

nur in geringem Umfange katalysiert. Diese Säuren sind auch bei der Sekundäroxydation des Carotins verhältnismässig wenig wirksam.

Die mehrfach ungesättigten Fettsäuren nehmen in Anwesenheit des Enzyms grössere Mengen Sauerstoff auf. Unter Berücksichtigung der Jodzahlen der verwendeten Präparate ergibt sich, dass die enzymatische Oxydation der zweifach ungesättigten Linolsäure im wesentlichen zur Anlagerung von 1 Mol  $O_2$ , und die der dreifach ungesättigten Linolensäure zur Anlagerung von 2 Molen  $O_2$  pro Mol Säure führt.

Der enzymatisch bewirkte Sauerstoffverbrauch der ungesättigten Fettsäuren ist in Gegenwart von Carotin nicht wesentlich erhöht.

Die Sauerstoffaufnahme erfolgt mit grosser Anfangsgeschwindigkeit, um nach den ersten Messzeiten von etwa 5—30 Minuten abzunehmen. In bestimmten Versuchen lässt der Reaktionsverlauf die Annahme zu, dass es zur Entwicklung „autokatalytischer“, wahrscheinlich als Kettenreaktionen zu deutender Vorgänge kommen kann.

Die Lipoxydase ist thermolabil. Eine bis auf 65 Stunden ausgedehnte Dialyse vermindert die Wirksamkeit der Enzymlösung etwa um ein Drittel.

Natriumcyanid, in Konzentrationen bis zu 0,025-m. in der Versuchslösung, vermag unter den Versuchsbedingungen die Enzymwirkung höchstens um ein Drittel herabzusetzen.

Basel, Augenklinik der Universität.

## 152. Die Überführung von Scillaren A in Epi-allo-lithocholsäure (3 $\beta$ -Oxy-allo-cholansäure).

(17. Mitteilung über Herzglykoside<sup>1)</sup>)

von Arthur Stoll und Jany Renz.

(30. X. 41.)

Durch katalytische Hydrierung von Anhydro-scillaridin A ist Allo-cholansäure gewonnen worden<sup>2)</sup>. Scillaridin A, das Aglykon des wichtigsten Meerzwiebelglykosids, Scillaren A, wurde so ohne Verlust eines Kohlenstoffatoms in eine Grundsubstanz der Gallensäuren übergeführt; das Kohlenstoffskelett des Scillarens A und seiner Derivate ist durch diese Umsetzung sichergestellt. In der auf dieser Grundlage abgeleiteten Strukturformel von Scillaren A blieb die Lage des Zuckers und einer dazu benachbarten Doppelbindung

<sup>1)</sup> 16. Mitt. „Enzymologia“ **7**, 362 (1939).

<sup>2)</sup> A. Stoll, A. Hofmann und A. Helfenstein, Helv. **18**, 644 (1935).

noch unsicher. Die Haftstelle der Scillabiose wurde mit dem Vorbehalt, dass weitere Untersuchungen notwendig seien, an C<sub>5</sub> angenommen, da diese Stellung sowohl die leichte Abspaltung des Zuckers im Scillaren A unter dem Einfluss einer Doppelbindung von C<sub>7</sub> nach C<sub>8</sub> wie die Resistenz gegen Hydrolyse bei hydrierten Glykosiden zu erklären schien. Besonders erschwert wurde die Feststellung der Lage des Zuckers durch die Tatsache, dass Scillaren A bei der Hydrolyse das den Zucker tragende Hydroxyl unter Bildung einer Doppelbindung verliert.

In der Folgezeit ist die von uns angenommene Haftstelle des Zuckers an C<sub>5</sub> von *L. F. Fieser*<sup>1)</sup>, besonders aber von *R. Tschesche*<sup>2)</sup> angezweifelt worden, da die Stellung des Zuckers an C<sub>3</sub> wie bei den übrigen Herzglykosiden wahrscheinlicher sei.

