

Prinzipiell dasselbe Verfahren haben kürzlich auch *L. F. Fieser*<sup>1)</sup> und *E. A. Doisy* und Mitarbeiter<sup>2)</sup> zur Synthese des  $\alpha$ -Phyllochinons benutzt. 2',3'-Dihydro- $\alpha$ -phyllochinon ist dem natürlichen  $\alpha$ -Phyllochinon in seinen Eigenschaften ähnlich; es zeigt aber die blaue Farb-reaktion mit Natriumalkoholat nicht. Gef. C 82,15 H 10,57 Ber. C 82,2 H 10,69%.

Zürich, Chemisches Institut der Universität.

## 182. Zur Kenntnis der Erythrophleum-Alkaloide.

(2. Mitteilung<sup>3)</sup>)

### Über das Kohlenstoffgerüst und die Lage der Doppelbindung bei der Cassainsäure

von *L. Ruzicka* und *G. Dalma*.

(1. XI. 39.)

In der vorhergehenden Mitteilung<sup>3)</sup> hat der eine von uns die Isolierung eines kristallisierten Alkaloids Cassain,  $C_{24}H_{30}O_4N$ , aus der Rinde von *Erythrophleum guineense* (*G. Don*) beschrieben. Das Cassain hat sich als N-Dimethyl-amino-äthanol-ester der Cassainsäure, einer einfach ungesättigten tricyclischen Oxy-keto-carbonsäure der Zusammensetzung  $C_{20}H_{30}O_4$ , erwiesen<sup>4)</sup>. Wir möchten vorschlagen, die noch unbekannte gesättigte hydroxyl- und carbonyl-freie Stammsäure der Cassainsäure, der die Bruttoformel  $C_{20}H_{34}O_2$  zukommt, Cassansäure zu nennen und bei der Nomenklatur sich künftig auf diese zu beziehen; in diesem Sinne wäre also die Cassainsäure als Oxy-keto-cassansäure und z. B. die von *Faltis* und *Holzinger*<sup>4)</sup> zuerst beschriebene Dihydro-dehydro-cassainsäure als Diketo-cassansäure zu bezeichnen. Die Bezeichnungen Cassainsäure und Allo-cassainsäure können als Trivialnamen beibehalten werden, im gleichen Sinne etwa, wie Cholsäure oder Lithocholsäure.

Das Cassain ( $[\alpha]_D = -103^0$ ), sowie die durch Hydrolyse in saurer Lösung daraus entstehende Cassainsäure ( $[\alpha]_D = -126^0$ ) weisen Linksdrehung auf, während die bei alkalischer Verseifung gebildete Allo-cassainsäure rechtsdrehend ist ( $[\alpha]_D = +82^0$ ).

Wir haben nun die U.V.-Absorptionsspektren von Cassain, Cassainsäure, Allo-cassainsäure, Diketo-cassansäure-methylester, Oxy-

<sup>1)</sup> Am. Soc. **61**, 2560 (1939).

<sup>2)</sup> Am. Soc. **61**, 2558 (1939).

<sup>3)</sup> 1. Mitt. Helv. **22**, 1497 (1939).

<sup>4)</sup> Vgl. auch *F. Faltis* und *L. Holzinger*, B. **72**, 1443 (1939).

keto-cassansäure und Dioxy-cassansäure aufgenommen. Die Lage der Absorptionsbanden lässt die sehr wahrscheinliche Annahme zu, dass sich im Cassain die Doppelbindung in  $\alpha, \beta$ -Stellung zur Carboxylgruppe befindet (Maximum bei 2230 Å,  $\log. \epsilon = 4,26$ ; vgl. Fig. 1, Kurve 1)<sup>1</sup>). Das gleiche trifft auch für die Cassainsäure (Maximum bei 2150 Å,  $\log. \epsilon = 4,3$ ; vgl. Kurve 2) und den Methylester der Diketo-cassansäure (Maximum bei 2230 Å,  $\log. \epsilon = 4,2$ ; vgl. Kurve 3) zu. Die Lage der Doppelbindung in  $\alpha, \beta$ -Stellung zur Ketogruppe ist unwahrscheinlich, da man in diesem Falle eine Bande mit einem Maximum bei etwa 2400—2500 Å zu erwarten hätte.

