

ANGEWANDTE CHEMIE

46. Jahrgang, S. 37—56

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 31

14. Januar 1933, Nr. 2

Die Fortschritte in der organischen Chemie 1929—1931.

VI. Naturstoffe meist unbekannter Konstitution*).

Von Dr. WALTER KARRER, Riehen bei Basel.

(Eingeg. am 15. August 1932.)

Inhalt: 1. Proteine. 2. Phosphatide, Cerebroside. 3. Sterine und Gallensäuren. 4. Saponine. 5. Isoprenderivate und Carotinoide. 6. Andere Naturstoffe. 7. Vitamine. 8. Hormone.

1. Proteine.

Zuerst mögen einige *neu aufgefundene Proteine* Erwähnung finden: Aus englischem Raygras wurde ein Prolamin, das *Loliin* genannt wird, isoliert¹⁾, aus Bananensamen ein neues kristallisiertes *Globulin*²⁾. Ein weiteres Globulin, *Pomoein* genannt, wurde aus süßen Kartoffeln erhalten³⁾. — 1928 hat *Sumner* als erstes Enzym die *Urease* in kristallisiertem Zustand gewonnen und als Protein angesprochen⁴⁾. *Northrop*⁵⁾ konnte aus Handelstrypsin und Handelspepsin kristallisierte Proteine erhalten, die außerdentlich hohe enzymatische Aktivität besitzen; neuerdings wurde auch *krist. Amylase* von großer Wirksamkeit erhalten⁶⁾. Es wäre aber verfrüht, daraus den Schluß zu ziehen, daß die reinen Enzyme Proteine sind; es ist möglich, daß die isolierten krist. Proteine nur die Träger für die Enzymsubstanzen sind.

Für eine Reihe von Eiweißstoffen wurde das *Molekulargewicht* resp. das Mol.-Gew. der Kolloidteilchen bestimmt, vor allem von *Svedberg* und seiner Schule nach der eleganten Ultrazentrifugermethode⁷⁾. So beträgt das Mol.-Gew. von:

Ovalbumin	34 500 ⁸⁾
Bence-Jones-Eiweiß	etwa 35 000 ⁹⁾
Casein	75—100 000 ¹⁰⁾
Casein bei 40°	188 000 ¹⁰⁾
Legumin	208 000 ¹¹⁾
Edestin	212 000 ¹²⁾
Cocosin, 2 Komponenten	104 000 ¹³⁾
Hämocyanin aus Limulus polyphemus	2 000 000 ¹⁴⁾
Hämocyanin aus Helix pomatia	5 000 000

Bei der Bestimmung der Mol.-Gew. spielt die Temperatur und die Konzentration der Lösung, ebenso das pH und die Anwesenheit von Elektrolyten eine große Rolle. So fanden *Burk* und *Greenberg*¹⁵⁾ für verschiedene Pro-

* Vgl. V. Organoverbindungen, diese Ztschr. 45, 779 [1932].

¹⁾ S. L. Jodidi, Journ. agricul. Res. 40, 361 [1930]; Chem. Ztrbl. 1930, I, 3064.

²⁾ G. L. Keenan u. J. D. Wildman, Journ. biol. Chemistry 88, 425 [1930].

³⁾ D. B. Jones u. Ch. E. F. Gersdorff, ebenda 93, 119 [1931].

⁴⁾ Vgl. J. B. Sumner, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 582 [1930].

⁵⁾ J. H. Northrop u. M. Kunitz, Science 73, 262 [1931]; Chem. Abstracts 25, 2450 [1931]. J. H. Northrop, Journ. gen. Physiol. 13, 739 u. 767 [1930]; 14, 713 [1931]; Chem. Ztrbl. 1930, II, 2788; 1931, II, 3216.

⁶⁾ M. L. Caldwell, L. E. Bocher u. H. C. Sherman, Science 74, 37 [1931]; Chem. Ztrbl. 1932, I, 959.

⁷⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 44, 121 [1931].

⁸⁾ J. B. Nichols, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 5176 [1930].

⁹⁾ Svedberg u. B. Sjögren, ebenda 51, 3594 [1929].

¹⁰⁾ Svedberg, L. M. Carpenter u. D. C. Carpenter, ebenda 52, 701 [1930].

¹¹⁾ B. Sjögren u. Svedberg, ebenda 52, 3279 [1930].

¹²⁾ Svedberg u. A. J. Stamm, ebenda 51, 2170 [1929].

¹³⁾ B. Sjögren u. R. Spyschalski, ebenda 52, 4400 [1930].

¹⁴⁾ Svedberg u. F. Heyroth, ebenda 51, 539, 550 [1929].

¹⁵⁾ N. F. Burk u. D. M. Greenberg, Journ. biol. Chemistry 87, 197 [1930].

teine in wässriger Harnstofflösung Mol.-Gew. (aus osmot. Druck bestimmt), die wesentlich kleiner sind. Ferner weist *Svedberg*¹⁶⁾ darauf hin, daß für die gereinigten Proteine oft andere, höhere Mol.-Gew. gefunden werden, als für die entsprechenden Proteine in ihrem biologischen Milieu. So findet er für *Lactalbumin*: gereinigt 12 bis 25 000, in Milch 1000.

Die Ultrazentrifugermethode von *Svedberg* ist auch geeignet für die *Entscheidung* der Frage, ob ein *Eiweißkörper* einheitlich ist oder aus Komponenten verschiedener Teilchengröße zusammengesetzt ist. Ist letzteres der Fall, dann wird die Sedimentation der verschiedenen großen Moleküle mit verschiedener Geschwindigkeit vor sich gehen. *Svedberg* hat bereits früher auf diese Weise für eine Reihe von Proteinen heteromolekulare Zusammensetzung nachgewiesen. Zu demselben Resultat kommt neuerdings *Sörensen*¹⁷⁾, der annimmt, daß die Proteine reversibel dissoziabile Systeme sind, deren Komponenten in sich durch Hauptvalenzen, untereinander durch Nebenvalenzen zusammengehalten werden. Für *Casein* zeigte *K. Lindström-Lang*¹⁸⁾, daß es in verschiedene Fraktionen zerlegt werden kann und daher wohl auch nicht einheitlicher Natur ist.

Über den *inneren Aufbau* der *Eiweißmoleküle* wissen wir noch recht wenig. Auf verschiedene Weise — durch chemischen und enzymatischen Abbau — wird versucht, die Eiweißmoleküle in kleinere und größere Spaltprodukte zu zerlegen, um aus diesen Rückschlüsse auf den Aufbau der Proteine zu erlangen. Die Frage, ob die Proteine aus langen Ketten peptidartig verknüpfter Aminosäuren oder aus kleineren cyclischen Gliedern bestehen, ist auch heute noch nicht zu beantworten. Beide Ansichten finden Befürworter, beide Ansichten werden durch experimentelle Befunde gestützt.

In den inneren Aufbau der einfachsten Eiweißstoffe, der *Protamine*, bringen Untersuchungen von *Waldschmidt-Leitz*¹⁹⁾ einiges Licht. Nachdem es ihm gelungen war, aus Pankreas ein besonderes, Protamine spaltendes Enzym (Protaminase) zu isolieren, unterwarf er gereinigtes Clupein und Salmin der enzymatischen Einwirkung dieser Protaminase. Es ergab sich dabei, daß Clupein und Salmin einfache Peptidketten darstellen. Die Frage, ob die untersuchten Protamine einheitlich sind oder Gemische ähnlicher Substanzen darstellen, bleibt durch diese Untersuchungen unbeantwortet. *K. Felix* und *K. Dirr*²⁰⁾ haben Clupein methyliert und erhielten vier Clupeinmethylester von verschiedener Zusammensetzung und verschiedenem Mol.-Gew. Nach

¹⁶⁾ B. Sjögren u. Svedberg, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 3650 [1930].

¹⁷⁾ S. P. L. Sörensen, Kolloid-Ztschr. 53, 102 [1930]; Chem. Ztrbl. 1930, II, 3423.

¹⁸⁾ Compt. rend. Lab. Carlsberg 17, Nr. 9, S. 1. Chem. Ztrbl. 1929, II, 2784.

¹⁹⁾ E. Waldschmidt-Leitz, F. Ziegler, A. Schäffner u. L. Weil, Ztschr. physiol. Chem. 197, 219 [1931]. Vgl. Ztschr. angew. Chem. 44, 422 [1931]; 45, 284 [1932].

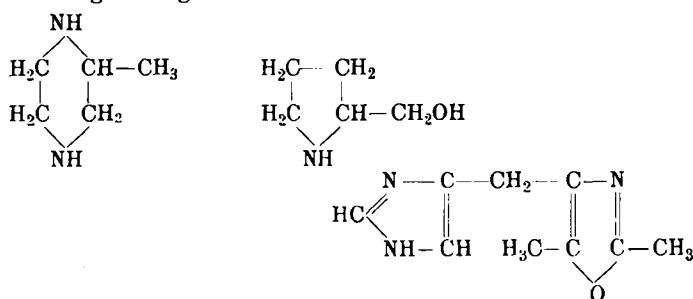
²⁰⁾ Ztschr. physiol. Chem. 184, 111 [1929].

