

## HORST ENDRES, KURT MERKLE und HANS BAURIEDEL

Über die Gerbstoffe der Fichtenrinde, XIV<sup>1)</sup>**Isolierung eines Trihydroxy-tetralin-glucosides aus Fichtenbast**

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

(Eingegangen am 10. August 1960)

Aus dem Essigesterextrakt des Fichtenbastes wurde nach säulenchromatographischer Auftrennung an Polyamid ein Glucosid erhalten, dessen Aglucon als ein 1.2.4-Trihydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin identifiziert werden konnte.

In der vorhergehenden Mitteilung<sup>1)</sup> haben wir die säulenchromatographische Trennung des durch Essigesterextraktion von Fichtenbast erhaltenen Glucosidgemisches an Polyamid beschrieben. Wir erhielten sieben Fraktionen, die zum größten Teil als Piceatannol oder Dihydropiceatannol-Derivate<sup>2,3)</sup> identifiziert werden konnten.

Eine auf der Polyamidsäule sehr schnell laufende neue Substanz (Frakt. II)<sup>1)</sup> vom Schmp. 207° erwies sich papierchromatographisch einheitlich. Der Gehalt an gebundenem Zucker wurde durch enzymatische und Säurespaltung zu 48% gefunden, papierchromatographisch konnte nur Glucose nachgewiesen werden.

Das durch enzymatische Zuckerspaltung aus dem krist. Glucosid erhaltene Aglucon war ein gelbliches, amorphes Produkt. Die  $R_F$ -Werte in Butanol/Eisessig/Wasser (4:1:5) und in Äthanol/Wasser (1:3) sowie das UV-Spektrum sind mit dem von uns durch oxydativen Abbau des Piceatannols<sup>2)</sup> isolierten 1.2.4-Trihydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin identisch.

Um die Möglichkeit, daß es sich bei dem gefundenen Aglucon und bei dem durch Abbau aus Piceatannol erhaltenen Produkt um das Trihydroxy-naphthalin oder das Trihydroxy-5.8-dihydro-naphthalin handeln könnte, auszuschließen, haben wir die drei möglichen Trihydroxyverbindungen hergestellt und verglichen.

1.2.4-Trihydroxy-naphthalin, das von L. F. FIESER<sup>4)</sup> durch Reduktion von 2-Hydroxy-naphthochinon-(1.4) mit Hydrogensulfit als sehr luftempfindliche Substanz erhalten, jedoch nicht beschrieben oder analysiert wurde, stellten wir durch Hydrolyse des Triacetoxyderivats unter Luftausschluß her. Es wird an der Luft schnell dunkelgrau und bildet in Lösung sehr rasch 2-Hydroxy-naphthochinon-(1.4).

Das noch nicht beschriebene 1.2.4-Trihydroxy-5.8-dihydro-naphthalin wurde entsprechend aus seinem Triacetoxyderivat<sup>5)</sup> erhalten. Es ist stabiler als die vollaromatische Verbindung, geht jedoch in Lösung ebenfalls in das gelbe Chinon über.

1) XIII. Mitteil. H. ENDRES und K. MERKLE, Chem. Ber. **94**, 431 [1961], vorstehend.

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

3) H. ENDRES, W. GRASSMANN und H. MATHES, Chem. Ber. **91**, 141 [1958].

4) L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3165 [1948].

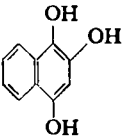
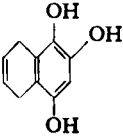
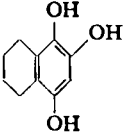
5) L. F. FIESER<sup>4)</sup> hat 2-Hydroxy-5.8-dihydro-naphthochinon-(1.4) aus 1.2.4-Triacetoxy-5.8-dihydro-naphthalin über die Trihydroxyverbindung hergestellt, diese jedoch nicht isoliert.

1.2.4-Trihydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin wurde wie oben aus seinem Triacetoxysterivat, das durch Hydrierung von 1.2.4-Triacetoxy-5.8-dihydro-naphthalin erhalten wurde, dargestellt. Die Verbindung ist relativ stabil.

Die  $R_F$ -Werte der drei Trihydroxy-Verbindungen sind in verschiedenen Lösungsmitteln nahezu gleich.

Die UV-Spektren (s. Tabelle) lassen für das von uns isolierte Produkt Trihydroxynaphthalin vollkommen ausscheiden und 5.8-Dihydro-trihydroxy-naphthalin als unwahrscheinlich erscheinen. Gute Übereinstimmung besteht jedoch mit der Tetrahydronaphthalinverbindung.

