

CHEMISCHE BERICHTE

FORTSETZUNG DER
BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

119. JAHRGANG · HEFT 11 · SEITE XXXI–LVIII

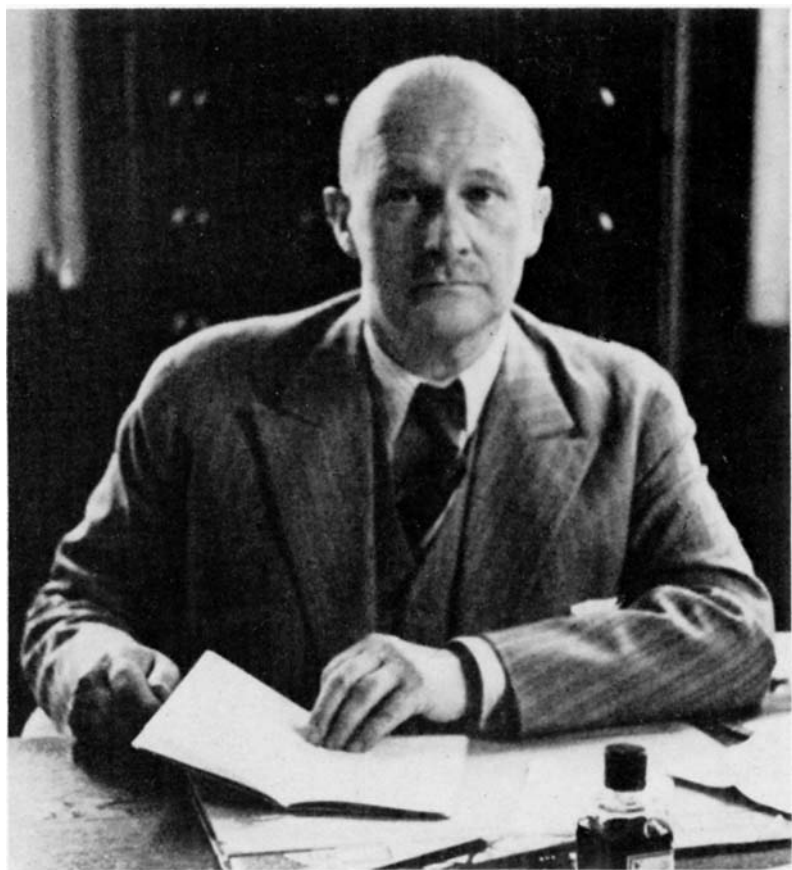


Adolf Windaus

1876–1959

Die erstmals 1868 erschienenen „Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ und ihre nach dem Zusammenbruch Deutschlands von der Gesellschaft Deutscher Chemiker 1949 herausgegebene Nachfolgezeitschrift „Chemische Berichte“ haben es als ihre Aufgabe angesehen, neben den wissenschaftlichen Arbeiten durch Nachrufe und Biographien bedeutender Chemiker auch einen Beitrag zur Geschichte der Chemie zu leisten. In seinem Rückblick „100 Jahre Geschichte der Chemie“¹⁾ hat *Walter Hückel* darauf hingewiesen, daß durch die großen Anstrengungen für einen Wiederaufbau der Chemie in Deutschland „schmerzliche Lücken bei der Berichterstattung über das Leben und die Leistungen großer Forscher erzwungen“ wurden. Einer Bitte der Herausgeber der Chemischen Berichte nachkommend soll hier durch einen Rückblick auf das Leben und die wissenschaftlichen Leistungen des großen Chemikers *Adolf Windaus* fast 30 Jahre nach seinem Tode über eine Zeit berichtet werden, die unserer heutigen Generation von Chemikern schon ganz fern steht, in der jedoch wesentliche Grundlagen geschaffen wurden, die erst die atemberaubende Entwicklung der Biochemie und Chemie einer späteren Zeit bis zur Gegenwart ermöglicht haben.

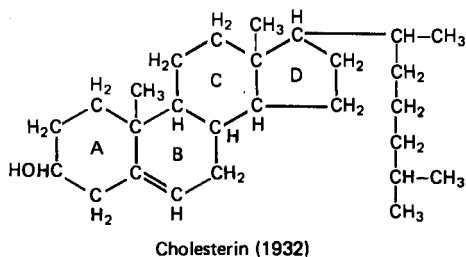
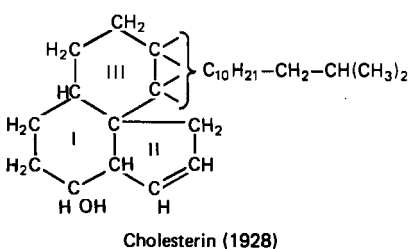
1928 wurden die beiden Chemiker *Heinrich Wieland* (1877–1957) und *Adolf Windaus* in einer gemeinsamen Feier mit dem Nobelpreis geehrt. *Wieland* erhielt den Preis für das Jahr 1927 „Für seine Untersuchungen über die Konstitution der Gallensäuren und verwandter Substanzen“, *Windaus* den für das Jahr 1928 „Für seine Verdienste durch seine Erforschung der Konstitution der Sterine und ihren Zusammenhang mit den Vitaminen“. Trotz unvorstellbarer Mühen waren damals die Strukturformeln des Cholesterins, an dem *Windaus* schon von 1903 an seit seiner Habilitationsschrift gearbeitet hatte, und der nahe verwandten Gallensäuren



Abel Winkler

ren, mit deren Studium *Wieland* 1912 begonnen hatte, noch nicht geklärt. Erst vier Jahre später konnten sie, angeregt durch die ersten Strukturbestimmungen von Sterinen und Gallensäuren mittels Röntgenstrahlen durch *J. D. Bernal*²⁾, zu den heutigen, jedem Studenten der Chemie bekannten Strukturformeln korrigiert werden. Wir geben sie hier für das Cholesterin wieder, wie sie *Windaus* unter noch erheblichem Vorbehalt in seinem Nobelvortrag mitgeteilt hat [156] und wie sie 1932 in einer vorbildlichen Arbeit, in der die vielen Untersuchungen, ihre oft irr tümlichen Deutungen und deren Korrekturen in einer in der Geschichte der Chemie wohl einmaligen Offenheit und Klarheit dargelegt worden sind [192].

Schema 1



Windaus als Mensch und Forscher

Adolf Windaus war eine Persönlichkeit, die nicht besser geschildert werden kann, als dies *Hauptmann* und *Lüttringhaus*³⁾ in einem kurzen Nachruf getan haben. „In ihm paarten sich aristokratische Vornehmheit mit demokratischer Gesinnung, strengste wissenschaftliche Zucht mit verstehender Duldsamkeit, olympische Ruhe mit der Gabe, Begeisterung für die wissenschaftliche Arbeit zu wecken. So dialektisch-antithetisch diese Zusammenstellung erscheinen mag, so harmonisch ausgeglichen war seine Persönlichkeit, deren Zauber sich niemand zu entziehen vermochte“. Über sein eigenes Leben hat sich *Windaus*, selbst gegenüber seinen vertrautesten Schülern und Kollegen, nur selten und stets mit großer Zurückhaltung geäußert. Eingehender schilderte er seinen wissenschaftlichen Werdegang bei seiner Antrittsrede am 1.7.1937 vor der Preußischen Akademie der Wissenschaften in Berlin [216]. Dankbar gedenkt er dort seiner Mutter, die ihm unter Zurückstellung ihres stillen Wunsches, ihr Sohn möge die Tradition der väterlichen Familie fortsetzen und als Tuchmacher und Fabrikant in das Unternehmen seines früh verstorbenen Vaters eintreten, volle Freiheit bei der Wahl seines Berufes ließ. „Mir ist es zum Glück ausgeschlagen, daß ich in den entscheidenden Jahren suchen durfte, was meiner Begabung gemäß war und mir Freude machte“.

Während seiner Schulzeit an dem von ihm hochgeschätzten Französischen Gymnasium in Berlin ist *Windaus* kaum mit Naturwissenschaften in Berührung gekommen. „Mein Hauptinteresse hat dort der ausländischen und deutschen Literatur gegolten. Aber ich hatte als junger Mensch die Vorstellung, daß die Beschäftigung mit der Literatur eine Liebhaberei aber kein Lebensberuf sei“. Als er

von den Entdeckungen von *Robert Koch* und *Louis Pasteur* hörte, reifte in ihm der Entschluß, sich einer mehr praktischen Tätigkeit im Dienste des Menschen zuzuwenden, und er beschloß, Mediziner zu werden. Er begann dann zunächst in Freiburg mit seinem Studium, wo ihm vor allem die Vorlesungen des Zoologen *Weismann* begeisterten. Zurückgekehrt nach Berlin, wurde er tief beeindruckt von den Vorlesungen *Emil Fischers*. Durch ihn gewann er die Überzeugung, „daß die Chemie dazu berufen sei, die Lebensvorgänge weitgehend aufzuklären“. Daher ließ er sich auch noch vor dem Physikum in besonderen Kursen in Berlin in analytischer Chemie ausbilden.

Zurückgekehrt in sein geliebtes Freiburg, von dem er oft sagte, daß er dort die schönste Zeit seines Lebens verbracht hatte, arbeitete er an dem von *Heinrich Kiliani*⁴⁾ geleiteten Medizinisch-chemischen Laboratorium.

„Anfangs habe ich noch einige der üblichen medizinischen Vorlesungen gehört, aber ich habe dann die Medizin immer mehr vernachlässigt und schließlich ganz aufgegeben. Aber es war sicher für mich nützlich gewesen, daß ich als Student eine Anzahl biologischer und medizinischer Vorlesungen gehört habe, und auch in der Chemie ist mein Interesse immer mehr bei der physiologischen als bei der physikalischen Seite meines Faches gewesen“.

Schon bald begann er dann bei *Kiliani* mit seiner Doktor-Arbeit „Neue Beiträge zur Kenntnis der Digitalisstoffe“, die er 1899 trotz der Zugehörigkeit des Institutes zur Medizinischen Fakultät mit der Promotion in der Philosophischen Fakultät abschließen konnte. Dann kehrt *Windaus* wieder nach Berlin zurück. Nach pflichtgemäßem Ablegen des einjährigen Militärdienstes arbeitet er bei *Emil Fischer* über Anilin und dessen Methylderivate. Zwei gemeinsame Publikationen berichten über die Ergebnisse [6, 7].

1901 geht er wieder nach Freiburg. Unterstützt durch den Rat seines hochgeschätzten Lehrers *Kiliani*, der schon damals eine chemische Verwandtschaft der Digitalisstoffe mit Cholesterin vermutete, beginnt *Windaus* mit seiner Habilitationarbeit „Über das Cholesterin“, mit der er sich schon 1903 in der Medizinischen Fakultät habilitiert und zum Privatdozenten ernannt wird. Ansporn für die Wahl des Themas ist seine Überzeugung, daß der im Tierreich so weit verbreitete Stoff, „der wohl in jeder Zelle vorkommt“, auch eine grundlegende physiologische Bedeutung haben müsse, eine Vermutung, die sich ein halbes Jahrhundert später in vollem Umfang bestätigt hat.

Windaus hat in einem Geleitwort zum ersten umfassenden Steroid-Buch seiner Schüler *H. Lettré* und *H. H. Inhoffen* „Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Stoffe, Herzgifte, Hormone, Saponine und Vitamin D“ (Verlag F. Enke, Stuttgart 1936) seines Lehrers *Kiliani*, der ihn 1901 zur Beschäftigung mit den Sterinen angeregt hat, gedacht: „Wenn mein Lehrer, der in diesen Tagen (am 30. Oktober 1935) seinen 80. Geburtstag feiert, auf die Entwicklung der in Freiburg begonnenen Arbeiten zurückblickt, wird er mit Genugtuung feststellen, welchen Umfang und welche Bedeutung die Chemie und Biologie der Sterinabkömmlinge inzwischen gewonnen hat und wie seine Vermutungen über die Verwandtschaft der Sterine mit den Digitalisstoffen sich bestätigt haben“.

Heute, 40 Jahre nach dem Erscheinen des oben genannten Buches würden die Arbeiten über die Steroide, zu deren Entwicklung *Windaus* so viel Entscheidendes beigetragen hat, viele Bände füllen. Hier sei nur auf einen kürzlich erschienenen

zusammenfassenden Artikel von E. Caspi [Tetrahedron **42**, 1 (1986)] hingewiesen, in dem er über die Biosynthese des Cholesterins und andere Steroide aus Acetat und Mevalonat berichtet, über Arbeiten, die noch immer in vollem Fluß sind.

Als *Windaus* mit seiner Arbeit begann, wußte man nur wenig über die schon seit der zweiten Hälfte des vorangegangenen Jahrhunderts erstmals aus Gallensteinen isolierte Verbindung, obwohl viele Wissenschaftler versucht hatten, einen näheren Einblick in das große Molekül zu gewinnen. Die analytischen Methoden der noch auf *Liebig* zurückgehenden Verbrennungsanalyse erlaubten noch keine sichere Festlegung des Wasserstoffgehaltes, so daß *Windaus*, wie auch *Mauthner* und *Suida*⁵⁾, die ungefähr gleichzeitig das Cholesterin untersuchten, die um 2 Wasserstoffatome ärmere Summenformel $C_{27}H_{44}O$ ihren Arbeiten zugrunde legten. Gesichert war lediglich, daß das Sauerstoffatom einer leicht veresterbaren, wahrscheinlich sekundären Hydroxygruppe entstammt und daß eine leicht Brom oder Chlor addierende Doppelbindung vorliegt. Seine Habilitationsarbeit brachte aber schon wesentliche Fortschritte, auf die wir später noch kurz zurückkommen wollen.

