

calotropagenin (VI) darstellt. Er ist isomer mit Dihydrodigoxigenin (IX) und Dihydrosarmentogenin (XII). Durch Dehydrierung mit  $\text{CrO}_3$  lieferte er ein Ketolacton  $\text{C}_{23}\text{H}_{32}\text{O}_5$  (Präp. OPM 27), das isomer ist mit Dihydrodigoxigenon (X) und Dihydrosarmentogenon (XIII). Es unterscheidet sich von diesen zwei Stoffen jedoch im IR.-Spektrum, indem die Bande für ein Sechsring-Keton fehlt. Es ist daher unwahrscheinlich, dass es die Formel VII besitzt. – Zu Vergleichszwecken wurde aus Sarmentogenin auch das Dihydro-5 $\alpha$ -sarmentogenon (XVI) bereitet. Dieses Lacton gab das erwartete IR.-Spektrum und war ebenfalls von dem Präparat OPM 27 aus Calactin verschieden.

Organisch-chemisches Institut  
der Universität Basel

### 107. Die Cardenolide von *Thevetia peruviana* (PERS.) K. SCHUM. (= *Th. neriifolia* JUSS.)

#### Identifizierung von Theveneriin mit Ruvosid und Differenzierung von Thevefolin und Neriifolin

Glykoside und Aglykone, 229. Mitteilung<sup>1)</sup>

von N. G. Bisset, J. v. Euw, M. Frèrejacque, S. Rangaswami, O. Schindler und T. Reichstein

(5. III. 62)

*Thevetia peruviana* (PERS.) K. SCHUM. (= *Th. neriifolia* JUSS.) ist eine aus dem nördlichen Südamerika stammende Apocynacee, die heute als Gartenpflanze fast durch die ganzen Tropen verbreitet ist. Ihre Samen sind sehr reich an Cardenolid-Glykosiden, die in den frischen Samen vorwiegend in Form von Trisaccharid-Glykosiden vorliegen<sup>2)</sup>. Nach fermentativem Abbau<sup>4)</sup> isolierte FRÈREJACQUE zuerst die zwei Hauptbestandteile Neriifolin<sup>3a, b, d)</sup> (Ausbeute 6-8%<sup>4)</sup> auf entfettetes Samenpulver gerechnet) und Mono-O-acetyl-neriifolin<sup>3b, c)</sup>. Diese zwei Glykoside wurden auch von HELFENBERGER und REICHSTEIN<sup>5a)</sup> isoliert. Ihre Struktur ist abgeklärt<sup>5b)</sup>. Später konnte FRÈREJACQUE<sup>4)</sup> aus dem genannten Gemisch noch kleine Mengen von zwei weiteren Glykosiden isolieren, die er Thevefolin und Theveneriin nannte. Aus einem in gleicher Weise nach Fermentierung erhaltenen Gemisch von Monoglykosiden isolierten ferner RANGASWAMI und VENKATA RAO<sup>6a)</sup> neben viel Neriifolin und Mono-O-acetyl-neriifolin in kleinen Mengen zwei anscheinend neue Glykoside und nannten sie Peruvosid und Ruvosid. Peruvosid war in kleineren Mengen papierchromato-

<sup>1)</sup> 228. Mitt.: O. P. MITTAL, CH. TAMM, EK. WEISS und T. REICHSTEIN, *Helv.* 45, 924 (1962).

<sup>2)</sup> Literatur vgl. bei R. BLOCH, S. RANGASWAMI und O. SCHINDLER, *Helv.* 43, 652 (1960), unter *Thevetia neriifolia*. Der heute gültige Name ist *Th. peruviana*.

