

43. Friedrich Nerdel, Wolfgang Kleeberg und Günther Schöneward*): Die Synthese von Mandelsäure-Analogen, I. Mittel.: Die Darstellung der α -Furyl-glykolsäure und Versuche zur Darstellung der α -Chinolyl-glykolsäure

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 22. Dezember 1953)

Ausgehend von der α -[Furyl-(2)]-benzoylglykolsäure konnte eine Reihe von Derivaten der α -[Furyl-(2)]-glykolsäure und auch die freie Säure dargestellt werden. Alle Versuche zur analogen Darstellung der α -[Chinolyl-(2)]-glykolsäure verliefen bisher wegen der großen Zersetzlichkeit dieser Verbindung negativ.

Bei der Untersuchung des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution und optischer Aktivität haben wir zunächst Verbindungen betrachtet, die nur einen maßgeblichen Substituenten im Sinne der Kuhn-Freudenberg'schen Theorie¹⁾ besitzen²⁾. Der nächste Schritt war die Einbeziehung von Verbindungen mit zwei maßgeblichen Substituenten, dem unsere Arbeiten in der Hydratropasäure-Reihe gewidmet sind³⁾. Als Ausgangspunkt für die Untersuchungen an Verbindungen mit drei maßgeblichen Substituenten haben wir die Mandelsäure gewählt.

Die Mandelsäure und ihre Kernsubstitutionsprodukte sind relativ gut untersucht. Von den heterocyclischen Mandelsäureanalogen ist bisher noch keines in optische Antipoden gespalten worden. In der vorliegenden Mitteilung wird über Syntheseveruche berichtet, die das Ziel hatten, die für die Spaltung notwendigen Mengen an α -Furyl- und α -Chinolyl-glykolsäure darzustellen.

Die α -Furyl-glykolsäure ist von E. Fischer und W. Brauns⁴⁾ durch Reduktion der α -Furyl-glyoxyssäure erstmalig dargestellt worden. Wir haben diese Säure über die Cyanhydrinsynthese mit Furfurol erhalten, worüber sich in der Literatur nur wenige und einander widersprechende Angaben finden.

A. I. Ultee⁵⁾ gibt an, daß sich Furfurol und Blausäure zu einem nicht destillierbaren Produkt vereinigen, das mit Anilin Furfurocyanhydrin-anilid gibt. S. Sugawara⁶⁾ berichtet, daß bei der Streckerschen Synthese mit Furfurol dessen Cyanhydrin in der ätherischen Lösung enthalten sei. A. L. Mironescu, G. Joanid und J. Nicolescu⁷⁾ wollen das Cyanhydrin als krist. Substanz aus Furfurol und Kaliumcyanid in absol. Äther unter Zutropfenlassen von konz. Salzsäure erhalten haben⁸⁾. α -[Furyl-(2)]-benzoylglykolsäure-

*) W. Kleeberg, Dissertat., Technische Universität Berlin-Charlottenburg, 1953; G. Schöneward, Diplomarb., Technische Universität Berlin-Charlottenburg, 1952.

¹⁾ Hand- und Jahrbuch d. chem. Physik.

²⁾ F. Nerdel u. G. Kresse, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **56**, 239 [1952]. ³⁾ IV. Mittel.: F. Nerdel u. L. Fischer, Chem. Ber. **87**, 217 [1954].

⁴⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 895 [1913].

⁵⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **28**, 298 [1909].

⁶⁾ J. pharmac. Soc. Japan **53**, 64 [1926].

⁷⁾ Bull. Soc. Chim. Romania **14**, 183 [1932].

⁸⁾ Ein Patent der Canadian Elektro-Products Co., Ltd., erwähnt neben anderen α -Oxyssäuren die α -Furyl-glykolsäure ohne nähere Angaben über Eigenschaften (Franz. Pat. 620807; C. 1927 II, 502).

nitril wurde von J. Aloy und C. Rabaut⁹⁾ durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Furfurol und Kaliumcyanid in wäßriger Lösung dargestellt. H. Greene¹⁰⁾ bestätigt diese Angaben. In beiden Arbeiten wurden bei Verseifungsversuchen stark gefärbte, nicht kristallisierende Produkte erhalten.

