

## 97. Zur Kenntnis der Triterpene.

(96. Mitteilung)<sup>1)</sup>

### Beweis der Identität von Lanosterin und Kryptosterin

von L. Ruzicka, R. Denss und O. Jeger.

(12. V. 45.)

Erstmals haben *Wieland* und Mitarbeiter<sup>2)</sup> auf die grosse Ähnlichkeit der doppelt ungesättigten, tetracyclischen Alkohole  $C_{30}H_{50}O$  Lanosterin (aus Wollfett der Schafe) und Kryptosterin (aus Hefe) hingewiesen. Beim Vergleich mehrerer Derivate wurde festgestellt, dass sich die beiden Verbindungen in den Schmelzpunkten der Acetate (Diff. 20°)<sup>3)</sup> und der Ketone (Diff. 50°), sowie in der Löslichkeit der Digitonide unterscheiden<sup>4)</sup>. Dagegen stimmen die physikalischen Konstanten der durch katalytische Hydrierung leicht zugänglichen Dihydroverbindungen, ihrer Derivate und Umwandlungsprodukte weitgehend überein. Da ferner die aus Lanosterin<sup>5)</sup> und Kryptosterin<sup>6)</sup> durch Abbau an der reaktionsfähigen Doppelbindung erhältlichen  $C_{27}$ -Carbonsäuren gleiche physikalische Daten aufweisen, drängte sich der Gedanke auf, die beiden Verbindungsreihen erneut auf ihre Identität zu prüfen.

Zuerst haben wir eine Anzahl neuer, im experimentellen Teil genau beschriebener Derivate der Dihydro-alkohole und der Dihydroketone hergestellt und ihre Eigenschaften verglichen. Diese Ergebnisse beweisen einwandfrei die Identität des Dihydro-lanosterins und Dihydro-kryptosterins.

Die nächste Aufgabe war, zu untersuchen, worin der Unterschied zwischen den beschriebenen Präparaten von „Lanosterin“-acetat (Smp. 113–114°) und Kryptosterin-acetat (Smp. 130–131°) liegt.

Wir haben kürzlich<sup>4)</sup> auf die mühsame Trennung von Dihydro-lanosterin-acetat (Smp. 120–121°) und dem „Lanosterin“-acetat (Smp. 113–114°) bei der Aufarbeitung des „Iso-cholesterins“ aus Wollfett hingewiesen. Es zeigte sich nun, dass Kryptosterin-acetat

<sup>1)</sup> 95. Mitt. Helv. **28**, 380 (1945).

<sup>2)</sup> A. **529**, 68 (1937).

<sup>3)</sup> Nach unseren Beobachtungen beträgt die Diff. 17°.

<sup>4)</sup> Kryptosterin-digitonid ist relativ schwer löslich. Unten wird gezeigt, dass die meisten bis jetzt untersuchten „Lanosterin“-Präparate aus einem Gemisch von Kryptosterin (= Lanosterin) und Dihydro-kryptosterin bestehen. Das Digitonid des letzteren ist relativ leicht löslich, wodurch die leichte Löslichkeit des „Lanosterin“-digitonids mitbedingt wird.

<sup>5)</sup> *Ruzicka, Rey und Muhr*, Helv. **27**, 472 (1944).

<sup>6)</sup> *Wieland*, A. **546**, 103 (1941).

und Dihydro-kryptosterin-acetat (dessen Identität mit Dihydro-lanosterin-acetat wir bewiesen haben) nicht trennbare Mischkrystalle der ungefähren Zusammensetzung 1:1 bilden, die bei 113–114° schmelzen und mit dem bei der gleichen Temperatur schmelzenden „Lanosterin“-acetat aus Wollfett keine Schmelzpunktserniedrigung zeigen. Daraus ergibt sich, dass das Präparat des „Lanosterin“-acetats vom Smp. 113–114° mit grosser Wahrscheinlichkeit aus Mischkrystallen von eigentlichem Lanosterin-acetat und Dihydro-lanosterin-acetat besteht. Kryptosterin-acetat ist im Gegensatz zu Lanosterin-acetat deshalb leicht in reiner Form zu gewinnen, da in der Hefe Dihydro-kryptosterin nicht (oder jedenfalls nicht in bisher nachweisbaren Mengen) vorkommt. Bei der Mikrohydrierung nimmt reines Kryptosterin-acetat 1 Mol Wasserstoff auf, das Präparat des „Lanosterin“-acetats vom Smp. 113–114° dagegen nur ungefähr  $\frac{1}{2}$  Mol.

