

fikation des Sauerstoffs ganz spezifisch anders als normaler Sauerstoff oder Peroxyde zu reagieren vermag. Deshalb versuchen wir, wenigstens einmal vorläufig, die Möglichkeit einer vorübergehenden Bindung des aktivierten Sauerstoffs an Chloroplasten-Bestandteile unter völliger Rückgewinnung desselben als normalen Sauerstoff im Assimulations-Vorgang in Betracht zu ziehen.

Mutmaßungen über den weiteren Verlauf des Assimilations-Vorganges wollen wir noch nicht äußern; wir überlassen die fernere Aufklärung unseren in Gang befindlichen Experimenten.

Dem Direktor des Chemischen Instituts, Hrn. Prof. Freudenberg, und dem Direktor des Botanischen Instituts, Hrn. Prof. Jost, danken wir herzlichst für ihr außerordentliches Entgegenkommen. Hr. Prof. Jost hat uns in liebenswürdiger Weise die Benutzung des Botanischen Gartens gestattet. Vielen Dank sprechen wir dem Inspektor des Gartens, Hrn. Steinberger, und dem Gartenmeister, Hrn. E. Schröder, für ihre freundliche Hilfe aus.

Sowohl der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, mit deren Mitteln vorliegende Arbeit durchgeführt wurde, als auch der Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg und der I.-G. Farbenindustrie, Ludwigshafen und Oppau, danken wir ganz besonders für ihre wertvolle Unterstützung.

### 350. Rudolf Criegee: Die Größe von Ring II im Cholesterin (Vorläuf. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Würzburg u. Marburg.]  
(Eingegangen am 24. Oktober 1932.)

Nach der „klassischen“ Cholesterin-Formel (I), die sich aus den zahlreichen Arbeiten von Windaus, Wieland und anderen ergab, ist der die Doppelbindung enthaltende Ring II ein Fünfring. Als Beweis dafür galt vor allem das Verhalten einer Dicarbonsäure, die aus dem Cholesterin durch oxydative Sprengung dieses Ringes entstanden war, bei der thermischen Zersetzung<sup>1)</sup>. Es entstand dabei ein Anhydrid, was nach der Regel von Blanes<sup>2)</sup> auf 1.5-Stellung der Carboxylgruppen schließen ließ.



Nun haben neuerdings Wieland und Dane<sup>3)</sup> an einer Tricarbonsäure, die aus der Cholsäure unter Aufspaltung von Ring III des Sterin-Skeletts gewonnen wurde, einen Fall entdeckt, in welchem anscheinend die Blanesche Regel versagt. Bei der thermischen Zersetzung erhielten sie nämlich ebenfalls

<sup>1)</sup> B. 52, 162 [1919]. <sup>2)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 144, 1356 [1907].

<sup>3)</sup> Ztschr. physiol. Chem. 210, 268 [1932].

ein Anhydrid, obwohl Ring III nach anderen Befunden mindestens sechs Glieder enthalten und die Säure daher ein Keton liefern sollte. Die Verfasser ziehen den Schluß, daß durch dieses Versagen der Blancschen Regel auch der Beweis für die Fünfgliedrigkeit von Ring II hinfällig sei, und bevorzugen nunmehr (in Anlehnung an eine von Rosenheim und King<sup>4)</sup>) aufgestellte Formel mit hydriertem Chrysen-Gerüst) für das Cholesterin-Skelett die Formel II, in der alle Ringe bis auf Ring IV Sechsringe sind. Auch Tschesche<sup>5)</sup> bedient sich in seiner bemerkenswerten Untersuchung am Cholestenon der gleichen Formel.

Unter diesen Umständen sehen wir uns genötigt, schon jetzt von einem experimentellen Befund Mitteilung zu machen, der mit einer sehr großen Wahrscheinlichkeit dafür spricht, daß Ring II im Cholesterin doch ein Fünfring ist. Bei der weiteren Untersuchung der oxydativen Glykol-Spaltung mit Bleitetraacetat<sup>6)</sup> wurde nämlich auch ein Verfahren entdeckt, daß bei hydrierten Ringen zwischen der Gliederzahl 5 und 6 zu entscheiden gestattet. Die Messung der Oxydations-Geschwindigkeiten *cis-trans*-isomerer Glykole ergab nämlich 1), daß die *cis*-Verbindungen stets schneller gespalten werden als die *trans*-Verbindungen (wodurch eine neue Methode zur Konfigurations-Bestimmung cyclischer Glykole gegeben ist) und 2), worauf es hier ankommt, daß die Größe dieser Geschwindigkeits-Unterschiede vor allem von der Gliederzahl der Ringe abhängt, in denen die Glykol-Gruppierung vorkommt. Wie aus der Tabelle ersichtlich, beträgt der Quotient der Oxydations-Geschwindigkeiten isomerer Glykole,  $k_{cis} : k_{trans}$ , bei Sechsringen etwa 20, bei Fünfringen aber 20000—100000, ist also bei diesen über drei Zehner-Potenzen größer. Der Unterschied dieser Geschwindigkeits-Verhältnisse beruht natürlich auf der seit den Arbeiten von Böeseken bekannten Tatsache, daß der räumliche Unterschied zwischen *cis*- und *trans*-Stellung beim ebenen und starren Fünfring viel extremer ist als beim nicht eben gebauten und beweglichen Sechsring.

