

WILHELM SANDERMANN und MARULI H. SIMATUPANG

Über Inhaltsstoffe aus Teak (*Tectona grandis* L.), II*)

Konstitution und Synthese des Tectols und Dehydrotectols

Aus dem Institut für Holzchemie und Chemische Technologie des Holzes
der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Reinbek, Bez. Hamburg

(Eingegangen am 2. September 1963)

Für die im Teak aufgefundenen Verbindungen Tectol ($C_{30}H_{26}O_4$, I) und Dehydrotectol ($C_{30}H_{24}O_4$, V) konnte die Konstitution durch Abbau, Reaktion mit Acetylcendicarbonsäure-dimethylester, Überführung ineinander sowie durch die Synthese des Tetrahydrotectols (IX), Tectols und Dehydrotectols festgelegt werden. V dürfte das erste in der Natur aufgefundene tieffarbige Dehydronaphthol sein. Da es in festem Zustande ein schwaches ESR-Signal gibt, liegt es wohl teilweise als Radikal XIII vor. Ein Cyclisierungsprodukt X aus Tectol und andere Verbindungen aus Teak werden beschrieben.

In einer früheren Arbeit wurden bereits die Isolierung von Tectol und Dehydrotectol aus Teak sowie einige Umsetzungen beschrieben¹⁾. Tectol stimmt hinsichtlich der Analysenwerte mit der „Verbindung A“ aus Teak von S. K. PAVANARAM und L. R. Row²⁾ überein. Allerdings weichen die Schmelzpunkte von Tectol (216–218°) und Tectol-diacetat (198–201°) von denen für „Verbindung A“ (223–225°) und dessen Acetat (174–175°) nicht unerheblich ab.

Mit einer neuen Methode konnten größere Mengen Tectol gewonnen werden. Damit wurde die Überprüfung früherer Ergebnisse und eine weitere Bearbeitung der Konstitution möglich. Die Summenformel $C_{30}H_{26}O_4$ konnte bestätigt werden. Jedoch bereitete die Bestimmung des Molekulargewichtes erhebliche Schwierigkeiten, da, ähnlich wie beim dimeren Lapachenol³⁾, stark schwankende und viel zu niedrige Werte erhalten wurden. Hingegen gab der Tectol-dimethyläther (II) den erwarteten Wert. II bildete sich aus Tectol mit Diazomethan zwar nicht in Äther¹⁾, wohl aber in Methanol. Bei der katalytischen Hydrierung nahmen sowohl I als auch II 2 Moll. Wasserstoff auf. Die Oxydation des Tectols mit Salpetersäure gab Phthalsäure (80% d. Th.). Die gleiche Säure wurde mit Hydroperoxyd erhalten. Dieser Befund spricht für zwei Naphthalinringe in I. Damit sind 20 der vorhandenen 30 C-Atome festgelegt. Aufgrund biogenetischer Zusammenhänge kann man annehmen, daß die restlichen 10 C-Atome in zwei Dimethylchromen-Ringen vorliegen. Danach müßte Tectol-dimethyläther ein dimeres Lapachenol sein. Für einen solchen Zusammenhang sprechen die UV-Spektren beider Verbindungen (Tab. 1). Auch die Bildung von Aceton und Acetaldehyd bei der alkalischen Hydrolyse steht mit Formel I im Einklang, denn diese

*) I. Mitteil.: W. SANDERMANN und M. H. SIMATUPANG, Chem. Ber. **96**, 2182 [1963].1) W. SANDERMANN und H. H. DIETRICH, Holzforschung **13**, 137 [1959].2) J. sci. ind. Res. [New Delhi], Sect. B **1957**, 16, 409.3) R. LIVINGSTONE und M. C. WHITING, J. chem. Soc. [London] **1955**, 3631.

Spaltprodukte treten auf, wenn sich benachbart zum Dimethylchromen-Ringsystem ein Benzolring mit freier Phenolgruppe befindet⁴⁾. Bei der Oxydation mit Hydroperoxyd gab I in geringer Menge eine Säure, bei der es sich nach dem Schmelzpunkt (78.5–81°) um die zu erwartende α -Hydroxy-isobuttersäure handeln kann.

Tab. 1. UV-Spektren von II, IV, VII b und dem Dicarbonsäureester aus VII b

Lapachenol (VII b)		Tectol-dimethyläther (II)		Dicarbonsäure-dimethylester aus Lapachenol ⁶⁾		Tetracarbonsäureester aus Tectol-dimethyläther (IV)	
λ_{\max} m μ	log ϵ	λ_{\max} m μ	log ϵ	λ_{\max} m μ	log ϵ	λ_{\max} m μ	log ϵ
220	4.49	227.5	4.64	255	4.67	255	4.78
264.5	4.40	265	4.61	319	4.25	317	4.25
272.5	4.43	273	4.67				
355	3.78	367.5	3.85				

Da in der Formel I für Tectol zwei konjugierte Systeme vorliegen, muß durch Umsetzung mit Acetyldicarbonsäureester nach K. ALDER und H. F. RICKERT⁵⁾ und anschließender Pyrolyse unter Herausspaltung der Brücke ein aromatisches System entstehen. Lapachenol (VII b) gibt unter diesen Bedingungen Aceton und 9-Methoxyphenanthren-dicarbonsäure-(3.4)-dimethylester⁶⁾; aus II wird unter Abspaltung von 75% der zu erwartenden Menge Aceton ein Dimethoxy-tetracarbonsäure-methylester IV erhalten, der sich über das nicht isolierte Addukt III gebildet haben muß. Eine starke Stütze dafür, daß es sich bei IV um ein Dimeres des aus Lapachenol erhältlichen Dicarbonsäureesters handelt, bietet der Vergleich der nahezu übereinstimmenden UV-Spektren (Tab. 1).

