

## Die Luminescenz (Fluorescenz) der Riechstoffe im filtrierten ultravioletten Licht

Von Arno Müller

(Eingegangen am 20. November 1939)

Kurz nach dem Erscheinen der Hanauer Analysen-Quarzlampe hat A. Müller<sup>1)</sup> in Gemeinschaft mit der Direktion der Hanauer Quarzlampen-Gesellschaft die Verwendbarkeit dieser Lampe zur Reinheitsprüfung synthetischer Riechstoffe geprüft.

Es wurde gezeigt, daß die ermittelten Luminescenzen (Fluorescenzen) von einer Anzahl untersuchter Riechstoffe zu wenig verschieden voneinander sind, als daß sie allgemein als Charakteristikum für Qualitätsuntersuchungen erfolgreich ausgewertet werden könnten.

Die Untersuchungen wurden an einem größeren Versuchsmaterial fortgesetzt, weil inzwischen einige Autoren Resultate erhielten, die zur erweiterten Anwendung der Methode ermutigten.

Es mögen zunächst die Untersuchungen nach Stoffklassen geordnet folgen (vgl. nachstehende Tabellen auf S. 210—214).

Von 252 Riechstoffen zeigen 160 (etwa 63%) eine mehr oder weniger violette Luminescenz, 37 (etwa 15%) eine leuchtend violette, 13 (etwa 5%) eine leuchtend weißblaue, 22 (etwa 9%) eine schwach grünliche, 10 (etwa 4%) eine leuchtend weißgrüne und 10 (etwa 4%) eine leuchtend gelbgrüne Farbe unter dem Einfluß des filtrierten (Nickeloxyd-Filter) ultravioletten Lichtes.

Die Häufigkeit der Verteilung der verschiedenen Luminescenzen bei den einzelnen Gruppen ergibt sich auch aus folgender Gegenüberstellung (vgl. Tabelle auf S. 215).

---

<sup>1)</sup> Vgl. das Schrifttum am Schluß des Aufsatzes.

## Alkohole

Schwach violett oder blau	Lebhafter violett oder blau (weißlich)	Leuchtend violett	Leuchtend weißblau	Schwach grünlich	Leuchtend weißgrün	Leuchtend gelbgrün
Benzylalkohol Borneol (Kryst. u. Lösg.) Citronellol i, d- u. l Cuminalkohol Diäthylbenzylcarbinol (getr.) Dihydrocarveol (getr.) Dihydrocitronellol Geraniol 98—99 % " 90—92 % Hexylalkohol Hydratropalkohol Hydroxycitronellol Menthol, synth. rekryst. Methylcinnamylidencarbinol Methylphenylcarbinol Nerol Oetylalkohol, sek. Phenyläthylalkohol, rein (Gallicol) Phenyläthylalkohol, gewöhnlich Terpineol d- u. l Tolnylalkohol (para, Kryst. u. Lösg.)	Anisalkohol (Lösg. getr.) Farnesol Fenchylalkoh. (getr.) Menthol, jap.	Alkohol C <sub>10</sub> (rotviolett) (Handelsware) Cetylalkohol (Kryst.) Methylheptenol Santalol (blauviol., getr.)	Elenol Santalol (getr.)	Phenylbutanol	Flüssiger Sesquiterpenalkohol aus Citronellöl (d <sub>15</sub> : 0,965 α <sub>D</sub> : -10°) Nerolidol (z. getr., grünlichweiß) Methyl-äthylbenzyl-carbinol (z. st. getr.)	Dimethylbenzylcarbinol (Oberfläche) z. getr. Vetivenol aus Java-Vetiveröl

getr. = getrübt, z. getr. = ziemlich getrübt, z. st. getr. = ziemlich stark getrübt,  
Lösg. = alle Lösungen in Alkohol

