

## 195. Die Konfiguration des Kohlenstoffatoms Nr. 3 von Ouabagenin<sup>1)</sup>.

Glykoside und Aglykone, 182. Mitteilung<sup>2)</sup>

von G. Volpp und Ch. Tamm.

(26. VIII. 57.)

Die Konstitution und Konfiguration des Ouabagenins ist kürzlich im Sinne der Strukturformel I bewiesen worden<sup>3)</sup>. Mit Ausnahme von C-3 wurden für die Konfiguration aller Asymmetriezentren eindeutige chemische Beweise geliefert. Auf Grund der starken cardiotonischen Wirksamkeit des Ouabains wurde angenommen, dass in Ouabagenin (I) die HO-Gruppe an C-3 wie bei den meisten bekannten Geninen  $\beta$ -ständig angeordnet ist. Es ist jetzt gelungen, auch diese Zuordnung durch einen eindeutigen chemischen Beweis sicherzustellen, worüber wir im folgenden berichten möchten.

Beim Abbau von 1,19-Isopropyliden-3,11-di-O-acetyl-ouabagenin (III) hatte sich gezeigt, dass die Acetylgruppe an C-3 mit Basen bedeutend rascher verseift wird als diejenige an C-11<sup>3)</sup>. Auf Grund dieser Erfahrung behandelten wir III mit methanolisch-wässrigem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei 20°. Nach Chromatographie an  $\text{SiO}_2$  erhielten wir neben vollständig verseiftem 1,19-Isopropyliden-ouabagenin (II) etwa gleich viel eines amorphen Produkts, das im Papierchromatogramm (System Wasser: n-Butanol-Toluol) nur einen einzigen, zwischen II (kürzere Laufstrecke) und III (längere Laufstrecke) liegenden Fleck gab. Dieses Rohprodukt lieferte in guter Ausbeute ein krist. Benzoylderivat. Nach den Analysenwerten und dem UV.-Spektrum muss es sich um das 3-Mono-O-benzoyl-Derivat V handeln. Die amorphen Anteile der Verseifungsreaktion enthielten somit das gesuchte 1,19-Isopropyliden-11-O-acetyl-ouabagenin (IV) in fast reiner Form. In IV sind die HO-Gruppen an C-3 und C-5 für eine Ringschlussreaktion mit  $\text{SOCl}_2$ , wie sie *Plattner* et al.<sup>4)</sup> zum ersten Male bei Strophanthidin als Konfigurationsbeweis durchgeführt haben, wie gewünscht, freigelegt, während die übrigen Sauerstofffunktionen soweit es nötig ist, geschützt sind. IV lieferte nach Behandlung mit  $\text{SOCl}_2$  in Pyridin bei  $-15^\circ$  einen einheitlichen krist. Stoff, dessen Analysenwerte auf die Formel  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_9\text{S}$  stimmten. Er gab mit Tetranitromethan eine starke Gelbfärbung. Sein IR.-Spektrum (vgl. Fig. 1)

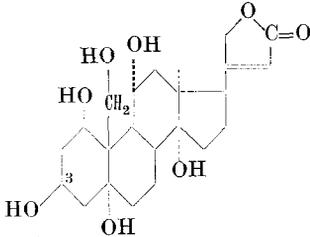
<sup>1)</sup> Aus der Diss. G. Volpp, Basel.

<sup>2)</sup> 181. Mitt.: O. Renkonen, O. Schindler & T. Reichstein, *Croatica Chemica Acta* **29** (1957), im Druck.

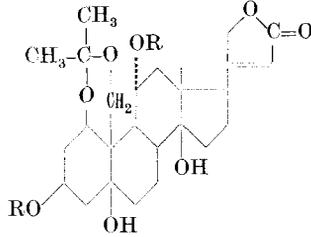
<sup>3)</sup> Ch. Tamm, G. Volpp & G. Baumgartner, *Helv.* **40**, 1469 (1957).

<sup>4)</sup> Pl. A. Plattner, A. Segre & O. Ernst, *Helv.* **30**, 1432 (1947).

