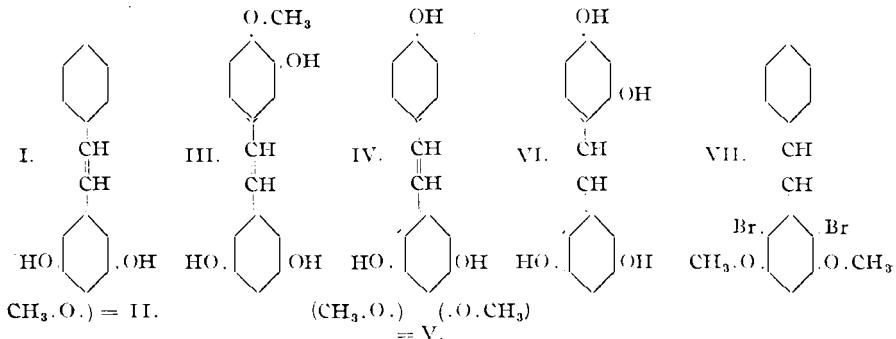


**9. Gunhild Aulin-Erdtman und Holger Erdtman:  
Die phenolischen Inhaltsstoffe des Kiefernkernelholzes. Synthese des  
Pinosylvin-dimethyläthers.**

[Aus d. Central-Laborat. d. Celluloseindustrie, Stockholm.]  
(Eingegangen am 9. November 1940.)

Vor Jahresfrist wurde von dem einen von uns (H. E.) die Isolierung von zwei phenolischen Stilbenderivaten aus dem Kernholz der Kiefer beschrieben, dem Pinosylvin, 3,5-Dioxy-stilben (I), und dessen Monomethyläther (II)<sup>1)</sup>.

Gleichzeitig untersuchte S. Kawamura<sup>2)</sup> ein von ihm aus türkischen Rhabarberwurzeln isoliertes Glucosid, das Rhapoutin, dessen Aglucon, Rhapontigenin, sich als 3,5,3'-Trioxy-4'-methoxy-stilben (III) erwies.



In neuerer Zeit sind weitere Substanzen aufgefunden worden, die dieser neuen Klasse von Naturstoffen vom Stilbentypus angehören.

M. Takaoka<sup>3)</sup> isolierte aus dem von Alkaloiden befreiten Extrakt der weißen Nießwurz, *Veratrum grandiflorum*, das „Resveratrol“ (IV) und das „Oxy-resveratrol“ (VI).

E. Späth und J. Schläger<sup>4)</sup> konnten aus dem roten Sandelholz (*Pterocarpus santalinus*) einen Dimethyläther des Resveratrols, das Pterostilben (V) gewinnen und betrachteten dieses, offenbar weil sie die erwähnten Mitteilungen über Rhapontin und Pinosylvin übersehen haben<sup>4a)</sup>, als „das erste oder eines der ersten“ natürlich vorkommenden Stilbene.

Sämtliche bisher bekanntgewordenen natürlich vorkommenden Stilbene sind somit in 3- und 5-Stellung hydroxyliert<sup>5)</sup>. Es scheint also, daß die Stilbennatur und die 3,5-Dioxy-Struktur dieser Verbindungen in biologischem Zusammenhang stehen und daß diese Stilbenderivate bei der Biosynthese in grundsätzlich ähnlicher Weise entstehen. Zwischen den verschiedenen Pflanzen, aus denen diese Stoffe isoliert worden sind, besteht keine botanische Verwandtschaft.

1) a) Naturwiss. **27**, 130 [1939]; b) A. **539**, 116 [1939].

2) Journ. pharmac. Soc. Japan **58**, 83 [1938] (C. **1939** I, 130).

3) Journ. Fac. Sci. Hokkaido Imp. Univ. Ser. III **3**, 1 [1940] (C. **1940** II, 1302).

4) B. **73**, 881 [1940].

4a) Anm. d. Red.: In einer am 24. Dez. 1940 eingegangenen Abhandl. machen E. Späth u. K. Kromp ebenfalls auf die genannten Veröffentlichungen aufmerksam.

