

79. Polyterpene und Polyterpenoide XCVII¹⁾.

Übereinstimmung der sterischen Konfiguration des 3-ständigen Hydroxyls bei Lithocholsäure und epi-Koprosterin

von L. Ruzicka und M. W. Goldberg.

(3. VI. 35.)

Wir haben vor kurzem einen Weg angegeben, der zum exakten Vergleich der sterischen Konfiguration des 3-ständigen Hydroxyls bei den verschiedenen Sterinen geeignet ist²⁾. Dieser Weg besteht in der Oxydation der hydrierten Sterin-acetate mit Chromsäure. Es konnte so gezeigt werden, dass die wichtigsten ungesättigten Sterine, die alle bei der katalytischen Hydrierung Abkömmlinge des Cholestanringes geben, bezüglich der sterischen Konfiguration des 3-ständigen Hydroxyls mit dem Cholesterin übereinstimmen; es sind dies das Sitosterin³⁾, das verbreitetste der Phytosterine, und ferner Ergosterin und Stigmasterin⁴⁾. Auch das zum Cholan-typus gehörende Koprosterin stimmt in der Konfiguration des Hydroxyls, wenn man dasselbe zum ganzen Skelett in Beziehung setzt, mit den in der Natur vorkommenden Sterinen des Cholestan-typus überein⁵⁾.

Wir hatten vor kurzem zeigen können, dass im Androsteron nach unseren bisherigen Kenntnissen die einzige Naturverbindung der Sterin- und Gallensäurereihe vorliegt, die ein epi-ständiges Hydroxyl in der Stellung 3 aufweist. Es war daher von besonderem Interesse, die relative Konfiguration des 3-ständigen Hydroxyls der Gallensäuren festzustellen, die bisher noch unbekannt war.

Zunächst seien die Verhältnisse bei der Lithocholsäure untersucht, die nur eine Hydroxylgruppe, und zwar in 3-Stellung, aufweist und daher am einfachsten mit den Sterinen in Beziehung zu bringen ist. *H. Fischer*⁶⁾ gibt für die Lithocholsäure aus Rindergallensteinen den Smp. 184—186⁰ (korr.) an sowie $[\alpha]_D = +32,1^0$. Man hat nun sowohl Desoxycholsäure wie auch Cholsäure in Lithocholsäure umgewandelt und ist dabei zu Präparaten mit ziemlich gut übereinstimmenden Daten gekommen. *Wieland, Dane* und *Scholz*⁷⁾ haben aus Desoxycholsäure durch Erhitzen des daraus bereiteten Semicarbazons der 3-Acetoxy-12-keto-cholansäure mit

¹⁾ XCVI. Mitt. Helv. **18**, 611 (1935).

²⁾ Helv. **17**, 1389 (1934).

³⁾ *Ruzicka* und *Eichenberger*, Helv. **18**, 430 (1935).

⁴⁾ *Fernholz* und *Chakravorty*, B. **67**, 2021 (1934), vgl. dazu unsere Bemerkungen in Helv. **18**, 430 (1935).

⁶⁾ Z. physiol. Ch. **73**, 234 (1911).

⁵⁾ Vgl. dazu Helv. **18**, 62 (1935).

⁷⁾ Z. physiol. Ch. **211**, 266 (1932).

Natriumalkoholat auf 180° eine Lithocholsäure vom Smp. 186° gewinnen können. Die von uns nach einer etwas modifizierten Vorschrift auf diesem Wege bereitete Lithocholsäure schmolz bei 184—185° (korr.) und zeigte $[\alpha]_D = + 35,5^\circ$. Ferner haben *Borsche* und *Hallwass*¹⁾ aus Cholsäure über das Disemicarbazon der Redukto-dehydro-cholsäure, gleichfalls durch Erhitzen mit Natriumalkoholat auf 180°, eine Lithocholsäure vom Smp. 185—186° und $[\alpha]_D = + 32,7^\circ$ erhalten. Ein von uns hergestelltes Präparat nach den gleichfalls etwas modifizierten Angaben dieser Autoren schmolz bei 184—185° und zeigte $[\alpha]_D = + 33,8^\circ$. Alle angegebenen Drehungen sind unter vergleichbaren Bedingungen in absolut alkoholischer Lösung bestimmt worden.