Waldschmidt-Leitz ist dieses Verfahren zur Zerlegung des Clupeins aber nicht geeignet, da bei der Veresterung ein Zerfall des Moleküls eintritt²⁰). — Ein weiteres Protamin, das *Sturin*, setzt sich aus 11 Mol. Arginin, 3 Mol. Lysin, 2 Mol. Histidin und 4 Mol. Monoaminoäuren zusammen²¹). Wie bei anderen Proteinen wurde auch beim Sturin ein höherer Sauerstoffgehalt festgestellt, als den freien Carboxylgruppen und den Peptidbindungen entspricht. Über diesen Sauerstoffüberschüß der Proteine, der bei der Hydrolyse verloren geht, wurden früher schon Vermutungen aufgestellt. Neuerdings stellt *Stary*²²) die Ansicht zur Diskussion, es könnte sich um Wasser handeln, das an die Peptidbindung — CO-NH — gebunden ist.

An dieser Stelle möge auch die rätselhafte Bildung von Acetaldehyd bei der alkalischen Spaltung von Eiweißkörpern erwähnt werden. Sie wurde schon früher beobachtet und neuerdings von *O. Riesser*²³) näher studiert. Auch ihm gelang es nicht, die Quelle der Aldehydbildung aus Eiweiß aufzuklären, jedoch stellte er fest, daß nur Proteine, nicht aber Polypeptide und Aminosäuren beim Kochen mit NaOH Acetaldehyd abgeben. Dessen Bildung ist also an die Art der Verknüpfung der Bausteine im Eiweißmolekül gebunden.

Über den Aufbau des Histons der Thymusdrüse berichten *K. Felix* und *H. Rauch*²⁴).

Als neuer Baustein von Eiweißstoffen wurde d- α -Aminonorvaleriansäure (Norvalin) gefunden und zwar in Globin²⁵) und Casein²⁶). Das Vorkommen von Oxyprolin — das selten in Eiweißstoffen gefunden wird — in Weizengliadiu wurde sehr wahrscheinlich gemacht²⁷). Bei der katalytischen Spaltung von Casein wurde von *W. S. Ssadikow* und *E. A. Poschiltzowa*²⁸) ein Cyclotripeptid isoliert, dem die Struktur eines Cycloprolyl-prolyl-leucins zukommt. Um die vor Jahren von *Troensegaard* aufgestellte sogenannte Pyrroltheorie der Proteine zu stützen, wurden von diesem Forscher²⁹) neuerdings verschiedene Eiweißstoffe der Acetylolyse unterworfen, indem die Proteine zuerst mit Eisessig und Acetylchlorid, nachher mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt wurden. Von den dabei entstehenden „Acetylbasen“ konnten mehrere in reiner Form erhalten werden. Weitere solche Basen wurden von *Wrede*³⁰) aus Gliadin und anderen Proteinen isoliert und konstitutionell aufgeklärt. Es handelt sich dabei um heterocyclische Verbindungen folgender Art:



- ²¹) *K. Felix u. A. Lang*, Ztschr. physiol. Chem. 188, 96 [1930].
- ²²) *Z. Stary*, ebenda 186, 137 [1930].
- ²³) Ebenda 196, 201 [1931]. ²⁴) Ebenda 200, 27 [1931].
- ²⁵) *E. Abderhalden u. A. Bahn*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 914 [1930].
- ²⁶) *E. Abderhalden u. F. Reich*, Ztschr. physiol. Chem. 193, 198 [1930].
- ²⁷) *H. Spörer u. J. Kapfhammer*, ebenda 187, 84 [1930].
- ²⁸) Biochem. Ztschr. 221, 304 [1930].
- ²⁹) *N. Troensegaard u. Mitarbeiter*, Ztschr. physiol. Chem. 184, 147 [1929]; 193, 49, 171 [1930]; 199, 133 [1931].
- ³⁰) *F. Wrede, E. Bruch u. W. Keil*, ebenda 200, 133 [1931]; 203, 279 [1931].

Vermutlich entstehen aber diese Substanzen sekundär beim Abbau der Proteine. — *Goldschmidt* und seine Mitarbeiter³¹) ließen Hypobromit auf Ovalbumin und Seidenfibroin einwirken. Die Reaktionen verliefen dabei in zwei Stufen. Das dürfte dafür sprechen, daß die untersuchten Proteine wenigstens aus zwei Bestandteilen bestehen, die sich verschieden schnell mit Hypobromit umsetzen.

Es ist bekannt, daß die beiden Methylengruppen des Diketopiperazins mit Benzaldehyd reagieren. *Dakin*³²) prüfte nun verschiedene Eiweißstoffe mit aromatischen Aldehyden auf die Anwesenheit von Diketopiperazinringen. Es trat wohl Reaktion ein, aber nicht die für Diketopiperazine charakteristische. *Dakin* erhielt vielmehr sauer reagierende Kondensationsprodukte, die den Aldehydrest sehr wahrscheinlich an Stickstoff tragen. In ähnlicher Weise reagieren auch Aminosäuren und Dipeptide mit Aldehyden.

*K. Cronheim*³³) stellt an Rinderblutfibrin Spaltversuche (mit Säuren) unter Druck an und findet einen gesetzmäßigen Abbau.

Benzoyliertes Ovalbumin wurde von *Goldschmidt*³⁴) in saurer Lösung hydrolysiert. Der Abbau geschah stufenweise. Unter den benzoylierten Spaltprodukten wurde ϵ -Benzoyllysin isoliert, wodurch der Beweis geliefert ist, daß die ϵ -Aminogruppe des Lysins jedenfalls teilweise im Ovalbumin in ungebundenem Zustande vorliegt.

2. Phosphatide, Cerebroside.

Über Lecithine und Cephaline der Sojabohne berichten japanische Forscher³⁵). Ein Phosphatid aus der Mohrrübe isolierten *B. Bleyer* und *W. Dietmaier*³⁶). — Über das Vorkommen einer neuen hochgesättigten Fettsäure der C_{22} -Reihe in der Cephalinfraktion des Gehirns berichtet *E. Klenk*³⁷). Dieselbe oder eine ähnliche Säure wurde auch in der Lecithinfraktion des Gehirns und in den Phosphatiden der Rindsleber gefunden. Bei der Hydrierung dieser Säure entsteht Behensäure³⁸). — Bei der Untersuchung der Lipide der Tuberkelbazillen fand *R. J. Anderson*³⁹) zwei neue flüssige, gesättigte Säuren, die Tubercolostearinsäure ($C_{18}H_{38}O_2$) und die Phthioninsäure ($C_{26}H_{52}O_2$). Der letzteren kommt starke biologische Wirksamkeit zu*). *Anderson* und Mitarbeiter⁴⁰) fanden ferner, daß die Phosphatidfraktion aus Tuberkelbazillen Inosit, Mannose, Glucose und etwas Fructose enthält; es scheint also, daß der Aufbau der Bakterien-Phosphatide stark von dem der bisher

³¹) *St. Goldschmidt, R. Wolff, L. Engel u. E. Gerisch*, ebenda 189, 193 [1930]. *St. Goldschmidt u. K. Strauß*, LIEBIGS Ann. 480, 263 [1930].

³²) *H. D. Dakin*, Journ. biol. Chemistry. 84, 675 [1929].

³³) Biochem. Ztschr. 222, 198 [1930].

³⁴) *St. Goldschmidt u. Ad. Kinsky*, Ztschr. physiol. Chem. 183, 244 [1929].

³⁵) *Y. Yokoyama u. B. Suzuki*, Proceed. Imp. Acad., Tokyo 6, 341 [1930]; 7, 12, 226 [1931]; Chem. Ztrbl. 1931, I, 3475, 3476; 1931, II, 3497. *B. Suzuki u. U. Nishimoto*, Proceed. Imp. Acad., Tokyo 6, 262 [1930]; Chem. Ztrbl. 1930, II, 2390.

³⁶) Biochem. Ztschr. 235, 243 [1931].

³⁷) Ztschr. physiol. Chem. 192, 217 [1930].

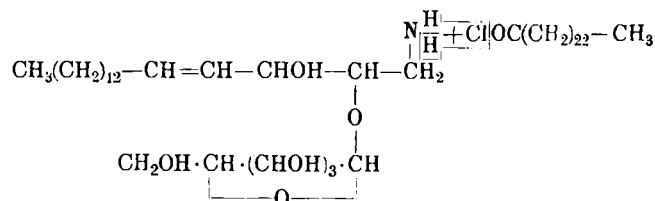
³⁸) *E. Klenk u. O. v. Schoenebeck*, ebenda 194, 191 [1930].

³⁹) *R. J. Anderson*, Journ. biol. Chemistry 83, 169 [1929]. *R. J. Anderson u. E. Chargaff*, ebenda 84, 703 [1929]; 85, 77 [1929].