Aldehyde

Aldehyd C <sub>9</sub>	Hydroxycitronellal (etwas älter, getr.)	Aldehyd C <sub>13</sub> (Kryst., Lösg. (rödl. violett)	p-Isopropyl- $\alpha$ -Methylhydrozimtaldehyd (grünl. Stich)	Anisaldehyd (aus para-Kresolmethyläther)	Hydroxycitronellal-Rückstände	Salicylaldehyd
" C <sub>10</sub> (älter, getr.)	Para-Methylphenylacetaldehyd (älter, getr.)	Para-Methylphenylacetaldehyd polymeris. (Krystalle)		Dihydroxycitronellal		
" C <sub>11</sub> (Undecyl-)	Phenylacetaldehyd (etwas älter, getr.)	Phenylacetaldehyd polymeris. (Krystalle)		Zimtaldehyd (viol. Stich)		

Ketone

Schwach violett oder blau	Lebhafter violett oder blau (weißl.)	Schwach grünl.	Leuchtend gelbgrün
Acetophenon	Methylmethylketon (getr.)	Äthyl-acetophenon (para)	Diacetyl (besonders in alkoh. Lösung)
Äthylamylketon	Menthon	Methyl-acetophenon (para)	
Benzophenon (Kryst. u. Lösung)		Isopropyl-acetophenon (para)	
Benzylidenacetone (Kryst. u. Lösung)			
Benzylacetone			
Cuminacetone			
Jonon ( $\alpha$ - $\beta$ -extra, u. Methyl-)			
Methoxyacetophenon (para) (Kryst. u. Lsg.)			
Methyl-naphthylketone ( $\beta$ ) (Kryst. u. Lsg.)			

- Aldehyd C<sub>12</sub> (älter, violetter u. getr.)
- Aldehyd C<sub>13</sub> (iso)
- Äthyl-vanillin (Kryst.)
- $\alpha$ -Amylzimtaldehyd
- Anisaldehyd (ortho, Kryst. u. Lösg. in Alkohol)
- Anisaldehyd (para, aus Anethol)
- Benzaldehyd
- Citral
- Citronellal
- Hydratropaldehyd
- Hydroxycitronellal, frisch
- Para-Methylphenylacetaldehyd, frisch
- Phenylacetaldehyd, frisch
- Phenylpropylaldehyd, frisch
- Vanillin (aus Nelkenöl oder Guajakol)

