

325. Karl Freudenberg und Laura Markert: Die Konfiguration der Mandelsäure. (VI. Mitteilung über sterische Reihen¹⁾.)

[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 7. Juli 1925.)

Vor zwei Jahren haben K. Freudenberg, Fr. Brauns und H. Siegel²⁾ die Konfiguration der aus Amygdalin stammenden Mandelsäure aus der Feststellung abgeleitet, daß die Drehung dieser Säure sowie ihres Hexahydroderivat esbeim Übergang in das Amid eine Verschiebung nach rechts erleidet.

H

Da diese Säuren hierin mit den α -Oxysäuren der *d*-Reihe (R.C.COOH

OH

z. B. rechts-Weinsäure, rechts-Äpfelsäure, links-Milch- und -Glycerinsäure³⁾ übereinstimmen, wurde der links-Mandelsäure ((-)-Mandelsäure) aus Amygdalin die gleiche Konfiguration zugesprochen und ihr die Bezeichnung *d*((-)-Mandelsäure gegeben.

Die Unterlagen für diese Ableitung waren Messungen der Drehung in verdünnter, wäßriger oder methylalkoholischer Lösung. Inzwischen hat sich ergeben⁴⁾, daß solche Vergleiche optischer Werte sehr bedenklich sind, wenn der Einfluß des Lösungsmittels nicht ausgeschaltet wird. Da andererseits aus den eingangs geschilderten Ergebnissen Schlüsse auf die Gültigkeit der besonders von C. S. Hudson⁵⁾ aufgestellten Regelmäßigkeiten bei optisch aktiven Substanzen gezogen waren, schien es erwünscht, weitere Belege für die Konfiguration der Mandelsäure beizubringen. Die folgenden Feststellungen haben die frühere Ableitung durchaus bestätigt.

Tabelle I.

[M] ₅₇₈ ²⁰	<i>d</i> ((-)-Mandelsäure aus Amygdalin. (-239 ⁰ °))		<i>d</i> ((-)-Hexahydro-mandelsäure aus <i>d</i> ((-)-Mandelsäure. (-40 ⁰ °))		<i>d</i> ((-)-Milchsäure ⁷⁾ (-3.5 ⁰ °)		
	Ester Methyl	Äthyl	Amid	Methyl- ester	Amid	Ester	Amid
1. Benzoyl-	-433	-404		-39		-36 ⁸⁾	
2. Acetyl-	-324	-280		+30		+72 ⁸⁾	
3. Hydrocinnamoyl-	-330	-279		+29		+109 ⁸⁾	
4. <i>p</i> -Toluolsulfonyl-				+90		+109 ⁸⁾	
5. Freie Hydroxyl-	-293	-234	(-137)	-42	(+76)	+8.4 ⁸⁾	(+20)

1) 1. Mitteil.: B. 47, 2027 [1914]; 2.: B. 55, 1339 [1922]; 3.: B. 56, 193 [1923]; 4.: B. 57, 1547 [1924]; 5.: B. 58, 148 [1925].

2) 3. Mitteilung. 3) 2. Mitteilung. 4) 4. Mitteilung.

5) vergl. 3. Mitteilung.

6) In 4-proz. Lösung; E. Rimbach, B. 32, 3285 [1899].

7) 3. und 4. Mitteilung. 8) Methylester.

9) Äthylester, die sehr ähnliche Werte wie die Methylester haben. . . .

Tabelle 2.

