

Die angegebenen  $\log \epsilon$ -Werte beziehen sich auf die ursprüngliche Einwaage von 60.2 mg. Aus den  $\log D$ -Werten der letzten und den  $\log \epsilon$ -Werten der ersten Messung lässt sich die nach 120 Stdn. tatsächlich vorhandene Konzentration an der Verbindung XII · 1 H<sub>2</sub>O berechnen. Diese beträgt rund 80% der ursprünglichen Konzentration, d. h. nach 120 Stdn. sind bei 20° etwa 20% hydrolysiert. Es sollten etwa 4.48 mg 1-[ $\beta$ -Cyan-äthyl]-naphthol-(2) entstanden sein.

Der bei der Hydrolyse gebildete Niederschlag von IX wurde 12 Stdn. bei 20° im Vak.-Exsiccator getrocknet. Dann wurde er in Methanol gelöst und die filtrierte Lösung spektroskopisch ausgewertet. Sie enthielt 3.3 mg IX.

### 388. Friedhelm Korte und Horst Weitkamp: Zur chemischen Klassifizierung von Pflanzen, XIII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Zur Konstitution des Kondurangins

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 21. August 1956)

Durch alkalische Hydrolyse bildet sich aus Kondurangin Des-cinnamyl-kondurangin. Das im sauren Medium entstehende Des-cinnamyl-kondurangogenin wird rein dargestellt und die Summenformel C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> festgelegt. Bei der Acetylierung und Benzoylierung entsteht ein Dimerisationsprodukt. Die Substanz enthält 2 OH-Gruppen, 1-OCH<sub>3</sub>-Gruppe. Sie lässt sich nicht hydrieren. Alle bisherigen Befunde stehen im Einklang mit der Formulierung als Dihydroxy-methoxy-dodekahydro-fluorenon.

Der kürzlich rein erhaltene Bitterstoff Kondurangin<sup>2, 3)</sup> aus *Marsdenia condurango* enthält als Glykosid je 1 Mol. D-Glucose, D-Cymarose<sup>4)</sup>, D-Thevetose und in wechselnden Mengen esterartig gebundene Zimtsäure, die sich mit 0.5 n NaOH in Methanol quantitativ abtrennen lässt. Der Grad der Hydrolyse ist durch Ausmessen der Extinktion bei 272 m $\mu$  in Methanol zu bestimmen. Das reinste Kondurangin enthält etwa 1/2 Mol. Zimtsäure. Dieser Wert konnte mehrfach bestätigt werden. Das Des-cinnamyl-kondurangin hat bei 272 m $\mu$  einen  $\alpha$ -Wert von 0.59 gegenüber Kondurangin von 10.9. Wenn bei fortlaufender Verseifung der  $\alpha$ -Wert wieder ansteigt, lässt sich papierchromatographisch nachweisen, daß auch die Zucker teilweise abgespalten werden. Sorgfältige Chromatographie, Umfällen usw. führen weder beim Kondurangin noch beim Des-cinnamyl-kondurangin zur Kristallisation. Der Zimtsäuregehalt der handelsüblichen Kondurangorinde beträgt aus Messungen der Extinktion bei 266 m $\mu$  in Äther 0.3 %. Unter Berücksichtigung des Kondurangingealtes der Droge zeigt sich, daß nur etwa 50 % der Zimtsäure an den Bitterstoff gebunden sind. Ein weiterer Teil der Zimtsäure liegt als Cinnamyl- $\beta$ -amyrin<sup>4)</sup> vor.

<sup>1)</sup> XII. Mitteil.: F. Korte u. H.-G. Schicke, Chem. Ber. 89, 2404 [1956].

<sup>2)</sup> F. Korte, Chem. Ber. 88, 1527 [1955].

<sup>3)</sup> F. Korte u. I. Korte, Z. Naturforsch. 10b, 223 [1955].

<sup>4)</sup> Der Schmp. des Cymaronsäure-phenylhydrazids<sup>5)</sup> ist 154°.

<sup>5)</sup> W. Kern u. W. Haselbeck, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 288, 102 [1950].

