

## 42. Otto Th. Schmidt und Werner Blank<sup>1)</sup>: Die Gallussäure-ester des Glycerins

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 24. September 1955)

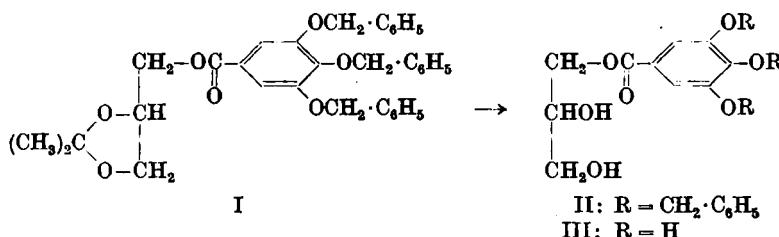
Herrn Professor Dr. Karl Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet

1- und 2-Galloyl-glycerin, 1.2- und 1.3-Digalloyl-glycerin sowie Trigalloyl-glycerin wurden synthetisiert. Alle 5 Ester sind kristallisierte Verbindungen. Bei einigen wurde die kapillarabdichtende Wirkung untersucht.

Im Anschluß an die Synthese einiger Gallussäure-ester der Glucose<sup>2)</sup> schien es uns wünschenswert, unsere dabei gemachten Erfahrungen auf die Synthese galloylierter Glycerine zu übertragen. Von diesen Estern des Glycerins ist lediglich das Trigalloyl-glycerin von E. Fischer und M. Bergmann<sup>3)</sup> beschrieben worden, die es über das Acetat in amorphem Zustand erhalten haben, nachdem sieben Jahre zuvor E. Fischer und K. Freudenberg<sup>4)</sup> über die Carbomethoxy-Verbindung zu einem ebenfalls amorphen Produkt gelangt waren, das wahrscheinlich Trigalloyl-glycerin war.

Bei unseren Synthesen bewährte sich die Verwendung von Tribenzylgallussäure aufs neue. Die Verbindungen zeigen eine ausgesprochene Kri-

Zur Synthese des 1-Galloyl-glycerins (III) setzten wir Acetonglycerin mit Tribenzylgalloyl (= Tbg)-chlorid zu 1-Tbg-2,3-aceton-glycerin (I) um, spalteten die Acetongruppe hydrolytisch (II) und die Benzylgruppen hydrogenolytisch ab.



Ausgehend vom 1,3-Benzal-glycerin gelangten wir zum 2-Tbg-1,3-benzal-glycerin (IV), das bei der Hydrierung mit Palladiumschwarz<sup>5)</sup> unter Verlust

<sup>1)</sup> Dissertat. Heidelberg 1953.

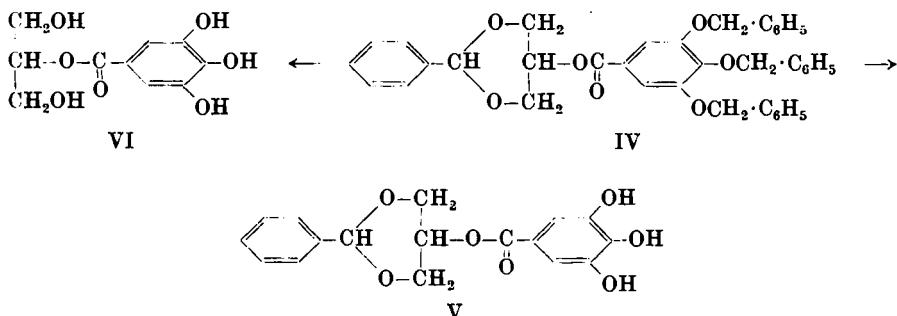
<sup>2)</sup> O. Th. Schmidt u. A. Schach, Liebigs Ann. Chem. 571, 29 [1951].

<sup>8)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 52, 829 [1919].

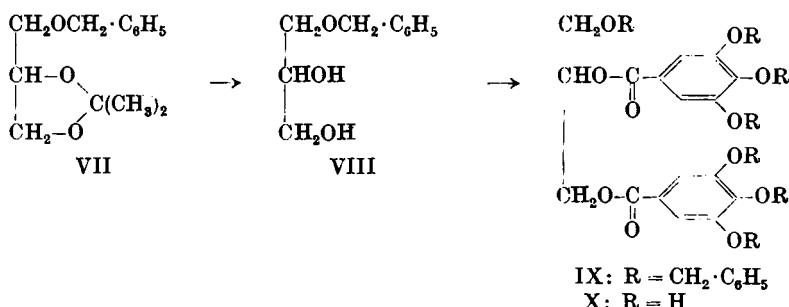
<sup>4)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 45, 915 [1912].

