

wurden 2.5 g Bis-[*p*-chlor-phenyl]-quecksilber = 81% d. Th. erhalten. Aus heißem Aceton umkrystallisiert, weiße Nadelchen vom Schmp. 242–243° (unkorr.). Leicht löslich in Pyridin und heißem Aceton, ziemlich löslich in warmem Chloroform und Äther.

Hg wurde wie unter a) bestimmt.

0.2045 g Sbst.: 0.1114 g HgS. —  $C_{12}H_5Cl_2Hg$ . Ber. Hg 47.3. . Gef. Hg 47.0.

c) Bis-[*p*-brom-phenyl]-quecksilber: 6.1 g *p*-Bromphenyl-quecksilberchlorid<sup>32)</sup> vom Schmp. 249° ergaben bei Einwirkung von 7.2 g Cu in 40 ccm Pyridin 3.7 g Bis-[*p*-brom-phenyl]-quecksilber, entspr. 92% der Theorie. Aus Aceton umkrystallisiert, ebenfalls weiße Nadelchen vom Schmp. 244–245° (unkorr.). Gleichfalls spielend löslich in Pyridin; wenig löslich in kaltem Aceton und Äther.

5.355, 6.098 mg Sbst.: 5.685, 6.440 mg CO<sub>2</sub>, 0.990, 1.030 mg H<sub>2</sub>O<sup>33)</sup>. — 0.2031 g Sbst.: 0.0924 g HgS.

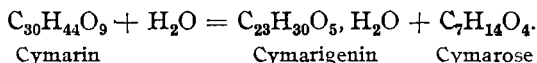
$C_{12}H_5Br_2Hg$ . Ber. C 28.08, H 1.57, Hg 39.1. Gef. C 28.96, 28.81, H 2.07, 1.89, Hg 39.2.

## 277. A. Windaus, G. Reverej und A. Schwieger: Über Cymarin und Strophanthin.

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

(Eingegangen am 28. Mai 1925.)

In den Jahren 1914 und 1915 haben Windaus und Hermanns<sup>1)</sup> eine chemische Untersuchung des Cymarins begonnen. Das Cymarin ist der wirksame Bestandteil aus der Wurzel und Rinde von *Apocynum cannabinum* und anderen Apocyneen, wie *Apocynum androsemifolium* und *Apocynum venetum*. Außer Husemann<sup>2)</sup> und Schmiedeberg<sup>3)</sup> haben sich Finnemore<sup>4)</sup> und Moore<sup>5)</sup> mit der Reindarstellung des Herzgiftes beschäftigt, doch scheint es erst Taub und Fickewirth von den Farbfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.<sup>6)</sup> geglückt zu sein, dieses Ziel zu erreichen. Windaus und Hermanns haben für das von den Elberfelder Farbwerken bereitete Cymarin die Formel  $C_{30}H_{44}O_9$  abgeleitet und gefunden, daß es durch verdünnte Säuren in Cymarigenin und Cymarose (wahrscheinlich Digitoxose-methyläther) nach folgender Gleichung zerlegt werde:



Das lufttrockene Cymarigenin soll die Formel  $C_{23}H_{30}O_5 + 1\frac{1}{2} H_2O$  besitzen; es gibt ein Monobenzoylderivat  $C_{30}H_{36}O_7$ , das sich also von einem Cymarigenin  $C_{23}H_{32}O_6$  ableitet, und enthält demnach mindestens eine Hydroxylgruppe; zwei weitere Sauerstoffatome gehören einer Lactongruppe an, ein viertes dürfte sich in einer Carbonylgruppe finden, da Cymarigenin Keton-Reaktionen gibt. Wird Cymarigenin mit  $n/_{10}$ -Lauge aufgespalten und die Alkalisalz-Lösung wieder angesäuert, so fällt nicht Cymarigenin, sondern ein isomeres Lacton, das Iso-cymarigenin, aus<sup>7)</sup>.

<sup>33)</sup> Diese Analyse verdanken wir der Freundlichkeit des Hrn. Dr. Flaschenträger.

<sup>1)</sup> B. 48, 979 [1915].    <sup>2)</sup> A. Pth. 5, 245 [1876].    <sup>3)</sup> A. Pth. 16, 161 [1883].

