

Notizen

**Zwei stereoisomere 1.2-Epoxymenthylacetate
aus einem Öl von *Mentha rotundifolia*
x *Mentha longifolia***

Two Stereoisomeric 1,2-Epoxymenthylacetates from
an Oil of *Mentha rotundifolia* x *Mentha longifolia*

A. Nagell, F. W. Hefendehl

Institut für Pharmazeutische Biologie, Freiburg
und

J. Hoyer

Pharmazeutisches Institut, Freiburg

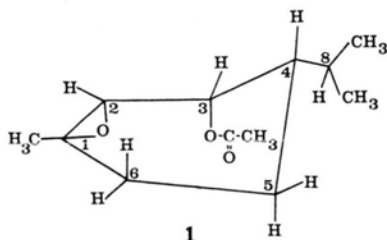
(Z. Naturforsch. **29 c**, 294–295 [1974]; eingegangen
am 4. März 1974)

Mentha rotundifolia x *Mentha longifolia*,
1.2-Epoxymenthylacetate, Monoterpene

Aus dem ätherischen Öl einer Kreuzung von
Mentha rotundifolia (L.) Huds. (syn. *Mentha suaveolens* Ehrh.) x *Mentha longifolia* (L.) Huds. wurden durch Säulenchromatographie und anschließende präparative Gaschromatographie zwei Substanzen isoliert (**1** + **2**) und deren Identität und Stereochemie durch spektroskopische Methoden ermittelt.

Beide Substanzen zeigen im IR-Spektrum die für Acetatester typischen Banden bei 1735 cm^{-1} und 1235 cm^{-1} . Sie unterscheiden sich nur im Fingerprintbereich. Andere identifizierbare Banden fehlen. Das IR-Spektrum von **1** ist identisch mit einem von Hendriks² veröffentlichten Spektrum, das zusammen mit NMR-Daten als 1.2-Epoxymenthylacetat identifiziert wurde. Weitere Charakteristika dieser Verbindung wurden nicht mitgeteilt. Es wurde deshalb von **1** ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen, wobei folgende Daten erhalten wurden (chemische Verschiebungen in ppm):

1. $\delta = 5,1$; ein Triplett für H(3) (1H). 2. $\delta = 3,3$; ein Dublett für H(2) (1H). 3. $\delta = 2,1$; ein



Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. F. W. Hefendehl,
Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität,
D-7800 Freiburg, Schänzlestr. 9/11.

Singulett für die Methylgruppe des Acetylrestes (3H). 4. $\delta = 1,3$; ein Singulett für die Methylgruppe am C-1 (3H). 5. $\delta = 0,8$; zwei Dubletts für die beiden Methylgruppen am C-8 (6H). 6. $\delta = 1,5$; ein Multiplett (6H). 7. Die Gesamtzahl der Protonen beträgt 20.

Die ppm-Werte entsprechen den von Hendriks² veröffentlichten Daten.

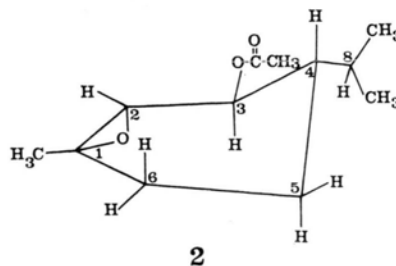
Doppelresonanzversuche, bei denen H(2) eingestrahlt wurde, ergaben für H(3) ein Dublett. Bei dem vorgetäuschten Triplett für H(3) handelt es sich somit um ein Quartett, das durch die identischen Kopplungskonstanten $J_{2,3} = J_{3,4} = 4\text{ Hz}$ zustande kommt. Kopplungskonstanten dieser Größe können durch $J_{ae} = J_{ea} = J_{ee}$ verursacht werden³. Wie an Dreiding-Modellen ersichtlich ist, liegt der carbocyclische Sechsering in einer Halbsesselkonformation mit *cis*-verknüpftem Epoxidring vor⁴. H(2) nimmt daher eine pseudo-äquatoriale Position ein. Unter der Annahme, daß der Isopropylrest am C-4, um ungünstige konformative Wechselwirkungen zu vermeiden⁵, ebenfalls die äquatoriale Lage einnimmt, muß H(4) axial stehen. Aus den ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen des durch Hydrolyse des Acetylrestes erhaltenen Alkohols ergibt sich für H(3) eine pseudo-äquatoriale Stellung. Daraus folgt, daß die Acetylgruppe am C-3 und die Isopropylgruppe am C-4 zueinander *cis*-ständig sind.

