

Zur Reinigung wurde der Niederschlag zuerst mit eiskaltem Alkohol, dann mit Alkohol von 18° (je 5 cm³), danach mit Oxalester von 20° (5 cm³) geschüttelt und einmal mit 10 cm³ Oxalester kurz zum Sieden erhitzt, filtriert und mit eiskaltem Alkohol nachgewaschen. Braunroter Niederschlag aus Alkohol umkristallisiert: Feine, kurze Nadelchen, 6,8 mg, Smp. 278—280° (Zers.), keine Schmelzpunkterniedrigung mit reinem Osazon synthetischer Ascorbinsäure.

3. Methode: Vergleich einer Probe der Kulturlösung im Tierversuch (Meerschweinchen-Test) mit einer andern, in der die vermutete Ascorbinsäure durch H₂O₂ und Durchleiten von Luft zerstört worden war. 2400 cm³ Kulturlösung werden im Vakuum unter zwei Malen auf 160 cm³ eingedampft, Verlust an Ascorbinsäure (titr.) 10% resp. 25%¹⁾; die eingedampfte Lösung enthält pro 100 cm³ 62—64 mg Ascorbinsäure (titr.), etwa 45 g Zucker (hauptsächlich Fructose, wenig Glucose), etwa 9 g Citronensäure, sie ist gelblich, dick sirupös, etwas trüb, geruchlos, p_H etwa 1. In der einen Hälfte (80 cm³) dieser Lösung, die zum Kontrollversuch dient, wird die Ascorbinsäure zerstört (s. oben). Den entsprechend vorbereiteten Meerschweinchen (z. B. *Coward*²⁾) wurden täglich 0,5—2,0 cm³ der beiden Lösungen per os verabreicht. Die Tiere, denen die Kontrolllösung (mit H₂O₂ behandelt, durchlüftet) verfüttert worden war, starben alle nach stärker Gewichtsabnahme an akutem Skorbut. Die Versuchslösung dagegen verursachte in Dosen von 2,0 cm³ maximales Wachstum, Dosen von 1,0 cm³ erzeugten Gewichtsstillstand, solche von 0,5 cm³ Gewichtsabnahme. Die ursprüngliche Kulturlösung enthält demnach *l*-Ascorbinsäure und zwar in Mengen, die etwa 40—60% des durch Titration mit *Tilman's* Reagens gefundenen Wertes entsprechen.

Der Chemischen Fabrik *F. Hoffmann-La Roche & Co., A.G.*, Basel, sind wir für die Durchführung der Tierversuche zu grossem Dank verpflichtet, ebenso danken wir Herrn Prof. Dr. *T. Reichstein*, Basel, für die Vermittlung der Mikroanalyse.

Botanisches Institut der Universität Basel.

29. Steroide und Sexualhormone.

(111. Mitteilung³⁾).

Über ein neues Stereoisomeres des Oestriols

von *V. Prelog*, *L. Ruzicka* und *P. Wieland*.

(27. X. 44.)

Von den vier stereoisomeren $\Delta^{1,3,5}$ -Oestratrien-triolen-(3,16,17) (IV₁—IV₄), die sich durch verschiedene räumliche Lage der Hydroxyl-Gruppen an den Kohlenstoffatomen 16 und 17 unterscheiden, sind bisher zwei beschrieben worden: 1. das „Oestriol“, welches aus Harn der Schwangeren⁴⁾ und aus Placenta⁵⁾ isoliert wurde, und 2. das „Iso-oestriol A“, welches *M. N. Huffman* und *H. H. Darby*⁶⁾ vor kurzem aus Oestron hergestellt haben. Die letztgenannten Autoren

¹⁾ Infolge der vom Pilz gebildeten Schutzstoffe ist die Beständigkeit der Ascorbinsäure in der Kulturlösung erheblich grösser, als in rein wässriger Lösung.

²⁾ The biological standardisation of the vitamins, London 1938.

