

Wolfgang Sucrow

Inhaltsstoffe von *Momordica charantia* L., II<sup>1)</sup>

## Zwei neue $\Delta^7$ -Sterine aus *Momordica charantia*

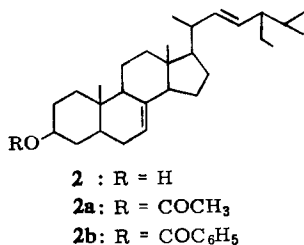
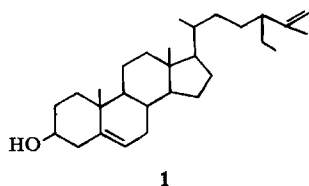
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 25. Mai 1966)

Zwei weitere Sterine aus *Momordica charantia*,  $\Delta^{7,25}$ -Stigmastadienol-(3 $\beta$ ) (3) und  $\Delta^{7,22,25}$ -Stigmastatrienol-(3 $\beta$ ) (7), werden mit Hilfe von Abbaureaktionen, Hydrierungen und Spektren in ihrer Struktur aufgeklärt.

Bei der Untersuchung des  $\Delta^{5,25}$ -Stigmastadienols-(3 $\beta$ ) (1)<sup>1)</sup> aus dem Petrolätherextrakt der Früchte von *Momordica charantia* L. wurde eine nur wenig polarere Sterinfraktion abgetrennt, welche die für  $\Delta^7$ -Sterine üblichen schnellen Farbreaktionen<sup>2,3)</sup> gibt. Charakteristisch ist auch die von der  $\Delta^7$ -Doppelbindung gegenüber  $\Delta^5$ -Sterinen bewirkte Verschiebung der NMR-Signale der 18- und 19-Methylgruppen sowie des olefinischen H-Atoms an C-7 in den Bereich höherer Feldstärke ( $\delta$  0.5, 0.8 bzw. 5.1 ppm). Die Signallage der angulären Methylgruppen stimmt gut mit den nach Zürcher<sup>4)</sup> berechneten Werten überein, wenn man für die Seitenkette das Inkrement für  $17\beta$ -C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> einsetzt. An silbernitrat-impregnierten Kieselgel-G-Platten nach Copius-Peereboom<sup>5)</sup> wird das  $\Delta^7$ -Sterinacetatgemisch, das an üblichen Dünnschichtplatten einheitlich läuft, in drei Fraktionen aufgetrennt, die bei der Übertragung dieser Methode auf eine Säule auch in präparativem Maßstab gewonnen werden können.

Die zuerst eluierte, mengenmäßig kleinste Fraktion weist im IR-Spektrum eine *trans*-Doppelbindungsbande auf und wird durch die spezifische Drehung des freien



<sup>1)</sup> I. Mittel.: W. Sucrow, Chem. Ber. **99**, 2765 (1966).

<sup>2)</sup> L. F. Fieser und G. Ourisson, J. Amer. chem. Soc. **75**, 4404 (1953).

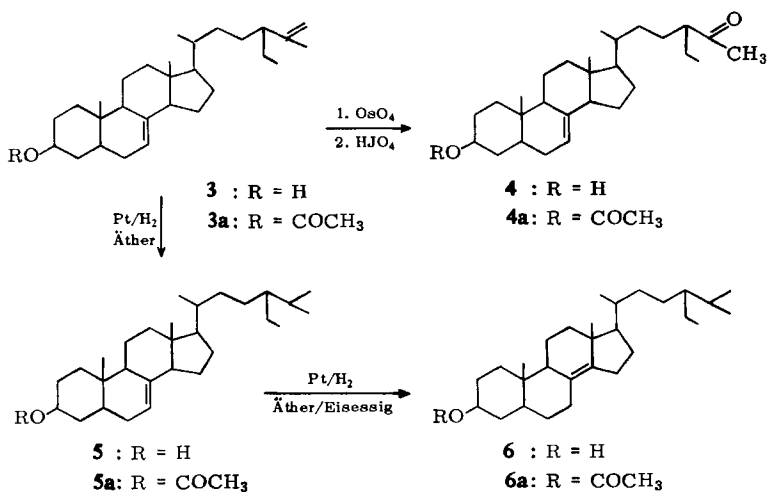
<sup>3)</sup> P. R. Moore und C. A. Baumann, J. biol. Chemistry **195**, 615 (1952).

<sup>4)</sup> R. F. Zürcher, Helv. chim. Acta **46**, 2054 (1963).

<sup>5)</sup> J. W. Copius-Peereboom, Z. analyt. Chem. **205**, 325 (1964).

Sterins, seines Acetats (**2a**) und Benzoats (**2b**) als  $\alpha$ -Spinasterin (**2**)<sup>6)</sup> charakterisiert.

