

DIE KOHLENWASSERSTOFFE DES BLATTWACHSES VON *ROSMARINUS OFFICINALIS*

C. H. BRIESKORN und K. R. BECK*

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Würzburg, Germany

(Received 13 October 1969)

Abstrakt—*Rosmarinus officinalis* enthält neben 97 Prozent Alkanen noch 2,3 Prozent aliphatische und cyclische Alkene. Die gesättigten Kohlenwasserstoffe bestehen zu 84 Prozent aus n-Alkanen und zu 16 Prozent aus einfach und mehrfach verzweigten Isoalkanen. Bei den Isoalkanen dominieren mit 95 Prozent die 2- und 3-Methylalkane. Monomethylalkane mit der Verzweigung in der Kettenmitte werden erstmalig in einem Pflanzenwachs aufgefunden. 3,9-Dimethylalkane sind gleichfalls vorhanden. Die Alkene bestehen aus fünf verschiedenen Olefinotypen, die sich durch die Lage der Doppelbindung und durch Verzweigung unterscheiden. Außerdem werden noch Pristan, Squalen, Humulen und Caryophyllene nachgewiesen.

Abstract—*Rosmarinus officinalis* contains 97 per cent alkanes and also 2-3 per cent aliphatic and cyclic alkenes. The saturated hydrocarbons consist of 84 per cent n-alkanes and 16 per cent single and polybranched alkanes. The less-branched alkanes are mainly 2- and 3-methylalkanes. Monomethylalkanes with a single branching close to the middle of the aliphatic chain are reported in a plant wax for the first time. 3,9-Dimethylalkanes are also present. The alkenes consist of five different types of olefines which differ in the position of the double bond and in the branching. Pristane, squalene, humulene and caryophyllene were also identified in the leaf wax.

EINFÜHRUNG

NACH DEN Ergebnissen von Brieskorn un Feilner¹ an *Marrubium vulgare*, einer Labiate mit geringem Gehalt an ätherischem Öl, wird jetzt über die Zusammensetzung des Kohlenwasserstoffanteiles von *Rosmarinus officinalis* L., einer Labiate mit etwa 2 Prozent ätherischem Öl, berichtet.

ERGEBNIS UND DISKUSSION

Abtrennung der Kohlenwasserstoffe

Die Kohlenwasserstoffe lassen sich aus dem methanolunlöslichen Anteil des Petroläther-extraktes durch Chromatographie über SiO₂ von Wachsen, Farbstoffen usw. in einem Arbeitsgang abtrennen. Dieses Verfahren ist besonders erwähnenswert, muß jedoch nicht auf jede Droge übertragbar sein. Außer Alkanen sind im Kohlenwasserstoffgemisch rund 2,3% Olefine enthalten. Sie werden über eine SiO₂/AgNO₃ (20%)—Säule abgetrennt.

Die Gesättigten Kohlenwasserstoffe

Die Alkane werden mit Molekularsieb 5 Å und Isooctan als Lösungsmittel in normale und verzweigte Kohlenwasserstoffe aufgetrennt. Das Freisetzen der n-Alkane erfolgt durch Zerstören des Molekularsiebs mit 12,5% iger HCl. Der Anteil an n-Alkanen beträgt 84%. Die Kettenlängen erstrecken sich von C-16 bis C-35. Eindeutig überwiegen die Alkane mit

* Teil der Dissertation K. R. Beck, Universität Würzburg, 1969.

¹ C. H. BRIESKORN und K. FEILNER, *Phytochem.* 7, 485 (1968).

ungerader Kohlenstoffzahl, was bei Pflanzenwachsen allgemein üblich ist. Unter ihnen stellen die n-Alkane mit 29, 31 und 33 Kohlenstoffatomen den Hauptanteil dar (Tabelle 1).

