

WOLFGANG GRASSMANN, HORST ENDRES und
WILHELM PAUCKNER

Über die Gerbstoffe der Fichtenrinde, VI^{1,2)}

Die Konstitution des Piceatannols

Aus dem Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München
(Eingegangen am 23. Oktober 1957)

Das früher aus Fichtenrindenbast isolierte Aglucon M wird in seiner Konstitution als ein 2.5.6.3'.4'-Pentahydroxy-3.4-tetramethylenstilben aufgeklärt. Für diese Verbindung, die einen bisher unbekanntem Typ pflanzlicher Gerbstoffe repräsentiert, wird die Bezeichnung „Piceatannol“ vorgeschlagen.

Aus dem in Essigester löslichen Glucosidgemisch des Fichtenbastes haben wir als Hauptkomponente eine als „Glucosid E“ bezeichnete Verbindung isoliert, die sich als Diglucosid eines gleichfalls kristallinen Aglucons $C_{18}H_{16-18}O_5$ („Aglucon M“) erwiesen hat³⁾. Da sämtliche fünf Sauerstoffatome des Aglucons, wie wir gezeigt haben²⁾, phenolischen Hydroxylgruppen angehören, kann es sich nicht um ein Catechinderivat handeln. Das UV-Spektrum, das gleichfalls eine Catechinnatur ausschließt^{1,3)}, legt vielmehr die Annahme einer Stilbenkonfiguration nahe, die durch den Nachweis einer Doppelbindung weiter gestützt wird. Weitgehend beweisend für eine Stilbenanordnung ist schließlich das Ergebnis des unter Aufspaltung dieser Doppelbindung vorgenommenen oxydativen Abbaues. Wir sind dabei zunächst, um gleichzeitig zu Aussagen über die Bindungsweise der beiden Glucosemoleküle zu gelangen, von Derivaten des Glucosids ausgegangen, und zwar wurden die freien phenolischen Hydroxylgruppen zunächst entweder dinitrophenyliert oder methyliert, dann die Glucose hydrolytisch abgespalten und die nunmehr freigewordenen Hydroxylgruppen an der Dinitrophenyl-Verbindung methyliert und an der Methyl-Verbindung dinitrophenyliert, so daß gemischt substituierte Derivate entstanden, an denen auch nach oxydativer Spaltung der Doppelbindung die ursprünglichen Bindungsstellen der Glucosereste erkennbar blieben²⁾. Die Oxydation lieferte in beiden Fällen zwei Carbonsäuren, nämlich entsprechend substituierte Derivate einerseits der Protocatechusäure, andererseits einer Phenolcarbonsäure $C_{11}H_{12}O_5$. Letztere geht, wie bereits kurz mitgeteilt²⁾, unter Decarboxylierung leicht in ein Phenol $C_{10}H_{12}O_3$ über.

Auf Grund dieser Ergebnisse konnte die Haftstelle der Glucose im Brenzcatechinteil des Moleküls eindeutig festgelegt werden. Mit der Konstitution des C_{11} - bzw. C_{10} -Bruchstücks, das offenbar den grundsätzlich interessanteren Teil des Moleküls darstellt, befaßt sich die vorliegende Mitteilung. Da die Frage, an welcher der drei phenolischen Hydroxylgruppen dieses Bruchstückes der zweite Glucoserest des Glucosides gebunden ist, gegenüber der Konstitutionsaufklärung des Aglucons selbst

¹⁾ IV. Mittel.: H. ENDRES, Leder 8, 222 [1957].

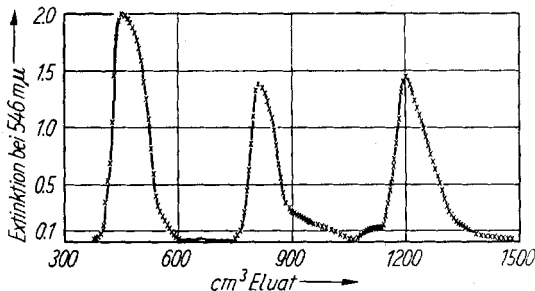
²⁾ V. Mittel.: W. GRASSMANN, H. ENDRES, R. BROCKHAUS und K. MERKLE, Chem. Ber. 90, 2416 [1957].

