

Darstellung einiger Adipinsäureester des Glycerins und des Trimethylolpropans

Von R. SCHÖLLNER und P. LÖHNERT

Inhaltsübersicht

Die Umsetzung der Acetonketale des Glycerins und des Trimethylolpropans mit Adipinsäureanhydrid liefert Adipinmono- und -diester. Durch nachfolgende Abspaltung der Acetonschutzgruppierungen gelangt man zu Mono-[2,3-dihydroxypropyl]-adipat, Bis-[2,3-dihydroxypropyl]-adipat, Mono-(2,2-dihydroxymethyl-butyl)-adipat, Bis-[2,2-dihydroxymethyl-butyl]-adipat.

Glycerin und Trimethylolpropan bilden bei direkter Reaktion mit Dicarbonsäure verzweigte Polykondensate. Die Gewinnung definierter Verbindungen aus den genannten Stoffen kann nur stufenweise über geeignete Zwischenverbindungen geschehen, bei denen zwei Hydroxylgruppen durch Schutzgruppen blockiert sind, die eventuell später wieder abgespalten werden können. In der Literatur sind hauptsächlich Dicarbonsäureester mit zwei Molekülen Glycerin bzw. Trimethylolpropan bekannt, die außer der Dicarbonsäure und dem Triol noch weitere Bestandteile enthalten. So wurden Bis-[dimethacryloyl-glycerin]-phthalat, Bis-[dimethacryloyl-glycerin]-sebacat¹⁾ und Bis-[dimethacryloyl-trimethylolpropan]-adipat²⁾ beschrieben. J. MLEZIVA und Mitarbeiter³⁾ stellten verschiedene Bis-[glycerinmonoallyl-äther]-ester auf Basis von Bernstein-, Glutar-, Adipin-, Malein-, Fumar- und Phthalsäure dar.

R. O. FEUGE und T. L. WARD setzten 1,3-Diglyceride mit Dicarbonsäuredichloriden um und erhielten entsprechende Diester⁴⁾. Durch Veresterung von Glycid mit Dicarbonsäure⁵⁾, durch Reaktion von Epichlorhydrin mit Alkalisalzen von Dicarbonsäuren⁶⁾ und nachfolgender Hydrolyse der

¹⁾ A. A. BERLIN, G. L. POPOVA u. E. F. ISAEVA, Doklady Akad. Nauk SSSR **123**, 282 (1958).

²⁾ M. MOGILEWITSCH, Lakokrasočné Mater. Primenenie **1966** (5), 12.

³⁾ J. MLEZIVA, J. VLČEK, J. RUZICKOVA u. J. MICEK, Chem. Průmysl **13**, 328 (1963).

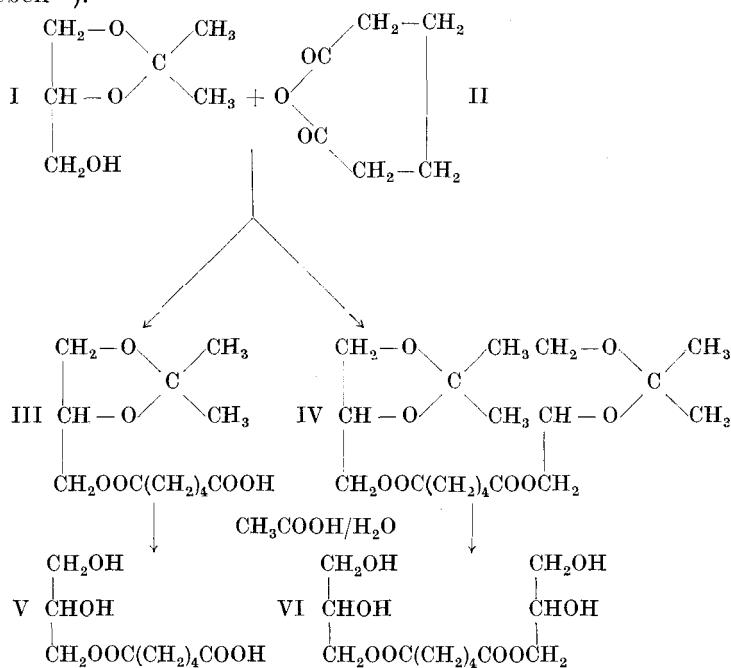
⁴⁾ R. O. FEUGE u. T. L. WARD, J. Amer. chem. Soc. **80**, 6338 (1958).

⁵⁾ G. DALBY, U. S. P. 3 251 870 (Chem. Abstr. **65**, 3755 d).

⁶⁾ G. MAERKER u. W. S. PORT, U. S. P. 3 053 855 (Chem. Abstr. **58**, 9026 h).

