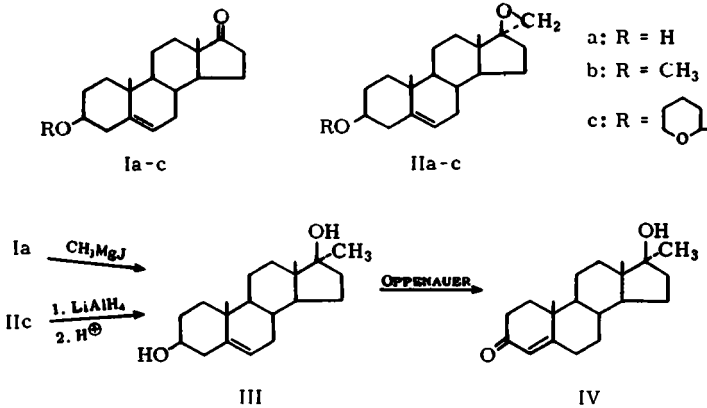




erwies sich als identisch mit dem Produkt, das durch Umsetzung von  $\Delta^5$ -Androstenol-(3 $\beta$ )-on-(17)-methyläther (Ib) mit Trimethylsulfoniumjodid unter gleichen Bedingungen als einziges erhalten wurde.



Die Bildung des Methyläthers muß auf Methylierung der freien 3 $\beta$ -Hydroxygruppe durch das Trimethylsulfoniumkation zurückzuführen sein<sup>6)</sup>, wenn man nach den Untersuchungen von V. FRANZEN und H.-E. DRIESEN die Möglichkeit des Auftretens von Methylen ausschließt<sup>2)</sup>.

Mit einer teilweisen Verätherung der Hydroxylgruppen muß stets gerechnet werden;  $\Delta^5$ -Cholestenol-(3 $\beta$ ) setzte sich z. B. mit einem Überschuß von Trimethylsulfoniumjodid und Kaliumamid in Dimethylsulfoxid zu ca. 10% zu  $\Delta^5$ -Cholestenol-(3 $\beta$ )-methyläther um, während 5 $\alpha$ -Cholestanol-(3 $\beta$ ) unter gleichen Bedingungen zu ca. 15% 5 $\alpha$ -Cholestanol-(3 $\beta$ )-methyläther ergab.

Bei Verwendung äquimolarer Mengen von I a, Trimethylsulfoniumjodid und Kaliumamid konnte keine quantitative Umsetzung der Carbonylverbindung erreicht werden.

Da die Verätherung der 3 $\beta$ -Hydroxygruppe weder bei Zugabe des Steroidketons I a zu der Reaktionsmischung noch bei Zugabe des Kaliumamids zu der Mischung von I a und Trimethylsulfoniumjodid in Dimethylsulfoxid ausblieb, wurde nach einer geeigneten Schutzgruppe für die 3 $\beta$ -Hydroxygruppe gesucht. Die Verwendung von  $\Delta^5$ -Androstenol-(3 $\beta$ )-on-(17)-acetat erwies sich als ungeeignet, da es unter den Reaktionsbedingungen verseift wurde.

Sehr gute Ergebnisse konnten aber bei Verwendung von  $\Delta^5$ -Androstenol-(3 $\beta$ )-on-(17)-tetrahydropyranyläther (Ic) erzielt werden. In fast quantitativ verlaufender Reaktion wurde 17 $\beta$ .20-Epoxy-21-nor- $\Delta^5$ -pregnenol-(3 $\beta$ )-tetrahydropyranyläther (IIc) erhalten. Völlig analog verläuft die Umsetzung von 5 $\alpha$ -Androstanol-(3 $\beta$ )-on-(17) mit Trimethylsulfoniumjodid und Kaliumamid in Dimethylsulfoxid zu einem Gemisch von 17 $\beta$ .20-Epoxy-21-nor-5 $\alpha$ -pregnanol-(3 $\beta$ ) und dem dazugehörigen 3-Methyläther, während sich 5 $\alpha$ -Androstanol-(3 $\beta$ )-on-(17)-tetrahydropyranyläther in glatter Reaktion zur entsprechenden Epoxy-Verbindung umsetzt.

