

304. Zur Kenntnis ätherischer Öle

4. Mitteilung¹⁾Zur Kenntnis des sog. «destillierten» Limetten-Öls (*Citrus medica*, L., var. *acida*, BRANDIS; *Citrus aurantifolia*, SWINGLE)

von E. sz. Kováts

(26. IX. 63)

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung der flüchtigen Anteile des durch Wasserdampfdestillation der entzweigeschnittenen Limetten gewonnenen Öls: des sog. «destillierten» Limetten-Öls. Infolge dieser Herstellungsart – das Öl wird aus dem heissen zitronensauren Fruchtsaft herausdestilliert – ist dieses kommerzielle Produkt in seiner Zusammensetzung und seinem Aroma von dem eigentlichen, in den Limetten ursprünglich vorkommenden ätherischen Öl weitgehend verschieden²⁾.

Zwei Bestandteile des destillierten Limetten-Öls: α -Terpineol und Bisabolen wurden bereits 1904 von BURGESS & PAGE³⁾ nachgewiesen. Ein Öl von etwa gleicher Qualität wurde vierzig Jahre später von GUENTHER & LANGENAU⁴⁾ eingehend untersucht; nachgewiesen wurden dabei: α -Pinen, β -Pinen, (+)-Limonen und Bisabolen; Octanal, Nonanal*, Decanal, Dodecanal, Furfural und Citral*; Ester der Essigsäure, Caprylsäure* und der Caprinsäure (die mit Stern bezeichneten Verbindungen konnten wir nicht nachweisen). Im letzten Jahre postulierte SLATER⁵⁾ das Vorkommen von 1,4-Cineol und 1,8-Cineol im Öl auf Grund der Retentionszeiten im Gas-Chromatogramm. TEMPANY & GREENHALGH²⁾ zeigten, dass die Hauptkomponente der sauerstoffhaltigen Verbindungen des nativen Öls Citral ist und dass diese Verbindung im destillierten Produkt praktisch fehlt (siehe auch die Gas-Chromatogramme beider Öle bei SLATER⁵⁾).

Das von uns untersuchte destillierte Limetten-Öl⁶⁾ aus West-Indien wies folgende Konstanten auf⁷⁾:

$$n_D^{20} = 1,4751; d_{20} = 0,860 \text{ g cm}^{-3}; \alpha_D^{20} = + 43,5^\circ.$$

Die analytische Untersuchung stützte sich auf unsere Erfahrungen bei der Analyse des Mandarinens-Öls, über die wir in der ersten Mitteilung dieser Reihe ausführlich berichteten⁸⁾.

In einer Vortrennung (vgl. Blockschema: Fig. 1) trennte man aus einer Portion von 3965,5 g Öl mit verdünnter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Natronlauge und Salzsäure die sauren und basischen Bestandteile ab; die aus dem Salzsäure-Auszug gewonnenen «Basen» wurden direkt, die aus der Natriumhydrogencarbonat-Lösung regenerierten «Säuren» sowie die «Phenole» aus dem Natronlauge-Auszug nach Umsetzen mit Diazomethan destilliert.

¹⁾ 3. Mitteilung: G. OHLOFF, J. SEIBL & E. sz. KOVÁTS, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ H. A. TEMPANY & N. GREENHALGH, West Indian Bulletin 12, 498 (1912); vgl. auch: Ber. Schimmel 1913 (April), 68.

³⁾ H. F. BURGESS & T. H. PAGE, J. chem. Soc. 85, 414 (1904).

⁴⁾ E. S. GUENTHER & E. E. LANGENAU, J. Amer. chem. Soc. 65, 959 (1943). Vgl. auch E. GUENTHER⁷⁾, S. 326.

⁵⁾ C. A. SLATER, Chemistry & Ind. 1961, 833.

⁶⁾ Geliefert von der Firma: STAFFORD, ALLEN & SONS, London.

⁷⁾ Die physikalischen Eigenschaften von Ölen besserer Qualität sollen in folgenden Grenzen schwanken: $n_D^{20} = 1,4750 - 1,4770$; $d_{20} = 0,857 - 863 \text{ g cm}^{-3}$; $\alpha_D^{20} = + 34,5^\circ$ bis $+ 46,5^\circ$. (E. GUENTHER: The Essential Oils, D. van Nostrand Co. 1949, Band III, Seite 322.)

⁸⁾ E. KUGLER & E. sz. KOVÁTS, Helv. 46, 1480 (1963).

Der Neutralteil (99,95% des Öls) wurde mittels Verdrängungs-Chromatographie an Silicagel weiter unterteilt. Die erhaltenen Gruppen: $L\alpha$ (Kohlenwasserstoffe), $L\beta$ (zur Hauptsache sauerstoffhaltige Verbindungen ausser Alkohole) und $L\gamma$ (zur Hauptsache Alkohole) wurden durch Destillation im Vakuum in Fraktionen zerlegt. Aus den Destillationsfraktionen der Gruppen: LB (Basen aus Limetten-Öl), LS (Säure-Methylester), LP (Phenole-Methyläther) sowie $L\alpha$, $L\beta$ und $L\gamma$ wurden mittels präparativer Gas-Chromatographie durch successives Auftrennen an den beiden stationären Phasen: Apiezon-L und Emulphor-O, die reinen Komponenten isoliert.

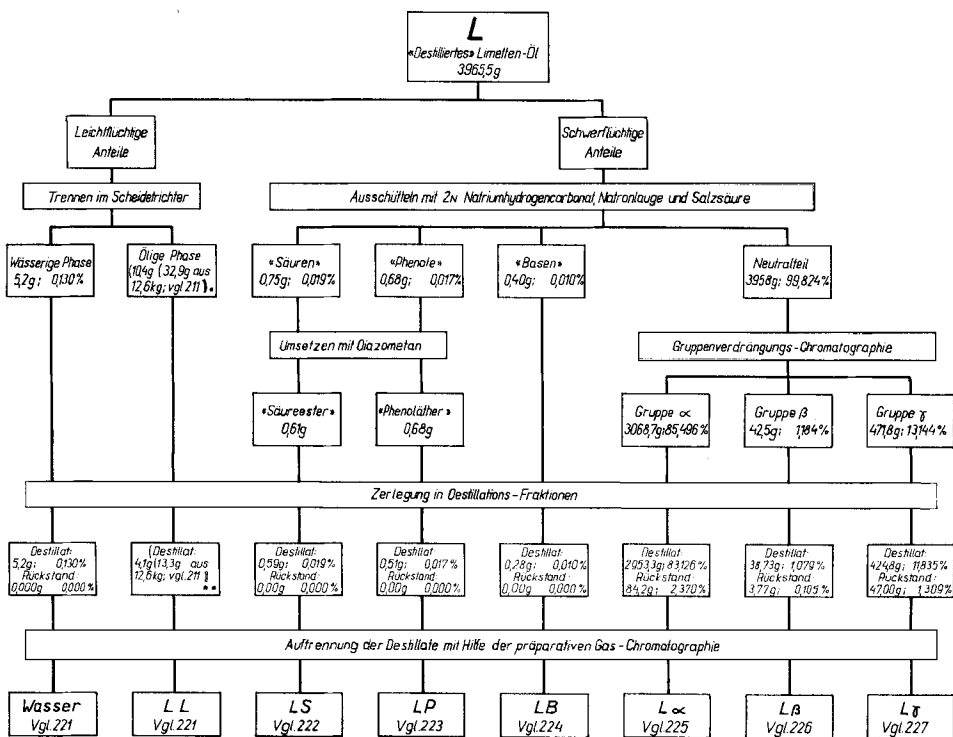


Fig. 1. Schema der Auftrennung

* Die prozentuelle Analyse der leichtflüchtigen Komponenten erfolgte aus dem Neutralteil

** Vorgetrennt an Apiezon-L: 1,254 g aus 12,6 kg

Zur Erfassung der leichtflüchtigsten Komponenten ($I_{190} < 900$) wurde aus 12,6 kg Öl gleicher Herkunft und Qualität bei vermindertem Druck ein kleiner Vorlauf abdestilliert. Der Vorlauf trennte sich in zwei Schichten, die untere Schicht enthielt ausser Wasser noch in kleiner Menge einige Komponenten; sie wurden auf Grund ihrer Retentionsindizes identifiziert. Die ölige Schicht wurde redestilliert, das Destillat wie üblich im präparativen Gas-Chromatographen in die reinen Komponenten zerlegt.

Im Blockschema der Fig. 1 ist die Abtrennung der leichtflüchtigen Teile übersichtshalber so dargestellt, als ob sie aus den 3965,5 g Öl isoliert worden wären, die zur oben beschriebenen Analyse der höhersiedenden Teile verwendet worden sind.

Die Resultate unserer Analyse sind in der Tab. 1 zusammengestellt. Die Fehlergrenzen der Prozent-Angaben, die besonders bei Spurenkomponenten gross sein können, wurden bei der Analyse des Mandarinen-Öls diskutiert⁸⁾. Die Prozentzahlen in der Tabelle sind (auch wie bei der Mandarinen-Öl-Analyse) zur Erleichterung der Kontrolle der numerischen Rechnung ($\Sigma = 100,000\%$) durchwegs auf drei Dezimal-

stellen angegeben; die Zahlenwerte, die wir für signifikant halten, sind fett gedruckt. Bei den optisch aktiven Verbindungen finden sich Angaben über den prozentuellen Gehalt der rechtsdrehenden Form in der isolierten Substanz als Mass der optischen Reinheit⁹⁾.

1. Diskussion der Resultate

Die 44 im Öl identifizierten Verbindungen (93,9% des Öls; 97,6% der flüchtigen Anteile) sind mit wenigen Ausnahmen Paraffinabkömmlinge (in Tab. 1 mit P bezeichnet) und Terpene/Terpenoide (in der Tab. 1 mit T bezeichnet).

	Anzahl Verbindungen	Prozent des Öls
1. Paraffine und Abkömmlinge	10	0,34
2. Terpene und Terpenoide	29	93,40
3. Diverse	5	0,13
	44	93,87

Für die folgende Diskussion soll nochmals nachdrücklich darauf aufmerksam gemacht werden, dass das destillierte Limetten-Öl nach der Behandlung mit dem heissen zitronensauren Fruchtsaft kein natives Öl mehr ist. Die Komponenten des Öls können deshalb sowohl die im nativen Öl vorkommenden Terpene als auch ihre Umlagerungs-/Dehydrierungs-Produkte darstellen; weiterhin können sie durch Abbau des Gewebes der Fruchtschale und des Fruchtfleisches entstanden sein. Wahrscheinlich sind alle die unter «Diverse» angeführten Verbindungen: Methylcyclohexadien, Toluol, Methylheptenon, Furfural, (Wasser,) solche Sekundärprodukte.

1.1. Die Paraffine und Abkömmlinge. Das Öl enthält die Glieder vier homologer Reihen:

Paraffine	(C ₉ , C ₁₁ , C ₁₃ ; zusammen 0,11%)
Fettsäuren	(C ₈ ; 0,02%)
n-Aldehyde	(C ₈ , C ₁₀ , C ₁₂ ; zusammen 0,13%)
n-Alkohole	(C ₈ , C ₉ , C ₁₀ ; zusammen 0,08%)

⁹⁾ Errechnet mit Hilfe der Formel: Proz.(+)-Form = $50 \left(\frac{[\alpha]_D}{[\alpha_{max}]_D} + 1 \right)$, wobei $[\alpha_{max}]_D$ den Absolutwert der spezifischen Drehung der optisch reinen Enantiomeren bedeutet. Die für die einzelnen Verbindungen eingesetzten $[\alpha_{max}]_D$ -Werte stammen z. T. aus Arbeiten, die für die Herstellung optisch reiner Substanzen ausgeführt wurden: α -Terpinol ($-100,5^\circ$ in Äther ($c = 5$): ^{9a)} A. T. FULLER & J. KENYON, J. chem. Soc. 125, 2304 (1924); vgl. auch ^{9b)} A. WINDAUS, F. KLÄNHARDT & R. WEINHOLD, Z. physiol. Chem. 126, 308 (1924)); α -Fenchol ($-12,9^\circ$ an der unterkühlten Substanz) und Fenchon ($+62,6^\circ$: ^{9c)} J. KENYON & H. E. M. PRISTON, J. chem. Soc. 127, 1472 (1925)); Borneol ($-38,5^\circ$ in Äthanol; ($c = 7$): ^{9d)} A. HALLER, Ann. Chim. Phys. 27, 392 (1892); vgl. auch ^{9e)} R. H. PICKARD & W. O. LITTLEBURY, J. chem. Soc. 97, 1973 (1907)); α -Pinen ($-51,3^\circ$: ^{9f)} F. H. THURBER & R. C. THIELKE, J. Amer. chem. Soc. 53, 1030 (1931)) und Camphen ($-99,6^\circ$ in Äthanol; ($c = 4,1$): ^{9g)} W. HÜCKEL, Liebigs Ann. Chem. 549, 186 (1941)). Für Limonen ($+123,3^\circ$) und β -Pinen ($-21,5^\circ$) sind die von ^{9h)} G. WIDMARK, Acta chem. scand. 9, 938 (1955), beobachteten Drehvermögen als Höchstdrehungen eingesetzt worden. Die Angabe über den Gehalt an (+)-Form in der isolierten Terpinen-4-ol-Probe bezieht sich auf das von ⁹ⁱ⁾ Y. R. NAVES & P. TULLEN, Bull. Soc. chim. France 1960, 2123, kürzlich beobachtete spezifische Drehvermögen von $+48,3^\circ$. Die Höchstdrehung des 2,6,6-Trimethyl-2-vinyl-tetrahydropyran (6,6^o) wurde eigenen Arbeiten entnommen [^{9k)} H. STRICKLER & E. sz. KOVÁTS, in Vorbereitung]. Die Drehvermögen der Sesquiterpenkohlenwasserstoffe: Caryophyllen, α -Bergamoten und β -Bisabolene wurden mit denen aus dem Bergamotten-Öl isolierter Verbindungen verglichen (vgl. Fussnote ¹⁾ und Tab. 3).

