

Die Chemie der Natürlichen Ordnung Cupressales

XXXII*. Über die Inhaltsstoffe des Kernholzes von *Athrotaxis selaginoides* Don, *Athrotaxis cupressoides* Don und *Chamaecyparis pisifera* Sieb. et Zucc.

HOLGER ERDTMAN und HELMUT VORBRÜGGEN

Organisk-kemiska Institutionen, Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm, Schweden

Die Kernholzbestandteile von *Athrotaxis selaginoides* und *Athrotaxis cupressoides* sowie ein Neutralöl aus dem Kernholz von *Chamaecyparis pisifera* wurden untersucht. Aus dem wasserlöslichen Teil von *A. selaginoides* wurde L-Arabinose sowie eine neue phenolische Substanz $C_{17}H_{18}O_7$ isoliert. Die saure Fraktion enthielt kristalline höhere Fettsäuren. Die neutrale Hauptfraktion lieferte eine Cadinen- und eine Cadinolfraktion. Das ölige Cadinolgemisch konnte chromatographisch in kristallines α -, δ - und »x-Cadinol« aufgetrennt werden. Der Destillationsrückstand ergab Hinokiol und β -Sitosterol.

Aus *A. cupressoides* wurde analog L-Arabinose, höhere kristalline Fettsäuren, Cedren, Cadinen, die drei genannten kristallinen Cadinole und Hinokiol isoliert.

Das Neutralöl von *Ch. pisifera* enthielt Cadinene und die drei kristallinen Cadinole.

Zur sehr heterogenen Familie *Taxodiaceae*, die viele kleine Gattungen umfasst und bisher noch wenig untersucht worden ist, gehören drei *Athrotaxis* Arten, zwei Bäume und ein Strauch (*A. laxifolia* Hook.), die alle in Tasmanien heimisch sind. Botanisch nahestehend scheint besonders *Taiwania*, eine monotypische Gattung aus Yunnan und Formosa, zu sein.

In der vorliegenden Arbeit wurden die Kernhölzer zweier *Athrotaxis* Arten, *A. selaginoides* und *A. cupressoides*, genauer untersucht. Im Verlaufe dieser Arbeit konnte neben anderen Substanzen ein öliges Gemisch von Cadinolen isoliert werden, das sich leicht chromatographisch in drei kristallisierte reine Cadinole zerlegen liess. Diese chromatographische Methode wurde anschließend auf ein Cadinolgemisch aus *Chamaecyparis pisifera* angewandt, um ihre allgemeine Anwendbarkeit zu zeigen.

* Teil XXXI, *Acta Chem. Scand.* 14 (1960) 1995.

Der Acetonextrakt des Kernholzes von *Athrotaxis selaginoides* wurde zuerst mit Äther und dann das ätherlösliche mit Leichtpetroleum gefällt. Aus dem wasserlöslichen Teil der Ätherfällung kristallisierte neben L-Arabinose eine phenolische Substanz, $C_{17}H_{18}O_7$, aus. Schmp. 285° u. Zers. (aus Äthanol) und Schmp. 185° (aus Wasser), $[\alpha]_D + 274^\circ$. Beide Kristallformen haben ein fast identisches IR-Spektrum (starke breite Bande bei $3\,300\text{ cm}^{-1}$ sowie starke Bande bei $1\,658\text{ cm}^{-1}$ und $1\,610\text{ cm}^{-1}$). Diese Substanz ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Der in Leichtpetroleum lösliche Anteil wurde wie üblich in eine bikarbonatlösliche, eine alkalilösliche und eine neutrale Fraktion zerlegt.

Aus beiden sauren Fraktionen kristallisierten beim Stehen geringe Mengen höherer Fettsäuren vom Schmp. 80° bzw. $70\text{--}75^\circ$. Die charakteristische Serie von Banden zwischen $1\,350$ und $1\,180\text{ cm}^{-1}$ weist auf Säuren im Bereich von $C_{20}\text{--}C_{24}$ hin¹.

Der in Petroläther lösliche neutrale Anteil ergab bei der fraktionierten Destillation Kohlenwasserstoff- und Alkoholfraktionen. Die ersteren bildeten mit Chlorwasserstoff (—)-Cadinen-dihydrochlorid und enthalten deshalb Cadinene. Starke Banden im IR-Spektrum bei 890 cm^{-1} zeigten die Anwesenheit von Methylengruppen an.