Das anschließend als Acetat (**3a**) eluierte Sterin **3** ähnelt in seinen spektralen Eigenschaften dem  $\Delta^{5,25}$ -Stigmastadienol (**1**). Wie dieses besitzt es die für eine disubstituierte Methylengruppe typischen IR-Schwingungen bei 3080 und 890/cm und im NMR-Spektrum zwei Multipletts bei 4.6 und 4.7 ppm (je 1 H). Neben den charakteristisch verschobenen Methylsingulets für H<sub>3</sub>C-18 und H<sub>3</sub>C-19 (0.5 und 0.8 ppm) lassen sich auch die anderen Methylsignale gut analysieren. Man unterscheidet ein Triplet für H<sub>3</sub>C-29 bei 0.8 ppm, ein Dublett für H<sub>3</sub>C-21 bei 0.9 ppm und ein Singulett mit allylischer Feinaufspaltung bei 1.5 ppm für H<sub>3</sub>C-27. Die spezifischen Drehwerte von **3** und **3a** (Tab. 1) sind wie bei allen  $\Delta^7$ -Sterinen niedrig. Der Molpeak im Massenspektrum von **3** liegt erwartungsgemäß bei *m/e* 412. Selektive Hydroxylierung



der Methylengruppe mit Osmiumtetroxid und anschließende Perjodsäurespaltung des entstandenen Glykols ergibt ein  $\Delta^7$ -Methylketon (**4**, **4a**) mit dem charakteristischen Methylsingulett bei 2.0 ppm. Die Methylendoppelbindung muß also endständig sein. Die  $\Delta^7$ -Doppelbindung ist in neutralem Medium gegen Hydrierung unempfindlich<sup>6,7)</sup>. So führt die partielle Hydrierung der Seitenkette von **3a** mit Platin in Äther zum  $3\beta$ -Acetoxy- $\Delta^7$ -stigmasten ( $\gamma$ -Spinastenolacetat)<sup>6)</sup> (**5a**) und weitere Behandlung mit Platin und Wasserstoff in Eisessig und Äther unter Verschiebung der Doppelbindung zu  $3\beta$ -Acetoxy- $\Delta^8(14)$ -stigmasten ( $\alpha$ -Spinastenolacetat)<sup>6)</sup> (**6a**) (Tab. 2). Das NMR-Spektrum von **5** hat noch den typischen  $\Delta^7$ -Charakter, das von **6** ist davon ganz verschieden und besitzt kein Olefinsignal mehr.

Damit ist **3** als  $\Delta^{7,25}$ -Stigmastadienol-( $3\beta$ ) festgelegt. Es entspricht einer der beiden Strukturen, die *Copius-Peereboom* für ein Sterin aus Kürbis diskutiert („Cucurbitasterin 4<sup>4)</sup>)<sup>5)</sup>.

<sup>6)</sup> D. H. R. Barton und J. D. Cox, J. chem. Soc. [London] **1948**, 1354.

<sup>7)</sup> H. Wieland und W. Benend, Liebigs Ann. Chem. **554**, 1 (1943).

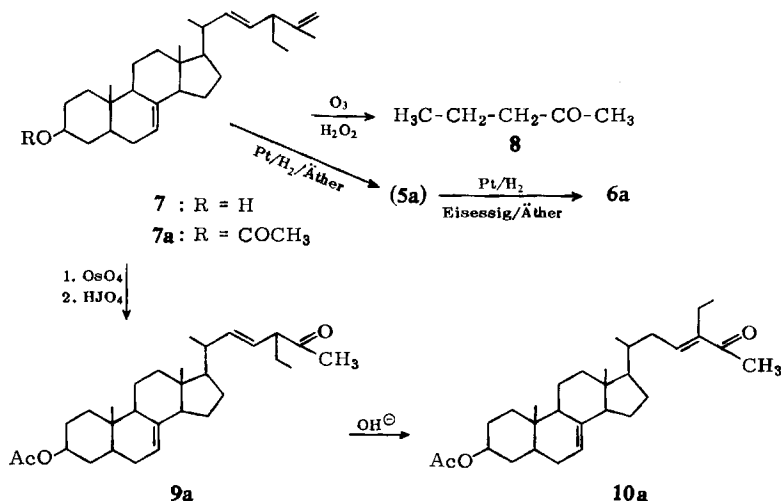
Tab. 1. Schmelzpunkte und  $[\alpha]_D$ -Werte der Sterine 3 und 7

	Schmp.	$[\alpha]_D$
<b>3</b>	135–142°	+ 1°
<b>3a</b>	154–157°	± 0°
<b>7</b>	157–161°	+11°
<b>7a</b>	166–171°	+ 8°

Tab. 2. Schmelzpunkte und  $[\alpha]_D$ -Werte der Hydrierungsprodukte

	aus 3		Literatur <sup>6)</sup>		aus 7	
	Schmp.	$[\alpha]_D$	Schmp.	$[\alpha]_D$	Schmp.	$[\alpha]_D$
<b>5</b>	137–141°	+ 9°	144–145°	+11°	—	—
<b>5a</b>	152–156°	+ 8°	156–157°	+ 9°	120–150°	+ 7°
<b>6</b>	108–111°	+19°	112–113°	+23°	107–110°	+19°
<b>6a</b>	112–115°	+10°	116–117°	+12°	111–114°	+ 8°