TABELLE 1. PROZENTUALER ANTEIL DER n-ALKANE

Anzahl der C-Atome	(%)	Anzahl der C-Atome	(%)
C 16	0,03	C 26	0,8
C 17	0,04	C 27	9,1
C 18	0,07	C 28	1,8
C 19	0,08	C 29	30,0
C 20	0,1	C 30	2,15
C 21	0,14	C 31	28,1
C 22	0,1	C 32	2,16
C 23	0,21	C 33	21,3
C 24	0,2	C 34	1,0
C 25	0,94	C 35	1,8

Die von den Molekularsieben nicht adsorbierten verzweigten Kohlenwasserstoffe werden über Harnstoffaddukte in weniger und mehrfach verzweigte Alkane aufgetrennt.¹ Die weniger verzweigten Alkane betragen 15%, die mehrfach verzweigten Alkane 1% der gesättigten Kohlenwasserstoffe (Tabelle 2).

TABELLE 2. PROZENTUALE ZUSAMMENSETZUNG DER VERZWEIGTEN ALKANE

Anzahl der C-Atome	3,9-Dimethyl-alkane (%)	Monomethyl-alkane ($\omega + 1/2$) (%)	2-Methylalkane (%)	3-Methylalkane (%)	Polymethyl-alkane (%)
16	0,003	0,006	0,008	0,014	
17	0,008	0,016	0,026	0,012	
18	0,015	0,036	0,03	0,041	
19	0,03	0,059	0,06	0,05	
20	0,032	0,067	0,05	0,072	
21	0,045	0,095	0,087	0,08	
22	0,045	0,093	0,095	0,054	
23	0,068	0,127	0,119	0,099	
24	0,099	0,116	0,068	0,112	
25	0,093	0,115	0,128	0,115	
26	0,067	0,12	0,066	0,142	
27	0,073	0,093	0,71	0,27	
28	0,072	0,128	0,4	1,46	
29	0,106	0,067	6,5	—	
30	0,23	0,068	—	9,73	
31	0,13	0,086	13,8	—	
32	0,4	0,093	—	19,5	
33	0,08	Spur	18,9	—	
34	0,48	0,116	—	19,2	
35	0,115	Spur	2,8	—	
36	—	—	—	1,2	

² G. L. K. HUNTER und W. B. BRODGEN, *Phytochem.* **5**, 807 (1966); R. L. JOHNSTON und L. A. JONES, *Anal. Chem.* **40**, 1728 (1968); J. D. MOLD, R. K. STEVENS, R. E. MEANS und I. M. RUTH, *Biochem.* **2**, 605 (1963); Z. H. KRANZ, I. A. LAMBERTON, K. E. MURRAY und A. H. REDCLIFFE, *Australian J. Chem.* **13**, 498 (1960); B. NAGY, V. MODZELESKI und M. T. J. MURPHY, *Phytochem.* **4**, 945 (1965); K. STRANSKY und M. STREIBL, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **32**, 3213 (1967).

Die Fraktion, welche mit Harnstoff Addukte eingeht, besteht lt. Gaschromatogramm aus fünf homologen Reihen mit Kettenlängen zwischen C-16 bis C-28. Sie erhalten die Bezeichnung A 1, A 2, B, C und D. Die einzelnen Peaks werden den homologen Reihen auf Grund der linearen Beziehung zwischen dem Logarithmus der Retentionszeit und der Anzahl der Kohlenstoffatome sowie der Kovats-Retentionsindices bzw. der daraus errechneten H-Fraktion³ zugeordnet.

Durch Mischchromatogramme mit authentischen Verbindungen gelang es, die theoretischen Ergebnisse zu bestätigen. Auf diesem Wege haben wir vier der homologen Reihen identifiziert:

In Bereich der Kettenlänge C-27 bis C-36 sind nur die Reihen A 2, B, C und D erkennbar. Sie liefern die Hauptmenge der weniger verzweigten Alkanfraktion.

Die homologen Reihen C und D sind 2- bzw. 3-Methylalkane. Mit ca. 95% machen sie die Hauptmenge der verzweigten Alkane aus. Im Bereich der Kettenlänge C-16 bis C-28 liegen beide Homologen immer gleichzeitig vor.⁴ Ab C-29 kommen die 2- und 3-Methylalkane alternierend vor. Die Homologen mit gerader Kohlenstoffzahl sind 3-Methylalkane, die mit ungerader Kohlenstoffzahl 2-Methylalkane. Es soll jedoch nicht ausgeschlossen werden, daß ab C-29 die zweite Komponente ebenfalls noch anwesend ist. Jedenfalls ist ihre jeweilige Konzentration für die gaschromatographische Trennung zu gering. 3-Methyl-hentriacontan (19,5%), 2-Methyldotriacontan (18,9%) und 3-Methyltritriacontan (19,2%) treten als Hauptkomponenten auf.