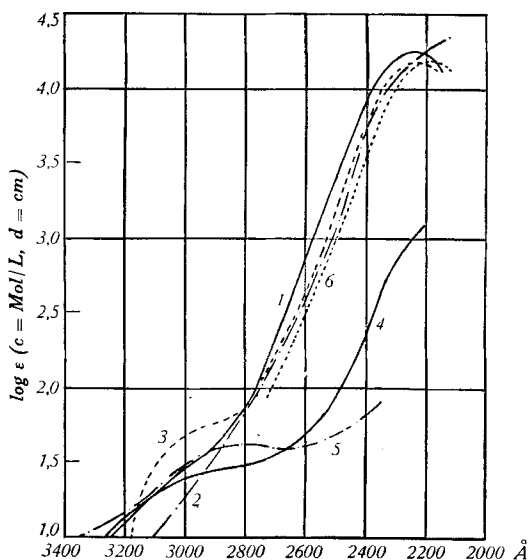


Fig. 1.

Die Allo-cassainsäure weist die für  $\alpha, \beta$ -ungesättigte Säuren charakteristische Absorptionsbande nicht mehr auf (vgl. Kurve 4)<sup>2</sup>). Es ist daher naheliegend, zu vermuten, dass bei der alkalischen Verseifung die Doppelbindung verlagert wird, wahrscheinlich in  $\beta, \gamma$ -Stellung zur Carboxylgruppe. Das Absorptionsspektrum der Allo-cassainsäure lässt hingegen die charakteristische Ketonbande erkennen, die bei der Oxy-keto-cassansäure (Maximum bei 2800 Å,  $\log. \epsilon = 1,64$ ; vgl. Kurve 5) deutlich in Erscheinung tritt. Die Dioxy-

<sup>1</sup>) Zum Vergleich bringen wir auch das Absorptionsspektrum der Agathen-disäure, die ebenfalls in  $\alpha, \beta$ -Stellung zu einer Carboxylgruppe eine Doppelbindung aufweist. Das Maximum liegt bei 2200 Å;  $\log. \epsilon = 4,2$  (vgl. Kurve 6). Alle Absorptionsspektren wurden in Alkohol aufgenommen.

<sup>2</sup>) Unser Allo-cassainsäure-präparat enthielt wahrscheinlich noch etwas der isomeren Cassainsäure, wie aus dem Kurvenverlauf ersichtlich ist.

cassansäure weist zwischen 2000 und 3400 Å überhaupt keine Absorption auf, wodurch die Reduktion der ursprünglich vorhanden gewesenen Ketogruppe, sowie die Hydrierung der Doppelbindung eine weitere Bestätigung erfahren. Die Auswertung der U.V.-Absorptionsspektren hat sich somit im Falle des Cassains, seiner Spalt-säuren, sowie ihrer Reduktions- wie Oxydationsprodukte als sehr wertvolles Hilfsmittel erwiesen, das die stufenweise vorgenommenen Änderungen zu verfolgen gestattet.

Bei diesem Stand unserer Kenntnisse über den Aufbau des Cassains, erschien es nun von besonderem Interesse, in das Kohlenstoffgerüst der Verbindung Einblick zu gewinnen. Ausgehend von Cassainsäure gelangten wir durch katalytische Reduktion mit Platin-oxyd (wie auch mit *Raney-Nickel*) zur bereits von *Faltis* und *Holzinger* beschriebenen Oxy-keto-cassansäure  $C_{20}H_{32}O_4$ <sup>1)</sup>. Die gleiche Oxy-keto-cassansäure entstand auch bei der alkalischen Verseifung des Dihydro-cassains, welches durch katalytische Hydrierung des Cassains mit Platinoxid oder *Raney-Nickel* gewonnen wurde. Die Oxy-keto-cassansäure haben wir mit Natrium und Äthylalkohol zu Dioxy-cassansäure,  $C_{20}H_{34}O_4$ , reduziert und diese der Selendehydrierung unterworfen. Es entstand dabei ein krystallisierter Kohlenwasserstoff vom Smp. 142 bis 143°, der sich als 1,7,8-Trimethylphenanthren erwies und mit einem aus Dihydro-cyclo-sclaren erhaltenen Vergleichspräparat<sup>2)</sup> bei der Mischprobe keine Schmelzpunkts-erniedrigung zeigte. Die Identität wurde ferner durch Herstellung des Pikrats und Trinitrobenzolats bestätigt, die mit den aus Dihydro-cyclo-sclaren stammenden Vergleichspräparaten völlig übereinstimmen und bei der Mischprobe ebenfalls keine Depression ergaben.

