

120–121°. Das Präparat ergab jedoch nach mehrstündigem Trocknen über  $P_2O_5$  bei 100° keine befriedigende Analyse, lieferte aber mit Natronlauge wieder die Ausgangsbase.

b) Die Lösung von 2.95 g *III* in 100 ccm Äthanol wurde mit 2 g NaOH in 10 ccm Wasser 3 Stdn. gekocht, dann mit 20 ccm Wasser versetzt und das Äthanol abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Äther extrahiert. Die Lösung lieferte 1.64 g (87% d. Th.) *Carbinol B*.

( $\pm$ )-*erythro-Phenyl-[N-benzoyl-piperidyl-(2)]-carbinol (II)*: Aus 1.3 g *Carbinol A* nach SCHOTTEN-BAUMANN. Ausb. 1.35 g (77% d. Th.). Schmp. 140–141° (aus Äthanol).

$C_{19}H_{21}NO_2$  (295.4) Ber. C 77.26 H 7.17 N 4.74 Gef. C 77.15 H 7.02 N 4.84

( $\pm$ )-*threo-Phenyl-[N-benzoyl-piperidyl-(2)]-carbinol (III)*

a) Analog *II* aus 1.6 g *B*. Ausb. 1.83 g (62% d. Th.). Schmp. 196–198° (aus Äthanol).

b) Die Lösung von 0.331 g *IV* in 40 ccm Wasser wurde mit Natronlauge alkalisch gemacht, und die gewonnenen Kristalle wurden aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 0.23 g (78% d. Th.). Schmp. 196–198°.

( $\pm$ )-*threo-2-[a-Benzoyloxy-benzyl]-piperidiniumchlorid (IV)*

a) 1.48 g *II* oder *III* wurden in 5 ccm absol. Äthanol, das 10% HCl enthielt, 2 Stdn. gekocht. Die ausgefallenen Kristalle wurden mit Äthanol und Äther gewaschen. Ausb. 1.5 g (90% d. Th.). Schmp. 228–229°.

$C_{19}H_{22}NO_2Cl$  (331.8) Ber. C 68.70 H 7.69 Cl 10.68 Gef. C 68.60 H 7.40 Cl 10.38

b) 0.227 g der *Hydrochloride der Carbinole A oder B* wurden 3 Min. mit 2 ccm *Benzoylchlorid* gekocht. Nach dem Entfernen des überschüss. Säurechlorids i. Vak. wurden 0.3 g (90% d. Th.) vom Schmp. 227–229° abgesaugt.

## GERHARD REMBARZ

### Ester der 3-Desoxy-D-mannose

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Rostock

(Eingegangen am 8. August 1960)

1.2.4.6-Tetraacetyl-3-desoxy- $\beta$ -D-mannose, dargestellt aus 3-Desoxy- $\beta$ -D-mannopyranose liefert mit Zinkchlorid ein Anomerengemisch, aus dem sich chromatographisch das  $\alpha$ -Acetat abtrennen lässt. Die Tetraacetyl-3-desoxy- $\alpha$ -D-mannose wird aus dem Dimethylmercaptal-tetraacetat dargestellt. Aus dem  $\beta$ -Acetat wird die Acetochlor-3-desoxy-D-mannopyranose gewonnen. Einige weitere Derivate der 3-Desoxy-D-mannose werden beschrieben.

Die kristallisierte 3-Desoxy- $\beta$ -D-mannose liegt wahrscheinlich als Pyranose vor, da diese Form bei Hexosen im allgemeinen begünstigt ist. Diese Annahme wird gestützt durch die Ergebnisse der Oxydation mit Bleitetraacetat und Natriumperjodat<sup>1)</sup>. Durch Acetylieren dieses Zuckers in Pyridin bei 0° erhält man in 90-proz. Ausbeute

<sup>1)</sup> G. REMBARZ, Chem. Ber. 93, 622 [1960].

ein sirupöses, destillierbares Tetraacetat mit einer spezif. Drehung von  $+17.0^\circ$  in Chloroform. Diesem kann man die Struktur eines  $\beta$ -Pyranose-acetates zuordnen, da die Anomerisierungstendenz der Zucker in kaltem Pyridin gering ist, die Acetate also die gleiche Struktur besitzen wie die eingesetzten Zucker.