³⁾ 110. Mitt. Helv. **28**, 173 (1945).

⁴⁾ *G. F. Marrian*, Biochem. J. **24**, 435 (1930); *E. A. Doisy* und Mitarb., Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **28**, 88 (1930), J. Biol. Chem. **91**, 641 (1931); *A. Butenandt* und *F. Hildebrandt*, Z. physiol. Ch. **199**, 243 (1931).

⁵⁾ *J. S. L. Browne* nach *J. B. Collip*, Proc. Calif. Acad. Medic. **1**, 38 (1931).

⁶⁾ Am. Soc. **66**, 150 (1944).

äussern in ihrer Abhandlung die Absicht, auch andere stereoisomere $\Delta^{1,3,5}$ -Oestratrien-triole herzustellen. Da auch in unserem Laboratorium in dieser Richtung gearbeitet wird, berichten wir über die Ergebnisse unserer Versuche.

Als Ausgangsmaterial diente uns das β -Oestradiol (cis-Oestradiol)¹⁾, welches als Dibenzoat (Ib) einer thermischen Spaltung unterworfen wurde. Es entstand dabei in guter Ausbeute das $\Delta^{1,3,5,16}$ -Oestratetraen-ol-(3)-benzoat (IIb). Dieses gab bei katalytischer Hydrierung mit Platinoxid-Katalysator in alkoholischer Lösung das $\Delta^{1,3,5}$ -Oestratrien-ol-(3)-benzoat (IIIb), aus welchem durch alkalische Verseifung das freie $\Delta^{1,3,5}$ -Oestratrien-ol-(3) (IIIa) gewonnen wurde. Die letztgenannte Verbindung war identisch mit einer aus Oestron nach *Wolff-Kishner* bzw. *Clemmensen* erhaltenen Verbindung²⁾. Die thermische Abspaltung des Benzoesäure-Restes am Kohlenstoffatom 17 verläuft demnach ebenso wie die analoge Reaktion in der Androstan-Reihe ohne Umlagerung³⁾, während sonst Abspaltungsreaktionen am Kohlenstoffatom 17 oft mit einer bisher nicht genauer aufgeklärten Umlagerung des Oestran-Gerüsts verbunden sind⁴⁾.

Im Zusammenhang mit der von uns gemachten Beobachtung³⁾, dass sich Δ^{16} -Androsten-on-(3) sowie die stereoisomeren Δ^{16} -Androsten-ole-(3) und Androstan-ole-(3) durch spezifische Gerüche auszeichnen, sei hervorgehoben, dass $\Delta^{1,3,5,16}$ -Oestratetraen-ol-(3) und $\Delta^{1,3,5}$ -Oestratrien-ol-(3) geruchlos sind.

Durch Oxydation mit Osmiumtetroxyd erhielten wir aus $\Delta^{1,3,5,16}$ -Oestratetraen-ol-(3)-benzoat nach Verseifung ein bisher nicht beschriebenes Stereoisomeres des Oestriols. Da durch Oxydation mit Osmiumtetroxyd cis-Glykole entstehen und der Angriff des Reagens wahrscheinlich von der sterisch weniger gehinderten Seite erfolgt, könnte man dem neuen Triol mit Vorbehalt die Konfiguration eines $\Delta^{1,3,5}$ -Oestratrien-triols-(3,16 α ,17 α) (IV₁) zuschreiben.

Für das natürliche Oestriol kämen auf Grund dieser Zuordnung nur mehr die Konfigurationen IV₂–IV₄ in Frage, wobei die Konfiguration IV₂ mit der Hydroxyl-Gruppe in 17 α -Stellung als die wahrscheinlichste in Betracht zu ziehen ist. Da nämlich Steroide mit einer Hydroxyl-Gruppe in 17 β -Stellung leicht Wasser abspalten, wäre, ausgehend von Verbindungen der Formel IV₃ bzw. IV₄, beim Erhitzen mit Kaliumhydrogensulfat die Bildung eines 16-Keto-Derivates zu erwarten⁵⁾, während aus Oestriol bekanntlich unter Abspaltung des Hydroxyls am Kohlenstoffatom 16 Oestron entsteht⁶⁾.