Beleg-Nr.	Substanz	Lösungsmittel	Konzentration	Dichte	Temperatur	Molekulargewicht	[α]			[M] _{D78}	
							637	578	546		434
1	<i>d</i> (-)-Mandelsäure-methylester	Acetyltetrachlorid	1.08	1.598	20	166.1	-131.8	-172.0	-199.2	-351.9	-285
2	"	"	5.46	1.590	20		-130.8	-170.0	-200.0	-365.8	-282
3	"	"	15.54	1.503	18		-136.2	-176.4	-203.4	-377.8	-293
4	"	"	40.41	1.380	20		-136.2	-176.4	-203.2	-377.8	-293
5	<i>d</i> (-)-Mandelsäure-äthylester	überschmolzen	—	1.122	22		-100.8	-130.1	-149.8	-277.5	-234
6	Acetyl- <i>d</i> (-)-mandelsäure-methylester	—	—	1.146	20	208.2	-122.2	-155.7	-179.3	-330.4	-324
7	Acetyl- <i>d</i> (-)-mandelsäure-äthylester	—	—	1.115	20	222.2	-97.3	-126.0	-145.3	-268.7	-280
8	Benzoyl- <i>d</i> (-)-mandelsäure-methylester	—	—	1.183	20	270.2	-124.8	-159.9	-184.3	-339.0	-433
9	Benzoyl- <i>d</i> (-)-mandelsäure-äthylester	—	—	1.152	20	284.2	-109.7	-142.2	-164.2	-303.6	-404
10	Hydrocinamoyl- <i>d</i> (-)-mandelsäuremethylester	Acetyltetrachlorid	1.04	1.599	20	298.2	-67.8	-85.6	-98.3	-172.3	-254
11	"	"	4.89	1.558	18		-70.3	-91.2	-105	-192	-272
12	"	"	19.59	1.472	22		-73.1	-94.5	-112	-192	-282
13	"	"	38.26	1.354	18		-80.1	-103.8	-120.3	-210	-310
14	"	überschmolzen	—	1.138	22		-84.4	-110.8	-127.4	-230	-330
15	Hydrocinamoyl- <i>d</i> (-)-mandelsäure-äthylester	—	—	1.119	20	312.3	-68.0	-89.4	-103.2	-279	-279
16	<i>d</i> (-)-Mandelsäure-amid	Aceton	5.04	0.817	18	151.1	-59.4	-74.0	-84.2	-140.2	-112
17	"	"	12.62	0.842	18		-61.5	-76.0	-87.1	-145.8	-115
18	"	Pyridin-Ameisensäure (1:1)	4.96	1.151	18		-76.7	-95.5	-107.4	-144	-144
19	"	"	14.61	1.158	18		-73.0	-91.6	-104.4	-139	-139
20	"	"	24.22	1.170	18		-72.3	-90.7	-103.7	-137	-137

21	<i>d</i> (-)-Hexahydro-mandelsäure	Eisessig	4.98	1.058	18	158.2	—	19.0	—	24.7	—	27.5	—	47.6	—	39.0
22	"	"	11.20	1.063	18	—	—	19.2	—	24.6	—	28.6	—	52.9	—	38.9
23	"	absol. Alkohol	9.48	0.818	18	158.2	—	9.5	—	11.2	—	13.7	—	26.1	—	17.7
24	"	"	18.85	0.845	18	—	—	10.5	—	13.2	—	15.4	—	29.8	—	20.8
25	"	"	29.18	0.874	18	—	—	11.6	—	14.5	—	16.9	—	31.5	—	22.9
26	"	"	39.22	0.909	18	—	—	13.0	—	16.3	—	18.8	—	32.5	—	25.7
27	"	Chloroform	0.96	1.481	14	—	—	18.9	—	28.0	—	34.3	—	56.1	—	44.3
28	"	extrapoliert	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40.4
29	<i>d</i> (-)-Hexahydro-mandelsäure-methylester	—	—	1.069	20	172.2	—	19.2	—	24.3	—	28.3	—	53.1	—	41.9
30	"	—	—	1.069	12	—	—	19.9	—	24.8	—	28.8	—	54.1	—	42.7
31	Acetyl- <i>d</i> (-)-hexahydro-mandelsäure-methylester	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32	Benzoyl- <i>d</i> (-)-hexahydro-mandelsäure-methylester	—	—	1.072	20	214.2	—	11.6	+	13.8	+	15.3	+	21.1	+	29.7
33	Hydrocinnamoyl- <i>d</i> (-)-hexahydro-mandelsäure-methylester	—	—	1.125	20	276.2	—	10.2	—	14.0	—	17.1	—	38.5	—	38.6
34	<i>p</i> -Toluolsulfonyl- <i>d</i> (-)-hexahydro-mandelsäure-methylester	—	—	1.090	20	304.3	—	8.0	+	9.4	+	10.2	+	13.8	+	28.5
35	<i>d</i> (-)-Hexahydro-mandelsäureamid	absol. Alkohol	5.14	1.138	20	326.3	—	21.2	+	27.5	+	31.2	+	52.1	+	89.8
				0.806	18	157.2	—	39.3	+	48.0	+	54.3	+	81.7	+	75.5