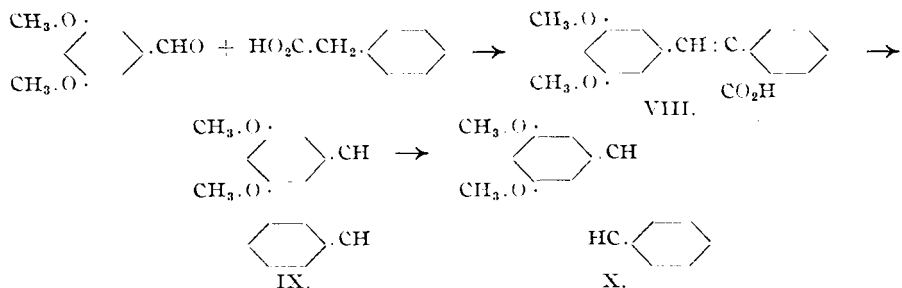
5) Auf das Bilobol aus den Früchten von *Ginkgo biloba* sei ebenfalls verwiesen; vergl. J. Kawamura, C. **1928** II, 2255; S. Furukawa, C. **1935** I, 1070.

Dem Pinosylvin kommt besonderes Interesse zu, nicht nur, weil es den Grundtypus der Reihe darstellt, sondern auch, weil es, wie aus früheren Mitteilungen dieses Instituts hervorgeht, die bekannte Unaufschließbarkeit des Kiefernkernelholzes mit Calciumbisulfit verursacht<sup>6)</sup>.

Ähnlich dem Stilben zeigt Pinosylvin eine leuchtend violette Fluoreszenz in U. V. Licht. Bereits früher hatten E. Hägglund und T. Johnson gefunden, daß Kiefernkernelholz unter der Analysenquarzlampe eine leuchtend violette Fluoreszenz zeigt, welche nach Extraktion des Holzes mit Alkohol oder Aceton verschwindet<sup>7)</sup>.

Die weitere Untersuchung der Bromierung des Pinosylvin-dimethyläthers hat nun ergeben, daß sie unter milden Bedingungen zuerst unter Substitution zweier Wasserstoffatome und Bildung von 2.6-Dibrom-pinosylvin-dimethyläther (VII) verläuft. Die Stellungen der beiden Bromatome gehen aus dem Ergebnis der Oxydation mit Kaliumpermanganat hervor, die neben Benzoesäure 2.6-Dibrom-3.5-dimethoxy-benzoesäure ergibt. Weitere Einwirkung von Brom bewirkt Addition an die Äthylendoppelbindung, wobei außer dem schon beschriebenen Tetrabromderivat ein niedriger schmelzendes diastereomeres Dibromstilbendibromid entsteht.

Zur Synthese des Pinosylvin-dimethyläthers wurde vom 3.5-Dimethoxybenzaldehyd, der aus Benzoesäure nach G. Lock und G. Nottes<sup>8)</sup> dargestellt wurde, ausgegangen. Versuche zur Darstellung des Pinosylvin-dimethyläthers aus diesem Aldehyd und Benzylmagnesiumchlorid nach der Methode von C. Hell<sup>9)</sup> schlugen fehl. Es wurde deshalb der 3.5-Dimethoxybenzaldehyd durch Erhitzen mit Phenylelessigsäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Bleioxyd<sup>10)</sup> kondensiert. Die so erhaltene 3'.5'-Dimethoxystilben- $\alpha$ -carbonsäure (VIII)



wurde in siedendem Chinolin mit dem „Kupferchromit“-Katalysator von Adkins<sup>11)</sup> decarboxyliert. Das entstandene ölige Neutralprodukt konnte bisher nicht krystallin erhalten werden. Die Zusammensetzung stimmte mit der eines Dimethoxystilbens überein. Die Analogie der Eigenschaften des

<sup>6)</sup> E. Hägglund, Cellulosechem. **9**, 38 [1928]; E. Hägglund, J. Holmberg u. T. Johnson, Svensk Papperstidn. **39**, Spezial-Nr. 37 [1936]; H. Erdtman, Cellulosechem. **18**, 83 [1940].

