

(±)-Patchoulol, der dominante Geruchsträger des Patchouliöls (singapur.)

Kurze Mitteilung

Alexej Nikiforov^a, Leopold Jirovetz^b und Gerhard Buchbauer^{b, *}

^a Institut für Organische Chemie, Universität Wien,
A-1090 Wien, Österreich

^b Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Wien,
A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 10. März 1986. Angenommen 3. April 1986)

*(±)-Patchouli-Alcohol, the Dominant Odor Component of the Patchouli-Oil
(singapor.)*

The most odor intensive constituent of the patchouli-oil (singapor.) is the (±)-patchouli-alcohol (1). This could be verified by aromaanalysis of this essential oil using organoleptic correlation of TLC, GC, GC-MS and preparative GC data in combination with (EI)-MS and ¹H-NMR evidence.

(Keywords: Aromaanalysis; Essential oil; GLC; GC/MS; Odor; Organoleptic evaluation; Patchouli-oil; Sniffing technique; TLC; (±)-Patchouli-alcohol)

Das in der heutigen Parfümindustrie sehr geschätzte [1, 11—13] Patchouliöl* wurde schon oft analytisch untersucht [1, 9—11]. Hier stand aber meist die Erforschung neuer Inhaltsstoffe im Vordergrund. Nur wenige Autoren beschreiben die wichtige Korrelation Duft/Inhaltsstoff, ohne jedoch die „Schnüffeltechnik“ [2, 7, 8, 10, 13] bei der Aromastoffanalyse dieses wichtigen Öles anzuwenden. Gerade diese Technik erlaubt es aber, die Duftstoffe (Inhaltsstoffe) auf sehr schonende Weise aus genuinem Material zu charakterisieren und analysieren.

Frisch destilliertes Patchouliöl wurde mittels Dünnschichtchromatographie in 12 Hauptzonen aufgetrennt. Die einzelnen Zonen wurden

* Wir danken der Fa. *Dragoco*, Wien-Liesing, für das Überlassen einer größeren Probenmenge von Patchouliöl.

