

Wasser. Der Farbstoff scheidet sich dabei in roten Flocken ab, die filtriert und auf bekannte Weise mehrfach umgefällt werden. Im trocknen Zustand bildet der Farbstoff ein braunrotes Pulver, das im Röhrchen bei 215° erweicht, aber keinen eigentlichen Schmelzpunkt aufweist. Bei noch höherer Temperatur tritt Zersetzung ein. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff violett, in Alkohol (schwer) orangefarben. Leichter löslich ist er in Aceton. Natronlauge vertieft die Farbe nach orangerot⁶⁾.

0.0213 g Sbst.: 1.33 ccm 0.1-n. HCl.

$C_{13}H_9N_2 \cdot C_6H_2(OH)_3$. Ber. N 8.81. Gef. N 8.76.

Fluorenazopyrogallol: Aus der alkohol. Reaktionslösung fällt der Farbstoff beim Verdünnen mit Wasser in braunen Flocken aus. Nach mehrmaligem Umfällen bildet er im trocknen Zustand ein braunes Pulver, das ebenfalls keinen Schmelzpunkt aufweist. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit rotvioletter, in Alkohol und Aceton mit orangeroter Farbe, die mit Natronlauge nach Weinrot umschlägt.

0.0202 g Sbst.: 1.26 ccm 0.1-n. HCl.

$C_{13}H_9N_2 \cdot C_6H_2(OH)_3$. Ber. N 8.81. Gef. N 8.74.

140. Ernst Späth und Josef Schläger: Über die Inhaltsstoffe des roten Sandelholzes. II. Mittel.: Die Konstitution des Pterostilbens.

[Aus d. II. Chem. Laborat. d. Universität Wien.]

(Eingegangen am 24. Juli 1940.)

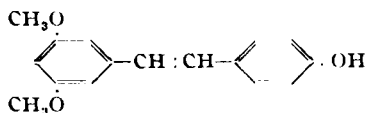
Nach den bisherigen Arbeiten über das rote Sandelholz besteht der ätherische Auszug dieses Pflanzenmaterials aus einer größeren Anzahl von farblosen und farbigen, phenolischen und nichtphenolischen, überwiegend aromatischen Stoffen, deren Abtrennung und Reindarstellung beträchtliche Schwierigkeiten bereiten. Es ist daher begreiflich, daß erst wenige definierte Verbindungen aus dem Sandelholz isoliert worden sind. Dazu gehören die farblosen Stoffe: Homopterocarpin, Pterocarpin und Santal und das intensiv farbige Santalin. Andere Verbindungen, die beschrieben worden sind, dürften voraussichtlich als Gemische anzusprechen sein.

Im Zuge unserer Untersuchungen über diese Pflanzenstoffe haben wir¹⁾ letzthin die Konstitution des Homopterocarpins aufgeklärt. In der vorliegenden Abhandlung beschäftigen wir uns mit der Struktur eines phenolischen Inhaltsstoffes des Sandelholzes, den wir als Pterostilben bezeichnet haben. Die Isolierung geschah in der folgenden Weise: Der in Äther leicht lösliche Teil des ätherischen Extraktes des roten Sandelholzes wurde mit heißem Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen. Der beim Abdampfen dieses Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde in Äther gelöst und mit wäßriger Kalilauge fraktioniert ausgezogen. Die später auftretenden helleren Auszüge wurden nach dem Ansäuern mit Äther ausgeschüttelt und der Rückstand der ätherischen Extrakte aus Benzin krystallisieren gelassen. Nach dem Umlösen

⁶⁾ Arbeitet man in wäßriger Lösung, so fällt ein dunkelvioletttes Produkt aus, das jedoch nur einen N-Gehalt von 7.99 % zeigt. Die überstehende Flüssigkeit ist farblos. Dieses nicht näher untersuchte Produkt ist auch in heißem Alkohol kaum löslich, dagegen in Toluol mit purpurner und in Benzol mit tiefroter Farbe.