³⁾ W. GRASSMANN, G. DEFFNER, E. SCHUSTER und W. PAUCKNER, Chem. Ber. 89, 2523 [1956].

zunächst nicht im Vordergrund stand, war es einfacher, an Stelle der von den Glucosiden aus zugänglichen gemischten Substitutionsprodukte von einheitlichen Derivaten auszugehen, die vom Aglucon selbst aus darstellbar sind.

Es lag nahe, die Dinitrophenyl^{*)}-Verbindung des Aglucons oxydativ zu spalten, um farbige Oxydationsprodukte zu erhalten. Durch Umsetzung des Aglucons mit Fluordinitrobenzol erhielten wir nicht die erwartete Pentakis-DNP-Verbindung, sondern nur ein Tetrakis-DNP-Derivat. Daß hier ähnlich wie im Falle der Dinitrobenzoyl-Verbindung, über die früher berichtet wurde³⁾, nur die tetra-substituierte Verbindung entsteht, möchten wir auf den sperrigen Charakter des durch zwei Nitrogruppen beladenen Substituenten zurückführen. Die nur amorph erhaltene Verbindung entfärbte zwar erwartungsgemäß Kaliumpermanganat in der Kälte, aber die Trennung der bei der Oxydation gebildeten Spaltstücke stieß auf erhebliche Schwierigkeiten.

Als geeignet erwies sich die Penta-acetyl-Verbindung, die durch Einwirkung von Acetanhydrid auf das Aglucon in Pyridin kristallin erhalten wurde. Nach ihrer Oxydation mit Kaliumpermanganat in Tetrahydrofuran erhielt man ein Gemisch farbloser Oxydationsprodukte, dessen Auftrennung Schwierigkeiten bereitet. Um zu den freien Phenolcarbonsäuren zu gelangen, wurde mit Natronlauge unter Sauerstoffausschluß entacetyliert. Nach Ansäuern konnte der wesentliche Teil der Oxydationsprodukte (441 mg aus 1 g Penta-acetyl-Verbindung, entspr. 595 mg Aglucon) mit hellgelber Farbe in Äther ausgeschüttelt werden, während Zersetzungsprodukte von intensiverer Farbe in der wäßrigen Phase zurückblieben, die sich zum Teil mit olivgrüner bis brauner Farbe in Essigester aufnehmen ließen (96 mg). Den Ätherauszug konnten wir chromatographisch an einer Polyamidsäule in drei Fraktionen aufteilen (Abbild. 1):



Abbild. 1. Säulenchromatographische Auftrennung der entacetylierten Spaltprodukte des Piceatannols an einer Perlonpulversäule. Lösungsmittel: Wasser-Methanol (1:1), (2:3), (1:4), Methanol und Aceton

Frakt. 1, Phenol der Formel $C_{10}H_{12}O_3$ (Ausb. 133mg, entspr. 22% des eingesetzten Aglucons)

Frakt. 2, Protocatechusäure (Ausb. 257mg, entspr. 43 Gew.-%, das sind 91% d. Th.)

Frakt. 3, Phenolcarbonsäure $C_{11}H_{12}O_5$ (Ausb. 51mg, entspr. 8.5 Gew.-%)

Daß neben der erwarteten Phenolcarbonsäure mit 11 C-Atomen das um ein Kohlendioxyd ärmere Phenol erhalten wird, und zwar sogar in überwiegender Menge, ist eine Folge der leichten Decarboxylierung, der die Säure schon beim Erhitzen mit

^{*)} Im folgenden als DNP- abgekürzt.

Wasser unterliegt. Dieses Verhalten ist Phenolcarbonsäuren eigentümlich, in denen neben der kerngebundenen Carboxylgruppe noch mehrere Hydroxygruppen, vornehmlich in *o*- oder *p*-Stellung, enthalten sind⁴⁾. Zugleich ist dieses Verhalten ein weiterer Beweis dafür, daß die Carboxylgruppe, wie es die Annahme eines Stilbengerüstes des Aglucons verlangt, kerngebunden vorliegt. Der aromatische Kern, dem sie angehört, muß gemäß der Analyse des Aglucons und seiner in dieser und der vorhergehenden Mitteilung beschriebenen Derivate und Abbauprodukte außerdem drei phenolische Hydroxylgruppen tragen. Von ihnen sind offenbar, der grünen Eisen(III)-chlorid-Reaktion wegen, zwei benachbart, keinesfalls aber drei, was zu einer blauen oder violetten Eisenchloridreaktion führen müßte.

