

- [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].

Identifizierte Verbindungen

Molekulargewicht	Substanz	Bereits in Ananas nachgewiesen von	Intensivste Massenpeaks der von uns neu nachgewiesenen Verbindungen
	<i>Aldehyde</i>		
58	Propanal		29 (100), 58 (64)
100	Hexanal		41 (100), 44 (98), 29 (93), 43 (88)
106	Benzaldehyd		77 (100), 106 (90), 105 (89), 51 (57)
	<i>Ketone</i>		
100	2-Hexanon		43 (100), 58 (52), 29 (20), 27 (15)
100	3-Hexanon		43 (100), 57 (76), 29 (67), 27 (66)
152	Campher		95 (100), 81 (76), 108 (60), 69 (37)
	<i>Alkohole</i>		
102	2-Hexanol		45 (100), 43 (22), 27 (19), 41 (16)
102	3-Hexanol		59 (100), 55 (78), 73 (51), 31 (27)
102	2-Methyl-2-pentanol		59 (100), 45 (35), 87 (22), 43 (16), 31 (13)
102	3-Methyl-3-pentanol		73 (100), 55 (66), 43 (25), 87 (10), 29 (9)
102	2,3-Dimethyl-2-butanol		59 (100), 87 (22), 31 (19), 41 (18), 69 (13)
154	Linalool	[7]	
154	α -Terpineol	[7]	
154	1-Menthen-4-ol	[7]	
170	Linalooloxid (furanoid)	[6]	
222	γ -Eudesmol		189 (100), 204 (87), 161 (70), 59 (55), 133 (37)
	<i>Gesättigte Ester</i>		
116	Valeriansäure-methylester	[1]	
130	Capronsäure-methylester	[1]	
144	Capronsäure-äthylester	[1]	
144	Heptansäure-methylester	[7]	
158	Octansäure-methylester	[2]	
172	Octansäure-äthylester	[2]	
172	Nonansäure-methylester		74 (100), 87 (46), 43 (22), 41 (18)
186	Nonansäure-äthylester		88 (100), 101 (39), 29 (29), 43 (27)
186	Decansäure-methylester		74 (100), 87 (37), 43 (29), 41 (20)
200	Decansäure-äthylester		88 (100), 101 (40), 73 (20), 155 (16)
116	α -Methylbuttersäure-methylester	[7]	
132	Malonsäure-dimethylester	[6]	
	<i>Ungesättigte Ester</i>		
86	Acrylsäure-methylester		55 (100), 27 (34), 85 (15), 68 (2)
100	Acrylsäure-äthylester	[1]	
128	<i>trans</i> -3-Hexensäure-methylester	[7]	
142	<i>trans</i> -3-Hexensäure-äthylester		41 (100), 69 (90), 29 (89), 55 (26)
156	<i>trans</i> -3-Octensäure-methylester		55 (100), 74 (75), 59 (68), 82 (61)
170	<i>trans</i> -3-Octensäure-äthylester		55 (100), 29 (64), 41 (42), 82 (40)
156	<i>cis</i> -4-Octensäure-methylester	[6] (?)	74 (100), 55 (81), 82 (64), 41 (62)
170	<i>cis</i> -4-Octensäure-äthylester		55 (100), 82 (69), 88 (66), 41 (64), 29 (69), 96 (46), 124 (41)
184	<i>cis</i> -4-Decensäure-methylester		74 (100), 41 (68), 55 (67), 110 (54), 69 (52)
198	<i>cis</i> -4-Decensäure-äthylester		88 (100), 110 (93), 55 (93), 69 (91), 41 (90), 84 (53), 125 (46)

Molekular- gewicht	Substanz	Bereits in Ananas nach- gewiesen von	Intensivste Massenpiks der von uns neu nachgewiesenen Verbindungen
	<i>β-Hydroxy-ester</i>		
146	<i>β</i> -Hydroxycapronsäure-methylester	[6]	
160	<i>β</i> -Hydroxycapronsäure-äthylester	[6]	
174	<i>β</i> -Hydroxyoctansäure-methylester		103 (100), 43 (80), 71 (55), 74 (50)
	<i>β-Acetoxy-ester</i>		
188	<i>β</i> -Acetoxycapronsäure-methylester	[6]	
202	<i>β</i> -Acetoxycapronsäure-äthylester	[6]	
216	<i>β</i> -Acetoxyoctansäure-methylester		43 (100), 55 (14), 103 (13), 74 (10), 125 (9), 173 (9), 82 (8)
	<i>δ-Acetoxy-ester</i>		
188	<i>δ</i> -Acetoxycapronsäure-methylester		43 (100), 74 (27), 115 (18), 69 (18)
202	<i>δ</i> -Acetoxycapronsäure-äthylester		43 (100), 115 (29), 29 (26), 88 (22)
216	<i>δ</i> -Acetoxyoctansäure-methylester		43 (100), 131 (35), 74 (16), 99 (15)
230	<i>δ</i> -Acetoxyoctansäure-äthylester		43 (100), 145 (26), 99 (24), 88 (19)
	<i>Lactone</i>		
114	<i>γ</i> -Caprolacton	[4]	
142	<i>γ</i> -Octalacton	[6]	
142	<i>δ</i> -Octalacton	[6]	
156	<i>γ</i> -Nonalacton		85 (100), 29 (23), 56 (12), 43 (11)
198	<i>γ</i> -Dodecalacton		85 (100), 29 (22), 41 (16), 55 (14)
254	<i>γ</i> -Palmitolacton		85 (100), 43 (44), 55 (44), 69 (36)
	<i>Schwefelhaltige Verbindungen</i>		
48	Methylmercaptan		47 (100), 48 (75), 45 (61), 46 (14)
94	Dimethyldisulfid		94 (100), 79 (56), 45 (40), 46 (26)
120	Methylthio-essigsäure-methylester		61 (100), 43 (40), 74 (39), 27 (38), 45 (35), 120 (31)
134	<i>β</i> -Methylthio-propionsäure- methylester	[1]	
148	<i>β</i> -Methylthio-propionsäure- äthylester	[2]	