Tabelle.

Diol	Ringgröße	ster. Stellung der OH-Gruppen	$k_{20}$	$\frac{k_{cis}}{k_{trans}}$
Cyclo-hexan-.....	6	<i>cis</i>	5.05	23
		<i>trans</i>	0.22	
Tetralin-1.2-.....	6	<i>cis</i>	40.2	21.6
		<i>trans</i>	1.86	
Hydrinden-.....	5	<i>cis</i>	26000	55000
		<i>trans</i>	0.47	
Acenaphthen-.....	5	<i>cis</i>	40000	130000
		<i>trans</i>	0.3	
Methyl-manno-furanosid <sup>7)</sup> ...	5	<i>cis</i>	> 900	> 90000
Äthyl-gluco-furanosid-carbonat	5	<i>trans</i>	< 0.01	
Mannonsäure- $\gamma$ -lacton .....	5	<i>cis</i>	39.4	> 20000
Arabonsäure- $\gamma$ -lacton .....	5	<i>trans</i>	< 0.002	

<sup>4)</sup> Journ. Soc. chem. Ind. 51, 464 [1932].<sup>5)</sup> A. 498, 185 [1932].<sup>6)</sup> B. 64, 260 [1931]; A. 495, 211 [1932].<sup>7)</sup> Die beiden Zucker-Paare sind nur in bezug auf ihren Ring stereoisomer, in der Seitenkette aber in geringem Maße strukturell verschieden.

Wir haben nun die dem Cholesterin entsprechenden Glykole, nämlich das mit Permanganat nach Windaus<sup>8)</sup> hergestellte *cis*-Glykol (Schmp. 240–241°, korrig.) und das nach Westphalen<sup>9)</sup> mit Persäure erhältliche *trans*-Glykol (Schmp. 234–236°, korrig.), auf ihre Oxydations-Geschwindigkeiten geprüft und Konstanten von 72.6 bzw. ca. 0.002 gefunden<sup>10)</sup>. Das Geschwindigkeits-Verhältnis beträgt also etwa 36000 und ordnet sich zwangsläufig in das der anderen Fünfring-Glykole ein.

Das Ergebnis würde sich nur dann mit einer Sechsring-Struktur von Ring II in Einklang bringen lassen, wenn man die ganz willkürliche Annahme mache, daß dieser Sechsring im Gegensatz zu denen im Cyclohexan, Tetralin und Dekalin eben und starr gebaut wäre, denn dann wäre die sterische Lage der OH-Gruppen, die ja für die Geschwindigkeits-Unterschiede maßgebend ist, die gleiche wie bei einem Fünfring. Zu einer solchen Annahme bietet aber weder die Formel von Wieland, noch die von Rosenheim irgendeinen Anhaltspunkt. Wir halten daher die Gliederzahl 5 von Ring II für weitgehend gesichert und sind damit beschäftigt, die gleiche Methode auf andere Ringe des Cholesterins und Ergosterins anzuwenden.

Wir können aus der Oxydation der obigen Glykole noch einen anderen Schluß auf die Konstitution des Cholesterins ziehen, nämlich den, daß die Doppelbindung nicht in  $\alpha, \beta$ -Stellung zur OH-Gruppe stehen kann, wie sie es zur Ketogruppe im Cholestenon nach Absorptions-Messungen von Menschick, Page und Bossert<sup>11)</sup> wahrscheinlich tut. Wäre das der Fall, dann müßten in den Cholesterin-Glykolen drei OH-Gruppen benachbart stehen, und es müßten wie im Glycerin<sup>12)</sup>, im Manno- und Gluco-pyranosid<sup>13)</sup> 2–3 Mole Bleitetraacetat verbraucht werden, während in Wirklichkeit beim *cis*-Cholestantriol nur genau ein Mol verbraucht wird. Es scheint also bei der Oxydation des Cholesterins zum Cholestenon eine Wanderung der Doppelbindung einzutreten.

Die Versuche, an denen sich Hr. Dr. Wiesner in dankenswerter Weise beteiligt hat, sowie die kinetischen Daten werden später im Rahmen einer größeren Arbeit an anderer Stelle veröffentlicht werden.

<sup>8)</sup> B. 40, 259 [1907].

<sup>9)</sup> B. 48, 1064 [1915].

<sup>10)</sup> Es wurde noch besonders nachgewiesen, daß beide Glykole tatsächlich Stereoisomere sind, denn das aus beiden bei der Oxydation mit Bleitetraacetat entstehende Reaktionsprodukt, das Aldehyd-Eigenschaften besitzt und vermutlich der entsprechende Dialdehyd ist, gibt mit Semicarbazid die gleiche Verbindung vom Schmp. 163° (unt. Zers.), deren Konstitution allerdings noch aufzuklären ist.

<sup>11)</sup> A. 495, 225 [1932].

<sup>12)</sup> unveröffentlicht.

<sup>13)</sup> I. c. 6).