

Öl N wurde im biologischen Laboratorium der *F. Hoffmann-La Roche & Co.* auf Vitamin-E-Wirkung im Rattenversuch geprüft und noch in der einmaligen Dosis von 0,5 g zu 80—100% aktiv befunden. Diese Ölmenge enthält nach der potentiometrischen Tocopherolbestimmung ca. 1,3 mg Tocopherole. Da die kleinste, ebenfalls zu 80—100% wirksame Dosis von isoliertem α -Tocopherol bei ca. 3 mg liegt, scheint die Wirksamkeit des im natürlichen Weizenkeimlingsöl gelösten Tocopherols etwas erhöht. Man wird dies vielleicht auf eine Schutzwirkung des Öls gegenüber dem Tocopherol zurückzuführen haben, ähnlich wie auch durch Acetylierung des Tocopherols ein Schutz der Substanz gegen Oxydation erzielt wird; im acetylierten α -Tocopherol ist die Wirksamkeit dementsprechend auf ca. das Dreifache erhöht.

Das oben erwähnte Öl hatte in der Dosis von 1 cm³ zu 75%, in der Dosis von 3 cm³ zu 100% Vitamin-E-Wirksamkeit. Der aus dem Öl gewonnene unverseifbare Rückstand (8,8%) erwies sich in Dosen von 15 mg zu 100% wirksam. Dieser Befund steht mit den potentiometrischen Tocopherol-Bestimmungen ebenfalls im Einklang, indem 1 cm³ des Öls A, entsprechend 1 mg Tocopherole, zu 75% abortiv wirkte, während 15 mg des Verseifungsrückstandes, entsprechend 1,3 mg Tocopherolen, zu 100% wirksam waren.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

75. Über Bestandteile der Nebennieren-rinde und verwandte Stoffe.

(23. Mitteilung¹⁾).

Partialsynthese der Substanz J

von M. Sutter, C. Meystre und T. Reichstein.

(29. III. 39.)

Vor einiger Zeit beschrieben *Butenandt* und Mitarbeiter²⁾ die Überführung von Äthyl-testosteron in ein Pregnen-(4)-diol-(17,20)-on-(3). Wir führten eine analoge Reaktionsfolge ausgehend vom Allo-pregnan-diol-(3 β , 17 α)-3-monoacetat (I) durch³⁾, um zu sehen, ob auf diesem Wege eine der beiden früher aus Nebennieren isolierten Substanzen J oder O erhältlich ist, für die bewiesen wurde⁴⁾, dass sie Allo-pregnan-triole-(3,17,20) (III) darstellen, die sich nur

¹⁾ 22. Mitteilung Helv. **21**, 1497 (1938).

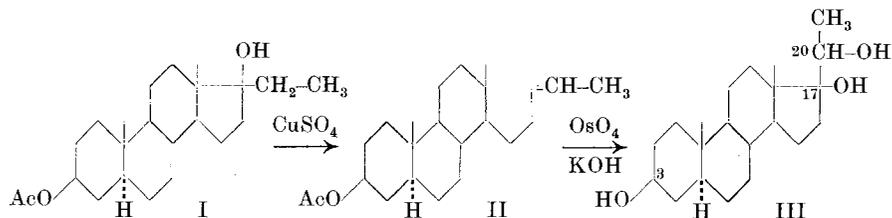
²⁾ *A. Butenandt, J. Schmidt-Thomé, H. Paul, B. 71*, 1313 (1938).

³⁾ Nach Vereinbarung mit Herrn Prof. *Butenandt*.

⁴⁾ *M. Steiger, T. Reichstein, Helv. 21*, 546 (1938); *T. Reichstein, K. Gützi, Helv. 21*, 1497 (1938).

durch die räumliche Lage der Hydroxylgruppe an C₂₀ voneinander unterscheiden. Obwohl die Versuche nicht ganz abgeschlossen sind, geben wir die vorläufigen Resultate bekannt, da inzwischen auch von *Serini* und Mitarbeitern¹⁾ Versuche mit ganz ähnlichen Stoffen beschrieben wurden.

