173. γ-Cholestenon und epi-γ-Cholestenon[1])

von **W. Buser.**

(28. VI. 47.)

Die Hydroxylgruppe im Cholesterin (I) wurde schon vor längerer Zeit als β-ständig, also vor der Tafelebene liegend, d. h. *cis*-ständig zur Methylgruppe an C—10 formuliert[2]), obwohl eindeutige Beweise nicht vorlagen. Erst kürzlich ist von *Kendall* u. Mitarb.[3]) gezeigt worden, dass in der Desoxycholsäure die Hydroxylgruppe an C—3 α-ständig ist. Dadurch ist auch die räumliche Stellung des Hydroxyls im Cholesterin (I) gesichert, da bekannt ist, dass die Hydroxylgruppen im Cholesterin und in der Desoxycholsäure räumlich verschieden angeordnet sind. Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt, bevor die Resultate von *Kendall* u. Mitarb.[3]) bekannt waren, und hatte den Zweck, die genannte Frage für das Cholesterin auf direktem Wege abzuklären. Zunächst sollte es in das bekannte γ-Cholestenol (Cholesten-(7)-ol-(3β)) (X) bzw. in sein Acetat (XXII) übergeführt werden. Falls sich aus letzterem durch Oxydation mit Ozon und nachträgliche Verseifung die Säure (XXIV) herstellen liesse, sollte sie als δ-Oxysäure leicht ein Lacton bilden, wenn dem Cholesterin die angenommene Konfiguration zukommt. Eine entsprechende Säure aus epi-γ-Cholestenol (Cholesten-(7)-ol-(3α)) (XVIII) sollte dagegen kein Lacton bilden, da sich in diesem Falle die am Ring A befindlichen Substituenten auf verschiedenen Seiten des Ringsystems befinden. Obwohl die Arbeit nicht beendet wurde, sollen die Erfahrungen, die bei der Bereitung von γ-Cholestenol (X) und epi-γ-Cholestenol (XVIII) gemacht wurden, doch mitgeteilt werden.

γ-Cholestenol (X) wurde erstmals von *F. Schenck* u. Mitarb. [g])[4]) durch Reduktion von 7-Dehydro-cholesterin (VII) mit Natrium und Propylalkohol gewonnen. Es zeigte einen Schmelzpunkt von 122 bis 123° und wies keine merkliche optische Aktivität auf. Sein Acetat (XXII) schmolz bei 118—119° und besass ebenfalls keine nachweisbare optische Aktivität. Da das γ-Cholestenol ebenso wie das γ-Ergostenol bei der Berührung mit Pt- oder Pd-Mohr in ein isomeres Cholestenol (α-Cholestenol = Cholesten-(8,14)-ol-(3β)) übergeht, dessen Doppelbindung ebenfalls nicht hydrierbar ist, dürfte seine Konstitution weitgehend gesichert sein. Auch die Ergebnisse der Oxy-

[1]) Diese Arbeit wurde grösstenteils in der Pharmazeutischen Anstalt der Universität Basel (Vorsteher Prof. *T. Reichstein*) in den Jahren 1944 und 1945 ausgeführt.

[2]) Vgl. *L. Ruzicka, H. Brüngger, E. Eichenberger, J. Meyer*, Helv. **17**, 1407 (1934).

[3]) *V. R. Mattox, R. B. Turner, L. L. Engel, B. F. McKenzie, W. F. McGuckin, E. C. Kendall*, J. Biol. Chem. **164**, 569 (1946).

[4]) Die mit Buchstaben bezeichneten Fussnoten siehe S. 1382.

dation mit Benzopersäure[h]) (siehe unten) sprechen für das Vorliegen der Doppelbindung in 7,8-Stellung. Dagegen lässt sich kaum entscheiden, ob das Präparat von *Schenck* u. Mitarb.[g]) wirklich einheitlich gewesen ist oder noch andere Cholestenole beigemischt enthielt, die sich gewöhnlich durch fraktionierte Krystallisation nicht abtrennen lassen. Jedenfalls stellt der scharfe Schmelzpunkt in diesem Falle noch kein Kriterium für die Reinheit des γ-Cholestenols (X) dar.

Eine bedeutend einfachere Methode zur Herstellung von γ-Cholestenol (X) wurde von *Wintersteiner* und *Moore* [e])[h])[1]) beschrieben. Sie geht — ebenso wie die obige Methode von *Schenck* — vom 7-Ketocholesteryl-acetat (IX) aus, dessen Doppelbindung sich mit Platin in Essigester hydrieren lässt (XI). Nach Zusatz von Eisessig erfolgt auch die Hydrierung der Ketogruppe, wobei die beiden epimeren 7-Oxy-cholestanyl-acetate (VIII) und (XVII) entstehen, die sich durch direkte Krystallisation und Chromatographie der Mutterlauge trennen lassen. In dem in grösserer Menge erhaltenen 7„β"-Oxycholestanyl-acetat vom Smp. 116° (XVII)[2]) liess sich die Oxygruppe mit den verschiedensten Agentien leicht abspalten. Die besten Ergebnisse erhielten *Wintersteiner* und *Moore*[h]) bei 8½-stündigem Kochen mit Tosylchlorid in Pyridin. Für ein nach dieser Methode hergestelltes und über das freie γ-Cholestenol (X) gereinigtes γ-Cholestenyl-acetat (XXII) geben sie einen Schmelzpunkt von 118—119° und eine spez. Drehung $[\alpha]_D = +4{,}2°$ (in Chloroform) an, vermuten aber, dass die Rechtsdrehung von einer in kleiner Menge beigemischten Verunreinigung (vielleicht δ-Cholestenyl-acetat = Cholesten-(8,9)-ol-(3β)-acetat) herrühren könnte[3]).

[1]) Wegen der Kriegsverhältnisse wurden mir diese Publikationen erst mit grosser Verspätung bekannt.