gungen solche *cis-trans*-Isomeren aufgetrennt werden²⁾, konnte die Geometrie der Doppelbindung durch die Retentionszeiten festgelegt werden. Wir geben hier die Massenspektren der *trans*-3- und *cis*-4-Octensäure-methylester sowie des *cis*-4-Decensäure-methylesters wieder³⁾ 4) (Fig. 1–3).

Als charakteristische Fragmente findet man die Produkte der *McLafferty*-Umlagerung nach vorausgegangener Doppelbindungsverschiebung: *m/e* 74 und *m/e* 82 resp. 110 für die C₈- resp. C₁₀-Säureester (vgl. Schema 1).

Der *β*-Hydroxy-octansäure-methylester wurde durch eine *Reformatszky*-Reaktion (in Anlehnung an [12]) aus Hexanal und *α*-Bromessigsäure-methylester hergestellt; anschliessende Behandlung mit Acetanhydrid/Pyridin gab das Acetoxy-Derivat. Das Massenspektrum des an der Hydroxylgruppe deuterierten Esters führte zu interes-

³⁾ Die Massenspektren des *cis*-4-Octen- und Decensäure-äthylester finden sich in [8].

⁴⁾ Massenspektrometrische Untersuchung von ungesättigten stellungs- und konfigurationsisomeren Fettsäure-methylestern siehe [11].

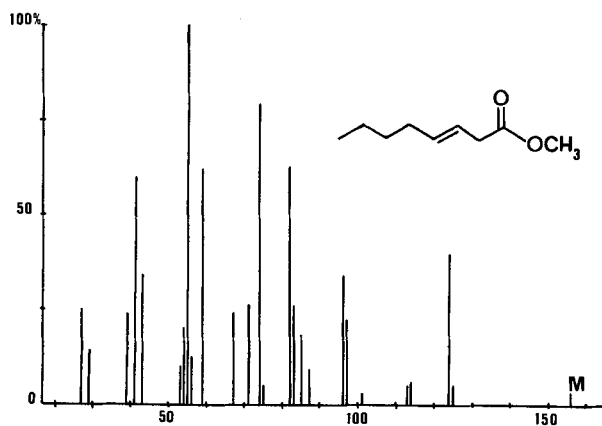


Fig. 1. Massenspektrum von trans-3-Octensäure-methylester

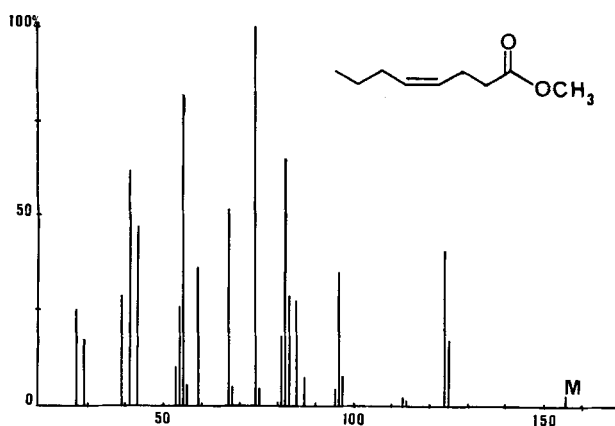


Fig. 2. Massenspektrum von cis-4-Octensäure-methylester

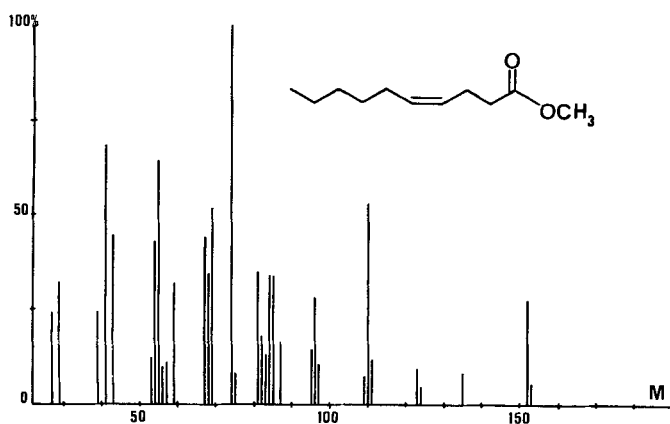
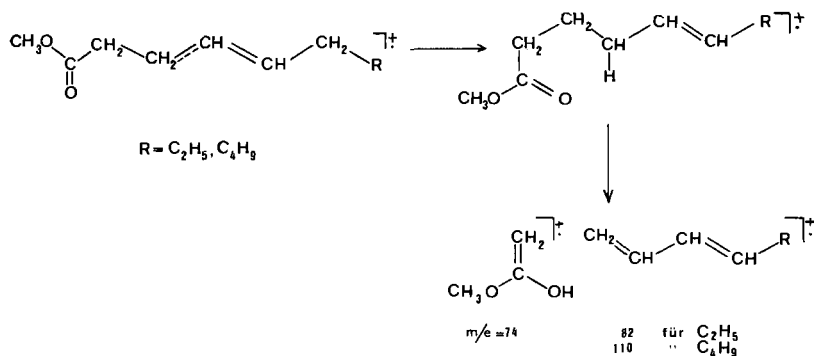
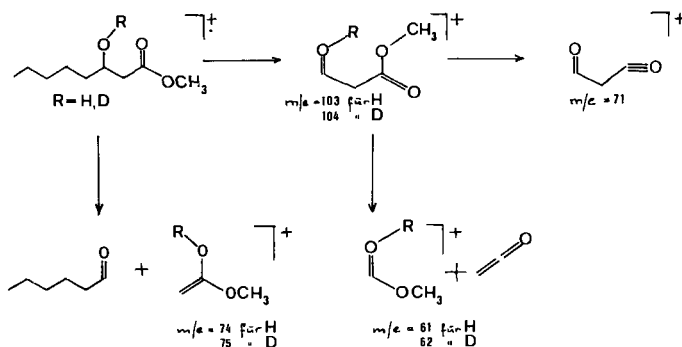