Kohlenwasserstoffe der Reihe B sind von uns erstmalig mit Sicherheit in einem Pflanzewachs als Monomethylalkane mit der Verzweigung in Nähe der Kettenmitte identifiziert worden. Das Retentionsverhalten entspricht eindeutig authentischen $(\omega + 1)/2$ -Monomethylalkanen. Die Retentionszeiten dieser verzweigten Alkane sind kürzer als die der 2- und 3-Methylalkane, jedoch größer als die von Brieskorn und Feilner¹ in *Marrubium vulgare* sowie von anderen Autoren in verschiedenen "Wachsen"⁵ beschriebenen 2, $(\omega - 1)$ -Dimethylalkane. Auch stimmen die aus den Kovats-Indices berechneten H-Faktoren der Reihe B (30 bis 34) mit den H-Faktoren authentischer $(\omega + 1)/2$ -Monomethylalkane (30 bis 35) gut überein. 2, $(\omega - 1)$ -Dimethylalkane weisen dagegen auf Apiezon L/Chromosorb P nach unseren Ergebnissen H-Faktoren um 21 auf. Monomethylalkane mit der Verzweigung in Nähe der Kettenmitte sind bis jetzt nur im Wollwachs⁶ und im Bienenwachs⁷ mit Sicherheit nachgewiesen worden. In dieser Reihe dominieren die geradzahligen Homologen. Das Maximum liegt bei dem C-28-Homologen.

Das Retentionsverhalten der Kohlenwasserstoffe der Reihe A 2 deckt sich mit den von Brieskorn und Feilner¹ in *Marrubium vulgare* erstmalig aufgefundenen 3,9-Dimethyl-alkanen. Diese Reihe von Dimethylalkanen ist also ebenfalls im Rosmarinwachs, wenn auch in bedeutend geringerer Menge als im Wachs von *Marrubium vulgare*, anzutreffen.

Die Kohlenwasserstoffe der homologen Reihe A 1 liegen im Gaschromatogramm zwischen den n-Alkanen und den 3-Methyl-alkanen. Ihr H-Faktor beträgt 80 bis 83. A 1-Alkane geben Harnstoffaddukte und dürften deshalb nicht mehrfach verzweigt sein. Die genaue Position der Methylgruppe konnte nicht ermittelt und somit auch keine Vergleichssubstanz hergestellt werden.

³ E. KOVATS, *Helv. chim. Acta* **41**, 1915 (1958); G. SCHOMBURG, *J. Chromatog.* **23**, 1 (1966).

⁴ C. H. BRIESKORN und K. R. BECK, *J. Chromatog.* **40**, 162 (1969).

⁵ V. WOLLRAB, M. STREIBL und F. ŠORM, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **30**, 1654 (1965); V. WOLLRAB, M. STREIBL und F. ŠORM, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **30**, 1670 (1965).

⁶ I. D. MOLD, R. E. MEANS, R. K. STEVENS und J. M. RUTH, *Biochem.* **5**, 455 (1966).

⁷ K. STRANSKY, M. STREIBL und F. ŠORM, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **31**, 4694 (1966).

Die mehrfach verzweigten Kohlenwasserstoffe, die mit Harnstoff keine Addukte eingehen, sind von öriger Konsistenz und wahrscheinlich von isoprenoidem Bau. In dieser Fraktion konnte Pristan als Hauptkomponente gaschromatographisch nachgewiesen werden.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Mit Hilfe der Säulenchromatographie an $\text{SiO}_2/\text{AgNO}_3$ (20%) lassen sich die Olefine nicht nur von den Alkanen abtrennen, sondern auch eine Trennung der trans-Monoolefine von den cis-Monoolefinen bzw. 1-Alkenen⁸ erreichen.