Epoxygruppen⁷⁾ sowie durch Umsetzung von Acetonylglycerin mit Dicarbonsäuredichlorid bei nachfolgender Abspaltung der Schutzgruppe⁸⁾ gelangt man zu Bis-[glycerin]-dicarbonsäureestern.

Von den Dicarbonsäureestern mit einem Molekül Glycerin bzw. Trimethylolpropan ist das Sebacinsäuretriglycerid bekannt, welches B. FLASCHENTRÄGER und R. ALLEMANN⁹⁾ aus Glycerintriundecylenat herstellten. K. A. ANDRIANOW und Mitarbeiter beschrieben Umsetzungsprodukte von Glycerin mit einem hohen Überschuß an Bernsteinsäure¹⁰⁾, Adipinsäure und Sebacinsäure¹¹⁾ als Triglyceride, ebenso Umsetzungsprodukte von Trimethylolpropan mit einem hohen Überschuß von Adipin-, Azelain- und Sebacinsäure¹²⁾ als entsprechende Triester. Kürzlich wurden von uns Distarinsäure-monobernsteinsäure- und Monostearinsäure-dibernsteinsäure-glycerid beschrieben¹³⁾.



7) G. MAERKER u. W. S. PORT, U. S. P. 3069441 (Chem. Abstr. 59, 11270e).

8) T. L. WARD, A. T. GROS u. R. O. FEUGE, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 36, 667 (1959).

9) B. FLASCHENTRÄGER u. R. ALLEMANN, Liebigs Ann. Chem. 552, 106 (1942).

10) K. A. ANDRIANOW, N. J. ZOMAJA u. L. M. CHANANASCHWILLI, Plastičeskie Massy 1966 (7), 15.

11) K. A. ANDRIANOW, N. J. ZOMAJA u. L. M. CHANANASCHWILLI, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. chim. 1965, 1022.

12) K. A. ANDRIANOW, M. B. FROMBERG u. T. M. BELKINA, Vysokomolekuljarnye Soedinenija 7, 1456 (1965).

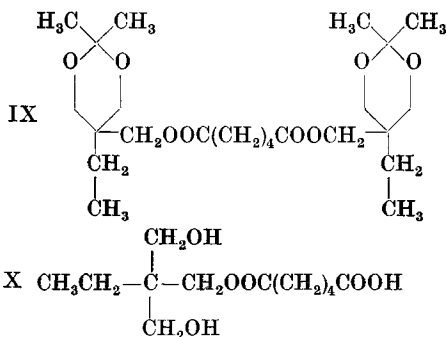
13) R. SCHÖLLNER, R. KAPS u. K. RAMHOLD, J. prakt. Chem. [4] 35, 271 (1967).

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung einiger Modellverbindungen, mit deren Hilfe wir Einzelkomponenten in Gemischen oligomerer Kondensate aus Glycerin bzw. Trimethylolpropan mit Adipinsäure identifizieren konnten¹⁴). Ausgangsprodukte waren die Acetonketale der beiden Triole. Diese Ketale enthalten noch eine freie Hydroxylgruppe, die durch Umsetzung mit monomeren Adipinsäureanhydrid verestert wurde. Da auf eine Redestillation des nach J. W. HILL¹⁵) hergestellten monomeren Adipinsäureanhydrids verzichtet wurde und somit noch polymeres Anhydrid im Reaktionsgut vorhanden war, verläuft die Veresterung nach vorhergehendem Schema.

Das monomere Anhydrid bildet mit dem Acetonylglycerin das Mono-[2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethyl]-adipat (III), während das polymere Adipinsäureanhydrid analog den Beobachtungen J. W. HILLS¹⁵) mit dem Acetonylglycerin das Bis-[2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethyl]-adipat (IV) bildet. Die Acetonschutzgruppierungen wurden dann mit 10proz. Essigsäure abgespalten und das Mono-[2,3-dihydroxypropyl]-adipat („Adipinsäuremonoglycerid“) (V) sowie das Bis-[2,3-dihydroxypropyl]-adipat („Bis-glycerin-adipat“) (VI) gewonnen.

Analog verläuft die Reaktion mit dem Ketal des Trimethylolpropan, dem 2,2-Dimethyl-5-äthyl-5-hydroxymethyl-1,3-dioxan (VII). In der ersten Reaktionsstufe werden erhalten Mono-[2,2-dimethyl-5-äthyl-1,3-dioxan-5-ylmethyl]-adipat (VIII) und Bis-[2,2-dimethyl-5-äthyl-1,3-dioxan-5-ylmethyl]-adipat (IX). Die Behandlung mit wäßriger Essigsäure führt zu Mono-[2,2-dihydroxymethyl-butyl]-adipat („Trimethylolpropanadipat“) (X) und zu Bis-[2,2-dihydroxymethyl-butyl]-adipat („Bis-[trimethylolpropan]-adipat“) (XI).

