

158. Sexualhormone XXV¹⁾.

Zur Kenntnis der Oxydation von gesättigten Sterinderivaten mit Chromtrioxyd

von L. Ruzicka, M. Oberlin, H. Wirz und Jules Meyer.

(3. IX. 37.)

Übersicht über die bisher aufgefundenen Produkte der Oxydation von gesättigten Sterinderivaten mit Chromtrioxyd.

Vor drei Jahren gelang es *Ruzicka, Goldberg, Brüngger, Meyer* und *Eichenberger*²⁾ bei der Oxydation von in der Stellung 3 acetylierten oder chlorierten gesättigten Sterinen mit Chromtrioxyd die lange Seitenkette direkt am Ringe abzuspalten und die 3-Chlor- bzw. 3-Acetoxy-Ringketone, enthaltend 19 C-Atome im Gerüst, zu isolieren. In einem Falle (aus β -Chlor-cholestyl-chlorid) wurden auch die sauren Oxydationsprodukte untersucht und daraus die β -3-Chlorcholansäure isoliert. Diese Beobachtungen waren sowohl für die Chemie der männlichen Sexualhormone wie auch für die der Sterine und Steroide von einigem Nutzen, was zur Folge hatte, dass unsere Abbaumethode rasch ausgedehnte Anwendung fand. Wir geben hier eine kurze Übersicht über die ausgehend von gesättigten Sterinen und Steroiden gemachten Erfahrungen³⁾. Das Ziel dieser Arbeiten war, einerseits Auskunft zu erhalten über Einzelheiten im Gerüst noch nicht völlig aufgeklärter Verbindungen, wobei die Bestimmung des Ortes und der Konfiguration des Hydroxyls im Ringe A eine besondere Rolle spielte; andererseits lag das Bestreben vor, neue Varianten zur Gewinnung des Androsterons bzw. seiner Isomeren und Analoga (Androgene) ausfindig zu machen.

Aufklärung von Naturverbindungen. *Ruzicka* und *Eichenberger*⁴⁾ erhielten aus Sitostanol-acetat das gleiche Oxyketon (II) (trans-Androsteron) wie aus Cholestanol-acetat und *Ruzicka* und *Goldberg*⁵⁾ aus Lithocholsäure das dem epi-Koprostanol entsprechende Oxyketon. *Fernholz* und *Chakravorty*⁶⁾ isolierten die sauren Produkte solcher Oxydationen und konnten so aus Ergostanol- und Stigmastanol-acetat die gleiche 3-Oxy-nor-allo-cholansäure bereiten, die auch ausgehend von Cholestanol-acetat auf einem Umweg

¹⁾ XXIV. Mitt. Helv. **20**, 1280 (1937).

²⁾ Helv. **17**, 1389, 1395 (1937).

³⁾ Über die Oxydation ungesättigter Sterine und Steroide (unter Schutz der Doppelbindung) berichten wir in der folgenden Mitteilung, Helv. **20**, 1291 (1937).

⁴⁾ Helv. **18**, 430 (1935).

⁵⁾ Helv. **18**, 668 (1935).

⁶⁾ B. **67**, 2021 (1934).

zugänglich war. *Dirscherl*¹⁾ war es möglich, dieselbe Säure beim Oxydieren von Dihydro-cinchol-acetat²⁾ zu fassen (neben trans-Androsteron).

Durch diese Resultate wurden die letzten Einzelheiten der gegenseitigen Beziehungen der natürlichen Sterine und Steroide geklärt.