¹⁾ B. Whitman, O. Wintersteiner und E. Schwenk, J. Biol. Chem. **118**, 792 (1937); A. Butenandt und C. Goergens, Z. physiol. Ch. **248**, 129 (1937).

²⁾ Vgl. A. Butenandt und U. Westphal, Z. physiol. Ch. **223**, 164 (1934).

³⁾ V. Prelog, L. Ruzicka und P. Wieland, Helv. **27**, 66 (1944).

⁴⁾ U. Westphal, Y. Wang und H. Hellmann, B. **72**, 1233 (1939).

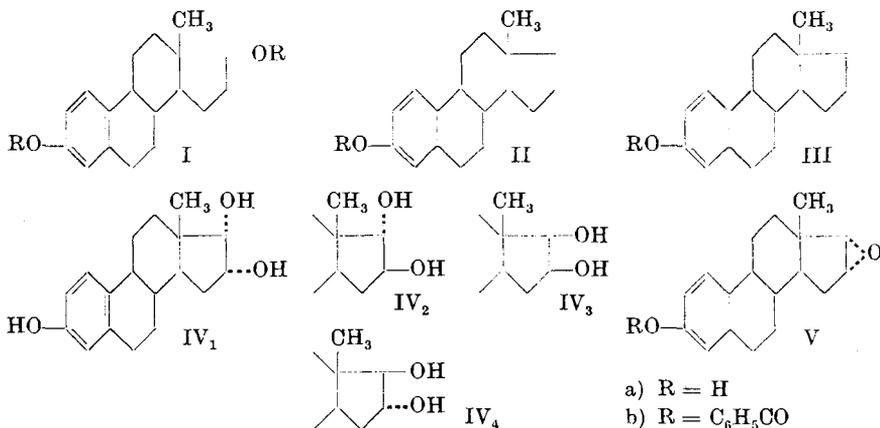
⁵⁾ Selbstverständlich unter Voraussetzung, dass die Hydroxyl-Gruppe am Kohlenstoffatom 16 das Verhalten der Hydroxyl-Gruppe am Kohlenstoffatom 17 nicht entscheidend ändert. ⁶⁾ A. Butenandt und F. Hildebrandt, Z. physiol. Ch. **199**, 252 (1931).

Die Tabelle 1 enthält eine Zusammenstellung der Eigenschaften der jetzt bekannten $\Delta^{1,3,5}$ -Oestratrien-triole-(3,16,17).

Tabelle 1.

	Smp.	$[\alpha]_D$
Oestriol ¹⁾²⁾	278—280,5°	+ 57°—+ 78° (Alk.)
Oestriol-triacetat ¹⁾	127°	- 18° (CHCl ₃)
Iso-oestriol A ³⁾	267—269°	+ 88° (Alk.)
Iso-oestriol A-triacetat ³⁾	152°	
$\Delta^{1,3,5}$ -Oestratrien-triol-(3,16 α ,17 α)	236,5—237°	+ 58° (Alk.)
$\Delta^{1,3,5}$ -Oestratrien-triol-(3,16 α ,17 α)-triacetat	163°	+ 33° (CHCl ₃)

Mit Benzopersäure gibt das $\Delta^{1,3,5,10}$ -Oestratetraen-ol-(3)-benzoat das Benzoat eines 16,17-Oxyds (Vb). Durch alkalische Verseifung liess sich daraus das unveresterte Oxyd (Va) erhalten. Aus den Produkten der hydrolytischen Aufspaltung des Oxyd-Ringes gelang es jedoch bisher nicht, ein $\Delta^{1,3,5}$ -Oestratrien-triol-(3,16,17) zu isolieren. Die undurchsichtig verlaufende Reaktion wird von uns z. Zt. bei leichter zugänglichen 16,17-Oxyden der Androstan-Reihe untersucht.



