

20. Hans Herloff Inhoffen und Wilhelm Mengel: Untersuchungen an Steroiden XXXIX*): Einführung einer Sauerstofffunktion am C-Atom 11 des Ergosterins und Cholesterins)**

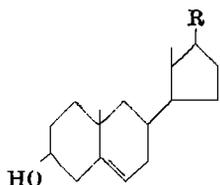
[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Braunschweig]
(Eingegangen am 16. November 1953)

Die Darstellung von einigen am C-Atom 11 oxydierten Steroiden der 5-Oxy-ergostan- und 5-Oxy-cholestan-Reihe wird beschrieben.

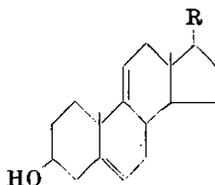
A. Versuche in der Ergostanreihe

Nachdem wir vor zwei Jahren mit unseren Untersuchungen über die Möglichkeit der Einführung einer Sauerstofffunktion am C-Atom 11 von Steroiden begonnen hatten, sind inzwischen zahlreiche Mitteilungen amerikanischer, englischer und schweizerischer Arbeitskreise über den genannten Gegenstand erschienen.

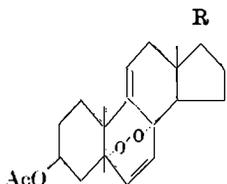
Die hier beschriebenen Ergebnisse stellen eine Ergänzung der bisher bekanntgegebenen Arbeiten dar. Unser Ausgangspunkt war nicht das Ergosterin D von Windaus, sondern das Windaussche Peroxyd des Dehydroergosterins¹⁾ sowie dasjenige des Bisdehydro-cholesterins²⁾.



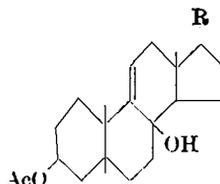
I: R = C₉H₁₇
XI: R = C₈H₁₇



II: R = C₉H₁₇
XII: R = C₈H₁₇; AcO statt HO



III: R = C₉H₁₇
XIII: R = C₈H₁₇



IV: R = C₉H₁₇
XIV: R = C₈H₁₇

Dehydro-ergosterylacetat-peroxyd (III), das erstmals von Windaus und Linsert¹⁾ aus Ergosterin (I) über Dehydroergosterin (II)¹⁾ dargestellt worden war, ließ sich mit Platinoyd in absol. Äther zu einem Triol-monoacetat

*) XXXVIII. Mitteil.: P. Feit, Chem. Ber. 86, 1252 [1953].

**) Nach meinem Vortrag in der Harvard-Universität, Cambridge, im Dez. 1952 hatte ich Gelegenheit zu einer wissenschaftlichen Aussprache mit Hrn. Prof. Dr. E. R. H. Jones, Manchester, über den obengenannten Gegenstand, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank sagen möchte. H. H. I.

¹⁾ A. Windaus u. O. Linsert, Liebigs Ann. Chem. 465, 148 [1928].

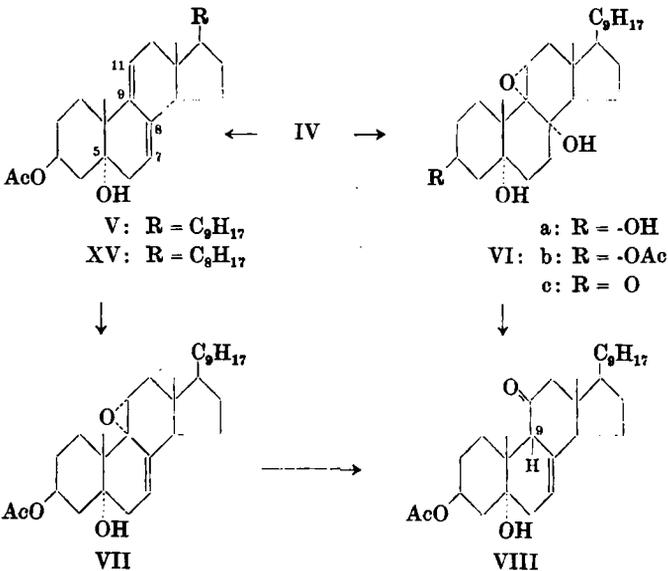
²⁾ Das Bisdehydro-cholesterinbenzoat-peroxyd wurde von P. Feit dargestellt.

(IV) hydrieren; hierbei wird gleichzeitig die Peroxybrücke geöffnet und die 6.7-Doppelbindung abgesättigt. Den gleichen Befund haben inzwischen auch Bladon und Mitarbb.³⁾ bekanntgegeben.

IV erwies sich als äußerst empfindlich gegenüber sauren Agenzien und spaltete beim Behandeln mit Eisessig 1 Mol. Wasser ab unter Bildung eines Stoffes, den wir als 5-Oxy-ergosterin-D-acetat (V) bezeichnen möchten. Es konnte so V, von A. Windaus und Mitarbb.⁴⁾ erstmals durch Reduktion von III mit Zink und Alkali erhalten, auf einem neuen Wege und mit besseren Ausbeuten dargestellt werden.

Durch Oxydation von IV mit 1 Mol Mono-perphthalsäure in absol. Tetrahydrofuran bei 0° wurde ein Mono-epoxyd (VI) erhalten. Da bei der analogen Behandlung dieses Reaktionsproduktes (VIb) mit Eisessig die Bildung eines $\Delta^{7,9(11)}$ -Diens durch Wasserabspaltung nicht nachgewiesen werden konnte, dürfen wir annehmen, daß sich der Sauerstoff nicht an die ungesättigte Seitenkette, sondern an die Kerndoppelbindung addiert hat unter Bildung des Δ^{22} -3 β -Acetoxy-5 α .8 α -dioxy-9(11) α -oxido-ergostens (VIb). Die Neigung zur Wasserabspaltung bei IV unter Ausbildung eines konjugierten Systems wird also durch die Anwesenheit der 9.11-Doppelbindung ausgelöst.

Die Reaktion von V mit 1 Mol. Perbenzoesäure in Chloroform oder 1 Mol. Mono-perphthalsäure in absol. Äther lieferte ein Mono-epoxyd, dem wir die Konstitution eines $\Delta^{7,22}$ -3 β -Acetoxy-5 α -oxy-9(11) α -oxido-ergostadiens (VII) zuteilen; es zeigt keine UV-Absorption oberhalb von 220 m μ .



³⁾ P. Bladon, R. B. Clayton, C. W. Greenhalgh, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, B. J. Lovell, G. Silverstone, G. W. Wood u. G. F. Woods, J. chem. Soc. [London] 1952, 4883.

⁴⁾ A. Windaus, E. Auhagen, W. Bergmann u. H. Butte, Liebigs Ann. Chem. 477, 268 [1929].

Ließen wir nun auf VIb Bortrifluorid-Ätherat in absol. Benzol oder absol. Dioxan einwirken, so wurde eine kristalline Verbindung der Bruttoformel $C_{30}H_{46}O_4$ (VIII) erhalten. Und die gleiche Verbindung VIII entstand auch bei der Isomerisierung von VII mit Bortrifluorid-Ätherat in absol. Dioxan.

