

Die geruchsintensivsten Inhaltsstoffe des ostindischen Sandelholzöles**

Alexej Nikiforov^a, Leopold Jirovetz^b und Gerhard Buchbauer^{b,*}

^a Institut für Organische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

^b Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 23. Juli 1985. Angenommen 4. September 1985)

The Most Odour Intensive Constituents of East Indian Sandalwood Oil

The most odour intensive constituents of east indian sandal wood oil are β -santalol, β -santalal and α -santalene. This has been proved by a thorough GLC-investigation in combination with the sniffing technique of seven fractions of this highly priced essential oil, which have been obtained by TLC on silica-cellulose plates with simultaneous organoleptic evaluation. Using the headspace analysis these results could be confirmed and further the distribution of the main odour components was obtained in headspace at 37° and 80°.

(*Keywords: Aroma analysis; Essential oil; GLC; GC/MS; Headspace analysis; Odour; Organoleptic evaluation; Sandalwood oil; β -Santalol; β -Santalal; α -Santalene; Sniffing technique; TLC*)

Einleitung

In den letzten Jahren wurde das ostindische Sandelholzöl (= SHÖ), das wegen seines angenehmen Duftes in der Riechstoffindustrie sehr geschätzt ist, analytisch intensiv bearbeitet¹⁻⁷ und eine Reihe neuer für den Geruch wichtiger Inhaltsstoffe gefunden. So fanden Demole et al.¹ in den Destillationsvorläufen des SHÖ (die etwa 8% des Öls ausmachen) 46 Substanzen, davon 32 bis zu diesem Zeitpunkt im SHÖ noch nicht aufgefunden und 4 neue Verbindungen. Brunke et al.^{4,5-7} konnten vor allem *epi*- β -Santalol, *trans*- β -Santalol, *cis*-Nuciferol und (*Z*)- α -*trans*-Bergamotol und noch zwei weitere strukturell noch nicht gesicherte Substanzen isolieren.

** Herrn Prof. DDr. h. c. K. Kratzl in dankbarer Verehrung mit den besten Wünschen zum 70. Geburtstag gewidmet.

In all diesen Arbeiten ging man bei der Analyse auf „klassische“ Weise vor, d. h. die Auftrennung des ätherischen Öls in einzelne Fraktionen erfolgt nach chemischen, physikalischen oder physikochemischen Gesichtspunkten. Erst nach diesem mehr oder weniger aufwendigen und z. T. mühsamen Trennprozeß, bei dem übrigens auch nicht immer die Genuinität der Inhaltsstoffe gewährleistet bleibt, setzt gewöhnlich die organoleptische Beurteilung dieser Fraktionen ein, wobei man olfaktiv uninteressante Anteile vorerst nicht berücksichtigt. Die für die Geruchsanalyse interessanten Fraktionen werden sodann genauestens untersucht.

Eine Variante zu dieser Analysenstrategie, die sich in der Aromenchemie und da vor allem in der Analytik der Aromastoffe von Weinen in den letzten Jahren durchgesetzt hat^{8–12}, ist die sogenannte „Schnüffeltechnik“, eine Kombination von GC mit sensorischer Analyse. Durch diese Methode erhält man direkt Zugang zu den olfaktiv wichtigen GC-Peaks, ohne sich — aus der Sicht des Riechstoffchemikers — vorerst mit uninteressanten Fraktionen beschäftigen zu müssen.

Es erschien daher lohnend, in Fortführung unserer Arbeiten über das Sandelholzöl^{2,13}, die „Schnüffeltechnik“ an diesem kostbaren ätherischen Öl zu erproben, um für den Duft neue, wichtige und mit hoher Wahrscheinlichkeit genuine Inhaltsstoffe zu finden.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Analyse des SHÖ mußte zwei Problemen besondere Beachtung zukommen: Erstens sollte auf eine möglichst zerstörungsfreie Aufarbeitung des SHÖ geachtet und zweitens ein Weg gefunden werden, der es gestattet, die Geruchskomponenten wirkungsvoll anzureichern und zu isolieren. Deshalb wurde folgendes Analysenschema gewählt:

1. DC-Vortrennung mit gleichzeitiger organoleptischer Beurteilung.
2. GC-Untersuchungen (FID, Kopplung FID mit ECD, GC mit Split und Abriecken, präparative GC-Isolierung).
3. Spektroskopische Charakterisierung.
4. Headspace Analyse.

1. DC-Trennung mit organoleptischer Beurteilung

Bei diesen Versuchen wurde ein in Dichlormethan gelöstes SHÖ auf KGF₂₅₄-Fertigplatten (Fa. Merck) mit einer Reihe von Laufmitteln¹⁴ in einzelne Zonen aufgetrennt. Während *n*-Hexan, Benzol, Petrolether und die Kombination Benzol-Ethylacetat 9:1, sowie Toluol-Ethylacetat eine gute Trennleistung zeigten, nahm diese mit zunehmender Polarität des Laufmittels stark ab. Obwohl die Substanzauftrennung zufriedenstellend war, lieferten die organoleptischen Untersuchungen bei allen getesteten Laufmittelsystemen jedoch ausnahmslos negative Resultate. Bis auf

äußerst geringe Spuren konnte kein Geruch festgestellt werden. Auch auf Al_2O_3 -Fertigplatten (Fa. Merck) war es nicht möglich — wohl auf Grund der starken Adsorptionskraft von Al_2O_3 —, eine geruchliche Auftrennung des SHÖ zu erzielen.

