

**385. K. H. Slotta, H. Ruschig und E. Blanke: Reindarstellung der Hormone aus dem Corpus luteum, III. Mitteil.: Konstitution von Luteosteron C und D.**

(Mit Bemerkungen von A. Neuhaus.)

[Aus d. Allgem. Chem. Institut d. Universität u. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 25. Oktober 1934.)

Aus dem Corpus luteum haben wir 4 Substanzen in reiner Form gewonnen<sup>1)</sup>. Die beiden Oxy-ketone, Luteosteron A und B, haben keine oder eine bisher unbekannte biologische Wirkung; die beiden Diketone, Luteosteron D (Schmp. 121<sup>0</sup>) und Luteosteron C (Schmp. 128<sup>0</sup>), haben wir als die Hormone des Corpus luteum (abgekürzt C. l.) bezeichnet. Sie sind chemisch außerordentlich nahe verwandt, aber ihre sehr eingehende biologische Prüfung ergab, daß sie auf den Uterus sehr verschieden wirken<sup>2)</sup>: 1.2 mg reines Luteosteron D bewirkt in 5 Tagen die Umwandlung der Uterus-Schleimhaut eines erwachsenen Kaninchens aus der Proliferations- in die Sekretions-Phase, stellt also im sog. Corner-Test eine Einheit (Co.-E.) dar. Reines Luteosteron C verursacht in Mengen von 0.03 mg bis 1 mg am Uterus eine Hyperämie, die durch hellere bis ganz dunkelblaue Färbung charakterisiert ist, ohne daß eine Umwandlung der Uterus-Schleimhaut zur Sekretions-Phase statthat<sup>3)</sup>. Aber schon mit insgesamt 0.5 mg eines Gemisches von Luteosteron D und C erzielt man nach 5 Tagen die volle Wirkung im Sinne der Schein-Schwangerschaft, sowohl was Hyperämie als auch Schleimhaut-Umwandlung des Uterus angeht<sup>4)</sup>.

Nun war uns schon häufig aufgefallen, daß sich je nach der Art der Aufarbeitung und Gewinnung der Krystallisate das Mengen-Verhältnis von Luteosteron D zu Luteosteron C beträchtlich verschieben kann. Außerdem hatten wir gefunden<sup>4)</sup>, daß Luteosteron D in Luteosteron C überführbar ist. Wir haben daraufhin untersucht, ob nicht etwa während der Aufarbeitung schon eine ähnliche Umwandlung eintritt. Nur durch immer vorsichtigeres Arbeiten konnten wir hoffen, die beiden Hormone in demselben Verhältnis zu gewinnen, wie sie in der Drüse gebildet werden. In Verfolg dieses Gedankens kamen wir schließlich zu einem sehr überraschenden Ergebnis: Wir stellten aus 320 g sog. „Rohöl“, d. h. einem C.-l.-Extrakt mit einer Dosis von 400 mg pro Co.-E., in der a. a. O.<sup>5)</sup> beschriebenen Weise 24 g „Zwischenöl“ mit einer Dosis von 40 mg pro Co.-E. her. Aus dieser Menge wurden die Luteosterone als krystallisierte Keton-Derivate gefällt und diese möglichst vorsichtig gespalten. Aus dem erhaltenen Gemisch der Luteosterone wurden 40 mg Luteosteron A und B abgetrennt, und es hinterblieb nicht, wie erwartet, ein Gemisch von Luteosteron C und D, sondern einzig und allein 85 mg Luteosteron D. Da man daraus leicht das aktivste Gemisch von Luteosteron D und C mit der Dosis von 0.5 mg pro Co.-E. herstellen kann, entspricht diese Menge einer ungefähren Ausbeute von 28% der Aktivität, die im Rohöl enthalten war.

---

<sup>1)</sup> K. H. Slotta, H. Ruschig u. E. Fels, B. **67**, 1270 [1934].

<sup>2)</sup> E. Fels, K. H. Slotta u. H. Ruschig, Klin. Wechschr. **13**, 1207 [1934].

