

**199. Farbstoffsensibilisierte Photo-Oxygenierung von
(-)-cis-Pulegol und (+)-Pulegon
Zur Addition von O₂(¹Δ_g) an Doppelbindungen mit allylständiger
Hydroxyl- oder Carbonyl-Gruppe**

von **K. H. Schulte-Elte, M. Gadola** und **B. L. Müller**

Firmenich & Cie, Forschungslaboratorium, Genf

Herrn Dr. *Roger Firmenich* zum 65. Geburtstag gewidmet

(2. IX. 71)

Summary. (-)-cis-Pulegol (**1**) and (+)-pulegone (**2**) readily add one mole of oxygen on dye-sensitized photo-oxygenation in solution, forming almost exclusively allyl hydroperoxides.

The product distributions and structures of the peroxides (**B–E**) have been derived from analysis of their reduction products. Compound **1** yielded only the diols **4**, **5** and **6**, besides the epoxyketones **7** and **8** formed directly from the hydroperoxide **C** (proportions of **4–8**, ~21:56:13:4:6), while **2** gave the keto-alcohols **9**, **10** and **11** (~80:6:14) as the sole products.

The course of addition of O₂(¹Δ_g) on **1** and **2** was found in all cases to be independent of solvent and photosensitizer.

Die in ihrer Anwendung auf isolierte Doppelbindungen ebenso erfolgreiche wie eingehend untersuchte Synthese von Allyl-Hydroperoxiden durch Addition von Singulett-Sauerstoff (O₂(¹Δ_g)) [1] [2] [3] ist bisher nur in einzelnen Fällen auf Olefine mit allylständig angeordneter Hydroxyl- oder Carbonyl-Gruppe übertragen worden¹⁾.

Die dabei erhaltenen, meist wenig charakteristischen Ergebnisse geben nur geringen Aufschluss über das allgemeine Reaktionsverhalten dieser Acceptorsysteme gegenüber O₂(¹Δ_g).

So reagiert Δ⁴-Cholesten-3β-ol unter den Bedingungen der Photo-Oxygenierung [7] ausschliesslich zu 4α,5-Epoxy-5α-Cholestan-3-on und Δ⁴-Cholesten-3-on [8], die beide als Folgeprodukte eines instabilen, tertiären 5α-Hydroperoxids angesehen werden²⁾.

Oxydationsprodukte durch Addition von O₂(¹Δ_g) am C-4, wie sie beim entsprechenden Olefin, Δ⁴-Cholesten, zu 8,5% erhalten wurden [11], treten hierbei nicht auf.

¹⁾ Die Ursache dieser Beschränkung ist hauptsächlich in der reaktionshemmenden Wirkung von allylischen O-Funktionen zu suchen. Sie drückt sich in einem Mehrbedarf an Aktivierungsenergie von durchschnittlich 1–2 kcal aus [4] [5]. In welcher Weise diese Reaktionsbehinderung erfolgt, ist weitgehend ungeklärt.

Andererseits bedingt der gleiche Effekt die besondere Leistungsfähigkeit dieses Verfahrens zur Darstellung von Mono-Oxydationsprodukten. So reagiert z. B. das aus Cyclohexen glatt entstehende α-Hydroperoxy-cyclohexen bekanntlich nicht mehr mit einem weiteren O₂(¹Δ_g) [2]. Das aus Δ⁷-Cholesten-3β-yl-acetat gebildete 7α-Allylhydroperoxid [6] setzt sich zwar erneut mit O₂(¹Δ_g) um, kann jedoch wegen der stark behinderten zweiten Addition leicht in über 90% Ausbeute abgefangen werden.

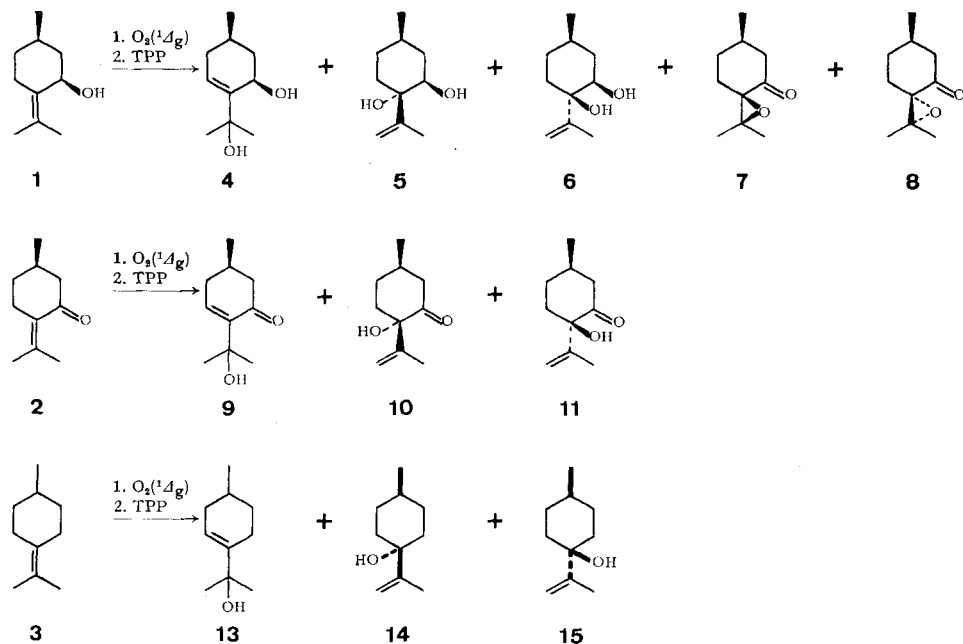
²⁾ Die dabei festgestellte Zunahme des Δ⁴-Cholesten-3-on-Anteils im Reaktionsgemisch bei Einsatz von Photosensibilisatoren mit höherer Triplett-Energie [8] wurde durch zunehmende Beteiligung eines höherliegenden Singulett-Anregungszustandes des Sauerstoffs (¹Σ_g⁺O₂) interpretiert [9]. Neuere Untersuchungen an vergleichbaren Allylalkoholen [10] lassen allerdings als wahrscheinlicher erscheinen, dass die Enon-Bildung in einem zwar ebenfalls sensibilisierbaren, jedoch andersartigen Autoxydationsprozess erfolgt (vgl. dazu [5]).

Demgegenüber führt die Umsetzung von Thujopsenol [13] mit $O_2(^1\Delta_g)$ in Methanol zu einer grösseren Zahl von Produkten, deren Entstehung die Bildung von tertiären und sekundären Allyl-Hydroxyperoxiden oder Dioxetanen [12b] voraussetzt. Epoxy-carbonyl-Verbindungen wurden dabei nicht erhalten, während jedoch die α, β -ungesättigte Carbonylgruppierung zu ca. 13% auftrat. Thujopsenol verhält sich danach mehr wie Thujopsen, das $O_2(^1\Delta_g)$ ebenfalls an beide C-Atome der Doppelbindung anlagert [13].