Bei der Überprüfung der Scillaren-A-Formel konnten wir experimentell zunächst feststellen, dass Scillaridin A mit Maleinsäureanhydrid keine Additionsverbindung gibt unter Bedingungen, mit denen *A. Windaus*<sup>3)</sup> bei Ergosteryl-acetat eine Anlagerungsverbindung erhalten hat. Die Anordnung der Doppelbindungen im Scillaridin A, die wir im Ring B wie bei Ergosterin formuliert hatten, musste daher revidiert werden. In der vorliegenden Arbeit wird nun gezeigt, dass der Zucker im Scillaren A wie bei den anderen bekannten Herzglykosiden an C<sub>3</sub> sitzt und dass die leicht erfolgende Zuckerabspaltung unter Wasseraustritt und Bildung einer neuen Doppelbindung durch eine dazu konjugiert stehende Doppelbindung von C<sub>5</sub> nach C<sub>6</sub> erklärt wird.

In der 10. Mitteilung über Herzglykoside<sup>4)</sup> wurde die katalytische Hydrierung von Scillaren A beschrieben. Dieses Meerzwiebelglykosid ergab dabei unter teilweiser Aufspaltung des Lactonrings und unter Absättigung von 3 Doppelbindungen eine einbasische Säure, die Hexahydro-desoxy-scillaren-A-säure und ein neutrales Lacton, das Hexahydro-scillaren-A. Versuche zur Hydrolyse der Hydrierungsprodukte führten nicht zu krystallisierten Aglykonen, so dass es nicht möglich war, ausgehend von den hydrierten Glykosiden die Haftstelle des Zuckers zu bestimmen.

Neue Versuche zeigten nun, dass die Hexahydro-desoxy-scillaren-A-säure unter verhältnismässig milden Bedingungen mit abs. alkoholischer Salzsäure unter Abspaltung des Zuckers und der an C<sub>14</sub> stehenden tertiären Hydroxylgruppe reagiert. Es entsteht eine einfach ungesättigte Oxycarbonsäure, die wir nicht isoliert, sondern

<sup>1)</sup> *L. F. Fieser*, „The Chemistry of Natural Products related to Phenanthren“, New York 1936, p. 298.

<sup>2)</sup> *R. Tschesche* und *W. Haupt*, B. **70**, 43 (1937).

<sup>3)</sup> *A. Windaus* und *A. Lüttringhaus*, B. **64**, 850 (1931).

<sup>4)</sup> *A. Stoll* und *A. Hofmann*, Helv. **18**, 649 (1935).

sofort mit Hilfe von Platinkatalysator hydriert haben. Aus dem Gemisch der durch die Hydrierung entstandenen stereoisomeren Säuren konnte über den Methylester die Epi-allo-lithocholsäure ( $3\beta$ -Oxy-allo-cholansäure) isoliert werden. Als weiteres charakteristisches Derivat dieser Säure wurde die Acetylverbindung ihres Methylesters neu dargestellt. Die freie Säure, ihr Methylester und das Acetat des Methylesters wurden verglichen mit der nach *H. Wieland*<sup>1)</sup> aus Hyo-desoxy-cholsäure über 3,6-Diketo-allo-cholansäure<sup>2)</sup> hergestellten  $3\beta$ -Oxy-allo-cholansäure und ihren entsprechenden Derivaten. Die Identität der Substanzen beider Provenienzen wurde durch die Übereinstimmung in allen Eigenschaften, wie Löslichkeit, Krystallisation, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt sowie Drehwert sichergestellt<sup>3)</sup>, wie Tabelle I zeigt.

**Tabelle I.**

Schmelzpunkte und Drehwerte von  $3\beta$ -Oxy-allo-cholansäure, a) aus Scillaren A, und b) aus Hyo-desoxy-cholsäure.

