

Wilhelm Sandermann und Klaus Bruns

Beiträge zur Chemie und Konfiguration des Larixols aus dem Harz von *Larix europaea* D.C.

Aus der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Institut für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes, Hamburg

(Eingegangen am 22. März 1966)

Veresterung, Hydrierung und oxydativer Abbau sowie die Bestimmung der Konfiguration an C-13 des Larixols werden beschrieben.

Über die Struktur des Diterpenalkohols Larixol (**1**), der im Balsam von *Larix europaea* in Form des Acetats 2 vorkommt, ist in den letzten Jahren von verschiedener Seite berichtet worden¹⁻⁴).

Als freier Alkohol wurde die Substanz auch im Harz von *L. sibirica* Ledeb. aufgefunden⁵).

Neuerdings wurden unabhängig voneinander Untersuchungen über die Konfiguration von **1** und **2** durchgeführt^{6,7,7a}).

Im folgenden soll über Ergebnisse berichtet werden, die zur weiteren Charakterisierung des Larixols bzw. Larixylacetats beitragen.

Larixol (**1**) wurde aus dem neutralen Anteil des Balsams von *L. europaea* nach der von Wienhaus und Mitarbb.²) beschriebenen Methode isoliert. Das Massenspektrum stimmte mit dem von Enzell⁸) veröffentlichten Spektrum überein. Die Acetylierung von **1** mit Acetanhydrid in Pyridin lieferte ein Monoacetat, das mit **2** identisch war. Demgegenüber ergab die Acetylierung nach der Methode von Ohloff⁹) das Diacetat (**3**), die Umsetzung mit 3,5-Dinitro-benzoylchlorid ein Mono-3,5-dinitrobenzoat (**4**). Durch selektive katalytische Hydrierung der $\Delta^{14,15}$ -Doppelbindung in **1** bzw. durch Hydrierung beider Doppelbindungen sind Dihydrolarixol (**5**) und Tetrahydrolarixol (**7**) zugänglich; beide Produkte bilden Mono-3,5-dinitrobenzoate (**6** bzw. **8**).

Die katalytische Hydrierung von **2** lieferte Tetrahydrolarixylacetat (**9**), das mit dem Acetylierungsprodukt aus **7** in den physikalischen Daten und im IR-Spektrum übereinstimmte.

¹) H. Wienhaus, *Angew. Chem.* **59**, 248 (1947).

²) H. Wienhaus, W. Pitz, H. Seibt und H. G. Dässler, *Chem. Ber.* **93**, 2625 (1960).

³) M. J. Haeuser, *Bull. Soc. chim. France* (5) **28**, 1490 (1961).

⁴) W. Sandermann und K. Bruns, *Naturwissenschaften* **52**, 560 (1965).

⁵) E. N. Shmidt, A. I. Lisina und V. A. Pentegova, *Izvest. Sibirisk. Nauk, Ser. Khim. Nauk* **1**, 52 (1964), *C. A.* **62**, 14732 (1965).

⁶) T. Norin, G. Ohloff und B. Willhalm, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 3523.

⁷) W. Sandermann und K. Bruns, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 3757.

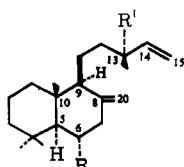
^{7a}) J. Haeuser, *Bull. Soc. chim. France* (5) **32**, 2645 (1965).

⁸) C. R. Enzell und R. Ryhage, *Ark. Kemi* **23**, 367 (1965).

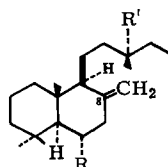
⁹) G. Ohloff, *Helv. chim. Acta* **41**, 845 (1955).

Bei der Oxydation der sekundären Hydroxylgruppe am C-Atom 6 in **7** wurde Tetrahydrolarixon (**10**) erhalten, welches nach Reduktion mit LiAlH_4 das am C-Atom 6 epimere Diol **11** lieferte und sich im Schmelzpunkt wie in der spezifischen Drehung deutlich von **7** unterschied. Dies gilt auch für die entsprechenden Mono-3,5-dinitrobenzoate.