Auf Cellulose F₂₅₄-Fertigplatten (Fa. Merck) war zwar die Zonenauf-trennung sehr gering — am ehesten konnte man noch mit den unpolaren Laufmitteln zufrieden sein —, doch bestand hier die Möglichkeit, die einzelnen Zonen „abzuriechen“ und den typischen Sandelholzduft festzu-stellen. Polyamid- und Stärkeschichten erwiesen sich in dieser Hinsicht als unbrauchbar.

Letztlich bewährte sich eine Kombinationsschicht aus KGF₂₅₄ (cha-rakterisiert durch gute Zonentrennung) mit Cellulose (charakterisiert durch gute organoleptische Beurteilungsmöglichkeit) im Verhältnis 1 : 1. Neben *n*-Hexan als Laufmittel, waren hier auch etwas polarere Fließmit-telsysteme gut geeignet.

Da eine direkte Korrelation zwischen den aufgetrennten Zonen des SHÖ auf KGF₂₅₄-Fertigplatten und den Zonen der selbstgestrichenen Mischplatten möglich war, wurden für die weiteren Analysen aus Gründen der Arbeitersparnis handelsübliche KG₂₅₄-Fertigplatten ver-wendet.

So wurden sieben Zonen von der Platte eluiert (siehe Abb. 1), diese nochmals über eine KGF₂₅₄-Platte getrennt und zuletzt der GC-Untersuchung zugeführt.

2. GC-Untersuchungen

GC mit FID

Als Grundlage unserer GC-Untersuchungen diente ein Gaschromato-gramm von frischem SHÖ, dessen Peaks durch Vergleich mit früher aufgenommenen GC eindeutig als reproduzierbar anzusehen waren (siehe Abb. 2). Im nächsten Schritt wurden die 7 einzelnen Fraktionen aus der DC-Voruntersuchung (F-1 bis F-7) gaschromatographisch untersucht.

In F-1 waren die dominierenden Inhaltsstoffe jene aus der Santalen-Reihe. Für die weitere Untersuchung war diese Fraktion interessant, da bei der organoleptischen DC-Beurteilung hier der typische, intensive SHÖ-Duft festgestellt wurde. Die Elutionstemperatur dieser Fraktion lag im GC der Abb. 2 zwischen 100—140 °C.

F-2 erwies sich als ähnlich mit F-1, allerdings war der SHÖ-Duft beim Abriechnen dieser DC-Zone nicht mehr so intensiv vorhanden wie bei F-1.

Bei F-3 waren nur mehr Santalenspuren vorhanden, dafür aber traten die Verbindungen der Santalal-Reihe in den Vordergrund. Eine geruchliche Beurteilung entsprach etwa jener von F-2.

Als äußerst intensiv nach Sandelholz riechend erwies sich F-4. Mengengmäßig fiel besonders der Peak 29 a auf (Geruchsintensität 3 in der

Abb. 2), der später auch noch genauer untersucht wurde. Die Elutionstemperatur dieser Fraktion war zwischen 160 und 190 °C.

Bei F-5 wurde wieder abnehmende Duftstärke festgestellt, obwohl in dieser Fraktion noch Verbindungen der Santalalreihe dominant vorhanden waren. Die am wenigsten riechende Fraktion war F-6. Das GC zeigte

