

Beschreibung der Versuche.

Nor-stictinsäure aus *Parmelia acetabulum*.

14 g der von Lösch in Baden gesammelten Flechte wurden im Soxhlet-Apparat mit Äther erschöpfend extrahiert. Nach Verdampfen des Äthers verblieben etwa 0.1 g farblose Krystalle, die durch Waschen mit Chloroform von etwa beigemengtem Atranorin befreit wurden. Der in Chloroform unlösliche Rückstand (0.08 g) lieferte beim Umlösen aus 80-proz. Aceton farblose Nadeln, die sich gegen 260° verfärbten und bei 285° unter Verkohlung zersetzten. Sie schmecken bitter. In Alkohol, Äther und Aceton sind sie schwer löslich, in Benzol, Chloroform und Petroläther fast unlöslich. Die alkohol. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid weinrot. Wird eine Spur der Substanz auf dem Objekt-Träger mit einem Tropfen carbonat-haltiger Kalilauge versetzt und unter dem Mikroskop beobachtet, so bilden sich rasch rote, feine Krystallnadeln, die sternförmig zusammentreten und deren Habitus mit dem des nor-stictinsäuren Kaliums übereinstimmt (s. Tafel).

3.750 mg Sbst.: 8.010 mg CO₂, 1.075 mg H₂O.

C₁₈H₁₂O₉. Ber. C 58.06, H 3.22. Gef. C 58.25, H 3.21.

Acetyl-Derivat: 0.03 g der Säure wurden in 2 ccm Essigsäureanhydrid suspendiert und mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 4-stdg. Stehen wurde das Produkt in Wasser gegossen und das Ausgeschiedene aus verd. Aceton umkrystallisiert, wobei farblose Prismen vom Schmp. 212° erhalten wurden. Eine Mischprobe mit der Pentaacetylnorstictinsäure zeigte keine Schmp.-Erniedrigung.

186. Yasuhiko Asahina und Morizo Ishidate: Über zwei neue Umwandlungsprodukte des Camphers im Tierkörper.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Tokyo.]

(Eingegangen am 16. April 1935.)

Die bisherigen pharmakologischen Befunde über die Herz-Wirkung des Camphers lassen sich dahin zusammenfassen, daß die erregende Wirkung unregelmäßig ist, und wenn sie überhaupt erfolgt, erst nach einer gewissen Latenz-Periode erkennbar wird, während die herz-lähmende Wirkung regelmäßig direkt nach der Applikation in Erscheinung tritt. Von dieser Tatsache geleitet, gingen wir (Asahina, Tamura und Mitarbeiter) auf die Suche nach dem eigentlichen Träger der analeptischen Campher-Wirkung unter den Umwandlungsprodukten im tierischen Körper.

Tiere, denen Campher verabreicht wurde, streben danach, ihn zu entgiften, indem sie ihn in verschiedene Oxy-Derivate¹⁾ umwandeln und diese größtenteils in Form von gepaarten Glucuronsäuren durch den Harn ausscheiden. Da keinem von diesen Oxy-camphern: 3-, 5-, *cis*- π - und *trans*- π -Oxy-campher als solchem die cardiotonische Wirkung zukommt, so hat man die wirksame Substanz in noch anderen Umwandlungs- bzw. Oxydations-Produkten zu suchen. Indessen ist es Tamura und Mitarbeitern gelungen, den *trans*- π -Oxo-campher als das gesuchte herz-wirksame Prinzip festzustellen, und die erfolgreiche klinische Anwendung hat dies bestätigt.

¹⁾ B. 61, 533 [1928], 64, 188 [1931], 66, 1673 [1933], 67, 71 [1934]; Journ. Pharmac. Soc. Japan 48, 77 [1928].

Nach den Versuchen von Tamura verstärken intravenös injizierte 0.2 ccm einer 0.1-proz. π -Oxo-campher-Lösung pro Kilo deutlich die Herz-Tätigkeit des Kaninchens mit oder ohne Blutdruck-Steigerung. Größere Dosen beeinflussen das Herz in stärkerem Maße und erregen zugleich Atem- und Gefäßnerven-Zentren, so daß eine Vertiefung der Atem-Bewegung und Blutdruck-Steigerung eintritt. Beim Durchströmungs-Verfahren am überlebenden Meerschweinchen-Herzen wird die Verstärkung des Kammer-schlags in einer Verdünnung zwischen 10^{-3} bis 10^{-20} hervorgerufen.

