

Eine Additionsverbindung aus Diacetyl und Glycerin

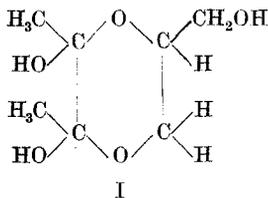
Von OTTO NEUNHOEFFER und HEINZ PAUL

Inhaltsübersicht

Aus Diacetyl und Glycerin bildet sich das 2.3-Dimethyl-2.3-dioxy-6-methylol-dioxan-(1.4) (I). UV-Spektrum und Tri-[phenylurethan] von (I) bestätigen die Struktur des cyclischen Bis-halbacetals.

Beim Schütteln eines äquimolekularen Gemisches von Diacetyl und Glycerin wird nach einigen Stunden das primär zweiphasige System unter Entfärbung und Viskositätssteigerung einphasig. Gleichzeitig verschwindet der charakteristische Geruch des Diacetyls weitgehend. Die Umsetzung ist eine Gleichgewichtsreaktion; bei tiefen Temperaturen ist das Gleichgewicht weitgehend nach der Seite der Verbindungsbildung verschoben, beim Erwärmen findet Spaltung statt, wobei Farbe und Geruch des Diacetyls wieder auftreten. Durch wiederholtes scharfes Unterkühlen gelang es uns, in den Besitz von Impfkristallen zu kommen. Impft man das Gemisch von Glycerin und Diacetyl, so erstarrt es beim Schütteln innerhalb einiger Stunden. Nach dem Abpressen auf Ton und Waschen mit Äther läßt sich die neue Verbindung in 85proz. Ausbeute isolieren. Sie ist farblos, stark hygroskopisch und zeigt einen charakteristischen campherartigen Geruch. In gut verschlossenen Gefäßen läßt sie sich ohne Zersetzung aufbewahren.

Es war von vornherein wahrscheinlich, daß es sich hierbei um ein cyclisches Bis-halbacetal handeln würde, also um das 2.3-Dimethyl-2.3-dioxy-6-methylol-dioxan-(1.4). Bei der Bildung



dieser Verbindung entstehen drei nicht gleichwertige Asymmetriezentren. Man muß also mit den entsprechenden Diastereomeren rechnen. Es ist daher nicht erstaunlich, daß wir zu Anfang Schwierigkeiten hatten, kristallisierte Produkte zu erhalten. Wir halten es durchaus für möglich,

daß bei der Wiederholung gelegentlich ein anderes Diastereomeres auskristallisiert, das von unserem bisherigen Produkt abweichende Eigenschaften zeigt. Die hohe Ausbeute an einheitlich kristallisiertem Produkt führen wir darauf zurück, daß Bildung und Zerfall einer sich relativ rasch einstellenden Gleichgewichtsreaktion entsprechen.

Zur Konstitutionsermittlung haben wir das UV-Spektrum in wäßriger Lösung aufgenommen. Zwischen 220 und 440 $m\mu$ zeigte sich keine charakteristische Absorption. Damit ist weitgehende Abwesenheit der Carbonylfunktion erwiesen. Da es in der Lösung nach einiger Zeit zur Gleichgewichtseinstellung kommt, war im Sichtbaren die Absorptionsbande des Diacetyls schwach nachzuweisen. Ein Monohalbacetal, das die Carbonylbande zeigen müßte, dürfte demnach im Gleichgewicht höchstens in verschwindender Menge enthalten sein. Die Umsetzung mit Phenylisocyanat erbrachte ein Tri-[phenylurethan]. Hierdurch kann die von uns angegebene Konstitution als gesichert gelten. Die Umsetzung mit Triphenylchlormethan in Pyridin lieferte in geringer Menge den α -Monotriäther¹⁾ des Glycerins; dieser läßt sich jedoch mit Diacetyl nicht umsetzen. Der Versuch, mit methylalkoholischer Salzsäure zu einem Vollacetal zu kommen, ergab keine kristallisierbaren Produkte.