<sup>3)</sup> Ausführlicheres s. E. Fels, Arch. Gynäkol. **158**, 364 [1934].

<sup>4)</sup> K. H. Slotta, H. Ruschig u. E. Fels, B. **67**, 1624 [1934].

<sup>5)</sup> K. H. Slotta u. H. Ruschig, Ztschr. physiol. Chem. **228**, 207 [1934].

Die schon früher von uns erwähnte Tatsache<sup>4)</sup>, daß bereits 0.9 mg Luteosteron D einer vollen Co.-E. entspricht, wenn gleichzeitig geringe Mengen Follikel-Hormon mit verabfolgt werden, läßt es möglich erscheinen, daß Luteosteron D im Grunde das einzige C.-I.-Hormon ist. Vielleicht wird es einfach durch das im C. I. auch stets vorhandene Follikel-Hormon oder auch durch geringe Mengen von Luteosteron C aktiviert, das im Körper jeweils im erforderlichen Umfange aus Luteosteron D gebildet wird.

Diesem Ergebnis stehen die Resultate anderer<sup>6)</sup> nur scheinbar entgegen. Im Hauptlaboratorium der Schering-Kahlbaum A.-G. stellte W. Hohlweg 12.5 g hochgereinigtes Öl mit etwa 2700 am infantilen Kaninchen nach Clauberg testierten Einheiten (Cl.-E.) dar. Nach den Angaben über den bis zu dieser Stufe angewandten Reinigungsgang dürfte dieses Öl das aktive Prinzip noch in der Form enthalten haben, wie es in der Drüse vorlag. Aus dieser Menge Öl gewannen A. Butenandt und U. Westphal über die Semicarbazone im wesentlichen krystallisiertes Luteosteron C und eine wohl ganz minimale Menge von Luteosteron D. Leider ist aus der Arbeit nicht klar ersichtlich, welche Ausbeute an beiden krystallisierten Hormonen erzielt wurde, so daß man ihr Gewichts-Verhältnis nicht kennt. Die Verfasser sagen, sie konnten „12.5 g des hochgereinigten Öles verarbeiten, die etwa 2700 K.-E. an Corpus-luteum-Hormon enthielten“ und an anderer Stelle „bisher vermochten wir 20 mg dieses Hormons in reiner Form darzustellen“, wobei mit dem Hormon Luteosteron C gemeint ist. Nach den weiteren Angaben in der gleichen Arbeit enthielten diese 20 mg 27 K.-E. (nach unserer Definition Cl.-E.). Danach wäre die Ausbeute an Aktivität 1%. Aus den Angaben im experimentellen Teil könnte man schließen, daß aus rund 7 g des Scheringschen Öles mit 1500 Cl.-E. über eine Zwischenstufe A<sub>2</sub> von 129 mg Rohkrystalliat mit 129 Cl.-E. die vorher erwähnten 20 mg Luteosteron C mit 27 Cl.-E. gewonnen wurden. Hiernach wäre die Ausbeute an Aktivität des reinen, krystallisierten Hormons knapp 2% bei gleichzeitiger Dosis-Verminderung auf den sechsten Teil (4.5 mg auf 0.75 mg pro Cl.-E.). Durch die Spaltung der Semicarbazone mit alkoholisch-wäßriger Schwefelsäure in der Siedehitze, das Umlösen und Destillieren der erhaltenen Krystalliate erhielten also die Verfasser bestenfalls den fünfzigsten Teil der Aktivität in Gestalt des stabilen Hormons Luteosteron C. Offenbar ist in dieser Stufe das primäre labile C.-I.-Hormon Luteosteron D durch die chemische Behandlung erst in Luteosteron C überführt worden. Mithin kann man aus dieser Arbeit unseres Erachtens einen Rückschluß darauf, welches Hormon primär in der Drüse gebildet wird, nicht ziehen.

