

166. Zur Kenntnis ätherischer Öle

1. Mitteilung

Zur Kenntnis des Mandarinenschalen-Öls (*Citrus reticulata* BLANCO, bzw. *Citrus nobilis* var. *deliciosa* SWINGLE „Mandarin“)

von E. Kugler¹⁾ und E. sz. Kováts

(27. IV. 63)

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der flüchtigen Anteile des durch Auspressen der Schale der Mandarine (*Citrus reticulata* BLANCO, bzw. *Citrus nobilis* var. *deliciosa* SWINGLE «Mandarin») gewonnenen ätherischen Öls²⁾, die im Öl zu etwa 95 Gewichtsprozenten enthalten sind.

Um die Jahrhundertwende wiesen GILDEMEISTER & STEPHAN³⁾ das (+)-Limonen, WALBAUM⁴⁾ den Methyl ester der N-Methylantranilsäure nach. Aus dem mit dem Mandarinenschalen-Öl eng verwandten amerikanischen Tangerin-Öl konnte NELSON⁵⁾ Octanal, Decanal und Linalool als Derivate isolieren. RIGANESIS & CALVARANO⁶⁾ postulierten das Vorkommen von Octanal, Nonanal, Decanal, Dodecanal, Citral und Citronellal im Mandarinenschalen-Öl auf Grund von Rf-Werten im Papier-Chromatogramm. Durch Identifikation einzelner Pike im Gas-Chromatogramm auf Grund der Retentionszeiten an einer stationären Phase fanden LIBERTI & CARTONI⁷⁾ im Gas-Chromatogramm der Kohlenwasserstoff-Fraktion α -Pinen (2,5%), Camphen (1,2%), β -Pinen (1,0%), Limonen (77%), *p*-Cymol + γ -Terpinen (18%), und Terpinolen (?). CALVARANO⁸⁾ untersuchte eine Kohlenwasserstoff-Fraktion [A] und eine weitere Fraktion [B], welche die Ester und Alkohole angereichert enthielt. Die Retentionszeiten einzelner Komponenten im analytischen Gas-Chromatogramm dieser Fraktionen koinzidierten mit denen von: [A]: α -Pinen, Camphen, β -Pinen, Limonen, *p*-Cymol, Terpinolen; [B]: Linalool, Linalyl-acetat, Terpinyl-acetat, Terpineol, Nerol.

Das von uns untersuchte Öl stammte aus Sizilien vom Baume *Citrus reticulata* und wies die folgenden Konstanten auf: $n_D^{20} = 1,4753$; $d^{20} = 0,851$ g/cm³; $[\alpha]_D^{20} = +69,80^\circ$.

Unser Bestreben ging dahin, die flüchtigen Komponenten mit Hilfe der präparativen Gas-Chromatographie einzeln zu isolieren, um sie dann auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften zu identifizieren. Die nicht flüchtigen Komponenten (in der quantitativen Analyse als Destillationsrückstände zusammengefasst) wurden nicht untersucht.

¹⁾ Diese Publikation ist ein Teil der Dissertation von E. KUGLER an der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

²⁾ Über Herstellung und allgemeine Eigenschaften vgl.: E. GUENTHER, The Essential Oils, D. van Nostrand Company, Inc., New York 1948, Band III, S. 333 ff., sowie E. GILDEMEISTER & FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, Akademie Verlag, Berlin 1956, Band V, S. 593 ff.; E. L. SAUL, Amer. Perfumer essent. Oil Rev. 48, No 9, 57 (1946).

³⁾ E. GILDEMEISTER & K. STEPHAN, Arch. Pharmaz. 235, 583 (1897).

⁴⁾ H. WALBAUM, J. prakt. Chem. [2] 62, 135 (1900).

⁵⁾ E. K. NELSON, Amer. Perfumer essent. Oil Rev. 29, 347 (1934).

⁶⁾ M. D. RIGANESIS & M. CALVARANO, Essenze Deriv. agrumari 26, 167 (1956).

⁷⁾ A. LIBERTI & G. P. CARTONI, Ricerca sci. 28, 1192 (1958).

⁸⁾ M. CALVARANO, Essenze Deriv. agrumari 28, 107 (1958).

⁹⁾ H. J. STRAUSS, Perfum. essent. Oil Rec. 38, 260, 280 (1947).

Um für die gas-chromatographische Auftrennung geeignete Fraktionen zu erhalten, wurde das Öl einer Vortrennung unterzogen, die im Blockschema der Fig. 1 dargestellt ist. Vorerst destillierte man zur Erfassung leichtflüchtiger Bestandteile bei vermindertem Druck einen kleinen Vorlauf ab; wir fanden darin ausser Wasser keine Komponenten, die nicht auch im schwerer flüchtigen Teil enthalten gewesen wären. Das Wasser wurde abgetrennt und die leichtflüchtigen Teile dem Öl zugeführt. Durch Ausschütteln mit verdünnter Sodalösung, Natronlauge und Salzsäure trennte man dann die sauren und basischen Anteile des Öls ab; die aus dem Salzsäure-Auszug isolierten «Basen» wurden direkt, die aus dem Soda-, bzw. Natronlaugen-Auszug regenerierten «Säuren», bzw. «Phenole» nach Umsetzen mit Diazomethan destilliert. Die «Phenoläther»-Fraktion erwies sich als praktisch nicht flüchtig und wurde zum Rückstand gerechnet.

Der Neutralteil, die überwiegende Hauptmenge des Öls (99,7%), enthält zur Hauptsache Limonen und andere Monoterpen-Kohlenwasserstoffe²⁻⁸). Es hat sich nun bald gezeigt, dass bei der direkten Auftrennung des Neutralteils mit Hilfe der präparativen Gas-Chromatographie die in geringer Menge im Öl vorkommenden sauerstoffhaltigen Komponenten nicht erfasst werden können. Deshalb trennten wir den Neutralteil durch ein speziell ausgeführtes Verdrängungs-chromatogramm in die drei Gruppen: M α (Kohlenwasserstoffe), M β (sauerstoffhaltige Verbindungen ohne Alkohole) und M γ (Alkohole), die dann durch fraktionierte Destillation weiter unterteilt wurden. Die nun vorliegenden Destillate der Gruppen «Säure»-Ester, «Basen», Monoterpen-Kohlenwasserstoffe (M α 1), Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe (M α 2), M β und M γ wurden nach analytisch gas-chromatographischer Untersuchung im präparativen Gas-Chromatographen in die reinen Komponenten zerlegt.

Die Resultate unserer Analyse sind in der Tabelle 1 zusammengestellt. Für die quantitative Analyse (Tabellenwerte = Gewichtsprozent) wurden die Pikflächen der analytischen Gas-Chromatogramme (Wärmeleitfähigkeitsdetektor) der Destillate planimetrisch ausgemessen und die prozentuellen Anteile der Pike errechnet. Diese Flächenprozentage gehen den Gewichtsprozentagen mit einem Fehler von etwa 3% parallel. Unter dem einer identifizierten Substanz zugeordneten Pik können jedoch verdeckt weitere nicht identifizierte Komponenten erscheinen; diese Fehlerquelle kann bei Spurenkomponenten Abweichungen von der Grössenordnung der betreffenden Prozentzahl verursachen. Es ist deshalb in jedem Fall möglich, dass eine Komponente in kleinerer Menge als angegeben im Öl vorkommt. Die Prozentzahlen in der Tabelle sind zur Erleichterung der Kontrolle der numerischen Rechnung ($\Sigma = 100,000\%$) durchwegs auf drei Dezimalstellen genau angegeben; die Zahlenwerte, von denen wir glauben, dass sie in den angegebenen Fehlergrenzen als signifikant gelten können, sind fett gedruckt.

Das einzige identifizierte Phenol, Thymol, wurde in der Gruppe M β des Neutralteils aufgefunden; es liess sich mit 2N Natronlauge nicht abtrennen. Ebenso wurde die Hauptmenge (über 90%) der einzigen identifizierten flüchtigen Base, N-Methylantranilsäure-methylester, aus dem Neutralteil isoliert.

Bei den optisch aktiven Substanzen finden sich Angaben über den prozentuellen Gehalt der rechtsdrehenden Form in der isolierten Substanz. Diese Zahlenwerte wurden mit Hilfe der folgenden Beziehung errechnet:

$$\% (+)\text{-Form} = 50 \left(\frac{[\alpha]_{\text{D}}^{20}}{([\alpha]_{\text{D}}^{20})_{\text{max}}} + 1 \right)$$

$[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ bedeutet das gemessene spezifische Drehvermögen, $([\alpha]_{\text{D}}^{20})_{\text{max}}$ das Drehvermögen der optisch reinen (+)-Form (Literaturwert).

1. Diskussion der Resultate

Die 48 im Öl identifizierten flüchtigen Verbindungen (94,65% des Öls; 99,2% der flüchtigen Anteile) lassen sich in drei Gruppen einteilen;

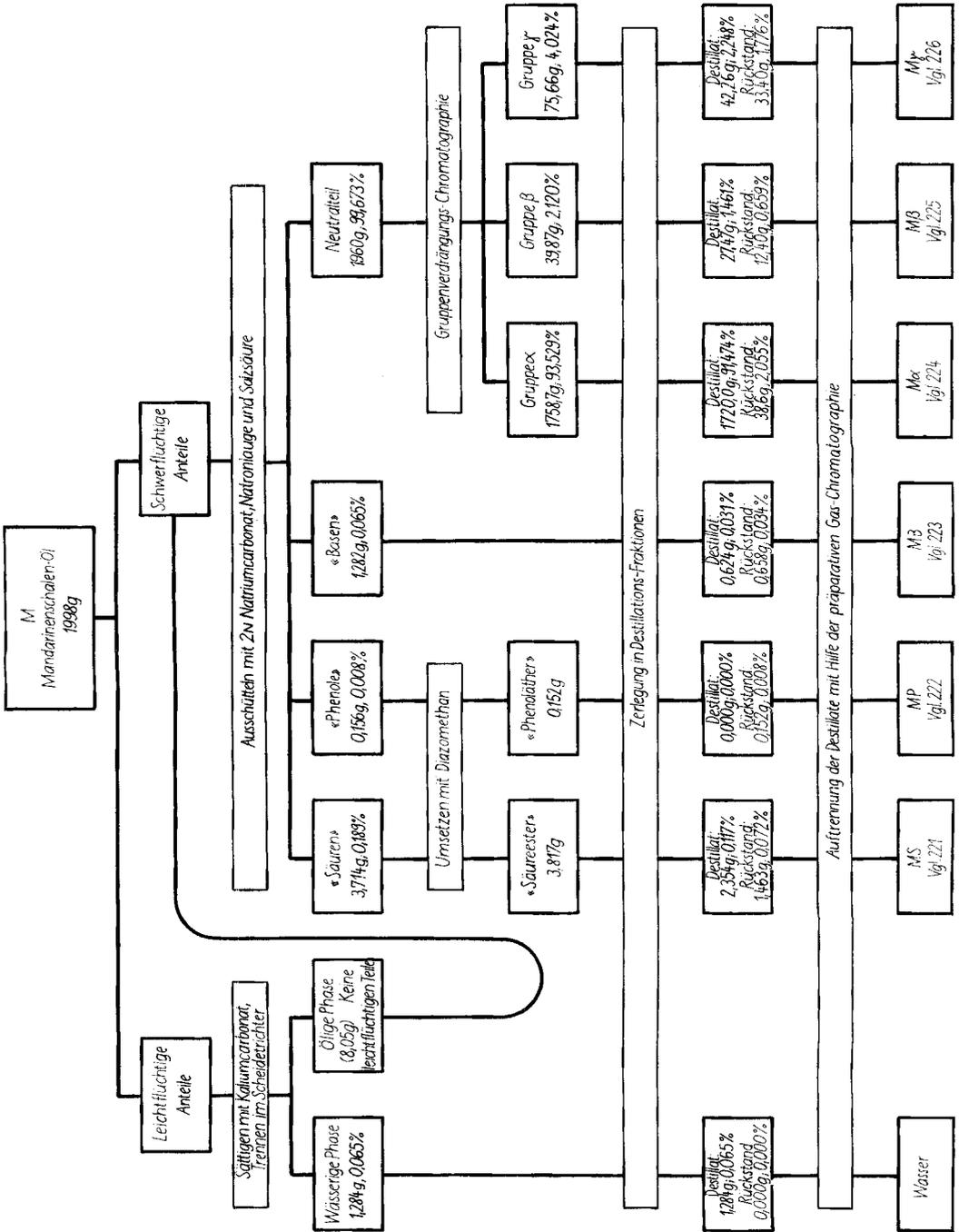


Fig. 1. Schema der Auftrennung

	Anzahl Verbindungen		Prozent des Öls
1. Paraffin-Abkömmlinge .	14	(14)	0,33
2. Terpene und Terpenoide	31	(30)	93,39
3. Diverse	3	(3)	0,93
	48	(47)	94,65

In Klammern wurden jene Zahlen gesetzt, die sich errechnen, wenn die Ester: Decyl- und Geranyl-acetat nicht als selbständige Verbindungen sondern als Decanol-(1), Geraniol und Essigsäure aufgeführt werden.

11. Die Paraffin-Abkömmlinge sind im Öl auf drei Oxydationsstufen mengenmässig etwa gleich verteilt enthalten:

Fettsäuren ($C_7, C_8, C_9, C_{10}, C_{11}, C_{12}$; zusammen 0,10%)
 n -Aldehyde ($C_8, C_{10}, C_{11}, C_{12}$; zusammen 0,08%)
 n -Alkohole (C_7, C_8, C_{10} ; zusammen 0,14%)

In den analytischen Gas-Chromatogrammen wurden Pike gefunden, deren Retentionsindices denen der fehlenden und auch denen der niedrigeren und höheren Gliedern der identifizierten Homologen entsprachen, doch konnten die zugehörigen Substanzen nicht in zur Identifikation ausreichender Menge isoliert werden. Die Mengenanteile der identifizierten Verbindungen sind in Figur 2 in Funktion der C-Anzahl graphisch dargestellt.

Von den der Figur 2 zugrunde liegenden Prozentzahlen nehmen die der Säuren betreffend der Genauigkeit eine besondere Stellung ein. Die durch Ausziehen mit Soda gewonnenen sauren Anteile enthielten nämlich neben den Fettsäuren keine anderen Komponenten in nennenswerter Menge, hingegen mussten die n -Alkohole und die n -Aldehyde neben mengenmässig überwiegenden Terpenen als Spuren-

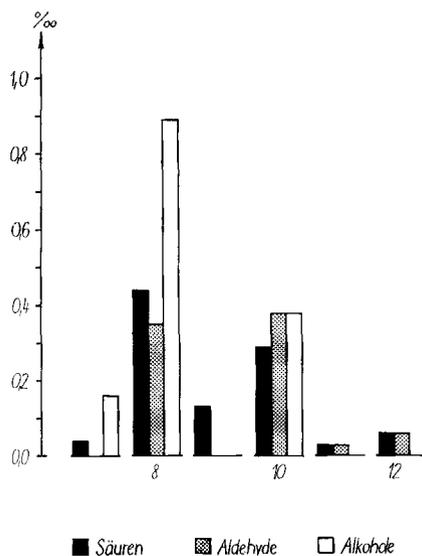


Fig. 2. Verteilung der Paraffin-Abkömmlinge in Abhängigkeit der C-Anzahl

Tabelle 1. *Prozentuelle Analyse des Mandarinenschalen-Öls*

	Identi- fizierte Substanzen %	Anteil (+)-Form %	Nicht identi- fizierte Substanzen %	Destillations- rückstände %
Kohlenwasserstoffe				
<i>A) Monoterpene und Abkömmlinge</i>				
(+)- α -Thujen	0,456	100		
(-)- α -Pinen	2,467	32		
Myrcen	1,189	—		
(-)-Camphen	0,366	38		
(+)- β -Pinen	1,278	83		
<i>p</i> -Cymol	8,156	—		
(+)-Limonen	67,724	96		
γ -Terpinen	9,139	—		
Terpinolen	0,573	—		
<i>B) Sesquiterpene</i>				
(+)-Ylängen	0,008	66		
(-)-Caryophyllen	0,022	2		
(+)-Longifolen	0,012	91		
(+)- γ -Selinen	0,008	74		
(-)- α -Selinen	0,017	0		
C) Mindestens 11 nicht identifizierte Kohlenwasserstoffe			0,219	
D) Destillationsrückstand: Kohlenwasserstoffe				2,055
Sauerstoffhaltige Verbindungen				
<i>A) Alkohole</i>				
<i>a) Fettalkohole</i>				
Heptanol-(1)	0,016	—		
Octanol-(1)	0,089	—		
Decanol-(1)	0,038	—		
<i>b) Monoterpene und Abkömmlinge</i>				
(-)-Sabinen-hydrat (Form A)	0,056	35		
(+)-Linalool	0,245	84		
(-)-Sabinen-hydrat (Form B)	0,110	33		
(+)-Citronellol	0,025	84		
Nerol	0,052	—		
α , α , <i>p</i> -Trimethyl-benzylalkohol	0,031	—		
Geraniol	0,012	—		
(-)-Terpinen-4-ol	0,110	21		
(+)- α -Terpinol	1,110	74		
(\pm)- <i>trans</i> -Carveol	0,041	50		
(?) - <i>cis</i> -Carveol	0,022	?		
<i>c) Diverse</i>				
Benzylalkohol	0,009	—		
Mindestens 43 nicht identifizierte Alkohole			0,229	
Destillationsrückstand: Alkohole				1,776

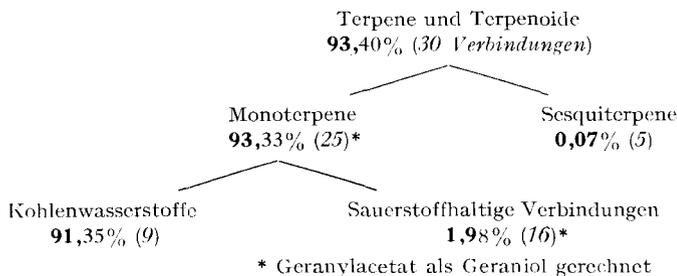
Tabelle 1. (Fortsetzung)

	Identi- fizierte Substanzen %	Anteil (+)-Form %	Nicht identi- fizierte Substanzen %	Destillations- rückstände %
<i>B) Acetate</i>				
1-Decylacetat	0,002	–		
Geranylacetat	0,003	–		
<i>C) Monoterpenoxide</i>				
1,8-Cineol	0,002	–		
<i>D) Aldehyde</i>				
Octanal	0,035	–		
Decanal	0,038	–		
Undecanal	0,003	–		
Dodecanal	0,006	–		
(+)-Perilla-aldehyd	0,050	92		
ein nicht identifizierter Sesquiterpenaldehyd			0,137	
<i>E) Ketone</i>				
(+)-Carvon	0,026	61		
Mindestens 26 nicht identifizierte Substanzen: Ester, Oxide, Ketone, Aldehyde usw.			0,146	
Destillationsrückstand: Ester, Oxide, Ketone, Aldehyde usw.				0,659
<i>F) Wasser</i>				
	0,065	–		
<i>G) Säuren (als Methylester isoliert)</i>				
Önanthensäure	0,004	–		
Caprylsäure	0,044	–		
Pelargonsäure	0,013	–		
(?)-Citronellsäure	0,006	?		
Caprinsäure	0,029	–		
Undecansäure	0,003	–		
Laurylsäure	0,006	–		
Mindestens 7 nicht identifizierte «Säuren»			0,012	
Destillationsrückstand: «Säuren»				0,072
<i>H) Phenole</i>				
Thymol	0,084	–		
Destillationsrückstand: «Phenole»				0,008
<i>I) Basen</i>				
N-Methylantranilsäure-methylester	0,850	–		
Mindestens 3 nicht identifizierte «Basen»			0,003	
Destillationsrückstand: «Basen»				0,034
Zusammenfassung				
48 identifizierte Substanzen	94,650			
Mindestens 93 nicht identifizierte Substanzen			0,746	
Destillationsrückstände				4,604

komponenten nachgewiesen werden. Dies erklärt auch die Vollständigkeit der Analyse der Säuren: von C_7 bis C_{12} konnten alle Homologen in ausreichender Menge isoliert werden.