Viele Jahre hat *Windaus* allein oder nur mit wenigen Mitarbeitern intensiv an der Strukturermittlung des Cholesterins gearbeitet, wohl bewußt, daß er sich eine sehr schwierige Aufgabe vorgenommen hatte, die kaum in absehbarer Zeit gelöst oder gar zu spektakulären Erfolgen führen würde. Man kann sich schwer vorstellen, wie es ihm möglich war, zur gleichen Zeit noch andere, physiologisch interessante Themen erfolgreich zu bearbeiten. Zusammen mit dem damaligen Privatdozenten F. Knoop⁶⁾ suchte er nach möglichen Übergängen von Zuckern zu Eiweißkörpern. Erstmals gelang es, bei der Behandlung von Traubenzucker mit Ammoniak zu einem Derivat des Imidazols zu kommen und den Nachweis zu erbringen, daß das Histidin Imidazolalanin ist [15, 16]. Wenige Zeit darauf entdeckte *Windaus* das physiologisch wichtige Gewebshormon Histamin, für das er auch eine technisch brauchbare Synthese entwickelte [44]. Gleichzeitig arbeitete er auch über andere Naturstoffe, z. B. Colchicin, das Alkaloid der Herbstzeitlose [38, 43], und weitere, dem Cholesterin verwandt scheinende Sterine des Pflanzenreiches [35]. Bedeutsam war auch die Entdeckung, daß Saponine, wie das Digitonin, mit Cholesterin eine schwerlösliche Verbindung bilden. Dadurch wurde verständlich, daß Cholesterin die Blutkörperchen lösende Wirkung der Saponine aufhebt [34]. Für die spätere Trennung stereoisomerer Cholesterin-Hydrierungsprodukte sollte dieser auch für gewisse Cholesterin-Derivate zutreffende Befund noch große Bedeutung bekommen.

Die vielen und schönen Arbeiten der Freiburger Jahre führten dazu, daß *Windaus* schon 1906 zum außerplanmäßigen Professor ernannt wurde. 1913 folgte er einem Ruf auf den o. Lehrstuhl für Angewandte Medizinische Chemie an der Universität Innsbruck als Nachfolger des nach Graz berufenen Fritz Pregl⁷⁾, der kurz zuvor die Mikroelementaranalyse organischer Verbindungen ausgearbeitet hatte, wofür er 1923 mit dem Nobelpreis für Chemie ausgezeichnet wurde. Für *Windaus* wurde diese freundschaftliche Beziehung von besonderer Bedeutung, da *Pregl* zusammen mit seinem Mitarbeiter A. Lieb lange Zeit für ihn ausgezeichnete Mikroanalysen mit nur etwa 3–4 mg Substanz ausgeführt hat, für die er sich

immer wieder in seinen Publikationen bedankt. Schon nach 2 Jahren folgte *Windaus* einem Ruf an die Universität Göttingen als Direktor des Allgemeinen Chemischen Universitätslaboratoriums und Nachfolger des emeritierten Chemikers *Otto Wallach*⁸⁾, dem 1910 der Nobelpreis für seine hervorragenden Arbeiten auf dem Terpenegebiet verliehen worden war. Am 1. Oktober 1915 übergab *Wallach* das noch kleine, aber wohlgeordnete Institut in der Hospitalstraße seinem Nachfolger, mit dem ihn bis zum Tode eine enge Freundschaft verband. *Windaus* konnte später das Institut durch den Bau moderner Arbeitsräume wesentlich erweitern und schließlich, unterstützt durch die Rockefeller-Foundation, auch noch einen hervorragend eingerichteten kleinen Bau für Forschungen auf dem Gebiet der Biochemie hinzufügen.

Göttingen wurde für *Windaus* eine zweite Heimat. In harmonischer Ehe, die er 1915 mit *Elisabeth*, geb. *Resau*, geschlossen hatte, wohnte er dort in einem großen Haus in der Dahlmannstraße 5, in dem auch seine 1916 und 1918 geborenen Söhne *Günter* und *Gustav* und seine 1921 geborene Tochter *Gretel* aufwuchsen. *Windaus* was sehr stolz auf seine Familie und seine schöne und sportliche Frau. Gern berichtete er, wenn „Lies“ in dem 1932 erworbenen „Wanderer“ die Fahrt von Baden-Baden, wo er Erholung von seinen rheumatischen Schmerzen gesucht hatte, nach Göttingen wieder ein wenig schneller geschafft hatte. Alle seine Mitarbeiter verehrten sie, wenn sie zusammen auf eines der gemeinsamen Feste kamen oder ein Besuch im Hause stattfand. Mehrere Jahre nach seiner Emeritierung 1944, als die Familie durch den Weggang der inzwischen erwachsenen Kinder klein geworden war, ließen sie sich auf ihrem großen Grundstück ein kleineres und ihren Wünschen besser zusagendes Haus bauen, das im angrenzenden Rohnsweg 22 liegt. Dort ist auch die Gedenktafel angebracht, die, wie für so viele andere hervorragende Professoren der Universität Göttingen, die Erinnerung an den großartigen Menschen und Forscher bewahren soll. Hier wohnte *Windaus* bis zu seinem Lebensende, immer mehr überschattet von schweren rheumatischen Schmerzen, von denen ihn erst der Tod erlöste.

Es ist eine tiefe Tragik, daß dieser große Chemiker, der durch die Entdeckung des antirachitischen Vitamins so viele Menschen vor einer früher unheilbaren Krankheit bewahrt hat, in seinen letzten Lebensjahren so schwer hat leiden müssen, ein Schicksal, das alle, die ihn kannten und verehrten, sehr tief getroffen hat. Die Göttinger Chemie hat ihm in ihrem großen Neubau in der Gustav-Tammann-Straße durch die Einrichtung eines eigenen Raumes mit Erinnerungsstücken aus seiner Tätigkeit im inzwischen abgerissenen alten chemischen Institut, sowie durch die Einrichtung eines wissenschaftlichen, alle 2 Jahre stattfindenden *Windaus-Gedächtnisvortrages* ein ehrenvolles Gedenken gesichert.

Göttingen, das schon bei seiner Berufung durch die ausgezeichnete Besetzung der meisten Lehrstühle eine zwar kleine, aber hervorragende Universität war, gab *Windaus* durch den Zustrom sehr guter Mitarbeiter, insbesondere nach dem Ende des 1. Weltkrieges, die Möglichkeit zur Ausweitung seiner Forschungen. Täglich erkundigte er sich bei seinen Doktoranden, deren Zahl er mit 10 bis höchstens 15 stets in gut überschaubaren Grenzen hielt, über den Fortschritt der Arbeiten. Mit vornehmer Distanz, vorsichtiger, nie verletzender Kritik und wohlgedachten

eigenen Vorschlägen verfolgte er jeden Schritt, wobei er gleichzeitig die eigene Initiative seiner Mitarbeiter großzügig förderte. Es entstand ein Arbeitsklima, wie man es sich besser nicht vorstellen konnte und das ganz von der überragenden Persönlichkeit *Windaus'* geprägt war. Bei allem wissenschaftlichen Eifer entstand eine sich gegenseitig helfende und fördernde Gemeinschaft, die auch zu vielen Späßen aufgelegt war und vergnügte Feste feierte. Der tägliche Kontakt in der Kaffeerrunde, in der aus Anlaß der 1938 in Göttingen veranstalteten Tagung der Nordwestdeutschen Chemiedozenten auch die prächtige, mit dem Originalumschlag der Angewandten Chemie versehene „Ungewohnte Chemie“ sowie eine wohlgelungene Parodie auf das Samstag nachmittags stattfindende Chemische Kolloquium ausgeheckt wurden, hat wesentlich zu den freundschaftlichen Beziehungen unter den *Windaus*-Schülern beigetragen.

Windaus hat in Göttingen eine Schule gegründet, aus der damals wie aus wohl keiner anderen deutschen Hochschule viele Chemiker in bedeutende Positionen an Universitäten oder in der Industrie hervorgegangen sind.

L. F. Fieser und *M. Fieser* haben in ihrem ausgezeichneten Buch „Steroide“ darauf hingewiesen, daß *Windaus* aus der Zeit seiner Beschäftigung mit dem antirachitischen Vitamin viele Veröffentlichungen unter dem Namen des Mitarbeiters erscheinen ließ, wobei man nur aus der Danksagung entnehmen konnte, daß *Windaus* die Arbeit angeregt und geleitet hat. Dort sind auch die Namen seiner Schüler angegeben, die damals an diesem Thema mitgearbeitet haben⁹⁾.

Das wissenschaftliche Werk

Es ist unmöglich, in diesem Rückblick auf die vielen Arbeiten von *Windaus* auch nur in groben Zügen einzugehen. In dem obengenannten Buch⁹⁾ sind wenigstens die sich auf das Steroidgebiet beziehenden Arbeiten hervorragend referiert. 1932 haben *Wieland* und *Dane*¹⁰⁾ sowie *Windaus* [192] in zwei kurz hintereinander erschienenen Veröffentlichungen die schon anfangs erwähnten Korrekturen an ihren früheren Strukturformeln für die Gallensäuren und für das Cholesterin vorgenommen und eingehend begründet, wozu die Ermittlung der Molekülgestalt durch Beugung von Röntgenstrahlen von *Bernal*²⁾ den ersten Anstoß gegeben hatte. *Rosenheim* und *King*¹¹⁾ haben dann unter Berücksichtigung der Arbeiten von *Diels* und *Gädke*¹²⁾, die bei der Dehydrierung von Cholesterin und Gallensäuren mit Palladium Chrysen gefunden hatten, die aber wegen der Befürchtung von Strukturumlagerungen bei der hohen hierbei notwendigen Temperatur kaum beachtet worden waren, einen Strukturvorschlag gemacht, der sich von einem hydrierten Chrysen ableitete. *Wieland* und *Dane* konnten aber nachweisen, daß der Ring D kein Sechs- sondern ein Fünfring ist.

Als es dann *Diels*¹³⁾ gelang, ein mildes Dehydrierungs-Verfahren mit Selen ausfindig zu machen, bei dem, wie eine spätere Synthese einwandfrei ergab, 3'-Methyl-1,2-cyclopentanophenanthren, der sogenannte „Dielsche Kohlenwasserstoff“ entstand, war nicht nur ein zusätzlicher Beweis für die Richtigkeit der neuen Formeln erbracht, sondern auch ein charakteristisches Diagnostikum für das Steroidskelett gefunden worden.

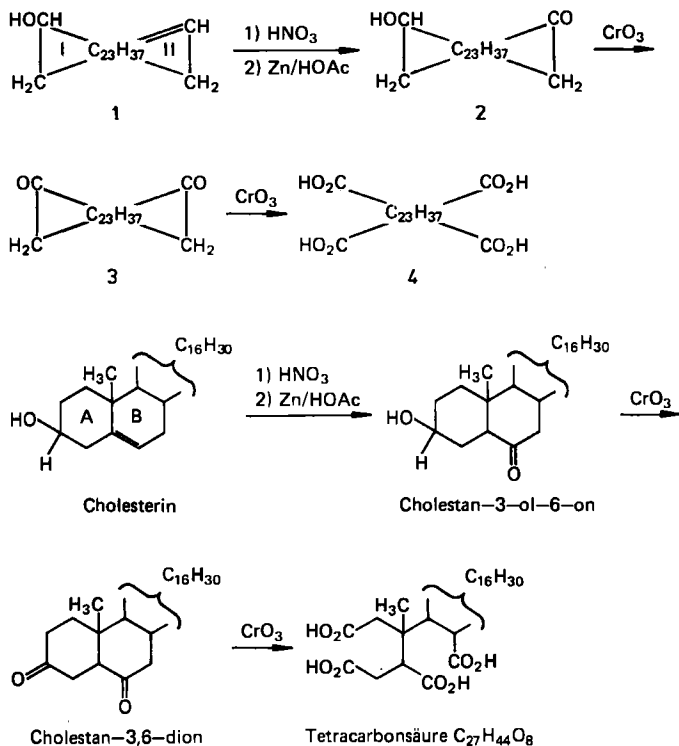
Wenn wir uns nun an Hand von wenigen Befunden der historischen Entwicklung der Strukturaufklärung des Cholesterins und der Gallensäure zuwenden, so wird es einem Chemiker unserer heutigen Generation schwer fallen, sich vorzustellen, daß alle Arbeiten bis in die dreißiger Jahre ausschließlich mit den klassischen Methoden der organischen Chemie, vorwiegend Oxidations- und Reduktionsverfahren, ausgeführt wurden. Lange Zeit gab es noch keine Mikroanalyse. Spektroskopische Methoden wie UV-, IR-, MS-, NMR-Spektroskopie oder andere physikalische Hilfsmittel wie etwa die Röntgenstrukturanalyse waren unbekannt. Zwar hatte *Tswett*¹⁴⁾ bereits 1903 ein chromatographisches Trennverfahren für die Isolierung pflanzlicher Farbstoffe entdeckt. Da dies jedoch nur in botanischen Zeitschriften veröffentlicht worden war, blieb es unbekannt, so daß man sich nur auf die Isolierung gut kristallisierender Substanzen und ihrer Schmelz- und Mischschmelzpunkte bei der Charakterisierung und Identifizierung der neu gefundenen Verbindungen verlassen konnte. Erst 1931 haben *Kuhn*, *Winterstein* und *Lederer*¹⁵⁾ in Heidelberg das erste chromatographische Adsorptionsverfahren wiederentdeckt. Durch *Brockmann*¹⁶⁾, der von Heidelberg nach Göttingen gekommen war, fand es bei der Isolierung des natürlichen Vitamins D₃ aus Thunfischlebertran auf Anregung von *Windaus* Eingang in die Chemie der Steroide. *Brockmann* hatte kurz zuvor als Nachfolger von *A. Butenandt*, der Ende des Sommersemesters 1933 einem Ruf an die Universität Danzig gefolgt war, die Leitung der biochemischen Abteilung des Göttinger Chemischen Institutes übernommen und wurde später Nachfolger von *Windaus*. Doch hier eilen wir der geschichtlichen Entwicklung weit voraus und wollen noch auf einige der wichtigsten Entdeckungen *Windaus'* bei seinen Cholesterinarbeiten zurückkommen.

