

Note

Konformationseinflüsse auf das chromatographische Verhalten einiger Monoterpenketone

HANS ROTHBÄCHER und FLORENTINA SUTEU

Universität-Brașov, Lehrstuhl für Chemie, Brașov (Rumänien)

(Eingegangen am 4. März 1974; geänderte Fassung eingegangen am 9. Mai 1974)

Die Terpenketone waren schon Gegenstand vieler chromatographischer Untersuchungen¹⁻⁶. Es wurde festgestellt⁷, dass die Polarität der funktionellen Ketogruppe ähnliche Adsorptionsfähigkeiten erwarten lässt wie die der Aldehyde, die somit der der Terpenester nahezu entspricht.

Im Zuge unserer Untersuchungen über gewisse Terpenketone einiger ätherischer Öle^{8,9} stellten wir fest, dass das Adsorptionsvermögen der monocyclischen Terpenketone wohl den Terpenaldehyden und -estern ähnlich ist, jedoch im Falle der ungesättigten Verbindungen in hohem Masse von der Anzahl und der Lage der Doppelbindungen abhängt. Es schien lohnend, hierüber experimentelle Versuche und Überlegungen anzustellen, wozu wir folgende Terpenketone einbezogen: Menthol, Dihydrocarvon, Carvon, Piperiton, Carvenon und Piperitenon (Fig. 1).

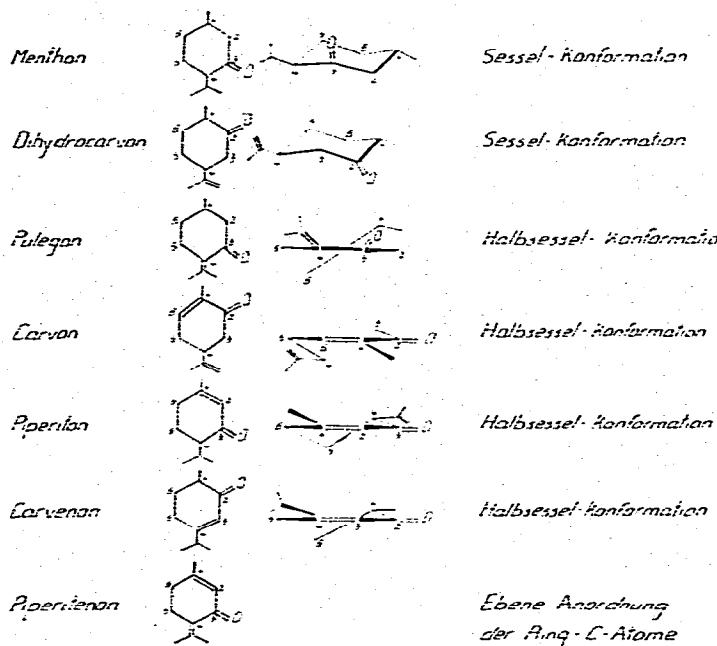


Fig. 1. Konformation der untersuchten cyclischen Monoterpenketone.

EXPERIMENTELLER TEIL

Um das Verhalten der einzelnen Terpenketone auf der Adsorptionsschicht und in der Gasphase, durch ihre Rückhaltezeiten, beobachten zu können, wurden diese dünnenschicht- und gaschromatographisch untersucht.

Methodik und Reagenzien

Dünnschichtchromatographie. Die Dünnschichtchromatographie wurde auf 3×9 cm bzw. 5×20 cm Glasplatten, auf die eine dünne Silicagel G-Schicht aufgetragen wurde, durchgeführt. Auf den an der Luft getrockneten und bei $100-105^\circ$ vorbehandelten Dünnschichten wurde mit Benzol aufsteigend (Lösungsmittelfront 5 bzw. 15 cm) chromatographiert. Die Terpenketone wurden anschliessend durch Be-sprühen mit verschiedenen Reagenzien und nachfolgendem Erhitzen auf $100-110^\circ$ aufgrund spezifischer Farbreaktionen erkennbar gemacht¹⁰.

Es wurden folgende Sprühlösungen verwendet:

- (A) 1%ige Lösung von Vanillin in konzentrierter Schwefelsäure.
- (B) 20%ige Lösung von Antimon(V)-chlorid in Tetrachlorkohlenstoff. Sprühreagenz Nr. 22 nach Stahl⁷.
- (C) 0.5 ml Anisaldehyd, gelöst in 10 ml Eisessig und 85 ml Methanol, dazu 5 ml konzentrierte Schwefelsäure gegeben.
- (D) 1%ige Lösung von *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in konzentrierter Schwefelsäure.

Gaschromatographie. Die Gaschromatographie wurde mit einem Chromatographen der Marke Pye Unicam unter folgenden Bedingungen ausgeführt:

Glassäule, 150×0.4 cm; Trägermaterial, Diatomite C; Stationäre Phase, Siliconisiertes Elastomer SE-30 (10%); Trägergas, Stickstoff; Strömungsgeschwindigkeit, 15 ml/min; Säulentemperatur, 151° ; Detektion, FID (162°); Einspritzmenge, 1 μ l.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die bei der Untersuchung einiger Terpenketone erzielten Ergebnisse werden in Tabelle I gezeigt.

Unter Berücksichtigung der in Fig. 1 gezeichneten Konformationen jedes untersuchten Terpenketons können einige kennzeichnende Feststellungen gemacht werden¹¹.

