

66. Zur Kenntnis des Rosenöls

2. Mitteilung

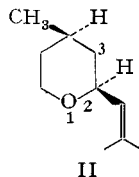
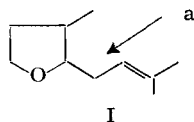
Die Konstitution des Oxyds $C_{10}H_{18}O$ aus bulgarischem Rosenöl

von C. F. Seidel, Dorothee Felix, A. Eschenmoser, K. Biemann,
E. Palluy und M. Stoll

(18. I. 61)

SEIDEL & STOLL haben in der ersten Mitteilung¹⁾ dieser Reihe die Isolierung eines bisher unbekannten linksdrehenden Oxyds $C_{10}H_{18}O$ aus der Vorlauffraktion des bulgarischen Rosenöls beschrieben und dieser Verbindung auf Grund der Ergebnisse des oxydativen Abbaus eine stereochemisch nicht näher definierte Formel des Typus I zuerteilt. Im Anschluss an diese Arbeiten haben wir es unternommen, das Problem auf dem Wege einer Synthese der endgültigen Lösung zuzuführen. In der Zwischenzeit ist es indessen gelungen, das gleiche Oxyd auch aus dem ätherischen Öl von *Geranium Bourbon* zu isolieren²⁾, wodurch die erforderlichen Mengen natürlichen Materials für eine eingehendere spektroskopische Überprüfung der vorgenommenen Konstitutionszuordnung verfügbar wurden.

Sowohl aus diesen spektroskopischen Untersuchungen wie auch aus den synthetischen Arbeiten hat sich ergeben, dass dem Oxyd nicht die Struktur I, sondern jene des $(-)-(4R)\text{-cis-2-(2'-Methyl-1'-propenyl)-4-methyl-tetrahydropyrans}$ (II) zukommt.



Das Massenspektrum des natürlichen Oxyds zeigte neben dem Signal des Molekellions (m/e 154) ein sehr intensives Signal bei m/e 139, entsprechend der Abspaltung einer Methylgruppe, ein relativ schwaches bei m/e 85 und eine Reihe von olefinartigen Fragmenten bei m/e 83, 69, 55 und 41. Ein solches Spektrum ist mit der Struktur I schwerlich vereinbar, denn man sollte von ihr ein sehr intensives Signal bei m/e 85 erwarten, da eine Spaltung der Molekel bei *a* ein Fragment C_5H_9O ergeben könnte, in welchem die positive Ladung durch den Äthersauerstoff stabilisiert und das entsprechende neutrale Spaltstück ein energetisch begünstigtes Allylradikal wäre. Die Abwesenheit dieses Signals wies von vornherein darauf hin, dass in der Verbindung nicht zwei Einfachbindungen zwischen dem Oxydring und der Doppelbindung vorliegen können. Andererseits zeigte das ungewöhnlich intensive Signal bei m/e 139

¹⁾ C. F. SEIDEL & M. STOLL, *Helv.* **42**, 1830 (1959).

²⁾ Die Isolierung dieses Oxyds aus Vorlauffractionen des Öls von *Geranium Bourbon* erfolgte auf Gas-chromatographischem Wege. Die Identität stützt sich auf das Massen- und IR.-Spektrum sowie auf das Gas-chromatographische Verhalten.

($C_9H_{15}O$), dass der Verlust einer Methylgruppe die einzige ungehinderte Fragmentierungsmöglichkeit der Molekel darstellt, bei der nur *eine* C–C-Bindung gebrochen wird *).

Das in Figur 4 im experimentellen Teil reproduzierte NMR.-Spektrum des natürlichen Oxyds zeigt wohl die der Formel I entsprechenden Signale einer sekundär gebundenen Methylgruppe und der Methylgruppen der Isopropylidenbindung bei $\tau = 9,10$, $8,43$ und $8,34^3$), hingegen zeigt weder das Signal des Vinylprotons die von der Formel I geforderte Tripletstruktur, noch finden sich die der allylischen Methylengruppe entsprechenden Signale im τ -Bereich um $8,0^4$). Das NMR.-Spektrum ist jedoch in völliger Übereinstimmung mit Struktur II, deren Vinylproton, wie beobachtet, als Dublett erscheinen sollte, und deren allylisches Proton in Stellung 2 infolge der Nachbarschaft des Äthersauerstoffs nun nicht im Bereich $\tau = 8,0$, sondern in der Gegend von $\tau = 6-7$ auftreten muss. Ebenso ist diese neue Strukturformel mit den oben erwähnten Beobachtungen im Massenspektrum des Oxyds vereinbar.