Bereits in seiner Habilitationsarbeit gelangen *Windaus* zwei wichtige Beobachtungen, als er Cholesterin mit rauchender Salpetersäure reagieren ließ. Bei langem Kochen isolierte er 2,2-Dinitropropan, das, wie er später zeigen konnte [48], aus dem Endglied der Seitenkette gebildet wurde. Unter mildereren Bedingungen isolierte er ein Additionsprodukt von Salpetersäure an die Doppelbindung des Cholesterins (und des Cholesterin-acetates), das bei Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure einen Ketoalkohol ergab. Es wurde später als das für die Konstitutionaufklärung wichtige 3-Hydroxy-cholestan-6-on erkannt. Bereits 1904 in seiner 3. Mitteilung über Cholesterin [11] wurden die Reaktionen — abgesehen von dem bei den damaligen Analysemethoden noch unsicheren und hier unwichtigen Mindergehalt von 2 Wasserstoffatomen — richtig gedeutet. Zum besseren Verständnis stellen wir die damals publizierten Ergebnisse den später vervollständigten Formeln gegenüber.

Durch geeignete Reduktionsverfahren gelang es *Windaus*, aus **2** entweder die Ketogruppe aus dem Ring II oder die Hydroxygruppe aus dem ersten Ring durch Wasserstoff zu ersetzen. Er erhielt also zwei Derivate des Cholestans mit nur je einer Sauerstofffunktion an verschiedenen Stellen. Jedes der beiden konnte dann ohne Verlust von C-Atomen zu einer Dicarbonsäure oxidiert werden, womit bewiesen war, was oben schon vorweggenommen ist, daß sie sich in zwei verschiedenen Ringen befinden mußten und daß sich benachbart zur Sauerstoffgruppe eine CH₂-Gruppe befindet. Darüber hinaus wurde bei der energischen Oxidation

von **2** oder **3** eine Tetracarbonsäure **4** gewonnen. Damit war bewiesen, daß im Cholesterin die Hydroxygruppe und die Doppelbindungen, aus denen ja das Cholestanolon erzeugt worden war, in zwei verschiedenen Ringen liegen. Ihre Nachbarstellung wurde durch einen Ringschluß des Diketons **3** mit Hydrazin zu einem Pyrazinderivat bewiesen [20].

Schema 2



Windaus versuchte dann durch Anwendung der Blancschen Regel die Größe beider Ringe zu bestimmen. Danach sollten aliphatische 1,6- oder höhere Dicarbonsäuren beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 215–240°C unter Abspaltung von Kohlendioxid Cyclopentanone oder höhergliedrige Ketone, 1,5- oder 1,4-Dicarbonsäuren jedoch unter analogen Bedingungen cyclische Anhydride liefern. Klare Ergebnisse erhielt er bei der Thermolyse der aus dem ersten Ring gebildeten Dicarbonsäure. Sie lieferte ein Keton, das bei erneuter Oxidation zu einer Dicarbonsäure und Anwendung der Blancschen Reaktion in ein Anhydrid überging. Dieser Ring mußte demnach ein Sechsring sein. Anders verlief dagegen die Thermolyse der aus dem zweiten Ring gebildeten Dicarbonsäure. Sie ergab

ein cyclisches Säureanhydrid. *Windaus* war aber von Anfang an skeptisch, ob er daraus schließen konnte, daß der zweite Ring ein Fünfring sei, zumal aus dem thermischen Abbau einer durch Oxidation aus den Ringen I und II gebildeten Tricarbonsäure $C_{25}H_{42}O_6$ (5) bei der Brenzreaktion eine cyclische Ketosäure (6) entstand, deren Ketogruppe nur aus einer 1,6- (oder 1,7-) Dicarbonsäure gebildet sein konnte. Das ließ sich nur erklären, wenn auch der Ring II ein Sechsring ist (s. Schema 3). Der Widerspruch, wonach offensichtlich die *Blancs*che Regel in einem der beiden Fälle versagt hatte und die cyclische Ketosäure nach ihrer oxidativen Aufspaltung bei der Brenzreaktion nochmals ein cyclisches Keton ergab, konnte damals nicht geklärt werden. So schrieb *Windaus* über die Formulierungen des zweiten Ringes als Fünfring „daß diese Schlußfolgerungen nur dann zutreffen, wenn bei komplizierten polycyclischen Gebilden die Leichtigkeit der Ringbildung von ganz ähnlichen Faktoren abhängig ist wie bei einfach gebauten Verbindungen. Die Behauptung, daß das Cholesterin einen hydrierten Indenring enthält, soll daher nur mit einem gewissen Vorbehalt ausgesprochen werden“ [74, 75]. *Windaus* hat auch später immer wieder darauf hingewiesen, daß man bei der Anwendung der *Blancs*chen Regel zur Bestimmung der Ringgröße sehr vorsichtig sein muß. Wenn er trotzdem den zweiten Ring als Fünfring formuliert hat, so geht das auf Arbeiten zurück, auf die wir später noch kurz zurückkommen.

Den zweifellos größten Erfolg bei seinen Cholesterin-Arbeiten hatte *Windaus* 1919 in einer Arbeit zusammen mit *Neukirchen*, als er die nahe chemische Verwandtschaft des Cholesterins mit den Gallensäuren experimentell beweisen konnte [77]. *Wieland* und *Weil*¹⁷⁾ hatten schon 1912 durch Ersatz der drei Hydroxygruppen der Cholsäure durch Wasserstoff eine als Cholansäure bezeichnete Säure $C_{24}H_{40}O_2$ erhalten. *Windaus* konnte durch Chromsäureoxidation von Cholestan unter Abspaltung der Isopropylgruppe aus der Seitenkette eine Säure der gleichen Zusammensetzung gewinnen, die zwar chemisch der Cholansäure ähnlich, aber nicht mit ihr identisch war. Er vermutete, daß es sich um eine diastereoisomere Verbindung handeln könne, die in naher Beziehung zu dem von Darmbakterien bei der Hydrierung von Cholesterin gebildeten Koprosterin steht, das er auch chemisch durch Hydrierung von Cholesterin mit Nickel bei 200°C [55] und auf einem anderen Weg erhalten hatte [58]. Nach Ersatz der Hydroxygruppe des Koprosterins durch Wasserstoff zum Koprostan und dessen Chromsäureoxidation erhielt er dann tatsächlich die mit der Cholansäure identische Verbindung [76, 77].

Mit diesem Ergebnis war erstmals der chemische und genetische Zusammenhang des Cholesterins mit den Gallensäuren nachgewiesen worden. „Diesen Beweis zu erbringen habe ich mich in jahrelang fortgesetzten Experimenten bemüht und bin endlich auch zum Ziel gelangt“ [77]. Von da an konnten die Ergebnisse an den Gallensäuren, die vor allem *Wieland*, *Borsche*¹⁸⁾ und einigen anderen Forschern zu verdanken sind, auch für die weitere Konstitutionsermittlung des Cholesterins herangezogen werden, das wegen des Fehlens funktioneller Gruppen in den zwei übrigen Ringen chemischen Abbaureaktionen nicht mehr zugänglich war.

Windaus hatte bei der Hydrierung des Cholesterins beobachtet, daß man mit verschiedenen Katalysatoren (Palladium oder Nickel) zu zwei verschiedenen Hydrierungsprodukten gelangen kann, dem Dihydro-cholesterin und dem Koproste-

rin. Seine Deutung durch zwei sterisch verschiedene Verknüpfungen der Ringe I und II an dem beiden Ringen gemeinsamen Kohlenstoffatom 5 erwies sich als richtig [73]. Sie führte ihn zusammen mit seinem Schüler *Hückel*¹⁹⁾ zu einer ihrer Zeit weit vorgehenden Arbeit „Über die Anwendung der Spannungstheorie auf das Ringsystem des Cholesterins“ [90]. Unter Anwendung der damals kaum gewürdigten Arbeiten von *Sachse*²⁰⁾ und *Mohr*²¹⁾ über den nicht ebenen Bau des Cyclohexans und höherer Ringsysteme findet man auch die Modellzeichnungen für das noch nicht bekannte *cis*- und *trans*-Dekalin, die *Hückel* später herstellen konnte²²⁾, wobei bereits ihre verschiedenen Konformationen berücksichtigt wurden. Für die Stereochemie des Cholestans und des Koprostans, von denen wir heute wissen, daß ersteres dem *trans*- und letzteres dem *cis*-Dekalin-Typ²²⁾ entspricht, war das von großer Bedeutung. *Windaus*, der stets allen neuen physikalischen Untersuchungsmethoden sehr aufgeschlossen gegenüberstand, hat damals *Hückel* vorgeschlagen, er möge sich doch mit den Röntgenstrukturanalysen organischer Verbindungen beschäftigen. *Hückel* zog es jedoch vor, weiter auf dem präparativen Gebiet zu arbeiten.

Das war sehr schade, denn kaum ein Jahrzehnt später war es gerade die Bestimmung der Molekülgestalt durch die Beugung von Röntgenstrahlen von *Bernal*, die zur richtigen Strukturformel der Steroide führten. Einige Jahre später haben die Konformations-Bestimmungen von *Barton*²³⁾ einen ganz neuen Aspekt in die Steoidchemie gebracht, mit dem viele bis dahin unverständliche Reaktionen erst eine klare Deutung erfuhren.

Auch ein zweites wichtiges stereochemisches Problem, die Stellung der Hydroxygruppe an dem chiralen Kohlenstoffatom hat *Windaus* gelöst. Er konnte alle 4 möglichen stereoisomeren Alkohole, das Cholestanol und *epi*-Cholestanol (heute: 3 β und 3 α) wie auch das Koprostanol und *epi*-Koprostanol (heute: 3 α und 3 β) herstellen, indem er die Alkohole mit Natriumamylat in Amylalkohol bis zu einem Gleichgewicht erhitzte. Beim Cholestanol liegt es zu etwa 90% auf der Seite des Cholestanols (3 β), während beim Koprostanol das 3 α -Isomere *epi*-Koprostanol zu etwa 90% begünstigt ist. Daß sich beide Reihen nur durch die verschiedenen sterischen Lagen der Hydroxygruppen unterscheiden, ergab sich daraus, daß bei der Oxidation aus beiden Cholestanolen nur ein Keton, das Cholestanon, ebenso wie aus beiden Koprostanolen nur ein Koprostanon entstand.

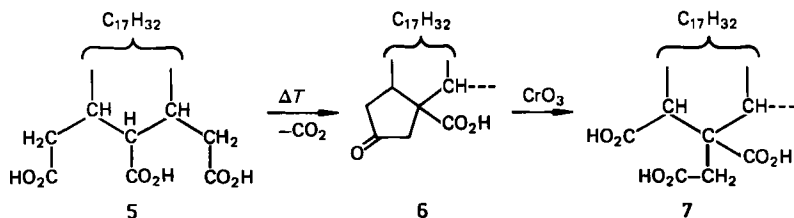
Bei der Trennung der isomeren Alkohole machte er die wichtige Beobachtung, daß nur Cholestanol und Koprostanol, nicht aber die epimeren Alkohole mit Digitonin schwer lösliche Additionsverbindungen bilden: Wohl ein erstes Beispiel für die Trennung von zwei diastereomeren Paaren durch die Bildung von Molekülverbindungen [66, 99]. Zugleich war dadurch die räumliche Struktur von 2 der insgesamt 9 asymmetrisch substituierten Kohlenstoffatome der hydrierten Cholesterin-Derivate aufgeklärt worden. *Windaus* hatte damit auch die Deutung für die schon von *Ransom* gefundene²⁴⁾ entgiftende Wirkung des Cholesterins gegen Digitonin und ähnliche Gifte gefunden.

Wir wollen nun noch darauf zurückkommen, warum *Windaus* trotz gewisser Widersprüche bei der Anwendung der *Blancs*chen Regel den Ring II mehrere Jahre doch als Fünf- und nicht als Sechsring formuliert hat, obwohl er oft an der Rich-

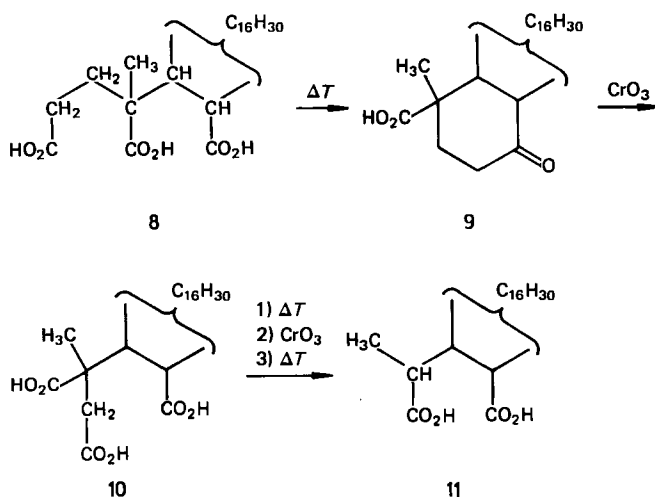
tigkeit einer solchen Struktur gezweifelt hat. So zitiert er 1923 [103] einen Satz von *Wieland*²⁵⁾ „daß ein nur aus Sechsringen zusammengesetztes Ringsystem dem chemischen Empfinden viel natürlicher und angemessener erscheine als das experimentelle Strukturbild mit dem eigentümlich angefügten Fünfring“.

Der ungeklärte Widerspruch, daß die oben erwähnte, durch oxidativen Abbau aus den Ringen I und II gebildete Tricarbonsäure $C_{25}H_{42}O_6$ (**5**) bei der Thermolyse eine Ketocarbonsäure (**6**) gibt, ließ sich mit den Ergebnissen der *Blanc*-Reaktion der aus dem Ring II erhaltenen Dicarbonsäure nicht in Einklang bringen. Überzeugt von den Untersuchungen *Wieland*s an der Desoxycholsäure, nach denen angenommen wurde, daß der Ring III (s. Schema 1) mit dem Ring I kondensiert sei, formulierte er die Tricarbonsäure entsprechend **5**, die bei Thermolyse das Cyclopentanonderivat **6** und bei nochmaliger Oxidation die Tricarbonsäure **7** geben sollte.

