

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Synthese von 2,6-Diphenyl- und 4-Methyl-2,6-diphenyl-thiopyrylium-perchlorat ausgehend von dem leicht zugänglichen 2,6-Diphenyl-tetrahydro-thiopyron wird mitgeteilt. Das 2,6-Diphenyl-thiopyrylium-perchlorat ist zu autoxydativen Kondensationen befähigt. Die Darstellung einer Reihe von Thiopyryloxyanen und verwandten Farbsalzen wird beschrieben.

Institut für Farbenchemie
der Universität Basel

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. WIZINGER & A. LUTHIGER, *Helv.* **36**, 526 (1953).
 [2] R. WIZINGER & H. VON TOBEL, *Helv.* **40**, 1305 (1957).
 [3] K. H. HENKEL, Diss., Basel 1959.
 [4] AUGUSTE GRÜNE & R. WIZINGER, 1936, unveröffentlicht.
 [5] P. ULRICH, Diss., Basel 1954; R. WIZINGER & P. ULRICH, *Helv.* **39**, 207 (1956).
 [6] F. ARNDT, P. NACHTWEG & J. PUSCH, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **58**, 1637 (1925).
 [7] P. ULRICH, Diss., Basel 1954; R. WIZINGER & P. ULRICH, *Helv.* **39**, 217 (1956).
 [8] R. KUHN, A. WINTERSTEIN & G. BALSER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **63**, 3182 (1930).
 [9] L. SODER & R. WIZINGER, *Helv.* **42**, 1733 (1959).
 [10] H. J. ANGLIKER, Diss., Basel 1965.
 [11] A. I. VOGEL, «Practical Organic Chemistry», p. 198, Third Edition 1959, Longmans, Green and Co. Ltd., London.

245. Zur Kenntnis ätherischer Öle

5. Mitteilung [1]

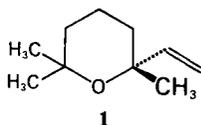
**Zwei Monoterpenoxide aus dem sog. «destillierten» Limetten-Öl
(*Citrus medica* L., var. *acida* BRANDIS; *Citrus aurantifolia* SWINGLE)**

von H. Strickler und E. sz. Kováts

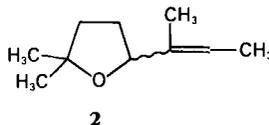
(8. VIII. 66)

1. Allgemeiner Teil

Aus dem sog. «destillierten» Limetten-Öl wurden zwei neuartige Monoterpenoxide $C_{10}H_{17}O$ isoliert [1].



Prozent im Öl: 0,16

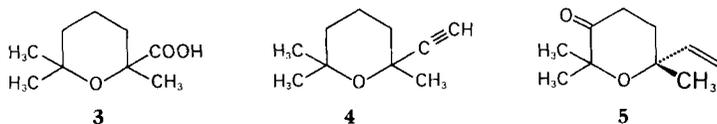


0,30

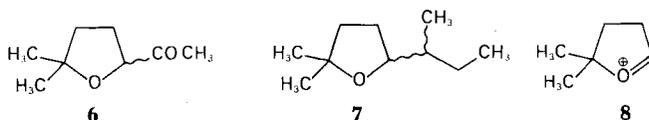
Das nahezu racemische Oxid **1** ($[\alpha]_D^{20} = +0,3^\circ$) gab bei der Hydrierung in Cyclohexan in Gegenwart eines Palladium/Calciumcarbonat-Katalysators ein Dihydroprodukt. Die Behandlung des Oxids **1** mit Osmium(VIII)-oxid/Natriumperjodat führte zu Cinaldehyd, der mit Silberoxid zu α -Cinensäure (**3**)¹⁾ oxydiert werden

¹⁾ Die Referenzverbindung wurde durch Oxydation von 1,8-Cineol zu Cineolsäure [2] und durch Decarboxylierung der Cineolsäure zu α -Cinensäure [3] hergestellt.

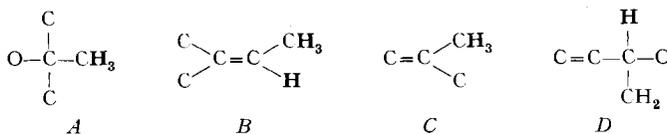
konnte. In der Folge wurde racemisches 2,6,6-Trimethyl-2-vinyl-tetrahydropyran nach der Methode von RUPE & LANG [4] synthetisch hergestellt: 1,2-Dehydrolinalool gab bei der Behandlung mit der gleichen Gew.-Menge 85-proz. Ameisensäure in 74% Ausbeute 2,2,6-Trimethyl-2-äthynyl-tetrahydropyran (**4**). Die Hydrierung von **4** in Gegenwart eines LINDLAR-Katalysators [5] führte zum gewünschten Racemat, dessen IR-, UV-, KR. (Kernresonanz)- und Massenspektren mit denen des aus dem Öl isolierten Oxids **1** deckungsgleich waren. Das rechtsdrehende Enantiomere des Oxids **1** ($[\alpha]_D^{20} = +7^\circ$) entsteht neben anderen Produkten bei der WOLFF-KISHNER-Reduktion des Ketons **5** [6], so dass dem rechtsdrehenden Oxid die absolute Konfiguration 2R zukommt.



Das Oxid **2** gab bei der Oxydation mit Osmium(VIII)-oxid/Natriumperjodat ein Methylketon $C_8H_{14}O_2$ (**6**) und Acetaldehyd²⁾. Die Hydrierung des Oxids **2** in Äthylacetat in Gegenwart eines Palladium/Aktivkohle-Katalysators führte zu einem gaschromatographisch einheitlichen Dihydroprodukt (**7**). Die Spektren der Verbindun-

