

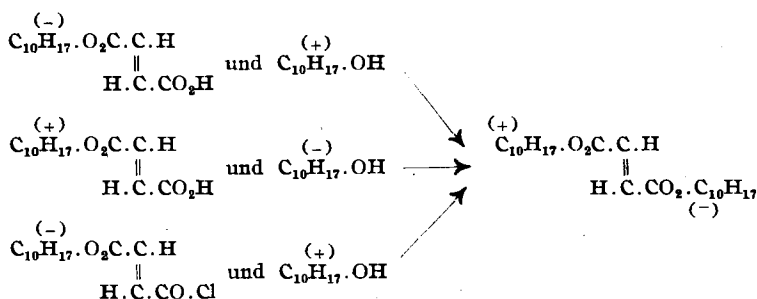
Es wurden 156 mg des reinen Strontium-Isotops 87 aus einem geologisch alten rubidiumhaltigen Lepidolith gewonnen. Aus der Menge des Strontiums 87, dem Alter des Minerals und seinem Gehalt an Rubidium 87 konnte eine Entscheidung über die Halbwertszeit des Rubidiums getroffen werden.

Wir danken Hrn. Prof. Dr. Otto Hahn für die Überlassung des für uns so wertvollen Ausgangsmaterials, für sein Interesse an der Arbeit und die vielseitige Unterstützung, die er ihr zugute kommen ließ.

2. Edward Burns Abbot, Edwin Watson Christie und Alex. McKenzie: Die Malonsäure-menthyl- und -bornylester.

[Aus d. Chem. Laborat. d. University College, St. Andrews Universität, Dundee, Schottld.]
(Eingegangen am 1. November 1937.)

In einer früheren Arbeit¹⁾ wurde gezeigt, daß man zwei verschiedene optisch inaktive Fumarsäure-dibornylester erhalten kann. Der eine vom Schmp. 116—117° wurde als *racem.* Fumarsäure-bornylester bezeichnet und entstand durch Auflösen gleicher Anteile von Fumarsäure-(—)-bornylester und Fumarsäure-(+)-bornylester in Aceton und Vertreiben des Lösungsmittels. Das andere Isomere vom Schmp. 131° wurde als Fumarsäure-(+)-bornyl-(—)-bornylester bezeichnet und auf folgenden drei Wegen dargestellt:



Beide Ester wurden auch aus dem Esterifizierungsprodukt von Fumarsäure mit *d, l*-Borneol erhalten.

Die Malonsäure-menthyl- und -bornylester bilden den Gegenstand der vorliegenden Untersuchung.

Folgende optisch aktive Malonsäure-menthylester wurden dargestellt: Malonsäure-(+)-dimenthylester, Malonsäure-(+)-monomenthylester, Malonsäure-(—)-dimenthylester, Malonsäure-(—)-monomenthylester. *racem.* Malonsäure-dimenthylester wurde durch Auflösen gleicher Anteile von Malonsäure-(+)-dimenthyl- und -(—)-dimenthylester in Aceton und Vertreiben des Lösungsmittels in Nadeln vom Schmp. 54.5—55.5° erhalten. Es gelang nicht, den isomeren Malonsäure-(+)-menthyl-(—)-menthylester zu bereiten.

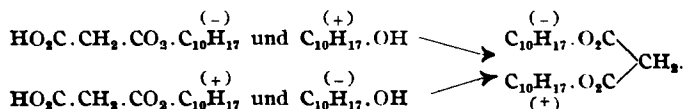
Die Malonsäure-(—)- und -(+)-dibornylester wurden als Öle erhalten, die beim Aufbewahren nur langsam kristallisierten. Aus gleichen Gewichts-

¹⁾ McKenzie u. Abbot, Journ. chem. Soc. London 1934, 711.

teilen dieser Ester wurde Malonsäure-*d*, *l*-dibornylester in einer Form vom Schmp. 31° erhalten, welche beim Umkrystallisieren aus wäßrigem Methylalkohol in eine andere Form vom Schmp. 46° umgewandelt wurde. Infolge der Schwierigkeit, die öligen Ester umzukrystallisieren, und der Leichtigkeit, mit welcher sie in flüssigen Zustände Feuchtigkeit aus der Luft aufnehmen, war es nicht möglich, eine Schmelzpunktskurve dieser Ester zwecks Anwendung der Roozeboomschen Kriterien aufzunehmen.

