

### Pikrat von IX.

30 mg dieses Produktes (IX) wurden in ein paar Tropfen Alkohol gelöst und mit einer gesättigten Lösung von 34 mg Pikrinsäure in Alkohol versetzt. Es fiel augenblicklich ein braunes Pikrat vom Smp. 166—168° aus. Die Mischprobe mit dem auf anderem Wege hergestellten Produkt<sup>1)</sup> vom Smp. 167—168° ergab keine Depression.

### Trinitrobenzolat von IX.

50 mg des dehydrierten Produktes und 50 mg Trinitrobenzol wurden in 1 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst und kurz aufgekocht. Beim Abkühlen fiel das Trinitrobenzolat in feinen, roten Nadeln aus. Nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol schmolzen diese bei 177—179°. Die Mischprobe mit dem auf anderm Wege hergestellten Produkt<sup>1)</sup> vom Smp. 176—178° ergab keine Depression.

Die Mikroanalysen wurden in unserm Mikrolabor (Leitung *E. Thommen*) ausgeführt.

### Zusammenfassung.

Es wird die Synthese von 5,8-Dimethoxy-2-tetralon, ausgehend von 2-Methoxy-butadien und Benzochinon, beschrieben. Ferner werden die Kondensation von 1-Methyl-butadien und Benzochinon und die Überführung des erhaltenen Kondensationsproduktes in 1,4-Dimethoxy-5-methyl-naphtalin beschrieben.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

### 226. $3\beta, 12\alpha$ -Dioxy-5-cholen-säure.

Gallensäuren und verwandte Stoffe, 46. Mitteilung<sup>2)</sup>

von **N. L. Wendler** und **T. Reichstein**.

(1. IX. 48.)

Für weitere Umsetzungen benötigten wir Derivate der im Titel genannten Säure XI und stellten sie, ausgehend vom bekannten 3-Keto- $12\alpha$ -acetoxy-cholansäure-methylester (I)<sup>3)</sup> auf dem im Formelschema angedeuteten Wege her. Er entspricht früher gegebenen Reaktionsfolgen<sup>4)5)</sup>. Da die Arbeit vorzeitig abgebrochen werden musste, war es nicht mehr möglich, Konstitutionsbeweise für die Endprodukte und Zwischenstufen zu erbringen; die hier benützte Formulierung stützt sich daher lediglich auf den analogen Verlauf in früher untersuchten Fällen<sup>4)5)</sup>. Aus zeitlichen Gründen musste die Bestimmung

<sup>1)</sup> C. A. Grob und W. Jundt, loc. cit.

<sup>2)</sup> 45. Mitt. E. Berner, A. Lardon, T. Reichstein, Helv. **30**, 1542 (1947).

<sup>3)</sup> M. Sorkin, T. Reichstein, Helv. **25**, 797 (1942), vgl. auch V. Burckhardt, T. Reichstein, Helv. **25**, 821 (1942).

<sup>4)</sup> H. Reich, A. Lardon, Helv. **29**, 671 (1946).

<sup>5)</sup> R. Jeanloz, D. A. Prins, J. von Euw, Helv. **30**, 374 (1947).

der spezifischen Drehungen unterbleiben. Die ersten Stufen (bis VI) wurden in diesem Laboratorium bereits von Herrn Dr. A. Maritz ausgeführt.

