

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

\* 3,2% in CCl<sub>4</sub>    \*\* 7,2% in CCl<sub>4</sub>

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

#### 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

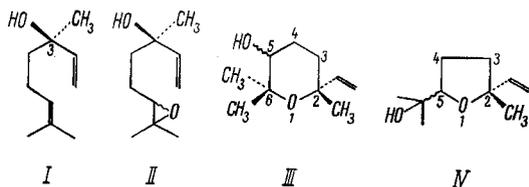
(27. IV. 63)

**Einleitung.** – Phtalmonopersäure oxydiert (-)-(3*R*)-Linalool<sup>1)</sup> 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 Hauptfraktion<sup>2)</sup> (ca. 80%) erweist sich in der gas-

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> N. PRILESCHAJEW, Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 4811 (1909).

chromatographischen Analyse als ein binäres Gemisch (ca. 1:1)<sup>3)</sup>. Diese eigenartig riechende, *leichtbewegliche* Flüssigkeit ist in der Literatur unterschiedlich als «Li-



B: *trans* (2*R*, 5*R*)

A: *cis* (2*R*, 5*S*)

nalooloxid»<sup>2)</sup>) und als «Epoxy-linalool»<sup>4)</sup> beschrieben worden. Der Nachlauf stellt ein fast geruchloses, hochviskoses Öl dar.

Wie in dieser Arbeit gezeigt wird, entstehen bei dieser Oxydation in der Kälte primär die diastereomeren 6,7-Dihydro-6,7-epoxy-linaloole (II), die sich jedoch bei der Destillation bis zu 90% in die diastereomeren Tetrahydrofuran-Derivate IVA und IVB umlagern. Die geruchlosen Nebenprodukte, das Diastereomerenpaar III, lassen sich aus dem Nachlauf isolieren.

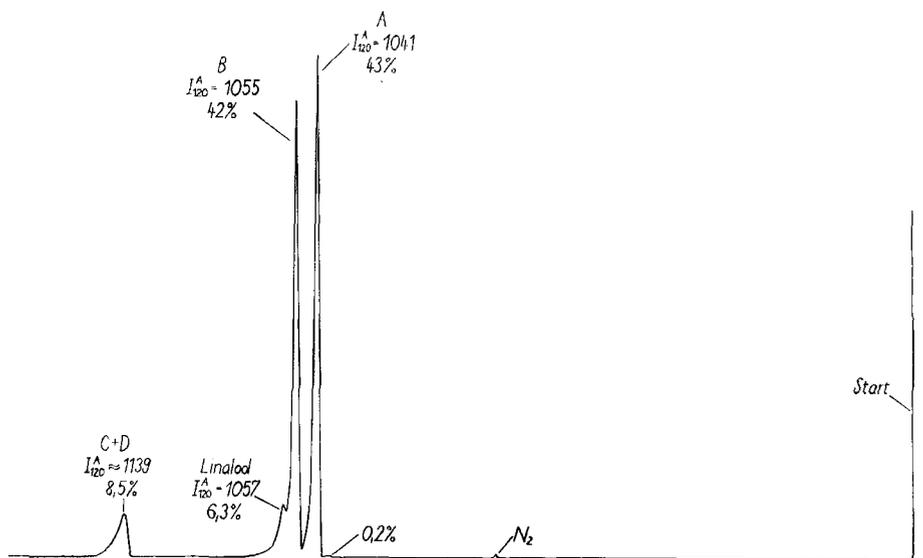
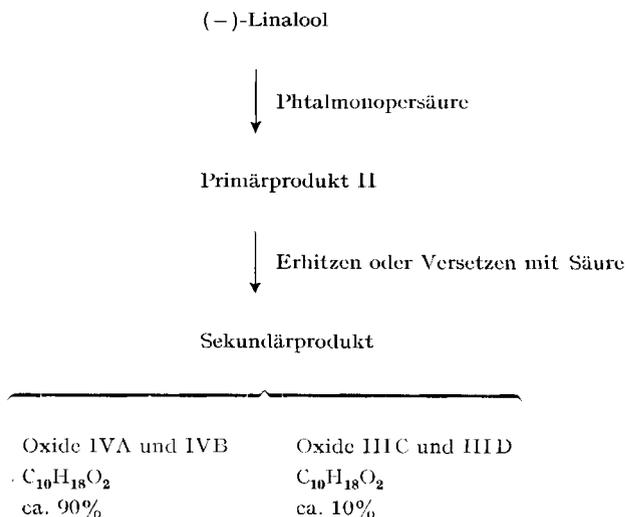


Fig. 1. Gas-Chromatogramm des mit Säure umgelagerten Oxydationsproduktes des (-)-Linalools. (Stahlkapillare: L = 14000 cm;  $\varnothing$  = 0,18 cm. Apiezon-L.  $t = 120^\circ$ . Helium, ca. 20 ml min<sup>-1</sup> bei 120°)

<sup>3)</sup> M. MOUSSERON, MAGDELEINE MOUSSERON-CANET & CHRISTINE LEVALLOIS, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 251, I, 14 (1960); vgl. auch MAGDELEINE MOUSSERON-CANET & CHRISTINE LEVALLOIS, Bull. Soc. chim. France, 1960, 788, und M. MOUSSERON CANET, M. MOUSSERON & C. LEVALLOIS, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 253, 1386 (1961).

<sup>4)</sup> Y. R. NAVES & P. BACHMANN, Helv. 28, 1227 (1945).

Die gleichen Sekundärprodukte werden beim Versetzen des Primärproduktes mit Trifluoressigsäure gebildet. Das Kernresonanz-Spektrum der undestillierten Probe war wenige Sekunden nach dem Ansäuern mit Trifluoressigsäure bis auf einige kleine Signale mit dem des eingangs beschriebenen leichtbeweglichen Destillates (A/B-Gemisch) deckungsgleich. Dagegen zeigte das Spektrum vor dem Ansäuern die für



das Epoxid II charakteristischen Signale (u. a. ein Triplett bei  $\delta = 2,57$  ppm/ca. 1 Proton, und ein Signal bei  $\delta = 1,25$  ppm/ca. 9 Protonen).

Die Fig. 1 zeigt das Gas-Chromatogramm des mit Säure bereiteten sekundären Produktes; das Chromatogramm des thermisch (während der Destillation) umgelagerten Produktes ist deckungsgleich. Die beiden Oxide A und B stellen die Hauptkomponenten dar. Bei der fraktionierten Destillation des Sekundärproduktes (oder des Primärproduktes bei 12 Torr oder mehr) wird das Gemisch A/B als Hauptfraktion erhalten. Der Nachlauf stellt ein geruchloses hochviskoses Öl dar, das bald zu einer kristallinen Masse vom Smp.  $60-75^\circ$  erstarrt. Diese Fraktion enthält die Nebenkompenten C und D. Destilliert man das Rohprodukt ohne es mit Säure vorbehandelt zu haben, so enthält der Nachlauf neben C/D noch das nicht umgelagerte Primärprodukt.

Gestützt auf diese Beobachtungen sowie auf die in der Literatur mitgeteilten physikalischen Daten und die Methode der Bereitung, muss man annehmen, dass es sich bei dem von PRILESCHAJEW<sup>2)</sup> erstmals hergestellten Destillat und bei den seitdem untersuchten Produkten<sup>3) 4)</sup> stets um A/B-Gemische gehandelt hatte, die einige Prozente C/D enthielten. Diesem Produkt schrieben NAVES & BACHMANN<sup>4)</sup> die (dem Primärprodukt zukommende) Formel II zu, während MOUSSERON, MOUSSERON & LEVALLOIS<sup>3)</sup> die Oxydationsprodukte A und B als diastereomere Tetrahydropyran-Derivate III angesehen hatten; letztere Formel kommt aber den Nebenprodukten C und D zu.

Bei den aus ätherischen Ölen isolierten «Linalooloxiden»<sup>5) 6)</sup> handelt es sich danach ebenfalls um A/B-Gemische oder um die reinen Komponenten A und B<sup>7)</sup>. Dabei muss offengelassen werden, ob die Oxide A und B oder aber die 6,7-Dihydro-6,7-epoxy-linalole die nativen Produkte darstellen.

Unter den gegebenen Umständen ist es nicht selbstverständlich, welchem der Diastereomerenpaare (II, III oder IV) der Name Linalooloxid zukommen soll. Im Hinblick auf die relative Wichtigkeit des Paares IV als geruchlich interessante Substanzen schlagen wir vor, für dieses die Namen *cis*- und *trans*-Linalooloxid beizubehalten.

Im folgenden sind die Reaktionen beschrieben und das spektroskopische Material zusammengestellt, welche die hier zusammengefassten Strukturzuordnungen beweisen. Das für unsere Untersuchungen benötigte Material wurde in zwei Ansätzen bereitet. Beim ersten Ansatz hielten wir uns an die Vorschrift von NAVES & BACHMANN<sup>4)</sup>, dagegen wurde beim zweiten Ansatz die ätherische Lösung des Primärproduktes von der Phtalsäure durch mehrmaliges Ausschütteln mit ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung in der Kälte (0°) befreit. In Tabelle 1 sind die Rotationen der Oxide A und B aus beiden Ansätzen zusammengestellt.

Tabelle 1. Vergleich der Drehungen der Linalooloxide IVA und IVB aus beiden Ansätzen

Ansatz	$[\alpha]_D^{20}$ des Linalools	Umlagerung	Oxid	$[\alpha]_D^{20}$
1	-15,50°	thermisch	A	- 3,76°
			B	+ 0,81°
2	-19,10°	thermisch	A	- 12,03° <sup>8)</sup>
			B	+ 3,37° <sup>8)</sup>
		mit Säure	A	- 12,13° <sup>8)</sup>
			B	+ 2,80° <sup>8)</sup>

Die im folgenden beschriebenen Reaktionen wurden mit Substanzen teils aus dem ersten, teils aus dem zweiten Ansatz ausgeführt. Zu den Untersuchungen über das Paar A/B wurde Material aus beiden Ansätzen, zu denen über die Oxide C/D aus dem zweiten, schliesslich zu den Untersuchungen über das primäre Reaktions-

<sup>5)</sup> Aus Rosenholzöl: Ber. Schimmel & Co. 1912, 80.

<sup>6)</sup> Die Acetate des A/B-Gemisches aus Lavandinöl: Y. R. NAVES, Helv. 28, 1231 (1945).

<sup>7)</sup> Wir danken Herrn Dr. Y. R. NAVES für eine Probe «Linalooloxid», isoliert aus *Geranium Bourbon*. Wir reinigten die Substanz von geringfügigen Begleitkomponenten, die physikalischen Daten der reinen Probe waren bis auf den Drehsinn mit denen des (-)-*trans*-Linalooloxids (IVA) identisch. Die Drehung des natürlichen Produktes beträgt nur etwa 4% und ist der Drehung des synthetischen Produktes entgegengesetzt (Y. R. NAVES, D. LAMPARSKY & P. OCHSNER, Bull. Soc. chim. France 1961, 645). Im gleichen Öl kommt (+)-Linalool mit einer ebenfalls geringen Drehung vor. Herr Dr. NAVES erwähnte weiterhin, dass in *Geranium Bourbon* höchstwahrscheinlich auch die *cis*-Verbindung vorkommt.

<sup>8)</sup> Das als Ausgangsmaterial verwendete (-)-Linalool enthielt etwa 5% der (+)-Form. Wir haben Grund anzunehmen, dass beim zweiten Ansatz bei der Umlagerung des Primärproduktes zum Sekundärprodukt fast keine Racemisierung stattfand (vgl. die Reaktionen zur abs. Konfiguration von A und B), so dass das spezifische Drehvermögen  $[\alpha]_D^{20}$  der optisch reinen Oxide A und B etwa -13,4° und +3,8° betragen dürfte.

produkt Material aus dem ersten Ansatz verwendet. Die Oxide A und B aus dem ersten Ansatz sind teilweise racemisiert. Die Racemisierung kam vermutlich dadurch zustande, dass das Produkt mit Spuren von Phtalsäure destilliert worden ist.