Varianten der Bereitung von Androsteron und von anderen Androgenen. *Dalmer, v. Werder, Honigmann und Heyns*³⁾ stellten epi-Sitostanol und epi-Stigmastanol her⁴⁾ und erhielten bei der Oxydation ihrer Acetate mit Chromtrioxyd, wie zu erwarten war, Androsteron; als saures Produkt konnten diese Forscher dabei 3-epi-Oxy-nor-allo-cholansäure fassen. In der gleichen Arbeit wird auch die Isolierung von 3-epi-Oxy-allo-cholansäure (VI) aus den sauren Oxydationsprodukten von epi-Cholestanol-acetat nach unserer Vorschrift beschrieben. Letztere Beobachtung wurde etwa gleichzeitig auch von *Kuwada und Joyama*⁵⁾ veröffentlicht. In analoger Weise stellte *Dirscherl* durch Oxydation von epi-Dihydro-cinchol-acetat⁴⁾ Androsteron und 3-epi-Oxy-nor-allo-cholansäure her. *Ruzicka, Wirz und Meyer*⁶⁾ sowie *Marker, Whitmore und Kamm*⁷⁾ übertrugen die Oxydation des β -Cholestyl-chlorids aufs α -Isomere. *Marker* und Mitarb. isolierten dabei neben dem Chlor-keton (woraus mit Kaliumacetat Androsteron-acetat erhältlich ist), auch die α -3-Chlor-cholansäure. Zur Reihe solcher Arbeiten, bei denen sterische Umkehrung am Kohlenstoff 3 eine Rolle spielt, gehört auch die von *Reindel und Niederländer*⁸⁾ erzielte Überführung von Lithocholansäure in die in Stellung 3 stereoisomere 3-Oxy-cholansäure⁹⁾, welche durch Oxydation von Koprostanol-acetat entsteht.

Die beschriebenen Varianten zur Bereitung von Androsteron stellen keine Verbesserung unseres ursprünglichen Verfahrens vor.

1) Z. physiol. Ch. **235**, 1 (1935); **237**, 268 (1935).

2) Auch auf Grund von Schmelzpunkt und spezifischer Drehung einer Reihe von Derivaten ist Dihydro-cinchol mit Sitostanol identisch; vgl. z. B. die von *Dirscherl*, l. c. angegebenen Daten mit jenen von *Dalmer* und Mitarb., l. c., und anderen Stellen der Literatur.

3) B. **68**, 1814 (1935).

4) Die Herstellung dieser Verbindungen, wie auch der anderen in diesem Abschnitt erwähnten Epimeren geschah nach der gleichen Methode, die z. B. zur Überführung von Cholestanol in epi-Cholestanol dient: katalytische Hydrierung der Ketoverbindung unter geeigneten Bedingungen; epi-Sitostanol, epi-Stigmastanol und epi-Dihydro-cinchol sind auf Grund von Schmelzpunkt und spezifischer Drehung identisch.

5) J. pharm. Soc. Japan **55**, 183 (1935), nach C. **1936**, I. 564.

6) Helv. **18**, 998 (1935).

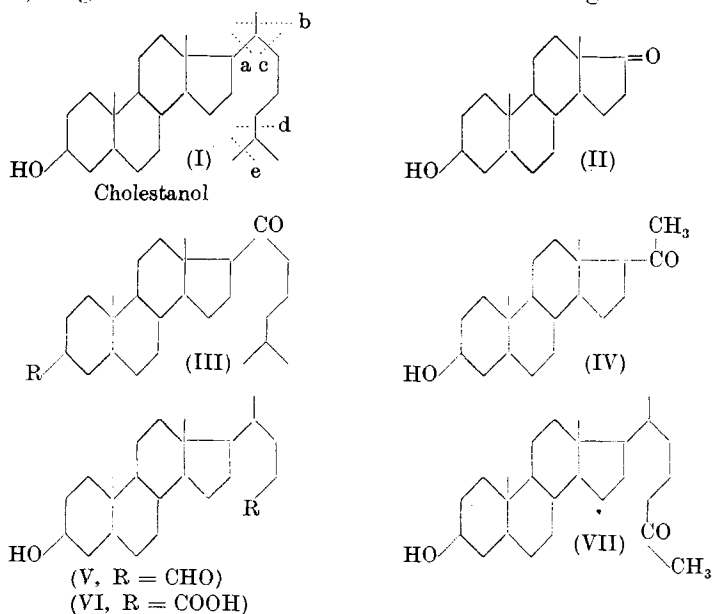
7) Am. Soc. **57**, 1755, 2358 (1935).

8) B. **68**, 1243 (1935).

9) Die gleiche Säure erhielt *Fernholz* durch Oxydation von Koprostanol-acetat, C. **1935**, I. 2993.

Über neue neutrale Produkte der Oxydation von epi-Cholestanol-acetat mit Chromtrioxyd.

Führt man diese Oxydation in Eisessiglösung bei ungefähr 90° nach unserer ursprünglichen Vorschrift durch, so bildet Androsteron-acetat die Hauptmenge unter den neutralen Produkten, die ein krystallisiertes Semicarbazon liefern. Durch fraktionierte Krystallisation der Mutterlaugen des Androsteron-acetat-semicarbazons gelang uns die Isolierung von äusserst geringen Mengen eines in feinen Nadelchen krystallisierenden Semicarbazons, dessen Schmelzpunkt scharf bei 224,5—225,5° lag, und dessen Analysen für das Semicarbazon des 3-epi-Acetoxy-allo-chölanaldehyds (Acetat von V) stimmten. Infolge der geringen Menge, die uns zur Verfügung stand, sind wir über die völlige Reinheit des Produktes, trotz des einheitlichen Aussehens des Semicarbazons, nicht ganz sicher. Seine Entstehung neben der in viel grösserer Menge bei dieser Oxydation auftretenden Säure (VI) liegt aber durchaus im Bereiche der Möglichkeit.



Neben dem Androsteron-acetat-semicarbazon (Smp. 272—273°) und dem eben beschriebenen Semicarbazon vom Smp. 225° lassen sich noch Anteile von unscharfem Schmelzpunkt zwischen etwa 240—265° fassen, die in der Hauptsache einer neuen Ketoverbindung entsprechen. In wesentlich besserer Ausbeute, etwa 5 Gew.-Proz. des bei der Oxydation verbrauchten epi-Cholestanol-acetats, wird ein solches Semicarbazon-Gemisch erhalten, wenn man die Oxydation bei etwa 20—30° durchführt. Die Bildung des Androsterons tritt unter diesen Bedingungen stark in den Hintergrund.

Die neue Ketoverbindung liess sich nach der im experimentellen Teil genau beschriebenen Methode bequem in reiner Form fassen. Das bei 240—265° schmelzende Roh-semicarbazon wird sauer gespalten und das erhaltene krystallisierte Ketongemisch alkalisch verseift. Durch Umkrystallisieren des Verseifungsproduktes erhält man eine bei 181—182,5° schmelzende gut krystallisierte Verbindung der Formel $C_{26}H_{44}O_2$, deren Acetat bei 111° und deren Semicarbazon bei 221—223° schmilzt. Die Oxydation der Verbindung vom Smp. 181—182,5° mit Chromtrioxyd liefert ein Diketon vom Smp. 139,5 bis 140,5°. Für den neuen Ketonalkohol kommt danach eine der Formeln III oder VII in Betracht, welche sich durch oxydative Abspaltung einer der zwei Methylgruppen aus der langen Seitenkette des Cholesterins ableiten. In der Formel I sind die 5 Bindungen in der Seitenkette, deren oxydative Spaltung zu den durch die Formeln II—V und VII wiedergegebenen Ketoverbindungen führen würde, mit a—e bezeichnet: es sind dies die neben einem tertiären Kohlenstoffatom sich befindenden Bindungen, an denen die Oxydation mit Vorliebe angreifen wird.

