

Die sorgfältige Rektifikation von 93 g Säure ergab auf dem üblichen Wege folgende Zusammensetzung des Dodecylen:

Dodecylen	Δ^1	Δ^2	Δ^3	Δ^4	Δ^5
Mol.-%	83.14	10.0	4.20	2.24	0.42

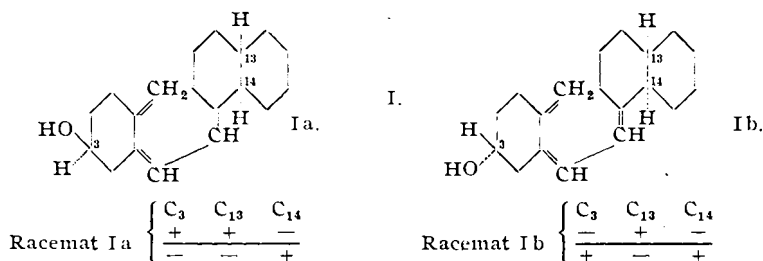
Die Säurezahl der ersten schmalen Fraktion bei der Rektifikation der Fettsäuren aus dem unbehandelten Dodecylen war 315, die Säurezahl der ersten Fraktion aus den Fettsäuren aus dem mit wasserfreiem Magnesiumbromid bei etwa 80° behandelten Dodecylen betrug jedoch 395.

170. Karl Dimroth und Erich Stockstrom: Synthetische Versuche zur Darstellung der antirachitischen Vitamine (XI. Mitteil.)*). Eine Partialsynthese des Vitamins D₂ und seiner 3-*epi*-Verbindung.

[Aus d. Allgem. Universitäts-Laborat. Göttingen.]

(Eingegangen am 14. September 1942.)

In den vorangegangenen Arbeiten dieser Reihe¹⁾ haben wir gezeigt, daß man mit unserer neuen Synthese zu Verbindungen gelangen kann, die in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften den antirachitischen Vitaminen weitgehend gleichen. Insbesondere war es uns kürzlich gelungen²⁾, auch zwei verschiedene Racemate der Formel I⁺ aufzubauen, bei denen sich an der 3-Stellung (Bezifferung der Sterine) eine Hydroxylgruppe befindet. Die beiden Racemate unterscheiden sich nicht durch eine *cis-trans*-Isomerie an den Doppelbindungen, sondern nur durch eine optische Isomerie, bedingt durch die verschiedenen Konfigurationsmöglichkeiten an den Asymmetriezentren. Da in beiden Racematen die Sechsringe des Dekalinsystems in einer *trans*-Stellung zueinanderstehen und außer den beiden Kohlenstoffatomen C₁₃ und C₁₄ nur noch das mit der Hydroxylgruppe an C₃ unsymmetrisch substituiert ist, müssen die beiden Racemate so gebaut sein, daß einmal die Hydroxylgruppe an C₃ auf derselben (Ia), das andere Mal auf der entgegengesetzten Seite wie das Wasserstoffatom an C₁₃ steht (Ib). Man kann dies folgendermaßen skizzieren:



*) X. Mitteil.: K. Dimroth u. E. Stockstrom, B. **75**, 582 [1942].

¹⁾ V. Mitteil.: K. Dimroth, E. Dietzel u. E. Stockstrom, A. **549**, 256 [1941]; VI. Mitteil.: K. Dimroth u. E. Stockstrom, B. **75**, 180 [1942]; VII. Mitteil.: B. **75**, 326 [1942].

²⁾ VIII. Mitteil.: K. Dimroth u. E. Stockstrom, B. **75**, 510 [1942].