Zur Vereinfachung der Benennung schlagen wir eine rationelle Nomenklatur vor, die auf der Bezeichnung Lanostan für den noch unbekanntem gesättigten Grundkohlenwasserstoff beruht. Der Dihydro-alkohol ist danach als Lanostenol, und das Lanosterin als Lanostadienol zu bezeichnen. Daneben werden wir auch weiterhin für die Naturprodukte selbst gelegentlich die alten Bezeichnungen Lanosterin und Kryptosterin verwenden, wenn man die Herkunft der Präparate ausdrücklich angeben will.

Der genaue Beweis dafür, dass im Präparat vom Smp. 113–114° wirklich Mischkrystalle aus eigentlichem Lanosterin-acetat (=Kryptosterin-acetat) (Smp. 130–131°) und Dihydro-lanosterin-acetat (Smp. 120–121°) vorliegen, gelang durch Trennung des Ketongemisches, das bei der Oxydation an der Hydroxylgruppe entsteht. Das Präparat vom Smp. 113–114° wurde zu diesem Zwecke alkalisch verseift und dann vorsichtig mit Kupfer oder Chromtrioxyd behandelt. Das entstandene Gemisch der Ketone wurde nach dem Dreieckschema fraktioniert krystallisiert und konnte so in zwei verschiedene Produkte getrennt werden. Die schwerer löslichen Anteile (=Lanostenon) erwiesen sich nach Schmelzpunkt, Mischprobe und spez. Drehung mit Kryptostenon (hergestellt durch Oxydation von Dihydro-kryptosterin), die leichter löslichen mit Kryptostadienon (hergestellt durch Oxydation von Kryptosterin) identisch. Durch Reduktion der getrennten Ketone nach *Meerwein-Ponndorf* erhielt man die Alkohole Lanostenol und Lanostadienol, die durch Mischproben und physikalische Daten identifiziert wurden. Die daraus bereiteten Acetate waren ebenfalls mit dem aus Hefe gewonnenen Präparat des Dihydro-kryptosterin-acetats (Smp. 120–121°) und des Kryptosterin-acetats (Smp. 130–131°) identisch.

Als Resultat dieser Versuche ergibt sich einwandfrei die Identität des Lanosterins und Kryptosterins.

Der *Rockefeller Foundation* in New York danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

#### Zur Herstellung von Kryptosterin.

Die Isolierung von Kryptosterin aus Ergosterinmutterlaugen<sup>2)</sup> nach der Vorschrift von *Wieland* und Mitarbeiter<sup>3)</sup> ergibt ein Produkt, das aus Aceton-Methanol in langen, weichen Nadeln krystallisiert. Smp. 138—139,5°.

3,487; 3,302 mg Subst. gaben 10,788; 10,212 mg CO<sub>2</sub> und 3,688; 3,487 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	Ber. C 84,44	H 11,81%
	Gef. „ 84,43; 84,42	„ 11,84; 11,82%
	[α] <sub>D</sub> = +60,7 (c = 0,774)	

Acetat. Das durch Stehen in Acetanhydrid-Pyridin über Nacht bereitete Acetat schmilzt nach Umlösen aus Essigester-Methanol bei 128—129°. Zur weiteren Reinigung wird im Benzol-Petroläther-Gemisch (1:4) gelöst und durch die 30-fache Menge Aluminiumoxyd (Aktivität I-II) filtriert. Aus Äther-Methanol kurze, derbe Nadeln vom Smp. 130—131°.

C <sub>32</sub> H <sub>52</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 81,99	H 11,18%
	Gef. „ 81,89; 82,01	„ 11,16; 11,18%
	[α] <sub>D</sub> = +65,3 (c = 0,740)	

#### Derivate der Dihydro-alkohole<sup>4)</sup>.

Die Dihydro-alkohole werden nach den in der Literatur angegebenen Verfahren hergestellt<sup>5)</sup>. Die dort angegebenen Konstanten stimmen mit den von uns gefundenen Werten gut überein.