¹⁾ E. Späth u. J. Schläger, B. **73**, 1 [1940].

aus Äther-Petroläther erhielten wir farblose Krystalle, die bei 85—86° schmolzen. Diese Verbindung, das Pterostilben, hat die Bruttoformel $C_{16}H_{16}O_3$ und besitzt 2 Methoxygruppen und einen phenolischen Hydroxylrest. Sie ist in verd. wäßriger Kalilauge löslich und wird aus dieser Lösung durch Einleiten von CO_2 wieder ausgefällt. Durch Behandeln mit Diazomethan wird das Phenolhydroxyl methyliert unter Bildung des Pterostilbenmethyläthers vom Schmp. 56—57°. Das Pterostilben ist optisch inaktiv. Es enthält eine leicht hydrierbare Doppelbindung, die nach dem Verfahren von H. Bretschneider und G. Burger²⁾ quantitativ bestimmt werden kann. Bei der Oxydation des Pterostilbens entsteht 3.5-Dimethoxy-benzoesäure (Dimethyläther- α -resorcylsäure), wie der direkte Vergleich durch die Mischprobe erwies. Dadurch ist die eine Hälfte der Pterostilbenmolekel in ihrem Aufbau erkannt. Oxydiert man den Pterostilbenmethyläther, so entsteht neben der schon erhaltenen 3.5-Dimethoxy-benzoesäure die 4-Methoxy-benzoesäure, die durch den Mischschmelzpunkt identifiziert wurde. Das Auftreten von 3.5-Dimethoxy-benzoesäure bei der Oxydation des Pterostilbens—die Isolierung der Anissäure aus den Oxydationsprodukten des Pterostilbenmethyläthers, die Bruttoformel dieses Naturstoffes und das Ergebnis der quantitativen Hydrierung bewiesen, daß dem Pterostilben die folgende



Konstitutionsformel zukommt, daß es demnach als 3.5-Dimethoxy-4'-oxystilben aufzufassen ist.

Demgemäß liegt im Pterostilben der erste oder einer der ersten Vertreter der im Pflanzenreich selten vorkommenden natürlichen Stilbene vor. Es ist zu erwarten, daß im roten Sandelholz noch andere ähnliche Stilbene vorhanden sein werden, z. B. der Methyläther des Pterostilbens und Abkömmlinge dieses Naturstoffes, die nur eine oder keine Methoxygruppe enthalten. Wir hoffen, gelegentlich über die Synthese dieses natürlichen Stilbens berichten zu können.

Beschreibung der Versuche.

700 g geraspeltetes rotes Sandelholz wurden einige Tage mit Äther extrahiert, wobei sich im ätherischen Auszug ein rotes harziges Produkt abschied. Die abgegossene ätherische Lösung wurde eingeeengt, sodann mit 1 l Tetrachlorkohlenstoff versetzt und am absteigenden Kühler der Äther abdestilliert. Nun wurde einige Zeit am Rückflußkühler gekocht, hierauf abkühlen gelassen und von den ungelösten harzigen Produkten durch Filtration getrennt. Die Tetrachlorkohlenstofflösung wurde bei 10 mm abdestilliert und der erhaltene Rückstand in 1 l Äther aufgelöst. Durch diese, in einen größeren Scheidetrichter gefüllte Lösung wurde zuerst 1 l 0.5-proz. wäßrige KOH und schließlich 5-proz. wäßrige Kalilauge durchtropfen gelassen, bis keine phenolischen Bestandteile mehr in der ätherischen Lösung vorhanden waren. Die anfänglichen alkalischen Auszüge waren ziemlich dunkel, später wurden sie heller

²⁾ Chem. Fabrik 10, 124 [1937].

