

170 bis 180 mm bei Versuchstemperatur. Die Neigung der Kurven bei einem bestimmten Druck ist ein Maß für die katalytische Wirksamkeit der zugesetzten Substanz. Es ist demnach anzunehmen, daß außer HBr und CH<sub>3</sub>Br noch andere Produkte in geringen Mengen bei der Reaktion zwischen Brom und Acetaldehyd entstehen, die ebenfalls den Zerfall katalysieren. Diese Nebenprodukte dürften wahrscheinlich identisch sein mit denen, deren Bildung oben bei der Diskussion der Dampfdruckkurve angenommen wurde. Jedenfalls sind aber die gefundenen Reaktionsprodukte HBr und CH<sub>3</sub>Br in starkem Maße an dem katalytischen Zerfall des Acetaldehyds beteiligt.

#### Zusammenfassung.

Der nach Bromzusatz bei 300—400° verlaufende Zerfall des Acetaldehyds ist nicht als Bromkatalyse aufzufassen. Das Brom reagiert vielmehr in schneller Reaktion mit dem Aldehyd unter Bildung von vorwiegend Bromwasserstoff und Methylbromid. Diese letzteren katalysieren zusammen mit noch geringen Mengen irgendeiner schwerer flüchtigen Brom-Verbindung den Aldehyd-Zerfall in dem zu erwartenden Maße. Das Brom wird bei der Reaktion nicht mehr zurückgebildet.

### 89. Edward Burns Abbot, Alex. McKenzie und Peter Alexander Stewart: Die isomeren *o*-Nitro-mandelsäure-menthylester.

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, Dundee, St. Andrews Universität.]  
(Eingegangen am 13. Januar 1937.)

Eine der Aufgaben der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung der isomeren Menthylester der *o*-Nitro-mandelsäure im Vergleich mit den entsprechenden Estern der Mandelsäure.

Die teilweise Spaltung der *racem.* *o*-Nitro-mandelsäure nach dem Verfahren von Marckwald und McKenzie ist schon beschrieben worden<sup>1)</sup>. Bei 1 $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen dieser Säure mit (—)-Menthol auf 150—155° ergab sich eine rechtsdrehende freie Säure von  $[\alpha]_{5461}^{20} + 29.4^{\circ}$  in Aceton, während *racem.* Mandelsäure unter ähnlichen Bedingungen eine linksdrehende Säure lieferte. Die beiden Säuren verhalten sich in dieser Hinsicht also verschieden. Bei dieser Gelegenheit soll noch auf eine andere Verschiedenheit aufmerksam gemacht werden. Phenyl-chlor-acetylchlorid ist durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *racem.* Mandelsäure leicht darzustellen. Bei dem Versuch, das entsprechende Säurechlorid aus *o*-Nitro-mandelsäure zu bereiten, erfolgte eine explosionsartige Zersetzung, obwohl die Temperatur des Reaktionsgemisches beim Abdestillieren des Phosphoroxychlorids unter gewöhnlichem Druck 75° nicht überschritt.

Die bei der Esterifizierung von *racem.* *o*-Nitro-mandelsäure mit (—)-Menthol in Gegenwart von Salzsäure erhaltene Substanz war nicht einheitlich; beim Umkrystallisieren aus Petroläther wurde sie in diastereoisomere Ester aufgespalten, und so konnte schließlich der Ester (I) isoliert werden. Hier zeigt sich wieder ein Unterschied gegenüber dem Verhalten

<sup>1)</sup> McKenzie u. Stewart, Journ. chem. Soc. London **1935**, 104.

der *racem.* Mandelsäure, denn der aus ihr erhaltliche Ester ist partiell racemisch und unverändert krystallisierbar<sup>2)</sup>.

Die folgende Tabelle bringt die Konstanten unserer *o*-Nitro-mandelsäure-ester und zum Vergleich die schon veröffentlichten Werte der entspr. Mandelsäure-ester.

