

215. Oberflächenfilme von β -Oxyfettsäuren

von H. von Hahn und F. Grün.

(6. X. 55.)

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Untersuchungen an monomolekularen Filmen von β -Oxyfettsäuren.

Oberflächenfilme von Fettsäuren und von ihren Derivaten — vor allem auf Wasser als Trägerphase — sind seit jeher intensiv bearbeitet worden. Dennoch sind auch heute noch wichtige Fragen umstritten, z. B. die der Orientierung der Molekeln zur Wasseroberfläche. Auf der anderen Seite sind die einzelnen Gruppen von Fettsäurederivaten sehr verschieden gründlich durchforscht. Alkylsubstituierte Fettsäuren sind z. B. gerade in letzter Zeit von G. Weitzel und Mitarbeitern¹⁾ systematisch bearbeitet worden. Dagegen konnten wir nur vereinzelte Arbeiten über Filme von hydroxylsubstituierten Säuren auffinden^{2–5)}. Es erscheint von gewissem Interesse, eine Untersuchung über Filme von Oxyfettsäuren durchzuführen und so einerseits die bei diesen Verbindungen bestehende Lücke auszufüllen und andererseits durch die Gewinnung von neuem Erfahrungsmaterial über Oberflächenfilme im allgemeinen Diskussionsbeiträge zu den bestehenden Theorien zu liefern.

Den unmittelbaren Anlass zu dieser Arbeit und zur Wahl gerade der β -Oxysäuren gab die Anregung von Herrn Prof. H. Erlenmeyer, Oberflächenfilme von einigen Substanzen zu untersuchen, die aus Tuberkelbakterien gewonnen worden waren. Bei Vorversuchen, die wir zu diesem Zweck an Mycolsäuren, d. h. β -Oxy- α -alkylfettsäuren, durchführten, zeigte sich bald die Notwendigkeit, für eine Interpretation der Resultate zunächst das Verhalten von einfacheren Modellsubstanzen zu kennen, d. h. von Substanzen, deren Molekeln jeweils nur einem Teil der komplizierten Mycolsäuremolekel entsprechen und gewissermassen den isolierten Einfluss der einzelnen Substituenten der Mycolsäure zeigen sollten. Über den Einfluss des einen Substituenten, der Alkylgruppe, sind wir auf Grund der erwähnten Arbeiten von G. Weitzel bereits orientiert⁶⁾; zum Problem des Einflusses einer Hydroxylgruppe, im besonderen in β -Stellung, soll in der vorliegenden Arbeit ein Beitrag geliefert werden.

¹⁾ G. Weitzel, A. M. Fretzdorff & S. Heller, Z. physiol. Chem. **288**, 189, 200 (1951), und weitere Arbeiten.

²⁾ V. L. Schneider, R. T. Holman & G. O. Burr, J. Phys. & Colloid Chemistry **53**, 1016 (1949), (9-Keto-10-oxystearinsäure).

³⁾ J. T. Davies, Trans. Faraday Soc. **45**, 448 (1949), (γ -Oxystearinsäure).

⁴⁾ F. Kögl & E. Havinga, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **59**, 601 (1940), (γ -Oxystearinsäure).

⁵⁾ S. Stållberg-Stenhagen & E. Stenhagen, J. biol. Chemistry **159**, 255 (1945), (α -Mycolsäure); zur Zeit jener Untersuchung war allerdings die Struktur der Mycolsäuren weitgehend unbekannt.

⁶⁾ Das gilt für Alkylgruppen mit 1–12 C-Atomen; in den Mycolsäuren ist der Substituent allerdings wesentlich länger.

