

On a trouvé ainsi pour la chaleur de l'ozonation de l'acide oléique: 117 cal/mol, et pour celle de l'oléate de méthyle 121 cal/mol. Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur des chaleurs d'ozonation des autres composés à double liaison déterminées dans ce laboratoire.

Laboratoire de Chimie technique, théorique
et d'Electrochimie de l'Université de Genève.

185. Über Steroide und Sexualhormone.

202. Mitteilung¹⁾.

Über Umwandlungen in den Ringen B, C und D des Ergosterins

von A. Zürcher, H. Heusser, O. Jeger und P. Geistlich.

(14. VI. 54.)

In Ergänzung zu unseren Arbeiten zur Synthese von 11-Keto- und 11-Oxy-Steroiden²⁾ berichten wir im folgenden über neue Umwandlungen von Ergostan-Derivaten, welche zu Beginn ebenfalls die Einführung einer Sauerstofffunktion in die Stellung 11 zum Ziele hatten, und zwar unter Beibehaltung einer Gruppierung, die potentiell einer Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 4 und 5, bzw. 5 und 6, entspricht.

Ähnliche Versuche wurden kürzlich von Jones und Mitarbeitern³⁾, sowie von *Inhoffen* und Mitarbeiter⁴⁾ publiziert. Beiden Arbeitskreisen gelang es, über das Ring-B/C-Dien V, welches in Stellung 5 eine Oxy-Gruppe als potentielle Doppelbindung trägt, zu geeigneten Zwischenprodukten in der Überführung von Ergosterin in Cortison zu gelangen.

Wie Jones³⁾ und *Inhoffen*⁴⁾, so wählten auch wir als naheliegendes Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche das Dehydro-ergosterin-

¹⁾ 201. Mitt. Helv. **37**, 1052 (1954).

²⁾ Vgl. H. Heusser, K. Eichenberger, P. Kurath, H. R. Dällenbach & O. Jeger, Helv. **34**, 2106 (1951); H. Heusser, K. Heusler, K. Eichenberger, C. G. Honegger & O. Jeger, Helv. **35**, 295 (1952); H. Heusser, R. Anliker, K. Eichenberger & O. Jeger, Helv. **35**, 936 (1952); H. Heusser, G. Saucy, R. Anliker & O. Jeger, Helv. **35**, 2090 (1952); K. Heusler, H. Heusser & R. Anliker, Helv. **36**, 652 (1953).

³⁾ P. Bladon, R. B. Clayton, C. W. Greenhalgh, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, B. J. Lovell, G. Silverstone, G. W. Wood & G. F. Woods, Soc. **1952**, 4883; P. Bladon, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, G. W. Wood & G. F. Woods, Soc. **1952**, 4890; H. B. Henbest, E. R. H. Jones, G. W. Wood & G. F. Woods, Soc. **1952**, 4894; R. B. Clayton, H. B. Henbest & E. R. H. Jones, Soc. **1953**, 2015; P. Bladon, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, G. W. Wood, D. C. Eaton & A. A. Wagland, Soc. **1953**, 2916; P. Bladon, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, B. J. Lovell, G. W. Wood, G. F. Woods, J. Elks, R. M. Evans, D. E. Hathway, J. F. Oughton & G. H. Thomas, Soc. **1953**, 2921; P. Bladon, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, B. J. Lovell & G. F. Woods, Soc. **1954**, 125.

⁴⁾ H. H. *Inhoffen* & W. Mengel, B. **87**, 146 (1954).

peroxyd IV. Ferner wurden 5α -Oxy-6-keto-ergostan-Derivate vom Typus VI in den Bereich der Untersuchungen mit einbezogen. Es ist ja bekannt, dass α -Oxy-ketone bei der Reduktion nach *Wolff-Kishner* unter Elimination beider Sauerstofffunktionen in Olefine übergehen können. In der Steroid-Reihe sind mehrere Beispiele solcher Reduktionen beschrieben worden¹⁾.

Die direkte Dehydrierung von Ergosterin (II) zu Dehydro-ergosterin (I) wurde schon öfters beschrieben, wobei als Dehydrierungsmittel Seldioxyd²⁾ und Quecksilber(II)-acetat³⁾ Anwendung fanden. Nach einer vor drei Jahren veröffentlichten Arbeit von *Antonucci*⁴⁾ erhält man Dehydro-ergosterin-acetat (Ia) aus Ergosterin-acetat (IIa) in einer Ausbeute von 54 %. Die von uns nach dieser Vorschrift bereiteten Präparate enthielten stets noch 6–9 % Ausgangsmaterial (IIa)⁵⁾ und erwiesen sich für die weiteren Untersuchungen als zu wenig rein. Dagegen konnte eine modifizierte Methode⁶⁾ der Dehydrierung mit Quecksilber(II)-acetat in siedendem Dioxan-Eisessig mit Erfolg zur Bereitung von reinem Dehydro-ergosterin-acetat (Ia) angewendet werden. Im weiteren Verlauf der Versuche wurde die photochemische Oxydation von Dehydro-ergosterin-acetat (Ia) zum Peroxyd IVa unter leichter Abänderung des ursprünglichen Verfahrens von *Windaus*⁷⁾ in neutraler Lösung mit einer Ausbeute von 85 % durchgeführt. Ein analoger Versuch in der Cholestanreihe ist inzwischen von *Inhoffen & Mengel*⁸⁾ publiziert worden.

In den letzten Jahren wurde die katalytische Reduktion von Ergosterin- und Dehydro-ergosterin-peroxyd (IV) eingehend untersucht⁹⁾, während die ältere Reduktionsmethode¹⁰⁾ (Zink in alkoho-

¹⁾ *L. Ruzicka & H. F. Meldahl*, *Helv.* **23**, 513 (1940); *O. Wintersteiner, M. Moore & K. Reinhardt*, *J. Biol. Chem.* **162**, 707 (1946); *T. F. Gallagher*, *J. Biol. Chem.* **162**, 539 (1946); *D. H. R. Barton, N. J. Holness & W. Klyne*, *Soc.* **1949**, 2456.

²⁾ *R. K. Callow & O. Rosenheim*, *Soc.* **1933**, 387.

³⁾ *A. Windaus & O. Linsert*, *A.* **465**, 148 (1928); *W. Bergmann & Ph. G. Stevens*, *J. Org. Chem.* **13**, 10 (1948).

⁴⁾ *R. Antonucci, S. Bernstein, D. Giancola & K. J. Sax*, *J. Org. Chem.* **16**, 1159 (1951).

⁵⁾ Das spezifische Drehungsvermögen der erhaltenen Produkte schwankt zwischen +165 und +175° ($[\alpha]_D$ von Ergosterin-acetat = –98°), während reines Dehydro-ergosterin-acetat ein $[\alpha]_D$ von +192° besitzt (vgl. *Th. Achtermann*, *Z. physiol. Ch.* **217**, 281 (1933)). In der Arbeit von *Antonucci* und Mitarbeitern (l. c.) sind keine Angaben über das Drehungsvermögen des erhaltenen Präparates zu finden.

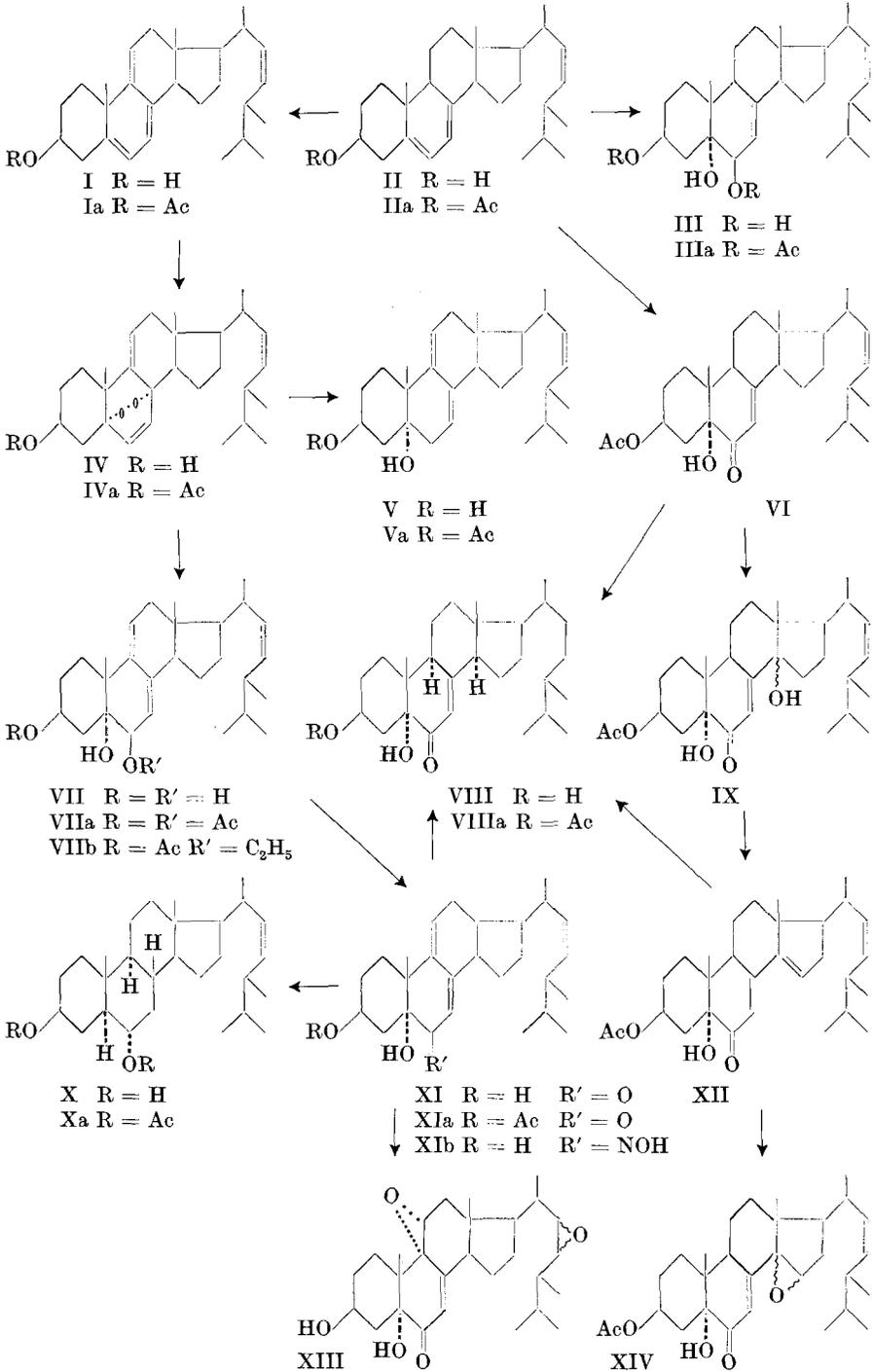
⁶⁾ *G. Saucy, P. Geistlich, R. Helbling & H. Heusser*, *Helv.* **37**, 250 (1954).