<i>o</i> -Nitro-mandelsäure-menthylester			Schmp.	$[\alpha]_{5461}^2$ in Aceton	$[\alpha]_{5893}^3$ in Äthanol
(I)	(+)	(—)	83—85 <sup>0</sup>	+ 201.5 <sup>0</sup>	+ 172.7 <sup>0</sup>
(II)	(—)	(—)	66 <sup>0</sup>	— 407 <sup>0</sup>	— 336.5 <sup>0</sup>
(III)	<i>d, l</i>	(—)	65—67 <sup>0</sup>	— 104.9 <sup>0</sup>	— 81 <sup>0</sup>
(IV)	(—)	(+)	83—85 <sup>0</sup>	— 201.8 <sup>0</sup>	
(V)	(+)	(+)	66 <sup>0</sup>	+ 407 <sup>0</sup>	
Mandelsäure-menthylester					
(+)	(—)	(—)	99—100 <sup>0</sup>	— 24.8 <sup>0 3)</sup>	— 9.3 <sup>0 3)</sup>
(—)	(—)	(—)	81—82 <sup>0</sup>	— 137.6 <sup>0 3)</sup>	— 138.6 <sup>0 5)</sup>
<i>racem.</i>	(—)	(—)	85—86 <sup>0</sup>	— 82.1 <sup>0 3)</sup>	— 73.6 <sup>0 5)</sup>
(—)	(+)	(+)	98—99 <sup>0</sup>		+ 9.6 <sup>0 6)</sup>
(+)	(+)	(+)	81—82 <sup>0</sup>		+ 138.1 <sup>0 7)</sup>

Der Unterschied zwischen den Drehwerten der *o*-Nitro-mandelsäure-ester und denjenigen der Mandelsäure-ester ist auffallend. Dies war nicht erwartet, da die optisch aktiven *o*-Nitro-mandelsäuren besonders hohe Drehungen besitzen, die (—)-Säure z. B.  $[\alpha]_{5461}^{20}$ : —594<sup>0</sup> in Aceton<sup>1)</sup>, die (—)-Mandelsäure hingegen  $[\alpha]_{5461}^{20}$ : —189.9<sup>0</sup> in demselben Lösungsmittel<sup>3)</sup>.

Ester (I) wurde auch durch Esterifizierung des (+)-Säure, (II) entsprechend aus der (—)-Säure dargestellt. Eine Mischung gleicher Teile dieser Diastereoisomeren lieferte, in Aceton gelöst, nach Entfernung des Lösungsmittels Ester (III), der nicht partiell racemisch war, da er bei der fraktionierten Krystallisation aus Petroläther in (I) und (II) spaltbar war.

Es konnte gezeigt werden, daß (—)-Mandelsäure-*d, l*-menthylester, entstanden durch Lösen gleicher Mengen (—)-Mandelsäure-(+)-menthylester und (—)-Mandelsäure-(—)-menthylester in Aceton und nachfolgendes Vertreiben des Lösungsmittels, nicht partiell racemisch ist, sondern bei der Krystallisation gespalten wird<sup>6)</sup>. Wir fanden jetzt, daß (—)-*o*-Nitro-mandelsäure-*d, l*-menthylester sich ähnlich verhält. So konnte bei der Esterifizierung von (—)-*o*-Nitro-mandelsäure mit *d, l*-Menthol der optisch reine Ester IV leicht aus dem Reaktionsprodukt isoliert werden. Das durch Verseifung von IV erhaltene (+)-Menthol wurde zur Darstellung des Esters V durch Verestern der (+)-Säure verwendet.

In einer früheren Arbeit über asymmetrische katalytische Racemisierung konnte gezeigt werden, daß der richtende Einfluß einer optisch aktiven Menthylgruppe die quantitative Umwandlung eines Gemisches gleicher Anteile diastereoisomerer Ester in ein Gemisch ungleicher Anteile derselben Ester bewirken kann<sup>8)</sup>. Jetzt wissen wir, daß man bei den *o*-Nitro-mandel-

<sup>2)</sup> McKenzie, Journ. chem. Soc. London **85**, 378 [1904].

