

$[\alpha]_D^{20} = +42,8/23,3/19,0/7,5/6,2^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +6,1^\circ$ ($c = 1,622$ in Methanol). IR.-Spektrum: $\nu(\text{NH}) = 3380^m, 3300^m \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{CO}) = 1715^s, 1685^s, 1640^s \text{ cm}^{-1}$ (COOH/Amid I), 1538^s cm^{-1} (Amid II) (in Nujol).

Rückveresterung VI \rightarrow V mit Diazomethan: 468 mg (1,51 mMol) des im oben beschriebenen Hydrolyse-Ansatz erhaltenen Materials (Smp. $125,5^\circ$) wurden in 6 ml abs. Methanol gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit 30 ml (2,9 mMol) einer 0,097N ätherischen Diazomethanlösung versetzt. Nach halbstündigem Stehenlassen entfernte man das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer und kristallisierte das vorerst mit Aktivkohle behandelte Reaktionsprodukt aus Methylencchlorid-Hexan: 420 mg (86%) nadelförmige Kristalle, Smp. $111,5\text{--}112^\circ$, und weitere 29,3 mg (6%) vom Smp. $110\text{--}111^\circ$ aus der Mutterlauge; keine Smp.-Depression bei der Mischprobe der Hauptfraktion mit (+)- N_α -(γ -Chlorbutyryl)-L-tryptophan-methylester (V). $[\alpha]_D^{20} = +177/123/97,5/51,5/44,6^\circ$; $[\alpha]_D^{20} = +42,3^\circ$ ($c = 1,745$ in abs. Dioxan). IR.-Spektrum (in CHCl_3) deckungsgleich mit jenem des aus IV gewonnenen Methylesters V.

SUMMARY

Mild treatment of the methyl ester of (+)- N_α -(γ -chlorobutyryl)-L-tryptophane with silver tetrafluoroborate gives a high yield of a crystalline iminolactone derivative. This compound is a useful intermediate in preparing (+)- N_α -methyl-L-tryptophane ((+)-abrine).

The above mentioned N-acyl-tryptophane derivative is cleaved cleanly to the free methyl ester of L-tryptophane by silver perchlorate in a water-acetone solution at room temperature. This raises the possibility of using the γ -chlorobutyryl function as a N-protecting group.

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg.
Technischen Hochschule, Zürich

60. Synthese von Tritium-markierten Phenothiazinen

von F. Kalberer und J. Rutschmann

(18. I. 63)

Für biochemische Untersuchungen mit Phenothiazinderivaten und insbesondere für autoradiographische Zwecke benötigten wir Tritium-markierte Verbindungen möglichst hoher spezifischer Aktivität. Von den verschiedenen Möglichkeiten, Tritium in eine Verbindung einzuführen, wählten wir die spezifische Markierung im Phenothiazinring an einer metabolisch inaktiven Stelle. Da es neben andern Abbaureaktionen zu einer Hydroxylierung an den beiden Benzolkernen kommt, wahrscheinlich in 2- und 7-Stellung des Phenothiazinrings, wurde die Markierung in 5-Stellung als geeignet erachtet¹⁾. Die Tritium-Markierung in 2- und 7-Stellung könnte andererseits dazu benutzt werden, um den eindeutigen Beweis für die Hydroxylierung an diesen beiden Stellen zu liefern.

Zur Einführung von Tritium in den Phenothiazinring benutzten wir die *Decarboxylierungsreaktion*. Wird eine Carbonsäure in Tritiumwasser gelöst, so findet ein momentaner Austausch zwischen den Wasserstoffatomen der Carboxylgruppe und des

¹⁾ Numerierung des Phenothiazinrings nach BEILSTEIN, 4. Aufl., Bd. 27, S. 63 (1937), Springer-Verlag.

