

und D.Woodcock ⁴⁾ die Formel III zuschreiben, während unter gleichen Bedingungen der Hydrogenolyse bei ähnlichen Verbindungen (z.B. Livivil ⁵⁾) die Benzylalkohol-Gruppe reduziert wird. Aus diesem Grund hat auch G.Traverso ⁶⁾ die Konstitutionsformel des (-)-Olivils I und (+)-Cyclo-olivils II angezweifelt und ein Hydroxyl in Stellung 8 oder 8' angenommen.

Bei der Hydrogenolyse des (+)-Gmelinols ⁷⁾ IV erhält man ein Triol V (Schmp. 138-139°; $[\alpha]_{578}^{25} = -17^\circ$ in CHCl_3 , $c=2$; $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_7$ (406,5) Ber. C 65,08 H 7,45 OCH_3 30,58, Gef. C 64,90 H 7,54 OCH_3 30,38). Das Triol V ist identisch in Schmelzpunkt, spez.Drehung, R_F -Wert (Dünnschichtchromatogramm: Chloroform/Essigester 3:7) und IR-Spektrum mit dem Triol, das man aus dem (-)-Olivil-dimethyläther VI erhält. Mit Blei-IV-acetat läßt sich der (-)-Olivil-dimethyläther VI spalten und aus dem entstandenen Keton ein Dinitrophenylhydrazon herstellen, das wir aus Materialmangel nur chromatographisch nachgewiesen haben. Damit besitzt (-)-Olivil die Konstitution VII, d.h. (-)-Olivil VII ist ein 8-Hydroxylariciresinol.

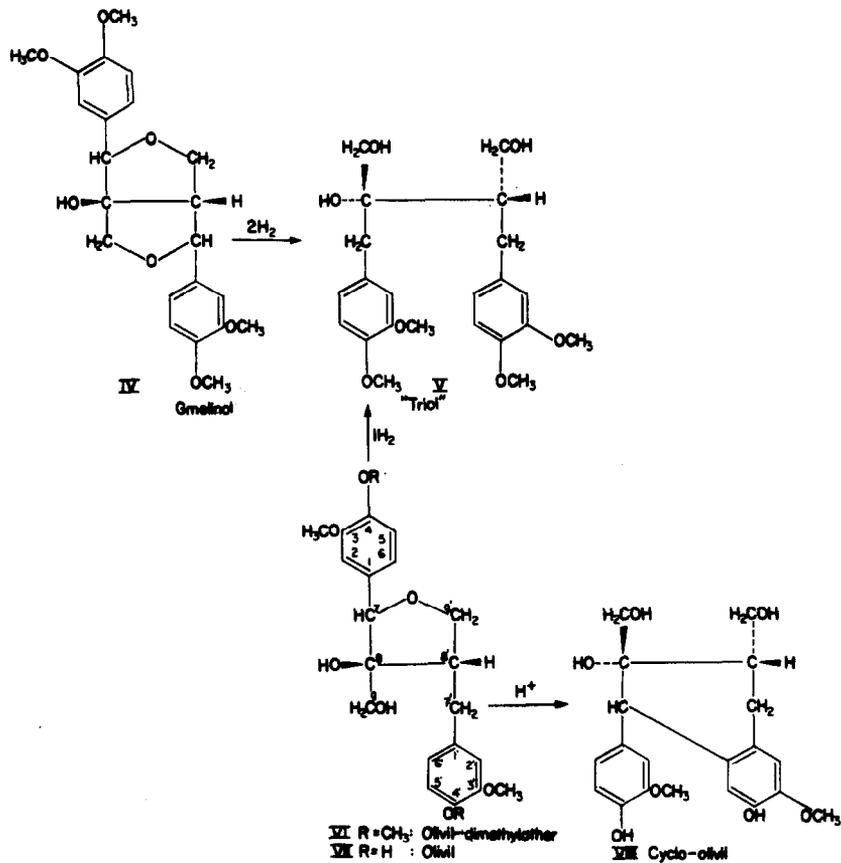
Die Umlagerung des (-)-Olivils VII zum (+)-Cyclo-olivil VIII muß entsprechend der Umlagerung des Lariciresinols zum Cyclo-lariciresinol verlaufen, so daß für das (+)-Cyclo-olivil die Konstitutionsformel VIII besteht. Die mittelständigen C-Atome

4) R.D.Haworth und D.Woodcock, J.chem.Soc.(London)1939,1054.

5) K.Freudenberg und L.Knof, Chem.Ber.90, 2857 (1957).

6) G.Traverso, Gazz.chim.ital.88, 851 (1958) und 90, 792 (1962).

7) Herrn Prof.A.J.Birch danken wir für die Überlassung des Gmelinols.



8 und 8' besitzen aus Gründen, wie sie in der (+)-Pinoresinol- (+)- und Sesamin-Reihe dargelegt worden sind ⁸⁾⁹⁾, die eingezeichnete Konfiguration.

8) K.Freudentberg und G.S.Sidhu, Chem.Ber. **94**, 851 (1961).
 9) K.Weinges, Chem.Ber. **94**, 3032 (1961).