

68. Zur Darstellung von Tetrahydropyran- und Tetrahydrofuran-derivaten aus 1,7- bzw. 1,6-Allyldiolen durch Dehydratation in der Allylstellung

von G. Ohloff, K.-H. Schulte-Elte und B. Willhalm

(14. I. 64)

Die photosensibilisierte Sauerstoffübertragung auf die in 2-Stellung angeordnete trisubstituierte Doppelbindung acyclischer Monoterpenalkohole [1]¹⁾ nach dem bekannten Prinzip der Photohydroperoxidsynthese [2] hatte einen neuen Weg zur Darstellung schwer zugänglicher oder bisher unbekannter isoprenoider Tetrahydropyran-derivate [3] eröffnet. Die Synthese [4] der diastereomeren Rosenoxide (IXa und IXb) [5] [6] aus den Antipoden des Citronellols bildet dafür das bisher allgemein bekannte Beispiel. Weiterhin²⁾ konnte auf analogem Wege aus Nerol (Ia) das als Neroloxid bezeichnete Dihydropyran-derivat IV [3] als Racemat erhalten werden. Dabei vollzog sich die Umwandlung des tert.-prim. 1,7-Allyldiols IIa in Gegenwart von Protonen (3-proz. wässrige Schwefelsäure) bereits in der Kälte ausserordentlich schnell, während das sek.-prim. 1,6-Allyldiol Va unter diesen Bedingungen noch praktisch unverändert blieb. Auf diese Weise konnte Va früher [3] von seinem Begleitstoff IIa abgetrennt werden.

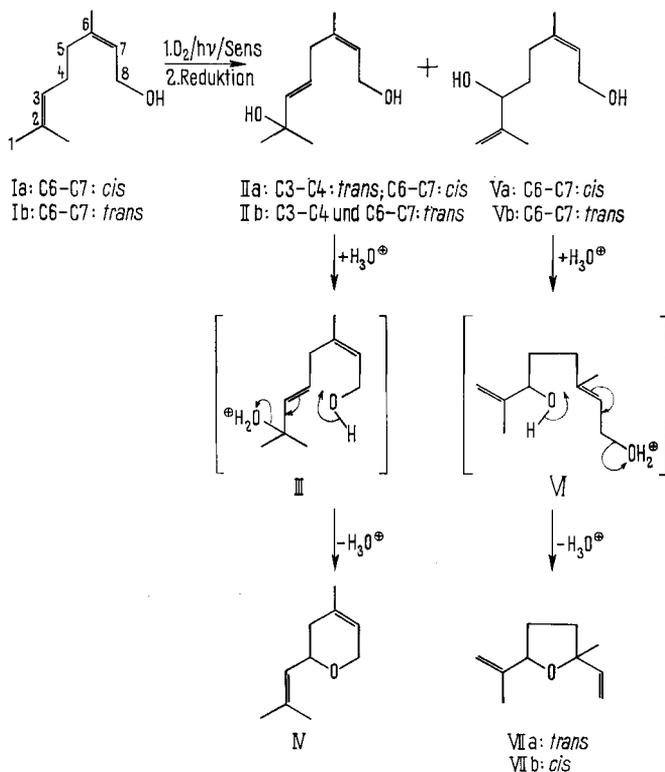
Wie wir nun fanden, können ebenfalls 1,6-Allyldiole in einer analogen Reaktion zur Dehydratation in der Allylstellung angeregt werden, sobald man die Reaktionsbedingungen verschärft. Dabei führt die cyclische Ätherbildung zu Tetrahydrofuran-derivaten. So liess sich Va beim Erhitzen mit einer wässrigen Oxalsäurelösung in etwa 70-proz. Ausbeute zu einem Gemisch aus zwei cyclischen Äthern umsetzen. Diese stellten nach vergleichender gas-chromatographischer Analyse³⁾ die beiden racemischen stereoisomeren Tetrahydrofuran-derivate VIIa und VIIb dar. Die IR-, NMR.- und Massenspektren der beiden durch präparative Gas-Chromatographie getrennten Racemate VIIa und VIIb waren sowohl mit denjenigen der diastereomeren Oxide aus den reduzierten Photooxydationsprodukten des Linalools [3] als auch mit den Spektren der von FELIX, MELERA, SEIBL & KOVÁTS [8] dargestellten Dehydratisierungsprodukte der diastereomeren Linalooloxide XIX identisch [7] [9]. Weitere 12% der Reaktionsprodukte setzten sich nach gas-chromatographischer Analyse aus insgesamt 6 nicht näher identifizierten Komponenten zusammen.

Da sich die beiden Isomerenpaare IV und VII durch fraktionierte Destillation leicht voneinander trennen lassen, kann die intramolekulare Dehydratisierung in einfacher

¹⁾ Die Ziffern in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, Seite 626.

²⁾ Eine erste zusammenfassende Darstellung über die Möglichkeiten der Synthese cyclischer Äther über die Photohydroperoxide der acyclischen Monoterpen-derivate β -Citronellol (Rosenoxid), Nerol (Neroloxid), β -Citronellal (5,6-Dehydro-rosenoxide) und Linalool (2-Methyl-2-vinyl-5-isopropenyl-tetrahydrofuran) wurde von einem der Autoren (G. O.) auf dem I.U.P.A.C. Symposium International de Chimie Organique consacré à l'Etude des Produits Naturels in Brüssel am 16. 6. 1962 gegeben [7].

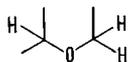
³⁾ Wir danken Herrn Dr. E. sz. Kováts für die Ausführung und Interpretation der gas-chromatographischen Analyse.



Weise mit dem Gemisch der Diole II und V vorgenommen werden. Die Produkte dieser Reaktion setzen sich aus 36% der Stereoisomeren von VII, 52% Neroloxid (IV) und 12% eines Gemischs aus mehr als 6 Komponenten zusammen, die in diese Untersuchung nicht einbezogen wurden. Ein Teil der Nebenprodukte stammt aus der weiteren Umsetzung von VII, wobei sich das *cis*-Isomere VIIb gegenüber Säuren oder auch bei erhöhter Temperatur, so z.B. oberhalb 100°, schneller verändert als die entsprechende *trans*-Verbindung VIIa.

Beide Tetrahydrofurane VIIa und VIIb bilden sich in gleicher Weise aus dem *trans*-Diol Vb. Letzteres kann in 40-proz. Ausbeute neben der Hauptmenge (60%) tert.-prim. all-*trans*-1,7-Allyldiol IIb [3] aus den Photohydroperoxiden des Geraniols (Ib) gewonnen werden.

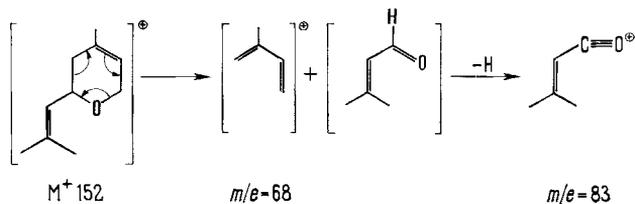
Ein Oxidringschluss durch Säurebehandlung von IIb ist aus sterischen Gründen nicht möglich. Dieser negative Befund [7] stellt zusammen mit der Beobachtung über die leichte Umwandlung von IIa in einen cyclischen Äther einen indirekten Beweis für die Struktur IV des Neroloxids dar.



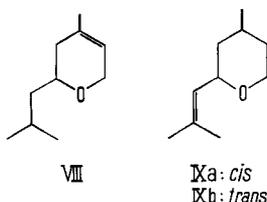
Das NMR.-Spektrum von IV zeigte zwischen 1,6 und 2 ppm Signale von 11 Allylprotonen (nämlich die der drei Methylgruppen und einer Methylengruppe), ein

Multiplett bei 4,05 ppm entsprechend 3 Protonen in Nachbarschaft zum Äthersauerstoff sowie Signale von 2 Vinylprotonen bei 5,13 und 5,35 ppm entsprechend 2 trisubstituierten Doppelbindungen.

Die Deutung seines Massenspektrums, wobei als Hauptbruchstücke die beiden Massen 68 und 83 auftreten, liess dann noch zusätzlich auf die Struktur IV schliessen.

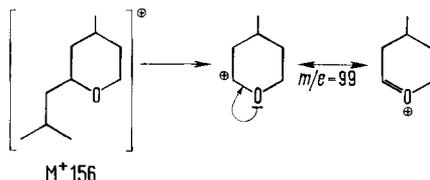


Ein chemischer Beweis für diese Struktur konnte durch Überführung von Neroloxid (IV) in seine bisher unbekannte Dihydroverbindung VIII und die stereoisomeren racemischen Rosenoxide IX durch partielle katalytische Hydrierung mit PtO_2 in Dioxan erbracht werden. Nach Unterbrechung der Wasserstoffaufnahme bei 1 Mol. wurden in dem Reaktionsgemisch neben unverändertem Ausgangsmaterial IV ausserdem zwei Tetrahydroderivate aufgefunden, die mit den beiden stereoisomeren Dihydrorosenoxiden übereinstimmten. Die Identifizierung aller partiellen Hydrierungsprodukte von IV wurde an den durch präparative Gas-Chromatographie abgetrennten Proben mit Hilfe der IR-, NMR.- und Massenspektrometrie durchgeführt.



Das Tetrahydroderivat von IV weist bei 0,88 ppm (d ; $J = 6,5$ cps) die 6 Protonen der geminalen Dimethylgruppen auf, während die 3 Protonen der Methylgruppe am gesättigten Tetrahydropyranring bei 0,91 ppm (d ; $J = 5,2$ cps) erscheinen. 3 Protonen in α -Stellung zum cyclischen Äthersauerstoff bilden ein breites und kompliziertes Multiplett bei etwa 3,5 ppm, während die restlichen 8 Protonen durch Signale zwischen 1,1 und 2 ppm angezeigt werden.

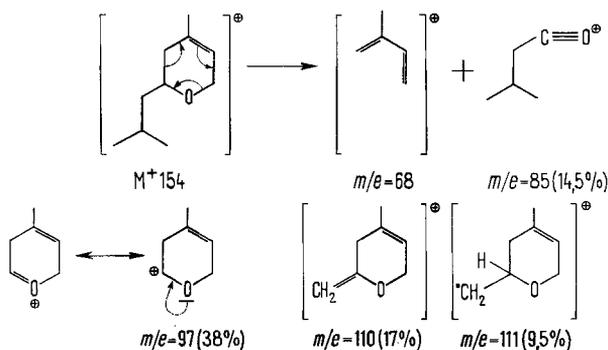
Im Massenspektrum des Dihydrorosenoxids beträgt die relative Intensität des Molekular-Ions 1%. Sein Hauptfragment bei $m/e = 99$ entspricht der angenommenen Struktur:



Die übrigen Fragmentgruppen liegen nach abnehmenden Intensitäten bei den m/e -Werten 43, 55, 69, 81, 29 und 141.

Das NMR.-Spektrum des ersten partiellen Hydrierungsproduktes (3. Pik, S. 615) von IV zeigt die 6 Protonen der geminalen Dimethylgruppe bei 0,92 ppm (*d*; $J = 6,5$ cps). Das Signal bei 1,68 ppm (*b*) entspricht 3 allylständigen Protonen einer Methylgruppe, während 2 Allylprotonen bei ca. 1,85 ppm (*b*) einer Methylengruppe zugeordnet werden können. Eine trisubstituierte Doppelbindung wird zudem durch das bei 5,34 ppm (*b*) erscheinende Vinylproton angezeigt. Die Lage der Doppelbindung im Ring geht ausserdem aus dem Signal bei 4,02 ppm (*m*) hervor, das 2 Allylprotonen in α -Stellung zum Äthersauerstoff anzeigt. Das Signal des anderen Protons der Äthergruppe wandert nach höherem Feld und erscheint bei 3,45 ppm (*m*). Die Signale der restlichen 3 Protonen liegen zwischen 1,1 und 1,6 ppm (*m*).

Die auf NMR.-spektrometrischem Wege ermittelte Struktur VIII für das partielle Hydrierungsprodukt von IV konnte nach Auswertung seines charakteristischen Massenspektrums bestätigt werden. Neben dem relativ beständigen Molekular-Ion 154 (16%) erscheinen wie beim Neroloxid (IV) als stärkste Signale die Fragmente $m/e = 68$ und unter H-Übertragung $m/e = 69$ (78%). Ausserdem treten als charakteristische Fragmente von VIII die m/e -Werte 85, 97, 110 und 111 auf.

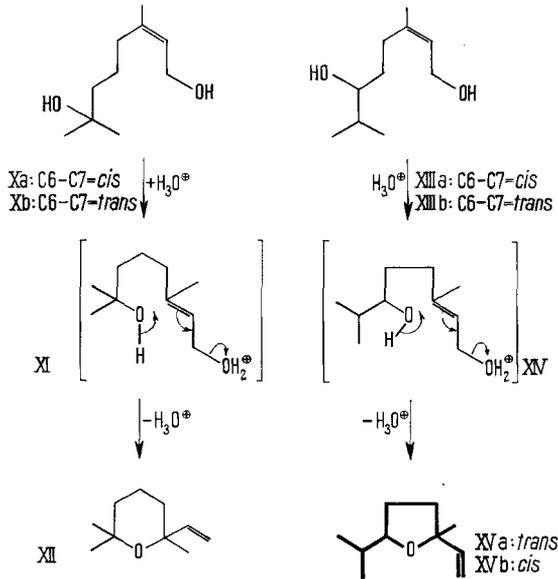


Im folgenden konnten wir die Allgemeingültigkeit des Reaktionsprinzips der intramolekularen Ätherbildung durch Dehydratisierung in der Allylstellung von 1,7- bzw. 1,6-Allyldiolen noch an zwei weiteren Beispielen aufzeigen.

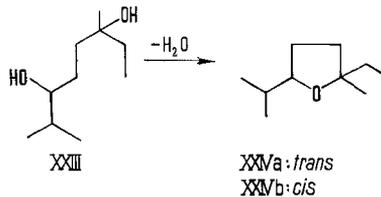
So liess sich durch Einwirkung von heisser verdünnter Oxalsäure auf die geometrischen Isomeren der prim.-tert.-1,7-Allyldiole Xa und Xb als Hauptprodukt ein racemischer cyclischer Äther gewinnen, welcher mit dem von KOVÁTS [10] aus dem Limettenöl isolierten Tetrahydropyranderivat XII in allen Eigenschaften übereinstimmte⁴). Daneben waren hierbei mehrere, zum Teil höher siedende Verbindungen verschiedener Struktur entstanden, deren eingehende Untersuchung noch aussteht.

Ebenso wie die 1,6-Diallyldiole Va und Vb in die stereoisomeren zweifach ungesättigten Tetrahydrofuranerivate VII überführt werden konnten, nahm die intramolekulare Dehydratisierung in der primären Allylstellung mit den entsprechenden 1,2-Dihydroverbindungen XIIIa und XIIIb erwartungsgemäss den gleichen Verlauf und lieferte die bisher unbekanntenen stereoisomeren cyclischen Äther XVa,b als Racemate. Letztere wurden mit Hilfe der präparativen Gas-Chromatographie in die *trans*- und *cis*-Verbindungen XVa und XVb getrennt. Ihre katalytischen Hydrie-

⁴) Für die Überlassung einer Probe des cyclischen Äthers XII danken wir Herrn Dr. E. sz. KOVÁTS.



rungsprodukte sind mit den Diastereomeren des 2-Methyl-2-äthyl-5-isopropyl-tetrahydrofurans (XXIV) identisch, welche ihrerseits durch intramolekulare Dehydratisierung des 2,6-Dimethyl-3,6-dihydroxy-octans (XXIII) über die Photooxydationsprodukte des (-)-Linalools [1] leicht zugänglich waren.



