

## HELLMUT BREDERECK, ADOLF WAGNER und DIETER GEISSEL

## Eine neue Synthese von Glyceriden

Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-Chemische Technologie  
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 20. Oktober 1960)

Bei der Umsetzung von Mono- und Ditrityläthern verschiedener Glyceride sowie von Glycerin-tritrityläther mit Fettsäurechloriden und Silberperchlorat in Nitromethan entstehen in guten Ausbeuten einheitliche Triglyceride.

Durch Umsetzung von Trityl-acyl-zuckern \*) mit Acetohalogenzuckern und Silberperchlorat in Nitromethan hatten wir eine Reihe von Oligosacchariden synthetisiert<sup>1,2)</sup>.

Wir haben jetzt analog Mono- und Ditrityläther von Glyceriden sowie Glycerin-tritrityläther mit höheren Fettsäurechloriden umgesetzt und so eine neue, mit guten Ausbeuten verlaufende Glyceridsynthese entwickelt.

Ausgehend von Glycerin-1-trityläther-2.3-bis-[4-nitro-benzoat], Glycerin-1.3-ditrityläther-2-[4-nitro-benzoat], Glycerin-1.3-ditrityläther-2-stearat, Glycerin-1-trityläther-2.3-distearat und von Glycerin-tritrityläther haben wir mit Myristin-, Palmitin- bzw. Stearinsäurechlorid und Silberperchlorat in absolutem Nitromethan die in der Tabelle aufgeführten Triacylglyceride erhalten.

## Übersicht über die dargestellten Triacylglyceride

| Ausgangsprodukte<br>Glycerin-                | -säurechlorid | Reaktionsprodukt<br>Glycerin-             | Ausb.<br>(% d. Th.) |
|--|---------------|---|---------------------|
| -1-trityläther-2.3-bis-<br>[4-nitro-benzoat] | Myristin-     | -1-myristat-2.3-bis-<br>[4-nitro-benzoat] | 85                  |
|  | Palmitin-     | -1-palmitat-2.3-bis-<br>[4-nitro-benzoat] | 73                  |
|  | Stearin-      | -1-stearat-2.3-bis-<br>[4-nitro-benzoat]  | 45                  |
| -1.3-ditrityläther-<br>2-[4-nitro-benzoat]   | Myristin-     | -1.3-dimyristat-<br>2-[4-nitro-benzoat]   | 60                  |
|  | Palmitin-     | -1.3-dipalmitat-<br>2-[4-nitro-benzoat]   | 61                  |
|  | Stearin-      | -1.3-distearat-<br>2-[4-nitro-benzoat]    | 64                  |
| -1.3-ditrityläther-<br>2-stearat             | Palmitin-     | -1.3-dipalmitat-<br>2-stearat             | 60                  |
| -1-trityläther-<br>2.3-distearat             | Palmitin-     | -1-palmitat-<br>2.3-distearat             | 65                  |
| -tritrityläther                              | Palmitin-     | -tripalmitat                              | 50                  |

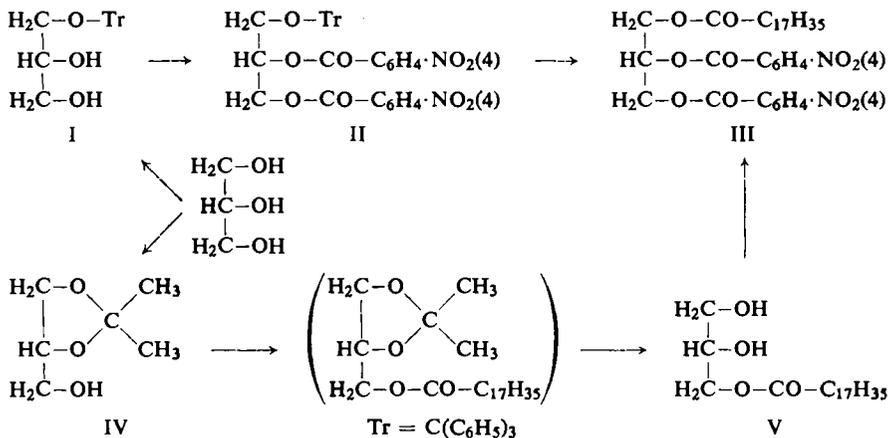
\*) Trityl = Triphenylmethyl

<sup>1)</sup> H. BREDERECK, A. WAGNER, G. HAGELLOCH und G. FABER, Chem. Ber. **91**, 515 [1958].