Die viskosen, höher siedenden Sesquiterpenalkoholfraktionen lieferten ebenfalls mit Chlorwasserstoff (—)-Cadinen-dihydrochlorid und enthalten somit Cadinole. Da diese Öle auch bei längerem Aufbewahren nicht kristallisierten, wurden sie an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die kristallinen Fraktionen lieferten bei wiederholter Sublimation und Umkristallisation drei reine kristallisierte Cadinole.

Die zuerst eluierte Substanz schmolz nach wiederholter Sublimation bei 78° , $[\alpha]_D - 86,2^\circ$, *p*-Nitrobenzoat, Schmp. 104° , und erwies sich als identisch mit dem von Šorm und Mitarbeitern² aus dem Beerenöl des Wacholders (*Juniperus communis*) isolierten Cadinol vom Schmp. $78,5\text{--}79^\circ$, $[\alpha]_D - 89^\circ$ (nach Reinigung über das *p*-Nitrobenzoat Schmp. 104°). Dieses Cadinol von unbekannter Struktur wird in dieser Arbeit als »x-Cadinol« bezeichnet.

Die zweite eluierte Substanz wurde nur in geringer Menge erhalten und erwies sich nach der Reinigung als δ -Cadinol (Pilgerol), Schmp. 139° , $[\alpha]_D - 106^\circ$. Diese Substanz wurde kürzlich von Erdtman, Pelchowicz und Topliss³ aus dem Kernholz von *Pilgerodendron wiferum* und ebenfalls von Šorm und Mitarbeitern² aus dem Öl von Wacholder-Beeren isoliert. Ein Vergleich mit einer Probe von Albicaulol⁴, (Schmp. und Misch-Schmp. 139° , opt. Drehung und IR-Spektrum) aus *Pinus albicaulis* und *Pinus armandi* zeigte, dass auch diese Substanz mit δ -Cadinol identisch ist.

Die dritte eluierte Substanz schmolz bei $73\text{--}74^\circ$ $[\alpha]_D - 48,6^\circ$, *p*-Nitrobenzoat Schmp. 138° und wurde als α -Cadinol identifiziert.

Reines α -Cadinol, Schmp. $72\text{--}74^\circ$, $[\alpha]_D - 39^\circ$, wurde zuerst aus Java citronnellöl⁵ und kürzlich aus *Chamaecyparis lawsoniana*⁶ und *Juniperus communis*² über das *p*-Nitrobenzoat isoliert. Die Struktur von α -Cadinol sowie seine absolute Konfiguration klärten Šorm und Mitarbeiter² sowie Soffer und Mitarbeiter⁷ auf.

Aus dem hoch siedenden neutralen Destillationsrückstand wurde eine geringe Menge eines viskosen Öls erhalten, das in seinen Eigenschaften mit dem später beschriebenen Öl aus *Athrotaxis cupressoides* identisch war und worüber weiter unter berichtet wird.

Verseifung des nicht-flüchtigen neutralen Destillationsrückstandes ergab eine Neutralfraktion, aus der beim Stehen mit Leichtpetroleum eine geringe Menge einer kristallinen Substanz ausfiel, Schmp. 195—215°, die nach Sublimation bei 238° schmolz, $[\alpha]_D +74,3^\circ$, und durch Mischschmp. und IR-Spektrum als Hinokiol⁸ identifiziert wurde. Aus der Mutterlauge kristallisierte eine Substanz aus, die nach zwei Umkristallisationen bei 138° schmolz, $[\alpha]_D -31,5^\circ$ und positive Digitoninreaktion zeigte. Die Substanz ist dem IR-Spektrum und den physikalischen Konstanten nach relativ reines β -Sitosterin.

Der Acetonextrakt von *Athrotaxis cupressoides* wurde direkt mit Leichtpetroleum gefällt. Aus dem wasserlöslichen Teil der Fällung kristallisierte L-Arabinose aus.

Beim Einengen der Leichtpetroleum-Lösung fielen schöne Kristalle aus, die durch Schmp., Mischschmp. optische Drehung und IR-Spektrum als Hinokiol identifiziert wurden.

