2.53^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{15} = -98.7^\circ$ ;  $\alpha_{5461}^{15} = -2.98^\circ$ ,  $[\alpha]_{5461}^{15} = -116.3^\circ$ .

In Benzol:  $l = 2$ ,  $c = 2.1872$ ,  $\alpha_D^{15} = -4.49^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{15} = -102.6^\circ$ ;  $\alpha_{5461}^{15} = -5.29^\circ$ ,  $[\alpha]_{5461}^{15} = -120.9^\circ$ .

Durch fraktionierte Krystallisation des Produktes in den Mutterlaugen von der obigen Spaltung wurde schließlich auch das Diastereoisomere in reiner Form erhalten; die Abscheidung ist jedoch ziemlich langwierig.

Das *l*-Bornyl-*d*-phenylchloracetat scheidet sich aus Äthylalkohol in zu Rosetten gruppierten Nadeln ab und schmilzt bei 53–54°. Cl gef. 11.5, ber. 11.6%. In Äthylalkohol ist der Ester ziemlich wenig löslich.

In Äthylalkohol:  $l = 2$ ,  $c = 1.3972$ ,  $\alpha_D^{12} = +1.08^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{12} = +38.6^\circ$ ;  $\alpha_{5461}^{12} = +1.28^\circ$ ,  $[\alpha]_{5461}^{12} = +45.8^\circ$ .

### Hydrolyse des *l*-Bornyl-*l*-phenylchloracetats.

Vollständige Hydrolyse mit einem Überschuß an alkohol. Kali: 24.5 ccm einer 0.4589-n. äthylalkohol. Kalilauge und 20 ccm Äthylalkohol wurden zu 3 g des Esters hinzugegeben, während der theoretisch erforderliche Betrag an Alkali sich zu 21.3 ccm berechnet. Nachdem das Gemisch 5 Tage bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, wurde der Alkohol bei Zimmertemperatur unter vermindertem Druck verdampft, Wasser hinzugefügt und das Borneol durch 9-malige Extraktion mit Äther vollständig entfernt. Die wäßrige Lösung wurde dann mit verd. Schwefelsäure angesäuert und die chlorierte Säure mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet und

der Äther bei gewöhnlicher Temperatur abgedunstet. Die Lösung der so erhaltenen Säure (1.5 g) in Äthylalkohol zeigte eine geringe Rechtsdrehung:

$$l = 2, c = 9.826, \alpha_D^{16} + 0.17^{\circ}, [\alpha]_D^{16} + 0.9^{\circ}; \alpha_{5461}^{16} = +0.20^{\circ}, [\alpha]_{5461}^{16} = +1.0^{\circ}.$$

Diese chlorierte Säure enthielt unvermeidlicherweise einen gewissen Betrag an der zugehörigen Mandelsäure, die sich infolge der Gegenwart von Wasser durch Austausch von Chlor gegen die Hydroxylgruppe gebildet hatte. Dies kam auch bei der Bestimmung des Halogen-Gehaltes in dem Säure-Gemisch zum Ausdruck, die 18.4% Cl ergab, während sich für  $C_8H_7O_2Cl$  20.8% berechnen.

Die oben angegebene Rechtsdrehung fand sich bei einem zweiten Versuch bestätigt.

Partielle Hydrolyse mit ungenügenden Mengen alkoholischen Kalis:

22 ccm einer 0.4589-n. alkohol. Kalilauge wurden zu einer Lösung von 6 g *l*-Bornyl-*l*-phenylchloracetat in 100 ccm Äthylalkohol hinzugefügt, während zur vollständigen Verseifung der zu dem Versuch benutzten Estermenge theoretisch 42.6 ccm eines Alkalis von der angegebenen Stärke erforderlich sind. Nach 6-tägigem Stehen des Gemisches bei gewöhnlicher Temperatur wurde der Alkohol wie oben angegeben entfernt, Wasser hinzugegeben und das Gemisch von Borneol und nicht hydrolysiertem Ester durch 8-maliges Ausschütteln mit Äther restlos entfernt. Die wäßrige Lösung des Kaliumsalzes gab beim Ansäuern und Extrahieren mit Äther eine Säure, die sich als schwach rechtsdrehend erwies. Die Menge des nicht verseiften Esters, der durch Dampf-Destillation von Borneol befreit worden war, stellte sich auf 1.35 g (Cl gef. 10.98, ber. 11.56%).

