

### Zusammenfassung

3 $\alpha$ -Alkoxy-3 $\beta$ -amino-5 $\beta$ -cholestan-5-carbonsäure- $\gamma$ -laktam, (IV oder VI), wurde einer alkalischen Degradation in Äthylenglykol unterworfen und durch die nachfolgenden Umsetzungen des rohen Produktes wurde gezeigt, daß dabei je nach der Konzentration von Alkali, 3 $\alpha$ -Hydroxy-carbonsäure (XIV) oder 3-Oxo-carbonsäure (XII) zum größten Teil entstanden ist, wenn auch in nicht genügender Ausbeute. Es wurde ferner gezeigt, daß diese Degradation nach der Art der sogenannten "1,4-Eliminierung unter Fragmentierung" verlief.

(Eingegangen am 9. Oktober, 1960)

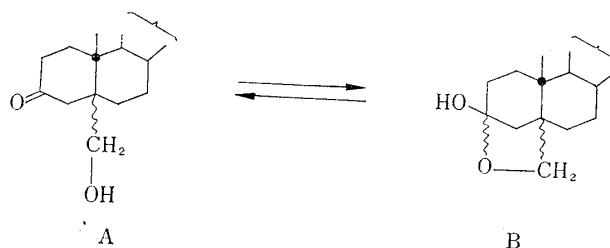
UDC 547.92.07

**133. Shoichi Hirai:** Über angular substituierte polycyclische Verbindungen. V.\*<sup>1</sup>  
Umsetzungen von 3-Oxo-5 $\alpha$ - und -5 $\beta$ -cholestan-5-carbonsäureester.  
(Darstellung von 5-Methyl-5 $\alpha$ - und -5 $\beta$ -cholestan-3-on).

(Forschungslaboratorium, Shionogi & Co., AG.\*<sup>2</sup>)

Die vorliegende Mitteilung handelt über die Versuche, 5 $\alpha$ - und 5 $\beta$ -Carboxyderivate des Cholestan-3-ons sowie ihre Methylester, (I), (II), (XX) und (XXI), deren Herstellung in der vorigen Mitteilung dieser Reihe\*<sup>1</sup> neu entwickelt wurde, in die entsprechenden 5 $\alpha$ - bzw. 5 $\beta$ -Methylderivate überzuführen.

Das Äthylenketal (III) des 3-Oxo-5 $\alpha$ -cholestan-5-carbonsäuremethylesters (II), das üblicherweise aus (II) in guter Ausbeute hergestellt wurde, wurde zuerst mittels Lithiumaluminiumhydrids in dehyd. Äther reduziert. Die Reduktion verlief glatt und das entstandene Ketal-5 $\alpha$ -methanol (IV) wurde durch Verseifen mit verd. Salzsäure in acetonischer Lösung in das entsprechende Ketol (V) übergeführt. Im Infrarot-Spektrum des letzteren (in Chloroform) ist keine Carbonyl-Bande bemerkbar, was darauf hindeutet, daß in der Gleichgewichtslage der Chloroform-Lösung als gebrückte Form B vorliegt.



Schema 1.

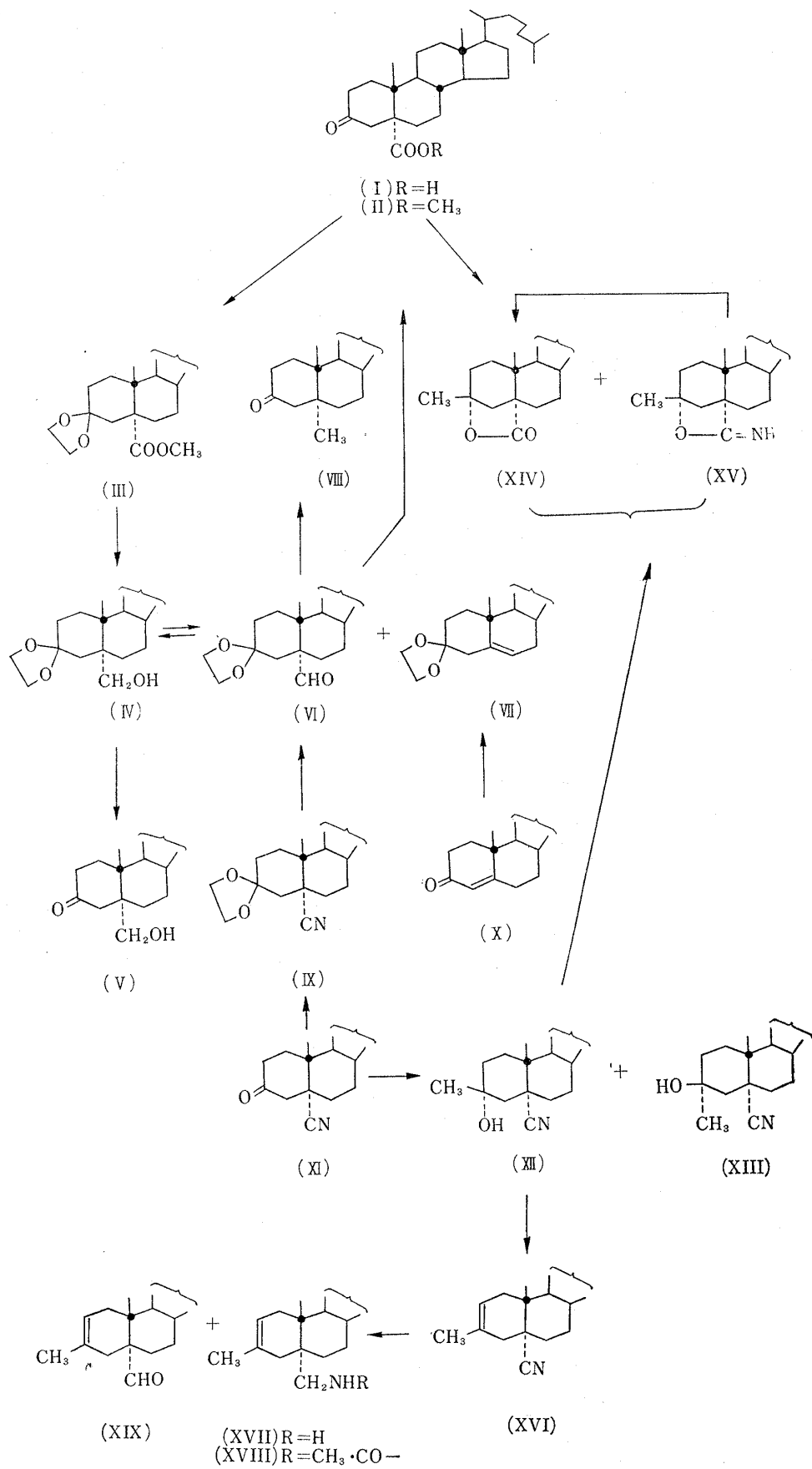
Diese Folgerung wurde noch durch seine Rotationsdispersionskurve\*<sup>3</sup> (Abb. 1) bestätigt, die in einer Methanol-Lösung keinen beträchtlichen Cotton-Effekt zeigte.

Ketal-5 $\alpha$ -methanol (IV) wurde nun mit Chromsäure-Pyridin-Komplex bei Raumtemperatur oxydiert. Obwohl die Reaktion im Vergleich zu derjenigen des 5 $\beta$ -Epimeres nicht

\*<sup>1</sup> IV. Mitt. W. Nagata, S. Hirai, H. Itazaki, K. Takeda : Ann., 641, 184 (1961).

\*<sup>2</sup> Fukushima-ku, Osaka (平井章一).

\*<sup>3</sup> Für die Messungen verdanke ich Herrn Prof. C. Djerassi an dieser Stelle herzlichst.



Scheme 2.

befriedigend verlief (s. unten), konnte man bei chromatographischer Trennung zwei Produkte vom Schmp. 110~112° und vom Schmp. 130~131.5° in schlechter Ausbeute erhalten. Das erste Produkt wurde durch eine Mischprobe und den Vergleich der Infrarot-Spektren mit dem aus 3-Oxo-5 $\alpha$ -cholestan-5-carbonitriläthylenketal (IX) durch Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion erhaltenen Ketalaldehyd (VI),<sup>1)</sup> identifiziert, der bei der Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion in dehyd. Äther in das Ketal-methanol (IV) zurückging. Das zweite Produkt vom Schmp. 130~131.5° wurde analoger Weise mit dem Cholest-5-en-3-on-äthylenketal (VII)<sup>2)</sup> identifiziert.

Der Ketalaldehyd (VI) wurde nun durch die Huang-Minlon'sche Reduktion und die nachfolgende Ketalabspaltung glatt in das 5-Methyl-5 $\alpha$ -cholestan-3-on (VIII) übergeführt. Die Einzelheiten darüber werden in der nächsten Mitteilung dieser Reihe<sup>1)</sup> beschrieben. Ferner ergab (VI) bei der Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure in Aceton-Lösung<sup>3)</sup> und der anschließenden Ketalabspaltung 3-Oxo-5 $\alpha$ -cholestan-5-carbonsäure (I), die durch Einwirkung von Diazomethan in den Methylester (II) übergeführt wurde.

Als nächstes ließ sich 5 $\alpha$ -Carbonsäureester (II) mit einem Überschuß von Methylmagnesiumjodid in dehyd. Äther umsetzen. Unter der stereoselektiven Einführung des Methylrestes von der mehr geöffneten  $\beta$ -Seite des Steroidmoleküls, bildete sich erwartungsgemäß das  $\gamma$ -Lakton (XIV), wobei die Ester-Gruppe am C<sub>(5)</sub> wegen ihrer gehinderten Lage nicht angegriffen wurde. Der Versuch, dieses Lakton nach der Angabe<sup>4)</sup> durch Reduktion mit einer kontrollierten Menge von Lithiumaluminiumhydrid in 3 $\beta$ -Methyl-3 $\alpha$ -hydroxy-5 $\alpha$ -cholestan-5-carbonaldehyd-hemiacetal überzuführen, wurde nicht ausgeführt, weil das epimere (5 $\rightarrow$ 3) $\gamma$ -Lakton (XXXI) durch diese Methode keinen Erfolg ergab (s. unten).

