

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

103. Jahrg. Nr. 9

S. 2711—3006

Wolfgang Sucrow und Bernd Radüchel

Die Synthese von (24(28)*E*)-Stigmastadien-(5.24(28))-ol-(3 β) und (24(28)*E*)-5 α -Stigmastadien-(7.24(28))-ol-(3 β)

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 5. Februar 1970)



Die Titelverbindungen **1a** und **2a** werden aus den 24-Oxo-sterinen **3** und **7** durch Reaktion mit Vinylmagnesiumbromid, Umsetzung der Vinylcarbinole **4b** und **8b** mit Phosphortriiodid unter Allylumlagerung zu den Allyljodiden **6** und **9** und deren Reduktion mit Lithiumalanat dargestellt. Kleine Anteile der *Z*-konfigurierten Isomeren werden chromatographisch von den Endprodukten abgetrennt.

The Synthesis of (24(28)*E*)-Stigmasta-5,24(28)-dien-3 β -ol and (24(28)*E*)-5 α -Stigmasta-7,24(28)-dien-3 β -ol

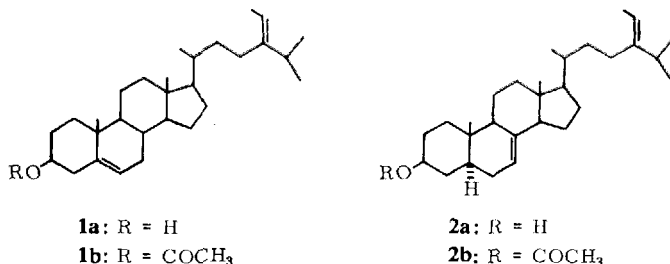
The title compounds **1a** and **2a** are prepared from the 24-oxo-sterols **3** and **7** by reaction with vinylmagnesium bromide, transformation of the vinylcarbinols **4b** and **8b** under allyl rearrangement to the allyl iodides **6** and **9** by phosphorus triiodide and their reduction with lithium aluminium hydride. Small amounts of the *Z*-configured isomers are removed chromatographically from the end products.



Kürzlich berichteten wir über die Synthese des (24(28)*Z*)-5 α -Stigmastadien-(7.24(28))-ols-(3 β)¹ und seine Isolierung aus Kürbiskernen². Das isomere (24(28)*E*)-5 α -Stigmastadien-(7.24(28))-ol-(3 β) (**2a**) ist bisher nicht beschrieben worden. Da wir vermuten, daß auch diese Verbindung in der Natur anzutreffen ist, haben wir ihre Synthese durchgeführt. Auf dem gleichen Wege erhielten wir auch (24(28)*E*)-Stigmastadien-(5.24(28))-ol-(3 β) („Fucosterin“, **1a**).

1) Mit den Symbolen *E* und *Z* wird die Konfiguration von Doppelbindungen eindeutig und klarer zugeordnet als mit *cis* und *trans*. Zur Definition s. *J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca und J. E. Rush, J. Amer. chem. Soc.* **90**, 509 (1968).

2) *W. Sucrow und B. Radüchel, Chem. Ber.* **102**, 2629 (1969).



(24(28)Z)-Äthyliden-sterine sind bisher vorwiegend aus höheren Pflanzen isoliert worden, das *E*-konfigurierte Fucosterin kommt dagegen in Braunalgen vor. Daher könnte auch **2a** in Algen oder anderen niederen Pflanzen enthalten sein.

24-Äthyliden-sterine scheinen wichtige Zwischenstufen für die Biogenese von C₂₉-Sterinen zu sein³). Dabei erfolgt die enzymatische Reduktion der Δ²⁴⁽²⁸⁾-Doppelbindung vermutlich stereospezifisch. Fucosterin (**1a**) wird in *Chlorella ellipsoidea* in das 24β_F-konfigurierte Clionasterin umgewandelt⁴), dagegen entsteht aus dem *Z*-konfigurierten Isofucosterin in *Pinus pinea* β-Sitosterin mit 24α_F-Konfiguration⁵).