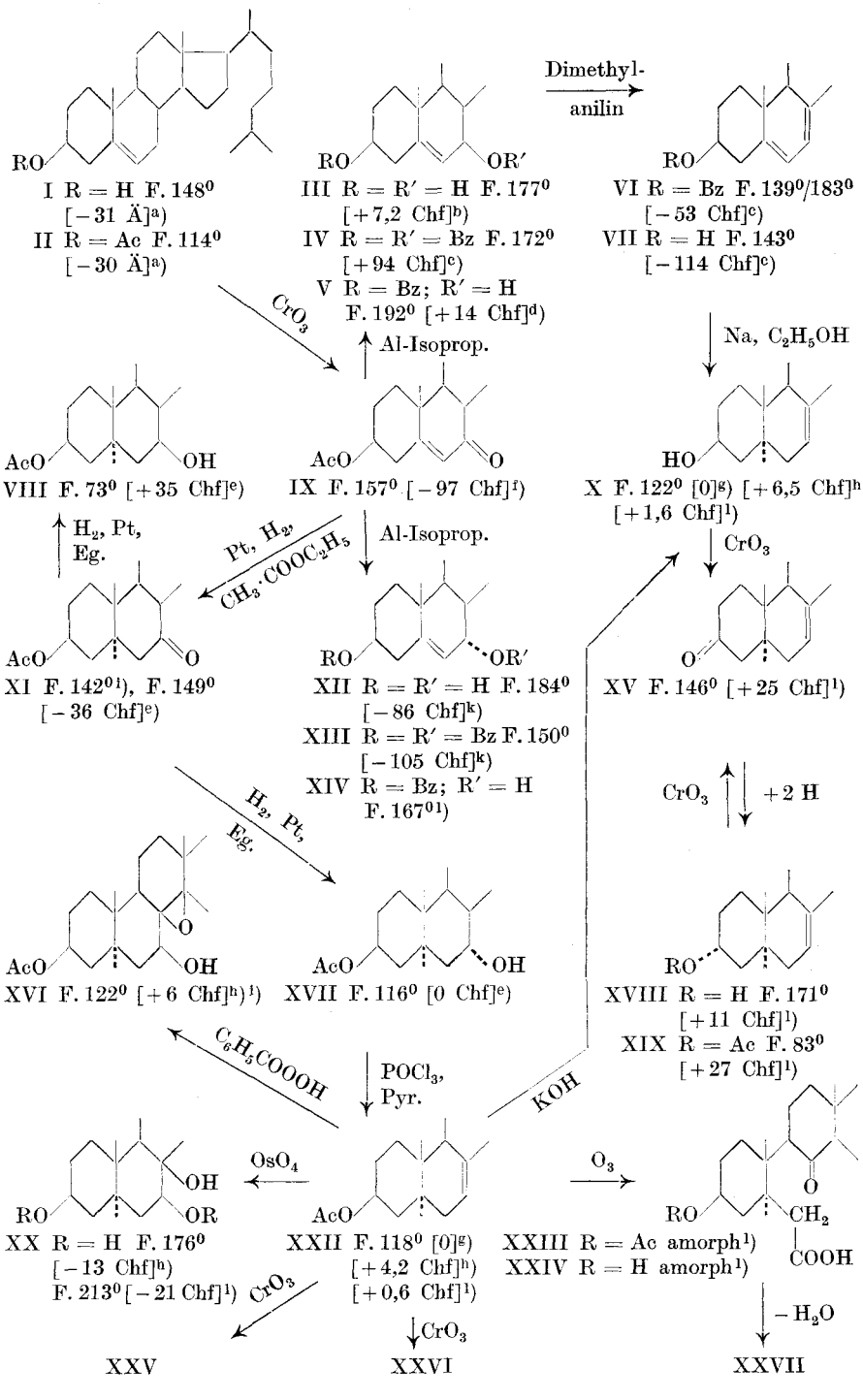
[2]) Die Indices α und β für die 7-ständige Hydroxyl-Gruppe wurden zunächst willkürlich verwendet[k]). Später wurden die beiden Cholestan-diole (3β, 7) durch Vergleich ihrer spez. Drehungen mit den beiden Cholesten-(5)-diolen (3β, 7) (III) und (XII) verknüpft[e]). *Wintersteiner* und *Moore*[e]) und ebenso *Plattner* und *Heusser*[4]) wiesen darauf hin, dass die Bezeichnungen 7α bzw. 7β in der Cholestan- bzw. Cholsäure-Reihe nicht übereinstimmen. Da sich die Nomenklatur in der Cholsäure-Reihe auf chemische Befunde stützt und somit weitgehend gesichert ist, muss sie in der Cholestanreihe falsch sein. Entsprechend einem Vorschlag von *Reichstein* und *Reich*[5]) soll sie jedoch vorläufig beibehalten werden, hingegen werden die Indices nach einem Vorschlag von *Shoppee*[6]) in Anführungszeichen gesetzt und die Valenzstriche in den Konstitutionsformeln entsprechend der nach dem heutigen Stand zutreffenden räumlichen Lage formuliert, also 7„α" mit ausgezogenem und 7„β" mit punktiertem Valenzstrich.

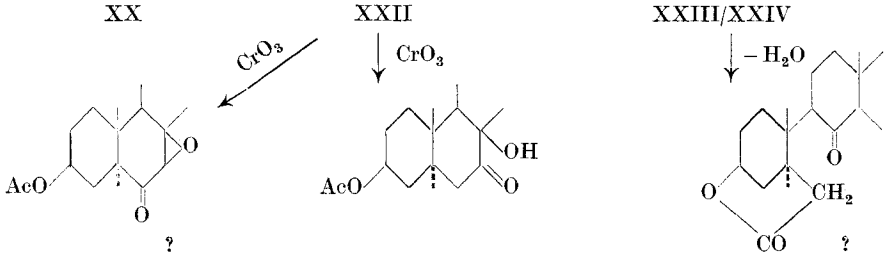
[3]) In der Dissertation *Troxler*, Zürich 1946, wird die Herstellung von γ-Cholestenylacetat durch thermische Zersetzung von 3 β-Acetoxy-7„β"-benzoxy-cholestan beschrieben. Dieses Präparat schmolz bei 117° und zeigte eine spez. Drehung $[\alpha]_D = -73{,}1°$. Falls diese Angaben sich bestätigen lassen, muss man daraus schliessen, dass die von *Schenck*[g]) und *Wintersteiner*[h]) erhaltenen Präparate von γ-Cholestenol und γ-Cholestenyl-acetat nicht rein gewesen sind.

[4]) *Pl. A. Plattner, H. Heusser*, Helv. **27**, 748 (1944).

[5]) *T. Reichstein, H. Reich*, Ann. Rev. of Biochemistry **15**, 155 (1946).

[6]) *C. W. Shoppee*, Soc. **1946**, 1138.


RO
I R = H F. 148°
[−31 Ä]a)
II R = Ac F. 114°
[−30 Ä]a)
RO OR′
III R = R′ = H F. 177°
[+7,2 Chf]b)
IV R = R′ = Bz F. 172°
[+94 Chf]c)
V R = Bz; R′ = H
F. 192° [+14 Chf]d)
Dimethyl-
anilin
RO
VI R = Bz F. 139°/183°
[−53 Chf]c)
VII R = H F. 143°
[−114 Chf]c)
CrO3
Al-Isoprop.
Na, C2H5OH
AcO OH
VIII F. 73° [+35 Chf]e)
AcO O
IX F. 157° [−97 Chf]f)
HO
X F. 122° [0]g) [+6,5 Chf]h)
[+1,6 Chf]i)
H2, Pt,
Eg.
Pt, H2,
CH3·COOC2H5
Al-Isoprop.
CrO3
AcO O
XI F. 142°i), F. 149°
[−36 Chf]e)
RO OR′
XII R = R′ = H F. 184°
[−86 Chf]k)
XIII R = R′ = Bz F. 150°
[−105 Chf]k)
XIV R = Bz; R′ = H
F. 167°i)
O
XV F. 146° [+25 Chf]i)
CrO3 +2 H
H2, Pt,
Eg.
AcO OH
XVI F. 122° [+6 Chf]h)i)
AcO OH
XVII F. 116° [0 Chf]e)
RO
XVIII R = H F. 171°
[+11 Chf]i)
XIX R = Ac F. 83°
[+27 Chf]i)
C6H5COOOH
POCl3,
Pyr.
KOH
RO OH
OR
XX R = H F. 176°
[−13 Chf]h)
F. 213° [−21 Chf]i)
OsO4
AcO
XXII F. 118° [0]g)
[+4,2 Chf]h)
[+0,6 Chf]i)
O3
RO O
CH2
COOH
XXIII R = Ac amorph i)
XXIV R = H amorph i)
CrO3
CrO3
−H2O
XXV
XXVI
XXVII



XXV F. 177° [1]) XXVI ? XXVII amorph[1])

Ac = $CH_3 \cdot CO$—; Bz = $C_6H_5 \cdot CO$—; Eg. = Eisessig; Pyr. = Pyridin.

