

## SOLANUM-ALKALOIDE

XVIII. DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE VON  
SOLANUM-STEROIDALKALOIDEN UND STEROIDSAPOGENINEN\*

KLAUS SCHREIBER, OTTO AURICH UND GERHARD OSSKE

*Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin,  
Institut für Kulturpflanzenforschung Gatersleben,  
Kreis Aschersleben (Deutschland)*

(Eingegangen den 13. Februar 1963)

Im Zuge unserer Arbeiten über die Steroidalkaloidglykoside in Pflanzen der Gattungen *Solanum* und *Lycopersicon* (*Solanaceae*)<sup>1</sup> erwies es sich als notwendig, die Aglyka dieser Verbindungen sowie häufig gleichzeitig vorkommende Steroidsapogenine im Mikromastab voneinander zu trennen und zu identifizieren. Hierfür erschien die Dünnschichtchromatographie besonders geeignet, eine Methode, die in den letzten Jahren auch auf dem Steroidgebiet mit grossem Erfolg angewendet wurde<sup>2</sup>. In einer kürzlich erschienenen Arbeit berichteten BENNETT UND HEFTMANN<sup>3</sup> über das dünn-schichtchromatographische Verhalten einer Anzahl von Steroidsapogeninen (Spirostanolen). Die im allgemeinen stärker polaren *Solanum*-Steroidalkaloide sind bisher nur vereinzelt dünn-schichtchromatographisch untersucht worden<sup>4,5</sup>; eine vergleichende systematische Bearbeitung steht noch aus.

Im folgenden sollen die mit 7 natürlich vorkommenden *Solanum*-Steroidalkaloiden (Aglyka) und 4 ihrer Derivate sowie mit 10 Steroidsapogeninen\*\* erzielten Ergebnisse mitgeteilt werden. Zwei weitere Steroidalkaloide (Jervin und Conessin) sowie einige in *Solanum*-Arten nachgewiesene Phytosterine und Triterpene wurden in die Untersuchungen mit einbezogen. Auch *Solanum*-Alkaloidglykoside lassen sich dünn-schichtchromatographisch gut trennen, worüber an anderer Stelle ausführlich berichtet werden soll (vgl. Zit. 5).

## METHODIK

Die Chromatographie erfolgt aufsteigend bei 20° auf Platten der Grösse 13 × 25 cm. Die Entwicklungskammer kleidete man mit Fliesspapier aus, das mit dem jeweils verwendeten Lösungsmittelgemisch getränkt wurde. Die Steroide werden in Mengen von 10–30 µg in Äthanol gelöst 1.5 cm vom unteren Rand und mindestens 1.5 cm von den Seitenrändern entfernt aufgetragen. Die Steighöhe beträgt 15 cm und wird durch eine vor Beginn der Entwicklung in die Schicht eingeritzte Trennlinie begrenzt (Laufzeit mit den Entwicklungsgemischen A–C und E etwa 30–45 Min.). Die Trennung von Solanidin und Demissidin auf mit Silbernitrat imprägnierten Kieselgeschichten (Entwicklungsgemisch D) erfolgt mit Hilfe der Durchlauftechnik nach BRENNER UND NIEDERWIESER<sup>6</sup> (modifiziert, Laufzeit etwa 16 Stunden).

\* XVII. Mitteilung: K. SCHREIBER UND H. RÖNSCH, *Experientia*, 17 (1961) 491.

\*\* Herrn Dr. R. K. CALLOW, London, danken wir auch an dieser Stelle bestens für die freundliche Überlassung zahlreicher Steroidsapogenine.

*Herstellung der Adsorptionsschichten*

Die nach den folgenden Vorschriften hergestellten Suspensionen werden auf die Platten aufgegossen und durch Streichen mit einem Glasstab und Neigen der Platten gleichmässig verteilt. Die Verwendung eines Streichgeräts erwies sich als nicht notwendig.