Schema 3



Schema 4



Da beim Erhitzen von **7** unter Abspaltung von Kohlendioxid wieder eine Ketosäure ($C_{23}H_{38}O_3$) entstand, konnte sie – allen bisherigen Erfahrungen wider-

sprechend — nur als eine Ketosäure formuliert werden, bei der sich die Keto-Gruppe in einem Drei- oder Vierring befindet [103]. Das Rätsel konnte erst mit den neuen Formeln des Cholesterins und der Gallensäuren gelöst werden, bei denen der Ring III (später C) nicht mit Ring I (A) sondern Ring II (B) verknüpft ist (s. Schema 1). Danach war die Tricarbonsäure $C_{25}H_{42}O_6$ als **8** mit zwei Carboxygruppen in 1,5-Stellung zu formulieren. Bei der Thermolyse entsteht das Cyclohexanon-Derivat **9**. Nach seiner Oxidation zu **10** und erneuter Thermolyse wird ein Cyclopentanon-Derivat erhalten. Dessen Oxidation gibt ein schon [103] erwähntes Malonsäure-Derivat, das beim Erwärmen Kohlendioxid verliert und in das Glutarsäure-Derivat **11** übergeht.

Seine Thermolyse führt dann erwartungsgemäß zu einem Säureanhydrid. *Windaus* hat in seiner Übersicht [192, S. 170] die aus den Untersuchungen der Desoxycholsäure entstandenen Fehlschlüsse sehr zurückhaltend berichtet:

„Der Schluß, daß Ring I mit zwei anderen Ringen kondensiert ist, ist, wie wir heute wissen, nicht zutreffend. Bewiesen ist nur, daß Ring I und der sauerstofffreie Ring, der sogenannte Ring III, in der Desoxycholsäure miteinander kondensiert sind; daß Ring III an Ring I haftet, ist nicht bewiesen und trifft auch nicht zu. Es ist schade, daß keiner der Forscher, die sich mit der Chemie der Sterine und Gallensäuren beschäftigt haben, dies seinerzeit erkannt hat; denn die Quelle der meisten Schwierigkeiten, die sich bei der weiteren Konstitutionsforschung einstellten, entspringt der Annahme, daß am Ring I zwei Ringe haften müßten und daß das im Cholesterin mit C_1 bezeichnete Kohlenstoffatom Knotenpunkt zweier Ringe sei und einer Methingruppe angehöre“.

Auf die endgültige Berichtigung der Strukturformeln für Cholesterin und Gallensäuren haben wir bereits hingewiesen. Die Aufklärung der komplizierten Stereochemie und die faszinierenden Untersuchungen über die Konformation stammen bereits aus einer Zeit, als sich *Windaus* Ende 1944 fast ganz aus seiner eigenen wissenschaftlichen Tätigkeit zurückgezogen hatte. Das gilt auch für die großartigen Erfolge der chemischen Synthese des Cholesterins und vieler anderer Steroide und der aus ihnen gebildeten Verbindungen. Die Untersuchungen über die Biosynthese des Cholesterins und seiner Umwandlungen im Organismus sind erst möglich geworden, als Isotopen-markierte Verbindungen zur Verfügung standen. Sie haben völlig neue Einblicke in den Aufbau der Steroide aus kleinen Bausteinen ergeben und die lange vermutete Verwandtschaft mit den Terpenen bewiesen. Auf diese, wie auch auf die wundervollen Arbeiten über die Steroidhormone, an denen sein Schüler *Adolf Butenandt* wesentlichen Anteil hatte, hier einzugehen, würde den Rahmen dieses Berichtes sprengen. *Butenandts* Doktorarbeit befaßt sich mit einem gänzlich anderen Gebiet, der Strukturaufklärung eines Pfeil- und Fischgiftes, des Rotenons aus *Derris*-Wurzeln. Bei einer Anfrage des Vorstandsmitgliedes *Walter Schoeller* der Firma Schering-Kahlbaum AG (Berlin) an *Windaus* wegen einer zukünftigen Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Keimdrüsenhormone hat *Windaus* darauf hingewiesen, daß das eben erschlossene Gebiet der Vitamin-D-Forschung seine ganze Arbeitskraft beanspruche. Er schlug seinen Schüler *Butenandt* hierfür in voller Erkenntnis von dessen überragenden Fähigkeiten vor. Daß die Hormone sich dann später als Steroide herausstellten, war natürlich ein zusätzlicher Glücksfall für *Butenandt* wie auch für das auf diesem Gebiet an Erfahrungen

so reiche Göttinger Institut. Es entsprach ganz der Großzügigkeit von *Windaus*, daß er dieses Gebiet *Butenandt* völlig überließ, ja daß er sogar streng darauf achtete, daß sich kein anderer Mitarbeiter mit dem Gebiet befaßte.

Windaus, der auch seinen Schülern den Rat gab, sich niemals allein mit einem einzigen Arbeitsgebiet zu beschäftigen, wohl weil er selbst erfahren hatte, daß schleppende Fortschritte an einem Thema durch Fortschritte bei anderen Untersuchungen den Mut und die Freude zur Arbeit auch auf dem Hauptgebiet wieder anfachen, hat sich in Göttingen mit seinen Mitarbeitern immer gleichzeitig mit vielen Problemen beschäftigt. Zu diesen gehörten Untersuchungen über einige bis dahin unbekannte Gallensäuren, Sterine aus dem Tier- und Pflanzenreich und Alkaloide.

Im Jahr 1925 erreichte *Windaus* ein Brief des New Yorker Chemikers *Alfred Hess*, in dem er ihn einlud, sich an der gemeinsamen Bearbeitung des antirachitischen Vitamins, des Vitamins D, zu beteiligen. Die seltsame Geschichte, die zur Entdeckung des antirachitischen Vitamins führte, ist so oft geschildert worden, daß sie hier nur kurz wiedergegeben sei. Bekannt war, daß die Rachitis häufig bei Kindern in den ersten beiden Lebensjahren vor allem in Kulturländern der gemäßigten Zone auftrat, besonders wenn sie in dunklen Gassen lebten und im Winter kaum ans Sonnenlicht kamen. Die wegen mangelhafter Einlagerung von Calciumphosphat in die Wachstumszone der Knochen oft zu schweren Verkrüppelungen führende Krankheit konnte durch regelmäßige Gaben von Lebertran verhindert oder im frühen Stadium geheilt werden. 1919 fand der Berliner Arzt *Huldschinski*, daß die Krankheit auch durch Sonnenlicht verhindert werden kann. Er führte dies auf eine steigende Widerstandskraft des Kindes zurück. Bald darauf entdeckten *Steenbeck* und *Hess* in den USA unabhängig voneinander, daß im Tierexperiment bei rachitischen Ratten eine Heilung nicht nur bei Bestrahlung mit kurzzeitigem Licht erzielt wird, sondern daß es bereits genügt, ihre Nahrung zu bestrahlen. Damit schien es, daß die Rachitis durch das Fehlen eines bisher unbekannten Wirkstoffes verursacht sei. Dieser als Vitamin D bezeichnete Stoff schien offenbar als solcher im Lebertran vorzukommen oder aus einem unwirksamen „Provitamin D“ in der Haut oder in bestimmten Nahrungsmitteln bei der Ultraviolettbestrahlung gebildet zu werden. Man fand dann, daß das Provitamin im unverseifbaren Teil von Pflanzenölen und einer Reihe anderer pflanzlicher Nährstoffe angereichert werden kann und möglicherweise in die Gruppe der Sterine gehört. So kam es zu der oben erwähnten Aufforderung von *Hess* an *Windaus*, dem erfahrensten Chemiker auf dem Gebiet der Sterine, sich an der Aufklärung des offenbar bereits in winzigen Dosen wirksamen Vitamins D oder seiner erst bei der Bestrahlung wirksamen Vorstufe zu beteiligen.

Zuerst glaubte man, daß Cholesterin der bei der Bestrahlung wirksam werdende Stoff sei, da es sich nach der Bestrahlung unter Ausschluß von Luft bereits als Heilmittel bei rachitischen Ratten erwies²⁶). *Hess* und *Windaus* fanden aber, daß sorgfältig über sein Dibromid gereinigtes Cholesterin nicht mehr photochemisch aktivierbar ist [139].

Das wirksame Agens schien daher eine dem Cholesterin und einigen anderen Sterinen in nur sehr geringen Mengen anhaftende Verunreinigung zu sein. In

Zusammenarbeit mit dem Göttinger Physiker *Robert Pohl*²⁷⁾ wurde dann das Ultraviolettpektrum des Cholesterins sorgfältig untersucht und festgestellt, daß die ihm bisher zugeschriebenen schwachen Absorptionsbanden zwischen 280–300 nm tatsächlich aus einer minimal in ihm vorkommenden Verunreinigung stammen. Zu ähnlichen Ergebnissen waren etwa gleichzeitig auch *Heilbron* und Mitarb.²⁸⁾ in England gekommen. Die nach den heutigen apparativen Möglichkeiten noch sehr primitive Meßapparatur, bei der jede einzelne Bande einer Quecksilberlampe gesondert herausgefiltert und nach Durchgang durch zwei Steinsalzprismen und durch die gelöste Substanz sowie durch das reine Lösungsmittel mit einer Photozelle und einem Einfadenelektrometer gemessen wurde, hat *Pohl*²⁷⁾ dem Chemischen Institut zur Verfügung gestellt. Sie hat ganz wesentlich zur Strukturaufklärung der Sterine und vieler anderer Stoffe beigetragen.

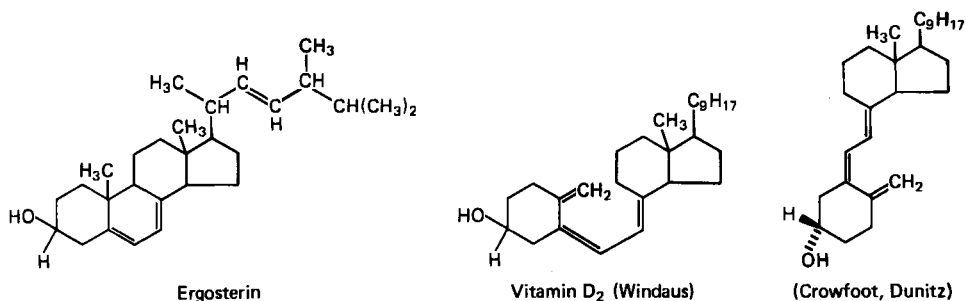
Windaus konnte zwar durch mehrmalige Hochvakuum-Destillation des Cholesterins den aktivierbaren Wirkstoff auf etwa das neunfache anreichern [138], aber es schien hoffnungslos, ihn auf diesem oder einem anderen Wege in Substanz zu fassen. Er untersuchte daraufhin bei zahlreichen Derivaten des Cholesterins und bei vielen anderen Sterinen, ob sie ein dem aktivierbaren Begleitstoff des Cholesterins ähnliches UV-Spektrum besitzen. Das war natürlich viel weniger aufwendig und zeitraubend als die Tierversuche, für die man 3–4 Wochen benötigte. Nach mehr als 30 geprüften Verbindungen fand er schließlich, daß das UV-Spektrum des Ergosterins, das schon *Tanret*²⁹⁾ aus Roggenmutterkorn isoliert hatte und das nach seinen eigenen Untersuchungen mit dem Sterin der Hefe identisch ist [94], vollständig mit dem UV-Spektrum der aktivierbaren Verunreinigung des Cholesterins übereinstimmt. Noch in einer Verdünnung von 1:600000 ist seine Extinktion so groß wie die einer 1proz. Lösung des nur physikalisch gereinigten Cholesterins. Im Tierversuch an rachitischen Ratten [143] erzielte man nach seiner Bestrahlung bereits mit 1/500 mg eine vollständige Heilung [139b, 140, 143]. Da Ergosterin leicht aus Hefe gewonnen werden kann und nach Bestrahlung mit kurzwelligem Licht der Quecksilberlampe oder des Magnesiumfunken in ein auch für die menschliche Rachitis heilendes Medikament überführt wird, hatte *Windaus*, der sich nach seinen eigenen Worten „nie um praktische Erfolge sondern um wissenschaftliche Erkenntnisse bemühte“, ein unschätzbar wertvolles Mittel gegen Rachitis gefunden.

Drei wichtige Probleme galt es nun zu lösen: 1) Welche Strukturformel besitzt Ergosterin? 2) Was geschieht bei seiner Bestrahlung mit kurzwelligem Licht, läßt sich hierbei das reine Vitamin D isolieren und wie ist dessen Struktur? 3) Ist der im Lebertran vorhandene oder der bei der Bestrahlung der Haut entstehende Wirkstoff identisch mit dem, den man auch bei der Bestrahlung des Ergosterins erhält?