Der biologischen Abteilung der *Gesellschaft für chemische Industrie* in Basel verdanken wir folgende Angaben über die oestrogene Wirksamkeit der in dieser Abhandlung beschriebenen Verbindungen:

„Die in Sesamöl gelösten Präparate wurden an kastrierten weiblichen Ratten im *Allen-Doisy-Test* geprüft. Die Verabreichung erfolgte subcutan an zwei aufeinanderfolgenden Tagen.

Bei natürlichem Oestriol (IV₂) wurde bei gleicher Applikation der Schwellenwert etwa 10 γ gefunden⁴⁾“.

¹⁾ Z. physiol. Ch. **216**, 49 (1933).

²⁾ Biochem. J. **26**, 25 (1932).

³⁾ Am. Soc. **66**, 150 (1944).

⁴⁾ W. Hohlweg, Klin. Wschr. **18**, 77 (1939) fand für 1 R. E. 20 γ ; Th. Koller und F. Leuthardt, Schweiz. med. Wschr. **71**, 362 (1941) geben für 1 R. E. 3—4 γ an.

Formel	Verbindung	Schwellenwert
IIa	$\Delta^{1,3,5,16}$ -Oestratetraen-ol-(3)	40—50 γ
IIb	$\Delta^{1,3,5,16}$ -Oestratetraen-ol-(3)-benzoat	200—250 γ
IIIa	$\Delta^{1,3,5}$ -Oestratrien-ol-(3)	20—30 γ
IIIb	$\Delta^{1,3,5}$ -Oestratrien-ol-(3)-benzoat	70—100 γ
Vb	$\Delta^{1,3,5}$ -Oestratrien-ol-(3)-oxyd-(16, 17)-benzoat	300—500 γ
IV ₁	$\Delta^{1,3,5}$ -Oestratrien-triol-(3,16 α , 17 α)	5—10 γ

Die annähernd gleiche physiologische Wirkung der beiden Oestriole könnte auf die Übereinstimmung der Konfiguration am Kohlenstoffatom 17 zurückgeführt werden, da sich die in 17 epimeren Oxy-Derivate der Androstan- und Oestran-Reihe in ihrer hormonellen Wirksamkeit ausnahmslos wesentlich unterscheiden. Da jedoch der Einfluss der Konfiguration am Kohlenstoffatom 16 auf die physiologische Wirkung nicht bekannt ist, lässt sich vorläufig aus der physiologischen Wirkung der beiden Oestriole keine Schlussfolgerung auf die Konfiguration der Hydroxy-Gruppe in 17-Stellung ziehen.

Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹⁾.

β -Oestradiol-dibenzoat (Ib).

Das Dibenzoat des β -Oestradiols ist bisher nicht beschrieben worden. 4,42 g β -Oestradiol vom Smp. 222° wurden 8 Stunden mit 50 cm³ Methylendichlorid, 9,5 g trockenem Pyridin und 15 g Benzoylchlorid unter Rückfluss gekocht. Aus dem Reaktionsgemisch destillierte man das Lösungsmittel ab, worauf der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther ausgezogen wurde. Die mit verdünnter Schwefelsäure, Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschenen ätherischen Auszüge wurden zur Trockne verdampft. Der Rückstand, ein gelbes Öl, konnte durch Aufkochen mit Petroläther und rasches Abkühlen zum Erstarren gebracht werden. Das in Petroläther schwer lösliche Produkt wurde aus absolutem Äther umgelöst, wobei 4,31 g farblose Krystalle vom Smp. 140,5—141,5° und 1,25 g eines Produktes vom Smp. 136—139,5° erhalten werden konnten. Zur Analyse kristallisierte man aus Äther um und trocknete 6 Stunden bei 100° im Hochvakuum.

$$[\alpha]_D^{22} = -9,6 \pm 1,5^{\circ} \quad (c = 1,56 \text{ in Chloroform})$$

3,798 mg Subst. gaben 11,115 mg CO₂ und 2,264 mg H₂O

C ₃₂ H ₃₂ O ₄	Ber. C 79,97	H 6,71%
	Gef. „ 79,87	„ 6,67%

$\Delta^{1,3,5,16}$ -Oestratetraen-ol-(3) (II).