Nach S. F. H. HEAD²⁾ bildet sich aus Glyoxal und Äthylenglykol ebenfalls ein cyclisches Bis-halbacetal, das in seinen Eigenschaften Ähnlichkeit mit unserem Produkt zeigt. Hierbei begünstigt das größere Acetalisierungsbestreben der Aldehydgruppen die Verbindungsbildung. Versuche zur Umsetzung von Diacetyl mit Äthylenglykol führten dagegen nach unseren Untersuchungen nicht zur Bildung eines kristallisierten Produktes. Man kann zwar bei dem Gemisch derselben nach einiger Zeit eine beträchtliche Abschwächung der Diacetylfärbung beobachten, aber offensichtlich liegt das Gleichgewicht zu stark auf seiten der Zerfallsprodukte, als daß es gelänge, eine kristallisierte Verbindung zu isolieren. Auch bei dem Versuch, Dipropionyl mit Äthylenglykol oder Glycerin umzusetzen, konnte keine definierte Verbindung erhalten werden; auch hier ist wohl die Lage des Gleichgewichts ungünstig. Ebenso gelang es nicht, Benzil, o-Chinone, 1,2-Cyclohexandion und 1,2-Cyclopentandion mit 1,2-Glykolen umzusetzen. Dagegen dürfte die Umsetzung des orangegelben Diketobernsteinsäure-diäthylesters mit 1,2-Glykolen unter Bildung der entsprechenden Dioxydioxanabkömmlinge ablaufen. So entfärbte sich eine äquimolekulare Mischung von Diketobernsteinsäure-diäthylester mit Glykol oder auch mit Wein-

¹⁾ B. HELFERICH, P. E. SPEIDEL u. W. TOELDT, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 769 (1923).

²⁾ S. F. H. HEAD, J. chem. Soc. [London] **1955**, 1036.

säurediäthylester unter erheblicher Wärmeentwicklung und Ansteigen der Viskosität fast augenblicklich. Es gelang uns jedoch bis jetzt nicht, weitere kristallisierte Verbindungen zu isolieren. Offensichtlich muß zur Bildung cyclischer Bis-halbacetale aus 1,2-Diketonen und 1,2-Glykolen entweder eine spezifische Tendenz zur Acetalisierung des Ketons vorliegen, oder eine sterische Begünstigung von seiten des Glykols, da sonst das Gleichgewicht zu stark nach der Seite der Zerfallsprodukte verschoben ist.

Beschreibung der Versuche

2,3-Dimethyl-2,3-dioxy-6-methylol-dioxan-(1,4) (I)

Man schüttelt 1 Mol Diacetyl (86,1 g) mit 1 Mol reinem Glycerin (92,1 g) unter Zugabe einiger Impfkristalle in einer Weithalsflasche auf der Maschine. Nach einiger Zeit ist die Verbindung in harten, farblosen Krusten auskristallisiert. Zur Vervollständigung der Umsetzung läßt man einige Tage bei Zimmertemperatur stehen, zerstoßt das Produkt in einer Reibschale und preßt auf Ton schnell ab, wäscht mit abs. Äther und bewahrt das völlig farblose, hygroskopische Produkt im nicht evakuierten Exsikkator über CaCl_2 auf. Ausbeute 151 g (84% d. Th.). Der Schmelzpunkt liegt bei 60–68° (unter Gelbfärbung), bei 85° ist die Schmelze klar und es siedet gelbes Diacetyl ab.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_5$ (178,2)	Ber.: C 47,18	H 7,92
	Gef.: C 47,07	H 7,67.

Tri-[phenylurethan] des 2,3-Dimethyl-2,3-dioxy-6-methylol-dioxan-(1,4)

3 g des Dioxanabkömmlings wurden mit 9 g Phenylisocyanat schwach erwärmt und dann 48 Stunden stehengelassen. Die erstarrte, gelbliche Masse roch nach Diacetyl, das durch Abpressen auf Ton entfernt wurde. Der farblose Rückstand wurde aus verdünntem Methanol umgelöst und lieferte 0,88 g Glycerin-tri-[phenylurethan] vom Schmp. 175–177°, welches mit einem Präparat nach TESMER³⁾ im Mischschmelzpunkt keine Depression zeigte.

Eindunsten der Mutterlauge und Anspritzen mit wenig Wasser lieferte das Tri-[phenylurethan] in einer Ausbeute von 1,7 g. Schmp. 120–136°. Nach viermaligem Umlösen aus 80proz. Methanol farblose Blättchen vom Schmp. 135,5–136,5°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{29}\text{O}_8\text{N}_3$ (535,5)	Ber.: C 62,79	H 5,46	N 7,85
	Gef.: C 62,69	H 5,60	N 7,75.

Das UV-Spektrum von (I) wurde mit dem Universalspektrophotometer (VEB Zeiß, Jena) aufgenommen. $c = 0,253$ Mol/l.

Vollacetalisierung führt zu nicht bearbeitbaren Produkten.

³⁾ H. TESMER, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 969 (1885).

Berlin, Chemisches Institut der Humboldt-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Juli 1956.