

140. Zur Bestimmung von Vitamin B₁ im menschlichen Harn

von Walter Karrer.

(30. VIII. 37.)

Nachdem das Vitamin B₁ (Aneurin) durch Synthese leichter zugänglich geworden ist, können nun auch physiologische Untersuchungen mit diesem Vitamin auf breiterer Grundlage einsetzen. Für quantitative Versuche fehlte bisher eine einfache, zuverlässige Bestimmungsmethode. In Gemeinschaft mit *U. Kubli*¹⁾ habe ich kürzlich über eine wesentlich vereinfachte Modifikation der B₁-Bestimmungsmethode von *Jansen*²⁾ berichtet. Am Schluss der Arbeit wurde mitgeteilt, dass die neue Methode auf ihre Brauchbarkeit zur Bestimmung von Vitamin B₁ bei biologischen Untersuchungen geprüft wird. Inzwischen wurden nun solche Versuche ausgeführt und zwar vorerst beim Harn. Hier liegen die Verhältnisse insofern ungünstig, als dieser im U.V.-Licht fluoreszierende Substanzen enthält, die bei der B₁- bzw. Thiochrombestimmung störend wirken.

Die ersten diesbezüglichen Versuche habe ich am Harn B₁-belasteter Hunde ausgeführt. Dabei wurden unter gewissen Bedingungen Resultate erhalten, die gut mit denen der Parallelversuche nach der Bradycardie-Methode an der Ratte (elektrocardiographische Methode) übereinstimmten. Anschliessend bin ich dann zur B₁-Bestimmung im menschlichen Harn übergegangen. Bevor ich auf diese Versuche näher eingehe, möchte ich kurz diejenigen bisher erschienenen Arbeiten resumieren, die sich mit den Ausscheidungsverhältnissen von Vitamin B₁ im menschlichen Harn befassen:

N. van der Walle, *Biochem. J.* **16**, 713 (1922). Mittels Taubentest wird festgestellt, dass der menschliche Harn kleine Mengen B₁ enthält.

O. M. Helmer, Ref: *Ber. ges. Physiol.* **88**, 598 (1935). Durch den Rattenwachstumstest lässt sich im normalen menschlichen Harn sicher ein Gehalt an B₁ nachweisen.

L. J. Harris und *P. C. Leong*, *Lancet* **1936**, 886. Der Harn wird mit Fullererde behandelt, und das Adsorbat nach der elektrocardiographischen Methode geprüft. Dabei wird festgestellt, dass bei normal ernährten Erwachsenen täglich 30—90 γ Vitamin B₁ im Harn zur Ausscheidung gelangen. Werden diese Personen an mehreren aufeinanderfolgenden Tagen täglich mit B₁ belastet, so vermehrt sich die tägliche Ausscheidung und beträgt 5—8% der zugeführten B₁-Menge. Wird die Versuchsperson einige Tage auf B₁-freier Diät gehalten, so nimmt die B₁-Ausscheidung rasch ab. Führt man dann wieder grössere Mengen B₁ zu, so setzt die Ausscheidung nur verzögert, d. h. erst am 2. Tage ein. Das deutet darauf hin, dass bei B₁-freier Diät die B₁-Reserven des Körpers schnell auf-

¹⁾ *W. Karrer* und *U. Kubli*, *Helv.* **20**, 369 (1937).

²⁾ *B. C. P. Jansen*, *R.* **55**, 1046 (1936).

gebraucht werden. Wird auf eine Belastung mit 900 γ B₁ deutlich mehr B₁ im Harn ausgeschieden als vor der Belastung, so ist das ein Zeichen dafür, dass kein B₁-Mangel vorlag; tritt aber eine wesentlich vermehrte Ausscheidung nicht ein, so wird angenommen, dass das zugeführte B₁ zur Auffüllung der Reserven diene. Nach *Harris* und *Leong* ist ein Vitamin B₁-Mangel dann zu vermuten, wenn im Harn täglich weniger als ca. 30 γ B₁ ausgeschieden werden.

