

Wolfgang Sucrow

Inhaltsstoffe von *Momordica charantia* L., I¹⁾

Δ^5 -²⁵-Stigmastadienol-(3 β) und sein β -D-Glucosid

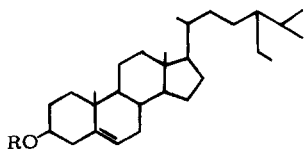
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 16. März 1966)

Δ^5 -²⁵-Stigmastadienol-(3 β) (**2a**) kommt gemeinsam mit β -Sitosterin (**1a**) frei und als Glucosid in Balsambirnen vor. Seine Konstitution wird durch Abbau mit Osmiumtetroxid/Perjodsäure und durch Synthese bewiesen.

Die Früchte der in Indien und Mittelamerika verbreiteten Cucurbitacee *Momordica charantia* L. („Carilla-Frucht“, „Cundeamor“, „Balsambirne“) sollen hypoglykämische Wirksamkeit besitzen²⁻⁵). Aus dem Alkoholextrakt getrockneter Früchte isolierten Lotlikar und Rao⁶) eine hypoglykämisch wirksame, jedoch nicht näher charakterisierte Substanz, das „Charantin“, vom Schmelzpunkt 266–268°. Die Nacharbeitung ergibt ein Produkt (**A**), das nach Reinigung über das Acetat bei 285–290° schmilzt und keine hypoglykämische Wirksamkeit zeigt. Die folgenden Befunde erweisen es als Steringlykosidgemisch.

Die auf Sterine üblichen Farbreaktionen und der Anthron-Glykosid-Test⁷⁾ sind positiv. Die Selendehydrierung gibt das für Sterine charakteristische Resultat. Die Eigenschaften von **A** und seinen Derivaten (Tetraacetat, Tetrabenzoat und Aglykon) zeigen auffallende Ähnlichkeit mit denen des β -Sitosterin- β -D-glucosids (**1d**)^{8,9)} (Tab. 1).



- 1a:** R = H
b: R = COCH₃
c: R = COC₆H₅
d: R = β -D-Glucosyl

- 1) Vorläufige Mitteil.: *W. Sucrow*, *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 2217.
- 2) *G. Rivera*, *Amer. J. Pharmacy Sci. support. publ. Health* **113**, 281 (1941), **114**, 72 (1942), *C. A.* **35**, 7651 (1941), **36**, 3847 (1942).
- 3) *J. A. Pons* und *D. S. Stevenson*, *Puerto Rico J. publ. Health trop. Med.* **19**, 196 (1943), *C. A.* **38**, 2117 (1944).
- 4) *R. D. Kulkarni* und *B. B. Gaitonde*, *Indian J. med. Res.* **50**, 715 (1962), *C. A.* **58**, 8334 (1963).
- 5) *S. S. Gupta*, *Indian J. med. Res.* **51**, 716 (1963), *C. A.* **60**, 6094 (1964).
- 6) *M. M. Lotlikar* und *M. R. R. Rao*, *J. Univ. Bombay* **29**, 223 (1962), *C. A.* **58**, 9537 (1963).
- 7) *R. Dreywood*, *Analytic. Chem.* **18**, 499 (1946).
- 8) *W. Karrer*, *Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe*, S. 854, 857, Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart 1958.
- 9) *L. J. Swift*, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 1099 (1952).

Tab. 1. Vergleich von β -Sitosterin- β -D-glucosid (**1d**) mit Glykosid A aus *Momordica charantia*

	β -Sitosterin-glucosid ⁹⁾		Glykosid A	
	Schmp.	$[\alpha]_D$	Schmp.	$[\alpha]_D$
freies Glykosid	298°	-40°	285—290°	-44°
Tetraacetat	171°	-34°	168—170°	-27°
Tetrabenzoat	201°	+16°	192—194°	+12°
Aglykon	137—138°	-38°	123—130°	-32°

Saure Hydrolyse von A ergibt ein unpolares Aglykon und Glucose; entsprechende Verseifung des Tetramethylglucosids von A führt zu 2,3,4,6-Tetramethyl-glucose. Die β -glucosidische Verknüpfung folgt sowohl aus den Kopplungskonstanten von 7—8 Hz¹⁰⁾ für das Glucose-1-H-Atom im NMR-Spektrum aller Derivate von A wie aus dem molaren Drehungsanteil des Glucosidrestes, der sich nach *Klyne*¹¹⁾ aus der Differenz der molaren Drehungsbeiträge von Glucosid und Aglykon abschätzen und mit der molaren Drehung der anomeren Methylglucoside vergleichen läßt.

Obwohl A chromatographisch einheitliches Verhalten zeigt, muß es ein Gemisch darstellen, da das Massenspektrum des Tetraacetats zwei Sterin-Peaks bei *m/e* 414 und 412 zeigt, von denen nur der erste dem β -Sitosterin zukommen kann. In den IR-Spektren aller Derivate von A deuten Banden bei 3080, 1640 und 891—894/cm auf eine disubstituierte Methylengruppe, der ein doppeltes Multiplett bei 4.6 ppm in den NMR-Spektren entspricht. Aus dem Integral dieses Signals läßt sich das Verhältnis von β -Sitosterin- β -D-glucosid (**1d**) und dem Dehydrosterolin **2d** auf etwa 1:1 abschätzen.

Das durch Hydrolyse gewonnene Aglykon, charakterisiert durch sein Benzoat und *p*-Benzolazobenzoat, kommt für die Konstitutionsaufklärung von A nicht in Betracht, da die Abschwächung der typischen IR- und NMR-Signale zeigt, daß die Hydrolyse mit teilweiser Isomerisierung einhergeht. Das ebenfalls chromatographisch einheitliche Steringemisch des Aglykons kommt aber im Petrolätherextrakt der Früchte frei vor, läßt sich durch sorgfältige Chromatographie oder durch selektive Selenioxyd-Oxydation der Acetate¹²⁾ von begleitenden Δ^7 -Sterinen trennen und zeigt die dem Glucosid genau entsprechenden Eigenschaften, so daß die weitere Konstitutionsaufklärung besser an dem Gemisch der freien Sterine **1a** und **2a** ausgeführt wird, das als Acetat- (**1b**, **2b**) und Benzoatgemisch (**1c**, **2c**) charakterisiert ist.

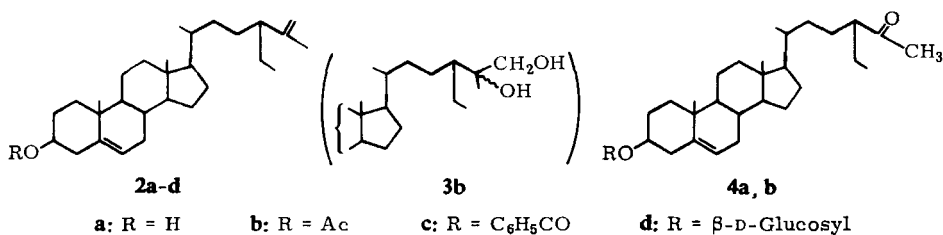
Die Oxydation des Acetatgemisches **1b/2b** mit $1/2$ Äquivalent Osmiumtetroxid¹³⁾ greift selektiv die Methylengruppe des Dehydrosterinacetats **2b** an, das zum nicht-isolierten Glykol **3b** hydroxyliert wird. **3b** wird anschließend mit Perjodsäure¹³⁾ zum Ketolacetat **4b** gespalten, das sich durch sein Methylsingulett bei 1.98 ppm als Methylketon ausweist.

¹⁰⁾ J. M. van der Veen, J. org. Chemistry **28**, 564 (1963).

¹¹⁾ W. Klyne, Biochem. J. **47**, XLI (1950).

¹²⁾ L. F. Fieser und G. Ourisson, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4404 (1953).

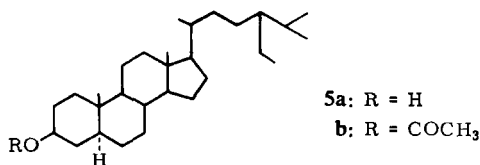
¹³⁾ W. Bergmann und J. P. Dusza, J. org. Chemistry **23**, 459 (1958).