<sup>3)</sup> Roger, Journ. chem. Soc. London **1932**, 2168.

<sup>4)</sup> McKenzie u. Wren, Journ. chem. Soc. London **117**, 680 [1920].

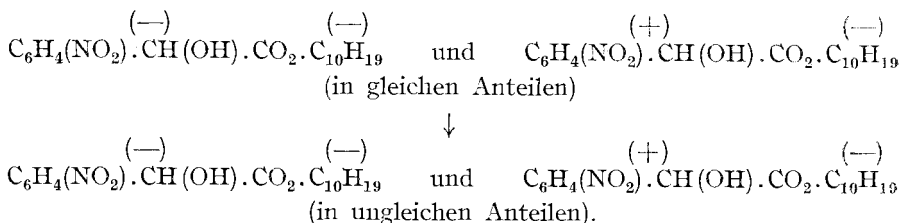
<sup>5)</sup> McKenzie, Journ. chem. Soc. London **85**, 1249 [1904].

<sup>6)</sup> McKenzie u. Luis, Journ. chem. Soc. London **1934**, 715.

<sup>7)</sup> McKenzie u. Luis, B. **69**, 1118 [1936].

<sup>8)</sup> McKenzie u. Smith, B. **58**, 894 [1925].

säure-estern mit Hilfe einer Spur alkoholischer Kalilauge die folgende quantitative Umwandlung erzielen kann:



Das Ausmaß der Umwandlung war allerdings nur klein.

Ein ungewöhnlicher Isomeriefall wurde vor kurzem bei den optisch inaktiven Mandelsäure-menthylestern entdeckt<sup>7)</sup>. Der vorläufig als *racem.* Mandelsäure-*racem.*menthylester bezeichnete Ester, der in rechtwinkligen Prismen vom Schmp. 80—81° kristallisiert, entstand durch Mischen gleicher Mengen (—)-Mandelsäure-(+)-menthylester und (+)-Mandelsäure-(—)-menthylester. Andererseits bildete sich ein vorläufig als *racem.* Mandelsäure-*d, l*-menthylester bezeichnetes Isomeres (seidenglänzende Nadeln vom Schmp. 103—104°) aus gleichen Mengen (+)-Mandelsäure-(+)-menthylester und (—)-Mandelsäure-(—)-menthylester.

Im folgenden sind Beobachtungen bei den Menthylestern der *o*-Nitromandelsäure beschrieben; die Untersuchung wurde auch auf die Mandelsäure-bornylester ausgedehnt. Die Ergebnisse mit diesen Estern sollen in Kürze veröffentlicht werden.

Als unsere Arbeiten auf diesem Gebiet praktisch abgeschlossen waren, wurden wir auf eine Untersuchung von Pope und Read<sup>8)</sup> aufmerksam, die 2 optisch inaktive isomere Tetrahydrochinaldino-methylen-campher beschrieben. Unseres Wissens ist dies der erste beobachtete Fall der Art von Racemie, die McKenzie und Luis<sup>7)</sup> irrtümlicherweise als neuartig bezeichnet haben.

Bei der *o*-Nitromandelsäure können wir drei optisch inaktive isomere Menthylester beschreiben; wir nennen sie  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Form. Zwei von ihnen, die  $\alpha$ -Form, rhombische Tafeln vom Schmp. 98—99°, und die  $\beta$ -Form, Nadeln vom Schmp. 74—75°, entstehen durch Verestern von *racem.* *o*-Nitromandelsäure mit *d, l*-Menthol in Gegenwart von Chlorwasserstoff; sie werden durch Umkristallisieren des Reaktionsgemisches voneinander getrennt. Die  $\alpha$ -Form kann auch durch Auflösen gleicher Anteile (—)-*o*-Nitromandelsäure-(—)-menthylester und (+)-*o*-Nitromandelsäure-(+)-menthylester in Aceton und nachfolgendem Verdunsten des Lösungsmittels gewonnen werden.