Von einer Trihydroxybenzoesäure unterscheidet sich die isolierte Phenolcarbonsäure durch ein Mehr von vier Kohlenstoff- und 6 Wasserstoffatomen. Die gleiche Differenz besteht auch zwischen dem Aglucon — dessen Formel nach den nunmehr vorliegenden Ergebnissen endgültig $C_{18}H_{18}O_5$ sein muß — und einem Penta-hydroxystilben. Der Versuch, die vier überzähligen Kohlenstoffatome in einer oder mehreren Seitenketten unterzubringen, die notwendigerweise gesättigt sein müssen³⁾, gibt einen zu hohen, die Annahme eines vollaromatischen Naphthalinringsystems einen zu niedrigen Wasserstoffgehalt. Dagegen würde ein Tetrahydronaphthalin-system, dessen aromatischer Hälfte die drei Hydroxylgruppen und die Carboxylgruppe angehören müßten, allen vorliegenden Befunden genügen.

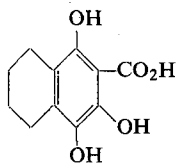
Da der hochhydroxylierte aromatische Kern der Phenolcarbonsäure oxydativ leicht zerstörbar ist, ist es nicht allzu schwierig, das Kohlenstoffskelett des hydroaromatischen Ringes zu isolieren. Nach Oxydation der C_{11} -Säure sowie des C_{10} -Phenols und des Aglucons selbst konnten wir es als Adipinsäure in Ausbeuten von 42–46 % d. Th. fassen. Für die C_{11} -Säure ergibt sich damit die Struktur I, wobei die Stellung der Hydroxylgruppen und der Carboxylgruppe eindeutig festgelegt ist durch die Bedingung, daß nicht alle drei Hydroxylgruppen benachbart sein dürfen. Das „Aglucon M“ entspricht dann der Formel II, das „Glucosid E“ unter Berücksichtigung der Ergebnisse der V. Mitteilung²⁾ der Formel III, wobei lediglich die Stellung des einen Glucoserestes im Tetrahydronaphthalinteil und die räumliche Konfiguration an der Stilbendoppelbindung noch festzulegen bleiben.

Wenn Formel I richtig ist, dürfte die Phenolcarbonsäure, im Gegensatz zum C_{10} -Phenol, mit Diazoniumverbindungen nicht kuppeln. Dies ist, wie im Versuchsteil beschrieben, auch der Fall.

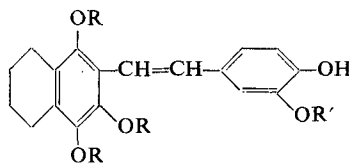
Das Glucosid „E“ wird zwar bei der üblichen Gerbstoffbestimmung an Hautpulver zurückgehalten und demzufolge analytisch als Gerbstoff erfaßt, aber seine eigentliche Gerbwirkung, also die Fähigkeit, Haut in Leder zu verwandeln, ist gering. Es unterscheidet sich hierin recht wesentlich von seinem Aglucon, dem bereits eine ausgesprochene Gerbwirkung zukommt. Dieser Sachverhalt unterstreicht erneut die Bedeutung gehäufter Phenolhydroxyde für die Gerbwirkung und er bedeutet eine gewisse Einschränkung für die neuerdings wieder betonte Auffassung, wonach ein Mindestmolekulargewicht von 600 für eine „echte“ Gerbwirkung Voraussetzung sein

⁴⁾ Vgl. hierzu: W. WILL und K. ALBRECHT, Ber. dtsh. chem. Ges. 17, 2103 [1884]; CAZENEUVE, Bull. Soc. chim. France [3], 15, 73, 77 [1896].

soll⁵⁾. Allerdings möchten wir auch im Falle der Fichtengerbstoffe glauben, daß die *wesentlichen* Träger der Gerbwirkung *technischer* Extrakte nicht derartige relativ einfache Grundkörper sind, sondern Produkte von höherem Molekulargewicht, in die sie leicht überzugehen vermögen.