Die Oxygenierbarkeit von α, β -ungesättigten Ketonen mit $O_2(^1\Delta_g)$ wurde, so weit uns bekannt, bisher nur im Falle des α -Cyclohexyliden-cyclohexanons festgestellt [14]. Das Hauptreaktionsprodukt hat man spektroskopisch als 2-(1-Hydroperoxycyclohex-1-yl)-cyclohexen-(2)-on charakterisiert.

Wir haben daher damit begonnen, den Reaktionsverlauf der $O_2(^1\Delta_g)$ -Addition an einer grösseren Zahl von ausgewählten Allylalkoholen und α, β -ungesättigten Ketonen zu studieren und legen hier unsere ersten Ergebnisse vor, die wir an den beiden $\Delta^4(8)$ -*p*-Menthen-Derivaten, (-)-*cis*-Pulegol (**1**) und (+)-Pulegol (**2**), erhalten haben.

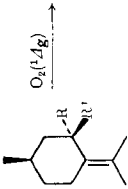
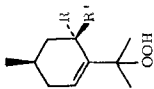
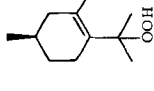
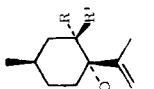
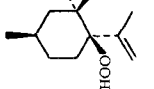
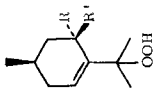
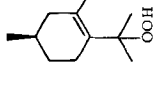
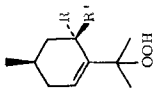
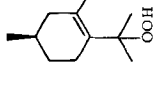
Formelschema



Sowohl **1** als auch **2** erwiesen sich als ausgezeichnete Acceptoren der farbstoffsensibilisierten Photo-Oxygenierung. Beide Verbindungen setzten sich bei der Belichtung in Gegenwart geeigneter Photosensibilisatoren rasch und vollständig mit einem Mol-Äqu. O_2 um. Die ermittelten, maximalen Reaktionsgeschwindigkeiten (vgl. Tabelle) lagen in der allgemein für tetrasubstituierte Olefine charakteristischen Grössenordnung [15]. Das vergleichsweise ebenfalls eingesetzte $\Delta^4(8)$ -*p*-Menthen (**3**)³⁾

³⁾ Die Eignung von **3** als Acceptor der Photo-Oxygenierung wurde bereits von anderer Seite [16] festgestellt. Dort hatte man nach reduktiver Aufarbeitung der Oxygenierungsansätze die Allylalkohole **14** und **15** im Verhältnis von 1:1 neben Spuren von **13** erhalten (vgl. dazu unsere Ergebnisse in der Tabelle).

Tabelle. Zum Additionsverlauf von O_2 ($1A_g$) an die $\Delta^{4(6)}$ -*p*-Menthen-Derivate **1–3** a)

| $\Delta^{4(6)}$ - <i>p</i> -Menthen-Derivat | Lösungsmittel | Sensibilisator | V_{max}^b (ml O_2 /Min.) | Φ (E/Mol) ^c | Produktausbeute (gesamt) ^d | Bildungsverhältnisse der Allylhydroperoxide in % ^d |
|--|---|----------------------|---------------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|---|
|  A (–)- <i>cis</i> -Pulegol (1) (R = H; R' = OH) | MeOH | RoBe ^e | 45 | 0,58 | 86% |  B +  C |
| | DMF CH ₂ Cl ₂ MeOH | RoBe Häm Eosin | | | 70% 76% 78% |  D +  E |
| (+)-Pulegon (2) (R + R' = O) | MeOH | RoBe | 35 | 0,45 | 82% |  B +  C |
| | MeOH/H ₂ O/ K ₂ CO ₃ CH ₂ Cl ₂ | RoBe | | | 70% | |
| $\Delta^{4(6)}$ - <i>p</i> -Menthen (3) (R = R' = H) | MeOH | RoBe | 50 | 0,64 | 80% |  B +  C |
| | | | | | 90% | |

a) Photo-Oxygenierung von $5 \cdot 10^{-2}$ Mol **A** in 95 ml Lösung und 150 mg Sensibilisator mit Hg-Hochdruckbrenner (125 Watt) bei 15° in Glasapparaturen unter reinem Sauerstoff (vgl. auch exp. Teil).

b) Maximale, nach ca. 15% Umsatz registrierte O_2 -Aufnahmegeschwindigkeit.

c) Die Quantenausbeuten Φ sind durch Vergleich mit 2,5-Dimethylfuran ($\Phi \sim 0,8$ E/Mol [15]) abgeschätzt worden, das unter gleichen Bedingungen $V_{max} \sim 62$ ml O_2 /Min. zeigte.

d) Entsprechend der Produktanalyse ihrer Reduktionsprodukte (vgl. Schema 1 bzw. exp. Teil).

e) Die Abkürzungen bedeuten: RoBe = Rose Bengale; MeOH = Methanol; Häm = Hämatoporphyrin; DMF = Dimethylformamid.

zeigte unter diesen Bedingungen eine gegenüber **1** und **2** nur um 10% bzw. 30% grössere Reaktivität. Die Quantenausbeuten der Umsetzungen wurden durch Vergleich mit dem eingehend vermessenen 2,5-Dimethylfuran [4] [5] abgeschätzt und sind in der Tabelle angegeben.

Zur Produktanalyse haben wir die in allen Fällen peroxidisch reagierenden Belichtungsansätze unter Eiskühlung mit Triphenylphosphin reduziert und anschliessend destillativ in Produktfraktion und höhersiedende Anteile zerlegt. Die Isolierung der reinen Komponenten und die Bestimmung ihrer prozentualen Bildungsanteile erfolgte auf gas-chromatographischem Wege.

Das so aus **1** in 86% Ausbeute anfallende Produktgemisch enthielt praktisch nur die drei ungesättigten Diole **4**, **5** und **6** neben den Epoxyketonen **7** und **8** im Verhältnis von 23:54:13:4:6. Ihre Entstehung setzt die Bildung der Allylhydroperoxide **B–E** in der Oxygenierungsreaktion voraus, von denen **C** offenbar sofort und ausschliesslich zu **7** und **8** weiterreagiert.

Das bei einer längeren Lebensdauer von **C** zu erwarten gewesene 8-Hydroxymenthon (**19**) konnte unter den Reduktionsprodukten nicht beobachtet werden. Ebenso war Pulegon oder eines seiner weiter unten beschriebenen Folgeprodukte (**9–11**) nicht nachzuweisen.

