

den Micellarreihen liegen bzw. die Faser als Lamelle umgeben, und die sich gegen Permanganat anders verhalten als die aus der schonenden Reinigung hervorgehenden Fasern. Bei dieser Betrachtungsweise sind die Viscositäts-Erscheinungen und die Faser-Festigkeit weniger von der Größe der im Röntgen-Bild in Erscheinung tretenden Faser-Krystallite abhängig als vielmehr von den Substanzen der Fasern, die sich im Röntgen-Bild kaum merklich oder nur indirekt äußern, und die bei der Reinigung entfernt werden.

Diese Deutung der Faser-Eigenschaften schließt sich zwanglos der Vorstellung an, die in den letzten Jahren auf Grund morphologischer Untersuchungen und auf Grund einer Untersuchung des Quellungs-Mechanismus gegeben worden ist, nach der die Cellulose-Krystallite, bzw. eine mehr oder weniger große Anzahl von ihnen, durch die bei der Reinigung entfernbaren Faser-Substanzen, z. B. in Form von dünnen Häuten, umgeben sind, die einerseits die Festigkeit der Fasern und andererseits die in theoretischer Beziehung noch völlig unklaren anomalen Viscositäts-Erscheinungen der „Lösungen“ bedingen. Bei einer derartigen Deutung der Faser-Eigenschaften sehen wir ausdrücklich davon ab, die Konstitution der Cellulose mit solchen Eigenschaften der gewachsenen Faser in Zusammenhang zu bringen, mit denen sie offenbar nichts oder nur sehr wenig zu tun hat. In diesem Sinne weist die aufgezeigte Abhängigkeit der Faser-Eigenschaften vom Reinheitsgrad erneut<sup>88)</sup> darauf hin, daß der Erfolg der Bemühungen, die Konstitution der Cellulose einer endgültigen Klärung zuzuführen, in erster Linie von den präparativen Fortschritten abhängt, die bei ihrer Reindarstellung erzielt werden.

## 62. Isobel Agnes Smith: Über das optisch aktive Mandelsäurenitril.

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

(Eingegangen am 12. Dezember 1930.)

Die asymmetrische Synthese des *d*-Mandelsäurenitrils durch Einwirkung von Emulsin auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Cyanwasserstoffsäure wurde von Rosenthaler<sup>1)</sup> erfolgreich durchgeführt. Das bei dieser wichtigen Reaktion entstandene Nitril war ein Öl, durch dessen Hydrolyse mittels Salzsäure zu *l*-Mandelsäure der Beweis erbracht wurde, daß das *d*-Nitril konfigurativ der *l*-Säure zugehört. Eine analytische Trennung hatte indessen stattgefunden, da das direkt bei der Hydrolyse entstandene Produkt 2-mal aus Benzol umkrystallisiert wurde, und es ist deshalb nicht sicher, ob Rosenthaler tatsächlich das optisch reine Nitril in Händen gehabt hat. Jedenfalls muß der durch das Emulsin bewirkten asymmetrischen Synthese recht beträchtlich gewesen sein, mit anderen Worten, es kann nur eine geringe Menge des *l*-Nitrils in dem synthetischen Produkt vorhanden gewesen sein, weil anderenfalls die Isolierung der *l*-Mandelsäure nicht so leicht erreicht worden wäre. Unglücklicherweise sind die von Rosenthaler angegebenen polarimetrischen Daten unzulänglich, so daß die Werte für das spezifische Drehungsvermögen seines Nitrils unbestimmt geblieben sind.

<sup>88)</sup> K. Hess, Chemie d. Cellulose, S. 3, 323 [1928].

<sup>1)</sup> Biochem. Ztschr. 14, 238 [1908].

Wallace Walker und Kriebel<sup>2)</sup> erzielten bei der Hydrolyse von Amygdalin mit Schwefelsäure ein dunkles, *d*-Mandelsäurenitril enthaltendes Öl. Dies Öl erstarrte und schmolz dann etwas über 20°. Der Wert für das optische Drehungsvermögen des dunklen Öls ist mit ungefähr  $[\alpha]_D = +31.4^\circ$  (in Benzol) angegeben.