In die gleiche Richtung wiesen die ersten Ergebnisse unserer synthetischen Untersuchungen. Als naheliegendste Methode einer Herstellung der Oxydstruktur I hatte sich die von CAINELLI, MIHAILOVIĆ, ARIGONI & JEGER an einem Beispiel der Steroidreihe erstmals publizierte Reaktion gesättigter Alkohole mit Bleitetraacetat angeboten⁵). In der Tat gelang es, durch Übertragung der von diesen Autoren beschriebenen Reaktionsbedingungen auf das Dibromid des (+)-Citronellols und anschließende Entbromierung⁶) mit Zink eine Oxydfraction zu erhalten, aus welcher sich durch präparative Gas-chromatographische Reinigung als Hauptkomponente ein einheitliches Oxyd $C_{10}H_{18}O$ isolieren liess. Die spektroskopischen Eigenschaften dieser synthetischen Verbindung erwiesen sich von jenen des natürlichen Oxyds als eindeutig verschieden, entsprachen nun aber ebenso eindeutig der Struktur I (bzw. VI): Im Massenspektrum tritt das oben diskutierte intensive Signal der Masse 85 (C_5H_9O) auf; im NMR.-Spektrum zeigt das bei $\tau = 4,90$ erscheinende Signal des Vinylprotons Tripletstruktur, und bei $\tau = ca. 7,8$ findet sich eine Bandengruppe, die nach Lage und Intensität der allylischen Methylengruppe in Formel VI entspricht. Die Tatsache, dass neben den der Isopropyliden-Gruppierung zugehörigen Signalen auch das Dublett einer sekundär gebundenen Methylgruppe ($\tau = 9,0$) auftritt, beweist überdies, dass der Oxyd-Ringschluss von den beiden ihm zur Verfügung stehenden Möglichkeiten der Bildung eines Tetrahydrofuranringes nicht den Weg zur Methylgruppe, sondern jenen zur Methylengruppe genommen hat. Dieser Befund ist

*) *Anmerkung bei der Korrektur:* Auch das Massenspektrum der Abbausäure IXa zeigt das Vorhandensein eines Pyranringes auf, weil das Molekulargewichtssignal fehlt, dafür aber ein intensives Signal bei m/e 99 auftritt, beides charakteristisch für die leichte Aufspaltung der Bindung zwischen Carboxylgruppe und α -ständiger, durch O- oder N-Substituierter Methylengruppe gesättigter Carbonsäuren.

³) Vgl. R. B. BATES & D. M. GALE, J. Amer. chem. Soc. 82, 5749 (1960).

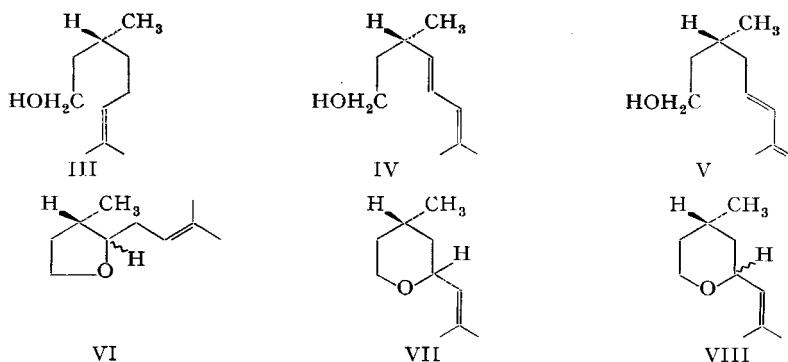
⁴) Die Andeutung eines Signals bei τ ca. 8,1 im Spektrum des natürlichen Oxyds (vgl. Fig. 4) dürfte von einer Verunreinigung herrühren, wie ein Vergleich mit dem Spektrum des synthetischen Oxyds (Fig. 3) zeigt.

⁵) G. CAINELLI, R. LJ. MIHAILOVIĆ, D. ARIGONI & O. JEGER, Helv. 42, 1124 (1959).

⁶) In Gegenwart von Komplexon III; vgl. D. E. APPLEQUIST, G. F. FANTA & B. W. HENDRIKSON, J. org. Chemistry 23, 1715 (1958).

⁷) Nach dem NMR.-Spektrum des durch fraktionierte Destillation gereinigten Bromierungsgemisches ist die allylische Bromierung hauptsächlich an der Methylengruppe erfolgt.

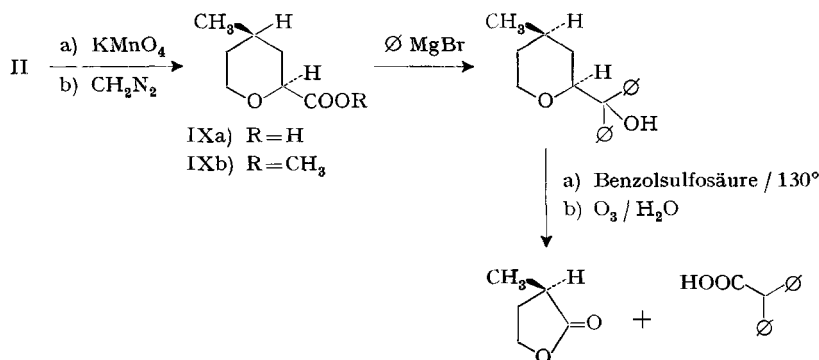
im Zusammenhang mit der Frage nach jenen Faktoren von Interesse, welche den strukturellen Verlauf der durch Bleitetraacetat erzeugten Ringschlussreaktionen gesättigter Alkohole bestimmen; dasselbe gilt auch für die in einem orientierenden Versuch gemachte Beobachtung, dass die Umsetzung des freien Citronellols mit Bleitetraacetat nicht etwa den Ringschluss zu einem entsprechenden Tetrahydropyran des Typus II erzeugt, sondern wiederum, wenn auch in noch geringerer Ausbeute, zum gleichen Tetrahydrofuran-Derivat VI führt.



