

174. Bestandteile von Pflanzenkeimlingen II.  
Neo-tocopherol, ein Bestandteil des Weizenkeimlingöls sowie  
andere Bestandteile des Öls

von P. Karrer, H. Salomon und H. Fritzsche.

(13. X. 37.)

Aus dem Unverseifbaren des Weizenkeimlingsöls haben wir kürzlich<sup>1)</sup> verschiedene neue sterinähnliche Verbindungen isoliert:  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tritisterin, die beide die Summenformel  $C_{30}H_{50}O$  besitzen, sowie eine Substanz vom Smp. 162—163°.  $\alpha$ -Tritisterin wurde inzwischen von G. Schwab in unserem Institut im Unverseifbaren des Öls von Reiskeimlingen gefunden, wo es in noch grösserer Menge als im Weizenkeimlingsöl vorhanden ist.

Die erste Untersuchung des  $\alpha$ -Tritisterins durch Schwab zeigte, dass es sich um einen sekundären Alkohol handelt; die Verbindung konnte durch Chromsäure und durch Aluminium-isobutylat zum Keton  $C_{30}H_{48}O$  oxydiert werden; Smp. 103°; farblose, flache Nadeln. Smp. des Oxims 184°.

Bei der katalytischen Reduktion des  $\alpha$ -Tritisterins mit Platin-oxyd und Wasserstoff bei Atmosphärendruck wird 1 Mol  $H_2$  addiert. Dihydro- $\alpha$ -tritisterin krystallisiert gut und schmilzt bei 131°.

$C_{30}H_{52}O$	Ber. C 84,03	H 12,23%
	Gef. „ 83,87	„ 12,40%

In Chloroform nimmt  $\alpha$ -Tritisterin 1 Mol Brom auf. Das zweimal umkrystallisierte Dibrom-tritisterin zeigt mit Tetranitromethan Gelbfärbung, so dass im Tritisterin möglicherweise noch eine zweite, schwer reagierende Doppelbindung vorkommt.

Ein anderer neuer Bestandteil des Weizenkeimlingsöls ist ein aliphatischer, ungesättigter Alkohol, dessen Allophanat gut krystallisiert und bei 74° schmilzt. Wir nennen ihn Triticol<sup>2)</sup>. Vielleicht ist die Verbindung mit einer von Todd, Bergel, Waldmann und Work<sup>3)</sup> in Reiskeimlingsöl gefundenen identisch, für die der Schmelzpunkt 70° angegeben wird. Triticol-allophanat besitzt die Bruttoformel  $C_{22}H_{42}O_3N_2$  oder  $C_{21}H_{40}O_3N_2$ , der Alkohol somit die Zusammensetzung  $C_{20}H_{39}OH$ , eventuell  $C_{19}H_{37}OH$ , und dürfte ein einfach ungesättigter aliphatischer Alkohol sein.

$C_{22}H_{42}O_3N_2$	Ber. C 69,05	H 11,06%
$C_{21}H_{40}O_3N_2$	Ber. „ 68,42	„ 10,9 %
	Gef. „ 68,93	„ 11,27%

<sup>1)</sup> Helv. 20, 424 (1937).

<sup>2)</sup> Die Verbindung hat der eine von uns erstmals in einem Rapport vom Mai d. J. für den Selbstversuch Congress in Bruxelles (1937) erwähnt.

<sup>3)</sup> Nature 140, 361 (1937).

Die Bestimmung der an Kohlenstoff gebundenen Methylgruppen führte zu einem zwischen 3 und 4  $C \cdot CH_3$ -Gruppen liegenden Wert. (Gef. 23,9%, berechnet für Triticol-allophanat mit 3  $C \cdot CH_3$ -Gruppen 21,2%, für 4  $C \cdot CH_3$  28,2%).

Nach Eigenschaften und Analysendaten scheint Triticol mit Phytol isomer oder nahe verwandt zu sein. Diese Frage bildet den Gegenstand weiterer Untersuchung.

Triticol besitzt keine Vitamin-E-Wirkung.

Eine noch interessantere Verbindung ist eine mit  $\beta$ -Tocopherol und  $\gamma$ -Tocopherol von *Evans* und *Emerson*<sup>1)</sup> verwandte Substanz, die ein wundervoll krystallisiertes Allophanat bildet (Fig. 1), das bei 143—144° schmilzt. Wir nennen sie Neo-tocopherol. Von den unter dem Namen  $\beta$ -Tocopherol- und  $\gamma$ -Tocopherol-allophanat von *Evans* beschriebenen Substanzen unterscheidet sich Neo-tocopherol-allophanat durch den höheren Schmelzpunkt. ( $\beta$ -Tocopherol-allophanat Smp. 137°,  $\gamma$ -Tocopherol-allophanat Smp. 135°, Neo-tocopherol-allophanat Smp. 143—144°). Ausserdem haben wir Krystallisate isoliert, die bei 136—137° schmelzen und wahrscheinlich dem von *Evans* kurz erwähnten  $\gamma$ -Tocopherol-allophanat entsprechen. Die naheliegende Vermutung,  $\beta$ -Tocopherol-allophanat und  $\gamma$ -Tocopherol-allophanat könnten unreinere Formen des Neo-tocopherol-allophanats sein, halten wir für möglich, aber noch nicht für bewiesen.