Eine Synthese des Fucosterins ist schon von *Hayatsu*⁶) beschrieben worden, der 24-Oxo-cholesterin (**3**) mit Äthylmagnesiumbromid umsetzte und anschließend Wasser eliminierte. Er konnte die Konfiguration seines Produktes nur auf den Schmelzpunkt, die optische Drehung und das IR-Spektrum stützen, die mit denen des Naturstoffs gut übereinstimmten. Beim Nacharbeiten der Synthese von *Hayatsu* erhielten wir ein Produkt mit den gleichen Eigenschaften, das sich aber im NMR-Spektrum als ein Gemisch aus Fucosterin und Isofucosterin erwies. Das Septett des Protons an C-25 erscheint beim Fucosterin verdeckt bei δ = 2.2 ppm, beim 28-Isofucosterin aber deutlich sichtbar bei δ = 2.8 ppm⁷). Während Fucosterin bei 2.8 ppm frei von Signalen sein muß, tritt bei dem nach *Hayatsu* erhaltenen Produkt an dieser Stelle das Septett des 28-Isofucosterins auf, dessen Integration einen Anteil von ca. 50% ausweist. Einen weiteren Beweis in diesem Sinne erbringt die Dünnschichtchromatographie. Während das Gemisch der Acetate an normalen Kieselgelplatten mit verschiedenen Lösungsmitteln nur einen Fleck zeigt, gelingt an silbernitrat-impregnierten Platten eine Auftrennung in zwei Flecke, wobei der polarere durch Vergleich mit synthetischem Material⁸) dem Acetat des 28-Isofucosterins zugeordnet werden muß.

Auf Grund dieser Ergebnisse suchten wir nach einer anderen Methode, um stereoselektiv *E*-konfigurierte 24-Äthyliden-sterine zu erhalten. Dabei haben wir den folgenden Weg beschritten:

3β-Hydroxy-cholesten-(5)-on-(24) (**3**)⁹) gibt bei der Reaktion mit Vinylmagnesiumbromid das aus Algen isolierte Saringosterin (**4a**)¹⁰). Die Vinylgruppe an C-24 des

³) A. R. H. Smith, L. J. Goad und T. W. Goodwin, *Biochem. J.* **104**, 56 C (1967); D. J. Baisted, *Phytochemistry* **8**, 1697 (1969); W. Sucrow und B. Radüchel, ebenda, im Druck.

⁴) G. W. Patterson und E. P. Karlander, *Plant Physiol.* **42**, 1651 (1967), *C. A.* **68**, 37088 (1968).

⁵) R. T. van Aller, H. Chikamatsu, N. J. de Souza, J. P. John und W. R. Nes, *Biochem. biophysic. Res. Commun.* **31**, 842 (1968); *Anm. bei der Korrektur:* vgl. jedoch dieselben, *J. biol. Chemistry* **244**, 6645 (1969).

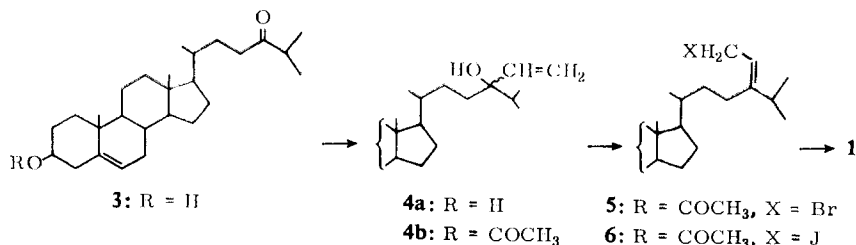
⁶) R. Hayatsu, *Chem. pharmac. Bull. [Tokyo]* **5**, 452 (1957), *C. A.* **52**, 9179 (1958).

