

196. Gas-chromatographische Untersuchung der Ketone des Lavandinöls

von P. A. Stadler¹⁾

(21. VII. 60)

Das Öl der Lavandinpflanze, eines Hybriden von *Lavandula officinalis* CHAIX und *Lavandula latifolia* VILL., wird seit seiner Einführung vor ungefähr dreissig Jahren in immer grösserem Umfange in der Parfümindustrie verwendet²⁾. Auf Grund der steigenden Bedeutung dieses Öls wurden in den letzten zwanzig Jahren verschiedene Untersuchungen über dessen Inhaltsstoffe durchgeführt^{3–8)}, durch welche einerseits die Hauptbestandteile des Lavandinöls bekannt und andererseits die Unterschiede zwischen Lavendelöl, Spiköl und Lavandinöl herausgearbeitet wurden^{4) 7)}.

Aus der uns zugänglichen Literatur war ersichtlich, dass die Untersuchung der Ketone des Lavandinöls bisher vernachlässigt worden ist, obwohl letztere relativ leicht in grösseren Mengen zugänglich sind. Während im Lavendelöl der Ketongehalt um 1% herum schwankt, finden sich im Lavandinöl bedeutend höhere Prozentsätze von Aldehyden und Ketonen. SFIRAS & VANDERSTREEK⁸⁾ geben einen Keton- und Aldehydgehalt von 12% an, IGOLEN⁵⁾ 8,1%. Daraus konnten bis anhin an Ketonen nur Campher, Äthylamylketon und Diacetyl isoliert werden^{3–6) 8)}. Es schien daher lohnend, mit Hilfe der modernen Trennungs- und Analysenmethoden eine nochmalige Untersuchung der Ketonfraktion des Lavandinöls vorzunehmen.

Die Abtrennung der Ketone von den übrigen Bestandteilen des Öls wurde auf möglichst schonende Weise⁹⁾ durch Behandlung mit GIRARD-Reagens P erzielt^{10) 11)}. Es erwies sich als zweckmässig, das durch Girardierung erhaltene Ketongemisch durch Destillation in einen leichtflüchtigen Teil (Sdp. 40–70°/11 Torr), eine Mono-

¹⁾ c/o SANDOZ AG, Basel.

²⁾ Die in den letzten Jahren erzeugte Menge des Lavandinöls übertraf die Menge des produzierten Lavendelöls um ein Mehrfaches.

³⁾ J. RIPERT, Ann. Falsificat. Fraudis 342, 284 (1937); J. SFIRAS & L. VANDERSTREEK, Ind. Parfumerie 3, 344 (1948); P. TEISSEIRE, Chem. Abstr. 49, 4946a (1955); Y.-R. NAVES, Helv. 42, 2744 (1959).

⁴⁾ Y.-R. NAVES & P. ANGLA, Fette u. Seifen, 49, 187 (1942); *idem*, Ann. Chim. analyt. 23, 203 (1941).

⁵⁾ G. IGOLEN, Bull. Soc. chim. France (5) 10, 221, 398, 506 (1943).

⁶⁾ Y.-R. NAVES, Helv. 28, 1220, 1227, 1231 (1945).

⁷⁾ F. ATKINS, Perfum. essent. Oil Rec. 29, 85 (1938).

⁸⁾ J. SFIRAS & L. VANDERSTREEK, Parfumerie 1, 235 (1943).

⁹⁾ Zur Vermeidung von säurekatalysierten Isomerisationen wurde die Zersetzung der GIRARD-Kondensationsprodukte in schwach kongosaure Lösung vorgenommen, obwohl so gewisse Verluste an Material nicht zu vermeiden waren. Beispielsweise zersetzte sich das Addukt des Camphers mit dem Reagens P erst nach Ansäuern mit Mineralsäure und tagelangem Stehenlassen bei Zimmertemperatur. Identifikation des Camphers durch Kristallform, Smp. (175–176°), Mischprobe mit authentischem Material und Geruch.

¹⁰⁾ A. GIRARD & G. SANDULESCO, Helv. 19, 1095 (1936).

¹¹⁾ Der Autor dankt Herrn Dr. C. F. SEIDEL für die Abtrennung der Ketone, für die Ausführung von Vorversuchen und für wertvolle Ratschläge.

terpenfraktion (Sdp. 70–115°/11 Torr) und einen schwerflüchtigen Teil (Sdp. 63–115°/0,1 Torr) aufzutrennen und diese Fraktionen einzeln am Gas-Chromatographen zu untersuchen, weil so die Kolonnentemperatur des Chromatographen an den Sdp. der einzelnen Fraktionen besser angepasst werden konnte.

Für die Auftrennung der Ketongemische stand ein Prototyp eines präparativen Gas-Chromatographen mit automatisierter Programmsteuerung¹²⁾ zu Verfügung, was die Reindarstellung der einzelnen Komponenten des Öls wesentlich erleichterte. Die pro Chromatogramm an diesem, in präparativem Maßstab arbeitenden Apparat auftrennbare Substanzmenge variierte je nach dem Schwierigkeitsgrad der Trennung zwischen 0,1 und 1 g. Die Reinheit der so gewonnenen Fraktionen wurde anschliessend an analytischen Kolonnen (Charge pro Chromatogramm 2–10 mg) überprüft und dabei gleichzeitig zur gas-chromatographischen Charakterisierung die Retentionsindices nach Kováts¹³⁾ bestimmt.

Da erfahrungsgemäss die konsequente Anwendung einer einzigen Kolonnenart bei gas-chromatographischen Trennungen nicht immer zum Ziele führt, verwendete man abwechselungsweise zwei verschiedene Kolonnenfüllungen. Eine Fraktion wurde im allgemeinen zuerst an einer sog. apolaren Kolonne¹⁴⁾ soweit gereinigt, dass sie an dieser Kolonne homogen schien. Die weitere Aufspaltung erfolgte darauf an einer sog. polaren Kolonne.

a) Leichtflüchtiger Teil. – Zur Untersuchung gelangten 33,1 g Ketongemisch vom Sdp. 40–70°/11 Torr, erhalten durch Girardierung und Destillation. Ein orientierendes Gas-Chromatogramm zeigte das folgende Bild:

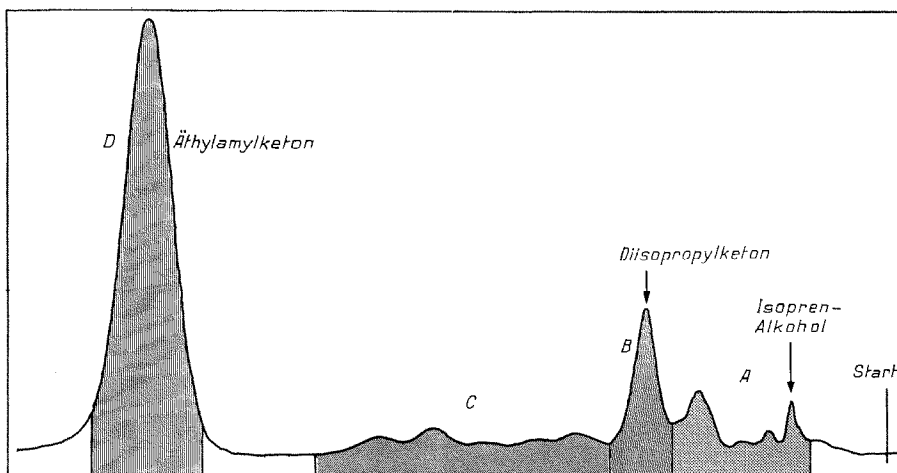


Fig. 1. Leichtflüchtiger Teil. Apolare Kolonne, $t=130^\circ$

Die präparative Auftrennung in die Fraktionen A, B, C und D erfolgte gemäss Fig. 1 an der apolaren Kolonne. Die Hauptfraktion D, ca. 65–70% des Gemisches, bestand aus Äthylamylketon, dessen Anwesenheit im Lavandinöl schon bekannt war. Die Fraktion B, ca. 10% des Gemisches, erwies sich auf Grund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften als Diisopropylketon, das unseres Wissens damit

