

Al-Legierung, unter Schütteln hydriert. Als sich nach 3 Stdn. die H_2 -Aufnahme verlangsamt, wurden weitere 2 ccm $Ba(OH)_2$ -Lösung und dieselbe Menge Katalysator zugegeben. Nach 6 Stdn. erfolgte wiederum Zugabe von Katalysator, dann nur nach 7 bis 9 Stdn. usw. Insgesamt dauerte die Hydrierung $174\frac{1}{2}$ Stdn., und es wurden 17 ccm $Ba(OH)_2$ -Lösung und Katalysator, entspr. 9.0 g Legierung, zugegeben. Die H_2 -Aufnahme betrug 2498 ccm H_2O oder 95% d. Th. bez. auf die Hydrierung von 2 CHO-Gruppen auf C_6 -Einheit.

Die Lösung wurde vom Katalysator befreit, mit verd. $BaSO_4$ -Lösung neutralisiert, das $BaSO_4$ entfernt. Das Filtrat wurde im Vak. auf 250 ccm eingengt und nach Zugabe von 13 ccm 2-n.HCl 15 Stdn. im Dampfbad hydrolysiert.

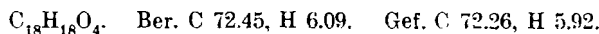
50 ccm des Hydrolysates, entspr. 1.79 g oxydierter Cellulose, wurden mit Ag_2CO_3 bei 0° neutralisiert, von Silber mit H_2S befreit, im Vak. zu einem Sirup eingengt, der im Vak.-Exsiccator über P_2O_5 getrocknet wurde. Ausb. 47% auf atro oxydierte Cellulose bezogen. (Vergl. auch Tafel 3).

Analyse des Redukt.-Prod. d. 3. Hydrierung: C 38.87%, H 7.68%, der 5. Hydrierung: C 40.65%, H 8.00%.

Das Reduktionsprodukt zeigte die nach G. Denigès²⁵⁾ für Erythrit charakteristischen Farbreaktionen (nach der Oxydation mit Brom Erhitzen mit H_2SO_4 und dem in Alkohol gelösten Reagens). Mit β -Naphthol: Rotfärbung, die erst in Braun und dann in Dunkelgrün überging; mit Resorcin: Biutrote Färbung; mit Thymol: Gelbrote Färbung, die sehr schnell braun wurde.

0.4435 g Sirup (I) wurde in Wasser gelöst und von Aldehyden durch Zugabe von alkohol. Phenylhydrazin-Lösung und verd. Essigsäure befreit (0.0374 g Osa-zon). Das überschüss. Phenylhydrazin wurde mit Benzaldehyd entfernt und das Filtrat zur Trockne gebracht: 0.4061 g Sirup (II). 0.6 g konz. Salzsäure (d 1.19) und 0.4 g Benzaldehyd wurden gemischt, zu dem Sirup II gegeben und das Ganze gut durchgerührt. Nach einigen Stdn. schied sich Dibenzalerythrit krystallinisch ab. Nach 2-tägigem Stehenlassen wurde mit Wasser verdünnt, filtriert, der Niederschlag mit Wasser bis zur Entfernung der Säure gewaschen und im Vak.-Exsiccator über P_2O_5 getrocknet.

Ausb. 39% auf Sirup I bezogen. = 18.33% auf oxydierte Cellulose. Aus siedendem Alkohol weiße Nadeln. Schmp. 197°.



70. Adolf Butenandt und Lieselotte Poschmann: Über Lumi-oestron, III. Mitteil.*): Die Bestrahlung von Lumi-oestron mit monochromatischem Ultraviolettlicht.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Biochemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 29. April 1944.)

Aus den Ergebnissen von Versuchen über die Photo-Isomerisierung des Oestrone mit ultraviolettem Licht der Wellenlänge $313 m\mu$ unter Verwertung quantitativer Energiemessung haben wir in gemeinsamer Arbeit mit W. Friedrich (Institut f. Strahlenforschung d. Universität Berlin) den Schluß gezogen, daß der Übergang von Oestron in Lumi-oestron (13-*epi*-Oestron) ein Einquantenprozeß ist*). Voraussetzung für die Richtigkeit der durchgeführten Rechnung ist jedoch, daß die photochemische

²⁵⁾ Ann. Chim. et Phys. [8] 18, 151 [1909].

*) II. Mitteil.: B. 75, 1931 [1942].

Reaktion nur nach einer Richtung verläuft und eine Rückverwandlung von Lumi-oestron in Oestron unter den angewendeten Versuchsbedingungen nicht stattfindet.

Um die Richtigkeit der gemachten Voraussetzungen zu prüfen und unsere Schlußfolgerung zu sichern, haben wir reines Lumi-oestron unter gleichen Verhältnissen monochromatisch bestrahlt und gegebenenfalls dabei entstandenes Oestron aufzufinden versucht. Der Nachweis selbst geringer Mengen an Oestron ist auf Grund seiner hohen physiologischen Aktivität möglich: 0.1 γ des Hormons erzeugt bei einmaliger Verabfolgung in öli-ger Lösung im Allen-Doisy-Test an der kastrierten weiblichen Maus noch Vollbrunstreaktion¹⁾, Lumi-oestron dagegen ist praktisch ohne physiologische Wirksamkeit. Der Anwendung dieser einfachen Nachweisreaktion für den vorliegenden Zweck steht lediglich die experimentelle Schwierigkeit entgegen, das zu verwendende Lumi-oestron von letzten Spuren anhaftenden Oestrone zu befreien.