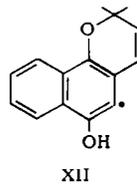
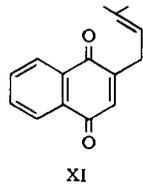
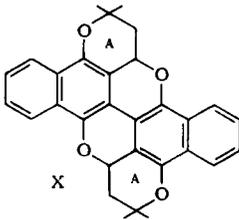
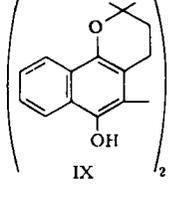
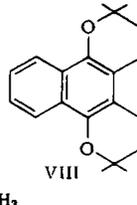
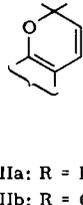
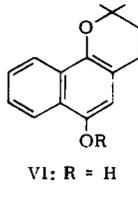
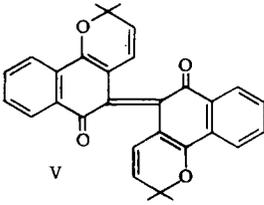
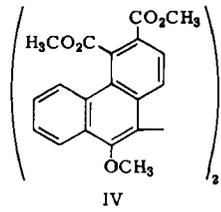
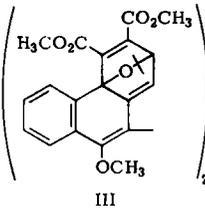
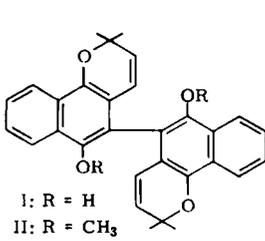
Aus I bildet sich mit Mineralsäuren unter verschiedenen Bedingungen sowie mit Pyridin-hydrochlorid unter den Bedingungen der Ätherspaltung ein hochschmelzendes Umwandlungsprodukt, das die gleiche Summenformel $C_{30}H_{26}O_4$ wie Tectol besitzt, aber nach dem IR-Spektrum keine Hydroxygruppen mehr besitzt. Vieles spricht dafür, daß die Phenolgruppen von I veräthert sind, denn Tectol-dimethyläther (II) erfährt unter gleichen Bedingungen keine Umwandlungen. Am ehesten steht die Arbeitsformel X mit einem Fünf- oder Sechsring (A) mit den Ergebnissen im Einklang.

Das schon früher isolierte und beschriebene grünblaue Dehydrotectol¹⁾ (V) ließ sich leicht durch Dehydrierung von I mit Chloranil und in geringer Menge aus dunkelstreifigem Teak gewinnen. Es besitzt im IR eine ausgeprägte Carbonylbande und bildet bei der Reduktion mit Zinkstaub/Eisessig I zurück. Die reduzierende Acetylierung liefert Tectolacetat. Danach handelt es sich beim Dehydrotectol (V) um einen Vertreter der tiefarbigigen Dehydrodinaphthole. Derartige, meist blaue, Verbindungen sind seit

⁴⁾ J. POLONSKY, Bull. Soc. chim. France **25**, 929 [1958]; vgl. W. BRIDGE, R. G. HAYES und A. ROBERTSON, J. chem. Soc. [London] **1937**, 279.

⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. **524**, 180 [1936].

⁶⁾ W. SANDERMANN und R. CASTEN, Tetrahedron Letters [London] **19**, 1267 [1963].



langem bekannt, z. B. RUSSIG'S Indigo⁷⁻⁹⁾ und Bis-methylnaphthalin-indigo¹⁰⁾. Analogen Aufbau haben einige dehydrierte Biphenole¹¹⁾ und Fluorenchinone¹²⁾. Dehydro-tectol gab in festem Zustande, nicht dagegen in Lösung, ein schwaches ESR-Signal¹³⁾, was darauf hindeutet, daß die Verbindung im festen Zustande zum Teil als Radikal (XIII) vorliegt. Ähnlich gebaute Aroxyl-Radikale wurden von A. RIECHE und Mitarbb. beschrieben¹⁴⁾. Dehydro-tectol ist unseres Wissens das erste natürlich vorkommende Dehydro-dinaphthol.

Der endgültige Beweis der Konstitution I für das Tectol und V für das Dehydro-tectol wurde durch die Synthese des Tetrahydro-tectols (IX), des Tectols und Dehydro-tectols erbracht. IX wurde durch Kondensation von γ,γ -Dimethyl-allylalkohol mit α -Naphthohydrochinon neben VIII über das nichtisolierte Demethyldihydrolapachenol VI erhalten und stimmte hinsichtlich Schmp., Misch-Schmp., Mol.-Gew., IR- und UV-

7) F. RUSSIG, J. prakt. Chem. **62**, 53 [1900].

8) ST. GOLDSCHMIDT und H. WEISSBECHER, Ber. deutsch. chem. Ges. **61**, 374 [1928].

9) H. J. TEUBER und N. GÖTZ, Chem. Ber. **87**, 1236 [1954].

10) W. BRACKMAN und E. HAVINGA, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **74**, 1021 [1955].

11) D. SCHULTE-FROHLINDE und F. EHRHARDT, Angew. Chem. **74**, 116 [1962].

12) G. SCHWARZENBACH und P. WALDVOGEL, Helv. chim. Acta **43**, 1086 [1960].

13) A. HORSFIELD, Privatmitteil.

