

547(04)

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO  
FACULTAD DE QUIMICA  
UNIVERSIDAD MOTOLINIA

---

# Obtención de 2, 3 Dihidroxi Esteroides

TESIS

Que para su examen profesional de  
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO  
presenta

Consuelo del Valle Monterrubio

MEXICO, D. F.

- 1955 -



QUIMICA



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

*A mis padres con todo mi cariño y gratitud.*

*A mi abuelita cariñosamente.*

*Agradezco al Dr. G. RosenKranz y a los labora-  
torios Syntex, las facilidades proporcionadas  
para este Trabajo.*

*Al Dr. F. Sonheimer  
por la atencion del trabajo.*

*A Meche por su valiosa  
ayuda en la realización  
de este trabajo.*

*4 mis compañeras.*

*A la Universidad Motolinu.*

*A mis Maestros*

- I.—Introducción.
- II.—Parte Experimental.
- III.—Discusión.
- IV.—Conclusiones.
- V.—Bibliografía.

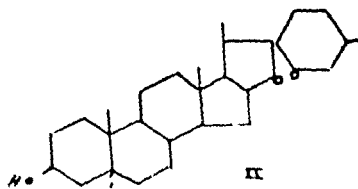
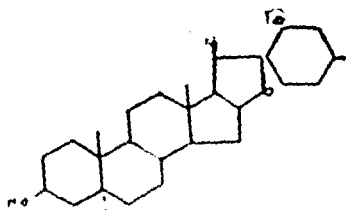
## INTRODUCCION.

Las Sapogeninas son sustancias que se obtienen por hidrólisis de las Saponinas obtenidas a su vez de las plantas pertenecientes a la familia de las Liliáceas o Dioscoreáceas y algunas Escrofulariáceas muy muy abundantes en la República Mexicana. Las Saponinas son glucósidos vegetales que difieren de los glucósidos Cardiacos en que poseen oxhidrilos terciarios en su núcleo.

Los Sapogeninas son de gran importancia en la actualidad por poseer el núcleo Ciclopentano perhidro fenantreno pues sirven como materia prima para la síntesis de varios esteroides de gran actividad biológica: Hormonas sexuales, hormonas corticales, algunos alcaloides,  $\alpha$ -dos bitares, vitamina D, etc., que tienen en común con las Sapogeninas el poseer en su molécula dicho núcleo del ciclopentano fenantreno.

El esqueleto carbonado de la cadena lateral de las Sapogeninas, está integrado por ocho átomos de carbono coincidiendo en esto con la estructura de la cadena lateral de la Colesterina (con 27 átomos de carbono en total) y no con la estructura en  $C_{25}$  de las Sistosterinas tan abundantes en las plantas. La cadena lateral en las Sapogeninas posee dos puentes oxidricos que según Marker se encuentran simultáneamente unidos al carbón 22 en tal forma que producen una agrupación Ceto espiro-cetálica (I); esta configuración experimenta isomerización por tratamiento con ácido clorhídrico en solución alcohólica dando isoderivados con configuración epimera en  $C_{12}$  (II).

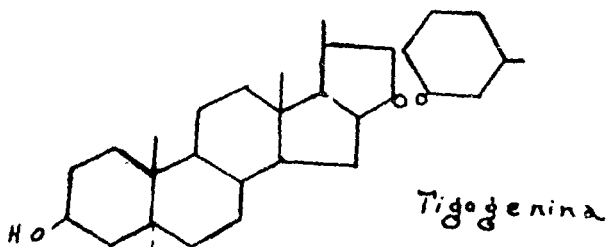




En este trabajo se emplea, la nomenclatura ideada por los doctores Rosenkranz y Djerassi para sapogeninas esteroides, dicha nomenclatura emplea el prefijo "Spiro" debido a la cadena lateral "Spiroketal" característica de las sapogeninas esteroides. El término "Spirostan" incluye por definición los dos átomos de oxígeno sin darles un significado funcional ya que estos átomos no pueden participar en ninguna reacción química a menos que dicho anillo Spiroketal se abra.

La Tigogenina o sea 22 iscalospirostan 3 $\beta$  fue aislada por Kurt (II) de los bulbos de *Chlorogalum pomeridianum*, habiéndose aislado también de la *Digitalis purpurea* y la *Digitalis lanata*. Los bulbos de estas plantas son sometidas a procesos de extracción y purificación parciales, produciendo Tigonina (Saponina) que por hidrólisis ácida da Tigogenina, 2 moléculas de Glucosa, 2 moléculas de Galactosa y una de Xilosa.