⁷⁾ *A. Windaus & O. Linsert*, *A.* **465**, 148 (1928).

⁸⁾ *H. H. Inhoffen & W. Mengel*, *B.* **87**, 146 (1954).

⁹⁾ *P. Bladon, R. B. Clayton, C. W. Greenhalgh, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, B. J. Lovell, G. Silverstone, G. W. Wood & G. F. Woods*, *Soc.* **1952**, 4883; *P. Bladon, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, G. W. Wood & G. F. Woods*, *Soc.* **1952**, 4890; *R. B. Clayton, H. B. Henbest & E. R. H. Jones*, *Soc.* **1953**, 2015; *H. H. Inhoffen & W. Mengel*, *B.* **87**, 146 (1954).

¹⁰⁾ Vgl. ⁷⁾ sowie *A. Windaus, W. Bergmann & A. Lüttringhaus*, *A.* **472**, 195 (1929); *A. Windaus, E. Auhagen, W. Bergmann & H. Butte*, *A.* **477**, 268 (1930).



lischer Kalilauge) wenig Beachtung fand. Es zeigte sich, dass diese Reaktion je nach den angewandten Bedingungen einen ganz verschiedenen Verlauf nehmen kann. Während *Windaus*¹⁾ als Hauptprodukt dieser Reduktion das Ring-B/C-Dien V mit einer Oxy-Gruppe an C–5 erhielt²⁾, konnten wir durch eine Modifikation der Reaktionsbedingungen das 5,6-Dioxy-B/C-Dien VII in einer Ausbeute von 60 % gewinnen. Daneben liessen sich noch 20 % des 5-Oxy-B/C-Diens V und schliesslich wenig (5 %) Dehydro-ergosterin(I) isolieren.

Die Konstitution des bisher unbekanntes Reduktionsproduktes VII ergibt sich zwangsläufig aus den weiteren Umsetzungen. So liefert die Verbindung VII das Diacetat VIIa und zeigt im UV.-Absorptionsspektrum ein charakteristisches Maximum bei 246 m μ (log ϵ = 4,18). Die Konfiguration des Hydroxyls an C-6 lässt sich, wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, mit Hilfe der Methode der molekularen Drehungsdifferenzen epimerer Allylalkohole von *W. Klyne*³⁾ ableiten, wobei wir die Verbindung VII mit Cerevisterol(III)⁴⁾ und dem entsprechenden, an C–6 epimeren Alkohol⁵⁾ verglichen. In beiden Reihen stimmen auch die M_D -Inkrementen für eine 3,6-Diacetylierung (vgl. Tabelle 1, Zeilen 3 und 6) mit den Werten + 373 und + 388 vorzüglich überein.

Die Verbindung VII entspricht formell dem $\Delta^{7:22}$ -3 β ,5 α ,6 α -Trioxy-ergostadien („Ergostadien-triol II“)⁵⁾, welches aus dem $\Delta^{6:22}$ -3 β ,5 α ,8 α -Trioxy-ergostadien („Ergostadien-triol I“)⁶⁾ durch eine Allylumlagerung entsteht⁵⁾. Wenn im Falle der Verbindung VII das analog gebaute, jedoch noch unbekanntes $\Delta^{6:9(11):22}$ -3 β ,5 α ,8 α -Trioxy-ergostadien als Zwischenprodukt angenommen wird, so müsste hier eine zusätzliche Umkehr der Konfiguration an C–6 bei der Allylumlagerung angenommen werden⁷⁾.

Wird die Reduktion des Dehydro-ergosterin-acetat-peroxyds (IVa) in absolutem Äthanol mit Zink vorgenommen, so bildet sich das 6-Äthoxy-Derivat VIIb. Diese Verbindung VIIb weist wie das freie Diol VII und sein Diacetat VIIa im UV.-Absorptionsspektrum ein charakteristisches Maximum bei 246 m μ (log ϵ = 4,18) auf. Weiter

¹⁾ Vgl. Fussnote 7, Seite 1563, sowie *A. Windaus, W. Bergmann & A. Lüttringhaus, A. 472*, 195 (1929); *A. Windaus, E. Auhagen, W. Bergmann & H. Butte, A. 477*, 286 (1930).

²⁾ Diese Verbindung V ist heute am besten durch selektive katalytische Reduktion von IV (6,7-Doppelbindung), gefolgt von einer Behandlung mit Zink in Eisessig, zugänglich (vgl. *P. Bladon, R. B. Clayton, C. W. Greenhalgh, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, B. J. Lovell, G. Silverstone, G. W. Wood & G. F. Woods, Soc. 1952*, 4883).

³⁾ *W. Klyne, Helv. 35*, 1224 (1952); vgl. auch *H. Heymann & L. F. Fieser, Helv. 35*, 631 (1952).

⁴⁾ *G. H. Alt & D. H. R. Barton, Chem. and Ind. 1952*, 1103.

⁵⁾ *Th. Achtermann, Z. physiol. Ch. 217*, 281 (1933); *M. Fieser, A. Quilico, A. Nickon, W. E. Rosen, E. J. Tarlton & L. F. Fieser, Am. Soc. 75*, 4066 (1953).

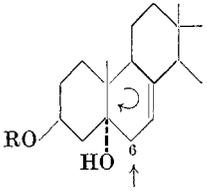
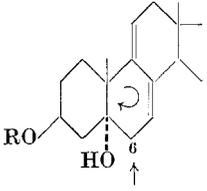
⁶⁾ *A. Windaus & O. Linsert, A. 465*, 148 (1928); *A. Windaus, W. Bergmann & A. Lüttringhaus, A. 472*, 195 (1929).

⁷⁾ Vgl. dazu die Epimerisierung von 7-Oxy-cholesterin-Derivaten: *L. Ruzicka, V. Prelog & E. Tagmann, Helv. 27*, 1149 (1944).

konnte eine Äthoxy-Gruppe ermittelt werden, und schliesslich steht das IR.-Absorptionsspektrum in Übereinstimmung mit der angenommenen Konstitution¹⁾. Die Konfiguration an C-6 wurde nicht eindeutig ermittelt, doch weist der Vergleich der Drehungsvermögen von VIIb, des Diols VII und dessen Diacetat VIIa darauf hin, dass auch die Äthoxy-Verbindung VIIb die 6 β -Konfiguration aufweist.

Tabelle 1.

Drehungsdifferenzen von $\Delta^{7;22}$ - und $\Delta^{7;9(11);22}$ -ungesättigten, an C-6 epimeren Allylkoholen der Ergostan-Reihe.

Verbindung			M _D			ΔM_D	
			1	2	3	4	5
			ohne 6-OR	6 α -OR	6 β -OR	2-1	3-1
	1	R = H	+ 4 ²⁾	+ 116 ³⁾	- 362 ⁴⁾	+ 112	- 366
	2	R = Ac	+ 14 ²⁾	+ 216 ³⁾	- 735 ⁴⁾	+ 202	- 749
	3	M _{DH} - M _{DAc}	- 10	- 100	+ 373		
	4	R = H	+ 200 ⁵⁾	—	- 288 ⁷⁾	—	- 488
	5	R = Ac	+ 214 ⁶⁾ 7)	—	- 676 ⁷⁾	—	- 890
	6	M _{DH} - M _{DAc}	- 14	—	+ 388		

Als Allylkohol lässt sich das 6 β -Oxy-Ring-B/C-Dien VII mit Braunstein leicht selektiv oxydieren⁸⁾9), wobei das Keto-dien XI in

¹⁾ Bemerkenswert ist, dass in den IR.-Absorptionsspektren der 3 β -Acetoxy-5 α -oxy-Steroide VI, VIIa, VIIb, VIIIa, IX, XIa, XII und XIV eine Aufspaltung der Acetatbande in der 1700 cm⁻¹-Region in ein Doublett bei 1745—1730 cm⁻¹ und 1718—1701 cm⁻¹ erfolgt. Das IR.-spektroskopische Verhalten dieser Verbindungen soll später eingehender diskutiert werden.

²⁾ R. B. Clayton, H. B. Henbest & E. R. H. Jones, Soc. **1953**, 2015.

³⁾ M. Fieser, A. Quilico, A. Nickon, W. E. Rosen, E. J. Tarlton & L. F. Fieser, Am. Soc. **75**, 4066 (1953).

⁴⁾ G. H. Alt & D. H. R. Barton, J. Soc. Chem. Ind. **1952**, 1103.

⁵⁾ A. Windaus, E. Auhagen, W. Bergmann & H. Butte, A. **477**, 268 (1930).

⁶⁾ P. Bladon, R. B. Clayton, C. W. Greenhalgh, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, B. J. Lovell, G. Silverstone, G. W. Wood & G. F. Woods, Soc. **1952**, 4883.

