

SYSTEMATIK UND NOMENKLATUR DER LIGNANE

K. FREUDENBERG und K. WEINGES

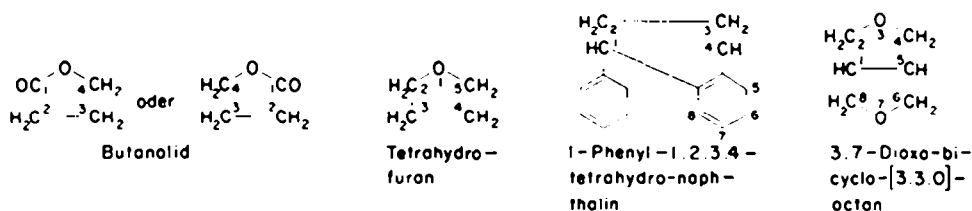
Organisch-Chemisches Institut der Universität und Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg

(Received 17 January 1961)

Abstract—A system of notation for the lignans and isolignans is proposed. The name cyclolignans instead of isolignans has been suggested. The notation is based on the oxygen equivalents in the benzene rings and side chains. The basic hydrocarbons are designated as lignan and cyclolignan.

UNTER Lignanen werden Phenole verstanden, deren Formel zwei C_6C_3 -(Phenylpropan) Einheiten aufweist, die am mittelständigen Kohlenstoffatom der Seitenkette verknüpft sind. Ohne Zweifel entstehen sie in der Natur auf diese Weise; für einige ist dies bewiesen. Sie treten in zwei Typen auf: dem eigentlichen Lignan I und dem sogenannten Isolignan II, das wir Cyclolignan nennen. Denn es ist kein Isomeres des ersteren; es besitzt zwei Wasserstoffatome weniger und enthält das Ringsystem des Tetrahydro-naphthalins.

Die strenge systematische Nomenklatur dieser Substanzen ist unübersichtlich, denn sie stützt sich auf Butan, Butyrolakton oder Butanolid—(4,1), Tetrahydrofuran, Tetrahydro-naphthalin und Dioxo-bicyclo-octan.¹ Die gebräuchlichen Bezifferungen lauten:



Welche der beiden Schreibweisen des Butanolids angewendet wird, richtet sich nach den zugehörigen Cyclolignanen (z.B. 33 Hydroxymatairesinol und 35 Conidendrin). Cyclische Äther haben neuerdings international und im "Beilstein" das Präfix "epoxy" (statt oxido) erhalten, auch wenn die Zahl der Ringglieder höher als 3 ist. Tetrahydrofuran ist demnach 1-4-Epoxy-butan. Die alte Nomenklatur soll nicht angetastet werden. Dasselbe gilt für die Benennung der asymmetrischen Formen nach Cahn *et al.*² Neuere Übersichten über die Lignane stammen von Hearon und MacGregor³ sowie von Erdtman⁴ und Karrer.⁵

¹ Herrn F. Richter, Beilstein-Institut, danken wir für die Durchsicht des Manuskripts.

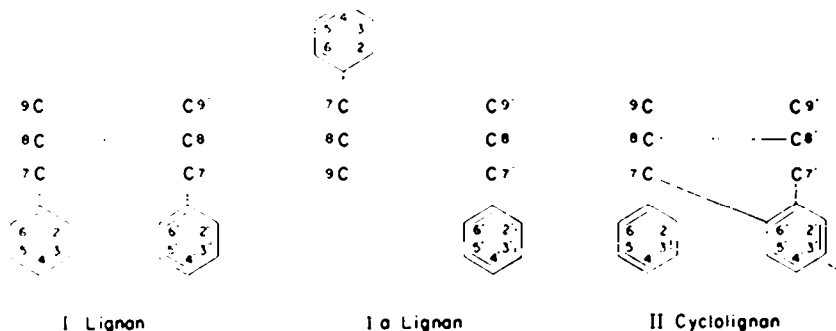
² R. S. Cahn, C. K. Ingold u. V. Prelog, *Experientia* 12, 81 (1956).

³ W. M. Hearon u. W. S. MacGregor, *Chem. Rev.* 55, 957 (1955). Im Text zitiert: Hearon.

⁴ H. Erdtman in *Moderne Methoden der Pflanzenanalyse* (Herausgegeben von K. Paesch und M. V. Tracey) Band III., p. 428. Springer Verlag, Berlin (1955). Zitiert: Erdtman.

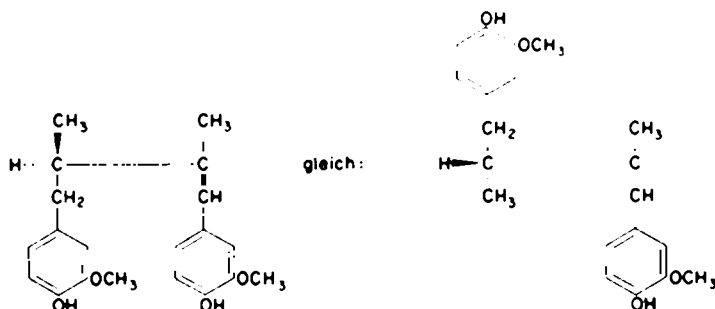
⁵ W. Karrer, *Konstitution und Vorkommen der org. Pflanzenstoffe*. Birkhäuser Verlag, Basel u. Stuttgart (1958). Zitiert: Karrer mit der von W. Karrer verwendeten Numerierung.

Im folgenden wird versucht, eine leicht verständliche Systematik und Nomenklatur aus den beiden Typen abzuleiten, für welche die Bezeichnungen Lignan (I) und Cyclolignan (II) vorgeschlagen werden:



Die beiden aus C_6C_3 -Einheiten bestehenden Molekülhälften werden senkrecht nebeneinander geschrieben. Wenn bei einem Lignan (I) wegen Äther- oder Lactonbindungen eine Molekülhälfte um die Achse 8-8' gedreht werden muss, so wird hierzu die linke verwendet (Ia). Die Cyclolignane (II) werden immer so geschrieben, dass die Molekülhälfte, deren Benzolkern am Tetrahydronaphthalin-system teilnimmt, rechts steht. Auf diese Weise kann die übliche Nummerierung in den Benzolkernen eingehalten werden. Die Bezifferung geht von der üblichen Kennzeichnung der Benzolkohlenstoffatome aus. In der rechten Molekülhälfte wiederholt sich die Bezifferung mit hochgesetzten Strichen. Bei der Bezifferung eines Lactons (-olids) hat die Carbinolgruppe den Vorrang.

