

## 274. H. Leonhardt und W. Buscke: Über das Ptero-santalin, einen neuen kristallisierten Farbstoff aus dem roten Sandelholz (Vorläuf. Mitteil.).

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt a. Main.]

(Eingegangen am 6. Juli 1934.)

Vor kurzem berichteten H. Raudnitz, M. Navrátil und P. Benda<sup>1)</sup> über einen Farbstoff aus dem roten Sandelholz, den sie in Form eines kristallisierten Hydrochlorids isoliert und mit Santalin bezeichnet haben. Der eine von uns ist seit längerer Zeit mit der Untersuchung der Inhaltsstoffe des roten Sandelholzes beschäftigt, die vor mehreren Jahren H. Dieterle in Angriff genommen hatte und deren bisherige Ergebnisse in mehreren Veröffentlichungen<sup>2)</sup> und Dissertationen seiner Mitarbeiter niedergelegt sind. Hr. Prof. Dieterle besaß die Freundlichkeit, dem einen von uns dieses Arbeitsgebiet zu überlassen, wofür ihm auch an dieser Stelle verbindlichst gedankt sei. Da sich unsere Untersuchungen in Fortsetzung der genannten Arbeiten sowohl auf die Farbstoffe als auch auf die farblosen Inhaltsstoffe des roten Sandelholzes erstrecken, soll im folgenden, veranlaßt durch die Mitteilung von H. Raudnitz und Mitarbeitern, kurz über einen neuen Farbstoff berichtet werden, den wir aus dem roten Sandelholz isoliert und mit Ptero-santalin bezeichnet haben. Das Ptero-santalin unterscheidet sich von allen bisher bekannten Sandelholz-Farbstoffen, einschließlich des von H. Raudnitz und Mitarbeitern beschriebenen Santalins, dadurch, daß es nicht nur ein kristallisiertes Hydrochlorid liefert, sondern auch selbst in gut ausgebildeten Kristallen zu erhalten ist. Da H. Raudnitz in seiner Mitteilung nur das Santalin-Hydrochlorid, nicht aber das Santalin als gut kristallisierte Verbindung beschreibt, nehmen wir für uns das Recht in Anspruch, im Ptero-santalin den ersten gut kristallisierten Farbstoff aus dem roten Sandelholz dargestellt zu haben.

Zur Gewinnung des Ptero-santalins wird grob gepulvertes Sandelholz mit Äther im Soxhlet-Apparat extrahiert. Zur Anreicherung des Farbstoffes wird dieselbe Extraktionsflüssigkeit für mehrere Extraktionen benutzt. Aus dem konzentrierten Äther-Extrakt scheidet sich allmählich der Farbstoff ab. Man entfernt den Äther und digeriert den im Kolben verbliebenen Rückstand mit kaltem Aceton. Dabei bleibt das rohe Ptero-santalin in Form eines hellroten, kristallinen Pulvers zurück. Die abgesaugte, gut mit Aceton und Äther nachgewaschene Substanz läßt sich nun sofort oder nach weiterer Reinigung über das Hydrochlorid umlösen und kann je nach dem Lösungsmittel in Form zinnoberroter, grünschillernder Blättchen oder in Form von Nadeln von gleicher Farbe gewonnen werden. Das Ptero-santalin besitzt keinen Schmelzpunkt, bei etwa 318° tritt Zersetzung nach vorheriger Dunkelfärbung unter Aufblähen und Schwärzung ein.

Ohne vorerst zu der Frage Stellung zu nehmen, inwieweit Ähnlichkeit oder Identität mit dem Santalin von Raudnitz besteht, möchten wir le-

<sup>1)</sup> B. 67, 1036—1040 [1934].

<sup>2)</sup> Arch. Pharmaz. 264, 1—32 [1926], 267, 81—116 [1929]; M. Engelhardt, Über einen von Perkin als Desoxy-santalin bezeichneten Farbstoff aus dem roten Sandelholz. Dissertat., Frankfurt 1931. E. Oechler, Über das Homopterokarpin, einen Inhaltsstoff des roten Sandelholzes. Dissertat., Frankfurt 1934.

diglich betonen, daß die weitere Untersuchung des Ptero-santalins im Gange ist. Wir haben außer dem Hydrochlorid ein krystallisiertes Pikrat, sowie krystallisierte Acetyl- und Benzoylprodukte dargestellt, worüber wir, ebenso wie über das spektrale Verhalten von Ptero-santalins und Ptero-santalins-Hydrochlorid und über unsere weiteren Ergebnisse in Kürze an anderer Stelle berichten werden.

**275. Alexander Schönberg: Über die Diradikal-Formel des Rubrens und über die Konstitution seines dissoziierbaren Peroxyds, II. Mittel. <sup>1)</sup>: Erwiderung auf die unter gleichem Titel erschienene Arbeit von Charles Dufraisse.**

(Eingegangen am 23. Juni 1934.)

In seiner soeben erschienenen Mitteilung <sup>2)</sup> hält mir Ch. Dufraisse vor, daß ich bei meiner letzten Veröffentlichung seine vor einigen Monaten erschienene Publikation <sup>3)</sup> nicht berücksichtigt hätte. Dies ist richtig, sie war mir seinerzeit nur durch das Zentralblatt-Referat <sup>3a)</sup> bekannt. Dieses enthält einige wertvolle Ergebnisse der Dufraisseschen Untersuchungen nicht (vergl. Abschnitt II dieser Mitteilung), welche mir daher damals unbekannt geblieben sind. Ich bedaure dies sehr, denn sonst hätten einige Zeilen meiner jüngsten Veröffentlichung anders gelautet. — Zweck dieser Mitteilung ist, die weit übertriebenen Prioritäts-Ansprüche von Ch. Dufraisse auf ihr richtiges Maß zurückzuführen, und auf seine Einwürfe zu erwidern.

I. Über die Fähigkeit des Rubrens, in ein Biradikal überzugehen: Das Kernstück meiner damaligen Ausführungen: Rubren (I), eine in der Dunkelheit nicht oxydable Verbindung, wird durch das Licht in das Biradikal (II) übergeführt, und dieses ist mit Hilfe seiner beiden 3-wertigen Kohlenstoffatome fähig, Luft-Sauerstoff zu addieren. — Von diesen Überlegungen ist in dem Aufsatz des Hrn. Dufraisse nichts enthalten, nicht einmal andeutungsweise wird auseinandergesetzt, daß Rubren durch irgendwelche Einflüsse in ein Biradikal übergehen könnte. Hierauf sei hingewiesen, weil die einleitenden Worte von Hrn. Dufraisse den Leser zu einer gegenteiligen Ansicht verleiten können, dies m. E. sogar der Fall sein muß. Diese lauten: „In seiner kürzlich erschienenen Arbeit stellt A. Schönberg Resultate als neu hin, die zum größten Teil von meinen Mitarbeitern und mir schon früher veröffentlicht worden sind. Besonders habe ich die Diradikal-Formel der Rubrene II. . . . vor ihm publiziert.“



<sup>1)</sup> I. Mittel.: B. **67**, 633 [1934].

<sup>2)</sup> B. **67**, 1021 [1934].

<sup>3)</sup> Bull. Soc. chim. France [4] **53**, 837—840 [1933].

<sup>3a)</sup> C. **1934**, I 1040.