I



II: R = R' = H



Die isolierten Mengen an Aglucon M und an dem Aglucon L, das sich inzwischen als die Dihydro-Verbindung des ersteren erwiesen hat⁶⁾, machen zusammen reichlich $\frac{2}{3}$ des gesamten essigesterlöslichen Aglucongemesches aus, und es ist wahrscheinlich, daß so gut wie alle Begleitglucoside des Glucosids E im Essigesterauszug sich von diesen beiden Agluconen ableiten. Die in Essigester löslichen Gerbstoffe repräsentieren ihrerseits rund $\frac{1}{3}$, die bisher in reiner Form isolierten und aufgeklärten Substanzen demzufolge rund $\frac{1}{4}$ vom Gesamtgerbstoff des Bastes, der seinerseits etwa 17 % Gerbstoff enthält. Wenn auch über die chemische Natur der in Essigester unlöslichen Gerbstoffanteile, die mit Wasser und zum Teil mit Alkohol aus der Rinde herausgeholt werden können, noch keine abschließenden Aussagen möglich sind, so steht doch jetzt schon fest, daß ein sehr großer Teil des Fichtengerbstoffes *nicht* den Catechinen, sondern einer völlig neuartigen Gerbstoffklasse angehört. Für ihren bisher wichtigsten Vertreter, das Aglucon M (2.5.6.3'.4'-Pentahydroxy-3.4-tetramethylen-stilben) möchten wir die Bezeichnung „*Piceatannol*“ vorschlagen.

Mit den Catechinen hat die neue Gerbstoffklasse nicht mehr gemeinsam als die Anwesenheit eines Brenzcatechinkerns und die Eigentümlichkeit, beim Kochen mit Säuren oder — was biologisch und technisch wichtiger ist — bei Einwirkung dehydrierender Enzyme in dunkelfarbige, höhermolekulare und schließlich unlösliche Kondensationsprodukte („Phlobaphene“) überzugehen⁷⁾. Hydroxystilbenderivate (z. B. Pinosylvin⁸⁾, Diformyl-dihydroxy-dimethoxy-diäthylstilben⁹⁾ u. a.) sowohl wie hochhydroxylierte Naphthalinderivate, die sich allerdings fast¹⁰⁾ ausnahmslos vom vollaromatischen System ableiten¹¹⁾, finden sich im Tier- und Pflanzenreich ziemlich weit verbreitet und bei einigen von ihnen oder den zugehörigen Chinonen handelt es sich um Wirkstoffe von erheblicher Bedeutung (Vitamin K, Echinochrom u. a.);

⁵⁾ TH. WHITE, Symposium on Vegetable Tannins, 1956, Verlag Soc. of Leather Trades' Chemists, Croydon.

⁶⁾ H. ENDRES, W. GRASSMANN und H. MATHES, Chem. Ber. **91**, 141 [1958], nachstehend.

⁷⁾ W. GRASSMANN, R. BROCKHAUS und H. ENDRES, unveröffentlicht.

⁸⁾ A. LINDSTEDT, Acta chem. scand. **5**, 129 [1951].

⁹⁾ J. A. PEARL und D. L. BEYER, Techn. Assoc. Pap. **39**, 171 [1956].

¹⁰⁾ Vgl. dazu G. AULIN-ERDTMAN, Svensk Pappersmasse-Tidn. **47**, 22 [1944].

¹¹⁾ Vgl. O. HOFFMANN-OSTENHOFF in „Moderne Methoden der Pflanzenanalyse“ Bd. III, Springer-Verlag Heidelberg, 1955.

ihre Auffindung als wesentlicher Bestandteil eines massenhaft vorkommenden Gerbstoffes ist aber recht überraschend und wirft erneut die Frage nach der physiologischen Bedeutung dieser und anderer Gerbstoffe auf.

