

274. Über einige Umsetzungen von Epi-cholesterin-tosylat

von H. Schmid und K. Kägi.

(18. IX. 52.)

Vor längerer Zeit haben wir eine Untersuchung, die Reaktionen des Epi-cholesterin-tosylats (I) betrifft, in Angriff genommen. Inzwischen haben wir erfahren, dass sich auch Herr Prof. C. W. Shoppee, University College, Swansea, intensiv mit diesem Problem befasst hat¹). Die vorliegende kurze Mitteilung wird im Einverständnis mit Herrn Prof. Shoppee veröffentlicht, der seine Ergebnisse gleichzeitig in England publizieren wird.

Das bisher noch nicht beschriebene Epi-cholesterin-tosylat (I) wurde in guter Ausbeute aus Epi-cholesterin und reinem Tosylchlorid in Pyridinlösung bei 20–30° hergestellt. Es schmilzt bei etwa 109° unter Rotfärbung und Zersetzung.

Wie früher gezeigt wurde, geht Cholesterin-tosylat mit Lithium-aluminiumhydrid in die beiden Kohlenwasserstoffe Δ^5 -Cholesten und 3,5-Cyclocholestan (Isocholesten) über²). Bei der entsprechenden Reduktion mit dem Epimeren I bei 20° konnte kein Cyclosteroid aufgefunden werden. Man isolierte lediglich Δ^5 -Cholesten (19%) und $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien (74%). 1,2-Eliminierung stand hier im Vordergrund. $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien stellte auch das Hauptreaktionsprodukt dar, als man I Solvolyse-Reaktionen unterwarf. Es entstand mit Essigsäure-Kaliumacetat in 56-proz. Ausbeute neben Ölen und einer Spur Cholesterinacetat. Interessanter waren die Resultate mit dem System Methanol-Kaliumacetat: Durch Chromatographie liessen sich aus dem uneinheitlichen Reaktionsprodukt die folgenden Stoffe gewinnen: $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien (50%); ein Methyläther A $C_{28}H_{48}O$ vom Smp. 99° [α]_D = +80° (6,4%); ein isomerer Methyläther B, Smp. 67,5–68,5°; [α]_D = –73° (15,6%); Epi-Cholesterin (12,7%) und Cholesterin-methyläther (0,5%). Der Isolierung der sehr kleinen Mengen von Cholesterinderivaten möchten wir keine Bedeutung zumessen, da wir eine geringe Cholesterinbeimengung in dem von uns verwendeten Epi-cholesterin nicht ausschliessen können.

Von den beiden Äthern A und B stand uns bisher zur vollständigen Konstitutionsaufklärung zu wenig Material zur Verfügung. Beide Äther gaben eine gelbe Tetranitromethan-Reaktion von derselben geringen Intensität, wie sie 3,5-Cyclocholestan zeigt³). A und B gaben ferner einen positiven *Rosenheim*-Test und beim Erhitzen mit

¹) Vgl. C. W. Shoppee, Bl. 1951, 120 C.

²) H. Schmid & P. Karrer, Helv. 32, 1371 (1949).

³) 3:5-Cyclocholestanderivate zeigen keine Tetranitromethan-Farbreaktion: J. H. Beynon, I. M. Heilbron & F. S. Spring, Soc. 1937, 1459.