Es sollte nun versucht werden, auf anderem Wege oder durch Änderung der Reaktionsbedingungen auch das anomere  $\alpha$ -Acetat zu gewinnen. Durch Acetylyse des 4,6-Benzyliden-3-desoxy-methyl- $\alpha$ -D-mannosids konnte ein sirupöses Acetat mit einer spezif. Drehung von  $+26.3^\circ$  in Chloroform isoliert werden. Es handelt sich hierbei offensichtlich um ein Anomerengemisch, in dem der Anteil des  $\beta$ -Acetats überwiegt.

Acetylierung der 3-Desoxy- $\beta$ -D-mannose mit Acetanhydrid bei  $100^\circ$  unter Zusatz von Natriumacetat oder bei  $138^\circ$  mit Zinkchlorid als Katalysator liefert ebenfalls Anomerengemische mit spezif. Drehungen zwischen  $47.5^\circ$  und  $52.0^\circ$  in Chloroform. Es überwiegt hier also der Anteil des stärker nach rechts drehenden  $\alpha$ -Acetats. Aus diesen Gemischen läßt sich durch Chromatographie an Aluminiumoxyd, nach der Arbeitsmethodik von K. REYLE und T. REICHSTEIN<sup>2)</sup>, das  $\alpha$ -Acetat mit einer spezif. Drehung von  $+69.5^\circ$  in Chloroform abtrennen.

In besserer Ausbeute ist diese Substanz zugänglich, wenn man das  $\beta$ -Acetat in Acetanhydrid mit Zinkchlorid umlagert. Man erhält ein Anomerengemisch mit einer spezif. Drehung von  $+61.0^\circ$  in Chloroform, aus dem sich durch Chromatographie an Aluminiumoxyd die reine Tetraacetyl-3-desoxy- $\alpha$ -D-mannose in einer Ausbeute von etwa 50% gewinnen läßt.

Als drittes Acetat der 3-Desoxy-D-mannose konnte das 2,4,5,6-al-Tetraacetat dargestellt werden. Es läßt sich aus dem Dimethylmercaptal-tetraacetat<sup>1)</sup> durch Abspalten der Mercaptanreste mit Quecksilberchlorid in wäßrigem Aceton gewinnen. Die Substanz ist ebenfalls nur als destillierbarer Sirup mit einer spezif. Drehung von  $+13.5^\circ$  in Chloroform erhältlich.

Zur Synthese von Glykosiden oder Oligosacchariden benötigt man im allgemeinen die Acetohalogenverbindungen der betreffenden Zucker als Zwischenprodukte. Sie werden aus den Zuckeracetaten durch Austausch der am C-1 gebundenen Acetoxygruppe gegen Halogen gewonnen. Auf diesem Wege sollte versucht werden, aus der Tetraacetyl-3-desoxy- $\beta$ -D-mannose die Acetohalogenverbindungen darzustellen. Die Reaktion des Tetraacetates mit Bromwasserstoff in Eisessig oder mit Chlorwasserstoff in Äther führte zu sirupösen Produkten, die, wie aus den Analysenergebnissen zu entnehmen war, in starkem Maße mit Nebenprodukten verunreinigt waren. Zu einer weitgehend reinen Acetochlor-3-desoxy-D-mannose gelangt man jedoch durch Behandeln der Acetats mit Titanetrachlorid in Chloroform<sup>3)</sup>.

Die Substanz fällt als schwach gelber Sirup mit einer spezif. Drehung von  $+107.0^\circ$  in Chloroform an. Ihr dürfte wahrscheinlich die Struktur einer  $\alpha$ -Acetochlor-3-desoxy-D-mannose zukommen.

Der Beweis, daß es sich bei dieser Substanz wirklich um die Acetochlor-3-desoxy-D-mannose handelt, konnte erbracht werden durch Überführung in ein kristallisiertes

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta **35**, 98 [1952].

<sup>3)</sup> E. PACSU, Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1508 [1928].

n-Propyl- und in ein sirupöses Methyl-2.4.6-triacetyl-3-desoxy-D-mannosid mit einer spezif. Drehung von +28.5° in Chloroform. Die Darstellung erfolgte durch Umsetzung der Acetochlorverbindung mit einem großen Überschuß des betreffenden Alkohols bei Gegenwart von Quecksilberacetat oder Zinkacetat-dihydrat als Katalysator<sup>4,5)</sup>. Unter diesen Bedingungen entstehen stets β-Glykoside, so daß man auch obigen Substanzen die Struktur von β-Glykosiden zuordnen muß.