Da also die Angaben für Schmelzpunkt und spezifische Drehung ziemlich gut übereinstimmen, kann man wohl annehmen, dass die natürliche²⁾ Lithocholsäure aus Rindergallensteinen und die beiden synthetischen Präparate sterisch identisch sind. Da die synthetischen Präparate der Lithocholsäure unter Anwendung von alkoholischer Lauge bei 180° gebildet werden, also unter Bedingungen, wo Koprosterin zu etwa 80% in epi-Koprosterin übergeht³⁾, so könnte man danach aus Wahrscheinlichkeitsgründen für das 3-ständige Hydroxyl der Lithocholsäure epi-Stellung folgern. Dadurch ist noch kein Beweis dafür geliefert, dass auch die 3-ständige Hydroxylgruppe bei Desoxycholsäure und Cholsäure mit der Lithocholsäure übereinstimmt. Es ist weiter zu bedenken, dass bei der Gewinnung von Lithocholsäure aus Cholsäure alle drei sekundären Hydroxyle zuerst zu Ketogruppen oxydiert werden, wonach das 3-ständige Carbonyl unter Bildung der Redukto-dehydro-cholsäure wieder hydriert wird. Die Bedingungen der letzteren Hydrierung⁴⁾ sind wieder derartig (Palladiumschwarz in Eisessig oder Aluminiumamalgam und Wasser), dass dabei aus Koprostanon epi-Koprosterin entstehen würde. Es wäre somit also denkbar, dass Desoxycholsäure und Cholsäure ursprünglich ein normal, d. h. dem Koprosterin entsprechend, gebundenes 3-ständiges Hydroxyl aufweisen könnten, das beim Übergang in die Lithocholsäure erst nachträglich durch die energische Einwirkung von Alkali epimerisiert worden wäre.

Die so aus Analogiegründen abgeleitete epi-Stellung des Hydroxyls der Lithocholsäure konnten wir einwandfrei beweisen. Es wurde zu diesem Zwecke die Acetyl-lithocholsäure

¹⁾ B. 55, 3326 (1922).

²⁾ Es ist allerdings hervorzuheben, dass *Wieland* und *Weyland*, Z. physiol. Ch. 110, 123 (1920), aus Rindergalle eine Lithocholsäure vom Smp. 185—186° isolierten, die ein $[\alpha]_D = + 23,3^\circ$ (in 1,5-proz. alkohol. Lösung) zeigte. Es wäre ein nochmaliger Vergleich dieser Säure mit den oben beschriebenen Präparaten wünschenswert.

³⁾ *Windaus* und *Uibrich*, B. 48, 857 (1915); *Windaus*, B. 49, 1724 (1916).

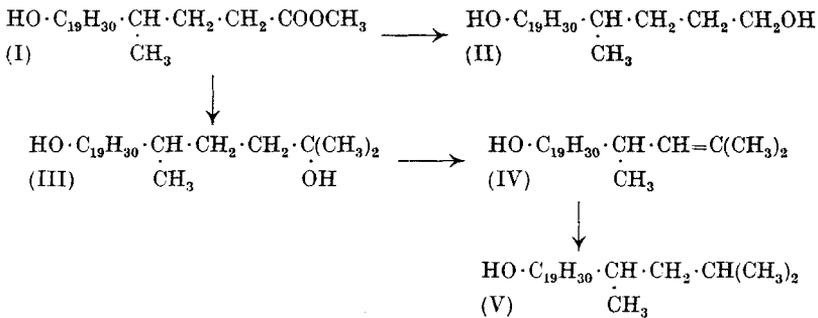
⁴⁾ *Borsche* und *Hallwass*, B. 55, 3320 (1935).

mit Chromsäure oxydiert. Man konnte aus dem neutralen Oxydationsprodukt mühelos das Semicarbazon vom Acetat des gleichen Oxyketons $C_{19}H_{30}O_2$ isolieren, das wir früher¹⁾ bei der analogen Oxydation von epi-Koprosterin-acetat erhielten. Zum exakten Vergleich wurde aus dem Semicarbazon das Oxyketon selbst hergestellt. Wir stellen hier vergleichsweise Schmelzpunkt und spezifische Drehung (in 1,5-proz. alkoholischer Lösung) der beiden Oxyketone zusammen:

Oxyketon aus Lithocholsäure	Smp. 151°	$[\alpha]_D = +104,7^\circ$
Oxyketon aus epi-Koprosterin	„ 151°	„ = +103,0°

Auch die Mischproben der beiden Semicarbazone und der Oxyketone zeigten keine Depression²⁾.

Es wurde ferner Lithocholsäure-methylester (I) nach *Bouveault* reduziert und das Diacetat des entstehenden Diols (II) mit Chromsäure oxydiert. Auch dabei konnte das eben erwähnte Oxyketon erhalten werden.