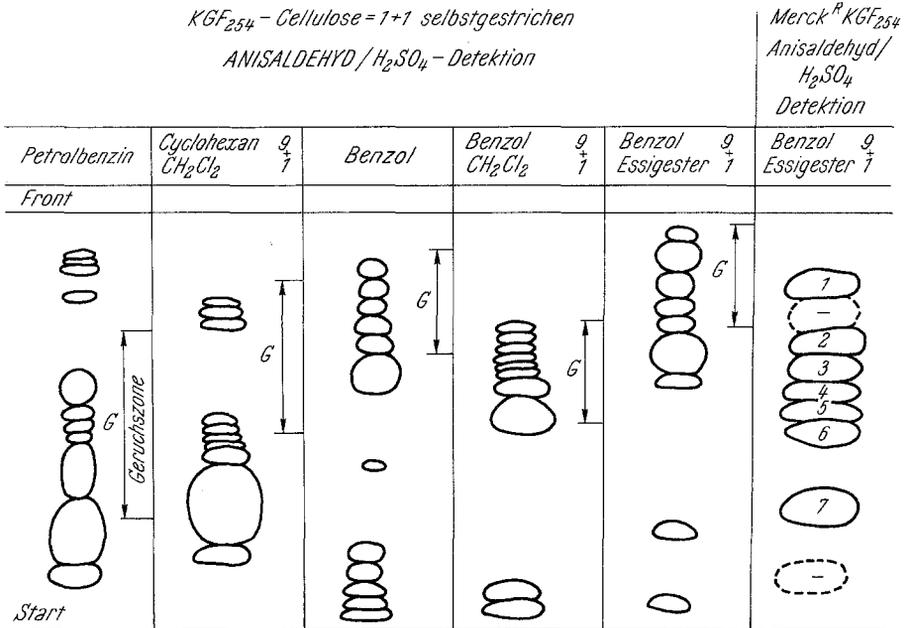


Abb. 1. DC-Trennung von SHÖ in Fraktionen

auch nur geringe Mengen an Inhaltsstoffen an, weshalb eine Zuordnung zu einer Substanzreihe nicht möglich war.

F-7 schließlich hatte nach F-4 den intensivsten SHÖ-Duft. Hier fiel schon bei der DC-Vortrennung auf, daß diese Zone die mengenmäßig höchste Ausbeute an Inhaltsstoffen (Santalole) erbrachte. Der Elutionstemperaturbereich entsprach etwa 190 bis 220 °C in dem GC in Abb. 2.

Kopplung FID mit ECD

Die Verwendung eines ECD in der Gaschromatographie hat den Vorteil, daß die Substanzen nach der Säulen- und Detektorpassage wieder unverändert in den Raum austreten und daher organoleptisch beurteilt werden können.

Setzt man nun auf den ECD bei einer Aufnahme der Probe einen FID und registriert gleichzeitig mit diesen Detektoren das GC, so kann man bei einer zweiten Aufnahme der Probe ohne den FID einen geruchlichen und chromatographischen Vergleich erzielen. Nachteil dieser Methode ist es aber, daß nicht alle flüchtigen Verbindungen vom ECD erfaßt werden und

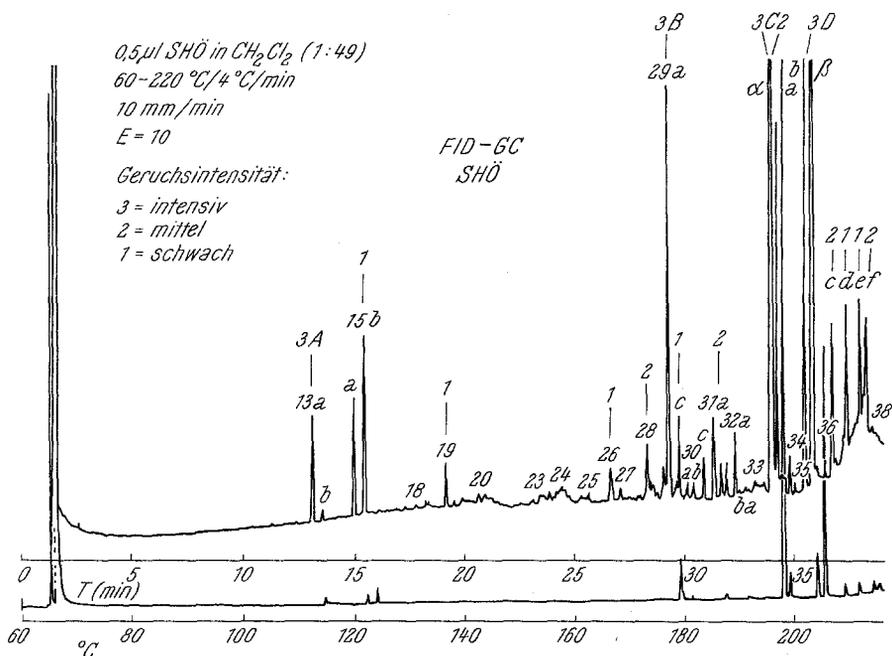


Abb. 2. Standardgaschromatogramm von SHÖ auf Carbowax 20 M

das Abriechen nur subjektiv durchgeführt werden kann. Bei allen ECD-Untersuchungen wurden zuerst Gaschromatogramme mit der Kombination der FID-ECD-Detektoren (zu Vergleichszwecken mit den vorangegangenen FID-Untersuchungen) und anschließend ECD-Gaschromatogramme mit Geruchskontrolle aufgenommen.

Die Geruchsauswertung dieser Messungen ist ebenfalls in der Abb. 2 in Form von Geruchsintensitätsangaben enthalten. Die Signale mit vergleichbarer Geruchsintensität wurden alphabetisch fortlaufend nummeriert (z. B. 3 A, 3 B etc.).

Für die Absicherung der Geruchsbeurteilung aus den ECD-Untersuchungen mit Glaskapillarsäule, die bei den niedrigeren Geruchsintensitäten teilweise wegen zu geringer Substanzmengen mit einer Unsicherheit

belastet waren, wurde eine weitere Methode für die organoleptische Beurteilung eingesetzt. Es wurde eine mit einem Split versehene, gepackte Säule verwendet, wodurch es möglich war, einen kleinen Teil der eingespritzten Menge zum FID zu leiten (ca. 10%) und den Hauptteil einer geruchlichen Bestimmung zuzuführen.

