

[Chem. Pharm. Bull.]
 11 (8) 1028 ~ 1033

UDC 547.92

174. Junnosuke Suzuki und Kyosuke Tsuda : Untersuchungen über Steroide. XXXII.¹⁾ 3β -Acetoxycholesta-5,8(9)-dien-7-on und 3β -Acetoxycholesta-5,8(14)-dien-7-on.

(Institut für angewandte Mikrobiologie, Universität Tokio*¹⁾)

Die Photooxydation des 5,7-Dien-Steroids hat sich erstmals von Windaus, *et al.*²⁾ beschreiben lassen. Diese Autoren haben durch Einwirkung von Sauerstoff, Licht und Eosin auf Ergosterin ein kristallines Peroxyd mit einer Ausbeute von 70% gewonnen, dessen Struktur erst im Laufe der Jahre als 3β -Hydroxyergosta-6,22-dien-5,8 α -epidioxyd erkannt worden ist. Inzwischen haben Schenck, *et al.*³⁾ durch Photooxydation des 7-Dehydrocholesterins ein ähnliches Peroxyd erhalten.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst eine photooxydative Umwandlung von 7-Dehydrocholesterin-acetat zu 3β -Acetoxycholesta-5,8(9)-dien-7-on beschrieben und gleichzeitig eine Vorschrift für die Gewinnung von 3β -Acetoxycholesta-5,8(14)-dien-7-on gegeben.

7-Dehydrocholesterinacetat (I) wurde in abs. Äthanol gelöst und als Sensibilisator Eosinblau zugefügt; durch diese Lösung wurde ein Sauerstoffstrom 3 Std. unter Bestrahlung mit einer 300-Watt-Tungstenreflektorlampe geleitet, wobei sich der Reaktionsverlauf mit Hilfe der Ultraviolett-Spektralanalyse verfolgen ließ.

Das Hauptprodukt wurde dabei in einer Ausbeute von 71% erhalten. Es kristallisiert in farblosen Nadeln, die bei 155~156° schmelzen; Analysen ergaben die Bruttoformel $C_{29}H_{46}O_4$; es zeigt im untersuchten Ultraviolett-Bereich keine Absorption; das Infrarot-Spektrum zeigt die charakteristische Bande einer *cis*-disubstituierten Doppelbindung bei 732 cm^{-1} . Diese physikalischen sowie die unten beschriebenen chemischen Eigenschaften dieses Produktes entsprechen der Struktur von 3β -Acetoxycholesta-6-en-5,8 α -epidioxyd (II).

Das zweite Produkt der Photooxydation war ein homoannulares Dienon, nämlich 3β -Acetoxycholesta-5,8(9)-dien-7-on (III). Die Ausbeute betrug ca. 10%. Es schmilzt bei 169~171°; Im Ultraviolett-Spektrum zeigt es ein Absorptionsmaximum bei 246.5 $m\mu$ (ϵ 13000); das Infrarot-Spektrum zeigt die für die homoannulare Dienon charakteristischen Banden bei 1661, 1625 und 1590 cm^{-1} . Diese physikalischen Eigenschaften und ferner auch die Bruttoformel, $C_{29}H_{44}O_3$, stimmen mit dem früher von Inhoffen, *et al.*⁴⁾ beschriebenen III gut überein. Zur endgültigen Entscheidung wurde III aus II nach Vorschrift von Bergmann, *et al.*,⁵⁾ die sich auf die Synthese von 3β -Acetoxyergosta-5,8(9),22-trien-7-on anwenden läßt, abgeleitet; das zweite Produkt wurde durch Schmp., Misch-Schmp., Ultraviolett-Spektrum und Infrarot-Spektrum als III identifiziert.

Wenn II nach der obengenannten Vorschrift⁵⁾ mit Kerosin auf 200° erhitzt wurde, so bildeten sich drei kristalline Umwandlungsprodukte, die sich durch Chromatographieren an Silikagel trennen ließen. Das eine der Produkte besitzt die Bruttoformel $C_{29}H_{46}O_4$ und schmilzt bei 129~130°; das Infrarot-Spektrum zeigt die charakteristische Bande eines $\alpha\beta$ -epoxydierten 6-Ringketons⁵⁾ bei 1698 cm^{-1} ; die Ausbeute ist ca. 4%. Die physikalischen Eigenschaften des Ketons stimmen mit denen des bekannten

*¹⁾ Yayoicho, Bunkyo-ku, Tokio (鈴木準之助, 津田恭介).