Schliesslich sei hier noch die Umwandlung von Lithocholsäure in Nor-epi-koprosterin beschrieben. Wir haben Lithocholsäure-methylester mit Methyl-magnesium-jodid ins sek. tert. Diol (III) umgewandelt, das mit Essigsäure-anhydrid das Acetat des Dehydronor-epi-koprosterins (IV) lieferte. Letzteres wurde katalytisch hydriert und verseift, wonach man das Nor-epi-koprosterin (V) vor sich hatte. Die Daten des letzteren seien hier mit denen des epi-Koprosterins³⁾ verglichen:

epi-Koprosterin	Smp. 117—118°	$[\alpha]_D = +31^\circ$
Nor-epi-koprosterin	„ 153—154°	„ = +29°
epi-Koprosterin-acetat	„ 87— 88°	„ = +44°
Nor-epi-koprosterin-acetat	„ 93— 94°	„ = +48°

¹⁾ Helv. 17, 1395 (1934).

²⁾ Das Oxyketon aus Koprosterin gibt dagegen mit dem aus epi-Koprosterin hergestellten eine etwa 20° betragende Schmelzpunktsdepression.

³⁾ Diese Daten sind bei dem von uns, Helv. 17, 1415 (1934), beschriebenen Präparat bestimmt worden.

Man sieht daraus, dass die spezifischen Drehungen der beiden Homologen besser übereinstimmen als die Schmelzpunkte.

Wir lassen hier noch Angaben folgen über das Verhalten der 4 von uns beschriebenen stereoisomeren Oxyketone $C_{19}H_{30}O_2$ gegen Digitonin, als Beitrag zur Frage, inwieweit die Bildung schwerlöslicher Additionsprodukte durch Änderungen an der Molekel der ursprünglichen Sterine beeinflusst wird. Die 4 Oxyketone zeigten nun das gleiche Verhalten wie die Sterine, durch deren Abbau sie bereitet waren. Das 3-Oxy-allocholanon-(17)¹⁾ und das 3-Oxy-cholanon-(17) werden mit Digitonin in schwach wasserhaltiger alkoholischer Lösung nach der bekannten Vorschrift von *Windaus* gefällt, während die beiden epi-Derivate keine Fällung geben. Hervorzuheben ist, dass der Niederschlag aus Oxy-allocholanon deutlich schwerer löslich ist als der aus Oxycholanon.

Das Nor-epi-koprosterin wird, gleich dem epi-Koprosterin, von Digitonin nicht gefällt.

Man kann aber die Fällbarkeit eines Sterin- oder Gallensäurederivats nicht als einwandfreien Beweis für die sterische Zuordnung der 3-ständigen Hydroxylgruppe betrachten, was deutlich aus einem kürzlich von *Fernholz*¹⁾ mitgeteilten Fall folgt²⁾.

Das Androsteron und die Lithocholsäure sind bisher die einzigen Verbindungen der Sterin- und Gallensäurereihe, bei denen einwandfrei epi-Stellung des Hydroxyls nachgewiesen ist. Mit der weiteren genauen Prüfung der anderen beiden wichtigen Gallensäuren nach unserer Methodik sind wir beschäftigt³⁾. Man wird unterdessen gewisse Wahrscheinlichkeitsgründe dafür gelten lassen, dass wohl alle drei Gallensäuren eine gleichartige räumliche Bindung der gemeinsamen Hydroxylgruppe aufweisen dürften.

Der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil⁴⁾.

Lithocholsäure aus Desoxy-cholsäure.

Aus Desoxy-cholsäure wurde nach den Angaben von *Wieland, Dane* und *Scholz*⁵⁾ das Semicarbazon der 3-Acetoxy-12-keto-cholan-

¹⁾ Die Fällbarkeit dieses Oxyketons wurde kürzlich auch von *Fernholz*, Z. physiol. Ch. **232**, 97 (1935) erwähnt.

²⁾ Es betrifft dies das aus der 3-Oxy-bisnor-allocholsäure gewonnene Diphenyläthylen. Die Nichtfällbarkeit des Pregnan-diols, die *Fernholz* hervorhebt, kann daher nicht als einwandfreier Beweis für die epi-Stellung des Hydroxyls anerkannt werden. Ebenso wenig kann auf Grund der Nichtfällbarkeit der Lithocholsäure durch Digitonin etwas Sicheres über die Stereochemie der Hydroxylgruppe ausgesagt werden.

