

3 β -AMINO-VERBINDUNGEN DER CYCLOARTAN- und LANOSTANREIHE¹

G. ADAM, B. VOIGT und K. SCHREIBER

Institut für Biochemie der Pflanzen Halle der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin. DDR

(Received in Germany 19 March 1969; Received in the U.K. for publication 2 April 1969)

Abstract—The 3 β -amino analogues of cycloartenol, lanosterol and their 24,25-dihydro compounds have been prepared by sodium reduction of the corresponding 3-oximes and further characterized by their N-acetyl and N-salicylidene derivatives.

IM ZUSAMMENHANG mit unseren Untersuchungen über Steroidtriterpene und -alkaloide waren Derivate des Cycloartenols und Lanosterins von Interesse, die in Position 3 eine β -ständige Aminogruppe aufweisen.* Im folgenden wird die Darstellung solcher Verbindungen und ihrer seitenkettengesättigten Analoga beschrieben.

In der Cycloartanreihe diente als Ausgangsmaterial das aus Kartoffelblättern isolierte Cycloartenol (I) bzw. sein daraus durch katalytische Hydrierung mit PtO₂ in Eisessig gewonnenes Dihydroderivat VII.⁵ Dehydrierung beider 3 β -Hydroxy-Verbindungen mit Chrom(VI)-oxyd in Dimethylformamid⁶ führte zu den bekannten 3-Ketonen II^{5,7} bzw. VIII⁷ Letztere Verbindung zeigt in der ORD-Kurve einen negativen Cottoneseffekt bei 295 nm ($a = -31$), ähnlich wie er von Djerassi⁸ für das Δ^{24} -Analogon II angegeben wurde. Umsetzung von II und VIII mit Hydroxylaminhydrochlorid in absol. Pyridin/Äthanol ergab in über 90% Ausbeute entsprechende Oxime III bzw. IX, die mit Natrium in n-Butanol reduziert wurden. Nach Reinigung über die Hydrochloride resultierten die gewünschten primären Amine IV und X in ca. 50% Ausbeute, deren Aminogruppe auf Grund der Bildungsweise gemäss den Bartschenschen Regeln die 3 β -Konfiguration zukommt.⁹ In ähnlicher Weise wurden aus Lanosterin (XIII) und dem daraus durch PtO₂-Hydrierung gewonnenen Dihydroderivat XIX über die entsprechenden Ketone XIV bzw. XX und Oxime XV bzw. XXI 3 β -Amino-lanost-8,24-dien (XVI) sowie 3 β -Amino-lanost-8-en (XXII) dargestellt.

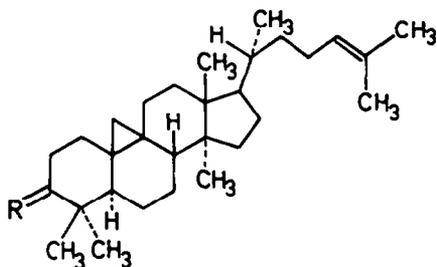
Zur Charakterisierung überführte man die vier Triterpenamine in die gut kristallisierenden N-Acetyl-Derivate V, XI, XVII und XXIII. Ihre Struktur wird durch charakteristische IR-Banden der sekundären Amidgruppierung bestätigt, die beispielsweise in Verbindung V bei 1560 (NH und C—N), 1660 (C=C), 3077 und 3320 (NH) cm⁻¹ liegen. 3 β -Acetylamino-cycloartan (XI) entstand auch durch PtO₂-Hydrierung des Δ^{24} -ungesättigten Acetylderivats V.