Nach den grundsätzlichen Neuentwicklungen, die sich innerhalb der letzten Jahre im Bereich der hydrolysierbaren oder, wie der Gerber sagt, der „Pyrogallol-Gerbstoffe“ ergeben haben^{12,13,5)}, scheint es, als ob nunmehr auch das experimentell wohl schwerer zugängliche Problem der „kondensierten“ Gerbstoffe, das wenigstens in den Grundzügen geklärt erschien, neu aufgerollt werden müßte. Die weitgehend eingebürgerte Gleichsetzung der kondensierten Gerbstoffe mit Catechinderivaten, der durch eine mißverständliche Deutung des in der Gerbereiliteratur üblichen Ausdrucks „Pyrocatechingerbstoffe“ noch Vorschub geleistet worden ist*), bedeutet eine zu weitgehende Vereinfachung; denn nicht nur für die Gerbstoffe der Fichte, sondern auch für diejenigen der Mimosarinde⁵⁾ und des Quebracho⁵⁾, die zu den technisch wichtigsten Repräsentanten der kondensierten Gerbstoffe zählen, ist es inzwischen sehr zweifelhaft geworden, ob sie strukturell mit der Gruppe der Catechine zu tun haben.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Tetrakis-[2.4-dinitro-phenyl]-piceatannol*: 500 mg *Aglucon* wurden in 50 ccm heißem Wasser gelöst und nach dem Abkühlen mit 150 ccm 1-proz. alkoholischer DNFB-Lösung versetzt. Nach Zugabe von gesätt. Natriumhydrogencarbonatlösung, bis die Lösung alkalisch reagierte, fiel ein feiner amorpher gelber Niederschlag aus. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stdn. unter häufigem Umschütteln stehengelassen, abgesaugt, der Niederschlag gründlich mit verd. Alkohol gewaschen und über P_2O_5 getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurden 100 mg in wenig Aceton gelöst, abfiltriert und so lange mit Wasser versetzt, bis die entstandene Trübung bei Siedehitze gerade noch verschwand. Das über Nacht entstandene amorphe hellgelbe Produkt wurde abfiltriert und über P_2O_5 getrocknet; Ausb. 1.285 g (90 % d. Th., bezogen auf eine Tetrakis-Verbindung).

$C_{42}H_{26}N_8O_{21}$ (978.7) Ber. C 51.57 H 2.67 N 11.45 Gef. C 51.85 H 2.97 N 10.97

Die Verbindung entfärbt Kaliumpermanganat bereits in der Kälte.

2. *Pentakis-acetyl-piceatannol*: Man versetzte die Lösung von 1 g *Aglucon* in 20 ccm Pyridin mit 4 ccm frisch über P_2O_5 destilliertem *Acetanhydrid*, ließ 3 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen, erwärmte anschließend 15 Min. auf 80° und entfernte überschüss. *Acetanhydrid* i. Vak. Es hinterblieb ein zähflüssiges, leicht gelb gefärbtes Öl, welches, in 10 ccm heißem Methanol gelöst, sich beim Abkühlen in langen weißen Nadeln abschied; Ausb. 1.300 mg (77.8 % d. Th.). Schmp. 124° (nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol). Die Kristalle sind leicht löslich in Eisessig, Tetrahydrofuran, Dioxan, heißem Methanol und Äthanol, unlöslich in Aceton, Äther, kaltem Methanol und Wasser.

$C_{28}H_{28}O_{10}$ (524.5) Ber. C 64.17 H 5.36 CH_3CO 41.07 Gef. C 64.39 H 5.12 CH_3CO 41.34

3. *Oxydative Spaltung der Pentakis-acetyl-Verbindung*: 1 g *Acetyl-aglucon*, entspr. 595 mg *Aglucon*, wurde in 50 ccm frisch über Kaliumpermanganat destilliertem Tetrahydrofuran

¹²⁾ O. TH. SCHMIDT und Mitarbb., vgl. Übersichtsreferat O. TH. SCHMIDT in „Moderne Methoden der Pflanzenanalyse“ Bd. III, S. 517, Springer-Verlag Heidelberg, 1955.

¹³⁾ W. GRASSMANN, G. STIEFENHOFER und H. ENDRES, Chem. Ber. 89, 454 [1956].

*) „Pyrocatechin“ ist gleichbedeutend mit Brenzcatechin, besagt aber darüber hinaus nichts über eine strukturelle Verwandtschaft zur Catechingruppe.

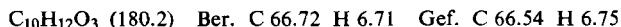
gelöst und mit Kaliumpermanganat, gelöst in Aceton, so lange versetzt, bis keine Entfärbung bei Zimmertemperatur eintrat. Von dem gebildeten Mangandioxyd-hydrat wurde abfiltriert und durch das Filtrat Stickstoff geleitet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein Öl, welches über Nacht erstarrte und, mit Methanol aufgenommen, kristallin wurde. Die Kristalle sind gut löslich in Äther und entfärben Kaliumpermanganat nicht. Eine Trennung dieses Substanzgemisches ist bisher nicht gelungen.