Wir wählten als Modellsubstanzen für diese Untersuchung die drei dihomologen Säuren β -Oxypalmitinsäure, β -Oxystearinsäure und β -Oxyarachinsäure. Davon sind die β -Oxystearinsäure¹⁾ und die β -Oxypalmitinsäure²⁾ schon seit längerer Zeit bekannt; systematisch sind dagegen solche Oxyfettsäuren erst neuerdings hergestellt worden: *M. Skogh*³⁾ hat die Reihe der homologen β -Oxyfettsäuren von C_8 bis C_{24} synthetisiert, darunter zum ersten Mal die β -Oxyarachinsäure. Andererseits haben *Bergström* und Mitarbeiter⁴⁾ vor einiger Zeit die vollständige Reihe aller Oxystearinsäuren hergestellt. Die oben genannten drei Säuren wurden für uns nach der Methode von *E. F. Jenny & C. A. Grob*⁵⁾ hergestellt. Das um 2 C-Atome kürzere Fettsäurechlorid reduziert man katalytisch nach *Rosenmund* zum Aldehyd und kondensiert diesen nach *Reformatsky* mit Bromessigester zum Äthylester der gesuchten β -Oxysäure, der schonend verseift wird.

Die Herstellung und Untersuchung der Filme aus diesen Substanzen, d. h. die Ermittlung der Schub/Flächen-Kurven, erfolgte nach den bekannten Methoden.

Experimenteller Teil.

a) Substanzen: Wir geben im folgenden die Vorschrift für die Herstellung der β -Oxyarachinsäure. Die Vorschrift für die Herstellung von β -Oxypalmitinsäure ist analog, diejenige für β -Oxystearinsäure findet sich in der Arbeit von *E. F. Jenny & C. A. Grob*⁵⁾. Wir danken Herrn Dr. *E. F. Jenny* für die Überlassung der β -Oxystearinsäure, Herrn *K. Ronco* für die Herstellung der β -Oxyarachinsäure und Herrn *O. Stamm* für die Herstellung der β -Oxypalmitinsäure.

Stearinaldehyd: Zu 92 g Stearinsäurechlorid (frisch destilliert), in 350 cm³ absolutem Xylol gelöst, werden 12,5 g Pd-Tierkohle zugegeben (ca. 5-proz.). Bei einer Badtemperatur von 150°–160° wird unter Rühren Wasserstoff eingeleitet, bis die HCl-Entwicklung aufhört (4 Std.). Die erhaltene Lösung wird filtriert und im Vakuum eingedampft, der erhaltene Rückstand wird im Vakuum destilliert. Aus dem Destillat löst man mit Äther den monomeren Aldehyd heraus und isoliert ihn aus der Lösung in Form seiner Hydrogensulfidverbindung. Der durch Zerlegung des Additionsproduktes erhaltene reine Aldehyd wird aus Äther umkristallisiert (Smp. 63°–65°). Die Ausbeute an Aldehyd beträgt einige Prozent; die Verluste sind auf Polymerisation während des Aufarbeitens zurückzuführen.

β -Oxyarachinsäure-äthylester: Zu 1,5 g Zinkwolle in 10 cm³ absolutem Äther in einem Kolben lässt man unter starkem Rühren 3,2 g Stearinaldehyd in 30 cm³ absolutem Äther und 1,5 g Bromessigester in 30 cm³ Benzol langsam zutropfen. Zur Aktivierung wird ein Körnchen Jod beigegeben. Während der ½ Std. dauernden Zugabe wird die Temperatur auf 40° gehalten, dann wird 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Darauf gibt man nochmals 2 g Zinkwolle und 1 g Bromessigester zu und kocht weitere 3 Std. Nach beendeter Reaktion wird mit eisgekühlter 10-proz. Schwefelsäure zersetzt, die ätherische Benzollösung abgetrennt und nacheinander mit 5-proz. Schwefelsäure, 2-n. Sodalösung und zum Schluss dreimal mit Wasser gewaschen. Die über Natriumsulfat getrocknete Lösung hinterlässt beim Eindampfen 4,1 g Oxysäureester. 1,75 g des Esters werden in 12 cm³ Methanol um-

¹⁾ *P. A. Levene & H. L. Haller*, J. biol. Chemistry **63**, 669 (1925).