Destilliert man Allo-pregnan-diol-(3 β, 17 α)-3-monoacetat (I) im Hochvakuum mit wasserfreiem Kupfersulfat, so wird ein Mol Wasser abgespalten. Das Dehydratisierungsprodukt wurde als farbloses Öl erhalten, das zwar die richtigen Analysenwerte gab, die für eine Verbindung der Formel (II) zu erwarten sind, aber mit Sicherheit



ein Gemisch darstellte. Durch chromatographische Trennung liess sich zwar daraus in geringer Menge ein krystallisierter Anteil abtrennen. Wegen der geringen Ausbeute an Krystallen wurden die weiteren Umsetzungen zur Hauptsache mit dem rohen Öl durchgeführt. In diesem ist das 3 β-Acetoxy-pregnen-(17) (II) enthalten, von dem zwei isomere Formen (cis und trans) möglich sind. In grösserer Menge dürfte es jedoch isomere Stoffe mit einer anderen Lage der Doppelbindung enthalten, sowie Umlagerungsprodukte, die nicht mehr das Allopregnan-Gerüst besitzen. Dies folgt aus dem Ergebnis der Hydroxylierung mit Osmiumtetroxyd²⁾.

Durch diese Reaktion und anschliessende alkalische Verseifung wird ein Gemisch von Triolen erhalten, aus dem sich eine kleine Menge eines Allo-pregnan-triols-(3,17,20) der Formel (III) in Form des Diacetates herausarbeiten liess, das identisch mit der Substanz J aus Nebennieren war. Damit ist die Teilsynthese dieses Stoffes durchgeführt. Die Konstitution desselben ist durch Abbau bewiesen (loc. cit.), lediglich die Konfiguration an den Kohlenstoffatomen Nr. 17 und 20 ist unsicher, und darüber gibt auch diese Teilsynthese keinen Aufschluss. Aus den früher mitgeteilten Gründen halten wir es für wahrscheinlich, dass die Substanz in 17-Stellung die β-Konfiguration besitzt. Damit steht in Übereinstimmung, dass in der erwähnten Arbeit von *Serini* und Mitarbeitern bei der Hydroxylierung eines ganz ähnlich gebauten Allo-pregnen-(17)-Derivates die An-

¹⁾ A. *Serini*, W. *Logemann*, W. *Hildebrand*, B. **72**, 391 (1939).

²⁾ Es wurde hier auch die Ausführungsform nach *Criegee*, A. **522**, 75 (1936), angewandt, während die ältere *Hofmann'sche* Methode (B. **45**, 3329, (1912); **46**, 1657 (1913)) für die Hydroxylierung von Doppelbindungen in anderen Stoffklassen bekannter ist.

lagerung so erfolgte, dass zur Hauptsache und als einzig isolierbares Isomeres ein Vertreter der 17 β -Reihe entstand.

Wie erwähnt bildete sich in unserem Falle die Substanz J nur in recht kleiner Menge. Als Hauptprodukt ergab sich ein anderes Triol vom Smp. 195⁰, das bei Zimmertemperatur mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid ein Acetat vom Smp. 182⁰ korr. und einer spez. Drehung von $[\alpha]_D^{23} = -7,65^0$ (Aceton) lieferte, dessen Analysenwerte auf ein Monoacetat $C_{23}H_{38}O_4$ stimmen. Das Triol gibt bei der Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig bei Zimmertemperatur kein Androstandion-(3,17), sondern ein Neutralprodukt vom Smp. 148—152⁰. Es handelt sich also sicher nicht um ein Isomeres der Formel (III). Ausserdem wurden noch zwei weitere Acetate isoliert, von denen eines bei 192⁰ und eines bei 160⁰ korr. schmolz, die aber nur in sehr geringer Menge erhalten und nicht weiter untersucht wurden.

Wir nehmen an, dass bei der Wasserabspaltung aus (I) sich nur in untergeordneter Menge (II) bildet, während zur Hauptsache eine Umlagerung eintritt. Dies soll gelegentlich weiter geprüft werden. Es scheint sehr wahrscheinlich, dass Umlagerungen auch in anderen Fällen vorkommen werden, wo aus 17-Oxy-pregnan-Derivaten Wasser abgespalten wird, obgleich bisher solche Beobachtungen in der Literatur nicht anzutreffen sind¹⁾.

Experimenteller Teil.

Wasserabspaltung aus dem 3-Monoacetat des Allo-pregnan-diols-(3 β , 17 α).

Das 3-Monoacetat des Allo-pregnan-diols-(3 β , 17 α) (I) wurde durch Hydrierung des 3-Monoacetates von 17-Äthynyl-androstan-diol-(3 β , 17 α)²⁾ bereitet. 2 g des letzteren wurden in einer Mischung von 40 cm³ Feinsprit und 4 cm³ Eisessig mit 200 mg Platinoxid hydriert. Nach 6 Stunden war die für 3 Mol berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen, und die Hydrierung stand still. Die übliche Aufarbeitung gab das 3-Monoacetat des Allo-pregnan-diols-(3 β , 17 α)³⁾. Nach Umkrystallisieren aus Methanol wurden 1,5 g farbloser Nadeln erhalten, die bei 164—166⁰ korr. schmolzen und in einer Spur Chloroform gelöst mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung zeigten. Dieses Acetat scheint noch nirgends beschrieben zu sein. Wir bereiteten ein Vergleichspräparat aus dem nach *Ruzicka* und Mitarbeitern³⁾ gewonnenen Diol⁴⁾, das sich mit obigem als identisch erwies (Mischprobe).

¹⁾ Möglicherweise stellt die Bildung des Neo-pregnenolons von *K. Miescher* und *H. Kägi*, *Helv.* **22**, 184 (1939), einen solchen Fall dar.

²⁾ *L. Ruzicka, K. Hofmann, Helv.* **20**, 1280 (1937); *J. Kathol. W. Logemann, A. Serini, Naturwiss.* **25**, 682 (1937).

³⁾ *L. Ruzicka, M. W. Goldberg, H. R. Rosenberg, Helv.* **18**, 1487 (1935); **19**, 357, (1936).

⁴⁾ Wir verdanken eine Probe dieses Diols Herrn Prof. *L. Ruzicka*.

Zur Wasserabspaltung wurden 0,5 g des obigen Acetates mit 1,5 g wasserfreiem Kupfersulfat innig vermischt und im „Molekular-kolben“ bei einer Badtemperatur von 160—170° im Hochvakuum destilliert. Es wurden 475 mg eines farblosen dicken Öls erhalten, das im folgenden als Rohöl bezeichnet wird. Das Produkt ist leicht löslich in Pentan, schwer in Methanol und gibt mit Tetranitro-methan eine deutliche Gelbfärbung. Bei mehreren Ansätzen wurde jeweils dasselbe Resultat erhalten.

Chromatographische Trennung des Rohöls.

950 mg Rohöl wurden in Pentan gelöst und über eine Säule von 30 g Aluminiumoxyd (*Merck*, standardisiert nach *Brockmann*) filtriert. Es wurde so oft mit je 100 cm³ Pentan nachgewaschen, bis das letzte Filtrat nach dem Eindampfen keinen Rückstand mehr hinterliess. Hierzu waren 16 mal je 100 cm³ Pentan nötig. Dann wurde noch einmal mit einer Mischung von Pentan und Benzol (1:1) und schliesslich mit reinem Benzol sowie mit Äther nachgewaschen. Die mit reinem Benzol und mit Äther erhaltenen Filtrate gaben beim Eindampfen nur noch Spuren von Substanz, die vernachlässigt wurden.

Die ersten 6 Pentanfiltrate enthielten bereits die Hauptmenge des Materials. Sie gaben beim Eindampfen ein farbloses Öl, das nicht krystallisierte. Eine Probe wurde zur Analyse im Hochvakuum bei einer Badtemperatur von 130° destilliert.

3,412 mg Subst. gaben	10,022 mg CO ₂	und	3,21 mg H ₂ O
C ₂₃ H ₃₆ O ₂ (344,5)	Ber. C 80,18	H 10,53%	
	Gef. „ 80,10	„ 10,52%	

Die folgenden 10 Pentanfiltrate, sowie die mit Pentan-Benzol erhaltene Fraktion gaben beim Eindampfen Rückstände, die krystallisierten. Diese wurden vereinigt und zweimal aus Methanol umkrystallisiert. Es wurden 40 mg farbloser Nadeln erhalten, die bei 108—110° schmolzen. Die Mutterlauge lieferte noch 10 mg weniger reines Material. Zur Analyse wurde bei 50—60° im Hochvakuum getrocknet.

3,403 mg Subst. gaben	9,95 mg CO ₂	und	3,13 mg H ₂ O
C ₂₃ H ₃₆ O ₂ (344,5)	Ber. C 80,18	H 10,53%	
	Gef. „ 79,81	„ 10,29%	

Hydroxylierung des Rohöls und Isolierung der Substanz.

1,111 g Rohöl wurden in 45 cm³ absolutem Äther gelöst, mit 1 g Osmiumtetroxyd versetzt und unter Feuchtigkeitsausschluss 48 Stunden bei 0° stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich ein reichlicher dunkler Niederschlag gebildet. Die ganze Mischung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand mit 18 cm³ Alkohol sowie mit der Lösung von 7 g krystallisiertem Natriumsulfid

($\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$) in 60 cm^3 Wasser 2 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann wurde filtriert, mit Alkohol nachgewaschen und der unlösliche dunkle Rückstand nochmals zwei Stunden mit Alkohol unter Zusatz von etwas wässrigem Natriumsulfit gekocht. Es wurde erneut filtriert und die löslichen Teile noch mehrmals mit Alkohol gründlich ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum auf ein kleines Volumen eingedampft und erschöpfend mit Äther ausgeschüttelt. Die gelbbraune Ätherlösung wurde 4 Stunden (auf der Maschine) mit Natriumbisulfitlösung geschüttelt, wodurch sie etwas heller wurde. Dann wurde sie abgetrennt, mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wog 1 g. Dieser wurde mit der Lösung von 1 g Kaliumhydroxyd in 30 cm^3 Methanol eine Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach Zusatz von Wasser wurde mit Kohlendioxyd neutralisiert, im Vakuum von Methanol völlig befreit und mit Äther mehrmals ausgeschüttelt. Die getrockneten Ätherlösungen hinterliessen 690 mg hellbraunes Material, das aus 3 cm^3 Toluol nach Zusatz von $0,3 \text{ cm}^3$ Wasser und gehörigem Verreiben bald krystallisierte. Es wurden 480 mg Krystalle vom Smp. $212\text{--}220^\circ$ korr. erhalten. Die Mutterlaugen gaben 210 mg braunen Syrup.

Zur Reinigung wurden beide Teile für sich zunächst acetyliert. Die 480 mg Krystalle wurden in 5 cm^3 reinstem Pyridin gelöst, mit 3 cm^3 Acetanhydrid versetzt und 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde im Vakuum eingedampft, in Äther gelöst, mit Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand gab aus Äther-Pentan Krystalle, die nochmals analog umkrystallisiert wurden. Es wurden 90 mg farbloser Körner erhalten, die bei $182\text{--}184^\circ$ korr. schmolzen. (Die Untersuchung derselben siehe später; sie waren nicht identisch mit den Acetaten der Substanzen J und O).

Die Mutterlaugen des krystallisierten Acetates wurden mit dem Acetylierungsprodukt der 210 mg des amorphen Triols vereinigt. Dieses Material (535 mg) wurde in wenig Benzol gelöst, mit der neunfachen Menge Pentan versetzt und über eine Säule von 19 g Aluminiumoxyd (*Merck*, standardisiert nach *Brockmann*) filtriert. Es wurde mit je 50 cm^3 der nachfolgend genannten Lösungsmittel nachgewaschen und die folgenden Fraktionen erhalten (s. Tab. S. 623).

Die Krystalle der Fraktionen 11—15 wurden vereinigt, im Hochvakuum bei $0,0001 \text{ mm}$ und $170\text{--}180^\circ$ Badtemperatur sublimiert und aus Äther-Pentan umkrystallisiert. Es wurden 4 mg dicker Nadeln erhalten, die bei $188\text{--}189^\circ$ korr. schmolzen. Mit dem oben beschriebenen, bei $182\text{--}184^\circ$ korr. schmelzenden Acetat gaben sie eine starke Schmelzpunktserniedrigung. Sie wurden nicht weiter untersucht.

Fraktion	Lösungsmittel	Eindampfrückstand des Filtrates
1—6	Pentan	Spuren Öl, vernachlässigt
7—8	10% Benzol, 90% Pentan	„ „ „
9—10	20% „ 80% „	„ „ „
11—15	50% „ 50% „	Krystalle (Nadeln Smp. 191—192°)
16—53	50% „ 50% „	„ (Körner Smp. ca. 182°)
54—64	100% „	„ („ „ „ 182°)
65—69	50% „ 50% Äther	„ („ „ „ 148—160°)
70—73	100% Äther	„ (Nadeln „ 158—162°)
74—77	100% „	„ (Körner „ 145—158°)
weitere	Aceton sowie Methanol	Spuren, vernachlässigt.