Im Gegensatz zu den normalen Estern waren die antimeren sauren Ester leicht krystallinisch darzustellen; Schmp. 65—66°. Beim Vermischen gleicher Anteile dieser Ester entstand Malonsäure-*d*, *l*-monobornylester vom Schmp. 71—72°. Die Schmelzpunktskurve ergab das Vorliegen einer ununterbrochenen Reihe von Mischkrystallen mit einem Temperaturmaximum bei äquimolekularen Konzentrationen der Komponenten. Das Vorliegen einer wahren racemischen Verbindung kann indes, wie schon Adriani²⁾ betont hat, durch eine solche Kurve nicht vollkommen ausgeschlossen werden, da ein Racemat Mischkrystallreihen mit jedem der Antimeren bilden kann.

Um Malonsäure-(+)-bornyl-(—)-bornylester zu synthetisieren, wurde Malonsäure-(—)-monobornylester mit (+)-Borneol und der entsprechende (+)-Ester mit dem (—)-Alkohol durch 24-stdg. Erhitzen auf 100° ohne Anwendung eines Katalysators verestert. Trotzdem schien eine Umesterung vor sich gegangen zu sein. Der normale Ester aus beiden Versuchen war ein krystalliner Körper, der bei ungefähr 51—53° schmolz und durch wiederholtes Umkrystallisieren unverändert blieb. Indessen liegt sein Schmelzpunkt höher als derjenige von Malonsäure-*d*, *l*-dibornylester, und es erscheint als sicher, daß Malonsäure-(+)-bornyl-(—)-bornylester nach dem folgenden Schema wirklich entstanden ist:



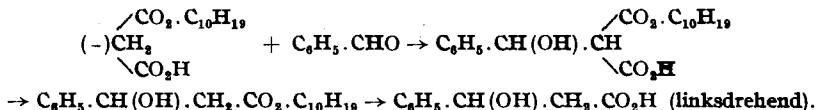
Der erhaltene Stoff war aber optisch aktiv, und zwar im ersten Falle schwach rechts-, im zweiten Falle schwach linksdrehend; es war nicht möglich, den Ester auf dem beschrittenen Wege vollständig frei von Isomeren, mit welchen er Mischkrystalle zu bilden scheint, darzustellen.

Malonsäure-*d*, *l*-monobornylester war einer der bei der Veresterung von Malonsäure mit *d*, *l*-Borneol in Gegenwart von Chlorwasserstoff entstandenen Stoffe. Der normale Ester wurde anfänglich als Öl erhalten, das unter vermindertem Druck ohne Zersetzung bei derselben Temperatur übergang wie die Malonsäure-(+)-, -(—)- und -*d*, *l*-dibornyl-ester. Es war unwahrscheinlich, daß ein Gemisch von Malonsäure-*d*, *l*-dibornyl- und Malonsäure-(+)-bornyl-(—)-bornylestern durch Destillation zu trennen gewesen wäre. Das Gemisch wurde indessen schließlich krystallisiert erhalten und schmolz bei 40—44°. Eine Trennung der Komponenten gelang aber nicht, wahrscheinlich infolge Vorliegens von Mischkrystallen. Ein ähnliches Gemisch entstand bei der Umsetzung von Malonsäurechlorid mit *d*, *l*-Borneol.

Die asymmetrische Synthese von β -Oxy- β -phenyl-propionsäure wurde mit Hilfe von Malonsäure-(—)-monomenthyylester bewerkstelligt. Die

²⁾ Ztschr. physik. Chem. **33**, 453 [1900].

Kondensation dieses Esters mit Benzaldehyd in Gegenwart von Pyridin führte unter Entwicklung von Kohlendioxyd zur Bildung eines neuen asymmetrischen Kohlenstoffatoms unter dem richtenden Einfluß der (—)-Menthylgruppe. Es entstand ein Gemisch ungleicher Anteile der diastereomeren (—)-Menthylester der β -Oxy- β -phenyl-propionsäuren, das bei der Verseifung und vollkommenen Abtrennung des (—)-Menthols eine linksdrehende β -Oxy- β -phenyl-propionsäure gab.



