

heitlichen Eindruck und schmolz fast 20° höher als der 3α -Acetoxy-cholen-(11)-säure-methylester (XVII), mit dem sie allerdings bei der Mischprobe den Schmelzpunkt nicht erniedrigte. Trotzdem dürfte ein Gemisch von (XVI) und (XVII) vorliegen, wie es von *E. Seebeck* auf anderem Wege erhalten wurde¹⁾. Es gab mit diesem bei der Mischprobe keine Schmelzpunktserniedrigung und lieferte nach der Behandlung mit Benzopersäure neben dem 3α -Acetoxy-9,11-oxydo-cholansäure-methylester (XVIII) auch etwas (allerdings wenig) 3α -Acetoxy-11 β ,12 β -oxydo-cholansäure-methylester (XIX).

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung *H. Gubser*) ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.

61. Über Gallensäuren und verwandte Stoffe.

24. Mitteilung²⁾.

Ester der 3β -Oxy-11-keto-cholansäure und 3β ,11 α -Dioxy-cholansäure

von *J. Press*, *P. Grandjean* und *T. Reichstein*.

(12. II. 43.)

In der vorstehenden Mitteilung²⁾ wurde die Einführung von Sauerstoff in 11-Stellung beim 3-Keto-cholen-(11)-säure-methylester und 3α -Acetoxy-cholen-(11)-säure-methylester nach einem jüngst aufgefundenen neuen Verfahren³⁾ beschrieben. Es wird nunmehr auch über analoge Umsetzungen mit dem 3β -Acetoxy-cholen-(11)-säure-methylester (I)⁴⁾ berichtet.

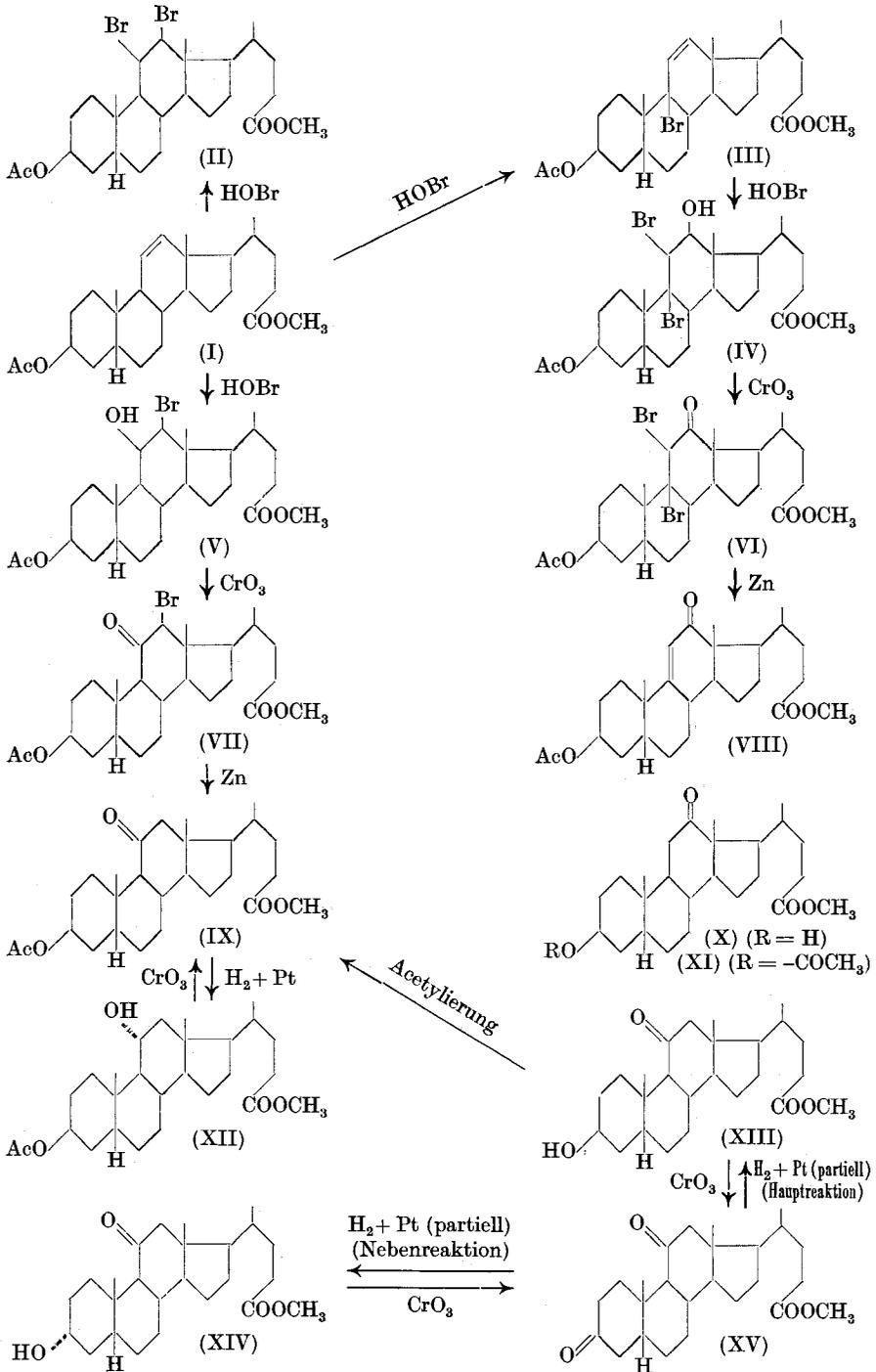
Bei der Anlagerung von unterbromiger Säure liefert (I) wieder ein Gemisch, das voraussichtlich zur Hauptsache aus (II), (V) und (IV) besteht. In diesem Fall krystallisierte das Gemisch sogar weitgehend, doch zeigte das Krystallisat auch nach öfterem Umkrystallisieren einen sehr unscharfen Schmelzpunkt und enthielt erheblich mehr Brom als dem Monobromhydrin (V) entspricht, was wir als Stütze für die Anwesenheit von (II) und (IV) ansehen. (IV) dürfte sich über ein weiteres, nicht isoliertes Zwischenprodukt (III) bilden. (II) ist zum Vergleich auch aus (I) mit Brom bereitet und in krystallisierter Form erhalten worden.