In Äthylalkohol:  $l = 2, c = 1.318, \alpha_D^{12.5} = -0.84^{\circ}, [\alpha]_D^{12.5} = -31.9^{\circ}; \alpha_{5461}^{12.5} = -0.99^{\circ}, [\alpha]_{5461}^{12.5} = -37.6^{\circ}.$

Dieser Wert entspricht dem sich für ein Gemisch aus 51% des ursprünglichen Esters mit 49% des rechtsdrehenden Esters berechnenden.

Katalytische Racemisation des *l*-Bornyl-*l*-phenylchloracetates durch eine Spur alkoholisches Alkali.

Eine äthylalkohol. Lösung von 0.3612 g des Esters wurde auf 25 ccm verdünnt; im 2-dm-Rohr war das  $\alpha_D$  dann =  $-2.91^{\circ}$ . Diese Lösung wurde im Polarimeterrohr mit 3 Tropfen (0.06 ccm) einer 0.4487-n. äthylalkohol. Kalilauge vermischt und die Drehung hiernach in bestimmten Zwischenräumen ermittelt. Da die Drehung sich außerordentlich schnell änderte, konnte in diesem und in anderen ähnlichen Fällen nur eine Beobachtung unter  $\alpha_D$  gemacht werden; unter  $t$  sind die Zeiten aufgeführt, die nach dem Zufügen des Alkalis verstrichen waren:

$t$	$\alpha_D$	$t$	$\alpha_D$	$t$	$\alpha_D$
40 Sek.	$-2.07^{\circ}$	2½ Min.	$-1.23^{\circ}$	3½ Stdn.	$-0.97^{\circ}$
70 „	$-1.66^{\circ}$	3 „	$-1.12^{\circ}$	22 „	$-0.92^{\circ}$
1½ Min.	$-1.45^{\circ}$	4 „	$-1.02$		
2 „	$-1.27^{\circ}$	18 „	$-1.01$		

Legt man den nach 3½ Stdn. erhaltenen Wert zugrunde, so ergibt sich das  $[\alpha]_D$  zu angenähert  $-33.6^{\circ}$ . Das gewonnene Ester-Gemisch setzt sich dementsprechend aus 53% des *l*-Esters und 47% des *d*-Esters zusammen.

Die Wirkung des Zusatzes von nur einem Tropfen (0.02 ccm) alkohol. Kalilauge kam wie folgt zum Ausdruck (die Anfangsdrehung vor dem Hinzugeben des Alkalis war bei  $l = 2$   $\alpha_D = -2.81^0$ ):

$t$	$\alpha_D$	$t$	$\alpha_D$	$t$	$\alpha_D$
$\frac{1}{2}$ Min.	$-2.62^0$	4 Min.	$-1.64^0$	24 Min.	$-1.02^0$
1 „	$-2.36^0$	6 „	$-1.44^0$	120 „	$-0.95^0$
$1\frac{1}{2}$ „	$-2.16^0$	8 „	$-1.34^0$	$5\frac{1}{2}$ Stdn.	$-0.91^0$
2 „	$-2.04^0$	12 „	$-1.17^0$	23 „	$-0.88$
3 „	$-1.78^0$	16 „	$-1.12^0$		

Rechnet man unter Benutzung des nach  $5\frac{1}{2}$  Stdn. abgelesenen Wertes, so ergibt sich ein  $[\alpha]_D$  von annähernd  $-31.5^0$ , und die entsprechende Ester-Mischung besteht dann aus 51% des links- und 49% des rechtsdrehenden Esters.

Katalytische Racemisation des *l*-Bornyl-*d*-phenylchloracetates durch eine Spur alkoholischen Alkalis.

