

N-Trifluoracetyl-*L*-leucin-methylester¹⁰⁾ wurde durch zweimalige Vakuumdestillation wie der *N*-TFA-Glycin-methylester gereinigt. n_D^{20} 1.4080, n_D^{25} 1.4062 (Lit.¹⁰⁾: n_D^{25} 1.4056).

N-Trifluoracetyl-*L*-asparaginsäure-dimethylester¹⁰⁾ wurde im geeigneten Rohr mehrmals i. Hochvak. im Temperaturgefälle 40° auf 20° sublimiert. An der Kondensationsstelle mußte angeimpft werden. Schmp. 33.3° (korr.). Die Substanz erfüllt das Vorratsgefäß nach einiger Zeit mit einem watteartigen Kristallgespinst.

N-*O*-Bis-trifluoracetyl-*L*-threonin-methylester¹⁵⁾ wurde in geringem Temperaturgefälle bei 50° i. Hochvak. sublimiert. Tafelartige Plättchen, Schmp. $50.7 \pm 0.2^\circ$ (korr.), die unter Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt werden müssen.

N-Trifluoracetyl-*L*-leucyl-*L*-prolin-methylester¹⁴⁾ wurde i. Hochvak. im Temperaturgefälle zwischen 100° und 50° zweimal sublimiert. Schmp. 91.7–93.8°.

N-Trifluoracetyl-*DL*-valyl-*DL*-alanin-methylester: Das Gemisch der Diastereoisomeren war aus *N*-TFA-*DL*-Valin und *DL*-Alanin-methylester mittels Dicyclohexylcarbodiimids hergestellt worden (Schmp. 118–127°). Bei der Reinigung durch Umkristallisation aus Äthanol/Wasser gelang durch 7malige Wiederholung einer unvollständigen Ausfällung beim Verdünnen der alkohol. Lösung mit Wasser eine vollkommene Abtrennung des schwerer löslichen Diastereoisomeren. Als zweite Trennmöglichkeit wurde das ebensooft anzuwendende Lösen in warmem Äthanol und anschließendes fraktioniertes Ausfällen der kalt übersättigten Lösung benutzt. Schmp. 151.2°, eine zweite Modifikation schmilzt bei 154.8° (korr.). Die Reindarstellung des tiefer schmelzenden Diastereoisomeren gelang weder durch Umkristallisieren noch durch Sublimation (Schmp. 118–122°).

¹⁵⁾ F. WEYGAND und M. RINNO, Chem. Ber. **92**, 517 [1959].

HEINRICH WIENHAUS †, WOLFGANG PILZ, HERMANN SEIBT und HANS-GÜNTHER DÄSSLER

Zur Kenntnis des Lärchenharzes

Die Diterpene Larixylacetat und Larixol

Aus dem Institut für Pflanzenchemie der Technischen Hochschule Dresden, Tharandt
(Eingegangen am 2. Juli 1960)

Herrn Prof. Dr. W. Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Die IR-spektroskopische Untersuchung eines neuen, aus dem Harz von *Larix europaea* D. C. gewonnenen Diterpenesters und des durch Verseifung erhaltenen Glykols wird beschrieben. Die Ergebnisse der Oxydation und der Dehydrierung des Alkohols werden diskutiert.