Die Figur 2 veranschaulicht zwei charakteristische Merkmale der mengenmässigen Verteilung der Paraffinabkömmlinge: einerseits, dass die Kettenlängen C_8 und C_{10} am stärksten vertreten sind; andererseits, dass die Homologen gerader C-Anzahl über diejenigen ungerader C-Anzahl überwiegen. Die etwas unvollständige Analyse der Aldehyde und der Alkohole zeigt, dass die Verteilung dieser homologen Reihen der der Säuren parallel geht.

12. Terpene und Terpenoide. Die weit überwiegende Menge dieser Substanzklasse bilden die Monoterpene.



Die identifizierten Sesquiterpene sind ausnahmslos $C_{15}H_{24}$ -Kohlenwasserstoffe, die Hauptkomponente ist (-)-Caryophyllen. Diese Substanz scheint in bezug auf die Verbreitung unter den *Citrus*-Sesquiterpenen eine analoge Stellung einzunehmen wie das (+)-Limonen unter den *Citrus*-Monoterpenen.

Die im Öl aufgefundenen Monoterpene gehören vier formellen Oxydationsstufen an. Wenn wir die Oxydationsstufe der $C_{10}H_{16}$ -Kohlenwasserstoffe als die *n*-(normale)-Oxydationsstufe bezeichnen, ergeben sich die Bruttoformeln der verschiedenen Oxydationsstufen wie folgt:

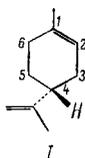
	(- 1)	<i>n</i>	(+ 1)	(+ 2)
Kohlenwasserstoffe	$C_{10}H_{18}$	$C_{10}H_{16}$	$C_{10}H_{14}$	$C_{10}H_{12}$
Alkohole, Äther, Ketone usw.	$C_{10}H_{20}O$	$C_{10}H_{18}O$	$C_{10}H_{16}O$	$C_{10}H_{14}O$
Diole, Oxido-Alkohole usw.	$C_{10}H_{22}O_2$	$C_{10}H_{20}O_2$	$C_{10}H_{18}O_2$	$C_{10}H_{16}O_2$

Die Alkohole einer gegebenen Oxydationsstufe können formell als Hydratationsprodukte der Kohlenwasserstoffe gleicher Oxydationsstufe aufgefasst werden.

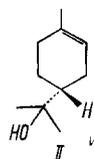
Die Verteilung der identifizierten Monoterpene und Monoterpenoide auf die verschiedenen Oxydationsstufen zeigt die folgende Zusammenstellung:

	(- 1)	<i>n</i>	(+ 1)	(+ 2)	Total (%)
Kohlenwasserstoffe	-	83,19 (8)	8,16 (1)	-	91,35 (9)
Sauerstoffhaltige Verbindungen:					
Alkohole, Oxide, Ketone, Aldehyde,					
Phenole	0,03 (1)	1,70 (8)	0,06 (2)	0,19 (4)	1,98 (15)
Total	0,03 (1)	84,89 (16)	8,22 (3)	0,19 (4)	93,33 (24)

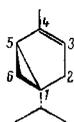
90% der Monoterpene gehören der *n*-Oxydationsstufe an. Die zweitwichtigste Oxydationsstufe ist bei den Monoterpen-Kohlenwasserstoffen die *erste*, während es



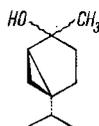
(4*R*)-(+)-Limonen¹⁰⁾
(96% des im Öl vorkommenden
Limonens ist (+)-Form)



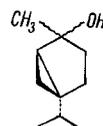
(4*R*)-(+)- α -Terpineol¹⁰⁾
(74% (+)-Form)



(1*S*, 5*S*)-(+)- α -Thujen¹¹⁾
(100% (+)-Form)



(4?, 1*S*, 5*R*)-(-)-¹¹⁾
Sabinenhydrat
(65% (-)-Form)



(4?, 1*S*, 5*R*)-(-)-¹¹⁾
Sabinenhydrat
(67% (-)-Form)

¹⁰⁾ Über konfigurative Beziehungen zwischen Monoterpenen vgl. z.B. die beiden zusammenfassenden Arbeiten: A. J. BIRCH, *Annu. Rep. Progr. Chem. (London)* **47**, 192 (1950); D. ARIGONI, Dissertation ETH Zürich 1956, Prom. Nr. 2456, S. 52. Jene Monoterpene, deren absolute Konfiguration in diesen Arbeiten nicht enthalten ist, sind am entsprechenden Ort durch Fussnoten, die auf neuere Arbeiten Bezug nehmen, gesondert beschrieben. – Für die Numerierung der Monoterpen-Gerüste hielten wir uns an die IUPAC 1957 Rules, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5545 (1960). Die Bezeichnung der absoluten Konfiguration erfolgte auf Grund der Konvention von R. S. CAHN, C. K. INGOLD & V. PRELOG, *Experientia* **12**, 81 (1956).

¹¹⁾ T. NORIN (*Acta chem. scand.* **16**, 640 (1962)) überführte das (+)-Sabinol ($[\alpha]_D = +8,3^\circ$; erhalten aus Sabinylacetat, das aus Sabina-Öl (*Juniperus Sabina* L.) isoliert wurde) in die (+)- α -Methyl- α -isopropyl-bernsteinsäure. Diese Säure weist die gleiche absolute Konfiguration auf wie die (+)- α -Isopropyl-bernsteinsäure (J. PORATH, *Ark. Kemi* **7**, 385 (1949)), die ihrerseits durch die Quasi-Racemat-Methode mit der (+)-Äpfelsäure, deren absolute Konfiguration bekannt ist, verknüpft worden ist (A. FREDGA & E. LESKINEN, *Ark. Kemi, Mineral., Geol.* **19B**, No 1 (1944)). Durch die Überführung von (+)-Sabinol gleicher Herkunft ($[\alpha]_D = +5,6^\circ$) in (-)- α -Thujen (A. J. BIRCH, *J. chem. Soc.* **1945**, 812) liegt die absolute Konfiguration an C-1 (und zwangsläufig an C-5) des α -Thujens fest. T. NORIN (*loc. cit.*) kommt auf Grund nicht näher umschriebener Beziehungen zum gleichen Resultat. – Aus (+)-Sabinen wird durch Oxydation mit Permanganat/Perjodat (-)-Sabinaketon erhalten (O. WALLACH, *Liebigs, Ann. Chem.* **359**, 266 (1908); vgl. auch R. V. LEMIEUX & E. VON RUDLOFF, *Canad. J. Chemistry* **33**, 1701 (1955)). Das gleiche Produkt erhielten wir durch Osmium-(VIII)-oxid/Perjodat-Abbau des (+)-Sabinens (Diplomarbeit von I. FELNER-CABOGA, ETH Zürich, 1962). Das (-)-Sabinaketon liefert mit Methylmagnesiumbromid zwei diastereomere Sabinenhydrate [A und B]:

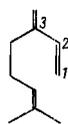
$$\begin{aligned} \text{A: Smp. } 59\text{--}60^\circ; [\alpha]_D^{25} &= +31^\circ; I_{190}^A = 1086; I_{190}^P = 1351 \\ \text{B: Smp. } 36\text{--}37^\circ; [\alpha]_D^{25} &= +47^\circ; I_{190}^B = 1115; I_{190}^P = 1418 \end{aligned}$$

(O. WALLACH, *Liebigs, Ann. Chem.* **357**, 65 (1907) [Verb. B]; DALY, GREEN & EASTMAN¹⁶⁾ [Verb. A und B]), die sich voneinander in der relativen Konfiguration der Hydroxylgruppen an C-1 unterscheiden. T. NORIN (*loc. cit.*) schreibt dem (+)-Sabinen an C-4 die gleiche Konfiguration wie dem (+)-Sabinol zu, da beide Verbindungen bei der Oxydation zu (+)-Thujadi-carbonsäure abgebaut werden (F. W. SEMMLER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **35**, 2047 (1902)). – Aus diesen Beziehungen folgt, dass (-)- α -Thujen, (+)-Sabinen, (+)-Sabinol, (-)-Sabinaketon, (+)-Sabinenhydrat [Form A] und (+)-Sabinenhydrat [Form B] an C-1 die gleiche Konfiguration aufweisen. Die relative Stellung der Hydroxylgruppen in den Sabinenhydraten scheint noch nicht mit Sicherheit bewiesen zu sein.

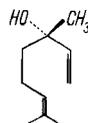
die *zweite* bei den sauerstoffhaltigen Verbindungen ist, bei denen interessanterweise die erste Oxydationsstufe praktisch fehlt. Die erste Oxydationsstufe der Kohlenwasserstoffe ist durch eine einzige Substanz, *p*-Cymol, vertreten. Diese Verbindung kann aus verschiedenen Monoterpen-Kohlenwasserstoffen der *n*-Oxydationsstufe durch Dehydrierung entstehen, der Gehalt an *p*-Cymol wächst auch beim Lagern der *Citrus*-Öle an.

Als die drei charakteristischen Gruppen können also: 1. die *n*-Oxydationsstufe der Kohlenwasserstoffe, 2. die *n*-Oxydationsstufe der sauerstoffhaltigen Verbindungen, schliesslich 3. die *zweite* Oxydationsstufe der sauerstoffhaltigen Verbindungen angesehen werden.

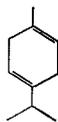
Die Alkohole der Gruppe 2 (*n*-Oxydationsstufe), die sich aus den Kohlenwasserstoffen der Gruppe 1 durch formelle Hydratation ableiten lassen, weisen die gleiche absolute Konfiguration auf wie die entsprechenden Kohlenwasserstoffe (vgl. I und II sowie III, IVA und IVB).



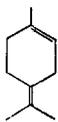
V
Myrcen



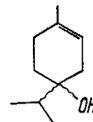
(3S)-(+)-Linalool¹²⁾
(84% (+)-Form)



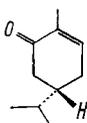
VII
 γ -Terpinen



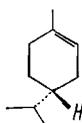
VIII
Terpinolen



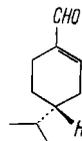
(4?)-(-)-Terpinen-4-ol¹³⁾
(79% (-)-Form)



(4S)-(+)-Carvon¹⁰⁾
(61% (+)-Form)



I



(4R)-(+)-Perilla-aldehyd¹⁴⁾
(92% (+)-Form)

¹²⁾ R. H. CONFORTH, J. W. CONFORTH & V. PRELOG, Liebigs Ann. Chem. 634, 197 (1960).

¹³⁾ Die absolute Konfiguration des Terpinen-4-ols scheint nicht bekannt zu sein.

¹⁴⁾ F. W. SEMMLER & B. ZAAR (Ber. deutsch. chem. Ges. 44, 52 (1911)) reduzierten (-)-Perilla-aldehyd ($[\alpha]_D = -146^\circ$) mit Zinkstaub in Eisessig zu (-)-Perilla-alkohol ($[\alpha]_D = -68,5^\circ$; vgl. auch H. SCHMIDT, Chem. Ber. 83, 200 (1950)). Aus (+)-Limonen ($[\alpha]_D = +103^\circ$) erhielt H. SCHMIDT (*loc. cit.*) durch Oxydation mit Selenioxyd in Äthanol den (+)-Perilla-alkohol ($[\alpha]_D = +89,7^\circ$); somit gehören Limonen, Perilla-alkohol und Perilla-aldehyd mit gleichem Drehsinn konfigurativer den gleichen Reihen an (vgl. auch Y. R. NAVES & A. V. GRAMPOLOFF, Bull. Soc. chim. France 1960, 37).

Ebenso stimmt die absolute Konfiguration des (+)-Limonens (I) an C-4 mit jenen der im Öl in Überschuss vorhandenen Enantiomeren (X, XI) von Carvon und Perilla-aldehyd (Gruppe 3; 2. Oxydationsstufe).

Hingegen ist bemerkenswert, dass die absolute Konfiguration des im Öl vorkommenden α -Pinens der des β -Pinens entgegengesetzt ist.



(1*S*, 5*S*)-(-)- α -Pinen¹⁰⁾
(68% (-)-Form)



(1*R*, 5*R*)-(+)- β -Pinen¹⁵⁾
(83% (+)-Form)

Der typische Geruch der Mandarinen wird durch ein Gemisch der angeführten: a) Paraffin-Abkömmlinge, b) sauerstoffhaltigen Terpene (und Terpenoide) und c) Diverse nahezu naturgetreu wiedergegeben. Keine dieser Verbindungen ist der alleinige Träger des Geruchs, doch werden bereits durch Mischen von *N*-Methyl-anthranilsäure-methylester mit Thymol im geeigneten Verhältnis Nuancen erzielt, die an den Geruch der Mandarine erinnern*).

Beachtenswert ist, dass unbekannte Verbindungen im Öl nicht in nennenswerter Menge vorkommen. Verhältnismässig selten wurden die beiden Sabinenhydrate¹⁶⁾ 17) und der α, α, p -Trimethyl-benzylalkohol¹⁸⁾ aus natürlichen Quellen isoliert. Diese Tatsache könnte zum Teil auf die Unbeständigkeit dieser Alkohole gegen Säuren zurückzuführen sein. Im Gegensatz zu anderen *Citrus*-Ölen scheint für das Mandarinschalen-Öl die Präsenz von α -Thujen typisch zu sein.

Diese Arbeit wurde von der Firma FIRMENICH & CIE., Genf, unterstützt. Wir danken Fräulein Dr. D. FELIX und den Herren Dr. M. DIETRICH, Dr. N. NICOLAIDES, Dr. G. OHLOFF, Dr. M. STOLL und J. WEBER, dass sie uns Referenzsubstanzen zur Verfügung stellten. Unser Dank geht auch an Fräulein J. BARIZZI und Herrn C. E. PIEPER für die Mithilfe bei den gas-chromatographischen Arbeiten.

2. Experimenteller Teil

mitbearbeitet von E. Baumann

21. Vortrennung des Öls

211. Abtrennung der leichtflüchtigen Teile durch Destillation. 5 kg Mandarinschalen-Öl wurden auf dem Wasserbade bei 0,3 Torr zum Sieden erhitzt. Nach 15 Minuten wurde die Destillation abgebrochen; in den zwei als Vorlagen dienenden Kühlspiralen (-80°) fand man 23,34 g Destillat, das sich in zwei Schichten trennte. Nach Zugabe von 1 g Kaliumcarbonat wurde der wässrige Teil abgetrennt: 4,21 g – 1,00 g = 3,21 g wässrige Phase, 20,13 g ölige Phase. Letztere wurde in einem VIGREUX-Kolben destilliert; bei Normaldruck (Badtemperatur bis 100°) erhielt man kein

¹⁵⁾ Bei der Hydrierung des (-)- α -Pinens und des (-)- β -Pinens mit Platinschwarz entsteht (-)-*cis*-Pinan (A. LIPP, Ber. deutsch. chem. Ges. 56, 2098 (1923); *ibid.* 63, 412 (1930)); das bedeutet, dass die beiden linksdrehenden Pinene an C-5 dieselbe absolute Konfiguration aufweisen. Zum gleichen Resultat gelangten G. OHLOFF & E. KLEIN, (Tetrahedron 18, 37 (1962)), indem sie zeigten, dass das aus (-)- β -Pinen durch alkalische Permanganat-Oxydation gewonnene (+)-Nopinon mittels Methylmagnesiumbromid in das (-)-*trans*-Pinanol-(2) übergeführt werden kann, welch letzteres auch aus (-)- α -Pinen zugänglich ist.

¹⁶⁾ J. W. DALY, F. C. GREEN & R. H. EASTMAN, J. Amer. chem. Soc. 80, 6330 (1958).

¹⁷⁾ R. NICOLETTI & L. BAIOCCHI, Ann. Chimica 51, 1265 (1961).

¹⁸⁾ P. EPPLE & S. RUHEMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 294 (1926).

*) Zum Patent angemeldet.

Destillat. Bei 12 Torr destillierten einige ml über (Siedebereich 35–50°); das analytische Gas-Chromatogramm zeigte, dass keine leichtflüchtigen Komponenten in isolierbaren Mengen darin enthalten waren (erste fassbare Komponente: $I_{130}^A = 933$: α -Thujen); ebenso wurden gas-chromatographisch in der wässrigen Phase ausser Wasser keine isolierbaren Substanzen festgestellt. In der Folge wurden die leichtflüchtigen Teile (ohne Wasser) wieder dem Öl zugeführt.

212. Abtrennung der sauren und basischen Anteile. Die hier beschriebenen Operationen wurden rasch und unter Zusatz von Eis durchgeführt.

«Säuren»: 1996,7 g des aus der vorangehenden Operation gewonnenen Öls wurden dreimal mit je 100 ml 2N Sodalösung ausgeschüttelt. Den wässrigen Teil säuerte man mit 5N Salzsäure auf pH = 1 an und extrahierte dreimal mit 200 ml Methylenchlorid/Chloroform (1 : 1); 3,71 g saure Anteile.

«Phenole»: In gleicher Weise wurde das Öl dann mit drei Portionen (je 100 ml) 2N Natronlauge ausgeschüttelt; da Emulsionen auftraten, wurden ca. 21 Äther zugesetzt. Die Extraktion der angesäuerten wässrigen Phase mit Methylenchlorid/Chloroform lieferte 0,16 g eines dunkelbraunen Öls.

«Basen»: Zur Abtrennung der basischen Anteile wurde die ätherische Öllösung anschliessend mit je 100 ml 2N Salzsäure dreimal ausgeschüttelt und dann mit destilliertem Wasser und gesättigter Kochsalzlösung neutral gewaschen. Aus der salzsauren Phase, die mit 5N Natronlauge auf pH = 10 eingestellt worden war, erhielt man durch Extraktion mit Methylenchlorid-Chloroform 1,28 g basische Anteile. Die Isolierung des Neutralteils nahm ca. 8 Stunden in Anspruch. Die Abtrennung der Lösungsmittel erfolgte auf dem Wasserbade unter Verwendung von VIGREUX-Kolonnen.

213. Auftrennung des Neutralteils (Gruppenverdrängungs-Chromatographie). Nach dem Abdestillieren des Äthers auf dem Wasserbade (Normaldruck) unter Verwendung von zwei VIGREUX-Aufsätzen wurde der Neutralteil (1960 g) in vier Ansätzen in die drei Gruppen $M\alpha$, $M\beta$ und $M\gamma$ zerlegt:

Ansatz	Neutralteil [g]	Silicagel [g]	Pentan [ml]	Chlorpropan-(1) [ml]	Methanol [ml]
1	344	173	320	300	740
2*)	602	365	750	750	1700
3	608	360	700	700	1100
4	406	388	510	490	800

*) nachfolgend ausführlich beschrieben.

Die einander entsprechenden Fraktionen aus den vier Chromatogrammen wurden gruppenweise (α , α' , β , γ) vereinigt.

Gruppenverdrängungs-Chromatographie. Bei der Verdrängungschromatographie, wie sie zur Vortrennung des Neutralteils ätherischer Öle angewendet wird, zerlegt man das auf der Trennsäule adsorbierte Gemisch mit Hilfe zweier Lösungsmittel (den sog. Verdrängern) stark verschiedener Elutionswirkung (z. B. Pentan, Hexan, Petroläther usw./Methanol, Äthanol, Äthylacetat usw.) in zwei Gruppen; das erste Lösungsmittel enthält die Kohlenwasserstoffe, das zweite alle übrigen Verbindungen¹⁹⁾. Wir versuchten nun, den Neutralteil durch die Verwendung eines zusätzlichen Verdrängers weiter zu unterteilen. Dies gelang durch den Einsatz von Chlorpropan-(1) als zweiter Verdränger, das nicht stärker als alle, sondern nur stärker als gewisse im Gemisch enthaltene Verbindungsgruppen adsorbiert wird. Es zeigte sich, dass dieses Lösungsmittel die Alkohole eines Gemisches kaum eluiert; diese werden erst mit Methanol aus der Säule verdrängt.