Die Konstitution von Luteosteron D war bisher noch nicht restlos geklärt. Auf Grund der Molekularrefraktion erschien es möglich, daß dieses Hormon ein Mono-hydrat von Luteosteron C wäre. Die Analysen ergaben jetzt aber eindeutig auch für Luteosteron D die Bruttoformel C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, die wir für Luteosteron C schon mitgeteilt haben<sup>1)</sup>.

Dazu bemerkt A. Neuhäusler noch folgendes: „Der Nachweis der Gleichheit der Bruttoformel der Luteosteroide C und D bedingt keineswegs einen Widerspruch zu meinen refraktometrischen Ergebnissen<sup>7)</sup>. Die Fehlergrenze der Molekularrefraktions-Bestimmung war im Falle des Luteosterons D wegen

<sup>6)</sup> A. Butenandt, U. Westphal u. W. Hohlweg, Ztschr. physiol. Chem. **227**, 84 [1934].

<sup>7)</sup> vergl. B. **67**, 1627 [1934].

der außerordentlichen Feinheit der Krystalle und der geringen, zur Verfügung stehenden Substanzmenge (einige mg) bereits zu groß, um eine eindeutige Entscheidung in dem einen oder anderen Sinne fällen zu können. Die in obiger Arbeit diskutierte Annahme, daß D ein Mono-hydrat von C sei, konnte und sollte demgemäß nur eine Deutungs-Möglichkeit für die Diskrepanz von C und D neben anderen sein. Andererseits darf festgestellt werden, daß die vorstehende refraktometrische Methode sehr wohl imstande ist, auch Aussagen zu machen über die Bruttoformeln von organischen Verbindungen (z. B. zusätzliche  $\text{H}_2\text{O}$ -Gruppe,  $\text{CH}_3$ -Gruppe,  $\text{NO}_2$ -Gruppe usw.), sofern Brechungsquotienten und Dichte hinreichend genau bestimmbar sind und das Grundgerüst des Moleküls gleich oder refraktometrisch erfaßbar verschieden ist.

Zur weiteren Klärung der Beziehungen zwischen den beiden Luteosteronen wurde die Untersuchung von D an inzwischen erhaltenen größeren Kryställchen wieder aufgenommen: Vier optisch klare, fast poren-freie Nadelchen von  $0.2 \times 0.5$  mm Größe dienten zur genaueren Bestimmung der Dichte:  $S_{22^\circ} = 1.167 \pm 0.003$  (Schwebemethode; Thoulet'sche Lösung). Die Neubestimmung der Brechungsexponenten ist noch nicht beendet; es ist aber schon jetzt sicher, daß  $\gamma$  erheblich,  $\beta$  etwas zu hoch angegeben wurde. Setzen wir also unter Einhaltung der in oben zitierter Arbeit angegebenen Fehlergrenzen und der vorliegenden Neubestimmung des spez. Gew.  $\alpha = 1.530$ ,  $\beta = 1.578$ ,  $\gamma = 1.703$ ,  $S_{22^\circ} = 1.167$ , so ergibt sich für die Molekularrefraktion 92.23 statt 93.43. Berücksichtigen wir ferner die für die Molekularrefraktion von C angegebene Fehlergrenze, so läßt sich die Differenz der Molekularrefraktionen von C und D auf rund 1.5 Einheiten, das ist die Größenordnung isomerer Substanzen, herabdrücken. Weiteres folgt in Kürze in einer mineralogischen Zeitschrift. Neuhaus.“