(I) 6 g Kieselgel G nach STAHL für die Dünnschichtchromatographie (Merck) werden mit 16 ml Wasser angerührt und die gesamte Menge auf einer Platte verteilt; sie kann nach zwei Tagen lufttrocken verwendet werden (ca. 20 mg Adsorbens/cm<sup>2</sup>).

(II) Die Platten werden nach der gleichen Vorschrift beschichtet und lufttrocken mit einer 10-% Silbernitrat-Lösung besprüht, bis die Schicht gleichmässig transparent erscheint. Die Trocknung erfolgt anschliessend bei 120° (30 Min.).

(III) Kieselsäure, wasserfrei, rein (Riedel-de Haën) wird mit 10% Gips (CaSO<sub>4</sub> · 0.5 H<sub>2</sub>O) gemischt und durch ein Sieb von 0.25 mm Maschenweite gegeben. 25 g des Gemisches rührt man mit 43 ml Wasser an und verwendet davon 16 ml für eine Platte; es wird an der Luft getrocknet (ca. 25 mg Adsorbens/cm<sup>2</sup>).

(IV) Aluminiumoxid, standard., zur chromatographischen Adsorptionsanalyse nach BROCKMANN (Merck), wird unter Zusatz von 10% Gips in einer Kugelmühle gemahlen und anschliessend durch ein Sieb von 0.25 mm Maschenweite gegeben. Hiervon werden 15 g mit 20 ml Wasser gemischt und auf einer Glasplatte verteilt. Die Platten können nach zweistündigem Trocknen bei 120° und Erkaltenlassen über Calciumchlorid verwendet werden (45 mg Adsorbens/cm<sup>2</sup>).

*Entwicklungsgemische*

- (A) Cyclohexan-Essigsäureäthylester (1:1) (alle Angaben in v/v)
- (B) Chloroform-Methanol (6:4)
- (C) *n*-Hexan-Triäthylamin (15:1)
- (D) Essigsäureäthylester-Cyclohexan-96%-Äthanol (50:40:5)
- (E) Benzin (Sdp. 80-90°)-Benzol-Essigsäureäthylester (85:5:10).

*Nachweisreagenzien*

*Cer(IV)-sulfat-Schwefelsäure.* Gesättigte Lösung von Cer(IV)-sulfat in 65% Schwefelsäure. Nach dem Besprühen wird 15 Min. auf 120° erhitzt. Das Reagens lässt sich nicht auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten und auf mit AgNO<sub>3</sub> imprägnierten Schichten anwenden.

*Jod.* Eine Lösung von 5 g Jod und 20 g Kaliumjodid in 100 ml Wasser wird vor Gebrauch 1:50 mit Wasser verdünnt. Eine gesättigte Lösung von Jod in *n*-Hexan ist gleichfalls geeignet. Mit Silbernitrat imprägnierte Schichten müssen vor der Jod-Detektion mit gesättigter Kaliumbromid- bzw. Kaliumjodid-Lösung besprüht und anschliessend bei Raumtemperatur getrocknet werden.

*Paraformaldehyd-Phosphorsäure*<sup>7</sup>. 30 mg Paraformaldehyd werden in 100 ml konz. Phosphorsäure (D = 1.7) durch Schütteln bei Raumtemperatur gelöst. Das Reagens ist einige Wochen haltbar.

*2,4-Dinitrophenylhydrazin.* 0.4% Lösung in 2 N HCl.