Daraus folgt einmal, daß bei der Reaktion von VIb die tertiäre Hydroxylgruppe am C-Atom 8 als Wasser abgespalten worden ist, und zum anderen, daß der Epoxydring in VII gleichfalls an den C-Atomen 9 und 11 sitzt. Diese Annahme deckt sich mit Beobachtungen anderer Forschergruppen, die an $\Delta^{7,9(11)}$ -Dienen ohne 5-Hydroxyl gewonnen wurden^{5,6,7}.

In Analogie zur Beobachtung von K. Heusler und A. Wettstein⁸) und in Anbetracht der Tatsache, daß bei der Isomerisierung anderer 9(11)-Epoxyde bisher nur 11-Keto-Verbindungen beobachtet wurden^{6,7,9,10}), nehmen wir für das Bortrifluorid-Ätherat-Reaktionsprodukt die Konstitution des $\Delta^{7,22}$ -3 β -Acetoxy-5 α -oxy-11-ketoergostadiens (VIII) an.

VIII besitzt keine charakteristische UV-Absorption oberhalb von 220 m μ . Im UR-Spektrum^{10a}) (s. Abbild. S. 159) ist die Bande bei 2.93 μ der 5-Hydroxylgruppe zuzuordnen. Die Banden bei 3.45 μ und 3.53 μ entsprechen der C-H-Schwingung in CH_3 - und CH_2 -. Die charakteristische, aufgespaltene Bande bei 5.77 μ und 5.86 μ ist der Gruppierung C=O in der Acetoxy- und in der 11-Keto-Gruppe zuzuschreiben. Dabei ist anzunehmen, daß sich die Absorption der 11-CO-Bande bei 5.86 μ zu der der Acetatbande addiert. Die Bande bei 6.03 μ entspricht der Gruppierung -C=C- der 22.23-Doppelbindung.

Gegenüber VII besitzt VIII eine starke negative optische Drehung. Vergleicht man die Differenz der molekularen Drehungen (M_D) zwischen VII und VIII mit derjenigen analoger Verbindungen der Ergostanreihe, so ergibt sich qualitativ eine gute Übereinstimmung (Tafel I):

Tafel I

Verbindung	M_D	ΔM_D
$\Delta^{7,22}$ -3 β -Acetoxy-5 α -oxy-9(11) α -oxido-ergostadien (VII)	+56°	-596°
$\Delta^{7,22}$ -3 β -Acetoxy-5 α -oxy-11-keto-ergostadien (VIII)	-540°	
$\Delta^{7,22}$ -3 β -Acetoxy-9(11) α -oxido-ergostadien	-178°	
$\Delta^{7,22}$ -3 β -Acetoxy-11-keto-ergostadien	-656°	-478° *)

*) Die M_D -Werte wurden aus den von H. Heusser und Mitarbb.⁶) sowie von K. Heusler und A. Wettstein⁸) angegebenen optischen Drehungen berechnet.

⁵) E. M. Chamberlin, W. V. Ruyle, A. E. Erickson, J. M. Chemerda, L. M. Aliminoso, R. L. Erickson, G. E. Sita u. M. Tishler, J. Amer. chem. Soc. **73**, 2396 [1951].

⁶) H. Heusser, K. Eichenberger, P. Kurath, H. R. Dällenbach u. O. Jeger, Helv. chim. Acta **34**, 2106 [1951].

⁷) R. Budziarek, F. Johnson u. F. S. Spring, J. chem. Soc. [London] **1952**, 3410.

⁸) Helv. chim. Acta **36**, 398 [1953].

⁹) E. Schoenewaldt, L. Turnbull, E. M. Chamberlin, D. Reinhold, A. E. Erickson, W. V. Ruyle, J. M. Chemerda u. M. Thisler, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2696 [1952].

¹⁰) F. Sondheimer, R. Yashin, G. Rosenkranz u. C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2697 [1952].

^{10a}) Das UR-Spektrum wurde von Hrn. Dr. P. Hartmann, Farbwerke Hoechst, freundlicherweise aufgenommen und diskutiert, wofür wir an dieser Stelle bestens danken. - Die Messung erfolgte mit einem Perkin-Elmer-Ultrarotspektrographen; als Lösungsmittel diente Tetrachlorkohlenstoff.

Durch längeres Kochen in absol. äthanol. Semicarbazidlösung konnte VIII in ein Semicarbazon übergeführt werden. Diese Tatsache widerspricht der bisherigen Annahme, daß die Carbonylgruppe am C-Atom 11 sich als reaktionsträge gegenüber Carbonylreagenzien erweist. Ob die anomale Reaktionsfähigkeit der 11-Keto-Gruppe in VIII durch eine anomale sterische Konfiguration am C-Atom 9 bedingt ist, wie sie K. Heusler und A. Wettstein⁸⁾ an einem auf dem gleichen Wege dargestellten analogen Keton angenommen haben, oder ob sie sich auf Grund der Anwesenheit der 7.8-Doppelbindung ergibt, kann hier nicht sicher entschieden werden.

Nehmen wir für das β,γ -ungesättigte Keton VIII eine 'anomale' Konfiguration am C-Atom 9 an, so zeigen Betrachtungen am Stuart-Modell, daß die 5 α -Hydroxylgruppe in enger Nachbarschaft zur 11-Ketogruppe zu stehen kommt. Es wäre damit die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung bzw. eine gegenseitige Beeinflussung beider Gruppen möglich. Das UR-Spektrum läßt aber auf Grund von Lage und Form der OH-Bande einen solchen Schluß nicht zu.

Die Isomerisierung des β,γ -ungesättigten Ketons VIII zum α,β -ungesättigten Keton IX wurde mit wasserfreier Mineralsäure versucht. Die hierbei erhaltenen Rohprodukte zeigten Extinktionen bei 254 μ zwischen 5000 und 6000. Die chromatographische Trennung des entstandenen Isomerengemisches führte zu noch nicht einheitlichen kristallinen Produkten.

Sie zeigten im Gegensatz zu VIII eine stark positive optische Drehung.

Eine Verschiebung der molekularen Drehung im positiven Sinne wurde auch von K. Heusler und A. Wettstein⁸⁾ bei der sauren Isomerisierung analoger β,γ -ungesättigter 11-Ketone zu α,β -ungesättigten 11-Ketonen festgestellt (Tafel 2).

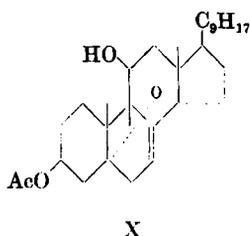
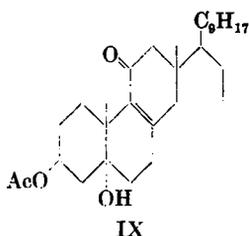
Tafel 2

Verbindung	M_D	ΔM_D
$\Delta^{7,22}$ -3 β -Acetoxy-11-keto-ergostadien	-655 ⁰	+1164 ⁰
$\Delta^{8(9)}$ -3 β -Acetoxy-11-keto-ergostadien	+509 ⁰	
Δ^7 -3 β -Acetoxy-11-keto-cholesten	-589 ⁰	+1147 ⁰
$\Delta^{8(9)}$ -3 β -Acetoxy-11-keto-cholesten	+558 ⁰	
$\Delta^{7,22}$ -3 β -Acetoxy-5 α -oxy-11-keto-ergostadien (VIII)	-540 ⁰	+869 ⁰
Isomerisierungsprodukt (IX)	+329 ⁰	

Auf Grund dieser Beobachtung und auf Grund des gemessenen Absorptionsmaximums nehmen wir an, daß die Isomerisierung des β,γ -ungesättigten Ketons VIII in der gleichen Richtung erfolgt ist.