Zur Ermittlung der experimentellen Bedingungen chromatographierte man in Vorversuchen ein Gemisch, bestehend aus drei typischen Öl-Bestandteilen: Limonen, Decanal und Citronellol; als Verdränger wurden Pentan, Chlorpropan-(1) und Methanol verwendet. Der Elutionsverlauf wurde durch Messung der Brechungsindices der Fraktionen verfolgt. Bei den ersten Versuchen wurde das als Adsorbens verwendete Silicagel in Pentan aufgeschlämmt in die Säule eingebracht,

¹⁹⁾ J. M. MILLER & J. G. KIRCHNER, *Analyt. Chemistry* 24, 1480 (1952).

das zu trennende Gemisch in wenig Pentan gelöst aufgezogen und dann absteigend eluiert. Bei dieser Arbeitsweise zeigte es sich, dass der Übergang zwischen Pentan und Chlorpropan-(1) in Form einer breiten, mehrere Fraktionen umfassenden Zone erfolgte (langsamer stetiger Anstieg der Brechungsindices), während zwischen Chlorpropan-(1) und Methanol eine scharfe Front auftrat. Aus diesem Befund schlossen wir, dass sich dann eine scharfe Front ausbildet, wenn der Eluent mit der höheren Dichte sich in der Säule unter dem spezifisch leichteren befindet. Chromatogramme, die in der Folge in aufsteigender Richtung durchgeführt wurden, bestätigten diese Vermutung: Der scharfe Übergang trat nun zwischen Pentan und Chlorpropan-(1) auf, während zwischen Chlorpropan-(1) und Methanol eine breite Übergangszone festgestellt wurde. Daraufhin konstruierten wir eine drehbare Säule, welche gestattete, die Strömungsrichtungen während eines Chromatogrammes so zu wählen, dass sich die spezifisch schwere Flüssigkeit immer unter der leichteren befand. Es ergab sich also folgender Verlauf:

1. Aufsteigendes Aufziehen des Öls ($d_{20} = 0,8 \text{ g/cm}^3$) auf die trockene Säule
2. Absteigendes Verdrängen der Gruppe α mit Pentan ($d_{20} = 0,626 \text{ g/cm}^3$)
3. Aufsteigendes Verdrängen der Gruppe β mit Chlorpropan-(1) ($d_{20} = 0,890 \text{ g/cm}^3$)
4. Absteigendes Verdrängen der Gruppe γ mit Methanol ($d_{20} = 0,793 \text{ g/cm}^3$).

Die drei Testsubstanzen wurden bei dieser Arbeitsweise sauber getrennt, Limonen erschien in der mit Pentan verdrängten Gruppe α , Decanal in der mit Chlorpropan-(1) verdrängten Gruppe β und Citronellol in der Gruppe γ ; die Verdrängung erfolgte mit der Lösungsmittel-Front, man erhielt konzentrierte Lösungen. Bei der Aufteilung des Mandarinenschalen-Öl-Neutralteils mit Hilfe dieser Gruppenverdrängungs-Chromatographie erzielten wir befriedigende Trennungen zwischen den Gruppen, doch erschienen einige Vertreter der Gruppe α (Limonen [Hauptkomponente], *p*-Cymol und Terpinolen) in geringer Menge auch in der Gruppe β , und einige der Gruppen β zugehörigen Substanzen in Spuren auch in der Gruppe γ (Carvon, Perilla-aldehyd, 1,8-Cineol).

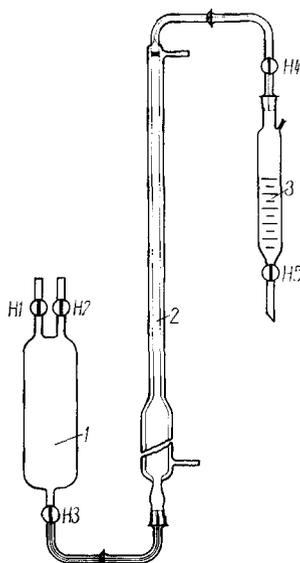


Fig. 3. Apparatur für Verdrängungschromatographie

Säure-gewaschener Celite, den wir als Trägermaterial für unsere gas-chromatographischen Trennsäulen verwenden, zeigt bei den Apiezon-L-Kolonnen eine gewisse katalytische Aktivität, die sich durch Dehydratisierung empfindlicher Alkohole äussert; bei dem mit Emulphor-0 (einem Polyäther) belegten Kolonnenmaterial wurden keine solchen Zersetzungen beobachtet, was durch die Blockierung der «sauren» Zentren des Celites durch die Polyäther-Molekeln erklärt werden kann. Um nun der Zersetzung labiler Verbindungen an dem bei der Gruppenverdrängung als

Adsorbens verwendeten Silicagel vorzubeugen, imprägnierten wir dieses mit Emulphor-0. Das so vorbehandelte Adsorbens erwies sich in der Folge bei fast unveränderter Adsorptionscharakteristik katalytisch als inaktiv, es wurden keinerlei Zersetzungs- oder Umlagerungs-Reaktionen beobachtet.

Beispiel eines Gruppenverdrängungs-Chromatogramms. – *Vorbereitung des Adsorbens.* Als Adsorbens wurde Silicagel verwendet, das durch Einblasen von Luft entstaubt war. 4000 g des so behandelten Adsorbens wurden in einem Becherglas mit 8 l Methanol aufgeschlämmt; unter kräftigem Rühren wurde eine Lösung von 48 g Emulphor-0 in 200 ml Methanol zugemischt. Nach einer Stunde wurde das Silicagel auf einer Nutsche vom Methanol getrennt und portionenweise mit insgesamt 4 l Methanol gewaschen. Das Adsorbens wurde dann im Vakuum-Trockenschrank bei 125° während 12 Std. (12 Torr) getrocknet; das Filtrat und die Waschflüssigkeit wurden destilliert: 19,2 g Destillationsrückstand; daraus ergibt sich eine durchschnittliche Belegung des Silicagels mit Emulphor-0 von 0,7%.

Durchführung des Chromatogramms (vgl. Fig. 3). Zur Befestigung des Chromatographierrohres wurde eine Stativ-Konstruktion²⁰⁾ verwendet, die es erlaubte, das Rohr um eine Querachse zu drehen; das Vorratsgefäß [1] und die Bürette [3] am Ausfluss des Rohres waren durch Kugelschliffe derart mit dem Chromatographierrohr verbunden, dass sie beim Drehen des Rohres immer in aufrechter Stellung stehen blieben. Diese Einrichtung gestattete es, wahlweise auf- oder absteigend zu chromatographieren.

Das unten verjüngte, mit Kühlmantel versehene Chromatographierrohr [2] wurde unter Klopfen mit 365 g des deaktivierten Adsorbens gefüllt und dieses mit einem Pfropfen Glaswatte fixiert. Nachdem das Rohr während 12 Std. bei 0,01 Torr evakuiert worden war (Hahn [2] und [4] geschlossen, Vakuum-Anschluss bei [H 1]), wurde der Hahn [3] geschlossen, das Rohr um 180° gedreht (wie in Fig. 3 dargestellt), und in das Vorratsgefäß [1] 602 g Neutralteil eingefüllt. Der Hahn [3] wurde nun vorsichtig geöffnet, worauf das Öl langsam von unten ins Rohr einströmte (Steiggeschwindigkeit im dicken Rohrteil ca. 1 cm/min). Zur Vermeidung einer Überhitzung durch freiwerdende Adsorptionsenergie wurde durch den Mantel des Rohres ein Strom kalter Luft geleitet. Im untersten Teil des Rohres entstand während der Füllung eine ca. 4–5 cm hohe intensiv gelbgefärbte Zone; darüber war die Säule farblos. Nachdem das Rohr vollständig mit Öl gefüllt war (Dauer des Füllvorganges ca. zwei Stunden), wurde der Hahn [3] geschlossen. Im Vorratsgefäß waren noch etwa 100 ml Öl verblieben. Die Säule wurde nun um 180° gedreht, das Vorratsgefäß bei [H 1] unter einen Stickstoffdruck von ca. 0,2 atü gesetzt (Hahn [4] offen; [H 5] und [H 2] geschlossen) und durch Öffnen des Hahns [3] das Chromatogramm in Gang gebracht. Zur Entnahme und Messung der Fraktionen (10–50 ml) diente die am Ausfluss des Rohres angebrachte

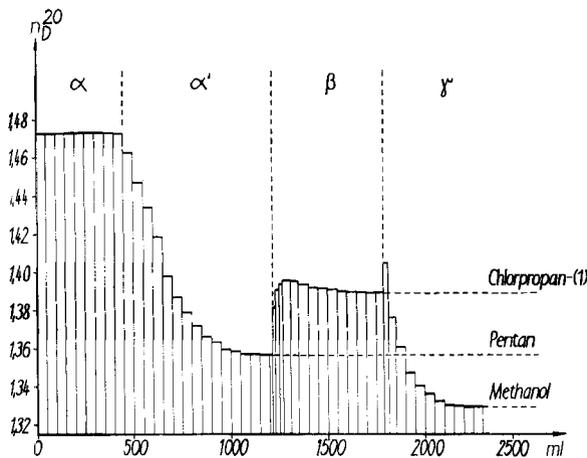


Fig. 4. Verlauf eines Verdrängungschromatogramms

²⁰⁾ Wir danken Herrn Dr. E. PALLUY für die Konstruktion des Stativs.

Bürette [3]. Von jeder Fraktion wurde der Brechungsindex gemessen. Die Ausflussgeschwindigkeit wurde mittels des Stickstoffdruckes im Vorratsgefäß auf ca. 5 ml/min einreguliert. Nachdem das Ölniveau im Vorratsgefäß bis zum Hahn abgesunken war, wurden die Hähne [3] und [4] geschlossen, die Stickstoffzufuhr unterbrochen und ins Vorratsgefäß 650 ml Pentan eingefüllt; dann wurde weiter chromatographiert. In der gleichen Weise wurde nach dem Pentan 650 ml Chlorpropan-(1) und nach diesem 1700 ml Methanol nachgefüllt, wobei mit Chlorpropan-(1) aufsteigend und mit Methanol absteigend chromatographiert wurde. Die verwendeten Verdrängermengen wurden so gewählt, dass am Ende einer Elutionsperiode der Brechungsindex des Eluenten jenen des reinen Lösungsmittels annähernd erreichte. In Figur 4 ist der Verlauf der Elution graphisch dargestellt.

Infolge dieser Arbeitsweise erschienen die Kohlenwasserstoffe (Gruppe α), die den Hauptanteil dieses Öls ausmachen, zu Beginn des Chromatogramms in unverdünnter Form am Kolonnenausgang (Fraktion 1–9). Die lösungsmittelhaltigen Fraktionen wurden innerhalb der Gruppen (α' , β , γ) vereinigt und unter Verwendung eines VIGREUX-Aufsatzes auf dem Wasserbade bei Normaldruck vom Lösungsmittel getrennt. Die vom Lösungsmittel befreite Gruppe α' wurde der Gruppe α zugegeben.

214. Zusammenfassung der Vortrennung. Nach der Vortrennung lagen die einzelnen Gruppen als Lösungen vor. Das Lösungsmittel wurde vorsichtig auf dem Wasserbad abgedampft, die beiden Gruppen: «Säuren» (MS) und «Phenole» (MP) mit Diazomethan behandelt. Die nachfolgende Destillation (vgl. Abschnitte 221 ... 226) lieferte das Ausgangsmaterial für die gas-chromatographische Auftrennung. Diese Destillationsfraktionen enthielten noch kleine Reste Lösungsmittel (vgl. 225 und 226), die für die prozentuelle Analyse in Abzug gebracht wurden. Ausserdem mussten die höhersiedenden Anteile der Gruppe $M\alpha$, die noch Alkohole enthielten, wieder einer Gruppentrennung unterzogen werden; die Alkohole wurden der Gruppe $M\gamma$ zugegeben (vgl. 224/2). Nach diesen Operationen errechnen sich folgende Zahlen, die als Grundlage der quantitativen Analyse dienen:

		Symbol	Prozent des Öls
Wasser	1,284 g	–	0,065
«Säuren»	3,714 g	MS	0,189
«Phenole»	0,156 g	MP	0,008
«Basen»	1,282 g	MB	0,065
Gruppe α	1758,69 g	$M\alpha$	99,673*)
Gruppe β	39,87 g	$M\beta$	
Gruppe γ	75,86 g	$M\gamma$	
Summe	1880,656 g		
Verlust	117,3 g		

*) 1960,0 g vor dem Chromatographieren. Die Prozente der Gruppen $M\alpha$ (93,529%), $M\beta$ (2,120%) und $M\gamma$ (4,024%) wurden auf den Neutralteil bezogen berechnet (vgl. Fig. 1: Blockschema).

22. Isolierung der einzelnen Komponenten

Im folgenden ist die Isolierung und Identifikation der einzelnen Komponenten beschrieben. Die Arbeitsmethodik der Auftrennung sowie die Bezeichnung der Komponenten ist unter 220 erläutert. Die Bedeutung der abgekürzten Schreibweise der Identifikation ist wie folgt:

GC bedeutet gas-chromatographische Daten, I_{190}^A ist der Retentionsindex an der stationären Phase Apiezon-L bei 190°, I_{190}^P an Emulphor-0 bei der gleichen Temperatur.

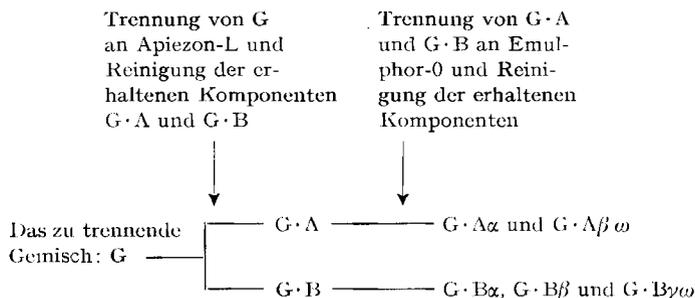
EA bedeutet, dass die Elementaranalyse (C, H evtl. N) in einer Fehlergrenze von 0,2% der Elementarformel entsprach.

IR, UV, KR und MS bedeuten, dass das IR.-Absorptionsspektrum, UV.-Absorptionsspektrum, Kernresonanzspektrum, bzw. das Massenspektrum deckungsgleich war mit dem der Referenzsubstanz.

Für die Aufnahme der Spektren sowie für die Bestimmung der übrigen physikalischen Daten vgl. Abschnitt 230.

220. Arbeitsmethodik der präparativ gas-chromatographischen Auftrennung. – *Apparatur:* Der für die Trennung verwendete Gas-Chromatograph wurde früher beschrieben²¹⁾. Die Dosierung des zu trennenden Gemisches erfolgte manuell vermittle einer Injektionsspritze durch eine Serum-Gummikappe in eine kleine Glaskammer am Säulen-anfang; dieser Verdampfer hatte die Temperatur des Kolonnen-thermostaten. Zur Fraktionsentnahme am Detektor-Ausgang dienten rotierende Kühlvorlagen aus Glas²²⁾.

Stationäre Phasen und Bezeichnung der Komponenten: Wir verwendeten für die gas-chromatographischen Trennungen durchwegs zwei stationäre Phasen: Apiezon-L als «apolare» Phase und Emulphor-0²³⁾ als «polare» Phase. In der Regel wurde das zu trennende Gemisch *zuerst an Apiezon-L in Fraktionen zerlegt*. Die Trennung an dieser stationären Phase wurde nur bei deutlichen Minima im Chromatogramm vorgenommen; Pike, die ersichtlich mehrere Komponenten enthielten, die jedoch nur schlecht getrennt waren, wurden als *eine «Apiezon-L»-Fraktion* genommen. Die so erhaltenen Fraktionen wurden in einem oder mehreren weiteren Trennschritten an der gleichen stationären Phase von den Nachbarfraktionen gereinigt; man erhielt so die «apolar»-reinen Fraktionen. Diese Fraktionen bezeichneten wir mit grossen lateinischen Buchstaben, denen das Symbol der Gruppe, aus der die Fraktion isoliert worden war, vorangestellt wurde. Die weitere Trennung erfolgte an Emulphor-0; diese Fraktionen, in der Regel reine Substanzen, wurden zusätzlich mit kleinen griechischen Buchstaben bezeichnet. Die letzte Fraktion einer Trennung an Emulphor-0 wurde ausserdem noch mit dem Buchstaben ω versehen. Diese Symbolik zeigt den Weg der Isolierung einer Komponente eindeutig an: z. B. $M\beta \cdot G\epsilon\omega$ (Thymol) bedeutet, dass die Fraktion G als siebte Fraktion an Apiezon-L aus der Gruppe β des Neutralteils isoliert wurde; an Emulphor-0 zerfiel die Fraktion G in weitere fünf Fraktionen, von welchen die fünfte und letzte ($G\epsilon\omega$) als Thymol identifiziert wurde. Die Auftrennung der einzelnen Gruppen wurde mit diesen Symbolen in Form von Stammbäumen dargestellt; z. B.:



Die genaue experimentelle Durchführung einer gas-chromatographischen Trennung wird im folgenden Beispiel beschrieben.

Beispiel der Isolierung zweier Komponenten ($M\alpha 1 \cdot B\alpha$ und $M\alpha 1 \cdot B\beta\omega$) aus einer Destillationsfraktion. – Isolierung der «apolar-reinen» Komponente $M\alpha \cdot B$. Arbeitstemperatur: 170,2°. Trennsäule: Pyrex-Glas, Länge = 220 cm, i. \varnothing = 1,5 cm. Füllung: Apiezon-L auf Celite (Korngrösse 300–400 μ , imprägniert mit 2% Soda); Gewichtsverhältnis: 40/60.

Aufgetrennt wurde die Destillationsfraktion 4 der Gruppe $M\alpha 1$. Die Figur 5 zeigt das Schreiberdiagramm der Auftrennung; die Punkte deuten die Fraktionswechsel an.

0,7 ml des Gemisches wurde in eine 1 ml fassende, mit einer 10 cm langen Hohnnadel (\varnothing ca. 1 mm) versehene Injektionsspritze eingesaugt und bei einem Trägergas-Strom von 80 ml/min

²¹⁾ E. HEILBRONNER, E. KOVÁTS & W. SIMON, *Helv.* 40, 2410 (1957); E. KOVÁTS, W. SIMON & E. HEILBRONNER, *Helv.* 41, 275 (1958).

²²⁾ A. WEHRLI & E. KOVÁTS, *J. Chromatogr.* 5, 313 (1960).

²³⁾ «Apiezon-L»: ein Hochvakuumfett, bestehend hauptsächlich aus Paraffin-Kohlenwasserstoffen (SHELL OIL COMPANY); «Emulphor-0»: Polyäthylenglycol einseitig veräthert mit Octadecanol (BASF, Ludwigshafen, Deutschland).