Umsetzung der primären Amine mit Salicylaldehyd in absol. Äthanol lieferte die entsprechenden 3-Salicylidene-Derivate VI, XII, XVIII und XXIV mit typischer UV-

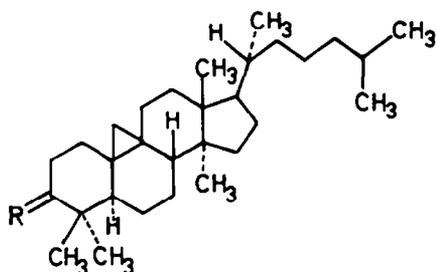
* Natürliche 3-Amino-Steroide mit Pregnanskelett finden sich in Apocynaceen und Buxaceen². Mit den aus *Solanum*-Arten isolierten Alkaloiden Solanocapsin³ und Jurubin^{4,3b} wurden auch C₂₇-Steroide mit 3 β -Amino-Gruppe in der Natur aufgefunden.

Absorption (Dioxan) um 417, 315, 255 und 220 nm, deren stets positiver Cottoneneffekt bei 315 nm die 3β -Konfiguration dieser Aminosteroide bestätigt.¹⁰ Die Salicylidenverbindungen erwiesen sich bei Rückspaltversuchen durch Erhitzen mit 2n HCl als überraschend stabil, was auf sterische Hinderung durch die geminalen Methylgruppen an C-4 zurückgeführt werden muss.

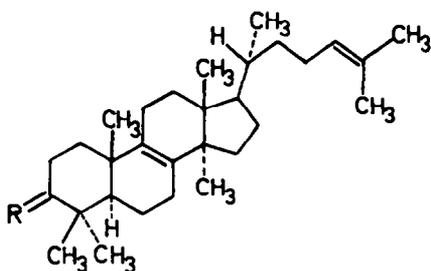
Den hier dargestellten Aminosteroiden kommt pharmakologisches Interesse zu.¹¹



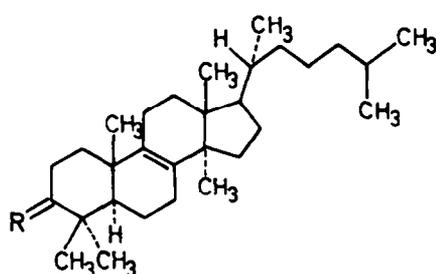
- I: R = 3α -H, 3β -OH
 II: R = O
 III: R = NOH
 IV: R = 3α -H, 3β -NH₂
 V: R = 3α -H, 3β -NHCOCH₃
 VI: R = 3α -H, 3β -N=CH-C₆H₄OH



- VII: R = 3α -H, 3β -OH
 VIII: R = O
 IX: R = NOH
 X: R = 3α -H, 3β -NH₂
 XI: R = 3α -H, 3β -NHCOCH₃
 XII: R = 3α -H, 3β -N=CH-C₆H₄OH



- XIII: R = 3α -H, 3β -OH
 XIV: R = O
 XV: R = NOH
 XVI: R = 3α -H, 3β -NH₂
 XVII: R = 3α -H, 3β -NHCOCH₃
 XVIII: R = 3α -H, 3β -N=CH-C₆H₄OH



- XIX: R = 3α -H, 3β -OH
 XX: R = O
 XXI: R = NOH
 XXII: R = 3α -H, 3β -NH₂
 XXIII: R = 3α -H, 3β -NHCOCH₃
 XXIV: R = 3α -H, 3β -N=CH-C₆H₄OH

EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte (Mikroheiztisch nach Boëtius) korrigiert. Spezif. Drehungen in Chf., falls nicht anders angegeben. UV-Spektren (Dioxan): Perkin-Elmer-Spektrophotometer 137 UV bzw. Jasco Spektropolarimeter ORD/UV 5, mit dem auch die ORD-Kurven (Dioxan) erhalten wurden. Di-Konzentrationsangaben bei den ORD-Messungen beziehen sich auf g/l. IR: Zeiss-Zweistrahlspektroskop

Spektrophotometer UR 10 in Nujol, wenn nicht anders vermerkt. Zur Mikroelementaranalyse wurden die Verbindungen i. Hochvak. über P₂O₅-Paraffin bei 110°, die freien Amine bei 80° getrocknet. Säulenchromatographie: Al₂O₃ (VEB Chemiewerk Greiz-Dörlau), standardisiert nach Brockmann, der Akt.-St. I, falls nicht anders angegeben. Dünnschichtchromatographie: Kieselgel G (Merck), aufsteigende Entwicklung mit Benzin-Benzol-Essigester 6:3:1 v/v (Steighöhe 16 cm), wenn nicht anders vermerkt. Detektion: Cer(IV)-sulfat in 65-proz. H₂SO₄.