Die Synthese einer Verbindung, die sich in der Folge als das Enantiomere VII des natürlichen Oxyds II erwies, geht von (+)-Citronellol (III) aus. Bromierung des entsprechenden Acetats mit Bromsuccinimid⁷⁾ und anschliessende Bromwasserstoffabspaltung im System Lithiumchlorid/Lithiumcarbonat/Dimethylformamid führte nach alkalischer Verseifung zu einem Gemisch von strukturell und möglicherweise auch konfigurativen isomeren Dehydrocitronellolen des Typus IV und V. Da einerseits erwartet werden durfte, dass diese Isomeren unter dem Einfluss von Säure ineinander übergehen würden, und andererseits ein Oxyd-Ringschluss ausgehend von IV oder V den strukturell gleichen Verlauf nehmen sollte, haben wir keine Anstrengungen zur Auftrennung dieses Dehydrocitronellol-Gemisches unternommen, sondern es direkt durch Erhitzen mit p-Toluolsulfosäure in Benzol den Bedingungen einer Cyclisation unterworfen. Dabei entstand neben nicht näher untersuchten, hydroxylhaltigen Produkten eine Oxydfraktion, die auf Grund der gas-chromatographischen Analyse zu ca. 75% eine Hauptkomponente enthielt. Die präparative gas-chromatographische Auftrennung lieferte ein Oxyd $C_{10}H_{18}O$, dessen IR.- (Fig. 1), NMR.- (Fig. 3) und Massen-Spektrum, sowie dessen gas-chromatographisches Verhalten dem natürlichen Oxyd II genau entsprachen. Die Drehung jedoch war jener des Naturprodukts entgegengesetzt und betrug $\alpha_D = +31,9^\circ$, entsprechend der Tatsache, dass von einem optisch nur ca. 75-proz. (+)-Citronellol⁸⁾ ausgegangen worden war. Für das natürliche Oxyd aus dem Rosenöl war früher der Drehungswert $\alpha_D = -41,5^\circ$ ermittelt worden. Bei einem ebenfalls in reiner Form isolierten isomeren Nebenprodukt der Cyclisation dürfte es sich auf Grund der analytischen Daten und des IR.-Spektrums um ein Oxyd der Formel VIII handeln; die nähere Untersuchung dieses Produkts steht jedoch noch aus.

⁸⁾ Die optische Drehung des verwendeten (+)-Citronellols betrug $+3,3^\circ$ (in Substanz, $l = 1$ dm); die höchsten in der Literatur zitierten Drehungswerte liegen bei ca. $+4^\circ$; vgl. E. GUENTHER *The Essential Oils II*, 178 (1949).

Obwohl die Bildung des Oxyds VII als Endprodukt der oben erwähnten Reaktionsfolge naturgemäss nicht als scharfer Strukturbeweis der Formel II des natürlichen Oxyds bewertet werden soll, kann auf Grund der in dieser Arbeit beigebrachten Ergebnisse über die Richtigkeit dieser Konstitutionszuordnung kein begründeter Zweifel bestehen. In diesem Zusammenhang ist festzustellen, dass der früher durchgeführte oxydative Abbau¹⁾ des natürlichen Oxyds bei näherer Betrachtung ebenso gut mit der Formel II vereinbar ist als mit Formel I. Der Kern der früher gemachten Strukturherleitung bestand in der Interpretation des WIELAND'schen Abbaus der aus dem Oxyd durch Oxydation mit Ozon oder Permanganat erhaltenen kristallinen Säure $C_7H_{12}O_3$ (Smp. 103°); er führte neben Benzophenon und Diphenylessigsäure zu einem Lacton $C_8H_8O_2$, das sich als (–)- α -Methyl-butylolacton erwies, woraus man auf das Vorliegen einer Tetrahydrofuranstruktur im Oxyd schliessen zu können glaubte. Eine Re-Interpretation dieses Abbauresultats auf Grund der Formel II ist, wie das folgende Schema zeigt, zwanglos möglich.



In allen oben wiedergegebenen, sowohl das natürliche Oxyd II wie auch das synthetische Enantiomere VII betreffenden Formelbildern ist die Konfigurationszuordnung vorweggenommen. Die *cis*-Anordnung von Methyl- und Isobutenyl-Gruppe stützt sich auf die Tatsache, dass der Abbausäure-Methylester IXb nach äquilibrierender Behandlung mit Natriummethylat in Methanol neben der entsprechenden Säure IXa unverändert zurückgewonnen wurde. Die Bildung des thermodynamisch stabileren Diastereomeren bei der Cyclisation von IV und V entspricht den bei solchen Reaktionen früher gemachten Erfahrungen^{8a)}.

Beiläufig sei hier erwähnt, dass sich aus dem Reaktionsprodukt der Oxydation des synthetischen, optisch unreinen Oxyds VII mit Kaliumpermanganat die nun optisch reine, enantiomere Form der Säure IXa isolieren liess (Smp. 103° , $[\alpha]_D^{21} = +38,7^\circ$).

