

ZUR STRUKTUR DES TECTOLS UND DEHYDROTECTOLS IN TEAK
(TICRONA GRANDIS L.f.)

W.Sandermann und M. Simatupang

Bundesforschungsanstalt für Forst-und Holzwirtschaft
Institut für Holzchemie und Chemische Technologie des Holzes
Reinbek/Bez.Hamburg
(Received 29 May 1963)

Nachdem in einer früheren Arbeit ¹ Anhaltspunkte über den Aufbau des Tectols und Dehydrotectols erhalten wurden, konnte jetzt die Konstitution beider Verbindungen geklärt werden. Reines Tectol hat eine Hydroxyl- aber keine Ketogruppe (IR: 3450/cm). Katalytische Hydrierung mit Pd-Aktivkohle in Essigester gibt Tetrahydrotectol ($C_{30}H_{30}O_4$, Schmp.: Bräunung bei 240°, Zers. 250°, UV: λ_{max} 252, 327,5 und 340 μ). Nach Zersetzung mit 10%-iger KOH in Alkohol wird aus Tectol Aceton (80% d. Theorie) und Acetaldehyd (78% d. Theorie) abgespalten, deren DNPH-Derivate an Si-gel getrennt werden. Tectol-dimethyläther, der früher ¹ mit Diazomethan in Äther nicht erhalten wurde, bildet sich leicht in Methanol (Schmp. 215-220°, Mol. Gew. gef. 476, ber. 479). Bei seiner Umsetzung mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester unter den Bedingungen der Brückenausspaltung ² bilden sich Aceton (75% d. Theorie) und ein Tetracarbonsäuredimethylester $C_{38}H_{30}O_{10}$ (Schmp. 274-276°). Das UV-Spektrum dieses Esters (a)

¹ W.Sandermann und H.H.Dietrichs, Holzforschung **13**, 137 (1959).

² W.Sandermann und R.Casten, Vgl. die vorherige Mitteilung.

stimmt weitgehend mit dem des entsprechend gewonnenen Dicarbonsäure dimethylesters aus Lapachenol(b) überein (UV (a): $\lambda_{\max} 255 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon +.78$, $\lambda_{\max} 317$ ($\log \epsilon 4.25$).(b): $\lambda_{\max} 255 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon 4.67$), $\lambda_{\max} 319 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon 4.25$). Nach Oxydation von Tectol mit 20%-ig. HNO_3 wird Phthalsäure (80% d. Theorie) erhalten. Aufgrund der Ergebnisse kommt dem Tectol Formel I zu und dem aus Tectoldimethyläther (II) über die nicht isolierte Verbindung V erhaltenen Tetracarbonsäuremethylester die Struktur VI. Das durch Dehydrierung von Tectol mit Chloranil erhaltene dunkelblaue Dehydrotectol III, das auch im Teak vorkommt, wird durch Zinkstaub in Eisessig wieder in Tectol zurückverwandelt. Dehydrotectol enthält im IR-Spektrum keine OH-, wohl aber Keto-Banden (1650, 1660/cm), bildet ein Pikrat und gibt bei der Ozonisation eine dunkelrote, instabile Verbindung, wahrscheinlich mit ortho-chinoider Gruppe. Nach diesen Ergebnissen kommt dem Dehydrotectol Formel III zu. Ähnlich gebaute, ebenfalls tiefblaue Dehydrierungsprodukte von Diphenolen sind schon früher beschrieben worden³⁻⁶. Biogenetisch stehen I und III in engem Zusammenhang mit anderen Stoffen des Teaks, z.B. dem Lapachol⁷ und Desoxylapachol⁸. Die Vorstufe von I dürfte ein ortho-chinoides Radikal X sein, das sich mit Hilfe einer Dehydrase bilden kann. Die für Tectol angegebene Formel I konnte durch die Synthese von Tetrahydrotectol (IV) gestützt werden. Nach Umsetzung von Naphtho-

³ F. Russig, Journ. prakt. Chem. **62**, 53 (1900).