Nach unseren Versuchen ist das Cyanhydrin aus Furfurol und Blausäure in guter Ausbeute zugänglich. Es ist gegen Säuren und Laugen außerordentlich empfindlich; bei der Destillation bis zu 5 Torr spaltet es weitgehend in die Komponenten, ab 0.1 Torr ist es gut destillierbar. Im Dunkeln ist es unter Stickstoff im Eisschrank längere Zeit haltbar. Es zeigt auch bei tiefen Temperaturen keine Neigung zur Kristallisation.

Aus dem α -[Furyl-(2)]-benzoylglykolsäure-nitril, das wir nach J. Aloy und C. Rabaut⁹⁾ darstellten, konnten wir das Thioamid, das Amid, den Methyl-, Äthyl- und Isopropylester der α -[Furyl-(2)]-benzoyl-glykolsäure darstellen. Beim Amid und Thioamid gelang eine Verseifung nicht, wohl aber bei den Estern.

Der Benzoylrest und der Alkoxyrest werden dabei gleichzeitig abgespalten, eine partielle Verseifung gelang uns nicht, wohl aber konnten wir mit Natriummethylat den Benzoylmethylester in den Furyl-glykolsäureester überführen. Durch Umsetzung der freien Oxyssäure mit Benzoyl- und Acetylchlorid in Pyridin konnten wir die acylierten Säuren darstellen.

Die freie α -Furyl-glykolsäure ist vor allem im unreinen Zustand sehr zersetzlich. Sie läßt sich gut über das Anilinsalz reinigen. Die Spaltung in die optischen Antipoden ist uns über das Brucinsalz gelungen, über die Ergebnisse wird in anderem Zusammenhang berichtet werden. Versuche, die gleiche Reaktionsfolge mit 5-Brom- und 5-Nitro-furfurol durchzuführen, führten im besten Falle bis zum benzoylierten Ester.

Auch ausgehend vom Chinolin-aldehyd-(2) gelangten wir nur bis zum entsprechenden Benzoylglykolsäure-amid; bei allen Verseifungsversuchen entstanden Chinaldoin bzw. dessen Umwandlungsprodukte. Die α -Chinolyl-glykolsäure scheint noch leichter zu decarboxylieren als die α -Chinolyl-essigsäure¹¹⁾, so daß wenig Aussicht besteht, sie darzustellen und in die optischen Antipoden zu spalten.

Beschreibung der Versuche

d,l- α -[Furyl-(2)]-glykolsäure-nitril: In einem mit Tropftrichter und Rührer – die Rührerführung war als Steigrohr ausgebildet – versehenen Zweihalskolben von 500 ccm Inhalt wurden 16 g Furfurol in 50 ccm Äther gelöst und 18 g Eisessig in 100 ccm Wasser zusammengegeben und zu dem im Kolben befindlichen Gemisch unter guter Kühlung und kräftigem Rühren 16.5 g Kaliumcyanid, in 30 ccm Wasser gelöst, tropfenweise zugegeben. Die Zutropfgeschwindigkeit richtete sich dabei nach dem im Kolben befindlichen und im Steigrohr angezeigten Blausäuredruck. Der Kolben mit dem Reaktionsgemisch wurde anschließend unter fortdauerndem Rühren während 3–4 Stdn. im Eisbad gelassen. Dann wurde die Ätherschicht abgetrennt und die noch gelöste Essigsäure mit Sodalösung entfernt. Die wäßr. Schicht wurde zwei- bis dreimal ausgeäthert, die Ätherlösungen vereinigt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nachdem die Hauptmenge des Äthers auf dem Wasserbad verdampft war (Badtemperatur nicht über 60°), wurden die letzten Ätherreste i. Vak. entfernt. Es hinterblieb ein rotbraunes Öl. Die Analyse

⁹⁾ Bull. Soc. Chim. France [4] 18, 459 [1913].

¹⁰⁾ J. chem. Soc. London 1926, 328.

¹¹⁾ W. Borsche, Liebigs Ann. Chem. 526, 22 [1936].

des Rohproduktes ergab 10.9% N, was auf eine quantitative Bildung des Nitrils hinwies. Bei 0.1 Torr ging nach ganz geringem Vorlauf das Nitril bei 90–92° als dickflüssiges, schwach gelbliches Öl über (Badtemperatur nicht über 120°); Ausb. 18 g (81% d.Th.).