Dihydro-lanosterin: Nadeln aus Essigester-Methanol. Smp. 144,5—145,5°.

C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> O	Ber. C 84,04	H 12,23%
	Gef. „ 84,08; 84,06	„ 12,25; 12,27%
	[α] <sub>D</sub> = +60,3; +60,3 (c = 1,274; 2,226)	

Dihydro-kryptosterin: Umkrystallisiert aus Essigester-Methanol. Smp. 145—146°.

C <sub>30</sub> H <sub>52</sub> O	Ber. C 84,04	H 12,23%
	Gef. „ 84,04; 84,07	„ 12,14; 12,12%
	[α] <sub>D</sub> = +61,2; +61,0° (c = 1,872; 1,164)	

Dihydro-lanosterin-acetat<sup>6)</sup>: Umkrystallisiert aus Essigester-Methanol. Smp. 120—121°.

C <sub>32</sub> H <sub>54</sub> O <sub>2</sub>	Ber. C 81,64	H 11,56%
	Gef. „ 81,66; 81,61	„ 11,53; 11,56%
	[α] <sub>D</sub> = +58,5° (c = 1,899)	

<sup>1)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert. Die optischen Drehungen wurden, wo nichts anderes bemerkt ist, in Chloroform in einem Rohr von 1 dm Länge ausgeführt. Die Analysenpräparate wurden im Hochvakuum während 5 Tagen bei 80° getrocknet.

<sup>2)</sup> Für die Überlassung von 2,5 kg Ergosterinmutterlaugen danken wir der Fa. *Dr. Wander A. G.*, Budapest, bestens.

<sup>3)</sup> *A. 529*, 68 (1937). Die von uns gefundenen Werte für Schmelzpunkt und Drehung von Kryptosterin und Kryptosterin-acetat stimmen mit den von *Wieland* und Mitarb. angegebenen gut überein.

<sup>4)</sup> Die Mischschmelzpunkte der Dihydro-kryptosterin- und Dihydro-lanosterin-Derivate zeigen keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

<sup>5)</sup> *Marker* und Mitarb., *Am. Soc.* **59**, 1368 (1937); *Wieland* und Mitarb., *A. 529*, 68 (1937); *A. C. Muhr*, Diss. E. T. H. Zürich, 1944.

<sup>6)</sup> *Windaus* und Mitarb. *Z. physiol. Ch.* **190**, 51 (1930).

Dihydro-kryptosterin-acetat<sup>1)</sup>: Umkrystallisiert aus Essigester-Methanol. Smp. 119—120°.

$C_{32}H_{54}O_2$  Ber. C 81,64 H 11,56%  
Gef. „ 81,50 „ 11,58%

$[\alpha]_D = +58,6^{\circ}$  (c = 1,078)

Dihydro-lanosterin-benzoat: Aus Essigester-Methanol. Smp. 194—195°.

3,587 mg Subst. gaben 10,973 mg  $CO_2$  und 3,381 mg  $H_2O$

$C_{37}H_{58}O_2$  Ber. C 83,40 H 10,59%  
Gef. „ 83,48 „ 10,55%

$[\alpha]_D = +67,8^{\circ}$  (c = 1,640)

Dihydro-kryptosterin-benzoat<sup>2)</sup>: Aus Essigester-Methanol. Smp. 194—195°.

$C_{37}H_{58}O_2$  Ber. C 83,40 H 10,59%  
Gef. „ 83,42 „ 10,64%

$[\alpha]_D = +71,3^{\circ}$  (c = 1,333)

Dihydro-lanosterin-3,5-dinitro-benzoat: Umkrystallisiert aus Essigester-Methanol. Smp. 208—209°.

3,754 mg Subst. gaben 9,779 mg  $CO_2$  und 2,885 mg  $H_2O$

$C_{37}H_{54}O_6N_2$  Ber. C 71,35 H 8,74%  
Gef. „ 71,09 „ 8,60%

$[\alpha]_D = +71,7^{\circ}$  (c = 1,738)

Dihydro-kryptosterin-3,5-dinitro-benzoat: Aus Essigester-Methanol. Smp. 207—208°.