<sup>6)</sup> Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl) IV. Aufl., Bd. IX, S. 190, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1955.

Um zu beweisen, daß bei allen diesen Reaktionen 17.20-Epoxy-21-nor-pregnan-Derivate mit 17 $\beta$ -Konfiguration des Epoxyringes entstehen, stellten wir 17 $\alpha$ .20-Epoxy-21-nor-5 $\alpha$ -pregnanol-(3 $\beta$ )-acetat durch Epoxydierung von 17-Methylen-5 $\alpha$ -androstanol-(3 $\beta$ )-acetat<sup>7)</sup> mit Phthalmonopersäure dar und verglichen es mit dem Acetylierungsprodukt der 17 $\beta$ .20-Epoxy-Verbindung, die wir durch Umsetzung von 5 $\alpha$ -Androstanol-(3 $\beta$ )-on-(17) mit Trimethylsulfoniumjodid und Kaliumamid gewonnen hatten: die Verbindungen waren eindeutig nicht identisch. 17 $\alpha$ .20-Epoxy-21-nor-5 $\alpha$ -pregnanol-(3 $\beta$ )-acetat wurde inzwischen auch von M. DVOLAITZKY und J. JACQUES beschrieben<sup>8)</sup>.

Bei der Reinigung des durch Persäureoxydation gewonnenen 17 $\alpha$ .20-Epoxy-21-nor-5 $\alpha$ -pregnanol-(3 $\beta$ )-acetats durch präparative Dünnschichtchromatographie wurde als Nebenprodukt auch das entsprechende  $\beta$ -Epoxyd isoliert, welches identisch war mit dem Acetylierungsprodukt des 17 $\beta$ .20-Epoxy-21-nor-5 $\alpha$ -pregnanols-(3 $\beta$ ), erhalten aus 5 $\alpha$ -Androstanol-(3 $\beta$ )-on-(17) und Dimethylsulfonium-methylid.

Ein direkter Beweis für die Richtigkeit der von uns vorgeschlagenen Konfiguration der dargestellten Epoxyverbindungen konnte durch Reduktion von IIc mit Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Äther erbracht werden. Wir erhielten eine Verbindung, die sich als 17 $\alpha$ -Methyl- $\Delta^5$ -androstendiol-(3 $\beta$ .17 $\beta$ ) (III) erwies, erhältlich auch durch Grignard-Reaktion aus Ia und Methylmagnesiumjodid<sup>9)</sup>. III kann aber nur aus einer 17 $\beta$ .20-Epoxy-Verbindung entstanden sein. Diese einheitlich verlaufende Reduktion erschließt einen neuen Weg zur Synthese von 17 $\alpha$ -Methyl-testosteron (IV), da sich III durch OPPENAUER-Oxydation in IV überführen läßt<sup>10)</sup>.

Die Reduktion des 17 $\beta$ .20-Epoxy-21-nor-5 $\alpha$ -pregnanols-(3 $\beta$ ) mit Lithiumaluminiumhydrid in siedendem Äther führte zu 17 $\alpha$ -Methyl-5 $\alpha$ -androstendiol-(3 $\beta$ .17 $\beta$ ).