Einige weitere Isomerisierungsversuche mit alkohol. Kalilauge waren wenig erfolgversprechend und wurden daher nicht weiter verfolgt. Offenbar wird durch die Anwesenheit der tert. Hydroxylgruppe am C-Atom 5 die Isomerisierungstendenz von VIII herabgesetzt.

Vielleicht bildet sich unter der Einwirkung von wasserfreier Mineralsäure bis zu einem gewissen Gleichgewicht ein inneres Halbketal (X), wie es unter Annahme einer sterisch anomalen Konfiguration am C-Atom 9 möglich erscheint. Andererseits möchten wir die Möglichkeit offenlassen, daß die tert. Hydroxylgruppe einen Einfluß auf das Elektronensystem des Ringes B auszuüben vermag.



Bei dem Versuch einer hydrolytischen Spaltung des Epoxyds VIb mit wäßr. Schwefelsäure in Dioxan oder Tetrahydrofuran wurde lediglich eine Verseifung in 3-Stellung beobachtet, ohne daß eine Spaltung des Epoxyds eintrat. Das Reaktionsprodukt VIa ließ sich durch Reacetylierung in das Acetat VIb zurückverwandeln. Durch Oxydation mit Chromsäure in wäßr. Eisessig konnte es in das Δ^{22} -3-Keto-5 α -8 α -dioxy-9(11)- α -oxido-ergosten (VIc) übergeführt werden.

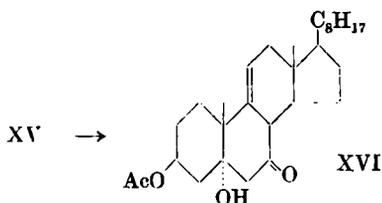
B. Versuche in der Cholestanreihe

7-Dehydro-cholesterylacetat (XI) wurde in Anlehnung an die Vorschrift von A. Windaus und Mitarbb.¹¹⁾ zum Bisdehydro-cholesterylacetat (XII) dehydriert.

Da XII in saurer Lösung gegenüber Sauerstoff sehr empfindlich ist, hat es sich als zweckmäßig erwiesen, bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes die Lösung völlig säurefrei zu waschen und bei möglichst niedriger Temperatur unter Stickstoff einzudampfen. Das hier mitgeteilte Verfahren gestattet die Darstellung von XII mit wesentlich besseren Ausbeuten als sie bisher nach älteren Vorschriften erzielt werden konnten^{11, 12)}.

In Analogie zu II bildet XII beim Bestrahlen mit sichtbarem Licht i. Ggw. von Sauerstoff und eines Sensibilisators ein kristallines Peroxyd XIII, das mit Platin in Äther zu dem Triol-monoacetat XIV hydriert werden kann.

XIV spaltet gleichfalls in Analogie zu IV unter der Einwirkung von Eisessig 1 Mol Wasser ab unter Bildung des 5-Oxy-cholesterin-D-acetats (XV).

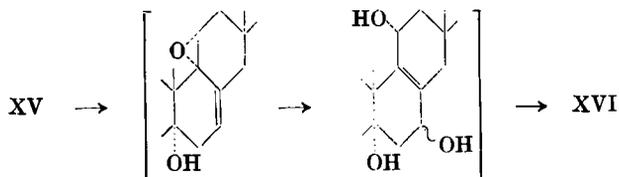


Die Oxydation von XV unter anderen Bedingungen, nämlich mit 1 bzw. 2 Moll. 30-proz. Wasserstoffperoxyd in Eisessig i. Ggw. katalytischer Mengen Ammoniummolybdat und konz. Schwefelsäure bei 0° führte zu dem β - γ -ungesättigten Keton der Formel $C_{29}H_{46}O_4$ (XVI); es konnte durch die Darstellung eines Semicarbazons charakterisiert werden.

¹¹⁾ A. Windaus, M. Deppe u. C. Roosen-Runge, Liebigs Ann. Chem. **537**, 1 [1938].

¹²⁾ E. Antonucci, S. Bernstein, D. Giancola u. K. J. Sax, J. org. Chemistry **16**, 1159 [1951].

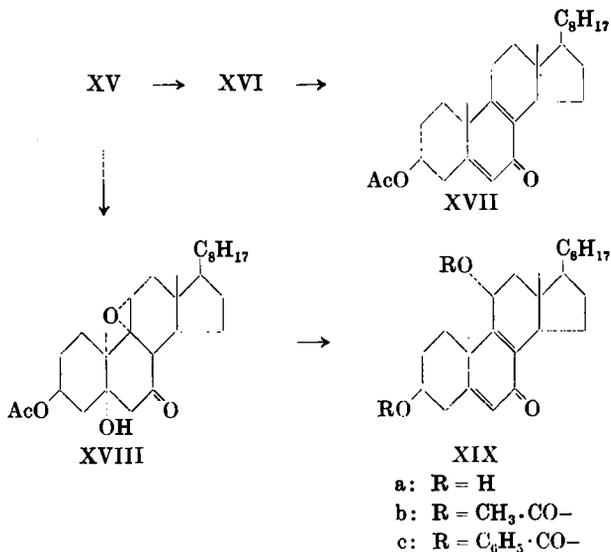
Der Verlauf der Oxydation kann nach folgendem Reaktionsmechanismus angenommen werden.



Die mit Wasserstoffperoxyd und Eisessig in Gleichgewicht stehende Peressigsäure¹³⁾ reagiert mit XV unter Bildung eines 9.11-Epoxyds, das unter der Einwirkung von Mineralsäure, wie H. Heusser und Mitarbb.⁶⁾ an analogen Verbindungen gezeigt haben, über ein En-diol in das β . γ -ungesättigte Keton XVI übergeht.

Beim Behandeln von XVI mit methanolischer Kalilauge wird 1 Mol Wasser abgespalten unter gleichzeitiger Wanderung der 9.11-Doppelbindung in Konjugation zur Ketogruppe. Das reacctylierte Reaktionsprodukt besitzt die Konstitution eines Dien-ons der Summenformel $C_{29}H_{46}O_3$ (XVII); es zeigt ein charakteristisches Absorptionsmaximum bei 248 $m\mu$.

Bei der gleichen Oxydation von XV, jedoch mit einem Überschuß von Perhydrol in Abwesenheit von konz. Schwefelsäure wurde das Epoxydketon XVIII erhalten.



Durch Temperaturerhöhung auf 30–40° konnte die Reaktionszeit wesentlich verkürzt und die Ausbeute an XVIII erhöht werden.

¹³⁾ J. D'Ans u. W. Frey, Ber. dtsh. chem. Ges. 45, 1845 [1912].