1) XXXI. Mit.: Dieses Bull., 11, 752 (1963).

2) A. Windaus, J. Brunken: Ann., 460, 225 (1928).

3) Fr. Schenck, K. Buchholz, O. Wiese: Ber., 69, 2696 (1936).

4) H. H. Inhoffen, W. Mengel: Chem. Ber., 87, 146 (1954).

5) W. Bergmann, M. B. Meyers: Ann., 620, 46 (1959).

3 β -Acetoxy-5,6 α -epoxycholestan-7-ons (IV)⁶⁾ gut überein. Zur weiteren Bestätigung der Struktur von IV wurde es durch Einwirkung von Kaliumjodid-Eisessig in 7-Oxocholesterinacetat (VII)⁶⁾ umgewandelt.

Das zweite Produkt der thermischen Umwandlung von II war eine kristalline Verbindung vom Schmp. 138~139°. Analysen und physikalische bzw. chemische Eigenschaften sind mit der Struktur von 5,6 α -Epoxycholest-8(9)-en-3 β ,7 α -diol-3-acetat (V) im Einklang. V ließ sich in der analogen Weise wie beim 5,6 α -Epoxyergosta-8(9),22-dien-3 β ,7 α -diol-3-acetat⁵⁾ durch Oxydation mit Chromtrioxyd in das $\alpha\beta$ -ungesättigte Keton (VIII) von der Bruttoformel C₂₉H₄₄O₄ überführen. Es schmilzt bei 135~137°; es hat im Ultraviolett-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei 262 m μ (ϵ 10200); die Lage seines Absorptionsmaximum entspricht der eines $\alpha\beta$ -epoxydiert und $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketons. VIII wurde mit Kaliumjodid in Eisessig behandelt, so bildete sich ein homoannulares Dienon vom Schmp. 168~170° und dem Ultraviolett-Absorptionsmaximum von 246.5 m μ (ϵ 12200). Wie oben erwähnt, erwies es sich als identisch mit dem III.

Zur weiteren Bestätigung der Struktur von III ließen sich die folgenden Reaktionen durchführen: Durch Einwirkung von äthanolischem Kaliumhydroxyd auf III in den milden Bedingungen entsteht 3 β -Hydroxycholesta-5,8(9)-dien-7-on (IX) vom Schmp. 162~164°; wird III mit einer Äthanollösung von Kaliumhydroxyd erhitzt, so bildet sich Cholesta-3,5,8(9)-trien-7-on (X) vom Schmp. 129~133°; wird III mit Zinkstaub und Dimethylformamid auf 90° erhitzt, so bildet sich ein Phenol vom Schmp. 193~195° in einer Ausbeute von 75%, wobei sich das Methan als Nebenprodukt nachweisen läßt. Aus Ultraviolett- bzw. Infrarot- bzw. NMR-Spektralanalyse läßt sich schließen, daß dieses Phenol die Struktur von 19-Norcholest-5,7,9-trien-3 β ,7-diol-3-acetat (XI) besitzt. XI läßt sich einerseits durch Acetylierung in das 7-Acetat (XII), andererseits durch Verseifung in das Diol (XIII) umwandeln. Daraus folgt, daß III mit Zinkstaub ganz analog wie 3 β -Acetoxylanosta-5,8(9)-dien-7-on⁷⁾ reagiert.

Bei der obengenannten thermischen Umwandlung von II ließ sich V in einer Ausbeute von ca. 4% gewinnen; die Ausbeute im Übergang von V in III betrug ca. 50%. Demgemäß zeigt es sich, daß zur Darstellung von III es eine bessere Methode ist, das III aus dem Reaktionsgemisch der Photooxydation von I direkt zu isolieren.