M. H. Roscoe, *Biochem. J.* **30**, 1053 (1936). Der konz. Harn wird an neuritischen Ratten geprüft. Unter normalen Bedingungen wird im menschlichen Harn kein B₁ gefunden; möglicherweise sind kleine Mengen darin enthalten. Bei Zulagen von 720 Einheiten B₁ täglich werden 167—333 Einheiten (= 23—46%) im Harn wiedergefunden.

O. M. Helmer, *J. Biol. Chem.* **114**, XLVIII (1936). Mit der Rattenwachstumsmethode wird festgestellt, dass im menschlichen Harn beträchtliche Mengen B₁ ausgeschieden werden.

H. G. K. Westenbrink und *J. Goudsmit*, *Ned. Tijdschr. voor Geneesk.* **81**, 2632 (1937); *R.* **56**, 803 (1837). Bestimmung nach der *Jansen*'schen Thiochrommethode. Aus dem verdünnten Harn werden Fullererde-adsorbate hergestellt und diese mit und ohne Oxydationsmittel eluiert. Die Differenz der beiden auftretenden Fluoreszenzen gibt den Thiochromwert. Normal ernährte Personen schieden pro Tag 70—150 γ Vitamin B₁ aus. Nach täglicher Belastung mit $3 \times 1000 \gamma$ B₁ wurden im 24-stündigen Harn 460—550 γ B₁ ausgeschieden.

Von dieser letzten Arbeit erhielt ich erst im Laufe der eigenen Untersuchung Kenntnis.

Um die Ausscheidungsverhältnisse bei grosser B₁-Zufuhr kennen zu lernen, habe ich mich selbst an 3 aufeinanderfolgenden Tagen mit je 20 mg, dann noch 3mal mit je 40 mg krystallisiertem Aneurin oral belastet.

Zur Abtrennung des Vitamin B₁ aus dem Harn wurden — analog dem Vorgehen von *Harris* und *Leong* — je 100 cm³ Harn mit 1 g Frankonit ausgerührt bzw. geschüttelt; das Filtrat wurde in manchen Fällen noch einmal mit 1 g Frankonit behandelt. Es ist jedoch zweckmässiger, von Anfang an für 100 cm³ Harn 2 g Frankonit zu verwenden. Von den Adsorbaten wurden dann 10 oder 50 mg unter gleichzeitiger Oxydation eluiert. Wie aus der Tabelle 1 ersichtlich ist, war die Menge des Oxydationsmittels von ausschlaggebender Bedeutung¹⁾. Es ist dabei zu berücksichtigen, dass die untersuchten Harne infolge warmen Wetters ziemlich konzentriert waren. Bei verdünnterem Harn werden vielleicht auch etwas geringere Kaliumferricyanidmengen genügen.

Im einzelnen gestaltet sich die Bestimmung folgendermassen:

100 cm³ Harn werden mit 1 cm³ Eisessig angesäuert (p_H etwa 4.0) und hierauf mit 2 g Frankonit (Spezial-Fullererde der *Pfirschingen Mineralwerke*, Kitzingen a. M.) 1 Stunde ausgerührt oder geschüttelt. Dann nutsch man ab, wäscht mit 5 cm³ destilliertem Wasser nach und trocknet das Fullererde-adsorbat im Vakuumexsikkator (eventl. auch

¹⁾ Hier möchte ich eine Berichtigung anfügen. In der früheren Arbeit, *Helv.* **20**, 369 (1937), sollte es in der 2. Tabelle auf S. 372 heissen: Kaliumferricyanid-Lösung 0,1% (statt 1%). Damit fällt dann auch die Differenz mit den Angaben von *Jansen*, der 1-proz. Lösung verwendete, dahin.

an der Luft). Man ermittelt das genaue Gewicht des Adsorbates und hebt dieses in einem Fläschchen auf.

