

231. Dicarbonate und Dicarbamate des DL-Threits und des Erythrits

von H. R. Meyer¹⁾

(22. VII. 66)

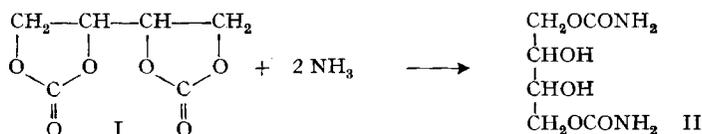
Eine frühere Mitteilung über Ringschlussreaktionen des Butadiendioxids bezog sich auf die Umsetzung mit Hydrazinen [1]. In diesem Zusammenhang wurde auch die Reaktion mit Kohlendioxid untersucht, über deren Resultate im folgenden ergänzungsweise berichtet wird.

Erwartungsgemäss erfolgte die Reaktion bei den beiden Butadiendioxid-Isomeren DL und *meso* unter Bildung der cyclischen Dicarbonate des DL-Threits und des Erythrits. Eines der beiden möglichen Butantetrol-1,2:3,4-dicarbonat I (es ist nicht erwähnt, um welches Isomere es sich handelt) ist bereits aus 1,4-Dichlorbutan-2,3-diol und Natriumhydrogencarbonat hergestellt worden [2]. Das aus DL-Butadiendioxid erhaltene Dicarbonat erwies sich als identisch mit dem nach der bekannten Methode aus dem DL-1,4-Dichlorbutan-2,3-diol hergestellten DL-Threitdicarbonat.

Die Additionsreaktion des Butadiendioxids erfolgte auf einfache Weise durch Erhitzen mit überschüssigem Kohlendioxid in Gegenwart von 0,5% Tetraäthylammoniumbromid unter Druck. Unter diesen Bedingungen wurden befriedigende Reaktionsgeschwindigkeiten schon bei 120° erreicht. Die Verwendung eines Lösungsmittels war nicht notwendig, da sich das komprimierte Kohlendioxid in beträchtlichem Ausmass im Butadiendioxid löst und die Umsetzung quantitativ verläuft.

Die beiden Dicarbonate sind leicht kristallisierende, schwerlösliche, bei ungefähr 170° schmelzende Verbindungen. Die cyclische Carbonatgruppe erscheint im Infrarot als Dublett bei ca. 1800 cm⁻¹. Zur Unterscheidung eignet sich der Bereich bei 580 cm⁻¹, wo das DL-Threitdicarbonat eine auffallende Absorptionsbande aufweist, das Erythritdicarbonat aber nicht absorbiert.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzen sich die Dicarbonate allmählich unter Kohlendioxid-Abspaltung. Bei der Zersetzung des DL-Threitdicarbonats im Hochvakuum bei 200° in Gegenwart von Tetraäthylammoniumbromid destillierte ein uneinheitliches, flüssiges Produkt, das noch Carbonatgruppen enthielt (Hauptanteil Sdp. 90–100°/0,1 Torr). Wie andere cyclische Glykolcarbonate werden die beiden Dicarbonate von wässrigen Basen leicht hydrolytisch gespalten. Beim Behandeln mit Barytwasser scheidet sich schon bei Zimmertemperatur langsam Bariumcarbonat aus. Diese Reaktion wurde zur quantitativen Bestimmung des Carbonatgehaltes herangezogen. Bei der Verseifung des Erythritdicarbonates mit Barytwasser wurde neben Bariumcarbonat auch noch der Erythrit isoliert.



¹⁾ Jetzt CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, 4000 Basel.

Beim Behandeln mit wässrigem Ammoniak bei Zimmertemperatur tritt die Kohlendioxidabspaltung zurück zugunsten der Bildung von Dicarbamat II.

Die erhaltenen Dicarbamate des DL-Threits und des Erythrits sind – ähnlich den Dicarbonaten – schwerlösliche, unter beginnender Zersetzung schmelzende Substanzen. In neutraler oder essigsaurer Lösung verbrauchte das DL-Threitdicarbat bei Zimmertemperatur die für die Oxydation zweier benachbarter Hydroxylgruppen berechnete Menge Perjodat, was auf eine 1,4-Stellung der Carbamylgruppen hinweist. Beim Erythritdicarbat verlief die Perjodatoxydation viel langsamer.