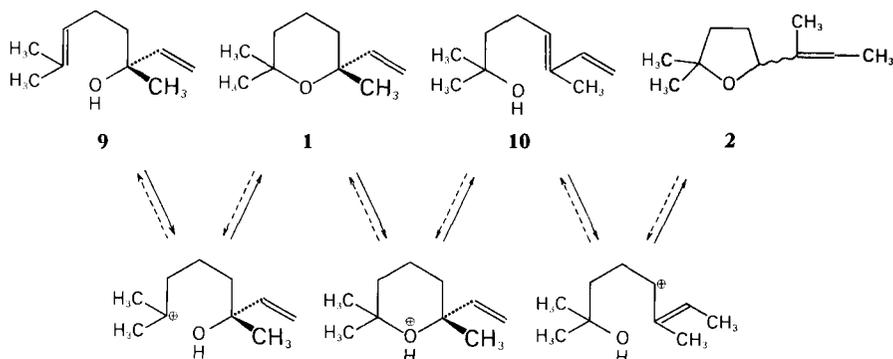


gen **2**, **6** und **7** beweisen die Struktur des Oxids **2** bis auf die relative Lage der Methylgruppen der Methylpropen-Seitenkette. – Im Massenspektrum des Oxids **2** und des Dihydrooxids **7** erscheint das Signal *m/e* 99, das durch Abspaltung von C_4H_7 aus dem Oxid **2** bzw. durch Abspaltung von C_4H_9 aus dem Dihydrooxid **7** entsteht und somit dem Kation **8** zugeschrieben wurde. – Das Kernresonanzspektrum des Oxids **2** zeigt ein Signal bei $\delta = 1,10$ ppm (6 Protonen) entsprechend zwei der Strukturelemente *A*, ein Dublett bei 1,52 ppm (ca. 3 Pr.; $J \approx 6$ Hz) das mit dem Quadruplett bei 5,30 ppm (1 Pr.; $J = 6$ Hz) dem Strukturelement *B* zugeordnet wurde, ein Signal bei 1,47 ppm (3 Pr.; dieses Signal verdeckt z. T. eines der Signale des 1,52-Dubletts) entsprechend dem Strukturelement *C*; schliesslich wurde das Signal bei 4,10 ppm einem Proton in der Lage *D* zugeordnet. Das Kernresonanzspektrum des Dihydrooxids **7** zeigt das Fehlen der Strukturelemente *B*, *C* und *D*. Die Struktur des Signalaufens um 0,9 ppm (6 Pr. zweier Methylgruppen) könnte bedeuten, dass ein Diastereomerenmisch vorliegt. Im Kernresonanzspektrum des Abbauketons **6** findet sich das scharfe, für ein Methylketon charakteristische Signal bei 2,13 ppm (im Integral 3 Protonen).



²⁾ Isoliert als 2,4-Dinitrophenylhydrazon, Smp. 163°; Misch-Smp. mit einer authentischen Probe ebenso.

Die beiden Oxide **1** und **2** entstanden (neben anderen Reaktionsprodukten, vgl. Tab. 3) bei der Behandlung des (–)-Linalools mit verdünnter wässriger Schwefelsäure. Das Verhältnis der beiden Oxide hängt von der Temperatur der Behandlung ab, bei höherer Temperatur (80°) bildete sich verhältnismässig mehr Oxid **2**. Das Oxid **1** lagert sich bei der Behandlung mit Säuren in das Oxid **2** um. Die Entstehung der beiden Oxide **1** und **2** aus (–)-Linalool könnte nach dem Schema **9** → **1** → **10** → **2** erfolgen. Gemäss diesem Schema würde primär das optisch aktive Oxid **1** entstehen, das sich dann via Ocimenol (**10**) zum racemischen Oxid **2** umlagert. Das Oxid **1** wird auch aus Ocimenol (**10**) zurückgebildet, was mit der Zeit eine fast vollständige Racemisierung bewirkt.



Die Arbeit wurde von der Firma FIRMENICH & CIE, Genf, finanziell unterstützt.

2. Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. – Bei der abgekürzten Beschreibung der Identifikation der einzelnen Komponenten bedeutet:

GC: gas-chromatographische Daten; I_{190}^A ist der Retentionsindex [7] an der «apolaren» stationären Phase: Apiezon-L.³⁾ bei 190°, I_{190}^P an der «polaren» stationären Phase: Emulphor-O⁴⁾. Die für die Bestimmung der Indices verwendete Apparatur wurde früher beschrieben [8].

EA: Die Elementaranalyse entsprach (C, H) 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.

Die zu analysierenden flüchtigen Gemische wurden schrittweise an den beiden stationären Phasen: A: Apiezon-L.:Celite = 35:65 (Gew.:Gew.) und P: Emulphor-O.:Celite = 35:65 (Gew.:Gew.) in ihre reinen Komponenten zerlegt. Als Kolonnen dienten Pyrexrohre von 240 cm Länge mit einem Innendurchmesser von 1,5 cm. Die verwendete Apparatur wurde früher beschrieben [9].

Die Ausführung der präparativen Gas-Chromatographie sowie die der Gruppenverdrängungs-chromatographie ist bei der Analyse des Mandarinöls [10] beschrieben.

Die physikalischen Daten aller Substanzen sind im Anhang zusammengestellt.

2.1. Reaktionen des Oxids. 1. – *Katalytische Hydrierung von 1:* 3,0 g **1** in 35 ml Cyclohexan wurden mit 200 mg in 20 ml Cyclohexan vorhydriertem Palladium (3%)/Calciumcarbonat-Katalysator hydriert. Nach 16 Std. wurden 520 ml Wasserstoff (1,05 Äqu.) aufgenommen. Nach Abdampfen des Lösungsmittels (VIGREUX-Aufsatz) blieben 2,43 g eines gelblichen Öles zurück, das

³⁾ SHELL OIL COMPANY.

⁴⁾ BASF-AG, Ludwigshafen am Rhein.

mittels der präparativen Gas-Chromatographie gereinigt wurde: 1690 mg farbloses Öl (56% d. Th.). Verunreinigung (GC): weniger als 0,2%.

$C_{10}H_{20}O$ Ber. C 76,86 H 12,90% Gef. C 76,70 H 12,77%

Cininaldehyd aus 1: 3,50 g **1** wurden in 175 ml Dioxan mit 100 mg Osmiumtetroxid 1 Std. und nach Zugabe von 60 ml einer wässrigen Lösung von 9,9 g Natriumperjodat (meta) weitere 48 Std. mit dem Vibromischer unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Das überschüssige Natriumperjodat entfernte man durch Filtration. Das Reaktionsprodukt nahm man in Pentan auf, wusch je dreimal mit Eiswasser, mit 5-proz. Natriumthiosulfat und einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde an einer VIGREUX-Kolonnen das Pentan bei Normaldruck abdestilliert. Die Destillation des Rückstandes lieferte eine farblose, campherartig riechende Fraktion (57–63°/20 Torr; 1,367 g), die mittels präparativer Gas-Chromatographie an der stationären Phase Emulphor-O in zwei Komponenten aufgetrennt wurde: 595 mg nicht umgesetztes Oxid **1** und 444 mg Cininaldehyd (Verunreinigung (GC): 0,5%). Ausbeute: 12,7%.

$C_9H_{16}O_2$ Ber. C 69,19 H 10,32 O 20,48% Gef. C 69,32 H 10,21 O 20,02%

Oxydation des Cininaldehyds zur α -Cinensäure (3): 240 mg Cininaldehyd in 1,4 ml Methanol wurden mit einer Aufschlammung von 723 mg frischgefälltem Silberoxid in 1,2 ml Wasser versetzt, dann wurde unter Rühren bei 9° während 45 Min. eine Lösung von 212 mg Natriumhydroxid in 0,57 ml Wasser zugetropft. Nach einer weiteren Stunde wurde filtriert. Dreimaliges Extrahieren der alkalischen Lösung mit Äther ergab 36 mg Neutralteil: Ausgangsprodukt (GC). Die mit Salzsäure auf pH 2 eingestellte Phase extrahierte man mit Äther. Nach Abdampfen blieben 215 mg eines farblosen, viskosen Rückstandes, die über Nacht kristallisierten (Rohausbeute 81,2%). Umkristallisation aus Pentan: 93 mg (35%) α -Cinensäure in oktaedrischen farblosen Kristallen, Smp. 82°.