Gegen die Tamuraschen Befunde wurden von einigen Seiten²⁾ Zweifel erhoben, die aber hauptsächlich darauf zurückzuführen sein dürften, daß 1. die übliche Straubsche Methode für unseren Zweck wenig geeignet ist, und 2. dem sehr labilen π -Oxo-campher je nach der Darstellungsweise Spuren unerwünschter Beimengungen anhaften, die nicht nur die Haltbarkeit dieses hoch empfindlichen Aldehyds beeinträchtigen, sondern auch Herz-Lähmung bewirken können. In ganz reinen Zustände erweisen sich sowohl der aus biologischem π -Oxy-campher dargestellte als auch der rein chemisch synthetisierte π -Oxo-campher in gleicher Weise als hoch wirksam, während die weniger reinen Präparate unbrauchbare Resultate ergeben. Am besten erzielt man ein tadelloses Präparat, indem man *trans*- π -Apo-campher-7-carbonsäure-chlorid nach der Rosenmundschen Methode katalytisch reduziert. Die direkt aus dem π -Oxy-campher durch Oxydation dargestellten Präparate enthalten in der Regel Nebenprodukte, deren Wegschaffen nur unter großem Substanz-Verlust möglich ist.

Der Nachweis des π -Oxy-camphers selbst im Körper bzw. in den Körper-Flüssigkeiten des mit Campher gefütterten Tieres bildet aber zufolge dessen leichter Oxydierbarkeit eine schwierige Aufgabe. Es gelang uns jedoch, das Oxydationsprodukt, die *trans*- π -Apo-campher-7-carbonsäure, im Harn des betreffenden Tieres nachzuweisen und so eine wichtige Stütze für Tamuras Befund zu liefern.

Beim Aufarbeiten des Harns von mit Campher gefütterten oder subcutan injizierten Hunden begegnen wir stets einer erheblichen Menge freien Campherols, welches sehr wahrscheinlich durch bakterielle Spaltung der gepaarten Glucuronsäure entstanden ist. Durch Kontrollversuche haben wir festgestellt, daß das freie Campherol im Harn nicht weiter oxydiert wird. Man muß hieraus also schließen, daß die im Harn nachgewiesene *trans*- π -Apo-campher-7-carbonsäure sicher aus dem im Körper gebildeten π -Oxo-campher her stammt.

Gelegentlich der Reindarstellung des *p*-Diketo-camphans aus dem Campherol haben wir das letztere zunächst mit Chromsäure-Gemisch behandelt, dann den Aldehyd-Anteil weiter mit Permanganat zur Säure oxydiert und das so gebildete, neutrale Produkt mit Wasserdampf destilliert, wobei sich ein campher-artig riechendes Destillat mit einer Ausbeute von 2.5 g aus 1 kg Campherol erhalten ließ. Es siedet unter 15 mm Druck zwischen 76° und 100° und ist teilweise kristallin. Diese Krystalle schmelzen bei 40 – 42° und geben hauptsächlich ein Semicarbazon vom Schmp. 235 – 236° , daneben in kleiner Menge ein anderes vom Schmp. 220 – 223° . Das aus dem höher schmelzenden Semicarbazon regenerierte Keton, dem die Zusammensetzung $C_9H_{14}O$ zukommt, schmilzt bei 47 – 48° , das aus dem niedrig schmel-

²⁾ Takebe, Scientif. Papers Inst. physic. chem. Research, Oct. 1934, 87; Reinartz u. Zanke, B. 67, 553 [1934].

zenden regenerierte Isomere bei 42—45°; beide stimmen mit dem α - bzw. β -Santenon von O. Aschan³⁾ überein. Beim Oxydieren dieses α -Santenons konnten wir die bei 151—152° schmelzende Santensäure erhalten, die Enkvist⁴⁾ als *cis*-Allo-santensäure bezeichnet.