¹⁾ *E. Seebeck*, *T. Reichstein*, *Helv.* **26**, 536 (1943).

²⁾ *A. Lardon*, *T. Reichstein*, *Helv.* **26**, 586 (1943).

³⁾ *H. Reich*, *T. Reichstein*, *Helv.* **26**, 562 (1943).

⁴⁾ *J. Press*, *T. Reichstein*, *Helv.* **25**, 878 (1942).



Für die weitere Verarbeitung wurde das rohe Gemisch nicht getrennt, sondern direkt mit Chromtrioxyd oxydiert, wobei (II) nicht angegriffen wird, während die beiden Bromhydrine (V) und (IV) zu den entsprechenden Bromketonen (VII) und (VI) dehydriert werden. Die Reduktion dieses Gemisches mit Zinkstaub lieferte drei kristallisierte Stoffe, die durch Chromatographie getrennt wurden. Der erste war identisch mit dem Ausgangsmaterial (I), der zweite stellte den 3 β -Acetoxy-11-keto-cholansäure-methylester (IX) dar, beim dritten handelt es sich um 3 β -Acetoxy-12-keto-cholen-(9)-säure-methylester (VIII). Der letztgenannte Stoff war wiederum dem entsprechenden gesättigten 3 β -Acetoxy-12-keto-cholansäure-methylester (XI), der durch Acetylierung des bekannten 3 β -Oxy-12-keto-cholansäure-methylesters (X)¹⁾²⁾³⁾ bereitet wurde, äusserst ähnlich. (VIII) schmolz nur wenige Grade höher als (XI) und zeigte eine ein wenig niedrigere Drehung. Die Mischprobe beider gab keine Schmelzpunktsniedrigung. Hingegen zeigte (VIII) im U.V.-Absorptionsspektrum selektive Absorption mit einem Maximum bei 241 m μ und $\log \epsilon = 4,07$ (in Alkohol)⁴⁾, woraus hervorgeht, dass es sich um hochgradig reinen α, β -ungesättigten Keto-ester handelt.