Inzwischen sind beide Racemate auf ihre physiologische Wirkung an der rachitiskranken Ratte untersucht worden³⁾. Dabei hat sich herausgestellt, daß das Racemat vom Schmp. 102° mit 5 γ noch voll antirachitisch wirksam ist, während das andere vom Schmp. 81° mit 200 γ noch keine Anzeichen einer Heilung liefert. Eine kleinere Dosis als 5 γ ist im ersten Fall noch nicht untersucht worden; es ist also durchaus möglich, daß sich das Racemat als noch stärker wirksam erweist. Vor allem aber wird man erwarten können, daß die beiden Antipoden, die durch Spaltung des Racemats vom Schmp. 102° entstehen, beträchtliche physiologische Unterschiede besitzen, so daß also sicher noch besser wirksame Präparate aus dem synthetischen Material zu gewinnen sind^{3a)}.

Durch diese Versuche ist zum erstenmal durch eine Vollsynthese eine antirachitisch wirksame Verbindung hergestellt worden. Besonders interessant ist dabei, daß der Ersatz des Hydrindanrestes mit der angulären Methylgruppe und der Seitenkette mit 8 (Vitamin D₃) bzw. mit 9 (Vitamin D₂, D₄) Kohlenstoffatomen durch den einfachen Dekalinring nicht zu einer völligen Vernichtung der antirachitischen Eigenschaften führt. Man weiß nämlich durch die Untersuchungen der Windausschen Schule, daß andererseits die antirachitische Wirksamkeit schon durch relativ kleine Veränderungen in der Seitenkette oder durch deren Abbau stark abgeschwächt bzw. fast vollständig zerstört wird: So sind die Bestrahlungsprodukte des 7-Dehydro-sitosterins (Seitenkette C₁₀H₂₁)⁴⁾ nur schwach, die des 7-Dehydro-stigmasterins (Seitenkette C₁₀H₁₉)⁵⁾ und der 3-Oxy-choleadien-(5.7)-säure (Seitenkette C₅H₉O₂)⁶⁾ kaum mehr wirksam, während für das bestrahlte 3.17-Dioxy-androstadien-(5.7) (Seitenkette OH)⁷⁾ in Dosen von 100 γ keinerlei Wirkung mehr festgestellt werden konnte.

Um so mehr wird man daher annehmen dürfen, daß unsere synthetische Verbindung wenigstens im Kernskelett den D-Vitaminen gleicht, ein Schluß, zu dem wir auch durch den Vergleich vieler physikalischen und chemischen Eigenschaften gekommen waren. Den endgültigen Beweis für die Richtigkeit dieser Anschauung kann man erbringen, wenn es gelingt, durch unsere Synthese eines der D-Vitamine selbst aufzubauen. Um dies durchzuführen, muß man den in den Formeln auf S. 1265 aufgezeigten Weg beschreiten.

Man muß nach dem in der VIII. Mitteilung beschriebenen Plan die Grignard-Verbindung des Bromids III mit 3-Acetoxy-6-[dimethylaminomethyl]-cyclohexanon-(1) (II) zum tertiären Alkohol IV umsetzen, aus diesem über das Bromid V mit Hilfe von festem Kaliumhydroxyd die Verbindung VI mit den zwei semicyclischen konjugierten Doppelbindungen bereiten und dann durch Abbau nach Hofmann über die Zwischenstufen VIIa und VIIb das Vitamin D₂ (VIII) darstellen⁸⁾.

³⁾ Wir danken der I. G. Elberfeld für die Durchführung der physiologischen Prüfung bestens.

^{3a)} Anm. bei d. Korrektur: Inzwischen hat sich herausgestellt, daß das Racemat selbst noch erheblich — etwa 10-mal — wirksamer ist. Die genaue Grenzdosis ist aber noch nicht festgelegt; sie soll später mitgeteilt werden.