Die Darstellung des Des-cinnamyl-kondurangogenins gelingt durch Umesterung des Kondurangins mit  $n/100$  HCl in absol. Methanol bei Zimmertemperatur. In wässrigem Medium oder bei erhöhter Temperatur verharzt das Genin. Das Rohprodukt stellt ein zähes Öl dar, das unter der UV-Lampe blau fluoresciert. Bei sorgsamer Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Woelm wird ein glänzender gelber Schaum in einer Ausbeute von 7 % (auf Kondurangin bezogen) erhalten. Trotz mehrfacher Darstellung und wiederholter Chromatographie gelang keine Kristallisation. Bei der Destillation im Molekularkolben lässt sich das Genin aber rein, wenn auch nicht kristallin, erhalten. Die Analyse entspricht einem Dihydroxy-methoxy-dodekahydro-fluorenon,  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$ . Nach Zerewitinoff lassen sich 2 aktive Wasserstoffatome bestimmen, die Acetylierung mit Acetanhydrid in absol. Pyridin führt unter Wasserabspaltung und Dimerisierung zum Tetraacetyl-derivat. Mit Benzoylchlorid erhält man unter den gleichen Bedingungen nur eine Dimerisierung, was mit der leichten Zimtsäureabspaltung beim Kondurangin in guter Übereinstimmung ist. Bei dieser Reaktion verschiebt sich das Absorptionsmaximum von  $\lambda_{\text{max}}$  212 nach 230 m $\mu$ .

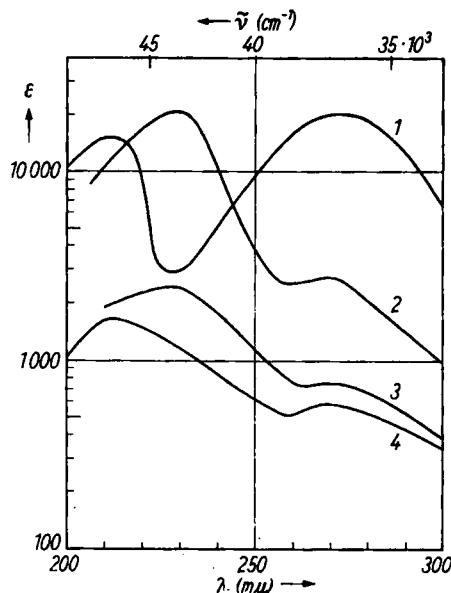


Abbildung. 1. UV-Spektren (in Methanol)

	$\lambda_{\text{max}}$ m $\mu$	$\epsilon$
1) Zimtsäure .....	212, 272	15900, 21100
2) Dimeres Des-cinnamyl-kondurangogenin .	230, 270	21450, 2810
3) Des-cinnamyl-kondurangogenin-acetat ...	230, 272	2440, 770
4) Des-cinnamyl-kondurangogenin und Des-cinnamyl-kondurangin .....	212, 270	1730, 604

Während über hydrierte Fluorenone noch sehr wenig bekannt ist, sind Di-merisationen bei Fluorenen beschrieben<sup>5)</sup>. Ebenso wie das Des-cinnamyl-kondurangogenin sind hydrierte Fluorenone<sup>6)</sup> gelb gefärbt. Nach Zeisel wird 1 Methoxyl gefunden, mit Eisessig/PtO<sub>2</sub> nimmt die Substanz keinen Wasserstoff auf. Dagegen zeigt sich mit Tetranitromethan eine Gelbfärbung.

Bei der Selendehydrierung des rohen Des-cinnamyl-kondurangogenins wurde früher das Auftreten eines 1,2-Benzofluoren-Derivates in geringen Konzentrationen beobachtet<sup>2)</sup>. Die Formulierung des Des-cinnamyl-kondurangogenins als Dihydroxy-methoxy-dodekahydro-fluorenon steht jedoch in guter Übereinstimmung mit allen bisher vorliegenden Befunden<sup>2)</sup>. Ob neben dem Perhydro-fluorenon-glykosid Kondurangin noch Glykoside mit Benzofluorengerüst