<sup>4)</sup> P. Ch. S. 25, 77 [1909].    <sup>5)</sup> Soc. 95, 734 [1909].    <sup>6)</sup> D. R. P. 255537.

<sup>7)</sup> J. Biol. Chem. 61, 387 [1924].

Bei der Behandlung mit wasserabspaltenden Mitteln soll Cymarigenin Wasser verlieren und in ein Anhydro-cymarigenin,  $C_{23}H_{38}O_4$ , übergehen. Bemerkenswert sind die von Windaus und Hermanns<sup>8)</sup> aufgefundenen verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen Cymarín und Strophanthin. Das Strophanthin ist der wirksame Bestandteil einiger Strophanthus-Arten, wie Strophanthus hispidus und Strophanthus Kombé, während sich im Samen von Strophanthus glaber und im Ouabai-Holz das Ouabain (*g*-Strophanthin) findet.

Mit dem Strophanthin Kombé hat sich vor allem Feist<sup>9)</sup> beschäftigt. Er erteilte dem Strophanthin die Formel  $C_{40}H_{86}O_{19}$  und behauptete, daß es durch verdünnte Säuren in Strophanthidin und Strophanthiose-methyläther<sup>10)</sup> gespalten werde. Für das Strophanthidin hat er die Formel  $C_{27}H_{38}O_7$  aufgestellt und es zu einer Säure oxydiert, der er die Formel  $C_{27}H_{38}O_9$  zuschreibt. Windaus und Hermanns halten die Formeln von Feist für unrichtig; sie erteilen dem Strophanthidin die Formel  $C_{23}H_{30}O_5 + H_2O$  und beweisen, daß es mit dem Cymarigenin identisch ist; der durch Oxydation des Strophanthidins gebildeten Säure schreiben sie die Formel  $C_{23}H_{30}O_8$ <sup>11)</sup> zu.

Dies war etwa der Stand der chemischen Erforschung des Strophanthidins (Cymarigenins) im Jahre 1915. Erst im Wintersemester 1922/1923 bot sich die Möglichkeit, die Arbeit wieder aufzunehmen. Ich hatte damals Versuche begonnen, um zu prüfen, ob die im Pflanzenreich vorkommenden Glykoside mit Digitalis-Wirkung chemisch einander nahestehen, und ob sie einen ähnlichen Bau besitzen wie Cholesterin und Gallensäuren. Der Weg, auf dem diese Aufgabe gelöst werden sollte, war von Bandte am Digitaligenin<sup>12)</sup> ausgearbeitet worden und hatte zu dem Oxylacton  $C_{24}H_{38}O_3$  und dem Lacton  $C_{24}H_{38}O_2$  geführt. Revere hatte die Aufgabe erhalten, aus dem Strophanthidin das nächst niedere Homologe des Hexahydro-digitaligenins, das Oxylacton  $C_{23}H_{36}O_3$ , darzustellen.

Tatsächlich war es ihm gelungen, diese Aufgabe zu lösen (er hat seine Ergebnisse in seiner Dissertation niedergelegt); ich habe aber die Ergebnisse nicht veröffentlicht, weil mir inzwischen einige neue, für die Chemie des Strophanthidins sehr wichtige Arbeiten von Jacobs und seinen Schülern<sup>13)</sup> bekannt geworden waren. Diese Forscher bestätigten für das Strophanthidin eine Formel mit 23 C-Atomen und stützten sie durch die Analyse eines Brombenzoylderivats<sup>14)</sup>. Während aber Windaus und Hermanns im Strophanthidin  $C_{23}H_{32}O_6$  1 Mol. Wasser angenommen und die Formel meistens  $C_{23}H_{30}O_5 + H_2O$  geschrieben hatten, kamen Jacobs und Heidelberger zu der Ansicht, daß das Strophanthidin  $C_{23}H_{32}O_6$  kristallwasser-frei sei und Wasser nur unter Zersetzung abgebe. Thoms und Unger<sup>15)</sup> haben bestätigt, daß das im Vakuum bei 100° getrocknete Strophanthidin der Formel  $C_{23}H_{32}O_6$  entspricht und haben gefunden, daß das lufttrockene Strophanthidin von der Formel  $C_{23}H_{32}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$  beim Trocknen im Vakuum bei 130° 6.54 und

<sup>8)</sup> B. 48, 991 [1915].    <sup>9)</sup> B. 33, 2069 [1900].