Das zuletzt von der silbernitrat-imprägnierten Säule als Acetat (**7a**) eluierte Sterin **7** (Tab. 1) vereinigt die spektralen Merkmale von  $\alpha$ -Spinasterin und  $\Delta^{7,25}$ -Stigmastadienol (**3**). Eine IR-Bande bei 890/cm belegt die Anwesenheit einer Methylengruppe, deren NMR-Signale zu einem gemeinsamen Multipllett bei 4.7 ppm zusammenfallen (2H). Zusätzlich erkennt man die Schwingung einer *trans*-Doppelbindung bei 970/cm, deren NMR-Multipllett wie beim  $\alpha$ -Spinasterin das Multipllett des  $\Delta^7$ -Olefinprotons bei 5.1 ppm halb überdeckt (zusammen 3H). Die Methylsignale lassen sich wie bei **3** zuordnen, doch ist das  $H_3C-21$ -Dublett durch die benachbarte Doppelbindung stärker verschoben (1.0 ppm). Da die Doppelbindungen nach dem UV-Spektrum nicht konjugiert sind, bleibt für **7** nur die Konstitution eines  $\Delta^{7,22,25}$ -Stigmastatrienols. Ein Multipllett bei 2.4 ppm (1H) könnte dem tertiären Wasserstoff an C-24 zugehören.



Ozonisierung von **7a** und oxydative Aufarbeitung<sup>8)</sup> führt über die nichtisolierte  $\beta$ -Ketosäure zum n-Pentanon-(2) (**8**), das als Dinitrophenylhydrazon charakterisiert wird. Hydroxylierung und Perjodsäurespaltung wie oben geben das Methylketon **9a**, dessen IR-Banden bei 1720 und 980/cm zusammen mit dem Fehlen einer längerwelligeren UV-Bande für ein nichtkonjugiertes Keton sprechen. Im NMR-Spektrum von **9a** erscheint das Methylketonsingulett bei 2.0 ppm und das tertiäre H-Atom an C-24 als Doppeltriplett bei 2.8 ppm. Offenbar durch die besonderen Verhältnisse an C-24 bedingt, hat **9a** den für  $\Delta^7$ -Sterine ungewöhnlich hohen Drehwert  $[\alpha]_D +101^\circ$ .

Beim Versuch, **9a** alkalisch zu verseifen, erleidet es Isomerisierung zum konjugierten Keton, dessen Acetat (**10a**) durch seine UV-Absorption bei 228 m $\mu$  und die Carbonylbande bei 1670/cm charakterisiert wird. Im NMR-Spektrum ist das Methylketonsingulett auf 2.2 ppm verschoben, und das olefinische Proton an C-23 erscheint als Triplet bei 6.4 ppm. Der Doppelbindung dürfte also *trans*-Konfiguration bezüglich der Carbonylgruppe zukommen. Obwohl der Flächeninhalt dieses Signals etwas zu klein ist, deutet sich die Anwesenheit des *cis*-Isomeren nicht durch ein entsprechendes Olefinsignal an. Die spezifische Drehung von **10a** hat wieder den für  $\Delta^7$ -Sterine normalen Wert um 0°.

Diese Befunde sind beweisend für die Konstitution von **7**. Die Hydrierung von **7a** sollte zu den gleichen Produkten wie die von **3a** führen, geht aber im Neutralschritt schlechter als dort (vgl. die für das Ergosterin beschriebenen Schwierigkeiten<sup>9)</sup>). Führt man die Hydrierung jedoch im Eisessig/Äther-Gemisch fort, so gelangt man glatt zu **6a** und **6**, deren Daten hinreichend gut an die Literaturwerte<sup>6)</sup> heranreichen (Tab. 2), wenn man berücksichtigt, daß **7** im Gegensatz zu **3** im Gaschromatogramm Spuren von Verunreinigungen aufweist<sup>10)</sup>.

Im Massenspektrum von **7** erscheint der Molpeak erwartungsgemäß bei *m/e* 410. Wie auch bei **3** lassen sich die höheren Peaks zwanglos erklären. Schwierigkeiten macht nur die Deutung des Basispeaks beider Sterine bei *m/e* 271 (metastabiler Peak ca. 178), der nur durch Verlust der Seitenkette bei gleichzeitiger Abstraktion von 2 H-Atomen aus dem Ringgerüst erklärt werden kann. Dementsprechend fehlt dieses Signal dem  $\Delta^7$ -Sterin mit gesättigter Seitenkette (**5**, M<sup>+</sup> 414).

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 & Co. AG, Basel, verdanke ich Pflanzenmaterial und Massenspektren.

<sup>8)</sup> A. Guiteras, Z. Nakamiya und H. H. Inhoffen, Liebigs Ann. Chem. **494**, 116 (1932).

<sup>9)</sup> P. Bladon, J. M. Fabian, H. B. Henbest, H. P. Koch und G. W. Wood, J. chem. Soc. [London] **1951**, 2407.

<sup>10)</sup> Für die gaschromatographische Kontrolle bin ich Herrn Dr. N. Ikekawa, Tokio, zu Dank verpflichtet.

## 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 dem Varian HA 100 mit Tetramethylsilan als innerem Standard und die optischen 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 20stdg. 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.