Fig. 3. Massenspektrum von cis-4-Decensäure-methylester

Schema 1. Fragmentierungsmechanismus von Δ^3 - und Δ^4 -ungesättigten Estern im Massenspektrometer

santen Folgerungen über den Fragmentierungsmechanismus: Die *McLafferty*-Umlagerung erfolgt hauptsächlich über den γ -Wasserstoff- resp. Deuteriumkern am Alkohol (m/e 75 für $R = D$) und nur zu ca. 25% über den üblichen γ -Wasserstoff am C-4. Das Fragment 71 muss aus Fragment 103 resp. 104 durch Abspaltung von Methanol aus der Estergruppe und der Alkoholgruppe entstehen, da m/e 72 praktisch fehlt. Weiter findet Ketenabsplattung aus dem Fragment 103 resp. 104 heraus statt, die zu Fragment 61 resp. 62 führt (vgl. Schema 2).

Schema 2. Fragmentierungsmechanismus von β -Hydroxyoctansäure-methylester und β -Deuterioxyoctansäure-methylester im Massenspektrometer

Die δ -Acetoxycapronsäure- und δ -Acetoxyoctansäure-methylester wurden anhand ihrer NMR.-Spektren identifiziert, die, vor allem beim Capronsäure-Derivat, die Stellung der Acetoxygruppe eindeutig feststellen liessen (Dublett bei 1,2 ppm); auch die Form des Signals bei 2,25 ppm zeigt klare Abweichungen von der des γ -Acetoxyesters. Sie wurden aus den δ -Lactonen durch basische Hydrolyse, darauffolgende Veresterung mit Diazomethan und Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin hergestellt. Die entsprechenden Äthyl-ester konnten auf Grund frappanter Analogien der Massenspektren identifiziert werden (s. Fig. 4–7); auf eine Synthese wurde daher verzichtet.