3,720 mg Subst. gaben 9,691 mg  $CO_2$  und 2,858 mg  $H_2O$

$C_{37}H_{54}O_6N_2$  Ber. C 71,35 H 8,74%  
Gef. „ 71,09 „ 8,60%

$[\alpha]_D = +72,1^{\circ}$  (c = 1,576)

Dihydro-lanosterin-anthrachinon- $\beta$ -carbonsäure-ester: Aus Chloroform-Methanol. Smp. 250—252° (Zers.).

3,762 mg Subst. gaben 11,227 mg  $CO_2$  und 2,965 mg  $H_2O$

$C_{45}H_{58}O_4$  Ber. C 81,53 H 8,82%  
Gef. „ 81,44 „ 8,83%

$[\alpha]_D = +76,1^{\circ}$  (c = 0,929)

Dihydro-kryptosterin-anthrachinon- $\beta$ -carbonsäure-ester: Aus Chloroform-Methanol. Smp. 248—250° (Zers.).

3,646 mg Subst. gaben 10,857 mg  $CO_2$  und 2,858 mg  $H_2O$

$C_{45}H_{58}O_4$  Ber. C 81,53 H 8,82%  
Gef. „ 81,27 „ 8,77%

$[\alpha]_D = +77,3$  (c = 1,671)

Dihydro-lanosterin-phenylurethan: Umgelöst aus Chloroform-Methanol. Smp. 175—176°.

3,629 mg Subst. gaben 10,791 mg  $CO_2$  und 3,410 mg  $H_2O$

$C_{37}H_{67}O_2N$  Ber. C 81,11 H 10,48%  
Gef. „ 81,15 „ 10,51%

$[\alpha]_D = +64,2^{\circ}$  (c = 1,135 in Pyridin)

<sup>1)</sup> Wieland und Mitarb. A. 529, 68 (1937).

<sup>2)</sup> Wieland und Mitarb. ib.

Dihydro-kryptosterin-phenylurethan: Aus Chloroform-Methanol. Smp. 175—176°.

3,885 mg Subst. gaben 11,550 mg CO<sub>2</sub> und 3,626 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>37</sub>H<sub>57</sub>O<sub>2</sub>N Ber. C 81,11 H 10,48%

Gef. „ 81,13 „ 10,44%

[α]<sub>D</sub> = +65,9° (c = 1,010 in Pyridin)

Dihydro-lanosterin-propionat: Aus Essigester-Methanol. Smp. 103,5—104,5°.

3,800 mg Subst. gaben 11,338 mg CO<sub>2</sub> und 3,891 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>33</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,75 H 11,64%

Gef. „ 81,42 „ 11,46%

[α]<sub>D</sub> = +56,2 (c = 0,644)

Dihydro-kryptosterin-propionat: Aus Essigester-Methanol. Smp. 104—105°.

3,682 mg Subst. gaben 11,004 mg CO<sub>2</sub> und 3,787 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>33</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,75 H 11,64%

Gef. „ 81,56 „ 11,51%

[α]<sub>D</sub> = +56,6° (c = 0,696)

Dihydro-lanosterin-isovalerianat: Aus Essigester-Methanol. Smp. 106,5—107,5°.

3,668 mg Subst. gaben 10,994 mg CO<sub>2</sub> und 3,833 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>35</sub>H<sub>60</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,97 H 11,79%

Gef. „ 81,80 „ 11,69%

[α]<sub>D</sub> = +55,2° (c = 1,197)

Dihydro-kryptosterin-isovalerianat: Aus Essigester-Methanol. Smp. 105,5—106,5°.

3,722 mg Subst. gaben 11,157 mg CO<sub>2</sub> und 3,879 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>35</sub>H<sub>60</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,96 H 11,79%

Gef. „ 81,80 „ 11,66%

[α]<sub>D</sub> = +53,8° (c = 0,966)

Dihydro-lanosterin-allophanat: Aus Chloroform-Methanol. Smp. 249° (Zers.).