Die Zahlen in eckigen Klammern geben die auf ganze Grade auf- oder abgerundete spez. Drehung für Na-Licht in folgenden Lösungsmitteln an: Ä = Äther, Chf = Chloroform.

Zur Herstellung von γ-Cholestenol (X) habe ich sowohl die Methode von *Schenck*[g]) als auch die von *Wintersteiner* und *Moore*[h]) verwendet. Zunächst wurde aus Cholesteryl-acetat (II) nach *Windaus* u. Mitarb.[c]) 7-Keto-cholesteryl-acetat (IX) bereitet. Aus den Mutterlaugen liess sich dabei in geringer Menge ein Nebenprodukt vom Smp. 63° isolieren, dessen Analyse auf die Formel $C_{29}H_{56}O_4$ passte, das jedoch nicht weiter untersucht wurde. Das 7-Keto-cholesteryl-acetat (IX) wurde in bekannter Weise[e]) nach *Meerwein-Ponndorf* reduziert und das rohe Reduktionsprodukt anschliessend benzoyliert. Nach Abscheidung der Hauptmenge des 7„α"-Oxy-cholesteryl-dibenzoats (IV)[1]) wurde die Mutterlauge an Al_2O_3 nach der Durchlaufmethode chromatographiert, wobei der Reihe nach folgende Stoffe eluiert wurden:

1) 7„β"-Oxy-cholesteryl-dibenzoat vom Smp. 158—160° (XIII)[k])[2])[b]); 2) 7„α"-Oxy-cholesteryl-dibenzoat vom Smp. 172—173° (IV)[e])[3])[4])[f]); 3) 7„α"-Oxy-cholesteryl-monobenzoat-(3) vom Smp. 192—194° (V)[d])[5]) und 4) ein Stoff vom Smp. 167—168° und der

---

[a]) *H. Lettré, H. H. Inhoffen*, Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe, Stuttgart 1936.

[b]) *O. Wintersteiner, W. L. Ruigh*, Am. Soc. **64**, 2453 (1942).

[c]) *A. Windaus, H. Lettré, F. Schenck*, A. **520**, 98 (1935).

[d]) *H. J. Eckhardt*, B. **71**, 461 (1938).

[e]) *O. Wintersteiner, M. Moore*, Am. Soc. **65**, 1503 (1943).

[f]) *S. Bergström, O. Wintersteiner*, J. Biol. Chem. **141**, 597 (1941).

[g]) *F. Schenck, K. Buchholz, O. Wiese*, B. **69**, 2696 (1936).

[h]) *O. Wintersteiner, M. Moore*, Am. Soc. **65**, 1507 (1943).

[i]) *A. Windaus, E. Kirchner*, B. **53**, 614 (1920).

[k]) *T. Barr, I. M. Heilbron, E. G. Parry, F. S. Spring*, Soc. **1936**, 1437.

[l]) Siehe exper. Teil dieser Arbeit.

[1]) Siehe Fussnote 2, S. 1380.

[2]) *O. Wintersteiner, J. R. Ritzmann*, J. Biol. Chem. **136**, 697 (1940).

[3]) *G. A. D. Haslewood*, Biochem. J. **33**, 709 (1939).

[4]) *O. Wintersteiner, S. Bergström*, J. Biol. Chem. **137**, 785 (1941).

[5]) Vgl. auch *E. I. du Pont de Nemours & Co.*, A. P. 2 215 727; C. **1941**, I, 1443.

Bruttoformel $C_{34}H_{50}O_3$, bei dem es sich wahrscheinlich um das noch unbekannte 7„β"-Oxy-cholesteryl-monobenzoat-(3) (XIV) handelt. Dass bei der Reduktion nach *Meerwein-Ponndorf* beide epimeren 7-Oxy-Verbindungen gebildet werden, wurde schon früher von *Wintersteiner* und *Ruigh*[b]) festgestellt. Die Entstehung der beiden 3-Monobenzoate (V) und (XIV) dürfte daher rühren, dass die 7-ständigen HO-Gruppen unter den angewandten Bedingungen nicht vollständig benzoyliert werden. — Die Abspaltung von 1 Mol Benzoesäure aus 7„α"-Oxy-cholesteryl-dibenzoat (IV) erfolgte nach den Angaben von *Haslewood*[1]) durch Kochen mit Dimethylanilin. Nach Abtrennung des 7-Dehydro-cholesteryl-benzoats (VI)[c]) konnte aus der Mutterlauge noch etwas 7„α"-Oxy-cholesteryl-monobenzoat-(3) (V) (siehe oben) gewonnen werden, das möglicherweise schon im Ausgangsmaterial (Dibenzoat [IV]) enthalten gewesen war. Das durch alkalische Verseifung gewonnene 7-Dehydro-cholesterin (VII)[c]) wurde nach den Angaben von *Schenck* u. Mitarb.[g]) mit Natrium und Alkohol bzw. Propylalkohol reduziert. Trotz dreimaliger Behandlung resultierte ein Produkt vom Smp. 118—122° und der spez. Drehung $[\alpha]_D = -20°$ (in Chloroform), das anscheinend noch eine beträchtliche Menge 7-Dehydro-cholesterin (VII) ($[\alpha]_D = -113{,}6°$[c])) enthielt. Die Abtrennung des letzteren von γ-Cholestenol (X) durch Krystallisation ist schwierig, da die beiden Stoffe isomorph sind und bei der Mischprobe keine Erniedrigung geben.