## 1. Untersuchung der Oxydationsprodukte

**1.1. Die Struktur der Oxide A und B.** Wir trennten das Gemisch der Verbindungen A und B mit Hilfe der präparativen Gas-Chromatographie auf<sup>9)</sup> und reinigten je eine kleine Probe der Substanzen A und B, bis sie gas-chromatographisch einheitlich waren. Das Oxydationsprodukt A mit dem tieferen Retentionsindex<sup>10)</sup> ist linksdrehend ( $[\alpha]_D^{20} = -12,1^\circ$ ) im Gegensatz zu B ( $[\alpha]_D^{20} = +3,4^\circ$ ), während die übrigen Eigenschaften der Oxide sehr ähnlich sind. Die IR.-Spektren zeigen die charakteristischen Absorptionen der Vinylgruppe (3080, 1840, 1642, 1408, 992 und 920  $\text{cm}^{-1}$ ) und der Hydroxylgruppe (3450  $\text{cm}^{-1}$ ). In den UV.-Spektren wird eine Endabsorption beobachtet ( $\epsilon_{214\text{ m}\mu} = 50$ ). Hydrierung in Gegenwart eines Palladium/Calciumcarbonat-Katalysators führte unter Aufnahme je eines Mol-Äquivalents Wasserstoff zu den entsprechenden Dihydroverbindungen  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , in deren IR.-Spektren die oben aufgeführten Absorptionsbanden bis auf jene der Hydroxylgruppe fehlen. Die Massenspektren<sup>11)</sup> der Oxide A und B sind sehr ähnlich, wie von Diastereomeren dieses Typs zu erwarten ist. Sie zeigen als intensivste Signale  $m/e = 59$  und 111 (=  $M - 59$ ). Aus Struktur III wäre ein solches Hervorstechen dieser Ionen, das die bevorzugte Abspaltung eines  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ -Teilstückes anzeigt, schwer zu erklären. Dagegen lässt sich dieser Befund leicht deuten, wenn dem Oxydationsprodukt A die Formel IVA zukommt (die Konfiguration ist im Formelschema vorweggenommen). B müsste sich dabei durch die relative Lage der Hydroxyisopropyl-Gruppe an C-5 unterscheiden. Die Signale des Kernresonanz-Spektrums sind auf Grund der Struktur IV gleichfalls leicht zuzuordnen: zwischen  $\delta = 6,2$  und 4,8 ppm die zwölf Signale der Vinylgruppe, bei ca. 3,8 ppm ein Multiplett (1 Proton), das vom Proton an C-5 hervorgerufen wird, zwischen 2,0 und 1,7 ppm finden sich die Signale der Protonen an C-3 und C-4 (im Integral 4 Protonen), die zwei scharfen Signale der beiden Methylgruppen der Hydroxyisopropyl-Gruppe erscheinen bei  $\delta = 1,15$  und 1,25 ppm (je drei Protonen), schliesslich wird das Signal bei  $\delta = 1,05$  ppm von der Methylgruppe an C-2 hervorgerufen. Herrn Prof. L. M. JACKMANN verdanken wir die Deutung der Multiplettstruktur des Signals um  $\delta = 3,8$  ppm<sup>12)</sup>.

Zur Erbringung eines chemischen Beweises wurde das Benzoat des A/B-Gemisches bereitet und bei 180–220° der Pyrolyse unterworfen. Dabei wurde in einer

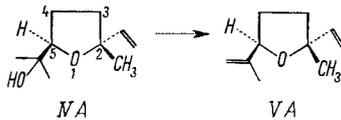
<sup>9)</sup> Über die verwendete Apparatur vgl. E. HEILBRONNER, E. KOVÁTS & W. SIMON, *Helv.* **40**, 2410 (1957).

<sup>10)</sup> Über Retentionsindex vgl. z. B. E. sz. KOVÁTS, *Z. anal. Chem.* **187**, 351 (1961).

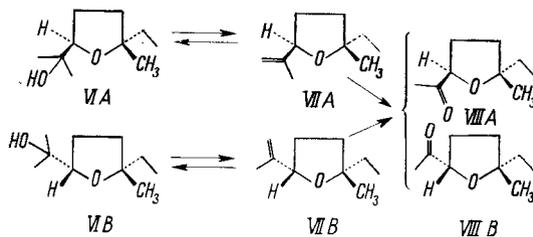
<sup>11)</sup> Aufnahme an einem AEI-Spektrometer Typ MS2H; Einlaßsystem bei 110°; Ionenquelle 160°.

<sup>12)</sup> Deutung von Prof. L. M. JACKMANN: «The multiplet structure of the signal at  $\delta = 3,8$  ppm (corresponding to the CH-O-proton) disappears if the sample is strongly irradiated with a frequency corresponding to  $\delta = 1,9$  ppm (signal of the methylene protons). Therefore, the CH-O-proton is the X-part of an  $\text{A}_4\text{X}$ -system (more accurately an ABCDX-system), the two methylene groups of the ring having the same or almost the same chemical shift. If it were truly  $\text{A}_4\text{X}$ , the band would be a regular quintet with spacing equal to the average of all four coupling constants (two of which would, of course, be ca. zero). As the four protons are not exactly equivalent, the observed band is rather more complex.»

Ausbeute von etwa 35% ein Gemisch zweier zweifach ungesättigter Äther  $C_{10}H_{16}O^{13}$  erhalten, die mit Hilfe der präparativen Gas-Chromatographie rein isoliert wurden<sup>14</sup>). Das IR.-Spektrum beider Äther zeigt die auf das Vorliegen einer Vinyl- und einer Methylen-Doppelbindung hinweisenden Absorptionsbanden (Vinyl-Frequenzen bei 3075, 1840, 1650, 1403, 993 und 918  $cm^{-1}$ ; Methylen-Frequenzen bei 3075, 1780, 1650 und 896  $cm^{-1}$ ). Im Kernresonanz-Spektrum findet sich neben den Signalen



der Vinyl- und Methylen-Protonen (total fünf) ein Multiplett bei  $\delta = 4,2-4,3$  ppm, entsprechend *einem* Proton in der Lage  $C=C-CH-O$ . Die Benzoate der reinen Dihydroverbindungen VIA und VIB wurden unter identischen Bedingungen wie das entsprechende Derivat des A/B-Gemisches der Pyrolyse unterworfen. Die erhaltenen Äther VIIA und VIIB (Ausbeute 30–40%) konnten durch Oxydation mit Persäure und durch anschließende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid wieder in die ursprünglichen Dihydro-oxide VIA und VIB zurückgeführt werden.



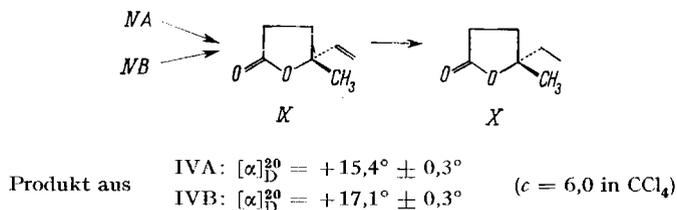
Am Beispiel der Dihydroverbindungen konnte gezeigt werden, dass es sich bei diesen und folgerichtig auch bei den Oxiden A und B um *cis-trans*-Isomere handelt. Die Behandlung der Äther VIIA und VIIB mit Osmium (VIII)-oxid/Natriumperjodat lieferte in beiden Fällen das gleiche, gas-chromatographisch sich einheitlich verhaltende Reaktionsprodukt. Die Kernresonanz-Spektren beider Produkte sind

<sup>13</sup>) Privatmitteilung von Dr. G. OHLOFF: «Die säurekatalysierte Cyclisation des aus den reduzierten Photooxydationsprodukten des Linalools gewonnenen 3,7-Dimethyl-3,6-dihydroxy-octadiens-(1,7) liefert zwei stereoisomere Tetrahydrofuran-Derivate nach dem bei der Rosenoxid-Synthese erprobten Verfahren. (G. OHLOFF, E. KLEIN & G. O. SCHENCK, Angew. Chem. 73, 578 (1961)), die mit den Pyrolysenprodukten VA und VB identisch sein müssen.» – Wir erhielten eine Probe dieses Produktes, das sich in der gas-chromatographischen Analyse als ein Gemisch zweier Substanzen erwies. In der Folge trennten wir das Gemisch durch präparative Gas-Chromatographie auf. Die IR.-, UV.-, Kernresonanz-Spektren sowie die übrigen physikalischen Daten der isolierten Komponenten deckten sich mit denen der Pyrolysenprodukte VA und VB.

<sup>14</sup>) Bei der Pyrolyse des Benzoates des reinen Oxids IVA entstand ausschliesslich der Äther VA mit dem tieferen Retentionsindex.

deckungsgleich. Sie zeigen bei  $\delta = 2,1$  ppm ein scharfes Signal (3 Protonen eines Methylketons), jedoch finden sich anstelle *eines* Signals, das von der Methylgruppe an C-2 hervorgerufen werden sollte, *zwei* dicht beieinanderliegende Signale bei  $\delta = 1,13$  und  $1,16$  ppm, die im Integral *zusammen* drei Protonen entsprechen (Verhältnis der beiden Signale etwa 1:1). Folglich handelt es sich um ein Isomeren-gemisch zweier Methylketone VIIIA und VIIIB, die sich vermutlich während der gas-chromatographischen Isolierungen äquilibrieren ( $190^\circ$ ).

Um die absolute Konfiguration der Oxide an C-2 zu ermitteln, oxydierten wir IVA und IVB (aus dem zweiten Ansatz) nach der Vorschrift von STOLL & COMMARMONT<sup>15</sup>), wobei aus beiden Verbindungen das gleiche, bereits von MOUSSERON, MOUSSERON & LEVALLOIS<sup>3</sup>) beschriebene Lacton IX erhalten wurde. Im Kern-resonanz-Spektrum des Lactons erscheint neben den 12 Signalen der Vinylgruppe ein Multiplett um  $\delta = 2,3$  ppm/4 Protonen und ein Singlett bei  $\delta = 1,47$  ppm/3 Protonen. Ebenso korrelieren das IR.-Absorptionsspektrum ( $\tilde{\nu}_{C=O} = 1779$   $\text{cm}^{-1}$ ) und das Massenspektrum der Substanz mit der Struktur IX. Letzteres bestätigt das Molekulargewicht 126, eine besonders leicht abspaltbare Methylgruppe ( $m/e$  111 =  $M - 15$  als stärkstes Signal), die Vinylgruppe ( $m/e$  99 =  $M - 27$ ) und die Bindung des quaternären C-Atoms mit Sauerstoff einerseits ( $m/e$  71) und einer Methylengruppe andererseits ( $m/e$  67).



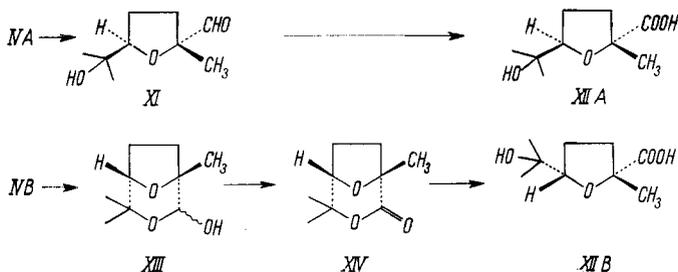
Die Hydrierung des ungesättigten, rechtsdrehenden Lactons IX in Gegenwart eines Palladium/Calciumcarbonat-Katalysators in Cyclohexan führte unter Aufnahme eines Mol-Äquivalents Wasserstoff zum entsprechenden gesättigten  $\gamma$ -Lacton X ( $[\alpha]_D^{20} = -8,07^\circ \pm 0,05^\circ$ ), dessen Massenspektrum gegenüber IX die zu erwartenden Massenverschiebungen zeigt (Molekel-Ion  $m/e$  128,  $m/e$  113 =  $M - 15$ ,  $m/e$  99 =  $M - 29$  als stärkstes Signal,  $m/e$  73 statt 71 und  $m/e$  69 statt 67). Das gleiche Lacton, mit einem spezifischen Drehvermögen von  $-10,3^\circ$ , wurde von VLAD & SOUČEK<sup>16</sup>) aus (-)-(3S)-1,2-Dihydrolinalool erhalten. Unter der Annahme, dass dieses Drehvermögen das der optisch reinen (-)-Form darstellt, errechnet sich ein Gehalt von etwa 11% (+)-Form in dem aus den Linalooloxiden bereiteten Lacton X. Das zur Bereitung der Linalooloxide verwendete (-)-Linalool (zweiter Ansatz;  $[\alpha]_{20}^D = -19,1^\circ$ ) enthielt etwa 5% der (+)-Form. Aus der S-Konfiguration des erhaltenen Lactons X folgt die R-Konfiguration des Lactons IX und die R-Konfiguration an

<sup>15</sup>) M. STOLL & A. COMMARMONT, *Helv.* **32**, 1354 (1949).

<sup>16</sup>) P. VLAD & M. SOUČEK, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **27**, 1726 (1962). Die physikalischen Eigenschaften des Lactons ( $d^{20} = 1,004$ ;  $n_D^{20} = 1,4377$ ;  $\tilde{\nu}_{C=O} = 1783$   $\text{cm}^{-1}$ ) stimmen mit denen unserer Probe befriedigend überein ( $d^{20} = 1,004$ ,  $n_D^{20} = 1,4410$ ,  $\tilde{\nu}_{C=O} = 1773$   $\text{cm}^{-1}$ ).

C-2 der Oxide IVA und IVB, d. h. dass die absolute Konfiguration bei der Bildung aus (-)-(3*R*)-Linalool an diesem C-Atom erhalten bleibt.