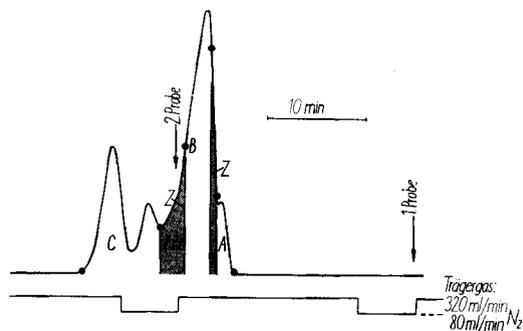


Fig. 5. Auftrennung der Destillationsfraktion 4 der Gruppe $M\alpha$ an Apiezon-L: Isolierung der Komponenten A und B

langsam und stetig in die Apparatur eingespritzt. Nach etwa zwei Minuten wurde der Stickstoffstrom auf 320 ml/min erhöht und der Fraktionssammler in Betrieb gesetzt (zur Vermeidung von Geruchsbelästigungen durch leichtflüchtige Spurenkomponenten); die vorgelegte Kühlfalle V diente zum Auffangen der zu verwendenden Fraktionen. Nach ca. 20 Minuten erschien der erste Pik. Die Fraktionen A, B und C wurden wie in der Figur angedeutet entnommen. Zwischen A und B, bzw. B und C wurde die Zwischenfraktion Z (0,2 ml) aufgefangen, die mit der nächsten Charge Ausgangsmaterial (0,5 ml) nach der oben beschriebenen Weise wiederum in die Apparatur eingespritzt und in gleicher Weise in Fraktionen zerlegt wurde. In insgesamt 24 Chargen trennte man 10,5 g des Gemisches; die Zwischenfraktion Z des letzten Durchschubs wurde verworfen. Man erhielt: 973 mg der Fraktion A, die zu dem aus den tieferen Destillationsfraktionen erhaltenen A-haltigen Gemisch gegeben wurde; 6831 mg der Fraktion B, die an analytischen Gas-Chromatographen²⁴⁾ untersucht wurde; 185 mg der Fraktion C, die der Destillationsfraktion 5 zugeführt wurde. Gesamtausbeute: 78%.

Das analytische Gas-Chromatogramm der Fraktion B zeigte an Apiezon-L nur einen Pik, der mit ca. 2% der Komponente A verunreinigt war; auf die Abtrennung dieser Verunreinigung an Apiezon-L wurde verzichtet. An Emulphor-0 zerfiel B in zwei ungefähr gleich grosse, ziemlich gut getrennte Pике.

Isolierung der Substanzen $M\alpha \cdot B\alpha$ und $M\alpha \cdot B\beta$ aus der «apolar-reinen» Fraktion $M\alpha \cdot B$ durch Chromatographieren an Emulphor-0. Arbeitstemperatur: 160,5°. Trennsäule: Pyrex-Glas, Länge 220 cm, i. $\varnothing = 1,5$ cm. Füllung: Emulphor-0 auf Celite (Korngrösse 300–400 μ), Gewichtsverhältnis 40 : 60.

In der oben beschriebenen Weise wurde 0,6 ml der Fraktion B eingespritzt. Figur 6 zeigt das Chromatogramm der Fraktion $M\alpha \cdot B$ an Emulphor-0. Das Gemisch wurde, wie in der Figur ange-

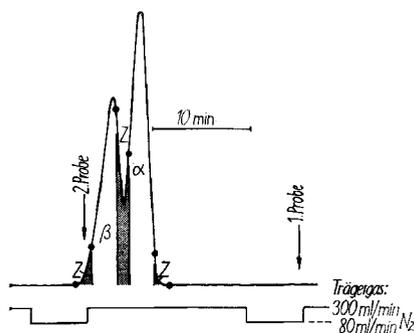


Fig. 6. Auftrennung von $M\alpha \cdot B$ an der stationären Phase Emulphor-0

²⁴⁾ P. TÓTH, E. KUGLER & E. KOVÁTS, *Helv.* 42, 2519 (1959).

deutet, in drei Fraktionen geteilt, von denen Z (0,15 ml) jeweils mit 0,45 ml der Fraktion B wieder eingespritzt wurde. Das Einführen der nächsten Charge erfolgte nach dem Wechsel zwischen β und Z. Auf diese Weise wurde die Gesamtmenge von B in insgesamt 16 Durchschüben aufgetrennt. Die letzte Zwischenfraktion wurde verworfen (222 mg). Im gesamt isolierte man 2787 mg α und 2491 mg $\beta \omega$ (Gesamtausbeute: 80,5%). Die Fraktion α zeigte bei der Reinheitsprüfung an beiden stationären Phasen nur geringfügige Verunreinigungen (weniger als 1%); sie wurde nicht weiter gereinigt. Die Fraktion β enthielt noch ca. 5% der Komponente $B\alpha$, die in einer Nachreinigung an Emulphor-0 abgetrennt wurde.

Nachreinigung der Substanz $M\alpha \cdot B\beta \omega$. Arbeitsbedingungen wie vorhin; erste Charge 0,5 ml der Fraktion β . Die Fraktionswechsel sind aus der Figur 7 ersichtlich. Die neue Probenaufgabe (0,15 ml + 0,35 ml) erfolgte nach dem Wechsel zwischen β und Z; insgesamt 8 Chargen. Die letzte Zwischenfraktion wurde verworfen. Man erhielt 1378 mg der Fraktion β , die übrigen Fraktionen wurden nicht weiter aufgearbeitet, da von $B\alpha$ eine ausreichende Menge zur Verfügung stand und in Z keine andern Komponenten als $B\alpha$ und $B\beta$ enthalten waren (Kontrolle am analytischen Gas-Chromatographen). Gesamtausbeute: 65%. β erwies sich bei der Reinheitsprüfung als einheitlich (ca. 0,5% $M\alpha \cdot B\alpha$).

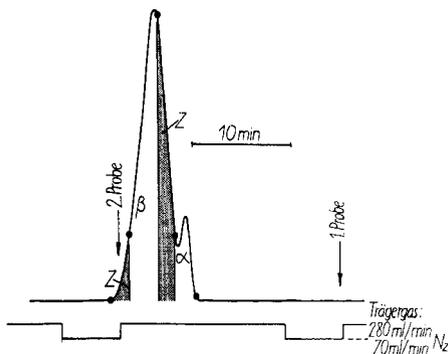


Fig. 7. Reinigung der Komponente $M\alpha 1B \cdot \beta \omega$ an Emulphor-0

221. Analyse des Soda-Auszuges (Gruppe MS). Die Aufarbeitung des Soda-Auszuges des Öls lieferte 3,714 g saure Anteile: ein dunkelbraunes, übelriechendes Öl. Dieses wurde in wenig Äther aufgenommen und in der Kälte mit einem Überschuss einer ätherischen Diazomethanlösung versetzt. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb ein braunes, fruchtartig riechendes Öl zurück (3,817 g), das aus einem CLAUSEN-Kolben ohne Fraktionierung bei 12 Torr destilliert wurde; man erhielt 2,354 g Destillat (Sdp. 83–125°), ein gelbes viskoses Öl, das in der Kälte erstarrt. Die gaschromatographische Untersuchung der undestillierten Esterfraktion hatte Hinweise auf die Anwesenheit einer Reihe von homologen Methylestern der normalen Monocarbonsäuren gegeben,

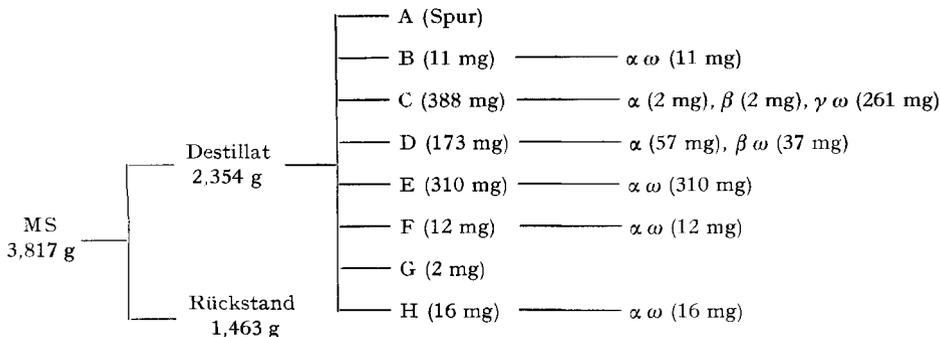


Fig. 8. Schema der Auftrennung der veresterten Gruppe MS

nämlich lückenlos vom Capronsäure-methylester bis zum Arachinsäure-methylester. Das Destillat enthielt zur Hauptsache die Methylester der Capryl- und Caprinsäure, weiterhin Undecan- und Laurinsäure-methylester in geringer Menge und die höheren Homologen nur in Spuren. Die Zerlegung in die reinen Komponenten erfolgte durch sukzessives Chromatographieren an Apiezon-L, dann an Emulphor-0. Für die quantitative Analyse wurden die Pikflächen eines an einer hochwirksamen Apiezon-L-Trennsäule aufgenommenen Chromatogrammes planimetriert.

Die Fraktion **A** (Spur) konnte nur in geringer Menge isoliert werden; die Retentionsindices stimmten gut mit jenen des Capronsäure-methylesters überein. Für die Bestimmung weiterer Charakteristika reichte die Substanzmenge nicht aus.

Die Fraktion **B** (11 mg) war an Emulphor-0, abgesehen von ca. 2% einer nicht identifizierten Komponente, einheitlich. — $MS \cdot B\alpha\omega$ (11 mg): Önanthensäure-methylester. Identifikation: GC: gef. $I_{210}^A = 972$, $I_{210}^P = 1195$, $\dots \Delta I_{210} = 223$; tab. $I_{210}^A = 974$, $I_{210}^P = 1198$. IR. UV. MS.

Die Fraktion **C** (388 mg) zerfiel an Emulphor-0 in eine überwiegende Haupt-($C\gamma\omega$) und zwei Spurenkomponten ($C\alpha$ und $C\beta$, zusammen 1,7%). Die Komponenten α und β konnten nicht in genügender Menge gefasst werden. — $MS \cdot C\gamma\omega$ (261 mg): Caprylsäure-methylester. Identifikation: GC gef. $I_{210}^A = 1075$, $I_{210}^P = 1297$, $\dots \Delta I = 222$; tab. $I_{210}^A = 1074$, $I_{210}^P = 1298$. EA. IR. UV. KR. MS. Phys. Daten vgl. Tab. 2.

Die Fraktion **D** (173 mg), schon an Apiezon-L sichtbar aus zwei Komponenten bestehend, zerfiel an Emulphor-0 in zwei gut getrennte Komponenten, $D\alpha$ und $D\beta\omega$ (Verhältnis ca. 2 : 1), die sich nach der Trennung an Emulphor-0 als einheitlich erwiesen. — $MS \cdot D\alpha$ (57 mg): Pelargon-säure-methylester. Identifikation: GC: gef. $I_{210}^A = 1170$, $I_{210}^P = 1400$, $\dots \Delta I_{210} = 230$; tab. $I_{210}^A = 1174$, $I_{210}^P = 1398$. IR. MS. UV. — $MS \cdot D\beta\omega$ (37 mg): (?) Citronellsäure-methylester. Identifikation: GC: gef. $I_{210}^A = 1203$, $I_{210}^P = 1456$, $\dots \Delta I_{210} = 252$; tab. $I_{210}^A = 1200$, $I_{210}^P = 1451$. IR. MS. UV.

Die Fraktion **E** (310 mg) erwies sich an beiden stationären Phasen als einheitlich. — $MS \cdot E\alpha\omega$ (310 mg): Caprinsäure-methylester. Identifikation: GC: gef. $I_{210}^A = 1277$, $I_{210}^P = 1503$, $\dots \Delta I_{210} = 226$; tab. $I_{210}^A = 1274$, $I_{210}^P = 1498$. EA. IR. UV. KR. MS. Phys. Daten vgl. Tab. 2.

Die Fraktion **F** (12 mg) zeigte an Emulphor-0 eine Hauptkomponente, die durch drei Spurenkomponten (zusammen ca. 5%) verunreinigt war, die nicht abgetrennt wurden. — $MS \cdot F\alpha\omega$ (12 mg): Undecansäure-methylester. Identifikation: GC: gef. $I_{210}^A = 1378$, $I_{210}^P = 1600$, $\dots \Delta I_{210} = 222$; tab. $I_{210}^A = 1374$, $I_{210}^P = 1598$. IR. UV. MS.

Die Fraktion **G** (2 mg) bestand noch aus mindestens zwei Substanzen und wurde nicht weiter untersucht.

Die Fraktion **H** (16 mg) erwies sich, abgesehen von einer Verunreinigung (ca. 3%), die nicht abgetrennt wurde, als einheitlich. — $MS \cdot H\alpha\omega$ (16 mg): Laurinsäure-methylester. Identifikation: GC: gef. $I_{210}^A = 1476$, $I_{210}^P = 1703$, $\dots \Delta I_{210} = 227$; tab. $I_{210}^A = 1474$, $I_{210}^P = 1698$. IR. UV. MS.

222. Untersuchung des Natronlaugen-Auszuges (Gruppe MP). Die aus dem Natronlaugen-Auszug des Öls isolierten schwach sauren Anteile (0,156 g) wurden in wenig Äther gelöst und in der Kälte mit einem Überschuss ätherischer Diazomethanlösung versetzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man 0,152 g eines hochviskosen dunkelbraunen Öls, das aus einem Kugelrohr bei 12 Torr destilliert wurde; man erhielt nur wenige mg Destillat. Bei der gas-chromatographischen Untersuchung dieses Destillates zeigte es sich, dass es aus mehreren Komponenten bestand. Eine weitere Untersuchung wurde mit Rücksicht auf die geringe Substanzmenge unterlassen und die ganze «Phenol»-Fraktion zum Rückstand gerechnet.

223. Analyse des Salzsäure-Auszuges (Gruppe MB). Aus dem Salzsäure-Auszug wurden 1,282 g eines stark lichtbrechenden, nach Orangen riechenden Öls isoliert, das aus einem CLAISEN-Kolben ohne Fraktionierung bei 12 Torr destilliert wurde: 0,624 g Destillat, Sdp. 105–115°. Aus dem analytischen Gas-Chromatogramm ergab sich, dass das Destillat aus einer überwiegenden Hauptkomponente (mehr als 95%) und drei Spurenkomponten bestand. Die Hauptkomponente war nach einer Reinigung an Apiezon-L einheitlich; die Spurenkomponten konnten nicht gefasst werden.

Die Fraktion **A** (475 mg) war an beiden stationären Phasen einheitlich. — $MB \cdot A\alpha\omega$ (475 mg): *N*-Methylanthranilsäure-methylester. Schmelzpunkt (20,5°) und Retentionsindices der Substanz entsprachen denen der aus der Gruppe β isolierten Substanz $M\beta \cdot H\alpha$ (vgl. dort). Das IR.-Spektrum der Substanz deckte sich auch mit dem des Vergleichspräparates.

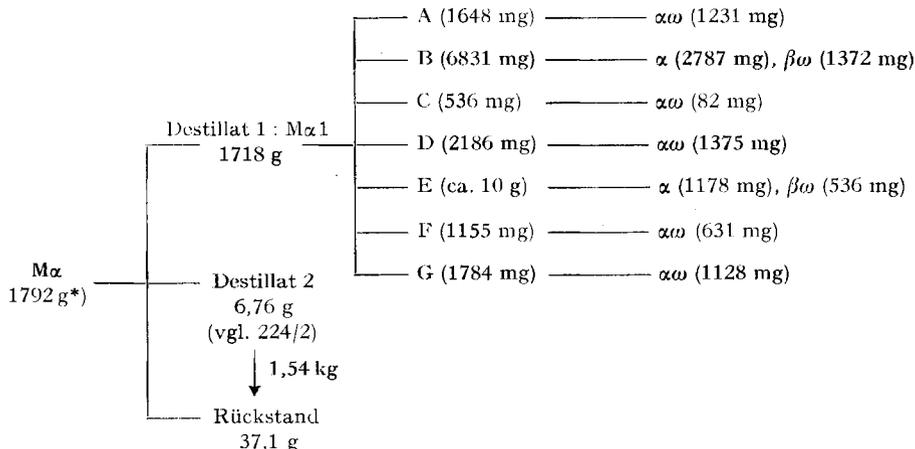
224. Analyse der Gruppe M α des Neutralteils (Kohlenwasserstoffe). Die aus der Gruppenverdrängungs-Chromatographie erhaltenen Kohlenwasserstoff-Fractionen wurden vereinigt (1792 g, 2090 mg) und in einer hochwirksamen Destillationskolonne (theor. Bodenzahl ca. 50) bei 100 Torr destillativ aufgetrennt (Fraktionen 1–23).

Der Rückstand dieser Destillation (102 g) wurde in einen VIGREUX-Kolben übergeführt; man erhielt bei 12 Torr eine weitere Kohlenwasserstoff-Fraktion (Fr. 24, Siedebereich 76–80°, 57,38 g). Der neue Rückstand (43,84 g) lieferte bei einer weiteren Destillation aus einem HICKMAN-Kolben bei 0,01 Torr noch drei weitere Fraktionen: Fr. 25: 2,44 g (50–65°); Fr. 26: 4,32 g (65–75°); Fr. 27: 17,74 g (122–130°). Rückstand: 19,35 g.

Die analytisch-chromatographische Untersuchung der Destillate ergab: Die Fraktionen 1–24 enthielten praktisch nur Monoterpen-Kohlenwasserstoffe ($I_{190}^A \approx 950$ –1130; $I_{190}^B \approx 1020$ –1250); diese Fraktionen wurden als die Gruppe M α 1 bezeichnet. Die Fraktionen 25 und 26 enthielten Sesquiterpene (I_{210}^A um 1500; $I_{210}^B = 1500$ –2000); diese beiden Fraktionen wurden vereinigt und so weiterverarbeitet (vgl. die Analyse der Gruppe M α 2). Die Fraktion 27 sowie der Rückstand wurden nicht weiter untersucht.

224/1. Analyse der Gruppe M α 1 (Monoterpen-Kohlenwasserstoffe). Aus der analytisch-gaschromatographischen Untersuchung der Fraktionen 1–24 ergab sich, dass die Fraktionen 1–6 praktisch limonenfrei waren, 7–10 enthielten in steigenden Mengen Limonen und *p*-Cymol (9 : 1), deren Gemisch in den Fraktionen 11–19 ohne weitere Begleitsubstanzen vorlag, 20–23 bestanden aus Limonen (+ *p*-Cymol) und zwei weiteren Komponenten, von welchen die höher siedende in Fraktion 24 zu mehr als 80% angereichert war. In den meisten Fällen wurde nicht die ganze Fraktion aufgetrennt, sondern nur soviel, dass ein für die Aufnahme der Spektren und die Bestimmung der physikalischen Konstanten genügendes Quantum reiner Substanz isoliert werden konnte.

Für die quantitative Analyse wurde eine Probe der undestillierten lösungsmittelfreien Gruppe M α an einer hochwirksamen Trennsäule (Apiczon-L) chromatographiert und die Pik-Flächen mit einem mechanischen Planimeter gemessen.



*) enthält 33,3 g Lösungsmittel

Fig. 9. Schema der Auftrennung der Gruppe M α 1

Die Destillationsfraktionen 1, 2 und 3 zeigten im Bereich von I_{190}^A ca. 300 bis ca. 600 eine Reihe von Spurenkomponenten, deren Summe weniger als 1% der Gruppe M α ausmachte. Diese leichtflüchtigen Substanzen, bei denen es sich, aus ihren Retentionsindices zu schliessen, zumeist um Lösungsmittel handelte, wurden an der apolaren Kolonne abgetrennt (206 mg) und nicht weiter untersucht.