Windaus konnte zusammen mit seinen Mitarbeitern, aber auch unter Beteiligung anderer Forscher, die er stets in seinen Arbeiten ausführlich würdigte, alle Fragen in den folgenden Jahren lösen. Für das Göttinger Chemische Laboratorium bildete diese Zeit einen Höhepunkt intensiver und begeisterter Arbeit. Die UV-Spektroskopie, die sich inzwischen als wichtiges physikalisches Hilfsmittel für die Strukturaufklärung organischer Verbindungen eingeführt hatte, vermochte durch *Men-*

schick und Mitarb.³⁰⁾ eine seit langem strittige Frage über die Konstitution des Cholestenons zu lösen. *Diels* und *Abderhalden*³¹⁾, die es als erste bei der energischen Oxidation des Cholesterins erhalten hatten, hielten es für ein α,β -ungesättigtes Keton. *Windaus*, der es kurze Zeit später unter sehr milden Bedingungen durch vorsichtige Oxidation von Cholesterin-dibromid und nachfolgende Abspaltung von Brom erhalten hatte [17], glaubte, daß sich bei seiner Bildung die Lage der Doppelbindung nicht verändert habe. Da es sich auch wie andere α,β -ungesättigte Ketone nicht mit Zink und Essigsäure reduzieren ließ und er nur ein normales Oxim und kein Additionsprodukt bei seiner Umsetzung mit Hydroxylamin fand, hielt er es für ein β,γ - oder γ,δ -ungesättigtes Keton. Erst durch Untersuchung der UV-Absorption, die im langwelligen Bereich liegt, konnte die Richtigkeit der Auffassung von *Diels* und *Abderhalden* bestätigt werden.

Schema 5



Als *Windaus* 1927 mit den Untersuchungen des Ergosterins und den Vorgängen bei seiner UV-Bestrahlung begann, lag zwar ein Strukturvorschlag für das Ringskelett von Cholesterin, anderen Sterinen und Gallensäuren vor. *Windaus* war aber offenbar nicht ganz von der Richtigkeit überzeugt, so daß er in den vielen nun folgenden Arbeiten zur Gewinnung eines antirachitisch wirksamen Stoffs und über Vorgänge bei der UV-Bestrahlung sich fast nie über eine mögliche Strukturformel des Ergosterins geäußert hat. Erst als die richtige Strukturformel des Cholesterins und der Gallensäure feststand, hat *Windaus* in einer zusammenfassenden Arbeit mit *Lüttringhaus* und *Deppe* [178] über die vielen vergeblichen chemischen und photochemischen Versuche der vorausgegangenen 4 Jahre berichtet. Zugleich war jetzt aber auch die Isolierung einer ersten kristallisierten antirachitisch hochwirksamen Substanz aus den Bestrahlungsprodukten gelungen, die er Vitamin D₁ nannte. Schon kurz darauf konnte er zeigen, daß es sich um eine 1:1-Additionsverbindung des reinen, aus Ergosterin gebildeten Vitamins D₂ und eines antirachitisch unwirksamen Bestrahlungsprodukts „Lumisterin“ handelt [181]. Da Lumisterin, das vorwiegend bei relativ langwelliger Bestrahlung entsteht, bei Bestrahlung mit unfiltriertem Licht des Magnesiumfunken in Vitamin D₂ und bei Überbestrahlung wie dieses in die unwirksamen „Suprasterine“ [170] umgewandelt wird, jedoch nicht mit Ergosterin in einem photochemischen Gleich-

gewicht steht, konnte es nur ein Zwischenprodukt auf dem offensichtlich komplizierten photochemischen Wege vom Ergosterin zum Vitamin D₂ sein [186]. Jetzt schien auch für *Windaus* der Zeitpunkt gekommen, sich intensiv mit der Strukturermittlung des Ergosterins zu befassen. Zunächst wurde seine richtige, um ein Kohlenstoffatom reichere, insgesamt 3 Doppelbindungen enthaltende Summenformel C₂₈H₄₄O ermittelt [184]. Bereits zwei Jahre später konnte er zusammen mit *Inhoffen* und *v. Reichel* die richtige Strukturformel publizieren [199]. Durch sie öffnete sich dann auch der Weg zur Aufklärung der Struktur des Vitamins D₂ zusammen mit *Thiele* [205] und *Grundmann* [207]. Viele Jahre später wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse von *Crowfoot* und *Dunitz*³²⁾ und durch IR-Spektren nachgewiesen, daß es zumindest im Kristall eine transoide Anordnung der C⁵–C⁶-Bindung besitzt. Auch die Doppelbindung in der Seitenkette liegt ebenso wie beim Ergosterin in *trans*-Anordnung vor. Die Strukturen der übrigen Bestrahlungsprodukte und die Reihenfolge ihrer photochemischen Bildung konnten weitgehend aufgeklärt werden.

Der komplizierte Ablauf ist später von *Velluz* und Mitarb.³³⁾ sowie von *Havinga* und Mitarb.³⁴⁾ durch die Entdeckung des bei tiefer Temperatur entstehenden und in seiner Struktur aufgeklärten „Prävitamins“, das mit Lumisterin und Tachysterin in einem photochemischen Gleichgewicht steht, etwas abgeändert worden.

1935 gelang *Windaus*, *Lettré* und *Schenck* durch Partialsynthese aus Cholesterin die Herstellung von 7-Dehydro-cholesterin [203], das sich als das natürliche Provitamin in der Haut des Menschen und der Tiere sowie zahlreicher anderer Tierprodukte (z. B. Milch) erwies. Von Ergosterin unterscheidet es sich nur durch das Fehlen der Doppelbindung in der Seitenkette und der Methylgruppe an C-24. Durch Bestrahlung ließ es sich in das kristallisierte antirachitische Vitamin D₃ umwandeln [206]. *Brockmann*³⁵⁾ konnte dann im Göttinger Institut durch Chromatographie von Thunfischleberöl das darin vorkommende Vitamin isolieren und zeigen, daß es mit Vitamin D₃ identisch ist.

Auf die vielen weiteren Arbeiten der damaligen Zeit soll hier nicht näher eingegangen werden. Das schon so intensiv bearbeitete Gebiet der Erforschung der Digitalis-Stoffe und der Saponine überließ *Windaus* seinem Mitarbeiter *Rudolf Tschesche*, der es mit großem Erfolg weiter entwickelte. Mit ihm und *Rudolf Grewe* untersuchte er auch das antineuritische Vitamin B₁, von dem er zuerst annahm, daß es ein Imidazol-Derivat sei und sich somit seinen alten Arbeiten aus der Freiburger Zeit über das Histidin und Histamin anschließen würde. Dem Göttinger Arbeitskreis, der das bisher von *Jansen* und Mitarb.³⁶⁾ aus Reiskleie isolierte Vitamin aus Hefe erhalten hatte, gelang die wichtige Entdeckung seines Gehaltes an Schwefel [183, 184]. Das in Göttingen gewonnene schwefelartige Abbauprodukt wurde von *Williams* und Mitarb.³⁷⁾ als 4-Methyl-5-thiazolcarbonsäure identifiziert [204], was dann zur baldigen Strukturaufklärung und Synthese dieses wichtigen Vitamins führte [218]. Schließlich untersuchte *Windaus* noch das Vitamin E [234], dessen weitere Bearbeitung er seinem Mitarbeiter *Walter John* überließ, sowie Fragen des Krebsproblems [243].

Schlußwort

Es ist schwer vorstellbar, mit wie vielen Gebieten sich *Windaus* gleichzeitig erfolgreich betätigt hat. Seine Schüler und Assistenten hat er in der großzügigsten Weise gefördert und viele Arbeiten, die er angeregt und aufmerksam verfolgt hat, von ihnen allein, ohne seinen Namen publizieren lassen. Zu diesem Bericht gehört aber auch ein Wort über seine klare und absolut kompromißlose Haltung in den schwierigen Jahren von 1933 bis 1945. Als Leiter des Chemischen Instituts war er von Anfang an bis zu seinem freiwilligen Rücktritt Ende 1944 bemüht, politische Auseinandersetzungen aus dem Institut fern zu halten. Als jedoch 1935 von nationalsozialistischen Studenten gegen einen jüdischen Studenten und die ihm nahe stehenden Freunde eine unerträgliche Hetze inszeniert wurde, forderte *Windaus* vom Ministerium noch Ende 1935 unter gleichzeitigem Angebot seines Rücktrittes von seiner geliebten Tätigkeit als Forscher und Leiter des Institutes, daß alle damals der Partei angehörenden und an der Hetze beteiligten Studenten das Göttinger Institut verlassen mußten und nicht wieder zurückkehren dürften. Seine mit größter Sachlichkeit geführte Diskussion nötigte in der von den Vertretern des Ministeriums einberufenen und unter Teilnahme einiger der nationalsozialistischen Studenten sowie deren Gegnern stattfindenden Sitzung selbst seinen schärfsten politischen Feinden noch einen letzten Rest von Hochachtung ab. Das Ministerium erfüllte seine Forderung, obwohl *Windaus* ein Jahr zuvor auf ein Schreiben des damaligen Präsidenten der Deutschen Forschungsgemeinschaft an alle Nobelpreisträger ihre Unterschrift unter ein Ergebnisstelegramm an Hitler zu setzen, lapidar geantwortet hat: „Ich unterzeichne keine Aufrufe für Hitler“. Tatsächlich gelang es *Windaus* von da an, das Chemische Institut in allen den schrecklichen Jahren frei von allen politischen Einflüssen zu halten, eine fast einzigartige Leistung im damaligen Deutschland.

Windaus, der nach seinem Rücktritt Ende 1944 noch täglich ins Institut kam, um die inzwischen hochaktuell gewordenen Arbeiten auf dem Gebiet der Antibiotika zu verfolgen, hat nach Beendigung des Krieges, als Göttingen der Britischen Besatzungszone zugeteilt worden war, durch seine guten Kontakte mit den englischen Chemikern wesentlich zum Wiederaufbau der Chemie in Deutschland beigetragen. Unterstützt durch die Bemühungen der Chemiker *Bertie Blount*, der als Oberst im Kontrollrat tätig war, *Alexander Todd*³⁸⁾, *Harald Thompson* und *Harry Emeleus*, die alle vor 1933 in Deutschland Chemie studiert hatten, gelang es, im September 1946 in Göttingen erstmals wieder eine wissenschaftliche Tagung abzuhalten. Neben vielen deutschen Chemikern auch aus der französischen und amerikanischen Zone haben auch die drei zuletzt genannten englischen Chemiker mit Vorträgen aus ihren eigenen Forschungsgebieten sich an der Tagung beteiligt. Im Anschluß wurde dann die Gesellschaft Deutscher Chemiker in der britischen Zone als erste Nachfolgeorganisation der nicht mehr aktionsfähigen Deutschen Chemischen Gesellschaft und des Vereins Deutscher Chemiker gegründet³⁹⁾. *Windaus*, dem es sonst nicht lag, ein offizielles Amt zu übernehmen, gehörte ihr als Vorstandsmitglied an. Erst später folgten dann auch die Gründungen ähnlicher Gesellschaften in der französischen und amerikanischen Zone, die dann fast genau

3 Jahre später zu einer gemeinsamen Gesellschaft aus den von den Westmächten besetzten Gebieten vereinigt werden konnten.

Vielleicht kann man diesen Rückblick nicht besser beenden als mit den eigenen Worten von *Windaus* anlässlich eines Vortrages vor der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen [202]: „Ich glaube, der Forscher soll nach Erkenntnis streben, er soll versuchen, in unbekannte Gebiete vorzustößen und sie in chemisches Kulturland zu verwandeln. Was dabei praktisch herauskommt, kann man nie vorher wissen. Aber wenn er wirklich Neues und Unerwartetes findet, dann kann er sicher sein, daß der praktische Erfolg und der technische Nutzen ganz von selbst kommen.“

Karl Dimroth

Literatur

- ¹⁾ *W. Hückel*, Chem. Ber. **100**, I (1967).
- ²⁾ *J. D. Bernal*, Nature **129**, 277 (1932); J. Soc. Chem. Ind. London **51**, 466 (1932).
- ³⁾ *H. Hauptmann* und *A. Lüttringhaus*, Chem.-Ztg. **83**, 812 (1959). Siehe auch: *A. Butenandt*, Zur Geschichte der Sterin- und Vitamin-Forschung. *Adolf Windaus zum Gedächtnis*, Angew. Chem. **72**, 645 (1960). — *H. H. Inhoffen*: *Adolf Windaus zum Gedächtnis*, Naturwissenschaften **47**, 97 (1960). — *Rudolf Schoen*, *Adolf Butenandt* und *Hans Brockmann*: *Adolf Windaus zum Gedenken* (28. Nov. 1959), Göttinger Universitätsreden, 27. Van den Hoeck und Rupprecht, Göttingen 1960.
- ⁴⁾ Nachruf auf *H. Kiliani* (1855–1945): *W. Hückel*, Chem. Ber. **82**, I (1949).
- ⁵⁾ Nachruf auf *J. Mauthner* (1852–1917): *W. Suida*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **51**, 1025 (1918).
- ⁶⁾ *F. Knoop* (1875–1976) zum Gedächtnis: *K. Thomas*, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **283**, 1 (1948).
- ⁷⁾ Nachruf auf *F. Pregl* (1868–1939): *A. Lieb*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **64A**, 113 (1931).
- ⁸⁾ Nachruf auf *O. Wallach* (1847–1931): *A. Windaus* [175]; *W. Hückel*, Chem. Ber. **94**, VII (1961).
- ⁹⁾ *L. F. Fieser* und *M. Fieser*, ins Deutsche übersetzt von *H. Grünwald*, S. 102/103, Verlag Chemie, Weinheim 1961.
- ¹⁰⁾ *H. Wieland* und *E. Dane*, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **211**, 261 (1932).
- ¹¹⁾ *O. Rosenheim* und *H. King*, J. Soc. Chem. Ind. London **51**, 464 (1932).
- ¹²⁾ *O. Diels* und *W. Gädke*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **60**, 140 (1927).
- ¹³⁾ *O. Diels*, *W. Gädke* und *P. Körding*, Liebigs Ann. Chem. **459**, 1 (1927). — *O. Diels*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **66**, 487, 1122 (1933). — Synthese: *E. Bergmann* und *H. Hillemann*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **66**, 1302 (1933). — Nachruf auf *O. Diels* (1876–1954): *S. Olsen*, Chem. Ber. **95**, V (1962).
- ¹⁴⁾ *M. S. Tswett*, Naturf. Ges. Warschau (1903); Ber. Dtsch. Bot. Ges. **24**, 316, 389 (1906).
- ¹⁵⁾ *R. Kuhn*, *A. Winterstein* und *E. Lederer*, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **197**, 141 (1931); siehe auch *H. Brockmann*, Angew. Chem. **53**, 384 (1940).
- ¹⁶⁾ *H. Brockmann*, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **241**, 104 (1936).
- ¹⁷⁾ *H. Wieland* und *F. J. Weil*, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **80**, 287 (1912).
- ¹⁸⁾ Nachruf auf *W. Borsche* (1877–1950): *W. Ried*, Chem. Ber. **85**, XXXI (1952).
- ¹⁹⁾ Nachruf auf *W. Hückel* (1895–1973): *R. Neidlein* und *M. Hanack*, Chem. Ber. **113**, I (1980).
- ²⁰⁾ *H. Sachse*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 1363 (1890).
- ²¹⁾ *E. Mohr*, J. Prakt. Chem. **98**, 315 (1918).
- ²²⁾ *W. Hückel*, Liebigs Ann. Chem. **441**, 1 (1925); **451**, 109, 132 (1926).
- ²³⁾ *D. H. R. Barton*, Angew. Chem. **82**, 827 (1970). — *O. Hassel*, ebenda **82**, 821 (1970); beide Forscher erhielten 1969 für ihre Forschungen über die Konformationsanalyse den Nobelpreis.
- ²⁴⁾ *F. Ransom*, Dtsch. Med. Wochenschr. **27**, 194 (1901).
- ²⁵⁾ *H. Wieland* und *W. Schulenburg*, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **114**, 175 (1921).
- ²⁶⁾ *A. F. Hess* und *M. Weinstock*, J. Biol. Chem. **14**, 181 (1926). — *A. F. Hess*, *M. Weinstock* und *E. Sherman*, J. Biol. Chem. **17**, 413 (1926). — *O. Rosenheim* und *T. A. Webster*, Biochem. J. **20**, 527 (1926).