Wassers statt. Durch Isolierung der Säure und nachfolgende Decarboxylierung geht das labile Tritiumatom der Carboxylgruppe in einer intramolekularen, elektrophilen Substitutionsreaktion eine stabile Bindung mit dem Kohlenstoffatom ein, womit auch die genaue Stellung der Markierung festgelegt ist. Die spezifische Aktivität der zu markierenden Verbindung hängt ab von den am Austausch beteiligten Mengen Carbonsäure und Tritiumwasser, sowie von der spezifischen Aktivität des letzteren. Da einerseits die meisten Carbonsäuren in Wasser schlecht löslich sind und andererseits von dem hochaktiven Tritiumwasser (die spez. Aktivität kann mehrere Curie/mMol betragen) nur wenige mg für den Austausch benötigt werden, verwendet man ein Lösungsmittel, welches günstige Lösungseigenschaften für die Carbonsäure aufweist und auch kleine Mengen Wasser aufzunehmen vermag. Es kommen hierbei solche Lösungsmittel in Frage, die keine austauschbaren Wasserstoffatome besitzen und nach sorgfältiger Trocknung leicht wieder die hier benötigten Mengen Wasser lösen (z. B. Dioxan, Benzol, Essigester, Äther usw.). Neben dem Lösungsmittel ist auch die Carbonsäure gut zu trocknen, um eine Herabsetzung der spezifischen Aktivität des Tritiumwassers möglichst zu vermeiden. Da der Austausch in homogener Lösung sehr schnell stattfindet, kann die Säure sofort wieder isoliert werden, indem man das Lösungsmittel-Wasser-Gemisch durch Gefriertrocknung oder durch Destillation entfernt. Nach der unter Feuchtigkeitsausschluss erfolgenden thermischen Zersetzung der Carbonsäure wird die decarboxylierte Substanz entsprechend ihren Eigenschaften aufgearbeitet.

Die Markierung durch Austausch von Carbonsäuren mit Tritiumwasser und anschließende Decarboxylierung ist ein ausserordentlich schonendes Verfahren. Infolge der Schnelligkeit des Austausches und der Abwesenheit von Katalysatoren werden weder Doppelbindungen angegriffen noch andere radioaktive Verunreinigungen gebildet. Der Tritiumeinbau in die Molekel ist genau definiert, und es können spezifische Aktivitäten von mehreren hundert mC/mMol bis zu C/mMol erreicht werden.

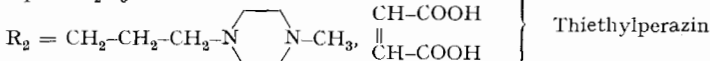
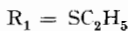
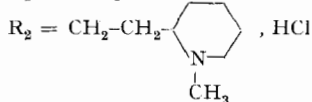
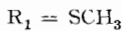
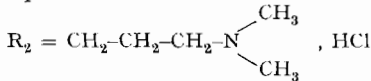
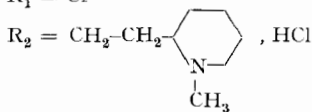
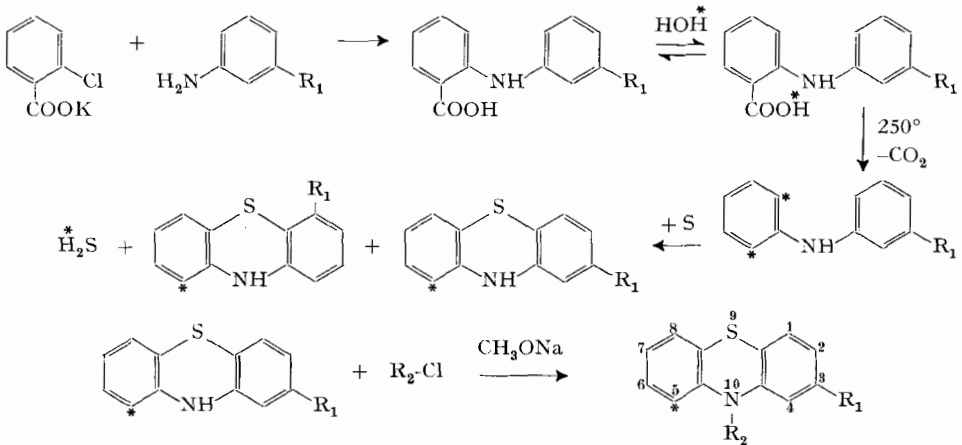
Was die Markierung des Phenothiazinrings im besonderen betrifft, so kann das Tritium in verschiedene Stellungen eingeführt werden, je nach der Stellung der Carboxylgruppe in der Diphenylamincarbonsäure. Aus den oben dargelegten Gründen der Stabilität der Markierung wurde für unsere Zwecke die 5-Stellung gewählt. Nach der Decarboxylierung der N-substituierten Anthranilsäure ist die Tritium-Markierung infolge der freien Drehbarkeit des Rings statistisch zu gleichen Teilen auf die 2- und 6-Stellung des Diphenylamins verteilt. Beim nachfolgenden Ringschluss mit Schwefel geht (bei Vernachlässigung möglicher Isotopeneffekte) die Hälfte des eingeführten Tritiums in Form von radioaktivem Schwefelwasserstoff verloren. Es ist natürlich denkbar, diesen Verlust durch Ausführung des Tritiumaustausches auf der Stufe einer Phenothiazincarbonsäure, erhältlich z. B. durch Schwefel-Ringschluss einer Diphenylamincarbonsäure in veresterter Form, zu vermeiden. Wir haben uns jedoch im vorliegenden Fall an eine bereits früher für die ^{14}C - und ^{35}S -Markierung von Phenothiazinen ausgearbeitete Synthese gehalten²⁾. Die im experimentellen Teil beschriebenen Reaktionen sind im Formelschema zusammengefasst.