0.3612 g des *d*-Esters, gelöst in 25 ccm Äthylalkohol, wurden der Einwirkung von 3 Tropfen (0.06 ccm) 0.4487-*n*. alkohol. Kalilauge ausgesetzt; das ursprüngliche  $\alpha_D$  bei  $l = 2$  war  $+1.00^0$ .

$t$	$\alpha_D$	$t$	$\alpha_D$	$t$	$\alpha_D$
$\frac{1}{2}$ Min.	$+0.23^0$	$2\frac{1}{2}$ Min.	$-0.79^0$	$1\frac{3}{4}$ Stdn.	$-0.95^0$
1 „	$-0.37^0$	3 „	$-0.87^0$	18 „	$-0.88^0$
$1\frac{1}{2}$ „	$-0.60^0$	4 „	$-0.92^0$		
2 „	$-0.74^0$	15 „	$-0.95^0$		

Der Wert für das  $[\alpha]_D$ ; stellt sich nach  $1\frac{3}{4}$  Stdn. auf angenähert  $-32.9^0$ ; das Ester-Gemisch enthielt demgemäß ungefähr 48% *d*- und 52% *l*-Verbindung. In diesem Fall überwog der ursprüngliche Ester in dem erhaltenen Gemisch nicht.

Spaltung des *d*-Bornyl-*d*,*l*-phenylchloracetates in die beiden Diastereoisomeren.

Das verwendete *d*-Borneol war durch Einwirkung von Chlorzink auf die gemischten Krystalle von *d*-Borneol und *l*-Isorneol gewonnen, die bei der Reduktion von *d*-Campher resultieren<sup>14)</sup>. Der Zahlenwert der spez. Drehung in Äthylalkohol stimmte mit dem des *l*-Borneols überein.

Die Esterifizierung von 10 g *racem.* Phenyl-chlor-essigsäure mit 30 g *d*-Borneol nach der Chlorwasserstoff-Methode wurde so ausgeführt, wie es bei der Spaltung des *l*-Bornyl-*d*,*l*-phenylchloracetates soeben beschrieben worden ist. Nach 4-maligem Umkrystallisieren des Rohesters aus rektifiziertem Alkohol wurden 5.9 g des optisch reinen Esters der *d*-Säure erhalten. Als der Ester dann noch weiter umkrystallisiert wurde, erwies sich der Wert für das Drehungsvermögen als bereits konstant.

Das *d*-Bornyl-*d*-phenylchloracetat,  $C_6H_5.CHCl.COOC_{10}H_{17}$ , scheidet sich aus Äthylalkohol in Nadeln ab, die bei  $97.5-98.5^0$  schmelzen. Cl gef. 11.52, ber. 11.56%.

In Äthylalkohol:  $l$  2,  $c = 1.2104$ ,  $\alpha_D^{14.5} + 2.40^0$ ,  $[\alpha]_D^{14.5} = +99.1^0$ .

<sup>14)</sup> Pickard und Littlebury, Soc. **91**, 1973 [1907]; vergl. McKenzie und Wren, Soc. **91**, 1215 [1907].

Der Schmelzpunkt dieses Esters ist identisch mit dem seines Spiegelbildes, und auch die Werte für die spez. Rotation fallen praktisch miteinander zusammen.

Für die Darstellung des diastereoisomeren Esters wurde die *l*-Phenylchlor-essigsäure durch Spalten der Racemverbindung mittels Morphins bereitet. Die Veresterung mit *d*-Borneol wurde auch in diesem Fall unter Zuhilfenahme von Chlorwasserstoff bewirkt.

Das *d*-Bornyl-*l*-phenylchloracetat krystallisiert aus Äthylalkohol in Nadeln, die bei der gleichen Temperatur wie das Spiegelbild, nämlich bei 53–54°, schmelzen. Cl gef. 11.46, ber. 11.56%.

In Äthylalkohol:  $l = 2$ ,  $c = 1.7652$ ,  $\alpha_{5461}^{14} = -1.58^\circ$ ,  $[\alpha]_{5461}^{14} = -44.8^\circ$ .