¹²⁾ E. HEILBRONNER, E. KOVÁTS & W. SIMON, *Helv.* **40**, 2410 (1957); E. KOVÁTS, W. SIMON & E. HEILBRONNER, *ibid.* **41**, 275 (1958); P. TOTH, E. KUGLER & E. KOVÁTS, *ibid.* **42**, 2519 (1959).

¹³⁾ E. KOVÁTS, *Helv.* **41**, 1915 (1958); A. WEHRLI & E. KOVÁTS, *ibid.* **42**, 2709 (1959).

¹⁴⁾ Unter der Bezeichnung «apolare Kolonne» ist im folgenden eine Kolonne mit dem Kohlenwasserstoffgemisch Apiezon L (40% auf Celite) als stationärer Phase zu verstehen, mit dem Ausdruck «polar» wird eine Kolonnenfüllung von 40% Emulphor O auf Celite bezeichnet.

zum ersten Mal in der Natur nachgewiesen worden ist. Von allgemeinerem Interesse, besonders im Hinblick auf die Biogenese der Terpene und Steroide, ist das Vorkommen von «Isoprenalkohol» (2-Methyl-3-buten-2-ol) im Lavandinöl, welcher in der Fraktion A enthalten war. Für das teilweise Verbleiben dieser Verbindung in der Ketonfraktion dürfte sein spezieller Verteilungskoeffizient bei der Girardierung im System Äther/Wasser verantwortlich sein. Aus der Fraktion C konnten durch wiederholtes Chromatographieren zwei nichtketonische Substanzen in kleiner Menge isoliert werden, deren Massenspektrogramme auf eine nahe chemische Verwandtschaft hindeuteten. Die einander ebenfalls sehr ähnlichen IR.-Absorptionsspektren der beiden Verbindungen wiesen auf das Vorhandensein einer Vinylgruppe und eines ätherartig gebundenen Sauerstoffatoms hin.

b) Monoterpenfraktion. – Bei der Untersuchung des leichtflüchtigen Teiles hatte es sich herausgestellt, dass eine einmalige Behandlung des Öls mit GIRARD-Reagens P nicht zur vollständigen Abtrennung aller nichtketonischen Begleitsubstanzen führte. Daher wurde die Monoterpenfraktion einer zweimaligen Girardierung unterworfen, wobei die nichtketonischen Bestandteile, mit Ausnahme gewisser Aldehyde, vollständig entfernt wurden.

Zur Untersuchung gelangten 61,17 g Ketongemisch vom Sdp. 70–115°/11 Torr, dessen gas-chromatographische Analyse auf ein recht kompliziertes Gemisch schliessen liess.

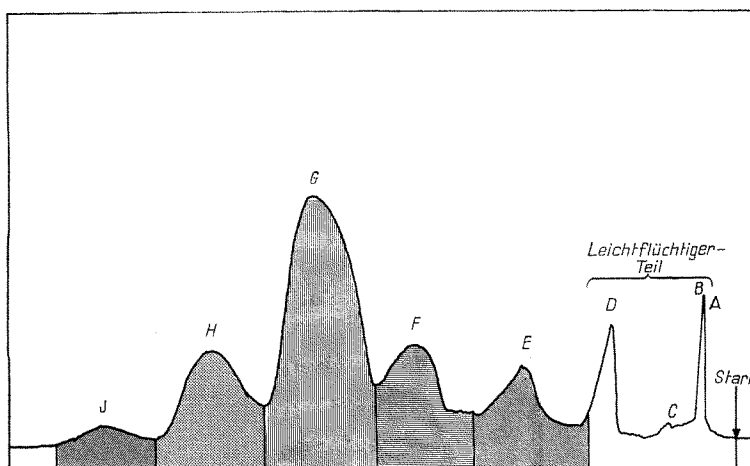
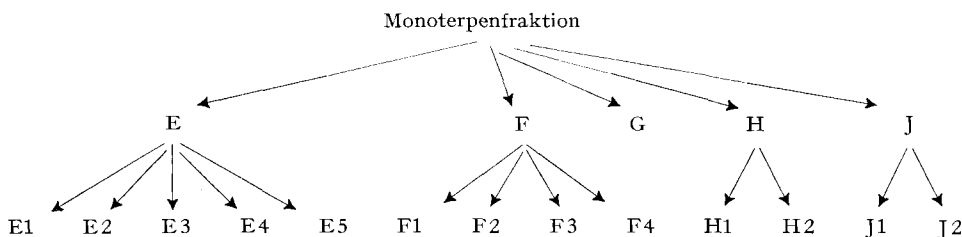


Fig. 2. *Monoterpenfraktion*. Apolare Kolonne, $t=200^{\circ}$

Für die Identifikation der Zacken in den Gas-Chromatogrammen leistete der von Kováts¹³⁾ vorgeschlagene Retentionsindex gute Dienste. Mit dessen Hilfe war z. B. die Lage der Fraktion D des leichtflüchtigen Teils (Äthylamylketon) im obigen Chromatogramm ohne weiteres feststellbar. Dies war deshalb von Bedeutung, weil man auf Grund der Retentionsindices jede Zacke des in Fig. 2 nicht schraffierten Vorlaufes der Monoterpenfraktion mit einer bestimmten Fraktion des bereits untersuchten leichtflüchtigen Teils identifizieren konnte, wodurch sich eine nochmalige Untersuchung dieses Teils des Chromatogramms erübrigte.

Die Auftrennung der Monoterpenfraktion ergibt sich in grossen Zügen aus dem Schema auf Seite 1604.

Fraktion E. Nach dem IR.-Spektrum, dem charakteristischen Geruch und den Retentionsindices zu schliessen, dürfte es sich bei der Fraktion E1 um 6-Methyl-5-hepten-2-on gehandelt haben. Die sehr kleine zur Verfügung stehende Substanzmenge verunmöglichte eine einwandfreie Identifikation. Die Untersuchung der ebenfalls in kleiner Menge angefallenen Fraktionen E2, E3 und E4 verlief ergebnislos.



