

CHROM. 3701

## DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE ISOMERER TRITERPENE AN ANASIL B UND KIESELGEL/AgNO<sub>3</sub>

F. FISCHER UND R. HERTEL\*

*VEB Lithopone-Werk Wünschendorf (D.D.R.) und Institut für Pflanzenchemie der Technischen Universität Dresden, Tharandt (D.D.R.)*

(Eingegangen am 12. Juli 1968)

---

### SUMMARY

*Thin-layer chromatography of isomeric triterpenes on Anasil B and silica gel/AgNO<sub>3</sub>*

Application of the continuous development technique allows the separation of some isomeric pentacyclic triterpenes as their esters on Anasil B or silver nitrate impregnated silica gel thin layers. By chromatography on Anasil/AgNO<sub>3</sub> the most can be made of the advantages of both methods.

---

### EINLEITUNG

In den vergangenen Jahren wurden die chromatographischen Trennmöglichkeiten von Sterinen und Triterpenen systematisch untersucht. Da sich beide Substanzklassen sehr ähnlich verhalten, konnten viele bei den Steroiden gewonnene Erkenntnisse direkt auf Trennprobleme der Triterpenoide übertragen werden. So erwies sich bei der Papierchromatographie der Sterine die "reversed-phase"-Technik als vorteilhaft<sup>1, 2</sup>. NISHIOKA<sup>3</sup> und HASHIMOTO UND CHATANI<sup>4</sup> erreichten mit dieser Technik auch bei den Triterpenen gewisse Trennungen. Eine direkte Papierchromatographie von Triterpenoidsäuren wurde ebenfalls beschrieben<sup>5</sup>. Allerdings gelang es mit keiner dieser Methoden, Gemische von isomeren oder nahe verwandten Triterpenoiden zu trennen<sup>6</sup>. Systematische Untersuchungen von SNATZKE und Mitarbeitern über die Dünnschichtchromatographie an Kieselgel<sup>6</sup> und an mit Kieselgel oder Aluminiumoxid pigmentierten Papieren<sup>7</sup> ergaben eine bessere Trennung vieler Triterpenoide. Die Auftrennung von isomeren Triterpencarbonsäuren gelang an Ionenaustauscherpapieren<sup>8</sup> und an Kieselgur G<sup>8</sup>. Isomere tetracyclische Triterpene liessen sich teilweise als Epoxidacetate an Kieselgel-Dünnschichten trennen<sup>9</sup>. Ebenso wurde über die Trennung einiger tetracyclischer Triterpene an Kieselgel/AgNO<sub>3</sub> berichtet<sup>10, 11</sup>. Viele Autoren geben an, dass sich isomere pentacyclische Triterpene nicht trennen liessen<sup>5, 6, 12-15</sup>; lediglich die Auftrennung der epimeren 3-Hydroxy-triterpene wurde bisher beschrieben<sup>12</sup>.

Wir fanden, dass sich die Methode von SCHREIBER *et al.*<sup>16-18</sup> ebenfalls nicht zur

---

\* VEB Lithopone-Werk Wünschendorf, D.D.R.

Trennung von 4,4-Dimethylsterinen oder Triterpenen eignet: Cycloartenol und alle nachfolgend beschriebenen Triterpene hatten einen konstanten Platz im Chromatogramm. Die  $R_F$ -Werte lagen zwischen 0.25 und 0.34.

Obgleich dieses Problem durch die Möglichkeiten der Gaschromatographie weitgehend gelöst ist<sup>19-22</sup>, besteht weiterhin das Bedürfnis einer dünn-schichtchromatographischen Trennung solcher Substanzen.