Die in Formel II enthaltene, als (4*R*) zu bezeichnende⁹⁾ absolute Konfiguration des natürlichen Oxyds aus Rosenöl ergibt sich aus der, das optisch aktive Zentrum

^{8a)} P. A. STADLER, A. NECHVATAL, A. J. FREY & A. ESCHENMOSER, *Helv.* **40**, 1373 (1957); A. G. ARMOUR, G. BÜCHI, A. ESCHENMOSER & A. STORNI, *Helv.* **42**, 2233 (1959).

⁹⁾ R. S. CAHN, C. K. INGOLD & V. PRELOG, *Experientia* **12**, 81 (1956).

¹⁰⁾ K. FREUDENBERG & W. HOHMANN, *Liebigs Ann. Chem.* **584**, 54 (1953); B. RINIKER, D. ARI-GONI & O. JEGGER, *Helv.* **37**, 546 (1954).

C-4 nicht berührenden Synthese des Enantiomeren VII aus (+)-(R)-Citronellol, dessen absolute Konfiguration im Sinne des Formelbildes III feststeht¹⁰). Es ist in diesem Zusammenhang von biogenetischem Interesse, dass das im Rosenöl enthaltene (–)-Citronellol in seiner absoluten Konfiguration dem Rosenoxyd II entspricht.

Für die Aufnahme der Massenspektren sind wir Herrn Dr. W. VETTER, MIT, zu Dank verpflichtet. Ferner danken wir Herrn Dr. F. ELSINGER für seine Mithilfe bei der Abfassung des Manuskriptes.

Experimenteller Teil¹¹⁾

I. Synthese von (+)-cis-2-(2'-Methyl-1'-propenyl)-4-methyl-tetrahydropyran (VIII). – Bromierung von Citronellylacetat mit Bromsuccinimid. Eine Lösung von 19,8 g (0,1 Mol) Citronellylacetat⁸⁾ in 60 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff wurde mit 17,3 g Bromsuccinimid während 2½ Std. unter Rückfluss erhitzt. Nach dieser Zeit befand sich das gebildete Succinimid an der Oberfläche der Lösung und die KJ-Probe war negativ. Der Kolbeninhalt wurde nun auf 0° abgekühlt, das Succinimid abfiltriert und mit Tetrachlorkohlenstoff nachgewaschen. Man verdampfte hierauf das Lösungsmittel und destillierte den Rückstand im Hochvakuum (Anzeichen von Zersetzung). Bei der Redestillation wurden 13,8 g (49,8%) einer bromhaltigen Fraktion vom Sdp. 100–105°/0,1 Torr neben 5,3 g Vorlauf erhalten. Eine Analysenfraktion vom Sdp. 103–104°/0,2 Torr zeigte $d_4^{20} = 1,1722$; $n_D^{20} = 1,4821$.

$C_{12}H_{21}O_2Br$ Ber. C 51,99 H 7,64% Gef. C 52,03 H 7,54%

*Dehydrocitronellylacetat-Gemisch*¹²⁾. Man löste 14 g Lithiumchlorid in 140 ml heissem Dimethylformamid, liess etwas abkühlen und gab hierauf 3,5 g (0,046 Mol) Lithiumcarbonat und 12,2 g (0,044 Mol) Bromcitronellylacetat zu. Nun wurde in Stickstoffatmosphäre unter Feuchtigkeitsausschluss 9 Std. unter Rückfluss gekocht. (Temperatur im Ölbad 165–170°). Hierauf kühlte man das Reaktionsgemisch ab, goss auf 850 ml Eiswasser und extrahierte viermal mit tiefsiedendem Petroläther (Sdp. 33–37°). Man wusch die Petrolätherlösung mit Wasser neutral, trocknete und verdampfte das Lösungsmittel. Bei der Destillation im Hochvakuum erhielt man 3,8 g (44%) einer Dehydrocitronellylacetat-Fraktion vom Sdp. 53–58°/0,11 Torr und 3,4 g Nachlauf vom Sdp. 95–100°/0,11 Torr. Eine Analysenfraktion vom Sdp. 60–61°/0,2 Torr zeigte: $d_4^{20} = 0,8938$; $n_D^{20} = 1,4504$; $\lambda_{max} = 230 m\mu$ ($\epsilon = 13400$), Schultern bei 225, 238 $m\mu$ ($\epsilon = 12100, 10400$), (in Äthanol).

$C_{12}H_{20}O_2$ Ber. C 73,43 H 10,27% Gef. C 73,37 H 10,18%

Dehydrocitronellol-Gemisch. 15 g des auf diese Weise bereiteten Dehydrocitronellylacetat-Gemisches wurden mit einer Lösung von 9 g Kaliumhydroxyd in 90 ml Methanol und 9 ml Wasser 16 Std. bei Raumtemperatur (Stickstoffatmosphäre) stehengelassen. Nach Absaugen des Methanols bei niedriger Temperatur versetzte man den Rückstand mit Wasser, extrahierte dreimal mit Äther, wusch die ätherische Lösung mit Wasser neutral, trocknete und verdampfte. Die Destillation gab 11,4 g (96,8%) einer Fraktion vom Sdp. 56–58°/0,12 Torr. Eine Analysenprobe vom Sdp. 64–65°/0,2 Torr zeigte: $d_4^{20} = 0,8768$; $n_D^{20} = 1,4825$; $\lambda_{max} = 231 m\mu$ ($\epsilon = 12400$), Schultern bei 225, 239 $m\mu$ ($\epsilon = 11100, 9600$), (in Äthanol).