## Ester

Schwach violett oder blau		Lebhafter violett oder blau	
Amyl-acetat	Cyclo-hexanol-phenyl-	Linalyl-acetat 98/99 %	Äthyl-hepticarbonat
" cinnamat	acetat	Menthyl-acetat	(getr.)
" octylat	" hexanol-valeria-	Methyl-benzoat	Methyl-anisat (Lösung
Anisyl-acetat	nat	" citronellat	in Alkohol)
Äthyl-benzoat	Decahydro-naphthyl-	" -decincarbonat	Methyl-heptincarbonat
" -isobutytrat	acetat	" -octincarbonat	(getr.)
" -heptincarbonat	Diäthyl-phthalat	" phenylcarbinol-	" -phenylcarbinol
" -hexyl-carbinyl-	Dihydro-citronellyl-	acetat	isobutytrat
" -octincarbonat	acetat	Nonyl-isobutytrat	Paracresyl-acetat
" -pelargonat	Dimethyl-benzylcarbini-	lacetat	Phenyläthyl-propionat
Benzyl-acetat	Geranyl-acetat	Phenyläthyl-acetat	(getr.)
" -benzoat	" -butytrat	" -butytrat	Phenylpropyl-acetat
" -butytrat	Hydratropalkohol-	" -formiat	Terpenyl-acetat (getr.)
Cinnamyl-acetat	acetat	" -isobutytrat	" -isobutytrat
Citronellyl-acetat	Isobornyl-acetat	Phenyl-glykoldiacetat	(getr.)
" -butytrat	Isobutyl-benzoat	Trichloromethyl-phenyl-	" propionat
Cyclo-geranylacetat	" -phenylacetat	carbinolacetat (Lösg.	(getr.)
	Isopulegol-acetat	in Alkohol)	Lauryl-acetat
Leuchtend violett		Schwach grünlich	
Äthyl-cinnamat (getr.)	Methyl-anthranilsäure	Äthyl-propionat	Leucht weißgrün
" -hydrocinnamat	Methylester	Benzyl-prop. (getr.)	Benzyl-phenyl-
Amyl-salicylat	" -phenylacetat	Citronellyl-propio-	acetat
Benzyl-cinnamat, Kryst.	Paracresyl-phenylacetat	nat (getr.)	Linalyl-
" -salicylat	Phenyläthyl-anthrani-	Geranyl-acetat	cinnamat
Butyl-salicylat	lat (Kr. weißl. rotviol.)	90/92 %	(Oberfl. st. getr.)
Isobutyl-salicylat	Phenyläthyl-cinnamat	Geranyl-propionat	Veitvenyl-acetat
Heptyl-acetat (weißl. st. getr.)	(Kryst.)	(getr.)	(Aus Veityveröl,
Linalyl-anthranilat	Phenyläthyl-phenylace-	Butyl-phenylacetat	(Java)
Methyl-anthranilat	etat (Kryst.)	(mehr schw. violett)	Gayol'-acetat
	Phenyläthyl-valerianat	Cedryl-formiat, getr.	(st. getr.)
	Methyl-phenylgly-		
	zidsäure-Äthylester		
	( Aldob. und C. "		
Leuchtend violett		Schwach grünlich	
Äthyl-cinnamat (getr.)	Isoeugenol-acetat,	Äthyl-propionat	Leucht weißgrün
" -hydrocinnamat	Kryst.	Benzyl-prop. (getr.)	Äthyl-anisat
Amyl-salicylat	Methyl-salicylat	Citronellyl-propio-	Cinnamyl-cinn-
Benzyl-cinnamat, Kryst.	Phenyläthyl-salicyl-	nat (getr.)	amat flüchtig
" -salicylat	" -benzoat	Geranyl-acetat	(Oberflische)
Butyl-salicylat	(st. getr.)	90/92 %	(Veitvenyl-acetat
Isobutyl-salicylat	Methyl-cinnamat	Geranyl-propionat	(Aus Veityveröl,
Heptyl-acetat (weißl. st. getr.)	(Kryst. hell weißl.)	(getr.)	(Java)
Linalyl-anthranilat	Lös. schw. violett	Butyl-phenylacetat	Gayol'-acetat
Methyl-anthranilat	(getr.)	(mehr schw. violett)	(st. getr.)
	Methyl-phenylgly-	Cedryl-formiat, getr.	
	zidsäure-Äthylester		
	( Aldob. und C. "		

Äther

Schwach violett oder blau	Lebhafter violett oder weißblau	Leuchtend viol. oder blau	Leuchtend weißblau	Leuchtend weißgrün	Leuchtend weißblau	Schwach grünlich
Anethol Benzyläther Diphenylmethan Eucalyptol Hydrochinon- dimethyläther	Diphenyläther Isoeugenol- methyläther (getr.)	$\beta$ -Naphthol- methyläther	Diphenylen- oxyd	$\beta$ -Naphthol- äthyläther (Bromelia)	Iso-Safrol (an der Ober- fläche getr.)	Safrol (gelb- grünl.) Para-Kresol- methyläther (grünl.-viol.)