Hydrolyse des *d*-Bornyl-*d*-phenylchloracetates.

3 g des Esters wurden mit einem Überschuß an alkohol. Kali verseift, wobei die Bedingungen ähnlich denen waren, die für die Hydrolyse des Spiegelbildes bereits angegeben worden sind. Die Lösung der so erhaltenen Säure drehte in Äthylalkohol schwach nach links:

$l = 2$ ,  $c = 10.752$ ,  $\alpha_{5461}^{14} = -0.25^\circ$ ,  $[\alpha]_{5461}^{14} = -1.2^\circ$ .

Katalytische Racemisierung des *d*-Bornyl-*d*-phenylchloracetates mittels einer Spur von alkoholischem Alkali.

0.3612 g des *d*-Esters wurden in 25 ccm Äthylalkohol gelöst:  $\alpha_D^{13} = +2.90^\circ$  ( $l = 2$ ); dann wurden 3 Tropfen (0.06 ccm) einer 0.4487-*n*. äthylalkohol. Kalilauge hinzugegeben.

$t$	$\alpha_D$	$t$	$\alpha_D$	$t$	$\alpha_D$
1/2 Min.	+ 2.33°	2 1/2 Min.	+ 1.35°	8 Min.	+ 1.08°
1 „	+ 1.88°	3 „	+ 1.24°	12 „	+ 1.00°
1 1/2 „	+ 1.61°	4 „	+ 1.19°	5 Stdn.	+ 0.98°
2 „	+ 1.46°	5 „	+ 1.12°	22 „	+ 0.96°

Legt man den nach 5 Stdn. erhaltenen Wert zugrunde, so findet man ein  $[\alpha]_D$  von angenähert + 33.9°. Das vorliegende Ester-Gemisch enthielt dementsprechend ungefähr 53% *d*- und 47% *l*-Ester.

0.3612 g des *d*-Esters, mit Alkohol zu 25 ccm gelöst, zeigten bei  $l = 2$  das  $\alpha_D^{14.5} = +2.87^\circ$ ; es wurde auch in diesem Fall nur 1 Tropfen (0.02 ccm) einer 0.4487-*n*. äthylalkohol. Kalilauge hinzugegeben.

$t$	$\alpha_D$	$t$	$\alpha_D$	$t$	$\alpha_D$
1/2 Min.	+ 2.71°	4 Min.	+ 2.20°	25 Min.	+ 1.52°
1 „	+ 2.62°	6 „	+ 2.02°	38 „	+ 1.38°
1 1/2 „	+ 2.54°	8 „	+ 1.89°	60 „	+ 1.22°
2 „	+ 2.45°	13 „	+ 1.72°	112 „	+ 0.98°
3 „	+ 2.30°	17 „	+ 1.60°	19 Stdn.	+ 0.96°

Nach Verlauf von 112 Min. war das  $[\alpha]_D$  annähernd + 33.9°; das Ester-Gemisch setzte sich also auch in diesem Fall aus 53% *d*-Ester und 47% *l*-Ester zusammen.

Katalytische Racemisation des *d*-Bornyl-*l*-phenylchloracetates durch eine Spur von alkoholischem Alkali.

3 Tropfen (0.06 ccm) einer 0.4487-*n*. alkohol. Kalilauge wurden zu einer Lösung hinzugegeben, deren  $\alpha_D^{15} = -1.04^\circ$  ( $l = 2$ ) war.

<i>t</i>	$\alpha_D$	<i>t</i>	$\alpha_D$	<i>t</i>	$\alpha_D$
1/2 Min.	-0.41°	2 1/2 Min.	+0.77°	3 1/2 Stdn.	+0.95°
1 „	+0.09°	3 „	+0.84°	22 „	+0.88°
1 1/2 „	+0.44°	4 „	+0.89°		
2 „	+0.64°	14 „	+0.97°		

Nach 3 1/2 Stdn. war das  $[\alpha]_D$  angenähert + 32.9°, entsprechend einem Gemisch von ca. 48% *l*- und 52% *d*-Ester.