Tabelle 1. *Prozentuelle Analyse des sog. destillierten Limetten-Öls*

	Identi- fizierte Substanzen %	Anteil (+)-Form %	Nicht identi- fizierte Substanzen %	Destillations- Rückstände %
Kohlenwasserstoffe				
<i>A) Paraffine</i>				
P Nonan	0,060			
P Undecan	0,030			
P Tridecan	0,020			
<i>B) Monoterpene und Abkömmlinge</i>				
T (-)- α -Pinen	0,844	21		
T Myrcen	0,773			
T (-)-Camphen	0,773	ca. 20		
T (-)- β -Pinen	0,904	2		
T <i>p</i> -Cymol	11,593			
T (+)-Limonen	59,948	93		
T γ -Terpinen	0,626			
T Terpinolen	0,823			
T α, p -Dimethylstyrol	0,487			
Mindestens 20 nicht identifizierte Komponenten			1,115	
<i>C) Sesquiterpene</i>				
T (-)- <i>trans</i> - α -Bergamoten	0,522	ca. 0		
T (-)- <i>trans</i> -Caryophyllen	0,271	ca. 0		
T <i>trans-trans</i> -Sesquicitronellen	0,201			
T (-)- β -Bisabolen	0,944	0		
Mindestens 19 nicht identifizierte Komponenten			0,793	
<i>D) Leichtflüchtige Bestandteile</i>				
D 1-Methyl-1,5- oder 1,3- cyclohexadien	0,019			
D Toluol	0,002			
E) Destillationsrückstand (Kohlenwasserstoffe)				2,370
Sauerstoffhaltige Verbindungen				
<i>A) Alkohole</i>				
<i>a) Fettalkohole</i>				
P Octanol-(1)	0,012			
P Nonanol-(1)	0,008			
P Decanol-(1)	0,059			
<i>b) Monoterpene und Abkömmlinge</i>				
T (\pm)-Linalool	0,104	ca. 50		
T (+)-Fenchol	1,187	ca. 100		
T (\pm)-Terpinen-1-ol	0,680	ca. 50		
T β -Terpineol	0,698			
T (-)-Borneol	0,596	13		
T α, α, p -Trimethylbenzylalkohol	0,563			
T (-)-Terpinen-4-ol	1,606	41		
T (-)- α -Terpineol	5,857	43		
Mindestens 29 nicht identifizierte Komponenten			0,334	
<i>c) Sesquiterpene</i>				
Mindestens 23 nicht identifizierte Komponenten			0,076	
<i>d) Destillationsrückstände (Alkohole, etc.)</i>				
				1,309

Tab. 1 (Fortsetzung)

	Identi- fizierte Substanzen %	Anteil (+)-Form %	Nicht identi- fizierte Substanzen %	Destillations- Rückstände %
<i>B) Acetate</i>				
T Nerylacetat	0,011			
T Geranylacetat	0,279			
<i>C) Monoterpen-Oxide und Abkömmlinge</i>				
T (+)-2,6,6-Trimethyl-2-vinyl- tetrahydropyran	0,159	52		
T 1,4-Cineol	1,751			
T 2,2-Dimethyl-5-(1-methyl-1- propenyl)-tetrahydrofuran	0,297			
T 1,8-Cineol	0,704			
T Pinol	0,016	?		
T Methyläther des α, α, p -Tri- methylbenzylalkohols	0,158			
<i>D) Aldehyde</i>				
D Furfural	0,005			
P Octanal	0,028			
P Decanal	0,094			
P Dodecanal	0,006			
<i>E) Ketone</i>				
D Methylheptenon	0,006			
<i>F) Destillationsrückstände (Acetate, Oxide, Ketone, Aldehyde, etc.)</i>				0,105
D <i>G) Wasser</i>	0,128			
<i>H) Säuren und Phenole</i>				
P Caprylsäure	0,018			
	Mindestens 5 nicht identifizierte Komponenten		0,018	
<i>I) «Basen» nicht identifiziert</i>				0,010
Zusammenfassung				
44 identifizierte Verbindungen	93,870			
Mindestens 96 nicht identifizierte flüchtige Verbindungen			2,346	
Destillations-Rückstände				3,784

Die Fig. 2 zeigt die mengenmässige Verteilung der Homologen in Funktion der Kettenlänge. Bei den Säuren, Aldehyden und Alkoholen überwiegen die Verbindungen gerader C-Anzahl; bei den Paraffinen konnten wir nur diejenigen ungerader C-Anzahl isolieren. Dies entspricht der plausiblen Annahme, dass die nachgewiesenen Paraffine decarboxylierte Fettsäuren darstellen.

1.2. Die Terpene und Terpenoide bilden die Hauptmenge des Öls. Charakteristisch ist der relativ hohe Prozentsatz an Sesquiterpenen (im Mandarinenöl 0,07%) und an sauerstoffhaltigen Monoterpenen (im Mandarinenöl 2,0%) (s. Schema S. 2710).

Die identifizierten Sesquiterpene sind $C_{15}H_{24}$ -Kohlenwasserstoffe: (–)- α -*trans*-Bergamoten, (–)-*trans*-Caryophyllen, *trans-trans*-Sesquicitronellen¹⁰⁾ und (–)- β -

¹⁰⁾ Die *trans-trans*-Zuordnung erfolgte auf Grund des Vergleiches der spektroskopischen Eigenschaften mit denen der *cis*- und *trans*-Ocimene (vgl. dazu die in Fussnote ¹⁾ zitierte Mitteilung sowie die Diskussion im Experimentellen Teil dieser Arbeit).

Bisabolen, mit letzterem als Hauptkomponente. (–)- α -*trans*-Bergamoten – prozentuell die zweitwichtigste Komponente – ist erstmals von HEROUT, RUZICKA, VRANY & ŠORM aus dem Bergamotten-Öl isoliert worden¹¹⁾. Im gleichen Öl konnte neben (–)- α -*trans*-Bergamoten auch (–)-*trans*-Caryophyllen und (–)- β -Bisabolen nachgewiesen werden: eine weitgehende Parallelität in der Zusammensetzung der Sesquiterpen-Fraktion beider Öle.

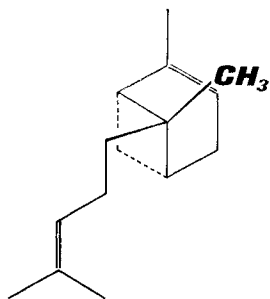
Terpene und Terpenoide 93,40% (29 Verbindungen)	Monoterpene 91,47% (25) Sesquiterpene 1,94% (4)	Kohlenwasserstoffe 76,80% (9) sauerstoffhaltige Verbindungen 14,67% (16)	Alkohole 11,29% (8)
			Acetate 0,29% (2)
			Oxide/Äther 3,09% (6)

Die Verteilung der identifizierten Monoterpene/Terpenoide auf die verschiedenen Oxydationsstufen geht aus folgender Zusammenstellung hervor:

	Oxydations-Stufe			Total %
	n	+1	+2	
Kohlenwasserstoffe	64,72 (7 Verbindungen)	11,59 (1)	0,49 (1)	76,80 (9)
sauerstoffhaltige Verbindungen	13,93 (13)	0,02 (1)	0,72 (2)	14,67 (16)
Total	78,65 (20)	11,61 (2)	1,21 (3)	91,47 (25)

¹¹⁾ V. HEROUT, L. RUZICKA, M. VRANY & F. ŠORM, Coll. českoslov. chem. Comm. 11, 373 (1950). In dem IR.-Spektrum-Katalog von J. PLIVA, M. HORAK, V. HEROUT & F. ŠORM (Die Terpene, Teil I: Sesquiterpene, Akademie Verlag, Berlin 1960) ist dem α -Bergamoten eine dem α -Pinen verwandte Struktur zugeordnet worden, und zwar, gemäss der Privatmitteilung von Dr. V. HEROUT, auf Grund von Ähnlichkeiten der IR.-Spektrn beider Verbindungen. Die von uns aufgenommenen Massen- und Kernresonanz-Spektren widersprechen dieser Zuordnung nicht. Insbesondere sei zu erwähnen, dass im Kernresonanz-Spektrum das Signal der in der Formel a) als $-\text{CH}_3$ geschriebenen Methyl-Gruppe an der gleichen Stelle erscheint ($\delta = 0,86$ ppm in CCl_4) wie das Signal der *diamagnetisch* verschobenen Methyl-Gruppe des α -Pinsens (die beiden *gem.*-Methylgruppen des α -Pinsens: $\delta = 0,83$ und $1,26$ ppm (eigene Messung in CCl_4); vgl. L. M. JACKMAN, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, Pergamon Press, London 1959, Seite 129). Dieses Signal wird von jener Methyl-Gruppe hervorgerufen, welche *über* der Doppel-

bindung liegt (vgl. Seite 124). Demnach käme der nativen Verbindung die in der Formel a) dargestellte Struktur des *trans*- α -Bergamotens zu. Die in der Formel willkürlich gewählte absolute Konfiguration ist das Analogon des im Öl ebenfalls vorkommenden (–)- α -Pinsens. Gemäss dem Vorschlag von K. S. KULKARNI, S. K. PAKNIKAR, A. S. VAIDYA, G. R. KELKAR, R. B. BATES & S. C. BHATTACHARYYA (Tetrahedron Letters 1963, 505) benannten wir unsere Verbindung als α -Bergamoten, um sie vom (dem β -Pinen analogen) β -Bergamoten zu unterscheiden.



a)

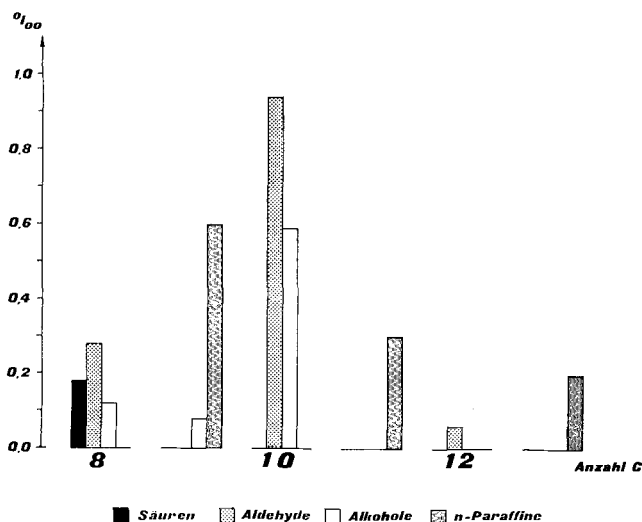


Fig. 2. Die mengenmässige Verteilung der Paraffine und Paraffin-Abkömmlinge in Abhängigkeit der Kettenlänge

Die höheren Oxydations-Stufen sind mit Ausnahme einer Verbindung (Pinol: 0,02%) durch Aromaten vertreten: *p*-Cymol, α , *p*-Dimethylstyrol, α , α , *p*-Trimethylbenzylalkohol und dessen Methyläther¹²). Vermutlich werden die im nativen Öl vorkommenden Verbindungen höherer Oxydations-Stufe bei der heiss-sauren Behandlung zu diesen Verbindungen umgelagert.

Die 20 Monoterpene der *n*-Oxydations-Stufe sind Kohlenwasserstoffe (7 Verbindungen; $C_{10}H_{16}$), Alkohole (7; $C_{10}H_{18}O$), Alkohol-Acetate (2) und Oxide (4; $C_{10}H_{18}O$).

Die Hauptkomponente der Kohlenwasserstoffe der *n*-Oxydations-Stufe ist in diesem Citrus-Öl wiederum Limonen mit einem Gehalt von 93% der (+)-Form. Im Gegensatz zu Mandarinenöl wird (–)- α -Pinen von (–)- β -Pinen begleitet.

Die Hauptkomponente der Alkohole der *n*-Oxydations-Stufe ist weitgehend racemisches α -Terpineol. Die Tab. 2 zeigt, dass leichte Linksdrehung jedoch für das aus destilliertem Limetten-Öl isolierte α -Terpineol charakteristisch ist. Die absolute Konfiguration des im Überschuss vorhandenen Enantiomeren: (–)- α -Terpineol ist dem des (+)-Limonens entgegengesetzt.

Bemerkenswert ist das Vorkommen zweier neuartiger Monoterpenoxide der *n*-Oxydations-Stufe neben 1,4-Cineol (I) und 1,8-Cineol (II); ihre Struktur bildet den Gegenstand der folgenden Mitteilung^{9k}). Das 2,6,6-Trimethyl-2-vinyl-tetrahydro-

¹²⁾ Das α , *p*-Dimethylstyrol ist unseres Wissens erstmals aus einem ätherischen Öl isoliert worden. Dagegen dürfte der α , α , *p*-Trimethylbenzylalkohol eine relativ verbreitete Verbindung darstellen; er ist erstmals im oxydierten Kienöl nachgewiesen worden (P. EPPLÉ & S. RUHEMANN, Ber. deutsch. chem. Ges. 59, 294 (1926)); wir fanden ihn in kleiner Menge im Mandarinen-Öl wieder⁸⁾). Der Alkohol ist sowohl in basischer als auch in saurer Umgebung sehr unbeständig und bildet das α , *p*-Dimethylstyrol (W. H. PERKIN JR. & S. S. PICKLES, J. chem. Soc. 87, 639 (1905); F. EISENLOHR & L. SCHULTZ, Ber. deutsch. chem. Ges. 57, 1808 (1924)).

Tabelle 2. Charakteristiken des α -Terpineols

	d_{20}	n_D^{20}	Smp.	$[\alpha]_D^{20}$	% (+)-Form
BURGESS & PAGE ³⁾	ca. 0,936*†	1,4829†	35	- 20†	40
GUENTHER & LANGENAU ⁴⁾			35	- 11,1**	45
Diese Arbeit	0,936†	1,4826†	34	- 14,6†	43
Optisch reines (-)- α -Terpineol ^{9a)}	0,939†	1,4819†	37,0	- 100,5***	0

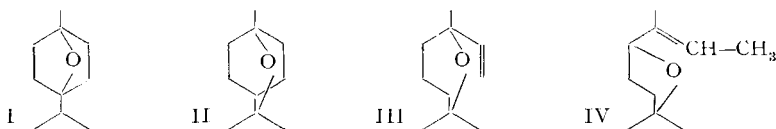
* Berechnet aus $d_{15} = 0,941$ mit einem Temperaturgang von $0,001 \text{ g cm}^{-3}/^\circ$

† Bestimmt an der unterkühlten Substanz

** 10% in Äther

*** 5% in Äther

pyran (III) ist zwar von RUPE & LANG¹³⁾ synthetisch erhalten worden, es wurde aber in ätherischen Ölen unseres Wissens noch nie nachgewiesen. Diese Tatsache ist deshalb bemerkenswert, weil diese Verbindung das Analogon des weitverbreiteten 1,8-Cineols darstellt; sie lässt sich durch formelle Hydratation aus Myrcen ableiten und ist sozusagen das Cineol der acyclischen Monoterpene. Das vierte Oxid, dem die Struktur IV



zukommt, ist ein Umlagerungsprodukt des 2,6,6-Trimethyl-2-vinyl-tetrahydropyrans (III). SLATER⁵⁾ zeigte, dass die Hauptmenge der Cineole (I und II) erst bei der Wasserdampfdestillation entsteht. Sicher trifft dies für die nahezu racemischen Oxide III und IV auch zu. Wie wir in der nächsten Mitteilung zeigen werden, entsteht III bei der Säure-Behandlung aus Linalool und lagert sich zugleich zum Teil in IV um.