Damit liegt die Methylengruppe von **2a** in der Δ^{25} -Position fest, und die andere denkbare Konstitution mit einer Δ^{20} -Methylengruppe scheidet aus. Für diesen Befund spricht auch das sehr schmale Multiplett (allylische Kopplung) der Methylgruppe an C-25 um 1.5 bis 1.6 ppm bei allen Derivaten von **2a**.

Der β -Sitosterin-Anteil **1b** des Acetatgemisches bleibt von der Reaktionsfolge unberührt, läßt sich leicht chromatographisch von **4b** abtrennen und in Form des freien β -Sitosterins (**1a**)¹⁴, seines Acetats (**1b**)¹⁴ und Benzoats (**1c**)¹⁵ durch Drehung und Schmelzpunkt charakterisieren.

Zur Festlegung der Konfiguration von **2a** hydriert man das Acetatgemisch **1b/2b** mit Platin in Eisessig und Essigester zu β -Acetoxy-stigmastan (**5b**)¹⁵ und erhält daraus Stigmastanol-(3 β) (**5a**)¹⁵.



Dem Sterin **2a** kommt also die Konstitution eines $\Delta^{5,25}$ -Stigmastadienols-(3 β) zu, **2d** ist sein β -D-Glucosid und **A** ist ein Gemisch aus etwa gleichen Teilen **1d** und **2d**.

Durch Übertragung der Chromatographiemethode von *Copius-Peereboom*¹⁶ an Silbernitrat-imprägnierten Kieselgel-G-Platten¹⁷ auf Säulen gelingt die Abtrennung einer kleinen Menge von reinem **2a**, das so mit dem Syntheseprodukt verglichen werden kann.

Zur Synthese von **2a** wird β -Acetoxy- Δ^5 -bisorchenaldehyd (**6**)¹⁸ als Ausgangsmaterial gewählt, weil dann nur noch ein asymmetrisches Zentrum (C-24) aufgebaut werden muß. **6** wird nach *Wittig* und *Schlosser*¹⁹ in den Enoläther **7** übergeführt. Dabei tritt keine Epimerisierung an C-20 ein, da die Ozonisierung von **7** zu **6** zurückführt (vgl. l. c.²⁰), dagegen aber l. c.²¹). Durch saure Verseifung von **7** gelangt

¹⁴) J. A. Steele und E. Mosettig, J. org. Chemistry **28**, 571 (1963).

¹⁵) S. Bernstein und E. S. Wallis, J. org. Chemistry **2**, 341 (1937/38).

¹⁶) J. W. Copius-Peereboom, Z. analyt. Chem. **205**, 325 (1964).

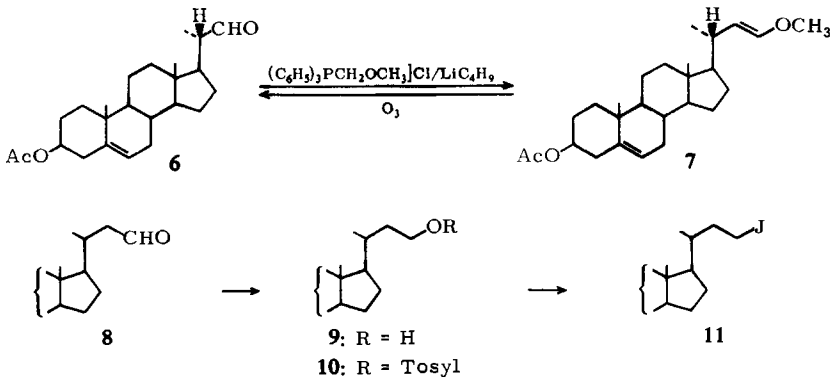
¹⁷) J. M. Cubero und H. K. Mangold, Microchem. J. [New York] **9**, 227 (1965).

¹⁸) F. W. Heyl, A. P. Centolella und M. E. Herr, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1957 (1947).

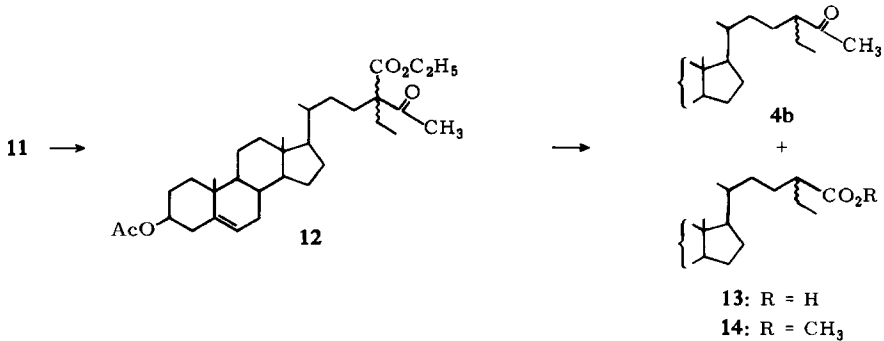
¹⁹) G. Wittig und M. Schlosser, Chem. Ber. **94**, 1373 (1961).

²⁰) W. Bergmann und J. P. Dusza, J. org. Chemistry **23**, 1245 (1958).

²¹) K. Tsuda und K. Sakai, Chem. pharm. Bull. [Tokyo] **9**, 529 (1961), C. A. **56**, 3541 (1962).



man zum homologen 3β -Acetoxy- Δ^5 -norcholenaldehyd (**8**), der mit Natriumborhydrid zum Alkohol **9** reduziert wird, dessen Tosylat (**10**) sich leicht in das Jodid **11** umwandeln läßt. **11** eignet sich zur Alkylierung von Äthylacetessigsäure-äthylester. Man erhält den Ketoester **12** und daraus durch Ketonspaltung das Ketolacetat, das zum überwiegenden Teil aus dem durch Abbau von 3β -Acetoxy- $\Delta^{5,25}$ -stigmastadien (**2b**) gewonnenen Epimeren **4b** besteht. Dieses läßt sich durch sorgfältige Chromatographie von einem stärker linksdrehenden Anteil abtrennen und entspricht in allen Eigenschaften dem Abbauketon **4b** (Tab. 2).

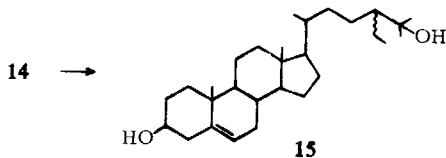


Tab. 2. Vergleich von $\Delta^{5,25}$ -Stigmastadienol-(3β) (**2a**) aus *Momordica charantia* und seinem Abbauprodukt **4a** mit Syntheseprodukten

	natürlich		synthetisch	
	Schmp.	$[\alpha]_D$	Schmp.	$[\alpha]_D$
$\Delta^{5,25}$ -Stigmastadienol-(3β) (2a)	130–133°	–41°	130–133°	–41°
-acetat (2b)	124–127°	–44°	130–132°	–45°
Abbauketol 4a	117–120°	–	118–121°	–38°
-acetat 4b	131–133°	–45°	131–134°	–44°

Da die Ketonspaltung nur unter relativ drastischen Bedingungen gelingt, verläuft als Nebenreaktion die Säurespaltung zu 3β -Acetoxy- 24ξ -äthyl- Δ^5 -homocholensäure (**13**), deren Methyl ester (**14**) mit Methylmagnesiumbromid zum tertiären Carbinol **15** umgesetzt wird.

Bei dem verbreiteten Vorkommen von tertiären Carbinolstrukturen in Cucurbitaceen (s. z. B. I. c.²²⁾) bestand die Möglichkeit, daß **2a** evtl. ein bei der Lagerung der Früchte aus **15**



entstandenes Sekundärprodukt sein konnte. Durch chromatographischen Vergleich mit dem Extrakt frischer, reifer Balsambirnen²³⁾ läßt sich aber zeigen, daß **15** darin nicht enthalten ist, wohl aber die Sterine **1a** und **2a**.