²⁾ *M. Robinet*, Bull. Soc. chim. Belg. **40**, 710 (1931).

³⁾ *M. Skogh*, Acta chem. scand. **6**, 809 (1952).

⁴⁾ *S. Bergström, G. Aulin-Erdtman, B. Rolander, E. Stenhagen & S. Östling*, Acta chem. scand. **6**, 1157 (1952).

⁵⁾ *E. F. Jenny & C. A. Grob*, Helv. **36**, 1941 (1953).

kristallisiert, bei -5° abgenutscht und mit eiskaltem Methanol gewaschen. Man erhält 1,44 g Ester vom Smp. 51° – 52° .

β -Oxyarachidinsäure: 1,44 g Ester, in 30 cm³ absolutem Äthanol gelöst, werden mit 0,26 g KOH in 20 cm³ Äthanol 24 Std. stehengelassen. Das überschüssige Alkali wird abgestumpft und die Lösung eingengt. Der ausgefallene Kristallbrei wird abgenutscht, mit Äthanol gewaschen, dann in Äthanol suspendiert und mit verdünnter HCl auf lackmus-saure Reaktion eingestellt. Nach 2 Std. Stehen bei 0° wird der Niederschlag abfiltriert, mit Äthanol mehrmals gewaschen und aus Äthanol kristallisiert. Man erhält 1,07 g der Säure vom Smp. 92° – 93° (Lit.¹): $93,2^{\circ}$).

β -Oxypalmitinsäure: Smp. 83° – $83,5^{\circ}$ (Lit.¹): $84,5^{\circ}$).

β -Oxystearinsäure: Smp. 89° – $90,5^{\circ}$ (Lit.¹): $89,4^{\circ}$).

b) Apparatur: Wir verwendeten eine Filmwaage²⁾ vom Typus der von *Langmuir* und *Adam*³⁾ beschriebenen Anordnung; bei den Einzelheiten der Konstruktion berücksichtigten wir vor allem Hinweise und Angaben von *Trurnit*⁴⁾. Wie die meisten Apparaturen dieser Art besitzt unsere Waage eine verschiebbare Barriere („Schieber“) zur Festlegung der dem Film zur Verfügung stehenden Fläche und als eigentliches Messorgan einen horizontalen Schwimmer, der auf einen Torsionsdraht wirkt. Die Verschiebung des Schwimmers unter der Einwirkung des zu untersuchenden Films wird durch einen Lichtzeiger angezeigt, der an einem am Torsionsdraht angebrachten Spiegel reflektiert wird. Durch Drehen des Torsionsdrahtes wird die Verschiebung des Schwimmers auf Null kompensiert. Der auf den Schwimmer ausgeübte Schub ist dem Drehwinkel proportional. Der gesamte Messkopf bildet eine vom Trog unabhängige Einheit, um das Reinigen der Apparatur zu erleichtern. Der Schwimmer ist mit dem Rahmen des Messkopfes durch dünne senkrechte Platinbänder verbunden. Wie üblich werden für die Messungen der Trog und alle mit dem Wasser in Berührung kommenden Teile des Messkopfes mit einer Lösung von Paraffin in Benzol bestrichen, um ein Kriechen des Films über die Bänder und eine Korrosion der Metallteile zu verhindern. Die zu untersuchenden Substanzen werden in Hexan gelöst aufgebracht. Die ganze Apparatur steht während der Messungen unter einer Plexiglashaube; Torsionsdraht und Schieber werden von aussen bedient. Die Messungen erfolgen bei Zimmertemperatur, die Temperatur wird innerhalb einer Messung auf $\pm 0,5^{\circ}$ konstant gehalten.