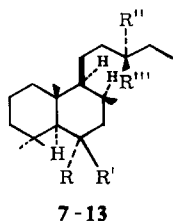
Die Massenspektren von **7** und **11** sind bis auf unterschiedliche Intensitäten der einzelnen Peaks identisch. Gleiches ist auch für die am C-Atom 13 epimeren Manooole beschrieben worden⁸⁾.



- 1:** R = R' = OH
2: R = OAc; R' = OH
3: R = R' = OAc
4: R = $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-(3,5)$,
 R' = OH

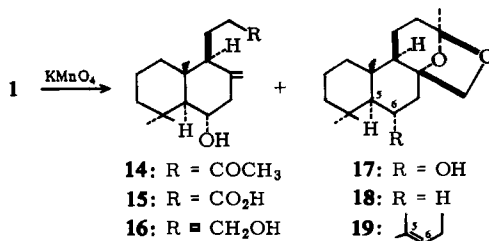


- 5:** R = R' = OH
6: R = $\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-(3,5)$,
 R' = OH



	R	R'	R''	R'''
7	OH	H	OH	CH_3
8	$\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$	H	OH	CH_3
9	OAc	H	OH	CH_3
10		O	OH	CH_3
11	H	OH	OH	CH_3
12	H	H	$\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$	CH_3
13	H	H	CH_3	$\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$

Die Oxydation von **1** mit KMnO_4 nach der Methode von *Schenk* und Mitarbb.¹⁰⁾ ergab ein Gemisch von Produkten, aus dem zunächst die sauren Anteile entfernt wurden. Aus dem verbliebenen Rückstand konnte durch Behandlung mit Girard-Reagens-T eine Carbonylfraction abgetrennt werden, die das Methylketon **14** enthielt, das mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin und Semicarbazid kristallisierte Derivate bildete und mit 2,2'-Dinitro-biphenyl eine für die Gruppierung $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{R}$ typische, tiefblaue Farbreaktion zeigte¹¹⁾.



¹⁰⁾ H. R. Schenk, H. Guttmann, O. Jeger und L. Ruzicka, *Helv. chim. Acta* 37, 543 (1954).

¹¹⁾ E. Sawicki, I. Noe und T. W. Stanley, *Mikrochim. Acta* 1959, 286.

Aus der Nicht-Carbonylfraction wurde durch Chromatographie an Kieselgel das Acetal **17** erhalten, das durch Wasserabspaltung in die $\Delta^{5,6}$ -ungesättigte Verbindung **19** und nach anschließender Hochdruckhydrierung in das gesättigte Acetal **18** übergeführt werden konnte. Die Acetale **19** und **18** besitzen ambrarartige Geruchsnoten. Das Methylester **14** wurde mit KJ/J_2 weiter abgebaut und lieferte die Carbonsäure **15**, deren Methyl ester nach Reduktion mit LiAlH_4 ein Diol der Formel **16** ergab.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Konfiguration des Larixols⁷⁾ hatten wir das Ketol **10** nach Wolff-Kishner reduziert und erhielten eine Substanz A, die wir als Tetrahydromanool¹²⁾ identifizierten.

Bei der Wiederholung dieser Reaktion sowie dem Vergleich der 3.5-Dinitrobenzoate von authentischem Tetrahydromanool (**13**) und 13-*epi*-Tetrahydromanool (**12**) mit dem 3.5-Dinitrobenzoat von A ergab sich folgendes Bild:

Tetrahydromanool-3.5-dinitrobenzoat (13):	Schmp. 127–128.5°; $[\alpha]_D^{20}$: +20.4°
13- <i>epi</i> -Tetrahydromanool-3.5-dinitrobenzoat (12):	Schmp. 134–135.5°; $[\alpha]_D^{20}$: +19.8°
A-3.5-Dinitrobenzoat:	Schmp. 134.5–136°; $[\alpha]_D^{20}$: +20.5°
12/A-Misch-Schmp.	134.5–135.5°
13/A-Misch-Schmp.	110–125° (Depression).