#### EXPERIMENTELLER TEIL

##### *Anasil B-Schichten\**

Ein Gemisch von 1 Teil Anasil B und 1.3 Teilen destilliertem Wasser wurde durch 10 min langes Schütteln suspendiert und mittels eines Giessgerätes (VEB Labortechnik Ilmenau) Glasplatten  $20 \times 20$  cm oder  $10 \times 20$  cm beschichtet. Die Schichtdicke betrug ca. 0.3 mm. Die Platten wurden über Nacht an der Luft getrocknet. Das Auftragen der Substanzen erfolgte aus 1 %-iger benzolischer Lösung mittels Glaskapillaren. (Bei den Sterinen verursachte eine geringe Überdosierung bereits einen weitgehenden Verlust der Trennschärfe; dies war bei der Chromatographie der Triterpenester weit weniger der Fall, so dass diese Aufgabetechnik völlig ausreichend war.) Am anderen Ende wurde ein Zellstoffpolster aufgebunden, dessen Ende man in die Atmosphäre führte. Als Entwicklungsgemisch wurden 97 ml Hexan mit 3 ml Diäthyläther gemischt und mit zwei Tropfen Wasser durchgeschüttelt. Mit der vorsichtig abgegossenen organischen Phase wurde der Tank vor der Chromatographie zwei Stunden gesättigt.

##### *Kieselgel/AgNO<sub>3</sub>-Schichten*

Als Kieselgel wurde mit gleichem Erfolg Kieselgel D (VEB Chemiewerk Greiz-Dörlau) und in einer Kugelmühle gemahlene Kieselgel (VEB Laborchemie Apolda) benutzt. Bei letzterem wurden die durch ein Sieb 0.16 mm gehenden Anteile mit 8 % gebranntem Gips vermischt. Kieselgel und AgNO<sub>3</sub> wurden im Verhältnis 1:9 gewogen und 1 Teil dieses Gemisches in 1.7 Teilen Wasser suspendiert. Die Platten wurden ebenfalls mit einer Schichtdicke von 0.3 mm gegossen.

Als Lösungsmittel wurden bei der Chromatographie der Acetate Hexan-Benzol (2:1) und Benzoate Hexan-Benzol (4:1) gemischt und der Tank damit vorher zwei Stunden gesättigt.

##### *Anasil B/AgNO<sub>3</sub>-Schichten*

Anasil B und AgNO<sub>3</sub> wurden im Verhältnis 99:1 eingewogen und 1 Teil dieses Gemisches in 1.3 Teilen destilliertem Wasser suspendiert. Es wurden ebenfalls Schichtdicken von 0.3 mm benutzt.

##### *Detektion*

Zur Detektion wurden die Platten auf 110° erwärmt und heiss mit einem Gemisch H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1, v/v), welches 10 % Wasser und 2 % Molybdätophosphorsäure enthielt, besprüht und die Farbentwicklung beobachtet. Danach wurde 5 min auf 110° erhitzt.

\* Anasil B ist ein grobkörniges, gebranntes Gips enthaltendes Kieselgel der Analytical Engineering Laboratories, Hamden, Conn., U.S.A.<sup>33</sup>.

## DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE AN ANASIL B

Die hohe Selektivität der Anasil-Schichten, die die Trennung der Acetate von Stigmasterin, Cholesterin und  $\beta$ -Sitosterin<sup>23, 24</sup> einerseits und die Trennung der Benzoate von  $\beta$ -Sitosterin, Campesterin, Cholesterin und Stigmasterin<sup>25</sup> andererseits ermöglicht, erwies sich auch bei der Chromatographie der im cubanischen Zuckerrohrwachs enthaltenen Triterpene als vorteilhaft<sup>26</sup>.

Wir benutzten die von BENNETT UND HEFTMANN<sup>23, 24</sup> angegebene Technik, wobei der Durchlaufeffekt durch ein am oberen Ende der Platte aufgebundenes Zellstoffpolster erreicht wurde, dessen Fortsetzung aus dem weitgehend abgeschlossenen Chromatographietank in die Atmosphäre reichte. Beim Einsatz der Triterpenacetate konnte das Lösungsmittelgemisch Hexan-Diäthyläther (97:3, v/v; wassergesättigt) verwendet werden<sup>23, 24, 26</sup>. Wegen der grösseren Wanderungsgeschwindigkeit der Triterpenbenzoate musste man bei deren Chromatographie den polaren Anteil des Systems weiter verringern. (Es erwies sich ein wassergesättigtes System Hexan plus 1 % Dioxan oder Äthylacetat als brauchbar.) Allerdings bietet der Einsatz der Triterpenbenzoate — im Gegensatz zu den Sterinen, bei denen erst durch den Einsatz der Benzoate die Trennung von  $\beta$ -Sitosterin und Campesterin möglich wurde — in der Regel keine qualitativ neuen Trennmöglichkeiten, so dass man sich auf die besser zugänglichen Acetate beschränken kann.