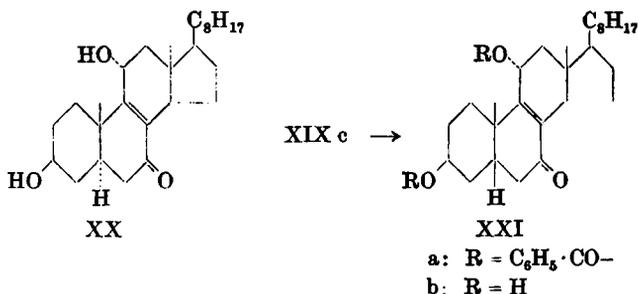
Analoge Verbindungen, ohne 5-Hydroxyl, wurden von einigen Forschergruppen^{14, 15, 16, 17, 18}) bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd in Ameisensäure bzw. in Essigsäure auf $\Delta^{7,9(11)}$ -Diene ebenfalls beobachtet.

Bei der Oxydation ist wahrscheinlich XVI als Zwischenprodukt anzunehmen, das mit dem überschüssigen Oxydationsmittel unter Bildung des Epoxydketons XVIII weiter reagiert. XVI konnte in geringer Ausbeute als Nebenprodukt der Oxydation gefaßt werden.

Durch Behandlung von XVIII mit methanol. Kalilauge und anschließende Acetylierung bzw. Benzoylierung wurden das Diacetat XIX b bzw. das Dibenzoat XIX c erhalten. Das Diol XIX a war schwer zur Kristallisation zu bringen; es wurde daher auf seine Isolierung verzichtet.

Neben der Epoxydspaltung, wie sie inzwischen für Epoxydketone dieses Typus' bekannt geworden ist^{14, 16, 18, 19}), erfolgte also die Abspaltung der tert. OH-Gruppe am C-Atom 5 unter Ausbildung einer Dienon-Konfiguration im Ring B, wie sie unter den gleichen Bedingungen auch an XVI beobachtet werden konnte.

Es wurde schließlich versucht, die 5.6-Doppelbindung des Dibenzoats XIX c partiell zu hydrieren, um nach anschließender Verseifung zu dem von L. F. Fieser und Mitarbb.¹⁸) beschriebenen $\Delta^8(9)$ - 3β -11 α -Dioxy-7-keto-cholesten (XX) zu gelangen. Die Hydrierung wurde mit Raney-Nickel in absol. Dioxan bei Zimmertemperatur und unter Normaldruck durchgeführt. Das erhaltene Öl lieferte bei der Chromatographie an Aluminiumoxyd Kristalle, die nach der Verseifung ein kristallines Diol ergaben, das in Schmelzpunkt und optischer Drehung sehr stark von dem von L. F. Fieser und Mitarbb. beschriebenen Diol der Summenformel $C_{28}H_{44}O_3$ (XX) abwich. Auf Grund einer zweiten



Chromatographie muß angenommen werden, daß das kristalline Hydrierungsprodukt ein einheitlicher Stoff ist, dem wir die Konstitution des $\Delta^8(9)$ - 3β -11 α -

¹⁴) R. Budziarek, G. T. Newbold, R. Stevenson, F. S. Spring, J. chem. Soc. [London] 1952, 2892.

¹⁵) G. Stork, J. Romo, G. Rosenkranz u. C. Djerassi, J. Amer. chem. Soc. 73, 3546 [1951].

¹⁶) R. C. Anderson, R. Budziarek, G. T. Newbold, R. Stevenson u. F. S. Spring, Chem. and Ind. 1951, Nov. 24, 1035.

¹⁷) R. C. Anderson, R. Stevenson u. F. S. Spring, J. chem. Soc. [London] 1952, 2901. ¹⁸) L. F. Fieser u. J. E. Herz, J. Amer. chem. Soc. 75, 121 [1953].

¹⁹) C. Djerassi, E. Batres, M. Velasco u. R. Rosenkranz, J. Amer. chem. Soc. 74, 1712 [1952].

Dibenzoxy-7-keto-koprostens (XXIa) zuerteilen. Bei der alkalischen Verseifung erhält man demnach das $\Delta^9(9)$ - 3β - 11α -Dioxy-7-keto-koprosten (XXIb).

Im UV-Spektrum zeigt dieser Stoff ein Maximum bei 253 μ . Sowohl die 7-Keto-Gruppe als auch die 8.9-Doppelbindung sind daher bei der Hydrierung nicht angegriffen worden.

G. D. Laubach und K. J. Brunings²⁰⁾ sowie W. V. Ruyle und Mitarbeiter²¹⁾ haben zum ersten Male die Verwendung von Raney-Nickel für partielle Hydrierungen der 5.6-Doppelbindung bei Steroidpolyenen beschrieben. Sie erhielten dabei sterisch einheitliche A/B-*trans*-verknüpfte Derivate. Auf Grund der obigen Versuchsergebnisse ist anzunehmen, daß beim Vorhandensein einer Dienon-Konfiguration im Ring B die Hydrierung einen sterisch anderen Verlauf nimmt und zu Ring A/B-*cis*-verknüpften Derivaten führt.

Wie wir selbst vor längerer Zeit gefunden haben, führt die katalytische Hydrierung der 5.6-Doppelbindung bei 3.4-5.6-ungesättigten Enoläthern der Sterin- und der Gallensäure-Reihe zu wechselnden Gemischen von Ring A/B-*cis*- und *trans*-verknüpften Verbindungen²²⁾.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die UV-Absorptionsmessungen wurden mit einem Beckman-Spektrophotometer DU durchgeführt.

Die optischen Drehungen wurden, wenn nicht anders angegeben, in 1-proz. Lösung in Chloroform gemessen.

Die Analysen wurden von Hrn. Dr. Ing. A. Schoeller, Kronach (Obfr.) ausgeführt.

A. Ergostanreihe

$\Delta^9(11)$ - 22 - 3β -Acetoxy- 5α - 8α -dioxy-ergostadien (IV): 1 g III wurde in 50 ccm Äther gelöst und nach Zugabe von 25 mg Platinoxid bei Atmosphärendruck hydriert. Nach ca. 1 Stde. war die 2 Moll. entspr. Menge Wasserstoff aufgenommen, und das Reaktionsprodukt hatte sich in voluminösen Flocken ausgeschieden. Durch Zugabe von etwas Methanol wurde es in Lösung gebracht und vom Katalysator abfiltriert. Die Lösung wurde bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Beim Abkühlen schieden sich feine Nadeln aus, die sich zu einem watteartigen Niederschlag verfilzten. Es wurden 800 mg Kristalle erhalten, die bei 189–191° schmolzen. Zur Analyse wurde zweimal aus Äther umkristallisiert und bei 110° i. Hochvak. über Kaliumhydroxyd getrocknet. Schmp. 189–191°; $[\alpha]_D^{25}$: +32°.

$C_{30}H_{46}O_4$ (472.7) Ber. C 76.22 H 10.24 Gef. C 75.72 H 10.25

Keine UV-Absorption oberhalb von 220 μ .

$\Delta^{7,9(11)}$ - 22 - 3β -Acetoxy- 5α -oxy-ergostatrien (V): 5 g III wurden, wie oben beschrieben, hydriert. Das krist. Reaktionsprodukt IV wurde in siedendem Eisessig in Lösung gebracht und 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen schieden sich schöne Blättchen aus. Sie wurden abfiltriert und mehrmals mit Methanol gewaschen; 3.4 g Kristalle vom Schmp. 205–207°. Durch Umkristallisieren aus Essigester konnte der

²⁰⁾ G. D. Laubach u. K. J. Brunings, J. Amer. chem. Soc. 74, 705 [1952].