<sup>2)</sup> H. BREDERECK, A. WAGNER und G. FABER, Angew. Chem. **69**, 438 [1957]; H. BREDERECK, A. WAGNER, G. FABER, H. OTT und J. RAUTHER, Chem. Ber. **92**, 1135 [1959].

Zum Strukturbeweis haben wir nach bekanntem Verfahren<sup>3)</sup> Glycerin-1-palmitat- und Glycerin-1-stearat-2.3-bis-[4-nitro-benzoat] sowie Glycerin-1-palmitat-2.3-distearat aus Glycerin-1.2-isopropylidenäther dargestellt.

Nachstehendes Formelschema zeigt am Beispiel des Glycerin-1-stearat-2.3-bis-[4-nitro-benzoats] (III) die beiden Synthesewege.



### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Glycerin-1-trityläther (I)* nach P. E. VERKADE und Mitarbb.<sup>4)</sup> aus 40 g (0.43 Mol) frisch dest. wasserfreiem *Glycerin* in 150 ccm absol. *Pyridin* und 60 g (0.21 Mol) *Tritylchlorid* (Triphenylchlormethan). Das nach dem Eingießen in Wasser abgeschiedene Öl wird in 300 ccm Chloroform aufgenommen und die wäbr. Phase zweimal mit je 50 ccm Chloroform extrahiert. Die Chloroformauszüge werden viermal mit je 100 ccm eiskalter 0.5*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zweimal mit je 100 ccm 5-proz. Kaliumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit je 100 ccm Wasser gewaschen, danach 2 Stdn. über Natriumsulfat getrocknet und nach l.c.<sup>4)</sup> aufgearbeitet. Ausb. 12 g *Glycerin-1.3-ditryläther* und 54 g (75% d. Th.) *Glycerin-1-trityläther (I)*, Schmp. 108 bis 109° (aus Benzol/Petroläther), Lit.<sup>4)</sup>: 109–110°.

2. *Glycerin-1-trityläther-2.3-bis-[4-nitro-benzoat] (II)*: Analog den Angaben von D. T. JACKSON und C. G. KING<sup>5)</sup> sowie P. E. VERKADE und Mitarbb.<sup>4)</sup>. Der Lösung von 10 g *I* in 25 ccm trockenem *Pyridin* setzt man unter Kühlung 13.5 g 4-Nitro-benzoylchlorid portionsweise zu, läßt 4 Tage bei Raumtemperatur stehen, saugt den entstandenen Kristallbrei ab, nimmt ihn (im Scheidetrichter) mit 200 ccm Chloroform unter Zugabe von 200 ccm eiskalter 0.5*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf und extrahiert die wäbr. Phase zweimal mit je 50 ccm Chloroform. Die Chloroformextrakte werden dreimal mit je 100 ccm 0.5*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, zweimal mit je 100 ccm 5-proz. Kaliumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit je 100 ccm Wasser gewaschen, 2 Stdn. über Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform i. Vak. bei 50° (Badtemperatur) abdestilliert. Der Rückstand wird in 150 ccm Äthylacetat unter Erwärmen gelöst, filtriert und mit 200 ccm 99-proz. Äthanol versetzt. Nach eintägigem Aufbewahren im Kühlschrank

<sup>3)</sup> E. FISCHER, M. BERGMANN und H. BÄRWIND, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1589 [1920]; E. FISCHER und E. PFÄHLER, ebenda **53**, 1606 [1920]; E. FISCHER, ebenda **53**, 1621 [1920].