Der nach *Reichstein* und *Sorkin*<sup>1)</sup> bereitete Ester I wurde bromiert und der Bromester II mit Pyridin erhitzt. Der entstandene ungesättigte Ketoester III lieferte beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Acetylchlorid das Enolacetat IV, das mit N-Bromacetamid ins Bromketon V überging. Verkochen von V mit HCl in Methanol<sup>2)</sup> und Nachacetylierung des entstandenen Rohproduktes gab den 12α-Acetoxy-3,6-diketo-allocholansäure-methylester (VI). Ohne Isolierung der Zwischenprodukte IV und V liessen sich aus 15 g III etwa 8 g = 52 % reines VI erhalten. Hydrierung in 2 Stufen<sup>3)</sup>, zunächst mit sehr wenig, dann mit viel PtO<sub>2</sub> in Eisessig gab in guter Ausbeute einen krystallisierten Methylester C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub>, von dem wir aus Analogiegründen<sup>4)</sup> vermuten, dass er zur Hauptsache 3β,6β-Dioxy-12α-acetoxy-allocholansäure-methylester (VII) enthielt. Erwärmen mit Bernsteinsäureanhydrid in Pyridin<sup>5)</sup> lieferte das krystallisierte Monosuccinat VIII. Methylierung mit Diazomethan gab den entsprechenden Methylester, der nicht krystallisierte und direkt mit Mesylchlorid in Pyridin in das krystallisierte Mesylat IX übergeführt wurde. Erwärmen mit Pyridin gab krystallisiertes X, das mit KOH zur freien 3β,12α-Dioxy-5-cholensäure (XI) verseift wurde. Die rohe Säure zeigte einen Doppelschmelzpunkt. Zur Charakterisierung wurde sie in das krystallisierte Methylester-diacetat XII übergeführt. Falls XII sich bei der Hydrierung wie Cholesterinacetat und analoge Stoffe verhält, so sollte es dabei zur Hauptsache in 3β,12α-Diacetoxy-allocholansäure-methylester übergehen. Bei der Hydrierung von XII mit PtO<sub>2</sub> in Eisessig entstand in ca. 15 % Ausbeute ein gesättigter, krystallisierter Ester vom Smp. 125°, dem Formel XIII oder XIV zukommen sollte. Die Mutterlauge, die gegen Tetranitromethan gesättigt war, konnte bisher nicht zur Krystallisation gebracht werden. Der Ester XIV sollte neben 3α,12α-Diacetoxy-cholansäure-methylester durch Hydrierung von I und anschliessende Acetylierung entstehen. Wir erhielten auf diesem Wege bisher nur ein amorphes Produkt. Der Konstitutionsbeweis für XII und seine Hydrierungsprodukte musste aus Zeitmangel unterbleiben.

Der eine von uns (N.L.W.) dankt der „Swiss-American Society of Cultural Relations“ für ein Stipendium, das ihm die Ausführung dieser Arbeit in Basel ermöglichte. Ferner danken wir Herrn Dr. K. Meyer für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes.

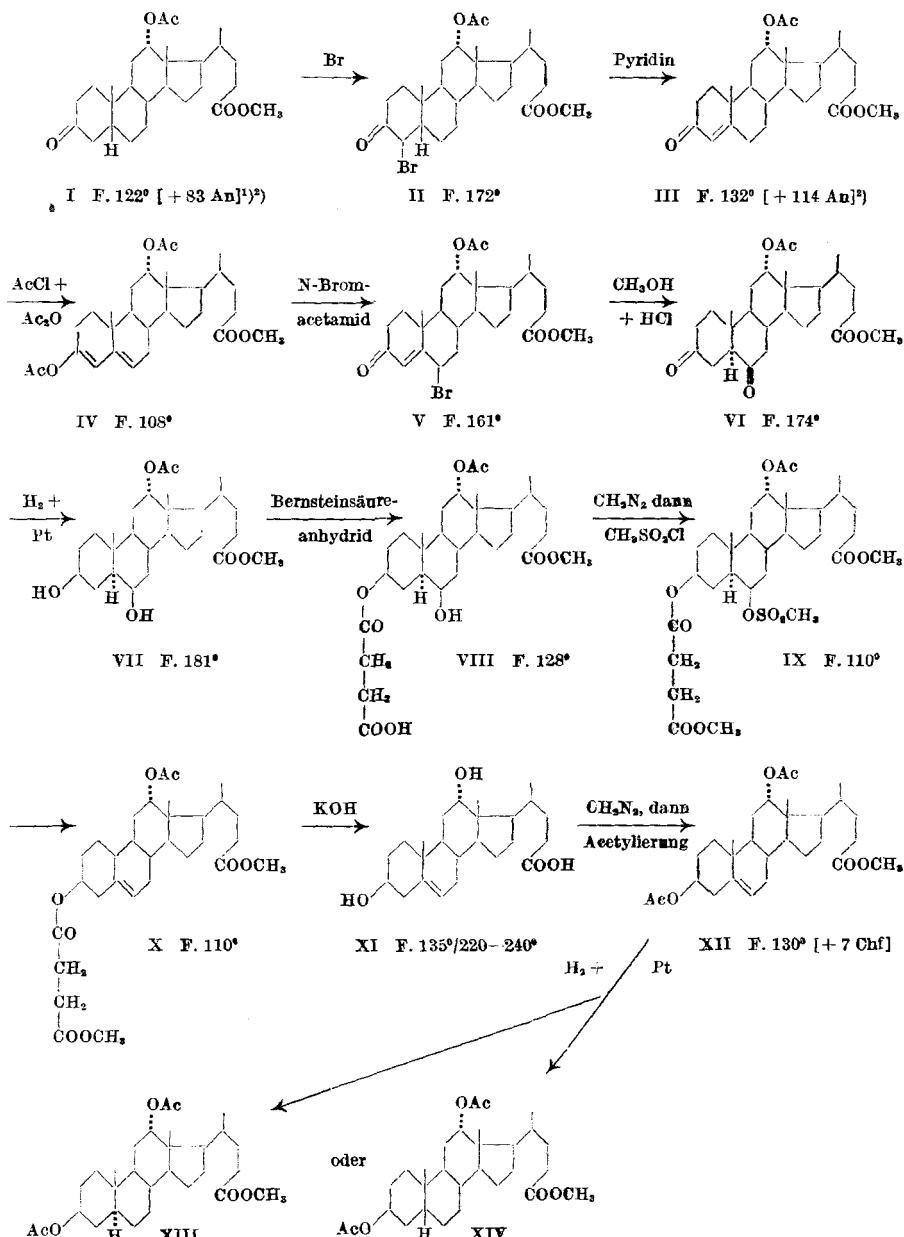
<sup>1)</sup> M. Sorkin, T. Reichstein, Helv. **25**, 797 (1942), vgl. auch V. Burkhardt, T. Reichstein, Helv. **25**, 821 (1942).