Milde²⁴⁾ Verseifung von **4b** gibt das Ketol **4a**, das sich durch Wittig-Reaktion mit Triphenylphosphoniummethyld^{25,26)} in $\Delta^{5,25}$ -Stigmastadienol-(3 β) (**2a**) überführen läßt, welches in allen Eigenschaften mit natürlichem **2a** identisch ist. Das gleiche gilt für das Acetat **2b** (Tab. 2). Durch Hydrierung des Syntheseprodukts erhält man Stigmastanol und dessen Acetat.

Ich danke Herrn Prof. Dr. F. Bohlmann für die Unterstützung dieser Arbeit sowie für viele wertvolle Ratschläge und Herrn Prof. Dr. H. W. Wanzlick für anregende Diskussionen. Der Firma F. Hoffmann-La Roche u. Co. AG, Basel, verdanke ich Pflanzenproben und einen Test, Herrn Dr. G. Spittler die Massenspektren.

Beschreibung der Versuche

Wenn nicht anders angegeben, wurden die IR-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff mit dem Beckman IR 9, die UV-Spektren in Äther mit dem Beckman DK 1, die NMR-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff mit Tetramethylsilan als innerem Standard mit dem Varian HA 100 und die Drehungen in Chloroform mit dem Zeiss LEP A1 gemessen. Die $[\alpha]_D$ -Werte sind extrapoliert. Die Schmelzpunkte wurden auf dem Leitz-Heiztischmikroskop bestimmt. Zur Chromatographie diente Aluminiumoxid „Giulini“, sauer, Akt.-St. III, zur Dünnschichtchromatographie Kieselgel G nach E. Stahl. Im folgenden bedeutet „Acetylieren“: 5- bis 20-stdg. Behandeln mit Pyridin/Acetanhydrid (2:1); „Verseifen“: 30 bis 60 Min. in Lösung von Äthanol/2*n* methanol. KOH (3:1) stehenlassen; „übliche Aufarbeitung“: Ausäthern, Waschen mit verd. Schwefelsäure und Wasser, Trocknen mit Natriumsulfat und Eindampfen i. Vak. Die Analysen verdanke ich der mikroanalytischen Abteilung unter Leitung von Frau Dr. U. Faass. Fräulein A. Reimerdes danke ich für geschickte experimentelle Mitwirkung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Aufarbeitung des trockenen Pflanzenmaterials: In einem typischen Experiment wurden 2 kg getrocknete Früchte von *Momordica charantia* gemahlen und im Perkolator 5 Stdn. mit Petroläther extrahiert (Rückstand 34 g). Anschließend extrahierte man die entfetteten Früchte 20 Stdn. im Perkolator mit 80-proz. wäbr. Äthanol und verseifte den Eindampfrückstand (384 g) im Gemisch von 800 ccm Methanol, 260 ccm Wasser und 520 ccm 2*n* methanol. KOH 48 Stdn. bei Raumtemp. Der Neutralanteil wurde ausgeäthert und der Rückstand (35 g) nach üblicher Aufarbeitung mit Methanol angerieben: 2.7 g rohes, kristallines Glucosid-

²²⁾ D. Lavie, Y. Shvo, O. R. Gottlieb und E. Glotter, Tetrahedron Letters [London] 1961, 615.

²³⁾ Durch freundliche Genehmigung von Herrn Prof. Dr. Th. Eckert vom Botanischen Garten Berlin.

²⁴⁾ W. Cole und P. L. Julian, J. Amer. chem. Soc. 67, 1369 (1945); C. Meystre, H. Frey, R. Neher, A. Wettstein und K. Miescher, Helv. chim. Acta 29, 627 (1946).

²⁵⁾ D. R. Idler und U. H. M. Fagerlund, J. Amer. chem. Soc. 79, 1988 (1957).

²⁶⁾ K. Barnikol-Oettler, R. Zepfer und K. Heller, J. prakt. Chem. [4] 27, 18 (1965).

gemisch. Dieses wurde zur weiteren Reinigung acetyliert und das Produkt an 200 g Al_2O_3 chromatographiert. Mit 20% Äther/Petroläther eluierte man 2.3 g *Tetraacetat von A*. Verseifung in siedender methanol. *Kalilauge* gab nach üblicher Aufarbeitung 1.4 g freies *Glucosidgemisch A*. Zur dünn-schichtchromatographischen Kontrolle des freien Glucosids diente Chloroform/25% Pyridin und Besprühen der heißen Platten mit Chromschwefelsäure (R_F 0.44), für das Glucosidacetat Äther/Petroläther (1:1) und zum Besprühen Jod/ CHCl_3 oder Chromschwefelsäure wie oben (R_F 0.27).

Der Rückstand des Petrolätherextrakts wurde verseift und der Neutralanteil (3.2 g) nach üblicher Aufarbeitung durch Chromatographie an 300 g Al_2O_3 in eine Reihe von Verbindungen zerlegt. Mit Petroläther/10% Äther eluierte man 850 mg eines Gemisches von Δ^5 - und Δ^7 -Sterinen, das durch Kristallisation aus Methanol und abermalige Chromatographie von anderen Beimengungen befreit wurde. Zur Trennung der Δ^5 - von den Δ^7 -Sterinen (s. unten) wurde acetyliert. Zur dünn-schichtchromatographischen Kontrolle der freien Sterine diente Petroläther/40% Äther und Anisaldehyd/Schwefelsäure zum Besprühen (R_F 0.37), für die Acetate Petroläther/10% Äther (R_F 0.87) und Chromschwefelsäure zum Besprühen der heißen Platten.

Aufarbeitung frischer Früchte: 53.6 g frische Früchte wurden in flüssigem Stickstoff gefroren, gestoßen und mit Äthanol kalt ausgezogen. Man trocknete den Fruchtbrei i. Vak. und extrahierte erst mit Petroläther, dann mit 80-proz. wäbr. Äthanol. Der kalt erhaltene Äthanol-auszug wurde zwischen Petroläther und 80-proz. wäbr. Äthanol verteilt und die Phasen sinngemäß mit den heiß gewonnenen Extrakten vereinigt. Der Rückstand des Petroläther-extrakts (520 mg) zeigte im Dünnschichtchromatogramm im System Cyclohexan/Diisopropyl-äther (1:1) (dreimal) einen Fleck auf der Höhe von $\Delta^{5,25}$ -*Stigmastadienol* (**2a**) (R_F 0.75) und Spuren auf der Höhe von Δ^5 -*Stigmastadienol*-($3\beta,25$) (**15**) (R_F 0.45). Man verseifte kalt 12 Std. in 50 ccm Äthanol und 25 ccm 2*n* methanol. KOH und erhielt nach Aufarbeitung mit Äther und Wasser 18 mg Sterine, die im Dünnschichtchromatogramm mit Chloroform (zweimal) intensiv den Fleck von **2a** (R_F 0.59) und auch nicht spurenweise den von **15** (R_F 0.19) zeigten. Besprühen mit Anisaldehyd/Schwefelsäure.

Glucosidgemisch A (= **1d** + **2d**): Rein durch Kristallisation aus Methanol und Pyridin/Wasser, Schmp. 285–290°. Farbreaktionen: Salkowski orange, Liebermann-Burchard rotviolett-blauviolett-grün, Tschugajew eosinrot, Lifschütz blau-grün-braun; Anthron-Test grünblau. $[\alpha]_{546}^{20}$: -51.4° , $[\alpha]_{546}^{20}$: -43.8° ($c = 1.40$ in THF).

IR (KBr): $-\text{OH}$ 3420; $\text{>C}=\text{CH}_2$ 3080, 1650, 891/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-18$ s δ 0.67; $\text{H}_3\text{C}-19$ s 0.93; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{s}$ mit Feinaufspaltung 1.61 ppm (in Deuteropyridin).