<sup>5)</sup> J. Tausz u. N. v. Putnoky, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1573 [1919].

nur der Benzylgruppen in 2-Galloyl-1,3-benzal-glycerin (V) und mit Palladium(II)-chlorid<sup>6)</sup> in 2-Galloyl-glycerin (VI) übergeführt wurde.



1,2-Digalloyl-glycerin (X) erhielten wir, indem wir Acetonglycerin zu 1-Benzyl-2,3-aceton-glycerin (VII) benzylierten, die Acetongruppe ablösten, das 1-Benzyl-glycerin (VIII) in 1-Benzyl-2,3-bis-tbg-glycerin (IX) umwandelten und zuletzt alle Benzylgruppen mit Wasserstoff und Palladium(II)-chlorid abspalteten.



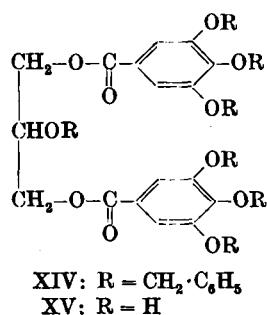
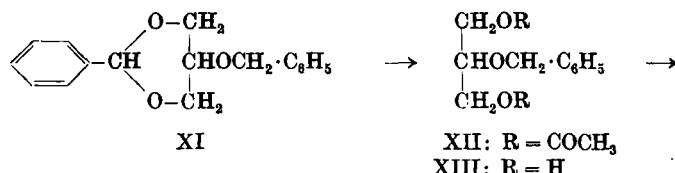
In analoger Weise gelangten wir vom 1,3-Benzal-glycerin zum 2-Benzyl-1,3-benzal-glycerin (XI), spalteten die Benzalgruppe mit Eissessig/Salzsäure ab, wobei das Diacetat XII entstand, und hydrolysierten dieses zum 2-Benzyl-glycerin (XIII). Über Verbindung XIV erhielten wir dann das 1,3-Digalloyl-glycerin (XV).

Schließlich vom unsubstituierten Glycerin ausgehend, kamen wir über Tris-tbg-glycerin leicht zum Trigalloyl-glycerin.

Wir glauben nicht, daß bei einer der durchgeföhrten Synthesen Acylwanderung eingetreten ist. Die beiden Monogalloyl-glycerine unterscheiden sich in den Schmelzpunkten nicht sehr stark; die 1-Verbindung schmilzt bei 190°, die 2-Verbindung bei 178.5°, doch zeigt der Misch-Schmp. eine deutliche Depression. Stark verschieden sind die Schmelzpunkte der Digalloyl-glycerine: die 1,2-Verbindung schmilzt bei 125°, die 1,3-Verbindung bei 256°.

<sup>6)</sup> J. Herok, Dissertat. Heidelberg 1954; vergl. auch O. Th. Schmidt u. W. Staab Chem. Ber. 87, 393 [1954].

Die Gerbstoffreaktionen fehlen bei den Monogalloyl-glycerinen fast völlig, bei 1.2-Digalloyl-glycerin, mehr noch bei der 1.3-Digalloyl-Verbindung sind sie schon stärker ausgeprägt, und bei Trigalloyl-glycerin sind sie stark.



1-Galloyl-glycerin, 1,3-Digalloyl-glycerin und Trigalloyl-glycerin zeigten, nach der Methode von A. F. Hecht<sup>7)</sup> am Meerschweinchen geprüft, bei einer Dosierung von 30 mg/kg, in dest. Wasser gelöst intraperitoneal verabreicht, kapillarabdichtende Wirkung<sup>8)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir aufrichtig für die Gewährung von Mitteln.

#### Beschreibung der Versuche

1. 1-Tribenzylgalloyl-2,3-aceton-glycerin (I): Zu 10 g frisch dest. Aceton-glycerin<sup>9)</sup> und 38 g Tribenzylgalloyl-chlorid<sup>10)</sup> wird ein Gemisch aus 90 g absolut. Chloroform und 18 g frisch dest. Chinolin gegeben. Beim Umschütteln entsteht eine klare, leicht blau gefärbte Lösung. Diese wird zunächst einen Tag bei 40°, dann 6 Tage bei 60° verschlossen aufbewahrt. Die inzwischen schwach braun gewordene Lösung wird mit 100 ccm Chloroform verdünnt, 2 mal mit insgesamt 150 ccm 2*n*HCl, dann mit Wasser, mit gesättigter Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und wiederum mit Wasser ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung hinterläßt nach dem Trocknen und Eindampfen einen hellbraunen Sirup, der in 150 ccm heißem Benzol aufgenommen wird. Nach 24 stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wird eine kleine Menge abgeschiedene Tribenzylgallussäure abgetrennt und die Lösung i. Vak. zur Trockne gedampft. Das hinterbleibende Rohprodukt wird dreimal aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 31 g (73.7% d. Th.).