Cycloart-24-en-3-on (II). Wie früher beschrieben¹ durch Chromsäure-Dehydrierung von Cycloart-24-en-3 β -ol (I) in Dimethylformamid-H₂SO₄; Aus Chloroform-Methanol Blättchen vom Schmp. 106–108°, $[\alpha]_D^{25} +36.0^\circ$ ($c = 0.580$) und R_F 0.60.

3-Oximino-cycloart-24-en (III). Keton II (1.436 g) wurde in je 30 ml absol. Pyridin und Äthanol mit 12 g Hydroxylamin-hydrochlorid 4 Stdn. unter Rückfluss erhitzt. Nach Eindampfen in Vak. zur Trockne wurde mit 10 ml in Na₂CO₃-Lösung versetzt, abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Umkristallisieren des getrockneten Rückstands aus Chloroform/Methanol ergab 1.35 g (93%) feine Nadeln vom Schmp. 176–179°, $[\alpha]_D^{25} +5.8^\circ$ ($c = 0.490$) und R_F 0.39. (C₃₀H₄₉NO (439.7) Ber: C, 81.94; H, 11.24; N, 3.18; Gef: C, 82.08; H, 10.96; N, 3.26%); IR: 1658 (C=C und C=N), 3040 (Cyclopropanring) und 3280 cm⁻¹ (Oxim-OH).

3 β -Amino-cycloart-24-en (IV). Oxim III (640 mg) wurde in 600 ml n-Butanol gelöst, zum Sieden erhitzt und innerhalb 2.5 Stdn. portionsweise mit 8 g Natrium versetzt. Die erkaltete Lösung wurde mit Wasser alkalifrei gewaschen, i. Vak. abdestilliert und der Rückstand in Äther aufgenommen. Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff ergab ein Rohhydrochlorid, das in heissem Äthanol gelöst wurde. Nach Zugabe von verd. Ammoniak kristallisierten 348 mg (56%) Amin IV vom R_F 0.00 bzw. 0.56 (Chloroform-Methanol 95:5, mit Ammoniakgas gesättigt). Aus Äthanol/Wasser kleine Kristalle vom Schmp. 110–114° und $[\alpha]_D^{20} +52.0^\circ$ ($c = 0.558$ in Pyridin). (C₃₀H₅₁N (425.7) Ber: C, 84.63; H, 12.08; N, 3.29; Gef: C, 83.26; H, 12.05; N, 3.01%;* IR: 1623, 3225, 3335 und 3392 (prim. Amin) sowie 3039 cm⁻¹ (Cyclopropanring).

3 β -Acetylamino-cycloart-24-en (V). Amin IV (20 mg) wurde mit 0.06 ml Acetanhydrid und 0.6 ml absol. Pyridin 15 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Zugabe von 25 ml Wasser und 0.5 ml verd. Ammoniak lieferte nach Absaugen und Trocknen ein kristallines Produkt, das aus Aceton umkristallisiert wurde: 16 mg (80%) Blättchen vom Schmp. 189–191°, $[\alpha]_D^{19} +64.5^\circ$ ($c = 0.329$) und R_F 0.15. (C₃₂H₅₃NO (467.8) Ber: C, 82.16; H, 11.42; N, 2.99; Gef: 82.26; H, 11.03; N, 2.87%), IR: 1560, 1660, 3077, 3320 (sek. Amid) und 3035 cm⁻¹ (Cyclopropanring).