<sup>7)</sup> Ztschr. angew. Chem. **40**, 1104 [1927]. Diese Feststellung wurde in der Praxis dazu benutzt, um aus Hackspänen von Kiefernholz das Kernholz vor dem Aufschluß nach der Sulfitmethode durch Auslese zu entfernen.

<sup>8)</sup> Monatsh. Chem. **68**, 51 [1936]. Vergl. F. Mauthner, Journ. prakt. Chem. **100**, 176 [1920]. <sup>9)</sup> B. **37**, 456 [1904].

<sup>10)</sup> Vergl. R. Kuhn u. A. Winterstein, Helv. chim. Acta **11**, 87 [1928].

<sup>11)</sup> R. Connor, K. Folkers u. H. Adkins, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 1138 [1932].

Öles mit denen des niedrigschmelzenden *cis*-Stilbens<sup>12)</sup> läßt vermuten, daß dieses Öl hauptsächlich aus *cis*-3.5-Dimethoxy-stilben (IX) (Iso-pinosylvin-dimethyläther) besteht, während in dem Dimethyläther des natürlichen Pinosylvins (X) das Analogon des hochschmelzenden gewöhnlichen *trans*-Stilbens vorliegt. Diese Schlußfolgerung wird durch mehrere Beobachtungen gestützt. Das Öl erwies sich durch die starke Farbreaktion mit Tetranitromethan als ungesättigt und lieferte bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton außer Benzoesäure auch 3.5-Dimethoxy-benzoesäure. Bei der vorsichtigen Bromierung wurden zuerst zwei Wasserstoffatome substituiert, und es wurde ein ungesättigtes Dibromderivat (2.6-Dibrom-iso-pinosylvin-dimethyläther) gebildet, welches sich von dem entsprechenden Dibrom-pinosylvin-dimethyläther durch höheren Schmelzpunkt unterschied. Ähnlich dem Dibrom-pinosylvin-dimethyläther gab der Dibrom-iso-pinosylvin-dimethyläther bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben Benzoesäure 2.6-Dibrom-3.5-dimethoxy-benzoesäure. Bei weiterer Bromierung wurden zwei Bromatome addiert, und aus dem (uneinheitlichen) Reaktionsprodukt wurde das hochschmelzende Tetrabromid des Pinosylvin-dimethyläthers erhalten. Wegen Materialmangels konnte bisher nicht festgestellt werden, ob dieses Tetrabromid mit dem niedrigschmelzenden Tetrabromderivat des Pinosylvin-dimethyläthers vermischt ist.

Endlich wurde der ölige *cis*-Pinosylvin-dimethyläther, ebenso wie *cis*-Stilben<sup>13)</sup>, durch Erhitzen in *trans*-Stilben umgewandelt und durch kurzes Erhitzen auf den Siedepunkt fast quantitativ in den Methyläther des Pinosylvins übergeführt.

Ähnliche Verhältnisse fand M. Takaoka<sup>9)</sup> bei seinen Versuchen zur Synthese des Resveratrol-trimethyläthers und des Oxy-resveratrol-tetramethyläthers. Bei der Decarboxylierung der aus 3.5-Dimethoxy-phenyl-essigsäure und den entsprechenden methoxylierten Benzaldehyden erhaltenen Stilbencarbonsäuren kam er zu öligen Reaktionsprodukten — offenbar im wesentlichen aus den *cis*-Formen bestehend — aus denen durch Hydrierung der Äthylendoppelbindung und nachfolgender Bromierung kristalline Verbindung erhalten wurden. Diese Verbindungen waren mit jenen identisch, die durch Bromierung der hydrierten Methyläther dieser Naturstoffe gewonnen wurden. Alles scheint dafür zu sprechen, daß sämtliche bisher in der Natur aufgefundenen 3.5-Dioxy-stilbenderivate der *trans*-Reihe angehören.