Das ohne analytische Trennung erhaltene linksdrehende Produkt ($[\alpha]_D$: -4° in Äthylalkohol) enthielt noch etwas Zimtsäure, die durch Dehydratation der β -Oxysäure entstanden war. Beim Umkrystallisieren wurde die Zimtsäure entfernt; die Säure aus dem Filtrat ($[\alpha]_D$: -11° in Äthylalkohol) enthielt noch etwas Zimtsäure. Optisch reine β -Oxy- β -phenyl-propionsäure besitzt die Drehung $[\alpha]_D$: $-18.9^{(3)}$.

Beschreibung der Versuche.

Die optisch aktiven Malonsäure-menthylester.

Das benützte (+)-Menthol wurde durch Spaltung von (—)-*o*-Nitromandelsäure-*d, l*-menthylester in (—)-*o*-Nitromandelsäure-(+)-menthylester und nachfolgende Verseifung dargestellt⁴⁾.

Ein Gemisch von 1.3 g Malonsäure und 5 g (+)-Menthol wurde unter zeitweiligem Durchleiten von getrocknetem Chlorwasserstoff 16 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt. Die ätherische Lösung lieferte nach dem Waschen mit Wasser und mit Natriumbicarbonat ein Öl, das vom überschüssigen (+)-Menthol durch Wasserdampfdestillation befreit wurde; der nichtflüchtige Rückstand wurde mit Äther extrahiert und das getrocknete Reaktionsprodukt einmal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Ausb. 2.9 g. Malonsäure-(+)-dimenthylester bildet Nadelbüschel vom Schmp. 59—60°.

0.0323 g Sbst.: 0.0863 g CO₂, 0.0308 g H₂O.

C₂₂H₄₀O₄. Ber. C 72.6, H 10.6. Gef. C 72.9, H 10.7.

Drehung in Chloroform: $l = 2$, $c = 4.0545$, α_D^{20} : $+6.50^\circ$, $[\alpha]_D^{20}$: $+80.2^\circ$.

Der antimere (—)-Ester schmilzt bei 62° und besitzt die Drehung $[\alpha]_D^{15}$: -79.24° in Chloroform ($c = 5$)⁵⁾.

3.3 ccm wäßrig-alkoholischer Natronlauge, die die Hälfte des zur vollkommenen Verseifung notwendigen Alkalis enthielten, wurden zu einer Lösung von 2.4 g Malonsäure-(+)-dimenthylester in 15 ccm Äthylalkohol gegeben. Nachdem man einige Minuten erwärmt hatte, war die Lösung lackmusalkalisch geworden. Der Alkohol wurde vertrieben, der Rückstand in Wasser eingegossen und das (+)-Menthol mit Äther ausgezogen. Bei dem Ansäuern der wäßr. Lösung mit verd. Schwefelsäure und Extraktion mit Äther bildete das getrocknete Produkt ein Öl, das in Kältemischung beim Animpfen mit

³⁾ McKenzie u. Humphries, Journ. chem. Soc. London **97**, 121 [1910].

⁴⁾ Abbot, McKenzie u. Stewart, B. **70**, 456 [1937].

⁵⁾ T. P. Hilditch, Journ. chem. Soc. London **95**, 1578 [1909].

Malonsäure-(—)-monomenthylester fest wurde. Es wurde aus Petroläther (Sdp. 40—60°) umkristallisiert. Malonsäure-(+)-monomenthylester bildet feine Nadeln vom Schmp. 57—58°.

Drehung in Chloroform: $l = 2$, $c = 1.239$, $[\alpha]_D^{25}$: +1.75°, $[\alpha]_D^{55}$: +70.6°.

Die optische Reinheit dieser Verbindung wurde durch den Vergleich ihres Schmelzpunktes und ihrer Drehung mit den entsprechenden Werten des antimeren Esters sichergestellt.