14) A. RIECHE, B. ELSCHNER und M. LANDBECK, Angew. Chem. **72**, 385 [1960].

Spektren sowie Schmp. und Misch-Schmp. des Acetats mit IX aus natürlichem Tectol überein.

Die Biosynthese von I und V verläuft wahrscheinlich über das demethylierte Lapa-chenol VIIa, das fermentativ zu XII dehydriert und dann zu I dimerisiert wird; die weitere Dehydrierung führt zu V. Bei der zweiten Dehydrierungsstufe scheint die Chromen-Doppelbindung von Bedeutung zu sein, da hydriertes I durch Chloranil nicht mehr dehydriert wird.

Andererseits lag die Annahme nahe, daß das früher im Teak aufgefundene Desoxy-lapachol (XI)¹⁵⁾ die biogenetische Vorstufe für I und V sein könne, da sich Chinone mit einer Allylgruppierung in der Seitenkette unter dem Einfluß basischer Katalysatoren leicht zu den entsprechenden Chromenolen^{16–20)} oder Chromenol-diacetaten^{21–23)} isomerisieren lassen. Entsprechend ist eine Umlagerung des Desoxylapachols (XI) in ein Chromenol und dessen Dehydrierung zum Radikal XII denkbar.

Als wir Desoxylapachol (XI) unter Luftausschluß mit Kupferacetat in Pyridin behandelten, erhielten wir mit einem solchen von W. BRACKMAN und E. HAVINGA²⁴⁾ eingeführten homogenen Kupfer-Amin-Komplex unmittelbar Dehydrotectol (V). Der Mechanismus der Umwandlung des Chinons XI in ein Chromenol dürfte entsprechend den von J. LINKS¹⁶⁾ und W. D. OLLIS und O. I. SUTHERLAND²⁵⁾ entwickelten Anschauungen verlaufen. Tectol wurde nicht gefaßt, da es sofort weiter zum Dehydrotectol oxydiert wird, was mit dem Befund von W. BRACKMAN und E. HAVINGA²⁴⁾ bei der Oxydation von 1-Hydroxy-4-methyl-naphthalin mit dem Kupfer-Kollidin-Komplex übereinstimmt. Tectol konnte jedoch leicht auf bekannte Weise durch Reduktion des synthetisierten Dehydrotectols mit Zinkstaub/Eisessig gewonnen werden. Die Identität der synthetisierten Verbindungen mit den natürlichen aus Teak wurde durch den Vergleich der Schmelzpunkte, Misch-Schmelzpunkte, UV- und IR-Spektren sowie typischer Farbreaktionen bewiesen.

Aus Teakholz wurden noch weitere Verbindungen isoliert. Bei zwei alkalilöslichen Stoffen scheint es sich um Hydroxychinone zu handeln (A 3 und A 4, Tab. 2). Darauf deuten die UV- und IR-Spektren, die Reduzierbarkeit mit Natriumdithionit und der Ausfall des modifizierten²⁶⁾ Farbtestes nach DIMROTH. Die typischen breiten Banden im IR für eine Chelatbindung zwischen einer Keto- und einer Hydroxygruppe deuten

¹⁵⁾ W. SANDERMANN und M. H. SIMATUPANG, Chem. Ber. **96**, 2182 [1963].

¹⁶⁾ J. LINKS, Biochim. biophysica Acta [Amsterdam] **38**, 193 [1960].

¹⁷⁾ F. W. HEMMING, R. A. MORTON und J. F. PENNOCK, Biochem. J. **80**, 445 [1961].

¹⁸⁾ H. H. DRAPER und A. S. CZALLANY, Biochem. biophysic. Res. Commun. **2**, 307 [1960].

¹⁹⁾ B. C. JOHNSON, Q. CRIDER, C. H. SHUNK, B. O. LINN, E. L. WONG und K. FOLKERS, Biochem. biophysic. Res. Commun. **5**, 309 [1961].

²⁰⁾ D. MC. HALE und J. GREEN, Chem. and Ind. **1962**, 1867.

²¹⁾ E. PATERNO, Gazz. chim. ital. **12**, 337 u. 622 [1882].

²²⁾ L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. **48**, 3201 [1926].

²³⁾ S. C. HOOKER, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1190 [1936].

²⁴⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **74**, 1021 [1955]; vgl. auch: W. BRACKMAN, Dissertat. Univ. Leiden, 1953.

²⁵⁾ In W. D. OLLIS, Recent Developments in the Chemistry of Natural Phenolic Compounds, S. 85, Pergamon Press, London 1961.

²⁶⁾ J. R. ANDERSON, K. G. O'BRIEN und F. H. REUTER, Analytica chim. Acta [Amsterdam] **7**, 226 [1952].

auf eine *peri*-Stellung beider Gruppen. A 4 hat den gleichen R_F -Wert wie 3-Hydroxy-2-methyl-anthrachinon, ist aber nicht identisch mit dieser Verbindung. An neutralen

Tab. 2. Eigenschaften der alkalilöslichen Stoffe A 2—A 5 aus Teakholz

	A 2	A 3	A 4	A 5
Farbe	gelb	rotorange	gelborange	gelb
R_F (Methanol/Heptan)	0.39	0.64	0.73	0.81
Farbe der Flecken mit Ammoniak	rot	orange	rot	
Schmp.	139—140°	168—171°	128—130°	140°
Reduktion mit Na-Dithionit	+	+	+	
UV: λ_{\max} (m μ)	253, 277	250, 282, 323, 375	260, 405	247.5, 297, 360, 435
IR (in CHCl ₃)		(CO) 1628/cm, breite Bande zwischen 2500 und 3200/cm	(CO) 1669/cm, 1639/cm, breite Bande zwischen 2500 und 3200/cm	
Farbe in konz. Schwefelsäure		rot	rotorange	

