

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!).

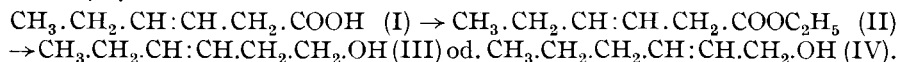
187. Sankichi Takei, Takashi Imaki und Yasuji Tada: Zur Kenntnis des natürlichen und des synthetischen β, γ -Hexenols.

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

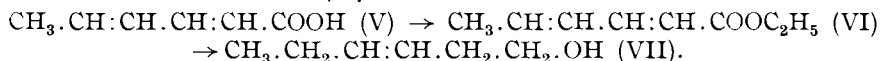
(Eingegangen am 16. April 1935.)

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).

Inzwischen haben Ruzicka und Schinz⁶⁾ als Zwischenprodukt bei der Gewinnung des Veilchenblätter-Aldehyds ein Hexen-(3)-ol-(1) (VII) aus dem Sorbinsäure-äthylester (VI) mittels der Bouveaultschen Reduktion erhalten. Da die Arbeits-Bedingungen der Schweizer Autoren etwas verschieden von den unseren waren, haben wir nach ihrer Vorschrift die Reduktion des Sorbinsäure-äthylesters wiederholt und so ein Hexen-(3)-ol-(1) (VII) gewonnen, das wie das von uns früher synthetisch hergestellte und nicht wie das natürliche Hexenol roch.

Die physikalischen Konstanten der beiden freien β, γ -Hexenole stehen sich sehr nahe, so daß sie schwer zu unterscheiden sind; nur die physiologische Eigenschaft des Aromas stellt ein sehr deutliches Merkmal dar. Um auch chemische Differenzen zu erfassen, haben wir aus den beiden β, γ -Hexenolen das 4'-Jod-diphenylurethan und das 3.5-Dinitro-benzoat hergestellt und ihre Schmelzpunkte verglichen:

	natürl. β, γ -Hexenol	synthet. β, γ -Hexenol
4'-Jod-diphenylurethan	157°	148°
3.5-Dinitro-benzoat	49°	28°

Durch diese Eigenschaften ihrer krystallinischen Derivate kann man die beiden Stoffe leicht unterscheiden. Aus den beiden geruchlosen und konstant schmelzenden 3.5-Dinitro-benzoaten haben wir die entsprechenden β, γ -Hexenole freigemacht: der Geruchs-Unterschied war sehr deutlich.

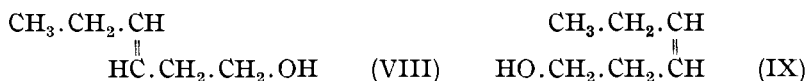
Über die *cis-trans*-Isomerie der Äthylen-Derivate ist heute noch nicht allzuviel bekannt; in den bisher untersuchten Fällen⁷⁾ wurde aber eine Gesetzmäßigkeit betreffs des Schmelzpunkts gefunden, und zwar schmelzen die freien Substanzen, sowie ihre Derivate in der *trans*-Form gewöhnlich höher als die entsprechenden *cis*-Isomeren. Auf Grund dieser Tatsachen möchten wir vorläufig das natürliche β, γ -Hexenol als *trans*-Form (VIII) und

⁶⁾ Helv. chim. Acta 17, 1602 [Dez. 1934].

⁷⁾ Vergleich der Schmelzpunkte von bekannten *cis-trans*-Isomeren. Die Zahlen in dieser Tabelle wurden aus „Beilsteins Handbuch d. organ. Chemie“, 4. Aufl. und aus H. Meyers „Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen“ (1933) entnommen; vergl. a. F. G. Fischer u. K. Löwenberg, A. 494, 269 [1932]; A. Langseth, Ztschr. physikal. Chem. 118, 49 [1925]; A. Michael, Journ. Amer. chem. Soc. 40, 1678 [1918].

	<i>trans</i> -Form	<i>cis</i> -Form
	Fumarsäure	Maleinsäure
Freie Säure	286—287°	130—130.5°
Dimethylester	102°	flüssig
Monoäthylester	70°	Sirup
Diäthylester	0.5°	flüssig
Monamid	217°	152—153°
<i>p</i> -Nitro-benzylester	150.8°	89.3°
Phenacylester	204—205°	128—129°
	Mesaconsäure	Citraconsäure
Freie Säure	204.5°	91°
Diamid	177—177.5°	185—187°
	Crotonsäure	<i>iso</i> -Crotonsäure
Freie Säure	72°	15.5°
Amid	159.5—160°	102°

das synthetische β, γ -Hexenol als *cis*-Form (IX) betrachten und in der üblichen Weise durch folgende Schemata zum Ausdruck bringen:



Über Umwandlungs-Versuche mit der *cis-trans*-Isomeren dieser Substanz soll später berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

Hydro-sorbinsäure (I) und ihr Äthylester (II).

Nach H. Rupe⁸⁾ wurden 10 g Sorbinsäure in 100 ccm Wasser auf dem Schüttelapparat mit 500 g Natrium-amalgam (4% Na) reduziert, wobei die Reaktion der Lösung durch tropfenweisen Zusatz verd. Schwefelsäure immer schwach sauer gehalten wurde. Die so entstandene Hydro-sorbinsäure wurde in Äther aufgenommen, mit Glaubersalz getrocknet und fraktioniert. Sdp.₂₂ 118—119°. Ausbeute 6.50 g.

Der *p*-Jod-phenacylester dieser Säure schmilzt bei 92°.