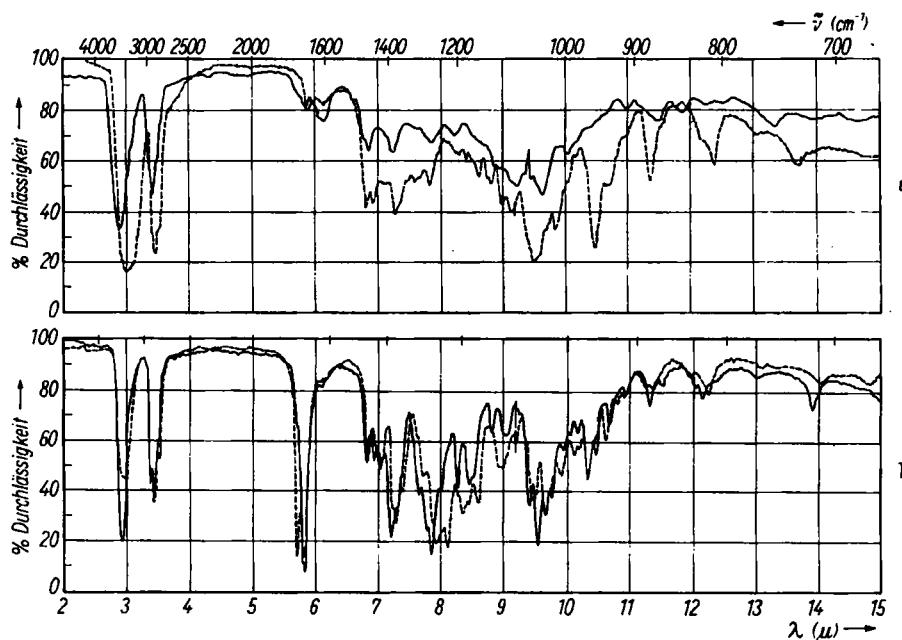


Abbildung 2. IR-Spektren (in KBr gepreßt gegen KBr). a) Des-cinnamyl-kondurangogenin (—), Drevogenin B (---); b) Drevogenin D (—), Drevogenin A (---)

in *Marsdenia condurango* vorkommen, lässt sich bisher nicht sicher entscheiden. Das Des-cinnamyl-kondurangogenin ähnelt im IR-Spektrum dem Drevogenin D\*) mehr als dem Drevogenin A\*) oder B\*), das Kondurangin dem Drevosid C\*), dessen Genin bisher nur als Gallerte erhalten wurde<sup>7)</sup>.

<sup>5)</sup> De la Harpe u. van Dorpe, Ber. dtsch. chem. Ges. 8, 1048 [1875]; G. Riveschi u. F. Earl Ray, Chem. Reviews 28, 287 [1938].

<sup>6)</sup> F. Vocke, Liebigs Ann. Chem. 508, 1 [1934].

<sup>7)</sup> Herrn Prof. Dr. T. Reichstein, Basel, danken wir auch an dieser Stelle für die freundliche Überlassung von Vergleichssubstanzen.

<sup>7)</sup> R. E. Winkler u. T. Reichstein, Helv. chim. Acta 37, 721 [1954].

Da im Des-cinnamyl-kondurangogenin keine Carboxylgruppe nachweisbar ist, sind die Zucker glykosidisch, und nicht wie bei den Steveosiden<sup>8)</sup> esterartig gebunden. Wegen dieser Befunde wird das Kondurangin als Dodekahydrofluorenon-glykosid angesprochen, wobei die Zucker in der Reihenfolge D-Cymarose, D-Thevetose, D-Glucose mit dem Genin verknüpft sind. Das Glykosid ist etwa zur Hälfte mit Zimtsäure verestert.

Kondurangin hat eine cytostatische Wirksamkeit\*\*) gegenüber normalen und cancerogenen Zellen. Dieser Befund hat ein gewisses Interesse, da in manchen Fällen die Wirkung cancerogener Substanzen durch deren partiell hydrierte Derivate gehemmt werden kann<sup>9)</sup>. Das wasserstoffärmere 2-Acetyl-amino-fluoren ist cancerogen. Es wird im tierischen Organismus in 1.3.5- und 7-Stellung hydroxyliert<sup>10)</sup>.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für eine Förderung dieser Arbeit.