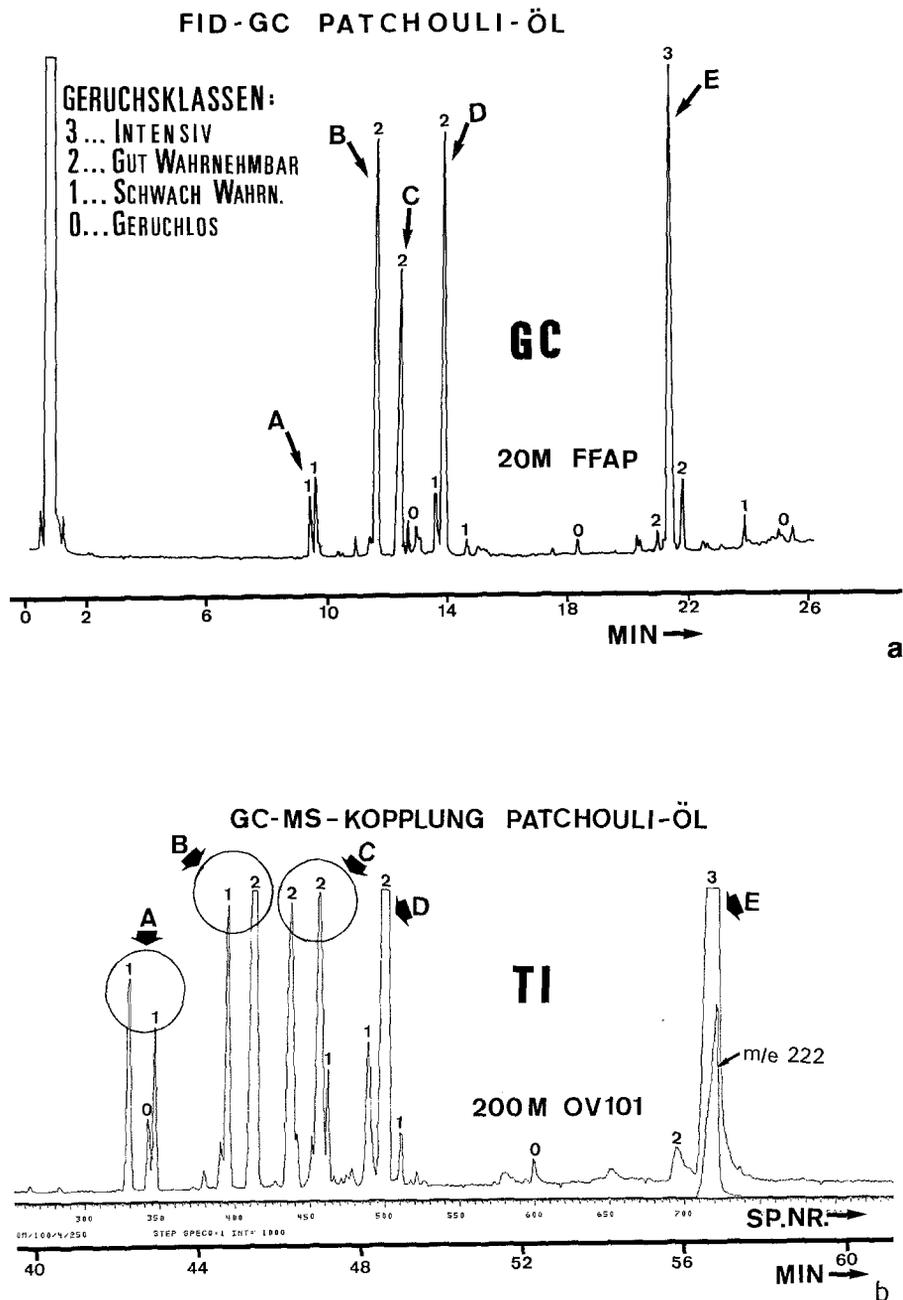


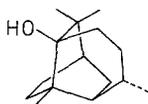
Abb. 1. Korrelation der GC- und GC-MS-Daten von Patchouli-Öl

„abgerochen“ und anschließend mit Hilfe eines Gemisches *MeOH*/Dichlormethan als Substanzen eluiert. Nach Abdampfen des Lösungsmittels wurden die einzelnen Fraktionen (= Zonen) abermals von einer Testgruppe von 12 Personen organoleptisch beurteilt. Da sich hierbei eine Fraktion mit Abstand als die weitaus duftintensivste erwies, konzentrierte sich unser Interesse nur mehr auf die Aufklärung der Inhaltsstoffe dieser Fraktion.

Das Kapillarchromatogramm des Gesamtöles zeigte im wesentlichen nur 5 Hauptinhaltsstoffe auf (siehe Abb. 1a und 1b, Signalgruppen A—E), während jenes der duftintensivsten Fraktion nur eine Komponente (E) mit geringer Nebensubstanz (5%) erkennen ließ. Anschließend konnte unter Anwendung der „Schnüffeltechnik“ [7, 13] und einer gesplitteten GC-Glassäule das Ergebnis aus den Voruntersuchungen bestätigt werden, daß nämlich der Hauptinhaltsstoff aus der Einzelfraktion der weitaus dominierende Geruchsträger des Patchouliöles ist. Nach der mikropräparativen gaschromatographischen Abtrennung dieses intensiven Duftstoffes von der Nebensubstanz wurde seine Struktur spektroskopisch aufgeklärt.

Die Resultate aus der GC/MS-Kopplung lieferten den ersten Hinweis, daß es sich bei der Substanz um einen Sesquiterpenalkohol handeln dürfte [14]. Durch Spektrenvergleich mit bereits bekannten Massenspektren war die Wahrscheinlichkeit, daß die gesuchte Verbindung das (±)-Patchoulol (**1**) sein müßte, sehr groß. Bestätigt werden konnte diese Vermutung durch ¹H-NMR- und EI-Massenspektren.

Der durch die „Schnüffeltechnik“ charakterisierte und mikropräparativ durch gesplittete gepackte GC-Glassäule abgetrennte dominante Geruchsträger des Patchouliöles (singapur.) ist somit das (±)-Patchoulol (**1**).