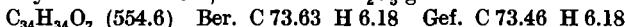
<sup>7)</sup> Jb. Kinderheilkunde 65, 113 [1907].

<sup>8)</sup> Die pharmakologische Untersuchung wurde von Hrn. Dr. M. v. Bubnoff, Pharmakolog. Inst. d. Universität Heidelberg, durchgeführt.

<sup>9)</sup> J. C. Irvine, J. L. A. Macdonald u. Ch. W. Soutar, J. chem. Soc. [London] 107, 343 [1915].

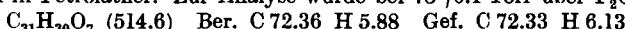
<sup>10)</sup> C. S. Cavallito u. J. S. Buck, J. Amer. chem. Soc. 65, 2140 [1943]; O. Th. Schmidt u. A. Schach, Liebigs Ann. Chem. 571, 29 [1951].

Farblose, prismatische Stäbchen vom Schmp. 83°<sup>11)</sup>, leicht löslich in Chloroform, Dioxan, Tetrahydrofuran, Aceton, Essigester, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff und Äther; in der Wärme löslich in Methanol, Äthanol, Cyclohexan und Wasser, unlöslich in Petroläther. Zur Analyse wurde bei 55°/12 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.



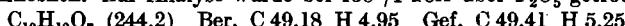
2. 1-Tribenzylgalloyl-glycerin (II): 5 g der Verbindung I werden in 125 ccm Aceton gelöst, mit 45 ccm 2nHCl versetzt und 90 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Darauf lässt man diese Lösung unter starkem Rühren in 1 l Wasser eintropfen, wobei das 1-Tribenzylgalloyl-glycerin in weißen, voluminösen Flocken ausfällt. Die Lösung wird mit 2nNH<sub>3</sub> genau neutralisiert, darauf das Rohprodukt abgesaugt. Es wird mehrmals aus Toluol umkristallisiert. Ausb. 2.8 g (60% d. Th.).

Farblose, prismatische Stäbchen vom Schmp. 127.5°, leicht löslich in Chloroform, Dioxan, Tetrahydrofuran und Aceton, schwerer in Essigester, in der Wärme löslich in Methanol, Äthanol, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Cyclohexan und Wasser, unlöslich in Petroläther. Zur Analyse wurde bei 78°/0.1 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.



3. 1-Galloyl-glycerin (III): 1 g Tribenzylgalloyl-glycerin wird in 100 ccm gereinigtem Tetrahydrofuran mit 0.3 g Palladium-Bariumsulfat<sup>12)</sup> (8.5% Palladium enthaltend) hydriert, wobei zu Anfang auf 35–40° erwärmt wird, bis die Wasserstoffaufnahme in Gang kommt. Nach beendigter Reaktion wird filtriert und bei 40° zur Trockne gedampft. Der hinterbleibende Sirup wird beim Verreiben mit wenig Butanol allmählich fest und wird dreimal aus wenig Wasser unter Zusatz von (eisenfreier!) Tierkohle umkristallisiert. Ausb. 395 mg (83% d. Th.).

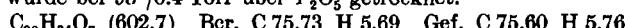
1-Galloyl-glycerin bildet farblose Rhomben vom Schmp. 190°. Es löst sich leicht in Dioxan, Tetrahydrofuran, Aceton, Methanol und Äthanol, schwerer in Wasser; in Chloroform, Essigester, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan, Äther und Petroläther ist es unlöslich. Zur Analyse wurde bei 138°/4 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.