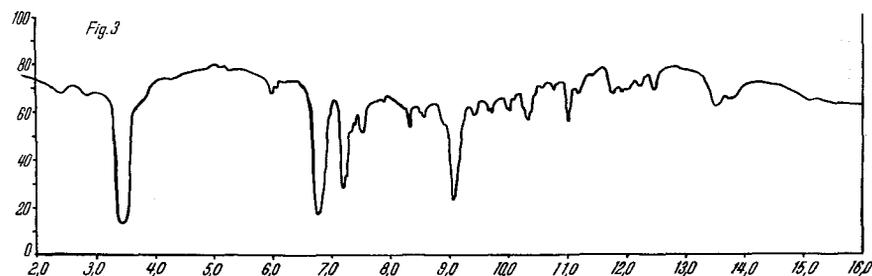
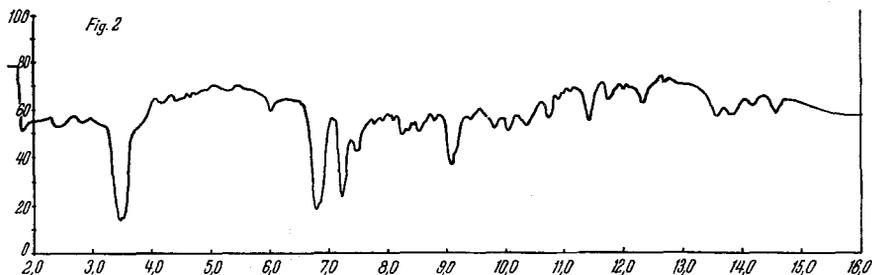
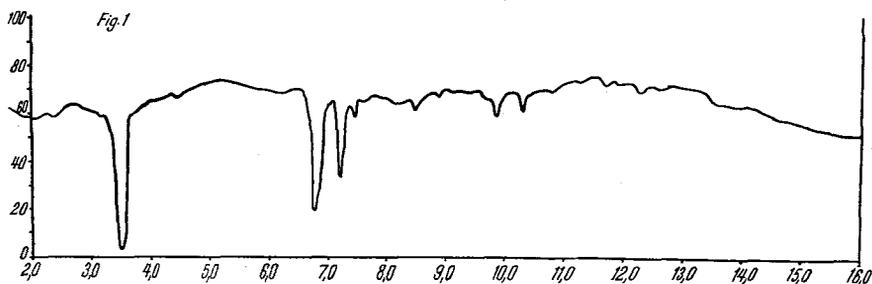
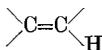


Fig. 1. 3,5-Cyclocholestan in Nujol. Fig. 2. Methyläther A in Nujol.

Fig. 3. Methyläther B in Nujol.

(Ord.: % Transmission; Absz.: λ in μ .)

Bei beiden Äthern fehlt die deutliche, im Spektrum von 3,5-Cyclocholestan dem Cyclopropanring zugeschriebene Bande bei etwa $9,85 \mu^1$). Hingegen zeigen die Äther die schwache $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Bande bei $6 \mu^2$), die im Spektrum von 3,5-Cyclocholestan fehlt. Im Spektrum von A findet sich ferner eine deutliche Bande bei $12,3 \mu$, die einer $\delta(\text{CH})$ -Schwingung in



zugeteilt wird³⁾, sowie die auch im Spektrum von B auftretende $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3)$ -Bande bei $9,08 \mu^4$).

¹⁾ D. H. R. Barton, Soc. **1951**, 1444; vgl. auch M. L. Josien, N. Fuson & A. S. Cary, Am. Soc. **73**, 4445 (1951).

²⁾ R. N. Jones, P. Humphries, E. Packard & K. Dobriner, Am. Soc. **72**, 86 (1950).

³⁾ H. Günthard & L. Ruzicka, Helv. **31**, 642 (1948).

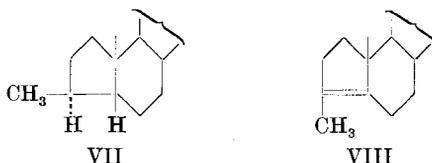
⁴⁾ M. L. Josien, N. Fuson & A. S. Cary, Am. Soc. **73**, 4445 (1951).

die Formel III vor. II und III leiten sich vom Kation IV (durch Umlagerung aus einem 3,5-Cyclokoprostan-Kation gebildet?) ab.

Es sind Versuche im Gange, die vorgeschlagenen Strukturen weiter zu stützen.

Zusammenfassend ergibt sich, dass sich I mit Hilfe von Reaktionen, die Cholesterin-tosylat in 3,5-Cyclocholestan-Abkömmlinge überführen, nicht in 3,5-Cyclokoprostan-Derivate umwandeln lässt.

