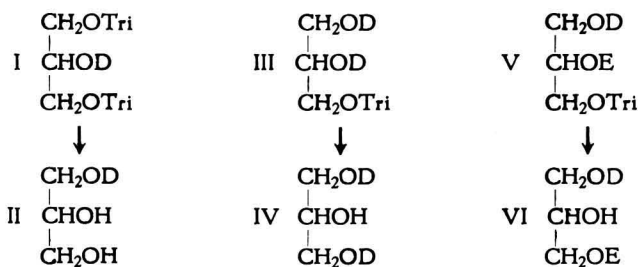


**Chemistry.** — *Neue Methoden für die Synthese von Glyceriden.* II <sup>1)</sup>.  
 Von P. E. VERKADE, J. VAN DER LEE, Frl. J. C. DE QUANT und  
 E. DE ROY VAN ZUYDEWIJN.

(Communicated at the meeting of June 26, 1937).

§ 1. Bisher wurden aus Acyl-tritylglycerolen die Tritylgruppen mit Hilfe einer gesättigten Lösung von Bromwasserstoffsäure in Eisessig <sup>2)</sup> oder in Chloroform <sup>3)</sup> oder besser durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung der gegebenen Substanz in einem geeigneten Lösungsmittel <sup>4)</sup> (z.B. Äther oder Petroläther) abgespalten. Wenn diese Verbindungen einen  $\beta$ -ständigen *Fettsäurerest* enthielten, trat hierbei immer Wanderung dieser Gruppe aus der  $\beta$ - in eine  $\alpha$ -Stellung auf: die  $\beta$ -Acyl- $\alpha\gamma$ -ditritylglycerole I ergaben auf diese Weise dann  $\alpha$ -Monoglyceride II <sup>5)</sup>, während aus den einsäurigen bzw. zweisäurigen  $\alpha\beta$ -Diacyl- $\gamma$ -tritylglycerolen (III bzw. V) dann einsäurige, bzw. zweisäurige  $\alpha\gamma$ -Diglyceride (IV <sup>6)</sup> bzw. VI <sup>7)</sup>) entstanden.

(D bzw. E = *Fettsäurerest*; Tri = Tritylgruppe)



Bei in gleicher Weise erfolgender Detritylierung von Verbindungen der Typen I und III, welche jedoch in der  $\beta$ -Stellung eine Benzoylgruppe oder *p*-Nitrobenzoylgruppe enthielten, — derartige Verbindungen vom Typus V sind noch nicht untersucht —, fand dagegen keine Wanderung der  $\beta$ -ständigen Gruppe statt; auf diese Weise wurden z.B.  $\beta$ -(*p*-Nitro-

<sup>1)</sup> I: VERKADE und VAN DER LEE, Proc. Royal Acad. Amsterdam, **37**, 812 (1934).

<sup>2)</sup> HELFERICH und SIEBER, Z. physiol. Chem. **170**, 31 (1927).

<sup>3)</sup> JACKSON und KING, J. Am. Chem. Soc. **55**, 678 (1933).

<sup>4)</sup> VERKADE, VAN DER LEE und Frl. MEERBURG, Rec. trav. chim. **54**, 716 (1935).

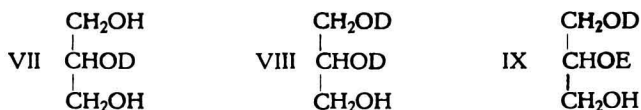
<sup>5)</sup> JACKSON und KING, loc. cit.; vergl. VERKADE, VAN DER LEE und Frl. MEERBURG, Rec. trav. chim. **56**, 613 (1937).

<sup>6)</sup> JACKSON und KING, loc. cit.; VERKADE, VAN DER LEE und Frl. MEERBURG, Rec. trav. chim. **54**, 716 (1935); vergl. VERKADE und VAN DER LEE, ibid. **55**, 267 (1936).

<sup>7)</sup> VERKADE und VAN DER LEE, loc. cit.

benzoyl) glycerol und  $\alpha\beta$ -Dibenzoylglycerol hergestellt. Dieser merkwürdige Gegensatz sei hier nur erwähnt; er braucht uns jetzt nicht weiter zu beschäftigen.