#### Fraktionierte Esterifizierung der *racem.* Phenyl-chlor-essigsäure mit den optisch aktiven Borneolen.

Es wurde auch hier die Methode von Marckwald und McKenzie (l. c.) angewendet. 6 g der racemischen chlorhaltigen Säure wurden mit 6 g *l*-Borneol 1 Stde. auf 150° erhitzt. Der unverestert gebliebene Anteil der Säure, der auf die gewöhnliche Weise isoliert wurde, wog 3 g und drehte in Äthylalkohol schwach nach rechts:

$$l = 2, c = 4.2968, \alpha_D^{17} = +0.19^\circ, [\alpha]_D^{17} = +2.2^\circ.$$

Das *l*-Bornyl-*l*-phenylchloracetat bildet sich demgemäß etwas rascher als das Diastereoisomere. Bei einem analogen Versuch, bei welchem 6 g der *racem.* chlorierten Säure mit 9 g *d*-Borneol erhitzt wurden, erwies sich der unverestert gebliebene Anteil (2 g) in äthylalkohol. Lösung als linksdrehend:

$$l = 2, c = 8.259, \alpha_D^{15} = -0.62^\circ, [\alpha]_D^{15} = -3.8^\circ.$$

Das *d*-Bornyl-*d*-phenylchloracetat bildet sich demgemäß etwas schneller als das diastereoisomere *l*-Phenyl-chlor-acetat.

#### Spaltung des *l*-Bornyl-*d*, *l*-phenylbromacetats in seine Diastereoisomeren.

20 g *racem.* Phenyl-brom-essigsäure wurden durch Erhitzen mit 60 g *l*-Borneol auf 100° bei Gegenwart von Chlorwasserstoff verestert; die sich hieran anschließenden Manipulationen wurden in ähnlicher Weise durchgeführt wie in den anderen Fällen. Das Rohgemisch der Ester wurde hiernach so lange aus rektifiziertem Alkohol umgelöst, bis der Wert für das  $[\alpha]_D$  konstant blieb. Hierzu waren 8 Krystallisationen erforderlich; diese lieferten 5 g des nunmehr optisch reinen *l*-Esters.

Das *l*-Bornyl-*l*-phenylbromacetat,  $C_8H_5.CHBr.COOC_{10}H_{17}$ , scheidet sich aus Äthylalkohol in Nadeln ab und schmilzt bei 91.5–92.5°.

In Äthylalkohol:  $l = 2, c = 1.3408, \alpha_D^{13.5} = -2.57^\circ, [\alpha]_D^{13.5} = -95.8^\circ; \alpha_{5461}^{13.5} = -3.05^\circ, [\alpha]_{5461}^{13.5} = -113.7^\circ.$

In Benzol:  $l = 2, c = 2.78, \alpha_D^{14} = -5.62^\circ, [\alpha]_D^{14} = -101.1^\circ; \alpha_{5461}^{14} = -6.80^\circ, [\alpha]_{5461}^{14} = -122.3^\circ.$

Der diastereoisomere Ester wurde nicht in reinem Zustande erhalten; die höchste Rechtsdrehung, die mit einem festen, bei 54–60° schmelzenden Präparat beobachtet wurde, war in Äthylalkohol bei  $c = 1.446 [\alpha]_D = +37.3^\circ.$

#### Hydrolyse des *l*-Bornyl-*l*-phenylbromacetats.

Als 3 g des Esters mit einem geringen Überschuß an alkohol. Kalilauge unter ähnlichen Bedingungen verseift wurden, wie sie bei dem analogen Chlor-Ester zur Anwendung gelangten, erwies sich die isolierte Säure als optisch inaktiv. Diese Säure war ein Gemisch von Phenyl-brom-essig-