Ein Oxid $C_{10}H_{16}O$, das bereits in kleiner Menge im Mandarinenöl nachgewiesen wurde, konnte nicht identifiziert werden¹⁴⁾.

Wie beim Mandarinenöl, ist auch hier keine der Komponenten der alleinige Träger des Geruches. Durch Mischen der in dieser Arbeit nachgewiesenen Verbindungen in dem Verhältnis, wie sie im Öl vorkommen, wird der Geruch des destillierten Limettenöls naturgetreu wiedergegeben.

Diese Arbeit wurde von der Firma FIRMENICH & CIE., Genf, unterstützt. Wir danken Herrn Dr. M. STOLL für das zur Untersuchung nötige Material sowie seine Mithilfe bei der Beschaffung von Referenz-Substanzen. Bei chemischen Arbeiten hat Fräulein Dr. D. FELIX uns Hilfe gewährt; Dr. A. MELERA half uns bei der Aufnahme von Kernresonanz-Spektren. Die Untersuchung und Reinigung von Referenz-Substanzen sowie die Bestimmung ihrer Retentionsindices verdanken wir den Herren G. KORMÁNY, K. SCHADEGG, A. SOMMERAUER, R. STERN (Diplomarbeiten) und E. BAUMANN.

¹³⁾ H. RUPE & G. LANG, *Helv.* /2, 1133 (1929).

¹⁴⁾ Vgl. Kapitel 2.2.5 die Komponente *Lx.Kαω* sowie die Komponente *Mγ.Fγ* im Mandarinen-Öl⁸⁾.

2. Experimenteller Teil

mitbearbeitet von C. E. Pieper

Allgemeine Bemerkungen

Bei der abgekürzten Beschreibung der Identifikation der einzelnen Komponenten bedeutet:

GC: gas-chromatographische Daten; I_{130}^A ist der Retentionsindex¹⁵) an der «apolaren» stationären Phase: Apiezon-L bei 190°, I_{130}^P an der «polaren» stationären Phase Emulphor-O. Die für die Bestimmung der Indices verwendete Apparatur wurde früher beschrieben¹⁶).

EA: die Elementaranalyse entsprach (C, H, evtl. N) innerhalb der Fehlergrenze von 0,2% der Elementarformel.

IR, UV, KR und **MS:** das IR.-Absorptionsspektrum, das UV.-Absorptionsspektrum, das Kernresonanzspektrum bzw. das Massenspektrum waren mit denjenigen der Referenzsubstanz deckungsgleich. Für die Aufnahme der Spektren (sowie für die Bestimmung der übrigen physikalischen Daten) vgl. Kapitel 2.4.0.

Die zu analysierenden Gemische wurden schrittweise an den beiden stationären Phasen: A: Apiezon-L¹⁷): Celite = 35 : 65 (Gew: Gew.) und P: Emulphor-O¹⁸): Celite = 35 : 65 (Gew: Gew.) in ihre reinen Komponenten zerlegt. In einem Fall (Terpinen-1-ol/Fenchol) misslang dies, so dass die stationäre Phase DC-710¹⁹): Celite = 20 : 80 (Gew: Gew.), Durchmesser der Füllung : 250–300 μ , zu Hilfe genommen werden musste. Als Kolonnen dienten Pyrexrohre von 240 cm Länge mit einem Innendurchmesser von 1,5 cm. Die verwendete Apparatur wurde früher beschrieben²⁰).

Die Ausführung der präparativen Gas-Chromatographie sowie die der Gruppen-Verdrängungs-chromatographie ist bei der Analyse des Mandarinen-Öls⁸) beschrieben.

2.1. Vortrennung des Öls

2.1.1. Abtrennung der leichtflüchtigen Teile durch Destillation. 12,6 kg «destilliertes» Limetten-Öl wurde in einem VIGREUX-Kolben in drei Portionen bei 11 Torr schnell zum Sieden gebracht. In den beiden auf -70° gekühlten Kühltaschen fand man insgesamt 49,3 g hellgelbes Destillat, das sich in zwei Schichten trennte. Als untere Schicht erhielt man 16,4 g fast reines Wasser (0,130% des Öls). Die obere, ölige Phase (32,9 g) wurde in einem VIGREUX-Kolben bei 140 Torr destilliert. Als erste Fraktion erhielt man 13,3 g eines stechend riechenden Öls. Die höhersiedenden Fraktionen enthielten fast ausschliesslich nur jene Komponenten, deren Retentionsindices über $I_{130}^A = 880$ liegen (tiefst-siedende Hauptkomponente der höhersiedenden Anteile $I_{130}^A = 900$). Diese

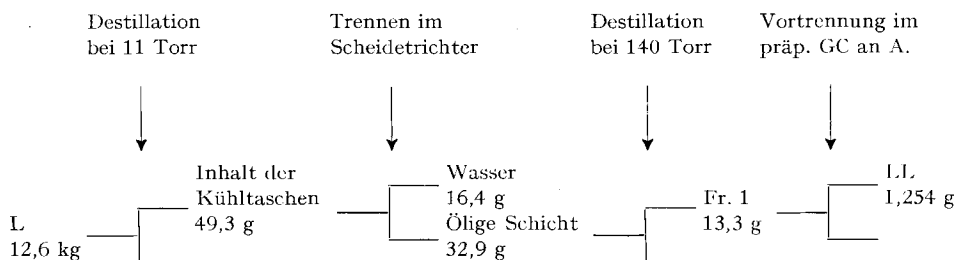


Fig. 3. Schema der Anreicherung der leichtflüchtigen Teile aus 12,6 kg Limetten-Öl

¹⁵) E. KOVÁTS, Helv. 41, 1915 (1958); A. WEHRLI & E. KOVÁTS, Helv. 42, 2709 (1959); E. sz. KOVÁTS, Z. analyt. Chem. 181, 351 (1960).

¹⁶) P. TÓTH, E. KUGLER & E. KOVÁTS, Helv. 42, 2519 (1959).

¹⁷) SHELL OIL COMPANY.

¹⁸) BASF-AG, Ludwigshafen am Rhein.

¹⁹) DOW-CORNING CORP., Midland USA.

²⁰) E. HEILBRONNER, E. KOVÁTS & W. SIMON, Helv. 40, 2410 (1957); E. KOVÁTS, W. SIMON & E. HEILBRONNER, Helv. 41, 275 (1958). Die Substanzen wurden mit Hilfe rotierender Kühltaschen gesammelt: A. WEHRLI & E. KOVÁTS, J. Chromatography 3, 313 (1960).

Komponenten bildeten sogar den Hauptanteil auch bei der Fraktion 1, welche deshalb bei 150° an der stationären Phase Apiezon-L vorgetrennt wurde. Dabei erhielt man als erste Fraktion 1254 mg Öl: LL, die die Komponenten $I_{130}^A < 900$ angereichert enthielt.

2.1.2. Abtrennung der sauren und basischen Anteile. Für die folgende Operation wurde ein frisches Limetten-Öl verwendet, aus welchem die leichtflüchtigen Teile nicht abgetrennt worden waren. 3965,5 g Limetten-Öl wurden in der Kälte (Eis) der Reihe nach drei Mal mit je 200 ml ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, 2N-Sodalösung und 2N-Salzsäure ausgeschüttelt. Nach üblichem Aufarbeiten der einzelnen Auszüge wurden folgende Gruppen erhalten:

		Symbol	Gewicht [g]	Prozent des Öls
NaHCO ₃ -Auszug	« Säuren »	L.S	0,75	0,019
NaOH-Auszug	« Phenole »	L.P	0,68	0,017
HCl	« Basen »	L.B	0,40	0,010
Rest	Neutralteil	LN	3958,5	99,824*
Total			3960,33	99,870*

* Wasser: 5,2 g \therefore 0,130%

Der Neutralteil wurde als Rest gerechnet, da er noch geringe Mengen von Äther enthielt (0,4%).

2.1.3. Auftrennung des Neutralteils. Der Neutralteil (3958,5 g) wurde in 10 Portionen durch Gruppen-Verdrängungs-Chromatographie in die drei Gruppen: L α , L β und L γ aufgetrennt. Die Aufteilung einer Portion wurde wie folgt ausgeführt (für eine ausführliche Beschreibung eines Chromatogramms vgl. 8)):

Das Chromatographierrohr wurde mit 575 g Silicagel (mit Methanol ausgekocht; mit 0,74% Emulphor-O desaktiviert und bei 150°C bei 12 Torr getrocknet) beschickt und auf 0,1 Torr evakuiert. Das Rohr wurde um 180° gedreht; in dieser Position liess man in die Säule langsam etwa 250 g Limetten-Öl einlaufen. Durch die mit den 250 g Limetten-Öl vollkommen gefüllte Säule wurden noch 150 g Öl mit Stickstoff hindurchgepresst. Das Rohr wurde nun um 180° in die Normalposition gedreht, worauf man mit 650 ml Pentan die Kohlenwasserstoffe eluierte. Nachdem die 650 ml Pentan hineingelaufen waren, drehte man das Rohr wieder um 180° und presste in dieser Stellung 650 ml Chlorpropan-(1) und schliesslich wieder in Normalposition etwa 2 l Methanol hinein.

Nach dem Abdampfen des Verdrängers blieben folgende Gruppen zurück:

Verdränger	Symbol	Gewicht [g]	Prozent des Öls
Pentan	L α	3068,7	85,496
Chlorpropan-(1)	L β	42,51	1,184
Methanol	L γ	471,8	13,144
Total		3583,01	99,824
Verlust		375,5	

Der relativ grosse Verlust wurde vom anfänglichen unvorsichtigen Abdampfen der Gruppe L α verursacht. Die Prozentsätze der Gruppen L α , L β und L γ wurden auf den Neutralteil als 99,824% (entspricht dem Öl ohne sauren und basischen Bestandteile und Wasser) bezogen, als wenn es bei dieser Gruppentrennung keine Verluste gegeben hätte.

2.2. Isolierung der einzelnen Komponenten

Für die abgekürzte Schreibweise der Identifikation vgl. Kapitel 2. Die Bezeichnung der Komponenten ist in der in Fussnote 8) zitierten Arbeit ausführlich erläutert.

An der stationären Phase Apiezon-L erhaltene Fraktionen wurden mit grossen lateinischen Buchstaben (A ... Z) bezeichnet.

An der stationären Phase Emulphor-O erhielten die Fraktionen Bezeichnungen durch kleine griechische Buchstaben (α ... ψ). Die jeweils letzte Fraktion an dieser stationären Phase wurde zusätzlich mit ω bezeichnet.

Diesen Symbolen wurde das Symbol der Gruppe vorausgestellt, so dass das Symbol einer Komponente ihren Trennweg abgekürzt beschreibt.

2.2.1. Analyse der leichtflüchtigen Teile (Gruppe LL). – Analyse der öligen Schicht: Die erste Fraktion der Vortrennung (1254 mg) der öligen Schicht wurde an der stationären Phase Apiezon-L in die Fraktionen A ... E zerlegt. Die Fraktion D (Hauptkomponente: Nonan) und E (Hauptkomponente: α -Pinen) wurden hier nicht weiter untersucht.

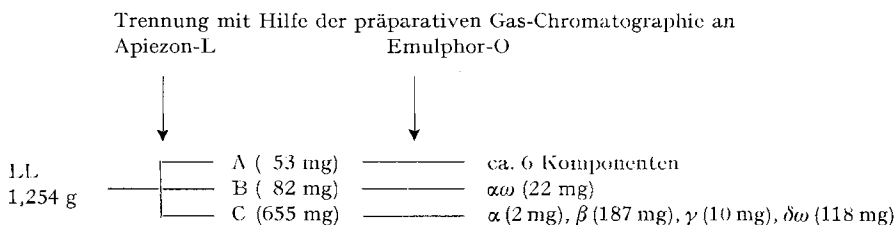


Fig. 4. Schema der Auftrennung der leichtflüchtigen Teile: LL.

Die Fraktion A (53 mg) zerfiel an Emulphor-O in etwa fünf Komponenten, die nicht weiter untersucht werden konnten.

Die Fraktion B (82 mg). Die Hauptkomponente wurde an der stationären Phase Emulphor-O isoliert.

LL·B $\alpha\omega$ (22 mg) GC gef. $I_{190}^A = 657$; $I_{190}^P = 1032$, $\therefore \Delta I_{190} = 375$. Die Substanz konnte nicht identifiziert werden.

Die Fraktion C (655 mg) zerfiel an Emulphor-O in vier Komponenten α ... $\delta\omega$. Die Substanz LL·C α (2 mg) konnte nicht weiter untersucht werden.

LL·C β (187 mg): 1-Methyl-1,5 oder 1,3-cyclohexadien. GC gef. $I_{190}^A = 815$; $I_{190}^P = 933$, $\therefore \Delta I_{190} = 118$. Das Molekulargewicht der Substanz ist auf Grund seines Massenspektrums 94, entsprechend der Elementarformel C_7H_{10} . UV: Absorptionsmaximum bei $262\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2130$). KR: Drei Signalgruppen: um $\delta = 5,6\text{ ppm}$ (3 Protonen); bei $2,13\text{ ppm}$ ein relativ scharfes Signal (4 Protonen) und bei $1,78\text{ ppm}$ (3 Protonen). Diese Signale entsprechen der Reihe nach: drei Protonen an Doppelbindung, vier Protonen zweier Methylengruppen und drei Protonen einer Methylgruppe an einer Doppelbindung. Das IR-Spektrum zeigt die charakteristischen Absorptionen zweier konjugierter Doppelbindungen (1653 und 1597 cm^{-1}). Auf Grund dieser physikalischen Daten kommt der Substanz die Strukturformel des 1-Methyl-1,3- oder 1-Methyl-1,5-cyclohexadiens zu.