#### Beschreibung der Versuche

Des-cinnamyl-kondurangin: 5.097 g Rohkondurangin<sup>2)</sup> werden in 48 ccm Methanol gelöst und 12 ccm 2*n* NaOH/Methanol zugefügt; der *p*<sub>H</sub>-Wert der Lösung beträgt etwa 8. Man hält 4 Stdn. bei 50°, ein CO<sub>2</sub>-Strom wird bis zur Sättigung durchgeleitet und bei 50° Badtemperatur i. Vak. auf 10 ccm eingeengt. Nach Zugabe von 10 ccm Wasser wird jeweils mit 15 ccm Chloroform, Chloroform/Äthanol 3:2 und Chloroform/Äthanol 2:3 ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte werden mit wenig Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingedampft. Man erhält 3.218 g dunklen Schaum, der aus Methanol auf 10 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aufgezogen und an 100 g gesiebtem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2500–3600 Maschen/cm<sup>2</sup>) chromatographiert wird.

Nr.	Lösungsmittel	Subst. in g	Keller- Kiliani- Test	Farbe
1	Benzol .....	0.0094	—	
2	Benzol/Chloroform 1:1	0.0639	—	
3	Chloroform .....	0.1304	+	violett
4	Chloroform/Methanol 1:1	0.6377	+	violett
5	Methanol .....	0.1702	+	violett
6	Methanol/5% Wasser	1.0081	+	blau
7	Methanol/Wasser 1:1 ..	0.6183	+	blau

Zu jeder Fraktion werden 50 ccm Lösungsmittel verwendet. Die Fraktionen 4, 5 und 6 sind als Des-cinnamyl-kondurangin anzusprechen. Frakt. 7 enthält etwa 8.5% unveresterte Zimtsäure.

$$\lambda_{\text{max}} 212 \text{ m}\mu, \quad \epsilon = 1730 \quad \lambda_{\text{max}} 270 \text{ m}\mu, \quad \epsilon = 604$$

Des-cinnamyl-kondurangogenin: Die Lösung von 0.471 g Des-cinnamyl-kondurangin in 20 ccm 0.01 *n* HCl/Methanol wird 40 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen, anschließend i. Vak. bei 50° Badtemperatur zur Trockne eingedampft, mit

<sup>8)</sup> H. B. Wood, jr. u. H. G. Fletcher jr., J. Amer. chem. Soc. 78, 207 [1956].

\*\*) Für die Prüfung des Kondurangins sind wir Herrn Prof. Dr. H. Lettré, Heidelberg, zu Dank verpflichtet.

<sup>9)</sup> P. Kotin, H. L. Falk, W. Lijinsky u. L. Zechmeister, Science [Washington] 123, 102 [1956].

<sup>10)</sup> E. K. Weisburger u. J. H. Weisburger, J. org. Chemistry 20, 1396 [1955].

2 ccm Wasser versetzt und 3mal mit je 5 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten braunen Ätherauszüge geben, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft, 0.336 g zähes, braunes Öl, das aus Methanol auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgezogen und an 10 g gesiebtem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2500–3600 Maschen/cm<sup>2</sup>) chromatographiert wird.

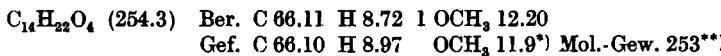
Nr.	1–5	6–9 10–13 4:1	14–17 3:2	18 2:3	19
Lösg.-Mittel	Benzol	Benzol/Chloroform		Chloroform	Chloroform/5% Methanol
Subst. (mg)	48	7	5	5	182

Zu jeder Fraktion werden 50 ccm Lösungsmittel verwendet.

Das Genin (Fraktion 19) fluoresciert unter der UV-Lampe stark blau. Löslich in Chloroform, Methanol, Äthanol und den folgenden Homologen, Pyridin, Aceton und Tetrahydrofuran, wenig löslich in Benzol, Äther, Cyclohexan und Dioxan. Schwer löslich in Petroläther und Wasser. Es fällt als gelber Schaum an, Schmp. 103°.