* Wird in neuester Zeit angezweifelt (*R. J. Anderson*, Physiol. Rev. 12, 166 [1932]).

⁴⁰) Journ. Amer. chem. Soc. 52, 1252, 1607 u. 5023 [1930]. Proceed. Soc. exp. Biol. Med. 27, 387 [1930]. Chem. Ztrbl. 1930, II, 3793. Ztschr. physiol. Chem. 191, 172 [1930].

bekannten Phosphatide abweicht. Interessant ist auch die Feststellung, daß die Lipoidfraktion der Tuberkelbazillen sehr viel Wachs enthält, diejenige der Diphtheriebazillen nur wenig⁴¹⁾. *W. Merz*⁴²⁾ stellte aus Menschengehirn cerebrosidfreie Sphingomyelin-präparate her, an deren Aufbau drei Fettsäuren beteiligt sind: Stearin-, Lignocerin- und Nervonsäure. Ein einheitliches Sphingomylin zu isolieren, gelang nicht. Die Nervonsäure, deren Formel vor einigen Jahren schon von *Klenk* aufgestellt worden war, wurde neuerdings⁴³⁾ aus Erucylalkohol über das Bromid und den Malonester synthetisch hergestellt und erwies sich als die cis-Form der Erucylessigsäure, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_{13}\text{COOH}$. Für Sphingosin, das ein Spaltprodukt der Sphingomyeline ist, findet *E. Klenk*⁴⁴⁾ die Formel $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{12} \cdot \text{CH}=\text{CH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$. — Man kennt bis jetzt vier Cerebroside: Kerasin, Cerebron, Nervon und Oxyneron, die sich durch den Säurerest unterscheiden. Eine Teilsynthese des Kerasins gelang *E. Klenk* und *R. Härtle*⁴⁵⁾, ausgehend von Galaktosidosphingosin und Lignocerinsäurechlorid:



Sowohl hier wie bei den anderen Cerebrosiden ist die Stellung der Galaktose noch nicht einwandfrei sichergestellt. Ein Pilzcererbin wurde von *F. Reindel*⁴⁶⁾ aus Hefe isoliert.

3. Sterine und Gallensäuren.

Als Fundstelle einer Reihe neuer Phytosterine hat sich die Hefe erwiesen. Das neben Ergosterin in reichlicher Menge vorkommende Zymosterin — von *J. Smedley-Maclean* 1928 aufgefunden — wurde von *H. Wieland* und *M. Asano*⁴⁷⁾, sowie *F. Reindel* und *A. Weickmann*⁴⁸⁾ rein dargestellt und näher untersucht. Es hat die Formel $\text{C}_{27}\text{H}_{48}\text{OH}$ und besitzt nur zwei Doppelbindungen. Ferner wurden von *Wieland* und seinen Schülern⁴⁹⁾ acht neue Sterine in der Hefe gefunden: Neosterin, Faecosterin, Ascosterin, Episterin, Anasterin, Hyposterin, ein weiteres Sterin vom Fp. 144—146° und Kryptosterin. Es ist nicht ausgeschlossen, daß das eine oder andere dieser Sterine erst bei der Isolierung entstanden ist; Neosterin soll nach *Callow*⁵⁰⁾ ein Gemisch von Ergosterin und α -Dihydroergosterin sein. Zwei weitere Phytosterine wurden aus Kakao isoliert: α - und β -Theosterin⁵¹⁾. Dem von *Windaus* 1906 entdeckten Stig-

⁴¹⁾ *E. Chargaff*, Ztschr. physiol. Chem. 201, 191 [1931].

⁴²⁾ *W. Merz*, ebenda 193, 59 [1930].

⁴³⁾ *J. B. Hale*, *W. H. Lyman* u. *Roger Adams*, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4536 [1930].

⁴⁴⁾ Ztschr. physiol. Chem. 185, 169 [1929].

⁴⁵⁾ Ebenda 189, 243 [1930].

⁴⁶⁾ LIEBIGS Ann. 480, 76 [1930]. Vgl. Ztschr. angew. Chem. 43, 676 [1930].

⁴⁷⁾ *H. Wieland* u. *M. Asano*, LIEBIGS Ann. 473, 300 [1929].

⁴⁸⁾ *R. Reindel* u. *A. Weickmann*, ebenda 475, 86 [1929]; 482, 120 [1930].

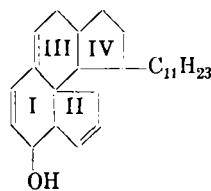
⁴⁹⁾ *H. Wieland* u. *M. Asano*, ebenda 473, 300 [1929]. *H. Wieland* u. *G. Cough*, ebenda 482, 36 [1930]. *H. Wieland* u. *W. M. Stanley*, ebenda 489, 31 [1931].

⁵⁰⁾ *R. K. Callow*, Biochemical Journ. 25, 87 [1931]. Vgl. dazu: *H. Wieland* u. *W. M. Stanley*, LIEBIGS Ann. 489, 31 [1931].

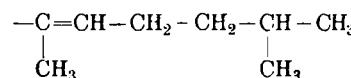
⁵¹⁾ *H. Labbé*, *H. de Balsac* u. *R. Lerat*, Compt. rend. Acad. Sciences 189, 864 [1929]; Chem. Ztrbl. 1930, I, 1477.

masterin kommt nach neueren Untersuchungen von *H. Sandqvist* und Mitarbeitern⁵²⁾ die Formel $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$, dem Sitosterin die Formel $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$ zu. Neue Zosterine wurden im menschlichen Gehirn⁵³⁾ und in den Gallenlipoiden⁵⁴⁾ gefunden; das von *Schulze* aus dem Wollfett der Schafe isolierte Isocholesterin erwies sich als ein Gemisch von etwa 8% Agnosterin ($\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}$ mit drei Doppelbindungen) und etwa 90% Lanosterin (wahrscheinlich $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ mit zwei Doppelbindungen⁵⁵⁾).

Von allen Sterinen hat in den letzten Jahren begreiflicherweise das Ergosterin wegen seiner Beziehungen zum Vitamin D die intensivste Bearbeitung erfahren. Ergosterin enthält drei Doppelbindungen. Bei der Einwirkung von Benzopersäure auf Ergosterin werden drei Atome O verbraucht; dadurch werden die drei Doppelbindungen direkt angezeigt⁵⁶⁾. Die Lage der Doppelbindungen ist noch nicht sichergestellt. Nach einer früheren Auffassung von *Windaus*⁵⁷⁾ kommt dem Ergosterin vermutlich folgende Konstitution zu*):



Die im Ringsystem II angegebene Doppelbindung kommt allen Sterinen zu. Nach Untersuchungen von *Reindel* ist es dagegen wahrscheinlich, daß beim Ergosterin eine Doppelbindung in der Seitenkette liegt. Durch Einwirkung von Ozon auf Ergosterinacetat in Tetrachlorkohlenstofflösung erhielten *F. Reindel* und *K. Niederländer*⁵⁸⁾ nämlich Isocapronaldehyd und β -Methylglutarsäure. Es sind dies evtl. Reste der Seitenkette des Ergosterins, die darnach wie folgt formuliert werden müßte:



Um einen möglichst weitgehenden Abbau des Ergosterinmoleküls zu erhalten, oxydierten dieselben Forscher das Ergosterin mit starker Salpetersäure. Als Endprodukt wurde $\text{C}_5\text{H}_5(\text{COOH})_3$ erhalten, sehr wahrscheinlich eine Cyclopentadientricarbonsäure, die aus dem Ring IV des Ergosterinmoleküls stammen dürfte. Diese Reaktion wurde nur bei Ergosterin, nicht aber bei anderen Sterinen oder Ergosterinderivaten gefunden.

Ergosterin läßt sich in verschiedene Isomere überführen⁵⁹⁾. Diejenigen, die mit Digitonin unlösliche Additionsprodukte geben und bei der katalytischen Hydrierung in den Alkohol Ergostanol übergehen, werden als „Ergosterine“ bezeichnet und durch Buchstaben (A—G) unterschieden. Zu einer zweiten Gruppe ge-

⁵²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 1935 [1930]; 64, 2167 [1931].

⁵³⁾ *J. H. Page* u. *E. Müller*, Naturwiss. 1930, 868.

⁵⁴⁾ *E. P. Häussler* u. *E. Brauchli*, Helv. chim. Acta 13, 908 [1930].

⁵⁵⁾ *A. Windaus* u. *R. Tschesche*, Ztschr. physiol. Chem. 190, 51 [1930].

⁵⁶⁾ *A. Windaus* u. *A. Lüttringhaus*, LIEBIGS Ann. 481, 119 [1930].

⁵⁷⁾ *A. Windaus*, Nachr. Ges. Wiss., Göttingen 1929, 169.