$\text{C}_{35}\text{H}_{58,60}\text{O}_6$ (Mittel 575.8) Ber. C 73.00 H 10.33 Gef. C 72.63 H 10.54

Tetraacetat von A: Rein durch Kristallisation aus Methanol und Petroläther, Schmp. 168–170°. $[\alpha]_{546}^{19}$: -32.2° , $[\alpha]_D^{19}$: -27.1° ($c = 1.96$).

IR: $-\text{OAc}$ 1763; $\text{>C}=\text{CH}_2$ 3080, 1645, 895/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-18$ s δ 0.65; $\text{H}_3\text{C}-19$ s 0.98; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{s}$ mit Feinaufspaltung 1.55; $-\text{OAc}$ 4s 1.97 bis 2.04; $\text{>CH}-\text{O}-\text{glu}$ m 3.3 bis 3.8 (1H); $\text{HC} \begin{matrix} \text{O}^- \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$ d 4.55 (1H, $J = 8$ Hz); $\text{>C}=\text{CH}_2$ m 4.60, 4.70 (zusammen „1H“); $\text{>C}=\text{CH}-\text{m}$ 5.25 ppm (1H).

Massenspektrum: m/e 414/412 (M^+ , Sterin); 396/394 (Sterin $-\text{H}_2\text{O}$); 328, 314, 271, 255 (Sterinbruchstücke²⁷⁾; 331 (Tetraacetylglucosyl $-\text{O}$ ²⁸).

$\text{C}_{43}\text{H}_{66,68}\text{O}_{10}$ (744.0) Ber. C 69.42 H 9.09 Gef. C 69.50 H 8.97

²⁷⁾ S. S. Friedland, G. H. Lane, R. T. Longman, K. E. Train und M. J. O'Neal, *Analytic. Chem.* **31**, 169 (1959).

²⁸⁾ K. Biemann, D. C. De Jongh und K. H. Schnoes, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 1763 (1963).

Tetrabenzoat von A: 650 mg *Glucosidgemisch A* wurden im Gemisch mit 10 ccm absol. *Pyridin* und 4 ccm *Benzoylchlorid* über Nacht stehengelassen. Man erwärmte noch 1 Stde. im Wasserbad und arbeitete mit Äther und verd. Schwefelsäure, dann mit Natriumhydrogencarbonatlösung auf. Bei der Chromatographie an 100 g Al_2O_3 eluierte man mit Petroläther/5% Äther 550 mg *Tetrabenzoat* (49%). Kristalle aus Isopropylalkohol, Schmp. 192–194°. $[\alpha]_{546}^{20}$: +14.9°, $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: +12.3° ($c = 1.24$).

IR: $-\text{OCOC}_6\text{H}_5$ 1750; $\text{>C}=\text{CH}_2$ 3080, 1650, 894/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-18$ s δ 0.65; $\text{H}_3\text{C}-19$ s 0.89; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{s}$ mit Feinaufspaltung 1.54; $\text{>CH}-\text{O}-\text{glu}$ m 3.2 bis 3.6; $\text{HC} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ d 4.83 (1H, $J = 8$ Hz); $\text{>C}=\text{CH}_2$ m 4.54, m 4.61 (zusammen „1 H“); $\text{>C}=\text{CH}-$ m 5.08 ppm (1H).

$\text{C}_{63}\text{H}_{74,76}\text{O}_{10}$ (991.6) Ber. C 76.24 H 7.62 Gef. C 76.27 H 7.68

Aglykon von A: 400 mg rohes *Glucosidgemisch A* wurden im Gemisch mit 40 ccm Dioxan und 20 ccm 36-proz. Schwefelsäure 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung und Chromatographie an 35 g Al_2O_3 mit Petroläther/5% Äther erhielt man 83 mg *Aglykon* mit negativem Anthron-Test⁷⁾. Aus Methanol Schmp. 123–130°. $[\alpha]_{546}^{21}$: -38.0° , $[\alpha]_{\text{D}}^{21}$: -32.3° ($c = 1.39$).

IR: $-\text{OH}$ 3650, 3500; $\text{>C}=\text{CH}_2$ 894/cm (schwach).

NMR: $\text{H}_3\text{C}-18$ s δ 0.67; $\text{H}_3\text{C}-19$ s 0.99; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{s}$ mit Feinaufspaltung 1.60; >CHOH m 3.2 bis 3.7 (1H); $\text{>C}=\text{CH}_2$ m 4.65 (ca. „0.4 H“); $\text{>C}=\text{CH}-$ m 5.25 ppm (1H).

$\text{C}_{29}\text{H}_{48,50}\text{O}$ ·0.75 CH_3OH (437.7) Ber. C 81.63 H 11.97 Gef. C 81.66 H 11.83

Benzoat aus vorstehendem Aglykon: Das Gemisch aus 44 mg *Aglykon*, 0.15 ccm *Benzoylchlorid* und 1 ccm *Pyridin* wurde 2 Tage gerührt, 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt, mit Äther und verd. Schwefelsäure und dann mit Natriumhydrogencarbonatlösung aufgearbeitet. Nach Elution mit Petroläther von 5 g Al_2O_3 erhielt man 30 mg *Benzoat*, aus Äthanol Schmp. 134°. $[\alpha]_{546}^{22}$: -18.4° , $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$: -15.9° ($c = 1.24$).

$\text{C}_{36}\text{H}_{52,54}\text{O}_2$ (517.8) Ber. C 83.50 H 10.32 Gef. C 83.80 H 10.59

p-Benzolazobenzoat des Aglykons von A: 54 mg *Aglykon*, 1 ccm Benzol, 1 ccm *Pyridin* und 54 mg *p-Benzolazobenzoylchlorid* wurden 1.5 Stdn. am Sieden gehalten. Anschließend rührte man bei Raumtemp. 2 Stdn. mit einem Körnchen Eis und arbeitete in üblicher Weise auf. Nach Chromatographie mit Petroläther an 10 g Al_2O_3 erhielt man 25 mg *Azoester*. Aus Petroläther Zers.-P. 173°.

$\text{C}_{42}\text{H}_{55,57}\text{N}_2\text{O}_2$ (620.9) Ber. C 81.24 H 9.09 N 4.51 Gef. C 81.17 H 9.27 N 5.27

Tetramethyläther von A²⁹⁾: 300 mg *Glucosidgemisch A* wurden im Gemisch mit 8 ccm Dimethylformamid, 2.4 g Bariumoxid, 120 mg $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und 2.4 ccm *Methyljodid* 3 Stdn. bei 50° und 24 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Nach 12 Stdn. setzte man noch 1 ccm *Methyljodid* zu, arbeitete dann in üblicher Weise auf und wiederholte die Prozedur noch zweimal genauso. Nach Chromatographie an 20 g Al_2O_3 mit Petroläther/2% Äther erhielt man 100 mg *Tetramethyläther*. Kristalle aus Methanol, Schmp. 107°. $[\alpha]_{546}^{19}$: -42.8° , $[\alpha]_{\text{D}}^{19}$: -36.2° ($c = 1.64$).

IR: $\text{>C}=\text{CH}_2$ 3080, 1647, 893/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-18$ s δ 0.65; $\text{H}_3\text{C}-19$ s 0.99; $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{s}$ mit Feinaufspaltung 1.53; $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-$ 4 s 3.30, 3.42, 3.48, 3.52; $\text{HC} \begin{array}{l} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ d 4.15 (1H, $J = 7$ Hz); $\text{>C}=\text{CH}_2$ 2 m 4.60, 4.67 (zusammen „1 H“); $\text{>C}=\text{CH}-$ m 5.26 ppm (1H).

$\text{C}_{39}\text{H}_{66,68}\text{O}_6$ (631.9) Ber. C 74.12 H 10.69 Gef. C 74.12 H 10.31

²⁹⁾ R. Tschesche und F. Ziegler, Liebigs Ann. Chem. 674, 185 (1964).