### Beschreibung der Versuche.

#### 2.6-Dibrom-pinosylvin-dimethyläther.

0.240 g Pinosylvin-dimethyläther wurden in 20 ccm Chloroform gelöst und allmählich mit 0.330 g Brom in 50 ccm Chloroform versetzt. Die Entfärbung des Broms fand, besonders im Anfang, fast sofort statt, und es wurde Bromwasserstoff entwickelt. Das Chloroform wurde abdestilliert und der ölige Rückstand mit etwas Methanol angerieben, wobei sofort Krystallisation eintrat. Das Rohprodukt wog 0.420 g (Theorie 0.398 g) und schmolz bei 125—127°. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Äthanol

<sup>12)</sup> C. Weygand u. I. Rettberg, B. **73**, 771 [1940].

<sup>13)</sup> R. Stoermer, B. **42**, 4871 [1909].

wurden haarfeine Nadeln erhalten, die bei 135—136° schmolzen. Der Schmelzpunkt wurde durch mehrfach wiederholtes Umkrystallisieren nicht erhöht.

4.893 mg Sbst.: 8.645 mg CO<sub>2</sub>, 1.400 mg H<sub>2</sub>O. — 14.922 mg Sbst.: 14.150 mg AgBr.  
C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 48.25, H 3.55, Br 40.2. Gef. C 48.3, H 3.2, Br 40.4.

Die Substanz zeigte keine Fluorescenz im U. V. Licht und gab mit Tetranitromethan in der Kälte eine gelblichbraune, bei gelinder Wärme stark braune Farbreaktion. Konzentrierte Schwefelsäure löste mit violetter Farbe. Die Substanz blieb beim Kochen mit Zinkstaub und Essigsäure unter Zusatz von Salzsäure unverändert<sup>1b</sup>).

#### Abbau des 2.6-Dibrom-pinosylvin-dimethyläthers mit Kaliumpermanganat.

199.0 mg 2.6-Dibrom-pinosylvin-dimethyläther wurden in wenig Aceton gelöst und die Lösung in feinem Strahl zu 100 ccm Wasser zugegeben. So entstand eine sehr feine Suspension des Bromderivats, welche einige Minuten gekocht wurde, um das Aceton zu vertreiben. Darauf wurde allmählich fein pulverisiertes Kaliumpermanganat hinzugefügt, bis die Lösung sich nur langsam entfärbte, dann gekühlt, Schwefeldioxyd eingeleitet und mit Äther erschöpfend extrahiert. Der Äther wurde mit verd. Sodalösung ausgeschüttelt und abdestilliert. Es blieben nur einige mg schwach gelblich gefärbten Ausgangsmaterials zurück. Aus der Sodalösung wurde nach Ansäuern mit Schwefelsäure und Extraktion mit Äther ein Säuregemisch erhalten, aus welchem in Vak. bei 100° 52 mg Benzoesäure (85% d. Th.) sublimierte. Der Sublimationsrückstand wog 86 mg (52% d. Th.) und erwies sich durch den Schmelzpunkt (250—255° unter Zersetzung), welcher durch Umkrystallisation aus Äthanol auf 255—256° stieg, und Mischschmelzpunkt (252—256° bzw. 255—256°) als 2.6-Dibrom-3.5-dimethoxy-benzoesäure. Sie wurde durch Behandeln mit einer Lösung von Diazomethan in Äther in den Methylester übergeführt. Aus Äthanol Nadeln vom Schmp. 153—154°. Mischprobe,

#### Tetrabrom-pinosylvin-dimethyläther (hochschmelzender und niedrigschmelzender).

1.00 g Pinosylvin-dimethyläther wurde in 5 ccm Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 2.1 g Brom in 5 ccm Chloroform versetzt. Nach dem Verdampfen des Chloroforms blieb ein Harz zurück, welches beim Verreiben mit Methanol krystallisierte. Ausb. 2.29 g (99% der Theorie). Das Produkt schmolz sehr unscharf innerhalb eines weiten Temperaturbereiches und wurde mehrmals mit wenig Methanol ausgekocht, wobei etwa die Hälfte in Lösung ging. Der Rückstand schmolz bei 175—185°, und der Schmelzpunkt stieg nach Umkrystallisieren aus Eisessig auf 195—197° (unter Zersetzung), d. h. etwas höher, als früher angegeben (190—192°<sup>1b</sup>). Die Methanolösung wurde eingedampft und der Rückstand einige Male wie oben mit kleinen Mengen Methanol ausgekocht und der Vorgang mehrmals wiederholt. Es wurde so anfangs jedesmal ein wenig von dem schwerlöslichen, hochschmelzenden Tetrabromderivat abgeschieden. Das in Methanol leichter lösliche Produkt wurde aus viel Äthanol umkrystallisiert. Es schieden sich lange dünne Nadeln ab, die bei 172—173° schmolzen.