Menthon und Dihydrocarvon, beide mit gesättigtem Cyclohexanring, haben eine stabile "Sessel-Konformation", die nur kleine konstellative Unterschiede aufweisen. Beim Menthon erfolgt eine ekliptische Einwirkung der voluminösen Isopropylgruppe auf die Ketogruppe, während beim Dihydrocarvon diese weit weniger von der benachbarten Methylgruppe beeinflusst wird. Das Adsorptionsvermögen dieser beiden Terpenketone wird unterschiedlich auch durch die im Dihydrocarvonmolekül enthaltene Isopropenylgruppe bedingt.

Wird die Konformation von Pulegon, Carvon, Piperiton und Carvenon aufmerksam betrachtet, so stellt sich heraus, dass die in diesen erscheinenden endocyclischen oder exocyclischen Doppelbindungen "Halbsessel-Konformation" hervorrufen, die auch ein verschiedenes chromatographisches Verhalten voraussetzen.

TABELLE I
RETENTIONSZEITEN, R_F -WERTE UND FARBREAKTIONEN

Terpenketon	Retentionszeit (Sek)	R_F -Wert	Farbreaktion mit Reagenz			
			A	B	C	D
Menthon	191	0.63	grau	graubraun	gräulich	rotbraun
Dihydrocarvon	227	0.48	rotbräunlich	rotbräunlich	rotbräunlich	braungrau
Pulegon	270	0.40	graublau	bräunlich	graubräunlich	gelborange
Carvon	275	0.38	orange-rot	rotbraun	bräunlich	rotbraun
Piperiton	292	0.30	gelb-orange	braun	gelb-orange	graubräunlich
Carvenon	295	0.28	gelbgrau	gelblich	rotbraun	gelblich
Piperitenon	415	0.20	gelb-orange	gelb	gelb-orange	graubräunlich

Im Pulegon ist die Carbonylgruppe mit den Kohlenstoffatomen C_2 , C_4 und C_5 coplanar, während C_1 und C_6 über bzw. unter deren Ebene liegen.

Carvon, Piperiton und Carvenon sind α,β -ungesättigte Ketone, die mit ihrer *s-trans*-Konformation eine "ebenere" Halbsessel-Konformation als die *s-cis*-Konformation des Pulegons einnehmen¹², so dass hier die Carbonylgruppe mit noch vier C-Atomen coplanar ist und nur ein Kohlenstoffatom sich ausserhalb deren Ebene befindet.

Piperitenon enthält je eine endocyclische und exocyclische Doppelbindung und somit drei trigonal sp^2 -hybridisierte C-Atome, die eine fast ebene Anordnung der Ringkohlenstoffatome voraussetzen.

Werden die Konformationen der hier zur Untersuchung gelangten Terpenketone vergleichend betrachtet, so kann man ein ähnliches chromatographisches Verhalten bei Menthon und Dihydrocarvon erwarten, während den in Halbsessel-Konformation erscheinenden vier Ketonen ähnliche Adsorptionseigenschaften zugeordnet werden können.

Die von uns beobachteten Retentionszeiten und R_F -Werte bekräftigen unsere hier gemachten Betrachtungen. Wir stellten fest, dass die in Sessel-Konformation erscheinenden Terpenketone weniger adsorbiert werden, während die mit Halbsessel-Konformation grössere Rückhaltezeiten zu verzeichnen haben. Mehrere in Konjugation getretene Doppelbindungen begünstigen die Adsorption dieser Verbindungen.

Die Tatsache, dass bei den der "Menthongruppe" angehörenden Terpenketonen jeweils kleine Unterschiede auftreten, wird durch sterisch-ekliptische Einflüsse bedingt, da in ihnen die Isopropylgruppe der Ketogruppe benachbart ist, während der Carbonylgruppe der Ketone der "Carvongruppe" das weniger voluminöse Methyl in Nachbarstellung liegt.

Es ist nicht zu übersehen, dass Piperitenon mit einem reicherem in Konjugation befindlichen Doppelbindungssystem bedeutend stärker adsorbiert wird.

Es ist offensichtlich, dass die durch Gas- und Dünnschichtchromatographie

beobachteten adsorptiven Unterschiede von in Sessel- oder Halbsessel-Konformation auftretenden Monoterpenketonen, durch konformationsanalytische Betrachtungen sinnvoll ausgewertet werden können.

LITERATUR

- 1 M. Severin, *Bull. Inst. Agron. Sta. Rech. Gembloux*, 32 (1964) 122.
- 2 E. Schratz und S. Qadan, *Pharmazie*, 20 (1965) 710.
- 3 V. N. Vashist und K. L. Handa, *J. Chromatogr.*, 18 (1965) 412.
- 4 M. C. Nigam, I. C. Nigam und L. Levi, *J. Soc. Cosm. Chem.*, 16 (1965) 155.
- 5 J. H. Tumlinson, J. P. Minyard, P. A. Hedin und A. C. Thompson, *J. Chromatogr.*, 29 (1967) 80.
- 6 J. H. Dhont und G. J. C. Mulders-Dijkman, *Analyst (London)*, 94 (1969) 1090.
- 7 E. Stahl, *Dünnenschicht-Chromatographie*, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 2. Aufl., 1967, p. 215.
- 8 H. Rothbächer und F. Suteu, *Planta Med.*, im Druck.
- 9 H. Rothbächer und F. Suteu, *Parfum. Kosmet.*, im Druck.
- 10 H. Rothbächer, F. Suteu und A. Kraus, *Planta Medica*, 15 (1967) 434.
- 11 T. Suga, T. Shishibori und T. Matsuura, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 41 (1968) 944.
- 12 F. H. Cottie, B. P. Straughan, C. J. Timmons, W. F. Forbes und R. Shilton, *J. Chem. Soc., B*, (1967) 1146.