*Ouchakov, Epifansky und Tchineaeva*¹⁾ beschrieben kürzlich die Isolierung wohl des gleichen Oxyketons $C_{26}H_{44}O_2$ aus den neutralen Oxydationsprodukten vom epi-Cholestanol-acetat, herrührend von einer Nacharbeitung unserer ursprünglichen Vorschrift der Oxydation bei ungefähr 90°. Die Analysenwerte sowie die für das Oxyketon und sein Semicarbazon von diesen Autoren angegebenen Schmelzpunkte stimmen mit unseren Befunden befriedigend überein, nur die Angabe für das Acetat (135—136°, korr.)²⁾ weicht von der unsrigen beträchtlich ab; vielleicht liegen verschiedene Krystallmodifikationen vor³⁾. Auch *Ouchakov* und Mitarbeiter beobachteten das Auftreten eines höher-schmelzenden Semicarbazons (etwa 260°) im Rohprodukt, das beim Kochen der alkoholischen Lösung bei der Semicarbazonbereitung oder bei langem Stehen dieser Lösung in ein ungefähr 15° tiefer schmelzendes Produkt übergeht. Umkrystallisieren desselben aus Butylalkohol lieferte das Semicarbazon des Oxyketons $C_{26}H_{44}O_2$ vom Smp. 223—227°. Da die Autoren nur eine N-Bestimmung dieses Präparates angeben, lässt sich nicht beurteilen, ob es völlig analysenrein war. Immerhin ergibt sich aus den angeführten Beobachtungen, dass das ursprünglich vorliegende Semicarbazon des Acetats des Oxyketons eine Alkohololyse unter Verdrängung der Acetylgruppe erlitt.

Ouchakov und Mitarbeiter schliessen aus dem negativen Ausfall der Jodoformprobe in methylalkoholischer Lösung, dass neben der Ketogruppe des neuen Oxyketons keine Methylgruppe anwesend

¹⁾ Bl. [5] 4, 1390 (1937).

²⁾ Unsere Schmelzpunkte sind gleichfalls korrigiert.

³⁾ Wir werden bemüht sein, durch Austausch der beidseitigen Präparate eine Klärung dieses Punktes herbeizuführen.

sein könne und demselben somit die Formel III zukomme. Nach unseren Erfahrungen ist die Jodoformprobe bei höhermolekularen Ketonen und speziell bei solchen der Sterinreihe unzuverlässig; es kann aus deren negativem Ausfall keine bündige Schlussfolgerung gezogen werden.

Wir haben schon vor längerer Zeit die Konstitution des Oxyketons durch weiteren Abbau untersucht. Zuerst wurde durch Umsetzung des Acetats mit einem grossen Überschuss von Methylmagnesiumjodid das 25-Oxy-cholestanol bereitet und daraus durch partielle Acetylierung das 3-Mono-acetat hergestellt. Zweckentsprechender für die Konstitutionsaufklärung war aber die Kondensation des Oxyketons $C_{26}H_{44}O_2$ mit Benzaldehyd und Oxydation der entstandenen Benzylidenverbindung mit Chromtrioxyd. Es entstand dabei als saures Produkt die 3-epi-Oxy-allo-cholansäure (VI), die durch Schmelzpunkt und Mischprobe der Säure selbst sowie des Methylesters mit Präparaten identifiziert wurde, die *Dalmer* und Mitarbeiter (l. c.) direkt aus epi-Cholestanol-acetat erhielten.

Man kann das neue Oxyketon, dem also Formel VII zukommen muss, z. B. als epi-Nor-cholestan-3-ol-25-on oder als Methyl-(3-epi-oxy-homo-allo-cholanyl)-keton bezeichnen. Nach der Untersuchung von Dr. *E. Tschopp* im biolog. Laboratorium der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel war das Oxyketon VII im Hahnenkammtest sehr schwach wirksam (nach vorläufigen Versuchen 3 mg = 1 internat. HKE). Im *Allen-Doisy*- und im *Corner-Clauberg*-Test konnte keine Wirkung beobachtet werden. Das Diketon vom Smp. 140° war in den geprüften Dosen bei allen drei Testen unwirksam.