Verbindungen wurde *all-trans*-Squalen, eine Verbindung C₁₅H₁₆O (B 2) sowie C₁₈H₁₆O₂ (B 3) isoliert. Vermutlich handelt es sich bei B 2 und B 3 um Naphthalin-Derivate, da sie Pikrate liefern. B 2 enthält nach dem IR-Spektrum weder eine Keto- noch eine Hydroxygruppe. Wahrscheinlich enthält sie das Sauerstoffatom in Ätherbindung. Bei weiteren Kristallisaten (B 4 und B 5) handelt es sich möglicherweise um Triterpenoide. Sie geben, ebenso wie eine Verbindung C₃₀H₄₈O₅ aus Teakrinde, einen positiven LIEBERMANN-Test.

Aus jungen Teakblättern wurde eine dunkelrote Verbindung C₂₉H₂₃O₉(OCH₃) isoliert. Da sie durch Natriumdithionit unter Entfärbung reduziert wird, enthält sie möglicherweise eine chinoide Gruppe. Diese Verbindung wie auch die vorher genannten wurden in so geringer Menge isoliert, daß damit keine Konstitutionsbestimmungen durchführbar waren. Die Arbeiten darüber werden fortgesetzt.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit, der ALEXANDER VON HUMBOLDT-STIFTUNG für ein Stipendium (St.) und Herrn A. HORSFIELD von der VARIAN AG in Zürich für die Aufnahme des ESR-Spektrums.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Isolierung des Tectols (I): 5 kg lufttrockne Teakspäne wurden 24 Stdn. heiß mit Methanol extrahiert. Der Extrakt wurde auf 800 ccm eingeengt. Nach 2 Tagen hatten sich 9 g Kristalle von *I* ausgeschieden, nach deren Abtrennung man die Mutterlauge unter Rückfluß mit 500 ccm Petroläther (40–80°) extrahierte, aus dem sich noch 1 g *I* ausschied. Aus acetonhaltigem Methanol Schmp. 216–218°. UV: λ_{\max} (log ϵ) 275 (4.50), 347.5 (3.78), 362.5 m μ (3.65). IR: Vgl. I. c. 1).

Tectol-dimethyläther (II): 2 g *I* in ätherhaltigem Methanol wurden mit überschüss. äther. Diazomethan-Lösung versetzt. Nach 4 Stdn. wurde auf dem Wasserbad erhitzt und nach Abkühlen nochmals äther. Diazomethan-Lösung zugefügt. 12 Stdn. später engte man die Lösung ein und kristallisierte den Rückstand aus Äthanol sowie Benzol um, Ausb. 1.5 g, Schmp. 214–216°. UV: Vgl. Tab. 1.

$C_{32}H_{30}O_4$ (478.6) Ber. C 80.30 H 6.32 OCH₃ 12.97 Gef. C 80.30 H 6.38 OCH₃ 13.51
Mol.-Gew. 481 (Campher), 476 (Dihydro- α -dicyclopentadienoxyd)

Tectol-diacetat (I, R = Ac): 225 mg *I* in 6 ccm Pyridin wurden unter Kühlung und Rühren mit 250 mg Acetylchlorid in 3 ccm Chloroform versetzt. Nach 12 Stdn. erhitze man 15 Min. auf dem Wasserbad, goß anschließend in eisgekühlte, verd. Salzsäure und erhielt nach weiterer Aufarbeitung aus Äthanol 230 mg blaßgelbe Prismen vom Schmp. 198–201° (Zers.). UV: λ_{\max} (log ϵ) 227.5 (4.72), 264 (4.76), 271.5 (4.81), 345 (4.03), 362.5 m μ (3.96).

$C_{34}H_{32}O_6$ (536.6) Acetyl Ber. 16.05 Gef. 16.80

Tetrahydrotectol (IX): 106 mg *I* in 40 ccm Essigester wurden mit Pd/Kohle hydriert. Aufnahme für 2 Mol-Äquivv. H_2 : ber. 10.45 ccm, gef. 11.6 ccm (korr.). Nach Aufbereitung aus Methanol und dann aus wasserhaltigem Aceton gewann man 40 mg farblose Prismen vom Schmp. 250° (Zers.) nach Bräunung bei 240°. UV: λ_{\max} (log ϵ) 252 (4.76), 327.5 (3.91), 340 m μ (3.94).

$C_{30}H_{30}O_4$ (454.5) Ber. C 79.27 H 6.66 Gef. C 78.92 H 6.61

IX wird von Chloranil in der Hitze nicht dehydriert, wurde aber mit Silberoxyd in absol. Äther blau.

Tetrahydrotectol-diacetat: Aus 50 mg *IX* wurden mit Acetanhydrid in Pyridin nach Aufarbeitung aus Äthanol 35 mg farblose Stäbchen erhalten. Schmp. 235.5–237°. UV: λ_{\max} (log ϵ) 247.5 (4.87), 305 (4.14), 330 m μ (4.01).