Die Fraktion A (1948 mg), isoliert aus den Destillationsfraktionen 1, 2, 3 und 4, erwies sich an Emulphor-O, abgesehen von kleinen Verunreinigungen, als einheitlich. Die Nachreinigung an

Emulphor-O ergab: $M\alpha I \cdot A\alpha\omega$ (1231 mg): (+)- α -*Thujen*. Die Identifikation erfolgte mangels Referenzsubstanz durch Vergleich der physikalischen Daten mit Literaturwerten (vgl. Tab. 2), sowie durch Überprüfung der spektroskopischen Eigenschaften. GC: gef. $I_{190}^A = 955$, $I_{190}^P = 1024$, $\dots \Delta I_{190} = 69$. EA: $C_{10}H_{16}$. KR: Breites Signal bei $\delta = 4,69$ ppm/l Proton an tertiärer Doppelbindung; $\delta \approx 2,1$ ppm/Multiplett/2 Protonen einer Methylengruppe neben einer Doppelbindung; $\delta = 1,6$ ppm/Quartett/3 Protonen einer Methylgruppe an einer Doppelbindung; $\delta = 0,95$ ppm/Quartett/6 Protonen einer Isopropylgruppe an einem asymmetrischen C-Atom; $\delta = 0,65$ ppm/Quartett/1 Proton an einem Dreiring; $\delta = 0,00$ ppm/Triplett/1 Proton an einem Dreiring. Die verbleibende Bande bei $\delta = 1,2$ ppm/Multiplett, breit/2 Protonen, könnte von einem Proton an einem Dreiring, zugleich neben einer Doppelbindung, und von einem weiteren Proton, das am tertiären C-Atom der Isopropylgruppe sitzt, hervorgerufen werden. Die aufgezählten Signale lassen sich befriedigend auf Grund der Struktur des α -Thujens erklären. IR: Isopropylgruppe 1385 und 1364 cm^{-1} ; Methylgruppe 1382 cm^{-1} ; tertiäre Doppelbindung 3040 und 779 cm^{-1} mit Oberton bei 1556 cm^{-1} . Interessant ist die Bande bei 1646 cm^{-1} , die wahrscheinlich von der tertiären Doppelbindung, die in Konjugation mit dem Dreiring ist, hervorgerufen wird. UV: Starke Endabsorption, $\epsilon_{214m\mu} = 3500$ (Doppelbindung in Konjugation mit einem Dreiring). Tetranitromethanprobe: gelb-orange. Phys. Daten vgl. Tab. 2.

Die Fraktion **B** (6831 mg), isoliert aus der Destillationsfraktion 4, zerfiel an Emulphor-O in zwei Komponenten: $M\alpha I \cdot B\alpha$ (2787 mg): (-)- α -*Pinen*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 979$, $I_{190}^P = 1044$, $\dots \Delta I_{190} = 65$; tab. $I_{190}^A = 985$, $I_{190}^P = 1040$. EA. IR. UV. KR. MS. Phys. Daten vgl. Tab. 2. — $M\alpha I \cdot B\beta\omega$ (1372 mg): *Myrcen*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 984$, $I_{190}^P = 1107$, $\dots \Delta I = 123$; tab. $I_{190}^A = 985$, $I_{190}^P = 1105$. IR. UV. KR. MS. Phys. Daten vgl. Tab. 2.

Die Fraktion **C** (536 mg) wurde aus den Destillationsfraktionen 4, 5 und 6 isoliert. Wie aus dem analytischen Gas-Chromatogramm an Apiezon-L hervorging, lag zwischen zwei verhältnismässig grossen Piken eine Spurenkomponekte, deren Isolierung schwierig war. Durch mehrmaliges Chromatographieren, zuerst an Apiezon-L, dann an Emulphor-O, schliesslich wieder an Apiezon-L, konnte die Substanz von ihren Begleitern (α -*Pinen* und *Myrcen* einerseits und β -*Pinen* andererseits) abgetrennt werden. — $M\alpha I \cdot C\alpha\omega$ (82 mg): (-)-*Camphen*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1010$, $I_{190}^P = 1081$, $\dots \Delta I_{190} = 71$; tab. $I_{190}^A = 1015$, $I_{190}^P = 1087$. Smp.: 39°; Misch-Smp. mit Camphen (Smp. 46°): 41°. Die Substanz war mit ca. 5% einer nicht identifizierten Komponente verunreinigt. EA. IR. UV. KR.

Die Fraktion **D** (2186 mg), isoliert aus der Destillationsfraktion 7, enthielt eine Hauptkomponente, die mit den benachbarten Substanzen Camphen, bzw. p -Cymol und Limonen, verunreinigt war. Durch Chromatographieren an Emulphor-O, dann an Apiezon-L wurde die reine Komponente $D\alpha\omega$ isoliert. — $M\alpha I \cdot D\alpha\omega$ (1375 mg): (+)- β -*Pinen*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1041$, $I_{190}^P = 1126$, $\dots \Delta I_{190} = 85$; tab. $I_{190}^A = 1043$, $I_{190}^P = 1123$. EA. IR. UV. KR. Phys. Daten vgl. Tab. 2.

Die Fraktion **E** (ca. 10 g) war die Hauptkomponente der vereinigten Destillationsfraktionen 11–19. Etwa 10 g der Destillationsfraktion wurden an Apiezon-L von geringfügigen Verunreinigungen befreit, die erhaltene Fr. E dann an Emulphor-O in ihre Komponenten zerlegt. — $M\alpha I \cdot E\alpha$ (1178 mg): (+)-*Limonen*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1080$, $I_{190}^P = 1178$, $\dots \Delta I_{190} = 98$; tab. $I_{190}^A = 1082$, $I_{190}^P = 1180$. EA. IR. UV. KR. MS. Phys. Daten vgl. Tab. 2. — $M\alpha I \cdot E\beta\omega$ (536 mg): p -*Cymol*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1068$, $I_{190}^P = 1215$, $\dots \Delta I_{190} = 147$; tab. $I_{190}^A = 1071$, $I_{190}^P = 1221$. EA. IR. UV. KR. Phys. vgl. Tab. 2.

Die Fraktion **F** (1155 mg) wurde aus der Destillationsfraktion 23 isoliert. Nach der Abtrennung einer grösseren Menge Limonen an Apiezon-L erwies sich die Fraktion an Emulphor-O, abgesehen von wenigen Prozenten nichtidentifizierter Verunreinigungen, als einheitlich. Man erhielt durch zweimaliges Chromatographieren an Emulphor-O die reine Komponente $F\alpha\omega$. — $M\alpha I \cdot F\alpha\omega$ (631 mg): γ -*Terpinen*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1102$, $I_{190}^P = 1205$, $\dots \Delta I_{190} = 103$; tab. $I_{190}^A = 1103$, $I_{190}^P = 1213$. EA. IR. UV. KR. Phys. Daten vgl. Tab. 2.

Die Fraktion **G** (1784 mg), isoliert aus der Destillationsfraktion 24, war an Emulphor-O einheitlich, abgesehen von ca. 2% nicht identifizierter Verunreinigungen. Zweimalige Reinigung an Emulphor-O ergab die Komponente: $M\alpha I \cdot G\alpha\omega$ (1128 mg): *Terpinolen*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1131$, $I_{190}^P = 1255$, $\dots \Delta I_{190} = 124$; tab. $I_{190}^A = 1134$, $I_{190}^P = 1248$. EA. IR. UV. KR. Phys. Daten vgl. Tab. 2.

224/2. Analyse der Gruppe $M\alpha 2$. Wie aus den analytischen Gas-Chromatogrammen der vereinigten Destillationsfraktionen 24 und 25 (6,753 g) hervorging, wiesen diese neben viel Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen (I_{210}^A um 1500, I_{210}^P um 1600, ΔI_{210} ca. 100) einen erheblichen Gehalt an Sesquiterpen-Alkoholen auf (I_{210}^A um 1600, I_{210}^P um 2000, ΔI_{210} ca. 400). Bereits im analytischen Gas-Chromatogramm zeigte sich die thermische Labilität der Sesquiterpen-Alkohole. Um die Kohlenwasserstoffe von den Alkoholen zu trennen, wurde die Fraktion einer vereinfachten Gruppenverdrängungs-Chromatographie unterworfen. Das Adsorbens (Silicagel mit ca. 1% Emulphor-O) wurde in eine gewöhnliche Chromatographiersäule (1,5 × 40 cm) in Pentan eingetragen, das Gemisch in wenig Pentan gelöst aufgezogen, mit Pentan absteigend die Gruppe α verdrängt und anschließend ebenfalls absteigend mit Methanol die Gruppe γ . – Menge: 6,753 g; aufgezogen in 30 ml Pentan; Silicagel: 42,8 g; Verdränger-Mengen: 210 ml Pentan und 300 ml Methanol.

Die erhaltenen Eluate wurden vom Lösungsmittel befreit. Die mit Methanol verdrängte Fraktion (2,02 g) wurde dem Rückstand der Gruppe $M\gamma$ zugezählt und nicht weiter untersucht. Die mit Pentan eluierte Gruppe wurde aus einem CLAISEN-Kolben destilliert: Destillat: Sdp. 70–117°/0,3 Torr, 1,754 g; Rückstand: 1,54 g. Der Rückstand wurde nicht weiter untersucht und dem Rückstand der Gruppe $M\alpha$ zugezählt.

Der folgende Absatz beschreibt die Analyse des 1,754 g Destillates: $M\alpha 2$, ein viskoses, schwach nach Zitronen riechendes Öl. Die Auftrennung erfolgte im Gegensatz zur bisher angewandten Methodik wegen der kürzeren Retentionszeiten zuerst an Emulphor-O bei 210°.

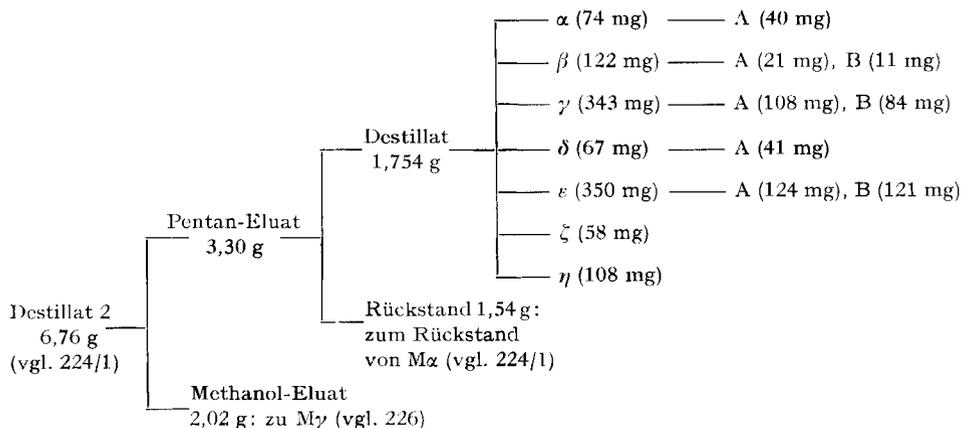


Fig. 10. Schema der Auftrennung der Gruppe $M\alpha 2$

Im Bereiche von $I_{210}^P = 1200$ –1460 enthielt die Gruppe $M\alpha 2$ etwa sieben Spurenkomponenten, deren Anteil an der Fraktion weniger als 2,5% ausmachte. Diese Gruppe von Substanzen wurde gemeinsam an Emulphor-O abgetrennt und nicht weiter untersucht (38 mg).

Die Identifikation der Sesquiterpene erfolgte mit Ausnahme des (–)-Caryophyllens ($M\alpha 2 \cdot \gamma A$) durch Vergleich des IR.-Absorptionsspektrums mit den Spektren des Katalogs von PLIVA, HORAK, HEROUT & ŠORM (vgl. Tab. 2, sowie 26). Dasselbst finden sich auch die zum Vergleich gegenübergestellten physikalischen Konstanten.

Die Fraktion α (74 mg) zerfiel an Apiezon-L in eine Hauptkomponente (ca. 85%), eine Nebenkomponekte (ca. 10%, $I_{210}^A = 1440$, $I_{210}^P = 1498$) und zwei Spurenkomponenten (ca. 5%). Die Hauptkomponente wurde an Apiezon-L bei 210° isoliert. — $M\alpha 2 \cdot \alpha A$ (40 mg): (+)-Ylangen. GC: gef. $I_{190}^A = 1443$, $I_{190}^P = 1514$, . . . $\Delta I_{190} = 71$. Identifikation: EA. Vergleich von IR. und phys. Daten mit Literaturangaben: siehe Tab. 2.

Die Fraktion β (122 mg) zeigte an Apiezon-L zwei Pike: $I_{210}^A = 1436$, ca. 75%, und $I_{210}^A = 1470$, ca. 25% ($I_{210}^P = 1552$). Die Auftrennung an Apiezon-L war schwierig und lieferte die beiden Komponenten nur in geringer Menge und ungenügender Reinheit, die Identifikation der beiden Komponenten war nicht möglich. — $M\alpha 2 \cdot \beta A$ (21 mg), das IR.-Spektrum der Substanz zeigte

Ähnlichkeiten mit dem Spektrum des β -Bisabolens, doch sind die Retentionsindices der Substanz um je 100 I -Einheiten zu tief. — $M\alpha 2 \cdot \beta B$ (11 mg), war noch stark mit der Komponente βA verunreinigt (ca. 20%). IR: Ähnlichkeit mit dem von βA ausser drei starken Banden bei 842, 761 und 771 cm^{-1} .

Die Fraktion γ (343 mg), an Emulphor-O einheitlich ($I_{210}^P = 1601$), an Apiezon-L zwei schlecht getrennte Komponenten ($I_{210}^A = 1493$, ca. 70%; $I_{210}^A = 1510$, ca. 30%). Die Auftrennung an Apiezon-L und je zweimalige Reinigung lieferte die Komponenten γA und γB , von welchen die erste ca. 5% der zweiten und die zweite ca. 15% der ersten enthielt. — $M\alpha 2 \cdot \gamma A$ (108 mg): (–)-*Caryophyllen*. Identifikation: GC: gef. $I_{210}^A = 1495$, $I_{210}^P = 1603$, . . . $\Delta I_{210} = 108$. tab. $I_{210}^A = 1496$, $I_{210}^P = 1601$. EA. IR. UV. KR. Phys. Daten vgl. Tab. 2. — $M\alpha 2 \cdot \gamma B$ (84 mg): (+)-*Longifolien*. GC: gef. $I_{210}^A = 1514$, $I_{210}^P = 1598$, . . . $\Delta I_{210} = 84$. Identifikation: EA. Vergleich von IR. und phys. Daten mit Literaturangaben: siehe Tab. 2.

Die Fraktion δ (67 mg) enthielt noch ca. 4% der Komponente γB , die durch einmaliges Chromatographieren an Apiezon-L abgetrennt wurde. — $M\alpha 2 \cdot \delta A$ (41 mg): (+)- γ -*Selinene*. GC: gef. $I_{210}^A = 1533$, $I_{210}^P = 1655$, . . . $\Delta I_{210} = 122$. Identifikation: EA. Vergleich von IR. und phys. Daten mit Literaturangaben: siehe Tab. 2.

Die Fraktion ϵ (350 mg) war an Emulphor-O einheitlich ($I_{210}^A = 1698$), an Apiezon-L erschien ein Pik bei $I_{210}^P = 1576$, der, aus seiner asymmetrischen Form zu schliessen, aus mindestens zwei Komponenten bestand; die Trennung an Apiezon-L erwies sich demzufolge als sehr schwierig und führte infolge zu geringer Substanzmenge nur zu ungenügend reinen Fraktionen. — $M\alpha 2 \cdot \epsilon A$ (124 mg): (+)- δ -*Cadinene*? Verunreinigung: 20% ϵB . GC: gef. $I_{210}^A = 1567$, $I_{210}^P = 1691$, . . . $\Delta I_{210} = 124$. Identifikation: EA. Vergleich von IR. und phys. Daten mit Literaturangaben: siehe Tab. 2. Die intensivsten Banden des IR.-Spektrums stimmten mit jenen des δ -Cadinens überein, doch zeigte das Spektrum auch die Hauptbanden der Komponente ϵB (α -*Selinene*). — $M\alpha 2 \cdot \epsilon B$ (121 mg): (+)- α -*Selinene*. Verunreinigung: 10% ϵA . GC: gef. $I_{210}^A = 1580$, $I_{210}^P = 1701$, $\Delta I_{210} = 121$. Identifikation: EA. Vergleich von IR. und phys. Daten mit Literaturangaben: siehe Tab. 2.

Die beiden letzten Fraktionen ζ und η erwiesen sich als thermisch so instabil, dass es nicht gelang, sie in reiner Form und ausreichender Menge zu isolieren.

225. Analyse der Gruppe $M\beta$ des Neutralteils (*sauerstoffhaltige Verbindungen ohne Alkohole*). Die vereinigten mit Chlorpropan verdrängten Fraktionen wurden nach Abtrennen des Lösungsmittels (Wasserbad, Normaldruck, doppelter VIGREUX-Aufsatz) aus einem VIGREUX-Kolben destilliert:

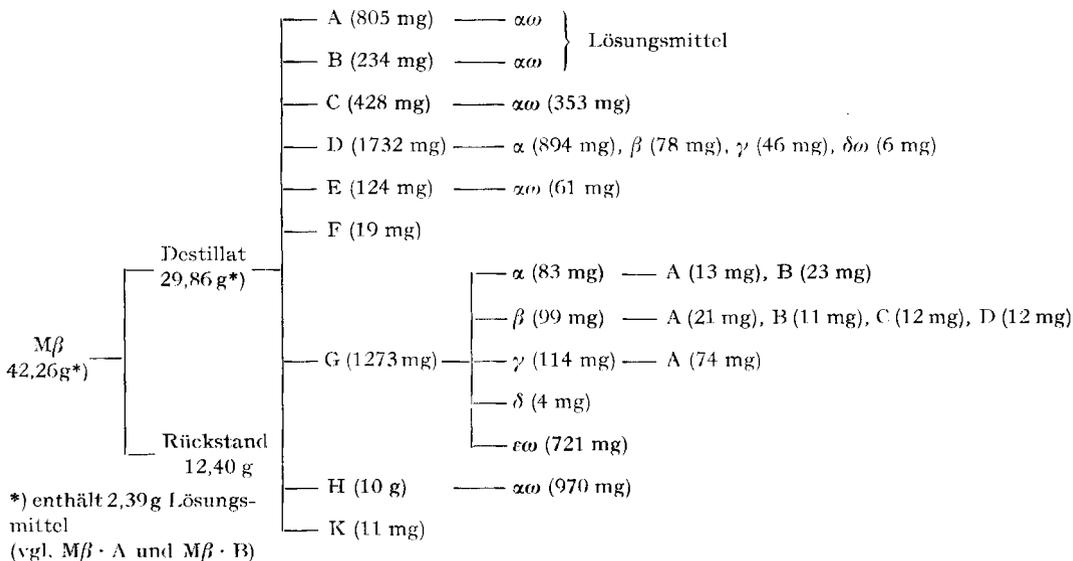
Fraktion	Druck Torr	Siedeintervall	Menge g
1	12	20–72°	6,06*)
2	12	72–122°	3,78
3	12	122–130°	15,20
4	0,1	20–120°	4,82
5	0,1	120–125°	1,42
Rückstand	–	–	10,98

} nicht analysiert

*) minus 2,39 g Lösungsmittel

Die gas-chromatographische Analyse der Destillationsfraktionen zeigte folgende Resultate: Die Hauptfraktion (3) enthielt eine Hauptkomponente ($H\alpha\omega$, ca. 80%) und eine grössere Nebenkomponekte ($Ge\omega$, ca. 8%); die Fraktion 1 wies neben 51,5% (2,39 g) Lösungsmitteln (vgl. die gas-chromatographischen Fraktionen $M\beta \cdot A$ und $M\beta \cdot B$) vor allem leichtflüchtige Komponenten auf (I^A bis ca. 1200); die Fraktionen 2 und 4 zeigten ähnliche Bilder wie die Hauptfraktion, jedoch überwiegen bei 2 die leichter flüchtigen, bei 4 die schwerer flüchtigen Anteile. Die Fraktion 5 erwies sich als ein schwerflüchtiges, komplexes Gemisch; sie wurde nicht weiter untersucht, sondern zum Rückstand gerechnet. Für die gas-chromatographische Auftrennung wurden die Fraktionen an Apiezon-L grob vorgetrennt: leichtflüchtige Komponenten: I_{180}^A tiefer als 1250; schwerflüchtige Komponenten I_{190}^A höher als 1250. Diese beiden Gruppen wurden dann an Apiezon-L und Emulphor-O sukzessive aufgetrennt.