*Isolierung der  $\Delta^7$ -Sterine*: Durch Chromatographie eines  $\Delta^5/\Delta^7$ -Sterinacetatgemisches an Kieselgel, wie in I. c.<sup>1)</sup> beschrieben. Aus 2 kg lufttrockener Früchte gewann man 200 mg  $\Delta^7$ -Sterinacetate. Zur dünn-schichtchromatographischen Kontrolle von  $\Delta^5$ - und  $\Delta^7$ -Sterinacetaten benutzte man Petroläther/2% Äther (dreimal);  $R_F$ -Werte 0.58 bzw. 0.50. Chromschwefelsäure diente zum Besprühen der heißen Platten. Die  $\Delta^7$ -Sterine gaben den Fieser-Test<sup>2)</sup> nach 10 Min. und die Reaktion nach Moore und Baumann<sup>3)</sup> nach 0.5 Min., während  $\Delta^5$ -Sterine 1 Tag bzw. 20 Min. benötigten.

*Auftrennung der  $\Delta^7$ -Sterinacetate*: Zur Bereitung einer Säulenfüllung wurden 120 g Kieselgel mit einer wäßr. Lösung von 30 g Silbernitrat zu einem dünnen Brei angerührt, der bei 120° unter gelegentlichem Umrühren staubtrocken eingedampft wurde. In einem typischen Experiment chromatographierte man daran 200 mg  $\Delta^7$ -Sterinacetatgemisch und eluierte mit Petroläther/5% Äther 35 mg  $\alpha$ -Spinasterinacetat (**2a**), mit Petroläther/10% Äther 60 mg  $\beta$ -Acetoxy- $\Delta^{7,25}$ -stigmastadien (**3a**) und mit Petroläther/Äther (1:1) 74 mg  $\beta$ -Acetoxy- $\Delta^{7,22,25}$ -stigmastatrien (**7a**). Zur dünn-schichtchromatographischen Kontrolle dienen silbernitrat-impregnierte Kieselgel-G-Platten<sup>5,11)</sup> mit Cyclohexan/10% Diisopropyläther (zweimal) als Laufmittel.  $R_F$ -Werte: **2a** 0.75, **3a** 0.49, **7a** 0.30. Die Flecke wurden heiß mit Chromschwefelsäure sichtbar gemacht.

$\alpha$ -Spinasterinacetat (**2a**)<sup>6)</sup>: Kristalle aus Methanol, Schmp. 168–173°.  $[\alpha]_{546}^{20}$ : –4.4°,  $[\alpha]_D^{20}$ : –3.9° ( $c = 1.19$ ).

IR: –OAc 1733; –CH=CH– 978/cm.

NMR (in Deuteriochloroform):  $H_3C-18$  s  $\delta$  0.54;  $H_3C-19$  s 0.81; –OAc s 2.00;  $\text{>CHOAc}$  m 4.5–4.8; –CH=CH– und  $\text{>C=CH–}$  m 5.08–5.16 ppm.

$C_{31}H_{50}O_2$  (454.7) Ber. C 81.88 H 11.08 Gef. C 82.03 H 11.09

$\alpha$ -Spinasterin (**2**)<sup>6)</sup>: Durch Verseifung von **2a**, Kristalle aus Methanol, Schmp. 157–162°.  $[\alpha]_{546}^1$ : –1.3°,  $[\alpha]_D^1$ : –0.9° ( $c = 0.79$ ).

IR (KBr): –CH=CH– 972/cm.

$\alpha$ -Spinasterinbenzoat (**2b**)<sup>6)</sup>: 28 mg **2** wurden über Nacht mit 0.7 ccm Pyridin und 0.07 ccm Benzoylchlorid behandelt. Man erwärmte noch 30 Min. im Wasserbad und arbeitete in

<sup>11)</sup> J. M. Cubero und H. K. Mangold, Microchem. J. [New York] 9, 227 (1965), C. A. 63, 10183 (1965).

üblicher Weise auf. Nach Chromatographie an 5 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Petroläther erhielt man 26 mg **2b**. Kristalle aus Äthanol, Schmp. 185–192°.  $[\alpha]_{546}^{22}$ : +2.9°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{22}$ : +2.4° ( $c = 0.69$ ).

IR:  $-\text{COC}_6\text{H}_5$  1730;  $-\text{CH}=\text{CH}-$  976/cm.

$\text{C}_{36}\text{H}_{54}\text{O}_2$  (518.8) Ber. C 83.34 H 10.49 Gef. C 83.35 H 10.30

*3 $\beta$ -Acetoxy- $\Delta^7$ .25-stigmastadien (3a)*: Kristalle aus Aceton und Methanol, Schmp. 154 bis 157°.  $[\alpha]_{546}^{20}$ : -0.4°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ :  $\pm 0.0^\circ$  ( $c = 1.13$ ).

IR (KBr):  $-\text{OAc}$  1736;  $\text{>C}=\text{CH}_2$  3080, 1645, 890/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  202 m $\mu$  ( $\epsilon = 8000$ ).