$C_8H_5O_2N$ (124.1) Ber. N 11.39 Gef. N 11.02

Das Nitril zeigte auch bei tiefen Temperaturen keine Neigung zur Kristallisation, sondern erstarrte zu einer glasigen Masse. Es ist in reinem Zustand recht beständig, verschlossen und kühl aufbewahrt auf längere Zeit haltbar. An der Luft tritt schon bald Dunkelfärbung und Zersetzung ein. Gegen Mineralsäure und Alkali auch in verdünnter wäbr. wie alkohol. Lösung ist es äußerst empfindlich. Konz. Schwefelsäure wie Salzsäure bewirkten augenblickliche Schwarzfärbung auch bei Temperaturen bis –50°. Mit verd. Säure zersetzte es sich je nach dem Verdünnungsgrad in wenigen Stunden; Alkaliwirkung führte zur Spaltung in Aldehyd und Blausäure.

d,l- α -[Furyl-(2)]-benzoylglykolsäure-nitril: Die Benzoylierung nach Schotten-Baumann vollzog sich glatt und unter leichter Wärmeentwicklung, wenn das Nitril mit Benzoylchlorid (1:1) unter langsamer Zugabe der zehnfachen Menge von 2*n*NaOH kräftig durchgeschüttelt wurde. Es schied sich eine beim Erkalten fest werdende gelbliche wachsartige Masse ab, die, zweimal aus Petroläther umkristallisiert, bei 49° schmolz.

Viel einfacher wurde das benzoylierte Nitril nach J. Aloy und C. Rabaut⁹⁾ erhalten. 9.6 g Furfurol und 16 g Benzoylchlorid wurden unter starker Kühlung langsam mit 9.8 g Kaliumcyanid in 50 cm Wasser versetzt. Die Tropfgeschwindigkeit richtete sich auch hier nach dem Blausäureverbrauch. Das Reaktionsprodukt erstarrte meist zu einer festen Masse. Es wurde gut zerkleinert und mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagierte. Das rohe Benzoylnitril war dunkelgelb gefärbt. Ausb. 25 g (99% d.Th.); Schmp. 47°. Nach einmaligem Umkristallisieren war es für die weiteren Umsetzungen genügend rein.

Das Benzoylnitril ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Xylol, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform, schwer löslich in Petroläther und Ligroin, unlöslich in Wasser. Es ist geruchlos und bis zu Temperaturen um 100° kurze Zeit beständig. Mit konz. Schwefelsäure erfolgte augenblickliche Zersetzung. Konz. Salzsäure war bei kurzer Einwirkung indifferent, längeres Einwirken sowie schwaches Erwärmen führte zur Verharzung. Zum gleichen Ergebnis führten verschieden stark konzentrierte Salzsäuren und Schwefelsäure. Alkalisches Medium führte stets primär zur Abspaltung von Benzoesäure.

d,l- α -[Furyl-(2)]-benzoylglykolsäure-methylester: In 10 g des benzoylierten Nitrils, gelöst in 100 cm 95-proz. Methanol, wurde unter guter Kühlung Chlorwasserstoff eingeleitet, bis die Lösung sich braun zu färben begann. Nach kurzem Stehenlassen im Eisbad schieden sich die ersten Kristalle ab. Der Kolben wurde über Nacht im Eisbad belassen. Am nächsten Morgen konnte ein dicker Kristallbrei abgesaugt werden. Durch Abkühlen der Mutterlauge auf –20° wurde der Ester fast vollständig ausgefällt, auf der Glasfritte mehrmals mit Wasser gewaschen, gut abgepreßt und getrocknet. Rohausb. 11 g (96% d.Th.). Der Ester ist leicht löslich in Alkohol, Äther, löslich in Methanol, sehr schwer löslich in Benzol und unlöslich in Wasser. Der rohe Ester schmilzt bei 98°. Nach Umkristallisation aus wäbr. Methanol schied sich der Ester in gut ausgebildeten wasserklaren Oktaedern vom Schmp. 101° ab.

$C_{14}H_{12}O_5$ (260.2) Ber. C 68.92 H 4.90 Gef. C 68.82 H 4.64

d,l- α -[Furyl-(2)]-benzoylglykolsäure-äthylester: Ansatz und Aufarbeitung analog dem Methylester. Ausb. 90%; Schmp. 92°.