GC mit Split

Für dieses Verfahren wurde eine Carbowax-20 M-Glassäule verwendet. Vor der Einmündung der Säule in den FID wurde ein T-Stück eingesetzt, wodurch nach genauer Regelung dieses Stromteilers ein kleiner Teil des GC-Eluats zum FID gelangte (ca. 10%), der restliche Teil des Eluats aber in den freien Raum ausströmte, wo man ihn organoleptisch beurteilen konnte.

Nach Einspritzen von in Dichlormethan gelöstem SHÖ in das GC-System wurde der Trägergasstrom so geregelt, daß eine Aufzeichnung der Peaks und gleichzeitiges Abriechen möglich waren, wonach eine Klassifizierung der einzelnen Peaks nach Geruchsintensität erfolgte (siehe Abb. 2 — Geruchsintensität: Große Zahlen).

Aromatische Schwerpunkte

Schon bei einer Temperatur von ca. 90 °C (Peak 3 A) wurde ein deutlicher SHÖ-Duft wahrgenommen, der allmählich abnahm und schließlich ganz verschwand. Bei etwa 120 °C wurde ein schwacher Duft festgestellt. Von 125—140 °C gab es eine geruchslose Phase. Nachdem zwischen 140 und 155 °C ein deutlicher Geruchsanstieg zu bemerken war, erreichte die Duftintensität bei 160 °C (Peak 3 B) ihr Maximum. Nach steilem Abfall der Intensität bis etwa 165 °C stieg diese, von 170 °C an beginnend, wieder bis zu 190 °C an (Peak 3 C), wobei ein deutlicher Geruch, nicht mehr aber jener charakteristische SHÖ-Duft, wahrgenommen wurde. Bei 195 °C (Peak 3 D) konnte dann dieser typische SHÖ-Duft wieder eindeutig festgestellt werden. Zwischen 195 und 230 °C schwankte die Geruchswahrnehmung etwas in ihrer Intensität, ein weiterer geruchlicher Höhepunkt war aber nicht mehr zu beobachten. Da aus zahlreichen Arbeiten die Positionen von 3 C und 3 D als jene von α - und β -Santalol bekannt waren, konzentrierten sich unsere Untersuchungen auf die Peaks 3 A und 3 B (siehe Abb. 3).

Peak 3 A fällt in den Bereich der Santalenreihe und Peak 3 B in jenen der Santalalreihe. Nach Analyse von F-4 mit der größten Konzentration an Santalal wurde festgestellt, daß auch in F-4 dem Peak 3 B die höchste Geruchsintensität zugrundeliegt. Die Zuordnung der Verbindungen erfolgte überwiegend auf Grund der GC-MS-Daten (siehe Abb. 3).

Präparative GC-Isolierung

Um eine wirksame GC-Trennung von Peaks zu erzielen, wurde ein einfaches Sammelsystem entwickelt, für das vor allem der geringe technische Aufwand charakteristisch ist (siehe Abb. 4).

Ein Teil der durch die GC-Säule getrennten Stoffe konnte über ein T-Rohr mit Schliff und ein Glasrohr mit Kugelschliff und Heizversorgung in