<sup>4)</sup> P. E. VERKADE, J. VAN DER LEE und W. MEERBURG, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **54**, 716 [1935].

<sup>5)</sup> J. Amer. chem. Soc. **55**, 678 [1933].

werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt. Ausb. 15.6 g (82% d. Th.), nach Umkristallisieren aus 100 ccm Äthylacetat unter Zugabe von 150 ccm 99-proz. Äthanol. Ausb. 13.2 g (69% d. Th.), Schmp. 173—174°.

$C_{36}H_{28}N_2O_9$  (632.6) Ber. C 68.34 H 4.46 N 4.43 Gef. C 68.56 H 4.72 N 4.38

3. *Glycerin-1-myristat-2,3-bis-[4-nitro-benzoat]*: In einem trockenen Schlißkölbchen werden 1.03 g (5 mMol) trockenes Silberperchlorat in 35 ccm absol. Nitromethan unter leichtem Erwärmen und Umschütteln gelöst, 2 g Drierite, sodann nach Durchschütteln und kurzem Stehenlassen 3.16 g (5 mMol) *II* und nach weiterem kurzen Stehenlassen 1.23 g (5 mMol) frisch dest. Myristinsäurechlorid zugegeben. Nach einigen Min. läßt man zu der gelbrot gefärbten Reaktionsmischung trockenes Pyridin bis zur Entfärbung zutropfen, gibt 50 ccm Äthylacetat zu, erwärmt leicht, saugt von Drierite und Silberchlorid ab und destilliert aus dem Filtrat das Lösungsmittel ab. Man nimmt aus dem Rückstand das Triacylglycerid in 75 ccm Petroläther unter leichtem Erwärmen auf, saugt von *N*-Trityl-pyridiniumperchlorat ab, wäscht mit 20 ccm Petroläther nach und destilliert den Petroläther i. Vak. (Wasserbad) ab. Den Rückstand nimmt man in 30 ccm heißem 99-proz. Äthanol auf, saugt ab und saugt nach 2stdg. Aufbewahren des Filtrats im Kühlschrank die ausgefallenen Kristalle ab. Ausb. 2.55 g (85% d. Th.), Schmp. 66—68°.

$C_{31}H_{40}N_2O_{10}$  (600.6) Ber. C 61.98 H 6.71 N 4.66 Gef. C 61.41 H 6.79 N 4.93

4. *Glycerin-1-palmitat-2,3-bis-[4-nitro-benzoat]*: a) Aus 1.03 g (5 mMol) trockenem Silberperchlorat in 35 ccm absol. Nitromethan, 2.0 g Drierite, 3.16 g (5 mMol) *II* und 1.37 g (5 mMol) frisch dest. Palmitinsäurechlorid, wie unter 3. beschrieben. Ausb. 2.7 g (86% d. Th.), Schmp. 68—70°, nach Umkristallisieren aus 70 ccm 99-proz. Äthanol 2.3 g (73% d. Th.), Schmp. 70—71°.

$C_{33}H_{44}N_2O_{10}$  (628.7) Ber. C 63.04 H 7.05 N 4.46 Gef. C 63.03 H 6.77 N 4.81

b) Der Lösung von 1.65 g (5 mMol) *Glycerin-1-palmitat* (s. unter 12.) in 15 ccm trockenem Pyridin werden unter ständigem Schütteln und Kühlen portionsweise 2.0 g (11 mMol) 4-Nitro-benzoylchlorid, in 7 ccm trockenem Chloroform gelöst, zugesetzt. Die Reaktionsmischung wird nach 2 Tagen (bei Raumtemperatur) in 100 ccm Eiswasser eingegossen und dieses Gemisch zunächst mit 80 ccm, dann zweimal mit je 50 ccm Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformauszüge werden zweimal mit je 40 ccm 0.5*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, einmal mit 40 ccm 5-proz. Kaliumhydrogencarbonatlösung und einmal mit 50 ccm Wasser gewaschen, dann 2 Stdn. über Natriumsulfat getrocknet und abgesaugt; sodann wird das Lösungsmittel i. Vak. (Badtemperatur 50°) abdestilliert. Den Rückstand löst man in 10 ccm Chloroform, gibt 30 ccm 99-proz. Äthanol zu und saugt nach eintägigem Aufbewahren im Kühlschrank das ausgefallene Produkt ab. Ausb. 2.5 g (79% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 70—71°.