Ein zweiter Dehydrierungsversuch, der im geschlossenen Rohr ausgeführt wurde, ergab neben dem 1,7,8-Trimethylphenanthren noch einen zweiten flüssigen Kohlenwasserstoff, der ein krystallisiertes, bei 85—87° schmelzendes Trinitrobenzolat lieferte. Die Analyse des letzteren liess vermuten, dass im flüssigen Kohlenwasserstoff ein Tetrahydro-Derivat des 1,7,8-Trimethylphenanthrens vorliegt. Diese Annahme konnte durch nochmalige Selendehydrierung des flüssigen Kohlenwasserstoffs (im offenen Rohre) bestätigt werden, da hierbei in der Tat das bei 142—143° schmelzende 1,7,8-Trimethylphenanthren entstand.

Als Ergebnis der Dehydrierung steht somit fest, dass die Cassain-säure ein Phenanthren-Derivat ist. Ob die im Dehydrierungsprodukt in den Stellungen 1, 7 und 8 befindlichen Methylgruppen auch in der Cassainsäure gleich angeordnet sind, muss noch näher geprüft werden, da durchaus denkbar ist, dass bei der Dehydrierung eine Umlagerung stattgefunden hat.

<sup>1)</sup> l. c.; dort als Dihydro-cassainsäure bezeichnet.

<sup>2)</sup> Helv. 21, 367 (1938).

Durch die Dehydrierung werden 17 von den 20 in der Dioxy-cassansäure vorhandenen Kohlenstoffatomen erfasst; von den drei fehlenden kommt eines der Carboxylgruppe zu und zwei könnten an quaternäre Kohlenstoffatome gebunden sein und bei der Aromatisierung der Molekel als Methan abgespalten werden.

Man kann daher die Vermutung aussprechen, dass in der Cassainsäure ein Diterpenderivat vorliegt.

Im Cassain (und wahrscheinlich auch in allen übrigen Erythropleum-Alkaloiden) liegt demnach eine Verbindung vor, die trotz ihrer typischen digitalisartigen Herzwirkung nicht zur Klasse der Steroide gehört. Im Gegensatz zu allen glucosidischen Herzgiften und den ähnlich wirkenden Krötengiften bekannter Konstitution enthält das Cassain nicht den charakteristischen Lactonring, dessen Vorhandensein bisher ebenfalls als unerlässlich für das Zustandekommen der Herzwirkung galt.

Der hier gewonnene Einblick in die Struktur des Cassains regt übrigens auch zu interessanten synthetischen Versuchen an, deren Ausführung wir uns vorbehalten möchten.

Wir danken der *Rockefeller Foundation* in New York und der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel für die Förderung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil<sup>1)</sup>.

Katalytische Hydrierung des Cassains. Dihydro-cassain.

a) Mit Platinoxyd als Katalysator. 0,3138 g Cassain vom Smp. 142,5° wurden in 20 cm<sup>3</sup> Eisessig bei Raumtemperatur gelöst und in Gegenwart von 0,1 g Platinoxyd-Katalysator mit Wasserstoff gesättigt. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte sehr rasch, und nach 20 Minuten war die für 1 Mol berechnete Menge aufgenommen.

Zur Aufarbeitung wurde die vom Katalysator abfiltrierte Lösung mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt und daraus das Dihydro-cassain mit Ammoniak gefällt. Der krystalline Niederschlag wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen, wiederholt aus Äther umkrystallisiert und bei 80° im Hochvakuum getrocknet. Smp. 115—116°.

3,546 mg Subst. gaben 9,209 mg CO<sub>2</sub> und 3,237 mg H<sub>2</sub>O

5,195 mg Subst. gaben 0,163 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (22°, 730 mm)

C<sub>24</sub>H<sub>41</sub>O<sub>4</sub>N Ber. C 70,72 H 10,14 N 3,44%

Gef. „ 70,87 „ 10,21 „ 3,49%

$[\alpha]_D^{20} = 0^{\circ} (\pm 2^{\circ})$ ; (in 95-proz. Äthylalkohol;  $c = 1$ )

$[\alpha]_D^{20} = -6,5^{\circ} (\pm 1^{\circ})$ ; (in 0,1-n. Salzsäure;  $c = 2$ )

b) Mit Raney-Nickel als Katalysator. Aus 4 g *Raney-Nickel*-Legierung wurde auf übliche Weise der Katalysator bereitet, in 100 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol suspendiert und für die Hydrierung von

<sup>1)</sup> Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

4 g Cassain verwendet. Die Sättigung verlief unter diesen Versuchsbedingungen langsamer als beim Versuch mit Platinoxid; in andert-halb Stunden wurde 1 Mol Wasserstoff aufgenommen.