Die Raumformeln stützen sich auf die Feststellung der absoluten Konfiguration der Guajakharzsäure III und IIIa von Schrecker und Hartwell⁶ sowie Carnmalm.⁷



Zur Kennzeichnung sterischer Unterschiede werden die asymmetrischen Kohlenstoffatome, deren Wasserstoffatom oder tertiäres Hydroxyl bei der Schreibweise I (Ia) oder II aus der Papierebene nach oben herausragt, mit α bezeichnet, im anderen Fall mit β .

⁶ A. W. Schrecker u. J. L. Hartwell, *J. Org. Chem.* 21, 381 (1956); *J. Amer. Chem. Soc.* 79, 3827 (1957).

⁷ B. Carnmalm, *Chem. & Ind.* 1093 (1956); *Ark. Kemi* 15, 215 (1960).

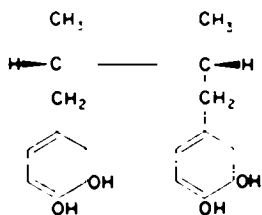
Die Einteilung folgt der Zahl der Sauerstoffatome im linken, danach im rechten Benzol ring; hierdurch werden die durch zwei Ziffern ausgedrückten Klassen gebildet (z.B. 2:2 für die ersten 39 Substanzen; 3:2 für die Substanzen 41–46 u.s.w.).

Innerhalb der Klassen richtet sich die Reihenfolge nach der Oxydationsstufe ausserhalb der Benzolkerne; Hydroxylsauerstoff zählt einmal, Carbonyl und Äther zweimal, Carboxyl dreimal, Lacton viermal. Eine Äthylenbindung zählt wie ein Hydroxyl, ebenso die Cyclisierung zum Cyclolignan. Der Klassenbezeichnung wird hierfür eine römische Ziffer angehängt. Fehlen ausserhalb der Benzolkerne Sauerstoffäquivalente, so wird anstelle einer römischen Ziffer O gesetzt. Cyclolignane rangieren zwischen den Lignan, denen sie zugehören. Ein Beispiel möge dies erläutern. Hydroxy-matairesinol 34 besitzt an C7 und 9 je ein Sauerstoffäquivalent, an C9' drei Äquivalente, zusammen V; das Conidendrin 38 erhält mit 4 Sauerstoffäquivalenten und einer Cyclisierung dieselbe Ziffer.

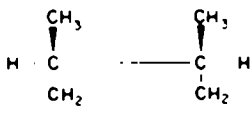
In der folgenden Übersicht sind die uns zugänglichen Formeln von natürlichen Lignan angeführt; dabei sind angegeben: in der Überschrift die Nummer, die Bezeichnung und der übliche Gebrauchsname, unter (a) die aus Beilsteins Handbuch entnommene oder nachgebildete systematische Bezeichnung, unter (b) die vorgeschlagene neue Bezeichnung unter Einschluss der Konfiguration (α oder β), unter (c) die verkürzte Bezeichnung mit der systematischen Konfigurationsangabe (R oder S).² Die Bezeichnung (c) fällt weg, wenn sie gegenüber (b) keine Vereinfachung bedeutet.

3 Kunstprodukte (2, 32, 45) sind wegen ihres Zusammenhanges mit den Naturstoffen mit aufgezählt.

In verschiedenen Fällen konnten mit Hilfe des Drehungsvermögens oder sterischer Überlegungen neue konfigurative Zuordnungen abgeleitet werden (6, 7, 14, 15, 33, 48, 49).



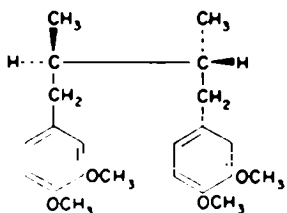
Identisch mit:



(1) 2:2:0 *Nor-dihydro-guajakharzsäure* optisch inaktiv; *Mesoform*

(a) 2.3-Dimethyl-1.4-bis-[3.4-dihydroxy-phenyl]-butan

(b) 3.4.3'.4'-Tetrahydroxy- α 8. α 8' oder β 8. β 8'-lignan
Hearon 964; Erdtman 432; Karrer 1167



(2) 2:2:0 (—) *Dihydro-guajakharzsäure-dimethyläther*

(Kunstprodukt, entstanden durch Hydrierung von (—)Guajakharzsäure-dimethyläther neben *Mesoform*.)

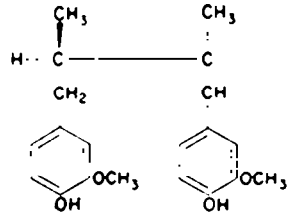
(a) 2.3-Dimethyl-1.4-bis-[3.4-dimethoxy-phenyl]-butan

(b) 3.4.3'.4'-Tetramethoxy- β 8. α 8'-lignan

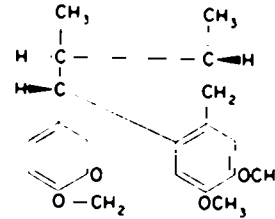
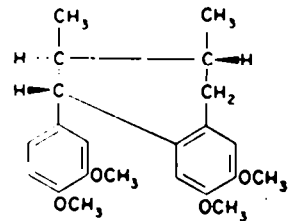
(c) (8R'8'R)-Guajalignan-dimethyläther

(3) 2:2:I (—)-*Guajakharzsäure*(a) 2,3-Dimethyl-1,4-bis-[4-hydroxy-3-methoxy-phenyl]-
buten-1(b) 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy- $\beta\beta$ -lignen-7'

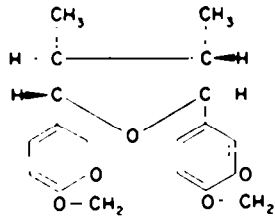
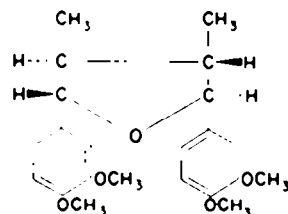
(c) (8R)-Guajalignen-7'