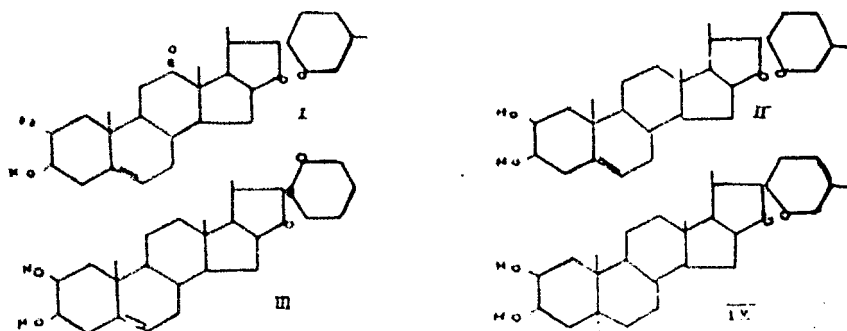
Morker ha asignado para la Tigogenina la siguiente estructura: C<sub>27</sub> iso, los anillos A y B en configuración trans y el oxidrilo del C<sub>3</sub> en posición  $\beta$ , lo que hace que precipite con la Dígitonina (I).



Está comprobado que el grupo hidroxilo en las Sapogeninas esteroides, conocidas, con una función alcohólica en el anillo A, se encuentra en configuración  $\beta$ . Por otra parte tratándose de Sapogeninas

estos grupos aún no ha sido aclarada. En estas Sapogeninas esteroideas disustituídas (con dos oxidrilos en el anillo A) la orientación en disustituídas se encuentran:

1)  $\Delta^5,22$  Isopirostan 2, 3 diol 12 ona (I) (Kamogenina),  $\Delta^5,22$  Isopirostan 2, 3 diol (II) (Yucagenina),  $\Delta^5,22$  Spirosten 2, 3 diol (III) (Colagenina) (análogo normal de la Yucagenina) y  $\Delta^5,22$  Isoalospirostan 2, 3 diol (IV) (Gitogenina).

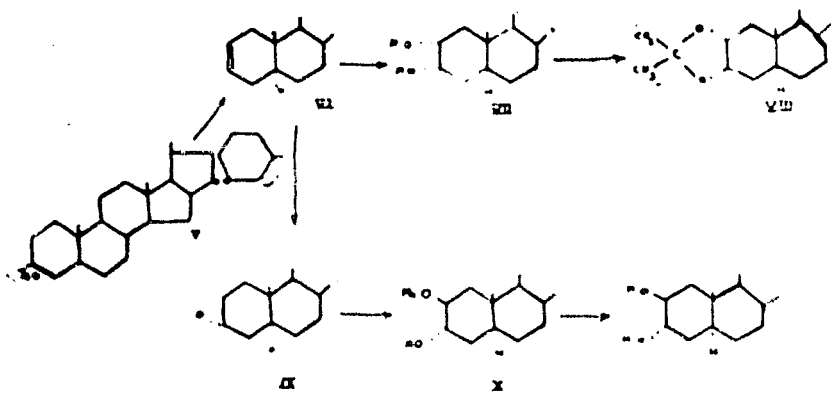


Se ha pensado que las cuatro Sapogeninas citadas anteriormente poseen la misma configuración en el anillo A, por tanto la solución del problema estereoquímico de una de ellas (Gitogenina) puede ser aplicado a las tres restantes.

La Gitogenina es inerte al ácido clorhídrico en solución alcohólica (en condiciones ordinarias de isomerización) por lo tanto se le ha asignado la configuración *C<sub>15</sub>*, tiene los anillos A y B en posición trans.

Para determinar la posición estereoquímica de los oxidrilos en  $C_2$  y  $C_3$  se han realizado anteriormente a este trabajo los siguientes experimentos:

1) A partir de Tosilato de Yucagenina por tratamiento de Colidina, se obtiene el  $\Delta^5$  Dehidroderivado (VI) que al ser hidroxilado con Tetróxido de Osmio da  $\Delta^5,22$  Isoalospirostan  $2\alpha,3\alpha$  diol (VII) que fácilmente forma un cetónido (VIII). La Gitogenina difiere de este  $2\alpha,3\alpha$  isómero en que tiene diferentes constantes (punto de fusión y rotación además no forma acetónido de aquí se infiere que la Gitogenina deberá ser un transglicol.

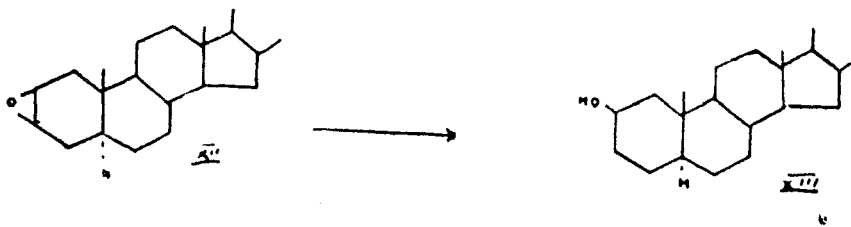


2) Por oxidación con ácido perbenzóico del mismo  $\Delta^5$  derivado (VI) se obtuvo el  $2\alpha$   $3\alpha$  óxido (IX) que por acetólisis (reflujando con ácido acético glacial) produce 22 Isoalospirostán  $2\beta$   $3\alpha$  diol 2 monoacetato (X) que por saponificación nos da 22 Isoalospirostán  $2\beta$   $3\alpha$  diol. Este transglicol también es diferente de Gitogenina

3) Se preparó también el  $2\beta$   $3\beta$  óxido (XII) el cual por reducción con Hidruro doble de Litio y Aluminio nos da 22 Isoalospirostán  $2\beta$ ol (XIII).