3-Oxo-5 $\alpha$ -cholestan-5-carbonitril (XI) wurde nun mit 1.5 Mol.-Äquiv. Methylmagnesiumjodid in ätherischer Lösung bei Raumtemperatur umgesetzt. Nach der Aluminiumoxid-chromatographischen Trennung wurden neben dem Ausgangsmaterial zwei epimere Methylhydrine (XII und XIII) vom Schmp. 148.5~150° bzw. 196~198°, in ca. doppeltmal größerer Menge am ersteren, erhalten, wobei die Cyangruppe ebenfalls nicht angegriffen wurde. Die räumliche Zuordnung der beiden Methylhydrine wurde wie folgt ausgeführt. Einwirkung von konz. Salzsäure auf das erste Produkt vom Schmp. 148.5~150° in siedendem Alkohol ergab ein Gemisch von  $\gamma$ -Lakton (XIV) und von Imidäther (XV), bevorzugt am letzteren. Der Imidäther (XV) zeigte in seinem Infrarot-Spektrum eine starke Bande bei 1670 cm<sup>-1</sup>, wofür die Gruppierung -N=C-O- verantwortlich ist. Die Analysenwerte stimmten mit der Bruttoformel C<sub>29</sub>H<sub>49</sub>ON überein. (XV) konnte man ferner durch Behandlung mit Kaliumhydroxid in siedendem Methanol in das  $\gamma$ -Lakton (XIV) überführen, als weiteren Beweis der Formulierung (XV). Daraus ist zu schließen, daß das Methylhydrin vom Schmp. 148.5~150° als 3 $\beta$ -Methyl-3 $\alpha$ -hydroxy-5 $\alpha$ -cholestan-5-carbonitril (XII) bezeichnet werden soll und dementsprechend dem epimeren Methylhydrin vom Schmp. 196~198° die Formel (XIII) zukommen kann. Die vorwiegende Bildung des ersteren weist auch auf einen erfreulichen Angriff des Reagens an die 3-Ketogruppe von der  $\beta$ -Seite hin. Unter *trans*-diaxialer Wasserabspaltung ging (XII) durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Pyridin in die ungesättigte Verbindung vom Schmp. 102~103° über. Diese wurde wegen der Analogie mit dem Ergebnis<sup>5)</sup> der Umsetzung von Cholestan-3-on lediglich als 3-Methyl-5 $\alpha$ -cholest-2-en-5-carbonitril bezeichnet. (XVI) ließ sich mit einem Überschuß an Lithiumaluminiumhydrid in ätherischer Lösung bei Raumtemperatur reduzieren. Das ölige Reduktionsprodukt zeigte in seinem Infrarot-Spektrum Banden für primäres Amin bei

1) W. Nagata, S. Hirai, H. Itazaki, K. Takeda : Ann., 641, 196 (1961).

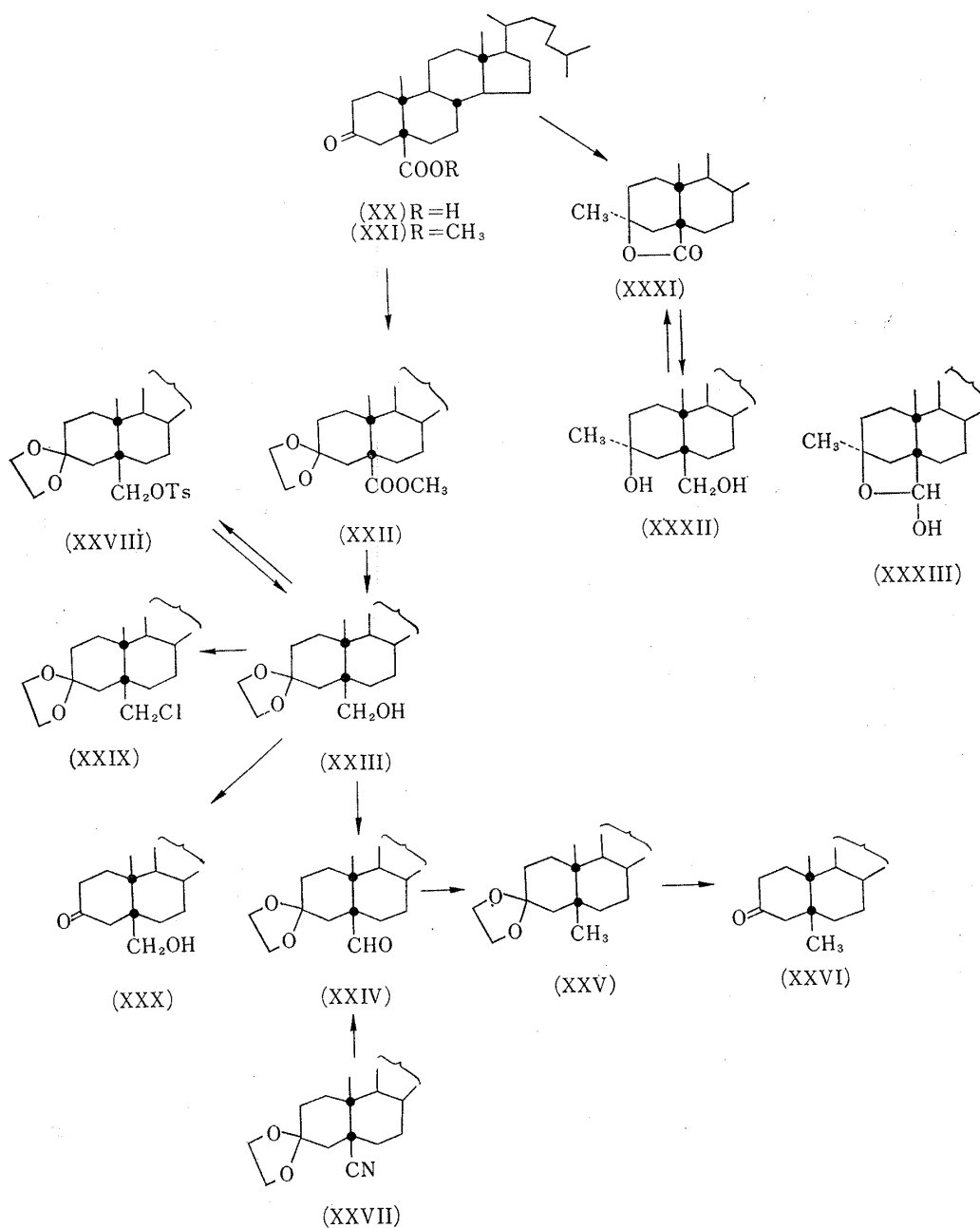
2) U. S. Pat. 2,378,918. G. Coaley, B. Ellis, D. N. Kirk, V. Petrow : J. Chem. Soc., 1957, 4112.

3) A. Bowers, T. G. Halsall, E. R. H. Jones, A. J. Lemin : *Ibid.*, 1953, 2548.

4) J. Schmidlin, G. Anner, J.-R. Billeter, K. Heusler, H. Überwasser, P. Wieland, A. Wettstein : *Helv. Chim. Acta*, 40, 2291 (1957).

5) D. H. R. Barton, A. da S. Campos-Neves, R. C. Cookson : J. Chem. Soc., 1956, 3500.

3500~3300  $\text{cm}^{-1}$  sowie bei 1610  $\text{cm}^{-1}$  und für Aldehyd bei 1718  $\text{cm}^{-1}$ . Die übliche Auftrennung desamins durch Schütteln der Chloroform-Lösung mit 4*N* Salzsäure war erfolglos, was auf dessen schwache Basizität hindeutet. Das ölige Rohprodukt wurde demnach mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung behandelt, wonach das Amin (XVII) als Pikrat vom Schmp. 232~237° kristallinisch erhalten wurde. Zweimaliges Chromatographieren der Mutterlauge an Aluminiumoxid ergab eine ölige Substanz in mäßiger Ausbeute, die in ihrem Infrarot-Spektrum Banden für Aldehyd bei 2700  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-H}}$ ), bei 1736 sowie 1720  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$ , gespalten) und für trisubstituierte Doppelbindung bei 840  $\text{cm}^{-1}$  zeigte. Es wurde daher vermutet, daß die letztere zum größten Teil aus dem gewünschten Aldehyd (XIX) besteht, wenn auch ihre Elementaranalyse nicht durchgeführt wurde. Ferner wurde das aus dem Pikrat regenerierte ölige Amin (XVII) durch Behandlung mit Acetanhydrid und Pyridin in das entsprechende Acetat (XVIII) vom Schmp. 154~156° übergeführt.



Schema 3.