1-Galloyl-glycerin gibt mit 0.1-proz. methanol. Eisen(III)-chlorid-Lösung eine tiefblaue Färbung. Eine 0.5-proz. äthanol. Lösung führt mit dem gleichen Volumen einer 0.5-proz. äthanol. Kaliumacetatlösung nur zu einem schwachen, amorphen Niederschlag. 0.5-proz. Gelatinelösung wird von einer konz. wässrigen Lösung von 1-Galloyl-glycerin nur getrübt. – Die Reaktion mit Arsenäsäure ist negativ. Mit Brucinacetat erfolgt keine Fällung. Beim Schütteln mit Kalkwasser entsteht eine smaragdgrüne Lösung, die nach einiger Zeit trüb und gelbgrün wird und zu einer amorphen Abscheidung führt. Setzt man zu einer verdünnten, wässrigen Lösung von 1-Galloyl-glycerin einige Tropfen einer sehr verd. Lösung von Ammoniumvanadat, so entsteht eine tiefbraungrüne Färbung, die auf Zusatz einiger Tropfen verd. Schwefelsäure schon in der Kälte über Rot und Grün-gelb nach Hellgelb übergeht. – Bei der Schwefelammonprobe wird nur eine schwache Trübung beobachtet.

4. 2-Tribenzylgalloyl-1.3-benzal-glycerin (IV): 6 g 1.3-Benzal-glycerin<sup>13)</sup> werden mit 18 g Tribenzylgalloyl-chlorid in einem Gemisch von 80 ccm absol. Chloroform und 6.5 g Chinolin in der Wärme gelöst und im geschlossenen Gefäß 10 Tage bei 60° aufbewahrt. Darauf wird mit 100 ccm Chloroform verdünnt und, wie bei 1. angegeben, mit 250 ccm 2nHCl usw. gewaschen und aufgearbeitet. Das amorphe Rohprodukt wird mehrmals aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 17.5 g (87% d. Th.).

Die Verbindung bildet farblose, lange, feine Nadeln vom Schmp. 161°. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Dioxan, Tetrahydrofuran und Benzol, schwerer in Aceton. In der Wärme löst sie sich in Essigester und Tetrachlorkohlenstoff, schwerer in Methanol, Äthanol, Cyclohexan und Petroläther, sehr schwer in Äther. In Wasser ist sie unlöslich. Zur Analyse wurde bei 95°/0.4 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

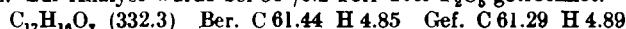


<sup>11)</sup> Alle Schmelzpunkte sind, soweit nicht anders angegeben, korrigiert (Schmelzpunkts-mikroskop „Monoskop“ Boek). <sup>12)</sup> Org. Syntheses **26**, 77 [1946].

<sup>13)</sup> M. Bergmann u. N. M. Carter, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **191**, 211 [1930].

5. 2-Galloyl-1,3-benzal-glycerin (V): 720 mg der Verbindung IV werden in 50 ccm gereinigtem Tetrahydrofuran in Gegenwart von 100 mg Palladiummohr hydriert, wobei zu Anfang auf 30° gebracht wird. Nach Aufnahme von 151 ccm Wasserstoff (ber. für 3 Moll. 133 ccm) kommt die Hydrierung zum Stillstand. Man trennt den Katalysator ab und läßt die Lösung langsam eindunsten. Das schwach gelbe, rohe Kristallat wird dreimal aus Aceton/Wasser umkristallisiert. Ausb. 370 mg (93.2% d. Th.).

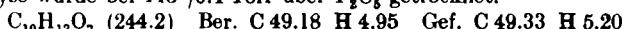
2-Galloyl-1,3-benzal-glycerin bildet farblose, prismatische Stäbchen vom Schmp. 230°. Es löst sich leicht in Dioxan, Tetrahydrofuran, Aceton und Methanol, schwerer in Äthanol und Äther. In der Wärme löst es sich verhältnismäßig leicht in Essigester, schwerer in Wasser. In Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan und Petroläther ist es unlöslich. Mit methanol. Eisen(III)-chlorid-Lösung gibt es eine tiefblaue Farbreaktion. Zur Analyse wurde bei 80°/0.2 Torr über  $P_2O_5$  getrocknet.



6. 2-Galloyl-glycerin (VI): 150 mg Palladium(II)-chlorid werden in 80 ccm absol. Methanol hydriert. Darauf wird das Methanol abdekantiert und das Palladium zur Entfernung der entstandenen Chlorwasserstoffäsäre dreimal mit je 80 ccm Methanol in der Schüttelente gewaschen. Zu dem so bereiteten Katalysator werden 1.5 g 2-Tribenzylgalloyl-1,3-benzal-glycerin (IV) in 100 ccm absol. Methanol gegeben und bei einer Starttemperatur von 30° hydriert. Nach Aufnahme von 300 ccm Wasserstoff (ber. für 5 Moll. 278 ccm) kommt die Reaktion zum Stillstand. Bei der Aufarbeitung hinterbleibt ein schwach gelbes Rohrkristallat, das in Aceton gelöst und mit Cyclohexan bis zur gerade wieder verschwindenden Trübung versetzt wird. Nach mehreren Stunden setzt die Kristallisation ein und wird durch weitere Zugabe von Cyclohexan vervollständigt. Diese Umkristallisation wird noch einige Male wiederholt. Ausb. 600 mg (98% d. Th.).