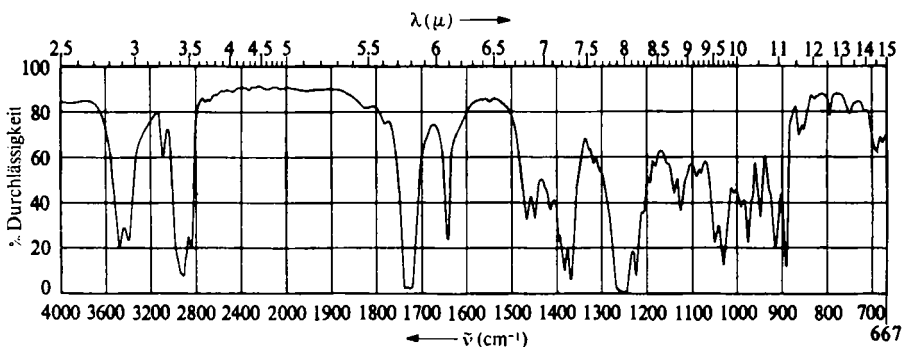
Vor einigen Jahren berichtete H. WIENHAUS¹⁾ erstmals über die Isolierung eines kristallinen Acetats $C_{22}H_{36}O_3$ aus dem Neutralteil des Venezianischen Terpentins, des Harzes von *Larix europaea* D. C. Diese bei 82° schmelzende Verbindung gab bei der Verseifung einen Alkohol, dem auf Grund der Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen die Formel $C_{20}H_{34}O_2$ zuerteilt wurde.

¹⁾ Angew. Chem. **59**, 248 [1947].

Schwierigkeiten in der Beschaffung geeigneten Ausgangsmaterials machten damals die Weiterführung der Arbeiten unmöglich, so daß erst jetzt nach Wiederaufnahme der Untersuchungen Teilergebnisse bekanntgegeben werden können.

Für das Acetat $C_{22}H_{36}O_3$ wird in Anlehnung an die bei anderen Terpenen gebräuchliche Nomenklatur die Bezeichnung „Larixylacetat“ und für das Verseifungsprodukt $C_{20}H_{34}O_2$ „Larixol“ vorgeschlagen.

Das Acetat erwies sich als Monoacetat eines zweiwertigen Alkohols, dessen unveresterte Hydroxylgruppe, die nicht mit Phthalsäureanhydrid reagiert, tertiärer Natur sein muß. Bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffes nach ZEREWITINOFF wurde ein aktives Wasserstoffatom gefunden. Die IR-Aufnahme (Abbild.) zeigt deut-



IR-Spektrum des Larixylacetats. 2.12 mg in 300 mg KBr

lich die für alkoholische Hydroxylgruppen charakteristischen Valenzschwingungen bei 3400–3480/cm und eine schwache Bande bei 1035/cm, die wahrscheinlich von der OH-Deformationsschwingung herrührt. Banden im Bereich der C=O-Schwingung sind bei 1730/cm zu erkennen. Eine weitere bei 1250/cm ist der CO-Valenzschwingung des Esters zuzuordnen (Ätherbindung) und entspricht der von H. W. THOMPSON und P. TORKINGTON²⁾ bereits früher bei Acetaten beobachteten. Die mittelstarke Bande bei 1645/cm deutete auf eine isolierte C=C-Doppelbindung hin und sollte auf Grund der zugehörigen Valenzschwingung bei 3080/cm nach J. J. FOX und A. E. MARTIN³⁾ einer C=CH₂-Gruppierung zuzuordnen sein.

Larixylacetat sowie Larixol nahmen bei der katalytischen Hydrierung in Methanol mit Raney-Nickel als Katalysator die einer Doppelbindung entsprechende Menge Wasserstoff auf. Die Dihydroverbindungen kristallisierten und lagerten bei Bromierung genau 2 Atome Brom an, so daß im Molekül eine weitere Doppelbindung vorhanden sein muß.

Bei der Verseifung des Acetats mit alkoholischer Kalilauge wurden Essigsäure und Larixol erhalten. Versuche zur Wiederveresterung des Alkohols mit Essigsäure verliefen jedoch ergebnislos. Die Bestimmung nach ZEREWITINOFF ergab für Larixol 2 aktive Wasserstoffatome. Im Gegensatz zum Spektrum des Acetats sind bei der IR-Aufnahme des Larixols die CO-Absorption bei 1730/cm und die CO-Valenzschwin-

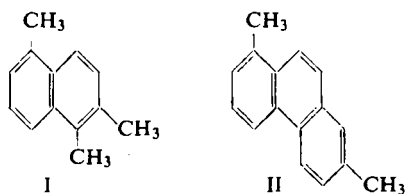
²⁾ Trans. Faraday Soc. **43**, 432 [1946].