$C_{10}H_{18}O$ Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,66 H 11,81%

¹¹⁾ Die Smp. sind unkorrigiert und im offenen Röhrchen bestimmt. – Die IR.-Spektren wurden mit einem PERKIN-ELMER-IR.-Spektrophotometer, Modell A 21 (NaCl-Prisma), aufgenommen; die Angaben s, m, w, bedeuten approximative Intensitätsbezeichnungen (stark, mittel, schwach). – Die NMR.-Spektren wurden auf einem «High Resolution NMR.-Spektrometer» (VARIAN, Modell V-4300 C, 60 MHz) mit Tetramethylsilan als interner Referenz ($\tau = 10,0$) aufgenommen. Die Massenspektren wurden mit einem CEC-21-103c-Massenspektrometer mit geheiztem Einlassteil (140°) aufgenommen. – Die stationären Phasen der analytischen Gas-Chromatogramme waren: A: Apiezon/Celite; P: Emulphor O/Celite; S: Dc-710 (Dow-Corning)/Celite. Zur Berechnung der Retentionsindices *I* vgl. E. KOVÁTS, Helv. 41, 1915 (1958); Apparatur vgl. P. TOTH, E. KUGLER & E. KOVÁTS, Helv. 42, 2519 (1959). – Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. MANSER), die Messung der pK_{MCS}^* -Werte im Laboratorium von Dr. W. SIMON ausgeführt.

¹²⁾ R. P. HOLYSZ, J. Amer. chem. Soc. 75, 4432 (1953); R. JOLY, J. WARNANT, G. NOMINÉ & D. BERTIN, Bull. Soc. chim. France 1958, 366.

Synthetisches Oxyd VII. 3,1 g (0,02 Mol) des obigen Dehydrocitronellol-Gemisches wurden in 5 ml abs. Benzol mit 0,19 g (0,001 Mol) kristallisierter p-Toluolsulfosäure (+ 1H₂O) 2 Std. zum Sieden erhitzt. Die erkaltete Lösung versetzte man mit Äther, schüttelte mit Sodalösung und hierauf mit Wasser, trocknete und verdampfte das Lösungsmittel. Bei der Destillation in einem VIGREUX-Kolben erhielt man: 1. 69–72°/12 Torr 1,25 g; 2. 72–115°/12 Torr 1,04 g; 3. Rückstand 0,8 g. Redestillation von Fraktion 1 im WIDMER-Kolben gab 1,03 g (33%) Oxydgemisch vom Sdp. 67–71°/11 Torr.

Analog wurden in einem andern Ansatz aus 10,8 g Dehydrocitronellol-Gemisch 3,16 g Oxydfraktion erhalten.

Das analytische Gas-Chromatogramm der Oxydfraktion zeigte ausser einer Hauptkomponente (ca. 75%) eine Nebenkompente (ca. 18%) mit kleinerem Retentionsvolumen. Ausserdem war am Ende des absteigenden Asts der Hauptkomponente eine Schulter erkennbar.

Gas-chromatographische Reinigung: 4,2 g obiger Oxydfraktion (Sdp. 67–71°/11 Torr) wurden in einem präparativen Gas-Chromatographen¹³⁾ an einer polaren stationären Phase in 14 Durchschüben von je 250–300 μ l aufgetrennt. Die Kolonnentemperatur betrug 170°, Trägergas war Stickstoff. Es wurden folgende Fraktionen aufgefangen: 1. Fraktion A 0,695 g; 2. Zwischenfraktion 0,18 g; 3. Fraktion B 1,8 g; 4. Nachlauf 0,49 g. Zusammen 3,165 g = 76%. Anschliessend wurden die Fraktionen A und B an einer apolaren stationären Phase bei 170° gereinigt. 0,695 g der Fraktion A gaben 0,45 g der Komponente A, und 1,3 g der Fraktion B 0,8 g der Komponente B. Nach dem analytischen Gas-Chromatogramm waren die beiden Komponenten nun einheitlich.

Komponente B zeigte Sdp. 70–71°/11 Torr; $d_4^{20} = 0,8720$; $n_D^{20} = 1,4545$; $\alpha_D^{21} = +31,9^\circ$ ($l = 1$ dm, ohne Verdünnungsmittel). $I_{190}^A = 1120$; $I_{190}^B = 1293$; $I_{170}^S = 1207$.

C₁₀H₁₈O Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 77,65 H 11,60%

Komponente A (Nebenkompente) zeigte Sdp. 63–64°/11 Torr; $d_4^{20} = 0,8680$; $n_D^{20} = 1,4498$; $\alpha_D^{21} = -6,0^\circ$ ($l = 1$ dm, ohne Verdünnungsmittel); $I_{190}^A = 1080$; $I_{190}^B = 1226$. IR.-Spektrum: keine $\tilde{\nu}$ (OH)-Bande; Banden der >=CH_2 -Gruppe bei 3065^m, 1648^s und 885^s cm⁻¹, mit Oberton bei 1775^w cm⁻¹; $\tilde{\nu}$ (C–O) 1090^s cm⁻¹ (in flüssigem Zustand).