Welches ist nun die Ursubstanz dieser Santenone? Das Vorkommen von Santenol im Campherol ist sehr unwahrscheinlich. *cis*- und *trans*- π -Apo-campher-7-carbonsäure spalten beim Erhitzen mit Chromsäure-Gemisch unter den oben erwähnten Bedingungen keine Kohlensäure ab. Eine plausible Muttersubstanz ist wohl das Teresantalol, dessen Vorkommen im Campherol nicht von der Hand zu weisen ist. Vor kurzem haben Reinartz und Mitarbeiter⁵⁾ die merkwürdige Beobachtung gemacht, daß der 5-Oxo-campher im tierischen Organismus in π -Oxy-cyclocamphanon umgewandelt wird. Es ist demnach denkbar, daß dasselbe vitale Agens den Campher unter Tricyclenring-Bildung in Teresantalol überführen kann. Da das Campherol aus den gepaarten Glucuronsäuren durch Verkochen mit verd. Säuren dargestellt wird, so müßte das im Campherol etwa vorhandene Teresantalol die gleiche Säure-Wirkung erlitten haben und in ein Apo-camphen-carbinol übergegangen sein — eine Analogie zu der durch Säure-Behandlung der Teresantalsäure erzielten Camphen- bzw. Santen-Umlagerung. Wird Apo-camphen-carbinol oxydiert, so müßte Apo-camphen-carbonsäure entstehen, die, wie wir⁶⁾ vor kurzem gezeigt haben, bei der Oxydation wenigstens teilweise in Santenon übergeht. Um diesen Gang der Umwandlung experimentell zu beweisen, haben wir *inakt.* Teresantalol aus *inakt. trans*- π -Oxy-campher-Hydrazon dargestellt und es mit verd. Schwefelsäure erhitzt. Das so gebildete Apo-camphen-carbinol, welches wohl ein Gemisch von diastereomeren Verbindungen darstellt, liefert beim Oxydieren mit Chromsäure-Gemisch tatsächlich Santenon, daneben *trans*- π -Apo-campher-7-carbonsäure und eine Spur Apo-camphen-carbonsäure.

Beschreibung der Versuche.

Nachweis der *trans*- π -Apo-campher-7-carbonsäure im Harn des campher-vergifteten Hundes.

I) der innerhalb 24 Stdn. ausgeschiedene Harn von 12 mit 60 g Campher gefütterten Hunden wurde gesammelt, mit einem Überschuß an Bleiessig versetzt und der Blei-Niederschlag abfiltriert. Das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat wurde durch Schwefelwasserstoff entbleit, auf etwa 300 ccm eingengt, mit Soda alkalisiert und ausgeäthert (Äther-Lösung A). Dann wurde die soda-alkalische Lösung mit Schwefelsäure stark angesäuert und ausgeäthert (Äther-Lösung B).

Beim Verdampfen der Äther-Lösung A hinterblieben etwa 4 g einer krystallinen Substanz, die, in Wasser gelöst, mit Kohle entfärbt und ausgeäthert, bei 207—210° schmolz und alle Eigenschaften des sog. Campherols besaß. Das daraus dargestellte Semicarbazon-Gemisch (Oxy-campher-Semicarbazone) war leicht löslich in Alkohol und enthielt keine Spur von schwerlöslichen Oxo-campher-Semicarbazonen.

Der Verdampfungs-Rückstand der Äther-Lösung B wurde, nach Verjagen der beigemengten Essigsäure im Vakuum, in Bicarbonat-Lösung aufgenommen,

³⁾ C. 1934, II 3506.

⁴⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 137, 261 [1933].

⁵⁾ B. 67, 1536 [1934].

⁶⁾ B. 68, 83 [1935].

mit Kohle entfärbt, angesäuert und vorsichtig eingeeengt. Die daraus abgetrennte Substanz bildete nach Umlösen aus heißem Wasser lange Prismen vom Schmp. 247—249° und lieferte ein Semicarbazon vom Schmp. 250—251°. Mischproben mit *d-trans*- π -Apo-campher-7-carbonsäure bzw. ihrem Semicarbazon zeigten keine Schmp.-Depression.