<sup>10)</sup> vergl. dazu J. Biol. Chem. 57, 569 [1923].

<sup>11)</sup> Nach Jacobs und Collins, J. Biol. Chem. 61, 390 [1924], ist die Formel  $C_{23}H_{32}O_8$ .

<sup>12)</sup> B. 56, 2001 [1923].

<sup>13)</sup> J. Biol. Chem. 54, 253 [1922], 57, 553, 569 [1923], 59, 713 [1924], 61, 387 [1924].

<sup>14)</sup> Nach diesen Analysen ist es sehr unwahrscheinlich, daß das Strophanthidin, wie es gelegentlich vermutet wurde, 24 Kohlenstoffatome besitzt.

<sup>15)</sup> Z. Ang. 37, 721 [1924].

4.96% H<sub>2</sub>O abgibt (ber. 6.54 H<sub>2</sub>O für 1<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Mol. H<sub>2</sub>O), daß aber aus dem so getrockneten Material kein unverändertes Strophanthin zurückgewonnen werden kann. Tatsächlich ist also die Formel des Strophanthidins C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub> (und nicht C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O) zu schreiben.

Außer der sicheren Feststellung der Formel haben Jacobs und Heidelberger auch den Nachweis der Carbonylgruppe dadurch einwandfrei gestaltet, daß sie aus dem Strophanthin ein krystallisiertes Oxim, Hydrazon und *p*-Bromphenyl-hydrazon bereitet haben. Weiter haben sie 1 Mol. Wasserstoff an Strophanthin addiert und es so als ungesättigte Verbindung<sup>16)</sup> charakterisiert. Sehr wichtig sind die Versuche von Jacobs und Collins über die Wasser-Abspaltung aus Strophanthin. Wird Strophanthin mit absolut-alkohol. Salzsäure bei Zimmertemperatur behandelt, so entsteht das Äthyl-halbacetal des Monoanhydro-strophanthidins, C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>. Dieser Befund macht es wahrscheinlich, daß das Strophanthin ein  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Oxyketon ist und daß es in der Lactol-Form reagiert.

Wird Strophanthin mit 5-proz. absolut-alkohol. Salzsäure kurze Zeit zum Sieden erhitzt, so entsteht das Äthyl-halbacetal des Dianhydro-strophanthidins, C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>; durch Verseifung wurde hieraus das Dianhydro-strophanthin selbst erhalten und durch Oxim, Phenylhydrazon, Acetyl- und Benzoyl-ester und einige andere Derivate charakterisiert. Verwendet man an Stelle von absol. Äthylalkohol Methylalkohol, so erhält man das Methyl-halbacetal des Dianhydro-strophanthidins, C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>. Diese Substanz ist nun, wie Jacobs und Collins gefunden haben, identisch mit dem „Anhydro-strophanthin“ von Windaus und Hermanns. Diese hatten Strophanthin in Chloroform-Lösung mit gasförmiger Salzsäure behandelt, die Chloroform-Lösung zur Entfernung der Salzsäure mit Wasser ausgeschüttelt und den Rückstand aus Methylalkohol umkrystallisiert; sie hatten die hierbei entstehende Verbindung als „Anhydro-strophanthin“ angesprochen und ihr die Formel C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub> erteilt. Jacobs und Collins, welche die Versuche nachgemacht haben, zeigen, daß unter diesen Bedingungen das Methyl-halbacetal des Dianhydro-strophanthidins entsteht; das ist außerordentlich überraschend, wir haben uns aber überzeugt, daß die Angabe der amerikanischen Forscher zutrifft. Durch die Analyse läßt sich die Unrichtigkeit unserer früheren Formulierung nicht feststellen.

C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.96, H 7.66. — C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 75.35, H 7.91.

Windaus und Hermanns: Gef. C 75.02, H 7.82.