⁷) Literaturangaben über NMR-Spektren von 24-Äthyliden-sterinen s. l. c.²), s. aber auch J. P. Ward und D. J. Frost, *Chem. Ber.* **103**, 655 (1970).

⁸) J. P. Dusza, *J. org. Chemistry* **25**, 93 (1960).

⁹) B. Riegel und I. V. Hays, *J. Amer. chem. Soc.* **66**, 723 (1944).

¹⁰) N. Ikekawa, K. Tsuda und N. Morisaki, *Chem. and Ind.* **1966**, 1179.



Produkts zeigt im NMR-Spektrum ein ABX-System, in dem das X-Proton an C-28 eine Aufspaltung von 18, 11 und 1.5 Hz bei $\delta = 5.82$ aufweist. Entkopplungsversuche mit dem Ziel, die 1.5-Hz-Aufspaltung zum Verschwinden zu bringen, blieben erfolglos. Eine Feinaufspaltung dieses Signals ist aber beim natürlichen Saringosterin nicht sicher zu erkennen¹¹⁾, daher stellt unser Produkt wahrscheinlich ein Gemisch der 24-epimeren Saringosterine dar. Dafür spricht auch der relativ große Unterschied in Schmelzpunkt und optischer Drehung von Naturstoff und unserem **4a**. Eine dünn-schichtchromatographische Trennung konnte jedoch nicht erreicht werden.

Bei der Umsetzung des Gemisches **4b** mit Phosphortribromid erhält man unter Allylumlagerung die 29-Bromverbindung **5**. Das NMR-Spektrum zeigt für die 29-Methylengruppe zwei Dubletts bei $\delta = 4.02$ und 4.06 ppm, das erste ist intensiver. Daher ordnen wir dem *E*-konfigurierten **5** das Signal bei 4.02 ppm zu, der *Z*-konfigurierten Bromverbindung das bei 4.06 ppm. Außerdem zeigt das Spektrum ein schwaches Septett bei $\delta = 2.93$ ppm, wie es für *Z*-konfigurierte 24-Äthyliden-sterine charakteristisch ist. Man erkennt also deutlich, daß ein Gemisch der *E*- und *Z*-konfigurierten Bromverbindungen im Verhältnis von etwa 6:4 vorliegt, seine Alanat-reduktion liefert ein entsprechendes Gemisch der beiden isomeren Fucosterine.

Um das Verhältnis zugunsten der *E*-Konfiguration zu verbessern, setzten wir versuchsweise ein sterisch anspruchsvolleres Reagens ein. Phosphortriiodid an Stelle des Bromids ergibt auf dem skizzierten Weg tatsächlich ein Gemisch aus ca. 80% Fucosterin und 20% 28-Isufucosterin. Eine weitere Steigerung des Raumbedarfs sollte mit Triphenylphosphindijodid¹²⁾ erreicht werden, aber dabei trat keine Verbesserung gegenüber der Verwendung von Phosphortriiodid ein. Durch Säulen-chromatographie an silbernitrat-imprägniertem Kieselgel läßt sich der kleine Anteil des *Z*-Isomeren von **1b** abtrennen und praktisch einheitliches Fucosterin gewinnen. Das wird durch die gaschromatographische Kontrolle¹³⁾ bestätigt, die auch die Identität von **1a** mit dem Naturstoff belegt. Auch IR-, NMR- und Massenspektrum zeigen gute Übereinstimmung mit natürlichem **1a**¹⁴⁾.

¹¹⁾ Wir danken Herrn Professor *Ikekawa*, Tokio, für die Überlassung eines NMR-Spektrums von Saringosterin.

¹²⁾ *A. V. Bayless* und *H. Zimmer*, *Tetrahedron Letters* [London] **1968**, 3811.