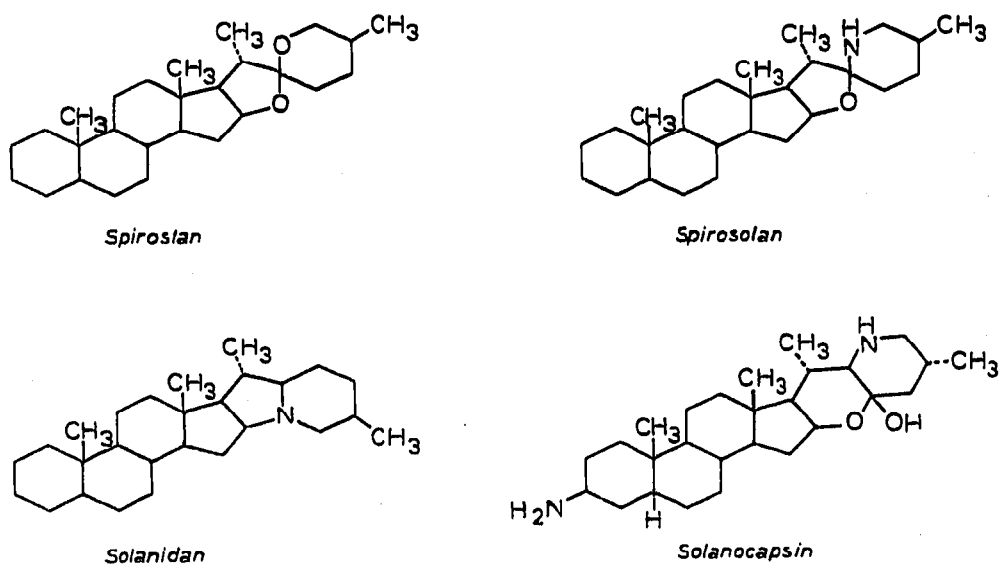
*Dehydrierung mit SARETT-Reagens*<sup>8</sup>

40 µl wasserfreies Pyridin werden mit 4 mg fein gepulvertem Chrom(VI)-oxid versetzt, wobei sich der Pyridin-Chromsäure-Komplex als gelber Niederschlag abscheidet. Zu dieser Suspension gibt man 5 mg der zu dehydrierenden Substanz in

50  $\mu$ l wasserfreiem Pyridin und lässt 12 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Zur Chromatographie werden 10  $\mu$ l des Reaktionsgemisches auf den Startpunkt aufgetragen.

#### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Für eine Gruppentrennung der untersuchten Steroide eignet sich besonders die Kombination von Adsorbens I mit Entwicklungsgemisch A. In Fig. 1 (A I) ist die relative Lage der getrennten Substanzen bzw. Substanzgruppen wiedergegeben; auf die Angabe von  $R_F$ - oder  $R_{standard}$ -Werten wurde verzichtet, da diese in gewissem Umfange variieren können. In der Legende zur Abbildung sind neben den Trivialnamen die systematischen Bezeichnungen der verwendeten Spirostan-, Spirosolan- und Solanidan-Derivate sowie der weiterhin geprüften Verbindungen angeführt. Im einzelnen lassen sich mit Kombination A I folgende Trennungen erzielen: Die



stärker polaren Verbindungen Solanocapsin (vgl. Fig. 1, Nr. 7), Jervin (Nr. 10), Conessin (Nr. 9) und Digitogenin (Nr. 20) bleiben am Startpunkt zurück. Dann folgen, nach ansteigenden  $R_F$ -Werten geordnet, die  $\Delta^5$ -ungesätt.- $5\alpha$ -gesätt. Alkaloidpaare Solasodin–Soladulcidin (Nr. 1, 2), Tomatidenol–Tomatidin (Nr. 3, 4) und Solanidin–Demissidin (Nr. 5, 6). Auch Solasodin (Nr. 1) und sein Dehydratisierungsprodukt Solasodien (Nr. 8) lassen sich gut voneinander trennen. Die Monohydroxy-spirostan-Derivate zeigen noch höhere  $R_F$ -Werte; sie lassen sich in zwei Gruppen auftrennen, und zwar in die Gruppe der  $\Delta^5$ -ungesättigten (Nr. 11, 13) und  $5\alpha$ -gesättigten (Nr. 12, 14) Verbindungen einerseits und in die der  $5\beta$ -gesättigten (Nr. 15, 16) andererseits. Das  $3\beta$ -Hydroxy-12-keto- $5\alpha$ -spirostan-Paar Hecogenin (Nr. 17) und Sisalagenin (Nr. 18) liegt wenig oberhalb von Solanidin–Demissidin. 9-Dehydrohecogenin (Nr. 19) hat einen höheren  $R_F$ -Wert als Hecogenin (Nr. 17).