Der normale Malonsäure-(—)-dimenthylester ist durch Umsetzung von Malonsäurechlorid mit (—)-Menthol dargestellt worden⁶⁾. Er kann auch durch Umesterung von Malonsäure-äthylester erhalten werden⁷⁾. Wir fanden, daß er in befriedigender Ausbeute durch Verestern von Malonsäure mit (—)-Menthol nach der für den (+)-Ester angegebenen Arbeitsweise darstellbar ist, und erhielten aus 25 g der Säure 69 g optisch reinen (—)-Ester vom Schmp. 59—60°; $[\alpha]_D^{20}$: —79.3° ($c = 3.902$ in Chloroform). Bei der Halbverseifung wurde Malonsäure-(—)-monomenthylester vom Schmp. 57° bis 58° erhalten; $[\alpha]_{5461}^{20}$: —76° ($c = 5.156$ in Benzol); Rule und Smith⁶⁾ fanden: Schmp. 58.5—59°, $[\alpha]_{5461}$: —76° ($c = 4.91$ in Benzol).

0.0170 g Sbst.: 0.0402 g CO₂, 0.0138 g H₂O.

C₁₃H₂₂O₄. Ber. C 64.4, H 9.2. Gef. C 64.5, H 9.1.

racem. Malonsäure-dimenthylester.

Ein Gemisch von je 0.1631 g Malonsäure-(+)-dimenthylester und Malonsäure-(—)-dimenthylester wurde in 20 ccm Aceton gelöst. Die Lösung war optisch inaktiv. Nach Vertreiben des Lösungsmittels blieb ein fester Rückstand von scharfem Schmelzpunkt. *racem.* Malonsäure-dimenthylester kommt aus wäßr. Methylalkohol in prismatischen Nadeln, Schmp. 54.5° bis 55.5°.

3.419 mg Sbst.: 9.080 mg CO₂, 3.170 mg H₂O.

C₂₃H₄₀O₄. Ber. C 72.6, H 10.6. Gef. C 72.4, H 10.4.

1 Mol. Malonsäure wurde mit 3 Mol. *d, l*-Menthol in Gegenwart von Chlorwasserstoff verestert und der saure Ester und das Menthol entfernt. Der Rest wurde bei 218—220°/12 mm destilliert. Nach 10 Tagen hatten sich aus dem erhaltenen Öl allmählich Krystalle abgeschieden, die beim Umlösen aus Methylalkohol den *racem.* Malonsäure-dimenthylester vom Schmp. 54° bis 55° lieferten. Esterifizierung der Malonsäure mit *d, l*-Menthol gab *racem.* Malonsäure-dimenthylester und ein Öl, Sdp.₁₁ 225—227°. Versuche, den isomeren Ester, Malonsäure-(+)-menthyl-(—)-menthylester auf dem von McKenzie und Abbot¹⁾ angegebenen Wege zu bereiten, hatten keinen Erfolg.

Die optisch aktiven Malonsäure-bornylester.

Das zur Darstellung dieser Ester benützte (—)-Borneol war ein Handelsprodukt, während das angewandte (+)-Borneol auf früher beschriebenem Wege¹⁾ erhalten wurde. Beide waren optisch rein. *d, l*-Borneol wurde durch Mischen gleicher Anteile der (+)- und (—)-Form bereitet.

⁶⁾ T. P. Hilditch, l. c.; H. G. Rule u. J. Smith, Journ. chem. Soc. London **127**, 2188 [1925]; L. Hall, Journ. chem. Soc. London **123**, 109 [1923].

⁷⁾ F. Faltis, J. Pirsch u. L. Bermann, B. **63**, 691 [1930]; H. G. Rule u. J. Harrower, Journ. chem. Soc. London **1930**, 2324.

Ein fein gepulvertes Gemisch von 30 g Malonsäure und 89 g (—)-Borneol wurde in Gegenwart von Chlorwasserstoff 24 Stdn. auf 100° erhitzt. Die nachfolgende Behandlung glich der für den Malonsäure-(+)-dimenthylester beschriebenen. Das nach der Entfernung des sauren Esters (A) und des (—)-Borneols erhaltene Produkt war ein Öl (86 g), das optisch rein war. Es wurde unter vermindertem Druck destilliert. Malonsäure-(—)-dibornylester siedete bei 219—220°/6 mm. Nach verschiedenen Monaten wurde er fest und schmolz bei 31°.