	Freie Säure		Methylester		Acetat des Methylesters	
	a)	b)	a)	b)	a)	b)
Schmelzp.	220°	220°	150°	150°	154°	156°
$[\alpha]_D$ in Alkohol	+23°	+23°	+23°	+23°	+14°	+15°

Zum Vergleich sind in Tabelle II die Schmelzpunkte und Drehwerte der vier in bezug auf  $C_3$  und  $C_5$  stereoisomeren Lithocholsäuren einander gegenübergestellt. Die deutlichen Unterschiede in diesen Konstanten schliessen einen Irrtum bei der Identifizierung aus.

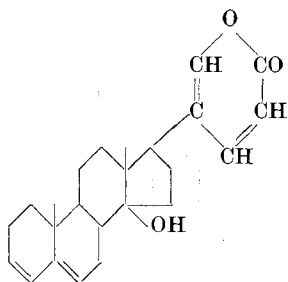
Die Überführung des Scillarens A und der Hyo-desoxy-cholsäure in  $3\beta$ -Oxy-allo-cholansäure wird durch die folgenden Formelbilder S. 1384 dargestellt.

In der Formel von Scillaren A befindet sich also der Zucker an  $C_3$ , wie durch den Abbau bewiesen ist. Die Doppelbindung wurde zwischen  $C_5$  und  $C_6$  gelegt, da diese Annahme die leichte Hydrolyse von Scillaren A unter Bildung einer weiteren, zur ersten in Konjugation stehenden Doppelbindung erklärt. Für Scillaridin A und Anhydroseccalaridin A ergeben sich die folgenden Strukturen.

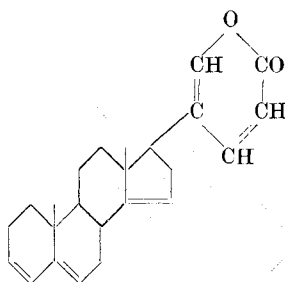
<sup>1)</sup> *H. Wieland, E. Dane und C. Martius, Z. physiol. Ch. 215, 15 (1933).*

<sup>2)</sup> *A. Windaus und A. Bohne, A. 433, 278 (1923).*

<sup>3)</sup> Der Mischschmelzpunkt von  $3\beta$ -Oxy-allo-cholansäure aus Scillaren A mit einem uns von Herrn Dr. *Shopee* aus der Sammlung von Herrn Prof. *Reichstein* freundlichst zur Verfügung gestellten Präparat, das aus Cholesterin dargestellt worden war und bei 216° schmolz, lag bei 218°.



Scillaridin A



Anhydroscillaridin A

Tabelle II<sup>1)</sup>.

Schmelzpunkte und Drehwerte der stereoisomeren Lithocholsäuren.

Säure	Derivat	Schmelzpunkt	$[\alpha]_D$
Lithocholsäure (3 $\alpha$ -Oxy-cholansäure)	freie Säure	186 <sup>0 2) 3)</sup>	+ 32,1 <sup>0</sup> (Alk) <sup>2)</sup>
	Methylester	130 <sup>0</sup>	
Epi-lithocholsäure (3 $\beta$ -Oxy-cholansäure)	freie Säure	177 <sup>0 4)</sup>	+ 25,8 <sup>0</sup> (Alk) <sup>4)</sup>
	Methylester	114 <sup>0 4)</sup>	
Allo-lithocholsäure (3 $\alpha$ -Oxy-allo-cholansäure)	freie Säure	208—210 <sup>0 5)</sup>	+ 25,4 <sup>0</sup> (Alk) <sup>5)</sup> + 29 <sup>0</sup> (Chl) <sup>7)</sup>
	Methylester	164—165 <sup>0 5) 7)</sup>	+ 17,7 <sup>0</sup> (Chl) <sup>5)</sup> + 34 <sup>0</sup> (Alk) <sup>6)</sup>
	Acetat des Methylesters	147—148 <sup>0 7)</sup>	+ 21 <sup>0</sup> (Chl) <sup>7)</sup>
Epi-allo-lithocholsäure (3 $\beta$ -Oxy-allo-cholansäure)	freie Säure	220 <sup>0</sup> 218 <sup>0 5) 8)</sup>	+ 23 <sup>0</sup> (Alk)
	Methylester	150 <sup>0</sup> 151 <sup>0 5)</sup>	+ 23 <sup>0</sup> (Alk) + 18 <sup>0</sup> (Chl) + 18,4 <sup>0</sup> (Alk) <sup>5)</sup>
	Acetat des Methylesters	156 <sup>0</sup>	+ 14 <sup>0</sup> (Alk)

<sup>1)</sup> Die von uns ermittelten Konstanten sind kursiv gedruckt.