- ²⁷⁾ R. W. Pohl, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. **1926**, 143, 185; Naturwissenschaften **15**, 433 (1927).
²⁸⁾ I. M. Heilbron, E. D. Kamm und R. A. Morton, J. Soc. Chem. Ind. London **45**, 932 (1926); J. Chem. Soc. **1927**, 2000.
²⁹⁾ C. Tanret, Ann. Chim. (Paris) **20**, 289 (1890).
³⁰⁾ W. Menschick, I. H. Page und B. Bossert, Liebigs Ann. Chem. **495**, 225 (1932).
³¹⁾ O. Diels und E. Abderhalden, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 3099 (1904).
³²⁾ D. Crowfoot und J. D. Dunitz, Nature **162**, 608 (1948).
³³⁾ L. Velluz, G. Fimiard und A. Petit, Bull. Soc. Chim. Fr. **16**, 501 (1949).
³⁴⁾ A. L. Koevoet, A. Verloep und E. Havinga, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **74**, 788 (1955).
³⁵⁾ H. Brockmann, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **241**, 104 (1936).
³⁶⁾ B. C. P. Jansen, H. W. Kinnersley, R. A. Peters und V. Reader, Biochem. J. **24**, 1824 (1930).
³⁷⁾ R. R. Williams, J. Am. Chem. Soc. **57**, 229 (1935).
³⁸⁾ A. Todd, A time to remember, Cambridge University Press 1983.
³⁹⁾ W. Ruske, 100 Jahre Deutsche Chemische Gesellschaft, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1967.

Schriftenverzeichnis *)

- 1898** [1] W. Autenrieth und A. W., Über den Nachweis und die quantitative Bestimmung der schwefligen und unterschwefligen Säure. Z. Anal. Chem. **37**, 290 (1898).
1899 [2] A. W., Neue Beiträge zur Kenntnis der Digitalisstoffe. Inaugural-Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br. 1899.
[3] H. Kiliani und A. W., Über Digitalein. Arch. Pharm. **237**, 458 (1899).
[4] H. Kiliani und A. W., Über Digitogenin und seine Derivate. Arch. Pharm. **237**, 466 (1899).
[5] H. Kiliani und A. W., Über Digitogenin und seine Derivate. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**, 2201 (1899).
1900 [6] E. Fischer und A. W., Über die Bildung der quaternären Ammoniumverbindungen bei den Homologen des Anilins. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 345 (1900).
[7] E. Fischer und A. W., Über die Bildung quaternärer Ammoniumverbindungen bei den gebromten Homologen des Anilins. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**, 1967 (1900).
1903 [8] A. W., Über Cholesterin. Habilitationsschrift, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg i. Br. 1903.
[9] A. W., Über Cholesterin. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**, 3752 (1903).
1904 [10] A. W., Über Cholesterin (II. Mitteilung). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 2027 (1904).
[11] A. W. und G. Stein, Über Cholesterin (III. Mitteilung). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 3699 (1904).
[12] A. W., Über Cholesterin (IV. Mitteilung). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 4753 (1904).
1905 [13] A. W. und F. Knoop, Überführung von Traubenzucker in Methylimidazol. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**, 1166 (1905).
[14] A. W., Über Saccharinbildung aus Hexosen. Chem.-Ztg. **29**, 564 (1905).
[15] F. Knoop und A. W., Über Beziehungen zwischen Kohlenhydraten und stickstoffhaltigen Produkten des Stoffwechsels. Beitr. Chem. Physiol. Pathol. **7**, 392 (1905).
[16] F. Knoop und A. W., Die Konstitution des Histidins. Beitr. Chem. Physiol. Pathol. **7**, 144 (1905).
1906 [17] A. W., Notizen über Cholesterin (V. Mitteilung). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 518 (1906).

*) Herrn Dr. Günter Windaus danke ich herzlich für die Überlassung wichtiger Dokumente.

- [18] A. W., Über Cholesterin (VI. Mitteilung). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 2008 (1906).
- [19] A. W. und F. Knoop, Zur Konstitution des Histidins. Beitr. Chem. Physiol. Pathol. **8**, 407 (1906).
- [20] A. W., Über Cholesterin VII. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 2249 (1906).
- [21] A. W., Über ein Verfahren zur Trennung von tierischem und pflanzlichem Cholesterin. Chem.-Ztg. **30**, 1011 (1906).
- [22] A. W., Zersetzung von Traubenzucker durch Zinkhydroxyd-Ammoniak bei Gegenwart von Acetaldehyd. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 3886 (1906).
- [23] A. W. und A. Hauth, Über Stigmasterin, ein neues Phytosterin aus Calabar-Bohnen. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 4378 (1906).
- 1907 [24] A. W., Über Cholesterin VIII. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 257 (1907).
- [25] A. W., Einwirkung von Zinkhydroxyd-Ammoniak auf einige Zuckerarten. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 799 (1907).
- [26] A. W., Über Cholesterin IX. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 2637 (1907).
- [27] A. W. und A. Hauth, Notiz über Phytosterin. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 3681 (1907).
- [28] A. W. und W. Vogt, Synthese des Imidazolyläthylamins. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 3691 (1907).
- 1908 [29] A. W., Untersuchungen über Cholesterin. Arch. Pharm. **246**, 117 (1908).
- [30] A. W. und W. Vogt, Notiz über die α -Chlor- β -Imidazolylpropionsäure. Beitr. Chem. Physiol. Pathol. **11**, 406 (1908).
- [31] A. W., Über Cholesterin X. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 611 (1908).
- [32] A. W., Über Cholesterin XI. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 2558 (1908).
- [33] A. W. und A. Welsch, Über Antiarharz. Arch. Pharm. **246**, 504 (1908).
- 1909 [34] A. W., Über die Entgiftung der Saponine durch Cholesterin. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 238 (1909).
- [35] A. W. und A. Welsch, Über die Phytosterine des Rüßöls. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 612 (1909).
- [36] A. W., Über synthetische Versuche in der Imidazolgruppe. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 758 (1909).
- [37] A. W., Über Cholesterin XII. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**, 370 (1909).
- 1910 [38] A. W., Untersuchungen über Colchicin I. Ber. Heidelb. Akad. Wissensch. Math. Nat. Kl. 1910, 2. Abh.
- [39] A. W., Notiz über die Aufspaltung des Imidazolrings. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 499 (1910).
- [40] A. W., Über die quantitative Bestimmung des Cholesterins und der Cholesterinester in einigen normalen und pathologischen Nieren. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **65**, 110 (1910).
- [41] A. W., Über den Gehalt normaler und atheromatöser Aorten an Cholesterin und Cholesterinestern. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **67**, 174 (1910).
- 1911 [42] A. W., Sterine (Hrsg. Abderhalden), Biochemisches Handlexikon, Band III, 268 (1911).
- [43] A. W., Untersuchungen über Colchicin II. Heidelb. Akad. Wiss. Math. Nat. Kl. 1911, 2. Abh.
- [44] A. W. und H. Opitz, Synthese einiger Imidazol-Derivate. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 1721 (1911).
- [45] A. W. und J. Adamla, Über Cholesterylamin. XIII. Mitteilung: Zur Kenntnis des Cholesterins. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **44**, 3051 (1911).
- 1912 [46] A. W., Über das Verhalten einiger Abbauprodukte des Cholesterins beim Erhitzen (XIV. Mitteilung zur Kenntnis des Cholesterins). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 1316 (1912).
- [47] A. W., Über einige neue Abbauprodukte des Cholesterins (Zur Kenntnis des Cholesterins XV). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **45**, 2421 (1912).
- 1913 [48] A. W. und C. Resau, Methyl-isohexyl-keton, ein Abbauprodukt des Cholesterins (Zur Kenntnis des Cholesterins, XVI). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 1246 (1913).
- [49] A. W. und C. Uibrig, Zur Kenntnis des α -Cholestanols (Über Cholesterin XVII). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 2487 (1913).
- [50] A. W. und A. Schneckenburger, Über Gitonin, ein neues Digitalis-Glykosid. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **46**, 2628 (1913).

- 1914 [51] A. W. und A. Ullrich, Über die Einwirkung von Kupferhydroxyd-Ammoniak auf Traubenzucker. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **90**, 367 (1914).
 [52] A. W. und C. Resau, Oxydationsversuche mit Cholesten (Über Cholesterin XVIII). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 1229 (1914).
 [53] A. W. und L. Hermanns, Untersuchungen über Emetin I. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 1470 (1914).
 [54] A. W. und A. Ullrich, Über die Einwirkung von Zinkhydroxyd-Ammoniak auf Rhamnose. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **92**, 276 (1914).
 [55] A. W. und C. Uibrig, Über β -Cholestanol (XIX. Mitteilung zur Kenntnis des Cholesterins). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **47**, 2384 (1914).
 [56] A. W., Über Colchicin III. Heidelb. Akad. Wiss. Math. Nat. Kl. Abt. A. 1914, 18. Abh.
- 1915 [57] A. W. und C. Resau, Über die Oxydation des Cholesteryl-acetats mit Chromsäure (XX. Mitteilung zur Kenntnis des Cholesterins). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 851 (1915).
 [58] A. W. und C. Uibrig, Über Koprosterin (XXI. Mitteilung zur Kenntnis des Cholesterins). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 857 (1915).
 [59] A. W. und L. Hermanns, Über Cymarin, den wirksamen Bestandteil aus *Apocynum cannabinum*. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 979 (1915).
 [60] A. W. und L. Hermanns, Über die Verwandtschaft des Cymarins mit anderen Herzgiften des Pflanzenreiches. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 991 (1915).
 [61] Th. Westphalen† (mitgeteilt von A. W.), Über die Einwirkung von Benzopersäure auf Cholesterin. (Zur Kenntnis des Cholesterins XXII). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **48**, 1064 (1915).
- 1916 [62] A. W., Die Überführung des Cholesterins in Koprosterin. (XXIII. Mitteilung zur Kenntnis des Cholesterins). Ges. Wiss. Göttingen, Math. Nat. Kl. 1916, 1–7.
 [63] A. W., Überführung des Cholesterins in Koprosterin (XXIV. Mitteilung zur Kenntnis des Cholesterins). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **49**, 1724 (1916).
 [64] A. W., Über das verschiedene physiologische Verhalten einiger stereoisomerer Alkohole der Cholesterinreihe. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. physikal. Kl. 1916, S. 1–4.
- 1917 [65] A. W., Über Cholesterin (XXV. Mitteilung). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 133 (1917).
 [66] A. W., Notiz über die Oxydation organischer Verbindungen mit Chromsäure. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **100**, 167 (1917).
 [67] A. W. und A. Tomich, Überführung des Mannits in Methyl- α -pyran. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Physikal. Kl. 1917, 1–7.
 [68] A. W. und D. Bernthsen-Buchner, Synthese des 4-Oxy-1-[β -amino-äthyl]-naphthalins. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **50**, 1120 (1917).
- 1918 [69] A. W., Notiz über die Aufspaltung des Digitonincholesterids. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **101**, 276 (1918).
 [70] A. W. und E. Rahlen, Beitrag zur Kenntnis des Sitosterins. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **101**, 223 (1918).
 [71] A. W., Energetische Oxydation des Cholesterins mit Salpetersäure. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **108**, 160 (1918).
 [72] A. W. und O. Dalmer, Zur Kenntnis der Ringsysteme im Cholesterin (XXVI. Mitteilung über Cholesterin). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 162 (1918).
 [73] A. W., Über die Isomerie zwischen Cholestan und Pseudocholestan (XXVII. Mitteilung über Cholesterin). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 170 (1918).
- 1919 [74] A. W., Abbau- und Aufbauversuche im Gebiete der Sterine (*Abderhalden*), Handbuch der Biolog. Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 6, 169 (1919).
 [75] A. W., Die Konstitution des Cholesterins. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Physikal. Kl. 1919, 1–18.
 [76] A. W., Über die Umwandlung des Cholesterins in Cholancarbonsäure. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. 1919, 1–4.
 [77] A. W. und K. Neukirchen, Die Umwandlung des Cholesterins in Cholansäure (28. Mitteilung über Cholesterin). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **52**, 1915 (1919).
 [78] A. W., Untersuchungen über Colchicin IV. Sitzungsber. Heidelb. Akad. Wiss. Math. Naturwiss. Kl. A. 1919, 16. Abh., 1–12.