²¹⁾ W. V. Ruyle, E. M. Chamberlin, J. M. Chemerda, G. E. Sita, L. M. Aliminosa u. R. L. Erickson, J. Amer. chem. Soc. 74, 5929 [1952].

²²⁾ H. H. Inhoffen, G. Stoeck, G. Kölling u. U. Stoeck, Liebigs Ann. Chem. 568, 52 [1950].

Schmp. auf 216° erhöht werden. Aus den Mutterlaugen wurden weitere 500 mg Kristalle erhalten, die zwischen 183 und 186° schmolzen. Zur Analyse wurde eine Probe bei 60° i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 216°; $[\alpha]_D^{25}$: +50°.

$C_{30}H_{46}O_3$ (454.7) Ber. C 79.24 H 10.19 Gef. C 78.98 H 10.06

UV-Absorpt.: λ_{\max} 243 m μ ; ϵ = 13100 (Methanol).

Δ^{22} -3 β -Acetoxy-5 α -8 α -dioxy-9(11) α -oxido-ergosten (VIb): 3.85 g IV wurden in 200 ccm absol. Tetrahydrofuran gelöst und bei 0° 11.5 ccm einer Lösung von Monoperphthalsäure in Äther zugefügt, die 14.8 mg akt. Sauerstoff pro ccm enthielt. Dann wurde 4 Tage bei 0° und weitere 4 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen. Es wurde in Natriumhydrogencarbonatlösung eingegossen, der krist. Niederschlag abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Dieser wurde einmal aus Methanol umkristallisiert, wobei 1.42 g nadlige Kristalle vom Schmp. 185–197° erhalten wurden. Aus den Mutterlaugen konnten durch mehrfaches Umkristallisieren weitere 240 mg Kristalle vom Schmp. 190–196° erhalten werden. Beide Fraktionen wurden vereinigt und zur Analyse noch dreimal aus Methanol-Wasser umkristallisiert und bei 100° i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 198–200°; $[\alpha]_D^{25}$: -24°.

$C_{30}H_{46}O_5$ (488.7) Ber. C 73.73 H 9.90 Gef. C 73.70 H 10.01

Zerewitinoff-Bestimmung: 2.3 a. H; 2.4 a. H

Keine UV-Absorption oberhalb von 220 m μ .

$\Delta^{7,22}$ -3 β -Acetoxy-5 α -oxy-9(11) α -oxido-ergostadien (VII): 1 g V wurde in 30 ccm Chloroform gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 480 mg Perbenzoesäure in Chloroform versetzt. Dann wurde 6 Tage bei 0° und 2 Tage bei Zimmertemp. stehengelassen. Es wurde mit etwas Chloroform verdünnt und die Lösung einmal mit Wasser, zweimal mit Natriumhydrogencarbonatlösung und noch zweimal mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der kristalline Rückstand wurde einmal aus Aceton umkristallisiert, wobei 400 mg blättchenförmige Kristalle vom Schmp. 228° erhalten wurden. Zur Analyse wurde noch dreimal aus Aceton umkristallisiert und bei 50° i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 232°; $[\alpha]_D^{25}$: +12°.

$C_{30}H_{46}O_4$ (470.7) Ber. C 76.55 H 9.85 Gef. C 76.47 H 9.85

Keine UV-Absorption oberhalb von 230 m μ .

$\Delta^{7,22}$ -3 β -Acetoxy-5 α -oxy-11-keto-ergostadien (VIII): a) 500 mg VIb wurden in 30 ccm absol. thiophenfreiem Benzol gelöst und 20 Tropfen Bortrifluorid-Ätherat zugefügt. Nach zweistdg. Stehenlassen bei Zimmertemp. wurde mit Äther verdünnt und zweimal mit Wasser, zweimal mit Soda-Lösung und noch zweimal mit Wasser gewaschen. Beim Eindampfen hinterblieb ein Öl, das in etwas Methanol gelöst wurde. Nach längerem Aufbewahren im Eisschrank hatten sich 80 mg Kristalle ausgeschieden, die bei 170–172° schmolzen. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol-Wasser stieg der Schmp. auf 179–181°. Zur Analyse wurde bei 100° i. Hochvak. getrocknet; $[\alpha]_D^{25}$: -113°.

$C_{30}H_{46}O_4$ (470.7) Ber. C 76.55 H 9.87 Gef. C 76.85 H 9.92

Keine UV-Absorption oberhalb von 230 m μ .

b) 930 mg VIb wurden in 20 ccm absol. Dioxan gelöst und mit 0.2 ccm Bortrifluorid-Ätherat versetzt. Dann wurde 6 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen. Es wurde in Hydrogencarbonatlösung eingegossen und abfiltriert. Einmal aus Methanol-Wasser umkristallisiert, ergab 320 mg Kristalle vom Schmp. 176–178°. Zur Analyse wurde viermal aus Methanol-Wasser umkristallisiert und bei 100° i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 181 bis 183°; $[\alpha]_D^{25}$: -116°.

$C_{30}H_{46}O_4$ (470.7) Ber. C 76.55 H 9.87 Gef. C 76.55 H 9.87

Zerewitinoff-Bestimmung: 0.98 a. H; 1.1 a. H

Keine UV-Absorption oberhalb von 230 m μ .

c) 0.5 g VII wurden in 20 ccm absol. Dioxan gelöst und 0.1 ccm Bortrifluorid-Ätherat zugefügt. Dann wurde 4 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen und in Hydrogencarbonatlösung eingegossen. Der krist. Niederschlag wurde abfiltriert und einmal aus Methanol umkristallisiert. 320 g Kristalle vom Schmp. 177–180°. Zur Analyse wurde noch zwei-

mal aus Methanol-Wasser umkristallisiert und bei 100° i. Hochvak. getrocknet; Schmp. 182–183°, $[\alpha]_D^{25}$: –115°.

$C_{30}H_{46}O_4$ (470.7) Ber. C 76.55 H 9.87 Gef. C 76.61 H 9.81

Keine UV-Absorption oberhalb von 230 m μ .

Der Misch-Schmp. mit den Isomerisierungsprodukten aus a) und b) zeigte keine Depression.

$\Delta^{7,22}$ -3 β -Acetoxy-5 α -oxy-11-keto-ergostadien-semicarbazon: 100 mg VIII wurden mit 20 ccm absol. Äthanol. Semicarbazid-Lösung übergossen und 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde mit Wasser angespritzt und 24 Stdn. bei 0° stehengelassen. Es hatten sich 70 mg Kristalle vom Schmp. 221–228° (unter Zers.) abgeschieden. Diese wurden in Methanol gelöst, vom unlöslichen Rückstand abfiltriert und durch Anspritzen mit Wasser zur Kristallisation gebracht. Zur Analyse wurde noch dreimal aus wäbr. Methanol umkristallisiert und bei 60° i. Hochvak. getrocknet. Nadeln vom Schmp. 235–238° (Zers.).