LL·C γ (10 mg): Toluol. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 819$, $I_{190}^P = 985$, $\therefore \Delta I_{190} = 166$; tab. $I_{190}^A = 816$, $I_{190}^P = 984$. UV. MS.

LL·C $\delta\omega$ (118 mg): Furfural. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 811$, $I_{190}^P = 1265$, $\therefore \Delta I_{190} = 454$; tab. $I_{190}^A = 818$, $I_{190}^P = 1265$. UV: Absorptionsmaxima bei $\lambda = 276\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 13900$) und $\lambda = 228,5\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2960$) in Äthanol. Vergleichspräparat: $\lambda = 275\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 13600$) und $\lambda = 228\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 2850$). IR. KR. Phys. Daten vgl. Tab. 3.

Analyse der wässerigen Schicht: Die analytischen Chromatogramme der wässerigen Schicht (16,4 g; 0,130% des Öls) zeigten, dass im Wasser noch zwei Verunreinigungen enthalten sind. Diese konnten mit Hilfe ihrer Retentionsindices als Komponenten der öligen Schicht identifiziert werden:

	I_{190}^A	I_{190}^P	Prozent in Wasser
LW·A	675	1040	0,31
LW·B	807	1268	1,13

Die Komponente LW·A ist offensichtlich identisch mit LL·B α ($I_{190}^A = 657$, $I_{190}^P = 1032$). Die Komponente LW·B weist die gleichen Retentionsindices auf wie LL·C $\delta\omega$ ($I_{190}^A = 818$, $I_{190}^P = 1265$).

2.2.2. Analyse des Natriumhydrogencarbonat-Auszuges (Gruppe LS). Das braune, übelriechende Öl (750 mg) wurde in Äther mit Diazomethan behandelt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieben 605 mg süßlich riechendes, gelbliches Öl zurück, das aus einem VIGREUX-Kolben destilliert wurde:

Fr	Sdp.	Druck [Torr]	Gewicht [mg]
1	– 30	12	170
2	30–140	12	239
3	92–124	0,1	176
Total			585

Das analytische Gas-Chromatogramm der Fr. 1 zeigte ein komplexes Bild. Einen relativ grossen Prozentsatz dieser Fraktion bildete eine Komponente (LS·A) mit Retentionsindices $I_{190}^A = 700$, $I_{190}^P = 962$, $\therefore \Delta I_{190} = 262$, die jedoch nicht in genügender Reinheit und Menge isoliert werden konnte.

Das Chromatogramm der Fr 2 zeigte, dass diese bis zu etwa 30% aus einer Hauptkomponente bestand. Diese Substanz wurde an Apiezon-L isoliert:

LS·B (12 mg): *Caprylsäure-methylester*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1072$; $I_{190}^P = 1304$, $\therefore \Delta I_{190} = 232$; tab. $I_{190}^A = 1082$; $I_{190}^P = 1302$. Das analytische Chromatogramm zeigte, dass die isolierte Substanz noch etwa 15% Verunreinigungen enthält (vgl. auch LP·A).

Die dritte Destillationsfraktion enthielt Stickstoff. Im Gas-Chromatogramm erschienen drei Hauptkomponenten, deren Retentionsindices nicht mit denen der Methylester der Anthranylsäure, N-Methylanthranylsäure oder der N,N-Dimethylanthranylsäure übereinstimmten. Keine dieser Komponenten konnte in genügender Menge isoliert werden.

2.2.3. Analyse der «Phenole» (Gruppe LP). Das gelbe, süsslich riechende Öl (680 mg) wurde in Äther mit Diazomethan behandelt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieben 680 mg gelbes, süsslich riechendes Öl zurück, das aus einem VIGREUX-Kolben destilliert wurde:

Fr	Sdp.	Druck [Torr]	Gewicht [mg]
1	80–110	11	135
2	110–140	11	370
Total			505

Das analytische Chromatogramm der Fr 1 zeigte etwa zehn Komponenten, von denen die Hauptkomponente etwa 50% der Fraktion darstellte. Diese wurde in der Folge an Emulphor-O bei 190° isoliert:

LP·A (24 mg): *Caprylsäure-methylester*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1083$, $I_{190}^P = 1291$, $\therefore \Delta I_{190} = 208$; tab. $I_{190}^A = 1074$, $I_{190}^P = 1294$. IR. KR.

Gemäss den Retentionsindices enthält die Fr 2 der LP-Destillation die gleichen drei Substanzen wie die Fr 3 der Gruppe LS (vgl. 2.2.2); die analytischen Chromatogramme zeigten auch im übrigen etwa das gleiche Bild.

2.2.4. Analyse der «Basen» (Gruppe LB). Das braune, überriechende Öl (400 mg) wurde aus einem VIGREUX-Kolben destilliert. Die bei 60–120°/11 Torr übergehende Fraktion (280 mg) enthält gemäss Retentionsindex (neben vielen kleinen Komponenten) die gleichen drei Substanzen wie die Destillationsfraktion 3 der «Säuren» und die Destillationsfraktion 2 der «Phenole». Bei der Auftrennung durch präparative Gas-Chromatographie erhielt man an Apiezon-L nur kleine Mengen dieser Verbindungen (je ca. 1,5 mg), die Stickstoff enthielten, aber noch nicht rein waren. Eine weitere Reinigung war aussichtslos.

2.2.5. Analyse der Gruppe LA des Neutralteils (Kohlenwasserstoffe). Das farblose, schwach nach Zitronen riechende Öl (3068,7 g ca. 3460 ml) wurde in einer leistungsfähigen Destillationskolonne (ca. 80 theor. Böden) destilliert. Die Hauptmenge (2860 ml, die ersten 20 Fraktionen) siedete bei 150 Torr zwischen 100 und 140°. Diese Fraktionen bestanden zur Hauptsache aus Monoterpen-Kohlenwasserstoffen. Weitere zwei Fraktionen (Fraktion 21–22) wurden aus der gleichen Kolonne jedoch bei 55 Torr erhalten (277 ml). Der Rückstand (297 g), ein grünliches Öl, wurde aus einem VIGREUX-Kolben unter 12 Torr weiterdestilliert, wobei zwei Fraktionen (Fr 23–24; 31,5 und 50,6 g) aufgefangen wurden (Sdp. 103–132°). Der Rückstand dieser Destillation, aus einem Kragenkolben (0,5 Torr) destilliert, lieferte drei weitere Fraktionen (Fr 25–27, 92–145°). Der Rückstand (84,2 g) wurde nicht weiter untersucht.

$L\alpha$ - $D\beta\omega$ (100 mg): (-)-*Camphen* mit etwa 15% einer nicht identifizierten Komponente verunreinigt. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1014$, $I_{190}^P = 1085$, $\therefore \Delta I_{190} = 71$; tab. $I_{190}^A = 1015$, $I_{190}^P = 1087$. IR. Die isolierte Substanz schmolz sehr tief (ca. 27°), ihr Misch-Smp. mit authentischem Camphen zeigte jedoch keine Depression.

Die Fraktion **E** (378 mg) wurde aus den Destillationsfraktionen 4 und 5 isoliert. Das Chromatogramm an Emulphor-O zeigte, dass die Fraktion einheitlich ist. Die Substanz wurde an Emulphor-O gereinigt.

$L\alpha$ - $E\omega$ (287 mg): (-)- β -*Pinen*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1042$, $I_{190}^P = 1122$, $\therefore \Delta I_{190} = 80$; tab. $I_{190}^A = 1043$, $I_{190}^P = 1123$. EA. IR. KR. Phys. Daten vgl. Tab. 3.

Die Fraktion **F** (ca. 10 g). Die Destillationsfraktionen 6–18 (insgesamt etwa 2630 ml) enthielten als Hauptkomponente $L\alpha$ - F . Die Fraktion 14 konnte, ohne Trennung an Apiezon-L, direkt an Emulphor-O in ihre zwei Komponenten aufgetrennt werden. $L\alpha$ - $F\beta\omega$ stellte die Nebenkomponente (ca. 1:20) dar.

$L\alpha$ - $F\alpha$ (ca. 5000 mg): (+)-*Limonen*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1077$, $I_{190}^P = 1178$, $\therefore \Delta I_{190} = 101$; tab. $I_{190}^A = 1082$, $I_{190}^P = 1180$. EA. IR. UV. KR. Phys. Daten vgl. Tab. 3.

$L\alpha$ - $F\beta\omega$ (120 mg): *p-Cymol*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1074$, $I_{190}^P = 1219$, $\therefore \Delta I_{190} = 145$; tab. $I_{190}^A = 1071$, $I_{190}^P = 1221$. EA. IR. UV. Phys. Daten vgl. Tab. 3.

Die Fraktion **G** (ca. 6000 mg) wurde an Apiezon-L aus der Fraktion 19 isoliert. Sie zerfiel an Emulphor-O in eine Neben- und eine Hauptkomponente.

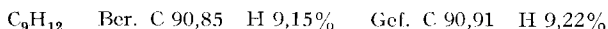
$L\alpha$ - $G\alpha$ (2 mg): *Undecan*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1102$, $I_{190}^P = 1103$, $\therefore \Delta I_{190} = 1$; tab. $I_{190}^A = I_{190}^P = 1100$. MS.

$L\alpha$ - $G\beta\omega$ (790 mg): γ -*Terpinen*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1101$, $I_{190}^P = 1212$, $\therefore \Delta I_{190} = 111$; tab. $I_{190}^A = 1103$, $I_{190}^P = 1213$. EA. IR. UV. KR. Phys. Daten vgl. Tab. 3.

Die Fraktion **H** (ca. 20 g). Die Fraktion 21 bestand aus fast reinem $L\alpha$ - H . Laut Chromatogramm an Emulphor-O enthielt diese Fraktion neben einer Hauptkomponente $L\alpha$ - $H\alpha$ eine Nebenkomponente $L\alpha$ - $H\beta\omega$ (ca. 10%). Zur Anreicherung von $L\alpha$ - $H\beta\omega$ wurde zuerst die ganze Fraktion 21 in grossen Schüben an Emulphor-O chromatographiert und aus diesem Produkt an der gleichen stationären Phase die Substanz $L\alpha$ - $H\beta\omega$ isoliert.

$L\alpha$ - $H\alpha$ (967 mg): *Terpinolen*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1133$, $I_{190}^P = 1248$, $\therefore \Delta I_{190} = 115$; tab. $I_{190}^A = 1134$, $I_{190}^P = 1248$. IR. UV. KR. Phys. Daten vgl. Tab. 3.

$L\alpha$ - $H\beta\omega$ (395 mg): α , p -*Dimethylstyrol*. GC gef. $I_{210}^A = 1147$, $I_{210}^P = 1350$, $\therefore \Delta I_{210} = 203$. Die Elementaranalyse entsprach der Formel C_9H_{12} :



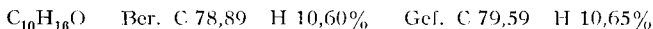
IR: das typische Bild eines Aromaten. Daneben sind die Absorptionen einer mit dem aromatischen Kern konjugierten Doppelbindung zu finden: 3065, 1640, 1408 und 886 cm^{-1} . UV: Absorptionsmaxima bei 246 μ ($\epsilon = 11100$) und 212 μ ($\epsilon = 11200$) mit mehreren Schultern. KR: a) eine Bandengruppe um $\delta = 6,9$ ppm, entsprechend 4 Protonen an einem aromatischen Kern; b) zwei Banden bei $\delta = 5,05$ und 4,73 ppm, entsprechend je einem Proton an Doppelbindung; c) scharfes Signal bei 1,96 ppm entsprechend den drei Protonen einer Methylgruppe an einem konjugierten Doppelbindungssystem.

Aus diesen Daten folgte, dass dieser Komponente die Struktur des α , p -Dimethylstyrols zukommt. Beweis der Identität der isolierten mit einer synthetischen Verbindung⁸): GC gef. (Synth.) $I_{210}^A = 1146$; $I_{210}^P = 1347$. IR. UV. KR. Phys. Daten vgl. Tab. 3.

Analyse der Destillationsfraktion $L\alpha$.22. Die Fraktion 22 bestand aus sehr vielen Komponenten und stellte eine Übergangsfraction dar zwischen den Destillationsfraktionen, die zur Hauptsache Monoterpen-Kohlenwasserstoffe enthielten ($L\alpha$ -Fr 1–21), und den Fraktionen, die hauptsächlich aus Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen bestanden. Die 25 isolierten Komponenten konnten fast ausnahmslos a) als Substanzen der Gruppe $L\beta$, b) die der Gruppe $L\gamma$, c) als bereits in $L\alpha$ -Fr 21–22 beschriebene Substanzen, d) als solche Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe, die in den Fraktionen 23–27 die Hauptkomponenten darstellen, erkannt werden. 7 Substanzen konnten wegen der geringen isolierten Menge nicht identifiziert werden. Hier werden nur jene zwei Substanzen beschrieben, die nur in diesen Fraktionen aufgefunden wurden.

$L\alpha$ - $K\alpha\omega$ (55 mg): *Ein Oxid* $C_{10}H_{16}O$. GC gef. $I_{210}^A = 1160$, $I_{210}^P = 1398$, $\therefore \Delta I_{210} = 238$. IR: keine einfach zuzuordnenden Banden. UV: Endabsorption. KR: ein Signal bei $\delta = 5,3$ ppm ent-

sprechend einem Proton an einer Doppelbindung und ein Dublett bei etwa 1,3 ppm (6 Protonen), das zwei Methylgruppen entsprechen könnte. Die Substanz konnte nicht identifiziert werden.



MS: Molekulargewicht: 152.

Lα-Lαω (5 mg): *Tridecan.* Identifikation: GC gef. $I_{210}^A = 1300$, $I_{210}^P = 1302$, $\therefore \Delta I_{210} = 2$; tab. $I_{210}^A = I_{210}^P = 1300$.