In einer schon zitierten Abhandlung <sup>4)</sup> haben VERKADE, VAN DER LEE und Frl. MEERBURG die Frage aufgeworfen, ob die Detritylierung auf katalytisch-reduktivem Wege in neutralem Milieu ausgeführt werden kann und unter solchen Umständen die Wanderung von  $\beta$ -ständigen Fettsäureresten vielleicht unterbleibt. Sie dachten dabei an die gleich näher zu besprechende Methode von BERGMANN und CARTER <sup>8)</sup> für die Herstellung von  $\beta$ -Monoglyceriden, daneben u.a. auch an Angaben von STIMMEL und KING <sup>9)</sup> über die Umlagerung von  $\beta$ - in  $\alpha$ -Monopalmitin unter Einfluss von Säure oder Base. Es hat sich uns nunmehr gezeigt, dass eine solche Detritylierungsweise in der Tat möglich ist. Durch Schütteln von Acyl-tritylglycerolen, suspendiert in absolutem Aethanol, bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium auf aktiver Kohle <sup>10)</sup> als Katalysator werden die Tritylgruppen in Form von Triphenylmethan abgespalten; Verbindungen vom Typus I ergeben dabei  $\beta$ -Monoglyceride VII, während aus denjenigen der Typen III, bezw. V dann *einsäurige*, bezw. *zweisäurige*  $\alpha\beta$ -Diglyceride (VIII, bezw. IX) erhalten werden. In den bisher untersuchten Fällen machte die Trennung der beiden Reaktionsprodukte keinerlei Schwierigkeit; die erhaltenen Glyceride waren sehr rein und die Ausbeuten sehr gut. Als einziger, übrigens unerheblicher Einwand gegen dieses neue Verfahren könnte angeführt werden, dass die Detritylierung langsam verläuft.



Die Struktur der erhaltenen Glyceride ist nötigenfalls leicht und mit völliger Sicherheit zu bestimmen. Es erübrigt sich, die verschiedenen Methoden, die hierfür zu Dienste stehen, hier zu besprechen.

Es hat sich uns kürzlich gezeigt, dass schon 1932 MICHEEL <sup>11)</sup> die Detritylierung auf im Prinzip gleicher Weise gelungen war, sei es denn auch bei Verbindungen ganz anderer Art; dieser schüttelte nämlich die betreffenden Substanzen in Eisessig-Lösung bei 40—50° mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinmohr. Für unseren Zweck kam unseres Erachtens Eisessig als Lösungsmittel nicht in Betracht, da in diesem Medium Wanderungen  $\beta$ -ständiger Fettsäurereste keineswegs als ausgeschlossen zu erachten sind. In diesem Zusammenhang ist es interessant, dass MICHEEL vermeldet, bei der Detritylierung auf die genannte Weise von 6-Trityl-2,3,4-triacetyl- $\alpha$ -methylglucosid neben 2,3,4-Triacetyl- $\alpha$ -methylglucosid auch

<sup>8)</sup> Z. physiol. Chem. **191**, 211 (1930).

<sup>9)</sup> J. Am. Chem. Soc. **56**, 1724 (1934).

<sup>10)</sup> Vergl. OTT und SCHRÖTER, Ber. **60**, 624 (1927).

<sup>11)</sup> Ber. **65**, 262 (1932).

das 2,3,6-Isomer erhalten zu haben, sodass hier Wanderung einer Acetylgruppe stattgefunden hat.

§ 2. Für die Herstellung von  $\beta$ -*Monoglyceriden* war bereits eine schöne Methode von BERGMANN und CARTER<sup>8)</sup> ausgearbeitet worden. Durch Einwirkung eines Acylchlorids auf  $\alpha\gamma$ -Benzylidenglycerol (2-Phenyl-5-hydroxy-[1.3-dioxacyclohexan]) in Gegenwart von Pyridin wird ein  $\beta$ -Acyl- $\alpha\gamma$ -benzylidenglycerol erhalten, aus welchem der Benzyldenrest durch Schütteln in alkoholischer Suspension mit Wasserstoff und Palladiummohr bei Zimmertemperatur abgespalten wird. Die Reichweite dieser Methode ist dieselbe wie die der unserigen; beide versagen selbstverständlich, wenn es sich um die Herstellung von  $\beta$ -*Monoglyceriden* mit ungesättigten Säurekomponenten handelt. Ein geringer Vorzug des Verfahrens von BERGMANN und CARTER vor unserem liegt in dem schnelleren Verlauf der katalytischen Reduktion. Ein grosser Nachteil ist demgegenüber der Umstand, dass bei  $\alpha\gamma$ -Benzylidenglycerol und seinen Acylderivaten geometrische Isomerie auftritt; bereits BERGMANN und CARTER selbst<sup>12)</sup> und u.a. auch DAVIES, HEILBRON und JONES<sup>13)</sup> hatten mit hieraus entspringenden Schwierigkeiten zu kämpfen.

Für die Synthese von  $\alpha\beta$ -*Diglyceriden* sind ingeniose, doch sehr unständliche und hierdurch wenig durchsichtige Methoden von BERGMANN und dessen Mitarbeitern<sup>14)</sup> angegeben worden. Wir verzichten darauf, diese Methoden hier zu besprechen, da sie noch nicht gedient haben zur Herstellung von  $\alpha\beta$ -*Diglyceriden*, welche eine oder zwei Fettsäuren als Säurekomponenten enthalten, und es nach unserer Ansicht sehr zweifelhaft oder sogar sehr unwahrscheinlich ist, dass sie sich in solchen Fällen als brauchbar erweisen sollten; Wanderungen  $\beta$ -ständiger Fettsäurereste sind dann wohl fast mit Sicherheit zu erwarten. Es ist unseres Erachtens nicht gewagt, zu behaupten, dass jetzt von uns — mit dem schon genannten Vorbehalt bezüglich ungesättigter Säurekomponenten — die erste allgemein brauchbare Methode zur Synthese einsäuriger und zweisäuriger  $\alpha\beta$ -*Diglyceride* gefunden ist. Als Vorzüge unserer Synthese möge weiter ihre Einfachheit und Durchsichtigkeit genannt werden.