Etwas einfacher lässt sich der 11-Keto-ester (IX), ausgehend von dem bequemer zugänglichen 3,11-Diketo-cholansäure-methylester (XV)⁵⁾ gewinnen. Hydriert man diesen in Eisessig vorsichtig mit wenig Platinoxid, so bleibt die Reaktion nach Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff fast stehen, da die 11-ständige Ketogruppe nur sehr langsam weiter hydriert wird. Durch Trennung der Reduktionsprodukte mit Digitonin erhält man zur Hauptsache 3 β -Oxy-11-keto-cholansäure-methylester (XIII) neben wenig 3 α -Oxy-ester (XIV). Die 11-Ketogruppe übt also einen starken orientierenden Einfluss auf die Hydrierung der 3-ständigen Ketogruppe aus, da man in der Gallensäurereihe bei dieser Reaktion sonst vorwiegend 3 α -Oxy-Derivate erhält. Acetylierung von (XIII) lieferte (IX), das mit dem aus (I) bereiteten Produkt identisch war. Oxydation von (XIII) mit Chromsäure gab wieder (XV), sodass für die Konstitution von (IX) die früher angegebenen Gründe⁵⁾ gültig sind. Energische Hydrierung von (IX) mit Platinoxid in Eisessig lieferte einen 3 β -Acetoxy-11-oxy-ester, dem wir vorläufig und vorbehaltlich der späteren Bestätigung die Konfigurationsformel (XII) eines 3 β -Acetoxy-11 α -oxy-cholansäure-methylesters erteilen.

Wir danken der *Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel*, der *Haco-Gesellschaft*, Gümlingen und der *N. V. Organon*, Oss, für die Unterstützung dieser Arbeit.

1) K. Yamasaki, K. Kyogoku, Z. physiol. Ch. **233**, 29 (1935).

2) K. Kyogoku, Z. physiol. Ch. **246**, 99 (1937).

3) J. Sawlewicz, T. Reichstein, Helv. **20**, 992 (1937).

4) Wir danken Hrn. Dr. H. Mohler, Zürich, für die Ausführung dieser Messung.

5) A. Lardon, T. Reichstein, Helv. **26**, 586 (1943).

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert (Fehlergrenze ca. $\pm 2^\circ$).

3 β -Acetoxy-11-keto-cholansäure-methylester (IX) und 3 β -Acetoxy-12-keto-cholen-(9)-säure-methylester (VIII) aus (I).

3,25 g 3 β -Acetoxy-cholen-(11)-säure-methylester (I) vom Smp. 145—147^o wurden in 200 cm³ Aceton gelöst, mit der Lösung von 2,3 g Bromacetamid in 20 cm³ Wasser versetzt und 16 Stunden bei 20^o stehen gelassen. Nach Zusatz von weiteren 20 cm³ Wasser wurde das Aceton im Vakuum bei 30^o Badtemperatur abgedampft und die verbleibende Suspension mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Soda-lösung und Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung wurde bei 40^o Badtemperatur eingedampft und zuletzt im Vakuum getrocknet, wobei 3,7 g Rückstand verblieben, der weitgehend krystallisierte. Zur Oxydation wurde in 30 cm³ reinstem Eisessig gelöst, mit der Lösung von 0,9 g Chromtrioxyd in 1 cm³ Wasser und 15 cm³ Eisessig versetzt und 16 Stunden bei 18^o stehen gelassen, worauf noch Chromsäure nachweisbar war. Nach Eindampfen im Vakuum bei 30^o Badtemperatur wurde mit Wasser versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen. Hierauf wurden zur Reduktion 3 g Zinkstaub, 3 g wasserfreies Natriumacetat und 10 cm³ Eisessig zugegeben, der Äther unter ständigem Schütteln abdestilliert und der Rückstand unter weiterem Umschwenken noch 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Dann wurde filtriert, mit Äther nachgewaschen, das Filtrat im Vakuum eingedampft, mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschene und über Natriumsulfat getrocknete Ätherlösung hinterliess beim Eindampfen 2,7 g krystallinen Rückstand, der nach der Durchlaufmethode über eine Säule von 85 g Aluminiumoxyd (*Merck*, standardisiert nach *Brockmann*) chromatographisch getrennt wurde. Zum Nachwaschen dienten je 200 cm³ der in der Tabelle genannten Lösungsmittel.