Bei der Einwirkung von Emulsin auf eine wäßrige Lösung von Amygdalin erhielt Feist<sup>3)</sup> ein rechtsdrehendes Mandelsäurenitril, das aber weit davon entfernt war, homogen zu sein, da die bei seiner Hydrolyse gewonnene Mandelsäure nur das  $[\alpha]_D = -12.5^\circ$  (in wäßriger Lösung) aufwies. In einer späteren Arbeit zeigte derselbe Autor<sup>4)</sup>, daß *d,l*-Mandelsäurenitril bei der Einwirkung von Emulsin ein schwach linksdrehendes Nitril ergibt, das bei der Hydrolyse eine rechtsdrehende Mandelsäure liefert, die das  $[\alpha]_D = +12.5^\circ$  (in Wasser) besaß. Für das aus dem Amygdalin erhaltene rechtsdrehende Nitril wird, wahrscheinlich für das Öl in Abwesenheit eines Lösungsmittels,  $\alpha = +14^\circ$  ( $l = 1$ ) angegeben. Dieses Nitril erlitt unter dem Einfluß von Wasser teilweise Racemisierung. Bald darauf wiederholte Feist<sup>5)</sup> den Versuch von Wallace Walker und Kriebel, gewann hierbei aber nur ein dunkles, trübes Öl, dessen optische Aktivität er in sehr verd. Lösung untersuchen mußte. Dieses Rohprodukt zeigte Rechtsdrehung in Benzol, da jedoch die Konzentration der Lösung nicht angegeben ist, so können wir daraus nicht ersehen, in wie weit die von ihm erhaltenen Drehungswerte mit den früher von Wallace Walker und Kriebel angegebenen übereinstimmen.

Kriebel<sup>6)</sup> unterwarf eine Probe von sogenanntem „*d*-Amygdalin“, das durch Spaltung von „*racem.* Amygdalin“ hergestellt worden war, der Hydrolyse durch Schwefelsäure und erhielt, wie zu erwarten war, ein linksdrehendes Mandelsäurenitril. Die Angaben über das Drehungsvermögen dieses Nitrils sind in ihren Einzelheiten unzureichend, so daß es unmöglich ist, sie zur Berechnung des spezifischen Drehungsvermögens zu benutzen. Später untersuchten Kriebel und Wieland<sup>7)</sup> die Methode von Rosenthaler, doch wurde das Nitril nicht isoliert, und Einzelheiten über sein Drehungsvermögen sind nicht angegeben.

Bredig und Fiske<sup>8)</sup> geben eine Methode zur asymmetrischen Synthese von optisch aktivem Mandelsäurenitril an, die in der Vereinigung von Benzaldehyd und Cyanwasserstoffsäure in Gegenwart von Chinin oder Chinidin besteht. Sie fanden dabei, daß Chinin die Bildung des *d*-Nitrils begünstigt, während in Gegenwart von Chinidin die Bildung des Stereoisomeren bevorzugt wird. Die selektive Wirkung dieser Alkaloide war jedoch nicht scharf ausgeprägt, und die erhaltenen Produkte bestanden zur Hauptsache aus *d,l*-Mandelsäurenitril.

Nordefeldt<sup>9)</sup> bestätigt die Beobachtung von Kriebel und Wieland<sup>10)</sup>, daß in Gegenwart der Oxynitrilase des Emulsins die günstigste Temperatur für die Entstehung von optisch aktivem Mandelsäurenitril aus Benzaldehyd und Cyanwasserstoffsäure bei 0° liegt. Nordefeldt gibt an: „Der höchste,

<sup>2)</sup> Journ. chem. Soc. London **95**, 1369 [1909].

<sup>3)</sup> Arch. Pharmaz. **246**, 206 [1908].

<sup>4)</sup> *ibid.* **247**, 226 [1909].

<sup>5)</sup> *ibid.* **247**, 542 [1909].

<sup>6)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **34**, 728 [1912].

<sup>7)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **43**, 164 [1921].

<sup>8)</sup> Biochem. Ztschr. **46**, 7 [1912].

<sup>9)</sup> Biochem. Ztschr. **159**, 1 [1925].

<sup>10)</sup> *loc. cit.*

von mir erhaltene Wert, etwa  $30^\circ$ , ist wahrscheinlich die spezifische Drehung des reinen *d*-Benzoxynitrils“. Leider fehlen die Einzelheiten, aus denen sich dieser Wert ergeben würde; wenn jedoch das benutzte Lösungsmittel Benzol war, so war dieses Nitril weit davon entfernt, rein zu sein. Nordefeldt gibt indessen den Wert  $[\alpha]_D = +27.3^\circ$  (in Benzol) an, der dem Wert für das reine Nitril beträchtlich nachsteht, wie in dieser Arbeit später gezeigt werden wird.