³⁾ Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **175**, 208 [1940].

gung bei 1250/cm nicht mehr vorhanden, die OH-Valenzschwingungen bei 3320–3400/cm jedoch wesentlich stärker. Auch im Spektralbereich 1150/cm sind charakteristische OH-Deformationsschwingungen zu beobachten. Unverändert deutlich zeigen sich wiederum die C=C-Schwingungen bei 1650/cm.

Die Oxydation des Larixols mit Salpetersäure führte zu einer sauren Verbindung $C_9H_{14}O_6$ vom Schmp. 171–173°, die als dreibasige Säure erkannt wurde. Die Behandlung mit Permanganat im neutralen Medium lieferte ein Gemisch von Säuren und Ketonen. Sowohl durch Chromatographie an Aluminiumoxyd als auch durch fraktionierte Kristallisation gelang es, daraus eine Säure $C_{18}H_{32}O_6$ zu gewinnen. Ihr IR-Spektrum weist die für COOH-Gruppierungen charakteristischen Banden auf: eine starke, von der OH-Valenzschwingung herrührend, bei 1715/cm und die der CO-Valenzschwingung. Die Doppelbindungsfrequenz bei 1645 bzw. 1650/cm ist fast nicht mehr zu erkennen. Weiterhin ließ sich ein Keton $C_{17}H_{28}O_2$ isolieren, das bei der Dehydrierung 1-Methyl-phenanthrol-(7) und Agathalin (1.5.6-Trimethyl-naphthalin) (I) ergab. Letzteres ist bereits von L. RUŽICKA und J. R. HOSKING⁴⁾ bei der Selen-Dehydrierung der Agathendisäure gewonnen worden.

Bei der Einwirkung von Selen auf Larixol wurde ein Gemisch von Abbauprodukten erhalten, aus dem neben drei weiteren Stoffen 1.5.6-Trimethyl-naphthalin (I) und 1.7-Dimethyl-phenanthren (II) isoliert werden konnten. Auf Grund dieser Dehydrierungsprodukte ist dem Larixol ein Kohlenstoffgerüst, ähnlich dem der im Manilkopal aufgefundenen Agathendisäure, zuzuordnen. Es kann weiterhin als 2fach ungesättigtes Diterpenglykol, dessen Hydroxylgruppen tertiär gebunden sind, angesprochen werden.



Zur endgültigen Klärung der Konstitution müssen jedoch die Resultate weiterer, noch laufender Untersuchungen abgewartet werden.

⁴⁾ Helv. chim. Acta 13, 1402 [1931].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sämtliche Schmelzpunkte wurden nach KOFLER bestimmt. Die IR-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Doppelstrahlspektrophotometer 21 mit Steinsalz-Optik aufgenommen.

Isolierung des Larixylacetats: 1050 g Lärchenharz, aus dem das Terpentinöl durch Destillation auf dem Wasserbad entfernt worden war (11%), wurden in 1500 ccm Äther gelöst und mit insgesamt 5300 ccm 2-proz. Kalilauge ausgeschüttelt. Der Neutralteil kristallisierte nach Vertreiben des Lösungsmittels. In einem zeitraubenden Verfahren wurde das *Larixylacetat* mehrfach durch Kristallisation aus Petroläther bei -25° gereinigt und schmolz dann bei 80° . d_{40}^{20} : 1.0209; n_D^{20} 1.4876; $[\alpha]_D^{20}$: $+66.81^{\circ}$ (in Chlf.).

$C_{22}H_{36}O_3$ (348.5) Ber. C 75.81 H 10.41

Gef. C 75.65 H 10.21 1.14 Atome akt. H*)

Mol.-Gew. 346 (nach RAST in Campher)

*) nach ZEREWITINOFF

Versuche zur Veresterung mit Phthalsäureanhydrid: 0.5 g Substanz wurden mit 5 ccm einer molaren Lösung von Phthalsäureanhydrid in Pyridin versetzt und stengelassen. Nach 8 Tagen gab man 5 ccm Wasser zu, um das nicht in Reaktion getretene Phthalsäureanhydrid zu hydrolysieren, und titrierte mit 0.5 n alkohol. Kalilauge. Eine Esterbildung war nicht festzustellen.

