

CUMARINE AUS SÜDAFRIKANISCHEN PELARGONIUM-ARTEN

HILDEBERT WAGNER und SABINE BLADT

Institut für pharmazeutische Arzneimittellehre der Universität München, Deutschland

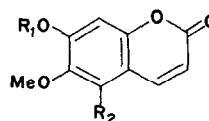
(Eingegangen 25 January 1975)

Key Word Index—*Pelargonium reniforme*; Geraniaceae; 7-hydroxy-5,6-dimethoxycoumarin; 5,6,7-trimethoxy-coumarin; 5-methoxyscopoletin 7-glucoside.

Abstract—From the roots of *Pelargonium reniforme* 7-hydroxy-5,6-dimethoxycoumarin, its monomethyl ether and its 7-O-glucoside were isolated for the first time. This coumarin, its 7-glucoside and scopoletin were detected chromatographically in the roots of eleven other South African *Pelargonium* species.

Bei der Untersuchung von Wurzelextrakten aus 12 südafrikanischen *Pelargonium*-Arten, die in der Volksmedizin des dortigen Landes Verwendung finden, konnten chromatographisch erstmals Cumarine nachgewiesen werden. Die Hydrolyse der Extrakte mit 2%iger Salzsäure führte in jedem Falle zu einem bisher unbekannten Cumarin als der Hauptverbindung. Da diese Verbindung auch in dem Arzneipräparat Umckaloabo®, einem Wurzelpulver aus *Pelargonium reniforme* enthalten war, wurde sie hieraus isoliert und Umckalin genannt. Wie wir bereits in einer Kurzmitteilung [1] berichteten, konnte die Verbindung als das bisher noch nicht beschriebene 7-Hydroxy-5,6-dimethoxycumarin (5-Methoxyscopoletin) (1) aufgeklärt werden. Begleitet wird 5-Methoxyscopoletin von seinem 7-Monomethyläther (2) und dem 7-Glucopyranosid (3). Außerdem wurden identifiziert das bekannte 7-Hydroxy-6-methoxycumarin (Scopoletin 5) und sein 7-O-Glucosid (Scopolin 6). Die Verbindungen 1, 3, 5 und 6 waren außerdem in den in Tabelle 1 aufgeführten *Pelargonium*-Arten chromatographisch nachweisbar.

1 ist isomer mit den bekannten natürlich vorkommenden Monohydroxy-dimethoxycumarinen Fraxidin, Fraxinol, Isofraxidin und synth. 6-Hydroxy-7,8-dimethoxycumarin [2]. Es besitzt das



(1) $R_1 = H$, $R_2 = OMe$
(2) $R_1 = Me$, $R_2 = OMe$
(3) $R_1 = Glc$, $R_2 = OMe$
(4) $R_1 = Glc(OAc)_4$, $R_2 = H$
(5) $R_1 = R_2 = H$
(6) $R_1 = Glc$, $R_2 = H$

gleiche Substitutionsmuster wie Fraxinol, da bei der Methylierung das 5,6,7-Trimethoxycumarin vom Smp. 74-75° erhalten wurde. Zum Schmelzpunktsvergleich wurde Fraxinol und sein Monomethyläther nach einer abgeänderten Methode von Biginelli [3] sowie Späth und Jerzmanowska [2] synthetisiert. Das Fraxinol liefert im NMR-Spektrum die gleiche 0,5-0,8 Hz long range Kopplung für das H_8 -Proton. Seine paramagnetische Verschiebung liegt im 1 Monoacetat in der gleichen Größenordnung (0,1 ppm) wie im Scopoletinacetat. Dagegen erscheint seine OH-Gruppe am C_7 bei $\delta = 5,1-5,8$, während 1 dasselbe Signal bei $\delta = 6,76$ hat. In der MS-Fragmentierung zeigen 1 und das Isomerenpaar Fraxinol und Isofraxidin große Ähnlichkeit: alternierende Abspaltung von CO- und Me-Gruppen, Bildung eines Benzofurankations und Übergang in einen C_7 -Körper. Charakteristische Unterschiede bestehen jedoch in der relativen Intensität der Anfangsfragmentierung. Die relative Intensität von m/e 207 beträgt bei 1 99%, bei Isofraxidin 72% und bei Fraxidin 24%. Eine hohe relative Intensität der 207 Peaks findet man bei einer Methoxygruppe

* Iso-Werk Regensburg.