Auf Grund dieser Ergebnisse hat sich unsere erste Annahme bezüglich der Konfiguration am C-Atom 13 des Larixols als falsch erwiesen⁷⁾. Das C-Atom 13 in A und damit auch im Larixol (**1**) besitzt in Übereinstimmung mit den von *Norin* und *Mitarbb.*⁶⁾ auf anderem Wege gewonnenen Ergebnissen *epi*-Konfiguration.

Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für die Bereitstellung von Mitteln.

Beschreibung der Versuche

Sämtliche Schmelzpunkte wurden nach Kofler bestimmt. Die IR-Spektren (in CCl_4) wurden mit dem Leitz-IR-Spektrograph (NaCl-Prisma), die Massenspektren *) mit einem Atlas-CH4-Massenspektrometer aufgenommen **).

Die Isolierung von Larixylacetat (**2**) und Larixol (**1**) aus dem Balsam von *Larix europaea* D. C. erfolgte nach I. c.²⁾.

Larixylacetat (**2**): Schmp. 78–80°, Nadeln (Benzin 40–80°); n_D^{25} 1.4882 (Lit.²⁾: Schmp. 80°, n_D^{25} 1.4876).

IR: 3500 (OH); 3100, 1640, 1410, 995, 925 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 898 ($\text{>C}=\text{CH}_2$); 1715, 1243/cm (OAc).

Larixol (**1**): Schmp. 103–104°; $[\alpha]_D^{20}$: +60.0° ($c = 0.5$, Äthanol), Prismen (Benzin 40–80°), Ausb. 19–20% (bez. auf Balsam) (Lit.²⁾: Schmp. 101°).

IR: 3500 (OH); 3100, 1640, 1410, 995, 925 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$); 898 ($\text{>C}=\text{CH}_2$); 1383, 1370/cm (gem. Dimethylgruppe).

*) Ionenbezeichnung nach I. c.⁸⁾.

***) Herrn Dr. H. Fr. Grützmaker, Inst. f. Organ. Chemie der Universität Hamburg, danken wir für die Aufnahme und Auswertung der Massenspektren.

12) J. R. Hosking und C. W. Brandt, Chem. Ber. **68**, 1311 (1935).

Massenspektrum: 306 (M), 288 (M-18), 273 = M - (18 + 15), 270 (M - 2 × 18), 255 = M - (2 × 18 + 15), 153 (E).

$C_{20}H_{34}O_2$ (306.5) Ber. C 78.38 H 10.59 Gef. C 78.53 H 10.61

Acetylierung von 1

a) Durch einstdg. Erhitzen von **1** mit *Acetanhydrid* in wasserfreiem Pyridin auf dem Wasserbad. Aus verd. Methanol Ausb. 65% **2**, Schmp. 80°, Nadeln, $[\alpha]_D^{20}$: +70.0° (c = 1.0, Chlf.).

$C_{22}H_{36}O_3$ (348.5) Ber. C 75.81 H 10.41 Gef. C 75.91 H 10.38

b) In *Dimethylanilin* mit *Acetylchlorid* bei Raumtemperatur unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß⁹⁾. Schmp. 119–120°, Nadeln (75-proz. Äthanol), Ausb. 76%, $[\alpha]_D^{20}$: +31.6° (c = 0.5, Chlf.) (Lit.⁶⁾: Schmp. 117°; $[\alpha]_D$: +36° (Chlf.).

Diacetat **3**: $C_{24}H_{38}O_4$ (390.6) Ber. C 73.81 H 9.81 Gef. C 73.55 H 9.84

Larixol-mono-3.5-dinitrobenzoat 4: 1.0 g **1** wurde in 6 ccm absol. Benzol und 2.8 ccm trockenem Pyridin unter starkem Rühren und Feuchtigkeitsausschluß mit 0.94 g *3.5-Dinitrobenzoylchlorid* in 4 ccm absol. Benzol versetzt. Nach 24 Stdn. Stehenlassen bei Raumtemperatur wurden 10 ccm Äther zugegeben und das Gemisch 30 Min. unter Rückfluß erhitzt, danach je 4mal mit 5-proz. Salzsäure und 15-proz. Natronlauge und schließlich mit Wasser neutral gewaschen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels kristallisierte der Ester spontan. Schmp. 182–183°, gelbliche Nadeln (Äthanol). Ausb. 93%.