Die für die vorangegangenen Untersuchungen verwendeten Diole Xa bzw. Xb und XIIIa bzw. XIIIb waren auf verschiedenen Wegen zugänglich, so z.B. durch LiAlH_4 -Reduktion der Epoxialkohole XVIa und XVIb.

Eine vergleichende NMR.-spektroskopische Untersuchung der beiden geometrischen Isomeren zeigte (Tabelle 1) die erwarteten Unterschiede besonders im Bereich der Methylprotonen an der Doppelbindung. Die Wechselwirkung der beiden Hydroxylgruppen geht deutlich aus ihrem Verhalten gegenüber Säuren hervor. Während Xb bei einer Konzentration von 1% Trifluoressigsäure eine starke Verschiebung der Hydroxylprotonen nach niedrigem Feld aufwies, wird dieser Effekt beim *cis*-Diol Xa durch die intramolekulare Assoziation beider Hydroxylgruppen wesentlich abgeschwächt.

Das schwache Dublett bei 0,9 ppm ($J = 6,5$ cps) in beiden Spektren zeigt an, dass die Reduktion der beiden Epoxialkohole XVIa und b in geringem Ausmass ebenfalls zu dem sek.-primären 1,6-Diolen XIIIa bzw. XIIIb führt.

Im NMR.-Spektrum der *cis*-Verbindung Xa war ausserdem deutlich ein Triplet bei 3,75 ppm ($J = 6$ cps) zu erkennen, was auf die Anwesenheit von ungefähr 30% 6-Hydroxycitronellol ($\text{>C}=\overset{|}{\text{C}}\text{-H}$ bei ca. 5,1 ppm; $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{>} \\ \text{C}=\text{C} \\ \text{<} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ bei 1,6 ppm) schliessen lässt. Diese Verunreinigung deutete sich ebenfalls im Gas-Chromatogramm von Xa an, ohne dass eine Trennung beider Komponenten bisher möglich war.

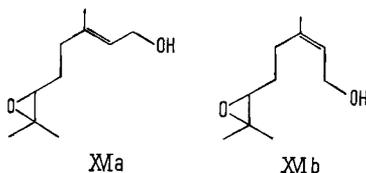
Die Anwesenheit eines 1,3-Diols in der *trans*-Verbindung Xb war weder im NMR.-Spektrum noch gas-chromatographisch erkennbar.

Tabelle 1. Lage der Protonen in den NMR.-Spektren von Xa und Xb

	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{>} \\ \text{C} \\ \text{<} \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$ -O	$\text{CH}_3\text{-}\overset{ }{\text{C}}\text{-}\overset{ }{\text{C}}\text{-}$	$\text{-CH}_2\text{-}\overset{ }{\text{C}}\text{-}\overset{ }{\text{C}}\text{-}$	$\text{>C}=\text{C-CH}_2\text{-O-}$
<i>cis</i> -1,7-Diol Xa	1,145 ppm (s)	1,74 ppm (s)	2,04 ppm (b)	4,0 ppm (d; $J = 6,5$ cps)
<i>trans</i> -1,7-Diol Xb	1,16 ppm (s)	1,65 ppm (s)	1,99 ppm (b)	4,05 ppm (d; $J = 6,5$ cps)

	$\text{>C}=\text{C-H}$	$\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$	-OH (2)
<i>cis</i> -1,7-Diol Xa	5,36 ppm (t; $J = 6,5$ cps)	1,4 ppm (s, b)	ca. 4 ppm (schwache pH-Abhängigkeit, demnach starke Assoziation)
<i>trans</i> -1,7-Diol Xb	5,36 ppm (t; $J = 6,5$ cps)	1,42 ppm (s, b)	ca. 3 ppm (sehr starke pH-Abhängigkeit, demnach schwache Assoziation)

Das bereits von PRILESCHAJEW [11]⁵⁾ dargestellte «Geraniolmonoxid» (XVIa) wurde nach der Methode von KRIMM & SCHNELL [13] durch Umsetzung von reinem Geraniol (Ib) mit einer auf ein Atom aktiven Sauerstoff berechneten Menge gepufferter Peressigsäure in Methylenechlorid bereitet. Es ist bemerkenswert, dass die *trans*-Doppelbindung dabei teilweise ihre Lage ändert, denn das Monoepoxid-Gemisch bestand nach gas-chromatographischer Analyse aus 64,6% 2,3-Dihydro-2,3-epoxigeraniol (XVIa) und 34,3% 2,3-Dihydro-2,3-epoxi-nerol (XVIb). Die Epoxidation der *trans*-Doppelbindung konnte unter diesen Bedingungen nicht beobachtet werden.



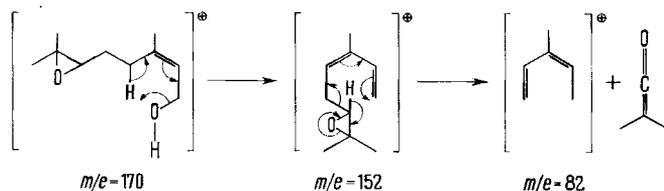
⁵⁾ MOUSSERON-CANET, MOUSSERON & LEVALLOIS [12] haben sich speziell mit Messungen der relativen Epoxidationsgeschwindigkeiten von Doppelbindungen acyclischer Monoterpenalkohole und ihrer Acetate beschäftigt.

Demgegenüber verläuft der Angriff des Sauerstoffes beim Nerol (Ia) sowohl an der Isopropylidendoppelbindung ($\sim 70\%$) unter Bildung des bisher unbekanntenen 2,3-Dihydro-2,3-epoxi-nerols (XVIb) als auch an der *cis*-ständigen Doppelbindung der Allylalkoholgruppierung ($\sim 30\%$). Das ungefähre Verhältnis der beiden Reaktionsprodukte zueinander geht aus der gas-chromatographischen Analyse hervor, ohne dass wir das 6,7-*cis*-Epoxi-citronellol vom Hauptprodukt XVIb abtrennen konnten. Epoxidationsprodukte des Geraniols (Ib) konnten unter den Umsetzungsprodukten des Nerols (Ia) nicht beobachtet werden.

Während die IR.-Spektren der beiden Stereoisomeren XVIa und XVIb praktisch identisch waren, konnten charakteristische Unterschiede in ihren NMR.- und Massenspektren beobachtet werden.

So erscheint das Signal der allylständigen Methylprotonen im Falle der *cis*-Verbindung XVIb erwartungsgemäss bei etwas tieferem Feld (1,75 ppm) als im Falle der *trans*-Verbindung XVIa (1,67 ppm). Im gleichen Sinne ist auch das Triplett des Vinylprotonen verschoben (*cis*: 5,42 ppm; *trans*: 5,38 ppm).

Die Massenspektren der beiden geometrischen Isomeren weisen teilweise beträchtliche Unterschiede der relativen Intensität verschiedener Bruchstücke auf. Insbesondere ist im Spektrum des Nerol-monoepoxids XVIb die relative Intensität des Bruchstücks $m/e = 82$ etwa doppelt so gross wie in demjenigen von XVIa. Seine Entstehung kann wie folgt gedeutet werden:



Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung der einfach ungesättigten Diole Xa, Xb, XIIIa und XIIIb bot sich in der partiellen Hydrierung der Dien-diole IIa, IIb, Va und Vb. Das Auffinden der Racemate der stereoisomeren Rosenoxide IX unter den Umwandlungsprodukten der mit Oxalsäure behandelten Dihydrodiole weist auf den Angriff des durch RANEY-Nickel oder Palladium-Bariumsulfat katalytisch erregten Wasserstoffs ebenfalls an der trisubstituierten Doppelbindung (C6-C7) der Diole IIa und IIb hin.

Diskussion der Ergebnisse

Die Art der Bildung der hier beschriebenen Tetrahydropyran-derivate IV, IX und XII und Tetrahydrofuranverbindungen VII und XV aus ihren entsprechenden 1,7- bzw. 1,6-Allyldiolen (IIa, IIb, C_{6,7}-Dihydro-IIa und IIb und Xa, Xb bzw. Va, Vb und XIIIa, XIIIb) weist gemeinsame Merkmale auf. Der säurekatalysierte intramolekulare Ätherringschluss erfolgt stets zwischen einer fixierten Hydroxylgruppe und einer Allylalkoholgruppierung unter Verschiebung ihrer Doppelbindung nach einem Mehrzentrenprozess, was den verschiedenen Reaktionstypen entsprechend durch die Formeln III, 6,7-Dihydro-III, XI, VI und XIV veranschaulicht werden soll.

Diese Reaktion verläuft ausserordentlich leicht und praktisch quantitativ, wenn die austretende Hydroxylgruppe tertiär angeordnet ist und die neugebildete allylständige Doppelbindung dadurch zu höherer Substitution gelangt. Wird jedoch zur cyclischen Ätherbildung die Ablösung einer primären Allylalkoholgruppe notwendig, dann bedarf es verschärfter Reaktionsbedingungen.

Im Hinblick darauf, dass dieser Reaktionstyp eine bedeutende Ausweitung zur Synthese cyclischer Äther erfahren wird und ausserdem, wie bereits im Falle der Rosenoxidsynthese [4], biogenetisches Interesse besitzt, schlagen wir für das der intramolekularen Ätherbildung zugrunde liegende Prinzip die Definition **prototrope Dehydratation in der Allylstellung** vor.

Intramolekulare Bildung cyclischer α -Hydroxyäther aus 1,2-Epoxi-7-allylalkoholen. Eine erste Variante des im vorangegangenen Teil der Arbeit aufgezeigten Synthesepinzips stellt die säurekatalysierte Umwandlung der Epoxi-allylalkohole XVIa und XVIb in die stereoisomeren cyclischen Hydroxyäther XIXa, b und XXa, b dar. Ihre Entstehung verdanken die Cyclisationsprodukte einer wahlweisen nucleophilen Substitution am C-2 (XVII) oder C-3 (XVIII), wobei der Reaktionsablauf ebenfalls einem Mehrzentrenprozess entspricht.

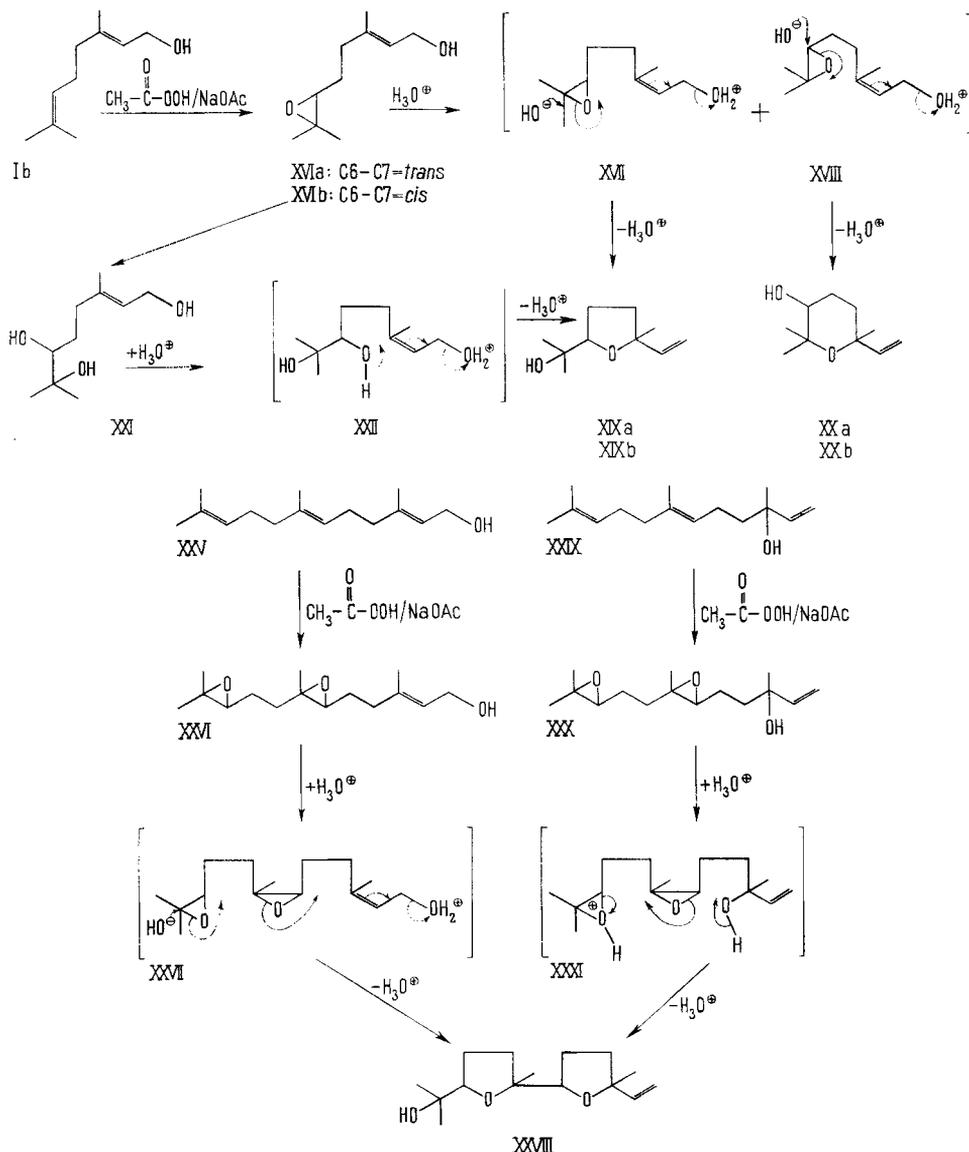
Eine eingehende Untersuchung sowohl der Bildung der diastereomeren Linalooloxide (XIX a, b) aus dem 2,3-Dihydro-2,3-epoxi-linalool, als auch ihrer Struktur und Konfiguration, wurde vor kurzem von FELIX, MELERA, SEIBL & KOVÁTS [8] vorgenommen. Die Umlagerung wurde dabei als eine interne, säurekatalysierte Alkohololyse der Epoxid-Gruppierung gedeutet. Der Übergang vom 2,3-Dihydro-2,3-epoxi-linalool zu den Linalooloxiden XIXa, b erfolgte nach den Beobachtungen der Forscher [6] unter ausserordentlich milden Bedingungen und bereits während der Destillation.

Demgegenüber stellen die Epoxide von XVIa und XVIb relativ stabile Verbindungen dar, die sich während der Aufarbeitung nicht verändern, sondern erst in Gegenwart verdünnter Säuren in die genannten cyclischen α -Hydroxyäther XIXa, b und XXa, b umlagern.