Das Des-cinnamyl-kondurangogenin kann weder durch Umfällen noch durch langsames Eindunsten aus den verschiedenen Lösungsmitteln kristallin erhalten werden. Aus Aceton ist es nicht mehr als Schaum zurückzugewinnen. Es fällt beim Eindampfen i. Vak. als honigfarbenes zähes Öl an. Keller-Kiliani-Reaktion ist positiv. Mit Anilinhydrogen-phthalat ist kein Zucker nachweisbar.

Zur weiteren Reinigung wird die Substanz im Molekularkolben i. Hochvak. destilliert. Bei 0.03 Torr wird im Metallbad schnell auf 180–200° erhitzt. Unter raschem Schmelzen und zunehmender Verkohlung destillieren etwa 50% der eingesetzten Substanzmenge an den gut gekühlten Einsatz. Schmp. 113–115°. Die Lage der Bänder im IR- und UV-Spektrum ist im Destillationsprodukt und Ausgangsprodukt gleich.



\*) nach Zeisel.

\*\*) aus dem UV-Spektrum, bezogen auf Des-cinnamyl-kondurangin; die kryoskopische Bestimmung in Campher liefert 324, dabei verändert sich die Substanz teilweise.

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs nach Zerewitinoff-Tschugaeff: 1.73 aktive Wasserstoffatome.

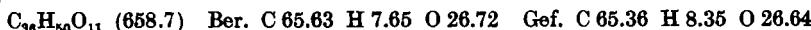
Bei der Hydrierung an Pt in Eisessig bei Zimmertemperatur zeigt die Substanz nach mehreren Stunden keine Wasserstoffaufnahme.



Acetylierung des Des-cinnamyl-kondurangogenins: 66.1 mg des Genins werden, in 2 ccm absol. Pyridin gelöst, mit 0.5 ccm Acetanhydrid 20 Stdn. bei 30 bis 35° gehalten. Nach Zugabe von 5 ccm Methanol wird 1 Stde. stehengelassen und bei 50° Badtemperatur i. Vak. zur Trockne gedampft. Man erhält 130 mg braunes Öl, welches aus Methanol auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgezogen und an 2 g gesiebtem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2500–3600 Maschen/cm<sup>2</sup>) chromatographiert wird.

Nr.	1	2	3	4
Lösg.-Mittel	Benzol	Benzol/Chloroform 1:1	Chloroform	Chloroform/5% Methanol
Subst. (mg)	44.5	9.8	6.2	17.2

Zu jeder Fraktion werden 20 ccm Lösungsmittel verwendet. Für die weiteren Untersuchungen wird Frakt. 1 verwendet. Die Substanz ist gelb und kann nicht kristallin erhalten werden. Schmp. nach 10stdg. Trocknen über  $\text{P}_2\text{O}_5$  i. Vak. bei 65° (Trockenpistole) 80°.



Das Mol.-Gew. ergab sich zu 370 aus dem UV-Spektrum, bezogen auf Des-cinnamyl-kondurangin, zu 740 für den Fall der Dimerisation.

Bei der kryoskop. Bestimmung in Campher tritt proportional zur Zeit Zersetzung ein; bei 6 Ablesungen im Abstand von wenigen Minuten war das Mol.-Gew.: 606, 518, 454, 403, 362, 328.

$$\lambda_{\max} 230 \text{ m}\mu, \epsilon = 2440 \quad \lambda_{\max} 272 \text{ m}\mu, \epsilon = 770$$

**Benzoylierung des Des-cinnamyl-kondurangogenins:** Die Lösung von 91 mg des Genins in 5 ccm absol. Pyridin wird mit 1 ccm frisch destilliertem (Sdp.<sub>20</sub> 88°) Benzoylchlorid versetzt, 24 Stdn. bei 25° stehengelassen und nach Zusatz von 5 ccm Methanol i. Vak. eingedampft. Man erhält 481 mg gelbes Öl, welches mit Wasser versetzt und 3mal mit je 5 ccm Chloroform ausgeschüttelt wird. Die vereinigten Extrakte werden mit wenig Wasser gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, aus Methanol auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufgezogen und an 15 g gesiebtem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2500–3600 Maschen/cm<sup>2</sup>) chromatographiert.