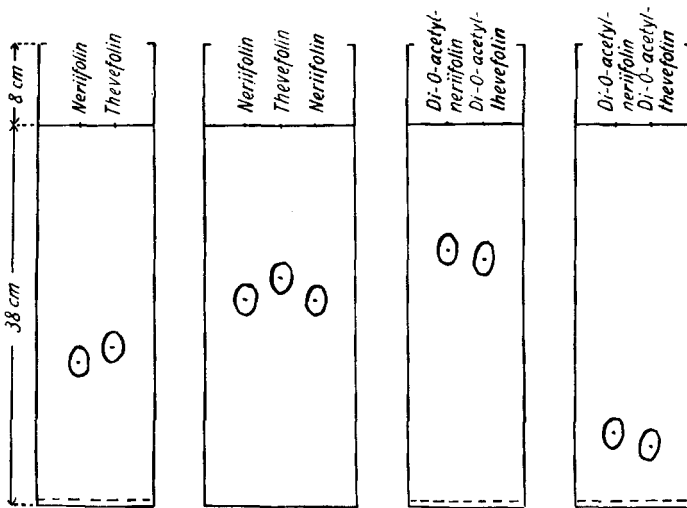
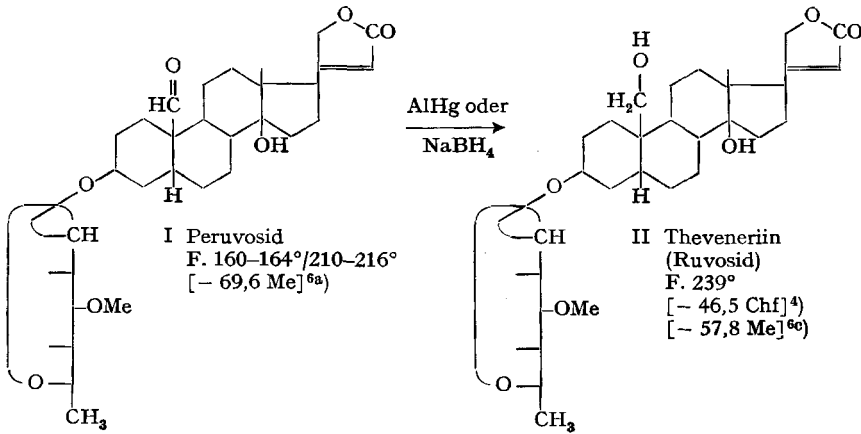
<sup>3)</sup> M. FRÈREJACQUE, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. a) 227, 645 (1945); b) 225, 695 (1947); c) 226, 835 (1948); d) 246, 459 (1958).

<sup>4)</sup> M. FRÈREJACQUE, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 242, 2395 (1956).

<sup>5)</sup> H. HELFENBERGER und T. REICHSTEIN a) *Helv.* 31, 1470 (1948); b) *ibid.* p. 2097.

<sup>6)</sup> S. RANGASWAMI und E. VENKATA RAO, J. sci. ind. Res. (India) a) 17B, 331 (1958); b) 18B, 443 (1958); c) *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A*, 54, 345 (1961).

graphisch auch in anderen Teilen der Pflanze nachweisbar<sup>7)</sup>). Die Struktur von Peru-  
 vosid<sup>2)</sup> und von Ruvosid<sup>6b,c)</sup> entsprechend den Formeln I und II wurde abgeklärt.  
 Über einen direkten Vergleich der in den zwei Laboratorien unabhängig voneinander



<p>Fig. 1                  Be-AcOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-                  AcOH-                  (24,5:73,5:2)/Fmd                  4 1/2 Std.</p>	<p>Fig. 2                  Thf-Be-Cy-                  (1:2:3)/Fmd                  26 Std.</p>	<p>Fig. 3                  Thf-Be-Cy-                  (1:1:8)/Pgl                  4 1/4 Std.</p>	<p>Fig. 4                  Thf-Be-Cy-                  (1:1:8)/Fmd                  2 3/4 Std.</p>
--	---	--	--

Fig. 1–4 sind Beispiele von Papierchromatogrammen. Ausführung absteigend auf WHATMAN  
 Papier Nr. 1. Beladung mit Formamid 35 % des Papiergewichtes. Entwicklung mit 1,3-Dinitro-  
 naphthalin<sup>20)</sup> oder mit 2,4,2',4'-Tetranitrodiphenyl<sup>21)</sup>. Die in Fig. 2 dargestellte Anord-  
 nung erlaubt die beste Differenzierung bei kleinen Unterschieden der Laufstrecken. Bei Fig. 2 wurde die  
 Front abtropfen gelassen, bei den Fig. 1, 3 und 4 ist sie eingezeichnet.