Als Vergleichssubstanz dient reines Vitamin B₁-hydrochlorid oder dessen wässrige Lösung z. B. in Form von Benerva „Roche“. Man verdünnt 0,6 cm³ Benerva mit destilliertem Wasser auf 100 cm³, so dass 1 cm³ dieser verdünnten Lösung 12 γ Aneurin enthält¹⁾. 0,2 cm³ dieser Lösung (= 2,4 γ Aneurin) werden genau wie Helv. 20, 370 (1937) angegeben oxydiert und zur Darstellung der Typlösung verwendet.

Von dem auf seinen B₁-Gehalt zu prüfenden Fullererde-adsorbat wägt man dann 3 \times 50 mg (bei Harnen B₁-belasteter Personen 3 \times 10 mg) in 3 graduierte Messzylinder à 25 cm³ und fügt 1,0 bzw. 1,5 bzw. 0 cm³ 1-proz. Kaliumferricyanidlösung hinzu (bei Verwendung von 10 mg Adsorbat entsprechend weniger). Nach Zugabe von je 3 cm³ 15-proz. Natronlauge (bei dem Versuch ohne Kaliumferricyanid, den wir Blindversuch nennen wollen, 3 cm³ 10-proz. Natronlauge) schüttelt man gelinde, aber andauernd 2 Minuten, gibt dann sofort je 12 cm³ Isobutanol zu und schüttelt kräftig etwa 2 Minuten bei geschlossenem Messzylinder. Man lässt bei Zimmertemperatur stehen, bis klare Schichtentrennung erfolgt ist (in ca. 2 Stunden), pipettiert dann je etwa 10 cm³ der Isobutanolschicht heraus, filtriert und misst je 4 cm³ in ein Reagensglas.

Man hat nun also 4 Isobutanollösungen: 1. die Vergleichs- oder Typlösung, 2. und 3. die auf B₁ zu prüfenden Lösungen und 4. die Lösung des sogenannten Blindversuches. Von den Lösungen 2 und 3 verwendet man zur weiteren Bestimmung nur diejenige, die unter der U. V.-Lampe eine stärkere Thiochromfluoreszenz zeigt. Nun vergleicht man diese Fluoreszenz mit derjenigen der Typlösung, indem man die zwei Reagensgläser schief nebeneinander stellt und die Lösungen bei auffallendem U. V.-Licht von oben beobachtet.

Ist die Typlösung schwächer, was bei Harnen, die besonders reich an B₁ sind, möglich ist, dann verdünnt man die zu prüfende Lösung mit Isobutanol, das man aus einer Bürette zufließen lässt, bis Fluoreszenzidentität (bei gleicher Schichthöhe) erreicht ist. Ist umgekehrt die Typlösung stärker, was bei normalen Harnen stets der Fall ist, so wird die Typlösung (eventuell nur 1 cm³ davon) verdünnt, und zwar — zwecks Korrektur der Eigenfluoreszenz des Harns — zum Teil mit der hell fluoreszierenden Isobutanollösung vom Blindversuch, zum Teil mit reinem Isobutanol. Bei einiger Übung wird man leicht herausfinden, in welchem Verhältnis die beiden Verdünnungsflüssigkeiten zugesetzt werden müssen.

Ist Fluoreszenzgleichheit erreicht, so erfolgt die Berechnung, die recht einfach ist, da 1 cm³ der unverdünnten Typlösung 0,2 γ Aneurin entspricht.

Es wurde hier absichtlich und im Gegensatz zur früheren Mitteilung die B₁-Menge in γ ausgedrückt und nicht in I. E., da gerade in letzter Zeit für das kristallisierte Vitamin B₁ der Gehalt an I. E. recht verschieden angegeben wird. Bei thiochromarmen, aber trotzdem stark fluoreszierenden Isobutanolauszügen wird der Vergleich mit der Typlösung nur dann mit einiger Sicherheit möglich, wenn letztere statt mit reinem Butylalkohol wenigstens zum Teil mit solchem Butylalkohol verdünnt wird, der zum Ausschütteln des Eluates von nicht oxydiertem Harnadsorbat verwendet worden ist. Bei sehr wenig Vitamin B₁ enthaltenden Adsorbaten setzt man also direkt von Anfang an einen sogenannten blinden Elutionsversuch ohne Oxydationsmittel an und benutzt dann zum Teil die butylalkoholische Lösung dieses Versuches zum Verdünnen der Typlösungen (wie oben angegeben).

