

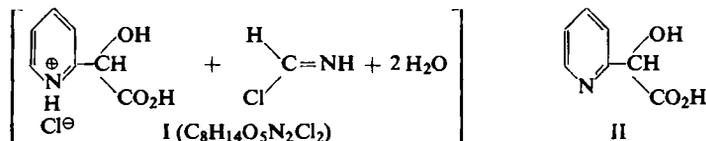
WALTER SAUERMILCH  
PYRIDYL-(2)-GLYKOLSÄURE

Aus dem Wissenschaftlichen Laboratorium der Dr. F. Raschig GmbH.,  
Ludwigshafen a. Rhein

(Eingegangen am 7. Februar 1957)

Pyridyl-(2)-glykolsäure wurde durch Verseifung des Pyridin-aldehyd-(2)-cyanhydrins mit konz. Salzsäure dargestellt. Ihre Umsetzung mit Aldehyden führt unter Decarboxylierung zu substituierten Glykolen.

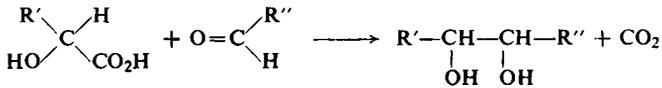
Das kürzlich von uns beschriebene Pyridin-aldehyd-(2)-cyanhydrin<sup>1)</sup> ließ sich durch Auflösen in konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur verseifen. Eine solche Lösung schied nach Aufbewahren im Eisschrank farblose Kristalle (I) ab, die nicht mehr die Eigenschaften des Ausgangsmaterials hatten. Erwärmt man I mit Natronlauge, so



wurde kein Pyridoin gebildet (wie es aus dem Cyanhydrin unter dieser Bedingung entsteht), sondern es wurde Ammoniak abgespalten. Beim Erhitzen entwickelte I Cyanwasserstoff. Diese Beobachtungen ließen die Vermutung zu, daß unter der Einwirkung der Salzsäure ein Teil des Cyanhydrins zwar zur Glykolsäure verseift, ein Teil aber wieder in Aldehyd und Cyanwasserstoff zurückgespalten wird. Möglicherweise wird aus dem Cyanwasserstoff und dem Chlorwasserstoff Formimidchlorid gebildet, das zusammen mit der Glykolsäure (II) (als Hydrochlorid) und 2 Moll. Wasser eine Formel der Zusammensetzung I ergibt. Diese Annahme wurde durch den Cl- und N-Wert von I und weiterhin durch die Beobachtung gestützt, daß sich aus I mit wäßriger Kupferacetatlösung ein türkisblaues Kupfersalz der Pyridyl-(2)-glykolsäure (II) fällen ließ. Das Kupfersalz von II zersetzte sich beim trockenen Erhitzen in Kupferoxyd, Pyridin-aldehyd-(2) und Kohlendioxyd. Nach dem Zerlegen mit Schwefelwasserstoff erhielt man aus dem Kupfersalz die freie Pyridylglykolsäure II in Form farbloser Nadeln vom Schmp. 108,5°, die sich beim Schmelzen unter lebhafter CO<sub>2</sub>-Entwicklung in Pyridyl-(2)-carbinol umwandelten. Damit ist ein Beweis für die Konstitution von II als Mandelsäureanalogon erbracht. Gegen Feuchtigkeit ist II labil, doch hält sich die Verbindung in trockener Atmosphäre längere Zeit. Nachdem die Glykolsäure II zur Verfügung stand, gelang es, aus ihr die vorstehend beschriebene Zwischenverbindung I synthetisch aufzubauen und damit die oben angenommene Zusammensetzung zu bestätigen. Eine Konstitutionsformel für I läßt sich noch nicht angeben.

<sup>1)</sup> W. MATHES und W. SAUERMILCH, Chem. Ber. **89**, 1515 [1956].

Läßt man die Decarboxylierung von II in Gegenwart von Aldehyden vor sich gehen, so entstehen substituierte Glykole:

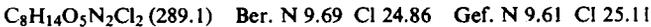


Hierbei ist R' der Pyridyl-(2)-Rest, während R'' eine beliebige Pyridyl- oder aber auch eine andere Gruppe sein kann. Auf diesem Wege konnten also auch gemischte substituierte Glykole gewonnen werden. Bei Verwendung von Formaldehyd als Aldehydkomponente erhielt man Mono-pyridyl-(2)-glykol in farblosen Kristallen vom Schmp. 98°. Aus II und Pyridin-aldehyd-(2) entstand das früher auf andere Weise erhaltene Di-pyridyl-(2)-glykol<sup>2)</sup> vom Schmp. 156°. Auch mit wasserfreiem Chloral reagierte die decarboxylierende Glykolsäure II unter Bildung von Pyridyl-(2)-trichlor-methyl-glykol vom Schmp. 120°.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE\*)

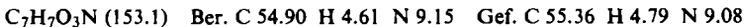
### *Pyridyl-(2)-glykolsäure aus Pyridin-aldehyd-(2)-cyanhydrin*

a) *Verseifung des Cyanhydrins*: 53.5 g Cyanhydrin des Pyridin-aldehyds-(2) wurden in kleinen Anteilen allmählich unter Umrühren in konz. Salzsäure aufgelöst. Die Lösung wurde mit etwas A-Kohle verrührt und durch eine Glasfritte filtriert und blieb dann bei Zimmertemperatur 2 Tage stehen. Danach wurde die reichlich in farblosen Kristallen entstandene *Zwischenverbindung I* abgesaugt und auf Ton getrocknet. Erhalten 40.8 g I vom Zers.-P. 137°.