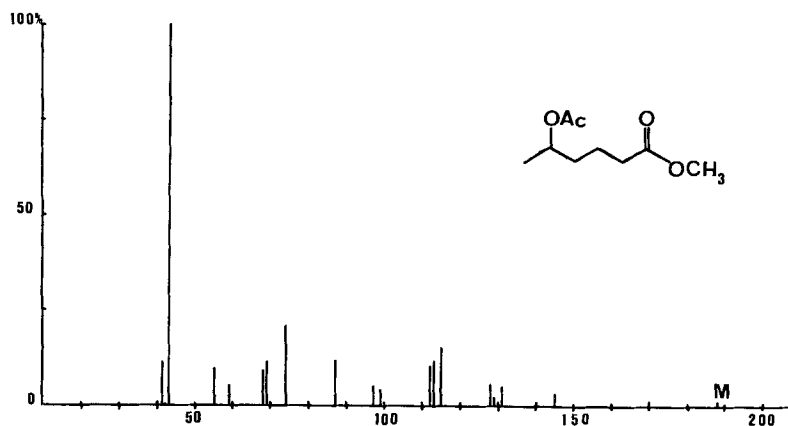


Fig. 4. Massenspektrum von δ -Acetoxycapronsäure-methylester

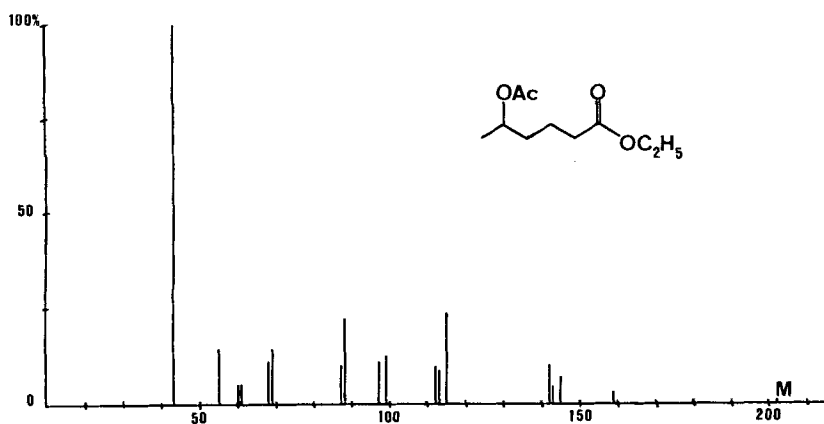


Fig. 5. Massenspektrum von δ -Acetoxycapronsäure-äthylester

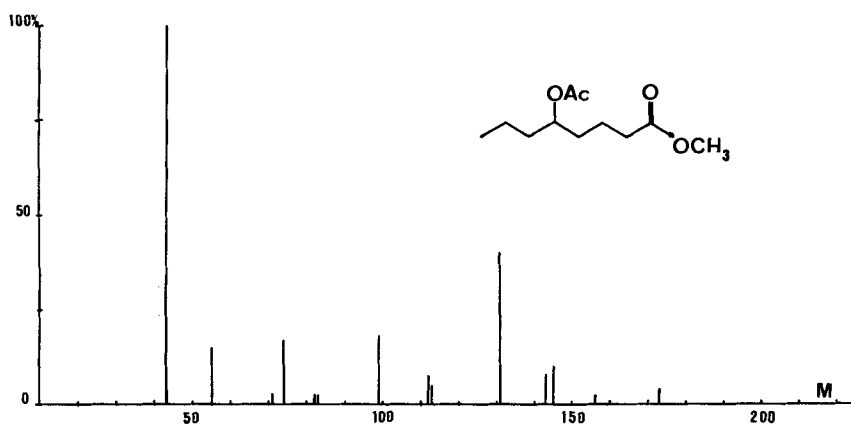


Fig. 6. Massenspektrum von δ -Acetooctansäure-methylester

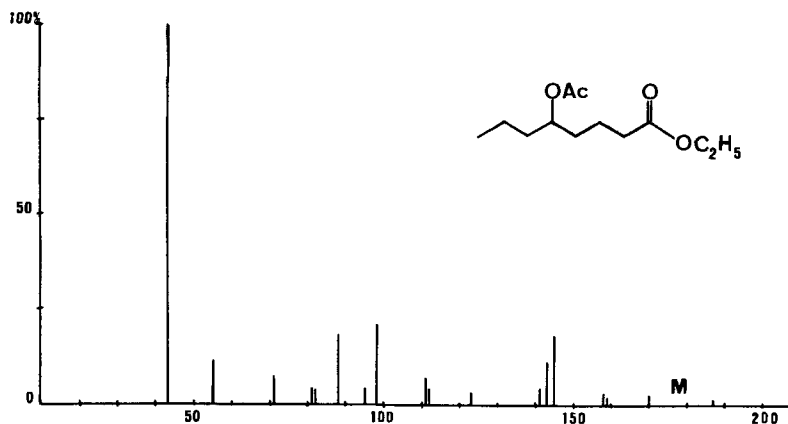


Fig. 7. Massenspektrum von δ -Acetoxyoctansäure-äthylester

Den Methylthio-essigsäure-methylester stellten wir durch Methylierung des Mercapto-essigsäure-methylesters mit Methylbromid und Natriumhydrid dar. Das Massenspektrum zeigt den Basispeak m/e 61 für CH_2SCH_3 , den Acetylpik 43 und die für schwefelhaltige Verbindungen typischen Fragmente m/e 45, 46, 47.

Experimenteller Teil

(Analytischer Teil unter Mitarbeit von C. Vanrietvelde)

1. *Allgemeines.* – 1.1. *Gas-chromatographische Bedingungen:* Analytischer Teil: a) Modell *Perkin-Elmer* 226, Kolonne 200 feet/0,02 inch UCON LB 550 X, Temp. 60–150°, $\Delta t = 3,12^\circ/\text{Min.}$, Injektionstemp. 280°, Gasdruck 5 psi., b) *Carlo Erba* GI 450, Glaskapillarkolonne nach *Grob* [13], UCON HB 5100, 20 m/0,37 mm, Temp. 70–170°, $\Delta t = 2,0^\circ/\text{Min.}$, Injektionstemp. 220°, Gasdruck 0,5–5 psi. Synthetischer Teil: *Perkin-Elmer* 881, Kolonne 2,50 m/4 mm, 5% Carbowax 20 M auf Chromosorb W.

1.2. *Massenspektrometer, direkt mit dem Gas-Chromatographen gekoppelt;* *Atlas* CH 4 B, Separatortemp. 250°, Ionenquellen-Temp. 250°, Elektronen-Energie 70 eV. Totalionenstrom-Messung mit Druckmessionenquelle, Elektronen-Energie 17,5 eV. Es wird jeweils nur das stärkste Signal einer Signalgruppe in Masseneinheiten angegeben. Die Zahlen in Klammern bedeuten relative Intensität in %.

1.3. *Kernresonanz-Spektren:* auf *Varian* A 60, CCl_4 als Lösungsmittel, Tetramethylsilan (= 0 ppm) als interner Standard; Zuordnung, ppm in δ -Einheiten (Anzahl H-Kerne, Multiplizität, s = Singlett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quadruplett, m = Multipllett).

1.4. *Hexan:* Waschen mit Schwefelsäure, neutralwaschen, rühren über Calciumoxid, trocknen mit Calciumchlorid und sehr langsame Destillation über eine mit Glasschrauben gefüllte Kolonne.

2. *Herstellung des Extraktes:* Als Ausgangsmaterial dienten 15 frische, reife Früchte der Elfenbeinküste (reif im Februar). Sämtliche Operationen wurden unter Argonschutz ausgeführt. Nach Entfernung der Schale wurde das Fleisch zerkleinert und im Mixer puriert. Dieses Purée (16,1 kg) wurde unverzüglich in eine Wasserdampfdestillations-Einrichtung eingeführt, in der das zuvor entgaste dest. Wasser (9 l) unter Ausschluss von Sauerstoff schon zum Sieden erhitzt war. Gleichzeitig tropfte Hexan (6 l) hinzu, so dass eine Dampfphase, die Wasser, Hexan und die dampf-flüchtigen Bestandteile der Ananas enthielt, in einen kräftigen Kühler aufstieg; so erreichten wir während der Kondensation der Dämpfe gleichzeitig eine Extraktion. Nach Abtrennen und Trocknen der leichteren, die Aromakomponenten enthaltende Hexanphase wurde diese in einer mit Glasschrauben gefüllten *Craig*-Apparatur auf 0,2% des ursprünglichen Volumens eingengt.