Das Bildungsverhältnis der Oxygenierungsprodukte konnte durch Variation der Reaktionsbedingungen praktisch nicht beeinflusst werden. Die mit verschiedenen Sensibilisatoren und Lösungsmitteln (vgl. Tabelle) ausgeführten Umsetzungen ergaben zwar jeweils grössere Unterschiede in den O₂-Aufnahmegeschwindigkeiten, sie lieferten jedoch in allen Fällen die Produktgemische mit fast gleicher Zusammensetzung und Ausbeute.

Das gleiche Verhalten beobachteten wir auch beim (+)-Pulegon (**2**). Die daraus als praktisch einzigen Oxygenierungsprodukte erhaltenen Ketoalkohole **9**, **10** und **11** bildeten sich in basischen, polaren oder apolaren Lösungsmitteln in einem sehr ähnlichen Produktverhältnis von ~80:6:14 und in Ausbeuten um jeweils 70–80% d. Th.

Wurden die Belichtungsansätze von **2** mit dem basisch reagierenden Na₂SO₃ in wässrig methanolischer Phase reduziert, trat zusätzlich das Epoxyketon **16** auf Kosten von **9** in Anteilen bis 40% in Erscheinung. Seine Bildung erfolgt somit sekundär und ist als basenkatalysierte Epoxydation der Enon-Gruppe zu verstehen, die entweder intramolekular oder auch intermolekular verlaufen kann.

Bei den in Methanol ausgeführten Photo-Oxygenierungen von **2** hat man ausserdem als Nebenprodukt das Methoxy-Derivat **12** in Ausbeuten um 5–10% erhalten. Seine Bildungsweise unter diesen Bedingungen ist noch nicht geklärt.

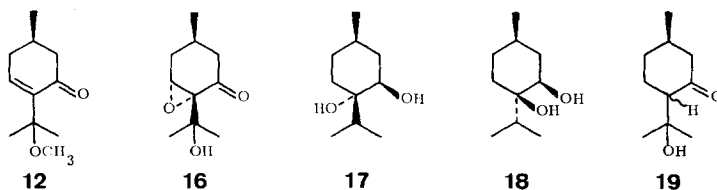
Die Photo-Oxygenierung des zum Vergleich mit **1** und **2** herangezogenen *A*⁴⁽⁸⁾-*p*-Menthens (**3**) führte nach anschliessender Reduktion glatt zu einem Gemisch von Allylalkoholen (Ausbeute 90% d. Th.), in dem wir das Vorliegen der drei Allylalkohole **13**, **14** und **15** im Verhältnis von 22:32:46 feststellten³⁾.

Strukturzuordnung der Oxygenierungsprodukte. – Die Strukturen der nach reduktiver Aufarbeitung der Oxygenierungsansätze erhaltenen Verbindungen konnten meist bereits aus ihren spektralen Eigenschaften abgeleitet werden. Bekannte Verbindungen haben wir durch Vergleich mit authentischen Substanzproben identifiziert.

Neue Produkte wurden neben spektroskopischer Charakterisierung zusätzlich in bereits beschriebene übergeführt.

So zeigte das aus **1** als Nebenprodukt erhaltene Diol **4** in seinem charakteristischen NMR.-Spektrum u. a. das Vinylproton der endocyclischen Doppelbindung durch ein Multiplett bei 5,6 ppm und die beiden Methyle der 2-Propanol-Gruppe durch zwei bei 1,37 ppm zusammenfallende Singulette an.

Mit MnO_2 entstand daraus leicht der weiter unten zugeordnete Ketoalkohol **9**, aus dem sich **4** bei der Einwirkung von LiAlH_4 erwartungsgemäss als Hauptprodukt wieder zurückbildete.



Das Vorliegen der beiden isomeren 4-Hydroxy-isopulegole **5** und **6** ging dagegen bereits aus dem Ergebnis der katalytischen Hydrierung hervor, die zu den früher [17] stereochemisch eindeutig zugeordneten Diolen **17** bzw. **18** führte.

Von den aus Pulegon **2** erhaltenen Oxygenierungsprodukten konnten die nur in untergeordneten Mengen gebildeten 4-Hydroxy-isopulegone **10** und **11** auch durch Oxydation der Diole **5** bzw. **6** mittels CrO_3 /Pyridin-Komplex dargestellt und so in ihrer Stereochemie zugeordnet werden. Einen weiteren Strukturbeweis für **10** stellt seine glatte Bildung bei der säurekatalysierten Isomerisierung des Epoxyketons **8** dar.

Der als Hauptprodukt aus **2** anfallende Ketoalkohol **9** zeigte in seinem IR.-Spektrum die für eine konjugierte Carbonylgruppe charakteristische Bande bei 1670 cm^{-1} und im NMR.-Spektrum das Multiplett des an der Enon-Gruppe befindlichen Vinylprotons bei 6,75 ppm. Bei der katalytischen Hydrierung entstand aus **9** unter Aufnahme von 1 Mol-Äqu. H_2 das Isomerengemisch der 8-Hydroxymenthone **19**.

Mit H_2O_2 in alkalischer Lösung reagierte es unter einheitlicher Bildung des Epoxyketons **16**, das wir, wie oben gesagt, auch aus den basisch aufgearbeiteten Photo-Oxygenierungsansätzen von **3** isoliert hatten. Die Strukturzuordnung im Sinne der Formel **16** ergab sich aus der in einer folgenden Arbeit [18] beschriebenen Verhaltensweise gegenüber Hydrazin, bei der es erwartungsgemäss das zu **5** bezüglich C-3 epimere *trans*-Diol lieferte.

Die Identität der Epoxyketone **7** und **8** sowie der in den Oxygenierungsansätzen von **3** vorliegenden Allylalkohole **13**, **14** und **15** schliesslich haben wir durch Vergleich mit authentischen Substanzproben sichergestellt.

Diskussion. – Der Reaktionsverlauf der $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ -Addition an (–)-*cis*-Pulegol (**1**) und (+)-Pulegon (**2**) ist ebenso wie am entsprechenden Olefin, $\Delta^4(8)$ -*p*-Menthen (**3**), durch die glatte und praktisch ausschliessliche Bildung von Allyl-Hydroperoxiden charakterisiert.

Oxygenierungsprodukte, die das Auftreten von Dioxetanen [19] hätten anzeigen können, wurden – auch bei Variation der Lösungsmittel – nicht erhalten⁴⁾.

⁴⁾ Bei der Photo-Oxygenierung von 1,2-Diphenylcyclobuten [20] stellte man dagegen einen lösungsmittelabhängigen Verlauf der $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ -Addition zu Dioxetanen oder Allyl-Hydroperoxiden fest.

