

## 193. Die Absorption des Phytols und anderer Terpenalkohole im Ultravioletten

von F. Bader.

(13. VI. 51.)

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Absorption des Phytols, des Citronellols, des Geraniols und des Farnesols im Ultravioletten. Die von anderen Autoren früher durchgeföhrten Messungen der Absorptionspektren der genannten Terpenalkohole zeigten zum Teil sehr unterschiedliche Resultate. So fand *Purvis*<sup>1)</sup> für das Citronellol und das Geraniol eine kontinuierliche Absorption, während *Müller*<sup>2)</sup>, *Savard*<sup>3)</sup> und *Bednarczyk & Marchlewski*<sup>4)</sup> selective Absorption feststellten. Für das Farnesol fanden *Bednarczyk & Marchlewski* (*loc. cit.*) eine wenig ausgeprägte, selektive Absorption, während die gleichen Autoren beim Phytol eine schwache Bande bei 228 m $\mu$  mit einem  $\log \epsilon = 3,27$  feststellten. In neuerer Zeit wurden die Spektren des Citronellols, Geraniols und Farnesols von *Naves & Ardizio*<sup>5)</sup> veröffentlicht mit zum Teil früheren Arbeiten widersprechenden Befunden.

Die vorliegende Arbeit ging vom Phytol aus, das für biologische Zwecke analysenrein aus technischen Produkten isoliert werden musste. Bei der wiederholten Fraktionierung im Hochvakuum fiel auf, dass mit fortschreitendem Reinheitsgrad des Phytols dessen Absorption im Gebiete der 228 m $\mu$ -Bande abnahm, bis schliesslich im Spektrum des analysenreinen Produktes kein ausgesprochenes Maximum, sondern nur noch eine Inflectionsstelle mit erhöhter Extinction ( $\log \epsilon = 2,56$ ) sichtbar war. Dieser Befund lässt sich mit dem widersprechenden Resultat von *Bednarczyk & Marchlewski* vereinbaren, indem angenommen werden muss, dass das Phytol dieser letzteren Autoren durch Phytadien verunreinigt gewesen sein muss. (Phytol spaltet sehr leicht eine Molekel Wasser ab, wobei es in Phytadien übergeht.)

Dieses Phytadien ist stets in geringen Mengen ein Begleitstoff des Phytols und kann oft erst nach wiederholter Fraktionierung im Hochvakuum entfernt werden. Der Übergang von der Doppelbindung des Phytols zu den zwei konjugierten Doppelbindungen des Phytadiens hat eine starke Exaltation der Absorption bei 230 m $\mu$  zur Folge; das gemessene Spektrum des Phytadiens zeigt in sehr guter Übereinstimmung mit den Mes-

<sup>1)</sup> Soc. **125**, 406 (1924).

<sup>2)</sup> B. **54**, 1466 (1921).

<sup>3)</sup> Bl. [4] **45**, 398 (1929).

<sup>4)</sup> B. intern. de l'Académie Polonaise des sciences et des lettres, série A, **192** (1937).

<sup>5)</sup> Helv. **31**, 1240 (1948).

sungen von *Karrer, Kugler & Simon*<sup>1)</sup> eine Bande bei  $230 \text{ m}\mu$  mit einem  $\log \epsilon = 4,23$  (Fig. 2). Dieser hohe Absorptionskoeffizient macht es verständlich, dass bereits geringe Verunreinigungen von Phytadien eine verstärkte Bande im Spektrum des Phytols vor täuschen.

Dank der Verwendung besonders reinen Äthanols (über CaO und Magnesiumäthydat destilliert) konnte das Spektrum des Phytols auch im bisher nicht untersuchten Gebiet von 208 bis 220  $\text{m}\mu$  gemessen werden; dabei wurde bei  $212 \text{ m}\mu$  eine Bande mit einem  $\log \epsilon = 3,05$  gefunden (Fig. 1).

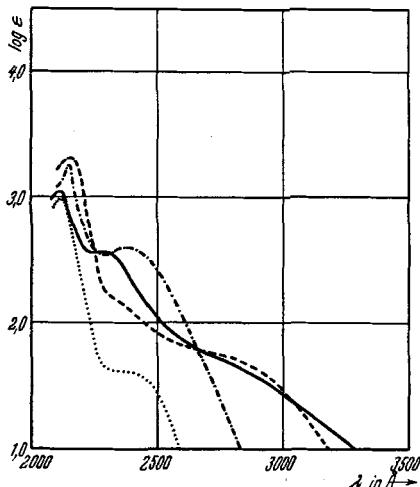


Fig. 1.