In der vorliegenden Abhandlung gebe ich eine Beschreibung der Herstellung und einige Eigenschaften des optisch reinen *d*-Mandelsäurenitrils. Die von mir angewandte Methode war im wesentlichen die von Wallace Walker und Krieble<sup>11)</sup>. Die Dauer des Erhitzens von Amygdalin mit Schwefelsäure wurde etwas verkürzt, da sich dies von günstiger Wirkung auf die optische Reinheit des erhaltenen Mandelsäurenitrils erwiesen hatte. Das auch von mir erhaltene, dunkel gefärbte Öl, das beim Aufbewahren erstarrte, ließ sich aus einem Gemisch von niedrig siedendem Petroläther und Schwefelkohlenstoff umkrystallisieren. Damit wurde zum erstenmal die Krystallisation des *d*-Mandelsäurenitrils ausgeführt, und ich konnte auf diese Weise das rechtsdrehende Nitril in Form von farblosen Nadeln vom Schmp.  $28.5-29.5^\circ$  und optisch rein erhalten. Das optische Drehungsvermögen war  $[\alpha]_D^{25} = +43.8^\circ$  (in Benzol), also im Vergleich mit dem von Wallace Walker und Krieble<sup>12)</sup> angegebenen Wert  $[\alpha]_D = +31.4^\circ$  und dem von Nordefeldt<sup>13)</sup> erhaltenen  $[\alpha]_D = +27.3^\circ$ , wesentlich höher.

Eine Probe des nicht umkrystallisierten rohen *d*-Nitrils, die in Methanol  $[\alpha]_{5461}^{25} = +25.2^\circ$  ergab (das reine Nitril zeigt  $[\alpha]_{5461}^{25} = +35.0^\circ$ ), wurde mit konz. Salzsäure hydrolysiert. Die dabei entstandene Mandelsäure zeigte ohne weitere Reinigung  $[\alpha]_D^{25} = -150.3^\circ$  (in Wasser,  $c = 3.527$ ). Dieser Wert nähert sich dem von McKenzie<sup>14)</sup> für die reine Säure mit  $[\alpha]_D^{25} = -158.2^\circ$  ( $c = 4.6903$ ) angegebenen. Aus der Drehung dieser Mandelsäure geht klar hervor, daß die in dem Rohnitril vorhandene Verunreinigung nicht ausschließlich aus *racem.* Mandelsäurenitril bestanden haben kann, sondern es hat sich wohl um Reste von Benzol oder um bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Amygdalin entstehende Verkohlungsprodukte gehandelt. Der hohe Drehungswert, der für die Mandelsäure aus dem Rohnitril erhalten wurde, deutet darauf hin, daß die Hydrolyse des rohen Mandelsäurenitrils vorteilhaft als Darstellungsweise für die optisch aktive Mandelsäure angewandt werden kann.

*d*-Mandelsäurenitril wird durch Wasser leicht racemisiert. Zufügen von 1 ccm Wasser zu 20 ccm einer methylalkohol. Lösung des Nitrils bewirkt in 38 Tagen fast vollständige Racemisation. Sogar die Spur von Wasser, die in nicht besonders getrocknetem Methanol vorhanden ist, genügt, um in 28 Tagen ein 66-proz. Sinken des Drehungsvermögens zu bewirken. Selbst wenn als besondere Vorsichtsmaßregeln sorgfältig getrockneter Methylalkohol und Gefäße und Polarimeterrohr aus Quarz benutzt werden, tritt ein leichtes, wenn auch nicht so merkliches Absinken der Drehung des *d*-Mandelsäurenitrils ein.

11) loc. cit.

12) loc. cit.

13) loc. cit.

14) Journ. chem. Soc. London 75, 753 [1899].

Nach diesen Resultaten war es nicht überraschend, daß das Zufügen einer Spur alkohol. Kalis zu einer Lösung von *d*-Mandelsäurenitril sehr schnelle Racemisation bewirkte. So wurden 20 ccm einer methylalkohol. Lösung von *d*-Mandelsäurenitril beim Zugeben von 3 Tropfen methylalkohol. Kalilauge innerhalb von 5 Min. optisch inaktiv. Nach Zusatz eines einzigen Tropfens der alkalischen Lösung wurde nach 1 Stde. völlige Inaktivität beobachtet. Somit wurden die Beobachtungen von McKenzie und seinen Mitarbeitern über die katalytische Racemisierung von optisch aktiven Estern<sup>15)</sup>, Säure-amiden<sup>16)</sup> und Ketonen<sup>17)</sup> durch Einwirkung von alkohol. Alkali auf diesen neuen Typus ausgedehnt. Beim *d*-Mandelsäurenitril sind die beiden zur Racemisierung durch alkohol. Alkali nötigen Faktoren vorhanden, nämlich 1) eine direkt an das asymmetrische Kohlenstoffatom gebundene Arylgruppe und 2) ein Wasserstoffatom in  $\alpha$ -Stellung und in direkter Bindung am asymmetrischen Kohlenstoffatom. Die Lösung des racemisierten Nitrils gab mit konz. Schwefelsäure eine magenta-rote Färbung. Diese Farbenreaktion wird von Schiff<sup>18)</sup> der Anwesenheit der Gruppe

