

193. Die Absorption des Phytols und anderer Terpenalkohole im Ultraviolett

von F. Bader.

(13. VI. 51.)

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Absorption des Phytols, des Citronellols, des Geraniols und des Farnesols im Ultraviolett. Die von anderen Autoren früher durchgeführten Messungen der Absorptionsspektren der genannten Terpenalkohole zeigten zum Teil sehr unterschiedliche Resultate. So fand *Purvis*¹⁾ für das Citronellol und das Geraniol eine kontinuierliche Absorption, während *Müller*²⁾, *Savard*³⁾ und *Bednarczyk & Marchlewski*⁴⁾ 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 μ mit einem $\log \varepsilon = 3,27$ feststellten. In neuerer Zeit wurden die Spektren des Citronellols, Geraniols und Farnesols von *Naves & Ardizio*⁵⁾ 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 μ -Bande abnahm, bis schliesslich im Spektrum des analysenreinen Produktes kein ausgesprochenes Maximum, sondern nur noch eine Inflexionsstelle mit erhöhter Extinction ($\log \varepsilon = 2,56$) 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 μ zur Folge; das gemessene Spektrum des Phytadiens zeigt in sehr guter Übereinstimmung mit den Mes-

¹⁾ Soc. **125**, 406 (1924).

²⁾ B. **54**, 1466 (1921).

³⁾ Bl. [4] **45**, 398 (1929).

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

⁵⁾ Helv. **31**, 1240 (1948).

sungen von Karrer, Kugler & Simon¹⁾ eine Bande bei 230 $m\mu$ mit einem $\log \varepsilon = 4,23$ (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 Äthanol (über CaO und Magnesiumäthylat destilliert) konnte das Spektrum des Phytols auch im bisher nicht untersuchten Gebiet von 208 bis 220 $m\mu$ gemessen werden; dabei wurde bei 212 $m\mu$ eine Bande mit einem $\log \varepsilon = 3,05$ gefunden (Fig. 1).

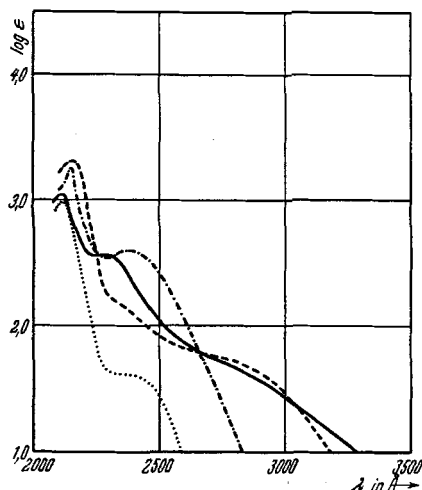


Fig. 1.

— Phytol
 Citronellol
 - - - Geraniol
 - - - Farnesol

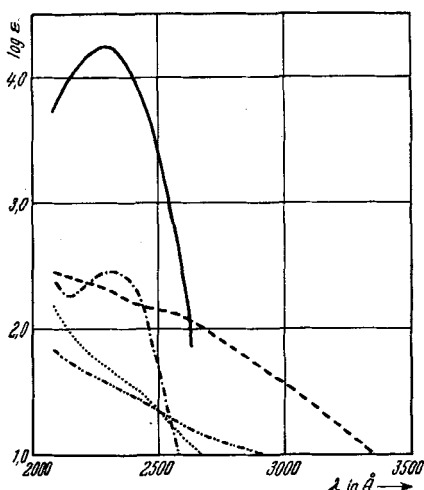


Fig. 2.

— Phytadien
 - - - Dihydrophytol
 Phytan
 - - - Oleylalkohol
 - - - Stearylalkohol

Da das Phytadien unter 220 $m\mu$ 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 $m\mu$ 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-

¹⁾ Helv. **27**, 1006 (1944).

drigere, für das Geraniol eine höhere Absorption im Gebiete der 230 m μ -Bande gefunden.

Es ist bekannt, dass ungesättigte Alkohole bei ca. 230 m μ 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 wird¹⁾.

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.

Phytol²⁾ 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 $\text{—C=C\textbackslash}$ 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 äthanolischen Lösungen von Citronellol, Geraniol, Farnesol und Phytol wurden untersucht. Diese Spektren zeigen im wenig untersuchten Teil des Ultravioletts unterhalb 220 m μ charakteristische Banden, und zwar: Citronellol 212 m μ ($\log \epsilon = 2,98$), Geraniol 215 m μ (3,25), Farnesol 215,5 m μ (3,30), Phytol 212 m μ (3,04).

Organisch-chemisches Institut der Universität Basel.

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

²⁾ 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.