$O_2(^1\Delta_g)$ zeigt somit gegenüber den Acceptoren **1–3** formal das Reaktionsverhalten eines «Enophils». Damit in Übereinstimmung stünde die Tatsache, dass sich polare bzw. ionische Zwischenstufen [21]; wie sie unter bestimmten Bedingungen abgefangen werden konnten [22], hierbei nicht zu erkennen gaben. Wir konnten bei der Ausführung der Umsetzungen in verschiedenen Lösungsmitteln (vgl. Tabelle) keine Abhängigkeit der Produktverteilung von der Polarität bzw. Basizität der Lösungsmittel feststellen.

Andererseits vermitteln jedoch die beobachteten, unterschiedlichen Bildungsverhältnisse der Allyl-Hydroperoxide aus **1** und **2** einigen Aufschluss über die Beeinflussung der Additionsrichtung von $O_2(^1\Delta_g)$ durch allylständige Hydroxyl- oder Carbonyl-Gruppen.

So bewirkt die in **1** äquatorial angeordnete 3-Hydroxylgruppe praktisch keine Veränderung des Bildungsverhältnisses der 4- und 8-Hydroperoxide (vgl. Tabelle) gegenüber **3**; sie behindert offenbar jedoch den Zutritt des $O_2(^1\Delta_g)$ von der gleichen Seite, so dass es zu einer 5mal häufigeren Bildung des *trans*-Diols **5** kommt.

Weiterhin scheint bei der Ausbildung der 8-Hydroperoxide **B** bzw. **C** die Ablösung des axialen Carbinolwasserstoffs weniger begünstigt zu sein als der an der konkurrierenden CH_2 -Gruppe, da **4** etwa doppelt so häufig gebildet wird wie die beiden Epoxyketone **7** und **8**.

Hierbei ist bemerkenswert, dass keine Oxydation der Hydroxylgruppe zur Carbonylgruppe stattfindet.

Eine erheblich stärkere Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit als auch der Additionsrichtung des eintretenden $O_2(^1\Delta_g)$ wird dagegen durch die konjugiert angeordnete Carbonylgruppe in **2** hervorgerufen.

So wurde die O_2 -Aufnahmegeschwindigkeit im Vergleich zu **3** um ca. 30% niedriger gefunden. Die Anlagerung des $O_2(^1\Delta_g)$ erfolgt – anders als in **1** oder **3** – stark überwiegend am C-8 unter Verschiebung der Doppelbindung innerhalb der Carbonylkonjugation⁵⁾.

Lediglich zu 20% tritt Anlagerung des $O_2(^1\Delta_g)$ am C-4 ein, wobei das *trans*-Hydroperoxid **E** in einem 3:1-Verhältnis bevorzugt gebildet wird.

Da Modellbetrachtungen nur eine geringe sterische Behinderung des Reaktionsablaufs durch die nahezu äquatorial angeordnete Carbonylgruppe erkennen lassen, scheint als Ursache der unterschiedlichen Produktverteilung bzw. der Reaktivitätsverminderung hauptsächlich die elektronenabziehende bzw. polarisierende Wirkung der Carbonylkonjugation in Frage zu kommen, die die Ausbildung der 8-Hydroperoxide vom Typ **B** offensichtlich weniger stark behindert als die der isomeren 4-Hydroperoxide **D** und **E**.

In allen Fällen bleibt jedoch das Elektronenpotential der Doppelbindung durch die reaktionsbegünstigende Tetrasubstitution⁶⁾ genügend gross für einen glatten Ablauf der $O_2(^1\Delta_g)$ -Addition.

⁵⁾ Im Falle des 1,2,2-Trimethylstyrols [3] wurde eine gleichartige Beeinflussung der Additionsrichtung des $O_2(^1\Delta_g)$ durch die Phenylgruppe beobachtet.

⁶⁾ Carbonylkonjugierte Doppelbindungen mit nur zwei oder drei Allylsubstituenten scheinen dieser $O_2(^1\Delta_g)$ -Anlagerungsreaktion nicht mehr zugänglich zu sein. Mesityloxid oder Tiglin-aldehyd verhalten sich z. B. inaktiv [14].

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Photo-Oxygenierungen führten wir in Belichtungsapparaturen üblicher Bauart [23] mit zentrisch eintauchendem, wassergekühltem Lampenschacht aus Pyrex-Glas unter reinem Sauerstoff durch. Lichtquelle: Hg-Hochdruckbrenner, Typ Philips HPK 125 Watt. Der Sauerstoff wurde einer Vorratsbürette entnommen und mittels einer Membranpumpe im Kreislauf durch die Belichtungslösung geführt. Sein Verbrauch wurde automatisch registriert.

Die gas-chromatographischen Trennungen erfolgten an einer 3 m langen Glaskolonne (Durchmesser ~ 1 mm; stationäre Phase 15% Carbowax auf Chromosorb 20 M.) im Heliumstrom. Alle angegebenen Retentionszeiten (R_t) sind daran mit einem Gasstrom von 25 ml H_2 /Min. und bei 175° gemessen worden.

Die apparativen Bedingungen zur Aufnahme der IR-, NMR.- und Massen-Spektren sind bereits an anderer Stelle [24] beschrieben worden.

Die NMR.-Spektren nahm man, wenn nicht anders angegeben, in CCl_4 -Lösung zusammen mit Tetramethylsilan (= 0 ppm) als internem Standard auf. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben, die Multiplizitäten wurden in Klammern gesetzt (s = Singulett; d = Dublett; m = Multiplett).

Bei den Massenspektren (MS.) geben wir jeweils das stärkste Signal einer Fragmentgruppe an; die in Klammern angeführten Werte entsprechen den relativen Intensitäten in % des Hauptsignals.

Die optischen Drehungen wurden in 10-proz. Lösungen in $CHCl_3$ ($[\alpha]_D^{20}$) ermittelt. Die Smp. wurden mit einem Kofler-Block bestimmt; sie sind nicht korrigiert.

Die CH-Analysen führte unser mikroanalytisches Laboratorium (Leitung: Dr. F. Gauschi) aus.

Ausgangsverbindungen. Das verwendete (+)-Pulegon (**2**) war aus einem Handelsprodukt durch fraktionierte Destillation (12 Torr) abgetrennt worden. Es enthielt ca. 3% (+)-Isopulegon [25] als Verunreinigung und zeigte: $[\alpha]_D^{20} = +20,2^\circ$. $R_t = 5,8$ Min.

(-)-cis-Pulegol (**1**) stellte man aus **2** durch Reduktion mit $LiAlH_4$ nach Porsch, Farnow & Winkler [26] her. Smp. 35°; $[\alpha]_D^{20} = -81^\circ$; $R_t = 6,5$ Min.

$\Delta^{4(9)}$ -*p*-Menthen (**3**) fiel bei der sauer ausgeführten Dehydratation von *p*-Menthanol-(8) im Gemisch mit nur schwer entfernbarem $\Delta^{8(9)}$ -*p*-Menthen an und wurde daher ohne Trennung zur Umsetzung gebracht. Dies ist möglich, da letzteres praktisch nicht mit O_2 (Δ_g) reagiert [16].