$C_{31}H_{48}O_4N_3$ (527.7) Ber. C 70.55 H 9.36 N 7.96 Gef. C 70.86 H 9.49 N 7.82

UV-Absorpt.: λ_{max} 231 m μ ; ϵ = 19000 (Methanol).

Isomerisierung des $\Delta^{7,22}$ -3 β -Acetoxy-5 α -oxy-11-keto-ergostadien (VIII): Zu 45 ccm absol. Dioxan wurden 1.8 ccm konz. Schwefelsäure gegeben und in dieser Mischung 600 mg VIII aufgelöst. Dann wurde 6 Stdn. bei Zimmertemp. im Dunkeln stehengelassen und anschließend in 200 ccm konz. Natriumhydrogencarbonatlösung eingegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen.

Es wurden dabei 550 mg Rohprodukt isoliert, das im UV ein Maximum bei 254 m μ (ϵ = 5200) zeigte. Das Rohprodukt wurde in Benzol aufgenommen und an 50 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert. Mit Chloroform konnten 357 mg Kristalle eluiert werden, die zwischen 192° und 196° schmolzen. Zur Analyse wurde mehrmals aus Methanol umkristallisiert und bei 60° i. Hochvak. getrocknet: feine, nadlige Kristalle vom Schmp. 196–200°; $[\alpha]_D^{25}$: +70°.

$C_{30}H_{46}O_4$ (470.7) Ber. C 76.55 H 9.85 Gef. C 76.62 H 9.92

UV-Absorpt.: λ_{max} 254 m μ ; ϵ = 6600 (Methanol).

Δ^{22} -3-5 α -8 α -Trioxy-9(11) α -oxido-ergosten (VIa): 500 mg VIb wurden in 50 ccm Tetrahydrofuran gelöst und in einem Guß mit 25 ccm 2*n* H₂SO₄ versetzt. Dann wurde 72 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen, in Hydrogencarbonatlösung eingegossen und abfiltriert. Es wurde einmal aus Aceton umkristallisiert; 125 mg Kristalle vom Schmp. 228–236°. Zur Analyse wurde noch dreimal aus Essigester umkristallisiert und bei 100° i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 248–252°; $[\alpha]_D^{25}$: –33°.

$C_{28}H_{46}O_4$ (446.7) Ber. C 75.29 H 10.38 Gef. C 75.30 H 10.39

Keine UV-Absorption oberhalb von 220 m μ .

Eine Probe wurde mit 1 ccm Pyridin und 1 ccm Acetanhydrid übergossen und 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen. Dann wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert, die Ätherlösung wie üblich neutral gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Durch einmaliges Umkristallisieren aus Methanol-Wasser wurden Kristalle erhalten, die bei 196–198° schmolzen. Der Misch-Schmp. mit VIb zeigte keine Depression.

Δ^{22} -3-Keto-5 α -8 α -dioxy-9(11) α -oxido-ergosten (VIc): 170 mg VIa wurden unter gelindem Erwärmen in 20 ccm Eisessig gelöst und bei Zimmertemp. 28 mg Chromsäure in 2 ccm Eisessig und 1 ccm Wasser in zwei Portionen zugefügt. Dann wurde noch 3 Stdn. stehengelassen, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert.

Die Ätherlösung wurde mit Wasser, Sodalösung und Wasser neutral gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Abdampfen des Äthers hinterblieb ein kristalliner Rückstand, der in Aceton gelöst wurde. Beim Abkühlen schieden sich 25 mg Kristalle aus, die bei 230° sinterten und bei 242° völlig geschmolzen waren.

Durch Einengen der Mutterlauge wurden 100 mg einer zweiten Kristallfraktion erhalten, die bei 210–217° schmolzen. Durch Anspritzen der Mutterlauge mit Wasser konnte eine dritte Kristallfraktion erhalten werden; 20 mg vom Schmp. 210–214°. Die zweite und dritte Kristallfraktion wurden vereinigt. Durch mehrfaches Umkristallisieren

aus Aceton wurde ein konstanter Schmp. von 213–215° erhalten. Zur Analyse wurde bei 100° i.Hochvak. getrocknet; $[\alpha]_D^{20}$: -6° .

$C_{28}H_{44}O_4$ (446.6) Ber. C 75.62 H 9.97 Gef. C 75.22 H 9.99

Keine UV-Absorption oberhalb von 220 μ .

B. Cholestanreihe

$\Delta^{5,7,9(11)}$ -3 β -Acetoxy-cholestatrien(Bisdehydro-cholesteryl-acetat)(XII)¹¹): 20 g XI wurden in 280 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und nach Zusatz von 32.5 g Quecksilber(II)-acetat in 520 ccm Eisessig 18 Stdn. geschüttelt. Dann wurde vom ausgeschiedenen Quecksilber(I)-acetat abfiltriert, das Filtrat mit Wasser verdünnt und die organische Schicht abgetrennt. Diese wurde mit Wasser, Sodalösung und Wasser neutral gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck im Stickstoffstrom abgedampft und das schwach gelb gefärbte Öl unter gelindem Erwärmen in 100 ccm Aceton gelöst. Dann wurden 150 ccm Methanol hinzugefügt, wodurch eine baldige Kristallabscheidung eintrat, die nach längerem Stehenlassen im Eisschrank noch vermehrt wurde; 10.1 g Kristalle, die bei 84–86° schmolzen. Durch Umkristallisieren aus Aceton-Methanol konnte der Schmp. auf 88–90° erhöht werden; $[\alpha]_D^{20}$: $+207^\circ$.

UV-Absorpt.: λ_{\max} 324 μ ; $\epsilon = 11200$ (Methanol).

Bisdehydro-cholesterylacetat-peroxyd (XIII): 15 g XII wurden in 3000 ccm Äthanol gelöst und einige mg Eosin zugefügt. Unter Bestrahlung mit einer normalen 500-Watt-Lampe wurde 8 Stdn. ein mäßiger Sauerstoff-Strom durch die Lösung geleitet.

Die Glühbirne wurde bei der Bestrahlung direkt in die Lösung eingetaucht und das stark reflektierende metallische Reaktionsgefäß von außen gekühlt, so daß die Reaktionstemp. 35° nicht überschritt. Dann wurde unterhalb von 50° unter vermindertem Druck eingengt bis Kristalle ausfielen. Zur Vermehrung der Kristallausscheidung wurde im Eisschrank abgekühlt; die Kristalle wurden abgenutzt und einmal aus Methanol umkristallisiert: 10.2 g nadlige Kristalle vom Schmp. 136°. Zur Analyse wurde mehrmals aus Methanol umkristallisiert und bei 60° i.Hochvak. getrocknet. Schmp. 138°; $[\alpha]_D^{20}$: $+108^\circ$.

$C_{29}H_{44}O_4$ (456.5) Ber. C 76.27 H 9.71 Gef. C 76.42 H 9.77

Keine UV-Absorption oberhalb von 220 μ .