5.836 mg Sbst.: 7.906 mg AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. Br 57.3. Gef. Br 57.65.

Die beiden Tetrabromderivate wurden in ähnlicher Weise aus dem 2.6-Dibrom-pinosylvin-dimethyläther gewonnen. Sie zeigten keine Farbreaktion mit Tetranitromethan und lösten sich in konz. Schwefelsäure ohne Farberscheinung.

### Modellversuche zur Synthese des Pinosylvin-dimethyläthers (G. A.-E.)<sup>14)</sup>.

Da 3.5-Dimethoxy-benzaldehyd nicht leicht zugänglich ist, wurden Modellversuche mit Veratrumaldehyd angestellt, bevor zu der Synthese des Pinosylvin-dimethyläthers übergegangen wurde. Sie sind in der Tafel zusammengestellt. Die Komponenten wurden unter Rückfluß gekocht (Temperatur des Reaktionsgemisches 140—144<sup>0</sup>) und die Flüssigkeit nach der angegebenen Zeit in schwach pyridinhaltiges Wasser eingegossen. In den meisten Fällen erhielt man dabei ein rasch erstarrendes Öl, welches in Äther aufgenommen wurde. Diese Lösung wurde erst mit verd. Natronlauge, dann einige Male mit starker Natriumbisulfidlösung geschüttelt, und endlich der Äther abdestilliert. Das Gewicht des Rückstandes ist in der Tafel unter „unreinem 3.4-Dimethoxy-stilben“ aufgeführt. Durch Destillation im Vak. und fraktionierte Krystallisation aus Methanol wurde reines 3.4-Dimethoxy-stilben gewonnen nebst öligen Fraktionen, in denen vielleicht noch etwas Dimethoxy-stilben zurückgeblieben sein konnte. Beim Zusatz verd. Salpetersäure zur Natriumhydroxydlösung fiel 3'.4'-Dimethoxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure aus. Sie wurde in den meisten Fällen sofort fast rein erhalten. Schmp. etwa 220<sup>0</sup> (rein: 224<sup>0</sup>)<sup>15)</sup>.

Tafel.

g Veratrumaldehyd	g Phenyl-essigsäure	g Natriumphenylacetat	g Bleioxyd	g Essigsäureanhydrid	Kochdauer in Stunden	Prozent der Theorie, berechnet auf Veratrumaldehyd, an:		
						unreinem 3.4-Dimethoxystilben	reinem 3.4-Dimethoxystilben	3'.4'-Dimethoxystilben-carbonsäure
1.000	0.820	—	1.340	20.0	10	5.4	—	3.5
1.000	0.820	—	1.340	5.0	10	86	43	5.0
1.000	0.820	—	1.340	5.0	5	70	44	6.3
1.000	0.820	—	—	5.0	5	Spur	—	—
1.000	1.640	—	1.340	5.0	5	75	65	16
1.000	1.640	—	2.380	5.0	5	81	65	13
0.200	0.328	—	0.536	1.0	5	72	47	9.2
2.000	—	1.900*)	—	10.0	5	14	6	52.0

\*) Außerdem 0.22 g Wasser (da bei den Versuchen mit PbO Wasser gebildet wird).

Wie aus der Tafel hervorgeht, entsteht aus Natriumphenylacetat in der Hauptsache die Stilben-carbonsäure, während in Gegenwart von Bleioxyd das Entstehen ihres Decarboxylierungsproduktes sehr gefördert wird. Wurde die Stilben-carbonsäure in Gegenwart von Bleioxyd mit Essigsäureanhydrid erhitzt, so erfolgte aber keine Decarboxylierung.