Bei unserer Arbeit sind hauptsächlich drei Fehlerquellen in Erscheinung getreten: 1. Undichtigkeit des Schwimmers bei hohen Schubwerten. Eine gewisse Verbesserung gegenüber den älteren Anordnungen brachte die Anbringung einer senkrechten Wand am Schwimmer. Noch besser, jedoch in unserer Apparatur noch nicht verwendet, erscheint die von *Heller et al.*⁵⁾ kürzlich eingeführte senkrechte Barriere. 2. Verunreinigungen der Wasseroberfläche durch oberflächenaktive Stoffe. Selbstverständlich sind Verunreinigungen dieser Art peinlich zu vermeiden, man erhält sonst starke Schwankungen der Schubwerte. Die Wasseroberfläche muss vor jeder Messung mit einem Glasschieber sauber „gefeigt“ werden. Man prüft die Reinheit der Oberfläche durch Ausführen eines Leerversuches. 3. Verunreinigung des Wassers mit Metallionen. Gerade bei unseren Substanzen ist Vorsicht am Platze wegen der Möglichkeit der Chelatbildung unter Mitwirkung der Carboxyl- und der Oxygruppe (vgl. auch ⁶⁾). Man muss den Trog sorgfältig paraffinieren und die Trogfüllung häufig wechseln.

c) Messungen⁷⁾: Je 1–2 mg der Säuren werden auf $\pm 0,002$ mg genau in einem 25 cm³ Masskolben eingewogen und mit ca. 20 cm³ reinstem Hexan versetzt. Die Säuren

¹⁾ *M. Skogh*, Acta chem. scand. **6**, 809 (1952).

²⁾ In unserem Institut von Herrn *H. Dürr*, Mechaniker, angefertigt.

³⁾ *N. K. Adam*, The Physics and Chemistry of Surfaces, 3rd edition 1941, chapter II, § 6.

⁴⁾ *H. J. Trurnit*, Z. Naturforschung **2b**, 258 (1947).

⁵⁾ *S. Heller*, *A. M. Fretzdorff* & *G. Weitzel*, Z. physiol. Chem. **288**, 32 (1951).

⁶⁾ *J. V. Sanders* & *J. A. Spink*, Nature **175**, 644 (1955).

⁷⁾ Bei einem Teil der Versuche hat Herr *H. Seiler* mitgewirkt.

sind in der Kälte schwer löslich, man hat zum Lösen auf ca. 40° zu erwärmen; nach dem Abkühlen füllt man zur Marke auf. Nach längerem Stehen fallen die Säuren wieder aus, immerhin bleiben sie einige Std. in Lösung. Von den Stammlösungen werden pro Versuch 0,5 cm³ verwendet. Der Trog ist mit 0,02-n. HCl gefüllt. Die Zeitspanne zwischen dem Auftragen der Substanz und dem Beginn der Messung beträgt einheitlich 3 Min., die Vorschubgeschwindigkeit des Schiebers ist ca. 1 mm/sec.

Die Darstellung der Versuchsergebnisse erfolgt wie üblich in der Weise, dass man die gemessenen Schub- oder F(„force“)-Werte (in dyn/cm) gegen die zugehörigen spezifischen Flächen- oder A(„area“)-Werte (in Å²/Molekel) aufträgt. An den so erhaltenen F/A-Kurven¹⁾ sind vor allem zwei Punkte bzw. A-Werte von Wichtigkeit: Zunächst die „limiting area“, der A-Wert, bei dem sich die Kurve von der A-Achse erhebt, im folgenden mit L. A. bezeichnet; zweitens die „minimal area“, bei der die Kurve bei kleinen A-Werten abbricht, im folgenden M. A. genannt. In Tab. 1 sind die für unsere Säuren erhaltenen typischen Flächenwerte zusammengestellt. Die Zahlen stellen jeweils Mittelwerte aus mehreren Messungen dar.

Tabelle 1.