C₁₀H₁₈O Ber. C 77,86 H 11,76% Gef. C 78,07 H 11,82%

Abbausäure C₇H₁₂O₃ (IXa) aus synthetischem Oxyd VII. 0,5 g obiger Komponente B (Sdp. 70–71°/11 Torr) wurden unter Eiskühlung und kräftigem Umschütteln tropfenweise mit 52 ml einer 2-proz. wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat versetzt. Das Oxydationsmittel wurde im Anfang rasch verbraucht. Nachdem im Verlaufe von 1 Std. 48 ml zugegeben waren, blieb die Rotfärbung bestehen. Man zerstörte den Überschuss des Oxydationsmittels mit wenig Natriumhydrogensulfit, filtrierte den Braunstein ab und wusch ihn zweimal mit verdünnter Natronlauge und mit Wasser. Dreimaliges Extrahieren mit Äther lieferte 0,2 g Neutralteil; nach Ansäuern der wässrigen Lösung und kontinuierlicher Extraktion mit Äther erhielt man 0,302 g sauren Anteil, der zum Teil kristallisierte. Die Kristalle schmolzen nach Waschen mit Äther bei 100–102° und erwiesen sich nach Smp. und Misch-Smp. als Oxalsäure. Die Mutterlauge wurde von Äther befreit und mit Cyclohexan/n-Hexan versetzt. Es kristallisierten 169 mg eines Materials aus, das unscharf bei 80–100° schmolz. Nach weiterem zweimaligem Umkristallisieren aus Cyclohexan-Benzol, wobei unscharf schmelzende Anteile (Smp. ca. 85–100°) abgetrennt wurden, erhielt man 45 mg der reinen Säure vom Smp. 103–104°. $[\alpha]_D^{21} = +38,7^\circ$ ($c = 3,046$ in Chloroform).

C₇H₁₂O₃ Ber. C 58,31 H 8,39% Gef. C 58,53 H 8,18%

Das in Chloroform aufgenommene IR.-Spektrum (CO-Doppelbande bei 1773/1725 cm⁻¹; insgesamt 31 Banden) war mit dem IR.-Spektrum einer authentischen Probe der enantiomeren (–)-Abbausäure¹⁾ aus dem natürlichen Oxyd II in jeder Beziehung identisch; die Mischprobe schmolz bei 88°.

Eigenschaften der Abbausäure (IXa) aus dem natürlichen Oxyd II: Smp. 103–104°; $[\alpha]_D^{21} = -37,8^\circ$ ($c = 3,86$ in Chloroform); $pK_{MCS} = 6,16^{15)}$.

¹³⁾ E. HEILBRONNER, E. KOVÁTS & W. SIMON, *Helv.* 40, 2410 (1957); E. KOVÁTS, W. SIMON & E. HEILBRONNER, *Helv.* 41, 275 (1958).

¹⁵⁾ W. SIMON, *Helv.* 41, 1835 (1958).

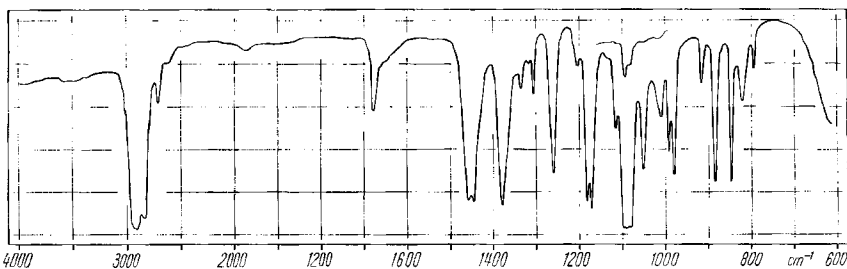


Fig. 1. IR.-Spektrum der Oxydkomponente B (= synthetisches Oxyd VII; in flüssigem Zustand)

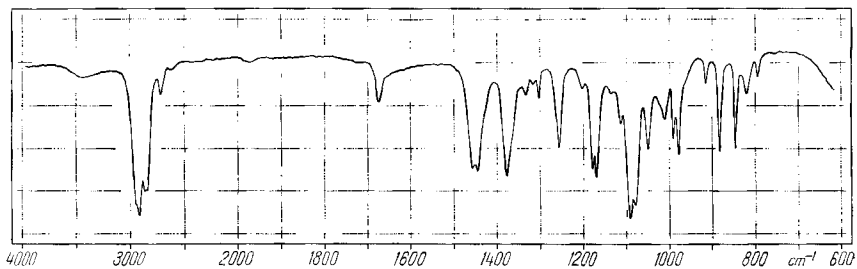


Fig. 2. IR.-Spektrum des natürlichen Rosenoxyds $C_{10}H_{18}O^{14}$ (in flüssigem Zustand)