Wir haben früher gezeigt¹⁾, dass 3,5-Cyclocholestan bei der Hydrierung mit PtO₂ und Eisessig bei 60–70° (bei Zimmertemperatur wurde praktisch keine Wasserstoffaufnahme beobachtet) 1 Mol Wasserstoff aufnimmt. Das Hydrierungsprodukt, das keine *Liebermann-Burchard*-Reaktion gab, wurde in Petroläther-Lösung bei –10° mit Schwefelsäure kurz durchgeschüttelt und dann chromatographisch gereinigt. Der erhaltene Kohlenwasserstoff C₂₇H₄₈ vom Smp. 44° ([M]_D = +202°) zeigte, was wir bestätigen können, natürlich keine *Liebermann-Burchard*- und keine Tetranitromethan-Reaktion und erwies sich als verschieden von Cholestan und Koprostan, sowie von 3 α -Methyl-A-nor-5 β -cholestan (Smp. 112°)²⁾ und 3 β -Methyl-A-nor-5 α -cholestan (Öl)²⁾, die wir durch Hydrierung von 3-Methyl-A-norcholest-3(5)-en (VIII) (Smp. 65°) gewannen. Wir teilten dem Kohlenwasserstoff Smp. 44° daher die Formel VII zu:



Im Gegensatz hierzu beschrieben kürzlich *F. S. Prout & B. Riegel*³⁾, dass sich 3,5-Cyclocholestan mit PtO₂ und Eisessig nicht hydrieren lässt⁴⁾. Andererseits konnte 3,5-Cyclocholestan in Petroläther-Lösung mit konz. Schwefelsäure bei 0° bis +10° in VIII umgelagert werden. Beim Kohlenwasserstoff Smp. 44° soll es sich daher nach Ansicht der amerikanischen Autoren einfach um unreines VIII handeln. Unsere experimentellen, oben kurz wiederholten Befunde schliessen aber diese Möglichkeit mit Sicherheit⁵⁾ aus, besonders weil VIII eine intensive *Liebermann-Burchard*-Reaktion und mit Tetranitromethan deutliche Gelbfärbung zeigt.

¹⁾ Helv. **33**, 1582 (1950).

²⁾ Vgl. auch *C. W. Shoppee & G. H. R. Summers*, Soc. **1952**, 2528; die Formeln für die beiden Kohlenwasserstoffe müssen dort vertauscht werden, da bei Substanz Smp. 111–112° [M]_D = +160° ist, während das Öl [M]_D = +102° besitzt.

³⁾ Am. Soc. **74**, 3190 (1952).

⁴⁾ Da keine Reaktionstemperatur angegeben wird, ist anzunehmen, dass der Hydrierungsversuch bei Raumtemperatur ausgeführt worden ist.

⁵⁾ Vgl. dazu auch *P. Karrer & H. Asmis*, Helv. **35**, 1497 (1952).

Experimenteller Teil.

Epi-cholesterin-tosylat. 1,5 g reines, bei 50° im Hochvakuum getrocknetes Epi-cholesterin, Smp. 145° [C₂₇H₄₆O (386,37): ber. C 83,86, H 12,00%; gef. C 83,71, H 11,79%] wurden in 5 cm³ wasserfreiem Pyridin gelöst und unter Eiskühlung in kleinen Portionen 0,755 g (1,02 Mol.) frisch destilliertes Tosylchlorid zugefügt. Man hielt 1 Std. bei 0°, 4 Std. bei 20° und anschließend über Nacht bei 30°. Die schwach orange gefärbte Lösung wurde mit fein zerstoßenem Eis versetzt, der ausgefallene Tosylester abgesaugt und gründlich mit Eiswasser gewaschen. Der Rückstand wurde in Äther gelöst und die Ätherlösung mit eiskalter 2-proz. Salzsäure, 5-proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, verd. Sodalösung und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen wurde das Lösungsmittel bei 20° im Vakuum abgedampft und der Rückstand aus Äther-Petroläther umgelöst (1,26 g). Aus der eingeeengten Mutterlauge wurden noch 0,615 g Tosylester erhalten. Gesamtausbeute 89% d. Th. Nach nochmaligem Umlösen schmolz der Epi-cholesterin-tosylester bei 109,5° unter Zersetzung und Rotfärbung.