Bedeutend bequemer war die Methode von *Wintersteiner* und *Moore*[e])[h]). Das nach ihren Angaben gut erhältliche 7„β"-Oxy-cholestanyl-acetat (XVII) gab bereits nach einstündigem Erhitzen mit Tosylchlorid in Pyridin das gesuchte γ-Cholestenyl-acetat (XXII). Noch besser liess sich die Wasserabspaltung durch 24-stündiges Stehen mit $POCl_3$ in Pyridin bewerkstelligen[2]). Das nach letzterem Verfahren erhaltene Präparat schmolz bei 116—119° (nach Sintern ab 108°) und zeigte eine spez. Drehung $[\alpha]_D^{18} = +0{,}6°$ (in Chloroform). Es dürfte im wesentlichen aus γ-Cholestenyl-acetat (XXII) bestanden haben. Bei der Einwirkung von Benzopersäure lieferte es dementsprechend das von *Wintersteiner* und *Moore*[h]) beschriebene 3β-Acetoxy-cholestanol-(7)-oxyd-(8,14) (XVI). Dagegen führte die Oxydation mit OsO_4 zu einem Triol vom Smp. 213—214° und der spez. Drehung $[\alpha]_D^{22} = -20{,}7°$ (in Chloroform). *Wintersteiner* und *Moore*[h]) geben für das auf dieselbe Weise hergestellte Cholestantriol-(3β, 7, 8) (XX) einen Schmelzpunkt von 176—178° und eine spez. Drehung $[\alpha]_D^{21} = -12{,}9°$ (in Chloroform) an. Das aus dem Triol

[1]) *G. A. D. Haslewood*, Soc. **1938**, 224.

[2]) Diese Methode wurde zur Abspaltung der 11β-Oxy-Gruppe mit Erfolg verwendet. Vgl. *E. Seebeck, T. Reichstein*, Helv. **26**, 536 (1943); *H. Reich, T. Reichstein*, Helv. **26**, 562 (1943).

(XX) erhaltene Diacetat (XXI) schmolz bei 169—171° und zeigte eine spez. Drehung $[\alpha]_D^{22} = -37{,}8°$ (in Chloroform) (*Wintersteiner* und *Moore*[h]): Smp. 168—169°; $[\alpha]_D = -39{,}8°$ (in Chloroform)). Durch viertelstündiges Kochen des Triols (XX) vom Smp. 213° mit methanolischer Kalilauge wurde ein Produkt vom Smp. 180—205° erhalten, dessen Analysenwerte für C und H höher waren als die berechneten, was auf teilweise Abspaltung der HO-Gruppe in 8-Stellung schliessen lässt. Die spez. Drehung war dagegen kaum verändert ($[\alpha]_D^{24} = -19{,}2°$).

Gegen Chromsäure erwies sich das γ-Cholestenyl-acetat (XXII) ziemlich beständig. Bei längerer Einwirkung von 2 Mol CrO_3 wurden als Neutralprodukt Blättchen vom Smp. 177—179° erhalten, deren Analyse auf die Formel $C_{29}H_{46-48}O_4$ passte. Demnach könnte es sich um eine der Verbindungen (XXV) oder (XXVI) handeln. Das von *Wintersteiner* und *Moore*[h]) beschriebene 3β-Acetoxy-cholestanon-(7)-oxyd-(8,14) scheidet aus, da es bei 139,5—140° schmilzt.

Oxydation des γ-Cholestenyl-acetats (XXII) mit Ozon und Nachbehandlung mit $KMnO_4$ lieferte eine amorphe Säure, sodass nicht festgestellt werden konnte, ob sie der für Formel (XXIII) erwarteten Zusammensetzung entspricht. Die alkalische Verseifung dieser Säure sollte zur freien Oxysäure (XXIV) führen, doch wurde auch hier nur amorphes Material erhalten. Wurde letzteres 10 Minuten auf 100° erhitzt oder 1 Stunde in Toluol gekocht, so resultierte in einer Ausbeute von 10% ein Neutralstoff, der ebenfalls nicht krystallisierte. Möglicherweise handelt es sich um das Lacton (XXVII), doch wurden die Versuche hier abgebrochen.

Die Verseifung von (XXII) mit methanolischer Kalilauge unter Zusatz von Dioxan lieferte γ-Cholestenol (X) vom Smp. 120—122° und der spez. Drehung $[\alpha]_D = +1{,}6°$ (in Chloroform). Durch Oxydation mit Aluminium-phenolat in Benzol-Aceton[1]) liess es sich in γ-Cholestenon (Cholesten-(7)-on-(3)) (XV) überführen, das bei 146—148° schmolz und eine spez. Drehung $[\alpha]_D^{20} = +24{,}7°$ (in Chloroform) aufwies. Die Oxydation konnte auch mit CrO_3 ausgeführt werden, wenn man nur ein Mol verwendete und die Einwirkungszeit kurz hielt. Durch Reduktion des γ-Cholestenons (XV) mit Aluminiumisopropylat in Isopropylalkohol konnten die beiden epimeren γ-Cholestenole (X) und (XVIII) erhalten werden, die sich mit Hilfe von Digitonin oder durch Chromatographie trennen liessen. Das epi-γ-Cholestenol (Cholesten-(7)-ol-(3α)) (XVIII) krystallisierte in feinen Nädelchen vom Smp. 171—173° und der spez. Drehung $[\alpha]_D^{22} = +11{,}1°$ (in Chloroform) und lieferte bei der Oxydation mit CrO_3 wieder γ-Cholestenon (XV). Das aus (XVIII) bereitete Acetat (XIX) schmolz bei 83—85° und zeigte eine spez. Drehung $[\alpha]_D^{18} = +27{,}4°$ (in Chloroform).

[1]) Vgl. *H. Reich, T. Reichstein*, Arch. int. Pharmacodyn. Thérap. **65**, 415 (1941).

Der *Arbeitsgemeinschaft Pro Helvetia* und der *Stiftung zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung an der Bernischen Hochschule* sei an dieser Stelle für Stipendien gedankt. Herrn Prof. Dr. *T. Reichstein* danke ich für einen Arbeitsplatz, für die Überlassung von Material sowie für sein Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, und Herrn Dr. *H. Reich* für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskripts.

Experimenteller Teil.

Alle Schmelzpunkte sind auf dem *Kofler*-Block bestimmt und korrigiert; Fehlergrenze $\pm 2^0$. Substanzproben zur Analyse wurden, wenn nichts anderes erwähnt, 4 Stunden im Hochvakuum bei 100° getrocknet, zur spez. Drehung bei 80°. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Äther, Waschen mit verdünnter HCl (bei CrO_3-Oxydationen mit verdünnter H_2SO_4), Sodalösung und Wasser, Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen.

7-Keto-cholesteryl-acetat (IX).

205 g Cholesteryl-acetat (II) wurden nach der Vorschrift von *Windaus* und Mitarb.[c]) in 2,1 l Eisessig mit 150 g CrO_3 bei 55° oxydiert. Die übliche Aufarbeitung lieferte 48 g (IX) in Nadeln vom Smp. 158—159° und weitere 8 g vom Smp. 153—158°. Schliesslich schied sich aus der Mutterlauge beim Einengen noch 1 g einer anderen Substanz ab, die in Körnern krystallisierte. Nach Umkrystallisation aus Äther schmolz sie bei 63—64°. Zur Analyse wurde 6 Stunden im Hochvakuum bei 55° getrocknet. Unmittelbar vor der Verbrennung wurde bei 80° kurz geschmolzen.

3,589 mg Subst. gaben 9,79 mg CO_2 und 3,87 mg H_2O (F. W.)