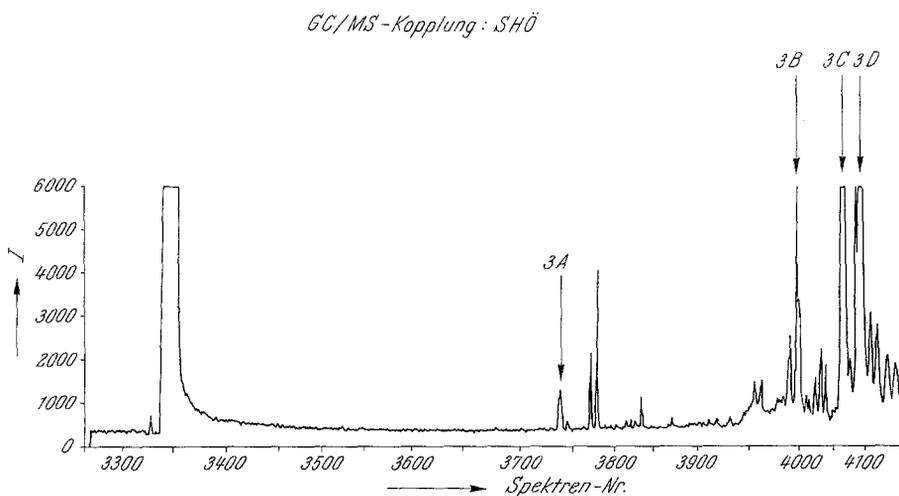


Abb. 3. GC-MS-Aufnahme von SHÖ

einer Pipette mit Glaswolle aufgefangen werden, während der andere Teil zum FID gelangte. Zuerst wurde F-4 verwendet, um die Komponenten des Peaks 3 B zu isolieren und zu identifizieren. Bei der Elution von Peak 3 B wurde die mit Glaswolle gefüllte Pipette über das beheizte Glasrohr geschoben und von außen mit in Dichlormethan getränktem Zellstoff gekühlt. Dadurch wurde die flüchtige Substanz einerseits in der Glaswolle festgehalten und andererseits an der gekühlten Glasrohrinnenwand aufgefangen. Anschließend wurde, nach zehnmaliger Abnahme des Peaks, das aufgefangene Produkt mittels CDCl_3 aus dem Glasrohr in ein NMR-Röhrchen gewaschen. Nach vierzig Durchläufen von F-4 ($5 \mu\text{l}$ je Einspritzung, also zusammen $200 \mu\text{l}$) fielen ca. $10 \mu\text{l}$ Substanz an, so daß die Komponenten des Peaks 3 B einer spektroskopischen Untersuchung zugeführt werden konnten. Diese Methode wurde auch bei Fraktion 1 angewendet und so die Substanz des Peaks 3 A erhalten.

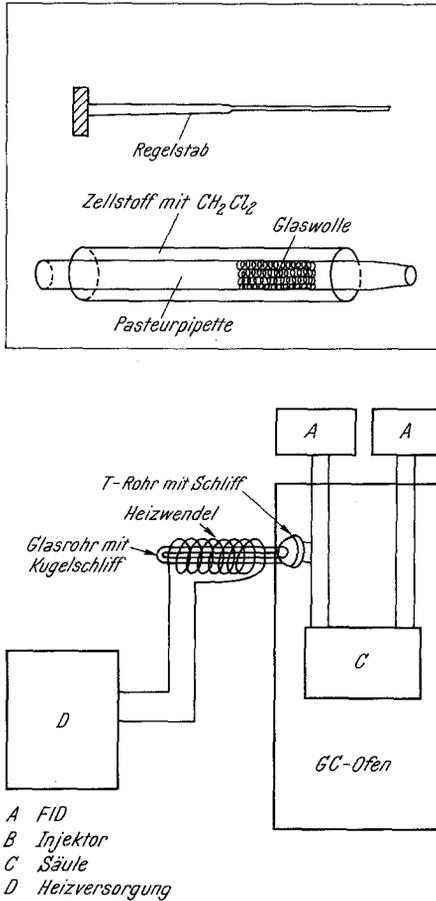


Abb. 4. Schematische Anordnung für micropräparative Trennung und olfaktorische Beurteilung

3. Spektroskopische Daten

Massenspektren: In dem Massenspektrum von Peak 3 A war das Molekülion bei m/e 204 und bei m/e 189 (15), 161 (17), 121 (36), 107 (36), 94 (100), 93 (90), 79 (40), 69 (36), 55 (32), 39 (30) die charakteristischen Ionen der Santalenderivate zu erkennen. Durch den Vergleich mit authentischen* MS-Spektren konnte die Verbindung als α -Santal

* Herrn Dr. E. J. Brunke, Firma Dragoco, Holzminden, danken wir für die freundliche Überlassung einer Reihe von GC/MS-Spektren des SHÖ¹⁵ zu Vergleichszwecken.

erkannt werden. Das Massenspektrum von Peak 3 B lieferte das Molekulation bei m/e 218. Die Annahme einer Verbindung aus der Santalalreihe konnte durch genaue Interpretation des MS und vor allem des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums bestätigt werden (siehe Abb. 5).

