



Doctoral Thesis

Ueber den Reaktionsmechanismus und den sterischen Verlauf der asymmetrischen Cyanhydrin-Synthese

Author(s):

Wilhelm, Max

Publication Date:

1954

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000098894> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Prom. Nr. 2404

**Über den Reaktionsmechanismus
und den sterischen Verlauf
der asymmetrischen Cyanhydrin-Synthese**

Von der
Eidgenössischen Technischen
Hochschule in Zürich

zur Erlangung

der Würde eines Doktors
der technischen Wissenschaften
genehmigte

PROMOTIONSARBEIT

vorgelegt von

MAX WILHELM

dipl. Ing.-Chem.
von Safenwil (AG)

Referent: Herr Prof. Dr. V. Prelog

Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka

Juris-Verlag Zürich

1954

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Anlagerung von Cyanwasserstoff an Zimtaldehyd ergab ein rechtsdrehendes Benzal-milchsäure-nitril unter dem katalytischen Einfluss von a) Chinin und Chinin-Salzen b) Chinin-bisjodmethylat neben einer geringen Menge Triäthyl-amin.

2. Die optische Ausbeute der asymmetrischen Benzal-milchsäure-nitril-Synthese war bei Anwesenheit einer optisch aktiven Base als Katalysator unabhängig von der Konzentration derselben. Unter dem gemeinsamen katalytischen Einfluss einer optisch inaktiven Base und eines optisch aktiven, quaternären Ammonium-Salzes war die optische Ausbeute vom Verhältnis des optisch inaktiven zum optisch aktiven Katalysator abhängig. Die Zugabe von katalytischen Mengen quaternärer, optisch inaktiver Ammonium-Salze zu der unter dem Einfluss von optisch aktiven Katalysatoren asymmetrisch verlaufenden Cyanhydrin-Synthese setzte die optische Ausbeute stark herab.

3. Es wurde der Reaktionsmechanismus (5)-(7) für die basisch katalysierte Cyanhydrin-Synthese in nicht polaren Lösungsmitteln vorgeschlagen.

4. Nach Untersuchung des Zusammenhanges zwischen Konstitution und Konfiguration des Katalysators einerseits und der Konfiguration und optischen Ausbeute des im Ueberschuss entstehenden Enantiomeren des Cyanhydrins andererseits wurde der sterische Verlauf der asymmetrischen Cyanhydrin-Synthese interpretiert. Dabei wurde die Arbeitshypothese aufgestellt, dass der sterische Verlauf von der Topographie und der Stabilität der stereoisomeren (atropisomeren) Uebergangszustände $\{R-CH=O \cdots X^{*+}Y^{-}\}$ abhängig ist.

5. (-)- α -Oxy- γ -phenyl-buttersäure und (+)-Benzal-milchsäure-nitril wurden konfigurativ mit den aliphatischen D- α -Oxy-säuren verknüpft.