Analyse der Destillationsfraktionen Lα 23–27. – Die Fraktion **M** (1553 mg) wurde aus der Fraktion 23 isoliert. An Emulphor-O zerfiel M in zwei Komponenten; die zweite Komponente war mit *Lγ-Nα* (vgl. dort) identisch.

Lα-Mαω (811 mg): (–)- α -trans?-*Bergamoten*. EA: $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$. GC gef. $I_{210}^A = 1464$, $I_{210}^P = 1568$, $\therefore \Delta I_{210} = 104$. KR: Ähnlichkeiten mit dem des α -Pinens. Signale: Breites Signal bei 5,2 ppm (2 Protonen an dreimal substituierten Doppelbindungen), strukturiertes Signal um 1,7 ppm (9 Protonen von Methylgruppen an Doppelbindung), scharfes Signal bei $\delta = 0,85$ ppm (3 Protonen einer Methylgruppe). IR: vgl. ¹³⁾. UV: Endabsorption $\epsilon_{214} = 195$. Phys. Daten vgl. Tab. 3.

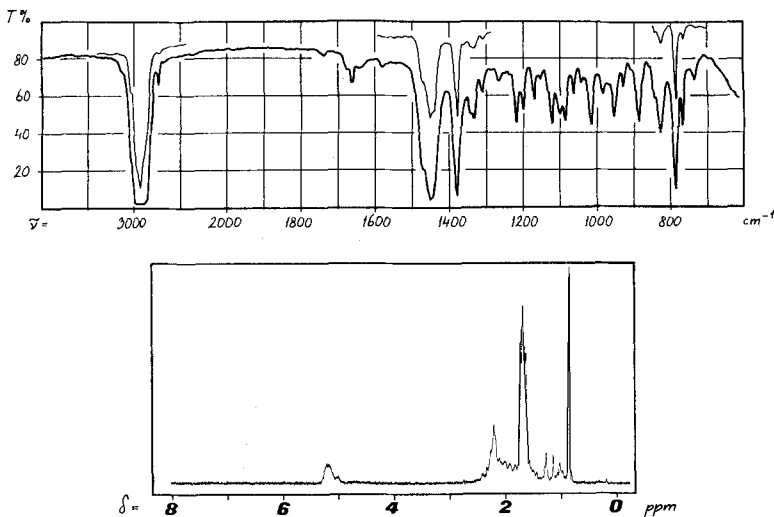


Fig. 6. Kernresonanz- und IR-Spektrum des (–)- α -trans?-*Bergamotens*

Die Fraktion **N** (1281 mg) zerfiel an Emulphor-O in zwei Komponenten. Die Komponente *Lα-Nβω* polymerisierte sich sehr schnell.

Lα-Nα (389 mg): (–)-*trans-Caryophyllen*. Identifikation: GC gef. $I_{210}^A = 1496$, $I_{210}^P = 1611$, $\therefore \Delta I_{210} = 115$; tab. $I_{210}^A = 1496$, $I_{210}^P = 1612$. IR. UV. KR. Phys. Daten vgl. Tab. 3.

Lα-Nβω (92 mg): *trans-trans-Sesquictronellen*. GC gef. $I_{210}^A = 1494$, $I_{210}^P = 1662$, $\therefore \Delta I_{210} = 168$. UV: Absorptionsmaximum bei 234 m μ ($\epsilon = 23700$). Das Kernresonanzspektrum zeigt a) die Signale einer Vinylgruppe: $\delta = 6,44$; 6,28; 6,16; 6,00 ppm, $\delta = 5,13$; 4,85 ppm und $\delta = 4,95$; 4,77 ppm ($J_{cis} = 10$, $J_{trans} = 12,5$ cps); b) ein Triplett bei 2,90; 2,78; 2,67 ppm entsprechend zwei Protonen einer Methylengruppe, die zwischen zwei Doppelbindungen steht; c) eine breitere Bande bei 2,0 ppm: vier Protonen zweier Methylengruppen neben einer Doppelbindung; d) eine Signalgruppe zwischen $\delta = 1,72$ –1,59 ppm entsprechend den Protonen von vier Methylgruppen an Doppelbindungen. Die Gründe für die Zuordnung der *trans*-Konfiguration der konjugierten Doppelbindung sind in der Tabelle auf S. 2720 zusammengefasst:

Die Fraktion **O** (1466 mg) bestand nur aus einer Hauptkomponente, die von der sehr schlecht trennbaren Nebenkomponente kaum zu reinigen war.

Lα-Oα (550 mg): (–)- β -*Bisabolen*. Identifikation: GC gef. $I_{210}^A = 1538$, $I_{210}^P = 1665$, $\therefore \Delta I_{210} = 127$. Das IR-Spektrum deckt sich mit dem von PLÍVA, HORÁK, HEROUT & ŠORM¹⁴⁾ publizierten Spektrum zwischen 1500 und 700 cm^{-1} . KR. UV. Phys. Daten vgl. Tab. 3.

	<i>cis</i> -Ocimen ¹⁾	<i>trans</i> -Ocimen ¹⁾	L α .N β ω
UV: Maximum bei $m\mu$ =	238	233	234
ϵ =	21000	26800	23700
KR: Mittelwert der Resonanzstellen des Quartetts (ppm) entsprechend dem Proton			
$\text{H} \diagdown \text{C}=\text{CH}_2$ der Vinylgruppe:	6,74	6,32	6,21
IR: Die den Doppelbindungen zugeordneten Banden cm^{-1}			
	1806	1788	1792
	1671	1670	1670
	1641	1640	1644
	1593	1608	1610

Die Fraktion **P** (320 mg) aus der Fraktion 23. Die Fraktion 23 zerfiel an Emulphor-O in mehrere Komponenten. Wir isolierten in der Folge die Hauptkomponente an dieser stationären Phase. Das Chromatogramm dieses Isolates an einer hochwirksamen Säule zeigte, dass es noch immer aus drei schlecht zu trennenden Substanzen bestand.

2.2.6. Analyse der Gruppe L β des Neutralteils. Nach Abdampfen des Lösungsmittels blieben 58 g schwachgelbes, erfrischend riechendes Öl zurück, das aus einem VIGREUX-Kolben bei Normaldruck, dann bei Wasserstrahlvakuum und schliesslich bei 0,6 Torr destilliert wurde.

Fr	Sdp. [°C]	Druck [Torr]	Gewicht [g]
1	30–31	210	11,49*
2	58–69	15	12,14
3	69–95	15	10,84
4	50–90	0,6	15,76
Rückstand über 90		0,6	3,77
Total			54,00**

* Lösungsmittel ** Ohne Lösungsmittel 42,51 g

Die erste Fraktion enthielt neben Chlorpropan-(1) grosse Mengen einer Substanz: L β - $\alpha\alpha\omega$. Die physikalischen Daten, die Spektren inbegriffen, deckten sich mit denen des 2-Methylchlorpropan-(1). Das verwendete Chlorpropan-(1) enthielt diese Substanz als Verunreinigung.

Die Hauptkomponente der Fraktion 2 und 3 waren L β -C und L β -D; die vierte Fraktion enthielt zur Hauptsache L β -E und L β -F. Wie üblich trennte man die Destillationsfraktionen zuerst an Apiezon-L bei etwa 190°.

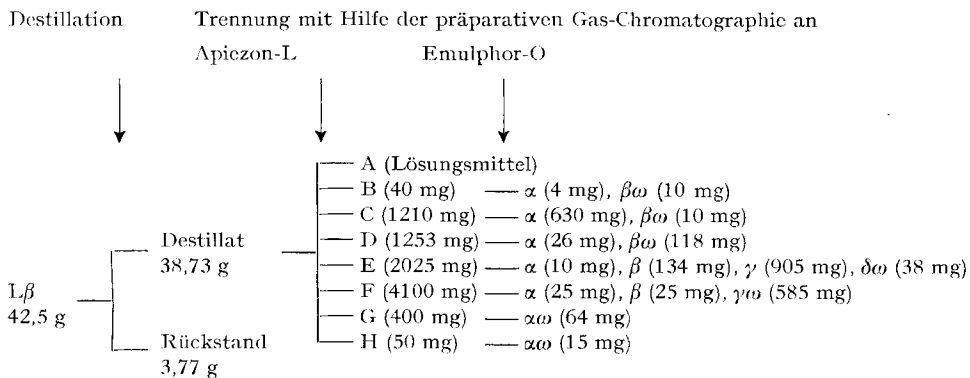


Fig. 7. Schema der Auftrennung der Gruppe L β des Neutralteils

Die Fraktion **B** (40 mg) bestand aus zwei Komponenten, die an Emulphor-O bei 150° getrennt wurden.

Lβ·Ba (4 mg): ein Monoterpen-Oxid $C_{10}H_{18}O$: *2,6,6-Trimethyl-2-vinyl-tetrahydrofuran*. Die Substanz wurde auch aus *Lγ* isoliert (*Lγ·Ba*; 103 mg; Identität MS); die beiden Proben wurden vereinigt. GC gef. $I_{190}^A = 991$, $I_{190}^P = 1096$, $\therefore \Delta I_{190} = 105$. KR: Signale der Vinylgruppe bei $\delta = 6,01$; 5,86; 5,71; 5,54 ppm (1 Proton); 4,95; 4,92; 4,66; 4,63 ppm (2 Protonen); scharfes Signal bei 1,11 ppm (6 Protonen) und 1,08 ppm (3 Protonen). IR: Banden der geminalen Methylgruppen (1366 und 1381 cm^{-1}) und einer weiteren Methylgruppe (1350 cm^{-1}), weiterhin die Absorptionsbanden der Vinylgruppe (3080, 1827, 1641, 1410, 1295, 994, 912 cm^{-1}).

$C_{10}H_{18}O$ Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,86 H 11,99%

Für Strukturaufklärung vgl. die unter ^{9k}) zitierte Arbeit.

Lβ·Bβω (10 mg): *Octanal*. Identifikation: GC gef. $I_{150}^A = 980$, $I_{150}^P = 1199$, $\therefore \Delta I_{150} = 219$; tab. $I_{150}^A = 977$, $I_{150}^P = 1206$. IR. MS.

Die Fraktion C (1210 mg), isoliert aus den Destillationsfraktionen 2 und 3, zerfiel an Emulphor-O in zwei sehr schlecht zu trennende Komponenten, von denen die zweite: *Lβ·Cβω* nur etwa 10% der Fraktion C ausmachte. Bei der Analyse der Gruppe *Lγ* hat sich gezeigt, dass die Fraktion *Lγ·C* ähnlich wie *Lβ·C* zusammengesetzt war (vgl. Analyse der Gruppe *Lγ*).

Lβ·Cα (630 mg): *1,4-Cineol*. Retentionsindices: $I_{190}^A = 1039$, $I_{190}^P = 1158$, $\therefore \Delta I_{190} = 119$. Identisch mit *Lγ·Cα* (IR. UV. KR. GC), das aus der Fraktion 2 der Gruppe *Lγ* isoliert wurde. Die physikalischen Daten liessen vermuten, dass es sich um 1,4-Cineol handelte, das wir deshalb synthetisch herstellten (vgl. Kapitel 3.2). Beweis der Identität des *Lβ·Cα* (bzw. *Lγ·Cα*) mit dem synthetischen Produkt: GC. IR. KR., und die übrigen physikalischen Daten (vgl. Kapitel 3.2 und Tab. 3).

Lβ·Cβω (10 mg): ein Terpenoxid $C_{10}H_{18}O$: *2,2-Dimethyl-5-(1-methyl-1-propenyl)-tetrahydrofuran*; identisch mit *Lγ·Cβ* (IR. GC). GC gef. $I_{190}^A = 1042$, $I_{190}^P = 1189$, $\therefore \Delta I_{190} = 147$.

$C_{10}H_{18}O$ Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 78,27 H 11,90%

IR: Vermutlich geminale Methylgruppe (1366 und 1380 cm^{-1}). KR: ein breites Dublett bei $\delta = 5,3$ ppm entsprechend einem Proton an einer tertiären Doppelbindung, ein breites Triplet bei ca. 4,1 ppm (1 Proton), ein scharfes Signal bei 1,55 ppm (3 Protonen) und 1,25 ppm (6 Protonen). Der Komponente *Lβ·Cβ* konnte keine der bekannten Monoterpen-Strukturformeln zugeordnet werden. Für die Strukturaufklärung vgl. die unter ^{9k}) zitierte Arbeit.

Die Fraktion D (1253 mg) wurde aus den Destillationsfraktionen 2 und 3 isoliert. Die Fraktion zerfiel an Emulphor-O in zwei Komponenten. Die gleichen Komponenten waren auch in der Fraktion *Lγ·D* enthalten.

Lβ·Dα (26 mg): (+)-*Limonen*. GC gef. $I_{190}^A = 1081$, $I_{190}^P = 1199$, $\therefore \Delta I_{190} = 118$. Identisch mit *Lα·Fα* (IR. UV. GC, vgl. dort) und mit *Lγ·Dα*.

Lβ·Dβω (118 mg): *1,8-Cineol*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1091$, $I_{190}^P = 1211$, $\therefore \Delta I_{190} = 120$; tab. $I_{190}^A = 1079$, $I_{190}^P = 1199$. IR. UV. KR. Phys. Daten vgl. Tab. 3.

Die Fraktion E (2025 mg) wurde aus der Destillationsfraktion 4 isoliert. Sie zerfiel an Emulphor-O in vier Komponenten, die sich sehr schlecht trennen liessen. Die Komponenten konnten zum Teil als Komponenten der Gruppen *Lα* und *Lγ* identifiziert werden. Merkwürdigerweise war das (+)- α -Fenchol in dieser Gruppe nicht von Terpinen-1-ol begleitet im Gegensatz zu der Gruppe *Lγ*.

Lβ·Eα (10 mg): α , β -*Dimethylstyrol*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1145$; $I_{190}^P = 1345$, $\therefore \Delta I_{190} = 200$. IR. UV. Identisch mit *Lα·Hβ*.

Lβ·Eβ (134 mg): *Decanal*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1180$; $I_{190}^P = 1410$, $\therefore \Delta I_{190} = 230$; tab. $I_{190}^A = 1181$; $I_{190}^P = 1412$. EA. IR. UV. MS.