<sup>14)</sup> Die mit G. A.-E. bezeichneten Versuche wurden von G. Aulin-Erdtman ausgeführt.

<sup>15)</sup> H. Kauffmann, B. 52, 1432 [1919].

Decarboxylierung der 3'.4'-Dimethoxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure (G. A.-E.).

1.00 g 3'.4'-Dimethoxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure wurde in Gegenwart von 0.20 g Kupferchromit-Katalysator in 4.0 ccm Chinolin so lange erhitzt, bis die Kohlendioxydentwicklung nachgelassen hatte, und darauf noch 5 Min. das Erwärmen fortgesetzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Äther verdünnt, filtriert und das Filtrat mit Wasser, verd. Sodalösung und Wasser in der angegebenen Reihenfolge durchgeschüttelt. Nach Verdampfen des Äthers wurde der Rückstand im Vak. destilliert. Aus dem öligen Destillat — vielleicht einem Gemisch von *cis*- und *trans*-3.4-Dimethoxy-stilben — erhielt man durch Zusatz von wenig Methanol und Reiben mit einem Glasstabe schöne Nadeln. Durch Eindampfen der Mutterlauge und Wiederholen der Behandlung gewann man insgesamt 0.386 g reines 3.4-Dimethoxy-stilben (45% d. Th.) Schmp. 111° (Lit. 111°).<sup>16)</sup>

3'.5'-Dimethoxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure (VIII) (G. A.-E.).

Die bei den Vorversuchen mit Veratrumaldehyd gewonnenen Erfahrungen bestätigten sich nicht beim 3.5-Dimethoxy-benzaldehyd. Es entstand auch in Gegenwart von Bleioxyd nur die Stilbencarbonsäure.

0.400 g 3.5-Dimethoxy-benzaldehyd<sup>8)</sup> wurden mit 0.656 g Phenyl-essigsäure, 1.072 g Bleioxyd und 2.0 g Essigsäureanhydrid 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt (Temperatur des Reaktionsgemisches 140—143°) und weiter aufgearbeitet, wie unter den Vorversuchen mit Veratrumaldehyd beschrieben worden ist.

Es wurden 0.478 g 3'.5'-Dimethoxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure erhalten (70% d. Th.). Diese wurde aus Eisessig umkrystallisiert und bildete Nadeln, die bei 202—204° schmolzen und im Vak. (0.02 mm) sublimiert werden konnten.

3.941 mg Sbst.: 13.220 mg CO<sub>2</sub>, 2.670 mg H<sub>2</sub>O. — 3.941 mg Sbst.: 6.385 mg AgJ.

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.8, H 5.6, OCH<sub>3</sub> 21.8. Gef. C 71.45, H 5.9, OCH<sub>3</sub> 21.4.

Decarboxylierung der 3'.5'-Dimethoxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure (G. A.-E.).

0.300 g 3'.5'-Dimethoxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure wurden zusammen mit 0.060 g Kupferchromit-Katalysator in 1.2 ccm Chinolin auf 230° erhitzt. Es trat eine lebhafte Entwicklung von Kohlendioxyd ein, die nach einigen Minuten plötzlich aufhörte; danach wurde noch 2 Min. erhitzt. Die weitere Aufarbeitung geschah genau wie bei der Decarboxylierung der 3'.4'-Dimethoxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure. Die Neutralfraktion wurde bei einer Badtemperatur von 150° und 0.2 mm destilliert. Das Destillat (0.221 g) war ölig und farblos und fluorescierte im U. V. Licht schwach violett. Mit Tetranitromethan starke Braunfärbung.

4.365 mg Sbst.: 12.742 mg CO<sub>2</sub>, 2.691 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.0, H 6.7. Gef. C 79.6, H 6.9.