²⁾ K. ZEHNDER, F. KALBERER, W. KREIS & J. RUTSCHMANN, *Biochem. Pharmacol.* **11**, 535 (1962); K. ZEHNDER, F. KALBERER & J. RUTSCHMANN, *ibid.* **11**, 551 (1962); J.-P. BOURQUIN, G. SCHWARB, G. GAMBONI, R. FISCHER, L. RUESCH, S. GULDIMANN, V. THEUS, E. SCHENKER & J. RENZ, *Helv.* **41**, 1061, 1072 (1958).

Zur Radioaktivitätsbestimmung wurden sämtliche Proben nach entsprechender Verdünnung im Sauerstoffkolben verbrannt und anschliessend im Flüssigkeits-Scintillationszähler gemessen³⁾.

In der Literatur ist bisher bloss eine Angabe zu finden⁴⁾, wo mit derselben Reaktion Nicotinsäure-[2-³H] hergestellt wurde, allerdings mit einer rund 10⁴mal kleineren spezifischen Aktivität als sie hier im experimentellen Teil angegeben ist. Über die Markierung der Carboxylgruppe durch katalytischen Austausch mit Tritiumgas berichteten LINDAUER & SMITH⁵⁾.

Die hier angegebene Methode eignet sich prinzipiell auch zur Markierung mit Deuterium.



} 3-Chlorphenothiazin

} NP 207

} Chlorpromazin

} Thioridazin

} Thiethylperazin

³⁾ F. KALBERER & J. RUTSCHMANN, *Helv. 44*, 1956 (1961).

⁴⁾ R. F. DOWSON, D. R. CHRISTMAN, A. D'ADAMO, M. L. SOLT & A. P. WOLF, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 2628 (1960).

⁵⁾ M. W. LINDAUER & H. A. SMITH, *J. org. Chemistry* **27**, 2245 (1962).