Benzoat. 4,0 g β -Oestradiol-dibenzoat destillierte man in Ansätzen von je 1 g im Stickstoffstrom im Wasserstrahlvakuum durch ein 10 cm langes, auf 300—310° erhitztes Glasrohr. Die farblosen Destillate wurden in Benzol aufgenommen und mit Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen. Durch Einengen der mit Natriumsulfat getrockneten Benzollösung erhielt man 1,57 g $\Delta^{1,3,5,16}$ -Oestratetraen-ol-(3)-benzoat vom Smp. 180—182° und 0,30 g vom Smp. 179—181,5°. Der Rest, 1,21 g, wurde in 10 cm³ Benzol gelöst und an 40 g Aluminiumoxyd (Aktivität III—IV) chromatographiert. Aus den ersten Benzol-Eluaten erhielten wir weitere 420 mg $\Delta^{1,3,5,16}$ -Oestratetraen-ol-(3)-benzoat vom Smp. 180°. Zur Analyse wurde zweimal aus Benzol umgelöst und anschliessend bei 160° und 0,01 mm sublimiert, wobei der Schmelzpunkt auf 184,5—185,5° stieg.

$$[\alpha]_D^{22} = +87^{\circ} \pm 3^{\circ} \quad (c = 1,21 \text{ in Chloroform})$$

¹⁾ Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

3,713 mg Subst. gaben 11,383 mg CO₂ und 2,430 mg H₂O

C₂₅H₂₆O₂ Ber. C 83,76 H 7,31%
Gef. „ 83,66 „ 7,32%

Die restlichen aus dem Chromatogramm durch Elution mit Benzol erhaltenen Fraktionen wurden zusammen mit den Mutterlaugen von $\Delta^{1,3,5,16}$ -Oestratetraen-ol-(3)-benzoat mit 30 cm³ 5-proz. methanolischer Kalilauge 2 Stunden im Stickstoffstrom unter Rückfluss gekocht. Man säuerte mit verdünnter Salzsäure an und schüttelte mit Äther aus. Der nach dem Verdampfen der Ätherauszüge zurückgebliebene Rückstand wurde in 40 cm³ Benzol gelöst und an 22 g Aluminiumoxyd (Aktivität III bis IV) chromatographiert, wobei mit Benzol, Äther und Methanol eluiert wurde. Die Benzol-Eluate löste man aus Hexan um, wodurch 105 mg freies $\Delta^{1,3,5,16}$ -Oestratetraen-ol-(3) in Form farbloser, verfilzter Nadeln vom Smp. 127,5—129° erhalten wurden. Durch wiederholte Umkrystallisierung aus Hexan und anschließende Sublimation bei 105° und 0,01 mm stieg der Schmelzpunkt auf 130—131°.

$[\alpha]_D^{22} = +115 \pm 2^\circ$ (c = 1,543 in Chloroform)

3,701 mg Subst. gaben 11,531 mg CO₂ und 2,882 mg H₂O

C₁₈H₂₂O Ber. C 84,99 H 8,72%
Gef. „ 85,03 „ 8,71%

Im U.V. zeigte das $\Delta^{1,3,5,16}$ -Oestratetraen-ol-(3) ein für $\Delta^{1,3,5}$ -Oestratrien-ol-(3)-Derivate¹⁾ charakteristisches Absorptionsspektrum mit einem Absorptionsmaximum bei 280 m μ , log $\epsilon = 3,4$ und einem Absorptionsminimum bei 250 m μ , log $\epsilon = 2,3$. Durch Benzoylierung gab die Verbindung das vorher beschriebene Benzoat vom Smp. 180,5—182°.