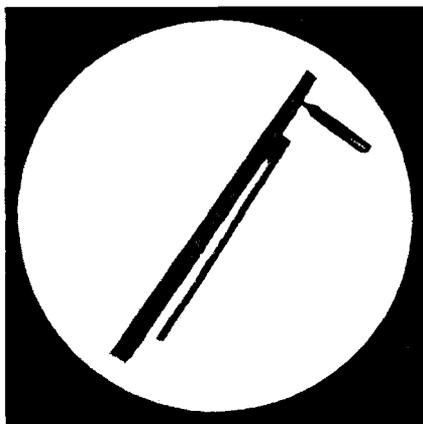


Fig. 1.  
Neo-tocopherol-allophanat.

Neo-tocopherol ist im Unverseifbaren des Weizenkeimlingsöls in verhältnismässig grossen Mengen vorhanden, so dass wir mehrere

<sup>1)</sup> J. biol. Chem. 113, 319 (1936); Am. Soc. 59, 1008 (1937).

Gramm der Verbindung isolieren konnten. Die Isolierung wurde durch eine Vor-Fraktionierung des Weizenkeimlingsöls ermöglicht.

Neo-tocopherol hat die Zusammensetzung  $C_{29}H_{50}O_2$  oder eventuell  $C_{28}H_{48}O_2$ . Die Analysen des Allophanats ergaben

$C_{31}H_{52}O_4N_2$	Ber. C 72,03	H 10,15%
$C_{30}H_{50}O_4N_2$	Ber. „ 71,65	„ 10,03%
	Gef. „ 71,87; 71,98	„ 10,09; 10,20%

$[\alpha]_{537}^{18}$  in Chloroform + 6,7° ( $\pm 1^\circ$ ).

Das durch Verseifung des krystallisierten Allophanats gewonnene freie Neo-tocopherol liegt bisher als Öl vor. Es reduziert Silbernitratlösung beim Kochen stark. Die Zerewitinoff-Reaktion zeigt 1 aktives H-Atom an (1 OH).

Bei der katalytischen Hydrierung des Neo-tocopherols und Neo-tocopherol-allophanats mit Platinoxid und Wasserstoff unter Atmosphärendruck wurde kein Wasserstoff aufgenommen<sup>1)</sup>. Da sich die Verbindung in Tetrannitromethan aber mit intensiv braungelber Farbe löst, muss sie doch Doppelbindungen enthalten. Dies wird auch bestätigt durch die Absorptionsspektren des Neo-tocopherols und seines Allophanats, die in Figur 2 und 3 abgebildet sind. Ein

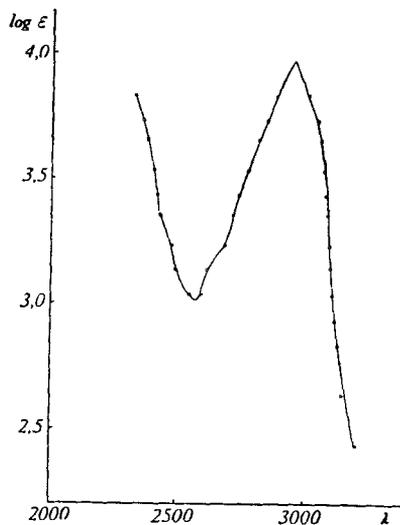


Fig. 2.  
Neo-tocopherol (in Hexan)  
11,0 mg in 50 cm<sup>3</sup>.

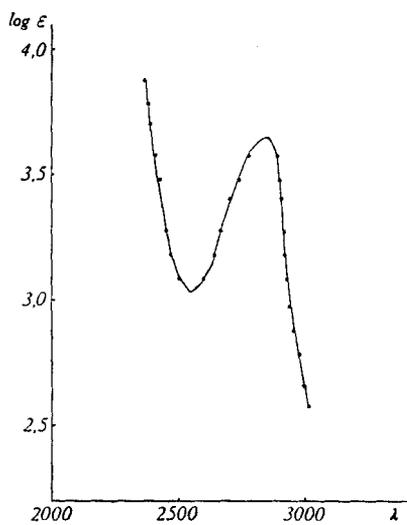


Fig. 3.  
Neo-tocopherol-allophanat (in Hexan)  
9,95 mg in 50 cm<sup>3</sup>.