Der *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel* und besonders Herrn Dr. *M. Hartmann*, in dessen Abteilung ein Teil der Versuche ausgeführt wurden, danken wir für die Förderung dieser Untersuchung.

Experimenteller Teil¹⁾.

Nachweis des 3-epi-Acetoxy-allo-cholanaldehyds bei der Oxydation von epi-Cholestanol-acetat mit Chromtrioxyd.

Die Oxydation wurde in der früher beschriebenen Weise²⁾ ausgeführt. Beim Umkrystallisieren des erhaltenen Semicarbazons wird als Hauptprodukt das Semicarbazon des Androsteron-acetats vom Smp. 272—273° erhalten. Die fraktionierte Krystallisation der in der Mutterlauge verbliebenen Anteile aus Alkohol führte zu einem leichter löslichen, gut krystallisierenden Semicarbazongemisch vom unscharfen Smp. 230—240°. Durch Kombinieren zweier Verfahren konnte daraus der leichtest lösliche Teil herausgeholt werden: Auskochen mit wenig Methanol, so dass nicht alles in Lösung geht und

¹⁾ Alle Schmelzpunkte in dieser Arbeit sind korrigiert.

²⁾ Helv. 17, 1393, 1402 (1934).

dann Umkrystallisieren des gelösten Produktes aus Methanol. Das bei etwa 230° schmelzende Präparat bestand immer noch aus einem Gemisch von Nadelchen und kleinen Drusen; letztere Krystallart war die schwerer lösliche. Durch sorgfältige Beobachtung der Krystallform der Abscheidungen gelang es, in geringer Menge ein nur aus Nadelchen bestehendes Präparat zu isolieren, dessen Smp. bei 224,5—225,5° lag und sich bei weiterem Umlösen nicht mehr änderte.

3,503 mg Subst. gaben 9,05 mg CO₂ und 3,08 mg H₂O
 2,610; 2,631 mg Subst. gaben 0,216 (21°, 729 mm); 0,222 (21°, 723 mm) cm³ N₂
 $C_{27}H_{45}O_3N_3$ Ber. C 70,5 H 9,9 N 9,15%
 Gef. „ 70,46 „ 9,84 „ 9,21; 9,32%

Den Analysenwerten nach dürfte das Semicarbazon des 3-epi-Acetoxy-allo-cholanaldehyds vorliegen.

Oxydation von epi-Cholestanol-acetat mit Chromtrioxyd bei 25—30°.

Eine Lösung von 1580 g Chromtrioxyd in 3,5 Liter reinem Eisessig und 360 cm³ Wasser wurde innerhalb 8 Stunden zu einer Lösung von 1000 g epi-Cholestanol-acetat in 28 Liter Eisessig bei 25—30° zugetropft. Nach noch einstündigem Rühren bei der gleichen Temperatur erfolgte Zerstörung des überschüssigen Chromtrioxyds durch langsamen Zusatz von 450 cm³ Methanol, wobei Selbsterwärmung auf etwa 45° eintrat. Bei der Aufarbeitung¹⁾ konnten 370 g epi-Cholestanol-acetat unverändert zurückgewonnen werden. Aus den 190 g neutraler öliger Oxydationsprodukte erhielt man 27 g eines bei 240—265° schmelzenden Gemisches von Semicarbazonen. Letzteres wurde zur Spaltung mit einem Gemisch von 2 Liter Alkohol und 680 cm³ 75-proz. Schwefelsäure 1 Stunde am Rückfluss gekocht. Nach dem Verdünnen mit viel Wasser wurde mit Äther ausgezogen. Aus der getrockneten ätherischen Lösung fielen schon beim Einengen dichte Krusten filziger Nadeln aus, die ganz anders als Androsteron aussahen. Nach dem vollständigen Verdampfen des Äthers wurde der krystallisierte Rückstand 2 Stunden mit 400 cm³ 2-n. methylalkoholischer Kalilauge am Rückfluss gekocht. Nach Zugabe von Wasser und Verdunsten des Methylalkohols im Vakuum bei tiefer Temperatur wurde wiederholt mit Äther ausgezogen. Durch Umkrystallisieren aus Methanol oder Hexan und Sublimation (170°, 0,001 mm) erhielt man bei 181–182,5° schmelzende farblose Nadelchen die bei weiterem Umlösen den Schmelzpunkt nicht mehr änderten.