Die Fraktionen 3 und 4 gaben beim Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 140 mg nicht ganz reines Ausgangsmaterial (I), das bei etwa 143—147^o schmolz.

Die Fraktionen 9—14 wurden aus Aceton-Äther umkrystallisiert und lieferten 400 mg 11-Keto-ester (IX) vom Smp. 170—173^o.

Aus den Fraktionen 18—22 wurden nach Umkrystallisieren aus Aceton-Äther 220 mg des ungesättigten 12-Keto-esters (VIII) vom Smp. 188—190^o gewonnen.

Die Fraktionen 5—8 wurden mit den Mutterlaugen von 9—14 vereinigt und nochmals chromatographiert, wobei noch 55 mg reines

(I) und 110 mg 11-Ketoester (IX) erhalten wurden. Die totale Ausbeute an letzterem betrug somit 0,51 g, während 0,275 g (I) zurückgewonnen wurden.

Fraktions-Nr.	Lösungsmittel	Rückstand	
		Gewicht	Smp.
1	Benzol-Petroläther (1:4) . .	Spur	—
2	„ „ (1:4) . .	„	—
3	„ „ (3:7) . .	78 mg	140—145°
4	„ „ (3:7) . .	152 mg	140—146°
5	„ „ (3:7) . .	162 mg	140—153°
6	„ „ (3:7) . .	120 mg	145—164°
7	„ „ (3:7) . .	102 mg	160—166°
8	„ „ (3:7) . .	58 mg	166—170°
9	„ „ (3:7) . .	56 mg	170—173°
10	„ „ (1:1) . .	50 mg	171—174°
11	„ „ (1:1) . .	63 mg	171—174°
12	„ „ (1:1) . .	58 mg	171—174°
13	Benzol	233 mg	171—174°
14	„	177 mg	171—174°
15	„	80 mg	178—182°
16	„	72 mg	174—186°
17	„	57 mg	172—187°
18	„	44 mg	188—193°
19	„	32 mg	187—191°
20	Benzol-Äther (9:1)	66 mg	186—190°
21	„ „ (9:1)	76 mg	188—190°
22	Äther	135 mg	188—190°
23	„	102 mg	181—187°
24	„	83 mg	amorph
25	„	26 mg	„
26	„	Spur	„
27	Methanol	—	—

3β-Acetoxy-11-keto-cholansäure-methylester (IX). Zur Analyse wurde nochmals aus Aceton-Äther umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 80° getrocknet. Die farblosen Plättchen schmolzen bei 173—174° und zeigten die spez. Drehung: $[\alpha]_D^{17} = +56,4^{\circ} \pm 2^{\circ}$ (c = 1,0633 in Aceton).

10,627 mg Subst. zu 0,9994 cm³; l = 1 dm; $\alpha_D^{17} = +0,60^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

3,604 mg Subst. gaben 9,60 mg CO₂ und 3,08 mg H₂O

C₂₇H₄₂O₅ (446,61) Ber. C 72,61 H 9,48%

Gef. „ 72,69 „ 9,56%

3β-Acetoxy-12-keto-cholen-(9)-säure-methylester (VIII). Das zur Analyse dreimal aus Aceton-Äther umkrystallisierte Produkt stellte farblose langgestreckte Prismen dar, die im Hoch-

vakuum bei 80° getrocknet wurden. Sie schmolzen bei 192—193° und zeigten die spez. Drehung: $[\alpha]_D^{20} = +73,9^{\circ} \pm 4^{\circ}$ ($c = 0,5006$ in Aceton).

5,003 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0,37^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

3,745 mg Subst. gaben 10,00 mg CO₂ und 3,056 mg H₂O

C₂₇H₄₀O₅ (444,59) Ber. C 72,94 H 9,07%

Gef. „ 72,87 „ 9,13%

Das Produkt gab bei der Mischprobe mit dem gesättigten 3-β-Acetoxy-12-keto-cholansäure-methylester (XI), der bei 186—188° schmilzt und eine nur wenig höhere spez. Drehung besitzt, keine Schmelzpunktserniedrigung. Hingegen zeigte es im U.V. starke selektive Absorption mit einem Maximum bei 241 mμ und $\log \epsilon = 4,07$ (in Alkohol).