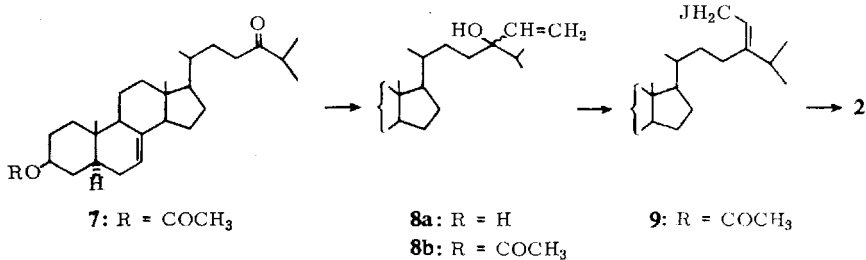
¹³⁾ Wir danken Herrn Dr. *B. A. Knights*, Glasgow, für die gaschromatographischen Untersuchungen.

¹⁴⁾ Das Massenspektrum von Fucosterin wird bei *J. Bergmann*, *B. O. Lindgren* und *C. M. Svalm*, *Acta chem. scand.* **19**, 1661 (1965), und bei *G. T. Gibbons*, *L. J. Goad* und *T. W. Goodwin*, *Phytochemistry* **7**, 983 (1968), wiedergegeben. Hier findet sich auch ein Vergleich der IR- und NMR-Spektren von Fucosterin und 28-Isufucosterin. Für das Massenspektrum des Fucosterinacetats s. *B. A. Knights* und *C. J. W. Brooks*, *Phytochemistry* **8**, 463 (1969).

Vergleich von (24(28)*E*)-Stigmastadien-(5.24(28))-ol-(3 β) (Fucosterin) aus Braunalgen mit dem Syntheseprodukt

	natürlich ¹⁵⁾		synthetisch	
	Schmp.	$[\alpha]_D$	Schmp.	$[\alpha]_D$
Fucosterin (1a)	124°	--38.4°	121—124°	--39.8°
Fucosterinacetat (1b)	118—119°	--43.8°	119—120°	--43.0°

Der eben beschriebene Weg konnte auch zur Synthese von **2a** beschriftet werden. Aus 3 β -Acetoxy-5 α -cholesten-(7)-on-(24)¹⁶⁾ (**7**) erhält man in guter Ausbeute das Vinylcarbinol **8a**, das nach Acetylierung über die 29-Jodverbindung **9** in **2a** übergeführt wird.



Die Jodierung von **8b** mit Phosphortriiodid muß dabei in Gegenwart von Pyridin erfolgen, da sonst unter dem Einfluß von Jodwasserstoffsäure eine Verschiebung der Δ^7 -Doppelbindung, vermutlich in die $\Delta^{8(14)}$ -Position, eintritt. Das NMR-Spektrum des Produkts zeigt dann das Proton an C-28 als einziges olefinisches Signal.

Nach chromatographischer Reinigung wie bei dem Δ^5 -Isomeren beweist auch für **2a** die gaschromatographische Kontrolle¹³⁾ die Abwesenheit des unerwünschten *Z*-Isomeren. Alle Eigenschaften von **2** entsprechen der Erwartung.

Wir danken der *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung von Stipendien und die Unterstützung durch Sachbeihilfen. Der *Schering AG*, Berlin, sind wir für die Überlassung von Ausgangsmaterial verpflichtet.

Beschreibung der Versuche

Wenn nicht anders angegeben, wurden die IR-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in Deuteriochloroform mit Tetramethylsilan als innerem Standard mit dem Varian HA 100, die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI mit Direkt-einlaß bei 70 eV und 140° in der Ionenquelle und die optischen Drehungen in Chloroform mit dem Zeiss LEP A 1 gemessen. Die $[\alpha]_D$ -Werte sind extrapoliert. Die Schmelzpunkte wurden auf dem Leitz-Heiztischmikroskop bestimmt. Zur Dünnschichtchromatographie diente Kieselgel G nach E. Stahl, die Flecke wurden heiß mit Chromschwefelsäure sichtbar gemacht.