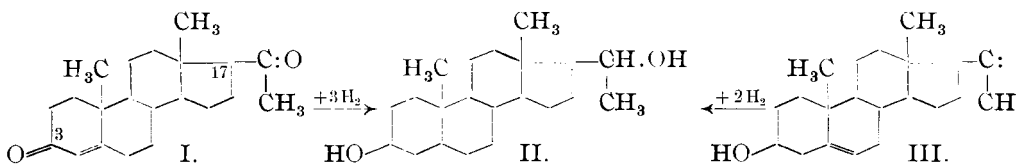
Bei der Prüfung, ob Luteosteron D wirklich ein Hydrat von C sei, studierten wir weiter seine eigentümliche Umwandlung in Luteosteron C, die man selten 100-prozentig erreicht. Beim Erhitzen auf  $125^\circ$  stellt sich meist ein Gleichgewicht der beiden Stoffe ein, das allerdings weitgehend zugunsten von Luteosteron C verschoben ist. Die beiden Hormone können sich also auch nach diesen Experimenten nur ganz geringfügig im chemischen Bau unterscheiden.

Wir hatten bereits darauf hingewiesen<sup>4)</sup>, daß auf Grund der Analysen wie der röntgenographischen Untersuchungen den Hormonen des C.1. das Skelett der Sterine zugrunde liegt, und erstmalig für Luteosteron C und D eine Konstitutionsformel (I) aufgestellt<sup>2)</sup>. Dieselbe wurde bald danach auch von A. Butenandt und Mitarbeitern diskutiert<sup>6)</sup> und erfuhr in gewissem Sinne eine erfreuliche Bestätigung durch den Nachweis, daß ein Gemisch von Diketonen, die sicher das Ringsystem der Sterine hatten, eine zwar geringe, aber doch merkbliche physiologische Wirkung im Test auf das C.-1.-Hormon besaß.

Der sichere Beweis für unsere hypothetische Konstitutionsformel stand aber noch aus. Wir konnten ihn jetzt auf folgendem Wege erbringen: Luteosteron D (I) und auch Gemische von Luteosteron C und D wurden hydriert; diese beiden Diketone nehmen 3 Mole Wasserstoff auf, indem die eine Doppelbindung abgesättigt und die beiden Carbonyle zu sek. Alkohol-Gruppen reduziert werden. Die hydrierten Produkte wurden isoliert

<sup>6)</sup> A. Butenandt, U. Westphal u. H. Cobler, B. **67**, 1611 [1934].

und erwiesen sich charakteristischerweise als Gemische von mehreren Diolen (II); die Hydrierung der Doppelbindung führt ja zu zwei stereoisomeren Formen, von denen noch durch die Hydrierung der Ring-Keto-Gruppe je zwei epimere Formen gebildet werden können. Zu demselben Gemisch gelangten wir durch Absättigung der Doppelbindung und Reduktion der Keto-Gruppe eines von A. Butenandt und Mitarbeitern<sup>8)</sup> aus Stigmasterin gewonnenen Oxy-ketons vom Schmp. 190° (III).



Auf eine Trennung des Diol-Gemisches wurde zunächst verzichtet, da sich durch gelinde Oxydation aus jedem, sowohl dem aus C. 1. wie aus Stigmasterin hergestellten, ein einheitliches Oxydationsprodukt, ein Diketon vom Schmp. 188°, gewinnen ließ. Diese beiden Oxydationsprodukte erwiesen sich in jeder Beziehung, besonders aber dadurch, daß sie keine Schmelzpunkts-Depression zeigten, als vollkommen identisch. Ihre Identität wurde durch die Untersuchung der krystall-optischen Eigenschaften (von A. Neuhaus) vollkommen bestätigt.

Damit ist der Beweis erbracht, daß den Hormonen des C. 1. wirklich das tetracyclische Ringsystem der Sterine zugrunde liegt, und daß die eine Carbonyl-Gruppe in 3, die Acetylgruppe in Stellung 17 angeordnet ist. Fraglich ist nur noch die Lage der Doppelbindung, die wir und unabhängig von uns W. M. Allen und O. Wintersteiner<sup>9)</sup> auf Grund des Absorptionsspektrums in beiden Hormonen in Konjugation zu der einen Carbonyl-Gruppe annehmen. Wir haben noch einmal das Absorptionsspektrum von reinem Luteosteron D messen lassen und sind zu dem gleichen Ergebnis gelangt. Aus Analogie zur Stellung der Doppelbindung im Cholestenon nehmen wir an, daß die Doppelbindung in beiden Hormonen in Konjugation zur Carbonyl-Gruppe in 3 in Stellung 4.5 steht; doch soll nicht verhehlt werden, daß der Beweis — trotz der für beide Hormone praktisch identischen Absorptionskurven — nur für die Konjugation, nicht aber für die Lage der Doppelbindung erbracht ist. Bis auf diesen Punkt ist aber unsere erstmalig<sup>2)</sup> aufgestellte Konstitutionsformel für beide Hormone des C. 1. nunmehr als gesichert anzusehen.