⁷⁾ Vgl. den experimentellen Teil dieser Arbeit.

⁸⁾ Vgl. F. Sondheimer & G. Rosenkranz, Exper. **9**, 62 (1953); F. Sondheimer, C. Amendolla & G. Rosenkranz, Am. Soc. **75**, 5932 (1953).

⁹⁾ J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen & T. Walker, Soc. **1952**, 1094.

60-proz. Ausbeute gewonnen werden konnte¹⁾. Dieses konjugierte Keto-dien XI weist im UV.-Absorptionsspektrum ein breites Maximum bei $295\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,10$) auf. Im IR.-Absorptionsspektrum sind Banden bei 3200 und 3500 cm^{-1} (Hydroxyl-Gruppen an C-3 und C-5) sowie bei 1678 , 1626 und 1603 cm^{-1} (Keto-dien-Gruppierung) zu finden. Während die Verbindung XI mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin nicht reagiert, liefert sie ein kristallisiertes Oxim (XIb). Auch wurde das 3-Mono-acetat XIa hergestellt.

Versuche, aus dem Keto-dien XI ein 9,11-Monoepoxyd zu bereiten, führten nicht zum gewünschten Ziel. Während Ergosterin-D-acetat leicht in das entsprechende 9,11 α -Epoxyd übergeführt werden kann²⁾ und auch die in Stellung 5 hydroxylierten (vgl. V) und acetoxylierten Derivate dieses Ring-B/C-Diens in der gleichen Weise reagieren³⁾, wurde bei der Oxydation der Verbindung XI mit etwas mehr als der theoretisch nötigen Menge Phtalmonopersäure in Äther, Äther-Dioxan oder Äther-Chloroform stets ein komplexes Gemisch von Substanzen erhalten. Auf Grund der Verbrennungswerte und des UV.-Absorptionsspektrums liegen hier Verbindungen vor, die einestells noch das unveränderte Keto-dien-System des Ausgangsmaterials XI enthalten, andernteils aber auch ein α, β -ungesättigtes Keton-System wie VI bzw. VIII, IX oder XIV. Es darf deshalb angenommen werden, dass wenigstens teilweise das Ketodien XI in der gewünschten Richtung unter Ausbildung eines 9,11-Epoxydes reagiert. Die Isolierung eines einheitlichen Reaktionsproduktes gelang jedoch nicht, da sich im vorliegenden Falle die 9,11-Doppelbindung der Verbindung XI in ihrer Reaktionsfähigkeit gegenüber Persäuren nur unwesentlich von der Doppelbindung in der Seitenkette unterscheidet. Wird die Oxydation von XI mit einem zehnfachen Überschuss von Persäure durchgeführt, so erhält man in guter Ausbeute ein um zwei Sauerstoffatome reicheres Präparat, dessen UV.-Absorptionsspektrum ein für α, β -ungesättigte Ketone vom Typus der Verbindungen V, VIII, IX und XIV charakteristisches Maximum bei $250\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,04$) aufweist. Im IR.-

¹⁾ Als Nebenprodukt von XI entsteht bei dieser Oxydation eine bis heute nicht näher untersuchte, mit XI isomere Verbindung. Sie zeigt ein mit XI nahezu identisches UV.-Absorptionsspektrum, reagiert jedoch im Gegensatz zu XI leicht mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin.

²⁾ H. Heusser, K. Eichenberger, P. Kurath, H. R. Dällenbach & O. Jeger, *Helv.* **34**, 2106 (1951); H. Heusser, K. Heusler, K. Eichenberger, C. G. Honegger & O. Jeger, *Helv.* **35**, 295 (1952); H. Heusser, R. Anliker, K. Eichenberger & O. Jeger, *Helv.* **35**, 936 (1952). Vgl. ferner E. M. Chamberlin, W. V. Ruyle, A. E. Erickson, J. M. Chamerda, L. M. Aliminoso, R. L. Erickson, G. E. Sita & M. Tishler, *Am. Soc.* **73**, 2396 (1951); E. Schoenewaldt, L. Turnbull, E. M. Chamberlin, D. Reinhold, A. E. Erickson, W. V. Ruyle, J. M. Chamerda & M. Tishler, *Am. Soc.* **74**, 2696 (1952); E. M. Chamberlin, W. V. Ruyle, A. E. Erickson, J. M. Chamerda, L. M. Aliminoso, R. L. Erickson, G. E. Sita & M. Tishler, *Am. Soc.* **75**, 3477 (1953).

³⁾ P. Bladon, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, G. W. Wood, D. C. Eaton & A. A. Wagland, *Soc.* **1952**, 2916; H. H. Inhoffen & W. Mengel, *B.* **87**, 146 (1954).

Spektrum findet man Hydroxylbanden (C-3 und C-5) bei 3500 und 3300 cm^{-1} , ferner die Banden der α , β -ungesättigten Ketongruppierung bei 1683 und 1639 cm^{-1} . Daraus geht mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass hier ein Gemisch der beiden an C-22,23 epimeren Epoxyde vorliegt. Es ist ja bekannt, dass die Oxydation der Seitenkettendoppelbindung des Ergosterins mit Persäuren zu einem Gemisch der beiden möglichen epimeren Epoxyde führt, die in einzelnen Fällen auch getrennt werden konnten¹). Als Zwischenprodukt in der Überführung von Ergosterin in 11-Keto-Steroide erwies sich im übrigen das Diepoxyd XIII als wenig geeignet. Unter Bedingungen, bei denen sowohl Ergosterin-D-acetat-epoxyd²), als auch die entsprechenden 5-hydroxylierten, bzw. 5-acetoxylierten Derivate³) mit Bortrifluorid glatt in α , β - bez. β , γ -ungesättigte 11-Ketone übergehen, liefert die Verbindung XIII lediglich unverändertes Ausgangsmaterial.

In weiteren Versuchen haben wir uns mit der Reduktion des Keto-diens XI befasst. Mit einem grossen Überschuss von Lithium in flüssigem Ammoniak gelang es, in 50-proz. Ausbeute das Δ^{22-3} β , 6α -Dioxyergosten (X) zu fassen, welches als Diacetat näher charakterisiert wurde. Bei dieser Reaktion findet somit neben der vollständigen Reduktion des Keto-dien-Systems in den Ringen B und C zum entsprechenden gesättigten Alkohol auch eine reduktive Elimination des Hydroxyls an C-5 statt. Über ähnliche Beobachtungen der reduktiven Entfernung von Hydroxyl- bzw. Acetoxy-Gruppen an C-5 durch Lithium in flüssigem Ammoniak berichteten kürzlich *P. Bladon, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, B. J. Lowell & G. F. Woods*⁴).

Was die Konfiguration des Reduktionsproduktes X betrifft, ist folgendes zu bemerken: Die reduktive Entfernung des Hydroxyls an C-5 mit Lithium in Ammoniak führte in den bis heute beschriebenen Fällen⁴) zu Verbindungen mit trans-Verknüpfung der Ringe A und B. In Übereinstimmung mit dieser Analogiefolgerung steht die Tatsache, dass das Diacetat Xa im IR.-Absorptionsspektrum bei 1240 cm^{-1} eine einfache und nicht eine aufgespaltene Bande besitzt⁵).

Da bei der Reduktion mit Lithium in flüssigem Ammoniak üblicherweise die thermodynamisch stabilsten Konfigurationen entste-

¹) *J. J. Cahill, N. E. Wolff & E. S. Wallis*, J. Org. Chem. **18**, 720 (1953); vgl. auch *R. Anliker*, Diss. ETH. (1953).

²) *K. Heuser, H. Heusser & R. Anliker*, Helv. **36**, 652 (1953).

³) *P. Bladon, H. B. Henbest, E. R. H. Jones, B. J. Lovell, G. W. Wood, G. F. Woods, J. Elks, R. M. Evans, D. E. Hathway, J. F. Oughton & G. H. Thomas*, Soc. **1953**, 2921; *H. H. Inhoffen & W. Mengel*, B. **87**, 146 (1954).

⁴) Soc. **1954**, 125.

⁵) Bei cis-Verknüpfung der Ringe A und B wäre eine aufgespaltene Bande zu erwarten. Vgl. dazu *R. N. Jones, P. Humphries, F. Herling & K. Dobriner*, Am. Soc. **73**, 3215 (1951), ferner auch *A. Fürst, H. H. Kuhn, R. Scotoni & Hs. H. Günthard*, Helv. **35**, 951 (1952).

hen¹), d. h. Ringsysteme mit anti-trans-Verknüpfung, nehmen wir an, dass das Reduktionsprodukt X an C–8 und C–9 die natürlichen Konfigurationen der Steroide aufweist. Dasselbe gilt auch für die Hydroxylgruppe an C–6. In Übereinstimmung mit diesen Überlegungen findet man in der Δ^{22} -Ergosten- und Cholestan-Reihe gut vergleichbare Inkremente für die Einführung einer 6α -Oxy-, bzw. 6α -Acetoxy-Gruppe. (Vgl. Tab. 2; zu Vergleichszwecken sind auch die Inkremente für die Einführung einer 6β -Oxy-, bzw. 6β -Acetoxy-Gruppe in das Cholestan-Gerüst angeführt; Zeilen 4/5, bzw. 9/10.)

Tabelle 2.

