

## Notiz zur Darstellung von Cholan-3 $\alpha$ , 6 $\alpha$ , 24-triol sowie dessen Triacetat

VON ALBERT STACHOWIAK

### Inhaltsübersicht

Durch Reduktion des Hyodesoxycholsäuremethylesters wurde erstmalig Cholan-3 $\alpha$ , 6 $\alpha$ , 24-triol sowie dessen Triacetat erhalten, deren Darstellung und Eigenschaften beschrieben werden.

Im Zuge der Arbeiten über die Reduktion der Hyodesoxycholsäure wurden verschiedene Methoden<sup>1-4)</sup> überprüft. Als gangbarstes Verfahren erwies sich die Reduktion mit Hilfe von Lithiumaluminiumhydrid. WESSELY und SWOBODA<sup>2)</sup> führten die Reduktion mit diesem Reagens an einigen anderen Gallensäuren durch. Die von diesen Autoren beschriebene Arbeitsweise war jedoch für die Reduktion des Hyodesoxychlorsäuremethylesters nicht besonders geeignet. Durch die Anwendung eines Lösungsmittelgemisches aus absolutem Äther und wasserfreiem Benzol (1 : 1) wurde die Reaktionstemperatur auf 51 °C gesteigert und die Löslichkeit des Ausgangsmaterials erhöht. Infolgedessen wurde eine fast quantitative Umsetzung des Hyodesoxychlorsäuremethylesters erreicht.

Die Acetylierung des erhaltenen Cholan-3 $\alpha$ , 6 $\alpha$ , 24-triol zum Triacetat wurde in Pyridin und Essigsäureanhydrid durchgeführt.

### Beschreibung der Versuche

Cholan-3 $\alpha$ , 6 $\alpha$ , 24-triol: 17,6 g Hyodesoxycholsäuremethylester werden in einem Gemisch von 1500 ml absolutem Äther und 1500 ml wasserfreiem Benzol gelöst und in kleinen Portionen mit 17,4 g Lithiumaluminiumhydrid versetzt. Das Reaktionsgemisch wird einige Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen und anschließend 6 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung unter Rühren und äußerer Kühlung

<sup>1)</sup> P. A. PLATTNER, H. BUCHNER u. E. HARDEGGER, *Helv. chim. Acta* **27**, 1177 (1947).

<sup>2)</sup> F. WESSELY u. W. SWOBODA, *Mh.* **82**, 437 (1951).

<sup>3)</sup> O. JEGER, J. NORYMBERSKI, S. SZPILFOGEL u. V. PRELOG, *Helv. chim. Acta* **29**, 684 (1946).

<sup>4)</sup> V. PRELOG, Y. NORYMBERSKI u. O. JEGER, *Helv. chim. Acta* **29**, 360 (1946).

vorsichtig mit 900 ml Wasser und anschließend mit 3 l verdünnter Salzsäure (konz. HCl : H<sub>2</sub>O = 7 : 10) versetzt. Nach Abtrennen der organischen Phase und vollständiger Extraktion der wäßrigen Phase mit einem Benzol/Äther-Gemisch (1 : 1) werden die organischen Phasen vereint und bis zur Trockne eingengt.

Rohausbeute: 15,25 g (93% d. Th.), Fp.: 167,5–169,5 °C.

10 g rohes Cholan-3 $\alpha$ , 6 $\alpha$ , 24-triol werden in 500 ml Aceton gelöst und mit 3% Aktivkohle behandelt. Nach dem Abfiltrieren der Kohle wird das Filtrat auf ein Volumen von 200 ml eingengt und nach dem Erkalten das ausgefallene Kristallisat abfiltriert.

Ausbeute: > 95%; Fp.: 169–170 °C.

C<sub>24</sub>H<sub>42</sub>O<sub>3</sub> (378,576) ber.: C 76,14; H 11,18;  
gef.: C 76,10; H 11,20.

Cholan-3 $\alpha$ , 6 $\alpha$ , 24-trioltriacetat: 3 g Cholan-3 $\alpha$ , 6 $\alpha$ , 24-triol werden mit 8,5 ml trockenem Pyridin und 7,5 ml Essigsäureanhydrid versetzt und 20 Minuten unter Rückfluß im Sieden gehalten. Nach Abkühlen gießt man die Reaktionslösung unter Rühren in 100 ml Wasser, gibt 50 ml Chloroform und 50 ml verdünnte Salzsäure (1 : 1) hinzu, schüttelt kräftig durch und trennt die organische Phase ab. Nach vollständiger Extraktion der wäßrigen Phase mit Chloroform engt man die vereinten organischen Phasen bis zum Trockenrückstand ein.

Rohausbeute: 3,9 g (98% d. Th), Fp.: 128–131 °C.

Das Rohprodukt wird aus 10 ml Aceton unkristallisiert und man erhält farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 130–131,5 °C.

C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>6</sub> (504,684) ber.: C 71,39; H 9,58;  
gef.: C 71,30; H 9,62.

Für die Unterstützung bei der Durchführung der Versuche möchte ich Herrn Ing. GERHARD TEICHMÜLLER meinen besten Dank aussprechen.

Jena, VEB Jenapharm, Wissenschaftliche Forschungslaboratorien.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. April 1963.