Die Verschiedenheit von Luteosteron C und Luteosteron D kann nur noch in dem räumlichen Bau des Moleküls begründet sein, worauf wir bald zurückkommen werden.

Wir danken der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der I.-G. Farbenindustrie für die weitgehende Unterstützung unserer Arbeiten.

### Beschreibung der Versuche.

1) Aus der C.-1.-Drüse gewonnenes Luteosteron D zeigt nach mehrmaligem Umlösen einen Schmelzpunkt von 121°, größere Krystalle schmelzen

<sup>9)</sup> W. M. Allen u. O. Wintersteiner, *Science* **80**, 190 [1934].

erst bei 122–122,5°. Grundsätzlich möchten wir zu unseren Schmelzpunkts-Bestimmungen in dieser und anderen Arbeiten bemerken, daß wir jeden Schmelzpunkt auf einem Schmelzpunkts-Tisch nach Kofler<sup>10)</sup> unter dem Mikroskop nehmen. Der Schmelzpunkts-Tisch wurde durch zahlreiche Testsubstanzen sehr genau geeicht. Dieses Vorgehen hat den großen Vorteil, daß Substanz-Gemische sicher erkannt und alle Feinheiten des Schmelzvorganges an mehreren einzelnen Krystallen beobachtet werden können. Bei wichtigen Entscheidungen über die Identität von Substanzen wurde außerdem noch der Misch-Schmelzpunkt im Röhrchen genommen.

Ein feinkrystallines Präparat von Luteosteron D, das aus den letzten Mutterlaugen einer Benzin-Lösung angefallen und 12 Std. im Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet worden war, ergab: 3.071 mg Sbst.: 8.955 mg CO<sub>2</sub>, 2.660 mg H<sub>2</sub>O.

Gef. C 79.53, H 9.69.

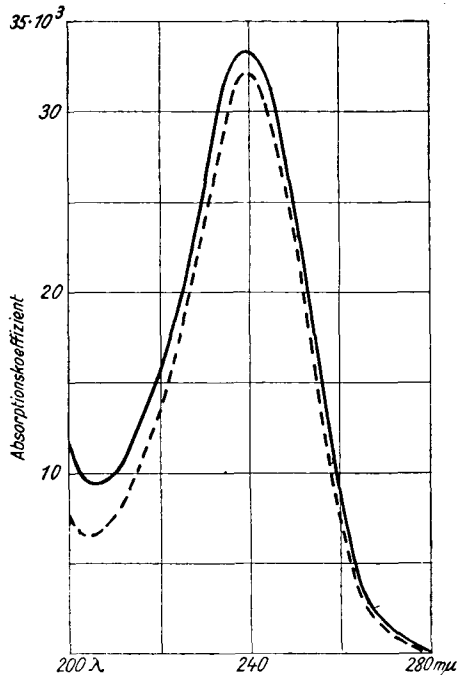
Die Hauptfraktion von 52 mg Luteosteron D, die in sehr guten, großen Krystallen erhalten und über Phosphorperoxyd bei 1 mm Druck und 15–20° getrocknet worden war, ergab: 3.482 mg Sbst.: 10.245 mg CO<sub>2</sub>, 2.980 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 80.19, H 9.62.

Gef. „ 80.24, „ 9.58.