Tabelle 1. Cumarine von *Pelargonium*-Arten

Pelargonium-Arten	Herkunft	5-Methoxy-scopoletin	Scopoletin	Cumaranglykoside*
<i>P. betulinum</i> L.	Llandudno (Kaphalbinsel)	++	++	+
<i>P. capitatum</i> L.	Llandudno, Sandboden am Meer (Kaphalbinsel)	+	+	+
<i>P. cucullatum</i> L.	Kirstenbosch (Konturpfad)	++	+	++
<i>P. hirtum</i> (Bastard)	Lionsmountain (Kapprovinz)	(+)	(+)	++
<i>P. luridum</i> Sweet	Pietermaritzburg (Natal)	+	+	++
<i>P. moreanum</i> Sweet	Kirstenbosch (Tafelberg)	(+)	(+)	(+)
<i>P. myrrifolium</i> L.	Kirstenbosch (Kapprovinz)	++	++	++
<i>P. reniforme</i> Curt.	Grahamstown (Natal)	++	++	++
<i>P. radula</i> Cav.	CSIR-Versuchsgarten Pretoria	+	+	++
<i>P. salmonicum</i> hort.	CSIR-Versuchsgarten Pretoria	+	+	+
<i>P. sidaefolium</i> Knuth	Fort Beaufort (Natal)	++	++	++
<i>P. triste</i> L.	Konturpfad (Kapprovinz)	+	+	+
<i>P. zonale</i> L.	Grahamstown (Natal)	+	+	++

Key: (+) geringer Gehalt; + mittlerer Gehalt; ++ hoher Gehalt.

* 5-Methoxyscopoletin-7-O-glucosid und Scopolin.

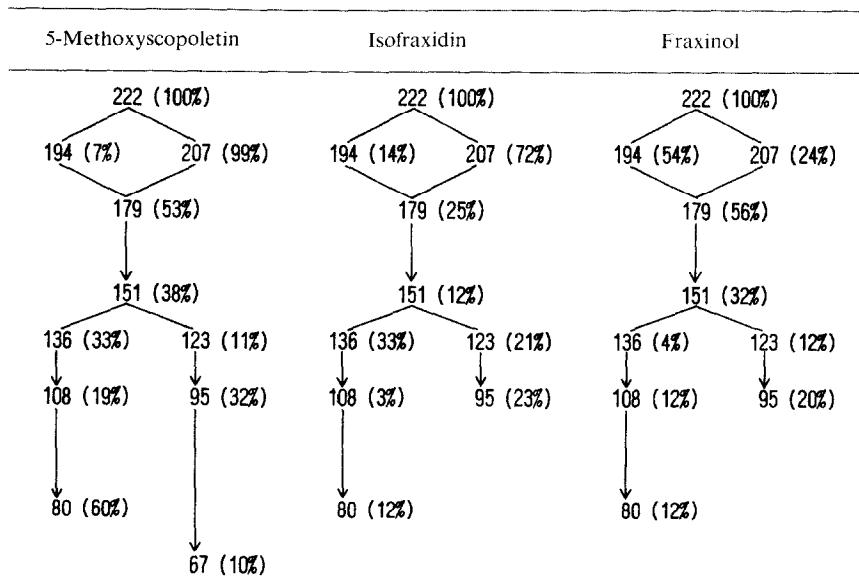
in 6-Position, da hier die Abspaltung einer Methylgruppe die Ausbildung einer stabilen *p*-chinoiden Struktur begünstigt (Tab. 2).