<sup>2)</sup> E. Dane, Y. Wang, W. Schulte, Z. physiol. Ch. **245**, 80 (1936).

<sup>3)</sup> R. Jeanloz, D. A. Prins, J. von Euw, Helv. **30**, 374 (1947).

<sup>4)</sup> 6β-Oxy auf Grund der Analogie mit der Entstehung von 3β,6β-Dioxy-cholestan bei der gleichen Reaktion; vgl. H. Reich und A. Lardon, Helv. **29**, 671 (1946).

<sup>5)</sup> E. Schwenk, B. Riegel, R. B. Moffet und E. Stahl, Am. Soc. **65**, 549 (1943).



Ac = CH<sub>3</sub>CO—. Die Zahlen in eckigen Klammern geben die auf ganze Grade auf- oder abgerundeten spez. Drehungen für Na-Licht in folgenden Lösungsmitteln an:  
 An = Aceton; Chf = Chloroform.

<sup>1)</sup> T. Reichstein und M. Sorkin, Helv. 25, 797 (1942).

<sup>2)</sup> V. Burckhardt und T. Reichstein, Helv. 25, 821 (1942).

### Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert, Fehlergrenze  $\pm 2^\circ$ . Substanzproben zur Analyse wurden, wenn nichts anderes erwähnt, im Hochvakuum bei  $100^\circ$  oder der angegebenen Temperatur getrocknet. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Äther (oder Chloroform), Ausschütteln mit verdünnter HCl, Sodalösung und Wasser, Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Eindampfen.

#### *12 $\alpha$ -Acetoxy-4-brom-3-keto-cholansäure-methylester (II).*

20,1 g *12 $\alpha$ -Acetoxy-3-keto-cholansäure-methylester* (I) vom Smp.  $120^\circ$  in  $100 \text{ cm}^3$  Eisessig bei  $18^\circ$  unter Röhren langsam mit  $2,48 \text{ cm}^3$  Brom in  $160 \text{ cm}^3$  Eisessig versetzt, worauf bereits ein Teil II auskristallisierte. Nach Einengen im Vakuum wurde abgenutscht und mit Äther gewaschen. Aus Mutterlauge durch Einengen noch weitere Menge Krystalle, total 23 g (= 97%). Smp.  $172$ – $173^\circ$ . Eine Probe wurde zur Analyse aus Aceton-Äther umkristallisiert und im Hochvakuum bei  $20^\circ$  getrocknet.