Acetale

Schwach violett oder blau:	Phenylacetaldehyd-diäthylacetal Hydroxycitronellal-dimethylacetal Undezylaldehyd-diäthylacetal	Undezylaldehyd-diäthylacetal -dimethylacetal	Undezylaldehyd-diäthylacetal	Undezylaldehyd-diäthylacetal	Undezylaldehyd-diäthylacetal	Undezylaldehyd-diäthylacetal
----------------------------	--	---	------------------------------	------------------------------	------------------------------	------------------------------

Lactone

Schwach violett oder blau	Lebhafter violett oder blau (weißl.)	Leuchtend violett	Leuchtend weißblau	Schwach grünlich	Leuchtend weißgrün	Leuchtend gelbgrün
$\gamma$ -Undecalactone ( $\gamma$ -Aldehyd C <sub>14</sub> <sup>4</sup> ) Nonyl-lacton ( $\gamma$ -Aldehyd C <sub>18</sub> <sup>4</sup> )	Exaltolid	Cumarin (Kryst.) (veilchenblau) 4-Methyl-cumarin (Kryst.) (schwächer als Cumarin) 6-Methylcumarin $\beta$ -Methylumbelliferonäther 4-Methox-7-äthoxy- cumarin (Kryst. u. Lösung)	---	---	---	---

Phenole

---	Thymol (Kryst.)	Iso-Eugenol (rotviol. getr.)	---	---	---	Eugenol
-----	-----------------	------------------------------	-----	-----	-----	---------

## N-Verbindungen

Schwach violett oder blau	Lebhafter violett oder blau (weißl.)	Leuchtend violett	Leuchtend weißblau	Schwach grünlich	Leuchtend weißgrün	Leuchtend gelbgrün
Isobutyl-chinolin Nitrobenzol $\alpha$ -Picolin	Chinolin (getr.) Collidin (getr.) 2,4-Dimethylpyrid. 2,6- Lepidin	Indol Naphthochinolin (Kryst.)	Pseudo-butyl- chinolin (getr.) Skatol	Chinaldin 7-Methyl-chinolin Xylol - Ambrett- u. Keton-Moschus (braun, schw. grünl.)	Pyridin (?)	
<b>Kohlenwasserstoffe</b>						
Diphenylmethan	Limonen-d aus Orangenöl	Diphenyläthan (kryst. violettrot) Diphenyl Sesquiterpen aus Citronellöl ( $d_{15}^0$ : 0,885, $\alpha_D$ : -12°, $n_D^{20}$ : 1,4910)	—	Sesquiterpen aus Citronellöl ( $d_{15}^0$ : 0,9330, $\alpha_D$ : +40°, $n_D^{20}$ : 1,5100)	—	Ditolyl- methan
<b>Säuren</b>						
Benzoesäure in Alkohol Bernsteinsäure in Alkohol Phenyllessigsäure in Alkohol	—	Myristinsäure (Kryst. u. Lösung) o-Hydrocumars. Zimtsäure, rein " , techn. (mehr gelbl.)	Benzoesäure (Kryst.) Bernsteinsäure (Kryst.)	—	—	—
<b>Halogenverbindungen</b>						
Trichlormethyl- phenylcarbinol- acetat	—	—	—	—	1 <sup>2</sup> -Bromstyrol	—

## Luminescenzen

Anzahl der Produkte	Gruppe	Violett oder blau	Leuchtend violett	Leuchtend weißblau	Schwach grünlich	Leuchtend weißgrün	Leuchtend gelbgrün
40	Alkohole . . . . .	28	4	2	1	3	2
26	Aldehyde . . . . .	19	1	2	3	—	1
18	Ketone . . . . .	14	—	—	3	—	1
105	Ester . . . . .	68	17	6	7	4	3
14	Äther . . . . .	8	1	1	2	1	1
5	Acetale . . . . .	5	—	—	—	—	—
8	Lactone . . . . .	3	5	—	—	—	—
3	Phenole . . . . .	1	1	—	—	—	1
18	N-Verbindungen . . . . .	8	2	2	5	1	—
7	Kohlenwasserstoffe . . . . .	2	3	—	1	—	1
6	Säuren . . . . .	3	3	—	—	—	—
2	Halogenverbindungen . . . . .	1	—	—	—	1	—

Es mögen nunmehr die Riechstoffe mit ausgeprägter Luminescenz kurz besprochen werden.