<sup>7)</sup> N. G. BISSET, *Annales bogorienses (Indonesia)* 4, 145–152 (1961). Dort war bereits die Iden-  
 tität von Theveneriin und Ruvosid erkannt worden.

Substanz	Smp. <sup>8)</sup> [ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>9)</sup>	Bruttoformel	Methoxy <sup>10)</sup>	Acetoxyl <sup>10)</sup>	Fluoreszenz nach JENSEN <sup>11)</sup>	Zucker	Geometrische Mittel der letalen Dosis bei intravenöser Infusion in mg/kg Katze <sup>12)</sup>
Neriifolin	175/230 <sup>4)</sup> [− 50 Me] <sup>3a)</sup> [− 60 Chf] <sup>3b)</sup> [− 53 Chf] <sup>4)</sup> [− 77 Py] <sup>3b)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>8</sub> <sup>3a)</sup>	1	−	gelb <sup>13)</sup>	L-Thevetose	0,1961 ± 0,01025 <sup>4)</sup>
Mono-O-acetyl-neriifolin = Cerberin <sup>9e)</sup>	148/230 <sup>4)</sup> [− 82 Me] <sup>3b)</sup> [− 84 Chf] <sup>3b)</sup> <sup>4)</sup> [− 101 Py] <sup>3b)</sup>	C <sub>32</sub> H <sub>48</sub> O <sub>9</sub> <sup>3b)</sup>	1	+		L-Thevetose	
Di-O-acetyl-neriifolin	134 <sup>3a)</sup> [− 80 Me] <sup>3a)</sup> [− 78,8 Chf] <sup>5a)</sup>	C <sub>34</sub> H <sub>50</sub> O <sub>10</sub> <sup>3a)</sup> aus wässrigem Alk ohne Kristallwasser	1	+			
Di-O-acetyl- $\alpha\beta$ -anhydro- neriifolin	192 <sup>o)</sup> [− 71,8 Chf] <sup>14)</sup>	C <sub>34</sub> H <sub>48</sub> O <sub>9</sub>					
Di-O-benzoyl-neriifolin	amorph						
Iso-neriifolin	251 <sup>o)</sup> [− 72 Chf] <sup>3a)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>8</sub> <sup>3a)</sup>		−			
Di-O-acetyl-iso-neriifolin	222 <sup>o)</sup> [− 88,5 Chf] <sup>3a)</sup>	C <sub>34</sub> H <sub>50</sub> O <sub>10</sub> <sup>3a)</sup>					
Thevefolin	260 <sup>o)</sup> [− 66,3 Chf] <sup>4)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>8</sub> <sup>4)</sup>	1	−	gelb <sup>13)</sup>	L-Thevetose	0,2823 ± 0,0125 <sup>4)</sup> <sup>15)</sup>
Di-O-acetyl-thevefolin	184 <sup>o)</sup> [− 82,4 Chf] <sup>4)</sup>	C <sub>34</sub> H <sub>50</sub> O <sub>10</sub> <sup>4)</sup> <sup>16)</sup> aus wässrigem Alk als Monohydrat					
Di-O-acetyl- $\alpha\beta$ -anhydro- thevefolin	220–222 <sup>o)</sup> [− 94,8 Chf] <sup>14)</sup>	C <sub>34</sub> H <sub>48</sub> O <sub>9</sub>					
Iso-thevefolin	194 <sup>o)</sup> [− 64,7 Me] <sup>17)</sup> [− 77,5 Chf]	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>8</sub> <sup>4)</sup>	1	−			
Theveneriin	239 <sup>o)</sup> [− 46,5 Chf] <sup>4)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>8</sub> <sup>4)</sup>	1	−	bläulich <sup>13)</sup> (abnormal) <sup>11)</sup>	L-Thevetose	0,1141 ± 0,0065 <sup>4)</sup>
Tri-O-acetyl-theveneriin	amorph <sup>4)</sup>						
Tri-O-benzoyl-theveneriin	amorph <sup>4)</sup>						
Iso-theveneriin	236 <sup>o)</sup> <sup>4)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>8</sub> <sup>4)</sup>	1	−			
Tri-O-acetyl-iso-theveneriin	234 <sup>o)</sup> <sup>4)</sup> krist. gut	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>8</sub> <sup>4)</sup> <sup>18)</sup>					