0.0396 g Sbst.: 0.1067 g CO₂, 0.0338 g H₂O.

C₂₃H₃₆O₄. Ber. C 73.3, H 9.6. Gef. C 73.5, H 9.6.

Drehung in Aceton: $l = 1$, $c = 6.512$, α_D^{20} : -2.73° , α_{5791}^{20} : -2.85° , α_{5461}^{20} : -3.23° ;
 $[\alpha]_D^{20}$: -41.9° , $[\alpha]_{5791}^{20}$: -43.8° , $[\alpha]_{5461}^{20}$: -49.6° .

Der aus der vorangehenden Darstellung erhaltene saure Ester (A) war nach einer Krystallisation aus Petroläther (Sdp. 40—60°) optisch rein. Ausb. 3.6 g. Er wurde auch durch Halbverseifung von 68 g normalem Ester mit alkohol. Natronlauge dargestellt. Nach zwei Krystallisationen aus Petroläther lieferte das Rohprodukt 20.3 g reinen Ester. Malonsäure-(—)-monobornylester bildet Büschel hexagonaler Tafeln vom Schmp. 65—66°.

0.0348 g Sbst.: 0.0832 g CO₂, 0.0260 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₄. Ber. C 65.0, H 8.4. Gef. C 65.2, H 8.4.

Drehung in Chloroform: $l = 1$, $c = 6.141$, α_D^{20} : -2.26° , α_{5791}^{20} : -2.35° , α_{5461}^{20} : -2.66° ;
 $[\alpha]_D^{20}$: -36.8° , $[\alpha]_{5791}^{20}$: -38.3° , $[\alpha]_{5461}^{20}$: -43.3° .

Malonsäure-(+)-dibornylester, aus Malonsäure und (+)-Borneol bereitet, ist ein Öl vom Sdp. 217—218°/6 mm.

0.04 g Sbst.: 0.1078 g CO₂, 0.0349 g H₂O.

C₂₃H₃₆O₄. Ber. C 73.3, H 9.6. Gef. C 73.5, H 9.8.

Drehung in Aceton: $l = 1$, $c = 6.756$, α_D^{20} : $+2.79^\circ$, α_{5791}^{20} : $+2.93^\circ$, α_{5461}^{20} : $+3.33^\circ$;
 $[\alpha]_D^{20}$: $+41.3^\circ$, $[\alpha]_{5791}^{20}$: $+43.4^\circ$, $[\alpha]_{5461}^{20}$: $+49.3^\circ$.

Die Halbverseifung des normalen Esters lieferte Malonsäure-(+)-monobornylester, der aus Petroläther in hexagonalen Tafeln vom Schmp. 65—66° krystallisiert.

0.0342 g Sbst.: 0.0818 g CO₂, 0.0257 g H₂O.

C₁₃H₂₀O₄. Ber. C 65.0, H 8.4. Gef. C 65.2, H 8.4.

Drehung in Chloroform: $l = 1$, $c = 6.141$, α_D^{20} : $+2.22^\circ$, α_{5791}^{20} : $+2.33^\circ$, α_{5461}^{20} : $+2.65^\circ$;
 $[\alpha]_D^{20}$: $+36.2^\circ$, $[\alpha]_{5791}^{20}$: $+37.9^\circ$, $[\alpha]_{5461}^{20}$: $+43.2^\circ$.

Die optisch inaktiven Malonsäure-bornylester.

Ein Gemisch von je 5.5745 g Malonsäure-(—)-dibornyl- und Malonsäure-(+)-dibornylester wurde in Aceton gelöst. Die Lösung war optisch inaktiv. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das erhaltene Öl unter vermindertem Druck destilliert. Malonsäure-*d, l*-dibornylester wurde als Öl vom Sdp. 217—218°/6 mm erhalten.

0.0372 g Sbst.: 0.1001 g CO₂, 0.0319 g H₂O.

C₂₃H₃₆O₄. Ber. C 73.3, H 9.6. Gef. C 73.4, H 9.6.