Fünf verschiedene Fraktionen mit unterschiedlichen R_f -Werten werden erhalten (Bild 1). Die Fraktion mit dem R_f -Wert 0,55 (13% der Gesamtolefine) besteht laut i.r.-Analyse eindeutig aus cis-Monoolefinen (Maxima bei 691, 715, 1631, 3000 und 3050 cm^{-1}). Zu ähnlichen Ergebnissen kommen Streibl und Stransky⁸ bei aus Naturwachsen isolierten cis-Monoolefinen. Der Schmelzbereich dieser Fraktion liegt zwischen 37–41°.

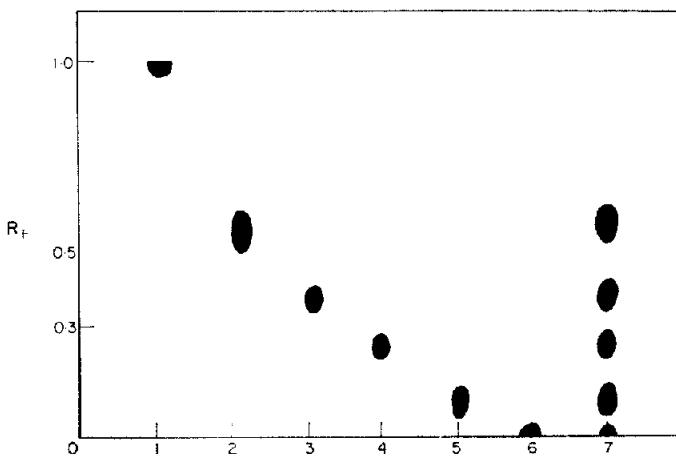


BILD. 1. DÜNNSCHEITCHROMATOGRAMM DER OLEFINFRAKTIONEN AN $\text{SiO}_2/\text{AgNO}_3$ (20%).

(Laufmittel: Petroläther)

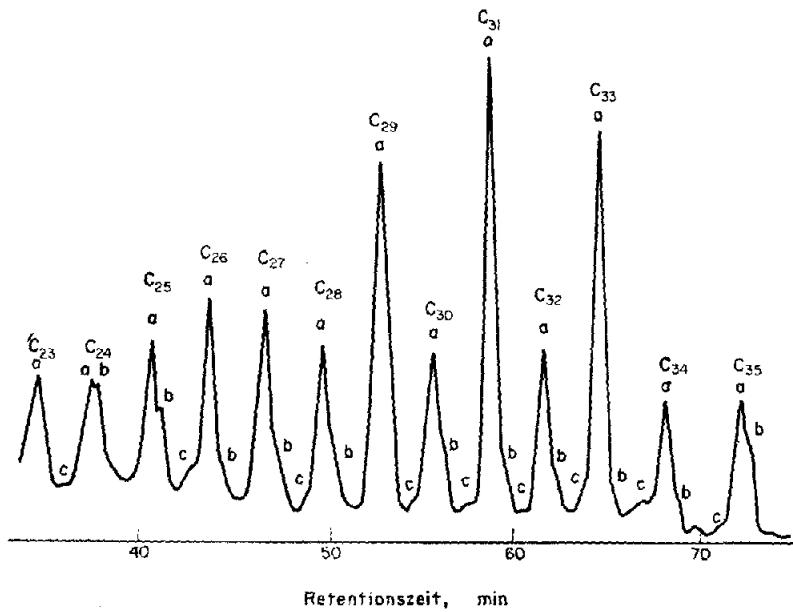
- 1: Paraffine, 2: cis-Monoolefine, 3: Olefine mit einer trisubstituierten Doppelbindung, 4: 1-Alkene,
- 5: terpenoide Kohlenwasserstoffe, 6: Polyolefine, 7: Olefingemisch.

Im Gaschromatogramm lassen sich drei homologe Reihen erkennen, die sich auf Grund der unterschiedlichen Lage der Doppelbindung zu unterscheiden scheinen. (Bild 2.)

