

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. Chardonnens, R. Dousse & E. Horváth, *Helv.* 53, 1083 (1970).
[2] L. Chardonnens & R. Dousse, *Helv.* 50, 321 (1967).
[3] A. Rieche, H. Gross & E. Höft, *Chem. Ber.* 93, 88 (1960).
[4] M. Fortner, *Mh. Chem.* 25, 443 (1904).
[5] W. E. Bachmann & J. C. Sheehan, *J. Amer. chem. Soc.* 62, 2687 (1940).
[6] J. P. Hoeffinger, P. Jacquignon & N. P. Bun-Hoi, *Bull. Soc. chim. France* 1970, 974.
[7] R. H. Callighan, M. F. Tarker & M. H. Wilt, *J. org. Chemistry* 25, 820 (1960).
[8] G. M. Badger, J. W. Cook & F. Goulden, *J. chem. Soc.* 1940, 16.
[9] E. D. Bergmann & R. Ihan, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 5803 (1958).
[10] G. R. Pettit & D. M. Piatak, *J. org. Chemistry* 25, 721 (1960).

182. Über das Aroma der gelben Passionsfrucht (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*)

Vorläufige Mitteilung¹⁾

von M. Winter und R. Klöti

Firmenich & Cie, Forschungslaboratorium, Genf

(17. 7. 72)

Summary. A concentrate of the volatile flavor of yellow passion fruit (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*) has been prepared. Investigation by gas liquid chromatography and mass spectrometry led to the identification of 165 compounds, 161 of which were not previously found in passion fruit. Some of these substances are new naturally occurring flavor compounds.

Im flüchtigen, wasserunlöslichen Öl der gelben Passionsfrucht aus Hawaii wurden bis jetzt nur vier Ester identifiziert (*n*-Hexylcaproat, *n*-Hexylbutyrat, Äthylcaproat und Äthylbutyrat), die nach Angaben der Autoren [1] [2] [3] 95% des Fruchtoles ausmachen sollen.

Als Ausgangsmaterial für die vorliegende Untersuchung benutzten wir kommerziellen, garantiert reinen Fruchtsaft der gelben Passionsfrucht (*Passiflora edulis* f. *flavicarpa*) ebenfalls hawaiischer Herkunft²⁾. Abtrennung des Aromas erfolgte in dem von uns früher beschriebenen Dünnschichtverdampfer [4]. Das in einer Ausbeute von 14–18% anfallende wässrige Aromadestillat wurde mit Äthylchlorid erschöpfend extrahiert. Sorgfältiges Einengen der Extrakte ergab ein hellgelbes Öl (Ausbeute 0,0012%), das nach Wiederverdünnen auf die Ausgangskonzentration das charakteristische Aroma des Fruchtsaftes aufwies.

Die durchgeführte analytische Auftrennung dieses Öls (Aromakonzentrat) ist im folgenden Schema zusammengestellt.

Allgemeines Analysenverfahren: Vortrennen des sehr komplizierten Gemisches nach verschiedenen Methoden; anschliessend Auftrennung der Unterfraktionen auf hochleistungsfähigen Glaskapillarsäulen³⁾, die im Identifizierungsschritt mit einem Massenspektrometer gekoppelt wurden.

¹⁾ Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.

²⁾ Lieferant: *Nationwide of Chicago*, Food Brokers, Inc., 1400 Winston Plaza, Melrose Park, Ill., USA.

