Über das Vorkommen des *trans*-Isomeren im natürlichen Blätteralkohol

Von A. HATANAKA und M. OHNO

Aus dem Institut für chemische Forschung,
Universität Kyoto (Japan)

(Z. Naturforsch. 15 b, 415 [1960]; eingegangen am 11. März 1960)

Das *cis-trans*-Problem des natürlichen Blätteralkohols, das von STOLL¹ und TAKEI² seit 1938 bearbeitet wurde, konnte von CROMBIE³ an Hand des IR-Spektrums zugunsten der *cis*-Konfiguration entschieden werden. Seitdem sind an der Konfiguration des natürlichen Blätteralkohols als 3-*cis*-Hexen-1-ol keine Zweifel mehr geäußert worden.

Wir konnten bei genauerer Betrachtung des IR-Spektrums von CROMBIE eine sehr schwache Bande bei 10,3 μ nicht übersehen. Zur genaueren Ermittlung dieser für eine *trans*-Doppelbindung charakteristischen Bande isolierten wir natürlichen Blätteralkohol aus frischen Teeblättern. Diese zeigten im IR-Spektrum zwei scharfe Banden bei 10,3 μ (*trans*-Doppelbindung) und 11,5 μ (*cis*-Doppelbindung) (Abb. 1 a). Zur Untersuchung der Frage, ob die *trans*-Form als solche in der Pflanze vorkommt oder aber sich bei der Aufarbeitung aus der *cis*-Form bildet, wurden folgende Versuche unternommen:

1. Synthetisches 3-*cis*-Hexen-1-ol wurde auf dem Ölbad 10 Stdn. auf 130–170° erhitzt.
2. Synthetisches 3-*cis*-Hexen-1-ol wurde in Benzol mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid und einigen Tropfen Pyridin versetzt und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anschließend wurde das 3,5-Dinitrobenzoat durch Wasserdampfdestillation mit 40% KOH-Lösung verseift.

In beiden Fällen zeigte das nach der Behandlung zurückgenommene 3-*cis*-Hexen-1-ol keine Änderung der Intensitäten im IR-Spektrum und in anderen physikalischen Eigenschaften.

Diese Ergebnisse zeigen, daß auch der natürliche Blätteralkohol unter den Isolierungsbedingungen beständig sein sollte.

Als nächstes stellten wir aus natürlichem Blätteralkohol das 3,5-Dinitrobenzoat her. Durch vielfache systematische Fraktionierung gelang es uns, daraus den 3-*trans*-Hexen-1-ol-ester rein zu isolieren. Sein IR-Spek-

trum stimmte mit dem des synthetischen 3-*trans*-Hexen-1-ol-3,5-dinitrobenzoesäureesters völlig überein. Gegen-

Abb. 1 a. IR-Spektren von natürlichem Blätteralkohol.

Abb. 1 b. IR-Spektren von synthetisiertem 3-*trans*-Hexen-1-ol-ester.

Abb. 1 c. IR-Spektren von synthetisiertem 3-*cis*-Hexen-1-ol-ester.

über dem synthetischen *cis*-Isomeren ergaben sich im IR-Spektrum deutliche Unterschiede (Banden bei 10,2 bis 4 μ , 12,8–9 μ , und 13,6–9 μ , s. Abb. 1 b, c).

Aus den Fraktionierungs-Versuchen und IR-Spektren geht hervor, daß das 3-*trans*-Hexen-1-ol zu 3–6% im natürlichen Blätteralkohol enthalten ist. Demnach besteht der natürliche Blätteralkohol aus Teeblättern aus einem Gemisch der *cis-trans*-Isomeren, wobei das *cis*-Isomere stark überwiegt.

¹ M. STOLL u. A. ROUVE, Helv. chim. Acta 21, 1542 [1938].

² S. TAKEI, M. OHNO u. K. SHINOSAKI, Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 950 [1940].

³ L. CROMBIE u. S. H. HARPER, J. chem. Soc. 1950, 873.

Über die fermentative Reoxydation von Hydrochinon in Kulturhefe

Von L. KIESOW und U. SCHMITZ *

Physiologisch-chemisches Institut der Freien Universität
Berlin, Berlin-Dahlem

(Direktor: Professor Dr. Dr. ERNST SCHÜTTE)

(Z. Naturforsch. 15 b, 415–416 [1960]; eingegangen am 14. April 1960)

Wenn man zu Kulturhefezellen, die in Phosphatlösung suspendiert sind, z. B. wenig 2-Methyl-1,4-naphthochinon gibt, so wird das Chinon zu seinem Hydrochinon reduziert. Da gleichzeitig lang anhaltender O₂-Verbrauch einsetzt, muß das Hydrochinon in den Zellen

wieder reoxydiert werden. Das Chinon geht also eine Katalyse ein, in der die Reduktion fermentativ ist¹. Daß auch die Reoxydation des Hydrochinons ein fermentativer Vorgang ist, zeigen die Versuche dieser Notiz.

Die Reduktion des Chinons in den Zellen ist ein gegen Blausäure relativ unempfindlicher Vorgang, denn 10⁻²-m. KCN hemmen ihn erst zu 50 Prozent. Das gilt aber nicht für die Reoxydation des Hydrochinons. Sie wird durch 1·10⁻⁴-m. KCN zu 50% und durch 1·10⁻³-m. KCN zu 100% gehemmt. Als Maß für die Blausäurewirkung dienen uns die Veränderungen des

* Aus der unveröffentlichten Dissertation von U. SCHMITZ.

¹ L. KIESOW, Z. Naturforsch. 15 b, 174 [1960].