Selendehydrierung von A: 3 mg A und 6 mg Selen wurden innig vermischt und im verschlossenen Rohr unter Stickstoff 8 Stdn. auf 305° erhitzt. Nach dem Abkühlen chromatographierte man das Produkt mit Petroläther an 2 g Al₂O₃ und den Rückstand der ersten Fraktionen mit Petroläther an einer frisch ausgeheizten Dünnschichtplatte. Man erhielt 3 Flecke mit den R_F-Werten 0.68 (Phenanthren 0.65), 0.83 (Naphthalin 0.81) und 0.95. Sie wurden ausgekratzt, mit Äther eluiert und ihre UV-Spektren gemessen. R_F 0.68: typisches Phenanthrenspektrum, λ_{max} 350.5, 341, 333.5, 329, 319, 299.5, 287, 279, 258 mμ. R_F 0.83: typisches Naphthalinspektrum, λ_{max} 289, 279, 262, 256, 228 mμ. R_F 0.95: wenig charakteristisches Benzolderivat. Unter Berücksichtigung der ungefähren Extinktionswerte für Phenanthrene und Naphthaline ließ sich das Verhältnis beider auf ca. 1 : 1 abschätzen.

Glucose aus Glucosidgemisch A: Man löste 10 mg A im Gemisch aus 1 ccm n-Amylalkohol, 1 ccm Äthanol und 1 ccm 4*n* HCl und hielt 10 Min. am Sieden. Nach Versetzen mit Wasser wurde mehrfach abgeäthert, die wäbr. Phase i. Vak. eingedampft, der Rückstand i. Hochvak. getrocknet und zur Entfernung aller Salzsäure nochmals mit Wasser aufgenommen und die Operation wiederholt. Der verbleibende Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und zeigte im Dünnschichtchromatogramm im System n-Butanol/Methanol/Wasser (3 : 1 : 1)²⁹⁾ nur einen Fleck vom R_F-Wert 0.50 und im absteigenden Papierchromatogramm im System Essigester/Pyridin/Wasser (2 : 1 : 2) (obere Phase)²⁹⁾ nur einen Fleck vom R_F-Wert 0.25, beide genau auf der Höhe von Glucose. Besprühen der Chromatogramme mit Anilinphthalat.

*2.3.4.6-Tetramethyl-glucose aus dem Tetramethyläther von A*²⁹⁾: Man löste 70 mg des Tetramethyläthers in 1.7 ccm absol. Methanol, setzte 0.5 ccm 22-proz. methanol. HCl zu und kochte 6 Stdn. Danach gab man 3.7 ccm Wasser zu, zentrifugierte vom Ungelösten, entfernte die Hauptmenge des Methanols i. Vak. und kochte die verbleibende Lösung, die nun etwa pH 1 hatte, 3 Stdn. unter Rückfluß. Anschließend wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen und mit Dowex 3 neutralisiert. Man dampfte i. Vak. ein und kristallisierte den Rückstand (4 mg) aus Petroläther und Diisopropyläther. Schmp. 94—97°, Misch-Schmp. mit authent. Material ohne Depression. Dünnschichtchromatographie im System Äther/Benzol (2 : 1), sichtbar gemacht mit Chromschwefelsäure, gab nur einen Fleck vom R_F-Wert 0.19, Papierchromatographie im System Benzol/Äthanol/Wasser/konz. wäbr. Ammoniak (200 : 47 : 14 : 1) (obere Phase)²⁹⁾, sichtbar gemacht mit Anilinphthalat, ebenfalls nur einen vom R_F-Wert 0.88, beide auf der Höhe von 2.3.4.6-Tetramethyl-glucose.

Gemisch von β-Sitosterinacetat und 3β-Acetoxy-Δ^{5,25}-stigmastadien (1b/2b): Zur Trennung vom Δ⁷-Sterinanteil wurden zwei Wege eingeschlagen: a) Zur Lösung von 380 mg Sterinacetatgemisch in 38 ccm Äther, 30 ccm Eisessig und 6.1 ccm Wasser gab man 7.6 ccm einer Lösung von seleniger Säure (aus 1.1 g Selendioxyd und zwei ccm Wasser, mit Eisessig auf 100 ccm aufgefüllt) und ließ 21 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Nach dieser Zeit war alles Δ⁷-Sterin oxydiert, von den Δ⁵-Sterinen aber nur sehr wenig. Man arbeitete in üblicher Weise auf und eluierte nach Trocknen und Eindampfen von einer Säule mit 40 g Al₂O₃ mit Petroläther 159 mg Δ⁵-Acetatgemisch 1b/2b.

b) Man chromatographierte 820 mg Sterinacetatgemisch mehrfach sehr sorgfältig an der 250fachen Menge Kieselgel mit Petroläther und erhielt schließlich 100 mg des unpolaren Δ⁵-Sterinacetatgemisches 1b/2b, 210 mg des polareren Δ⁷-Sterinacetatgemisches und 310 mg Mischfraktion. Zur dünnschichtchromatographischen Auftrennung der Δ⁵- und Δ⁷-Sterinacetate diente Petroläther/2% Äther (dreimal), R_F-Werte 0.58 bzw. 0.50.

1b/2b: Aus Methanol Schmp. 125—127°. Die Drehungen variierten bei verschiedenen Proben von [α]_D -37 bis -45°¹⁾. Ein typischer Wert war [α]₅₄₆²⁰⁾: -50.4°, [α]_D²⁰⁾: -41.2° (c=1.23).

IR: -OAc 1733; >C=CH₂ 3080, 1647, 893/cm.

NMR: H_3C-18 s δ 0.67; H_3C-19 s 1.00; $H_3C-C=$ s mit Feinaufspaltung 1.54; $-OAc$ s 1.91; >CHOAc und >C=CH_2 m von 4.30 bis 4.75 (zusammen „2H“); >C=CH- m 5.32 ppm. $C_{31}H_{50,52}O_2$ (455.7) Ber. C 81.70 H 11.26 Gef. C 81.41 H 11.33

Gemisch von β -Sitosterin und $\Delta^{5,25}$ -Stigmastadienol (1a/2a): Durch Verseifung des *Acetatgemisches*; aus Methanol Schmp. 136–138°. Typischer Drehwert $[\alpha]_{546}^{19}$: -43.8° , $[\alpha]_D^{20}$: -36.8° ($c = 0.99$).

IR: $-OH$ 3620, 3460; >C=CH_2 3080, 1649, 893/cm.

NMR: H_3C-18 s δ 0.68; H_3C-19 s 0.98; $H_3C-C=$ s mit Feinaufspaltung 1.55; >CH-O- m 3.1 bis 3.7; >C=CH_2 m 4.60 („1H“); >C=CH- m 5.22 ppm.

Massenspektrum: m/e 414/412 (M^+); 396/394 ($M - H_2O$); 329, 314, 303, 255, 231²⁸).

$C_{29}H_{48,50}O \cdot 0.75 CH_3OH$ (437.7) Ber. C 81.63 H 11.97 Gef. C 81.65 H 11.83

Gemisch von β -Sitosterinbenzoat und 3β -Benzoyloxy- $\Delta^{5,25}$ -stigmastadien (1c/2c): 75 mg des Steringemisches **1a/2a** wurden mit 1.6 ccm absol. *Pyridin* und 0.16 ccm *Benzoylchlorid* 24 Stdn. stengelassen. Man arbeitete mit Äther, verd. Schwefelsäure und Natriumhydrogencarbonatlösung auf. Aus Äthanol Schmp. 142–145°. $[\alpha]_{546}^{22}$: -17.9° , $[\alpha]_D^{22}$: -15.7° ($c = 1.51$).

IR: $-OCOC_6H_5$ 1725; >C=CH_2 3080, 894/cm.