Nach dem Hydrieren der cis-Monoolefine liegen zu über 97% n-Alkane vor. Die Reihe c verändert nach dem Hydrieren ihre Lage geringfügig. Hier könnte es sich um verzweigte cis-Monoolefine handeln. Reihe a, mit 71,4% die Hauptmenge der cis-Monoolefine, ist auf Grund von Vergleichsstoffen ein cis-Olefin mit einer Doppelbindung in der Nähe der Kettenmitte. Reihe b (26 % der cis-Olefine) weist eine längere Retentionszeit als Reihe a auf und muß nach Streibl⁸ die Doppelbindung näher an den Kettenenden tragen. Die cis-Monoolefine liegen laut Gaschromatogramm im Bereich der Kettenlänge C-18 bis C-35. Es dominieren die Homologen mit ungerader Kohlenstoffzahl.

Mit 15% ist die Fraktion mit dem R_f -Wert 0,35 an den Gesamtolefinen anteilig. Laut i.r.-Spektrum entspricht sie Olefinen mit einer trisubstituierten Doppelbindung (Absorption bei 812 cm^{-1} und 3060 bis 3070 cm^{-1}). Wahrscheinlich handelt es sich um isoprenoide Kohlenwasserstoffe.

⁸ M. STREIBL und K. STRANSKY, *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 70, 343 (1968).

BILD. 2. GASCHROMATOGRAMM DER *cis*-MONOOLEFINE.

Der Hauptanteil der ungesättigten Kohlenwasserstoffe (35 %) hat den R_f -Wert 0,2. Er ist von vaselinartiger Konsistenz und schmilzt im Bereich von 41–44°. Wie die i.r.-Analyse erkennen lässt (Absorption bei 905 und 986 cm⁻¹, sowie 1635 und 3070 cm⁻¹) liegen Olefine mit einer endständigen Doppelbindung (1-Alkene) vor. (Bild 3.)

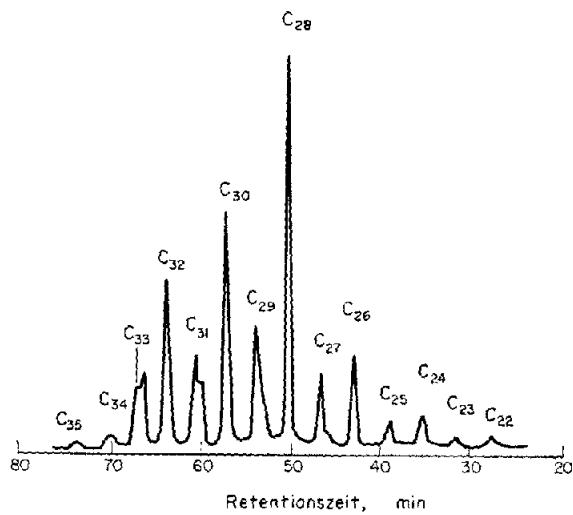


BILD. 3. GASCHROMATOGRAMM DER 1-ALKENE.

Laut Gaschromatogramm ist eine homologe Reihe der Kohlenstoffzahl C-18 bis C-35 zu erkennen. In dieser Reihe dominieren die geradzahligen Komponenten, was in Anbetracht des üblichen Vorherrschens ungeradzahliger Kohlenwasserstoffe hervorgehoben werden muß. Die Hauptkomponente ist 1-Octacosan (27%).

Nach Wollrab⁹ soll eine dünnsschicht- bzw. säulenchromatographische Trennung von *cis*-Monoolefinen und 1-Alkenen nicht möglich sein. Beim Rosmarinwachs ist uns eine Trennung beider Olefintypen an $\text{SiO}_2/\text{AgNO}_3$ (20%) gelungen. Banden von *cis*-disubstituierten Monoolefinen sind im i.r.-Spektrum dieser Fraktion nicht zu erkennen.