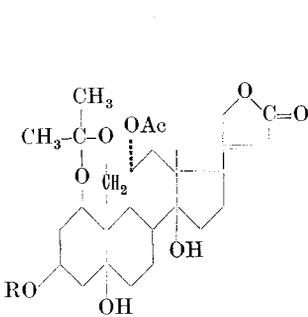
liess keine HO-Gruppe mehr erkennen. Neben den erwarteten Maxima des Butenolidringes und der Acetylgruppe trat eine starke Bande bei  $8,55 \mu$  auf, die höchstwahrscheinlich die S=O-Streckschwingung darstellt. Einfacher gebaute 1,3-Cyclosulfite zeigen in diesem Gebiet ebenfalls eine starke, charakteristische Bande, die *de la Mare et al.*<sup>5)</sup>



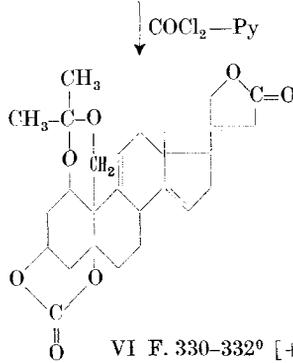
I Ouabagenin F. 255–256°<sup>6)</sup>  
[+ 11 W]



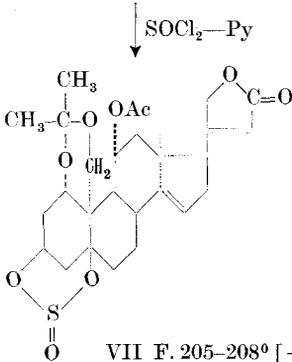
II (R = H) F. 200–235°<sup>6)</sup>; F. 303–305°<sup>7)</sup><sup>8)</sup>  
III (R = Ac) F. 268–269°<sup>6)</sup><sup>7)</sup><sup>8)</sup>  
[+ 42,6 Me]<sup>7)</sup> [+ 72 D]<sup>9)</sup>



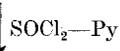
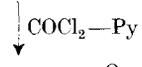
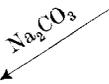
IV (R = H) amorph  
V (R = Bz) F. 266–269° [+ 29 Chf]



VI F. 330–332° [+ 98 Chf]



VII F. 205–208° [- 24 Chf]



Ac =  $\text{CH}_3\text{CO—}$ ; Bz =  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO—}$ .

Die Zahlen in eckigen Klammern geben die spez. Drehung für Na-Licht an. Es bedeuten: Chf = Chloroform; D = Dioxan; Me = Methanol und W = Wasser.

<sup>5)</sup> P. B. D. de la Mare, W. Klyne, D. J. Millen, J. G. Pritchard & D. Watson, J. chem. Soc. **1956**, 1813.

<sup>6)</sup> C. Mannich & G. Siewert, Ber. deutsch. chem. Ges. **75**, 737 (1942).

<sup>7)</sup> R. P. A. Sneeden & R. B. Turner, J. Amer. chem. Soc. **75**, 3510 (1953).

<sup>8)</sup> Ch. Tamm, Helv. **38**, 147 (1955).

<sup>9)</sup> C. Djerassi & R. Ehrlich, J. org. Chemistry **19**, 1351 (1954).

der S=O-Gruppe zugeordnet haben<sup>10</sup>). Demnach ist der erwartete Ringschluss eingetreten, wobei gleichzeitig die HO-Gruppe an C-14 abgespalten worden ist. Der erhaltene Stoff besitzt somit die Konstitution des cyclischen Sulfit VII.

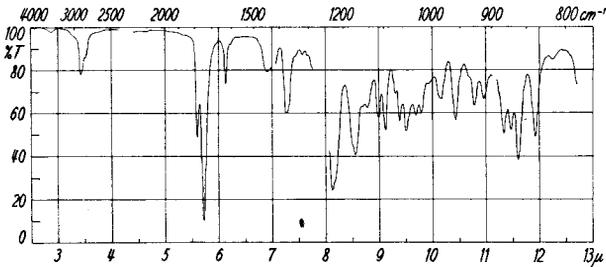


Fig. 1.

IR.-Absorptionsspektrum\*).

3,5-Cyclosulfit des 1,19-Isopropyliden-11-O-acetyl-14-anhydro-ouabagenins (VII), Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $d = 0,2 \text{ mm}$ ;  $c = 0,053\text{-m}$ . Banden bei:  $5,60 \mu$  (C = O, Vorbande des Butenolidrings);  $5,71 \mu$  (C = O, Butenolidring + Acetyl);  $6,12 \mu$  (C = C, Butenolidring +  $\Delta^{14}$ );  $8,12\text{--}8,14 \mu$  (C—O—CO—, Acetat);  $8,55 \mu$  (S = O).

Der Ringschluss liess sich auch mit Hilfe von Phosgen in Pyridin bewerkstelligen, wie ein weiterer Versuch zeigte, der mit 1,19-Isopropyliden-ouabagenin (II) direkt ausgeführt wurde<sup>11</sup>). Es entstand ein krist. Neutralstoff, dessen Analysenwerte am besten auf die Formel  $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_7$  stimmten. Nach dem IR.-Spektrum (vgl. Fig. 2) enthielt der Stoff keine HO-Gruppen mehr. Er war gegen  $\text{CrO}_3$ -Pyridin<sup>12</sup>) bei  $20^\circ$  beständig. Obwohl mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung zu beobachten war, nahm er bei der katalytischen Hydrierung mit Pt-Eisessig ca.  $3,2 \text{ Mol H}_2$  auf ( $1 \text{ H}_2$ : Butenolidring,  $2 \text{ H}_2$ : 2 weitere Doppelbindungen). Daraus kann geschlossen werden, dass sich der cyclische Kohlensäureester gebildet hat<sup>13</sup>), dass aber gleichzeitig Wasserabspaltung an C-11 und C-14 stattgefunden hat. Da die ole-

<sup>10</sup>) So zeigen z. B. das Cyclosulfit des Propan-diols-(1,3) ein Maximum bei  $1190 \text{ cm}^{-1}$  ( $8,39 \mu$ ) und das Cyclosulfit des  $3\beta,5$ -Dihydroxy-koprostans eines bei  $1192 \text{ cm}^{-1}$  ( $8,40 \mu$ ). Diese IR.-Spektrern wurden an einem Kristallfilm dieser Stoffe, der sich nach Abdampfen einer  $\text{CS}_2$ -Lösung gebildet hatte, aufgenommen, während unser Cyclosulfit in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung gemessen wurde. Dieser Unterschied dürfte für die Verschiebung der S = O-Streckschwingung verantwortlich sein.

<sup>11</sup>) Vgl. analoge Reaktionen bei einem Derivat des Periplogenins: P. Speiser & T. Reichstein, *Helv.* **30**, 2143 (1947), und des Acovenosigenins A: W. Schlegel, Ch. Tamm & T. Reichstein, *Helv.* **38**, 1013 (1955).

<sup>12</sup>) G. I. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyler & L. H. Sarett, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 422 (1953).

<sup>13</sup>) Dafür sprechen auch die intensiven Banden bei  $5,69\text{--}5,73 \mu$  (C = O) bzw.  $8,19 \mu$  (C—O—CO—) des IR.-Spektrern.

\*) Aufgenommen von Herrn Dr. P. Zoller mit einem Perkin-Elmer-double-beam-IR.-Spektrophotometer, Modell 21.

finischen Doppelbindungen hydrierbar sind, dürften sie sich am ehesten in der 9,11- bzw. 14-Stellung befinden. Das Eintreten dieser Nebenreaktion ist angesichts des grossen Phosgenüberschusses, der verwendet wurde, verständlich. Somit dürfte dem erhaltenen Reak-

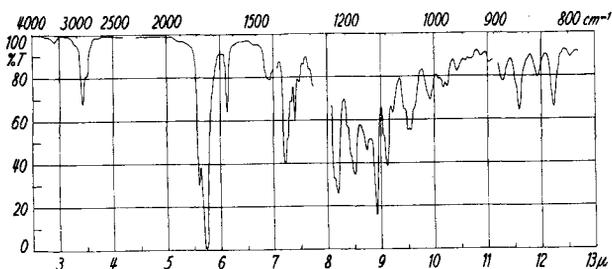


Fig. 2.

IR.-Absorptionsspektrum\*).

3,5-Cyclocarbonat des 1,19-Isopropyliden-11,14-dianhydro-ouabagenins (VI), Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $d = 0,2$  mm;  $c = 0,066$ -m. Banden bei:  $5,59 \mu$  (C = O, Vorhande des Butenolidrings);  $5,69$ – $5,74 \mu$  (C = O, Butenolidring + Carbonat);  $6,12 \mu$  (C = C, Butenolidring +  $\Delta^9, 11$  +  $\Delta^{14}$ );  $8,19 \mu$  (C—O—CO, Carbonat);  $12,23 \mu$  (C = C,  $\Delta^9, 11$  +  $\Delta^{14}$ ).

tionsprodukt die Strukturformel VI zukommen, wobei die Lage der beiden isolierten Doppelbindungen allerdings nicht streng bewiesen ist.