Da die Anasil-Schichten sehr schnellaufend sind, ist eine Durchlaufzeit von zwei bis drei Stunden ausreichend. Bekanntlich lässt sich die absolute Laufhöhe der Substanzen bei der Anwendung der Durchflusstechnik schlecht reproduzieren, da man die Vielzahl der Einflussgrössen über längere Zeiträume nicht genügend konstant halten kann. Man lässt deshalb stets einen bekannten Triterpenester mitlaufen. Zur zahlenmässigen Erfassung gibt man dann das Verhältnis der auf *einer* Platte gemessenen Laufstrecke zur Laufstrecke des entsprechenden  $\beta$ -Amyrinesters an ( $R_S$ -Wert). Es sei bemerkt, dass  $\beta$ -Amyrinacetat und  $\beta$ -Sitosterinbenzoat stets gleiche Laufhöhe zeigten, also den  $R_S$ -Wert 1.00 hatten (Fig. 1b).

Durch Zusammenfassung mehrerer Versuchsergebnisse, die unter unterschiedlichen, im Labor auftretenden Bedingungen (Temperatur, Laufzeit, Lösungsmittelsättigungen usw.) erhalten wurden, kann man die Reproduzierbarkeit der  $R_S$ -Werte mit 0.10 bis 0.15 angeben. Die Trennschärfe zur Bestimmung der Einheitlichkeit von Triterpen-Proben ist aber weitaus grösser; eine wirksame Unterstützung erfährt diese Prüfung durch die Unterschiedlichkeit in der Farbentwicklung, wenn man die heisse Platte mit dem Detektionsreagenz besprüht.

Diese Methode kann selbstverständlich auch zur Identifizierung benutzt werden. Wenn die Beschichtung der Platte genügend homogen war, wurden stets übereinstimmende  $R_S$ -Werte erhalten.

Wie aus der Tabelle I ersichtlich ist, sind mit dieser Methode Trennungen möglich, die man mit keiner der bisher in der Literatur beschriebenen Methoden erreichen kann. Sogar die homologen Verbindungen Gramisterin (I)\* und Citrostadienol (II)\* sind als Benzoate sicher trennbar. Andererseits lassen sich nicht alle untersuchten Triterpene auftrennen. So sind die Acetate von Cycloartenol (III), Simiarenol (IV) und

\* Wir benutzten das aus *Saccharum officinarum* isolierte Gemisch von 24-Methylen-lophenol und 24-Äthyliden-lophenol; die Identität mit Gramisterin bzw. Citrostadienol (vergl. Lit. 32) war nicht bewiesen.

Taraxerol (V) praktisch ebensowenig trennbar wie die Triterpenmethyläther Arundoin (VI) und Crusgallin (VII).

Die Anwendung von Kieselgel D statt Anasil B führt zum vollständigen Verlust der Trennmöglichkeiten.

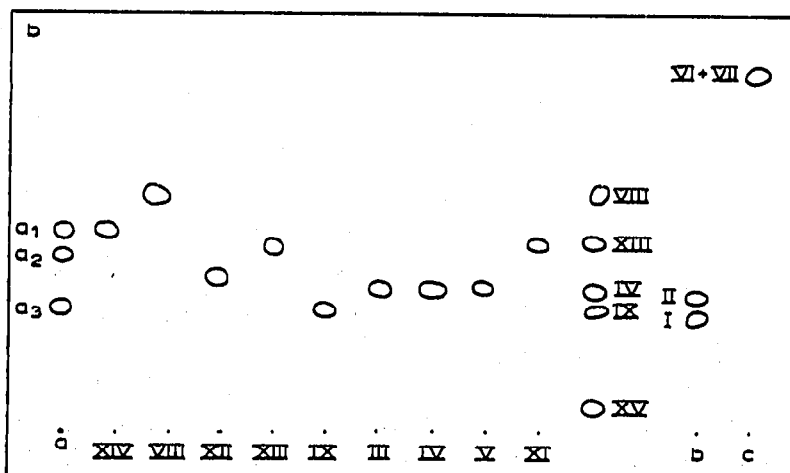
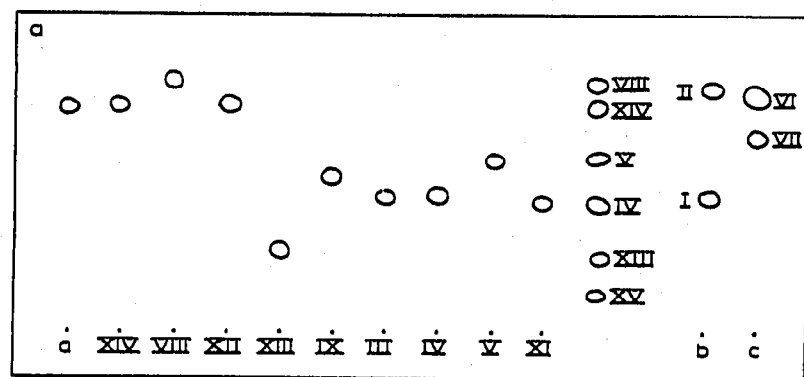