H

$C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C} \cdot O -$  zugeschrieben. Als die Lösung in einem Exsiccator freiwillig

CN

verdunstete, wurde ein schwach gelbes Öl gewonnen. In der Absicht, das *racem.* Mandelsäurenitril in krystallinischer Form zu erhalten, wurde ein Versuch gemacht, dieses Öl aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisieren. Hierbei schied sich in geringer Menge ein gelber Niederschlag ab, der bei 194–195<sup>0</sup> schmolz und mit konz. Schwefelsäure eine smaragdgrüne Färbung ergab. Dieser Niederschlag wurde als Benzaldehyd-bis- $[\alpha$ -cyan-benzyl]-acetal<sup>19)</sup> identifiziert. Diese Beobachtung stimmt mit der von Ullée<sup>20)</sup> überein, der bemerkte, daß *racem.* Mandelsäurenitril in Gegenwart einer Spur von Alkali in geringer Menge in dieses krystallinische Acetal übergeführt wird.

Da Oxy-nitrile durch die Grignardschen Reagenzien<sup>21)</sup> in Ketole verwandelt werden können, so war es von Interesse, zu untersuchen, ob *d*-Mandelsäurenitril zur Herstellung von *l*-Benzoin dienen könnte. Die übliche Methode zur Herstellung von *l*-Benzoin<sup>22)</sup> besteht in der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid auf *l*-Mandelsäure-amid. Letzteres wird aus *l*-Mandelsäure gewonnen, die in unserem Laboratorium gewöhnlich durch Hydrolyse von Amygdalin mit konz. Salzsäure erhalten wird. Demgemäß wurde reines *d*-Mandelsäurenitril der Grignardschen Reaktion

<sup>15)</sup> Literatur-Angaben s. bei Mc Kenzie u. Smith, B. 58, 894 [1925].

<sup>16)</sup> Mc Kenzie u. Smith, Journ. chem. Soc. London 121, 1348 [1922].

<sup>17)</sup> Wren, Journ. chem. Soc. London 95, 1593 [1909]; Mc Kenzie, Roger u. Wills, ibid. 129, 779 [1926]; Mc Kenzie u. Dennler, B. 60, 220 [1927]; Mc Kenzie u. Walker, Journ. chem. Soc. London 133, 646 [1928]; Roger u. Mc Kenzie, B. 62, 272 [1929]; Mc Kenzie u. Mills, B. 62, 1784 [1929].

<sup>18)</sup> B. 32, 2699 [1899].

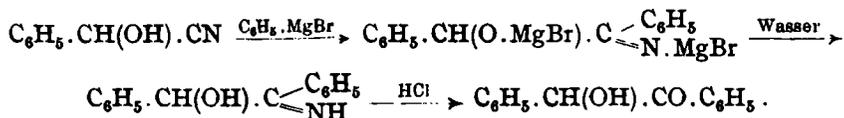
<sup>19)</sup> Stollé, B. 35, 1590 [1902], 58, 975 [1925]; Savelsberg, Journ. prakt. Chem. [2] 93, 271 [1916], 96, 186 [1917]; Baker u. New, Journ. chem. Soc. London 137, 1274 [1930].

<sup>20)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas 28, 248 [1909].

<sup>21)</sup> Gauthier, Compt. rend. Acad. Sciences 152, 1100, 1259 [1911]; Tiffeneau u. Lévy, Bull. Soc. chim. France [4] 37, 1247 [1925]; Asahina u. Terasaka, Journ. pharmac. Soc. Japan 494, 219 [1923].