³⁾ Wir erwähnen dies noch deshalb ausdrücklich, da diese Methodik sofort von ungerufener Seite mitbenutzt wurde, vgl. Anm. 4 auf S. 668.

⁴⁾ Alle Schmelzpunkte in dieser Abhandlung sind korrigiert.

⁵⁾ Z. physiol. Ch. **211**, 261 (1932).

säure hergestellt. Für die Reduktion grösserer Mengen des Semicarbazons erwies es sich als zweckmässig, statt des in der Originalvorschrift angewandten Äthylalkohols Benzylalkohol zu benützen, wodurch das Arbeiten bei Atmosphärendruck ermöglicht wurde. 23,4 g Natrium wurden in 260 cm³ Benzylalkohol gelöst und dann destillierte man die geringen Mengen des durch Reduktion entstandenen Toluols ab. Darauf werden 23,4 g Semicarbazon der 3-Acetoxy-12-keto-cholansäure zugefügt und das Gemisch 24 Stunden in einem Bade von 180—190° erhitzt. Nach dem Verdünnen mit Äther schüttelte man mit Natronlauge aus. Durch Ansäuern der alkalischen Lösung wird die rohe Lithocholsäure ausgefällt und kann durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig in völlig reinem Zustande erhalten werden. Der Schmelzpunkt lag bei 184-185°.

$C_{24}H_{40}O_3$	Ber. C	76,53	H	10,71%
	Gef. „	76,20	„	10,93%

0,0776 g Subst. gelöst in absolutem Alkohol zu 5 cm³ zeigten im 20 cm-Rohr eine Drehung von + 1,11° (bei 12°). Danach ist $[\alpha]_D = + 35,7^\circ$. Das gleiche Präparat wurde nochmals aus Eisessig umkrystallisiert; von der den unveränderten Schmelzpunkt zeigenden Substanz wurde nochmals die Drehung bestimmt, die in einer Lösung vom gleichen (d. h. 1,5-proz.) Prozentgehalt $[\alpha]_D = + 35,2^\circ$ zeigte.

Lithocholsäure aus Cholsäure.

Es wurde ferner im Laboratorium der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel für uns eine grössere Menge Lithocholsäure hergestellt nach der Methode von *Borsche* und *Hallwass*¹⁾, die zu diesem Zwecke etwas modifiziert wurde. 225 g Natrium löste man in 2,5 Liter absolutem Alkohol, fügte 225 g Redukto-dehydro-cholsäure-disemicarbazon zu und erhitzte während 6 Stunden im Drehautoklaven auf 170—180°. Der Druck stieg auf etwa 50 Atm. und blieb nach dem Erkalten bei 10—15 Atm. stehen. Das mit Wasser herausgespülte Gemisch wurde im Vakuum eingeengt, wobei sich die Natriumsalze zuerst ölig abscheiden, um bald zu erstarren. Auflösen des filtrierte Salzes in Wasser und Fällen mit Salzsäure lieferte 185 g roher Säure vom Smp. 100—110°.

1,1 kg dieses Produkts wurden in 4,4 Liter absolutem Alkohol gelöst und in der Siedehitze allmählich mit 73 g Natrium versetzt. Nach 3-stündigem Kochen filtrierte man das abgeschiedene Salz ab. Die so erhaltenen 400 g Salz suspendierte man in 4 Liter Äther und setzte durch Zusatz von Salzsäure die rohe Lithocholsäure in Freiheit. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde die Reinigung übers Natriumsalz noch 2mal wiederholt. Durch Umkrystallisieren aus Essigester erhielt man 280 g noch nicht ganz reiner Lithocholsäure vom Smp. 182—183°, die in 1,5-proz. absoluter alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = + 28,9^\circ$ zeigte. Das nochmals aus Eisessig umkrystalli-

¹⁾ B. 55, 3324 (1922).

sierte Präparat vom Smp. 184—185° zeigte in 1,5-proz. absoluter alkoholischer Lösung $[\alpha]_D = + 33,8^\circ$. Die Ablesungen wurden wie oben im 20 cm-Rohr ausgeführt.

Oxydation der Acetyl-lithocholsäure mit Chromsäure.