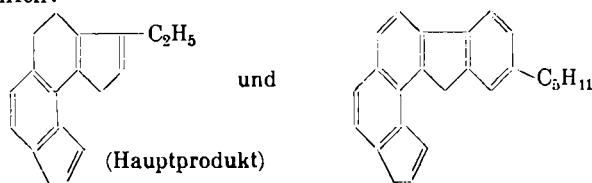
⁵⁸⁾ Nach neueren Untersuchungen von *A. Windaus* und seinen Mitarbeitern ist die Bruttoformel des Ergosterins nicht $\text{C}_{27}\text{H}_{42}\text{O}$, sondern wahrscheinlich $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}$ (Ber. Dtsch. chem. Ges. 65, 1006 [1932]).

⁵⁹⁾ LIEBIGS Ann. 482, 264 [1930].

⁶⁰⁾ Vgl. dazu *A. Windaus*, *K. Dithmar*, *H. Murke* u. *F. Suckfüll*, ebenda 488, 91 [1931].

hören Isomere, die durch Digitonin nicht gefällt werden und bei der katalytischen Perhydrierung den Alkohol Epiergostanol geben. Zu einer dritten Gruppe gehören endlich diejenigen Ergosterin-Isomeren, die durch Digitonin nicht gefällt werden und bei der katalytischen Perhydrierung weder in Ergostanol noch Epiergostanol übergehen. Zu dieser dritten Gruppe gehören vor allem die bei der Ultraviolettbestrahlung entstehenden Umwandlungsprodukte des Ergosterins und zwar sowohl das Vitamin D selbst, als auch die physiologisch inaktiven Überstrahlungsprodukte, die sogen. Suprasterine I und II; diese letzteren wurden von Windaus⁶⁰⁾ rein dargestellt.

Bei der Dehydrierung des Ergosterins mit Selen erhielten O. Diels und A. Karstens⁶¹⁾ dieselben Kohlenwasserstoffe, die sie aus Cholesterin erhalten hatten, nämlich:



Windaus und Lüttringhaus⁶²⁾ übertrugen die Methode von Diels und Alder zum Nachweis konjugierter Doppelbindungen mittels Maleinsäureanhydrid auf Ergosterin und seine Derivate. Es ließen sich dabei drei Gruppen unterscheiden: Derivate, bei denen rasch eine Kondensation eintritt (z. B. Dehydroergosterin), Derivate, bei denen die Kondensation langsamer erfolgt (z. B. Ergosterin A) und endlich Derivate, bei denen keine Reaktion eintritt (Ergosterin D und F, Suprasterine, Vitamin D). Die Substanzen der ersten zwei Gruppen enthalten wohl Systeme konjugierter Doppelbindungen, bei der dritten Gruppe sind die Doppelbindungen wahrscheinlich in entferntere Stellungen gerückt.

Es ist schon lange bekannt, daß zwischen Sterinen und Gallensäuren enge Beziehungen vorhanden sind; biologisch entstehen die Gallensäuren ja aus den Sterinen. Als gewisse Übergangsglieder seien hier zwei Substanzen genannt, die kürzlich entdeckt, resp. näher untersucht wurden. A. Butenandt⁶³⁾ isolierte 1930 aus Schwangerenharn einen Sterinabkömmling, dem er die Bezeichnung Pregnanediol gab; dieselbe Substanz hatte G. F. Marrian⁶⁴⁾ 1929 aus Gravidurin isoliert (0,1–0,2 g aus 100 l). Das Pregnanediol dürfte in naher Beziehung zum Ovarialhormon stehen, in dessen Begleitung es im Gravidenharn gefunden wird. Konstitutionsformel siehe Ztschr. angew. Chem. 43, 96 [1930].

Als weiteres Zwischenglied zwischen Sterinen und Gallensäuren erwies sich das Scymnol (aus Haifischgalle). Es war 1898 erstmals von Hammersten isoliert worden; Formel $C_{27}H_{46}O_5$. Eine neue Untersuchung dieses Körpers im Göttinger Institut⁶⁵⁾ hat es wahrscheinlich gemacht, daß es sich beim Scymnol um ein weiteres interessantes Zwischenglied der Sterin- und Gallensäure-

⁶⁰⁾ A. Windaus, J. Gaede, J. Köser u. G. Stein, LIEBIGS Ann. 483, 17 [1930].

⁶¹⁾ Ebenda 478, 129 [1930].

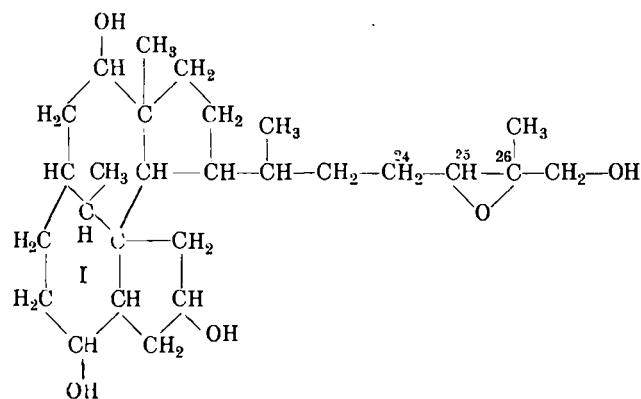
⁶²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 850 [1931]. Ferner A. Windaus, J. Gaede, J. Köser u. G. Stein, LIEBIGS Ann. 483, 17 [1930].

⁶³⁾ A. Butenandt, Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 659 [1930]; 64, 2529 [1931]. Vgl. auch Ztschr. angew. Chem. 43, 95 [1930]; 44, 905 [1931].

⁶⁴⁾ Biochemical Journ. 23, 1090 [1929].

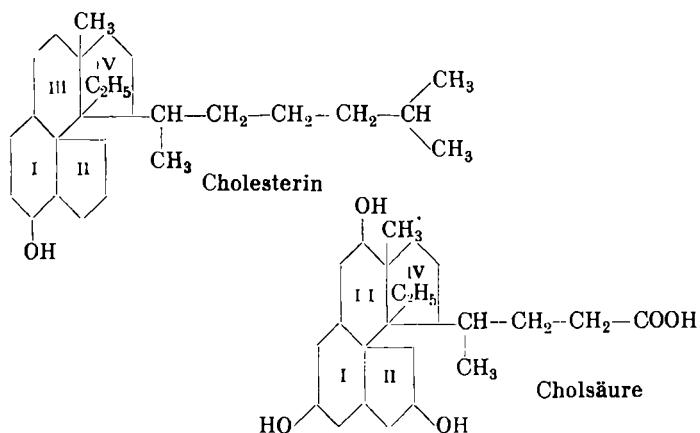
⁶⁵⁾ R. Tschesche, Ztschr. physiol. Chem. 203, 263 [1931].

reihe handelt, dem folgende Konstitution zukommen dürfte:

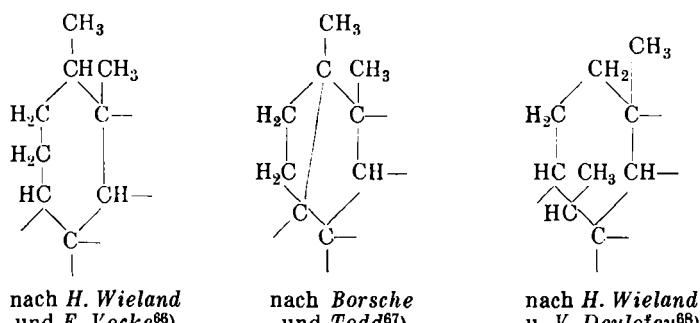


Unsicher bleibt in dieser Formel die Stellung der Hydroxylgruppe im Ring I und die Haftstelle des Oxydringes an den C-Atomen 24 oder 26.

Die enge Verwandtschaft zwischen Sterinen und Gallensäuren sieht man am besten, wenn man die bisher gebrauchten Formeln der zwei bestuntersuchten Vertreter gegenüberstellt:



In diesen Formeln war vor allem die Stellung der zwei obdachlosen C-Atome (C_2H_5) sehr problematisch. Neuere Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren haben Wieland dazu geführt, diese zwei C-Atome von dem Ringsystem IV in das Ringsystem III zu verlegen und letzteres als siebenzählig anzunehmen. Für die Apocholsäure z. B. könnte das Ringsystem III dann wie folgt formuliert werden:



Es ist recht auffallend, daß bei der Dehydrierung der Cholsäure mit Selen O. Diels und A. Karstens⁶⁶⁾ Chrysen erhalten, während sie bei den Sterinen andere, 5- und 6-gliedrige Ringsysteme erhalten hatten

⁶⁶⁾ Ebenda 191, 69 [1931].

⁶⁷⁾ Ebenda 197, 173 [1931].

⁶⁸⁾ LIEBIGS Ann. 478, 129 [1930].