Alk = Äthylalkohol, Chl = Chloroform.

<sup>2)</sup> H. Fischer, Z. physiol. Ch. **73**, 235 (1911).

<sup>3)</sup> H. Wieland und P. Weyland, Z. physiol. Ch. **110**, 134 (1920).

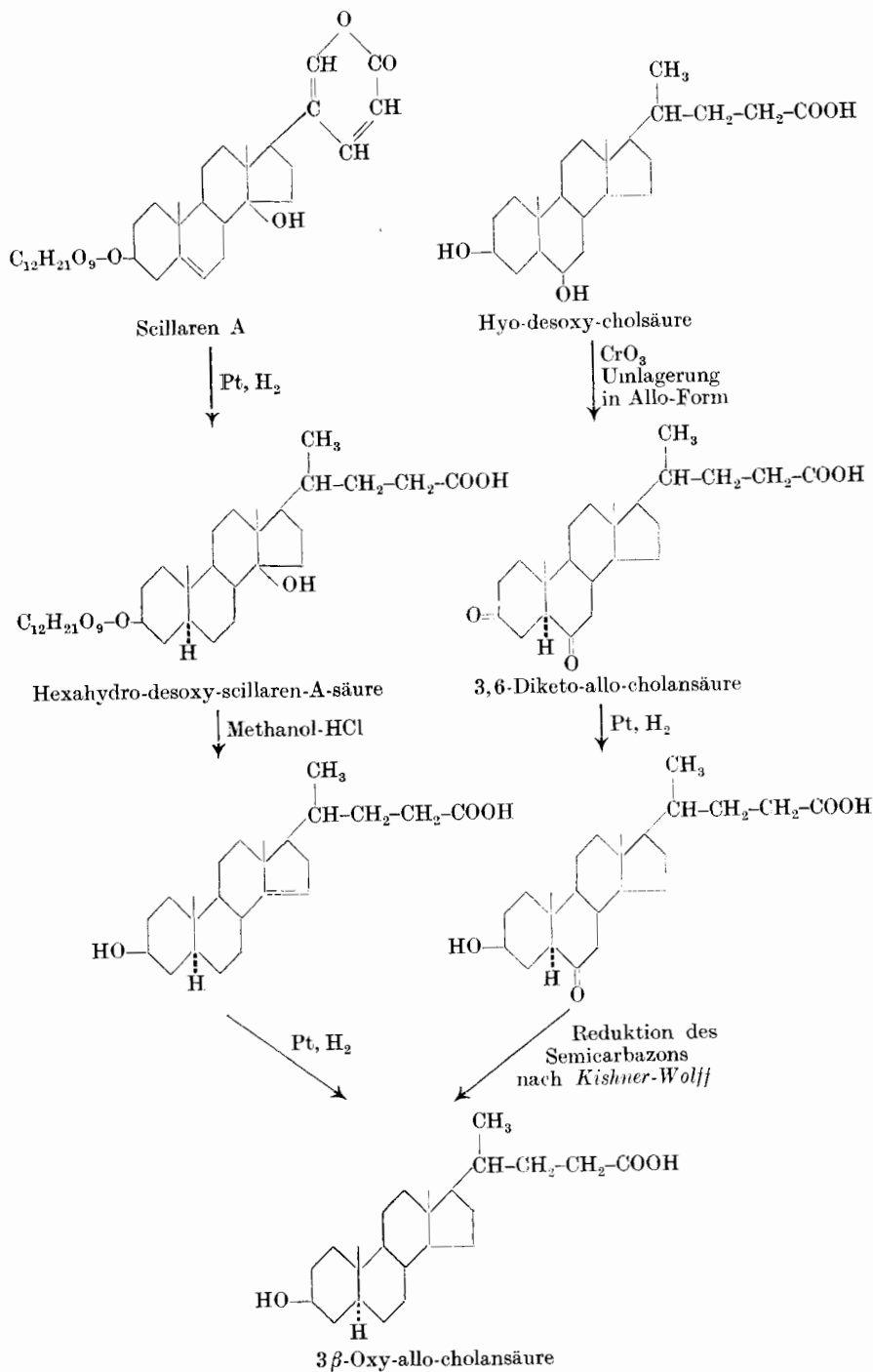
<sup>4)</sup> F. Reindel und K. Niederländer, B. **68**, 1245 (1935).