Aus den Äther-Eluaten des Chromatogramms konnten durch Umlösen aus Aceton-Hexan 110 mg β -Oestradiol, welches der thermischen Zersetzung entgangen ist, zurück-erhalten werden.

$\Delta^{1,3,5}$ -Oestratrien-ol-(3) (III).

Benzoat. 200 mg $\Delta^{1,3,5,16}$ -Oestratetraen-ol-(3)-benzoat wurden in 80 cm³ Feinsprit suspendiert und mit 20 mg vorreduziertem Platinoxid-Katalysator hydriert. Nach Aufnahme von 1,5 Mol. Wasserstoff wurde die Hydrierung unterbrochen, der Katalysator abfiltriert und das Filtrat eingeeengt. Es krystallisierten 140 mg $\Delta^{1,3,5}$ -Oestratrien-ol-(3)-benzoat in Form feiner Nadeln aus. Zur Analyse löste man mehrmals aus Methylen-dichlorid-Alkohol sowie aus Äther um und sublimierte zuletzt bei 160° und 0,01 mm, wodurch ein Produkt vom Smp. 170—171°²⁾ erhalten wurde.

$[\alpha]_D^{22} = +66 \pm 4^\circ$ (c = 0,622 in Chloroform)

3,794 mg Subst. gaben 11,564 mg CO₂ und 2,656 mg H₂O

C₂₅H₂₈O₂ Ber. C 83,29 H 7,83%
Gef. „ 83,18 „ 7,83%

Zur Herstellung des freien $\Delta^{1,3,5}$ -Oestratrien-ols-(3) verseifte man das rohe Benzoat 1½ Stunden mit 1-n. methanolischer Kalilauge. Das mit Wasser verdünnte Verseifungsgemisch wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschenen ätherischen Auszüge hinterliessen nach Eindampfen einen krystallinen Rückstand, welcher nach Umlösen aus Äther-Hexan in farblosen Blättchen vom Smp. 133,5—135°³⁾ krystallisierte. Zur Analyse wurde aus Hexan umkrystallisiert und bei 120° und 0,01 mm sublimiert.

$[\alpha]_D^{23,5} = +92 \pm 4^\circ$ (c = 0,705 in Alkohol)³⁾

¹⁾ Vgl. z. B. das Absorptionsspektrum des Oestrone, *R. K. Callow, Biochem. J.* **30**, 907 (1936).

²⁾ *W. H. Pearlman und O. Wintersteiner, J. Biol. chem.* **130**, 43 (1939), geben den Smp. 172,5—173,5° an.

³⁾ *A. Butenandt und U. Westphal, Z. physiol. Ch.* **223**, 164 (1934), geben den Smp. 134° und ein $[\alpha]_D = +86^\circ$ bis $+91^\circ$ an.

3,604 mg Subst. gaben 11,133 mg CO₂ und 3,050 mg H₂O

C ₁₈ H ₂₄ O	Ber. C 84,32	H 9,44%
	Gef. „ 84,30	„ 9,47%

Die Verbindung besass dasselbe Absorptionsspektrum im U. V. wie das $\Delta^{1,3,5,16}$ -Oestratetraen-ol-(3) (Absorptionsmaximum bei 280 m μ , log $\epsilon = 3,4$, Absorptionsminimum bei 250 m μ , log $\epsilon = 2,3$).

$\Delta^{1,3,5}$ -Oestratrien-triol-(3,16 α ,17 α) (IV₁).