Die Hauptfraktion E5 bestand aus dem in der Natur bisher noch nicht aufgefundenen 6-Methyl-3,5-heptadien-2-on¹⁵⁾, dessen Struktur folgendermassen abgeleitet wurde: Aus den Elementaranalysen der Derivate folgte die Bruttoformel $C_8H_{12}O$. Sowohl das UV.-Spektrum (λ_{\max} 289 m μ , $\log \epsilon = 4,25$) wie auch das IR.-Spektrum (starke Banden bei 1675, 1633 und 1591 cm^{-1}) wiesen auf eine Dienon-Struktur hin. Am aufschlussreichsten war das Kernresonanzspektrum. Es konnte daraus auf das Vorhandensein einer Methylketon-Gruppierung und einer Isopropylidengruppe geschlossen werden; gleichzeitig ergab sich eine vollständige Abwesenheit von Methylengruppen in der Molekel von E5¹⁶⁾. Durch Kombination aller dieser Bauelemente folgte die Struktur zwangsläufig. Bewiesen wurde die so abgeleitete Struktur von E5 durch Hydrierung des Semicarbazons. Nach Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff erhielt man ein Semicarbazon vom Smp. 148,5–150°, dessen Identität mit dem authentischen Semicarbazon des 6-Methylheptanons-(2) aus dem Vergleich der Smp., der ohne Depression schmelzenden Mischprobe und der völligen Übereinstimmung der IR.-Spektren folgte.

Fraktion F. Die kleinen Fraktionen F1 und F2 konnten nicht identifiziert werden. Die Hauptfraktion F3 bestand aus (–)-Nopinon, welches u. W. bisher in der Natur noch nicht aufgefunden worden war. Die Elementaranalysen der Verbindung und ihres 2,4-Dinitrophenylhydrazons, stellten die Bruttoformel $C_9H_{14}O$ sicher. Das IR.-Spektrum wies eine starke Bande bei 1710 cm^{-1} auf, was für ein Sechsringketon sprach. Doppelbindungsbanden waren nicht ausgeprägt. Auch im Kernresonanzspektrum¹⁶⁾ war keine Doppelbindung nachweisbar. Der für ein gesättigtes Keton dieser Molekelgrösse ausserordentlich hohe Brechungsindex von 1,4772 wies auf eine bicyclische Struktur hin. Alle chemischen und physikalischen Eigenschaften von F3 waren in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur für synthetisches Nopinon angegebenen Daten. Das aus einem β -Pinen unbekannter Herkunft hergestellte synthetische Vergleichsmaterial zeigte ein deckungsgleiches IR.-Spektrum und erwies sich als optischer Antipode von F3.

¹⁵⁾ Synthetisches Methylheptadienon wurde von F. G. FISCHER & K. LÖWENBERG, Liebigs Ann. chem. 494, 279 (1932), hergestellt.

¹⁶⁾ Der Autor dankt den Herren H. PRIMAS und P. BOMMER für die Aufnahme und Interpretation der Kernresonanzspektren.

Nach dem Massenspektrogramm betrug das Molekulargewicht der sich anschliessenden Fraktion F4 138, womit die aus der Elementaranalyse des Semicarbazons abgeleitete Bruttoformel $C_9H_{14}O$ bestätigt wurde. Aus dem IR.- und dem Kernresonanz-Spektrum konnte mit ziemlicher Sicherheit auf die Abwesenheit von Doppelbindungen geschlossen werden, es musste also ein bicyclisches Keton vorliegen. Eine schwache Bande im IR.-Spektrum bei 3060 cm^{-1} war mit der Anwesenheit eines Dreiringes vereinbar. Die starke Endabsorption des UV.-Spektrums bei $210\text{ m}\mu$ ($\log \varepsilon = 3,47$) führte zur Vermutung, dass der Dreiring in Konjugation zur Carbonylgruppe stehen könnte¹⁷⁾. Die $C=O$ -Valenzschwingung des IR.-Spektrums lag bei 1728 cm^{-1} , vereinbar mit einem Fünfringketon mit konjugiertem Dreiring. Die Vermutung, dass es sich bei der Fraktion F4 um (–)-Sabinaketon handeln könnte, wurde durch den Vergleich der IR.-Spektren von F4 und von authentischem Sabinaketon¹⁸⁾ bestärkt, indem die beiden Spektren praktisch identisch waren. Da kein authentisches Vergleichsmaterial zugänglich war, fehlten weitere Vergleichsmöglichkeiten.

Fraktion G. Die Identifikation dieser Fraktion als (–)-Crypton bereitete insofern keine grosse Schwierigkeiten, als eine grosse Substanzmenge davon zur Verfügung stand. Aus den Elementaranalysen von G und seinen Derivaten war dessen Bruttoformel $C_9H_{14}O$ ableitbar. Das Vorhandensein einer Doppelbindung in Konjugation zur Ketogruppe folgte aus der Analyse des UV.- und IR.-Spektrums. Da sämtliche chemischen und physikalischen Eigenschaften von G mit den in der Literatur¹⁹⁾ für (–)-Crypton angegebenen Daten in ausgezeichneter Übereinstimmung standen, durfte mit guter Sicherheit angenommen werden, dass die Fraktion G aus (–)-Crypton bestand, obwohl kein Vergleichsmaterial zur Verfügung stand.

Fraktion H. Die Fraktion H1 bestand aus einer intensiv nach Kümmel riechenden Flüssigkeit, welche sich auf Grund aller chemischen und physikalischen Eigenschaften als *d,l*-Carvon erwies. Da das in der Natur nur sporadisch auftretende *d,l*-Carvon als Vergleichsmaterial nicht greifbar war, wurde an seiner Stelle das IR.-Spektrum des *d*-Carvons mit dem von H1 verglichen; die beiden Spektren waren in allen Einzelheiten identisch. Der in der Literatur²⁰⁾ für das *d,l*-Carvon als charakteristisch angegebene Smp. des Semicarbazons ($154,5\text{--}155,5^\circ$) konnte auch bei der Fraktion H1 beobachtet werden. Der Smp. des *d*-Carvon-Semicarbazons lag bei $141,5\text{--}142,5^\circ$, die Mischprobe schmolz bei $150\text{--}152^\circ$.

Gestützt auf synthetisches Vergleichsmaterial konnte die Fraktion H2 als Cuminaldehyd erkannt werden. Die Identität folgte aus dem Vergleich der Spektren und der übrigen physikalischen Daten sowie aus den Schmelzpunkten und Mischproben der Derivate. Cuminaldehyd wurde bereits von IGOLEN im Lavandinöl gefunden⁵⁾.

Fraktion J. Neben einer Spur von (–)-Crypton und Cuminaldehyd konnten aus Fraktion J zwei weitere Körper, J1 und J2, in reinem Zustand gewonnen werden.

¹⁷⁾ R. H. EASTMAN, J. Amer. chem. Soc. 76, 4115 (1954).

¹⁸⁾ Der Autor dankt Herrn Prof. R. H. EASTMAN, Dep. of Chemistry and Chemical Engineering, Stanford University, Calif., für die Überlassung eines Vergleichsspektrums des Sabinaketons.

¹⁹⁾ Vgl. E. GUENTHER, The Constituents of Essential Oils, Band II, 388 (1949).

²⁰⁾ E. GUENTHER¹⁹⁾, Band II, 412.