$C_{29}H_{56}O_4$ (468,42) Ber. C 74,28 H 12,02%
Gef. „ 74,44 „ 12,07%

Reduktion von 7-Keto-cholesteryl-acetat (IX) nach *Meerwein-Ponndorf*.

15 g 7-Keto-cholesteryl-acetat (IX) wurden nach der Vorschrift von *Windaus* u. Mitarb.[c]) mit 7 g Aluminium-isopropylat in 90 cm³ Isopropylalkohol 10 Stunden destilliert. Nach Zusatz einer Lösung von 9 g KOH in 130 cm³ Methanol wurde ½ Stunde stehen gelassen, dann mit Wasser verdünnt, nochmals 1 Stunde stehen gelassen und gründlich mit Äther ausgeschüttelt. Die neutral gewaschenen und getrockneten Ätherlösungen wurden auf ca. 30 cm³ eingeengt, mit 90 cm³ Petroläther versetzt, der Niederschlag abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Es wurden so 8 g krystallisiertes Rohprodukt vom Smp. 120—150° (A) erhalten. Die Mutterlauge wog 4,8 g (B). — 4,6 g Krystalle (A) wurden in 12 cm³ Pyridin mit 6 cm³ Benzoylchlorid durch 24-stündiges Stehen bei Zimmertemperatur benzoyliert. Die übliche Aufarbeitung lieferte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther-Methanol 2,3 g Nadeln (IV) vom Smp. 172—173°. In einem neuen Ansatz wurde weiteres (IV) gewonnen. Ein Teil der Mutterlaugen (4,2 g) wurde über 130 g Al_2O_3 nach der Durchlaufmethode chromatographiert. Die mit Petroläther-Benzol (9:1) und (8:1) eluierten Fraktionen lieferten nach Umkrystallisieren aus Methanol Nädelchen vom Smp. 158—160°, die sich als das 7„β"-Oxy-cholesteryl-dibenzoat (XIII)[k]) erwiesen. Mit Petroläther-Benzol (1:1) wurden nach Umkrystallisieren aus Äther-Methanol Nadeln vom Smp. 171—172° erhalten (7„α"-Oxy-cholesteryl-dibenzoat (IV). Mit reinem Benzol wurde eine Substanz eluiert, die aus Petroläther in Nadeln krystallisierte und bei 192—194° schmolz. Wahrscheinlich handelte es sich um das schon früher beschriebene[d]) 7„α"-Oxy-cholesteryl-monobenzoat-(3) (V). Die schliesslich mit Benzol-Äther (9:1) eluierten Fraktionen gaben nach Umkrystallisieren aus Petroläther Körnchen vom Smp. 167—168°.

3,832 mg Subst. gaben 11,215 mg CO_2 und 3,479 mg H_2O (Schweinchen) (E.T.H.)

$C_{34}H_{50}O_3$ (506,38) Ber. C 80,58 H 9,97%
Gef. „ 79,87 „ 10,16%

Trotz des zu niedrigen Kohlenstoffwertes dürfte es sich bei dieser Substanz um ein Monobenzoat, wahrscheinlich um das noch unbekannte 7„β"-Oxy-cholesteryl-monobenzoat-(3) (XIV) handeln. — 4,6 g Mutterlauge von 7-Oxy-cholesterin (B) wurden wie oben benzoyliert und das Rohprodukt über 140 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Petroläther-Benzol (4:1) und (1:1) eluierbaren Anteile gaben nach Umkrystallisieren aus Methanol 0,8 g Nadeln vom Smp. 158—160° (XIII), die mit dem obigen Präparat vom gleichen Schmelzpunkt bei der Mischprobe keine Erniedrigung gaben.

3,662 mg Subst. gaben 10,857 mg CO_2 und 3,133 mg H_2O (E.T.H.)

$C_{41}H_{54}O_4$ (610,42) Ber. C 80,61 H 8,91%
Gef. „ 80,91 „ 9,75%

Für das 7„β"-Oxy-cholesteryl-dibenzoat (XIII) wurde von *Barr* u. Mitarb.[k]) ein Schmelzpunkt von 150—151° angegeben. *Wintersteiner* und *Ritzmann*[1]) fanden ebenfalls 151—152,5°.

7-Dehydro-cholesteryl-benzoat (VI).

2,0 g 7„α"-Oxy-cholesteryl-dibenzoat (IV) vom Smp. 172—173° wurden nach der Vorschrift von *Haslewood*[2]) mit 50 cm³ Dimethylanilin 7½ Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter HCl versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Die neutral gewaschenen und getrockneten Ätherlösungen wurden eingedampft und der Rückstand aus Chloroform-Aceton umkrystallisiert. Es wurden 0,9 g (VI) in Form dreieckiger Täfelchen vom Smp. 138—140° erhalten. Aus der Mutterlauge wurden noch 0,2 g vom Smp. 136—139° isoliert.

7-Dehydro-cholesterin (VII).

4,0 g 7-Dehydro-cholesteryl-benzoat (VI) vom Smp. 138—140° wurden in möglichst wenig Benzol gelöst und diese Lösung in die siedende Lösung von 3 g KOH in 300 cm³ absolutem Alkohol eingetropft[c]). Dann wurde auf ca. 75 cm³ eingeengt. Beim Abkühlen schieden sich Krystalle ab, die aus Äther-Methanol umkrystallisiert wurden. Es wurden 3,0 g schmale Täfelchen vom Smp. 140—142° erhalten. Eine Probe wurde wie üblich acetyliert und lieferte nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methanol 7-Dehydro-cholesteryl-acetat in Blättchen vom Smp. 122—124° (nach Sintern ab 118°). *Schenck* u. Mitarb.[g]) geben für diesen Stoff einen Schmelzpunkt von 130° an.

γ-Cholestenol (X) aus (VII).

1,75 g 7-Dehydro-cholesterin (VII) vom Smp. 140—142° wurden in 20 cm³ absolutem Alkohol gelöst. Dann wurden 14 g Natrium in erbsengrossen Stücken zugegeben und im Verlauf von 5 Stunden 100 cm³ absoluter Alkohol zugetropft. Nach beendeter Reaktion wurde mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Das in üblicher Weise erhaltene Rohprodukt wurde nun in 100 cm³ Propylalkohol gelöst und die Lösung mit 12 g Natrium versetzt. Als Reaktionsprodukt wurden 1,63 g Blättchen vom Smp. 115—122° erhalten, die nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 118—122° schmolzen. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{16} = -35{,}0° \pm 1°$ (c = 1,794 in Chloroform).

45,20 mg Subst. zu 2,5197 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0{,}63° \pm 0{,}02°$

Da dieses Präparat eine viel zu starke Linksdrehung aufwies, wurde die Reduktion mit Natrium und Propylalkohol in gleicher Weise wie oben noch einmal wiederholt. Es wurde hierauf ein Produkt erhalten, das wiederum bei 118—122° schmolz und nunmehr eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{16} = -20{,}0° \pm 2°$ (c = 1,466 in Chloroform) aufwies.