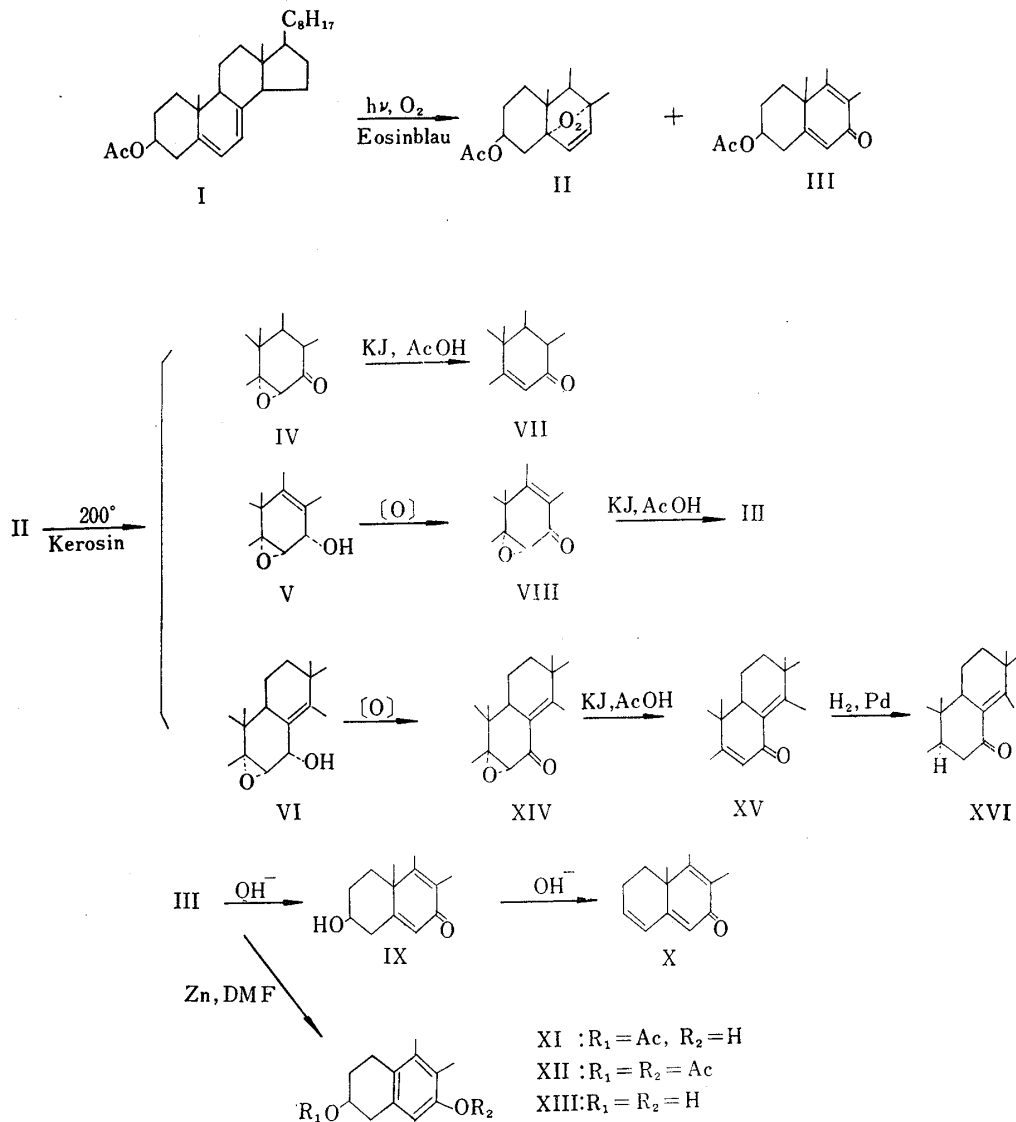
Das dritte Produkt der thermischen Umwandlung von II war eine kristalline Verbindung vom Schmp. 141~144°, die sich in einer Ausbeute von 16% erhalten ließ. Auf Grund der folgenden Ergebnisse wurde beschlossen, daß es die Struktur von 5,6 α -Epoxycholest-8(14)-en-3 β ,7 α -diol-3-acetat (VI) besitzt: es hat eine Bruttoformel von C₂₉H₄₆O₄; im Ultraviolett-Spektrum zeigt es keine bemerkenswerte Absorption; es zeigt im Infrarot-Spektrum außer der Acetyl-CO-Absorption noch die OH-Absorption bei 3580 cm⁻¹; bei der Oxydation von VI mittels Chromtrioxyd-Pyridin ergibt sich das $\alpha\beta$ -ungesättigte Keton (XIV) vom Schmp. 116~117° und der Bruttoformel von C₂₉H₄₄O₄. Dieses Keton hat im Ultraviolett-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei 267.5 m μ (ϵ 17000); wegen des Einflusses der $\alpha\beta$ -ständigen Epoxygruppe ist die Lage dieses Absorptionsmaximums etwas längerwellig, verglichen mit demjenigen des unten beschriebenen 3 β -Acetoxycholest-8(14)-en-7-on (XVI). Wenn XIV mit Kaliumjodid-Eisessig behandelt wird, so bildet sich ein heteroannulares Dienon vom Schmp. 134~136°; im Ultraviolett-Spektrum zeigt es ein Absorptionsmaximum bei 254 m μ (ϵ 11000) bzw. 284 m μ (ϵ 9800). Zur eindeutigen Bestätigung der Struktur von 3 β -Acetoxycholesta-5,8(14)-dien-7-on (XV), ließ sich dieses Dienon in das bekannte 3 β -Acetoxycholest-8(14)-en-7-on (XVI)⁸⁾ überführen: bei der katalytischen Hydrierung dieses Dienons mittels Paladium-Kohle ergibt sich das Dihydrid vom Schmp. 138~140°, dessen Ultraviolett-Spektrum ein

6) L. F. Fieser, M. Fieser: "Steroids," 153 (1959). Reinhold, New York, U. S. A.