NMR:  $\text{H}_3\text{C}-18$  s  $\delta$  0.50;  $\text{H}_3\text{C}-19$  s 0.78;  $\text{H}_3\text{C}-29$  t 0.78 ( $J = 8$  Hz);  $\text{H}_3\text{C}-21$  d 0.87 ( $J = 6$  Hz);  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{s}$  mit Feinaufspaltung 1.53;  $-\text{OAc}$  s 1.90;  $\text{>CHOAc}$  m 4.3 bis 4.7;  $\text{>C}=\text{CH}_2$  m 4.59, m 4.66;  $\text{>C}=\text{CH}-$  m 5.08 ppm.

$\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_2$  (454.7) Ber. C 81.88 H 11.08 Gef. C 81.84 H 11.09

*$\Delta^7$ .25-Stigmastadienol-(3 $\beta$ ) (3)*: Durch Verseifung von **3a**, Kristalle aus Methanol, Schmp. 135–142°.  $[\alpha]_{546}^{20}$ : +0.4°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : +1.2° ( $c = 1.25$ ).

IR (KBr):  $\text{>C}=\text{CH}_2$  3080, 1645, 890/cm.

NMR (Deuteriochloroform):  $\text{H}_3\text{C}-18$  s  $\delta$  0.53;  $\text{H}_3\text{C}-19$  s 0.79;  $\text{H}_3\text{C}-29$  t 0.80 ( $J = 7.5$  Hz);  $\text{H}_3\text{C}-21$  d 0.90 ( $J = 6$  Hz);  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{s}$  mit Feinaufspaltung 1.55;  $\text{>CHO}-$  m 3.4–3.7;  $\text{>C}=\text{CH}_2$  m 4.64, m 4.72 (2 H);  $\text{>C}=\text{CH}-$  m 5.15 ppm.

Massenspektrum:  $m/e$  412 ( $\text{M}^+$ ), 397 ( $\text{M}-\text{CH}_3$ ), 394 ( $\text{M}-\text{H}_2\text{O}$ ), 386 ( $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_2$ ), 383 ( $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5$ ), 379 ( $\text{M}-\text{CH}_3-\text{H}_2\text{O}$ ), 328, 314, 299, 295, 285, 271, 255, 246.

*3 $\beta$ -Acetoxy- $\Delta^7$ .22.25-stigmastatrien (7a)*: Kristalle aus Aceton und Methanol, Schmp. 166–171°.  $[\alpha]_{546}^{20}$ : +9.0°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : +7.7° ( $c = 1.55$ ).

IR (KBr):  $-\text{OAc}$  1734;  $-\text{CH}=\text{CH}-$  976 (Sch.), 967;  $\text{>C}=\text{CH}_2$  3080, 1645, 890/cm.

UV:  $\lambda_{\text{max}}$  204 m $\mu$  ( $\epsilon = 14200$ ).

NMR:  $\text{H}_3\text{C}-18$  s  $\delta$  0.52;  $\text{H}_3\text{C}-19$  s 0.79;  $\text{H}_3\text{C}-29$  t 0.81 ( $J = 7$  Hz);  $\text{H}_3\text{C}-21$  d 0.99 ( $J = 6.5$  Hz);  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{s}$  mit Feinaufspaltung 1.59;  $-\text{OAc}$  s 1.90;  $\text{HC}-24$  (?) m 2.15–2.5 (1 H);  $\text{>CHOAc}$  m 4.4–4.6;  $\text{>C}=\text{CH}_2$  m 4.63 (2 H);  $\text{>C}=\text{CH}-$  m ca. 5.12;  $-\text{CH}=\text{CH}-$  m 5.12–5.19 ppm.

$\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_2$  (452.7) Ber. C 82.24 H 10.69 Gef. C 82.33 H 10.70

*$\Delta^7$ .22.25-Stigmastatrienol-(3 $\beta$ ) (7)*: Durch Verseifung von **7a**, Kristalle aus Methanol, Schmp. 157–161°.  $[\alpha]_{546}^{21}$ : +12.7°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{21}$ : +11.2° ( $c = 0.69$ ).

IR (KBr):  $-\text{CH}=\text{CH}-$  976 (Sch.), 967;  $\text{>C}=\text{CH}_2$  3080, 1645, 890/cm.

NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\text{H}_3\text{C}-18$  s  $\delta$  0.53;  $\text{H}_3\text{C}-19$  s 0.79;  $\text{H}_3\text{C}-29$  t 0.83 ( $J = 7$  Hz);  $\text{H}_3\text{C}-21$  d 1.01 ( $J = 6.5$  Hz);  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{s}$  mit Feinaufspaltung 1.63;  $\text{HC}-24$  (?) m 2.25–2.55 (1 H);  $\text{>CHO}-$  m 3.4–3.7;  $\text{>C}=\text{CH}_2$  schmales m 4.69 (2 H);  $\text{>C}=\text{CH}-$  und  $-\text{CH}=\text{CH}-$  m 5.17–5.24 (zusammen 3 H) ppm.