säure und Mandelsäure, in welchem der Gehalt an letzterer Säure größer war als bei dem entsprechenden Gemisch, das sich bei der Hydrolyse des *l*-Bornyl-*l*-phenylchloracetats ergeben hatte. Das Brom wird demgemäß bei der Einwirkung des Wassers auf die Phenyl-brom-essigsäure leichter als das Chlor bei der Phenyl-chlor-essigsäure gegen Hydroxyl ausgetauscht. Wird die *l*-Brom-Säure mit Wasser behandelt, so ist die Bildung der Mandelsäure von einer tiefgehenden Racemisierung begleitet<sup>15)</sup>. Es ließ sich dementsprechend durchaus erwarten, daß das *l*-Bornyl-*l*-phenylbromacetat bei der Hydrolyse eine optisch inaktive Säure liefern würde; denn zu der Racemisation, welche die Hydrolyse begleitet, tritt hier noch additionell die Racemisation hinzu, welche durch den Austausch des Broms gegen die Hydroxylgruppe bedingt wird.

Katalytische Racemisation des *l*-Bornyl-*l*-phenylbromacetats durch eine Spur alkoholischen Alkalis.

3 Tropfen (0.06 ccm) einer 0.4487-*n.* alkohol. Kalilauge wurden zu einer Lösung mit dem  $\alpha_D = -2.71^0$  ( $l = 2$ ) hinzugegeben.

$t$	$\alpha_D$	$t$	$\alpha_D$	$t$	$\alpha_D$
$\frac{1}{2}$ Min.	$-2.25^0$	$2\frac{1}{2}$ Min.	$-1.25^0$	10 Min.	$-0.85^0$
1 „	$-1.81^0$	3 „	$-1.13^0$	1 Stde.	$-0.85^0$
$1\frac{1}{2}$ „	$-1.55^0$	4 „	$-1.00^0$	3 Stdn.	$-0.81^0$
2 „	$-1.39^0$	6 „	$-0.89^0$	22 „	$-0.80^0$

Nach 3 Stdn. war das  $[\alpha]_D$  von  $-95.8^0$  auf annähernd  $-28.0^0$  gesunken.

Asymmetrische Wirkung des alkoholischen Alkalis auf *l*-Menthyl-*d*, *l*-phenylchloracetat.

Ein Gemisch gleicher Gewichtsmengen *l*-Menthyl-*d*-phenylchloracetat (Schmp. 56–57<sup>0</sup>) und *l*-Menthyl-*l*-phenylchloracetat (Schmp. 44.5–45.5<sup>0</sup>) wurde in wasserfreiem Äther gelöst und das Lösungsmittel dann freiwillig verdunsten gelassen<sup>16)</sup>. Der hierbei hinterbleibende feste Stoff schmolz bei 28–29<sup>0</sup>.

Versuch I: Als 0.5858 g mit Äthylalkohol zu 25 ccm gelöst wurden, gaben sie bei  $l = 2$  das  $\alpha_D^{17.5} = -3.41^0$ , woraus sich  $[\alpha]_D^{17.5} = -72.8^0$  ergibt, in Übereinstimmung mit dem früher angegebenen Wert  $[\alpha]_D^{16} = -72.2^0$  bei  $c = 3.9216$ . Dann wurden 3 Tropfen (0.06 ccm) 0.4487-*n.* alkohol. Kalilauge hinzugefügt.

$t$	$\alpha_D$	$t$	$\alpha_D$
1 Min.	$-3.52^0$	5 Min.	$-3.95^0$
2 „	$-3.72^0$	9 „	$-3.99^0$
3 „	$-3.83^0$	15 „	$-3.99^0$

Der nach Verlauf von 9 Min. erhaltene Wert  $\alpha_D = -3.99^0$  entspricht annähernd dem  $[\alpha]_D = -85.1^0$ ; die Lösung enthielt mithin ungefähr 58% *l*-Ester neben 42% des *d*-Esters.

Versuch II: 0.3612 g Ester wurden mit Äthylalkohol zu 25 ccm gelöst;  $[\alpha]_D^{15.5} = -2.09^0$  und daraus  $[\alpha]_D^{15.5} = -72.3^0$ . Dann wurde 1 Tropfen (0.02 ccm) Alkali hinzugefügt.