Im Chromatogramm eines von uns untersuchten Digitogenin-Präparates, dargestellt durch Hydrolyse von Digitonin (Riedel de Haën), liessen sich neben Digitogenin (Nr. 20) zwei weitere Flecken mit höheren  $R_F$ -Werten nachweisen. Bei dem in grösseren Mengen auftretenden, im Chromatogramm wenig unterhalb von Tigenin liegenden Nebenprodukt (Nr. 22) dürfte es sich um Digalogenin handeln,

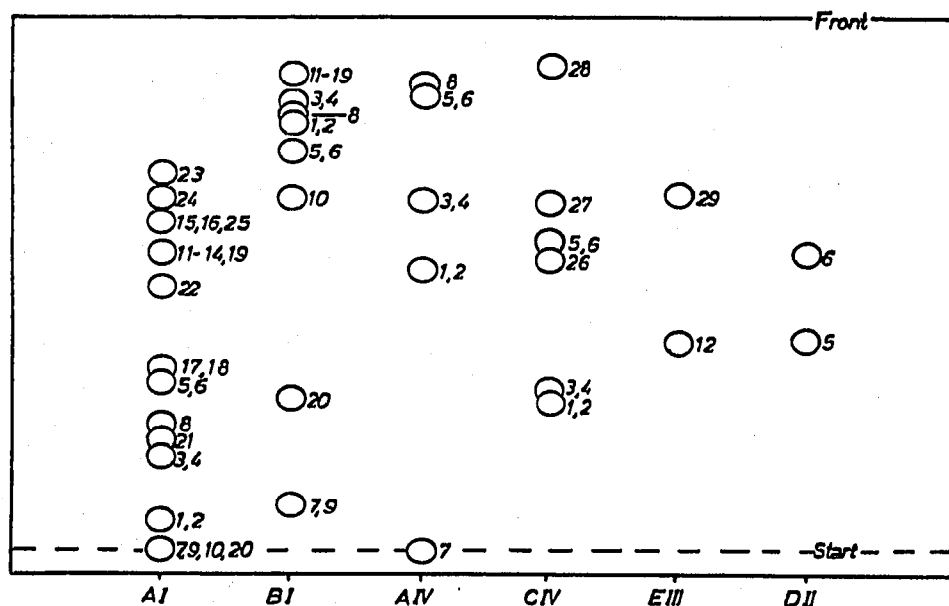


Fig. 1. Trennung von *Solanum*-Steroidalkaloiden und Steroidsapogeninen. Die römischen Zahlen bezeichnen die Adsorbentien, die grossen Buchstaben die Entwicklungsgemische. 1 = Solasodin [(22*R*:25*R*)-Spirosol-5-en-3β-ol]. 2 = Soladulcidin [(22*R*:25*R*)-5α-Spirosolan-3β-ol]. 3 = Tomatide-nol [(22*S*:25*S*)-Spirosol-5-en-3β-ol]. 4 = Tomatidin [(22*S*:25*S*)-5α-Spirosolan-3β-ol]. 5 = Solanidin [Solanid-5-en-3β-ol]. 6 = Demissidin [5α-Solanidan-3β-ol]. 7 = Solanocapsin [(22*R*:23*S*:25*R*)-3β-Amino-22,26-imino-16β,23-oxido-5α-cholestan-23-ol]. 8 = Solasodien [(22*R*:25*R*)-Spirosola-3,5-dien]. 9 = Conessin [(20*S*)-3β-Dimethylamino-18,20-methylimino-pregn-5-en]. 10 = Jervin [(22*R*:23*S*:25*S*)-22,26-Imino-17α,23-oxido-14(13 → 12)abeo-cholesta-5,12-dien-3β-ol-11-on]. 11 = Diosgenin [(22*R*:25*R*)-Spirost-5-en-3β-ol]. 12 = Tigogenin [(22*R*:25*R*)-5α-Spirostan-3β-ol]. 13 = Yamogenin [(22*R*:25*S*)-Spirost-5-en-3β-ol]. 14 = Neotigogenin [(22*R*:25*S*)-5α-Spirostan-3β-ol]. 15 = Smilagenin [(22*R*:25*R*)-5β-Spirostan-3β-ol]. 16 = Sarsasapogenin [(22*R*:25*S*)-5β-Spirostan-3β-ol]. 17 = Hecogenin [(22*R*:25*R*)-12-Keto-5α-spirostan-3β-ol]. 18 = Sisalagenin [(22*R*:25*S*)-12-Keto-5α-spirostan-3β-ol]. 19 = 9-Dehydro-hecogenin [(22*R*:25*R*)-12-Keto-5α-spirost-9(11)-en-3β-ol]. 20 = Digitogenin [(22*R*:25*R*)-5α-Spirostan-2α,3β,15β-triol]. 21 = Gitogenin (?) [(22*R*:25*R*)-5α-Spirostan-2α,3β-diol]. 22 = Digalogenin (?) [(22*R*:25*R*)-5α-Spirostan-3β,15β-diol]. 23 = Cycloartenol [9β,19-Cyclo-5α-lanost-24-en-3β-ol]. 