Die relative Konfiguration bezüglich der Substituenten an C-2 und C-5 lässt sich auf Grund der bisher beschriebenen Reaktionen nicht ableiten. Deshalb oxydierten wir die beiden Isomeren mit Hilfe von Osmium(VIII)-oxid/Natriumperjodat. Aus dem Isomeren A entstand dabei der Aldehyd XI, der oxydative Abbau des Isomeren B hingegen lieferte in einer Ausbeute von 33% ein kristallisiertes Halb-acetal XIII vom Smp. 76–77°, dessen Oxydation mit Chromsäure in Eisessig zum Lacton XIV führte. Dieses bicyclische Lacton liess sich mit Alkali in die Säure XII B überführen, die auch durch Oxydation des Halbacetals XIII mit Silberoxid in Natron-



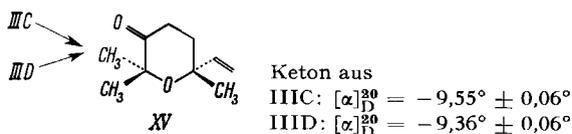
lauge direkt erhalten werden konnte. Durch Oxydation des Aldehyds XI mit Silberoxid in Natronlauge wurde die diastereomere Säure XIII A erhalten<sup>17)</sup>. Die Bildung eines Halbacetals aus dem Isomeren B besagt, dass in dieser Verbindung die Hydroxyisopropyl- und Vinyl-Gruppen zueinander in *cis*-Stellung stehen. Demnach ist bezüglich dieser beiden Substituenten das Oxydationsprodukt A die *trans*- und B die *cis*-Verbindung.

**1.2. Die Struktur der Oxide C und D.** Die eingangs beschriebene höhersiedende Fraktion des sekundären Reaktionsproduktes konnte an basischem Aluminiumoxid der Aktivität III aufgetrennt werden. Die mit Pentan/Äther (4:1) zuerst eluierte Substanz C (mit dem etwas tieferen Retentionsindex an Apiezon-L) schmolz nach Umkristallisation aus Pentan bei 96–97° und ist schwach rechtsdrehend ( $[\alpha]_D^{20} = +1,6 \pm 0,6^\circ$ ;  $c = 7,4$  in  $\text{CCl}_4$ ). Das Oxid D, das nicht kristallisiert werden konnte, sich jedoch im Dünnschicht-Chromatogramm von C deutlich unterschied, ist eine stärker rechtsdrehende Substanz ( $[\alpha]_D^{20} = +15,3^\circ$ ) mit einer hohen Dichte ( $d_{20} = 1,000 \text{ g cm}^{-3}$ ).

Die beiden Verbindungen C und D wurden (unter identischen Bedingungen wie das Gemisch A/B) bei Zimmertemperatur mit Chrom(VI)-oxid in Pyridin behandelt. Aus dem Oxydationsprodukt beider Oxide konnte (neben unverändertem Ausgangsmaterial) in einer Ausbeute von ca. 60% die gleiche linksdrehende Substanz isoliert

<sup>17)</sup> Auf Grund der  $\text{pK}_{\text{MCS}}^*$ -Werte der beiden Säuren ( $\text{pK}_{\text{MCS}}^*$  (XII A) = 6,54;  $\text{pK}_{\text{MCS}}^*$  (XII B) = 6,05) sollte der Säure XII A die *trans*-Konfiguration bezüglich der beiden Substituenten: Carboxyl- und Hydroxyisopropyl-Gruppe zukommen. Die Messung der  $\text{pK}$ -Werte wurde im Laboratorium von P.-D. Dr. W. SIMON ausgeführt.

werden, deren spektroskopische Eigenschaften mit der Struktur XV in Übereinstimmung stehen. Im Kernresonanz-Spektrum sind neben den 12 Signalen der Vinylgruppe ein Multiplett um  $\delta = 2,2$  ppm/4 Protonen und zwei Singletts bei  $\delta = 1,31$  ppm/3 Protonen und  $\delta = 1,26$  ppm/6 Protonen zu beobachten. Die Keto-Gruppe absorbiert im Infrarot bei  $1728\text{ cm}^{-1}$ . Das Massenspektrum zeigt das Molekulargewicht 168 und in den wichtigsten Fragment-Ionen die Strukturelemente nächst dem ätherischen Sauerstoff:  $m/e$  68, 67  $\left( \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right) \text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$   $m/e$  110 ( $M-58$ , Abspaltung von Aceton),  $m/e$  82 (darauffolgende Abspaltung der Carbonylgruppe) und  $m/e$  153, 150, 141 (Verlust von Methyl, Wasser und Vinyl).



Das gleiche Keton erhielten MME MOUSSERON, MLE LEVALLOIS & WYLDE<sup>18)</sup> bei der Behandlung des (offenbar von den Nebenprodukten nicht befreiten) A/B-Gemisches mit Chrom(VI)-oxid, in einer Ausbeute von etwa 5%.

Die Reduktion des Ketons XV mit Lithiumaluminiumhydrid führte neben wenig III D (im Dünnschichtchromatogramm an der Grenze der Nachweisbarkeit) zum kristallinen Oxid III C (IR.-Spektrum und Misch-Smp.).

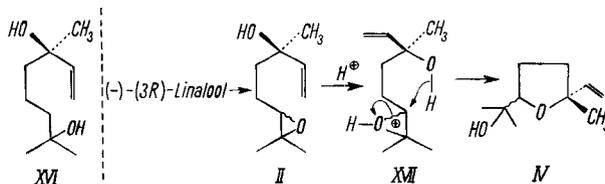
Auf Grund dieser Resultate kommt den Nebenprodukten C und D die Struktur der diastereomeren 2-Vinyl-2,6,6-trimethyl-5-hydroxy-tetrahydropyran (III) zu. Welches Oxid die *cis*- und welches die *trans*-Verbindung darstellt, wurde nicht untersucht.

**1.3. Untersuchung des primären Oxydationsproduktes des (-)-Linalools.** Beim Versuch, das Primärprodukt der Oxydation des (-)-Linalools durch präparative Gas-Chromatographie aufzutrennen, wurde beobachtet, dass seine Komponenten auch unter den Bedingungen des Gas-Chromatogramms sich z. T. in IVA und IVB umlagerten<sup>19)</sup>. Die energische Reduktion der nicht gereinigten höhersiedenden Fraktion des Primärproduktes mit Lithiumaluminiumhydrid führte unter anderem

<sup>18)</sup> M. MOUSSERON-CANET, C. LEVALLOIS & J. WYLDE, Tetrahedron Letters 1962, 769. Das in dieser Arbeit abgebildete Kernresonanz-Spektrum ist im Rahmen der zu erwartenden Fehler mit dem unserer Verbindung gleich.

<sup>19)</sup> Beim Versuch, die zwei Komponenten des Primärproduktes E und F mit Hilfe der präparativen Gas-Chromatographie (190°) von A und B frei zu isolieren, wurde beobachtet, dass sich diese Komponenten in der Säule in IVA bzw. IVB umlagern. Der Inhalt der ersten Kühltasche bestand aus einem Gemisch von IVA und IVB, welches als Hauptkomponente IVB enthielt, der Inhalt der zweiten Kühltasche bestand aus einem Gemisch von E und F, wobei sich jedoch das Verhältnis E:F zugunsten von E verändert hatte. Wiederholtes Chromatographieren des Inhaltes der zweiten Kühltasche lieferte neben IVA und IVB eine Probe, die aus fast reinem E bestand und sich ihrerseits beim wiederholten Chromatographieren in IVA umlagerte. Diese Beobachtungen weisen darauf hin, dass die Umlagerung stereospezifisch verläuft, in dem Sinne, dass aus E  $\rightarrow$  IVA und aus F  $\rightarrow$  IVB gebildet wird.

zu einem Diol mit dem Smp. 50°, das als (-)-(3*R*)-3,7-Dimethyl-3,7-dihydroxyocten-(1) (XVI) identifiziert werden konnte. Der gleiche Alkohol wurde von MME MOUSSERON & MLE LEVALLOIS<sup>9)</sup> durch Reduktion des Epoxids des Linalylacetates erhalten (Smp. 52°). Somit liegt die Vermutung nahe, dass das primäre Oxydationsprodukt die diastereomeren 6,7-Epoxide enthält. Das in der Einleitung dieser Arbeit diskutierte Kernresonanz-Spektrum unterstützt diese Zuordnung. Die Epoxide lagern sich thermisch oder mit Säure in IVA bzw. IVB (und in die Nebenprodukte IIIC bzw. IIID) um (vgl. dazu Fussnote<sup>19)</sup>). Dies könnte nach dem Schema II → XVII → IV geschehen, das eine interne, säurekatalysierte Alkohololyse der Epoxid-Gruppierung darstellt<sup>20)</sup>.



Bei der Cyclisation zu IVA und IVB bleibt die Konfiguration an C-2 erhalten. In den Formelschemata wurden die Nebenprodukte IIIC und IIID und die aus ihnen abgeleiteten Verbindungen unter der unbewiesenen Annahme formuliert, dass die Konfiguration an C-2 auch bei der Bildung der Nebenprodukte erhalten bleibt.

Auf Grund dieser Untersuchungen kommen den aus (-)-(3*R*)-Linalool erhaltenen Oxydationsprodukten C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> die folgenden Strukturformeln zu:

IVA: (-)-(2*R*), 5*R*-*trans*- } 2-Vinyl-2-methyl-5-(1'-hydroxy-1'-methyl-äthyl-)  
 IVB: (+)-(2*R*, 5*S*)-*cis*- } tetrahydrofuran

IIIC: (+)-(2*R*?, 5?)-*cis*- oder *trans*- } 2-Vinyl-2,6,6-trimethyl-5-hydroxy-  
 IIID: (-)-(2*R*?, 5?)-*trans*- oder *cis*- } tetrahydropyran

Primärprodukt:  $\left. \begin{array}{l} (3R, 6R)\text{-} \\ \text{und} \\ (3R, 6S)\text{-} \end{array} \right\} 6,7\text{-Dihydro-6,7-epoxy-linalool.}$

Wir danken der Firma FIRMENICH & CIE., Genève, für die Unterstützung dieser Arbeit. Ferner danken wir Frl. J. BARIZZI und Herrn C. E. PIEPER für ihre Mithilfe bei den gas-chromatographischen Arbeiten.

## 2. Experimenteller Teil

Die verwendeten Gas-Chromatographen wurden früher beschrieben<sup>9) 21)</sup>. Die Smp. sind im evakuierten Röhrchen bestimmt und korrigiert. Die Analysen wurden in unserer mikro-analytischen Abteilung (Leitung W. MANSER) ausgeführt. Die IR.- und UV.-Spektren wurden in unserem physiko-chemischen Service (Leitung P. D. Dr. W. SIMON) aufgenommen.

<sup>20)</sup> Vgl. z. B. E. L. ELIEL, in H. S. NEWMANN, Steric Effects in Organic Chemistry, S. 106 (1956); S. WINSTEIN & R. B. HENDERSON, in R. ELDERFIELD, Heterocyclic Compounds 1, 22-46 (1950).

<sup>21)</sup> P. TÓTH, E. KUGLER & E. KOVÁTS, Helv. 42, 2519 (1959).

*Oxydation von (-)-Linalool mit Phtalmonopersäure.* – 1. *Ansatz:* 97,6 g (-)-Linalool (Sdp. 82–83°/11 Torr,  $[\alpha]_D^{20} = -15,5^\circ$ ) wurden nach der Vorschrift von NAVES & BACHMANN<sup>4)</sup> mit 2-proz. ätherischer Phtalmonopersäure behandelt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man durch Destillation des Rohproduktes (91,1 g) aus einem VIGREUX-Kolben folgende Fraktionen: a) 9,9 g vom Sdp. 78–80°/12 Torr ( $n_D^{20} = 1,4531$ ); b) 29,1 g vom Sdp. 80–89°/12 Torr ( $n_D^{20} = 1,4531$ ); c) 17,3 g vom Sdp. 84–100°/12 Torr ( $n_D^{20} = 1,4548$ ); d) 24,6 g vom Sdp. 100–114°/12 Torr ( $n_D^{20} = 1,4581$ ).

Die Fraktionen a und b, welche IVA und IVB etwa zu gleichen Teilen enthielten, wurden vereinigt und in einer PODBIELNIAK-Kolonnen bei ca. 30 Torr. destilliert. Das in den ersten Fraktionen angereicherte Oxid A, sowie das in den letzten Fraktionen angereicherte Oxid B wurden schliesslich durch präparative Gas-Chromatographie an einer Emulphor-O-Säule (Celite: Emulphor-O = 75:35) gereinigt. Nach zweimaliger Reinigung enthielt jedes der beiden Oxide noch ca. 2% seines Isomeren (gas-chromatographisch nachgewiesen). Physikalische Eigenschaften und Spektren siehe Anhang.

$C_{10}H_{18}O_2$  Ber. C 70,56 H 10,65% Oxid A Gef. C 70,25 H 10,55% Oxid B Gef. C 70,55 H 10,75%

Die Fraktion c enthält z. T. ebenfalls die Oxide IVA und IVB. In der Fraktion d waren zur Hauptsache die 6,7-Dihydro-6,7-epoxy-linalole (II) enthalten, auf die weiter unten eingegangen wird.

2. *Ansatz:* 90 g (-)-Linalool (Sdp. 84–85°/12 Torr,  $[\alpha]_D^{20} = -19,1^\circ$ ) wurden analog dem ersten Ansatz oxydiert. Die ätherische Lösung wurde unter Zugabe von Eis mit Natriumhydrogencarbonat-, Kochsalz-, Eisen(II)-sulfat-, Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalz-Lösung ausgeschüttelt, wobei die Temperatur nie über +2° stieg. Nach Trocknen mit Natriumsulfat wurde die Hauptmenge des Äthers abdestilliert; dabei stieg die Temperatur des Kolbeninhaltes nie über 37°. Das restliche Lösungsmittel wurde kurz im Wasserstrahlvakuum abgesogen. Rohausbeute: 89 g eines farblosen, viskosen Öls ( $\alpha_D^{20} = -3,34^\circ$ ;  $n_D^{20} = 1,4591$ ; Kernresonanz-Spektrum siehe Anhang).

Von diesem Produkt wurden 15 g im Wasserstrahlvakuum aus einem VIGREUX-Kolben destilliert; die Fraktionen wurden vereinigt und redestilliert. Dabei erhielt man folgende Fraktionen: a) 8,32 g vom Sdp. 73–76°/12 Torr ( $n_D^{20} = 1,4527$ ); b) 2,01 g vom Sdp. 76°/12 Torr ( $n_D^{20} = 1,4540$ ); c) 1,25 g vom Sdp. 67–100°/12 Torr ( $n_D^{20} = 1,4672$ ).

Eine zweite Probe des Primärproduktes (58 g) wurde bei Zimmertemperatur mit 1,2 ml Trifluoressigsäure versetzt, wobei sich das Gemisch erwärmte. Nach  $\frac{1}{2}$  Std. versetzte man mit Kaliumcarbonat, filtrierte nach einigen Stunden und destillierte das nun leichtflüchtige Öl aus einem VIGREUX-Kolben. Erhaltene Fraktionen: a) 35,1 g vom Sdp. 73–76°/12 Torr; b) 14,5 g vom Sdp. 76–92°/12 Torr; c) 0,65 g vom Sdp. über 92°/12 Torr.

Die Fraktion b) wurde redestilliert, wobei 4,9 g einer bei 86–92°/11 Torr siedenden, z. T. kristallinen Fraktion abgetrennt wurden. Im Gas-Chromatogramm dieser Fraktion an Emulphor-O erschien ausser den Piken der Oxide A und B ein weiterer bei  $I_{90}^P = 1562$ . Die gas-chromatographisch sich einheitlich verhaltende, höhersiedende «Komponente» lieferte durch präparative Gas-Chromatographie 2,33 g einer farblosen, geruchlosen, z. T. kristallinen Masse (Smp. 72–74°). Diese Fraktion stellte das Ausgangsprodukt zu den Untersuchungen über die Oxide IIIC und IIID dar.

Aus den leichterflüchtigen Fraktionen sowohl des durch Destillation als auch des durch Ansäuern erhaltenen Sekundärproduktes wurde je eine Probe der Oxide IVA und IVB an Emulphor-O isoliert. Die Drehungen der Proben sind in Tabelle 1 der Einleitung zusammengestellt.

**2.1. Die Reaktionen der Oxide IVA und B.** – *Oxydation mit Chrom(VI)-oxid|Pyridin*<sup>22)</sup>. Zu einer Lösung von 1,8 g Chrom(VI)-oxid in 18 ml abs. Pyridin gab man 1 g Oxidgemisch A/B (Fr. a/b aus dem 1. Ansatz, vgl. weiter oben) in 12 ml Pyridin, schüttelte kurz um und liess 20 Std. bei Zimmertemperatur stehen. Hierauf goss man auf Eis, verdünnte mit Wasser, nahm in Äther auf und schüttelte mehrmals mit Eiswasser aus. Die mit Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wurde eingengt und vom Pyridin im Wasserstrahlvakuum bei Zimmertemperatur be-

<sup>22)</sup> G. T. POOS, G. E. ARTH, R. E. BEYLER & L. H. SARETT, J. Amer. chem. Soc. 75, 425 (1953); G. T. POOS, W. F. JOHNS & L. H. SARETT, *ibid.* 77, 1026 (1955).

freit. Das Rohprodukt (ca. 600 mg) bestand aus unverändertem Ausgangsgemisch IVA und B (Nachweis gas-chromatographisch; im IR.-Spektrum keine Carbonylbande in der Gegend von  $1700\text{ cm}^{-1}$ ).

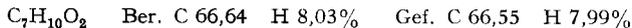
*Oxydation mit Chrom(VI)-oxid in saurem Medium*<sup>23</sup>. - A: (-)-*trans*-Linalooloxid (aus dem zweiten Ansatz): 980 mg (-)-*trans*-Linalooloxid ( $[\alpha]_D^{20} = -12,11^\circ$ ) wurden in 1 ml Eisessig gelöst, in 8 ml Wasser gegossen und mit 3 ml Benzol überschichtet. Dazu fügte man in einem Guss 2 ml einer ca. 8 N-Lösung von Chrom(VI)-oxid in wässriger Schwefelsäure und rührte 3 Std. mit einem Vibromischer. Hierauf wurde das Reaktionsprodukt in Petroläther aufgenommen, die wässrige Phase abgetrennt, mit Kochsalzlösung zweimal ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Petroläthers wurde das erhaltene gelbliche Öl im Wasserstrahlvakuum bei  $90\text{--}100^\circ$  Badtemperatur in einem Kugelrohr destilliert. Ausbeute 818 mg. Das Rohprodukt wurde an der stationären Phase Emulphor-O bei  $190^\circ$  aufgetrennt. Nebst 550 mg Ausgangsprodukt wurden 110 mg des Lactons IX isoliert.

B: (+)-*cis*-Linalooloxid (zweiter Ansatz): 600 mg (+)-*cis*-Linalooloxid wurden analog dem vorangehenden Ansatz oxydiert. Nebst 340 mg Ausgangsprodukt wurden nach gas-chromatographischer Auftrennung an Emulphor-O bei  $190^\circ$  91 mg des Lactons IX isoliert. Die beiden Proben sind nach IR.-Spektrum und Retentionsindices identisch.

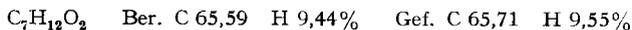
Zwecks Herstellung einer grösseren Menge Lacton IX wurde in einem grösseren, analog verlaufenden Ansatz das Gemisch der Oxide IVA und IVB umgesetzt. Die im Anhang aufgeführten Daten sowie die Spektren wurden an dieser grösseren Probe ermittelt.

	$[\alpha]_D^{20}$	
Lacton aus IVA	$+15,4^\circ \pm 0,2^\circ$	(alle Drehungen wurden in Tetrachlorkohlenstoff
Lacton aus IVB	$+17,1^\circ \pm 0,2^\circ$	( $c = 6,0$ ) bestimmt)
Lacton aus dem Gemisch A/B	$+15,3^\circ \pm 0,2^\circ$ *	

\*) ohne Lösungsmittel:  $+10,93^\circ$ .



*Hydrierung des Lactons IX*. 220 mg Lacton IX wurden mit Hilfe eines Palladium/Calciumcarbonat-Katalysators in 5 ml Cyclohexan hydriert. Nach Aufnahme eines Mol.-Äquivalentes Wasserstoff war die Hydrierung beendet. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, vom Lösungsmittel befreit und im Kugelrohr im Wasserstrahlvakuum destilliert (Badtemperatur  $90\text{--}100^\circ$ ); Ausbeute 197 mg. Nach Reinigung an Emulphor-O bei  $190^\circ$  erhielt man 150 mg reines Lacton X<sup>24</sup>). IR.-Spektrum:  $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1783\text{ cm}^{-1}$ . Kernresonanz-Spektrum (40 mg in ca. 0,5 ml Tetrachlorkohlenstoff):  $\delta = 1,5\text{--}2,7$  ppm/mehrere Signale (zus. 6 Protonen);  $1,34/s$  (3);  $0,95/t$  (3)  $J = 7$  cps. Massenspektrum: vgl. Abschnitt 11. Physikalische Daten s. Tabelle 2 im Anhang.



*Herstellung und Pyrolyse des Benzoates des Gemisches der Oxide IVA und IVB*. 10 g Gemisch der Oxide IVA und IVB (1. Ansatz) wurden mit 25 ml abs. Pyridin und 16,5 g Benzoylchlorid bei Zimmertemperatur drei Tage stehengelassen. Das Gemisch wurde auf Eis gegossen, in Petroläther aufgenommen, zweimal mit eiskalter Natronlauge, hierauf mit Wasser ausgeschüttelt und mit Natriumsulfat getrocknet. Zur Entfernung der letzten Reste Benzoylchlorid fügte man 10 ml Hydrazinhydrat zu und liess die Lösung unter zeitweisem Umschütteln eine Stunde bei Zimmertemperatur stehen. Anschliessend wurde filtriert, mehrmals mit Eiswasser ausgeschüttelt, mit Natriumsulfat getrocknet und der Petroläther abgesaugt. Das ölige Rohprodukt (ca. 13 g) wurde direkt weiter verarbeitet.

<sup>23</sup>) Für die Vorschrift vgl. <sup>15</sup>). Eine ähnliche Oxydation wurde auch in den unter <sup>3</sup>) beschriebenen Arbeiten erwähnt; es fehlen jedoch dort die Angaben der genauen experimentellen Bedingungen, ebenso sind die Eigenschaften, insbesondere das Drehvermögen des erhaltenen Lactons, nicht beschrieben.

<sup>24</sup>) Das vermutlich gleiche Dihydrolacton X wurde von M. MOUSSERON-CANET, M. MOUSSERON & C. LEVALLOIS, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 253, 1386 (1961), durch Oxydation der Dihydro-oxide VI erhalten.

In drei Portionen erhitzte man total 12,2 g dieses Rohprodukts in einem HICKMAN-Kolben in Stickstoffatmosphäre auf 180–220°. Das dabei entstandene schwach-saure Destillat wurde mit Pentan verdünnt, eine Stunde über Kaliumcarbonat stehengelassen, filtriert und vom Pentan befreit. Das Rohprodukt (3,3 g) wurde durch präparative Gas-Chromatographie an einer Emulphor-O-Säule bei 170° in die beiden Äther VA und VB aufgetrennt. (VA: 456 mg, VB: 365 mg).

$C_{10}H_{16}O$	Ber. C 78,89	H 10,59%	VA	Gef. C 78,71	H 10,32%
			VB	„ „ 78,80	„ 10,52%

Physikalische Eigenschaften siehe Anhang.

IR.-Spektrn: Absorptionen der Vinylgruppe (3075, 1840, 1650, 1403, 993 und 918  $cm^{-1}$ ), der Methylengruppe (3075, 1798, 1650, 896  $cm^{-1}$ ), der Äthergruppierung (mehrere Banden im Bereich von 1110–1020  $cm^{-1}$ ). Die Spektrn der beiden Äther unterscheiden sich nur unwesentlich bei ca. 1300  $cm^{-1}$ .

Kernresonanz-Spektrn: VA: Zwischen 4,78 und 6,05 ppm 10 Signale der Vinylgruppe ( $2 \times 2$  Signale fallen aufeinander) ( $J_{trans} = 12,2$ ,  $J_{cis} = 10$ ,  $J_{vic} = 2,2$  cps), die sich mit den Signalen der Methylengruppe (4,68 und 4,91 ppm) zu 5 Protonen integrieren. Multiplett um 4,25 ppm/1 P (C=C-CH-O); Multiplett um 1,7 ppm ( $2 \times -C-CH_2-C$ ), Signal bei 1,68 ppm/ca. 3 P, Singlett bei 1,28 ppm/3 P (CH<sub>3</sub>-C-O). – VB: Das Spektrum unterscheidet sich nur um eine Verschiebung des Protons-CH=CH<sub>2</sub> der Vinylgruppe um ca. 0,1 ppm nach höheren  $\delta$ -Werten von dem von VA.

Bei der Umsetzung einer Probe des reinen Oxids IVA analog diesem Ansatz erhielt man in ungefähr derselben Ausbeute den Äther, der sich nach IR.-Spektrum und Retentionsindices als identisch mit dem Äther VA erwies.

Hydrierung der Oxide IVA und IVB (1. Ansatz). 2,8 g Oxid IVA wurden in 50 ml Cyclohexan in Gegenwart von 700 mg Katalysator (3-proz. Palladium auf Calciumcarbonat) hydriert, wobei 1 Mol-Äquivalent Wasserstoff aufgenommen wurde. Die Reinigung des Dihydro-oxids VIA erfolgte durch präparative Gas-Chromatographie an einer Emulphor-O-Säule bei 190° Ausbeute 1,92 g. Physikalische Eigenschaften siehe Anhang.