$C_{34}H_{36}O_6$ (540.6) Ber. C 75.54 H 6.71 Acetyl 15.94
Gef. C 75.39 H 6.40 Acetyl 16.38

Tetrahydrotectol-dimethyläther: 187 mg *II* wurden in 50 ccm Essigester mit 400 mg Pd/Kohle hydriert. H_2 -Aufnahme: ber. (für 2 Mol-Äquivv.) 15.37 ccm, gef. 16.5 ccm (korr.). Nach Aufarbeitung und 2 maliger Kristallisation aus Methanol Ausb. 50 mg farblose Stäbchen, Schmp. 186.5°. UV: λ_{\max} (log ϵ) 247.5 (4.84), 327.5 m μ (3.99).

$C_{32}H_{34}O_4$ (482.6) Ber. C 79.63 H 7.10 Gef. C 79.74 H 6.97

Oxydation von I mit Salpetersäure: 225 mg *I* wurden mit 50 ccm 20-proz. Salpetersäure 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. *I* ging nach Rotfärbung in Lösung. Nach Erkalten und Zugabe von 50 ccm Wasser wurde ausgeäthert. Aus der getrockneten Lösung fielen nach längerer Zeit 133 mg (80% d. Th.) farblose Kristalle aus. Schmp. 189–192°. Schmp. des Sublimats und Misch-Schmp. mit Phthalsäureanhydrid 130–131°. Fluoresceinprobe positiv.

Oxydation von I mit Hydroperoxyd: 250 mg *I* wurden in 15 ccm Aceton mit 3 ccm Perhydrol versetzt und die Lösung 3 Tage später nach Zugabe von 3 ccm 10-proz. Äthanol. Natrium-

hydroxyldlösung unter Rückfluß erhitzt. Man fügte nach 2 Stdn. erneut 2 ccm Perhydrol zu, erhitzte noch 1 Stde., destillierte die Hälfte des Lösungsmittels ab und gab 80 ccm Wasser zu. Dann wurde mit verd. Schwefelsäure angesäuert, mit Kochsalz gesättigt und ausgeäthert. Bei der Aufarbeitung des Extraktes durch Destillation ging bei Sdp.₁₅ 112–120° eine ölige Substanz über, die im Kühlschrank erstarrte. Ausb. 55 mg, Schmp. 78.5–81°. Die Substanz ist hygroskopisch, löslich in Natriumcarbonatlösung und riecht nach Buttersäure. Den Destillationsrückstand trennte man mit Chloroform in einen löslichen und einen unlöslichen Teil und erhielt aus dem Chloroform über eine Silicagelsäule eine gelborange Verbindung. Kristalle aus Äthanol, Schmp. 148–150°. UV: λ_{max} 257, 330 m μ . Mit Na-Dithionit trat Reduktion ein. Ammoniak und Lauge färbten rot. Der unlösliche Teil gab nach Mikrosublimation 50 mg farblose Nadeln, Schmp. 130–131°. Misch-Schmp. mit Phthalsäureanhydrid: ohne Depression. Nach Behandeln mit Wasser wurde aus wäßr. Äthanol kristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. mit Phthalsäure 196–197°.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ (166.1) Ber. C 57.84 H 3.64 Gef. C 57.93 H 3.86

Alkalische Hydrolyse von I: Man hydrolysierte 150 mg I unter Stickstoff mit 40 ccm einer 10-proz. äthanol. Kaliumhydroxyldlösung so, daß die abdestillierten Reaktionsprodukte in einer Vorlage mit schwefelsaurer 2,4-Dinitro-phenylhydrazin-Lösung reagieren konnten. Zur Konstanthaltung des Vol. wurde ständig Äthanol aus einem Tropftrichter nachgegeben. Nach einstdg. Erhitzen füllte man die in der Vorlage befindliche Lösung (100 ccm) auf etwa 400 ccm mit Wasser auf und filtrierte das ausgefallene Kristallinat nach 12 Stdn. ab. Ausb. 89 mg vom Schmelzbereich 110–120°. Die papierchromatographische Analyse nach D. F. MEIGH²⁷⁾ ergab, daß die 2,4-Dinitro-phenylhydrazone des Acetons und Acetaldehyds vorlagen. Außerdem war eine geringe Menge eines Stoffs mit R_F 0.64 vorhanden. Da aus dem Neutralteil des Rückstandes 60 mg I zurückgewonnen wurden, waren 90 mg I umgesetzt worden. Die 2,4-Dinitro-phenylhydrazone wurden säulenchromatographisch über 15 g Silicagel getrennt²⁸⁾ (Petroläther (80–110°)/Benzol (2:1)). Eluiert wurde mit Petroläther/Äther (95:5):

Fraktion 1: 2 mg braunorange Kristalle, Schmp. 100°, R_F 0.64 (Methanol/Heptan).

Fraktionen 2 und 3: 33 mg gelborange Nadeln. Schmp. und Misch-Schmp. mit Aceton-dinitrophenylhydrazon 124–125°.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$ (238.2) Ber. C 45.38 H 4.24 N 23.52 Gef. C 45.31 H 4.33 N 23.64

Fraktion 4: Nach dem Papierchromatogramm ein Gemisch von Aceton- und Acetaldehyd-dinitrophenylhydrazon.