$C_{27}H_{36}N_2O_7$ (500.6) Ber. C 64.78 H 7.25 N 5.60 Gef. C 64.94 H 7.23 N 6.22

Katalytische Hydrierung von 1

a) *Dihydrolarixol (5)*: 10 g **1** hydrierte man in 200 ccm Äthanol mit 250 mg vorreduziertem PtO₂ bei 20°. Nach 13 Min. hatte die Lösung 785 ccm H₂ (99.3% für eine Doppelbindung) aufgenommen. Nach Entfernen von Katalysator und Lösungsmittel resultierte ein farbloses klares Öl, das über Nacht durchkristallisierte. Schmp. 113–114°, Prismen (Benzin 40–80°), Ausb. 88%, $[\alpha]_D^{20}$: +36.0° (c = 0.1, Äthanol) (Lit.²⁾: Schmp. 110–110.5°, $[\alpha]_D^{17}$: +37.57° (Chlf.), Lit.⁶⁾: 110–111°, $[\alpha]_D$: +43° (Chlf.).

IR: 3300 (OH); 3060, 1640, 1410, 893 (>C=CH_2); 1378, 1360/cm (gem. Dimethylgruppe).

$C_{20}H_{36}O_2$ (308.5) Ber. C 77.87 H 11.76 Gef. C 77.91 H 11.82

Mono-3.5-dinitrobenzoat 6: Schmp. 183–185°, gelbliche Nadeln (Äthanol). Ausb. 63%.

$C_{27}H_{38}N_2O_7$ (502.6) Ber. C 64.52 H 7.62 N 5.57 Gef. C 64.69 H 7.66 N 5.73

b) *Tetrahydrolarixol (7)*: 10 g **1** nahmen in Gegenwart von 250 mg reduziertem PtO₂ bei 21° nach 35 Min. 1540 ccm H₂ (95.1% für zwei Doppelbindungen) auf. Schmp. 123.5–125°, Nadeln (50-proz. Äthanol), Ausb. 72.5%, $[\alpha]_D^{20}$: +53.7° (c = 0.1, Äthanol) (Lit.⁶⁾: Schmp. 123–124°, $[\alpha]_D$: +53° (Chlf.).

IR: 3450 (OH); 1382, 1365/cm (gem. Dimethylgruppe). Massenspektrum: 292 (M-18), 277 = M-(18 + 15), 274 (M-2×18), 263 = M-(18 + 29), 259 = M-(2×18 + 15), 207 (F-15), 204 (F-18), 189 = F-(15 + 18), 153 (E).

$C_{20}H_{38}O_2$ (310.5) Ber. C 77.36 H 12.34 Gef. C 77.37 H 12.33

Mono-3.5-dinitrobenzoat 8: Schmp. 196–197°, gelbliche Nadeln (Äthanol). Ausb. 95%.

$C_{27}H_{40}N_2O_7$ (504.6) Ber. C 64.26 H 7.99 N 5.55 Gef. C 64.56 H 8.10 N 5.92

Tetrahydrolarixylacetat (9)

a) Durch Acetylierung von **7** mit *Acetylchlorid* in *Dimethylanilin*⁹⁾. Schmp. 112–113°, Nadeln (Benzin 40–80°). Ausb. 70%.

$C_{22}H_{40}O_3$ (352.6) Ber. C 74.94 H 11.44 Gef. C 75.02 H 11.52

b) Durch katalytische Hydrierung von **2** in Äthanol in Gegenwart von reduziertem PtO₂. Schmp. 110–111°, Nadeln (Benzin 40–80°). Ausb. 98%. Misch-Schmp. mit dem Produkt nach a) 110–112°, IR-Spektren übereinstimmend.

