

TERPENE AUS DEM HARZ VON ARAUCARIA IMBRICATA, PAVON (A. ARAUCANA).

G. Weißmann*, K. Bruns* und H.Fr. Grützmacher**

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

** Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg

(Received 2 July 1965; in revised form 8 October 1965)

Die Hauptbestandteile des ätherlöslichen Anteils des Balsams aus A. imbricata sind bicyclische Diterpene. Durch Extraktion der ätherischen Lösung mit Soda wurden zunächst die freien Säuren isoliert. Aus dieser Fraktion konnte mit Petroläther eine Acetoxyssäure (I) abgetrennt werden. Die Verseifung führte zu einer Oxyssäure (II) und Essigsäure. II wurde mit Diazomethan in den Methylester (III) überführt; $[\alpha]_D^{20} + 49^\circ$ (Chlf.); $n_D^{20} 1,5143$. Die Reduktion mit LiAlH_4 führte zu einem Diol (IV), Fp: 113-114,5°C; $[\alpha]_D^{20} + 24,4^\circ$ (Chlf.). (Ber.: % C 77,87; % H 11,76; Gef.: % C 77,85; % H 11,73).

Das IR-Spektrum des Methylesters (III) wies folgende charakteristische Banden auf: 3500/cm (OH); 3070, 1640, 890/cm ($>\text{C}=\text{CH}_2$); 1720/cm (COOMe).

Der in Petroläther unlösliche Anteil der Säurefraktion enthielt die Oxyssäure (II). Die Reduktion des daraus hergestellten Methylesters mit LiAlH_4 führte zu einem Diol, identisch mit IV (Gef.: % C 77,91; % H 11,71), Fp: 115-116°C; $[\alpha]_D^{20} + 24,03^\circ$ (Chlf.); Misch-Fp mit IV: 114,5-116°C.

Die von uns ursprünglich angenommene Identität dieser Verbindungen¹ mit den von CHANDRA und Mitarb.² aus der Rinde von A. imbricata iso-

¹ G. Weißmann und K. Bruns, Naturwissenschaften 52, 185 (1965)

² G. Chandra u. Mitarb., J. Chem. Soc. (London) 1964, 3648-55

lierten Substanzen hat sich als falsch erwiesen. Da sich die Säuren I und II durch Erhitzen mit Methanol/ H_2SO_4 nicht in die Methylester überführen ließen, ist die Stellung der Carboxylgruppe in der Seitenkette nicht zu erklären. Gegen diese Struktur sprechen auch die Ergebnisse der massenspektroskopischen Untersuchungen von II und III. Der Molekül-Peak im Spektrum des Esters (III) besitzt die Massenzahl 336, im Spektrum der freien Säure die Massenzahl 322. Beide Spektren besitzen charakteristische Peaks bei den Massenzahlen 277 und 276. Diese Ionen entstehen durch Abspaltung der Ester- bzw. Carboxyl-Gruppe als $COOCH_3$ - oder $COOH$ -Radikal bzw. als $HCOOCH_3$ - oder $HCOOH$ -Molekül. Weitere charakteristische Peaks werden im Spektrum des Esters bei der Massenzahl 181 und im Spektrum der freien Säure bei der Massenzahl 167 beobachtet. Die Bildung der Ionen dieser Massen erfolgt durch die bei bi- und tricyclischen Diterpenen häufig beobachtete Spaltung der Bindungen zwischen den C-Atomen 6 und 7 sowie 9 und 10 unter Wanderung des H-Atoms vom C_5 ³.

Der Verlust von $HCOOCH_3$ oder $HCOOH$ aus diesen Ionen führt in beiden Spektren zum Haupt-Peak der Massenzahl 121.

Daraus ergibt sich, daß eine der geminalen Methyl-Gruppen im Ring A als Carboxyl-Gruppe vorliegt und die Hydroxyl-Gruppe in der Seitenkette sitzt. Das Massenspektrum ist daher dem der Dextropimarensäure und verwandten Diterpenen sehr ähnlich^{4,5}.