250 mg $\Delta^{1,3,5,16}$ -Oestratetraen-ol-(3)-benzoat wurden in 40 cm³ absolutem Äther mit 0,25 cm³ trockenem Pyridin und einer Lösung von 300 mg Osmiumtetroxyd in 10 cm³ absolutem Äther versetzt. Die Lösung trübte sich momentan und bei weiterem Stehen schied sich ein hellbrauner krystalliner Niederschlag aus. Nach 24 Stunden goss man die überstehende ätherische Lösung vom Niederschlag ab und spülte mit wenig Äther nach. Der Niederschlag wurde mit 1,3 g Mannit und 2,5 cm³ 1-n. Kalilauge 4 Stunden geschüttelt. Das in weissen Flocken vorliegende Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen, mit wenig Kalilauge ausgeschüttelt und der Ätherauszug zur Trockne verdampft. Den Rückstand verseifte man durch Kochen mit 10 cm³ einer 0,5-n. methanolischen Kalilauge unter Rückfluss. Das Verseifungsgemisch wurde mit Wasser verdünnt, mit einer gesättigten Kaliumhydrogencarbonat-Lösung und verdünnter Schwefelsäure versetzt. Das ausgeschiedene Triol wurde in Äther aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdampfen des Äthers blieben 160 mg eines farblosen krystallinen Rückstandes zurück. Zur Analyse krystallisierte man aus Methylendichlorid-Äther um und sublimierte nachher bei 165° und 0,01 mm. Das $\Delta^{1,3,5}$ -Oestratrien-triol-(3,16 α ,17 α) schmolz dann konstant bei 236,5–237°.

$[\alpha]_D^{22} = +58^\circ \pm 5,5^\circ$ (c = 0,466 in Alkohol)

3,788 mg Subst. gaben 10,402 mg CO₂ und 2,840 mg H₂O

C ₁₈ H ₂₄ O ₃	Ber. C 74,97	H 8,39%
	Gef. „ 74,94	„ 8,39%

Das Triacetat wurde durch Stehenlassen von 100 mg $\Delta^{1,3,5}$ -Oestratrien-triol-(3,16 α ,17 α) mit 2 cm³ trockenem Pyridin und 1,5 cm³ Acetanhydrid über Nacht bei Zimmertemperatur hergestellt. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man 145 mg eines gelblichen Öles, welches nach Befeuchten mit Essigester krystallisierte. Zur Analyse löste man aus Essigester bzw. aus Essigester-Hexan um und trocknete 16 Stunden bei 80° im Hochvakuum. Die in farblosen, verfilzten Nadeln krystallisierende Verbindung schmolz bei 165°.

$[\alpha]_D^{21} = +33^\circ \pm 4^\circ$ (c = 0,605 in Chloroform)

3,730 mg Subst. gaben 9,517 mg CO₂ und 2,475 mg H₂O

C ₂₄ H ₃₀ O ₆	Ber. C 69,54	H 7,30%
	Gef. „ 69,63	„ 7,43%

$\Delta^{1,3,5}$ -Oestratrien-ol-(3)-oxyd-(16,17) (V).

Benzoat. 108 mg $\Delta^{1,3,5,16}$ -Oestratetraen-ol-(3)-benzoat wurden in 2 cm³ Methylendichlorid gelöst und mit 77 mg Benzopersäure in 1,2 cm³ Chloroform 15 Stunden bei –10° stehen gelassen. Die Lösung wurde darauf mit Benzol verdünnt und mit Natriumcarbonat-Lösung und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Benzols blieb ein krystalliner, farbloser Rückstand zurück, welcher aus Benzol-Ligroin bis zum konstanten Smp. 189–189,5° umkrystallisiert wurde. Zur Analyse wurde 20 Stunden bei 60° im Hochvakuum getrocknet.

$[\alpha]_D^{25} = +73^\circ \pm 3,5^\circ$ (c = 0,822 in Chloroform)

3,765 mg Subst. gaben 11,041 mg CO₂ und 2,381 mg H₂O

C ₂₅ H ₂₆ O ₃	Ber. C 80,18	H 7,00%
	Gef. „ 80,03	„ 7,08%

50 mg des Benzoats wurden mit 2 cm³ 1-n. methanolischer Kalilauge 1½ Stunden unter Rückfluss verseift. Das auf übliche Weise aus dem Verseifungsgemisch isolierte freie Δ^{1,3,5}-Oestratrien-ol-(3)-oxyd-(16,17) wurde zur Analyse dreimal aus Essigester umgelöst und dann 16 Stunden bei 80° im Hochvakuum getrocknet. Die farblosen Blättchen schmolzen bei 215°.