Der in Leichtpetroleum lösliche Anteil wurde in bikarbonatlösliche, alkalilösliche und neutrale Fraktion zerlegt.

Aus der alkalilöslichen Fraktion fiel beim Stehen mit Methanol ein wenig Hinokiol aus. Der neutrale Hauptteil wurde nach einer Vordestillation sorgfältig im Vakuum fraktioniert. Die ersten Kohlenwasserstoff-Fractionen enthielten nach physikalischen Konstanten und IR-Spektrum α -Cedren. Ozonisierung und Hypobromit-Oxydation lieferte reine Cedren-dicarbonsäure, Schmp. 183—184°, $[\alpha]_D -36,5^\circ$. Die höher siedenden Kohlenwasserstoff-Fractionen bildeten mit Chlorwasserstoff (—)-Cadinen-dihydrochlorid und enthielten also Gemische von Cadinenen. Die IR-Spektren dieser Cadinen-Fractionen stimmten mit den IR-Spektren der Cadinen-Fractionen aus *Athrotaxis selaginoides* überein. Die Sesquiterpenalkohol-Fractionen ergaben mit Chlorwasserstoff ebenfalls (—)-Cadinen-dihydrochlorid und wurden durch Chromatographie an Aluminiumoxyd in die drei bereits beschriebenen kristallinen Cadinole aufgetrennt. Cedrol, dessen Anwesenheit wegen des Vorkommens von Cedren erwartet wurde, konnte bisher nicht isoliert werden.

Aus den hochsiedenden, viskos-ölgigen Alkoholen, die auch aus *Athrotaxis selaginoides* isoliert worden waren und die im IR-Spektrum Hydroxyl-, Methyl-, Isopropylbanden sowie schwache Banden bei 1 675 cm^{-1} und 1 710 cm^{-1} zeigten, konnte bisher weder durch Chromatographie noch durch Acylierung und anschließende Chromatographie irgendeine kristalline Substanz isoliert werden. Aus dem neutralem Destillationsrückstand wurde noch weiteres Hinokiol gewonnen.

Die oben beschriebene einfache Auftrennung der nicht kristallisierenden ölgigen Cadinolgemische legte die Annahme nahe, dass viele in der Literatur⁹ beschriebene ölige sogenannte L-Cadinole mit einer optischen Drehung zwischen —30 und —80° Gemische von α , δ , und »x-Cadinol« darstellen, die sich leicht chromatographisch trennen lassen sollten. Um dies nachzuprüfen, wurde ein Neutralöl aus *Chamaecyparis pisifera*, in dem Nakatsuka und Hirose¹⁰ Cadinene und (—)-Cadinol nachgewiesen hatten, sorgfältig fraktioniert und wie

beschrieben Cadinene und (—)-Cadinol erhalten. Chromatographie des (—)-Cadinols ergab die obigen drei kristallinen Cadinole in ähnlichen Mengenverhältnissen.

Interessanterweise enthält das Kernholz der mit *Athrotaxis* verwandten *Taiwania cryptomerioides* ebenfalls Cadinole »Taiwanol«. Tropolone wurden in der Familie *Taxodiaceae* noch nicht aufgefunden¹¹.

EXPERIMENTELLER TEIL

Alle Schmelzpunkte wurden mit dem Heizmikroskop nach Kofler bestimmt und sind korrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer Modell 21 aufgenommen (Für kristalline Substanzen Kaliumbromid-Scheiben; Flüssigkeiten als reine Öle in einer 0,025 mm Natriumchlorid Zelle oder in CCl_4 gelöst). Optische Drehungen wurden in Chloroform-Lösung gemessen.

Athrotaxis selaginoides

Extraktion. 16 kg trockenes gemahlene Kernholz extrahierte man 36 Stunden im Heissextraktor mit Aceton und erhielt 1,955 kg rohen braunen Extrakt I. Der Extrakt wurde mit 300 ml Aceton verdünnt, auf 40° erwärmt und unter heftigem Rühren zu 20 l Äther getropft. Das dabei ausgefallene dunkelbraune, Äther-unlösliche Öl, II (700 g), löste sich grösstenteils in Aceton und ergab beim Filtrieren eine weisse Substanz. Diese wurde in heissem Wasser gelöst, Tierkohle zugesetzt, filtriert und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand kristallisierte aus Alkohol und ergab 19 g reine L-Arabinose, Schmp. 158–160°.

