

ÜBER DIE KONFORMATION DES LARIXOLS

W.Sandermann und K.Brunns

Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Institut
für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes
Reinbek b. Hamburg

(Received 16 August 1965)

Larixol ist ein Bestandteil des Harzes aus Lärche (Larix europaea D.C.), das als mono-Acetat vorliegt, und von WIENHAUS¹⁾ erstmalig isoliert wurde.

Untersuchungen über die Struktur zeigten, daß das Larixol der Diterpenreihe angehört und als 6,13-Dihydroxy-labdadien-8,14 aufgefaßt werden muß^{2,3,4)}

Bei der Aufarbeitung von Lärchenbalsam erhält man nach Abtrennung des Terpentins, sowie der sauren Anteile etwa 40-43 % Neutralteile, die ausschließlich aus Larixylacetat (I), Fp 78-80°C, n_D^{82} 1,4882 bestehen. Die Verseifung von I liefert das kristalline Larixol (II), Fp 103 bis 104°C, $[\alpha]_D^{20} + 52,30^\circ$ (Chlf.); $[\alpha]_D^{20} + 50,40^\circ$ (Äthanol).

Im folgenden soll über Ergebnisse zur sterischen Zuordnung des Larixols berichtet werden.

Vergleicht man die Struktur von II mit der des Manools (III), so kann II auch als 6-Hydroxy-manool bezeichnet werden. Beide Verbindungen sind optisch aktiv und enthalten Asymmetriezentren an den C-Atomen 5, 6, 9, 10 und 13 bzw. 5, 9, 10 und 13.

Neben dem direkten Vergleich von II mit III, dessen Struktur und Konformation eindeutig festliegt⁵⁾, war es notwendig, die 6-Hydroxygruppe in II sterisch zuzuordnen.

Die sterische Zuordnung der OH-Gruppe am C(6) im Larixol gelang mit Hilfe der NMR-Spektroskopie.

Das NMR-Spektrum von II in CCl_4 enthält die Signale der vier tertiären Methylgruppen an den C-Atomen 4, 10 und 13 bei δ 0,69; δ 1,00; δ 1,17

¹WIENHAUS, H., Angew. Chem. 59, 248 (1947)

²WIENHAUS, H., W. PILZ, H. SEIBT u. H.G. DÄSSLER, Chem. Ber. 93,
2625 (1960)

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

⁴SANDERMANN, W. u. K. BRUNNS a) Naturwiss., b) Chem. Ber. (im Druck)

und δ 1,27. Die Protonen der exocyclischen Methylengruppe am C(8) liefern zwei Signale bei δ 4,59 und δ 4,85, die Protonen der Vinylgruppe am C(14) drei typische Quartetts bei δ 5,01; δ 5,18 und δ 5,91. Ein weiteres Quartett mit den Kopplungskonstanten von 5 und 12 Hz wird bei δ 2,66 beobachtet. Dieses Signal entspricht einem Proton, konnte aber bisher nicht zugeordnet werden. Das Signal des Protons am C(6) erscheint als Sextett bei δ 3,82. Die Kopplungskonstanten betragen ca. 5,0 und 11,0 Hz. Im NMR-Spektrum des Tetrahydrolarixols (IV), Fp 123,5 bis 125°C, $[\alpha]_D^{20} + 54,80^\circ$ (Chlf.); $[\alpha]_D^{20} + 53,70^\circ$ (Äthanol) (Ber.: % C 77,36; % H 12,34; Gef.: % C 77,37; % H 12,33) findet man für das Proton am C(6) ein Sextett bei δ 3,98 mit den Kopplungskonstanten 4,5 und 10,5 Hz. Nach der KARPLUS-Beziehung⁶⁾ sind für die winkelabhängigen Kopplungskonstanten in Cyclohexan- und Decalin-Systemen für die Kopplung von zwei axialen Protonen Werte von 8-15 Hz und für die Kopplung von zwei äquatorialen Protonen, oder von einem axialen und einem äquatorialen Proton Werte von 2,5 - 4,5 Hz gefunden worden^{7,8)} Ein Sextett für das Signal des C(6)-Protons mit den Kopplungskonstanten von ca. 5 und 11 Hz kann daher nur durch Kopplung eines axialen Protons am C(6) mit je einem axialen Proton am C(5) und C(7) und einem äquatorialen Proton am C(7) entstehen.

Daraus ergibt sich für die 6-Hydroxygruppe in II eine äquatoriale Stellung, weiterhin eine trans-Verknüpfung der Ringe A und B und somit auch die sterische Zuordnung der Asymmetriezentren am C(5) und C(10).