	Verbindung	M_D	ΔM_D
1	Δ^{22} -3 β ,6 α -Dioxy-ergosten ²)	+ 87 ³)	} + 119 (Inkrement für 6 α -OH)
2	Δ^{22} -3 β -Oxy-ergosten ⁴)	- 32	
3	3 β ,6 α -Dioxy-cholestan ⁵)	+ 154	} + 61 (Inkrement für 6 α -OH)
4	3 β -Oxy-cholestan ⁶)	+ 93	
5	3 β ,6 β -Dioxy-cholestan ⁵)	+ 57	} - 36 (Inkrement für 6 β -OH)
6	Δ^{22} -3 β ,6 α -Diacetoxy-ergosten ²)	+ 80	} + 142 (Inkrement für 6 α -OAc)
7	Δ^{22} -3 β -Acetoxy-ergosten ⁷)	- 62	
8	3 β ,6 α -Diacetoxy-cholestan ⁵)	+ 191	} + 131 (Inkrement für 6 α -OAc)
9	3 β -Acetoxy-cholestan ⁶)	+ 60	
10	3 β ,6 β -Diacetoxy-cholestan ⁵)	- 113	} - 173 (Inkrement für 6 β -OAc)
Vergleich zwischen Δ^{22} -Ergosten- und Cholestan-Reihe:			
		$M_{D(9)} - M_{D(7)}$ (ohne Substituent an C ₆):	+ 122
		$M_{D(8)} - M_{D(6)}$ (mit 6 α -OAc):	+ 111

¹) Vgl. die Zusammenfassung über Reduktionen mit Lithium in flüssigem Ammoniak von *A. J. Birch*, *Quart. Revs.* **4**, 69 (1950), und *C. W. Watt*, *Chem. Revs.* **46**, 317 (1950) sowie die Anwendung dieser Methode auf höhere alicyclische Ringsysteme von *A. L. Wilds*, 120th Meeting Am. Chem. Soc., Abstr. of Papers, 20 M (1951). Vgl. ferner *E. Schoenewaldt*, *L. Turnbull*, *E. M. Chamberlin*, *D. Reinhold*, *A. E. Erickson*, *W. V. Ruyke*, *J. M. Chemerda* & *M. Tishler*, *Am. Soc.* **74**, 2696 (1952); *F. Sondheimer*, *R. Yashin*, *G. Rosenkranz* & *C. Djerassi*, *Am. Soc.* **74**, 2696 (1952); *K. Heusler*, *H. Heusser* & *R. Anliker*, *Helv.* **36**, 652 (1953); *W. S. Johnson*, *B. Bannister*, *B. M. Bloom*, *A. D. Kemp*, *R. Pappo*, *E. R. Rogier* & *J. Szmuszkowicz*, *Am. Soc.* **75**, 2275 (1953); *W. S. Johnson*, *H. C. Dehm* & *L. J. Chinn*, *J. Org. Chem.* **19**, 670 (1954); *A. L. Wilds* & *N. A. Nelson*, *Am. Soc.* **75**, 5360, 5366 (1953); *D. H. R. Barton* & *G. F. Laws*, *Soc.* **1954**, 52.

²) Vgl. den experimentellen Teil dieser Arbeit.

³) Drehung in Pyridin-Lösung. Alle übrigen Drehungen wurden in Chloroformlösung bestimmt.

⁴) Unveröffentlichte Messung von *Dr. R. Anliker*.

⁵) *Pl. A. Plattner* & *W. Lang*, *Helv.* **27**, 1872 (1944).

⁶) *L. F. Fieser* & *M. Fieser*, *Natural Products Related to Phenanthrene*, p. 206 (Reinhold Publishing Corporation, New York 1949).

⁷) *K. Heusler*, *H. Heusser* & *R. Anliker*, *Helv.* **35**, 652 (1953).

Zur endgültigen Sicherstellung der Konstitution des Keto-triens XI lag es nahe, diese Verbindung mit dem α , β -ungesättigten Keton VI in direkte Beziehung zu bringen. Die Hydrierung beider Verbindungen (XI und VI) mit einem Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator in Feinsprit, Feinsprit-Dioxan oder Benzol führte unter Absättigung der Doppelbindung in der Seitenkette, und im Falle des Keto-triens XI auch der 9,11-Doppelbindung, zu demselben Hydrierungsprodukt VIII. Die 7,8-Doppelbindung erwies sich, obwohl sie hier in Konjugation zur Keto-Gruppe an C-6 steht, gegenüber dieser katalytischen Hydrierung als beständig. Das α , β -ungesättigte Keton VIII liess sich auch aus dem zu XI isomeren Keto-trien XII durch eine selektive Hydrierung gewinnen.

Die Verbindung XII, welche übrigens ein Analogon zu Ergosterin-B₃ darstellt, wurde durch folgende Umsetzungen erhalten:

Als Ausgangsmaterial diente das α , β -ungesättigte Keton VI, das nach *Burawoy*¹⁾ aus Ergosterin-acetat durch eine direkte Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig zugänglich ist. Auf einem anderen Wege bereiteten *G. H. Alt & D. H. R. Barton*²⁾ dieselbe Verbindung, indem sie Ergosterin-acetat vorerst durch eine Oxydation mit Phtalmonopersäure in das entsprechende 5 α ,6 β -Glykol überführten und dieses anschliessend einer Oxydation mit Chromtrioxyd in Eisessig unterwarfen. *L. F. Fieser* und Mitarb.³⁾ berichteten kürzlich über die Verwendung von Natriumbichromat als Oxydationsmittel zur direkten Oxydation von Ergosterin-acetat zum α , β -ungesättigten Keton VI. Bei Versuchen, diese Verbindung VI mit Quecksilber(II)-acetat zu XIa bzw. XII zu dehydrieren, trat in der Hauptreaktion lediglich eine Verschiebung der Doppelbindung aus der Konjugation zur Keto-Gruppe an C-6 – wahrscheinlich in die 8,14-Stellung – ein. Offenbar wirkt im Falle des α , β -ungesättigten Ketons VI Quecksilber(II)-acetat nicht als Dehydrierungsreagens, sondern lediglich als milde *Lewis*-Säure, die über das entsprechende Enol eine Verschiebung der Doppelbindung bewirkt.

Dagegen war es möglich, das α , β -ungesättigte Keton VI einer Oxydation mit Selendioxyd zu unterwerfen. Bei der Umsetzung von Δ^7 -ungesättigten Steroiden mit Selendioxyd werden üblicherweise Gemische von Verbindungen erhalten, die Sauerstofffunktionen oder Doppelbindungen an den C-Atomen 9 und 14 aufweisen⁴⁾. Im Falle des Ketons VI verlief diese Reaktion dagegen recht einheitlich unter Einführung eines Hydroxyls in die Stellung 14.

¹⁾ *A. Burawoy*, Soc. **1937**, 409.

²⁾ *G. H. Alt & D. H. R. Barton*, Chem. and Ind. **1952**, 1103.

³⁾ *M. Fieser, A. Quilico, A. Nickon, W. E. Rosen, E. J. Tarlton & L. F. Fieser*, Am. Soc. **75**, 4066 (1953).

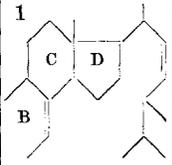
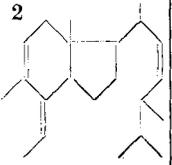
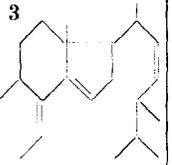
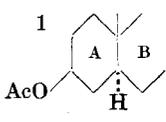
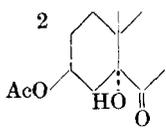
⁴⁾ Siehe die Zusammenstellung der Literatur über die Selendioxyd-Oxydation von Δ^7 -ungesättigten Steroiden bei *G. Saucy, P. Geistlich, R. Helbling & H. Heusser*, Helv. **37**, 250 (1954).

Die Konstitution dieses neuen Oxydationsproduktes IX ergibt sich aus den weiteren Umsetzungen und den physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung. Das UV.-Absorptionsspektrum weist ein Maximum bei $246\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,06$) auf, und im IR.-Absorptionsspektrum ist neben der intensiven Hydroxylbande bei 3400 cm^{-1} (C-5 und C-14) die aufgespaltene Bande der 3-Acetoxy-Gruppe bei 1733 und 1701 cm^{-1} ¹⁾, ferner das Doublett eines α, β -ungesättigten Ketons bei 1683 und 1631 cm^{-1} zu beobachten.

Bei der Behandlung des 14-Oxy-Steroids IX mit p-Toluolsulfosäure in Eisessig findet eine Abspaltung von Wasser statt, wobei das zu XIa isomere Keto-trien XII entsteht, welches durch die Bereitung des 14,15-Mono-epoxyds XIV näher charakterisiert wurde. Diese Verbindung XIV weist im UV.-Absorptionsspektrum ein Maximum bei $242\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,05$) auf.

Obwohl die beiden isomeren Keto-triene XIa und XII sehr ähnliche UV.- und IR.-spektroskopische Eigenschaften aufweisen²⁾ und auch anhand des Smp. und der Mischprobe nicht klar voneinander unterschieden werden können, lassen sie sich auf Grund ihres Drehungsvermögens klar voneinander differenzieren.

Tabelle 3.

Konstitution der Ringe A und B	1  M_D in CHCl_3	2  M_D in CHCl_3	3  M_D in CHCl_3	ΔM_D 1-2	ΔM_D 1-3
1 	-84° ³⁾	$+132^\circ$ ⁴⁾	-969° ⁵⁾	-216°	$+885^\circ$
2 	$+6^\circ$ ⁶⁾⁷⁾	$+295^\circ$ ²⁾	-1547° ²⁾	-289°	$+1553^\circ$

¹⁾ Vgl. Fussnote 1, Seite 1566.

²⁾ Vgl. den experimentellen Teil dieser Arbeit.

³⁾ D. H. R. Barton & J. D. Cox, Soc. **1948**, 1354.

⁴⁾ R. C. Anderson, R. Stevenson & F. S. Spring, Soc. **1952**, 2901.

⁵⁾ D. H. R. Barton & C. J. W. Brooks, Soc. **1951**, 257.

⁶⁾ Eigene Messung.