Die Fraktion J1 bestand aus (–)-Phellandral. Sdp., Brechungsindex, Drehung und die Schmelzpunkte von Semicarbazon (205–207°) und 2,4-Dinitrophenylhydrazon (198–200°) waren mit den in der Literatur²¹⁾ für (–)-Phellandral angegebenen Daten in guter Übereinstimmung. Der Vergleich der IR.- und UV.-Spektren von J1 und von synthetischem Vergleichsmaterial, sowie die ohne Depressionen schmelzenden Mischproben der Derivate liessen keinen Zweifel über die Identität von J1 mit (–)-Phellandral übrig.

Bei J2 handelte es sich um eine kleine Menge einer gut kristallisierten Substanz vom Smp. 140–143°. Nach dem IR.-Spektrum lag allem Anschein nach eine Carbonsäure vor. Da mit guter Sicherheit angenommen werden durfte, dass durch die Vorbehandlung der ursprünglichen Monoterpenfraktion alle im Öl vorkommenden Säuren abgetrennt worden waren, wurde in J2 das Produkt der Autooxydation des Phellandrals²²⁾, die Phellandrylsäure (Smp. 144–145°) vermutet.

c) Schwerflüchtiger Teil. - Zur Verfügung standen insgesamt 13,14 g Sesquiterpengemisch vom Sdp. 63–115°/0,1 Torr, welches man durch zweimalige Behandlung des Öls mit GIRARD-Reagens P und Zersetzung der gebildeten Addukte mit verdünnter Säure erhalten hatte. Ein analytisches Gas-chromatogramm zeigt Fig. 3.

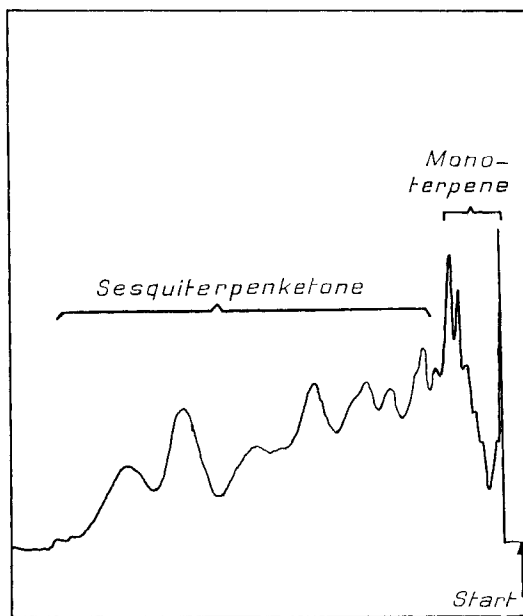


Fig. 3. *Schwerflüchtiger Teil*. Apolare Kolonne, $t = 240^\circ$

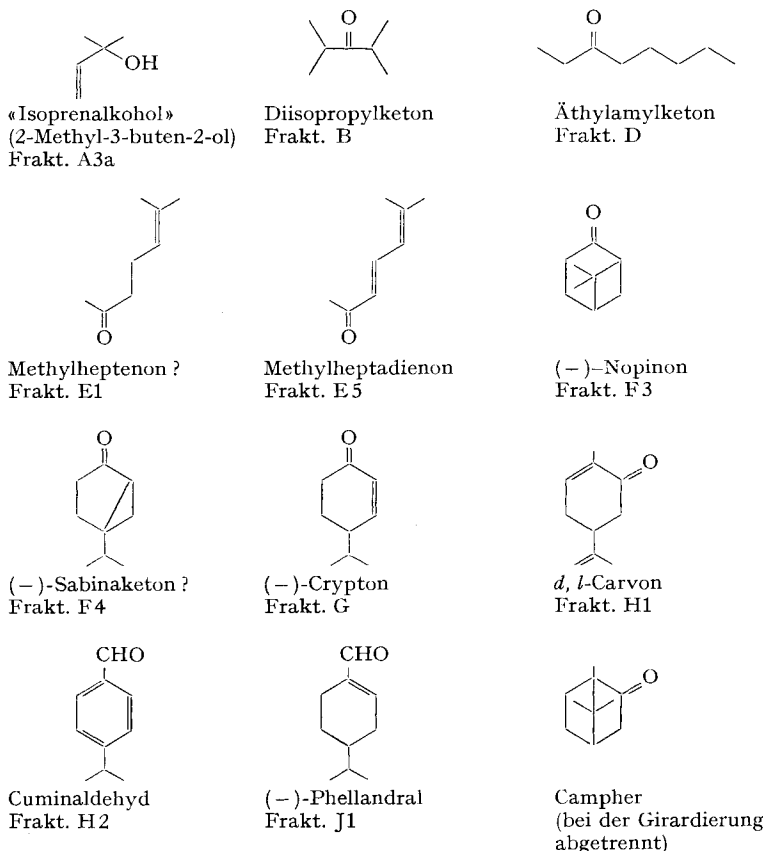
Im Bereich der Sesquiterpene liessen sich bereits an der apolaren Kolonne mindestens zehn Komponenten unterscheiden. Da einerseits die zur Verfügung stehende Substanzmenge für eine Strukturaufklärung der Teilfraktionen sicherlich zu gering war und andererseits die polare Kolonne bei der zur Auftrennung nötigen

²¹⁾ E. GUENTHER¹⁹⁾, Band II, 344.

²²⁾ R. G. COOKE, A. K. MACBETH & T. B. SWANSON, J. chem. Soc. 1940, 808.

Temperatur von ca. 240° nicht mehr benutzbar war (zu hoher Dampfdruck der stationären Phase), wurde auf eine präparative Trennung des schwerflüchtigen Teiles verzichtet.

Zusammenstellung der isolierten Verbindungen



Der Autor dankt der Firma FIRMENICH & CIE, Genf, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Abtrennung der Ketone aus dem Lavandinöl¹¹⁾. – Das Öl wurde portionenweise entsprechend folgendem Beispiel aufgearbeitet: 500 g Lavandinöl, 18,5 g GIRARD-Reagens P, 20 ml Eisessig und 180 ml Methanol wurden 1½ Std. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, dann in 1½ l Eiswasser ausgegossen und mit 2N Natronlauge neutralisiert. Durch fünfmaliges Extrahieren mit Äther wurden die nichtketonischen Anteile des Öls entfernt. Zur Zersetzung der Ketonhydrazone wurde dann die wässrige Lösung mit verdünnter Salzsäure schwach kongosauer gestellt und 1 Std. bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung mit Äther erhielt man so aus 500 g Lavandinöl im Durchschnitt 5 g Ketongemisch. Aus 217 g dieses Gemisches trennte man durch Destillation im VIGREUX-Kolben 33,1 g leichtflüchtige Bestandteile vom Sdp. 40–70°/11 Torr ab, deren Untersuchung gesondert erfolgte. Der Rest wurde ein zweites Mal mit dem GIRARD-Reagens P behandelt und lieferte nach erneuter Destillation 61,17 g Monoterpenfraktion, Sdp. 70–115°/11 Torr, neben einem schwerflüchtigen Teil von 13,14 g vom Sdp. 63–115°/0,1 Torr.

a) Leichtflüchtiger Teil. – Eine erste Auftrennung an der apolaren Kolonne¹⁴⁾ bei 130° ergab die Fraktion A, B, C und D, welche jede für sich weiter gereinigt wurden.