$[\alpha]_D^{17} = +102^{\circ} \pm 2^{\circ}$ (c = 0,879 in Chloroform)
 3,726 mg Subst. gaben 10,927 mg CO₂ und 2,766 mg H₂O
 C₁₈H₂₂O₂ Ber. C 79,96 H 8,20%
 Gef. „ 80,03 „ 8,31%

Das Acetat wurde aus 25 mg des Oxyds durch Stehen mit 0,5 cm³ Pyridin und 0,37 cm³ Acetanhydrid über Nacht erhalten. Es krystallisierte aus Hexan in derben Nadeln vom Smp. 109,5—111°, welche zur Analyse bei 104° und 0,005 mm destilliert wurden. Das Destillat erstarrte nach dem Abkühlen zu farblosen Krystallen vom Smp. 113,5°.

$[\alpha]_D^{17} = +82,5^{\circ} \pm 2^{\circ}$ (c = 1,05 in Chloroform)
 1,965 mg Subst. gaben 5,529 mg CO₂ und 1,378 mg H₂O
 C₂₀H₂₄O₃ Ber. C 76,89 H 7,74%
 Gef. „ 76,79 „ 7,85%

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von Hrn. W. Manser ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium
 der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

Bei der Redaktion eingelaufene Bücher:

(Die Redaktion verpflichtet sich nicht zur Besprechung der eingesandten Werke.)

Livres reçus par la Rédaction:

(La rédaction ne s'engage pas à publier des analyses des ouvrages qui lui sont soumis.)

Die Chemie und ihre Nebengebiete in der Schweiz. — La chimie suisse et ses industries auxiliaires. 228 Seiten. Ceres-Verlag, Zürich, 1944. Ganzleinen Fr. 15.—.

Norges Tekniske Høgskole Trondheim, Årsberetning for 1942—43.

Norges Tekniske Høgskole Trondheim, Program 1944—45.

Berichte der Schweizerischen Gesellschaft für das Studium der Motorbrennstoffe. Bericht Nr. 7, Holz und Holzkohle als Treibstoffe für Motorfahrzeuge, bearbeitet von Dr. J. Tobler, Abteilungsvorsteher der Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt Zürich, unter Mitwirkung von F. Bondiotti, A. Bürgi, E. Huber, O. Kuser und R. Weber. Mitteilung aus der Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe, Zürich. Selbstverlag der Schweiz. Gesellschaft, Bern, Bahnhofplatz 5, 1944, 519 SS., Fr. 12.—.

Eidg. Materialprüfungs- und Versuchsanstalt für Industrie, Bauwesen und Gewerbe, Zürich, und Schweizerische Gesellschaft für das Studium der Motorbrennstoffe. Erläuterungen wichtiger Begriffe. Unter spezieller Berücksichtigung der auf dem Gebiete der Motortreibstoffe häufig angewandten Ausdrücke, bearbeitet von Dr. M. Brunner, Eidg. Materialprüfungsanstalt Zürich, A. G. Fachschriften-Verlag und Buchdruckerei Zürich, 1944, 16 SS., Beigabe zu obigem Bericht Nr. 7.

Revista Comercial America Latina/ Suiza, Año I, Número 1, Noviembre 1944, 56 SS. Redacción y Administración: Consulado de Bolivia en Suiza, Dufourstrasse 25, Basilea. Suscripción anual en Suiza 25 francos (Fr. 2.50 el ejemplar suelto).

Die Vitamine — Was sie sind — Was sie leisten, von Dr. W. Winkelmann, Apollonia-Verlag Basel 1944, 68 SS., Fr. 4.—.