Beim Methylglykosid kann die Struktur als endgültig gesichert angesehen werden, da ein auf übersichtlichem Weg synthetisiertes α-Glykosid<sup>6)</sup> bekannt ist, dessen spezif. Drehung +65.0° in Chloroform beträgt. Die Existenz dieser beiden anomeren Methyl-2.4.6-triacetyl-3-desoxy-D-mannoside gestattet es zu prüfen, ob die beiden Acetate mit den spezif. Drehungen von +17.0° und +69.5° wirklich Anomere sind. Nach den Regeln von HUDSON<sup>7)</sup> sollte die Summe der molaren Drehwerte der Methyl-2.4.6-triacetyl-3-desoxy-D-mannoside und der 1.2.4.6-Tetraacetyl-3-desoxy-D-mannosen gleich sein. Dies ist auch, wie aus folgender Tabelle hervorgeht, in befriedigender Weise erfüllt.

	$[\alpha]_D$	$M_D$	$M_D^\alpha + M_D^\beta$
1.2.4.6-Tetraacetyl-3-desoxy-α-D-mannose	+69.5°	+230.94°	287.43
1.2.4.6-Tetraacetyl-3-désoxy-β-D-mannose	+17.0°	+56.49°	
Methyl-2.4.6-triacetyl-3-desoxy-α-D-mannosid	+64.1°	+195.06	281.77
Methyl-2.4.6-triacetyl-3-desoxy-β-D-mannosid	+28.5°	+86.72	

Da die Acetate und auch die Acetochlorverbindungen der 3-Desoxy-D-mannose nicht in kristallisierter Form erhalten werden konnten, wurde die Darstellung anderer Ester versucht. Durch Benzoylieren der 3-Desoxy-D-mannose in Pyridin bei 0° konnte ein amorphes Tetrabenzoat gewonnen werden. Nach dem oben Gesagten muß ihm die Struktur einer 1.2.4.6-Tetrabenzoyl-3-desoxy-β-D-mannose zukommen. Analysenreine Benzohalogenverbindungen ließen sich hieraus auf keinem der üblichen Wege gewinnen. Auch die Darstellung der 2.4.5.6-Tetrabenzoyl-3-desoxy-*α*-D-mannose aus dem Dimethylmercaptal-tetrabenzoat führte zu keinem analysenreinen Produkt.

Mit *p*-Nitrobenzoylchlorid läßt sich die 3-Desoxy-D-mannose bei 0° in Pyridin zu einem kristallinen Tetrakis-[*p*-nitrobenzoat] umsetzen. Die Substanz ist aber ebenso wie die daraus in unreiner, amorpher Form gewonnene 1-Chlor-2.4.6-tris-[*p*-nitrobenzoyl]-3-desoxy-D-mannose in den gängigen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, so daß sie für weitere Synthesen wenig geeignet erscheint.

<sup>4)</sup> B. HELFERICH und K. F. WEDEMEYER, Liebigs Ann. Chem. 563, 139 [1949].

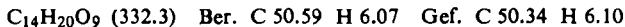
<sup>5)</sup> G. ZEMPLÉN und A. GERECSE, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2720 [1930].

<sup>6)</sup> H. R. BOLLIGER und D. A. PRINS, Helv. chim. Acta 29, 1061 [1946].

<sup>7)</sup> Scientific. Pap. Bur. Stand. 533, 241 [1926].

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

**1.2.4.6-Tetraacetyl-3-desoxy- $\beta$ -D-mannose:** 8.2 g (0.05 Mol) fein gepulverte 3-Desoxy- $\beta$ -D-mannose werden in 50 ccm Pyridin aufgeschämmmt, unter Röhren bei 0° mit 50 ccm Acetanhydrid versetzt und unter gelegentlichem Umschütteln 5 Tage bei 0° aufbewahrt. Die erhaltene klare Lösung wird in 800 ccm Eiswasser gegossen, dieses Gemisch nach 2 Stdn. dreimal mit je 100 ccm Chloroform extrahiert, die vereinigten Chloroformlösungen neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der sirupöse Rückstand wird bei 10<sup>-4</sup> Torr und 120° Badtemperatur destilliert. Ausb. 15 g (90% d. Th.), wasserklarer Sirup,  $[\alpha]_D^{20}$ : +17.0° (c = 1.86, in Chlf.).