Fraktion A. – Ein bei 130° an der analytischen polaren Kolonne aufgenommenes Gas-Chromatogramm liess erkennen, dass diese Fraktion aus mindestens 11 Komponenten bestand. Eine erste Trennung an der polaren Kolonne bei 130° lieferte noch inhomogene Teilfraktionen (A1, A2, A3 und A4), welche nun an der apolaren Kolonne weiter aufgetrennt wurden. Während sich aus den Nebenkomponten A1, A2 und A4 keine Substanzen in reinem Zustand isolieren liessen, gelang dies bei der Hauptkomponente A3, die folgende Fraktionen lieferte:

Fraktion A3a, Isoprenalkohol (2-Methyl-3-buten-2-ol). 100 mg farbloses, intensiv riechendes, dünnflüssiges Öl. Sdp. 90–97°. UV.-Spektrum: leer von 210 bis 400 m μ ; IR.-Spektrum: Banden u. a. bei 3480 (s), 3080 (w), 1647 (w), 1150 (s), 991 (m) und 918 (s) cm⁻¹, identisch mit dem des synthetischen Vergleichsmaterials. Kernresonanzspektrum, aufgenommen bei 25 MHz, identisch mit dem Spektrum des synthetischen Isoprenalkohols¹⁶⁾. Retentionsindices¹³⁾: $I_{130}^a = 564$, $I_{130}^p = 880$. (Vergleichsmaterial: $I_{130}^a = 576$, $I_{130}^p = 892$).

Fraktion A3b, 18 mg, konnte nicht identifiziert werden.

Fraktion A3c, ein nicht identifiziertes C₆-Keton. Aus dem Massenspektrogramm ergab sich das Molekulargewicht 100, was auf die Bruttoformel C₆H₁₂O hinwies, welche auch durch die Elementaranalyse des 2,4-Dinitrophenylhydrazons bestätigt wurde. 359 mg farbloses Öl, Tetranitromethan-Probe negativ, $n_D^{21,5} = 1,3969$, $I_{130}^a = 710$, $I_{130}^p = 948$, $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$ (in Dioxan). UV.-Spektrum: leer; IR.-Spektrum: Banden bei 1708 (s), 1470 (m), 1455 (Schulter), 1417 (w), 1385 (m), 1367 (s), 1293 (w), 1245 (w), 1173 (m), 1103 (m), 1022 (w), 980 (m) und 800 (w) cm⁻¹. – 2,4-Dinitrophenylhydrazon: gelbe Nadelchen aus Alkohol/Wasser, Smp. 98–100°

C₁₂H₁₆O₄N₄ Ber. C 51,42 H 5,75 N 19,99% Gef. C 51,49 H 5,73 N 19,87%

Fraktion A3d, 47 mg, erwies sich in allen chemischen und physikalischen Eigenschaften als identisch mit Fraktion B.

Fraktion B, Diisopropylketon. – 2,5 g farbloses Öl, wurde zur Entfernung einer kleinen Verunreinigung nochmals an der polaren Kolonne bei 130° chromatographiert. Sdp. 135–140°, $n_D^{21} = 1,4007$, Tetranitromethan-Probe praktisch negativ, $I_{130}^a = 768$, $I_{150}^p = 932$. UV.-Spektrum: leer; Kernresonanzspektrum: zwei Isopropylgruppen nachweisbar; IR.-Spektrum: wichtigste Banden bei 1708 (s), 1470 (s), 1385 (s), 1366 (m), 1205 (w), 1181 (w), 1129 (w), 1114 (m), 1090 (m), 1025 (s), 981 (w), 925 (w) und 857 (w) cm⁻¹, identisch mit dem des synthetischen Vergleichsproduktes.

2,4-Dinitrophenylhydrazon: Smp. 90–91°; Misch-Smp. mit synthetischem Vergleichsmaterial ohne Depression.

C₁₃H₁₈O₄N₄ Ber. C 53,05 H 6,16 N 19,04% Gef. C 53,10 H 6,20 N 19,18%

Semicarbazon: farblose Blättchen aus Alkohol/Wasser. Zwei Smp. 147,5–148° (instabile Form) und 155–156°. Misch-Smp. mit authentischem Vergleichsmaterial ohne Depression. Das Vergleichsmaterial zeigte die beiden Smp. in gleicher Weise.

C₈H₁₇ON₃ Ber. C 56,11 H 10,01 N 24,54% Gef. C 55,92 H 9,97 N 24,31%

Fraktion C, 10,3 g, wurde bei 140° an der polaren Kolonne in die drei Fraktionen C1, C2 und C3 aufgespalten, welche dann einzeln noch wiederholt chromatographiert werden mussten, um chemisch reine Substanzen zu liefern.

Fraktion C1, 19 mg intensiv riechendes Öl, $I_{150}^a = 867$, $I_{130}^p = 1048$; IR.-Spektrum: Banden u. a. bei 3090 (w), 1646 (w), 1096 (s), 1032 (s), 996 (s), 921 (m); UV.-Spektrum: leer. Molekulargewicht, massenspektrographisch bestimmt: 127 ± 1 .

Fraktion C2, 38 mg Öl, $I_{130}^a = 885$, $I_{150}^p = 1090$; UV.-Spektrum: praktisch leer; IR.-Spektrum: sehr ähnlich demjenigen von C1, wichtigste Banden bei 3080 (w), 1642 (m), 1100 (s), 1035 (s), 1000 (s), 915 (s) cm⁻¹. Molekulargewicht aus dem Massenspektrogramm: 141 ± 1 .

Fraktion C3, Äthylamylketon. (Ein Versagen des automatischen Fraktionsteilers bei der ersten Auftrennung führte dazu, dass 8,1 g von Fraktion D in die Fraktion C hineingelangen.)

Fraktion D, Äthylamylketon. – 8,2 g, Sdp. 162–165°, $n_D^{21} = 1,4179$, $d_{21} = 0,8260$, $I_{130}^a = 953$, $I_{150}^p = 1162$. UV.-Spektrum: leer; IR.-Spektrum: Banden bei 1710 (s), 1463 (s), 1417 (s)

1388 (s), 1240 (w), 1205 (w), 1165 (w), 1130 (m), 1105 (m), 1018–1038 (w), 945–980 (w), 840 (w) und 725 (w) cm^{-1} , identisch mit dem Spektrum des synthetischen Vergleichsmaterials.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ Ber. C 74,94 H 12,58% Gef. C 74,63 H 12,50%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: gelbe Blättchen aus Alkohol/Wasser, Smp. 64,5–65,5°; Misch-Smp. mit authentischem Vergleichsmaterial ohne Depression.

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$ Ber. C 54,53 H 6,54 N 18,17% Gef. C 54,45 H 5,92 N 18,21%

Semicarbazon: Smp. 113–115°; Misch-Smp. mit synthetischem Material ohne Depression.

$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{ON}_3$ Ber. C 58,34 H 10,34 N 22,68% Gef. C 58,35 H 10,34 N 22,66%

b) Monoterpenfraktion. – Das durch Girardierung und Destillation angefallene Gemisch der Monoterpenketone (61,17 g, Sdp. 70–115°/11 Torr) wurde zuerst bei 190° an der apolaren Kolonne in die folgenden Teilfraktionen aufgetrennt: E (3,5 g), F (6,51 g), G (16,62 g), H (5,94 g) und J (1,3 g). Der Vorlauf, der die leichtflüchtigen Bestandteile bis und mit Äthylamylketon enthielt, wurde nicht mehr analysiert.