7) K. Tsuda, E. Ohki, J. Suzuki, H. Shimizu: This Bulletin, 9, 131 (1961).

8) L. F. Fieser: J. Am. Chem. Soc., 75, 4395 (1953).

Absorptionsmaximum bei $262.5\text{ m}\mu$ (ϵ 9800) besitzt; diese Daten sowie seine optische Drehung stimmen mit denjenigen des 8(14)-En-7-ons⁹⁾ überein. Es zeigt sich deshalb, daß VI ein 5,6-Epoxy-8(14)-en-7-ol-System besitzt. Für die Konfiguration der Hydroxylgruppe an C_7 sowie die der Epoxygruppe an $C_{5(6)}$ lassen sich aus den unten angegebenen Betrachtungen als α -Orientierung schließen.



Schema 1.

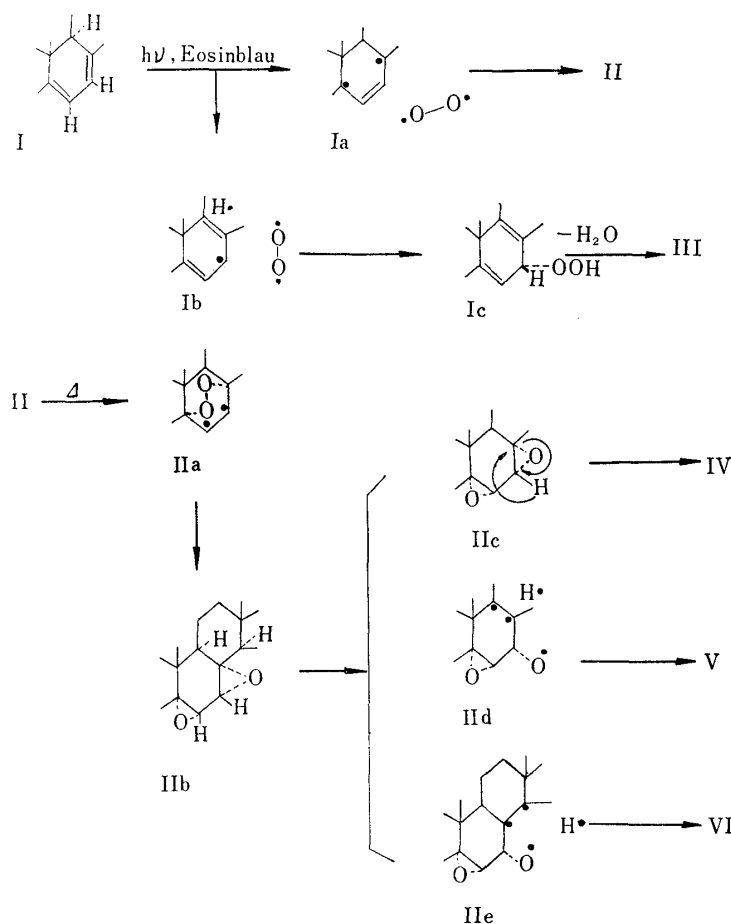
Bei den Verbindung, II, IV, und V, stehen die α -Orientierung der Epidioxy- bzw. der Epoxy- bzw. der Hydroxylgruppe außer Frage; denn die photooxydative Umwandlung von I in das Peroxyd (II) und ferner die thermische Umwandlung von II in das Epoxyketon (IV) bzw. das Epoxy-en-ol (V) lassen sich in analoger Weise wie bei Ergosterinreihe⁹⁾ erklären. Der Mechanismus wird in Schema 2 gezeigt.