⁷⁾ Für diese Verbindung fanden A. Burawoy [Soc. **1937**, 409] ein M_D von -22° , G. H. Alt & D. H. R. Barton [Chem. and Ind. **1952**, 1103] von -19° und M. Fieser, A. Quilico, A. Nickon, W. E. Rosen, E. J. Tarlton & L. F. Fieser [Am. Soc. **75**, 4066 (1953)] von $\pm 0^\circ$.

Wie aus Tab. 3 hervorgeht, stimmen die charakteristischen Drehungsdifferenzen, die beim Übergang von Δ^7 -ungesättigten Verbindungen (Kolonne 1) zu den entsprechenden konjugierten $\Delta^{7:9(11)}$ - bzw. $\Delta^{7:14}$ -Dienen (Kolonnen 2 und 3) beobachtet wurden, in der $\Delta^{22:3}$ β -Acetoxy-ergosten-Reihe (Zeile 1) und bei unseren 5α -Oxy-6-keto-Derivaten (Zeile 2) sehr gut überein.

Neben den bereits diskutierten chemischen Umwandlungen bilden diese Drehungsdifferenzen eine weitere Stütze für die Konstitutionszuteilung an die beiden isomeren Keto-triene XIa und XII.

Der *Rockefeller Foundation* in New York und der *CIBA Aktiengesellschaft* in Basel danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil¹⁾.

Dehydro-ergosterin-acetat (Ia): Zur siedenden Lösung von 50 g Ergosterin-acetat in 750 cm³ abs. Dioxan wurde unter gutem Durchmischen mit einem Vibrator eine vorgewärmte Lösung von 150 g Quecksilber(II)-acetat in 850 cm³ Eisessig in einem Guss zugefügt. Das Gemisch, aus dem sich unter Gelbfärbung kristallines Quecksilber(I)-acetat auszuscheiden begann, wurde unter kräftigem Rühren 9 Min. im Sieden erhalten, worauf der Kolben durch Eintauchen in kaltes Wasser unter fortwährendem Vibrieren rasch abgekühlt wurde. Nachdem die Temperatur des Kolbeninhaltes auf 15° gesunken war, wurde vom ausgeschiedenen Quecksilber(I)-acetat (100 g) abfiltriert und das rotbraune Filtrat unter Umrühren mit 1200 cm³ 60-proz. Methanol versetzt. Die Kristallisation wurde durch Abkühlen auf -10° vervollständigt, der Niederschlag abfiltriert und im Vakuum bei 60° getrocknet. Das Rohprodukt (23 g) vom Smp. 141–143° wurde zur Trennung von anhaftenden Quecksilberverbindungen in Benzol aufgenommen und durch die zehnfache Menge Aluminiumoxyd (Akt. III) filtriert. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum eingengt und durch Zusatz von Methanol zur Kristallisation gebracht. Man erhielt so 18,3 g farblose Blättchen vom Smp. 142–144°. UV.-Hauptabsorptionsmaximum: 325 m μ (log ϵ = 4,08). $[\alpha]_D^{26} = +193^\circ$ (c = 0,970 in Chloroform). Durch Einengen der Mutterlauge konnte eine weitere Kristallfraktion von 1,1 g erhalten werden (Smp. 138–140°).

Dehydro-ergosterin-acetat-peroxyd (IVa): Eine Lösung von 15 g reinem Dehydro-ergosterin-acetat (Ia) ($[\alpha]_D^{20} = +193^\circ$) und 50 mg Eosin in einer Mischung von 500 cm³ Benzol und 3000 cm³ Äthanol wurde in einem Becherglas von 6 l Inhalt, welches zur besseren Lichtausnützung mit Al-Folie umhüllt war, belichtet. Als Lichtquelle diente eine gewöhnliche Lampe von 150 Watt, welche, geschützt von einem zweiten Becherglas, in die Reaktionslösung eingetaucht wurde. Eine Kühlspirale erlaubte das Konstanthalten der Temperatur zwischen 28 und 32°; mittels eines Rührers wurde die Lösung gut durchgemischt. Durch eine Gasfritte wurde während 9 Std. ein Strom von 55 cm³ Sauerstoff pro Min. eingeleitet. Nach dieser Zeit wurde die Lösung im Vakuum auf ein Volumen von 150 cm³ eingengt, wobei sich 13,5 g fast farblose, feine Nadeln vom Smp. 167–170° auschieden. Durch Einengen der Mutterlauge erhielt man weitere 490 mg desselben Produktes vom Smp. 151–155°.

100 mg durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus Benzol-Methanol gereinigtes Peroxyd IVa vom Smp. 169–173° wurden in 3 cm³ Pyridin und 2 cm³ Acetanhydrid 24 Std. bei Zimmertemperatur nachacetyliert. Das nach üblicher Aufarbeitung erhaltene und aus Methanol umkristallisierte Produkt schmolz konstant bei 174–176°. Das Analy-

¹⁾ Alle Smp. wurden im evakuierten Röhrchen, alle UV.-Absorptionsspektren in Feinsprit-Lösung bestimmt.

senpräparat wurde noch zweimal umkristallisiert und anschliessend 3 Tage im Hochvakuum bei 90° getrocknet.

$$[\alpha]_D^{21} = +89,5^{\circ} \quad (c = 0,953 \text{ in Chloroform})$$

3,904 mg Substanz gaben 10,966 mg CO₂ und 3,277 mg H₂O
 C₃₀H₄₄O₄ Ber. C 76,88 H 9,46% Gef. C 76,66 H 9,41%

Das UV.-Absorptionsspektrum des so bereiteten Dehydro-ergosterin-acetat-peroxyds (IVa) zeigte lediglich eine Endabsorption bei 220 m μ (log ϵ = 3,6). Im IR.-Spektrum treten neben den normalen Acetatbanden bei 1733 und 1240 cm⁻¹ die Banden der zweifach und der dreifach substituierten Doppelbindung bei 973 und 800 cm⁻¹, sowie eine Bande bei 865 cm⁻¹ auf. (Charakteristisch für aliph. Peroxyde: Bande bei 875 cm⁻¹.)

$\Delta 7; 9^{(11)}; 22$ -3 β ,5 α ,6 β -Trioxy-ergostatrien (VII). 7,0 g Dehydro-ergosterin, acetat-peroxyd (IVa) (Smp. 168–171°) wurden in einer Lösung von 70 g Kaliumhydroxyd-630 cm³ Äthanol und 70 cm³ Wasser unter Erwärmen gelöst. Nach Zusatz von 70 g reinem Zinkstaub wurde das Gemisch 20 Min. am Rückfluss kräftig zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde abgekühlt, filtriert und das gelblich gefärbte Filtrat am Vakuum unter Verwendung von Stickstoff als Kapillargas auf 250 cm³ eingeengt. Durch Zusatz von 500 cm³ Wasser wurde das Rohprodukt als gallertige Masse ausgefällt. Sie wurde nach längerem Stehen bei 0° abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und am Vakuum bei 60° getrocknet. Ausbeute 6,9 g.

Zur Reinigung des Produktes wurde es in Äther suspendiert und an 250 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. III) adsorbiert. Mit Äther liessen sich 300 mg einer kristallisierten Substanz eluieren, welche durch Umfällen gereinigt und anhand des Smp., Misch-Smp., der Tetranitromethanreaktion und des UV.-Absorptionsspektrums als Dehydro-ergosterin(II) identifiziert wurde. Mit Äther-Essigester-Gemisch (4:1) wurden 1,3 g eines kristallisierten Produktes mit einer gelben bis leicht bräunlichen Tetranitromethanreaktion und unscharfem, zwischen 160 und 210° liegendem Smp. eluiert. Weiteres Eluieren mit Äther-Essigester (1:1) und reinem Essigester lieferte 1,36 g schlecht oder gar nicht kristallisierende Mischfraktionen mit einer hellbraunen bis stark braunen Tetranitromethanreaktion.

Mit Äther-Methanol-Gemisch (9:1 und 4:1) wurden schliesslich 3,86 g Kristalle mit schwach brauner Tetranitromethanreaktion eluiert. Umkristallisation aus siedendem Aceton lieferte 3,5 g feine Nadelchen vom Smp. 245–247°, die mit Tetranitromethan keine Färbung mehr gaben. Eine dreimal aus Aceton umkristallisierte Probe zeigte den Smp. 249–250°. Zur Analyse wurde das Präparat 7 Tage im Hochvakuum bei 100° über Phosphorperoxyd getrocknet.

$$[\alpha]_D^{20} = -66^{\circ} \quad (c = 0,970 \text{ in Pyridin})$$

3,712 mg Subst. gaben 10,67 mg CO₂ und 3,428 mg H₂O
 C₂₈H₄₄O₃ Ber. C 78,45 H 10,35% Gef. C 78,44 H 10,33%

Im UV.-Absorptionsspektrum zeigt die Verbindung VII ein Maximum bei 246 m μ (log ϵ = 4,17). Im IR.-Absorptionsspektrum (Nujol-Paste) ist eine breite Hydroxybande bei 3450 cm⁻¹, sowie die Bande der isolierten, zweifach substituierten Doppelbindung in der Seitenkette bei 973 cm⁻¹ zu beobachten.

Das *Diacetat VIIa* wurde durch Acetylierung von 200 mg der Trioxy-Verbindung VII in einer Mischung von 5 cm³ Acetanhydrid und 10 cm³ Pyridin während 24 Std. bei 0° hergestellt. Das nach der üblichen Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde durch Chromatographie gereinigt. Nach dreimaligem Umkristallisieren der mittleren Eluate aus Methanol-Wasser kristallisierte das Produkt in feinen Nadeln, die nach viertägigem Trocknen im Hochvakuum bei 90° den Smp. 133–135° zeigten. Zur Analyse wurde die Verbindung VIIa vor dem Verbrennen geschmolzen.

$$[\alpha]_D^{20} = -132^{\circ} \quad (c = 1,030 \text{ in Chloroform})$$

3,900 mg Subst. gaben 10,714 mg CO₂ und 3,329 mg H₂O
 C₃₂H₄₈O₅ Ber. C 74,96 H 9,44% Gef. C 74,97 H 9,55%

Das UV.-Absorptionsmaximum der Verbindung VIIa liegt bei $246\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,27$). Im IR.-Absorptionsspektrum lassen sich die Bande der Hydroxylgruppe (C-5) bei 3500 cm^{-1} , die Banden der Acetatgruppen bei 1736 und 1240 cm^{-1} , sowie die Banden der isolierten Doppelbindung in der Seitenkette bei 1645 und 973 cm^{-1} erkennen (Spektrum in Schwefelkohlenstoff-Lösung).