Die beschriebenen Ringschlüsse zwischen den beiden Hydroxylen an C-3 und C-5 sind nur möglich, wenn sie sich auf der gleichen Seite des Steringerüsts befinden. Da *Tschesche & Snatzke*<sup>14)</sup> für die HO-Gruppe an C-5 die  $\beta$ -Stellung bewiesen haben, muss folglich auch das Hydroxyl an C-3  $\beta$ -ständig angeordnet sein.

Wir danken Herrn Prof. *T. Reichstein* für das grosse Interesse, das er unserer Arbeit entgegengebracht hat. Ferner danken wir dem „Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung“ sowie der eine von uns (*G. V.*) der „Hermann-Schlösser-Stiftung“, Frankfurt a.M., für die gewährte Unterstützung.

### Experimenteller Teil.

Alle Smp. wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert: Fehlergrenze in benützter Ausführung bis  $200^\circ$  etwa  $\pm 2^\circ$ , darüber etwa  $\pm 3^\circ$ . Die Substanzproben zur Drehung und zur Aufnahme der UV.- und IR.-Spektren wurden 1 Std. bei  $70^\circ$  und 0,05 Torr und zur Analyse 3–5 Std. bei  $100^\circ$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  und 0,05 Torr getrocknet. Die Chromatogramme wurden nach dem Durchlaufverfahren<sup>15)</sup> mit neutralem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  der Aktivitätsstufe I der Fa. *M. Woelm*, Eschwege, Deutschland, oder mit Silicagel der Korngrösse 0,15–0,30 mm durchgeführt. Papierchromatographie<sup>16)</sup> und Entwicklung mit

<sup>14)</sup> *R. Tschesche & G. Snatzke*, Chem. Ber. **88**, 1558 (1955).

<sup>15)</sup> *T. Reichstein & C. W. Shoppee*, Disc. Farad. Soc. Nr. **7**, 305 (1949).

<sup>16)</sup> *O. Schindler & T. Reichstein*, Helv. **34**, 108 (1951); *H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein*, Helv. **36**, 357 (1953); *E. Schenker, A. Hunger & T. Reichstein*, Helv. **37**, 680 (1954).

\*) Aufgenommen von Herrn Dr. *P. Zoller* mit einem *Perkin-Elmer*-double-beam-IR.-Spektrophotometer, Modell 21.

*Kedde-Reagens*<sup>17)</sup> nach früheren Angaben. Bei den Lösungsmitteln gelten die folgenden Abkürzungen: An = Aceton, Be = Benzol, Bu = n-Butanol, Chf = Chloroform, Fmd = Formamid, Me = Methanol, Py = Pyridin, To = Toluol, W = Wasser. Verhältniszahlen bedeuten das Verhältnis der Volumina.

Rohes 1,19-Isopropyliden-11-O-acetyl-ouabagenin (IV) aus III. Eine Lösung von 1,88 g 1,19-Isopropyliden-3,11-di-O-acetyl-ouabagenin (III) vom Smp. 260—267° in 70 cm<sup>3</sup> Me wurde mit 45 cm<sup>3</sup> 2-n. wässrigem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 16 Std. bei 22° stehengelassen. Hierauf wurde im Vakuum auf etwa 40 cm<sup>3</sup> eingengt und dreimal mit je 100 cm<sup>3</sup> Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt (= Auszüge 1—3), dann auf etwa 20 cm<sup>3</sup> eingengt und noch dreimal mit je 100 cm<sup>3</sup> Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt (= Auszüge 4—6).

Die *Auszüge 1—3* gaben nach Waschen mit wenig W, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eindampfen 945 mg Rohprodukt, das im Papierchromatogramm (System W: To-Bu-(4:1) auf Front) einen starken mittleren und 2 schwächere Flecken zeigte. Der schnellste Fleck entsprach unverändertem III, der langsamste lief wie II. Das gesamte Material wurde an 25 g Silicagel chromatographiert.

Die Fraktionen 1—4 (37 mg, eluiert mit Chf und Chf-Me-(99:1)) enthielten nach dem Papierchromatogramm nur III (schnellster Fleck; Rf = 0,90).

Die Fraktionen 6 und 7 (eluiert mit Chf-Me-(95:5)) gaben 690 mg *rohes 1,19-Isopropyliden-11-O-acetyl-ouabagenin (IV)*, das im Papierchromatogramm einen einzigen Fleck gab, der zwischen II und III lag (Rf = 0,59). Das Rohprodukt kristallisierte auch nach weiterer Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bisher nicht und wurde direkt weiterverwendet.