200 g der Äther-unlöslichen Fraktion II wurden in 250 ml heissem Aceton gelöst, langsam unter Rühren zu 2 l kochendem Wasser gegeben, vom braun-schwarzen Rückstand dekantiert und filtriert. Das Filtrat behandelte man heiss mit Tierkohle, filtrierte und engte im Vakuum stark ein. Vom ausgefallenen braunen Öl, IIA, wurde dekantiert und schliesslich der Rest des Wassers im Vakuum bei 50° entfernt, wobei ein brauner Syrup anfiel, IIB.

IIA zeigte eine stark positive Reaktion mit Eisen(III)-Chlorid in Äthanol, mit Mg und HCl in Methanol war die Reaktion negativ. Da die Substanz auch bei längerem Stehen im Eisschrank mit Methanol nicht kristallisierte, wurde sie nicht weiter untersucht.

Aus dem braunen Syrup IIB kristallisierte beim Stehen mit Methanol im Eisschrank eine schöne farblose Substanz aus. Schmp. 270–274° unter Zers. nach Absaugen, Waschen mit Methanol und Trocknen. Auf dem Papierchromatogramm (Äthylacetat: Essigsäure:Wasser, 3 : 1 : 1) war noch L-Arabinose nachzuweisen. Eine Umkristallisation aus Äthanol lieferte papierchromatographisch reine Substanz, Schmp. 285° unter Zers. $[\alpha]_D - 274^\circ$ (c 0,55, Dimethylformamid-Wasser, 1 : 1).

Aus Äthanol-Wasser kristallisiert die Substanz in schönen Nadeln, die bei 185° schmelzen, bei höherer Temperatur wieder teilweise kristallisieren, um dann vollständig bei ca. 280° zu schmelzen. (Getrocknet im Vakuum Gef. C 61,2 : H 5,6. Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_7$: C 61,1; H 5,4). Beim Aufarbeiten des restlichen ätherunlöslichen Teils II wurde weitere Substanz erhalten. Totalausbeute 4,5 g. Beim Trocknen bei 120° wurde die Substanz purpurrot. Kochen mit Salzsäure ergab eine rotviolette Lösung.

Die ätherlösliche Fraktion III wurde konzentriert und unter lebhaftem Rühren in 12 l Leichtpetroleum eingetropft, wobei 400 g gelbliches, in Leichtpetroleum unlösliches Pulver IV ausfiel. Die lösliche Fraktion V wurde in einen bikarbonatlöslichen Teil VI, einen alkalilöslichen Teil VII einen und Neutralteil VIII aufgetrennt.

Die saure Fraktion VI (8,5 g) kristallisierte teilweise beim Stehen mit Methanol im Eisschrank. Filtration und Waschen der Kristalle mit eiskaltem Methanol ergab 0,7 g kristallisierte Fettsäuren, Schmp. 80°.

Die alkalilösliche Fraktion VII (61 g) lieferte wie Fraktion VI ca. 4 g eines Gemisches kristallisierter Fettsäuren, Schmp. 70–75°. Chromatographie des nicht kristallinen Teils an Eisen-freiem Silicagel und Elution mit Benzol, Benzol-Aceton und Benzol-Methanol-Gemischen ergab nur Spuren kristallisierter Fettsäuren.

Die neutrale Fraktion VIII wurde bei 0.2 – 0.3 mm Druck fraktioniert. 400 g Substanz ergaben folgende Fraktionen:

1. Sdp. 99–100°: 170 g, $[\alpha]_D -3,8^\circ$
2. Sdp. 100–110°: 69 g, $[\alpha]_D -26,3^\circ$
3. Sdp. 110–113°: 90 g, $[\alpha]_D -34,3^\circ$
4. Rückstand XI: 25 g

Fraktion 1 wurde in einer Füllkörper-Kolonnen mit Vakuummantel (LKB) bei hohem Rückflussverhältnis destilliert. Folgende Fraktionen wurden erhalten:

Fraktion	Sdp./10 mm	Gewicht	n_D	$[\alpha]_D$
1 a	120–130°	8,44 g	1,5018	0°
1 b	130–133°	9,56 g	1,5064	0°
1 c	133–135°	66,16 g	1,5091	+50,9°
1 d	135–138°	8,06 g	1,5124	+58,1°
1 e	138–151,5°	7,47 g	1,5095	–9,95°
1 f	151.5–154°	6,90 g	1,5067	–52,6°
1 g	154–156°	24,29 g	1,5071	–51,1°
1 h	140–150°	13,43 g	1,5070	–50,0°

Bei Fraktion 1 h wurde der Druck auf 3–5 mm gesenkt.