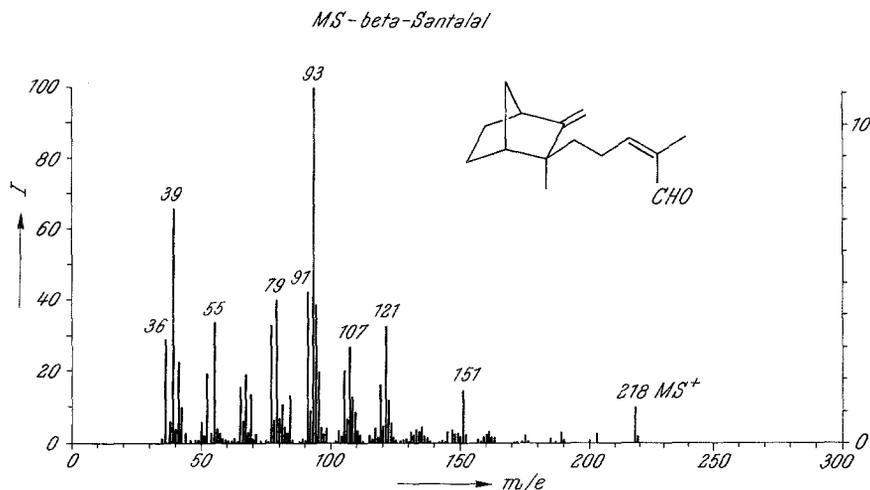


Abb. 5. MS von β -Santalal

$^1\text{H-NMR-Daten}$: Von der Substanz Peak 3 A wurde ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erhalten, das genau jene Signale zeigte, welche für α -Santalene in der Literatur beschrieben sind^{14,15}: 0.88 (s, H), 0.98 (s, 3 H), 1.56 und 1.65 (2s, 6 H), 1—2.08 (m, 7 H), 2.30 (m, 2 H) und 5.15 (m, 1 H). Bei der Substanz des Peaks 3 B entsprachen die $^1\text{H-NMR-Daten}$: 1.03 (s, 3 H), 1.72 (s, 3 H), 4.45 und 4.73 (2s, je 1 H), und 9.33 (s, 1 H) jenen der Literaturangaben über β -Santalal^{1,14}. Neben α -Santalenen konnte somit β -Santalal als die zweite geruchsintensivste Komponente des SHÖ aufgeklärt werden.

Um einen Vergleich der Geruchseigenschaften von reinem β -Santalal und synthetischem β -Santalal zu erhalten, wurde dieser Aldehyd durch Oxidation mit dem Jones-Reagens aus β -Santalol hergestellt und organoleptisch sowie GC-mäßig untersucht.

Neben α -Santalenen und β -Santalal wurden natürlich auch noch α - und β -Santalol (Peak 3 C und 3 D) als weitere sehr stark geruchsintensive Komponenten (Intensität 3 in Abb. 2) identifiziert.

4. Headspace Analyse

Mit der Headspace-Analyse sollte die Verteilung der Komponenten des SHÖ im Gasraum über dem SHÖ untersucht werden. Diese Analyse wurde — um eine Information über die Flüchtigkeitsverteilung der untersuchten Geruchskomponenten zu erhalten — bei zwei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Die Gaschromatogramme der Headspace-Untersuchung sind in der Abb. 6 enthalten. Die Zuordnung der Komponenten erfolgte mit GC-MS: A — Santen, B — Santalene, C und D die beiden Santalole.

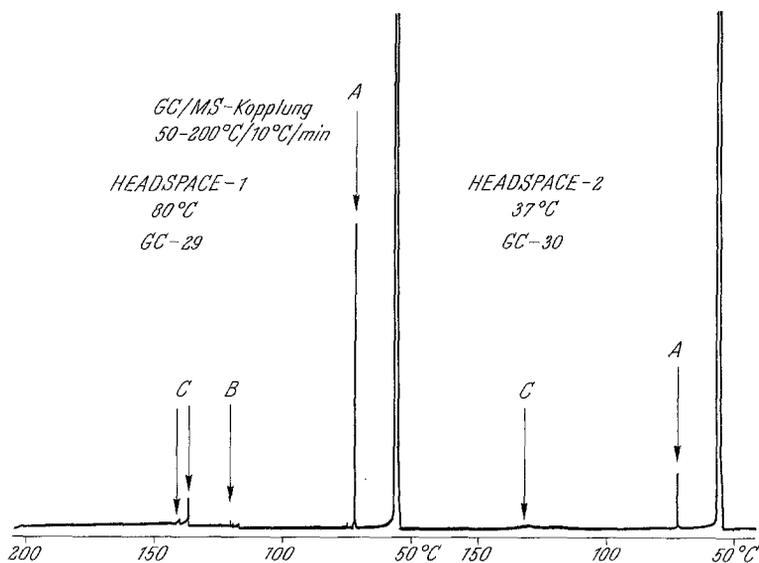


Abb. 6. Headspace von Sandelholzöl bei 80 und 37°C

Das erste Headspace-GC, bei einer Gasraumtemperatur von 80°C aufgenommen, zeigte neben der Gruppe der Santalene und Santalole auch noch einen weiteren Peak, der als Santen^{16,17} identifiziert werden konnte. Die zweite Aufnahme wurde bei einer Temperatur von 37°C durchgeführt, also einer Temperatur, die annähernd der Körpertemperatur entspricht. Dadurch sollte festgestellt werden, welche Komponenten des SHÖ — z. B. auf der Haut aufgetragen — sich bei Körpertemperatur als die flüchtigsten erweisen würden. Das GC zeigte neben Santen auch geringere Mengen der Komponenten der Aldehyd- und Alkoholfraktion, während interessanterweise die Substanzen der Santalolgruppe fehlten.

Offenbar ist die Flüchtigkeit der Alkohole bei dieser Temperatur zu gering, um gaschromatographisch erfaßt werden zu können, für die menschliche Nase jedoch bereits ausreichend genug. Als Ergebnis unserer Untersuchungen sind es jedoch aber gerade β -Santalal, α -Santalol und die beiden Santalole, die als die intensivsten und charakteristischen SHÖ-Aromakomponenten festgelegt werden konnten.