Zum Vergleich dient die molekulare Drehung bei gelbem Quecksilberlicht $[M]_{D}^{20}$, die bei normaler Rotationsdispersion als ein ausreichender Maßstab für die Größe der Drehung gelten darf, wenn der Einfluß des Lösungsmittels ausgeschaltet ist. Wie in der 4. Arbeit wurden hauptsächlich Verbindungen gewählt (1-4, Tab. I), die weder freie Carboxyl- noch Hydroxylgruppen enthielten. In der untersten Zeile (5, Tab. I) werden auch Verbindungen mit freiem Hydroxyl aufgeführt. Die eingeklammerten Werte konnten nicht mit Sicherheit vom Einfluß des Lösungsmittels befreit werden.

Die in der Tabelle I zusammengestellten Ergebnisse bringen zunächst eine Bestätigung des Satzes, daß analoge Verbindungen gleicher Konfiguration, gleichen Veränderungen unterworfen, eine entsprechende Verschiebung ihrer Drehung erleiden. Die durchgehend beobachtete Verminderung der Linksdrehung (Verschiebung nach rechts) beim Übergang der Derivate des Mandelsäuremethylesters in die entsprechenden des Äthylesters ist eine solche Bestätigung. Da die Hexahydro-mandelsäure durch Hydrierung der aktiven Mandelsäure hergestellt ist, besitzen beide Säuren die gleiche Konfiguration. Vergleichen wir die Derivate 1-3 der Methylester beider Säuren, so beobachten wir in allen drei Fällen Rechtsverschiebung beim Übergang vom Mandelsäure-Derivat zu dem

der Hexahydro-mandelsäure. Auch in Zeile 5, beim Übergang der Ester in das Amid, zeigen die beiden Säuren dieselbe Reihenfolge und obendrein sind sämtliche Drehungswerte der hydrierten Säure wiederum weit nach rechts gerückt.

Die Konfiguration der hier verwendeten links-Mandelsäure kann bereits aus der erwähnten Rechtsverschiebung von den Methyl- zu den Äthylestern herausgelesen werden, denn hierin stimmt diese Säure mit den α -Oxysäuren der *d*-Reihe überein¹⁰). Auch die starke Rechtsverschiebung von der Säure zu ihrem Amid, die sich gleichfalls bei der zugehörigen Hexyhydro-mandelsäure zeigt, ist, wie wir jetzt wissen, ein Kennzeichen für die *d*-Konfiguration und wird dementsprechend auch bei der *d*(-)-Milchsäure (Tab. I) angetroffen. Der sicherste Beweis für die Konfiguration der Mandelsäure besteht jedoch in der ausgezeichneten Übereinstimmung zwischen den Benzoyl-, Acetyl- und Toluolsulfonyl-Derivaten der (-)-Hexahydro-mandelsäure-ester und der *d*(-)-Milchsäure-ester. In beiden Fällen findet von oben nach unten in der angeführten Reihenfolge eine starke Rechtsverschiebung statt.

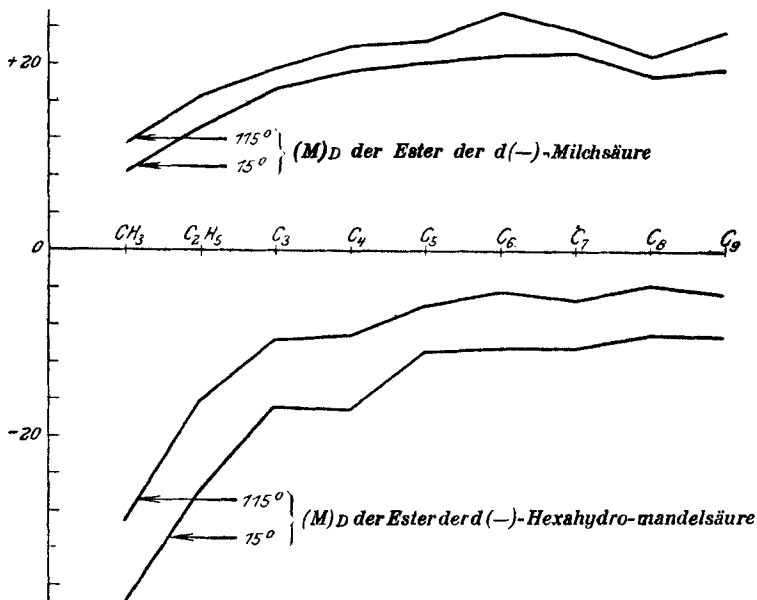


Fig. 1.