Massenspektrum:  $m/e$  410 ( $\text{M}^+$ ), 395 ( $\text{M}-\text{CH}_3$ ), 392 ( $\text{M}-\text{H}_2\text{O}$ ), 381 ( $\text{M}-\text{C}_2\text{H}_5$ ), 377 ( $\text{M}-\text{CH}_3-\text{H}_2\text{O}$ ), 326, 314, 311, 300, 285, 283, 271, 255, 246.

*3 $\beta$ -Acetoxy-27-nor- $\Delta^7$ -stigmastenon-(25) (4a)*: Zur Lösung von 71 mg **3** und zwei Tropfen Pyridin in 2 ccm Benzol tropfte man unter Rühren die Lösung von 39 mg *Osmiumtetroxid* in 5.5 ccm Benzol und rührte 5 Stdn. bei Raumtemp. Dann setzte man die Lösung von 600 mg *Natriumsulfit* in 3.6 ccm Wasser zu, tauchte in ein Ölbad von 120°, setzte sofort und noch zweimal nach je 30 Min. je 5 ccm Äthanol zu und hielt insgesamt 2 Stdn. am Sieden. Man arbeitete mit Wasser und Chloroform auf, löste das Rohprodukt in 2 ccm Pyridin und 7.2 ccm Äthanol, setzte die Lösung von 100 mg *Natriumperjodat* in 0.36 ccm 1.7 n  $\text{H}_2\text{SO}_4$

zu und rührte über Nacht. Nach üblicher Aufarbeitung und Acetylierung des Rohproduktes erhielt man 75 mg Kristalle. Zur Reinigung chromatographierte man mit Petroläther/2% Äther an 7 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und erhielt 47 mg **4a** (66%). Kristalle aus Methanol, Schmp. 145–148°.  $[\alpha]_{546}^{21}$ : +9.1°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{21}$ : +8.2° ( $c = 0.75$ ).

IR: —OAc 1733;  $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-$  1715/cm. UV:  $\lambda_{\text{max}}$  203 m $\mu$  ( $\epsilon = 4800$ ).

NMR:  $\text{H}_3\text{C}-18$  s  $\delta$  0.51;  $\text{H}_3\text{C}-19$  s 0.80;  $\text{H}_3\text{C}-29$  t 0.84 ( $J = 7$  Hz);  $\text{H}_3\text{C}-21$  d 0.91 ( $J = 5.5$  Hz); —OAc s 1.90;  $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-$  s 1.99;  $\text{>CHOAc}$  m 4.4–4.7;  $\text{>C}=\text{CH}-$  m 5.10 ppm.

$\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$  (456.7) Ber. C 78.90 H 10.59 Gef. C 78.90 H 10.59

27-Nor- $\Delta^7$ -stigmastenol-(3 $\beta$ )-on-(25) (**4**): 39 mg **4a** wurden durch 1stdg. Kochen mit 50 mg *Kaliumcarbonat* und 0.2 ccm Wasser in 2 ccm Methanol verseift. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man 32 mg rohen Alkohol. Kristalle aus Methanol, Schmp. 131–133°.  $[\alpha]_{546}^{21}$ : +2.5°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{21}$ : +2.5° ( $c = 0.71$ ).

IR: —OH 3625, 3500;  $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-$  1717/cm.

NMR:  $\text{H}_3\text{C}-18$  s  $\delta$  0.51;  $\text{H}_3\text{C}-19$  s 0.78;  $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-$  s 2.01;  $\text{>CHO}-$  m 3.3–3.6;  $\text{>C}=\text{CH}$  m 5.11 ppm.

$\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_2$  (414.7) Ber. C 81.10 H 11.19 Gef. C 81.31 H 10.93

*Dinitrophenylhydrazon* von **4**: Zur Lösung von 26 mg **4** in 1 ccm Äthanol gab man 1.5 ccm der Lösung aus 200 mg 2,4-Dinitro-phenylhydrazin, 1 ccm konz. Schwefelsäure, 1.5 ccm Wasser und 5 ccm Äthanol. Nach 5 Stdn. arbeitete man in üblicher Weise auf und chromatographierte den Rückstand an 6 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit Petroläther/20% Äther. Das ölige Produkt (20 mg) kristallisierte zögernd aus Petroläther. Schmp. 164–166°.

$\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_5$  (594.8) Ber. C 68.66 H 8.47 N 9.42 Gef. C 68.83 H 8.60 N 9.41

3 $\beta$ -Acetoxy- $\Delta^7$ -stigmasten (**5a**) aus **3a**: Man schüttelte die Lösung von 44 mg **3a** in 20 ccm Äther 5 Stdn. mit 44 mg Platinoxid unter *Wasserstoff*. Nach Filtrieren und Verdampfen des Äthers kristallisierte man den Rückstand zweimal aus Äthanol und erhielt 23 mg **5a**, Schmp. 152–156°.  $[\alpha]_{546}^{21}$ : +9.2°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{21}$ : +8.3° ( $c = 1.12$ ).