	β -Oxy- palmitinsäure	β -Oxy- stearinsäure	β -Oxy- arachinsäure
„Minimal area“ in Å ² /Molekel . .	20,5	20,0	19,5
„Limiting area“ in Å ² /Molekel . .	85	72	41

Die Streuung der gemessenen M.A.-Werte beträgt ca. 1%; unter Berücksichtigung der Möglichkeit von weiteren Fehlern rechnen wir mit einem Gesamtfehler von ca. 2%: die M.A.-Werte dürften dementsprechend auf ca. $\pm 0,5$ Å²/Molekel zuverlässig sein. Die zugehörigen Schubwerte von ca. 40 dyn/cm schwanken von Messung zu Messung um einige dyn/cm. Bei der L. A. schätzen wir die Genauigkeit der Messwerte zu 5%; die zugehörigen Schubwerte sind definitionsgemäss gleich dem kleinsten noch messbaren Schub, für unsere Apparatur sind das ca. 0,25 dyn/cm.

In Fig. 1 ist für jede der drei untersuchten Säuren ein Beispiel einer tatsächlich gemessenen F/A-Kurve wiedergegeben. Die für ein und dieselbe Säure in den einzelnen Versuchen erhaltenen Kurven differieren nur sehr wenig.

Diskussion der Resultate.

Wenn wir diese Resultate zusammen mit den entsprechenden, an methylosubstituierten²⁾ und unsubstituierten Säuren erhaltenen betrachten, so erscheint vor allem folgendes bemerkenswert: Zunächst sind die M. A.-Werte für alle von uns gemessenen Oxysäuren nahezu gleich gross, d. h. unabhängig von der Kettenlänge der Säuren wie bei den unsubstituierten Fettsäuren, deren M. A. innerhalb der Fehlergrenzen denjenigen der Oxysäuren gleich sind. Demgegenüber besitzen die in β -Stellung methylosubstituierten Säuren wesentlich grössere M. A.-Werte, die überdies von der Kettenlänge der Säuren abhängen. Auf der anderen Seite sind die Schubwerte bei der M. A. für diese Säuren wesentlich kleiner als bei den Oxysäuren.

¹⁾ Wir betrachten die Kurven entsprechend dem Ablauf des Experimentes von rechts nach links.

²⁾ Methylosubstituierte Arachinsäuren sind noch nicht gemessen worden.

Die L.A.-Werte hängen bei den Oxysäuren wie bei den methylsubstituierten Säuren von der Kettenlänge ab. Die Zahlenwerte der L.A. sind aber bei den Oxysäuren fast doppelt so gross wie bei den entsprechenden methylsubstituierten Säuren, und viel grösser als bei den unsubstituierten Fettsäuren, bei denen die L.A.-Werte den Betrag von $25 \text{ \AA}^2/\text{Molekel}$ nicht übersteigen. Bei den untersuchten drei Oxysäuren sinken im übrigen die L.A.-Werte mit steigender

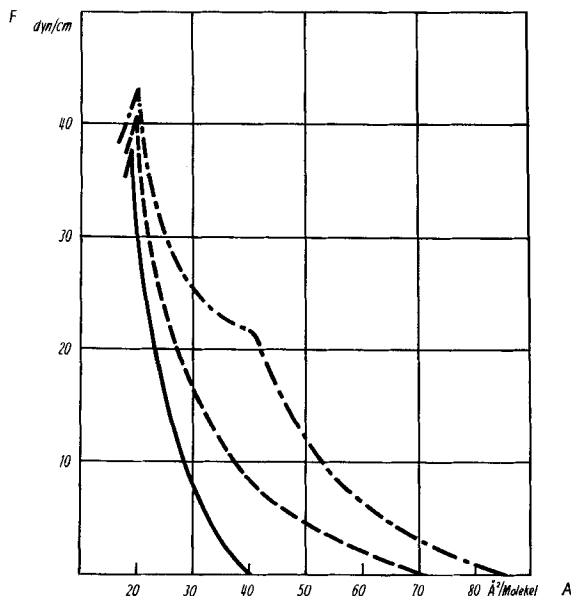


Fig. 1.

F/A-Kurven von β -Oxyfettsäuren.