Peruvosid	160–164°/210–216° [– 69,6 Me] <sup>6a,c</sup> [– 71,7 Me] <sup>2</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> O <sub>9</sub> <sup>2) 6c) 19)</sup>	1	–	L-Thevetose
Di-O-acetyl-peruvosid	amorph <sup>6a)</sup>				
Iso-peruvosid	228–230° [– 76,1 Me] <sup>6a,c</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> O <sub>9</sub> <sup>6c)</sup>			
Di-O-acetyl-iso-peruvosid	235–238° <sup>6a)</sup> [– 36,5 Me] <sup>6c)</sup>	C <sub>34</sub> H <sub>48</sub> O <sub>11</sub> <sup>6c)</sup>			
Ruvosid	232–234° <sup>6b)</sup> 228–230° <sup>6c)</sup> [– 45 Chf] <sup>6a)</sup> [– 57,8°; – 61,5 Me] <sup>6b,c)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>9</sub> <sup>6c) 19)</sup>	1	bläulich <sup>13)</sup> (abnormal) <sup>14)</sup>	L-Thevetose
Tri-O-acetyl-ruvosid	amorph <sup>6a)</sup> [– 35,8 Chf] <sup>6c)</sup>	C <sub>36</sub> H <sub>52</sub> O <sub>13</sub> <sup>6c)</sup>			
Iso-ruvosid	234–237° <sup>6a,c)</sup>	C <sub>30</sub> H <sub>46</sub> O <sub>9</sub> <sup>6c)</sup>			
Tri-O-acetyl-iso-ruvosid	197–200° <sup>6a,c)</sup>	C <sub>36</sub> H <sub>52</sub> O <sub>13</sub> <sup>6c)</sup>			

<sup>8)</sup> Die Smp. von digitaloiden Glykosiden können bekanntlich je nach Kristallgröße, dem zur Kristallisation verwendeten Lösungsmittel und der Bestimmungsart erheblich schwanken, es sind zudem fast stets Zersetzungspunkte.

<sup>9)</sup> Für die Lösungsmittel werden folgende Abkürzungen benutzt: AcOH = Eisessig, AcOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> = Äthylacetat, Be = Benzol, Chf = Chloroform, Cy = Cyclohexan, Fmd = Formamid, Me = Methanol, Pgl = 1,2-Propylenglykol, Thf = Tetrahydrofuran.

<sup>10)</sup> Qualitative Bestimmung nach M. FRÈREJACQUE, C. r. heb. Séances Acad. Sci. 240, 1804 (1955).

<sup>11)</sup> Fluoreszenz nach Erhitzen mit Trichloressigsäure-«Chloramin T» nach K. B. JENSEN, Acta pharmacol. toxicol. 9, 99 (1953); Chem. Abstr. 48, 2322 (1954); K. B. JENSEN und K. TENNÖE, J. Pharmacy Pharmacol. 7, 334 (1955); Chem. Abstr. 49, 11955a (1955). Verhältnis der Volumina nach F. KAISER, Chem. Ber. 88, 556 (1955). Gennine und Glykoside, die an C-12 und C-16 keinen Sauerstoff tragen, geben eine gelbe Fluoreszenz. Wie von J. H. RUSSEL, O. SCHINDLER und T. REICHERSTEIN, Helv. 43, 167 (1960), beschrieben, gilt dies nur für Cardenolide, die an C-17 normale (17αH-) Konfiguration besitzen. Die «Allogennine» mit 17βH-Konfiguration geben blaue Fluoreszenz. Bei Glykosiden werden aber teilweise abweichende Färbungen beobachtet. Normal verhalten sich die Gennine: Strophanthidin (gelb), Strophanthidol (gelb), 17βH-Strophanthidin (blau) und 17βH-Strophanthidol (blau), ebenso die Glykoside Helvetosid (gelblich) und 17βH-Helvetosid (blau). Abnormale Färbungen zeigten: Cymarol (bläulich), 17βH-Cymarol (gelblich) und Cymarol (blau). 17βH-Cymarol gab nur eine sehr schwach blaue Fluoreszenz.