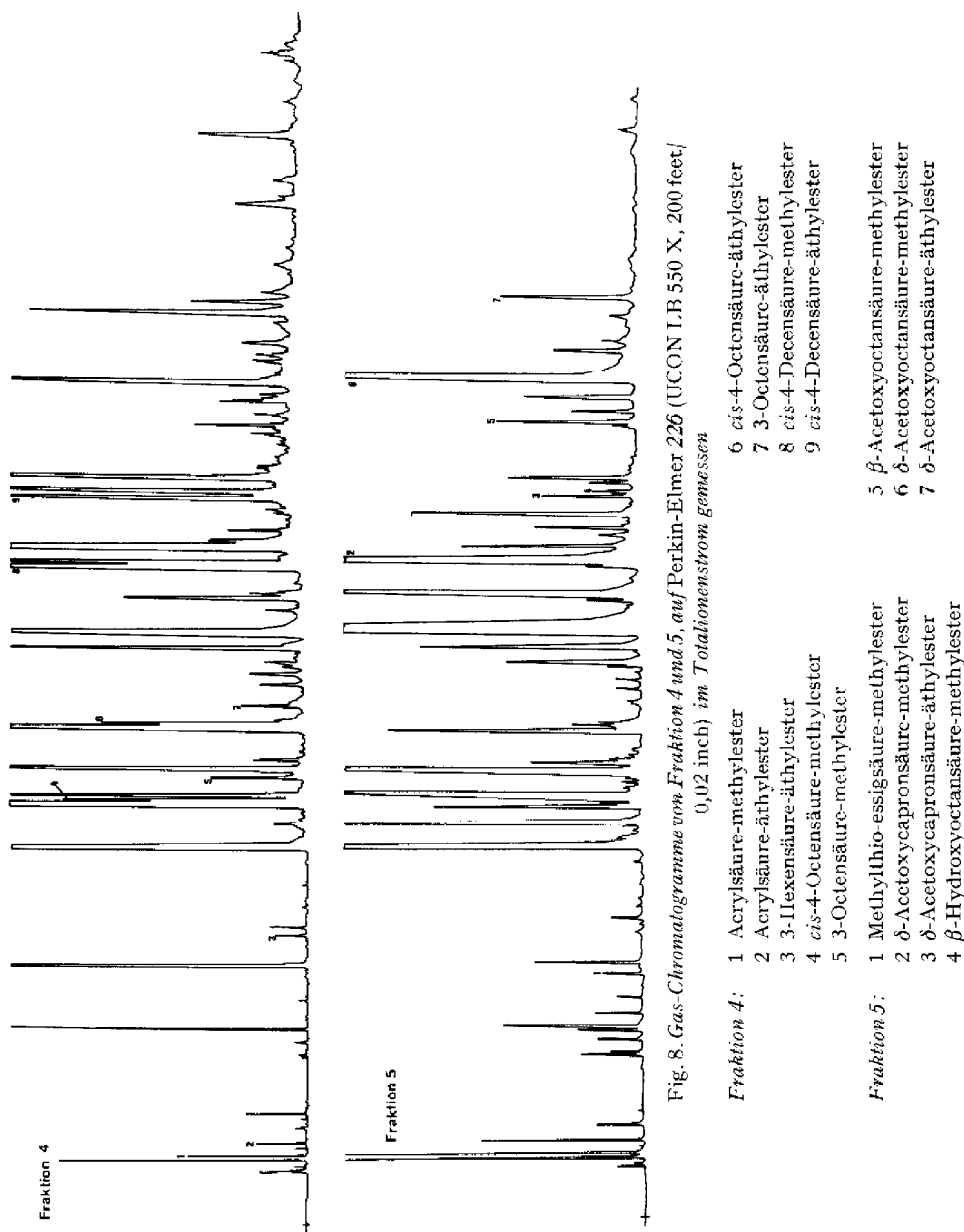


Fig. 8. Gas-Chromatogramme von Fraktion 4 und 5, auf Perkin-Elmer 226 (UCON LB 550 X, 200 feet/

Das Konzentrat wurde durch Anblasen mit Argon von restlichem Hexan befreit und durch eine Falle in flüssigem Stickstoff auf Atomverluste kontrolliert. Die Ausbeute an Extrakt, bezogen auf die frischen, ungeschälten Früchte, betrug 0,0113 %.

3. *Trennungsgang*: 150 mg dieses Extraktes wurde auf trockenem Silicagel nach [14] chromatographiert: Ein 20 cm langes Teflonrohr von 2 cm Durchmesser wurde mit 8 g mit 25% Wasser desaktiviertem Silicagel gestopft. Nach Auftragen der Substanz wurde die Säule, mit der Substanz am unteren Ende, senkrecht in ein Bad von Petroläther (30–50°) gestellt und das Lösungsmittel

bis an das obere Ende hinaufsteigen gelassen. Dann wurde die Säule in fünf gleiche Teile zerschnitten, das nasse Silicagel aus den einzelnen Segmenten herausgekratzt und mit viel Äther extrahiert. Der Äther wurde wie oben im Argonstrom weggetrieben. So erhielten wir: Fraktion 1 26,2 mg; Fraktion 2 + 3 5,3 mg; Fraktion 4 13,4 mg; Fraktion 5 64,6 mg; total 109,5 mg.