#### 1.2.4.6-Tetraacetyl-3-desoxy- $\alpha,\beta$ -D-mannose

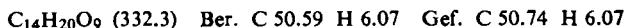
a) 0.8 g (0.005 Mol) 3-Desoxy- $\beta$ -D-mannose werden mit 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat und 5 ccm Acetanhydrid 2.5 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird in 50 ccm Eiswasser gegossen und dann wie oben weiter aufgearbeitet. Ausb. 1.0 g (63% d. Th.),  $[\alpha]_D^{20}$ : +47.5° (c = 2.63, in Chlf.).

b) 0.8 g (0.005 Mol) 3-Desoxy- $\beta$ -D-mannose werden in eine siedende Lösung von 0.5 g wasserfreiem Zinkchlorid in 4 ccm Acetanhydrid eingetragen. Unter heftigem Aufbrausen findet Reaktion statt. Man kocht noch 10 Min., lässt abkühlen und gießt in 50 ccm Eiswasser. Weitere Aufarbeitung wie oben. Ausb. 1.0 g (63% d. Th.),  $[\alpha]_D^{20}$ : +52.0° (c = 1.98, in Chlf.).

c) 3.3 g (0.01 Mol) 1.2.4.6-Tetraacetyl-3-desoxy- $\beta$ -D-mannose werden in 10 ccm Acetanhydrid gelöst und mit einer Lösung von 1.5 g wasserfreiem Zinkchlorid in 20 ccm Acetanhydrid vereinigt. Nach 24 Stdn. wird in 500 ccm Eiswasser eingegossen und dann weiter wie oben aufgearbeitet. Ausbeute 2.6 g (79% d. Th.),  $[\alpha]_D^{20}$ : +61.0° (c = 3.36, in Chlf.).

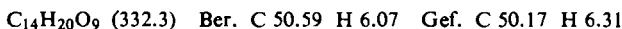
d) 13.3 g (0.05 Mol) 4.6-Benzyliden-3-desoxy-methyl- $\alpha$ -D-mannosid werden in ein auf 0° gekühltes Gemisch von 100 ccm Acetanhydrid und 5 ccm konz. Schwefelsäure eingetragen, zwei Tage bei 20° aufbewahrt und dann in 800 ccm 10-proz. Natriumacetatlösung eingegossen. Weitere Aufarbeitung wie oben. Ausb. 8.5 g (51% d. Th.),  $[\alpha]_D^{20}$ : +26.3° (c = 3.10, in Chlf.).

**1.2.4.6-Tetraacetyl-3-desoxy- $\alpha$ -D-mannose:** 1.0 g 1.2.4.6-Tetraacetyl-3-desoxy- $\alpha,\beta$ -D-mannose – am günstigsten wählt man das nach c) hergestellte Anomerengemisch – wird in 3 ccm Benzol gelöst und an 60 g Aluminiumoxyd chromatographiert. Die Säule wird mit je 25 ccm Benzol, Benzol/Äther (5:1), Benzol/Äther (3:1) und 150 ccm Benzol/Äther (1:1) nachgewaschen. Es werden Fraktionen von 10 ccm aufgefangen und i. Vak. eingedampft. Die Fraktionen 9 und 10 enthalten 270 und 230 mg Substanz mit einer spezif. Drehung von  $[\alpha]_D^{20}$ : +69.5° (c = 2.71, in Chlf.). In den folgenden Fraktionen sinken Menge und spezif. Drehwert rasch ab. Bei chromatographischer Trennung des nach a) oder b) hergestellten Anomerengemisches gelingt auch die Isolierung des  $\beta$ -Acetates aus der Fraktion 16. Die aus den Fraktionen 9 und 10 gewonnene Substanz mit der spezif. Drehung von + 69.5° lässt sich chromatographisch nicht weiter auftrennen.



**2.4.5.6-Tetraacetyl-3-desoxy-al-D-mannose:** 4.1 g (0.01 Mol) 2.4.5.6-Tetraacetyl-3-desoxy-D-mannose-dimethylmercaptal werden in 30 ccm Aceton gelöst und mit 5.0 g gelbem Quecksilberoxyd und 2 ccm Wasser versetzt. Unter Röhren lässt man bei 40° eine Lösung von 5.0 g Quecksilberchlorid in 30 ccm Aceton zutropfen, röhrt nach beendeter Zugabe noch 3 Stdn. bei 40°, lässt erkalten, filtriert vom Unlöslichen ab und dampft das Filtrat bei Gegenwart von etwas Quecksilberoxyd im Vakuum ein. Der erhaltene Rückstand wird dreimal mit je 25 ccm warmem Chloroform extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Kaliumjodidlösung und

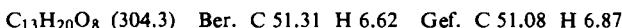
Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird bei  $10^{-4}$  Torr und  $120^\circ$  Badtemp. destilliert. Ausb. 1.35 g (40% d. Th.), farbloser Sirup,  $[\alpha]_D^{20}: +13.5^\circ$  ( $c = 1.47$ , in Chlf.).