3 β -Salicylidenamino-cycloart-24-en (VI). Amin IV (403 mg) wurde mit 200 mg Salicylaldehyd in 5 ml absol. Äthanol 15 Min. unter Rückfluss erhitzt. Zugabe von Wasser und Umkristallisieren des erhaltenen Produkts aus Chloroform-Äthanol ergab 382 mg (76%) gelbe Nadeln vom Schmp. 181–183°, $[\alpha]_D^{22} +96.1^\circ$ ($c = 0.670$) und R_F 0.71. (C₃₃H₅₄NO (528.9) Ber: C, 84.08; H, 10.30; N, 2.65; Gef: C, 83.62; H, 10.30; N, 2.15%), IR: 759, 1505, 1589, 1625 (Benzolring), 1641 (konj. C=N), 3020 (Δ^2 -CH=) sowie 3048 und 3062 cm⁻¹ (Benzol- und Cyclopropanring), UV: λ_{max} (log ϵ) = 417 nm (1.98), 316 (3.76), 255 (4.21) und 218 (4.44), ORD ($c = 0.015$): $[M]_{328} +3000^\circ$, $[M]_{303} +2100^\circ$, $[M]_{284} +3100^\circ$, $[M]_{261} -3400^\circ$ ($a_1 = +9$, $a_2 = +65$).

Cycloartanol (VII). Aus Kartoffelblättern nach Lit.³ isoliertes Cycloartenol (2 g) wurde in 350 ml Eisessig gelöst mit 0.5 g PtO₂ bei Raumtemp. hydriert. Nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff wurde die vom Katalysator filtrierte Lösung i. Vak. eingedampft und der Rückstand aus Chf-Methanol umkristallisiert: 988 mg (94%) VII vom Schmp. 98–100°, $[\alpha]_D^{16} +51.6^\circ$ ($c = 0.487$) und R_F 0.23 (Lit.⁷: Schmp. 99°, $[\alpha]_D +50^\circ$).

Cycloartan-3-on (VIII) Verbindung VII (1.0 g) wurde in 60 ml Dimethylformamid gelöst, unter Umschwenken sowie Eiskühlung portionsweise mit 1.0 g CrO₃ versetzt und nach Zugabe von 0.7 ml konz. Schwefelsäure 24 Stdn. bei 20° stehengelassen. Nach Zugabe von 100 ml 20-proz. NaHSO₃-Lösung wurde 5mal mit Chloroform extrahiert, die vereinigten organischen Phasen nacheinander mit NaHSO₃, Sodalösung und Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft: 986 mg Rohprodukt, das in 3 ml Benzin gelöst an 30 g Al₂O₃ chromatographiert wurde (Fraktionen zu 15 ml). Die Rückstände der mit Benzin eluierten Frakt. 1–6 lieferten 833 mg (83%) im DC einheitliches (R_F 0.60) VIII, das aus Methanol umkristallisiert wurde. Blättchen vom Schmp. 106–107°, $[\alpha]_D^{16} +27.9^\circ$ ($c = 0.856$) Lit.⁷: Schmp. 107–110°, $[\alpha]_D^{20} +22^\circ$, IR: 1719 (6-Ring-Keton) und 3040 cm⁻¹ (Cyclopropanring); ORD ($c = 0.327$): $[M]_{316} -1100^\circ$, $[M]_{274} +2000^\circ$ ($a = -31$).

* Die freien Amine dieses Strukturtyps halten Lösungsmittel fest.

3-Oximino-cycloartan (IX). Keton VIII (202 mg) wurde wie für die Darstellung von III beschrieben mit 150 mg Hydroxylamin-hydrochlorid in Pyridin-Äthanol umgesetzt und aufgearbeitet: Aus Chloroform-Methanol 188 mg (90%) Nadeln vom Schmp. 197–198°, $[\alpha]_D^{17} + 2.0^\circ$ ($c = 0.321$) und R_F 0.39. ($C_{30}H_{51}NO$ (441.7) Ber: C, 81.57; H, 11.64; N, 3.17; Gef: C, 81.79; H, 11.38; N, 2.89%); IR: 1661 (C=N), 3040 (Cyclopropanring) und 3270 cm^{-1} (Oxim-OH).