Von demselben Präparat wurde das Absorptionsspektrum aufgenommen<sup>11)</sup>. Da wir bisher nur ein Gemisch von Luteosteron C und D in dieser Weise untersucht hatten, geben wir die Kurve für reines Luteosteron D im nebenstehenden Bilde (gestrichelte Linie, Kurvenbild 1).

5 mg eines Präparates von Luteosteron D, das aus einer anderen Aufarbeitung stammte, mehrmals aus wäßrigem Alkohol umgelöst war und in dem sich schon geringe Mengen von Luteosteron C befanden, wurde im Röhrchen 1 Stde. im Glycerin-Bade auf 125° erhitzt. Schon beim Abkühlen auf 124° fing die Schmelze an zu erstarren. Der unscharfe Schmp. von 122–128°, wie auch das Aussehen der Krystalle unterm Mikroskop bewies, daß sich Luteosteron D zum allergrößten Teil in Luteosteron C umgewandelt hatte. Dieses Präparat wurde einmal aus wäßrigem Alkohol langsam krystallisiert



Kurvenbild 1.

- Gemisch Luteosteron D und Luteosteron C ( $c = 7.55 \times 10^{-4}$  Mol/Liter in abs. Alkohol),  $d = 0.114$  cm.  
 --- Luteosteron D ( $c = 15.06 \times 10^{-4}$  Mol/Liter in abs. Alkohol),  $d = 0.114$  cm.

<sup>10)</sup> L. Kofler u. H. Hilbck, Mikro-chemie 9, 38 [1931].

<sup>11)</sup> Diese Messungen wurden im Kaiser-Wilhelm-Institut für Medizin. Forschung, Heidelberg, ausgeführt. Wir danken Hrn. Prof. R. Kuhn für sein freundliches Entgegenkommen.

und sein Absorptionsspektrum aufgenommen<sup>11)</sup>. Die erhaltene Kurve (ausgezogene Linie, Kurvenbild 1) ist zum Vergleich nochmals beigegeben.

## 2) Hydrierungen zum Gemisch der Diole (II).

Alle von uns beschriebenen Hydrierungen wurden nach einer eigenen Methode ausgeführt, die sich eng an die von Smith<sup>12)</sup> angegebene anschließt und über die wir noch ausführlich berichten werden (s. Kurvenbild 2).

a)  $\alpha$ ) 3.789 mg reines, analysiertes Luteosteron D (I) vom Schmp. 121—122° (s. oben) in 5 ccm Eisessig (Merck Nr. 60, Dichte 1.055—1.060) mit 7.83 mg Platinoxid nahmen bei 19.3° und 752.8 mm Druck (korr.) innerhalb von 8 Min. 0.878 ccm Wasserstoff auf, während sich 0.876 ccm Wasserstoff berechnet. —  $\beta$ ) 10.202 mg desselben Luteosterons D in 5 ccm Eisessig mit 10.49 mg Platinoxid nahmen bei 19.5° und 750.0 mm Druck (korr.) innerhalb von 10 Min. 2.390 ccm (ber. 2.370 ccm) Wasserstoff auf.

Für  $C_{21}H_{30}O_2$  sind zur Reduktion einer Doppelbindung und zweier Keto- zu sek. Alkohol-Gruppen 3 Mol Wasserstoff erforderlich, während 3.01 bzw. 3.03 Mol gefunden wurden.

b)  $\alpha$ ) 3.327 mg eines Präparates, in dem ganz überwiegend Luteosteron C vorlag, in 5 ccm Eisessig mit 12.6 mg Platinoxid nahm bei 23.5° und 750.2 mm Druck (korr.) innerhalb von 12 Min. 0.774 ccm (ber. 0.783 ccm) Wasserstoff auf, was einem Verbrauch von 2.96 Mol (statt 3 Mol) entspricht. —  $\beta$ ) 13.123 mg eines ähnlichen Gemisches von Luteosteron C mit etwas Luteosteron D in 5 ccm Eisessig mit 12.3 mg Platinoxid nahmen bei 16.9° und 754.0 mm Druck (korr.) innerhalb von 10 Min. 3.04 ccm (ber. 3.01 ccm) Wasserstoff auf, was einem Verbrauch von 3.03 Mol (statt 3 Mol) entspricht.