3,343 mg Subst. gaben  $7,35 \text{ mg CO}_2$  und  $2,37 \text{ mg H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{27}\text{H}_{41}\text{O}_5\text{Br}$  (525,52) Ber. C 61,71 H 7,81%  
 Gef. „ 60,00 „ 7,93%

Das Produkt enthält möglicherweise eine Spur Dibromid.

#### *12 $\alpha$ -Acetoxy-3-keto-4-cholensäure-methylester (III).*

17 g krystallisierter *12 $\alpha$ -Acetoxy-4-brom-3-keto-cholansäure-methylester* (II) vom Smp.  $172^\circ$  mit  $42,5 \text{ cm}^3$  absolutem Pyridin im Vakuum eingeschmolzen  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $136^\circ$  erhitzt. Übliche Aufarbeitung und Einengen der Ätherlösung gab 7,65 g (= 53%) farblose Prismen, Smp.  $130$ – $132^\circ$ . Zur Analyse wurde eine Probe aus Aceton-Äther umkristallisiert und 3 Stunden im Hochvakuum bei  $20^\circ$  getrocknet. Smp.  $132^\circ$ .

3,941 mg Subst. gaben  $10,53 \text{ mg CO}_2$  und  $3,20 \text{ mg H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_5$  (444,59) Ber. C 72,94 H 9,07%  
 Gef. „ 72,92 „ 9,09%

#### *3, 12 $\alpha$ -Diacetoxy-3, 5-choladiensäure-methylester (IV).*

15 g *3-Keto-12 $\alpha$ -acetoxy-4-cholensäure-methylester* (III) vom Smp.  $130$ – $132^\circ$  mit  $85 \text{ cm}^3$  Acetanhydrid und  $126 \text{ cm}^3$  Acetylchlorid 5 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss unter Rückfluss gekocht. Nach Eindampfen und Trocknen im Vakuum wurde der Rückstand direkt für die folgende Umsetzung benutzt. Eine Probe wurde aus Äther-Petroläther umkristallisiert und 3 Stunden im Hochvakuum bei  $65^\circ$  getrocknet.

3,811 mg Subst. gaben  $10,02 \text{ mg CO}_2$  und  $2,88 \text{ mg H}_2\text{O}$   
 $\text{C}_{29}\text{H}_{42}\text{O}_8$  (486,73) Ber. C 71,56 H 8,71%  
 Gef. „ 71,75 „ 8,46%

#### *12 $\alpha$ -Acetoxy-6-brom-3-keto-4-cholensäure-methylester (V).*

Das rohe Enolacetat IV vom vorigen Versuch in  $600 \text{ cm}^3$  Aceton innerhalb 10 Minuten mit der Lösung von 15 g reinem N-Bromacetamid und 13,5 g Natriumacetat-trihydrat in  $300 \text{ cm}^3$  Wasser und  $15 \text{ cm}^3$  Eisessig versetzt und  $1\frac{1}{2}$  Stunden bei  $18^\circ$  stehen gelassen. Das nach üblicher Aufarbeitung und Trocknung im Vakuum erhaltene rohe Bromketon V wurde direkt für die folgende Stufe verwendet. Eine Probe wurde zur Analyse aus Aceton-Äther umkristallisiert und 4 Stunden im Hochvakuum bei  $20^\circ$  getrocknet. Farblose, wollige Nadeln. Smp.  $161^\circ$ .

3,730 mg Subst. gaben  $8,45 \text{ mg CO}_2$  und  $2,54 \text{ mg H}_2\text{O}$   
 4,482 mg Subst. gaben  $1,629 \text{ mg AgBr}$   
 $\text{C}_{27}\text{H}_{39}\text{O}_5\text{Br}$  (523,50) Ber. C 61,95 H 7,46 Br 15,30%  
 Gef. „ 61,82 „ 7,62 „ 15,47%