3,919; 3,824 mg Subst. gaben 11,57; 11,26 mg CO₂ und 4,04; 3,935 mg H₂O
 $C_{26}H_{44}O_2$ Ber. C 80,35 H 11,42%
 Gef. „ 80,52; 80,30 „ 11,54; 11,52%

Neben dieser Verbindung wurden aus der Mutterlauge nur tiefer und unscharf schmelzende Krystallfraktionen erhalten.

Acetat. Einstündiges Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid auf 90° lieferte nach dem Versetzen mit Wasser sofort eine krystalline

¹⁾ Die Aufarbeitung geschah nach den Angaben in Helv. 17, 1393, 1402 (1934).

Fällung, die nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei 111° schmolz.

3,950 mg Subst. gaben 11,32 mg CO₂ und 3,90 mg H₂O
 $C_{28}H_{46}O_3$ Ber. C 78,07 H 10,78%
 Gef. „ 78,16 „ 11,05%

Semicarbazon. Das durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigte Präparat schmolz bei 221—223°.

3,460 mg Subst. gaben 9,23 mg CO₂ und 3,30 mg H₂O
 $C_{27}H_{47}O_2N_3$ Ber. C 72,75 H 10,64%
 Gef. „ 72,76 „ 10,67%

Oxydation des Ketonalkohols $C_{26}H_{44}O_2$ zum Diketon.

320 mg des bei 179—181° schmelzenden Ketonalkohols wurden in 60 cm³ Eisessig gelöst und zur eiskalten Lösung 5 cm³ einer 2-proz. Chromtrioxydlösung in 90-proz. Eisessig rasch zugetropft. Man liess die Mischung 20 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Nach dem Versetzen mit Wasser wurde mit Äther ausgezogen und die mit Wasser und Natronlauge gewaschene ätherische Lösung mit gepulverter Pottasche getrocknet. Nach dem Verdampfen erhielt man 295 mg zu Rosetten angeordnete Blättchen vom Smp. etwa 135°, die nach Umkrystallisieren aus wässrigem Methanol und Sublimation (133°, 0,001 mm) bei 139,5—140,5° schmolzen.

3,733; 3,694 mg Subst. gaben 11,08; 10,95 mg CO₂ und 3,755; 3,70 mg H₂O
 $C_{26}H_{42}O_2$ Ber. C 80,76 H 10,96%
 Gef. „ 80,95; 80,84 „ 11,26; 11,21%

Es wurde daraus ein bei 240° schmelzendes Umsetzungsprodukt mit Semicarbazid-acetat erhalten, das der Analyse nach ein nicht völlig reines Disemicarbazon vorstellte.

Umsetzung des Acetats vom Ketonalkohol $C_{26}H_{44}O_2$ mit Methylmagnesiumjodid.

0,8 g des Acetats vom Smp. 111° wurden mit einer ätherischen Grignard-Lösung (bereitet aus 5 g Methyljodid und 0,9 g Magnesium) 1½ Stunden am Rückfluss gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde die mit Scdälösung gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung verdampft. Der krystallisierte Rückstand schmolz bei etwa 185° und wurde zur Verseifung mit 0,1-n. alkoholischer Natronlauge am Rückfluss gekocht. Das schliesslich erhaltene Produkt schmolz nach Umkrystallisieren aus Methanol und Alkohol-Aceton bei 191—193°.