1. *Photo-Oxygenierung von (-)-cis-Pulegol (1).* – a) *In Methanol mit Rose Bengale.* 7,7 g (0,05 Mol) **1** in 95 ml Methanol wurden zusammen mit 150 mg Rose Bengale in der vorstehend beschriebenen Apparatur bei $\sim 15^\circ$ photo-oxydiert. Die Anfangsgeschwindigkeit der Umsetzung von 45 ml O_2 /Min. fiel nur langsam ab. Nach insgesamt 1140 ml O_2 -Aufnahme war **1** vollständig umgesetzt. Die Lösung wurde in eine eisgekühlte Lösung von 12,5 g Triphenylphosphin in 100 ml Äther getropft, 1 Std. nachgerührt und eingedampft. Aus dem Rückstand destillierte im Kugelrohr bei 90–120°/10⁻² Torr 7,3 g Produkt, dessen quantitative gas-chromatographische Analyse folgende Zusammensetzung ergab:

α) (-)-(1R; 3R)- $\Delta^{4(5)}$ -*p*-Menthen-3,8-diol (**4**); 21% des Gemisches; $R_t = 30,5$ Min.; $[\alpha]_D^{20} = -27,2^\circ$; $n_D^{20} = 1,4872$; $d_4^{20} = 0,9315$. IR. 3300 cm^{-1} (assoz. OH-Valenzschwingung); 812 cm^{-1} (trisubst. Doppelbindung). NMR.: $>CH-CH_3 = 0,98$ ppm (d , $J = 6$ Hz; 3H); $HOC \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ | \\ \diagdown CH_3 \end{array} = 2$ zusammenfallende s bei 1,37 ppm (6H); $HO-\overset{|}{C}-H = 4,95$ ppm (m ; 1H); $-\overset{|}{C}=CH = 5,6$ ppm (m ; 1H). – MS.: M^+ 170 (0); m/e : 153 (41); 137 (17); 123 (17); 109 (27); 97 (34); 82 (36); 67 (37); 55 (36); 43 (100); 41 (55); 27 (20).

Die Oxydation von **4** mit dem CrO_3 -Pyridin-Komplex bei 0° lieferte in 44% Ausbeute das Hydroxyketon **9**, aus dem es sich bei der Behandlung mit $LiAlH_4$ in Diäthyläther als Hauptprodukt wieder zurückbildete.

β) (+)-(1R; 3R; 4S)- Δ^8 -*p*-Menthen-3,4-diol (**5**); 51% des Gemisches; $R_t = 28$ Min.; $[\alpha]_D^{20} = +15,9^\circ$; Smp. 76° (Hexan). IR.: 3400 cm^{-1} (assoz. OH-Valenz, die bei der Verdünnung in CCl_4 -Lösung zugunsten der freien OH-Valenz (3630 cm^{-1}) verschwand); 1640 cm^{-1} , 890 (1835) cm^{-1} (semicyclische Doppelbindung); NMR.: $>CH-CH_3 = 0,94$ ppm (d ; $J = 6$ Hz; 3H); $-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-CH_3 = 1,76$ ppm (s ; 3H); $HOC-\overset{|}{C}-H = 3,68$ ppm (m ; 1H); $>C=C \begin{array}{l} | \\ H \end{array} = 5,02$ ppm und 5,34 ppm

(je 1 *m*; 2H). – MS.: M^+ 170 (2); m/e : 152 (3); 137 (8); 123 (20); 109 (14); 97 (100); 84 (79); 69 (57); 55 (34); 41 (76); 29 (21).

Die katalytische Hydrierung von **5** mit Hilfe von *Raney*-Nickel in Methanol führte unter Aufnahme von 1 Mol-Äqu. H_2 zum bekannten *trans*-(-)-Diol **17** mit Smp. 76°; $[\alpha]_D^{20} = -20^\circ$ (Lit. [17], Smp. 76°; $[\alpha]_D^{20} = -22^\circ$). Das gleiche Diol entstand auch durch Behandlung des Epoxyketons **8** mit $LiAlH_4$ in Diäthyläther als praktisch alleiniges Produkt.

γ) (+)-(*l*R; 3R; 4R)- Δ^8 -*p*-Menthen-3,4-diol (**6**); 12% des Gemisches; $R_t = 17,5$ Min.; $[\alpha]_D^{20} = +13,7^\circ$; Smp. 79° (Hexan). IR.: 3400 cm^{-1} (assoz. OH-Valenz, die bei der Verdünnung in CCl_4 -Lösung nicht verschwand); 1645 cm^{-1} , 890 (1810) cm^{-1} (semicyclische Doppelbindung). – NMR.: $>CH-CH_3 = 0,94$ ppm (*d*; $J = 6$ Hz; 3H); $>C=CCH_3 = 1,76$ ppm (*s*; 3H); $HO\overset{|}{C}-H = 3,65$ ppm (*m*; 1H); $>C=CH_2 = 4,88$ ppm und 5,1 ppm (je 1 *m*; 2H. – MS.: M^+ 170 (7); m/e : 152 (3); Spektrum ist praktisch identisch mit dem der Substanz **5**.

Bei der Hydrierung von **6** mit katalytisch angeregtem H_2 entstand unter Aufnahme von 1 Mol-Äqu. H_2 das bekannte Diol **18** mit Smp. 76°; $[\alpha]_D^{20} = +9,8^\circ$ (Lit. [17]; Smp. 77°).

δ) (-)-*Pulegonepoxid* (**7**); 6% des Gemisches; $R_t = 13,2$ Min.; Smp. 54°; $[\alpha]_D^{20} = -32^\circ$ (Lit. [17]; Smp. 54°).

ϵ) (+)-*Pulegonepoxid* (**8**); 4% des Gemisches; $R_t = 10,5$ Min.; Smp. 59°; $[\alpha]_D^{20} = +45^\circ$ (Lit. [17]; Smp. 59°).