<sup>22)</sup> Mc Kenzie u. Wren, Journ. chem. Soc. London 93, 313 [1908].

mit Phenyl-magnesiumbromid unterworfen und das Gemisch nach dem Zusatz des Nitrils  $3\frac{1}{2}$  Stdn. erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in der üblichen Weise mit Eis und Schwefelsäure zersetzt und das Benzoin aus der ätherischen Schicht gewonnen. Die Ausbeute war gering, und das Maximum der Drehung, das bei dem umkrystallisierten Benzoin in Aceton beobachtet wurde, war  $[\alpha]_D = -73.5^\circ$ , während reines *l*-Benzoin die Drehung  $[\alpha]_D^{20} = -118.6^\circ$  <sup>23)</sup> zeigt. Ferner beobachtete Wren <sup>24)</sup>, daß *l*-Benzoin nicht mehr durch Umkrystallisieren gereinigt werden kann, wenn seine spezif. Drehung unter  $-100^\circ$  sinkt. Diese Methode war demnach zur Herstellung von *l*-Benzoin wegen der dabei auftretenden Racemisations-Erscheinungen nicht zu verwenden. Glücklicherweise ist es indessen möglich, *l*-Benzoin durch einige experimentelle Abänderungen nach der von Weissberger, Strasser, Mainz und Schwarze <sup>25)</sup> zur Herstellung von Phenyl-*[p*-methyl-benzoyl]-carbinol und anderer racemischer Ketole angewandten Methode zu gewinnen. Diese Methode unterscheidet sich von der oben beschriebenen dadurch, daß das Reaktionsgemisch nach der Zugabe des Nitrils zum Grignardschen Reagens auf dem Wasserbade nur 15 Min. erhitzt wird. Nach dem Abkühlen wurde die Zersetzung mit Eis und Salzsäure ausgeführt und die ätherische Schicht so schnell wie möglich abgetrennt. Das *l*-Benzoin begann sich dann von der wäßrigen Schicht nach  $\frac{1}{2}$  Stde. infolge der langsamen Hydrolyse eines in Säuren löslichen Zwischenproduktes abzutrennen. Die Reaktion nimmt wahrscheinlich folgenden Verlauf:



Unter diesen Versuchs-Bedingungen wurde ein *l*-Benzoin mit der Drehung  $[\alpha]_D^{18} = -108.5^\circ$  in Aceton erhalten; nach 1-maligem Umlösen aus Äthylalkohol stieg die Drehung auf  $[\alpha]_D^{18.5} = -118.8^\circ$ . Die Ausbeute an rohem *l*-Benzoin, das sich aus der wäßrigen Lösung abschied, betrug 63% d. Th.

Die Grignardsche Reaktion wurde zunächst mit dem braunen öligen Mandelsäurenitril ausgeführt, das direkt aus Amygdalin, ohne weitere Reinigung durch Umkrystallisieren erhalten worden war. Das Roh-Benzoin ergab die Drehung  $[\alpha]_D^{19} = -102.5^\circ$  in Aceton, wobei die Ausbeute aus der wäßrigen Lösung = 51% war. Durch 2-maliges Umlösen aus Äthylalkohol wurde reines *l*-Benzoin erhalten.

Wenn diese neue Methode zur Herstellung von *l*-Benzoin auch prozentual nicht so gute Ausbeuten liefert wie das ältere Verfahren, so kann sie doch Anspruch darauf erheben, schneller zum Ziel zu führen, da die erforderliche Zeit, um *l*-Benzoin aus Amygdalin zu gewinnen, sehr viel geringer ist, als die bei der älteren Methode erforderliche, bei welcher die jetzt gebräuchliche Herstellung von *l*-Mandelsäure-amid aus Amygdalin drei getrennte Prozesse erfordert.

Die Einwirkung der Grignardschen Reagenzien auf *d*-Mandelsäurenitril wird in unserem Laboratorium weiter untersucht.

<sup>23)</sup> Mc Kenzie u. Wren, loc. cit.

<sup>24)</sup> Wren, Journ. chem. Soc. London **95**, 1593 [1909].

<sup>25)</sup> A. 478, 112 [1930].

## Beschreibung der Versuche.

*d*-Mandelsäurenitril.