$\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}_2$  (456.7) Ber. C 81.52 H 11.48 Gef. C 81.58 H 11.53

$\Delta^7$ -Stigmastenol-(3 $\beta$ ) (**5**): Durch Verseifung von **5a**, Kristalle aus Methanol, Schmp. 137–141°.  $[\alpha]_{546}^{20}$ : +9.6°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : +8.9° ( $c = 0.91$ ).

IR: frei von  $\text{>C}=\text{CH}_2$ .

NMR:  $\text{H}_3\text{C}-18$  s  $\delta$  0.52;  $\text{H}_3\text{C}-19$  s 0.77;  $\text{>CHO}-$  m 3.3–3.7;  $\text{>C}=\text{CH}-$  m 5.22 ppm; kein Signal bei 4.6 ppm.

Massenspektrum:  $m/e$  414 ( $\text{M}^+$ ), 399 ( $\text{M}-\text{CH}_3$ ), 273 ( $\text{M}-\text{Seitenkette}$ ), 255, 246, 231, 229, 213.

3 $\beta$ -Acetoxy- $\Delta^{8(14)}$ -stigmasten (**6a**): Man schüttelte die Lösung von 35 mg **5a** in 7.5 ccm Äther und 7.5 ccm Eisessig mit 25 mg Platinoxid 4 Stdn. unter *Wasserstoff*. Nach Filtration, Eindampfen und dreimaligem Kristallisieren aus Methanol erhielt man 27 mg **6a**, Schmp. 112–115°.  $[\alpha]_{546}^{21}$ : +10.0°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{21}$ : +9.5° ( $c = 1.30$ ).

NMR:  $\text{H}_3\text{C}-18$  s  $\delta$  0.82;  $\text{H}_3\text{C}-19$  s 0.70<sup>4)</sup>; —OAc s 1.90;  $\text{>CHOAc}$  m 4.4–4.8 ppm; kein olefinisches Signal.

$\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}_2$  (456.7) Ber. C 81.52 H 11.48 Gef. C 81.46 H 11.74

$\Delta^{8(14)}$ -Stigmastenol-(3 $\beta$ ) (**6**): Durch Verseifen von **6a**, Kristalle aus Methanol, Schmp. 108–111°.  $[\alpha]_{546}^{20}$ : +22.0°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ : +19.0° ( $c = 0.90$ ).

**Ozonabbau von  $3\beta$ -Acetoxy- $\Delta^{7.22.25}$ -stigmastatrien (7a)<sup>8)</sup>:** 20 mg 7a wurden in 3 ccm frisch dest. Eisessig warm gelöst und anschließend bei Raumtemp. 1 Min. ozonisiert (22 mg  $O_3$ /Min.). Man gab 0.2 ccm 4-proz. Wasserstoffperoxid-Lösung zu, ließ über Nacht stehen, versetzte dann mit 15 ccm Wasser und destillierte einen kleinen Anteil des Gemisches in eine vorgelegte Dinitrophenylhydrazin-Lösung. Der gebildete Niederschlag wurde abzentrifugiert und mit Wasser gewaschen. Dünnschichtchromatographische Kontrolle (Tetrachlorkohlenstoff/15% Chloroform, dreimal) zeigte, daß der Hauptfleck auf der Höhe von authent. *n*-Pentanon-(2)-dinitrophenylhydrazon lag ( $R_F$  0.66). Man reinigte das Produkt unter den gleichen Bedingungen an einer präparativen Schichtplatte und eluierte ca. 2 mg Dinitrophenylhydrazon. Kristalle aus Methanol, Schmp. 138–142° (Vergleichspräparat 140–145°).

IR (KBr): alle Banden wie beim authent. Präparat.

NMR (Deuteriochloroform, computed):  $H_3C-5$  t  $\delta$  0.96 ( $J_{4,5} = 7$  Hz);  $-CH_2-4$  tq 1.63 ( $J_{4,5} = J_{3,4} = 7$  Hz);  $H_3C-1$  s 2.00;  $-CH_2-3$  t 2.37 ppm ( $J_{3,4} = 7$  Hz). Durch den Konzentrationsunterschied ergeben sich geringe Verschiebungen gegenüber authent. Material (1.00, 1.68, 2.06, 2.43 ppm), die Kopplungskonstanten und das Bild des Spektrums sind genau gleich.

**$3\beta$ -Acetoxy-27-nor- $\Delta^{7.22}$ -stigmastadienon-(25) (9a):** Zur Lösung von 54 mg 7a und zwei Tropfen Pyridin in 2 ccm Benzol tropfte man unter Rühren die Lösung von 31 mg Osmiumtetroxid in 4 ccm Benzol und rührte 5 Stdn. bei Raumtemp. Dann setzte man die Lösung von 470 mg Natriumsulfid in 2.8 ccm Wasser zu, tauchte in ein Ölbad von 120°, setzte sofort und noch zweimal nach je 30 Min. je 4 ccm Äthanol zu und hielt im ganzen 2 Stdn. am Sieden. Man arbeitete mit Wasser und Chloroform auf, löste den Rückstand in 1.6 ccm Pyridin und 5.7 ccm Äthanol, setzte die Lösung von 80 mg Natriumperjodat in 0.3 ccm 1.7*n*  $H_2SO_4$  zu und rührte über Nacht. Nach üblicher Aufarbeitung und Acetylierung des Rohproduktes erhielt man 51 mg Kristalle. Zur Reinigung chromatographierte man mit Petroläther/2% Äther an 6 g  $Al_2O_3$  und erhielt 38 mg 9a (70%). Kristalle aus Methanol, Schmp. 172–175°.  $[\alpha]_{D}^{25}$ : +125°,  $[\alpha]_D^{25}$ : +101° ( $c = 1.07$ ).