Katalytische Hydrierung: 3.24139 g *Larixylacetat*, gelöst in 100 ccm Methanol, nahmen bei Zusatz von 0.5 g frisch bereitetem Raney-Nickel innerhalb von 80 Min. 240 ccm Wasserstoff (19° ; 750 Torr) auf. Theoretisch errechnet sich für eine Doppelbindung ein Verbrauch von 232 ccm Wasserstoff. Das vom Katalysator und vom Lösungsmittel befreite *Dihydro-larixylacetat* wurde durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt und schmolz dann bei 97° . $[\alpha]_D^{20}$: $+52.80^{\circ}$ (in Chlf.).

0.13971 g Dihydroverbindung addierte in Tetrachlorkohlenstoff 65.94 mg Brom = 2.06 Atome Brom.

Verseifung des Acetats: Eine Lösung von 34.6 g Ester in 250 ccm Alkohol wurde mit 10 g Ätzkali versetzt und 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Der freie Alkohol, der sich in der Wärme als Öl abgeschieden hatte, begann alsbald zu kristallisieren und konnte so abgehoben werden. Durch mehrfaches Umkristallisieren aus heißem Benzol ließen sich Kristalle vom Schmp. 101° gewinnen. n_D^{20} : 1.4968; $[\alpha]_D^{20}$: $+57.81^{\circ}$ (in Chlf.).

$C_{20}H_{34}O_2$ (306.5) Ber. C 78.89 H 10.59

Gef. C 79.19 H 10.49 2 Atome akt. H*)

Mol.-Gew. 318 (nach RAST in Campher)

*) nach ZEREWITINOFF

Oxydation des Larixols mit Salpetersäure: 60 g Larixol wurden mit 300 ccm Salpetersäure (d 1.18) versetzt und 4 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach dieser Zeit fügte man erneut 300 ccm Salpetersäure (d 1.40) hinzu und ließ weitere 18 Std. kochen. Nach nochmaligem Kochen mit 200 ccm Salpetersäure (d 1.52) hatte sich die Substanz völlig umgesetzt. Die Oxydationslösung wurde eingedampft, der Rückstand in heißem Wasser und in Äther aufgenommen und i. Vak. destilliert.

Fraktion 1 $88.0-100.0^{\circ}/5$ Torr, 2.56 g blaßgelbes Öl

Fraktion 2 $100.5-105.0^{\circ}/4$ Torr, 1.87 g blaßgelbes Öl

Fraktion 3 $105.5-110.0^{\circ}/4$ Torr, 1.03 g blaßgelbes Öl

Die Fraktion 1 begann nach kurzer Zeit zu kristallisieren. Die vom anhängenden Öl auf dem Tonteller befreiten und durch Sublimation gereinigten Kristalle schmolzen bei 170 bis 171°.

$C_9H_{14}O_6$ (218.2) Ber. C 49.53 H 6.46 Äquiv.-Gew. 72.6 *)
Gef. C 49.30 H 6.57 Äquiv.-Gew. 64.47

*) berechnet für dreibasige Säure

Oxydation mit Kaliumpermanganat: 30.6 g Larixol, 42.4 g Kaliumpermanganat (4 Atome Sauerstoff) in 2 l Aceton bei -5° . Zugabe von 220 g Natriumsulfit, 750 ccm 2 n H_2SO_4 und 700 ccm Äther nach der Oxydation. Säureanteile 2.0435 g = 6.67%. Weder die sauren noch die neutralen Anteile konnten zur Kristallisation gebracht werden.