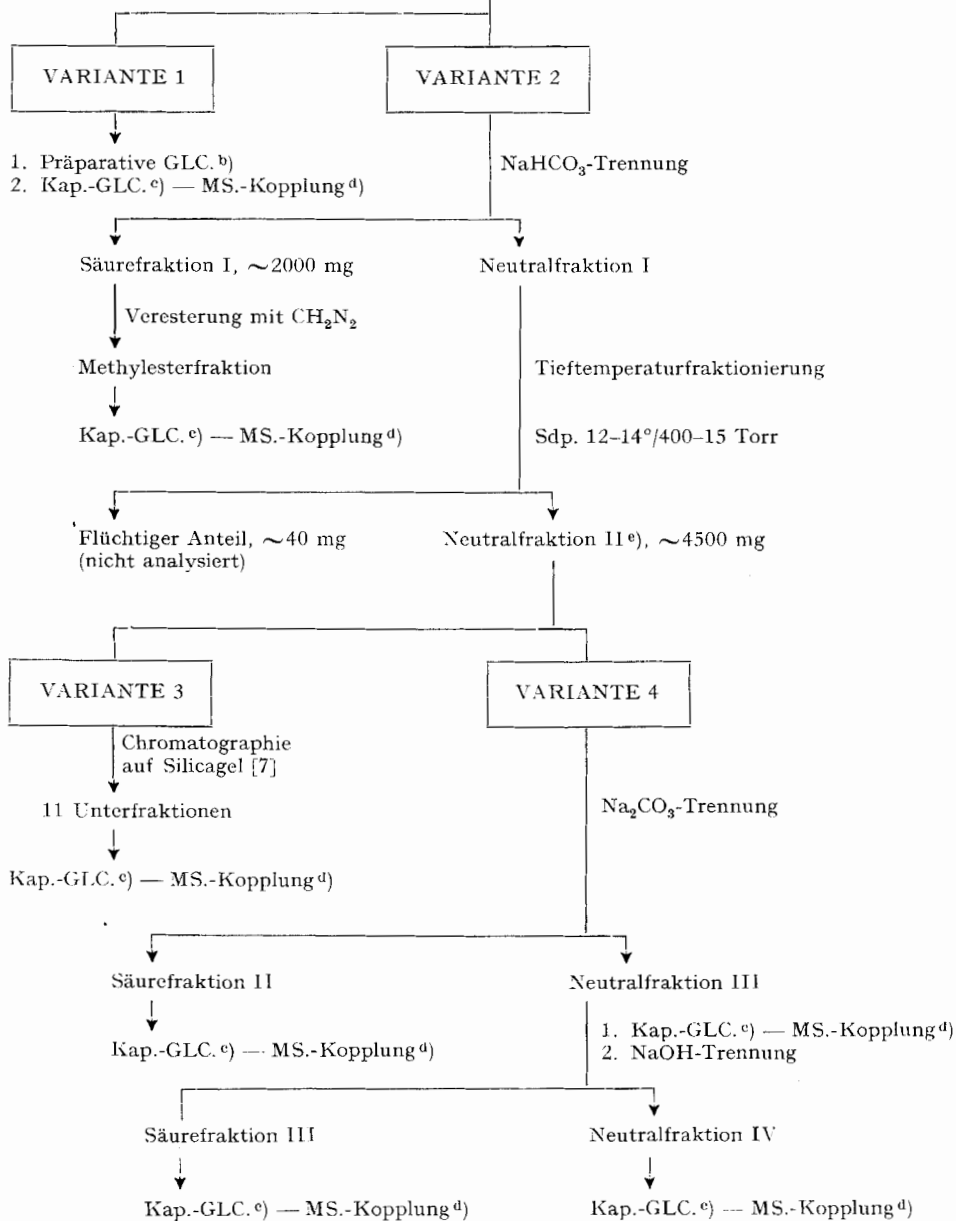
³⁾ Wir danken Herrn Prof. K. Grob, GC.-Laboratorium der Universität Zürich, für wertvolle Ratschläge. Zum erfolgreichen Arbeiten mit Glaskapillarsäulen möchten wir auf die Arbeiten von K. Grob und G. Grob [8] [9] sowie K. Grob und H. J. Jaeggi [10] hinweisen.