24 = 4α-Methyl-5α-stigmasta-7,24(28)-dien-3β-ol. 25 = β-Sitosterin [Stigmast-5-en-3β-ol]. 26 = 5α-Solasodan-3-on [(22*R*:25*R*)-5α-Spirosolan-3-on]. 27 = 5α-Tomatidan-3-on [(22*S*:25*S*)-5α-Spirosolan-3-on]. 28 = 5α-Solanidan-3-on. 29 = Tigogenon [(22*R*:25*R*)-5α-Spirostan-3-on].

das von TSCHESCHE und Mitarb.<sup>9</sup> u.a. auch aus Handelsdigitonin isoliert und in seiner Konstitution aufgeklärt wurde. Dieser Befund liess sich durch das Molekül-Massenspektrogramm<sup>10</sup> des Präparats bestätigen, in dem 16 Masseneinheiten unterhalb der Digitogenin-Linie eine weitere Linie auftrat. Die zweite Begleitsubstanz (Nr. 21), vermutlich Gitogenin<sup>9</sup>, hat einen wesentlich niedrigeren  $R_F$ -Wert und liess sich nur in Spuren nachweisen.

Am weitesten laufen die mitchromatographierten Sterine und Triterpene, und zwar β-Sitosterin (Nr. 25), 4α-Methyl-5α-stigmasta-7,24(28)-dien-3β-ol (Nr. 24) und Cycloartenol (Nr. 23), die gleichfalls in *Solanum*-Arten vorkommen können<sup>11\*</sup>.

Die mit Kombination A I am Startpunkt verbleibenden Verbindungen Solanocapsin, Conessin, Jervin und Digitogenin können mit Entwicklungsgemisch B chromatographiert werden (vgl. Fig. 1, B I). Die beiden erstgenannten Steroidalkaloide laufen auch hier zusammen und haben den niedrigsten  $R_F$ -Wert; ihre Trennung

\* Cholesterin, 5α-Cholestan-3β-ol, Campesterin und Stigmasterin zeigen ein gleiches chromatographisches Verhalten wie Nr. 25, Lophenol wie Nr. 24 und das Triterpen Parkeol wie Nr. 23.

wurde nicht weiter versucht, da ein gemeinsames Vorkommen unwahrscheinlich ist. Jervin und Digitogenin liessen sich gut differenzieren. Die weiterhin geprüften Steroide befinden sich nahe der Lösungsmittelfront und werden nicht mehr gut getrennt. Bemerkenswert ist, dass Solanidin und Demissidin mit Entwicklungsgemisch B eine kürzere Laufstrecke haben als die Spirosolan-Alkaloide, während sie mit System A weiter wandern.