Ein interessantes, unerwartetes Ergebnis erhielten wir, als wir eine Aceton-Lösung von gleichen Anteilen (+)-*o*-Nitromandelsäure-(—)-menthylester und (—)-*o*-Nitromandelsäure-(+)-menthylester abdampften. Das Produkt schmolz unscharf, gab aber nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Petroläther ein drittes Isomeres ( $\gamma$ -Form), Nadeln vom Schmp. 90°. Aus dem Gemisch gleicher Teile der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Form erhält man leicht die  $\beta$ -Form.

<sup>8)</sup> Journ. chem. Soc. London **103**, 1515 [1913].

## Beschreibung der Versuche.

Spaltung von *d, l*-*o*-Nitro-mandelsäure-(—)-menthylester.

20 g *racem.* *o*-Nitro-mandelsäure wurden mit 56 g (—)-Menthol in Gegenwart von Chlorwasserstoff 18 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die ätherische Lösung des Reaktionsproduktes wurde mit verd. Kaliumbicarbonat-Lösung gewaschen und der Äther-Rückstand vom überschüss. Menthol durch Wasserdampfdestillation befreit. Das so erhaltene Öl extrahierte man mit Äther und trocknete die Lösung. Der Äther-Rückstand erstarrte. Ausbeute 32 g.  $[\alpha]_{3461}^{20}$ :  $-92^{\circ}$  (in Aceton,  $c = 4.645$ ). Ein optisch reines Präparat erzielte man durch 7-maliges Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. 60 bis 80°).

(+)-*o*-Nitro-mandelsäure-(—)-menthylester bildet farblose hexagonale Prismen, die nach dem Trocknen über Calciumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur bei 83—85° schmelzen.

33.52 mg Sbst.: 79.40 mg CO<sub>2</sub>, 21.47 mg H<sub>2</sub>O. — 3.703 mg Sbst.: 0.142 ccm N (18.5°, 746 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 64.4, H 7.5, N 4.2.  
Gef. „ 64.6, „ 7.2, „ 4.4.

In Aceton ( $l = 2, c = 3.6435$ ):

$\lambda$	5893	5791	5461
$\alpha^{20}$	+ 11.13°	+ 11.80°	+ 14.68°
$[\alpha]^{20}$	+152.7°	+161.9°	+201.5°

In Äthylalkohol ( $l = 2, c = 2.524$ ):

$\lambda$	5893	5791	5461
$\alpha^{20}$	+ 8.72°	+ 9.29°	+ 11.47°
$[\alpha]^{20}$	+172.7°	+184.1°	+227.2°

Trocknet man den Ester unter vermindertem Druck bei 40°, so tritt eine geringe Zersetzung ein.

Veresterung der optisch aktiven *o*-Nitro-mandelsäuren mit (—)-Menthol.

*racem.* *o*-Nitro-mandelsäure wurde nach McKenzie und Stewart (l. c.) mittels Brucins in ihre optisch aktiven Komponenten gespalten. Der durch Esterifizierung der (+)-Säure mit (—)-Menthol in Gegenwart von Chlorwasserstoff bereitete Ester gab in Aceton ( $l = 2, c = 3.6205$ ):

$[\alpha]_{3461}^{20.5}$ : + 153°,  $[\alpha]_{5791}^{20.5}$ : + 162.3°,  $[\alpha]_{5461}^{20.5}$ : + 201.7°.

Die Werte stimmen mit denjenigen überein, die bei dem durch Spaltung des *d, l*-Säure-(—)-menthylesters dargestellten Esters, erhalten wurden.

(—)-*o*-Nitro-mandelsäure-(—)-menthylester, aus der (—)-Säure gewonnen, krystallisiert aus Petroläther (Sdp. 40—60°) in farblosen Nadeln vom Schmp. 66°.

31.61 mg Sbst.: 74.88 mg CO<sub>2</sub>, 21.87 mg H<sub>2</sub>O. — 3.621 mg Sbst.: 0.148 ccm N (10°, 746 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 64.4, H 7.5, N 4.2.  
Gef. „ 64.6, „ 7.7, „ 4.7.

