

NEUE CARBONYLDERIVATE DES LANOSTEROLS

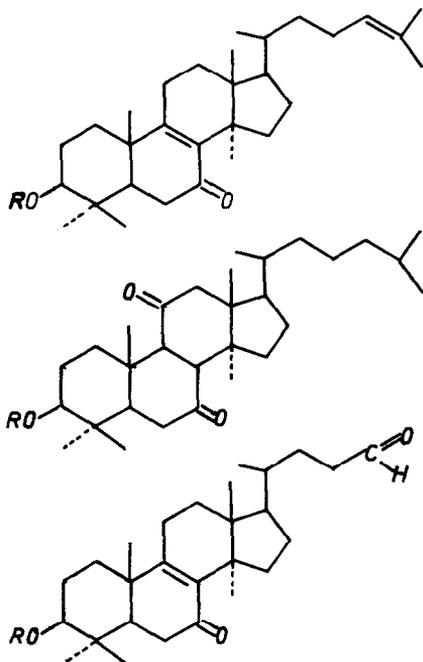
AUS WOLLWACHS

C. H. Brieskorn und G. Dertinger

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Universität Würzburg

(Received in Germany 4 November 1968; received in UK for publication 14 November 1968)

1956 wiesen Truter et al (1) 7-Keto-lanost-8en-3ol und 7,11-Diketo-lanost-8en-3ol im Unverseifbaren von Wollwachs nach. Ihre Angaben werden von uns bestätigt. Als Begleiter dieser Verbindungen haben wir zwei weitere Autoxidationsprodukte, nämlich 7-Keto-lanost-8,24dien-3ol (I) und 7,11-Diketo-lanostan-3ol (II) gefunden.



I : R = H m/e = 440

Ia : R = -Ac Fp. 188 - 190° C
m/e = 482

II : R = H Fp. 190° C

m/e = 458;

$\left[\alpha \right]_D^{20} = + 57,7^\circ$ (c = 0,344)

IIa : R = -Ac Fp. 215 - 216° C

$\left[\alpha \right]_D^{20} = + 65,2^\circ$ (c = 0,138)

III : R = H Fp. 122 - 125° C

Verbindung (I) wird als Acetat (Ia) von 7-Keto-lanost-8-en-3-yl-acetat durch präparative Schichtchromatographie getrennt. (Ia) zeigt eine positive Reaktion mit Tetranitromethan. Sie nimmt beim Hydrieren 1 Mol Wasserstoff auf unter Bildung von 7-Keto-lanost-8-en-3-yl-acetat. Die hydrierbare Doppelbindung ergibt bei der Ozonolyse Aceton, das als 2,4-Dinitrophenylhydrazon gaschromatographisch identifiziert wird. Demnach muß sich diese Doppelbindung in der Seitenkette zwischen den C-Atomen 24/25 befinden. Das Aldehydproton von (III) erscheint im 100 MHz-NMR-Spektrum als Triplett bei 9,74 ppm ($J = 1,5$ Hz).

Die Isopropylidengruppierung der Seitenkette von (Ia) wird durch zwei 3H-Singulets bei 1,60 ppm und 1,68 ppm angezeigt. Im Spektrum der Dihydroverbindung sind wegen der Abwesenheit der Δ^{24} -Doppelbindung die Signale der Protonen der Isopropylgruppe nach höherem Feld verschoben und erscheinen als 6H-Dublett bei 0,85 ppm ($J = 7$ Hz).

Das UV-Spektrum von (Ia) zeigt ein Maximum bei 253,5 nm ($\log \epsilon = 3,97$). Zusammen mit den Banden im IR-Spektrum bei 1645 cm^{-1} und 1580 cm^{-1} kann auf ein α, β -ungesättigtes cyclisches Keton geschlossen werden.

7,11-Diketo-lanostan-3-ol (II) zeigt im NMR-Spektrum Signale der Methylprotonen bei 0,68, 0,81, 0,88, 0,91, 1,16, 1,25 und 1,58 ppm. Das Dublett bei 0,85 ppm ($J = 7$ Hz) ist für die Isopropylgruppe der Seitenkette beweisend.

Das Bruchstück $m/e = 303$ im Massenspektrum von (II) ist das Fragment, welches nach Abspaltung der Seitenkette mit Teilen des Ringes D zurückbleibt. Die Aufspaltung des D-Ringes erfolgt zwischen den C-Atomen 13/17 und 14/15 (2). Außerdem tritt ein Fragment $m/e = 443$ auf, welches der Abspaltung einer Methylgruppe entspricht.

Die Tetranitromethanreaktion von (IIa) verläuft negativ. Eine scharfe Bande im IR-Spektrum bei 1695 cm^{-1} deutet auf ein gesättigtes 6-Ring-keton hin. Für die Anwesenheit der Carbonylgruppen spricht auch das schwache Absorptionsmaximum bei 295 nm ($\log \epsilon = 1,897$).

Die Reduktion des von Truter (1) beschriebenen 7,11-Diketo-lanost-8en-3yl-acetat (4) mit Zinkstaub und Eisessig (3) führt zu 7,11-Diketo-lanostan-3yl-acetat. Dieses stimmt in seinen physikalischen und chemischen Daten mit (IIa) überein.

Nach Schönheimer (5) soll der unverseifbare Anteil von Wollwachs Dihydrocholesterol enthalten. Dies wurde von Truter (6) bezweifelt. Wir konnten aus der Sterinfraktion des Unverseifbaren Dihydrocholesterol neben Cholesterol dünnschicht- und gaschromatographisch nachweisen. Damit dürfte die Anwesenheit dieser Verbindung im Wollwachs endgültig bewiesen sein.

Literatur:

1. A. H. Milburn, E. V. Truter und F. P. Woodford, J. Chem. Soc. 1740 (1956)
2. N. Entwistle und A. D. Pratt, Tetrahedron 24, 3949 (1968)
3. Ch. Doree, J. F. McGhie und F. Kurzer, J. Chem. Soc. 988, (1948)
4. L. Ruzicka, Ed. Rey und A. C. Muhr, Helv. Chim. Acta 27, 472 (1944)
5. R. Schönheimer, Z. physiol. Chem. 192, 77 (1930)
6. A. H. Milburn und E. V. Truter, J. Chem. Soc. 1736 (1956)

Wir danken: Herrn Dr. Scheidegger, Varian A.G., Zürich, für die Aufnahme der 100 MHz-NMR-Spektren; der Westbrook Lanolin Company, Bradford/England, für das Überlassen von Wollwachsalkoholen und wasserfreiem Wollwachs.