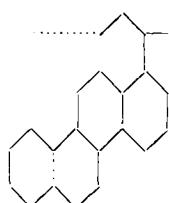
(siehe oben) *). Trotz der zahlreichen Untersuchungen über den Abbau der Gallensäuren, besonders von *H. Wieland*⁷⁰) und *M. Schenk*⁷¹) ist die Konstitutionsformel der Gallensäuren ebensowenig endgültig festgelegt wie diejenige der Sterine. — Eine neue Gallensäure wurde aus der Hühnergalle isoliert: *I solithocholsäure*⁷²); die Lage der beiden OH-Gruppen in der Ursodesoxycholsäure wurde von *K. Kaziro*⁷³) ermittelt.

Interessante Substanzen, welche den Gallensäuren nahestehen, wurden in den Giftsekreten verschiedener Krötenarten gefunden. Bereits vor Jahren hatte Wieland aus der einheimischen Kröte das Bufotoxin isoliert und in Bufotalein, Arginin und Korksäure zerlegen können. Nun hat derselbe Autor⁷⁴⁾ gefunden, daß das Gamabu-toxin aus der japanischen Kröte analog dem Bufotoxin aus einem Genin (Gamabufogenin), 1 Mol. Arginin und 1 Mol. Korksäure aufgebaut ist; nur besitzt es keine Acetylgruppe, während Bufotoxin eine solche enthält. Aus anderen Krötenarten wurden ähnliche Verbindungen isoliert⁷⁵⁾, so aus dem Gift der chinesischen Kröte das Cinobufotoxin. Allen diesen Krötengiftstoffen kommt starke digitalisähnliche Wirkung zu.

4. Saponine.

In der Literatur ist schon früher darauf hingewiesen worden, daß die zuckerfreien Spaltprodukte der Saponine, die *Sapogenine*, mit den Sterinen, Gallensäuren und den Terpenen verwandt sind. Einen Beitrag zur Kenntnis dieser mutmaßlichen Zusammenhänge liefern *L. Ruzicka* und seine Mitarbeiter⁷⁶). Sie erhielten bei der Dehydrierung verschiedener Sapogenine und Tri-terpenderivate mit Selen als wesentliches Reaktionsprodukt fast stets dasselbe Trimethylnaphthalin**) (Sapotalin genannt). Gallensäuren und Cholesterin geben bei der Dehydrierung keine Naphthalinderivate, sie weichen also in ihrem Kohlenstoffgerüst von den Sapogeninen ab. — Zuckerrübensapogenin lieferte bei der Zinkstaubdestillation ein Gemisch von tricyclischen Sesquiterpenen⁷⁷). Ebenso wurde aus dem Sapogenin eines aus einer Alliumzweibel isolierten Saponins bei der Zink-

^{*)} Es sei erwähnt, daß kürzlich von O. Rosenheim u. H. King (Journ. Soc. chem. Ind. 51, 464 [1932]) für die Sterine und Gallensäuren neue Konstitutionsformeln mit folgendem Kohlenstoffskelett  angegeben wurden.



aufgestellt wurden. Darnach würden die Sterine und Gallensäuren also das Ringsystem des Chrysens enthalten. Für diese Annahme sprechen auch röntgenographische Untersuchungen von *J. D. Bernal* (*Journ. Soc. chem. Ind.*, 51, 466 [1932]).

⁷⁰) Ztschr. physiol. Chem. 186, 229; 191, 69 [1930]; 194, 107, 118, 248; 197, 17, 31 [1931].

⁷¹) Ebenda 180, 107; 181, 185; 183, 88; 185, 183 [1929]; 186, 271; 189, 85; 191, 89 [1930]; 194, 33; 196, 276; 200, 41; 203, 76 [1931].

⁷²⁾ E. Hosizima, H. Takata, Z. Uraki u. S. Sibuya, Journ. Biochemistry 12, 393 [1930]; Chem. Ztrbl. 1931, I, 3130.
⁷³⁾ Ztschr. physiol. Chem. 185, 151 [1929]; 197, 206 [1931].
⁷⁴⁾ H. Wieland u. F. Vocke, LIEBIGS Ann. 481, 215 [1930].

⁷⁵) H. Jensen u. K. K. Chen, Journ. biol. Chemistry 87, proc. XXXI [1930].

**) Erwies sich als 1,2,7-Trimethylnaphthalin (*L. Ruzicka u. L. Ehmann*, Helv. chim. Acta 15, 149 [1932]).

77) K. Behrstorff Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 519 [1929].

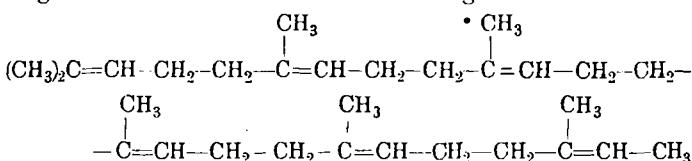
staubdestillation anscheinend ein Sesquiterpen C₁₅H₂₄⁷⁸⁾ erhalten.

Weiter haben A. Winterstein und seine Mitarbeiter⁷⁹⁾ neue Beziehungen zwischen den Saponinen und den Sterinen festgestellt. Bei der Decarboxylierung des Hederagenins (Aglykon der Saponine aus Efeu und Seifennüssen) erhielten sie ein zweiwertiges Phytosterin, welches die gleiche Bruttoformel ($C_{30}H_{50}O_3$) und ähnliche Eigenschaften wie Betulin hat. Hederagenin und Betulin liefern bei der Dehydrierung mit Selen nach Ruzicka Trimethylnaphthalin. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei der Oleanolsäure (Zuckerrübensapogenin), deren wahrscheinliche Bruttoformel $C_{31}H_{50}O_3$ sich von der der Amyrine nur durch den Mehrgehalt einer CO_2 -Gruppe unterscheidet. Nach den Untersuchungen von A. Winterstein ist Hederagenin eine einfach ungesättigte, pentacyclische Dioxygenmonocarbonsäure, die Oleanolsäure eine einfach ungesättigte, pentacyclische Monooxygenmonocarbonsäure. Es scheint, daß das Sapogenin des Zuckerrübensaponins in der Natur besonders häufig vorkommt⁸⁰⁾. Frei wurde es bis jetzt gefunden in der Gewürznelke (Caryophyllin), in Olivenblättern (Oleanol) und in der Mistel; als Glucosid in der Zuckerrübe, in der Guajakrinde (Guagenin) und in den Blüten von Calendula officinalis.

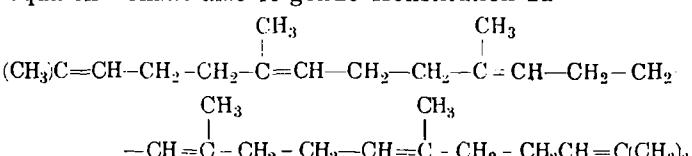
5. Isoprengerivate und Carotinoide.

Es ist schon lange bekannt, daß das Kautschukmolekül aus Isoprenresten aufgebaut ist. Erst die Untersuchungen der letzten Jahre haben aber gezeigt, daß der Kohlenstoff *Isopren* (C_5H_8) der Grundkörper einer großen Zahl weiterer Naturkörper ist. Die Sesquiterpene (C_5H_8)₃ und Diterpene (C_5H_8)₄ lassen sich auf Isopren zurückführen, ferner die biologisch wichtige Gruppe der Carotinoidfarbstoffe, das Phytol, das Squalen und vielleicht auch die Sterine. Es möge erwähnt sein, daß *H. Emde*⁸¹⁾ an Stelle des Isoprens der Lävulinsäure die zentrale Rolle bei der Biosynthese dieser Stoffe zuschreibt.

Squalen ist ein besonders in Fischölen vorkommender Kohlenwasserstoff, für den J. M. Heilbron²²⁾ folgende Konstitutionsformel vorschlug.



Nach seinen Untersuchungen über Carotinoide hielt P. Karrer⁸³⁾ die symmetrische Formulierung für wahrscheinlicher und konnte sie durch synthetischen Aufbau des Squalens aus Farnesylbromid beweisen⁸⁴⁾. Dem Squalen kommt also folgende Konstitution zu:



78) C. Griebel u. G. Steinhoff, Arch. Pharmaz. u. Dtsch. pharnez. Ges. 1921, 37.

^{79) Ztschr. physiol. Chem. 199, 37, 46, 56, 64, 75 [1931];}
^{202, 207, 217, 222 [1931].}

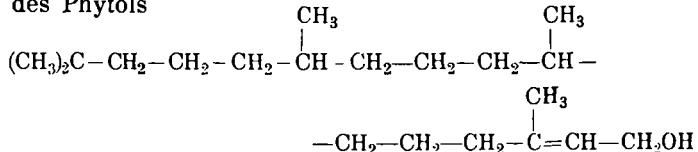
⁸⁰⁾ A. Winterstein u. G. Stein, Ztschr. physiol. Chem. **199**, 64 [1931]. ⁸¹⁾ Helv. chim. Acta **14**, 888 [1931].

⁸²⁾ *J. M. Heilbronn, W. M. Owens u. I. A. Simpson, Journ. chem. Soc. London* 1929, 873. *J. M. Heilbron u. A. Thompson, ebenda* 1929, 883.