$C_{36}H_{52,54}O_2$ (517.8) Ber. C 83.52 H 10.32 Gef. C 83.59 H 10.40

3β -Acetoxy- $\Delta^{5,25}$ -stigmastadien (2b): Reines Δ^5 -Acetatgemisch zeigt auf Silbernitrat-impregnierten Kieselgel-G-Platten^{16,17} mit Cyclohexan/10% Diisopropyläther (zweimal) als Laufmittel β -Sitosterinacetat (**1b**) bei R_F 0.75 und **2b** bei 0.49. Zur Bereitung einer entsprechenden Säulenfüllung wurden 300 g Kieselgel mit einer wäßr. Lösung von 70 g Silbernitrat zu einem dünnen Brei angerührt, der bei 120° im Trockenschrank unter gelegentlichem Umrühren staubtrocken eingedampft wurde. 418 mg **1b/2b** wurden daran chromatographiert. Nach größeren Anteilen des Gemisches eluierte man mit Äther 30 mg **2b**. Aus Methanol Schmp. 124–127°. $[\alpha]_{546}^{20}$: -52.2° , $[\alpha]_D^{20}$: -43.8° ($c = 0.92$).

IR: $-OAc$ 1735; >C=CH_2 3080, 1647, 893/cm.

NMR: H_3C-18 s δ 0.65; H_3C-19 s 0.99; $H_3C-C=$ s mit Feinaufspaltung 1.54; >C=CH_2 m 4.60, m 4.67 (zusammen 2H); $-OAc$ s 1.91; >CHOAc m 4.3 bis 4.7; >C=CH- m 5.31 ppm.

$C_{31}H_{50}O_2$ (454.7) Ber. C 81.88 H 11.08 Gef. C 81.83 H 11.20

$\Delta^{5,25}$ -Stigmastadienol-(3β) (2a): Durch Verseifung von **2b**; aus Methanol Schmp. 130 bis 133°. $[\alpha]_{546}^{20}$: -48.9° , $[\alpha]_D^{20}$: -41.3° ($c = 1.00$).

IR: $-OH$ 3630, 3420; >C=CH_2 3080, 1648, 892/cm.

NMR: H_3C-18 s δ 0.65; H_3C-19 s 0.98; $H_3C-C=$ s mit Feinaufspaltung 1.54; >CHOH m 3.2 bis 3.5; >C=CH_2 m 4.60, m 4.67 (zusammen 2H); >C=CH- m 5.24 ppm.

Abbau des Gemisches 1b/2b mit Osmiumtetroxid/Perjodsäure: Zur Lösung von 130 mg **1b/2b** in 1.5 ccm Benzol mit 2 Tropfen Pyridin gab man 37 mg *Osmiumtetroxid* in 6 ccm Benzol und rührte 5 Stdn. bei Raumtemp. Dann fügte man die Lösung von 600 mg Natriumsulfit in 3.6 ccm Wasser zu, tauchte in ein warmes Ölbad und setzte sofort und noch dreimal in Abständen von je 30 Min. je 5 ccm Äthanol zu, hielt das Gemisch insgesamt 2 Stdn. am Sieden und rührte über Nacht bei Raumtemp. Nach Aufarbeitung mit Wasser und Chloroform erhielt man 130 mg Rohprodukt, das im IR-Spektrum nicht mehr die Bande bei 893/cm zeigte. Man löste in 7.2 ccm Äthanol und 2 ccm Pyridin, setzte die Lösung von 100 mg *Natriumperjodat* in 0.36 ccm 1.7*n* H_2SO_4 zu und rührte über Nacht bei Raumtemp. Nach

üblicher Aufarbeitung erhielt man 130 mg Rohprodukt, das nach der Nachacetylierung im Dünnschichtchromatogramm mit Petroläther/30% Äther nur zwei Flecke zeigte: R_F -Werte 0.90 (β -Sitosterinacetat **1b**) und 0.65 (Ketolacetat **4b**). Durch Chromatographie an 20 g Al_2O_3 erhielt man mit reinem Petroläther 75 mg **1b** und mit 5% Ätherzusatz 30 mg **4b**.

1b: Aus Äthanol Schmp. 120–123°. $[\alpha]_{546}^{21}$: -46.3° , $[\alpha]_D^{21}$: -38.5° ($c = 1.27$).

IR: Keine Banden bei 3080 und 893/cm.

β -Sitosterin (**1a**): Durch Verseifen des Acetats. Aus Methanol Schmp. 134–137°. $[\alpha]_{546}^{22}$: -41.7° , $[\alpha]_D^{20}$: -35.3° ($c = 1.35$).

β -Sitosterinbenzoat (**1c**): 65 mg **1a** wurden 48 Stdn. mit 1.3 ccm Pyridin und 0.13 ccm Benzoylchlorid behandelt. Nach Aufarbeitung mit Äther, verd. Schwefelsäure und Natriumhydrogencarbonatlösung chromatographierte man das Rohprodukt an 10 g Al_2O_3 und erhielt 69 mg Benzoat. Aus Äthanol Schmp. 145–147°, $[\alpha]_{546}^{20}$: -16.5° , $[\alpha]_D^{20}$: -14.6° ($c = 1.88$).

$C_{36}H_{54}O_2$ (518.8) Ber. C 83.34 H 10.49 Gef. C 83.32 H 10.74

3β -Acetoxy-27-nor- Δ^5 -stigmastenon-(25) (**4b**): Aus Methanol Schmp. 131–133°. $[\alpha]_{546}^{21}$: -51.5° , $[\alpha]_D^{21}$: -44.6° ($c = 0.60$).

IR: $-OAc$ 1737; H_3C-CO- 1717/cm.

NMR: H_3C-18 s δ 0.66; H_3C-19 s 0.99; $-OAc$ s 1.92; H_3C-CO- s 1.98; >CHOAc m 4.3 bis 4.7; >C=CH- m 5.32 ppm.

$C_{30}H_{48}O_3$ (456.7) Ber. C 78.90 H 10.59 Gef. C 78.96 H 10.58

27-Nor- Δ^5 -stigmastenol-(3β)-on-(25) (**4a**): Durch Verseifung des Acetats. Aus Methanol Schmp. 117–120°.

IR: $-OH$ 3630, 3460; H_3C-CO- 1713/cm.

$C_{28}H_{46}O_2$ (414.7) Ber. C 81.10 H 11.19 Gef. C 81.18 H 11.45

Dinitrophenylhydrazon von **4a**: Aus Methanol Schmp. 87–92° (amorph?).

NMR: $H_3C-C=N$ s 1.93 ppm.

$C_{34}H_{50}N_4O_5$ (594.8) Ber. C 68.66 H 8.47 N 9.42 Gef. C 68.26 H 8.38 N 8.95

3β -Acetoxy-stigmastan (**5b**): 67 mg Acetatgemisch **1b/2b** wurden in 10 ccm Essigester und 10 ccm Eisessig mit 45 mg Platinoxid über Nacht hydriert. Diese Operation wurde bis zur konstanten Drehung zweimal wiederholt. Durch Eindampfen des Filtrats erhielt man 55 mg **5b**, aus Aceton Schmp. 130–134°. $[\alpha]_{546}^{19}$: $+16.4^\circ$, $[\alpha]_D^{19}$: $+13.4^\circ$ ($c = 1.05$).

$C_{31}H_{54}O_2$ (458.7) Ber. C 81.13 H 11.86 Gef. C 81.43 H 11.83

Stigmastanol-(3β) (**5a**): Durch Verseifung des Acetats. Kristalle aus Methanol, Schmp. 134–139°. $[\alpha]_{546}^{20}$: $+26.4^\circ$, $[\alpha]_D^{20}$: $+22.4^\circ$ ($c = 1.39$).

Massenspektrum: m/e 416 (M)⁺; 401 (M – CH_3); 233/234, 215.

