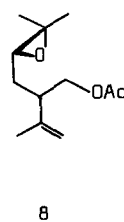
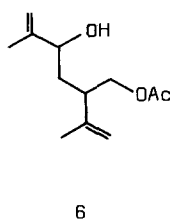
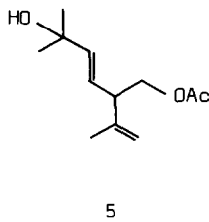
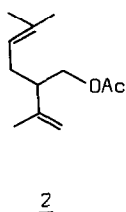
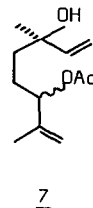
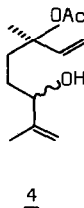
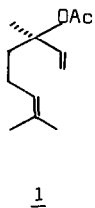


NEUE MOND- UND SESQUITERPENOIDE INHALTSSTOFFE DES LAVENDEL- BZW. LAVANDINOELES

Roman Kaiser und Dietmar Lamparsky
Givaudan Forschungsgesellschaft AG,
CH-8600 Dübendorf-Zürich

(Received in Germany 23 December 1976; received in UK for publication 13 January 1977)

Lavendel (*Lavandula officinalis* Chaix) und sein Hybrid (*L. hybrida* Reverchon) liefern die wichtigen Parfümerierohstoffe Lavendelöl und Lavandinöl, die mit zu den am besten untersuchten ätherischen Ölen gehören¹⁻¹⁵⁾. In neueren Arbeiten über Lavandinöl beschreiben J. C. Belsten et al.¹⁶⁾ und B. D. Mookherjee und R. W. Trenkle¹⁷⁾ verschiedene bifunktionelle Monoterpenkörper (3-5), die als Photooxidationsprodukte der beiden Hauptinhaltsstoffe (-)-Linalylacetat 1 bzw. (-)-Lavandulylacetat 2 betrachtet werden können.



Eigene analytische Arbeiten zeigten, dass 3-5 zu 0,002-0,02% ebenfalls im echten Lavendelöl südfranzösischer Provenienz zusammen mit dem noch nicht als Naturstoff beschriebenen Hydroxyacetat 6 (40 mg aus 5 kg Öl) vorkommen. 6 stimmte in seinen spektralen Daten mit dem von Belsten¹⁶⁾ beschriebenen zweiten Reduktionsprodukt der Photooxidation von Lavandulylacetat überein.

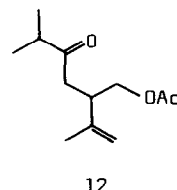
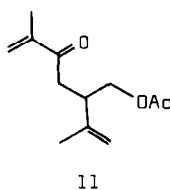
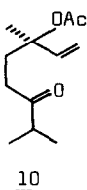
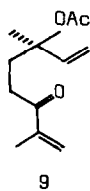
Zur Beurteilung der Drehwerte der isolierten Verbindungen wurden die entsprechenden Referenzsubstanzen aus (-)-1 bzw. (-)-2 durch farbstoffsensibilisierte Photooxidation und Reduktion der gebildeten Hydroperoxide hergestellt, wobei die im Verhältnis 3:2 anfallenden Gemische 3+4 bzw. 5+6 mittels Säulenchromatographie in die reinen Komponenten aufgetrennt wurden.

ex Lavendel (α) $\overset{20}{D}$: $\overset{3}{-0,96^0(0,938)}$ - $\overset{4}{6,7^0(0,973)}$ - $\overset{5}{21,7^0(0,718)}$ - $\overset{6}{2,6^0(0,657)}$
 ex (-)- $\overset{1}{-1}$ bzw. (-)- $\overset{2}{-2}$: $\overset{3}{-0,96^0(1,014)}$ - $\overset{4}{6,2^0(0,946)}$ - $\overset{5}{24,3^0(1,065)}$ - $\overset{6}{2,4^0(0,313)}$

Der in beiden Oeltypen GC-MS-mässig nachgewiesene Hydroxyester $\overset{7}{7}$ könnte durch intramolekulare Umesterung aus $\overset{4}{4}$ entstanden sein. Dagegen konnte das Lavandulylacetatepoxid $\overset{8}{8}$, welches aus $\overset{2}{2}$ ebenfalls durch Photooxidation in Spuren entsteht, nur im Lavandinöl identifiziert werden.