1

Experimentelles (siehe auch Lit. [8])

DC: Substanzmenge 1.0 µl Patchouliöl (gelöst in Dichlormethan = 1:50); KGF₂₅₄-60-Fertigplatten (Fa. Merck, Nr. 5554); Laufmittel Benzol-Ethylacetat = 9:1; Laufhöhe 18 cm; *R_f* von **1** 0.66.

GC: Fractovap-2101-GC mit FID, Elektrometer-160 und LT-Programmer-220 (Fa. Carlo Erba); 20 m Carbowax-FFAP-Glaskapillarsäule (0.25 mm i. D.); Trägergas Stickstoff (Abb. 1a).

Präp. GC: Geräte wie oben; gesplittete 2.0 m gepackte Carbowax-20 m-Glassäule (0.1 cm i. D.); Trägergas Stickstoff.

GC/MS: GC: Varian 3700; Säule 200 m Ov-101 (0.4 mm i. D.); Trägergas Helium (siehe Abb. 1b). MS: Varian MAT CH7A und Datensystem Varian 166; mod. EI/EID-Quelle (70 eV und 240 °C), offene Kopplung; T.-programm: 50—220 °C, 4 °C/min.; Aufnahme: 0.2 s/Dekade.

MS: Varian MAT 311A mit Datensystem Varian 166; EI mit 70 eV, Direkteinlaß (IQ: 240 °C).

EI-MS von **1**: 222 (50%, M^+), 41 (100), 43 (83), 98 (74), 83 (59), 69 (53), 138 (51), 67 (48), 125 (36), 57 (34), 161 (21), 207 (14).

¹H-NMR: 250-MHz-Gerät der Fa. Bruker, WM-250, mit TMS als innerem Standard (Proben in CD₂Cl₂-Lösung).

¹H-NMR von **1**: 0.80 ($J = 6.3$, d, 3 H, *sek.* Methyl), 0.87 (s, 3 H, *tert.* Methyl) und 1.06 (s, 6 H, 2 *tert.* Methyl).

Dank

Wir danken Herrn *H. Bieler* für die Aufnahmen der EI-Massenspektren, Herrn *J. P. Fellbacher* für die Hilfe bei EDV-Problemen und Herrn Dr. *W. Silhan* für ¹H-NMR-Spektrenaufnahmen. Der Fa. *Dragoco*, Wien, danken wir für das Interesse an unserer Arbeit.

Herr *L. Jirovetz* dankt dem Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung für die Gewährung eines Forschungsstipendiums.

Literatur

- [1] *Anand A, Tewari R* (1984) Current research of medicinal and aromatic plants 6: 38
- [2] *Bergner KG* (1984) Dtsch Apoth-Ztg 124: 2179
- [3] *Mirrington NR, Schmalzl JK* (1972) J Org Chem 37: 18
- [4] *Mookherjee BD, Light KK, Hill DI* (1981) 178th ACS National Meeting, Washington D.C., Sept. 10–14; 1979. In: *Mookherjee BD, Mussinan CJ* (eds) Essential oils. Allured Publ Corp Wheaton, Ill, S 247
- [5] *Näf F, Ohloff G* (1974) Helv Chim Acta 57: 6
- [6] *Näf F, Decorzant R, Thommen W* (1977) Helv Chim Acta 60: 1196
- [7] *Näf F, Decorzant R, Giersch W, Ohloff G* (1981) Helv Chim Acta 64: 1387
- [8] *Nikiforov A, Jirovetz L, Buchbauer G* (1986) Monatsh Chem (im Druck)
- [9] *Niwa H, Hasegawa T, Ban N, Yamada K* (1984) Tetrahedron Lett 25: 2797
- [10] *Rapp A, Knisper W, Engl L, Ullemeyer H, Heimann W* (1980) Vitis 19: 13
- [11] *Teisseire P, Maupetit P, Corbier B* (1974) 6th Int Conference of Essential Oils, San Francisco, 1974
- [12] *Teisseire P, Maupetit P, Corbier B* (1974) Recherches (RBD) 19: 8, 36
- [13] *Teisseire P, Maupetit P, Corbier B* (1977) 7th Int Congr of Essential Oils, Kyoto 1977
- [14] *Yamada K, Kyotani Y, Manabe S, Suzuki M* (1978) Tetrahedron 35: 293