In Aceton ( $l = 2, c = 3.118$ ):

$\lambda$	5893	5791	5461
$\alpha^{20.5}$	— 19.95°	— 21.14°	— 25.39°
$[\alpha]^{20.5}$	—320°	—339°	—407°

In Äthylalkohol ( $l = 2, c = 2.5285$ ):

$\lambda$	5893	5791	5461
$\alpha^{20}$	— 17.02°	— 18.00°	— 21.62°
$[\alpha]^{20}$	—336.5°	—355.9°	—427.5°

*d,l*-o-Nitro-mandelsäure-(—)-menthylester.

0.7856 g (+)-o-Nitro-mandelsäure-(—)-menthylester und 0.7856 g (—)-o-Nitro-mandelsäure-(—)-menthylester wurden zusammen in 30 ccm Aceton gelöst und das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur im Vak. verdampft. Der Rückstand bestand aus *d,l*-o-Nitro-mandelsäure-(—)-menthylester, Schmp. 65—67°.

3.311 mg Sbst.: 7.890 mg CO<sub>2</sub>, 2.280 mg H<sub>2</sub>O. — 4.353 mg Sbst.: 0.164 ccm N (18.5°, 750 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 64.4, H 7.5, N 4.2.

Gef. „ 65.0, „ 7.7, „ 4.3.

In Äthylalkohol (*l* = 2, *c* = 2.525):  $\alpha_{5893}^{20} = -4.09^{\circ}$ ;  $[\alpha]_{5893}^{20} = -81^{\circ}$ .

Wie vorauszusehen war, konnte dieser Ester nicht unverändert umkrystallisiert werden. Das nach 1-maligem Umlösen aus Petroläther erhaltene Produkt ( $[\alpha]_{5461}^{20}$ : —84.9°, *c* = 1.4835) bestand zum größeren Teil aus (+)-o-Nitro-mandelsäure-(—)-menthylester, der durch fraktionierte Krystallisation rein erhalten werden konnte.

Spaltung von (—)-o-Nitro-mandelsäure-*d,l*-menthylester.

10 g (—)-o-Nitro-mandelsäure wurden mit 30 g *d,l*-Menthol in gleicher Weise versetzt, wie es für die *racem.* Säure mit (—)-Menthol beschrieben worden ist. Das nach Entfernung des Menthols verbliebene gelbliche Öl (15.6 g), welches nach 1-täg. Aufbewahren im Vak. nicht fest wurde, erstarrte sofort beim Umrühren mit Petroläther (Sdp. 60—80°) nach Animpfen mit (—)-o-Nitro-mandelsäure-(—)-menthylester. Erhalten 12.5 g feste Substanz,  $[\alpha]_{5461}^{20.5}$ : —295.4° (*c* = 2.632 in Aceton). Nach 4 Krystallisationen aus Petroläther stellt der optisch reine (—)-o-Nitro-mandelsäure-(+)-menthylester farblose, hexagonale Prismen dar; Schmp. 83—85°, Ausbeute 3.2 g.

2.837 mg Sbst.: 0.107 ccm N (17°, 736 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. N 4.2. Gef. N 4.3.

In Aceton:

*l* = 2, *c* = 3.558,  $\alpha_{5893}^{20.5}$ : —10.92°;  $\alpha_{5461}^{20.5}$ : —14.37°.

$[\alpha]_{5893}^{20.5}$ : —153.4°;  $[\alpha]_{5461}^{20.5}$ : —201.8°.

Diese Werte stehen mit denjenigen des bereits beschriebenen an'imeren Esters in Übereinstimmung.

Bei fraktionierter Krystallisation konnten weitere 0.7 g (—)-o-Nitro-mandelsäure-(+)-menthylester gewonnen werden. Auch wurden 1.5 g des diastereoisomeren (—)-o-Nitro-mandelsäure-(—)-menthylesters isoliert; Schmp. 66°,  $[\alpha]_{5461}^{20.5}$ : —407° (*c* = 3.0915 in Aceton).