Die Fraktionen 8—13 (210 mg, eluiert mit Chf-Me-(9:1)) gaben aus Me-Ae 156 mg II vom Smp. 270—280° (langsamster Fleck).

Die *Auszüge 4—6* gaben nach analoger Aufarbeitung 876 mg Rohprodukt. Aus Me-Ae 476 mg II vom Smp. 269—280° (langsamster Fleck; Rf = 0,16).

Es wurden somit aus 1,88 g III insgesamt erhalten: 632 mg krist. II (= 34%), 37 mg rohes III (= 2%) und 690 mg rohes IV (= 37%).

1,19-Isopropyliden-3-O-benzoyl-11-O-acetyl-ouabagenin (V) aus rohem IV. Eine Lösung von 75 mg rohem 1,19-Isopropyliden-11-O-acetyl-ouabagenin (IV) in 1,5 cm<sup>3</sup> Py wurde bei 0° mit 0,75 cm<sup>3</sup> Benzoylchlorid versetzt und 16 Std. bei 22° stehengelassen. Nach Stehen mit 0,75 cm<sup>3</sup> Me während 3 Std. wurde im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Chf aufgenommen, mit 2-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und W gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Nach Abdampfen des Benzoessäure-methylesters bei 85° und 0,05 Torr wurde der Rückstand (85 mg) an 2,5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert. Die mit Be-Chf-Gemischen eluierten Fraktionen (57 mg) gaben aus An-Ae 48 mg Kristalle vom Smp. 271—273°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus An-Ae und Me-Ae Stäbchen vom Smp. 266—269°;  $[\alpha]_D^{22} = +29^{\circ} \pm 2^{\circ}$  (c = 1,116 in Chf). UV.-Spektrum (in Äthanol): Maxima bei 224 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 4,39); 273 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 2,97); 281 m $\mu$  (log  $\epsilon$  = 2,92). IR.-Spektrum (in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): Banden bei 2,80  $\mu$  und 2,84—2,87  $\mu$  (O—H); 5,60  $\mu$  (C = O, Vorbande, Butenolidring); 5,72  $\mu$  (C = O, Butenolidring + Acetyl); 5,83  $\mu$  (C = O, Benzoyl assoz.); 6,13—6,15  $\mu$  (C = C, Butenolidring + arom. Ring); 6,24  $\mu$  und 6,88  $\mu$  (C = C, arom. Ring); 8,11  $\mu$  (C—O—CO—, Acetat). Rf = 0,66 im System Fmd:Be.

C <sub>35</sub> H <sub>44</sub> O <sub>10</sub>	Ber. C 67,29	H 7,10	O 25,61%
(624,70)	Gef. „ 67,36	„ 7,15	„ 25,79%

3,5-Cyclosulfit des 1,19-Isopropyliden-11-O-acetyl-14-anhydro-ouabagenins (VII) aus rohem IV. Aus der Lösung von 153 mg rohem 1,19-Isopropyliden-11-O-acetyl-ouabagenin (IV) in 15 cm<sup>3</sup> alkoholfreiem Chf<sup>18)</sup> wurden 4 cm<sup>3</sup> Chf zur Entfernung von Feuchtigkeitsresten abdestilliert, darauf wurde die Lösung bei etwa -15° mit 1 cm<sup>3</sup> abs. Py und 0,75 cm<sup>3</sup> SOCl<sub>2</sub> versetzt, 1 Std. bei -15°, dann noch 24 Std. bei 22° stehengelassen. Nach Zerlegen mit Eis wurde mit Chf ausgeschüttelt. Die Auszüge wurden mit 2-n. HCl, 2-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und W gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft.

<sup>17)</sup> I. E. Bush & D. A. H. Taylor, Biochem. J. **52**, 643 (1952).

<sup>18)</sup> Bereitet nach G. Wohlleben, Angew. Chem. **68**, 752 (1956).

Das braungefärbte Rohprodukt (140 mg) gab nach kurzem Aufkochen mit Me und etwas Aktivkohle 109 mg fast farbloses Material, das an 3 g Silicagel chromatographiert wurde. Die mit Chf eluierten Fraktionen (85 mg) gaben aus An-Ae 63 mg Kristalle vom Smp. 217–219°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Me-Ae und An-Ae Rhomben vom Smp. 205–208° (Zers.).  $[\alpha]_D^{22} = -24^\circ \pm 1^\circ$  ( $c = 1,843$  in Chf). Mit Tetranitromethan in Chf-Lösung Gelbfärbung. IR.-Spektrum vgl. Fig. 1; Rf = 0,79 im System Fmd: Be.