Es ist auch möglich, als Zwischenprodukt der thermischen Umwandlung des Peroxyds das unbeständige 5,6 α :7 α ,8-diepoxyd (IIb in Schema 2) in Betracht zu ziehen,⁹⁾ welches sich unter dem in Schema 2 angegebenen Mechanismus in das Epoxyketon (IV)

9) E. J. Agnillo, R. Pinson, G. D. Laubach : J. Am. Chem. Soc., 78, 4756 (1956).

und die beiden Epoxy-en-ole, V und VI, umlagert. Damit wird es sehr wahrscheinlich, daß die 5,6-Epoxy-bzw. die 7-Hydroxyl-gruppe von VI α -orientiert sind.

Für die Bildung des Dienons (III) bei der Photooxydation lassen sich die Zwischenstufen, Ib und Ic (Schema 2), in Betracht ziehen.



Schema 2.

Experimentelles*²

Photooxydation des 7-Dehydrocholesterinacetates (I)—I (5 g) wurden in 500 ml abs. EtOH gelöst und 25 mg Eosinblau zugefügt. Unter Bestrahlung mit zwei 300-Watt-Tungstenreflektorlampen*³ wurde 2.5 Std. ein Sauerstoffstrom durch die Lösung geleitet. Dabei wurde das Reaktionsgefäß von außen gekühlt, so daß sich die Reaktionstemperatur auf $50 \pm 10^\circ$ hielt. Der Reaktionsverlauf ließ sich durch UV-Spektralanalyse verfolgen. Nach dem Ende der Reaktion wurde die Lösung im Vakuum eingedampft bis Kristalle ausfielen. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert und mit MeOH gewaschen, wobei sich 3.1 g des rohen 3β -Acetoxycholest-6-en-5,8 α -epidioxyds (II) vom Schmp. $148 \sim 153^\circ$ erhalten ließen. Das Peroxyd (II) kristallisiert aus MeOH in farblosen Nadeln vom Schmp. $155 \sim 156^\circ$. $C_{29}H_{46}O_4$ —Ber.: C, 75.94; H, 10.11; O, 13.95. Gef.: C, 75.88; H, 10.10; O, 14.08. $[\alpha]_D^{16} + 16.4^\circ$ ($c=0.97$, $CHCl_3$). IR $\frac{Nugol}{max} cm^{-1}$: 1739, 1250 (AcO); 732 (*cis*-disubstituierte Doppelbindung).

Die von II abgetrennte Lösung wurde im Vakuum eingedampft. Nach Zugabe von MeOH wurde der Rückstand im Eisschrank stehengelassen, wobei sich Kristalle vom Schmp. $118 \sim 122^\circ$ erhalten ließen. Dieser kristalline Stoff zeigte im UV-Spektrum ein Absorptionsmaximum bei $246 m\mu$ (ϵ 7900). Zur Reinigung wurde dieser Stoff an 25 g Silikagel chromatographiert. Die mit Petroleumäther-Benzol (1:1) eluierte Fraktion ergab nach Umkristallisieren aus MeOH 460 mg von II. Eluierung mit Petroleumäther-Benzol (2:3) ergab 80 mg Kristalle vom λ_{max}^{MeOH} $246 m\mu$ (ϵ 6800). Darauf folgende Eluierung mit

*² Alle Schmp. sind nicht korrigiert. Für die Elementaranalysen bzw. Infrarot-Spektralaufnahmen danken die Autoren den Fräulein H. Yamanouchi, K. Hayashi und K. Arimoto in diesem Institut.

*³ Iwasaki-Denki AG. (Tokio).

Petroleumäther-Benzol (0:1) ergab 540 mg Kristalle vom $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 246 m μ (ϵ 11000). Beide letzten Fraktionen wurden aus MeOH umkristallisiert, wobei sich seidenartige Kristalle vom Schmp. 169~171° erhalten ließen. $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_3$ (3 β -Acetoxycholesta-5,8(9)-dien-7-on (III))—Ber.: C, 79.04; H, 10.07. Gef.: C, 79.14; H, 10.05. UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 246.5 m μ (ϵ 13000). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm $^{-1}$: 1730, 1243 (AcO); 1661, 1625, 1590 (Dienon). $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ -10.0° (c=0.80, CHCl $_3$).