Um die Umsetzung von C-17-Ketonen der Androstan-Reihe mit Sulfonium-Yliden zur Synthese der Seitenketten der Steroidhormone auszunutzen, mußte die Reaktion zwischen  $\Delta^5$ -Androstenol-(3 $\beta$ )-on-(17) (Ia) und Triäthylsulfoniumhalogeniden untersucht werden. Die Reaktionen, die mit Trimethylsulfoniumsalzen sehr glatt abliefen, ließen sich jedoch mit Triäthylsulfoniumsalzen nicht erzwingen. Versuche, Ia mit Triäthylsulfoniumjodid oder -bromid bei 0°, -10° oder -60° umzusetzen, blieben erfolglos: Ia wurde unverändert zurückgewonnen. Die gleichen Versuche wurden mit 5 $\alpha$ -Cholestanon-(3) wiederholt, aber ebenfalls ohne Erfolg. So konnte die von E. J. COREY und M. CHAYKOVSKY<sup>3)</sup> ausgesprochene Erwartung, daß sich die Umsetzung des Trimethylsulfoniumjodids mit Carbonylverbindungen in Gegenwart von starken Basen auch auf höhere Trialkylsulfoniumsalze ausdehnen ließe, hier bisher nicht bestätigt werden<sup>\*)</sup>. Nach Untersuchungen von V. FRANZEN, H. I. JOSCHEK und CH. MERTZ<sup>11)</sup> unterliegen höhere Trialkylsulfoniumsalze in Gegenwart starker Basen in Dimethylsulfoxid besonders leicht dem HOFMANNschen Abbau. Diese Konkurrenzreaktion dürfte auch der Grund dafür sein, daß unsere Versuche erfolglos verliefen. Daß aber die Reaktion von V. FRANZEN und H.-E. DRIESEN prinzipiell nicht nur auf Trimethylsulfoniumsalze beschränkt ist, konnten unlängst A. W. JOHNSON und Mitarbb.<sup>12)</sup> zeigen.

\*) Vgl. dazu aber: E. J. COREY und W. OPPOLZER, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1899 [1964].

7) F. SONDHEIMER und R. MECHOULAM, J. Amer. chem. Soc. **79**, 5029 [1957].

8) Bull. Soc. chim. France **1963**, 2793.

9) L. RUZICKA, M. W. GOLDBERG und H. R. ROSENBERG, Helv. chim. Acta **18**, 1487 [1935].

10) A. D. CHINAWEA, M. I. USCHAKOW und A. T. MARCHEWSKI, J. allg. Chem. (russ.) **9**, 1865 [1939], C. A. **34**, 40734 [1940].

11) Liebigs Ann. Chem. **654**, 82 [1962].

12) A. W. JOHNSON, V. J. HRUBY und J. L. WILLIAMS, J. Amer. chem. Soc. **86**, 918 [1964].

BEVOR FRANZEN und DRIESEN<sup>1)</sup> die Reaktion zwischen Trimethylsulfonylsalzen und Verbindungen mit polaren Doppelbindungen entdeckten, fanden E. J. COREY und M. CHAYKOVSKY<sup>13)</sup>, daß sich Carbonylverbindungen mit Trimethylsulfonylsalzen und Natriumhydrid oder Natriumamid zu Epoxiden umsetzen. Die Stabilität des Dimethylsulfonylmethylids ist wesentlich größer, als die des Dimethylsulfonyl-methylids<sup>3)</sup>, so daß die Reaktion bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird. Versuche, diese Reaktion auf höhere Trialkylsulfonylsalze auszudehnen, scheiterten aber bereits daran, daß es uns nicht gelang, Triäthylsulfonylsalze herzustellen. Weder die Umsetzung von Diäthylsulfoxid mit Äthyljodid, noch die Umsetzung von Diäthylsulfoxid mit Äthylhalogeniden in Gegenwart von Schwermetallsalzen<sup>14)</sup> oder Lewis-Säuren führten zum Erfolg.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Drehwerte wurden, wenn nicht anders angegeben, in Chloroform gemessen,  $c = 1$ , Meßgenauigkeit  $\pm 3^\circ$ . Die IR-Spektren wurden mit dem Spektralphotometer UR 10 des VEB Carl Zeiss, Jena, aufgenommen.