<sup>12)</sup> Alle Werte von Dr. K. K. CHEN ermittelt, daher auch direkt miteinander vergleichbar.

<sup>13)</sup> Diese Arbeit.

<sup>14)</sup> Aus Di-O-acetyl-Derivat nach neuer Methode von M. FRÈREJACQUE mit wasserfreier Ameisensäure (16 Std. bei 20°) bereitet. IR.-Spektrum enthält im 12,4 und 12,7 μ-Gebiet keine Banden. Di-O-acetyl-«α»-anhydroneifolin zeigte in Alk im UV. ein Maximum bei 209 mμ, log ε = 4,36, was auch für eine 18<sub>34</sub>-Doppelbindung spricht, vgl. F. JANIÁK *et al.*, Helv., spätere Mitteilung.

<sup>15)</sup> Ein im Jahre 1961 isoliertes neues Präparat wurde von Herrn Dr. K. K. CHEN nochmals an 10 Katzen geprüft (Dez. 1961). Er fand den sehr ähnlichen Wert von 0,2727 ± 0,0277 mg/kg.

<sup>16)</sup> In der Originalarbeit<sup>4)</sup> ist irrtümlicherweise C<sub>33</sub>H<sub>40</sub>O<sub>10</sub> angegeben. Die dort gefundenen Werte (C 65,8 H 8,3 %) passen aber gut auf die richtige Formel C<sub>34</sub>H<sub>40</sub>O<sub>10</sub> (618,74), Ber. C 65,99 H 8,15 %.

<sup>17)</sup> Im Original<sup>4)</sup> ist aus Versehen kein Lösungsmittel angegeben.

<sup>18)</sup> Im Original<sup>4)</sup> ist irrtümlicherweise die Formel C<sub>32</sub>H<sub>40</sub>O<sub>10</sub> angegeben. Das Präparat wurde seither analysiert. C<sub>36</sub>H<sub>52</sub>O<sub>13</sub> (676,78) Ber. C 63,88 H 7,75 % Gef. C 63,96; 63,93 H 7,68; 7,77 %.

<sup>19)</sup> Ursprünglich<sup>6)</sup> wurden Formeln mit 10 Sauerstoffatomen angenommen, die Glykoside enthalten aber Kristallwasser.

isolierten Präparate<sup>4)6)</sup> der zwei Nebenglykoside ist noch nie berichtet worden. Dies wird jetzt, mit etwas Verspätung, nachgeholt.

Die Kennzahlen und Analysenresultate aller bisher aus *Thevetia peruviana* isolierten Monoglykoside sind in einer Tabelle zusammengestellt. Ähnliche Eigenschaften zeigen Theveneriin und Ruvosid. Der direkte Vergleich ergab Identität (Mischprobe, Farbreaktionen, IR.-Spektrum, Papierchromatogramm direkt sowie nach Acetylierung). Da Theveneriin der ältere Name ist, gebührt ihm der Vorrang. Wir möchten aber vorschlagen, den Namen Ruvosid (als Synonym) in Klammern beizufügen.