Lβ·Eγ (905 mg): (+)- α -*Fenchol*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1157$; $I_{190}^P = 1448$, $\therefore \Delta I_{190} = 291$; tab. $I_{190}^A = 1160$; $I_{190}^P = 1448$. Die Substanz schmolz bei 37,5° und gab mit authentischem Fenchol keine Depression beim Mischen. EA. IR. UV. KR.

Lβ·Eδω (38 mg): β -*Terpineol*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1175$, $I_{190}^P = 1483$, $\therefore \Delta I_{190} = 308$; tab. $I_{190}^A = 1174$, $I_{190}^P = 1484$. Identisch (Misch-Smp., IR) mit *Lγ·Eγ* (vgl. dort). Smp. 30°.

Die Fraktion F (4100 mg) wurde aus der Destillationsfraktion 4 isoliert. Sie bestand zur Hauptsache aus α -Terpineol und Borneol, die von den übrigen Substanzen nur abgetrennt, aber nicht weiter untersucht wurden: *Lβ·FδωA* und *Lβ·FδωB*. Vgl. *Lγ*.

Lβ·Fα (25 mg) GC gef. $I_{190}^A = 1217$; $I_{190}^P = 1412$, $\therefore \Delta I_{190} = 195$. Die Substanz konnte nicht identifiziert werden.

$L\beta\cdot F\beta$ (25 mg): *Methyläther des α,α,p -Trimethylbenzylalkohols*. GC gef. $I_{190}^A = 1217$, $I_{190}^P = 1443$, $\therefore \Delta I_{190} = 223$.

$C_{11}H_{16}O$ Ber. C 80,20 H 9,91% Gef. C 80,44 H 9,82%

Auf Grund des UV.- und IR.-Spektrums und weiterhin der gas-chromatographischen Daten konnte diese Komponente den Methyläther des Carvacrols, Thymols oder des α,α,p -Trimethylbenzylalkohols darstellen; wir synthetisierten diese drei Methyläther und identifizierten $L\beta\cdot F\beta$ als oben aufgeführt. Beweis der Identität der synthetischen Substanz mit $L\beta\cdot F\beta$: GC gef. (Synth.) $I_{190}^A = 1219$, $I_{190}^P = 1441$. IR. UV.

$L\beta\cdot F\gamma\omega$ (585 mg): (-)-*Terpinen-4-ol*. GC gef. $I_{190}^A = 1223$, $I_{190}^P = 1487$, $\therefore \Delta I_{190} = 264$. Identisch mit $L\gamma\cdot F\alpha$ (vgl. dort).

Die Fraktion **G** (400 mg) zerfiel an Emulphor-O in sehr viele kleine Komponenten, die zum Teil Zersetzungsprodukte der Hauptkomponente darstellten.

$L\beta\cdot G\alpha\omega$ (64 mg): *Geranylacetat*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1311$, $I_{190}^P = 1610$, $\therefore \Delta I_{190} = 299$; tab. $I_{190}^A = 1314$, $I_{190}^P = 1609$. EA. UV. IR.

Die Fraktion **H** (50 mg) bestand nur aus einer verunreinigten Hauptkomponente.

$L\beta\cdot H\alpha\omega$ (15 mg): *Dodecanal*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1383$, $I_{190}^P = 1606$, $\therefore \Delta I_{190} = 223$; tab. $I_{190}^A = 1381$, $I_{190}^P = 1612$. IR. MS.

Die Fraktionen **über H** konnten wegen der geringen Menge nicht mehr untersucht werden.

2.2.7. Analyse der Gruppe $L\gamma$ des Neutralteils. Nach Abdampfen des Lösungsmittels unter Normaldruck destillierte man das zurückgebliebene hellgelbe Öl (611 g) aus einem VIGREUX-Kolben. Die ersten fünf Fraktionen bestanden aus Lösungsmittel. Die höheren Fraktionen wurden gas-chromatographisch untersucht und jene, die eine ähnliche Zusammensetzung zeigten, wieder vereinigt (im Schema mit römischen Zahlen bezeichnet).

Fr	Sdp. [°C]	Druck [Torr]	Gewicht [g]		Gewicht [g]
6	60-80	16	31,6	I	58,8
7	80-98	16	27,2		
8	98-106	16	45,0		
9	106-110	16	120,0	II	340,2
10	42-65	0,1	85,2		
11	65-85	0,1	99,0		
12	85-126	0,1	25,8		
Rückstand über 126		0,1	38,0	IV	38,0*
Total					471,8

* 9,0 g zum Rückstand gerechnet

Die Hauptkomponenten der Fraktion I stellten $L\gamma\cdot C$ und $L\gamma\cdot D$ dar, die der Fraktion II und III $L\gamma\cdot F$. Die Komponenten höherer Retentionsindices waren in der Fr III angereichert.

Die Fraktion **A** (82 mg) wurde aus der Fraktion I isoliert. Sie bestand aus nur einer Komponente, die an Emulphor-O nachgereinigt wurde.

$L\gamma\cdot A\alpha\omega$ (43 mg): *Methylheptenon*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 942$, $I_{190}^P = 1223$, $\therefore \Delta I_{190} = 281$; tab. $I_{190}^A = 942$, $I_{190}^P = 1224$. EA. IR. UV.

Die Fraktion **B** (140 mg) zerfiel an Emulphor-O in zwei Komponenten, die beide in $L\beta$ in grösserer Menge enthalten sind.

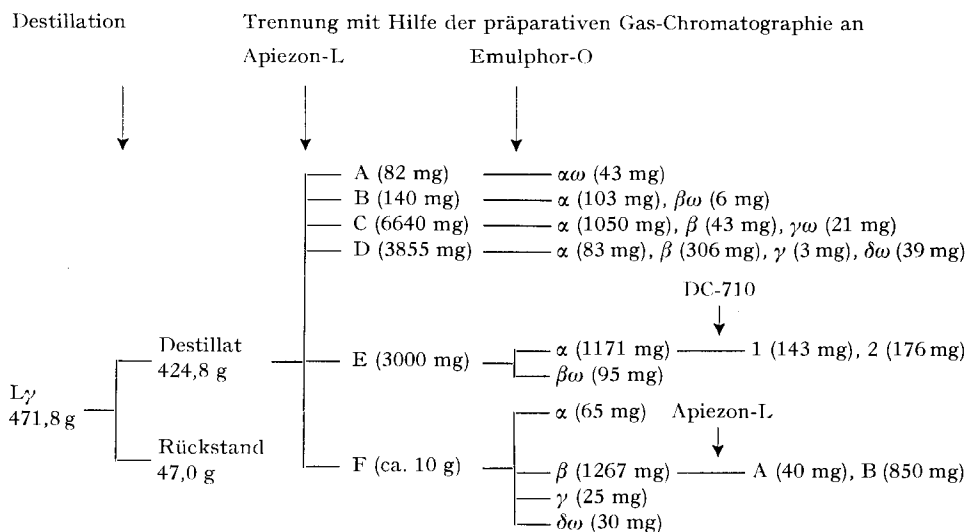
$L\gamma\cdot B\alpha$ (103 mg): (+)-2,6,6-*Trimethyl-2-vinyltetrahydro-pyran*. GC gef. $I_{190}^A = 991$, $I_{190}^P = 1096$, $\therefore \Delta I_{190} = 105$. Identisch mit $L\beta\cdot B\alpha$ (IR. UV.) vgl. unter $L\beta$.

$L\gamma\cdot B\beta\omega$ (6 mg): *Octanal*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 991$; $I_{190}^P = 1207$, $\therefore \Delta I_{190} = 216$. Identisch mit $L\beta\cdot B\beta$; vgl. dort.

Die Fraktion **C** (6640 mg) zerfiel an Emulphor-O in drei Komponenten, wobei die beiden Komponenten $L\gamma\cdot C\alpha$ und $L\gamma\cdot C\beta$ als in $L\beta$ vorkommende Substanzen identifiziert werden konnten.

$L\gamma\cdot C\alpha$ (1050 mg): *1,4-Cineol*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1042$; $I_{190}^P = 1159$, $\therefore \Delta I_{190} = 117$. Identisch mit $L\beta\cdot C\alpha$ (IR. UV. EA. KR.).

$L\gamma\cdot C\beta$ (43 mg): *2,2-Dimethyl-5-(1-methyl-1-propenyl)-tetrahydrofuran*. GC gef. $I_{190}^A = 1042$; $I_{190}^P = 1189$, $\therefore \Delta I_{190} = 147$. Identisch mit $L\beta\cdot C\beta$ (IR. UV. EA. KR.) vgl. dort.

Fig. 8. Schema der Auftrennung der Gruppe $L\gamma$ des Neutralteils

$L\gamma.C\gamma\omega$ (21 mg): *Octanol-(1)*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1044$, $I_{190}^P = 1392$, $\therefore AI_{190} = 344$; tab. $I_{190}^A = 1035$, $I_{190}^P = 1395$. IR. Phys. Daten vgl. Tab. 3.

Die Fraktion **D** (3855 mg) bestand aus mindestens sieben Komponenten, deren vier nur Spuren darstellten. Drei der Spurenkomponenten konnten als γ -Terpinen (19 mg; $I_{190}^A = 1104$, $I_{190}^P = 1210$, identisch mit $L\alpha.G\beta$: IR.), Terpinolen (17 mg; $I_{190}^A = 1132$, $I_{190}^P = 1245$, identisch mit $L\alpha.H\alpha$: IR.) und α ,*p*-Dimethylstyrol (5 mg; $I_{190}^A = 1134$, $I_{190}^P = 1341$, identisch mit $L\alpha.H\beta$: MS.) identifiziert werden, also Substanzen aus $L\alpha$, die hier als Verunreinigungen vorkommen und in der folgenden Beschreibung nicht mit einbezogen wurden.

$L\gamma.D\alpha$ (83 mg): (+)-*Limonen*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1081$, $I_{190}^P = 1199$. Identisch mit $L\alpha.F\alpha$ und $L\beta.D\alpha$ (vgl. unter $L\alpha$).

$L\gamma.D\beta$ (306 mg): *1,8-Cineol*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1091$, $I_{190}^P = 1211$. Identisch mit $L\beta.D\beta$ (IR. UV.).

$L\gamma.D\gamma$ (3 mg): *Pinol*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1105$, $I_{190}^P = 1280$, $\therefore AI_{190} = 175$. Da wir auf Grund des Geruches und der Retentionsindices vermuteten, dass die Komponente Pinol ist (Tabellenwerte $I_{190}^A = 1107$, $I_{190}^P = 1278$), synthetisierten wir Pinol (vgl. Anhang); das Massenspektrum des synthetischen Produktes deckte sich mit dem von $L\gamma.D\gamma$.

$L\gamma.D\delta\omega$ (39 mg): (\pm)-*Linalool*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1082$, $I_{190}^P = 1385$, $\therefore AI_{190} = 303$; tab. $I_{190}^A = 1076$, $I_{190}^P = 1386$. IR. UV. Wegen der geringen Menge konnte der Drehsinn nicht genau festgestellt werden. Falls die Substanz optisch aktiv ist, liegt ihr spezifisches Drehvermögen unter 2° .

Die Fraktion **E** (3000 mg) zerfiel an Emulphor-O in zwei Komponenten, von denen $L\gamma.E\alpha$ die Hauptkomponente darstellte.

$L\gamma.E\alpha$ (1171 mg). Nach den Spektren zu urteilen, musste die Fraktion ein Gemisch sein. Sie liess sich weder an Apiezon-L noch an Emulphor-O weiter auftrennen, dagegen erschienen an der stationären Phase DC-710 zwei Pike. In der Folge trennten wir die beiden Substanzen an dieser stationären Phase weiter. Nach viermaligem Chromatographieren waren die beiden Komponenten noch immer miteinander verunreinigt.

$L\gamma.E\alpha.1$ (143 mg): (+)- α -*Fenchol*. Identifikation: GC gef. $I_{170}^A = 1147$, $I_{170}^P = 1446$, $\therefore AI_{170} = 299$; tab. $I_{170}^A = 1147$, $I_{170}^P = 1441$. EA. IR. KR. Verunreinigt mit 6% $L\gamma.E\alpha.2$.

$L\gamma.E\alpha.2$ (176 mg): (\pm)-*Terpinen-1-ol*. Identifikation: GC gef. $I_{170}^A = 1143$, $I_{170}^P = 1438$, $\therefore AI_{170} = 295$; tab. $I_{170}^A = 1144$, $I_{170}^P = 1433$. EA. IR. UV. KR. MS. Verunreinigt mit 8% $L\gamma.E\alpha.1$. Die geringe optische Aktivität der Substanz wird wahrscheinlich von der Verunreinigung verursacht ((+)-Fenchol).

Lγ·Eβω (95 mg): *β-Terpineol*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1177$, $I_{190}^P = 1498$, $\therefore \Delta I_{190} = 322$; tab. $I_{190}^A = 1174$, $I_{190}^P = 1484$. EA. IR. UV. KR.

Die Fraktion **F** (etwa 10 g) wurde aus der Fraktion II isoliert. Sie zerfiel an Emulphor-O in vier Komponenten, mit *Lγ·Fα* und *Lγ·Fγ* und *Lγ·Fδω* als Nebenkomponten.

Lγ·Fα (65 mg): (-)-*Terpinen-4-ol*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1227$, $I_{190}^P = 1486$, $\therefore \Delta I_{190} = 259$; tab. $I_{190}^A = 1223$, $I_{190}^P = 1482$. EA. IR. UV.

Lγ·Fβ (1267 mg). Die Eigenschaften dieser Fraktion waren denen des α -Terpineols sehr ähnlich, jedoch konnte sie nicht zur Kristallisation gebracht werden. Das Chromatogramm an einer Säule höherer Trennwirkung zeigte, dass das Isolat noch aus zwei Komponenten bestand, die man an Apiezon-L trennte. Nach fünfmaligem Chromatographieren waren die zwei Komponenten relativ rein isoliert, wobei die erste (die Nebenkompontente) noch immer mit α -Terpineol verunreinigt war.

Lγ·FβA (40 mg): *Borneol*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1206$, $I_{190}^P = 1546$, $\therefore \Delta I_{190} = 340$; tab. $I_{190}^A = 1212$, $I_{190}^P = 1553$. Zu wenig Substanz, um den Drehsinn mit Sicherheit zu ermitteln, da die Verunreinigung *Lγ·FβB* optisch aktiv ist. IR. Misch-Smp. Smp.: 198°.