$C_9H_{16}O_3$ Ber. C 62,76 H 9,36% Gef. C 62,31 H 9,22%

Cineolsäure aus 1,8-Cineol nach WALLACH & GILDEMEISTER [2]: 27,3 g **1,8-Cineol** wurden bei 100° unter ständigem Rühren während 5 Std. mit einer Lösung von 103 g Kaliumpermanganat in 1330 ml Wasser versetzt. Nach weiteren drei Stunden Kochen unter Rückfluss entfernte man überschüssiges 1,8-Cineol durch Wasserdampfdestillation und den gebildeten Braunstein durch Filtration. Das farblose Filtrat dampfte man im Rotationsverdampfer zur Trockne ein, nahm den gelblichen Rückstand in wenig heissem Wasser auf und liess die Lösung, die mit wenig verdünnter Salzsäure bis pH 2 angesäuert wurde, erkalten. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Wasser wurden 8,2 g (21%) farblose Kristalle der racemischen Cineolsäure vom Smp. 206° erhalten [11].

$C_{10}H_{16}O_5$ Ber. C 55,54 H 7,46 O 36,99% Gef. C 55,83 H 7,41 O 36,73%

α -Cinensäure (3) aus Cineolsäure [3]: 980 mg racemische Cineolsäure wurden in 50 ml Wasser im Bombenrohr 3 Std. auf 170° erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde mit verdünnter Salzsäure bis pH 2 angesäuert, mit Natriumchlorid gesättigt und in einer 100-ml-KUTSCHER-STEUDEL-Apparatur während 48 Std. mit Äther extrahiert. Nach Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat und Abdampfen des Äthers blieben 620 mg eines farblosen, viskosen Öles zurück (Rohausbeute 64%). Nach viermaligem Umkristallisieren aus Petroläther: 83 mg (10,5%) α -Cinensäure, Smp. 81,5°, Misch-Smp. mit der α -Cinensäure aus dem Oxid **1** ohne Depression.

$C_9H_{16}O_3$ Ber. C 62,76 H 9,36 O 27,87% Gef. C 62,79 H 9,35 O 27,86%

Beide Präparate von α -Cinensäure wurden mit Diazomethan verestert. Nach Reinigung der beiden Proben mittels präparativer Gas-Chromatographie waren ihre physikalischen Eigenschaften (inkl. Spektren) identisch.

$C_{10}H_{18}O_3$ Ber. C 64,49 H 9,74%
aus Cininaldehyd (I) bzw. Cineolsäure (II) ,, 64,09 (I); 64,60 (II) ,, 9,52 (I); 9,70 (II) %

Synthese des Oxids 1 nach der Methode von RUPE & LANG [4]: 1,2-Dehydrolinalool: 25,2 g (0,2 Mol) Methylheptenon gaben mit Acetylen in 100 g flüssigem Ammoniak, in dem 9,1 g Natrium gelöst waren, nach Aufarbeiten und Vakuumdestillation 20,4 g (67,1%) reines 1,2-Dehydrolinalool.

$C_{10}H_{18}O$ Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,66 H 10,63%

2,6,6-Trimethyl-2-äthynyl-tetrahydrofuran (**4**) [4]: 20,0 g Dehydrolinalool wurden mit 20,0 g 85-proz. Ameisensäure 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Aufarbeiten und Vakuumdestillation 14,8 g reines 2,6,6-Trimethyl-2-äthynyl-tetrahydrofuran (Ausbeute 74%).

$C_{10}H_{16}O$ Ber. C 78,89 H 10,59% Gef. C 78,68 H 10,75%

Oxid **1** aus 2,6,6-Trimethyl-2-äthynyl-tetrahydrofuran: 10,0 g 2,6,6-Trimethyl-2-äthynyl-tetrahydrofuran wurden mit 1,0 g eines vorhydrierten, mit Blei vergifteten Palladium/Calciumcarbonat-Katalysators [5] und 0,4 g Chinolin in 50 ml Isooctan hydriert. In 8 Std. wurden 1810 ml (1,08 Äqu.) Wasserstoff aufgenommen. Darauf wurde der Katalysator abfiltriert, die Isooctanlösung mit 30 ml 2 N Salzsäure und zweimal mit je 30 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Das Rohprodukt (9,2 g) gab bei der Vakuumdestillation 8,7 g (57 mMol; 85,6%) Hauptfraktion (Sdp. 53°/13 Torr). Verunreinigung: weniger als 1% Edukt. Die Retentionsindices der Hauptkomponente (I_{190}^A : 986; I_{190}^P : 1096) stimmten mit denjenigen des Oxids **1** überein (I_{190}^A : 989; I_{190}^P : 1095). Die physikalischen Eigenschaften waren mit denen des Oxids **1** identisch.

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

2.2. Reaktionen des Oxids 2. – 2,2-Dimethyl-5-acetyl-tetrahydrofuran (**6**) aus Oxid **2**: 1,540 g Oxid **2** wurden in 4,2 g Dioxan mit 200 mg Osmium(VIII)-oxid versetzt und während 12 Std. unter Stickstoffatmosphäre bei Zimmertemperatur gerührt. Zum schwarzen Reaktionsgemisch gab man 12 ml einer wässrigen Lösung von 4,5 g Natriumperjodat (meta) hinzu und rührte 20 Std. bei Zimmertemperatur weiter. Die leichtflüchtigen Spaltprodukte wurden mittels eines schwachen Stickstoffstromes in eine alkoholische 2,4-Dinitrophenylhydrazin-Lösung überführt: oranger Niederschlag, Smp. 163° (2× umkristallisiert aus Methanol); Misch-Smp. mit Acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon: 163°.

$C_8H_8O_4N_4$ Ber. C 42,86 H 3,60 N 24,99% Gef. C 42,99 H 4,08 N 24,68%

Nach Abfiltrieren des überschüssigen Natriumperjodats extrahierte man sechsmal mit Äther. Nach Trocknung der Ätherextrakte mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers mit VIGREUX-Kolonnen ergab der Rückstand ein Destillat, das mittels präparativer Gas-Chromatographie an einer Apiezon-L-Kolonnen bei 150° in die beiden Hauptkomponenten zerlegt wurde. Die Komponente A war Dioxan, die Komponente B konnte als 2,2-Dimethyl-5-acetyl-tetrahydrofuran (**6**) identifiziert werden (Ausbeute 26%).