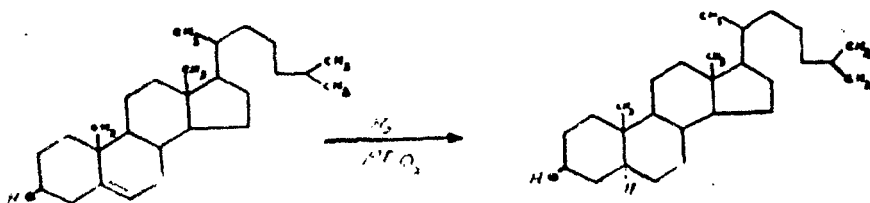
Por lo anteriormente expuesto se cree que las Sapogeninas lisustituidas (Gitogenina, Kammogenina, Yucagenina y Lilangenina) deberán tener la configuración  $2\alpha$   $3\beta$ .

El objeto de este trabajo fué precisamente el intento de la preparación de dicho glicol a partir de Tigogenina, teniendo como base los trabajos realizados por Butenandt y Wolff en la serie del Colesterol.



## PARTE EXPERIMENTAL.

### *Obtención de Colestanol.*



30g. de Colesterol se disolvieron en 1500 c.c. de ácido acético glacial y se agregaron 5g. de óxido de platino como catalizador, se efectuó la hidrogenación en caliente (80°C) y con presión, después de filtrado el catalizador se concentró con vacío a una quinta parte del volumen y se vertió en agua fría, se filtró y lavó a neutralidad y secó el precipitado.

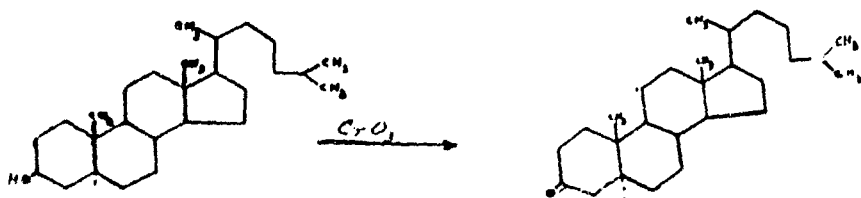
El producto ya seco se disolvió en 1000 c.c. de alcohol y se reflujo una hora en 5g. de hidróxido de potasio disueltos en la menor cantidad necesaria de agua; se concentró la solución con vacío, cristalizando el producto espontáneamente (36.7g. con punto de fusión 128° -133°C).

$[\alpha]_D = + 15.5$  (HCCl<sub>3</sub>)

Tetranitro metano = Negativo.

Se obtuvo una segunda fracción de las aguas madres (5g.) con punto de fusión 123° -125°C.

### Colestanona.



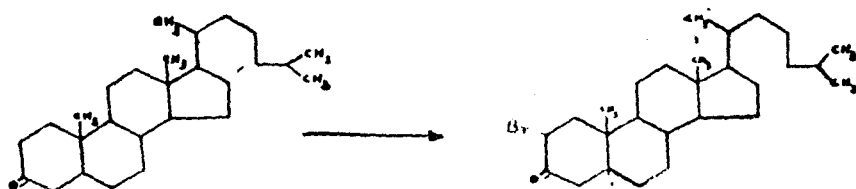
A 36.5g. de Colestanol disueltos en 1,200 c.c. de ácido acético se agregó por embudo de separación 12g. de anhídrido crómico disuelto en 20c.c. de agua más 200c.c. de ácido acético gota a gota y agitando, manteniendo la temperatura a 15°-20°C. Se dejó reposar la solución dos horas, destruyéndolo el exceso de reactivo con Metanol (50c.c. aproximadamente). Se concentró con vacío a una tercera parte de su volumen, se adicionó bastante agua; el precipitado obtenido se extrajo con éter (dos veces) lavando la capa etérea con agua, solución de carbonato y agua nuevamente hasta neutralidad, se secó con sulfato de sodio anhidro y evaporó a sequedad.

Por cristalización de Cloroformo Metanol se obtuvo 27.5g. de Colestanona con punto de fusión de 115°-120°C.

$$[\alpha]_D^{25} = + 31.44 \text{ (HCCl)}$$

El espectro infra-rojo demostró banda de carbonilo 1700m $\mu$  evidente para el grupo 3 Ceto.