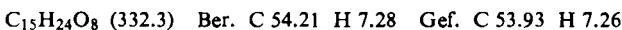
*Acetochlor-3-desoxy-D-mannose:* 13.7 g (0.05 Mol) *1.2.4.6-Tetraacetyl-3-desoxy-β-D-mannose* werden in 45 ccm absol. Chloroform gelöst, mit 4 ccm *Titantetrachlorid* in 40 ccm Chloroform versetzt und 4 Stdn. auf  $60^\circ$  erwärmt. Nach dem Abkühlen wird dreimal mit je 100 ccm Eiswasser ausgeschüttelt, die Chloroformschicht mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. bei  $30^\circ$  Badtemp. eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wird in 50 ccm absol. Äther aufgenommen, mit Tierkohle versetzt, filtriert, eingedampft und bei  $10^{-4}$  Torr und  $30^\circ$  Badtemp. von den Resten des Lösungsmittels befreit. Ausb. 9.0 g (71% d. Th.), blaßgelber Sirup,  $[\alpha]_D^{20}: +107.5^\circ$  ( $c = 1.65$ , in Chlf.).



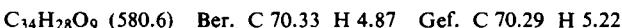
*Methyl-2.4.6-triacetyl-3-desoxy-β-D-mannosid:* 1.5 g (0.005 Mol) *Acetochlor-3-desoxy-D-mannose* werden in 15 ccm absol. *Methanol* gelöst, mit 1.1 g *Zinkacetat-dihydrat* versetzt und 24 Stdn. bei Raumtemp. aufbewahrt. Dann wird mit 50 ccm Wasser versetzt, zweimal mit je 40 ccm Chloroform extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird bei  $10^{-4}$  Torr und  $110^\circ$  Badtemp. destilliert. Ausb. 1.0 g (66% d. Th.), farbloser Sirup,  $[\alpha]_D^{20}: +28.5^\circ$  ( $c = 2.62$ , in Chlf.).



*n-Propyl-2.4.6-triacetyl-3-desoxy-β-D-mannosid:* 1.5 g (0.005 Mol) *Acetochlor-3-desoxy-D-mannose* werden in 40 ccm absol. *n-Propanol* gelöst, mit 1.1 g *Zinkacetat-dihydrat* oder 0.8 g *Quecksilberacetat* versetzt und 24 Stdn. bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie oben. Bei Verwendung von Quecksilberacetat als Katalysator wird die Chloroformschicht noch mit Kaliumjodidlösung und Wasser gewaschen. Der nach dem Eindampfen erhaltenen festen Rückstand wird zweimal aus Hexan umkristallisiert. Ausbeute 0.9 g (54% d. Th.), lange Nadeln,  $[\alpha]_D^{20}: +45.0^\circ$  ( $c = 2.02$ , in Chlf.).



*1.2.4.6-Tetrabenzoyl-3-desoxy-β-D-mannose:* 1.6 g (0.01 Mol) fein gepulverte *3-Desoxy-β-D-mannose* werden in 20 ccm Pyridin aufgeschlämmt, bei  $0^\circ$  mit 8 ccm *Benzoylchlorid* versetzt und 5 Tage bei  $0^\circ$  gerührt. Der nach dem Eingießen in 200 ccm Eiswasser ausfallende Sirup wird in 100 ccm Chloroform aufgenommen, diese Lösung wird neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der zurückbleibende Sirup wird in 50 ccm absol. Äther aufgenommen, mit etwas Aktivkohle geschüttelt, filtriert, das Filtrat eingedampft und i. Hochvak. bei  $30^\circ$  getrocknet. Ausb. 5.0 g (86% d. Th.), amorphe, blaßgelbe Flocken,  $[\alpha]_D^{20}: -22.1^\circ$  ( $c = 2.40$ , in Chlf.).