$C_8H_{14}O_2$ Ber. C 67,57 H 9,93% Gef. C 67,37 H 9,98%

Katalytische Hydrierung des Oxids **2** zu **7**: 1078 mg Oxid **2** wurden in 10 ml Essigester mit 500 mg eines in 20 ml Essigester vorhydrierten Palladium/Kohle-Katalysators 90 Min. hydriert. Dabei wurden 153 ml (1,0 Äqu.) Wasserstoff aufgenommen. Anschliessend wurde der Essigester an einer VIGREUX-Kolonnen abdestilliert. Die Vakuumdestillation des Rückstandes gab 745 mg Rohprodukt (65–85°/12 Torr; Ausbeute 69%). Dieses Rohprodukt wurde vorerst bei 170° an einer Emulphor-O-Kolonnen und anschliessend an einer Apiezon-L-Kolonnen gas-chromatographisch gereinigt: 353 mg 2,2-Dimethyl-5-(1-methylpropyl)-tetrahydrofuran (**7**). Verunreinigung (GC): 0,5%; I_{190}^A : 984; I_{190}^P : 1062; Reinausbeute: 33%.

2.3. Behandlung von (–)-Linalool mit wässriger Schwefelsäure. – a) Bei Zimmertemperatur: 1431 g (–)-Linalool ($[\alpha]_D^{20}$: –19,0°) wurden 70 Std. mit einem Vibromischer bei Zimmertemperatur unter Stickstoffatmosphäre mit 31 20 Gew.-% wässriger Schwefelsäure innig gemischt. Das entstandene Reaktionsgemisch wurde filtriert (Glasnutsche), wobei weisse Kristalle zurückblieben. Das Filtrat trennte sich leicht in zwei Phasen.

Die Kristalle wurden nach Waschen mit wenig wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung aus Aceton umkristallisiert: lange farblose Prismen, Smp. 108° unscharf, Gasentwicklung. Die Kristalle wurden durchgeschmolzen, wobei Kristallwasser entwich: 46,0 g (= 3,2 Gew.-% des Eduktes) kristalline Substanz, Smp. 104°: cis-1,8-Terpin (EA, IR., UV., KR).

Die ölige Phase wurde im Scheidetrichter dreimal mit je 150 ml einer gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung geschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und anschliessend aus einem VIGREUX-Kolben im Wasserstrahlvakuum (12 Torr) in drei Fraktionen zerlegt: Fr. A: 53,5–56°/97 g; Fr. B: 56–110°/730 g; Rückstand: über 110°/91 g (9,9%). Die erhaltenen Fraktionen A und B wurden in einer PODBELNIK-Kolonnen fraktioniert. Die Destillation der Fraktion A bei

86 Torr ergab neun Fraktionen: Fr. 1–4 (total 77,4 ml) bestanden aus fast reinem, fast racemischem Oxid **1**; Fr. 5 (10 ml) bestand aus verunreinigtem Oxid **1** (1,0%). Die Fr. 6 (3,8 ml) war ein Gemisch von vier Komponenten, die Fr. 7 (6,9 ml) enthielt als Hauptkomponente das Oxid **2**. In der Fr. 8 (9,1 ml) war Limonen, im Rückstand (8,7 ml) waren Linalool, Terpinolen und α -Terpineol angereichert.

Die Destillation der Fr. B (730 g/810 ml) bei 33 Torr ergab zwölf Fraktionen: Fr. 1 und 2 (5,3 ml); Oxid **1**; Fr. 3 (21 ml): Oxid **2**; Fr. 4 (17 ml): Oxid **2** und Terpinolen; Fr. 5 und 6 (197,7 ml): (–)-Linalool; Fr. 7, 8 und 9 (100 ml): (–)-Linalool, *trans*-Ocimenol und (+)- α -Terpineol; Fr. 10–12 (344 ml): (+)- α -Terpineol. Der Rückstand (79,0 g), der mit der Zeit zu einem Kristallbrei erstarrte, bestand zur Hauptsache aus *cis*-1, 8-Terpin (GC).

Ausser dem Oxid **1** mussten alle Komponenten zur Identifikation mittels präparativer Gas-Chromatographie isoliert werden (sukzessives Auftrennen an den stationären Phasen Apiezon-L und Emulphor-O). Die einzelnen Verbindungen wurden aus den Destillationsfraktionen isoliert, in denen sie als Hauptkomponenten oder am meisten angereichert vorlagen. Die Tabelle 1 zeigt, aus welchen Fraktionen die entsprechenden Verbindungen isoliert wurden sowie die Mittel der Identifikation.

Tabelle 1. Die Produkte der Behandlung von (–)-Linalool mit Schwefelsäure bei Zimmertemperatur

Verbindung	Isoliert		Identifikation
	aus Fr.	Menge	
Oxid 1	A 1–5	167,7 g	} GC, EA, IR., UV., KR, MS
Oxid 2	A 7	3,047 g	
	B 4	1,613 g	
(+)-Limonen	A 8	1,420 g	
Terpinolen	A R	682 mg	
	B 4	860 mg	
(–)-Linalool	A R	1230 mg	
	B 6	640 mg	
(+)– α -Terpineol	A R	420 mg	
	B 12	1901 mg	
<i>trans</i> -Ocimenol	B 8	95 mg	IR., GC, KR

In den Fraktionen A 6 und 7 wurden mittels Retentionsindices Myrcen, γ -Terpinen, 1,4-Cineol und 1,8-Cineol nachgewiesen.

b) Bei 80°C: 200 g destilliertes (–)-Linalool ($[\alpha]_D^{20} = -17,4^\circ$) wurden 38 Min. bei 80° unter Stickstoffatmosphäre mit 426 g 30 Gew.-% wässriger Schwefelsäure mit dem Vibromischer gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Soda neutralisiert und anschliessend dreimal mit Pentan extrahiert. Die vereinigten Pentanauszüge wurden mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und an einer VIGREUX-Kolonne bei Normaldruck vom Lösungsmittel befreit. In einem 500-ml-VIGREUX-Destillierkolben destillierte man anschliessend bei 12 Torr den Rückstand: 136 g Destillat (Sdp. 54–91°; 68 Gew.-% bez. auf das Ausgangsprodukt) und 42 g Rückstand (21 Gew.-%). Verlust: 11%. Der Rückstand bestand aus einer viskosen Masse (Polymerisat) und wurde nicht weiter untersucht. Das Destillat wurde mittels der Verdrängungschromatographie in Kohlenwasserstoffe und Sauerstoffverbindungen zerlegt. Aus dem Chromatographierohr (gefüllt mit 620 g Silicagel (\varnothing : 150–200 μ), mit 2% Emulphor-O desaktiviert) wurden vorerst mit Pentan (1000 ml) 69,5 g (51,1%) einer Fraktion α (Kohlenwasserstoffe) und anschliessend mit Methanol (400 ml) 66,5 g (48,9%) einer Fraktion β (Oxide und Alkohole) verdrängt.