Cadinene (IX). Einen kleinen Teil von Fraktion 1 c löste man in absolutem Äther und sättigte die Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff. Verdampfen des Äthers im Vakuum, Umkristallisation des kristallinen Rückstandes aus Leicht-Petroleum und Sublimation bei 0.1 mm Druck ergab lange schöne Nadeln, Schmp. 117–118°, $[\alpha]_D -37,9^\circ$ (c 2,8). Der Mischschmelzpunkt mit (–)-Cadinen-dihydrochlorid zeigte keine Erniedrigung.

Cadinole (X). 3,1 g von Fraktion 1 g wurden an Aluminiumoxyd (Brockmann, Aktivität II, 300 g) chromatographiert. Benzol (1 Liter) eluierte 135 mg Öl, weitere 1,5 Liter Benzol lieferten 1,6 g »x-Cadinol«, das durch mehrfache Sublimation über einen Temperaturgradienten bei 0,1 mm Druck gereinigt wurde. Schmp. 78°, $[\alpha]_D -86,2^\circ$ (c 1,5). Elution mit 3 Litern Benzol + 1 % Äther ergab zuerst 100 mg δ -Cadinol, das nach zweifacher Sublimation rein war. Schmp. 139°, $[\alpha]_D -106^\circ$ (c 3,0). Darauf wurden 700 mg eines Gemisches von δ - und α -Cadinol eluiert, gefolgt von 400 mg reinem α -Cadinol. α -Cadinol zeigte nach zweifacher Destillation bei 0,1 mm einen Schmp. von 73–74°. $[\alpha]_D -48,6^\circ$ (c 5,7). Die Identität aller drei Cadinole wurde durch Mischschmelzpunkt mit authentischen Substanzen bestätigt.

Aus dem Gemisch von δ - und α -Cadinol konnten durch Kristallisation aus Leichtpetroleum weitere Mengen δ -Cadinol gewonnen werden. Fraktion 1 g enthält ca 50 % »x-Cadinol«, ca 10 % δ -Cadinol und ca. 30 % α -Cadinol. Animpfen des restlichen Teils von Fraktion 1 g mit δ -Cadinol und Aufbewahren im Eisschrank ergab weitere Mengen δ -Cadinol. Auch beim Animpfen mit »x-Cadinol« kristallisierte Fraktion 1 g, aber die Kristalle konnten nur sehr schwer vom anhaftenden Öl befreit werden, da »x-Cadinol« wie α -Cadinol mit Leichtpetroleum oder Methanol sofort ein Öl bildet.

Analoge Chromatographie der Destillat-Fractionen 1h und 2 und 3 ergaben ca 60–70 % α -Cadinol und ca. 30–40 % »x-Cadinol«, aber kein δ -Cadinol. δ -Cadinol wird also in den ersten Destillatfraktionen angereichert, was die Gewinnung grösserer Mengen reinen α -Cadinols aus den höher siedenden Destillat-Fractionen sehr erleichtert.

Bereitung der p-Nitrobenzoate. 0,786 g rohes »x-Cadinol« wurde in 8 ml absolutem Pyridin gelöst und unter Kühlen mit 1,1 g reinem *p*-Nitrobenzoylchlorid versetzt. Nach 50 min. Erhitzen auf dem Dampfbad wurde mit Äther verdünnt, dreimal mit 1 N Salzsäure und dreimal mit 2 N Natriumcarbonatlösung gewaschen. Das nach Trocknen und Abdampfen erhaltene Rohprodukt wurde mit Äther extrahiert und die Lösung über eine kleine Säule von neutralem Aluminiumoxyd (0,7 × 8 cm, Merck) filtriert. Die erste schwach gelbe Zone lieferte nach Umkristallisation aus Leicht-Petroleum und Äthanol 200 mg reines *p*-Nitrobenzoat des »x-Cadinols«, Schmp. und Misch-Schmp. 104–105°. Die Mutterlaugen ergaben weitere 250 mg vom Schmp. 102–104°.