$C_{10}H_{20}O_2$	Ber. C 69,72	H 11,70%	Gef. C 69,89	H 11,71%
-------------------	--------------	----------	--------------	----------

Die Hydrierung des Oxids IVB erfolgte analog der Hydrierung von IVA. Aus 3,4 g Oxid IVB erhielt man nach gas-chromatographischer Reinigung 2,1 g Dihydro-oxid VIB. Physikalische Eigenschaften siehe Anhang.

$C_{10}H_{20}O$	Ber. C 69,72	H 11,70%	Gef. C 69,89	H 11,63%
-----------------	--------------	----------	--------------	----------

IR.-Spektrn:  $\tilde{\nu}$  (OH) = 3450  $cm^{-1}$ , keine Banden im Bereich der Vinylfrequenzen. Die Spektrn der beiden Oxide VIA und B unterscheiden sich nur unwesentlich durch geringe Intensitätsunterschiede.

Kernresonanz-Spektrum: Statt der Signale der Vinylgruppe in den Spektrn von IVA und IVB treten die Signale der Äthylgruppe auf ( $\delta = 0,88/t/3$  Protonen [ $J = 7$  cps];  $\delta = 1,3-2,0$ /mehrere Signale/9 Protonen:  $3 \times CH_2$  und C=C-CH<sub>3</sub>). Die Spektrn der Oxide VIA und VIB sind sehr ähnlich.

Herstellung und Pyrolyse des Benzoates der Dihydrooxide VIA und VIB. – 1,42 g Dihydro-oxid VIA wurden analog dem Oxid IVA mit 2,4 g Benzoylchlorid in Pyridin umgesetzt (Ausbeute: 1,88 g Rohprodukt). In zwei Portionen erhitzte man total 1,78 g dieses Rohproduktes im Kugelrohr in Stickstoffatmosphäre auf 180–220°. Das Destillat wurde mit wenig Äther verdünnt, ca. 1 Std. mit Kaliumcarbonat getrocknet, filtriert und vom Äther bei Normaldruck befreit. Die weitere Reinigung erfolgte durch präparative Gas-Chromatographie an einer Emulphor-O-Säule bei 184–185°. Nebst 160 mg Nebenprodukten, die nicht weiter untersucht wurden, erhielt man 320 mg Dihydro-äther VIIA, dessen Molekulargewicht (auf Grund des Massenspektrums) 154 betrug. Physikalische Eigenschaften siehe Anhang.

Aus 1,78 g Dihydro-oxid VIB erhielt man analog dem vorangehenden Ansatz 1,91 g rohes Benzoat, und daraus (nebst 180 mg Nebenfraktionen) 223 mg Dihydro-äther VII B, Molekulargewicht: 154 (Massenspektrum). Physikalische Eigenschaften siehe Anhang.

IR.-Spektrn: Absorptionen der Methylengruppe (3070, 1792, 1652, 891  $cm^{-1}$ ), der Äthergruppierung (breite Banden im Bereich von 1080–1020  $cm^{-1}$ ). Geringe Unterschiede im Fingerprint-Gebiet.

**Kernresonanz-Spektren:** Die Spektren von VIIA und VIIB sind sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich von denen von VA und VB durch das Fehlen der Signale der Vinylgruppe, dafür treten die Signale der Äthylseitenkette (Triplet bei  $\delta = 0,88$  ppm, Quartett bei  $\delta = 1,5$  ppm [ $J = 7$  cps]) neu auf.

*Herstellung der Dihydro-oxide VIIA bzw. VIIB aus den Dihydro-äthern VIIA bzw. VIIB.* – VIIA: 40 mg Dihydro-äther VIIA wurden in 1 ml abs. Äther gelöst, auf  $0^\circ$  abgekühlt, mit 0,58 ml Perbenzoesäure-Lösung (1 ml Lösung enthielt 66,7 mg Perbenzoesäure in Chloroform) versetzt, 40 Std. im Kühlschrank (ca.  $+4^\circ$ ) und anschliessend 2 Std. bei Zimmertemperatur stengelassen. Hierauf goss man die Lösung auf Eis, nahm in Pentan auf und schüttelte der Reihe nach mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Wasser, Ferrosulfat-Lösung und schliesslich dreimal mit Wasser aus. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Pentans erhielt man ca. 50 mg rohes Epoxid, welches ohne Reinigung reduziert wurde.

Zu 25 mg Lithiumaluminiumhydrid in 5 ml abs. Äther tropfte man die Lösung des Epoxids in 2 ml Äther, rührte 2 Std. unter Eiskühlung, 6 Std. bei Zimmertemperatur und 1 Std. unter Rückfluss. Nach dem Erkalten gab man einige Tropfen Wasser dazu, rührte  $\frac{1}{2}$  Std., filtrierte, trocknete mit Natriumsulfat und destillierte den Äther ab. Rohausbeute ca. 40 mg, welche 30–40% Dihydroverbindung VIA enthielten. Gas-Chromatogramm:  $I_{190}^A = 1097$ ;  $I_{190}^P = 1330$  (Dihydro-oxid VIA:  $I_{190}^A = 1099$ ;  $I_{190}^P = 1332$ ).

VIIB: Die Reaktion erfolgte analog dem vorangehenden Ansatz. Aus 39 mg Oxid VIIB erhielt man ca. 40 mg Rohprodukt, das die Dihydroverbindung VIIB zu ca. 30% enthielt. Gas-Chromatogramm:  $I_{190}^A = 1100$ ;  $I_{190}^P = 1338$  (Dihydro-oxid VIIB:  $I_{190}^A = 1102$ ,  $I_{190}^P = 1339$ ). Durch präparative Gas-Chromatographie an einer Emulphor-O-Säule bei  $180^\circ$  isolierte man daraus 4 mg einer einheitlichen Fraktion. Das IR.-Spektrum des isolierten Produktes war mit dem des Dihydro-oxids VIIB deckungsgleich.

*Oxydativer Abbau der Dihydro-äther VIIA bzw. B.* – VIIA: 120 mg Oxid VIIA wurden in einem Gemisch von 7,5 ml Dioxan und 2,4 ml Wasser gelöst, mit ca. 2 mg Osmium(VIII)-oxid versetzt und in einem Eisbad  $\frac{1}{2}$  Std. gerührt. Hierauf fügte man 420 mg Natrium-metaperjodat zu, rührte 1 Std. unter Eiskühlung, 2 Std. bei Zimmertemperatur und 2 Std. bei  $30\text{--}40^\circ$ . Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen, in Pentan aufgenommen, mit Eiswasser ausgeschüttelt, getrocknet und vom Pentan befreit. Aus dem Rohprodukt (70 mg) konnten durch präparative Gas-Chromatographie ( $190^\circ$ ) 36 mg *Ketongemisch* (VIIIA und B) gewonnen werden, die sich nicht weiter auftrennen liessen. – Kernresonanz-Spektrum (20 mg in 0,5 ml Tetrachlorkohlenstoff):  $\delta = 0,89$  und  $0,92$  ppm/tfJ = 8 cps (zusammen 3 Protonen); 1,13 und 1,16 ppm/s (zusammen 3 Protonen); 2,11 ppm/s (3), 3,98–4,3/m (1); 1,3–2,3 ppm/Signalhaufen (6).

VIIB: Auf dieselbe Art und Weise gewann man aus 91 mg Oxid VIIB 21 mg Ketongemisch. Sein Kernresonanz-Spektrum war mit dem des aus VIIA erhaltenen Produktes deckungsgleich.

*Oxydativer Abbau der Oxide IVA und B.* – IVA: 580 mg Oxid IVA wurden in 35 ml Dioxan gelöst, mit 25 mg Osmium(VIII)-oxid versetzt und während 45 Min. bei Zimmertemperatur gerührt. Zu der dunkelbraunen Lösung fügte man 1,7 g Natrium-metaperjodat in 10 ml Wasser, rührte 6 Std. bei Zimmertemperatur in Stickstoffatmosphäre, filtrierte hierauf vom Natrium-jodat ab, verdünnte mit Äther, reduzierte das ausgeschiedene Jod mit einigen Tropfen einer konzentrierten Natriumthiosulfat-Lösung und trocknete die Lösung mit Natriumsulfat. Nach Entfernung des Äthers und des Dioxans blieb ein braunes Öl zurück (560 mg), das im Kugelrohr bei  $90\text{--}120^\circ$  Badtemperatur /0,1 Torr destillierte. Das Destillat (310 mg) wurde an einer Apiezon-L-Säule bei  $190^\circ$  chromatographiert. Ausbeute: 120 mg *Aldehyd XI*. – IR.-Spektrum:  $\tilde{\nu}(\text{OH}) = 3450$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1730$   $\text{cm}^{-1}$ , Banden bei 2700, 2800  $\text{cm}^{-1}$ . – Kernresonanz-Spektrum (27 mg in ca. 0,5 ml Tetrachlorkohlenstoff):  $\delta = 1,10/s$  (3); 1,29/s (3); 1,5–2,5/Signalhaufen (5); ca. 3,8/m (1); 9,55/s (1).

IVB: 350 mg Oxid IVB wurden analog dem vorangehenden Ansatz mit 15 mg Osmium(VIII)-oxid und 1,03 g Natrium-metaperjodat in 25 ml Dioxan/Wasser 4:1 oxydiert. Nach dem Aufarbeiten erhielt man ein Öl (360 mg), das im Kugelrohr bei 0,1 Torr bei einer Badtemperatur von  $90\text{--}120^\circ$  destilliert wurde. Aus dem Destillat (276 mg) kristallisierten beim Verdünnen mit wenig Pentan 116 mg *Halbacetal XIII*, dessen Smp. ( $71\text{--}73^\circ$ ) nach dreimaligem Umkristallisieren aus Pentan auf  $76\text{--}77^\circ$  stieg.

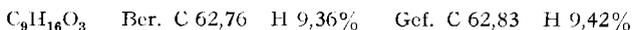


Tabelle 2. *Physikalische Konstanten*

Ansatz	Substanz	Abs. Konfig.	$n_D^{20}$	$(n_D - n_C)_{20}$	$d_{20}^{20}$ g cm <sup>-3</sup>	$[\alpha]_D^{20}$	$M_D$ ml	Gas-chromato- graphische Daten		
								$I_{190}^A$	$I_{190}^P$	$\Delta I_{190}$
2	(-)-Linalool (I)	3R	1,4619	0,0110	0,878	-19,1*	48,3	1076	1386	310
2	(+)-2,6,6-Trimethyl-2-vinyl-4-hydroxy- tetrahydropyran (III C)	2R ?-5?	Smp.96/7	—	—	+ 1,6**	—	1174	1566	392
2	(+)-2,6,6-Trimethyl-2-vinyl-4-hydroxy-tetrahydro- pyran (III D)	2R ?-5?	1,4754	0,0094	1,000	+15,26	47,9	1177	1557	380
2	(-)- <i>trans</i> -Linalooloxid (IV A)	2R -5S	1,4513	0,0083	0,943	-12,03*	48,6	1068	1338	270
2	(+)- <i>cis</i> -Linalooloxid (IV B)	2R -5R	1,4548	0,0083	0,947	+ 3,37*	48,8	1082	1359	277
1	(-)- <i>trans</i> -2-Methyl-2-vinyl-5-isopropenyl- tetrahydrofuran (VA)	2R -5S	1,4513	0,0100	0,878	- 0,51	46,7	993	1156	163
1	(-)- <i>cis</i> -2-Methyl-2-vinyl-5-isopropenyl-tetrahydro- furan (VB)	2R -5R	1,4538	0,0093	0,880	- 1,60	46,8	1009	1181	172
1	(+)-Dihydro- <i>trans</i> -linalooloxid (VIA)	2S -5S	1,4408	0,0072	0,925	+ 2,22	49,2	1099	1332	233
1	(-)-Dihydro- <i>cis</i> -linalooloxid (VIB)	2S -5R	1,4426	0,0075	0,924	- 0,86	49,4	1102	1339	237
1	(+)- <i>trans</i> -2-Methyl-2-äthyl-5-isopropenyl-tetrahydro- furan (VII A)	2S -5S	1,4433	0,0079	0,862	+ 5,42	47,5	1028	1160	132
1	(-)- <i>cis</i> -2-Methyl-2-äthyl-5-isopropenyl-tetrahydro- furan (VII B)	2S -5R	1,4400	0,0071	0,859	- 7,59	47,3	1033	1168	135
2	(+)-2-Vinyl-2-methyl-tetrahydrofuran-5-on (IX)	2R	1,4520	0,0107	1,021	+10,93	33,3	1026	1491	469
2	(-)-2-Äthyl-2-methyl-tetrahydrofuran-5-on (X)	2S	1,4410	0,0078	1,004	- 8,07	33,7	1084	1524	440
2	(-)-2,6,6-Trimethyl-2-vinyl-tetrahydrofuran-5-on (XV)	2R?	1,4547	0,0195	0,963	- 9,55	47,4	1098	1372	274
1	(-)-3,7-Dimethyl-3,7-dihydroxy-octen-(I) (XVI)	3R	—	—	—	- 0,39**	—	1175	1707	532
—	(+)- <i>trans</i> -Linalooloxid aus <i>Geranium Bourbon</i>	2S -5R	1,4511	0,0084	0,944	+ 0,55	48,6	1064	1339	275

\* Vgl. Tabelle 1.      \*\* 7,4% in Tetrachlorkohlenstoff.