Die Resultate meiner Untersuchung sind aus den Tabellen ersichtlich. Einige der Fullererde-adsorbate wurden nachträglich auch noch nach der elektrokardiographischen Methode ausgewertet (siehe Tabelle 1 und 2). Bis auf einen Wert (XIa) stimmten die Resultate sehr gut mit den fluorometrisch ermittelten überein.

¹⁾ 1 cm³ Benerva „Roche“ enthält 2 mg kristallisiertes Vitamin B₁-hydrochlorid.

Tabelle 1.

Versuche bei oraler Vitamin B₁-Belastung.

1. Harn, 8 Stunden nach Belastung						
	1. Adsorbat			2. Adsorbat		
	mg Adsorbat	cm ³ 1-proz. K ₃ [Fe(CN) ₆]	γ B ₁ /g Adsorbat	mg Adsorbat	cm ³ 1-proz. K ₃ [Fe(CN) ₆]	γ B ₁ /g Adsorbat
6. 6. 1937 20 mg Aneurin	I			Ia		
	10	0,1	125	50	1,0	60
	10	0,2	250	50	1,0	60
	10	0,3	280			
	10	0,4	250			
7. 6. 1937 20 mg Aneurin	III			IIIa		
	10	0,1	170	50	0,1	—
	10	0,2	250	50	1,0	22
	10	0,3	280	50	1,0	27
	10	0,4	280			
8. 6. 1937 20 mg Aneurin	V			Va		
	10	0,2	250	50	0,1	—
	10	0,3	300	50	0,2	20
	10	0,4	300	50	0,4	20
	nach electrocard. Meth.		312	50	1,0	25
				nach electrocard. Meth.		50
5 Tage Pause						
13. 6. 1937 40 mg Aneurin	VII			VIIa		
	10	0,2	210	50	0,2	—
	10	0,3	220	50	0,4	Spur
	10	0,4	200	50	1,0	11
	10	1,0	180	50	1,5	10
				nach electrocard. Meth.		12
14. 6. 1937 40 mg Aneurin	IX			IXa		
	10	0,3	325	50	0,3	27
	10	0,4	325	50	0,5	30
	10	0,5	312	50	1,0	60
	10	1,0	205	50	1,5	60
15. 6. 1937 40 mg Aneurin	XI			XIa		
	10	0,3	375	50	0,3	50
	10	0,4	375	50	0,5	70
	10	1,0	275	50	1,0	75
				50	1,5	70
				nach electrocard. Meth.		50
7 Tage Pause						

Tabelle 1 (Fortsetzung).
 Versuche bei oraler Vitamin B₁-Belastung.

	2. Harn nach weit. 9 Std.			3. Harn nach weit. 15 Std.		
	mg Adsorbat	cm ³ 1-proz. K ₃ [Fe(CH) ₆]	γ B ₁ /g Adsorbat	mg Adsorbat	cm ³ 1-proz. K ₃ [Fe(CN) ₆]	γ B ₁ /g Adsorbat
6. 6. 1937 20 mg Aneurin	II 50	1,5	35			
7. 6. 1937 20 mg Aneurin	IV 50 50	0,4 1,5	— 32			
8. 6. 1937 20 mg Aneurin	VI 50 50 nach elektrocard. Meth. 32	0,4 1,5	— 35			
5 Tage Pause						
13. 6. 1937 40 mg Aneurin	VIII 50 50 50 50 50 nach elektrocard. Meth. 25	0,3 0,6 1,0 1,5 2,0	— 15 27 32 30			
14. 6. 1937 40 mg Aneurin	X 50 50 50 50 50 nach elektrocard. Meth. 40	0,3 0,6 1,0 1,5 2,0	— 22 30 42 40			
15. 6. 1937 40 mg Aneurin	XII 50 50 50 50 50 nach elektrocard. Meth. 47	0,2 0,5 1,0 1,5 2,0	— 15 35 50 40	XIII u. XIV 50 50 50 nach elektrocard. Meth. 24	1,0 1,5 2,0	21 27 22
7 Tage Pause						

Tabelle 2.
Versuche ohne Belastung.