*2.4.5.6-Tetrabenzoyl-3-desoxy-D-mannose-dimethylmercaptal:* 1.2 g (0.005 Mol) *3-Desoxy-D-mannose-dimethylmercaptal* werden in 8 ccm Pyridin gelöst, bei  $-10^\circ$  tropfenweise mit einer Lösung von 4 ccm *Benzoylchlorid* in 8 ccm Pyridin versetzt, 24 Stdn. bei  $0^\circ$  aufbewahrt und dann in 200 ccm Eiswasser gegossen. Der ausgesetzte Sirup wird in Chloroform aufgenommen, dieses neutral gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wird in 50 ccm absol. Äther aufgenommen, mit Tierkohle versetzt, filtriert, eingedampft und i. Hochvak. getrocknet. Ausb. 2.9 g (88% d. Th.), blaßgelber Sirup,  $[\alpha]_D^{20}: -12.2^\circ$  ( $c = 1.40$ , in Chlf.).



**1.2.4.6-Tetrakis-[*p*-nitrobenzoyl]-3-desoxy- $\beta$ -D-mannose:** 1.6 g (0.01 Mol) 3-Desoxy- $\beta$ -D-mannose, 7.5 g *p*-Nitrobenzoylchlorid und 25 ccm Pyridin werden 10 Tage bei 0° gerührt und dann in 200 ccm Eiswasser eingegossen. Der zunächst ausfallende Sirup erstarrt nach mehrmaligem Erneuern des Wassers und Anreiben mit Methanol zu einer kristallinen Masse. Diese wird nach dem Absaugen und Trocknen zweimal aus Äthylenchlorid umkristallisiert. Ausb. 4.0 g (53% d. Th.), Schmp. 236° [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>: ±0° (c = 1.78, in Äthylenchlorid).

C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>17</sub> (760.6) Ber. C 53.69 H 3.18 N 7.47 Gef. C 53.58 H 3.28 N 7.51

HORST ENDRES und FRANZ LEPPMEIER

Über die Gerbstoffe der Fichtenrinde, XII<sup>1,2)</sup>

### Isolierung und Konstitutionsermittlung eines Piceatannol-monoglucosides

Aus dem Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung, München  
(Eingegangen am 10. August 1960)

Aus frischem, mit Essigester extrahiertem Fichtenbast wurde mit Äthanol ein Glucosidgemisch gewonnen, das neben geringen Mengen Catechin die auch im Essigesterextrakt gefundenen Polyphenolglucoside enthält. Als Hauptkomponente wurde ein Piceatannol-monoglucosid isoliert, das sich als Gemisch von Piceatannol-5-glucosid mit -3'-glucosid erwies.

In den letzten Jahren konnten wir aus frischem Fichtenbast durch Essigester-extraktion mehrere niedrigmolekulare Polyphenolglucoside isolieren und deren Konstitution aufklären<sup>2)</sup>.

Als Hauptbestandteil des komplizierten Polyphenolglucosid-Gemisches konnte ein 2.6.4'-Trihydroxy-3.4-tetramethen-stilben-5.3'-diglucosid isoliert werden<sup>3-5)</sup>. Nach enzymatischer Spaltung des Glucosidgemisches konnte das erhaltene Aglucongemisch an einer Polyamidsäule<sup>6)</sup> in 6 Fraktionen aufgetrennt werden. Neben dem erwarteten Pentahydroxy-stilben dem wir den Namen Piceatannol gaben<sup>7)</sup>, wurde das an der Stilbendoppelbindung hydrierte Dihydropiceatannol isoliert<sup>6,8)</sup>.

Das mit Essigester extrahierte Glucosidgemisch repräsentiert etwa 30% des im Fichtenbast enthaltenen Gerbstoffes und ist mit einer Anteilzahl von etwa 90 nahezu frei von Nichtgerbstoffen<sup>3)</sup>. Die restlichen noch im Bast vorhandenen Gerbstoffe können mit Äthanol und anschließend mit Wasser extrahiert werden<sup>9)</sup>.

1) X. Mitteil.: H. ENDRES, P. STADLER und F. v. d. CRONE, Leder 11, 1 [1960].

2) XI. Mitteil.: W. GRASSMANN und H. ENDRES, Leder 10, 237 [1959].

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].

5) H. ENDRES, Chem. Ber. 91, 636 [1958].

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

7) W. GRASSMANN, H. ENDRES und W. PAUCKNER, Chem. Ber. 91, 134 [1958].

8) H. ENDRES, W. GRASSMANN und H. MATTHES, Chem. Ber. 91, 141 [1958].

9) K. PRCHAL, Diplomarb. Univ. München 1953; vgl. H. ENDRES, Leder 8, 222 [1957].