### 2 Br Colestanona



19g. de Colestanona se disolvieron en 400 c.c. de ácido acético glacial, llevando la solución a 35°C. se agregó gota a gota una solución de 8.65g. de Bromo en acético (cantidad correspondiente a 1.1 mol. de Bromo); al empezar la adición se agregaron i ó 5 gotas de ácido

combinado en ácido acético para iniciar la reacción. Una vez terminada la adición del Bromo se dejó reposar cinco minutos y se filtró; el precipitado formado se lavó con agua acidulada (con acético), con agua a neutralidad y finalmente con una pequeña cantidad de alcohol, dejando secar el precipitado con vacío. Se obtuvieron así 9.6g. de 2 Br Colestanona con punto de fusión 166°-169°C.

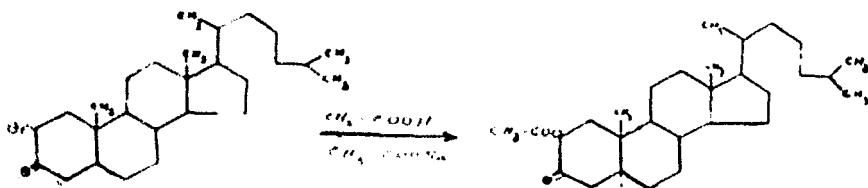
$$[\alpha]_D^{25} = -21.43 \text{ (CHCl}_3\text{)}$$

El infra-rojo demostró banda de Carbonilo 1722m $\mu$  y la presencia del grupo 3 Ceto y 2 Br.

Beilstein - Positivo.

De las aguas madres por precipitación en agua con hielo después de filtrar y lavar por cristalización de Etanol, se obtuvieron 5.54g. más, con punto de fusión 160°-163°C.

#### 2 Acetoxi - Colestanona



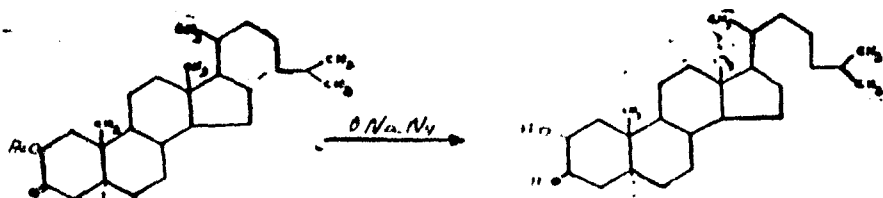
9g. de 2 Br Colestanona se disolvieron en 500 c.c. de ácido acético glacial y se agregaron 45g. de Acetato de Sodio Anhidro, reflujiendo por 18 horas en condiciones anhidras. La solución se vertió en agua con hielo extrayendo con éter (dos veces). El extracto etéreo se lavó con agua, solución de carbonato de Sodio y finalmente agua hasta neutralidad se secó con Sulfato de Sodio anhidro y evaporó a sequedad.

Cristalizó con Pentano, obteniéndose 2.24g. de sustancia cristalina con punto de fusión 143°-146°C; por cromatografía de las aguas madres (se usó Alúmina neutra) se obtuvo 1g. más del producto de punto de fusión 143°-147°C.

$$[\alpha]_D^{25} = +27.39 \text{ (CHCl}_3\text{)}$$

El infra-rojo demostró banda de Carbonilo 1736 1718m $\mu$  evidente para el grupo Acetato.

*Reducción de 2 Acetoxi-Colestanona  
con Hidruro de Boro y Sodio.*



1g. de 2 Acetoxi-Colestanona se disolvió en 200 c.c. de Etanol y se agregó 1g. de hidruro de Boro y Sodio finamente pulverizado dejando reposar a temperatura ambiente durante cuatro horas; pasado este tiempo se destruyó el exceso de reactivo mediante 5 c.c. de ácido acético (gota a gota hasta que no hace efervescencia). Se evaporó el solvente con vacío hasta precipitación completa, se filtró obteniéndose 0.51 g. de Glicol con punto de fusión 217°-221°C.

De las aguas madres (después de verter en agua, filtrar, etc.) se obtuvieron 0.27 g. más.

*Análisis Elemental*

Calculado para  $C_{27}H_{44}O$ :

C, 80.14; H, 11.96%

Encontrado:

C, 80.28; H, 11.98%

Recristalizado de Cloroformo Metanol

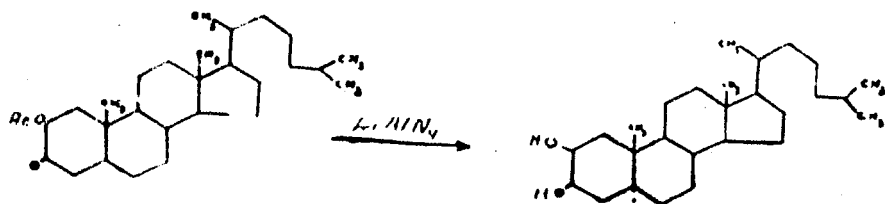
Punto de fusión 226°-231°C

Punto de fusión Kofler 231°-236°C

$[\alpha]_D^{25} = + 20.66$  (CHCl<sub>3</sub>)

El espectro infra-rojo (CHCl<sub>3</sub>) demostró la presencia de oxhidrito libre