$C_{15}H_{14}O_5$ (274.3) Ber. C 65.68 H 5.14 Gef. C 65.73 H 5.10

d,l- α -[Furyl-(2)]-benzoylglykolsäure-isopropylester: Ansatz analog dem Methylester. Im Gegensatz dazu schied sich dieser Ester nicht kristallin aus der Reaktionslösung ab. Der stark salzsäurehaltige überschüss. Isopropylalkohol wurde deshalb i. Vak. bei möglichst niedriger Temperatur zum größten Teil abgesaugt. Es wurde dann mit Eiswasser versetzt, ausgeäthert, getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers hinterblieb ein dunkelbraunes Öl, das sehr bald kristallisierte. Ausb. 75%. Schmp. 70–72° aus Benzol.

d,l- α -[Furyl-(2)]-benzoylglykolsäure-amid: In eine Lösung von 11.4 g [Furyl-(2)]-benzoylglykolsäure-nitril in 60 ccm feuchtem Äther wurde unter starker Kühlung Chlorwasserstoff bis zur beginnenden Dunkelbraunfärbung eingeleitet. Der Kolben wurde dann verschlossen und über Nacht im Eisbad belassen. Am nächsten Tag konnte das Amid abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet werden. Rohausb. 6.5 g. Das Amid kristallisiert aus Wasser oder Petroläther in feinen watteartig verfilzten Nadelchen vom Schmp. 138°; es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, siedendem Wasser, schwer löslich in Petroläther und Benzol.

$C_{13}H_{11}O_4N$ (245.2) Ber. N 5.71 Gef. N 5.71

d,l- α -[Furyl-(2)]-benzoylglykolsäure-thioamid: In eine Lösung von 7.0 g Benzoylnitril in 70 ccm Methanol und 14 ccm wäßr. Ammoniak wurde ein kräftiger Schwefelwasserstoff-Strom eingeleitet. Das Reaktionsgefäß wurde durch ein Eisbad gut gekühlt. Nach ungefähr 1 Stde. begannen sich aus der Lösung, vor allem am Einleitungsrohr, Kristalle abzuschneiden. Es wurde noch ungefähr 1–1½ Stdn. Schwefelwasserstoff hindurchgeleitet, Zu- und Ableitung verschlossen und das Reaktionsgemisch über Nacht im frisch beschickten Eisbad belassen. Am nächsten Morgen abgesaugt und mit wäßrigem Methanol durchgewaschen, ergab sich eine Rohausbeute von 5 g (64% d.Th.) Thioamid. Das Thioamid fällt in gut ausgebildeten gelblich-weißen Kristallen an und schmilzt nach vorherigem Dunkelfärben und Sintern bei 116° (Zers.). Versuche, es umzukristallisieren, mißlangen, da es schon bei Erwärmen mit niedrigst siedenden Lösungsmitteln wie Äther und Petroläther sich tiefbraun bis schwarz färbte. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer löslich in Benzol, Petroläther, Ligroin, Tetrachlorkohlenstoff und unlöslich in Wasser.

$C_{13}H_{11}O_3NS$ (261.2) Ber. C 59.71 H 4.24 N 5.36 Gef. C 59.56 H 4.21 N 5.40

d,l- α -[Furyl-(2)]-glykolsäure: Der Methylester wurde mit dem Dreifachen der ber. Menge 1*n* KOH während 2½ Stdn. auf 60–70° gehalten. Danach vor völlige Lösung eingetreten. Zur Aufarbeitung wurde die alkalische Lösung mit Äther einige Male ausgeschüttelt, um evtl. entstandene Zersetzungsprodukte zu entfernen, und mit Tierkohle gereinigt. Bei –5° wurde mit gut gekühlter 50-proz. Schwefelsäure angesäuert, die ausgeschiedene Benzoesäure abfiltriert, mit Eiswasser gewaschen, Waschwasser und Filtrat vereinigt und 10 mal mit Äther extrahiert. Nach Abdampfen des Äthers – das letzte Drittel wurde zweckmäßig i. Vak. entfernt – hinterblieb die Säure kristallin. Sie wurde am besten aus Di-*n*-butyläther unter Zusatz von Ligroin umkristallisiert (das von E. Fischer und W. Brauns⁴) angegebene Essigester-Ligroin-Gemisch war weit weniger gut geeignet), und hatte nach zweimaliger Operation den zur Trennung nötigen Reinheitsgrad. Schmp. 114° (Zers.). Die Aufbewahrung geschah am zweckmäßigsten im Dunkeln unter Stickstoff.