5. *Glycerin-1-stearat-2,3-bis-[4-nitro-benzoat]* (*III*): a) Aus 1.03 g (5 mMol) trockenem Silberperchlorat in 35 ccm absol. Nitromethan, 2.0 g Drierite, 3.16 g (5 mMol) *II* und 1.15 g (5 mMol) frisch dest. Stearinsäurechlorid, wie unter 3. beschrieben. Ausb. 2.6 g (79% d. Th.), Schmp. 68—70°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus je 70 ccm 99-proz. Äthanol 1.5 g (45% d. Th.), Schmp. 71—72°.

$C_{35}H_{48}N_2O_{10}$  (656.8) Ber. C 64.00 H 7.36 N 4.27 Gef. C 63.35 H 6.97 N 4.55

b) Aus 1.79 g (5 mMol) *Glycerin-1-stearat* (*V*) (s. unter 13.) in 15 ccm trockenem Pyridin und 2.0 g (11 mMol) 4-Nitro-benzoylchlorid in 7 ccm trockenem Chloroform, wie unter 4. beschrieben. Ausb. 2.8 g (85% d. Th.), Schmp. 60—64°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus je 60 ccm 99-proz. Äthanol Ausb. 1.5 g (45% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 71—72°.

6. *Glycerin-1.3-dimyristat-2-[4-nitro-benzoat]*: Aus 2.07 g (10 mMol) trockenem Silberperchlorat in 35 ccm absol. Nitromethan, 2.00 g Drierite, 3.63 g (5 mMol) *Glycerin-1.3-ditrityläther-2-[4-nitro-benzoat]*<sup>6)</sup> und 2.45 g (10 mMol) frisch dest. *Myristinsäurechlorid*, wie unter 3. beschrieben. Der Rückstand wird in 60 ccm 99-proz. Äthanol aufgenommen und abgesaugt, die nach eintägigem Belassen des Filtrats im Kühlschränk ausgefallenen Kristalle werden abgesaugt. Ausb. 2.6 g (79% d. Th.), nach Umkristallisieren aus 60 ccm 99-proz. Äthanol Ausb. 2.0 g (60% d. Th.), Schmp. 50–51°.

$C_{38}H_{63}NO_8$  (661.9) Ber. C 68.95 H 9.59 N 2.12 Gef. C 68.23 H 9.35 N 2.23

7. *Glycerin-1.3-dipalmitat-2-[4-nitro-benzoat]*: Aus 2.07 g (10 mMol) trockenem Silberperchlorat in 35 ccm absol. Nitromethan, 2.0 g Drierite, 3.63 g (5 mMol) *Glycerin-1.3-ditrityläther-2-[4-nitro-benzoat]*<sup>6)</sup> und 2.75 g (10 mMol) frisch dest. *Palmitinsäurechlorid*, wie unter 6. beschrieben. Ausb. 2.8 g (78% d. Th.), Schmp. 50–52°, nach Umkristallisieren aus 60 ccm 99-proz. Äthanol Ausb. 2.2 g (61% d. Th.), Schmp. 53–54°.