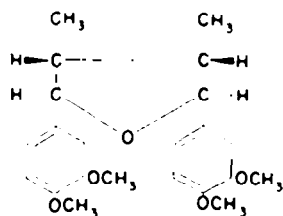
Hearon 961; Erdtman 432; Karrer 1168; ferner^{6,7}(4) 2:2:I (—)-*Galcatin*(a) 6,7-Dimethoxy-2,3-dimethyl-1-(3,4-methylenedioxy-
phenyl)-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin(b) 3,4-Methylenedioxy-3',4'-dimethoxy- $\alpha\gamma$. $\beta\delta$. $\alpha\delta'$ -cyclo-
lignan

(c) 7S.8S.8'R

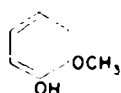
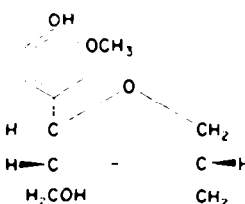
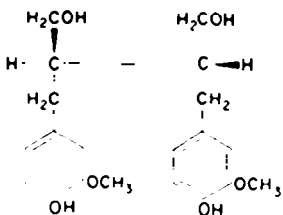
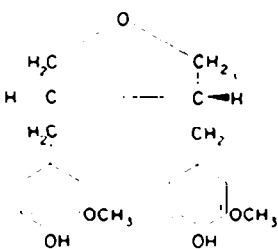
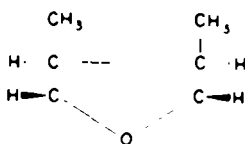
Hearon 961, 1049; Erdtman 448; Karrer 1173; ferner^{8,9}(5) 2:2:I (—)-*Galbulin*(a) 6,7-Dimethoxy-2,3-dimethyl-1-[3,4-dimethoxy-phenyl]-
1,2,3,4-tetrahydro-naphthalin(b) 3,4,3',4'-Tetramethoxy- $\alpha\gamma$. $\beta\delta$. $\alpha\delta'$ -cyclo-
lignan(c) (7S.8S.8'R)-Guaja-cyclo-
lignan-dimethylätherHearon 1049; Erdtman 448; Karrer 1172; ferner⁸⁻¹¹(6) 2:2:II (—)-*Galbacin*(a) 3,4-Dimethyl-2,5-bis-(3,4-methylenedioxy-phenyl)-tetra-
hydrofuran(b) (3,4).(3',4')-Methylenedioxy-7,7'-epoxy- $\alpha\gamma$. $\beta\delta$. $\beta\gamma'$. $\alpha\delta'$ -
lignan

(c) (7S.8S.7'S.8'S)-7,7'-epoxy-piperolignan

Hearon 959, 984; Erdtman 448; Karrer 1160; ferner^{8, 10, 12}(7) 2:2:II (—)-*Galbelgin*(a) 3,4-Dimethyl-2,5-bis[3,4-dimethoxy-phenyl]-tetrahydro-
furan(b) 3,4,3',4'-Tetramethoxy-7,7'-epoxy- $\alpha\gamma$. $\beta\delta$. $\beta\gamma'$. $\alpha\delta'$ -lignan(c) (7S.8S.7'S.8'S)-7,7'-Epoxy-guajalignan-dimethyläther^{8, 13}⁶ G. K. Hughes u. E. Ritchie, *Austl. J. Chem.* 7, 104 (1954); *Chem. Abstr.* 49, 3101 (1955); hier die Substituenten verwechselt).⁷ A. W. Schrecker u. J. L. Hartwell, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 432 (1955).⁸ A. J. Birch, B. Milligan, E. Smith u. R. N. Speake, *J. Chem. Soc.* 4471 (1958).⁹ B. Carlmalm, *Acta Chem. Scand.* 8, 1827 (1954).¹² Die angegebene Konfiguration von 7 und 7' folgern wir aus der Linksdrehung; s. Olivil, 15) sowie K. Freudenberg u. G. S. Sidhu, *Tetrahedron Letters* Nr. 20, 3 (1960) und Fussnote 25.



identisch mit:



(8) 2:2:11 Galgravin inaktiv, Mesoform

- (a) 3,4-Dimethyl-2,5-bis-[3,4-dimethoxy-phenyl]-tetrahydrofuran
 (b) 3,4,3',4'-Tetramethoxy-7,7'-epoxy- α 8, α 8' oder β 8, β 8'-lignan
 (c) 7,7'-Epoxy-guajalignan-dimethyläther
 Hearon 986; Erdtman 448; Karrer 1159; ferner.^{7-10,18}
 Die hier angenommene mene trans-Stellung ist bevorzugt wegen der äquatorialen Lage der Benzolringe.

(9) 2:2:11 (—)-Divanillyl-tetrahydrofuran^{14,15}

- (a) 3,4-Bis-[4-hydroxy-3-methoxy-benzyl]-tetrahydrofuran
 (b) 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-9,9'-epoxy- β 8, α 8'-lignan
 (c) (8R,8'R)-9,9'-Epoxy-guajalignan

(10) 2:2:11 (—)-Seco-isolariciresinol¹⁶⁻¹⁸

- (a) 2,3-Bis-hydroxymethyl-1,4-bis-[4-hydroxy-3-methoxy-phenyl]-butan
 (b) 4,9,4',9'-Tetrahydroxy-3,3'-dimethoxy- β 8, α 8'-lignan
 (c) (8R,8'R)-9,9'-Dihydroxy-guajalignan

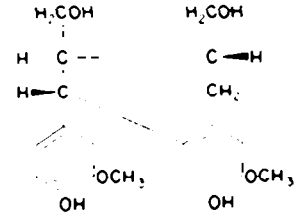
(11) 2:2:11 (±)-Lariciresinol

- (a) 3-Hydroxymethyl-2-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-4-(4-hydroxy-3-methoxy-benzyl)-tetrahydrofuran
 (b) 4,4',9'-Trihydroxy-3,3'-dimethoxy-7,9'-epoxy- β 7, α 8, α 8'-lignan
 (c) (7S,8R,8'R)-7,9'-Epoxy-9-hydroxy- β 7-guajalignan
 Hearon 987; Erdtman 436; Karrer 1158; ferner¹⁸

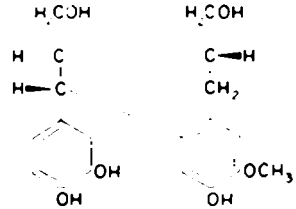
¹² J. G. Blears u. R. D. Haworth, *J. Chem. Soc.* 1985 (1958).¹⁴ R. D. Haworth u. D. Woodcock, *J. Chem. Soc.* 1054 (1939)¹⁵ K. Freudenberg u. L. Knof, *Chem. Ber.* 90, 2857 (1957).¹⁶ L. H. Briggs, R. C. Cambie u. J. L. Hoare, *Tetrahedron Letters* Nr. 4, 14 (1959).¹⁷ K. Freudenberg u. K. Weinges, *Tetrahedron Letters* Nr. 17, 19 (1959);¹⁸ K. Weinges, *Tetrahedron Letters* Nr. 20, 1 (1960).¹⁹ R. D. Haworth u. L. Wilson, *J. Chem. Soc.* 71 (1950).²⁰ F. v. Bruchhausen und H. Gerhard, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 72, 830 (1939).