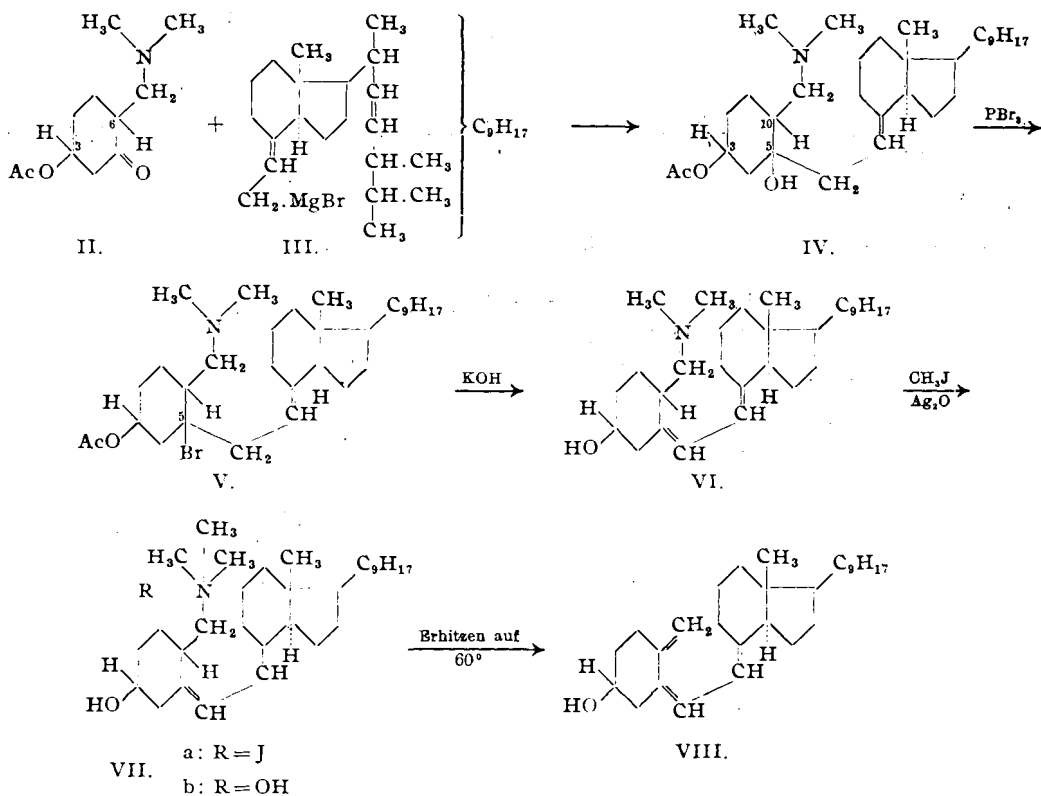
⁴⁾ W. Wunderlich, Ztschr. physiol. Chem. **241**, 117 [1936].

⁵⁾ O. Linsert, Ztschr. physiol. Chem. **241**, 125 [1936], siehe auch ⁴⁾.

⁶⁾ G. A. D. Haslewood, Biochem. Journ. **33**, 454 [1939].

⁷⁾ A. Butenandt, E. Hausmann u. J. Paland, B. **71**, 1316 [1938]; K. Dimroth u. J. Paland, B. **72**, 187 [1939].

⁸⁾ S. a. K. Dimroth u. E. Stockstrom, IX. Mittel.: Naturwiss. **30**, 227 [1942].



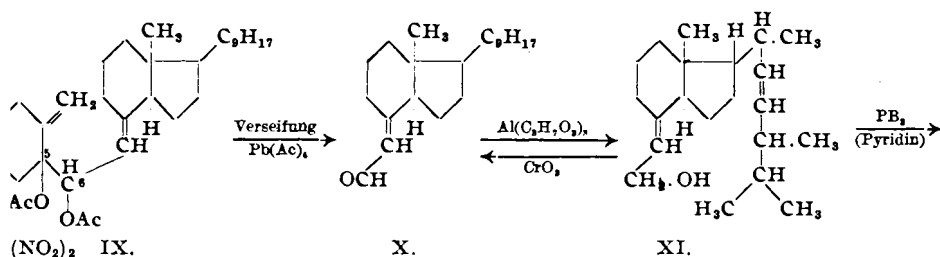
Ein Bromid der Formel III ist aber synthetisch noch nicht zugänglich; seine Darstellung dürfte auch wegen der komplizierten sterischen und strukturellen Verhältnisse noch einige Mühe bereiten. Glücklicherweise kann man sich aber das Bromid III durch eine geeignete Reaktionsfolge aus dem Vitamin D₂ selbst herstellen und auf diese Weise den angeführten Plan doch zur Durchführung bringen.