***12 $\alpha$ -Acetoxy-3,6-diketo-allocholansäure-methylester (VI).***

Der rohe Brom-ketoester V vom vorigen Versuch wurde mit 500 cm<sup>3</sup> Methanol und 16 cm<sup>3</sup> konzentrierter HCl 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach Einengen im Vakuum wurde mit 200 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt, das Methanol im Vakuum vollständig entfernt und die verbleibende Suspension mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschene Ätherlösung wurde ganz eingedampft, der Rückstand zur Spaltung von Acetalen mit 160 cm<sup>3</sup> Eisessig und 60 cm<sup>3</sup> Wasser 10 Minuten gekocht und im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft. Der Rückstand wurde mit Äther aufgenommen, die mit Wasser gewaschene Ätherlösung mit etwas Diazomethanlösung behandelt und eingedampft. Der im Vakuum getrocknete Rückstand wurde mit 70 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin und 40 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 16 Stunden bei 18° stehen gelassen und anschliessend 3 Stunden auf 60° erwärmt. Übliche Aufarbeitung und Umkristallisieren aus Äther bei 0° gab 9,2 g farblose Prismen, Smp. 168—175°. Umkristallisieren aus Aceton-Äther lieferte 8 g (= 52% auf III berechnet) reines Produkt vom Smp. 174—175°. Zur Analyse wurde 2 Stunden im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

3,570 mg Subst. gaben 9,21 mg CO<sub>2</sub> und 2,80 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub> (460,59) Ber. C 70,41 H 8,76%

Gef. „ 70,40 „ 8,78%

***12 $\alpha$ -Acetoxy-3 $\beta$ ,6 $\beta$ -dioxy-allocholansäure-methylester (VII).***

4,4 g 12 $\alpha$ -Acetoxy-3,6-diketo-allocholansäure-methylester (VI) vom Smp. 174—175° mit 150 mg PtO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O in 25 cm<sup>3</sup> reinstem Eisessig bei 18° hydriert. Nach etwa 6 Stunden war etwas mehr als 1 Mol Wasserstoff aufgenommen, worauf nochmals 500 mg PtO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O zugegeben und bis zur vollständigen Absättigung (ca. 2 Stunden) hydriert wurde. Zur Sicherheit wurde noch 16 Stunden weiter geschüttelt, wobei jedoch praktisch kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Übliche Aufarbeitung gab 4 g farblose Nadeln aus Äther, Smp. 181—182°. Mischprobe mit VI schmolz bei ca. 155°. Zur Analyse wurde 3 Stunden bei 100° im Hochvakuum getrocknet und im Schweinchentiegel eingewogen.

3,831 mg Subst. gaben 9,80 mg CO<sub>2</sub> und 3,29 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>27</sub>H<sub>44</sub>O<sub>6</sub> (464,62) Ber. C 69,79 H 9,55%

Gef. „ 69,80 „ 9,61%

***12 $\alpha$ -Acetoxy-6 $\beta$ -oxy-3 $\beta$ -succinoxy-allocholansäure-21-methylester (VIII).***

Der krystallisierte 12 $\alpha$ -Acetoxy-3 $\beta$ ,6 $\beta$ -dioxy-allocholansäure-methylester und die zugehörigen Mutterlaugen wurden zusammen durch Abdampfen mit absolutem Benzol getrocknet und mit 50 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin und 8 g Bernsteinsäure-anhydrid 3 Stunden auf 100° erhitzt. Nach Eindampfen im Vakuum wurde in Äther gelöst, die Lösung mit verdünnter HCl gewaschen und anschliessend bei 0° erschöpfend mit verdünnter Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung ausgeschüttelt. Die Sodaauszüge passierten frischen Äther, wurden dann sofort mit HCl angesäuert und erneut mit Äther ausgeschüttelt. Die mit wenig Wasser gewaschene und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknete Ätherlösung wurde auf 50 cm<sup>3</sup> eingeengt, worauf das Succinat teilweise auskrystallisierte. Smp. 128°. Zur Analyse wurde 2 Stunden im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

3,820 mg Subst. gaben 0,102 mg Gew.-Verlust

3,718 mg Subst. gaben 8,95 mg CO<sub>2</sub> und 2,87 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>O<sub>9</sub> (564,69) Ber. C 65,93 H 8,57%

