

HORST ENDRES, WOLFGANG GRASSMANN und HEINZ MATHES

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

Die Konstitution des „Aglucons L“

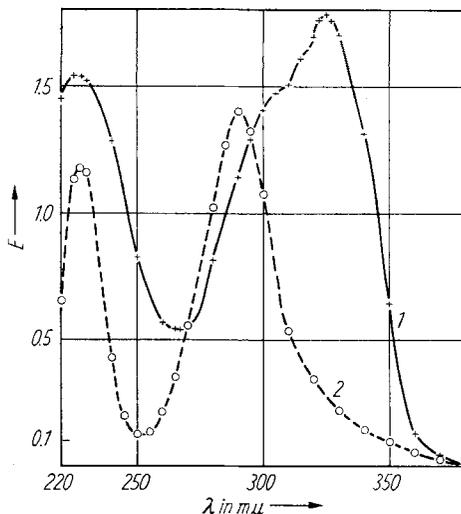
Aus dem Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München

(Eingegangen am 23. Oktober 1957)

Das aus Fichtenrindenbast isolierte zweite „Aglucon L“ wird als Dihydro-Verbindung des Piceatannols erkannt.

Als Begleiter des nunmehr von uns als Piceatannol bezeichneten Aglucons M des Fichtenbastes, dessen Konstitutionsaufklärung zur Formel eines 2.5.6.3'.4'-Pentahydroxy-3.4-tetramethylen-stilbens geführt hat²⁾, haben wir durch Chromatographie an einer Polyamidsäule ein zweites Aglucon „L“ isoliert³⁾. Sein Anteil am Aglucongemisch wechselt mit dem Ausgangsmaterial, liegt aber im allgemeinen bei etwa 12%⁴⁾. Im Gegensatz zum Piceatannol enthält die Verbindung keine Doppelbindung. Trotz guter Kristallisationsfähigkeit konnten wir von der ziemlich hygroskopischen und kristallwasserhaltigen Verbindung in unserer ersten Arbeit keine sauberen Analyseergebnisse erhalten³⁾; die Analyse der kristallisierten Dinitrophenyl-Verbindung schien mit der Formel $C_{16}H_{18}O_5$ für den zugrunde liegenden Stammkörper vereinbar. Inzwischen haben wir zwei weitere Derivate, nämlich eine Tetrakis-dinitrobenzoyl- und eine Pentakis-*p*-brombenzoyl-Verbindung, beide nur amorph, erhalten. Die

UV-Absorptionsspektren
des Piceatannols (1)
in 0.0016-proz. Lösung in Äthanol
und des Dihydro-piceatannols (2)
in 0.005-proz. Lösung in Äthanol



¹⁾ V. Mittel.: W. GRASSMANN, H. ENDRES, R. BROCKHAUS und K. MERKLE, Chem. Ber. **90**, 2416 [1957].

²⁾ VI. Mittel.: W. GRASSMANN, H. ENDRES und W. PAUCKNER, Chem. Ber. **91**, 134 [1958], vorstehend.

³⁾ W. GRASSMANN, H. ENDRES, W. PAUCKNER und H. MATHES, Chem. Ber. **90**, 1125 [1957].

⁴⁾ K. MERKLE, Diplomarb. Universität München 1957.

Analysen beider sind mit einem Stammkörper $C_{16}H_{18}O_5$ in Einklang zu bringen, gleichzeitig lassen sie jedoch eine Verbindung $C_{18}H_{18}-20O_5$ zu, die in ziemlich enger Beziehung zum Piceatannol stehen könnte. Inzwischen erhaltene Analysen des Aglucons selbst entsprechen der Formel $C_{18}H_{20}O_5$ mit zwei Moll. Kristallwasser.

Tatsächlich unterscheidet sich das Aglucon L vom Piceatannol nur durch die hydrierte Stilbendoppelbindung. Das durch katalytische Hydrierung erhaltene Dihydro-piceatannol haben wir mit dem Aglucon L UV-spektroskopisch, papierchromatographisch und durch Misch-Schmelzpunkt identifizieren können.

Im Glucosidgemisch ist es in den Fraktionen A und B, die jedoch beide noch nicht völlig einheitlich sind, enthalten, in Fraktion B, deren Zuckergehalt 26% beträgt, offenbar als Monoglucosid.

Mit der Hydrierung der Doppelbindung ist eine Verschiebung des Absorptionsmaximums von 325 $m\mu$ auf 290 $m\mu$ verbunden. Das Ausmaß der Verschiebung bedeutet einen zusätzlichen Beweis für die Stilbenanordnung im Piceatannol; denn die Hydrierung von Doppelbindungen, die nur mit *einem* Benzolkern in Konjugation stehen, dürfte nur eine geringere Verschiebung des Maximums bewirken⁵⁾.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Das Aglucon L und die DNP-Verbindung wurden wie beschrieben dargestellt³⁾.

Aglucon L, $C_{18}H_{20}O_5 \cdot 2 H_2O$ (342.4) Ber. C 63.21 H 7.07 O 30.64
Gef. C 62.98 H 6.95 O 30.36

DNP-Verbindung, berechnet auf einen Stammkörper $C_{18}H_{20}O_5$.