Die präparative Dünnschichtchromatographie wurde mit neutralem Aluminiumoxid der Aktivitätsstufe I (VEB Chemiewerk Greiz-Dörlau) ohne Bindemittel bei einer Schichtdicke von 3 mm durchgeführt. Das Sichtbarmachen der einzelnen Zonen erfolgte nach Verflüchtigung des Laufmittels durch Einwirken von Joddämpfen. Zur Isolierung der Substanzen wurden die verschiedenen Zonen in Säulen gefüllt, die mit geeigneten Lösungsmitteln erschöpfend eluiert wurden. Auf einer Platte (18 × 28 cm) wurden bis zu 500 mg Substanz getrennt.

*Bereitung einer Lösung von Kaliumamid in Dimethylsulfoxid:* In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Gaseinleitungsrohr und Gasableitungsrohr wurden durch Kühlung mit Kohlendäureschnee 40 ccm flüssiges Ammoniak bereitet. Nach Zusatz von einem Kristall Eisen(III)-nitrat wurde in kleine Stücke geschnittenes Kalium (4 g) unter Rühren zugegeben. Nach Verschwinden der Blaufärbung wurde das Ammoniak verdampft, der Rückstand kurz auf 60° erhitzt und dann in 80 ccm absol. Dimethylsulfoxid gelöst. Die Lösung wurde unter Argon über etwas Kieselgur in einen Anschütz-Thiele-Vorstoß filtriert und ihr Alkaligehalt acidimetrisch bestimmt. Die so bereitete Lösung wurde unter Argon aufbewahrt und innerhalb von 14 Tagen verbraucht.

*Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese von 17 $\beta$ -20-Epoxy-21-nor-pregnan-Derivaten:* In einem 250-ccm-Dreihalskolben mit Rührer, Gasableitung und einem Vorstoß nach ANSCHÜTZ-THIELE wurden unter Argon 3.5 mMol eines 17-Keto-androstan-Derivates in 30 ccm Tetrahydrofuran und 10 ccm Dimethylsulfoxid gelöst, 17.5 mMol Trimethylsulfonyljodid<sup>15)</sup> hinzugefügt und die Suspension auf 0° abgekühlt. Unter kräftigem Rühren wurde nun aus dem Vorstoß die Lösung von 17.5 mMol Kaliumamid in Dimethylsulfoxid innerhalb von 10 Min. unter Argon zugetropft. Die Menge des Dimethylsulfoxids wurde so gewählt, daß sich nach Zugabe der Kaliumamidlösung Tetrahydrofuran und Dimethylsulfoxid im Verhältnis 2:1 befanden. Anschließend rührte man 30 Min. bei 0° und 1 Stde. bei Raumtemp.

Der Ansatz wurde dann mit 50 ccm Phosphatpuffer pH 7 und Eis zersetzt, ausgeäthert, mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das Roh-

<sup>13)</sup> E. J. COREY und M. CHAYKOVSKY, J. Amer. chem. Soc. **84**, 867 [1962].

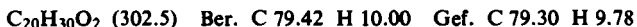
<sup>14)</sup> Methoden der organ. Chemie, (Houben-Weyl), IV. Aufl., Bd. IX, S. 179, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1955.

<sup>15)</sup> H. J. EMELÉUS und H. G. HEAL, J. chem. Soc. [London] **1946**, 1126.

produkt wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie an neutralem Aluminiumoxid (Akt.-St. I) gereinigt und umkristallisiert.

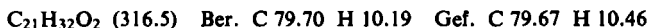
*17 $\beta$ .20-Epoxy-21-nor- $\Delta^5$ -pregnenol-(3 $\beta$ ) (IIa)*: Aus *Ia*<sup>16</sup>) und *Trimethylsulfoniumjodid*. Das Rohprodukt wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie (Benzol/Essigester 3:1) in *IIa* und *17 $\beta$ .20-Epoxy-21-nor- $\Delta^5$ -pregnenol-(3 $\beta$ )-methyläther (IIb)* getrennt.