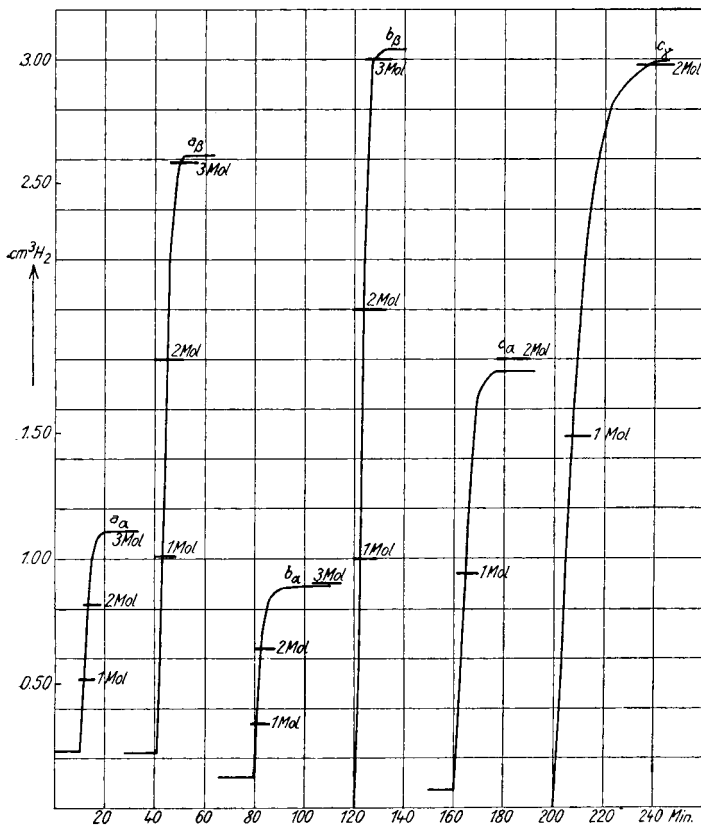
c)  $\alpha$ ) 11.164 mg synthetisches Oxy-keton der Formel III vom Schmp. 190° (unkorr.) in 5 ccm Eisessig mit 7.6 mg Platinoxid nahmen bei 15.5° und 731.8 mm Druck (korr.) innerhalb von 16 Min. 1.684 ccm (ber. 1.737 ccm) Wasserstoff auf, was einem Verbrauch von 1.94 Mol entspricht, während sich zur Hydrierung der Doppelbindung und Reduktion der Keto- zur sek. Alkohol-Gruppe 2 Mol Wasserstoff errechnen. —  $\beta$ ) 12.635 mg desselben Präparates in 5 ccm Eisessig mit 8 mg Platinoxid nahmen bei 14.9° und 748.9 mm Druck (korr.) innerhalb von 38 Min. 1.881 ccm (ber. 1.917 ccm) Wasserstoff auf (also 1.96 statt 2 Mol.). —  $\gamma$ ) 19.451 mg desselben Präparates in 5 ccm Eisessig und 8.2 mg Platinoxid nahmen bei 15.3° und 743.8 mm Druck (korr.) innerhalb von 40 Min. 2.99 ccm (ber. 2.98 ccm) Wasserstoff auf, also 2.01 statt 2 Mol.

Die hydrierten Eisessig-Lösungen wurden in jedem Falle filtriert, mit der rund 30-fachen Menge Äther versetzt und die Lösung gründlich mit Wasser gewaschen. Nach Abdestillieren des Äthers wurde der Rückstand aus Benzin umgelöst. Beispielsweise wurden aus den 13.123 mg des hydrierten Gemisches von Luteosteron C und D nach 2-maligem Umlösen 6 mg gut krystallisiertes Hydrierungsprodukt erhalten. Aus dem letzten Hydrierungs-Versuch des synthetischen Oxy-ketons (III) mit 19.451 mg Einwage wurden nach 2-maligem Umlösen aus Benzin 12 mg des Diol-Gemisches (II) in guten Krystallen erhalten.