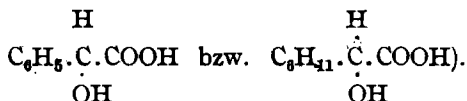
Die Grenzen des hier angewendeten Verfahrens der Konfigurationsbestimmung geben sich zu erkennen, wenn man versucht, die Werte der freien Hydroxylverbindungen (Zeile 5) einzufügen. Hydroxyl-haltige Verbindungen dürfen demnach nicht ohne weiteres mit Estern verglichen werden; der Forderung des oben angeführten Leitsatzes, daß analoge Verbindungen zum Vergleich kommen, ist deshalb nach Möglichkeit Rechnung zu tragen. Da der Begriff „analog“ nicht scharf abzugrenzen ist, wird sich für solche Konfigurationsbestimmungen nie ein festes Schema aufstellen lassen.

¹⁰) C. W. Clough, Soc. 118, 526 [1918].

Wenige Wochen vor dem Abschluß dieser Arbeit¹¹⁾ erschien eine Abhandlung von C. E. Wood und M. A. Comley¹²⁾ über Hexahydro-mandelsäure, die zusammen mit einer früheren Arbeit von C. E. Wood, J. E. Such und F. Scarf¹³⁾ über Milchsäure ein reiches und sehr genaues Zahlenmaterial bringt. Da die Autoren ihre Ergebnisse nicht für die Frage nach der Konfiguration auswerten, geben wir den hierfür wesentlichen Teil ihrer Feststellungen in Form der Figur 1 wieder. Als Ordinate sind die Molekulardrehungen $[M]_D$ bei 15° und 115° aufgetragen¹⁴⁾, während in Abzissen die Folge der von ihnen untersuchten Ester vom Methyl- bis zum *n*-Nonylester eingezeichnet ist. Die Figur zeigt, daß alle Kurven den gleichen Verlauf nehmen und daß Temperatur-Erhöhung in allen Fällen Rechtsverschiebung verursacht. Genau das gleiche gilt für die Ester der links-Mandelsäure selbst¹⁵⁾.

	$[M]_D^{20}$	$[M]_D^{60}$		$[M]_D^{20}$	$[M]_D^{60}$
Methylester ...	-280° ¹⁶⁾	-245	<i>n</i> -Propylester ...	-205°	-183
Äthylester	-226° ¹⁶⁾	-202	<i>n</i> -Butylester	-220°	-187

Also zeigt auch diese Zusammenstellung in deutlicher Weise, daß die links-Hexahydro-mandelsäure mit der *d*(-)-Milchsäure (dem Antipoden der Fleisch-Milchsäure) übereinstimmt und also mitsamt der Mandelsäure aus Amygdalin der *d*-Reihe angehört (Schreibweise: *d*(-)-Mandelsäure und *d*(-)-Hexahydro-mandelsäure,



Beschreibung der Versuche.

Zur Messung der Rotationsdispersion diente Licht von 434, 546, 578 und 637 $\mu\mu$ ¹⁷⁾. Der letztere Wert ist der optische Schwerpunkt eines Streifens von 700—630 $\mu\mu$ und wurde mit Hilfe eines Quarzblättchens bestimmt. Es hat sich herausgestellt, daß die rote Wellenlänge von den verschiedenen Beobachtern nicht ganz übereinstimmend abgelesen wird. Es ist deshalb nötig, daß jeder Beobachter den für ihn im Rot geltenden optischen Schwerpunkt selbst ermittelt. Die Rotationsdispersion der hier untersuchten Substanzen ist annähernd normal.

d(-)-Mandelsäure.