3,211 mg Subst. gaben 9,47 mg CO₂ und 3,45 mg H₂O
 $C_{27}H_{48}O_2$ Ber. C 80,12 H 11,97%
 Gef. „ 80,42 „ 12,02%

Das so erhaltene sek. tert.-Diol war vielleicht nicht ganz rein. 0,2 g davon wurden in trockenem Pyridin gelöst und mit 0,1 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt. Nach 2-tägigem Stehen destillierte man das Pyridin teilweise im Vakuum ab, und arbeitete den Rückstand durch Aufnehmen in Äther und Schütteln mit Salzsäure und Wasser auf. Je zweimaliges Umkrystallisieren des Acetylierungsproduktes aus Methanol und dann aus Benzin lieferte ein scharf bei 154° schmelzendes Mono-acetat.

3,671 mg Subst. gaben 10,47 mg CO₂ und 3,73 mg H₂O
 $C_{29}H_{50}O_3$ Ber. C 77,90 H 11,30%
 Gef. „ 77,80 „ 11,37%

*Abbau des Acetats vom Ketonalkohol $C_{26}H_{44}O_2$ über die Benzyliden-
verbindung.*

2,2 g des Acetats vom Smp. 111° wurden in 15 cm^3 Eisessig gelöst, mit $0,6\text{ cm}^3$ Benzaldehyd versetzt und die Lösung bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach 10-tägigem Stehen wurde aufgearbeitet. Da das Reaktionsprodukt nicht zum Krystallisieren neigte, wurde es in 75 cm^3 Eisessig gelöst und in der Kälte mit einer Lösung von 1 g Chromtrioxyd in 15 cm^3 90-proz. Essigsäure versetzt und 5 Tage bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Lösung war inzwischen rein grün geworden. Man erwärmte noch 1 Stunde am kochenden Wasserbade und trennte nach der Aufarbeitung das Reaktionsgemisch durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Sodälösung in saure und neutrale Bestandteile. Die sauren Produkte wurden zur Verseifung der Acetatgruppe 5 Stunden mit 0,3-n. alkoholischer Kalilauge gekocht. Je zweimaliges Umkrystallisieren des Verseifungsproduktes aus Aceton und aus Hexan lieferte eine bei $218\text{--}220^{\circ}$ schmelzende Säure.

3,450 mg Subst. gaben 9,66 mg CO_2 und 3,38 mg H_2O

14,26 mg Subst. verbrauchten bei der Titration in der Hitze $3,800\text{ cm}^3$ 0,01-n. alkoholische Natronlauge.

$C_{24}H_{40}O_3$	Ber. C 76,54	H 10,72%	Äquiv.-Gew. 376,4
	Gef. „ 76,37	„ 10,96%	„ „ 375,4

Die Mischprobe mit einem bei $216\text{--}217^{\circ}$ schmelzendem Vergleichspräparat¹⁾ von 3-epi-Oxy-allo-cholansäure schmolz bei 216 bis 219° .

Der aus der Säure mit Diazomethan in Methanol gewonnene Methylester schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Methanol bei $168\text{--}170^{\circ}$.

2,479 mg Subst. gaben 6,98 mg CO_2 und 2,44 mg H_2O

$C_{25}H_{42}O_3$	Ber. C 76,87	H 10,86%
	Gef. „ 76,80	„ 11,01%

Die Mischprobe mit einem bei $165\text{--}166^{\circ}$ schmelzenden Vergleichspräparat¹⁾ des Methylesters der 3-epi-Oxy-allo-cholansäure schmolz bei $166\text{--}168^{\circ}$.

Die Mikroanalysen sind in unserer mikrochemischen Abteilung (Leitung Privatdoz. Dr. M. Furter) grösstenteils von Hrn. Dr. H. Gysel ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich und Wissenschaftliches Laboratorium der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel.

¹⁾ Diese Präparate verdanken wir Herrn Dr. O. Dalmer. Es handelt sich um die in B. 68, 1824 (1935) beschriebenen Produkte, für die an dieser Literaturstelle die uncorr. Schmelzpunkte angegeben worden sind und oben die von uns bestimmten korrigierten.