Jacobs und Collins: Gef. C 75.06, H 8.07, OCH<sub>3</sub> 8.07.

Revere hatte seine Versuche zur Darstellung des Oxylactons C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>O<sub>3</sub> mit dem Methyl-halbacetal des Dianhydro-strophanthidins und nicht, wie er glaubte, mit dem Dianhydro-strophanthin selbst durchgeführt; ich habe darum nach dem Erscheinen der Arbeiten von Jacobs und Collins Hr. A. Schwieger beauftragt, die Versuche Revereys mit dem wirklichen Dianhydro-strophanthin zu wiederholen. Es hat sich dabei herausgestellt, daß es für unser Ziel belanglos ist, ob man vom Dianhydro-strophanthin oder von dessen Methyl-halbacetal ausgeht, da bei der Hydrierung mit Eisessig und Platinmohr eine Verseifung des Methyl-halbacetals stattfindet und die Hydrierungsprodukte methoxyl-frei sind.

<sup>16)</sup> Diesen Versuch hatte auch schon Revere durchgeführt.

Bei der katalytischen Hydrierung des Dianhydro-strophanthidins hängt die Zusammensetzung des entstehenden Reaktionsgemisches sehr von der Art des angewandten Katalysators ab: bei Verwendung von mit Wasserstoff vorbehandeltem Platin erhält man hauptsächlich Hexahydro-dianhydro-strophanthidin,  $C_{23}H_{34}O_4$ , bei Verwendung eines mit Sauerstoff beladenen Platins außerdem Oktahydro-dianhydro-strophanthidin,  $C_{23}H_{36}O_4$ , und das Desoxyderivat  $C_{23}H_{36}O_3$ .

Das Hexahydro-dianhydro-strophanthidin entsteht durch Anlagerung von 3 Mol. Wasserstoff an die drei Doppelbindungen des Dianhydro-strophanthidins, es ist ein gesättigtes Oxy-keto-lacton. Bei energischer Hydrierung addiert es noch 1 Mol. Wasserstoff an die Carbonylgruppe und gibt ein Oktahydro-dianhydro-strophanthidin, das als ein gesättigtes Dioxy-lacton aufzufassen ist. Es findet sich auch in dem mit sauerstoff-haltigem Platin erhaltenen Hydrierungsgemisch; durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäureanhydrid bildet es glatt das Oxy-keto-lacton  $C_{23}H_{34}O_4$  zurück. Wird letzteres nach Clemmensen reduziert, so wird die Ketogruppe in eine Methylengruppe übergeführt; der entstehende Stoff  $C_{23}H_{36}O_3$ , der sich in geringer Menge ebenfalls in dem ursprünglichen Hydrierungsgemisch findet, enthält eine Alkoholgruppe, die wegen ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel vermutlich tertiären Charakter besitzt; es ist also ein gesättigtes Mono-oxy-lacton  $C_{23}H_{36}O_3$ . Bei der Destillation im Vakuum spaltet es kein Wasser ab, sondern geht unzersetzt über.

Aus den vorliegenden Untersuchungen lassen sich nunmehr die folgenden Schlüsse über die Konstitution des Strophanthidins ziehen. Das Strophanthidin enthält wie das Cholesterin ein tetracyclisches System, es ist ein ungesättigtes Oxy-lacton wie die Genine der Digitalis-Glykoside, es unterscheidet sich von letzteren dadurch, daß es außer seinen drei Hydroxylgruppen auch noch eine Ketogruppe enthält, die den Digitalis-Geninen fehlt; ferner besitzt es ein C-Atom weniger als die Digitalis-Genine, so daß der Grundstoff des Strophanthidins von der Formel  $C_{23}H_{36}O_3$  als das nächst niedere Homologe des Hexahydro-digitaligenins erscheint.