Den endgültigen Strukturbeweis lieferte die Röntgenstrukturanalyse eines monoklinen Kristalles [1].

Bei der säulenchromatographischen Auftrennung des Wurzelextraktes wurde in der Fraktion F-1 (s. Exp. Teil) eine im UV-Licht auf

der DC braungelb fluoreszierende Zone erhalten, die gleiche Laufhöhe wie das synthetische 5,6,7-Trimethoxycumarin besaß. Durch präparative DC im System Toluol/Äthylacetat (5:4) wurde die Verbindung schmelzpunktrein (Smp. 74–75°) erhalten. Die Identifizierung erfolgte durch Mischschmelzpunkt und Massenspektroskopie. Das Scopoletin (5) wurde aus dem gleichen Methanol-Extrakt durch präparative DC

Tabelle 2.



im System Toluol/Äthylacetat rein isoliert. Die Identifizierung erfolgte wiederum durch den Mischschmelzpunkt.

Da man Scopoletin auch durch Salzsäurehydrolyse eines Scopoletin-freien Methanolextraktes erhielt, war anzunehmen, daß es auch in Form seines 7-O-Glucosides (Scopolin) vorkommt. Anreicherung und Reinigung der entsprechenden Fraktionen über Platten lieferten eine Verbindung mit gleicher Laufhöhe und gleichem chromatographischen Verhalten wie Scopolin (6) aus Radix *Scopolia carniolica* Jacq. Bei einer braun fluoreszierenden Verbindung vom RF 0,6 (Kieselgel, BEW 4:1:2) war das Vorliegen des 5-Methoxyscupoletin-7-O-glucosides (3) wahrscheinlich, da aus einer plattenchromatographisch angereicherten Fraktion nach Salzsäurehydrolyse 1 und Glucose erhalten wurde. Da die Reinisierung in kristalliner Form nicht gelang, wurde das Glucosid zum DC-Vergleich aus 1 und α -Acetobromglucose synthetisch hergestellt. Wir arbeiteten nach einer modifizierten Koenigs-Knorr-Methode. Wir erhielten das synth. Tetra-O-acetylglucosid (4) vom Smp. 127°. Trotz schonender Verseifung des Kupplungsprodukts erfolgte weitgehende Spaltung des Glucosides. Die wenige nicht gespaltene Glucosidmenge wurde nach Permethylierung massenspektroskopisch untersucht. Der Molekülpunkt von 486 sprach dafür, daß bei der Methylierung eine Ringöffnung stattgefunden hatte [4]. Der Basepeak von m/e 268 (100% Int.) stammte von der methylierten 5-Methoxyscupoletinsäure.

Zu einem Identitätsvergleich konnte daher nur das Tetraacetat herangezogen werden. Wir acetylierten deshalb das plattenchromatographisch angereicherte natürliche Glykosid und verglichen dieses Acetat dünnenschichtchromatographisch in sechs Systemen mit dem synthetischen Tetraacetat. Die Detektion, durchgeführt mit methanolischer Pyraninlösung, ergab völlige Übereinstimmung, sodaß es sich bei 3 um das 5-Methoxyscupoletin-7-O- β -D-monoglucosid handelt.

EXPERIMENTELLES

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Mikroskopheiztisch nach Kofler bestimmt, die NMR-Spektren mit dem Varian-A-60 und die Massenspektren mit einem MS-30 der Fa. AEI aufgenommen. Für die Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgelfertigplatten F 254 (Merck), zur Säulenchromatographie Kieselgel 60 mesh (Merck) benutzt. Folgende Laufmittelsysteme kamen zur Anwendung: (A) CHCl_3 -MeOH (4:1); (B) Toluol-EtOAc (5:4); (C) C_6H_6 -Me₂CO (7:3); (D) MeOH-

EtOAc (1:1); (E) C_6H_6 -MeOH (9:1); (F) BuOH-HOAc (98%)-H₂O (4:1:2); (G) EtOAc-MeOH-H₂O (100:17:14); (H) C_6H_6 -n-PrOH (9:1). Die Detektion erfolgte im UV 366 nm. Das Pflanzenmaterial wurde in den Monaten Juni bis September (1972) in Südafrika (s. Tab. 1) gesammelt und frisch verarbeitet. Das Umckaloabo-Pulver wurde von der Firma Iso-Werk Regensburg bezogen.