Das Öl war nach 4 Monaten noch nicht krystallisiert. Es wurde durch Impfen mit festem Malonsäure-(—)-dibornylester vom Schmp. 31° fest und schmolz dann bei 30—31°. Umkrystallisieren aus wäbr. Methylalkohol lieferte prismatische Nadeln vom Schmp. 46°.

0.0349 g Sbst.: 0.0938 g CO₂, 0.0301 g H₂O.

C₂₃H₃₆O₄. Ber. C 73.3, H 9.6. Gef. C 73.3, H 9.7.

Die niedrigschmelzende Form schien sich beim Aufbewahren langsam in die höherschmelzende umzuwandeln. So schmolz der Ester vom Schmp. 31° nach 2 Monaten bei $37-40^{\circ}$.

Je 0.5 g Malonsäure-(—)-monobornyl- und Malonsäure-(+)-monobornylester wurden gemischt und in Aceton gelöst. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde Malonsäure-*d, l*-monobornylester erhalten. Er bildet aus Petroläther vom Sdp. $40-60^{\circ}$ hexagonale Platten, Schmp. $71-72^{\circ}$.

0.0353 g Subst.: 0.0842 g CO_2 , 0.0265 g H_2O .

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Ber. C 65.0, H 8.4. Gef. C 65.1, H 8.4.

Er ist in Petroläther schlechter löslich als die optisch aktiven Isomeren.

Die Schmelzpunkte der Gemische der antimeren Malonsäure-monobornylester zeigt folgende Tabelle.

Malonsäure-(+)-monobornylester in % ..	0.0	8.3	16.7	25.0	33.3	41.7	50.0
Schmelzpunkt in $^{\circ}$...	66.0	67.5	68.5	69.5	70.5	71.5	72

Aus der Kurve in Fig. 1 geht das Vorhandensein einer ununterbrochenen Reihe von Mischkrystallen hervor.

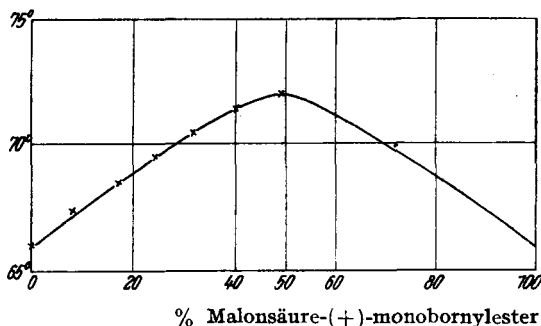


Fig. 1.

Versuche zur Darstellung von Malonsäure-(+)-bornyl-(—)-bornylester.

Einwirkung von (—)-Borneol auf Malonsäure-(+)-monobornylester: Ein Gemisch von 4.75 g (+)-Ester und 5 g (—)-Borneol wurde 24 Stdn. auf dem Dampfbade erhitzt und das ölige Produkt wie gewöhnlich aufgearbeitet. Das wiedergewonnene Borneol hatte $[\alpha]_{5461}^{20}$: -31.1° in Chloroform ($c = 8.0265$), während (—)-Borneol die Drehung $[\alpha]_{5461}^{20}$: -42.9° besitzt. Der saure Ester drehte in Chloroform $[\alpha]_{5461}^{20}$: $+34.1^{\circ}$ ($c = 6.004$), der optisch reine (+)-Ester dagegen $[\alpha]_{5461}^{20}$: $+43.2^{\circ}$. Der normale Ester (3.35 g) wurde 3-mal aus wäbr. Methylalkohol umkrystallisiert, wobei der Schmelzpunkt von $50-52^{\circ}$ der aufeinanderfolgend erhaltenen Prismen unverändert blieb.

Drehung in Aceton: $l = 1$, $c = 6.223$, α_{5461}^{20} : -0.11° , $[\alpha]_{5461}^{20}$: -1.8° .

Einwirkung von (+)-Borneol auf Malonsäure-(—)-monobornylester: Ein Gemisch von 5 g (—)-Ester und 5.7 g (+)-Borneol wurde wie im vorhergehenden Versuch behandelt. Das wiedergewonnene Borneol drehte in Chloroform $[\alpha]_{5461}^{20}$: $+32.1^{\circ}$ ($c = 8.029$), der saure Ester $[\alpha]_{5461}^{20}$: -31.7° ($c = 6.376$). Der normale Ester (4 g) war aus wäbr. Methylalkohol unverändert

umkrystallisierbar. Er schmolz bei 51—53° und drehte in Chloroform ($l = 2$, $c = 3.75$) α_{561}^{14} : +0.10°, $[\alpha]_{561}^{20}$: +1.3°.