	1. Adsorbat			2. Adsorbat		
	mg Adsorbat	cm ³ 1-proz. K ₃ [Fe(CN) ₆]	γ B ₁ /g Adsorbat	mg Adsorbat	cm ³ 1-proz. K ₃ [Fe(CN) ₆]	γ B ₁ /g Adsorbat
22. 6. 1937	XV			XVa		
	50	1,0	7,5	50	0,2	—
23. 6. 1937	50	1,5	7,5	50	1,0	3,0
	XVI			XVIa		
	50	1,5	8,2	50	1,0	4,5
	50	1,5	8,0	50	1,0	5,5
	nach electrocard. Meth.					8,7
24. 6. 1937	XVII			XVIIa		
	50	1,5	10	50	1,0	2,5
24./25. 6. (Gesamtharn von 24 Std.)	XVIII			XVIIIa		
	50	1,5	6	50	1,0	3,4
	50	1,5	6,2	50	1,0	3,7
	nach electrocard. Meth.					6,2

Bei normaler Ernährung fand ich an 4 verschiedenen Tagen pro 100 cm³ Harn 10,7—14 γ Vitamin B₁ (siehe Tabelle 3 XV bis XVIIIa). Die Menge des Harns war an diesen Tagen ziemlich genau gleich (ca. 800 cm³). In einem während 24 Stunden ausgeschiedenen Gesamtharn (XVIII und XVIIIa) wurden 97 γ B₁ festgestellt. *Harris* und *Leong* geben 30—90 γ, *Westenbrink* und *Goudsmit* 70—150 γ an.

Bei 3maliger oraler Belastung mit je 20 mg Aneurin an 3 aufeinanderfolgenden Tagen stieg die B₁-Ausscheidung wie folgt an:

	im Harn der ersten 8 Stunden	im Harn der folgenden 9 Stunden	total innert 17 Stunden
1.	684 γ B ₁	95 γ	779 γ = 3,9%
2.	880	90	970 = 4,8%
3.	943	117	1060 = 5,3%

Nach 5-tägiger Pause nahm ich an weiteren 3 aufeinanderfolgenden Tagen nochmals je 40 mg Aneurin ein. Die Ausscheidung im Harn zeigte nun folgendes Bild:

	im Harn der ersten 8 Stunden	im Harn der folgenden 9 Stunden	total innert 17 Stunden
1.	850 γ B ₁	90 γ	940 γ = 2,4%
2.	1092	140	1232 = 3,1%
3.	1340	155	1495 = 3,7%

Tabelle 3.

Zusammenfassung der Tabellen 1 und 2 und Umrechnung der gefundenen B₁-Werte in I. Einh. unter Annahme 1 γ Aneurin = 0,4 I. E. Es ist zu berücksichtigen, dass 1 g Adsorbat meistens nicht genau 100 cm³ Harn entspricht, sondern von diesem Wert etwas nach oben oder unten abweicht.

	Harnmenge in cm ³	B ₁ gef. in 100 cm ³ Harn	
		γ	I. E.
I	184	305	122
Ia	—	67	27
II	239	40	16
III	291	275	110
IIIa	—	27	11
IV	277	32	13
V	256	315	126
Va	—	52	21
VI	292	40	16
VII	376	215	86
VIIa	—	11	4,5
VIII	228	40	16
IX	268	350	140
IXa	—	57	23
X	296	47	19
XI	281	402	161
XIa	—	75	30
XII	270	57	23
XIII + XIV	600	30	12
XV	270	7,7	3,1
XVa	—	3	1,2
XVI	250	8	3,2
XVIa	—	5	2
XVII	310	11	4,3
XVIIa	—	3	1,2
XVIII	780	8	3,3
XVIIIa	—	4,5	1,8