bis farblos. Die dunkleren Lösungen wurden von den helleren getrennt, wobei etwas willkürlich verfahren werden mußte. Jedenfalls wurden die alkalischen Lösungen, sobald sie aus dem Scheidetrichter abgelassen worden waren, sogleich mit verdünnter Salzsäure angesäuert, um Oxydationsvorgänge möglichst hintanzuhalten. Die Flüssigkeiten, die von den helleren und farblosen Auszügen stammten, wurden vereinigt, die in ihnen suspendierten öligen Produkte mit Äther aufgenommen und die erhaltene ätherische Lösung durch Schütteln mit Bleicherde der ehemaligen Firma Skoda Werke-Wetzler A.-G. Wien entfärbt. Nun wurde die ätherische Lösung eingedampft und hierbei dafür Sorge getragen, daß das gelöste Produkt auf den Gefäßwänden möglichst verteilt war. Hierauf wurde mit 500 ccm Benzin versetzt, 1 Stde. gekocht, sodann filtriert und die erhaltene Lösung im Vakuum abdestilliert. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis ein Auszug beim Abdestillieren keinen wesentlichen Rückstand mehr gab. Die vereinigten Auszüge wurden erneut mit 500 ccm Benzin mehrfach ausgekocht. Jeder erhaltene Auszug wurde abgekühlt und nachher durch ein doppeltes Faltenfilter sauber filtriert. Die farblosen klaren Filtrate wurden stehengelassen, wobei sich nach einigen Stdn., oft erst nach Tagen, farblose, kugelige Krystallaggregate ausschieden. Die erhaltenen Krystalle wurden gesammelt, in Äther gelöst und mit Petroläther bei gleichzeitigem Abdampfen des Äthers gefällt. Das Rohprodukt schmolz bei 83—84°. Die Verbindung wurde bei 0.01 mm und 170—180° (Luftbad) destilliert und dann nochmals aus Äther-Petroläther umgelöst. Sie schmolz hierauf bei 85—86°. An vollkommen reinem Material erhielten wir 0.35 g, doch war noch ein beträchtlicher Teil in den Mutterlaugen vorhanden.

Das Pterostilben bildet farblose Krystalle, die in Petroläther recht schwer, in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Die Analyse dieses Stoffes stimmt auf die Formel $C_{16}H_{16}O_3$; die Verbindung enthält zwei Methoxygruppen.

5.083 mg Sbst.: 13.918 mg CO_2 , 2.892 mg H_2O . — 2.886, 3.820 mg Sbst.: 4.11, 5.29 ccm $n_{30}Na_2S_2O_3$.

$C_{16}H_{16}O_3 = C_{14}H_{10}O(OCH_3)_2$. Ber. C 74.96, H 6.30, CH_3O 24.22.

Gef. „ 74.68, „ 6.35, „ 24.55, 23.87.

Das Pterostilben ist optisch inaktiv. In wäßriger Kalilauge ist es löslich und wird daraus durch Einleiten von CO_2 oder Ansäuern mit Mineralsäuren unverändert wieder ausgefällt. Dieses Verhalten charakterisiert diesen Naturstoff als ein Phenol.

Das Pterostilben enthält eine leicht hydrierbare Doppelbindung, die wir nach der Methode von H. Bretschneider und G. Burger²⁾ quantitativ bestimmten. 0.0344 g wurden mit 0.04 g Palladiummohr nach dem mitgeteilten Verfahren bei 17.7° hydriert. Gef. 3040 cmm H_2 , ber. 3010 cmm H_2 (0°, 760 mm). Die Eisessiglösung wurde mit Äther verdünnt, sodann wurde das Pd abfiltriert, die ätherische Lösung mit wäßrigem $KHCO_3$ ausgeschüttelt und hierauf eingedampft. Der ölige Rückstand ging bei 0.01 mm und 150 bis 160° (Luftbad) als dickliche Flüssigkeit über, die nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Bei der Oxydation des Pterostilbens wurde die Dimethyläther- α -resorcyssäure (3.5-Dimethoxy-benzoesäure) gebildet. 0.05 g Pterostilben wurden in 20 ccm heißer 0.5-proz. wäßriger Kalilauge gelöst und hierauf die