— β -Oxyarachinsäure bei 22°

- - - β -Oxystearinsäure bei 23°

- · - β -Oxypalmitinsäure bei 22°

Länge der Kohlenstoffkette. In Anbetracht der Lage der charakteristischen Punkte haben wir bei den Oxysäuren ausgesprochen „lange“ Kurven. Weiter zeigt die Kurve für β -Oxypalmitinsäure einen bei etwa $40 \text{ \AA}^2/\text{Molekel}$ liegenden Knick, der bei der Palmitinsäure bei Zimmertemperatur fehlt, dagegen bei höherer Temperatur ebenfalls auftritt.

Derartige F/A-Kurven von Filmen sind in ihren Hauptzügen bekanntlich folgendermassen zu interpretieren¹⁾: Bei sehr grossen A-Werten besteht der Film aus isolierten oder auch teilweise zu Inseln zusammengeschlossenen Molekeln, die mit ihrer hydrophilen Gruppe in der Trägerphase verankert sind. Die Kompressibilität dieser Filme ist sehr gross, die Schubwerte sind zu klein, um mit

¹⁾ Siehe z. B. N. K. Adam, l. c., chapter II, § 17.

einer Apparatur, wie der unseren, gemessen zu werden. Der L.A.-Wert entspricht dem Verschwinden der „gasförmigen“ Phase. Bei A-Werten, die gleich oder kleiner als die L.A. sind, ist der Film also völlig kondensiert. Bei Kompression erleidet er eine Reihe von Strukturänderungen: Je nach dem Grade der Kompression liegt der Film in verschiedenen „flüssigen“ Phasen vor. In manchen Fällen ist die bei den kleinsten A-Werten auftretende Phase durch eine besonders geringe Kompressibilität ausgezeichnet, man spricht dann von „festen“ Filmen. Bei noch weiterer Kompression bricht der Film schliesslich zusammen, die Molekeln lösen sich von der Oberfläche. Der A-Wert, bei dem dies geschieht, ist die oben eingeführte M.A.

Bei der Interpretation von Einzelheiten im Verhalten der Filme, bzw. der Molekeln in den Filmen, bestehen gewisse Schwierigkeiten; wir erwähnten bereits die Frage der Orientierung der Molekeln zur Trägerphase. Nach einigen Autoren, z. B. *Adam*¹⁾ und *Alexander*²⁾, sollen die Molekeln bei der L.A. und bei grösseren A-Werten flach auf dem Wasser „liegen“ und durch die Kompression des kondensierten Filmes aufgerichtet werden. *Weitzel*³⁾ vertritt demgegenüber die Meinung, dass die Molekeln des Filmes bereits im „gasförmigen“ Zustandsgebiet des Filmes aufgerichtet sind und um eine zur Oberfläche senkrechte Achse rotieren. Bei der Kompression des Filmes wird die Rotation der Molekeln behindert und dadurch ihr Platzbedarf verkleinert. *Weitzel* begründet seine Auffassung mit der guten Übereinstimmung der experimentell von ihm bestimmten A-Werte mit solchen, die sich für Molekelmodelle errechnen lassen. Er selbst bemerkt jedoch, dass auch damit das Problem der Lagerung der Molekeln noch nicht völlig erledigt sei.

Unter Benützung der eben skizzierten Vorstellungen interpretieren wir die von uns gefundenen Resultate in folgender Weise: Zunächst schliessen wir aus den Grössen der gemessenen L.A.-Werte, dass die Molekeln der Oxysäuren bei grossen A-Werten auf dem Wasser „liegen“. Dieser Befund ist auf Grund der molekularen Struktur unserer Säuren gut verständlich: Die Molekeln werden in die flache Lage gezwungen, weil sie nicht nur mit einer, sondern mit zwei räumlich getrennten Gruppen in der Oberfläche verankert sind. Auf der anderen Seite ist die Kleinheit der beobachteten M. A.-Werte offenbar durch einen tatsächlich kleinen Raumbedarf der Molekeln und durch eine sehr dichte Packung zu erklären. Letztere setzt voraus, dass der Film die zur Erreichung der dichten Packung nötigen Schübe verträgt, ohne zu kollabieren. All dies lässt sich wiederum auf Grund der Struktur der Säuren erklären: Die Molekeln der Oxysäuren (nun in aufgerichteter Lage) lassen sich, wie an Molekelmodellen ersicht-

¹⁾ *N. K. Adam*, l. c.