4. *Entacetylierung der Oxydationsprodukte*: Das oben erhaltene Filtrat kann direkt weiterverarbeitet werden; es wurde in 30 ccm 0.1 *n* NaOH gegeben, durch welche vorher 30 Min. ein von Sauerstoff befreiter Stickstoffstrom geleitet worden war. Das Reaktionsgemisch färbte sich goldgelb und wurde nach einiger Zeit rotbraun bis schmutzigbraun. Unter weiterem Einleiten von Stickstoff wurde im Wasserbad 30 Min. auf 80° erhitzt und dann mit 40 ccm 0.1 *n* HCl angesäuert, wobei sich die Farbe der Lösung etwas aufhellte. Nach dem Ansäuern wurde i. Vak. auf etwa 50 ccm eingeengt und mit Äther so lange ausgeschüttelt, bis die anfänglich gelbe Ätherlösung farblos blieb. Ausb. 441 mg (74 Gew.-% des eingesetzten Aglucons). Die vereinigten Ätherauszüge wurden über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und säulenchromatographisch aufgetrennt. Die wäßrige Phase wurde mit Essigester so lange ausgeschüttelt, bis der anfänglich olivgrüne bis braune Essigesterauszug farblos war. Nach dem Verjagen des Lösungsmittels erhielten wir 96 mg eines braunefärbten Rückstandes. Dieser zeigt mit konz. Schwefelsäure eine himbeerrote und mit Natronlauge eine tiefrote bis braune Färbung. Bei Einwirkung von Eisen(III)-chlorid entsteht eine braune, bald verblässende Farbe. Die nach dem Ausschütteln mit Essigester verbleibende Phase ist rot.

5. *Säulenchromatographische Auftrennung des Ätherauszuges*: Als Säulenfüllung diente Perlonpulver, wie beschrieben^{14,15)} (Füllhöhe 30 cm, Durchmesser 2.5 cm). Das aus dem Ätherauszug nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl wurde in 5 ccm Wasser-Methanol 1:1 gelöst und auf die Säule aufgetragen. Es wurde dann kontinuierlich mit folgenden Lösungsmitteln eluiert: 300 ccm Wasser, 200 ccm Wasser-Methanol 1:1, 200 ccm 2:3, 200 ccm 1:4, 200 ccm Methanol und 200 ccm Aceton. Durch sämtliche Lösungsmittel wurde vorher Stickstoff mit Spuren von Schwefeldioxyd durchgeleitet. An der Auftragsstelle blieb eine hellbraune Substanz sitzen. Das Eluat wurde in einem vollautomatischen Fraktionsteiler¹⁶⁾ in Portionen zu 5 ccm aufgefangen und 0.5 ccm jeder Fraktion mit dem Reagenz von O. FOLIN und W. DENIS¹⁷⁾ getestet (Abbild. 1).

6. *Untersuchung der einzelnen Fraktionen*

a) *Frakt. 1* fiel beim Eindampfen als hellgelbe amorphe Substanz aus. Ausb. 133 mg. R_F -Wert im Lösungsmittel I) (2-proz. Essigsäure) 0.62, im Lösungsmittel II) (Butanol-Eisessig-Wasser 4:1:5) 0.87.



b) *Frakt. 2* wurde eingedampft, die zurückbleibende Substanz in verd. Alkohol umkristallisiert. Feine gelblichweiße Kristalle vom Schmp. 197–198°. Der Misch-Schmp. mit *Protocatechusäure* war ohne Depression. Ausb. 257 mg (91.1 % d. Th.).

c) *Frakt. 3* fiel beim Eindampfen in gelb bis hellbraunen Kristallen vom Schmp. 204 bis 205° aus; Ausb. 51 mg. Die Ausbeute, addiert mit derjenigen der Frakt. 1, ergibt 48 % d. Th.; R_F -Wert im Lösungsmittel I) 0.32, in II) 0.95.

14) W. GRASSMANN, H. ENDRES, W. PAUCKNER und H. MATHES, Chem. Ber. 90, 1125 [1957].

15) W. GRASSMANN, H. HÖRMANN und A. HARTL, Makromolekulare Chem. 21, 37 [1956].

16) W. GRASSMANN und G. DEFFNER, Chemiker-Ztg. 76, 623 [1952].

17) J. biol. Chemistry 22, 305 [1915].