Wir schlagen für die vorliegende Substanz **1** folgenden Namen vor: *cis*-1.2-Epoxy-*cis*-3.4-menthylacetat.

Das hier aus dem oben genannten ätherischen Öl isolierte Acetat weist ein $[\alpha]_D^{20}$ von $+202,8^\circ$ auf.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **2** zeigt folgende Charakteristika:

1. $\delta = 5,0$; ein Quartett für H(3) (1H). 2. $\delta = 3,1$; ein Dublett für H(2) (1H). 3. $\delta = 2,1$; ein Singulett für die Methylgruppe des Acetylrestes (3H). 4. $\delta = 1,3$; ein Singulett für die Methylgruppe am C-1 (3H). 5. $\delta = 0,6$; zwei Dubletts für



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

die beiden Methylgruppen am C-8 (6H). 6. $\delta = 1,5$; ein Multiplett (6H). 7. Die Gesamtzahl der Protonen beträgt 20.

Das Quartett für H(3) entsteht durch $J_{2,3} = 3$ Hz und $J_{3,4} = 10$ Hz, also aus einer vicinalen *cis*-Kopplung und einer vicinalen *trans*-Kopplung. Da auch in diesem Fall H(2) pseudo-äquatorial fixiert ist, müssen sowohl H(3) als auch H(4) die axiale Lage einnehmen. Daraus folgt, daß die Isopropylgruppe und der Acetylrest *trans* zueinander stehen.

Für die Substanz **2** schlagen wir folgende Benennung vor: *cis*-1.2-Epoxy-*trans*-3.4-menthylacetat.

Diese Substanz wurde, unseres Wissens, bisher nicht aus ätherischen Ölen isoliert. $[\alpha]_D^{20}$ beträgt $+144,6^\circ$.

Andere mögliche Stereoisomere der Acetate konnten nicht nachgewiesen werden.

Experimenteller Teil

1. Isolierung

Die SC-Vortrennung erfolgte an Kieselgel F 254 Woelm für Trockensäule (Aktivität III) mit Hexan, Hexan-Äther (70:30) als mobiler Phase. Die entsprechenden Fraktionen wurden durch präpara-

tive GC an PEG 20M-Säulen (3 m \times 6 mm; 20% PEG 20M auf Chromosorb W, AW-DMCS 60/80, Säulentemperatur 185°) nachgereinigt und die Reinheit der isolierten Fraktionen durch analytische GC an PEC 20M- und QF1-Säulen (3 m \times 3 mm, jeweils 10% auf Chromosorb W, AW-DMCS 80/100) getestet.

2. Optische Drehung

Die Bestimmung erfolgte mit einem Kreispolarimeter $0,01^\circ$ der Firma Carl Zeiss in 0,2 ml enthaltenden 1 dm Röhren in CHCl_3 . Bei Substanz **1** handelte es sich um eine 9-prozentige, bei Substanz **2** um eine 3-prozentige Lösung.

3. IR-Spektren

Perkin-Elmer 257, AgCl-Platten, jeweils als Film gemessen.

4. ^1H -NMR-Spektren

Varian T 60, innerer Standard TMS, Lösungsmittel CDCl_3 .

Wir danken Herrn Dr. M. J. Murray für die Bereitstellung des Pflanzenmaterials.

¹ K. Nakanishi, Infrared Absorption Spectroscopy, Practical, 2. Auflage, Holden-Day, San Francisco 1964.

² H. Hendriks, Pharm. Weekblad **105**, 733 [1970].

³ H. Williams u. I. Fleming, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 2. Auflage, J. Thieme Verlag, Stuttgart 1971.

⁴ E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1966.

⁵ R. Jackson u. A. Zurgiyah, J. Chem. Soc. (B) **1966**, 49.