7 und **8** wurden durch IR.-Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. 6% des Destillates bestanden aus bisher nicht untersuchten Nebenprodukten.

b) *In Methylenchlorid mit Hämatoporphyrin*. Eine Lösung von 7,7 g **1** in 95 ml Methylenchlorid und 100 mg Hämatoporphyrin (erhalten durch CH_2Cl_2 -Extraktion aus einem Handelsprodukt der *Fluka*) nahmen unter gleichen Bedingungen 1205 ml O_2 mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 40 ml/Min. auf. Die Aufarbeitung der Oxydationslösung wie vorstehend beschrieben lieferte 6,5 g Gemisch, in dem nach gas-chromatographischer Analyse die Verbindungen **4–8** im Verhältnis 19:58:10:6:7 vorlagen.

c) *In Dimethylformamid mit Rose Bengale*. Die Oxygenierung von 7,7 g **1** in 95 ml Dimethylformamid (statt Methanol) und Gegenwart von 150 mg Rose Bengale unter sonst gleichen Bedingungen führte zur Absorption von 1150 ml O_2 mit einer Anfangsgeschwindigkeit von 22 ml O_2 /Min. und lieferte nach Reduktion die Verbindungen **4–8** in 6,0 g Ausbeute und einem Verhältnis von 20:56:14:5:5.

d) *In Methanol mit Eosin*. 7,7 g **1** wurden in 95 ml Methanol zusammen mit 150 mg Eosin (*Fluka*) unter sonst gleichen Bedingungen photo-oxygeniert. Aufnahme-geschwindigkeit zu Beginn: 30 ml O_2 /Min. Gesamtaufnahme: 1210 ml. Im reduktiv erhaltenen Produktgemisch (6,7 g) wurden **4–8** zu 21:57:13:4:5 nachgewiesen.

2. *Photo-Oxygenierung von (+)-Pulegon (2)*. – a) *in Methanol mit Rose Bengale*. 7,6 g **2** und 150 mg Rose Bengale in 95 ml Methanol nahmen bei der Belichtung unter obigen Bedingungen bei 15° zu Beginn 35 ml O_2 pro Minute auf. Nach Aufnahme von 1125 ml kam die Reaktion zum Stillstand. Die Lösung wurde zur Reduktion unter Eiskühlung portionsweise mit 12,5 g Triphenylphosphin versetzt und über Nacht gerührt. Dann dampfte man das Methanol im Vakuum ab. Aus dem Rückstand destillierten bei 70–80°/10⁻² Torr im Kugelrohr insgesamt 7,4 g Gemisch. Durch präparative Gas-Chromatographie wurden daraus rein erhalten:

α) (-)-(*l*R)-8-Hydroxy- $\Delta^{4(5)}$ -*p*-menthen-3-on (**9**); 69% des Gemisches; $R_t = 13,3$ Min.; $[\alpha]_D^{20} = -69,8^\circ$; $n_D^{20} = 1,4863$; $d_4^{20} = 1,007$. IR.: 3450 cm^{-1} (OH-Valenzschwingung); 1670 cm^{-1} (konj. Carbonylgruppe). – NMR.: $>CH-CH_3 = 1,05$ ppm (*d*; $J = 5$ Hz; 3H); $HO\overset{|}{C}\begin{matrix} CH_3 \\ \diagdown \\ \diagup \\ CH_3 \end{matrix} = 1,3$ ppm (2 zusammenfallende *s* für 6H); $-\overset{|}{C}-OH = 3,68$ ppm (*s*; 1H); $-\overset{||}{C}-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-H = 6,75$ ppm (*m*; 1H). – MS.: M^+ 168 (0.1); m/e : 153 (100); 135 (14); 125 (5); 111 (11); 97 (32); 79 (9); 69 (13); 55 (19); 43 (55).

9 lieferte bei der Behandlung mit $LiAlH_4$ in Diäthyläther das weiter vorn bereits beschriebene Diol **4** ($[\alpha]_D^{20} = -25^\circ$) als Hauptprodukt.

β) (+)-(1R; 4S)-4-Hydroxy-Δ⁸-p-menthen-3-on (**10**); 6% des Gemisches; R_t = 7,5 Min.; [α]_D²⁰ = +216,9°; n_D²⁰ = 1,4750; d₄²⁰ = 1,002. IR.: 3500 cm⁻¹ (OH-Valenzschwingung); 1715 cm⁻¹ (Carbonylabsorption); 895, 1650, 1820 und 3080 cm⁻¹ (Absorptionen der semicyclischen Doppelbindung). – NMR.: >CH–CH₃ = 1,04 ppm (d; J = 5,5 Hz; 3H); –C=C–CH₃ = 1,65 ppm (s; 3H); –C–OH = 3,82 ppm (m; 1H); >C=CH₂ = 4,88 und 5,0 ppm (je 1 m; 2H). – MS.: M⁺ 168 (10); m/e: 150 (15); 135 (12); 125 (36); 111 (29); 97 (83); 81 (37); 69 (93); 55 (44); 43 (85); 41 (100); 27 (29).

Hydroxyketon **10** wurde auch erhalten als wir Epoxid **8** mit Toluolsulfonsäure in Benzol 3 Std. auf 30–35° hielten.

γ) (–)-(1R; 4R)-4-Hydroxy-Δ⁸-p-menthen-3-on (**11**); 12% des Gemisches; R_t = 10,3 Min.; [α]_D²⁰ = –132°; n_D²⁰ = 1,4760; d₄²⁰ = 1,015; Smp. ~20°. IR.: 3500 cm⁻¹ (OH-Valenzschwingung); 895, 1655, 1810 und 3080 cm⁻¹ (semicyclische Doppelbindung); 1725 cm⁻¹ (Carbonylbande). – NMR.: –CH–CH₃ = 0,94 ppm (d; J = 6 Hz; 3H); >C–C–CH₃ = 1,65 ppm (s; 3H); –C–OH = 4,2 ppm (m; 1H); >C=CH₂ = 4,98 (m; 2H). – MS.: M⁺ 168 (18); m/e: 153 (10); Spektrum ist praktisch identisch mit dem von Substanz **10**.

δ) (–)-(1R)-8-Methoxy-Δ⁴⁽⁶⁾-p-menthen-3-on (**12**); 6% des Gemisches; R_t = 7,4 Min.; [α]_D²⁰ = –62,1°; n_D²⁰ = 1,475; d₄²⁰ = 0,9750. IR.: 1670 cm⁻¹ (konj. Carbonylgruppe); 805 cm⁻¹ (trisubstituierte Doppelbindung). – NMR.: >CH–CH₃ = 1,05 ppm (d; J = 5 Hz; 3H); HO–C(CH₃)₂ = 1,29 und 1,30 ppm (je 1 s; 6H); –C–O–CH₃ = 3,12 ppm (s; 3H); –C=C–H = 6,88 ppm (m; 1H). – MS.: M⁺ 182 (0,1); m/e: 162 (95); 150 (55); 135 (49); 125 (12); 107 (21); 91 (14); 69 (28); 83 (100); 55 (12); 43 (40); 29 (10).