Thermische Umlagerung von II—II (45.5 g) wurden 2 Std. mit Kerosin* 4 zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Kerosins wurde der Rückstand mit einer kleinen Menge von MeOH versetzt und im Eisschrank stehen lassen, wobei blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 132~142° ausfielen. Ausbeute, 5.8 g. Aus dem Filtrat ließ sich weiter ein kristalliner Anteil erhalten. Ausbeute, 3.8 g. Diese beiden Anteile wurden zusammen gebracht und mehrmals aus MeOH umkristallisiert, wodurch sich blattförmige Kristalle vom Schmp. 125~130° (0.5 g) trennen ließen. Der erstere zeigte im untersuchten UV-Bereich keine Absorption. Bei der chromatographischen Reinigung an Silikagel ließen sich zwei folgende Fraktionen erhalten: erste Fraktion wurde mit Benzol-Et $_2$ O (96:4) eluiert und schließlich aus MeOH umkristallisiert, wobei sich Blättchen vom Schmp. 141~144° erhalten ließen. Bei diesen Kristallen handelt es sich um 5,6 α -Epoxycholest-8(14)-en-3 β ,7 α -diol-3-acetat (VI). Ausbeute, 7.1 g. $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_4$ —Ber.: C, 75.94; H, 10.11. Gef.: C, 76.01; H, 10.08. $[\alpha]_{\text{D}}^{15}$ -126.9° (c=0.80, CHCl $_3$). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm $^{-1}$: 3580(OH); 1739, 1235~1225, 1210 (AcO). Zweite Fraktion ließ sich durch weitere Eluierung mit gleichem Lösungsmittelsystem erhalten; Nadeln aus MeOH, Schmp. 138~139°. Ausbeute, 1.5 g. Bei diesen Kristallen handelt es sich um 5,6 α -Epoxycholest-8(9)-en-3 β ,7 α -diol-3-acetate (V). $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_4$ —Ber.: C, 75.94; H, 10.11. Gef.: C, 75.87; H, 10.13. IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm $^{-1}$: 3450 (OH); 1734, 1255~1240 (AcO); 807 (Epoxy).

Die oben erwähnten Kristalle vom Schmp. 125~130° wurden in gleicher Weise an Silikagel chromatographiert, wobei sich drei folgende Fraktionen gewinnen ließen: erste Fraktion wurde durch Eluieren mit Benzol erhalten; Schuppen aus MeOH, Schmp. 129~131°. Bei diesen Kristallen handelt es sich um 3 β -Acetoxy-5,6 α -epoxycholestan-7-on (IV). Ausbeute, 220 mg. $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_4$ —Ber.: C, 75.94; H, 10.11; O, 13.95. Gef.: C, 76.03; H, 9.96; O, 14.07. $[\alpha]_{\text{D}}^{15}$ +77.8° (c=0.12, CHCl $_3$). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm $^{-1}$: 1733, 1255, 1232 (AcO); 1698 (CO); 805 (Epoxy). Bei der weiteren Eluierung mit Benzol-Et $_2$ O (96:4) ließen sich 130 mg von VI und 30 mg von V erhalten.

Die physikalischen Daten von IV stimmten mit denen des von Bergmann *et al.* angegebenen 3 β -Acetoxy-5,6 α -epoxycholestan-7-ons 5 überein. Wurde IV 0.5 Std. mit KJ-AcOH auf 100° erhitzt, so entstand 7-Oxocholesterinacetat (VII) 6 vom Schmp. 156~158° in einer guter Ausbeute.

Überführung von V in III—Eine Pyridinlösung von 0.9 g V wurde mit einer Aufschlammung von 0.5 g CrO $_3$ in 10 ml Pyridin versetzt, 4 Std. bei Zimmertemperatur stehengelassen und dann in Wasser gegossen. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und mehrmals aus MeOH-Me $_2$ CO umkristallisiert, wobei sich 0.82 g 3 β -Acetoxy-5,6 α -epoxycholest-8(9)-en-7-on (VIII) erhalten ließen. Schmp. 135~137°. $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_4$ —Ber.: C, 76.27; H, 9.71. Gef.: C, 76.21; H, 9.59. $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ +23° (c=0.87, CHCl $_3$). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm $^{-1}$: 1736, 1266, 1235 (AcO); 1659, 1592 (α,β -Ungesättigt. Keton). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 262 m μ (ϵ 10200). 1.5 g VIII wurden mit einer heiß gesättigten Lösung von KJ in Eisessig in dem siedenden Wasserbade 0.5 Std. erhitzt. Die Lösung wurde mit wäßriger Na $_2$ S $_2$ O $_3$ -Lösung entfärbt und mit Benzol-Et $_2$ O mehrmals geschüttelt. Die Benzol-Et $_2$ O-Auszüge wurden mit NaHCO $_3$ -Lösung und Wasser gewaschen, über Na $_2$ SO $_4$ getrocknet und im Vakuum verdampft. Der Rückstand wurde an 30 g Silikagel chromatographiert, wobei sich die Hauptfraktion mit Benzol-Et $_2$ O (9:1) eluieren ließ. Das hierbei erhaltene 3 β -Acetoxycholesta-5,8(9)-dien-7-on (III) 4 wurde aus MeOH umkristallisiert. Schmp. 169~171°. $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ -9° (c=9, in CHCl $_3$). Nach Schmp., Misch-Schmp. und IR erwies es sich als identisch mit dem Dienon von Schmp. 169~171°. das bei Photooxydation von I erhalten wurde.