⁶³⁾ P. Karrer, A. Helfenstein, H. Wehrli u. A. Weltstein, Helv. chem. Acta 13, 1084 [1930].

⁸⁴⁾ P. Karrer u. A. Helfenstein, ebenda 14, 78 [1931].

Phytol, ein einwertiger Alkohol $C_{20}H_{40}O$, ist ein Bestandteil des Chlorophylls. Die Konstitutionsformel des Phytols



wurde von *F. G. Fischer* und *K. Löwenberg*⁸⁵⁾ durch synthetischen Aufbau, ausgehend von Pseudojonon, sichergestellt.

*Carotinoidfarbstoffe*⁸⁶⁾. Nachdem *H. v. Euler* 1928 einen gewissen Zusammenhang zwischen Carotin und Vitamin-A-Wirkung nachgewiesen hatte, ist die Gruppe der Carotinoide Gegenstand eifrigster chemischer und biologischer Forschung gewesen (*H. v. Euler*, *P. Karrer*, *R. Kuhn*, *L. Zechmeister* u. a.), so daß in sehr kurzer Zeit nicht nur die Konstitution vieler Carotinoidfarbstoffe, sondern auch der Zusammenhang des Carotins mit dem Vitamin A weitgehend geklärt worden ist.

Eine Reihe neuer Carotinoidfarbstoffe wurde aufgefunden, und bisher für einheitlich angesehene Vertreter dieser Klasse konnten in Isomere zerlegt werden. Man kennt heute folgende Carotinoidfarbstoffe:

Crocin . . .	$C_{20}H_{24}O_4$	Zeaxanthin ⁸⁷⁾ . . .	$C_{40}H_{56}O_2$
Bixin . . .	$C_{25}H_{30}O_4$	Taraxanthin ⁸⁸⁾ . . .	$C_{40}H_{56}O_4$
Lycopin . . .	$C_{40}H_{56}$	Violaxanthin ⁸⁹⁾ . . .	$C_{40}H_{56}O_4$
α -Carotin . . .	$C_{40}H_{56}$	Fucoxanthin . . .	$C_{40}H_{56}O_6$
β -Carotin . . .	$C_{40}H_{56}$	Azafrin ⁹⁰⁾ . . .	$C_{20}H_{40}O_4$
Xanthophyll	$C_{40}H_{56}O_2$	Capsanthin . . .	$C_{33}H_{50}O_3$

Das früher als einheitlich angesehene Rüben-carotin konnte in zwei Isomere (α - und β -Carotin) zerlegt werden⁹¹⁾, die sich in bezug auf optische Drehung, Schmelzpunkt und Löslichkeit unterscheiden. Der früher als Lutein bezeichnete Farbstoff des Eidotters konnte in zwei Komponenten zerlegt werden, von denen die eine mit Zeaxanthin identisch ist, die andere mit Xanthophyll (von *R. Kuhn* als „Lutein“ bezeichnet⁹²⁾). Der Farbstoff der Hühnereier besteht aus 30% Zeaxanthin und 70% Xanthophyll⁹³⁾. Ob das Xanthophyll der grünen Blätter einheitlich ist, steht nach Untersuchungen von *P. Karrer* und *L. Zechmeister*⁹⁴⁾ noch dahin.

In den pflanzlichen Organen kommen die Carotinoide häufig in Form von Estern vor. Das carboxylhaltige Crocetin findet sich im Safranfarbstoff Crocin mit 2 Mol. Gentiobiose verestert⁹⁵⁾. Die hydroxylhaltigen

⁸⁵⁾ LIEBIGS Ann. 475, 183 [1929].

⁸⁶⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 918 [1929]; 44, 590 [1931]; 45, 87, 88 [1932].

⁸⁷⁾ *P. Karrer*, *H. Salomon* u. *H. Wehrli*, Helv. chim. Acta 12, 790 [1929].

⁸⁸⁾ *R. Kuhn* u. *E. Lederer*, Ztschr. physiol. Chem. 200, 108 [1931].

⁸⁹⁾ *R. Kuhn* u. *A. Winterstein*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 326 [1931].

⁹⁰⁾ *R. Kuhn*, *A. Winterstein* u. *H. Roth*, ebenda 64, 333 [1931].

⁹¹⁾ *R. Kuhn* u. *E. Lederer*, Naturwiss. 1931, 306; Ber. Dtsch. chem. Ges. 64, 1349 [1931]; Ztschr. physiol. Chem. 200, 246 [1931]. *P. Karrer*, *A. Helfenstein*, *H. Wehrli*, *B. Pieper* u. *R. Morf*, Helv. chim. Acta 14, 614 [1931]. *P. Karrer* u. *R. Morf*, ebenda 14, 833, 1033 [1931].

⁹²⁾ *R. Kuhn*, *A. Winterstein* u. *E. Lederer*, Ztschr. physiol. Chem. 197, 141 [1931].

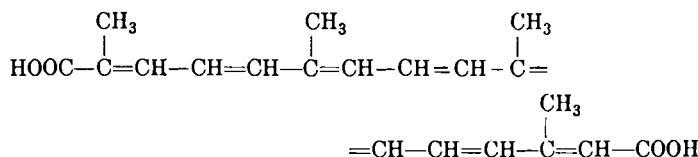
⁹³⁾ *R. Kuhn* u. *A. Smakula*, ebenda 197, 161 [1931].

⁹⁴⁾ *P. Karrer*, *H. Salomon* u. *H. Wehrli*, Helv. chim. Acta 12, 790 [1929]. *P. Karrer* u. *A. Helfenstein*, ebenda 13, 86 [1930]. *L. Zechmeister* u. *P. Tuzson*, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2227 [1929].

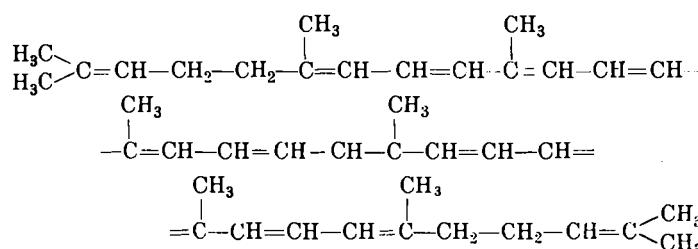
⁹⁵⁾ *P. Karrer* u. *K. Miki*, Helv. chim. Acta 12, 985 [1929].

Carotinoide — vor allem das Zeaxanthin — sind sehr oft mit Fettsäuren zu Farbwachsen verestert, welche mit methylalkoholischer Lauge gespalten werden können. So ist das Physalien aus der Judenkirsche der Dipalmitinsäureester des Zeaxanthins⁹⁶⁾, das Helenien aus Tagetes der Dipalmitinsäureester des Xanthophylls⁹⁷⁾, das Capsanthin kommt in der Pfefferschote, verestert mit Ölsäure, Palmitinsäure, Carnaubasäure und Myristinsäure vor⁹⁷⁾. Die freien hydroxylhaltigen Carotinoide können leicht mit den verschiedensten Säuren verestert werden⁹⁸⁾, dagegen verläuft die Methylierung bedeutend schwieriger⁹⁹⁾.

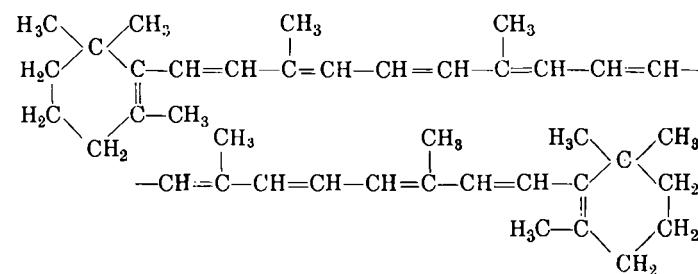
Konstitutionsformeln für Bixin und Crocetin sind früher schon aufgestellt worden; diejenige für Crocetin wurde neuerdings von *R. Kuhn*¹⁰⁰⁾ etwas abgeändert zu:

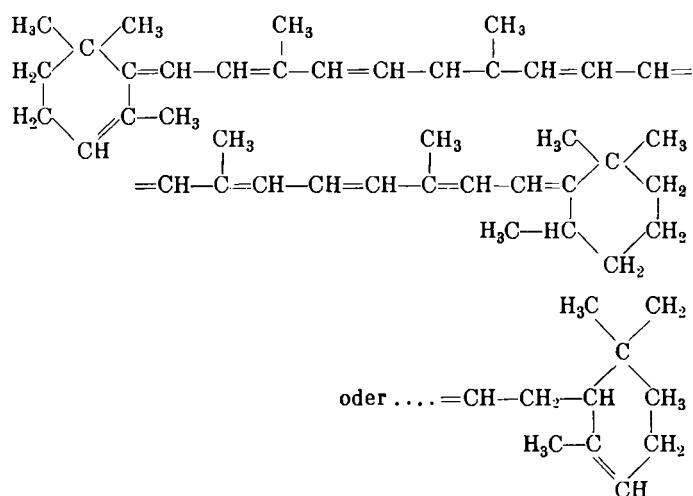


Der dieser Säure zugrunde liegende Kohlenwasserstoff wäre dann identisch mit demjenigen aus Phytol. Weitere Carotinoide wurden besonders von *P. Karrer* und seinen Mitarbeitern¹⁰¹⁾ auf Grund der beim oxydativen Abbau erhaltenen Spaltprodukte konstitutionell weitgehend aufgeklärt. Für Lycopin lautet die Formel:



Diese Formulierung verlangt, daß an einer Stelle des Moleküls eine Umstellung der Isoprenreste eingetreten ist. Man kann sich vorstellen, daß sich Lycopin in der Pflanze aus 2 Mol. Phytol bildet, also nicht durch Kondensation einzelner Isoprenreste. Während Lycopin rein aliphatisch aufgebaut ist, enthalten die Carotine an den beiden Enden Ringsysteme. Das optisch inaktive β -Carotin ist symmetrisch aufgebaut:

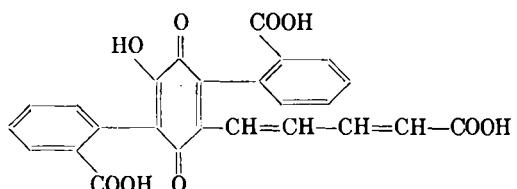




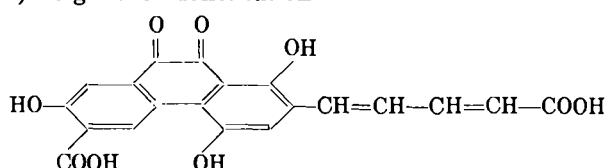
Von den Carotinformeln leiten sich die Formeln der hydroxylhaltigen Carotinoidfarbstoffe (z. B. Xanthophyll) dadurch ab, daß in die Ringsysteme Hydroxylgruppen eintreten.

6. Andere Naturstoffe.

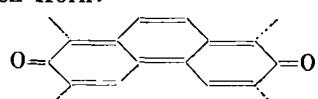
a) **Farbstoffe.** In Fortsetzung seiner Untersuchungen über Pilzfarbstoffe gelang es Kögl¹⁰²⁾, den roten Farbstoff des Fliegenpilzes zu isolieren. Aus den roten Häuten von 500 kg Fliegenpilzen erhielt er 850 mg orangerote Kristalle. Dieser Farbstoff, Muscarufin genannt, ist ein p-Benzochinonderivat folgender Konstitution:



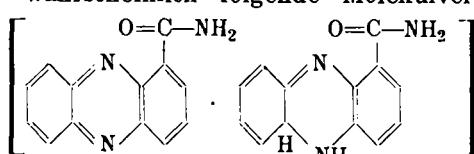
Aus verschiedenen Pilzen der Gattung Telephora isolierte Kögl¹⁰³⁾ einen Phenanthrenfarbstoff (Telephorsäure) folgender Konstitution:



Es ist interessant, daß in diesen beiden Farbstoffen die gleiche aliphatische Seitenkette vorkommt. Ein weiteres Phenanthren- evtl. Diphenanthrenderivat fand Kögl¹⁰⁴⁾ im Farbstoff des grünfaulen Holzes. Dieser Farbstoff, Xylindein genannt, wird von dem Pilz Peziza aeruginosa im abgestorbenen Buchenholz hervorgebracht. Xylindein hat die Formel C₃₄H₂₆O₁₁ und besitzt folgenden Kern:

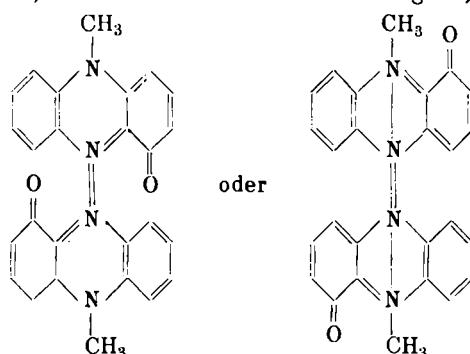


Als ein Phenazinderivat erwies sich der Farbstoff Chlororaphin, der als Stoffwechselprodukt des Bazillus Chlororaphis auftritt. Nach Kögl¹⁰⁵⁾ ist dieser Farbstoff wahrscheinlich folgende Molekülverbindung:



¹⁰²⁾ F. Kögl u. H. Erxleben, LIEBIGS Ann. 479, 11 [1930].
¹⁰³⁾ F. Kögl, H. Erxleben u. L. Jänecke, ebenda 482, 105 [1930].
¹⁰⁴⁾ F. Kögl u. H. Erxleben, ebenda 484, 65 [1930].
¹⁰⁵⁾ F. Kögl u. J. Postowsky, ebenda 480, 280 [1930].

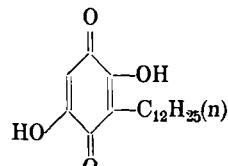
Über weitere Bazillenfarbstoffe liegen Untersuchungen von Wrede vor. Für das Pyocyanin, das z. B. für die oft auftretende blaugrüne Farbe des Eiters verantwortlich ist, kommen zwei Formeln in Frage¹⁰⁶⁾:



Wrede und Strack gelang es auch, diesen Farbstoff zu synthetisieren. Das Prodigiosin, der rote Farbstoff des Bazillus Prodigiosus, hat die Formel C₂₀H₂₅N₃O oder C₂₀H₂₇N₃O₂¹⁰⁷⁾. Es ist eine gelblich gefärbte Base, die beim Ansäuern rot wird.

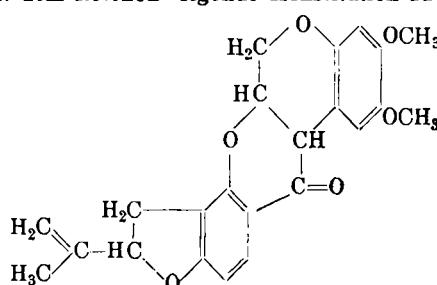
b) **Andere Pflanzenstoffe.** Die Derriswurzel (von *Derris elliptica*) ist wegen ihrer insekticiden Eigenschaften in den letzten Jahren ein größeres Handelsprodukt geworden. Bis jetzt wurden vier reine, insekticid wirkende Substanzen aus dieser Droge isoliert: Rotenon, Toxicarol, Deguelin und Tephrosin. Am besten untersucht ist das Rotenon, dessen Konstitutionsaufklärung von verschiedenen Seiten in Angriff genommen wurde. Es liegen Dutzende von Arbeiten darüber vor¹⁰⁸⁾, und man ist über die Konstitution der Spaltprodukte weitgehend im klaren*). Die anderen Giftstoffe der Derriswurzel (auch der „Cube“-Wurzel) Toxicarol, Deguelin und Tephrosin sind mit Rotenon wohl verwandt¹⁰⁹⁾.

Die Konstitution der Embelia-säure (wirksames Prinzip von *Embelia ribes*) ist von H. Hasan und E. Stedman¹¹⁰⁾ aufgeklärt und durch Synthese bewiesen worden:



¹⁰⁶⁾ F. Wrede u. E. Strack, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 2051 [1929]. ¹⁰⁷⁾ F. Wrede u. O. Hettche, ebenda 62, 2678 [1929].
¹⁰⁸⁾ F. B. La Forge, H. L. Haller u. L. E. Smith, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 2574 [1929]; 52, 1088, 1091, 1102, 2480, 2878, 3207, 3603, 4505, 4595 [1930]; 53, 733, 2271, 3072, 3426, 3896, 4400, 4450, 4460 [1931]. A. Bulenandt u. F. Hildebrandt, LIEBIGS Ann. 477, 245 [1930]. S. Takei u. Mitarbeiter, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 3030 [1929]; 63, 508, 1369 [1930]; 64, 248, 1000 [1931].

*) Nach kürzlich erschienenen Arbeiten von F. B. La Forge u. H. L. Haller (Journ. Amer. chem. Soc. 1932, 810) und von A. Bulenandt u. W. McCartney (LIEBIGS Ann. 494, 17 [1932]) kommt dem Rotenon folgende Konstitution zu:



¹⁰⁹⁾ E. P. Clark, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 2461 [1930]; 53, 313, 729, 2264, 2369 [1931]; Science 71, 396 [1930]; Chem. Ztrbl. 1930, II, 1383. ¹¹⁰⁾ Journ. chem. Soc. London 1931, 2112.

wiederholt. *Jansen, Kinnersley, Peters und Reader*¹²⁷⁾ berichten, daß die ursprüngliche, kristallisierte Substanz von *Jansen* und *Donath* nicht einheitlich gewesen ist. *S. Otake*¹²⁸⁾ konnte aus 6000 kg Reiskleie 1,31 g krist. Vitamin (Oryzanol) isolieren. Er findet für die Substanz die Formel $C_6H_8N_2O_2$. *A. Seidell*¹²⁹⁾ hat die Vitamin-B-Substanz aus Hefe isoliert; sie war aber weniger wirksam als die von *Jansen* und *Donath**).