41 g reine Lithocholsäure (gewonnen aus Cholsäure) wurden durch 1-stündiges Erwärmen mit Acetanhydrid acetyliert. Das überschüssige Anhydrid wurde durch Erwärmen im Vakuum abdestilliert. Den Rückstand löste man in 1,6 Liter Eisessig und fügte unter Rühren bei 85—90° tropfenweise eine Lösung von 65 g Chromtrioxyd in 65 g Wasser und 210 cm³ Eisessig zu. Die Dauer des Zutropfens betrug 4 Stunden, wonach noch 4 Stunden bei der gleichen Temperatur weiter gerührt wurde. Nach der üblichen Aufarbeitung¹⁾ betrug der neutrale Teil 2 g und war ölig. Nach 1-tägigem Stehen mit einer methylalkoholischen Lösung von Semicarbazid-acetat wurde im Vakuum bei Zimmertemperatur eingedunstet und durch Zusatz von Wasser und Äther aufgearbeitet. Ein Teil des entstandenen Semicarbazons blieb dabei ungelöst und kann durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt werden. Leichter ist die Reinigung des in Äther gelöst gebliebenen Anteils. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung wurde der Rückstand mit Essigester versetzt und die abgeschiedenen Krystalle nach einigem Stehen bei -10° filtriert. Der Schmelzpunkt dieses Produkts lag schon bei 248—250° und nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 252—253°. Dieses Semicarbazon wurde durch Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure gespalten. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde in Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung schmolz der völlig krystallisierende Rückstand bei 144°. Sublimieren desselben bei 125° und 0,01 mm Druck führte zu einem Schmelzpunkt von 150—151° und Umkrystallisieren aus Benzin (Sdp. 70—80°) änderte den Schmelzpunkt des vorliegenden reinen 3-epi-Oxy-ätiocholanon-(17) nicht mehr.

3,846 mg Subst. gaben 11,10 mg CO₂ und 3,60 mg H₂O

C₁₉H₃₀O Ber. C 78,56 H 10,40%

Gef. „ 78,71 „ 10,48%

25,8 mg Subst. in absolutem Alkohol zu 1,055 cm³ gelöst drehten bei 20° im 5 cm-Rohr + 1,28°. Danach ist $[\alpha]_D = + 104,7^\circ$.

Spezifische Drehung des 3-epi-Oxy-ätiocholanon-(17) aus epi-Koprosterin.

24,4 mg des reinen Oxyketons in absolutem Alkohol zu 1,055 cm³ gelöst drehten bei 20° im 5 cm-Rohr + 1,19°. Danach ist $[\alpha]_D = + 103^\circ$.

Herstellung eines Diols (II) aus Lithocholsäure.

46 g reine Lithocholsäure (hergestellt aus Cholsäure) wurden in ätherischer Lösung mit Diazomethan verestert. Der quantitativ

¹⁾ Helv. 17, 1393, 1402 (1934).

entstandene Methylester schmolz in rohem Zustande gegen 118° und nach dem Umkrystallisieren aus Benzin bei 125—126°. Das ganze Produkt wurde mit 94 g Natrium und 1100 cm³ absolutem Alkohol nach *Bouveault* reduziert, wobei man das Natrium und den Alkohol in Portionen zusetzte und im Ölbade am Rückfluss kochte. Man fügte etwa 100 cm³ Wasser zu, kochte einige Zeit und destillierte dann den Alkohol mit Wasserdampf ab. Das mit Äther ausgezogene neutrale Produkt (9 g) schmolz schon roh bei 177—178° und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Essigester konstant bei 179—180°.

4,146 mg Subst. gaben 12,02 mg CO₂ und 4,41 mg H₂O

C₂₄H₄₂O₂ Ber. C 79,49 H 11,68%

Gef. „ 79,07 „ 11,90%

[α]_D = + 35,2° (in 1-proz. methylalkohol. Lösung)

Diacetat. 3 g Diol wurden mit 10 g trockenem Pyridin und 10 g Essigsäure-anhydrid kurze Zeit bis zur Auflösung erwärmt und dann 2 Tage stehen gelassen. Aufgearbeitet wurde durch Aufnehmen in Äther und Schütteln mit Salzsäure und Sodaaufnahme. Das erhaltene Diacetat ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und liess sich nicht gut umkrystallisieren. Die gleichen Eigenschaften zeigte auch ein Produkt, das durch 2-stündiges Erwärmen des Diols mit Essigsäure-anhydrid bereitet war. Das bei 110° im Hochvakuum getrocknete Diacetat zeigte bei 5-stündigem Kochen mit 0,3-n. alkoholischer Kalilauge das richtige Äquivalentgewicht (Ber. für C₂₈H₄₆O₄ = 212, Gef. = 223).

Oxydation des Dioldiacetats aus Lithocholsäure mit Chromsäure.