*Reduccion de 2 Acetoxi-Colestanona,  
con Hidruo de Litio y Aluminio.*



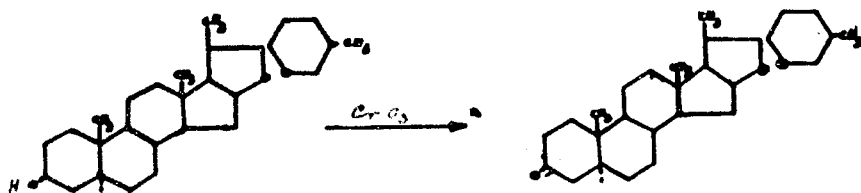
1g. de hidruo doble de Litio y Aluminio finamente pulverizado suspendido en 10 c.c. de Tetrahydrofurano anhidro, se agregó 1g. de 2Acetoxi-Colestanona disueltos en 15c.c. de Tetrahydrofurano anhidro, se refluxó la mezcla por una hora en condiciones anhidras. Se enfrió con hielo y se destruyó el exceso de hidruo agregando agua gota a gota; se aciduló con ácido Sulfúrico diluido (1:5) y se evaporó el Tetrahydrofurano. El precipitado obtenido se filtró y lavó hasta neutralidad, cristalizando de Cloroformo Metanol, obteniéndose 0.45g. de punto de fusión.  $200^{\circ}-205^{\circ}C.$

$$[\alpha]_D^{25} = + 21 \text{ (CHCl}_3\text{)}$$

El espectro infra-rojo ( $CHCl_3$ ) demostró la presencia de oxhidrilo libre.



22 Isoalospirostan 3  $\alpha$  ona.  
 Tigogenona (C<sub>27</sub> H<sub>46</sub> O<sub>3</sub>)



22g. de Isoalospirostan 3 $\beta$  ol se disolvieron en un litro de ácido acético glacial a 25°-27°C se agregó 1.1 moles de anhídrido Crómico (7g.) disueltos en 24c.c. de agua más 100c.c. de ácido acético siguiéndose el mismo procedimiento que para la obtención de Colestanona.

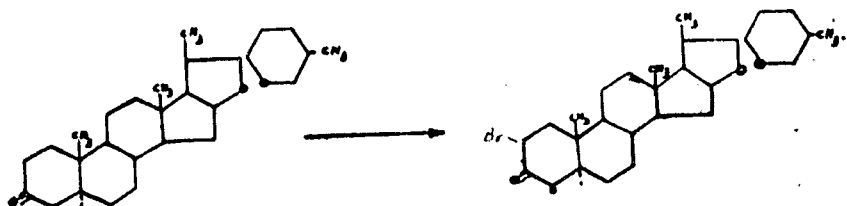
Se cristalizó de Cloroformo Metanol y se obtuvieron 15.16g. de punto de fusión 208°-210°C.

$[\alpha]_D^{25} = -27$  (CHCl<sub>3</sub>)

El espectro infra-rojo (CS<sub>2</sub>) demostró la presencia de grupo 3 Ceto.

De las aguas marles se obtuvo otra pequeña fracción (0.66g.) con punto de fusión 202°-205°C. 9ge

22 Isoalospirostan 2 Br 2 ona.  
 2 Br Tigogenona (C<sub>27</sub> H<sub>44</sub> O<sub>3</sub>)



5g. de 22 Isoalospirostan 3 ona se disolvieron en 150c.c. de ácido acético glacial y se agregaron 2.125g. de Bromo en acético y una gota de ácido Bromhídrico al iniciarse la reacción siguiendo el mismo procedimiento que en la bromación de la Colestanona.

La solución toma una coloración azul verdosa, se virtió en agua con hielo y filtró el precipitado lavando con agua para eliminar el ácido acético. Por cristalización de Cloroformo Metanol se obtuvieron: 5.1g. de punto de fusión 215°-217°C.

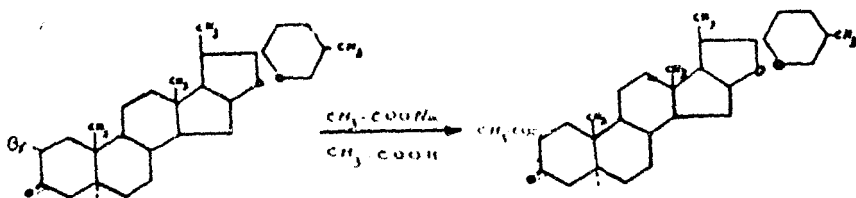
$$[\alpha]_D = - 43.95 \text{ (CHCl}_3\text{)}$$

El espectro infra-rojo (CHCl<sub>3</sub>) demostró banda de Carbonilo 1750m $\mu$  e indicó la presencia del grupo 3 Ceto y 2 Br.

Beilstein - Positivo.