Tetrakis-[2.4-dinitro-phenyl]-dihydro-piceatannol

$C_{42}H_{28}N_8O_{21}$ (980.7) Ber. C 51.43 H 2.87 N 11.42
Gef. C 51.86, 51.65 H 2.90, 2.63 N 10.73, 11.08

Tetrakis-[3.5-dinitro-benzoyl]-dihydro-piceatannol: 80 mg *Aglucon L*, gelöst in 3 ccm Eisessig, wurden mit 1 ccm trockenem Pyridin versetzt. Bei langsamer Zugabe von 450 mg frischem 3.5-Dinitrobenzoylchlorid erwärmte sich die Lösung und färbte sich stark orange. Das Gemisch wurde über Nacht bei Zimmertemperatur stehengelassen, im Wasserbad leicht erwärmt und anschließend in 20 ccm Wasser eingegossen. Aus der Flüssigkeit schied sich ein orangebrauner Niederschlag ab, der sich nach mehreren Stunden vollständig am Boden absetzte. Der Niederschlag wurde auf kleiner Glasfritte abgesaugt, mit viel Wasser bis zum Verschwinden des Pyridingeruches gewaschen und i. Vak. über P_2O_5 getrocknet. Alsdann wurde in etwa 20 ccm heißem Dioxan gelöst und zur völlig klaren Lösung tropfenweise Methanol zugegeben, bis die jeweils auftretende Trübung bei Siedehitze gerade noch verschwand. Beim Erkalten trübte sich die Lösung und konnte nach eintägigem Aufbewahren im Eisschrank abfiltriert werden. Der amorphe Niederschlag wurde mehrmals mit Methanol gewaschen und nochmals aus heißem Dioxan mit Methanol umgefällt.

$C_{46}H_{28}N_8O_{25}$ (1092.7) Ber. C 50.37 H 2.58 N 10.24 Gef. C 50.47 H 2.32 N 9.87

Pentakis-[p-brom-benzoyl]-dihydro-piceatannol: 30 mg *Aglucon L*, gelöst in 1 ccm trockenem Pyridin, wurden langsam mit 140 mg frischem *p-Brombenzoylchlorid* versetzt. Die Lösung erwärmte sich, und es fiel ein weißer flockiger Niederschlag aus, der zur vollkommenen

⁵⁾ Vgl. hierzu K. FREUDENBERG und G. SCHUHMACHER, S.-B. Heidelberger Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. 1955, 127.

Umsetzung einige Stunden stehengelassen wurde. Hierauf wurde im Wasserbad bis zur Verflüssigung erwärmt und anschließend in 20 ccm Wasser eingegossen. Der abgeschiedene gelbweiße Niederschlag wurde abfiltriert und gründlich mit Wasser und Alkohol gewaschen. Nach Lösen in Dioxan fiel mit Petroläther ein hellgelber amorpher Niederschlag.

$C_{53}H_{35}Br_5O_{10}$ (1231.4) Ber. C 51.70 H 2.86 Gef. C 51.56 H 2.61

Katalytische Hydrierung des Piceatannols: 100 mg Palladium-Tierkohle wurden zu 20 ccm Methanol gegeben. Zur Verdrängung von Luftsauerstoff wurde ein kräftiger Strom Stickstoff durchgeleitet. Anschließend wurde der Katalysator mit Wasserstoff gesättigt. Unter Luftausschluß wurden 200 mg *Piceatannol*, gelöst in 20 ccm Methanol, zugegeben und so lange mit *Wasserstoff* geschüttelt, bis die theoret. Menge verbraucht war. Der Katalysator wurde abfiltriert und das Filtrat i. Vak. zur Trockne eingedampft. Der braune amorphe Rückstand wurde in wenig Methanol gelöst und so lange mit Wasser versetzt, bis eine leichte Trübung entstand. Die Lösung wurde im Vakuumexsikkator eingeengt; es bildeten sich hellgelbe Nadeln vom Schmp. 224°. Ausb. 164 mg (82 % d. Th.). Nach zweimaligem Umkristallisieren lag der Schmelzpunkt konstant bei 230–232°. Der Misch-Schmelzpunkt mit *Aglucon L* war ohne Depression. Die papierchromatographische Untersuchung im Lösungsmittel Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) auf Schleicher & Schüll-Papier 2043 b zeigte keine UV-Fluoreszenz und nach Besprühen mit Eisen(II)-chlorid einen Fleck, der, wie das *Aglucon L*, das als Vergleichssubstanz mitlief, einen R_F -Wert von 0.79 aufwies.

WILHELM TREIBS und KLAUS GRÜNDEL

Über bi- und polycyclische Azulene, XXX¹⁾

Synthese von siliciumhaltigen Azulenen²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

(Eingegangen am 23. Oktober 1957)

Durch Ringerweiterung mit Diazomethan und Dehydrierung mit Chloranil wurden aus 1-[Triäthyl-silyl]-indan und 9-[Triäthyl-silyl]-fluoren die ersten siliciumhaltigen Azulene, das 1-[Triäthyl-silyl]-azulen und das 3-[Triäthyl-silyl]-1.2-benzazulen, dargestellt, die erheblich stärkere Basizität als die unsubstituierten Azulene besitzen. Ihre optischen und polarographischen Eigenschaften wurden untersucht.

Ein „heteroaromatisches Siliciumazulen“ läßt sich nicht darstellen, da zwischen Kohlenstoff und Silicium keine Doppelbindung möglich ist. Infolge der Si—C-Bindung waren bei trialkylsilylsubstituierten Azulenen interessante Effekte in bezug auf optisches und polarographisches Verhalten und Basizität zu erwarten.

¹⁾ XXIX. Mittel.: W. TREIBS, A. HIEBSCH und H.-J. NEUPERT, *Naturwissenschaften* **44**, 352 (1957).

²⁾ Dissertat. K. GRÜNDEL, Univ. Leipzig 1957.