Ähnliche Eigenschaften zeigen auch Neriifolin und Thevefolin. Auch die Farbreaktionen mit  $H_2SO_4$  sind nahezu gleich. Hingegen schmilzt Thevefolin höher, dasselbe gilt für die Di-O-acetyl-Derivate. Dafür schmilzt Iso-neriifolin merklich höher als Iso-thevefolin<sup>8)</sup>. Die Di-O-acetyl-Derivate von Neriifolin und Thevefolin gaben ferner bei der Mischprobe eine deutliche Depression. Auch die IR.-Spektren von Neriifolin und Thevefolin (fest in Paraffinöl) waren eindeutig verschieden. Im Papierchromatogramm zeigten die zwei Stoffe in zwei Systemen gleiche Laufstrecken. In Chloroform/Formamid war  $R_f = 0,825$ , (Peruvosid daneben zeigte  $R_f = 0,655$ ) und in Benzol-Chloroform-(7:5)/Formamid war  $R_f = 0,201$ . Eine Differenzierung gelang in den Systemen von Fig. 1 und 2. – Bei den Di-O-acetyl-Derivaten waren in den Systemen von Fig. 3 und 4 kleine Unterschiede feststellbar, die aber für eine sichere Unterscheidung kaum ausreichten.

Thevefolin ist, wie früher<sup>4)</sup> erwähnt, also sicher von Neriifolin verschieden. Für eine sichere Differenzierung ist aber die präparative Isolierung erwünscht. – Da diese zwei Glykoside isomer sind und denselben Zucker enthalten, muss der Unterschied im Bau des Genins (vermutlich Raumisomerie) liegen. Raumisomerie an C-17 ist ausgeschlossen, weil die Fluoreszenzreaktion nach JENSEN<sup>11)</sup> in beiden Fällen gelb ist und die Stoffe digitalisartige Wirkung zeigen. Wegen der biologischen Wirksamkeit ist auch Raumisomerie an C-3 unwahrscheinlich<sup>22)</sup>. Es muss daher in erster Linie an Raumisomerie an C-5 gedacht werden. Thevefolin wäre dann ein Derivat des Uzarigenins. Die spez. Drehungen sowie das Verhalten im Papierchromatogramm wären damit verträglich, weniger gut passt die biologische Wirksamkeit. Thevefolin ist zwar, wie aus der Tabelle ersichtlich, deutlich schwächer toxisch als Neriifolin. Der Unterschied ist aber nicht sehr gross. Bisher waren Monoglykoside des Uzarigenins etwa 6-8mal schwächer wirksam als analog oder ähnlich gebaute Glykoside des Digitoxigenins<sup>23)</sup>. Es scheint uns aber nicht bewiesen, dass diese Regel immer gilt.

Es bleibt noch zu erklären, warum Peruvosid bisher nur in einem Fall<sup>6)</sup> isoliert wurde, während das Triglykosid Thevetin A<sup>2)</sup>, von dem es sich ableitet, sicher allgemein in den Samen vorkommt. Wir glauben, dass dies nur daran liegt, dass Cannogenin und seine Glykoside, besonders in Lösung, sehr autoxydabel sind<sup>24)</sup>. Die Ge-

<sup>20)</sup> M. FRÈREJACQUE, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. 232, 2369 (1951).

<sup>21)</sup> R. MAULI, CH. TAMM und T. REICHSTEIN, Helv. 40, 284 (1957).

<sup>22)</sup> Glykoside des 3-*epi*-Digitoxigenins sind zwar noch nicht geprüft worden, das Genin selbst war bis zu 4,77 mg/kg jedoch unwirksam, vgl. H. P. SIGG, CH. TAMM und T. REICHSTEIN, Helv. 36, 985 (1953).

<sup>23)</sup> Odorosid B vgl. S. RANGASWAMI und T. REICHSTEIN, Helv. 32, 939 (1949); Desgluco-cheirosid A vgl. J. A. MOORE, CH. TAMM und T. REICHSTEIN, Helv. 37, 755 (1954); Madagascosid vgl. J. H. RUSSEL, O. SCHINDLER und T. REICHSTEIN, Helv. 44, 1293 (1961).

<sup>24)</sup> T. GOLAB, C. H. TRABERT, HERB. JÄGER und T. REICHSTEIN, Helv. 42, 2418 (1959).

schwindigkeit, mit der die Autoxydation verläuft, ist von Zufällen abhängig. Es ist sehr wohl möglich, dass beim Versuch von FRÈREJACQUE<sup>4)</sup> das Peruvosid sich im Laufe der Fermentierung vollständig zur Säure oxydiert hat, während bei RANGASWAMI und VENKATA RAO<sup>6)</sup> ein Teil intakt geblieben ist<sup>25)</sup>.