Die Fraktion mit dem R_f -Wert 0,12 ist flüssig, besitzt aromatischen Geruch und hat terpenoiden Charakter. Ihr Anteil entspricht 20% der Gesamtolenfine. Die i.r.-Banden bei 880, 1625, 3060 und 3070 cm^{-1} weisen auf einen vinyliden Olefintyp hin. Auf Grund der Bande bei 1445 cm^{-1} müssen cyclische Kohlenwasserstoffe mit geminalen Methylgruppen (Banden bei 1360 und 1370 cm^{-1}) vorliegen. Im Gaschromatogramm lassen sich keine homologen Reihen erkennen. Mit Hilfe der gekoppelten Gaschromatographie-Massenpektrometrie werden sechs sesquiterpenoide Kohlenwasserstoffe mit dem Molekulargewicht 204 festgestellt. Von ihnen haben wir Humulen und Caryophyllen, beide bereits 1963¹⁰ als im Rosmarinöl vorkommend beschrieben, identifiziert. Die Fraktion enthält außerdem zwei noch unbekannte diterpenoide Kohlenwasserstoffe mit den Molekulargewichten 240 bzw. 242. 9% der Gesamtolenfine bleiben im Dünnschichtchromatogramm auf der Startlinie. In Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur⁸ müssen dies Olefine mit mehreren Doppelbindungen sein. Die Polyolefine sind gelb und von öliger Konsistenz. Der Hauptanteil ist Squalen (58%), gaschromatographisch identifiziert mit authentischer Substanz.

EXPERIMENTELLES

Isolierung des Kohlenwasserstoffgemisches

223 g Petrolätherextrakt von *Rosmarinus officinalis* werden in 4 l heißem Methanol suspendiert. Der dabei sich nicht lösende Anteil wird noch dreimal auf die gleiche Weise behandelt. Beim Erkalten des Filtrats fallen grüne Flocken aus, die abfiltriert und getrocknet werden. 75 g dieses Rückstandes werden mit Kieselgel in Petroläther angerührt und über eine Säule (6 cm Ø) mit 650 g Kieselgel (0,2–0,5 mm) chromatographiert. Als Elutionsmittel dienen 4 l Petroläther. Ausbeute: 17,7 g farbloses Kohlenwasserstoffgemisch.

Abtrennen der Olefine aus dem Kohlenwasserstoffgemisch

7,8 g Kohlenwasserstoffe werden an $125\text{ g SiO}_2/\text{AgNO}_3$ (20%) (Kieselgel 0,05–0,2 mm) nach vorausgegangener 20-stündiger Aktivierung bei 120° chromatographiert (Säulendurchmesser 3 cm). Als Elutionsmittel dient Petroläther. Fraktionen zu 100 ml werden gesammelt (Tabelle 3). Ab Fraktion 17 wird 10% Äther zur schnelleren Elution zugesetzt. Die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen wird dünnsschicht-chromatographisch an mit 20% AgNO_3 imprägnierten Kieselgel G-Platten kontrolliert. Als Fließmittel dient Petroläther. Die Flecke werden durch Besprühen mit konzentrierter Schwefelsäure und anschließendem Erhitzen sichtbar gemacht.

TABELLE 3. GEHALT DER FRAKTIONEN AN ALKANEN UND ALKENEN

Fraktion	Alkane (g)	Alkene (g)
1–6	6,82	—
7	—	0,16
8	—	—
9–22	—	0,28

Molekularsiebadsorption

2,5 g Alkane werden in 250 ml Isooctan (rein) gelöst und mit 25 g Molekularsieb 5 Å (Korngroße 0,2–0,5 mm), das vorher 8 Stdn. bei 400° aktiviert worden war, versetzt. Die Mischung wird am Rückflußkühler

⁹ V. WOLLRAB, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **33**, 1584 (1968).

¹⁰ G. SCHWENKER und W. KLÖHN, *Arch. Pharm.* **12**, 844 (1963).

unter Röhren 75 min erhitzt. Nach Abfiltrieren der Molekularsiebe wird der Rückstand noch zweimal 75 min in gleicher Weise behandelt. Das Verhältnis Alkane:Molekularsieb:Isooctan muß dabei immer 1:10:100 betragen.

Das Filtrat enthält 0,45 g Isoalkane; n-Alkane sind gaschromatographisch nicht mehr feststellbar.

Freisetzen der n-Alkane aus dem Molekularsieb

Die beladenen Molekularsiebe werden mit Isooctan gewaschen, an der Luft getrocknet und anschließend mit heißer, 12,5 proz. Salzsäure gekocht, bis keine größeren Teile mehr erkennbar sind. Die Silikat-Säure-suspension wird mit n-Heptan ausgeschüttelt. 50 g beladene Molekularsiebe ergeben 1,96 g n-Alkane.