14,6 g des Dioldiacetats wurden in 730 cm³ Eisessig gelöst und mit einer Lösung von 21,6 g Chromtrioxyd in 270 cm³ 90-proz. Essigsäure bei einer Temperatur von 85—90° im Laufe von 20 Stunden allmählich versetzt. Beim Aufarbeiten nach der früher beschriebenen Arbeitsweise erhielt man 6,7 g eines neutralen Anteils. Da das Umsetzungsprodukt des letzteren mit Semicarbazid nicht krystallisierte, wurde es durch Aufnehmen in Benzol und Fällen mit Petroläther zweimal umgefällt, wonach man geringe Mengen eines in Benzol schwerlöslichen Anteils erhielt. Umkrystallisieren aus Alkohol lieferte ein bei 252—253° schmelzendes Semicarbazon.

2,407 mg Subst. gaben 6,00 mg CO₂ und 1,96 mg H₂O

C₂₂H₃₅O₃N₃ Ber. C 67,82 H 9,07%

Gef. „ 67,98 „ 9,11%

Herstellung von Nor-epi-koprosterin (V) aus Lithocholsäure.

68,5 g aus reinster Lithocholsäure (aus Cholsäure bereitet) hergestellter Methylester wurde mit 300 cm³ Äther gemischt und mit einer *Grignard*'schen Lösung aus 150 g Methyljodid, 26 g Magnesium und 450 cm³ Äther allmählich versetzt. Nach 2-stündigem Kochen liess man 2 Tage stehen. Das Reaktionsprodukt wurde zur Verseifung von etwa nicht umgesetztem Ester mit alkoholischer Lauge gekocht. Es konnte danach aber keine Lithocholsäure regene-

riert werden. Das getrocknete neutrale Produkt wurde 6 Stunden mit Essigsäure-anhydrid gekocht, dann im Vakuum eingedampft und mit Wasser digeriert. Das abfiltrierte Produkt schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol konstant bei 111,5—112,5°.

3,508 mg Subst. gaben 10,42 mg CO₂ und 3,55 mg H₂O

C ₂₈ H ₄₆ O ₂	Ber. C	81,08	H	11,20%
	Gef. „	81,01	„	11,32%

Das so gewonnene Acetat des Dehydro-nor-epi-koprosterins wurde in ätherischer Lösung in Gegenwart von Platinoxyd-Katalysator hydriert. Das erhaltene Produkt war gegen Tetranitromethan gesättigt. Durch Umkrystallisieren aus wässrigem Alkohol erhielt man das konstant bei 93° schmelzende Acetat des Nor-epi-koprosterins.

3,809 mg Subst. gaben 11,275 mg CO₂ und 4,05 mg H₂O

C ₂₈ H ₄₈ O ₂	Ber. C	80,69	H	11,65%
	Gef. „	80,73	„	11,90%

100 mg Subst. gelöst in Benzol zu 5 cm³ zeigten im 20 cm-Rohr bei 22° eine Drehung von +1,93°, woraus sich $[\alpha]_D = +48,2^\circ$ ergibt.

Durch Kochen mit alkoholischer Natronlauge wurde das Acetat verseift und das gewonnene Produkt mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, wobei man das konstant bei 153—154° schmelzende Nor-epi-koprosterin erhielt.

3,069 mg Subst. gaben 9,355 mg CO₂ und 3,40 mg H₂O

C ₂₆ H ₄₆ O	Ber. C	83,33	H	12,39%
	Gef. „	83,13	„	12,39%

100 mg Subst. zu 5 cm³ in Benzol gelöst drehten im 20 cm-Rohr bei 20° +1,17°. Danach ergibt sich $[\alpha]_D = +29,2^\circ$.

Spezifische Drehungen von epi-Koprosterin und seinem Acetat.

a) 100 mg reines epi-Koprosterin wurden in Benzol zu 5 cm³ gelöst und drehten dann im 20 cm-Rohr +1,24°. Danach ergibt sich $[\alpha]_D = +31^\circ$.

b) 100 mg Subst. reines epi-Koprosterin-acetat in Benzol zu 5 cm³ gelöst drehten im 20 cm-Rohr +1,75°. Danach ergibt sich $[\alpha]_D = +43,8^\circ$.

Die Analysen sind in unserer Mikrochemischen Abteilung (Leitung Dr. M. Furter) ausgeführt worden.

Organisch-chemisches Laboratorium der
Eidg. Techn. Hochschule Zürich.