### Beschreibung der Versuche.

#### Methyl-halbacetal des Dianhydro-strophanthidins.

Zur Darstellung dieses Stoffes, den wir für das Dianhydro-strophanthidin selbst ansprechen, hat Revere in langwierigen Versuchen ein Verfahren ausgearbeitet und in seiner Dissertation beschrieben, das 15% Ausbeute liefert. Da die von Jacobs und Collins angegebene Vorschrift über 40% ganz reines Produkt liefert, ist die Mitteilung unserer Versuche überflüssig. Wir haben uns nur überzeugt, daß unser angebliches Dianhydro-strophanthidin mit dem Methyl-halbacetal der amerikanischen Forscher identisch ist und den richtigen Methoxyl-Gehalt zeigt.

#### Dianhydro-strophanthidin.

Zur Verseifung des Methyl-halbacetals sind wir etwas anders verfahren wie Jacobs und Collins; 2 g Methyl-halbacetal wurden in reinem Aceton gelöst und die Lösung auf dem Wasserbade mit einigen Kubikzentimetern 10-proz. wäßriger Salzsäure etwa 20 Min. erhitzt; dann wurde vorsichtig so lange heißes Wasser hinzugegeben, bis sich schon in der Hitze Krystalle abzuscheiden begannen. Nach dem Abkühlen wurde filtriert und in guter Aus-

beute das Dianhydro-strophanthidin erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Aceton bei 234° schmolz; es löste sich leicht in Chloroform, etwas schwieriger in Aceton, wenig in Alkohol und war fast unlöslich in Benzol und Petroläther.

Das so erhaltene Produkt erwies sich als methoxyl-frei und wurde durch sein charakteristisches Oxim vom Schmp. 280° mit dem Dianhydro-strophanthidin von Jacobs und Collins identifiziert.

#### Hydrierung des Dianhydro-strophanthidins.

a) Mit wasserstoff-haltigem Platin: 1 g Methyl-halbacetal wurde in 25 ccm reinem Eisessig aufgeschlämmt, hierzu wurde 1 g mit Wasserstoff gesättigtes Platin hinzugefügt und das Gemisch bei 18° und 749 mm Druck mit Wasserstoff geschüttelt. Die ersten beiden Moleküle Wasserstoff wurden innerhalb weniger Minuten, das dritte Mol. im Laufe einiger Stunden aufgenommen; mehr als 3 Mol. wurden auch im Laufe eines Tages nicht verbraucht. Die absorbierte Menge betrug 193 ccm, während sich unter den angegebenen Bedingungen 190 ccm für 3 Mol. berechnen. Zur Gewinnung des Hydrierungsproduktes wurde die essigsäure Lösung vom Platin abgetrennt und mit Wasser versetzt; der ausfallende Niederschlag wurde abfiltriert, getrocknet und aus Essigester bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert; das Material schmilzt dann bei 208°, es ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, etwas schwerer löslich in Aceton und Essigester, wenig löslich in Petroläther; es gibt keine Farbenreaktion nach Liebermann-Burchard mehr und ist methoxyl-frei. Nach der Analyse ist es Hexahydro-dianhydro-strophanthidin,  $C_{23}H_{34}O_4$ .

2.599 mg Subst.: 7.008 mg  $CO_2$ , 2.173 mg  $H_2O$ .

$C_{23}H_{34}O_4$ . Ber. C 73.79, H 9.11. Gef. C 73.57, H 9.36.

b) Mit sauerstoff-haltigem Platin: Bei dieser Hydrierung, die abgesehen von der Verwendung sauerstoff-haltigen Platins ebenso vorgenommen wurde wie die frühere, betrug die Wasserstoff-Aufnahme etwa 4 Mol. Wasserstoff. Das ausgefällte und getrocknete Hydrierungsgemisch wurde mehrmals mit heißem Benzol behandelt und lieferte dabei eine schwerlösliche Fraktion, die nach dem Umkrystallisieren aus Essigester bei 265 bis 266° schmolz; sie krystallisiert in feinen Nadeln, ist gesättigt und gibt ebenfalls keine Farbenreaktion nach Liebermann-Burchard; sie enthält im Gegensatz zum Hexahydro-dianhydro-strophanthidin eine leicht acetylierbare und oxydierbare sekundäre Alkoholgruppe und besitzt die Zusammensetzung eines Oktahydro-dianhydro-strophanthidins.

3.130 mg Subst.: 8.410 mg  $CO_2$ , 2.750 mg  $H_2O$ .