3,771 mg Subst. gaben 10,299 mg CO<sub>2</sub> und 3,511 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 74,66 H 10,57%

Gef. „ 74,53 „ 10,42%

[α]<sub>D</sub> = +80,1° (c = 0,548 in Pyridin)

Dihydro-kryptosterin-allophanat: Aus Chloroform-Methanol. Smp. 249° (Zers.).

3,756 mg Subst. gaben 10,265 mg CO<sub>2</sub> und 3,541 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> Ber. C 74,66 H 10,57%

Gef. „ 74,58 „ 10,55%

[α]<sub>D</sub> = +83,1° (c = 0,375 in Pyridin)

#### Dihydro-ketone und ihre Derivate.

Lanostenon und Kryptostenon werden durch Dehydrierung der entsprechenden Alkohole mit Kupfer nach der für das Dihydro-lanosterin von *Marker* und Mitarbeiter<sup>1)</sup> beschriebenen Methode dargestellt.

Lanostenon: Aus Aceton-Methanol. Smp. 119,5—120,5°.

C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O Ber. C 84,44 H 11,81%

Gef. „ 84,33 „ 11,75%

[α]<sub>D</sub> = +77,1° (c = 1,078)

<sup>1)</sup> Am. Soc. 59, 1368 (1937).

Kryptostenon<sup>1)</sup>: Aus Aceton-Methanol. Smp. 119,5—120,5°.

$C_{30}H_{50}O$  Ber. C 84,44 H 11,81%  
 Gef. ,, 84,37 ,, 11,68%  
 $[\alpha]_D = +78,3^{\circ}$  (c = 2,315)

Lanostenon-semicarbazon<sup>2)</sup>: Aus Chloroform-Methanol. Smp. 236,5—238,5°  
 (Zers.).

$C_{31}H_{53}ON_3$  Ber. C 76,96 H 11,04%  
 Gef. ,, 76,78 ,, 10,87%  
 $[\alpha]_D = +36,9^{\circ}$  (c = 0,848)

Kryptostenon-semicarbazon<sup>1)</sup>: Aus Chloroform-Methanol. Smp. 236—238°  
 (Zers.).

$C_{31}H_{53}ON_3$  Ber. C 76,96 H 11,04%  
 Gef. ,, 76,98 ,, 11,04%  
 $[\alpha]_D = +34,3^{\circ}$  (c = 0,925)

Lanostenon-oxim<sup>2)</sup>: Smp. 169,5—171°.

$[\alpha]_D = +10,7^{\circ}$  (c = 0,890)

Kryptostenon-oxim<sup>1)</sup>: Aus Essigester-Methanol. Smp. 170,5—172,5°.

3,643 mg Subst. gaben 10,894 mg CO<sub>2</sub> und 3,805 mg H<sub>2</sub>O

$C_{30}H_{51}ON$  Ber. C 81,57 H 11,64%  
 Gef. ,, 81,61 ,, 11,69%  
 $[\alpha]_D = +8,9^{\circ}$  (c = 1,369)

#### Kohlenwasserstoffe.

Lanosten<sup>3)</sup>: Smp. 72,5—73,5°.

$[\alpha]_D = +65,0$ ; +65,6°<sup>3)</sup> (c = 1,887; 0,756)

Kryptosten. Hergestellt aus Kryptostenon-semicarbazon<sup>1)</sup> durch Reduktion nach  
*Wolff-Kishner*. Umgelöst aus Chloroform-Methanol. Smp. 72,5—73,5°.

$C_{30}H_{52}$  Ber. C 87,30 H 12,70%  
 Gef. ,, 87,32 ,, 12,64%  
 $[\alpha]_D = +66,2^{\circ}$  (c = 1,089)

#### Herstellung von Kryptostadienon<sup>4)</sup>.

a) Durch Dehydrierung mit Kupfer. 200 mg Kryptosterin werden mit 1 g  
 Kupferpulver während 7 Minuten auf 330—340° erhitzt und anschliessend im Hochva-  
 kuum bei 290—330° Badtemperatur destilliert. Das Rohprodukt wird durch eine Säule  
 aus 7,5 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert. Mit Petroläther-Ben-  
 zol-Gemisch (4:1) werden 180 mg farblose Nadeln eluiert. Nach dreimaliger Krystalli-  
 sation aus Aceton-Methanol liegt der Schmelzpunkt bei 81—82°.