Erwähnt sei noch, dass GRÜN<sup>15)</sup> reines  $\alpha\beta$ -Dipalmitin und  $\alpha\beta$ -Distearin hergestellt hat. Es zeigte sich diesem Forscher nämlich, dass beim Erhitzen der korrespondierenden  $\alpha\gamma$ -*Diglyceride* eine teilweise Umlagerung in den  $\alpha\beta$ -Isomeren eintritt; beide Isomeren konnten durch fraktionierte Kristallisation getrennt werden. Eine allgemeine und praktische Herstellungs-

<sup>12)</sup> Loc. cit., S. 218.

<sup>13)</sup> J. chem. Soc. 1934, 1232.

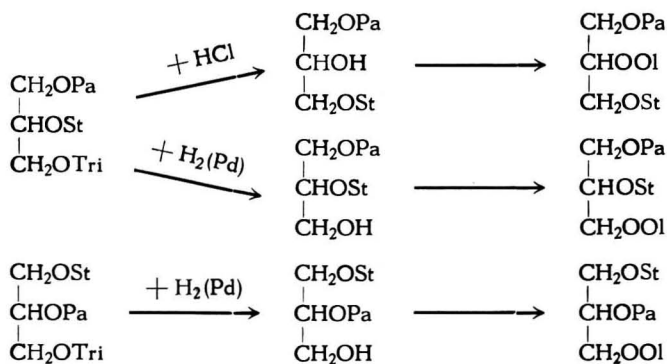
<sup>14)</sup> BERGMANN, BRAND und DREYER, Ber. 54, 936 (1921); vergl. auch BERGMANN, Z. physiol. Chem. 137, 27 (1924).

<sup>15)</sup> Vergl. HEFTER—SCHÖNFELD, Chemie und Technologie der Fette und Fettprodukte, Bd. I, S. 230 (1936); KIRCH, Inaugural-Diss. Technische Hochschule Dresden, 1928.

weise für einsäurige  $\alpha\beta$ -Diglyceride wird aus diesem interessanten Befund wohl kaum hervorgehen.

§ 3. Die nunmehr leicht zugänglich gewordenen zweisäurigen  $\alpha\beta$ -Diglyceride können in bestimmten Fällen mit Erfolg für die Synthese dreisäuriger Glyceride benutzt werden. Als Beispiel geben wir nachstehend ein Schema für die Herstellung der drei Oleyl-palmityl-stearyl-glycerole:

(Ol = Oleyl; Pa = Palmityl; St = Stearyl; Tri = Trityl)



Vor einiger Zeit haben VERKADE, VAN DER LEE und FrI. MEERBURG<sup>16)</sup> in einer analogen Weise die drei Myristyl-palmityl-stearylglycerole hergestellt, jedoch unter Verwendung der zweisäurigen  $\alpha\gamma$ -Diglyceride als Zwischenprodukt. Es unterliegt wohl fast keinem Zweifel, dass auch die drei Oleyl-palmityl-stearylglycerole im Prinzip auf diesem Wege zugänglich sind; es darf nämlich erwartet werden, dass auch bei der Detritylierung von  $\alpha\beta$ -Diacyl- $\gamma$ -tritylglycerolen mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -ständigem Oleylrest in der klassischen Weise Wanderung der  $\beta$ -ständigen Gruppe eintritt. Die Herstellung von Verbindungen dieser Typen — z.B.  $\alpha$ -Stearyl- $\beta$ -oleyl- $\gamma$ -tritylglycerol oder  $\alpha$ -Oleyl- $\beta$ -palmityl- $\gamma$ -tritylglycerol — in reinem Zustande und mit guter Ausbeute bietet jedoch experimentelle Schwierigkeiten dar und zwar wegen der niedrigen Schmelzpunkte dieser Substanzen. Im oben gegebenen Schema wird nun der Gebrauch dieser Substanzen vermieden. Hier dienen als Ausgangsmaterial die beiden Palmityl-stearyl- $\gamma$ -tritylglycerole, deren Herstellung keinerlei Schwierigkeiten darbietet<sup>7)</sup>.

Vorstehendes bezweckt nur, unsere Prioritätsrechte zu sichern und das betreffende Gebiet für uns zu reservieren. Wir werden zu gelegener Zeit anderswo näher auf das Besprochene eingehen und Beweismaterial hierfür anführen.

Rotterdam-Delft, Juli 1937.

<sup>16)</sup> Rec. trav. chim. 56, 365 (1937).