Auf trennen des Olefingemisches

0,4 g Olefingemisch werden an $\text{SiO}_2/\text{AgNO}_3$ (20%), das wie oben aktiviert war, säulenchromatographisch aufgetrennt. Fraktionsgröße 5 ml. Als Elutionsmittel dient Petroläther, ab Fraktion 110 + 10% Äther, ab Fraktion 120 nur Äther. Die Kontrolle der Fraktionen erfolgt an $\text{AgNO}_3/\text{Kieselgel G-Platten}$. (Tabelle 4).

TABELLE 4. GEHALT DER FRAKTIONEN AN OLEFINEN

Fraktion	Menge (g)	Art des Olefins
1-6	—	
7-9	0,02	Alkane (!)
10-17	—	
18-34	0,05	cis-Monoolefine, R_f , 0,55
40-59	0,06	isoprenoide Alkene, R_f , 0,35
60-91	0,14	1-Alkene, R_f , 0,2
96-116	0,08	terpenoide Alkene, R_f , 0,12
120-132	0,036	Polyalkene, R_f , 0

Analytische Gaschromatographie

Zur Gaschromatographie dienten folgende Geräte: (1) Fraktometer F6/HF der Fa. Perkin-Elmer (FID) in Verbindung mit dem Siemens Komponsograph L 288 × 288. (2) Varian Aerograph Series 1520 FID in Verbindung mit dem Kompressionschreiber Servogor 2 RE 520 (Fa. Metrawatt, Nürnberg). Die Kohlenwasserstoffe wurden in Benzol oder Isooctan gelöst; jeweils 1 μl einer 1-5-%-igen Lösung wurde eingespritzt (Tabelle 5 und 6). Authentische n-Alkane, verzweigte Alkane, cis-Monoolefine und 1-Alkene der Kettenlänge C 19 bis C 34 waren uns liebenswürdigerweise überlassen worden oder wurden selbst synthetisiert.

TABELLE 5. GASCHROMATOGRAPHISCHE BEDINGUNGEN

Arbeitsdaten	n-Alkane/verzweigte Alkane	verzweigte Alkane
Gerät	Fraktometer F6/HF, Perkin-Elmer	
Säule	2 m × 3 mm	2 m × 3 mm
Träger (mesh)	Chromosorb W (80-100)	Chromosorb P (100-120)
Stationäre Phase	5% Apiezon L	5% Apiezon L
Trägergas	N ₂	N ₂
Strömung	30 ml/min	20 ml/min
Temperatur		
(a) Einspritzblock	320°	320°
(b) FID	320°	320°
(c) Säule	220° (C 16-C 27) 280° (C 24-C 36)	220° (bis C 24) 240° (bis C 28) 280° (ab C 28)
Schreibervorschub	0,5 cm/min	0,5 cm/min
Detektorempfindlichkeit	1:4 (220°) 1:64 (280°)	1:4 und 1:8 1:64 ab C 28

TABELLE 6. GASCHROMATOGRAPHISCHE BEDINGUNGEN

Arbeitsdaten	<i>cis</i> -Monoolefine/1-Alkene
Gerät	Varian Aerograph Series 1520
Säule	1,5 m × 2 mm
Träger (mesh)	Aeropak (100–120)
Stationäre Phase	3 % Silikonkautschuk SE 30
Trägergas	N ₂
Strömung	30 ml/min
Temperatur	
(a) Einspritzblock	300°
(b) FID	320°
(c) Säule	Temperaturprogramm ab 150°/2°/min bis 280°
Schreibervorschub	12 cm/hr (für 1-Alkene) 0,5 cm/min (für <i>cis</i> -Monoolefine)
Detektorempfindlichkeit	1 : 32 × 10 ⁻¹¹

Wir haben zu danken—Herrn Dr. M. Streibl, Institut für Organische Chemie und Biochemie, Tschechoslow. Akademie der Wissenschaften, Prag, für die freundliche Überlassung von Vergleichssubstanzen. Herrn Prof. Dr. M. Verzele und Herrn Van Cauwenberghe, Laboratorium für Organische Chemie, Rijks Universiteit, Gent, für die Aufnahme der Massenspektren.