Eine Lösung von 64 ccm konz. Schwefelsäure wurde unter ständigem Schütteln in eine Lösung von 60 g Amygdalin eingegossen. Das Gemisch wurde dann 50 oder 60 Min. auf dem Wasserbade auf 90° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Wasser verdünnt und 3-mal mit Benzol extrahiert. Nach dem Auswaschen mit Wasser wurde die Benzol-Lösung über wasser-freiem Natriumsulfat getrocknet. In diesem Stadium kann durch Erhitzen der Benzol-Lösung mit Tierkohle teilweise Entfärbung erreicht werden. Die Hauptmenge des Benzols wurde unter vermindertem Druck abdestilliert und die übrige Lösung über Paraffinwachs in einem Vakuum-Exsiccator aufbewahrt. Das erhaltene dunkelgefärbte Öl erstarrte gewöhnlich im Exsiccator zu dunklen Krystallen. Die Ausbeute an dem Rohnitril schwankte zwischen 50–70% d. Th. Bei einem Versuch, bei welchem sich 50% Ausbeute ergeben hatten, wurde durch Extraktion der Mutterlauge mit Äther *l*-Mandelsäure gewonnen. Aus der ätherischen Lösung ließen sich 2.6 g Mandelsäure erhalten, die  $[\alpha]_D = -156^\circ$  in Aceton zeigten, während reine *l*-Mandelsäure ungefähr  $[\alpha]_D = -158^\circ$  in demselben Lösungsmittel aufweist. Das Rohnitril kann aus Petroläther (Sdp. 40–60°), in dem es sehr wenig löslich ist, umkrystallisiert werden. Ein Gemisch aus niedrig siedendem Petroläther und Schwefelkohlenstoff ist jedoch geeigneter. Wenn das letztere angewandt wird, so muß die Lösung im Eisschrank erkalten und sobald sie sich trübt, mit einem Krystall des bei der ersteren Methode erhaltenen *d*-Nitrils geimpft werden. Zweimaliges Umlösen wurde gewöhnlich als genügend befunden, um reines *d*-Mandelsäurenitril zu erhalten. Die optische Reinheit der Substanz wurde geprüft, indem wiederholt umkrystallisiert wurde, bis das Drehungsvermögen nicht mehr stieg.

*d*-Mandelsäurenitril,  $C_8H_5.CH(OH).CN$ , krystallisiert in zu Rosetten vereinigten Nadeln, die bei 28.5–29.5° schmelzen. Es gibt mit konz. Schwefelsäure eine magenta-rote Färbung.

$C_8H_5ON$ . Ber. C 72.1, H 5.3, N 10.5. Gef. C 71.9, H 5.3, N 10.7.

In Benzol: $l = 2, c = 5.006,$	$\alpha_{536}^{25} = +3.40^\circ,$	$[\alpha]_{536}^{25} = +33.96^\circ,$
	$\alpha_{589.3}^{25} = +4.38^\circ,$	$[\alpha]_{589.3}^{25} = +43.75^\circ,$
	$\alpha_{546.1}^{25} = +5.27^\circ,$	$[\alpha]_{546.1}^{25} = +52.64^\circ,$
	$\alpha_{486.1}^{25} = +7.15^\circ,$	$[\alpha]_{486.1}^{25} = +71.21^\circ,$
In Aceton: $l = 2, c = 5.1635,$	$\alpha_{656}^{20} = +2.20^\circ,$	$[\alpha]_{656}^{20} = +21.30^\circ,$
	$\alpha_{593}^{20} = +2.84^\circ,$	$[\alpha]_{593}^{20} = +27.50^\circ,$
	$\alpha_{546.1}^{20} = +3.39^\circ,$	$[\alpha]_{546.1}^{20} = +32.83^\circ,$
	$\alpha_{486.1}^{20} = +4.65^\circ,$	$[\alpha]_{486.1}^{20} = +45.03^\circ,$
In Methanol: $l = 2, c = 3.258,$	$\alpha_{546.1}^{25} = +2.28^\circ,$	$[\alpha]_{546.1}^{25} = +35.00^\circ.$

Die spezifischen Drehungswerte des *d*-Mandelsäurenitrils in Benzol und Aceton genügen offenbar einer eingliedrigen Drudeschen Gleichung ( $[\alpha] = \frac{12.64}{\lambda^2 - 0.05851}$  für Benzol und  $[\alpha] = \frac{7.932}{\lambda^2 - 0.05866}$  für Aceton) und geben auch gerade Linien, wenn  $1/\alpha$  gegen  $\lambda^2$  eingesetzt wird (Lowry-Dickson'sches Kriterium). Die Rotations-Dispersion der Verbindung in diesen Lösungsmitteln scheint, im Bereich des sichtbaren Spektrums untersucht, einfach und normal zu sein. Eine Probe, die  $[\alpha]_{546.1}^{25} = +46.9^\circ$  (in Benzol,  $c = 5.39$ ) zeigte, und die im Vakuum-Exsiccator 4 Monate lang aufgehoben wurde, zeigte keine Verminderung des Drehungsvermögens.