Die Fr. α wurde bei Normaldruck an einer VIGREUX-Kolonne vom Pentan befreit und anschliessend aus einem 250-ml-VIGREUX-Destillierkolben bei 12 Torr destilliert (55–92°). Man erhielt 55 g (79%) eines Kohlenwasserstoffgemisches, aus welchem mittels der präparativen Gas-Chromatographie die einzelnen Komponenten isoliert wurden. Der Rückstand (13,5 g = 19%) wurde nicht weiter untersucht.

Tabelle 2. Die Produkte der Behandlung von (-)-Linalool mit Schwefelsäure bei 80°C

Verbindung	Isoliert		Identifikation
	aus Fr.	Menge	
Oxid 1	β	5,800 g	} EA, IR., UV., KR, MS, GC
Oxid 2	β	3,900 g	
(+)-Limonen	α	290 mg	EA, IR., KR, GC
Terpinolen	α	141 mg	IR., UV., GC
Myrcen	α	130 mg	} EA, IR., KR, GC
α -Terpinen	α	640 mg	
γ -Terpinen	α	175 mg	
1,4-Cineol	β	9,100 g	} IR., GC
1,8-Cineol	β	760 mg	
$\Delta^{2,4(8)}$ - <i>p</i> -Menthadien	α	108 mg	IR., UV., GC

In Fr. β wurde mittels Retentionsindices auch α -Terpineol nachgewiesen.

Tabelle 3. Prozentuelle Analyse der Produkte der Behandlungen von (-)-Linalool mit Schwefelsäure

Ausgangsprodukt	25°C/70 Std.			80°C/38 Min.		
	Proz.	$[\alpha]_D^{20}$ (°)	Proz. (+)-Form	Proz.	$[\alpha]_D^{20}$ (°)	Proz. (+)-Form
(-)-Linalool		-19,0	4		-17,4	8
Kohlenwasserstoffe C ₁₀ H ₁₆						
Myrcen	0,3			1,6	+ 0,05	
α -Terpinen	0,0			12,5	+ 0,4	
γ -Terpinen	2,5			11,2	+ 0,05	
Terpinolen	1,1	+ 0,06		13,5		
(+)-Limonen	1,0	+ 19,5	58	6,1	+ 16,5	57
$\Delta^{2,4(8)}$ - <i>p</i> -Menthadien	0,0			8,6		
Total	4,9			53,5		
Oxide C ₁₀ H ₁₈ O						
1,4-Cineol	0,1			11,0		
1,8-Cineol	1,2			12,5		
Oxid 1	9,2	+ 0,12	51	3,2	+ 0,12	51
Oxid 2	3,2	0,0	50	16,2	0,0	50
Total	13,7			42,9		
Alkohole C ₁₀ H ₁₈ O						
(-)-Linalool	20,7	- 2,09	45	0,0		
(+)- α -Terpineol	35,4	+ 10,4	55	1,9		
<i>trans</i> -Ocimenol	8,2			0,0		
Total	64,3			1,9		
Diöle C ₁₀ H ₂₀ O ₂						
1,8-Terpin	4,6			0,0		
Total	4,6			0,0		
Nicht identifizierte Substanzen (Rückstand: Polymerisat)	12,5 (mind. 9 Substanzen) ca. 10			1,7 (mind. 3 Substanzen) ca. 25		

Die Fr. β wurde ebenfalls analog vom Lösungsmittel befreit und anschliessend einer Vakuumdestillation unterworfen, wobei 59 g Destillat (30–63°/12 Torr) gewonnen wurden. Der Rückstand (6,5 g) enthielt die Alkohole; er wurde nicht weiter untersucht. Die gas-chromatographische Analyse des Destillates zeigte folgende Zusammensetzung: Oxid **1** (11,2%), 1,4-Cineol (26,5%), Oxid **2** (31,4%), 1,8-Cineol (20,6%), Übriges (10,3%).

Dieses Oxidgemisch wurde mittels der präparativen Gas-Chromatographie an einer Apiezon-L-Kolonne bei 170° in 32 Schüben zu je 2 ml in drei Fraktionen aufgetrennt. Fr. A: 5,8 g Oxid **1**; Fr. B: 23,0 g eines Gemisches von 51% 1,4-Cineol und 47% Oxid **2**; Fr. C: 10,5 g (17,8%) 1,8-Cineol. Fr. A wurde direkt charakterisiert (Verunreinigung 0,6%); Die Fr. C wurde an Emulphor-O (170°) gereinigt und charakterisiert (760 mg). Fr. B wurde anschliessend bei 170° an einer Emulphor-O-Kolonne in die zwei Fraktionen B α und B β aufgetrennt: Fr. B α (9,1 g) bestand aus über 99,9-proz. reinem 1,4-Cineol und wurde als solches der Identifikation zugeführt. Fr. B β (8,4 g) bestand aus Oxid **2** (92%), 1,4-Cineol (6%) und 1,8-Cineol (2%). Das wiederholte Chromatographieren unter den selben Bedingungen gab 5,2 g (62%) eines 96,5-proz. reinen Produktes, das bei 170° an einer Apiezon-L-Kolonne ein letztes Mal gereinigt wurde: 3,9 g Oxid **2** (Verunreinigung: 2%).

Die Tab. 2 zeigt, aus welchen Fraktionen die entsprechenden Substanzen isoliert wurden sowie die Mittel der Identifikation.

3. Anhang

3.1. *Physikalische Daten* (siehe Tab. 4): 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 Bestimmungen der Retentionsindices siehe [7]. 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.

3.2. *IR.(Infrarot)-Absorptionsspektren*: Die IR.-Absorptionsspektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektrograph (Modell A-21; NaCl-Prisma) bei 20–22° aufgenommen. Schichtdicke: a) Die in Mikron (μ) 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*: 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 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*: Die Kernresonanz-Spektren wurden auf einem VARIAN-Spektrographen (Modell A 60; 60 MHz) bei 25–30° aufgenommen. Die Resonanzstellen sind in δ -Werten (ppm) angegeben. Als interne Referenz diente Tetramethylsilan ($\delta = 0$). Die Geschwindigkeit der Feldänderung betrug 1 ppm/Min. Die Proben (40–50 mg) wurden in Tetrachlorkohlenstoff (ca. 0,4 ml) gelöst.

Ad 2.1. – 2,6,6-Trimethyl-2-äthyl-tetrahydropyran: IR.: Bandenreich, scharfe Banden. Absorption bei $\nu = 1379, 1373, 1365$ und 1354 cm^{-1} (4 Methylgruppen), Gruppe bei 1220 cm^{-1} (Äthergruppierung). KR.: Signale bei $\delta = 0,84 \text{ ppm}/T/(J = 7 \text{ Hz})/3 \text{ P}$: $\text{CH}_2\text{-CH}_3$; 1,11 1,12

und 1,17/je S/je 3 P: $3 \times \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$; zwischen 1,1 und 1,7/Signale/8 P. UV.: Keine Absorption.