Abbau mit Kaliumpermanganat: 50 mg des Öles wurden in wäßriger Acetonlösung wie beim Pinosylvin-dimethyläther beschrieben<sup>1b)</sup>, mit Kaliumpermanganat oxydiert. Es wurden in einer Ausbeute von 54%

<sup>16)</sup> B. Dey u. K. Row, Quart. Journ. Indian Chem. Soc. 1, 277 [1925] (C. 1925 II, 1764).

der Theorie Benzoesäure und 32% der Theorie 3.5-Dimethoxy-benzoesäure erhalten.

#### 2.6-Dibrom-iso-pinosylvin-dimethyläther.

24.0 mg des öligen Decarboxylierungsproduktes aus 3'.5'-Dimethoxystilben- $\alpha$ -carbon-säure wurden in 10 ccm Chloroform gelöst und mit 34.0 mg Brom in 10 ccm Chloroform versetzt. Dabei wurde Bromwasserstoff entwickelt und das nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbliebene Öl, welches beim Anfeuchten mit Methanol sofort krystallisierte, wog 38.1 mg (Theorie 39.8 mg). Die blaß bräunlichen Nadeln schmolzen bei 140—145°, nach einer Umkrystallisation aus Äthanol bei 170° und nach mehrfacher Umkrystallisation aus Eisessig und aus Äthanol bei 173—174°.

4.607 mg Sbst.: 8.175 mg CO<sub>2</sub>, 1.340 mg H<sub>2</sub>O. — 11.108 mg Sbst.: 10.605 mg AgBr.  
C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 48.25, H 3.55, Br 40.2. Gef. C 48.4, H 3.3, Br 40.6.

Die Substanz zeigte keine Fluoreszenz im U. V. Licht, gab mit Tetranitromethan in der Kälte eine gelbe, in gelinder Wärme eine braune Farb-reaktion und löste sich in konz. Schwefelsäure mit rosa Farbe. Durch Kochen mit Zinkstaub in Eisessig unter Zusatz von Salzsäure wurde sie nicht verändert<sup>1b</sup>).

Oxydation des 2.6-Dibrom-iso-pinosylvin-dimethyläthers mit Kaliumpermanganat: 19.9 mg 2.6-Dibrom-iso-pinosylvin-dimethyläther wurden in ähnlicher Weise wie der 2.6-Dibrom-pinosylvin-dimethyläther oxydiert. Es wurden 4.2 mg Benzoesäure (67% d. Th.) und 8.2 mg 2.6-Dibrom-3.5-dimethoxy-benzoesäure (48% d. Th.) erhalten. Durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt wurde diese Säure identifiziert, Sie wurde mit Diazomethan in den Methylester übergeführt (Mischschmelzpunkt).

Hochschmelzender Tetrabrom-pinosylvin-dimethyläther aus dem öligen Decarboxylierungsprodukt der 3'.5'-Dimethoxystilben- $\alpha$ -carbonsäure, bzw. 2.6-Dibrom-iso-pinosylvin-dimethyläther.

Das Öl bzw. sein Dibromderivat, wurde in wenig Chloroform gelöst und mit einem Überschuß einer 10-proz. Lösung von Brom in Chloroform versetzt. Das Chloroform und der Bromüberschuß wurden auf dem siedenden Wasserbade abgetrieben, die Rückstände, die sehr unscharf schmolzen, einige Male mit warmem Methanol extrahiert und das ungelöst Gebliebene wiederholt aus Eisessig umkrystallisiert. Die reinen Präparate schmolzen bei 195 bis 196° und bestanden die Mischproben mit dem hochschmelzenden Tetrabromderivat des Pinosylvin-dimethyläthers.

Thermische Umlagerung des öligen Decarboxylierungsprodukts der 3'.5'-Dimethoxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure.

Das Öl wurde einige Minuten zum Sieden erhitzt (Temperatur über 350°). Beim Erkalten und Zusatz eines Tropfens Methanol erstarrte die Schmelze zu einer festen Masse. Umkrystallisation aus Methanol ergab reinen Pinosylvin-dimethyläther vom richtigen Schmelzpunkt (Mischprobe). Die Ausbeute war fast quantitativ. Die Substanz wurde ebenfalls durch gelinde Bromierung in 2.6-Dibrom-pinosylvin-dimethyläther übergeführt, welcher durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.