3-Oxo-5 $\beta$ -cholestan-5-carbonsäuremethylester (XXI) wurde nun wie üblich ketalisiert und der erhaltene Ketal-ester (XXII) durch Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion in dehyd. Äther glatt in das Ketal-5 $\beta$ -methanol (XXIII) und durch die anschließende Ketalabspaltung in das A/B-*cis*-Ketol (XXX) übergeführt. Das letztere zeigte in seinem Infrarot-Spektrum sowohl in Chloroformlösung als auch in festem Zustand, Banden für eine Hydroxyl-Gruppe bei 3620, 3420  $\text{cm}^{-1}$  (Chloroform) bzw. 3500, 3340  $\text{cm}^{-1}$  (in Nujol) und für ein Ring-Keton bei 1704  $\text{cm}^{-1}$  (in Chloroform) bzw. 1690  $\text{cm}^{-1}$  (in Nujol), was auf dessen Vorliegen in geöffneter Form A hindeutet. Trotz dieser Keton-Bande zeigte (XXX) in seiner Rotationsdispersionskurve\*<sup>3</sup> (Abb. 1) ebenfalls fast keinen Cotton-Effekt in der Methanol-Lösung. Diese Abnormität dürfte wahrscheinlich darauf zurückzuführen sein, daß A/B-*cis*-Ketol, mindestens in der Methanol-Lösung, ebenfalls in der gebrückten Form B vorliegt.

Ketal-5 $\beta$ -methanol (XXIII) ließ sich mit Tosylchlorid in Pyridin umsetzen und das entstandene amorphe Tosylat (XXVIII) wurde in Anlehnung an die Angabe<sup>6)</sup> zuerst mit Natriumbenzylmerkaptid umgesetzt. Die anschließende Entschwefelung des rohen Produktes mit Raney-Nikel und die Ketalabspaltung mit Salzsäure ergab kein brauchbares Resultat. Das amorphe Tosylat (XXVIII) konnte man durch Reduktion mit Lithium und Alkohol in flüssigem Ammoniak glatt in das Ausgangsmaterial (XXIII) zurückführen. Bei Einwirkung von je 1.2 Mol-Äquiv. Thionylchlorid und Pyridin in Chloroform-Lösung ergab (XXIII) das entsprechende Chlorid (XXIX) vom Schmp. 95~97° nur in geringer Ausbeute. (XXIII) wurde daher, wie in der 5 $\alpha$ -Reihe, mit Chromsäure-Pyridin-Komplex bei Raumtemperatur oxydiert. Nach einer Chromatographie an Aluminiumoxid wurden dann Kristalle vom Schmp. 132~133° in einer Ausbeute von 45% erhalten, die gemäß ihres Infrarot-Spektrums (Banden für Aldehyd bei 2720 und 1708  $\text{cm}^{-1}$ ) und der Analysenwerte das gewünschte Ketal-5 $\beta$ -aldehyd (XXIV) darstellten. Dies konnte ferner durch Identifizierung mit dem aus Ketal-5 $\beta$ -cyanid (XXVII) durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid dargestellten Präparat<sup>1)</sup> festgestellt werden. Ketal-5 $\beta$ -aldehyd (XXIV) ließ sich dann einer Huang-Minlon'schen Reduktion unterwerfen und anschließende Ketalabspaltung des öligen Reduktionsproduktes (XXV) mit Salzsäure in Aceton ergab nun das gewünschte 5-Methyl-5 $\beta$ -cholestan-3-on (XXVI) vom Schmp. 88~89°, dessen Infrarot-Spektrum Bande für ein sechsgliedriges Ringketon bei 1708  $\text{cm}^{-1}$  als einzige funktionelle Gruppe aufwies. Die Analysenwerte stimmten auch mit der Bruttoformel  $\text{C}_{28}\text{H}_{48}\text{O}$  gut überein. Die Rotationsdispersionskurven der 5 $\alpha$ - sowie 5 $\beta$ -Methylcholestan-3-on (VIII) bzw. (XXVI) sowie die Beiträge der 5-Methylgruppe am molekularen Rotationsvermögen werden in der nächsten Mitteilung<sup>1)</sup> dieser Reihe angegeben.

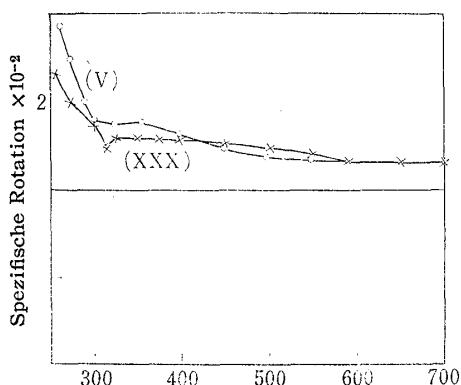


Abb. 1. Rotationsdispersionskurven von 5-(Hydroxymethyl)-5 $\alpha$ -cholestan-3-on (V) und 5-(Hydroxymethyl)-3 $\beta$ -cholestan-3-on (XXX)

Zum Schluß wurde 3-Oxo-5 $\beta$ -cholestan-5-carbonsäuremethylester(XXI) mit einem Überschuß an Methylmagnesiumjodid in siedendem dehyd. Äther umgesetzt, wobei erwartungsgemäß unter einem stereoselektiven Verlauf der Reaktion 3 $\alpha$ -Methyl-(5 $\rightarrow$ 3) $\gamma$ -laktone (XXXI) als

6) A. S. Hussey, Hsiang Peng Liao, R. H. Baker : J. Am. Chem. Soc., 75, 4727 (1953).

einziges Produkt in guter Ausbeute entstand. Das Infrarot-Spektrum und die Analysenwerte stützen die Formel (XXXI). In der Hoffnung, 5 $\beta$ -Aldehyd-hemiacetal (XXXIII) zu erhalten, wurde nun dieses Lakton (XXXI) mit Lithiumaluminiumhydrid oder Lithiumdiäthoxyaluminiumhydrid<sup>7)</sup> nach der Angabe von Schmidlin, *et al.*<sup>4)</sup> unter Verwendung der kontrollierten Menge der Reagentien sowie unter verschiedenen Reaktionsbedingungen reduziert. Wie in der Tabelle I zu ersehen ist, konnte man hieraus kein brauchbares Resultat entnehmen. Hierbei konnte man je nach dem Reduktionsvermögen des Reagens oder der Reaktionsbedingungen entweder nur das Ausgangsmaterial, bzw. Diol (XXXII), oder ein Gemisch der beiden erhalten. Umgekehrt ergab die Oxydation des Diols (XXXII) mit Chromsäure-Pyridin-Komplex zum größten Teil das Lakton (XXXI) und kein (XXXIII) konnte man eindeutig isolieren.

Ferner ließ sich 3-Oxo-5 $\beta$ -cholestan-5-carbonsäure (XX) und ihr Methylester (XXI) mit Natriumborhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid reduzieren, worüber in der vorhergehenden Mitteilung<sup>8)</sup> schon berichtet wurde.

Auf diese Weise wurde zwei epimere 5-Methylhomologe von Cholestan-3-on auf deutlichem Wege aus 3-Oxo-5 $\alpha$ - sowie -5 $\beta$ -cholestancarbonsäure dargestellt.

### Experimentelles\*4

#### I. Umsetzungsprodukte, ausgehend von 3-Oxo-5 $\alpha$ -cholestan-5-carbonsäuremethylester

1) **Ketalisierung**—464 mg (II) wurden mit 385 mg Äthylenglykol in Gegenwart von 25 mg *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat in 100 ccm dehyd. Benzol langsam destilliert (2.5 Std.), wobei man das Destillat über Silika-Gel trocknen und dann in die Lösung ablaufen ließ. Am Ende der Reaktion wurde im Destillat keine Trübung mehr beobachtet. Etwas Wasser wurde zugegeben und die Benzolschicht wurde abgetrennt. Die wässrige Phase wurde dann noch zweimal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert und die organischen Extrakte ergaben nach Waschen mit *N* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Wasser, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eindampfen im Vakuum 570.5 mg rohes Ketal, das aus Et<sub>2</sub>O und Pentan umkristallisiert wurde. 297.5 mg (III) vom Schmp. 155~157°, aus der Mutterlauge noch 113.7 mg vom Schmp. 158.5~160.5°, insgesamt 411.2 mg. Zur Analyse wurde dieses nochmals umkristallisiert. Reines Präparat schmolz bei 160.5~162°.

3-Oxo-5 $\alpha$ -cholestan-5-carbonsäuremethylester-äthylenketal (III): Schmp. 160.5~162°,  $[\alpha]_D^{23} + 48.7^\circ \pm 2^\circ$  (*c*=1.066, CHCl<sub>3</sub>), IR  $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$  cm<sup>-1</sup>: 1736 (Ester), C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub> (mol. Gew., 488.73)—Ber.: C, 76.18; H, 10.72. Gef.: C, 76.17; H, 10.62.

2) **Reduktion von Ketal-5 $\alpha$ -carbonsäureester (III)**—Zu einer Lösung von 262 mg LiAlH<sub>4</sub> in 20 ccm dehyd. Et<sub>2</sub>O wurde unter Eiskühlung sowie Rühren eine Lösung von 305 mg (III) in 20 ccm Et<sub>2</sub>O innerhalb von 10 Min. eingetroppt und dann weiter 1 Std. lang bei Raumtemperatur gerührt. Unter Eiskühlung wurde die Reaktionslösung mit etwas Wasser dann mit 2*N* HCl versetzt, die Et<sub>2</sub>O-Schicht von der wässrigen Phase abgetrennt und die wässrige Schicht noch zweimal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die Et<sub>2</sub>O-Extrakte wurden mit Wasser, 2*N* Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und dann wieder mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Eindampfen im Vakuum hinterließ 307 mg rohen Alkohol, der aus Me<sub>2</sub>CO 125 mg (IV) vom Schmp. 172~176° ergab. Der Mutterlaugenrückstand (170 mg) wurde an 8 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm Aktivität II) chromatographiert. Die mit Petr. äther-Benzol (4:1~2:1) eluierten Fraktionen (Nr. 3~11) ergaben aus Et<sub>2</sub>O und Pentan 71.2 mg Ausgangsmaterial vom Schmp. 160~162° (Mischprobe). Die mit Petr. äther-Benzol (1:1)-Benzol eluierten Fraktionen (Nr. 16~20) ergaben aus Me<sub>2</sub>CO weitere 50.5 mg (IV) vom Schmp. 172~174°. Zur Analyse wurde rohes (IV) nochmals aus Me<sub>2</sub>CO umkristallisiert und das somit erhaltene reine Präparat schmolz bei 175~177°.