IR.-Spektrum:  $\tilde{\nu}$  (OH) = 3610 und 3390  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}$  (C=O) = 1735  $\text{cm}^{-1}$  (sehr schwach). – Kernresonanz-Spektrum (35 mg in 0,5 ml Deuteriochloroform):  $\delta$  = 1,11/s (3 Protonen); 1,3/s (3); 1,38/s (3); 1,5–2,4/m (4); 3,5–4,0/m (2); 4,80/s (1).

Die Mutterlauge (156 mg) wies im IR.-Spektrum nebst den oben aufgezählten Banden eine starke Bande bei 1735  $\text{cm}^{-1}$  auf. Die Oxydation dieser Mutterlauge mit Silberoxid lieferte dieselbe Säure wie die Oxydation des Halbacetals XIII (vgl. nächster Abschnitt).

Oxydation des Halbacetals XIII. – a) mit Silberoxid: 100 mg Halbacetal XIII wurden in 2 ml Methanol gelöst und zu einer Aufschlemmung von 275 mg Silberoxid in 2 ml Wasser gegeben. Unter Eiskühlung und heftigem Rühren tropfte man langsam eine Lösung von 370 mg Natriumhydroxid in 1 ml Wasser dazu und rührte hierauf unter Kühlung während 6 Std. Zum Aufarbeiten filtrierte man von den Silberrückständen ab, goss das Reaktionsgemisch auf Eis, nahm in Äther auf und schüttelte mehrmals mit Kochsalzlösung und Eis aus. Nach dem Trocknen und Entfernen des Äthers wurden 14 mg Neutralteil erhalten (nicht weiter untersucht). Die alkalische wässrige Lösung wurde sorgfältig mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Nach zweimaligem Waschen des ätherischen Auszuges, Trocknen und Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 108 mg Öl zurück, das nach dreimaligem Umkristallisieren aus Äther/Pentan bei 96–97° schmolz.

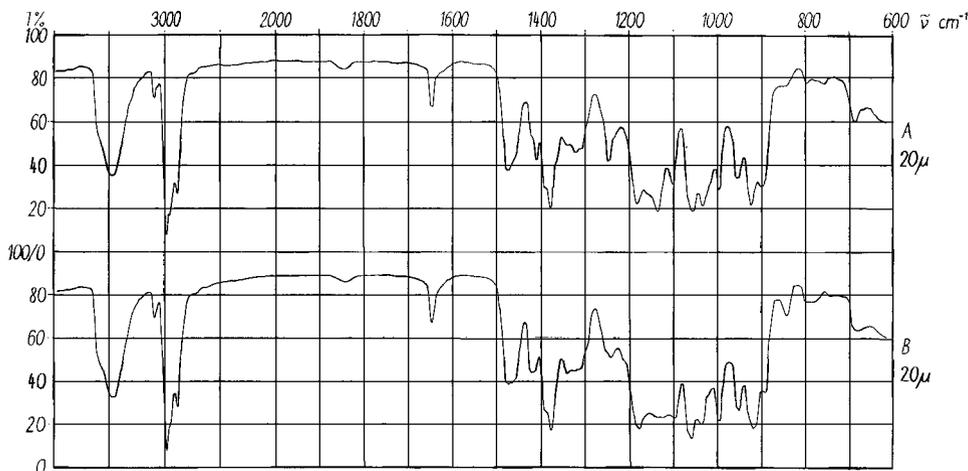
Die Analyse und die physikalischen Eigenschaften wurden an einer analog hergestellten und mit der oben beschriebenen, nach Smp. und Misch-Smp. identischen Säure XII B bestimmt.

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$  Gef. C 57,34 H 8,43% Ber. C 57,43 H 8,57%

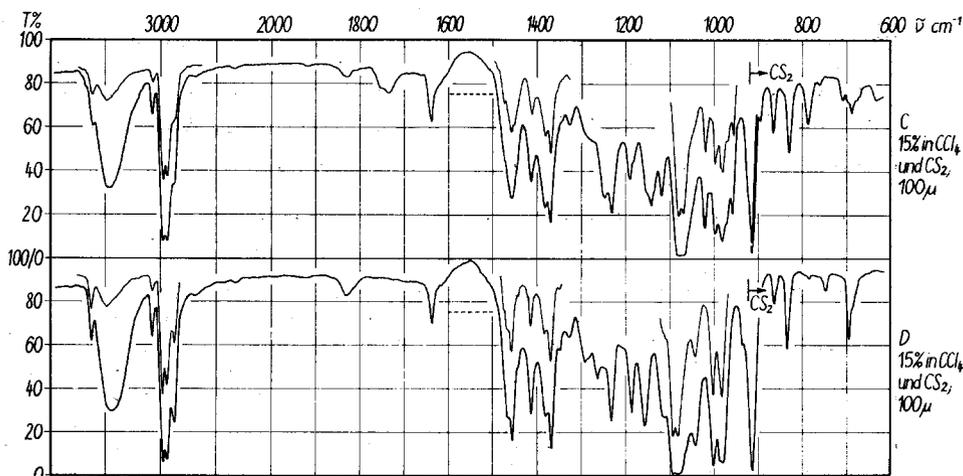
$\text{pK}_{\text{MCS}}^* = 6,05$ , Äquivalentgewicht = 184 (Ber.: 188). – IR.-Spektrum (in Tetrachlorkohlenstoff): breite, unscharfe Banden bei 3330, 2620  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}$  (C=O) = 1730  $\text{cm}^{-1}$ . – Kernresonanz-Spektrum (32 mg in 0,5 ml Deuteriochloroform):  $\delta$  = 1,14/s (3); 1,36/s (3 Protonen); 1,55/s (3); 1,7–2,7/mehrere Signale (4); 3,8–4,1/m (1); 7,7/s (2).

b) mit Chrom(VI)-oxid in Eisessig (Lacton XIV): 215 mg Halbacetal XIII wurden in 1 ml Eisessig gelöst, mit 1,82 ml einer 5 proz. Lösung von Chrom(VI)-oxid in Eisessig (10% Überschuss) versetzt und 3 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen. Die jetzt grüne Lösung wurde in Äther aufgenommen, zweimal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung ( $\rightarrow$  89 mg saure Anteile) und dreimal mit Kochsalzlösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Äthers blieben 115 mg Rohprodukt zurück, aus dem nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äther/Pentan 15 mg Lacton XIV vom Smp. 84–85° erhalten wurden. Aus der Mutterlauge isolierte man durch Sublimation im Hochvakuum bei 60–70° weitere 24 mg vom Smp. 83,5–

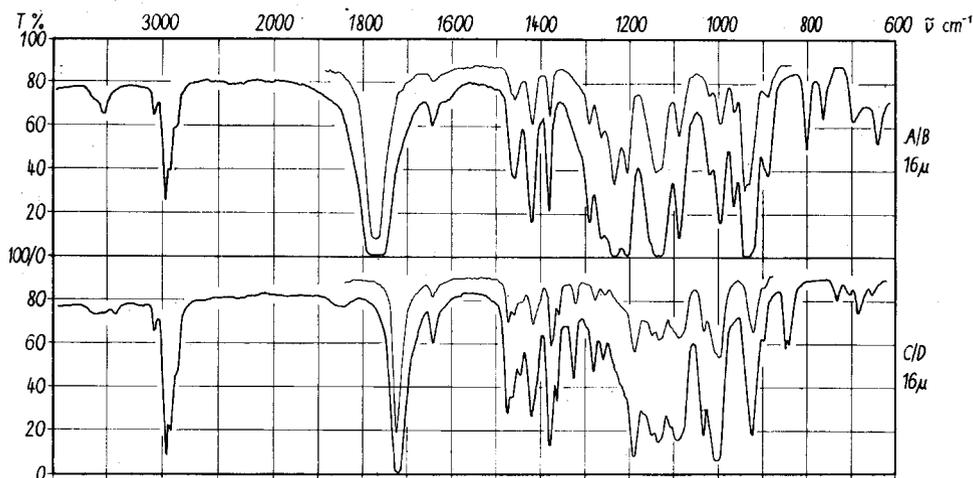
Fig. 2. IR.-Absorptionsspektren



A: trans-Linalooloxid (IVA); B: cis-Linalooloxid (IVB)



C: das kristalline, D: das flüssige 2,6,6-Trimethyl-2-vinyl-5-hydroxy-tetrahydropyran (III)



A/B: Lacton IX (Oxydationsprodukt von IVA bzw. IVB)

C/D: Keton XV (Oxydationsprodukt von IIIC bzw. IIID)

84°.  $[\alpha]_D^{20} = +1,07^\circ$  ( $c = 5,6\%$  in Tetrachlorkohlenstoff). Molekulargewicht auf Grund des Massenspektrums = 170.

IR.-Spektrum:  $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{O}) = 1735 \text{ cm}^{-1}$ , keine OH-Bande. – Kernresonanz-Spektrum (16 mg in 0,5 ml Tetrachlorkohlenstoff): Kein Signal, das einem Aldehyd- oder Hydroxyl-Proton entsprechen würde,  $\delta = 1,37/s$  (3);  $1,48/s$  (6);  $1,60\text{--}2,25/s$  (Signalhaufen) (4);  $4/m$  (1).

*Alkalische Verseifung des Lactons XIV*: Eine Lösung von 15 mg Lacton XIV in 20 ml Äther wurde zweimal mit je 5 mlN Natronlauge geschüttelt, die wässrige Schicht sorgfältig auf pH = 3 angesäuert und die Säure mit Äther ausgezogen. Dabei erhielt man 17 mg Säure, die aus Äther/Pentan kristallisierte: Smp. 92–93°; Mischprobe mit der *Abbausäure XII B*: 93–94°.

*Oxydation des Aldehyds XI*. 120 mg Aldehyd XI wurden in 2,5 ml Methanol gelöst und zu einer Aufschlämmung von 400 mg Silberoxid in 3 ml Wasser gegeben. Dazu tropfte man bei 0° und unter heftigem Rühren im Laufe einer Stunde eine Lösung von 420 mg Kaliumhydroxid in