(12) 2:2:III (+)-*Iso-lariciresinol*^{16,19}

- (a) 7-Hydroxy-6-methoxy-2.3-bis-hydroxymethyl-1-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin
 (b) 4.9.4'.9'-Tetrahydroxy-3.3'-dimethoxy- α 7. β 8. α 8'-cyclo-lignan
 (c) (7S.8R.8'R)-9.9'-Dihydroxy-guaja-cyclolignan

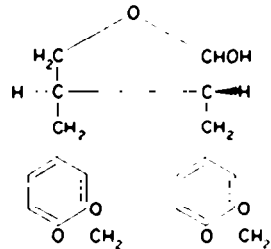
(13) 2:2:III (+)-*Isotaxiresinol*

- (a) 7-Hydroxy-6-methoxy-2.3-bis-hydroxymethyl-1-(3.4-dihydroxyphenyl)-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin
 (b) 3.4.9.4'.9'-Pentahydroxy-3'-methoxy- α 7. β 8. α 8'-cyclo-lignan
 (c) 7S.8R.8'R
 Hearon 1045; Erdtman 442; Karrer 1170

(14) 2:2:III (-)-*Cubebin*

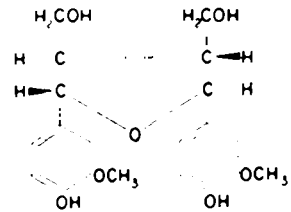
- (a) 5-Hydroxy-3.4-bis-[3.4-methylenedioxy-benzyl]-tetrahydrofuran
 (b) (3.4).(3'.4')-Bis-methylenedioxy-9'-hydroxy-9.9'-epoxy- β 8. α 8'-lignan
 (c) (8R.8'R)-9.9'-Hydroxy-9.9'-epoxy-piperolignan
 Hearon 980; Erdtman 435; Karrer 1162

Das durch Reduktion entstehende Diol dreht links.¹⁰
 Daraus folgern wir, dass (-)-Cubebin dieselbe Konfiguration hat wie (-)-Seco-isolariciresinol.

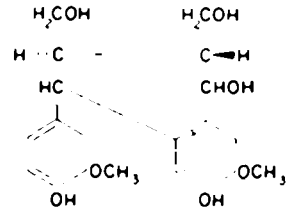
(15) 2:2:IV (-)-*Olivil*

- (a) 3.4-Bis-hydroxymethyl-2.5-bis-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-tetrahydrofuran
 (b) 4.9.4'.9'-Tetrahydroxy-3.3'-dimethoxy-7.7'-epoxy- β 8. α 8'-lignan, wahrscheinlich α 7. β 7'
 (c) (7S.8R.7'S.8'R)-9.9'-Dihydroxy-7.7'-epoxy-guajalignan
 Hearon 983; Erdtman 436; Karrer 1161; ferner¹⁸

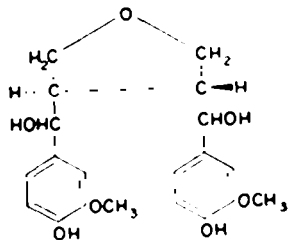
Die Konfiguration von 7 und 7' erschliessen wir aus der Drehung.

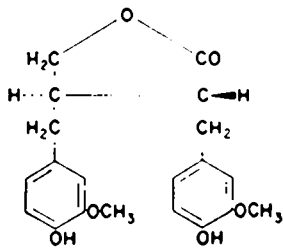
(16) 2:2:IV (-)-*Iso-olivil*

- (a) 7-Hydroxy-6-methoxy-2.3-bis-hydroxymethyl-1-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin
 (b) 4.9.4'.7'.9'-Pentahydroxy-3.3'-dimethoxy- β 8. α 8'-cyclo-lignan
 (c) (8R.8'R)-9.7'.9'-Trihydroxy-guaja-cyclolignan
 Hearon 1043; Erdtman 444; Karrer 1171

(17) 2:2:IV (-)-*Liovil*^{16,17}

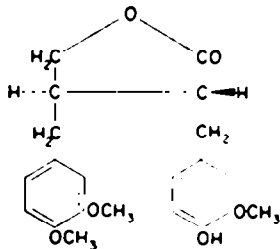
- (a) 3.4-Bis-[4. α -dihydroxy-3-methoxy-benzyl]-tetrahydrofuran
 (b) 4.7.4'.7'-Tetrahydroxy-3.3'-dimethoxy-9.9'-epoxy- β 8. α 8'-lignan
 (c) (8R.8'R)-7.7'-Dihydroxy-9.9'-epoxy-guajalignan



(18) 2:2:IV (-)-*Matairesinol*

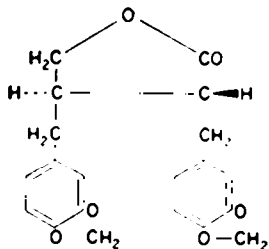
- (a) 2.3-Bis-[4-hydroxy-3-methoxy-benzyl]-butanolid-(4.1)
 (b) 4.4'-Dihydroxy-3.3'-dimethoxy- β 8. α 8'-lignan-olid-(9.9')
 (c) (8R.8'R)-Guaja-lignan-olid-(9.9')