Spektrale Daten: $\overset{7}{7}$: IR: 3450, 3084, 1735, 1652, 1240, 1020, 915, 895 cm^{-1} NMR: $\delta=1,28(3\text{H},\text{s})$; 1,73(3H); 2,05(3H,s); 4,90(2H,m); 5,05(1H,t, $J \approx 6\text{ps}$); 5,0-6,3(3H_{ABX})ppm MS(m/e): 152($\text{M}^+ - \text{AcOH}, 3$), 43(100), 67(59), 71(56), 82(35), 55(32), 68(31), 41(23), 137(10), 110(10), 96(8). $\overset{8}{8}$: IR: 1740, 1648, 1235, 1035, 892 cm^{-1} NMR: $\delta=1,31+1,32(\text{je } 3\text{H},\text{s})$; 1,78(3H,s); 2,04(3H,s); 2,59(1H,m); 2,78(1H,t $J \approx 6\text{pcs}$); 4,13(2H,d, $J \approx 7\text{cps}$); 4,91(2H)ppm MS(m/e): $\overset{212}{212}$ (<1), 43(100), 85(82), 79(43), 59(35), 41(30), 94(25), 71(21), 81(20), 57(17), 109(10).

Neben den Komponenten $\overset{3-7}{3-7}$ konnte ein ebenfalls bifunktionaler neuer Monoterpenkörper $\overset{9}{9}$ im schwerer flüchtigen Bereich des Lavendelöls säulenchromatographisch angereichert und mittels präparativer GC in über 95%iger Reinheit isoliert werden. Den Strukturbeweis erbrachte der Spektrenvergleich mit einer durch Braunsteinoxidation aus $\overset{4}{4}$ synthetisch gewonnenen Probe.

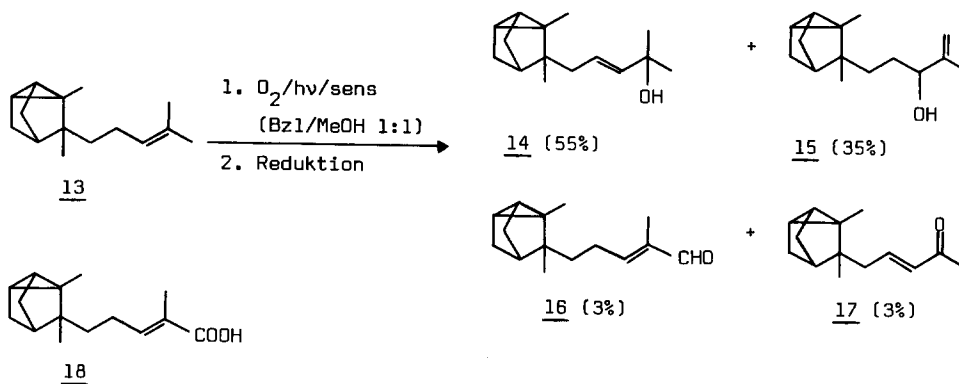


Mit Hilfe von GC-MS-Kopplungen liessen sich im gleichen Polaritätsbereich die weiteren Acetoxylketone $\overset{10-12}{10-12}$ nachweisen. Sie besitzen gleiche Massenspektren und gleiches Retentionsverhalten wie die durch Oxidation von $\overset{4}{4}$ bzw. $\overset{6}{6}$ mit anschliessender Hydrierung der konjugierten Doppelbindung erhaltenen Verbindungen. $\overset{9}{9}$ und $\overset{10}{10}$ kommen auch im Lavandinöl vor, während sich $\overset{11}{11}$ und $\overset{12}{12}$ dort einem Nachweis entzogen.