$t$	$\alpha_D$	$t$	$\alpha_D$
1 Min.	$-2.18^0$	30 Min.	$-2.37^0$
6 „	$-2.28^0$	35 „	$-2.40^0$
15 „	$-2.31^0$	2 Stdn.	$-2.40^0$

<sup>15)</sup> McKenzie und Walker, a. a. O.

<sup>16)</sup> McKenzie und Smith, a. a. O.

Der nach 35 Min. erhaltene Wert  $\alpha_D = -2.40^\circ$  entspricht annähernd einem  $[\alpha]_D$  von  $-83.0^\circ$ , und die Lösung enthielt dementsprechend etwa 57% *l*-Ester und 43% *d*-Ester.

Versuch III: 0.5908 g Ester wurden in 25 ccm Alkohol aufgelöst;  $\alpha_{5461}^{16} = -4.02^\circ$ , daraus  $[\alpha]_{5461}^{16} = -85.1^\circ$ , in Übereinstimmung mit dem weiter oben angegebenen Wert von  $[\alpha]_{5461}^{16} = -85.9^\circ$  bei  $c = 3.9216$ . Nach Zusatz von 3 Tropfen Alkali:

<i>t</i>	$\alpha_{5461}$	<i>t</i>	$\alpha_{5461}$
1 Min.	$-4.21^\circ$	14 Min.	$-4.69^\circ$
2 „	$-4.44^\circ$	20 „	$-4.71^\circ$
3 „	$-4.54^\circ$	3 Stdn.	$-4.67^\circ$
9 „	$-4.69^\circ$	5 $\frac{1}{2}$ „	$-4.66^\circ$

Der Wert  $\alpha_{5461} = -4.71^\circ$  entspricht annähernd einem  $[\alpha]_{5461}$  von  $-99.7^\circ$  und einem Gehalt der Lösung an etwa 57% *l*- und 43% *d*-Ester.

Asymmetrische Wirkung des alkoholischen Kalis auf das *l*-Menthyl-*d*, *l*-phenylbromacetat.

Ein Gemisch gleicher Gewichtsmengen von *l*-Menthyl-*d*-phenylbromacetat (Schmp. 78–79°) und *l*-Menthyl-*l*-phenylbromacetat (Schmp. 40–41°), dargestellt nach der von McKenzie und Smith (l. c.) gegebenen Vorschrift, wurde in wasserfreiem Äther gelöst. Der Äther wurde dann bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen und der Rückstand über Schwefelsäure bis zu konstantem Gewicht getrocknet. Schon der unscharfe Schmp. von 31–65° wies darauf hin, daß wir es vermutlich mit einem Gemisch und nicht mit einer partiellracemischen Verbindung zu tun hatten.

Es wurden dann 3 Tropfen (0.06 ccm) einer 0.4487-*n*. alkohol. Kalilauge zu einer Lösung mit dem  $\alpha_D^{14} = -1.89^\circ$  ( $l = 2$ ) hinzugegeben:

<i>t</i>	$\alpha_D$	<i>t</i>	$\alpha_D$
1 $\frac{1}{2}$ Min.	$-1.92^\circ$	18 Min.	$-2.12^\circ$
4 „	$-1.99^\circ$	62 „	$-2.12^\circ$
7 „	$-2.06^\circ$	2 $\frac{1}{2}$ Stdn.	$-2.12^\circ$
13 „	$-2.11^\circ$		

Der nach 18 Min. abgelesene Wert  $\alpha_D = -2.12^\circ$  korrespondiert annähernd mit einem  $[\alpha]_D = -73.4^\circ$ , während der Wert für den *l*-Menthyl-*d*, *l*-ester  $[\alpha]_D = -68.3^\circ$  ist. Die Lösung enthielt daher ungefähr 53% *l*- und 47% *d*-Ester.

Eine Lösung mit dem  $\alpha_1^{135} = -1.96^\circ$  ( $l = 2$ ) wurde mit 1 Tropfen (0.02 ccm) Alkali vermischt.