UV-spektroskopische Daten von 1.2.4-Trihydroxy-, 1.2.4-Trihydroxy-5.8-dihydro- und 1.2.4-Trihydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin, dem Aglucon der Frakt. II und dem Abbauprodukt aus Piceatannol in absol. Äthanol

|  | $\lambda_{\max}$ (m $\mu$ ) | $\log \epsilon_{\max}$ |
|--|-----------------------------|------------------------|
|   | 202                         | 3.95                   |
|  | 241.5                       | 4.20                   |
|  | 249                         | 4.31                   |
|  | 270                         | 4.32                   |
|  | 330                         | 3.51                   |
|   | 205                         | 4.06                   |
|  | 265                         | 3.82                   |
|  | 205                         | 3.97                   |
|  | 272.5                       | 4.18                   |
| Aglucon aus<br>Frakt. II   | 205                         | 4.00                   |
|  | 273                         | 4.13                   |
| Abbauprodukt aus<br>Piceatannol  | 205                         | 4.01                   |
|  | 273                         | 4.15                   |

Da die freien Hydroxyverbindungen keine scharfen Schmelzpunkte haben, haben wir zur endgültigen Identifizierung die Misch-Schmelzpunkte der acetylierten Verbindungen herangezogen. Ohne Depression war lediglich der Misch-Schmelzpunkt des 1.2.4-Triacetoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalins mit dem aus dem Fichtenbast isolierten Aglucon und der aus Piceatannol durch Abbau gewonnenen Verbindung. Die von uns durch Abbau ermittelte Struktur des Piceatannols<sup>2)</sup> ist damit durch die Synthese des wichtigsten Zwischenproduktes des oxydativen Abbaus endgültig bewiesen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*1.2.4-Trihydroxy-naphthalin*: 1.6 g *1.2.4-Triacetoxy-naphthalin* wurden in der von FIESER<sup>4)</sup> beschriebenen Verseifungsapparatur in 50 ccm Äthanol suspendiert. Die Apparatur wurde  $\frac{1}{2}$  Stde. mit  $N_2$  durchspült und die Mischung auf etwa 60–70° gebracht. Zur Hydrolyse wurden sodann 15 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure zugegeben. Nach etwa 2 Stdn. war die Verseifung beendet, was am Verschwinden des Ausgangsmaterials und der Wasserlöslichkeit einer Probe zu erkennen war. Die klare, leicht gelb gefärbte Lösung wurde nun, ohne die Apparatur zu öffnen, i. Vak. auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Der hellgelbe Rückstand wurde sodann aus viel Benzol umkristallisiert, wobei die Berührung mit Luftsauerstoff so gut wie möglich vermieden wurde. Ausb. 0.4 g (43% d. Th.). Die blaßgelbe Substanz wird oberhalb von etwa 120° dunkelgrau und schmilzt bei 153–154°. Sie löst sich gut in Wasser, Äthanol und Methanol, schwer in Benzol.

$C_{10}H_8O_3$  (176.2) Ber. C 68.17 H 4.57 Gef. C 68.19 H 4.78

*1.2.4-Trihydroxy-5.8-dihydro-naphthalin*: 1.65 g *1.2.4-Triacetoxy-5.8-dihydro-naphthalin*, hergestellt nach FIESER<sup>4)</sup>, wurden, wie oben beschrieben, hydrolysiert und aufgearbeitet. Das hellgelbe Produkt wurde aus Benzol umkristallisiert.

Ausb. 0.48 g (40% d. Th.). Die Substanz zersetzt sich ebenfalls oberhalb von 120° unter Dunkelfärbung. Auch in den Löslichkeitseigenschaften gleicht sie der vollaromatischen Verbindung.

$C_{10}H_{10}O_3$  (178.2) Ber. C 67.40 H 5.65 Gef. C 67.10 H 5.70

*1.2.4-Triacetoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin*: 50 mg Platinoxid wurden in 50 ccm Äthanol suspendiert und mit Wasserstoff aktiviert, bis die Wasserstoffaufnahme beendet war. Sodann wurden 5 g *1.2.4-Triacetoxy-5.8-dihydro-naphthalin* (Schmp. 124–125°) im Hydrierkolben gelöst. Der Fortgang der Hydrierung zeigte sich in einer Ausscheidung des Tetrahydrotriacetats. Nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff war die Hydrierung beendet; es wurde erhitzt und filtriert. Aus dem gelb gefärbten Filtrat schieden sich beim Abkühlen farblose Nadeln ab. Schmp. 141° (aus Methanol). Ausb. 2.5 g (60% d. Th.). Bei Verwendung von Palladiummohr als Katalysator konnte die Ausbeute auf 85–90% gesteigert werden.