Die Intensitäten der von der Seitenkette gebildeten Ionen sind sehr gering. Daher kann die Stellung der Hydroxyl-Gruppe innerhalb der Seitenkette massenspektroskopisch nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Da sich jedoch diese Hydroxyl-Gruppe in II nicht oxydieren läßt,

³ C. Enzell, Acta Chem. Scand. 15, 1303 (1961)

⁴ H.H. Bruun, R. Ryhage u. E. Stenhagen, Acta Chem. Scand. 12, 789 (1958)

⁵ C. Enzell u. H. Theander, Acta Chem. Scand. 16, 607 (1962)

haben wir II hydriert (PtO_2/AcOH) und in die 8,2o-Dihydroverbindung überführt. Die Oxydation mit $\text{CrO}_3/\text{Pyridin}$ lieferte nunmehr eine Säure, deren SZ einer Dicarbonsäure entsprach und die im Gegensatz zu II mit Cyclohexylamin ein Salz bildete. Demzufolge kommen für die Stellung der OH-Gruppe nur die C-Atome 15 und 16 in Frage.

Das NMR-Spektrum von VII (in CDCl_3) enthält zwischen den Signalen der Protonen der Methylestergruppe bei δ 3,59 und der exocyclischen Methylengruppe bei δ 4,47 und δ 4,82 ein Triplett bei δ 4,08, Kopplungskonstante ca. 6 Hz, das den Protonen der Gruppe $-\text{CH}_2\text{OAc}$ zugeordnet werden muß.

Durch das Auftreten eines Triplets an dieser Stelle des NMR-Spektrums wird eine $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAc}$ -Gruppierung in VII bewiesen, was nur bei einer Stellung der Acetoxygruppe am C-Atom 15 möglich ist. Damit ist die Lage der OH-Gruppe im Molekül geklärt.

Aus den neutralen Anteilen des ätherlöslichen Balsams konnte mit Girard-Reagens-T eine Aldehydfraktion isoliert werden; IR-Spektrum: 3450/cm (OH); 3050, 1635, 895/cm ($>\text{C}=\text{CH}_2$); 2700, 1705/cm (CHO); 1710, 1235/cm (OAc). Wie bei den Säuren liegt auch hier ein Gemisch von Oxy- und Acetoxyverbindung vor, das durch Kochen in Petroläther (40-80°) und anschließende Chromatographie des löslichen Anteils an Al_2O_3 (Akt. V) in den Acetoxyaldehyd (V) $[\alpha]_D^{20} + 20,04^\circ$ (Chlf.) und den Oxyaldehyd (VI) getrennt werden konnte.

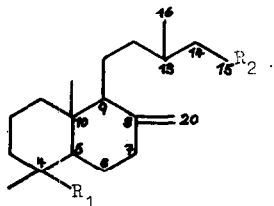
Die Verseifung der Aldehydfraktion mit methanol. KOH lieferte den Oxyaldehyd (VI), neben Essigsäure, dessen IR-Spektrum keine Esterbanden im Bereich von 1710 und 1235/cm enthielt.

Durch Reduktion des Aldehydgemisches (V + VI) mit LiAlH_4 wurde wieder das Diol (IV) erhalten (Gef.: % C 77,61; % H 11,80), Fp 113-115,5°C; $[\alpha]_D^{20} + 23,48^\circ$ (Chlf.); Misch-Fp mit IV: 114-115,5°C.

Der nach der Girard-Trennung hinterbliebene neutrale Rückstand wurde im Autoklaven bei 200° mit KOH verseift. Aus der Seife wurde eine Oxyssäure isoliert, die sich als identisch mit II erwies und durch Reduktion mit LiAlH_4 das Diol (IV) ergab (Gef.: % C 77,83; % H 11,86);

Fp 114,5-116°C; $[\alpha]_D^{20} + 24,02^\circ$ (Chlf.); Misch-Fp mit IV: 114,5-116°C.

Aus dem unverseifbaren Rückstand konnte das Diol (IV) isoliert werden;
Fp 115-116,5°C; $[\alpha]_D^{20} + 23,70^\circ$ (Chlf.); Misch-Fp mit IV: 114-116°C.



- I : $R_1 = \text{COOH}; R_2 = \text{CH}_2\text{OAc}$
- II : $R_1 = \text{COOH}; R_2 = \text{CH}_2\text{OH}$
- III : $R_1 = \text{COOMe}; R_2 = \text{CH}_2\text{OH}$
- IV : $R_1 = R_2 = \text{CH}_2\text{OH}$
- V : $R_1 = \text{CHO}; R_2 = \text{CH}_2\text{OAc}$
- VI : $R_1 = \text{CHO}; R_2 = \text{CH}_2\text{OH}$
- VII : $R_1 = \text{COOMe}; R_2 = \text{CH}_2\text{OAc}$