Das *p*-Nitro-benzoat des α -Cadinols, Schmp. 138°, wurde in analoger Weise erhalten.

Hochsiedendes neutrales Öl XI. Redestillation der Fraktionen VIII, 2, 3 und 4 (Seite 2165) bei 0,2–0,3 mm Druck über eine 30 cm lange Vigreux-Kolonne lieferte neben der Hauptmenge an Cadinolen ca. 8–9 g viskoses leicht gelbliches Öl vom Sdp. 132–154°, dessen optische Drehung und IR-Spektrum in CCl₄ praktisch identisch war mit dem hochsiedenden Öl aus *Athrotaxis cupressoides* (Seite 2167).

Neutraler Destillationsrückstand XII. 5,1 g des dunkelbraunen Destillationsrückstandes wurden 1,5 Std mit 5 g Natriumhydroxyd in 50 ml Äthanol auf dem Dampfbad verseift, darauf 50 ml Wasser zugesetzt und der Alkohol unter vermindertem Druck abgedampft. Die alkalische Lösung extrahierte man mit Äther, trocknete den Ätherextrakt mit Natriumsulfat und trieb das Lösungsmittel ab. Aus der Lösung der Substanz in Leichtpetroleum fielen beim Stehen im Eisschrank ca. 105 mg einer kristallinen Substanz aus, Schmp. 195–215°, die nach Sublimation bei 0,01 mm scharf bei 238° schmolz, $[\alpha]_D + 74,3^\circ$ (c 1,1), und durch Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum als Hinokiol identifiziert wurde. Das Filtrat löste man nach Abdampfen des Leichtpetroleums in Methanol und bewahrte es im Kühlschrank auf, wobei 1,3 g einer kristallinen Substanz, Schmp. 122–132° ausfiel. Die Substanz schmolz nach zwei Umkristallisationen aus Äthanol scharf bei 138°, $[\alpha]_D - 31,5^\circ$ (c 1,9), zeigte eine positive Digitonin-Reaktion und stellt nach IR-Spektrum, Schmelzpunkt und optischer Drehung ziemlich reines β -Sitosterol dar.

Athrotaxis cupressoides

Extraktion. 4,45 kg trockenes, gemahlene Kernholz extrahierte man 36 Stunden im Heissextraktor mit Aceton und erhielt nach Abdampfen des Lösungsmittels 262 g braunen Roh-Extrakt. Nach Lösen in ca. 200 ml Aceton wurde die Substanz unter lebhaftem Mischen mit einem Vibrator in ca. 5 l Leichtpetroleum eingetropt und noch ca. 2 Stunden vibriert (Fällung = I; Lösung = II).

Leichtpetroleum-unlöslicher Anteil (I). Den ausgefallenen Niederschlag (I) filtrierte man ab, wusch mit Leichtpetroleum und löste die Substanz (136 g) in wenig Aceton. Nach Eintropfen der Acetonlösung in 2 l siedendes Wasser, Dekantieren und Filtration nach Kohlezusatz wurde die Lösung im Vakuum stark eingeengt, vom ausgefallenen Öl dekantiert und schliesslich der Rest des Lösungsmittels im Vakuum entfernt. Aus dem sirupösen Rückstand kristallisierten nach Zusatz von Methanol und Impfen 8 g reine *L*-Arabinose aus, Schmp. 158–160°. Animpfen mit der phenolischen Substanz aus *Athrotaxis selaginoides* lieferte keine Kristalle, auch nicht bei wochenlangem Aufbewahren der Substanz im Kühlschrank.

Leichtpetroleum-löslicher Anteil (II). Beim Einengen der Leichtpetroleumlösung II auf ca. 200 ml kristallisierten beim Stehen 2 g einer Substanz aus, (III) Schmp. 231–235°, die nach Sublimation bei 0,01 mm bei 238° schmolz, $[\alpha]_D + 75,1^\circ$, und durch Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum als Hinokiol erkannt wurde. Das Filtrat vom Hinokiol trennte man in üblicher Weise in eine bikarbonatlösliche Fraktion IV, eine alkalilösliche Fraktion V und einen Neutralteil VI auf.