Isolierung von 7-Hydroxy-5,6-dimethoxycumarin. 1 kg Wurzelpulver, bezogen als Umcka-Pulver, wurde durch Soxhletextraktion mit Petrol entfettet und anschließend 14 Tage lang mit 95% MeOH am Soxhlet extrahiert. Der am Vakuum eingeengte MeOH-Extrakt lieferte 250 g Trockenextrakt. Dieser wurde mit 30 ml 70%igem MeOH versetzt und der zähflüssige Sirup durch Chromatographie an einer mit 800 g gefüllten Kieselgelsäule (10 cm ϕ) im System A von der Hauptmenge der Gerbstoffe befreit. Das Gesamteluat von 2 l wurde im Vakuum auf 30 ml eingeengt und unter den gleichen Bedingungen wie oben nochmals über eine Kieselgelsäule (400 g) entwickelt. Von den vier Hauptfraktionen F-1 (50 ml) (R_f -Bereich 1-0,85), F-2 (40 ml) (0,8-0,45), F-3 (40 ml) (0,4-0,3) und F-4 (50 ml) (0,3-0,05) lieferte die Fraktion F-1 380 mg eines Aglykongemisches. Der acetonlösliche Anteil (120 mg) wurde in 5 ml EtOAc gelöst und über eine Kieselgelsäule (60 g, 2,5 cm ϕ) mit Laufmittelsystem B entwickelt. Im UV-366 nm wurde die Wanderung einer blauen und einer violetten Zone beobachtet. Die Fraktionen (\approx 40 ml) wurden nach DC-Überprüfung entsprechend vereinigt. Beim Einengen wurden 12 mg 1 erhalten. Zur Gewinnung weiterer Substanzmengen wurden 250 g Trockenextrakt in 250 ml 95%igem MeOH gelöst, 50 ml einer 10%igen HCl zugegeben und die Lösung 1,5 Stunden am Rückfluß gekocht. Das rotgefärbte Hydrolysat wurde auf 150 ml eingeengt und die dabei ausfallenden Phlobaphene abfiltriert. Die Lösung wurde mit Äther (8 \times 200 ml) ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der vereinigten Ätherausschüttelungen und Einengen im Vakuum verblieben 0,70 g eines rötlichbraunen Rückstandes. Die Auf trennung erfolgte über eine mit 250 g Kieselgel beschickte Säule (4,5 cm ϕ) im Laufmittelsystem B. Nach weiterer Reinigung über eine mit 150 g Kieselgel gefüllte Säule (3,5 cm ϕ) im System C wurden 150 mg 1 erhalten.

Nach dem Umkristallisieren aus EtOAc/EtOH (50%) (1:10) Schmp. 146-147° (Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_5$: C 59,45; H 4,54 Gef: C 59,61; H 4,42%). UV: λ_{max} (MeOH) 221 (log ϵ 4,21) (255), 330 nm (log ϵ 4,1563) λ_{max} (MeOH + Na-ac) 380 nm. IR (KBr): 3350 cm^{-1} (OH-Bande), 1720 (C=O) 1625 bzw. 1640 (Aromat.), 1250 (C=O), 1035 (OMe-), 825 (γ -Schwingungen des A-Ringes). NMR (CDCl_3 , TMS int.) (ppm): δ 6,23 d (J 9,5 Hz) H-3; 7,94 d (J 9,5) H-4; 6,72 s H-8; ($J_{4/8}$ 0,5 Hz long-range); 3,95 s, 4,03 s OMe-5,6; 6,76 br OH-7. MS (Direkteinlaß 100°; 70 eV/4 KV/100 μA): m/e 222 (100% rel. Intens.), 207 (99), 194 (7), 179 (53), 151 (38), 136 (33), 133 (21), 123 (11), 119 (16), 111 (32), 108 (19), 95 (32), 80 (60), 79 (61), 69 (23), 67 (10), 63 (45), 54 (22), 51 (23), 50 (16), 39 (23), 38 (21), 28 (55), 18 (18), 15 (56). DC-Kieselgel System B R_f 0,48; C R_f 0,55 (UV 366 nm blaue Fluoreszenz).

