

LIGNANE DES LÄRCHEN- UND ERLLENHOLZES  
(Larix decidua und Alnus glutinosa)

K. Freudenberg und K. Weinges

Chemisches Institut der Universität und dem Forschungsinstitut für die  
Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg

(Received 5 October 1959)

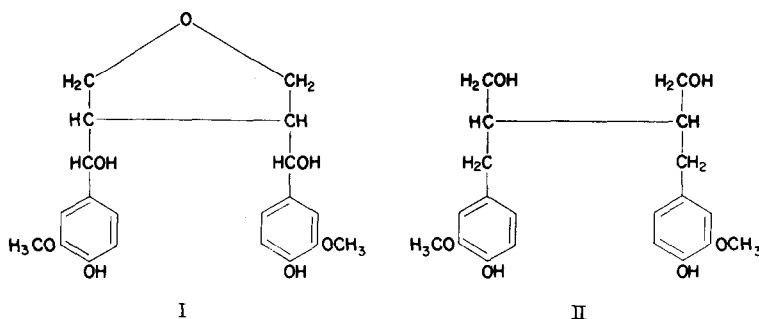
AUS dem Ätherextrakt des Lärchenholzes (Larix decidua) lassen sich durch Gegenstromverteilung vier kristalline Verbindungen isolieren. Die Hauptmenge (ca. 70%) des Extraktes bilden Dihydro-quercetin (Taxifolin) und Dihydrokämpferol (Aromadendrin).<sup>1</sup> Neben den Dihydro-flavonolen kristallisiert eine Verbindung mit der Summenformel  $C_{20}H_{24}O_7$  (ber. C 63.83 H 6.38  $OCH_3$  16.51 gef. C 64.03 H 6.44  $OCH_3$  16.51). Das Produkt ist mit dem von Freudenberg und Knof<sup>2</sup> aus Fichtenholz (Picea excelsa) isolierten Liovil (I) in Schmelzpunkt, spez. Drehung,  $R_f$ -Wert und I.R.-Spektrum identisch. Ein zweites Lignan mit der Summenformel  $C_{20}H_{26}O_6$  (ber. C 66.35 H 7.25 O 26.52  $OCH_3$  17.15 gef. C 66.15 H 7.38 O 26.63  $OCH_3$  17.10) stimmt in Schmelzpunkt (113°) und spez. Drehung ( $[\alpha]_D^{25} = -35^\circ$ , Aceton, c=2)

---

<sup>1</sup> J. Gripenberg, Acta Chem. Scand. **6**, 1152 (1952).

<sup>2</sup> K. Freudenberg und L. Knof, Chem. Ber. **90**, 2857 (1957).

mit dem von Briggs et al.<sup>3</sup> vor kurzem beschriebenen Seco-iso-lariciresinol (II) überein. Die Strukturformel wurde von obigen Autoren durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion des (-)-Matairesinols bewiesen.



Ein neues Lignan-glykosid mit der Summenformel  $\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_{12}$  (ber. C 58.74 H 6.57  $\text{OCH}_3$  22.49 gef. C 58.75 H 6.63  $\text{OCH}_3$  22.50; Schmp. 122-124°;  $[\alpha]_D^{25} = +38^\circ$  Aceton/Wasser 1:1, c=2) konnte in 0.01 %iger Ausbeute (bezogen auf das Holzmehl) aus dem Essigesterextrakt des Erlenholzes (Alnus glutinosa) kristallin isoliert werden. Durch Kochen mit 1 %iger Schwefelsäure erhält man das Dimethoxy-iso-lariciresinol (III) (ber. C 62.91 H 6.72  $\text{OCH}_3$  29.56 gef. C 62.52 H 6.92  $\text{OCH}_3$  29.33; Schmp. 165-167°;  $[\alpha]_D^{25} = +52^\circ$  Aceton, c=2). Als Zucker wurde papier-

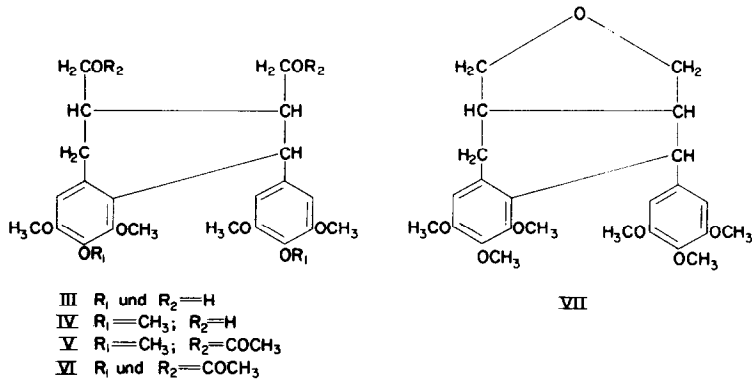
<sup>3</sup> L. H. Briggs, R. C. Cambie und J. L. Hoare, Tetrahedron Letters No. 4, 14 (1959).

chromatographisch Xylose nachgewiesen.

In der folgenden Tabelle sind die Schmelzpunkte einiger Derivate des Dimethoxy-iso-lariciresinols angeführt.

Derivat	Schmp.
Dimethyl-dimethoxy-iso-lariciresinol (IV)	152-152°
Dimethyl-diacetyl-dimethoxy-iso-lariciresinol (V)	88-89°
Tetraacetyl-dimethoxy-iso-lariciresinol (VI)	157-159°
Anhydro-dimethyl-dimethoxy-iso-lariciresinol (VII)	136-137°

Das Anhydro-dimethyl-dimethoxy-iso-lariciresinol (VII) wird aus Produkt IV mit  $\text{KHSO}_4$  bei 180° erhalten.



Der Extrakt enthält noch zwei weitere Glykoside, deren Trennung bisher nicht gelungen ist. Lässt man auf das Glykosidgemisch Emulsin einwirken, so wird das eine der Glykoside gespalten; sein Aglykon wird mit Methylencchlorid ausgeschüttelt und aus Wasser umkristallisiert. Das Aglykon hat die Summenformel  $C_{24}H_{28}O_5$  (ber. C 72.79 H 7.13 Molgew. 396, gef. C 72.62; 72.87; 72.78 H 7.25; 7.28; 7.29 Molgew. 409; Schmp. 126-128°). Sein I.R.-Spektrum zeigt eine Carbonylgruppe an. Als Zucker wurde papierchromatographisch Glucose nachgewiesen.