

DIE LIGNANE DES ÜBERWALLUNGSHARZES DER FICHTE

K. Weinges

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität
und dem Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes
und der Polysaccharide, Heidelberg

(Received 19 July 1960)

AUS dem Überwallungsharz der Fichte (Picea excelsa) isoliertes (+)-Pinoresinol (I) (Schmp. 120-121°, $[\alpha]_D^{25} = + 82.4^\circ$, 2% in Aceton) enthält stets (+)-Epi-pinoresinol (II) (Schmp. 137-138°, $[\alpha]_D^{25} = + 130.4^\circ$, 2% in Aceton); beide Lignane werden im Gegenstrom getrennt. Außerdem enthält das Harz (+)-Lariciresinol (III), (+)-Iso-lariciresinol (IV) und (-)-Seco-iso-lariciresinol (V).

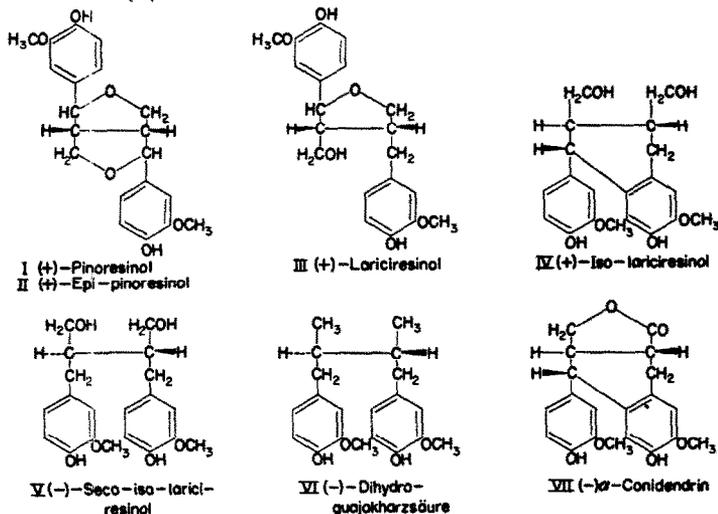
Die Hydrierung von (+)-Pinoresinol, (+)-Epi-pinoresinol und (+)-Lariciresinol führt zu (-)-Seco-iso-lariciresinol; diese 4 Lignane besitzen an den beiden die Phenylpropanreste verbindenden C-Atomen die gleiche Konfiguration. Auch mit (-)-Dihydro-guajakharzsäure (Dihydroguaiaretic acid) (VI) stimmen diese Lignane in der Konfiguration überein;¹ da für VI die absolute Konfiguration bekannt ist,^{2,3} folgt für diese beiden

¹ Für die Beziehung zwischen (+)-Pinoresinol und (-)-Dihydro-guajakharzsäure haben dies bereits R.D. Haworth und D. Woodcock [J.Chem.Soc. 1054 (1939)] sowie A.W. Schrecker und L.J. Hartwell [J.Amer.Chem.Soc. 77, 432 (1955)] festgestellt.

² A.W. Schrecker und L.J. Hartwell, J.Org.Chem. 21, 381 (1956); J.Amer.Chem.Soc. 79, 3827 (1957).

³ B. Carnmalm, Ark.f.Kemi 15, 215 (1960).

Kohlenstoffatome dasselbe bei (+)-Pinoresinol, (+)-Epi-pinoresinol, (+)-Lariciresinol und (-)-Seco-iso-lariciresinol.



(+)-Pinoresinol ist symmetrisch gebaut;⁴ (+)-Epi-pinoresinol unsymmetrisch.⁵ Da die Konfiguration der mittelständigen CH-Gruppen übereinstimmt, wird beim Übergang von Pinoresinol zu Epi-pinoresinol eine der Äthergruppen umgelagert. (+)-Lariciresinol, das bei der vorsichtigen Reduktion des (+)-Pinoresinols entsteht, stimmt mit diesem auch in der Konfiguration der Äthergruppe überein. In den Formeln I-III ist über die absolute Konfiguration der Carbinolätherbindungen nichts ausgesagt.

(+)-Iso-lariciresinol entsteht nicht erst bei der Aufarbeitung, sondern ist ein Bestandteil des Überwallungsharzes. (+)-Iso-lariciresinol läßt sich aus (-)α-Conidendrin (VII), dessen absolute Konfiguration bekannt ist,⁶ durch LiAlH_4 gewinnen.

⁴ H. Erdtman, Svensk Kem.Tidskr. **48**, 236 (1936).

⁵ J. Gripenberg, Acta Chem.Scand. **2**, 82 (1948).

⁶ A.W. Schrecker und L.J. Hartwell, J.Amer.Chem.Soc. **77**, 432 (1956).