Nr.	1	2	3	4
Lösg.-Mittel	Benzol	Benzol/Chloroform 1:1	Chloroform	Chloroform/20% Methanol
Subst. (mg)	199	24	43	14

Zu jeder Fraktion werden 50 ccm Lösungsmittel verwendet. Frakt. 1 konnte als Benzoesäure-methylester identifiziert werden. Frakt. 2 ist ein braunes Öl und enthält ebenfalls Benzoesäure-methylester. Frakt. 3 ist gelb. Die Substanz konnte bisher nicht kristallin erhalten werden. Schmp. nach 10stdg. Trocknen über  $\text{P}_2\text{O}_5$  i. Vak. bei 65° (Trockenpistole) 140°. Frakt. 4 ist eine braune wachsartige Substanz. Frakt. 3 wird weiter verwendet. Analyse und Mol.-Gew.-Bestimmung lassen sich in Übereinstimmung mit den bei der Acetylierung gewonnenen Erfahrungen deuten, wenn angenommen wird, daß keine Veresterung eingetreten ist, sondern nur Dimerisation des Genins unter Wasseraustritt. Mit Alkali läßt sich keine Benzoesäure abspalten. Die Substanz läßt sich im Molekularkolben bei 0.03 Torr und 240° Badtemperatur destillieren. Die Verbrennungswerte für C, H, O und die UV-Spektren der Ausgangssubstanz und des Destillats sind identisch.

$$\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_7 \text{ (490.6)} \quad \text{Ber. C 68.54 H 8.63 O 22.83} \\ \text{Gef. C 68.21 H 7.27 O 23.85 Mol.-Gew. 466}$$

$$\lambda_{\max} 230 \text{ m}\mu, \epsilon = 21450 \quad \lambda_{\max} 270 \text{ m}\mu, \epsilon = 2810$$

**Bestimmung des Zimtsäuregehaltes der Kondurangorinde:** 5.0215 g Kondurangorinde werden mit 50 ccm 1 n NaOH/Methanol übergossen und 3 Tage bei 45° stehengelassen. Es wird abgegossen, die Rinde mehrmals mit Äther nachgewaschen und die vereinigten Auszüge zur Abtrennung von Schwebeteilchen zentrifugiert. Nach Versetzen mit 70 ccm Wasser wird 3mal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt, die ätherische Phase verworfen und nach Ansäuern mit Schwefelsäure die Zimtsäure durch 3maliges Ausschütteln mit je 50 ccm Äther in diesen übergeführt. Der Extrakt wird über Natriumsulfat getrocknet, abfiltriert und im Meßkolben auf 100 ccm aufgefüllt. Hiervon wird 1 ccm auf 25 ccm verdünnt und die Extinktion bei 266 m $\mu$  gemessen.

$\lg I_0/I: 0.895$ . Der molare Extinktionskoeffizient der Zimtsäure beträgt in Äther bei 266 m $\mu$  21300. Der Zimtsäuregehalt demnach 0.3%.

**Bestimmung des Zimtsäuregehaltes des Reinkondurangins:** 41.9 mg reines Kondurangin werden in 10 ccm 2 n NaOH/Methanol versetzt. Weitere Aufbereitung wie bei der Zimtsäurebestimmung der Kondurangorinde beschrieben. Die Zimtsäure wird in 100 ccm Äther übergeführt, davon 1 ccm auf 10 ccm verdünnt und die Extinktion bei 266 m $\mu$  gemessen.

$\lg I_0/I: 0.416$ . Zimtsäuregehalt: 6.9%.

