

Der Kohlenstoffgehalt des Präparates ist somit gegenüber der Theorie leicht erhöht, vielleicht infolge einer geringen Beimengung.

Durch Verseifung des Allophanats in üblicher Weise mit 5-proz. methylalkoholischer Natriummethylatlösung auf dem Wasserbad, Verdünnen mit Wasser und Ausziehen mit Petroläther erhält man das 5,7-Diäthyl-tocol selbst. Dieses bildet wie die Tocopherole bei Zimmertemperatur ein viskoses Öl, welches Silbernitratlösung beim Erwärmen stark reduziert.

Zur Kontrolle des Reinheitsgrades wurde das freie *d,l*-5,7-Diäthyl-tocol mit Gold(III)-chlorid potentiometrisch titriert¹⁾. Der Gold(III)-chloridverbrauch entsprach ca. 95 % der Theorie. Das Analysenergebnis stimmte mit dem theoretischen gut überein.

$C_{30}H_{52}O_2$ Ber. C 81,00 H 11,78 %
Gef. „ 80,76 „ 11,68 %

Dieses Präparat diente zur pharmakologischen Prüfung.

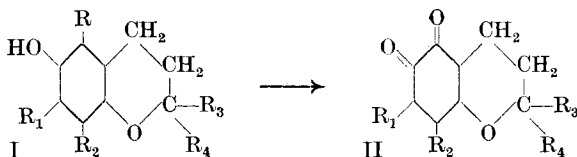
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

39. Das Verhalten der verschiedenen Tocopherole beim Farbstest mit Salpetersäure

von P. Karrer und H. Rentschler.

(13. III. 41.)

Bei der durchgreifenden Oxydation des α -Tocopherols und ähnlicher Oxychromane mit Silbernitrat oder mit Salpetersäure bilden sich rote Oxydationsprodukte, die von *Smith* und Mitarbeitern²⁾ als ortho-Chinone der allgemeinen Formel II erkannt worden sind.



Furter und *Meyer*³⁾ haben diese Reaktion zu einer Bestimmungsmethode für α -Tocopherol entwickelt, die aber auch die biologisch unwirksamen Oxydationsprodukte der Tocopherole umfasst.

Der Mechanismus dieses Oxydationsvorganges ist noch nicht völlig aufgeklärt.

Wir haben die Reaktion am α -Tocopherol und den 3 isomeren Dimethyl-tocolen, nämlich dem 5,8-Dimethyl-tocol, 5,7-Dimethyl-tocol und 7,8-Dimethyl-tocol kolorimetrisch verfolgt, um festzu-

¹⁾ Vgl. *Karrer* und *Keller*, *Helv.* **21**, 1164 (1938).

²⁾ *Am. Soc.* **61**, 2424 (1939).

³⁾ *Helv.* **22**, 240 (1939).

stellen, ob die bei diesen Verbindungen auftretenden Rotfärbungen gleich stark sind. Dies ist nicht der Fall. Wiederholte, gut reproduzierbare Versuche zeigten, dass unter Anwendung gleicher Mengen der vier Verbindungen und Salpetersäure als Oxydationsmittel α -Tocopherol und 7,8-Dimethyl-tocol Lösungen von ungefähr gleicher Farbintensität lieferten (bei 7,8-Dimethyl-tocol ist sie etwas stärker), während die Rotfärbungen bei der Oxydation des 5,8-Dimethyl-tocols und 5,7-Dimethyl-tocols beträchtlich geringer ausfallen. Die Farbintensität der roten Lösungen wurde im Leifo-Photometer durch Bestimmung ihres Extinktionsmoduls, der der Farbintensität proportional ist, gemessen.

Ausführung der Bestimmungen: 5 mg α -Tocopherol-allophanat bzw. 5 mg eines der genannten krystallisierten Dimethyl-tocol-allophanate wurden in einem Reagenzglas durch dreiviertelstündiges Erhitzen mit 1 cm³ n. alkoholischer Kalilauge verseift. Hierauf verdünnten wir die Lösung mit Wasser auf 5 cm³ und setzten 1 cm³ 65-proz. Salpetersäure hinzu, liessen genau 3 Minuten kochen und kühlten hierauf ab. Nachdem sich das durch Zugabe der Salpetersäure ausgeschiedene Kaliumnitrat gesetzt hatte, wurde die Messung des Extinktionsmoduls im Leifo-Photometer ausgeführt.