Spektrale Daten: $\overset{9}{9}$: (α) $\overset{20}{D}$ -4,5 0 ($c=0,995$, CHCl_3), IR: 1738, 1678, 1248, 1175, 1085, 1015, 925 cm^{-1} NMR: $\delta=1,60(3\text{H},\text{s})$; 1,90(3H,s); 2,05(3H,s); 5,0-6,3(3H_{ABX}); 5,80+6,00(je 1H)ppm MS(m/e): $\overset{210}{210}$ (<1) 69(100), 43(96), 41(56), 71(37), 84(20), 81(20), 135(16), 151(8), 123(7), 109(7) UV: 220 nm($\Sigma=8890$, EtOH). $\overset{10}{10}$ (synthetische Probe): IR: 1738, 1710, 1250, 1175, 1015, 920 cm^{-1} NMR: $\delta=1,10(6\text{H},\text{d}, J \approx 7\text{cps})$; 1,60(3H,s); 2,05(3H,s); 5,0-6,3(3H_{ABX})ppm MS(m/e): $\overset{212}{212}$ (<1), 127(100), 43(71), 71(56), 109(32), 81(32), 85(22), 137(15), 67(15), 153(9), 152(9). $\overset{11}{11}$ (synthetische Probe); IR: 1740, 1680, 1240, 1040, 890 cm^{-1} NMR: $\delta=1,80+1,90(\text{je } 3\text{H})$; 2,08(3H,s); 2,95(2H,m); 3,00(1H,m); 4,15(2H,d, $J \approx 6\text{pcs}$); 4,90(2H); 5,89+6,06(je 1H) ppm MS(m/e):

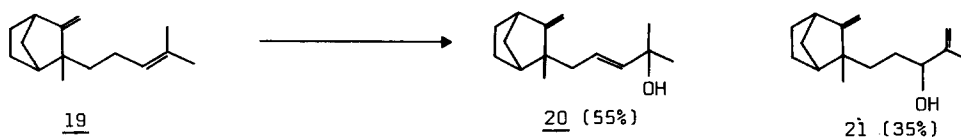
210 (<1), 69(100), 43(80), 41(57), 107(33), 122(17), 39(15), 84(10), 81(8), 150(6), 135(6)
 λ_{max} : 220nm ($\Sigma=7044$, EtOH). 12 (synthetische Probe): IR : 1740, 1710, 1648, 1235, 1035, 894 cm^{-1}
 NMR : $\delta=1,15(6\text{H}, \text{d}, J=7\text{cps})$; $1,78(3\text{H}, \text{s})$; $2,05(3\text{H}, \text{s})$; $4,10(2\text{H}, \text{d}, J=6\text{cps})$; $4,90(2\text{H})\text{ppm}$ $\text{MS}(m/e)$:
212(1), 43(100), 71(71), 127(31), 85(28), 152(20), 81(14), 109(13).

Die biologische Oxidation von in Lavendelöl vorkommendem (-)- α -Santalol 13 ¹²⁾ ($(\alpha)_{\text{D}}^{20} -15,3^{\circ}$ ($c=0,982$, CHCl_3)) führt wahrscheinlich auch zur Bildung der Sesquiterpene 14-17, die wir als Spurenkomponenten in diesem Öl nachweisen konnten. 14 (ca. 0,02%) wurde durch Kieselgelsäulen-chromatographie (Hexan/Aether 10:1) und präparative GC in einer Reinheit von 95% isoliert. Seine spektralen Daten stehen im Einklang mit dem partialsynthetisch aus (+)- α -Santalol (ex Sandelholzöl, $(\alpha)_{\text{D}}^{20} +15,4^{\circ}$ ($c=0,925$, CHCl_3)) gewonnenen α -Photosantalol A (14). Natur- und Syntheseprodukt unterscheiden sich nur durch entgegengesetzte optische Drehung.



Im Lavendelöl werden die neben 14 noch GC-MS-mässig erfassten Verbindungen 15, 16 und 17 von der α -Santalensäure 18 begleitet, während sich im Lavandinöl nur 14 und 17 nachweisen liessen. α -Photosantalol B 15 wurde bereits früher als Zwischenprodukt einer α -Santalol-Synthese beschrieben ¹⁸⁾, während α -Norsantalol 17 erst kürzlich als Inhaltsstoff des Sandelholzöles erkannt und synthetisiert wurde ¹⁹⁾.

Da auch β -Santalol 19 im Lavendel- und Lavandinöl ^{12,15)} enthalten ist, stellten wir aus (-)-19 (ex Sandelholzöl, $(\alpha)_{\text{D}}^{20} -105,6^{\circ}$ ($c=0,911$, CHCl_3)) die β -Photosantalole A (20) und B (21) her. Die Suche nach diesen beiden Verbindungen blieb sowohl im Lavendel- als auch im Lavandinöl ohne Erfolg. Die Photosantalole der α - und β -Reihe erinnern in ihrem Geruch an die entsprechenden Santalole.