Gef. C 74.92 H 11.40

Tetrahydrolarixol (**10**): 5 g **7** in 50 ccm Pyridin wurden zu einer Lösung von 5 g *Chromsäureanhydrid* in 50 ccm Pyridin gegeben. Das Gemisch stand anschließend 24 Stdn. bei Raumtemperatur. Danach wurde mit 1 l Wasser verdünnt, 4mal mit Äther extrahiert und der Extrakt mit 5-proz. Schwefelsäure pyridinfrei und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein zähes, farbloses Öl, das über Nacht kristallisierte. Schmp. 67–68.5°, glänzende Blättchen (Benzin 40–80°). Ausb. 93% (Lit.³): Schmp. 68°).

IR: 3450 (OH); 1700 (Ketogruppe); 1383, 1360/cm (gem. Dimethylgruppe).

Massenspektrum: 308 (M), 293 (M–15), 290 (M–18), 279 (M–29), 275 = M–(18 + 15), 220 (F), 205 (F–15), 151 (E).

C₂₀H₃₆O₂ (308.5) Ber. C 77.86 H 11.76 Gef. C 77.92 H 11.77

6-epi-Tetrahydrolarixol (**11**): 500 mg LiAlH₄ wurden in 20 ccm absol. Äther 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. In die abgekühlte Suspension wurden 4.81 g **10** in 40 ccm absol. Äther getropft. Danach wurde 3 Stdn. unter Rühren rückfließend erhitzt, mit Essigester und 2n H₂SO₄ zersetzt, die äther. Phase mit 2n Na₂CO₃ und Wasser gewaschen. Nach Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein farbloses, zähes Öl, das nach kurzer Zeit kristallisierte. Schmp. 95–96°, Nadeln (57-proz. Äthanol), Ausb. 93%, [α]_D²⁰: +17.9° (c = 0.1, Äthanol) (Lit.³): Schmp. 90°; Lit.⁶): 89–90°, [α]_D: +26° (Chlf.).

Massenspektrum: Übereinstimmend mit dem von **7**, jedoch verschiedene Intensitäten⁸).

C₂₀H₃₈O₂ (310.5) Ber. C 77.36 H 12.34 Gef. C 77.37 H 12.30

Mono-3,5-dinitrobenzoat: Schmp. 142.5–144°, gelbliche Nadeln (Äthanol). Ausb. 80%.

C₂₇H₄₀N₂O₇ (504.6) Ber. C 64.26 H 7.99 N 5.55 Gef. C 64.25 H 8.12 N 5.82

Oxydation von **1** zum Methylketon **14**

105 g **1** in 5100 ccm Aceton wurden bei 0–2° unter kräftigem Rühren mit 182 g KMnO₄ (entspr. 5 Atomen Sauerstoff) während 8½ Stdn. oxydiert und, wie an anderer Stelle beschrieben, aufgearbeitet¹⁰). Neutrale Anteile: 68.5 g. Diese wurden in 470 ccm absol. Äthanol mit 65 g Girard-Reagens-T sowie 58 ccm Eisessig versetzt und das Gemisch 1½ Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbad erhitzt, danach in 3 l Eiswasser, das 47.1 g NaOH enthielt, eingegossen und wie üblich aufgearbeitet. Man erhielt folgende Ausbeuten: Nicht-Carbonylfraction: 35.8 g gelbliches Öl. Carbonylfraction: 16.3 g gelbliches Öl, das über Nacht kristallisierte. Schmp. 87–88°, Nadeln (Benzin 40–80°), [α]_D²⁰: +47.0° (c = 1.0, Chlf.).

IR: 3450 (OH); 3080, 1640, 1410, 895 (>C=CH₂); 1700 (Keton); 1380, 1358/cm (gem. Dimethylgruppe).

C₁₈H₃₀O₂ (278.4) Ber. C 77.65 H 10.86 Gef. C 77.54 H 11.01

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Schmp. 159–160°, gelbe Nadeln (Methanol).