Analysenschema

539 kg Passionsfruchtsaft

1. Dünnschicht-Destillation
2. Extraktion und Konzentration der Destillate

Aromakonzentrat, 6550 mg^{a)}



- a) Schwefelbestimmung nach *Schöniger* [5]: 0,24%.
- b) Gaschromatographen für gepackte Säulen: 1. *F & M*, Modell 400; 2. *Carlo Erba*, Fractovap Modell GT 200. Säulen von 2,4–6 m Länge, \varnothing 4–8 mm; stationäre Phasen: Apiezon L, Diäthylenglykolsuccinat, Carbowax 20 M, OV 210, OV 225 auf Chromosorb W und G, 80–110 mesh. Trägergas: Helium.
- c) Gaschromatograph für Glaskapillarsäulen: *Carlo Erba*, Fractovap Modell G1 450. Verwendete Kapillarsäulen: 1. nach *Grob* [6] a) Emulphor O, \varnothing 0,39 mm, Länge 86 m, b) Ucon HB 5100, \varnothing 0,37 mm, Länge 35 m; 2. kommerzielle Säulen (Hersteller *H. J. Jaeggi*, Laboratorium für Gaschromatographie, 5642 Mühlau) a) Ucon HB 5100, \varnothing 0,30–0,32 mm, Längen 20–53 m, b) XF 1105, \varnothing 0,32–0,33 mm, Längen 50 und 55 m.
- d) Massenspektrometer *Atlas* CH 4 B, direkt mit der Kapillarkolonne gekoppelt; Separator-Temp. 250°; Ionenquellen-Temp. 250°; Elektronenenergie 70 eV; Totalionenstrom-Messung mit Druckmessionenquelle, Elektronenenergie 17,5 eV; Massendurchlaufgeschwindigkeit 1 Dekade pro Sek.
- e) $[\alpha]_D^{20}$: -0,67°; $c = 1,195$ in Propylchlorid.

Die Identifizierung der GLC.-Pike erfolgte durch Vergleich der entsprechenden Massenspektren mit den Spektren von Referenzsubstanzen, die teils in unserer Spektrothek vorhanden waren, teils auf Grund von Interpretierungshypothesen synthetisiert⁴⁾ wurden. Weiterhin wurden in den meisten Fällen die Retentionszeiten resp. die *Kováts*-Indexe von Naturprodukt und Referenzsubstanz auf einer oder zwei verschiedenen Kapillarkolonnen kontrolliert.

Die bisherigen Ergebnisse der noch nicht abgeschlossenen Untersuchungen sind in der Tabelle zusammengefasst, unterteilt nach funktionellen Gruppen und nach steigendem Molekulargewicht angeordnet.

Aus der Tabelle geht hervor, dass nur 14 Substanzen 80% der Neutralfraktion ausmachen, einschliesslich 23,8% der vier bereits bekannten Ester [2] [3]. Die daneben in grosser Anzahl vorgefundenen Spurenkomponenten lassen eindeutig Beziehungen zu anderen Fruchtaromen, wie z. B. Ananas [11] und Himbeere [12], erkennen.

Tabelle. *Identifizierte Verbindungen*

Substanz ^{e)}	% ^{f)}	Substanz ^{e)}	% ^{f)}
<i>1. Kohlenwasserstoffe</i>			
Naphthalin	w	Cyclopentanol	m
1-Methyl-4-isopropenylbenzol	w	1-Pentanol	w
Cymol (<i>m</i> - oder <i>p</i> -)	w	2-Methyl-butanol	m
Myrcen	w	Isopentanol	1,06
Limonen	w	2,3-Butandiol*	w
Terpinolen (1,4(8)- <i>p</i> -Menthadien)	w	Furfurylalkohol*	w
3-Caren	w	<i>cis</i> -3-Hexen-1-ol	1,71
α -Pinen	w	<i>trans</i> -3-Hexen-1-ol	m
Dichlorbenzol ^{g)} (<i>p</i> - + evtl. Isomere)		1-Hexanol	22,47
		Benzylalkohol	2,1
		1-Heptanol	w
<i>2. Alkohole</i>			
Propanol	w	Phenylethylalkohol	2,1
1-Butanol	m	<i>cis</i> -3-Octen-1-ol	w
Isobutanol	m	1-Octanol	1,52
3-Methyl-2-buten-1-ol	m	3-Phenylpropanol	w
2-Methyl-3-buten-2-ol	m	<i>cis</i> -2-Nonen-1-ol*	w
3-Methyl-3-buten-1-ol	w	α -Terpineol	1,8
		Geraniol	m

⁴⁾ Wir danken allen Kollegen, die an diesen Synthesen mitgearbeitet haben, insbesondere den Herren Dr. *F. Näf* und *R. Chappaz*.