Fig. 1. (a) Dünnschichtchromatographie an Kieselgel/10%  $\text{AgNO}_3$ . Durchlauf: 2–3 Std.; Entwicklung mit Hexan–Benzol (2:1) (Acetate) oder 4:1 Hexan–Benzol (Benzoate). (b) Dünnschichtchromatographie an Anasil B. Durchlauf: 2–3 Std.; Entwicklung mit Hexan–Diäthyläther (97:3) (Acetate) oder Hexan–Dioxan (99:1) (Benzoate). a = Phytosterinbenzoat-Gemisch aus *Saccharum officinarum*<sup>26</sup>; a<sub>1</sub> =  $\beta$ -Sitosterylbenzoat; a<sub>2</sub> = Campesterylbenzoat; a<sub>3</sub> = Stigmasterylbenzoat; b = 4 $\alpha$ -Methylsterinbenzoat-Gemisch aus *Saccharum officinarum*<sup>26</sup>; c = Triterpenmethyläther aus *Saccharum officinarum*<sup>26</sup>. Für weitere Bezeichnungen, siehe Tabelle I.

#### DÜNNSCHICHTCHROMATOGRAPHIE AN KIESELGEL/ $\text{AgNO}_3$

Wir hatten bereits an anderer Stelle<sup>6</sup> die erfolgreiche Trennung von Gramisterin/Citrostadienol und Arundoin/Crusgallin an mit Silbernitrat imprägnierten Kieselgelschichten kurz erwähnt. Auch die Trennung der aus Zuckerrohrwachs isolierten Triterpene Simiarenol (IV), Taraxerol (V) und Fernenol (VIII) war möglich.

Eine systematische Untersuchung dieser Methode unter Einbeziehung weiterer Triterpenester sollte die Frage nach ihrer eventuell erweiterten Brauchbarkeit beantworten. Die Dünnschichtchromatographie an mit Silbernitrat imprägnierten Kieselgelschichten ist in den letzten Jahren intensiv bearbeitet worden<sup>27–29</sup>. Sie hat zur Lösung vieler Trennprobleme beigetragen.

TABELLE I

DÜNNSCICHTCHROMATOGRAPHISCHES VERHALTEN EINIGER TRITERPENESTER (SOWIE METHYLÄTHER UND FRIEDELIN) RELATIV ZUM ENTSPRECHENDEN  $\beta$ -AMYRINESTER ( $R_S$ -WERTE)

	<i>Anasil B</i>		<i>Kieselgel/AgNO<sub>3</sub></i>	
	<i>Acetate</i>	<i>Benzoate</i>	<i>Acetate</i>	<i>Benzoate</i>
$\beta$ -Amyrin (XIV) <sup>a</sup>	= 1	= 1	= 1	= 1
Gramisterin (I)	—	0.48	—	0.10
Citrostadienol (II)	—	0.66	—	0.36
Cycloartenol (III) <sup>b</sup>	0.94	1.08	0.66	0.55
Simiarenol (IV)	0.90	1.04	0.60	0.57
Taraxerol (V)	0.94	0.99	0.75	0.68
Fernenol (VIII)	1.56	1.56	1.07	1.02
Isoarborinol (IX) <sup>c</sup>	0.78	0.89	0.72	0.68
Taraxasterol (XI) <sup>a</sup>	1.29	1.14	0.60	0.46
Bauerenol (XII) <sup>d</sup>	1.39	1.33	1.00	0.91
Lupeol (XIII) <sup>a</sup>	1.26	1.17	0.45	0.38
Arundoin (VI)	1.98	1.89	1.94	1.05
Crusgallin (VII)	1.98	1.89	1.70	0.91
Friedelin (XV) <sup>a</sup>	0.18	0.21	0.18	0.13