Wir danken Frau Dr. *U. Faass* für die Mikroanalysen und Herrn Dr. *D. Schumann* für die Massenspektren.

¹⁵⁾ *J. Heilbron, R. F. Phipers und H. R. Wright, J. chem. Soc. [London] 1934, 1572.*

¹⁶⁾ *Siehe l. c. 2).*

Fucosterinacetat (Isomergemisch): Man verfuhr genau nach der Vorschrift von Hayatsu⁶⁾ und erhielt das *E/Z*-Gemisch in 35proz. Ausb., Schmp. 120–121°, $[\alpha]_D^{20}$: –44.5° ($c = 1.01$). DC in Petroläther/25% Benzol auf silbernitrat-imprägnierter Platte (fünffmal) zeigt einen Fleck mit $R_F = 0.37$ und einen etwa gleich starken bei $R_F = 0.44$.

IR (KBr): –OAc 1731, 1250; >C=CH – 802/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C-18}$ s $\delta = 0.68$; $\text{H}_3\text{C-19}$ s 1.02; $\text{H}_3\text{C-29}$ d 1.60; –OAc s 2.02; – $\text{CH}_2\text{-23}$ m 2.32; – CH-25 Septett 2.82 („0.5 H $''$ “); >CH-OAc m 4.4–4.8; = CH-28 q 5.12; = CH-6 m 5.38 ppm.

Gemisch der epimeren Saringosterine 4a: Zu 2 ccm einer Grignard-Lösung aus 1.20 g Magnesiumspänen und 5.80 g Vinylbromid in 30 ccm absol. THF wurden 280 mg **39**) in 2 ccm THF getropft. Man ließ unter gelegentlichem Erwärmen auf 50° 1 Stde. stehen, zersetzte mit Ammoniumchloridlösung und arbeitete mit Äther auf. Aus Äther/Petroläther erhielt man 240 mg **4a** (78%), Schmp. 152–156°, $[\alpha]_D^{21}$: –37.3° ($c = 1.66$). Der reine Naturstoff hat Schmp. 160–161° und $[\alpha]_D$: –31°¹⁰⁾. DC in Äther zeigt einen einheitlichen Fleck bei $R_F = 0.50$.

IR: –OH 3625, 3600–3200; – CH=CH_2 3090, 1640, 965, 925/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C-18}$ s $\delta = 0.67$; $\text{H}_3\text{C-19}$ s 1.00; >CH-O m 3.3–3.7; – CH=CH_2 dd 5.12 ($J = 11$ und 2 Hz), dd 5.18 ($J = 18$ und 2 Hz), dd 5.82 ($J = 18$ und 11 Hz, alle Signale mit 1.5 Hz aufgespalten); – CH-6 m 5.35 ppm.

Massenspektrum: m/e 428 (M^+ , 20%); 410 (26%); 395 (12%); 385 (34%); 377 (5%); 367 (79%); 349 (30%); 314 (24%); 312 (35%); 299 (18%); 271 (100%); 255 (45%); 231 (13%); 213 (29%); vgl. l. c.¹⁰⁾.

$\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_2$ (428.7) Ber. C 81.25 H 11.29 Gef. C 80.93 H 11.15

Acetat 4b: 220 mg **4a** wurden mit *Acetanhydrid* in *Pyridin* über Nacht bei Raumtemp. behandelt. Aus Äther/Petroläther erhielt man 210 mg (87%) **4b**, Schmp. 156–159° (Schmp. des natürlichen **4b** 163–164°¹⁰⁾). Im DC Petroläther/15% Äther (dreimal) $R_F = 0.38$, einheitlich.