Das Ausgangsmaterial für das Bromid III bildet der α,β -ungesättigte Aldehyd X. Er ist zuerst durch direkte Oxydation des Vitamins mit Chromsäure oder mit Kaliumpermanganat erhalten worden⁹⁾. In viel besserer Ausbeute entsteht er nach einem neuen Verfahren von A. Windaus und U. Riemann¹⁰⁾: Wenn man das Vitamin-D₂-dinitrobenzoat mit Bleitetraacetat behandelt, dann werden in sehr glatter Weise an die Doppelbindung 5—6 zwei Acetylreste angelagert. Man erhält die Verbindung IX, die nach ihrer Verseifung zum entsprechenden Triol mit weiterem Bleitetraacetat durch Glykolspaltung nach Criegee in guter Ausbeute den schön krystallisierten Aldehyd X liefert.

Durch Reduktion mit Aluminium-isopropylat nach Meerwein-Ponndorf kann man den Aldehyd ohne Schwierigkeiten in den entsprechenden

⁹⁾ Heilbron u. Mitarb., Nature [London] 1935, 1072; Journ. chem. Soc. London 1936, 905; Windaus u. Grundmann, A. 524, 295 [1936].

¹⁰⁾ Ztschr. physiol. Chem. 274, 206 [1942].



Alkohol XI überführen; er ist krystallisiert und einheitlich. Seine Konstitution wird durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure bewiesen¹¹⁾; hierbei kann der krystallisierte Aldehyd zurückerhalten werden. Der Alkohol wird schließlich mit Phosphortribromid und Pyridin in das Bromid III übergeführt.

Diese Darstellungsweise des Bromids III hat für die Synthese des Gesamtmoleküls zwei große Vorteile:

1) Die eine Teilkomponente wird sofort in der gewünschten, sterisch einheitlichen Form, die auch im Vitamin selbst vorliegt, zur Verfügung gestellt. Wegen der asymmetrischen Kohlenstoffatome und der beiden unsymmetrisch substituierten Doppelbindungen könnte diese Verbindung nämlich in nicht weniger als 128 verschiedenen raumisomeren Formen vorkommen. Die Darstellung der richtigen Form durch eine Grundsynthese wird nur durch eine systematische und langwierige Arbeit durchzuführen sein.

2) Die sterisch einheitliche, optisch aktive Komponente, die auf diese Weise zum Aufbau des Gesamtmoleküls verwendet wird, versieht nun in den Folgestufen zugleich den Dienst, den man sonst erst durch mühsame Racem-Trennung mit Hilfe eines optisch aktiven Fremdkörpers erreichen kann: Die Aufteilung in Diastereoisomere anstatt in Racemate bei der Einführung weiterer Asymmetriezentren.

Wenn wir nämlich über die Grignard-Verbindung von III mit der *d,l*-Form des einen der beiden möglichen Racemate von II, etwa dem, bei welchem die Wasserstoffatome an C₃ und C₆ in einer *trans*-Stellung zueinander stehen — Schmp. des Hydrochlorids 191⁹¹²⁾ —, den Alkohol IV aufbauen, dann können jetzt nur noch die folgenden 4 Verbindungen entstehen:

	H an C ₃	H an C ₁₀	OH an C ₅	Optisch einheitlicher Hydrindanrest III mit +R bezeichnet
IV 1)	+	—	+	+R
IV 2)	+	—	—	+R
IV 3)	—	+	+	+R
IV 4)	—	+	—	+R

(Die Bezeichnungen + und — sind willkürlich gewählt, sie sollen keine absoluten Zuordnungen bezeichnen!)

¹¹⁾ K. Dimroth, B. **71**, 1333 [1938].