²⁾ *A. E. Alexander*, Proc. Roy. Soc. (London) [A] **179**, 486 (1942).

³⁾ *G. Weitzel* et al., l. c.

lich¹⁾, fast gleich dicht packen wie unsubstituierte Fettsäuremolekeln. Der Raumbedarf der Oxygruppe überschreitet den zwischen den Kohlenstoffketten vorhandenen Platz nicht. Unterstützt wird die dichte Packung durch Wasserstoffbrücken zwischen den Oxygruppen. Auf der anderen Seite bedeutet die Ausbildung von Wasserstoffbrücken eine Versteifung des Filmes²⁾; er verträgt dementsprechend die hohen Schübe, die zur Ausbildung einer „festen“ Phase nötig sind. Bei methylsubstituierten Säuren fehlen die ebengenannten Voraussetzungen, deshalb kollabieren die Filme, bevor sie das Gebiet des „festen“ Zustandes erreichen. Die Deutung des Knickes bei β -Oxypalmitinsäure sowie der Reihenfolge der L.A.-Werte ist wohl erst möglich, wenn noch mehr experimentelles Material vorliegt. Vor allem erscheinen Versuche bei verschiedenen Temperaturen sowie an weiteren homologen Säuren wünschbar.

Wir danken Herrn Prof. H. Erlenmeyer und Herrn Prof. W. Kuhn für ihr Interesse an dieser Untersuchung, sowie der *Cibastiftung* in Basel für finanzielle Unterstützung.

Zusammenfassung.

Mit einer Filmwaage wurden Oberflächenfilme von drei höheren β -Oxyfettsäuren auf Wasser untersucht. Die erhaltenen F/A-Kurven werden diskutiert.

Anstalt für Physikalische Chemie der Universität Basel.

216. Die Glykoside der Samen von *Calotropis procera* R.Br.

Glycoside und Aglykone, 154. Mitteilung³⁾

von S. Rajagopalan, Ch. Tamm und T. Reichstein.

(10. X. 55.)

Calotropis procera R. Br. (= *Asclepias procera* Ait.) ist eine in ganz Afrika, Arabien, Persien, Indien (dort oft als Mudarpflanze bezeichnet) und im tropischen China sehr verbreitete Asclepiadacee. Botanisch sehr nahe verwandt ist *Calotropis gigantea* R. Br. (= *Asclepias gigantea* L.⁴⁾). Der Milchsaft dieses Strauches

¹⁾ Vgl. die Bilder von Molekelpackungen in Oberflächenfilmen bei J. J. Kipling & A. D. Norris, J. Colloid Sci. **8**, 547 (1953).

²⁾ Ähnliche Vorstellungen werden in anderem Zusammenhang für 10-Oxystearinsäure entwickelt: R. T. O'Connor, C. H. Mack, E. F. DuPré & W. G. Bickford, J. org. Chemistry **18**, 693 (1953).

³⁾ 153. Mitt.: R. Bernasconi, H. P. Sigg & T. Reichstein, Helv. **38**, 1767 (1955).

⁴⁾ *Calotropis procera* und *Calotropis gigantea* sind 5 m hohe Sträucher oder Bäume mit gegenständigen, unterseits weissfilzigen Blättern mit purpurroten, geruchlosen Blüten. *C. procera* unterscheidet sich von *C. gigantea* durch ihre spitzeren Blätter, die oft auch nicht behaart (blau-grün) sein sollen.