Die frühere Vorschrift¹⁸⁾ wurde abgeändert. 100 g Amygdalin werden mit 400 ccm Salzsäure (D. 1.19) 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt; die Lösung wird nach Zusatz von 300 ccm Wasser filtriert und mitsamt den Waschwässern im Apparat ausgeäthert. Der Äther-Rückstand wird bei

¹¹⁾ Diplom-Arbeit L. Markert, abgeschlossen im Februar 1925.

¹²⁾ Soc. **125**, 2630 [1924]. ¹³⁾ Soc. **123**, 600 [1923].

¹⁴⁾ Die Messungen sind auf diese Temperaturen extrapoliert.

¹⁵⁾ J. W. Walker, Journ. of Physical. Chem. **13**, 574 [1909].

¹⁶⁾ Die in Tabelle 1 mitgeteilten Werte, die sich auf lösungsmittel-freie Substanz und gelbes Quecksilber-Licht beziehen, sind etwas höher.

¹⁷⁾ 4. und 5. Mitteilung.

¹⁸⁾ J. Lewkowitsch, B. **16**, 1565 [1883]; ferner 3. Mitteilung.

Unterdruck eingengt, bis die Krystallisation beginnt; dann wird er in eine Schale gegossen, mit Äther nachgespült und im Vakuum-Exsiccator über Natronkalk weitgehend von flüchtigen Säuren befreit. Nach Abpressen bei 300 Atm. beträgt die Ausbeute 20 g. Die Säure wird zweimal aus Benzol mit Tierkohle umkrystallisiert und hat in 4-proz. wäßriger Lösung $[\alpha]_{578}^{20}$ — 153°. Sie besteht somit zu 98% aus der linksdrehenden Form.

d(—)-Mandelsäure-methylester

wurde nach den Angaben von E. Fischer und A. Speier¹⁹⁾ hergestellt, im Vakuum destilliert und aus Benzol und Ligroin (3:1) umkrystallisiert. Schmp. 58°. Die Drehung wird in Acetyltetrachlorid bei verschiedenen Konzentrationen gemessen (Belege 1—4). Von 15% aufwärts ändert sich die Drehung nicht mehr, gemessen wird bis 40%; eine höhere Konzentration kann nicht erreicht werden.

d(-)Mandelsäure-äthylester.

Sdp. bei 16 mm 137°. Ausbeute 70%. Aus Methylalkohol: Schmp. 34°. Der überschmolzene Ester wird gemessen (Beleg 5).

Acetyl-*d*-mandelsäure-methylester.

5 g Ester, 5 g Pyridin und 6.2 g Essigsäure-anhydrid werden kalt vermischt und 4 Stdn. bei 40° aufbewahrt. Die Lösung wird mit Äther verdünnt, nacheinander mit Eiswasser, sehr verdünnter Schwefelsäure, Natriumbicarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet, eingengt und destilliert. Sdp. bei 1 mm 100°. Ausbeute 70%. Erneute Destillation ändert den optischen Wert nicht (Beleg 6).

$C_{11}H_{12}O_4$ (208.2). Ber. C 63.44, H 5.81. Gef. C 63.34, H 6.03.

Der inaktive Ester ist gleichfalls flüssig und hat denselben Siedepunkt.

Acetyl-*d*-mandelsäure-äthylester.

Sdp. bei 1 mm 101°; Ausbeute 65%. Nach der zweiten Destillation ist die Drehung unverändert (Beleg 7).

$C_{12}H_{14}O_4$ (222.2). Ber. C 64.84, H 6.35. Gef. C 64.65, H 6.38.

Benzoat des *d,l*- und *d*-Mandelsäure-methylesters.

Die kalt bereitete Mischung von 4 g *d,l*-Mandelsäure-methylester mit 3 g Pyridin und 4 g Benzoylchlorid wird nach 5 Stdn. in Eiswasser gegossen und die krystalline Verbindung aus Methylalkohol umgelöst. Schmp. 76°. Ausbeute sehr gut. Der aktive Ester wird nicht fest, die Aufarbeitung schließt sich der Acetylverbindung an. Sdp. bei 2 mm 165° (Beleg 8). Erneute Destillation ändert die Drehung nicht.

$C_{16}H_{14}O_4$ (270.2). Ber. C 71.12, H 5.22. Gef. C 70.96, H 5.35.

Benzoyl-*d*-mandelsäure-äthylester.

Flüssig. Sdp. bei 2 mm 166°. Ausbeute 70% (Beleg 9).