3,765 mg Subst. gaben 11,673 mg CO<sub>2</sub> und 3,781 mg H<sub>2</sub>O

$C_{30}H_{48}O$  Ber. C 84,84 H 11,39%  
 Gef. ,, 84,61 ,, 11,24%  
 $[\alpha]_D = +78,7^{\circ}$  (c = 1,003)

<sup>1)</sup> *Wieland* und Mitarb., A. 529, 68 (1937).

<sup>2)</sup> *Ruzicka* und Mitarb., Helv. 27, 472 (1944).

<sup>3)</sup> *Ruzicka* und Mitarb., Helv. 27, 472 (1944). Es wurde dort irrtümlicherweise  
 der Wert von +104° gefunden.

<sup>4)</sup> Das von *Wieland* und Mitarb. (l. c.) durch Oxydation mit Chromsäure hergestellte  
 Kryptostadienon schmolz bei 65—67,5°.

b) Durch Oxydation mit Chromsäure: 420 mg Kryptosterin werden in 12 cm<sup>3</sup> Benzol gelöst und mit 540 mg Chromtrioxyd in 13 cm<sup>3</sup> Eisessig und 5,6 cm<sup>3</sup> Wasser 14 Stunden bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach der Aufarbeitung erhält man quantitativ neutrale Oxydationsprodukte, die an einer Säule aus 16 g Aluminiumoxyd (Aktivität II) adsorbiert werden. Petroläther-Benzol-Gemisch (4:1) eluiert 350 mg Krystalle, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Aceton-Methanol bei 82—82,5° schmelzen. Mit dem durch Dehydrierung mit Kupfer dargestellten Keton tritt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.

3,348 mg Subst. gaben 10,425 mg CO<sub>2</sub> und 3,368 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O	Ber. C 84,84	H 11,39%
	Gef. „ 84,97	„ 11,26%

$[\alpha]_D = +76,7^\circ$  ( $c = 0,822$ )

Trennung des Gemisches von Lanostadienon und Lanostenon<sup>1)</sup>.

10 g des sogenannten „Lanosterins“<sup>2)</sup> vom Smp. 140—141° werden in der bei der Herstellung von Kryptostadienon angegebenen Weise (s. oben) mit Chromsäure oxydiert. Der Neutralteil der Oxydationsprodukte wird nach dem Dreieckschema umkrystallisiert. Aus den leicht löslichen Anteilen krystallisieren 1,05 g rohes Lanostadienon vom Smp. 74—75°, das durch eine Säule aus 30 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) chromatographiert wird. Benzol-Petroläther (1:4) eluiert 600 mg des Ketons. Nach sechsmaligem Umlösen aus Aceton-Methanol wird der Schmelzpunkt von 81—82° erreicht. Mit Kryptostadienon tritt keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein.

3,744 mg Subst. gaben 11,622 mg CO<sub>2</sub> und 3,829 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>30</sub> H <sub>48</sub> O	Ber. C 84,84	H 11,39%
	Gef. „ 84,71	„ 11,44%

$[\alpha]_D = +81,7^\circ$  ( $c = 1,025$ )

Das aus den schwerer löslichen Fraktionen gewonnene Lanostenon vom Smp. 119,5—120,5° gibt mit Kryptostenon keine Schmelzpunktserniedrigung. Es wird zur Analyse aus Methanol-Aceton umkrystallisiert.

3,680 mg Subst. gaben 11,390 mg CO<sub>2</sub> und 3,917 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	Ber. C 84,44	H 11,81%
	Gef. „ 84,47	„ 11,91%

$[\alpha]_D = 79,7^\circ$  ( $c = 1,038$ )

Reduktion von Lanostadienon nach Meerwein-Ponndorf.