Die bikarbonatlösliche, saure Fraktion IV (2,32 g) lieferte geringe Mengen höherer Fettsäuren, *die alkalilösliche Fraktion V* (9,0 g) etwa 100 mg Hinokiol.

Den Neutralteil VI (ca. 90 g) destillierte man bei 0,3 mm Druck und 150° Ölbadtemperatur, wobei 66,5 g flüchtige Substanz VII übergingen und 12,5 g im Rückstand verblieben VIII.

Den flüchtigen Neutralteil VII destillierte man bei hohem Rücklaufverhältnis in einer Füllkörperkolonne mit Vakuummantel (LKB).

Fraktion	Sdp./10 mm	Gewicht	n_D	D
VII : 1	90–122°	2,698 g	1,4800	–42,4°
VII : 2	122–126°	4,493 g	1,4978	–50,8°
VII : 3	126–130°	5,763 g	1,5013	–23,4°
VII : 4	130–134°	6,712 g	1,5053	+1,64°
VII : 5	134–138°	6,212 g	1,5078	+17,4°
VII : 6	138–148°	2,254 g	1,5074	+5,13°
VII : 7	148–152°	17,494 g	1,5078	–37,7°
VII : 8 Rückstand		22,0 g		

Cedren. Die physikalischen Daten von Fraktion VII : 1 – VII : 3 sowie ihre IR-Spektren stimmten gut mit α -Cedren überein.

Ozonisierung. Durch eine Lösung von 0,710 g von Fraktion VII : 2 in 10 ml Methylenchlorid leitete man 4 Std. bei -70° einen ca. 3–5 %-igen Ozon-Strom bis Blaufärbung eintrat. Darauf fügte man in der Kälte 5 ml 30 %-iges Wasserstoffperoxyd und 5 ml gesättigte Soda-Lösung hinzu und schüttelte über Nacht. Nach Extraktion mit 50 ml Äther wurde die wässrige Phase abgetrennt, 10 Min. gekocht, mit Eis gekühlt und vorsichtig mit einer Lösung von Natriumhypobromit aus 2 g Natriumhydroxyd und 1 ml Brom versetzt. Nach 3 Std. leitete man Schwefeldioxyd ein bis die Lösung farblos wurde und schüttelte die alkalische Lösung zweimal mit 50 ml Äther aus. Ansäuern der wässrigen Phase mit verd. Schwefelsäure fällte eine weisse Substanz aus, die nochmals in Äther aufgenommen und mit Bikarbonat extrahiert wurde. Nach Ansäuern der Bikarbonatlösung wurden 170 mg weisse Kristalle erhalten, Schmp. 173° . Nach Umkristallisation aus Äthanol-Wasser unter Zusatz von Tierkohle schmolz die Substanz bei $175-184^\circ$. Sublimation bei $140-150^\circ/0,01$ mm lieferte reine Cedrendicarbonsäure Schmp. $183-184^\circ$, $[\alpha]_D -35,5^\circ$. (*c* 1,9).

Cadinene. Aus Fraktion VII : 4 und in besserer Ausbeute aus Fraktion VII : 5 wurde mit Chlorwasserstoff reines (–)-Cadinen-dihydrochlorid erhalten. Schmp. $117-118^\circ$.

Cadinole. 6,2 g von Fraktion VII : 7 wurde wie auf Seite 000 beschrieben an 455 g Aluminiumoxyd chromatographiert und ergab ca. 50 % » α -Cadinol», ca. 15 % δ -Cadinol und ca. 25 % α -Cadinol, die nach Reinigung durch wiederholte Sublimation durch Mischprobe, optische Drehung und IR-Spektrum identifiziert wurden.

Der Rückstand VII : 8 wurde bei 0,3 mm Druck und $110-200^\circ$ Ölbadtemperatur destilliert.

Fraktion	Sdp.	Gewicht	opt. Drehung
VII : 8 : 1	112–130°	0,66 g	
VII : 8 : 2	130–152°	19,01 g	–32,1°

Da Fraktion VII : 8 : 1 mit Chlorwasserstoff eine gute Ausbeute an (–)-Cadinen-dihydrochlorid lieferte, besteht diese Fraktion grösstenteils aus Cadinolen und wurde nicht weiter untersucht.

