

74. Potentiometrische Titration von Weizenkeimlingsölen

von P. Karrer und H. Keller.

(21. III. 39.)

Im Laufe der letzten Zeit haben wir eine grössere Zahl von Weizenkeimlingsölen und anderen Ölen mit der Gold(III)-chloridmethode¹⁾ potentiometrisch auf ihren Tocopherolgehalt untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass der Tocopherolgehalt in den verschiedenen Ölen sehr ungleich ist. Manche Weizen- und Maiskeimlingsöle enthielten nur $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{5}$ jener Tocopherolmengen, die früher²⁾ an je einem Sommeröl der beiden Arten festgestellt worden sind.

Zur Kontrolle der potentiometrischen Tocopherolbestimmungen ist es zweckmässig, sowohl das unverseifte Öl wie auch den unverseifbaren Rückstand des Öles zu titrieren. Verwendet man für die potentiometrische Titration das unverseifte Öl, so muss der alkoholischen Titrierflüssigkeit zwecks in Lösung Halten des Öles etwas Benzol zugefügt werden. Bei einer Einwage von 2—3 g Öl nimmt man dieses in 50 bis 80 cm³ Benzol auf und giesst diese Lösung in 250—350 cm³ Alkohol. Da bei Benzolzusatz nicht in 80-proz. Alkohol titriert werden kann, wurde in diesem Fall auf eine Zugabe von Wasser zum Alkohol verzichtet. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit der benzolisch-alkoholischen Lösung fügt man dann etwas Lithiumchlorid hinzu, wodurch man die nötige Empfindlichkeit wieder herstellt.

Als Beispiele geben wir die Titrationsresultate zweier Weizenkeimlingsöle, und zwar für die unverseiften Öle wie für die unverseifbaren Rückstände der beiden Öle.

Öl A. Tocopherolgehalt im unverseiften Öl 0,103% (Gewichtsprozent). Tocopherolgehalt im unverseifbaren, von Sterinen weitgehend befreiten Rückstand 8,8% (Gewichtsprozent). Der unverseifbare, von Sterinen weitgehend befreite Anteil des Öles betrug 1,1% des Gesamtöls. Unter Zugrundelegung des Titrationsergebnisses am unverseiften Öl berechnet sich daher für das Unverseifbare ein Tocopherolgehalt von 9,3%, ein Wert, der mit dem gefundenen recht gut übereinstimmt.

Öl N. 70 g Öl lieferten 0,893 g von Sterinen weitgehend befreiten, unverseifbaren Rückstand. In diesem Unverseifbaren wurden in zwei Bestimmungen 16,4% bzw. 15,92% Tocopherole ermittelt. Auf das unverseifte Öl umgerechnet ergibt sich für dieses ein Tocopherolgehalt von 2,0⁰/₁₀₀.

Am unverseiften Öl wurden in zwei direkten potentiometrischen Titrationen 2,6⁰/₁₀₀ Tocopherol gefunden. Die kleine Differenz zwischen den am unverseiften Öl und am Verseifungsrückstand bestimmten Werten dürfte damit zusammenhängen, dass bei der Verseifung gewisse Tocopherolverluste eintreten.

¹⁾ P. Karrer und H. Keller, Helv. **21**, 939, 1161 (1938); **22**, 253 (1939).

²⁾ Helv. **21**, 1161 (1938).

Öl N wurde im biologischen Laboratorium der *F. Hoffmann-La Roche & Co.* auf Vitamin-E-Wirkung im Rattenversuch geprüft und noch in der einmaligen Dosis von 0,5 g zu 80—100% aktiv befunden. Diese Ölmenge enthält nach der potentiometrischen Tocopherolbestimmung ca. 1,3 mg Tocopherole. Da die kleinste, ebenfalls zu 80—100% wirksame Dosis von isoliertem α -Tocopherol bei ca. 3 mg liegt, scheint die Wirksamkeit des im natürlichen Weizenkeimlingsöl gelösten Tocopherols etwas erhöht. Man wird dies vielleicht auf eine Schutzwirkung des Öls gegenüber dem Tocopherol zurückzuführen haben, ähnlich wie auch durch Acetylierung des Tocopherols ein Schutz der Substanz gegen Oxydation erzielt wird; im acetylierten α -Tocopherol ist die Wirksamkeit dementsprechend auf ca. das Dreifache erhöht.

Das oben erwähnte Öl hatte in der Dosis von 1 cm³ zu 75%, in der Dosis von 3 cm³ zu 100% Vitamin-E-Wirksamkeit. Der aus dem Öl gewonnene unverseifbare Rückstand (8,8%) erwies sich in Dosen von 15 mg zu 100% wirksam. Dieser Befund steht mit den potentiometrischen Tocopherol-Bestimmungen ebenfalls im Einklang, indem 1 cm³ des Öls A, entsprechend 1 mg Tocopherole, zu 75% abortiv wirkte, während 15 mg des Verseifungsrückstandes, entsprechend 1,3 mg Tocopherolen, zu 100% wirksam waren.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

75. Über Bestandteile der Nebennieren-rinde und verwandte Stoffe.

(23. Mitteilung¹⁾).

Partialsynthese der Substanz J

von M. Sutter, C. Meystre und T. Reichstein.

(29. III. 39.)

Vor einiger Zeit beschrieben *Butenandt* und Mitarbeiter²⁾ die Überführung von Äthyl-testosteron in ein Pregnen-(4)-diol-(17,20)-on-(3). Wir führten eine analoge Reaktionsfolge ausgehend vom Allo-pregnan-diol-(3 β , 17 α)-3-monoacetat (I) durch³⁾, um zu sehen, ob auf diesem Wege eine der beiden früher aus Nebennieren isolierten Substanzen J oder O erhältlich ist, für die bewiesen wurde⁴⁾, dass sie Allo-pregnan-triole-(3,17,20) (III) darstellen, die sich nur

¹⁾ 22. Mitteilung Helv. **21**, 1497 (1938).

²⁾ *A. Butenandt, J. Schmidt-Thomé, H. Paul, B. 71*, 1313 (1938).

³⁾ Nach Vereinbarung mit Herrn Prof. *Butenandt*.

⁴⁾ *M. Steiger, T. Reichstein, Helv. 21*, 546 (1938); *T. Reichstein, K. Gützi, Helv. 21*, 1497 (1938).