Die Reaktionsprodukte der Umsetzungen konnten durch Dünnschichtchromatographie getrennt und die Reinheit der isolierten Substanzen nachgewiesen werden.



¹⁴) R. SCHÖLLNER u. P. LÖHNERT, Plaste u. Kautschuk, in Vorbereitung.

¹⁵) J. W. HILL, J. Amer. chem. Soc. 52, 4110 (1930).

Beschreibung der Versuche**Mono-[2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethyl]-adipat (III)**

26,4 g I, dargestellt nach der Vorschrift von T. MALKIN und M. R. el SHURBAGY¹⁶⁾, wurden mit 26,9 g II, dargestellt nach J. W. HILL¹⁵⁾, unter Rühren auf dem IR-Strahler erhitzt (120 °C, 10 Minuten). Das gelbe Reaktionsprodukt erstarrte beim Abkühlen zu einer halbsteifen Masse. Zu diesem Produkt wurde solange 5proz. Na₂CO₃-Lösung gegeben, bis die Lösung alkalisch reagierte. Viermaliges Schütteln der alkalischen Lösung mit je 150 ml Äther ergab eine Ätherlösung, die zu IV aufgearbeitet wurde. Die alkalische Lösung wurde eiskühlt, unter Rühren mit eiskalter 2n HCl angesäuert und viermal mit je 150 ml CHCl₃ extrahiert. Aus der Chloroformlösung ergab sich nach Waschen mit Wasser, Trocknen mit Na₂SO₄ und Abdampfen des CHCl₃ im Vakuum 26,9 g rosa Öl. Von diesem Rohprodukt wurden mittels präparativer Dünnschichtchromatographie (Schichtstärke 1 mm, Laufmittel Äther) etwa 250 mg sauberes Produkt zur Analyse isoliert. Gelbes Öl. $n_D^{20} = 1,4457$.

C₁₂H₂₀O₆ (260,3) ber.: C 55,37; H 7,74;
gef.: C 55,05; H 8,09.

Bis-[2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-ylmethyl]-adipat (IV)

Die Ätherlösung von III wurde mit Na₂SO₄ getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde wiederholt aus Aceton umkristallisiert. Schmp. 55,0 °C (Boetius). Lit.⁸⁾: 56,0 °C.

Mono-[2,3-dihydroxypropyl]-adipat („Adipinsäuremonoglycerid“) (V)

10 g rohes III wurden mit 80 ml 10proz. CH₃COOH 4 Stunden bei 60 °C gerührt und anschließend die flüchtigen Bestandteile entfernt im Vakuum. Der Rückstand erstarrte über Nacht. Wiederholtes Umkristallisieren aus Essigester ergab weiße feste Kristalle. Schmp. 76,5 °C.

C₉H₁₆O₆ (220,2) ber.: C 49,09; H 7,32;
gef.: C 49,20; H 7,18.

Bis-[2,3-dihydroxypropyl]-adipat („Bis-[glycerin]-adipat“) (VI)

Behandeln von IV mit Essigsäure analog V. Hellgelbes Öl. $n_D^{20} = 1,4859$. Lit.⁸⁾: $n_D^{20} = 1,44831$.

Das Produkt erstarrte nach zwei Monaten zu einer wachsartigen Masse. Schmp. 34–36 °C.

2,2-Dimethyl-5-äthyl-5-hydroxymethyl-1,3-dioxan (VII)

Analog I wurden 100 g Trimethylpropan in Aceton gegeben und HCl-Gas eingeleitet. Innerhalb von 20 Minuten löste sich alles und die Lösung färbte sich schwach gelb. Nach Zugabe von reichlich Na₂SO₄ stand die Lösung über Nacht. Dann wurde das Na₂SO₄ abfiltriert, mit Na₂CO₃ vorneutralisiert und schließlich mit PbCO₃ behandelt. Nach Entfernen des überschüssigen Acetons wurde unter Zugabe einer Spatelspitze Ag₂O über eine Kolonne destilliert. Ausbeute: 65,9 g. Siedep._{0,8mm} = 78 °C. $n_D^{20} = 1,4567$.

¹⁶⁾ T. MALKIN u. M. R. el SHURBAGY, J. chem. Soc. London 1936, 1628.

Mono-[2,2-dimethyl-5-äthyl-1,3-dioxan-5-ylmethyl]-adipat (VIII)

Zu 34,8 g VII wurden 26,9 g II gegeben und analog III erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit Äther auf 300 ml verdünnt und die Lösung sechsmal mit je 80 ml 5proz. Na_2CO_3 geschüttelt. Die Ätherlösung ergab nach Aufarbeitung IX. Die alkalische Lösung wurde nach Eiskühlung mit kalter 2n HCl angesäuert und die saure Lösung dreimal mit je 100 ml CHCl_3 ausgeschüttelt. Waschen der Chloroformlösung mit Wasser, Trocknen mit Na_2SO_4 und Abdampfen des CHCl_3 ergab 31,2 g rotes Öl. $n_D^{20} = 1,4678$.