**Spaltende Extraktion der Kondurangorinde.** Des-cinnamyl-kondurangin: 500 g Kondurangorinde werden im Soxhlet erschöpfend mit Äther extrahiert. Der Extrakt enthält 15–20 g grünes Öl. Dann wird die Rinde mit 0.05 n NaOH/Methanol

überschichtet und 24 Stdn. stehengelassen. Die Lösung wird abfiltriert und die Rinde mit Methanol nachgewaschen. Bis zur Neutralisation wird ein lebhafter  $\text{CO}_2$ -Strom durchgeleitet und der größte Teil des Methanols i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wird mit Wasser versetzt und 3mal mit je 100 ccm Chloroform extrahiert. Die Auszüge werden über  $\text{CaCl}_2$  getrocknet, abfiltriert und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Ausb. 12 g braunes, zähes Öl. Bei der Chromatographie an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Woelm, löst sich die Hauptmenge mit Methanol und Methanol/5% Wasser ab. Ausb. 7 g gelbgrüner Schaum. Dem UV-Spektrum kann entnommen werden, daß noch ein Teil der Substanz als Zimtsäureester vorliegt. Bei der Nachspaltung wird reines Des-*einamyl*-kondurangin erhalten.

$\lambda_{\text{max}} 212 \text{ m}\mu, \epsilon = 1730 \quad \lambda_{\text{max}} 270 \text{ m}\mu, \epsilon = 604$

Alle UV-Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, in Methanol gemessen.

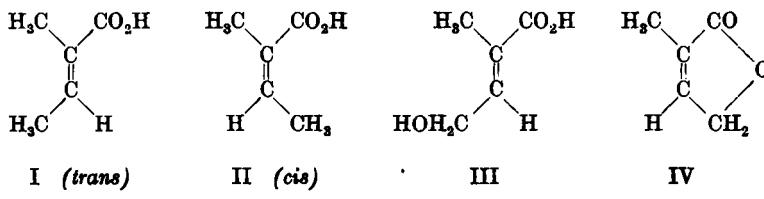
**389. Friedhelm Korte und Otto Behner: Zur chemischen Klassifizierung von Pflanzen, XIV. Mitteil.<sup>1)</sup>: Zur Konfiguration der Tiglin- und Angelicasäure**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn]

(Eingegangen am 21. August 1956)

Bei der Bromierung von Angelicasäure-methylester und Tiglin-säure-methylester in  $\gamma$ -Stellung mit *N*-Brom-succinimid erfolgt keine *cis-trans*-Umlagerung. Der Austausch von  $-\text{Br}$  gegen  $-\text{OCOCH}_3$  führt jedoch zu identischen Produkten. Bei der Verseifung der Acetyl- und Estergruppe bleibt die Konfiguration erhalten. Es entsteht eine stabile Hydroxsäure, die als  $\gamma$ -Hydroxy-tiglinsäure angesprochen wird. Die Reaktionen stehen im Einklang mit einer *trans*-Konfiguration der Tiglinsäure.

Beim Studium von Pflanzeninhaltsstoffen mit Isoprenstruktur untersuchten wir die Frage, ob Angelicasäure allein oder zusammen mit Tiglinsäure vorkommt. In diesem Zusammenhang war die Festlegung der Konfiguration beider Säuren von Interesse. Auf Grund physikalischer Daten und Analogiereaktionen ist Tiglinsäure (I) die *trans*-Form (bezogen auf  $-\text{CH}_3$  und  $-\text{CO}_2\text{H}$ ), Angelicasäure (II) die *cis*-Form<sup>2)</sup>.



Um die Konfiguration auf chemischem Wege festzulegen, haben wir die folgenden, im Versuchsteil näher beschriebenen Reaktionen ausgeführt: Tiglin-säure-methylester wird mit *N*-Brom-succinimid in  $\gamma$ -Stellung bromiert,  $-\text{Br}$  gegen  $-\text{OCOCH}_3$  ausgetauscht, die Acetylgruppe nach Zemplén abgespalten und der entstandene  $\gamma$ -Hydroxy- $\alpha$ -methyl-crotonsäure-methylester in Äther-

<sup>1)</sup> XIII. Mitteil.: F. Korte u. H. Weitkamp, Chem. Ber. 89, 2669 [1956], vorstehend.

<sup>2)</sup> R. E. Buckles, G. V. Mock u. L. Locatell jr., Chem. Reviews 55, 659 [1955].