**Alkohole:** Im allgemeinen ließ der größte Teil der aliphatischen und aromatischen Alkohole eine sehr schwache violette oder blaue Luminescenz erkennen. Die beobachtete unerwartet leuchtend violette Luminescenz des Dezyllalkohols ist auffallend und beruht sicher noch auf einer Verunreinigung. — Auch der krystallisierte Cetylalkohol besaß eine leuchtend violette Luminescenz, die in alkoholischer Lösung nicht ausgelöscht wurde. Dagegen scheint eine verstärkte Luminescenz bei gewissen aromatischen tertiären Carbinolen und vor allem aber bei Sesquiterpenalkoholen charakteristisch zu sein.

**Aldehyde:** Von 24 untersuchten Aldehyden zeigen nur sechs eine auffallend starke Luminescenz. Möglicherweise enthalten diese noch geringe Mengen Polymerisations-Produkte, deren Vorhandensein — wie am Phenylacetaldehyd und Homologen erkenntlich ist — durch eine verstärkte und besonders getrübe Luminescenz angezeigt werden.

**Ketone:** Die untersuchten Produkte besaßen eine kaum oder höchstens schwach wahrnehmbare Luminescenz. Dies steht im Einklang mit der diminoformen Wirkung der CO-Gruppe. Lediglich eine Ausnahme machte das Diacetyl.

**Ester:** Bei der verhältnismäßig großen Anzahl der untersuchten Verbindungen war die Ausbeute an stark leuchtenden Estern sehr bescheiden. Hauptsächlich war auch bei dieser Gruppe die mehr oder weniger starke violette bzw. blaue Lumineszenzfarbe vertreten. Naturgemäß war die Lumineszenz stark abhängig von derjenigen des Säure- oder Alkoholanteiles. So leuchteten sehr stark besonders alle Cinnamate, Anthranilate und Salicylate.

**Äther:** Von den Äthern waren es besonders der  $\beta$ -Naphthol-methyläther, der sich vom Äthyläther des  $\beta$ -Naphthols durch seine verschiedene Lumineszenz unterschied. Prachtvoll lumineszierte auch das Diphenylenoxyd, während Diphenyloxyd nur eine unvergleichlich geringere Intensität des Leuchtens wahrnehmen ließ.

Deutlich verschieden waren ferner Safrol und Isosafrol (vgl. hierzu auch die Verschiedenheit von Eugenol und Isoeugenol). Iso-Eugenol-Methyl-äther war in der Intensität der Lumineszenz bedeutend stärker als der Eugenol-Methyl-äther.

Die Acetale waren praktisch ohne Lumineszenz. Von den Lactonen besaßen nur die Cumarine<sup>2)</sup> die Eigenschaft, stark zu lumineszieren.

Bei den Phenolen ist das verschiedene Verhalten von Eugenol und Iso-Eugenol zu vermerken.

Unter den Kohlenwasserstoffen fanden sich einige Vertreter, die prächtig lumineszierten. Auffallend ist der Unterschied zwischen Diphenylmethan und Diphenyläthan. Hingewiesen sei auch auf die starke Lumineszenz der Sesquiterpene.

Die Säuren verhalten sich zum Teil verschieden. Die an sich deutliche Lumineszenz bei einigen Individuen verliert sich indes in alkoholischer Lösung.

Bei den N-Verbindungen bildete eine Ausnahme nur das Naphthochinolin, das Pseudo-butyl-chinolin, Indol und Skatol und merkwürdigerweise auch das Pyridin<sup>\*)</sup>. Die auslöschende Wirkung der  $\text{NO}_2$ -Gruppe wird bei den Nitro-Moschussorten erkenntlich.

\*) „Chem. reines“ Produkt der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg.



Von Halogenverbindungen wurde nur das Bromstyrol (gewöhnliches Bromstyrol des Handels) und das Trichlor-methyl-phenylcarbinol-acetat untersucht. Nur das erstere besaß eine leuchtend grünliche Luminescenz.