37,0 mg Subst. zu 2,5197 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{16} = -0{,}29° \pm 0{,}02°$

---

[1]) *O. Wintersteiner, J. R. Ritzmann*, J. Biol. Chem. **136**, 697 (1940).
[2]) *G. A. D. Haslewood*, Soc. **1938**, 224.

Sofern die Linksdrehung von nicht reduziertem 7-Dehydro-cholesterin (VII) herrührte, müsste das obige Präparat noch etwa 17% von diesem Stoff beigemischt enthalten haben. Die wie üblich ausgeführte Acetylierung (1 Stunde Wasserbad) lieferte ein γ-Cholestenyl-acetat (XXII), das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methanol bei 117—119° (nach Sintern ab 116°) schmolz. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{18} = -10{,}0^0 \pm 1{,}5^0$ (c = 1,993 in Chloroform).

50,2 mg Subst. zu 2,5197 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = -0{,}20^0 \pm 0{,}03^0$

Nach *Schenck* u. Mitarb.[8]) soll das γ-Cholestenyl-acetat (XXII) keine nachweisbare optische Aktivität besitzen.

7-Keto-cholestanyl-acetat (XI).

10,0 g 7-Keto-cholesteryl-acetat (IX) wurden in 150 cm³ Essigester gelöst und durch eine Säule von 10 g Al_2O_3 filtriert, die mit 50 cm³ Essigester nachgewaschen wurde. Das Filtrat wurde innerhalb von 3 Stunden mit 105 mg $PtO_2 . H_2O$ hydriert. Nach dieser Zeit war die für 1 Mol Wasserstoff berechnete Menge aufgenommen, und die Hydrierung stand still. Nach Abdampfen des Essigesters wurde in Äther aufgenommen und die Lösung mit Methanol versetzt. Das 7-Keto-cholestanyl-acetat (XI) krystallisierte in Nadeln vom Smp. 147—149°. Es wurden 8,0 g davon erhalten und aus der Mutterlauge noch weitere 0,93 g vom Smp. 145—149°.

7„β"-Oxy- und 7„α"-Oxy-cholestanyl-acetat (XVII) und (VIII).

6,4 g 7-Keto-cholestanyl-acetat (XI) vom Smp. 147—149° wurden in 190 cm³ Eisessig mit 105 mg $PtO_2 . H_2O$ hydriert. Am nächsten Tage wurde wie üblich aufgearbeitet. Das in Äther gelöste Rohprodukt lieferte auf Zusatz von Methanol 4,7 g tafelförmige Krystalle vom Smp. 113—116° (nach Sintern ab 111°), die das 7„β"-Oxy-cholestanyl-acetat (XVII)[e]) darstellten. In gleicher Weise wurde weiteres 7„β"-Oxy-cholestanyl-acetat gewonnen. Ein Teil der Mutterlaugen (3,7 g) wurde durch Abdampfen mit absolutem Benzol getrocknet, in 30 cm³ Petroläther gelöst und über 90 g Al_2O_3 chromatographiert. Die mit Petroläther-Benzol (1:1) und (1:9) eluierten Fraktionen lieferten nach Umkrystallisieren aus Methanol flache Nadeln vom Smp. 74—75°, die sich als 7„α"-Oxy-cholestanyl-acetat (VIII)[e]) erwiesen. Mit Äther wurde noch weiteres 7„β"-Oxy-cholestanyl-acetat (XVII) vom Smp. 114—116° von der Säule heruntergelöst.

γ-Cholestenyl-acetat (XXII) aus (XVII).

a) Mit Tosylchlorid.

1,0 g (XVII) vom Smp. 113—116° wurden mit 1 g Tosylchlorid in 10 cm³ Pyridin 14 Stunden unter Rückfluss gekocht. Dann wurde im Vakuum eingeengt, etwas Eis zugegeben, einige Zeit stehen gelassen, in Äther aufgenommen und die Ätherlösung mit verdünnter H_2SO_4, Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und eingeengt. Auf Zusatz von Methanol krystallisierten 0,8 g rohes γ-Cholestenyl-acetat (XXII). Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Methanol wurden Nadeln vom Smp. 106—115° erhalten.

b) Mit $POCl_3$ in der Hitze.

1,0 g (XVII) wurden mit 10 cm³ Pyridin und 3 cm³ $POCl_3$ 1 Stunde unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit Äther verdünnt, vorsichtig Eis zugegeben und durchgeschüttelt. Die wie üblich gewaschenen und getrockneten Ätherlösungen lieferten nach Einengen und Zusatz von Methanol Nädelchen vom Smp. 115—117° (nach Sintern ab 103°). Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methanol lag der Schmelzpunkt bei 116—119° (nach Sintern ab 108°). Ausbeute 0,4 g.

c) Mit $POCl_3$ in der Kälte.

1,9 g (XVII) wurden in 20 cm³ Pyridin gelöst und mit 6 cm³ $POCl_3$ versetzt. Die Mischung blieb 48 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wurde dann wie unter b)

aufgearbeitet. Durch Umkrystallisieren aus Methanol wurden 0,74 g Nadeln vom Smp. 116—119° (nach Sintern ab 108°) erhalten. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{18} = +0{,}65^0 \pm 1^0$ (c = 1,978 in Chloroform).

49,8 mg Subst. zu 2,5197 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0{,}013^0 \pm 0{,}02^0$

3β-Acetoxy-cholestan-ol-(7)-oxyd-(8,14) (XVI).

100 mg γ-Cholestenyl-acetat (XXII) vom Smp. 116—119° wurden in 2,5 cm³ Chloroform gelöst und mit einer Lösung von 90 mg Benzopersäure (= 3 Mol) in 1,2 cm³ Chloroform versetzt. Das Gemisch wurde 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, worauf durch Titration ermittelt werden konnte, dass 61 mg Benzopersäure (=2,03 Mol) verbraucht waren. Die Chloroformlösung wurde mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Der Rückstand krystallisierte auf Zusatz von Methanol in dreieckigen Blättchen vom Smp. 117—122°. Nach Umkrystallisieren aus Methanol stieg er auf 120—122°. *Wintersteiner* und *Moore*[h]) geben für ein auf gleichem Wege bereitetes Präparat einen Schmelzpunkt von 122—123° an. Die Mischprobe mit dem Ausgangsmaterial schmolz bei 90—115°.

Cholestan-triol-(3β, 7, 8) (XX).

250 mg γ-Cholestenyl-acetat (XXII) vom Smp. 116—119° wurden in 3 cm³ Äther gelöst, mit 175 mg OsO_4 versetzt und die Mischung 8 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Dann wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in 6 cm³ absolutem Alkohol gelöst und nach Zusatz einer Lösung von 1,2 g Natriumsulfit in 5 cm³ Wasser 1½ Stunden unter Rückfluss gekocht. Der schwarze Niederschlag wurde abfiltriert, mit 40 cm³ heissem 95-proz. Alkohol gewaschen, das Filtrat im Vakuum auf 5 cm³ eingeengt und mit 40 cm³ Wasser versetzt. Dann wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösungen neutral gewaschen, getrocknet und abgedampft. Es resultierten 220 mg Rohprodukt vom Smp. 200—205° (Sintern ab 194°). Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äther wurden Nädelchen vom Smp. 213—214° erhalten. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{22} = -20{,}7^0 \pm 3^0$ (c = 0,981 in Chloroform).

