82. Über die partielle Oxydation des Cholsäuremethylesters¹⁾ (Fortsetzung).

(Untersuchungen über Sterine, XXVII).

Von Satoru KUWADA, Sizuo YOSIKI und Minoru KAWASIMA.

Wissenschaftlichen Laboratorium der Takeda Yakuhin-Kogyo-Kabusiki-Kaisya, Osaka.

(Comm. by Y. ASAHINA, M.I.A., June 12, 1944.)

Früher hatte Kaziro²⁾ Cholsäure (I) mit Chromsäure unter Kühlung oxydiert und ein Oxydationsprodukt erhalten, das er mit 3-Oxy-7.12-diketo-cholansäure (Redukto-dehydrocholsäure von Schenck³⁾ und Borsche⁴⁾) (II) identifizierte. Erhitzt man aber, wie vor kurzem Kuwada und Morimoto¹⁾ gezeigt haben, Cholsäuremethylester mit Aluminiumphenolat, so erhält man 3-Keto-7.12-dioxy-cholansäuremethylester (III).

Wir haben Redukto-dehydrocholsäuremethylester nach Kaziro und nach Borsche dargestellt und bei der Misch-Schmp.-Bestimmung der diesen nach zwei Methoden erhaltenen Präparaten sicher bestätigt, dass durch Chromsäure unter Kühlung die Hydroxyl-Gruppen am C 7 und C 12 der Cholsäure oxydiert werden können.

Es hat sich nun herausgestellt, dass der Cholsäuremethylester in Benzollösung beim Schütteln mit schwefelsaurer Permanganatlösung ein Isomeres der Redukto-dehydrocholsäure liefert. Da sich das neue Oxydationsprodukt bei der Reduktion nach Wolff-Kishner in 12-Oxy-cholansäure (V)⁵⁾ überführen lässt, so liegt es keinem Zweifel mehr, das neue Oxydationsprodukt als 12-Oxy-3.7-diketo-cholansäure (IV) anzusprechen.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass die Hydroxyl-Gruppen der Cholsäure, je nach den Arbeitsbedingungen, verschieden angegriffen werden.

- 1) Bulletin Chem. Soc. Japan, **17** (1942), 147.
- 2) Zeitschr. physiol. Chem., **249** (1937), 220.
- 3) ibid., **63** (1909), 308; **69** (1910), 383.
- 4) Ber., **55** (1922), 3318; **57** (1924), 1620.
- 5) Wieland und Schlichting, Zeitschr. physiol. Chem., **150** (1925), 270. Barnett und Reichstein, Helv. Chim. Acta, **21** (1938), 926.

Beschreibung der Versuche.

- 12-Oxy-3.7-diketo-cholansäuremethylester ($C_{26}H_{38}O_5$). Cholsäuremethylester wurde in Benzol gelöst und mit schwefelsaurer Permanganatlösung bei Zimmertemperatur geschüttelt. Aus Benzolschicht wurde als Oxydationsprodukt die Würfel vom Schmp. 194.5° ⁶⁾ erhalten. $[\alpha]_D^{15}:-25.0^{\circ}$. Brechungsindices $n: 1.54_4$ und 1.52_0 .
- Dioxim des 12-Oxy-3.7-diketo-cholansäuremethylesters ($C_{25}H_{40}O_5N_2$). Krystalldrüse vom Schmp. $167-171^{\circ}$.
- Disemicarbazon des 12-Oxy-3.7-diketo-cholansäuremethylesters ($C_{27}H_{44}O_5N_6$). Amorphe Masse vom Schmp. 225° (unter Zers.).
- 12-Oxy-3.7-diketo-cholansäure ($C_{24}H_{36}O_5$). Durch Verseifung des oben erwähnten Esters mit alkoholischer Natronlauge dargestellt. Tafeln vom Schmp. 183° . $[\alpha]_D^{14}:-10.0^{\circ}$
- Dioxim der 12-Oxy-3.7-diketo-cholansäure ($C_{24}H_{38}O_5N_2$). Nadeln vom Schmp. $168-173^{\circ}$.
- 12-Oxy-3.7-diketo-cholansäureäthylester ($C_{26}H_{40}O_5$). Nadeln vom Schmp. $171-173^{\circ}$. $[\alpha]_D^{15}:-8.0^{\circ}$.
- Dioxim des 12-Oxy-3.7-diketo-cholansäureäthylesters ($C_{26}H_{42}O_5N_2$). Tafeln vom Schmp. 136° .
- 12-Oxy-cholansäuremethylester ($C_{25}H_{42}O_3$). Disemicarbazon des 12-Oxy-3.7-diketo-cholansäuremethylesters wurde mit Natriumalkoholat und Hydrazinhydrat im geschmolzenen Rohr erhitzt. Das ölige Reaktionsprodukt wurde mit Methanol und Chlorwasserstoff in Methylester umgewandelt. Nadeln vom Schmp. $119-120^{\circ}$. $[\alpha]_D^{12}:+45.0^{\circ}$.
- 12-Oxy-cholansäureäthylester ($C_{26}H_{44}O_3$). Tafeln vom Schmp. $136-137^{\circ}$. $[\alpha]_D^{11}:+34.0^{\circ}$. Brechungsindices $n: 1.53_5$ und 1.54_9 .
- 12-Oxy-cholansäure ($C_{24}H_{40}O_3$). Nadeln vom Schmp. $129-134^{\circ}$. Trocknet man dieses Präparat unter vermindertem Druck auf seinem Schmelzpunkt, so sintert es bei 84° und schmilzt bei 94° . $[\alpha]_D^{16}:+42.0^{\circ}$.
- 12-Keto-cholansäure ($C_{24}H_{38}O_3$). Schuppen vom Schmp. $188-190^{\circ}$. $[\alpha]_D^{14}:+68.0^{\circ}$.
- 12-Keto-cholansäureäthylester ($C_{26}H_{42}O_3$). Nadeln vom Schmp. 95° . $[\alpha]_D^{17}:+86.0^{\circ}$.
- 12-Keto-cholansäuremethylester ($C_{25}H_{40}O_3$). Schuppen vom Schmp. 109.5° . $[\alpha]_D^{17}:+92.0^{\circ}$.
- 12-Keto-cholansäure-oxim ($C_{24}H_{38}O_3N$). Nadeln vom Schmp. 240° (unter Zers.).

6) Alle Schmelzpunkten sind korrigiert.