Anilinsalz der *d,l*- α -[Furyl-(2)]-glykolsäure: Wenn die Säure ölig blieb, wurde sie wieder in Äther aufgenommen und die Lösung mit etwas mehr als der ber. Menge Anilin versetzt. Es schied sich nach kurzem Stehenlassen – Kühlung war vorteilhaft – das Anilinsalz in sehr feinen Kristallen ab. Nach einigen Stunden wurde es abgesaugt, mit Äther gewaschen und anschließend mit 4*n* H₂SO₄ zersetzt. Es mußte in der Kälte gearbeitet werden. Die wäßr. Lösung wurde mehrere Male ausgeäthert, die Auszüge vereinigt, getrocknet und der Äther abgedampft. Es hinterblieb dann ein gelbbraunes Öl, das beim Erkalten kristallisierte.

d,l- α -[Furyl-(2)]-acetylglykolsäure: 2 g Acetanhydrid wurden zu 3 g α -Furylglykolsäure, gelöst in 20 g wasserfreiem Pyridin, bei Zimmertemperatur dazugegeben und über Nacht stehengelassen. Nach Eingießen in überschüss. Eis-Schwefelsäure-Kältemischung und üblichem Aufarbeiten hinterblieb nach Abdampfen des Äthers ein hellgelbes Öl, welches nach mehrfacher Reinigung mit Tierkohle aus Äther bzw. Di-*n*-butyläther, aus letzterem nach Zusatz von Ligroin, in Nadeln kristallisierte. Schmp. 74 bis 75°.

$C_8H_8O_5$ (184.1) Ber. C 52.18 H 4.38 Gef. C 51.99 H 4.25

d,l- α -[Furyl-(2)]-benzoylglykolsäure: 3 g freie Säure wurden bei –10° in eine Lösung von 2.8 g Benzoylchlorid in 25 g wasserfreiem Pyridin eingetragen. Im übr-

gen wurde wie bei voranstehender Verbindung verfahren. Schmp. 96–97°, nach mehrfachem Umkristallisieren aus Di-*n*-butyläther.

$C_{13}H_{10}O_5$ (246.2) Ber. C 63.37 H 4.09 Gef. C 63.31 H 4.20

Beide acylierte Säuren zeigen sehr geringe Kristallisationstendenz.

d,l- α -[Furyl-(2)]-glykolsäure-methylester: 26 g α -[Furyl-(2)]-benzoylglykolsäure-methylester wurden in 200 ccm absol. Methanol mit einer Spur Natrium-methylat 6 Stdn. zum Sieden erhitzt, nach Erkalten wurde von ausgeschiedenen Kristallen abfiltriert, das Methanol entfernt und der Rückstand bei 0.15 Torr an einer 10 cm langen Vigreux-Kolonnen sorgfältig fraktioniert. Der gebildete Furylglykolsäure-methylester destillierte zwischen 50–72°; die Fraktion 66–68° wurde einer zweiten Fraktionierung unterworfen mit dem Erfolg, daß dann die letzte Fraktion (69–71°) bald in der Vorlage erstarrte. Schmp. 30.5°; aus Alkohol-Petroläthergemisch umkristallisiert, Schmp. 31.5°. n_D^{20} 1.4864 (unterkühlte Schmelze). Ausb. 9 g (60% d. Th.).

$C_7H_8O_4$ (156.1) Ber. C 53.90 H 5.165 Gef. C 54.10 H 5.18

α -[5-Brom-furyl-(2)]-benzoylglykolsäure-methylester: 16 g α -[Furyl-(2)]-benzoylglykolsäure-methylester wurden in 200 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst, 12 g Bariumcarbonat zugegeben und unter starkem Rühren bei –10 bis –5° 10 g Brom tropfenweise zugegeben. Nach 4stdg. Aufbewahren bei 8 bis 10° wurde die Färbung der Lösung langsam hellrosa. Es wurde filtriert und das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand dann bei Zimmertemperatur mit 100 ccm 10-proz. Sodalösung 3 Stdn. gerührt und über Nacht stehengelassen. Dabei hatte sich ein dicker Niederschlag feiner Kriställchen abgesetzt. Nach Reinigen der Ätherlösung mit Tierkohle aus verd. Äthanol: Schmp. 86°.