$C_{17}H_{16}O_4$ (284.2). Ber. C 71.81, H 5.67. Gef. C 71.81, H 5.73.

Die inaktive Verbindung siedet ebenso.

Cinnamoyl-mandelsäure-methylester.

Aus 10 g inaktivem Ester, 6 g Pyridin und 12 g Cinnamoylchlorid nach dem für Benzoyl-*d,l*-mandelsäure-methylester angegebenen Verfahren hergestellt, Schmp. 81° (aus Methylalkohol).

$C_{18}H_{16}O_4$ (296.2). Ber. C 72.95, H 5.44. Gef. C 73.16, H 5.57.

¹⁹⁾ B. 28, 3256 [1895].

Der aktive Ester bleibt zunächst ölig und geht bei der Destillation (2 mm, 208°) in das Racemat über.

Cinnamoyl-*d,l*-mandelsäure-äthylester.

Das Rohprodukt wird im Extraktionsapparat aus Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 59°.

$C_{18}H_{18}O_4$ (310.2). Ber. C 73.52, H 5.84. Gef. C 73.56, H 5.83.

Der aktive Äthylester verhält sich wie der entsprechende Methylester.

Hydrocinnamoyl-*d,l*-mandelsäure-methylester.

Das Hydro-cinnamoylchlorid²⁰⁾ wird aus 50 g Säure, in 100 g Chloroform gelöst, durch langsame Zugabe von 70 g Phosphorpentachlorid (Kältemischung) hergestellt. Nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wird fraktioniert. Sdp. bei 15 mm 112°; Ausbeute 42 g.

Zur Anwendung kamen 6 g Mandelsäure-methylester, 3,6 g Pyridin und 7,2 g Chlorid. Schmp. aus Methylalkohol 65°. Ausbeute sehr gut.

$C_{18}H_{18}O_4$ (298.2). Ber. C 72.45, H 6.08. Gef. C 72.63, H 5.79.

Hydrocinnamoyl-*d*-mandelsäure-methylester.

Äquimolare Mengen *d*-Mandelsäure-methylester, Pyridin und Chlorid werden vermischt, nach Abklingen der Wärmetönung kurz auf 90° erwärmt, gut durchgemischt und 7 Std. bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Nach Zusatz von Eiswasser erstarrt die Masse krystallin. Schmp. 34° aus Methylalkohol. Drehung in Acetylentetrachlorid (Belege 10—13) führt zu keinem sicheren Werte. Daher wurde die überschmolzene Substanz gemessen (Beleg 14).

$C_{18}H_{18}O_4$ (298.2). Ber. C 72.45, H 6.08. Gef. C 72.32, H 6.15.

Hydrocinnamoyl-*d,l*-mandelsäure-äthylester.

Flüssig. Sdp. bei 2 mm 182°.

$C_{18}H_{20}O_4$ (312.3). Ber. C 73.05, H 6.45. Gef. C 72.91, H 6.43.

Hydrocinnamoyl-*d*-mandelsäure-äthylester.

Darstellung wie beim aktiven Methylester. Die Verbindung erstarrt nicht. Sdp. bei 1 mm 172°. Ausbeute 90% (Beleg 15). Bei erneuter Destillation ändert sich die Drehung nicht.

$C_{18}H_{20}O_4$ (312.3). Ber. C 73.05, H 6.45. Gef. C 73.03, H 6.43.

d-Mandelsäure-amid²¹⁾.

Die Lösung von 3 g Methylester in 2 ccm Methylalkohol wird bei 0° mit Ammoniak gesättigt und über Nacht bei 20° aufbewahrt. Die Krystalle werden mit Äther gewaschen, die Ausbeute ist sehr gut. Schmp. 122—123°.

Die Drehung wurde in Aceton (Belege 16 und 17) und einer hälftigen Mischung von Pyridin mit Ameisensäure gemessen (Belege 18—20). In dem letzteren Lösungsmittel bleibt die Drehung zwischen 15% und 20% konstant; höhere Konzentrationen werden nicht erreicht.

d(-)-Hexahydro-mandelsäure.