IR: –OH 3625; – CH=CH_2 3095, 963, 925; –OAc 1735/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C-18}$ s $\delta = 0.67$; $\text{H}_3\text{C-19}$ s 1.01; –OAc s 2.02; >CH-O m 4.4–4.9; – CH=CH_2 dd 5.12 ($J = 10.5$ und 2 Hz), dd 5.18 ($J = 18$ und 2 Hz), dd 5.82 ($J = 18$ und 10.5 Hz, alle Signale mit 1.5 Hz aufgespalten); = CH-6 m 5.35 ppm.

$\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_3$ (470.7) Ber. C 79.10 H 10.71 Gef. C 78.79 H 10.41

29-Brom-3 β -acetoxy-stigmastadien-(5.24(28)) (5): Eine Lösung von 0.2 ccm *Phosphortribromid* in 2 ccm Petroläther versetzte man mit 0.2 ccm *Pyridin* und kühlte auf 0° ab, gab 60 mg **4b** hinzu und rührte 10 Min. bei 0°. Anschließend verdünnte man mit Äther, wusch mit Wasser neutral und trocknete über Natriumsulfat. Man erhielt ein farbloses Öl, das im DC mit Petroläther/30% Äther neben dem Hauptfleck bei $R_F = 0.64$ nur noch Spuren des Ausgangsalkohols **4b** erkennen ließ ($R_F = 0.42$).

IR: –OAc 1735; >C=CH – 1640/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C-18}$ s $\delta = 0.69$; $\text{H}_3\text{C-19}$ s 1.02; $\text{H}_3\text{C-26,27}$ d 1.01 und schwächer bei 1.03; –OAc s 2.01; – $\text{CH}_2\text{-23}$ m 2.32; >CH-25 Septett 2.93 ($J = 7$ Hz; ca. „0.4 H $''$ “); – CH_2Br d 4.02 ($J = 8.5$ Hz) und d 4.06 ($J = 8.7$ Hz) (zusammen 2 H); = CH-28 t 5.49 ($J = 9$ Hz); = CH-6 m 5.37 ppm.

Wegen der Zersetzlichkeit der Substanz wurde auf eine weitere Charakterisierung verzichtet.

29-Jod-3 β -acetoxy-stigmastadien-(5.24(28)) (6)

a) Man versetzte 75 mg **4b** in 3 ccm Äther mit einer Lösung von 225 mg *Phosphortriiodid* in 3 ccm Schwefelkohlenstoff und ließ 30 Min. bei Raumtemp. stehen. Nach Verdünnen mit

Äther wurde mit Wasser, Thiosulfatlösung und Wasser gewaschen. Beim Eindampfen i. Vak. erhielt man ein gelbes Öl, das nach Chromatographie mit Petroläther/3% Äther an 10 g Kieselgel 90 mg (97%) öliges **6** ergab. DC in Petroläther/30% Äther, R_F -Wert 0.64, einheitlich.

b) Zu einer Lösung von 328 mg *Triphenylphosphin* in 5 ccm absol. Benzol tropfte man unter Rühren die Lösung von 318 mg *Jod* in 10 ccm absol. Benzol, wobei das Jod entfärbt wurde und nach kurzer Zeit gelbe Kristalle von *Triphenylphosphindijodid* ausfielen. Man gab die Lösung von 110 mg **4b** in 5 ccm Benzol zu und rührte 5 Stdn. bei Raumtemp. Aufarbeitung wie unter a) lieferte 125 mg (92%) **6** als gelbes Öl.

Wegen der großen Zersetzlichkeit des Produkts wurde auf besondere Charakterisierung verzichtet und sofort zu Fucosterin reduziert.