$C_{14}H_{11}O_5Br$ (339.1) Ber. C 49.52 H 3.31 Gef. C 49.90 H 3.45

Die Verseifung zur bromierten Säure führte zur vollständigen Zersetzung.

α -[5-Nitro-furyl-(2)]-benzoylglykolsäure-methylester: 7 g 5-Nitro-furfural und 8 g Benzoylchlorid, gelöst in 20 ccm Äther, wurden unter Luftabschluß und kräftigem Rühren langsam mit der Lösung von 5 g Kaliumcyanid in 10 ccm Wasser versetzt. Die Aufarbeitung ergab ein rotbraun gefärbtes Öl, das in 150 ccm Methanol unter Zusatz der nötigen Menge an Wasser gelöst wurde. Nach Einleiten von Chlorwasserstoff bis zur Dunkelfärbung wurde die Reaktionslösung bei 0–5° über Nacht aufbewahrt. Eine geringe Menge an Kristallen hatte sich abgesetzt, sie wurde abgetrennt und das Filtrat für sich aufgearbeitet. Es wurde neben erheblichen Anteilen an Schmierem ein stark braun gefärbtes Öl erhalten, aus dem sich im Verlauf einiger Tage noch eine weitere sehr geringe Menge an Kristallen absetzte. Die beiden Anteile wurden vereinigt und aus Methanol umkristallisiert. Es waren farblose kleine Blättchen vom Schmp. 131°; Ausb. 0.8 g.

$C_{11}H_{11}O_7N$ (296.2) Ber. N 4.59 Gef. N 5.01

Folgende Darstellungsmethode ist vorzuziehen: In 50 g wasserfreie Salpetersäure (*d* 1.52), gelöst in 100 ccm Acetanhydrid, werden unter kräftigem Rühren 26 g α -[Furyl-(2)]-benzoylglykolsäure-methylester langsam eingetragen; die Temperatur sollte –10° nicht übersteigen. Das noch einmal auf –30° gekühlte Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen, ausgeäthert, mit Hydrogencarbonat neutralisiert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers hinterblieb ein gelbbraunes Öl, das bei –20° mit 20 ccm Äther, 15 ccm Pyridin und etwas Eis behandelt wurde. Das Gemisch wurde auf eine Eis-Schwefelsäure-Kältemischung gegossen, dabei fiel der nitrierte Ester kristallin an. Er wurde am besten in Methylchlorid aufgenommen und aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 131°; Ausb. 14 g (45%). Auch hier waren die Verseifungsversuche zur nitrierten Säure ohne Erfolg ebenfalls infolge völliger Unbeständigkeit der Nitroverbindung in alkalischer Lösung.

d,l- α -[Chinolyl-(2)]-glykolsäure-nitril (Chinolin-aldehyd-(2)-cyanhydrin): 12.5 g Chinolin-aldehyd-(2), in einer Mischung von 60 ccm Äther und 12.5 ccm Eisessig aufgeschlämmt, wurden auf –12 bis –18° abgekühlt. Unter kräftigem Rühren ließ man im Laufe von 25 Min. 10.5 g Kaliumcyanid in 40 ccm Wasser zutropfen und rührte weitere 3.5 Stdn. unter laufender Kühlung weiter. Das Reaktionsgemisch wurde

dann viermal mit je 150 g Eis und 150 ccm Wasser durchgeschüttelt, bis das Waschwasser neutrale Reaktion zeigte, und anschließend der fast weiße Festkörper abgesaugt. Die Substanz färbt sich an der Luft langsam gelb; nach dem Trocknen im Exsiccator ist sie hellgelb und zersetzt sich bei etwa 120–130°; Rohausb. 10.8 g (73.5% d.Th.). Auch nach mehrfachem Umkristallisieren aus Petroläther (90–110°) und Benzol wird kein klarer Schmelzpunkt erhalten. Die Substanz zersetzt sich bei 133–136° unter Bildung eines braunen klebrigen Stoffs, der erst über 200° unter Zers. schmilzt.