10,32 mg Subst. zu 1,050 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{22} = +0{,}20^0 \pm 0{,}03^0$

3,583 mg Subst. gaben 10,11 mg CO_2 und 3,70 mg H_2O (F. W.)

$C_{27}H_{48}O_3$ (420,37)	Ber. C 77,09	H 11,50%
	Gef. „ 77,00	„ 11,56%

Wintersteiner und *Moore*[h]) geben für ein aus dem Diacetat (XXI) durch Verseifung gewonnenes Cholestan-triol-(3β,7,8) (XX) einen Schmelzpunkt von 176—178° und eine spez. Drehung von $[\alpha]_D^{21} = -12{,}9^0$ (in Chloroform) an.

24 mg Triol (XX) vom Smp. 213—214° wurden mit einer Lösung von 15 mg KOH in ca. 5 cm³ Methanol 15 Minuten unter Rückfluss gekocht. Nach üblicher Aufarbeitung wurden aus Äther 9 mg feine Nädelchen erhalten, die einen unscharfen Schmelzpunkt von 180—205° zeigten. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{24} = -19{,}2^0 \pm 2{,}5^0$ (c = 0,782 in Chloroform).

8,21 mg Subst. zu 1,050 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{24} = -0{,}15^0 \pm 0{,}02^0$

2,912 mg Subst. gaben 8,29 mg CO_2 und 3,05 mg H_2O (F. W.)

$C_{27}H_{48}O_3$ (420,37)	Ber. C 77,09	H 11,50%
	Gef. „ 77,69	„ 11,76%

Zur Acetylierung wurden 23 mg Triol (XX) vom Smp. 200—205° (Rohprodukt) mit 0,2 cm³ Pyridin und 0,2 cm³ Acetanhydrid ½ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt. Die übliche Aufarbeitung lieferte 21 mg Rohprodukt, aus dem durch Umkrystallisieren aus

Äther-Methanol feine Nädelchen vom Smp. 169—171° erhalten wurden. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{22} = -37{,}8° \pm 3°$ (c = 0,9765 in Chloroform).

10,25 mg Subst. zu 1,050 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{22} = -0{,}37° \pm 0{,}03°$

3,468 mg Subst. gaben 9,39 mg CO_2 und 3,25 mg H_2O (F. W.)

$C_{31}H_{52}O_5$ (504,41)	Ber.	C 73,76	H 10,39%
	Gef.	„ 73,89	„ 10,49%

Wintersteiner und *Moore*[h]) fanden für das Diacetat (XXI) Smp. 168—169° und $[\alpha]_D = -39{,}8°$.

Oxydation von γ-Cholestenyl-acetat (XXII) mit CrO_3.

90 mg γ-Cholestenyl-acetat (XXII) vom Smp. 116—119° wurden in wenig Eisessig gelöst und mit 52 mg CrO_3 (= 2,5 Mol) versetzt. Nach 24-stündigem Stehen bei Zimmertemperatur war die Lösung grün gefärbt. Sie wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand wie üblich zwischen verdünnter H_2SO_4 und Äther verteilt. Die neutral gewaschene und getrocknete Ätherlösung hinterliess nach dem Abdampfen und Umkrystallisieren aus Methanol 19 mg Blättchen vom Smp. 177—179°.

3,095 mg Subst. gaben 8,57 mg CO_2 und 2,79 mg H_2O (F. W.)

$C_{29}H_{48}O_4$ (460,36)	Ber.	C 75,58	H 10,50%
$C_{29}H_{46}O_4$ (458,35)	„	„ 75,88	„ 10,11%
	Gef.	„ 75,57	„ 10,09%

Der Analyse nach könnte es sich um eine der Verbindungen (XXV) oder (XXVI) handeln.

Ozonspaltung von γ-Cholestenyl-acetat (XXII).

220 mg γ-Cholestenyl-acetat (XXII) vom Smp. 116—119° wurden in 5 cm³ Chloroform gelöst und in die Lösung während 30 Minuten Ozon eingeleitet. Dann wurde das Chloroform im Vakuum entfernt, der Rückstand in wenig Aceton gelöst und langsam 6,5 cm³ einer 2,5-proz. Lösung von $KMnO_4$ in Aceton zugegeben, worauf kein weiteres Permanganat mehr verbraucht wurde. Nach Abdampfen des Acetons im Vakuum wurde der Rückstand mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherlösung wurden die sauren Anteile durch Ausschütteln mit verdünnter Sodalösung entzogen, die mit verdünnter H_2SO_4 angesäuert und wiederum mit Äther ausgeschüttelt wurde. Es wurden so 103 mg neutrale und 101 mg saure Anteile erhalten. Letztere krystallisierten weder aus Petroläther noch aus Methanol. Deshalb wurde die gesamte Menge der vermutlichen 3β-Acetoxy-8-keto-7 ‖ 8-cholestan-säure-(7) (XXIII) mit einer Lösung von 42 mg KOH in 8 cm³ Methanol 15 Minuten unter Rückfluss gekocht. Nach Zusatz von Wasser wurde das Methanol im Vakuum entfernt, die Lösung angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Die weitere Aufarbeitung lieferte 93 mg Säure (vermutlich XXIV), die ebenfalls nicht zur Krystallisation zu bringen war. — Dieses Material wurde nunmehr 10 Minuten auf 100° erhitzt, dann in Äther gelöst und wiederum in neutrale und saure Anteile getrennt. Es wurden 62,5 mg Säure und 8,2 mg Neutralstoff (Lacton XXVII?) erhalten, doch blieben beide amorph. Die 62,5 mg Säure wurden in Toluol gelöst und 1 Stunde gekocht. Die Aufarbeitung ergab 42 mg Säure und 6 mg Neutralstoff. In beiden Fällen betrug also die Lactonbildung nur ca. 10%.

γ-Cholestenol (X) aus (XVII).

1,37 g γ-Cholestenyl-acetat (XXII) vom Smp. 116—119° und der spez. Drehung $[\alpha]_D = +0{,}65°$ wurden in Dioxan gelöst und nach Zusatz einer Lösung von 0,5 g KOH in 10 cm³ Methanol 15 Minuten unter Rückfluss gekocht. Nach dem Ansäuern wurde

mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösungen neutral gewaschen, getrocknet, eingeengt und mit Methanol versetzt. Es krystallisierten 1,15 g Nädelchen vom Smp. 120—122° (nach Sintern ab 118°). Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{21} = +1{,}6^0 \pm 2^0$ (c = 1,202 in Chloroform).