Ausser diesen 4 Verbindungen liegen im Destillat mindestens 3 weitere, bisher nicht untersuchte Verbindungen vor, die zusammen ca. 7% ausmachen.

b) In Methanol/Wasser mit Rose Bengale und K₂CO₃. Die Photo-Oxygenierung eines gleich wie vorstehend ausgeführten Ansatzes, jedoch unter Zusatz von 15 ml einer 5-proz. wässrigen K₂CO₃-Lösung, lieferte nach gleicher reduktiver Aufarbeitung 6,0 g Destillat, in dem 64% **9**, 4% **10**, 10% **11** und 7% **12** neben nicht identifizierten Verbindungen (14%) vorlagen.

c) In Methylchlorid mit Hämatoporphyrin. 7,6 g **2** in 95 ml Methylchlorid hat man zusammen mit 150 mg Hämatoporphyrin in obiger Belichtungsapparatur bei 15° photo-oxygeniert. O₂-Aufnahmegeschwindigkeit zu Beginn der Belichtung: 37 ml/Min. Nach Aufnahme von 1200 ml O₂ war **2** vollständig umgesetzt (gas-chromatographische Kontrolle). Dann wurde unter Kühlung mit 12,5 g Triphenylphosphin in 200 ml Äther reduziert und wie vorstehend aufgearbeitet. Das durch Destillation erhaltene Gemisch (7 g) bestand nach gas-chromatographischer Analyse aus 73% **9**, 5% **10**, 12% **11** und 10% unbekanntes, niedriger siedendes Nebenprodukt.

3. (+)-(1R; 4S; 5R)-8-Hydroxy-4,5-epoxy-menthon (**16**). – a) Durch H₂O₂-Epoxydation von **9**: 8,5 g Alkohol **9** wurden in 500 ml Methanol bei Raumtemperatur zusammen mit 6 ml 6N NaOH und 35 ml 30-proz. H₂O₂ gerührt. Nach 2 Tagen zeigte eine Kontrolle vollständigen Umsatz von **9** an. Man neutralisierte mit verd. H₂SO₄ und extrahierte wiederholt mit Petroläther. Nach Eindampfen der vereinigten Auszüge destillierten 7,8 g (85%) praktisch reines Epoxid **16**. Flüssigkeit mit Sdp. ~60°/10⁻¹ Torr; [α]_D²⁰ = +53,1°; n_D²⁰ = 1,4698; d₄²⁰ = 1,074. IR.: 3450 cm⁻¹ (OH-Valenzschwingung); 1720 cm⁻¹ (Carbonylabsorption). – NMR.: >CH–CH₃ = 0,95 ppm (d; J = 7 Hz; 3 H); HO–C(CH₃)₂ = 1,2 und 1,3 ppm (je 1 s; 6H); >C–C–H = 3,05 ppm (m; 1H); –C–OH = 3,65 ppm (m; 1H). – MS.: M⁺ 182 (0,1); m/e: 169 (9); 153 (5); 133 (0,1); 126 (41); 111 (38); 97 (23); 84 (85); 69 (25); 59 (100); 43 (95); 27 (20).

Die stereochemische Zuordnung entsprechend der Formel **16** ergab sich aus dem Verlauf seiner in einer folgenden Arbeit [18] beschriebenen Wharton-Umsetzung, die das zu **4** isomere trans-Diol lieferte.

b) Über die Photo-Hydroperoxide aus **2**. Eine wie unter 2a) vollständig photo-oxygenierte Lösung von 15,2 g **2** in 120 ml Methanol wurde tropfenweise zu einer gut gerührten Mischung

von 25 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in 100 ml Wasser gegeben und 4 Std. lang nachgerührt. Dann zog man mit Petroläther aus und erhielt 8,2 g Gemisch, in dem nach gas-chromatographischer Analyse Epoxyketon **16** zu 40% neben **9** (25%), **10** (10%), **11** (5%) und unbekanntem Verbindungen (20%) vorlag.

4. (+)-8-Hydroxymenthon (**19**). 9 g der Verbindung **9** in 100 ml Äthanol nahmen beim Schütteln mit Raney-Ni in einer H_2 -Atmosphäre glatt 1300 ml H_2 auf. Durch Destillation erhielt man 8,7 g Hydroxyketon **19**, das nach gas-chromatographischer Analyse aus einem Isomerengemisch bestand. Wegen der grossen Neigung zur H_2O -Abspaltung konnte es nicht weiter aufgetrennt werden. Als analytische Daten wurden ermittelt: $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +17,9^\circ$; $n_{\text{D}}^{20} = 1,4626$; $d_4^{20} = 0,9781$. IR.: 3450 cm^{-1} (OH-Valenzschwingung); 1710 cm^{-1} (unkonjugierte Carbonylgruppe). -NMR.: $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3 = 0,92 \text{ ppm}$ (*d*; $J = 6,5 \text{ Hz}$); $\text{HO}-\dot{\text{C}} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} = 1,13 \text{ ppm}$ (2 zusammenfallende *s*); $-\dot{\text{C}}-\text{OH} = 3,48 \text{ ppm}$ (*m*). - MS.: M^+ 170 (0,1); m/e : 155 (2); 139 (2); 123 (0,5); 112 (58); 97 (17); 84 (6); 69 (98); 55 (40); 43 (100); 27 (16).

5. Photo-Oxygenierung von $\Delta^{4(8)}$ -*p*-Menthen (**3**) [16]. 6,8 g **3**, das 2,6 g $\Delta^{8(9)}$ -*p*-Menthen enthielt, wurden unter den gleichen Belichtungsbedingungen in 95 ml Methanol und Gegenwart von 150 mg Rose Bengale photo-oxygeniert. Maximale O_2 -Aufnahmegeschwindigkeit 50 ml/Min. Nach Aufnahme von 1100 ml O_2 war die Reaktion beendet. Man fügte unter Kühlung und Rühren 12,5 g Triphenylphosphin in kleinen Portionen hinzu, rührte 1 Std. und dampfte im Vakuum ein. Aus dem Rückstand destillierten 8 g Gemisch, das nach seiner gas-chromatographischen Analyse neben nicht umgesetztem $\Delta^{8(9)}$ -*p*-Menthen die bekannten *p*-Menthenole **13**, **14** und **15** im Verhältnis 22:32:46 enthielt. In der Reihenfolge ihrer gas-chromatographischen Retentionszeiten wurden erhalten: *trans*- Δ^8 -*p*-Menthen-4-ol (**15**); Pik 1: $n_{\text{D}}^{20} = 1,4760$; $d_4^{20} = 0,9326$ (Lit. [16]: $n_{\text{D}}^{20} = 1,4758$; $d_4^{20} = 0,9259$). Δ^3 -*p*-Menthen-8-ol (**13**); Pik 2: $n_{\text{D}}^{20} = 1,4758$; $d_4^{20} = 0,9308$ (Lit. [27]: $n_{\text{D}}^{20} = 1,4756$). *cis*- Δ^8 -*p*-Menthen-4-ol (**14**); Pik 3: $n_{\text{D}}^{20} = 1,4783$; $d_4^{20} = 0,9310$ (Lit. [16]: $n_{\text{D}}^{20} = 1,4792$; $d_4^{20} = 0,9348$).