abgekühlte Lösung mit 1-proz. wäßrigem KMnO_4 oxydiert. Das KMnO_4 wurde zuerst in kleinen Portionen in der Kälte zugesetzt, später wurde in der Hitze oxydiert. Nach dem Hinzufügen von 30 ccm KMnO_4 -Lösung war die Reaktion zu Ende geführt. Das ausgeschiedene Mangandioxyd wurde mit SO_2 -Wasser in Lösung gebracht, nach dem Eintragen von 6 ccm konz. Salzsäure bei 10 mm von SO_2 befreit und nach dem Versetzen mit Kochsalz mit Äther extrahiert. Der nach dem Vertreiben des Äthers verbleibende Rückstand wurde bei 0.02 mm im Luftbad übergetrieben. Bis 100° gingen Oxalsäure und eine geringe Menge eines farblosen Öles über, bei 120 — 150° folgte ein weißes Sublimat. Die letztere Fraktion, die nochmals bei 0.01 mm und 125° übergetrieben wurde, schmolz bei 186 — 187° . Mischproben mit Anisäure und Veratrumsäure zeigten starke Erniedrigung, ein Zeichen, daß diese ähnlich hochschmelzenden Säuren im Oxydationsprodukt nicht vorlagen. Der Mischschmelzpunkt der Abbausäure mit 3.5-Dimethoxy-benzoessäure vom Schmp. 186 — 187° lag bei der gleichen Temperatur, wodurch das Vorliegen dieser Säure bewiesen war. Die Oxydation wurde noch einmal wiederholt und gab das gleiche Ergebnis.

Der Methyläther des Pterostilbens wurde durch längere Einwirkung von Diazomethan auf die absolut ätherische Lösung des natürlichen Stilbens, die etwas absoluten Methylalkohol enthielt, dargestellt. Das Reaktionsprodukt wurde mit starker Kalilauge ausgeschüttelt, um kleine Mengen des phenolischen Ausgangsmaterials zu entfernen. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde im Hochvakuum übergetrieben. Es trat ein Öl auf, das in wenig Äther gelöst und mit Petroläther versetzt wurde. Durch Kühlen im CO_2 -Schnee und Kratzen erfolgte Krystallisation. Die nochmals umgelösten Krystalle schmolzen bei 56 — 57° und stellten den Monomethyläther des Pterostilbens vor.

2.81 mg Sbst.: 5.55 ccm $n_{30}^{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$.

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_3 = \text{C}_{14}\text{H}_9(\text{OCH}_3)_3$. Ber. CH_3O 34.46. Gef. CH_3O 34.04.

0.144 g dieses Methyläthers wurden in 10 ccm gegen KMnO_4 beständigen Acetons gelöst und bei 20° portionsweise mit insgesamt 0.23 g fein gepulvertem KMnO_4 im Laufe von 12 Stdn. versetzt. Nun wurde Wasser eingetragen, das Aceton durch vorsichtiges Erwärmen verdampft, das Mangandioxyd mit SO_2 in Lösung gebracht, zur Flüssigkeit 5 ccm konz. Salzsäure zugefügt, das überschüssige SO_2 bei 10 mm vertrieben, die SO_2 -freie Lösung mit NaCl bis zur Sättigung versetzt und dann mit Äther extrahiert. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde bei 0.02 mm im Luftbad sublimiert. Das bei 80 — 140° übergegangene fast weiße Sublimat wurde nochmals ganz langsam bei 85° und 0.01 mm übergetrieben. Sobald die Hälfte der Substanz sublimiert war, wurde eine zweite Fraktion gewonnen und die Temperatur auf 130° gesteigert. Die Spitzenfraktion schmolz bei 160 — 170° . Durch zweimaliges Umlösen aus Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 180 — 181° . Da der Mischschmelzpunkt mit 4-Methoxy-benzoessäure keine Erniedrigung aufwies, lag zweifellos diese Verbindung vor. Der zuletzt übergegangene Anteil des Sublimates wurde bei 184° flüssig und war mit der bereits aus Pterostilben erhaltenen 3.5-Dimethoxy-benzoessäure identisch.