23-Methoxy- 3β -acetoxy- Δ^5 -22-norcholadien (**7**): Zu 2.80 g Methoxymethyl-triphenylphosphoniumchlorid in 22 ccm absol. THF tropfte man bei -15° langsam 14.5 ccm einer 0.62 m Lösung von Butyllithium in Petroläther und rührte 5 Min. bei Raumtemp. Dann wurde die Lösung von 715 mg 3β -Acetoxy- Δ^5 -bisorcholenaldehyd (**6**)¹⁸ in 7 ccm THF zugetropft und 1 Stde. gerührt. Der Rückstand der Aufarbeitung mit Äther und Wasser wurde nachacetyliert und dann an 100 g Al_2O_3 mit Petroläther chromatographiert. Nach wenig Triphenylphosphin eluierte man 770 mg Gemisch aus einem unpolaren Nebenprodukt und *cis*- und *trans*-**7**, das man zur Hydrolyse direkt einsetzte. Durch Rechromatographie und Kristallisation aus Aceton und Methanol erhielt man aber 70 mg *trans*-**7**. Schmp. 141–143°, $[\alpha]_{546}^{19}$: -59.3° , $[\alpha]_D^{19}$: -50.3° ($c = 1.33$).

IR: 1737, 1655, 940/cm.

$C_{26}H_{40}O_3$ (400.6) Ber. C 77.95 H 10.07 Gef. C 77.90 H 10.14

Ozonisierung von 7: In die Lösung von 180 mg *cis*- und *trans*-7 in 6 ccm absol. Methylenchlorid leitete man bei -70° in 1 Min. 22 mg *Ozon*, schüttelte das Gemisch anschließend bei Raumtemp. 30 Min. mit 100 g *Zinkstaub* und 0.85 ccm *Eisessig*, arbeitete mit Wasser und Äther auf und chromatographierte den Rückstand an 20 g Al_2O_3 . Man eluierte mit Petroläther 56 mg unumgesetztes Ausgangsmaterial (*cis* und *trans*) und mit 3% Ätherzusatz 37 mg **6**. Im Dünnschichtchromatogramm spurenweise vorhandene Verunreinigungen (Petroläther/10% Äther) waren nach einmaliger Kristallisation aus Petroläther eliminiert. Schmp. 105 bis 109° . $[\alpha]_{546}^{20}$: -79.3° , $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$: -66.8° ($c = 1.04$).

3β -Acetoxy- Δ^5 -norcholealdehyd (8): Zu einer Lösung von 770 mg 7 (*cis-trans*-Gemisch) in 32 ccm Dioxan gab man 8 ccm $2n \text{H}_2\text{SO}_4$ und rührte 30 Min. in einem Ölbad von 70° . Der Rückstand der Aufarbeitung wurde an 70 g Al_2O_3 chromatographiert. Das unverändert gebliebene Nebenprodukt aus der Wittig-Reaktion ließ sich leicht mit Petroläther abtrennen; nach Zusatz von 5% Äther eluierte man 346 mg **8** (47%, bez. auf **6**). Kristalle aus Petroläther, Schmp. $140-142.5^{\circ}$. $[\alpha]_{546}^{19}$: -83.7° , $[\alpha]_{\text{D}}^{19}$: -69.6° ($c = 1.00$).

IR: 2720, 1743/cm.

$\text{C}_{25}\text{H}_{38}\text{O}_3$ (386.6) Ber. C 77.67 H 9.91 Gef. C 77.56 H 9.79

3β -Acetoxy- Δ^5 -norcholeol-(23) (9): 346 mg **8** wurden in 4 ccm warmem Essigester gelöst. Man gab 95 ccm Methanol und 450 mg *Natriumborhydrid* zu und rührte 45 Min. Nach Aufarbeitung mit Äther und Wasser erhielt man 338 mg **9** (98%), das für die Weiterverarbeitung genügend rein war. Aus Methanol farblose Prismen, Schmp. $154-156^{\circ}$. $[\alpha]_{546}^{18}$: -57.2° , $[\alpha]_{\text{D}}^{18}$: -47.8° ($c = 1.07$).

IR (KBr): $-\text{OH}$ 3340; $-\text{OAc}$ 1733/cm.

$\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{O}_3$ (388.6) Ber. C 77.28 H 10.38 Gef. C 77.33 H 10.52

Tosylat 10: Die Lösungen von 416 mg **9** und 750 mg *p-Toluolsulfochlorid* in je 4 ccm absol. *Pyridin* wurden vereinigt und 3 Stdn. bei 0° und nach Zusatz eines Körnchens Eis noch 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung mit Äther und Wasser ergab 569 mg schon sehr reines **10** (97%); aus Methanol Schmp. $105-108^{\circ}$. $[\alpha]_{546}^{19}$: -41.0° , $[\alpha]_{\text{D}}^{19}$: -33.0° ($c = 1.00$).

IR: 1735, 1600, 1190, 1179/cm.

$\text{C}_{32}\text{H}_{46}\text{O}_5\text{S}$ (542.8) Ber. C 70.82 H 8.54 Gef. C 71.29 H 8.50

23-Jod- 3β -acetoxy- Δ^5 -norcholeol (11): Die Lösung von 569 mg **10** und 600 mg *Natriumjodid* in 9 ccm Aceton wurde 75 Min. unter Rückfluß gekocht. Man arbeitete mit Äther und Wasser auf und kristallisierte den Rückstand aus Äthanol. 440 mg (81%), Schmp. $150-152^{\circ}$. $[\alpha]_{546}^{22}$: -29.2° , $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$: -22.1° ($c = 1.03$).

IR: 1737/cm.

$\text{C}_{25}\text{H}_{37}\text{JO}_2$ (496.5) Ber. C 60.48 H 7.51 J 25.57 Gef. C 60.43 H 7.88 J 25.51

3β -Acetoxy-24 ξ -äthoxycarbonyl-27-nor- Δ^5 -stigmastanon-(25) (12): Zur Suspension von 450 mg *Natriumhydrid* in 20 ccm absol. DMF tropfte man unter Eiskühlung 3.5 ccm *Äthylacetessigsäure-äthylester* und rührte 30 Min. Dann fügte man 429 mg **11** zu und erhitze 17 Min. unter Rühren in einem Ölbad von 105° . Nach üblicher Aufarbeitung verdampfte man den überschüssigen Äthylacetessigester i. Hochvak., acetylierte den Rückstand und chromatographierte an 80 g Al_2O_3 . Mit Petroläther/6% Äther eluierte man 362 mg **12** (79%). Aus Methanol Schmp. $118-120^{\circ}$. $[\alpha]_{546}^{19}$: -43.3° , $[\alpha]_{\text{D}}^{19}$: -36.6° ($c = 1.01$).

IR: 1737, 1714/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OCO}-$ τ d 1.25 (3H), q 4.12 (2H); $-\text{OAc}$ s 1.93 (3H); $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-$ s 2.00 (3H); >CHOAc m 4.3 bis 4.6 (1H); $\text{>C}::\text{CH}-$ m 5.32 ppm (1H).

$\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_5$ (528.8) Ber. C 74.96 H 9.91 Gef. C 75.03 H 9.78

Alkalisplaltung von 12: Die Lösung von 410 mg **12** in 80 ccm Äthanol und 40 ccm 6*n* KOH wurde 1 Stde. unter Rühren und Rückfluß gekocht. Man arbeitete in üblicher Weise auf und acetylierte den Rückstand. Bei der Chromatographie der so erhaltenen 337 mg Rohprodukt an 60 g Kieselgel eluierte man mit Petroläther/10% Äther nach einigen stärker linksdrehenden Fraktionen (60 mg) 149 mg 3β -Acetoxy-27-nor- Δ^5 -stigmastenon-(25) (**4b**) (42%) in Fraktionen von praktisch konstanter Drehung. Mit Äther/Petroläther (1:1) erhielt man anschließend 121 mg 3β -Acetoxy-24 ξ -äthyl- Δ^5 -homocholensäure (**13**) (34%).

Ketolacetat 4b: Aus Methanol Schmp. 131–134°, Misch-Schmp. mit dem Abbauprodukt **4b** 131–134°. $[\alpha]_{546}^{21}$: –53.0°, $[\alpha]_{D}^{21}$: –43.9° ($c = 0.66$). IR- und NMR-Spektrum genau wie beim Abbauketon **4b**. Beide zeigten im Dünnschichtchromatogramm im System Cyclohexan/10% Diisopropyläther nach dreimaligem Durchlauf einheitliche Flecke mit dem R_F -Wert 0.45.