Substanz ^{e)}	% ^{f)}	Substanz ^{e)}	% ^{f)}
Linalool	2,06	Essigsäure-hexylester	m
Terpinen-4-ol	m	3-Methylthio-propionsäure-äthylester	w
3. Aldehyde		Essigsäure-benzylester	m
2-Formylfuran	m	Salicylsäure-methylester	w
Benzaldehyd	18,59	<i>p</i> -Hydroxybenzoesäure-methylester	w
5-Methyl-2-formylfuran	w	<i>cis</i> -4-Heptensäure-äthylester	w
Vanillin	w	<i>trans</i> -4-Heptensäure-äthylester	w
4. Ketone		Malonsäure-diäthylester	w
Cyclopentanon	1,91	<i>cis</i> -3-Hexenyl-butyrat	m
2-Pentanon	w	<i>cis</i> -4-Octensäure-äthylester	w
3-Pentanon	w	<i>trans</i> -4-Octensäure-äthylester	m
Pentan-2,4-dion	w	Octansäure-äthylester	m
Furyl-methylketon	w	Buttersäure-hexylester	1,33
2-Heptanon	m	<i>cis</i> -Zimtsäure-äthylester	w
6-Methyl-5-hepten-2-on	w	<i>trans</i> -Zimtsäure-äthylester	w
Phenylpropan-2-on	w	Buttersäure-benzylester	w
1,1,3-Trimethyl-2-cyclohexanon*	w	Phenyläthyl-butyrat	w
2-Nonanon*	w	<i>cis</i> -3-Hexenyl-caproat	w
3-Nonanon*	w	Capronsäure- <i>n</i> -hexylester	0,78
4-Nonanon*	w	Decansäure-äthylester*	w
1-Phenyl-1,3-butandion	w	Capronsäure-benzylester*	w
4-(<i>p</i> -Hydroxyphenyl)-3-methylbutan-2-on	w	α -Acetyl-zimtsäure-äthylester	w
5,5,9-Trimethylbicyclo[4.4.0]deca-1,9-dien-3-on (I)	w	Phenyläthyl-hexanoat	w
7,9,9-Trimethylbicyclo[4.4.0]deca-1,6-dien-3-on (II)	w	Phthalsäure-diäthylester ^{g)}	
β -Jonon	m	Capronsäure-octylester*	w
<i>cis</i> -pseudo-Jonon	w	Phthalsäure-dibutylester ^{g)}	w
<i>trans</i> -pseudo-Jonon	w	6. Lactone	
β -Dihydro-jonon	m	γ -Butyrolacton	w
<i>trans</i> -Geranylaceton	w	2-Methyl- γ -butyrolacton	w
5. Ester		γ -Caprolacton	m
Essigsäure-äthylester*	w	γ -Heptalacton	w
Dimethylcarbonat	w	δ -Octalacton	w
Buttersäure-methylester*	w	γ -Nonalacton	w
<i>trans</i> -2-Butensäure-äthylester	w	γ -Decalacton	w
Buttersäure-äthylester	5,9	2,2,6-Trimethyl-7-oxabicyclo[4.3.0]non-9-en-8-on (III)	w
Diäthylcarbonat	m	γ -Undecalacton	w
Acetessigsäure-äthylester	w	γ -Dodecalacton	w
Capronsäure-methylester	m	7. Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride ^{h)}	
Essigsäure-isopentylester	w	Crotonsäure*	
3-Hydroxy-buttersäure-äthylester*	w	Buttersäure	
Ameisensäure-benzylester*	w	Isobuttersäure*	
Furan-2-carbonsäure-äthylester*	w	Valeriansäure	
2-Hexensäure-äthylester	w	Isovaleriansäure*	
<i>cis</i> -3-Hexensäure-äthylester	m	Furan-2-carbonsäure*	
<i>cis</i> -3-Hexenyl-acetat	w	<i>cis</i> -3-Hexensäure*	
Capronsäure-äthylester	15,76	<i>n</i> -Hexansäure	
		Benzoessäure	
		α, α' -Dimethylmalceinsäure-anhydrid	
		<i>trans</i> -4-Heptensäure*	