Experimenteller Teil⁶⁾

1. Synthese von NP 207-[5-³H]. – 1.1. 3-Chlordiphenylamin-[2',6'-³H]. 5,0 g bei 120–130° und 0,001 Torr sublimierte N-(*m*-Chlorphenyl)-anthranilsäure werden in 20 ml zweimal frisch über Natrium destilliertem Dioxan gelöst. Dann wird das Kölbchen über ein mit einem Hahn versehenes Zwischenstück an einen Verbrennungsofen angeschlossen, der seinerseits mit einer Vakuumlinie verbunden ist. Die Dioxanlösung wird mit flüssiger Luft ausgefroren und auf weniger als 0,001 Torr evakuiert. Nun werden 2,1 ml trägerfreies Tritiumgas (5,5 Curie) über Kupferoxid von 450° verbrannt und das entstandene tritiierte Wasser zum ausgefrorenen Dioxan kondensiert. Hierauf werden in der Apparatur noch dreimal je 3 ml Wasserstoff verbrannt und das Wasser ebenfalls in das Reaktionskölbchen kondensiert, so dass insgesamt 8 mg Wasser gebildet werden. Der Hahn am Zwischenstück wird geschlossen, das Dioxan auf Zimmertemperatur erwärmt und die klare Lösung über Nacht stehengelassen. Das Dioxan-Wasser-Gemisch wird nun von der Säure durch Gefrier Trocknung (oder durch Destillation) entfernt und die als trockenes Pulver zurückbleibende markierte Säure unter Feuchtigkeitsausschluss direkt weiterverarbeitet.

Das Kölbchen, welches die Carboxyl-markierte Säure enthält und mit einer Kolonne mit aufgesetztem Phosphorpentoxid-Rohr versehen ist, wird in ein auf 250° vorgeheiztes Ölbad eingetaucht. Innerhalb weniger Minuten setzt eine kräftige Kohlendioxid-Entwicklung ein. Nach zwei ständigem Erhitzen lässt man die Schmelze erkalten, nimmt sie in Chloroform auf, wäscht mit verd. Ammoniak und dann mit Wasser und dampft nach dem Trocknen das Lösungsmittel ab. Der Rückstand destilliert im Kugelrohr bei 90–95° und 0,001 Torr. Ausbeute: 3,59 g.

1.2. 3-Chlorphenothiazin-[5-³H]. 3,59 g 3-Chlordiphenylamin-[2',6'-³H], 1,15 g Schwefel und 50 mg Jod werden in ein Kugelrohr eingefüllt, worauf man das Kugelrohr mit einer Kühlschleife verbindet. An das andere Ende der Spirale ist ein Phosphorpentoxid-Rohr angeschlossen, das seinerseits mit zwei Waschflaschen verbunden ist, welche 5-proz. Cadmiumacetat-Lösung enthalten. Die Kühlschleife wird nun mit flüssiger Luft gekühlt, dann taucht man das Kugelrohr in ein auf 150° vorgeheiztes Ölbad ein, worauf aus der Schmelze alsbald Schwefelwasserstoff entweicht. Nach einstündigem Erhitzen senkt man das Ölbad ab, lässt erkalten und friert die Schmelze im Kugelrohr mit flüssiger Luft ein. Dann nimmt man das Phosphorpentoxid-Rohr von der Kühlschleife ab, verbindet sie über ein mit einem Hahn versehenes Zwischenstück mit der Vakuumlinie und evakuiert die Apparatur auf 0,001 Torr. Nachdem man den Hahn an der Kühlfalle geschlossen hat, entfernt man die flüssige Luft vom Kugelrohr und erwärmt die Schmelze auf ca. 80°, wobei der restliche radioaktive Schwefelwasserstoff in die Kühlfalle übergeht. Schliesslich wird der Schwefelwasserstoff in eine Ampulle transferiert, worauf die Ampulle zugeschmolzen wird.

Die im Kugelrohr befindliche Schmelze wird nun im Hochvakuum destilliert. Nach einem geringen Vorlauf destilliert das Phenothiazin bei 145–150° und 0,001 Torr als gelbes Öl, das beim Erkalten erstarrt. Ausbeute 3,16 g. Durch Umkristallisation aus Benzol werden aus dem Gemisch der beiden Isomeren 1,575 g 3-Chlorphenothiazin-[5-³H] vom Smp. 198° und der spezifischen Aktivität 135 mC/mM erhalten. Aus der Mutterlauge wird nach Zusatz von inaktivem Trägermaterial und Filtration über Aluminiumoxid noch ein Präparat geringerer Aktivität gewonnen, das mit der Hauptfraktion vereinigt 1,92 g 3-Chlorphenothiazin-[5-³H] der spezifischen Aktivität 112 mC/mM ergibt.