Den Schmelzpunkt fanden wir etwas tiefer als früher²²⁾ bei 129° und in Übereinstimmung mit C. E. Wood und M. A. Comley²³⁾, die für ihre durch Spaltung des Racemats gewonnene linksdrehende Säure 129,7° (korr.) an-

²⁰⁾ Taverne, R. 16, 39 [1899].

²¹⁾ A. McKenzie und J. A. Smith, Soc. 121, 1348 [1922].

²²⁾ 3. Mitteilung. ²³⁾ l. c.

geben. Die Bezeichnung als *l*-Hexahydro-mandelsäure, die von den britischen Autoren offenbar in Unkenntnis unserer 3. Mitteilung der Linksäure gegeben wurde, läßt sich nicht aufrecht erhalten.

Die Drehung wurde bestimmt in Eisessig (Beleg 21 und 22), Äthylalkohol (23—26) und in Chloroform (27). In Eisessig erfolgt keine Zunahme der Drehung, gemessen wurde bis 11 %, stärkere Lösungen liefert Eisessig nicht. In absol. Alkohol nimmt die Drehung dauernd ein wenig zu. Auf lösungsmittel-freie Substanz extrapoliert (Beleg 28), ergibt sich Übereinstimmung mit den in Eisessig erhaltenen Werten. Die Drehung in Chloroform (Beleg 27) stimmt mit einer Angabe von C. Brockmann²⁴⁾ hinreichend überein.

d(-)-Hexahydro-mandelsäure-methylester²⁵⁾.

$[\alpha]_{578}^{20}$ beträgt in Übereinstimmung mit Wood und Comley —24.3° (Beleg 29 und 30); die genannten Autoren finden bei der längerwelligen D-Linie —23°.

Acetyl-*d*(-)-hexahydro-mandelsäure-methylester.

Die Darstellung ist die gleiche wie die des Acetyl-*d*(—)-mandelsäure-methylesters. Sdp. bei 0.5 mm 87—88°. Ausbeute 80 %. Klare, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit (Beleg 31).

$C_{11}H_{18}O_4$ (214.2). Ber. C 61.65, H 8.47. Gef. C 61.66, H 8.42.

Benzoyl-*d*(—)-hexahydro-mandelsäure-methylester.

Die Darstellung erfolgt analog dem Benzoyl-*d*(-)-mandelsäure-methylester. Sdp. bei 0.5 mm 127—128°. Ausbeute 80 %. Schwach gelb gefärbtes, kaum fließendes Öl (Beleg 32).

$C_{16}H_{20}O_4$ (276.2). Ber. C 69.54, H 7.30. Gef. C 69.56, H 7.49.

Hydrocinnamoyl-*d*(—)-hexahydro-mandelsäure-methylester.

Die Darstellung erfolgt wie die der Benzoylverbindung. Sdp. bei 0.5 mm 161—162°. Ausbeute 75 %. Gelbliche, ölige Flüssigkeit (Beleg 33).

$C_{18}H_{24}O_4$ (304.3). Ber. C 71.01, H 7.95. Gef. C 70.88, H 7.81.

p-Toluolsulfonyl-*d*(-)-hexahydro-mandelsäure-methylester.

Der Ester wird wie der vorhergehende dargestellt. Sdp. bei 0.5 mm 187°. Ausbeute 60 %. Klares, farbloses, kaum bewegliches Öl (Beleg 34).

$C_{16}H_{22}O_6S$ (326.32). Ber. S 9.83. Gef. S 10.05.

d-Hexahydro-mandelsäure-amid²⁶⁾.

Der Ester wird mit der 5-6-fachen Menge flüssigem Ammoniak im Rohr eingeschlossen und 3 Tage bei 20° aufbewahrt. Nach Vertreiben des Ammoniaks hinterbleibt eine schmierige Masse, die mit Äther gewaschen wird. Das in Äther schwerer lösliche Amid wird aus Wasser umkrystallisiert. Schmp. 158°. Die Ausbeute ist schlecht.

Die Drehung in 5-proz. alkoholischer Lösung (Beleg 35) stimmt mit der in 10-proz. Lösung ermittelten²⁶⁾ überein.

²⁴⁾ Z. Ang. 37, 395 [1924].

²⁵⁾ 3. Mitteilung; von Wood und Comley als Methyl-*l*-hydro-mandelate bezeichnet.

²⁶⁾ 3. Mitteilung.