Fraktion 5: 35 mg Kristalle aus Äthanol. Schmp. und Misch-Schmp. mit Acetaldehyd-dinitrophenylhydrazon 162–163°.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_4$ (224.2) Ber. C 42.85 H 3.60 N 24.99 Gef. C 43.13 H 3.51 N 25.18

10.10'-Dimethoxy-biphenanthryl-(9.9')-tetracarbonsäure-(5.6.5'.6')-tetramethylester (IV): 480 mg II wurden zusammen mit 340 mg Acetylendicarbonsäure-dimethylester in einem 50-ccm-Kölbchen erhitzt, das mit Gaseinleitungsrohr, Tropftrichter und Destillationsansatz mit absteigendem Kühler sowie einer Vorlage mit Dinitrophenylhydrazin-Lösung (in Methanol/Schwefelsäure) versehen war. Unter Durchleiten von CO₂ wurde der Kolben in einem Metallbad langsam auf 200° erhitzt, 15 Min. bei dieser Temperatur belassen und dann langsam auf 300° gebracht. Anschließend ließ man abkühlen und 10 ccm Äthanol zutropfen, das dann in die Vorlage destilliert wurde. Das ausgeschiedene Hydrazon wurde nach 10 Stdn. abgesaugt, auf Ton abgepreßt und getrocknet. Rohausb. 178 mg (75% d. Th.). Aus Essigester Schmp. und Misch-Schmp. mit Aceton-dinitrophenylhydrazon 123–125°.

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_4$ (238.2) Ber. C 45.38 H 4.24 N 23.52 Gef. C 45.10 H 4.3 N 23.16

²⁷⁾ Nature [London] 170, 579 [1952].

²⁸⁾ J. D. ROBERTS und CH. GREEN, Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 18, 335 [1946].

Den dunkelbraunen Destillationsrückstand nahm man in Äthanol auf und kristallisierte die nach einigen Tagen ausgeschiedenen Kristalle aus Äthanol um. Schmp. 274–276°. UV: Vgl. Tab. I.

$C_{38}H_{30}O_{10}$ (646.6) Ber. C 70.58 H 4.67 OCH₃ 28.80 Gef. C 70.32 H 4.71 OCH₃ 28.40 Mol.-Gew. 453 (RAST, in Campher), 670 (aus OCH₃).

Beim Umsatz von I mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester wurde ebenfalls Aceton abgespalten (54% d. Th.). Der Destillationsrückstand kristallisierte dagegen nicht.

Umwandlungsprodukt X aus Tectol: Eine Lösung von 200 mg I in Chloroform wurde unter guter Kühlung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 2 Stdn. bei Raumtemperatur und kurzem Erhitzen auf dem Wasserbad wurde die Lösung eingeengt und der Rückstand in siedendem, acetonhaltigem Äthanol aufgenommen. Es schieden sich 120 mg blaßgelbe Nadeln ab. Schmp. 255–257°. UV: λ_{\max} 282.5, 340, 385 m μ . IR: keine OH-Bande.

$C_{30}H_{26}O_4$ (450.5) Ber. C 79.96 H 5.82 Gef. C 79.80 H 5.71

X bildete sich auch mit alkohol. Schwefelsäure und bei Behandlung mit Pyridin-hydrochlorid unter den Bedingungen der Ätherspaltung. Die Verbindung gibt ein blauviolettcs Pikrat. Schmp. 174–176°.

Dehydrotectol (V): 1.5 g I wurden zusammen mit 1.5 g Chloranil in 300 ccm Xylol 8 Stdn. unter Rückfluß dehydriert. Nach Einengen i. Vak. nahm man den Rückstand mit heißem, ätherhaltigem Methanol auf, versetzte mit methanol. Pikrinsäure-Lösung, saugte das ausgeschiedene Pikrat (Schmp. 169°) ab und zersetzte mit wäßr. Natriumcarbonatlösung. Nach Ausäthern und Aufarbeiten wurden aus Methanol 700 mg V erhalten. Schmp. 195–197°. UV: λ_{\max} (log ϵ) 271 (4.53), 340 m μ . (3.09). IR: ausgeprägte CO-Bande bei 1645/cm.

Reduktion von Dehydrotectol (V) zu Tectol (I): 200 mg V in 6 ccm Eisessig wurden 1 Stde. unter Rückfluß mit 600 mg Zn-Staub behandelt. Die erkaltete Lösung wurde in Wasser gerührt und aufgearbeitet. Aus Äthanol 25 mg farblose Nadeln. Schmp. und Misch-Schmp. mit I 216–218° unter Grünfärbung. IR: übereinstimmend mit dem von I.

I-Diacetat durch reduktive Acetylierung von Dehydrotectol (V): 100 mg V in 5 ccm Acetanhydrid wurden mit 500 mg Zn-Staub 1 Stde. unter Rückfluß behandelt. Zu der lauwarmen Lösung gab man 1 ccm Pyridin, erwärmte 15 Min. auf dem Wasserbad und erhielt nach üblicher Aufarbeitung aus Äthanol 30 mg farblose Kristalle von Mutterlauge und Misch-Schmp. mit I-Diacetat 198–201°. UV- und IR-Spektrum übereinstimmend mit denen von I-Diacetat.

Synthese des Tetrahydrotectols (IX): Zu einer Lösung von 2.5 g α -Naphthohydrochinon und 3 ccm Borfluoridätherat in 10 ccm frisch über Natrium destilliertem Dioxan ließ man bei 60° innerhalb von 30 Min. unter Rühren 1.0 g γ - γ -Dimethyl-allylalkohol in 10 ccm Dioxan tropfen. Nach 30 Min. wurde 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Zu der erkalteten Lösung fügte man 50 ccm Äther und wusch sie 4 mal mit je 40 ccm Wasser aus. Die vereinigten Waschwässer wurden ausgeäthert und die Ätherschicht gewaschen, getrocknet und mit Aktivkohle entfärbt. Der nach dem Einengen verbleibende Rückstand wurde 4 mal mit je 50 ccm Petroläther (80–110°) in der Hitze extrahiert. Auskristallisierendes α -Naphthohydrochinon wurde nach 10 Stdn. abgetrennt. Aus der vereinigten Lösung von Mutterlauge und Rückstand in Methanol wurden 400 mg Kristalle erhalten. Aus Methanol farblose Blättchen von VIII. Schmp. 107°. UV: λ_{\max} (log ϵ) 252 (4.32), 325 (3.65), 340 m μ . (3.68). IR: keine OH-Banden.