(+)-Menthol wurde durch Verseifung von (—)-o-Nitro-mandelsäure-(+)-menthylester dargestellt. 11.8 g des Esters wurden auf dem Wasserbade mit einer Lösung von 4.7 g Natriumhydroxyd in 150 ccm Äthylalkohol 3 Stdn. erhitzt. Der Hauptteil des Alkohols wurde dann entfernt und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Erhalten 6.2 g (+)-Menthol. Schmp. 41—42°.

*l* = 2, *c* = 2.109,  $\alpha_{5893}^{14}$ : +2.11°;  $[\alpha]_{5893}^{14}$ : +50°.

Read und Grubb<sup>10)</sup> sowie McKenzie und Luis geben an:  $[\alpha]_{5893} = +49.9^{\circ}$ .

<sup>10)</sup> Journ. chem. Soc. London 1931, 188.

Während der Verseifung war eine Zersetzung vor sich gegangen, da die isolierte Säure ein dunkles Öl bildete, das nicht krystallisieren wollte.

(+)-*o*-Nitro-mandelsäure-(+)-menthylester.

5.6 g (+)-*o*-Nitro-mandelsäure wurden mit 4.4 g (+)-Menthol in Gegenwart von Chlorwasserstoff verestert. Das Rohprodukt (7.3 g) wurde 2-mal aus Petroläther (Sdp. 60—80°) umkrystallisiert. (+)-*o*-Nitro-mandelsäure-(+)-menthylester schied sich in feinen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 66° ab.

3.657 mg Sbst.: 8.610 mg CO<sub>2</sub>, 2.450 mg H<sub>2</sub>O. — 3.350 mg Sbst.: 0.127 ccm N (20°, 756 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 64.4, H 7.5, N 4.2.  
Gef. „ 64.2, „ 7.5, „ 4.3.

In Aceton (*l* = 1, *c* = 3.026):

$\lambda$	5893	5791	5461
$\alpha^{20}$	+ 9.66°	+ 10.27°	+ 12.32°
$[\alpha]^{20}$	+319°	+339°	+407°

Diese Werte stimmen nahe überein mit denjenigen des antimeren Esters.

Asymmetrische katalytische Racemisierung von *d, l*-*o*-Nitro-mandelsäure-(—)-menthylester.

Einer Lösung des Esters in Äthylalkohol (*c* = 2.525) wurden 3 Tropfen 0.5054-*n*. äthylalkohol. Kalilauge zugefügt. Der ursprüngliche Drehwert nach Zugabe des Alkalis war  $\alpha_{5461}^{17}$ : —5.0° (*l* = 2). Nach 6 Stdn. (17°) war der Wert allmählich auf  $\alpha_{5461}$ : —4.79° zurückgegangen; die Lösung war noch alkalisch. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde ein fester Körper erhalten. Da dieser keinen Menthol-Geruch zeigte, scheint keine Umesterung stattgefunden zu haben. Das verbleibende Gemisch enthielt offenbar einen kleinen Überschuß an (+)-*o*-Nitro-mandelsäure-(—)-menthylester.

Isomere, optisch inaktive *o*-Nitro-mandelsäure-menthylester.

10 g *racem. o*-Nitro-mandelsäure wurden auf ähnliche Weise, wie bei der Umsetzung von *racem. Säure* mit (—)-Menthol beschrieben wurde, mit 30 g *d, l*-Menthol verestert. Das nach Entfernung des *d, l*-Menthols erhaltene Öl erstarrte rasch und schmolz unscharf bei 66—76°; Ausbeute 16.3 g. Nach 6 Krystallisationen aus Petroläther (Sdp. 60—80°) lagen 1.4 g einer einheitlichen Verbindung vor.

Die  $\alpha$ -Form des optisch inaktiven *o*-Nitro-mandelsäure-menthylesters bildet rhombische Tafeln vom Schmp. 98—99°.

3.885 mg Sbst.: 9.170 mg CO<sub>2</sub>, 2.580 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 64.4, H 7.5. Gef. C 64.4, H 7.4.