*22Isoalospirostan 3 ona 2acetoxi.*

2 Acetoxi - Tigogenona (C<sub>27</sub> H<sub>44</sub> O<sub>6</sub>)



2.34g. de 2 Br Tigogenona disueltos en 100c.c. de ácido acético glacial se agregaron 11.7g. de acetato de Sodio anhidro, refluendo la mezcla en condiciones anhidras durante 20 horas, siguiéndose el procedimiento para la 2 Acetoxi-Colestanona.

Se obtuvieron 2.2g. de producto crudo.

Por cristalización con Cloroformo Metanol se obtuvieron 0.85g. de punto de fusión 184°-187°C. Por cristalización subió el punto de fusión a 190°-193°C. (0.67g.).

$$[\alpha]_D = - 43.65 \text{ (CHCl}_3\text{)}$$

El espectro infra-rojo (CHCl<sub>3</sub>) demostró banda de Carbonilo 1736-1728 1700m $\mu$  ((presencia del grupo 3 Ceto y acetato).

Beilstein - Negativo.

*Análisis Elemental.*

Calculado para C<sub>27</sub> H<sub>42</sub> O<sub>2</sub>

C, 73.69; H, 9.38%

Encontrado:

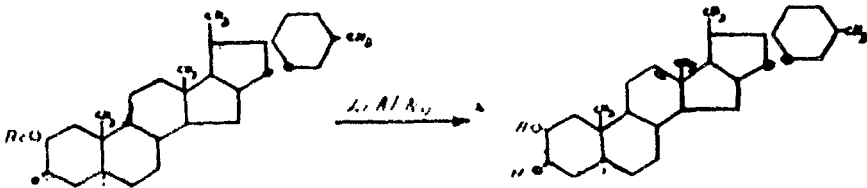
C, 74.01; H, 9.729%

Recristalizado de Cloroformo Metanol.

Punto de fusión - 184°-187°C.

Punto de fusión Kofler - 185°-188°C.

*Reducción de 22 Isoalosproman 3 ona.  
2 Acetoxi-Tigogenona.*



A) Con hidruro doble de Litio y Aluminio.

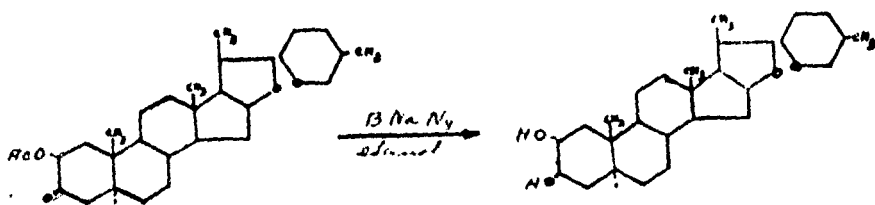
A 0.5g. de hidruro doble de Litio y Aluminio finamente pulverizado, suspendido en 5c.c. de Tetrahidrofurano anhidro, se agregaron 0.5g. de 2 Acetoxi Tigogenona disueltos en 10c.c. de Tetrahidrofurano anhidro, se reflujo la mezcla por una hora en condiciones anhidras.

Se enfrió en hielo y se destruyó el exceso de hidruro agregando agua gota a gota; se aciduló con ácido sulfúrico diluido (1:5) y se evaporó el Tetrahidrofurano. El precipitado obtenido se filtró y lavó a neutralidad, cristalizando de Cloroformo Metanol, obteniéndose: 0.11g. de punto de fusión 208°-211°C.

$$[\alpha]_D^{25} = -67 \text{ (CHCl}_3\text{)}$$

El espectro infrarrojo demostró la presencia de oxhidrilo libre.

b) Con hidruro de Boro y Sodio en Etanol como solvente.

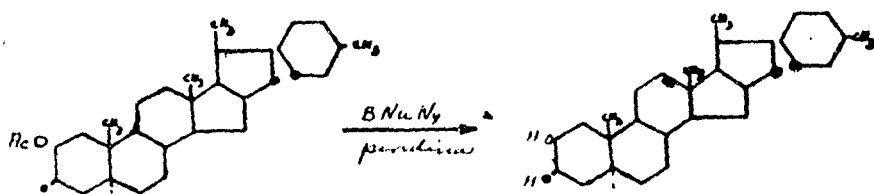


0.250g. de 2 Acetoxi Tigogenona se disolvieron en 400c.c. de Etanol, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se agregó 0.25g. de hidruro de Boro y Sodio pulverizado dejando reposar cuatro horas a temperatura ambiente. Se destruyó el exceso de reactivo con ácido acético (gota a gota hasta que no hace efervescencia) se concentró con vacío hasta un volumen muy pequeño (50c.c. aproximadamente) se vertió en agua helada, extrayendo con éter; la solución etérea se lavó con agua, solución de carbonato de Sodio y agua hasta neutralidad, se secó y evaporó a sequedad, cristalizando finalmente de Pentano y se obtuvo: 0.12g. de punto de fusión 200°-203°C.

$$[\alpha]_D = -63.4 \text{ (CHCl}_3\text{)}$$

El espectro infrarrojo (CHCl<sub>3</sub>) indicó presencia de oxhidrilo libre.

c) Con hidruro de Boro y Sodio en Piridina como solvente.