Nach der letzten Belastung wurde die Ausscheidung weitere 15 Stunden (17.—32. Stunde nach Belastung) verfolgt. Während dieser Zeit wurden im Harn noch etwa 200 γ B₁ ausgeschieden. Dieser Wert, der über dem normalen Ausscheidungswert liegt, zeigt, dass eine, allerdings geringe, Retention von Vitamin B₁ im Körper stattfindet. Dasselbe ersieht man übrigens auch aus der steigenden Ausscheidung bei mehrmaliger Belastung. Als 5 Tage nach dem zweiten Belastungsversuch mit 3 \times 40 mg Aneurin die B₁-Ausscheidung im Harn wieder untersucht wurde, war diese normal, d. h. ca. 100 γ pro Tag. Im übrigen zeigen diese Versuche, dass nur ein sehr geringer Teil des oral zugeführten B₁ im Harn unversehrt zur Ausscheidung gelangt, und zwar ist die Ausscheidung prozentual umso geringer, je höher die Belastung ist.

Was mit der Hauptmenge des dem menschlichen Organismus zugeführten B_1 geschieht, ist noch nicht sicher bekannt. Nach *Harris* und *Leong*¹⁾ dürfte das meiste B_1 in den Geweben zerstört werden. *Leong*²⁾ fand dagegen bei Ausscheidungsversuchen an der Ratte, dass bei Vitamin B_1 -Gaben unter 200 Einh. täglich die Ausscheidung zur Hauptsache im Harn erfolgte (bis 45%); bei höheren B_1 -Gaben stieg dagegen die Ausscheidung in den Faeces sehr stark an und erreichte Werte bis 80%. Nach unseren am Hund ausgeführten Versuchen wurden bei oraler Gabe von 2,25 mg Aneurin/kg 7—8% der zugeführten Vitamin B_1 -Menge im Harn ausgeschieden, bei subkutaner Injektion von 1 mg Aneurin/kg dagegen etwa 40%.

Um zu prüfen, ob das eingenommene Vitamin B_1 von den Verdauungsfermenten zerstört wird, habe ich B_1 einer 3-stündigen Einwirkung von Pepsin und Pankreatin bei p_H 2,2 bzw. 8,0 unterworfen (bei 40—45°). Im ersten Falle blieb das B_1 vollständig intakt, während im zweiten Falle eine geringe Abnahme (5—10%) des B_1 -Gehaltes festzustellen war, die aber — wie ein Parallelversuch bewies — nicht der Pankreatinwirkung zuzuschreiben ist, sondern der alkalischen Reaktion der Versuchslösung.

Anhang.

Die hier für den Harn beschriebene Vitamin B_1 - bzw. Thiochrombestimmungsmethode wurde in letzter Zeit auch bei der Untersuchung von Liquor cerebrospinalis und Blut angewandt.

Liquor cerebrospinalis. Unter normalen Bedingungen wurde im menschlichen Liquor kein Vitamin B_1 gefunden. Wurde dann einem solchen Liquor eine Spur Aneurin zugesetzt, so konnte dieses quantitativ nachgewiesen werden, ein Zeichen dafür, dass die Bestimmungsmethode für den Nachweis von B_1 im Liquor wohl geeignet wäre. Auch nach subkutaner Belastung eines Hundes mit 3 mg B_1 /kg wurde nach 1 ½—6 ½ Stunden im Liquor kein B_1 gefunden.

Blut. Bei Versuchen am Kaninchen konnte nach subkutaner Injektion von 4 mg Vitamin B_1 /kg die Anwesenheit von Vitamin B_1 im Blutplasma leicht festgestellt werden. Der Nachweis gelang durch direkte Oxydation von 0,5 cm³ Plasma mit 0,1 cm³ 1-proz. Kaliumferricyanidlösung oder über das Fullererde-adsorbat (z. B. 1 g Frankonit auf 20 cm³ Plasma, das mit Wasser verdünnt und schwach angesäuert wurde; zur Oxydation gelangten dann 50 mg Adsorbat). Die Versuche am Blut werden weitergeführt.