$C_{11}H_9ON_2$ (184.2) Ber. C 72.72 H 4.38 N 15.2 Gef. C 73.84 H 4.51 N 12.4

Das Nitril ist nach dem Trocknen bei Zimmertemperatur relativ lange haltbar, in Lösung jedoch verliert es langsam Cyanwasserstoff; eine Probe von 0.5 g in Benzol wurde offen stehengelassen, sie enthielt nach 4 Tagen bereits 80% der theoretischen Menge an Aldehyd. Genau so empfindlich ist die Substanz beim Erwärmen in Lösung; es gelingt nur selten, durch Umkristallisieren aus Äther oder Benzol bzw. Petroläther (90–110°) ein reineres Produkt zu erhalten. Es ist jedoch unbedingt zu vermeiden, eine nicht vorgereinigte Probe oder das Rohprodukt aus Alkohol umzukristallisieren, da dann in diesem Lösungsmittel, wahrscheinlich durch Spuren Alkali verursacht, stets Chinaldoin auftritt, das sehr schwer aus dem Cyanhydrin zu entfernen ist. Das Nitril ist leicht löslich in Chloroform, Dioxan und Pyridin, natürlich auch in Säuren (hier allerdings nicht ohne tiefgreifende Veränderungen des Moleküls, so daß bei allen weiteren Versuchen auf eine Reindarstellung über die Salze verzichtet wurde); löslich weiterhin in Alkohol und Äther, schwer löslich in Benzol, Petroläther (90–110°), unlöslich in Wasser. Das Cyanhydrin zeigt einen schwachen Nitrilgeruch, seine Lösungen riechen intensiv nach Blausäure. Der Schmelzpunkt liegt beim rohen Produkt zwischen 125 und 130°, aus Benzol umkrist. bei 135–136°; jedoch tritt bei dieser Temperatur Zersetzung unter starker Blausäure-Entwicklung ein und es entsteht eine zähe Schmelze. Im Polarisationsmikroskop (mit Heiztisch) lanzettförmige Blättchen, die bei 132–135° zerfließen; in der braunen Schmelze entstehen oft schlagartig schmale, prismatische Nadeln, die bis etwa 200° unverändert bleiben, dann langsam zergehen und bei ungefähr 220° aufgeschmolzen sind. Es entsteht hierbei Chinaldoin.

d,l- α -[Chinolyl-(2)]-benzoylglykolsäure-nitril: Eine Mischung von 11.8 g Chinolin-aldehyd-(2) und 10.5 g Benzoylchlorid wurde mit 50 ccm Äther überschichtet und auf –15° gekühlt. Unter intensivem Rühren ließ man langsam unter gleichzeitigem Einleiten von Stickstoff 5.4 g Natriumcyanid in 30 ccm Wasser eintropfen und hielt die milchige Reaktionslösung weitere 2 Stdn. auf ca. –12°. Das halbflüssige Reaktionsprodukt wurde in einem Scheidetrichter mehrfach mit Eiswasser durchgeschüttelt, dann auf eine Glasfritte gegeben und kurz abgesaugt. Das fast weiße, sich mit der Zeit rötlichgelb verfärbende Rohprodukt schmolz nach Trocknen im Vak.-Exsiccator bei 108–113°; Ausb. 19.6 g (91% d.Th.). Die rohe, etwas gelbliche Substanz löste sich in Alkohol, in der Wärme mit tieferer Farbe, es wurden daraus rotstichige Kristalle vom Schmp. 112–114.5° isoliert, beim weiteren Umkristallisieren aus Alkohol, das unter Einleiten von Stickstoff vorgenommen wurde, konnten aus der jetzt nur gelblichbraunen, gefärbten Lösung 11.6 g (53.5%) vom Schmp. 114–116° gewonnen werden. Eine analysenreine Probe wurde aus Petroläther (90–110°) rein weiß erhalten; Schmp. 115–116.5°.

$C_{12}H_{12}O_2N_2$ (288.5) Ber. C 74.99 H 4.19 N 9.71 Gef. C 74.90 H 4.19 N 9.76

Die Bildung des benzylierten Cyanhydrins geht relativ leicht und in guten Ausbeuten vor sich, eine Rückspaltung in die Komponenten erfolgt kaum, jedoch ist das Rohprodukt sehr luft- und vor allen Dingen alkaliempfindlich. Es wurde daher während der Reaktion Äther zur Verdrängung der Luft zugesetzt. Die Verbindung ist löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin, Alkohol und Äther, schwer löslich in Petroläther, unlöslich in Wasser und nicht wasserdampffüchtig. Sie ist geruchlos.