<sup>a</sup> Erhalten von Dr. S. HUNECK.<sup>b</sup> Erhalten von Prof. Dr. K. SCHREIBER.<sup>c</sup> Erhalten von Miss Dr. W. H. HUI.<sup>d</sup> Erhalten von Prof. Dr. J. HEROUT.

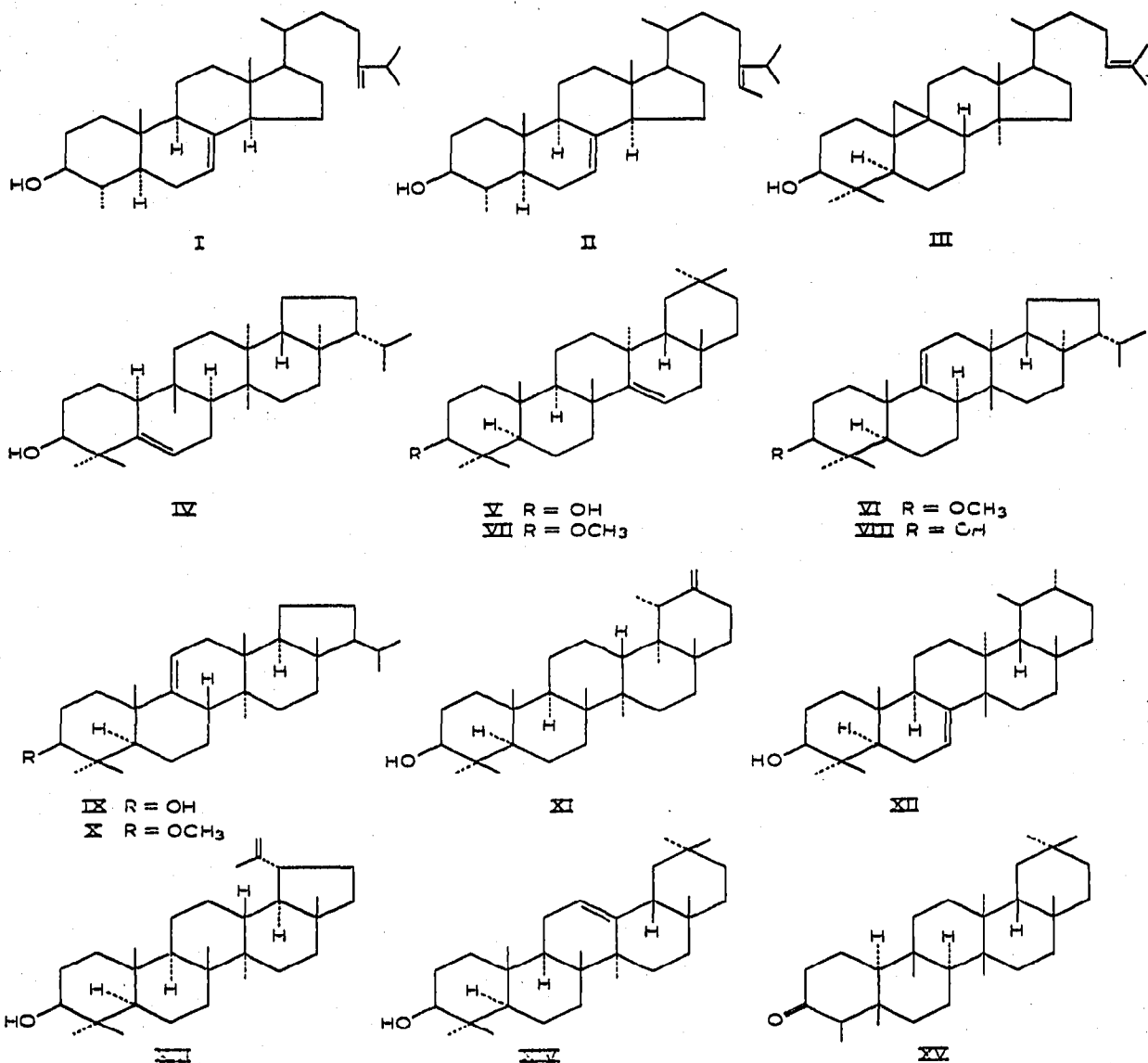
Das Prinzip beruht auf der Bildung von  $\pi$ -Komplexen des Silberions mit Doppelbindungen, wobei sich die Substanzen nach der Anzahl der Doppelbindungen oder nach der sterischen Anordnung der Umgebung derselben auf dem Chromatogramm anordnen. Sogar *cis/trans*-Isomere sind manchmal trennbar<sup>30, 31</sup>. Diese Methode wurde bereits mit Erfolg zur Auftrennung einiger tetracyclischer Triterpene<sup>10, 11</sup> angewandt. OHMOTO<sup>32</sup> berichtete über die Chromatographie von Fernenol (VIII)/Isoarborinol (IX) und deren Methyläther Arundoin (VI) und Cylindrin (X). Bei der Nacharbeitung ergab sich allerdings, dass die Flecken sehr nahe beieinander lagen, so dass eine Trennung nicht immer sicher erkannt werden konnte.