Hearon 971; Erdtman 433; Karrer 1163

(19) 2:2:IV (-)-*Arctigenin*, *Matairesinol-4-methyläther*

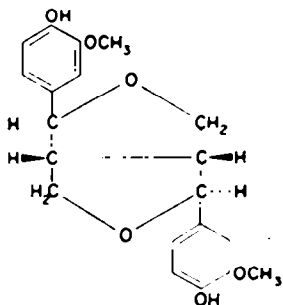
- (a) 2-[4-Hydroxy-3-methoxy-benzyl]-3-[3.4-dimethoxy-benzyl]-butanolid-(4.1)
 (b) 4'-Hydroxy-3.4.3'-trimethoxy-lignan-olid-(9.9')
 (c) (8R.8'R)-4-Methyl-guajalignan-olid-(9.9')

Hearon 2053; Erdtman 434; Karrer 1165

(20) 2:2:IV (-)-*Hinokinin*

- (a) 2.3-Bis-[3.4-methylenedioxy-benzyl]-butanolid
 (b) (3.4).(3'.4')-Bis-methylenedioxy- β 8. α 8'-lignan-olid-(9.9')
 (c) (8R.8'R)-Piperolignanolid-(9.9')

Hearon 966; Erdtman 436; Karrer 1166

(21) 2:2:IV (+)-*Pinoresinol*

- (a) 2.6-Bis-[4-hydroxy-3-methoxy-phenyl]-3.7-dioxabicyclo-[3.3.0]-octan
 (b) 4.4'-Dihydroxy-3.3'-dimethoxy-(7.9').(9.7')-bis-epoxy- β 7. α 8. β 7'. α 8'-lignan
 (c) (7S.8R.7'S.8'R)-(7.9').(9.7')-Bis-epoxy-guajalignan
 Hearon 991; Erdtman 438; Karrer 1150; ferner^{7,9,10,11,14}

(22) 2:2:IV (+)-*Pinoresinol-dimethyläther* = (+)-*Eudesmin*
7S.8R.7'S.8'R^{17,18}(23) 2:2:IV (-)-*Pinoresinol-dimethyläther* = (-)-*Eudesmin*
7R.8S.7'R.8'S

Hearon 995; Erdtman 439; Karrer 1153

¹¹ B. C. Carmalm, H. Erdtman u. Z. Pelchowicz, *Acta Chem. Scand.* 9, 1111 (1955).

¹² H. Erdtman u. Z. Pelchowicz, *Chem. & Ind.* 567 (1953).

¹³ E. W. Lund, *Acta Chem. Scand.* 14, 496 (1960).

¹⁴ K. Freudenberg u. G. S. Sidhu, *Tetrahedron Letters* Nr. 20, 3 (1960).

¹⁵ K. Freudenberg, u. G. S. Sidhu, *Chem. Ber.* 94, 851 (1961).

¹⁶ M. Beroza, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 5082 (1956).

¹⁷ E. Dryselius u. B. Lindberg, *Acta Chem. Scand.* 10, 445 (1956).

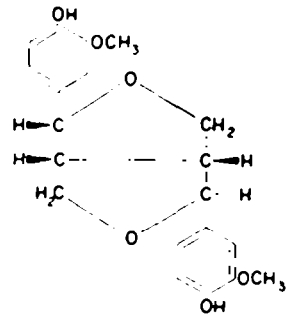
¹⁸ G. Combes, D. Billet u. C. Mentzer, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2014 (1959).

(24) 2:2:IV (+)-*Epipinoresinol*

(a) wie Pinoresinol

(b) 4.4'-Dihydroxy-3.3'-dimethoxy-(7.9')(9.7')-bis-epoxy- α 7. α 8. β 7'. α 8'-lignan

(c) (7R.8R.7'S.8'R)-(7.9').(9.7')-Bis-epoxy-guajalignan
Hearon 993; Erdtman 438; neuere Literatur s. Pinoresinol



(25) 2:2:IV (-)-*Epipinoresinol* = (-)-*Symplocosigenol*

7S.8S.7'R.8'S

Hearon 1000; Erdtman 439

(26) 2:2:IV (+)-*Epipinoresinol*-monomethyläther = (+)-*Phillygenin*

7R.8R.7'S.8'R

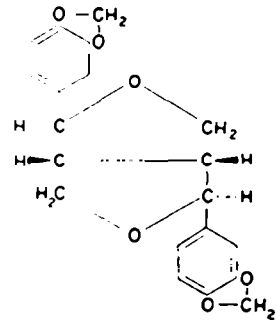
Hearon 994; Erdtman 430; Karrer 1151/2

(27) 2:2:IV (-)-*Sesamin*

(a) 2.6-Bis-[3.4-methylenedioxy-phenyl]-3.7-dioxa-bicyclo-[3.3.0]-octan

(b) (3.4).(3'.4')-Bis-methylenedioxy-(7.9')(9.7')-bis-epoxy- β 7. α 8. β 7'. α 8'-lignan

(c) (7S.8R.7'S.8'R)-(7.9')(9.7')-Bis-epoxy-piperolignan
Hearon 996; Erdtman 441; Karrer 463; neuere Literatur wie (+)-Pinoresinol



(28) 2:2:IV (-)-*Sesamin*

7R.8S.7'R.8'S

Hearon 996; Erdtman 441; Karrer 463

(29) 2:2:IV (-)-*Sesamin* = *Fagarol*

7S.8R.7'S.8'R + 7R.8S.7'R.8'S

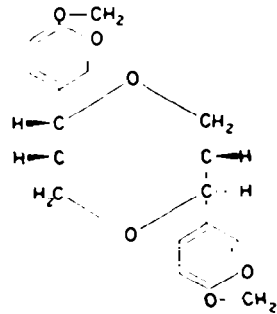
Hearon 996; Erdtman 442; Karrer 463; ferner¹¹

(30) 2:2:IV (+)-*Asarinin* = (+)-*Episesamin*

(a) wie Sesamin

(b) (3.4).(3'.4')-Bis-methylenedioxy-(7.9')(9.7')-bis-epoxy- α 7. α 8. β 7'. α 8'-lignan

(c) (7R.8R.7'S.8'R)-(7.9')(9.7')-Bis-epoxy-piperolignan



(31) 2:2:IV (-)-*Asarinin* = (-)-*Episesamin*

(a) wie Sesamin

(b) (3.4).(3'.4')-Bis-methylenedioxy-(7.9')(9.7')-bis-epoxy- β 7. β 8. α 7'. β 8'-lignan