$\Delta^7; 9^{(11)}; 22\text{-}3\beta, 5\alpha\text{-Dioxy-ergostatrien (V)}$. Eine mittlere Fraktion der im oben beschriebenen Chromatogramm mit Äther-Essigester (4:1) eluierten Substanz (240 mg Kristalle vom Smp. $190\text{--}210^\circ$ (Zers.)) wurde an 7 g Aluminiumoxyd (Akt. III) nochmals adsorbiert. Die reinste Fraktion (90 mg Kristalle vom Smp. $222\text{--}224^\circ$) wurde viermal aus Äther-Petroläther umkristallisiert. Das Produkt zeigte eine rein gelbe Tetranitromethanreaktion. Analysiert wurde eine 5 Tage bei 90° im Hochvakuum getrocknete Probe vom Smp. $224\text{--}226^\circ$.

$$[\alpha]_D^{20} = +54,5^0 \quad (c = 1,052 \text{ in Pyridin})$$

3,741 mg Subst. gaben 11,140 mg CO_2 und 3,561 mg H_2O

$\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}_2$ Ber. C 81,50 H 10,75% Gef. C 81,26 H 10,65%

Das UV.-Absorptionsmaximum der Verbindung V liegt bei $244\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,22$).

Acetat Va. Das durch Acetylierung in Pyridin-Acetanhydrid aus V bereitete Acetat Va zeigte nach chromatographischer Reinigung und dreimaligem Umkristallisieren aus Äther-Petroläther den Smp. $225\text{--}226^\circ$. Die Verbindung kristallisiert in feinen Blättchen, die eine orangefarbene Tetranitromethanreaktion zeigen. Das Analysenpräparat wurde 3 Tage im Hochvakuum bei 90° getrocknet.

$$[\alpha]_D^{20} = +46,5^0 \quad (c = 0,650 \text{ in Chloroform})$$

3,790 mg Subst. gaben 11,017 mg CO_2 und 3,402 mg H_2O

$\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$ Ber. C 79,24 H 10,20% Gef. C 79,33 H 10,04%

Das UV.-Absorptionsmaximum der Verbindung Va liegt bei $244\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,23$).

$\Delta^7; 9^{(11)}; 22\text{-}3\beta\text{-Acetoxy-}5\text{-}\alpha\text{-oxy-}6\beta\text{-äthoxy-ergostatrien (VIIb)}$: 1 g Dehydro-ergosterin-acetat-peroxyd (IVa) wurde in 100 cm^3 abs. Äthanol gelöst und mit 20 g reinem Zinkstaub unter Stickstoff 1,5 Std. am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde durch Celite-Aluminiumoxyd filtriert, das Filtrat im Vakuum zur Trockene eingedampft und der Rückstand an 40 g neutralem Aluminiumoxyd (Akt. III) chromatographiert. Mit Petroläther-Benzol (4:1) wurden 65 mg einer amorphen Substanz von tiefbrauner Tetranitromethanreaktion eluiert. Die Eluation mit Petroläther-Benzol (1:1) und Benzol lieferte 420 mg eines spontan kristallisierenden Produktes, welches nach dem Umlösen aus Methanol 300 mg farblose Nadeln vom Smp. 120° ergab. Eine Probe wurde viermal aus Methanol umkristallisiert und 2 Tage am Hochvakuum bei 90° getrocknet. Das analysenreine Präparat schmolz bei $124\text{--}125^\circ$ und zeigte eine orange-gelbe Tetranitromethanreaktion.

$$[\alpha]_D^{22} = -72,5^0 \quad (c = 0,960 \text{ in Chloroform})$$

3,554 mg Subst. gaben 10,034 mg CO_2 und 3,248 mg H_2O

2,833 mg Subst. verbrauchten $1,858\text{ cm}^3$ 0,2-n. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

$\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4$ Ber. C 77,06 H 10,11 OC_2H_5 9,04%
Gef. „ 77,05 „ 10,23 „ 9,86%

Das UV.-Absorptionsspektrum der Verbindung VIIb zeigt ein Maximum bei $246\text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,18$). Im IR.-Absorptionsspektrum findet man neben der Hydroxylbande bei 3400 cm^{-1} die aufgespaltene¹⁾ Bande der Acetoxy-Gruppierung bei 1730 und 1702 cm^{-1} ; ferner mittelstarke Absorptionen bei 1642 und 1610 cm^{-1} .

$\Delta^7; 9^{(11)}; 22\text{-}3\beta, 5\alpha\text{-Dioxy-}6\text{-keto-ergostatrien (XI)}$: 10 g $\Delta^7; 9^{(11)}; 22\text{-}3\beta, 5\alpha, 6\beta\text{-Trioxy-ergostatrien (VII)}$ wurden in 1500 cm^3 eines Gemisches gleicher Volumenteile Ace-

¹⁾ Vgl. Fussnote 1, Seite 1566.

ton und Tetrachlorkohlenstoff gelöst und nach Zugabe von 50 g akt. Braunstein¹⁾ unter Kohlendioxidatmosphäre 2 Std. am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde durch Celite filtriert und das Filtrat am Vakuum zur Trockene eingedampft. Die gelblich gefärbte Kristallmasse schmolz unscharf bei 170–185° (Zers.). Das Rohprodukt wurde in Benzol aufgenommen und an 300 g Aluminiumoxyd (Akt.III) chromatographiert. Mit Benzol-Äther (9:1) wurden 1,2 g Kristalle mit gelber Tetranitromethanreaktion und positiver Reaktion mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin eluiert. Die Elution mit Äther-Essigester 9:1 bis 1:1 lieferte 6,9 g einer kristallisierten Substanz vom Smp. 207–211°, die sich mit Tetranitromethan nur schwach gelb färbte. Umkristallisation aus Methanol-Wasser lieferte die Verbindung XI in Blättchen vom Smp. 213–215° (5,7 g). Durch Einengen der Mutterlauge wurden weitere 540 mg Produkt vom Smp. 200–210° gewonnen.

Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz ein zweites Mal chromatographiert und dreimal aus Methanol-Wasser umkristallisiert. Analysiert wurde eine 5 Tage im Hochvakuum bei 110° getrocknete Probe vom Smp. 215–217°.

$$[\alpha]_D^{19} = +68,5^{\circ} \quad (c = 1,135 \text{ in Chloroform})$$

3,650 mg Subst. gaben 10,550 mg CO₂ und 3,219 mg H₂O

C₂₈H₄₂O₃ Ber. C 78,82 H 9,92% Gef. C 78,88 H 9,87%

Im UV.-Absorptionsspektrum zeigt die Verbindung XI ein breites Maximum bei 295 mμ (log ε = 4,10). Im IR.-Absorptionsspektrum (in Nujol) lassen sich zwei Hydroxylbanden (bei 3200 und 3500 cm⁻¹), sowie Banden bei 1678 und 1626 cm⁻¹ (α, β-ungesättigtes Keton) erkennen.

Oxim XIb. Das in üblicher Weise bereitete Oxim schmolz nach viermaligem Umkristallisieren aus Methanol bei 242–244° (Zers.). Zur Analyse wurde das hygroskopische Produkt nach dreitägigem Trocknen im Hochvakuum bei 90° im Schweinchen eingewogen und über Phosphorperoxyd nachgetrocknet.

3,496 mg Subst. gaben 9,746 mg CO₂ und 3,100 mg H₂O

3,985 mg Subst. gaben 0,119 cm³ N (24°; 734 mm)

C₂₈H₄₃O₃N Ber. C 76,15 H 9,81 N 3,17%

Gef. „ 76,07 „ 9,92 „ 3,31%

Das Oxim weist ein UV.-Absorptionsmaximum bei 284 mμ auf (log ε = 4,22).

Acetat XIa. Das Acetat XIa wurde in normaler Weise durch Acetylierung von XI in Pyridin-Acetanhydrid bei 20° hergestellt. Nach chromatographischer Reinigung und dreimaligem Umkristallisieren aus Äther-Methanol wurden farblose Blättchen vom Smp. 240–242° erhalten. Das Analysenpräparat wurde 7 Tage im Hochvakuum bei 130° getrocknet.

$$[\alpha]_D^{19} = +63^{\circ} \quad (c = 1,050 \text{ in Chloroform})$$

3,479 mg Subst. gaben 9,781 mg CO₂ und 2,901 mg H₂O

C₃₀H₄₄O₄ Ber. C 76,88 H 9,46% Gef. C 76,72 H 9,33%

Im UV.-Absorptionsspektrum zeigt die Verbindung ein Maximum bei 295 mμ (log ε = 4,10).

Δ⁷-3β,5α-Dioxy-6-keto-9,11α;22,23ξ-diepoxy-ergosten (XIII)²⁾: 600 mg Δ⁷:⁹⁽¹¹⁾:22-3β,5α-Dioxy-6-keto-ergostatrien (Smp. 213–215°) wurden in 100 cm³ absolutem Äther gelöst und mit 70 cm³ einer Phtalmonopersäurelösung versetzt, die 3,2 mg aktiven Sauerstoff pro cm³ enthielt. Die Lösung wurde 5 Tage bei 0° und 5 Tage bei Zimmertemperatur im Dunkeln aufbewahrt. Dann wurde dreimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft.