Zur quantitativen Analyse wurde eine Probe der Destillate vereinigt, das Gemisch an einer hochwirksamen Trennsäule an Apiezon-L chromatographiert, die Pik-Flächen planimetriert und die prozentuellen Anteile der Pike errechnet.

Fig. 11. Schema der Auftrennung der Gruppe $M\beta$

Die Fraktion **A** (805 mg) war an Emulphor-O einheitlich und bestand aus reinem *Di-n-propyl-äther*. Im nativen Öl konnte diese Substanz gas-chromatographisch nicht nachgewiesen werden, sie könnte aus dem als Verdränger verwendeten Chlorpropan-(1) entstanden sein. Die Substanz wurde deshalb als Lösungsmittel gerechnet und für die prozentuellen Analysen nicht berücksichtigt.

Die Fraktion **B** (234 mg) war an Emulphor-O einheitlich und konnte als *3-Methyl-chlorpropan-(1)* identifiziert werden (GC, IR.). Das als Verdränger verwendete Chlorpropan-(1) enthielt diese Substanz als Verunreinigung.

Die Fraktion **C** (428 mg) war an Emulphor-O, abgesehen von kleinen Verunreinigungen (ca. 4%), einheitlich. Durch einmalige Reinigung an Emulphor-O wurde die Komponente $C\alpha\omega$ rein erhalten. — $M\beta \cdot C\alpha\omega$ (383 mg): *Octanal*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 983$, $I_{190}^P = 1213$, . . . $AI_{190} = 230$; tab. $I_{190}^A = 980$, $I_{190}^P = 1212$. Dinitrophenylhydrazon: Smp.: 103,5°, in der Mischung keine Depression. EA. IR. UV. Phys. Daten vgl. Tab. 2.

Die Fraktion **D** (1732 mg) zerfiel an Emulphor-O neben Spurenkomponenten in vier Fraktionen, von welchen $D\alpha$ die Hauptkomponente darstellte. Die Komponenten $D\alpha$, $D\beta$ und $D\gamma$ wurden als Kohlenwasserstoffe identifiziert: die Hauptkomponenten der Gruppe $M\alpha$. — $M\beta \cdot D\alpha$ (894 mg): (+)-*Limonen*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1083$, $I_{190}^P = 1182$, . . . $AI_{190} = 99$; tab. $I_{190}^A = 1082$, $I_{190}^P = 1180$. IR. UV. Vgl. $M\alpha 1 \cdot E\alpha$. — $M\beta \cdot D\beta$ (78 mg): *p-Cymol*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1075$, $I_{190}^P = 1223$, . . . $AI_{190} = 148$; tab. $I_{190}^A = 1071$, $I_{190}^P = 1221$. IR. UV. Vgl. $M\alpha 1 \cdot E\beta\omega$. — $M\beta \cdot D\gamma$ (46 mg): *Terpinolen*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1136$, $I_{190}^P = 1251$, . . . $AI_{190} = 115$; tab. $I_{190}^A = 1134$, $I_{190}^P = 1248$. IR. UV. Vgl. $M\alpha 1 \cdot G\alpha\omega$. — $M\beta \cdot D\delta\omega$ (6 mg): *Nonanal*? Die Substanz konnte nur in geringer Menge und noch verunreinigt gewonnen werden, eine eindeutige Identifizierung war nicht möglich. Die Retentionsindices stimmen gut mit jenen des Nonanals überein; gef. $I_{190}^A = 1082$, $I_{190}^P = 1308$, . . . $AI_{190} = 226$; tab. $I_{190}^A = 1080$, $I_{190}^P = 1312$.

Die Fraktion **E** (124 mg) wies an Emulphor-O eine Hauptkomponente und vier Spurenkomponenten, die nicht isoliert wurden, auf. — $M\beta \cdot E\alpha\omega$ (61 mg): *Decanal*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1183$, $I_{190}^P = 1411$, . . . $AI_{190} = 228$; tab. $I_{190}^A = 1181$, $I_{190}^P = 1412$. Dinitrophenylhydrazon: Smp. 106°, in der Mischung keine Depression. EA. IR. UV. Phys. Daten vgl. Tab. 2.

Die Fraktion **F** (19 mg) zerfiel an Emulphor-O in drei schlecht getrennte Komponenten, von denen keine in reiner Form isoliert und identifiziert werden konnte.

Die Fraktion **G** (1273 mg), schon an Apiezon-L sichtbar aus mindestens drei Komponenten bestehend, zerfiel an Emulphor-O in fünf Fraktionen, von denen nur eine, die Hauptkomponente

($M\beta \cdot G\epsilon\omega$, ca. 65% von G) einheitlich war. Die übrigen «polar-reinen» Fraktionen mussten deshalb an Apiezon-L wieder aufgetrennt, bzw. gereinigt werden. —

$G\alpha$ (83 mg) zerfiel an Apiezon-L wieder in 4 schlecht getrennte Komponenten. Die zwei Nebenkomponenten konnten nicht gefasst werden. — $M\beta \cdot G\alpha A$ (13 mg): *Undecanal*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1284$, $I_{190}^P = 1516$, $\dots \Delta I_{190} = 232$; tab. $I_{190}^A = 1281$, $I_{190}^P = 1512$. IR. UV. — $M\beta \cdot G\alpha B$ (23 mg) enthielt noch mindestens drei schwer zu trennende Substanzen, die nicht weiter untersucht wurden. —

$G\beta$ (99 mg) zerfiel an Apiezon-L weiter in zwei Haupt-, zwei Neben- und drei Spuren-Komponenten; letztere wurden nicht isoliert. Da die Trennung schwierig war, konnten die Substanzen nur in unreiner Form gewonnen werden. — $M\beta \cdot G\beta A$ (21 mg): (+) *-Carvon*. Ca. 15% Verunreinigungen (3 Substanzen). Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1261$, $I_{190}^P = 1584$, $\dots \Delta I_{190} = 323$; tab. $I_{190}^A = 1261$, $I_{190}^P = 1595$. Semicarbazon: Smp.: 159°, in der Mischung keine Depression. IR. (abgesehen von drei schwachen Banden bei 1518, 828 und 758 cm^{-1}). UV. (vgl. auch $M\gamma \cdot K\alpha$). — $M\beta \cdot G\beta B$ (11 mg): *Gevanylacetat*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1320$, $I_{190}^P = 1595$, $\dots \Delta I_{190} = 275$; tab. $I_{190}^A = 1314$, $I_{190}^P = 1609$. IR. UV. MS. — $M\beta \cdot G\beta C$ (12 mg): *1-Decylacetat*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1352$, $I_{190}^P = 1586$, $\dots \Delta I_{190} = 234$; tab. $I_{190}^A = 1355$, $I_{190}^P = 1577$. IR. UV. MS. — $M\beta \cdot G\beta D$ (12 mg): *Dodecanal*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1376$, $I_{190}^P = 1614$, $\dots \Delta I_{190} = 238$; tab. $I_{190}^A = 1381$, $I_{190}^P = 1612$. IR. UV. MS. —

$G\gamma$ (114 mg) war an Apiezon-L abgesehen von zwei kleinen Verunreinigungen einheitlich; diese wurden abgetrennt und nicht weiter untersucht. — $M\beta \cdot G\gamma A$ (74 mg): (+) *-Perilla-aldehyd*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1328$, $I_{190}^P = 1653$, $\Delta I_{190} = 325$; tab. $I_{190}^A = 1324$, $I_{190}^P = 1650$. EA. IR. UV. Phys. Daten vgl. Tab. 2 (vgl. auch $M\gamma \cdot L\alpha$). —

$G\delta$ (74 mg) wurde infolge der geringen Substanzmenge nicht weiter untersucht. —

$G\epsilon\omega$ (721 mg): *Thymol*. Identifikation: Die Retentionsindices zeigten grosse Streuungen: gef. $I_{190}^A = 1285$, $I_{190}^P = 1880$, $\dots \Delta I$: 595. Die Substanz schmolz bei 49°, Misch-Smp. mit Thymol ohne Depression. EA. IR. UV. Phys. Daten vgl. Tab. 2.

Die Fraktion **H** (ca. 10 g) erwies sich als einheitlich an Emulphor-O. — $M\beta \cdot H\alpha\omega$ (970 mg): *N-Methylantranilsäure-methylester*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1460$, $I_{190}^P = 1832$, $\dots \Delta I_{190} = 372$; tab. $I_{190}^A = 1443$, $I_{190}^P = 1831$. EA. IR. UV. KR.

Die Fraktion **K** (11 mg) konnte nicht in reiner Form isoliert werden, da die Substanz leicht zersetzlich war. Die Retentionsindices (I_{210}^A ca. 1720, I_{210}^P ca. 2040) deuteten auf ein Sesquiterpen mit einer Carbonylfunktion.

225. Analyse der Gruppe $M\gamma$ des Neutralteils (Alkohole). Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels (hauptsächlich Methanol) blieb ein gelbliches süßlich riechendes Öl zurück, das anschliessend aus einem VIGREUX-Kolben destilliert wurde.

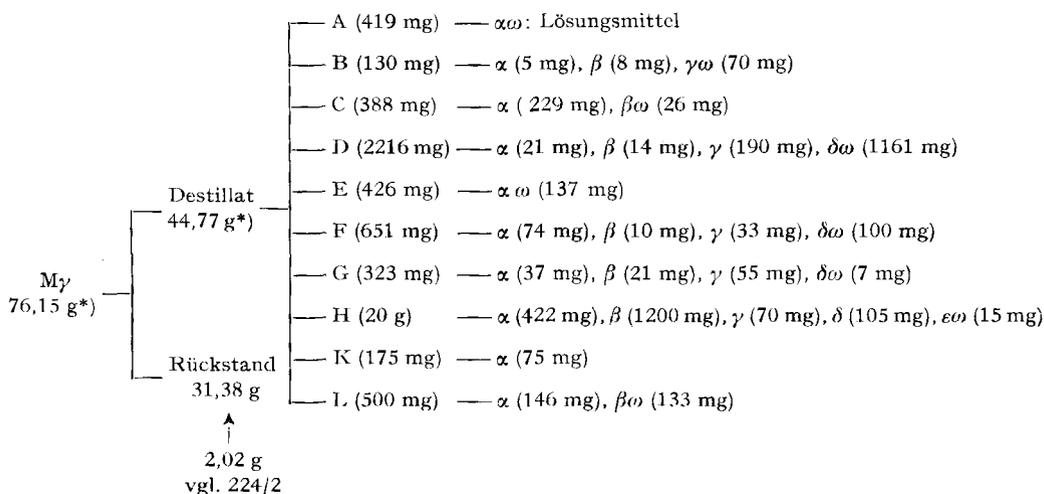
Fraktion	Druck Torr	Siedeintervall	Menge g
1	12	55– 85°	1,74 } *)
2	12	85–100°	24,61 }
3	12	100–125°	13,16
4	0,1	20–105°	5,26 } **)
Rückstand	–	–	31,38 } nicht untersucht

*) minus 2,51 g Lösungsmittel

**) zuzüglich 2,02 g Sesquiterpenalkohole; vgl. Absatz 224/2.

Die Fraktionen 1 und 2 wurden auf Grund der Ähnlichkeit ihrer analytischen Gas-Chromatogramme vereinigt. Die Fraktion 3 wurde an Apiezon-L vorgetrennt, die erste Fraktion gab man zu dem Gemisch der Fraktionen 1+2. Nach der Vortrennung wurden die beiden Fraktionen: a) das Gemisch der Fraktionen 1+2, b) die von leichtflüchtigen Komponenten befreite Fraktion 3, wie üblich aufgetrennt.

Zur quantitativen Analyse wurden kleine Mengen der Fraktionen 1, 2, 3 und 4 im Verhältnis ihrer Gewichte gemischt, an hochwirksamen Trennsäulen an Apiezon-L, bzw. Emulphor-O chromatographiert und die Pikflächen planimetriert. Das Gemisch enthielt noch 5,6% (= 2,51 g) Lösungsmittel (vgl. Fraktion A), das in der Folge in Abzug gebracht wurde.



*) enthält 2,51 g Lösungsmittel

Fig. 12. Schema der Auftrennung der Gruppe $M\gamma$

Die Fraktion **A** (419 mg) bestand aus fast reinem *Propanol-(1)*, das im als Verdränger verwendeten Chlorpropan-(1) als Verunreinigung enthalten war. Die Substanz konnte im unbehandelten Öl nicht nachgewiesen werden und wurde deshalb als Lösungsmittel gerechnet.

Die Fraktion **B** (130 mg) zerfiel an Emulphor-O in eine Haupt- und zwei Nebenkomponten; letztere konnten nur in geringer Menge und noch untereinander verunreinigt isoliert werden, so dass sie nicht identifiziert werden konnten. — $M\gamma \cdot B\gamma\omega$ (70 mg): *Heptanol-(1)*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 929$, $I_{190}^B = 1289$, ... $AI_{190} = 360$; tab. $I_{190}^A = 932$, $I_{190}^B = 1289$. EA. IR. UV. KR. Phys. Daten vgl. Tab. 2.

Die Fraktion **C** (388 mg) zerfiel an Emulphor-O in zwei Komponenten, von denen $C\alpha$ die Hauptkomponente darstellte. — $M\gamma \cdot C\alpha$ (229 mg): *Octanol-(1)*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1032$, $I_{190}^B = 1394$; ... $AI_{190} = 362$; tab. $I_{190}^A = 1035$, $I_{190}^B = 1390$. EA. IR. UV. KR. Phys. Daten vgl. Tab. 2. — $M\gamma \cdot C\beta\omega$ (26 mg): *Benzylalkohol*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1043$, $I_{190}^B = 1613$, ... $AI_{190} = 570$; tab. $I_{190}^A = 1046$, $I_{190}^B = 1614$, EA. IR. UV. MS.

Die Fraktion **D** (2216 mg) war die Hauptfraktion neben $M\gamma \cdot H$. Sie zerfiel an Emulphor-O in eine Hauptkomponente ($D\delta\omega$), eine grössere Nebenkomponten ($D\gamma$) und zwei Spurenkomponten ($D\alpha$ und $D\beta$). $D\beta$ war noch unrein und wurde nicht weiter untersucht. — $M\gamma \cdot D\alpha$ (21 mg): *1,8-Cineol*. Die Substanz enthielt noch ca. 23% einer nicht identifizierten Komponente. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1080$, $I_{190}^B = 1202$, ... $AI_{190} = 122$; tab. $I_{190}^A = 1079$, $I_{190}^B = 1179$. IR.: bis auf einige Banden. MS.: stärkste Signale. — $M\gamma \cdot D\gamma$ (190 mg): (-)-*Sabinenhydrat (Form A)*. Kristalline Substanz (Smp. 29–31°) mit intensivem mentholartigem Geruch. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1087$, $I_{190}^B = 1352$, ... $AI_{190} = 265$; tab. $I_{190}^A = 1086$, $I_{190}^B = 1351$. IR: Hydroxylgruppe (3300 cm^{-1}), geminale Dimethyl-Gruppierung (1385 und 1365 cm^{-1}) und eine weitere Methylgruppe (1375 cm^{-1}). Im Fingerprint-Gebiet ist das Spektrum bandenreich. KR: alle Signale zwischen $\delta = 0$ und 2,1 ppm; das bedeutet, dass die Hydroxylgruppe tertiär ist; auch der tiefe AI -Wert deutet darauf hin. Ein scharfes Signal bei $\delta = 1,28$ ppm (3 Protonen) könnte von einer Methylgruppe hervorgerufen sein, die an einem mit einer Hydroxylgruppe gebundenen quaternären Kohlenstoffatom steht. Ein Triplett bei $\delta = 1,05, 0,92$ und $0,84$ ppm/7 Protonen könnte einer Isopropylgruppe an einem asymmetrischen C und einem weiteren Proton entsprechen. Multiplett zwischen $\delta = 0,45$ und $0,08$ ppm/2 Protonen in einem Dreiring. UV: schwache Endabsorption ($\epsilon_{214} = 128$). EA: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$. MS: Fast deckungsgleich mit dem von $M\gamma \cdot E\alpha\omega$. Starker Pik bei $154 - 18 = 136$: Wasserabspaltung, sowie bei $154 - 43 = 111$: Isopropyl-Seitenkette.

Identifikation: In der Folge wurden die *cis-trans*-isomeren Sabinenhydrate synthetisiert (vgl. Anhang); IR., UV., KR., MS. der isolierten Substanz waren mit den entsprechenden Spektren der höher schmelzenden Form des synthetischen Produktes deckungsgleich. Phys. Daten vgl. Tab. 2. — $M\gamma \cdot D\delta\omega$ (1161 mg): (+)-*Linalool*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1073$, $I_{190}^P = 1390$, $\Delta I_{190} = 317$; tab. $I_{190}^A = 1076$, $I_{190}^P = 1386$. EA. IR. UV. KR. MS. Phys. Daten vgl. Tab. 2.

Die Fraktion **E** (426 mg) zeigte an Emulphor-O eine durch mehrere Spurenkomponenten verunreinigte Hauptkomponente. Diese wurde an Emulphor-O isoliert; die Nebenkomponenten, z. T. Zersetzungsprodukte, wurden nicht gefasst. — $M\gamma \cdot E\alpha\omega$ (137 mg): (-)-*Sabinenhydrat* (Form B). Flüssige Substanz mit scharfem mentholartigem Geruch. Identifikation: MS. war fast deckungsgleich mit dem von $M\gamma \cdot D\gamma$. Vergleich mit synth. Sabinenhydrat (Form B): GC: gef. $I_{190}^A = 1119$, $I_{190}^P = 1423$, $\Delta I_{190} = 304$; ref. $I_{190}^A = 1115$, $I_{190}^P = 1418$. EA. IR. UV. KR. MS. Phys. Daten vgl. Tab. 2.

Die Fraktion **F** (651 mg) zerfiel an Emulphor-O in vier schlecht getrennte Komponenten: $F\alpha$ und $F\delta\omega$ als Hauptkomponenten, $F\beta$ und $F\gamma$ als Nebenkomponenten. $F\beta$ enthielt noch drei Komponenten und wurde nicht weiter untersucht. — $M\gamma \cdot F\alpha$ (74 mg): ein rechtsdrehendes Oxid $C_{10}H_{16}O$. GC: gef. $I_{190}^A = 1172$, $I_{190}^P = 1391$, $\Delta I_{190} = 219$. KR.: ein Signal bei $\delta = 5,3$ ppm/1 Proton an einer tertiären Doppelbindung; ein strukturiertes Signal bei $\delta = 1,7$ ppm/3 Protonen einer Methylgruppe an einer Doppelbindung; ein Doublett bei $\delta = 1,25$ und $1,22$ ppm/6 Protonen. Aus dem IR.-Spektrum geht hervor, dass die Substanz keine Hydroxylgruppe enthält. Im UV.-Gebiet tritt bei 234μ ein schwaches Maximum auf ($\epsilon = 507$). EA.: $C_{10}H_{16}O$. Die Substanz wurde auch im Limett-Öl gefunden, konnte aber noch nicht identifiziert werden. — $M\gamma \cdot F\gamma$ (33 mg): ein Alkohol $C_{10}H_{16}O$. GC: gef. $I_{190}^A = 1166$, $I_{190}^P = 1482$, $\Delta I_{190} = 316$. Das MS. ergab in Übereinstimmung mit dem Resultat der Elementaranalyse ein Molekulargewicht von 152. Die Substanz konnte nicht identifiziert werden. — $M\gamma \cdot F\delta\omega$ (100 mg). Die isolierte Fraktion bestand aus zwei Substanzen im Verhältnis 1 : 1. Sie konnten nicht getrennt und nicht identifiziert werden. GC: gef. $I_{190}^A = 1180$, $I_{190}^P = 1502$ und 1512 , $\Delta I_{190} = 322$ und 332 .