¹²⁾ K. Dimroth u. E. Stockstrom, B. **75**, 326 [1942].

Bei der Durchführung dieser Reaktion erhielten wir allerdings nur zwei krystallisierte Verbindungen (IV, OAc = OH) dieser Konstitution. Dies steht in Übereinstimmung mit unseren früheren Untersuchungen an inaktivem Material: Auch dort haben wir festgestellt, daß sich nicht alle Racemate bilden, die bezüglich einer +- oder —-Stellung der Hydroxylgruppe an C₅ zu den anderen Asymmetriezentren möglich sind, sondern im Höchstfall nur die Hälfte; wir glauben daher, daß die Grignard-Reaktion im wesentlichen immer nur zu einer der beiden möglichen Formen führt, also beispielsweise zu der, bei der die Hydroxylgruppe an C₅ auf der entgegengesetzten Seite wie der Dimethylamino-methyl-Rest an C₁₀ steht (IV). Nach dieser Formulierung würden dann also unsere beiden krystallisierten Diöle IV durch die Formeln 2) und 3) wiedergegeben werden; 1) und 4) bilden sich nicht.

Die Zerstörung des Asymmetriezentrums an C₅ — durch Bromwasserstoffabspaltung über das Bromid V zur ungesättigten Verbindung VI — führt in jedem Fall nur zu zwei verschiedenen Stoffen, die jetzt folgendermaßen aussehen müssen:

	H an C ₃	H an C ₁₀	Hydrindanrest
VI 1)	+	—	+ R
VI 2)	—	+	+ R

(Die *cis*-Verbindungen mit + + und — — an C₃ und C₁₀ fallen dadurch weg, daß wir von vornherein nur das *trans*-Racemat II verwendet haben.)

Diese Verbindungen würden sowohl aus den tertiären Alkoholen IV 1) und 4) als auch aus IV 2) und 3), nicht aber aus 1) und 2) bzw. 3) und 4) entstehen können. In der Tat haben wir auch in unseren früheren Versuchen auf diese Weise beide Verbindungen des Typus VI aus zwei Alkoholen der Art IV fassen können. Hier sind wir allerdings nicht so vorgegangen, daß wir erst die Diöle IV rein dargestellt und aus ihnen die Diene VI bereitet haben, sondern wir haben zur Vermeidung von Schwierigkeiten, die eine partielle Bromierung der Diöle mit sich bringen würden, gleich das rohe, nicht krystallisierte Acetatgemisch IV bromiert und der Bromwasserstoffabspaltung unterworfen. Die beiden so erhaltenen krystallisierten Diene VI besitzen genau das gleiche für die Lage der beiden konjugierten, semicyclischen Doppelbindungen charakteristische Ultraviolettpektrum mit dem Maximum bei 238 mμ ($\epsilon = 23500$); sie können sich also nicht durch eine *cis-trans*-Isomerie an der Doppelbindung 5—6, sondern nur durch die oben angegebene optische Isomerie unterscheiden. Die Ergebnisse stehen ganz im Einklang mit unseren früheren Modellversuchen an den Racemkörpern.

Die nächste Reaktionsstufe, die Einführung der Methylengruppe an Stelle der Dimethylamino-methyl-Gruppe mit Hilfe des Abbaus nach Hofmann, führt wieder zur Zerstörung eines Asymmetriezentrums, jetzt am Kohlenstoffatom 10. Die Betrachtung des Schemas zeigt sehr deutlich, daß trotz der Herausnahme der Asymmetriemöglichkeiten an C₁₀ noch immer zwei verschiedene Verbindungen für das Reaktionsprodukt VIII übrigbleiben:

	H an C ₃	Hydrindanrest
VIII 1)	+	+ R
VIII 2)	—	+ R

In der Tat führte der Abbau nach Hofmann der beiden Diene VI zu zwei verschiedenen, dreifach ungesättigten Verbindungen der Formel VIII: Aus dem Dien VI vom Schmp. 151° entsteht das Oxytrien VIII vom Schmp. 109°, aus dem Dien VI vom Schmp. 164° das Oxytrien vom Schmp. 180°. Die beiden Oxytriene VIII können sich nur noch durch eine verschiedene sterische Lage des Wasserstoffatoms (oder der Hydroxylgruppe) an C₃ zu irgendeinem Rest an einem der Asymmetriezentren des Hydrindanrestes, sagen wir etwa zur angulären Methylgruppe an C₁₃ unterscheiden: Einmal stehen Hydroxylgruppe und Methylgruppe auf der gleichen, das andere Mal auf verschiedenen Seiten des Ringsystems. Isomere dieser Art bezeichnet man bei den Sterinen meist als normale bzw. *epi*-Steroide.

Eine Zuordnung unserer synthetischen Produkte ergibt sich dadurch, daß das Oxytrien vom Schmp. 109° in allen seinen Eigenschaften mit dem Vitamin D₂ übereinstimmt. Es besitzt den gleichen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt¹³⁾ und genau dasselbe Ultraviolett-Absorptionsspektrum. Auch das Dinitrobenzoat ist nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt von dem des Vitamins D₂ nicht zu unterscheiden. Schließlich ergab auch die physiologische Prüfung an der Ratte für unser synthetisches Produkt die gleiche Wirksamkeit wie für Vitamin D₂ (0.02—0.03 γ im Schutzversuch).

Das zweite Oxytrien VIII kann nach den obigen Ausführungen nur noch das an C₃ epimere Vitamin D₂ sein. Es krystallisiert in herrlichen Nadeln, die bei 179—180° schmelzen; das Ultraviolettsspektrum stimmt mit dem des Vitamins D₂ überein, die optische Drehung (in Alkohol gemessen) ist ganz schwach positiv. Die physiologische Prüfung ergab in Übereinstimmung mit Befunden von Windaus und Naggatz¹⁴⁾, die das rohe Bestrahlungsprodukt des 3-*epi*-7-Dehydro-cholesterins mit dem des 7-Dehydro-cholesterins verglichen haben, eine etwa 10-mal schwächere Wirkung als das normale D₂-Vitamin (0.2—0.5 γ im Schutzversuch). Unsere synthetische Verbindung ist das erste *epi*-D-Vitamin, das rein erhalten worden ist.

Mit der Partialsynthese eines der D-Vitamine ist deren Konstitution, die durch die Arbeiten von Windaus klargelegt worden ist, noch einmal mit aller Sicherheit bewiesen worden. Damit sind alle Einwände gegen die Formel von Windaus¹⁵⁾ sicher widerlegt.

Beschreibung der Versuche.

Aldehyd X: Durch Abbau nach Windaus und Riemann wurden gewonnen: Aus 30 g Vitamin-D₂-dinitrobenzoat 10.1 g Diacetat-dinitrobenzoat IX, 7.0 g Triol und 2.8 g Aldehyd X.

Alkohol XI: 0.5 g des reinen, krystallisierten Aldehyds X werden mit 1.65 g frisch destilliertem Aluminium-isopropylat und 130 ccm absol. Isopropylalkohol so erhitzt, daß ganz langsam Aceton und Isopropylalkohol abdestillieren. Wenn kein Aceton mehr übergeht, gießt man die stark eingeengte Lösung in 100 ccm Methanol, das 2.5 g Natriumhydroxyd

¹³⁾ Der Schmelzpunkt liegt bei uns etwas tiefer als dem im Schrifttum für Vitamin D₂ angegeben entspricht; wir haben alle unsere Schmelzpunkte im Kupferblock bestimmt; wenn man den Schmelzpunkt in der üblichen Weise im Paraffinbad bestimmt, bekommt man völlige Übereinstimmung.

¹⁴⁾ A. 542, 204 [1939].

¹⁵⁾ Siehe Bernal u. Crowfoot, Journ. Soc. chem. Ind. 54, 701 [1935].

enthält. Man läßt einige Stunden stehen und verdünnt dann stark mit Wasser, wobei der Alkohol krystallin ausfällt. Er schmilzt, aus Aceton-Wasser umgelöst, nicht ganz scharf bei 71°. Ausb. 295 mg.