12,62 mg Subst. zu 1,050 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{21} = +0{,}021^0 \pm 0{,}02^0$

γ-Cholestenon (Cholesten-(7)-on-(3)) (XV).

a) Mit Aluminium-phenolat. 800 mg γ-Cholestenol (X) vom Smp. 120—122° wurden mit 2,5 g Aluminium-phenolat, 40 cm³ absolutem Benzol und 22 cm³ trockenem Aceton 20 Stunden auf dem siedenden Wasserbad unter Rückfluss gekocht. Dann wurde im Vakuum vollständig zur Trockne gedampft. Der Rückstand wurde mit Äther ausgezogen, die Ätherlösungen neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das so erhaltene Rohprodukt wog 1 g und wurde über 30 g Al_2O_3 chromatographiert. Mit Petroläther-Benzol (1:1) wurde das gesuchte γ-Cholestenon (XV) eluiert, das aus Methanol in länglichen Tafeln vom Smp. 146—148° krystallisierte. Ausbeute 480 mg. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{20} = +24{,}7^0 \pm 2^0$ (c = 1,428 in Chloroform).

15,01 mg Subst. zu 1,050 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{20} = +0{,}35^0 \pm 0{,}03^0$

3,558 mg Subst. gaben 10,996 mg CO_2 und 3,666 mg H_2O (E.T.H.)

$C_{27}H_{44}O$ (384,34) Ber. C 84,31 H 11,53%
Gef. „ 84,34 „ 11,53%

b) Mit CrO_3. 210 mg (X) vom Smp. 120—122° wurden in wenig Eisessig gelöst und in kleinen Portionen mit 2 cm³ 2-proz. CrO_3-Eisessig-Lösung versetzt, wobei anfangs ein flockiger Niederschlag ausfiel, der im Verlauf der Reaktion wieder in Lösung ging. Die Chromsäure wurde schnell verbraucht. Die übliche Aufarbeitung lieferte nach Umkrystallisieren aus Äther-Methanol 0,2 g Blättchen vom Smp. 136—146°, die durch Chromatographie über 6 g Al_2O_3 gereinigt wurden. Mit Petroläther-Benzol (1:1) wurden Nadeln vom Smp. 146—148° erhalten, die bei der Mischprobe mit dem obigen Analysenpräparat keine Erniedrigung gaben. Mit Benzol-Äther (1:1) konnte noch eine kleine Menge γ-Cholestenol (X) vom Smp. 122—123° eluiert werden.

epi-γ-Cholestenol (Cholesten-(7)-ol-(3α)) (XVIII).

340 mg γ-Cholestenon (XV) wurden mit 200 mg Aluminium-iso-propylat in 12 cm³ Isopropylalkohol 5 Stunden langsam destilliert. Nach dieser Zeit war im Destillat kein Aceton mehr nachweisbar. Nach Zusatz von Wasser wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Das Rohprodukt (320 mg) wurde in Methanol gelöst und mit der methanolischen Lösung von 1 g Digitonin versetzt. Zu den ca. 30 cm³ Lösung wurden 6 cm³ Wasser zugegeben und der flockige Niederschlag des Digitonids nach einigem Stehen abgenutscht und mit 80-proz. Methanol und reinem Methanol gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden im Vakuum zur Trockne gedampft und der Rückstand mehrmals mit Äther ausgezogen. Dann wurden die Ätherlösungen mit verdünnter HCl, verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen, getrocknet und abgedampft. Es hinterblieben 105 mg rohes epi-γ-Cholestenol vom Smp. 165—172°.

In einem zweiten Versuch wurden 71 mg γ-Cholestenon (XV) mit 55 mg Aluminium-isopropylat in 3 cm³ Isopropylalkohol wie oben reduziert. Die Aufarbeitung erfolgte ganz gleich und lieferte 68 mg Rohprodukt, das über 2 g Al_2O_3 chromatographiert wurde. Die mit Petroläther-Benzol (4:1) eluierten Fraktionen wogen 27 mg und gaben nach Umkrystallisieren aus Äther Blättchen vom Smp. 171—173°. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{22} = +11{,}1^0 \pm 2^0$ (c = 1,021 in Chloroform).

10,71 mg Subst. zu 1,050 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{22} = +0{,}11^0 \pm 0{,}02^0$

3,391 mg Subst. gaben 10,42 mg CO_2 und 3,640 mg H_2O (F. W.)
$C_{27}H_{46}O$ (386,36) Ber. C 83,87 H 11,99%
Gef. „ 83,86 „ 12,01%

Durch Elution mit Petroläther-Benzol (1:1) wurden nach Umkrystallisieren aus Methanol Nädelchen vom Smp. 120—123° erhalten, die sich nach Schmelzpunkt und Mischprobe als γ-Cholestenol (X) erwiesen.

γ-Cholestenon (XV) aus (XVIII).

12 mg epi-γ-Cholestenol (XVIII) vom Smp. 171—173° wurden in 0,2 cm³ Eisessig gelöst und mit 0,2 cm³ 1-proz. CrO_3-Eisessig-Lösung versetzt. Nach 10 Minuten war die Lösung grün gefärbt. Die übliche Aufarbeitung lieferte 9 mg Neutralprodukt, das aus Äther-Methanol in Täfelchen vom Smp. 145—147° krystallisierte. Bei der Mischprobe mit dem aus (X) hergestellten γ-Cholestenon (XV) gaben sie keine Schmelzpunktserniedrigung.

epi-γ-Cholestenyl-acetat (Cholesten-(7)-ol-(3α)-acetat) (XIX).

30 mg epi-γ-Cholestenol (XVIII) vom Smp. 165—172° (Rohprodukt) wurden mit 0,2 cm³ Pyridin und 0,2 cm³ Acetanhydrid 30 Minuten auf dem siedenden Wasserbad erwärmt. Die übliche Aufarbeitung gab 28 mg Rohprodukt. Durch Umkrystallisieren aus Methanol wurden Blättchen vom Smp. 83—85° erhalten. Die spez. Drehung betrug $[\alpha]_D^{18} = +27{,}4^0 \pm 3^0$ (c = 1,045 in Chloroform).

10,97 mg Subst. zu 1,050 cm³; $l = 1$ dm; $\alpha_D^{18} = +0{,}30^0 \pm 0{,}03^0$

Zur Analyse wurde 3 Stunden im Hochvakuum bei 70° getrocknet und unmittelbar vor dem Verbrennen geschmolzen.

3,457 mg Subst. gaben 10,308 mg CO_2 und 3,476 mg H_2O (E.T.H.)
$C_{29}H_{48}O_2$ (428,37) Ber. C 81,25 H 11,29%
Gef. „ 81,37 „ 11,26%

Die Mikroanalysen wurden teils im mikroanalytischen Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (Leitung *W. Manser*) (E.T.H.), teils von Herrn *F. Weiser*, Basel (F. W.), ausgeführt.

Pharmazeutische Anstalt der Universität Basel
und Inst. f. anorg., analyt. u. physikal. Chemie
der Universität Bern.