C₂₄H₃₄N₄O₅ (458.6) Ber. C 62.86 H 7.47 N 12.22 Gef. C 62.77 H 7.68 N 12.18

Semicarbazon: Schmp. 175°, Nadeln (Methanol).

C₁₉H₃₃N₃O₂ (335.5) Ber. C 68.02 H 9.92 N 12.53 Gef. C 68.12 H 10.23 N 12.73

Acetal 17: Die Nicht-Carbonylfraction (35.8 g) wurde in 70 ccm Benzol/Benzin (40–80°) (2:1) an 600 g SiO₂ (Merck; 0.05–0.2 mm) chromatographiert (Säulen-Ø: 6 cm). Nach

Elution mit Benzin (40–80°) und Benzol/Benzin (1:1) enthielten die Eluate mit Benzin/Chloroform (1:1) das **17**. Ausb. 6.15 g, Schmp. 141–142°, Nadeln (Benzin 40–80°), $[\alpha]_D^{20}$: +50.0° ($c = 0.1$, Chlf.).

IR: 3450 (OH); 1380, 1360 (gem. Dimethylgruppe); 1030/cm ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}<$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_3$ (294.4) Ber. C 73.43 H 10.27 Gef. C 73.63 H 10.39

Δ^5 -6-ungesättigtes Acetal **19**: 400 mg **17** wurden mit 285 mg *p*-Tosylchlorid in 6 ccm trockenem Pyridin 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, nach Erkalten in die 10–12fache Menge Wasser eingegossen und das Gemisch 5 mal mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde je 4 mal mit 2*n* H_2SO_4 , gesätt. NaHCO_3 -Lösung und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Abdampfen des Lösungsmittels kristallisierte der Rückstand. Ausb. 377 mg, Schmp. 88–90°, Blättchen (60-proz. Methanol); mit Tetranitromethan gelbe Farbreaktion.

IR: frei von OH-Banden; 3090, 834 ($\text{>C}=\text{CH}-$); sonst übereinstimmend mit dem Spektrum von **17**.

$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2$ (276.4) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 77.99 H 10.25

Gesättigtes Acetal **18**: 200 mg **19** in 50 ccm Isopropylalkohol wurden mit 700 mg Raney-Nickel 10 Stdn. im Rührautoklaven bei 115 atü und 200° hydriert. Die vom Katalysator befreite Lösung wurde in 500 ccm Wasser gegossen, wobei sich das Hydrierungsprodukt kristallin abschied, die Suspension 3 mal mit Äther extrahiert, die äther. Lösung 5 mal mit Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels kristallisierte die Substanz spontan. Ausb. 197 mg, Schmp. 115–117°, Blättchen (70-proz. Methanol) (Lit.¹⁰): Schmp. 113°).

IR: Frei von Hydroxyl- und Doppelbindungsbanden, sonst übereinstimmend mit dem Spektrum des von Schenk und Mitarbb.¹⁰ durch Oxydation von Manool mit KMnO_4 gewonnenen Produktes.

$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (278.4) Ber. C 77.65 H 10.86 Gef. C 77.37 H 10.76

Carbonsäure **15**: Zu 2.0 g **14** in 200 ccm Dioxan wurden unter kräftigem Rühren bei Raumtemperatur während einer Stde. gleichzeitig Lösungen von 27.5 g *KJ* + 13.8 g *Jod* in 110 ccm Wasser und 11.0 g *KOH* in 110 ccm Wasser getropft und anschließend 4 Stdn. gerührt, bis nahezu alles Jod verbraucht war. Ein Überschuß an Jod wurde mit 15-proz. NaHSO_3 -Lösung entfernt. Nach üblicher Aufarbeitung Ausb. 1.10 g, Schmp. 156–158°, Nadeln (40-proz. Äthanol).

IR: 3330 (OH); 1678–1722 (CO_2H); 1640, 1410, 903 ($\text{>C}=\text{CH}_2$); 1375, 1360/cm (gem. Dimethylgruppe).