*IIa* wurde aus Methanol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert. Ausb. 50%; Schmp. 166–168°;  $[\alpha]_D^{20}$ : –78°.

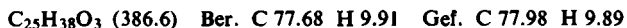


*IIb* wurde aus Aceton unter Zusatz von Wasser umkristallisiert. Ausb. 20%; Schmp. 112–114°;  $[\alpha]_D^{20}$ : –81°. *IIb* wurde durch Vergleich der IR-Spektren mit aus *Ib* hergestelltem identifiziert.

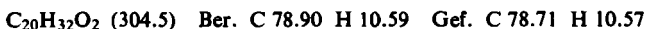
*17 $\beta$ .20-Epoxy-21-nor- $\Delta^5$ -pregnenol-(3 $\beta$ )-methyläther (IIb)*: Aus  *$\Delta^5$ -Androstenol-(3 $\beta$ )-on-(17)-methyläther (Ib)*<sup>17</sup>) und *Trimethylsulfoniumjodid*. Das Rohprodukt wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie (Benzol) gereinigt und aus Aceton unter Zusatz von Wasser umkristallisiert. Ausb. 85%; Schmp. 112–114°;  $[\alpha]_D^{20}$ : –81°.



*17 $\beta$ .20-Epoxy-21-nor- $\Delta^5$ -pregnenol-(3 $\beta$ )-tetrahydropyranyläther (IIc)*: Aus *Ic*<sup>18</sup>) und *Trimethylsulfoniumjodid*. Das Rohprodukt wurde ohne chromatographische Reinigung aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 80%; Schmp. 166–168°.



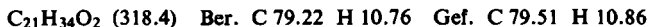
*17 $\beta$ .20-Epoxy-21-nor-5 $\alpha$ -pregnanol-(3 $\beta$ )*: Aus *5 $\alpha$ -Androstanol-(3 $\beta$ )-on-(17)*<sup>19</sup>) und *Trimethylsulfoniumjodid*. Das Rohprodukt wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie (Benzol/Essigester 3:1) in die Epoxyverbindung und ihren Methyläther aufgetrennt. *17 $\beta$ .20-Epoxy-21-nor-5 $\alpha$ -pregnanol-(3 $\beta$ )* wurde aus Methanol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert. Ausb. 50%; Schmp. 171–173°;  $[\alpha]_D^{20}$ : +11°.



Den *Methyläther* kristallisierte man aus Aceton unter Zusatz von Wasser um. Ausb. 20%; Schmp. 98–100°;  $[\alpha]_D^{20}$ : –15°. Vergleich der IR-Spektren zeigte, daß diese Verbindung mit der aus *5 $\alpha$ -Androstanol-(3 $\beta$ )-on-(17)-methyläther* hergestellten identisch war.

*17 $\beta$ .20-Epoxy-21-nor-5 $\alpha$ -pregnanol-(3 $\beta$ )-acetat*: 200 mg des *Alkohols* wurden in 5 ccm Pyridin gelöst und nach Zusatz von 2 ccm *Acetanhydrid* 12 Std. stengelassen. Anschließend wurde mit Eis zersetzt, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Durch präparative Dünnschichtchromatographie (Benzol/Essigester 19:1) wurden Nebenprodukte abgetrennt und das *Acetat* durch Umkristallisation aus Methanol unter Zusatz von Wasser gereinigt. Ausb. 50%; Schmp. 112–114°.

*17 $\beta$ .20-Epoxy-21-nor-5 $\alpha$ -pregnanol-(3 $\beta$ )-methyläther*: Aus *5 $\alpha$ -Androstanol-(3 $\beta$ )-on-(17)-methyläther*<sup>20</sup>) und *Trimethylsulfoniumjodid*. Das Rohprodukt wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie (Benzol) gereinigt und aus Aceton unter Zusatz von Wasser umkristallisiert. Ausb. 70%; Schmp. 98–100°;  $[\alpha]_D^{20}$ : –15°.