0.25g. de 2 Acetoxi Tigogenona se disolvieron en la menor cantidad de Piridina, se agregó 0.125g. de hidruro de Boro y Sodio finalmente pulverizado, dejando a temperatura ambiente durante la noche, se vertió en agua con hielo, se extrajo con éter; la solución etérea se lava dos veces con solución de ácido Clorhídrico (para eliminar la Piridina), con solución de carbonato de Sodio y por último hasta

neutralidad. Se secó con Sulfato de Sodio anhidro y evaporó a sequedad, cristalizando de Pentano. Se obtuvieron 0.13g. de sustancia con punto de fusión 208°-211°C.

$$[\alpha]_D = - 66.27 \text{ (HCCl}_3\text{)}$$

Por cristalizaciones sucesivas subió el punto de fusión 222°-225°C punto de fusión Kofler 227°-230°C.

El espectro infra-rojo de las tres diferentes reacciones demostró la presencia de oxhidrito libre, siendo idéntico en los tres casos. Los puntos de fusión de mezcla no dan depresión.

## DISCUSION.

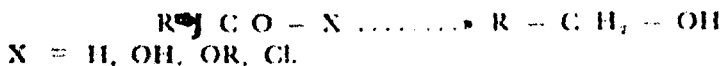
Tomando como ejemplo los experimentos realizados por Butenandt y Wolff, en este trabajo se siguió una serie de experimentos con objeto de obtener los 2,3 glicoles, tanto en la serie del colestano como en el de las saponinas esteroidales.

La materia prima fué respectivamente: colestanona y tigogenona (22 isosalpirostan 3 ona).

En el primer caso por bromación de colestanona se obtuvo 2 Bi colestanona; el bromo se inserta en posiciones vecinas al grupo cetónico, cuando se trata de la inserción de un solo átomo de halógeno en los derivados del colestano (AyB en posición trans) la bromación se efectúa preferentemente en posición dos, mientras que en la serie del coprostan anillos A'B cis) la bromación se lleva a cabo en el carbón número 4. A partir del derivado bromado se efectuó la sustitución del bromo por el radical acetoxi mediante el reflujo prolongado con ácido acético y acetato de sodio anhidro, el bromo se elimina de la molécula produciéndose bromuro de sodio durante la reacción, quedando substituido por el radical acetoxi (III). La forma más probable de inserción del oxidrilo en C<sub>2</sub> es la 2 $\alpha$  por ser la que presenta menor impedimento estérlico.

Para reducir el grupo 3 ceto de 2 acetoxi colestanona se efectuó la reacción mediante el uso de:

a) *Hidruro doble de litio y aluminio.*—Este es un reactivo de gran valor para la reducción tanto de grupos cetónicos a alcoholes secundarios como de variantes de grupo carboxilo, de acuerdo con la reacción general:



El hidruro de litio y aluminio es usado empleando éter o tetrahidrofurano anhidro, como solvente.

Funciona el hidruro doble de Litio y Aluminio de una manera semejante al reactivo de Grignard, esto es, la sustancia por reducir se transforma en alcoholóxidos de metales intermedios, de los cuales los productos desecados se separan por hidrólisis.

De acuerdo con los trabajos de Shoppee y Summers para la reducción de Colestanona a Colestanol, se sabe que se obtiene un 91% de colestanol y solamente 4% de epicolestanol. Se explica por el impedimento estérico debido al metilo angular en  $C_{13}$ ; el ataque del hidrógeno (hidruro de Litio y Aluminio) se efectúa preferentemente de abajo hacia arriba, obteniéndose una proporción mucho mayor del  $3\beta$  al que  $3\alpha$  epímero.

b) Con hidruro de Sodio y Boro.- Experimentos anteriores han demostrado que la reacción efectuada por el hidruro de Boro y Sodio es selectiva es decir, cuando en una molécula hay dos o más grupos cetónicos o variantes del grupo carboxilo (vg. grupo acetoxi) la reducción efectuada en condiciones muy suaves solo se hace en el grupo cetónico sin afectar el grupo acetato. En nuestro caso, se hicieron varias experiencias, variando tanto el tiempo de duración de la reacción, la cantidad de reactivo empleado y el solvente (se usó Piridina y alcohol) pero en todos los casos, la reducción fué total, (del grupo 3 ceto y 2 acetoxi) dando el trans glicol  $2\alpha$ ,  $3\beta$  el análisis elemental checa para un compuesto de 27 átomos de carbono, además el espectro infra-rojo no presenta ninguna banda de carbonilo, se obtuvo pues el glicol desecado: Colestan  $3\beta$   $2\alpha$  diol.

Los mismos experimentos fueron efectuados usando como materia prima 22 isosalpirostan 3 ol (Figogenina). Como esta sapogenina tiene también la configuración A/B trans es de esperarse los mismos resultados que en el caso de la colestanonona.