Gef. „ 65,69 „ 8,63%

***12 $\alpha$ -Acetoxy-6 $\beta$ -mesyloxy-3 $\beta$ -succinoxy-allocholansäure-dimethylester (IX).***

Das rohe Succinat vom obigen Versuch wurde mit Diazomethan methyliert, der rohe Dimethylester im Vakuum getrocknet, in 25 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin gelöst und bei 0° mit 2 cm<sup>3</sup> Mesylchlorid versetzt und 18 Stunden unter Feuchtigkeitsausschluss bei 5°

stehen gelassen. Hierauf wurde mit Eis zerlegt, mit Äther aufgenommen, mit verdünnter HCl, Sodalösung und Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und auf ein kleines Volumen eingeeengt. Nach mehrstündigem Stehen bei  $0^\circ$  schieden sich 4,3 g farblose, grobe Prismen ab. Smp.  $110^\circ$ . Zur Analyse im Hochvakuum bei  $20^\circ$  getrocknet.

3,788 mg Subst. gaben 8,40 mg $\text{CO}_2$ und 2,74 mg $\text{H}_2\text{O}$
4,076 mg Subst. verbr. 0,598 cm <sup>3</sup> 0,02-n. KJO <sub>3</sub> (S-Bestimmung nach Bürger)
$\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_{11}\text{S}$ (656,82) Ber. C 60,34 H 7,99 S 4,88%
Gef. „ 60,52 „ 8,09 „ 4,70%

### 12 $\alpha$ -Acetoxy-3 $\beta$ -succinoxy-5-cholensäure-dimethylester (X).

3,5 g krystallisiertes Mesylat IX vom Smp.  $110^\circ$  mit 25 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin im Vakuum eingeschmolzen und 15 Stunden auf  $136^\circ$  erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde eine Probe des rohen Neutralproduktes aus Äther-Petroläther umkristallisiert. Smp.  $110^\circ$ . Zur Analyse wurde im Vakuum kurz geschmolzen.

3,678 mg Subst. gaben 9,25 mg $\text{CO}_2$ und 2,88 mg $\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_8$ (560,70) Ber. C 68,54 H 8,63%
Gef. „ 68,63 „ 8,76%

Die Mischprobe mit dem gleich schmelzenden Mesylat IX schmolz bei  $95^\circ$ .

### 3 $\beta$ , 12 $\alpha$ -Diacetoxy-5-cholensäure-methylester (XII).

Das rohe Neutralprodukt vom vorigen Versuch wurde mit 4 g KOH in 3 cm<sup>3</sup> Wasser und 60 cm<sup>3</sup> Methanol 4 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann wurde mit Wasser versetzt, das Methanol im Vakuum entfernt und die alkalische Lösung zur Reinigung zweimal mit Äther ausgeschüttelt. Die wässrig-alkalische Phase wurde dann mit verdünnter HCl angeseiert, worauf 2,5 g rohe Dioxsäure XI ausfielen. Eine Probe wurde aus Aceton-Äther umkristallisiert und zeigte den Doppel-Schmelzpunkt  $135^\circ$ , dann  $220-240^\circ$ .

Die rohe Säure wurde mit überschüssiger ätherischer Diazomethanlösung methyliert und der rohe Methylester mit 25 cm<sup>3</sup> absolutem Pyridin und 12 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid 2 Stunden auf  $100^\circ$  erhitzt. Übliche Aufarbeitung mit Umkristallisieren aus Äther-Petroläther gab 1,5 g farblose Prismen. Smp.  $130^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{19} = +6,8^\circ \pm 1^\circ$  ( $c = 2,059$  in Chloroform). Für die Bestimmung der spez. Drehung wurde 1 Stunde bei  $80^\circ$  im Hochvakuum getrocknet.

20,620 mg Subst. zu 1,0015 cm <sup>3</sup> ; $l = 1$ dm; $[\alpha]_D^{19} = +0,14^\circ \pm 0,02^\circ$
3,828 mg Subst. gaben 10,00 mg $\text{CO}_2$ und 3,12 mg $\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_6$ (488,64) Ber. C 71,31 H 9,07%

Gef. „ 71,29 „ 9,11%

Die Substanz gab in wenig Chloroform gelöst mit Tetranitromethan eine starke Gelbfärbung.