II) 25 g Campher wurden als 10-proz. Olivenöl-Lösung in die Bauchhöhlen von 2 Hunden injiziert und der innerhalb 48 Stdn. ausgeschiedene Harn (1.5 l) wie bei I verarbeitet, wobei sich in der Äther-Lösung A eine kleine Menge Oxy-campher-Gemisch und in der Äther-Lösung B eine sehr kleine Menge *trans*- π -Apo-campher-7-carbonsäure vom Schmp. 245—246° (Semicarbazon vom Schmp. 250°) nachweisen ließen.

III) 10 g *p*- und π -Oxy-campher-Gemisch (dargestellt durch Entfernen der *o*-Oxy-camphers aus Campherol) wurden in 150 ccm Olivenöl gelöst und in die Bauchhöhlen von 2 Hunden injiziert; der innerhalb 48 Stdn. ausgeschiedene Harn (1.2 l) wurde wie oben verarbeitet. Der *p*- und π -Oxy-campher wurden größtenteils als gepaarte Glucuronsäuren ausgeschieden. Die Äther-Lösung A enthielt nur Spuren von Oxy-campher-Gemisch, während die Äther-Lösung B mehr *trans*- π -Apo-campher-7-carbonsäure als beim Versuch II lieferte.

Beim Kontrollversuch haben wir 20 g *p*- und π -Oxy-campher-Gemisch in 500 ccm warmem Wasser gelöst, mit 1.5 l gewöhnlichen Hunde-Harn versetzt und bei 18° 3 Tage stehen gelassen. Beim Verarbeiten konnten wir das zugesetzte Oxy-campher-Gemisch fast vollständig zurückgewinnen, aber keine Spur von *trans*- π -Apo-campher-7-carbonsäure isolieren.

Santenone aus dem Oxydations-Produkt des Campherols.

100 g gereinigtes Campherol werden in 3 l warmem Wasser gelöst und unter Zusatz von je 100 g Schwefelsäure und Natriumbichromat 1½ Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten extrahiert man die Lösung mit Äther, verdampft den Äther, löst den Extrakt (etwa 80 g) in 4 l Wasser, alkalisiert die gelbliche Lösung mit Natronlauge, versetzt mit Wasserstoffsperoxyd bis zur Entfärbung und äthert aus. Der so erhaltene, von Campherchinon befreite Äther-Extrakt besteht nunmehr hauptsächlich aus *p*- und π -Oxo-campher; man löst ihn wieder in Wasser und oxydiert mit Permanganat bis zur bleibenden Rosafärbung, wodurch π -Oxo-campher in Iso-ketopinsäure übergeführt wird. Dann extrahiert man die alkalische Lösung mit Äther, verdampft den Äther, löst den Rückstand (etwa 55 g) im Wasser, leitet in die wäßrige Lösung 15 Min. Wasserdampf ein und extrahiert das stark campher-artig riechende Destillat mit Äther. Die letzten Produkte, die wir aus im ganzen 1 kg Campherol dargestellt haben, wurden vereinigt und unter 15 mm Druck fraktioniert destilliert, wobei folgende 3 Fraktionen erhalten wurden: A) Sdp. 76—78° (0.8 g), B) Sdp. 78—80° (1.1 g), C) Sdp. 80—100° (0.5 g). Die Fraktionen A und B bildeten campher-artige Krystalle vom Schmp. 40—42°, während die Fraktion C ein mit Krystallen durchsetztes Öl darstellte. Die Fraktion B drehte das polarisierte Licht schwach nach rechts: $[\alpha]_D^{18} = +19^\circ$.

α -Santenon: Das aus Fraktion B dargestellte Semicarbazon bildete, aus Alkohol wiederholt umgelöst, farblose Nadeln vom Schmp. 235—236°.

Eine Mischprobe mit dem *d*-Campher-Semicarbazon (Schmp. 236⁰) schmolz aber ungefähr 20⁰ niedriger.