Nach Abfiltrieren vom Katalysator wurde die alkoholische Lösung im Vakuum zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, mit Ammoniak wieder gefällt und wie beim ersten Versuche beschrieben weiterbehandelt. Smp. 115—116°.

#### Alkalische Verseifung des Dihydro-cassains. Oxy-keto-cassansäure.

2 g Dihydro-cassain wurden in 150 cm<sup>3</sup> Alkohol gelöst, mit 50 cm<sup>3</sup> n. Kalilauge versetzt und eine halbe Stunde unter Rückfluss zum Sieden erhitzt, wobei die Substanz quantitativ verseift wurde. Nach Zusatz von 19 cm<sup>3</sup> n. Salzsäure destillierte man den Alkohol im Vakuum ab und fällte dann durch Ansäuern mit Salzsäure in der Siedehitze die Oxy-keto-cassansäure aus. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank wurde der Niederschlag abgenutscht, mit Wasser gewaschen, erst aus Aceton-Wasser, dann zweimal aus Essigester umkrystallisiert und bei 120° im Hochvakuum getrocknet. Smp. 253—55° (im H.V.)<sup>1)</sup>.

3,799 mg Subst. gaben 9,946 mg CO<sub>2</sub> und 3,234 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 71,39	H 9,59%
	Gef. „ 71,45	„ 9,53%

$[\alpha]_D^{20} = 0^\circ (\pm 2^\circ)$ ; in 95-proz. Äthylalkohol;  $c = 1$

$[\alpha]_D^{20} = -5^\circ (\pm 1^\circ)$ ; in 0,1-n. Natronlauge;  $c = 2$

#### Reduktion der Oxy-keto-cassansäure mit Natrium und Äthylalkohol. Dioxy-cassansäure.

In die siedende Lösung von 1 g Oxy-keto-cassansäure in 50 cm<sup>3</sup> Äthylalkohol wurden 3 g Natrium eingetragen. Das Reaktionsgemisch wurde mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt und in der Siedehitze mit Salzsäure angesäuert, wobei die kristalline Dioxy-cassansäure zur Fällung gelangte. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank wurde abgenutscht, mit Wasser gewaschen, dann zweimal aus Essigester umkrystallisiert und bei 120° im Hochvakuum getrocknet. Smp. 262 bis 265° (im H.V.).

3,877 mg Subst. gaben 10,073 mg CO<sub>2</sub> und 3,474 mg H<sub>2</sub>O

C <sub>20</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub>	Ber. C 70,97	H 10,13%
	Gef. „ 70,90	„ 10,03%

$[\alpha]_D^{20} = -7^\circ (\pm 1^\circ)$ ; in 0,1-n. Natronlauge;  $c = 2$

<sup>1)</sup> Durch katalytische Hydrierung von Cassainsäure mit Platinoxid in Eisessig, wie schon von *Fallis* und *Holzinger* beschrieben, gelangten wir ebenfalls zur Oxy-keto-cassansäure, die mit der oben beschriebenen völlig identisch war.

Dioxy-cassansäure-methylester.

0,25 g der Säure wurden in Methanol gelöst und mit Diazomethan verestert. Die Lösung wurde dann im Vakuum zur Trockne verdampft, in Äther aufgelöst, im Scheidetrichter mit Sodalösung gewaschen und kurz über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Dann wurde der Ester durch Einengen der Lösung auskrystallisiert und noch zweimal aus Methanol-Wasser umkrystallisiert. Nach Trocknen im Hochvakuum bei 100° schmolz der Ester bei 172—174°.

3,028 mg Subst. gaben 7,906 mg CO<sub>2</sub> und 2,707 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{21}H_{36}O_4$  Ber. C 71,55 H 10,30%  
 Gef. „ 71,25 „ 10,00%

Dehydrierung der Dioxy-cassansäure mit Selen.