2 g rohes *d*-Mandelsäurenitril mit dem  $[\alpha]_{5461}^{25} = +25.2^{\circ}$  (in Methanol,  $c = 2.1795$ ) wurden mit konz. Salzsäure hydrolysiert und lieferten ohne weitere Reinigung 2 g *l*-Mandelsäure mit dem  $[\alpha]_{D}^{25} = -150.3^{\circ}$  (in Wasser,  $c = 3.527$ ). Die auf diese Weise erhaltene Mandelsäure war also nahezu rein.

### Racemisierung von *d*-Mandelsäurenitril.

a) Durch Wasser: 0.5173 g *d*-Mandelsäurenitril wurden mit Methanol zu 20 ccm aufgefüllt und zeigten dann das  $\alpha_{5461}^{25} = +1.75^{\circ}$  ( $l = 2$ ). Der Lösung wurde 1 ccm Wasser zugesetzt; hiernach wurden von Zeit zu Zeit polarimetrische Ablesungen in einem 2-dm-Rohr gemacht (s. Tabelle 1). — 0.4584 g *d*-Mandelsäurenitril wurden mit nicht besonders getrocknetem Methanol zu 20 ccm aufgefüllt. Die in Tabelle 2 zusammengestellten Ablesungen für das Drehungsvermögen wurden wiederum in einem 2-dm-Rohr gemacht. — 1.2115 g *d*-Mandelsäurenitril wurden in einem Quarz-Kolben mit über ungelöschtem Kalk getrocknetem und dann über Calcium destilliertem Methanol zu 50.25 ccm aufgefüllt. In einem 2-dm-Quarz-Rohr ergab die Lösung  $\alpha_{5461}^{17} = +1.63^{\circ}$  (vergl. a. Tabelle 3). — Ein ähnliches Resultat wurde bei Verwendung eines Polarimeter-Rohrs aus Glas erhalten.

Tabelle 1.		Tabelle 2.		Tabelle 3.	
Zeit in Tagen	$\alpha_{5461}^{25}$	Zeit in Tagen	$\alpha_{5461}^{25}$	Zeit in Tagen	$\alpha_{5461}^{17}$
3	+1.60 <sup>0</sup>	0	+1.57 <sup>0</sup>	3	+1.61 <sup>0</sup>
7	+1.30 <sup>0</sup>	4	+1.38 <sup>0</sup>	10	+1.39 <sup>0</sup>
14	+0.75 <sup>0</sup>	11	+1.02 <sup>0</sup>	20	+1.36 <sup>0</sup>
21	+0.38 <sup>0</sup>	18	+0.69 <sup>0</sup>	69	+1.36 <sup>0</sup>
28	+0.15 <sup>0</sup>	28	+0.53 <sup>0</sup>		
38	+0.04 <sup>0</sup>				

b) Durch methylalkoholisches Kali: 0.4553 g *d*-Mandelsäurenitril, mit Methanol bei 25<sup>0</sup> zu 20 ccm aufgefüllt, zeigten in einem 2-dm-Rohr  $\alpha_{5461}^{25} = +1.55^{\circ}$ . Zusatz von 4 Tropfen methylalkohol. Kalis (1.0235-n.) bewirkte, daß der beobachtete Winkel in 4 Min. auf +0.05<sup>0</sup> zurückging; 1 Min. später war die Lösung völlig inaktiv. — 0.47 g *d*-Mandelsäurenitril wurden mit Methanol bei 25<sup>0</sup> zu 20 ccm aufgefüllt; nach Zugabe von 1 Tropfen methylalkohol. Kalis wurden dann in einem 2-dm-Rohr von Zeit zu Zeit polarimetrische Ablesungen gemacht.

Zeit in Minuten	$\alpha_{5461}^{25}$	Zeit in Minuten	$\alpha_{5461}^{25}$
0	+1.65 <sup>0</sup>	15	+0.43 <sup>0</sup>
2	+1.20 <sup>0</sup>	20	+0.27 <sup>0</sup>
4	+1.08 <sup>0</sup>	30	+0.11 <sup>0</sup>
6	+0.91 <sup>0</sup>	45	+0.07 <sup>0</sup>
11	+0.63 <sup>0</sup>	65	+0.00 <sup>0</sup>

Die Lösung ergab die charakteristische magenta-rote Färbung mit konz. Schwefelsäure. Die Lösung wurde zum freiwilligen Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur in einen Vakuum-Exsiccator gestellt. Umlösen des blaßgelben Öles aus Petroläther lieferte in sehr geringer Menge einen gelben Niederschlag, der bei 194—195<sup>0</sup> schmolz und mit konz. Schwefelsäure eine smaragdgrüne Färbung ergab. Der Misch-Schmp. mit einer authentischen Probe des Acetals bewies die Identität des Produktes mit Benzaldehydbis- $[\alpha$ -cyan-benzyl]-acetal.