b) *Fällung des Kupfersalzes der Pyridyl-(2)-glykolsäure*: 40.8 g der *Zwischenverbindung I* wurden in 200 ccm 20-proz. wäßriger Natriumacetatlösung aufgelöst und die Lösung filtriert. Zu dem Filtrat fügte man 800 ccm kaltgesättigte *Kupferacetatlösung* bei. Hierbei fiel ein türkisblaues kristallines *Kupfersalz der Pyridylglykolsäure* aus, das man absaugte und mit Wasser wusch. Erhalten 60 g (nutschenfeucht). Ein wenig Kupfersalz wurde auf Ton getrocknet und dann im Reagenzglas über freier Flamme erhitzt. Unter Aufblähung und Dunkelfärbung erfolgte Zersetzung zu Kupferoxyd, Kohlendioxyd und Pyridin-aldehyd-(2), welch letzterer geruchlich zu erkennen war und mit Kaliumcyanidlösung als Pyridoin (Schmp. 156°) identifiziert wurde.

c) *Zersetzung des Kupfersalzes*: 60 g nutschenfeuchtes *Kupfersalz* nach b) wurden in 400 ccm Wasser aufgeschlämmt. In diese Suspension leitete man bei lebhaftem Rühren 4 Stdn. lang *Schwefelwasserstoff* ein. Die vom Kupfersulfid abfiltrierte Lösung versetzte man nach Einengung auf 1/8 ihres Volumens im Wasserstrahlvakuum bei Zimmertemperatur mit 50 ccm Methanol. Die freie *Pyridyl-(2)-glykolsäure* fiel in farblosen Kristallen aus, die möglichst schnell auf Ton und dann im Vakuumexsiccator über NaOH getrocknet wurden. Erhalten 15.9 g, Zers.-P. 108.5°.



2) W. MATHES, W. SAUERMILCH und TH. KLEIN, Chem. Ber. 84, 452 [1951].

\*) Die Versuche wurden unter Mitarbeit von SIGISMUND FÜLLERT durchgeführt.

Lagerte man eine Probe der Glykolsäure II in wasserdampfgesättigter Atmosphäre, so war schon am folgenden Tage eine weitgehende Zersetzung in Pyridyl-(2)-carbinol und Kohlendioxyd feststellbar.

*Synthese der Zwischenverbindung I:* Bei Raumtemperatur wurden 1.6 g *Hydrochlorid der Säure II* in 1.5 ccm *Wasser* gelöst und zu der Lösung 0.5 g *Formimidchlorid* hinzugefügt (frisch bereitet aus wasserfreier Blausäure und trockenem Chlorwasserstoff). Es ging zunächst alles in Lösung. Nach einer Minute erstarrte die Lösung unter Erwärmung zu einem Kristallbrei, den man auf Ton trocken ließ. Schmelzpunkt und Misch-Schmp. mit dem *Zwischenprodukt I* lagen bei 137° (Zers.).

*Decarboxylierung der Glykolsäure II in Gegenwart von Aldehyden*

*Di-pyridyl-(2)-glykol:* 1.53 g II und 1.07 g *Pyridin-aldehyd-(2)* wurden zusammengegeben und im Reagenzglas auf dem Dampfbad solange erwärmt, bis die Kohlendioxydentwicklung nachließ. Die zunächst zähe, dunkle Masse kristallisierte beim Abkühlen und Reiben. Das Reaktionsprodukt wurde in sied. Wasser gelöst, mit Kohle behandelt und filtriert. Die beim Erkalten ausfallenden Kristalle des *Di-pyridyl-(2)-glykols* wurden nochmals umkristallisiert und schmolzen dann bei 156°. Der Misch-Schmp. mit dem literaturgemäß hergestellten Präparat zeigte keine Depression.

*Mono-pyridyl-(2)-glykol:* 1.53 g II und 1 ccm 30-proz. *Formaldehydlösung* wurden vorsichtig so lange erwärmt, bis die CO<sub>2</sub>-Entwicklung aufhörte. Nach Abkühlung in Eiswasser fielen farblose Kristalle von *Mono-pyridyl-(2)-glykol* aus, die man aus Diisopropyläther umkristallisierte. Schmp. 98°.

C<sub>7</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N (139.2) Ber. C 60.42 H 6.52 N 10.07 Gef. C 60.55 H 6.49 N 10.05

*Pyridyl-(2)-trichlormethyl-glykol:* 1.53 g II und 1.48 g wasserfreies *Chloral* wurden auf dem Dampfbad unter Rühren erhitzt, bis die CO<sub>2</sub>-Entwicklung beendet war. Die dunkelbraune Reaktionsmasse wurde mehrmals mit je 10 ccm Wasser aufgekocht, die Lösung mit Kohle entfärbt und filtriert. Man erhielt nach Abkühlen 1.8 g farblose Kristalle von *Pyridyl-(2)-trichlormethyl-glykol*, Schmp. 119–120°.

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>NC<sub>3</sub> (256.5) Ber. C 37.44 H 3.14 N 5.46 Cl 41.43  
Gef. C 37.98 H 3.18 N 5.03 Cl 41.47

---