C₃₄H₅₂O₃S (540,48) Ber. C 75,49 H 9,70% Gef. C 75,43 H 9,65%

Reaktionen von Epi-cholesterin-tosylat. 1. 100 mg Tosylat wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst und unter Kühlung mit 0,5 cm³ 3-proz. KOH (1,5 Mol.) versetzt. Man hielt 20 Std. bei 20°. Nach dem Einengen im Vakuum wurde Wasser zugesetzt und das ausgeschiedene kristalline Produkt mit Wasser gewaschen und getrocknet. Smp. 110°; Misch-Smp. mit dem Ausgangsmaterial ohne Erniedrigung.

2. 103 mg Tosylat wurden mit 8 cm³ Aceton und 2,7 cm³ Wasser 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Die nach dem Abkühlen ausgeschiedenen Kristalle erwiesen sich nach zweimaligem Umlösen aus Äther-Petroläther auf Grund von Smp. und Misch-Smp. als $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien (32 mg).

Umsatz von Epi-cholesterin-tosylat mit Methanol-Kaliumacetat. 2 g Tosylat wurden mit der Lösung von 2,15 g wasserfreiem Kaliumacetat in 90 cm³ absolutem Methanol 3½ Std. zum Sieden erhitzt. Die Lösung wurde im Vakuum eingeeengt und mit Wasser versetzt. Das ausgeschiedene schmierige Produkt wurde abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen, getrocknet und an neutralem Aluminiumoxyd (Aktivität II—III; 2,4 × 27 cm) chromatographiert. Im Durchlauf fing man folgende Fraktionen auf:

Fraktion	cm ³	Lösungsmittel	Aussehen	Smp.
1—2	20	Pentan	Spur Öl	
3—5	35	„	679 mg Kristalle	
6—8	40	„	Spur Kristalle	
9—13	100	„	nil	
14	20	Pentan + 5% Benzol	Spur Öl	
15—19	60	„ + 5% „	95 mg Kristalle	95—99,5°
20	10	„ + 5% „	wenig, teilw. krist. Öl	
21	10	„ + 5% „	Kristalle	55—62°
22—27	100	„ + 5% „	„	61—67°
28	20	„ + 5% „	wenig Kristalle	48—65°
29—32	80	Pentan-Benzol-Gemische	Öl	
33—35	60	Benzol	Öl, teilweise krist.	
36—38	60	„	nil	
39—46	160	Benzol + 3% Äther	nil	
47	20	„ + 15% „	Kristalle	110—170°
48—49	20	„ + 15% „	„	135—145°
50—55	60	„ + 15% „	wenig Kristalle	
56	80	Äther	nil	

Die *Fractionen 3–5* wurden mehrmals aus Äther-Alkohol umgelöst: Smp. 79,5–80,5°; Misch-Smp. mit $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien ebenso. Ausbeute 50%.

Die *Fractionen 15–19* (95 mg; 6,4%) wurden mehrmals aus Alkohol umgelöst. Methyläther A.

Die *Fractionen 22–27* wurden vereinigt (231 mg; 15,6%) und öfters aus Alkohol umgelöst: Methyläther B.

Die *vereinigten Fractionen 30–35* (88 mg) wurden an neutralem, bei 105° getrocknetem Aluminiumoxyd (1,0 × 10 cm) chromatographiert. 30 cm³ Pentan und 10 cm³ Pentan:Benzol 10:1 eluierten wenig Öl. Die nachfolgenden 25 cm³ Pentan-Benzol-10:1-Eluate enthielten eine kristalline Substanz, während später nur mehr Öle eluiert wurden. Das kristalline Produkt wurde aus Alkohol, Methanol-Äther und Aceton umgelöst (8 mg Blättchen, 0,54%). Smp. 78–81°, Sinterbeginn 76°. Misch-Smp. mit Cholesterin-methyläther (Smp. 84–86°) 81,5–85°.

