

Polychlorierung von Adipinsäure-dimethylester

Es sei als Beispiel die Zusammensetzung einer Gasprobe, die bei der alkalischen Zersetzung eines zähflüssigen Polychloradipinsäure-dimethylester-Gemisches (Chlorgehalt 59.9%) erhalten wurde, genannt:

$$\text{CO}_2 \text{ 17.7\%, CO 82.3\%}$$

(Die Methode erhebt keinen Anspruch auf quantitative Anwendung, da beträchtliche Mengen CO_2 von der Lauge absorbiert werden.)

HORST ENDRES

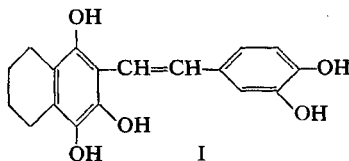
Über die Gerbstoffe der Fichtenrinde, VIII^{1,2)}**Die Konstitution des Piceatannol-glucosids**

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

(Eingegangen am 30. Dezember 1957)

In dem aus Fichtenrindenbast isolierten Glucosid E konnte die Lage des zweiten Glucosemoleküls festgelegt werden. Das Glucosid ist als ein 2.6.4'-Trihydroxy-3.4-tetramethylen-stilben-5.3'-diglucosid anzusprechen.

In der VI. Mittel.¹⁾ haben wir das Aglucon des aus Fichtenrindenbast isolierten „Glucosides E“ als 2.5.6.3'.4'-Pentahydroxy-3.4-tetramethylen-stilben (I) aufgeklärt und für diese Verbindung den Namen *Piceatannol* vorgeschlagen.



Das „Glucosid E“ enthält zwei Moll. Glucose³⁾, von denen je ein Mol., wie wir inzwischen gefunden haben⁴⁾, den beiden durch die Stilbendoppelbindung getrennten aromatischen Ringen angehört. Um die glucosidisch verknüpften Hydroxylgruppen festzulegen, wurde das Glucosid zunächst entweder dinitrophenyliert oder methyliert, dann die Glucose abgespalten und die dadurch frei gewordenen Hydroxylgruppen an der Dinitrophenyl*)-Verbindung methyliert und an der Methyl-Verbindung dinitro-

*) Im folgenden als DNP- abgekürzt.

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

2) VII. Mittel.: H. ENDRES, W. GRASSMANN und H. MATHES, Chem. Ber. **91**, 141 [1958].

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

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

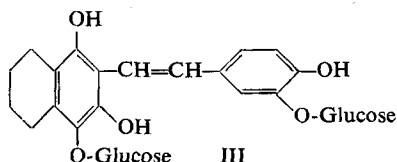
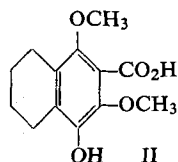
phenyliert⁴⁾. An dem so erhaltenen Tris-DNP-dimethoxy-piceatannol und dem Trimethoxy-bis-DNP-piceatannol blieben nach oxydativer Spaltung der Doppelbindung die ursprünglichen Bindungsstellen der Glucose erkennbar. Die Oxydation lieferte in beiden Fällen zwei Carbonsäuren, nämlich entsprechend substituierte Derivate einerseits der Protocatechusäure, andererseits der Trihydroxy-tetralincarbonsäure. Auf Grund dieser Ergebnisse ließ sich die Stellung der Glucose im Brenzcatechinteil des Moleküls eindeutig der *m*-ständigen Hydroxylgruppe zuordnen⁴⁾.

Die Frage, welche Hydroxylgruppe in der Tetralinhälfte mit dem zweiten Mol. Glucose verknüpft ist, kann, solange die entsprechend substituierten Vergleichs-substanzen nicht zur Verfügung stehen, auf diesem Wege nicht beantwortet werden; sie ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

L. JURD und T. A. GEISSMAN⁵⁾ haben gezeigt, daß *o*-Dihydroxygruppen in neutralem Medium eine kaum merkliche Tendenz zur Ausbildung von Aluminium-Komplexen besitzen, daß jedoch durch Zugabe von Natriumacetat zur alkoholischen Aluminium(III)-chlorid-Lösung eine stärkere Komplexbildung erzielt wird, was sich durch einen geringen bathochromen Effekt im UV-Spektrum bemerkbar macht. Genau das ist das Verhalten des Piceatannols, das in Alkohol ein Maximum bei 325 m μ besitzt⁶⁾; in Aluminiumchlorid-Lösung tritt keine⁶⁾, bei Zugabe von Aluminiumchlorid und Natriumacetat jedoch eine geringe Rotverschiebung um 14 m μ auf. Das Diglucosid des Piceatannols dagegen, das in Alkohol das gleiche UV-Spektrum besitzt wie sein Aglucon⁶⁾, zeigt in Aluminiumchlorid-Lösung mit und ohne Zugabe von Natriumacetat keine Änderung des Spektrums. Diese Tatsache läßt darauf schließen, daß das zweite Glucosemolekül einer der beiden *benachbarten* Hydroxylgruppen in der Tetralinhälfte angehören muß, da andernfalls an diesen eine Komplexbildung möglich wäre und eine Verschiebung des Spektrums eintreten müßte.