MS.: M^+ bei $m/e = 156$ ist 0,06% des stärksten Signals bei 109. Spaltet leicht Methyl und Äthyl ab: 141 (10%) und 127 (66%), fast keine Wasserabspaltung. Zweitstärkstes Signal: 43 (95%) (C_3H_7).

Cininaldehyd: IR.: Bandenreich, scharfe Banden. Abs. $\nu = 1733 \text{ cm}^{-1}$ (Carbonyl), 1375, 1367 und 1351 cm^{-1} (3 Methylgruppen), Gruppe um 1230 cm^{-1} (Äther). KR: Signale bei 1,01, 1,06 und 1,20

ppm/je S/je 3 P: $3 \times \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$; zwischen 1,3 und 1,86/Signale/4 P und zwischen 1,9 und 2,3/

Tabelle 4. *Physikalische Konstanten*

Substanz	Herkunft*	Smp. [°C]	n_D^{20}	d_4^{20} [g/cm ³]	M_D		$[\alpha]_D^{20}$	$(n_F - n_C)^{20}$	Verunreinigungen
					gef. [cm ³]	ber. [cm ³]			
<i>Ad 2.1</i>									
2, 6, 6-Trimethyl-2-äthyl- tetrahydropyran	Hydrierung von 1		1,4360	0,858	47,7	47,8	-0,34	0,0068	nicht nachweisbar
Cinensaldehyd	Abbau von 1		1,4430	0,958	43,2	43,2	+0,93	0,0078	3 Subst., zus. 0,5%
Cinensäure	aus 1, 8-Cineol	206					0,00		nicht nachweisbar
α -Cinensäure (3)	A: aus Cinen- aldehyd B: aus Cineol- säure	81					+0,08 (5,4% in EtOH)		nicht nachweisbar
		81					0,00 (6,3% in EtOH)		nicht nachweisbar
α -Cinensäure-methylester	aus 3 A		1,4443	0,985	50,3	49,5	+0,84 \pm 0,27	0,0073	2 Subst., zus. 1%
	aus 3 B		1,4441	0,992	49,9	49,5	+0,04	0,0073	nicht nachweisbar
1, 2-Dehydrolinalool	aus Methylheptenon		1,4607	0,884	47,2	47,4	0,00	0,0091	2 Subst., zus. 5,5%
2, 6, 6-Trimethyl-2-äthynyl- tetrahydropyran (4)	nach RUPE & LANG [4]		1,4481	0,893	45,6	45,8	0,00	0,0068	2 Subst., zus. 1,4%
Oxid 1	aus Limettenöl		1,4479	0,875	47,2	47,4	+0,3 (12,1% in CCl ₄)		nicht nachweisbar
	nach RUPE & & LANG [4]		1,4468	0,871	47,2	47,4	0,00	0,0094	1%: (4)
	S/25		1,4472	0,874	47,1	47,4	+0,12	0,0091	nicht nachweisbar
	S/80		1,4474	0,873	47,1	47,4	+0,12	0,0091	2 Subst., zus. 0,6%
<i>Ad 2.2</i>									
2, 2-Dimethyl-5-acetyl- tetrahydrofuran (6)	Abbau von 2		1,4300	0,953	38,5	38,6	0,00	0,0072	nicht nachweisbar
2, 2-Dimethyl-5-(1-methyl- propyl)-tetrahydrofuran (7)	Hydrierung von 2		1,4252	0,837	47,8	47,8	0,00	0,0070	2 Subst., zus. 0,5%

* S/25 bedeutet: Die betr. Verbindung wurde aus dem Reaktionsgemisch der Schwefelsäurebehandlung von (-)-Linalool bei 25 °C isoliert; mit S/80 sind die bei 80° gebildeten Verbindungen bezeichnet.

Tabelle 4. (Fortsetzung)

Substanz	Herkunft*	Smp. [°C]	n_D^{20}	d^{20} [g/cm ³]	M_D		[α] _D ²⁰ [°]	(n _F - n _C) ²⁰	Verunreinigungen
					gef. [cm ³]	ber. [cm ³]			
<i>Ad. 2.2</i> Oxid 2	aus Limettenöl								
	S/25		1,4531	0,860	48,5	47,4	0,00	0,0100	mehrere Subst., zus. 5%
	S/80		1,4462	0,867	47,5	47,4	0,00	0,0091	1,8-Cineol 14% 1,4- u. 1,8-Cineol, zus. 2,8%
<i>Ad. 2.3 und 2.4</i> (Oxide 1 und 2 vgl. oben)									
(-)-Linalool	Ausgangsprodukt für S/25		1,4622	0,863	49,2	49,0	-19,0	0,0105	2 Subst., zus. 0,7%
	Ausgangsprodukt für S/80		1,4618	0,865	49,1	49,0	-17,4	0,0105	3 Subst., zus. 1,1%
(+)-Limonen	S/25		1,4724	0,847	45,1	45,2	+19,5	0,0106	Oxid 2 0,5%
	S/80		1,4730	0,848	45,1	45,2	+16,5	0,0102	nicht nachweisbar
<i>A</i> ^{2,4} (6)- <i>p</i> -Menthadien	S/80		1,4619	0,863	49,1	49,0	-2,09	0,0105	nicht nachweisbar
Myrcen	S/25		1,4685	0,799	47,4	47,0	+0,05	0,0140	2 Subst., zus. 1,4%
<i>trans</i> -Ocimenol	S/25	104	1,4859	0,878			0,00	0,0130	nicht nachweisbar
<i>cis</i> -1,8-Terpin	S/80		1,4787	0,849	45,5	45,2	+0,4	0,0138	nicht nachweisbar
α -Terpinen	S/80		1,4756	0,849	45,2	45,2	+0,05	0,0102	2 Subst., zus. 2,5%
γ -Terpinen	S/80		1,4756	0,849	45,2	45,2	+0,05	0,0102	nicht nachweisbar
(+)- α -Terpineol	S/25	35,2	1,4823				+10,4	0,0089	Ocimenol 0,3%
Terpinolen	S/25		1,4904	0,881	44,7	45,2	+0,06	0,0088	2 Subst., zus. 0,8%
	S/80		1,4458	0,903	45,5	45,6		0,0075	1 Subst., 1,5%
1,4-Cineol	S/80		1,4458	0,903	45,5	45,6		0,0075	Oxid 2 0,1%
1,8-Cineol	S/80		1,4589					0,0077	1 Subst., 3%

* S/25 bedeutet: Die betr. Verbindung wurde aus dem Reaktionsgemisch der Schwefelsäurebehandlung von (-)-Linalool bei 25 °C isoliert; mit S/80 sind die bei 80 °C gebildeten Verbindungen bezeichnet.