4.810 mg Sbst.: 14.589 mg CO₂, 5.115 mg H₂O.

C₂₁H₃₀O (304.50). Ber. C 82.83, H 11.92. Gef. C 82.77, H 11.90.

Konstitutionsbeweis durch Oxydation zum Aldehyd X: 0.2 g des reinen, krystallisierten Alkohols werden in 7 ccm absol. Benzol gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit einer wäßr. Lösung von 0.4 g Chromsäure und 1.1 ccm Eisessig versetzt. Nach 15 Min. rührt man ohne Kühlung noch 15 Min. bei Zimmertemperatur und 45 Min. bei 65°. Die Benzolschicht wird dann abgetrennt, der wäßr. Teil nochmals mit Benzol ausgezogen und die vereinigten Benzollösungen gründlich mit Natriumcarbonat und Wasser gewaschen, schließlich über Natriumsulfat getrocknet und im Vak. eingedampft. Der Rückstand, der aus Methanol-Wasser umkrystallisiert wird, erweist sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als identisch mit dem Ausgangsaldehyd X.

Grignard-Reaktionen. a) Vorversuch: 1 g des Alkohols XI wird in 10 ccm absol. Benzol gelöst und mit 0.8 g Phosphortribromid und 0.15 ccm absol. Pyridin nach der früher angegebenen Vorschrift¹⁶⁾ bromiert. Der trockne Rückstand wird ohne weitere Reinigung mit 1 g Magnesiumpulver in 20 ccm absol. Äther umgesetzt. Zur Grignard-Lösung gibt man dann 1.1 g der Base des 3-Acetoxy-6-[dimethylamino-methyl]-cyclohexanon-(1)-hydrochlorids (II) vom Schmp. 191°. Nach dem Zersetzen mit Ammoniumchlorid-Lösung und der Trennung in einen basischen und neutralen Anteil läßt sich aus dem ersteren ein Öl gewinnen, das aber direkt nicht krystallisiert. Wenn man es mit 5-proz. methylalkohol. Kalilauge verseift, dann bekommt man zunächst schöne Nadeln vom Schmp. 64° (60 mg), die sich aus Aceton unkrystallisieren lassen.

4.718 mg Sbst.: 13.537 mg CO₂, 4.891 mg H₂O.

C₃₀H₅₃O₂N (459.74). Ber. C 78.37, H 11.62. Gef. C 78.39, H 11.60.

Eine zweite Verbindung der gleichen Zusammensetzung kann aus den Mutterlaugen erhalten werden. Sie ist in Aceton leichter löslich und schmilzt, aus Aceton umkrystallisiert, bei 145° (14 mg).

4.916 mg Sbst.: 14.109 mg CO₂, 5.091 mg H₂O. — 3.552 mg Sbst.: 0.098 ccm N (20°, 742 mm).

C₃₀H₅₃O₂N (459.74). Ber. C 78.37, H 11.62, N 3.05. Gef. C 78.32, H 11.59, N 3.14.

Beide Verbindungen sind also die Diole der Formel IV (OAc = OH).

b) Hauptversuch: Für die Darstellung der Grignard-Verbindung III werden 5.0 g des Alkohols XI vom Schmp. 71° in 30 ccm Benzol und 0.8 ccm Pyridin mit 3.9 g Phosphortribromid in 10 ccm Benzol bromiert. Dann wird innerhalb 35 Min. mit 3.8 g Magnesiumpulver in 10 ccm absol. Äther umgesetzt. Man dekantiert vom unverbrauchten Magnesium ab und läßt zu dieser Lösung 7.1 g der Acetoxy-Base II (aus dem Salz vom Schmp. 191° nach der früher gegebenen Vorschrift gewonnen) in 50 ccm Äther während 2 Stdn. unter gutem Rühren zutropfen. Nach der Zersetzung mit Ammoniumchlorid-Lösung dampft man den Äther ab und trennt den Rückstand in