4.235 mg Sbst.: 9.595 mg CO₂, 3.215 mg H₂O. — 3.825 mg Sbst.: 0.684 ccm N (18⁰, 769 mm).

C₁₀H₁₇ON₃. Ber. C 61.50, H 8.78, N 21.52.
Gef. „ 61.79, „ 8.49, „ 21.23.

0.8 g Semicarbazon werden in 50 ccm 10-proz. Salzsäure suspendiert und mit Wasserdampf destilliert. Beim Extrahieren des Destillats mit Äther wird eine farblose Substanz erhalten, die, durch Sublimation gereinigt, bei 47—48⁰ schmilzt und in 2-proz. alkohol. Lösung das polarisierte Licht nicht dreht.

4.930 mg Sbst.: 14.100 mg CO₂, 4.530 mg H₂O.

C₉H₁₄O. Ber. C 78.26, H 10.87. Gef. C 78.02, H 10.29.

Santensäure aus α -Santenon: 0.5 g α -Santenon werden in 150 ccm 1-proz. Kalilauge suspendiert und mit einer wäßrigen Lösung von 1.3 g Kaliumpermanganat unter starkem Schütteln bei Raumtemperatur versetzt. Nach Zersetzen des Permanganat-Überschusses mit Natriumsulfit wird die Lösung filtriert, durch Schütteln mit Äther vom neutralen Produkt befreit, eingeeengt, angesäuert und ausgeäthert. Die so erhaltene Substanz bildet, aus Wasser umgelöst, farblose Prismen vom Schmp. 151—152⁰.

4.480 mg Sbst.: 9.550 mg CO₂, 3.210 mg H₂O.

C₉H₁₄O₄. Ber. C 58.06, H 7.53. Gef. C 58.17, H 8.00.

Die Fraktion C lieferte ebenfalls das Semicarbazon vom Schmp. 235—236⁰.

β -Santenon: Wird das aus der Fraktion A dargestellte Semicarbazon aus verd. Alkohol umkrystallisiert, so scheidet sich zuerst das noch etwas unreine α -Santenon-Semicarbazon vom Schmp. 230⁰ aus. Aus der Mutterlauge des letzteren fällt dann ein krystallinisches Pulver vom Schmp. 220—223⁰ heraus. Eine Mischprobe mit dem aus der Teresantalsäure dargestellten Santenon-Semicarbazon (Schmp. 223⁰) zeigte keine Schmp.-Depression. Wahrscheinlich liegt hier noch unreines β -Santenon-Semicarbazon vor.

4.390 mg Sbst.: 9.840 mg CO₂, 3.330 mg H₂O. — 2.025 mg Sbst.: 0.363 ccm N (18⁰, 768 mm).

C₁₀H₁₇ON₃. Ber. C 61.50, H 8.78, N 21.52.
Gef. „ 61.15, „ 8.49, „ 21.25.

Das daraus regenerierte Keton schmolz bei 42—43⁰, seine 3-proz., alkohol. Lösung drehte das polarisierte Licht nicht.

inakt. trans- π -Oxy-campher.

Der nach Kipping und Pope⁷⁾ dargestellte *inakt. π -Brom-campher* wurde nach Sahashi und Iki⁸⁾ mit Kaliumacetat in Eisessig erhitzt und das Produkt (Acetat des *inakt. trans- π -Oxy-camphers*) mit Alkali verseift. Der so erhaltene *inakt. trans- π -Oxy-campher* bildet, aus Ligroin umgelöst, farblose Blättchen vom Schmp. 233⁰.

5.333 mg Sbst.: 13.930 mg CO₂, 4.545 mg H₂O.

C₁₀H₁₆O₂. Ber. C 71.43, H 9.53. Gef. C 71.26, H 9.54.

⁷⁾ Journ. chem. Soc. London **67**, 354, 371 [1895].