Signale/2 P; 9,47 und 9,50/zwei S/tot. 1 P: Rotationskonformeren des -CHO. UV.: Abs. bei 306 nm ($\epsilon = 27$). MS: M^+ bei $m/e = 156$ ist 0,1% des stärksten Signals bei 43 (C_3H_7 und C_2H_3O). Spaltet Methyl (141/1,4%), jedoch kein Wasser ab. Signale bei 69 (34%), 109 (65%), 127 (34%), 41 (36%), 71 (19%), 59 (14%).

Cineolsäure: IR. (in KBr): Abs. um 3000 (breit) und 1700 cm^{-1} (Carboxyl), scharfe Banden, bandenreich. $pK_{MCS}^* = 6,33$ und $7,73$. KR. des Dimethylesters: Signale bei 1,04 ppm/S/3 P und 1,28/S/6 P: $3 \times \begin{matrix} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{matrix}$; zwischen 1,4 und 2,6/Signale/5 P; 3,60 und 3,66/je S/je 3 P: $-\text{O}-\text{CH}_3$.

α -Cinensäure (3) (aus Cineolsäure und Cinaldehyd): IR. (im KBr): Abs. um 3000 cm^{-1} (breit) und 1702 (Carboxyl); 1384, 1368, 1355 (3 Methylgruppen), um 1200 cm^{-1} Bandengruppe (Äther). KR. (in $CDCl_3$): 1,24, 1,28 und 1,47/je S/je 3 P: $3 \times \begin{matrix} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{matrix}$; zwischen 1,3 und 2,3/Signale/6 P; 9,54/breit/1 P: $-\text{COOH}$.

Methylester der α -Cinensäure: IR.: 1733 cm^{-1} (Carbonyl), sehr bandenreich, scharfe Banden. KR.: Signale bei 1,02, 1,18 und 1,24 ppm/je S/je 3 P: $3 \times \begin{matrix} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{matrix}$; zwischen 1,3 und 1,6/Signale/4 P; zwischen 2,01 und 2,4/Signale/2 P; 3,65/S/3 P: $-\text{O}-\text{CH}_3$. UV.: Schulter bei 220 nm ($\epsilon = 180$).

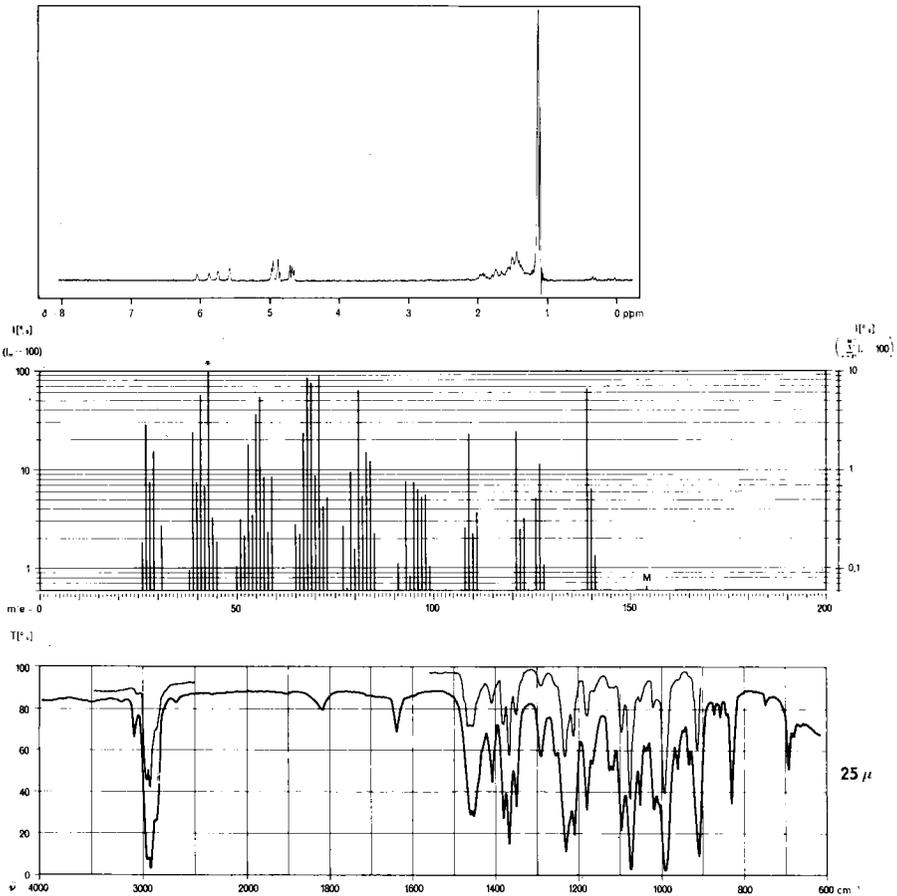


Fig. 1. Spektren des Oxids I

1,2-Dehydrolinalool: IR.: Abs. bei $\tilde{\nu} = 3390\text{ cm}^{-1}$ (breit, Hydroxyl), 3290 und 2120 ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$), 908 cm^{-1} (trisubst. Doppelbindung). KR.: 1,44/S/3 P: $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$; um 1,65/Multiplett/6 P: $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$; zwischen 1,9 und 2,5/Signale/4 P, sowie bei 2,30/scharfes S/1 P: $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$; bei 2,62/S/1 P, das sich bei Zugabe von Säure zu 3,75 verschiebt: $-\text{OH}$; 5,10/Quasi T/1: $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{R} \end{array}$. UV.: Endabsorption ($\epsilon_{214} = 700$).

2,6,6-Trimethyl-2-äthynyl-tetrahydropyran (4): IR.: Abs. bei 3290 und 2104 cm^{-1} ($\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$); 1381, 1367 und 1347 (3 Methylgruppen), um 1220 cm^{-1} drei Banden (Äther), bandenreich. KR.: 1,12, 1,39 und 1,41/je S/je 3 P: $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$; zwischen 1,2 und 2,1/Signale/6 P ohne die S bei 1,39 und 1,41; 2,20/S/1 P: $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$. UV.: Schulter bei 220 nm ($\epsilon = 160$).

2,6,6-Trimethyl-2-vinyl-tetrahydropyran \equiv *Oxid 1* (aus **4**), aus Limettenöl und aus (-)-Linalool): Vgl. Fig. 1.