3 β -Amino-cycloartan (X). Oxim IX (110 mg) wurde in 100 ml n-Butanol wie für die Darstellung von IV beschrieben mit 1.6 g Natrium reduziert und aufgearbeitet: Aus Äthanol-Wasser 50 mg (46%) kleine Kristalle vom Schmp. 144–147°. $[\alpha]_D^{17} + 59.0^\circ$ ($c = 0.439$ in Pyridin) und R_F 0.00 bzw. 0.56 (Chloroform-Methanol 95:5, mit Ammoniakgas gesättigt). ($C_{30}H_{53}N$ (427.8) Ber: C, 84.22; H, 12.49; N, 3.27; Gef: C, 83.84; H, 12.31; N, 3.03%); IR (Chf.): 1614, 3390, 3493, (prim. Amin) sowie 3035 cm^{-1} (Cyclopropanring).

3 β -Acetylamino-cycloartan (XI).

(a) *Durch Acetylierung von Amin X.* Verbindung X (21 mg) wurde wie für die Darstellung von V beschrieben mit Acetanhydrid-Pyridin acetyliert und aufgearbeitet: Aus Aceton 19 mg (83%) Blättchen vom Schmp. 204–206°, $[\alpha]_D^{17} + 57.0^\circ$ ($c = 0.471$) und R_F 0.15. ($C_{32}H_{53}NO$ (409.8) Ber: N, 2.98; Gef: N, 3.07%); IR: 1572, 1654, 3090, 3290 (sek. Amid) und 3049 cm^{-1} (Cyclopropanring).

(b) *Durch katalytische Hydrierung von V:* Acetylverbindung V (19 mg) wurde in 10 ml Eisesig mit 21 mg PtO₂ bei Raumtemp. hydriert. Nach Aufnahme der berechneten Menge Wasserstoffe wurde vom Katalysator abfiltriert und i. Vak. zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde in Benzol gelöst über eine Al₂O₃-Säule filtriert, zur Trockne eingedampft und aus Aceton umkristallisiert: 13 mg (69%) Blättchen vom Schmp. 204–206°, $[\alpha]_D^{18} + 55.7^\circ$ ($c = 0.502$) und R_F 0.15, die sich in allen Eigenschaften mit dem nach Methode (a) dargestellten Produkt als identisch erwiesen.

3 β -Salicylidenamino-cycloartan (XII). Amin X (60 mg) wurde wie für die Darstellung von VI beschrieben mit 31 mg Salicylaldehyd in 2 ml absol. Äthanol umgesetzt und aufgearbeitet: Aus Chloroform-Äthanol 56 mg (76%) feine gelbe Nadeln vom Schmp. 209–211°, $[\alpha]_D^{22} + 95.3^\circ$ ($c = 0.453$) und R_F 0.71. ($C_{37}H_{56}NO$ (530.9) Ber: C, 83.70; H, 10.63; N, 2.64; Gef: C, 83.68; H, 10.59; N, 2.66%); IR: 759, 1507, 1591, 1625 (Benzolring), 1643 (konj. C=N) sowie 3050 und 3065 cm^{-1} (Benzol- und Cyclopropanring); UV: λ_{max} (log ϵ) = 417 nm (2.12); 317 (3.90); 256 (4.18), und 224 (4.42); ORD ($c = 0.167$): $[M]_{329} + 2500^\circ$, $[M]_{308} + 1850^\circ$, $[M]_{286} + 2900^\circ$, $[M]_{258} - 3800^\circ$ ($a_1 = +6.5$, $a_2 = +67$).