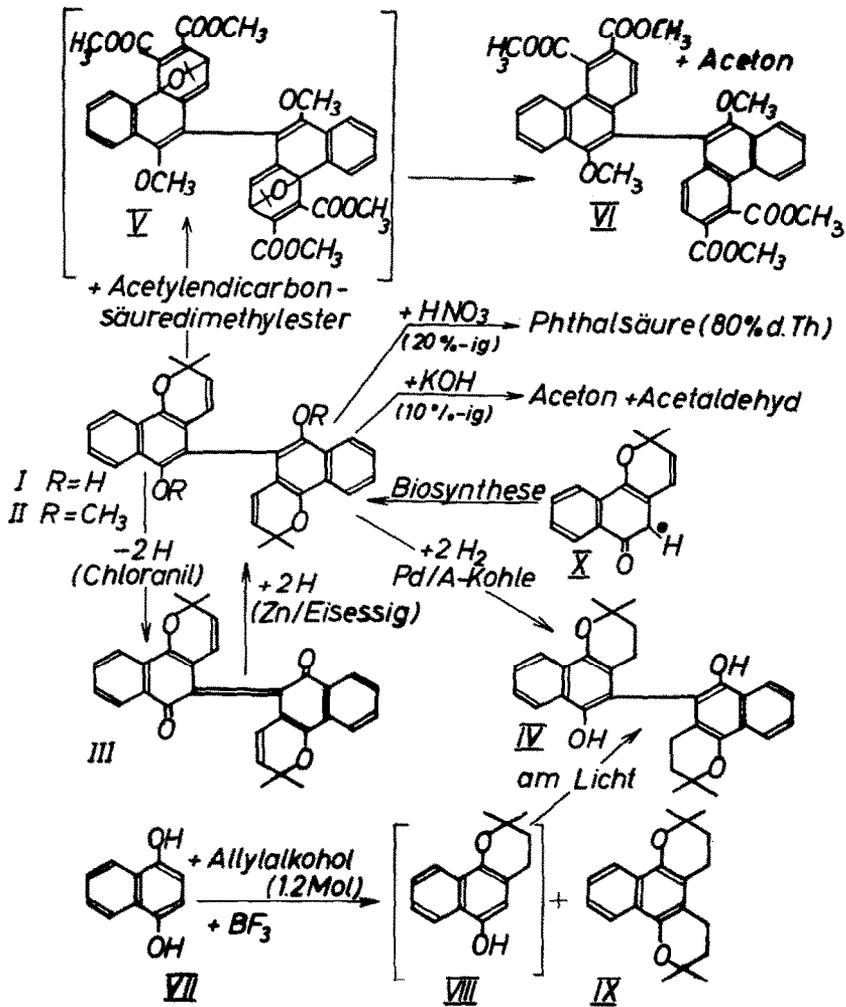
⁴ St. Goltschmidt und H. Wessbecher, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 374 (1928)

⁵ W. Breckmann und E. Havinga, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **74**, 1021 (1955).

⁶ G. Schwarzenbach und P. Waldvogel, Helv. chim. Acta **43**, 1086 (1960).

⁷ W. Sandermann und H. H. Dietrichs, Holz Roh-u. Werkst. **15**, 281 (1957).

⁸ W. Sandermann und M. Simatupang, Angew. Chem. **74**, 782 (1962).



hydrochinon (VII) mit 1.2 Mol Allylalkohol in Gegenwart von Bor-trifluorid-ätherat in Dioxan kristallisierte eine Verbindung aus

(Schmp.107^o, Pikrat:Schmp.164-166^o), der nach Analyse, Mol.Gew., IR- und UV-Spektren die Konstitution IX zukommt. Aus der Mutterlauge war nach einer Woche eine Verbindung ausgefallen, die nach Analyse, Mol. Gew., Schmp., Misch.-Schmp. sowie IR-Spektrum mit Tetrahydrotectol (IV) identisch war. Auch die Daten des Acetats der neuen, synthetischer Verbindung stimmten mit denen des IV-Acetats überein (Schmp. 235,5-237^o, IR- und UV-Spektrum). IV wurde nicht durch Chloranil, wohl aber durch Silberoxyd in absolutem Äther zu einer blauen Verbindung dehydriert, bei der es sich wohl um Tetrahydro-dehydrotectol handelt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Unterstützung dieser Arbeit zu grossem Dank verpflichtet.

J