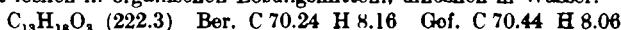
2-Galloyl-glycerin bildet farblose, kleine, prismatische Stäbchen vom Schmp. 178.5°. Der Misch-Schmp. mit 1-Galloyl-glycerin (III, Schmp. 190°) wurde bei 168° (unscharf) beobachtet. Die Verbindung ist leicht löslich in Dioxan, Tetrahydrofuran, Methanol, Äthanol, Aceton und Wasser, schwerer in Äther. In der Wärme löst sie sich in Essigester. In Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan und Petroläther ist sie unlöslich. Bei der Eisenchlorid-Reaktion und den Gerbstoffproben verhält sich 2-Galloyl-glycerin wie die isomere 1-Galloyl-Verbindung. Mit Kalkwasser wird eine gelbe Lösung erhalten, aus der ein gelber Niederschlag ausfällt.

Zur Analyse wurde bei 115°/0.4 Torr über  $P_2O_5$  getrocknet.



7. 1-Benzyl-2,3-aceton-glycerin (VII)<sup>14)</sup>: 57 g Acetonglycerin werden mit 87 g gepulvertem Kaliumhydroxyd und 190 g frisch dest. Benzylchlorid versetzt, wobei starke Erwärmung eintritt. Unter sofortigem Ausschluß der Feuchtigkeit wird 6 Std. bei 80° lebhaft gerührt. Die dunkelrote Farbe der Lösung geht im Verlauf der Reaktion in Gelbrot über. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und dreimal mit je 80 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformlösungen werden gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und bei 13 Torr eingedampft. Die hinterbleibende, tiefgelbe Flüssigkeit wird zweimal bei 0.05 Torr destilliert, wobei die Hauptmenge bei 90–101° bzw. 99–100° übergeht. Ausb. 77 g (80.3% d. Th.).

1-Benzyl-2,3-aceton-glycerin ist eine farblose, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit, leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.



8. 1-Benzyl-glycerin (VIII)<sup>14)</sup>: 25 g der Acetonverbindung werden in 100 ccm Aceton mit 120 ccm 2nHCl 6 Tage bei 20° verschlossen aufbewahrt. Darauf werden

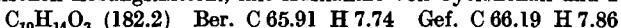
<sup>14)</sup> C. F. Boehringer & Söhne, G.m.b.H., Dtsch. Reichs Pat. 403050 vom 6. 8. 1921; C. 1925 I, 293.

<sup>15)</sup> C. F. Cross u. J. M. Jacobs (J. Soc. chem. Ind. 45, T 320; C. 1926 II, 2155) haben 1-Benzyl-glycerin durch Umsetzung von Natrium-glycerat und Benzylchlorid dargestellt, jedoch nicht rein erhalten.

A. Fairbourne, G. Ph. Gibson u. D. W. Stephens (J. chem. Soc. [London] 1931, 445) beschreiben die Darstellung aus Benzylalkohol, NaOH und  $\alpha$ -Monochlorhydrin, E. Baer u. F. Martin (J. biol. Chemistry 198, 835 [1951]) diejenige des D-1-Benzyl-glycerins.

300 ccm Wasser zugegeben, unter starkem Rühren mit  $2n\text{NH}_3$  genau neutralisiert und dreimal mit je 80 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Auszüge werden mit Natriumsulfat getrocknet und bei gewöhnlichem Druck eingedampft. Der Rückstand, eine gelbliche, stark viscose Flüssigkeit, wird bei 0.15 Torr destilliert, wobei die Hauptmenge bei 136–138° übergeht. Das Destillat wird über gegliedertem Natriumsulfat getrocknet, abgesaugt und nochmals destilliert. Ausb. 9.3 g (45% d. Th.).

1-Benzyl-glycerin ist eine farblose, hygroskopische Flüssigkeit von der Viscosität etwa des Glycerins, die bei 136.5°/0.1 Torr siedet. Es löst sich in der Kälte in Wasser und in organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Cyclohexan und Petroläther.