Die Fraktion **G** (323 mg) zerfiel an Emulphor-O in drei schwierig trennbare Komponenten. — $M\gamma \cdot G\alpha$ (37 mg): (+)-*Citronellol* (verunreinigt). Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1195$, $I_{190}^P = 1588$, $\Delta I_{190} = 393$; tab. $I_{190}^A = 1188$, $I_{190}^P = 1583$. IR. und MS. bis auf einige Banden. — $M\gamma \cdot G\beta$ (21 mg): *Nerol*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1197$, $I_{190}^P = 1613$, $\Delta I_{190} = 416$; tab. $I_{190}^A = 1192$, $I_{190}^P = 1607$. EA. Das IR. der noch verunreinigten Substanz deckte sich bis auf zwei schwache Banden mit dem des Nerols. — $M\gamma \cdot G\gamma$ (55 mg): α, α, ρ -*Trimethyl-benzylalkohol*. Die Substanz war noch mit Geraniol verunreinigt. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1207$, $I_{190}^P = 1625$, $\Delta I_{190} = 418$; tab. $I_{190}^A = 1210$, $I_{190}^P = 1625$. Das IR. deckte sich mit dem der Referenzsubstanz, zeigte aber auch die starken Banden des Geraniols. EA.: entsprach der Formel $C_{10}H_{16}O$ am besten (Gemisch von $C_{10}H_{14}O$ und $C_{10}H_{18}O$). UV.: deckte sich mit dem der Referenzsubstanz, wies aber geringere Extinktionswerte auf. MS.: Bruchstücke des Geraniols neben denen der Referenzsubstanz. — $M\gamma \cdot G\delta\omega$ (7 mg): *Geraniol*. Die Substanz war noch mit Nerol verunreinigt. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1212$, $I_{190}^P = 1642$, $\Delta I_{190} = 430$; tab. $I_{190}^A = 1210$, $I_{190}^P = 1641$. MS.

Die Fraktion **H** (ca. 20 g) stellte die Hauptkomponente der Gruppe γ dar. Sie zerfiel an Emulphor-O in fünf Komponenten, unter denen $H\beta$ die überwiegende Hauptkomponente, $H\alpha$ eine grössere Nebenkomponente und die übrigen nur die Spuren darstellten. — $M\gamma \cdot H\alpha$ (422 mg): (-)-*Terpinen-4-ol*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1224$, $I_{190}^P = 1487$, $\Delta I_{190} = 263$; tab. $I_{190}^A = 1223$, $I_{190}^P = 1482$. EA. IR. UV. KR. MS. Phys. Daten vgl. Tab. 2. — $M\gamma \cdot H\beta$ (1200 mg): (+)- α -*Terpineol*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1232$, $I_{190}^P = 1546$, $\Delta I_{190} = 314$; tab. $I_{190}^A = 1233$, $I_{190}^P = 1541$. EA. IR. UV. KR. MS. Phys. Daten vgl. Tab. 2. — $M\gamma \cdot H\gamma$ (70 mg): *Decanol-(1)*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1239$, $I_{190}^P = 1601$, $\Delta I_{190} = 361$; tab. $I_{190}^A = 1237$, $I_{190}^P = 1599$. EA. IR. UV. KR. MS. Phys. Daten vgl. Tab. 2. — $M\gamma \cdot H\delta$ (105 mg): (\pm)-*trans-Carveol*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1235$, $I_{190}^P = 1642$, $\Delta I_{190} = 407$; tab. $I_{190}^A = 1236$, $I_{190}^P = 1634$. EA. IR. UV. KR. MS. Phys. vgl. Tab. 2. — $M\gamma \cdot H\epsilon\omega$ (15 mg): (?) - *cis-Carveol*. Die Substanz war noch verunreinigt. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1251$, $I_{190}^P = 1671$, $\Delta I_{190} = 420$; tab. $I_{190}^A = 1252$, $I_{190}^P = 1659$. IR.: deckt sich bis auf eine schwache Bande mit dem des *cis*-Carveols. MS.

Tabelle 2. Physikalische Daten der isolierten Komponenten und Referenz-Substanzen

	Sup. [°C]	Herkunft	Summen- formel	Mol.- Gew.	n_D^{20}	d_4^{20} [g cm ⁻³]	M/D gcf. ber. [cm ³]	$[\alpha]_D^{20}$ [°]	% (+)- Form	Verunreinigungen
Kohlen- wasserstoffe										
<i>A) Monoterpene und Abkömmlinge</i>										
(+)- α -Thujen		Mz1·A $\alpha\omega$ 27)	C ₁₀ H ₁₆	136,24	1,4522	0,839	43,8 43,5	+ 40,9 ²⁸⁾	100 ?	α -Pinen: 2%
α -Thujen		Mz1·Bz 28)	C ₁₀ H ₁₆	136,24	1,4509	0,831	44,1		32	α -Thujen: 0,4%; Myrcen: 0,2%
(-)- α -Pinen		Mz1·B $\beta\omega$ GLIDDEN & Co., Jacksonville (USA)	C ₁₀ H ₁₆	136,24	1,4657	0,860	43,8 43,5	- 18,2	0	α -Pinen: 0,5% 1 Substanz: 0,2%
(-)- α -Pinen		Mz1·B $\beta\omega$ GLIDDEN & Co., Jacksonville (USA)	C ₁₀ H ₁₆	136,24	1,4663	0,859	43,9	- 51,3		
Myrcen		Mz1·B $\beta\omega$ GLIDDEN & Co., Jacksonville (USA)	C ₁₀ H ₁₆	136,24	1,4708	0,796	47,8 47,0			
Myrcen		Mz1·B $\beta\omega$ GLIDDEN & Co., Jacksonville (USA)	C ₁₀ H ₁₆	136,24	1,4709	0,794	48,0			
(-)-Camphen	39	Mz1·C $\alpha\omega$ 30)	C ₁₀ H ₁₆	136,24	--	--	--	- 43,5	38	2 Substanzen: 5%
(-)-Camphen	42	Mz1·C $\alpha\omega$ 30)	C ₁₀ H ₁₆	136,24	--	--	--	- 23 (1,2% in EtOH) - 9,6 (4,1% in EtOH)	100	Nicht nachweisbar
(+)- β -Pinen		Mz1·D $\alpha\omega$ 31)	C ₁₀ H ₁₆	136,24	1,4790	0,875	44,2 43,5	+ 14,1	83	
(-)- β -Pinen		Mz1·E $\beta\omega$ E. MERCK, Darmstadt (Deutschland)	C ₁₀ H ₁₄	134,22	1,4768	0,871	44,2	- 21,6	0	Limonen: 2% Nicht nachweisbar
<i>p</i> -Cymol		Mz1·E $\beta\omega$ E. MERCK, Darmstadt (Deutschland)	C ₁₀ H ₁₄	134,22	1,4907	0,857	45,3 44,8			
<i>p</i> -Cymol		Mz1·E $\beta\omega$ E. MERCK, Darmstadt (Deutschland)	C ₁₀ H ₁₄	134,22	1,4909	0,857	45,4			
(+)-Limonen		Mz1·E α 32)	C ₁₀ H ₁₆	136,24	1,4732	0,840	45,5 45,2	+ 117,2	96	Nicht nachweisbar
(+)-Limonen		Mz1·E α 32)	C ₁₀ H ₁₆	136,24	1,4720	0,842	45,3	+ 123,2	100	
γ -Terpinen		Mz1·F $\alpha\omega$ vgl. Anhang	C ₁₀ H ₁₆	136,24	1,4751	0,849	45,2 45,2			Limonen: 1,2% 2 Substanzen: 0,3%
γ -Terpinen		Mz1·F $\alpha\omega$ vgl. Anhang	C ₁₀ H ₁₆	136,24	1,4752	0,849	45,2			γ -Terpinen: 1% Nicht nachweisbar
Terpinolen		Mz1·G $\alpha\omega$ Bush & Co. Ltd., London (GB)	C ₁₀ H ₁₆	136,24	1,4920	0,912	43,3 45,2			
Terpinolen		Mz1·G $\alpha\omega$ Bush & Co. Ltd., London (GB)	C ₁₀ H ₁₆	136,24	1,4885	0,864	45,5			
B) Sesquiterpene										
(+)-Ylängen		Mz2· α A vgl. 26) No 221	C ₁₅ H ₂₄	204,36	1,4870	0,895	65,7 ?	+ 11,2 (4,3% in CCl ₄)	66	1 Substanz: 2,5%
(+)-Ylängen		Mz2· γ A (vgl. 26) No 176)	C ₁₅ H ₂₄	204,36	1,4900	0,910	64,9	+ 34,0	100	
(-)-Caryophyllen		Mz2· γ A (vgl. 26) No 176)	C ₁₅ H ₂₄	204,36	1,4995	0,903	66,5 66,1	- 10,3	2	Longifolen: 5%
(-)-Caryophyllen		Mz2· γ B GLIDDEN & Co. vgl. 26) No 222	C ₁₅ H ₂₄	204,36	1,4984	0,900	66,6	- 10,6	0	
(+)-Longifolen		Mz2· γ B GLIDDEN & Co. vgl. 26) No 222	C ₁₅ H ₂₄	204,36	1,5045	0,935	64,7 64,4	+ 37,1 (4,8% in CCl ₄)	91	Caryophyllen: 15%
(+)-Longifolen		Mz2· γ B GLIDDEN & Co. vgl. 26) No 222	C ₁₅ H ₂₄	204,36	1,5040	0,932	64,9	+ 45,3	100	

(+)- γ -Selinen	M α 2· δ A vgl. ²⁶) No 84	C ₁₅ H ₂₄	204,36	1,5005	0,895	67,2	66,1	+	1,7 (2,3% in CCl ₄)	74	Nicht nachweisbar
(+)- γ -Selinen	M α 2· ϵ B vgl. ²⁶) No 81	C ₁₅ H ₂₄	204,36	1,4998	0,901	66,7	66,7	+	3,0	100	ϵ A (δ -Cadinen ?): 10%
(-)- α -Selinen	M α 2· ϵ A vgl. ²⁶) No 54	C ₁₅ H ₂₄	204,36	1,5049	0,917	66,2	66,1	-	7,7	0	α -Selinen: ca. 6%
(+)- δ -Cadinen ?				1,5060	0,915	66,3		-	7,5	0	
(+)- δ -Cadinen				1,5068	0,915	66,4	66,1	+	35,4 (4,8% in CCl ₄)	70	
				1,5090	0,920	66,4		+	89,0	100	
Sauerstoffhaltige Verbindungen											
A) <i>Alkohole</i> -											
a) <i>Fettalkohole</i>											
Heptanol-(1)	M γ ·B γ wo	C ₇ H ₁₆ O	116,20	1,4239	0,817	36,3	36,0				1 Substanz: 2%
Heptanol-(1)	FLUKA			1,4242	0,823	36,0					1 Substanz: 0,5%
Octanol-(1)	M γ ·C α	C ₈ H ₁₈ O	130,23	1,4290	0,827	40,6	40,7				1 Substanz: 0,8%
Octanol-(1)	FLUKA			1,4298	0,826	40,7					Nicht nachweisbar
Decanol-(1)	M γ ·H γ	C ₁₀ H ₂₂ O	158,28	1,4465	0,838	50,4	49,9				1 Substanz: 4%
Decanol-(1)	FLUKA			1,4377	0,831	50,0					Nicht nachweisbar
b) <i>Monoterpene und Abkömmlinge</i>											
(-)-Sabinenhydrat (Form A)	M γ ·D γ	C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	1,4615*	-	-	43,5	-	8,4 (6,2% in CCl ₄)	35	4 Substanzen: 5,2%
(+)-Sabinenhydrat (Form A)	vgl. Anhang									100	Nicht nachweisbar
(+)-Linalool	M γ ·D δ wo	C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	1,4620	0,864	49,1	49,0	+	27,2 (3,2% in CCl ₄)	84	1 Substanz: 1,2%
(-)-Linalool	FIRMENICH			1,4620	0,868	48,8		-	20,5	0	Nicht nachweisbar
(-)-Sabinenhydrat (Form B)	M γ ·E α wo	C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	1,4648	0,924	46,1	45,5	-	18,4	35	3 Substanzen: 2,3%
(+)-Sabinenhydrat (Form B)	vgl. Anhang									100	Nicht nachweisbar
(+)-Citronellol	M γ ·G α	C ₁₀ H ₂₀ O	156,27	1,4591	0,861	49,6	49,4	+	55,4 (7,2% in CCl ₄)	84	3 Substanzen: 10%
(+)-Citronellol	FIRMENICH			1,4560	0,856	49,6		+	3,1 (6,6% in CCl ₄)	100	Nicht nachweisbar
Nerol	M γ ·G β	C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	-	-	-	49,0		4,5		2 Substanzen: 25%
Nerol	FIRMENICH			1,4742	0,880	49,3					Geraniol: 3%
α , α , β -Trimethylbenzylalkohol	M γ ·G· γ	C ₁₀ H ₁₄ O	150,22	1,4999	0,930	47,5	46,3				Geraniol: ca. 30%
α , α , β -Trimethylbenzylalkohol	vgl. Anhang			1,5173	0,975	46,6					α , β -Dimethylstyrol: 1%

* Im unterkühlten Zustand

²⁷) M. W. KLOWEN & R. TER HEIDE, J. Chromatogr. 7, 297 (1962). ²⁸) Höchste beobachtete Drehung für α -Thujen. ²⁹) F. H. THURBER & R. C. THIELKE, J. Amer. chem. Soc. 53, 1030 (1931). ³⁰) W. HÜCKEL, Liebig's Ann. Chem. 549, 186 (1941). ³¹) R. T. O'CONNOR & L. A. GOLDBLATT, Analyt. Chemistry 26, 1726 (1954), aus Terpeninöl. ³²) Vgl. ³¹), aus Zitronenschalenöl.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

	Sup. [°C]	Herkunft	Summen- formel	Mol.- Gew.	n_D^{20}	d_{20}^{20} [g cm ⁻³]	M_D gef. ber. [cm ³]	$[\alpha]_D^{20}$ [°]	% (+)- Form	Verunreinigungen
Geraniol		My·Gδω FIRMENICH	C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	-	-	49,0			7 Substanzen: 25% Nerol: 1,5% Nicht nachweisbar
Geraniol (-)-Terpinen-4-ol (-)-Terpinen-4-ol	7	My·Hz DR. SCHUCHARDT GMBH München (Deutschld.)	C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	1,4768 1,4791	0,879 0,936	49,6 46,7 47,2	- 28,2	21	
(+)-α-Terpineol	33	My·Hβ (37)	C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	1,4782 1,4823*	0,931 0,936*	46,9 47,0 47,2	- 34,4 ³³⁾ + 50,7	14 74	Nicht nachweisbar Nicht nachweisbar
(+)-α-Terpineol	37	My·Hδ vgl. Anhang	C ₁₀ H ₁₆ O	152,24	1,4819*	0,939*	46,8	+ 100,5 (5% in EtOH)	100	
(±)-trans-Carveol		My·Hδ vgl. Anhang	C ₁₀ H ₁₆ O	152,24	1,4943 1,4958	0,942 0,951	47,1 46,8 46,7	- 1,5 (14% in CCl ₄) - 215,0	50 0	1 Substanz: 2,4% Nicht nachweisbar
(-)-trans-Carveol		My·Hδω vgl. Anhang	C ₁₀ H ₁₆ O	152,24	1,4938	0,951	46,7	- 215,0	?	1 Substanz: 7,6%
(-)-cis-Carveol	22	My·Hδω vgl. Anhang	C ₁₀ H ₁₆ O	152,24	1,4969*	0,954*	46,7	- 24,9	0	Nicht nachweisbar
c) Diverse										
Benzylalkohol		My·Cβω FLUKA	C ₇ H ₈ O	108,13	-	-	32,5			1 Substanz: 0,5% 1 Substanz: 0,5%
Benzylalkohol					1,5397	1,044	32,5			
B) Acetate										
1-Decylacetat		Mβ·GβC FLUKA	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200,32	-	-	59,3			3 Substanzen: 5% Nicht nachweisbar
1-Decylacetat					1,4290	0,872	59,2			
Geranylacetat		Mβ·GβB FIRMENICH	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	196,29	-	-	58,2			4 Substanzen: 10% Nerylacetat: 2%
Geranylacetat					1,4631	0,926	58,4			
C) Monoterpenoxide										
1,8-Cineol		My·Dα FIRMENICH	C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	-	-	45,6			2 Substanzen: 15% Nicht nachweisbar
1,8-Cineol					1,4579	0,924	45,5			Nicht nachweisbar
D) Aldehyde										
Octanal		Mβ·Cαω (38)	C ₈ H ₁₆ O	128,22	1,4215	0,819	39,7 39,2			1 Substanz: 2%
Octanal					1,4178	0,820	39,4			
Decanal		Mβ·Eαω (38)	C ₁₀ H ₂₀ O	156,27	1,4279	0,849	47,3 48,4			3 Substanzen: 10%
Decanal					1,4272	0,825	48,7			
Undecanal		Mβ·GαA (38)	C ₁₁ H ₂₂ O	170,30	-	-	53,0			3 Substanzen: 7,5%
Undecanal					1,4309	0,827	53,3			
Dodecanal		Mβ·GβD (38)	C ₁₂ H ₂₄ O	184,33	-	-	57,6			
Dodecanal					1,4341	0,829	57,9			

(+)-Perilla-aldehyd	Mß·GγA; My·Lα FIRMENICH	C ₁₀ H ₁₄ O	150,22 1,5086	0,953 0,962	46,8 45,3 46,6	+ 127 (13,1% in CCl ₄) + 5,9	92 52	2 Substanzen: 5%
(±)-Perilla-aldehyd								
<i>E</i> Ketone								
(+)-Carvon	(Mß·GβA), My·Kα FIRMENICH	C ₁₀ H ₁₄ O	150,22 1,4989	0,943 0,965	46,6 45,3 45,7	+ 13 (2,3% in EtOH) + 61,2	61 100	1 Substanz: 3% Nicht nachweisbar
(+)-Carvon								
<i>F</i> Methylester der								
Önanthensäure	MS·Bαω vgl. Anhang	C ₈ H ₁₆ O ₂	144,22 –	– –	– 40,8 40,6	– –	–	1 Substanz: 2% Nicht nachweisbar
Önanthensäure	MS·Cγω vgl. Anhang	C ₉ H ₁₈ O ₂	158,24 1,4168	0,879 0,880	45,2 45,4 45,2	–	–	Nicht nachweisbar Nicht nachweisbar
Caprylsäure	MS·Dα	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172,27 –	– –	– 50,0	–	–	Citronellsre-Me-ester: 1,5%
Pelargonensäure	vgl. Anhang							Nicht nachweisbar
(?)-Citronellsäure	MS·Dβω	C ₁₁ H ₂₀ O ₂	184,28 –	0,877 –	49,8 – 54,2	–	–	Pelargonsre-Me-ester: 3,5%
(+)-Citronellsäure	vgl. Anhang							Nicht nachweisbar
Caprinsäure	MS·Eαω vgl. Anhang	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186,30 1,4293	0,898 0,888	54,3 54,1 54,7	+ 2,05	–	1 Substanz: 2%
Caprinsäure	MS·Fαω vgl. Anhang	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200,32 –	0,875 –	54,5 – 59,3	–	–	Nicht nachweisbar 3 Substanzen: 5%
Undecansäure	vgl. Anhang							Nicht nachweisbar
Undecansäure	MS·Hαω vgl. Anhang	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214,35 –	0,873 –	59,2 – 63,9	–	–	1 Substanz: 3%
Laurylsäure	vgl. Anhang							Nicht nachweisbar
Laurylsäure								
<i>G</i> Phenole								
Thymol	49 Mß·Gεω	C ₁₀ H ₁₄ O	150,22 1,5174*	– –	– 46,3	–	–	Nicht nachweisbar
Thymol	49 FLUKA							Nicht nachweisbar
<i>H</i> Basen								
N-Methylanthranil- säure-methylester	20,5 Mß·Hαω	C ₉ H ₁₁ O ₂ N	165,20 1,5798	1,126	48,8[45,4]	–	–	Nicht nachweisbar
N-Methylanthranil- säure-methylester	19,5 vgl. Anhang							Nicht nachweisbar

* Im unterkühlten Zustand

³³⁾ Die Substanz kristallisierte im Eisschrank in ähnlichen Kristallen wie α-Terpineol. Die höchste beobachtete Drehung für Terpinen-4-ol beträgt 48,3° (Y. R. NAVES & P. TULLEN, Bull. Soc. chim. France 1960, 2123). ³⁴⁾ A. T. FULLER & J. KENYON, J. chem. Soc. 126, 2304 (1924); vgl. auch A. WINDAUS, F. KLÄRHARDT & R. WEINHOLD, Z. physiol. Chem. 126, 308 (1923). ³⁷⁾ Wir danken Herrn Dr. G. OHLOFF (MAX-PLANCK-INSTITUT für Kohlenforschung, Abt. Strahlenchemie, Mülheim/Ruhr, Deutschland) für die Überlassung der Probe. ³⁸⁾ AMER. PETROLEUM INST., Res. Proj. 44, Table 208a.