Absorptionsmaximum der freien Verbindung liegt bei 295 m $\mu$ , ein Minimum bei 257 m $\mu$ ; beim Allophanat findet man das Maximum bei 285 m $\mu$ , das Minimum bei 255 m $\mu$ . Die Lage der langwelligsten Absorptionsbande beweist die Anwesenheit mehrerer Doppelbin-

<sup>1)</sup> Reduktionsversuche unter Druck sind in Bearbeitung.

dungen. Weiterhin kann aus dem Vergleich der Absorptionsspektren des Neo-tocopherols und seines Allophanats geschlossen werden, dass das chromophore System des Allophanats mit demjenigen der freien Verbindung identisch ist, d. h. dass beim Übergang in das Allophanat (also bei der Veresterung) keine Enolisierung einer Carbonylgruppe erfolgt.

Die Absorptionsspektren der sogenannten  $\beta$ - und  $\gamma$ -Tocopherole stimmen innerhalb der Versuchsfehler mit denjenigen des Neo-tocopherols sowohl nach Lage wie Höhe des Maximums und Minimums überein. Auch die Absorptionsspektren des  $\alpha$ -Tocopherols und dessen Allophanat sind denjenigen des Neo-tocopherols und Neo-tocopherol-allophanats sehr ähnlich.

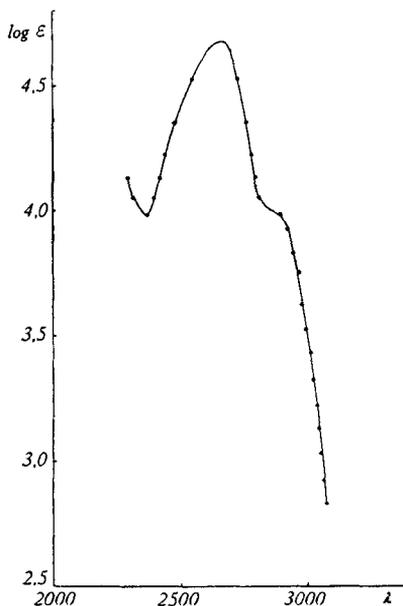


Fig. 4.

Durohydrochinon in Alkohol,  $c = 4,45$  mg in  $50$  cm<sup>3</sup>.

Die bei unserem Neo-tocopherol nachgewiesene Absorptionsbande scheint mit derjenigen übereinzustimmen, die *Drummond, Singer* und *Macwalter*<sup>1)</sup> schon vor 2 Jahren an unreinen Vitamin-E-Konzentraten aus Weizenkeimlingsöl fanden; die genannten Forscher geben ein Absorptionsmaximum bei  $294$  m $\mu$  und ein Minimum bei  $267$  m $\mu$  an. In diesem Zusammenhang interessiert es weiterhin, dass *Drummond* und Mitarbeiter jene unreinen Konzentrate katalytisch reduzierten und dabei wohl eine Wasserstoffaufnahme, aber

<sup>1)</sup> Bioch. J. **29**, 456 (1935).

kein Verschwinden der erwähnten Absorptionsbande und keine Abnahme der Vitamin-E-Wirkung beobachten konnten. Wie wir oben erwähnten, gelang uns die Hydrierung des Neo-tocopherols mit Platin-oxyd und Wasserstoff unter Atmosphärendruck nicht, woraus sich jene Beobachtungen der englischen Autoren zwanglos erklären.

Da von *Fernholz*<sup>1)</sup> Durohydrochinon kürzlich mit  $\alpha$ -Tocopherol in Zusammenhang gebracht worden ist, haben wir auch das Absorptionsspektrum dieser Verbindung gemessen. Es weicht von demjenigen des Neo-tocopherols wesentlich ab (Maximum 267 m $\mu$ , Minimum 237 m $\mu$ ) (vgl. Fig. 4). Irgendwelche Schlussfolgerungen daraus zu ziehen, schiene uns indessen verfrüht.

Weiterhin haben wir festgestellt, dass mehrere Kohlenstoffmethylgruppen in der Neo-tocopherolmolekel vorhanden sind

$C_{31}H_{52}O_4N_2$	Ber. für 5 C·CH <sub>3</sub> -Gruppen	26,1%
(Neo-tocopherol-	„ „ 6 C·CH <sub>3</sub> -	31,4%
alphanat)	Gef.	27,6%

Vergleichsweise wurden auch C·CH<sub>3</sub>-Bestimmungen im Cholesterin und Durohydrochinon ausgeführt; ersteres gab nur 21% C·CH<sub>3</sub> (berechnet 27,9%), letzteres 60,8% (berechnet 65,0%).

Chemisches Institut der Universität Zürich.

---

<sup>1)</sup> Am. Soc. 59, 1154 (1937).