Lγ·FβB (850 mg): (-)- α -*Terpineol*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1233$, $I_{190}^P = 1541$, $\therefore \Delta I_{190} = 308$; tab. $I_{190}^A = 1233$, $I_{190}^P = 1541$. IR. UV. KR. Smp. 34°. Phys. Daten vgl. Tab. 3.

Lγ·Fγ (25 mg): *Decanol-(1)*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1233$, $I_{190}^P = 1595$, $\therefore \Delta I_{190} = 362$; tab. $I_{190}^A = 1237$, $I_{190}^P = 1599$. IR.

Lγ·Fδω (30 mg): α, α, p -*Trimethylbenzylalkohol*: GC gef. $I_{190}^A = 1212$, $I_{190}^P = 1635$, $\therefore \Delta I_{190} = 423$.

$C_{10}H_{14}O$ Ber. C 79,95 H 9,39% Gef. C 79,58 H 9,53%

Im Gas-Chromatogramm zeigte die Substanz leichte Zersetzung. Das Zersetzungsprodukt wurde isoliert; gemäss den Retentionsindices ($I_{210}^A = 1146$, $I_{210}^P = 1354$) handelte es sich um α, p -Dimethylstyrol ($I_{210}^A = 1147$, $I_{210}^P = 1350$). - UV: Absorptionsmaxima bei 273 $m\mu$ ($\epsilon = 280$); 265 $m\mu$ ($\epsilon = 354$); 260 $m\mu$ ($\epsilon = 300$) und bei 213 $m\mu$ ($\epsilon = 47000$?). Identifikation: Vergleich mit synthetischem α, α, p -Trimethylbenzylalkohol: IR. UV. KR.

Bemerkung: Aus der Destillationsfraktion *Lγ* III, die im Gas-Chromatogramm ein komplexes Bild zeigte, konnten keine neuen Substanzen isoliert werden. Als Hauptkomponente war in dieser Fraktion (-)- α -Terpineol enthalten, daneben konnten auch hieraus Decanol-(1) und α, α, p -Trimethylbenzylalkohol isoliert werden neben grösseren Mengen von Geranylacetat, das bereits in *Lβ* nachgewiesen worden war. Die Komponenten noch höherer Retentionsindices $I_{210}^A > 1240$, die vermutlich Sesquiterpenalkohole darstellen, wurden nicht weiter untersucht.

Nachtrag zur Analyse der Gruppe *Lγ*

Um die primären und sekundären Alkohole in etwas grösserer Menge zu erfassen, wurden diese aus der Fraktion *Lγ* II mit Hilfe chemischer Methoden abgetrennt.

200 g der Fraktion *Lγ* II wurden in 200 g Benzol mit 200 g Phtalsäureanhydrid (unter Zusatz von etwas Kaliumcyanid) vier Std. unter Rückfluss gekocht. Die gebildeten Halbestere wurden mit ges. Sodälösung ausgezogen, der Auszug angesäuert und das ausgeschiedene Produkt nach Ausäthern mit alkoholischer Kalilauge verseift. Nach Aufarbeiten erhielt man ein gelbliches Öl, das aus einem VIGREUX-Kolben bei 12 Torr zwischen 94 und 110° destillierte: 2,53 g farbloses Öl, das mit Hilfe der präparativen Gas-Chromatographie aufgetrennt wurde. Im Gegensatz zur üblichen Arbeitsweise wurde das Destillat zuerst an Emulphor-O, dann an Apiezon-L aufgetrennt.

Die Fraktion **α** (63 mg) bestand aus einer verunreinigten Komponente, die an Apiezon-L gereinigt wurde.

α -A (24 mg): *Octanol-(1)*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1034$, $I_{190}^P = 1391$, $\therefore \Delta I_{190} = 357$; tab. $I_{190}^A = 1035$, $I_{190}^P = 1395$. IR. MS. Phys. Daten vgl. Tab. 3.

Die Fraktion **β** (50 mg) bestand aus einer verunreinigten Komponente die an Apiezon-L gereinigt wurde.

β -A (15 mg): *Nonanol-(1)*. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1140$, $I_{190}^P = 1490$, $\therefore \Delta I_{190} = 350$; tab. $I_{190}^A = 1140$, $I_{190}^P = 1492$. MS.

Die Fraktion **γ** (288 mg) bestand aus zwei Hauptkomponenten und mehreren kleinen Verunreinigungen, sie wurde an Apiezon-L aufgetrennt. Die Komponente γ -A wurde nach der gaschromatographischen Abtrennung aus Pentan umkristallisiert.

γ -A (15 mg): (-)-Borneol. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1193$, $I_{190}^P = 1549$, $\therefore \Delta I_{190} = 356$; tab. $I_{190}^A = 1212$, $I_{190}^P = 1553$. Smp. 180°. MS. Die Substanz ist noch mit 5% γ -B. verunreinigt.

γ -B (87 mg): α -Terpineol. Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1240$, $I_{190}^P = 1537$, $\therefore \Delta I_{190} = 297$; tab. $I_{190}^A = 1233$, $I_{190}^P = 1541$. IR.

Die Fraktion δ (132 mg) bestand aus einer verunreinigten Komponente, die an Apiezon-L gereinigt wurde.

δ -A (31 mg): Decanol-(1). Identifikation: GC gef. $I_{190}^A = 1243$, $I_{190}^P = 1597$, $\therefore \Delta I_{190} = 354$; tab. $I_{190}^A = 1237$, $I_{190}^P = 1597$. IR. MS. Phys. Daten vgl. Tab. 3.

2.3. Quantitative Analyse

Die Berechnung der prozentuellen Zusammensetzung erfolgte in zwei Schritten. Zunächst wurden die Gewichtsprozentsätze der einzelnen Gruppen auf Grund der Gewichte so errechnet, als ob in den einzelnen Trenngängen keine Verluste aufgetreten wären. So erhielt man folgende Zahlen:

Wasser	Säuren	Phenole	Basen	Gruppe L α	Gruppe L β	Gruppe L γ	Total
0,130	0,019	0,017	0,010	85,496	1,184	13,144	100,000%

In einem zweiten Schritt wurden die prozentuellen Anteile der einzelnen Komponenten in jeder der oben aufgeführten Gruppen auf Grund von Gas-Chromatogrammen an einer hochwirksamen Trennsäule (Kapillarsäule: \varnothing : 0,2 cm, L: 10000 cm, Apiezon-L, Detektor: Wärmeleitfähigkeitszelle) berechnet. Die Destillationsfraktionen innerhalb der Gruppen wurden im Verhältnis ihrer Anteile wieder zusammengemischt (Rückstand ausgenommen) und gas-chromatographiert. Bei dem Maximum eines jeden Piks wurde der Retentionsindex errechnet und auf Grund seines Indexes wurde jeder Pik der entsprechenden Substanz zugeordnet. Hierzu war eine tabellarische Zusammenstellung der Retentionsindices der im Limetten-Öl aufgefundenen Substanzen nötig. Diese Tabellen werden den Gegenstand einer folgenden Publikation bilden.

Die Oberfläche der einzelnen Pike wurde planimetriert; die angegebenen Prozentzahlen sind also Oberflächen-Prozente. Von diesen kann mit guter Näherung angenommen werden, dass sie den Gewichts-Prozenten parallel gehen.

In den Gruppen «Säuren» (LS) und «Phenole» (LP) konnte nur Caprylsäure identifiziert werden. Sowohl die «Säuren» als auch die «Phenole» enthielten diese Substanz zu etwa 50%. Somit enthält das Öl ca. 0,018% Caprylsäure.

2.4. Zusammenstellung der physikalischen Daten der isolierten Komponenten

2.4.0. 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 ¹⁵). Das optische Drehvermögen flüssiger Substanzen wurde, sofern die isolierte Menge ausreichte, an einer unverdünnten Probe im 0,5-dm-Rohr bestimmt; in den übrigen Fällen in verdünnter Tetrachlorkohlenstoff- oder Äthanol-Lösung.

Die spektroskopischen Messungen wurden im physikochemischen 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. Interne Referenz: Tetramethylsilan ($\delta = 0$ ppm). Geschwindigkeit der Feldveränderung: 1 ppm/min. Die Proben (45–50 mg) wurden in Tetrachlorkohlenstoff (ca. 0,4 ml) gelöst. – UV. (Ultraviolet)-Absorptionsspektren: BECKMAN-Spektrograph (DK-1), Aufnahmen in äthanolischer Lösung.

Die Massenspektren wurden zum Teil im Laboratorium von Herrn Professor Dr. K. BIEMANN, M. I. T. Cambridge USA., zum Teil am Institut für physikalische Chemie der ETH (Prof. Dr. HANS H. GÜNTARD) von Dr. J. SEIBL aufgenommen und gedeutet (AEI-Spektrometer [MS2H], Einlass-System bei 110°, Ionenquelle 160°).

Tabelle 3. *Physikalische Daten der isolierten Komponenten und der Referenz-Substanzen*

	Smpt. °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 %
Kohlenwasserstoffe										
<i>A) Paraffine</i>										
Nonan		L α -Bz 21)	C ₉ H ₂₀	128,26	1,4060	0,719	43,8	0,00		Eine Subst.: 2%
Undecan		L α -G α 21)	C ₁₁ H ₂₄	156,31	1,4171	—	43,8 53,0	0,00		Zwei Subst.: 4%
Tridecan		L α -L α o 21)	C ₁₃ H ₂₈	184,39	1,4172 1,4257 1,4256	0,740	53,1	0,00		Eine Subst.: 1%
<i>B) Monoterpene und Abkömmlinge</i>										
(-)- α -Pinen		L α -Cz 9f)	C ₁₀ H ₁₆	136,24	1,4660	0,864	43,7	43,5		21 Myrcen: 1%
Myrcen		L α -C β o GLIDDEN & Co., Jacksonville (USA) 9)	C ₁₀ H ₁₆	136,24	1,4663 1,4698 1,4709	0,859 0,795 0,794	43,9 47,8 48,0	-29,4 -51,3 +0,2 0,00		0 4 Subst. zus.: 4% Eine Subst.: 0,2%
(-)-Camphen	27	L α -D β o (USA) 9)	C ₁₀ H ₁₆	136,24	- kr.	- kr.	- kr.	-52,5 (5,5% in Äth.) +99,6 (4,1% in Äth.)	ca. 20	Eine Subst.: 15%
(+)-Camphen		L α -Ez α Terpentinöl: 22)	C ₁₀ H ₁₆	136,24	1,4790	0,873	44,3	43,5	100	2 Eine Subst.: 0,3%
(-)- β -Pinen		L α -F β o E. MERCK, Darmstadt (Deutschland) 8)	C ₁₀ H ₁₄	134,22	1,4768 1,4892 1,4909	0,871 0,855 0,857	44,2 45,3 45,4	-21,6 +2,1 0,00	0 ?	(+)-Limonen: 2% Nicht nachweisbar
<i>p</i> -Cymol		L α -Fz Zitronenschalen- Öl: 22)	C ₁₀ H ₁₆	136,24	1,4731 1,4720	0,840 0,842	45,5 45,3	45,2 +105,7 +123,2	93 100 ?	<i>p</i> -Cymol: 0,1%
(+)-Limonen		L α -G β o s)	C ₁₀ H ₁₆	136,24	1,4718 1,4752	0,842 0,849	45,3 45,2	45,2 0,00		(+)-Limonen: 1% 2 Subst. zus.: 0,3%
γ -Terpinen		L α -H α BUSH & Co. Ltd. London	C ₁₀ H ₁₆	136,24	1,4892 1,4885	0,880 0,864	44,5 45,5	45,2 0,00		Eine Subst.: 0,2% Nicht nachweisbar

α, β -Dimethylstyrol												Nicht nachweisbar Nicht nachweisbar
C) <i>Sesquiterpene</i>												
(-)- α -trans?- Bergamoten	L α :H β ₁₀ 8)	C ₁₀ H ₁₂	132,21 1,5354	1,5352 0,900 1,5354 0,899	45,7 44,3 45,8	44,3 +0,01 0,00						
(-)-trans- Caryophyllen	L α :M α ₁₀ Bergamotten- Öl: II)	C ₁₅ H ₂₄	204,36 1,4871 1,4904	0,883 0,885	66,6 66,8	66,1 -43,8 -44,1 (3,9% in CHCl ₃)						ca. 0 ca. 0 ?
trans-trans- Sesquictronellen	L α :N α	C ₁₅ H ₂₄	204,36 1,4992	0,901	66,6	66,1 -11,5						ca. 0
(-)- β -Bisabolon	GLIDDEN & Co., Jacksonville (USA) L α :N β ₁₀	C ₁₅ H ₂₄	204,36 1,4997	0,838	71,7 69,6	0,0						Eine Subst.: 2%
Leichtflüchtige	L α :O α Bergamotten- Öl: II)	C ₁₅ H ₂₄	204,36 1,4950 1,4912	0,879 0,872	67,8 67,9	67,9 -55,6 -54,0						0 0 ?
1-Methyl-1,5- oder 1,3-cyclohexadien Toluol	L.L.-C β L.L.-C γ 23)	C ₇ H ₁₀ C ₇ H ₈	94,16 92,14	0,830	31,9 31,3	0,0						2 Subst.: ca. 6% 3 Subst. zus.: 8%
Sauerstoffhaltige Verbindungen												
A) <i>Alkohole</i>												
a) <i>Fettalkohole</i>												
Octanol-(1)	L γ :C γ ₁₀ FLUKA	C ₈ H ₁₈ O	130,23 1,4298	1,4292 0,826	40,7 40,7	0,00 0,00						Eine Subst.: 2% Nicht nachweisbar
Nonanol-(1)	L γ prim. u. sec. Alk: β :A FLUKA	C ₉ H ₂₀ O	144,26 1,4339	0,827	45,3 45,4	0,00 0,00						Zwei Subst. zus. 5% Nicht nachweisbar
Decanol-(1)	L γ :F γ FLUKA	C ₁₀ H ₂₂ O	158,29 1,4377	0,831	50,0	0,00						3 unb. Subst. zus. 5% Eine Subst.: 0,4%

21) Amer. Petroleum Inst. Res. Proj. 44, Table 17a. 22) R. T. O'CONNOR & L. A. GOLDBLATT, Analyt. Chemistry 26, 1726 (1954). Die von WID-MARK^{9b}) gemessenen Brechungsindizes: n_D^{20} (β -Pinen) = 1,4788; n_D^{20} (Limonen) = 1,4725. 23) Vgl. 21), Tab. 21a.