Die Fraktion **K** (175 mg). An Emulphor-O zeigte die Fraktion ein sehr komplexes Bild mit mindestens zehn Komponenten, von denen nur die Hauptkomponente ($K\alpha$, ca. 50% der Fraktion) gefasst werden konnte. — $M\gamma \cdot K\alpha$ (75 mg): (+)-*Carvon*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1262$, $I_{190}^P = 1597$, $\Delta I_{190} = 335$; tab. $I_{190}^A = 1261 = I_{190}^P = 1595$. EA. IR. UV. MS. Phys. Daten vgl. Tab. 2 (vgl. auch $M\beta \cdot G\beta A$).

Die Fraktion **L** (500 mg) zerfiel an Emulphor-O neben einigen Spurenkomponenten in zwei Hauptkomponenten. Eine davon, $I\beta$, erwies sich als ein Gemisch zweier sehr schwierig zu trennenden Komponenten und wurde deshalb nicht weiter untersucht. — $M\gamma \cdot L\alpha$ (146 mg): (+)-*Perillaaldehyd*. Identifikation: GC: gef. $I_{190}^A = 1325$, $I_{190}^P = 1646$, $\Delta I_{190} = 321$; tab. $I_{190}^A = 1324$, $I_{190}^P = 1650$. EA. IR. UV. KR. MS. Phys. Daten vgl. Tab. 2 (vgl. auch $M\beta \cdot G\gamma A$).

23. Zusammenstellung der physikalischen Daten der isolierten Komponenten

230. Messbedingungen. Die Brechungsindices wurden mit Hilfe eines auf 20,0° thermostatierten ZEISS-Refraktometers (System ABBÉ) bestimmt (Fehler ca. 0,0003). Die angegebenen Dichten sind vakuumkorrigierte Mittelwerte zweier Bestimmungen bei 20,0° an je einer Probe von ca. 100 mg (Fehler des Mittelwertes ca. 0,002). Die Schmelzpunkte sind korrigiert. Für die Bestimmung der Retentionsindices siehe die unter ²⁵⁾ zitierten Arbeiten. Das optische Drehvermögen flüssiger Substanzen wurde, sofern die isolierte Menge ausreichte, an einer unverdünnten Probe in einem 5-cm-Rohr bestimmt; in den übrigen Fällen in Tetrachlorkohlenstoff- oder Äthanol-Lösung.

Die spektroskopischen Messungen wurden im physiko-chemischen Service (Leitung PD Dr. W. SIMON) des Laboratoriums für organische Chemie der ETH ausgeführt: IR. (Infrarot)-Absorptionsspektren: PERKIN-ELMER-Spektrograph (A-21; Kochsalz-Optik), Temperatur 20–22°, Schichtdicken: Kohlenwasserstoffe = 40 μ , sauerstoffhaltige Verbindungen (ohne Aromaten) = 20 μ , sauerstoffhaltige Aromaten = 12 μ . — KR. (Kernresonanz)-Spektren: VARIAN-Spektrograph (A 60: 60 MHz), Temperatur 25–30°. Die Resonanzstellen sind in δ -Werten (ppm) angegeben. Als interne Referenz diente Tetramethylsilan ($\delta = 0$ ppm). Die Geschwindigkeit der Feldveränderung betrug 1 ppm/min. Die Proben (45–50 mg) wurden in Tetrachlorkohlenstoff (ca. 0,4 ml) gelöst. — UV. (Ultraviolett)-Absorptionsspektren: BECKMAN-Spektrograph (DK-1), Aufnahmen in äthanolischer Lösung.

Die Massenspektren wurden am Institut für physikalische Chemie der ETH (Prof. Dr. HANS H. GÜNTHARDT) aufgenommen: AEI-Spektrometer (MS2H), Einlass-System bei 110°, Ionenquelle 160°. Die Aufnahme und Deutung der Massenspektren verdanken wir Herrn Dr. J. SEIBL.

Die Elementaranalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung des organisch-chemischen Institutes der ETH unter der Leitung von Herrn W. MANSER ausgeführt.

231. Tabellarische Zusammenstellung. In der Tab. 2 sind die physikalischen Daten der isolierten Komponenten und der zur Identifikation herangezogenen Referenz-Substanzen zusammengestellt. Die Konstanten der Referenz-Substanzen stellen in den meisten Fällen ebenfalls Eigenbestimmungen dar; die kommerziell erhältlichen Substanzen wurden in jedem Falle mit Hilfe der präparativen Gas-Chromatographie gereinigt und ihre Reinheit gas-chromatographisch kontrolliert. Die zweite Kolonne zeigt die Herkunft der Substanzen, die bei Öl-Komponenten durch das in dieser Arbeit verwendete Symbol beschrieben ist. Die Referenz-Substanzen beschafften wir wo möglich von den beiden Firmen: FIRMENICH ET CIE., Genf (Schweiz), und FLUKA AG, Buchs (Schweiz), in der Tabelle mit FIRMENICH und FLUKA bezeichnet. Einige Substanzen wurden synthetisch hergestellt, die Synthesen sind im Anhang kurz beschrieben. In jenen Fällen, in welchen physikalische Daten optisch reiner Referenzsubstanzen in der Literatur beschrieben sind, wurden diese in der Tabelle aufgeführt; schliesslich identifizierten wir die Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe mit Hilfe des IR.-Katalogs von PLÍVA, HORÁK, HEROUT & ŠORM ²⁶⁾.

²⁵⁾ E. KOVÁTS, *Helv.* **41**, 1915 (1958); A. WEHRLI & E. KOVÁTS, *Helv.* **42**, 2709 (1959).

²⁶⁾ J. PLÍVA, M. HORÁK, V. HEROUT & F. ŠORM, *Die Terpene*, Teil I: Sesquiterpene, Akademie Verlag, Berlin 1960.

3. Anhang: Synthese von Referenz-Substanzen

31. α -Terpinen, γ -Terpinen und $\Delta^{2:4,8}$ -*p*-Menthadien³⁵. 180 g (+)-Limonen (verunreinigt mit ca. 2% *p*-Cymol) wurden in 500 ml abs. Äthanol mit 75 g konz. Schwefelsäure versetzt und 14 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde wie üblich aufgearbeitet. Die Destillation des Rohproduktes aus einem VIGREUX-Kolben lieferte 62 g (34%) farbloses Öl (Sdp 70–78°/20 Torr) neben viel Polymerisat. Das analytische Gas-Chromatogramm zeigte, dass das Gemisch neben einigen Spurenkomponenten (zusammen ca. 10%) drei Hauptkomponenten, A, B und C, enthielt (je 30%), die in der Folge mit Hilfe der präparativen Gas-Chromatographie rein isoliert wurden.

	n_D^{20}	d^{20} [g cm ⁻³]	M_D gef. [cm ³]	ber. [cm ³]	Verunreinigungen
A: α -Terpinen	1,4788	0,846	45,9	45,2	1 Subst.: 0,3%
B: γ -Terpinen	1,4751	0,849	45,2	45,2	2 Subst. zus.: 0,3%
C: $\Delta^{2:4,8}$ - <i>p</i> -Menthadien	1,5056	0,865	46,8	45,2	2 Subst. zus.: 0,2%

UV.-Absorptionen in äthanolischer Lösung: α -Terpinen: $\lambda_{max} = 265 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 7950$); γ -Terpinen: Endabsorption ($\epsilon_{214} = 1070$); $\Delta^{2:4,8}$ -*p*-Menthadien: $\lambda_{max} = 244 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 19100$).

Das IR., UV., Kernresonanz-Spektrum sowie das Massenspektrum bestätigten die angeführte Zuordnung.

32. α, p -Dimethylstyrol und α, α, p -Trimethyl-benzylalkohol³⁶. Zu einer Lösung von Methylmagnesiumjodid (ans 20 g Magnesium und 115 g Methyljodid in 100 ml Äther bereitet) liess man bei -15° in 500 ml abs. Äther während einer Stunde 100 g *p*-Methylacetophenon tropfen. Nach Stehen über Nacht zersetzte man den Komplex mit 5-proz. Salzsäure bei -15° . Das Produkt muss vollkommen neutral gewaschen werden; kleinste Spuren von Säure bewirkten eine Wasserabspaltung bei der nachfolgenden Destillation.

Nach Abdampfen des Äthers auf dem Wasserbad wurde das Produkt aus einem VIGREUX-Kolben destilliert. Nach einem Vorlauf von α, p -Dimethylstyrol (Sdp. 28° bei 0,01 Torr) destillierte der farblose, hochviskose α, α, p -Trimethyl-benzylalkohol. Ausbeute: 34,4 g, . . . 33%, berechnet auf das angesetzte *p*-Methylacetophenon. Beide Substanzen wurden durch präparative Gas-Chromatographie gereinigt, wobei das Dimethylstyrol rein gewonnen werden konnte. Die reinste Probe des Alkohols enthielt noch immer etwas Dimethylstyrol, da es nicht gelang, den Alkohol ohne eine leichte Wasserabspaltung zu chromatographieren.

α, p -Dimethylstyrol

$C_{10}H_{12}$ Gef. C 90,91 H 9,22% Ber. C 90,85 H 9,25%

α, α, p -Trimethyl-benzylalkohol

$C_{10}H_{14}O$ Gef. C 79,86 H 9,39% Ber. C 79,95 H 9,39%

	n_D^{20}	d^{20} [g cm ⁻³]	M_D gef. [cm ³]	ber. [cm ³]	Verunreinigungen
α, p -Dimethylstyrol	1,5352	0,900	45,7	44,3	Nicht nachweisbar
α, α, p -Trimethyl-benzyl- alkohol	1,5173	0,975	46,6	46,3	α, p -Dimethylstyrol: 1%

UV.-Absorptionen in äthanolischer Lösung: α, p -Dimethylstyrol: $\lambda_{max} = 247 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 11050$); α, α, p -Trimethyl-benzylalkohol: $\lambda_{max} = 279$ (234), 265 (273), 259 (234) und 214 (8300) $\text{m}\mu$ (ϵ).

Der gereinigte Alkohol erstarrte im Eisschrank und schmolz bei 9° .

³⁵) Diplomarbeit J. WEBER, ETH Zürich 1959.

³⁶) Wir danken Herrn Dr. M. DIETRICH (Firma FIRMENICH ET CIE, Genève) für die Ausführung der Versuche. Vgl. auch Fussnote ¹⁸).

33. (-)-trans-Carveol und (-)-cis-Carveol. Eine Probe (ca. 1,8 g) eines Gemisches (ca. 1 : 1) der beiden Alkohole³⁷⁾ wurde an der stationären Phase Emulphor-O bei 190° in die reinen Komponenten zerlegt. Physikalische Daten vgl. Tabelle 2. Die IR-, UV-, Kernresonanz-Spektren sowie das Massenspektrum stimmten mit der Struktur der Carveole überein.

34. Methylester der Säuren. Von jeder der im Öl identifizierten Säuren wurde eine Probe (ca. 2 g) in wenig Äther mit Diazomethan in der Kälte verestert. Nach Destillation in einem CLAISEN-Kolben reinigte man die Ester mit Hilfe der präparativen Gas-Chromatographie (130 ... 190°, Apiezon-L). Physikalische Daten vgl. Tab. 2.

35. Anthranilsäure-methylester, N-Methylantranilsäure-methylester und N, N-Dimethylantranilsäure-methylester. Zu einer in Eis gekühlten Lösung von 68,5 g Anthranilsäure in 500 ml 2N Natronlauge wurden während einer Stunde 126 g Dimethylsulfat getropft. Das Gemisch wurde noch 1 Std. bei 90° gerührt, wie üblich aufgearbeitet und aus einem CLAISEN-Kolben destilliert: 52,8 g gelbes Öl. Das analytische Gas-Chromatogramm zeigte drei Hauptkomponenten (I_{199}^A : A: 1360, B: 1384, C: 1443) im Verhältnis A : B : C = 5 : 1 : 1. Eine Probe der drei Komponenten isolierte und reinigte man mit Hilfe der präparativen Gas-Chromatographie.

Methylester der	Smp. [°C]	n_D^{20}	d^{20} [g cm ⁻³]	M_D gef. [cm ³]	ber. [cm ³]	Verunreinigungen
A: Anthranilsäure	24	1,5838	1,168	43,3	40,6	Nicht nachweisbar
C: N-Methylantranilsäure	19,5	1,5792	1,128	48,7	45,4	Nicht nachweisbar
B: N, N-Dimethylantranilsäure		1,5580	1,096	52,7	50,3	Nicht nachweisbar

UV.-Absorption in äthanolischer Lösung: Anthranilsäure-methylester: $\lambda_{max} = 338$ (4900), 249 (7300), 220 (28200) $\mu\mu(\epsilon)$; N-Methylantranilsäure-methylester: $\lambda_{max} = 335$ (6000), 255 (8800), 223 (31200) $\mu\mu(\epsilon)$; N, N-Dimethylantranilsäure-methylester: $\lambda_{max} = 338$ (2900), 269 (6400), 223 (18100) $\mu\mu(\epsilon)$.

36. Sabinenhydrate¹⁶⁾. Etwa 20 ml Hinoki-Blätteröl³⁹⁾ wurde aus einem VIGREUX-Kolben destilliert. Die ersten zwei Fraktionen (9,5 g; Sdp. 85–95/11 Torr) enthielten gemäss der gas-chromatographischen Analyse ca. 80% Sabinen neben Myrcen und Limonen. Zur Ermittlung der physikalischen Daten wurde mit Hilfe der präparativen Gas-Chromatographie eine kleine Probe reines Sabinen isoliert (145 mg); für die Bereitung des Sabinaketons dienten die Fraktionen als solche als Ausgangsprodukt.

Die Lösung von 9,1 g der ersten zwei Fraktionen in 200 ml Dioxan wurde mit 0,14 g Osmium (VIII)-oxid $\frac{1}{2}$ Std. gerührt. Nach üblichem Aufarbeiten, Destillation des Rohprodukts im Wasserstrahlvakuum (1,9 g Destillat, 3,3 g Rückstand) isolierte man mit Hilfe der präparativen Gas-Chromatographie 450 mg reines Sabinaketon⁴⁰⁾.

Zu 300 mg Lithium (42,7 mMol) in 20 ml absolutem Äther wurden bei Zimmertemperatur in Stickstoffatmosphäre langsam 3,1 g Methyljodid (21,8 mMol) getropft und das Gemisch noch drei Std. gerührt. Dann tropfte man unter Rühren zur gekühlten (-20°) Mischung 270 mg (-)-Sabinaketon (2,05 mMol), gelöst in 5 ml absolutem Äther, und liess über Nacht stehen. Darauf wurden in das auf -65° gekühlte Gemisch 2 ml Wasser eingetropft, nachdem das nicht umgesetzte Lithium entfernt worden war. Die Aufarbeitung (Ausäthern, Neutralwaschen mit Eiswasser, Trocknen mit Natriumsulfat, Abdestillieren des Äthers) lieferte 310 mg Rohprodukt, das, im Kugelrohr bei 11 Torr destilliert (Badtemperatur 90–100°), 260 mg einer farblosen Kristallmasse (Ausbeute: 86%) lieferte. Das analytische Gas-Chromatogramm an Emulphor-O zeigte zwei Pike; die beiden Substanzen wurden an dieser stationären Phase mit Hilfe der präparativen Gas-Chromatographie

³⁹⁾ Aus FORMOSA (P. Inderbitzin & Co. Zürich).

⁴⁰⁾ Sabinaketon durch Kaliumpermanganat-Oxydation aus Sabinen: O. WALLACH, Ann. 359, 266 (1908). Die physikalischen Daten: $n_D^{20} = 1,470$; $d^{20} = 0,956$; $[\alpha]_D^{20} = -24,4^\circ$.

⁴¹⁾ Höchste beobachtete Drehungen.

isoliert: Form A: 11 mg, Smp. 62° (I_{190}^A/I_{190}^P : 1086/1351); Form B: 173 mg, Smp. 38–39° (1115/1418).

	Smp. [°C]	n_D^{20}	d_4^{20} [g cm ⁻³]	M_D gef. [cm ³]	ber. [cm ³]	$[\alpha]_D^{20}$	Verunreinigungen
(+)-Sabinen		1,4672	0,844	44,8	43,5	+ 106,2 ⁴¹⁾	Nicht nachweisbar
(-)-Sabinaketon	15	1,4681	0,951	40,4	39,4	- 25,9 ⁴¹⁾	Nicht nachweisbar
(+)-Sabinenhydrat, Form A	62	-	-	-	-	+ 27,2*	Nicht nachweisbar
(+)-Sabinenhydrat, Form B	38/39	-	-	-	-	+ 55,4**	Nicht nachweisbar

* 3,2% in CCl₄ ** 7,2% in CCl₄

UV.-Absorptionen in äthanolischer Lösung: (+)-Sabinen: Starke Endabsorption, ϵ_{214} = 8490.

SUMMARY

The volatile part of the essential oil of mandarine peel has been analysed. The crude, pressed oil was first divided into various fractions, mainly with the aid of physical methods. On distillation of these fractions the pure components could be isolated by preparative gas chromatography.

The 48 identified substances constitute 99.2% of the volatile part, the remainder being distributed over at least one hundred trace components. The distillation residue of 4.6% has not been investigated.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

167. Zur Kenntnis ätherischer Öle

2. Mitteilung

Die Struktur der sogenannten «Linalooloxide»

von Dorothee Felix, A. Melera, J. Seibl und E. sz. Kováts

(27. IV. 63)

Einleitung. – Phtalmonopersäure oxydiert (-)-(3*R*)-Linalool¹⁾ in der Kälte zu einem *hochviskosen*, fast geruchlosen Öl. Aus diesem Reaktionsprodukt lassen sich durch Destillation bei 12 Torr zwei deutlich verschiedensiedende Fraktionen isolieren. Die tiefersiedende Hauptfraktion²⁾ (ca. 80%) erweist sich in der gas-

¹⁾ R. H. CORNFORTH, J. W. CORNFORTH & V. PRELOG, Liebigs Ann. Chem. 634, 197 (1960). Über die Bezeichnung der absoluten Konfiguration siehe R. S. CAHN, C. K. INGOLD & V. PRELOG, Experientia 12, 81 (1956); wir folgen in der vorliegenden Arbeit auch dem Vorschlag betreffend der Bezeichnung der *cis*- und *trans*-Verbindungen, d. h. unter *cis*-Form wird jene verstanden, deren Substituenten höchster Ordnung (Substituent a) auf der gleichen Seite liegen.

²⁾ N. PRILESCHAJEW, Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 4811 (1909).