Lanosta-8,24-dien-3-on (XIV). Lanosterin (XIII, 1.5 g) wurde wie für Verbindung VIII beschrieben mit 1.5 g CrO₃ in 90 ml Dimethylformamid dehydriert und aufgearbeitet: 1.26 g (83%) XIV, aus Chloroform-Methanol Blättchen vom Schmp. 83–85°, $[\alpha]_D^{21} + 82.7^\circ$ ($c = 0.481$) und R_F 0.60 lit.¹²: Schmp. 81–82°. $[\alpha]_D^{20} + 81.7^\circ$; IR: 1718 (6-Ring-Keton) und 1668 cm^{-1} (C=C); ORD ($c = 0.600$): $[M]_{300} + 2100^\circ$, $[M]_{284} + 2000^\circ$ ($a = +1$).⁸

3-Oximino-lanosta-8,24-dien (XV). Keton XIV (772 mg) wurde wie für Verbindung III beschrieben mit 650 mg Hydroxylamin-hydrochlorid umgesetzt und aufgearbeitet: Aus Chloroform-Methanol 774 mg (97%) Nadeln vom Schmp. 170–173°, $[\alpha]_D^{19} + 16.1^\circ$ ($c = 0.428$) und R_F 0.39. ($C_{30}H_{49}NO$ (439.7) Ber: C, 81.94; H, 11.24; N, 3.18; Gef: C, 81.79; H, 10.95; N, 3.29%); IR: 1664 (C=N) und 1680 (C=C) und 3290 cm^{-1} (Oxim-OH).

3 β -Amino-lanosta-8,24-dien (XVI). Oxim XV (647 mg) wurde in 560 ml n-Butanol wie für Verbindung IV beschrieben mit 8.0 g Natrium reduziert und aufgearbeitet: Aus Äthanol-Wasser 342 mg (57%) kleine Kristalle vom Schmp. 119–120.5°. $[\alpha]_D^{17} + 61.3^\circ$ ($c = 0.600$ in Pyridin) und R_F 0.00 bzw. 0.56 (Chloroform-Methanol 95:5 mit Ammoniakgas gesättigt). ($C_{30}H_{51}N$ (425.7) Ber: C, 84.63; H, 12.08; N, 3.29; Gef: C, 83.19; H, 11.78; N, 3.03%); IR: 1590, 3270 und 3378 cm^{-1} (prim. Amin).

3 β -Acetylamino-lanosta-8,24-dien (XVII). Verbindung XVI (14 mg) wurde wie für V beschrieben mit Acetanhydrid-Pyridin acetyliert und aufgearbeitet: Aus Aceton 11 mg (70II) Blättchen vom Schmp. 197–198.5°, $[\alpha]_D^{18} + 57.1^\circ$ ($c = 0.410$) und R_F 0.15. ($C_{32}H_{53}NO$ (467.8) Ber: C, 82.16; H, 11.42; N, 2.99; Gef: C, 81.61; H, 11.14; N, 2.76II). IR: (Chloroform): 1523, 1678 und 3452 cm^{-1} (sek. Amid).

3 β -Salicylidenamino-lanosta-8,24-dien (XVIII). Amin XVI (233 mg) wurde wie für Verbindung VI beschrieben mit 150 mg Salicylaldehyd in 3 ml absol. Äthanol umgesetzt und aufgearbeitet: Aus Chloroform-Äthanol 214 mg (74%) feine gelbe Nadeln vom Schmp. 208–210°, $[\alpha]_D^{19} + 86.0^\circ$ ($c = 0.623$) und R_F 0.71 ($C_{37}H_{54}NO$ (528.9) Ber: C, 84.08; H, 10.30; N, 2.65; Gef: C, 83.37; H, 10.25; N, 2.58%); IR: 759, 1505, 1583, 1618, 3055 (Benzolring) und 1633 cm^{-1} (konj. C=N); UV: λ_{max}

(log ϵ) = 417 (2.63), 316 (3.69), 255 (4.18) und 216 (4.43); ORD ($c = 0.366$): $[M]_{332} + 3400^\circ$, $[M]_{302} + 1400^\circ$, $[M]_{283} + 2300^\circ$, $[M]_{260} 0^\circ$ ($a_1 = +20$, $a_2 = +23$).