Wir danken Herrn Dr. Ek. WEISS für seine Hilfe bei der Korrektur des Manuskripts.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Kennzeichen der aus *Thevetia peruviana* (PERS.) K. SCHUM. erhältlichen Monoglykoside werden zusammengestellt, und die Identität von Theveneriin mit Ruvosid wird bewiesen. Untereinander ähnliche Eigenschaften zeigen auch Neriifolin und Thevefolin; diese zwei Stoffe sind aber sicher voneinander verschieden.

Department of Chemistry, Jalan Sultan, Petaling Jaya, Selangor (Malaya) (N. G. B.),

Muséum d'Histoire Naturelle, Chimie Appl. aux Corps Organisés, Paris (M. F.),  
Pharmaceutical Laboratories, Andhra University, Waltair (South India) (S. R.),  
Organisch-chemisches Institut der Universität Basel (J. v. E., O. S., T. R.).

<sup>25)</sup> Bei einer Wiederholung der Extraktion hat der eine von uns (M. F.) auch kleine Mengen von Peruvosid isoliert.

### 108. In 14- und 15-Stellung oxygenierte Ätiansäuren<sup>1)</sup>

Gallensäuren und verwandte Stoffe, 55. Mitteilung<sup>2)</sup>

von A. Lardon und T. Reichstein

(24. XII. 60)

Durch Behandlung des Epoxy-esters VIII sowie des Isomeren XVI mit CrO<sub>3</sub> in wässriger Essigsäure entsteht in relativ guter Ausbeute ein Ketol mit tertiärer HO-Gruppe (Präp. AL 371)<sup>3)4)</sup>. Nach LINDE & MEYER<sup>3)</sup> sollte ihm Formel XIV zukommen<sup>5)</sup>. LARDON *et al.*<sup>4)</sup> haben die isomere Formel I bevorzugt. Ein Beweis lag nicht vor. Für I sprach das Resultat der Wasserabspaltung mit SOCl<sub>2</sub> und Pyridin, wobei ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ester entstand, dessen UV.- und IR.-Spektren auf II (mit vierfach substit. Doppelbindung) gepasst hätten<sup>5a)</sup>. Auch die Rotationsdispersion (vgl.

<sup>1)</sup> Nomenklatur nach Vorschlägen des IUPAC Bull. 71, p. 50–59 (1960).

<sup>2)</sup> 54. Mitt.: A. LARDON, H. P. SIGG & T. REICHSTEIN, Helv. 42, 1457 (1959).

<sup>3)</sup> H. LINDE & K. MEYER, Helv. 42, 807 (1959).

<sup>4)</sup> A. LARDON, H. P. SIGG & T. REICHSTEIN, Helv. 42, 1457 (1959).

<sup>5)</sup> Privatmitteilung von Herrn Prof. K. MEYER; in der genannten Abhandlung<sup>3)</sup> ist für den Stoff keine Formel angegeben.

<sup>5a)</sup> Eine analoge Wanderung einer  $\alpha$ -ständigen Methylgruppe von C-13 nach C-14 findet bei der Bildung von Iso-euphol aus Euphol statt, vgl. M. VILKAS, G. DUPONT & R. DULOU, Bull. Soc. chim. France 76, 813 (1949); D. ARIGONI, R. VITERBO, M. DÜNNENBERGER, O. JEGGER & L. RUZICKA, Helv. 37, 2306 (1954); D. H. R. BARTON, J. F. MCGHIE, M. K. PRADHAN & S. A. KNIGHT, J. chem. Soc. 1955, 876; E. MÉNARD, H. WYLER, A. HIESTAND, D. ARIGONI, O. JEGGER & L. RUZICKA, Helv. 38, 1517 (1955). Gleich reagieren Tirucalol, D. ARIGONI, O. JEGGER, & L. RUZICKA, Helv. 38, 222 (1955), und 3-O-Acetyl-apo-euphol, W. LAWRIE, W. HAMILTON, F. S. SPRING & H. S. WATSON, J. chem. Soc. 1956, 3272.