Diese Zuordnung wird durch das NMR-Spektrum des bei 95-96°C schmelzenden Tetrahydrolarixols (V), $[\alpha]_D^{20} + 17,96^\circ$ (Äthanol) (Ber.: % C 77,36; % H 12,34; Gef.: % C 77,37; % H 12,30) bestätigt, das durch Oxydation von IV mit $\text{CrO}_3/\text{Pyridin}$ und Reduktion des daraus resultie-

⁵HOSKING, J.R., Chem. Ber. 69, 780 (1936)

RUZICKA, L., O. DÜRST u. O. JEGER, Helv.Chim.Acta 30, 353 (1947)

JEGER, O., O. DÜRST u. G. BÜCHI, Helv.Chim.Acta 30, 1853 (1947)

KLYNE, W.J., J. chem. Soc. (London) 1953, 3072

⁶KARPLUS, M., J.Amer.Chem.Soc. 85, 2870 (1963)

⁷HUITRIC, A.C., J.B. CARR, W.F. TRAGER u. B.J. NUIST, Tetrahedron 19, 2145 (1963)

⁸FELTKAMP, H., N.C. FRANKLIN, W. KRAUS u. W. BRÜGEL, Ann. 683, 75 (1965)

renden Ketols (VI) (Fp 67-68,5°C) mit LiAlH_4 erhalten worden war.

In diesem Spektrum wird für das C(6)-Proton nur ein nicht aufgelöstes Multiplett bei δ 4,42 mit einer Bandenbreite von ca. 15 Hz gefunden. Sowohl die kleinen Kopplungskonstanten als auch die Verschiebung zu größeren δ -Werten beweisen eine axiale Stellung der 6-Hydroxygruppe in ν^7)

Eine weitere Bestätigung der bisher beschriebenen Ergebnisse lieferte der Vergleich der Oxydationsprodukte aus Larixol und Manool. Bei der Behandlung von Larixol mit KMnO_4 in Aceton wurde ein Ketal (VII), Fp 141-142°C, $[\alpha]_D^{20} + 50,00^\circ$ (Chlf.) (Ber.: % C 73,43; % H 10,07; Gef.: % C 73,63; % H 10,39) erhalten.

Der Austausch der 6-Hydroxygruppe in VII gegen Wasserstoff lieferte das Ketal (VIII), Fp 115-117°C (Ber.: % C 77,65; % H 10,86; Gef.: % C 77,37; % H 10,76), das mit dem von SCHENK u. Mitarb.⁹⁾ aus Manool (III) gewonnenem Produkt im Schmelzpunkt, Misch-Schmelzpunkt, IR-Spektrum und der Geruchsnote übereinstimmte.

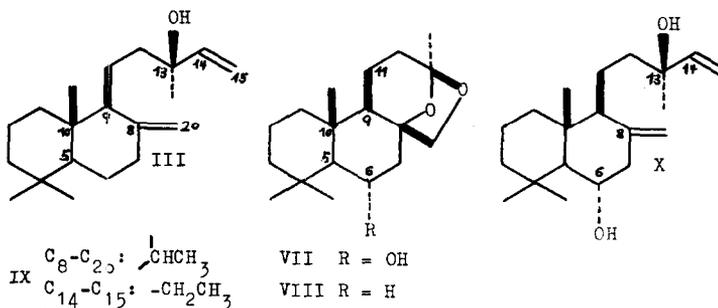
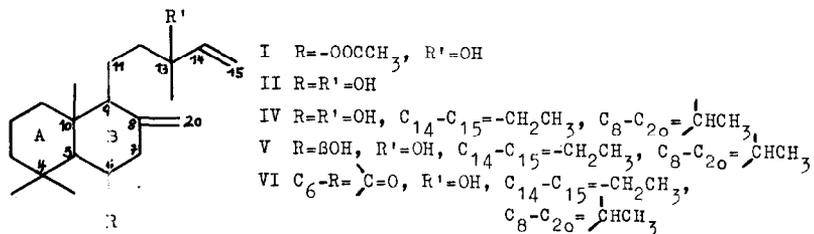
Damit ist erwiesen, daß neben gleichen sterischen Verhältnissen am C(5) und C(10) auch am C(9) (Seitenkettenverknüpfung $\text{C}_9 - \text{C}_{11}$) die Konformation in II und III übereinstimmt.

Zur Klärung der Konformation am C(13) in II wurde das Ketol (VI) durch Reduktion nach WOLFF-KISHNER in Tetrahydromanool¹⁰⁾ (IX) überführt. Damit liegt in II die Konformation auch am C(13) fest. Die Durchführung dieser Versuche wird an anderer Stelle^{4b)} ausführlich beschrieben.

Aufgrund der erhaltenen Ergebnisse besitzt das Larixol demzufolge die in Formel X aufgezeigte Konformation (6 α ,13R-Dihydroxy-labdadien-8,14).

⁹⁾SCHENK, H.R., H. GUTTMANN, O. JEGER u. L. RUZICKA, *Helv.Chim.Acta* **37**, 543 (1954)

¹⁰⁾HOSKING, J.R. u. C.W. BRANDT, *Chem.Ber.* **68**, 1311 (1935)



Herrn Doz. Dr. H. Fr. Grützmacher, Chemisches Staatsinstitut,
 Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg, danken
 wir für die bereitwillige Aufnahme und Auswertung der NMR-Spektren.
 Für die freundliche Überlassung einer Probe des Ketals VIII danken
 wir Herrn Dr. K. Schaffner, Laboratorium für Organische Chemie der
 ETH Zürich.