$C_{28}H_{48}O$ (400,38) Ber. C 83,92 H 12,08% Gef. C 83,60 H 12,45%
 $[\alpha]_D^{17} = -29,3^\circ \pm 4^\circ$ (c = 0,547; Chloroform)

Die *Fractionen 48–53* wurden vereinigt (182 mg, 12,7%) und zweimal aus Alkohol umgelöst. Smp. 145°. Misch-Smp. mit Epi-cholesterin 145°, mit Cholesterin deutliche Erniedrigung.

$C_{27}H_{46}O$ (386,37) Ber. C 83,86 H 12,00% Gef. C 83,81 H 11,97%

Das Substrat aus Methanol umgelöste Acetat schmolz bei 85–86°.

Versuche mit dem Methyläther A: Plättchen vom Smp. 98,5–99,5°.

$C_{28}H_{48}O$ Ber. C 83,92 H 12,08 OCH₃ 7,75%
 (400,38) Gef. „ 83,71; 83,73 „ 12,04; 11,72 „ 7,65%
 $[\alpha]_D^{19} = +79,6^\circ \pm 3^\circ$ (c = 0,887; Chloroform)

Liebermann-Burchard-Reaktion: rot → blau → grün. *Rosenheim-Test* (90-proz. Trichloressigsäure): gelb → rotbraun → carminrot (nach 2–3 Min.). Tetranitromethan-Reaktion (1 mg Substanz in 50 λ Chloroform mit 25 λ Tetranitromethan) schwachgelb, etwa die gleiche Intensität wie eine entsprechend ausgeführte Probe mit 3:5-Cyclocholestan besitzend. Nach 20stündigem Stehen war die Probe mit dem Methyläther A aber deutlich intensiver gefärbt.

31 mg Methyläther A wurden mit 15 mg wasserfreier p-Toluolsulfonsäure und 5 cm³ absolutem Methanol 2 Std. auf 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die erhaltenen Kristalle abgesaugt und aus Alkohol umgelöst. Smp. 79,5–80,5°. Misch-Smp. mit $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien ebenso; starke Depression mit Epi-cholesterin-methyläther.

Epoxyd A: 26,6 mg Methyläther A wurden in 0,6 cm³ Äther gelöst und mit 0,5 cm³ Phtalmonopersäurelösung (2,2 Mol.) 3 Tage bei 2° und 1 Tag bei 20° stehengelassen. Anschliessend wurde mit Äther verdünnt und gründlich mit Sodaaflösung und Kochsalzlösung gewaschen. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man nach zweimaligem Umlösen aus Äther-Methanol 22,6 mg des bei 107,5–109,5° schmelzenden Epoxyds A.

$C_{28}H_{48}O_2$ Ber. C 80,70 H 11,62 OCH₃ 7,45%
 (416,38) Gef. „ 81,14 „ 11,77 „ 8,02%

Rosenheim-Test: intensiv carminrot nach 4–6 Min.

Versuche mit dem Methyläther B: Nadeln vom Smp. 67,5–68,5°.

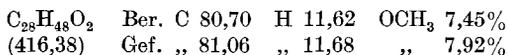
$C_{28}H_{48}O$ Ber. C 83,92 H 12,08 OCH₃ 7,75%
 (400,38) Gef. „ 83,89; 83,98 „ 12,15; 11,88 „ 8,14%
 $[\alpha]_D^{17} = -72,6^\circ \pm 2^\circ$ (c = 0,992; Chloroform)

Liebermann-Burchard-Reaktion: rot → blau → grün. *Rosenheim-Test*: braun → rot → carminrot (nach 2–3 Min.). Tetranitromethan-Reaktion (in Chloroform): schwach gelb, gleich intensiv wie Methyläther A und 3,5-Cyclocholestan; keine Farbintensivierung nach 20 Std.

31 mg Methyläther B wurden mit 20 mg p-Toluolsulfonsäure und 5 cm³ absolutem Methanol 2 Std. auf 120° erhitzt. Das Reaktionsprodukt schmolz nach chromatographischer Reinigung allein oder im Gemisch mit $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien bei 79,5—80,5° (Nadeln).