1 Monoacetat. Nach Umkristallisation aus abs. EtOH (24 mg, 66% d.Th.) Schmp. 121° (Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_6$: C 59,09; H 4,57; Gef. C 58,90; H 4,34%). NMR (CDCl_3 , TMS int.) δ 7,93 d (J 9,5 Hz) H-4; 6,85 s H-8; 6,33 d (J 9,5) H-3; 3,84 s; 4,01 s OMe-5,6; 2,37 s O-Ac-7. MS (Direkteinlaß 200°; 70 eV/4 KV/300 μA): m/e 264 (20% rel. Intens.), 222 (100), m^* 193, 179 (11), 207 (70), 151 (8), 136 (7), 44 (20), 32 (50), 28 (95), 18 (85). DC-Kieselgel im System B R_f 0,58 (UV 366 nm fahlblaue Fluoreszenz).

1 Monomethyläther. Umkristallisation aus CHCl_3 -EtOH (1:1). Schmp. 74-75°. (Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$: C 61,01; H 5,12;

Gef. C 59,92; H 4,86%). NMR (CDCl_3 , TMS int.): δ 7,90 d (J 9,5 Hz) H-4; 6,61 s H-8; 6,22 d (J 9,5) H-3; 3,87 s, 3,90 s, 4,03 s OMe-5,6,7. DC-Kieselgel im System C R_f 0,59 (UV-366 braungelbe Fluoreszenz). Synthese des **1** Monomethyläthers wurde in Abänderung der Vorschriften von Biginelli [3] und Späth und Jerzmanowska [2] durchgeführt.

5,7-Acetoxyxumarin. 3 g Phloroglucinaldehyd, 3 g wasserfreies NaOAc und 25 ml Ac_2O wurden 18 Std. bei 180° unter Röhren am Rückfluß gekocht. Die Reinigung erfolgte über eine mit 200 g Kieselgel beschickte Säule (3,5 cm ϕ) im System H. Umkristallisation aus EtOH Schmp. 137° (2,1 g 41% d.Th.).

6-Hydroxy-5,7-dimethoxyxumarin (Fraxinol). 1,5 g 5,7-Acetoxyxumarin wurden mit Me_2SO_4 /Aceton methyliert und das Dimethylprodukt der ρ -Oxidation nach Biginelli [3] unterworfen. Das Reaktionsprodukt wurde mit 5 mal 150 ml Äther ausgeschüttelt, die vereinigten Ätherauszüge auf 30 ml eingeengt und über eine Kieselgelsäule (70 g, 3,5 cm ϕ) im System C entwickelt. Umkristallisation aus $\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}$ (1:1) Schmp. 171–173° (80,5 mg 14,9% d.Th.). UV (MeOH) λ_{max} 232 (255), 310, 339 ($\log \epsilon$ 4,01) nm; UV ($\text{MeOH} + \text{Na-acetat}$) λ_{max} 410 nm; NMR (CDCl_3 , TMS int.): δ 3,95 s, 4,03 s OCH₃-5,7; 5,1–5,8 br OH-6; 6,24 d (J 9,5 Hz) H-3; 6,62 s, br H-8 (J 4,8 0,5 Hz long-range); 7,93 d, br (J 9,5) H-4; DC-Kieselgel im System C R_f 0,55 (UV-366 braun-gelbe Fluoreszenz).