Fig. 3. Massenspektren

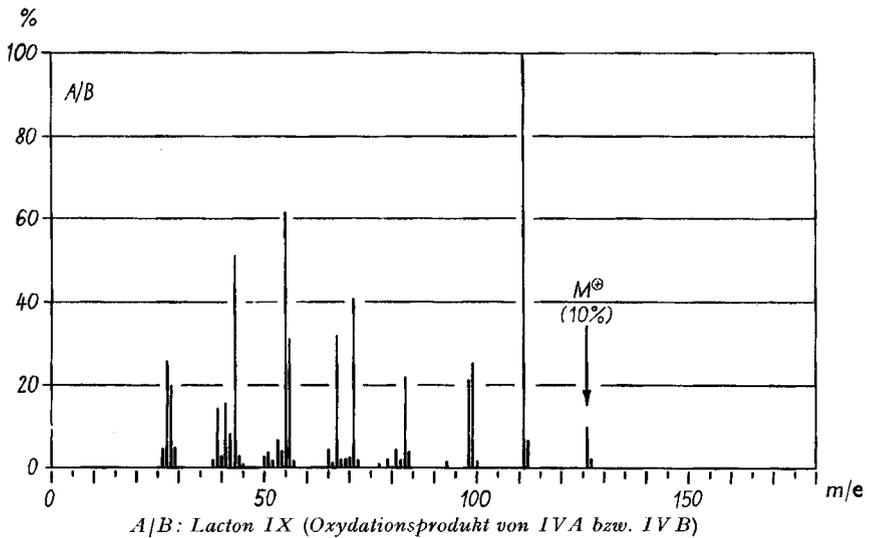
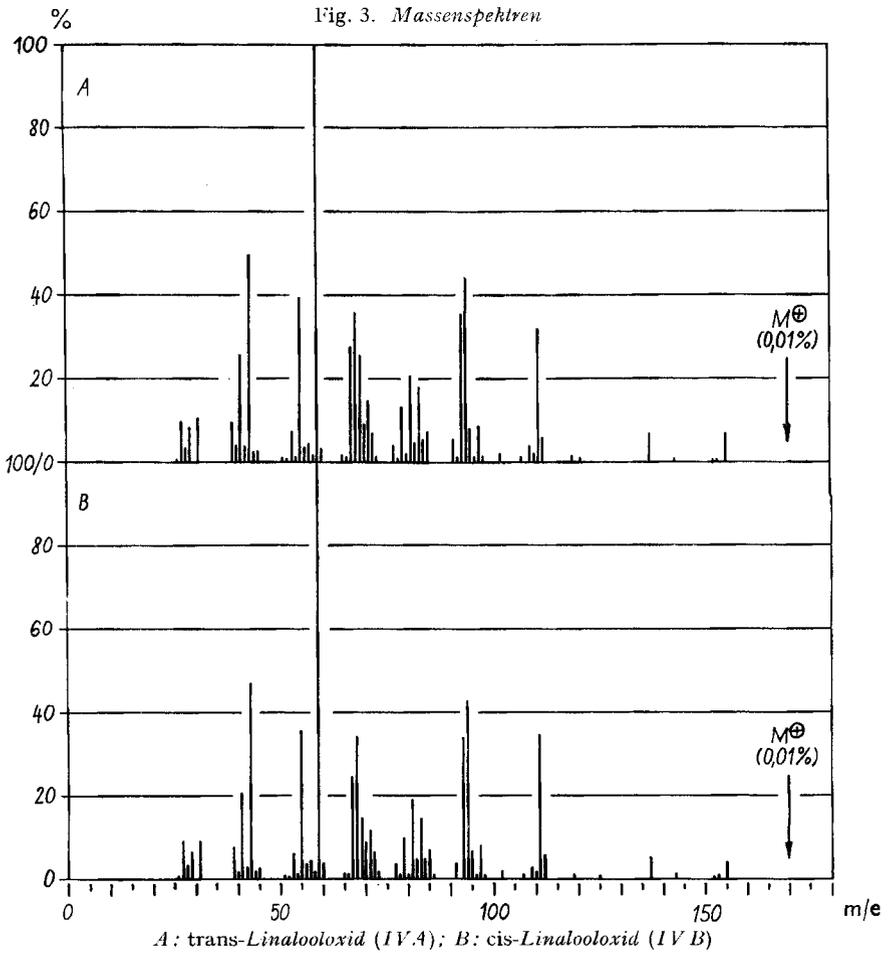
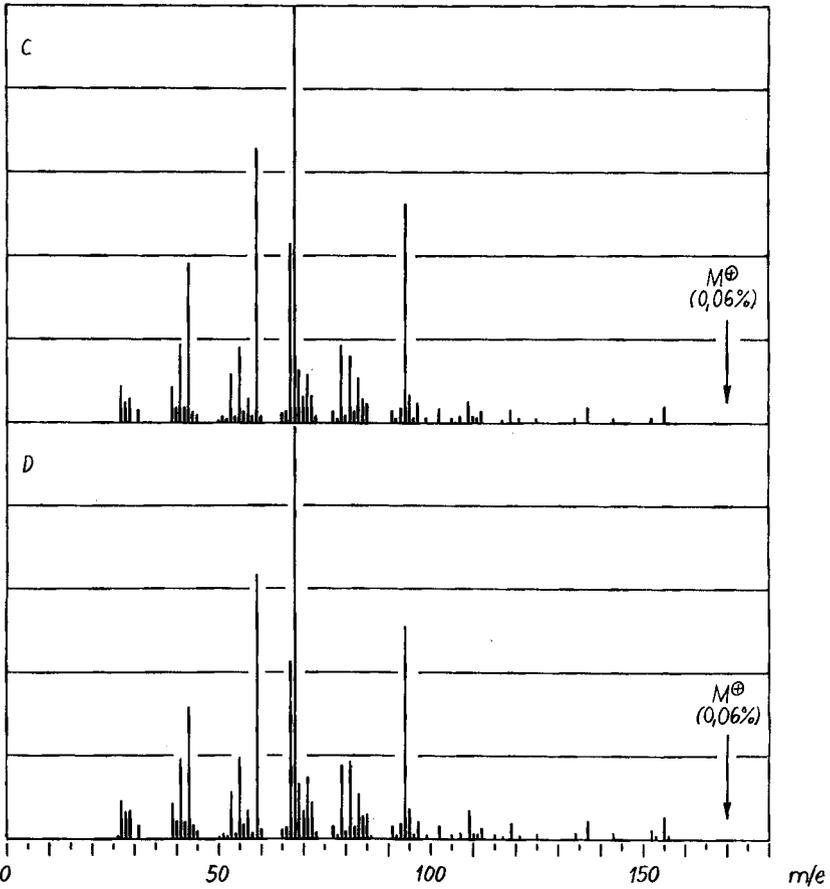
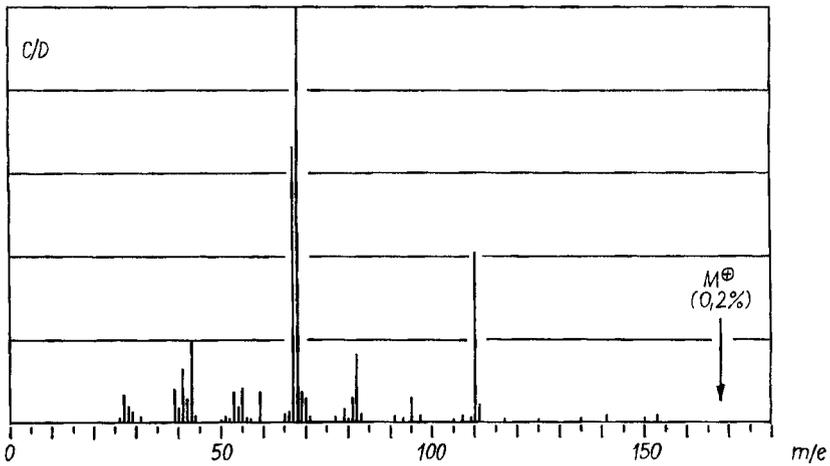


Fig. 3. Massenspektren (Schluss)



C: das kristalline, D: das flüssige 2,6,6-Trimethyl-2-vinyl-5-hydroxy-tetrahydropyran (III)



C/D: Keton XV (Oxydationsprodukt von III C bzw. III D)

1,2 ml Wasser, rührte unter Eiskühlung weitere 6 Std. und arbeitete analog den vorangehenden Ansätzen auf. Rohausbeute 125 mg (Neutralteil 2 mg). Nach Destillation im Kugelrohr bei 100°/0,05 Torr erhielt man 67 mg farbloses, viskoses Öl, aus dem durch Kristallisation aus Äther/Pentan 30 mg *Säure XIII* vom Smp. 72–75° erhalten wurden. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Äther/Pentan: 25 mg vom Smp. 81–82°.

$C_9H_{16}O_4$  Gef. C 57,47 H 8,19% Ber. C 57,43 H 8,57%

$pK_{MCS}^* = 6,54$ , Äquivalentgewicht = 189 (Ber. 188). (Diese Bestimmungen wurden an einer analog hergestellten Probe durchgeführt.) – IR.-Spektrum (in Tetrachlorkohlenstoff): breite, unscharfe Banden bei 3356, 2600  $cm^{-1}$ ;  $\tilde{\nu}(C=O) = 1715\ cm^{-1}$ . – Kernresonanz-Spektrum (25 mg in 0,4 ml Deuteriochloroform):  $\delta = 1,19/s$  (3 Protonen); 1,28/s (3); 1,54/s (3); 1,7–2,5/ mehrere Signale (4); 4,01/t (1); 6,14/s (2).

**2.2. Die Reaktionen der Oxide IIIC und IIID.** – Aus dem Gemisch der Oxide IIIC und IIID (2,3 g) konnte durch Kristallisation und Umkristallisation aus Pentan und anschließende Sublimation bei 90°/11 Torr das reine *Oxid IIIC* vom Smp. 96–97° isoliert werden. Weitere 390 mg vom Smp. 85–90° erhielt man aus der Mutterlauge. Durch Chromatographie an der hundertfachen Menge alkalischem Aluminiumoxid der Aktivität III (WOELM) erhielt man aus 610 mg des Mutterlaugenrückstandes nebst 144 mg des kristallinen Oxids IIIC 245 mg des reinen dickflüssigen Oxids IIID. Beide Oxide erwiesen sich im Dünnschichtchromatogramm an Aluminiumoxid G

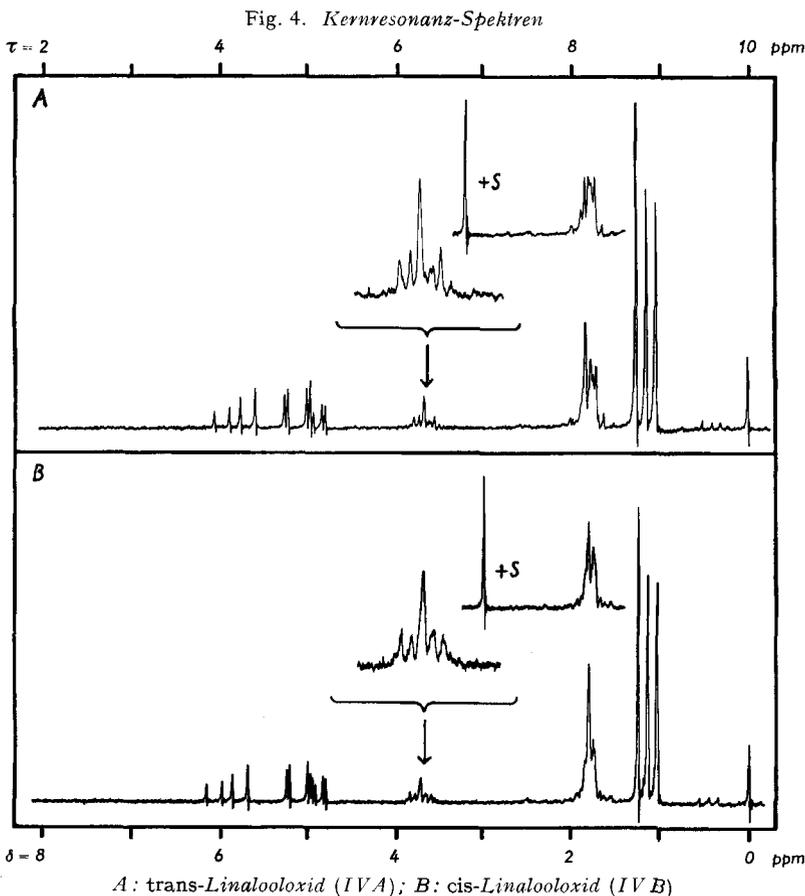
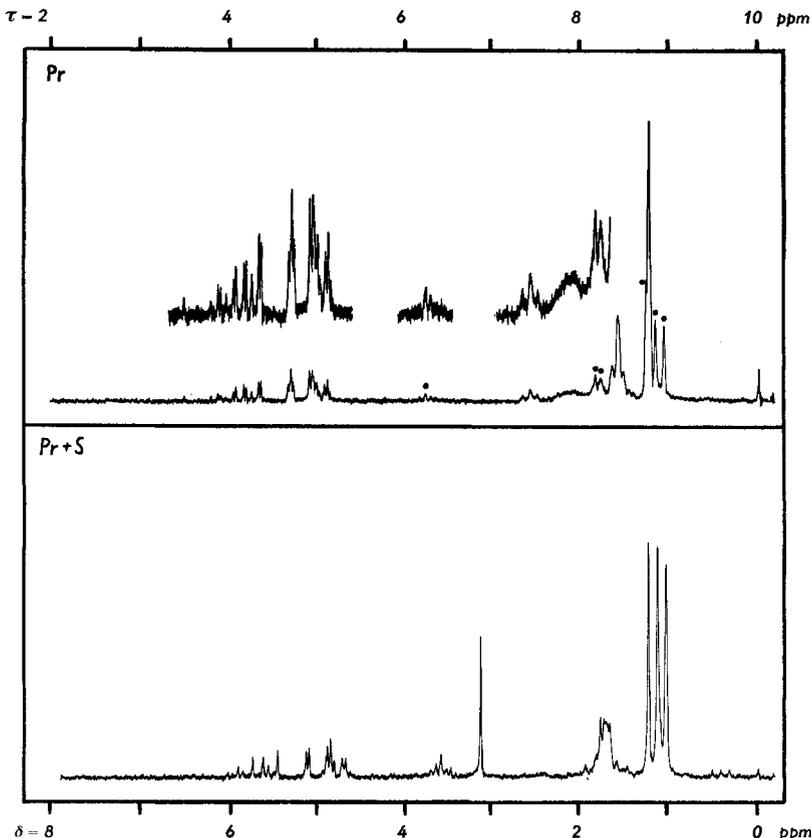


Fig. 4. Kernresonanz-Spektren (Fortsetzung)



PR: Das Kernresonanz-Spektrum des primären Oxydationsproduktes, das etwa 10% Umlagerungsprodukte sowie etwa 10% Linalool enthält.

Die mit Punkt bezeichneten Signale stammen von diesen Verunreinigungen.

PR+S: Dieselbe Probe ca. 30 Sec. nach dem Ansäuern mit Trifluoressigsäure

(MÉRCK) – Laufmittel: Benzol/Essigester 9:1 – als einheitlich. Physikalische Eigenschaften und Spektren siehe Anhang.