Vitamin C (antiskorbutisches Vitamin).

Untersuchungen von *Zilva, King, Tillmans* u. a.¹³⁰⁾ über das Vitamin C aus Citronensaft ergaben die Tatsache, daß die aktive Substanz stark reduzierend wirkt und saure Eigenschaften hat. Ende 1931 berichteten *O. Rygh, P. Laland* und *A. Rygh*¹³¹⁾, daß sie im Narkotin das Provitamin des Vitamins C gefunden hätten. Das Narkotin, das sie im Pflanzenreich weit verbreitet fanden, sollte bei der Reifung der Apfelsinen und bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht in das Vitamin übergehen. Doch sind bereits Mitteilungen erschienen¹³²⁾, nach welchen die Resultate von *O. Rygh* nicht bestätigt werden konnten**).

Vitamin D (antirachitisches Vitamin).

Es wurde oben schon erwähnt, daß bei der Bestrahlung von Ergosterin mit ultraviolettem Licht verschiedene Substanzen gebildet werden, darunter auch eine, die infolge ihrer antirachitischen Wirksamkeit als

¹²⁷⁾ Biochemical Journ. 24, 1824 [1930].

¹²⁸⁾ Journ. Agr. Chem. Soc. Japan 7, 775 [1931]. Chem. Abstracts 26, 1323 [1932].

¹²⁹⁾ Journ. biol. Chemistry 82, 633 [1929].

*) Kürzlich ist es *A. Windaus, R. Tschesche, H. Ruhkopf, F. Laquer u. F. Schultz* (Ztschr. physiol. Chem. 204, 123 [1932]) gelungen, aus Hefe krist. Vitamin B₁ zu isolieren. Die Formel dürfte $C_{17}H_{34}ON_3S$ sein.

¹³⁰⁾ *S. S. Zilva*, Biochemical Journ. 23, 1199 [1929]; 24, 1687 [1930]. *G. G. King* u. Mitarbeiter, Journ. Amer. chem. Soc. 51, 420 [1929]; 52, 615 [1930]; Journ. biol. Chemistry 94, 483, 491 [1931]. *J. Tillmans*, Ztschr. Unters. Lebensmittel 60, 34 [1930]; Chem. Ztbl. 1930, II, 3433. Vgl. auch Ztschr. angew. Chem. 43, 776 [1930]; 44, 952 [1931].

¹³¹⁾ Dtsch. med. Wchschr. 1931, 2156. Ztschr. physiol. Chem. 204, 105, 112, 114 [1932]. Ztschr. angew. Chem. 45, 307 [1932].

¹³²⁾ Z. B.: *S. Smith* u. *S. S. Zilva*, Chem. u. Ind. 51, 166 [1932].

**) Ganz kürzlich erschien eine Arbeit von *J. L. Svirbely, A. Szent-Györgyi, W. N. Haworth, E. L. Hirst* und *R. J. W. Reynolds* (Nature 1932, Nr. vom 16. April), nach welcher Hexuronsäure, $\text{CO}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{OH}$, welche *Szent-Györgyi* aus Apfelsinen und aus der Nebenniere isolierte, antiskorbutische Wirkung zeigt. In 3 cm³ Citronensaft kommt etwa 1 mg der stark reduzierend wirkenden Hexuronsäure vor, so daß vielleicht diese Substanz als Vitamin C anzusprechen ist (vgl. auch *v. Szent-Györgyi*, Dtsch. med. Wchschr. 1932, 852).

Vitamin D angesprochen wird. Es ist wahrscheinlich, daß diese Substanz mit dem Vitamin D im Lebertran identisch ist; experimentell bewiesen ist diese Identität jedoch noch nicht. Als beste Wellenlänge für die Umwandlung des Provitamins Ergosterin in Vitamin D hat sich 280 bis 300 $\mu\mu$ erwiesen.

Die Darstellung eines krist. Vitamins D gelang unabhängig voneinander *R. B. Bourdillon* und *A. Windaus*. *Bourdillon*¹³³⁾ erhielt es bei der Hochvakuumdestillation des bestrahlten Ergosterins und nannte es Calciferol. *Windaus*¹³⁴⁾ gelang die Isolierung durch Behandlung der Bestrahlungsprodukte mit Maleinsäure-anhydrid (siehe unter „Sterine“). Sowohl diese von *Windaus* erhaltene, Vitamin D₁ genannte Substanz, als auch das Calciferol erwiesen sich als nicht vollkommen rein, indem in beiden Fällen ein inaktiver Bestandteil abgetrennt werden konnte¹³⁵⁾. Das reine Vitamin D ist ein Isomeres des Ergosterins und stellt eine weiße krist. Substanz dar. Nach *A. Windaus*¹³⁶⁾ beruht die photochemische Umwandlung des Ergosterins in Vitamin D nur in einer strukturellen Umgruppierung und zwar unter Raumvergrößerung des Moleküls. Während man zuerst der Ansicht war, die toxische Wirkung des bestrahlten Ergosterins würde durch Verunreinigungen des Vitamins bedingt, hat es sich nun herausgestellt, daß diese Toxizität dem Vitamin selbst zukommt¹³⁷⁾.

8. Hormone.

Auch auf dem Gebiete der Hormonchemie sind große Fortschritte zu verzeichnen; vor allem sind zu erwähnen die Isolierung reiner Ovarialhormone durch *Butenandt, Doisy* und *Marrian* und die Isolierung eines pflanzlichen Wuchsstoffes (Auxin) durch *Went, Kögl* und *Haagen*. Da über Hormone in den letzten Jahren in dieser Zeitschrift zahlreiche Aufsätze und Vortragsreferate erschienen sind, sei hier auf diese verwiesen¹³⁸⁾. [A. 81.]

¹³³⁾ *F. A. Askev, R. B. Bourdillon, H. M. Bruce, R. G. C. Jenkins* u. *T. A. Webster*, Proceed. Royal Soc., London (B) 1930, 107. Chem. Ztbl. 1930, II, 2531.

¹³⁴⁾ *A. Windaus, A. Lüttringhaus* u. *M. Deppe*, LIEBIGS Ann. 489, 252 [1931].

¹³⁵⁾ *A. Windaus* u. *A. Lüttringhaus*, Ztschr. physiol. Chem. 203, 70 [1931]. Neuerdings konnte *A. Windaus* feststellen, daß sein Vitamin D₁ eine einheitliche Anlagerungsverbindung zwischen dem eigentlichen Vitamin D₂ und einem isomeren, physiologisch unwirksamen Alkohol, dem Lumisterin, darstellt. (LIEBIGS Ann. 492, 226; 493, 259 [1932].)

¹³⁶⁾ *A. Windaus* u. *A. Lüttringhaus*, Ztschr. physiol. Chem. 203, 70 [1931]. LIEBIGS Ann. 489, 252 [1931].

¹³⁷⁾ *A. Windaus* u. *E. Auhausen*, Ztschr. physiol. Chem. 197, 167 [1931]. *A. Windaus, P. Busse* u. *G. Weidlich*, ebenda 202, 246 [1931].

¹³⁸⁾ *Ztschr. angew. Chem.* 43, 95, 565 [1930]; 44, 188, 279, 317, 905 [1931]; 45, 134, 220, 227, 392 [1932].

Die Regeneration der Atemluft in Gasschutzgeräten durch Alkalisperoxyde.

Von Dr.-Ing. ALBERT HLOCH, Berlin-Adlershof.

(Eingeg. 12. Mai 1932.)

Seit über drei Jahrzehnten sind Bestrebungen im Gange, die Regeneration der Atemluft in geschlossenen Räumen, wie in Sauerstoff-Gasschutz- und Wasserauch-Geräten, in U-Booten und gassicheren Unterständen, in Höhenflugzeugen usw., mit Hilfe von Alkalisperoxyden durchzuführen. Gegenüber dem bisherigen Verfahren, das den verbrauchten Sauerstoff aus Druckflaschen ergänzt und das ausgeatmete Kohlendioxyd durch Bindung an Ätznatron beseitigt, bedeutet die Vereinigung dieser beiden Funktionen durch Anwendung der Alkalisperoxyde einen großen Fortschritt. Durch Fortfall der

Druckflaschen und komplizierten Hochdruckminderventile erfahren die Geräte eine wesentliche Vereinfachung, die beispielsweise in einer Verringerung des bisherigen Gewichtes um ein Viertel und Senkung des bisherigen Preises um ein Zehntel zum Ausdruck kommt. Die Verwendung der Apparate wird unabhängig von O₂-Fabriken, von Transportmöglichkeiten für Druckflaschen, von O₂-Umfüllpumpen usw.

Obwohl an diesem Problem mit größtem Eifer von verschiedenen Seiten gearbeitet wurde, konnte bis jetzt eine allen Anforderungen entsprechende Lösung nicht