Wenn man berücksichtigt, daß die Mehrzahl der untersuchten Riechstoffe entweder praktisch gar keine oder eine violette bzw. blaue Luminescenz zeigen und sich nur durch die Intensität ihrer Strahlung unterscheiden, so beweisen die Untersuchungen erneut die Unzulänglichkeit der Methode. Die Luminescenzen sind zu wenig charakteristisch und die gleichen Farben finden sich zu oft in chemisch ganz verschiedenen Riechstoffklassen.

Es soll nicht verneint werden, daß in dem einen oder anderen Fall ein brauchbares Resultat erzielt werden kann. In solchen Fällen dürfte aber eine noch größere Kritik am Platze sein als wie bei den chemischen Farbreaktionen<sup>3)</sup>, deren Beweiskraft selten allein zur Beurteilung eines Duftstoffes auf Reinheit ausreicht.

### Schrifttum

1. A. Müller, Über Fluorescenz und einige Versuche mit der Analysenquarzlampe, Riechstoffind. u. Kosmet. 2, 139—141 (1927).
- A. Müller, Zur Prüfung ätherischer Öle mit der Analysenquarzlampe, Riechstoffind. u. Kosmet. 3, 29 (1928).
- Schimmel u. Co., Berichte von Schimmel & Co. 1928, 153.
- R. Mellet u. M. A. Bischoff, Pharmac. Acta Helvetiae 4, 135 (1929); C. 1929, II, 2804.
- C. P. Wimmer, Ultraviolette Strahlen und ätherische Öle, Amer. Perfumer essent. Oil Rev. 24, 101 (1929); C. 1929, II, 942.
- E. Ekman u. A. Samyschlayewa, Über die Frage der Anwendung der analytischen Quarzlampe bei der Untersuchung von Riechstoffen, Riechstoffind. u. Kosmet. 5, 164, 182, 196 (1930).
- Dieselben, Über die Frage der Anwendung der analytischen Quarzlampe bei der Untersuchung von ätherischen Ölen, Riechstoffind. u. Kosmet. 6, 140 (1931).
- C. P. Wimmer u. M. Kennedy, Americ. Perfumer essent. Oil Rev. 25, 77 (1930); C. 1930, II, 830.
- R. Escourrou, Chim. et Ind. 24, 779 (1930); Schimmels Ber. 1931, 121.
- F. Grégoire, Physiko-chemische u. physiologische Studie der aromatischen destillierten Essenzen, Paris, Verlag Le François 1930.
- Derselbe u. J. Ripert, Die Fluorescenz der Orangenblütenwässer, Bull. Sci. pharmacol. 38, 209 (1931); C. 1931, II, 1208.

- G. Mezzadrolì u. E. Vareton, Analyse im Woodschen Licht von natürlichen und künstlichen Essenzen usw., Riv. Ital. Essenze, Profumi Piante officin **13**, 331 (1931); C. **1932**, I, 1013.
- E. Ekman u. A. Samyschlayewa, Bestimmung der Zumischung in krystallinischen Riechstoffen mit der Analysenquarzlampe, Riechstoffindustrie **8**, 221 (1933).
- P. Müller, Eine einfache und billige Art der Ultraviolettprüfung in der Parfümerie, Ann. Chim. analyt. Chim. appl. (2) **15**, 11 (1933); C. **1933**, I, 2009.
- P. W. Danckwortt, Luminescenzanalyse im filtrierten ultravioletten Licht, Leipzig 1934, Akademische Verlagsgesellschaft, S. 32.
2. E. Bayle, R. Fabre u. H. George, Bull. Soc. chim. France (4) **37**, 89; C. **1925**, I, 1565; Ann. Méd. lég. **5**, 11 (1925); C. **1926**, I, 21; J. Pharmac. et Chim. (8) **1**, 248; C. **1925**, II, 9.
3. A. Müller, J. prakt. Chem. [2] **151**, 234 (1938).

La Plaine-Genf (Schweiz), Wissenschaftliches Laboratorium der Allondon-Werke A.-G.