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (302,4) ber.: C 59,57; H 8,67;
gef.: C 59,76; H 8,65.

Bis-[2,2-dimethyl-5-äthyl-1,3-dioxan-5-ylmethyl]-adipat (IX)

Aus der Ätherlösung von VIII wurden nach Trocknung mit Na_2SO_4 und Abdestillieren des Äthers 22,1 g rotes Öl erhalten. Das Dünnschichtchromatogramm zeigte, daß dieses Öl unumgesetztes VII, ein Teil VIII und die gesuchte Verbindung enthielt. Durch Säulenchromatographie konnte reines IX isoliert werden: 350 g Silicagel 0,1 mm wurden in eine Säule von 3,5 cm Innendurchmesser auf eine Höhe von 60 cm eingeschlämmt und 5,5 g Öl in 5 ml CHCl_3 aufgegeben. 400 ml trockenes Benzol wurden laufen gelassen und verworfen. Dann konnte mit weiteren 400 ml einer Mischung aus trockenem Benzol: Äther = 3:1 IX von der Säule heruntergelöst werden, welches nach Abdampfen des Lösungsmittels sofort auskristallisierte. Die Zugabe von Impfkristallen zum Ausgangsöl bewirkte über Nacht Erstarren zu einem Kristallbrei. Tontellertrocknung und Umkristallisieren aus Benzol ergab weiße Nadeln. Schmp. 75,5–76,5 °C.

$\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{O}_8$ (458,5) ber.: C 62,85; H 9,23;
gef.: C 63,21; H 9,45.

Mono-[2,2-dihydroxymethyl-butyl]-adipat („Trimethylolpropan-adipat“) (X)

5 g VIII wurden mit 40 ml 10proz. CH_3COOH 4 Stunden bei 60 °C gerührt und die flüchtigen Bestandteile anschließend entfernt. Das erhaltene rote Öl war laut Dünnschichtchromatogramm verunreinigt. Die Isolierung von X daraus erfolgte durch Trockenkolonnenchromatographie nach B. LOEV und K. M. SNADER¹⁷⁾: Eine Säule von 60 cm Länge und 1 cm Innendurchmesser wurde mit trockenem Silicagel < 0,1 mm durch ständiges, vorsichtiges Aufstoßen auf eine Holzunterlage dicht gefüllt und etwa 800 mg Öl in 3 ml Essigester auf die Säule gegeben. Das Elutionsmittel Äther tropfte immer soviel auf die Säule, daß es gerade immer aufgesaugt wurde. Nachdem der Äther die ganze Säule durchlaufen hatte, wurde die Säule in viele Zonen zerlegt und dünn-schichtchromatographisch überprüft, in welchem Bereich sich die reine Substanz X befand. Bei einer wiederholten Chromatographie wurde der Bereich von 10–22 cm verwendet und das Silicagel mit Aceton behandelt. Abdampfen des Acetons ergab ein gelbes Öl. $n_D^{20} = 1,4826$.

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_6$ (262,3) ber.: C 54,56; H 8,54;
gef.: C 55,01; H 8,38.

Bis-[2,2-dihydroxymethyl-butyl]-adipat („Bis-[trimethylolpropan]-adipat“) (XI)

Behandeln von 1,2 g reinem IX mit 25 ml 10proz. CH_3COOH analog X ergab ein gelbes Öl. $n_D^{20} = 1,4868$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_8$ (378,5) ber.: C 57,11; H 9,05;
gef.: C 57,05; H 9,44.

¹⁷⁾ B. LOEV u. K. M. SNADER, Chem. and Ind. 1965, 15.

Dünnschichtchromatographie

Wir verwendeten Kieselgel D vom VEB Chemiewerk Greiz-Dörlau. Sichtbarmachung: Verkohlen mit 50proz. H_2SO_4 bei $300^\circ C$. Laufhöhe: 150 mm. Laufmittel A: 200 ml feuchter Äther + 1 ml $HCOOH$ (85proz.).

R_F -Werte:

I	0,52	III	0,61	IV	0,74
V	0,15	VI	0,00	Adipinsäure	0,47
X	0,37	XI	0,10		

Laufmittel B: 200 ml feuchter Äther + 2 ml $HCOOH$ (85proz.) + 20 ml $CHCl_3$

R_F -Werte:

VII	0,52	VIII	0,62	IX	0,77
-----	------	------	------	----	------

Leipzig, Institut für Chemische Technologie der Karl-Marx-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 1967.