IR:  $-OAc$  1733;  $H_3C-CO$  1720;  $-CH=CH-$  978/cm. UV:  $\lambda_{max}$  204  $m\mu$  ( $\epsilon = 11700$ ).

NMR:  $H_3C-18$  s  $\delta$  0.53;  $H_3C-19$  s 0.81;  $H_3C-29$  t 0.82 ( $J = 7.5$  Hz);  $H_3C-21$  d 1.02 ( $J = 6.5$  Hz);  $-OAc$  s 1.91;  $H_3C-CO-$  s 2.00;  $HC-24$  dt 2.6–2.9;  $\text{>}CHOAc$  m 4.4–4.8;  $\text{>}C=CH-$  m 5.10;  $-CH=CH-$  m 5.27 ppm.

$C_{30}H_{46}O_3$  (454.7) Ber. C 79.24 H 10.20 Gef. C 78.92 H 9.94

**$3\beta$ -Acetoxy-27-nor- $\Delta^{7.23}$ -stigmastadienon-(25) (10a):** 24 mg 9a wurden im Gemisch aus 6 ccm Äthanol und 2 ccm 2*n* methanol. *KOH* 2 Stdn. bei Raumtemp. verseift. Nach üblicher Aufarbeitung und Acetylierung chromatographierte man mit Petroläther/2% Äther an 4 g  $Al_2O_3$  und erhielt 19 mg 10a. Kristalle aus Methanol, Schmp. 115–123°.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-1.5^\circ$  ( $c = 0.69$ ).

IR:  $-OAc$  1735;  $H_3C-CO-$  1672;  $-HC=C-CO-$  1640/cm. UV:  $\lambda_{max}$  228, 206 (Sch.)  $m\mu$  ( $\epsilon = 12800, 8400$ ).

NMR:  $H_3C-18$  s  $\delta$  0.56;  $H_3C-19$  s 0.81;  $H_3C-29$  t 0.89 ( $J = 7.5$  Hz);  $H_3C-21$  d 0.96 ( $J = 6$  Hz);  $-OAc$  s 1.92;  $H_3C-CO-$  s 2.19;  $\text{>}CHOAc$  m 4.4–4.7;  $\text{>}C=CH-$  m 5.12;  $-HC=C-CO-$  t 6.42 ( $\delta, 0.8''$  H,  $J = 7$  Hz) ppm.

$C_{30}H_{46}O_3$  (454.7) Ber. C 79.24 H 10.20 Gef. C 79.07 H 10.28

**Hydrierung von 7a:** Man schüttelte die Lösung von 35 mg 7a in 15 ccm Äther 5 Stdn. lang mit 35 mg Platinoxid unter Wasserstoff. Nach Filtration und Verdampfen des Äthers kristallisierte man den Rückstand zweimal aus Methanol und erhielt 23 mg kristallines,



unreines **5a**.  $[\alpha]_{546}^{20}$ :  $+3.7^\circ$  ( $c = 1.09$ ). Wegen des schlechten Drehwertes vereinigte man die Substanz mit dem Rückstand der Mutterlaugen und wiederholte Hydrierung und Reinigung. 20 mg, Schmelzbereich  $120-150^\circ$ .  $[\alpha]_{546}^{21}$ :  $+7.4^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{21}$ :  $+6.7^\circ$  ( $c = 0.94$ ).

**3 $\beta$ -Acetoxy- $\Delta^8(14)$ -stigmasten (6a) aus 7a**: Man schüttelte die Lösung der 34 mg Substanz aus der unvollständigen Hydrierung des vorstehenden Versuches in 7.5 ccm Äther und 7.5 ccm Eisessig mit 25 mg Platinoxid unter *Wasserstoff*. Nach 4 Stdn. filtrierte man, dampfte das Filtrat ein und erhielt nach zweimaliger Kristallisation aus Methanol 20 mg **6a**, Schmp.  $111-114^\circ$ .  $[\alpha]_{546}^{21}$ :  $+8.5^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{21}$ :  $+7.8^\circ$  ( $c = 0.95$ ).

NMR-Spektrum genau wie bei **6a** aus **3a**.

$C_{31}H_{52}O_2$  (456.7) Ber. C 81.52 H 11.48 Gef. C 81.50 H 11.58

**$\Delta^8(14)$ -Stigmastenol-(3 $\beta$ ) (6)**: Durch Verseifen von **6a** aus **7a**, Kristalle aus Methanol, Schmp.  $107-110^\circ$ .  $[\alpha]_{546}^{20}$ :  $+21.9^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+18.7^\circ$  ( $c = 0.62$ ).

[233/66]