25,02 mg Methyläther B wurden in 3 cm³ Eisessig und 3 cm³ Essigester gelöst und mit Platinoxyd als Katalysator hydriert. Die Aufnahme betrug bei 18° und 725 mm Druck 2,74 cm³ (1,75 Mol.) Wasserstoff. Das rohe Reaktionsprodukt wurde aus Pentan an Aluminiumoxyd chromatographiert. Die Fraktion 2 gab nach dem Umlösen aus Alkohol und Äther-Alkohol Plättchen vom Smp. 81°; Misch-Smp. mit Cholestan ebenso.

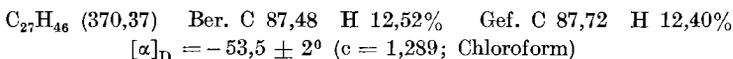
Epoxyd B: 38,1 mg Methyläther B, gelöst in 0,5 cm³ Äther, liess man mit 50 mg Phtalmonpersäure in 0,8 cm³ Äther 3 Tage bei 2° und 1 Tag bei 20° stehen. Nach der üblichen Aufarbeitung wurde das rohe Epoxyd an Aluminiumoxyd (*Brockmann*), 70 × 7 mm) chromatographiert. 7 cm³ Petroläther eluierten Spuren von Kristallen, die einen positiven *Rosenheim*-Test zeigten. Die nächsten 7 cm³ Petroläther eluierten sehr wenig Öl. Die Hauptmenge wurde mit 22 cm³ Petroläther + 1% Äther als Öl eluiert. Die weiteren Petroläther- und Äther-Eluate enthielten nur mehr sehr wenig Substanz. Die Hauptmenge lieferte nach dem zweimaligen Umlösen aus Methanol und Äther-Methanol 27,8 mg Kristalle vom Smp. 57,5—59,5°. Keine *Rosenheim*-Farbreaktion.



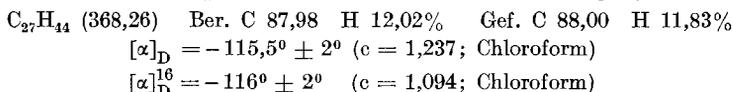
Einwirkungen von LiAlH₄ auf Epi-cholesterin-tosylat. 700 mg trockenes Tosylat in 10 cm³ absolutem Äther wurden mit 154 mg gepulvertem LiAlH₄ 20 Std. bei 20° gerührt. Unter Eiskühlung wurde überschüssiges Hydrid mit Essigester zerstört, mit Wasser und dann mit eiskalter Salzsäure versetzt. Man nahm in Äther auf und schüttelte den Extrakt mit Natriumhydrogencarbonat- und mit Kochsalz-Lösung aus. Nach der üblichen Aufarbeitung erhielt man ein Öl, das an 230 g Aluminiumoxyd (Aktivität I) chromatographiert wurde.

Fraktion	cm ³	Lösungsmittel	Aussehen	Smp.
1—15	85	Pentan	Spuren Krist.	
16—20	50	„	92 mg Krist.	91—94°
21—33	200	„	24 mg Gemisch	
34	20	Pentan + 20% Benzol	wenig Kristalle	55—70°
35—36	40	„ + 20% „	220 mg Kristalle	78—80°
37	50	„ + 20% „	wenig Kristalle	57—72°
38—40	150	„ + 20% „	nil	

Die *Fraktionen* 16—20 wurden zusammen öfters aus Äther-Alkohol umgelöst. Smp. 93,5—94°; Misch-Smp. mit Δ^5 -Cholestan 93—94°. Ausbeute 19%.



Die *Fraktionen* 35—36 wurden mehrmals aus Äther-Alkohol umkristallisiert. Smp. 79,5—80,5°; Misch-Smp. mit $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien ohne Erniedrigung.



Absorptionsspektrum (c = 5,45 · 10⁻⁵; Alkohol) λ max = 228,5 m μ , lg ϵ = 4,308
 λ max = 235 m μ , lg ϵ = 4,344
 λ max = 243 m μ , lg ϵ = 4,163

Nach Aufarbeitung der andern Fraktionen des Chromatogramms erhielt man insgesamt 350 mg (74% der Theorie) $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien.

