

Dans les ozonations poussées, les solutions deviennent instables, de nouvelles bandes se manifestent sur les spectres, même après l'arrêt de l'ozonation; en sorte que les résultats obtenus ne correspondent plus à l'ozonation proprement dite.

Si dans les ozonations étudiées les nombres des molécules des produits, resp. formés et consommés, ne sont pas reliés par des proportions simples, il se dégage cependant, pour des degrés d'ozonation modérés, quelques régularités touchant les bilans d'utilisation des groupes benzéniques du tétraphényléthylène et des atomes O de l'ozone.

Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève

140. Untersuchungen über Aromastoffe

3. Mitteilung¹⁾

Die Isolierung von Geraniol aus Himbeeren

von E. Sundt und M. Winter

(26. IV. 60)

In einer der ersten veröffentlichten Untersuchungen des natürlichen Himbeeraromas von ELZE²⁾ wurde unter anderem der Terpenalkohol Nerol isoliert. ELZE hat nach seinen Angaben mit einem aus reifen Himbeeren gewonnenen Extrakt gearbeitet. Nerol wurde in Form seines Diphenylurethans und seines Tetrabromids identifiziert. COPPENS & HOEJENBOS³⁾ konnten aber 1939 bei ihrer eingehenden Himbeeranalyse die Anwesenheit von Nerol nicht bestätigen. Ebenso konnte später BOHNSACK⁴⁾ kein Nerol in den Himbeeren nachweisen, und er vermutet, dass ELZE nicht einwandfreien Himbeersaft für seine Untersuchung verarbeitet hat.

In unserer ersten analytischen Arbeit über die Himbeeraromastoffe, ausgeführt vor 20 Jahren (vgl. 1. Mitteilung⁵⁾), konnte ebenfalls kein Nerol isoliert werden.

Im Verlaufe einer neuen Himbeeranalyse, über die später eingehender berichtet werden soll, ist es uns gelungen, das Stereoisomere des Nerols, das Geraniol, zu identifizieren. In Anbetracht der Diskussionen in früheren Arbeiten³⁾⁴⁾ über diese Frage möchten wir dieses Resultat schon jetzt kurz mitteilen.

Als Ausgangsmaterial für unsere Analyse verwendeten wir Extrakte von frischen Himbeerdestillaten. Nach Abtrennung der sauren Bestandteile mit Natriumcarbonatlösung in der Kälte wurden die Carbonylverbindungen mit GIRARD-T-Reagens entfernt. Die Alkoholkomponenten wurden nach Umsetzen in üblicher Weise⁶⁾ (nur mit dem Unterschied, dass in absolutem Äther statt Benzol gearbeitet wurde) mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid als Dinitrobenzoesäureester erfasst.

Die weitere Auftrennung und Reinigung der Benzoate geschah mittels Chromatographie. Die einzelnen Fraktionen des Säulenchromatogramms wurden papier-

¹⁾ 2. Mitteilung: *Helv.* **41**, 372 (1958).

²⁾ E. ELZE, *Riechstoffindustrie* **4**, 72 (1929).

³⁾ A. COPPENS & L. HOEJENBOS, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **58**, 675 (1939).

⁴⁾ H. BOHNSACK, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **75**, B 72 (1942).

⁵⁾ H. SCHINZ & C. F. SEIDEL, *Helv.* **40**, 1839 (1957).

⁶⁾ T. REICHSTEIN, *Helv.* **9**, 799 (1926).

chromatographisch untersucht⁷⁾ (siehe unten), und aus den Spitzeneluatlen konnte schliesslich ein 3,5-Dinitrobenzoat vom Smp. 59,5–61° isoliert werden. Dieses erwies sich gemäss Smp., Misch-Smp., Rf-Wert im Papierchromatogramm und IR.-Spektrum als identisch mit Geranyl-3,5-dinitrobenzoat. Die Ausbeute betrug 14,9 mg/100 kg Himbeeren.