5,6,7-Trimethoxyxumarin. Aus 80 mg Fraxinol wurden nach Zugabe von 0,3 ml Me_2SO_4 /10 ml Aceton 72,2 mg (84% d.Th.) Trimethoxy-cumarin erhalten. Umkristallisation aus Me_2CO Schmp. 74–75° (Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_5$: C 61,01; H 5,12; Gef. C 60,72; H 5,09%).

*Isolierung des **1** monomethyläthers.* Die bei der Isolierung von **1** angefallene Fraktion F-2 wurde durch präparative Dünnschichtchromatographie (20 mg/Platte) im System B aufgetrennt. Der Monomethyläther (System B R_f 0,74, UV-366 braungelbe Fluoreszenz) wurde mit Aceton eluiert und aus CHCl_3 umkristallisiert (Schmp. 74–75°).

5-Methoxyscopoletin-7-O- β -glucopyranosid: *Isolierung.* Das Glykosid wurde aus Fraktion F-3 durch Kieselgelchromatographie angereichert (System A. R_f 0,35). 0,3 g Substanzgemisch wurden nach der üblichen Methode acetyliert. DC-Kieselgel System B: R_f 0,48; D: R_f 0,67; A: R_f 0,81. Detektion: 1%ige methanolische 3-Hydroxy-5,8,10-trihydroxy-sulfonsäure Na-Lösung (UV-366 nm dunkelblaue Zone auf grünem Untergrund). *Synthese:* 55,5 mg **1** wurden in 4 ml CHCl_3 gelöst und nach Zugabe von 0,5 ml Chinolin und 100 mg Drierite, 69 mg AgCO_3 sowie 0,19 g α -Acetobromglucose (Herstellung nach Barczai und Körösy [5] 15 Stunden lang unter Lichtabschluß) gerührt. Das Reaktionsprodukt wurde mit 50 ml Wasser versetzt und das Chinolin mit 3 mal 100 ml Petroläther ausgeschüttelt. Die Wasserphase wurde am Vakuum zur Trockene eingeengt, in 5 ml MeOH aufgenommen und über eine mit 100 g beschickte Kieselgelsäule (3,5 cm ϕ) im System E entwickelt. Nach DC-Kieselgel wurden die Fraktionen vereinigt, eingeengt und aus EtOH 90% umkristallisiert (Ausbeute 74 mg 61% d.Th.) Schmp. des **1** Tetraacetyl-glucosides (**4**) 129°C (Ber. für $\text{C}_{25}\text{H}_{28}\text{O}_{14}$: C 54,2; H 5,09%; Gef.: C 53,8; H 5,63%). NMR (CDCl_3 , TMS int.): Aglykon δ 6,22 d (J 9,5 Hz) H-3; 6,80 s H-8; 7,88 d (J 9,5) H-4; 3,80 s, 4,01 s OMe-5,6. Tetraacetylzucker: 4,88–5,54 m $\text{CH}-1,2,3,4$; 4,10–4,33 m $\text{CH}_2-6,6$; 3,8–4,05 m CH-5; 2,02–2,12 s O-Ac. R_f von natürl. und synthetischem Glucosid-tetraacetat (Laufmittelsystem): 0,81 und 0,80 (A); 0,48 und 0,47 (B); 0,67 und 0,67 (D); 0,68 und 0,69 (E); 0,73 und 0,73 (F); 0,77 und 0,78 (G).