Aus allen sieben Versuchen wurde das gleiche Gemisch der sek. Alkohole von der Konstitutionsformel II isoliert. Jedes der erhaltenen Präparate zeigte unter dem Mikroskop und beim Schmelzvorgang das gleiche Verhalten: schon bei 171° waren immer einige Kryställchen vollkommen geschmolzen,

<sup>12)</sup> J. H. C. Smith, Journ. biol. Chem. **96**, 35 [1932].

während der Rest erst bei  $189^{\circ}$  eine klare Schmelze gab. Nach dem Wiedererstarren bei ungefähr  $165-180^{\circ}$  schmolzen die Präparate zwischen  $179-189^{\circ}$ .



Kurvenbild 2.

### 3) Oxydation des Diol-Gemisches (II).

6.3 mg eines aus Luteosteron D gewonnenen Diol-Gemisches (II) wurden in 1.1 ccm 90-proz. Eisessig mit 4.5 mg Chromsäure-anhydrid (entspr. 1.5 Mol Sauerstoff) 12 Stdn. im Eis-Schrank aufbewahrt. Die mit Wasser verdünnte Lösung wurde filtriert, der Niederschlag in Alkohol aufgenommen und der Alkohol-Rückstand aus Benzin umgelöst. Ausbeute 3.3 mg vom Schmp.  $188^{\circ}$  (korr.). — 7.2 mg eines aus synthetischem Oxyketon<sup>7)</sup> (Formel III) gewonnenen Diol-Gemisches (II) wurden mit eben soviel Chromtrioxyd in derselben Menge Eisessig genau wie oben oxydiert und aufgearbeitet. Der Schmp. des erhaltenen Diketons lag, ebenso wie im ersten Fall, bei  $188^{\circ}$  (korr.).

Die beiden Präparate schmolzen einzeln und zu etwa gleichen Teilen gemischt im Röhrchen bei  $185^{\circ}$  (unkorr.). Der Habitus der Krystalle von

beiden Produkten war gleich: Divergent-strahlig angeordnete Nadelchen, die den mittleren Brechungsindex  $\beta$  in der Nadelrichtung enthielten. Die Krystalle beider Produkte waren auch optisch übereinstimmend wie folgt gekennzeichnet: der Achsenwinkel in Wasser  $2 H_D$  betrug  $84^\circ \pm 4$  und  $\beta_D = 1.571 \pm 0.003$  (Angabe von A. Neuhaus<sup>13)</sup>.

Das Diketon gab ein Di-semicarbazon von Zers.-Pkt.  $284^\circ$  (unkorr.).

---

<sup>13)</sup> Die weitere Mitarbeit von Hrn. Priv.-Doz. Dr. A. Neuhaus an diesen Fragen, wie sie in seinen Veröffentlichungen [Jahresber. Schles. Gesellsch. vaterländ. Kultur 1933, nat.-wiss. Sekt., S. 71 und B. 67, 1627 [1934]] zum Ausdruck kommt, war uns von außerordentlichem Nutzen. Wir danken ihm für seine Hilfe. Er wird die vorliegenden Substanzen vom Standpunkt des Krystall-Chemikers aus auf breiterer Basis demnächst behandeln.

---

### Berichtigungen.

Jahrg. 67 [1934], Heft 3, S. 491, 45mm v. o. lies „ $C_{12}H_{10}O_7N_4$ “ statt „ $C_{12}H_{16}O_7N_4$ “.

Jahrg. 67 [1934], Heft 10, S. 1667, 146 mm v. o.: In der Wertigkeits-Tabelle letzte Spalte (Verhältnis) muß es heißen 1:13 (nicht 1:3).

---