1.3. NP 207-[5-³H]. 55 mg Natrium werden in 2 ml absolutem Methanol gelöst; dazu gibt man eine Lösung von 468 mg 3-Chlorphenothiazin-[5-³H] (spez. Aktivität 112 mC/mM) in 15 ml trockenem Xylol, und destilliert hierauf das Methanol und 1–2 ml Xylol ab. Dann setzt man 390 mg frisch destilliertes 2-[N-Methylpiperidyl-(2')]-1-chloräthan in 2 ml absolutem Xylol zu und erwärmt unter magnetischem Rühren und unter Feuchtigkeitsausschluss 4 Std. in einem Ölbad von 150°. Das Reaktionsgemisch wird in Äther aufgenommen und mit 10-proz. Weinsäurelösung extrahiert. Die mit Kaliumcarbonat alkalisch gemachte wässrige Phase schüttelt man mit Äther aus und destilliert den nach dem Abdampfen des Äthers erhaltenen Rückstand im Kugelrohr. Das Reaktionsprodukt destilliert praktisch ohne Vorlauf bei 155–160° und 0,001 Torr; Ausbeute 490 mg.

Das Destillat wird in Methanol gelöst und bis zur sauren Reaktion mit Methanol versetzt, welches mit Chlorwasserstoff gesättigt ist. Dann dampft man zur Trockne ein und kristallisiert den Rückstand aus Aceton um. Aus der Mutterlauge wird nach Zusatz von 20 mg inaktivem

⁶⁾ Die Smp. sind auf dem Block bestimmt und unkorrigiert.

Trägermaterial noch eine weitere Kristallfraktion gewonnen, die nochmals mit der Hauptfraktion zusammen umkristallisiert wird. Es werden 490 mg *Hydrochlorid* vom Smp. 197–200° und der spez. Aktivität 110 mC/mM erhalten. Das Präparat ist im Dünnschichtchromatogramm (System Chloroform mit 35% Methanol) einheitlich und identisch mit reinem Testmaterial. Ebenso zeigt das Radiopapierchromatogramm (das Papier wird mit Aceton + 20% Formamid imprägniert, Fließmittel Chloroform-Tetrahydrofuran-Formamid 100:100:13), das unter einem fensterlosen Gasdurchfluss-Zählrohr gemessen wird, die Abwesenheit von radioaktiven Verunreinigungen.

2. Synthese von Chlorpromazin-[5-³H]. – Zu 75 mg Natrium in 3 ml absolutem Methanol werden 700 mg 3-Chlorphenothiazin-[5-³H] (spez. Aktivität 112 mC/mM), gelöst in 15 ml trockenem Xylol, zugegeben und das Methanol abdestilliert. Dann wird eine Lösung von 500 mg 3-Dimethylamino-1-chlorpropan in 2 ml Methanol zugesetzt, worauf das Methanol und ca. 2 ml Xylol erneut abdestilliert werden. Man erwärmt nun 3 Std. im Ölbad von 150° unter magnetischem Rühren und Feuchtigkeitsausschluss und isoliert das Reaktionsprodukt wie unter 1.3 angegeben.

Aus 547 mg destillierter *Base* (Sdp. 140–145°/0,001 Torr) werden 517 mg *Hydrochlorid* vom Smp. 182–183° und der spez. Aktivität 112 mC/mM erhalten. Das Präparat ist im Dünnschichtchromatogramm (System Essigester-Eisessig-Wasser 5:2:2) und im Radiopapierchromatogramm (vgl. 1.3.) einheitlich.