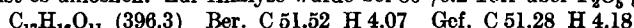


9. 1-Benzyl-2,3-bis-tribenzylgalloyl-glycerin (IX): 3.5 g 1-Benzyl-glycerin und 21 g Tribenzylgalloyl-chlorid werden in einer Mischung von 15 g Chinolin und 70 ccm absol. Chloroform warm gelöst und dann in verschlossenem Gefäß 10 Tage bei 60° aufbewahrt. Danach wird mit 200 ccm Chloroform verdünnt und, wie unter 1. angegeben, gewaschen und aufgearbeitet. Das von überschüssiger Tribenzylgallussäure freie, zunächst amorphe Rohprodukt wird aus Aceton/Wasser, dann mehrfach aus Aceton/Petroläther umkristallisiert. Ausb. 18.5 g (93% d. Th.).

Dic Verbindung bildet farblose, feine Nadeln, die bei 132° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Chloroform, Dioxan, Tetrahydrofuran, Aceton, Essigester, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, in der Wärme löslich in Cyclohexan, schwerer in Methanol, Äthanol und Äther, unlöslich in Petroläther und Wasser. Zur Analyse wurde bei 80°/0.4 Torr über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet.



10. 1,2-Digalloyl-glycerin (X): 150 mg Palladium(II)-chlorid werden, wie unter 6. beschrieben, vorhydriert und ausgewaschen. Darauf wird 1 g der Verbindung IX in 100 ccm absol. Methanol zugefügt und bei einer Starttemperatur von 30° hydriert (Wasserstoffaufnahme 180 ccm statt ber. 152 ccm). Beim Eindunsten der filtrierten Lösung scheiden sich 380 mg (98% d. Th.) Rohkristallizat ab, das dreimal aus Wasser umkristallisiert wird. 1,2-Digalloyl-glycerin bildet farblose, feine Nadeln vom Schmp. 125°. Es löst sich leicht in Aceton, Dioxan, Tetrahydrofuran, Essigester, Methanol, Äthanol und Äther; in der Wärme löst es sich in Wasser; in Chloroform, Cyclohexan und Petroläther ist es unlöslich. Zur Analyse wurde bei 80°/0.2 Torr über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet.

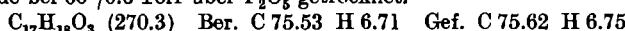


Dic Eisenchlorid-Reaktion ist tiefblau. Mit Kaliumacetat in äthanol. Lösung entsteht nur eine schwache, amorphe Abscheidung. Eine konz. wäßrige Lösung liefert mit 0.5-proz. Gelatinelösung eine Fällung, mit Brucin-acetat eine starke Trübung und nach längerem Aufbewahren eine schwache Abscheidung. Die Arsenprobe ist negativ. Mit Kalkwasser entsteht eine blaue Färbung, nach einiger Zeit ein grüngelber Niederschlag. Mit Ammoniumvanadat wird eine intensiv braungrüne Färbung beobachtet, die auf Zusatz einiger Tropfen verd. Schwefelsäure über Rot und Grünbel nach Gelb umschlägt. Die Schwefelammonprobe ist positiv.

11. 2-Benzyl-1,3-benzal-glycerin (XI)<sup>18)</sup>: 25 g 1,3-Benzal-glycerin werden mit 190 g frisch dest. Benzylchlorid und 47 g gepulvertem Kaliumhydroxyd 6 Stdn. unter Feuchtigkeitsausschluß bei 100° gerührt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und dreimal mit je 80 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformlösungen werden bis zur neutralen Reaktion mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. bis zu einer Badtemperatur von 100° eingedampft. Die hinterbleibende, gelbe Flüssigkeit liefert beim Abkühlen Kristalle, deren Abscheidung durch Zusatz von Petroläther vervollständigt wird. Das Rohprodukt wird dreimal aus Petroläther umkristallisiert. Ausb. 35 g (93% d. Th.). Die Verbindung bildet farblose, prismatische Stäbchen vom Schmp. 80°. Sie löst sich leicht in fast allen Lösungsmitteln.

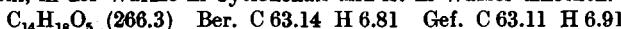
<sup>18)</sup> H. L. White (J. Amer. chem. Soc. 74, 3451 [1952]) beschreibt die Darstellung dieser Verbindung durch 4stdg. Erhitzen von 2-Acetyl-1,3-benzal-glycerin mit Benzylchlorid und KOH in Xylol auf dem Dampfbad mit 68% Ausbeute, Schmp. 77–78°.