<sup>5)</sup> H. Wieland, E. Dane und C. Martius, Z. physiol. Ch. **215**, 21 (1933).

<sup>6)</sup> W. Dirscherl, Z. physiol. Ch. **237**, 270 (1935).

<sup>7)</sup> O. Dalmer, F. von Werder, H. Honigsmann und K. Heyns, B. **68**, 1824 (1935).

<sup>8)</sup> E. Fernholz und P. N. Chakravorty, B. **67**, 2021 (1934).



Da die Formulierung des doppelt ungesättigten Lactonrings mit allen experimentellen Erfahrungen im Einklang steht und die früher bestehende Unsicherheit<sup>1)</sup> in bezug auf den Mehrgehalt von  $\text{CH}_2$  bei allen Derivaten von Scillaren A behoben werden konnte<sup>2)</sup>, erscheinen die vorstehenden Formeln sichergestellt.

Die aus den beschriebenen Umsetzungen gewonnenen neuen Beziehungen eines Herzglykosids zu einer Gallensäure gestatten ausser der Feststellung der Lage des Zuckers am Hydroxyl in  $\text{C}_3$  auch die Bestimmung von dessen sterischer Anordnung. Es steht wie das Hydroxyl der  $3\beta$ -Oxy-*allo*-cholansäure in *Cis*-Stellung zur  $\text{CH}_3$ -Gruppe an  $\text{C}_{10}$ . Das Scillaren A stimmt in der räumlichen Anordnung dieses Substituenten mit dem Thevetin und dem Uzarin überein, für deren Aglykone, Thevetigenin und Uzarigenin, *R. Tschesche* und *K. Bohle*<sup>3)</sup> die *Cis*-Konfiguration des Hydroxyls an  $\text{C}_3$  zum Methyl an  $\text{C}_{10}$  durch die Bildung von Molekelverbindungen mit Digitonin nachgewiesen haben. Zu der gleichen Ansicht gelangten *L. Ruzicka*, *Pl. A. Plattner* und *A. Fürst*<sup>4)</sup> für Uzarigenin bei Versuchen zur Synthese von Steroidlactonen. Andere Herzglykosid-aglykone, nämlich Digitoxigenin, Gitoxigenin, Digoxigenin und Sarmentogenin verhielten sich gegenüber Digitonin passiv, woraus *R. Tschesche* und *K. Bohle*<sup>5)</sup> schliessen, dass ihr Hydroxyl an  $\text{C}_3$  in *Trans*-Stellung zum Methyl an  $\text{C}_{10}$  stehe. Aus dem gleichen Grunde kamen diese Autoren zu derselben Konfiguration für das Hydroxyl an  $\text{C}_3$  von Strophanthidin, obwohl in diesem die Methylgruppe an  $\text{C}_{10}$  durch eine Aldehydgruppe ersetzt ist.

