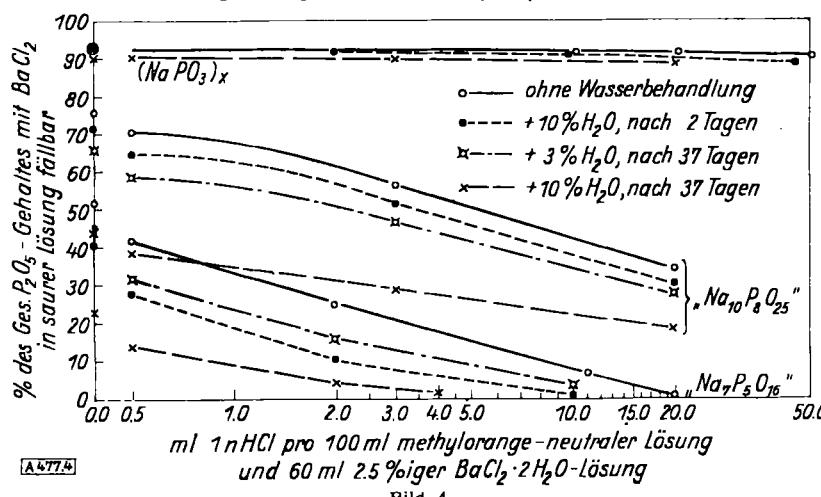


jedoch erhielten wir, wie ausführliche Vorversuche gezeigt haben, bei Anwendung des empirischen Faktors 0.630 (theoretischer Fak-



tor 0,6377) den P_2O_5 -Gehalt mit einem relativen Maximalfehler von $\pm 1\%$, wenn das Molverhältnis $Ba : P_2O_5$ im zu analysierenden Niederschlag sich zwischen den Werten 2:1 und 1:1 bewegte und die Auswaage höchstens 250 mg betrug.

Ergebnis:

Aus Tabelle 2 und Bild 4 geht hervor, daß die Hydrolyse infolge Aufnahme von Wasser aus der Luft sich desto verheerender bemerkbar macht, je geringer der P_2O_5 -Gehalt der Phosphatgläser ist. Der Überlegenheit des Glases von 64–65% P_2O_5 über das „Hexametaphosphat“ (69,6% P_2O_5) steht also die schlechtere Lagerfähigkeit an feuchter Luft gegenüber. Es ist daher von großer Wichtigkeit, derartige Phosphatgläser einwandfrei zu verpacken und möglichst unter Luftabschluß, zumindest aber völlig trocken, zu lagern, um starke Qualitätsverluste dieser Produkte zu vermeiden.

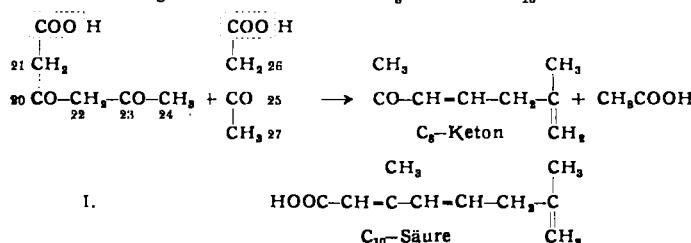
Eingelegt am 3. November 1852 [A 477]

Zuschriften

Zum biochemischen Syntheseweg der Steroide

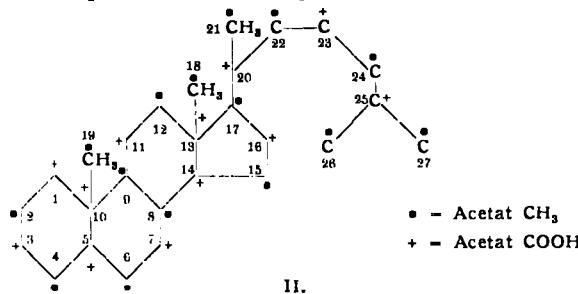
ZUM BIOCHEMISCHEM ABTEILUNG DER UNIVERSITÄT
Von Prof. Dr. R. TSCHESCHE und Dr. F. KORTE
Aus der Biochemischen Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes
der Universität Hamburg.

Vor einigen Monaten haben wir bestimmte Vorstellungen über den biochemischen Syntheseweg der Steroide mitgeteilt¹⁾. In den letzten Wochen erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit von *Wuersch, Huang und Bloch*²⁾, die durch Abbau von radioaktivem Cholesterin die Herkunft der C-Atome C_{20} – C_7 entweder aus dem Methyl oder dem Carboxyl der Essigsäure ermittelten. Auf Grund dieser Arbeit kann die Bildung der Seitenkette aus Acetessigsäure und Acetylacetessigsäure in der durch die Formelreihe I wieder-gegebenen Weise erfolgen. Durch erneute Umsetzung mit aktiver Essigsäure könnte aus dem C_6 -Keton die C_{11} -Säure entstehen.