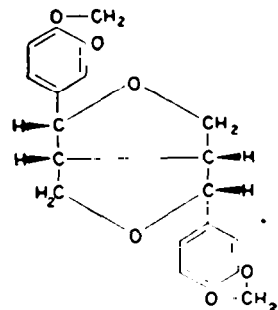
(c) (7S.8S.7'R.8'S)-(7.9')(9.7')-Bis-epoxy-piperolignan
Hearon 998; Erdtman 441; Karrer 1155; neuere Literatur wie (+)-Pinoresinol

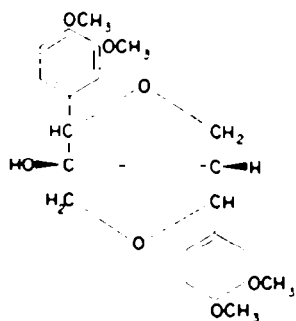
(32) 2:2:IV (+)-*Epiasarinin* = *Diasesamin*¹⁴⁻¹⁶ (Kunstprodukt)

(a) wie Sesamin

(b) (3.4).(3'.4')-Bis-methylenedioxy-(7.9')(9.7')-bis-epoxy- α 7. α 8. α 7'. α 8'-lignan

(c) (7R.8R.7'R.8'R)-(7.9')(9.7')-Bis-epoxy-piperolignan



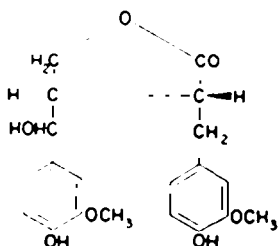
(33) 2:2:V *Gmelinol* (–)-8-Hydroxy-pinoresinol-dimethyläther

(a) 2.6-Bis-(3.4-dimethoxy-phenyl)-3.7-dioxa-bicyclo-[3.3.0]-octanol-1

(b) 3.4.3'.4'-Tetramethoxy-8-hydroxy-(7.9').(9.7')-bis-epoxy- α 8. α 8'-lignan

(c) (8S.8'R)-8-Hydroxy-4.4'-dimethyl-7.9'.9.7'-bis-epoxy-guajalignan

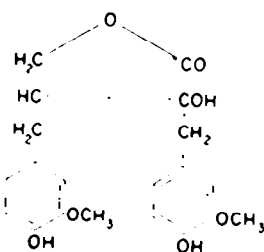
Hearon 1000; Erdtman 440; Karrer 1156

OH-(8) und H-(8') müssen *cis*-Stellung haben. Wird zu Isogmelinol (–30°, CHCl₃) isomerisiert. Aus Gründen der Drehung entspricht (–)-Gmelinol wahrscheinlich dem (–)-Epipinoresinol, (–)-Isogmelinol dem (–)-Pinoresinol.(34) 2:2:V (–)-Hydroxy-matairesinol¹⁵(35) 2:2:V *Allo-hydroxy-matairesinol*¹⁵

(a) 2-[4-Hydroxy-3-methoxy-benzyl]-3-[(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-hydroxymethyl]-butanolid-(4.1)

(b) 4.7.4'-Trihydroxy-3,3'-dimethoxy- β 8. α 8'-lignan-olid-(9.9')

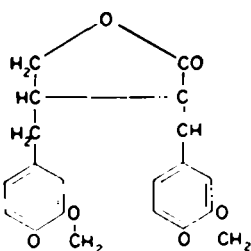
(c) (8R.8'R)-7-Hydroxy-guajalignan-olid-(9.9')

(36) 2:2:V (–)-Pinopalustrin¹⁶

(a) 2-Hydroxy-2.3-bis-[4-hydroxy-3-methoxy-benzyl]-butanolid-(4.1)

(b) 4.4'.8'-Trihydroxy-3.3'-dimethoxy-lignan-olid-(9.9')

(c) 8'-Hydroxy-guajalignan-olid-(9.9')



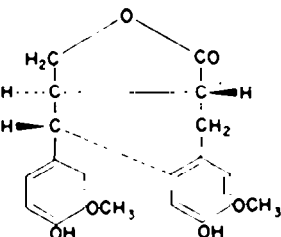
(37) 2:2:V (–)-Savinin

(a) 3-[3.4-Methylen-dioxy-benzyl]-2-[3.4-methylenedioxy-benzyliden]-butanolid-(4.1)

(b) (3.4).(3'.4')-Bis-methylenedioxy-lignen-7'-olid-(9.9')

(c) Pipevolignen-7'-olid-(9.9')

Hearon 969; Erdtman 443, 448; Karrer 1169



(38) 2:2:V (–)-Conidendrin

(a) 7-Hydroxy-6-methoxy-2-hydroxymethyl-1-(4-hydroxy-3-methoxy-phenyl)-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin-3-carbonsäure-lacton

(b) 4.4'-Hydroxy-3.3'-methoxy- α 7. β 8. α 8'-cyclo-lignan-olid-(9.9')

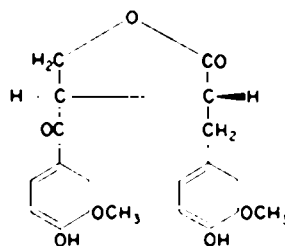
(c) (7S.8R.8'R)-guaja-cyclo-lignan-olid-(9.9')

Hearon 1031; Erdtman 442; Karrer 1175

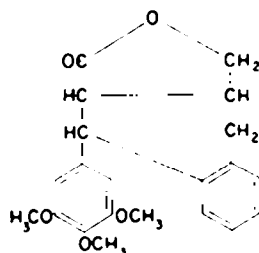
¹⁵ B. Carnmalm, *Svensk Kem. Tidskr.* 71, 440 (1959).