Mittels Modellversuchen stellten wir ferner fest, dass authentisches Nerol unter den experimentellen Bedingungen unserer Himbeeraufarbeitung nur reines Neryl-3,5-dinitrobenzoat lieferte. Die Hypothese, dass das von uns isolierte Geraniol ein Isomerisierungsprodukt des Nerols sein könnte, ist somit widerlegt. Wir möchten noch anführen, dass wir bei wiederholten Aufarbeitungen von Früchten verschiedener Herkunft und verschiedener Jahrgänge stets nur Geraniol in der angeführten 3,5-dinitrobenzoat-Fraktion isolieren konnten. Trotzdem darf unserer Ansicht nach die Hypothese, dass gewisse Himbeersorten auch Nerol oder ein Gemisch von Nerol und Geraniol produzieren könnten, nicht von der Hand gewiesen werden.

*Identifizierung des Geraniols*⁸⁾. Das totale Rohgemisch der 3,5-Dinitrobenzoate, 1,7 g, wurde auf 85 g Kieselgur-Bentonit (1:4 Gewichtsteile)⁹⁾ chromatographiert. Aus den ersten 5 Fraktionen (je 50 ml Lösungsmittel), mit Hexan und Hexan-Benzol (9:1, 8:2, 7:3) eluiert, wurden insgesamt 275 mg Eindampfrückstand erhalten. Nach der papierchromatographischen Analyse im System Dimethylformamid/Dekalin enthielten diese Fraktionen keine 3,5-Dinitrobenzoate. Die Fraktionen 6–9, mit Hexan-Benzol (6:4, 5:5, 4:6, 3:7) eluiert, lieferten 281 mg Eindampfrückstand, der nach dem Papierchromatogramm nicht einheitlich war. Durch präparative Papierchromatographie (2 mg pro Blatt) im Lösungsmittelsystem Dimethylformamid-Cyclohexan¹⁰⁾ und nachfolgende Extraktion der Zone vom Rf-Wert 0,78 mit Chloroform-Wasser (etwa 1:1 v/v), konnte ein einheitliches 3,5-Dinitrobenzoat erhalten werden. Zur Analyse gelangte ein viermal aus Petroläther umkristallisiertes Präparat vom Smp. 59,5–61°.

$C_{17}H_{20}O_6N_2$ Ber. C 58,61 H 5,79 N 8,04% Gef. C 58,61 H 5,91 N 8,36%

Das Produkt war papierchromatographisch einheitlich und zeigte den gleichen Rf-Wert wie ein authentisches 3,5-Dinitrobenzoat von Geraniol. Misch-Smp. mit dem 3,5-Dinitrobenzoat eines durch Gas-Chromatographie gereinigten Geraniols¹¹⁾ ohne Depression. Die IR.-Spektren (in KBr) der zwei Präparate waren ebenfalls identisch. – Das 3,5-Dinitrobenzoat von reinem Nerol¹¹⁾, wie üblich hergestellt, schmolz bei 34,5–35,5°; Misch-Smp. sowohl mit dem Derivat aus dem Naturprodukt als auch mit demjenigen aus reinem Geraniol: 29°. Die IR.-Spektren (in KBr) der 3,5-Dinitrobenzoate von Geraniol und Nerol sind ebenfalls deutlich verschieden.

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung Dr. E. PALLUY) ausgeführt.

SUMMARY

The isolation and identification of Geraniol in the oil of raspberries is described.

Forschungslaboratorium FIRMENICH & Cie., Genf
Direktion: Dr. M. STOLL

⁷⁾ E. SUNDT & M. WINTER, *Analyt. Chemistry* 29, 851 (1957).

⁸⁾ Die Smp. sind nicht korrigiert. Sie wurden mit einem LEITZ-Mikroskop-Heiztisch 350 mit Polarisationsvorrichtung bestimmt.

⁹⁾ Dieser Chromatographieträger wurde von J. W. WHITE, JR., *Analyt. Chemistry* 20, 726 (1948), und J. A. ELVIDGE & M. WHALLEY, *Chemistry & Ind.* 1955, 589, zur Trennung von 2,4-Dinitrophenylhydrazonen vorgeschlagen.

¹⁰⁾ Trennt im allgemeinen etwas schlechter als Dimethylformamid-Dekalin, bietet aber Vorteile bei der nachfolgenden Extraktion der Blätter.

¹¹⁾ Wir danken auch an dieser Stelle Herrn Dr. E. Kováts, Org.-chem. Laboratorium der ETH., Zürich, für Proben von reinem Geraniol und Nerol.