⁸⁾ Scientif. Papers Inst. phys. chem. Research **25**, 73 [1934].

inakt. trans- π -Apo-campher-7-carbonsäure: 5 g *inakt. trans- π -Oxy-campher* werden in 60 ccm Wasser gelöst und unter Zusatz von 20 g Schwefelsäure und 7.5 g Natriumbichromat 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Dieses Oxydationsprodukt wird zunächst mit Äther extrahiert, dann der letztere mit Sodalösung geschüttelt, die Sodalösung angesäuert und ausgeäthert. Die so erhaltene Säure (4 g) bildet lange Prismen vom Schmp. 250—251° (aus Wasser). Eine Mischprobe mit der *inakt. Iso-ketopinsäure*, die wir aus *inakt. π -Chlor-sulfoxyd-campher* nach Wedekind und Stüsser⁹⁾ dargestellt haben, zeigte keine Schmp.-Depression. Eine Mischprobe mit *d-Iso-ketopinsäure* gab zwar ebenfalls keine Schmp.-Depression, die Löslichkeit in Wasser war aber bei beiden Säuren recht verschieden: 100 ccm einer bei 20° gesättigten Lösung der *inakt. Säure* enthalten 0.4368 g Säure, während in 100 ccm einer bei 20° gesättigten Lösung von *d-Iso-ketopinsäure* 0.2057 g dieser Säure enthalten sind.

inakt. trans- π -Oxy-campher-Hydrason: 10 g *inakt. π -Oxy-campher* werden mit 3 g Hydrazin-Hydrat 10 Stdn. im Ölbade zu gelindem Sieden erhitzt. Nach Verjagen des Hydrazin-Überschusses im Vakuum erstarrt das Produkt, das gegen 100° schmilzt und in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Benzol und Benzin unlöslich ist. Zum Charakterisieren wurde eine Probe mit Essigsäure-anhydrid verrührt und das Produkt aus verd. Alkohol umkrystallisiert. Das so erhaltene Acetat bildete farblose Nadeln vom Schmp. 217°.

3.285 mg Acetat: 0.336 ccm N (14°, 762 mm).

$C_{12}H_{20}O_2N_2$. Ber. N 12.54. Gef. N 12.20.

inakt. Teresantalol.

10 g *inakt. trans- π -Oxy-campher-Hydrason* werden in 100 ccm absol. Alkohol gelöst, mit 10 ccm Kalilauge (20-proz.) alkalisiert und unter Zusatz von 20 g gelbem Quecksilberoxyd mehrere Tage bei Raum-Temperatur durchgerührt. Dann wird der schwärzliche Quecksilber-Schlamm abfiltriert, das Filtrat verdampft und der Rückstand im Vakuum destilliert, wobei fast das Ganze bei 97—98° (unter 10 mm) siedet. Aus Benzin umgelöst, bildet der Stoff derbe Prismen vom Schmp. 118°; er ist gegen Permanganat in der Kälte beständig.

3.860 mg Sbst.: 11.140 mg CO₂, 3.515 mg H₂O.

$C_{10}H_{16}O$. Ber. C 78.95, H 10.53. Gef. C 78.71, H 10.20.

inakt. Apo-camphen-carbinol.

2 g *inakt. Teresantalol* werden in 100 ccm 10-proz. Schwefelsäure eingetragen und 2 Stdn. auf dem Wasserbade umgerührt. Die Krystalle schmelzen zunächst zu einem Öl, welches bald wieder krystallinisch erstarrt; es wird in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung verdampft. Wegen der leichten Sublimierbarkeit zeigt die Substanz beim Destillieren keinen konstanten Siedepunkt. Das Sublimat schmilzt etwas unscharf bei 146°. Die in den meisten Lösungsmitteln leicht lösliche Substanz entfärbt, im Gegen-satz zum *inakt. Teresantalol*, Permanganat-Lösung in der Kälte.

5.090 mg Sbst.: 14.605 mg CO₂, 4.725 mg H₂O.

$C_{10}H_{16}O$. Ber. C 78.95, H 10.53. Gef. C 78.26, H 10.41.

⁹⁾ B. 56, 1557 [1923].