1 7-O- β -glucopyranosidpermethyläther. Das in 10 ml MeOH gelöste Glucosidacetat wurde mit 2 Tropfen einer 0,1 n-Namethylatlösung versetzt. Nach 30 Min war nach Ansäubern mit HOAc eine vollständige Entacetylierung erreicht. Umkristallisation aus MeOH ergab ein aus Aglykon und Glykosid bestehendes Substanzgemisch, das sofort der Permethylierung mit NaH/MeJ in DMF nach Hakomori [6] unterworfen wurde. MS des Glucosidpermethyläthers: (70 eV/4 KV/100 μA) m/e 486 (10), 268 (100% rel. Intens.), 253 (15), 237 (20), 218 (40), 205 (20), 187 (55), 155 (25), 153 (15), 151 (15), 149 (20), 145 (12), 141 (23), 139 (24), 137 (25), 135 (13), 129 (13), 127 (25), 124 (12), 123 (30), 121 (16), 116 (15), 113 (27), 111 (70), 109 (40), 107 (13), 101 (70), 99 (40), 97 (80), 95 (80), 93 (14), 91 (16), 89 (20), 85 (90), 84 (20), 83 (85), 82 (35), 81 (70), 79 (15), 75 (36), 74 (30), 71 (100), 70 (40), 69 (100), 68 (20), 67 (50), 60 (10), 57 (100), 45 (54), 44 (18), 42 (24), 41 (100), 39 (22), 32 (55), 29 (40), 28 (100), 27 (22), 19 (25), 18 (100). DC-Kieselgel System F: R_f 0,61 (UV-366 nm braungelbe Fluoreszenz).

Scopoletin. Die bei der Isolierung von **1** angefallene Fraktion F-1 ergab bei einer Kieselgel-Säulentrennung eine Auf trennung in die im UV-366 blau wandernde **1** Zone und die violett wandernde Scopoletinzone. Nach DC-Überprüfung fand sich in vier Fraktionen (à 25 ml) Scopoletin angereichert. Nach Einengen am Vakuum verblieben 163 mg eines gelben schmierigen Rückstandes, der über eine weitere Kieselgelsäule (50 g, 2,5 cm ϕ), System C (4:1) und über präparative Dünnschichtchromatographie (20 mg/Platte, System B (1:1)) gereinigt wurde. Nach Umkristallisation aus $\text{EtOAc}-\text{Me}_2\text{CO}$ -Et (1:1:2) Schmp. 205°. DC-Kieselgel System C R_f 0,31.

Scopoletin 7-O- β -glucosid (Cichorin-methyläther). Die Anreicherung erfolgte durch Säulenchromatographie der Fraktionen F-2 und F-3 wie bei der Isolierung von **1** beschrieben. F-2 (40 ml) und F-3 (40 ml) wurden vereinigt, auf 8 ml eingeengt und über Kieselgelplatten (16 mg/Platte, System G) getrennt. UV (MeOH) λ_{max} (230), (253), 292 340 ($\log \epsilon$ 3,99) nm. Die hydrolytische Spaltung erfolgte durch Zugabe von 3 ml 2 n-HCl und 1 stdg. Erhitzen unter Rückfluß. DC-Kieselgel System B: R_f 0,31 (Scopoletin). System F: R_f 0,21 (Glucose).

Anerkennungen—Für die Bereitstellung des Drogenmaterials danken wir Herrn Apotheker Dr. Hagen der Firma Iso-Werk Regensburg. Fräulein Dr. S. Bladt dankt der südafrikanischen Regierung für die Gewährung eines Forschungsstipendiums. Herrn Prof. Dr. D. Roux (Bloemfontein, S.A.) für die Betreuung während des Aufenthaltes in Südafrika, den verantwortlichen Herren der botanischen Gärten in Kirstenbosch, Durban und Pretoria. Fräulein E. Brink vom Herbarium in Grahamstown und dem CSIR in Pretoria für die Hilfe beim Einsammeln und der botanischen Bestimmung des Pflanzenmaterials.

LITERATUR

1. Wagner, H., Bladt, S., Abraham, D. J. und Lotter, H. (1974) *Tetrahedron Letters* **43**, 3807.
2. Späth, E. und Jerzmanowska-Sienkiewiczowa, Z. (1937) *Chem. Ber.* **70**, 698, 1019, 1672.
3. Biginelli, P. (1895) *Gazz. Chim. Ital.* **25**, 365.
4. Wagner, H. und Seligmann, O. (1973) *Tetrahedron* **29**, 3029.
5. Barczai, M. und Körösy, F. (1950) *Nature* **165**, 369.
6. Hakomori, S. (1964) *Biochem. J.* **55**, 205.