Fraktion E. – Diese noch aus verschiedenen Komponenten zusammengesetzte Fraktion liess sich an der polaren Kolonne bei 170° in die Teilfraktionen E1 bis E5 aufspalten.

Fraktion E1, 6-Methyl-5-hepten-2-on? Zur Abtrennung des in dieser kleinen Fraktion noch vorhandenen Äthylamylketons musste nochmals an der polaren Kolonne bei 140° chromatographiert werden. Man erhielt so 11 mg stark nach Methylheptenon riechendes Öl, dessen IR.-Spektrum praktisch identisch mit dem des authentischen Methylheptenons war (Banden bei 1714 (s), 1460 (m), 1420 (m), 1380 (m), 1362 (m), 1272 (w), 1236–1230 (w), 1180 (Schulter), 1160 (m), 1130 (w), 1106 (w), 845 (w), 810 (w) und 728 (w) cm^{-1}). $I_{190}^{\text{a}} = 953$, $I_{190}^{\text{p}} = 1218$ (Methylheptenon: $I_{190}^{\text{a}} = 940$, $I_{190}^{\text{p}} = 1216$).

Fraktion E2. Ein Versuch zur weiteren Auftrennung dieser noch aus verschiedenen Komponenten zusammengesetzten Fraktion verlief erfolglos.

Fraktion E3. Nach zweimaligem Chromatographieren bei 160° an der polaren Kolonne erhielt man 120 mg gas-chromatographisch reines E3, welches aber nicht identifiziert werden konnte. Sdp. 78–85°/11 Torr (Kugelrohr), $n_{\text{D}}^{25} = 1,4523$, $[\alpha]_{\text{D}} = -48,75^\circ$ (in Dioxan), Tetranitromethan-Probe schwach gelb, $I_{210}^{\text{a}} = 1101$, $I_{210}^{\text{p}} = 1361$. UV.-Spektrum leer; IR.-Spektrum: Banden bei 3040 (w), 1745 (s), 1650 (w), 1471 (m), 1412 (m), 1390 (m), 1371 (m), 1306 (w), 1281, 1267, 1245, 1227, 1209 (w), 1160 (s), 1115 (w), 1080, 1057, 992, 920, 827, 812 (w), 766 (m) cm^{-1} .

Fraktion E4. Um diese Fraktion rein zu erhalten, musste man sie zuerst an der polaren, darauf noch zweimal an der apolaren Kolonne bei 170° chromatographieren. 70 mg Öl, $n_{\text{D}}^{25} = 1,4601$, $[\alpha]_{\text{D}} = \pm 0^\circ$ (in Dioxan), $I_{190}^{\text{p}} = 1387$. UV.-Spektrum: leer; IR.-Spektrum: Banden bei 3080 (w), 1742 (s), 1645 (m), 1460, 1415, 1380 (s), 1298, 1266, 1190 (m), 1155 (s), 1086 (m), 997 (s), 921 (m), 852, 812, 770, 752 und 683 (w) cm^{-1} .

Fraktion E5, 6-Methyl-3,5-heptadien-2-on. 410 mg, Sdp. 90–95°/11 Torr, $n_{\text{D}}^{25} = 1,5268$, Tetranitromethan-Probe: goldgelb, $I_{210}^{\text{a}} = 1081$, $I_{210}^{\text{p}} = 1443$. Im Kernresonanzspektrum konnte die Gruppierung $-\text{COCH}_3$ und eine Isopropylidengruppe nachgewiesen werden, Methylengruppen waren abwesend¹⁶⁾; UV.-Spektrum: $\lambda_{\text{max}} 289 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,25$); IR.-Spektrum: Hauptsächliche Banden bei 1675, 1633, 1591 (s), 1250–1275 (s, breit), 1211 (w), 1169, 1142 (m), 1046 (w), 988, 960 (s), 875 (m) cm^{-1} .

2,4-Dinitrophenylhydrazon von E5: Dunkelrote Nadelchen aus Chloroform/Alkohol, Smp. 210–211° (Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$ Ber. C 55,25 H 5,30 N 18,41% Gef. C 55,34 H 5,54 N 18,41%

Semicarbazon von E5: mikrokristallines, farbloses Pulver aus Methanol/Wasser, Smp. 174 bis 175°.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}_3$ Ber. C 59,64 H 8,34 N 23,19% Gef. C 59,24 H 8,54 N 22,80%

Hydrierung des Semicarbazons von E5. 61 mg (0,3 mMol) Semicarbazon vom Smp. 174–175° wurden in 5 ml Feinsprit mit 10 mg vorhydriertem Platinosyd hydriert. Innert 15 Min. waren 16 ml Wasserstoff (0,6 mMol) aufgenommen, wobei sich die Geschwindigkeit der Hydrierung verkleinerte. Es wurde vom Katalysator abfiltriert, mit Wasser ausgefällt und viermal aus Alkohol/Wasser umgelöst. Smp. 148,5–150°; Misch-Smp. mit authentischem Semicarbazon von 2-Methyl-6-heptanon vom Smp. 150–151° (hergestellt durch Hydrierung des Semicarbazons des

Methylheptenons, Smp. 135–136°, mit Platinosyd in Feinsprit): bei 149,5–150,5°; die IR.-Spektren beider Semicarbazone waren deckungsgleich.

Fraktion F. – Durch zweimaliges Chromatographieren dieser Fraktion bei 185° an der polaren Kolonne konnten die folgenden Fraktionen gewonnen werden: F1 (65 mg), F2 (60 mg), F3 (586 mg) und F4 (220 mg).

Fraktion F1. $n_D^{21} = 1,4660$, Tetranitromethan-Probe goldgelb, $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$ (in Dioxan), $I_{190}^a = 1138$, $I_{190}^p = 1405$. Massenspektrographisch bestimmtes Molekulargewicht 151 ± 1 . Im Kernresonanzspektrum eine Aldehydgruppe und eine Doppelbindung nachweisbar; UV.-Spektrum: leer; IR.-Spektrum: wichtigste Banden bei 3040 (w), 2710 (m), 1730 (s), 1650, 1410, 1286, 1260, 1223, 1170, 1135, 1115, 1087, 1030 (w), 1014 (s), 941, 918, 840 (w), 796 (s) cm^{-1} .

Fraktion F2. 60 mg, $n_D^{26} = 1,4700$, Tetranitromethan-Probe gelb, $[\alpha]_D = +10,42^\circ$ (in Dioxan), Cotton-Effekt positiv drehend ohne Umkehr; $I_{190}^a = 1167$, $I_{190}^p = 1451$. Massenspektrographisch bestimmtes Molekulargewicht 152, daraus abgeleitete, wahrscheinliche Bruttoformel $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$. Aus dem Kernresonanzspektrum folgte die Abwesenheit einer Doppelbindung; UV.-Spektrum leer; wichtigste Banden im IR.-Spektrum: 1736 (s), 1456 (s), 1424 (m), 1385 (s), 1306, 1282, 1230, 1178, 1096, 1036, 991 (m), 948, 846, 746 (w) cm^{-1} .