240 mg Lanostadienon werden mit 380 mg Aluminium-isopropylat in 30 cm<sup>3</sup> Isopropylalkohol über Nacht am Rückfluss gekocht. Nach der Aufarbeitung wird die Substanz (230 mg) durch eine Säule aus 7,5 g Aluminiumoxyd (Aktivität I—II) chromatographiert. Benzol-Äther (1:1) eluiert 75 mg reines Lanosterin. Aus Aceton-Methanol krystallisieren lange Nadeln vom Smp. 138—139°. Im Gemisch mit Kryptosterin zeigt sich keine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

3,760 mg Subst. gaben 11,616 mg CO<sub>2</sub> und 4,015 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>30</sub> H <sub>50</sub> O	Ber. C 84,44	H 11,81%
	Gef. „ 84,31	„ 11,95%

$[\alpha]_D = +62,3^\circ$  ( $c = 0,264$ )

Acetat: 20 mg reines Lanosterin werden bei Zimmertemperatur mit je 1 cm<sup>3</sup> Acetanhydrid und Pyridin über Nacht stehen gelassen. Der Schmelzpunkt des rohen Acetates liegt bei 128—129°. Nach chromatographischer Reinigung (s. Kryptosterin-

<sup>1)</sup> Mitbearbeitet von W. Brzeski.

<sup>2)</sup> Gewonnen durch Verseifung des als „Lanosterin“-acetat (Smp. 113—114°) bezeichneten Gemisches. Vgl. Ruzicka und Mitarb., Helv. 27, 472 (1944).

acetat) und Umkrystallisieren aus Äther-Methanol erhält man Nadeln, die auch im Gemisch mit Kryptosterin-acetat bei 130—131° schmelzen.

3,678 mg Subst. gaben 11,023 mg CO<sub>2</sub> und 3,653 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,99 H 11,18%

Gef. „ 81,79 „ 11,11%

[α]<sub>D</sub> = +64,3° (c = 0,432)

Reduktion von Lanostenon nach *Meerwein-Ponndorf*.

300 mg Lanostenon werden in analoger Weise wie Lanostadienon reduziert. Aus Äther-Methanol krystallisieren lange Nadeln von Smp. 144,5—145,5°. Mit Dihydrokryptosterin keine Schmelzpunktserniedrigung.

3,738 mg Subst. gaben 11,509 mg CO<sub>2</sub> und 4,093 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>30</sub>H<sub>52</sub>O Ber. C 84,04 H 12,23%

Gef. „ 84,02 H 12,25%

[α]<sub>D</sub> = +58,7° (c = 0,889)

Acetat. Nadeln aus Aceton-Methanol. Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit Dihydrokryptosterin-acetat 120—121°.

3,666 mg Subst. gaben 10,942 mg CO<sub>2</sub> und 3,741 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,64 H 11,56%

Gef. „ 81,46 „ 11,42%

[α]<sub>D</sub> = +60,7° (c = 1,435)

Fällungen mit Digitonin.

Je 2 mg Substanz werden in 0,5 cm<sup>3</sup> 96-proz. Alkohol gelöst und in der Hitze mit 1 cm<sup>3</sup> einer 1-proz. Digitoninlösung in 80-proz. Alkohol versetzt. Bei Kryptosterin und reinem Lanosterin, das durch Reduktion des Lanostadienons nach *Meerwein-Ponndorf* gewonnen wurde, beginnt die Krystallisation nach 5 Minuten. Nach 30 Minuten ist bei beiden eine starke Fällung entstanden.

Die Dihydroalkohole und das Lanosterin-Dihydrolanosterin-Gemisch geben erst nach mehrstündigem Stehen eine schwache Fällung.

Mikrohydrierungen<sup>1)</sup>.

Lanosterin-acetat, Smp. 113,5—114,5°, (aus Iso-cholesterin). 8,00; 8,50; 9,00 mg Substanz verbrauchten bei 721; 720; 720 mm Hg und 15°; 15°; 13° 0,21; 0,20; 0,24 cm<sup>3</sup> Wasserstoff.

Verbraucht 0,49; 0,45; 0,50 Mol H<sub>2</sub>

Kryptosterin: 7,19 mg Substanz verbrauchten bei 721 mm Hg und 13° 0,40 cm<sup>3</sup> Wasserstoff.

Verbraucht 0,96 Mol H<sub>2</sub>

Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung von den HH. *W. Manser* und *W. Ingold* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

<sup>1)</sup> Ausgeführt von *E. Heilbronner*.