\*4 Alle Schmp. sind auf dem Kofler-Block "Monoskop" (Fa, Hans Bock, Frankfurt/Main, Deutschland) bestimmt worden und sind korrigiert. Die Sdp. sind alle nicht korrigiert. Wenn nicht anders angegeben, wurden Substanzproben zur Elementaranalyse 3 Std. lang bei 1 mm Hg über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> bei einer Zimmertemperatur von bis 60°, 70~90° und 100~120° je nach dem Schmp. von bis 120°, 180° und mehr getrocknet. Die Adsorptionschromatographie wurden nach der Durchlaufmethode (T. Reichstein, C.W. Shoppee: Discussions Faraday Soc., 7, 305 (1949)) durchgeführt.

7) H. C. Brown, R. F. MacFarlin: J. Am. Chem. Soc., 81, 502 (1959). vgl. noch H. C. Brown, C. J. Shoaf, C. P. Garg: Tetrahedron Letters, 3, 9 (1959).

8) W. Nagata, S. Hirai, T. Aoki, T. Takeda: Dieses Bulletin, 9, 845 (1961).

5-Hydroxymethyl-5 $\alpha$ -cholestan-3-on- $\alpha$ - $\beta$ -Äthylenketal (IV): Schmp. 175~177°,  $[\alpha]_D^{20} -1.3^\circ \pm 2^\circ$  (c=1.002, CHCl<sub>3</sub>), IR  $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$  cm<sup>-1</sup>: 3537(OH), 1114, 1095(Ketal), 1020(OH), C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O<sub>3</sub> (mol. Gew., 460.72)—Ber.: C, 78.20; H, 11.38. Gef.: C, 78.61; H, 11.46.

3) **Ketalabspaltung von (IV)**—80.2 mg (IV) wurden in 10 ccm Me<sub>2</sub>CO gelöst, mit 2 ccm 2N HCl versetzt und eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht. 600 mg wasserfreies Natriumacetat wurden zugegeben und das Me<sub>2</sub>CO wurde abdestilliert. Dann wurde dreimal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert und die Extrakte wurden der Reihe nach mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und zweimal mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Eindampfen im Vakuum hinterließ 76.3 mg rohes Ketol, das aus Et<sub>2</sub>O 31.3 mg (V) in Nadeln vom Schmp. 210~213° und aus der Mutterlauge weitere 17.0 mg (V) vom Schmp. 205~213° ergab.

5-Hydroxymethyl-5 $\alpha$ -cholestan-3-on (V): Schmp. 210~213°,  $[\alpha]_D^{20} +34.8^\circ$  (c=0.951, CHCl<sub>3</sub>), IR  $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$  cm<sup>-1</sup>: 3315(OH), 1025(C-O-), IR  $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$  cm<sup>-1</sup>: 3600, gegen 3400(OH), 1018, 998(C-O-), C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> (mol. Gew., 416.66)—Ber.: C, 80.71; H, 11.61. Gef.: C, 81.02; H, 11.67.

4) **Dehydrierung von (IV) mit CrO<sub>3</sub> in Pyridin**—104 mg (IV) wurden mit einer CrO<sub>3</sub>-Pyridin-Komplex-Lösung, hergestellt aus 134 mg CrO<sub>3</sub> und 2.5 ccm Pyridin, bei Raumtemperatur über zwei Nächte stehengelassen. Nach der Zersetzung eines überschüssigen CrO<sub>3</sub> mit MeOH wurde Pyridin im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wurde auf etwas Eiswasser hinausgegossen und dreimal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Nach Waschen der Reihe nach mit N H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung, Wasser, N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und wieder mit Wasser wurden die Et<sub>2</sub>O-Extrakte über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Eindampfen im Vakuum hinterließ 74.7 mg Eindampfrückstand, der an 4 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm Aktivität II) chromatographiert wurde. Die Fraktionen Nr. 2~5 (eluiert mit Petr. äther-Benzol (9:1)) ergaben aus MeOH oder EtOH 6.0 mg Nadeln vom Schmp. 129~131°, die aus MeOH nochmals umkristallisiert wurden und danach bei 130~131.5° schmolzen. Dieses Produkt erwies sich in jeder Hinsicht (Mischprobe, IR) als identisch mit dem aus Cholestenon durch Ketalisierung hergestellten (VII).<sup>2)</sup> Die Fraktionen Nr. 7~10 (eluiert mit Petr. äther-Benzol (4:1)) ergaben aus EtOH oder MeOH 9.3 mg Kristalle vom Schmp. 108~111°, die nach weiterer Umkristallisation bei 110~112° schmolzen. Dieses Produkt erwies sich mit dem auf anderem Wege hergestellten Aldehyd<sup>1)</sup> in jeder Hinsicht (Mischprobe, IR) als identisch.

5) **Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion von (VI)**—Zu einer Lösung von 100 mg LAH in 15 ccm dehyd. Et<sub>2</sub>O wurde unter Eiskühlung sowie Rühren eine Lösung von 100 mg (VI) in 5 ccm dehyd. Et<sub>2</sub>O eingetropft und bei gleicher Temperatur 1 Std. lang gerührt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung eine weitere halbe Stunde unter Rückfluß gekocht. Die übliche Aufarbeitung (Zersetzung mit Wasser dann mit 2N HCl, Extraktion mit Et<sub>2</sub>O, Waschen, Trocknen und Eindampfen) ergab 105 mg Eindampfrückstand, der nach Umkristallisation aus Me<sub>2</sub>CO und Et<sub>2</sub>O 70.3 mg (IV) vom Schmp. 173.5~175°, aus der Mutterlauge weitere 4.5 mg (IV) ergab. Dieses Produkt erwies sich mit dem oben beschriebenen Präparat von (IV) in jeder Hinsicht (Schmp. Mischprobe, IR) als identisch.

6) **Oxydation von (VI)**—200 mg (VI) wurden in 40 ccm Me<sub>2</sub>CO gelöst und zu dieser Lösung wurde bei Raumtemperatur 1.2 ccm einer Lösung von 8N CrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Reagens<sup>3)</sup> rasch eingetropft und dann weiter 10 Min. lang gerührt.

Dann wurde 100 ccm Wasser zugegeben und die ausgefallenen Niederschläge wurden gesammelt, die wiederholt in 20 ccm Me<sub>2</sub>CO gelöst, mit 4 ccm 2N HCl versetzt und eine halbe Stunde lang unter Rückfluß gekocht wurden. Die übliche Aufarbeitung ergab eine rohe Ketocarbonsäure, die in 30 ccm 2N NaOH gelöst wurde. Die alkalische Lösung wurde nach Waschen mit Et<sub>2</sub>O unter Eiskühlung mit konz. HCl bis auf Kongograu angesäuert und erschöpfend ausgeäthert. Die Et<sub>2</sub>O-Auszüge ergaben nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eindampfen im Vakuum 181 mg kristallinen Rückstand, der aus Me<sub>2</sub>CO 110.3 mg (I) vom Schmp. 220~226° ergab.

94.6 mg davon wurden üblicherweise mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> in Et<sub>2</sub>O-Lösung methyliert. Die übliche Aufarbeitung ergab 143 mg Eindampfrückstand, der aus Et<sub>2</sub>O und Pentan 90.5 mg Nadeln vom Schmp. 149~151° ergab. Dieses Produkt erwies sich mit dem auf anderem Wege\*<sup>1</sup> hergestellten Präparat in jeder Hinsicht (Schmp., Mischprobe, IR) als identisch.

7) **Umsetzung von (II) mit Methylmagnesiumjodid**—Zu einer ätherischen Grignard-Lösung, hergestellt aus 32.3 mg Mg und 180 mg MeJ, wurde unter Eiskühlung sowie Rühren eine Lösung von 58 mg (II) in 6 ccm dehyd. Et<sub>2</sub>O innerhalb von 10 Min. eingetropft und dann 3 Std. lang unter Rückfluß gekocht. Unter Eiskühlung sowie Rühren wurde das Reaktionsgemisch mit 10 ccm Wasser, dann mit 1 ccm 2N HCl versetzt und dann dreimal mit Et<sub>2</sub>O ausgeschüttelt. Die Et<sub>2</sub>O-Auszüge ergaben nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eindampfen im Vakuum 60 mg Eindampfrückstand, der ohne weiteres an 2 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm Aktivität II) chromatographiert wurde. Die Fraktionen Nr. 3~8 (eluiert mit Petr. äther-Benzol (9:1) und Petr. äther-Benzol (4:1)) ergaben nach Umkristallisation aus MeOH total 17.8 mg Lakton (XIV) in Nadeln vom Schmp. 164~165.5°. Die Fraktionen Nr. 11~19 (eluiert mit Petr. äther-Benzol (3:1, 1:1, 1:2) und Benzol) ergaben aus Pentan oder MeOH total 15.1 mg Ausgangsmaterial in Nadeln vom Schmp. 150~155° (Mischprobe).

3 $\beta$ -Methyl-3 $\alpha$ -hydroxy-5 $\alpha$ -cholestan-5-carbonsäurelaktone (XIV) : Schmp. 164~165. 5°,  $[\alpha]_D^{18} + 11.3^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1.018$ , CHCl<sub>3</sub>), IR  $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3} \text{ cm}^{-1}$  : 1759 ( $\gamma$ -Laktone), C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> (mol. Gew., 428.67)—Ber. : C, 81.25; H, 11.29. Gef. : C, 80.90; H, 11.44.