306 g Larixol löste man in 2.5 l Aceton und trug 624 g (6 Atome Sauerstoff) Kaliumpermanganat innerhalb von 3 Tagen in die auf -5° gekühlte Reaktionslösung unter kräftigem Rühren ein. Aus der vom Mangandioxydhydrat befreiten Lösung fielen beim Ansäuern mit Salzsäure große Mengen (etwa 100 g) harzige, saure Produkte aus, die abgetrennt wurden. Die angesäuerte Flüssigkeit gab beim Stehenlassen über Nacht weiterhin 12.5 g rein weiße Kristallflocken ab, die, aus Alkohol und Eisessig umkristallisiert, bei 189–190° schmolzen.

$C_{18}H_{32}O_6$ (344.4) Ber. C 62.79 H 9.30 Gef. C 62.57 H 9.50 Äquiv.-Gew. 380.5

Beim Erhitzen auf 200° lieferte diese Säure unter Abspaltung von 2 Moll. Wasser eine Verbindung $C_{18}H_{28}O_4$ vom Schmp. 52°.

Der neutrale Anteil der Kaliumpermanganat-Oxydation lag nach Entfernung der Säuren in harziger Form vor. Zur Isolierung von Ketonen wurden 5.7646 g Neutralteile in 25 ccm absol. Alkohol, der 2.5 ccm Essigsäure enthielt, gelöst. Zu dieser Mischung gab man 2 g Grignard-Reagenz T (Chlorid des Trimethylammonio-essigsäure-hydrazids) hinzu und kochte 1 Stde. am Rückflußkühler. Aus dem neutralisierten Reaktionsgemisch wurden die nicht-ketonischen Bestandteile mit Äther entfernt. Um nunmehr die Ketone in Freiheit zu setzen, gab man zur Lösung 11.5 g Schwefelsäure und extrahierte 8 Stdn. mit Äther.

Neutrales Oxydationsprodukt	Nichtketone	Ketone	% Ketone
5.7647 g	2.6662 g	1.3125 g	22.8
7.2518 g	5.5179 g	0.7560 g	10.4
5.6235 g	3.2554 g	0.8345 g	15.2

Alle Extrakte lagen als Harze vor und zeigten keine Neigung zur Kristallisation.

Chromatographie der Ketone: 2.625 g Ketongemisch wurden in 30 ccm warmem Petroläther gelöst und an einer Aluminiumoxyd-Säule chromatographiert. Eluiert wurde mit 25 ccm Benzol, mit 50 ccm Benzol + Alkohol (1:1) und mit 100 ccm Alkohol.

Nach jeweils 10 ccm Eluat wechselte man die Vorlage und befreite die Fraktion vom Lösungsmittel.

Fraktion 1	0.0314 g, blaßgelb, harzig	Fraktion 8	0.2474 g, blaßgelb, kristallin
Fraktion 2	0.0184 g, blaßgelb, harzig	Fraktion 9	0.2930 g, blaßgelb, kristallin
Fraktion 3	0.0528 g, blaßgelb, harzig	Fraktion 10	0.3006 g, braungelb, harzig
Fraktion 4	0.0476 g, blaßgelb, harzig	Fraktion 11	0.2610 g, braungelb, harzig
Fraktion 5	0.0650 g, blaßgelb, harzig	Fraktion 12	0.2402 g, braungelb, harzig
Fraktion 6	0.0920 g, blaßgelb, harzig	Fraktion 13	0.1956 g, braungelb, harzig
Fraktion 7	0.2050 g, blaßgelb, harzig	Fraktion 14	0.1056 g, braungelb, harzig

Die Fraktionen 8 und 9 ließen sich aus Alkohol/Wasser umkristallisieren und zeigten einen Schmelzpunkt von 80°.

$C_{17}H_{28}O_2$ (264.4) Ber. C 77.27 H 10.61 Gef. C 77.12 H 10.60

2,4-Dinitro-phenylhydrazon: Orangegelbe Nadeln. Schmp. 154–156°.

Semicarbazon: Farblose Kristalle. Schmp. 168–170°.