<i>t</i>	$\alpha_D$	<i>t</i>	$\alpha_D$
2 Min.	$-1.97^\circ$	20 Stdn.	$-2.11^\circ$
18 „	$-1.99^\circ$	25 „	$-2.09^\circ$
25 „	$-2.02^\circ$	47 „	$-2.10^\circ$
1 Stde.	$-2.07^\circ$		

Der nach 20 Stdn. erreichte Wert von  $\alpha_D = -2.11^\circ$  entspricht dem  $[\alpha]_D = 73.0^\circ$ ; das Ergebnis ähnelt mithin dem des vorausgehenden Versuches.

Asymmetrische Wirkung des alkoholischen Alkalis auf das *d*-Bornyl-*d*, *l*-phenylchloracetat.

Gleiche Gewichtsmengen der beiden diastereoisomeren Ester wurden wie oben in Äther gelöst. Das Produkt schmolz ganz unscharf bei 48–82°.

Es wurden dann 3 Tropfen (0.06 ccm) Alkali zu einer Lösung desselben hinzugefügt, die bei  $l = 2$  das  $\alpha_D^{16.5} = +0.90^0$  aufwies.

$t$	$\alpha_D$	$t$	$\alpha_D$
2 Min.	+0.93 <sup>0</sup>	17 Min.	+0.97 <sup>0</sup>
4 „	+0.96 <sup>0</sup>	4 Stdn.	+0.95 <sup>0</sup>
5 „	+0.98 <sup>0</sup>		

Legt man der Berechnung den höchsten Wert,  $\alpha_D = +0.98^0$ , zugrunde, der nach 5 Min. abgelesen wurde, so ist das  $[\alpha]_D = +33.9^0$ , während der Wert für den *d*-Bornyl-*d*, *l*-ester  $[\alpha]_D = +30.2^0$  ist. Wegen der geringen Löslichkeit des Esters in Alkohol ist das Resultat hier nicht so scharf wie in anderen Fällen, doch scheint es darauf hinzuweisen, daß ein geringer Überschuß an *d*-Ester (53%) vorhanden war.

Katalytische Racemisation des *l*-Menthylesters der *racem.* Mandelsäure durch eine Spur alkoholischen Alkalis.

Eine äthylalkohol. Lösung des Esters, die in 25 ccm 1.0180 g enthielt, gab das  $\alpha_D = -6.03^0$  ( $l = 2$ ). Es wurden dann zu der im Polarimeterrohr befindlichen Lösung 3 Tropfen (0.06 ccm) einer 0.4487-n. äthylalkohol. Kalilauge hinzugefügt und die Ablesungen in folgenden Zwischenräumen vorgenommen:

$t$	$\alpha_D$	$t$	$\alpha_D$
2 Min.	5.99 <sup>0</sup>	23 Stdn.	-5.75 <sup>0</sup>
1 Stde.	-6.01 <sup>0</sup>	48 „	5.68 <sup>0</sup>
2 Stdn.	-5.95 <sup>0</sup>	96 „	-5.68 <sup>0</sup>
4 „	-5.87 <sup>0</sup>		

Der Wert  $\alpha_D = -5.68^0$  gibt ein  $[\alpha]_D$  von annähernd  $-69.7^0$ . Das Ester-Gemisch setzte sich dementsprechend aus 53% *d*- und 47% *l*-Verbindung zusammen.

Ein zweiter Versuch wurde unter ähnlichen Bedingungen mit einer Lösung ausgeführt, deren  $\alpha_D$  bei  $l = 2$  sich zu  $-6.22^0$  ergeben hatte.

$t$	$\alpha_D$	$t$	$\alpha_D$
1 Min.	-6.19 <sup>0</sup>	3 $\frac{1}{2}$ Stdn.	-6.08 <sup>0</sup>
35 „	-6.18 <sup>0</sup>	28 „	5.87 <sup>0</sup>

Auf Grund der nach 28 Stdn. vorgenommenen Ablesung ist das  $[\alpha]_D$  angenähert  $= -69^0$ , was in Übereinstimmung steht mit einer Ester-Mischung aus 54% *d*- und 46% *l*-Ester.

Wir danken auch an dieser Stelle dem Carnegie-Trust der Universitäten Schottlands für die uns gewährte Beihilfe.