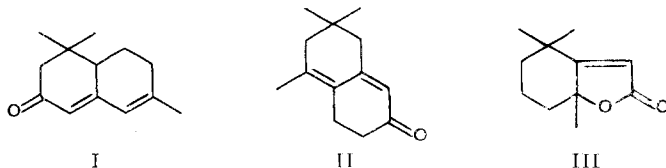
Substanz ^{e)}	% ^{f)}	Substanz ^{e)}	% ^{f)}
<i>n</i> -Heptansäure		3,4,5-Trimethylphenol	w
Phenyllessigsäure*		<i>x</i> -Methyl- <i>y</i> -chlor-phenol ^{g)}	
<i>cis</i> -3-Octensäure*		Eugenol	w
<i>cis</i> -4-Octensäure*		(1-(3,4,5-Trimethoxyphenyl)-prop-2-en)	w
<i>n</i> -Octansäure*			
Zimtsäure*			
<i>n</i> -Nonansäure		9. Verschiedene andere Verbindungen	
<i>n</i> -Decansäure		Acetoin*	w
<i>n</i> -Dodecansäure		2-Äthoxy-äthanol*	w
<i>n</i> -Tetradecansäure		1,1-Diäthoxyäthan*	w
<i>n</i> -Pentadecansäure		4-Methyl-5-vinyl-thiazol	w
<i>n</i> -Hexadecansäure		1-Äthoxy-1-propoxyäthan*	w
		1,1-Diäthoxypropan*	w
8. Phenole, Phenoläther		Diäthylenglykol-monoäthyläther	w
Phenol	w	2-Methyl-chinoxalin	w
<i>o</i> -Cresol	w	5-Isopropenyl-2-methyl-2-vinyl-oxolan	w
<i>p</i> -Cresol	w	1,8-Cineol	w
<i>m</i> -Cresol	w	<i>cis</i> -Rosen-oxid	w
<i>p</i> -Vinylphenol*	w	<i>cis</i> -Linalool-oxid	w
<i>p</i> -Ethylphenol	w	<i>trans</i> -Linalool-oxid	w
2,4-Dimethylphenol	w	Theaspiran, 2 Isomere	m
Guaiacol	w	Theaspiro, 2 Isomere	w
<i>p</i> -Prop-2-enylphenol (Chavicol)	w		

e) Die mit einem * markierten Substanzen wurden nur durch MS.-Vergleich identifiziert, alle übrigen zusätzlich durch Retentionszeit- oder Koväts-Index-Messung auf Kapillarsäulen kontrolliert.

f) Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Neutralfraktion II (Schema); Grössenangaben: m = 1-0,1%, w = < 0,1%. Die quantitative Auswertung der Pike des Gaschromatogramms erfolgte mit einem Integrator Hewlett & Packard, Modell 3370 B.

g) Vermutliches Artefakt.

h) Die Konzentration der Säuren und Anhydride wurde nicht bestimmt.



Wir danken Frau Ch. Hottelier-Morel, Frau M. Vuilleumier sowie den Herren A. Commarmont, D. Bussien und A. Furrer für ihre geschickte und wertvolle Mitarbeit. Unsere besondere Anerkennung gebührt den Herren Dr. B. Willhalm und J.-J. Hofmann für ihre Mitarbeit bei den GLC.-MS.-Kopplungsexperimenten. Herrn Dr. G. Ohloff und der Direktion der Firma Firmenich & Cie danken wir für stetige Förderung der vorliegenden Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] J. S. Pruthi, Physiology, Chemistry and Technology of Passion Fruit, in *Advances in Food Research* 12, 203 (1963), Academic Press, London 1963.
- [2] D. N. Hiu, Volatile Constituents of Passion Fruit Juice. Ph.D. thesis, University of Hawaii, 1959.
- [3] D. N. Hiu & P. H. Scheuer, *J. Food. Sci.* 26, 557 (1961).