Die angegebenen Schmelzpunkte beziehen sich auf die Krystalle, die jeweils durch einmaliges Umkrystallisieren des Eindampfrückstandes der betreffenden Fraktion aus Äther-Pentan erhalten wurden.

Die Fraktionen 16—53 gaben aus Äther-Pentan alle ein und dasselbe Produkt, das bei 182—184° korr. schmolz und das sich mit dem weiter oben erwähnten, aus dem rohen Acetat durch direkte Krystallisation erhaltenen als identisch erwies. Aus den Mutterlaugen konnte kein weiteres Produkt erhalten werden.

Die Fraktionen 54—63 gaben beim Umkrystallisieren aus Äther-Pentan zunächst ebenfalls dasselbe, bei 182—184° korr. schmelzende Acetat. Dieses wurde weitmöglichst abgetrennt. Die Mutterlaugen gaben bei langsamem Eindunsten weitere Krystalle, bei denen sich zwei deutlich verschiedene Formen unterscheiden liessen, nämlich kleine Körnchen, sowie grosse Würfel. Diese wurden nach beendigter Krystallisation mechanisch voneinander getrennt. Die kleinen Körnchen erwiesen sich nach nochmaligem Umkrystallisieren als das bereits erwähnte Acetat vom Smp. 182—184°. Die grossen Würfel wurden für sich aus wenig Äther-Pentan rasch umkrystallisiert. Es wurden 17 mg farbloser Würfel erhalten, die bei 161—162° korr. schmolzen und bei der Mischprobe mit dem genau gleich schmelzenden Diacetat der Substanz J keine Schmelzpunktserniedrigung gaben. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{23} = + 27,7^\circ \pm 3^\circ$ ($c = 1,292$ in Aceton).

(13,08 mg Subst. zu 1,012 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{23} = + 0,36^\circ$)

Für das Naturprodukt wurde früher $[\alpha]_D^{19} = + 24,6^\circ \pm 1^\circ$ gefunden¹⁾. Zur Analyse wurde eine Stunde bei 100° und 0,0001 mm getrocknet.

3,724 mg Subst. gaben 9,725 mg CO₂ und 3,215 mg H₂O
 $C_{25}H_{40}O_5$ (420,57) Bcr. C 71,39 H 9,59%
 Gef. „ 71,22 „ 9,66%

Es liegt somit das Diacetat der Substanz J vor.

¹⁾ M. Steiger, T. Reichstein, Helv. 21, 546 (1938).

Die folgenden Fraktionen 64—69 gaben nur Spuren von Krystallen, die bei 146—160° schmolzen und nicht fertig gereinigt werden konnten.

Die Fraktionen 70—73 gaben endlich noch ein weiteres Produkt, das aus Äther-Pentan in Nadeln krystallisierte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren wurden 7 mg davon erhalten, die bei 160—162° korr. schmolzen. Mit dem gleich hoch schmelzenden Diacetat der Substanz J wurde eine starke Schmelzpunktserniedrigung erhalten. Auch die Krystallform ist völlig anders, sodass es sich um ein noch unbekanntes Produkt handelt. Es wurde nicht weiter untersucht.

Die weiteren Fraktionen gaben nur Spuren von Krystallen und wurden daher vernachlässigt.

Untersuchung des Acetates vom Smp. 182—184° korr.

Dieses Produkt fiel in grösster Menge an. Total wurden 174 mg in analysenreiner Form erhalten. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{23} = -7,65^0 \pm 2^0$ ($c = 1,307$ in Aceton) (16 mg Substanz zu 1,2237 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{23} = -0,10^0$). Zur Analyse wurde es im Hochvakuum bei 0,0001 mm und 160° Badtemperatur sublimiert. Der Schmelzpunkt war unverändert.