Fraktion VII : 8 : 2 ergab nur sehr wenig Cadinen-dihydrochlorid. Chromatographie von Fraktion VII : 8 : 2 an Aluminiumoxyd und aktiviertem Silicagel lieferte nur ölige Alkohole. Acetylierung mit Pyridin-Acetanhydrid und Chromatographie an neutralem Aluminiumoxyd ergab ebenfalls nur ölige Acetate.

Auch nach Reaktion von Fraktion VII : 8 : 2 mit *p*-Nitro-benzoyl-chlorid und Pyridin und nachfolgender Chromatographie an neutralem Aluminiumoxyd wurden keine kristallinen Derivative erhalten.

Der braune harte Destillationsrückstand kristallisierte mit Methanol und erbrachte weitere Mengen Hinokiöl.

Chamaecyparis pisifera

Destillation. 81 g Wasserdampf-destilliertes neutrales Öl aus dem Kernholz von *Chamaecyparis pisifera* wurde bei 10 mm Druck in einer Füllkörperkolonne mit Vakuummantel (LKB) sorgfältig fraktioniert.

Fraktion	Sdp.	Gewicht	n_D	opt. Drehung
1	124–132°	8,62 g	1,5052	+9,24°
2	132–135°	9,34 g	1,5073	+28,9°
3	135–142°	13,135 g	1,5093	+50,2°
4	142–153°	5,13 g	1,5079	–15,8°
5	153–156°	26,42 g	1,5073	–39,3°
Rückstand		17,0 g		

Der dunkelbraune Rückstand wurde nicht weiter untersucht.

Cadinene. Aus Fraktion 2 und 3 wurde mit Chlorwasserstoff (–)-Cadinen-dihydrochlorid erhalten, Schmp. und Mischschmp. 117–118°.

Cadinole. 5,298 g von Fraktion 5 chromatographierte man wie auf Seite 2165 beschrieben an Aluminiumoxyd (420 g) und erhielt ca. 40 % α -Cadinol, 5–10 % δ -Cadinol und 40 % α -Cadinol, die nach wiederholter Sublimation durch Mischschmp., opt. Drehung und IR-Spektrum identifiziert wurden.

Die Verfasser danken der *U.S. Army and Development Liaison Group* unter der Kontrakt Nr DA-91–508–EUC–288 für die finanzielle Unterstützung, welche einem von uns (H.V.) die Teilnahme an dieser Arbeit ermöglichte. Wir danken auch Professor W. Dauben für eine Probe von Albicaulol, sowie Professor F. Šorm für Proben von α - und α -Cadinol.

Literaturverzeichnis

1. Bellamy, L. J. *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules*, 1959, Seite 173.
2. Motl., O., Sykora, V., Herout, V. und Šorm, F. *Collection Czechoslov. Chem. Commun.* **23** (1958) 1297; Herout, V. und Sykora, V. *Tetrahedron* **4** (1958) 246.
3. Erdtman, H., Pelchowicz, Z. und Topliss, J. G. *Acta Chem. Scand.* **10** (1956) 1563.
4. Haagen-Smit, A. J., Wang, T. H. und Mirov, N. T. *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.* **40** (1951) 557.
5. Plattner, P. A. und Markus, R. *Helv. Chim. Acta* **25** (1942) 1674.
6. Kritchevsky, G. und Anderson, A. B. *J. Am. Pharm. Assoc. Sci. Ed.* **44** (1955) 534.
7. Soffer, M. D., Brey, M. und Fournier, J. *Chem. & Ind. London* **1958** 19; *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 1678.
8. Simonsen, J. Barton, D. H. R. und Owen, L. N. *The Terpenes* (2nd Ed. 1952) Vol. III, Seite 365.
9. Simonsen, J., *Ibid.*, Seite 75.
10. Nakatsuka, T. und Hirose, Y. *J. Japan Forestry Soc.* **37** (1955) 452.
11. Kafuko, K. und Kato, R. *Bull. Chem. Soc. Japan* **6** (1931) 65.
12. Erdtman, H. *Fourth International Congress of Biochemistry*. Vol. II-Biochemistry of Wood. 1958.

Eingegangen am 28. Juni 1960.