Überführung von VI in das 3 β -Acetoxycholesta-5,8(14)-dien-7-on (XV)—Eine Lösung von 3.6 g VI in 30 ml Pyridin wurde mit einer Suspension von 2 g CrO $_3$ in 30 ml Pyridin versetzt. Nach 10-stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch in Wasser gegossen und der Niederschlag abfiltriert. Dieses Oxydationsprodukt kristallisierte aus Me $_2$ CO in Prismen vom Schmp. 116~117°. Ausbeute, 2.5 g. $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_4$ (3 β -Acetoxy-5,6 α -epoxycholest-8(14)-en-7-on (XIV))—Ber.: C, 76.27; H, 9.71. Gef.: C, 76.27; H, 9.70. $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ -14° (c=0.82, CHCl $_3$). UV: $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 267.5 m μ (ϵ 17000). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm $^{-1}$: 1740, 1277 (AcO); 1672, 1597 (α,β -Ungesättigt. Keton); 793 (Epoxy).

XIV (2 g) wurden mit einer heiß gesättigten Lösung von KI in 100 ml Eisessig im siedenden Wasserbade 0.5 Std. erhitzt. Die Lösung wurde mit wäßriger Na $_2$ S $_2$ O $_3$ -Lösung entfärbt und mit Benzol-Et $_2$ O extrahiert. Der Extrakt wurde in üblicher Weise aufgearbeitet und das hierbei erhaltene Produkt an 50 g Silikagel chromatographiert. Das Hauptprodukt ließ sich dabei mit Benzol eluieren. Nadeln aus MeOH; Schmp. 134~136°. Ausbeute, 1.6 g. $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_3$ (3 β -Acetoxycholesta-5,8(14)-dien-7-on (XV))—Ber.: C, 79.04; H, 10.07. Gef.: C, 78.92; H, 9.97. $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ -293° (c=0.70, CHCl $_3$). UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ m μ (ϵ): 254 (11000), 284 (9800). IR $\nu_{\text{max}}^{\text{Nujol}}$ cm $^{-1}$: 1739, 1238 (AcO); 1661, 1630, 1609, 1600 (Dienon).

* 4 Käufliches Kerosin wurde mit konz. H $_2$ SO $_4$ so oft geschüttelt, bis die Säure-Schicht hell bleibt. Dann wurde es mit Na $_2$ CO $_3$ entsäuert, mit H $_2$ O gewaschen, über CaCl $_2$ getrocknet und schließlich rektifiziert. Kp. 197~210°.

Katalytische Hydrierung von XV—XV (110 mg) wurden in 20 ml MeOH gelöst, mit 60 mg Pd-C (4%) versetzt und in H₂-Atmosphäre geschüttelt. Die von Katalysator abgetrennte Lösung wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand an 3 g Silikagel chromatographiert. Das kristalline Produkt ließ sich dabei hauptsächlich mit Petroleumäther-Benzol (1:4~5) eluieren. Das hierbei erhaltene Dihydroderivat kristallisierte aus MeOH in Plättchen vom Schmp. 138~140°. C₂₆H₄₆O₃—Ber.: C, 78.68; H, 10.47; O, 10.85. Gef.: C, 78.56; H, 10.39; O, 11.00. $[\alpha]_D^{25} -56^\circ$ (c=0.68, CHCl₃). UV: $\lambda_{\max}^{\text{Nujol}}$ 262.5 m μ (ϵ 9800). IR $\nu_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ cm⁻¹: 1734, 1250 (AcO); 1669, 1590 (α, β -Ungesättigt. Keton). Diese physikalischen Daten stimmten mit denen des von Fieser angegebenen. 3 β -Acetoxycholesta-8(14)-en-7-one (XVI)⁸ überein.