Eine etwa gleich gute Trennung der angeführten Steroide ist auch auf Aluminiumoxidschichten möglich, was am Beispiel der *Solanum*-Steroidalkaloide gezeigt wird (vgl. Fig. 1, C IV).

Für den Nachweis der Substanzen sind mehrere Sprühreagenzien brauchbar. Mit Cer(IV)-sulfat-Schwefelsäure lassen sich auf Kieselgelschichten alle untersuchten Steroide sichtbar machen: Nach dem Erhitzen bräunlich- bis schwarzgraue Flecken, die unter der U.V.-Lampe fluoreszieren. Dabei zeigen Hecogenin und Sisalagenin eine leuchtend hell-blaue Fluoreszenz, das vermutliche Digalogenin fluoresziert gelblich und alle anderen rötlich-violett bis weiss-violett (Empfindlichkeit etwa  $0.1 \mu\text{g}$ ). Die  $\Delta^5$ -ungesättigten Verbindungen reagieren bereits in der Kälte. Die Alkaloide lassen sich vorteilhaft mit Jod nachweisen, wobei gelbe bis braune Färbungen auftreten (Nachweisgrenze ebenfalls etwa  $0.1 \mu\text{g}$ ). Steroidsapogenine, Sterine und Triterpene reagieren mit diesem Reagens weniger empfindlich, so dass hiermit eine weitere Differenzierungsmöglichkeit für basische und neutrale Steroide gegeben ist. Darüber hinaus besitzt Jod als indifferentes Nachweisreagens für die präparative Dünnschichtchromatographie grosse Vorteile<sup>12</sup>: die hiermit erhaltenen Färbungen verblassen relativ schnell, und die Substanzen lassen sich durch Elution der markierten Zonen unverändert zurückgewinnen.

Wie die Chromatographie mit den Kombinationen A I, B I und A IV zeigt, lassen sich die  $\Delta^5$ -ungesätt.- $5\alpha$ -gesätt. Steroidpaare, und zwar sowohl bei den Solanidanen und Spirosolanen als auch bei den Spirostanen, nicht auftrennen. Für den selektiven Nachweis von  $3\beta$ -Hydroxy- $\Delta^5$ -Verbindungen eignet sich Paraformaldehyd-Phosphorsäure. Etwa 10 Min. nach dem Besprühen erscheinen rotviolette (Alkaloide) bzw. blaue (Sapogenine) Flecken. Solasodien gibt eine Rotfärbung. Auch  $3\beta$ -Hydroxy- $5\alpha$ -Verbindungen lassen sich im Gemisch mit den entsprechenden  $\Delta^5$ -ungesättigten selektiv nachweisen, wenn sie vor der Chromatographie in die jeweiligen 3-Keto-Derivate überführt werden. Dies gelingt durch schonende Dehydrierung mit SARETT-Reagens<sup>8</sup>, das die  $3\beta$ -Hydroxy- $\Delta^5$ -Steroide nicht angreift. Die Reaktion verläuft unter den gegebenen Bedingungen nicht ganz quantitativ; es wird jedoch soviel Keton gebildet, dass ein Nachweis mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin keine Schwierigkeiten bereitet. Die Chromatographie führt man bei den Alkaloidpaaren ( $3\beta$ -Hydroxy- $\Delta^5$ -3-Keto- $5\alpha$ -Verbindung) auf Adsorbens IV mit Entwicklungsgemisch C durch, bei Diosgenin-Tigogenon auf Adsorbens III mit System E (vgl. Fig. 1). Die Ketone haben stets die höheren  $R_F$ -Werte. Die  $\Delta^5$ -ungesättigten Verbindungen weist man auf dem unteren Teil der Platte mit Paraformaldehyd-Phosphorsäure nach, die aus den  $5\alpha$ -gesättigten Steroiden entstandenen Ketone auf der oberen Hälfte des Chromatogramms mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin.