Zur weiteren Festlegung der Glucose haben wir das Piceatannol-diglucosid methyliert, den Zucker abgespalten und die frei gewordenen Hydroxylgruppen acetyliert⁴⁾. Nach Oxydation an der Stilbendoppelbindung und Entacetylierung wurden die beiden entstandenen Oxydationsprodukte, bei denen die ursprünglich von Zucker besetzten Hydroxylgruppen jetzt frei vorliegen, während die ursprünglich freien methyliert sind, papierchromatographisch getrennt und isoliert. Wie bereits berichtet, handelt es sich bei diesen um Iovanillinsäure und eine Dimethoxy-phenolcarbonsäure.

Die 4-Hydroxy-1.3-dimethoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin-carbonsäure-(2) (II) zeigt in Äthanol ein Maximum bei 274 m μ . Bei Zugabe von Aluminiumchlorid und Natriumacetat ist keine Verschiebung des Maximums zu beobachten, d. h., es ist



⁵⁾ J. org. Chemistry **21**, 1395 [1956].

⁶⁾ H. ENDRES, Leder **8**, 222 [1957].

keine Ausbildung eines Aluminium-Komplexes möglich. Daraus ergibt sich, daß eine zur Carboxylgruppe nachbarständige Hydroxylgruppe nicht vorliegen kann. Das zweite Glucosemolekül ist also der zur Stilbendoppelbindung *m*-ständigen Hydroxylgruppe der Tetralinhälfte zuzuordnen.

Das Glucosid des Piceatannols kann demnach als ein 2.6.4'-Trihydroxy-3.4-tetramethylen-stilben-5.3'-diglucosid (III) angesprochen werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

UV-Spektroskopische Untersuchungen: Die Konzentration der Lösungen an Piceatannol und dessen Glucosid waren so gehalten, daß nach Zusatz von Aluminiumchlorid bzw. Alkohol die zur Absorptionsmessung verwendeten Lösungen $5 \cdot 10^{-5}$ molar waren. Für die Ausgangslösung wurde eine $1 \cdot 10^{-4}$ m Lösung in 95-proz. Alkohol hergestellt. Je 5 ccm dieser Lösung wurden zur Messung in Alkohol mit 5 ccm Alkohol, zur Messung in Aluminiumchlorid-Lösung mit 3 ccm Alkohol und 2 ccm 0.01 m alkoholischer Aluminium(III)-chlorid-Lösung verdünnt. Natriumacetat wurde in wasserfreiem Zustand in die Küvetten gegeben und die Messung nach dem Absetzen durchgeführt. Verwendet wurde das Spektralphotometer der Firma Carl Zeiss mit Monochromator M 4 Q.

Trimethoxy-diacetyl-piceatannol wurde wie beschrieben dargestellt, oxydativ gespalten, entacetyliert und papierchromatographisch getrennt⁴⁾.

HELMUT ZINNER, HORST NIMZ und HARRY VENNER

Derivate der Zucker-mercaptale, XII¹⁾

Darstellung der 5-Trityl-2-desoxy- α -D-ribofuranose

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock und dem Institut für Mikrobiologie und Experimentelle Therapie Jena der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
(Eingegangen am 30. Dezember 1957)

Durch Tritylieren und anschließendes Acetylieren der 2-Desoxy-D-ribose-mercaptale erhält man kristallisierte 5-Trityl-3.4-diacetyl-2-desoxy-D-ribose-mercaptale. Daraus läßt sich durch Entacetylieren und nachfolgendes Abspalten von Mercaptan die kristallisierte 5-Trityl-2-desoxy- α -D-ribofuranose in guter Ausbeute darstellen.

Für Synthesen von 2-Desoxy-D-ribose-Derivaten mit 5-Ringstruktur ist die 5-Trityl-2-desoxy-ribofuranose von Interesse. Wir versuchten zunächst, diese bisher nicht bekannte Verbindung auf dem üblichen Wege aus der 2-Desoxy-D-ribose durch Trityl-

¹⁾ XI. Mittell.: H. ZINNER, C.-G. DÄSSLER und G. REMBARZ, Chem. Ber. **91**, 427 [1958].