Lanost-8-en-3 β -ol (XIX). Lanosta-8,24-dien-3 β -ol (539 mg) wurde wie für die Darstellung von Verbindung VII beschrieben mit 300 mg PtO₂ in 100 ml Eisessig hydriert und aufgearbeitet: Aus Chloroform-Methanol 503 mg (93%) feine Nadeln vom Schmp. 140–141°, $[\alpha]_D^{20} + 60.0^\circ$ ($c = 0.372$) und R_F 0.23 (Lit.¹²: Schmp. 144.5–145.5°, $[\alpha]_D + 60.3^\circ$).

Lanost-8-en-3-on (XX). Lanost-8-en-3 β -ol (XIX) (486 mg) wurde wie für Verbindung VIII beschrieben mit der gleichen Gewichtsmenge CrO₃ in 30 ml Dimethylformamid dehydriert und aufgearbeitet. Chromatographie des in 3 ml Benzin gelösten Rohprodukts (478 mg) an 10 g Al₂O₃ (Fraktionen zu 10 ml) lieferte bei Elution mit Benzin-Benzol-Essigester 90:8:2 348 mg (72%) im DC einheitliches (R_F 0.60) Keton XX. Aus Aceton-Methanol Blättchen vom Schmp. 128–130° und $[\alpha]_D^{18} + 68.0^\circ$ ($c = 0.523$) (Lit.^{12,7}: Schmp. 119.5–120.5°, $[\alpha]_D + 79.7^\circ$). (C₃₀H₅₀O (426.7) Ber: C, 84.43; H, 11.81; Gef: C, 84.28; H, 11.86%); IR: 1675 (C=C) und 1711 cm⁻¹ (6-Ring-Keton).

3-Oximino-lanost-8-en (XXI). Keton XX (215 mg) wurde wie für Verbindung III beschrieben mit 200 mg Hydroxylamin-hydrochlorid umgesetzt und aufgearbeitet: Aus Methylchlorid-Methanol 198 mg (89%) Nadeln vom Schmp. 169–172°, $[\alpha]_D^{18} + 3.0^\circ$ ($c = 0.411$) und R_F 0.39 (Lit.¹²: Schmp. 169.5–171°, $[\alpha]_D + 10.7^\circ$); IR (Chloroform): 1660 (C=C und C=N), 3275 und 3593 cm⁻¹ (Oxim-OH).

3 β -Amino-lanost-8-en (XXII). Oxim XXI (120 mg) wurde in 100 ml n-Butanol wie für Verbindung IV beschrieben mit 1.2 g Natrium reduziert und aufgearbeitet: Aus Äthanol-Wasser 64 mg (55%) kleine Kristalle vom Schmp. 120–123°, $[\alpha]_D^{18} + 53.2^\circ$ ($c = 0.436$ in Pyridin) und R_F 0.00 bzw. 0.56 (Chloroform-Methanol 95:5, mit Ammoniakgas gesättigt). (C₃₀H₅₃N (427.8) Ber: C, 84.22; H, 12.49; N, 3.27; Gef: C, 83.27; H, 11.98; N, 3.01%); IR (Chloroform): 1622, 3385 und 3496 cm⁻¹ (prim. Amin).

3 β -Acetylamino-lanost-8-en (XXIII). Amin XXII (26 mg) wurde wie für Verbindung V beschrieben mit Acetanhydrid-Pyridin acetyliert und aufgearbeitet: Aus Aceton 22 mg (75%) Blättchen vom Schmp. 212–215°, $[\alpha]_D^{18} + 55.3^\circ$ ($c = 0.354$) und R_F 0.15 (C₃₂H₅₅NO (469.8) Ber: N, 2.98; Gef: N, 2.81%); IR: 1525, 1676 und 3452 cm⁻¹ (sek. Amid).