## II. Umsetzungsprodukte, ausgehend von 3-Oxo-5 $\alpha$ -cholestan-5-carbonitril

1) Grignard-Reaktion von 3-Oxo-5 $\alpha$ -cholestan-3-carbonitril (XI)—Zu einer Lösung von 1 g 5 $\alpha$ -Cyanketon (XI) in 30 ccm dehyd. Et<sub>2</sub>O wurde unter Eiskühlung und Rühren 11.8 ccm (1.5 Mol. Äquiv.) einer ätherischen 0.31M MgJ-Lösung innerhalb von 30 Min. eingetropfelt und weiter 3 Std. bei Raumtemperatur gerührt.

Die Reaktionsmischung wurde unter Eiskühlung mit 5 ccm Wasser, dann mit 4 ccm 2N HCl versetzt. Die Et<sub>2</sub>O-Schicht wurde getrennt und die wässrige Schicht vollständig mit Et<sub>2</sub>O extrahiert (zweimal). Jeder Extrakt ergab nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eindampfen im Vakuum 1.06 g Rückstand, der an 30 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm Aktivität II) chromatographiert wurde.

Die mit Petr. äther-Benzol (4:1) eluierten Fraktionen (Nr. 5~13) ergaben aus EtOH 482 mg Ausgangsmaterial (XI) in feinen Nadeln vom Schmp. 177~179° (Mischprobe). Die mit Petr. äther-Benzol (2:1~1:1) eluierten Fraktionen ergaben aus Et<sub>2</sub>O 148 mg (XII) in Platten vom Schmp. 148.5~150° (nach zweimaligem Kristallisieren). Die mit Petr. äther-Benzol (1:1)-Benzol eluierten Fraktionen ergaben aus Et<sub>2</sub>O 77.4 mg (XIII) in Nadeln vom Schmp. 196~198°.

3 $\alpha$ -Hydroxy-3 $\beta$ -methyl-5 $\alpha$ -cholestan-5-carbonitril (XII) : Platten aus Et<sub>2</sub>O, Schmp. 148.5~150°,  $[\alpha]_D^{20.5} + 17.7^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1.026$ , CHCl<sub>3</sub>), IR  $\nu_{\max}^{\text{Nujol}} \text{ cm}^{-1}$  : 3545 (OH), 2215 (CN), C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>ON (mol. Gew., 427.69)—Ber. : C, 81.44; H, 11.55; N, 3.28. Gef. : C, 81.39; H, 11.69; N, 3.23.

3 $\beta$ -Hydroxy-3 $\alpha$ -methyl-5 $\alpha$ -cholestan-5-carbonitril (XIII) : Nadeln aus Et<sub>2</sub>O, Schmp. 196~198°,  $[\alpha]_D^{20.5} + 17.4^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1.049$ , CHCl<sub>3</sub>), IR  $\nu_{\max}^{\text{Nujol}} \text{ cm}^{-1}$  : 3550 (OH), 2217 (CN), C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>ON (mol. Gew., 427.69)—Ber. : C, 81.44; H, 11.55; N, 3.28. Gef. : C, 80.94; H, 11.49; N, 3.43.

### 2) Behandlung von 3 $\alpha$ -Hydroxy-3 $\beta$ -methyl-5 $\alpha$ -cholestan-5-carbonitril (XII) mit konz. Salzsäure

i) Umsetzung von (XII) mit konz. HCl : Eine Lösung von 44.3 mg (XII) wurde mit 0.5 ccm konz. HCl in 5 ccm EtOH 4.5 Std. unter Rückfluß gekocht. Der EtOH wurde im Vakuum entfernt, der Rückstand mit etwas Wasser versetzt und dann dreimal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die Et<sub>2</sub>O-Extrakte ergaben nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eindampfen im Vakuum 51 mg Eindampfrückstand, der an 2 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Brockmann, Aktivität II) chromatographiert wurde. Die mit Petr. äther-Benzol (9:1~4:1) eluierten Fraktionen ergaben 20.8 mg rohes (XV) in Nadeln vom Schmp. 132~135°, das nach weiterem Umkristallisieren bei 133~135° schmolz. Das IR-Spektrum zeigte, daß dieses Präparat ein wenig von Laktone (XIV) enthielt.

In einem anderen Ansatz wurde beobachtet, daß hierbei relativ große Mengen des Laktone im Verhältnis von (XV) : (XIV) = 3:1 entstanden und dieses durch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Chromatographie von der Imidsäure (XV) getrennt wurde, wobei das Laktone früher als die letztere eluierbar war.

3 $\beta$ -Methyl-3 $\alpha$ -hydroxy-5 $\alpha$ -cholestan-5-carbonimidessäurelaktone (XV) : Nadeln aus MeOH, Schmp. 133~135°,  $[\alpha]_D^{18} + 5.6^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1.056$ , CHCl<sub>3</sub>), IR  $\nu_{\max}^{\text{Nujol}} \text{ cm}^{-1}$  : 1760 (schwach,  $\gamma$ -Laktone, beruht auf dem in kleiner Menge beigemengten Laktone (XIV)), 1670 (stark, -N=C-O-), C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>ON (mol. Gew., 427.69)—Ber. : C, 81.44; H, 11.55; N, 3.28. Gef. : C, 81.15; H, 11.57; N, 2.65.

ii) Verseifung des Imidsäures (XV) zu Laktone (XIV) : 17.8 mg Imidsäure (XV) wurden in 9 ccm MeOH gelöst, mit 3 ccm 2N KOH versetzt und 2 Std. unter Rückfluß gekocht. Das MeOH wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand wurde nach Zugabe von etwas Wasser unter Eiskühlung mit konz. HCl angesäuert, anschließend mit Et<sub>2</sub>O dreimal ausgeschüttelt. Die Et<sub>2</sub>O-Auszüge ergaben nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eindampfen im Vakuum 25 mg Eindampfrückstand, der an 1 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Brockmann Aktivität II) chromatographiert wurde. Die Fraktionen Nr. 8~11 (eluiert mit Petr. äther-Benzol (4:1)) ergaben aus MeOH 4.1 mg Laktone (XIV) in Nadeln vom Schmp. 160~162°, das nach nochmaligem Umkristallisieren bei 164~165° schmolz. Dieses Laktone wurde durch eine Mischprobe und den Vergleich der IR-Spektren mit dem aus 3-Keto-5 $\alpha$ -carbonsäure hergestellten  $\gamma$ -Laktone-Präparat identifiziert. Die Fraktionen Nr. 14~16 (eluiert mit Petr. äther-Benzol (2:1)) ergaben aus MeOH 0.7 mg Ausgangsmaterial vom Schmp. 132~133° (Mischprobe).

3) Wasserabspaltung von 3 $\alpha$ -Hydroxy-3 $\beta$ -methyl-5 $\alpha$ -cholestan-5-carbonitril (XII)—Zu einer Lösung von 200 mg (XII) in 4 ccm Pyridin wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 250 ccm Phosphorylchlorid in 1 ccm Pyridin unter Schwenken eingetropfelt und zwei Nächte bei Raumtemperatur stehengelassen. Das Reaktionsgemisch (Pyridin-HCl schied aus der Lösung aus) wurde auf das ca. dreifache Volumen von Eiswasser hinausgegossen und dreimal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die Et<sub>2</sub>O-Extrakte wurden zuerst mit 2N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand (186.7 mg) wurde aus Et<sub>2</sub>O und Pentan umkristallisiert und ergab 158 mg Prismen vom Schmp. 98~100°, dem in Analogie mit der Angabe<sup>5)</sup> sowie gemäß seinem IR-Spektrum lediglich die Formel (XVI) zugeordnet wurde. Aus der Mutterlauge wurden noch 10.7 mg Kristalle vom Schmp. 94~98° erhalten, die scheinbar ein Gemisch von (XVI) und einem Isomer



( $\Delta^3$ -Verbindung) waren. Bei einem anderen Versuch wurde das Produkt an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert, wonach ebenfalls aus  $\text{Et}_2\text{O}$ -Pentan Prismen vom Schmp.  $102\sim 103^\circ$  als Hauptprodukt (69.7% Ausbeute) erhalten wurden, die bei der Mischprobe und dem IR-Spektrum mit dem oben beschriebenen identisch waren.

3-Methyl-5 $\alpha$ -cholest-2-en-5-carbonitril (XVI): Prismen aus  $\text{Et}_2\text{O}$  und Petr. äther, Schmp.  $102\sim 103^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} -18.7^\circ \pm 2^\circ$  ( $c=0.940$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2239(CN), 1672(C=C), 837, 828 (Trisubstituierte Doppelbindung),  $\text{C}_{29}\text{H}_{47}\text{N}$  (mol. Gew., 409.67)—Ber.: C, 85.02; H, 11.56. Gef.: C, 85.12; H, 11.78.

#### 4) Reduktion von 3-Methyl-5 $\alpha$ -cholest-2-en-5-carbonitril (XVI) mit Lithiumaluminiumhydrid

—Zu einer Lösung von 195 mg (0.476 mMol)(XVI) in 15 ccm dehyd.  $\text{Et}_2\text{O}$  wurde unter Eiskühlung sowie Rühren eine Lösung von 90.5 mg (2.38 mMol)  $\text{LiAlH}_4$  in 20 ccm dehyd.  $\text{Et}_2\text{O}$  innerhalb von 30 Min. eingetropt und dann bei Raumtemperatur weiter 3.5 Std. lang gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurden unter Eiskühlung 15 ccm Wasser 15 ccm 2N HCl vorsichtig zugesetzt und vollständig ausgeäthert. Die  $\text{Et}_2\text{O}$ -Extrakte ergaben nach Waschen mit Wasser, Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Eindampfen im Vakuum 201 mg Rückstand, dessen IR-Spektrum (Film) Banden bei  $3500\sim 3300$   $\text{cm}^{-1}$  (stark, breit,  $\text{NH}_2$ ),  $1718$   $\text{cm}^{-1}$  (Mittel, CHO),  $1610$   $\text{cm}^{-1}$  (stark, breit,  $\text{NH}_2$ ) zeigte.