$C_{28}H_{36}O_9S$	Ber. C 61,29	H 6,62	O 26,25	S 5,84%
(548,63)	Gef. ,, 61,39	,, 6,89	,, 26,34	,, 5,75%

3, 5-Cyclocarbonat des 1, 19-Isopropyliden-11, 14-dianhydro-ouabagenins (VI) aus II. Eine Lösung von 505 mg 1,19-Isopropyliden-ouabagenin (II) vom Smp. 274–279° in 20 cm<sup>3</sup> abs. Py und 30 cm<sup>3</sup> alkoholfreiem Chf<sup>18</sup>) wurde bei –15° mit 50 cm<sup>3</sup> Toluol, das 14% Phosgen enthielt, versetzt, 1 Std. bei –15° stehengelassen und dann noch 1,5 Std. bei 22° geschüttelt. Nach Zerlegen mit Eis, Ausschütteln mit Chf, Waschen der Chf-Lösungen mit 2-n. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und W, Trocknen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Eindampfen, wurden 625 mg Rohprodukt erhalten (braun gefärbt), das an 20 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert wurde. Die mit Be-Chf-(9:1) eluierten Fraktionen (300 mg) gaben aus Me-Ae 126 mg Kristalle vom Smp. 319–325° (Zers.). Nach Umkristallisieren aus Me-Ae zu Drusen vereinigte Nadeln vom Smp. 330–332° (Zers.).  $[\alpha]_D^{22} = +98^\circ \pm 3^\circ$  ( $c = 0,878$  in Chf). Mit Tetranitromethan in Chf keine Gelbfärbung. Rf = 0,86 im System Fmd: Be-Chf-(7:5); Rf = 0,77 im System W:To-Bu-(9:1).

$C_{27}H_{32}O_7$	Ber. C 69,21	H 6,88	O 23,90%
(468,53)	Gef. ,, 68,74; 68,75	,, 7,10; 6,87	,, 24,08%

Mikrohydrierung<sup>19</sup>): Eine Lösung von 9,318 mg Substanz in 2 cm<sup>3</sup> Eisessig nahm in Gegenwart von vorhydriertem Pt (aus 20 mg PtO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O) in 180 Min. 1,57 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub> auf (741 mm/22°). Ber. auf C<sub>27</sub>H<sub>32</sub>O<sub>7</sub> (468,53): 3,2 Mol H<sub>2</sub>.

Oxydationsversuch mit CrO<sub>3</sub>-Pyridin: Eine Lösung von 111 mg Substanz vom Smp. 319–325° in 1,1 cm<sup>3</sup> abs. Py wurde zu CrO<sub>3</sub>-Pyridin-Komplex, bereitet nach Poos et al.<sup>12</sup>) aus 112 mg CrO<sub>3</sub> und 1,1 cm<sup>3</sup> abs. Py, gegeben und 15 Std. bei 22° geschüttelt. Nach Verdünnen mit Chf-Me-(3:1), Filtrieren und Eindampfen resultierten 256 mg Rohprodukt, das zur weiteren Reinigung in Chf gelöst wurde und mit 2,5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2 Std. bei 22° geschüttelt wurde. Nach Filtrieren und Eindampfen wurden 155 mg Rohprodukt erhalten, das an 5 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> chromatographiert wurde. Die mit Be-Chf (95:5) eluierten Fraktionen (60 mg) gaben aus Me-Ae 41 mg Kristalle vom Smp. 330–331° (Zers.). Misch-Smp. mit Ausgangsmaterial ebenso.

Die Mikroanalysen verdanken wir unserem mikroanalytischen Laboratorium (Leitung E. Thommen).

### Zusammenfassung.

Aus der Überführung von 1,19-Isopropyliden-11-O-acetyl-ouabagenin (IV) in das krist. 3,5-Cyclosulfit VII und von 1,19-Isopropyliden-ouabagenin (II) in das krist. 3,5-Cyclocarbonat VI wird die β-Stellung der Hydroxylgruppe an C-3 in Ouabagenin (I) abgeleitet.

Organisch-chemische Anstalt der Universität Basel.

<sup>19</sup>) Ausgeführt in der Apparatur nach N. Clauson-Kaas & F. Limborg, Acta chem. scand. I, 884 (1947).