$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_3$ (280.4) Ber. C 72.82 H 10.07 Gef. C 72.57 H 10.12

Diol **16**: 280 mg LiAlH_4 wurden in 20 ccm absol. Äther 1 Stde. unter Rückfluß und Rühren erhitzt. Zur erkalteten Suspension wurden 1.087 g *15-Methylester* in 25 ccm absol. Äther getropft und anschließend 3 Stdn. unter Rückfluß und Rühren erhitzt. Aufarbeitung wie üblich. Ausb. 868 mg farblose zähe Masse, die über Nacht durchkristallisierte. Schmp. 91–92°, Prismen (Benzin 40–80°).

IR: 3280 (OH); 3040, 1640, 1410, 890 ($\text{>C}=\text{CH}_2$); 1380, 1365/cm (gem. Dimethylgruppe).

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (266.4) Ber. C 76.64 H 11.35 Gef. C 76.71 H 11.49

Reduktion von Tetrahydrolarixon (**10**) nach Wolff-Kishner: 7.5 g **10** wurden mit 34.6 ccm wasserfreiem Hydrazin (frisch dest.; Sdp. 112.5°) und 20.4 g *KOH* in 193 ccm Diglykol $5\frac{1}{2}$ Stdn. bei 155° (Innentemperatur) unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde bis 210° abdestil-

liert, das Gemisch weitere 5 Stdn. bei 210° unter Rückfluß erhitzt, das erkaltete Reaktionsgemisch anschließend in 1 l Wasser gegossen, die Mischung mit Benzin (40–80°) erschöpfend extrahiert, der Extrakt mit Wasser neutral gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein zähflüssiger Rückstand von 3.96 g, der an 150 g Al₂O₃ (Akt.-St. II, Säulen-Ø 3 cm) chromatographiert wurde. Nach Elution mit Benzin (40–80°) enthielten die folgenden Fraktionen (Benzin/Benzol 1 : 1) die *Substanz A*. Ausb. 1.24 g farbloses Öl.

IR: frei von der Ketonbande bei 1700/cm, sonst mit dem Spektrum von **10** übereinstimmend.

A-3.5-Dinitrobenzoat: Schmp. 134.5–136°, gelbliche Prismen (Methanol/Methylenchlorid 3 : 1), $[\alpha]_D^{20}$: +20.5° ($c = 0.025$, Chlf.).

C₂₇H₄₀N₂O₆ (488.6) Ber. C 66.36 H 8.25 N 5.73 Gef. C 66.31 H 8.43 N 5.85

Tetrahydromanol-3.5-dinitrobenzoat (13): Schmp. 127–128.5°, gelbliche Nadeln (Methanol/Methylenchlorid 3 : 1), $[\alpha]_D^{20}$: +20.4° ($c = 0.025$, Chlf.).

C₂₇H₄₀N₂O₆ (488.6) Gef. C 66.36 H 8.39 N 5.84

Tetrahydromanol: Durch katalytische Hydrierung von *Manool* mit PtO₂ in Äthanol. Sdp._{0.7} 161°, $[\alpha]_D^{20}$: +20.4° ($c = 0.1$, Chlf.).

IR: 3430 (OH); 1380, 1360/cm (gem. Dimethylgruppe).

13-epi-Tetrahydromanol-3.5-dinitrobenzoat (12) ≡ A-3.5-Dinitrobenzoat: Schmp. 134 bis 135.5°, gelbliche Prismen (Methanol/Methylenchlorid 3 : 1), $[\alpha]_D^{20}$: +19.8° ($c = 0.025$, Chlf.).

C₂₇H₄₀N₂O₆ (488.6) Gef. C 66.52 H 8.36 N 5.81

13-epi-Tetrahydromanol: Durch katalytische Hydrierung von *13-epi-Manool* mit PtO₂ in Äthanol und Chromatographie an Al₂O₃ (Akt.-St. II). Farbloses Öl.

IR: mit dem Spektrum von Tetrahydromanol übereinstimmend.

[123/66]