Wir zogen es deshalb vor, die Ester der Triterpene zu chromatographieren. Erste Versuche an Kieselgel/10 % AgNO<sub>3</sub> mit Hexan-Benzol-Gemischen verschiedener Zusammensetzung ergaben teilweise sehr gute Trennungen. Allerdings waren die Flecken sehr langgezogen. Diese "Schwänze" liessen sich weder durch Uneinheitlichkeit der aufgegebenen Substanzproben erklären, noch gelang ihre Unterdrückung, wenn man die aufgetragene Menge bis zur Grenze ihrer Nachweisbarkeit verringerte.

Eine Unterdrückung dieses Effekts konnte durch die Anwendung der Durchflusstechnik erreicht werden: Bei kaum erhöhter Wanderung wurden die Flecken klein und rund. Beim Einsatz der Acetate und Entwicklung mit Hexan-Benzol (2:1) genügten ebenfalls Durchlaufzeiten von zwei bis drei Stunden. Zur Chromatographie der Benzoate wurde ein System Hexan-Benzol (4:1) benutzt. Aber auch hier ergaben sich aus dem Einsatz der Triterpenbenzoate keine qualitativ neuen Trennmöglichkeiten.

In der Tabelle I sind die gefundenen Verhältnisse — wieder als  $R_S$ -Werte, bezogen auf den jeweiligen  $\beta$ -Amyrinester — aufgeführt.

Bei der Anwendung von Schichten, die nur 3 % AgNO<sub>3</sub> enthielten, liess die



I Gramisterinbenzoat  
 II Citrostadienolbenzoat  
 III Cycloartenolester  
 IV Simiarenolester  
 V Taraxerolester

VI Arundoin  
 VII Crusgallin  
 VIII Fernenolester  
 IX Isoarborinolester  
 X Cylindrin

XI Taraxasterolester  
 XII Bauerenolester  
 XIII Lupeolester  
 XIV  $\beta$ -Amyrinester  
 XV Friedelin

Trennschärfe nach: Eine Auftrennung der Acetate von  $\beta$ -Amyrin (XIV) und Taraxerol (V) war nicht mehr möglich.

Aus dem Vergleich beider Methoden kann man einige Erkenntnisse ableiten: Cycloartenol (III) und Simiarenol (IV) bilden auch hier ein kritisches Paar, von dem sich aber jetzt das Taraxasterol (XI) nicht mehr abtrennen lässt. Ebenfalls ist die Trennung von Fernenol (VIII) und Bauerenol (XII) nicht mehr sicher. Besonders gross ist die Differenz der Laufhöhe an den beiden Schichten bei Substanzen, die Methylengruppen enthalten (Lupeol (XIII), Taraxasterol (XI) und Gramisterin (I)). Die Chromatographie an Anasil B und Kieselgel/AgNO<sub>3</sub> kann damit Hinweise auf dieses Strukturelement liefern. Da die Anasil B-Schichten besonders auf den räum-

lichen Bau des Gesamtmoleküls ansprechen, bei der Chromatographie an Kieselgel/AgNO<sub>3</sub> dagegen geringe Polaritätsunterschiede, die sich aus der unterschiedlichen Lage der Doppelbindung ergeben, bestimmende Faktoren sind, wurde versucht, durch direkte Kombination aus der Überlagerung beider Effekte eine Erweiterung der Trennmöglichkeiten zu erreichen. Anasil B/10% AgNO<sub>3</sub> verhielt sich wie Kieselgel/10% AgNO<sub>3</sub>, das heisst die Selektivität des Adsorbens war bereits verlorengegangen. Wenn man dem Anasil 1% AgNO<sub>3</sub> beimischt und mit dem für Anasil angegebenen Lösungsmittelgemisch arbeitet, kann eine gewisse Überlagerung der oben angeführten Effekte erreicht werden. Diese Überlagerung führt aber dazu, dass die Flecken von Substanzen, deren Wanderungsgeschwindigkeit in beiden Systemen sehr unterschiedlich ist (Taraxasterol (XI), Lupeol (XIII)) sehr langgezogen sind. Immerhin war eine Auftrennung von Fernenol (VIII), Bauerenol (XII),  $\beta$ -Amyrin (XIV), Taraxerol (V) oder Simiarenol (IV), Isoarborinol (IX), Cycloartenol (III) und Friedelin (XV) möglich (siehe Fig. 2). Auch die Trennmöglichkeit der Benzoate von  $\beta$ -Sitosterin, Campesterin und Stigmasterin blieb erhalten.

Es muss erwähnt werden, dass diese Phytoosterinbenzoate an Kieselgel/10% AgNO<sub>3</sub> nicht auftrennbar waren. Sie zeigten dieselbe Laufhöhe wie der entsprechende  $\beta$ -Amyrinester im jeweiligen Lösungsmittelsystem.

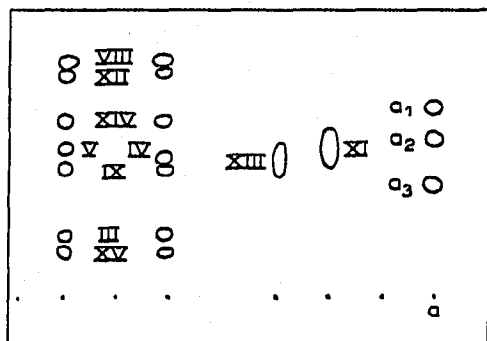


Fig. 2. Dünnschichtchromatographie der Triterpenacetate und Phytoosterinbenzoate an Anasil B/1% AgNO<sub>3</sub>; Durchlauf: 3 Std.; Entwicklung mit Hexan-Diäthyläther (97:3). Bezeichnungen, siehe Fig. 1 und Tabelle I.

#### DANK

Den Herren Prof. Dr. E. HEFTMANN (Bethesda, Md.) und Prof. Dr. R. D. BENNETT (Pasadena, Calif.) sind wir für die freundliche Überlassung von Anasil B sehr verbunden.

Die in der Tabelle I bezeichneten Substanzen erhielten wir von Miss Dr. W. H. HUI (Hongkong), Prof. Dr. J. HEROUT (Prag), Prof. Dr. K. SCHREIBER (Gatersleben) und Dr. S. HUNECK (Tharandt), wofür wir an dieser Stelle bestens danken.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Durch Anwendung der Durchflusstechnik gelingt es, eine Reihe isomerer pentacyclischer Triterpene als Ester an mit Anasil B bzw. mit Kieselgel/AgNO<sub>3</sub> beschichteten Platten zu trennen. Die Chromatographie an Anasil/AgNO<sub>3</sub> erbrachte eine teilweise Kombination der Vorteile beider Methoden.