- [79] A. W., Bemerkung zu den Arbeiten des Herrn *Loewe* und des Herrn *Wolffenstein*. Z. Exp. Med. IX, 433 (1919).
- 1920 [80] A. W., Über einige Umwandlungsprodukte des Cholestens und Pseudo-cholestens und über den Nachweis einer der Doppelbindung benachbarten Methylengruppe im Cholesterin (29. Mitteilung über Cholesterin). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**, 488 (1920).
- [81] A. W. und E. *Kirchner*, Über die Oxydation des Cholesterylacetats (30. Mitteilung über Cholesterin). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**, 614 (1920).
- [82] A. W. und H. *Lüders*, Über die Einwirkung einer alkoholischen Natriumacetatlösung aus Cholesterindibromid. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **109**, 183 (1920).
- [83] A. W. und O. *Dalmer*, Über Furäthylamin und Tetrahydro-furäthylamin. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **53**, 2304 (1920).
- [84] A. W. und W. *Hückel*, Über die Bildung ringförmiger Verbindungen aus hydroaromatischen Dicarbonsäuren. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. 1920, 1–7.
- 1921 [85] A. W. und H. *Lüders*, Die Einwirkung von Benzoylperoxyd auf Cholesterin. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **115**, 257 (1921).
- [86] A. W., W. *Dörries* und H. *Jensen*, Über das Verhalten einiger aus Imidazolen bereiteter Bis[acyl-amino]-äthylen-Derivate. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 2745 (1921).
- [87] A. W., Notizen über Cholesterin. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **117**, 146 (1921).
- [88] A. W. und M. *Ehrenstein*, Über die thermische Zersetzung einiger Dicarbonsäuren. Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, Math. Phys. Kl. (1921), 1–7.
- [89] A. W. und F. *Klänhardt*, Eine Methode zum Abbau der Säuren der Glutarsäure-Reihe. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 581 (1921).
- [90] A. W. und W. *Hückel*, Anwendung der Spannungstheorie auf das Ringsystem des Cholesterins. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. 1921, 1–23.
- [91] A. W. und A. *von Staden*, Über das verschiedenartige Verhalten einiger stereoisomerer Cholesterin-Derivate (31. Mitteilung über Cholesterin). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 1059 (1921).
- 1922 [92] A. W. und W. *Langenbeck*, Über das Verhalten einiger aus Imidazolen bereiteter Bis[benzoyl-amino]-äthylen-Derivate gegenüber Säure-anhydriden. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 3706 (1922).
- [93] A. W., F. *Klänhardt* und G. *Reverey*, Abbau hydroaromatischer Säuren der Glutarsäure-Reihe. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **55**, 3981 (1922).
- [94] A. W. und W. *Grosskopf*, Über das Ergosterin der Hefe. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **124**, 8 (1922).
- [95] A. W. und K. *Weil*, Über das Digitonin und seine Abbauprodukte. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **121**, 62 (1922).
- 1923 [96] A. W. und Th. *Riemann*, Überführung von Koprosterin in Iso-litho-bilian-säure. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **126**, 277 (1923).
- [97] A. W. und R. *Weinhold*, Über einige Additionsverbindungen des Digitonins. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **126**, 299 (1923).
- [98] A. W., Über verwandtschaftliche Beziehungen zwischen Cholesterin und Gallensäuren. Z. Angew. Chem. **36**, 309 (1923).
- [99] A. W., F. *Klänhardt* und R. *Weinhold*, Über ein Verfahren zur Spaltung einiger racemischer Alkohole in ihre optisch aktiven Komponenten. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **126**, 308 (1923).
- [100] A. W. und W. *Langenbeck*, Über die 4(5)-Nitro-imidazol-5(4)-carbonsäure. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 683 (1923).
- [101] A. W., W. *Hückel* und G. *Reverey*, Über die thermische Zersetzung einiger hydroaromatischer Dicarbonsäuren. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 91 (1923).
- [102] A. W. und H. *Schiele*, Notiz über das Verhalten einiger aromatischer Oxyaldehyde. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 846 (1923).
- [103] A. W., A. *Rosenbach* und Th. *Riemann*, Über die Gliederzahl des Ringes 2 im Cholesterin und in den Gallensäuren. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **130**, 113 (1923).
- [104] A. W. und A. *Bohne*, Über Hyoglyko-desoxy-cholsäure und über Hyo-desoxy-cholsäure. Liebigs Ann. Chem. **433**, 278 (1923).

- [105] A. W. und G. Bandte, Über *Digitalinum verum*. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 2001 (1923).
- [106] A. W. und H. Schiele, Die Konstitution des Colchicins, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. 1923, 17–36.
- 1924 [107] A. W., Untersuchungen über die Konstitution des Colchicins. Liebigs Ann. Chem. **439**, 49 (1924).
- [108] A. W., A. Bohne und A. Schwieger, Über *Digitalinum verum* (II). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 1386 (1924).
- [109] A. W. und J. Brunken, Über das Sitosterin. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **140**, 52 (1924).
- [110] A. W. und J. Brunken, Zur Kenntnis des Stigmasterins. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **140**, 47 (1924).
- [111] A. W., A. Bohne und E. Schwarzkopf, Über die Cheno-desoxy-cholsäure. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **140**, 177 (1924).
- [112] A. W. und J. Brunken, Notiz über das Sterin der Scopolia wurzel. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **140**, 109 (1924).
- [113] A. W., Über einige Derivate des ac.-Tetrahydro- β -naphthylamins. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 1731 (1924).
- [114] A. W. und W. Eickel, Synthese einiger Dihydrophenanthren-Derivate. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 1871 (1924).
- [115] A. W., H. Jensen und A. Schramme, Synthese des 9-Methyl-phenanthrens. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **57**, 1875 (1924).
- 1925 [116] A. W. und U. Willerding, Ein weiterer Beitrag zur Kenntnis des Digitonins und seiner Abbauprodukte. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **143**, 33 (1925).
- [117] A. W. und A. Bohne, Die thermische Zersetzung der γ - und δ -Ketonsäuren und ihrer Ester. Liebigs Ann. Chem. **442**, 7 (1925).
- [118] A. W., Über die Herzgifte der Digitalis pflanze und über verwandte Verbindungen. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. phys. Kl. 1926.
- [119] A. W. und R. Hofffeld, Überführung von Cholesterin in 4-Oxy-hyocholansäure. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **145**, 177 (1925).
- [120] A. W. und J. Brunken, Notiz über das Vorkommen des Gitogenins in den Digitalisblättern. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **145**, 37 (1925).
- [121] A. W. und O. Linsert, Über das Gitonin und seine Abbauprodukte. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **147**, 275 (1925).
- [122] A. W., G. Revery und A. Schwieger, Über Cymarin und Strôphanthin. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 1509 (1925).
- [123] A. W. und G. Schwarte, Über ein Chloroform unlösliches Glykosid aus Digitalisblättern, das Gitoxin. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 1515 (1925).
- [124] A. W. und A. van Schoor, Über die Chemo-desoxycholsäure, II. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **148**, 225 (1925).
- [125] A. W. und K. Westphal, Über das Oleandrin. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. 1925, 1–3.
- [126] A. W., Über die Saponine und ihre Beziehungen zu anderen Pflanzenstoffen. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. 1925, 1–4.
- [127] A. W. und C. Freese, Über Digitoxin. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **58**, 2503 (1925).
- [128] A. W., Über die Reindarstellung des Digitonins und über die Nebensaponine des Digitalissamens. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **150**, 205 (1925).
- 1926 [129] A. W. und S. V. Shah, Über einige neue Abbauprodukte des Digitogenins. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **151**, 86 (1926).
- [130] A. W., Über stereochemische Umlagerungen in der Gruppe des Cholesterins und der Gallensäuren. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. 1926, 159–177.
- [131] A. W. und G. Schwarte, Über Digitoxose und Anhydro-digitoxose. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. 1926, 1–7.
- [132] A. W. und A. van Schoor, Über die Konstitution der Cheno-desoxy-cholsäure, III. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **157**, 177 (1926).
- [133] A. W., F. Hampe und H. Rabe, Über das Saponin der Quillajasäure, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **160**, 301 (1926).
- [134] A. W., Das antirachitische Vitamin. Naturwissenschaften **14**, 43 (1926).
- [135] A. W. und A. van Schoor, Über die Bestandteile der Hühnergalle. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **161**, 143 (1926).

- [136] A. F. Hess und A. W., Experiments on Activation of Cholesterol Derivatives and Allied Sterols by Ultra-Violet Irradiation. Proc. Soc. Exp. Biol. Med. XXIV, 1971 (1926).
- [137] A. W., Über die Formel der Digitalisglykoside. 1. Über Digitoxin. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. 1926, 170—174.
- [138] A. W. und A. Hess, Sterine und antirachitisches Vitamin. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. 1926, 175—184.
- 1927 [139a] A. F. Hess und A. W., Contaminating Substances as a Factor in the Activation of Cholesterol by Irridiation. Proc. Soc. Exp. Biol. Med. XXIV, 369 (1927).
- [139b] A. W., Sterine und das antirachitische Vitamin. Chem.-Ztg. 51, 133 (1927).
- [140] A. F. Hess und A. W., The Development of Marked Activity in Ergosterol Following Ultra-Violet Irradiation. Proc. Soc. Exp. Biol. Med. XXIV, 461 (1927).
- [141] A. W., Umlagerung des Cholesterins. Liebigs Ann. Chem. 453, 101 (1927).
- [142] A. W., Über die Formeln der Digitalisglykoside, II. Über *Digitalinum verum*. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. 1927, 424—426.
- [143] A. W. und F. Holtz, Die experimentelle Rattenrachitis und ihre Beziehung zum Ergosterin. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. 1927, 1—9.
- [144] A. W., P. Borgeaud und J. Brunken, Die photochemische Oxydation und Dehydrierung des Ergosterins. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. 1927, 1—2.
- [145] A. W., Über die Verwandtschaft der Sterine mit anderen Stoffen des Tier- und Pflanzenreiches. Suomalaisen Tiedeakatemia Toimituksia. XXIX, 24 Helsinki, 1927, 3—11.
- 1928 [146] A. W. und A. van Schoor, Über die β -Phocaecholsäure. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 173, 312 (1928).
- [147] A. W. und P. Borgeaud, Über die photochemische Dehydrierung des Ergosterins. Liebigs Ann. Chem. 460, 235 (1928).
- [148] A. W. und J. Brunken, Über die photochemische Oxydation des Ergosterins. Liebigs Ann. Chem. 460, 225 (1928).
- [149] A. W. und A. Butenandt, Untersuchungen über das Rotenon, den physiologisch wirksamen Bestandteil des *Derris elliptica*. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. 1928, 1—8.
- [150] A. W., Über die Formeln der Digitalisglykoside, III. Über Gitalin und einige andere Digitalisstoffe. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. 1928, 1.
- [151] A. W. und O. Linsert, Über die Ultraviolett-Bestrahlung des Dehydroergosterins. Liebigs Ann. Chem. 465, 148 (1928).
- [152] A. W., Über die Glykoside der Digitalisblätter. Arch. Exp. Pathol. Pharmacol. 135, 253 (1928).
- [153] A. W., K. Westphal und G. Stein, Über das Gitoxin. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 61, 1847 (1928).
- [154] A. W. und G. Stein, Über die Formel des Digitoxins. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 61, 2436 (1928).
- [155] A. W. und O. Rygh, Über die Ester des Ergosterins und ihr Verhalten bei der Ultraviolettbestrahlung. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. 1928, 202—216.
- 1929 [156] A. W., Nobelvortrag. Imprimerie Royale, Les Prix Nobles 1929. Stockholm 1929. — Wohl über kein anderes Gebiet als das der Steroide und der mit ihnen zusammenhängenden Probleme sind seit der Verleihung der Nobelpreise an Heinrich Wieland (1927) und Adolf Windaus (1928) so viele Forscher mit dieser höchsten internationalen Auszeichnung geehrt worden: Adolf Butenandt und Leopold Ruzicka (1939), Robert Robinson (1947), Otto Diels und Kurt Alder (1947), Edward Kendall, Tadeus Reichstein und Philip Hench (1950), Konrad Bloch und Feodor Lynen (1964), Robert Woodward (1965), Derek Barton und Odd Hassel (1969), John Cornforth und Vladimir Prelog (1975) und Michael Brown und Josef Goldstein (1985); (siehe auch Anmerkung 5 des Nobel-Vortrages von Brown und Goldstein, Angew. Chem. 98, 579 (1986); Int. Ed. Engl. 25, 583 (1986)).
- [157] A. W. und E. Haack, Über die Formel des *Digitalinum verum*. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 62, (1929).