Tabelle 3. (Fortsetzung)

	Smp. °C	Herkunft	Summen- formel	Mol.- Gew.	n_D^{20}	d_4^{20} [g cm ⁻³]	M_D gef. ber. [cm ³]	$[\alpha]_D^{20}$ [°]	Reinigungs- Form	Verunreinigungen %
<i>b) Monoterpene und Abkömmlinge</i>										
(±)-Linalool		L γ -Ddo FIRMENICH; aus Bois de Rose, Cayenne	C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	1,4613 1,4619	— 0,868	— 49,0	-0,5 ± 0,5 (2,2% in CCl ₄) -20,5	ca. 50 0	2 Subst. zus. 2% Nicht nachweisbar
(+)-Fenchol	37	L γ -Ez1 FIRMENICH	C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	— kr.	— kr.	— kr.	+12,5 (5,4% in CCl ₄) +9,0 (4,5% in Äth.)	ca. 100	Terpinen-1-ol: 6% Nicht nachweisbar
(±)-Terpinen-1-ol	ca. 5 16	L γ -Ez2 Vgl. Anhang (Kap. 3.2)	C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	1,4763 1,4760	0,928 0,923	46,9 47,2 46,9	+0,6 0,00	ca. 50 50	(+)-Fenchol: 8% Nicht nachweisbar
β -Terpineol	31 31	L γ -Efo Isol. aus synth. « α -Terpineol»	C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	1,4752* 1,4760*	0,920* 0,920*	47,2*47,2 47,3*	0,00 0,00		Drei Subst. zus. 1% Nicht nachweisbar
(-)-Borneol	198 204	FIRMENICH L γ -F β A DUBREUCQ PERUS & CIE, Lille	C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	— kr.	— kr.	— kr.	-28,1 (2,9% in Äth.) -32,4 (11,9% in CCl ₄)	13 7	Drei Subst. zus. 5% Nicht nachweisbar
α, α, β -Trimethyl- benzylalkohol	9	L γ -Fdo s)	C ₁₀ H ₁₄ O	150,22	— 1,5173	— 0,972	— 46,3	0,0 0,00		α, β -Dimethylst: 3% α, β -Dimethylst: 1%
(-)-Terpinen-4-ol		L γ -Fz Aus Mandarinen- Öl ^{s)}	C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	1,4788 1,4791	0,935 0,936	46,8 47,2 46,7	-8,8 -28,2	41 21	Nicht nachweisbar Nicht nachweisbar
(-)- α -Terpineol	33 37,0	L γ -F β B 9a) und 9b)	C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	1,4826* 1,4819*	0,936* 0,939*	47,0*47,2 46,8*	-14,6* -100,5 (5% in Äth.)	43 0	(+)-Borneol: 0,5%
<i>B) Ether</i>										
(+)-2,6,6-Trimethyl- 2-vinyl-tetra- hydropyran		L β -Bz Synthetisch ^{9k)}	C ₁₆ H ₁₈ O	154,25	1,4479	0,875	47,2 47,4	+0,3 (12,1% in CCl ₄) +0,12	52 50	Nicht nachweisbar Nicht nachweisbar
1,4-Cineol		L β -Cz Vgl. Anhang (Kap. 3.2)	C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	1,4450	0,903	45,5 45,6	0,0 0,00		Eine Substanz 0,5% Nicht nachweisbar

2,2-Dimethyl-5-(1-methyl-1-propenyl)-tetrahydrofuran 1,8-Cineol	L β -C $\beta\omega$ Synthetisch ^{9k} L β -D $\beta\omega$ FIRMENICH L γ -D γ Vgl. Anhang (Kap. 33) L β -F β Vgl. Anhang (Kap. 31)	C ₁₀ H ₁₈ O	154,25	-	-	-	-	-	Mehrere Subst. zus. 5%
			1,4492	0,867	47,7	0,0	-	-	Mehrere Subst. zus. 3%
			1,4582	0,924	45,6	45,6	+0,56	-	(+)-Limonen: 0,5%
			1,4573	0,927	45,4	0,00	-	-	Nicht nachweisbar
(?)-Pinol (\pm)-Pinol	Vgl. Anhang (Kap. 33)	C ₁₀ H ₁₆ O	152,23	-	-	45,2	-	-	? Eine Subst.: 2%
			1,4692	0,948	44,8	0,00	-	-	Nicht nachweisbar
Methyläther des α, α, β -Trimethylbenzylalkohols	Vgl. Anhang (Kap. 31)	C ₁₁ H ₁₆ O	164,25	-	-	51,0	-	-	Zwei Subst. zus. 6%
			1,4958	0,934	51,3	0,00	-	-	α, β -Dimethylst. 1%
C) Aldehyde	LL-C $\delta\omega$ FLUKA	C ₅ H ₄ O ₂	96,09	1,5250	ca.1,16	25,5	23,8	0,0	Eine Subst.: 0,2%
			128,22	1,5252	1,164	25,3	0,00	-	-
Furfural	L β -B $\beta\omega$ ²⁴⁾	C ₈ H ₁₆ O	-	-	-	-	39,2	-	Zwei Subst.: 2%
			1,4178	0,820	39,4	0,00	-	-	-
Octanal	L β -E β ²⁴⁾	C ₁₀ H ₂₀ O	156,26	1,4325	-	48,4	-	0,00	Eine Subst.: 1%
			1,4272	0,825	48,7	0,00	-	-	-
Decanal	L β -H $\alpha\omega$ ²⁴⁾	C ₁₂ H ₂₄ O	184,32	-	-	57,6	-	-	-
			1,4341*	0,829*	57,9*	0,00*	-	-	-
Dodecanal	L γ -A $\alpha\omega$ FLUKA	C ₈ H ₁₄ O	126,20	1,4399	-	38,7	-	-	Zwei Subst.: 2%
			1,4402	0,854	39,0	0,00	-	-	-
D) Ketone	L β -G $\alpha\omega$ FIRMENICH	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196,29	1,4637	0,91	59,6	58,2	0,0	Drei Subst.: 4%
			1,4617	0,912	59,1	-	-	-	-
Methylheptenon	LS-B u. LP-A FLUKA	C ₉ H ₁₈ O ₂	158,24	1,4318	-	45,3	-	-	Drei Subst. zus. 5%
			1,4173	0,878	45,3	0,00	-	-	-
E) Ester	L β -G $\alpha\omega$ FIRMENICH	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196,29	1,4637	0,91	59,6	58,2	0,0	Drei Subst.: 4%
			1,4617	0,912	59,1	-	-	-	-
Geranylacetat	L β -G $\alpha\omega$ FIRMENICH	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196,29	1,4637	0,91	59,6	58,2	0,0	Drei Subst.: 4%
			1,4617	0,912	59,1	-	-	-	-
F) Säure (Charakterisiert als Methylster) Caprylsäuremethylster	L β -G $\alpha\omega$ FIRMENICH	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	196,29	1,4637	0,91	59,6	58,2	0,0	Drei Subst.: 4%
			1,4617	0,912	59,1	-	-	-	-

* bestimmt an der unterkühlten Substanz

²⁴⁾ Vgl. 21), Tab. 208a.

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

2.4.1. Tabellarische Zusammenstellung. In der Tab. 3 sind die physikalischen Daten der isolierten Komponenten und der zur Identifikation herangezogenen Referenz-Substanzen zusammengestellt. Die Konstanten der Referenz-Substanzen wurden in den meisten Fällen ebenfalls von uns bestimmt; die kommerziell erhältlichen Substanzen wurden in jedem Falle durch präparative 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 & 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 der Literatur angegebene physikalische Daten optisch reiner Referenz-Substanzen sind in der Tabelle aufgeführt (vgl. dazu die unter ⁹⁾ zitierten Arbeiten).

3. Anhang: Synthesen

3.1. Methyläther des α, α, p -Trimethylbenzylalkohols²⁵⁾. Zu einer auf -12° gekühlten Lösung von 32 g α, α, p -Trimethylbenzylalkohol und 2 g Fluoroborsäure in 250 ml Äther wurde eine -15° kalte Lösung von Diazomethan gegeben. Die Temperatur stieg sofort auf $+5^\circ$. Es wurde noch weiter Diazomethan-Lösung zugefügt, bis die gelbe Farbe bestehen blieb. Das Produkt wurde in der Kälte mit 50 ml 50-prozentigem Kaliumhydroxid durchgeschüttelt, neutralgewaschen und bei 9 Torr destilliert: Sdp. $90-94^\circ/9$ Torr. Ausbeute 30 g \cdot 86%.

$C_{11}H_{16}O$ Ber. C 80,44 H 9,83% Gef. C 80,42 H 9,56%

Die physikalischen Daten einer gas-chromatographisch gereinigten Probe vgl. Tabelle. Der Äther erstarrte im Eisschrank und schmolz bei etwa 3° .

UV.-Absorptionen in äthanolischer Lösung: $\lambda_{max} = 273$ (202), 265 (267), 260 (214) und 213 (9180) $m\mu$ (ϵ).

Kernresonanz-Spektrum: Signale um 7,1 ppm/4 Protonen; Singlette: 2,93/3 P., 2,27/3 P., 1,38/6 P.

3.2. 1,4-Cineol und Terpinen-1-ol²⁶⁾. Ascaridol (43 g) wurde gemäss der Vorschrift von WALLACH²⁷⁾ in 280 ml Wasser suspendiert und nach Zugabe von 7 g Palladiumkohle hydriert. Nachdem in 6 Std. die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen worden war, befreite man das Produkt von den flüchtigen Substanzen durch Wasserdampfdestillation. Das überdestillierte Öl (5,84 g) wurde nicht weiter untersucht. Das rohe *cis*-1,4-Terpin wurde aus Benzol umkristallisiert: 22,1 g *cis*-1,4-Terpin (57%), Smp.: $116,5^\circ$.

17 g des erhaltenen *cis*-1,4-Terpins wurden nach WALLACH & BOEDECKER²⁸⁾ mit 170 ml ges. Oxalsäure-Lösung überschüttet und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert, aus einem VIGREUX-Kolben destilliert (9,52 g Öl, Sdp. $60-90^\circ/12$ Torr) und schliesslich mittels präparativer Gas-Chromatographie in seine Komponenten zerlegt (successive Auftrennung an den stationären Phasen: Emulphor-O und Apiezon-L). Folgende Komponenten wurden identifiziert:

Bildung durch		%	
Wasserabspaltung: $-H_2O$	1,4-Cineol	31	
	Terpinen-1-ol	36	
	Terpinen-4-ol	5	
	$-2H_2O$	α -Terpinen	6
		γ -Terpinen	7
Wasserabspaltung und Umlagerung	Terpinolen	3	
	α -Terpineol	5	
	β -Terpineol	1	

²⁵⁾ Wir danken Herrn Dr. M. STOLL für die Verbindung (bereitet bei der Firma FIRMENICH & CIE., Genf). Vorschrift vgl.: M. NEEMANN, M. C. CASERIO, J. D. ROBERTS & W. S. JOHNSON, *Tetrahedron* **6**, 36 (1959).

²⁶⁾ Diplomarbeit J. L. BARÓTHY, ETH Zürich, 1960.

²⁷⁾ O. WALLACH, *Liebigs Ann. Chem.* **392**, 59 (1912).

²⁸⁾ O. WALLACH & F. BOEDECKER, *Liebigs Ann. Chem.* **356**, 200 (1907).

Physikalische Konstanten der ersten drei Produkte:

	Rein isol. [mg]	n_D^{20}	d^{20} [g cm ⁻³]	MD	
				gef. [cm ³]	ber. [cm ³]
1,4-Cineol	1234	1,4454	0,903	45,5	45,6
(±)-Terpinen-1-ol (Smp. 16°)	1554	1,4760	0,923	47,1	47,2
(±)-Terpinen-4-ol	167	1,4789	0,935	46,8	47,2

Ein weiterer Alkohol C₁₀H₁₈O (5%) – wahrscheinlich γ -Terpineol –, der sich von α -Terpineol schwierig trennen liess, wurde nicht weiter untersucht. Etwa 1% *p*-Cymol konnte auch nachgewiesen werden.

Bemerkenswert ist das ungleiche Verhältnis der durch Wasserabspaltung entstandenen beiden Alkohole: Terpinen-1-ol und Terpinen-4-ol.

3.3. (±)-*Pinol*²⁹. 50 g α -Pinen (verunreinigt mit etwa 17% β -Pinen) wurden nach WALLACH & OTTO³⁰) mit 50 g Eisessig und 50 g Äthylnitrit versetzt. Zum gut abgekühlten Gemisch wurden 15 ml konz. Salzsäure getropft. Aus der blau gewordenen Lösung kristallisierten 3,2 g Pinen-nitroschlorid, nach Waschen mit Methanol Smp. 101°. Die von den Kristallen befreite Lösung wurde mit Wasserdampf destilliert. Der flüchtige Anteil wurde in Petroläther aufgenommen und aus einem VIGREUX-Kolben destilliert: 19,15 g Öl (36%, berechnet mit einem mittleren Molekulargewicht von 145). Laut Gas-Chromatogramm bestand das Destillat aus drei Hauptkomponenten, die mittels präparativer Gas-Chromatographie rein isoliert und als *p*-Cymol, α ,*p*-Dimethylstyrol und (±)-Pinol identifiziert wurden.

	Rein isoliert [mg]	n_D^{20}	d^{20} [g cm ⁻³]	MD	
				gef. [cm ³]	ber. [cm ³]
(±)-Pinol	1420	1,4692	0,948	44,8	45,1

SUMMARY

The volatile part of the «distilled» oil of lime has been analysed. The crude, West Indian oil was first divided into various fractions, mainly with the aid of physical methods. After distillation of these fractions the pure components could be isolated by preparative gas chromatography.

The 44 identified substances including two new monoterpene oxides (0,3 and 0,7%) form 97,6% of the volatile part, the remainder being distributed over at least one hundred trace components. The distillation residue of 3,8% has not been investigated.

Org.-chem. Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

²⁹) Diplomarbeit D. HEINISCH, ETH Zürich, 1960.

³⁰) O. WALLACH & A. OTTO, Liebigs Ann. chem. 253, 249 (1889).