- Phytol
- ..... Citronellol
- - - Geraniol
- - - Farnesol

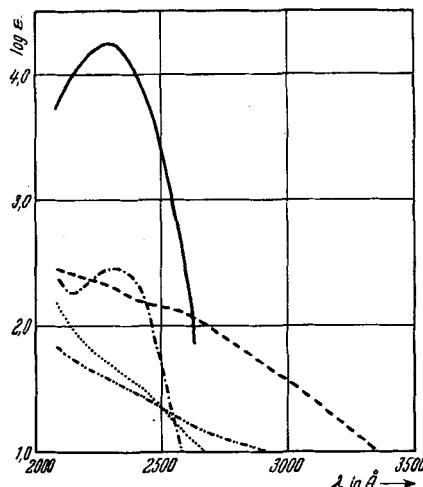


Fig. 2.

- Phytadien
- - - Dihydrophytol
- ..... Phytan
- - - Oleylalkohol
- - - Stearylalkohol

Da das Phytadien unter  $220 \text{ m}\mu$  gar keine erhöhte Absorption zeigt, wurde nun dieser Effekt an verschiedenen Substanzen ähnlicher Konstitution untersucht, und zwar an Dihydrophytol, Phytan, Oleyl- und Stearylalkohol (Fig. 2). Alle diese Substanzen zeigen im fraglichen Gebiete kontinuierliche Absorption.

Zur weiteren Klärung wurden die Spektren der Terpenalkohole Citronellol und Geraniol sowie des Sesquiterpenalkohols Farnesol untersucht. In Übereinstimmung mit dem Phytol, das Diterpenstruktur besitzt, zeigen auch die anderen untersuchten Terpene zwischen  $212$  und  $215 \text{ m}\mu$  ein charakteristisches Maximum in ihrem Absorptionsspektrum (Fig. 1). Alle drei Spektren stimmen in ihrem Verlauf mit den von *Naves & Ardizio* (loc. cit.) beobachteten überein; in der vorliegenden Arbeit wurde jedoch für das Farnesol eine nie-

<sup>1)</sup> Helv. **27**, 1006 (1944).

drigere, für das Geraniol eine höhere Absorption im Gebiete der  $230 \text{ m}\mu$ -Bande gefunden.

Es ist bekannt, dass ungesättigte Alkohole bei ca.  $230 \text{ m}\mu$  eine Inflexionsstelle, die als schwache Bande gedeutet werden kann, und im kurzwelligen Ultraviolett eine wesentlich intensivere Bande besitzen. Es ist nun wahrscheinlich, dass diese letztere Bande bei den Terpenalkoholen durch das Dipolmoment des Lösungsmittels (Äthanol) gegen Rot verschoben wird<sup>1)</sup>.

### Experimentelles.

Reinigung der Terpenalkohole: Citronellol, Geraniol und Farnesol wurden durch zweimalige Destillation im Vakuum gereinigt. Alle drei Produkte stammten von der Firma *L. Givaudan & Cie*, Genf.

Phytol<sup>2)</sup> wurde mehrere Male bis zur Analysen-Reinheit im Hochvakuum fraktioniert.

Da sich die untersuchten Terpenalkohole sehr schwer reinigen lassen, soll in einer späteren Arbeit anhand kristalliner Substanzen mit entspr. Chromophoren festgestellt werden, ob die gemessenen kurzwelligen Banden durch Verunreinigungen, durch die OH-Gruppe oder durch die den Terpenen eigene  $\text{--C}=\text{C}\backslash$  Doppelbindung verursacht werden.



### Physikalische Daten der Terpenalkohole.

|                      | Kp.              | $d_4^{25}$ | $n_D^{25}$ | $[\alpha]_D^{25}$ |
|----------------------|------------------|------------|------------|-------------------|
| Citronellol. . . . . | 112—113°/12 mm   | 0,8551     | 1,4562     | +1,86°            |
| Geraniol . . . . .   | 110—111°/10 mm   | 0,9021     | 1,4779     | —                 |
| Farnesol . . . . .   | 112—114°/0,06 mm | 0,8853     | 1,4888     | —                 |
| Phytol . . . . .     | 150—151°/0,06 mm | 0,8506     | 1,4637     | —                 |

Die Spektren wurden mit einem *Beckman*-Quartz-Spektrophotometer, Modell DU, aufgenommen.

### Zusammenfassung.

Die Absorptionsspektren der äthanolisichen Lösungen von Citronellol, Geraniol, Farnesol und Phytol wurden untersucht. Diese Spektren zeigen im wenig untersuchten Teil des Ultravioletts unterhalb  $220 \text{ m}\mu$  charakteristische Banden, und zwar: Citronellol  $212 \text{ m}\mu$  ( $\log \epsilon = 2,98$ ), Geraniol  $215 \text{ m}\mu$  (3,25), Farnesol  $215,5 \text{ m}\mu$  (3,30), Phytol  $212 \text{ m}\mu$  (3,04).

Organisch-chemisches Institut der Universität Basel.

<sup>1)</sup> Mohler, Lösungsspektren, Jena 1937; id., Das Absorptionsspektrum der chem. Bindung, Jena 1943; Brode, Chemical Spectroscopy, New York 1946.

<sup>2)</sup> Für die Überlassung von Phytol sei der Sandoz AG. und der F. Hoffmann-La Roche & Co. AG. in Basel auch an dieser Stelle bestens gedankt.