In Cyclohexan und Wasser, schwerer in Petroläther, löst sie sich nur in der Wärme. Zur Analyse wurde bei 60°/0.6 Torr über  $P_2O_5$  getrocknet.

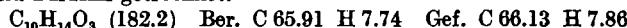


12. 2-Benzyl-1.3-diacetyl-glycerin (XII): 40 g der Verbindung XI werden in 150 ccm Eisessig gelöst, auf 60° erwärmt, sodann tropfenweise mit 38 ccm konz. Salzsäure versetzt und anschließend noch 1 Stde. lang auf 60° gehalten. Nach Abkühlen wird mit Kalilauge neutralisiert und dreimal mit je 150 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die über Natriumsulfat getrocknete Chloroformlösung hinterläßt beim Eindampfen eine stark nach Benzaldehyd riechende Flüssigkeit, die bei 11 Torr bis zu einer Temperatur von 150° abdestilliert wird. Der Rest geht bei 140.5–142.5°/0.2 Torr über und wird durch erneute Destillation gereinigt. Ausb. 24.7 g (62% d. Th.).

2-Benzyl-1.3-diacetyl-glycerin ist eine farblose Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0,2</sub> 142° und etwas weniger viscos als Glycerin. Es löst sich in der Kälte in fast allen organischen Lösungsmitteln, in der Wärme in Cyclohexan und ist in Wasser unlöslich.



13. 2-Benzyl-glycerin (XIII): 20 g der Diacetylverbindung XII werden mit 400 ccm 1 n methanol. NaOH 2 Stdn. unter Rückflußkühlung gekocht. Nach dem Erkalten wird mit währ. Salzsäure neutralisiert, i. Vak. bis auf 200 ccm eingedampft und dreimal mit je 100 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten Chloroformlösungen werden über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Die hinterbleibende, farblose Flüssigkeit siedet bei 148–150°/0.2 Torr. Nach wiederholter Destillation (149°/0.2 Torr) werden 10.5 g (76% d. Th.) einer farblosen, hygroskopischen, hochviscosen Flüssigkeit erhalten, deren Analyse mit den Werten für 2-Benzyl-glycerin übereinstimmte. Bei mehrtägigem Aufbewahren im Vak.-Exsiccator über Kaliumhydroxyd und Diphosphorpentoxid kristallisiert die Substanz und wird einige Male aus Cyclohexan umkristallisiert. Farblose, an den Enden schräg abgeschnittene Prismen vom Schmp. 40.5° (unkorr.). Leicht löslich in Essigester, Aceton, Chloroform, Dioxan, Tetrahydrofuran, Benzol, Methanol, Äthanol, Äther und Wasser, in der Wärme in Tetrachlorkohlenstoff und schwerer in Cyclohexan und Petroläther. Zur Analyse wurde bei 0.2 Torr über  $P_2O_5$  und Paraffin getrocknet.

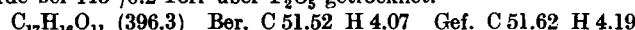


14. 2-Benzyl-1.3-bis-tribenzylgalloyl-glycerin (XIV): 5 g 2-Benzyl-glycerin und 30 g Tribenzylgalloyl-chlorid werden in einem Gemisch von 25 g Chinolin und 100 ccm absol. Chloroform warm gelöst und in verschlossenem Gefäß 10 Tage bei 60° aufbewahrt. Danach wird mit 200 ccm Chloroform verdünnt und, wie bei 1. beschrieben, gewaschen und aufgearbeitet. Das grünliche, amorphe Rohprodukt wird aus Aceton/Wasser, dann zweimal aus Aceton/Petroläther umkristallisiert, Ausb. 26 g (92% d. Th.).

Die Verbindung bildet farblose, feine Nadeln vom Schmp. 143°. Sie löst sich leicht in Chloroform, Dioxan, Tetrahydrofuran, Aceton und Benzol, schwerer in Tetrachlorkohlenstoff. In der Wärme löst sie sich in Äthanol und Cyclohexan, schwerer in Methanol. In Äther, Petroläther und Wasser ist sie unlöslich. Zur Analyse wurde bei 100°/0.2 Torr über  $P_2O_5$  getrocknet.