(24(28)*E*)-3 β -Acetoxy-stigmastadien-(5.24(28)) (*Fucosterinacetat*, **1b**): Zur Lösung von 90 mg **6** aus Beispiel a) in 3 ccm absol. THF gab man 75 mg *Lithiumalanat* und erhitzte 1.5 Stdn. zum Sieden. Nach Verdünnen mit Äther und vorsichtigem Zersetzen mit Wasser wurde mit verd. Schwefelsäure und Wasser gewaschen. Das Rohprodukt wurde mit *Acetanhydrid* in *Pyridin* acetyliert. Nach üblichem Aufarbeiten erhielt man 57 mg (81%) Kristalle. Das integrierte NMR-Spektrum zeigt Anwesenheit von ca. 20% des *Z*-Isomeren an. Deshalb wurde das Gemisch an einer Säule aus 100 g Kieselgel und 30 g Silbernitrat mit Petroläther/5% Äther zweimal chromatographiert und der leichter eluierbare Anteil aus Methanol kristallisiert, 35 mg (50%) **1b**, Schmp. 119–120°, $[\alpha]_D^{25}$: -43.0° ($c = 1.01$). R_F -Wert in Petroläther/25% Benzol auf silbernitrat-imprägnierter Platte (fünffmal) einheitlich 0.44, 28-Isocucosterinacetat hat 0.37.

IR: $-\text{OAc}$ 1733/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-18$ s $\delta = 0.70$; $\text{H}_3\text{C}-19$ s 1.03; $\text{H}_3\text{C}-29$ d 1.58 ($J = 7$ Hz); $-\text{OAc}$ s 2.03; $\text{>CH}-\text{O}$ m 4.4–4.8; $=\text{CH}-28$ q 5.19 ($J = 7$ Hz); $-\text{CH}-6$ m 5.37 ppm. Kein Signal bei 2.82 ppm.

$\text{C}_{31}\text{H}_{50}\text{O}_2$ (454.7) Ber. C 81.88 H 11.08 Gef. C 81.66 H 11.20

Genauso überführte man **6** aus Beispiel b) in **1b**. Auch hier enthielt das Rohprodukt nach NMR-Spektrum ca. 20% *Z*-Isomeres. Aus **5** erhielt man unter den gleichen Bedingungen **1b** mit 40% *Z*-Isomerem.

(24(28)*E*)-Stigmastadien-(5.24(28))-ol-(3 β) (**1a**): 13 mg **1b** wurden mit *Kaliumcarbonat* in wäfr. *Methanol* verseift und ergaben 9 mg **1a**, aus *Methanol* Schmp. 121–124°, $[\alpha]_D^{25}$: -39.8° ($c = 0.62$). Im Gaschromatogramm (als Trimethylsilyläther auf 3% OV-17/G.C.Q., 256°)¹³ ist das *Z*-Isomere nicht zu erkennen.

IR (KBr): 3640, 1620, 842, 825, 802/cm.

Massenspektrum: m/e 412 (M^+ , 15%); 397 (4%); 386 (3%); 379 (3%); 314 (100%); 299 (18%); 296 (9%); 281 (14%); 271 (11%); 231 (6%); 213 (6%); vgl. l. c.¹⁴).

$\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$ (412.7) Ber. C 84.40 H 11.72 Gef. C 84.23 H 11.92

5 α -Stigmastadien-(7.28)-diol-(3 β .24 ξ) (**8a**) (*Epimerengemisch*): Umsetzung von 500 mg 7¹⁶) mit *Vinylmagnesiumbromid*, wie oben bei der Herstellung von **4a** beschrieben, ergab 400 mg (83%) **8a**, aus Äther/Petroläther Schmp. 170–173°, $[\alpha]_D^{25}$: $+7.0^\circ$ ($c = 1.11$).

IR: $-\text{OH}$ 3620, 3600–3200; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 3090, 1640, 978, 923/cm.

NMR: $\text{H}_3\text{C}-18$ s $\delta = 0.54$; $\text{H}_3\text{C}-19$ s 0.80; $\text{>CH}-\text{O}$ m 3.4–3.8; $-\text{CH}=\text{CH}_2$ dd 5.13 ($J = 11$ und 2 Hz), dd 5.17 ($J = 18$ und 2 Hz), dd 5.81 ($J = 18$ und 11 Hz, alle Signale mit 1.5 Hz aufgespalten); $-\text{CH}-7$ m 5.15 ppm.