$C_{10}H_{18}O_2$	Ber. C 70,54	H 10,66%	IIIC	Gef. C 70,35	H 10,42%
			IIID	„ „ 70,08	„ 10,65%

Oxydation der epimeren Oxide IIIC und IIID mit Chrom(VI)-oxid in Pyridin<sup>22</sup> (Keton XV).

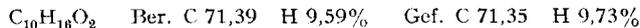
– A: Oxid IIIC: 300 mg Oxid IIIC wurden in 3,6 ml Pyridin gelöst und bei Zimmertemperatur zu einem Gemisch von 540 mg Chrom(VI)-oxid in 5,4 ml Pyridin gegeben. Nach siebenstündigem Stehen (unter zeitweisem Umschütteln) goss man das Reaktionsgemisch auf ein Gemisch von Eis/Kochsalz/Schwefelsäure, nahm in Pentan auf, schüttelte zweimal mit Kochsalzlösung aus, trocknete mit Natriumsulfat und destillierte das Pentan ab. Das Rohprodukt wurde bei 11 Torr und einer Badtemperatur von 90–100° destilliert: Ausbeute 357 mg. Die weitere Reinigung erfolgte durch präparative Gas-Chromatographie an der stationären Phase Emulphor-O bei 190°. Nebst 60 mg Ausgangsprodukt erhielt man 185 mg Keton XV.

B: Oxid IIID: 220 mg Oxid IIID wurden analog A mit Chrom(VI)-oxid in Pyridin oxydiert. Nach der Reinigung des Destillates (281 mg + 70 mg aus einem analog verlaufenden Ansatz)

durch präparative Gas-Chromatographie erhielt man 161 mg Keton XV nebst 52 mg Ausgangsprodukt.

	$n_D^{20}$	$[\alpha]_D^{20}$	$d^{20}$	$I_{190}^A$	$I_{190}^P$
Keton aus IIIC	1,4548	-9,55°	0,963	1095	1373
Keton aus IIID	1,4546	-9,36°	0,964	1097	1373

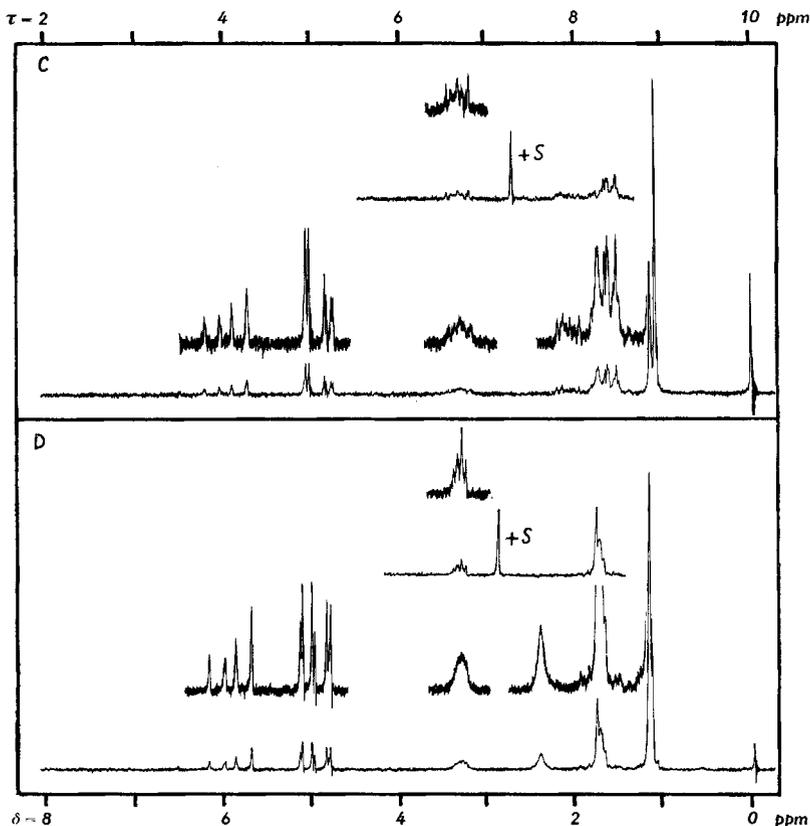
Die IR.-Spektren der beiden Proben waren identisch, die 2,4-Dinitrophenylhydrazone (Smp. 113–114°) zeigten keine Depression im Misch-Smp. Zur Analyse gelangte das Keton aus dem Oxid IIIC.



*Reduktion des Ketons XV.* Zu einer Lösung von 25 mg Lithiumaluminiumhydrid in 5 ml Äther wurden bei 0° 190 mg Keton XV in 3 ml abs. Äther getropft, anschliessend 5 Std. bei 0° und 1/2 Std. unter Rückfluss gerührt. Unter Eiskühlung fügte man hierauf einige Tropfen Wasser zu, rührte bis die Reaktion beendet war, trocknete mit Natriumsulfat und destillierte den Äther ab. Die Rohausbeute betrug 170 mg, nach Sublimation im Wasserstrahlvakuum bei 90° 141 mg vom Smp. 91–93° (keine Depression des Misch-Smp. mit dem Oxydationsprodukt IIIC). Das IR.-Spektrum war identisch mit dem von IIIC. Im Dünnschichtchromatogramm liessen sich Spuren des flüssigen Oxids IIID nachweisen (Aluminiumoxid G, MERCK; Benzol/Essigester 9:1).

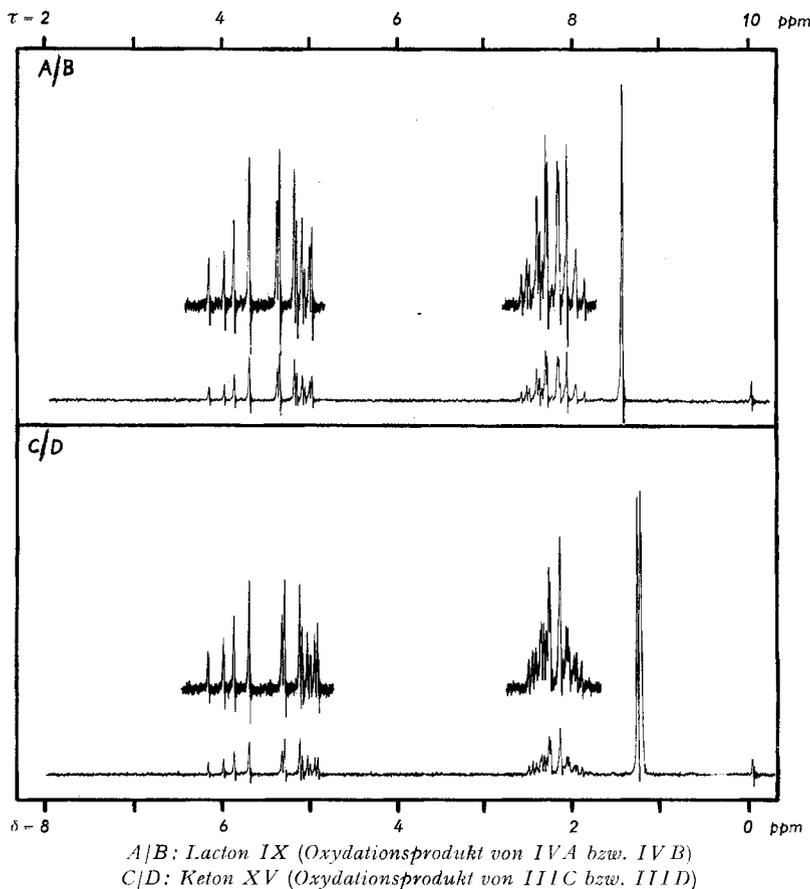
**2.3. Die Reaktion des Primärproduktes.** – *Reduktion der Destillationsfraktion d* (aus dem ersten Ansatz, siehe S. 1523). Eine Lösung von 8 g Fraktion d) (Sdp. = 100–114°/12 Torr) und 4 g Lithiumaluminiumhydrid in 250 ml Äther wurde während 24 Std. unter Rückfluss erhitzt.

Fig. 4. Kernresonanz-Spektren (Fortsetzung)

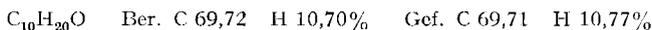


C: das kristalline, D: das flüssige 2,6,6-Trimethyl-2-vinyl-5-hydroxy-tetrahydropyran (III)

Fig. 4. Kernresonanz-Spektren (Schluss)



Hierauf fügte man unter Eiskühlung tropfenweise 20 ml Wasser zu, filtrierte und schüttelte das Filtrat mehrmals mit ges. Kochsalzlösung aus. Nach Destillation in einem VIGREUX-Kolben erhielt man nebst einer leichtflüchtigen Fraktion (1,7 g) vom Sdp. 76–79°/11 Torr (bestehend zur Hauptsache aus IVA und B sowie aus III C und D) eine viskose Fraktion vom Sdp. 86–111°/11 Torr, aus welcher durch präparative Gas-Chromatographie an einer polaren (Emulphor-O) und an einer apolaren (Apiezon-L)-Säule das kristalline Diol XVI<sup>25)</sup> (Smp. 53–54°,  $[\alpha]_D^{20} = -7,95^\circ$ ) erwies sich, abgesehen von der Drehung, als identisch mit dem aus Fraktion d) nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid isolierten Diol. (Misch-Smp. 50–52°).



Ein nach der Methode von MOUSSERON & LEVALLOIS<sup>3)</sup> hergestelltes Diol XVI<sup>25)</sup> (Smp. 53–54°,  $[\alpha]_D^{20} = -7,95^\circ$ ) erwies sich, abgesehen von der Drehung, als identisch mit dem aus Fraktion d) nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid isolierten Diol. (Misch-Smp. 50–52°).

### 3. Anhang

**3.1. Tabelle der physikalischen Konstanten** (s. S. 1527). Die Brechungsindizes wurden mit Hilfe eines ZEISS-Refraktometers (Modell ABBÉ) bestimmt (Fehler ca. 0,0003). Die angegebenen Dichten sind vakuumkorrigierte Mittelwerte zweier Bestimmungen an je einer Probe von ca.

<sup>25)</sup> R. HIRSBRUNNER, Diplomarbeit ETH, Zürich 1961.

100 mg (Fehler des Mittelwertes ca. 0,002). Die Smp. sind im evakuierten Röhrchen bestimmt und korrigiert. Für die Bestimmung der Retentionsindices siehe die unter <sup>10)</sup> zitierte Arbeit.

**3.2. IR.-Absorptionsspektren (Fig. 2).** Die IR.-Absorptionsspektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektrographen (Modell A-21; NaCl-Prisma) bei 20–22° aufgenommen. – Schichtdicke: a) Die in Mikron angeführten Werte beziehen sich auf das vollständige Spektrum. b) Die dünn ausgezogenen Spektrumteile wurden an einer kleineren, jedoch nicht gemessenen Schichtdicke aufgenommen.

**3.3. Massenspektren (Fig. 3).** Die Massenspektren wurden an einem MS2-H der AEI Ltd. (früher METROPOLITAN VICKERS) aufgenommen bei einer Elektronenspannung von 70 V. Die Temperatur des Einlass-Systems betrug 110°, die der Ionenquelle 160°. – Die Darstellung der Spektren erfolgt in der üblichen Weise so, dass das stärkste Signal des Spektrums als Bezugspunkt gewählt wird und die übrigen Signale in Prozenten dieser Bezugsgrösse gezeigt werden.

**3.4. Kernresonanz-Spektren (Fig. 4).** Die Kernresonanz-Spektren wurden auf einem VARIAN-Spektrographen (Modell A 60; 60 MHz) bei 25–30° aufgenommen. Die Resonanzstellen sind in  $\delta$ - und  $\tau$ -Werten (ppm) angegeben. Als interne Referenz diente Tetramethylsilan ( $\delta = 0$ ;  $\tau = 10$ ). Die Geschwindigkeit der Feldveränderung betrug 1 ppm/min. Die Proben (40–50 mg) wurden in Tetrachlorkohlenstoff (ca. 0,7 ml) gelöst. Die mit dem Symbol + S bezeichneten Teilspektren wurden an derselben Probe nach Zugabe von 5 mg Trifluoressigsäure erhalten.

#### SUMMARY

Monoperphthalic acid oxidizes (–)-linaloöl in the cold to the expected diastereomeric pair of 6,7-dihydro-6,7-epoxy-linaloöls. These substances are unstable. On heating or on treatment with acid they are converted to a mixture of two pairs of diastereomeric oxides  $C_{10}H_{18}O_2$ . The pair A/B, amounting to about 90% of the secondary product, are known as the linaloöl-oxides. They are shown to be tetrahydrofuran derivatives with the structures IVA and IVB. The pair C/D are diastereomeric tetrahydropyran derivatives of the structures IIIC and IIID.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich,  
Forschungslaboratorium der VARIAN AG,  
Zürich, und

Physikalisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

---