Zur Darstellung reinen Lumi-oestrone wurde es mehrfach aus Alkohol bis zur Konstanz seiner physikalischen Eigenschaften umgelöst und in Pyridinlösung mit Benzoylchlorid umgesetzt. Das rohe Lumi-oestron-benzoat schmolz zwischen 177° und 183°. 900 mg dieses Benzoats wurden in 70 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und an Aluminiumoxyd (standard. nach Brockmann) adsorbiert. Es wurden die folgenden Eluate aufgefangen:

- 1) 140 ccm Tetrachlorkohlenstoff enthaltend 602.2 mg, Schmp. 187—188°.
- 2) 200 ccm Tetrachlorkohlenstoff/Benzol (2%) enthaltend 45.8 mg, Schmp. 187°.
- 3) 55 ccm Tetrachlorkohlenstoff/Benzol (50%) enthaltend 6.8 mg, Schmp. 187°.
- 4) 80 ccm Benzol, enthaltend 2.7 mg, Schmp. 175°.
- 5) 80 ccm Benzol/Aceton (2%), enthaltend 10 mg, Schmp. 257°.
- 6—8) je 15 ccm Benzol/Aceton (10%), enthaltend 19.1, 59.5, 21.0 mg, Schmp. 261°.
- 9) 60 ccm Benzol/Aceton (10%), enthaltend 7 mg, Schmp. 258°.

Da auf der Adsorptionssäule eine teilweise Verseifung des Benzoats eingetreten war, enthielten die Fraktionen 5—9 freies Lumi-oestron. Die Eluate 6—8 bestanden aus sehr reinem Lumi-oestron; es zeigte in Dioxan $[\alpha]_D^{25}$: —42.5° und erwies sich unter den oben angegebenen Bedingungen mit 10 γ im Allen-Doisy-Test als unwirksam.

43.8 mg dieses Präparates wurden in 20 ccm Dioxan gelöst und in einer Quarzövette (unter den für Oestron angegebenen Bedingungen) im Institut für Strahlenforschung der Universität Berlin 6 Stdn. mit UV-Licht der Wellenlänge 313 $m\mu$ bestrahlt. Der nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum verbliebene Rückstand wurde intensiv getrocknet und im Vergleich mit unbestrahltem Lumi-oestron und Oestron physiologisch ausgewertet. Das Bestrahlungsprodukt erwies sich — wie das Ausgangsmaterial — mit 10 γ als physiologisch inaktiv, das Oestron-Vergleichspräparat bewirkte mit 0.1 γ Vollbrunst an 50% der Versuchstiere.

Nach diesem Ergebnis ist eine Rückverwandlung des Lumi-oestrone zu Oestron unter der Einwirkung ultraviolett Lichtes der Wellenlänge 313 $m\mu$ nicht nachweisbar, sie könnte höchstens zu weniger als 1% ein-

¹⁾ A. Butenandt u. E. v. Ziegner, Ztschr. physiol. Chem. 188, 1 [1930].

getreten sein. Es zeigte sich also, daß die für unsere Berechnung der Quantenausbeute gemachte Voraussetzung richtig war, und es besteht somit kein Zweifel darüber, daß in der photochemischen Isomerisierung des Oestrone zu Lumi-oestron ein Einquantenprozeß vorliegt.

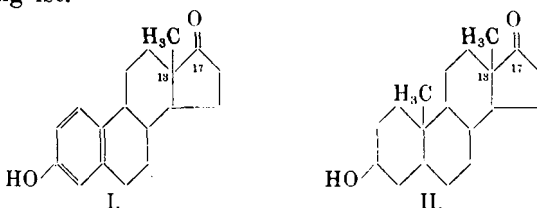
Fräulein U. Meinerts führte die physiologischen Versuche durch. Der Schering A. G., Berlin, danken wir für die Förderung unserer Arbeit.

71. Adolf Butenandt und Lieselotte Poschmann: Über Lumi-androsteron.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut f. Biochemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 29. April 1944.)

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die photochemische Umwandlung der Steroidhormone¹⁾²⁾ hat sich ergeben, daß der durch ultraviolettes Licht bewirkte Übergang von Oestron (I) in das stereoisomere Lumi-oestron in einem Einquanten-Prozeß durch monochromatisches Licht der Wellenlänge 313 m μ ausgelöst wird²⁾. Daraus haben wir gefolgert, daß nur die diese Wellenlänge absorbierende Ketogruppe am C¹⁷ des Oestrone die für die Umlagerung benötigte Energie aufnimmt, während der kurzwelliger absorbierende Phenolkern für die Umwandlung ohne Bedeutung ist.



Nach diesen Befunden war zu erwarten, daß ein dem Oestron analog gebautes Steroid, das als absorbierendes System nur die Ketogruppe enthält, sich ebenfalls unter der Einwirkung von ultraviolettem Licht isomerisieren ließe. Wir haben daher untersucht, ob Androsteron (II) unter entsprechenden Bedingungen in ein „Lumi-androsteron“ übergeht. Das ist in der Tat der Fall.

Reines Androsteron wurde in Dioxan-Lösung in einer Quarzwalze bei Ausschluß von Sauerstoff mit dem Licht einer Hanauer Lampe (Vertikalbrenner Heraeus, Hanau) bestrahlt. Nach den am Lumi-oestron gemachten Erfahrungen²⁾ war zu erwarten, daß die Ketogruppe des gesuchten Lumi-androsterone eine verminderte Reaktionsfähigkeit gegenüber Carbonylreagenzien zeigen würde. Wir setzten aus diesem

¹⁾ A. Butenandt u. A. Wolff, B. 72, 1121 [1939]; A. Butenandt u. L. Poschmann, B. 73, 893 [1940].

²⁾ A. Butenandt, A. Wolff u. P. Karlson, B. 74, 1308 [1941]; A. Butenandt, W. Friedrich u. L. Poschmann, B. 75, 1931 [1942] und vorangehende Mitteilung.