Als nächstes wurde das rohe Reduktionsprodukt mit einem Überschuß an Pikrinsäure in alkoholischer Lösung behandelt und das ausgefallene Pikrat aus  $\text{EtOH}$  umkristallisiert: gelbe Nadeln vom Schmp.  $228\sim 234^\circ$  (93.4 mg). Das Filtrat und die Mutterlauge wurden vereinigt und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  grob chromatographiert und daraus wurden 86.4 mg eines öligen Produktes (aus den mit Benzol- $\text{CHCl}_3$ (1:1)- $\text{CHCl}_3$  eluierten Fraktionen) und weitere 68.6 mg des Rohpikrats (aus den mit  $\text{CHCl}_3$ -MeOH(98:2) eluierten Fraktionen) erhalten. Das letztere wurde aus  $\text{EtOH}$  umkristallisiert und ergab gelbe Nadeln vom Schmp.  $232\sim 237^\circ$  (Mischprobe mit dem oben beschriebenen Pikrat zeigte keine Depression). Das erstere wurde erneut an 4 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Woelm Aktivität II) chromatographiert, wonach 53.4 mg öliges Produkt aus den mit Petr. äther-eluierten Fraktionen (Nr. 1~4) und 3.8 mg eines unidentifizierten Produktes vom Schmp.  $82\sim 83^\circ$  (Prismen aus MeOH und  $\text{EtOH}$ ) aus den mit Petr. äther-Benzol (4:1) eluierten Fraktionen (Nr. 9, 10) erhalten wurden. Das erste ölige Produkt zeigte im IR-Spektrum (Film) deutliche Banden für Aldehyd bei  $2700$   $\text{cm}^{-1}$  und bei  $1736$  sowie  $1720$   $\text{cm}^{-1}$  (gespalten) und für eine trisubstituierte Doppelbindung bei  $1652$  und  $840$   $\text{cm}^{-1}$  und daher wurde ihm die Formel (XIX) zugegeben, obwohl die Elementaranalyse nicht durchgeführt wurde. Das Pikrat (71.3 mg) wurde in 20 ccm  $\text{Et}_2\text{O}$  gelöst und zweimal mit je 10 ccm 2N NaOH ausgeschüttelt. Die  $\text{Et}_2\text{O}$ -Lösung wurde dann zweimal mit Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und im Vakuum eingedampft. Der ölige Rückstand (41.3 mg) wurde mit 0.5 ccm  $\text{Ac}_2\text{O}$  und 0.8 ccm Pyridin bei  $95\sim 100^\circ$  acetyliert (1 Std.). Nach üblicher Aufarbeitung wurden 47.7 mg rohes Acetat erhalten, das aus  $\text{Et}_2\text{O}$  und Pentan 24.6 mg reines Acetat (XVIII) in Säulen vom Schmp.  $154\sim 156^\circ$  ergab.

Pikrat von 3-Methyl-5-aminomethyl-5 $\alpha$ -cholest-2-en: Gelbe Nadeln aus  $\text{EtOH}$ , Schmp.  $232\sim 237^\circ$ ,  $\text{C}_{35}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_7$  (mol. Gew., 618.79)—Ber.: C, 65.39; H, 8.47; N, 8.72. Gef.: C, 65.65; H, 8.51; N, 8.52.

3-Methyl-5-acetamidomethyl-5 $\alpha$ -cholest-2-en (XVIII): Säulen aus  $\text{Et}_2\text{O}$ -Pentan, Schmp.  $154\sim 156^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20} -14.8^\circ \pm 2^\circ$  ( $c=1.068$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3318, 3145(NH), 1660, 1643, 1564, 1554(CO-NH), 835(C=CH),  $\text{C}_{31}\text{H}_{53}\text{ON}$  (mol. Gew., 455.74)—Ber.: C, 81.69; H, 11.72; N, 3.07. Gef.: C, 81.88; H, 11.69; N, 3.12.

### III. Umsetzungsprodukte, ausgehend von 3-Oxo-5 $\beta$ -cholestan-5-carbonsäuremethylester

1) Ketalisierung von (XXI)—540 mg (XXI) wurden mit 350 mg Äthylenglykol in Gegenwart von 25 mg *p*-Toluolsulfonsäuremonohydrat in 70 ccm dehyd. Benzol wie üblich ketalisiert (7 Std.). Die analoge Aufarbeitung wie bei (I-1) ergab 591.5 mg rohes Ketal, das aus  $\text{Et}_2\text{O}$  und Pentan 398.6 mg Ketal (XXII) in Platten vom Schmp.  $154\sim 156^\circ$ , aus der Mutterlauge weitere 124.6 mg (XXII) vom Schmp.  $150\sim 154^\circ$  ergab.

3-Oxo-5 $\beta$ -cholestan-5-carbonsäuremethylester-3-äthylenketal (XXII): Schmp.  $154\sim 156^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{26} +2.5^\circ \pm 2^\circ$  ( $c=0.970$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1730(Ester),  $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}_4$  (mol. Gew., 488.73)—Ber.: C, 76.18; H, 10.72. Gef.: C, 76.58; H, 10.72.

2) LAH-Reduktion von (XXII)—Zu einer Lösung von 870 mg  $\text{LiAlH}_4$  in 30 ccm dehyd.  $\text{Et}_2\text{O}$  wurden unter Rühren eine Lösung von 872 mg (XXII) in 40 ccm dehyd.  $\text{Et}_2\text{O}$  innerhalb von 10 Min. eingetropt und 1 Std. lang bei Raumtemperatur gerührt, anschließend 2 Std. lang unter Rückfluß gekocht. Nach der Zersetzung vom überschüssigen  $\text{LiAlH}_4$  mit 10 ccm Wasser wurden 20 ccm 4N HCl unter Eiskühlung zugegeben. Die wässrige Phase wurde getrennt und zweimal mit je 80 ccm  $\text{Et}_2\text{O}$  ausgeschüttelt. Die  $\text{Et}_2\text{O}$  Extrakte wurden mit Wasser, 2N  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Eindampfen im Vakuum hinterließ 839 mg rohes (XXIII), das nach Umkristallisieren aus Pentan 706.6 mg (XXIII) in Prismen vom Schmp.  $109\sim 110.5^\circ$  (86.1%) ergab. Zur Analyse wurde dieses nochmals umkristallisiert: Schmp.  $113.5\sim 115.5^\circ$ .

3-Oxo-5-Hydroxymethyl-5 $\beta$ -cholestan-3-äthylenketal (XXIII): Schmp.  $113.5\sim 115.5^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{25} +27.4^\circ \pm 2^\circ$  ( $c=0.972$ ,  $\text{CHCl}_3$ ), IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3500(OH),  $1090$  ( $< \overset{\text{O}}{\parallel}$ ),  $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_3$  (mol. Gew., 460.72)—Ber.: C, 78.20; H, 11.38. Gef.: C, 78.56; H, 11.49.

3) **Entketalisierung von (XXIII)**—74 mg (XXIII) wurden in 10 ccm Me<sub>2</sub>CO gelöst, mit 2 ccm 2N HCl versetzt und 0.5 Stunde unter Rückfluß gekocht. Die übliche Aufarbeitung ergab kristallinischen Eindampfrückstand, der aus Et<sub>2</sub>O und Pentan 49.1 mg (XXX) in seidenfadenförmigen Kristallen vom Schmp. 124~126° ergab.

5-Hydroxymethyl-5 $\beta$ -cholestan-3-on (XXX) : Schmp. 124~126°,  $[\alpha]_D^{20} + 39.0^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 0.893$ , CHCl<sub>3</sub>), IR  $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$  cm<sup>-1</sup> : 3500, 3340(OH), 1690(C=O), IR  $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$  cm<sup>-1</sup> : 3620, gegen 3420(OH), 1704(C=O), C<sub>28</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub> (mol. Gew., 416.66)—Ber. : C, 80.71; H, 11.61. Gef. : C, 80.68; H, 11.79.

4) **Tosylierung von (XXIII)**—500 mg (XXIII) wurden in 5 ccm Pyridin gelöst, unter Eiskühlung sowie Schwenken mit 750 mg *p*-Tosylchlorid portionweise versetzt und dann bei Raumtemperatur 1.5 Std. lang stehengelassen.

Dann wurde die Reaktionslösung mit einigen Tropfen Wasser versetzt und eine weitere Std. bei Raumtemperatur stehengelassen. Danach wurde sie auf Eiswasser hinausgegossen und dreimal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die Et<sub>2</sub>O-Auszüge ergaben nach Waschen mit 2N HCl, Wasser, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eindampfen im Vakuum 608.6 mg Rückstand (Schaum), der nicht kristallisierte. In seinem IR-Spektrum in CHCl<sub>3</sub> wurden die Banden für Tosylat bei 1359, 1177, 1600 und 945 cm<sup>-1</sup> und keine mehr für Hydroxyl ersichtlich, woraus zu schließen ist, daß die Tosylierung glatt verlief.