Durch die Annahme einer Doppelbindung von  $\text{C}_5$  nach  $\text{C}_6$  im Scillaren A fällt die Möglichkeit einer Stereoisomerie an  $\text{C}_5$  und daher die Zuordnung zur Cholan- oder *Allo*-cholansäure-Reihe dahin, wie beim Cholesterin, dem das Scillaren A in der Lage und Konfiguration der Substituenten in den Ringen A und B durchaus entspricht. Bei der katalytischen Hydrierung ist die Möglichkeit der Bildung von Verbindungen aus beiden Reihen gegeben. Der Abbau zur *Epi*-*allo*-lithocholsäure zeigt, dass die Hexahydro-desoxy-scillaren-A-säure mit den im Versuchsteil angegebenen Eigenschaften (Smp. 212 bis 215°) im wesentlichen der *Allo*-Reihe angehört. Der niedrigere Smp. (197°, vgl. die Berichtigung im experimentellen Teil), der früher für dieses Hydrierungsprodukt von Scillaren A gefunden wurde<sup>6)</sup>, ist wohl auf die Uneinheitlichkeit des Präparates zurückzuführen, da bei der Hydrierung ein Gemisch von Stereoisomeren entsteht.

<sup>1)</sup> *A. Stoll, A. Hofmann* und *A. Helfenstein*, *Helv.* **18**, 644 (1935).

<sup>2)</sup> *A. Stoll, A. Hofmann* und *J. Peyer*, *Helv.* **18**, 1247 (1935).

<sup>3)</sup> *B.* **69**, 2443 (1936).

<sup>4)</sup> *Helv.* **24**, 716 (1941).

<sup>5)</sup> *B.* **68**, 2252 (1935).

<sup>6)</sup> *A. Stoll* und *A. Hofmann*, *Helv.* **18**, 401 (1935).

## Experimenteller Teil.

### Hexahydro-desoxy-scillaren-A-säure<sup>1)</sup>.

Diese Säure wurde nach den Angaben der zitierten Arbeit durch Hydrieren von Scillaren A in methyl- oder äthylalkoholischer Lösung mit Platinoxid erhalten. Das Rohprodukt wurde mehrmals aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert, bis ihm keine öligen oder amorphen Anteile mehr anhafteten. Die feinen Nadeln fangen bei 205° an zu sintern und schmelzen unter Zersetzung bei 212—215°<sup>2)</sup>.

Polarisation: 47,6 mg (im Hochvakuum getr.) in 5 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst, zeigten im 2-dm-Rohr:  $\alpha = -0,83^\circ$ .

$$[\alpha]_D^{20} = -43,6^\circ$$

Die Ausbeute an reinem Hydrierungsprodukt ist schwankend. Bei günstig verlaufenen Versuchen wurden aus 1 g Scillaren A 100 mg der Säure mit den oben beschriebenen Eigenschaften erhalten. Manchmal entstanden amorphe Gemische, aus denen keine Krystalle abgetrennt werden konnten.

Saure Hydrolyse der Hexahydro-desoxy-scillaren-A-säure und katalytische Reduktion des einfach ungesättigten Anhydroproduktes zur 3 $\beta$ -Oxy-allo-cholansäure.

Die Lösung von 550 mg reiner Säure in 20 cm<sup>3</sup> einer ca. 1-n. abs.-methylalkoholischen Salzsäure wurde während 30 Minuten am Rückfluss gekocht. Die erkaltete Lösung neutralisierten wir mit der im Blindversuch ermittelten Menge 1-n. methylalkoholischer Natronlauge. Nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Kochsalzes wurde die Lösung mit 50 mg vorhydriertem Platinoxid und Wasserstoff geschüttelt. Nach 30 Minuten waren 21 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> verbraucht, während sich für eine Doppelbindung 20 cm<sup>3</sup> berechnen. Die vom Katalysator abfiltrierte Lösung wurde eingedampft und der zur Entfernung von Kochsalzresten mit Wasser gewaschene Rückstand in 2 cm<sup>3</sup> heissem absolutem Alkohol gelöst. Zur Krystallisation versetzten wir die Lösung tropfenweise mit so viel warmem Wasser, dass beim Abkühlen keine ölige Abscheidung auftrat; eine solche wurde jeweils mit einigen Tropfen Alkohol wieder in Lösung gebracht. Beim Erkalten schieden sich bald dünne Krystallblättchen (200 mg) ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt der Substanz (90 mg) indessen nicht über 138—140°; die 3 $\beta$ -Oxy-allo-cholansäure

