

Phasentransfer-katalysierte Reaktionen IV¹: Eine einfache Mandelsäure-Synthese

A. MERZ

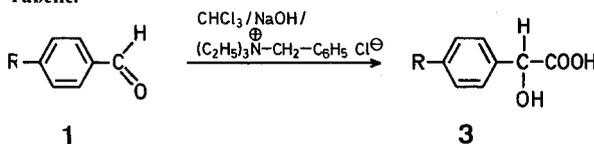
Fachbereich Chemie der Universität Regensburg
D-84 Regensburg, Universitätsstraße 31

Die Reaktion von Aldehyden und Ketonen mit Trichloroethan in Gegenwart geeigneter Basen unter Bildung von Trichloromethylcarbinolen **2** ist sehr lange bekannt². Die Annahme, daß hierbei der nucleophile Angriff eines Trichloromethylanions auf das Carbonylkohlenstoffatom erfolgt, wurde durch die Arbeiten von Köbrich et al.³ mit Polyhalogenmethylithiumverbindungen bei tiefer Temperatur bestätigt.

Benzaldehyd **1a** liefert bei der Behandlung mit Trichloroethan und konzentrierter wäßriger Natronlauge hauptsächlich die Cannizzaro-Produkte Benzoesäure und Benzylalkohol neben geringen Mengen Phenyltrichloromethylcarbinol **2a** und Mandelsäure **3a**⁴.

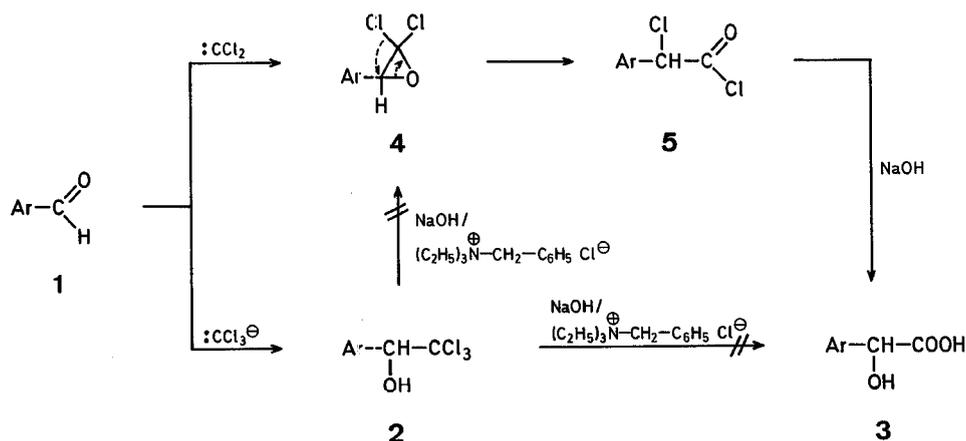
Führt man diese Reaktion unter den Bedingungen der Phasentransferkatalyse⁵ (Zusatz von 5 Mol-% Triäthylbenzylaminiumchlorid) durch, erhält man als Hauptprodukt in 75% Ausbeute Mandelsäure. Die Umsetzung ist auch auf einige weitere aromatische Aldehyde⁶ anwendbar und stellt eine bequeme Alternative zu der üblichen Synthese über die Cyanhydrine dar. Erneut zeigt sich hier, daß das Prinzip der Phasentransfer-Katalyse vielseitige neue Möglichkeiten in der präparativen organischen Chemie eröffnet. Die experimentellen Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt.

Tabelle.



	R	Fp.	Ausbeute (%)
3a	H	121°	75
3b	H ₃ C	144° ⁹	80
3c	H ₃ CO	108° ⁹	83

Kontrollexperimente führten zu dem unerwarteten Befund, daß die als Zwischenprodukte vermuteten⁷ Aryltrichloromethylcarbinole **2** mit wäßriger Natronlauge und katalytischen Mengen Triäthylbenzylaminiumchlorid **nicht** zu Mandelsäuren reagieren, sondern langsam zu Benzaldehyd und Ameisensäure hydrolysiert werden.



Danach ist nicht auszuschließen, daß die Reaktion durch direkte Addition von Dichlorocarben an die C=O-Doppelbindung eingeleitet wird. Umlagerung des primär entstehenden Dichlorooxirans **4** zum Säurechlorid **5** und dessen anschließende Hydrolyse durch überschüssige Natronlauge führen zur Bildung der Hydroxycarbonsäure. Andererseits ergibt die Thermolyse von Natriumtrichloroacetat in Dimethoxyäthan, die über das Trichloromethylanion als Zwischenstufe zum freien Dichlorocarben führt⁸, in Gegenwart von Benzaldehyd Phenyltrichloromethylcarbinol **2a** in 85-proz. Ausbeute¹⁰. Eine detaillierte Studie über den Reaktionsmechanismus ist in Vorbereitung.

Arbeitsvorschrift

Zu der Lösung von Aldehyd (0.1 mol) und Triäthylbenzylaminiumchlorid (1.23 g, 0.005 mol) in Trichloromethan (16 ml) läßt man bei $56 \pm 2^\circ\text{C}$ 50proz. wäßrige Natronlauge (25 ml) sehr langsam zutropfen (ca. 1–2 Tropfen pro Min.). Anschließend rührt man noch 1 Std. bei gleicher Temperatur. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird in soviel Wasser eingegossen, daß sich der entstandene Niederschlag eben löst. Nach zweimaligem Ausäthern säuert man die wäßrige Phase mit 50proz. Schwefelsäure an und extrahiert – am besten über Nacht im Perforator – mit Äther. Die Hydroxycarbonsäure fällt nach Abziehen des Äthers und geringer Mengen Ameisensäure kristallin an und wird durch Sublimation i. Vak. oder Umkristallisation aus Toluol gereinigt.

Eingang: 15. Juli 1974

- ¹ Hl. A. Merz, *Angew. Chem.* **85**, 868 (1973); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **12**, 846 (1973).
- ² C. Willgerodt, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **14**, 2451 (1881).
s. a. Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl), E. Müller, Ed., 4. Aufl. Bd. V/3, S. 981ff. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1962, dort weitere Literatur.
- ³ G. Köbrich, et al., *Angew. Chem.* **79**, 15 (1967); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **6**, 41 (1967).
- ⁴ W. Rapson, O. H. Saunders, E. T. Stewart, *J. Chem. Soc.* **1944**, 74.
- ⁵ M. Mąkosza, M. Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Lett.* **1969**, 4659.
J. Dockx, *Synthesis* **1973**, 441.
E. V. Dehmlow, *Angew. Chem.* **86**, 187 (1974); *Angew. Chem. Internat. Edit.* **13**, 170 (1974).
- ⁶ Bei Nitro-substituierten Benzaldehyden tritt weitgehend Verharzung ein.
- ⁷ Ch. Weizmann, M. Sulzbacher, E. Bergmann, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 1153 (1948).
F. Nerdel, J. Buddrus, D. Klamann, *Chem. Ber.* **101**, 1299 (1968).
- ⁸ W. M. Wagner, H. Kloosterziel, S. van der Ven, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **80**, 740 (1961); **81**, 925 (1962).
- ⁹ K. Kindler, W. Metzendorf, Dschi-Yin-Kwok, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **76**, 308 (1943).
- ¹⁰ Eigene unveröffentlichte Ergebnisse.