Spektrale Daten: $\underline{14}$: (α) $^{20}_D$ +31,4 $^\circ$ (c=0,458, CHCl $_3$) ex Lavendelöl bzw. -22,2 $^\circ$ (c=0,993, CHCl $_3$) ex (+) - α -Santalol, IR: 3380, 1158, 978, 858 cm $^{-1}$ NMR: δ =0,80+1,01(je 3H,s); 1,31(6H,s); 5,60(2H,m)ppm MS(m/e): 220(<1), 121(100), 93(76), 43(17), 79(14), 94(12), 91(12), 122(9), 105(9), 77(9), 41(9). $\underline{15}$ (synthetisch ex (+)- $\underline{13}$): (α) $^{20}_D$ +5,1 $^\circ$ (c=0,841, CHCl $_3$), IR: 3360, 3040, 1648, 1005, 891, 849 cm $^{-1}$ NMR: δ =0,80+1,00(je 3H,s); 1,75(3H,s); 4,00(1H,t, J \approx 6cps); 4,90(2H) ppm MS(m/e): 220(7), 93(100), 121(64), 123(33), 91(28), 41(26), 105(24), 79(23), 84(22), 43(21); 119(20). $\underline{17}$ (synthetisch ex (+)- $\underline{13}$): (α) $^{20}_D$ -29,7 $^\circ$ (c=0,779, CHCl $_3$), IR, NMR, MS siehe $\underline{19}$). $\underline{20}$ (synthetisch ex (-)- $\underline{19}$): (α) $^{20}_D$ -65,3 $^\circ$ (c=0,830, CHCl $_3$) IR: 3360, 3060, 1655, 1148, 970, 875 cm $^{-1}$ NMR: δ =1,00(3H,s); 1,31(6H,s); 2,04(2H,m); 2,69(1H,m); 4,47+4,79(je 1H,s); 5,65(2H,m)ppm MS(m/e): 220 (<), 121(100), 93(67), 79(40), 91(15), 77(13), 43(13), 122(10), 174(8), 202(6), 105(6). $\underline{21}$ (synthetisch ex (-)- $\underline{19}$): (α) $^{20}_D$ -95,9 $^\circ$ (c=0,890, CHCl $_3$) IR: 3350, 3060, 1658, 1650, 1020, 894, 874 cm $^{-1}$ NMR: δ =1,03(3H,s); 1,73(3H,s); 2,08+2,69(je 1H); 4,01(1H,t, J \approx 6cps); 4,50+4,76(je 1H,s); 4,90(2H,m) ppm MS(m/e): 220(1), 123(100), 93(65), 121(51), 79(39), 94(36), 81(20), 67(19), 41(19), 77(18), 164(10).

Bibliographie

- 1)-7) Y. R. Naves, et al. Helv. chim. acta 43, 1616, 1619, 2150 (1960)
44, 316 (1961)
Bull. Soc. chim. France 1960, 2123; 1969, 586, 588
- 8) E. Klein, W. Rojahn Dragoco Rep. 14, 3 (1967)
- 9)-11) L. Peyron et al. La France et ses Parf. 10, 55 (1967)
Bull. Soc. chim. France 1967, 3038, 1968, 2990
- 12) R. Vlahow et al. Riechstoffe, Aromen 19, 293 (1969)
- 13) R. ter Heide et al. J. Chromatogr. 50, 127 (1970)
- 14) R. Timmer et al. J. Agr. Food Chem. 23, 53 (1975)
- 15) R. J. Steltenkamp
W. T. Casazza J. Agr. Food Chem. 15, 1063 (1967)
- 16) J. C. Belsten et al. Tetrahedron 28, 3439 (1972)
- 17) B. D. Mookherjee,
R. W. Trenkle J. Agr. Food Chem. 21, 298 (1973)
- 18) J. Colonge et al. Bull. Soc. chim. France 1966, 374
- 19) E. Demole et al. Helv. chim. Acta 59, 737 (1976)