$\Delta^9(11)$ -3 β -Acetoxy-5 α .8 α -dioxy-cholesten (XIV): 5 g XIII wurden in 250 ccm Äther gelöst und unter Zugabe von 250 mg Platindioxyd bei Normaldruck hydriert. Nach Aufnahme der 2 Moll. entspr. Menge Wasserstoff kam die Hydrierung zum Stillstand. Es wurde vom Katalysator abfiltriert und bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft: 4.1 g feine nadlige Kristalle vom Schmp. 165–170°. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Methanol umkristallisiert und bei 110° i.Hochvak. über Kaliumhydroxyd getrocknet. Schmp. 166–170°; $[\alpha]_D^{20}$: $+65^\circ$.

$C_{29}H_{46}O_4$ (460.7) Ber. C 75.61 H 10.50 Gef. C 75.60 H 10.19

Keine UV-Absorption oberhalb von 220 μ .

$\Delta^{7,9(11)}$ -3 β -Acetoxy-5 α -oxy-cholestadien (XV): 4 g XIV wurden in siedendem Eisessig gelöst und 15 Min. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde mit Wasser bis zur beginnenden Trübung angespritzt. Beim Abkühlen schieden sich Kristalle aus, die abfiltriert und mit kaltem Methanol gewaschen wurden. Aus Essigester umkristallisiert konnten 2.25 g flache Nadeln erhalten werden, die bei 166–170° schmolzen. Zur Analyse wurde noch dreimal aus Essigester umkristallisiert und bei 60° i.Hochvak. getrocknet. Schmp. 172–173°; $[\alpha]_D^{20}$: $+74^\circ$.

$C_{29}H_{46}O_3$ (442.7) Ber. C 78.68 H 10.47 Gef. C 78.45 H 10.43

UV-Absorpt.: λ_{\max} : 242 μ ; $\epsilon = 13100$ (Methanol).

$\Delta^9(11)$ -3 β -Acetoxy-5 α -oxy-7-keto-cholesten (XVI): 2 g XV wurden in 25 ccm Chloroform und 80 ccm Eisessig gelöst und bei 0° unter Rühren 1.2 g 30-proz. Wasserstoffperoxyd (2.3 Moll.) in 20 ccm Eisessig und 0.5 g konz. Schwefelsäure innerhalb von 2 Stdn. tropfenweise zugegeben. Gleichzeitig wurden 200 mg Ammoniummolybdat

in 5 ccm Wasser zugefügt. Dann wurde 48 Stdn. bei 0° stehengelassen. Nach Zugabe von 150 ccm Chloroform wurde mehrmals mit Wasser, Natriumhydrogencarbonat und Wasser gewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Eindampfen blieben 1.9 g eines farblosen Öles zurück, welches mit Petroläther-Benzol (1:1) an 150 g Aluminiumoxyd (Akt. II) adsorbiert wurde. Die Benzol-Chloroform (1:3)-Fraktionen lieferten 380 mg Kristalle vom Schmp. 178–181°. Zur Analyse wurde mehrmals aus Methanol-Wasser umkristallisiert und bei 90° i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 185–186°; $[\alpha]_D^{25}$: -26°.

$C_{29}H_{46}O_4$ (458.7) Ber. C 75.94 H 10.11 Gef. C 76.11 H 10.19

Keine UV-Absorption oberhalb von 230 m μ .

Der Misch-Schmp. mit XVIII war nicht erniedrigt.

$\Delta^9(11)$ -3 β -Acetoxy-5 α -oxy-7-keto-cholesten-semicarbazon: 200 mg XVI wurden mit 10 ccm Semicarbazid-Lösung in absol. Alkohol übergossen und 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach mehreren Stdn. hatten sich 120 mg Kristalle abgeschieden, die, einmal aus Äthanol umkristallisiert, bei 237–239° (Zers.) schmolzen. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Äthanol umkristallisiert und bei 60° i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 239–240° (Zers.); $[\alpha]_D^{20}$: -186°.

$C_{30}H_{46}O_4N_3$ (515.7) Ber. C 69.86 H 9.57 N 8.15 Gef. C 69.89 H 9.52 N 8.71

UV-Absorpt.: λ_{max} 232 m μ ; ϵ = 13200 (Methanol).

$\Delta^5(8)$ -3 β -Acetoxy-7-keto-cholestadien (XVII): 1 g XVI wurde in 30 ccm Methanol und 30 ccm 5-proz. methanol. Kalilauge gelöst und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen, ausgeäthert und die ätherische Lösung wie üblich aufgearbeitet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels hinterblieb ein Öl, das mit 10 ccm Pyridin und 10 ccm Acetanhydrid 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen wurde. Es wurde in Wasser gegossen und das auskristallisierte Produkt abfiltriert. Einmal aus Methanol umkristallisiert, konnten 450 mg nadlige Kristalle vom Schmp. 166–169° erhalten werden. Zur Analyse wurde noch dreimal aus Methanol umkristallisiert und bei 60° i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 169–171°; $[\alpha]_D^{20}$: -9°.

$C_{29}H_{44}O_3$ (440.6) Ber. C 79.04 H 10.17 Gef. C 78.75 H 9.90

UV-Absorpt.: λ_{max} 248 m μ ; ϵ = 12800 (Methanol).

3 β -Acetoxy-5 α -oxy-7-keto-9(11) α -oxido-cholestan (XVIII): a) 1 g XV wurde in 20 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 60 ccm Eisessig gelöst. Dann wurden 50 mg Ammoniummolybdat in wenig Wasser gelöst, zugegeben. Zwischen 30 und 40° ließ man unter Rühren 10 ccm 30-proz. H_2O_2 zutropfen und rührte noch 7 Stdn. weiter. Dann wurde auf $\frac{1}{3}$ des Vol. eingengt, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit Natriumhydrogencarbonatlösung neutralgewaschen und mit Natriumsulfat getrocknet. Beim Eindampfen blieb ein Öl zurück, das mit Methanol Kristalle ergab. Diese wurden abfiltriert und einmal aus Methanol-Wasser umkristallisiert; 140 mg Nadeln vom Schmp. 178–180°. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Methanol-Wasser umkristallisiert und bei 100° i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 182–183°; $[\alpha]_D^{25}$: -42°.

$C_{29}H_{46}O_5$ (474.7) Ber. C 73.38 H 9.77 Gef. C 73.63 H 9.78

Keine UV-Absorption oberhalb von 220 m μ .

b) 2 g XV wurden in 40 ccm Chloroform und 120 ccm Eisessig gelöst und 200 mg Ammoniummolybdat in 10 ccm Wasser zugefügt. Dann wurden bei 0° in einem Guß 10 ccm 30-proz. H_2O_2 zugegeben, 18 Stdn. bei 0° und weitere 48 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen. Nach Zusatz von 100 ccm Chloroform wurde mit Wasser verdünnt und die Chloroformschicht abgetrennt. Diese wurde mit Wasser neutralgewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das zurückbleibende Öl wurde in wenig Methanol gelöst. Nach mehrstdg. Stehenlassen schieden sich 200 mg Kristalle aus, die zwischen 172 und 175° schmolzen. Durch zweimaliges Umkristallisieren stieg der Schmp. auf 182–183°; $[\alpha]_D^{20}$: -43°.

Der Misch-Schmp. mit den unter a) erhaltenen Kristallen ergab keine Depression.