## LITERATUR

- 1 G. DE ZOTTI, P. CAPELLA UND C. JACINI, *Fette Seifen*, 61 (1959) 1114; cf. *Z. Anal. Chem.*, 179 (1961) 78.
- 2 H. P. HARKE UND P. VOGEL, *Fette, Seifen, Anstrichmittel*, 65 (1963) 806; cf. *Z. Anal. Chem.*, 207 (1965) 448.
- 3 I. NISHIOKA, *J. Pharm. Soc. Japan (Yakugaku Zasshi)*, 77 (1957) 1457; 78 (1958) 1428; 79 (1959) 1453, 1457.
- 4 J. HASHIMOTO UND J. CHATANI, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 7 (1959) 127; cf. *C.A.*, 54 (1960) 21638.
- 5 R. TSCHESCHE UND G. POPPEL, *Chem. Ber.*, 92 (1959) 320.
- 6 R. TSCHESCHE, F. LAMPERT UND G. SNATZKE, *J. Chromatog.*, 5 (1961) 217.
- 7 G. SNATZKE, *J. Chromatog.*, 8 (1962) 110.
- 8 M. H. A. ELGAMAL UND M. B. E. FAYEZ, *Z. Anal. Chem.*, 211 (1965) 190.
- 9 G. PONSINET UND G. OURISSON, *Phytochemistry*, 4 (1965) 807, 813.
- 10 F. C. DEN BOER, *Z. Anal. Chem.*, 205 (1964) 308.
- 11 R. IKAN, *J. Chromatog.*, 17 (1965) 591.
- 12 R. IKAN, J. KASHMAN UND E. D. BERGMANN, *J. Chromatog.*, 14 (1964) 275.
- 13 T. MURAKAMI, H. ITOKAWA, F. UZUKI UND N. SAWADA, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 13 (1965) 1346.
- 14 M. SHIMIZU, F. UCHIMARU UND G. OHTA, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 12 (1964) 74.
- 15 R. TSCHESCHE, I. DUPHORN UND G. SNATZKE, in A. T. JAMES UND L. J. MORRIS (Herausgeber), *Biochemical Separations*, 1964, Van Nostrand, London, S. 248ff.
- 16 K. SCHREIBER, G. OSSKE UND G. SEMBDNER, *Experientia*, 17 (1961) 463.
- 17 K. SCHREIBER UND G. OSSKE, *Kulturpflanze*, 10 (1962) 372.
- 18 K. SCHREIBER, O. AURICH UND G. OSSKE, *J. Chromatog.*, 12 (1963) 63.
- 19 A. G. GONZALEZ UND B. BARRERA, *Anales Real Soc. Espan. Fis. Quim. (Madrid)*, B 58 (1962) 559.
- 20 P. CAPELLA, E. FEDELI UND M. CIRIMELE, *Chem. Ind. (London)*, (1963) 1590.
- 21 N. IKEKAWA, S. NATORI, H. ITOKAWA, S. TOBINAGA UND M. MATSUI, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 13 (1965) 316.
- 22 N. IKEWAKA, S. NATORI, H. AGETA, K. IWATA UND M. MATSUI, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 13 (1965) 320.
- 23 R. D. BENNETT UND E. HEFTMANN, *J. Chromatog.*, 12 (1963) 245; 21 (1966) 488.
- 24 R. D. BENNETT UND E. HEFTMANN, *Phytochemistry*, 4 (1965) 475.
- 25 F. FISCHER UND R. HERTEL, *Phytochemistry*, im Druck.
- 26 F. FISCHER UND R. HERTEL, *Phytochemistry*, im Druck.
- 27 L. J. MORRIS, *Lab. Pract.*, (1964) 284.
- 28 G. JURRIENS, *Riv. Ital. Sostanze Grasse*, 42, No. 3 (1965) 1.
- 29 L. J. MORRIS, *J. Lipid Res.*, 7 (1966) 717.
- 30 L. J. MORRIS, *Chem. Ind. (London)*, (1962) 1238.
- 31 M. M. PAULOSE, *J. Chromatog.*, 21 (1966) 141.
- 32 T. OHMOTO, *Japan J. Pharmacognosy (Shoyakugaku Zasshi)*, 20, No. 2 (1966) 67.
- 33 E. HEFTMANN, in M. LEDERER (Herausgeber), *Chromatographic Reviews*, Vol. 7, Elsevier Amsterdam, 1965, S. 191.