3. Synthese von Thioridazin-[5-³H]. – 3.1. *3-Methylthio-diphenylamin-[2',6'-³H]*, 1,95 ml (5 Curie) trägerfreies Tritiumgas werden zusammen mit 9 ml Wasserstoff über Kupferoxid verbrannt und das Wasser zu 20 ml absolutem Dioxan kondensiert. In 10 ml dieses Dioxan-Tritiumwasser-Gemisches werden 1,50 g getrocknete N-(3'-Methylthiophenyl)-anthranilsäure gelöst, und nach Stehenlassen über Nacht die Säure durch Gefriertrocknung wieder isoliert. Die anschließende Decarboxylierung und Aufarbeitung erfolgt wie unter 1.1. Das 3-Methylthio-diphenylamin destilliert im Kugelrohr bei 115–120° und 0,001 Torr. Ausbeute: 1,18 g.

3.2. *3-Methylthio-phenothiazin-[5-³H]*, 1,18 g 3-Methylthio-diphenylamin-[2',6'-³H], 365 mg Schwefel und 25 mg Jod werden in der unter 1.2. beschriebenen Apparatur 1 Std. auf 150° erwärmt. Die Destillation der Schmelze im Kugelrohr bei 150–160° und 0,001 Torr ergibt 1,14 g eines Gemisches, bestehend aus 1- und 3-Methylthio-phenothiazin-[5-³H]. Durch Umkristallisation aus Alkohol werden 580 mg des letztgenannten Isomeren vom Smp. 136–137° und der spez. Aktivität 210 mC/mM sowie aus der Mutterlauge nach Zusatz von Trägermaterial noch 350 mg (Smp. 135–137°, spez. Aktivität 83 mC/mM) erhalten, welche zusammen nach erneutem Umkristallisieren 850 mg 3-Methylthio-phenothiazin-[5-³H] der spez. Aktivität 162 mC/mM ergeben.

3.3. *Thioridazin-[5-³H]*, 100 mg Natrium in 3 ml absolutem Methanol werden zusammen mit 850 mg 3-Methylthio-phenothiazin-[5-³H] (spez. Aktivität 162 mC/mM) in 20 ml absolutem Xylol im Ölbad erwärmt, bis Xylol überdestilliert. Dann lässt man etwas abkühlen, setzt 730 mg frisch destilliertes 2-[N-Methylpiperidyl-(2')]-1-chloräthan in 3 ml Xylol zu und hält das Reaktionsgemisch unter Feuchtigkeitsausschluss und magnetischem Rühren während 4 Stunden bei 145°. Die übliche Aufarbeitung ergibt 1,1 g destillierte *Base* (Sdp. 180–190°/0,001 Torr), die wie oben beschrieben ins *Hydrochlorid* übergeführt und dann aus Aceton umkristallisiert wird. Aus der Mutterlauge wird nach Zugabe von inaktivem Trägermaterial eine weitere Kristallfraktion erhalten, die mit der Hauptfraktion zusammen umkristallisiert 1,40 g Thioridazin-[5-³H] vom Smp. 157–159° und der spez. Aktivität 113 mC/mM ergibt. Das Präparat ist im Dünnschichtchromatogramm und im Papierchromatogramm (Fließmittel wie unter 2.) mit inaktivem Testmaterial identisch und radiochemisch einheitlich.

4. Synthese von Thiethylperazin-[5-³H]. – 4.1. *3-Äthylthio-diphenylamin-[2',6'-³H]*, 1,50 g N-(3'-Äthylthiophenyl)-anthranilsäure werden in 10 ml Dioxan-Tritiumwasser (2,5 Curie) gelöst, die Säure durch Gefriertrocknung wieder isoliert und anschliessend unter Feuchtigkeitsausschluss durch zweistündiges Erhitzen auf 250° decarboxyliert. Die Kugelrohrdestillation bei 110–115°/0,001 Torr ergibt 1,037 g 3-Äthylthio-diphenylamin-[2',6'-³H].