- [158] A. W., K. Westphal, F. v. Werder und O. Rygh, Einige Beobachtungen über die Ultraviolettbestrahlung des Ergosterins. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl.* 1929, 45–59.
- [159] A. W. und E. Auhagen, Umlagerungsversuche am Ergosterin. *Liebigs Ann. Chem.* **472**, 185 (1929).
- [160] A. W., W. Bermann und A. Lüttringhaus, Über einige Umsetzungen des Ergosterinperoxyds. *Liebigs Ann. Chem.* **472**, 195 (1929).
- [161] A. W., Über die Lage der Doppelbindungen im Ergosterin und seinen Umwandlungsprodukten. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl.* 1929, 159–162.
- 1930** [162] A. W., E. Auhagen, W. Bergmann und H. Butte, Über einige Umsetzungen des Dehydro-ergosterins und des Ergosterins. *Liebigs Ann. Chem.* **477**, 268 (1930).
- [163] A. W. und E. Haack, Über das Uzarin. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **63**, 1377 (1930).
- [164] A. W., W. Bergmann und G. König, Über einige Versuche mit Scymnol. *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **189**, 148 (1930).
- [165] A. W. und R. Tschesche, Über das sogenannte „Isocholesterin“ des Wollfettes. *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **190**, 51 (1930).
- [166] A. W., Untersuchungen über bestrahltes Ergosterin. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl.* 1929/30, 47–53.
- [167] A. W., Einige weitere Erfahrungen über das bestrahlte Ergosterin. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl.* 1930, 36–57.
- [168] A. W., Ergosterin und Vitamin D. *Forsch. Fortschr.*, Berlin, Juni 1930.
- [169] A. W. und A. Lüttringhaus, Über die Einwirkung von Benzopersäure auf Ergosterin und einige seiner Derivate. *Liebigs Ann. Chem.* **481**, 119 (1930).
- [170] A. W., J. Gaede, J. Köser und G. Stein, Über einige krystallisierte Bestrahlungsprodukte aus Ergosterin und Dehydro-ergosterin. *Liebigs Ann. Chem.* **383**, 17 (1930).
- 1931** [171] A. W., Einige Bemerkungen über das bestrahlte Ergosterin. *Dtsch. Med. Wochenschr.* **57**, (1931) (Sonderabdruck 16, 1–6).
- [172] A. W. und E. Auhagen, Über die Beständigkeit des bestrahlten Ergosterins. *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **196**, 108 (1931).
- [173] A. W. und A. Lüttringhaus, Über das Verhalten des Ergosterins und einigen seiner Derivate gegenüber Maleinsäure-anhydrid, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **64**, 850 (1931).
- [174] A. W. und E. Auhagen, Vergebliche Versuche zur Abtrennung des antirachitischen vom toxischen Faktor in Bestrahlungsprodukten des Ergosterins. *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **197**, 167 (1931).
- [175] A. W., Otto Wallach. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Geschäftl. Mitt.* 1930/31.
- [176] A. W., K. Dithmar, H. Murke und F. Suckfüll, Weitere Untersuchungen über die Isomerisierung des Ergosterins und seiner Derivate. *Liebigs Ann. Chem.* **488**, 91 (1931).
- [177] A. W., The Chemistry of irradiated Ergosterol. *Proc. Royal Soc. London, Ser. B*, **108**, 568 (1931).
- [178] A. W., A. Lüttringhaus und M. Deppe, Über das krystallisierte Vitamin D₁. *Liebigs Ann. Chem.* **489**, 252 (1931).
- [179] A. W., P. Busse und G. Weidlich, Nachtrag zu der Arbeit: „Vergebliche Versuche zur Abtrennung des antirachitischen vom toxischen Faktor in Bestrahlungsprodukten des Ergosterins“. *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **202**, 246 (1931).
- [180] A. W. und A. Lüttringhaus, Einige Bemerkungen über das antirachitische Vitamin aus bestrahltem Ergosterin. *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **203**, 70 (1931).
- 1932** [181] A. W., O. Linsert, A. Lüttringhaus und G. Weidlich, Über das krystallisierte Vitamin D₂. *Liebigs Ann. Chem.* **492**, 226 (1932).
- [182] A. W., The Chemistry of the Sterols, Bile Acids, And Other Cyclic Constituents Of Natural Fats And Oils. *Ann. Rev. Biochem.*, Bd. I, S. 109 (1932).
- [183] A. W., R. Tschesche, H. Ruhkopf, F. Laquer und F. Schultz, Die Darstellung von krystallisiertem antineuritischen Vitamin aus Hefe, Vorläufige Mitteilung. *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **204**, 123 (1932).

- [184] A. W., R. Tschesche, H. Ruhkopf, F. Laquer und F. Schultz, Die Darstellung von kristallisiertem antineuritischen Vitamin aus Hefe. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. III, 13 (1931) 207–213.
- [185] A. W. und A. Lüttringhaus, Über die Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül der Sterine, vor allem des Ergosterins. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. III, 15 (1932) 4–7.
- [186] A. W., K. Dithmar und E. Fernholz, Über das Lumisterin. Liebigs Ann. Chem. 493, 259 (1932).
- [187] A. W., A. Lüttringhaus und F. Busse, Neue Beobachtungen an Bestrahlungsprodukten des Ergosterins. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. III, 18 (1932) 152–159.
- [188] A. W., F. v. Werder und B. Gschaider, Über die Zahl der Kohlenstoffatome im Molekül des Sitosterins und einiger anderer Sterine. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 165, 1006 (1932).
- [189] A. W., R. Tschesche und H. Ruhkopf, Über das antineuritische Vitamin, 2. Mitteilung. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. III. 22 (1932) 342–346.
- [190] A. W., Übergang von Sterinen in aromatische Verbindungen. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. III. 23, (1932) 408–417.
- [191] A. W. und A. Lüttringhaus, „Über das bestrahlte Ergosterin“. Dtsch. Med. Wochenschr. 58, 1669 (1932).
- [192] A. W., Über die Konstitution des Cholesterins und der Gallensäuren. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 213, 147 (1932).
- [193] A. W., F. v. Werder und A. Lüttringhaus, Über das Tachysterin. Liebigs Ann. Chem. 499, 188 (1932).
- 1933 [194] A. W., Einige Bemerkungen über die Konstitution des Cholesterins und des Ergosterins. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. III, Nr. 30, 92 (1933).
- [195] A. W. und M. Deppe, Notiz über das Rhamnol, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 66, 1254 (1933).
- [196] A. W. und M. Deppe, Notiz über die Tetracarbonsäure $C_{27}H_{44}O_8$ aus Cholesterin. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 66, 1563 (1933).
- [197] A. W. und M. Deppe, Notiz über das Cinchol. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 66, 1689 (1933).
- [198] A. W. und R. Langer, Über das 22-Dihydro-ergosterin. Liebigs Ann. Chem. 508, 105 (1933).
- 1934 [199] A. W., H. H. Inhoffen und S. v. Reichel, Über die Konstitution des Ergosterins. Liebigs Ann. Chem. 510, 248 (1934).
- [200] A. W. und H. H. Inhoffen, Über die Ozonisierung des 22-Dihydro-ergosterylacetat-maleinsäure-anhydrids. Liebigs Ann. Chem. 510, 260 (1934).
- [201] A. W., R. Tschesche und R. Grewe, Über das antineuritische Vitamin (3. Mitteilung). Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 228, 27 (1934).
- [202] A. W., Sterine als Ausgangsstoffe für Hormone, Vitamine und andere physiologisch wichtige Verbindungen. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl. Fachgr. III, I, No. 7, 59 (1935).
- 1935 [203] A. W., H. Lettré und F. Schenk, Über das 7-Dehydro-cholesterin. Liebigs Ann. Chem. 520, 98 (1935).
- [204] A. W., R. Tschesche und R. Grewe, Über das antineuritische Vitamin (4. Mitteilung). Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 237, 98 (1935).
- [205] A. W. und W. Thiele, Über die Konstitution des Vitamins D_2 . Liebigs Ann. Chem. 521, 160 (1935).
- 1936 [206] A. W., F. Schenk und F. v. Werder, Über das antirachitisch wirksame Bestrahlungsprodukt aus 7-Dehydro-cholesterin. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 241, 100 (1936).
- [207] A. W. und W. Grundmann, Über die Konstitution des Vitamins D_2 , II. Liebigs Ann. Chem. 524, 295 (1936).
- [208] A. W., Aus der Geschichte des antirachitischen Vitamins. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl., Fachgr. III, N. F., Bd. I, Nr. 17, 175 (1936).
- [209] A. W., Aus der Geschichte des antirachitischen Vitamins. E. Merck's Jahresbericht 1936.
- [210] A. W. und O. Stange, Über das Provitamin des Eiersterins. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. 244, 218 (1936).

- [211] A. W., Über die antirachitischen Provitamine des Tierreichs. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math. Phys. Kl., Fachgr. III, NF., Bd. I, Nr. 18, 185 (1936).
- 1937 [212] A. W. und M. Deppe, Über einige Derivate des Neo-ergosterins. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 76 (1937).
- [213] A. W. und F. Bock, Über das Provitamin aus dem Sterin der Schweineschwarte. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **245**, 168 (1937).
- [214] A. W. und K. Dimroth, Die Konstitution des Luminsterins und der Erhitzungsprodukte des Vitamins D₂ (Calciferols). Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 376 (1937).
- [215] A. W. und G. Trautmann, Über das kristallisierte Vitamin D₄. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **247**, 185 (1937).
- [216] A. W., Antrittsrede des Herrn Windaus. Sonderabdruck aus den Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. (Öffentl. Sitzung 1.7. 1937), XCIII (1937).
- [217] A. W., Die photochemischen Reaktionen, die sich beim Übergang des Ergosterins in antirachitisches Vitamin abspielen. Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Phys.-Math. Kl. 104 (1937).
- [218] A. W., Über die Göttinger Untersuchungen am antineuritischen Vitamin (Aneurin). Abh. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. III. Folge, H. 18, 109 (1937).
- [219] A. W. und E. Kuhr, Über die Sulfonsäuren einiger Sterinabkömmlinge. Liebigs Ann. Chem. **532**, 52, (1937).
- [220] A. W. und S. Rennhak, Über einige Derivate des 3,4-Benzpyrens. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **249**, 256 (1937).
- [221] A. W. und F. Bock, Über pflanzliches Provitamin D. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **250**, 258 (1937).
- [222] A. W., M. Deppe und W. Wunderlich, Über einige Bestrahlungsprodukte aus 7-Dehydro-cholesterin. Liebigs Ann. Chem. **533**, 118 (1937).
- 1938 [223] A. W., O. Linsert und H. J. Eckhardt, Über Isodehydro-cholesterin (Δ^6, Δ^8 -Cholestadien-3-ol). Liebigs Ann. Chem. **534**, 22 (1938).
- [224] A. W. und K. Buchholz, Notiz über Epi-ergosterin. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **71**, 576 (1938).
- [225] A. W. und K. H. Mielke, Über die Sulfonsäuren einiger Sterinabkömmlinge, II. Liebigs Ann. Chem. **536**, 116 (1938).
- [226] A. W., M. Deppe und C. Roosen-Runge, Über die Pyrovitamine D₃ und ihre Dehydro-derivate. Liebigs Ann. Chem. **537**, 1 (1938).
- [227] A. W. und G. Zühlendorf, Über ein Bestrahlungsprodukt des $\Delta^6,8$ -Cholestadienols. Liebigs Ann. Chem. **536**, 204 (1938).
- [228] A. W., Constitution des stérines et des stéroïdes. Centre de Perfectionnement technique, Cours Conférences. Centre de Documentation Chimique, Paris 12, Aout 1938.
- [229] A. W. und F. Bock, Über das antirachitische Provitamin aus dem Weizenkeimlingsöl. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **256**, 47 (1938).
- [230] A. W., Über Beziehungen zwischen Konstitution und Ultraviolett-absorption bei ungesättigten Sterinen. Göttingische Gelehrte Anz. **200**, Nr. 11, 499 (1938).
- [231] A. W. und K. Buchholz, Über ein Keton des Vitamins D₂. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **256**, 273 (1938).
- [232] A. W., Inst. Int. Chim. Solvay, Cons. Chim. [Rapp. Discuss.] **6**, 91 (1938) (La Vitamine antirachitique).
- 1939 [233] A. W. und K. Buchholz, Über die Hydrierung des Ergosterons. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **72**, 597 (1939).
- [234] A. W., Sur la Vitamine E. Bull. Soc. Chim. Biol. XX, No. 12, 1306 (1938).
- [235] A. W. und K. Raichle, Über einige Derivate des 3,4-Benzpyrens, Liebigs Ann. Chem. **537**, 157 (1939).
- [236] A. W. und B. Güntzel, Über einige Bestrahlungsprodukte des 22-Dihydro-ergosterins. Liebigs Ann. Chem. **538**, 120 (1939).
- [237] A. W. und C. Roosen-Runge, Zur Konstitution des Dihydro-vitamins D₂ und D₃. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **260**, 181 (1939).
- [238] A. W. und J. Nagatz, Über das 7-Dehydro-epi-cholesterin. Liebigs Ann. Chem. **542**, 204 (1939).
- [239] A. W. und O. Kaufmann, Über das Dehydro-cholestenon und seine Hydrierung mit Aluminium-iso-propylat. Liebigs Ann. Chem. **542**, 218 (1939).

- 1940 [240] A. W., K. Dimroth und W. Breywisch, Über den photochemischen Vorgang bei der Bildung der Photo-pyro-calciferole. Liebigs Ann. Chem. **543**, 240, (1940).
- [241] A. W. und C. Roosen-Runge, Über Δ^{11} -Dehydro-neo-ergosterin. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **73**, 321 (1940).
- 1941 [242] A. W., K. Bursian und U. Riemann, Über die Photooxydation des Cholesterins. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **271**, 177 (1941).
- [243] A. W., Über einige chemische Untersuchungen zum Krebsproblem. Aschoff-Vorlesungen d. Freiburger Med. Ges., Reihe 1, 90 (1941).
- [244] A. W., Nachtrag zu der Arbeit „Über die Einwirkung von Bleitetra-acetat auf einige Sterinderivate.“ Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **276**, 280 (1941).
- 1942 [245] A. W. und U. Riemann, Über die Einwirkung von Bleitetra-acetat auf einige Sterinderivate. Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem. **274**, 206 (1942).
- [246] A. W., U. Riemann und G. Zühlsdorff, Über die Einwirkung von Mercuri-acetat auf $\Delta^{6,8}$ -Cholestadien-3-ol (Iso-dehydro-cholesterin). Liebigs Ann. Chem. **552**, 135 (1942).
- [247] A. W., U. Riemann, H. H. Rüggeberg und G. Zühlsdorff, Über die Einwirkung von Bleitetra-acetat auf Iso-dehydrosterin. Liebigs Ann. Chem. **552**, 142 (1942).

[98/86]