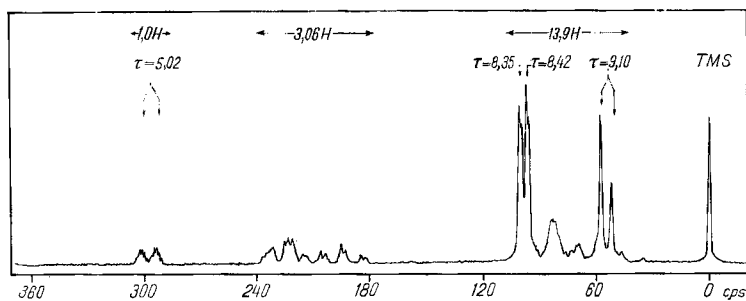


Fig. 3. NMR.-Spektrum der Oxydkomponente B (= synthetisches Oxyd VII); (in CCl_4)

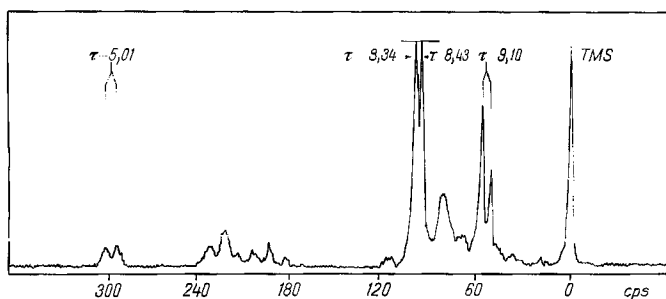


Fig. 4. NMR.-Spektrum des natürlichen Oxyds $C_{10}H_{18}O$ (II) aus *Geranium Bourbon* (in CCl_4)

¹⁴⁾ Das IR.-Spektrum wurde an natürlichem Oxydmaterial aufgenommen, das durch nachträgliche gas-chromatographische Reinigung von authentischen Proben aus der früheren Arbeit¹⁾ gewonnen worden war.

Isomerisierungsversuche. 204 mg der authentischen (–)-Abbausäure $C_7H_{12}O_3$ (aus natürlichem Oxyd) wurden mit Diazomethan verestert. 170 mg dieses Methylesters (Sdp. $91^\circ/11$ Torr; $[\alpha]_D^{21} = -12,9^\circ$, $c = 4,03$ in Methanol) wurden mit 1 ml einer 10-proz. Natriummethylat-Lösung in Stickstoffatmosphäre während 2 Std. zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen auf -10° wurde die Lösung mit der berechneten Menge Eisessig, verdünnt mit wenig Methanol, neutralisiert, das Methanol im Wasserstrahl-Vakuum entfernt und der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen. Man extrahierte die wässrige Lösung mit Äther, wusch die Ätherlösung mit Wasser und wenig verdünnter Sodalösung, trocknete und verdampfte den Äther. Die Destillation gab 46 mg Methylester vom Sdp. $92-93^\circ/12$ Torr. Das in flüssigem Zustand aufgenommene IR.-Spektrum dieses Produktes (CO-Doppelbande bei $1765/1743\text{ cm}^{-1}$, insgesamt 40 Banden) war mit dem IR.-Spektrum des Ausgangs-Methylesters identisch. Die wässrige Lösung vom Waschen des Esters wurde mit verdünnter Salzsäure auf Congorot angesäuert und erschöpfend mit Äther extrahiert. Nach Absaugen der flüchtigen Anteile (Essigsäure) im Wasserstrahl-Vakuum blieben 105 mg einer kristallinen Säure zurück, die nach Umkristallisieren aus einer Mischung von Cyclohexan und wenig Benzol Nadelchen vom Smp. $101-102^\circ$ lieferte; $[\alpha]_D^{21} = -36,1^\circ$ ($c = 3,15$ in Chloroform); keine Depression des Smp. bei der Mischprobe mit der authentischen (–)-Abbausäure IXa aus dem natürlichen Oxyd.

II. Umsetzung von Dibromcitronellol mit Bleitetraacetat (Synthetisches Oxyd VI). – 30,6 g Citronellol (Sdp. $81-83^\circ/0,1$ Torr; $n_D^{20} = 1,4562$; $\alpha_D = +3,3^\circ$) und 250 ml Heptan (abs., olefinfrei) wurden in einem mit Vibromischer, $CaCl_2$ -Rohr und Tropfrichter versehenen 1-l-Dreihalskolben vorgelegt. Unter Eiskühlung und starkem Vibrieren liess man 30 g Brom in 200 ml Heptan im Laufe einer Stunde zutropfen, wobei die Lösung anfangs sofort, gegen Ende der Reaktion langsam entfärbt wurde. Die Reaktionslösung wurde hierauf über Nacht über Pottasche im Kühlschrank stehengelassen. Die nunmehr neutrale Lösung filtrierte man in einen 4-l-Dreihalskolben und erhitze sie nach Zugabe von 1 l Heptan unter Stickstoff und Feuchtigkeitsausschluss zum Sieden. Unter starkem Vibrieren gab man portionenweise im Laufe von $1\frac{1}{2}$ Std. 100 g trockenes Bleitetraacetat zu, liess das Reaktionsgemisch während weiteren zwei Stunden unter Rückfluss kochen, kühlte es hierauf auf Zimmertemperatur und filtrierte vom gebildeten Bleiacetat ab. Die schwach gelbe Lösung wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Eis, anschliessend mit Wasser geschüttelt, getrocknet und das Heptan abdestilliert. Das Rohprodukt (ca. 60 g) wurde direkt weiterverarbeitet.