1.3.4-Trihydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthoesäure-(2) (1)

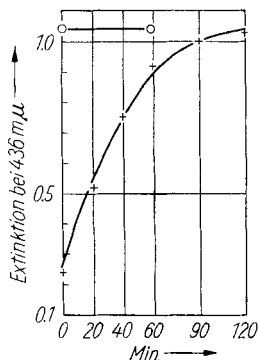
 $C_{11}H_{12}O_5$ (224.2) Ber. C 58.97 H 5.39 Gef. C 58.75 H 5.46

7. Untersuchung der Decarboxylierung der Säure I

a) *Chromatographisch*: 20 mg der Phenolcarbonsäure, gelöst in 5 ccm Wasser, wurden im Wasserbad auf 50° erhitzt. Nach verschiedenen Zeiten (vgl. Abbild. 2) wurden Proben entnommen und in 2-proz. Essigsäure chromatographiert. Schon nach 20 Min. konnte das durch Decarboxylierung entstandene Phenol $C_{10}H_{12}O_3$ nachgewiesen werden. Die Menge dieses Phenols nimmt mit der Zeit zu, während die Phenolcarbonsäure abnimmt. Schon nach 90 Min. ist die letztere nur noch in verschwindender Menge vorhanden und nach 120 Min. vollkommen verschwunden.

b) *Mit Echtblausalz RR*: Einer Lösung von 20 mg I in 10 ccm Wasser wurde 1 ccm entnommen und in der Kälte mit einer hydrogencarbonatalkalischen Lösung von Echtblausalz RR versetzt. Die entstandene schwache Rotfärbung wurde mit Essigester ausgezogen, die Essigesterphase abgetrennt, auf 10 ccm gebracht und die Extinktion bei 436 m μ gemessen.

Die restlichen 9 ccm wurden in ein Wasserbad von 50° gestellt und jeweils 1 ccm nach 20, 40, 60, 90 und 120 Min. wie oben getestet. Die Extinktion nahm bis 60 Min. stark zu und näherte sich dann langsam einem Endwert, der dem vollkommenen Übergang in das Phenol entsprach (Abbild. 2).



Abbild. 2

Decarboxylierung der Phenolcarbonsäure durch Kuppeln mit Echtblausalz RR.

○—○ Extinktion des Trihydroxyphenols

8. *Oxydation der Säure I*: 100 mg I wurden innerhalb von 3 Stdn. in 50 ccm siedende Salpetersäure (d 1.42) gegeben. Nachdem die Lösung abgekühlt war, wurde i. Vak. zur Trockne eingedampft, der intensiv gelbe Rückstand mit heißem Wasser aufgenommen und auf eine Polyamidsäule (Durchmesser 0.9 cm, Füllhöhe 20 cm) gegeben. Bei der Elution mit 300 ccm Wasser verblieb die gelbe Substanz auf der Säule. Die farblose wäßrige Lösung wurde zur Trockne verdampft und die zurückbleibende weiße Substanz aus Essigester umkristallisiert; Schmp. 148°, der Misch-Schmp. mit *Adipinsäure* war ohne Depression. Ausb. 28 mg (43 % d. Th.). Papierchromatographisch wurde in den Lösungsmitteln 1) n-Propanol/konz. Ammoniak (6:4) und in 2) Äthanol/konz. Ammoniak/Wasser (8:4:1.6) chromatographiert. Die Adipinsäure wurde mit dem Methylrot-Reagenz nach H. KALBE¹⁸⁾ sichtbar gemacht. Bei der Oxydation von 100 mg C_{10} -Verbindungen wurden unter den gleichen Bedingungen 37 mg (46 % d. Th.), aus 200 mg Aglucon M 42 mg (45 % d. Th.) Adipinsäure gewonnen.

9. *Kondensation des Piceatannols mit verdünnter Säure*: 50 mg *Piceatannol* wurden in 2 ccm 25-proz. Alkohol gelöst und mit 2 ccm 15-proz. Salzsäure auf dem Wasserbad erhitzt. Die Farbe der Lösung schlug bald von Hellrosa über Himbeerrot nach Dunkelrot über. Nach 3 Stdn. schied sich ein brauner Niederschlag ab, der sich in weiteren 2 Stdn. stark vermehrte, die überstehende Flüssigkeit war farblos. Ausb. des i. Vak. über P_2O_5 getrockneten Niederschlages 46 mg; dieser ist unlöslich in Wasser und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

¹⁸⁾ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 297, 19 [1954].