Das Teilstück $\text{HOOC-CH}_2-\text{CO-CH}_2-\text{CO-H}$ der biochemischen Steroidsynthese könnte sich aus der Oxalylacetessigsäure herleiten, $\text{HOOC-CH}_2-\text{CO-CH}_2-\text{CO-COOH}$, wobei die COOH -Gruppe des Oxalyl-Restes vor oder bei der Kondensation verlorengeht. Dieses abgesägtene C-Atom muß aus einem CH_3 , dem Essigsäure herrühren. Für den Aufbau des Steran-Ringsystems einschließlich der Seitenkette wird damit 4 Mal die Molekül der Acetylacetessigsäure herangezogen.

Auf Grund der Arbeit von Bloch und Mitarb. läßt sich nun mehr auch für das Ringsystem nachfolgende Verteilung der C-Atome aus dem CH₂ oder COOH der Essigsäure angeben (II):



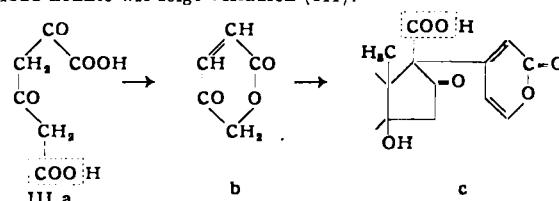
¹⁾ R. Tschesche u. F. Korte, diese Ztschr. 64, 633 [1952]. In der Formel des Mesogenitiogenins fehlt in der Hauptarbeit eine OH-Gruppe am a-C-Atom zum CO des Lacton-Ringes, s. auch diese Ztschr. 64, 624 [1952].

²⁾ J. Wiuers, R. L. Huang u. K. Bloch, J. biol. Chemistry 195, 439 [1952]; vgl. diese Ztschr. 64, 629 [1952].

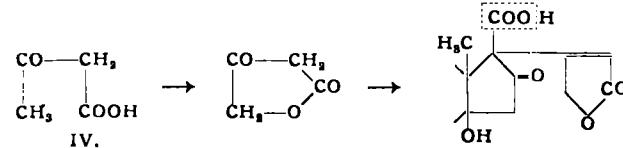
Eine derartige Annahme würde mit der Forderung der amerikanischen Autoren übereinstimmen, daß 12 C-Atome des Cholesterols aus dem COOH und 15 aus dem CH₃ der Essigsäure stammen müssen. Dabei war es notwendig, die COOH-Gruppe der Acetylacetessigsäure, die zum Aufbau des Ringes A beiträgt, zum C-Atom 1 des Steran-Systems zu machen. Dafür geht ein C-Atom der C₁₀-Säure vom späteren C-Atom 10 verloren. Da die beiden nur an C₁₀ gebundenen Kohlenstoffatome Träger von Sauerstoff-Funktionen bei der Kondensation sein müssen, wie schon früher ausgeführt wurde, erscheint die Abspaltung eines von ihnen möglich. Es ergibt sich so eine alternierende Verteilung von C' aus CH₃ und C' aus Carboxyl durch das gesamte Ringsystem mit Ausschluß der seitensteinändigen Methyl-Gruppen, die alle aus der CH₃-Gruppe der Essigsäure herrühren, wie Bloch und Mitarb.³⁾ schon früher gezeigt haben.

Wenn C-Atom 1 aus einer COOH-Gruppe der Essigsäure stammt, besteht die Möglichkeit, daß es im Intermediärprodukt der Synthese, in Cardenoliden und Bufadienoliden als Träger von Sauerstoff-Funktionen erscheint. Eine OH-Gruppe an dieser Stelle würde auch noch besser die Aromatisierung des Ringes A im Östron verständlich machen. Für Ouabagenin⁴⁾ und Acovenosigenin-A⁵⁾ ist an C₁ eine OH-Gruppe erworben worden. Wir werden dieser Frage unsere besondere Aufmerksamkeit zuwenden.

Die Oxylacacetosäure dürfte vermutlich auch die Basis für den Aufbau der Lacton-Seitenkette der Bufadienolide sein. Ihr Aufbau könnte wie folgt verlaufen (III):



Die Einführung einer OH-Gruppe in das durch Decarboxylierung entstandene neue Methyl in IIIb auf Acetessigsäure übertragen, ergäbe die Formelreihe IV, die zum Lacton-Fünfring der Cardenolide führen würde.



Es sei darauf hingewiesen, daß die C₁₀-Säure auch einen Hinweis für den Aufbau der Carotinoide liefert, die biochemisch ebenfalls aus Essigsäure entstehen⁶⁾. Auch das C-Gerüst der Terpene kann formalmäßig aus dieser Säure durch Ringschluß leicht abgeleitet werden.

Eingeg. am 15. Dezember 1952 [Z 53]

³⁾ H. N. Little u. K. Bloch, J. biol. Chemistry 183, 33 [1950].
⁴⁾ G. Mannich u. G. Stewart, Ber. dtach. chem. Ges. 55, 522 [1922].

⁴⁾ C. Mannich u. G. Siewert, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 737 [1942].
⁵⁾ Ch. Tamm u. T. Reichstein, Helv. Chim. Acta 34, 1224 [1951].

^{a)} W. H. Schopfer u. E. C. Grob, Experientia 8, 140 [1952].

, W. M. Selsky, L. E. O. Gross, *Experientia* 3, 146 [1952].