Die entsprechende  $\beta$ -Form konnte durch fraktionierte Krystallisation der Mutterlauge der  $\alpha$ -Form leicht isoliert werden. Ausbeute 5.7 g. Dieser Ester kommt aus Petroläther (Sdp. 60—80°) in Büscheln feiner Nadeln, Schmp. 74—75°, heraus.

3.892 mg Sbst.: 9.200 mg CO<sub>2</sub>, 2.550 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 64.4, H 7.5. Gef. C 64.5, H 7.3.

Ein Gemisch von je 1.5 g (—)-*o*-Nitro-mandelsäure-(—)-menthylester und (+)-*o*-Nitro-mandelsäure-(+)-menthylester wurde in

Aceton gelöst und das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur langsam abdunsten gelassen. Die erhaltenen Tafeln schmolzen scharf bei 98—99°; der Schmp. wurde durch Beimischung der aus der *racem.* Säure bereiteten  $\alpha$ -Form nicht erniedrigt. Eine Lösung von 0.3 g dieser synthet. Verbindung in 8 ccm Aceton war für  $\lambda_{5161}$  optisch inaktiv. Aus Petroläther (Sdp. 60° bis 80°) schied sich der Ester in rhombischen Tafeln ab, die scharf bei 98—99° schmolzen.

Ein Gemisch von je 0.4637 g (+)-*o*-Nitro-mandelsäure-(—)-menthyl-ester und (—)-*o*-Nitro-mandelsäure-(+)-menthyl-ester wurde in Aceton gelöst; die Lösung war inaktiv. Nach Entfernung des Lösungsmittels schmolz der Rückstand unscharf bei 65—86°, gab aber nach 5 Krystallisationen aus Petroläther (Sdp. 60—80°) lange Nadeln vom Schmp. 88—89°.

Dieser Versuch wurde in dankenswerter Weise von Hrn. Dr. Edwin Watson Christie ausgeführt. Der eine von uns (E. B. A.) wiederholte ihn mit frisch bereiteten Proben der beiden antimeren Ester. Je 1.3984 g der Ester wurden gemischt und in Aceton gelöst. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck bei gewöhnlicher Temperatur schmolz der Rückstand unscharf, lieferte aber nach Umlösen aus 35 ccm Petroläther (Sdp. 60—80°) 1.8 g Krystalle, die, im Vak. über Calciumchlorid getrocknet, scharf bei 90° schmolzen. Nach einer weiteren Krystallisation waren es 1.35 g von unverändertem Schmp.

Die  $\gamma$ -Form des optisch inaktiven *o*-Nitro-mandelsäure-menthyl-esters bildet feine verfilzte Nadeln vom Schmp. 90°.

3.593 mg Sbst.: 8.500 mg CO<sub>2</sub>, 2.320 mg H<sub>2</sub>O. — 3.259 mg Sbst.: 0.131 ccm N (19°, 733 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 64.4, H 7.5, N 4.2.  
Gef. „ 64.5, „ 7.2, „ 4.5.

Umwandlung eines Gemisches der  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Form in die  $\beta$ -Form.

Ein Gemisch von je 0.5 g der  $\alpha$ -Form (Schmp. 98—99°) und der  $\gamma$ -Form (Schmp. 90°) wurde in Aceton gelöst und das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten gelassen. Der verbliebene Rückstand schmolz bei 73—75°; nach einmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther (Sdp. 40—60°) bildete er 0.55 g feine, verfilzte Nadeln, Schmp. 74—75°, die mit der bereits beschriebenen  $\beta$ -Form keine Schmelzpunktserniedrigung gaben.

3.121 mg Sbst.: 7.410 mg CO<sub>2</sub>, 2.080 mg H<sub>2</sub>O. — 3.196 mg Sbst.: 0.121 ccm N (19°, 733 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>25</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 64.4, H 7.5, N 4.2.  
Gef. „ 64.8, „ 7.5, „ 4.3.

Wir sprechen dem Carnegie Trust der Schottischen Universitäten für die zur Durchführung dieser Untersuchung gewährte Unterstützung unsern Dank aus.