<sup>1)</sup> Berichtigung: In der Arbeit von A. Stoll und A. Hofmann, *Helv.* **18**, 401 (1935), sind auf den Seiten 404 und 416 die Schmelzpunkte von Hexahydro-desoxy-scillaren-A-säure und Hexahydro-scillaren-A verwechselt worden. Die Angaben lauten richtig:

Hexahydro-desoxy-scillaren-A-säure schmilzt bei 197° (korr.)

Hexahydro-scillaren A schmilzt unscharf bei 245—250° (korr.)

<sup>2)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

vom Schmelzpunkt  $220^{\circ}$  konnte erst über ihren Methylester rein gewonnen werden (s. weiter unten).

Methylester der  $3\beta$ -Oxy-*allo*-cholansäure. Die mehrmals umkrystallisierte Säure (90 mg) vom Smp.  $138$ — $140^{\circ}$  wurde in ätherischer Lösung mit Diazomethan methyliert und der durch Eindampfen gewonnene rohe Methylester mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert. Wir erhielten 55 mg von langen Nadeln, die bei  $150$ — $151^{\circ}$  schmolzen. Durch weiteres Umkrystallisieren stieg der Schmelzpunkt nicht mehr an. Der Mischschmelzpunkt mit aus Hyodesoxy-cholsäure gewonnenem Methylester der  $3\beta$ -Oxy-*allo*-cholansäure lag ebenfalls bei  $150$ — $151^{\circ}$ .

3,030; 3,089 mg Subst. gaben 8,528; 8,699 mg  $\text{CO}_2$  und 2,998; 2,999 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{25}\text{H}_{42}\text{O}_3$ (390,3)	Ber. C 76,85	H 10,83%
	Gef. „ 76,76; 76,80	„ 11,07; 10,86%

Polarisation: a) in Alkohol: 27,3 mg in 5  $\text{cm}^3$  Alkohol gelöst zeigten im 2-dm-Rohr:  $\alpha = +0,25^{\circ}$ .

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +23^{\circ}$$

b) in Chloroform: 25,7 mg in 5  $\text{cm}^3$  Chloroform gelöst, zeigten im 2-dm-Rohr:  $\alpha = +0,18^{\circ}$ .

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +18^{\circ}$$

Acetat des Methylesters: 18 mg Ester wurden in 1  $\text{cm}^3$  Essigsäure-anhydrid 30 Minuten auf  $90^{\circ}$  erwärmt und nach Abdampfen des Lösungsmittels der Rückstand aus siedendem Methanol umkrystallisiert, worin er ziemlich schwer löslich war (17 mg). Nach erneuter Umkrystallisation schied sich die reine Substanz in langen Nadeln zu grösseren Büscheln vereinigt aus. Der Smp. lag bei  $154^{\circ}$  und der Mischschmelzpunkt mit dem entsprechenden aus Hyodesoxy-cholsäure gewonnenen Derivat (Smp.  $156^{\circ}$ ) bei  $155^{\circ}$ .

2,965; 2,904 mg Subst. (im Vakuum bei  $60^{\circ}$  getrocknet) gaben 8,184; 7,957 mg  $\text{CO}_2$  und 2,806; 2,700 mg  $\text{H}_2\text{O}$

$\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_4$ (432,3)	Ber. C 74,92	H 10,27%
	Gef. „ 75,28; 74,73	„ 10,59; 10,40%

• Polarisation: 16,6 mg in 5  $\text{cm}^3$  Alkohol gelöst, zeigten im 2-dm-Rohr:  $\alpha = +0,09^{\circ}$ .