Zur Entbromierung¹⁶ wurden in einem Dreihalskolben 96 g (ca. 0,3 Mol) Komplexon III (SIEGFRIED A.-G.), 34,8 g Natriumhydroxyd in 60 ml Wasser, 2,82 g Kaliumjodid und 240 ml Alkohol (95-proz.) zum Rückfluss erhitzt, hierauf 25,2 g Zinkstaub dazugegeben, das rohe Dibromid langsam zutropft und anschliessend während einer Stunde unter Vibrieren am Rückflusskühler weitergekocht. Nach dem Erkalten filtrierte man das Reaktionsgemisch, spülte den Niederschlag gründlich mit Petroläther und arbeitete das Filtrat wie üblich auf; Rohausbeute ca. 30 g (wegen der Leichtflüchtigkeit der Oxydanteile wurde der Petroläther nicht scharf abgesaugt). Durch zweimalige fraktionierte Destillation¹⁶ – das zweite Mal über Natrium – wurden

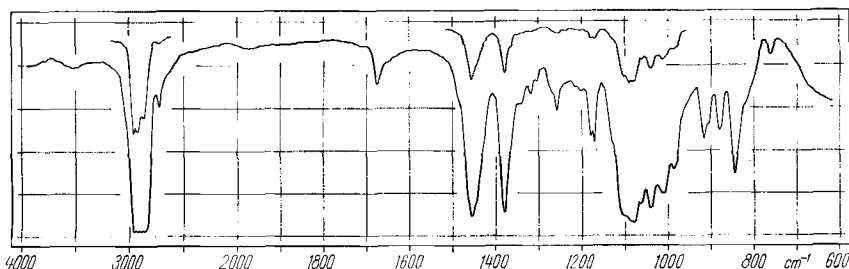


Fig. 5. IR.-Spektrum des synthetischen (cis/trans?)-Oxyds VI (in flüssigem Zustand)

¹⁶ Die höhersiedenden, u. a. Citronellol und Citronellylacetat (IR.-Spektrum) enthaltenden Fraktionen (12,6 g) wurden nicht weiter untersucht, die leichtflüchtigen Fraktionen (1,7 g) ebenfalls nicht.

5,95 g einer Oxydfraktion erhalten: Sdp. 73–77°/13 Torr, $n_D^{20} = 1,4587$. Nach dem Gas-Chromatogramm enthielt diese Fraktion mindestens vier Komponenten, wobei die später als Oxyd VI sich herausstellende Hauptkomponente ca. 75% ausmachte (Ausbeute ca. 15%, bezogen auf Citronello).

Die präparativ-gas-chromatographische¹³⁾ Auftrennung des Oxydgemisches an Apiezon- und Emulphor-O-Kolonnen wurde bei einem andern, analog durchgeführten Ansatz vollzogen und lieferte die reine Hauptkomponente (Oxyd VI) mit folgenden Eigenschaften: Sdp. ca. 68°/11 Torr; $n_D^{23} = 1,4520$; $I_{190}^A = 1115$, $I_{190}^P = 1288$.

$C_{10}H_{18}O$ Ber. C 77,86% H 11,76% Gef. C 78,34 H 11,74%

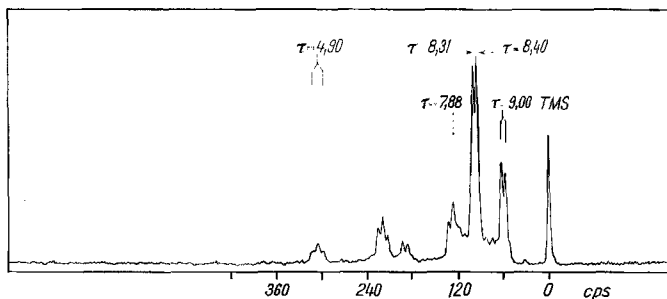


Fig. 6. NMR.-Spektrum des synthetischen (*cis/trans?*)-Oxyds VI (in CCl_4)

Die Abtrennung der Hauptkomponente VI aus Oxydgemischen, die auf obige Weise erhalten worden waren, gelang auch durch fraktionierte Destillation in einer Drehband-Kolonne (ca. 40 theor. Böden). Eine derart gewonnene Oxydprobe zeigte: Sdp. 61°/12 Torr; $n_D^{20} = 1,458$; $d_4^{20} = 0,875$; $\alpha_D^{20} = +23,8^\circ$ (ohne Lösungsmittel).

ZUSAMMENFASSUNG

Dem von SEIDEL & STOLL aus bulgarischem Rosenöl und seither auch aus Geraniumöl isolierten linksdrehenden Monoterpenoxyd $C_{10}H_{18}O$ wird auf Grund spektroskopischer und synthetischer Untersuchungen die Konstitution des (4*R*)-*cis*-2-(2'-Methyl-1'-propenyl)-4-methyl-tetrahydropyrans (II) zuerteilt.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich
Department of Chemistry,
Massachusetts Institute of Technology,
Cambridge, USA
Forschungslaboratorium
FIRMENICH & CIE., Genf