1. Versuch. 0,5 g Dioxy-cassansäure wurden mit 0,75 g Selen im mit angeschmolzenem Steigrohr versehenen Kölbchen 4 Stunden im Metallbade bei 340° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen, die Lösung filtriert und im Vakuum zur Trockne gebracht, wobei 340 mg eines vorwiegend krystallinen Rückstandes erhalten wurden, den man nach Auflösen in Petroläther zur Reinigung durch eine Säule aus 10 g aktiviertem Aluminiumoxyd filtrierte. Der nach Abdestillieren des Petroläthers im Vakuum erhaltene Rückstand wurde nun aus Äthanol umkrystallisiert, wobei 120 mg eines weissen, krystallisierten, bei 132—135° schmelzenden Kohlenwasserstoffs erhalten werden konnten, der nach noch 3-maligem Umkrystallisieren aus Äthanol schliesslich bei 142 bis 143° konstant schmolz. Zur weiteren Reinigung und Trocknung wurde die Substanz im Hochvakuum bei 120° sublimiert, wobei der Schmelzpunkt nicht weiter anstieg.

3,759 mg Subst. gaben 12,774 mg CO<sub>2</sub> und 2,450 mg H<sub>2</sub>O  
 $C_{17}H_{16}$  Ber. C 92,70 H 7,30%  
 Gef. „ 92,74 „ 7,29%

Die Substanz wurde als 1,7,8-Trimethyl-phenanthren erkannt; im Gemisch mit 1,7,8-Trimethyl-phenanthren, das aus Dihydro-cyclo-sclaren gewonnen war und den gleichen Schmelzpunkt besass, wurde keine Depression beobachtet.

Zur weiteren Kennzeichnung wurde aus dem erhaltenen Kohlenwasserstoff das Trinitrobenzolat hergestellt, das nach Umkrystallisieren aus Äthanol bei 192—193° schmolz; gelbe Nadeln.

3,768 mg Subst. gaben 8,825 mg CO<sub>2</sub> und 1,520 mg H<sub>2</sub>O  
 3,298 mg Subst. gaben 0,284 cm<sup>3</sup> N<sub>2</sub> (19°, 720 mm)  
 $C_{23}H_{16}O_6N_3$  Ber. C 63,73 H 4,42 N 9,69%  
 Gef. „ 63,91 „ 4,51 „ 9,54%

Zum Vergleich wurde aus dem 1,7,8-Trimethyl-phenanthren aus Dihydro-cyclo-sclaren ebenfalls das Trinitrobenzolat hergestellt, das

den gleichen Schmelzpunkt aufwies und auch in Form von gelben Nadeln erhalten wurde. Die Mischprobe zeigte keine Depression.

Auch die Pikrate aus beiden Präparaten waren identisch, schmolzen bei 133—135° und zeigten beim Mischen keine Schmelzpunktniedrigung.

2. Versuch. 0,86 g Dioxy-cassansäure wurden diesmal im Einschlußrohr mit der anderthalbfachen Menge Selen 4 Stunden im Bombenofen auf 340° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsprodukt mit Äther extrahiert, die ätherische Lösung filtriert und im Vakuum zur Trockne verdampft. Es hinterblieben 440 mg eines gelben, öligen Rückstandes, der nach Auflösen in Petroläther durch eine mit 10 g aktiviertem Aluminiumoxyd beschickte Säule filtriert wurde. Die petrolätherische Lösung dampfte man im Vakuum zur Trockne, wobei ein vorwiegend öliger Rückstand hinterblieb. Die Trennung des Kohlenwasserstoffgemisches wurde über die Trinitrobenzolate vorgenommen, wobei man einerseits durch Anreicherung der schwerer löslichen Anteile nach fünf Krystallisationen wiederum das bei 192—193° schmelzende Trinitrobenzolat des 1,7,8-Trimethylphenanthrens erhielt, während man andererseits durch Anreicherung der leichter löslichen Fraktion in den Mutterlaugen zu einem orangefarbenen Trinitrobenzolat gelangte, das nach vier Krystallisationen bei 85—88° schmolz. Es handelte sich dabei, wie aus der Analyse und dem nachfolgenden Versuch hervorgeht, um ein Tetrahydro-Derivat des 1,7,8-Trimethylphenanthrens. Zur Analyse trocknete man über Phosphorpentoxyd im Hochvakuum bei Raumtemperatur.