4.2. *3-Äthylthio-phenothiazin-[5-³H]*, 1,037 g 3-Äthylthio-diphenylamin-[2',6'-³H], 320 mg Schwefel und 25 mg Jod ergeben nach einstündigem Erhitzen auf 150° und anschliessender Kugelrohrdestillation bei 160–170°/0,001 Torr 960 mg Isomergemisch. Durch Umkristallisieren aus Essigester-Cyclohexan wird das 3-Äthylthio-phenothiazin-[5-³H] mit der spez. Aktivität 220 mC/mM erhalten. Die Mutterlauge wird wie üblich unter Zusatz von inaktivem Trägermaterial auf-

gearbeitet. Das Endprodukt (780 mg) zeigt einen Smp. von 95–96° und hat eine spez. Aktivität von 148 mC/mM.

4.3. *Thiethylperazin*-[5-³H]. Zu 92 mg Natrium in 3 ml absolutem Methanol und 780 mg 3-Äthylthio-phenothiazin-[5-³H] in 15 ml trockenem Xylol werden nach dem Abdestillieren des Methanols 700 mg frisch destilliertes 1-Methyl-4-(3'-chlorpropyl)-piperazin in 5 ml Xylol gegeben, 3 Std. auf 150° erhitzt und dann auf die oben beschriebene Weise aufgearbeitet. 894 mg destillierte *Base* (Sdp. 200–210°/0,001 Torr) werden in 10 ml Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 520 mg Maleinsäure versetzt, wobei das *Dimaleinat* kristallin ausfällt. Die Umkristallisation aus Alkohol ergibt 1,23 g Thiethylperazin-[5-³H] vom Smp. 177–178° und der spez. Aktivität 146 mC/mM. Das Präparat ist im Dünnschichtchromatogramm und im Papierchromatogramm (Fließmittel wie bei 2. angegeben) identisch mit Testmaterial und radiochemisch rein.

SUMMARY

A general method for labeling phenothiazines at specific positions in the ring with tritium is described. Specific activities of several hundreds of mC/mM are attainable.

Pharmazeutisch-chemische Forschungslaboratorien,
SANDOZ AG., Basel

61. Über die Autoxydation des Strophanthidins (3. Teil) Abbau von 10 β -Hydroxy-19-norperiplogenin zu Östron

51. Mitteilung über Herzglykoside¹⁾

von **Albert von Wartburg**

(18. I. 63)

Kürzlich berichteten wir über den ungewöhnlichen Verlauf der Autoxydation von Strophanthidin in konzentrierter Lösung²⁾). Strophanthidin wird durch Luftsauerstoff unter CO₂-Eliminierung und Umlagerung zu einem neutralen Sekundärprodukt C₂₂H₃₂O₆ oxydiert. Der chemische Bau dieses Neutralstoffes (sog. Aglykon A) konnte aufgeklärt werden; es handelt sich um ein neuartiges 19-Norcardenolid, das als *10 β -Hydroxy-19-norperiplogenin* (I) formuliert wurde¹⁾. Die vorliegende Arbeit beschreibt den systematischen Abbau von 10 β -Hydroxy-19-norperiplogenin zu Derivaten des 10 β -Hydroxy-19-norandrostans (XII und XIV) sowie zu Östron (XIII) und bringt damit einen ergänzenden Beweis für die Lage und Konfiguration der in I an C-10 postulierten tertiären OH-Gruppe.

Zum stufenweisen Abbau von 10 β -Hydroxy-19-norperiplogenin (I) wurde folgender im Formelschema angegebener Weg eingeschlagen: KMnO₄-Oxydation der 3-O-Acetylverbindung II lieferte den bereits beschriebenen Methylester III¹⁾. Die α -Glykolgruppierung an C(-5) – C(-10) wurde dabei nicht angegriffen, da III mit Thionylchlorid zum kristallisierten Sulfitderivat C₂₂H₃₀O₇S (IV) reagieren kann. IV wies im IR. eine für 5gliedrige Cyclosulfite charakteristische Bande bei 1210 cm⁻¹

¹⁾ 50. Mitt.: A. VON WARTBURG, J. BINKERT & E. ANGLIKER, *Helv.* 45, 2139 (1962).

²⁾ J. BINKERT, E. ANGLIKER & A. VON WARTBURG, *Helv.* 45, 2122 (1962).