Ihre Identifizierung geschah in allen Fällen durch Spektrenvergleich mit denen der authentischen Verbindungen.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. O. Schenck, *Angew. Chem.* **69**, 579 (1957).
- [2] a) K. Gollnick & G. O. Schenck, *Pure appl. Chemistry* **9**, 507 (1964); b) K. Gollnick, *Advances Photochemistry* **6**, 1 (1968).
- [3] C. S. Foote, *Accounts chem. Res.* **1**, 104 (1968).
- [4] G. O. Schenck & K. Gollnick, *Forsch.-Ber. Land Nordrhein-Westfalen* Nr. 1256 (1963).
- [5] K. Gollnick, T. Franken, G. Schade & G. Dörhöfer, *Annals New York Acad. Sci.* **171**, 89 (1970).
- [6] W. Eisfeld, Dissertation Univ. Göttingen 1965, zitiert in [2b].
- [7] A. Nickon & W. L. Mendelson, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1894 (1963).
- [8] A. Nickon & W. L. Mendelson, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 3921 (1965).
- [9] D. R. Kearns, R. A. Hollins, A. U. Khan, R. V. Chambers & P. Radlick, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5455 (1967); D. R. Kearns, R. A. Hollins, A. U. Khan & P. Radlick, *ibid.* **89**, 5456 (1967).
- [10] C. S. Foote & S. Y. Wong, Symposium of Liquid Phase Oxidation, *Am. chem. Soc. Minneapolis*, April 13, 1969, A 93.
- [11] A. Nickon & W. L. Mendelson, *Canad. J. Chemistry* **43**, 1419 (1965).
- [12] a) H. Takeshita, T. Sato, T. Muroi & S. Ito, *Tetrahedron Letters* 1969, 3095; b) S. Ito, H. Takeshita & M. Hisama, *ibid.* 1971, 1181.
- [13] S. Ito, H. Takeshita, T. Muroi, M. Ito & K. Abe, *Tetrahedron Letters* 1969, 3091; G. Ohloff, H. Strickler, B. Willhalm, B. Bohrer & M. Hinder, *Helv.* **53**, 623 (1970).
- [14] K. H. Schulte-Elte, Dissertation Univ. Göttingen, 1961.
- [15] G. O. Schenck & K. H. Schulte-Elte, *Liebigs Ann. Chem.* **618**, 185 (1958); K. R. Kopecky & H. J. Reich, *Canad. J. Chemistry* **43**, 2265 (1965).
- [16] E. Klein & W. Rohahn, *Tetrahedron* **21**, 2173 (1965).
- [17] J. Katsuhara, *J. org. Chemistry* **32**, 797 (1967).
- [18] W. Skorianetz, H. Giger & G. Ohloff, *Helv.* **54**, 1797 (1971).

- [19] C. S. Foote & J. W. P. Lin, *Tetrahedron Letters* 1968, 3167; P. D. Bartlett & A. P. Schaap, *J. Amer. chem. Soc.* 92, 3223 (1970); S. Mazur & C. S. Foote, *ibid.* 92, 3225 (1970).
 [20] A. G. Schultz & R. H. Schlesinger, *Tetrahedron Letters* 1970, 2731.
 [21] D. B. Sharp, Abstracts, 138th Meeting Amer. chem. Soc., New York, Sept. 1960, p. 79.
 [22] W. Fenical, D. R. Kearns & P. Radlick, *J. Amer. chem. Soc.* 91, 7771 (1969).
 [23] G. O. Schenck, in A. Schönberg, «Präparative organ. Photochemie», S. 210, Springer-Verlag, Berlin 1958.
 [24] K. H. Schulte-Elte & G. Ohloff, *Helv.* 51, 494 (1968).
 [25] G. Ohloff, J. Osiecki & C. Djerassi, *Chem. Ber.* 95, 1400 (1962).
 [26] F. Porsch, H. Farnow & H. Winkler, *Dragoco Rept.* 4, 75 (1964).
 [27] E. H. Eschinasi, *J. org. Chemistry* 35, 2010 (1970).

200. Über die flüchtigen Anteile der Ananas

von Regula Näf-Müller und B. Willhalm

Firmenich & Cie., Laboratoire de Recherches, Genève

Herrn Dr. Roger Firmenich zum 65. Geburtstag gewidmet

(2. IX. 71)

Summary. A gas chromatographic investigation of the volatile part of a pineapple concentrate led to the identification of 59 substances, 35 of which were not previously found in pineapple. The identifications and syntheses of some esters (Δ^3 - and Δ^4 -unsaturated, β -hydroxy, β -acetoxy, and δ -acetoxy) and of a new sulfur compound are given.

Seit 1945 fand das Aroma der Ananas bei den verschiedensten Arbeitsgruppen reges Interesse [1–7], wobei die Resultate von Silverstein *et al.* [3] [4] [6], die kürzlich von Flath *et al.* [7] noch ergänzt wurden, am ausführlichsten sind.

Wir haben einen frisch hergestellten Ananas-Extrakt untersucht und dabei hauptsächlich Gas-Chromatographie in Direktkopplung mit Massenspektrometrie und in seltenen Fällen auch NMR.-Spektroskopie angewendet. Zur Identifizierung der Pike verglichen wir deren Massenspektren und Retentionszeiten mit denjenigen von Referenzsubstanzen, die teils in unserer Sammlung vorhanden waren, teils auf Grund von Massenspektren-Hypothesen synthetisiert wurden. Es konnten so 59 Substanzen, wovon unseres Wissens 35 erstmals in der Ananas, identifiziert werden (vgl. Tabelle).

Die Identifikation der Δ^3 - und Δ^4 -ungesättigten Ester und der Hydroxy- und Acetoxy-ester wird im folgenden eingehend besprochen.

Der *cis*-4-Decensäure-äthylester wurde schon von Jennings *et al.* [8] aus der Birne isoliert, während ein *cis*-Octensäure-methylester mit unbekannter Doppelbindungsstellung (Δ^4 ?) von Silverstein *et al.* [6] in der Ananas gefunden wurde.

Die *trans*-3-Hexensäure- und *trans*-3-Octensäure-ester waren durch Veresterung der käuflichen Säuren¹⁾ zugänglich. Die *cis*-4-Octensäure- und *cis*-4-Decensäure-ester wurden durch Addition von Lithium-di-*cis*-1-alkenylcupraten an Acrylsäure-ester hergestellt [9]. Da unter den angewendeten gas-chromatographischen Bedingungen solche *cis-trans*-Isomeren aufgetrennt werden²⁾, konnte die Geometrie der

¹⁾ Koch-Light Laboratories, Colburn, Bucks, England.

²⁾ Gas-chromatographische Trennung von stellungs- und konformationsisomeren Hexensäure-methylestern vgl. [10].