(39) 2:2:VI (· ·)-*Oxo-matairesinol*¹⁵

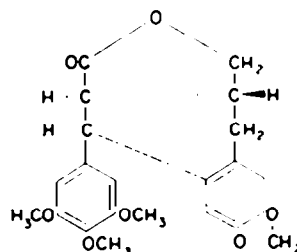
- (a) 2-[4-Hydroxy-3-methoxy-benzyl]-3-[4-hydroxy-3-methoxy-benzoyl]-butanolid-(4.1)
 (b) 4,4'-Dihydroxy-3,3'-dimethoxy-7-oxo-β8.α8'-lignan-olid (9.9')
 (c) (8R.8'R)-7-Oxo-guajalignan-olid-(9.9')



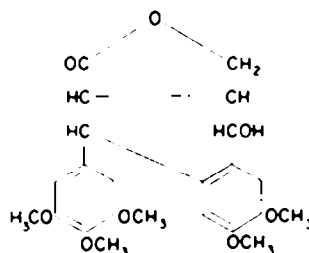
(40) 3:0:V 3-Hydroxymethyl-1-(3.4.5-trimethoxy-phenyl)-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure-lacton
 (b) 3.4.5-Trimethoxy-cyclolignan-olid-(9'.9)
 Karrer 1174: ferner²⁰

(41) 3:2:V (-)-*Dehydroxy-podophyllotoxin*

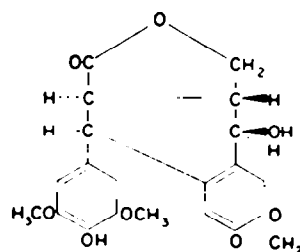
- Silicicolin, Anthricin, Hernandion
 (a) 6.7-Methylenedioxy-3-hydroxymethyl-1-[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure-lacton
 (b) 3.4.5-Trimethoxy-3'.4'-methylenedioxy-β7.β8.α8'-cyclo-lignan-olid-(9'.9)
 (c) 7R.8R.8'R
 Hearon 1027; Erdtman 444; Karrer 1176

(42) 3:2:VI (· ·)-*Sikkimotoxin*

- (a) 4-Hydroxy-6.7-dimethoxy-3-hydroxymethyl-1-[3.4.5-trimethoxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure-lacton
 (b) 3.4.5.3'.4'-Pentamethoxy-7'-hydroxy-cyclolignan-olid-(9'.9)
 Hearon 1057; Erdtman 445; ferner²¹

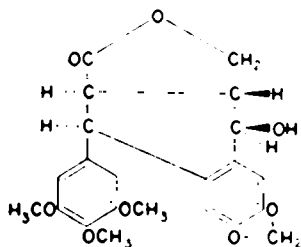
(43) 3:2:VI (· ·)-*Demethyl-podophyllotoxin*

- (a) 4-Hydroxy-6.7-methylenedioxy-3-hydroxymethyl-1-[4-hydroxy-3.5-dimethoxy-phenyl]-1.2.3.4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure-lacton
 (b) 4.7'-Dihydroxy-3.5-dimethoxy-3'.4'-methylenedioxy-β7.β8.β7'.α8'-cyclo-lignan-olid-(9'.9)
 (c) 7R.8R.7'R.8'R
 Hearon 1015; Erdtman 447; Karrer 1184

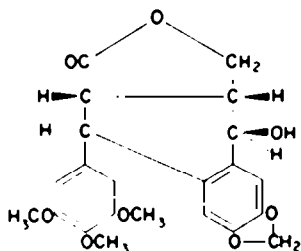


¹⁵ Ch. Hata, *J. Chem. Soc. Japan* 63, 1540 (1942); *Chem. Abstr.* 41, 2917 (1947).

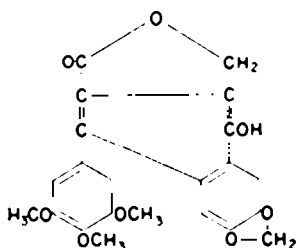
²¹ R. Chatterjee u. S. C. Chakravarti, *J. Amer. Pharm. Assoc. Sci. Ed.* 41, 415 (1952); *Chem. Abstr.* 47, 5920 (1953); R. Chatterjee u. D. K. Datta, *Ind. J. Physiol. Allied Sci.* 4, 61 (1950).

(44) 3:2:VI (-)-*Podophyllotoxin*

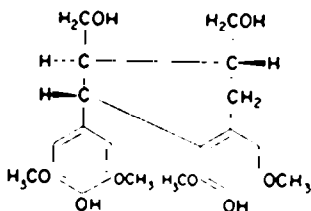
- (a) 4-Hydroxy-6,7-methylenedioxy-3-hydroxymethyl-1-[3,4,5-trimethoxy-phenyl]-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure-lacton
 (b) 3,4,5-Trimethoxy-3',4'-methylenedioxy-7'-hydroxy- β 7. β 8. β 7'. α 8'-cyclolignan-olid-(9'.9)
 (c) 7R.8R.7'R.8'R
 Hearon 1015; Erdtman 466; Karrer 1182; ferner²²

(45) 3:2:VI (+)-*Picropodophyllin* (Kunstprodukt aus *Podophyllotoxin*)

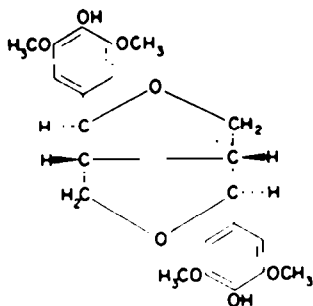
- (a) 4-Hydroxy-6,7-methylenedioxy-3-hydroxymethyl-1-[3,4,5-trimethoxy-phenyl]-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure-lacton
 (b) 3,4,5-Trimethoxy-3',4'-methylenedioxy-7'-hydroxy- β 7. α 8. β 7'. α 8'-cyclolignan-olid-(9'.9)
 (c) 7R.8S.7'R.8'R
 Hearon 1019; Erdtman 447; Karrer 1180; ferner^{22,23}

(46) 3:2:VIII *Dehydro-podophyllotoxin*

- (a) 4-Hydroxy-6,7-methylenedioxy-2-hydroxymethyl-1-[3,4,5-trimethoxy-phenyl]-naphthalin-2-carbonsäure-lacton
 (b) 3,4,5-Trimethoxy-3',4'-methylenedioxy-7'-hydroxy-cycloligna-dien-7,7'-olid-(9'.9)
 Hearon 1030; Karrer 1186; ferner²²

(47) 3:3:III (-)-*Dimethoxy-isolariciresinol*^{24,25}
((+)-*Lyoniresinol*)

- (a) 7-Hydroxy-6,8-dimethoxy-2,3-bis-hydroxymethyl-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxy-phenyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin
 (b) 4,9,4',9'-Tetrahydroxy-3,5,3',5'-tetramethoxy- α 7. β 8. α 8' cyclolignan
 (c) (7S.8R.8'R)-9,9'-Dihydroxy-syringa-cyclolignan

(48) 3:3:IV (+)-*Syringaresinol* (Lirioresinol C)^{26,27}

- (a) 2,6-Bis-[4-hydroxy-3,5-dimethoxy-phenyl]-3,7-dioxabicyclo-[3,3,0]octan
 (b) 4,4'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetramethoxy-(7,9').(9,7')-bis-epoxy- β 7. α 8. β 7'. α 8'-lignan
 (c) (7S.8R.7'S.8'R)-(7,9').(9,7')-Bis-epoxy-syringa-lignan

²² A. v. Wartburg, E. Angliker u. J. Renz, *Helv. Chim. Acta* **40**, 1331 (1957).