3 β -Salicylidenamino-lanost-8-en (XXIV). Amin XXII (37 mg) wurde wie für Verbindung VI beschrieben mit 20 mg Salicyldehyd umgesetzt und aufgearbeitet: Aus Chloroform-Methanol 32 mg (64%) feine gelbe Nadeln vom Schmp. 230–232°, $[\alpha]_D^{17} + 74.2^\circ$ ($c = 0.337$) und R_F 0.71. (C₃₇H₅₆NO (530.9) Ber: C, 83.70; H, 10.63; N, 2.64; Gef: C, 83.40; H, 10.50; N, 2.70%); IR: 758, 1510, 1590, 1625, 3046 (Benzolring) und 1640 cm⁻¹ (konj. C=N); UV: λ_{max} (log ϵ) = 417 (1.96), 316 (3.74), 255 (4.21) und 220 nm (4.49); ORD ($c = 0.457$): $[M]_{330} + 3200^\circ$, $[M]_{299} + 1400^\circ$, $[M]_{280} + 2200^\circ$, $[M]_{256} - 160^\circ$ ($a_1 = +18$, $a_2 = +23.6$).

Danksagung—Die Mikroelementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Mikrobiologie und experimentelle Therapie Jena der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin ausgeführt.

LITERATUR

- ¹ Sterine^a und Triterpenoide, XII. Mittel.—XI. Mittel.: T. A. Bryce, M. Martin-Smith, G. Osske, K. Schreiber und G. Subramanian, *Tetrahedron* **23**, 1283 (1967).
- ² Vgl. V. Černý und F. Šorm in R. H. F. Manske, *The Alkaloids—Chemistry and Physiology* Bd. IX; S. 305. Academic Press, New York-London (1967).
- ³ ^a K. Schreiber und H. Ripperger, *Liebigs Ann.* **655**, 114 (1962); H. Ripperger und K. Schreiber, *ebenda* (im Druck).
- ^b Vgl. auch K. Schreiber in R. H. F. Manske, *The Alkaloids—Chemistry and Physiology* Bd. X, S. 1. Academic Press, New York-London (1968).
- ⁴ K. Schreiber, H. Ripperger und H. Budzikiewicz, *Tetrahedron Letters* 3999 (1965); H. Ripperger, H. Budzikiewicz und K. Schreiber, *Chem. Ber.* **100**, 1725 (1967).
- ⁵ K. Schreiber und G. Osske, *Kulturpflanze* **10**, 372 (1962).
- ⁶ Zur Methodik vgl. G. Snatzke, *Chem. Ber.* **94**, 729 (1961).
- ⁷ Vgl. J. Jaques, H. Kagan und G. Ourisson, *Optical Rotatory Power, Ia Steroids*. Pergamon Press, Oxford-London-Edinburgh-Paris-New York-Frankfurt (1965).

- ⁸ Vgl. C. Djerassi, *Optical Rotatory Dispersion, Application to Organic Chemistry*. McGraw-Hill, New York-Toronto-London (1960). P. Crabbé, *Optical Rotatory Dispersion and Circular Dichroism in Organic Chemistry*. Holden-Day, San Francisco-London-Amsterdam (1965).
- ⁹ Vgl. z.B. D. H. R. Barton, *J. Chem. Soc.* 1027 (1953); G. Drefahl und S. Huneck, *Chem. Ber.* **93**, 1961 (1960); K. Schreiber und H. Ripperger, *Liebigs Ann.* **655**, 136 (1962).
- ¹⁰ H. Ripperger, K. Schreiber, G. Snatzke und K. Heller, *Z. Chem.* **5**, 62 (1965); H. Ripperger, K. Schreiber, G. Snatzke und K. Ponsold, *Tetrahedron* **25**, 827 (1969).
- ¹¹ Vgl. M. Alauddin u. M. Martin-Smith, *J. Pharm. and Pharmacol.* **14**, 325, 369 (1962); M. Martin-Smith and M. F. Sugrue, *Ibid.* **16**, 569 (1964).
- ¹² L. Ruzicka, R. Denss und O. Jeger, *Helv. chim. Acta* **28**, 759 (1945).