15. 1.3-Digalloyl-glycerin (XV): Die Hydrierung wird analog 6. und 10. mit Palladium(II)-chlorid, jedoch in Tetrahydrofuran durchgeführt. Das nach Abdustenlassen des Tetrahydrofurans erhaltene Rohprodukt wird dreimal aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 98% d. Th. 1.3-Digalloyl-glycerin, farblose, feine Nadeln vom Schmp. 256°. Es ist leicht löslich in Dioxan, Tetrahydrofuran, Aceton, Methanol und Äthanol; in der Wärme löst es sich in Wasser und etwas schwerer in Essigester; in Chloroform, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan, Petroläther und Äther ist es unlöslich. In den Farb- und Fällungsreaktionen verhält sich 1.3-Digalloyl-glycerin ebenso wie das 1.2-Isomere, jedoch zeigt die 1.3-Verbindung in der Arsensäureprobe die für Gallotannine typische Bildung einer Gallerte, die sich allerdings nach kurzer Zeit wieder löst. Zur Analyse wurde bei 115°/0.2 Torr über  $P_2O_5$  getrocknet.



16. Tris-tribenzylgalloyl-glycerin: 1.5 g wasserfreies Glycerin und 28 g Tribenzylgalloyl-chlorid werden in einem Gemisch von 15 g Chinolin und 80 ccm absol. Chloroform in der Wärme gelöst und im geschlossenen Gefäß 10 Tage bei 60° aufbewahrt. Danach wird mit 200 ccm Chloroform verdünnt und, wie in Versuch 1. beschrieben, ausgewaschen und aufgearbeitet. Das von überschüssiger Tribenzylgallussäure befreite Rohprodukt ist amorph und schwach gelb. Es wird aus Aceton/Wasser zur Kristallisation gebracht und noch viermal aus diesem Lösungsmittelgemisch umkristallisiert. Ausb. 22 g (99% d. Th.).

Die Verbindung bildet farblose, feine Nadeln vom Schmp. 133°. Sie löst sich leicht in Chloroform, Dioxan, Tetrahydrofuran, Aceton und Benzol, schwerer in Essigester und Tetrachlorkohlenstoff. In der Hitze löst sie sich in viel Cyclohexan und ist in Methanol, Äthanol, Äther und Petroläther und Wasser unlöslich. Zur Analyse wurde bei 110°/0.2 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Kaliumhydroxyd getrocknet.

C<sub>67</sub>H<sub>74</sub>O<sub>15</sub> (1359.5) Ber. C 76.86 H 5.49 Gef. C 76.60 H 5.42

17. Trigalloyl-glycerin: Die Hydrierung wird analog 6. und 10., jedoch in Tetrahydrofuran durchgeführt (3 g der vorstehenden Verbindung, 200 mg PdCl<sub>2</sub>, 100 ccm Tetrahydrofuran, 25° Starttemperatur). Nach Abtrennen des Katalysators lässt man die Lösung eindunsten. Das schwach gelbe, noch amorphe Rohprodukt (1.2 g, 99% d. Th.) wird in sehr wenig Aceton in der Wärme gelöst, filtriert und mit Wasser bis zur gerade noch verschwindenden Trübung versetzt. Nach mehrstündigem Aufbewahren scheidet sich die Verbindung kristallisiert aus und wird noch zweimal aus Aceton/Wasser umkristallisiert.

Trigalloyl-glycerin bildet farblose, kleine, an den Enden spitz zulaufende Kristalle von linsenförmigem Querschnitt. Schmp. 155°. Es löst sich leicht in Dioxan, Tetrahydrofuran, Aceton, Methanol, Äthanol und heißem Wasser, schwerer in Essigester. In Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexan, Äther und Petroläther ist es unlöslich. Zur Analyse wurde bei 125°/0.2 Torr über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet.

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>15</sub> (548.4) Ber. C 52.56 H 3.68 Gef. C 52.50 H 3.87

Trigalloyl-glycerin gibt eine tiefblaue Eisen(III)-chlorid-Reaktion. Mit Kaliumacetat in äthanol. Lösung entsteht eine amorphe Fällung. Gelatine wird gefällt und auch mit Brucinacetat wird ein Niederschlag erhalten. Sowohl die Arsensäure- wie die Schwefelammonprobe sind positiv. Beim Schütteln mit Kalkwasser entsteht eine intensiv blaue Lösung, aus der nach kurzer Zeit eine grünblaue Abscheidung erfolgt, die allmählich gelbgrün wird. Mit Ammoniumvanadat wird eine tiefbraungrüne Färbung erhalten, die auf Zusatz einiger Tropfen verd. Schwefelsäure schon in der Kälte über Rot und Blau-grün nach Grün übergeht.