Einwirkung von *d, l*-Borneol auf Malonsäure: 8 g Malonsäure wurden mit 24 g *d, l*-Borneol in Gegenwart von Chlorwasserstoff verestert. Es wurden 1 g Malonsäure-*d, l*-monobornylester vom Schmp. 71—72° isoliert sowie 21 g normaler Ester, der bei 219—221°/6 mm übergang.

0.0384 g Sbst.: 0.1033 g CO₂, 0.0324 g H₂O.

C₂₃H₃₆O₄. Ber. C 73.3, H 9.6. Gef. C 73.4, H 9.4.

Nach einigen Monaten wurde das Öl fest. Der Körper schmolz bei 40° bis 44°; beim Umkrystallisieren aus wäbr. Methylalkohol schien eine geringe Trennung in einen schlechter löslichen Körper vom Schmp. 42—45° und einen leichter löslichen vom Schmp. 40—43° zu erfolgen. Indessen führten wiederholte Umkrystallisationen zu keiner deutlichen Veränderung des Schmelzpunktes.

Einwirkung von *d, l*-Borneol auf Malonsäurechlorid: 4 g Malonsäurechlorid wurden mit 8.8 g *d, l*-Borneol 6 Stdn. auf dem Dampfbade erhitzt, das Borneol durch Wasserdampfdestillation entfernt und die Ester mit Äther extrahiert. Das Rohprodukt (9.5 g) schmolz bei 38—43°. Nach verschiedenen Umkrystallisationen aus wäbr. Methylalkohol schmolzen die Ester (2 g) bei 41—44°.

Asymmetrische Synthese von β -Oxy- β -phenyl-propionsäure.

Ein Gemisch von 13.2 g Malonsäure-(—)-monomenthylester (1 Mol.) und 2.9 g Benzaldehyd (1 Mol.) wurde allmählich mit 34 g Pyridin (3 Mol.) versetzt. Die Lösung wurde 1 Stde. auf dem Dampfbade erhitzt, 18 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen und darauf während einer halben Stunde mit einer Lösung von 4 g Natriumhydroxyd in 25 ccm Wasser behandelt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser versetzt und 5-mal mit Äther ausgezogen, die alkalische Lösung mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung lieferte ein Öl, das rasch fest wurde. Ausb. 2.5 g. Beim Erhitzen einer Probe mit konz. Natronlauge trat kein Mentholgeruch auf.

Drehung in Äthylalkohol: $l = 2$, $c = 7.4816$, α_D^{19} : -0.60°, α_{561}^{19} : -0.71°; $[\alpha]_D^{19}$: -4°, $[\alpha]_{561}^{19}$: -5°.

Nach Entfernen des Äthylalkohols aus dieser Lösung wurde der Rückstand zuerst aus Wasser und dann aus einem Gemisch von Alkohol und Petroläther umkrystallisiert. So wurden Zimtsäure und ein Gemisch vom Schmp. 124° bis 129° erhalten, das aus linksdrehender β -Oxy- β -phenyl-propionsäure und Zimtsäure bestand. Es drehte in Äthylalkohol:

$l = 2$, $c = 4.916$, α_D : -1.09°, α_{561} : -1.18°; $[\alpha]_D$: -11°, $[\alpha]_{561}$: -12°.

Das Ergebnis wurde durch einen anderen Versuch gesichert. Eine asymmetrische Synthese von β -Oxy- β -phenyl-propionsäure wurde in geringem Ausmaß auch durch Kondensation von Malonsäure-(—)-monobornylester mit Benzaldehyd und ebenso durch Reduktion von Benzoylessigsäure-(—)-menthylester mit Aluminiumamalgame erzielt.

Wir danken dem Carnegie Trust der Schottischen Universitäten für zwei Mitarbeitern (E. B. A. und E. W. C.) gewährte Scholarships.