### Darstellung von *l*-Benzoin aus *d*-Mandelsäurenitril.

5.1 g *d*-Mandelsäurenitril (1 Mol.) wurden zu dem Grignardschen Reagens aus 23 g Brom-benzol (4 Mol.) gefügt. Nach dem Zufügen wurde das Gemisch 3 $\frac{1}{2}$  Stdn. gekocht. Die Additionsverbindung wurde mit Eis und Schwefelsäure zersetzt. Der aus der ätherischen Schicht erhaltene Rück-

stand wurde in warmem Petroläther gelöst, um entstandenes Diphenyl zu entfernen, und der Niederschlag A, der sich abschied, aus Alkohol umkristallisiert. Das Produkt (0.9 g) zeigte den niedrigen Wert von  $[\alpha]_D = -33.2^{\circ}$  (in Aceton,  $c = 1.955$ ). Die Petroläther-Lösung, aus der A sich abgeschieden hatte, lieferte beim Aufbewahren einen weiteren Niederschlag von Benzoin, der sich nach dem Umlösen aus Alkohol auf 0.7 g belief und das  $[\alpha]_D = -73.5^{\circ}$  (in Aceton,  $c = 1.9525$ ) zeigte.

Bei Anwendung der etwas abgeänderten Methode von Weißberger, Strasser, Mainz und Schwarze<sup>26)</sup> war es möglich, reines *l*-Benzoin aus *d*-Mandelsäurenitril herzustellen. 3.75 g reines *d*-Mandelsäurenitril (1 Mol.) wurden zu dem Grignardschen Reagens aus 13.3 g Brom-benzol (3 Mol.) zugesetzt. Nachdem die Reaktion nachgelassen hatte, wurde das Gemisch 15 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 80 g Eis und 30 ccm konz. Salzsäure zugesetzt. Die ätherische Schicht wurde sofort abgetrennt. Nach kurzer Zeit begann sich ein Niederschlag aus der wäßrigen Schicht abzuscheiden. 3.56 g Substanz mit dem  $[\alpha]_D^{19} = -108.5^{\circ}$  (in Aceton,  $c = 2.32$ ) fielen aus der wäßrigen Schicht aus, weitere 0.4 g wurden durch Extraktion mit Äther erhalten. Die Hauptmenge der ätherischen Schicht lieferte nach dem Verjagen des Äthers und Entfernen des Diphenyls 0.85 g Substanz. Nach 1-maligem Umlösen aus Äthylalkohol zeigte das Produkt, welches zunächst eine spezif. Drehung von  $[\alpha]_D = -108.5^{\circ}$  gehabt hatte, das  $\alpha_D^{18.5} = -5.81^{\circ}$  und  $[\alpha]_D^{18.5} = -119^{\circ}$  (in Aceton,  $l = 2$ ,  $c = 2.4415$ ).

Hierauf wurde untersucht, ob noch unreines *d*-Mandelsäurenitril, wie es direkt aus Amygdalin gewonnen wird, ohne voraufgehende Reinigung durch Umlösen, zur Herstellung von *l*-Benzoin benutzt werden kann. 7.5 g rohes *d*-Mandelsäurenitril wurden, wie vorher beschrieben, der Einwirkung von Phenyl-magnesiumbromid unterworfen. Aus der wäßrigen Schicht wurden 6.12 g linksdrehendes Benzoin mit  $[\alpha]_D^{19} = -102.8^{\circ}$  (in Aceton,  $c = 2.634$ ) erhalten, weitere 0.6 g durch Extraktion dieser Schicht mit Äther und 2 g eines dunkelbraunen Öls aus der Haupt-Ätherschicht nach Entfernung des Diphenyls. Die Gesamtausbeute ergab nach 2-maligem Umlösen aus Äthylalkohol  $\alpha_D^{18} = -5.97^{\circ}$  und  $[\alpha]_D^{18} = -119.4^{\circ}$  ( $l = 2$ ,  $c = 2.5005$ ) in Aceton.

Die Verfasserin möchte den Imperial Chemical Industries Ltd. ihren Dank aussprechen für die unserem Laboratorium gewährte Unterstützung, durch welche ein Teil der Kosten der Untersuchung bestritten werden konnte.

<sup>26)</sup> loc. cit.