3,234 mg Subst. gaben 8,615 mg CO₂ und 2,99 mg H₂O

C ₂₃ H ₃₆ O ₄ (378,53)	Ber. C 72,97	H 10,12%
	Gef. „ 72,65	„ 10,34%

Die Analyse stimmt auf das Monoacetat eines Triols C₂₁H₃₆O₃. Letzteres muss also zwei relativ schwer acetylierbare Hydroxyle aufweisen. Wenn man nicht annehmen will, dass nach der Hydroxylierung eine Umlagerung eingetreten ist, was unwahrscheinlich ist, so sollten diese zwei Hydroxyle benachbart sein. Nach dem folgenden Oxydationsversuch sollte es sich am ehesten um zwei benachbarte tertiäre, ringständige Hydroxylgruppen handeln.

Oxydationsversuch. 5 mg Acetat wurden in 0,1 cm³ reinstem Eisessig gelöst, mit der Lösung von 4 mg Chromtrioxyd in 0,2 cm³ Eisessig versetzt und 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Aufarbeitung ergab keine Säure, sondern in fast quantitativer Ausbeute ein Neutralprodukt, das aus wenig Pentan nach einigen Stunden krystallisierte und bei 102—104° schmolz. Zur Analyse wurde es eine Stunde im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

3,313 mg Subst. gaben 9,03 mg CO₂ und 2,89 mg H₂O

C ₂₃ H ₃₆ O ₄ (376,5)	Ber. C 73,36	H 9,65%
	Gef. „ 73,44	„ 9,65%

Freies Triol. 60 mg Acetat vom Smp. 182—184° wurden mit der Lösung von 180 mg Kaliumhydroxyd in 4 cm³ Methanol 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung gab 48 mg Rohprodukt.

Durch Umkrystallisieren aus Äther wurden rechteckige Plättchen erhalten, die bei 194—195° korr. schmolzen. Zur Analyse wurde eine Stunde bei 110—120° im Hochvakuum getrocknet und bis zur Verbrennung eingeschmolzen aufbewahrt.

3,559 mg Subst. gaben 9,720 mg CO₂ und 3,435 mg H₂O

C₂₁H₃₆O₃ (336,50) Ber. C 74,95 H 10,81%

Gef. „ 74,49 „ 10,80%

Oxydationsversuch mit dem freien Triol. 40 mg Triol wurden mit der Lösung von 66 mg Chromtrioxyd in 3,33 cm³ reinstem Eisessig 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Eine Fällung wurde nicht beobachtet. Die Aufarbeitung gab kaum Spuren von Säuren, aber 19 mg rohes Neutralprodukt, das nach Umkrystallisieren aus Äther-Pentan bei 148—152° korr. schmolz. Wir versuchten es durch Chromatographie über Aluminiumoxyd noch weiter zu reinigen. Dabei scheint jedoch Zersetzung oder innere Kondensation eingetreten zu sein, denn es konnten nur relativ wenig Krystalle erhalten werden, die sehr unscharf zwischen 130 und 200° schmolzen. Möglicherweise hat ein 1,5- oder 1,6-Diketon vorgelegen, das durch das Aluminiumoxyd cyclisiert wurde. Der Oxydationsversuch zeigt jedoch eindeutig, dass kein Androstandion entstanden ist, dass somit kein Allo-pregnan-triol-(3,17,20) vorgelegen hat.

Hydroxylierungsversuch mit dem krystallisierten Wasserabspaltungsprodukt von (I).

23 mg des krystallisierten Produktes vom Smp. 108—110° wurden wie das Rohöl mit 21 mg Osmiumtetroxyd hydroxyliert. Die Aufarbeitung gab 24 mg Rohprodukt vom Smp. 152—212°. Dieses wurde acetyliert und lieferte ein bei 161—176° schmelzendes Acetat, das mit dem Diacetat der Substanz J bei der Mischprobe eine starke Schmelzpunktserniedrigung ergab. Der Versuch einer völligen Reinigung durch Chromatographie bis zum scharfen Schmelzpunkt gelang nicht. Es wurde lediglich festgestellt, dass auch mit dem aus Fraktion 70—73 gewonnenen Acetat vom Smp. 160—162° eine starke Erniedrigung erhalten wird. Hingegen gab die Mischprobe mit dem bei 182—184° schmelzenden Monoacetat keine Erniedrigung. Es ist möglich, dass dieses in noch nicht reiner Form vorlag.

Die Mikroanalysen wurden von Hrn. Dr. O. Schwarzkopf, Paris, ausgeführt.

Pharmaz. Anstalt der Universität Basel.