

DIE KONFIGURATION DER DITERPENE AUS ARAUCARIA IMBRICATA, PAVON
(A.ARAUCANA)

K. Bruns und G. Weißmann

Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft, Institut
für Holzchemie und chemische Technologie des Holzes, 205 Hamburg

(Received 18 February 1966)

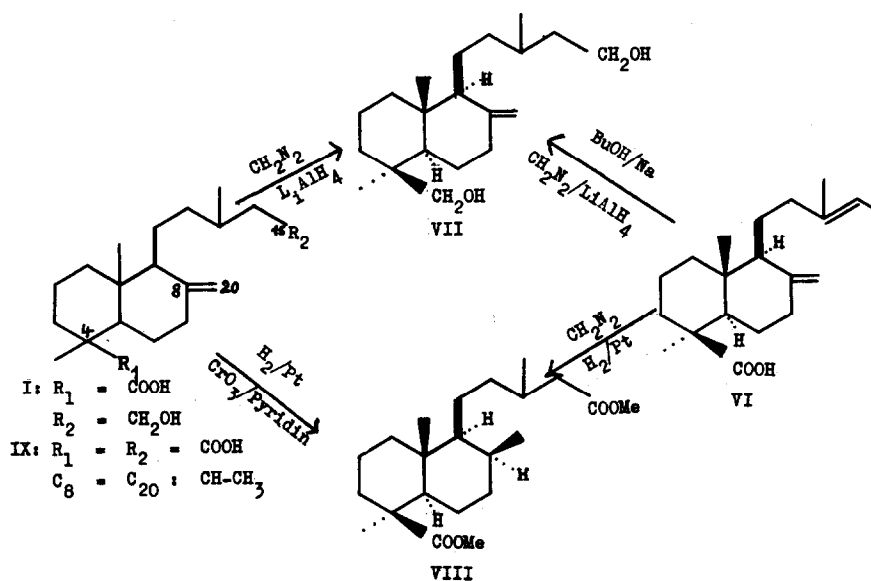
In einer vorausgegangenen Veröffentlichung beschrieben wir eine Reihe von Diterpenen aus dem Harz von *A. imbricata* und deren Struktur¹⁾. Im folgenden soll über die Konfiguration dieser Verbindungen (I - V) berichtet werden.

Bei der Untersuchung der Imbricatolsäure (I) bzw. der acetylierten Verbindung (II) wurde gefunden, daß die Carboxylgruppe mit MeOH/Schwefelsäure nicht verestert werden konnte. Weiterhin zeigte sich, daß diese Säuren mit Cyclohexylamin kein Salz bildeten. Die gleichen Verhältnisse wurden von ENZELL am Beispiel der Agathendisäure beobachtet²⁾. Die Behandlung mit MeOH/Schwefelsäure lieferte hier nur einen mono-Ester. Ebenso bildete sich nur ein mono-Cyclohexylaminsalz. Demgegenüber ergab die gleiche Behandlung von Pinifolsäure einen di-Ester bzw. ein di-Cyclohexylaminsalz.

Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Carboxylgruppe am C-Atom 4 der Imbricatolsäure β -Konfiguration besitzt. Weiterhin war uns auf Grund des NMR-Spektrums des II-Me-Esters, $Kp_{0,1} 173^\circ$, $[\alpha]_D^{20} + 47,4^\circ$ (CHCl₃), $n_D^{20} 1,4978$, (Ber.: %C 72,98; %H 10,12; gef.: %C 72,99; %H 10,09) bekannt, daß die Hydroxylgruppe am C-Atom 15 in der Seitenkette sitzt¹⁾.

¹ G. Weißmann, K. Bruns und H. Fr. Grützscher, Tetrahedron Letters 51, 4623 (1965)

² C. Enzell und O. Theander, Acta Chem. Scand. 16, 607 (1962)



Araucaria imbricata P. und Agathis spp. sind botanisch verwandt. Daher erschien uns ein biogenetischer Zusammenhang hinsichtlich der Stereochemie der darin vorkommenden Diterpene naheliegend.

Zur Festlegung der Konfiguration von I - V sind wir von der Agathendisäure (VI) ausgegangen, die aus indonesischem Kopal isoliert wurde. Die partielle Hydrierung von VI mit Natrium in n-Butanol und anschließende Veresterung mit Diazomethan lieferte nach Reduktion des Esters mit LiAlH_4 Dihydroagathadiol (VIII), Fp 112,5-114°C, $[\alpha]_D^{20} + 25,9^\circ$ (CHCl_3), (Ber.: %C 77,87; %H 11,76; gef.: %C 77,98; %H 11,92). Imbricatolsäure-Me-ester liefert nach Reduktion mit LiAlH_4 ein Diol (III) Fp 114,5-116°C, $[\alpha]_D^{20} + 26,0^\circ$ (CHCl_3), (Gef.: %C 77,85; %H 11,73) Misch-Fp VII/III: 112-114°C.

Bei der katalytischen Hydrierung des VI-di-Me-esters mit PtO_2 /

Eisessig wurde Tetrahydroagathendisäure-di-Me-ester (VIII) erhalten $n_D^{20} 1,4900$, $[\alpha]_D^{20} + 42,2$ (Äthanol), (Ber.: %C 72,09; %H 10,45; gef.: %C 72,05; %H 10,57). Die Oxydation von Imbricatolsäure (I), nach katalytischer Hydrierung mit PtO_2 /Eisessig zur Δ^{8-20} -Dihydroverbindung, mit CrO_7 /Pyridin lieferte eine Dicarbonsäure (IX), deren Dimethylester mit VIII identisch war $n_D^{20} 1,4905$, $[\alpha]_D^{20} + 40,0$ (Äthanol) (Gef.: %C 72,21; %H 10,67). Die Dicarbonsäure (IX) bildete im Gegensatz zur Imbricatolsäure ein Cyclohexylaminsalz.

Nach diesen Ergebnissen besitzen die Verbindungen I-V die in Formel X angegebene Stereochemie.