Die Bildung der Stereoisomeren XIXa, b und XXa, b aus den Mono-epoxiden XVIa oder XVIb verläuft in Gegenwart von 5-proz. wässriger Schwefelsäure in einer stark exothermen Reaktion, wobei in untergeordneter Menge die Isomeren VIIa, b als Dehydratisierungsprodukte von XIXa, b auftreten. Daneben konnte beobachtet werden, dass die Bildung der stereoisomeren Tetrahydropyran-Derivate XXa, b in besonders starkem Masse aus der *trans*-Verbindung XVIa (> 20% der Ätheranteile) erfolgt, während das Nerol-monoepoxid XVIb nur zu einem Bruchteil (< 1%) in die Tetrahydropyranerivate XXa, b übergeht.

Neben den Äthern XIX, XX und VII (30% d. Th.) entsteht ein wasserlösliches Reaktionsprodukt, welches nach dem analytischen Befund das entsprechende Triol XXI darstellt. Dieses konnte ebenfalls, wenn auch in sehr geringem Masse, in XIX überführt werden. Der durch Formelbild XXII symbolisierte intramolekulare Ätheringschluss entspricht dem Übergangszustand VI, der für die Darstellung von VII aus dem Diol V angenommen wurde. Die Ätherbildung (10%) wird zu Gunsten der Entstehung des Triols XXI zurückgedrängt, sobald man die Monoepoxide XVIa, b unter Lösungsmittelschutz und bei 0° in Gegenwart einer 0,5-proz. wässrigen Schwefelsäurelösung umsetzt.

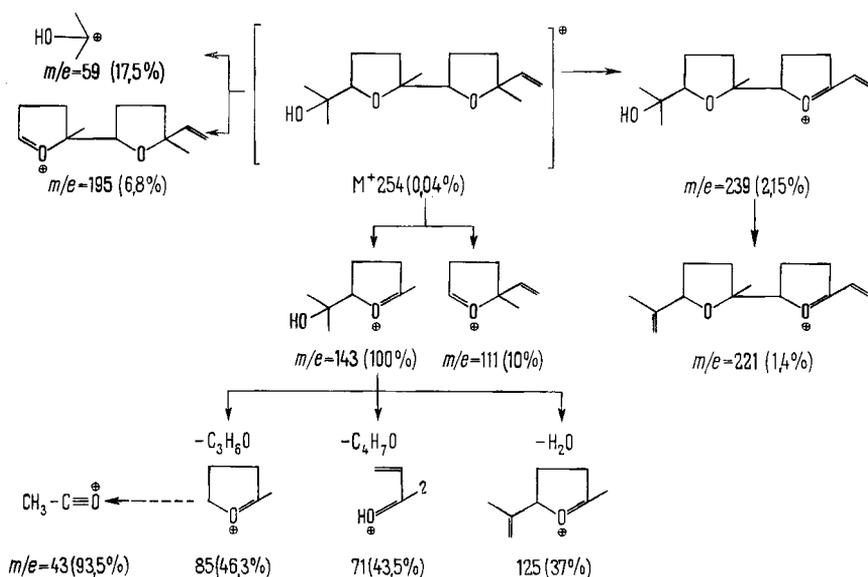
Einen der Bildung der Epoxide XVIa, b analogen Reaktionstyp sollte das Entstehen des Farnesoldiepoxids XXVI verkörpern. Es lag danach die Vermutung nahe, dass die Isomerisierung von XXVI über XXVII zu XXVIII geleitet werden kann. Unter den hochviskosen und teils polymeren Reaktionsprodukten liessen sich jedoch nur etwa 10% cyclische Äther gas-chromatographisch nachweisen.



Vier diastereomere Formen des Hydroxy-diäthers XXVIII konnten jedoch in einer Ausbeute von insgesamt über 90% als Reaktionsprodukte der Peressigsäure-Oxydation von (+)-*trans*-Nerolidol (XXIX) nachgewiesen werden.

Im NMR.-Spektrum des Diastereomerengemisches wurden die Signale von vier tertiären Methylgruppen bei 0,98, 1,09, 1,13 und 1,29 ppm erkannt. Zwischen 3,6 und 4,1 ppm zeigte ein Multipllett 2 Protonen der Struktur $-\text{CH}-\text{O}-$ an. Die typischen Signale von 3 Protonen eines *ABX*-Systems (zwischen 4,8 und 6,2 ppm) weisen auf die Anwesenheit einer Vinylgruppe hin. Anzeichen für das Vorhandensein weiterer Protonen, die an oder neben einer Doppelbindung angeordnet sind, konnten dem Spektrum nicht entnommen werden. Das einzige Hydroxylproton erschien bei ca. 2,8 ppm. Seine Lage ist von der Konzentration, der Temperatur und dem pH der Lösung abhängig. Signale von 8 Protonen zwischen ca. 1,5 und 2 ppm. zeigen 4 Methylengruppen an.

Lässt die Verteilung der Protonen bereits Rückschlüsse auf die Struktur XXVIII erkennen, so kann man aus den Bruchstücken seines Massenspektrums diese Formel XXVIII rekonstruieren:



Die niederen Bruchstücke findet man erwartungsgemäss im bekannten Massenspektrum [8] des Linalooloxids (XIX) wieder. So die Signale der Ionen $m/e = 59$ (100%) [8], 111 (30,5%) [8], 43 (46%), 71 (11%), 125 (Spur) und 143 (0,75%).

In Analogie zu den Tetrahydrofuranderivaten XIXa und b aus Linalool wird für die Stereoisomeren XXVIII die Bezeichnung Nerolidoxid vorgeschlagen. Bei der Überführung von XXIX in XXVIII wird man das Diepoxid XXX als Zwischenprodukt annehmen können. Die Bildungstendenz von XXVIII erinnert sehr an die ausserordentlich leichte Umwandlung des optisch aktiven 2,3-Dihydro-2,3-epoxilinalools in die diastereomeren Linalooloxide XIXa und b, so dass dieselbe mechanistische Deutung für die Entstehung von XXVIII zulässig ist. Danach wird man eine intramolekulare Alkohololyse von XXX annehmen müssen, an der fünf Reaktionszentren gemäss Formel XXXI beteiligt sind, während die Bildung von XXVIII aus

XXVI über 8 Zentren und nach Formelbild XXVII erfolgen sollte. Ausserdem wurde der gas-chromatographische Nachweis erbracht, dass sich aus XXX neben den stereoisomeren Nerolidoloxiden (XXVIII) in untergeordneter Menge andere und noch nicht näher untersuchte Reaktionsprodukte mit höheren Retentionszeiten gebildet hatten.

Experimenteller Teil

Allgemeines. — Alle Smp. sind unkorrigiert.

Die Analysen führte unser mikroanalytisches Laboratorium aus. Die präparativen gas-chromatographischen Trennungen von Substanzgemischen erfolgte mit einem Aerograph-Gas-Chromatographen der Firma WILKENS, Modell A-700 Autoprep. Stationäre Phase: 30% Carbowachs auf Chromosorb 20 M; Trägergas: Helium. Säulendimension $10' \times 3/8''$. Die gas-chromatographischen Analysen wurden mit einem in unserem analytischen Laboratorium (Leitung: Dr. E. PALLUY) entwickelten Gerät (Typ 58c) mit angeschlossenem Integrator durchgeführt. Alle im folgenden angegebenen Retentionszeiten (R_t) in Sekunden sind, wenn nichts anderes vermerkt, an einer 3,3 m langen Carbowachs-Kolonne auf Chromosorb W, bei 200° bei einer Trägergasgeschwindigkeit von 20 ml Helium/Min. ermittelt worden.

Die Anfertigung der Gas-Chromatogramme, bei denen die Angabe der Retentionszeiten fehlt, wurde mit dem Laboratoriumsgerät (System Dr. E. PALLUY) Typ 59 T der PYROR S.A., Genève (Lizenz FIRMENICH), vorgenommen. Bedingungen: 3-m-Carbowachs-Kolonne (Chromosorb W), 150° Säulentemp., Trägergasgeschwindigkeit 40 ml Helium/Min.

Die IR.-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-Spektralphotometer, Modell A-21, Kochsalz-Optik aufgenommen; feste Substanzen mittels der KBr-Pressetechnik, Flüssigkeiten zwischen NaCl-Platten.

Zur Aufnahme der Kernresonanz-Spektren (NMR.-) diente ein VARIAN A-60-Spektrometer mit einer Frequenz von 60 MHz. Normalerweise wurden die Spektren in 3- bis 5-proz. CCl_4 -Lösung unter Zusatz von Tetramethylsilan (= 0 ppm) als internem Standard aufgenommen. Die Signale sind in ppm angegeben worden. Ihre Struktur wird durch folgende Abkürzungen charakterisiert: s = Singlett; d = Dublett; t = Triplet; m = Multiplet; b = breites, mehr oder weniger strukturiertes Signal.

Die Massenspektren (MS.-) wurden mit Hilfe eines ATLAS CH-4-Gerätes angefertigt. Einlassleit-Temperatur 150° , Ionenquellen-Temperatur ca. 250° , Elektronenergie 70 V, Ionenbeschleunigungs-Spannung 3000 V. Es wird jeweils nur das stärkste Signal einer Fragmentgruppe angegeben. Die hinter den Massenzahlen in Klammern angeführten Werte entsprechen den relativen Intensitäten in % des stärksten Signals.

Die einzelnen Verbindungen

1. (\pm)-*trans*- und (\pm)-*cis*-2-Methyl-2-vinyl-5-isopropenyl-tetrahydrofuran [VIIa und VIIb], — a) Aus (\pm)-*cis*-2,6-Dimethyloctadien-(1,6)-diol-(3,8) [Va], 30,5 g des Diols Va [1] [3] (Sdp. $102-106^\circ/0,1$ Torr; $n_D^{20} = 1,4908$; $d_4^{20} = 0,9526$) wurden in einem Kolben mit aufgesetzter Destillationsbrücke unter Zusatz einer Spatelspitze Oxalsäure durch Einblasen von Wasserdampf erhitzt. Dabei destillierten 22 g einer farblosen Flüssigkeit (Sdp. $54-65^\circ/11$ Torr; $n_D^{20} = 1,4595$; $d_4^{20} = 0,8872$) über, die nach gas-chromatographischer Analyse zu 88% (s. Tabelle 2, Pike 1 und 2) aus dem Gemisch der beiden stereoisomeren Tetrahydrofuranerivate VIIa und VIIb bestanden. Ihre Identifizierung wurde nach Reindarstellung mittels präparativer Gas-Chromatographie (Temp. 150°) durch Vergleich mit authentischem Material³⁾ vorgenommen:

1. Pik = 48% VIIa: Sdp. $54^\circ/11$ Torr; $n_D^{20} = 1,4509$; $d_4^{20} = 0,8700$,
2. Pik = 40% VIIb: Sdp. $55^\circ/11$ Torr; $n_D^{20} = 1,4548$; $d_4^{20} = 0,8770$.

Die IR.-Spektren der beiden Oxide VIIa und VIIb zeigten charakteristische Unterschiede nur in einer Bande im Fingerprintbereich, die für die *trans*-Verbindung VIIa bei 1249 cm^{-1} beobachtet wurden. Diese Bande ist bei der *cis*-Verbindung (VIIb) nach 1240 cm^{-1} hin verschoben. Zur weiteren Diskussion der IR.-Spektren vgl. die Lit. [8].

Kernresonanz- und Massenspektren stimmen mit denen der Lit. [8] ebenfalls überein.

NMR.-Spektrum von VIIa: $-\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-$ = 1,29 ppm (s); $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ = 1,69 ppm (s);
 $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{O}-$ = 4,28 ppm (b, t); $-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{CH}_2$ = *ABX*-Spektrum mit *X*-Teil bei 5,8 ppm und *AB*-Teil
 zwischen 4,7 und 5,25 ppm; $-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{CH}_2$ = ca. 4,95 ppm (b). Die Signale der beiden Ringmethylengruppen liegen zwischen 1,5 und 2,1 ppm.

NMR.-Spektrum von VIIb: $-\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-$ = 1,26 ppm (s); $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3$ = 1,71 ppm (s);
 $-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{O}-$ = 4,3 ppm (t, b); $-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{CH}_2$ = *ABX*-Spektrum mit *X*-Teil bei 5,89 ppm und *AB*-Teil
 zwischen 4,7 und 5,3 ppm; $-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{CH}_2$ = 4,96 ppm (b). Die Signale der 4 restlichen Ringprotonen liegen zwischen 1,5 und 2,1 ppm.

Die restlichen 12% des Dampfdestillats verteilen sich auf mindestens 5 weitere Verbindungen, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Ihre unter den eingangs erwähnten Bedingungen ermittelten Retentionszeiten (R_f) sowie die prozentuale Zusammensetzung enthält Tabelle 2.

Tabelle 2. Gas-chromatographische Analyse der Dehydratationsprodukte von Va

Pik	1	2	3	4	5	6	7
R_f in Sek.	128	137	180	215	273	308	404
Anteil in %	48	40	2	1	3	2,5	

Die gleichen Nebenprodukte erhielt man ebenfalls beim Erhitzen des Isomeregemischer VIIa und VIIb mit Mineralsäuren. Dazu wurden 5 g eines Gemisches aus 54% der *trans*-Verbindung VIIa und 45% der *cis*-Verbindung VIIb mit 50 ml 5-proz. Schwefelsäure unter Rückfluss gekocht. Hierbei zeigte sich, dass die Säure das *cis*-Isomere VIIb bevorzugt verändert. Nach 40 Min. Kochen war der Anteil von VIIb auf 27% gesunken.

b) Aus *trans*-2,6-Dimethyloctadien-(1,6)-diol-(3,8) [Vb]. 100 g eines auf dem Wege über die Photooxydation⁶⁾ von Geraniol (Ib) und anschließende Reduktion ihrer Hydroperoxide erhaltenen Diolgemisches ($n_D^{20} = 1,4923$; $d_4^{20} = 0,9750$) [I], bestehend aus ca. 40% Vb und ca. 60% all-*trans*-2,6-Dimethyl-octadien-(3,6)-diol-(2,8) (IIb) hat man in gleicher Weise, wie voranstehend beschrieben, in Gegenwart einer Spatelspitze Oxalsäure mit Wasserdampf destilliert. Wir erhielten auf diese Weise 55 g einer schwach gelben Flüssigkeit, die nach gas-chromatographischer Analyse 52% (vgl. Tabelle 3, Pike 1 und 2) eines Gemisches der Isomeren VIIa und VIIb enthielten.