Die ermittelten Extinktionsmoduln waren folgende (Mittelwerte):

Substanz	Filter	Extinktionsmodul
α -Tocopherol	47	1,36
<i>d,l</i> -5,8-Dimethyl-tocol	47	0,90
<i>d,l</i> -5,7-Dimethyl-tocol	47	0,90
<i>d,l</i> -7,8-Dimethyl-tocol	47	1,42

Nach unseren früheren Arbeiten ist das natürliche β -Tocopherol die optisch aktive Form des 5,8-Dimethyl-tocols¹⁾ und *Emerson* und *Smith*²⁾ zeigten, dass im γ -Tocopherol sehr wahrscheinlich eine optisch aktive Form des 7,8-Dimethyl-tocols vorliegt. Die Farbintensitäten, die man bei der Oxydation dieser beiden natürlichen Tocopherole mit Salpetersäure erhält, bestätigen diese Annahmen. Der Farbttest, in genau gleicher Weise wie oben ausgeführt, ergab für natürliches β -Tocopherol und natürliches γ -Tocopherol rote Lösungen, deren Farbintensitäten folgenden Extinktionsmoduln entsprachen:

	Filter	Extinktionsmodul
β -Tocopherol	47	0,96
γ -Tocopherol	47	1,52

Es bestehen somit beträchtliche Differenzen zwischen diesen beiden natürlichen Tocopherolen und genügende Übereinstimmung

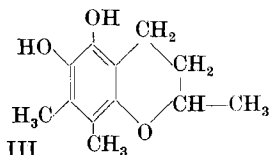
¹⁾ Helv. **22**, 260 (1939).

²⁾ Am. Soc. **62**, 1869 (1940).

zwischen β -Tocopherol und *d,l*-5,8-Dimethyl-tocol einerseits und γ -Tocopherol und *d,l*-7,8-Dimethyl-tocol andererseits.

Da der besprochene Farbstest für die 3 natürlichen Tocopherole verschieden stark ausfällt, ergeben sich beim Vorliegen von Mischungen unübersichtliche Verhältnisse, welche die Verwendbarkeit dieser Bestimmungsmethode weiter beschränken. So liefert, wie wir sahen, γ -Tocopherol, das nur ca. $\frac{1}{3}$ der biologischen Aktivität des α -Tocopherols besitzt, eine Farbreaktion, die wesentlich stärker als diejenige des α -Tocopherols ist.

Schliesslich beschreiben wir hier noch das Reduktionsprodukt des roten 2,7,8-Trimethyl-chroman-o-chinons-(5,6), das 2,7,8-Trimethyl-5,6-dioxychroman (Formel III), das man aus dem entsprechen-



den o-Chinon durch Reduktion mit Natriumdithionit in wässrig-alkoholischer Lösung leicht erhält. Nach dem Ausziehen mit Äther wird die Verbindung aus einem Gemisch von Äther und Petroläther umkrystallisiert. Farblose Nadeln, Smp. 141°. Mit Eisen(III)-chlorid grüne Farbreaktion wie andere Brenzcatechinderivate; wirkt stark reduzierend.

$C_{12}H_{16}O_3$	Ber. C 69,19	H 7,75%
	Gef. „ 68,84	„ 7,78%

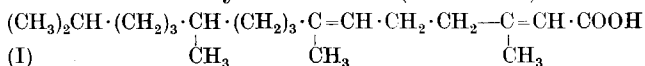
Zürich, Chemisches Institut der Universität.

40. $\Delta^{2,6}$ -Phytadiensäure nebst Beobachtungen über enzymatische Dehydrierbarkeit von Phytan-, Phyten- und Phytadiensäure

von P. Karrer und H. Koenig.

(13. III. 41.)

Für Phytansäure und Phytensäure sind vor einem Jahr neue Synthesen mitgeteilt worden¹⁾. In ähnlicher Weise haben wir die bisher unbekannte $\Delta^{2,6}$ -Phytadiensäure (Formel I)



dargestellt. Ausgangsmaterial dafür ist das ungesättigte Keton (II). Dieses unterwirft man der *Reformatsky*-Synthese mit Bromessigester und verkupferten Zink, die zum Oxyssäure-ester (III) führt. In diesem wird die Hydroxylgruppe durch Brom ersetzt und hierauf

¹⁾ P. Karrer, A. Epprecht und H. Koenig, Helv. **23**, 272 (1940).