d,l- α -[Chinolyl-(2)]-benzoylglykolsäure-amid: 5 g α -[Chinolyl-(2)]-benzoylglykolsäure-nitril wurden vorsichtig in 70 ccm auf –8° vorgekühlte konz. Schwefelsäure eingetragen und kräftig durchgeschüttelt. Die noch feste enthaltende bräunliche Lösung wurde im Eisschrank 15 Stdn. bei –8° stehengelassen. Die Lösung war jetzt klar, viskos, braun gefärbt mit einer intensiven blauen Fluoreszenz;

sie wurde langsam auf 250 g feingestoßenes Eis gegeben. Die nur wenig getrübe bräunlichgelbe Lösung wurde mit Kaliumhydroxyd und Kaliumcarbonat unter äußerer Kühlung neutralisiert; es fielen schwach gelbe Flocken aus, die, da sie in Äther schwer löslich waren, abgesaugt und i. Vak. getrocknet wurden. Das Rohprodukt war schwach gelb gefärbt, Schmp. 209–210°. Ausb. 4.05 g (76.5% d.Th.). Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Alkohol oder Benzol (gegebenenfalls unter Zusatz von Tierkohle) Schmp. 214.5–216°.

$C_{18}H_{14}O_3N_2$ (306.3) Ber. C 70.57 H 4.61 N 9.15 Gef. C 70.55 H 4.59 N 9.16

Die Verbindung ist farblos in Alkohol, Dioxan, Pyridin löslich, jedoch erheblich schwerer als das Nitril, schwer löslich in Äther, Petroläther und Benzol, unlöslich in Wasser und Alkalien.

44. Franz Runge und Wolfgang Zimmermann: Über Chlormethyl-chlorsilane

[Aus dem Institut für Technische Chemie der Universität Halle (Saale)]
(Eingegangen am 19. November 1953)

Es werden die Chlorderivate der drei möglichen Methyl-chlorsilane dargestellt und beschrieben.

Die Chlorierung läßt sich beim Methyl-trichlor-silan leicht bis zum Ersatz aller Wasserstoffatome treiben, ohne daß Zwischenstufen gefaßt werden konnten, beim Dimethyl-dichlor-silan bis zur Substitution von fünf Wasserstoffatomen. Beim Trimethyl-chlorsilan können maximal acht Wasserstoffatome ersetzt werden.

Das Sublimationsvermögen dieser Verbindungen ist an die Anwesenheit einer Trichlormethylgruppe im Molekül gebunden.

Die Chlorierung der Methylgruppen von Methylchlorsilanen im ultravioletten Licht geht stufenweise vor sich; die Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die einzelnen Chloratome eingeführt werden, ist recht verschieden. Aus den anfallenden Reaktionsgemischen ist die Isolierung bestimmter Chlorierungsstufen oft schwierig.

Im Gegensatz zum Kohlenstoff in analogen Kohlenstoffverbindungen übt das Silicium in einer siliciumorganischen Verbindung einen stark polarisierenden Einfluß auf das Molekül aus. Die Wasserstoffatome einer am Silicium stehenden Methylgruppe sind daher relativ reaktionsfähig, und zwar um so mehr, einmal, je stärker die Elektronenhülle des Siliciums durch Silicium-Halogen-Bindungen deformiert ist, und, zum anderen, je mehr Wasserstoffatome an dieser Methylgruppe durch Chloratome substituiert sind¹⁾.

Dem entgegen tritt bei mehrfach methylierten Chlorsilanen mit steigendem Chlorierungsgrad ein sterischer Faktor in Erscheinung, welcher eine möglichst gleichmäßige Verteilung der einzuführenden Chloratome auf die verschiedenen Methyl-Gruppen bewirkt.

Die Chlorierung von Methyl-trichlor-silan

Im Gegensatz zu Andeutungen anderer Autoren^{2, 3)} konnten wir bei der Chlorierung von Methyl-trichlor-silan außer Trichlormethyl-trichlor-silan keine Mono- und Dichlor-Derivate isolieren. Bei den vergeblichen Versuchen, nied-

¹⁾ G. F. Roedel, J. Amer. chem. Soc. 71, 269 [1949].

²⁾ P. A. di Giorgio, L. H. Sommer u. F. D. Whitmore, J. Amer. chem. Soc. 70, 3512 [1948].

³⁾ J. L. Speier (Dow Corn. Corp.). Dtsch. Bundes-Pat. 855709 [1952] (C. 1953. 2520).