Fraktion F3. (–)-Nopinon. 586 mg, Sdp. 85°/11 Torr, $n_D^{23} = 1,4772$, $I_{190}^a = 1168$, $I_{190}^p = 1480$, Cotton-Effekt: Maximum bei ca. 302 $m\mu$, negativ, $[M] = -830^\circ$. UV.-Spektrum: leer; aus der Analyse des Kernresonanzspektrums¹⁶⁾ folgte die Abwesenheit von Doppelbindungen; IR.-Spektrum: Banden bei 1710, 1462 (s), 1416, 1390, 1371 (m), 1339 (w), 1315, 1283, 1253 (m), 1245, 1232 (Schultern), 1202 (s), 1180 (m), 1145 (w), 1096, 1077 (m), 1030 (s), 996 (w), 955 (m), 935, 915, 862, 825, 780 (w), 752 (m) cm^{-1} , identisch mit dem synthetischen Vergleichsmaterial.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ Ber. C 78,21 H 10,21% Gef. C 78,02 H 9,93%

2,4-Dinitrophenylhydrazon von F3: Smp. 148,5–149,5°, aus Alkohol. Die Mischprobe mit synthetischem Material (Antipode von F3) vom Smp. 145–147° schmolz bei 139–146°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$ Ber. C 56,59 H 5,70 N 17,60% Gef. C 56,61 H 5,83 N 17,48%

Das synthetische Vergleichsmaterial erhielt man durch Ozonisation von technischem β -Pinen in Methylenchlorid bei -70° und reduktive Spaltung des Ozonids mit Zinkstaub in Eisessig. Der Cotton-Effekt dieses Produktes war innerhalb der Fehlergrenze entgegengesetzt gleich dem von F3.

Fraktion F4. (–)-Sabinaketon? 220 mg farbloses Öl vom Sdp. 90–97°/11 Torr, $n_D^{23} = 1,4698$, $[\alpha]_D = -12,42^\circ$ (in Dioxan), $I_{190}^a = 1166$, $I_{190}^p = 1518$. Massenspektrographisch bestimmtes Molekulargewicht: 138. UV.-Spektrum: Endabsorption bei 210 $m\mu$ ($\log \epsilon = 3,47$); aus der Interpretation des Kernresonanzspektrums folgte die wahrscheinliche Abwesenheit von Doppelbindungen¹⁶⁾; IR.-Spektrum: Banden bei 3060 (w), 1728 (s), 1473 (m), 1455 (Schulter), 1425 (w), 1390, 1369, 1342, 1300, 1270 (m), 1228 (w), 1208 (Schulter), 1182 (s), 1146, 1112, 1095, 1068 (w), 1022 (m), 954 (w), 925 (Schulter), 910 (s), 882, 856, 802 (w), 772 (m) cm^{-1} , praktisch identisch mit einem Vergleichsspektrum von authentischem Sabinaketon¹⁸⁾.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ Ber. C 78,21 H 10,21% Gef. C 77,87 H 10,39%

Semicarbazon von F4: Smp. 135–137°, aus Toluol/Hexan.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ Ber. C 61,51 H 8,78% Gef. C 61,33 H 8,85%

Fraktion G. (–)-Crypton. – 16,62 g. Zur Entfernung geringer Beimengungen der benachbarten Fraktionen H und F wurde Fraktion G bei 178° an der apolaren Kolonne nochmals chromatographiert. Sdp. 90–93°/11 Torr, $n_D^{21} = 1,4862$, $d_{23} = 0,9457$, $[\alpha]_D = -74,0^\circ$ (in Dioxan), $I_{170}^a = 1217$, $I_{170}^p = 1516$. UV.-Spektrum: λ_{max} 229 $m\mu$ ($\log \epsilon = 4,09$); IR.-Spektrum: Banden bei 3030 (w), 1679 (s), 1618, 1470 (m), 1455 (Schulter), 1421 (m), 1390 (s), 1372, 1350 (m), 1335 bis 1325 (Schulter), 1270 (m), 1249 (s), 1216 (m), 1192 (s), 1145 (s), 1114–1128 (w), 1094 (w), 952, 867 (m), 830 (s), 756 (w), 728 (m), cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ Ber. C 78,21 H 10,21% Gef. C 78,26 H 10,20%

Semicarbazon: Smp. 184–185°, aus Alkohol.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ Ber. C 61,51 H 8,78 N 21,52% Gef. C 61,39 H 8,68 N 21,52%

2,4-Dinitrophenylhydrazon: ziegelrote Blättchen aus Chloroform/Alkohol, Smp. 135,5–136,5°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$ Ber. C 56,59 H 5,70 N 17,60% Gef. C 56,73 H 5,73 N 17,58%

Fraktion H. – Durch Chromatographie an der polaren Kolonne bei 190° konnte Fraktion H in die beiden Komponenten H1 und H2 aufgespalten werden, welche durch nochmaliges Chromatographieren an der polaren Kolonne bei 215° rein erhalten werden konnten.

Fraktion H1, d,l-Carvon. 830 mg, Sdp. 102–109°/11 Torr, $n_D^{20} = 1,4992$, $d_{20} = 0,9612$, $[\alpha]_D = \pm 0^\circ$ (in Dioxan), $I_{190}^a = 1296$, $I_{190}^p = 1596$. UV.-Spektrum: $\lambda_{\max} 237 m\mu$ ($\log \epsilon = 3,94$), UV.-Spektrum des als Vergleichsmaterial benutzten, gas-chromatographisch gereinigten d-Carvons: $\lambda_{\max} 236 m\mu$ ($\log \epsilon = 3,96$); IR.-Spektrum: Banden bei 3090 (w), 1675 (s), 1647 (Schulter), 1456, 1440, 1371 (s), 1332, 1270 (w), 1251 (m), 1213, 1145 (w), 1113 (s), 1060 (m), 960 (w), 895 (s), 802, 697 (w) cm^{-1} , identisch mit dem Vergleichsspektrum.

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ Ber. C 79,95 H 9,39% Gef. C 79,53 H 9,28%

Semicarbazon von H1: Smp. 154,5–155,5°, aus Methanol/Wasser; die Mischprobe mit dem Semicarbazon des d-Carvons (Smp. 141,5–142,5°) schmolz bei 150–152°. Die UV.-Spektren der beiden Semicarbazone waren identisch, $\lambda_{\max} 258 m\mu$ ($\log \epsilon = 4,31$).

$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{ON}_3$ Ber. C 63,74 H 8,27 N 20,27% Gef. C 63,79 H 8,32 N 20,38%

2,4-Dinitrophenylhydrazon von H1: Smp. 186–188°, aus Chloroform/Methanol.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$ Ber. C 58,17 H 5,49 N 16,96% Gef. C 58,23 H 5,59 N 17,05%

Fraktion H2, Cuminaldehyd. 914 mg, Sdp. 95–98°/11 Torr, $n_D^{23} = 1,5281$, $d_{22} = 0,9768$, $I_{190}^a = 1270$, $I_{210}^p = 1637$. UV.-Spektrum: $\lambda_{\max} 258 m\mu$ ($\log \epsilon = 4,10$); IR.-Spektrum: Banden bei 2740 (m), 1704 (s), 1683 (Schulter), 1612 (s), 1581, 1467, 1431, 1395 (m), 1367 (w), 1343 (w), 1310 (s), 1291 (w), 1215, 1173 (s), 1143 (w), 1099 (w), 1054 (m), 1016 (w), 886 (w), 826 (s), 720 (m) cm^{-1} , identisch mit dem Spektrum des synthetischen Vergleichsmaterials.