$C_{20}H_{24}O_2$ (296.4) Ber. C 81.04 H 8.17 Gef. C 80.83 H 8.15 Mol.-Gew. 297 (RAST)

VIII gab ein schwarzes Pikrat. Schmp. 164–165°.

$C_{26}H_{27}N_3O_9$ (525.5) Ber. C 59.42 H 5.18 N 8.00 Gef. C 59.35 H 5.32 N 8.15

Die Mutterlauge von VIII schied nach einer Woche im diffusen Tageslicht 600 mg hellgraue Kristalle ab. Nach Behandeln mit Aktivkohle in Äther wurde eingedampft und in Methanol

aufgenommen, aus dem sich farblose Prismen ausschieden. Aus wasserhaltigem Aceton Ausb. 180 mg IX. Schmp. und Misch-Schmp. mit IX aus I: Bräunung bei 240°, Zers. bei 250°. UV und IR übereinstimmend mit IX aus I.

$C_{30}H_{30}O_4$ (454.5) Ber. C 79.27 H 6.66 Gef. C 78.84 H 6.80 Mol.-Gew. 483 (RAST)
Behandlung mit Silberoxyd in absol. Äther gab Blaufärbung.

Acetat: Schmp. und Misch-Schmp. mit IX-Diacetat aus I 235–237°. IR: Übereinstimmend mit dem von IX-Diacetat aus I.

$C_{34}H_{36}O_6$ (540.6) Ber. C 75.54 H 6.71 Acetyl 15.94
Gef. C 75.57 H 6.57 Acetyl 16.3

Dehydrotectol (V): 0.75 g *Desoxylapachol*(XI) in 30 ccm Methanol wurden unter Rühren und Luftausschluß mit 2 g *Kupferacetat* und 20 ccm Pyridin während 20 Stdn. bei Raumtemperatur oxydiert. Beim Eingießen in mit Eisstückchen gekühlte verd. Salzsäure fiel ein blaugrüner Niederschlag aus. Nach dem Ausäthern behandelte man mit verd. Salzsäure, wusch neutral, trocknete und engte ein. Der Rückstand wurde mit heißem, ätherhaltigem Methanol aufgenommen und mit einer methanol. Lösung von Pikrinsäure versetzt. Man erhielt 0.6 g Pikrat in schwarzen Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. mit dem V-Pikrat aus Teak 175–177°. Nach Zersetzen mit wäbr. Ammoniak und Aufarbeiten wurden aus Methanol 200 mg blauschwarze Nadeln erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. mit V aus Teak 195–197°. IR- und UV-Spektren¹⁾ sowie die Farbreaktionen des natürlichen und synthetischen Dehydrotectols waren identisch.

$C_{30}H_{24}O_4$ (448.5) Ber. C 80.32 H 5.39 Gef. C 80.20 H 5.51

Tectol (I): Synthetisches V wurde in gleicher Weise, wie bereits oben für V aus Teak beschrieben, mit Zn-Staub/Eisessig zu I reduziert. Die synthetische Verbindung erwies sich als identisch mit Tectol aus Teak, denn die UV- und IR-Spektren sowie die Farbreaktionen mit Chloranil, Silberoxyd und konz. Schwefelsäure¹⁾ waren gleich. Schmp. und Misch-Schmp. mit I aus Teak 216–218° unter Blaufärbung.

$C_{30}H_{26}O_4$ (450.5) Ber. C 79.98 H 5.82 Gef. C 79.80 H 6.05

Isolierung weiterer Verbindungen aus Teakholz: Die Mutterlauge der I-Gewinnung aus 15 kg Teakspänen wurde mit Petroläther (40–80°) perkoliert. Aus 133 g Perkolat wurden mit Natriumhydrogencarbonat 1.5 g Substanz gelöst, aus denen 100 mg *Lapachol* erhalten wurden (Identifizierung durch Schmp., Misch-Schmp. und IR). Den in Natriumhydrogencarbonat unlöslichen Teil trennte man mit 1-proz. Natriumhydroxydlösung in einen alkalilöslichen (A) (10 g) und einen neutralen Teil (B) (120 g).

Alkalilöslicher Teil (A): Im Kühlschränk fielen 1 g Kristalle aus (A 1), die als *Tectol* (I) erkannt wurden. Das restliche Gemisch wurde sowohl papierchromatographisch (Methanol/Heptan) als auch säulenchromatographisch an Silicagel aufgetrennt (Tab. 2). A 2 war mit *Lapachol* identisch. Von den kristallisierten, farbigen Verbindungen reichten, außer bei A 4, die Mengen nicht für eine analytische Bestimmung. Mit Pyroboracetat nach dem modifizierten²⁶⁾ Dimroth-Test wurde A 3 karminrot und A 4 gelborange. Analyse von A 4:

$C_{17}H_{18}O_3$ (270.3) Ber. C 75.54 H 6.72 Gef. C 75.42 H 6.98

Neutraler Teil (B): Nach Einengen und Stehenlassen kristallisierten 12 g *Tectochinon* aus. Die Mutterlauge wurde zur Trockne eingeengt, 3 mal mit je 500 ccm Wasser ausgekocht und der petrolätherlösliche Anteil des Rückstandes über Silicagel (800 g) getrennt, wobei man mit Petroläther/Benzol (95 : 5) unter allmählicher Steigerung des Benzolanteils eluierte.