$C_{23}H_{36}O_4$ . Ber. C 73.40, H 9.55. Gef. C 73.31, H 9.83.

Acetylderivat: Beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid und wasserfreiem Natriumacetat entsteht aus dem Oktahydro-dianhydro-strophanthidin ein Monoacetylderivat, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 185° schmilzt und bei der Verseifung das Ausgangsmaterial zurückliefert.

3.097 mg Subst.: 7.930 mg  $CO_2$ , 2.398 mg  $H_2O$ .

$C_{25}H_{38}O_5$ . Ber. C 70.09, H 8.88. Gef. C 69.87, H 8.67.

Wird das Oktahydro-dianhydro-strophanthidin in Eisessig gelöst, mit einem kleinen Überschuß Chromsäure-Lösung in der Kälte stehen gelassen und das Oxydationsprodukt mit Wasser ausgefällt, so erhält man nach dem Umkrystallisieren aus Essigester ein Material, das bei 208° schmilzt

und sich durch Misch-Schmelzpunkt als mit dem oben erwähnten Hexahydro-dianhydro-strophanthidin als identisch erweist.

Dieses selbe Hexahydroderivat vom Schmp. 208° läßt sich auch aus den Benzol-Mutterlaugen, aus denen das Oktahydroderivat abgeschieden worden ist, gewinnen; man dampft sie auf ein kleines Volumen ein und erzeugt durch vorsichtigen Zusatz von Petroläther einen Niederschlag, der nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 208° schmilzt und mit dem Hexahydro-dianhydro-strophanthidin keine Schmelzpunkts-Erniedrigung liefert. Bisweilen findet sich in den Benzol-Mutterlaugen noch ein dritter Stoff vom Schmp. 224° und der Formel  $C_{23}H_{36}O_3$  (siehe unten).

#### Reduktion des Hexahydro-dianhydro-strophanthidins nach Clemmensen.

0.27 g Hexahydro-dianhydro-strophanthidin vom Schmp. 208° wurden in 15 ccm Eisessig gelöst, die Lösung wurde mit Zink-amalgam und konz. Salzsäure 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht, dann filtriert, mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt; der zur Entfernung der Essigsäure mit Wasser oder verd. Pottasche-Lösung behandelte ätherische Auszug wurde eingedampft und der Rückstand zunächst aus Methylalkohol und weiter aus Essigester bis zum konstanten Schmelzpunkt umkrystallisiert; er bildet dann feine Nadeln, die bei 224° schmelzen und unzersetzt im Vakuum destillierbar sind.

Das Desoxy-oktahydro-dianhydro-strophanthidin<sup>17)</sup> ist leicht löslich in Äther, Eisessig, Essigester und Benzol, etwas schwer löslich in Methylalkohol, Chloroform und Petroläther, unlöslich in Wasser. Mit Essigsäure-anhydrid und konz. Schwefelsäure gibt es keine Farbenreaktion.

2.960 mg Subst.: 8.326 mg  $CO_2$ , 2.544 mg  $H_2O$ .

$C_{22}H_{34}O_3$ . Ber. C 76.66, H 10.00. Gef. C 76.74, H 9.62.

Der neue Stoff ist gegen Oxydationsmittel sehr widerstandsfähig; mit Essigsäure-anhydrid scheint er nur schwierig zu reagieren.

Für die Überlassung von Cymarin bin ich den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., für die Überlassung von Strophanthidin der Chemischen Fabrik E. Merck, Darmstadt, und C. F. Boehringer & Soehne, Mannheim-Waldhof, zu herzlichem Dank verpflichtet.

<sup>17)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Nach der neuen Arbeit von Jacobs und Collins (J. Biol. Chem. **63**, 123 [1925]) kommt für diesen Stoff auch die Formel  $C_{22}H_{34}O_3$  in Betracht. In diesem Falle wäre die Carbonylgruppe bei der Reduktion nach Clemmensen nur zu einer sekundären Alkoholgruppe geworden, und diese letztere hätte mit der zweiten, vermutlich tertiären Alkoholgruppe unter Abspaltung von Wasser und Bildung einer Oxidoverbindung reagiert.