Fassen wir die Resultate der vorliegenden Untersuchung zusammen, so ergibt sich:

1. Zur Bestimmung des Vitamin B_1 im Harn wird das Vitamin B_1 an Frankonit adsorbiert und das Adsorbat dem fluorometrischen Thiochromtest nach *W. Karrer* und *U. Kubli* unterworfen. Unter genügender Berücksichtigung der Eigenfluoreszenz des Harns können noch Mengen von 3—5 γ B_1 pro 100 cm³ Harn mit genügender Sicherheit quantitativ erfasst werden.

¹⁾ *L. J. Harris* und *P. C. Leong*, *Lancet* 1936, 886.

²⁾ *P. C. Leong*, *Biochem. J.* 31, 373 (1937).

2. In einem bestimmten Falle wurden bei normaler Ernährung 97 γ Vitamin B₁ im 24-stündigen Harn ausgeschieden.
3. Bei oraler Belastung mit grossen Mengen Vitamin B₁ (3 \times 20 und 3 \times 40 mg) wurden nur etwa 3—5% im Harn ausgeschieden; je grösser die Belastung, desto geringer war die prozentuale Ausscheidung.
4. Eine leichte vorübergehende Retention von Vitamin B₁ im Körper wurde festgestellt.
5. Verdauungsfermente zerstören Vitamin B₁ nicht.

Basel, Wissenschaftliche Laboratorien der
F. Hoffmann-La Roche & Co., Aktiengesellschaft.

141. Polyterpene und Polyterpenoide CXV¹).

Synthese des 1,8-Dimethyl-picens und des 1,8-Dimethyl-2-methoxy-picens und ihre Identifizierung mit Dehydrierungsprodukten pentacyclischer Triterpene

von L. Ruzicka und K. Hofmann.

(31. VIII. 37.)

Von dem bei der Dehydrierung pentacyclischer Triterpene²) mit Selen oder Palladium entstehenden homologen Picen vom Smp. 305—306° sind in unserem Laboratorium verschiedene Präparate wiederholt analysiert worden. Der Mittelwert von bei 8 verschiedenen Präparaten ausgeführten 16 Analysen sowie die für die Formeln C₂₅H₂₀ (Trimethyl-picen) und C₂₄H₁₈ (Dimethyl-picen) berechneten Werte sind unten in einer kleinen Tabelle zusammengestellt. Die von uns zum reinen³) homologen Picen vom Smp. 305—306° dehydrierten Triterpene waren: Hederagenin, Oleanol-säure, Siaresinolsäure, Sumaresinolsäure und Gypsogenin. Wir geben weiter den Mittelwert von 3 Analysen des bei der Dehydrierung von Chinovasäure⁴) entstandenen Präparats an und schliesslich den Mittelwert von 4 Analysen der beiden aus Ursolsäure⁵) und Friedelinol⁶) erhaltenen Präparate.

¹) Die in *Helv.* **20**, 791 (1937) erschienene Mitteilung wurde aus Versehen mit „CXII“ statt „CXIII“ numeriert; daher muss die von S. 804 als „CXIV“ (statt „CXIII“) bezeichnet werden.

²) *Helv.* **15**, 445, 1496 (1933); **17**, 450 (1935).

³) Ausgehend von Amyrin war die Reindarstellung noch nicht gelungen; vgl. *Helv.* **20**, 798 (1937) sowie eine spätere Mitteilung.

⁴) *H. Wieland, A. Hartmann und H. Dietrich, A.* **522**, 191 (1936).

⁵) *N. L. Drake und H. M. Duvall, Am. Soc.* **58**, 1687 (1936).

⁶) *N. L. Drake und W. T. Haskins, Am. Soc.* **58**, 1684 (1936).