$C_{30}H_{48}O_3$ (456.7) Ber. C 78.90 H 10.59 Gef. C 78.47 H 10.56

27-Nor- Δ^5 -stigmastenol-(3 β)-on-(25) (4a): Die Lösungen von 106 mg **4b** in 4.5 ccm Methanol und von 110 mg Kaliumcarbonat in 0.45 ccm Wasser wurden vereinigt und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 102 mg **4a**, aus Methanol Kristalle vom Schmp. 118–121°. $[\alpha]_{546}^{20}$: –46.1°, $[\alpha]_{D}^{20}$: –38.4° ($c = 1.03$). IR-Spektrum wie beim Abbauketol **4a**. Beide zeigten gleiche, einheitliche Flecke im Dünnschichtchromatogramm in den Systemen Cyclohexan/40% Diisopropyläther (zweimal) (R_F 0.40) und Chloroform/5.5% Essigester (zweimal, dazwischen einmal reines Chloroform) (R_F 0.79).

$C_{28}H_{46}O_2$ (414.7) Ber. C 81.10 H 11.19 Gef. C 81.16 H 11.11

3β -Acetoxy-24 ξ -äthyl- Δ^5 -homocholensäure-methylester (14): 121 mg **13** wurden einige Stdn. mit äther. Diazomethan-Lösung behandelt. Nach Eindampfen i. Vak. chromatographierte man den Rückstand an 12 g Al_2O_3 und eluierte mit Petroläther/1% Äther 91 mg **14** (71%). Aus Methanol Schmp. 113°. $[\alpha]_{546}^{21}$: –51.2°, $[\alpha]_{D}^{21}$: –42.8° ($c = 1.03$).

IR: 1739/cm.

$C_{30}H_{48}O_4$ (472.7) Ber. C 76.22 H 10.24 Gef. C 76.39 H 10.11

24 ξ - Δ^5 -Stigmastendiol-(3 β .25) (15): Zur Lösung von 87 mg **14** in 12 ccm absol. Benzol tropfte man 12 ccm 0.95 *m* äther. Methylmagnesiumjodid-Lösung, kochte 1 Stde. und arbeitete mit Ammoniumchloridlösung auf. Aus Methanol und Diisopropyläther 55 mg **15** (69%). Schmp. 144–147°, $[\alpha]_{546}^{20}$: –42.3°, $[\alpha]_{D}^{20}$: –35.7° ($c = 1.10$). R_F -Wert 0.19 im Dünnschichtchromatogramm mit Chloroform (zweimal) (s. Aufarbeitung frischer Früchte!).

$C_{29}H_{50}O_2 \cdot H_2O$ (448.7) Ber. C 77.62 H 11.68 Gef. C 77.40 H 11.32

3β -Acetoxy-24 ξ - Δ^5 -stigmastenol-(25): 80 mg **15** wurden in 4.5 ccm Pyridin mit 1.5 ccm Acetanhydrid 3 Stdn. bei Raumtemp. acetyliert. Man arbeitete in üblicher Weise auf und kristallisierte aus Methanol. Schmp. 141–143°. $[\alpha]_{546}^{20}$: –44.4°, $[\alpha]_{D}^{20}$: –36.7° ($c = 0.79$).

IR: –OH 3640, 3560; –OAc 1745/cm.

$C_{31}H_{52}O_3$ (472.7) Ber. C 78.76 H 11.09 Gef. C 78.72 H 10.98

3β -Acetoxy- Δ^5 .25-stigmastadien (2b): Zum Wittig-Reagens aus 600 mg Methyl-triphenylphosphoniumbromid und 1.25 ccm 1.34 *m* Phenyllithium-Lösung in 5 ccm absol. Äther gab man unter Stickstoff 102 mg synthetisches Ketol **4a** in 2.5 ccm Äther und rührte 1 Stde. Man zog den Äther i. Vak. ab, gab 6 ccm absol. Tetrahydrofuran zu und kochte 3 Stdn. unter Stickstoff. Nach üblicher Aufarbeitung gewann man durch Chromatographie des Rückstandes an 15 g Al_2O_3 mit Petroläther/3% Äther zunächst eine rohe Sterinfraktion (85 mg), die nun acetyliert wurde. Durch Chromatographie mit Petroläther an 8 g Al_2O_3 erhielt man 85 mg reines **2b** (76%), das zur Analyse aus Methanol kristallisiert wurde. Schmp. 130–132°, Misch-Schmp. mit natürlichem **2b** 125–130°. $[\alpha]_{546}^{20}$: –52.4°, $[\alpha]_{D}^{20}$:

−44.5° ($c = 1.00$). IR- und NMR-Spektrum übereinstimmend mit denen von natürlichem **2b**. Ebenso gleicher R_F -Wert im Dünnschichtchromatogramm mit Petroläther/2% Äther (dreimal) (0.52).

$C_{31}H_{50}O_2$ (454.7) Ber. C 81.88 H 11.08 Gef. C 82.01 H 11.03

Δ^{5,25}-Stigmastadienol-(3β) (**2a**): 58 mg **2b** wurden in 15 ccm Äthanol mit 5 ccm 2*n* methanol. KOH in 30 Min. verseift. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 55 mg **2a**, die sich dünnschichtchromatographisch im System Petroläther/40% Äther genau wie natürliches **2a** verhielten (R_F 0.47). Aus Methanol Schmp. 130–133°. $[\alpha]_{D}^{25}$: −47.8°, $[\alpha]_{D}^{20}$: −40.5° ($c = 1.05$). IR- und NMR-Spektrum übereinstimmend mit denen von natürlichem **2a**.

$C_{29}H_{48}O \cdot 0.5 CH_3OH$ (428.7) Ber. C 82.64 H 11.76 Gef. C 82.65 H 11.89

β-Benzoyloxy-*Δ^{5,25}-stigmastadien* (**2c**): Die Mischung aus 33 mg **2a**, 0.7 ccm absol. Pyridin und 0.07 ccm Benzoylchlorid wurde über Nacht stehengelassen. Nach Zusatz von wenig Eis rührte man 3 Stdn. und arbeitete mit verd. Schwefelsäure, Äther und dann Natriumhydrogencarbonatlösung auf. Nach Filtration mit Petroläther über 4 g Al₂O₃ erhielt man 37 mg **2c**, aus Äthanol Schmp. 137–140°. $[\alpha]_{D}^{19}$: −19.2°, $[\alpha]_{D}^{15}$: −17.6° ($c = 1.07$).

IR: 3080, 1725, 892/cm.

$C_{36}H_{52}O_2$ (516.8) Ber. C 83.67 H 10.14 Gef. C 83.81 H 10.19

Hydrierung von synthetischem 2b: Die Lösung von 40 mg **2b** in 8 ccm Essigester und 8 ccm Eisessig wurde mit 40 mg Platinoxid über Nacht unter Wasserstoff geschüttelt. Nach Zusatz von weiteren 40 mg Katalysator setzte man die Hydrierung noch 6 Stdn. fort. Diese Operation wurde noch zweimal wiederholt. Man dampfte das Filtrat i. Vak. ein, nahm mit Petroläther auf und filtrierte über 5 g Al₂O₃. Der Eindampfrückstand wurde aus Methanol kristallisiert (31 mg). Schmp. 128–130°, Misch-Schmp. mit *Stigmastanolacetat* aus natürlichem Sterin 128–130°. $[\alpha]_{D}^{20}$: +16.6°, $[\alpha]_{D}^{15}$: +13.9° ($c = 1.00$).

$C_{31}H_{54}O_2$ (458.7) Ber. C 81.13 H 11.86 Gef. C 81.35 H 12.09

Das restliche Acetat wurde mit methanol. *Kalilauge* verseift. Man erhielt nach Kristallisation aus Methanol 26 mg *Stigmastanol*, Schmp. 133–134°. $[\alpha]_{D}^{19}$: +27.7°, $[\alpha]_{D}^{15}$: +24.0° ($c = 1.26$).

[116/66]