16) G. ROSENKRANZ, O. MANCERA, F. SONDEHEIMER und C. DJERASSI, *J. org. Chemistry* **21**, 520 [1956].

17) A. BUTENANDT und W. GROSSE, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **69**, 2776 [1936].

18) A. C. OTT, M. F. MURRAY und R. L. PEDERSON, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1239 [1952].

19) Vgl. D. K. FUKUSHIMA und T. F. GALLAGHER, *J. Amer. chem. Soc.* **77**, 139 [1955].

20) J. FAJKOŠ, *Collect. czechoslov. chem. Commun.* **20**, 312 [1955].

*17β.20-Epoxy-21-nor-5α-pregnanol-(3β)-tetrahydropyranyläther*: Aus *5α-Androstanol-(3β)-on-(17)-tetrahydropyranyläther* und *Trimethylsulfoniumjodid*. Das Rohprodukt wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie (Benzol) gereinigt und aus Methanol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert. Ausb. 70%; Schmp. 142–145°.

$C_{25}H_{40}O_3$  (388.6) Ber. C 77.27 H 10.38 Gef. C 77.27 H 10.47

*17α-Methyl-Δ<sup>5</sup>-androstendiol-(3β.17β) (III)*: 200 mg *IIc* in 20 ccm absol. Äther wurden innerhalb von 10 Min. unter Argon zu der gerührten Suspension von 200 mg *Lithiumaluminiumhydrid* in 20 ccm absol. Äther getropft. Anschließend wurde 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht, nach dem Abkühlen vorsichtig 10 ccm Essigester zugegeben, mit verd. Salzsäure (1:4) zersetzt, ausgeäthert, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Den Rückstand löste man zur Abspaltung des Tetrahydropyranylrestes in 15 ccm Methanol und kochte unter Zusatz von 5 Tropfen konz. Salzsäure 1 Min. unter Rückfluß. Das nach Zusatz von 15 ccm Wasser ausgefallene Produkt wurde abgesaugt und aus Essigester umkristallisiert. Ausb. 75%; Schmp. 203–205°;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-73^\circ$  (Tetrahydrofuran) (Lit.: Schmp. 204°<sup>9</sup>);  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-73^\circ$  (Äthanol)<sup>21)</sup>.

*17α-Methyl-Δ<sup>4</sup>-androstenol-(17β)-on-(3) (17α-Methyl-testosteron) (IV)*: 100 mg *III* wurden nach einer Vorschrift von A. D. CHINAWEA, M. I. USCHAKOW und A. T. MARCHEWSKI<sup>10)</sup> nach OPPENAUER oxydiert. Man erhielt 40 mg einer Substanz, die in allen Eigenschaften mit authent. *17α-Methyl-testosteron* identisch war.

*17α-Methyl-5α-androstandiol-(3β.17β)*: 200 mg *17β.20-Epoxy-21-nor-5α-pregnanol-(3β)* in 20 ccm absol. Äther wurden unter Argon zu der gerührten Suspension von 200 mg *Lithiumaluminiumhydrid* in 20 ccm absol. Äther innerhalb von 10 Min. getropft und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen fügte man vorsichtig 10 ccm Essigester zu, zersetzte mit verd. Salzsäure (1:4), ätherte aus, wusch mit 10-proz. Natriumcarbonatlösung und Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und dampfte i. Vak. ein. Der Rückstand wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie (Benzol/Essigester 1:1) gereinigt und aus Methanol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert. Ausb. 80%; Schmp. 209–211°;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-13^\circ$  (THF) (Lit.<sup>9)</sup>; Schmp. 211–212°).

*17α.20-Epoxy- und 17β.20-Epoxy-21-nor-5α-pregnanol-(3β)-acetat*: 1.2 mMol *17-Methylen-5α-androstanol-(3β)-acetat*<sup>7)</sup> und 2.4 mMol *Phthalmonopersäure* wurden in 15 ccm absol. Äther vereinigt und 3 Tage bei 0° aufbewahrt. Dann wurde das Reaktionsgemisch mit Natriumhydrogencarbonatlösung und Wasser gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie an Aluminiumoxid (Benzol) in die *17α.20-Epoxy-* und *17β.20-Epoxy-*Verbindung aufgetrennt.