¹⁾ Hergestellt nach der Vorschrift von J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen & T. Walker, Soc. 1952, 1094.

²⁾ Die Verbindung stellt wahrscheinlich ein Gemisch der beiden an C-22, C-23 epimeren Epoxyde dar.

Als Rohprodukt wurden 680 mg farblose Kristalle vom Smp. 200—210° (Zers.) erhalten, die nach dem Umkristallisieren aus Aceton in Nadeln von wechselndem, zwischen 220 und 230° liegendem Smp. kristallisierten. Auch aus Methanol-Wasser wurde das Produkt in schönen, glänzenden Nadeln erhalten. Analysiert wurde eine dreimal aus Aceton umkristallisierte und 4 Tage im Hochvakuum bei 100° getrocknete Probe vom Smp. 226—228°.

$$[\alpha]_D^{17,5} = +10^{\circ} \quad (c = 0,695 \text{ in Chloroform})$$

3,610 mg Subst. gaben 9,699 mg CO₂ und 2,929 mg H₂O
 C₂₈H₄₂O₅ Ber. C 73,32 H 9,23% Gef. C 73,33 H 9,08%

Im UV.-Absorptionsspektrum zeigt die Verbindung ein ziemlich breites Maximum bei 250 mμ (log ε = 4,04). Im IR.-Absorptionsspektrum finden sich 2 Hydroxylbanden bei 3300 und 3500 cm⁻¹, sowie die Banden eines α, β-ungesättigten Ketons bei 1683 und 1639 cm⁻¹.

Δ²²-3β,6α-Dioxy-ergosten (X). In einem Dreihalskolben (500 cm³) wurde mittelst einer Trockeneis-Methanol-Kältemischung sorgfältig getrocknetes (3 KOH-Türme) Ammoniakgas kondensiert. Nachdem sich 150 cm³ flüssiges Ammoniak im Kolben befanden, wurden 250 mg blanke Lithium-Schnitzel unter Rühren mit einem Vibrationsmischer eingetragen. Hierauf wurde unter fortwährendem Vibrieren bei -80° die Lösung von 500 mg Δ^{7:9(11):22}-3β,5α-Dioxy-6-keto-ergostatrien (XI) in 10 cm³ absolutem Äther und 10 cm³ absolutem Dioxan innert 10 Min. zugetropft und mit 10 cm³ Äther-Dioxan-Mischung (1:1) nachgespült. Die Kältemischung wurde entfernt und bei Siedetemperatur des flüssigen Ammoniaks 3,5 Std. weitergerührt. Hierauf wurde unter Durchblasen von trockenem Stickstoff und Zufügen von zweimal je 100 cm³ absolutem Äther das Ammoniak innert 2 Std. entfernt. Das zurückbleibende Gemisch wurde sorgfältig auf Eis gegossen und mit Äther extrahiert. Nach der üblichen Aufarbeitung wurden 480 mg eines kristallisierten Rohproduktes erhalten, das durch Chromatographie an 15 g Aluminiumoxyd (Akt. III) gereinigt wurde. Mit Äther und Äther-Essigester-Gemisch (1:1) wurden 140 mg einer nur teilweise kristallisierenden Mischfraktion eluiert. Mit reinem Essigester liessen sich 280 mg einer einheitlichen, kristallisierten Substanz eluieren, welche aus Methanol-Wasser in Blättchen vom Smp. 209—211° kristallisierte. Zur Analyse wurde die Verbindung aus Methanol-Wasser dreimal umkristallisiert und (nach Zerreiben im Mörser) 7 Tage bei 135° im Hochvakuum getrocknet (Smp. 209—211°).

$$[\alpha]_D^{21} = +21^{\circ} \quad (c = 0,630 \text{ in Pyridin})$$

3,682 mg Subst. gaben 10,863 mg CO₂ und 3,705 mg H₂O
 C₂₈H₄₆O₂ Ber. C 80,71 H 11,61% Gef. C 80,51 H 11,25%

Im UV.-Absorptionsspektrum weist die Verbindung keine Absorption auf. Im IR.-Absorptionsspektrum treten die Banden der Hydroxylgruppen bei 3300 cm⁻¹ und der isolierten, zweifach substituierten Doppelbindung (Δ²²) bei 970 cm⁻¹ auf.

Diacetat Xa. Das auf die übliche Weise bereitete Diacetat Xa der Verbindung X wurde durch Chromatographie und durch dreimaliges Umkristallisieren aus Methanol gereinigt. Die in Nadeln kristallisierende Verbindung zeigte nach viertägiger Trocknung am Hochvakuum bei 75° den Smp. 97—99°. Tetranitromethanreaktion schwach hellgelb. Die Verbindung wurde vor dem Verbrennen geschmolzen.

$$[\alpha]_D^{20} = +16^{\circ} \quad (c = 1,022 \text{ in Chloroform})$$

3,512 mg Subst. gaben 9,853 mg CO₂ und 3,241 mg H₂O
 C₃₂H₅₂O₄ Ber. C 76,75 H 10,47% Gef. C 76,56 H 10,34%

Die Verbindung Xa zeigt keine charakteristische UV.-Absorption. Im IR.-Absorptionsspektrum fehlt die Hydroxylbande. Dagegen treten sehr starke Banden bei 1730 und 1250 cm⁻¹ (Acetoxy-Gruppen an C-3 und C-6) und 970 cm⁻¹ (Δ²²) auf. Die einfache Acetat-Bande bei 1250 cm⁻¹ lässt auf Transverknüpfung der Ringe A und B schliessen¹⁾.

¹⁾ Vgl. Fussnote 5, Seite 1568.

Δ^7 -3 β -Acetoxy-5 α -oxy-6-keto-ergosten (VIIIa): a) Aus Δ^7 :²²-3 β -Acetoxy-5 α -oxy-6-keto-ergostadien (VI) vom Smp. 258–260¹⁾ wurden in einer Mischung von 20 cm³ Dioxan und 20 cm³ Feinsprit gelöst und mit 100 mg Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator (10% Pd) in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach 40 Std. kam die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand. Nach dem Abfiltrieren des Katalysators und Abdampfen der Lösungsmittel am Vakuum wurde das kristallisierte Rohprodukt (Smp. 245–249⁰) aus Äther-Methanol umkristallisiert, wobei 85 mg farblose Blättchen vom Smp. 251–253⁰ erhalten wurden. Zur weiteren Reinigung wurde das Präparat zweimal aus Äther-Methanol und einmal aus Aceton umkristallisiert. Nach dem Trocknen im Hochvakuum bei 135⁰ (5 Tage) schmolz das Präparat bei 253–255⁰. Tetranitromethanreaktion negativ.

$$[\alpha]_D^{17} = +13^0 \quad (c = 0,330 \text{ in Chloroform})$$

3,530 mg Subst. gaben 9,836 mg CO₂ und 3,216 mg H₂O

C₃₀H₄₈O₄ Ber. C 76,22 H 10,24% Gef. C 76,03 H 10,19%

Im UV.-Absorptionsspektrum weist die Verbindung VIIIa ein Maximum bei 250 m μ (log $\epsilon = 4,10$) auf. Im IR.-Absorptionsspektrum sind Banden bei 1733 und 1698 cm⁻¹²⁾ (Acetoxy-Gruppe (C3)), ferner das Doublett des α , β -ungesättigten Ketons bei 1681 und 1634 cm⁻¹ zu beobachten. Die Absorption des Hydroxyls (C-5) liegt bei 3500 cm⁻¹.

b) Aus Δ^7 :^{9(11);22}-3 β -Acetoxy-5 α -oxy-6-keto-ergostatrien (XIa): 250 mg Δ^7 :^{9(11);22}-3 β -Acetoxy-5 α -oxy-6-keto-ergostatrien (XIa) wurden in 60 cm³ thiophenfreiem, über Raney-Nickel destilliertem Benzol gelöst und mit 250 mg Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator (10% Pd) 4 Tage in einer Wasserstoffatmosphäre geschüttelt. Nach dieser Zeit kam die Wasserstoffaufnahme zum Stillstand. Der Katalysator wurde abfiltriert und das erhaltene Rohprodukt an 15 g Aluminiumoxyd (Akt. III) chromatographiert. Mit Äther wurden 210 mg Blättchen vom Smp. 246–248⁰ erhalten, welche nach viermaligem wechselweisem Umkristallisieren aus Äther-Methanol und Aceton und dem Trocknen im Hochvakuum bei 135⁰ den Smp. 253–255⁰ aufwiesen.

$$[\alpha]_D^{20} = +10^0 \quad (c = 1,215 \text{ in Chloroform})$$

3,752 mg Subst. gaben 10,408 mg CO₂ und 3,440 mg H₂O

C₃₀H₄₈O₄ Ber. C 76,22 H 10,24% Gef. C 75,70 H 10,26%

Auf Grund der UV.- und IR.-Absorptionsspektren sowie des Misch-Smp. erwies sich die Verbindung mit dem unter a) beschriebenen Präparat als identisch.

c) Aus Δ^7 :¹⁴:²²-3 β -Acetoxy-5 α -oxy-6-keto-ergostatrien (XII). Einer Suspension von 982 mg vorhydriertem Palladium-Calciumcarbonat-Katalysator in 200 cm³ Benzol wurden 1,185 g rohes Δ^7 :¹⁴:²²-3 β -Acetoxy-5 α -oxy-6-keto-ergostatrien (XII), gelöst in 40 cm³ Benzol, zugesetzt und unter Wasserstoff geschüttelt. Nach 9 1/2 Std. waren annähernd 2 Mol Wasserstoff verbraucht, worauf die Hydrierung unterbrochen wurde. Das Gemisch wurde vom Katalysator befreit und das erhaltene Rohprodukt an Aluminiumoxyd (Akt. III) adsorbiert. Die Benzol-Äther- und Äther-Fractionen lieferten 995 mg eines Präparates, das mehrmals aus Aceton umkristallisiert wurde. Smp. 257–259⁰. Zur Analyse wurde die in Blättchen kristallisierende Verbindung 7 Tage im Hochvakuum bei 100⁰ getrocknet.

$$[\alpha]_D^{20} = +15^0 \quad (c = 1,029 \text{ in Chloroform})$$

3,612 mg Subst. gaben 10,075 mg CO₂ und 3,284 mg H₂O

C₃₀H₄₈O₄ Ber. C 76,22 H 10,24% Gef. C 76,11 H 10,17%

Die Verbindung erwies sich in allen ihren Eigenschaften (UV.- und IR.-Absorptionsspektren, sowie Misch-Smp.) mit den unter a) und b) beschriebenen Präparaten als identisch.