$C_{42}H_{71}NO_8$  (718.0) Ber. C 70.22 H 9.98 N 1.95 Gef. C 69.59 H 9.62 N 2.03

8. *Glycerin-1.3-distearat-2-[4-nitro-benzoat]*: Aus 2.07 g (10 mMol) trockenem Silberperchlorat in 35 ccm absol. Nitromethan, 2.0 g Drierite, 3.63 g (5 mMol) *Glycerin-1.3-ditrityläther-2-[4-nitro-benzoat]*<sup>6)</sup> und 3.03 g (10 mMol) frisch dest. *Stearinsäurechlorid*, wie unter 6. beschrieben. Ausb. 3.1 g (80% d. Th.), Schmp. 50°, nach Umkristallisieren aus 60 ccm 99-proz. Äthanol Ausb. 2.5 g (64% d. Th.), Schmp. 54–55°.

$C_{46}H_{79}NO_8$  (774.1) Ber. C 71.35 H 10.30 N 1.81 Gef. C 70.85 H 10.00 N 1.94

9. *Glycerin-1.3-dipalmitat-2-stearat*: Aus 1.66 g (8 mMol) trockenem Silberperchlorat in 30 ccm absol. Nitromethan, 2 g Drierite, 3.37 g (4 mMol) *Glycerin-1.3-ditrityläther-2-stearat*<sup>7)</sup> und 2.2 g (8 mMol) frisch dest. *Palmitinsäurechlorid*, wie unter 6. beschrieben. Ausb. 2.6 g (78% d. Th.), Schmp. 52–55°, nach Umkristallisieren aus 40 ccm Äther Ausb. 2 g (60% d. Th.), Schmp. 59–60°, Lit.<sup>8)</sup>: 59°.

10. *Glycerin-1-palmitat-2.3-distearat*: a) Aus 1.03 g (5 mMol) trockenem Silberperchlorat in 35 ccm absol. Nitromethan, 2.0 g Drierite, 4.34 g (5 mMol) *Glycerin-1-trityläther-2.3-distearat*<sup>4)</sup> und 1.37 g (5 mMol) frisch dest. *Palmitinsäurechlorid*, wie unter 3. beschrieben. Nach der Pyridinzugabe wird das ausgefallene Triacylglycerid in Aceton gelöst. Den erhaltenen Rückstand nimmt man in 100 ccm Äther unter Aktivkohle-Zusatz auf, saugt ab und saugt die nach eintägigem Aufbewahren des Filtrats im Kühlschränk ausgefallenen Kristalle ab. Ausb. 3.0 g (70% d. Th.), Schmp. 59°, nach Umkristallisieren aus 100 ccm Äther Ausb. 2.8 g (65% d. Th.), Schmp. 60–61°, Lit.<sup>9)</sup>: 61°.

b) Nach C. AMBERGER und C. BROMIG<sup>10)</sup> aus 1.65 g (5 mMol) *Glycerin-1-palmitat* in 15 ccm trockenem Pyridin und 3.3 g (11 mMol) frisch dest. *Stearinsäurechlorid* in 5 ccm trockenem Chloroform nach 5tägigem Belassen bei Raumtemperatur und Aufarbeiten, wie unter 4. b) beschrieben. Der nach Abdestillieren des Chloroforms erhaltene Rückstand wird in 100 ccm Äther unter Aktivkohle-Zusatz aufgenommen, erwärmt und abgesaugt. Nach 2tägigem Aufbewahren im Kühlschränk werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt, Ausb. 3.6 g (84% d. Th.), Schmp. 55–57°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus je 100 ccm Äther Ausb. 2.8 g (65% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 60–61°.

<sup>6)</sup> B. HELFERICH und H. SIEBER, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **175**, 311 [1928].

<sup>7)</sup> P. E. VERKADE, J. VAN DER LEE und W. MEERBURG, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **56**, 613 [1937].

<sup>8)</sup> T. MALKIN und M. L. MEARA, J. chem. Soc. [London] **1939**, 103.

<sup>9)</sup> M. G. R. CARTER und T. MALKIN, J. chem. Soc. [London] **1939**, 577.

<sup>10)</sup> Biochem. Z. **130**, 252 [1922].