Semicarbazon von H2: Smp. 204–204,5°; Misch-Smp. mit authentischem Vergleichsmaterial ohne Depression.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ Ber. C 64,36 H 7,37 N 20,47% Gef. C 64,44 H 7,58 N 20,55%

2,4-Dinitrophenylhydrazon von H2: feine, rote Nadelchen aus Chloroform/Äthanol, Smp. 240–242°; Misch-Smp. mit synthetischem Vergleichsprodukt ohne Depression.

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$ Ber. C 58,53 H 4,91 N 17,07% Gef. C 58,63 H 5,09 N 17,10%

Fraktion J. – Durch dreimaliges Chromatographieren an der polaren Kolonne bei 200° erhielt man aus J vier reine Stoffe, wovon eine Fraktion von 60 mg sich als Crypton, eine zweite von 47 mg als Cuminaldehyd identifizieren liess.

Fraktion J1, (–)-Phellandral. 70 mg, Sdp. 100–105°/11 Torr, $n_D^{26} = 1,4855$, $[\alpha]_D = -110,6^\circ$ (in Dioxan), $I_{210}^a = 1336$, $I_{210}^p = 1617$. UV.-Spektrum: $\lambda_{\max} 233 m\mu$ ($\log \epsilon = 4,03$), das Vergleichsmaterial zeigte ein sehr ähnliches UV.-Spektrum: $\lambda_{\max} 232 m\mu$ ($\log \epsilon = 4,12$); IR.-Spektrum: wichtigste Banden bei 2710, 1685, 1649, 1473, 1443, 1429, 1390, 1373, 1311, 1245, 1224, 1185, 1170, 962, 916, 810, 770 und 695 cm^{-1} , praktisch identisch mit dem Spektrum des synthetischen Phellandrals.

Semicarbazon von J1: Smp. 205–207° (Zers.); Misch-Smp. ohne Depression; die IR.-Spektren der Semicarbazone von J1 und von synthetischem Phellandral waren deckungsgleich.

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ON}_3$ Ber. C 63,12 H 9,15 N 20,08% Gef. C 63,00 H 9,23 N 20,00%

2,4-Dinitrophenylhydrazon von J1: Smp. 198–200°; Misch-Smp. mit synthetischem Vergleichsmaterial vom Smp. 197–199° ohne Depression. Das Vergleichsmaterial wurde durch partielle Hydrierung von natürlichem Perilla-Aldehyd mit einem wenig aktiven Palladium/Calciumcarbonat-Katalysator hergestellt. Nach Aufnahme einer Mol. Wasserstoff wurde die sich verlangsamende Hydrierung abgebrochen und das Reaktionsgemisch gas-chromatographisch in seine Komponenten aufgetrennt. Die Hauptkomponente (ca. 70%) bestand aus Phellandral.

Fraktion J2. 6 mg, Smp. 140–143°; UV.-Spektrum: $\lambda_{\max} 219 m\mu$ ($\log \epsilon = 3,95$); IR.-Spektrum (in KBr): wichtigste Banden bei 3460 (m, breit), 2620 (m, breit), 1680 (s), 1648 (m) cm^{-1} .

Der Autor dankt Herrn A. WEHRLI und Herrn J. HUBER für die Bestimmung der Retentionsindices. Die Massenspektren wurden durch Vermittlung von Herrn Dr. STOLL im Laboratorium für Massenspektrographie am M. I. T. (Leitung Prof. Dr. K. BIEMANN) auf einem Consolidated 21–103 C-Spektrographen aufgenommen, wofür der Autor den genannten Herren bestens dankt. Die Elementaranalysen wurden in der mikroanalytischen Abteilung der ETH (Leitung Herr

W. MANSEY) ausgeführt. Die UV.-Absorptionsspektren wurden in Äthanol auf einem BECKMAN-Spektrographen aufgenommen. Die IR.-Absorptionsspektren wurden, sofern nichts spezielles angegeben ist, in flüssigem Zustand auf einem PERKIN-ELMER-A-21-Apparat mit NaCl-Prisma aufgenommen. Die Smp. sind korrigiert, die Sdp. nicht.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Anwendung gas-chromatographischer Trennungsmethoden wurde die Anwesenheit von Diisopropylketon, Isoprenalkohol (2-Methyl-3-buten-2-ol), 6-Methyl-3,5-heptadien-2-on, (–)-Nopinon, (–)-Crypton, *d,l*-Carvon und (–)-Phellandral im Lavandinöl neben den schon bekannten Carbonylverbindungen Äthylamylketon, Cuminaldehyd, Campher und Diacetyl festgestellt.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

197. Recherches sur les spectres d'absorption IR. des ozonides XX. Application d'une méthode différentielle de prise des spectres à l'étude de l'ozonation progressive du cinnamate d'éthyle

par E. Briner et S. Fliszár

(24 VI 60)

La méthode différentielle de prise des spectres IR., utilisée dans plusieurs de nos travaux précédents sur l'ozonation et l'autoxydation¹⁾, consiste à effectuer la compensation, non pas avec le dissolvant, comme on le fait d'habitude, mais avec la solution à soumettre à la réaction étudiée. Dans ces conditions, les bandes se rapportant aux produits engendrés par la réaction sont enregistrées *descendantes*, au-dessous de l'horizontale menée au point de départ du spectre. Par contre, les bandes des corps consommés par la réaction se présentent *ascendantes*, au-dessus de cette horizontale.

Dans le présent travail nous avons appliqué cette méthode à l'ozonation du cinnamate d'éthyle; dans ce cas, comme dans l'ozonation d'autres esters semblables, il se produit un effet qui rend plus difficile l'interprétation de certaines des bandes d'absorption.

Cet effet a été reconnu par GOODWIN, JOHNSON & WITKOP²⁾ dans leur étude spectrographique des ozonides cristallisés des maléates et fumarates de méthyle, d'éthyle et de phényle. Il est dû à la suppression de la conjugaison entre la double liaison carbonyle et celle éthylénique, cette dernière disparaissant par suite de la formation de l'ozonide. Cette suppression se traduit par un déplacement de la bande «carbonyle»³⁾ d'environ 0,15 μ vers les petites longueurs d'onde, lorsqu'on passe des esters à leurs ozonides.

¹⁾ E. BRINER, E. DALLWIGK & M. RICCA, *Helv.* **41**, 1390 (1958); E. BRINER & M. RICCA, *ibid.* **41**, 2178 (1958); E. BRINER & S. FLISZÁR, *ibid.* **42**, 2063 (1959); **43**, 1113 (1960).

²⁾ S. M. GOODWIN, N. M. JOHNSON & B. WITKOP, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 4273 (1953).

³⁾ Désignation abrégée de la bande correspondant à la vibration de valence du groupe carbonyle.