2,992 mg Subst. gaben 6,932 mg CO<sub>2</sub> und 1,395 mg H<sub>2</sub>O

C<sub>23</sub>H<sub>23</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub> Ber. C 63,15 H 5,30%

Gef. „ 63,23 „ 5,22%

#### Dehydrierung des Tetrahydro-1,7,8-trimethylphenanthrens.

Das beim vorhergehenden Versuch beschriebene Trinitrobenzolat des Tetrahydro-1,7,8-trimethylphenanthrens wurde 1 Stunde unter Rückflusskühlung mit Hexan gekocht, sodann in einer mit 10 g aktiviertem Aluminiumoxyd beschickten Säule zerlegt. Durch Elution mit Hexan wurden so 250 mg des öligen Kohlenwasserstoffs zurückgewonnen. Diese wurden mit ½ g Selen in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen im Metallbade 4 Stunden auf 340° erhitzt. Nach Extraktion des Reaktionsproduktes mit Äther und Verdampfen der filtrierten Lösung hinterblieb nun ein krystalliner Rückstand, der in Petroläther gelöst und zur Reinigung nochmals über 5 g aktiviertem Aluminiumoxyd filtriert wurde. Der auf diese Weise erhaltene krystalline Kohlenwasserstoff wurde dreimal aus Äthanol umkrystallisiert und schmolz dann bei 142—143°. Die Mischprobe mit dem

beim ersten Versuch erhaltenen 1,7,8-Trimethyl-phenanthren zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung. Aus dem reinen Kohlenwasserstoff wurde auch das Trinitrobenzolat hergestellt, das bei 192—193° schmolz und mit dem Vergleichspräparat aus Versuch 1 ebenfalls keine Depression ergab.

Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium unter der Leitung von Herrn *Hans Gubser* ausgeführt.

Organisch-chemisches Laboratorium der  
Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.

### 183. Zur Kenntnis der Triterpene

(51. Mitteilung)<sup>1)</sup>

#### Die Umwandlung von Betulin in Lupeol

von *L. Ruzicka* und *M. Brenner*.

(1. XI. 39.)

Die näher untersuchten Triterpene kann man — mit einigen Ausnahmen — auf Grund genetischer Zusammenhänge in drei Gruppen teilen. Es sind dies die Gruppen des aliphatischen Squalens<sup>2)</sup> des pentacyclischen  $\beta$ -Amyrins und des ebenfalls pentacyclischen  $\alpha$ -Amyrins.

Das Squalen ist bisher der einzige Vertreter seines Typus geblieben. Abkömmlinge des  $\beta$ -Amyrins sind: Oleanolsäure<sup>3)</sup>, Gypsogenin<sup>4)</sup>, Hederagenin<sup>4)</sup>, Erythrodiol<sup>3)</sup><sup>5)</sup>, Glycyrrhetinsäure<sup>6)</sup> und  $\alpha$ -Boswellinsäure<sup>7)</sup>. Als solche des  $\alpha$ -Amyrins haben sich Ursolsäure<sup>8)</sup> und  $\beta$ -Boswellinsäure<sup>9)</sup> erwiesen.

Zu den oben erwähnten Ausnahmen, die sich in keine der drei Gruppen einreihen lassen, gehören auch das Betulin und das Lupeol. Zwar wurden bei der Selendehydrierung des Betulins alle<sup>10)</sup> jene Dehydrierungsprodukte isoliert, die auch aus den Amyrinen und aus

<sup>1)</sup> 50. Mitt. Helv. **22**, 948 (1939).

<sup>2)</sup> *P. Karrer* und *A. Helfenstein*, Helv. **14**, 78 (1931).

<sup>3)</sup> *L. Ruzicka* und *H. Schellenberg*, Helv. **20**, 1553 (1937).

<sup>4)</sup> *L. Ruzicka* und *G. Giacomello*, Helv. **20**, 299 (1937).

<sup>5)</sup> *J. Zimmermann*, Helv. **19**, 247 (1936).

<sup>6)</sup> *L. Ruzicka* und *A. Marxer*, Helv. **22**, 195 (1939).

<sup>7)</sup> *L. Ruzicka* und *W. Wirtz*, noch nicht publizierte Versuche.

<sup>8)</sup> *J. A. Goodson*, Soc. **1938**, 999.

<sup>9)</sup> *L. Ruzicka* und *W. Wirtz*, Helv. **22**, 948 (1939).

<sup>10)</sup> Mit Ausnahme des 1,8-Dimethyl-2-oxypicens, das wir bis jetzt nicht sicher nachweisen konnten.