J. C₈H₄.CO.CH₂.O.CO.C₅H₉ (358). Ber. C 46.92, H 4.46.

Gef. „ 46.90, „ 4.35.

Bei der KMnO₄-Oxydation lieferte Hydro-sorbinsäure Propionsäure die als der bekannte *p*-Jod-phenacylester vom Schmp. 97° sichergestellt wurde.

Der Hydro-sorbinsäure-äthylester wurde wie gewöhnlich aus der freien Säure und Äthylalkohol mit Schwefelsäure hergestellt. Sdp. 165—168°. Ausbeute 82%.

Reduktion des Hydro-sorbinsäure-äthylesters (II→III): 2 g Ester wurden in 80 ccm Alkohol mit 10 g Natrium anfangs auf dem Wasserbade, später im Ölbad (130°) gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Schwefelsäure (1:3) neutralisiert und der dabei ausgeschiedene Niederschlag abfiltriert. Das klare, neutrale, alkohol. Filtrat wurde vorsichtig fraktioniert. Nach dem Abdestillieren von etwa 70 ccm Äthylalkohol wurde der Rückstand in Äther aufgenommen und mit Wasser nachgewaschen; der äther. Auszug hinterließ beim Eindampfen 0.6 g Hexenol. Beim Fraktionieren (22 mm) gingen bei 80—85° von diesem rohen Hexenol 0.3 g über; unter

	<i>trans</i> -Form	<i>cis</i> -Form
	Tiglinsäure	Angelicasäure
Freie Säure	64.5°	45—45.5°
	Elaidinsäure	Ölsäure
Freie Säure	51—52°	14°
Anhydrid	49—51.5°	22—24°
Amid	93—94°	75—76°
	Brassidinsäure	Erucasäure
Freie Säure	65—66°	34°
Äthylester	29—30°	flüssig
Amid	94°	84°
	Geraniol	Nerol
Diphenylurethan	82°	52°

⁸⁾ A. 327, 175 [1903].

gewöhnlichem Druck destilliert es bei 153—156°. Das reine Hexenol absorbiert Brom in äther. Lösung und riecht eigentümlich.

0.1 g dieses Hexenols wurde mit 0.32 g 4'-Jod-diphenylisocyanat in Benzol gekocht und dadurch in das Urethan übergeführt. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther schmolz es bei 155—156°.

J. C₁₂H₈.NH.CO.O.C₆H₁₁ (421). Ber. C 54.15, H 4.75.
Gef. „ 54.11, „ 4.97.

Das Gemisch dieses Urethans mit dem 4'-Jod-diphenylurethan des natürl. β, γ -Hexenols (Schmp. 157°) oder des *n*-Hexanols (Schmp. 156°) zeigte eine Schmelzpunkts-Depression; daher könnte dieses synthetische Hexenol α, β -Hexenol sein.

Reduktion des Sorbinsäure-äthylssters (VI \rightarrow VII).

Als 10 g Sorbinsäure-ester in 200 ccm Alkohol mit 33 g Natrium in oben beschriebener Weise behandelt wurden, lieferten sie 3.0 g bei 152—156° siedenden Hexenols. Dieses roch etwas nach natürl. β, γ -Hexenol, besaß aber doch einen anderen, eigenartigen Geruch. Bei der KMnO₄-Oxydation ergab es Propionsäure, die als bei 97° schmelzender *p*-Jod-phenacyl-ester nachgewiesen wurde.

Das 4'-Jod-diphenylurethan dieses Hexenols wurde wie oben hergestellt. Schmp. 148°.

J. C₁₂H₈.NH.CO.O.C₆H₁₁ (421). Ber. C 54.15, H 4.75.
Gef. „ 54.10, „ 4.82.

Die 3.5-Dinitro-benzoate des synthet. Hexenols, sowie des natürl. β, γ -Hexenols wurden aus den entsprechenden Hexenolen mit 3.5-Dinitrobenzoylchlorid in Petroläther unter Zusatz von etwas Pyridin hergestellt und aus Petroläther umkrystallisiert. Die Benzoate des synthet. und des natürl. Hexenols schmolzen bei 28° bzw. 49°.

C₆H₃(NO₂)₂.CO.O.C₆H₁₁ (294). Ber. C 53.06, H 4.76.
synthet. Prod. (Schmp. 28°) Gef. „ 53.07, „ 4.78.
natürl. „ (Schmp. 49°) „ „ 53.39, „ 4.89.

Je 0.5 g von beiden Benzoaten wurden mit 5 ccm alkohol. Kali (10-proz.) 30 Min. auf dem Wasserbade gekocht, mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels blieben von beiden ätherischen Auszügen Hexenole übrig. Das auf diesem Wege zurückgewonnene synthet. Hexenol wies den gleichen Geruch wie vorher auf; auch das wiedergewonnene natürl. Hexenol hatte den früheren Gras-Geruch.

Reduktion des Sorbinsäure-äthylesters nach Ruzicka und Schinz.

10 g Sorbinsäure-ester wurden in 300 ccm absol. Alkohol mit 20 g Natrium auf dem Wasserbade (70—80°) reduziert und nach den Angaben dieser Forscher aufgearbeitet. Ausbeute 3.3 g an bei 152—156° siedendem Hexenol, das nicht anders roch als das von uns hergestellte synthet. Produkt. Das 4'-Jod-diphenylurethan und 3.5-Dinitro-benzoat aus dem nach Ruzicka und Schinz gewonnenen Hexenol schmolzen bei 148° bzw. 28° (Mischprobe mit den eigenen entsprechenden Präparaten).