5) **Reduktion von (XXVIII) mit Lithium in flüssigem Ammoniak**—Zu einer Lösung von 0.5 g Li in 30 ccm flüssigem NH<sub>3</sub> wurde unter Rühren eine Lösung von 100 mg (XXVIII) in 15 ccm dehyd. Et<sub>2</sub>O innerhalb von ca. 5 Min. zugegeben. Nach weiteren 5 Min. wurden 6 ccm dehyd. EtOH zugesetzt, wobei die blaue Farbe der Lösung verschwand. Nach Verdunsten des Ammoniaks wurde das Reaktionsgemisch mit etwas Wasser versetzt und dreimal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die Et<sub>2</sub>O-Extrakte ergaben nach Waschen mit Wasser, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eindampfen im Vakuum 144.3 mg Rückstand, der sofort an 4 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert wurde. Die mit Petr. äther-Benzol (2:1, 1:1) und Benzol eluierten Fraktionen (Nr. 13~26) ergaben aus Pentan 50 mg Nadeln vom Schmp. 114.5~115.5°, die sich nach einer Mischprobe und dem Vergleich der IR-Spektren als identisch mit dem oben beschriebenen Präparat von (XXIII) erwiesen.

6) **Ein Versuch zur Darstellung von 5-Methyl-5 $\beta$ -cholestanon (XXVI) aus Tosylat (XXVIII)**—Ein Versuch zur Darstellung von 5 $\beta$ -Methylcholestanon nach der Angabe<sup>6)</sup> durch Austausch der Tosylgruppe von (XXVIII) mit Natrium-Benzylmercaptid, anschließende Entschwefelung mit Raney-Ni und Entketalisierung mit HCl verlief nicht erwartungsgemäß und nur Ketoalkohol (XXX) sowie ein nicht identifiziertes Produkt "SH 50" wurden erhalten.

7) **Chlorierung von (XXIII)**—130 mg (XXIII) wurden in 1 ccm CHCl<sub>3</sub> gelöst, unter Eiskühlung und Schwenken mit einer Lösung von 35 mg (1.2 Mol. Äquiv.) SOCl<sub>2</sub> und 23 mg (1.2 Mol. Äquiv.) Pyridin in 1 ccm CHCl<sub>3</sub> versetzt und 1 Std. bei 0° stehengelassen. Das Reaktionsgemisch wurde dann auf Eiswasser hinausgegossen und ausgeäthert. Die Et<sub>2</sub>O-Auszüge ergaben nach Waschen mit 2N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Wasser, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eindampfen im Vakuum 140 mg Eindampfrückstand (positive Beilsteinprobe), der sofort an 4 g Florisil chromatographiert wurde. Die mit Petr. äther-Benzol (9:1 und 4:1) eluierten Fraktionen (Nr. 6~9) ergaben aus Me<sub>2</sub>CO 19.0 mg wachsartige Kristalle vom Schmp. 94~95°, die nach weiterem Umkristallisieren bei 95~97° schmolzen. Die mit Benzol-CHCl<sub>3</sub> (4:1, 2:1 und 1:1) eluierten Fraktionen (Nr. 26~32) ergaben aus Et<sub>2</sub>O und Pentan ein wenig von Prismen vom Schmp. 184~186°, die aber nicht weiter untersucht wurden.  
5-Chlormethyl-5 $\beta$ -cholestan-3-on-3-äthylenketal (XXIX) : Schmp. 95~97°, C<sub>30</sub>H<sub>51</sub>O<sub>2</sub>Cl (mol. Gew., 479.17)—Ber. : C, 75.20; H, 10.73; Cl, 7.40. Gef. : C, 75.60; H, 10.91; Cl, 7.54.

8) **Dehydrierung von (XXIII) mit Chromsäure-Pyridin-Komplex**—200 mg (XXIII) wurden in 2 ccm Pyridin gelöst, in die eine Suspension von CrO<sub>3</sub>-Pyridin, hergestellt aus 200 mg CrO<sub>3</sub> und 2 ccm Pyridin, unter Eiskühlung zugesetzt wurde. Das Reaktionsgemisch wurde nach dem über Nacht Stehenlassen bei Raumtemperatur mit 2 ccm MeOH versetzt, auf Eiswasser gegossen und anschließend dreimal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Die Et<sub>2</sub>O-Auszüge wurden der Reihe nach mit 0.5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, 2N NaOH und mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Eindampfen im Vakuum hinterließ 176.4 mg Rückstand, der an 4 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Woelm Aktivität II) chromatographiert wurde. Die mit Petr. äther-Benzol ((9:1) und (4:1)) eluierten Fraktionen (Nr. 3~10) ergaben aus MeOH 67.5 mg Aldehyd (XXIV) in Säulen vom Schmp. 132~133°, aus den Mutterlaugen noch 23.4 mg (XXIV) vom Schmp. 131~132°. Totalausbeute war dann 91.0 mg (45%).

3-Oxo-5 $\beta$ -cholestan-5-carbonyl-3-äthylenketal (XXIV) : Schmp. 132~133°,  $[\alpha]_D^{21} + 23.3^\circ \pm 2^\circ$  ( $c = 1.013$ , CHCl<sub>3</sub>), IR  $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$  cm<sup>-1</sup> : 2720, 1708(CHO), C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub> (mol. Gew., 458.70)—Ber. : C, 78.55; H, 10.99. Gef. : C, 78.36; H, 11.15.

9) **Huang-Minlon'sche Reduktion und Ketalabspaltung von (XXIV)**—462 mg des öligen rohen Aldehyds (XXIV) aus einem anderen Versuch (ohne chromatographische Reinigung) wurden mit 680 mg KOH und 1.2 ccm 80-proz. Hydrazinhydrat in 10 ccm Triäthylenglykol langsam auf einem Ölbad erhitzt, wobei die Innentemperatur zuerst bei 130~140° 30 Min. lang behalten und dann langsam mit Vertreiben des Wassers sowie des überschüssigen Hydrazinhydrats bis auf 210~220° erhöht wurde.

Nach zweistündigem Erhitzen bei gleicher Temperatur wurde dann die Reaktionslösung auf Eiswasser gegossen und dreimal mit Et<sub>2</sub>O ausgeschüttelt. Die Et<sub>2</sub>O-Auszüge ergaben nach Waschen mit 0.5N H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und mit Wasser, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eindampfen im Vakuum 413 mg öliges Produkt, das an 15 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert wurde. Der Hauptanteil ((XXV), 247 mg), der mit Petr. äther und Petr. äther-Benzol (9:1) (die Fraktionen Nr. 1~6) eluiert wurde, kristallisierte leider nicht. Diese Fraktionen zeigten keine Carbonyl-Banden in den IR-Spektren mehr und nur die Banden für Ketal bei 1126 und 1076 cm<sup>-1</sup>.

Dieser Anteil wurde mit demjenigen aus einem anderen Versuch vereinigt (285 mg) und mit 2N HCl in Me<sub>2</sub>CO üblich entketalisiert (kochen, 30 Min.). Die übliche Aufarbeitung ergab 289 mg rohes Keton(XXVI), das durch Chromatographie an 8 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gereinigt wurde. Die mit Petr. äther eluierten Fraktionen(Nr.2~10) ergeben aus Et<sub>2</sub>O und MeOH 109 mg (XXVI) in dünnen, langen Platten vom Schmp. 88~89°. 5-Methyl-5β-cholestan-3-on (XXVI): Schmp. 88~89°,  $[\alpha]_D^{25} + 35.0^\circ \pm 2^\circ$  (c=0.844, CHCl<sub>3</sub>), IR  $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$  cm<sup>-1</sup>: 1708(C=O), C<sub>25</sub>H<sub>48</sub>O(mol. Gew., 400.66)—Ber.: C, 83.93; H, 12.08. Gef.: C, 84.18; H, 12.08.

**10) Umsetzung von (XXI) mit Methylmagnesiumjodid**—Zu einer Lösung von 1.5 g (XXI) in 50 ccm dehyd. Et<sub>2</sub>O wurde unter Rühren sowie N<sub>2</sub>-Strom eine Et<sub>2</sub>O-MeMgJ-Lösung, hergestellt aus 265 mg Mg, 1.125 g MeJ und 15 ccm dehyd. Et<sub>2</sub>O, bei 0° innerhalb von ca. 30 Min. eingetropfelt und dann bei Raumtemperatur 2.5 Std. gerührt. Nach dem anschließenden 30 minütigen Kochen wurde das Reaktionsgut abgekühlt, mit 20 ccm Wasser, 8 ccm 4N HCl versetzt und dreimal mit Et<sub>2</sub>O extrahiert. Bei analoger Behandlung wie bei (I-7) wurden 1.502 g Eindampfrückstand erhalten, der aus Et<sub>2</sub>O und Pentan umkristallisiert wurde. Die ersten Kristalle (841 mg) schmolzen bei 144~146° und die zweiten (aus der Mutterlauge, 255.1 mg) bei 142~145°. Diese Kristalle verwandelten sich nach längerem Aufbewahren in eine isomorphe Form, die bei 168~170° schmolz. Die IR-Spektren beider Substanzen in CHCl<sub>3</sub> waren komplett identisch. Die hochschmelzende stabile Form wurde erneut aus Et<sub>2</sub>O oder feuchtem Et<sub>2</sub>O umkristallisiert und die erhaltenen Kristalle schmolzen ebenfalls bei 168~170°.

3α-Methyl-3β-hydroxy-5β-cholestan-5-carbonsäure-γ-lakton (XXXI): Schmp. 144~146° oder 168~170°,  $[\alpha]_D^{25} + 9.9^\circ \pm 2^\circ$  (c=0.936, CHCl<sub>3</sub>), IR  $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$  cm<sup>-1</sup>: 1763(γ-Lakton), C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>(mol. Gew., 428.67)—Ber.: C, 81.25; H, 11.29. Gef.: C, 81.33; H, 11.27.

TABELLE I.