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +14^{\circ}$$

$3\beta$ -Oxy-*allo*-cholansäure: 18 mg Methylester wurden in 1  $\text{cm}^3$  1-n. methylalkoholischer Kalilauge während 30 Minuten am Rückfluss gekocht. Nach dem Abdampfen der Hauptmenge des Methylalkohols und Ansäuern mit verdünnter Essigsäure nahmen wir die freie Säure mit Äther auf. Die mit Wasser gewaschene und mit etwas Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung wurde eingedampft. Beim Umkrystallisieren des Rückstandes aus wässrigem Alkohol erhielten wir 14 mg reine Säure in Form von langen, etwas biegsamen Nadeln, die bei  $220^{\circ}$  schmolzen. Bei erneuter Umkrystallisation aus heissem 50-proz. Alkohol stieg der Schmelzpunkt



nicht weiter an. Der Mischschmelzpunkt mit 3 $\beta$ -Oxy-*allo*-cholan-  
säure aus *Hyo*-desoxy-cholsäure lag ebenfalls bei 220°.

3,210; 3,076 mg Subst. (bei 60° im Vakuum getrocknet) gaben 9,034; 8,682 mg CO<sub>2</sub>  
und 3,255; 3,061 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>24</sub>H<sub>40</sub>O<sub>3</sub> (376,3) Ber. C 76,54 H 10,71%

Gef. „ 76,75; 76,98 „ 11,34; 11,14%

Polarisation: 13,9 mg in 5 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst, zeigten im 2-dm-Rohr:  $\alpha = +0,13^\circ$ .

$$[\alpha]_D^{20} = +23^\circ$$

3 $\beta$ -Oxy-*allo*-cholansäure aus *Hyo*-desoxy-cholsäure.

Die Darstellung der 3 $\beta$ -Oxy-*allo*-cholansäure erfolgte nach der  
Vorschrift von *H. Wieland*, *E. Dane* und *C. Martius*<sup>1)</sup>. Die reine  
Säure krystallisierte aus verdünntem Alkohol in langen, etwas biege-  
samen Nadeln und schmolz bei 220°.

Polarisation: 24,45 mg in 5 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst, zeigten im 2-dm-Rohr:  $\alpha = +0,23^\circ$ .

$$[\alpha]_D^{20} = +23^\circ$$

Methylester: 100 mg Säure wurden mit Diazomethan in den  
Methylester übergeführt und dieser aus Methanol in langen Nadeln  
(85 mg) vom Smp. 150—151° erhalten.

Polarisation: a) in Alkohol: 25,2 mg in 5 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst, zeigten im 2-dm-  
Rohr:  $\alpha = +0,23^\circ$ .

$$[\alpha]_D^{20} = +23^\circ$$

b) in Chloroform: 26,1 mg in 5 cm<sup>3</sup> Chloroform gelöst, zeigten im 2-dm-Rohr:  
 $\alpha = +0,19^\circ$ .

$$[\alpha]_D^{20} = +18^\circ$$

Acetat des Methylesters: 50 mg Methylester wurden in 3 cm<sup>3</sup>  
Essigsäure-anhydrid während 30 Minuten auf 90° erwärmt. Nach  
Abdampfen des Lösungsmittels krystallisierten wir den Rückstand  
aus Methanol um und erhielten grosse Nadelbüschel, die sich erst  
in der ca. 100-fachen Menge siedendem Methanol lösten; deren Smp.  
lag bei 156°.

3,115 mg Subst. gaben 2,843 mg H<sub>2</sub>O und 8,602 mg CO<sub>2</sub>

3,905 mg Subst. verbrauchten 0,879 cm<sup>3</sup> 0,01-n. NaOH

C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub> (432,3) Ber. C 74,92 H 10,27 CH<sub>3</sub>CO 9,94%

Gef. „ 75,31 „ 10,21 „ 9,68%

Polarisation: 15,45 mg in 5 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst, zeigten im 2-dm-Rohr:  $\alpha = +0,09^\circ$ .

$$[\alpha]_D^{20} = +15^\circ$$

Chemisch-pharmazeutisches Laboratorium  
„Sandoz“ Basel.

<sup>1)</sup> Z. physiol. Ch. **215**, 22 (1933).