Dank

Herrn Prof. Dr. H. Woidich und Frau Dr. R. Eberhardt, Forschungsinstitut der Ernährungswissenschaften, danken wir sehr herzlich für ihr Interesse und ihre Unterstützung sowie für die Durchführung der Headspace-Analysen. Den Herren Doz. Dr. E. Haslinger, Dr. W. Robien und Dr. W. Silhan danken wir für die Aufnahme der 250 ¹H-NMR-Spektren mit einem vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. 4009) bereitgestellten Gerät. Den Herren H. Bieler und J. Fellbacher danken wir für die Unterstützung bei EDV-Problemen. Herrn Dr. E. J. Brunke, Forschungsleitung, Fa. Dragoco, Holzmin-den, und der Fa. Dragoco, Wien-Liesing, danken wir für ihr wohlwollendes Interesse an dieser Arbeit und für die Bereitstellung einer größeren Menge ostindischen Sandelholzüles.

L. J. dankt dem Bundesministerium f. Wiss. u. Forsch. für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Experimenteller Teil

DC-Untersuchungen

a) DC-Alufolien-Kieselgel 60 F₂₅₄, 20 × 20 cm, Schichtdicke: 0.2 mm; Fa. Merck (Art. 5554).

b) DC-Alufolien-Cellulose F₂₅₄, 20 × 20 cm, Schichtdicke: 0.1 mm; Fa. Merck (Art. 5574).

c) DC-Alufolien-Aluminiumoxid 60 F₂₅₄, 20 × 20 cm, Schichtdicke: 0.2 mm; Fa. Merck (Art. 5550).

d) DC-Alufolien-Polyamid 11 F₂₅₄, 20 × 20 cm, Schichtdicke: 0.15 mm; Fa. Merck (Art. 5555).

e) Selbstgestrichene KGF₂₅₄-Cellulose-Platten, 20 × 10 cm, Schichtdicke: 0.25 mm.

Herstellung: 10 g Cellulosepulver (MN-Cellulosepulver 300 F₂₅₄ nach Stahl, Fa. Macherey, Nagel & Co.) werden in 60 ml destilliertem Wasser suspendiert und kurz stehengelassen. Zu dieser Suspension gibt man 15 g KGF₂₅₄ (Kieselgel G nach Stahl, Fa. Merck Art. 7731) und setzt unter ständigem Rühren, um die Bildung von Luftblasen und Klumpen zu vermeiden, 20 ml dest. Wasser zu. Nach einer Rührzeit von ca. 2 min wird diese Suspension sofort auf die vorbereiteten Glasplatten aufgetragen. Diese Menge reicht für eine Beschichtung von 10 Platten (10 × 20 cm) aus. Nach dem Beschichten werden die Platten 10 min bei 105 °C getrocknet.

Detektion: Anisaldehyd/Schwefelsäure, Vanillin/Schwefelsäure, Bromkresolgrün, Phosphormolybdänsäure, Antimon-III-chlorid, Fluorescein.

Rf-Werte: Laufmittel = Benzol/Essigester 9:1, Laufhöhe: 13 cm.

Zone 1 (Fraktion 1): *Rf* = 0.90; Zone 2 (Fraktion 2): *Rf* = 0.74; Zone 3 (Fraktion 3): *Rf* = 0.68; Zone 4 (Fraktion 4): *Rf* = 0.64; Zone 5 (Fraktion 5): *Rf* = 0.60; Zone 6 (Fraktion 6): *Rf* = 0.54; Zone 7 (Fraktion 7): *Rf* = 0.41.

*GC-Untersuchungen**a) Verwendete Geräte und Programme*

Die GC-Untersuchungen mit FID wurden mit einem Fractovap-2101, Fa. Carlo Erba, durchgeführt. Die Einspritzmenge betrug für SHÖ 1.0 Mikroliter (gelöst in Aceton = 50 : 1) und für die einzelnen Fraktionen 3.0 Mikroliter (gelöst in Aceton = 100 : 1). Als Säule diente eine 25 m Carbowax-20 M-Glaskapillarsäule mit 0.25 mm i. D. (Fa. LKB). Detektor: FID und Micro-ECD. Trägergas: Stickstoff mit 0.7 kp/cm² Überdruck. Gasfluß: 2 ml/min, Splitverhältnis = 1 : 70. Injektortemperatur: 250 °C. Papiervorschub: 10 mm/min. Temperaturprogramm: 60—230 °C, 6 °C/min.

GC mit Split: Technik siehe Abb. 4, Geräte wie oben beschrieben. Säule: 1.0 m lange Glassäule mit 0.1 cm innerem Durchmesser; als Trennphase diente 5% Carbowax-20 M. Einspritzmenge: 1.5 Mikroliter SHÖ (gelöst in CH₂Cl₂), Fraktionen 1—7 mit 10.0 Mikroliter (gelöst in CH₂Cl₂ = 1 : 100).

b) Headspace-Analyse

Gaschromatograph: Varian 3700. Säule: 25 m Ultra-2.5% Phenylmethylsilicon fused Silicon-Quarkapillarsäule mit 0.25 mm i. D. Injektor: 230 °C. Trägergas: Helium, 2 ml/min. Interface: offene Kopplung, 240 °C. Massenspektrometer: Varian MAT 112. Modif. Quelle mit EI = 70 eV. Temperatur: 240 °C. Druck: 5 · 10⁻⁶ Torr. Datensystem: Finnigan SS 300. Aufnahmen: 1 sec/Decade. Temperaturprogramme: SHÖ (in Pentan): 50—200 °C, 10 °C/min. Headspace 1: 37 °C Raumtemperatur (etwa Körpertemperatur), 40 °C Wassertemperatur. Headspace 2: 80 °C Raumtemperatur, 94 °C Wassertemperatur.