Die übrigen 20% der Reaktionsprodukte setzten sich aus mindestens 9 weiteren Verbindungen zusammen, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist. Die dafür bei 200° Kolonnentemp. ermittelten Retentionsindices und ihre prozentualen Anteile im Reaktionsgemisch sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

6) Wir beobachteten hierbei, dass sowohl Nerol (Ia) als auch Geraniol (Ib) unter den Bedingungen der photosensibilisierten O_2 -Übertragung (bis zu 30-proz. methanol. Lösungen, Rose Bengale (FLUKA) als Sensibilisator, Pyrex-Glas-Belichtungsapparatur, Hg-Hochdruckbrenner PHILIPS HPK 125 W als Lichtquelle) entgegen früheren Beobachtungen [1] insgesamt 2 Mol. O_2 aufnehmen, wobei die Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme beim Nerol nach Absorption von ca. 1,2 Mol. O_2 beim Geraniol nach 1,1 Mol. O_2 auf etwa den dritten Teil der Anfangsgeschwindigkeit abfällt. Unsere bisherigen Befunde sprechen dafür, dass die Addition der zweiten Molekel O_2 an die in 6-Stellung angeordnete, trisubstituierte Doppelbindung der Allylalkoholgruppierung erfolgt. Die reaktiv aufgearbeiteten Proben, die nach Unterbrechung der Reaktion bei Aufnahme von 1 Mol. O_2 pro Mol. Nerol (Ia) bzw. Geraniol (Ib) genommen wurden, ergaben lediglich 60% der theoretischen Ausbeute an Glykolgemisch IIa und IIb bzw. Va und Vb. Daneben wurde Ausgangsmaterial (ca. 10%) und bis zu 20% höhersiedende Anteile mit mehr als 2 Mol.-Äquivalenten Sauerstoff in der Molekel aufgefunden.

Tabelle 3. Gas-chromatographische Analyse der Dehydratisierungsprodukte von Vb

Pik	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
R_t in Sek.	128	137	168	180	219	228	270	308	405	435	480
Anteil in %	28	24	2,5	1	10,5	1	12	19	0,7	0,5	0,8

Die Dehydratisierungsprodukte neigten beim Stehen zur Polymerisation. Nach Redestillation einer 10 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrten Probe verblieben 48% der Substanz als gallertiger, undestillierbarer Rückstand.

c) Aus cis-2,6-Dimethyloctadien-(1,6)-diol-(3,8) [Va] im Gemisch mit 2,6-Dimethyloctadien-diol-(3[trans],6[cis]-(3,8), (IIa). 100 g eines über die Photohydroperoxide des Nerols [1] erhaltenen Diolgemisches (Sdp. 100–110°/0,1 Torr; $n_D^{20} = 1,4898$; $d_4^{20} = 0,9700$) [3], das zu 40% aus dem Diol Va und zu 60% aus dem damit isomeren Diol IIa bestand, lieferten bei der Wasserdampfdestillation unter Zusatz einer Spatelspitze Kaliumhydrogensulfat 78 g Destillat (Sdp. 52–85°/11 Torr), welches nach gas-chromatographischer Analyse das Gemisch der stereoisomeren Tetrahydrofuran-derivate VIIa und b zu 36% enthielt. 52% des Destillats bestanden aus Neroloxid (IV), dessen Bildung aus dem tert.-prim. Diol IIa auf säurekatalysiertem Wege bekannt ist [3].

Die restlichen 14% des Destillates setzten sich aus mindestens 8 noch nicht weiter untersuchten Verbindungen zusammen. Ihre R_t und prozentualen Anteile wurden gas-chromatographisch bei 200° unter den anfangs beschriebenen apparativen Bedingungen ermittelt (s. Tabelle 4).

Tabelle 4. Gas-chromatographische Analyse der Dehydratisierungsprodukte eines Gemisches aus IIa und Va

Pik	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
R_t in Sek.	128	137	165	180	220	270	352	405	435	485
Anteil in %	20	16	0,5	3	52	3	0,5	2	1	2

Die Tetrahydrofurane VIIa und VIIb (Pike 1 und 2) einerseits und Neroloxid (IV) (Pik 5) andererseits liessen sich durch fraktionierte Destillation an einer 60 cm langen Füllkörperkolonne (versilberter Vakuummantel, V2A-Wendeln) bei 11 Torr leicht voneinander abtrennen. Aus 100 g Dampfdestillat isolierten wir so 29 g VIIa und VIIb (Sdp. 54–55°/11 Torr) und 42 g Neroloxid IV folgender Konstanten [3]: Sdp. 78–79°/11 Torr; $n_D^{20} = 1,4742$; $d_4^{20} = 0,9064$. Es verblieben 17 g Übergangsfractionen und 10 g Rückstand.

2. Dihydroneroloxid (VIII), cis- und trans-Rosenoxid (IXa und IXb) und cis- und trans-Dihydrorosenoxid durch partielle Hydrierung von Neroloxid (IV). 50 g (0,33 Mol) gas-chromatographisch reines Neroloxid (IV) ($n_D^{20} = 1,4742$; $d_4^{20} = 0,9064$) wurden in 50 ml Dioxan unter Zusatz von PtO₂ bis zur Aufnahme von 7600 ml (0,34 Mol) H₂ hydriert. Das Reaktionsgemisch hat man über 10 g Al₂O₃ (I, WOELM) filtriert und durch Destillation von Dioxan befreit. Der Rückstand enthielt nach gas-chromatographischer Analyse 5 Hydrierungsprodukte, die durch präparative Gas-Chromatographie aufgetrennt wurden. In der Reihenfolge ihrer Retentionszeiten (R_t ermittelt unter den erwähnten analyt. Bedingungen bei 150°) wurden die Verbindungen einzeln oder als Stereoisomerenpaare aufgefangen:

(±)-cis- und (±)-trans-Dihydro-Rosenoxid (IXa und IXb). 22% der die Pike 1 und 2 ($R_t = 140$ bzw. 157 Sek.) ausmachenden bekannten [6] [14] Hydrierungsprodukte zeigten folgende Konstanten: $n_D^{20} = 1,4368$; $d_4^{20} = 0,8630$.

Die Identifizierung geschah durch Auswertung der IR-, NMR- und MS.-Spektren (zur Interpretation vgl. auch den theoretischen Teil dieser Arbeit).

IR.-Spektrum: Cyclische Äthergruppierung (ω C–O 1080 und 1098 cm⁻¹), geminale Dimethylgruppe (Dublette bei 1382 und 1370 cm⁻¹). Anhaltspunkte für das Vorhandensein einer Doppel-

bindung zeigt das IR.-Spektrum nicht. NMR.-Spektrum: $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}- = 0,88$ ppm (d ; $J = 6,5$ cps); $-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_3 = 0,91$ ppm (d ; $J = 5,2$ cps); $-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-$ = komplexe Signale zwischen 3–4 ppm.

Die Signale der restlichen 8 Protonen befinden sich zwischen 1–2 ppm. – MS.-Spektrum: m/e : 156 (1), 155 (0,4), 141 (0,5), 99 (100), 81 (11,5), 69 (12), 55 (18,5), 43 (32,5), 29 (7).

2-(2'-Methyl-1'-propyl)-4-methyl-2,3-dihydro- α -pyran (VIII). Der 3. Pik mit $R_f = 192$ Sek. machte 31,4% der Hydrierungsprodukte aus. Die isolierte Verbindung stellte eine im Geruch an Neroloxid erinnernde farblose Flüssigkeit dar: Sdp. 67°/11 Torr; $n_D^{20} = 1,4482$; $d_4^{20} = 0,8700$.

$C_{10}H_{18}O$ (154,24) Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 78,3 H 11,5%

IR.-Spektrum: Trisubstituierte Doppelbindung (ω C=C 1685 cm^{-1}), cyclische Äthergruppierung (ω C–O 1140 und 1112 cm^{-1}), geminale Dimethylgruppe (Aufspaltung bei 1382 und 1368 cm^{-1}). –

NMR.-Spektrum: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} = 0,92 \text{ ppm } (d; J = 6,5 \text{ cps}); -\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3 = 1,69 \text{ ppm } (s);$

$-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2 = \text{ca. } 1,83 \text{ ppm } (b); -\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{H}-\text{O} = 3,41 \text{ ppm } (m); -\text{O}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}- = 4,02 \text{ ppm } (m);$

$-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{H} = 5,35 \text{ ppm } (m)$. Die Signale der restlichen 3 Protonen befinden sich zwischen 1,1 und ca. 1,9 ppm. – MS.-Spektrum: m/e : 154 (16), 139 (6), 136 (1), 121 (4), 110 (17), 97 (38), 68 (100), 55 (26), 41 (65), 27 (19).

(\pm)-cis- (IXa) und (\pm)-trans-Rosenoxid (IXb). Die den Piken 4 und 5 entsprechenden cyclischen Äther ($R_f = 225$ bzw. 240 Sek.) stellen zusammen 46,4% der gesamten partiellen Hydrierungsprodukte des Neroloxids IV dar: Sdp. 70°/11 Torr; $n_D^{20} = 1,4550$; $d_4^{20} = 0,8710$.

Nach ihren gas-chromatographischen Daten, den bekannten IR.- [14], NMR.- [5] [15] und MS.-Spektrern [5] handelt es sich um das Gemisch der stereoisomeren racemischen Rosenoxide IXa bzw. IXb. Ihre Identität wurde durch Vergleich mit einem natürlichen [12] und synthetischen Rosenoxidgemisch bewiesen.

3. (\pm)-trans- und (\pm)-cis-2-Methyl-2-vinyl-5-isopropyl-tetrahydrofuran (XVa und XVb) aus 2,6-Dimethyl-cis-octen-6-diol-(3,8) (XIIIa). – a) Darstellung des Diols XIIIa durch partielle Hydrierung von 2,6-Dimethyl-octadien-[1,6(cis)]-diol-(3,8) (Va). 20 g (0,118 Mol) des Diols Va ($n_D^{20} = 1,4908$; $d_4^{20} = 0,9526$) in 100 ml Methanol wurden zusammen mit einer Spatelspitze RANEY-Nickel in einer Hydrierapparatur in Gegenwart von H_2 geschüttelt. Als nach Absorption von 2700 ml (0,12 Mol) H_2 die H_2 -Aufnahmegeschwindigkeit stark abfiel, wurde die Hydrierung abgebrochen. Nach Filtration und zweimaliger Destillation erhielt man 12 g eines Öles vom Sdp. 150–152°/12 Torr; $n_D^{20} = 1,4715$; $d_4^{20} = 0,9486$. IR.-Spektrum: Hydroxylgruppe (ν OH 3420 cm^{-1}), trisubstituierte Doppelbindung (ω C=C 1665 cm^{-1}). Die Banden der endständigen Doppelbindung, wie sie im Ausgangsmaterial Va in ausgeprägter Weise vorhanden sind, enthält dieses Spektrum nicht mehr. Das Gas-Chromatogramm des partiellen Hydrierungsproduktes zeigte ca. 8% einer schwer abtrennbaren Substanz an, die aus dem entsprechenden perhydrierten Diol bestand.

b) Dehydratation des Diols XIIIa zu XVa und XVb. 7,3 g des voranstehend erhaltenen Dihydrodiols XIIIa hat man in Gegenwart von 8% Tetrahydroverbindung als Verunreinigung mit 20 ml 5-proz. wässriger Oxalsäure 1 Std. unter starkem Rühren auf 60° erhitzt und anschliessend mit Wasserdampf destilliert. Es gingen 5,5 g einer farblosen Flüssigkeit über, die nach gas-chromatographischer Analyse zu 95% aus dem Gemisch der beiden stereoisomeren Tetrahydrofuran-derivate XVa und XVb bestand. XVa und XVb wurden durch präparative Gas-Chromatographie voneinander getrennt:

trans-2-Methyl-2-vinyl-5-isopropyl-tetrahydrofuran (XVa). Die dem Pik 1 entsprechende Verbindung hatte folgende Konstanten: Sdp. 157°/750 Torr; $n_D^{20} = 1,4310$; $d_4^{20} = 0,8455$; $R_f = 115$ Sek. (200°).

$C_{10}H_{18}O$ (154,24) Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,67 H 11,49%

NMR.-Spektrum: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} = 0,85 \text{ bzw. } 0,93 \text{ ppm } (2 d; J = 6,5 \text{ cps}); -\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}} = \overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}} =$

$1,23 \text{ ppm } (s); -\overset{|}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{H}-\text{O} = \text{ca. } 3,55 \text{ ppm } (m); -\text{CH}-\text{CH}_2 = \text{typisches } ABX\text{-Spektrum mit } X\text{-Teil bei } 5,80 \text{ ppm und } AB\text{-Teil zwischen } 4,75 \text{ und } 5,25 \text{ ppm. Die Signale der restlichen 5 Protonen liegen zwischen } 1,4 \text{ und } 2 \text{ ppm. (Enthält als Verunreinigung eine Substanz welche eine Methylgruppe an einer Doppelbindung besitzt.) – MS.-Spektrum: } m/e: 154 (1), 139 (16), 127 (12), 111 (84), 93 (75), 81 (29), 69 (83), 55 (90), 43 (100), 27 (30).$

cis-2-Methyl-2-vinyl-5-isopropyl-tetrahydrofuran (XVb). Konstanten der dem Pik 2 entsprechenden Verbindung: Sdp. 158°/750 Torr; $n_D^{20} = 1,4358$; $d_4^{20} = 0,8496$; $R_f = 119$ Sek. (200°).

$C_{10}H_{18}O$ (154,24) Ber. C 77,86 H 11,78% Gef. C 77,95 H 12,02%

Die IR.-Spektren von XVa und XVb unterscheiden sich nur geringfügig voneinander. Charakteristisch ist ebenso wie in den IR.-Spektren von VIIa und VIIb lediglich eine Bande im Fingerprintbereich, die im IR.-Spektrum von XVa bei 1249 cm^{-1} auftritt, im IR.-Spektrum von XVb jedoch nach 1240 cm^{-1} verschoben erscheint. Charakteristische Absorptionsbanden für die Vinylgruppe werden für beide Isomeren an der gleichen Stelle beobachtet (1645 cm^{-1} ω C=C, γ CH 915 cm^{-1} und 995 cm^{-1}), geminale Dimethylgruppe (1365 cm^{-1} und 1383 cm^{-1}), cyclische Äthergruppierung (ω C-O 1040 cm^{-1}).

NMR.-Spektrum von XVb: $-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} = 0,83$ bzw. $0,96$ ppm ($2d$; $J = 6,5$ cps); $-\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{C}=\text{C} = 1,23$ ppm (s); $-\text{O}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{H} = \text{ca. } 3,55$ ppm (m); $-\text{CH}=\text{CH}_2 =$ typisches *ABX*-Spektrum mit *X*-Teil bei $5,85$ ppm und *AB*-Teil zwischen $4,75$ und $5,3$ ppm. Die Signale der restlichen 5 Protonen liegen zwischen $1,4$ und 2 ppm. – MS.-Spektrum von XVb: m/e : 154 (0,8), 139 (22), 127 (2,8), 121 (5,3), 111 (100), 93 (87), 81 (30), 69 (61), 55 (93), 43 (74), 27 (26).

Die *cis*-Verbindung erweist sich im MS.-Spektrum als etwas weniger stabil als die *trans*-Verbindung, und die grössere Intensität des Fragmentes M-43 zeigt, dass durch die Abspaltung der Isopropylgruppe im Falle der *cis*-Verbindung mehr Spannungsenergie frei wird als im Falle der *trans*-Verbindung.

4. *trans*-2-Methyl-äthyl-5-isopropyl-tetrahydrofuran (XXIVa). – a) Durch katalytische Hydrierung von XVa. 3,08 g (0,02 Mol) XXIVa hat man in 20 ml Methanol zusammen mit RANEY-Nickel in einer H_2 -Atmosphäre geschüttelt. Nach Aufnahme von 460 ml H_2 war die Hydrierung beendet. Die Lösung wurde abfiltriert und mit 30 ml Wasser versetzt. Die beiden gebildeten Phasen wurden durch Zentrifugieren vollständig getrennt. Die obere Phase nahm man mit einer Pipette auf und reinigte das Hydrierungsprodukt gas-chromatographisch. Wir erhielten so 2,1 g reines XXIVa: $n_D^{20} = 1,4246$; $d_4^{20} = 0,8363$; $R_f = 115$.