Experimentelles. – 1. *DL-Threitdicarbonat.* – a) 8,6 g (0,1 Mol) DL-Butadiendioxid und 0,043 g (0,5%) Tetraäthylammoniumbromid wurden in einen Schüttelautoklaven von 70 ml Inhalt gefüllt. Nach Ausspülen mit Kohlendioxid wurden unter zeitweiligem Schütteln bei Zimmertemperatur 59 atü [entsprechend 19 g (0,43 Mol)] Kohlendioxid aufgepresst; dann wurde unter Schütteln auf 120° erhitzt, bis kein Druckabfall mehr festgestellt wurde (ca. 4 Std.; Höchst- druck 97 atü, Enddruck 77 atü bei 120°). Nach Abkühlen und Abblasen des überschüssigen Kohlendioxids wurde das feste Reaktionsprodukt (17,4 g) zerrieben und mit 30 ml siedendem Aceton extrahiert. Der Rückstand wurde in der Kälte abfiltriert. Die farblosen Kristalle wurden mit gekühltem Aceton gewaschen und getrocknet: 15,6 g (90%), Smp. 166°. Das Produkt wurde in 200 ml siedendem Aceton aufgenommen, die Lösung auf ca. 30 ml eingengt und die ausge- schiedenen Kristalle bei –10° filtriert: Smp. 167°, IR: CO-banden (in KBr) 1790 cm⁻¹, 1810 cm⁻¹.

C₆H₆O₆ (174,11) Ber. C 41,39 H 3,47% Gef. C 41,66 H 3,55%

b) Ein aus DL-1,4-Dichlorbutan-2,3-diol und Natriumhydrogencarbonat in Dimethylsulfoxid hergestelltes Dicarbonat [2] zeigte einen Smp. (und Misch-Smp.) sowie ein Infrarotspektrum, die mit denjenigen des vorstehend beschriebenen Dicarbonates identisch waren.

CO₂-Abspaltung: 61,5 mg DL-Threitdicarbonat wurden im geschlossenen Kölbchen in 20 ml 0,1035N Bariumhydroxidlösung 10 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt, wobei sich Bariumcarbonat ausschied. Nach Zufügen von Bariumchlorid wurde das überschüssige Barium- hydroxid mit 0,1N Salzsäure auf Phenolphthalein zurücktitriert. Verbrauch: 14,1 ml 0,1N HCl ent- sprechend 50,5% CO₂ (ber. 50,5%).

2. *Erythritdicarbonat.* 8,6 g (0,1 Mol) meso-Butadiendioxid wurden mit 19 g Kohlendioxid in Gegenwart von 0,043 g Tetraäthylammoniumbromid umgesetzt, wie bei der Darstellung von DL-Threitdicarbonat beschrieben. Das zerkleinerte Reaktionsprodukt (16,7 g) wurde dreimal je 10 ml Aceton ausgekocht und das ungelöste Dicarbonat jeweils bei 0° filtriert: 14,2 g, Smp. 160–167°. Der Rückstand wurde in einem siedenden Gemisch von 150 ml Aceton und 40 ml Wasser aufgenommen, dann wurde das Aceton auf dem Wasserbad abdestilliert. Die ausgefallenen Kristalle wurden in der Wärme abgesaugt und getrocknet: 12,1 g (70%), Smp. 170°, Misch-Smp. mit DL-Threitdicarbonat 136°. (Beim Abkühlen der Lösung kristallisierte ein Nebenprodukt vom Smp. 134–136°.) IR: CO-banden (in KBr) 1785 cm⁻¹, 1830 cm⁻¹.

C₆H₆O₆ (174,11) Ber. C 41,39 H 3,47% Gef. C 41,29 H 3,36%

CO₂-Abspaltung (wie unter 1 b bestimmt): ber. CO₂ 50,5; gef. 50,3%.

3. *DL-Threitdicarbat.* 1,74 g (0,01 Mol) DL-Threitdicarbonat wurden mit 20 ml konz. wäs- serigem Ammoniak 1 Std. bei Zimmertemperatur geschüttelt, wobei das Dicarbonat allmählich in Lösung ging. Die Lösung wurde im Rotationsverdampfer bei 30° im Vakuum eingedampft und der feste, schmierige Rückstand in 16 ml kochendem Alkohol aufgenommen. Nach Abkühlen auf –10° wurde abfiltriert, der Rückstand mit Aceton gewaschen und im Vakuum bei 50° ge- trocknet: 0,75 g (36%), Smp. 160–161°. Das Produkt wurde wiederholt aus Alkohol umkristalli- siert, wobei jeweils vor der Kristallisation die Lösung von 20–25 ml auf ungefähr die Hälfte ein- gegengt wurde: Smp. 165° (Zers. oberhalb des Smp. unter Gasentwicklung).

C₆H₁₂O₆N₂ (208,17) Ber. C 34,62 H 5,81 N 13,46% Gef. C 34,62 H 5,90 N 13,39%

Perjodatoxydation: wie beim DL-1,4-Diacetylaminobutan-2,3-diol beschrieben [1]: ber. OH vicinal 16,34; gef. OH vicinal 16,17%.