11. *Glycerin-tripalmitat*: Aus 3.1 g (15 mMol) trockenem *Silberperchlorat* in 35 ccm absol. Nitromethan, 2 g Drierite, 4.1 g *Glycerin-tritrityläther*<sup>7)</sup> und 4.11 g frisch dest. *Palmitinsäurechlorid*, wie unter 6. beschrieben. Ausb. 2.6 g (64% d. Th.), Schmp. 62–63°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther Ausb. 2 g (50% d. Th.), Schmp. 63–64°, Lit.<sup>11)</sup>: 65.5°.

12. *Glycerin-1-palmitat*: Nach l.c.<sup>3)</sup> aus 18 g (0.14 Mol) *Glycerin-1.2-isopropylidenäther* (IV)<sup>3)</sup> in 30 ccm trockenem *Pyridin* und 31 g (0.12 Mol) frisch dest. *Palmitinsäurechlorid*. Nach 2 Tagen wird das Reaktionsprodukt in 200 ccm Chloroform unter Zugabe von 200 ccm 0.5 *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aufgenommen und die wäßr. Phase zweimal mit je 50 ccm Chloroform extrahiert; die vereinigten Chloroformextrakte werden nacheinander mit 100 ccm, 80 ccm und 50 ccm 0.5 *n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dann mit 60 ccm 10-proz. Kaliumhydrogencarbonatlösung und zweimal mit je 150 ccm Wasser gewaschen und über Natriumsulfat 3 Stdn. getrocknet. Nach Absaugen wird aus dem Filtrat das Lösungsmittel i. Vak. (Wasserbad) abdestilliert. Der Rückstand wird in 200 ccm Äther aufgenommen, unter Umschütteln mit 200 ccm konz. Salzsäure (*d* 1.19) versetzt und nach l.c.<sup>3)</sup> aufgearbeitet. Ausb. 32 g (75% d. Th.), Schmp. 71–72°, Lit.<sup>3)</sup>: 74–75° und 78–79° (2 Modifikationen).

13. *Glycerin-1-stearat* (V): Aus 18 g (0.14 Mol) *Glycerin-1.2-isopropylidenäther* (IV) in 30 ccm trockenem *Pyridin* und 34.5 g (0.12 Mol) frisch dest. *Stearinsäurechlorid*, wie unter 12. beschrieben. Ausb. 36 g (74% d. Th.), Schmp. 69–72°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus je 500 ccm Äther Ausb. 26 g (53% d. Th.), Schmp. 72–73°, Lit.<sup>3)</sup>: 76–77° und 81–82° (2 Modifikationen).

11) C. E. CLARKSON und T. MALKIN, J. chem. Soc. [London] 1934, 669.

## JOSEF GOUBEAU und HELMUT SCHNEIDER<sup>1)</sup>

### Borin-Anlagerungsverbindungen des Äthylendiamins

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart  
(Eingegangen am 20. Oktober 1960)

Darstellung und Eigenschaften der Anlagerungsprodukte Äthylendiamin:  
BH<sub>3</sub> = 1:2 und 1:1 werden beschrieben. Aus den Infrarotspektren wird für das  
Produkt 1:2 auf eine ringförmige, ionische Struktur geschlossen.

In einer früheren Arbeit wurden die Anlagerungsverbindungen von Bortrimethyl an Äthylendiamin als Ausgangsprodukte für die Synthese von Borstickstoffheterocyclen dargestellt<sup>2)</sup>. Aus denselben Gründen interessierten uns die Anlagerungsverbindungen von Borin an Äthylendiamin. H. J. SCHLESINGER und Mitarbb.<sup>3)</sup> sowie

<sup>1)</sup> H. SCHNEIDER, Diplomarb. Techn. Hochschule Stuttgart 1960.

<sup>2)</sup> J. GOUBEAU und A. ZAPPEL, Z. anorg. allg. Chem. 279, 38 [1955].

<sup>3)</sup> H. J. SCHLESINGER, A. FINCK und Mitarbb., Annual Technical Report, Univ. Chicago 1956.