Diese Fraktionen spritzten wir in den mit dem Massenspektrometer direkt gekoppelten Gas-Chromatographen ein. Alle Fraktionen wurden auf einer Metallkapillarkolonne aufgetrennt, Fraktion 5 zusätzlich auf einer Glaskapillarkolonne nach *Grob* [13], wodurch die schwerflüchtigen γ -Nona-, γ -Dodeca- und γ -Palmitolactone und das γ -Eudesmol identifiziert werden konnten.

Die Fraktionen 1, 2 und 3 wiesen eine Vielzahl von Sesquiterpenkohlenwasserstoffen (MG.: 202/204) auf und wurden nicht näher untersucht. Fraktion 4 enthielt in kleinen Mengen die ungesättigten Ester, Schwefelverbindungen und als Hauptmenge die gesättigten Ester. Fraktion 5 enthielt nochmals Schwefelverbindungen, die Hydroxy- und Acetoxy-ester sowie die Lactone und Alkohole.

Ein weiterer, auf gleiche Weise hergestellter Extrakt, der die gleichen Produkte zeigte (Massenspektren, Retentionszeit), wurde zum Auffangen von NMR.-Proben verwendet.

4. Herstellung der Referenzsubstanzen

4.1. β -Hydroxyoctansäure-methylester: 4,57 g (0,07 Mol) Zinkspäne wurden mit 10 ml absoluten Äther überdeckt und unter gutem Rühren langsam mit einem Gemisch von 7 g (0,07 Mol) Hexanal und 7,65 g (0,05 Mol) α -Bromessigsäure-methylester in 60 ml abs. Äther versetzt. Nach 1 Std. Kochen unter Rückfluss wurde das Gemisch auf Eis gegossen, durch Filtration von den anorganischen Rückständen befreit, neutral gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$) und eingedampft. Destillation bei 107–108°/11 Torr gab 3 g (34,4% d. Th.) Hydroxyester. MS.: M^+ : 174 (0,1); m/e : 156 (1), 147 (1), 125 (6), 113 (1), 103 (100), 83 (14), 75 (50), 71 (55), 61 (27), 59 (27), 43 (80), 29 (17).

Der Hydroxy-ester mit deuteriertem alkoholischen Hydroxyl (Deuterierungsgrad = 70%) wurde im Massenspektrometer selbst hergestellt durch gleichzeitigen Einlass von β -Hydroxyoctansäure-methylester und schwerem Wasser. MS.: M^+ : 175 (0,1); m/e : 156 (1), 141 (1), 126 (4), 125 (4), 114 (1), 113 (1), 104 (100), 103 (36), 84 (6), 83 (13), 75 (45), 74 (24), 72 (14), 71 (60), 62 (30), 61 (9), 59 (20), 43 (74), 29 (24).

4.2. β -Acetoxyoctansäure-methylester: 3 g Hydroxyester, 9 ml wasserfreies Acetanhydrid und 9 ml Pyridin wurden 3 Std. auf 100° erhitzt. Nach Abdestillieren der überschüssigen Reagentien bei 1 Torr wurde der Rückstand in Äther aufgenommen, schnell mit 1 N Schwefelsäure, 1 N Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingeengt und destilliert: 1,86 g (50%), Sdp. 89–90°/0,01 Torr. MS.: M^+ : 216 (0); m/e : 173 (9), 125 (9), 103 (13), 82 (8), 74 (10), 59 (7), 55 (14), 43 (100).

4.3. trans-3-Octensäure-methylester: trans-3-Octensäure wurde in abs. Äther gelöst und durch Zutropfen von ätherischer Diazomethanlösung verestert. Ester: Sdp. 70–73°/11 Torr. MS.: M^+ : 156 (4); m/e : 141 (1), 124 (37), 114 (6), 96 (32), 82 (61), 75 (75), 67 (26), 59 (68), 55 (100), 41 (57), 27 (23). NMR.: CH_3 1,0 (3, t); CH_2CH_2 1,3 (4, m); $CH_2-CH=$ 2,0 (2, m); CH_2CO 2,9 (2, δ); OCH_3 3,6 (3, s); $CH=CH$ 5,45 (2, m).

4.4. trans-3-Hexensäure-äthylester: Zu 5 g 3-Hexensäure in 3 g abs. Äthanol und 70 ml abs. Äther wurde bei 25° unter Rühren langsam eine Lösung von 8 g Dicyclohexylcarbodiimid in 30 ml abs. Äther getropft. Nach 3stündigem Rühren wurde filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet ($MgSO_4$) und eingedampft. Ester: Sdp. 63–65°/11 Torr. MS.: M^+ : 142 (22); m/e : 114 (2), 97 (20), 88 (15), 69 (90), 60 (6), 55 (26), 41 (100), 29 (89). NMR.: CH_3 1,0 (3, t); $O-CH_2-CH_3$ 1,2 (3, t); $CH_2-CH=$ 2,0 (2, m); CH_2CO 2,95 (2, δ); $O-CH_2-CH_3$ 4,0 (2, q); $CH=CH$ 5,5 (2, m).

4.5. trans-3-Octensäure-äthylester: Gleiche Darstellungsmethode. Sdp. 80–89°/11 Torr (Kugelfrohr). MS.: M^+ : 170 (3); m/e : 141 (1), 124 (19), 113 (1), 97 (30), 88 (25), 82 (40), 67 (24), 55 (100), 41 (42), 29 (64). NMR.: CH_3 0,9 (3, t); OCH_2-CH_3 1,2 (3, t); CH_2CH_2 1,4 (4, m); $CH_2-CH=$ 2,0 (2, m); CH_2CO 2,9 (2, δ); $O-CH_2-CH_3$ 4,0 (2, q); $CH=CH$ 5,45 (2, m).