Massenspektrum: m/e 428 (M^+ , 27%); 410 (32%); 395 (15%); 385 (51%); 367 (21%); 314 (15%); 299 (13%); 271 (100%); 255 (41%); 231 (26%); 213 (30%).

$\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_2$ (428.7) Ber. C 81.25 H 11.29 Gef. C 81.10 H 11.19

Acetat 8b: 380 mg **8a** wurden mit *Acetanhydrid* in *Pyridin* über Nacht behandelt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man aus Petroläther/Äther 385 mg (86%) **8b**, Schmp. 155–156°.

IR: –OH 3625, 3600–3200; –CH=CH₂ 3095, 1645, 978, 923; –OAc 1733/cm.

C₃₁H₅₀O₃ (470.7) Ber. C 79.10 H 10.71 Gef. C 79.06 H 10.73

29-Jod-3 β -acetoxy-5 α -stigmastadien-(7.24(28)) (**9**): Man versetzte 400 mg **8b** in 35 ccm Äther mit 2.1 ccm *Pyridin*, dann mit 1.80 g *Phosphortrijodid* in 50 ccm Schwefelkohlenstoff und ließ 45 Min. bei Raumtemp. stehen. Anschließend verdünnte man mit Äther und schüttelte mit Wasser, Thioisulfatlösung, verd. Schwefelsäure und Wasser aus, trocknete über Natriumsulfat, dampfte i. Vak. ein und erhielt 460 mg (93%) **9**, das wegen seiner Zersetzlichkeit nicht näher untersucht wurde.

(24(28)*E*)-3 β -Acetoxy-5 α -stigmastadien-(7.24(28)) (**2b**): 400 mg **9** wurden wie bei der Herstellung von **1b** mit *Lithiumaluminiumhydrid* reduziert, reactivityliert und an Kieselgel/Silbernitrat mit Petroläther/5% Äther zweimal chromatographiert. Man erhielt 180 mg (57%) **2b**, aus Methanol Schmp. 156–157°, $[\alpha]_D^{25}$: +7.8° ($c = 1.12$). R_F -Wert einheitlich 0.49 im System Cyclohexan/10% Diisopropyläther (zweimal) an silbernitrat-imprägnierten Kieselgelplatten. Das *Z*-Isomere²⁾ hat unter diesen Bedingungen $R_F = 0.44$.

IR: –OAc 1733/cm.

NMR: H₃C-18 s $\delta = 0.54$; H₃C-19 s 0.81; H₃C-26,27 d 0.98 ($J = 7$ Hz); H₃C-29 d 1.57 ($J = 6.5$ Hz); –OAc s 2.02; >CH–O m 4.5–4.9; =CH-7 m 5.14; =CH-28 q 5.17 ppm ($J = 6.5$ Hz).

C₃₁H₅₀O₂ (454.7) Ber. C 81.88 H 11.08 Gef. C 81.92 H 10.94

(24(28)*E*)-5 α -Stigmastadien-(7.24(28))-ol-(3 β) (**2a**): 60 mg **2b** wurden mit *Kaliumcarbonat* in wäbr. *Methanol* verseift und ergaben 50 mg **2a**, aus Methanol Schmp. 131–132°, $[\alpha]_D^{25}$: +6.5° ($c = 1.22$). Im Gaschromatogramm (Bedingungen wie bei **1a**¹³⁾) ist das *Z*-Isomere nicht zu erkennen.

IR (KBr): –OH breite Bande bei 3460; >C=CH– 1640, 848, 830, 801/cm.

Massenspektrum: m/e 412 (M⁺, 5%); 397 (2%); 314 (39%); 299 (5%); 271 (100%); 255 (19%); 246 (12%); 231 (12%).

C₂₉H₄₈O (412.7) Ber. C 84.40 H 11.72 Gef. C 84.39 H 11.70