Ad 2.2. - *2,2-Dimethyl-5-acetyl-tetrahydrofuran (6)*: IR.: Abs. bei 1719 cm^{-1} (Carbonyl), 1382, 1368 und 1355 cm^{-1} (3 Methylgruppen). KR.: Signale bei 1,23 und 1,27/je S/je 3 P: $\begin{array}{c} \text{C} \\ \diagup \\ \text{O}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$;

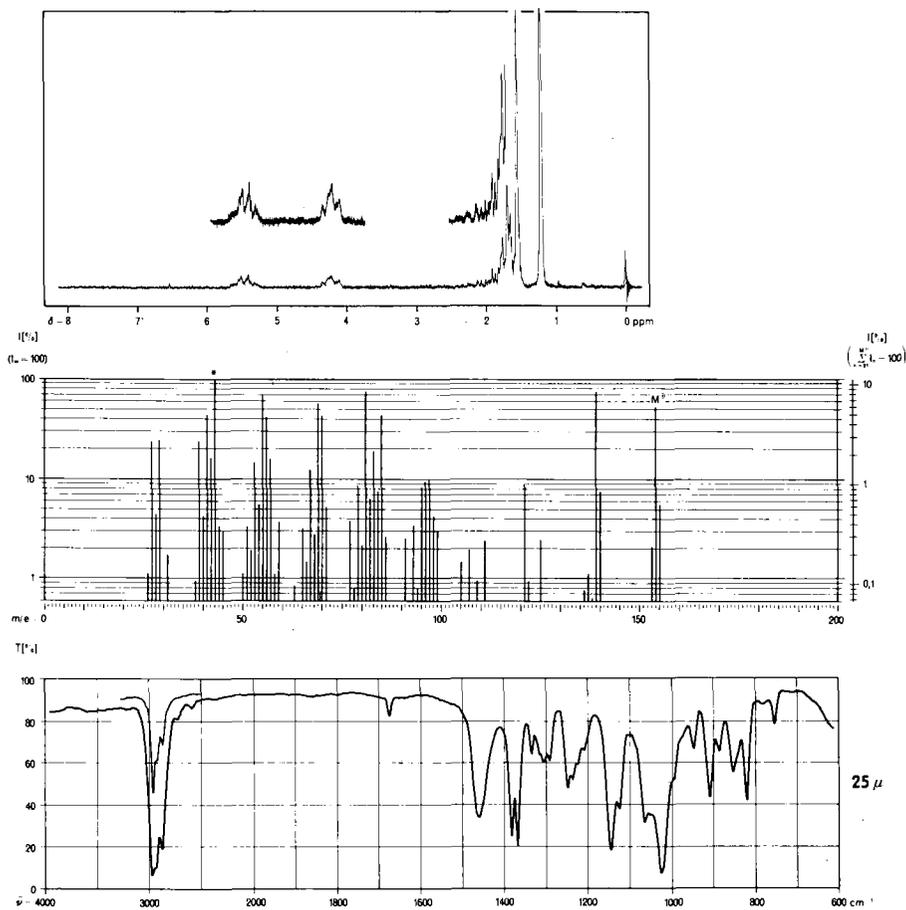


Fig. 2. Spektren des Oxids **2**

1,5–2,4/Signale/4 P, sowie bei 2,10/S/3 P: $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$; 4,15/T? ($J = 7 \text{ Hz}$)/1 P: $\text{O}-\overset{\text{C}}{\underset{\text{H O}}{\parallel}}{\text{C}}-$. UV.: Abs. bei 285 nm ($\epsilon = 26$). MS.: M^+ bei m/e 142 ist 0,4% des stärksten Signals bei 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ und C_3H_7). Verlust von Methyl: 127 (0,9%) und Acetyl 99 (56%). Weitere starke Signale: 81 (74%), 55 (27%), 41 (18%), 69 (18%), 29 (11%).

2,2-Dimethyl-5-(1-methylpropyl)-tetrahydrofuran (7): IR.: Absorptionen bei $\tilde{\nu} = 1378, 1364, 1140, 1045$ und 885 cm^{-1} . KR.: 0,71–1,0 ppm/Signalgruppe/6 P: 2 Methylgruppen an gesättigtem C; 1,18/S/6 P: $2 \times \text{O} \begin{array}{l} \text{C} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \end{array}$; zwischen 1,2 und 1,9/Signale/7 P; 3,64/breit/1 P: $\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{C}}{\parallel}}{\text{C}}-\text{C}$. UV.: Keine Abs.

Ad 2.3 und 2.4. – Oxid 1: Vgl. weiter oben.

2,2-Dimethyl-5-(1-methylpropen-1-yl)-tetrahydrofuran \equiv Oxid 2 (aus (–)-Linalool bei 25 und bei 80°): Vgl. Fig. 2.

Die physikalischen Daten der übrigen isolierten Substanzen vgl. Tab. 4; eine Diskussion der Spektren erübrigt sich.

SUMMARY

The structure of two monoterpene oxides, isolated from the distilled oil of lime, are shown to be **1** and **2**.

Technisch-Chemisches Laboratorium
der Eidgenössischen Technischen Hochschule

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 4. Mitteilung: E. sz. KOVÁTS, Helv. 46, 2705, (1963).
- [2] O. WALLACH & E. GILDEMEISTER, Liebigs Ann. Chem. 246, 268 (1888).
- [3] H. RUPE, Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 1129 (1900); vgl. auch F. ZYNDEL, *ibid.* 41, 3956 (1908).
- [4] H. RUPE & G. LANG, Helv. 12, 1133 (1929).
- [5] H. LINDLAR, Helv. 35, 450 (1952).
- [6] Vorläufige Mitteilung: H. STRICKLER, G. OHLOFF & E. sz. KOVÁTS, Tetrahedron Letters 12, 649 (1964).
- [7] E. KOVÁTS, Helv. 41, 1915 (1958); A. WEHRLI & E. KOVÁTS, Helv. 42, 2709 (1959); E. sz. KOVÁTS, Z. analyt. Chem. 187, 351 (1960).
- [8] P. TÓTH, E. KUGLER & E. KOVÁTS, Helv. 42, 2519 (1959).
- [9] 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 Kühلتaschen gesammelt: A. WEHRLI & E. KOVÁTS, J. Chromatogr. 3, 313 (1960).
- [10] E. KUGLER & E. sz. KOVÁTS, Helv. 46, 1480 (1963).
- [11] H. RUPE & M. RONUS, Ber. deutsch. chem. Ges. 33, 3541 (1900), S. 3544, Fussnote 1.

246. Synthese des Retulins

von J. R. Hymon und H. Schmid

(13. VIII. 66)

Das aus der afrikanischen Strychnacae *S. holstii* GILG. var. *reticulata* (BURTT, DAVY et HONORÉ) DUVIGN. fa. *condensata* DUVIGN. isolierte Retulin [1] besitzt nach BISSET [2] die Konstitution **1** (ohne Stereochemie). Kürzlich haben WENKERT und SKLAR [3]¹⁾ das Alkaloid aus Akuammicin über den bekannten [4] amorphen Amino-

¹⁾ Wir danken Herrn Prof. E. WENKERT, Bloomington, USA, bestens für die briefliche Übermittlung (4. April 1966) seiner Resultate.