4.6. cis-4-Octensäure-äthylester und cis-4-Decensäure-äthylester: Siehe *Näf & Degen* [9], die für uns die Synthesen ausführten.

4.7. cis-4-Octensäure-methylester: 85 mg cis-4-Octensäure-äthylester in 10 ml abs. Methanol und katalytische Mengen Natrium wurden 18 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdampfen von $\frac{2}{3}$ des Lösungsmittels wurde das Gemisch auf Eis gegossen, mit Äther extrahiert, getrocknet und

eingengt. Destillation im Kugelrohr (Sdp. 90°/11 Torr) gab 62 mg (80%) Methylester. MS.: M^+ : 156 (2); m/e : 124 (41), 96 (34), 85 (20), 82 (64), 74 (100), 67 (51), 55 (81), 41 (62), 27 (25). NMR.: CH_3 0,9 (3, *t*); CH_2 1,4 (2, *m*); $\text{CH}_2\text{-CH=}$ 2,0 (2, *m*); $=\text{CH-CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ 2,3 (4, *m*); OCH_3 3,6 (3, *s*); CH=CH 5,3 (2, *m*). IR.: (in Substanz) 3010 ($=\text{CH}$), 1740 (C=O), 720 (C=C , *cis*) cm^{-1} , Abwesenheit der *trans*-Bande bei 960 cm^{-1} .

4.8. *cis-4-Decensäure-methylester*: Durch Umesterung des Äthylesters wie oben beschrieben. Sdp. 110°/11 Torr (Kugelrohr). MS.: M^+ : 184 (3); m/e : 152 (25), 141 (3), 135 (7), 123 (10), 110 (55), 96 (27), 85 (33), 81 (35), 74 (100), 69 (50), 59 (33), 55 (65), 41 (73), 29 (33). NMR.: CH_3 0,9 (3, *t*); $(-\text{CH}_2-)_3$ 1,3 (6, *m*); $\text{CH}_2\text{-CH=}$ 2,0 (2, *m*); $=\text{CH-CH}_2\text{CH}_2\text{CO}$ 2,25 (4, *m*); OCH_3 3,6 (3, *s*); CH=CH 5,3 (2, *m*). IR.: (in Substanz) 3010 ($=\text{CH}$), 1740 (C=O), 720 (C=C , *cis*) cm^{-1} , Abwesenheit der *trans*-Bande bei 960 cm^{-1} .

4.9. *δ -Acetoxycapronsäure-methylester und δ -Acetoxyoctansäure-methylester*: Ein Gemisch von 0,5 g δ -Caprolacton bzw. δ -Octalacton und 3 ml 1 N Natronlauge wurde 2 Std. auf 80° erhitzt, abgekühlt und durch schnelles Waschen mit Äther von überschüssigem Lacton befreit. Die Wasserphase wurde bei 0° sorgfältig mit verdünnter Essigsäure auf pH 5 gestellt und mit Äther extrahiert. Nach Trocknen (MgSO_4) wurde der Ätherextrakt auf die Hälfte eingengt und mit ätherischer Diazomethanlösung bis zu bleibender Gelbfärbung versetzt. Nach Abdampfen des Äthers bei 25° wurde der Rückstand mit 5 ml Acetanhydrid und 5 ml Pyridin 2 Std. auf 90° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in beiden Fällen direkt durch Gas-Chromatographie aufgearbeitet.

4.9.1. *δ -Acetoxycapronsäure-methylester*: MS.: M^+ : 188 (0); m/e : 173 (0,5), 145 (4), 128 (8), 115 (18), 97 (11), 87 (15), 74 (27), 69 (18), 59 (11), 55 (16), 43 (100). NMR.: CH_3 1,2 (3, *d*); CH_2CH_2 1,6 (4, *m*); OCOCH_3 1,95 (3, *s*); CH_2CO 2,25 (2, *t*); OCH_3 3,6 (3, *s*); HC-OAc 4,8 (1, *m*).

4.9.2. *δ -Acetoxyoctansäure-methylester*: MS.: M^+ : 216 (0); m/e : 173 (5), 156 (1), 143 (8), 131 (35), 112 (8), 99 (15), 83 (8), 74 (16), 71 (6), 59 (6), 55 (4), 43 (100), 27 (5). NMR.: CH_3 0,9 (3, *t*); $4 \times \text{CH}_2$ 1,5 (8, *m*), OCOCH_3 1,95 (3, *s*); CH_2CO 2,2 (2, *t*); OCH_3 3,6 (3, *s*); HC-OAc 4,8 (1, *m*).

4.10. *Methylthio-essigsäure-methylester*: Zu 10,6 g (0,1 Mol) Mercapto-essigsäure-methylester und 28,5 g (0,3 Mol) Methylbromid in abs. Äther wurden 26,4 g (0,11 Mol) Natriumhydrid unter Rühren zugegeben. Nach 5 Std. Rühren bei Raumtemperatur wurde filtriert, neutralgewaschen, getrocknet und eingengt. Zweimalige Destillation bei 45–46°/11 Torr lieferte 3,96 g (33%) Methylthio-essigsäure-methylester. MS.: M^+ : 120 (31); m/e : 122 (2), 121 (2), 89 (1), 74 (39), 67 (100), 47 (14), 46 (14), 45 (35), 43 (40), 35 (19), 27 (38). NMR.: $\text{CH}_3\text{-S}$ 2,17 (3, *s*); $\text{S-CH}_2\text{CO}$ 3,10 (2, *s*); OCH_3 3,65 (3, *s*).