Se preparó pues el derivado bromado en  $C_2$  y mediante calentamiento prolongado con ácido acético y acetato de sodio anhidro se logró la substitución de halógeno por el radical acetato (el espectro infra-rojo presenta la banda de carbonilo correspondiente), sin embargo, al efectuar la reducción con ambos reactivos (hidruro de litio y aluminio e

hidrato de boro y sodio) no se obtuvo el  $2\alpha$   $3\beta$  trans-glicol como se esperaba sino un mono alcohol (la fórmula checa para un oxígeno menos).

*Análisis Elemental*

Calculado para  $C_{27}H_{30}O_4$   
y checa para  $C_{27}H_{30}O_3$   
C, 77.88; H, 10.65%

Encontrado:

C, 77.57; H, 10.80%  
Recristalizado de Cloroformo Metanol  
Punto de fusión  $205^{\circ}$ -- $207^{\circ}$ C.  
Punto de fusión Kofler  $212^{\circ}$ -- $214^{\circ}$ C.

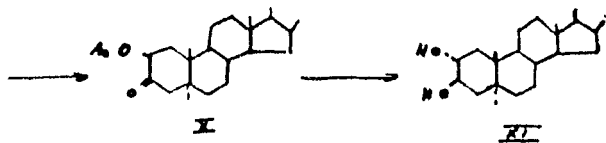
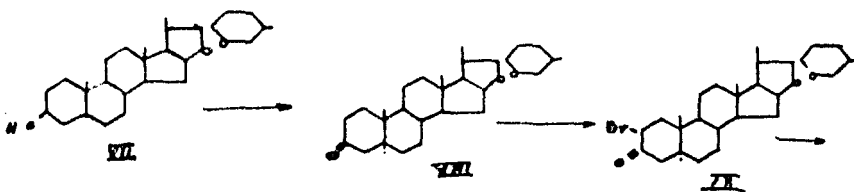
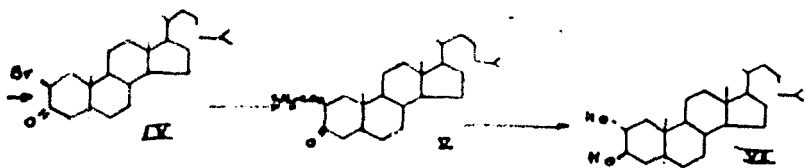
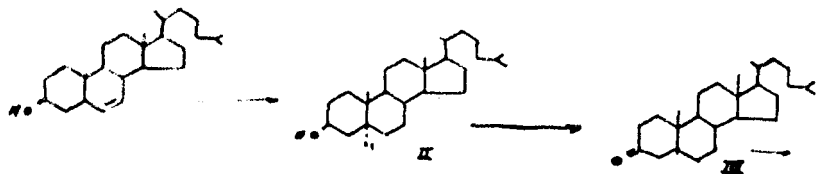
Esta reducción se efectuó repetidas veces, variando las condiciones de reacción pero siempre se obtuvo el mismo producto con punto de fusión  $212$ -- $214^{\circ}$ C. y  $[\alpha]_D$   $-65$  (CHCl<sub>3</sub>). Esta substancia es también diferente de Gitogenina. Aún cuando tiene la misma rotación, el punto de fusión de Gitogenina es bastante más elevado ( $272^{\circ}$ C.).



## CONCLUSIONES

I.—A partir de colestanona se obtuvo por bromación, acetilación y reducción, colestán  $2\alpha$   $3\beta$  diol.

II.—Por el mismo método no fué posible la obtención de 22 isopirostán  $2\alpha$   $3\beta$  diol, que es probablemente la fórmula correcta de la gitogenina. Queda pues en pie el problema estereoquímico de la posición de los oxhidrilos en las sapogeninas disustituidas: gitogenina, kummogenina, yucagenina y lilagenina.



## BIBLIOGRAFIA

- I.—Marker and Rohrman: *J. Amer. Chem. Soc.* 65,1658 (1943).
- II.—Fieser and Fieser: "Natural Products related to phenanthen"  
583,591 (1949).
- III.—G. Rosenkranz and C. Djerassi.—*Nature* 166,104 (1950).
- IV.—J. Pataki, G. Rosenkranz and C. Djerassi.—*J. Am. Chem. Soc.*  
73,5375 (1951).
- V.—C. W. Shoppee and G. H. R. Summers.—*J. Am. Chem. Soc.*  
687 (1950).
- VI.—W. G. Dauben, R. A. Micheli and J. F. Eastham.—*J. Am. Chem.*  
*Soc.* 74,3852 (1952).
- VII.—L. Ruzicka, P. A. Plattner and R. Aeschbacher.—*Helv. Chim.*  
*Acta.* 21,866 (1938). (*Chem. Abstracts* 32,7050 (1938)).
- VIII.—A. Butenandt, K. Tscherning and G. Hanisch, *Ber.* 68,2097  
(1935). (*Chem. Abstracts* 30,1382 1936.).