Analysenführung: Die zu untersuchenden Substanzen wurden in einem verschlossenen Glasbehälter auf einem temperierten Wasserbad kontinuierlich erwärmt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurden die flüchtigen Stoffe des Gasraumes durch eine Kapillare in den Gaschromatographen eingesaugt und analysiert.

c) GC/MS-Kopplung

Gaschromatograph: Varian-Aerograph mit Injektor-Split, 25 m lange Glaskapillarsäule mit 0.36 mm i. D. — belegt mit Carbowax 20 M (Fa. LKB), Trägergas: Helium, 2 ml/min.

Massenspektrometer: Varian-311 A in Verbindung mit dem Datensystem 166. Zykluszeit der Spektrenaufnahme: 0.6 s, Massenbereich: 25—450. Gearbeitet wurde mit einer direkten Kopplung mit EI/FI/FD-Ionenquelle in EI-Betrieb bei 70 eV.

*Spektroskopische Untersuchungen**a) Massenspektrometrie*

Die Massenspektren mit dem Direkteinlaßsystem wurden mit dem Massenspektrometer CH 7 der Fa. Varian MAT in Verbindung mit dem Datensystem 166 als EI-Spektren bei 70 eV aufgenommen. Temperatur der Ionenquelle: 240 °C.

b) ¹H-NMR-Spektroskopie

Die Aufnahmen der ¹H-NMR-Spektren wurden auf einem 250-MHz-Gerät der Fa. Bruker, WM-250, mit TMS als innerem Standard und in CDCl₃-Lösung aufgenommen.

Herstellung von β -Santalal aus β -Santalol

10,0 g des zu oxidierenden Alkohols wurden in 30 ml reinem Aceton gelöst, Jones-Reagens unter ständigem Rühren so lange tropfenweise dazugegeben, bis die anhaltende orangebraune Farbe das Ende der Reaktion anzeigte. Danach wurde mehrmals filtriert (beim dritten Mal über Kieselgel) und das Filtrat dreimal mit Ether ausgeschüttelt. Die Etherphasen wurden mit Natriumsulfat pur. getrocknet und nach Abfiltrieren des Trockenmittels das Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute: 70% (destillativ nicht gereinigtes Oxidationsprodukt). MS, GC und NMR identisch mit 3 B.

Literatur

- ¹ Demole E., Demole C., Enggist P., *Helv. Chim. Acta* **59**, 737 (1976).
- ² Buchbauer G., März M. A., Ehrmann-Falkenau E., *Sci. Pharm.* **21**, 337 (1979).
- ³ Brunke E. J., Hammerschmidt F. J., Struwe H., *Tetrahedron Lett.* **1980**, 2405.
- ⁴ Christenson Ph. A., Secord N., Willis B. J., *Phytochemistry* **20**, 1139 (1981).
- ⁵ Brunke E. J., *Dragoco Report* **28**, 91 (1981).
- ⁶ Brunke E. J., *Parf. & Kosmet.* **62**, 73 (1981).
- ⁷ Brunke E. J., *Dragoco Report* **30**, 27 (1983).
- ⁸ Bergner K. G., *Dtsch. Apoth.-Ztg.* **124**, 2179 (1984).
- ⁹ Rapp A., Knisper W., Engel L., Ullemeyer H., Heimann W., *Vitis* **19**, 13 (1980).
- ¹⁰ Maarse H., Belz R., *Handbuch der Aromaforschung (Rothe M., Hrsg.)*, S. 240 ff. Berlin: Akademie Verlag, 1981.
- ¹¹ Drawert F., Christoph N., in: *Analysis of Volatiles, Methods and Applications (Schreier P., Hrsg.)*, S. 269 ff. Berlin-New York: W. de Gruyter, 1984.
- ¹² Acree T. E., Barnard J., *ibid.*, S. 251 ff.
- ¹³ Buchbauer G., *Seifen-Fette-Öle-Wachse* **103**, 125 (1977).
- ¹⁴ Strasser K., *Diplomarbeit, Universität Wien*, 1983.
- ¹⁵ Brunke E. J., *Privatmitteilung, Jänner* 1985.
- ¹⁶ Sukh Dev, Narula A. P. S., *CRC-Handbook of Terpenoids (Sukh Dev, Hrsg.)*, Monoterpenoids, Vol. II, S. 476. Boca Raton, Florida: CRC-Press Inc. 1982.
- ¹⁷ Müller F., *Arch. Pharm.* **238**, 372 (1900).