¹⁾ A. Burawoy, Soc. 1937, 409.

²⁾ Vgl. Fussnote 1, Seite 1566.

Δ^7 -3 β ,5 α -Dioxy-6-keto-ergosten (VIII): 160 mg Δ^7 :⁸⁽¹¹⁾:²²-3 β ,5 α -Dioxy-6-keto-ergostatrien (XI) vom Smp. 213–215° wurden in derselben Weise, wie beim Acetat XIa beschrieben, hydriert. Nach 36 Std. war die für zwei Doppelbindungen berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen, worauf die Hydrierung zum Stillstand kam. Das erhaltene Rohprodukt wurde fünfmal aus Aceton umkristallisiert und anschliessend 5 Tage am Hochvakuum bei 90° getrocknet. Smp. 240–242°.

$$[\alpha]_D^{18} = +25^\circ \quad (c = 0,962 \text{ in Chloroform})$$

3,718 mg Subst. gaben 10,641 mg CO₂ und 3,558 mg H₂O

$$C_{28}H_{46}O_3 \quad \text{Ber. C } 78,09 \quad \text{H } 10,77\% \quad \text{Gef. C } 78,10 \quad \text{H } 10,71\%$$

Im UV.-Absorptionsspektrum weist die Verbindung VIII ein Maximum bei 250 m μ (log ϵ = 3,96) auf. Die Versuche, die Verbindung VIII durch alkalische Verseifung (KOH, bzw. NaHCO₃ in Methanol) zu erhalten, schlugen fehl. Dagegen lieferte die Verbindung VIII bei der in üblicher Weise durchgeführten Acetylierung das Acetat VIIIa vom Smp. 255°, $[\alpha]_D^{21} = +11^\circ$ (c = 0,930 in Chloroform).

Δ^7 :²²-3 β -Acetoxy-5 α ,14 ξ -dioxy-6-keto-ergostadien (IX): Zu einer Lösung von 6,82 g Δ^7 :²²-3 β -Acetoxy-5 α -oxy-6-keto-ergostadien (VI)¹⁾ in 500 cm³ absolutem Dioxan wurden in zwei Portionen insgesamt 13,61 g Selendioxyd bei 80° zugesetzt. Während 3 Std. erwärmt kam das Reaktionsgemisch unter zeitweisem Umschütteln. Die warme Lösung wurde mit 100 cm³ Dioxan verdünnt und vom ausgeschiedenen Selen abfiltriert. Das im Vakuum weitgehend eingedampfte Filtrat versetzte man mit viel Wasser. Das ausgeschiedene Rohprodukt (6,31 g) wurde in Tetrahydro-furan gelöst und zur Entfernung von noch vorhandenem Selen in der Wärme zweimal mit desaktiviertem Raney-Nickel behandelt. Die Verbindung IX wurde aus dem im Vakuum eingegangenen Filtrat durch Zusatz von 800 cm³ Wasser ausgefällt. Das Präparat wurde in Dioxan gelöst und nochmals in der Wärme mit desaktiviertem Raney-Nickel behandelt. Aus dem eingedampften Filtrat kristallisierten 3,64 g kleine Blättchen, die unter Zersetzung bei 275–279° schmolzen. Zur Analyse wurde eine Probe fünfmal aus Dioxan umkristallisiert und bei 100° im Hochvakuum während einer Woche getrocknet. Smp. 282–283° (Zers.).

$$[\alpha]_D^{20} = +74^\circ \quad (c = 1,053 \text{ in Pyridin})$$

3,782 mg Subst. gaben 10,239 mg CO₂ und 3,240 mg H₂O

$$C_{30}H_{46}O_5 \quad \text{Ber. C } 74,03 \quad \text{H } 9,53\% \quad \text{Gef. C } 73,88 \quad \text{H } 9,59\%$$

In Feinslösung weist diese Verbindung ein UV.-Absorptionsmaximum bei 246 m μ (log ϵ = 4,06) auf. Im IR.-Absorptionsspektrum der Verbindung IX ist eine ausserordentlich starke Hydroxylbande bei 3390 cm⁻¹ zu beobachten. Ferner liegt die aufgespaltene Acetat-Bande bei 1733/1701 cm⁻¹ ²⁾ sowie das Doublett des α , β -ungesättigten Ketons bei 1683 und 1631 cm⁻¹ vor.

Δ^7 :¹⁴:²²-3 β -Acetoxy-5 α -oxy-6-keto-ergostatrien (XII): 2,6 g Δ^7 :²²-3 β -Acetoxy-5 α ,14 ξ -dioxy-6-keto-ergostadien (IX) wurden in 500 cm³ siedendem Eisessig gelöst und bei 80° mit 1,0 g p-Toluolsulfosäure versetzt. Nach 11 Min. kühlte man das Reaktionsgemisch ab und verdünnte es mit Äther. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Die ätherische Lösung des Rohproduktes (2,49 g) wurde durch Aluminiumoxyd (Akt. III) filtriert. Das Wasserabspaltungsprodukt (XII) (1,21 g) kristallisierte aus Äther-Methanol in Nadelchen vom Smp. 232–235°. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Äther-Hexan wurde eine Probe zur Analyse 6 Tage im Hochvakuum bei 110° getrocknet. Smp. 231–231,5°.

$$[\alpha]_D^{19} = -330^\circ \quad (c = 0,761 \text{ in Chloroform})$$

3,736 mg Subst. gaben 10,498 mg CO₂ und 3,130 mg H₂O

$$C_{30}H_{44}O_4 \quad \text{Ber. C } 76,88 \quad \text{H } 9,46\% \quad \text{Gef. C } 76,69 \quad \text{H } 9,38\%$$

¹⁾ A. Burawoy, Soc. 1937, 409.

²⁾ Vgl. Fussnote 1, Seite 1566.

Das UV.-Absorptionsspektrum der Verbindung zeigte ein Maximum bei 298 μ ($\log \epsilon = 4,16$). Das IR.-Absorptionsspektrum zeigte Banden bei 3400 cm^{-1} (Hydroxyl an C-5), 1736 und 1712 cm^{-1} (aufgespaltene Bande der Acetoxy-Gruppe an C-3)¹⁾, und bei 1672, 1629 und 1608 cm^{-1} (Keto-dien Gruppierung).

$\Delta^{7;22}$ -3 β -Acetoxy-5 α -oxy-6-keto-14,15 ξ -oxido-ergostadien (XIV): 756 mg $\Delta^{7;14;22}$ -3 β -Acetoxy-5 α -oxy-6-keto-ergostatrien (XII) wurden in 160 cm^3 absolutem Äther gelöst und die auf 0° abgekühlte Lösung auf einmal mit 4,55 cm^3 einer ätherischen Phtalmonopersäure-Lösung (enthaltend 6,55 mg akt. Sauerstoff/ cm^3) versetzt. Die Reaktionslösung liess man 6 1/2 Std. bei 0° und 1 1/2 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Es blieben 777 mg eines farblosen Rückstandes. Das Rohprodukt wurde an 50 cm^3 Aluminiumoxyd (Akt. III) chromatographiert. Durch wiederholtes Chromatographieren der mittleren Fraktionen (Äther) gelang es schliesslich, 122 mg der reinen Verbindung XIV zu isolieren, die nach viermaligem Umlösen aus Äther-Methanol bei 229–231° schmolz. Zur Analyse wurde das Präparat 5 Tage im Hochvakuum bei 100° getrocknet.

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -62^{\circ} \quad (c = 1,196 \text{ in Chloroform})$$

3,690 mg Subst. gaben 10,013 mg CO₂ und 2,978 mg H₂O

C₃₀H₄₄O₅ Ber. C 74,34 H 9,15% Gef. C 74,05 H 9,03%

In Feinspritzlösung zeigte die Verbindung XIV ein UV.-Absorptionsmaximum bei 243 μ , $\log \epsilon = 4,05$.

Die IR.-Absorptionsspektren wurden von Hrn. A. Hübscher auf einem Baird-, „double-beam“-Spektrographen aufgenommen. Hrn. Prof. Dr. Hs. H. Günthard danken wir für die Diskussion dieser Spektren. Die Analysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. Manser) ausgeführt.

Zusammenfassung.

Es werden neue Umwandlungsprodukte des Ergosterins beschrieben, die an den Kohlenstoffatomen 5 und 6 Sauerstofffunktionen und an C-9 und C-14 des Gerüsts Doppelbindungen bzw. Sauerstofffunktionen aufweisen. Die Konstitution und Konfiguration dieser neuen Verbindungen wird diskutiert.

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

Errata.

Helv. 37, 1348 (1954), mémoire No 158 de E. Briner, Ph. de Chastonay, H. Paillard et I. Sper, le renvoi à la fin du 5^e alinéa et portant le No 1 se rapporte à la note infrapaginale de même numéro qui se trouve au bas de la page 1949. — Même mémoire, page 1349; la note infrapaginale 2 se rapporte à la 7^e ligne du 3^e alinéa de cette même page, au mot «ozone».

¹⁾ Vgl. Fussnote 1, Seite 1566.