### Gesättigter Ester XIII oder XIV aus XII.

1 g 3 $\beta$ ,12 $\alpha$ -Diacetoxy-5-cholensäure-methylester (XII) vom Smp.  $130^\circ$  wurde in 10 cm<sup>3</sup> reinstem Eisessig mit 100 mg PtO<sub>2</sub>,  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $18^\circ$  hydriert. Die Reaktion war nach 1 Stunde beendet (Aufnahme 90 cm<sup>3</sup>  $\text{H}_2$ ). Nach Filtration und Eindampfen im Vakuum wurde eine Probe in Methanol einige Tage bei  $-15^\circ$  stehen gelassen, worauf teilweise Krystallisation eintrat. Aus der Hauptmenge liessen sich dann durch zweimaliges Umkristallisieren aus Petroläther bei  $0^\circ$  (Impfen) 0,15 g farblose Prismen vom Smp.  $125^\circ$  isolieren. Zur Analyse wurde im Hochvakuum kurz geschmolzen.

3,764 mg Subst. gaben 9,78 mg $\text{CO}_2$ und 3,19 mg $\text{H}_2\text{O}$
$\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_6$ (490,66) Ber. C 70,98 H 9,45%
Gef. „ 70,91 „ 9,51%

Mit XII sowie mit  $3\alpha,12\alpha$ -Diacetoxy-cholansäure-methylester ergaben sich bei der Mischprobe starke Schmelzpunktserniedrigungen. Bei Zusatz von Tetranitromethan trat keine Gelbfärbung ein.

Aus der Mutterlauge liessen sich auch nach Chromatographie nur noch sehr geringe Mengen derselben Krystalle isolieren. Die Hauptmenge war amorph und gab mit Tetranitromethan keine Färbung.

Vorläufiger Versuch zur Bereitung von  
 $3\beta,12\alpha$ -Diacetoxy-cholansäure-methylester (XIV).

0,5 g  $12\alpha$ -Acetoxy-3-keto-cholansäure-methylester wurde in 5 cm<sup>3</sup> reinstem Eisessig mit 50 mg PtO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O hydriert. Die Reaktion war nach 1 Stunde beendet. Nach üblicher Aufarbeitung wurde wie oben acetyliert. Nach erneuter Aufarbeitung wurde das Gemisch chromatographiert. Aus den ersten Fraktionen (Petroläther-Benzol 1:1) liessen sich Krystalle vom bekannten  $3\alpha,12\alpha$ -Diacetoxy-cholansäure-methylester vom Smp. 112—114° isolieren. Die weiteren Fraktionen krystallisierten bisher nicht.

Die Mikroanalysen wurden bei Herrn P. Weiser, Basel, ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Überführung von Desoxycholsäure in einen Stoff, dem wir aus Analogiegründen die Formel einer  $3\beta,12\alpha$ -Dioxy-5-cholensäure zuweisen, wird beschrieben. Das Endprodukt wurde als Methylester-diacetat charakterisiert.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

**227. Identifizierung der Zuckerkomponente des Sarmentosid-A  
als L(-)-Talomethylose.**

**Synthese der krystallisierten L(-)-Talomethylose.**

Desoxyzucker, 20. Mitteilung<sup>1)</sup>

von J. Schmutz.

(1. IX. 48.)

Vor einiger Zeit wurde über die Isolierung des stark herzwirksamen Monoglykosides Sarmentosid-A<sup>2)</sup> aus den Samen von *Strophanthus sarmentosus* (Apocynaceae) berichtet. Bei der hydrolytischen Spaltung des Sarmentosid-A nach Mannich und Siewert<sup>3)</sup> wurde in kleinen Mengen ein Zuckersirup erhalten, aus dem sich ein krystallisiertes Phenylsazon gewinnen liess. Dieses Osazon erwies sich nach Analyse, spezifischer Drehung, Schmelzpunkt und Mischprobe als identisch mit L-Fucosazon. Der zugrunde liegende Zucker sollte demnach L(-)-Fucose oder L(-)-Talomethylose sein. Da L(-)-Talomethylose

<sup>1)</sup> 19. Mitteilung F. Blidenbacher und T. Reichstein, Helv. 31, 1669 (1948).

<sup>2)</sup> J. Schmutz und T. Reichstein, Pharmac. Acta Helv. 22, 167 (1947).

<sup>3)</sup> C. Mannich und G. Siewert, B. 75, 737 (1942).