Die drei tertiären Alkohole wurden durch *Grignard*-Reaktion hergestellt:

4.11. *2-Methyl-2-pentanol* aus 2-Pentanon und Methyljodid [15]. MS.: M^+ : 102 (0); m/e : 87 (22), 59 (100), 45 (35), 43 (16), 31 (13).

4.12. *3-Methyl-3-pentanol* aus Äthyl-methyl-keton und Äthylbromid [16]. MS.: M^+ : 102 (0); m/e : 87 (10), 73 (100), 55 (66), 43 (25), 29 (9).

4.13. *2,3-Dimethyl-2-butanol* aus Aceton und Isopropylbromid [17]. MS.: M^+ : 102 (0); m/e : 87 (22), 69 (13), 59 (100), 41 (18), 31 (19).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. J. Haagen-Smit, J. G. Kirchner, A. N. Prater & C. L. Deasy, J. Amer. chem. Soc. 67, 1646 (1945); A. J. Haagen-Smit, J. G. Kirchner, C. L. Deasy & A. N. Prater, *ibid.* 67, 1651 (1945).
- [2] D. W. Connell, Austral. J. Chemistry 17, 130 (1964).
- [3] J. O. Rodin, C. M. Himel, R. M. Silverstein, R. W. Leeper & W. A. Gortner, J. Food Sci. 30, 280 (1965); J. O. Rodin, D. M. Coulson, R. M. Silverstein & R. W. Leeper, *ibid.* 31, 721 (1966).
- [4] R. M. Silverstein, J. O. Rodin, C. M. Himel & R. W. Leeper, J. Food Sci. 30, 668 (1965).
- [5] H. E. Nursten & A. A. Williams, Chemistry & Ind. 1956, 486; G. E. Howard & A. Hofman, J. Sci. Food & Agriculture 18, 106 (1967).
- [6] R. K. Creveling, R. M. Silverstein & W. G. Jennings, J. Food Sci. 33, 284 (1968).
- [7] R. A. Flath & R. R. Forrey, J. agricult. & Food Chemistry 18, 306 (1970).
- [8] D. E. Heinz & W. G. Jennings, J. Food Sci. 31, 69 (1966).
- [9] F. Näf & P. Degen, Helv. 54, 1939 (1971).

- [10] *B. Fell, E. Bendel, M. Lauscher & H. Hübner*, *J. Chromatogr.* **24**, 161 (1966).
 [11] *W. K. Rohwedder, A. F. Mabrouk & E. Selke*, *J. physic. Chemistry* **69**, 1711 (1965).
 [12] *C. R. Hauser, D. S. Breslow*, *Organic Syntheses* **21**, 51 (1941).
 [13] *K. Grob & J. A. Voellmin*, *J. Chromatogr. Sci.* **8**, 218 (1970).
 [14] *B. Loev & M. M. Goodman*, *Chemistry & Ind.* **1967**, 2026; *K. E. Murray & G. Stanley*, *J. Chromatogr.* **34**, 174 (1968).
 [15] *H. van Risseghem*, *Bull. Soc. chim. belg.* **32**, 144 (1932).
 [16] *F. C. Whitmore & D. E. Badertscher*, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 1559 (1933).
 [17] *C. R. Kinney & W. L. Spliethoff*, *J. org. Chemistry* **14**, 71 (1949).

201. The Isolation, Structure, and Synthesis of Davana Ether, an Odoriferous Compound of the Oil of *Artemisia pallens* Wall.

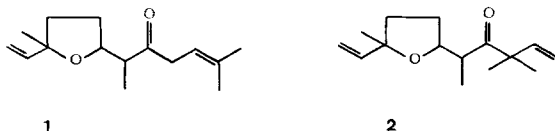
by **Alan F. Thomas** and **Gertrud Pitton**
 Firmenich & Co., Research Laboratory, Geneva

Dedicated to Dr. *Roger Firmenich* on the occasion of his 65th birthday

(2. IX. 71)

Summary. Several stereoisomers of 2,6,10-trimethyl-2:5,7:10-diepoxy-dodeca-3,5,11-triene (**3**) have been isolated from the oil of *Artemisia pallens*. The synthesis of the isomeric mixture is described.

The isolation [1] and synthesis [2] of davanone (**1**), one of the main components of the essential oil of *Artemisia pallens* Wall. (= 'davana'), and of its isomer artemone (**2**) [3] have recently been reported.



We have found these substances to be odourless when rigorously purified, and in this note report on the structure and synthesis of an odoriferous constituent of the natural oil. Separation was achieved by preliminary chromatography on silica gel, when the odour was associated with the fraction eluted immediately before davanone (**1**) and from which it could be distinguished by a spot on a silica gel thin-layer chromatographic plate that was visible in UV.-light, and gave an olive-grey colour at room temperature when sprayed with phosphomolybdic acid (davanone gives a green colour at 100°). Distillation of this fraction gave further enrichment, the substance responsible for the spot on the thin-layer plate having b.p. 71–75°/0.001 Torr, just lower than that of davanone. Finally, gas chromatography on a Carbowax column showed that the desired fraction has a retention time a little shorter than davanone. This fraction consisted of three closely related isomers having practically identical NMR. and mass spectra. The formula, C₁₅H₂₂O₂ (by microanalysis and mass spectra) is that of a dehydrodavanone, but the IR.-spectrum showed the absence of carbonyl and hydroxyl groups, so the two oxygens must be ether functions. The