¹⁶⁾ K. Dimroth, E. Dietzel u. E. Stockstrom, A. 549, 256 [1941].

einen neutralen und basischen Teil; aus diesem werden nach Abdampfen des Lösungsmittels 2.5 g Rohöl gewonnen, die ohne weitere Reinigung in 20 ccm absol. Benzol gelöst und mit 1.3 g Phosphortribromid in 10 ccm Benzol innerhalb von 10 Min. unter guter Eiskühlung und Rühren versetzt werden. Nach $1\frac{1}{2}$ Stdn. versetzt man mit 9 g fein gepulvertem Kaliumhydroxyd bei 0°, gibt dann Äther und Wasser zu und trennt die Ätherschicht ab. Der Rückstand dieser Lösung kann mit Aceton zur Krystallisation gebracht werden. Es werden zwei verschiedene Verbindungen daraus isoliert: Die eine, etwas schwerer lösliche, schmilzt bei 151° (65 mg), die andere bei 164° (65 mg, große Nadeln). Der Mischschmelzpunkt beider liegt bei 139—141°.

Beide Stoffe besitzen eine hohe Absorption bei 238 m μ ; sie sind also Isomere der Formel VI.

Abbau beider Isomeren VI nach Hofmann: 1) 64 mg des Stoffes vom Schmp. 151° werden in Äther gelöst und vorsichtig mit einem Überschuß von Methyljodid versetzt und in der üblichen Weise in die quartäre Base übergeführt (1.3 g Silbernitrat und 0.5 g Natriumhydroxyd) und bei 55—60° zersetzt. Nach dem Ausäthern erhält man ein Öl, das aus Methanol-Wasser Krystalle vom Schmp. 108—109° (Kupferblock) bzw. 114° (Paraffinbad) liefert. Natürliches Vitamin D₂ — durch Bestrahlung von Ergosterin gewonnen — zeigte in beiden Fällen identische Schmelzpunkte. Auch die Mischschmelzpunkte lagen bei der gleichen Temperatur. Die Gesamtausbeute betrug 18 mg.

4.728 mg Sbst.: 14.683 mg CO₂, 4.711 mg H₂O.

C₂₈H₄₄O (396.64). Ber. C 84.78, H 11.18. Gef. C 84.75, H 11.15.

15.0 mg Sbst. in 2 ccm Alkohol: α : +0.93°; $[\alpha]_D^{25}$: +122°.

Die Drehung liegt also etwas höher, als den Angaben des Schrifttums entspricht (+103°).

Das Dinitrobenzoat, in der üblichen Weise bereitet, schmolz bei 148—149° (Paraffinbad) und gab mit dem des natürlichen Vitamins D₂ keine Schmelzpunktserniedrigung.

2) 44 mg des isomeren, bei 164° schmelzenden Amins VI, in gleicher Weise nach Hofmann abgebaut, ergaben etwa 15 mg bei 179—180° schmelzende Nadeln, die aus Aceton umgelöst werden konnten. Der Mischschmelzpunkt mit dem synthetischen oder natürlichen Vitamin D₂ (108—109°) lag bei 112—135°. Die optische Drehung ergab fast den Wert 0. Die Verbindung ist vielleicht ganz schwach rechtsdrehend.

4.005 mg Sbst.: 12.385 mg CO₂, 4.010 mg H₂O.

C₂₈H₄₄O (396.64). Ber. C 84.78, H 11.18. Gef. C 84.48, H 11.22.

Die Ultraviolett-Absorptionsspektren beider synthetischer Verbindungen sind praktisch identisch; sie stimmen vollkommen mit dem des Vitamins D₂ überein.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld, für die Unterstützung unserer Versuche. Die physiologische Auswertung unserer Präparate hat Hr. Dr. Huf im Elberfelder Werk übernommen, wofür wir ihm unseren besonderen Dank aussprechen.