Nr.	mg(XXXI) (mMol)	Lösgerm. (ccm)	LAH <sup>a)</sup> od. LDAH <sup>a,c)</sup> (mMol)	Reaktionsbeding.		Ausbeute	
				Temp.	Dauer (Std.)	(XXXII) (mg)(%)	(XXXI) (mg)(%)
1	1096(2.56)	Äther (100)	LAH (29.0)	Rückfluß	2.0	950 (86)	—
2	200(0.47)	THF <sup>a)</sup> (11)	LAH <sup>b)</sup> (0.297)	Raumtemp.	2.5	110.3(55)	15.3(7.6)
3	200(0.47)	Äther (16)	LAH <sup>b)</sup> (0.235)	Raumtemp.	1.0	46.0(22.8)	74.6(37.3)
4	685(1.6)	{ THF <sup>a)</sup> (5.5) Äther (14) Pentan (5)	LDAH <sup>b,c)</sup> (1.6)	{ 0° dann Raumtemp.	1.0	465.3(68)	—
5	272 <sup>d)</sup> (0.635)	{ THF <sup>a)</sup> (6) Äther (3.2) Pentan (5)	LDAH <sup>b,c)</sup> (0.48)	{ 0° dann Raumtemp.	1.0 2.5	89.9(33.2)	26.9(9.9)
6	200(0.47)	THF <sup>a)</sup> (8)	LDAH <sup>b,c)</sup> (0.387)	{ 0° dann Raumtemp.	1.0 2.5	—	120.2(60.1)

a) Abkürzungen: LAH=LiAlH<sub>4</sub>, LDAH=Li(EtO)<sub>2</sub>AlH<sub>2</sub>, THF=Tetrahydrofuran.

b) Die Molarität der LAH-Lösung wurde nach der Angabe von J. A. Krynsky<sup>9)</sup> bestimmt.

c) Referat (7).

d) Als Ausgangsmaterial wurde rohes (XXXI) verwendet, das aus (XXXII) durch Dehydrierung mit CrO<sub>3</sub>-Pyridin-Komplex erhalten wurde.

**11) Reduktion von Lakton (XXXI) mit LiAlH<sub>4</sub> oder Lithiumdiäthoxyaluminiumhydrid<sup>7)</sup>**—i) Versuch Nr. 1(Tabelle I): Zu einer Suspension von 1.1 g LAH in 50 ccm dehyd. Et<sub>2</sub>O wurde eine Lösung von 1.096 g(XXXI) in 50 ccm dehyd. Et<sub>2</sub>O unter Rühren bei Raumtemperatur eingetropfelt und 2 Std. lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgut bei 0° mit 20 ccm Wasser und 70 ccm 2N HCl versetzt. Die wässrige Schicht wurde nach der Trennung zweimal mit Et<sub>2</sub>O ausgeschüttelt. Die Et<sub>2</sub>O-Auszüge wurden der Reihe nach mit Wasser, mit 2N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und zweimal mit Wasser gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Eindampfen im Vakuum hinterließ kristallinen Rückstand, der aus Me<sub>2</sub>CO und Et<sub>2</sub>O 801 mg(XXXII) in Säulen vom Schmp. 156.5~157°, aus der Mutterlauge noch 149 mg Prismen vom Schmp. 153~155°, ergab.

Nach weiterem Umkristallisieren schmolz das reine Präparat bei 157~157.5°.

3α-Methyl-3β-hydroxy-5β-cholestan-5-methanol (XXXII): Schmp. 157~157.5°,  $[\alpha]_D^{25} + 24.5^\circ \pm 2^\circ$  (c=1.066,

$\text{CHCl}_3$ , IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{OH}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3615, gegen 3375(OH),  $\text{C}_{29}\text{H}_{52}\text{O}_2$  (mol. Gew., 432.71)—Ber.: C, 80.49; H, 12.11. Gef.: C, 80.86; H, 12.26.

ii) Versuch Nr. 2. (Tabelle II): Zu einer Lösung von 200 mg (XXXI) in 10 ccm THF wurde unter Rühren sowie Eiskühlung 1 ccm einer 0.29M  $\text{LiAlH}_4$ -THF-Lösung<sup>9)</sup> eingetropft und bei Raumtemperatur weiter 2.5 Std. lang gerührt. Unter Eiskühlung wurde die Reaktionslösung mit einer wässrigen Lösung von 0.835 g Rochelle'schem Salz und 0.128 g Weinsäure in 6 ccm Wasser versetzt und dann wurde im Vakuum das Tetrahydrofuran abdestilliert. Der Rückstand wurde dreimal mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert und analog wie bei (i) aufgearbeitet. Der Eindampfrückstand (218 mg) wurde an 8 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Merck, neutral, Aktivität I) chromatographiert. Die mit Petr. äther-Benzol (4:1 und 2:1) eluierten Fraktionen (Nr. 5~8) ergaben aus  $\text{Et}_2\text{O}$  und Pentan 15.3 mg Ausgangsmaterial (XXXI) vom Schmp. 167~168° (Mischprobe). Die mit Benzol- $\text{CHCl}_3$  (9:1) eluierten Fraktionen (Nr. 19~25) ergaben aus  $\text{Et}_2\text{O}$  110.3 mg Diol (XXXII) in Säulen vom Schmp. 155~157° (Mischprobe zeigte keine Depression).

iii) Versuch Nr. 4. (Tabelle 1): Zu 9 ccm einer ätherischen 0.18M  $\text{LiAlH}_4$ -Lösung<sup>9)</sup> wurde unter Rühren sowie Eiskühlung eine Lösung von 140 mg (1.6 mMol) Essigsäureäthylester in 1.5 ccm dehyd. Tetrahydrofuran innerhalb 1 Std. eingetropft. Zu dieser Lösung wurde dann unter Rühren eine Lösung von 685 mg (XXXI) in 4 ccm THF, 5 ccm  $\text{Et}_2\text{O}$  und 5 ccm Pentan innerhalb von 30 Min. bei 0° zugetropft und bei gleicher Temperatur weiter 30 Min. und dann bei Raumtemperatur 2 Std. gerührt. Die analoge Aufarbeitung wie bei (ii) ergab 690 mg Eindampfrückstand, der aus  $\text{Et}_2\text{O}$  465.3 mg (XXXII) in Säulen vom Schmp. 155~156° ergab. Der Mutterlaugenrückstand (249.7 mg) ergab mit dem Brady'schen Reagens in EtOH keine Fällung.

12) **Oxydation von Diol (XXXII) mit Chromsäure-Pyridin-Komplex**—Zu einer Suspension von  $\text{CrO}_3$ -Pyridin-Komplex, hergestellt aus 100 mg  $\text{CrO}_3$  und 1 ccm Pyridin, wurde eine Lösung von 100 mg  $\text{CrO}_3$  und 1 ccm Pyridin gegeben und dann bei Raumtemperatur 5 Std. stengelassen. Das Reaktionsgut wurde dann auf Eiswasser hinausgegossen und analog wie bei (8) aufgearbeitet. Der kristallinische Eindampfrückstand (111 mg, Schmp. 142/165~168°) ergab nur sehr schwache Rotfärbung bei einer Tetrazolium-Probe und wurde aus  $\text{Et}_2\text{O}$  umkristallisiert. Die ersten Kristalle (28 mg) schmolzen bei 168~170° und erwiesen sich mit dem Laktion (XXXI) als identisch (Mischprobe sowie Vergleich der IR-Spektren). Der Mutterlaugenrückstand (67.3 mg) wurde einer Huang Minlon-Reduktion unterworfen und das erhaltene Produkt wurde an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  chromatographiert, aber kein identifizierbares Produkt erhalten.

Für die freundliche Leitung und die wertvollen Ratschläge bei dieser Arbeit möchte ich Herrn Doktor K. Takeda, dem Direktor dieses Forschungslaboratoriums sowie Herrn Doktor W. Nagata herzlichst danken. Ich möchte auch Herrn Emeritus Prof. E. Ochiai für die wertvolle Diskussion darüber meinen innigen Dank aussprechen. Weiters danke ich auch Herrn H. Itazaki und Herrn T. Aoki für ihre freundliche Hilfe und den Herren, die die Bestimmung der optischen Spektren, der Analysenwerte und der optischen Drehungswerte durchgeführt haben, bestens.

### Zusammenfassung

Von 3-Oxo-5 $\alpha$ - sowie -5 $\beta$ -cholestan-5-carbonsäuremethylester (II) bzw. (XXI) ausgehend wurde nach einer Reihe von Reaktionen 5-Methyl-5 $\alpha$ - sowie -5 $\beta$ -cholestan-3-on (VIII) bzw. (XXVI) via 3-Oxo-5 $\alpha$ - sowie -5 $\beta$ -cholestan-5-carbonyl-3-äthylenketal (VI) bzw. (XXIV) erstmalig auf deutlichem Wege dargestellt, wenn auch die Verbindungen der 5 $\alpha$ -Reihe z. B. (VIII) und (VI) auf anderem Wege, nämlich durch Reduktion von 3-Oxo-5 $\alpha$ -cholestan-5-carbonitriläthylenketal (IX) mit Lithiumaluminiumhydrid und nachfolgende Operationen vorteilhafter darstellbar sind. Außerdem wurden das epimere 5-Hydroxymethyl-5 $\alpha$ - sowie -5 $\beta$ -cholestan-3-on (V) bzw. (XXX), 3 $\beta$ -Methyl-(5 $\rightarrow$ 3) $\gamma$ - sowie 3 $\alpha$ -Methyl-(5 $\rightarrow$ 3) $\gamma$ -laktone (XIV) bzw. (XXXI) synthetisch hergestellt.

(Eingegangen am 9. Oktober, 1960)

9) J. A. Krynsky: Anal. Chem., 20, 311 (1948).