*17α.20-Epoxy-21-nor-5α-pregnanol-(3β)-acetat* wurde aus Methanol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert. Ausb. 40%; Schmp. 127–129°;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-16^\circ$  (Lit.<sup>8)</sup>; Schmp. 117 bis 118°;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-10 \pm 4^\circ$  ( $c = 0.5$ ; Dioxan).

$C_{22}H_{34}O_3$  (346.5) Ber. C 76.26 H 9.89 Gef. C 76.46 H 10.09

Das *Acetat der 17β.20-Epoxy-Verbindung* wurde aus Methanol unter Zusatz von Wasser umkristallisiert. Ausb. 5%; Schmp. 112–114°. Vergleich der IR-Spektren (CS<sub>2</sub>) erwies die Identität mit dem Acetat des *17β.20-Epoxy-21-nor-5α-pregnanols-(3β)*.

*5α-Androstanol-(3β)-on-(17)-tetrahydropyranyläther*: 1 g *5α-Androstanol-(3β)-on-(17)*<sup>19)</sup> wurde in 30 ccm absol. Äther gelöst. Nach Zugabe von 1.5 ccm *Dihydropyran* und 1 Tropfen konz. Salzsäure wurde die Mischung 14 Tage sich selbst überlassen. Dann fügte man 1 ccm

<sup>21)</sup> K. MIESCHER und W. KLARER, Helv. chim. Acta 22, 962 [1939].

3-proz. methanol. Kalilauge zu und dampfte i. Vak. ein. Der zurückbleibende Sirup wurde 2 mal aus wäbr. Methanol umkristallisiert. Ausb. 75%; Schmp. 140–160° (Diastereomeren-Gemisch).



*$\Delta^5$ -Cholestenol-(3 $\beta$ )-methyläther (Cholesterin-methyläther)*: Aus  *$\Delta^5$ -Cholestenol-(3 $\beta$ )* und *Trimethylsulfoniumjodid* nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift. Das Rohprodukt wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie (Benzol) von unumgesetztem Ausgangsmaterial befreit und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 10%; Schmp. 84–86°;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-40^\circ$  (Lit.<sup>22,23</sup>); Schmp. 84°;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-42.5 \pm 0.5^\circ$  (Chlf.).

Die Identität mit Cholesterin-methyläther<sup>23</sup>) wurde durch Vergleich der IR-Spektren (CS<sub>2</sub>) gesichert.

*5 $\alpha$ -Cholestanol-(3 $\beta$ )-methyläther*: Aus *5 $\alpha$ -Cholestanol-(3 $\beta$ )*<sup>24</sup>) und *Trimethylsulfoniumjodid* analog dargestellt. Nach Abtrennen des unumgesetzten Ausgangsmaterials durch präparative Dünnschichtchromatographie (Benzol) wurde aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 15%; Schmp. 82–83°;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+21^\circ$  (Lit.<sup>22</sup>); Schmp. 81–82°;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+20.6 \pm 1^\circ$  (Chlf.). Die Identität mit *5 $\alpha$ -Cholestanol-(3 $\beta$ )-methyläther*<sup>22</sup>) wurde durch Vergleich der IR-Spektren (CS<sub>2</sub>) gesichert.

<sup>22</sup>) J. C. BABCOCK und L. F. FIESER, J. Amer. chem. Soc. **74**, 5472 [1952].

<sup>23</sup>) W. STOLL, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **207**, 147 [1932].

<sup>24</sup>) E. B. HERSHBERG, E. OLIVETO, M. RUBIN, H. STARUDLE und L. KUHLIN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1144 [1951].