Umsatz von Epi-cholesterin-tosylat mit Kaliumacetat-Essigsäureanhydrid. Zu einer 50° warmen Lösung von 2,86 g wasserfreiem Kaliumacetat in 43 cm³ Essigsäureanhydrid fügte man in Portionen 1,0 g Tosylat zu. Unter gutem Rühren hielt man 38 Std. bei 75° (Innentemperatur). Anschliessend wurde im Vakuum abgedampft, mit Wasser versetzt, ausgeäthert und der Ätherauszug erschöpfend mit Natriumhydrogencarbonat- und Kochsalz-Lösung gewaschen. Das erhaltene Öl wurde an neutralem Aluminiumoxyd (Aktivität II—III, 3,2 × 20 cm) chromatographiert. Aus den Pentaneluaten wurden 380 mg (56%) reines $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien gewonnen (Schmelz- und Mischschmelzpunkt 79,5—80,5°). Pentan-Benzol-Gemische 100:1 und 10:1 eluierten wenig Schmierien. Mit Pentan-Benzol 2:1 erhielt man 122 mg schmierige Kristalle. Die späteren Benzol- und Ätherfraktionen enthielten nur wenig ölige Substanz.

Die erwähnten 122 mg wurden nochmals an neutralem Aluminiumoxyd (1,3 × 14 cm) chromatographiert. 60 cm³ Pentan, 70 cm³ Benzol-Pentan 1:20, 50 cm³ Benzol-Pentan 1:10, sowie die ersten 40 cm³ Benzol-Pentan 1:5 eluierten nur sehr wenig Öle. Die nächsten 30 cm³ eluierten Kristalle, nach dreimaligem Umlösen aus Alkohol Smp. 114,5—115,5° (16 mg). Misch-Smp. mit Cholesterin-acetat (Smp. 115—116°) bei 115—116°

$C_{29}H_{48}O_2$ (428,39) Ber. C 81,23 H 11,30% Gef. C 81,28 H 11,42%

$[\alpha]_D^{19} = -39,3^0 \pm 3^0$ (c = 0,712; Chloroform)

4 α -Methoxy-cholesten-(5). 48,6 mg 4 α -Oxycholesten-(5) in 1,3 cm³ absolutem Benzol wurden mit überschüssigem Kaliummetall unter kräftigem Rühren in reiner Stickstoffatmosphäre 1½ Std. zum gelinden Sieden erhitzt. Anschliessend hat man mit 2,5 cm³ frisch destilliertem Methyljodid in Portionen versetzt und 2 Std. zum Sieden erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit 1 Tropfen Alkohol und mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Nach der üblichen Aufarbeitung des Ätherauszuges wurde an 5 g Aluminiumoxyd (*Brockmann*) chromatographiert. Die ersten 12—15 cm³ Pentaneluate enthielten nur wenig Öl. Die nachfolgenden 20 cm³ Pentaneluate enthielten ein Öl, das alsbald kristallisierte. In weiteren Pentan-, sowie Benzol- und Äthereluaten war nur mehr sehr wenig Substanz enthalten. Die Hauptfraktion wurde mehrmals aus Äther-Methanol umgelöst. Ausbeute 28 mg. Smp. 85,5—86,5°.

Positiver *Rosenheim*-Test. Die Substanz gab in Chloroform eine gelbe Farbreaktion mit Tetranitromethan, die deutlich intensiver war als diejenige mit dem Äther B.

$C_{28}H_{48}O$ Ber. C 83,92 H 12,08 OCH_3 7,75%
(400,38) Gef. „ 84,24 „ 12,22 „ 7,64%

Zusammenfassung.

Epi-cholesterin-tosylat ging bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien und Δ^5 -Cholesten über. Auch bei Solvolyseversuchen mit Essigsäureanhydrid-Kaliumacetat und Methanol-Kaliumacetat resultierte zur Hauptsache $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien. Beim letztgenannten Versuch entstanden ferner in geringer Menge zwei isomere Methyläther, die wahrscheinlich 6-Methoxy-cholesten-(4) und 4 β -Methoxy-cholesten-(5) darstellen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.