Oxydation mittels Chromsäure: 2 g *inakt.* Apo-camphen-carbinol werden in 100 ccm Wasser suspendiert, unter Zusatz von 10 ccm Äther mit 10 g Schwefelsäure und 5 g Natriumbichromat versetzt und auf dem Wasserbade unter Rühren bis zum Grünwerden der Lösung erhitzt. Dann wird mit Äther extrahiert, der Äther mit Sodalösung (A) gewaschen und verdampft. Dieser Rückstand (etwa 1 g) liefert ein Semicarbazon vom Schmp. 222—224°, welches, gemischt mit dem Santenon-Semicarbazon aus Teresantalsäure⁶⁾, keine Schmp.-Depression zeigt und sehr wahrscheinlich ein Gemisch von α - und β -Santenon-Semicarbazon ist. Die Sodalösung (A), die saure Oxydationsprodukte enthält, wird angesäuert, ausgeäthert und der Äther-Extrakt aus Wasser umkrystallisiert. Das darin schwerlösliche Produkt bildet, aus Alkohol umgelöst, ein krystallinisches Pulver vom Schmp. 142° (Apo-camphen-carbonsäure⁶⁾). Die aus der Mutterlauge beim Einengen ausgeschiedene Substanz liefert derbe Prismen vom Schmp. 250° und ist die *inakt. trans- π -Apo-campher-7-carbonsäure* (Misch-Schmp.-Bestimmung!).

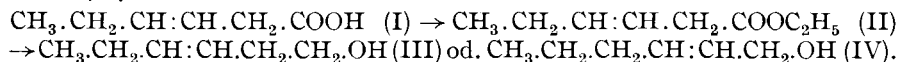
187. Sankichi Takei, Takashi Imaki und Yasuji Tada: Zur Kenntnis des natürlichen und des synthetischen β, γ -Hexenols.

[Aus d. Agrikulturchem. Institut d. Universität Kyoto.]

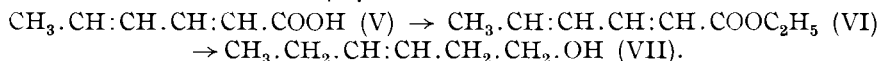
(Eingegangen am 16. April 1935.)

Seit einigen Jahren haben wir¹⁾ uns mit den Riechstoffen des grünen Tees beschäftigt. Wir konnten aus dem Öl frischer Teeblätter eine ziemlich große Menge β, γ -Hexenol (Hexen-(3)-ol-(1)) gewinnen. Diese Substanz haben 1918 Walbaum²⁾ aus japanischem Pfefferminzöl als Phenyl-essigester und 1920 van Romburgh³⁾ aus fermentierten Teeblättern isoliert. Später haben wir⁴⁾ dieses nach grünem Gras riechende β, γ -Hexenol auch in den Blattölen des Maulbeerbaums, der Akazie und des Rettichs nachgewiesen.

Nunmehr haben wir uns die Aufgabe gestellt, dieses interessante Hexenol synthetisch herzustellen. Zuerst haben wir⁵⁾, von der Hydro-sorbinsäure (I) ausgehend, über ihren Äthylester (II) durch die Bouveaultsche Reduktion ein Hexenol (III oder IV) gewonnen, das nicht nach dem natürlichen β, γ -Hexenol roch:



Dann haben wir als Ausgangsmaterial statt der Hydro-sorbinsäure die Sorbinsäure (V) genommen und durch die gleiche Behandlung ein Hexenol (VII) hergestellt. Dies letztere synthetische Hexenol hatte leider auch nicht den Geruch des natürlichen β, γ -Hexenols:



¹⁾ Bull. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **12**, 13 [1933]; C. **1933**, I 2120; Ber. Schimmel **1934**, 70.

²⁾ Ber. Schimmel **1918**, 83; Beilstein-Handb. 4. Aufl., I. Erg.-Werk, S. 229.

³⁾ C. **1921**, I 83; vergl. Gildemeister u. Hoffmann, Die ätherischen Öle, 3. Aufl., Band III, S. 225—226.

⁴⁾ Bull. Inst. phys. chem. Res. Tokyo **13**, 128 [1934]; C. **1934**, I 2770.

⁵⁾ Dissertat., Agrikulturchem. Institut d. Universität Kyoto (März 1934).