Selen-Dehydrierung des Ketons: 5.21 g Keton wurden mit 10 g Selen insgesamt 72 Stdn. dehydriert. Durch Aufnehmen mit Natronlauge, Ansäuern und Extrahieren mit Äther ließ sich ein phenolisch riechendes Harz erhalten, aus dem durch Sublimation ein farbloses Kristallpulver vom Schmp. 191–191.5° gewonnen wurde.

$C_{15}H_{12}O$ (208.2) Ber. C 86.54 H 5.77 Gef. C 86.41 H 5.99

Schmelzpunkt und Analysendaten stimmen mit den entsprechenden Werten des *1-Methyl-phenanthrols*-(7) überein.

Durch Destillation der nichtphenolischen Anteile konnte ein hellgelbes Öl erhalten werden, dessen orangerotes Pikrat bei 134° schmolz. Dieses Pikrat gab mit dem Pikrat des *1,5,6-Trimethyl-naphthalins* keine Schmelzpunktsdepression. Der aus dem Pikrat mit Ammoniak in Freiheit gesetzte Kohlenwasserstoff siedete bei 154–156°/15 Torr.

$C_{13}H_{14}$ (170.2) Ber. C 91.71 H 8.29 Gef. C 91.59 H 8.20

Dihydrolarixol: 4.51606 g *Larixol* in 150 ccm Methanol nahmen bei Zusatz von 0.6 g frisch vorbereitetem Raney-Nickel innerhalb von 140 Min. bei 20° und 750 Torr 340 ccm *Wasserstoff* auf. Theoretischer Wasserstoffverbrauch für eine Doppelbindung 366 ccm.

Das vom Katalysator und vom Lösungsmittel befreite Hydrierungsprodukt kristallisierte nach 3 Tagen. Aus Alkohol/Wasser umkristallisiert, schmolz die Dihydroverbindung bei 110–110.5°. $[\alpha]_D^{25}$: +37.57° (Chlf.).

$C_{20}H_{36}O_2$ (308.3) Ber. C 77.91 H 11.77 Gef. C 77.79 H 11.82

0.11949 g Dihydrolarixol addierten in Tetrachlorkohlenstoff 68.73 mg Brom = 2.21 Atome Brom (theoret. 62.07 mg für 2 Atome Brom).

Selen-Dehydrierung des Larixols: 30.6 g ($1/10$ Mol) *Larixol* wurden mit 80 g Selen erhitzt. Temperatur bis 360°, Dauer 72 Stdn.

Fraktion 1 146 –150°/8 Torr, 1.73 g gelbes Öl

Fraktion 2 150.5–160°/8 Torr, 2.96 g gelbes Öl

Fraktion 3 160.5–190°/8 Torr, 2.55 g gelbes Öl

Die alkoholischen Lösungen der Fraktionen wurden mit dem gleichen Volumen einer kalt gesättigten alkohol. Pikrinsäurelösung versetzt. Spontane Kristallisation der Pikrate. Durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol ließ sich ein goldgelbes Pikrat vom Schmp. 130 bis 131.5° und ein orangerotes Pikrat vom Schmp. 134° gewinnen.

1.520 g des goldgelben Pikrates zerlegte man durch Erwärmen mit 5-proz. Ammoniak. Das abgeschiedene Öl kristallisierte über Nacht. Aus Alkohol umkristallisiert, schmolz die Verbindung bei 89–90° und wurde durch die Analyse und die Überführung in das Chinon vom Schmp. 166° als *Dimethyl-phenanthren* erkannt.

$C_{16}H_{14}$ (206.3) Ber. C 93.20 H 6.80 Gef. C 93.36 H 6.96

Bei der Zersetzung des orangeroten Pikrates vom Schmp. 134° wurde ein Kohlenwasserstoff erhalten, der bei 154–156°/15 Torr siedete.

$C_{13}H_{14}$ (170.2) Ber. C 91.71 H 8.29 Gef. C 91.92 H 8.37