Eine Trennung von Solanidin und Demissidin, jedoch nicht von Solasodin und Soladulcidin bzw. Tomatidenol und Tomatidin, gelingt auch auf mit Silbernitrat imprägnierten Kieselgelschichten mit dem Entwicklungsgemisch D (vgl. Fig. 1, D II). Hierbei wird die Komplexbildungstendenz zwischen Doppelbindungen und Silber-

ionen ausgenutzt, eine Methode, die kürzlich zur chromatographischen Trennung auch anderer Stoffgruppen mit Erfolg angewendet worden ist<sup>13</sup>.

Zusammenfassend kann somit festgestellt werden, dass sich sowohl natürlich vorkommende *Solanum*-Steroidalkaloide (Aglyka) als auch gleichzeitig anwesende Steroidsapogenine durch einfache adsorptive Dünnschichtchromatographie an Kieselgel gruppenweise gut trennen lassen. Hierbei erfolgt bei den Spirosolan-Alkaloiden im Gegensatz zu den Spirostan-Sapogeninen auch eine Differenzierung der an C-25 isomeren Verbindungen. Im Unterschied zu den natürlichen Sapogeninen, die ohne Ausnahme 22*R*-Konfiguration besitzen, ist bei den Spirosolan-Alkaloiden Konfigurationsänderung an C-25 mit gleichzeitigem Wechsel der Konfiguration auch an C-22 verbunden, so dass vermutlich die letztere für das unterschiedliche dünnschichtchromatographische Verhalten der Alkaloide verantwortlich ist. Eine Differenzierung der  $\Delta^5$ -ungesätt.-5 $\alpha$ -gesätt. 3 $\beta$ -Hydroxy-Steroidpaare lässt sich auf indirektem Wege erreichen, wenn die gesättigten Verbindungen vor der Chromatographie selektiv zu den entsprechenden 3-Ketonen dehydriert werden. Solanidin und Demissidin sind ausserdem auf mit Silbernitrat imprägnierten Kieselgelschichten trennbar.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Die Anwendung der Dünnschichtchromatographie für die Trennung von sieben *Solanum*-Steroidalkaloiden (Solanidin, Demissidin, Tomatidenol, Tomatidin, Solasodin, Soladulcidin, Solanocapsin), vier ihrer Derivate (5 $\alpha$ -Solanidan-3-on, 5 $\alpha$ -Tomatidan-3-on, 5 $\alpha$ -Solasodan-3-on, Solasodien) sowie von zehn Steroidsapogeninen wird beschrieben. Zwei weitere Steroidalkaloide (Jervin, Conessin) und einige Phytosterine und Triterpene wurden in die Untersuchungen einbezogen. Die genannten Steroide lassen sich durch einfache adsorptive Dünnschichtchromatographie an Kieselgel gruppenweise trennen. Möglichkeiten einer weiteren Differenzierung dieser Gruppen werden mitgeteilt.