Versuche zur Isolierung der Zwischenprodukte.

150 mg 3-β-Acetoxy-cholen-(11)-säure-methylester (I) wurden in 12 cm³ tert. Butylalkohol gelöst, mit der Lösung von 120 mg N-Bromacetamid in 4 cm³ Wasser versetzt und 16 Stunden bei 18° stehen gelassen. Die wie beim Hauptversuch durchgeführte Aufarbeitung lieferte 175 mg Rohprodukt, aus dem sich beim Umkrystallisieren aus Äther 140 mg flache Nadeln abschieden, die bei 160—180° schmolzen. Nochmaliges Umkrystallisieren brachte den Smp. auf 170—180°. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei Zimmertemperatur getrocknet.

6,958 mg Subst. gaben 3,065 mg AgBr

C₂₇H₄₃O₅Br (527,53) Ber. Br 15,15 Gef. Br 18,74%

Es dürfte sich um ein stark mit (II) verunreinigtes Bromhydrin (V) handeln.

135 mg des Präparates vom Smp. 160—180° wurden in 4 cm³ Eisessig gelöst, mit 2 cm³ 2-proz. Chromtrioxyd-Eisessig-Lösung (= 40 mg CrO₃) versetzt und 16 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Aufarbeitung gab 135 mg neutrales Rohprodukt, das weitgehend krystallisierte und nach Umkrystallisieren aus Äther bei 175—202° schmolz.

Die mit der Mutterlauge vereinigten Krystalle wurden mit Zinkstaub reduziert und lieferten 100 mg neutrales Reduktionsprodukt, aus dem sich durch direkte Krystallisation 20 mg reiner 11-Ketoeester (IX) abtrennen liessen. Der Rest (80 mg) wurde chromatographiert und lieferte 15 mg reines (I), 15 mg reines (IX) und etwa 8 mg reines (VIII).

3-α-Acetoxy-11,12-dibrom-cholansäure-methylester (II).

50 mg 3-α-Acetoxy-cholen-(11)-säure-methylester (I) wurden in 2 cm³ Chloroform gelöst und mit der Lösung von 0,1 cm³ Brom (Überschuss) in 1 cm³ Chloroform versetzt, wobei die ersten Anteile

rasch entfärbt wurden. Nach Eindampfen im Vakuum wurde zweimal aus Äther umkrystallisiert. Es wurden farblose, flache Nadeln erhalten, die bei 172—175° schmolzen. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 40° getrocknet.

7,670 mg Subst. gaben 4,950 mg AgBr
 $C_{27}H_{42}O_4Br_2$ (590,44) Ber. Br 27,46 Gef. Br 27,07%

3 β -Acetoxy-12-keto-cholansäure-methylester (XI).

Zur Bereitung des nötigen 3 β -Oxy-12-keto-cholansäure-methylesters (X)¹⁾²⁾³⁾ wurde 1 g 3,12-Diketo-cholansäure-methylester vom Smp. 132—133° in 30 cm³ Methanol mit dem aus 0,2 g Nickel-Aluminium-Legierung⁴⁾ bereiteten Raney-Nickel⁵⁾ hydriert, bis 55 cm³ Wasserstoff aufgenommen waren. Die Trennung des Hydrierungsproduktes mit Digitonin⁶⁾ lieferte 323 mg rohen 3 β -Oxyester vom Smp. 120—126° als farblose Nadeln.

Zur Acetylierung wurden diese 323 mg mit 0,2 cm³ Benzol und 0,2 cm³ Essigsäure-anhydrid 1 Stunde leicht gekocht. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden durch Umkrystallisieren aus Benzol-Petroläther farblose Stäbchen vom Smp. 184—186° erhalten. Eine chromatographisch gereinigte Probe zeigte denselben Schmelzpunkt. Zur Analyse wurde im Hochvakuum bei 80° getrocknet. Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{19} = +77,90 \pm 2^{\circ}$ ($c = 1,284$ in Aceton).

