

$\triangle^7$ .24(28)-STIGMASTADIENOL-(3 $\beta$ ) AUS KÜRBIS

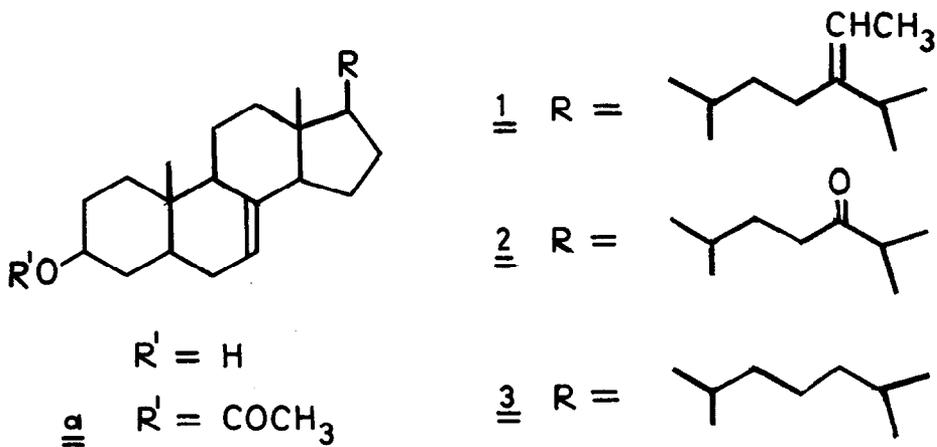
Wolfgang Sucrow

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 25 January 1968; accepted for publication 2 February 1968)

24-Äthylidensterine können Zwischenstufen bei der Biogenese der Phytosterine sein (1). Während aber z. B. das 24-Äthylidencholesterin ("Fucosterin") gut untersucht ist (2, 3), wurde 24-Äthyliden- $\triangle^7$ -cholestenol-(3 $\beta$ ) (1) zwar durch kombinierte Gaschromatographie-Massenspektrometrie in Hafer nachgewiesen (4, 5), jedoch bisher nicht isoliert und charakterisiert.

Bei der Auftrennung der  $\triangle^7$ -Sterinacetate aus Kürbiskernen (6) ist das Acetat des  $\triangle^7$ .25-Stigmastadienols mit einer an der  $\text{AgNO}_3$ -imprägnierten Dünnschichtplatte und im Gaschromatogramm wenig polarerer Verbindung verunreinigt, die durch sorgfältige Chromatographie an  $\text{AgNO}_3/\text{SiO}_2$  abgetrennt und als Acetat 1a identifiziert wurde:



1: Fp. 148 - 51<sup>0</sup>,  $[\alpha]_D^{22}$ : 12.7<sup>0</sup> (c = 1.28) (7).

MS: m/e 412 ( $\text{M}^+$ , 10 %); 397 ( $\text{M} - \text{CH}_3$ , 6 %); 314 ( $\text{M} - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{CHCH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , 83 %);

299 (314 - CH<sub>3</sub>, 8 %); 271 (M - Seitenkette und 2 H, 100 %); 255 (M - Seitenkette - H<sub>2</sub>O, 11 %); 246 (M - C-16, C-17 und Seitenkette, 12 %).

1a: Fp. 159 - 61<sup>o</sup>,  $[\alpha]_D^{20}$ : 10.7<sup>o</sup> (c = 1.27).

NMR: H<sub>3</sub>C-18 s  $\delta$  0.54; H<sub>3</sub>C-19 s 0.82; H<sub>3</sub>C-26, 27 d 0.98 (J = 7 Hz); H<sub>3</sub>C-29 d 1.59 (J = 7 Hz); -OAc s 2.01;  $\text{>CH-25}$  quintett 2.84 (J = 7 Hz);  $\text{>CH-O}$  m 4.0 - 4.3; =CH-28 q 5.12 (J = 7 Hz); =CH-7 m 5.15 ppm.

Eine IR-Bande bei 823 cm<sup>-1</sup> (KBr), die 1 gegenüber  $\Delta^7$ -Stigmastenol (6) zusätzlich aufweist, deutet auf eine Konfiguration der  $\Delta^{24(28)}$ -Doppelbindung wie beim Fucosterin (wahrscheinlich trans bzw. auf den Steroidrest (3)). Isofucosterin (3, 4) absorbiert bei ca. 810 cm<sup>-1</sup> (wahrscheinlich cis).

Osmiumtetroxidoxydation von 1 und anschließende Perjodsäurespaltung gab 24-Oxo- $\Delta^7$ -cholestenol-(3 $\beta$ ) (2).

2: Fp. 103 - 05<sup>o</sup>,  $[\alpha]_D^{20}$ : 3.7<sup>o</sup> (c = 0.84). MS: m/e 400 (M<sup>+</sup>); 385, 382, 367, 357, 314, 299, 273, 271, 255, 246. IR: 1715 cm<sup>-1</sup> (CCl<sub>4</sub>).

2a: Fp. 96 - 99<sup>o</sup>,  $[\alpha]_D^{23}$ : 4.0<sup>o</sup> (c = 1.25). NMR: H<sub>3</sub>C-18 s  $\delta$  0.52; H<sub>3</sub>C-19 s 0.80; H<sub>3</sub>C-26, 27 d 0.98; -CH<sub>2</sub>-23 m 2.30 - 2.55;  $\text{>CH-25}$  quintett 2.60 ppm u. a.

Huang-Minlon-Reduktion von 2 führte zu  $\Delta^7$ -Cholestenol-(3 $\beta$ ) (3) (8):

3: Fp. 124 - 27<sup>o</sup>,  $[\alpha]_D^{23}$ : 4.8<sup>o</sup> (c = 0.90). MS: m/e 386 (M<sup>+</sup>); 371, 273, 255. NMR: H<sub>3</sub>C-18 s  $\delta$  0.53; H<sub>3</sub>C-19 s 0.79; H<sub>3</sub>C-26, 27 d 0.86; H<sub>3</sub>C-21 d 0.91 ppm u. a.

3a: Fp. 119 - 21<sup>o</sup>,  $[\alpha]_D^{21}$ : 2.5<sup>o</sup> (c = 0.84).

Herrn Prof. Dr. F. Bohlmann und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Unterstützung meiner Arbeit freundlichst gedankt.

#### Literatur

- 1) A. R. H. Smith, L. J. Goad und T. W. Goodwin, Biochem. J. **104**, 56C (1967).
- 2) I. M. Heilbron, R. F. Phipers und H. R. Wright, J. chem. Soc. [London] **1934**, 1572; W. R. Nes, M. Castle, J. L. Mc Clanahan und J. M. Settine, Steroids **8**, 655 (1966).
- 3) J. P. Dusza, J. org. Chemistry **25**, 93 (1960).

- 4) B. A. Knights, Phytochemistry 4, 857 (1965); B. A. Knights und W. Laurie, ebenda 6, 407 (1967).
- 5) B. A. Knights, J. Gas Chromatogr. 5, 273 (1967).
- 6) W. Sucrow, Z. Naturforsch. im Druck.
- 7) Optische Drehungen in  $\text{CHCl}_3$  mit dem Zeiss LEP A 1, NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$  mit dem Varian HA 100 und TMS als innerem Standard; 1a und 2a sind durch zufriedenstellende Analysen belegt.
- 8) L. F. Fieser, J. Amer. chem. Soc. 75, 4395 (1953).