#### SUMMARY

The application of thin-layer chromatography to the separation of mixtures of seven steroidal *Solanum* alkaloids (solanidine, demissidine, tomatidenol, tomatidine, solasodine, soladulcidine, solanocapsine), four of their derivatives (5 $\alpha$ -solanidan-3 one, 5 $\alpha$ -tomatidan-3-one, 5 $\alpha$ -solasodan-3-one, solasodiene) as well as of ten steroidal sapogenins has been investigated. Two further steroidal alkaloids (jervine, conessine) and some phytosterols and triterpenes have also been studied. The above-mentioned steroids can be resolved into groups by simple adsorption chromatography on thin layers of silica gel. Some possibilities for a further differentiation of these groups are described.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> K. SCHREIBER, U. HAMMER, E. ITHAL, H. RIPPERGER, W. RUDOLPH UND A. WEISSENBORN, *Tagungsber. Deut. Akad. Landwirtschaftswiss. Berlin*, Nr. 27 (1961) 47;  
K. SCHREIBER, U. HAMMER, U. HOF, E. ITHAL UND W. RUDOLPH, *ibid.*, Nr. 27 (1961) 75.
- <sup>2</sup> E. STAHL (Herausgeber), *Dünnschicht-Chromatographie*, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 1962;  
K. RANERATH, *Dünnschicht-Chromatographie*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, 1962.
- <sup>3</sup> R. D. BENNETT UND E. HEFTMANN, *J. Chromatog.*, 9 (1962) 353.
- <sup>4</sup> G. ADAM, *Dissertation Universität Jena*, 1962;

- B. ANGERMANN, *Dissertation Freie Universität Berlin*, 1960;  
F. BIANCHI, *persönliche Mitteilung vom 1.4.1961*;  
S. HEŘMÁNEK, V. SCHWARZ UND Z. ČEKAN, *Collection Czech. Chem. Commun.*, 26 (1961) 1669;  
*Pharmazie*, 16 (1961) 566;  
R. KUHN UND I. LÖW, *Chem. Ber.*, 95 (1962) 1748;  
H. RÖNSCH, *Dissertation Universität Jena*, 1962;  
H. SANDER *et al.*, *Planta Medica*, 9 (1961) 8; *Flora*, 151 (1962) 150; *Arch. Pharm.*, 295 (1962) 6;  
K. SCHREIBER *et al.*, *Experientia*, 17 (1961) 491; *Z. Chem.*, 3 (1963) 100; *Ann.*, im Druck.  
<sup>5</sup> P. M. BOLL, *Acta Chem. Scand.*, 16 (1962) 1819;  
K. SCHREIBER UND H. RÖNSCH, *Tetrahedron Letters*, Nr. 5 (1963) 329.  
<sup>6</sup> M. BRENNER UND A. NIEDERWIESER, *Experientia*, 17 (1961) 237.  
<sup>7</sup> E. G. C. CLARKE, *Nature*, 181 (1958) 1152; vgl. Zit. I.  
<sup>8</sup> G. I. POOS, G. E. ARTH, R. E. BEYLER UND L. H. SARETT, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 422.  
<sup>9</sup> R. TSCHESCHE UND G. WULFF, *Chem. Ber.*, 94 (1961) 2019;  
R. TSCHESCHE, G. WULFF UND G. BALLE, *Tetrahedron*, 18 (1962) 959.  
<sup>10</sup> M. V. ARDENNE, K. STEINFELDER, R. TUMMLER UND K. SCHREIBER, *Experientia*, 19 (1963) 178.  
<sup>11</sup> K. SCHREIBER UND G. OSSKE, *Kulturpflanze*, 10 (1962) 372; *Experientia*, 19 (1963) 69.  
<sup>12</sup> G. ADAM UND K. SCHREIBER, *Z. Chem.*, 3 (1963) 100.  
<sup>13</sup> B. DE VRIES, *Chem. Ind. (London)*, (1962) 1049;  
C. B. BARRETT, M. S. J. DALLAS UND F. B. PADLEY, *Chem. Ind. (London)*, (1962) 1050;  
L. J. MORRIS, *Chem. Ind. (London)*, (1962) 1238;  
J. HERLING, J. SHABATAI UND E. GIL-AV, *J. Chromatog.*, 8 (1962) 349.

*J. Chromatog.*, 12 (1963) 63-69