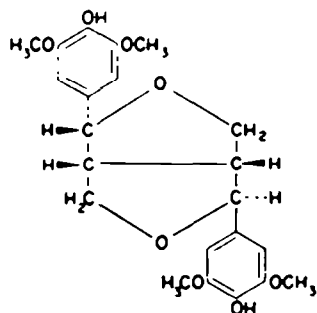
²³ Chr. Jörgensen u. H. Kofod, *Acta Chem. Scand.* **8**, 941 (1954); **9**, 346 (1955).

²⁴ N. Yasue u. Y. Kato, *Yakugaku, Zasshi* **80**, 1013 (1960); *Chem. Pharm. Bull.* **8**, 169 (1960).

²⁵ E. E. Dickey, *J. Org. Chem.* **23**, 179 (1958).

(49) 3:3:IV (+)-*Episyringaresinol*^{23,24}
(Lirioresinol A)

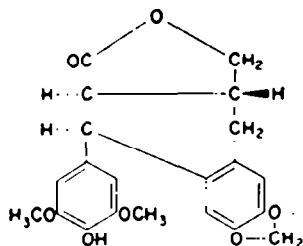
- (a) wie (+)-Syringaresinol
(b) 4,4'-Dihydroxy-3,5,3',5'-tetramethoxy-(7,9)-(9,7')-bis-epoxy- α 7. α 8. β 7' α 8'-lignan
(c) (7R,8R,7'S,8'R)-(7,9)-(9,7')-Bis-epoxy-syringa-lignan



(50) 3:3:V α -(-)-*Peltatin*

- (a) 5-Hydroxy-6,7-methylenedioxy-3-hydroxymethyl-1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxy-phenyl)-1,2,3,4-tetrahydro-] naphthalin-2-carbonsäure-lacton
(b) 4,2'-Dihydroxy-3,5-dimethoxy-3',4'-methylenedioxy- β 7. β 8. α 8'-cyclolignan-olid-(9',9)
(c) 7R,8R,8'R

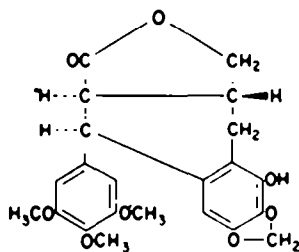
Hearon 1022, 1026; Erdtman 445, 448; Karrer 1177; ferner^{22,24}



(51) 3:3:V β -(-)-*Peltatin*

- (a) 5-Hydroxy-6,7-methylenedioxy-3-hydroxymethyl-1-(3,4,5-trimethoxy-phenyl)-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-2-carbonsäure-lacton
(b) 2'-Hydroxy-3,4,5-trimethoxy-3',4'-methylenedioxy- β 7. β 8. α 8'-cyclolignan-olid-(9',9)
(c) 7R,8R,8'R

Hearon 1022; Erdtman 445; Karrer 1179; ferner^{22,24}



²⁴ A. Stoll, A. v. Wartburg u. J. Renz, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 1710 (1955).

VERZEICHNIS

Name	Nr.	Klassifizierung
Allohydroxymatairesinol	35	2:2:V
Anthriscin	41	3:2:V
Arctigenin	19	2:2:IV
Asarinin	30, 31	2:2:IV
Conidendrin	38	2:2:V
Cubebin	14	2:2:III
Dehydro-podophyllotoxin	46	3:2:VIII
Dehydroxy-podophyllotoxin	41	3:2:V
Demethyl-podophyllotoxin	43	3:2:VI
Diasesamin	32	2:2:IV
Dimethoxy-isolariciresinol	47	3:3:III
Dihydro-guajakharzsäure-dimethyläther	2	2:2:0
Divanillyl-tetrahydrofuran	9	2:2:II
Epiasarinin	32	2:2:IV
Epipinoresinol	24, 25	2:2:IV
Epipinoresinol-monomethyläther	26	2:2:IV
Episesamin	30, 31	2:2:IV
Episyringaresinol	49	3:3:IV
Eudesmin	22, 23	2:2:IV
Fagarol	29	2:2:IV
Galbacin	6	2:2:II
Galbelgin	7	2:2:II
Galbulin	5	2:2:I
Galcatin	4	2:2:I
Galgravin	8	2:2:II
Gmelinol	33	2:2:V
Guajakharzsäure	3	2:2:I
Hernandion	41	3:2:V
Hinokinin	20	2:2:IV
Hydroxy-matairesinol	34	2:2:V
Isolariciresinol	12	2:2:III
Iso-olivil	16	2:2:IV
Isotaxiresinol	13	2:2:III
Lariciresinol	11	2:2:III
Liovil	17	2:2:IV
Lirioresinol	48, 49	3:3:IV
Lyoni-resinol	47	3:3:III
Matairesinol	18	2:2:IV
Matairesinol-4-methyläther	19	2:2:IV
Nordihydro-guajakharzsäure	1	2:2:0
Olivil	15	2:2:IV
Oxo-matairesinol	39	2:2:VI
Peltatin	50, 51	3:3:V
Phillygenin	26	2:2:IV
Pteropodophyllin	45	3:2:VI
Pinopalustrin	36	2:2:V
Pinoresinol	21	2:2:IV
Pinoresinol-dimethyläther	22, 23	2:2:IV
Podophyllotoxin	44	3:2:VI
Savinin	37	2:2:V
Seco-isolariciresinol	10	2:2:II
Sesamin	27, 28, 29	2:2:IV
Sikkimotoxin	42	3:2:VI
Silicicolin	41	3:2:V
Symplocosigenol	25	2:2:IV
Syringaresinol	48	3:3:IV
Trimethoxyphenyl-oxymethyl-tetra-hydro-naphthalin-carbonsäure-lacton	40	3:0:V