$C_{16}H_{18}O_6$  (306.3) Ber. C 62.73 H 5.92 Gef. C 62.89 H 5.73

Der Misch-Schmelzpunkt mit einem aus 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthochinon-(1.4) durch Acetylierung nach THIELE und WINTER<sup>6)</sup> erhaltenen Produkt war ohne Depression.

*1.2.4-Trihydroxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin*: 1.2 g Triacetylderivat wurden, wie oben beschrieben, hydrolysiert und aufgearbeitet. Das weiße, sehr voluminöse Produkt wurde aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 0.38 g (46% d. Th.). Die Substanz zersetzte sich oberhalb von 135° unter Dunkelfärbung. Ihre Löslichkeitseigenschaften gleichen denen der vollaromatischen Verbindung.

$C_{10}H_{12}O_3$  (180.2) Ber. C 66.64 H 6.71 Gef. C 66.52 H 6.85

*Frakt. II aus Fichtenbast*: Die in der XIII. Mitteil.<sup>1)</sup> beschriebene Frakt. II, eine gelbliche, glasig amorphe Substanz wurde in viel Methanol gelöst, abfiltriert und das kalte Filtrat im Vakuumexsikkator konzentriert. Dabei wurden farblose Kristalle erhalten, die bei 207° schmolzen. Die Analysen lassen sich gut mit einem *Trihydroxy-tetrahydronaphthalin-glucosid* in Einklang bringen.

$C_{16}H_{22}O_8$  (342.3) Ber. C 55.89 H 6.48 Glucose 47.5 Gef. C 55.69 H 6.90 Glucose 48.0

<sup>6)</sup> Liebigs Ann. Chem. 311, 347 [1900].

Die Zuckerbestimmung nach Abspaltung mit dem Enzymgemisch aus *Aspergillus oryzae* ergab 47.2% und nach Hydrolyse mit Salzsäure 48% (Durchführung der Hydrolysen und quantitative Zuckerbestimmung vgl. l.c. <sup>7)</sup>).

Der abgespaltene Zucker wurde papierchromatographisch als Glucose identifiziert.

*Darstellung des Aglucons:* 200 mg Glucosid wurden, wie von GRASSMANN und Mitarbb. <sup>7)</sup> beschrieben, enzymatisch gespalten und das entstandene Aglucon isoliert. Ausb. 66.4 mg (64% d. Th.).

*Oxydative Spaltung des Aglucons:* 20 mg Aglucon wurden in 10 ccm Wasser gelöst und mit 10 ccm 10-proz. Kaliumpermanganatlösung 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und das noch vom unverbrauchten  $\text{KMnO}_4$  gefärbte Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde mit trockenem, heißem Essigester extrahiert. Der Essigesterextrakt wurde filtriert und i. Vak. eingedampft. Die papierchromatographische Untersuchung des Rückstandes in den Lösungsmitteln Propanol/Ammoniak (6:4) und Äthanol/Ammoniak/Wasser (40 : 2 : 8) zeigte Adipinsäure an. Angefärbt wurde mit dem Methylrot-Reagenz nach H. KALBE <sup>8)</sup>. Adipinsäure lief als Vergleichssubstanz mit.

*Acetylierung des Aglucons:* 20 mg Aglucon, gelöst in 2 ccm Pyridin, wurden mit 0.5 ccm frisch über  $\text{P}_2\text{O}_5$  dest. Acetanhydrid 3 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen, dann wurde 15 Min. auf 80° erhitzt und anschließend i. Vak. zur Trockne gebracht. Das leicht gelb gefärbte Öl wurde in 1 ccm heißem Methanol gelöst; beim Abkühlen schieden sich feine Nadeln ab. Schmp. 141°.

Der Misch-Schmp. mit den drei synthet. Triacetoxyverbindungen war nur beim 1.2.4-Triacetoxy-5.6.7.8-tetrahydro-naphthalin ohne Depression.

*Identifizierung des Abbauproduktes aus Piceatannol:* Pentaacetoxy-piceatannol wurde, wie beschrieben <sup>2)</sup>, mit Kaliumpermanganat an der Stilbendoppelbindung gespalten, anschließend entacetyliert und auf einer Polyamidsäule aufgetrennt.

Frakt. I, die als Trihydroxytetralin angesprochen wurde <sup>2)</sup>, wurde, wie oben beschrieben, acetyliert. Das mit Methanol umkristallisierte Acetylprodukt schmolz bei 141°. Der Misch-Schmp. mit dem Tetrahydronaphthalinderivat ergab keine Depression.

<sup>7)</sup> W. GRASSMANN, G. DEFFNER, E. SCHUSTER und W. PAUCKNER, Chem. Ber. **89**, 2523 [1956].

<sup>8)</sup> Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **297**, 19 [1954].