Fraktion B 1: Das farblose Öl gab mit Thioharnstoff eine Einschlußverbindung (10 g), aus der sich ein Kohlenwasserstoff abscheiden ließ. $n_D^{21.5}$ 1.4970, reines *all-trans-Squalen*, gef. $n_D^{21.5}$ 1.4970.

$C_{30}H_{50}$ (410.7) Ber. C 87.73 H 12.27 Gef. C 87.72 H 12.48

Nach den Angaben von J. M. HEILBRON²⁹⁾ und A. MONDON³⁰⁾ stellt man ein *Hydrochlorid* vom Schmp. 109–111° (Lit: 107–108°, roh: 109–112°²⁹⁾, 110–111°³⁰⁾ dar. Das IR-Spektrum des Kohlenwasserstoffs stimmt überein mit dem des *all-trans*-Squalens.

$C_{30}H_{56}Cl_6$ (629.5) Ber. C 57.23 H 8.97 Cl 33.80 Gef. C 57.40 H 9.18 Cl 33.54

Fraktion B 2: Aus dem gelblichen, dickflüssigen Öl wurde in dunkelorange Schuppen ein *Pikrat* erhalten. Schmp. 135–138°. IR-Spektrum: keine CO- und OH-Banden.

$C_{15}H_{16}O \cdot C_6H_3N_3O_7$ (441.4) Ber. C 57.14 H 4.34 N 9.53 Gef. C 57.45 H 4.50 N 9.38

Fraktion B 3: Aus dem dickflüssigen, braunen Öl konnten in der Kälte aus Methanol hellgelbe Prismen erhalten werden. Schmp. 57–60°. Farbe in konz. Schwefelsäure: über gelbgrün bald indigoblau. UV: λ_{max} (log ϵ) 232.5 (4.32), 270 (4.42), 280.5 (4.46), 292.5 (4.45), 360 m μ (3.48). IR: keine Keto- und Hydroxybanden.

$C_{18}H_{16}O_2$ (264.3) Ber. C 81.80 H 6.11

Gef. C 81.47 H 6.08 OCH₃ 0.41 Mol.-Gew. 320 (RAST)

Pikrat: violettschwarze Nadeln, Schmp. 155–157°.

$C_{18}H_{16}O_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ (493.4) Ber. C 58.42 H 3.88 N 8.52 Gef. C 58.61 H 4.09 N 8.35

Fraktionen B 4 und B 5: Ein Teil des Unverseifbaren von B gibt beim Verseifen und Aufarbeiten des Ansatzes aus Methanol Kristalle vom Schmp. 128–130° (*B 4*). Reaktion nach LIEBERMANN positiv.

Gef. C 82.28 H 11.95 Mol.-Gew. 467 (RAST)

Bei der Mol.-Gew.-Bestimmung wurden nur in Dihydro- α -dicyclopentadienoxyd reproduzierbare Werte erhalten.

Aus einem anderen Ansatz kristallisierten farblose Blättchen. Schmp. 129–130° (*B 5*). Diese Verbindung gab mit B 4 eine Schmp.-Depression. *B 5-Acetat* aus Äthanol: Schmp. 117 bis 119°.

Gef. C 80.87 H 11.21 O 8.01

Verbindung C₃₀H₄₈O₅ aus Teakrinde: 800 g zerkleinerte Teakrinde wurden heiß mit Petroläther (80–110°) extrahiert. Nach Einengen des Extraktes und Behandeln mit Methanol fielen 0.8 g farblose Nadeln aus. Schmp. 287–290° (Zers.). Farbreaktion nach LIEBERMANN positiv. Die Verbindung ist schwerlöslich in Petroläther und Äther, etwas leichter in Chloroform und Butanol.

$C_{30}H_{48}O_5$ (488.7) Ber. C 73.72 H 9.90 Gef. C 73.78 H 10.14

Dunkelrote Verbindung aus jungen Teakblättern: 110 g feingemahlene junge Teakblätter wurden mit 2 l Äther versetzt. Nach 16 Stdn. wurde filtriert, das Filtrat eingengt und der Rückstand in 100 ccm methanol. Salzsäure aufgenommen. Da kein Niederschlag ausfiel, nahm man den nach Verdunsten des Methanols verbleibenden Rückstand in 150 ccm Benzol auf und extrahierte den nach Einengen zur Trockne erhaltenen Rückstand auf dem Wasserbad 10 mal mit je 100 ccm Petroläther (40–80°). Die vereinigten Auszüge wurden auf 75 ccm eingengt. Es fiel ein dunkelroter, pulveriger Niederschlag aus. Schwerlöslich in Petroläther, leichtlöslich in Äthanol, Äther und Aceton, Ausb. 200 mg. Zers. schon unterhalb von 100°. Lauge und auch Pyroboracetat färben rotviolett, Na-Dithionit reduziert unter Entfärbung, konz. Schwefelsäure löst unter Dunkelrotfärbung.

$C_{29}H_{23}O_9(OCH_3)$ (546.5) Ber. C 65.93 H 4.90 OCH₃ 5.68

Gef. C 66.15 H 4.99 OCH₃ 5.50

²⁹⁾ J. M. HEILBRON, F. D. KAMM und W. M. OWENS, J. chem. Soc. [London] 1926, 1630.

³⁰⁾ Liebigs Ann. Chem. 603, 115 [1957].