3 β -Hydroxycholesta-5,8(9)-dien-7-on (IX)—III (220 mg) wurden mit 1 g KOH, 20 ml EtOH und 0.1 ml H₂O in der Dunkelkammer stehengelassen. Nach 10-stdg. Stehenlassen wurde das Verseifungsprodukt mit Benzol extrahiert. Bei der Umkristallisieren in MeOH-H₂O ergaben sich Nadeln vom Schmp. 162~164°. C₂₇H₄₂O₂—Ber.: C, 81.35; H, 10.62. Gef.: C, 81.28; H, 10.59. $[\alpha]_D^{20} +12.8^\circ$ (c=0.94, CHCl₃). UV: $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ 249 m μ (ϵ 15000). IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 3530, 3440, 3295, 1661, 1627, 1613, 1603. Mit Ac₂O-Pyridin ließ sich IX auf III zurückführen.

Cholesta-3,5,8(9)-trien-7-on (X)—III (135 mg) wurden mit 0.6 g KOH, 15 ml EtOH und 0.1 ml H₂O 3 Std. gekocht. Das Reaktionsprodukt wurde mit Benzol extrahiert und schließlich an Silikagel chromatographiert. Das mit Petroleumäther-Benzol (9:1) erhaltene Eluat gab Kristalle, die nach Umkristallisieren aus MeOH den Schmp. 129~133° zeigten. Schuppen. C₂₇H₄₀O—Ber.: C, 85.20; H, 10.59. Gef.: C, 85.23; H, 10.54. UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ m μ (ϵ): 273 (12500), 303 (6800). IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 1642, 1630, 1605, 1581 (Trienon); 880 (*cis*-Disubst. Doppelbindung).

19-Nor-cholesta-5,7,9(10)-trien-3 β ,7-diol-3-acetat (XI)—Eine Lösung von 200 mg III in 10 ml Dimethylformamid wurde mit 4 g Zinkstaub*⁵ und 0.2 ml H₂O versetzt und unter Rühren 1 Std. auf 90° erhitzt. Das dabei entwickelte Gas wurde gaschromatographisch untersucht, wobei sich CH₄ und H₂ nachweisen ließen. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, das Filtrat mit Benzol versetzt und wiederholt mit H₂O gewaschen. Benzol-anteil ergab nach Entfernung des Lösungsmittels eine Kristallmasse, die durch Umkristallisieren aus Me₂CO in Prismen vom Schmp. 193~195° überging. Ausbeute, 154 mg. C₂₈H₄₂O₃—Ber.: C, 78.82; H, 9.92. Gef.: C, 78.93; H, 9.93. $[\alpha]_D^{20} -9.5^\circ$ (c=0.85, CHCl₃). UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ m μ (ϵ): 290 (3500), 283 (Schulter). $\lambda_{\max}^{\text{EtOH-MeOH}}$ m μ (ϵ): 301 (4400), 293 (Schulter). IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 3360 (OH); 1700, 1280 (AcO); 1600, 1593 (Aromatenring); 851, 837 (Waggingsschwingungen). N. M. R. $\tau = 3.66$ ppm (C₆-Proton). Diacetat (XII): XI ließ sich mit Ac₂O-Pyridin acetylieren; ölig. UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ m μ (ϵ): 269 (850), 278 (Schulter). IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 1767, 1745, 1240, 1200 (AcO); 1610, 1580 (Aromatenring). Diol (XIII): XI wurde mit KOH-EtOH (5%) 10 Std. stehen lassen. Schuppen aus Petroleumäther; Schmp. 159~160°. C₂₆H₄₀O₂—Ber.: C, 81.20; H, 10.48. Gef.: C, 81.16; H, 10.46. UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ m μ (ϵ): 289 (2600), 283, Schulter. IR $\nu_{\max}^{\text{Nujol}}$ cm⁻¹: 3550, 3380 (OH); 1593, 1586 (Aromatenring); 851, 715 (Waggingsschwingung).

Zusammenfassung

Es wird die Photooxydation von 7-Dehydrocholesterin-acetat beschrieben. Als neues Reaktionsprodukt läßt sich 3 β -Acetoxycholesta-5,8(9)-dien-7-on gewinnen. Bei der thermischen Umlagerung von 3 β -Acetoxycholest-6-en-5,8 α -epidioxyd ergibt sich neben den bekannten Produkten noch eine neue Verbindung, nämlich 5,6 α -Epoxy-cholest-8(14)-en-3 β ,7 α -diol-3-acetat, die sich nach üblicher Methode in 3 β -Acetoxycholesta-5,8(14)-dien-7-on überführen läßt.

(Eingegangen am 25. Feb. 1963)

*⁵ Käuflicher Zinkstaub wurde mit 10% HCl, dann mit H₂O und schließlich mit EtOH und Me₂CO gewaschen, und im Vakuum getrocknet.