12,829 mg Subst. zu 0,9994 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{19} = +1,00 \pm 0,02^{\circ}$

3,997 mg Subst. gaben 10,65 mg CO₂ und 3,42 mg H₂O

$C_{27}H_{42}O_5$ (446,61) Ber. C 72,61 H 9,48%

Gef. „ 72,71 „ 9,57%

3 α -Oxy-11-keto-cholansäure-methylester (XIV) und 3 β -Oxy-11-keto-cholansäure-methylester (XIII) aus (XV).

0,5 g 3,11-Diketo-cholansäure-methylester (XV)⁷⁾ vom Smp. 82—84° wurden in 8 cm³ reinstem Eisessig mit 24 mg Platinoxyd hydriert. Nach 25 Minuten, als 39,2 cm³ Wasserstoff aufgenommen waren (theoretisch für 1 Mol 32,3 cm³) und die Absorption nur noch sehr langsam fortschritt, wurde abgebrochen, filtriert, mit Äther nachgewaschen und eingedampft. Der Rückstand wurde in Chloroform-Äther gelöst, die Lösung mit Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und im Vakuum getrocknet. Es blieben 510 mg einer krystallinen Masse zurück, die in

¹⁾ K. Yamasaki, K. Kyogoku, Z. physiol. Ch. **233**, 29 (1935).

²⁾ K. Kyogoku, Z. physiol. Ch. **246**, 99 (1937).

³⁾ J. Sawlewicz, T. Reichstein, Helv. **20**, 992 (1937).

⁴⁾ Dieses Material wurde uns von Hrn. M. Raney, Chattanooga, U.S.A., freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür auch hier bestens gedankt sei.

⁵⁾ Am. Pat. 1 628 190; C. **1927**, II, 653; L. W. Covert, H. Adkins, Am. Soc. **54**, 4116 (1932).

⁶⁾ Ausgeführt wie bei der Trennung der Reduktionsprodukte von 3-Keto-cholen-(11)-säure-methylester, J. Press, T. Reichstein, Helv. **25**, 878 (1942).

⁷⁾ A. Lardon, T. Reichstein, Helv. **26**, 586 (1943).

einer warmen Lösung von 1,5 g Digitonin in 15 cm³ Methanol aufgenommen wurden, wobei klare Lösung eintrat. Unter Schütteln wurden nun 1,5 cm³ Wasser zugegeben, was die Bildung einer voluminösen Fällung hervorrief, die nach einstündigem Stehen bei 0° abgenutscht, mehrmals mit 90-proz. Methanol gewaschen und hierauf im Vakuum getrocknet wurde (Teil A).

Die vereinigten Mutterlaugen wurden in einem geräumigen Kolben im Vakuum vollständig zur Trockne gedampft, wobei am Schluss wegen starken Schäumens etwas Amylalkohol zugetropft wurde. Die trockene Masse wurde mehrmals mit absolutem Äther ausgekocht, bis dieser nichts mehr aufnahm. Der Rückstand (Teil B) wurde im Vakuum bei 40° gut nachgetrocknet. Die vereinigten, ätherischen Lösungen wurden mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft, wobei 135 mg roher 3- α -Oxy-ester (XIV) (Teil C) zurückblieben.

Das getrocknete, schwer lösliche Digitonid (Teil A) wurde in 5 cm³ absolutem Pyridin gelöst und die Lösung mit 50 cm³ absolutem Äther versetzt, wobei Digitonin ausfiel, das abgenutscht, mit Äther gewaschen und nochmals in gleicher Weise umgefällt wurde. Die vereinigten Ätherlösungen wurden mehrmals mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wog 350 mg und lieferte beim Umkrystallisieren aus Aceton-Äther den 3- β -Oxy-11-keto-cholansäure-methylester (XIII) als farblose Nadeln, die bei 152—153° schmolzen und unmittelbar vor der Verbrennung im Hochvakuum bei 80° getrocknet und im Schweinchen eingewogen wurden.

3,680 mg Subst. gaben 10,016 mg CO₂ und 3,261 mg H₂O

C ₂₅ H ₄₀ O ₄ (404,57)	Ber. C 74,21	H 9,97%
	Gef. „ 74,28	„ 9,92%

Die spez. Drehung betrug: $[\alpha]_D^{21} = +39,4^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,939$ in Aceton).