$C_{10}H_{20}O$ (156,26) Ber. C 76,86 H 12,90% Gef. C 76,61 H 12,78%

IR.-Spektrum: Geminale Dimethylgruppen (1385 cm^{-1} und 1377 cm^{-1}); cyclische Äthergruppierung (ω C-O 1060 cm^{-1}). Das Spektrum enthält keinerlei Banden, die auf eine olefinische Doppelbindung schliessen lassen. – NMR.-Spektrum: $-\text{CH}_2-\text{CH}_3 = 0,88$ ppm (t ; $J = 6,5$ cps);

$-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} = 0,83$ bzw. $0,91$ ppm (d ; $J = 6,5$ cps); $-\text{O}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_3 = 1,09$ ppm (s); $-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{O}- = \text{ca. } 3,45$ ppm (b).

Die Signale der restlichen 7 Protonen befinden sich zwischen $1,3$ und 2 ppm. – MS.-Spektrum: m/e : 156 (0,09), 155 (0,8), 141 (1,4), 127 (37), 123 (4,5), 113 (58,5), 109 (46), 95 (82,5), 84 (24,3), 73 (51), 69 (92), 56 (27), 43 (100), 29 (28,5).

b) Durch katalytische Hydrierung von VIIa. 3,04 g (0,02 Mol) VIIa hat man in 20 ml Methanol mit RANEY-Nickel bis zur Aufnahme von 910 ml H_2 hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung und Reinigung erhielt man 1,85 g eines reinen Produktes, das nach IR.-Spektrum und R_f mit der voranstehend beschriebenen *trans*-Verbindung XXIVa identisch war.

5. *cis*-2-Methyl-2-äthyl-5-isopropyl-tetrahydrofuran (XXIVb). – a) Durch katalytische Hydrierung von XVb. 1,54 g (0,01 Mol) XVb wurden in 20 ml Methanol mit Hilfe von RANEY-Nickel unter einer H_2 -Atmosphäre hydriert. Nach Aufnahme von 225 ml H_2 war die Reaktion beendet. Wir erhielten durch voranstehend beschriebene Aufarbeitung 1,1 g der *cis*-Verbindung XXIVb: $n_D^{20} = 1,4250$; $d_4^{20} = 0,8356$; $R_f = 119$.

$C_{10}H_{20}O$ (156,26) Ber. C 76,86 H 12,90% Gef. C 77,25 H 12,82%

Das IR.-Spektrum von XXIVb ist praktisch identisch mit dem der *trans*-Verbindung XXIVa. –

NMR.-Spektrum von XXIVb: $-\text{CH}_2-\text{CH}_3 = 0,88$ ppm (t ; $J = 6,5$ cps); $-\text{CH} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} = 0,83$ bzw.

0,91 ppm (d ; $J = 6,5$ cps); $-\overset{\overset{|}{\text{O}}}{\underset{\underset{|}{\text{H}}}{\text{C}}}-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{H}}_3 = 1,1$ ppm (s); $-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{O}}-\overset{\overset{|}{\text{H}}}{\text{C}} = 3,52$ ppm (b). Die Signale der

restlichen 7 Protonen liegen zwischen 1,3 und 2 ppm. Die NMR.-Spektren der beiden *cis-trans*-Isomeren unterscheiden sich nur ganz geringfügig. - MS.-Spektrum von XXIVb: m/e : 156 (0,02), 155 (0,9), 141 (2,2), 127 (32,4), 123 (6,3), 113 (67,3), 109 (37,5), 95 (89,3), 84 (25,4), 73 (53), 69 (100), 56 (28,5), 43 (93), 29 (19,5). Die Intensität des Fragmentes M-43 ist bei diesem Isomeren-Paar ebenfalls grösser im Falle der *cis*-Verbindung als im Falle der *trans*-Verbindung.

b) *Durch Hydrierung von VIIb*. Bei der Hydrierung von 1,52 g VIIb unter den oben beschriebenen Bedingungen wurden 445 ml H_2 aufgenommen. Wir erhielten 0,95 g einer Substanz, die nach R_f und IR.-Spektrum mit der unter a) aus XVb erhaltenen Verbindung XXIVb völlig übereinstimmte.

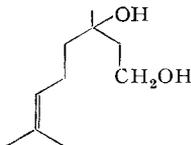
6. *Darstellung von XXIVa und XXIVb durch Dehydratation von (-)-2,6-Dimethyloctandiol-(3,6) (XXIII)*. 27 g reines Diol XXIII ($n_D^{20} = 1,4512$; $d_4^{20} = 0,9262$; $[\alpha]_D^{20} = -0,6^\circ$ ($c = 10$, CHCl_3)), dargestellt durch katalytische Perhydrierung des auf dem Wege über die Photooxydation von (-)-Linalool in 40-proz. Ausbeute erhaltlichen (-)-2,6-Dimethyloctadien-1,7-diols-(3,6) [1] wurden mit 5 g Kaliumhydrogensulfat in einem Kolben mit aufgesetzter Destillationsbrücke unter 10 Torr auf 120° erhitzt. Es destillierten im Gemisch mit Wasser 15,7 g eines Reaktionsproduktes über, das nach gas-chromatographischer Analyse aus dem praktisch reinen Gemisch der stereoisomeren Tetrahydrofuranerivate XXIVa und XXIVb bestand. Nach gas-chromatographischer Abtrennung (Temp. 140°) unter den anfangs erwähnten Bedingungen (Autoprep.) konnten folgende Daten ermittelt werden: Sdp. $48-50^\circ/11$ Torr; $n_D^{20} = 1,4248$; $d_4^{20} = 0,8350$; $\alpha_D^{20} = -0,32^\circ$.

Die gas-chromatographischen Daten und IR.-Spektren der auf diese Weise dargestellten perhydrierten Tetrahydrofurane waren mit denjenigen der voranstehend beschriebenen Verbindungen XXIVa und XXIVb identisch.

7. (\pm) -2,6,6-Trimethyl-2-vinyl-tetrahydropyran (XI) durch Dehydratation von *cis*- oder *trans*-2,6-Dimethylocten-6-diol-2,8 (Xa oder Xb). - 1a) *Darstellung des cis-isomeren Diols Xa durch LiAlH_4 -Reduktion von Nerolepoxid (XVIIb)*. 30 g Nerolepoxid (XVIIb) ($n_D^{20} = 1,4660$; $d_4^{20} = 0,9642$) in 300 ml absol. Äther tropfte man unter Eiskühlung und starkem Rühren zu einer Suspension aus 5 g LiAlH_4 in 300 ml absol. Äther, kochte 24 Std. unter Rückfluss und zersetzte anschliessend mit ca. 100 ml Wasser. Aus den Ätherauszügen erhielt man durch Vakuumdestillation 27,7 g eines farblosen Öls, das nach nochmaliger Rektifikation über eine kleine Destillationsbrücke folgende Daten zeigte: Sdp. $96-98^\circ/0,1$ Torr; $n_D^{20} = 1,4720$; $d_4^{20} = 0,9466$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (172,26) Ber. C 69,72 H 11,70% Gef. C 69,55 H 11,54%

IR.-Spektrum: Hydroxylgruppe (ν OH 3300 cm^{-1}), trisubstituierte Doppelbindung (ω C=C 1666 cm^{-1}). - NMR.-Spektrum: $-\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\text{O}-\overset{\overset{\text{H}}{|}}{\text{C}}}-\overset{\overset{\text{CH}_3}{|}}{\text{C}} = 1,145$ ppm (s); $-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}=\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{H}}_3 = \text{ca. } 1,74$ ppm (s); $-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}-\overset{\overset{|}{\text{H}}}{\text{C}}-\text{H}_2 = \text{ca. } 2$ ppm (b); $-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}-\overset{\overset{|}{\text{H}}}{\text{C}}-\text{H}_2-\text{O}- = \text{ca. } 4$ ppm (d ; $J = 6,5$ cps); $-\overset{\overset{|}{\text{C}}}{\text{C}}-\text{H} = 5,36$ ppm (t ; $J = 6,5$ cps); 2-OH = ca. 4 ppm, mässige Verschiebung nach Zusatz von Trifluoressigsäure weist auf die Anwesenheit intramolekularer Wasserstoffbrücken hin. Die Signale der restlichen 2 Methylengruppen liegen zwischen 1,3 und 1,5 ppm. Ein Triplett bei 3,75 ppm ($J = 6$ cps), sowie weitere Banden bei 1,6 sowie 5,1 ppm zeigen die Anwesenheit von ungefähr 30% des isomeren Glykols an.



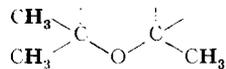
Kleine Signale in der Gegend von 0,9 ppm lassen eine geringe Menge des primär-sekundären Glykols XIIIa vermuten (vgl. auch Tabelle 1). - MS.-Spektrum: m/e : 172 (0), 154 (3,6), 139 (3), 136 (4,4), 121 (9,8), 109 (7,7), 93 (20), 84 (13,8), 69 (100), 59 (11), 55 (14), 41 (84), 31 (4,6), 29 (13,6).

Aus dem Gas-Chromatogramm von Xa geht hervor, dass bei der Reduktion des Epoxids XVIIb ca. 30% eines zweiten Diols gebildet worden war, was mit dem Ergebnis aus der NMR.-Messung übereinstimmt. - Man setzte dieses unreine Xa zur nachfolgenden Reaktion ein.

1b) *Dehydration des Diols Xa*. 10 g Xa (ca. 90%) wurden mit 100 ml 5-proz. Schwefelsäure 30 Min. auf 100° erhitzt und darauf mit Wasserdampf destilliert. Es gingen 7,3 g einer farblosen Flüssigkeit über, aus der wir durch präparative Gas-Chromatographie das als Pik 2 erscheinende Hauptprodukt (20%) isolierten. Auf diese Weise wurden 1,1 g einer racemischen Verbindung abgetrennt ($n_D^{20} = 1,4468$; $d_4^{20} = 0,8738$), die sich nach IR.-Spektrum und gas-chromatographischem Vergleich mit authentischem XII [10] als identisch erwies. Im Gas-Chromatogramm des Dampfdestillates liessen sich mindestens 10 weitere, noch nicht näher untersuchte Substanzen erkennen, deren ermittelte R_f und Mengenverhältnisse in Tabelle 5 aufgeführt sind.

Tabelle 5. Gas-chromatographische Analyse der Dehydrationsprodukte von Xa

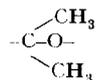
Pik	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
R_f in Sek.	115	117	119	150	227	270	300	350	382	484	510
Anteil in %	2	20	3	8	6	12	12	14	2	12	9

NMR.-Spektrum von XII [10]:  = 1,09 und 1,13 ppm (s); $-\text{CH}=\text{CH}_2$

= typisches *ABX*-Spektrum mit *X*-Teil bei 5,9 ppm und *AB*-Teil zwischen 4,7 und 5,1 ppm. Die Signale der drei Ring-Methylengruppen befinden sich zwischen 1,3 und 2 ppm. – MS.-Spektrum von XII: *m/e*: 154 (0,7), 139 (65), 136 (0,6), 127 (5,5), 121 (25), 109 (15), 93 (8,5), 81 (66), 71 (97), 68 (94), 56 (56), 43 (100), 27 (22,5). Die Pike 1 und 3 waren nach ihren R_f identisch mit den oben aus dem Diol XIIIa dargestellten *trans*- und *cis*-isomeren Tetrahydrofuranerivaten XVa und XVb. Daher muss bei der LiAlH_4 -Reduktion des Epoxids Xa auch sekundäres Diol XIIIa gebildet worden sein, was mit dem NMR.- und MS.-Spektrum dieses Gemisches übereinstimmt. Die Identifizierung von Pik 11 als Nerol (Ia) bestätigt das Vorhandensein von 6-Hydroxycitronellol und stellt ausserdem einen chemischen Beweis für den Angriff des aktiven Sauerstoffs an der Allylalkoholgruppierung von Ia während der Epoxidation dar.

2a) *Darstellung des trans-Diols Xb aus Geraniolmonoepoxid XV1a*. 8 g XV1a ($n_D^{20} = 1,4692$; $d_4^{20} = 0,9634$) wurden mit 2 g LiAlH_4 in 150 ml absol. Äther wie unter 1a) beschrieben umgesetzt. Nach gleicher Aufarbeitung erhielten wir 6,5 g eines farblosen Öles, das nach gas-chromatographischem Vergleich mit einer geringen, schwer abtrennbaren Menge (ca. 10%) des isomeren sek.-prim. Diols XIIIb verunreinigt war. Das Gemisch zeigte Sdp. 97–99°/0,1 Torr; $n_D^{20} = 1,4752$; $d_4^{20} = 0,9543$. $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (172,26) Ber. C 69,72 H 11,70% Gef. C 69,20 H 11,48%

Das IR.-Spektrum stimmte mit demjenigen des Reduktionsprodukts Xa aus XVIb genau überein.

NMR.-Spektrum von Xb (vgl. hierzu Tabelle 1):  = 1,16 ppm (s); $-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{O}-$ = 1,65 ppm (s); $-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2-$ = 1,99 ppm (b); $-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{O}-$ = 4,05 ppm (d; $J = 6,5$ cps); $-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\text{H}$ = 5,36 ppm (t; $J = 6$ cps); 2-OH = ca. 3 ppm. Die sehr starke Verschiebung des Hydroxylprotons nach tieferem Feld bei Zugabe von Trifluoressigsäure lässt auf die Abwesenheit intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen schliessen. Die restlichen 2 Methylengruppen ergeben Signale zwischen 1,3 und 1,6 ppm. Ein kleines Dublett bei 0,9 ppm ($J = 6,5$ cps) zeigt die Anwesenheit einer kleineren Menge des Diols XIIIb an. – MS.-Spektrum von Xb: *m/e*: 172 (0), 154 (1,7), 139 (6,2), 136 (10,5), 121 (13,7), 109 (14,3), 93 (18,5), 81 (86,5), 69 (84,5), 59 (86,5), 55 (58), 43 (100), 31 (34,5), 29 (29,7).

2b) (\pm)-2,6,6-Trimethyl-2-vinyl-tetrahydropyran (XII) durch Dehydratation des Diols Xb. 4,1 g Xb wurden in Gegenwart einer Spatelspitze Oxalsäure mit Wasserdampf destilliert. Die 3,8 g Destillat enthielten nach gas-chromatographischer Untersuchung (Pik 2 der Tabelle 6) 23% XII. Daneben hatten sich in ähnlichen Mengenverhältnissen die gleichen, weiter oben aus dem *cis*-Diol Xa erhaltenen Dehydratisierungsprodukte zuzüglich zwei weiterer Substanzen gebildet. Gas-chromatographisch ermittelte Zusammensetzung des Reaktionsgemisches sowie ihre Retentionszeiten s. Tabelle 6.

Tabelle 6. Gas-chromatographische Analyse der Dehydratationsprodukte von Xb

Pik	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
R _t in Sek.	115	117	119	150	195	200	227	270	300	350	382	484	510
Anteil in %	3	23	2	9	4	3	3	9	10	13	6	8	7

Pike 1 und 3 sind nach gas-chromatographischen Vergleichen mit der *trans*- bzw. *cis*-Verbindung XIVa und XIVb identisch. Ihre Entstehung ist hier ebenfalls nur aus dem Diol XIIIb zu verstehen.

8. Darstellung eines Gemisches der cyclischen Äther IV, VII, IX, XV und XII durch Dehydratation des Gemisches der partiell hydrierten Diole Va und IIa. – a) Partielle Hydrierung des Gemisches der Diole Va und IIa. 50 g (0,295 Mol) eines über die Photohydroperoxide [1] des Nerols (Ia) erhaltenen Diolgemisches, das zu 40% aus Va und zu 60% aus IIa bestand, wurden in 200 ml Methanol zusammen mit einer Spatelspitze RANEY-Nickel in einer H₂-Atmosphäre geschüttelt. Nachdem 6720 ml (0,3 Mol) H₂ aufgenommen worden waren, hat man die Reaktion abgebrochen. Nach Entfernung des Katalysators und Lösungsmittels lieferte die Fraktionierung des Hydrierungsproduktes über eine Destillationsbrücke im Hochvakuum 38 g einer Hauptfraktion mit Sdp. 80–82°/0,001 Torr; $n_D^{20} = 1,4726$; $d_4^{20} = 0,9482$. Dieses Produkt wurde direkt zur folgenden Reaktion verwandt.

b) Dehydratation des Gemisches der partiell hydrierten Diole Va und IIa. 20 g des vorstehend erhaltenen, partiell hydrierten Gemisches der Diole Va und IIa wurden unter Zusatz einer Spatelspitze Oxalsäure mit Wasserdampf destilliert. Wir erhielten so 8 g einer Flüssigkeit mit Sdp. 45–100°/11 Torr; $n_D^{20} = 1,4520$; $d_4^{20} = 0,8725$. Ihre Zusammensetzung wurde unter den eingangs erläuterten Bedingungen gas-chromatographisch bei 200° ermittelt (s. Tabelle 7).

Durch Vergleich ihrer Retentionsindices mit denjenigen der weiter oben beschriebenen cyclischen Äther konnten folgende Verbindungen identifiziert werden: Die Tetrahydrofuranerivate XVa (Pik 1), XVb (Pik 3), VIIa (Pik 4) und VIIb (Pik 5) sowie die Tetrahydropyranerivate XII (Pik 2), IXa, b (Doppelpik 6) und IV (Pik 7).

Tabelle 7. Gas-chromatographische Analyse der Dehydratationsprodukte des partiell hydrierten Diolgemisches IIa und Va

Pik	1	2/3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
R _t in Sek.	115	118/119	128	137	206	240	270	300	350	370	485
Anteil in %	18	23,5	2,5	2,9	14,2	5,0	4,5	6,7	9,2	4	10

Die Pike 2 und 3 liessen sich für eine quantitative Auswertung auch unter anderen gas-chromatographischen Bedingungen nicht genügend deutlich voneinander trennen.

9. Darstellung eines Gemisches der cyclischen Äther VII, IX, XV und XII durch Dehydratation eines Gemisches der partiell hydrierten Diole Vb und IIb. – a) Partielle Hydrierung des Gemisches der Diole Vb und IIb. 30 g (0,175 Mol) eines über die Photooxydation von Geraniol (II) erhaltenen Diolgemisches [1], das sich aus ca. 40% Vb und 60% IIb zusammensetzte, wurden mit RANEY-Nickel bis zur Aufnahme von 4000 ml (0,178 Mol) H₂ hydriert. Man erhielt nach Rektifikation im Hochvakuum über eine kleine Brücke 18 g Hydrierungsprodukte mit Sdp. 85–88°/0,01 Torr; $n_D^{20} = 1,4786$; $d_4^{20} = 0,9510$, die ohne weitere Reinigung zur Umsetzung gelangten.

b) Dehydratation des Gemisches der hydrierten Diole Vb und IIb. 14 g des vorstehend dargestellten Gemisches der partiell hydrierten Diole Vb und IIb hat man wie unter 1b) beschrieben in Gegenwart von Oxalsäure mit Wasserdampf destilliert. Es gingen 8,2 g Flüssigkeit über, die folgende Daten zeigten: Sdp. 40–100°/11 Torr; $n_D^{20} = 1,4610$; $d_4^{20} = 0,8769$. Ihre gas-chromatographische Untersuchung (Tabelle 8) unter den zu Beginn erwähnten Bedingungen bei 200° ergab, dass sich dabei ausser Neroloxid (IV) alle cyclischen Äther (VIIa, b; IXa, b; XVa, b und XII) gebildet hatten, die auch aus den partiell hydrierten Diolen IIa und Va entstanden waren (vgl. Tabelle 7).

10. 2,3-Dihydro-2,3-epoxi-geraniol (XVIa). 154 g (1 Mol) Geraniol (Ib), das nach gas-chromatographischer Analyse eine 99-proz. Reinheit ($n_D^{20} = 1,4768$; $d_4^{20} = 0,8772$) aufwies, wurden nach

Tabelle 8. Gas-chromatographische Analyse der Dehydrationsprodukte der partiell hydrierten Diole Vb und IIb

Peak	1	2/3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
R _t in Sek.	115	118/119	128	137	206	252	270	300	350	382	485
Anteil in %	11	19	5	3	20	4	5	6	7	3	17

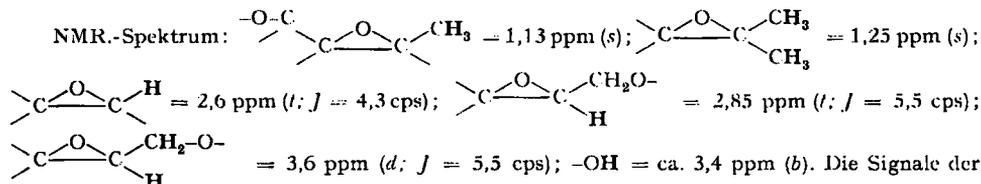
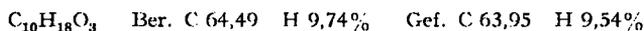
dem Verfahren von KRIMM & SCHNELL [13] in 350 g Methylenchlorid gelöst und mit 120 g (1,5 Mol) wasserfreiem Natriumacetat versetzt. Unter starkem Rühren tropfte man 209 g 40-proz. Peressigsäure (entsprechend 1,1 Mol.-Äquiv. aktiver Sauerstoff), welchen 6 g wasserfreies Natriumacetat hinzugefügt worden war, so langsam zu, dass bei der exotherm verlaufenden Reaktion 25° nicht überschritten wurden. Zusätzlich wurde das Reaktionsgefäß in einem Wasserbad von 20° gehalten. Nach der eine Stunde dauernden Zugabe der Peressigsäure wurde die Suspension noch 2 Std. ohne Kühlung gerührt. Zur Isolierung der Reaktionsprodukte wurde das Gemisch in 1 l Eiswasser gegossen und die organische Phase nacheinander mit Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen und anschliessend über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel trennte man vom Reaktionsprodukt in einem Rotationsverdampfer ab.

Auf diese Weise erhielten wir 150 g eines rohen Reaktionsproduktes. Man trennte bei einem Vakuum von $4 \cdot 10^{-1}$ Torr alle bis 93° Ölbadtemperatur destillierbaren Anteile (134 g; 80% d. Th.) von dem hochviskosen, schwerflüchtigen und braunen Rückstand (15 g) über eine Destillationsbrücke ab. Nach gas-chromatographischer Analyse (Carbowachs-Kolonnen von 3 m; 200°, 40 ml Helium/Min.) bestanden die leichter flüchtigen Anteile, neben 22% unumgesetztem Geraniol (Ib), aus Nerol- bzw. Geraniolmonoepoxid (XVIb bzw. XVIa) im Verhältnis 1:2. Geraniol (Ib), das ebenso wie das Ausgangsmaterial kein Nerol (Ia) enthielt, wurde durch Destillation über eine VIGREUX-Kolonnen abgetrennt und in der 1. Fraktion (Sdp. 82-83°/0,8 Torr) zur Wiederverwendung gesammelt. Der Rückstand, welcher nach dem Gas-Chromatogramm aus 64,6% Geraniolmonoepoxid (XVIa) und 34,3% Nerolmonoepoxid (XVIb) (Bestimmung nach der Auswägemethode der Pike) bestand, liess sich durch fraktionierte Destillation weitgehend in die Komponenten auftrennen. XVIb wurde durch gas-chromatographischen Vergleich mit dem weiter unten dargestellten authentischen Präparat identifiziert.

Die letzte Fraktion (60 g) vom Sdp. 103-104°/0,8 Torr bestand nach gas-chromatographischer Analyse aus praktisch reinem Geraniolmonoepoxid (XVIa) mit $d_4^{21} = 0,9634$; $n_D^{20} = 1,4692$. IR.-Spektrum: Hydroxylgruppe (ν OH 3300 cm^{-1}); Kopplung der OH-Deformations- mit der C-O-Valenzschwingung bei 990-1040, 1,2-Epoxigruppe (ν C-O 1110 cm^{-1} und 860 cm^{-1}), trisubstituierte Doppelbindung (ω 1670 cm^{-1}).

NMR.- und Massenspektrum von XVIa sind im theoretischen Teil ausführlich diskutiert.

2,6-Dimethyl-2,3,6,7-diepoxi-octanol-(8). 8,5 g von der Darstellung des Geraniolmonoepoxids (XVIa) erhaltene Destillationsrückstände wurden zweimal aus einem CLAISEN-Kolben destilliert. Dabei erhielt man 4,5 g eines bei 120° (0,02 Torr) übergehenden farblosen Öles, welches auch nach wochenlangem Stehen nicht kristallisierte [11]. $d_4^{20} = 1,0396$; $n_D^{20} = 1,4656$.



restlichen 4 Protonen liegen zwischen 1,4 und 1,9 ppm. Ausserdem enthält die Substanz Acetat als Verunreinigung. - MS.-Spektrum: m/e: 186 (0,55), 185 (0,45), 155 (4), 143 (6,1), 125 (10,5), 109 (6,3), 97 (6,2), 85 (5), 71 (30), 59 (33), 43 (100), 31 (8,5), 29 (12). Durch die Verunreinigung mit Acetat (m/e = 228) dürfte das Fragment 43 wesentlich zu stark sein.

Umsetzung von 2,3-Dihydro-2,3-epoxi-geraniol (XVIa) mit 5-proz. H_2SO_4 . 5 g XVIa wurden unter Eiskühlung tropfenweise mit 5-proz. wässriger H_2SO_4 versetzt. Nach Zugabe von 6 Tropfen setzte eine stürmische Reaktion ein, wobei die Temperatur des Gemischs auf 115° stieg. Nach dem Abkühlen nahm man das Gemisch in Methylchlorid auf, wusch es nacheinander mit 5-proz. Sodaaflösung und Wasser neutral und befreite es wieder vom Lösungsmittel. Der Rückstand (3,5 g) wurde durch Destillation gereinigt. Nach gas-chromatographischer Analyse bestand er aus: 3% VIIa und VIIb, 75% XIXa und XIXb und 22% XXa und XXb, wobei die auftretenden Dublette im Verhältnis von etwa 1:1 die jeweiligen Stereoisomerenpaare a und b anzeigten. Die Konstanten der gas-chromatographisch abgetrennten Stereoisomeren XIXa und XIXb stimmten mit den Literaturangaben [5] überein: $d_4^{20} = 0,9430$; $n_D^{20} = 1,4520$; $\alpha_D = \pm 0^\circ$.

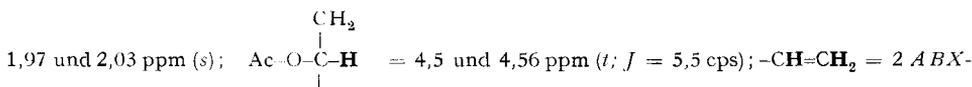
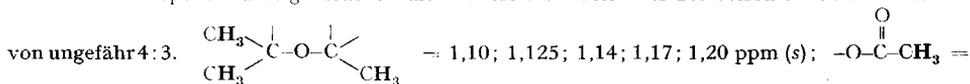
11. Zur Darstellung der diastereomeren Linalooloxide durch Umsetzung von (-)-Linalool nach KRIMM & SCHNELL [13]. Während die zum gas-chromatographischen Vergleich herangezogenen Isomeren von VII aus der Umsetzung von Vb stammten, wurden die Verbindungen XIX und XX nach folgender Vorschrift bereitet: 308 g (2 Mol) reines (-)-Linalool ($d_4^{20} = 0,8654$; $n_D^{20} = 1,4617$; $\alpha_D^{20} = -16,8^\circ$) in 350 g Methylchlorid wurden, genau wie beim Geraniol beschrieben, nach Zugabe von 240 g (3 Mol) Natriumacetat mit 418 g (2,2 Mol) einer 40-proz. Peressigsäurelösung behandelt. Nach bekannter Aufarbeitung erhielt man 290 g (85,3%) eines von 20 g harzartigem Rückstand im Vakuum abdestillierten Gemisches ($d_4^{20} = 0,9556$; $n_D^{20} = 1,4553$; $\alpha_D = -2,4^\circ$), das sich nach gas-chromatographischer Analyse aus folgenden Komponenten zusammensetzte:

1. (+)-*cis*-Linalooloxid (XIXa) 33% } $d_4^{20} = 0,9458$; $n_D^{20} = 1,4524$; $\alpha_D^{20} = -4,0^\circ$,
2. (-)-*trans*-Linalooloxid (XIXb) 36% }
3. Acetoxy-Derivate von XXa und b 2%: $d_4^{20} = 0,9940$; $n_D^{20} = 1,4570$; $\alpha_D^{20} = +1,2^\circ$,
4. (+)-2,6,6-Trimethyl-2-vinyl-4-hydroxy-tetrahydropyran (XXa) 6%: $d_4^{19,5} = 0,9917$; $n_D^{20} = 1,4769$; $\alpha_D^{20} = +15,5^\circ$,
5. XXb 8%: Smp. $95-96^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +1,0^\circ$ ($c = 10, CHCl_3$),
6. Epoxi-*cis*-linalooloxid 7%: $d_4^{20,5} = 1,049$; $n_D^{20} = 1,4565$; $\alpha_D^{20} = +17,04^\circ$,
7. Epoxi-*trans*-linalooloxid 6%: $d_4^{20} = 1,057$; $n_D^{20} = 1,4615$; $\alpha_D^{20} = -2,16^\circ$.

Die beiden ersten stereoisomeren Verbindungen XIX wurden zunächst durch fraktionierte Destillation an einer 130 cm langen Füllkörperkolonne bei 55 Torr (Sdp. $110-112^\circ$) aus dem Reaktionsgemisch entfernt, die übrigen 5 Komponenten wurden danach mittels präparativer Gas-Chromatographie voneinander getrennt. Die Komponenten 1 und 2 bzw. 4 und 5 stimmen in ihren physikalischen Konstanten mit den Literaturangaben [8] für die Stereoisomeren von XIX und XX⁷⁾ überein. IR-, NMR.- bzw. MS.-Spektren waren ebenfalls mit den bekannten Aufnahmen identisch.

Die dem 3. Pik entsprechende Komponente sollte nach dem IR.-Spektrum eine Vinylgruppe (γ CH 990 und 905 cm^{-1}), eine Acetatgruppe (ω C=O 1740 cm^{-1} ; C-O-Valenzschwingung bei 1242 cm^{-1}) und die Äthergruppierung (C-O-Valenzschwingung bei 1105 cm^{-1}) enthalten.

Ihr NMR.-Spektrum zeigt deutlich die Anwesenheit von zwei Stereoisomeren im Verhältnis



Systeme: X-Teile 5,9 und 5,95 ppm, AB-Teile 4,75-5,1 ppm. Die Signale der restlichen 4 Protonen liegen zwischen 1,4 und ca. 2 ppm. - MS.-Spektrum: m/e : 212 (0), 197 (2,5), 185 (0,5), 179 (0,13), 170 (0,1), 155 (3,5), 143 (1,8), 137 (6), 125 (1,9), 119 (0,9), 114 (2,2), 109 (2,5), 101 (5,4), 94 (24,7), 79 (6,8), 72 (8), 68 (19,8), 59 (12,7), 55 (13,8), 43 (100), 27 (6).

Das Gas-Chromatogramm der dem Pik 3 entsprechenden reinen Substanz zeigte deutlich ein Dublett an.

⁷⁾ Aufgrund IR.-spektroskopischer Beobachtungen geben KLEIN, FARNOW & ROJAHN [16] für den kristallisierten Hydroxyäther XXb - dessen Drehwert ($[\alpha]_D^{20} = -2,0^\circ$ sowohl mit unserer vorliegenden Beobachtung, als auch mit dem Wert der Literatur ($[\alpha]_D^{20} = +1,6^\circ$) [8] in Widerspruch steht - die *trans*-Struktur und entsprechend für XXa die *cis*-Konfiguration an.

60 mg des dem Pik 3 entsprechenden Acetats wurden durch 3 stdg. Sieden mit einem Überschuß äthanolischer 0,5 N KOH und anschliessend üblicher Aufarbeitung in einen Alkohol überführt, der bei 95–96° [8] schmolz und nach gas-chromatographischem Vergleich und Misch-Smp. XXb entsprach.

Aus dem Gemisch der beiden Tetrahydropyranalkohole XX (gemeinsam abgetrennte Pike 4 und 5) konnte die dem Pik 5 entsprechende Substanz XXb kristallin gewonnen werden. Smp. 95–96°; $[\alpha]_D^{20} = 1,02^\circ$. NMR.- und MS.-Spektrum sind mit den in der Literatur bekannten Aufnahmen identisch [8].

NMR.-Spektrum von XXa: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}-\text{O}-\text{C} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} = 1,15 \text{ ppm (s)}; \text{HO}-\begin{array}{c} | \\ \text{C}-\text{H} \\ | \end{array}$
 $= 3,28 \text{ ppm (b)}; -\text{CH}=\text{CH}_2 = \text{ABX-System}$ mit X-Teil bei 5,9 ppm und AB-Teil zwischen 4,8 und 5,1 ppm; $-\text{OH} = \text{ca. } 1,6 \text{ ppm (b)}$. Die Signale der restlichen 2 Ringmethylengruppen befinden sich bei 1,65–1,85 ppm. – MS.-Spektrum von XXa [8]: m/e : 170 (0,02), 155 (5), 152 (0,25), 143 (1,45), 137 (2,8), 125 (1,3), 112 (3,2), 102 (3), 94 (50,5), 79 (11,7), 68 (100), 59 (67), 55 (18), 43 (39), 31 (4,6), 27 (11,9).

NMR.-Spektrum von XXb [8]: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}-\text{O}-\text{C} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} = 1,08 \text{ ppm (6 H, s)} \text{ und } 1,15 \text{ ppm (3 H, s)}; \text{HO}-\begin{array}{c} | \\ \text{C}-\text{H} \\ | \end{array} = 3,30 \text{ ppm (b)}; -\text{CH}=\text{CH}_2 = \text{ABX-System}$ mit X-Teil bei 5,97 ppm und AB-Teil zwischen 4,75 und 5,1 ppm; $-\text{OH} = \text{ca. } 1,4 \text{ ppm}$. Die Signale der restlichen 4 Protonen befinden sich zwischen 1,5 und 1,75 ppm. – MS.-Spektrum von XXb [8]: m/e : 170 (0,01), 155 (3,5), 152 (0,2), 143 (1,16), 137 (2,4), 125 (1), 112 (3), 102 (3), 94 (50), 79 (11,5), 68 (100), 59 (66,7), 55 (15,5), 43 (35), 31 (4,3), 27 (11,1).

NMR.-Spektrum von Epoxi-*cis*-linalooloxid: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O}-\text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}, \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O}-\text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} = 1,06; 1,16;$
 $1,25 \text{ ppm (s)}; \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \end{array} = \text{AA}'\text{B-Typ, } 2,5\text{--}2,9 \text{ ppm}; \begin{array}{c} | \\ \text{C}-\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array} = 3,7 \text{ ppm (t; } J = 6,5 \text{ cps)};$
 $-\text{OH} = \text{ca. } 2,3 \text{ ppm}$. Die Signale der restlichen 4 Ringprotonen befinden sich zwischen 1,5 und 2,1 ppm. – MS.-Spektrum: m/e : 186 (0,1), 171 (1,3), 168 (0,65), 153 (0,85), 143 (15), 127 (11), 109 (6,5), 97 (10,4), 84 (41), 71 (30), 59 (64), 55 (20), 43 (100), 31 (10), 29 (12,5).

NMR.-Spektrum von Epoxi-*trans*-linalooloxid: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O}-\text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}, \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O}-\text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} = 1,05; 1,17;$
 $1,21 \text{ ppm (s)}; \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{H} \end{array} = \text{ABM-Typ, } 2,3\text{--}2,9 \text{ ppm}; \begin{array}{c} | \\ \text{C}-\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array} = 3,7 \text{ ppm (t; } J = 6,5 \text{ cps)};$
 $-\text{OH} = \text{ca. } 2 \text{ ppm (b)}$. Signale der restlichen 4 Ringprotonen zwischen 1,5 und 2 ppm. – MS.-Spektrum: 186 (0,45), 171 (1,4), 168 (0,2), 153 (2), 143 (14,5), 127 (11,2), 109 (8), 97 (8,9), 84 (41,4), 71 (32,3), 59 (62), 55 (20,8), 43 (100), 31 (10), 29 (12,8).

Mit der Strukturaufklärung der den Stereoisomeren des Epoxilinalooloxids entsprechenden Pike 6 und 7 werden wir uns in einer der nächsten Arbeiten befassen. Das Epoxid aus dem (*trans*-Linalooloxid (XIXb) bestand aus 2 Isomeren.

Mit Hilfe der Epoxidationsmethode nach KRIMM & SCHNELL [13] können bequem grosse Mengen Linalool umgesetzt werden. Ausgangsmaterial wurde unter den Reaktionsprodukten in keinem Fall mehr nachgewiesen. Während das von FELIX, MELERA, SEIBL & KOVÁTS [8] bevorzugte Verfahren von PRILESCHAJEW [11] neben Ausgangsmaterial ausschliesslich die Stereoisomerenpaare XIX und XX lieferte, beobachteten wir ausserdem die Bildung der unbekanntenen stereoisomeren Epoxilinalooloxide und die ebenfalls bisher nicht beschriebenen Acetoxy-Derivate XXa, b. Letztere Verbindungen können kaum durch nachträgliche Acetylierung aus XXa, b entstanden sein, da das dem Pik entsprechende Gemisch der Hydroxyäther XXa, b nach der Acetylierung einen wesentlich höheren Drehwert ($[\alpha]_D^{20} = +11,3^\circ$) aufwies (Versuchsbeschreibung s. unten).

Zu Vergleichszwecken (Pik 3) wurden die Acetate der Hydroxyoxide XIXa, b und XXa, b auf folgende Weise dargestellt.

12. Die Acetylverbindungen der stereoisomeren Linalooloxide (XIXa und XIXb). 10 g des optisch aktiven Gemisches von *cis*- und *trans*-Linalooloxid (XIXa und XIXb) ($\sim 1:1$) in 20 g Dimethylanilin wurden in einem Eisbad unter Argonschutz und starkem Röhren während 10 Min. tropfenweise mit einer Lösung aus 6 g Acetylchlorid in 3 g Essigsäureanhydrid versetzt. Nach weiterem 8stdg. Röhren bei Raumtemperatur liess man das Reaktionsgemisch 48 Std. stehen und erwärmte es dann 8 Std. in einem Wasserbad von $40^\circ \pm 1^\circ$. Das Gemisch wurde darauf in 50 ml Eiswasser gegossen, mit 20 ml Äther versetzt und bis zur vollständigen Entfernung des Dimethylanilins mit 5-proz. kalter Schwefelsäure gewaschen. Nach abschliessendem Schütteln mit 10-proz. Sodalösung und Wasser trennte man die organische Phase ab, dampfte das Lösungsmittel in einem Rotationsverdampfer ab und destillierte das rohe Estergemisch (9,5 g) im Hochvakuum (Sdp. $34\text{--}37^\circ/0,02$ Torr). Da nach Esterzahl und Gas-Chromatogramm nur 92-proz. Veresterung eingetreten war, wurden 3 g des mit 8% Linalooloxid XIXa und XIXb verunreinigten Ester-gemisches an 100 g Al_2O_3 (II, neutral; WOELM) chromatographiert. Die vereinigten Petroläther-eluate (2,2 g) bestanden nach gas-chromatographischer Analyse ausschliesslich aus den Acetaten der stereoisomeren Linalooloxide, während sich in den Methanolfractionen (0,7 g) das Gemisch der freien Alkohole konzentriert hatte.

Das Gemisch der Acetate lag ebenso wie die Ausgangsalkohole XIXa und XIXb im Verhältnis von etwa 1:1 vor; $d_4^{20} = 0,9667$; $n_D^{20} = 1,4481$; $\alpha_D^{23} = -6,8^\circ$.

Mittels präparativer Gas-Chromatographie liessen sich die Ester leicht trennen, da die Retentionszeiten gegenüber denjenigen ihrer Alkohole um mehr als den doppelten Wert auseinanderlagen:

(+)-Acetoxy-*trans*-linalooloxid: $d_4^{20} = 0,9767$; $n_D^{20} = 1,4478$; $\alpha_D^{22} = +1,0^\circ$ ($c = 5, \text{CHCl}_3$).

NMR.-Spektrum: $-\text{O}-\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3 = 1,25$ ppm (s); $\text{Ac}-\text{O}-\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} = 1,42$ ppm (s); $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3 = 1,91$ ppm (s); $-\text{O}-\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{H} = 4,03$ ppm (m); $-\text{CH}=\text{CH}_2 = ABX$ -Spektrum mit X-Teil bei

5,9 ppm und AB-Teil zwischen 4,8 und 5,2 ppm. Restliche 4 Protonen geben Signale zwischen 1,75 und 1,9 ppm. -- MS.-Spektrum: m/e : 212 (0), 197 (1,54), 169 (0,38), 155 (2,56), 152 (6,28), 143 (0,64), 137 (7,35), 119 (1,28), 111 (38,4), 101 (4,5), 93 (23,6), 81 (12), 67 (12,5), 59 (17,5), 55 (25), 43 (100), 27 (7,7).

(-)-Acetoxy-*cis*-linalooloxid: $d_4^{20} = 0,9776$; $n_D^{20} = 1,4448$; $[\alpha]_D^{22} = -9,0^\circ$ ($c = 10, \text{CHCl}_3$).

NMR.-Spektrum: $-\text{O}-\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3 = 1,27$ ppm (s); $\text{Ac}-\text{O}-\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} = 1,425$ ppm (s); $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3 = 1,92$ ppm (s); $-\text{O}-\overset{\text{C}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{H} = 4,0$ ppm (m); $-\text{CH}=\text{CH}_2 = ABX$ -Spektrum mit X-Teil bei

5,83 ppm und AB-Teil zwischen 4,85 und 5,3 ppm. Restliche 4 Protonen geben Signale zwischen 1,7 und 1,9 ppm. -- MS.-Spektrum: m/e : 212 (0), 197 (0,57), 169 (0,86), 155 (1,34), 152 (7,33), 143 (1,16), 137 (5,75), 125 (1,4), 111 (38), 101 (4,35), 93 (24,3), 81 (12,2), 67 (13,5), 59 (17,6), 55 (22,2), 43 (100), 27 (6,1).

Nach gas-chromatographischer Analyse zeigten die beiden Acetoxyderivate Retentionszeiten, die zwischen denen von Pik 2 (XIXb) und Pik 3 (Acetyl-derivate von XXa und XXb) lagen.

13. (-)-Acetyl-derivat aus (+)-2,6,6-Trimethyl-2-vinyl-4-hydroxypyran (XXb). 100 mg XXb vom Smp. $96,5^\circ$, $[\alpha]_D^{20} = +1,0$ ($c = 10, \text{CHCl}_3$), wurden in der am Beispiel der Linalooloxide beschriebenen Weise acetyliert. Ausbeute 80 mg. Nach gas-chromatographischer Analyse war das Produkt einheitlich; $d_4^{20} = 0,9900$; $n_D^{20} = 1,4558$; $[\alpha]_D^{20} = -27,0^\circ$; Esterzahl 264 (= 100%).

Beim Zumischen dieses Acetyl-derivates zu der dem Pik 3 entsprechenden Substanz erhöhte sich der Teil des Dublettes mit höherer Retentionszeit. Demnach stellt der vordere Teil von Pik 3 das Acetat von XXa dar.

(+)-Acetylderivat aus (+)-2,6,6-Trimethyl-2-vinyl-4-hydroxypyran (XXa). Für die Acetylierung stand uns ein Produkt zur Verfügung, das nach gas-chromatographischer Analyse (quantitative Bestimmung nach der Auswägemethode) aus 75,7% XXa und 24,9% XXb bestand (entspricht ebenfalls der Berechnung aus den optischen Rotationswerten $\pm 7\%$), mit $d_4^{20} = 0,9925$; $n_D^{20} = 1,4770$; $[\alpha]_D^{20} = +11,3^\circ$. Die aus diesem Alkoholgemisch erhaltenen Acetate zeigten: $d_4^{20} = 0,9936$; $n_D^{20} = 1,4568$; $[\alpha]_D^{20} = +20,0^\circ$; Esterzahl 263 (= 99%).

Unter der Annahme, dass die optische Rotation der Ester additive Konstanten darstellen und gestützt auf dem Wert $[\alpha]_D^{20} = -27^\circ$ für das Acetat von XXb errechnet sich die spezifische Drehung für das Acetat aus XXa zu $[\alpha]_D^{20} = +35^\circ$.

14. 2,3-Dihydro-2,3-epoxi-nerol (XVIb). 15+ g (1 Mol) reines Nerol (Ia) [97-proz.], das als alleinige Verunreinigung 3% (+)-Citronellol enthielt ($d_4^{20} = 0,8766$; $n_D^{20} = 1,4750$), in 350 g Methylenchlorid wurden in der beim Geraniol (Ib) beschriebenen Weise in Gegenwart von 120 g Natriumacetat mit 209 g 40-proz. Peressigsäure umgesetzt. Man erhielt 145 g eines Gemisches, das sich durch fraktionierte Destillation leicht in seine Komponenten zerlegen liess. Neben 25% unverändertem Ausgangsmaterial Ia und 20% Diepoxid wurden 73 g 2,3-Dihydro-2,3-epoxi-nerol (XVIb) erhalten, das nach gas-chromatographischer Analyse etwa 30% eines isomeren Epoxids (6,7-Epoxi-citronellol) enthielt. Sdp. 80–82°/0,7 Torr; $d_4^{20} = 0,9601$; $n_D^{20} = 1,4687$. 2,3-Dihydro-2,3-epoxi-geraniol (XVIa) war unter den Epoxidationsprodukten des Nerols (Ia) nicht nachweisbar.

Das IR.-Spektrum von XVIb ist jedoch praktisch deckungsgleich mit der entsprechenden Aufnahme von 2,3-Dihydro-2,3-epoxigeraniol XVIa.

NMR.-Spektrum von XVIb: $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \begin{array}{l} \text{---} \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{CH}_3 \end{array} \end{array} = 1,23 \text{ und } 1,26 \text{ ppm (s); } \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} = \text{C} \text{---} \text{CH}_3 \end{array}$
 $\Rightarrow 1,75 \text{ ppm (s); } \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \end{array} = 2,2 \text{ ppm (t; } J = 7 \text{ cps); } \begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{H} \end{array} = 4 \text{ Banden}$
zentriert bei 2,6 ppm; $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \end{array} = 3,99 \text{ ppm (d; } J = 7 \text{ cps); } \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{---} \text{C} = \text{C} \text{---} \text{H} \end{array} = 5,42 \text{ ppm}$
(t; $J = 7$ cps); $-\text{OH} = \text{ca. } 3,1 \text{ ppm (b)}$. Die Signale der restlichen 2 Protonen liegen zwischen 1,4 und 1,7 ppm. Ein kleines Dublett bei 4,55 ppm ($J = 5,5$ cps) – sowie eine Schulter in der Bande bei 1,75 ppm deuten auf die Anwesenheit von ca. 30% des 6,7-Epoxi-citronellols hin. – MS.-Spektrum von XVIb: m/e : 170 (0,5), 155 (0,6), 152 (3), 137 (4,5), 134 (9,6), 121 (8,1), 109 (20), 97 (18), 85 (55), 81 (66), 71 (65), 59 (73), 55 (42), 45 (6,5), 43 (100), 41 (100), 31 (17,5), 29 (36).

15. Umsetzung von 2,3-Dihydro-2,3-epoxi-nerol (XVIb) mit 2-proz. H_2SO_4 in Benzol. Eine Lösung aus 5 g Nerol-monoepoxid (XVIb) in 100 g Benzol wurde innerhalb von 10 Min. in 100 ml stark gerührte, eisgekühlte 2-proz. wässrige Schwefelsäure getropft. Dabei erwärmte sich das Gemisch von 3° auf 10°. Nach weiterer 3stdg. Reaktionsdauer wurde das Produkt mit Wasserdampf destilliert. Die flüchtigen Anteile trocknete man über wasserfreiem K_2CO_3 und befreite sie durch Destillation in einem Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel. Der Rückstand wurde aus einem CLAISEN-Kolben mit aufgesetzter VIGREUX-Kolonnen im Vakuum destilliert und lieferte 1,2 g leicht bewegliches Destillat (Sdp. 30–32°/0,02 Torr) neben 50 mg Rückstand. Nach gas-chromatographischer Analyse bestand das Wasserdampfdestillat aus praktisch reinen Stereoisomeren des (\pm)-Linalooloxids XIX im Verhältnis von ungefähr 1:1, die nach präparativer gas-chromatographischer Abtrennung folgende Konstanten aufwiesen: $d_4^{20} = 0,9430$; $n_D^{20} = 1,4520$; $\alpha_D = \pm 0^\circ$.

NMR.-Spektrum: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \end{array}, \begin{array}{c} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} = 1,05; 1,16; 1,28 \text{ ppm (s); } \begin{array}{c} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$
 $\Rightarrow 3,69 \text{ ppm (m); } -\text{CH}=\text{CH}_2 = \text{ABX-System}$ mit X-Teil bei 5,84 und AB-Teil zwischen 4,8 und 5,25 ppm. Signale der restlichen 4 Protonen zwischen 1,7 und 1,9 ppm. – MS.-Spektrum: m/e : 170 (0,02), 155 (4,6), 152 (0,47), 143 (1), 137 (4,1), 111 (30,5), 94 (38,5), 81 (18), 68 (33), 59 (100), 55 (32), 43 (46), 31 (10), 27 (10,2).

Als Verunreinigung konnte lediglich < 1% ihrer Dehydratisierungsprodukte VIIa und VIIb nachgewiesen werden.

Der während der Wasserdampfdestillation entstandene Rückstand wurde mit festem Natriumcarbonat neutralisiert und durch Destillation bei 10 Torr in einem Rotationsverdampfer vom Wasser befreit. Durch mehrfache Extraktion mit insgesamt 50 ml Methylenchlorid erhielt man ein zähes, farbloses Produkt (3 g), das bei 145°/0,02 Torr siedete und nach der Mikroanalyse ein Triol war; $n_D^{20} = 1,4886$.

$C_{10}H_{20}O_3$ Ber. C 63,79 H 10,71% Gef. C 62,36 H 10,50%

16. *Nerolidoloxide (XXVIII) durch Peressigsäureoxydation von Nerolidol (XXIX)*. 22 g (0,1 Mol) gas-chromatographisch reines (+)-*trans*-Nerolidol [17] (XXVIII) ($d_4^{20} = 0,8855$; $n_D^{20} = 1,4834$; $\alpha_D^{20} = +9,6^\circ$; aus Cabreuvaöl [18]) in 35 g Methylenchlorid wurden wie bei den vorangegangenen Epoxidationsversuchen in Gegenwart von 24 g Natriumacetat mit 42 g gepuffert 40-proz. Peressigsäure (entsprechen 2,2 Mol-Äquiv. aktiver Sauerstoff) umgesetzt. Das nach Vakuumdestillation auf übliche Weise aufbereitete Reaktionsprodukt (20 g XXVIII; 79%) zeigte: $d_4^{20} = 0,9915$; $n_D^{20} = 1,4727$; $\alpha_D^{20} = -3,0^\circ$.

Zur Entfernung geringer Mengen unumgesetzten Nerolidols (XXIX) wurden 20 g des Epoxidationsgemisches an 400 g Al_2O_3 (II, neutral WOELM) chromatographiert. Das Petroläther-Eluat (16,5 g) zeigte: Sdp. 85°/0,015 Torr; $d_4^{20} = 0,9888$ bis 0,9890; $n_D^{20} = 1,4679$ bis 1,4711; $\alpha_D = -3,72$ bis $-4,0^\circ$. Die angegebenen Bereiche stellen Grenzwerte verschiedener Epoxidationsansätze dar.

Das Gas-Chromatogramm dieses Produktes zeigte 4 dicht nebeneinander liegende Pike. Nerolidol liegt dabei am Ende und etwas ausserhalb dieser Serie, was durch Zugabe des Sesquiterpenalkohols XXIX zu dem Reaktionsgemisch gas-chromatographisch festgestellt wurde. Die Zusammensetzung der Stereoisomeren schwankt lediglich in engem Bereich (vgl. dazu die Konstanten).

IR.-Spektrum: Vinyl-doppelbindung (ω C=C 1643 cm^{-1} ; γ CH 990 cm^{-1} [mit Oberschwingung bei 1840 cm^{-1}] und 916 cm^{-1}), Ätherbande [Tetrahydrofurananordnung] (starke ω C-O bei 1090 cm^{-1}), Hydroxylgruppe (ν OH 3440 cm^{-1}). Eine schwache Bande bei 1737 zeigt die ω C=O-Schwingung eines Acetats an. Anzeichen, die auf das Vorhandensein einer trisubstituierten Doppelbindung hindeuten könnten, liessen sich nicht erkennen. Zum Vergleich besitzt Nerolidol (XXVIII) eine scharfe ω C=C-Schwingung bei 1670 cm^{-1} und eine breite γ -CH-Bande bei 835 cm^{-1} [17], die im IR.-Spektrum von XXVIII vollständig fehlen.

NMR.-Spektrum: $-O-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-\overset{\overset{O-C-}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-\overset{\overset{O-C-C}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}} = 0,98; 1,09; 1,13; 1,29$ ppm (s);

$\left(\overset{\overset{C-O}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}\right)_2 = 3,6$ und $4,1$ ppm (m); $-CH=CH_2 = ABX$ -System. Die Anzahl Signale des X-Teils zeigt, dass hauptsächlich 2, insgesamt aber wahrscheinlich 4 Stereoisomere vorliegen. X-Teile zentriert bei ca. 5,8–6 ppm, AB-Teile liegen zwischen 4,8 und 5,3 ppm; $-OH = ca. 2,8$ ppm (b). Die Banden der restlichen 8 Ringprotonen liegen zwischen ca. 1,5 und 2,0 ppm. – MS.-Spektrum: m/e : 254 (0,02), 239 (2,4), 236 (0,27), 227 (0,18), 221 (1,7), 195 (7,2), 159 (8,4), 151 (5,8), 143 (100), 125 (37), 111 (10), 93 (13), 85 (47), 71 (44,5), 59 (18), 55 (26,2), 43 (93), 31 (4,9), 29 (10,5).

17. *Epoxidation von Farnesol (XXV)*. 11 g (0,05 Mol) Farnesol ($d_4^{21,6} = 0,8898$; $n_D^{20} = 1,4900$), das nach gas-chromatographischer Analyse aus 75% all-*trans*-Verbindung und 25% (C6-C7)-*trans*-(C10-C11)-*cis*-Isomeren bestand, wurde nach bekanntem Verfahren [13] in 35 g Methylenchlorid gelöst und nach 12 g Natriumacetat-Zusatz mit 21 g Peressigsäure (40-proz.) zwischen 20 und 30° umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung und anschliessender Destillation im Hochvakuum erhielt man neben 1,5 g eines harzartigen braunen Rückstandes 5,3 g einer einheitlich siedenden Fraktion folgender Konstanten: $d_4^{20} = 1,0246$; $n_D^{20} = 1,4768$. Das IR.-Spektrum zeigte die für die primäre Hydroxylgruppe charakteristischen OH-Banden (3400 cm^{-1} , 1030 cm^{-1}) mehrerer C-O-Valenzschwingungen der Epoxigruppe im Bereich um 1100 cm^{-1} , die trisubstituierte Doppelbindung (γ CH bei 818 cm^{-1} und ω C=C bei 1670 cm^{-1}) und relativ intensive Acetatbanden (ω C=O bei 1740 cm^{-1} und ω C-O bei 1235 cm^{-1}).

Das Produkt lag nach der Esterzahl 76 zu 25,7% als Monoacetat vor.

$C_{17}H_{28}O_4$ Ber. C 68,89 H 9,52% (Diepoxi-acetat) Gef. C 67,50 H 9,72%
 $C_{15}H_{26}O_3$ Ber. C 70,83 H 10,30% (Diepoxi-alkohol)

Nach dem NMR.-Spektrum erscheint das Epoxidationsprodukt uneinheitlich, wobei sich nur ein Teil davon mit der Struktur XXVI vereinbaren lässt.

18. *Säurekatalysierte Isomerisierung von Farnesoldiepoxid XXVI*. 5,3 g des voranstehend beschriebenen Epoxidationsproduktes wurden in einem Wasserbad auf 80° erwärmt und, wie bei Geraniolmonoepoxid XVIa beschrieben, tropfenweise mit 10-proz. wässriger Schwefelsäure versetzt. Nach rascher Zugabe von 15 Tropfen Säure setzte eine exotherme Reaktion ein, wobei die Temperatur auf 145° stieg. In wenigen Min. sank dann das Thermometer auf 100° und das Reaktionsgemisch wurde danach 10 Min. bei dieser Temperatur stark gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 1 g eines Gemisches, das unter $5 \cdot 10^{-2}$ Torr in einem engen Bereich bis zu einer Ölbadtemperatur von 150° siedete (0,5 g).

Das Gas-Chromatogramm sowie das IR.-Spektrum des racemischen Reaktionsgemisches stimmte mit denjenigen des Gemischs der cyclischen Äther XXVIII, das aus dem Nerolidol XXIX gewonnen wurde, überein.

SUMMARY

A general method is described for the preparation of isoprenoid cyclic ethers by prototropic dehydration of the corresponding allyl-1,7- or allyl-1,6-diols in the allyl position. The formation of cyclic hydroxy ethers takes place from the corresponding epoxyallyl alcohols by an analogous reaction.

FIRMENICH ET CIE,

Laboratoires d'Etudes de Procédés, La Plaine,
et Laboratoires de Recherches, Genève

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. O. SCHENCK, G. OHLOFF & E. KLEIN, DAS 1137730 vom 11. 10. 1962; C. 1963, 10688.
- [2] G. O. SCHENCK, H. EGGERT & W. DENK, Liebigs Ann. Chem. 584, 177 (1953); G. O. SCHENCK, Angew. Chem. 69, 579 (1957).
- [3] G. OHLOFF, E. KLEIN & G. O. SCHENCK, DBP-Anmeldung St 17836 IVb/12qu.
- [4] G. OHLOFF, E. KLEIN & G. O. SCHENCK, Angew. Chem. 73, 578 (1961).
- [5] C. F. SEIDEL, D. FELIX, A. ESCHENMOSE, K. BIEMANN, E. PALLUY & M. STOLL, Helv. 44, 598 (1961).
- [6] Y. R. NAVES, D. LAMPARSKY & P. OCHSNER, Bull. Soc. chim. France 1961, 645.
- [7] G. OHLOFF, Industrie chim. belg. (Science) 27, 541 (1962).
- [8] D. FELIX, A. MELERA, J. SEIBL & E. sz. KOVÁTS, Helv. 46, 1513 (1963).
- [9] Vgl. dazu Helv. 46, 1513 (1963), Fussnote 13.
- [10] E. sz. KOVÁTS, Helv. 46, 2705 (1963).
- [11] N. PRILESCHAJEW, Ber. deutsch. chem. Ges. 42, 4811 (1909).
- [12] M. MOUSSERON-CANET, M. MOUSSERON & C. LEVALLOIS, Bull. Soc. chim. France 1963, 376.
- [13] H. KRIMM & H. SCHNELL, DBP 1015782; C. 1958, 12246.
- [14] C. F. SEIDEL & M. STOLL, Helv. 42, 1830 (1959).
- [15] A. MELERA & Y. R. NAVES, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 252, 1937 (1961).
- [16] E. KLEIN, H. FARNOW & W. ROJAHN, Tetrahedron Letters 1963, 1109.
- [17] A. OFNER, W. KIMEL, A. HOLMGREIN & F. FORRESTER, Helv. 42, 2577 (1959).
- [18] Y. R. NAVES, Helv. 30, 275 (1947).