- [4] *M. Winter, E. Palluy, M. Hinder & B. Willhalm*, *Helv.* **45**, 2186 (1962).
 [5] *W. Schöniger*, *Mikrochim. Acta* **1956**, 869.
 [6] *K. Grob & J. A. Völlmin*, *J. Chromatogr. Sci.* **8**, 218 (1970).
 [7] *K. E. Murray & G. Stanley*, *J. Chromatogr.* **34**, 174 (1968).
 [8] *K. Grob & G. Grob*, *Chromatographia* **4**, 422 (1971).
 [9] *K. Grob & G. Grob*, *Chromatographia* **5**, 3 (1972).
 [10] *K. Grob & H. J. Jaeggi*, *Chromatographia* **5**, 382 (1972).
 [11] *Regula Näf-Müller & B. Willhalm*, *Helv.* **54**, 1880 (1971).
 [12] *M. Winter & P. Enggist*, *Helv.* **54**, 1891 (1971).

183. Dipolmoment und Konformation von Imino-äther-Derivaten

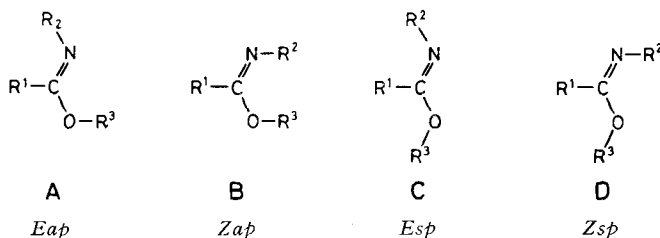
von **O. Exner** und **O. Schindler**

J.-Heyrovský-Institut für Polarographie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften,
 Prag, 011, und Forschungsinstitut *Wander AG*, 3001 Bern

(24. V. 72)

Summary. By means of the dipole moments of several imidic acid esters the conformation at the C—O bond and the configuration at the C=N bond have been determined. Use was made of the graphical comparison of a phenyl-derivative with the *para*-substituted analogue [7] in combination with cyclic model compounds having forced stereochemistry. The results obtained are conclusive for the N-alkyl-derivatives which are in the *Eap* form A. The imidic acid esters which are unsubstituted at the nitrogen are prevailing in the same *Eap* conformation A; another conformation, probably the *Zap* form B, may also be present in smaller amounts.

Für Carbonsäureester und deren Schwefel-Analoge wurde, von einigen Ausnahmen [1] abgesehen, eine starre, antiperiplanare Konformation¹⁾ gefunden [2]. Die Planarität ist durch die Mesomerie der Estergruppierung begründet [2] [6]. Da die Mesomerie-Möglichkeiten in der Iminoäthergruppierung, $R^1-C(=NR^2)OR^3$, nicht wesentlich verschieden von denjenigen der Ester sind, kann auch in diesem Fall eine planare Anordnung der funktionellen Gruppen angenommen werden; im Unterschied zu den Carbonsäureestern tritt aber hier eine zusätzliche Isomerie-Möglichkeit in der Stellung



¹⁾ Bei den Carbonsäureestern wurde diejenige Konformation, in der die beiden Alkylreste auf entgegengesetzter Seite der C—O-Bindung stehen, als *trans* (\equiv *antiperiplanar*, *ap*, [3]), die umgekehrte Konformation als *cis* (\equiv *synperiplanar*, *sp* [3]) bezeichnet. Dieser Nomenklatur folgen wir auch bei den Iminoäthern. *Z*-Konfiguration [4] an der C=N-Bindung nennen wir die *cis*-Anordnung des Substituenten am Stickstoff und der OR³-Gruppe; *E*-Konfiguration [4] definiert die umgekehrte Anordnung. Dies ist in Analogie zur *syn-anti*-Nomenklatur bei den Hydroxamsäure-Derivaten [5].