$\Delta^5(8)$ -3 β .11 α -Diacetoxy-7-keto-cholestadien (XIX b): 0.5 g XVIII wurden mit 20 ccm Methanol und 20 ccm 5-proz. methanol. Kalilauge übergossen und 1 Stde.

unter Rückfluß gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen und mit verd. Schwefelsäure neutralisiert. Der voluminöse Niederschlag wurde abfiltriert und mehrmals mit Wasser gewaschen. Das vorgetrocknete Reaktionsprodukt wurde in absol. Benzol gelöst und durch Abdampfen des Lösungsmittels getrocknet. Der ölige Rückstand wurde mit 5 ccm Pyridin und 5 ccm Acetanhydrid übergossen und 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehen gelassen. Dann wurde in Wasser gegossen und ausgeäthert.

Die Ätherlösung wurde mit verd. Schwefelsäure, Sodalösung und Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das erhaltene Öl wurde in Methanol gelöst und mit etwas Wasser angespritzt. Nach mehrstdg. Stehenlassen hatten sich 260 mg feine, nadlige Kristalle ausgeschieden; Schmp. 166–167°. Zur Analyse wurde noch zweimal aus Methanol-Wasser umkristallisiert und bei 60° i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 166–167°; $[\alpha]_D^{25}$: +90°.



UV-Absorpt.: λ_{\max} 251 m μ ; $\epsilon = 13000$ (Methanol).

Der Misch-Schmp. mit XVII zeigte eine Depression von 34°.

$\Delta^5,8(9)$ -3 β -11 α -Dibenzoxy-7-keto-cholestadien (XIXc): 1 g XVIII wurde mit 100 ccm 2.5-proz. methanol. Kalilauge übergossen und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde die Lösung unter vermindertem Druck auf das halbe Volumen eingeeengt und in Wasser gegossen. Es wurde mit 2n H₂SO₄ angesäuert und der voluminöse Niederschlag abfiltriert. Das vorgetrocknete Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung des restlichen Wassers in absol. Benzol gelöst und die Benzol-Lösung zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wurde in 20 ccm absol. Pyridin aufgenommen und unter Kühlung mit Eiswasser 5 ccm Benzoylchlorid tropfenweise zugegeben. Dann wurde 24 Stdn. bei Zimmertemp. stehengelassen, in Wasser gegossen und ausgeäthert. Die Ätherlösung wurde mit 2n Schwefelsäure, Wasser, Sodalösung und Wasser neutralgewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Der feste Rückstand, mit Methanol zur Kristallisation gebracht, lieferte 770 mg nadlige Kristalle vom Schmp. 216–217°. Zur Analyse wurde noch zweimal aus wäbr. Aceton umkristallisiert und bei 100° i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 220–221°; $[\alpha]_D^{25}$: +164°.

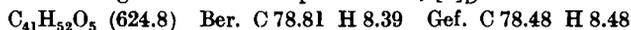


UV-Absorpt.: λ_{\max} 232 m μ ; $\epsilon = 29700$ (Methanol).

$\Delta^8(9)$ -3 β -11 α -Dibenzoxy-7-keto-koprosten (XXIa): 2 g feuchtes Raney-Nickel wurden in 20 ccm absol. Dioxan so lange mit Wasserstoff geschüttelt, bis keine Aufnahme mehr erfolgte. Dann wurden 500 mg XIXc in 25 ccm absol. Dioxan gelöst zugegeben und bei Zimmertemp. und Normaldruck hydriert. Nach 80 Min. waren 21.5 ccm (theor. ber. Menge: 22 ccm) Wasserstoff aufgenommen. Es wurde vom Katalysator abfiltriert und mehrmals mit Dioxan nachgewaschen. Der Katalysatorrückstand wurde nochmals mit 50 ccm Äther ausgekocht. Beim Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck blieb ein farbloses Öl zurück, das an 50 g Aluminiumoxyd (Akt. II) chromatographiert wurde. Die Petroläther-Benzol(1:4)-Fraktion ergab ein Öl, das mit Aceton-Wasser 110 mg nadlige Kristalle lieferte, die bei 134–138° schmolzen; $[\alpha]_D^{25}$: +53°.

Die Benzol-Fraktion ergab ein Öl, das mit Aceton-Wasser 133 mg nadlige Kristalle vom Schmp. 136–138° lieferte; $[\alpha]_D^{25}$: +54°.

Der Misch-Schmp. zwischen den beiden Kristallfraktionen zeigte keine Depression; sie wurden vereinigt. Zur Analyse wurde noch zweimal aus wäbr. Aceton umkristallisiert und bei 60° i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 138–140°; $[\alpha]_D^{25}$: +53°.



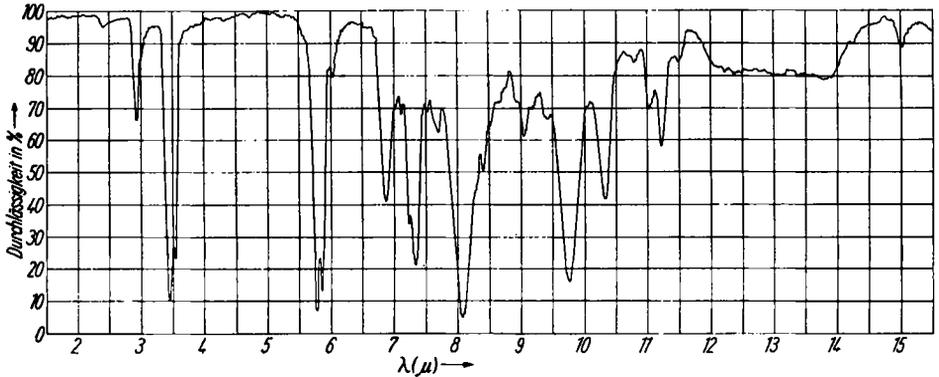
UV-Absorpt.: λ_{\max} 231 m μ ; $\epsilon = 29000$ (Methanol).

$\Delta^8(9)$ -3 β -11 α -Dioxy-7-keto-koprosten (XXIb): 50 mg XXIa wurden in 10 ccm 5-proz. methanol. Kalilauge gelöst und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Dann wurde in Wasser gegossen, mit 2n H₂SO₄ angesäuert und nach längerem Stehenlassen abfiltriert. Der feste Rückstand wurde in wäbr. Aceton gelöst. Nach mehrstdg. Aufbewahren bei Zimmertemp. hatten sich 24 mg feine Nadeln ausgeschieden, die bei 138° sinterten und

bei 143–144° schmolzen. Zur Analyse wurde noch dreimal aus Aceton-Wasser umkristallisiert und bei 90° i. Hochvak. getrocknet. Schmp. 144–145°; $[\alpha]_D^{25}$: -51° (Dioxan).

$C_{27}H_{44}O_3$ (416,6) Ber. C 77.83 H 10.65 Gef. C 76.54 H 10.29*

UV-Absorpt.: λ_{max} : 253 m μ ; ϵ = 8400 (Methanol).



UR-Spektrum von $\Delta^{7,22,3\beta}$ -Acetoxy-5 α -oxy-11-keto-ergostadien (VIII)

*) Aus Substanzmangel konnten nur angenäherte Analysenwerte erhalten werden.

Berichtigung

Jahrg. 86 [1953], Heft 11, S. 1428, 8. Zeile v. u. lies „4,05 μ “ statt „3,95 μ “.