23,5 mg \pm 0,2 mg Subst. zu 2,5012 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{21} = +0,37^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

Teil B wurde analog umgefällt, gab aber nur eine Spur ätherlösliches Material, das mit den Mutterlaugen des β -Oxy-esters (XIII) vereinigt wurde.

3- β -Acetoxy-11-keto-cholansäure-methylester (IX)
aus (XIII).

220 mg 3- β -Oxy-11-keto-cholansäure-methylester (XIII) vom Smp. 152—153° wurden in 0,45 cm³ absolutem Pyridin gelöst, mit 0,35 cm³ Essigsäure-anhydrid versetzt und 16 Stunden bei 20° stehen gelassen. Nach Eindampfen im Vakuum wurde der Rückstand in Äther gelöst, die Lösung mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Umkrystallisieren aus Äther lieferte 175 mg farblose Nadeln vom Smp. 171—173°, die sich nach Mischprobe mit dem oben beschrie-

benen analysenreinen Präparat von (IX) als identisch erwiesen. Die unreinen Anteile von (XIII) wurden ebenfalls acetyliert und das rohe Acetat mit Chromsäure nachoxydiert, worauf sich eine weitere Menge reiner Acetoxy-ester (IX) gewinnen liess.

3,11-Diketo-cholansäure-methylester (XV) aus (XIII).

20 mg 3 β -Oxy-11-keto-cholansäure-methylester (XIII) vom Smp. 152—153° wurden mit 5 mg Chromtrioxyd in 1 cm³ Eisessig 16 Stunden bei 20° stehen gelassen. Die übliche Aufarbeitung lieferte nach Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther 9 mg 3,11-Diketo-cholansäure-methylester (XV) in farblosen Blättchen vom Smp. 81—83° (Mischprobe ebenso).

3 β -Acetoxy-11 α -oxy-cholansäure-methylester (XII).

495 mg 3 β -Acetoxy-11-keto-cholansäure-methylester (IX) wurden in 8 cm³ reinstem Eisessig mit 98 mg Platinoxid hydriert. Als die Wasserstoffaufnahme nach 8 Stunden fast beendet war, wurde durch kurzes Schütteln mit Luft aktiviert und hierauf weiter hydriert. Diese Behandlung wurde nochmals wiederholt und im ganzen 24 Stunden in Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Hierauf wurde filtriert, mit Äther nachgewaschen und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in viel Äther gelöst, die Lösung mit verdünnter Salzsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und auf ein kleines Volumen eingengt, wobei sich Kristalle ausschieden, die nach dem Waschen mit Äther 370 mg wogen und bei 138—139° schmolzen. Die Mutterlaugen lieferten noch eine weitere Menge etwas weniger scharf schmelzendes Material. (Die Hydrierung scheint nicht ganz fertig gewesen zu sein.) Zur Analyse wurde nochmals aus viel Äther umkrystallisiert und im Hochvakuum bei 80° getrocknet. Die farblosen Körner schmolzen bei 139—140° und zeigten die spez. Drehung: $[\alpha]_D^{20} = +50,0^{\circ} \pm 2^{\circ}$ ($c = 0,992$ in Aceton).

24,8 mg \pm 0,2 mg Subst. zu 2,5012 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0,495^{\circ} \pm 0,02^{\circ}$

3,702 mg Subst. gaben 9,823 mg CO₂ und 3,244 mg H₂O

C ₂₇ H ₄₄ O ₅ (448,62)	Ber. C 72,28	H 9,89%
	Gef. „ 72,41	„ 9,81%

3 β -Acetoxy-11-keto-cholansäure-methylester (IX)
aus (XII).

20 mg 3 β -Acetoxy-11 α -oxy-cholansäure-methylester (XII) vom Smp. 139—140° wurden mit 6 mg Chromtrioxyd in 0,5 cm³ Eisessig 16 Stunden bei 20° stehen gelassen. Die übliche Aufarbeitung lieferte nach Umkrystallisieren aus Äther 15 mg farbloser Blättchen vom Smp. 172—173°, die sich nach Mischprobe als (IX) erwiesen.

Die Mikroanalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung H. Gubser) ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel.