



R. HEGNAUER  
CHEMOTAXONOMIE DER PFLANZEN  
BAND 9

CHEMISCHE REIHE  
BAND 31

LEHRBÜCHER UND MONOGRAPHIEN  
AUS DEM GEBIETE DER EXAKTEN WISSENSCHAFTEN

# CHEMOTAXONOMIE DER PFLANZEN

Eine Übersicht über die Verbreitung und die systematische Bedeutung  
der Pflanzenstoffe

von

R. HEGNAUER

Professor em. für experimentelle Pflanzensystematik  
an der Universität Leiden, Holland

BAND 9

Nachträge zu Band 5 und Band 6  
(Magnoliaceae bis Zygophyllaceae)

1990  
SPRINGER BASEL AG



Adresse des Autors

Prof. R. Hegnauer  
Cobetstraat 49  
NL-2313 KA Leiden  
(Niederlande)

CIP-Titelaufnahme der Deutschen Bibliothek

**Hegnauer, Robert:**

Chemotaxonomie der Pflanzen : eine Übersicht über die Verbreitung  
und die systematische Bedeutung der Pflanzenstoffe / von R. Hegnauer. –  
Basel ; Boston ; Berlin : Birkhäuser.

Bd. 9. Nachträge zu Band 5 und Band 6 : (Magnoliaceae bis  
Zygophyllaceae). – 1990

(Lehrbücher und Monographien aus dem Gebiete der exakten Wissen-  
schaften : Chemische Reihe ; Bd. 31)

NE: Lehrbücher und Monographien aus dem Gebiete der exakten  
Wissenschaften / Chemische Reihe

Alle Rechte vorbehalten.

Die vorliegende Publikation ist urheberrechtlich geschützt.

Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages  
in irgendeiner Form durch Fotokopien, Mikrofilm oder andere Verfahren  
reproduziert oder in eine für Maschinen, insbesondere Datenverarbei-  
tungsanlagen, verwendbare Sprache übertragen werden. Auch die Rechte  
der Wiedergabe durch Vortrag, Funk und Fernsehen sind vorbehalten.

© 1990 Springer Basel AG

Ursprünglich erschienen bei Birkhäuser Verlag Basel 1990

Softcover reprint of the hardcover 1st edition 1990

ISBN 978-3-0348-9965-9

ISBN 978-3-0348-9256-8 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-0348-9256-8

MINIE

In Dankbarkeit gewidmet

## INHALTSVERZEICHNIS

Vorwort . . . . .	XI
Abkürzungen . . . . .	XII
Autoren und Zeitschriften-Zitate . . . . .	XII
Innerartliche chemische Variation . . . . .	XII
<i>Magnoliaceae</i> . . . . .	1
<i>Malesherbiaceae</i> . . . . .	12
<i>Malpighiaceae</i> . . . . .	13
<i>Malvaceae</i> . . . . .	15, 17
<i>Marcgraviaceae</i> . . . . .	27
<i>Martyniaceae</i> . . . . .	27
<i>Melastomataceae</i> . . . . .	28
<i>Meliaceae</i> . . . . .	31
<i>Melanthaceae</i> . . . . .	49
<i>Menispermaceae</i> . . . . .	51
<i>Menyanthaceae</i> . . . . .	65
<i>Monimiaceae</i> . . . . .	67
<i>Moraceae</i> . . . . .	72, 88, 89
<i>Moringaceae</i> . . . . .	87
<i>Myoporaceae</i> . . . . .	90
<i>Myricaceae</i> . . . . .	97
<i>Myristicaceae</i> . . . . .	101
<i>Myrothamnaceae</i> . . . . .	111
<i>Myrsinaceae</i> . . . . .	111
<i>Myrtaceae</i> . . . . .	116
<i>Myzodendraceae</i> . . . . .	132
<i>Nepenthaceae</i> . . . . .	132, 139
<i>Nolanaceae</i> . . . . .	133
<i>Nyctaginaceae</i> . . . . .	134, 139
<i>Nymphaeaceae</i> . . . . .	135
<i>Nyssaceae</i> . . . . .	141
<i>Ochnaceae</i> . . . . .	146
<i>Octoknemaceae</i> . . . . .	149
<i>Oenotheraceae</i> . . . . .	150, 159
<i>Olacaceae</i> . . . . .	156
<i>Oleaceae</i> . . . . .	160
<i>Oliniaceae</i> . . . . .	177
<i>Onagraceae</i> . . . . .	150, 159
<i>Oncothecaceae</i> . . . . .	177
<i>Opiliaceae</i> . . . . .	178
<i>Orobanchaceae</i> . . . . .	178
<i>Oxalidaceae</i> . . . . .	182
<i>Paeoniaceae</i> . . . . .	184
<i>Papaveraceae</i> . . . . .	187

<i>Passifloraceae</i>	208
<i>Pedaliaceae</i>	216
<i>Penaeaceae</i>	220
<i>Pentaphragmaceae</i>	220
<i>Peridiscaceae</i>	220
<i>Phrymataceae</i>	221, 225
<i>Phytolaccaceae</i>	221
<i>Piperaceae</i>	226
<i>Pittosporaceae</i>	240
<i>Plantaginaceae</i>	245
<i>Platanaceae</i>	251
<i>Plumbaginaceae</i>	255
<i>Podostemaceae</i>	258
<i>Polemoniaceae</i>	258
<i>Polygalaceae</i>	263
<i>Polygonaceae</i>	268
<i>Portulacaceae</i>	285
<i>Primulaceae</i>	287
<i>Proteaceae</i>	294
<i>Punicaceae</i>	311
<i>Pyrolaceae</i>	313
<i>Rafflesiaceae</i>	314, 317
<i>Ranunculaceae</i>	315
<i>Resedaceae</i>	346
<i>Retziaceae</i>	349
<i>Rhamnaceae</i>	349
<i>Rhizophoraceae</i>	365
<i>Rhoipteleaceae</i>	368
<i>Rhopalocarpaceae</i>	369
<i>Roridulaceae</i>	369
<i>Rosaceae</i>	369
<i>Rubiaceae</i>	405
<i>Rutaceae</i>	437
<i>Sabiaceae</i>	466
<i>Salicaceae</i>	466
<i>Salvadoraceae</i>	484
<i>Santalaceae</i>	485
<i>Sapindaceae</i>	486
<i>Sapotaceae</i>	496
<i>Sarraceniaceae</i>	501
<i>Saururaceae</i>	502
<i>Saxifragaceae</i>	504
<i>Schisandraceae</i>	520
<i>Scrophulariaceae</i>	527
<i>Scyphostegiaceae</i>	557

<i>Simaroubaceae</i>	557
<i>Solanaceae</i>	567
<i>Sonneratiaceae</i>	602
<i>Stachyuraceae</i>	602
<i>Stackhousiaceae</i>	602
<i>Staphyleaceae</i>	603
<i>Sterculiaceae</i>	603
<i>Stilbaceae</i>	610
<i>Strasburgeriaceae</i>	611
<i>Stylidiaceae</i>	611
<i>Styracaceae</i>	613, 616
<i>Symplocaceae</i>	614
<i>Tamaricaceae</i>	617
<i>Theaceae</i>	619
<i>Theophrastaceae</i>	624, 625
<i>Thymelaeaceae</i>	626
<i>Tiliaceae</i>	639, 640, 648
<i>Elaeocarpaceae</i>	643
<i>Tovariaceae</i>	650
<i>Trapaceae</i>	650, 652, 653
<i>Trigoniaceae</i>	651
<i>Trochodendraceae</i>	653
<i>Tropaeolaceae</i>	654
<i>Turneraceae</i>	656
<i>Ulmaceae</i>	652, 653, 657
<i>Umbelliferae</i>	663
<i>Urticaceae</i>	714
<i>Valerianaceae</i>	720
<i>Verbenaceae</i>	731
<i>Violaceae</i>	753
<i>Vitaceae</i>	754
<i>Vochysiaceae</i>	762
<i>Winteraceae</i>	764
<i>Polycarpicae</i>	769
<i>Zygophyllaceae</i>	776

## VORWORT

Mit dem IX. Band wird die *Chemotaxonomie der Pflanzen* – abgesehen von den bereits in Angriff genommenen Index- und Leguminosen-Bänden – abgeschlossen. Hinsichtlich der Stoffbehandlung und Datenerfassung wird auf die Vorwörter zu den Bänden VII und VIII verwiesen. Ergänzend dazu sei folgendes bemerkt. Durch Hinweise auf Chemotypen, Chemodeme und chemische Rassen wurde der innerartlichen chemischen Variation manchenorts vermehrte Beachtung geschenkt (Beispiele bei *Myoporaceae*, *Myrtaceae*, *Verbenaceae*). Bei einzelnen Taxa (Beispiele bei *Salicaceae*, *Scrophulariaceae* und *Solanaceae*) fanden gewisse Aspekte der chemischen Ökologie ausgeprägtere Berücksichtigung, da sie für die taxonomische Bewertung von chemischen Merkmalen von ausschlaggebender Bedeutung sein können. Außerdem wurden an vielen dazu geeigneten Stellen Ergänzungen zu früheren Bänden eingeflochten. So wurden beispielsweise bei der Besprechung der stilbenoiden Phytoalexine der *Vitaceae* neue Arbeiten über Stilbene bei den *Chlamydospermae* und *Cyperaceae* aufgenommen. Der Nachtrag zu den *Winteraceae*, der alphabetisch letzten Familie der POLYCARPICAЕ (= Magnoliidae s. Cronquist = Annoniflorae s. Thorne = Magnoliidae + Ranunculidae s. Takhtajan 1986 = Magnolianaе + Nymphaeanae + Ranunculanae s. Dahlgren 1989), konnte dazu verwendet werden, um einiges von den vielen neuen Erkenntnissen über die chemischen Merkmale aller Familien dieser durch WETTSTEIN noch als Ordnung gewerteten Sippe aufzuführen. Das erschien um so angebrachter, als die Polycarpicae, unabhängig von dem ihm zuerkannten taxonomischen Rang, ein im System der Angiospermen zentral stehendes Taxon darstellen.

Für unablässige Unterstützung schulde ich wiederum Herrn Dr. Ruijgrok (Literaturbeschaffung) und meiner Frau Minie (zu vielseitig, um in allen Einzelheiten aufgeführt zu werden) vielen, vielen Dank.

Dem Birkhäuser Verlag, insbesondere den Herren Messmer, Mazenauer und Thür bin ich für das dem Buch entgegengebrachte Verständnis und die seiner perfekten Ausführung gewidmete Zeit und Sorgfalt außerordentlich verpflichtet.

Leiden, November 1990

Robert Hegnauer

## ABKÜRZUNGEN

Vide Bd. VIII, S. XII

## AUTOREN UND ZEITSCHRIFTEN-ZITATE

Vide BD. VIII, S. XII

### *Ergänzung*

DAHLGREN 1989 verweist nach: GERTRUD DAHLGREN, *The last Dahlgrenogram. System of classification of the dicotyledons*, S. 249–260 in: K. TAN (ed.), *The Davis and Hedge Festschrift*, Edinburgh Univ. Press 1989.

CRONQUIST 1988 verweist nach: A. CRONQUIST, *The evolution and classification of flowering plants*, 2nd ed., New York Bot. Garden, Bronx 1988.

## BEHANDLUNG DER INNERARTLICHEN CHEMISCHEN VARIATION

(vgl. dazu auch Bd. VII, S. 9)

*Chemotypus* (vgl. Genotypus) = Genetisch fixierte Variante (Einzelindividuum) in einer lokalen Population einer Art (chemischer Polymorphismus).

*Chemodem* = Chemisch abweichende lokale Population (Gruppe von Individuen) einer mehr oder weniger weiträumigen Art (chemischer Polytypismus).

Zum Populationsbegriff vgl. R. J. LINCOLN et al., *A dictionary of ecology, evolution and systematics*, Cambridge University Press 1982.

*Chemische Rassen* = Innerartliche Chemodeme mit eigenem Areal und nachgewiesenermaßen genetisch fixiertem eigenem Sekundärstoffspektrum.

**Magnoliaceae** (Bd. V, S. 11–22, 417–418, 455)

Die Familie wurde in den vergangenen Jahren chemisch intensiv bearbeitet. Neu sind viele Sesquiterpenlactone, Lignane und Neolignane und verbascosidähnliche (vgl. Bd. V, S. 251) Esterglykoside. Abänderung der Gliederung der chemischen Merkmale drängte sich auf; insbesondere waren Verbindungen vom Typus des Magnolols und Parthenolids (Formeln Bd. V, S. 14) aus der Rubrik *Etherische Öle* auszugliedern und in entsprechenden Rubriken unterzubringen.

Einige *Magnolia*- und *Michelia*-Arten sind beliebte Ziersträucher und -bäume; sie werden in vielen Varietäten und Cultivars gehandelt. Auf einige, je nach Autor bevorzugte, Art-Namen sei einleitend hingewiesen (67–69).

*Magnolia denudata* Desr. (= *M. yulan* Desf. = *M. heptapeta* [Buchoz] Dandy); *M. hypoleuca* S. et Z. (= *M. obovata* Thunb.); *M. liliiflora* (= *M. quinquepeta* [Buchoz] Dandy); *M. praecocissima* Koidzumi (= *M. kobus* DC.); *M. tomentosa* Thunb. (= *M. stellata* [S. et Z.] Maxim.).

*Michelia fuscata* (Andr.) Blume (= *M. figo* [Lour.] K. Spreng.); *M. lanuginosa* Wall. (= *M. velutina* DC.).

## Chemische Merkmale

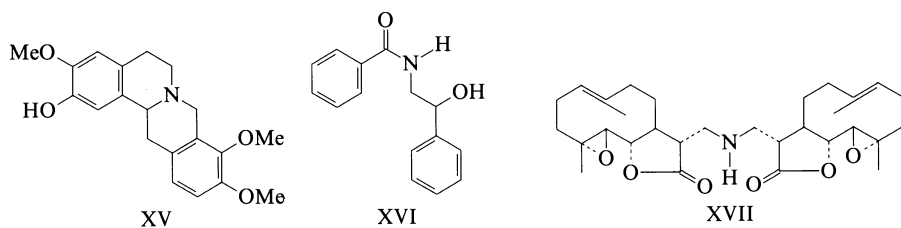
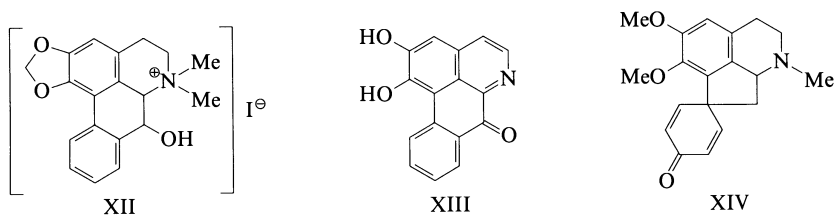
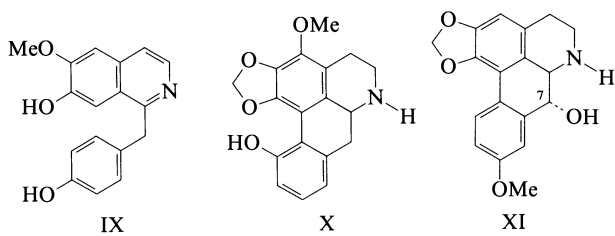
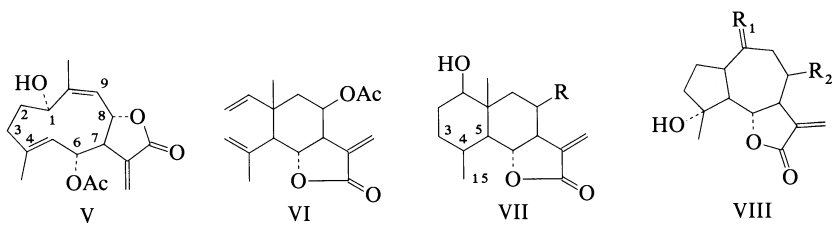
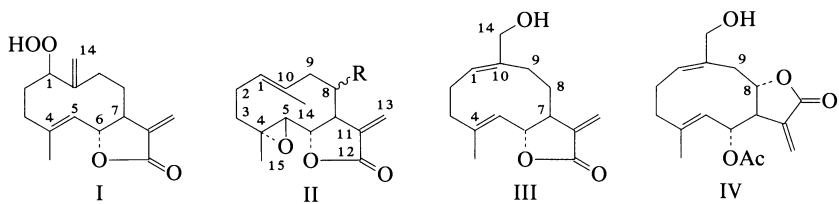
(vgl. auch bei *Polycarpicae* sub *Berberidaceae* in Bd. VIII; Abb. 412, 413)

*Etherische Öle* — Neue Ölanalysen liegen vor allem für in Ostasien medizinisch verwendete *Magnolia*-Arten vor: *M. denudata* (1), *M. kobus* (2, 3), *M. kobus* var. *borealis* (4), *M. obovata* (5), *M. salicifolia* (6, 7, 8) und *M. stellata* (9). Bei der Droge *Magnoliae Flos*, welche in Japan von *M. kobus* und *M. salicifolia* stammt, wurde Variation der Ölzusammensetzung mit der Stammpflanze und der geographischen Herkunft beobachtet; beide Arten umfassen verschiedene Chemodeme, welche sich vermutlich in chemischen Rassen vereinigen lassen; Hauptkomponenten der Blütenöle sind bei *M. kobus* Limonen, Cineol und bei einer Rasse Champher, und bei *M. salicifolia* Linalool, Citral und je nach Rasse Safrol oder *trans*-Asaron (10). Für die Magnoliaceen von Nordamerika wurde Bestäubung durch Käfer nachgewiesen; Signalstoffe sind Blütenpigmente und Blütenduftkomponenten; je nach Art überwiegen Aromaten (*M. tripetala*), Mono- und Sesquiterpene (*M. asbei*, *M. virginiana*), Fettsäureester (*M. pyramidata*) oder Alkane (*M. acuminata*); Blütendüfte von *M. grandiflora*, *M. fraseri*, *M. macrophylla* und *Liriodendron tulipifera* enthalten ähnliche Mengen von Fettsäureestern und Terpenoiden (11).

Die vorliegenden Untersuchungen machen häufiges Vorkommen von chemischen Rassen wahrscheinlich; da die Öle einzelner Organe eines Individuums vielfach sehr verschieden zusammengesetzt sind, ist allerdings nur die Vergleichung von Ölen gleicher Pflanzenteile (z. B. Blätter, Blütenknospen, Stamm etc.) sinnvoll.

*Sesquiterpenlactone* — Außer Parthenolid und Costunolid (Bd. V, S. 14) sind heute aus den Gattungen *Liriodendron*, *Magnolia* und *Michelia* zahlreiche weitere biolo-





gisch aktive Sesquiterpenlactone bekannt geworden; sie gehören zu stereochemisch verschiedenen Germacranolidtypen, zu den Eudesmanoliden, zu den Elemenoliden oder zu den Guaianoliden (12). Das für Schmetterlingsraupen fraßabschreckend wirkende Tulirinol stellt einen neuen Typus von Germacranoliden mit *trans*-4-, *cis*-9-Stereochemie dar (13); solche Germacranolide könnten biogenetische Vorläufer von Guaianoliden sein. Sesquiterpenlactone wurden aus Wurzelrinde und Blättern von *Liriodendron tulipifera* (12, 13, 14), aus Wurzelrinde und Blättern von *Magnolia grandiflora* (15), Wurzel- und Stammrinde von *Magnolia sieboldii* (16), Blättern von *Magnolia* × *soulangiana* (= *M. heptapeta* × *M. quinquepeta*) (17), Blättern und Stammrinde von *Magnolia* × *watsonii* (mutmaßlich *M. hypoleuca* × *M. sieboldii*) (18), Wurzelrinde von *Michelia champaca* (12, 19), aus Stammrinde von *Michelia compressa* (= *Michelia formosana* [Kanehira] Masamune et Suzuki) (12, 20), aus Früchten von *Michelia doltsopa* (21), aus Blättern von *Michelia fuscata* (22) und aus junger und alter Rinde von *Michelia lanuginosa* (12, 23) isoliert.

Vermutlich handelte es sich bei den in Bd. V auf S. 19 für *Liriodendron*-, *Magnolia*-, *Michelia*- und *Talauma*-Arten erwähnten cardioaktiven Stoffen von JARETZKY und LIER nicht um Cardenolide, sondern um Sesquiterpenlactone mit der  $\alpha$ -Methylenbutanolidgruppe.

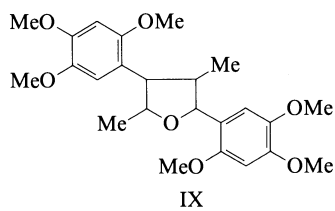
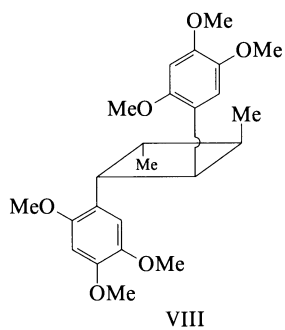
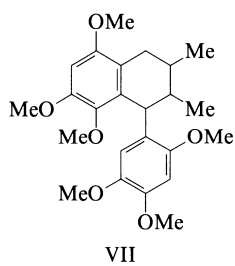
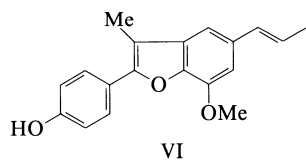
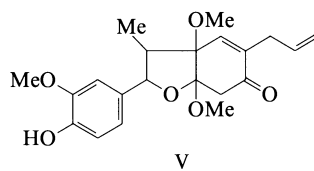
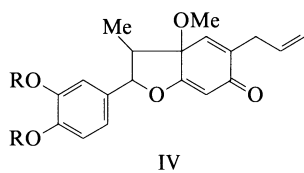
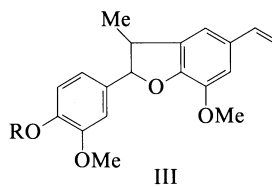
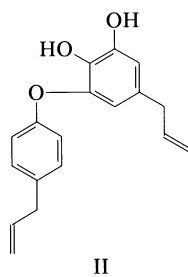
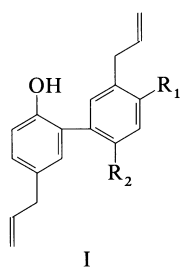
*Protoalkaloide* und *Alkaloide* — Das Oxoaporphin Liriodenin und das quartäre Aporphinalkaloid Magnoflorin scheinen in der Familie sehr häufig vorzukommen (24–40). Für folgende Gattungen liegen neue Beobachtungen vor.

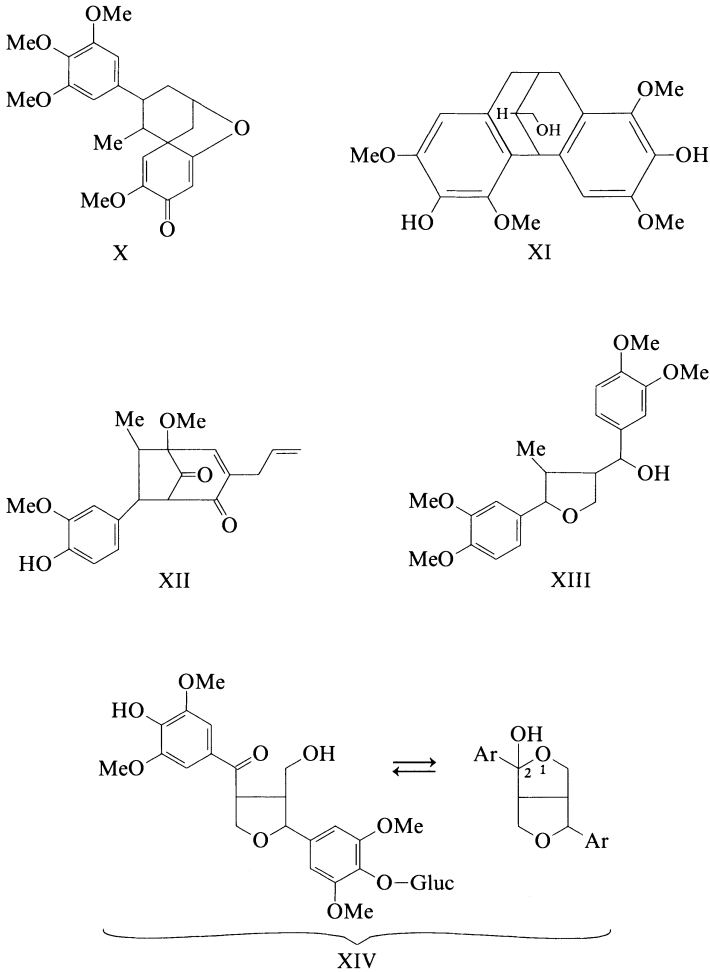
*Elmerillia*: Liriodenin, Norushinsunin, Elmerillicin und das quartäre N-Methylushinsuniniodid aus Rinde von *E. papuana* (Schltr.) Dandy (= *Talauma papuana* Schltr.) (25).

*Liriodendron*: Nur *L. tulipifera* bearbeitet; Liridin und Liridinin aus Blättern und N-Nornuciferin und O-Methyl-N-norlirinin aus Rinde (26). Kernholz enthält das antimikrobielle Liriodenin, Dehydroglaucin, Michelalbin und die nicht basischen

Abb. 412. Einige Sesquiterpenlactone, Alkaloide und Amide der *Magnoliaceae*

I–V = Germacranolide im weiten Sinne: I = Germacranolidperoxide Peroxycostunolid (= Verlotorin) und Peroxyparthenolid (4,5-Epoxid) ● II = Germacranolide Dehydrolanuginolid (R =  $\alpha$  OAc; im Lanuginolid ist  $\Delta$ 11 [13] hydriert), Lipiferolid (R =  $\beta$  OAc) und Desacetyl lanuginolid (R =  $\alpha$  OH,  $\Delta$ 11 [13] hydriert) ● III und IV = Melampolide (4-*trans*, 10[1]-*cis*): III = Soulangianolid-A und Melampomagnolid-A (1,10-Epoxid) und -B (4,5-Epoxid) ● IV = Soulangianolid-B, C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>5</sub> ● V = Tulirinol, ein *trans*-4-, *cis*-9-Germacranolid ● VI = Elemenolid Epitulipdienolid ● VII = Eudesmanolide  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Liriodenolide (R = OAc und  $\Delta$ 3, resp. 4[15], resp. 4[5]) und Santamarin, Reynosin und Magnolialid (R = H und  $\Delta$ 3, resp. 4[15], resp. 4[5]) ● VIII = Guaianolide Magnograndiolid (R<sub>1</sub> =  $\beta$  Me,  $\alpha$ OH, R<sub>2</sub> = H) und  $\beta$ -Cyclolipiferolid (R<sub>1</sub> = CH<sub>2</sub>, R<sub>2</sub> =  $\alpha$ OAc) ● IX–XV = Alkaloide der Benzylisochinolin-Klasse: IX = Yuzirin aus japanischer Flos Magnoliae (*Magnolia salicifolia*; auch aus Rhamnacee *Ziziphus jujuba* bekannt) ● X = Elmerillicin ● XI = Michelanugin (= 7-Hydroxyxylopin) ● XII = N-Methylushinsunin-iodid ● XIII = Violette Liriodendronin aus verfärbtem Holz von *Liriodendron tulipifera* ● XIV = Proaporphin N-Methylcrotoparin aus *L. tulipifera* (auch aus Euphorbiaceen-Gattung *Croton* bekannt) ● XV = Tetrahydroprotoberberinalkaloid Isocoripalmin aus *L. tulipifera* (auch von Menispermaceen bekannt) ● XVI = ein Benzoesäureamid aus Rinde von *L. tulipifera* ● XVII = (–)-Bisparthenolidin, C<sub>30</sub>H<sub>43</sub>NO<sub>6</sub>, aus Rinde von *Paramichelia baillonii*



Abb. 413. Lignane und Neolignane der *Magnoliaceae*

I = Biphenyl-derivate Magnolol ( $R_1 = H$ ,  $R_2 = OH$ ) und Honokiol ( $R_1 = OH$ ,  $R_2 = H$ ) ●  
 II = Biphenylether-derivat Obovatol ● III–VI = Benzofuranoide Neolignane: III = Licarin-A ( $R = H$ ) und Acuminatin ( $R = Me$ ) ● IV = Denudatin-A ( $R + R = CH_2$ ) und -B ( $R = Me$ ) ● V = Liliflon ● VI = Kachirachirol-A ● VII = Phenyltetralin Magnoshinin ●  
 VIII = Diaryldimethylcyclobutan-derivat Magnosalin ● IX = 2,4-Diaryl-3,5-dimethyltetrahydrofuran-derivat Magnosalicin ● X = Spirocyclohexadien-derivat Denudaton (= Magnifloenon) ● XI = Bicyclononanoides Neolignan Lirionol ● XII = Bicyclooctanoides Neolignan Liliflodion ● XIII = 2-Phenyl-3-methyl-4-benzyltetrahydrofuranoides Lignan Magnostellin-A ● XIV = Tautomere Formen des 2-Hydroxyfuranoiden Lignans Magnolenin-C

Aporphine N-Acetyl-N-nornantenin und sein 3-Methoxyderivat (27); Hauptpigment von rot verfärbtem Splintholz ist das biphenolische Oxoaporphin Liriodendronin (28).

*Magnolia*: Annolobin und das quartäre N-Methylindcarpinmethiodid aus Wurzelrinde von *M. acuminata* (29). Liriodenin und Lanuginosin aus Stammrinde von *M. campbellii* (30). Annolobin, Stepharin und das Bisbenzylisochinolinalkaloid Magnococlin aus *M. coco* (31). Magnoflorin, Menisperin und Annonain aus Kernholz (32) und Magnoflorin und Candicin aus Rinde (61) von *M. grandiflora*. Taspin aus Blättern von *M. liliiflora* (33). Liriodenin aus Blättern von *M. mutabilis* Regel (30). Asimilobin, Obovanin, Reticulin, Liriodenin, Annonain, Glaucin, Michelalbin, Magnocurararin und Magnoflorin aus Blatt, Wurzeln, Rinde und (oder) Kernholz von *M. obovata* (34); aus Kernholz derselben Art auch N-Acetylannonain (35) und aus Rinde Liriodenin und Asimilobin (18). Auch Rinde von *M. × watsonii* lieferte Liriodenin und Asimilobin (18). *Magnoliae Flos* („Shin-i“) enthält die Benzylisochinoline Cocclaurin, N-Methylcocclaurin, Reticulin und Yuzirin (bekannt aus *Ziziphus jujuba*) (18a).

*Michelia*: Lanuginosin und Liriodenin aus Stammrinde von *M. cathcartii* Hook. f. et Thoms. (= *Alcimandra cathcartii* Dandy) (36). Liriodenin aus Blättern von *M. champaca* (37). Liriodenin aus Stammrinde von *M. compressa* (20). Liriodenin aus Stamm- und Wurzelrinde von *M. doltsopa* (= *M. excelsa*) (36). Oxoaporphine Liriodenin, Lanuginosin, Atherospermidin und Cassamedin und das 7-Hydroxyaporphin Michelanugin aus Stammrinde von *M. lanuginosa* (36, 38).

*Talauma*: Lanuginosin aus Blättern und Wurzelrinde und Liriodenin aus Wurzelrinde von *T. hodgsonii* (39). Das Aztequin von PALLARES und GARZA konnte für *T. mexicana* nicht bestätigt werden; an seiner Stelle wurde Liriodenin erhalten (40).

Blätter und Blütenknospen von *Magnolia denudata*, *M. liliiflora* und *M. obovata* lieferten 3–8 mg Tyramin pro 100 g Frischblatt; auch Blätter von *M. grandiflora* und *M. kobus* enthalten reichlich Tyramin (41). Aus Rinde von *Liriodendron tulipifera* wurde ein neues Benzamid erhalten; Aminkomponente ist das  $\alpha$ -Hydroxyphenylethylamin (26).

#### *Polyphenole* —

*Lignane und Neolignane* — Diese zwei, auch durch Phytochemiker lange nicht immer scharf getrennten, Klassen von dimeren Phenylpropanen (Lignane = 2 Propenylphenole vom Coniferylalkoholtypus; Neolignane = 1 Propenylphenol + 1 Allylphenol) (42) sind in der Familie gleich den Benzylisochinolinalkaloiden weit (vermutlich allgemein) verbreitet. Die Stoffklasse ist sehr komplex, da die Zahl der Kohlenstoffgerüste beträchtlich ist (42). Auch die Zahl der für Einzelstoffe eingeführten Trivialnamen ist sehr groß (42). Bei den Magnoliaceen wurden bisher die folgenden Haupttypen von Lignanoiden (= Lignane + Neolignane) beobachtet.

Diphenyllignanoide: Magnolol, Honokiol, Honokiolmonomethylether.

Biphenyletherlignanoide: Obovatol, Obovatal.

2,5-Diaryl-3,4-dimethyltetrahydrofurane (tetrahydrofuranoide Lignanoide): Caloptin, Galbacin, Galgravin, Veraguensin.

Furofuranoid Lignane: Epieudesmin, (+)-Eudesmin (Pinoresinoldimethylether), Fargesin, Kobusin, Lirioresinol-B ([+]-Syringaresinol), Magnolin, Phylligenin, Pinoresinol, Sesamin und die Monoglucoside Acanthosid (Syringaresinolglucosid), Magnolenin-C und Liriodendrin (Bd. V, S. 18).

Diaryldimethylcyclobutanoide Lignanoide: Magnosalin.

2,4-Diaryl-3,5-dimethyltetrahydrofurane: Magnosalicin.

1-Phenyltetraline: Guaiacin, Magnoshinin.

Spirocyclohexadienone: Denudaton (= Maglifloenon), Futoenon.

Benzofuranoide und hydrobenzofuranoide (Di-, Tetra- und Hexahydroderivate) Neolignane: Acuminatin (Dehydrodi-isoegenolmethylether), Burchellin, Denudatin-A und -B, Eupomatenoid-1 und -7, Kachirachirol-A und -B, Licarin-A (Dehydrodiisoegenol) und -B, Liliflol-A und -B, Liliflon.

Bicyclo-octanoide Neolignane: Liliflodion.

Bicyclononanoide Lignanoide: Lirionol.

Verbreitung der Lignanoide.

*Liriodendron*: Das Rindenglucosid von *L. tulipifera* liefert je nach Hydrolysenbedingungen Lirioresinol-A, -B oder -C (=Syringaresinol) (43); aus Rinde auch Pinoresinol, (+)-Syringaresinol und Lirionol (26).

*Magnolia*: Aus Wurzelrinde von *M. acuminata* Caloptiptin, Galgravin und Veraguensin (29, 44). Denudatin-A und -B, Veraguensin, Burchellin, Futoenon und Denudaton aus frischen Blättern von *M. denudata* (45). Eudesmin, Lirioresinol-B-dimethylether, Magnolin und Fargesin aus Blütenknospen von *M. fargesii* (46). Magnolol, Honokiol und Monomethylhonokiol aus Samen von *M. grandiflora* (47) und aus ihrer Rinde Monomethylhonokiol (48) und neben Syringin auch die Lignanglucoside Acanthosid (bereits aus *Acanthopanax* [*Eleutherococcus*] *senticosus* bekannt) und Magnolenin-C (49). Kobusin, Sesamin, Eudesmin, Epieudesmin und Phylligenin aus Blättern von *M. kobus* (3, 50); auch ihre Samen sind lignanhaltig (51). Licarin-A und Acuminatin aus Blättern von *M. kachirachirai* (52); außerdem Eupomatenoid-1 und -7, Licarin-B, Kachirachirol-A und -B, Galbacin und Guaiacin (53). Rinde von *M. liliflora* enthält Magnolol und Honokiol und Blätter bilden Veraguensin, Futoenon und Maglifloenon (= Denudaton) (33) und Denudatin-A und -B, Burchellin, Piperenon, Liliflol-A und -B, Liliflon und Liliflodion (54). Sesamin aus Blättern von *M. mutabilis* (30). Magnolol und Honokiol aus Rinde (55) und viel Obovatol und wenig Obovatol, Obova-aldehyd und Magnolol aus frischen Blättern von *M. obovata* („Honoki“) (56). Blütenknospen von *M. salicifolia* („Shin-i“) lieferten die von Asaron ableitbaren Neolignane Magnosalin, Magnoshinin (57) und das antiallergisch aktive Magnosalicin, das durch Dimerisation von Asaron und Asaronepoxid entstehen könnte (8). Frische Blätter von *M. stellata* lieferten Eudesmin, Kobusin, Sesamin, (+)-Piperitol und die abweichend gebauten tetrahydrofuranoiden Lignane Magnostellin-A und -B (58). Magnolol, Honokiol und Obovatol aus Stammrinde von *M. × watsonii* (18). Magnolol und Honokiol hemmen den Erreger von Caries stark; diese zwei phenolischen Neolignane kommen ebenfalls in Rinde von *M. officinalis* und *M. tripetala* und Magnolol in Rinde von *M. virginiana* vor (55, 59).

*Michelia*: Syringaresinol aus frischen Blättern von *M. fuscata* (22).

*Talauma*: Fargesin, Pinoresinoldimethylether und Sesamin aus Blättern von *T. hodgsonii* (39).

*Aromatische Säuren und Flavonoide* — SANTAMOUR (60) zeigte, daß *Liriodendron chinense*, *L. tulipifera* und ihre Hybride sich aufgrund der Blattflavonoidmuster unterscheiden lassen; beide Arten enthalten Chlorogensäure, Isoquercitrin und Rutin und *L. chinense* und der Bastard bilden zusätzlich Quercetin-3-glucosid-7-rhamnosid. Die Struktur des Magnolidin genannten phenolischen Hauptglykosides der Rinde von *Magnolia grandiflora* wurde geklärt; es ist ein echinacosidähnliches (vgl. Bd. V, S. 251) Acylglykosid, welches bei Hydrolyse 1 Glucose, 2 Rhamnose, 1 Kaffeesäure und 1 3,4-Dihydroxyphenylethanol (Hydroxytyrosol) liefert; Magnolidin ist mit Neoacteosid isomer oder identisch (61). Aus Rinde von *Liriodendron tulipifera* Syringasäuremethylester isoliert (26).

*Cyanogene Verbindungen* — Blätter von *Liriodendron tulipifera* enthalten Taxiphyllin und Triglochinin (62), und in Blättern von cyanogenen jungen Exemplaren von *Magnolia sprengeri* „Diva“ konnte ausschließlich Taxiphyllin nachgewiesen werden (63). Von vielen geprüften *Magnolia*-Arten, Cultivars und Hybriden waren ausschließlich *M. sprengeri* und einige ihrer Bastarde cyanogen (64).

*Lipide* — Phytosterine und Phytosteringlykoside wurden häufig zusammen mit anderen Verbindungen aus Magnoliaceen isoliert (z. B. 30, 36, 37, 39, 65 u. a.); dagegen scheinen Triterpene eher selten zu sein; aus 8,3 kg frischen Blättern von *Magnolia obovata* wurden 100 mg  $\alpha$ -Amyrincinnamat erhalten (56). Aus Frischblättern von *Magnolia stellata* wurde das Iononderivat Vomifoliol (Blumenol) isoliert (58), und Blätter von *Michelia champaca* lieferten ein Polyisoprenoid (37). Kernholz von *Magnolia obovata* enthält ein Estolidgemisch, welches aus Ferulasäureestern mit  $\omega$ -Hydroxyfettsäuren (C<sub>22</sub>–C<sub>28</sub>) besteht (35).

Die Samenlipide wurden im Falle von *Magnolia kobus* (65) und *Michelia champaca* (66) genauer untersucht; die Samen von *M. champaca* enthalten 17% Öl mit Palmitin-, Öl- und Linolsäure als Hauptfettsäuren; sie werden von 7% Palmitölsäure begleitet.

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Zu den Ausführungen in Bd. V ist zu ergänzen, daß die Magnoliaceen im Lignanoid-Stoffwechsel stark an andere Familien der *Polycarpicae* (z. B. *Aristolochiaceae*, *Eupomatiaceae*, *Lauraceae*, *Monimiaceae* s. l.) und *Piperales* (*Piperaceae*) erinnern. Ferner sind für die Familie Sesquiterpenlactone charakteristisch; die vorhandenen Lactontypen waren bis vor etwa 20 Jahren fast ausschließlich von Compositen bekannt; inzwischen hat man sie bei vielen Lebermoosen, Magnoliaceen und Umbelliferen beobachtet; bei den *Polycarpicae* und *Piperales* werden solche Lactone auch durch die *Lauraceae* und *Chloranthaceae* gebildet. Die cyanogenen Verbindungen stammen von Tyrosin ab, was der für Monokotylen und *Polycarpicae* bisher geltenden Norm entspricht. Zum Alkaloidstoffwechsel ist zu erwähnen, daß das

von Berberidaceen bekannte Taspin auch aus *Magnolia liliiflora* bekannt geworden ist. Vgl. auch Bd. VI, S. 629.

### Literatur

- (1) S.-I. FUJITA et al., J. Pharm. Soc. Japan 97, 1216 (1977). Öle frischer Zweige, Blätter, Blütenknospen und Blüten; überwiegend Mono- und Sesquiterpene. ● (2) Y. FUJITA et al., J. Pharm. Soc. Japan 95, 162, 235 (1975). Beblätterte Zweige; 8 Herkünfte; Limonen, Cineol, Campher, Cymol und Nerolidol. ● (3) T. IIDA et al., Phytochemistry 21, 673 (1982). Blätter; 9-Oxonerolidol und die isomeren Oxonerolidolhydroperoxide Kobusimin-A und -B. ● (4) Y. FUJITA et al., J. Pharm. Soc. Japan 95, 241 (1975). Blätter und Zweige; Limonen, Cineol, Campher, Cymol und  $\alpha$ -Terpineol. ● (5) Y. SASHIDA et al., J. Pharm. Soc. Japan 96, 218 (1976). Blattöl; Hauptkomponente ist Caryophyllen (frisch) oder Caryophyllenoxid (getrocknet); für Rindenöl vgl. (55). ● (6) S.-I. FUJITA and Y. FUJITA, Chem. Pharm. Bull. 20, 2251 (1972); 22, 707 (1974). Beblätterte Zweige, Stamm, Blüten; Hauptkomponenten (> 50%) sind Citral (Blüten), Cineol oder Cineol + Citral (Stamm) und bei beblätterten Zweigen je nach Chemodem *trans*-Anethol oder Methylchavicol + Safrol + Methyl Eugenol. ● (7) S. FUJITA and Y. FUJITA, Chem. Pharm. Bull. 23, 2443 (1975). Chemodem mit Blattöl mit 69–91% Methylchavicol. ● (8) T. TSURUGA et al., Tetrahedron Letters, 25, 4129 (1984). Blütenknospenöl mit Fenchon, Campher,  $\alpha$ -Terpineol, Caryophyllenoxid, Safrol, Myristicin, Asaron, Eugenolmethylether, Isoeugenolmethylether und Veratrumaldehyd; ferner Neolignane. ● (9) S.-I. FUJITA and H. WADA, J. Pharm. Soc. Japan 100, 763 (1980). Blatt-, Zweig-, Stamm- und Blütenknospenöl; je nach Organ Elemol, Farnesen, Farnesol, Caryophyllen, Cineol, Fenchon, Campher und (oder) Terpinen-4-ol Hauptkomponenten. ● (10) M. NAGASAWA et al., J. Pharm. Soc. Japan 89, 454 (1969). ● (11) L. B. THIEN et al., *Floral odor and quantitative taxonomy of Magnolia and Liriodendron*, Taxon 24, 557–568 (1975). ● (12) N. H. FISCHER et al., l. c. Bd. VII, S. 21. ● (13) R. W. DOSKOTCH et al., l. c. Bd. VII, S. 150. ● (14) R. W. DOSKOTCH et al., Phytochemistry 14, 769 (1975); J. Nat. Prod. 46, 923 (1983). Aus Blättern und Wurzelrinde jetzt 10 Germacranolide und die isomeren Eudesmanolide  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Liriodenolid, das Eleanolid Epitulipdienolid und das Guaianolid  $\beta$ -Cyclolipiferolid bekannt. ● (15) F. S. EL-FERALY et al., J. Org. Chem. 44, 3952 (1979); Phytochemistry 18, 881 (1979); 23, 2372 (1984); A. F. HALIM et al., Phytochemistry 23, 914 (1984). Peroxycostunolid (Verlotorin), Peroxyparthenolid, Costunolid, Parthenolid, die Melampomagnolide-A und -B und die doppelbindungsisomeren Eudesmanolide Santamarin, Reynosin und Magnolialid und das Guaianolid Magnograndiolid. ● (16) H. TADA et al., Phytochemistry 21, 458 (1982). Costunolid und 15-Acetylcostunolid. ● (17) F. S. EL-FERALY, Phytochemistry 22, 2239 (1983). Soulanganolide-A und -B. ● (18) K. ITO et al., Phytochemistry 23, 188 (1984). Costunolid, 15-Acetylcostunolid, Dehydrocostuslacton und die Sesquiterpenalkohole  $\alpha$ - und  $\beta$ -Eudesmol, Cryptomeridiol und Watsonol-A und -B. ● (19) I. KIMURA et al., Planta Medica 48, 43 (1983). Blütenknospen beider Stammpflanzen der Droge, *M. fargesii* und *M. salicifolia*, enthalten alle vier Alkaloide; *M. salicifolia* hat höhere Gehalte; diese Autoren nennen *M. fargesii* Cheng, und nicht *M. kobus*, als zweite Stammpflanze der Droge. ● (20) V. K. SETHI et al., Planta Medica 50, 364 (1984). Costunolid, Parthenolid, Dihydroparthenolid, Micheliolid. ● (21) M. OGURA et al., Phytochemistry 17, 957 (1978). 6 Cytotoxische Lactone (Micheliolid, Michelenolid, Parthenolid, Costunolid, Santamarin, Reynosin) und die inaktiven Lactone Lanuginolid, Dihydroparthenolid, Compressanolid (früher Formosanolid genannt) und Dihydroreynosin. ● (22) J. M. CASSADY et al., Phytochemistry 18, 1569 (1979). Dihydroparthenolid, Lanuginolid und das cytotoxische 11,13-Dehydrolanuginolid. ● (23) T. IIDA and K. ITO, Phytochemistry 21, 701 (1982). Dehydrolanuginolid, Lipiferolid, Desacetylanuginolid und das Guaianolid Michefuscalid. ● (24) S. K. TALAPATRA et al., Phytochemistry 12, 1827 (1973). Aus junger Rinde Parthenolid und 11,13-Dehydrolanuginolid; die Hydrierung der 11,13-Doppelbindung zum Dihydroparthenolid und Lanuginolid findet offenbar erst beim Älterwerden der Rinde statt. ● (25) M. FURMANOWA and JOANNA JOZEFOWA



WICZ, Acta Soc. Botanicorum Poloniae 49, 527 (1980). Blätter von 6 *Magnolia*-Arten und von *Liriodendron tulipifera*. ● (25) L. CLEAVER et al., Austral. J. Chem. 29, 2003 (1976). ● (26) C.-L. CHEN and H.-M. CHANG, Phytochemistry 17, 779 (1978). Gleichzeitige Revision der Strukturen von Lirinin und Liridin. ● (27) C. D. HUFFORD and M. J. FUNDERBURK, Lloydia 37, 640 (1974). ● (28) P. D. SENTNER and C.-L. CHEN, Phytochemistry 16, 2015 (1977). ● (29) M. S. FLOM, Diss. Abstr. Intern. 32(4) B, 2312 (1971). Alkaloide, Lignane und Costunolid. ● (30) B. TALAPATRA et al., Phytochemistry 14, 589 (1975). ● (31) T.-H. YANG and S.-C. LIU, J. Clin. Chem. Soc. (Taipei) 18, 91 (1971), ex C. A. 75, 148 521 (1971). ● (32) K. V. RAO and T. L. DAVIS, J. Natural Prod. 45, 283 (1982). ● (33) B. TALAPATRA et al., Phytochemistry 21, 747 (1982). ● (34) K. ITO and S. ASAI, J. Pharm. Soc. Japan 94, 729 (1974). ● (35) Y. SASHIDA et al., J. Pharm. Soc. Japan 96, 659 (1976). ● (36) S. K. TALAPATRA et al., Phytochemistry 12, 2305 (1973). ● (37) C. B. RAO et al., Indian J. Chem. 23B, 787 (1984). ● (38) S. K. TALAPATRA et al., Chemistry and Industry 1969, 1056; Tetrahedron 31, 1105 (1975). ● (39) S. K. TALAPATRA et al., J. Indian Chem. Soc. 54, 790 (1977). ● (40) T. KAMETAMI et al., Phytochemistry 14, 1884 (1975). ● (41) M. MATSUTANI and T. SHIBA, Phytochemistry 14, 1132 (1975). ● (42) C. B. S. RAO (ed.), l. c. Bd. VII, S. 27. ● (43) L. H. BRIGGS et al., J. Chem. Soc. 1968C, 3042. ● (44) R. W. DOSKOTCH and M. S. FLOM, Tetrahedron 28, 4711 (1972). Strukturrevision Acuminatin vgl. (52). ● (45) T. IIDA et al., Phytochemistry 21, 2939 (1982). ● (46) H. KAKISAWA et al., Bull. Chem. Soc. Japan 43, 3631 (1970); Phytochemistry 11, 2289 (1972). ● (47) F. S. EL-FERALY and W. S. LI, Lloydia 41, 442, 653 (1978). ● (48) K. V. RAO and T. L. DAVIS, Planta Medica 45, 57 (1982). ● (49) K. V. RAO and W.-N. WU, Lloydia 41, 56 (1978). ● (50) T. KAMIKADO et al., Agric. Biol. Chem. 39, 833 (1975). Sesamin und Kobusin hemmen die Entwicklung von Seidenraupen. ● (51) M. HIROSE et al., C. A. 70, 48 779 (1969). ● (52) S. F. EL-FERALY et al., Phytochemistry 21, 1133 (1982). Auch Revision Struktur Acuminatin. ● (53) K. ITO et al., Phytochemistry 23, 2643 (1984). ● (54) T. IIDA and K. ITO, Phytochemistry 22, 763 (1983). ● (55) M. FUJITA et al., Chem. Pharm. Bull. 20, 212 (1972): Honokiol; J. Pharm. Soc. Japan 93, 415, 422, 429 (1973): Auch Eudesmol und Cryptomeridiol aus Rinde; auch andere Arten auf Magnolol und Honokiol untersucht. ● (56) I. KAZUO et al., Chem. Pharm. Bull. 30, 3347 (1982). ● (57) T. KIKUCHI et al., Chem. Pharm. Bull. 31, 1112 (1983). ● (58) T. IIDA et al., Phytochemistry 22, 211 (1983). ● (59) T. NAMBA et al., Planta Medica 44, 100 (1982). ● (60) F. S. SANTAMOUR, Jr., Forest Sci. 18, 233 (1972). ● (61) K. V. RAO, Planta Medica 27, 31 (1975): Isolation 3 Glykoside und 2 Alkaloide; K. V. RAO and R. J. JUNEAU, Lloydia 38, 339 (1975). ● (62) F. VAN VALEN, Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetenschappen, C 81, 355 (1978). ● (63) LUCIE H. FIKENSCHER und R. HEGNAUER, J. Natural Prod. 44, 710 (1981). ● (64) F. S. SANTAMOUR, Jr., and J. S. TREESE, Morris Arboretum Bull. 22, 58 (1971); F. S. SANTAMOUR, Jr., Newsletter Amer. Magnolia Soc. 11, number 2, 5–7 (1975). ● (65) M. HIROSE et al., C. A. 70, 26 375 (1969). ● (66) K. L. BEDI and K. ATAL, Indian J. Chem. 8, 325 (1970). ● (67) N. G. TRESIEDER, *Magnolias*, Faber and Faber, London–Boston 1978; vgl. auch *Hortus Third*, Staff of the Bailey Hortorium Cornell Univ., MacMillan, New York–London 1976. ● (68) K. UEDA, *A nomenclatural revision of Japanese Magnolia species*, Acta Phytotax. Geobot. 36, 149–161 (1985); Taxon 35, 340, 344 (1986). ● (69) F. G. MEYER and ELIZABETH MCCLINTOCK, *Rejections of the names Magnolia heptapeta and M. quinquepeta (Magnoliaceae)*, Taxon 36, 590–600 (1987).

## Nachtrag

Bei Manuskriptablieferung

*Michelia montana* lieferte ein Blattöl mit 75% Safrol und ein Rindenöl mit 76% Sarisan (vgl. Bd. VIII, Abb. 402) (1). Blütenknospen von *Magnolia elliptilimba* und *M. biondii* (= *M. fargesii*) liefern in China Flos Magnoliae („Hsenyi“); die Droge enthält 3,5–6,5% etherisches Öl (2).

*Paramichelia baillonii* (= *Magnolia baillonii* = *Michelia baillonii* = *Aromadendron baillonii*) bildet in der Stammrinde Parthenolid, 10,13-Dihydroparthenolid, Liriodenin und ein durch Kondensation von 1 NH<sub>3</sub> mit 2 Parthenolid entstandenes, Bisparthenolidin genanntes, Pseudoalkaloid (3).

Aus *Liriodendron tulipifera* wurden bisher 41 Benzylisochinolinbasen isoliert (4).

Blütenknospen von *Magnolia biondii* (Droge „Xinyi“) lieferten 6 furofuranoide (= dioxabicyclooctanoide) Lignane, von welchen Aschantin erstmalig aus einer *Magnolia*-Art erhalten wurde (5). Die Lignane Magnoshinin, Magnosalin und Magnosalicin aus *M. salicifolia* wurden aus *trans*-Asaron synthetisiert; sie sind wichtige Wirkstoffe von Flos Magnoliae japanischer Herkunft (6). Auch Denudatin-B und Kadsurenon wurden synthetisiert (7). Die biologische Aktivität mancher Magnoliaceen-Lignane und -Neolignane wird auch durch die Tatsache illustriert, daß das Biphenylneolignan Magnolon in Zweigen von *Cercidiphyllum japonicum* (*Cercidiphyllaceae*) als Phytoalexin auftritt; es wirkt gut fungistatisch (8).

*Bei der Fabnenkorrektur (März 1989)*

*Liriodendron*: Die Blattphenolmuster von *L. chinensis* und *L. tulipifera* wiesen die gleichen sechs Hauptflavonoide auf, nämlich K-3-gluc, K-3-rutinosid, Q-3-gluc, Q-3-rutinosid, ein Q-3-glykosid und eine nicht näher charakterisierte Komponente; die gleichen Phenole waren in fossilen Blättern (Miozän, Ohio) noch vorhanden (9). Bei der Prüfung der etherischen Öle von Zweigen 4jähriger Bäumchen von 11 Herkunft von *L. tulipifera* waren große quantitative Unterschiede in der Ölzusammensetzung feststellbar; Existenz von verschiedenen Chemodemen im Verbreitungsgebiet der Art wurde angenommen (10). Junge Blätter von *L. tulipifera* enthalten die *myo*-Inositmethylether D-Ononit und D-Bornesit; in Sommerblättern wird ein Teil des Ononits zum *myo*-Inosit-1,4-dimethylether Liriodendrit methyliert (11); die physiologische Bedeutung dieser Cyclite ist noch unklar; sie werden nach (11) nicht aus Blättern abtransportiert, sondern gehen beim herbstlichen Blattfall verloren; gelbgrüne Herbstblätter enthalten außerdem reichlich (0,14% isoliert) 2-C-Methylerythrit (12), der bisher nur aus einer *Convolvulus*-Art (Bd. VIII, S. 326) bekannt war. Im Gegensatz zu den Angaben in (11) kommt nach PLOUVIER (13) Liriodendrit nicht nur im Blatt, sondern auch in Rinde, Blüten und grünen und beinahe reifen Früchten vor; mutmaßlich untersuchten PLOUVIER Rinde junger Zweige und DITTRICH und SCHILLING (11) Ast- oder Stammrinde- und -holz; die Stoffwechselträchtigkeit von Liriodendrit bleibt unwiedersprochen; er scheint mit abfallenden Pflanzenteilen (Blüten, Früchte, Blätter) verloren zu gehen.

*Magnolia*: Blütenknospen von *M. fargesii* (Droge „Hsin-i“) lieferten die Neolignane Fargeson-A bis -C und Denudatin-B und die furofuranoiden Lignane Pinoresinoldimethylether, Lirioresinol-B-dimethylether, Magnolin und Fargesin und das Phenylpropanglucosid Syringin (14). Die Magnoloside-A bis -C aus Rinde von *M. obovata* sind verbascosidähnliche Verbindungen (vgl. Bd. VIII, S. 606–607), bei welchen das zentrale Glucosemolekül durch Alloose ersetzt ist, und die Kaffeesäure mit OH-3 und die Rhamnose mit OH-2 verknüpft sind; der *o*-Hydroxytyrosolrest ist mit OH-1 verethert und OH-6 ist frei (-A) oder mit Glucose (-B) oder Cellobiose (-C) verknüpft (15); die Magnoloside zeigen, daß die verbascosid-ähnlichen Tubi-

floren-Compositen-, Gerbstoffe“ nicht auf sympetale Sippen beschränkt sind, sondern bereits bei den *Polypetalae* auftreten (vgl. auch bei *Rosaceae-Prunoideae*). Magnolol und weitere Biphenyllignane aus Rinde von *M. henryi* DUNN (19).

Frische Rinde von *Michelia rajaniana* von Thailand lieferte Liriodenin und die Germacranolide Parthenolid und Paramicholid und die Aminogermacranolide N-Acetylparthenolidin, sein  $8\alpha$ -Hydroxyderivat und Bis-parthenolidin (Abb. 412; [16]).

Aus Rinde von *Paramichelia baillonii* wurden noch  $9\alpha$ -Hydroxyparthenolid,  $2\alpha$ -Hydroxyparthenolid und Paramicholid erhalten (17).

Die im Sesquiterpenstoffwechsel an die Lauraceen und Magnoliaceen erinnernden *Chloranthaceae* scheinen ganz allgemein Lindenanolide zu bilden; solche wurden bei *Chloranthus elatior* (Schizukanolid-B), *fortunei* (Chloranthalacton-C) und *spicatus* (Schizukanolid-B und Chloranthalacton-C) nachgewiesen (18).

#### Literatur

- (1) S. C. DUTTA et al., *Planta Medica* 53, 505 (1987). ● (2) GAO ZEN-YI (CAO ZENGYI) et al., *The investigation and research on Hsenyi – Natural resources of Henan*, S. 88–95 in A. J. M. LEEUWENBERG (compiler), *Medicinal and poisonous plants of the tropics*, Pudoc Wageningen 1987. ● (3) N. RUANGRUNGSI et al., *J. Nat. Prod.* 50, 891 (1987). ● (4) R. ZIYAEV et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1987, 628–638. Übersichtsbericht mit 67 Literaturangaben. ● (5) J.-X. PAN et al., *Phytochemistry* 26, 1377 (1987). ● (6) K. MORI et al., *Tetrahedron* 42, 523 (1986); S. KADOTA et al., *Tetrahedron Letters*, 28, 2857 (1987). ● (7) N. M. PONPIPOM et al., *Tetrahedron Letters* 27, 309 (1986). ● (8) M. TAKASUGI and N. KATUI, *A biphenyl phytoalexin from *Cercidiphyllum japonicum**, *Phytochemistry* 25, 2751–2752 (1986). ● (9) K. J. NIKLAS et al., *Biochem. Syst. Ecol.* 13, 1 (1985). ● (10) A. L. SMITH et al., *Biochem. Syst. Ecol.* 16, 627 (1988). ● (11) P. DITTRICH and N. SCHILLING, *Phytochemistry* 27, 773 (1988). ● (12) P. DITTRICH and S. J. ANGYAL, *Phytochemistry* 27, 935 (1988). ● (13) V. PLOUVIER, *Compt. Rend.* 244, 382 (1957). ● (14) C.-C. CHEN et al., *Planta Medica* 54, 438 (1988); *Chem. Pharm. Bull.* 36, 1791 (1988). ● (15) T. HASEGAWA et al., *Chemistry Letters* 1988, 163; *Chem. Pharm. Bull.* 36, 1245 (1988). ● (16) N. RUANGRUNGSI et al., *J. Nat. Prod.* 51, 1220 (1988). ● (17) *Eid.*, *ibid.* 51, 163 (1988). ● (18) J. KUWABATA and J. MIZUTANI, *Agric. Biol. Chem.* 52, 2965 (1988). ● (19) A. KIJJOA et al., *Phytochemistry* 28, 1284 (1989).

#### Malesherbiaceae (Bd. V, S. 22–23)

*Malesherbia fasciculata* (= *Gynopleura fasciculata*), eine Heilpflanze Chiles, ist alkaloidhaltig und lieferte 0,05% HCN; die cyanogene(n) Verbindung(en) wurde(n) nicht identifiziert (1). Alle 28 geprüften *Malesherbia*-Arten waren cyanogen; Verbindungen vom Typus des Barterins (Tetraphyllin-B-Gruppe) und Deidaclins (Tetraphyllin-A-Gruppe) waren überall vorhanden (2). Der Chemismus der cyanogenen Verbindungen bestätigt dementsprechend enge Verwandtschaft mit den *Passifloraceae* und *Turneraceae* (CRONQUIST 1981).

## Literatur

(1) M. BERNDT-CRAMER, An. Fac. Quim. Farm. Univ. Chile 20, 15–18 (1968: publ. 1969); C. A. 72, 125 021 (1970). Chromatographisch 3 Alkaloide nachgewiesen. ● (2) K. C. SPENCER and D. S. SEIGLER, Biochem. Syst. Ecol. 13, 23 (1985).

**Malpighiaceae** (Bd. V, S. 23–29, 418–419, 456; ferner Abb. 414)

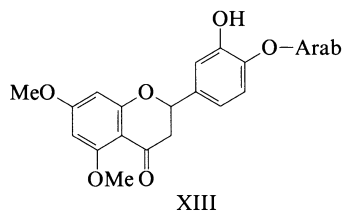
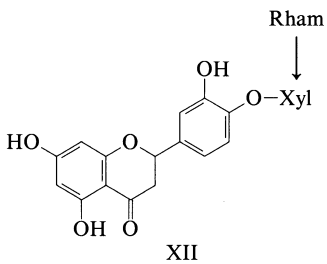
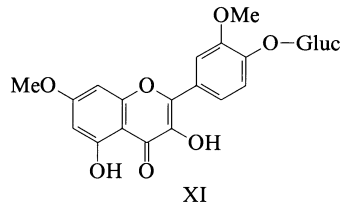
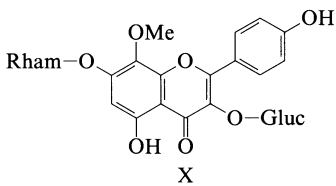
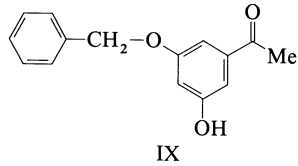
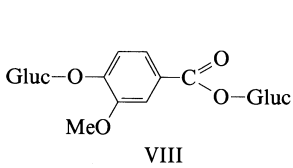
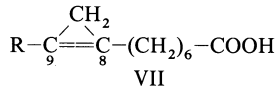
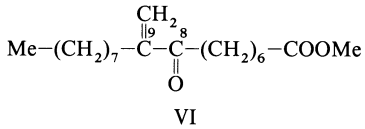
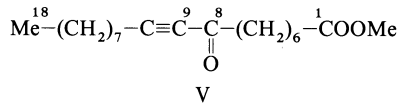
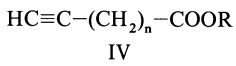
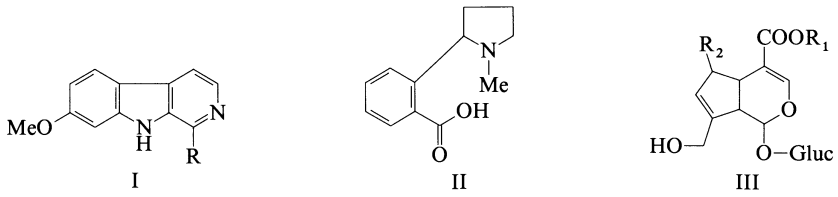
Viel Beachtung fand weiterhin die Yagé-Pflanze, welche je nach Gegend *Banisteriopsis caapi* ( $\cong$  *B. inebrians*  $\cong$  *B. quitensis* = *Banisteria caapi*) oder *Diplopterys cabrerana* (= *Banisteriopsis rusbyana* der Ethnobotaniker) ist (1). Ethnobotanische (2–7) und alkaloidchemische Untersuchungen mit südamerikanischem Pflanzenmaterial (8–11) und mit Blättern von in Indien kultivierter *Banisteriopsis argentea* (12) bestätigten Vorkommen von  $\beta$ -Carbolin-Derivaten; sie hemmen Monoaminoxidasen und ermöglichen oder verstärken die Wirkung der in „Ayahuasca“ vorhandenen, hallucinogenen Tryptamine, die in Blättern und Stämmen gewisser *Banisteriopsis*-Sippen Hauptalkaloide sind. Bei der Ayahuasca-Bereitung kann N,N-Dimethyltryptamin auch aus mitverwendeten Blättern von *Psychotria*-Arten oder von *Diplopterys cabrerana* stammen (2–11). Die pharmakologischen Wirkungen der Totalalkaloide von *Banisteriopsis quitensis* wurden beschrieben (13). Offensichtlich sind die Alkaloidspektren von Blatt und Stamm der weitverbreiteten *Banisteriopsis caapi* variabel; mit dem Vorkommen verschiedener Alkaloid-Chemodeme ist bei dieser Sammelart, zu der übrigens verschiedene Cultivars gehören (9), zu rechnen. Bemerkenswert sind ferner der Nachweis des Orchidaceenalkaloids Shihunin (Formel Bd. VII, S. 742) und seines Dihydroderivates Dihydroshihunin (8), sowie Isolation von 402 mg Coffein aus 455 g Stamm von *Banisteriopsis inebrians* (14).

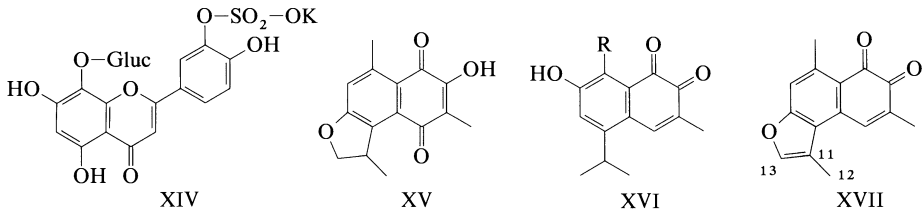
Hiptagin aus Wurzelrinde von *Hiptage madablota* ist der 1,2,4,6-Tetra- $\beta$ -nitropropionsäureester von  $\beta$ -Glucopyranose (15); es wurde auch aus Wurzeln und Blatt von *Heteropteris angustifolia* isoliert (16).

Cyanogenese wurde bei *Sphedamnocarpus pruriens* (SHONE-DRUMMOND, l. c. Bd. VII, S. 86) und *Byrsonima sericea*, *Heteropteris chrysophylla*, *Peixotoa hispidula*, *Stigmaphyllon paralias* (KAPLAN et al., l. c. Bd. VII, S. 369) und durch GIBBS (1974, l. c. Bd. VII, S. 199) bei *Heteropteris chrysophylla*, *H. umbellata* und *Stigmaphyllon emarginatum* beobachtet. Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß nitropropionsäurehaltige Pflanzen falsch-positive GUIGNARD-Tests bedingen können, und daß GIBBS seine Beobachtungen selber als unsicher („doubtfully positive“) bezeichnete.

In den gerbstoffhaltigen Wurzeln von *Byrsonima intermedia* wurden Gallussäure, Pyrogallol und Brenzcatechin nachgewiesen (17), und aus Wurzelrinde von *Hiptage madablota* wurde 0,025% Mangiferin isoliert (18).

Wurzeln von *Byrsonima intermedia* lieferten 0,14%  $\beta$ -Amyrin (19) und aus Rinde von *B. verbascifolia* wurden Sitosterin, Friedelin,  $\beta$ -Amyrin, Acetyloleanolsäure,  $\beta$ -Amyrenon, Acetyllopeol und Glochidon isoliert (20). Zweige und Stamm von *Ectopopterys soejartoi* von Kolumbien enthielten Sitosterin, Isoarborinol (Formel Bd. VII, S. 641) und Lupeolacetat (21).



Abb. 414. Einige Inhaltstoffe der *Malpighiaceae* und *Malvaceae*

*Malpighiaceae*: I = Harmin (R = Me), Harminsäure (R = COOH), ihr Methylester (R = COOMe) und Amid (R = CONH<sub>2</sub>) und 1-Acetyl-7-methoxy- $\beta$ -carbolin (R = COMe)  
 ● II = Dihydroshihunin ● III = Geniposidsäure (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H), Geniposid (R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = H) und Scandosidmethylester (R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = OH)

*Malvaceae*: IV–VII = *Malvaceenfettsäuren* oder ihre Methylester: IV = Dec-9-insäure (n = 7 und R = H und ihr Methylester R = Me) und Non-8-insäure (n = 6 und R = H und ihr Methylester R = Me) ● V = Methylester der 8-Oxo-9-in-C<sub>18</sub>-säure ● VI = Methylester der 8-Oxo-9-methylenheptadecensäure (aus Malvalinsäure entstanden?) ● VII = Malvalinsäure (R = Me [CH<sub>2</sub>]<sub>7</sub>-) ● VIII = Glucoseester des Vanillinsäureglucosids aus *Abutilon indicum* ● IX = Populneol, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, aus gewissen Blütenmustern von *Thespesia populnea* ● *Flavonole* (X, XI), *Flavanone* (XII, XIII) und *Flavone* (XIV) von Malvaceen: X = Herbacetin-8-methylether (= Sexangularetin)-3-glucosid-7-rhamnosid aus *Gossypium*-Blütenknospen ● XI = Hibiscatin (Rhamnazin-4'-gluc) aus *Hibiscus furcatus* ● XII = Blüten-Flavanon von *Althaea rosea* ● XIII = Eriodictyol-Derivat aus *Hibiscus mutabilis* ● XIV = Hypolaetin-3'-sulfat-8-glucosid aus *Malva silvestris* ● XV–XVI = Chinoide Cadalin-Derivate: XV = Thespeson, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> ● XVI = Hibiscochinon-A, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (R = CHO) und -C, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (R = H) ● XVII = Thespon, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (= 11,13-Dehydromansonon-D)

Außerordentlich interessant ist der Nachweis von Iridoidglucosiden in der Gattung *Stigmaphyllon*. Blätter von *S. sagittatum* lieferten Monotropein, seinen Methylester (= Galiosid) und Geniposidsäure (22) und seine knollenförmigen Wurzeln Monotropein, Galiosid, Geniposid und Scandosidmethylester (23); *S. convolvulifolium* hatte iridoid-freie Blätter und 0,03% Monotropein in der Wurzelrinde und bei *S. splendens* scheinen Iridoide weder im Blatt noch in der Stammrinde vorzukommen (23).

Die Samenöle der Malpighiaceen scheinen öfters eher ungewöhnliche Fettsäurespektren aufzuweisen. Bei *Hiptage benghalensis* wurden 84,3% Ricinolsäure und 1,8% Dihydroxystearinsäure (24) und bei *Tristellateia australasiaca* 9% 16:0, 12% 18:0, 12% 20:0, 26% 18:1, 23% 18:2 und 14% 20:1 (25) nachgewiesen.

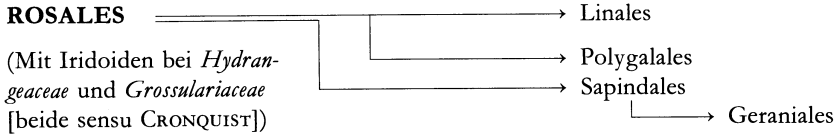
*Mascagnia pubiflora*, „Corona“ oder „Cipé-prata“ genannt, ist Ursache von Viehvergiftungen in Brasilien; die Vergiftungssymptome wurden genau studiert, aber der Chemismus der Toxine ist noch unbekannt (26).

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Noch stets phytochemisch stark vernachlässigte, pantropische Familie.

Von den neubekanntgewordenen Sekundärstoffen der Familie interessieren vor allem die Iridoide der Gattung *Stigmaphyllon*. Dieses Vorkommen läßt sich auf-

grund der gegenwärtigen Kenntnisse von der Verbreitung der Iridoide (vgl. Bd. VII, S. 336–345) am besten mit der Klassifikation von CRONQUIST (1981) vereinigen:



Da die Malpighiaceen als primitivste Familie der *Polygalales* aufgefaßt werden, stehen sie im *Linales*-Ast von CRONQUISTS Klassifikation der *Rosidae* den iridoidhaltigen Sippen der *Rosales* am nächsten.

#### Literatur

- (1) B. GATES, *Flora Neotropica*, Monograph No. 30 (1982): *Banisteriopsis*, *Diplopterys*; 238 S. ● (2) H. W. PINCKLEY, *Plant admixtures to Ayahuasca, the South American hallucinogenic drink*, *Lloydia* 32, 305–314 (1969). U. a. *Psychotria psychotriaefolia*, *P. viridis*. ● (3) G. REICHEL-DOLMATOFF, *Notes on cultural extent of the use of yagé (Banisteriopsis caapi) among the Indians of the Vaupés, Colombia*, *Econ. Bot.* 24, 32–33 (1970). ● (4) MARLENE DOBKIN DE RIOS, *Banisteriopsis in witchcraft and healing activities in Iquitos, Peru*, *Econ. Bot.* 24, 296–300 (1970). ● (5) L. RIVIER and J.-E. LINDGREN „Ayahuasca“, *the South American hallucinogenic drink: An ethnobotanical and chemical investigation*, *Econ. Bot.* 26, 101–129 (1972). 66 Literaturhinweise. ● (6) F. A. FLORES and W. H. LEWIS, *Drinking the South American hallucinogenic Ayahuasca*, *Econ. Bot.* 32, 154–156 (1978). ● (7) G. T. PRANCE, *Notes on the use of plant hallucinogens in Amazonian Brasil*, *Econ. Bot.* 24, 62–68 (1970). (a) *Virola spec. div.*; (b) *Banisteriopsis cf. inebrians* + *Psychotria viridis*. ● (8) Y. HASHIMOTO, K. KAWANISHI et al., *Phytochemistry* 14, 1633 (1975); 15, 1559 (1976); *J. Nat. Prod.* 45, 637 (1982). Harmin, Harmalin, Tetrahydroharmin, Harmin- und Harmalinsäure, 1-Acetyl-7-methoxy- $\beta$ -carbolin u. a. Basen aus Blättern und Stengeln von *Banisteriopsis caapi*. ● (9) D. J. MCKENNA et al., *Monoamine oxidase inhibitors in South American hallucinogenic plants: Tryptamine and  $\beta$ -carboline constituents of Ayahuasca*, *J. Ethnopharmacol.* 10, 195–223 (1984).  $\beta$ -Carboline in *Banisteriopsis caapi* und Tryptamine in *Psychotria*-Arten und *Diplopterys cabrerana*. ● (10) I. RIBAS et al., *An. Fis. y Quim.* 68, 299 (1972). 0,29%  $\beta$ -Carbolinbasen aus Stamm von *Banisteriopsis inebrians* von Bolivien: Harmin, Harmalin, Tetrahydroharmin, Harmol. ● (11) S. AGURELL et al., *Amer. J. Pharm.* 140, 148 (1968); A. H. DER MARDEROSIAN et al., *Lloydia* 31, 430 (1968);  $\beta$ -Carbolinbasen aus Stamm von *Banisteriopsis caapi* und *inebrians*; 1,3% N,N-Dimethyltryptamin aus Blättern von *B. inebrians*; viel N,N-Dimethyltryptamin aus Blatt und Stamm von *Banisteriopsis inebrians*; aus Stamm auch wenig N-Methyltetrahydro- $\beta$ -carbolin. ● (12) S. GHOSAL et al., *J. Pharm. Sci.* 60, 1209 (1971); *Phytochemistry* 10, 2840 (1971). Aus Blatt und aus Stamm N,N-Dimethyltryptamin und  $\beta$ -Carbolinbasen. ● (13) R. E. STULL et al., *J. Pharm. Sci.* 60, 1221 (1971). Pharmakologie der Totalalkaloide. ● (14) F. D. O'CONNELL, *Naturwissenschaften* 56, 139 (1969). ● (15) R. A. FINNEGAN et al., *J. Pharm. Sci.* 57, 353 (1968). ● (16) F. R. STERMITZ et al., *Phytochemistry* 14, 1341 (1975). ● (17) J. BONZANI DA SILVA, *Rev. Farm. Bioquim. Univ. Sao Paulo* 8, 187 (1970). ● (18) R. A. FINNEGAN et al., *J. Pharm. Sci.* 57, 1039 (1968). ● (19) J. BONZANI DA SILVA, *Rev. Farm. Bioquim. Univ. Sao Paulo* 8, 53 (1970). ● (20) O. R. GOTTLIEB et al., *Phytochemistry* 14, 1456 (1975). ● (21) G. B. MARCELLE et al., *Planta Medica* 46, 190 (1982). ● (22) D. SAINTY et al., *J. Nat. Prod.* 44, 576 (1981). ● (23) E. DAVIOUD et al., *Planta Medica* 51, 78 (1985). ● (24) I. A. SIDDIQUI and S. M. OSMAN, *Chemistry and Industry 1969*, 988. ● (25) F. D. GUSTONE et al., *J. Sci. Food Agric.* 23, 53 (1972). ● (26) A. D. SAAD et al., *The toxic effects of Mascagnia pubiflora (Jus.) Griseb.*, *An. Acad. Brasil Cienc.* 42 (1970), Suplemento 235–244.

**Malvaceae** (Bd. V, S. 29–46, 419–420, 455)

Für den Menschen außerordentlich wichtige Familie.

Nutzpflanzen vide BRÜCHER, SIMMONDS, und ZEVEN und DE WET, alle l. c. Bd. VII sub B5.1 Auch bei MANSFELD (1) finden sich viele Angaben über durch den Menschen genutzte Malvaceen. Ergänzend zu der sub B5 in Bd. VII aufgeführten Literatur, in welcher zahlreiche ethnobotanische Hinweise auf Malvaceen zu finden sind, sei auf medizinische Verwendung von *Abutilon angulatum*, *Gossypium herbaceum*, *Hibiscus surattensis* und *Sida acuta* in Moçambique (2) und eine Besprechung der Bedeutung der Familie für den Menschen in Australien, Neuseeland und Neu-guinea (3) hingewiesen.

Wichtigstes Produkt ist die Baumwolle (= Samenhaare), welche durch einige Sippen der Gattung *Gossypium* geliefert wird (4, 5). Mehrzwecksippen (Fasern, Gemüse, Heil- und Zierpflanzen) sind u. a. *Abelmoschus esculentus* (6), *Abutilon theophrasti* (7), *Hibiscus cannabinus* (8), *H. rosa-sinensis* (9) und *H. sabdariffa* (10, 11). Für Faserpflanzen vgl. auch (12, 13).

Sehr viel Beachtung wurde dem i. d. R. aus Baumwollpflanzen gewonnenen Gossypol geschenkt; seine mögliche Anwendung zur Fertilitätskontrolle beim Mann, sowie seine biogenetischen Beziehungen zu den Resistenzstoffen und Phytoalexinen der *Malvales*, erklären diese Interesse zu Genüge (14, 15).

## Chemische Merkmale (Abb. 414)

Für Halphen-positive Samenöle und phenolische (z. B. Gossypol) und chinoide Sesquiterpene, die zusammen ein Merkmal der *Malvales* darstellen, wird nach der Besprechung dieser Ordnung bei den *Bombacaceae* in Bd. VIII verwiesen; dort auch Abb. 296–298.

*Halphen-positive Lipide* — Ergänzend zum bereits bei den Bombacaceen und *Malvales* Gesagten sei auf eine Reihe von modernen Arbeiten hingewiesen, die alle Vorkommen von Cyclopropenfettsäuren in Samenölen in Mengen von 1–10 % der Totalfettsäuren nachwiesen; Malval(in)- und Stercul(ia)säure werden meistens von Dihydrosterculiasäure begleitet (16–21). Außer Cyclopropensäuren enthält das Samenöl von *Hibiscus sabdariffa* eine Epoxyölsäure (17, 18) und dasjenige von *Malva parviflora* Vernol- und Coriolsäure (19). In den Blatt-Triglyceriden von *Hibiscus rosa-sinensis* ist der Gehalt an Cyclopropenfettsäuren beträchtlich: 10–51 % Malvalinsäure und 4–13 % Sterculiasäure (22); aus frischer Rinde derselben Art wurden weder Malvalin- noch Sterculiasäure erhalten; es konnten neue Acetylenfettsäuren und ihre Methylester mit samenkeimungshemmenden Eigenschaften, sowie weitere mutmaßliche Umbauprodukte von Cyclopropenfettsäuren isoliert werden (23).

*Schleime* — Neue Arbeiten wurden den Schleimen von *Abelmoschus esculentus* (= *Hibiscus esculentus* [24, 25]), *A. glutinotextilis* (26), *A. manihot* (27), *Alcea flavovirens* (28), *Alcea rosea* (= *Althaea rosea* [29]), *Althaea officinalis* (Wurzeln [30]; Blatt [31]), *Althaea officinalis* × *Althaea armeniaca* (32), *Hibiscus ficulneus* (= *Abelmoschus*



*ficulneus* [33]), *H. moschatus* (= *H. moscheutos* = *H. abelmoschus* = *Abelmoschus moschatus* [34]), *H. syriacus* (35, 36) und *Malva verticillata* (Samen [36 a]) gewidmet.

Alle Malvaceenschleime sind komplexe Gemische mit einem bestimmten Anteil an Polypeptiden; ein Teil der Hydroxylgruppen der Heteropolysaccharidfraktionen ist acetyliert. Hauptkomponenten der Rohschleime sind stark verzweigte Heteropolysaccharide mit hohem Galakturon- und Glucuronsäure-Gehalt. Die Hauptketten bestehen aus (1–2)-gebundener  $\alpha$ -Rhamnopyranose und (1–4)-gebundener  $\alpha$ -Galakturonsäure; (1–3)- $\beta$ -gebundene Glucuronsäure bildet in der Regel Verzweigungsstellen (24–36). Neutrale Schleimkomponenten wurden aus Wurzeln von *Althaea officinalis* (30) und Samen von *Malva verticillata* (36 a) isoliert. Zur Anatomie und Histologie der Schleimablagerung bei *Alcea lenkoranica* vgl. (30 a).

#### *Polyphenole* —

*Benzo- und Zimtsäuren* — Im Kraut von *Abutilon indicum* wurden phenolische Benzo- und Zimtsäuren und Fumarsäure nachgewiesen und *p*-Glucosyloxybenzoesäure und Glucovanilloylglucose isoliert (37).

*Flavonoide von Blüten und Kraut* — Ergänzend zu den Angaben in Bd. V, S. 35–40, sei auf einige neue Arbeiten hingewiesen. Q- und K-glykoside sind Hauptflavonoide der Blüten von *Gossypium barbadensis* und *Hibiscus rosa-sinensis* und Gossypetin-8-, -7- und -3-glucoside kommen in Blüten von *Abutilon indicum* und *Hibiscus sabdariffa* reichlich vor (38). Blüten von *Alcea nudiflora* enthalten Astragalin (K-3- $\beta$ -glucosid) und Isoastragalin (K-3- $\alpha$ -glucosid) (39), und Kraut von *Corynabutilon vitifolium* lieferte neben  $\beta$ -Amyrin und Bernsteinsäure Rutin, Quercitrin, Hyperin und Rhamnetin (40). Blüten und Blütenknospen von *Gossypium hirsutum* enthalten auch ein neues Chalkon (41), Isoastragalin (42) und Sexangularetin-3-glucosid-7-rhamnosid (43). Petalen von *Hibiscus furcatus* lieferten neben Gossypin und Gossypitrin das Hibiscatin genannte Rhamnazin-4'-glucosid (44). Rutin und Isoquercitrin sind Hauptflavonoide der Blätter von *Hibiscus cannabinus* (45). Blüten von *Malvaviscus conzattii* speichern K und K-3-glykoside (46). Nach neueren Angaben (47) sind die Flavonoidmuster der Blüten von *Thespesia populnea* sehr variabel; ein Blütenmuster von Madras lieferte nur K, Q, Isoquercitrin, Rutin, K-3-gluc und K-3-rutinosid; daneben war reichlich Gossypol vorhanden. Offensichtlich überwiegen in der Familie Flavonole; andere Flavonoide fehlen aber nicht; Beispiele sind das Flavanon-4'-diglykosid aus Blüten von *Althaea rosea* (48) und Eriodictyol-5, 7-dimethyl-ether-4'-arabinosid aus Zweigen von *Hibiscus mutabilis* (49). Hauptflavonoide frischer Blätter von *Malva silvestris* sind Gossypin-3-sulfat und das Flavonderivat Hypolaetin-8-glucosid-3'-sulfat (50); sie werden von Gossypetin-3-glucuronid und dessen 3-Sulfat begleitet (51).

*Anthocyane* — In weißen Petalen eben geöffneter Blüten von *Hibiscus mutabilis* kommt in basalen Zellen etwas freies Cyanidin vor (52); im Laufe des Tages bilden sich Cy-3-gluc (Chrysanthemine) und Cy-3-sambubiosid (Ilicyanin) (52, 53). Blüten von *Abutilon indicum*, *Hibiscus rosa-sinensis* und *H. sabdariffa* enthalten als Hauptanthocyane ebenfalls Cy-3-diglykoside und Cy-3,5-bismonoglykosid (38). Das Anthocyanidingemisch roter Blüten von *Hibiscus rosa-sinensis* ist als Indikator brauchbar: pH > 6,6 grün, 4,6 rosa und < 3,7 orange; angeblich sind Pelargonidin und Apigenin in den verwendeten Pigmentextrakten vorhanden (54).

*Gerbstoffe und Gerbstoffbausteine* – Aus *Hibiscus cannabinus* wurden die PCy B5 und B6 (ist ein 3-Monogallat) isoliert (55). Bei der Baumwollpflanze ist der Gehalt an kondensierten Gerbstoffen stark cultivar- und blattalter-abhängig; in vollentwickelten Blättern wurden PA-Gehalte von 5–20% und ein PCy:PD-Verhältnis von 2:8 beobachtet (55 a). Hohe PA-Gehalte sind an der Resistenz gegen phytophage Insekten und Milben mitbeteiligt (55 a, 58).

*Verschiedene Phenole* – Aus *Urena lobata* wurden das C-Glucoxanthon Mangiferin und Q isoliert (56). Populneol, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, aus *Thespesia populnea* wurde als Ether von Benzylalkohol mit  $\gamma$ -Resacetophenon charakterisiert; es kommt nicht in allen Blütenmustern vor (57).

*Chemie, Verbreitung und Biologie aromatischer Sesquiterpene der Cadalin (= Cadalen = 1,6-Dimethyl-4-isopropyl-naphthalin)-Gruppe* (Abb. 297, 298, 414) — Für Übersichtsberichte vgl. Ref. [36]–[49] sub *Bombacaceae*; ferner (14, 15) und BELL (58). Ergänzend dazu sei auf einige Punkte hingewiesen. Gehalt und Struktur-eigenarten der gossypolähnlichen Verbindungen werden in der Gattung *Gossypium* durch die Genom-Gruppen A–E mitbestimmt (58, 59). Niedrigste Gossypolgehalte wurden beispielsweise bei Arten mit den Genomen C oder E und höchste Gehalte bei Arten der D-Gruppe beobachtet (59). Arten mit dem A-Genom bilden keine Methylether und bei Arten mit dem D-Genom können mit Ausnahme von *G. gossypoides* keine Chinone (z. B. Hemigossypolon) gebildet werden (58). Die zur *p*-Chinon- und Raimondal-Bildung (vgl. Abb. 297, 298) benötigten Enzyme kommen in der Gattung *Gossypium* nur in grünen Geweben (Blätter, Brakteen, Fruchtwand, grüne Stengel) vor; solche Verbindungen fehlen demnach in Samen, Wurzeln und in Exkretträumen der Zweigrinde (58). Zur Stereochemie von Gossypol aus *Thespesia populnea* vgl. Ref. [15, 60] und zur Isomerisierung von Gossypol (Dialdehyd-Form, Dilactol-Form, Monoaldehyd-Monolactol-Form) Ref. [61]. Gossypolspeicherung in Exkretträumen (speziell der Kotylen) ist ein Merkmal der Tribus *Gossypieae* (S. 3 und 203–207 von Ref. [4]); verwandte Cadalinderivate, wie die Mansonone und die *Hibiscus*-Chinone, sind dagegen bei den *Malvales* verbreitet. Auf einige neue Quellen sei kurz hingewiesen.

*Gossypium*: Raimondal wurde erstmalig aus *G. raimondii* (62) und *p*-Hemigossypolon aus Blütenknospen von *G. hirsutum* (63) erhalten. Neue *Gossypium*-Phytoalexine sind Hemigossypol und verwandte aromatische Sesquiterpene (64) und das 2,7-Dihydroxycadalin (65).

*Hibiscus (Hibisceae s. str.)*: Kernholz von *H. elatus* lieferte die Hibiscone-A bis -D, die *o*-chinoiden Hibiscochinone-A bis -D und Hibiscolacton-A (66). Kernholz von *H. tiliaceus* lieferte je nach Herkunft Hibiscone-A bis -D und Lapachol (Fiji), Hibiscone-A bis -D, Hibiscochinone-A bis -D und Hibiscolacton (Sri Lanka), und Wurzeln eines Baumes von Brasilien Gossypol und die Mansonone-D, -E und -F (67).

*Kydia calycina (incertae sedis)* speichert im Kernholz Hibiscon-C, Hibiscochinon-B und Isohemigossypolmethylether (68).

*Montezuma speciosissima (= Thespesia grandiflora = Maga grandiflora: Gossypieae)* lieferte 0,02% (Rinde + Holz) (+)-Gossypol (69).

Tabelle 186. Alkaloide von *Sida*-Arten: Isoliert oder mit chromatographischen Methoden nachgewiesen

Art	Pflanzenteile	Herkunft des Materials	Beobachtete Alkaloid-Typen (a)							Bemerkungen	Literatur
			A	B	C	D	E	F			
<i>S. acuta</i> (= <i>S. carpinifolia</i> )	Wurzeln	Indien	+	+	+	+	-	-	-	auch Betain	[79]
	Kraut	Indien	+	+	+	+	-	-	-	auch Betain	[79]
	Wurzeln	Indien, Waltair	-	-	-	+	+	-	-	-	[80]
	Ganzpflanzen	Ceylon	-	-	-	-	+	+	-	keine Ephedrine	[82]
	Blatt	Ceylon (2 Muster)	-	-	-	-	+	+	2	keine Ephedrine	[82]
	Zweige	Ceylon (2 Muster)	-	-	-	-	+	+	1	keine Ephedrine	[82]
	Wurzeln	Ceylon (2 Muster)	-	-	-	-	+	+	-	keine Ephedrine	[82]
<i>S. cordifolia</i>	Wurzeln	Indien	+	+	+	+	-	-	-	gleiche Alkaloide im Kraut	[77]
	Wurzeln	Indien	-	+	-	-	-	-	-	1,64%	[81]
	Stengel	Indien	-	+	-	-	-	-	-	1,86%	[81]
	Ganzpflanzen	Ceylon	-	-	-	+	-	-	1	keine Ephedrine	[82]
	Blatt	Ceylon (4 Muster)	-	-	-	+	(c)	-	1	keine Ephedrine	[82]
	Zweige	Ceylon (4 Muster)	-	-	-	+	(d)	-	1	keine Ephedrine	[82]
	Wurzeln	Ceylon (4 Muster)	-	-	-	+	(d)	-	1	keine Ephedrine	[82]
<i>S. bumilis</i>	Kraut	Indien	+	+	-	+	+	-	-	auch Betain	[79]
	Wurzeln	Indien	+	+	-	+	+	-	-	auch Betain	[79]
<i>S. racemosa</i>	Blatt	Ceylon	-	-	-	-	-	-	1	keine Ephedrine	[82]
	Zweige	Ceylon	-	-	-	-	-	-	1	keine Ephedrine	[82]
	Wurzeln	Ceylon	-	-	-	-	-	-	-	keine Ephedrine	[82]

Tabelle 186. Alkaloide von *Sida*-Arten: Isoliert oder mit chromatographischen Methoden nachgewiesen (Fortsetzung)

Art	Pflanzenteile	Herkunft des Materials	Beobachtete Alkaloid-Typen (a)						Bemerkungen	Literatur
			A	B	C	D	E	F		
<i>S. rhomboidea</i> (= <i>S. rhombifolia</i> var. <i>rhomboidea</i> = <i>S. orientalis</i> ) <i>S. rhombifolia</i>	Blatt	Ceylon	-	-	-	-	-	1	keine Ephedrine	[82]
	Zweige	Ceylon	-	-	-	-	-	1	keine Ephedrine	[82]
	Wurzeln	Ceylon	-	-	-	-	-	-	keine Ephedrine	[82]
	Kraut	Indien	+	+	+	+	-	-	-	[79]
<i>S. spinosa</i>	Wurzeln	Indien	+	-	+	+	-	-	-	[79]
	Samen	Ceylon	-	-	-	-	-	1	keine Ephedrine	[82]
	Ganzpflanzen	Ceylon	-	-	-	-	-	1	keine Ephedrine	[82]
	Blatt	Ceylon	-	-	-	-	-	1	keine Ephedrine	[82]
	Zweige	Ceylon	-	-	-	-	+	2	keine Ephedrine	[82]
	Kraut	Indien	+	+	+	+	-	-	auch Betain	[79]
	Wurzeln	Indien	+	+	+	+	-	-	auch Betain	[79]

(a) A = Phenylethylamine

B = Ephedrine

C = Tryptophanmethylster-Derivate und Tryptophanbetain (Hypaphorin)

D = Chinazoline (Vasicin, Vasicinon, Vasicinol; Formeln vgl. Bd. VI, S. 711)

E = Cryptolepin (Formel vgl. Bd. III, S. 201)

F = Unbekannte Basen

(b) Nur bei einem von zwei Mustern beobachtet

(c) Nur in zwei von vier Mustern

(d) Nur in drei von vier Mustern

*Thespesia populnea* (*Gossypieae*) bildet in Rinde und Holz Gossypol (60, 70) und im Kernholz zusätzlich die Mansonone-C bis -F und Thespeson und Thespon (71). (+)-Gossypol auch aus Blüten und Pericarp isoliert (70).

*Etherische Öle* — Da Drüsenhaare und Exkretäume in der Familie verbreitet sind, ist mit ihrem Vorkommen zu rechnen; einzelne Ölkomponenten dienen als Signalstoffe für Pflanzenparasiten. Vorliegende Analysen zeigen, daß die Öle hauptsächlich Mono- und Sesquiterpenkohlenwasserstoffe und -alkohole und -aldehyde enthalten: *Callirhoë involucreta* (u. a. Myrtenal und Nonadienal [72]), *Cienfuegosia drummondii* (gegen 85% Nerolidol [72]), *C. rosei* (gegen 60%  $\beta$ -Bisabolol [72]), *Gossypium hirsutum* (gegen 15%  $\beta$ -Bisabolol [72]; auch  $\alpha$ -Bisabolol und Bisabolenoxid [73]), *G. sturtianum* var. *nandewarense* (Mono- und Sesquiterpenkohlenwasserstoffe [74]), *Pavonia odorata* (Isovaleriansäure, Isovaleraldehyd,  $\alpha$ -Pinen,  $\alpha$ -Terpinen, Aromadendren, Cedrol, Guaiazulen, Methylheptenon [75]). Im Samen von *Abelmoschus moschatus* (= *Hibiscus abelmoschus*) ist das eigentliche etherische Öl in der Samenschale lokalisiert; Endosperm und Embryo enthalten praktisch nur wasserdampflichtige freie Fettsäuren; Hauptkomponenten des Öles sind Farnesylacetat und Ambrettolid (76).

*Anhang* — Das Strigol, das bei Halbparasiten der Gattung *Striga* Samenkeimung induziert, wurde erstmalig aus Wurzelexudaten von *Gossypium*-Sippen isoliert; Strigol ist ein enolisches Norsesquiterpenlacton, das mit einem Hemiterpenlactol verethert ist. Vgl. dazu GROSS, l. c. Bd. VII, S. 164.

#### *Stickstoffhaltige Sekundärstoffe* —

*Alkaloide* — Die Alkaloide der Gattung *Sida* wurden intensiv weiterbearbeitet (Tabelle 186), da manche Arten in Indien (77–81) und Ceylon (82) vielfältig medizinisch verwendet werden. Dabei wurden zum Teil recht unterschiedliche Ergebnisse erhalten. Dafür dürften das untersuchte Material (Herkunft, Pflanzenteil, Alter) und verschiedene Extraktions- und Nachweisverfahren in erster Linie verantwortlich sein. Tabelle 186 zeigt, daß in der Gattung *Sida* wenigstens fünf verschiedene Alkaloidtypen vorkommen, und daß die Alkaloidführung sehr variabel ist.

Phenylethylamin und sein N-Methylderivat und Alkaloide mit einem Indolkern wurden auch im Kraut von *Malvastrum tricuspidatum* nachgewiesen (83), und aus 2 kg Rinde von *Hibiscus syriacus* wurden 40 mg Canthin-6-on isoliert (84).

*Cyanogene Verbindungen* — RADIN (85) wies mit dem GUIGNARD-Test in Blättern, Brakteen und ergrüntem Kotyledonen von *Gossypium hirsutum* cv. Deltapine-16 Cyanogenese nach; da rote Verfärbung der Pikratlösung nur bei Verwendung der Aerationmethode eintrat, wurde geschlossen, daß beim gebräuchlichen Reagierglastest die freigesetzte Blausäure durch pflanzeigene Metaboliten, z. B. Gossypol, abgefangen wird. Nachkontrolle unter Verwendung von *Gossypium arboreum* und *G. barbadense* hat ergeben, daß es sich bei den GUIGNARD-positiven, flüchtigen Stoffen nicht um HCN handeln kann (86). Während GIBBS und MCBARRON mit Malvaceen nur negative Cyanogenese-Tests erhielten, wurde für *Bastardia viscosa* (87) und *Sida coräifolia* (88) Cyanogenese angegeben.

*Sterine, Triterpene und Wachse* — Auf Vorkommen von  $\beta$ -Amyrin wurde bereits hingewiesen (40). Kraut von *Hibiscus rosa-sinensis* lieferte Sitosterin und Taraxerylacetat (89), und aus Blüten von *Thespesia populnea* wurden außer PS, Alkanen und Alkanolen Lupeol und Lupenon isoliert (90). Amyrine vgl. Ref. [40] und [80]. Zum Chemismus der Lipide von Baumwolle vgl. (91).

Interessant sind zwei Tatsachen: Pavophyllin aus dem Stamm von *Pavonia zeylanica* ist ein Triterpensaponin mit Betulinsäure als Sapogenin und Gluc, Rham und Arab im Zuckerteil (92); Phytoecdysone sind inzwischen ebenfalls bekannt geworden; Ecdysteron wurde aus Ganzpflanzen (93) und zusammen mit Alkaloiden, Sitosterin und  $\alpha$ -Amyrin aus Wurzeln (80) von *Sida acuta* (= *S. carpinifolia*) isoliert.

*Pflanzensäuren* — Die Konfiguration der Hibiscussäure (ein Hydroxycitronensäurelacton) wurde ermittelt (94). Fumarsäure vgl. Ref. [37].

*Verschiedenes* — Für die Malvaceen scheint Ausscheidung von Carbonaten und Bicarbonaten durch die Drüsenhaare der Blätter charakteristisch zu sein; es handelt sich um  $MgCO_3$ ,  $Mg(HCO_3)_2$ ,  $K_2CO_3$  und  $KHCO_3$ ; dadurch wird die Blattoberfläche (Phyllosphäre) alkalisch (pH bis 11,0); untersucht wurden Blätter von *Abelmoschus esculentus*, *Anoda cristata*, 3 *Gossypium*-Arten, 3 *Hibiscus*-Arten, *Kitabelia vitifolia*, *Malva silvestris* und *M. verticillata* (95).

#### Chemotaxonomische Betrachtungen

Vgl. bei *Bombacaceae*. Ferner Bd. V, S. 45 und Bd. VI, S. 469, 529, 554.

#### Literatur

- (1) S. 846–868, 1871, 1883 von RUDOLF MANSFELDS *Kulturpflanzenverzeichnis*; vgl. Ref. [1] sub *Cucurbitaceae* in Bd. VIII. ● (2) ANGELINA L. MAITE, S. 116–118 in: A. J. M. LEEUWENBERG (compiler), *Medicinal and poisonous plants of the tropics*, Pudoc Wageningen 1987. ● (3) A. S. MITCHELL, *Economic aspects of the Malvaceae in Australia*, Econ. Bot. 36, 313–322 (1982). Mit 112 Literaturhinweisen. ● (4) P. A. FRYXELL, *The natural history of the cotton tribe*, Texas A et M University Press, College Station, Texas (ohne Datum: ISBN-0-89096-071-2). Genera *Cephalohibiscus*, *Cienfuegosia*, *Gossypioides*, *Gossypium*, *Hampea*, *Kokia*, *Lebronecia* und *Thespesia*. ● (5) BERTHA S. DODGE, *Cotton, the plant that would be king*, University of Texas Press, Austin 1984; vgl. zu *Gossypium* auch M. BAHAVANDOSS, *Some studies on Gossypium species and their F<sub>1</sub> hybrids*, Current Sci. 38, 272–274 (1969). Farbe ethanolischer Frischblattextrakte als Indikator für D<sub>5</sub>-Genom (*G. raimondii*); C. E. SMITH, Jr., and S. G. STEPHENS, *Critical identification of Mexican archaeological cotton remains*, Econ. Bot. 25, 160–168 (1971). Cultivars von *G. hirsutum*; V. G. MEYER, *Interspecific cotton breeding*, Econ. Bot. 28, 56–60 (1974). ● (6) F. W. MARTIN, *Okra, potential multipurpose crop for the temperate zones and tropics*, Econ. Bot. 36, 340–345 (1982). ● (7) N. R. SPENCER, *Velvet leaf, Abutilon theophrasti (Malvaceae), history and economic impact in the United States*, Econ. Bot. 38, 407–416 (1984). Früher als Faserpflanze aus China eingeführt; heute lästiges Unkraut bei Mais- und Soja-Kultur. ● (8) J. C. CRANE, *Kenaf, fiber-plant rival of jute*, Econ. Bot. 1, 334–350 (1947): 53 Ref.; F. D. WILSON, *Wild Kenaf, Hibiscus cannabinus L. (Malvaceae), and related species in Kenya and Tanzania*, Econ. Bot. 32, 199–204 (1978). Faser- und Gemüsepflanze. ● (9) M. P. SINGH et al., *Anti-fertility activity*

of a benzene extract of *Hibiscus rosa-sinensis* flowers on female albino rats, *Planta Medica* 44, 171–174 (1982). ● (10) E. R. KHAFAGA, H. KOCH, M. M. F. EL AFRY et al., *Reifegrad und Qualität von Karkadeh (Hibiscus sabdariffa L. var. sabdariffa)* 1–IV *Organische Säuren – Anthocyanine – Schleime, Pektin, Kohlenhydrate – Verbesserte Trocknungsverfahren und Erntesysteme*, *Angew. Botanik* 54, 287–318 (1980); M. M. F. EL AFRY et al., *Untersuchungen zur Morphologie von Rosella (Hibiscus sabdariffa L. var. sabdariffa)*, *Tropenlandwirt* 80, 83–93 (1979); JULIA F. MORTON, *Renewed interest in roselle (Hibiscus sabdariffa), the long forgotten „Florida Cranberry“*, *Proc. Florida State Hort. Soc.* 87, 415–425 (1974). ● (11) J. KERHARO, *Le bisap du Sénégal (Hibiscus sabdariffa L.) ou oseille de Guinée, ou karkadé de l'Erythrée*, *Plantes Méd. Phytothérapie* 5, 277–281 (1971). ● (12) J. M. DEMPSEY, l. c. Bd. VII, S. 68: Behandelt im Kapitel *Packing fiber crops* außer Jute „Kenaf“, „Roselle“ (*H. sabdariffa* var. *altissimus*), „Urena“ (*Urena lobata*) und „China Jute“ (*Abutilon theophrasti* = *A. avicennae*). ● (13) LILIAN A. BELL, *Plant fibers for paper making*, Liliaceae Press, McMinnville Oregon, Fifth printing (1986). Stengel- oder Zweigfasern von *Abutilon avicennae*, *Althaea rosea*, *Gossypium hirsutum*, *Hibiscus esculentus* und *tiliaceus*, *Sida rhombifolia*, *Thespesia populnea* und *Urena lobata*. ● (14) J. Ethnopharmacol. 20, 1–79 (1987). Gossypol-Nummer mit 9 pharmakologischen Beiträgen und einer Buchbesprechung. ● (15) D. P. WALLER et al., *Gossypol: Pharmacology and current status as a male contraceptive*, *Econ. Med. Plant Research* (H. WAGNER et al., eds) 1, 87–112 (1985). ● (16) E. W. STOLLER and E. J. WEBER, *J. Agric. Food Chem.* 18, 361 (1970). *Sida spinosa* und *Abutilon theophrasti* mit 15,7 und 13,1% Halphen-positiven Samenlipiden. ● (17) M. U. AHMAD et al., *J. Sci. Food Agric.* 30, 424 (1979). *Hibiscus sabdariffa*. ● (18) A. W. K. AHMED and B. J. F. HUDSON *J. Sci. Food Agric.* 33, 1305 (1982). *Hibiscus sabdariffa*. ● (19) M. U. AHMAD et al., *J. Sci. Food Agric.* 35, 408 (1984). *Malva parviflora*. ● (20) R. V. MADRIGAL and C. R. SMITH, Jr., *Lipids* 8, 407 (1973). *Pavonia sepium*. ● (21) M. U. AHMAD et al., *J. Sci. Food Agric.* 29, 372 (1978). *Urena lobata*. ● (22) H. E. NORDBY and G. YELENOSKY, *Phytochemistry* 26, 3151 (1987). ● (23) M. NAKATANI et al., *Phytochemistry* 24, 39 (1985); 25, 449 (1986). ● (24) M. TOMODA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 28, 2933 (1980). Fruchtschleim mit Gal, Rham und Galakturonsäure als Hauptbausteinen und 5,5% Acetylresten; vgl. für Okra-Schleim auch M. L. WOOLFE et al., *J. Sci. Food Agric.* 28, 519 (1977). ● (25) M. TOMODA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 33, 3330 (1985). Wurzelschleim enthält auch viel Glucuronsäure. ● (26) M. TOMODA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 28, 1546 (1980). Wurzelschleim mit Rham, Galakturon- und Glucuronsäure als Hauptbausteinen. ● (27) M. TOMODA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 25, 3061 (1977); 27, 1651 (1979). Wurzelschleim mit Rham, Galakturon- und Glucuronsäure als Hauptkomponenten. ● (28) I. S. KOZHINA et al., *C. A.* 77, 85 544 (1977). Stengelschleim mit Galakturon- und Glucuronsäure und Rham und Gluc als wichtigen Bausteinen; ferner Gal, Arab und Xyl in Hydrolysaten. ● (29) M. TOMODA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 31, 2677 (1983); 33, 4320 (1985). Wurzelschleim mit Gal, Gluc, Rham und 9,8% Acetylgruppen und Blattschleim mit Rham, wenig Gal und 4,3% Acetylgruppen; beide mit viel Galakturon- und Glucuronsäure. ● (30) M. TOMODA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 25, 1357 (1977); 28, 824 (1980): Rham, Gal, Galakturon- und Glucuronsäure sind Hauptkomponenten und 0,7% Acetylgruppen; P. CAPEK et al., *Carbohydrate Res.* 117, 133 (1983); *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 49, 2674 (1984): Stark verzweigtes Arabinan und kaum verzweigte Glucane; eid., *Carbohydrate Res.* 164, 443 (1987): Zusammensetzung des eiweißhaltigen, sauren Rohschleimes und Analyse eines gereinigten, sauren Heteropolysaccharides mit Gal, Rham und Uronsäuren im Verhältnis 1, 2:1:1. ● (31) N. A. TURKHALEVA and I. S. KOZHINA, *Rast. Resur.* 5, 410 (1969). ● (32) M. TOMODA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 29, 2277 (1981). Rham, Galakturon- und Glucuronsäure sind Hauptkomponenten. ● (33) G. FRANZ und M. CHLÁDEK, *Vergleichende Untersuchungen über die Zusammensetzung von Rohschleimen aus Kreuzungsnachkommen von Althaea officinalis L. × Althaea armeniaca Ten.*, *Pharmazie* 28, 128–129 (1973). Steigerung des Wurzelschleimgehalts durch Hybridisierung und anschließende Selektion; vgl. auch M. CHLÁDEK und D. PATÁKOVÁ, *Studium artfremder Kreuzungsnachkommen von Althaea officinalis L. × Althaea armeniaca Ten.*, *Pharmazie* 23, 510–514 (1968). ● (34) K. S. BAJPAI and S. MUKHERJEE, *Indian J. Chem.* 7, 780 (1969); 8, 490 (1970); 9, 33 (1971). Gal, Gluc, Rham, Arab, Galakturonsäure und Spuren Xyl sind Bausteine des Stengelschleims. ● (35) M. TOMODA et al., *Carbohydrate Res.* 151, 29 (1986); *Phytochemistry* 26, 2297 (1987). Schleime aus Wurzel und Blatt; Rham, Gal, Glucuron- und Galakturonsäure als Hauptkomponenten;

wenig Gluc im Blattschleim; acetylgruppenhaltig. ● (35) N. SHIMIZU et al., Chem. Pharm. Bull. *34*, 4133 (1986). Etwa 10% des Rohschleims der Blätter besteht aus einem sauren Heteropolysaccharid mit Rham, Gal, Galakturon- und Glucuronsäure im Verhältnis 8:1,1:8:4. ● (36) M. TOMODA and M. ICHIKAWA, Chem. Pharm. Bull. *35*, 2360 (1987). Aus dem Rohschleim der Blütenknospen ein partiell acetyliertes Heteropolysaccharid mit Rham, Gal, Galakturon- und Glucuronsäure im Verhältnis 1,6:1,6:1,5:1 isoliert. ● (36a) N. SHIMIZU and M. TOMODA, Chem. Pharm. Bull. *35*, 4981 (1987). 0,05% neutrales Arabinogalactoglycan. ● (37) K. N. GAIND and K. S. CHOPRA, Planta Medica *30*, 174 (1976). ● (38) S. S. SUBRAMANIAN and A. G. NAIR, Phytochemistry *11*, 1518 (1972). ● (39) Z. P. PAKUDINA et al., C. A. *74*, 50 529 (1971). ● (40) A. REYES Q. and LAURA VEGA Z., Rev. Latinoamer. Quim. *14*, 138 (1984). ● (41) Z. P. PAKUDINA et al., C. A. *71*, 88 425 (1969). ● (42) Eid., ibid. *73*, 56 358 (1970). ● (43) C. A. ELLIGER, Phytochemistry *23*, 1199 (1984). ● (44) G. ARAVINDAKSHAN et al., Indian J. Chem. *20B*, 939 (1981). ● (45) H. SCHILCHER, Z. Naturforschung *19b*, 857 (1964). ● (46) B. ACHARI et al., J. Nat. Prod. *47*, 751 (1984). ● (47) S. C. DATTA et al., Indian J. Chem. *11*, 506 (1973). Verschiedene Chemotypen hinsichtlich der Blütenpigmente? ● (48) A. JAIN and S. K. SRIVASTAVA, Current Sci. *53*, 1138 (1984). ● (49) T. J. VIDYAPATI et al., Indian J. Chem. *17B*, 536 (1979). ● (50) M. A. M. NAWWAR et al., Phytochemistry *16*, 145 (1977). ● (51) M. A. M. NAWWAR and J. BUDDRUS, Phytochemistry *20*, 2446 (1981); M. BILLETTER et al., Pharm. Weekblad Sci. Ed. *9*, 229 (1987). ● (52) J. B. LOWRY, Phytochemistry *10*, 673 (1971). ● (53) N. ISHIKURA, Kumamoto J. Sci. Biol. *11*, 51 (1973). ● (54) J. DE OLIVEIRA MEDITSCH e E. CUNHA BARROS, An. Assoc. Brasil. Quim. *29*, 89 (1978). ● (55) FAM VAN TCHIN et al., Khim. Prirod. Soedin. *1982*, 336. ● (55a) H. C. LANE and M. F. SCHUSTER, *Condensed tannins in cotton leaves*, Phytochemistry *20*, 425–427 (1981). ● (56) K. K. SRINIVASAN and S. S. SUBRAMANIAN, CROMAP A81-08-1053 (1981). ● (57) S. C. DATTA et al., Indian J. Chem. *9*, 286 (1971). ● (58) A. A. BELL, *Morphology, chemistry and genetics of Gossypium adaptation to pests*, Recent Adv. Phytochem. *18*, 197–230 (1984). 111 Literaturhinweise. ● (59) A. S. EL-NOCKRASHY et al., Phytochemistry *8*, 1949 (1969). ● (60) S. C. DATTA et al., Current Sci. *41*, 545 (1972); Indian J. Chem. *10*, 263 (1972). ● (61) T. R. SESHADRI et al., Indian J. Chem. *13*, 865, 866 (1975). ● (62) R. D. STIPANOVIC et al. 1980, Ref. [40] sub *Bombacaceae*. ● (63) J. R. GRAY et al. 1976, Ref. [41] sub *Bombacaceae*. ● (64) A. K. KARIMDZHANOV et al., Khim. Prirod. Soedin. *1976*, 238: Gossyvertin; S. M. LEE et al., J. Agric. Food Chem. *34*, 490 (1986): Hemigossypol, sein 6-Methoxyderivat, Desoxyhemigossypol und sein 6-Methoxyderivat; quantitative Bestimmung; alle gebildet nach Infektion durch *Verticillium dahliae*. ● (65) MARGARET ESSENBERG et al., J. C. S. Chem. Commun. *1985*, 556. Nach Infektion durch *Xanthomonas campestris* pv. *malvacearum*. ● (66) M. A. FERREIRA et al., J. C. S. Perkin I *1980*, 249. ● (67) S. ALI et al., ibid. *1980*, 257. ● (68) K. C. JOSHI et al., Planta Medica *49*, 127 (1983). ● (69) G. B. MARCELLE et al., J. Nat. Prod. *48*, 162 (1985). ● (70) S. C. DATTA et al., Current Sci. *37*, 135 (1968); S. M. KASIM et al., ibid. *44*, 888 (1975). ● (71) S. NEELAKANTAN et al., Indian J. Chem. *22B*, 95 (1983). ● (72) A. C. THOMPSON et al., Amer. J. Bot. *58*, 803 (1971). Frisches Kraut untersucht; Ölgehalte 10–150 ppm. ● (73) P. A. HEDIN et al., Phytochemistry *10*, 1693 (1971); *11*, 2118 (1972). Blütenknospen untersucht. ● (74) J. KUMAMOTO et al., J. Agric. Food Chem. *27*, 203 (1979). Blätter untersucht. ● (75) P. DUBA and R. M. PUROHIT, Riechstoffe, Aromen, Körperpflegemittel *23*, 149 (1973). 0,15% etherisches Öl aus Wurzeln. ● (76) T. Y. NEE et al., Phytochemistry *25*, 2157 (1986). Auch die dem Ambrettöl entsprechende 16-Hydroxyhexadecensäure isoliert. ● (77) S. GHOSAL et al., Phytochemistry *14*, 830 (1975). ● (78) S. H. MISHRA and K. C. VARMA, Sci. and Culture *45*, 37 (1979). Pharmakologie der Alkaloide von *Sida rhombifolia*. ● (79) A. PRAKASH et al., Planta Medica *43*, 384 (1981). ● (80) R. V. KRISHNA RAO et al., Fitoterapia *55*, 249 (1984). ● (81) A. BEGERHOTTA and N. R. BANNERJEE, Current Sci. *54*, 690 (1985). ● (82) A. A. L. GUNATILAKA et al., Planta Medica *39*, 66 (1980). ● (83) A. PRAKASH and R. K. VERMA, Indian J. Pharm. Sci. *45*, 102 (1983). ● (84) M. YOKOTA et al., J. Pharm. Soc. Japan *98*, 1508 (1978). ● (85) J. W. RADIN, *Cyanogenesis in green tissues of cotton plants*, Crop Sci. *12*, 609–611 (1972). ● (86) R. HEGNAUER and L. H. FIKENSCHER, nicht publizierte Beobachtungen: Die flüchtigen Stoffe, welche die alkalische Pikratlösung verfärben, reagieren nicht mit Feigl-Anger-Papier und werden durch saure AgNO<sub>3</sub>-Lösung nicht abgefangen; dagegen werden sie durch saure Dinitrophenylhydrazin-Lösung abgefangen; es dürfte sich demnach um flüchtige Aldehyde



oder Ketone handeln. ● (87) A. ADSESEN et al., Ref. [79] sub *Euphorbiaceae*. ● (88) G. G. GALLO, l. c. Bd. VII, S. 119. ● (89) S. K. AGARWAL and P. R. RASTOGI, Indian J. Pharm. 33, 41 (1971). ● (90) T. R. SESHADRI and N. N. SHARMA, Current Sci. 44, 109 (1975). ● (91) S. A. AMIN and E. V. TRUTER, J. Sci. Food Agric. 23, 39 (1972). ● (92) K. P. TIWARI and P. K. MINOCHA, Phytochemistry 19, 701 (1980). ● (93) S. S. PANDIT et al., Indian J. Chem. 14B, 907 (1976). ● (94) P. M. BOLL et al., Acta Chem. Scand. 23, 286 (1969). ● (95) J. HARR et al., High pH values and secretion of ions on leaf surface: A characteristic of the phylloplane of Malvaceae, Experientia 40, 935–937 (1984).

### Nachtrag

*Halphenpositive Lipide*: Die neutrale Fraktion der Wurzellipide enthält viel Cyclopropenfettsäuren (Stercul- + Malvalsäure = 17–63% der Totalfettsäuren); in Blatt- und Stengellipiden fehlen diese Säuren oder kommen in viel kleineren Mengen vor: *Abutilon pictum*, *Alcea rosea*, *Anisodontea* × *hypomandarum*, *Gossypium hirsutum*, *Hibiscus rosea-sinensis*, *Malacothamnus hallii*, *Malva neglecta* (1).

Blätter von *Althaea officinalis* enthalten 8-Gentiobiosid von 8-OH-Lu (= Hypolaetin-8-gentiobiosid [2]).

Kernholz von *Azanza garckeana* lieferte das neue *o*-chinoide Cadalinderivat Azanzon-B, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>; es ist ein Isomer von Mansonon-H (vgl. Bd. VI, S. 467; [3]).

*Gossypium*: Genaue Analyse der Sesquiterpenaldehyd-Fractionen von Samen, Blättern und Blütenknospen von 3 Cultivars und 11 experimentellen Stämmen von *G. hirsutum* ergab ausschließliches Vorkommen von Gossypol in Samen und Vorherrschen von Gossypol in Blütenknospen; Hemigossypolon und die Heliozide H1, H2, H3 und H4 waren Haupt-C<sub>15</sub>-Aldehyde von Blättern (4). Zur Bedeutung von C<sub>15</sub>-Aldehyden und weiterer Sekundärstoffe (PA, Flavonoide, Cyclopropenfettsäuren, Wachse, Cutin, Suberin, Lignin) für die Resistenz von Baumwollpflanzen gegen phytopathogene Mikroorganismen und gegen Pflanzenfresser vgl. Ref. [5] und [6].

Pistille und Stamina von *Hibiscus moscheutos* enthalten PS, zwei Derivate der 2-Oxindolessigsäure, K-7-rham, Quercimeritrin, Rutin und Herbacitrin (7).

*Malva*: Genuine Form des Malvins in Blüten von *M. silvestris* ist ein saures Monomalonat (Malonsäure mit OH-6 der Glucose an OH-3 des Malvins verknüpft [8]). Samen von *M. verticillata* enthalten 3,1% Raffinose, 0,7% Stachyose, 0,4% Saccharose, 0,4% Fructose und 0,6% Sorbit (Glucitol), ein Arabogalaktomannan, ein Glucogalaktomannan und ein saures Glykoprotein mit Arab, Xyl, Gal, Rham und Galakturonsäure als Bausteinen (9).

### Literatur

(1) KATHERINE M. SCHMID and G. W. PATTERSON, Phytochemistry 27, 2831 (1988). ● (2) J. GUDEJ, Acta Polon. Pharm. 44, 369 (1987); ex Nat. Prod. Updates No 3569 (1988). ● (3) R. M. LETCHER et al., J. Chem. Res. (S) 1988, 271. ● (4) R. D. STIPANOVIC et al., J. Agric. Food Chem. 36, 509 (1988). ● (5) A. A. BELL et al., Biochemistry of cotton (*Gossypium*) resistance to pathogens, S. 36–54 in: M. B. GREEN and P. A. HEDIN (eds), Natural resistance of plants to pests. Role of allelochemicals, ACS Symposium Series 296 (1986). ● (6) R. D. STIPANOVIC et al., Cotton terpenoid inhibition of *Heliothis virescens* development, S. 79–94 in Ref. [5]. ● (7) T. OHMOTO et al., Chem. Pharm. Bull. 36, 578 (1988). ● (8) K. TAKEDA et al., Phytochemistry 28, 499 (1989). ● (9) N. SHIMIZU and M. TOMODA; R. GONDA, M. TOMODA et al., Chem. Pharm. Bull. 36, 2778, 2790 (1988).

**Marcgraviaceae** (Bd. V, S. 46–48)

Nach KAPLAN et al. (l. c. Bd. VII, S. 369) hat *Norantea brasiliensis* cyanogene Blätter (ein Muster geprüft).

**Martyniaceae** (Bd. V, S. 48–50)

Vgl. Abb. 394 und 395 bei Labiaten in Bd. VIII.

Vertreter der Familie werden durch den Menschen recht vielseitig genutzt (1, 2). *Proboscidea parviflora*, deren dunkelbraune Fruchtfasern beim Korbflechten verwendet werden, umfaßt sogar eine cultigene Sippe, die var. *hobokamiana* (2, 3).

Die im V. Bande erwarteten Iridoide wurden inzwischen nachgewiesen. Aus *Proboscidea louisianica* wurden Catalpol, Ajugol und Myoporosid isoliert (4). Sie werden übrigens von den orobanchinähnlichen Kaffeesäurederivaten Verbascosid (= Acteosid: 0,05 % des frischen Krautes) und Martynosid (ein O-Dimethylverbascosid: 0,04 % des frischen Krautes) und von Roseosid und Cornus-Glucosid (= Cornosid) begleitet (4). Blüten von *Martynia annua* enthalten Ap, Lu und ihre 7-Glucuronide (5). Bei einer verwandten Art waren bereits früher (6) Chlorogensäuren, Dicaffeoylchinasäuren, Ferulasäure, Isoferulasäure und C-Glykoflavone in Blüten, Blatt, Stengel, Früchten und Samen nachgewiesen worden.

Die Samen sind ölreich (ca. 40 %), enthalten im Unverseifbaren Phytosterine, Triterpenalkohole und Tocopherole und im Öl etwa 60 % Linol-, etwa 30 % Öl- und weniger als 10 % Palmitinsäure; untersucht wurden *Proboscidea altheaefolia* (7), *fragrans* (7) und *louisianica* (6, 7).

Die gegenwärtig bekannten Sekundärstoffe weisen ganz eindeutig auf Pedaliaceen- und Scrophulariaceen-Verwandtschaft hin.

## Literatur

- (1) P. K. BRETING, *Folk names and uses for martyniaceous plants*, Econ. Bot. 38, 452–463 (1984). ● (2) MANSFELDS *Kulturpflanzenverzeichnis*, S. 1246, 1887, Ref. [1] sub *Cucurbitaceae* in Bd. VIII. ● (3) P. K. BRETING, *Changes in fruit shape in Proboscidea parviflora ssp. parviflora (Martyniaceae) with domestication*, Econ. Bot. 40, 170–176 (1986). ● (4) H. SASAKI et al., Chem. Pharm. Bull. 26, 2111 (1978). ● (5) A. G. R. NAIR and R. GUNESGARAN, Indian J. Chem. 21 B, 979 (1982). ● (6) F. PAGANI, Boll. Chim. Farm. 117, 158 (1978). Die untersuchte Pflanze wird *Martynia proboscidata* L. genannt: *Martynia proboscidea* = *Proboscidea louisianica*. ● (7) A. GOSH and J. L. BEAL, J. Nat. Prod. 42, 287 (1979).

## Nachtrag

Catalpol wurde auch für Blätter und Samen von *Ibicella lutea* und *Proboscidea fragrans* nachgewiesen: R. HEGNAUER und P. KOOIMAN 1978, l. c. Bd. VII, S. 343.

**Melastomataceae** (Bd. V, S. 50–54, 457)

Die Familie wird allgemein zu den *Myrtales* gerechnet; manche Autoren bevorzugen gegenwärtig Aufteilung in zwei Familien, *Melastomataceae* und *Memecylaceae* (vgl. Ref. [68–71] sub *Combretaceae*).

## Chemische Merkmale (Abb. 415)

*Polyphenole* — Sind gegenwärtig besser bekannt. Ganz allgemein gelten die Melastomataceen als phenolreiche Pflanzen.

*Zimtsäuren und flavonoide Verbindungen* — *Heterocentron elegans* und *H. glandulosum* bilden in Guatemala Hybridenschwärme; die Blattflavonoidmuster (bis 21 Komponenten nachgewiesen) können zur Analyse hybridogener Populationen mitverwendet werden (1). Die als Zierpflanze kultivierte *Medinilla magnifica* hat sehr phenolreiche Blätter und Stengel; die phenolischen Extraktstoffe bestehen aus 19% einfachen Phenolen (Phloroglucin, phenolische Benzoe- und Zimtsäuren), 5% Flavonoiden, 69% hydrolysierbaren Gerbstoffen und 7% kondensierten Gerbstoffen (2). Beblätterte Zweige von *Melastoma villosum* von Cambodga enthielten 4-Hydroxybenzoe-, Vanillin- und 4-Hydroxyzimtsäure, K- und Q-3-glykoside, Tilirosid und ein durch 4-Hydroxyzimtsäure acyliertes Q-3-arabinosid (3). Die antioxidativen Eigenschaften von *Osbeckia chinensis* (Ganzpflanzen) beruhen auf K, Q, ihren 3-Glucosiden, Q-3-glucoglucosid, den Gerbstoffen (4) und der Osbeckiasäure (14).

*Gerbstoffbausteine und Gerbstoffe* — Die Melastomataceen sind Gerbstoffpflanzen; Ellagitannine überwiegen; sie werden von Gallitanninen und kondensierten Gerbstoffen begleitet. Nach LOWRY (5) kommen in Zweigen, Rinde und Holz Ellagsäure und Mono-, Di- und Trimethylellagsäuren ziemlich allgemein vor; 3,4-Methylen-3'-methylellagsäure ist charakteristisch für die *Melastomatoideae-Medinilleae* und *-Miconieae* und für die *Astronioideae* und *Memecyloideae*; folgende Sippen wurden untersucht:

*Melastomatoideae-Osbeckieae*: 5 *Melastoma*- und 3 *Osbeckia*-Arten.

*Melastomatoideae-Oxysporeae*: 6 Arten der Gattungen *Allomorpha*, *Anerinoleistus*, *Ochthocharis*, *Oritrephes* und *Oxyspora*.

*Melastomatoideae-Sonerileae*: 4 *Phyllagathis*- und 7 *Sonerila*-Arten und *Sarcopyramis nepalensis*; nur im Stamm von *S. albiflora* keine Ellagsäuren nachweisbar.

*Melastomatoideae-Medinilleae*: 2 *Anplectrum*-, 5 *Dissochaeta*- und 8 *Marumia* (= *Macrolenes*)-Arten und *Pachycentria tuberculata* und *Pogonantbera pulverulenta*; nur in Zweigen von *Dissochaeta celebica* und *gracilis* keine Ellagsäuren nachweisbar.

*Melastomatoideae-Miconieae*: 3 *Clidemia*- und 7 *Miconia*-Arten.

*Melastomatoideae-Lasiandreae*: 2 *Acisanthera*- und 4 *Comolia*-Arten und *Nepsera aquatica* und *Tibouchina semidecandra*; nur in Zweigen von *Acisanthera recurva* keine Ellagsäuren nachweisbar.

*Melastomatoideae-incertae sedis*: *Creaghiella purpurea*, *Dissotis rotundifolia* und *Pterolepis glomerata*.

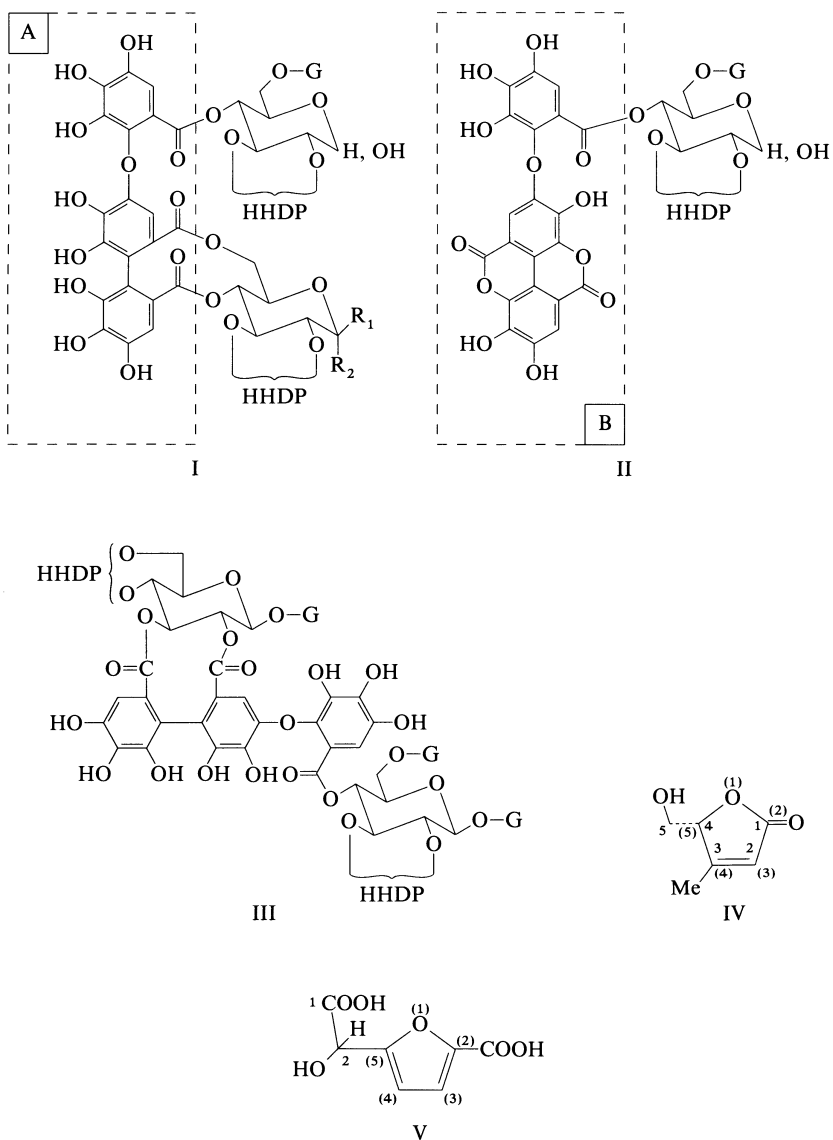


Abb. 415. Einige Ellagitannine der *Melastomataceae* und Umbelacton und Osbeckiasäure  
 I = Nobotanin-A (R<sub>1</sub> = OG, R<sub>2</sub> = H) und Medinillin-B (R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> = H,OH) ● II = Medinillin-A ● III = Nobotanin-B ● IV = (+)-Umbelacton: 4,5-Dihydroxysäurennummerierung und Butyrolactonnummerierung ( ) angegeben ● V = Osbeckiasäure: Essigsäurennummerierung und Furannummerierung ( ) angegeben  
 A = Valoneasäure-Rest  
 B = Valoneasäuredilacton-Rest

*Astronioideae*: *Astronia smilacifolia*, *Kibessia hirtella*, *Pternandra coerulescens* und *echinata*.

*Memecyloideae*: *Memecylon garcinioides*.

Da Ellagsäuren praktisch allgemein vorkommen, überrascht es kaum, daß Ellagitannine die in der Familie vorherrschenden Gerbstoffe sind. Aus Blättern von *Medinilla magnifica* wurden das monomere Medinillin-A und das dimere Medinillin-B (6) und aus Blättern von *Tibouchina semidecandra* das monomere Nobotanin-D und die dimeren Nobotanine-A, -B und -F (6, 7) isoliert. „No-Botan“ ist der japanische Name für *Melastoma candidum* (OHWI); diese Ellagitannine der Melastomataceen enthalten einen Valoneasäure (oder deren Dilacton)-Rest. Bei der Suche nach den zytostatischen Verbindungen von *Calycogonium squamulosum* wurde aus den überirdischen Teilen eine Trigalloylglucose erhalten (8); es dürfte sich um eine von vermutlich vielen vorhandenen Gerbstoffkomponenten handeln. Aus *Osbeckia chinensis* wurden die Ellagitannine Casuarinin, Casuariin (vgl. Abb. 316 bei Casuarinaceen in Bd. VIII), Punicacortein-A, Degalloylpunicacortein-A, zwei Hexahydroxydiphensäureester der Glucopyranose, sowie reichlich G und E isoliert; sie sind alle mehr oder weniger aktive Antioxidantia (17).

*Chinone und ihre hydrierten Vorläufer* — Aus der Wurzelrinde („Experimental“, S. 44; im „Riassunto“ und „Summary“ wird von „legno“ und „wood“ gesprochen) wurden 0,07% Miconidin (= Dihydropyrimin,  $C_{12}H_{18}O_3$ ) und 0,33% des entsprechenden Chinons, Primin (Formel Bd. V, S. 398), isoliert (9). Das zytotoxische Chinon aus dem Stamm von *Tibouchina pulchra* ist 2,6-Dimethoxybenzochinon (10).

*Triterpene, Sterine und Wachse* — Aus *Memecylon* (= *Memecylon*) *umbellatum* wurden Sitosterin und sein Glucosid,  $\beta$ -Amyrin und Oleanol- und Ursolsäure isoliert (11). *Melastoma melabathricum* lieferte Octyldocosonat,  $Me(CH_2)_{20}-COO-(CH_2)_7Me$  und 11-Methyltritriacontanol,  $Me(CH_2)_{21}-CH(Me)-(CH_2)_9-CH_2OH$  (12).

*Verschiedenes* —

*Lactone und Furane* — Überirdische Teile von *Memecylon umbellatum* lieferten gegen 0,03% Umbelacton,  $C_6H_8O_3$ , das als 3-Methyl-4-hydroxymethylbut-2-en-4,1-olid charakterisiert wurde (11, 13) (vgl. dazu Ranunculin-Aglykon, Bd. VI, S. 17 und Siphonodin, Bd. VIII, Abb. 318). Aus *Osbeckia chinensis* wurde auch 0,03% Osbekiasäure isoliert (14).

*Cyanogene Verbindungen* — Nach GIBBS (15) sind *Adelobotrys adscendens* und *Medinilla magnifica* cyanogen. In Brasilien (16) gaben 3 von 6 Blattmustern von *Pterolepis glomerata* und 3 von 12 Blattmustern von *Tibouchina gaudichaudiana* einen positiven Pikrattest.

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Vgl. Bd. V, S. 54, und bei *Combretaceae* in Bd. VIII. Die chemischen Merkmale sprechen eher gegen als für eine Aufteilung in zwei Familien.

## Literatur

- (1) T. WHIFFIN, *Analysis of a hybrid swarm between *Heterocentron elegans* and *H. glandulosum* (*Melastomataceae*)*, *Taxon* 22, 413–423 (1973). ● (2) K. L. VANDE CASTEELE et al., *Phytochemistry* 20, 1105 (1981). ● (3) YEIM YOK SIV et R. R. PARIS, *Plantes Méd. Phytothérapie* 6, 299 (1972). ● (4) J.-D. SU et al., *Agric. Biol. Chem.* 51, 2801 (1987). ● (5) J. B. LOWRY, *Phytochemistry* 7, 1803 (1968). ● (6) T. YOSHIDA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 34, 2676 (1986). ● (7) T. YOSHIDA et al., *Heterocycles* 26, 2845 (1987). Revision der Struktur des Nobotanins-B. ● (8) W. D. LOUB et al., *J. Pharm. Sci.* 62, 149 (1973). ● (9) G. B. MARINI-BETTÖLO et al., *Gazz. Chim. Ital.* 101, 41 (1971). ● (10) E. JONES et al., *J. Nat. Prod.* 44, 493 (1981). ● (11) S. K. AGARWAL and R. P. RASTOGI, *Phytochemistry* 17, 1663 (1978). ● (12) B. DINDA and M. K. SAHA, *J. Indian Chem. Soc.* 63, 764 (1986). ● (13) ROSA M. OTRUÑO et al., *Tetrahedron* 43, 2199 (1987). Konfiguration und Synthese. ● (14) J.-D. SU et al., *Agric. Biol. Chem.* 51, 3449 (1987). ● (15) R. D. GIBBS 1974, l. c. Bd. VII, S. 199. ● (16) M. A. C. KAPLAN et al. 1983, l. c. Bd. VII, S. 369. ● (17) J.-D. SU et al., *Phytochemistry* 27, 1315 (1988).

## Nachtrag

Beblätterte Zweige von *Melastoma malabathricum* lieferten Quercetin-3-rhamnosylgalaktosid: B. DINDA und M. K. SAHA, *J. Indian Chem. Soc.* 65, 209 (1988).

## Meliaceae (Bd. V, S. 54–71, 421–428, 456)

## Systematische Gliederung

Ein neuer Vorschlag liegt vor (1):

- I. MELIOIDEAE — 7 Tribus.
  1. *Turraeeae*: *Munronia*, *Naregamia*, *Turraea*, *Humbertioturraea*, *Calodectarya* und *Nymania* (früher oft zu *Sapindaceae* gerechnet).
  2. *Melieae*: *Melia* und *Azadirachta*.
  3. *Vavaeeae*: *Vavaea*.
  4. *Trichilieae*: *Trichilia*, *Pseudobersama*, *Walsura*, *Ekebergia*, *Cipadessa* und 5 weitere Genera.
  5. *Aglaiiae*: *Aglaiia* (inkl. *Amoora*), *Aphanamixis* und zwei weitere Gattungen. N. B. *Aglaiia* und *Aphanamixis* sind scharf getrennte Gattungen, werden aber oft verwechselt.
  6. *Guareeae*: *Cabralea*, *Turraeanthus*, *Guarea*, *Chisocheton*, *Dysoxylum* und 6 weitere Genera.
  7. *Sandoriceae*: *Sandoricum*.
- II. QUIVISIANTHOIDEAE — Nur oligotypische Gattung *Quivisanthe* auf Madagaskar.
- III. CAPURONIANTHOIDEAE — Nur *Capuronianthus mabafalensis* auf Madagaskar.
- IV. SWIETENIOIDEAE — 3 Tribus.
  1. *Cedreleae*: *Cedrela* und *Toona*.

2. *Swietenieae*: *Khaya*, *Neobeguea*, *Soymida*, *Entandrophragma*, *Chukrasia*, *Pseudocedrela*, *Schmardaea*, *Swietenia* und *Lovoa*.

3. *Xylocarpeae*: *Carapa* und *Xylocarpus*.

PTAEROXYLACEAE mit *Cedrelopsis* und *Ptaeroxylon* gehören nicht zu den Meliaceen, sind ihnen aber verwandt; noch näher scheinen sie jedoch den *Rutaceae* einerseits und den *Sapindaceae* andererseits zu stehen (1).

### Chemische Merkmale

Vgl. Abb. 30, 31, 31 bis, 32, 32 bis im 5. Band; ferner Abb. 416–418.

Übersichtsberichte über die Produkte des Sekundärstoffwechsels der Meliaceen liegen vor (2). Viel Beachtung fanden die Tetranortriterpene, die sogenannten Limonoide, und ihre  $C_{30}$ -Vorläufer, die Protolimonioide (3–5); einige Meliaceen-Limonioide haben Bedeutung als Pflanzenschutzmittel gegen Insektenfraß erlangt (6–9). Ergänzend zu Ref. [2–9] soll auf einige Stoffklassen und Sippen etwas ausführlicher eingegangen werden.

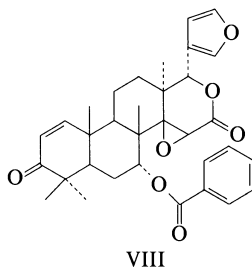
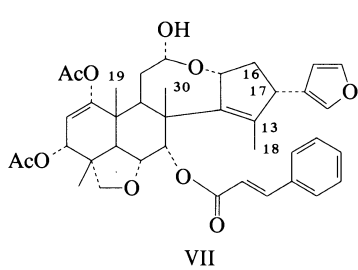
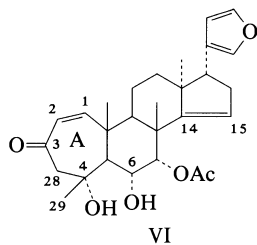
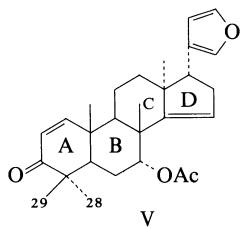
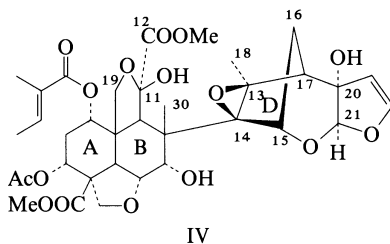
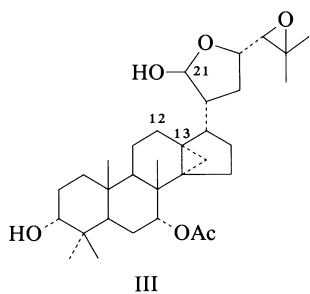
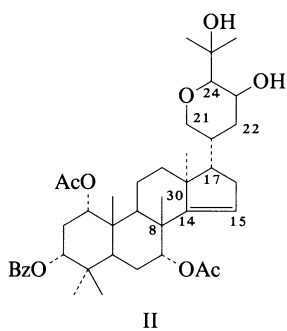
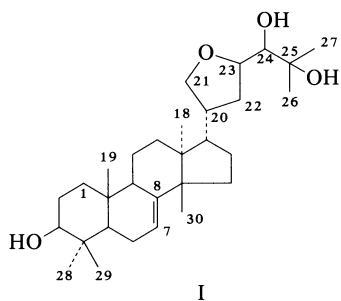
*Protolimonioide und Limonoide* — Heute gilt als gesichert, daß die meist bitteren Tetranortriterpene der Cneoraceen, Meliaceen und Rutaceen über tetrazyklische Triterpene der sogenannten Protolimonoid-Gruppe entstehen. Folgende Sequenzen werden angenommen: Euphol/Tirucallol (sind  $C_{21}$ -Epimere)-Derivate → Apoeuphol/Apotirucallol-Derivate → Limonine/Meliacine (vgl. Abb. 30 in Bd. V und Abb. 416). Nachdem bei den Meliaceen auch typische Rutaceen-Bitterstoffe gefunden worden waren (10), erschien es nicht mehr sinnvoll, die A-Ring-geöffneten Limonoide von den Meliacinen mit intaktem A-Ring zu unterscheiden. Gegenwärtig wird die Gesamtheit der bitteren Tetranortriterpene der *Rutales* als Limonoide (2, 3) oder als Meliacine (9) bezeichnet; sie bilden zusammen mit den noch stärker abgebauten, ebenfalls bitteren und biologisch aktiven Quassinoiden (2, 11) ein wichtiges Merkmal der *Rutales* (2, 5). Azadirachtin aus *Melia azedarach* und *Azadirachta indica* (12, 13) ist nicht der einzige insektenfraßverhütende und gleichzeitig für Insekten mehr oder weniger toxische Meliaceenbitterstoff; zur Illustration dieser Tatsache sei beispielsweise auf biologische Prüfungen von Extrakten von 22 Meliaceen-Arten aus 11 Gattungen (14) und von Limonoiden aus *Aphanamixis polystachya* und *Nymania capensis* (15), *Trichilia roka* (16) und *Toona ciliata* var. *australis* (17) hingewiesen. Aphanastatin, Amoorastatin und 12-Hydroxyamoorastatin aus Samen von *Aphanamixis grandifolia* wirken stark zytotoxisch (18). Auch das aus Wurzelrinde von *Guarea guidona* (= *G. trichilioides*) zusammen mit 7-Oxogedunin und Prieurianin isolierte 14,15-Epoxyprieurianin hat zytotoxische Eigenschaften (19). Chuanliansu ist das anthelmintisch aktive Prinzip von *Melia toosendan* (= *M. azedarach* var. *toosendan*) (20). Die Virtuosität im Ab- und Umbau von Protolimonoiden und Limonoiden bei der Speicherung von Vertretern dieser Bitterstoffklasse wird durch die sehr intensiv untersuchte Art *Azadirachta indica* eindrucklich vor Augen geführt (9); die Skala reicht vom einfachen Nimocin

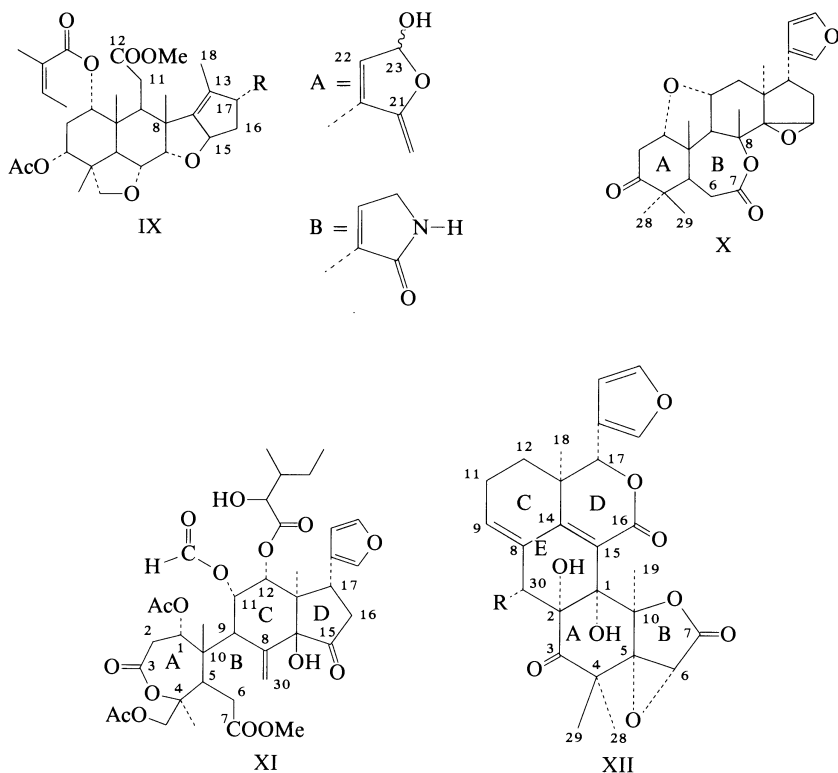
über Gedunin (D-Ring geöffnet) und aus Blättern gewonnenem 4,6-Dihydroxy-A-homoazadiron (A-Ring umgebaut: [21]) bis zu den komplexen, ring-C-geöffneten Verbindungen vom Typus des Azadirachtins; Zimtsäure- und Benzoessäureester, sowie Derivate mit abgewandeltem Furanring (Hydroxybutenolid,  $\Delta^3$ -Lactam: Abb. 416) fehlen beim Nimbaum ebenfalls nicht (9). Dagegen sind stark umgelagerte Meliacine vom Typus der Prieurianine (z. B. [15, 18]) und der Dukunolide (22) für andere Meliaceen-Sippen charakteristisch. Abschließend sei zur Ergänzung des Bildes auf wenige Untersuchungen aus jüngster Zeit hingewiesen. Aus frischen Blättern von *Azadirachta indica* wurden die neuen bitteren Meliacine Nimocinolid und Isonimocinolid und aus frischen Früchten Nimocin erhalten (23). Frische Blätter von *Dysoxylum richii* von Fiji lieferten das Dilacton (A- und D-Ring) Dysoxilin (24). Die var. *australasiaca* von *Melia azedarach* wächst in Queensland und Neuguinea; sie umfaßt verschiedene Chemodeme; diejenigen mit für Mensch und Vieh toxischen Früchten enthalten die Meliatoxine-A1, -A2, -B1 und -B2; sie sind nächst verwandt mit Trichilin-A und Aphanastatin (25). Aus Rinde von *M. azedarach* wurde ein 3-Dihydrogedunin-3-glucosid isoliert (26), und aus ihren Samen wurden Salannin, Meldenin und das  $3\alpha$ -Rhamnosid von 6-Acetoxy- $3\beta$ , $11\alpha$ -dihydroxy-7-oxo- $14\beta$ , $15\beta$ -epoxy-meliacin-1,5-dien gewonnen (26a). Kernholz von *Melia birmanica* lieferte Nimbolin-A (27). Aus frischen, nicht ganz reifen Früchten von *Melia volkensii* wurden Salannin und Volkensin erhalten (28). Salannin war ebenfalls von *Melia dubia* bekannt (29). Interessant ist die Tatsache, daß das  $C_{14}$ -Limonoid Fraxinellon (Bd. VI, S. 206: Nur noch C- und D-Ring erhalten geblieben) zusammen mit Nimbolin-A und -B auch im Stammholz von *Azadirachta indica* und *Melia azedarach* vorhanden ist (30). Neue Protolimononoide sind das Azadirachtol aus frischen Früchten (31) und das Nimbocinon aus frischen Winterblättern (32) von *Azadirachta indica*, der Triester  $C_{41}H_{58}O_9$  (Melianin-A) aus Kernholz von *Melia composita* und *M. azedarach* (33), das Fettsäure(12:0 bis 18:0)estergemisch Lipomelianol, das zusammen mit Melianon aus Früchten von *Melia toosendan* (= *Melia azedarach* L. var. *toosendan* [S. et Z.] Makino) isoliert wurde (34), Niloticin aus *Turraea nilotica* (35) und die Piscidinole-A bis -E aus Blättern von *Walsura trifoliata* (= *W. piscidia*) (36). 3,4-Secotirucalla-4 (28), 7,24-trien-3,21-disäure und ihr 3-Methyl-ester wurden aus Rinde von *Guarea cedrata* isoliert (37); sie leiten zu den eigentlichen Triterpenen über, da in der Seitenkette außer der Carboxylgruppe keine weiteren sauerstoffhaltigen Substituenten vorkommen.

Vorkommen von Meliacinen bei *Nymania* spricht eindeutig für Meliaceen-Natur dieser Gattung. Die taxonomische Bedeutung der verschiedenen Meliacin-Typen wurde ausführlich besprochen (5, 38).

*Triterpene, Sterine und Saponine* — Die Triterpene sind selbstverständlich nicht scharf von den Protolimononoiden abzugrenzen. Typische Protolimononoide sind  $\Delta^7,8$ -Tirucallane (Euphane) und ihre Apo-Derivate mit  $\Delta^14,15$  und migriertem  $\beta$ -Me (von C-14 nach C-8) mit mehreren Sauerstoff-Substituenten in der Seitenkette (vgl. Abb. 416 und Ref. [3, 38 und 39]). Hier sollen von den tetrazyklischen Triterpenen hauptsächlich gewöhnliche Tirucallan/Euphan-Derivate und Dammaran- und Onoceran-Derivate erwähnt werden. Daneben kommen pentazyklische



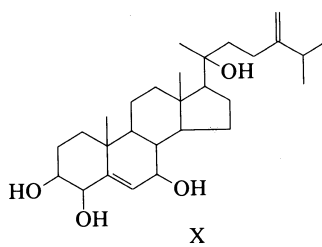
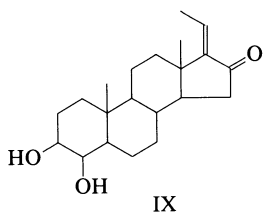
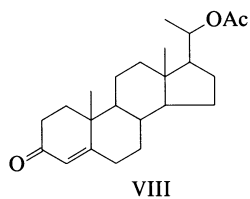
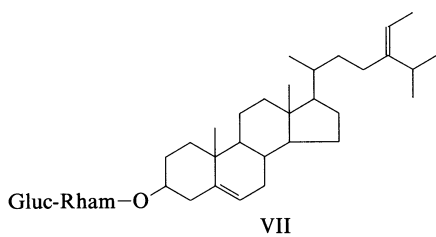
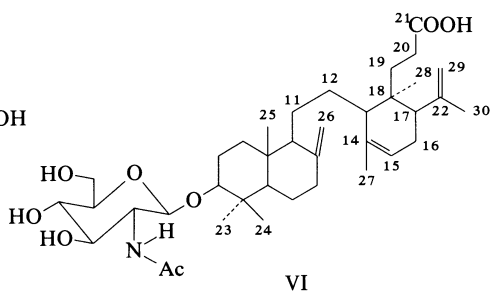
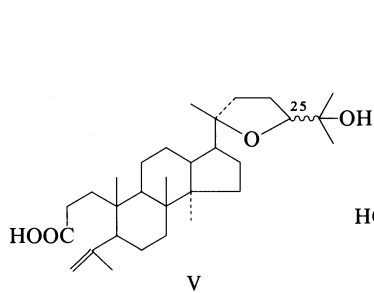
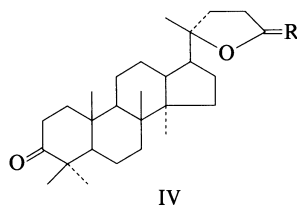
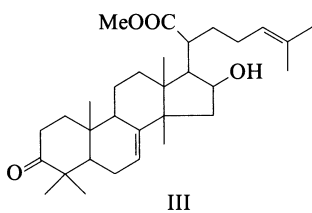
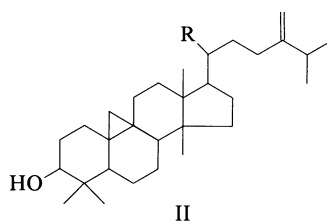
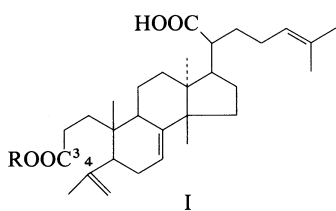


Abb. 416. Protolimononide und Limononide der *Meliaceae*

I–III = Protolimononide: I = Meliantriol (Euphol/Tirucallol-Gruppe:  $\Delta 7,8$ ;  $14\beta$ -Me) aus *Melia azedarach* und *Azadirachta indica* ● II = Melianin-A (Apo euphol/Apotirucallol-Gruppe:  $7\alpha$ -OH;  $\Delta 14,15$ ;  $8\beta$ -Me) aus *Melia azedarach* und *composita* ● III = Glabretal aus *Guarea glabra* (das  $13\alpha$ -Me bildet Cyclopropanring) ● IV = Azadirachtin,  $C_{35}H_{44}O_{16}$ , aus *Azadirachta indica* und *Melia azedarach* (C-Ring geöffnet; Furanring an C-17 durch Etherbrücke mit C-15 verknüpft) ● V = Azadiron (A- bis D-Ringe intakt) ● VI = 4,6-Dihydroxyhomoazadiron ● VII = Nimbolin-B (C-Ring geöffnet; D-Ring gedreht) ● VIII = 7-Desacetyl-7-benzoylgedunin (D-Ring geöffnet) ● IX = Salannin (R = 3-Furanyl), Salannolid (R = A) und entsprechendes Lactam (R = B) ● X = Toonafolin (B-Ring-Lacton) ● XI = Prieurianin (A- und B-Ring geöffnet) aus *Aphanamixis*-, *Guarea*-, *Nymania*- und *Trichilia*-Arten ● XII = Dukunolide-A (R = H) und -C (R = OH) aus *Lansium domesticum* (B-Ring kontrahiert; C- und D-Ring migriert)

Triterpene, einige auffällige Steroide und die Saponine, welche bei den Meliaceen offenbar nicht selten Phytosterine als Aglyka enthalten, zur Sprache.

*Tirucallan*/*Euphan-Derivate* sind Cycloeculenol und 24-Methylencycloartenol aus Holz von *Azadirachta indica*, *Khaya ivorensis* und *Pseudocedrela kotschyii* (40), Cycloartenol, 29-Norcycloartenol und zwei Derivate mit sauerstoffhaltigen Seitenketten und 28,29-Bisnor-24-methylencycloartan- $3\beta,6\alpha$ -diol aus *Aglaia roxburghiana*



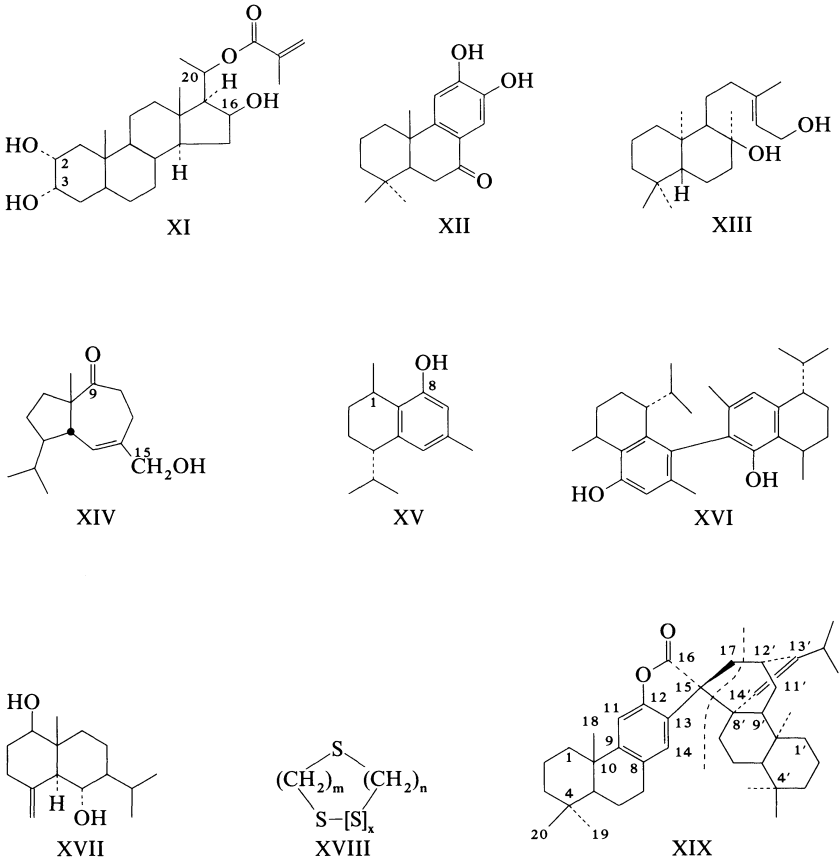
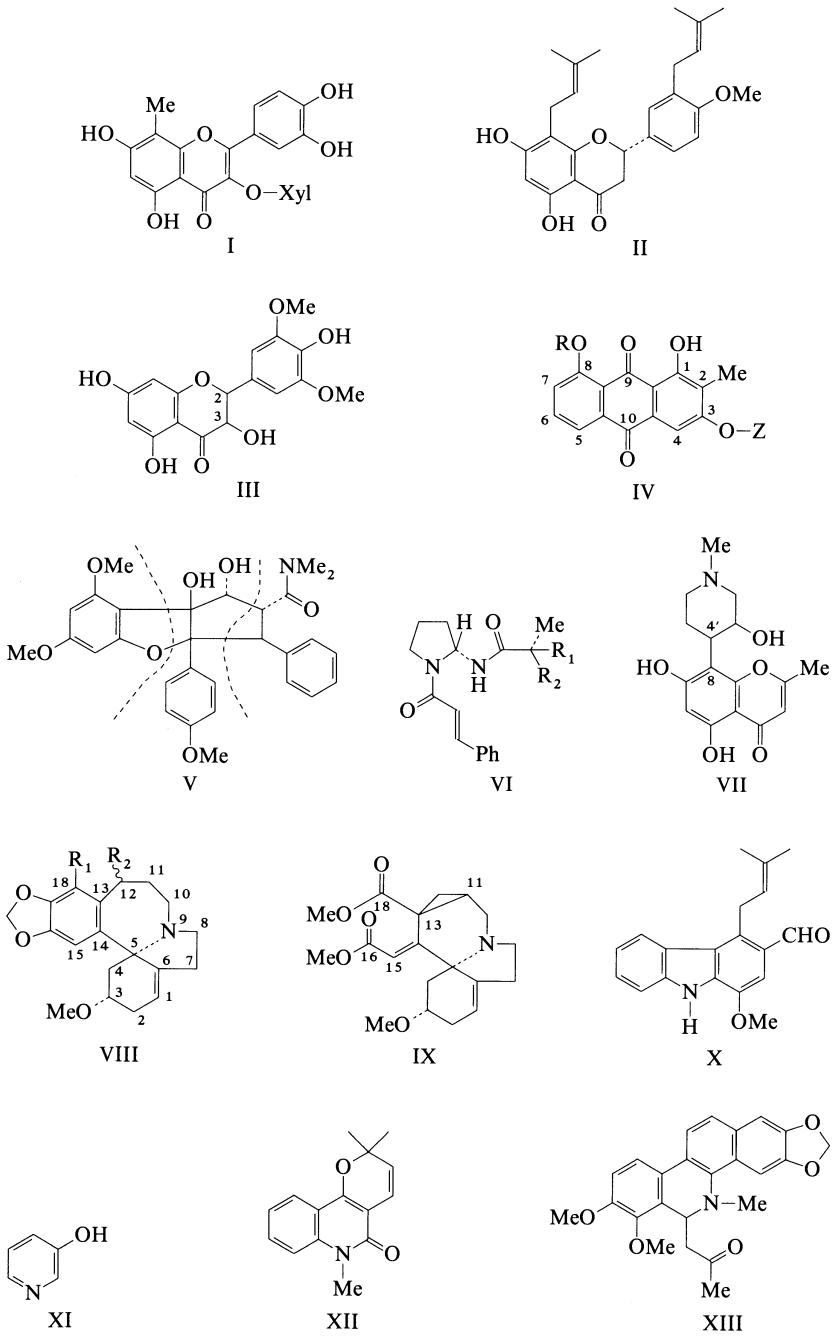


Abb. 417. Einige Triterpene, Phytosterine, Saponine, Pregnane, Diterpene, Sesquiterpene und zyklische Polysulfide der *Meliaceae*

I = 3,4-Secotirucalla-4 (28),7,24-trien-3,21-disäure (R = H) und ihr Methylester (R = Me) aus *Guarea cedrata* ● II = 24-Methylencycloartan-3 $\beta$ ,21-diol (R = CH<sub>2</sub>OH) und Heyneasäure (R = COOH) aus *Heynea trijuga* ● III = Methylkulonat aus Rinde von *Melia azedarach* ● IV = Cabraleon (R = H, $\beta$ C[OH]Me<sub>2</sub>), Ocotillon-II (R = H, $\alpha$ C[OH]Me<sub>2</sub>) und Cabralealacton (R = O), ein Trisnordammaranderivat ● V = Shoreasäure (24 $\alpha$ ) und Eichleriansäure (24 $\beta$ ) ● VI = Lansiosid-A, ein Triterpen-glykosid (Zucker = N-Acetylglucosamin; die Lansioside-B und -C haben Glucose resp. Xylose als Zucker) ● VII = Rindensaponin von *Aphanamixis polystachya* (= *Amoora robituka*) ● VIII = Progesteronderivat aus *Khaya grandifolia* ● IX = Lansisteron-E, C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub> ● X = Lansisterol-A, C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub> ● XI = Antifeedant-aktives Azedarachol, C<sub>25</sub>H<sub>40</sub>O<sub>5</sub> ● XII = Nimbidiol, C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> ● XIII = Aphanamixol, C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> ● XIV = Aphanamol-I; Aphanamol-II, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, hat H, $\beta$ OH in 9-Stellung und CHO in 15-Stellung ● XV = Ichthyotoxisches 8-Hydroxycalamenen aus *Dysoxylum*-Arten ● XVI = Bicalamenen, ein asymmetrisches Dimer von XV ● XVII = Voleneol aus *Lepidotrichilia volensii* ● XVIII = Zyklische Polysulfide aus *Azadirachta indica*: m = 2 oder 3, n = 1, 3 oder 4, x = 1 oder 2 ● XIX = Diterpen-Dimer Ferrubietolid, C<sub>40</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>, aus *Dysoxylum lenticeolare* (Ferruginolid + Abieta-8[14],12-dien?)



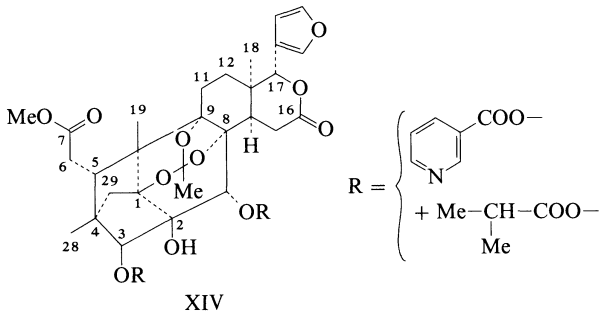


Abb. 418. Einige Flavonoide, Anthrachinone und Alkaloide der *Meliaceae*  
 I = 8-Methylquercetin-3-xylosid aus *Aphanamixis polystachya* ● II = Nimbaflavon ● III = Dihydroxyringetin und Syringetin ( $\Delta 2,3$ ) aus *Soyimida febrifuga* ● IV = Anthrachinonglykoside aus *Aphanamixis polystachya* (Z = Xyl, R = Me; ferner OH-5, OMe-6, OMe-7) und *Melia azedarach* (Z = Gal, R = H, und Z = Rham, R = Me; ferner OH-5) ● V = Rocaglamid,  $C_{29}H_{31}NO_7$ , aus *Aglaia elliptifolia* (3 Acetat + 2  $C_6-C_3$ -Bausteine?) ● VI = Odorin ( $R_1 = H, R_2 = Et$ ), Odorinol ( $R_1 = OH, R_2 = Et$ ) und 2-Methylpropionsäure-Analogon von Odorin ( $R_1 = H, R_2 = Me$ ), Bisamide von 2-Aminopyrrolidin aus *Aglaia*-Arten ● VII = Rohitukin, in 8-Stellung durch ein Piperidinderivat substituiertes Noreugenin; N. B.: Der Name Rohitukin wird auch für ein Limonoid gebraucht (vgl. Ref. [2] und [15]) ● VIII = 3-Epi-18-hydroxyschelhammericin (=Dyshomoerythrin:  $R_1 = OMe, R_2 = H$ ) und 3-Epi-12-hydroxyschelhammericin ( $R_1 = H, R_2 = OH$ ) ● IX = Lenticellarin ● X = Ekeberginin aus *Ekebergia senegalensis* ● XI = 3-Hydroxypyridin aus *Entandrophragma cylindricum* ● XII = N-Methylflindersin aus *Xylocarpus granatum* ● XIII = Acetyldihydrochelrythrin aus *Xylocarpus granatum* ● XIV = Base A aus *Entandrophragma caudatum*, ein Diester von Phragmalin (R = H)

(41), 24-Methylencycloartan-3 $\beta$ ,21-diol und die entsprechende 21-Säure (Heyne-säure) aus Blättern und Blüten von *Heynea trijuga* (42). Kulinon, Kulolacton, Kulacton und Methylkulonat aus Rinde von *Melia azedarach* (43) und Cyclomahogenol aus Blättern von *Swietenia mahagoni* (44).

*Dammaran-Derivate* sind Aglaiol (Bd. V, S. 57), Aglaiatriol und Aglaiondiol (45) und die Triterpene aus Holz von *Cabralea eichleriana* (46, 47) und *C. polytricha* (48).

*Oncoceran-Derivate* (vgl. Bd. V, S. 424; VI auf Abb. 417). Zu ihnen rechnen auch die 3,4; 21,22-Bis-seco-Derivate vom Typus der Lansinsäure und die 21,22-Seco-Derivate vom Typus der Lansiolensäure (vgl. bei *Saponine*).

*Pentazyklische Triterpene* (S. 57 und 424 von Bd. V) sind zweifellos verbreitet; sie wurden jedoch viel weniger intensiv bearbeitet als die tetrazyklischen Triterpene. Als Beispiele seien *Sandoricum indicum*, dessen Holz die Katon- und Indicinsäure und dessen Früchte Bryonol- und Bryononsäure enthalten (49), und *Swietenia mahagoni* mit tetrazyklischen (z. B. Cycloartenol und 9,19-Cycloswietenol) und pentazyklischen (z. B.  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin, Lupeolbenzoat und Hederagenin) Triterpenen im Holz ([50]; vgl. auch Ref. [55] sub *Saponine*) erwähnt.

*Saponine* – Die Meliaceen-Saponine erinnern z. T. an die allgemein verbreiteten Phytosteroline (z. B.  $\beta$ -Sitosterin-3-monoglucosid); der Übergang zwischen Phyto-

sterolinen und Sterin- und Triterpenglykosiden mit Saponineigenschaften scheint gleitend zu sein. Als Beispiele seien aufgeführt: *Aphanamixis polystachya* (= *Amoora rohituka*) mit saponinartigem 3-Glucorhamnosid von Stigmasta-5,24 (28)-dien-3 $\beta$ -ol im Samen (51) und Aglaiol-3-rhamnoxylosid (52) und Poriferasterol-3-rhamnosid (53) in Rinde; *Lansium domesticum* mit den Lansiolsäureglykosiden Lansiosid-A bis -C in Früchten (54); *Swietenia mahagoni* mit 31-Norcycloswietenol-3 $\beta$ -glucosid im Holz (55).

*Auffällige Sterine* — Aus Rinde von *Khaya grandifolia* wurde außer Limonoiden auch 20 $\beta$ -Acetoxy-3-oxopregn-4-en, ein Progesteronderivat, erhalten (56). Blätter von *Lansium anamallayanum* lieferten das Triterpen Lansitriol und die Lansisterone-E und -Z und Lansisterol-A und -B, und aus Rinde wurde Lansilacton isoliert (57). Wurzelrinde von *Melia azedarach* var. *japonica* enthält das Pregnanderivat Azedarachol (58), und Blätter von *M. toosendan* lieferten die neuen Pregnane Toosendansterol-A und -B und Loliolid (58a).

*Diterpene* — Aus Wurzelrinde von *Azadirachta indica* wurde das Trisnorabietan-derivat Nimbidiol, C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>, isoliert (59). Blätter von *Dysoxylum lenticellare* lieferten Phyllocladen und 8-Hydroxysandaracopimaren (60, 61) und wenig Ferruginol und Ferrubietolid, ein neuartiges Diterpen-Dimer (61). Blätter von *Aphanamixis polystachya* lieferten 0,1% Aphanamixol, das mit Eperu-13-en-8 $\beta$ ,15-diol (aus einer *Beyeria*-Art, *Euphorbiaceae*, bekannt) identisch war (62).

*Sesquiterpene und andere Etherisch-Öl-Bestandteile* — Im etherischen Öl der Wurzelrinde von *Aglaia odoratissima* wurden Pentan-2-on, Hexan,  $\beta$ -Caryophyllen und Longifolen nachgewiesen (63). Ichthyotoxische Prinzipien der Früchte von *Aphanamixis grandifolia* sind das Protolimonoid Aphanamixin und die Sesquiterpene Aphanamol-I und -II (64). Frische Blätter von *Azadirachta indica* lieferten ein fungistatisches etherisches Öl mit zyklischen Tri- und Tetrasulfiden als Hauptbestandteilen (65). Samen von *Dysoxylum acutangulum* und *D. alliaceum* lieferten 2,6–3,8% (+)-8-Hydroxycalamenen, ein für Fische toxisches Sesquiterpen (66); es wird von einem Dimer, Bicalamenen, C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>, begleitet (67). Stammholz von *Lansium anamallayanum* lieferte 2,1% etherisches Öl mit viel (–)- $\alpha$ -Gurjunen, (–)- $\alpha$ -trans-Bergamotten und  $\beta$ -Bisabolen (68). Stammrinde von *Lepidotrichilia volensii* enthält Voleneol; es wurde nach Acetylierung als Diacetat isoliert (69).

*Polyphenole* — Verbreitet sind Benzoe- und Zimtsäurederivate, Catechine und kondensierte Gerbstoffe und flavonoide Verbindungen. Cumarine und Lignane wurden bisher nur ausnahmsweise beobachtet. Für Flavonoide vgl. auch (70).

*Aglaia roxburghiana* enthält in Blüten Q, M, Rutin und Meratin (71).

*Aphanamixis polystachya* (= *Amoora rohituka*) enthält in Wurzelrinde das 3-Xylo-sid von 8-Methylquercetin (72); Stammrinde vide Ref. [92].

*Azadirachta indica* (= *Melia azadirachta*): Eine hypotensiv aktive Fraktion aus Blättern enthielt neben Nimbolid und 3-Desacetylsalannin ein Nimbaflavon, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>, genanntes Flavanon (73), und aus Blüten wurden Q-3-gal, K-3-gal und M-3'-arabinosid (Melicitrin) isoliert (73a). Frische Winterblätter lieferten Scopoletin und Isoazadirolid, C<sub>32</sub>H<sub>42</sub>O<sub>10</sub> (73b).

*Cedrela toona* hat Holz mit dem 5-Methylcumarin Siderin ([74]; für Formel siehe Bd. VII, S. 499) und PCy-Di- und -Trimeren (75). Aus einer groß-samigen Varietät von West-Bengalen wurden Cedrelon, 1,2-Dihydrocedrelon und das Furanocumarin Bergapten erhalten; der kleinsamigen Varietät scheinen diese Inhaltstoffe zu fehlen (76).

*Chukrasia tabularis*: Aus Blatt (77) wurden 5,7-Dihydroxy-6,2',4',5'-tetramethoxyflavon (später Tabularin genannt [70]), aus Rinde Scopoletin und 6,7-Dimethoxycumarin (78) und aus Holz Usninsäure (79) isoliert.

*Dysoxylum lenticellare*: Aus Blättern auch *p*-Hydroxyacetophenon isoliert (60).

*Ekebergia senegalensis*: Das Methylcumarin aus Holz (Bd. V, S. 63) wird Ekersenin genannt und eindeutig als 4-Methoxy-5-methylcumarin charakterisiert; Biogenese über ein Polyketid wird wahrscheinlich geachtet ([80]; vgl. dazu Abb. 333, bei Compositen in Bd. VIII). Rinde lieferte außer einem Carbazolalkaloid auch das Furanocumarin Xanthoxyletin (81). Diese Befunde unterstreichen die enge Verwandtschaft zwischen Rutaceen und Meliaceen.

*Khaya*: Rinde von *K. ivorensis* lieferte PS, Scopoletin, Scoparon und wenig Umbelliferon und Aesculetin und Rinde von *K. senegalensis* PS, Scopoletin, Aesculetin und Spuren Scoparon (82).

*Melia*: Blätter von *M. azedarach* enthalten Quercitrin und Rutin (83, 84) und K-3-rutinosid (84), Stammrinde Ap-7-rhamnoglucosid (85) und Wurzeln Ap-5-gal (86).

*Neobeguea mahafalensis*: In den sehr bitteren Blättern wurden PA, *p*-Hydroxybenzoe-, Vanillin-, Syringin- und *p*-Cumarsäure nachgewiesen, und Xyloglucoside von K und Q und ein Q-glucosid (mutmaßlich Isoquercitrin) isoliert (87).

*Soyimida*: *S. febrifuga* enthält in Blättern Quercitrin und Rutin (83), im Kernholz Soymidin, Naringenin, Dihydromyricetin, Q und M (88) und im Wurzelholz Syringetin und Dihydrosyringetin (89) und in Wurzelrinde Methylester von *p*-Cumar- und Kaffeesäure (89).

*Swietenia*: Blätter von *S. mahagoni* lieferten Scopoletin (90).

*Turraea*: Blätter von *T. nilotica* lieferten Lariciresinolmonomethylether (91); damit sind die bei Rutaceen häufigen Lignane auch bei Meliaceen nachgewiesen.

*Chinone* — Anthrachinonglykoside wurden aus Stammrinde von *Aphanamixis polystachya* (92) und *Melia azedarach* (93) isoliert.

*Alkaloide* — Familiencharakteristische Alkaloide gibt es offenbar nicht (94); die bekannt gewordenen Alkaloide und alkaloidähnlichen Körper scheinen in ihrem Vorkommen auf einzelne Arten und Gattungen beschränkt zu sein.

*Aglai*: Antileukämisch aktives Rocaglamid aus Wurzeln und Stamm von *A. eliptifolia* (95). Odorin (= Roxburghilin) und Odorinol sind Diamide aus Blättern von *A. odorata* (96) und *A. roxburghiana* (97), und das Isobutyrylanalogon von Odorin wurde aus Blättern von *A. pirifera* erhalten (98). Hauptbestandteil der „Alkaloid“-Fraktion der Blätter einer Art von Neuguinea war Tigliamid (99).

*Aphanamixis polystachya* (= *Amora rohituka*) enthält als Hauptalkaloide der Blätter Rohitukin, ein in 8-Stellung piperidinyl-substituiertes 2-Methylchromon; es



kommt zusammen mit viel Noreugenin vor (100). Derartige Alkaloide, einschließlich Rohitukin, sind in der Rubiaceengattung *Schumanniphyton* verbreitet (101).

*Dysoxylum*: Rohitukin wurde aus Stammrinde von *D. binectariferum* isoliert (101, 102). Für Alkaloide der Phenylethylisochinolinfamilie aus Blättern von *D. lenticellare* vgl. Bd. VII, S. 322; die Struktur von Dysazecin wurde durch Synthese bewiesen (103), und neue Homoerythrinanalkaloide wurden beschrieben ([104]: Dyshomoerythrin und 3-Epi-12-hydroxyschelhammericin); Lenticellarin, ein umgelagertes Homoerythrinanalkaloid, wurde ebenfalls aus Blättern isoliert (105); Dysoxylin, Homolaudanosin und 3-Epi-12-hydroxyschelhammericin sind cardioaktive Basen (106).

*Ekebergia*: Stammrinde von *E. senegalensis* enthält Ekeberginin,  $C_{19}H_{19}NO_2$  (81); Carbazolalkaloide bei Meliaceen bestätigen Rutaceenverwandtschaft.

*Entandrophragma*: Rinde von *E. cylindricum* lieferte 0,003% 3-Hydroxypyridin,  $C_5H_5NO$  (107). Aus Rinde von *E. caudatum* wurden zwei Basen isoliert und als Nicotinsäureester von Demethylphragmalin,  $C_{28}H_{34}O_{11} \cdot H_2O$ , charakterisiert; Phragmalin,  $C_{29}H_{36}O_{11}$ , ist der Methylester von Demethylphragmalin (108); die *E. caudatum*-Basen sind Pseudoalkaloide, welche mit den Nicotinsäureestern der Asclepiadaceen, Celastraceen und Euphorbiaceen (vgl. Bd. VIII, Abb. 284, 318, 357) vergleichbar sind.

*Xylocarpus*: Aus Wurzelrinde von *X. granatum* von Ostafrika wurden 0,03% N-Methylflindersin und 0,64% Acetyldihydrochelerythrin (Extraktion mit Aceton: Vermutlich aus Dihydrochelerythrin über Chelerythrin entstanden) isoliert; N-Methylflindersin ist der antifeedant-aktive Inhaltsstoff der Wurzeln (109). Die *Xylocarpus granatum*-Alkaloide bestätigen die enge Rutaceen-Meliaceen-Verwandtschaft.

*Schleime* — Neue Untersuchungen waren den Schleimexudaten (Gummis) von *Khaya ivorensis* und *K. senegalensis* gewidmet (110). Das Gummi von *K. grandifolia* hat Hauptketten mit Gal, Rham und Galakturonsäure und durch 4-O-Methylglucuronsäure gebildete Seitenketten; ca. 50% des Polysaccharids ist als freie Säure, der Rest mutmaßlich als Calciumsalz vorhanden (111). Aus getrockneter Rinde von *Azadirachta indica* wurde etwa 2% einer Heteropolysaccharid-Fraktion mit Arabinoglucanen und Arabinofucoglucanen erhalten; die Polysaccharide sind mehr oder weniger stark verzweigt und besitzen 1-4- $\alpha$ -gebundene Glucanhauptketten; einige von ihnen haben antiödematische Eigenschaften (112). Ebenfalls beim Nimbaum wurde der Prozeß der traumatogenen Gummosis untersucht; nach Verwundung entstehen im kambiumnahen Holz lysigene Schleimgänge ([113]; vgl. auch sub B3.02, Bd. VII, S. 795); sie produzieren einen proteinreichen, sauren Schleim, der nach dem Austreten zum komplex gebauten Nimgummi erstarrt; es enthält etwa 35% Proteine mit Asparaginsäure, Serin und Threonin als Hauptaminosäuren und 65% Schleim mit Mannose, Xylose, Rhamnose, Aminozuckern und 4-O-Methylglucuronsäure als zusätzlichen (vgl. Bd. V, S. 66) Bausteinen (114).

*Samenöle* — Eine Analyse des Öls von *Swietenia mahagoni* ergab je 12% Palmitin- und Stearinsäure, je etwa 30% Öl- und Linolsäure und 11% Linolensäure (115). Samenöl- und -proteingehalte sind in der Familie sehr variabel; auch das Fettsäure-

spektrum ist vielfältig und eher art- oder gattungs- als familiencharakteristisch. Bei der Analyse von Samen von 30 Meliaceen wurden Ölgehalte von 0,6–68,9%, Proteingehalte von 8,1–37,9% und je nach Sippe 16:0, 18:0, 11–18:1 (*cis*-Vaccensäure), 9–18:1 (Ölsäure), Linolsäure und (oder) Linolensäure als Hauptfettsäuren (i.e. > 10% der Totalfettsäuren) beobachtet; bei je einer Art waren außerdem über 10% 16:1 (9–16:1 + 11–16:1) oder 12:0 + 14:0 vorhanden; wenn mehr als eine Art pro Gattung untersucht wurde, war in den meisten Fällen eine genuscharakteristische Tendenz zu beobachten (116); einige Beispiele wurden in Tabelle 187 zusammengestellt.

Tabelle 187 zeigt, daß bei einigen Arten (z. B. *Aglaia cordata*) Kohlenhydrate Hauptreservestoffe sein dürften, und daß der Chemismus der Samenöle in der Familie stark variiert. *cis*-Vaccensäure, die nur mit modernsten Analysemethoden faßbar ist, dürfte in Samenölen in geringen Mengen allgemein vorkommen; bei den Meliaceen tritt sie jedoch in der Gattung *Entandrophragma* und bei *Dysoxylum malabaricum* und *Trichilia triphyllaria* als Hauptfettsäure auf; möglicherweise kommt bei diesen Sippen, welche auch 11c–16:1 enthalten, eine spezifische Delta-11 Desaturase vor (116). Bei den Meliaceen sind Samenöle mit über 20% gesättigten Fettsäuren relativ häufig (Tabelle 187).

*Verschiedenes* — Frischblätter von *Melia azedarach* enthalten einen wasserlöslichen antiviralen Faktor, der Mäuse gegen Tacaribe-Virus-Encephalitis schützt (117). Bezüglich des angeblichen Vorkommens eines Secoiridoids (Xylomollin) in einer ostafrikanischen *Xylocarpus*- oder *Carapa*-Sippe vgl. HEGNAUER in Ref. (2). Aus Früchten von *Sandoricum indicum* Schleimsäure und Mesoinosit isoliert (49).

*Ptaeroxylaceae* (vgl. Bd. V, S. 68, 426–428) — Für beide Arten liegen neue Beobachtungen vor.

*Cedrelopsis grevei*: Aus einem anderen Holzmuster wurden die neuen 2-Methylchromone Greveichromenol, Greveiglykol und Alloptaeroxylinmethylether isoliert (118). Aus Rinde wurde ein obliquinartiges Aesculetinderivat, vier Derivate von Phloracetophenon-4-monomethylether, worunter Alloevodionol (vgl. Bd. VI, S. 178), 1,7% etherisches Öl und Quercetin, Sitosterin,  $\beta$ -Amyrin und Lupeol erhalten (119). Aus Blättern wurden Quercitrin, Isoquercitrin, Rutin und Q-3-xyl isoliert und *p*-Hydroxybenzoe-, Vanillin- und *p*-Cumarsäure nachgewiesen (87).

*Ptaeroxylon obliquum* (Thunb.) Radlk. (= *P. utile* Eckl. et Zeyh.) enthielt in einem Holzmuster als Hauptcumarin Nieshoutol, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, das tatsächlich sternutatorisch aktiv ist ([120]: N. B. „Nieshout“ = „Sneezewood“ = Nießholz), und aus Blättern wurden 1-Hexacosanol und das 2-Methylchromon Alloptaeroxylinmethylether isoliert (121).

Die 2-Methylchromone, isoprenylierten Cumarine und Phloracetophenone und Lupeolvorkommen weisen eindeutig auf Stoffwechselverwandtschaft mit den Rutaceen hin.

#### Chemotaxonomische Betrachtungen

Vgl. Text und Ref. (2). In den Stoffwechselmerkmalen erinnern die Meliaceen einerseits stark an die Rutaceen (Limonioide). Andererseits kann es heute als gesi-

Tabelle 187. Samenreserven einiger Meliaceen nach (116)

Art	% der Samen		% der Totalfettsäuren									
	Öl	Protein	12:0 + 14:0	16:0	18:0	16:1	18:1 Δ11	18:1 Δ9	18:2	18:3		
<i>Aglaia cordata</i>	1	8	15	24	8	+	1	30	20	1		
<i>A. odoratissima</i>	3	22	+	22	7	+	1	10	46	7		
<i>Dysoxylum malabaricum</i>	7	26	.	20	8	5	11	14	28	9		
<i>D. reticulatum</i>	5	13	1	50	7	+	1	14	17	2		
<i>D. spectabile</i>	34	14	+	52	5	+	+	3	36	3		
<i>Entandropbragma angolense</i>	62	.	+	6	15	17	39	3	12	+		
<i>E. cylindricum</i>	45	26	+	4	16	7	50	7	5	6		
<i>E. utile</i>	54	20	—	3	3	2	31	4	9	46		
<i>Khaya anthotheca</i>	38	9	+	19	6	+	1	49	24	+		
<i>K. grandifolia</i>	43	.	+	11	11	+	1	68	7	+		
<i>Melia azedarach</i>	42	.	+	7	3	+	+	14	74	+		
<i>M. burmanica</i>	46	.	+	9	5	+	+	20	65	+		
<i>M. dubia</i>	41	30	+	8	4	+	+	19	67	+		
<i>Trichilia connaroides</i>	49	12	+	7	7	+	2	77	5	1		
<i>T. beudelotii</i>	51	12	2	39	2	1	2	33	19	—		
<i>T. prieuriana</i>	12	11	+	25	8	+	1	22	29	8		
<i>T. roka</i>	50	20	+	61	1	2	3	20	11	+		
<i>T. rubescens</i>	58	11	+	49	3	2	2	26	19	+		
<i>T. tripllyllaria</i>	25	10	+	36	39	4	17	2	+	+		

· : Nicht bestimmt 16:1: 9–16:1 + 11–16:1

— : Nicht nachweisbar 18:2: Linolsäure

+ : &lt;1% 18:3: Linolensäure

chert gelten, daß die Familie eigene Wege gegangen ist, da Rutaceen-Alkaloide und -Cumarine durch Meliaceen-Sippen nur sporadisch gespeichert werden.

## Literatur

- (1) T. D. PENNINGTON and B. T. STYLES, *A generic monograph of Meliaceae*, *Blumea* 22, 419–540 (1975); vgl. auch T. D. PENNINGTON, *Meliaceae* in *Flora Neotropica*, Monograph No. 28 (1981). Mit Beiträgen von B. T. STYLES (*Swietenioideae*) and D. A. H. TAYLOR (Chemotaxonomie). ● (2) Vgl. Ref. [2] und [4] sub *Burseraceae* in Bd. VIII: Von den Meliaceen werden speziell Alkaloide, Cumarine, Chromone, Flavonoide, Limonoide (Chemismus; Biogenese und Chemotaxonomie) und im Beitrag zur Chemotaxonomie der Familie [4] weitere Stoffgruppen berücksichtigt. ● (3) D. A. H. TAYLOR, *The chemistry of the limonoids from Meliaceae*, Fortschritte Chemie Org. Naturstoffe 45, 1–102 (1984). 204 Literaturhinweise. ● (4) B. BANERJI and S. K. NIGAM, *Wood constituents of Meliaceae: A review*, *Fitoterapia* 55, 3–36 (1984). Fast ausschließlich Protolimonoid- und Limonoid-; 112 Literaturangaben. ● (5) M. FATIMA DAS G. F. DA SILVA et al., *Evolution of limonoids in Meliaceae*, *Biochem. Syst. Ecol.* 12, 299–310 (1984). ● (6) K. NAKANISHI, *Structure of the insect antifeedant azadirachtin*, *Recent Adv. Phytochem.* 9, 283–298 (1975). ● (6a) S. AHMED and M. GRAINGE, *Potential of the neem tree (*Azadirachta indica*) for pest control and rural development*, *Econ. Bot.* 40, 201–209 (1986). ● (7) H. SCHMUTTERER et al. (eds), *Natural pesticides from the neem tree*, Proc. 1st Int. Neem Conference, Rottach-Egern 1980, Schriftenreihe Deut. Ges. Techn. Zusammenarbeit (GtZ), Eschborn 1981. ● (8) H. SCHMUTTERER and K. R. S. ASCHER (eds), *Natural pesticides from the neem tree (*Azadirachta indica* A. Juss.) and other tropical plants*, Proc. 2nd Int. Neem Conference, Raunischholzhausen 1983, Schriftenreihe GtZ, Eschborn 1984. ● (9) S. SIDDIQUI et al., *Tetracyclic triterpenoids and their derivatives from *Azadirachta indica**, *J. Nat. Prod.* 51, 30–43 (1988). 99 Literaturhinweise. ● (10) E. K. ADESOGAN and D. A. H. TAYLOR, *J. C. S. 1970C*, 1710: A-Ring Lacton Methylivorensat aus Holz von *Khaya ivorensis*; D. R. TAYLOR, *Rev. Latinoamer. Quim.* 2, 87 (1971): Obacunol aus *Trichilia trifolia*, *ex C. A.* 75, 129 969 (1971); G. A. ADESIDA and D. A. H. TAYLOR, *Phytochemistry* 11, 2641 (1972): Obacunol aus Rinde von *Lovoa trichilioides*. ● (11) J. D. CONNOLLY, K. H. OVERTON and JUDITH POLONSKY, *The chemistry and biochemistry of the limonoids and quassinoids*, *Progress in Phytochemistry* 2, 385–455 (1970). ● (12) E. D. MORGAN and M. D. THORNTON, *Phytochemistry* 12, 391 (1973). ● (13) D. A. H. TAYLOR, C. J. TURNER et al., J. N. BILTON et al., W. KRAUS et al., *Tetrahedron* 43, 2779, 2789, 2805, 2817 (1987). Definitive Struktur von Azadirachtin. ● (14) K. L. MIKOLAJCZAK and D. K. REED, *Extractives of seeds of Meliaceae: Effects on *Spodoptera frugiperda* (J. E. Smith), *Acalymma vittatum* (F.) and *Artemia salina* Leach*, *J. Chem. Ecol.* 13, 99–111 (1987). Einige Extrakte waren ebenso toxisch, wie die des Nimbaums oder sogar toxischer. ● (15) Z. LIDERT et al., *J. Nat. Prod.* 48, 843 (1985). Pricurianinacetat war am aktivsten; das Limonoid Rohitukin war inaktiv. ● (16) M. NAKATANI et al., *Phytochemistry* 24, 195 (1985). 7-Acetyltrichilin-A hat gute antifeedant-Wirkung. ● (17) W. KRAUS et al., *Angew. Chemie* 90, 476 (1978); *Nouveau J. Chim.* 4, 651 (1980); *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1838. Toonacilin, 6-Acetoxytoonacilin und zwei Hydroxytoonacilide (Hydroxybutenolid-Ring; vgl. A auf Abb. 416) aus Rinde und Toonafolin aus Blatt. ● (18) JUDITH POLONSKY et al., *Experientia* 35, 987 (1979). ● (19) V. LUKAČOVA et al., *J. Nat. Prod.* 45, 288 (1982). ● (20) C. C. CHANG et al., *Acta Chim. Sinica* (Hua Hsueh Hsueh Pao) 33, 35 (1975); G. X. SHU and X. T. LIANG, *ibid.* 38, 196 (1980); *Ex. C. A.* 86, 106 822 (1977); 93, 239 693 (1980): Toosendin; Chuanliansu aus Wurzelrinde; vgl. XIAO PEIGEN, S. 379 in BEAL-REINHARD 1981, l. c. Bd. VII, S. 67. ● (21) A. BRUHN et al., *Tetrahedron Letters* 25, 3691 (1984). ● (22) M. NISHIZAWA et al., *Phytochemistry* 27, 237 (1988). ● (23) S. SIDDIQUI et al., *J. C. S. Perkin I* 1986, 1021. ● (24) M. K. JOGIA and R. J. ANDERSEN, *Phytochemistry* 26, 3309 (1987). ● (25) P. B. OELRICHS et al., *Phytochemistry* 22, 531 (1983). ● (26) M. SAXENA and S. K. SRIVASTAVA, *Indian J. Chem.* 25B, 1087 (1986). ● (26a) S. D. SRIVASTAVA, *J. Nat. Prod.* 49, 170 (1986). ●

- (27) M. M. RAO et al., *Indian J. Chem.* 17B, 177 (1979). ● (28) M. S. RAJAB et al., *J. Nat. Prod.* 51, 168 (1988). ● (29) L. B. DE SILVA et al., *Phytochemistry* 8, 1817 (1969). ● (30) D. E. EKONG et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1969, 1166. ● (31) S. SIDDIQUI et al., *Planta Medica* 51, 478 (1985). ● (32) S. SIDDIQUI et al., *Phytochemistry* 25, 2183 (1986). ● (33) M. M. RAO et al., *Indian J. Chem.* 16B, 825 (1978): *Melia composita*; J. I. OKOGUN et al., *J. C. S. Perkin I* 1975, 1352: *M. azedarach*. ● (34) T. NAKANISHI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 34, 100 (1986). Lipomelianol ist ein 3:35:32:30-Gemisch der Melianol-3-ester mit 18:0, 16:0, 14:0 und 12:0. ● (35) D. A. MULHOLLAND and D. A. H. TAYLOR, *Phytochemistry* 27, 1220 (1988). ● (36) K. K. PURUSHOTHAMAN et al., *Phytochemistry* 24, 2349 (1985). ● (37) J. A. AKINNIYI et al., *Canad. J. Chem.* 58, 1865 (1980). ● (38) D. A. H. TAYLOR, S. 353–375 in Ref. [2]. ● (39) J. D. CONNOLLY, S. 175–213 von Ref. [2]: Protolimononide in Tabellen 1 und 2 auf S. 193 und 194. ● (40) D. E. V. EKONG et al., *Chemistry and Industry* 1968, 1808. Cycloeucaleonol und entsprechendes 3-Oxoderivat aus Holz von *Melia azedarach*. ● (41) S. P. VISHNOI et al., *Planta Medica* 54, 40 (1988). ● (42) K. K. PURUSHOTHAMAN et al., *Indian J. Chem.* 22B, 820 (1983). ● (43) CH.-K. CHIANG and F. C. CHANG, *Tetrahedron* 29, 1911 (1973). ● (44) D. P. CHAKRABORTY et al., *Phytochemistry* 10, 1367 (1971). ● (45) D. SHIENGTHONG et al., *Tetrahedron* 30, 2211 (1974). ● (46) M. M. RAO et al., *Tetrahedron* 31, 333 (1975): Cabraleon, Ocotillon, Cabraleadiol und sein Monoacetat, Cabralealacton und die 3,4-Secoderivate Eichleriana- und Shoreasäure. ● (47) D. LAVIE et al., *Tetrahedron* 40, 419 (1984). Stereochemie an C-20 und C-24 von Cabraleon, Ocotillon, Shorea- und Eichlerianasäure. ● (48) S. C. CASCON and K. S. BROWN, Jr., *Tetrahedron* 28, 315 (1972). ● (49) K. Y. SIM and H. T. LEE, *Phytochemistry* 11, 3341 (1972). ● (50) A. S. R. ANJANEYULU et al., *Current Sci.* 46, 141 (1977); *Indian J. Chem.* 16B, 650 (1978). ● (51) S. K. BHATT et al., *Phytochemistry* 20, 1749 (1981). ● (52) S. K. SRIVASTAVA and V. K. AGNIHOTRI, *Current Sci.* 53, 1288 (1984). ● (53) V. K. AGNIHOTRI, *Indian J. Pharm. Sci.* 49, 149 (1987). ● (54) M. NISHIZAWA et al., *Tetrahedron Letters* 23, 1349 (1982); *J. Org. Chem.* 48, 4462 (1983); *Chem. Pharm. Bull.* 34, 4443 (1986). ● (55) A. S. R. ANJANEYULU et al., *Indian J. Chem.* 17B, 423 (1979). ● (56) E. K. ADESOGAN and D. A. H. TAYLOR, *Chemistry and Industry* 1967, 1365. ● (57) K. K. PURUSHOTHAMAN et al., *Canad. J. Chem.* 65, 150 (1987). ● (58) M. NAKATANI et al., *Phytochemistry* 24, 1945 (1985). ● (58a) A. INADA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 36, 609 (1988). ● (59) P. L. MAJUMDER et al., *Phytochemistry* 26, 3021 (1987). ● (60) A. J. ALADESANMI et al., *Planta Medica* 52, 76 (1986). ● (61) K. D. ONAN et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1985, 121. Auch Nonacosan-10-ol isoliert. ● (62) S. CHANDRASEKHARAN and T. CHAKRABORTY, *J. Indian Chem. Soc.* 45, 208 (1968). ● (63) A. NANDA et al., *Fitoterapia* 58, 189 (1987). ● (64) M. NISHIZAWA et al., *J. Org. Chem.* 49, 3660 (1984). ● (65) N. PANT et al., *Fitoterapia* 57, 302 (1986). Die flüchtigen zyklischen Tri- und Tetrasulfide bedingen den Geruch des Baumes während der Blüte- und Fruchtzeit. ● (66) M. NISHIZAWA et al., *Phytochemistry* 22, 2083 (1983). ● (67) M. NISHIZAWA et al., *Tetrahedron Letters* 26, 1535 (1985). ● (68) S. KRISHNAPPA and SUKH DEV, *Phytochemistry* 12, 823 (1973). ● (69) J. J. HOFFMANN et al., *J. Org. Chem.* 43, 1254 (1978). ● (70) J. B. HARBORNE, S. 147–173 von Ref. [2]. ● (71) A. G. R. NAIR et al., *Indian J. Chem.* 21B, 979 (1982). ● (72) S. A. JAIN and S. K. SRIVASTAVA, *J. Nat. Prod.* 48, 299 (1985). ● (73) H. S. GARG and D. S. BHAKUNI, *Phytochemistry* 23, 2115 (1984). ● (73a) S. S. SUBRAMANIAN and A. G. R. NAIR, *Indian J. Chem.* 10, 452 (1972). ● (73b) S. SIDDIQUI et al., *Heterocycles* 24, 3163 (1986). ● (74) B. A. NAGASAMPAGI et al., *Phytochemistry* 14, 1673 (1975). ● (75) V. K. BHATIA et al., *Indian J. Chem.* 7, 121 (1969). ● (76) A. CHATTERJEE et al., *Phytochemistry* 10, 2533 (1971). ● (77) K. K. PURUSHOTHAMAN et al., *Phytochemistry* 16, 398 (1977). ● (78) A. CHATTERJEE et al., *Phytochemistry* 13, 2012 (1974). Auch Sitosterin und Melianon isoliert. ● (79) H. K. DESAI et al., *Indian J. Chem.* 14B, 474 (1976). Mit *Lichenes* verunreinigte Stämme extrahiert? ● (80) J. I. OKOGUN, *Tetrahedron* 34, 1221 (1978). ● (81) D. LONCSI et al., *Tetrahedron Letters* 26, 4249 (1985). ● (82) S. K. ADESINA, *Fitoterapia* 54, 141 (1983). ● (83) A. G. R. NAIR and S. S. SUBRAMANIAN, *Indian J. Chem.* 13, 527 (1975). ● (84) J. A. MARCO et al., *J. Nat. Prod.* 49, 170 (1986). ● (85) M. MISHRA and S. K. SRIVASTAVA, *Current Sci.* 53, 694 (1984). ● (86) H. O. GUPTA and S. K. SRIVASTAVA, *Current Sci.* 54, 570 (1985). ● (87) R. R. PARIS et M. DEBRAY, *Plantes Méd. Phytothérapie* 6, 311 (1972). ● (88) M. M. RAO et al., *Indian J. Chem.* 17B, 178 (1979). ●

- (89) M. PARDHASARADHI and G. S. SIDHU, *Phytochemistry* 11, 1520 (1972). ● (90) S. P. BASAK and D. P. CHAKRABORTY, *J. Indian Chem. Soc.* 47, 722 (1970). ● (91) S. M. HUSSEIN AYOUN and D. G. I. KINGSTON, *J. Nat. Prod.* 47, 875 (1984). ● (92) S. K. SRIVASTAVA and V. K. AGNIHOTRI, *Current Sci.* 54, 38 (1985). ● (93) S. SRIVASTAVA and M. MISHRA, *Indian J. Chem.* 24 B, 793 (1985). ● (94) I. MESTER, *Structural diversity and distribution of alkaloids in the Rutales*, S. 31–96 von Ref. [2]. ● (95) MING LU KING et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1982, 1150. ● (96) D. SHIENGTHONG et al., *Tetrahedron Letters* 1979, 2247: Pflanzen von Thailand; N. HAYASHI et al., *Phytochemistry* 21, 2371 (1982): Pflanzen von Taiwan; P. J. BABIDGE et al., *Austral J. Chem.* 33, 1841 (1980): Synthese und Stereochemie Odorin; Odorin = Roxburghilin. ● (97) K. K. PURUSHOTHAMAN et al., *J. C. S. Perkin I* 1979, 3171: Roxburghilin. ● (98) E. SAIFAH et al., *J. Nat. Prod.* 51, 80 (1988). ● (99) S. R. JOHNS and J. A. LAMBERTON, *Austral. J. Chem.* 22, 1315 (1969). ● (100) A. D. HARMON et al., *Tetrahedron Letters* 1979, 721. ● (101) P. J. HOUGHTON and YANG HAIRONG, *Planta Medica* 53, 262 (1987). ● (102) R. G. NAIK et al., *Tetrahedron* 44, 2081 (1988). ● (103) H. TANAKA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 32, 2063 (1984). ● (104) A. J. ALADESANMI et al., *J. Chem. Res. (S)* 1984, 108. ● (105) A. J. ALADESANMI et al., *Planta Medica* 52, 522 (1986). ● (106) A. J. ALADESANMI and O. R. ILESANMI, *J. Nat. Prod.* 50, 1041 (1987). ● (107) G. CHAVARRIA R., *An. Asoc. Quim. Argent.* 59, 371 (1971). ● (108) R. R. ARNDT and W. H. BAARSCHERS, *Tetrahedron* 28, 2333 (1972). ● (109) F. Y. CHOU et al., *Heterocycles* 7, 969 (1977). ● (110) G. O. ASPINALL and A. K. BHATTACHARJEE, *J. C. S. 1970C*, 361, 365. ● (111) M. ASLAM et al., *J. Sci. Food Agric.* 29, 563 (1978). ● (112) T. FUJIWARA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 30, 4025 (1982); 32, 1385 (1984). ● (113) M. N. B. NAIR et al., *Ultrastructure and histochemistry of traumatic gum ducts in the wood of Azadirachta indica A. Juss.*, *IAWA Bull.*, n. s., 4, 103–112 (1983). ● (114) D. M. W. ANDERSON and A. HENDRIE, *Carbohydrate Res.* 20, 259 (1971). ● (115) S. SHA et al., *Fette, Seifen, Anstrichmittel* 74, 462 (1972). ● (116) R. KLEIMAN and KATHLEEN L. PAYNE-WAHL, *Fatty acid composition of seed oils of the Meliaceae, including one genus rich in cis-vaccenic acid*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 61, 1836–1838 (1984). ● (117) G. M. ANDREI et al., *Experientia* 42, 843 (1986). ● (118) F. M. DEAN and M. L. ROBINSON, *Phytochemistry* 10, 3221 (1971). ● (119) K. E. SCHULTE et al., *Arch. Pharm.* 306, 857 (1973). ● (120) R. D. H. MURRAY and M. M. BALLANTYNE, *Tetrahedron Letters* 1969, 4031; *Tetrahedron* 26, 4473 (1970). ● (121) J. A. LANGENHOVEN, *'N farmakochemiese ondersoek van Ptaeroclylon obliquum*, Thesis (Mag. Sci.) Univ. Potchefstroom, South-Africa 1985.

## Nachtrag

*Sippen von Madagaskar*: Rinde von *Capuronianthus mahafalensis* (*Capuronianthoideae*) enthält 2-Hydroxy-6-desoxyswietenin; Holz von *Quivisianthe papinae* (*Quivisianthoideae*) lieferte wenig 5-Methoxy-6,7-methylendioxycumarin, und aus Rinde wurde ein komplexes Gemisch von Limonoiden erhalten; aus Holz und Rinde von *Neobeguea mahafalensis* (*Swietenioideae*) wurde Pseudrelon-A2 isoliert (1). Damit sind Limonoide auch für die zwei monogenerischen Unterfamilien und die Gattung *Neobeguea* nachgewiesen.

*Azadirachta indica*: Übersichtsbericht über insektizide Bestandteile (2). Azadiradion und 7-Desacetyl-17 $\beta$ -hydroxyazadiradion aus Samen (3). Aromatische Abietatriene Nimoson und Sugiol und Podocarpatriene Nimbionol, Nimbionon, Methylnimbionon und 13-Methylnimbiol, sowie das Mononorabietatrien Nimboson aus Stammrinde (4, 5). Vier 3,4-Dihydroisocumarine, Margotecin und 6-Methoxymellein und zwei O-Demethylderivate, und die Cumarine Scopoletin und Isofraxidin aus frischen Winter- und Frühlingszweigen (6). Nimbochalcin, C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>, ein

Dihydrochalkon, und Nimboctin,  $C_{24}H_{38}O_4$ , ein in 4-Stellung acylierter Benzoesäureester, aus frischen unreifen Früchten isoliert (7).

*Dysoxylum*: Aus Bättern von *D. lenticellare* wurde noch das neue Alkaloid Lenticellarin (ein Homoerythrinan mit oxidativ geöffnetem D-Ring [8]) isoliert, und der Stamm lieferte Lenticellarin, 4 Homoerythrinanalkaloide, *p*-Hydroxyacetophenon, Phyllocladen und zwei Sandaracopimarenderivate (9).

Auch *Lansium domesticum* enthält ein für Fische toxisches Sesquiterpen; es handelt sich um eines der Stereoisomeren des trizyklischen 3-Oxo- $\alpha$ -bourbonens (10).

*Melia*: Chuanliansu,  $C_{30}H_{38}O_{11}$ , der anthelmintische Inhaltstoff der Rinde von *M. toosendan*, ist ein Tetranortriterpen vom Cedrelon-Typ (vgl. Bd. V, S. 58; alle vier Ringe intakt) (11), und aus Blättern dieser Sippe wurde Toosendanosid,  $C_{27}H_{46}O_9$ , das 20-Glucosid des  $2\alpha,3\alpha,16\beta,20$ -Tetrahydroxypregnans, isoliert (12). Aus noch nicht reifen Früchten von *M. volkensii* wurden als zusätzliche Meliaceine 1-Cinnamoyl-, 1-Tigloyl- und 1-Acetyltrichilin und Ohchinin-3-acetat erhalten (13).

*Ptaeroxylaceae*: Blätter von *Ptaeroxylon obliquum* lieferten außer Alloptaeroxylinmethylether auch Hexacosanol und ein Triterpengemisch (14).

*Azadirachta indica* wird sehr intensiv weiterbearbeitet. Samen lieferten 1,3-Diacetyl-11,19-deoxa-11-oxomelicarpin, eine mögliche Vorstufe des Azadirachtins (15). Aus Rinde wurden die neuen Diterpenoide Margolon, Margolonon, Isomargolonon (16), Nimbonon und Nimbolonon (17) isoliert; sie sind alle Podocarpanderivate. Auch Methylgrevillat,  $C_{10}H_{10}O_4$  (= Methylester der aus *Grevillea robusta* bekannten 2,5-Dihydroxymzimtsäure), wurde aus Rinde erhalten (17). Aus Rinde wurden ferner Gallussäure, (+)-Catechin, (+)-Gallicocatechin, (-)-Epicatechin und (-)-Epigallocatechin isoliert (18). Übersichtsbericht (19).

Blätter von *Dysoxylum richii* lieferten drei neue Limonoide, worunter Dysoxylon (20) und Dysoxysulfon,  $C_5H_{12}O_4S_5$ , (22).

Die Kotylen der indonesischen Medizinalpflanze *Swietenia mahogany* enthalten die Limonoide Swietemahonin-A und -E, 3-Acetylswietenolid, Mahonin und Secomahoganin (21).

## Literatur

- (1) DULCIE A. MULHOLLAND and D. A. H. TAYLOR, *Phytochemistry* 27, 1741 (1988). ●  
 (2) M. JACOBSON, *The neem tree: Natural resistance par excellence*, S. 220–232 in: M. B. GREEN and P. A. HEDIN (eds), *Natural resistance of plants to pests. Roles of allelochemicals*, ACS Symposium Series 296, ACS, Washington, DC, 1986. ● (3) S. M. LEE et al., *Phytochemistry* 27, 2773 (1988). ● (4) S. SIDDIQUI et al., *Phytochemistry* 27, 3903 (1988). ● (5) I. ARA et al., *J. Nat. Prod.* 57, 1054 (1988). ● (6) S. SIDDIQUI et al., *Planta Medica* 54, 457 (1988). ● (7) S. SIDDIQUI et al., *Pakistan J. Sci. Ind. Res.* 28, 1 (1985). ● (8) A. J. ALADESANMI et al., *Phytochemistry* 27, 3789 (1988). ● (9) Eid., *Tetrahedron* 44, 3749 (1988). ● (10) T. UYEHARA et al., *Bull. Chem. Soc. Japan* 61, 2672 (1988). Stereospezifische Synthese des Naturstoffes. ● (11) CHUNG CHI-CHANG et al., *Acta Chim. Sinica* 33, 35 (1975); SHU GUO-XIN and LIANG XIAO-TIAN, *ibid.* 38, 196 (1980). ● (12) T. NAKANISHI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 36, 4148 (1988). ● (13) M. S. RAJAB and M. D. BENTLEY, *J. Nat. Prod.* 57, 840 (1988). ● (14) J. H. LANGENHOVEN et al., *Planta Medica* 54, 373 (1988) ● (15) W. KRAUS et al., *Tetrahedron*

Letters 30, 1797 (1989). ● (16) I. ARA et al., J. C. S. Perkin I 1989, 343. ● (17) Eid., Phytochemistry 28, 1177 (1989). ● (18) J. M. VAN DER NAT, *Azadirachta indica* bark. An immunopharmacognostical study of its traditional use in inflammatory disease, Diss. RU Utrecht, 13 Juni 1989. ● (19) H. REMBOLD, *The azadirachtins, Their potential use for insect control*, Econ. Med. Plant Res. 3, 57–72 (1989). ● (20) M. K. JOGIA and R. J. ANDERSEN, Canad. J. Chem. 67, 257 (1989). ● (21) S. KADOTA et al., Tetrahedron Letters 30, 1111 (1989); Chem. Pharm. Bull. 37, 1419 (1989). ● (22) M. K. JOGIA et al., Tetrahedron Letters 30, 4919 (1989).

### Melianthaceae (Bd. V, S. 71–73, 428, 456): Abb. 419

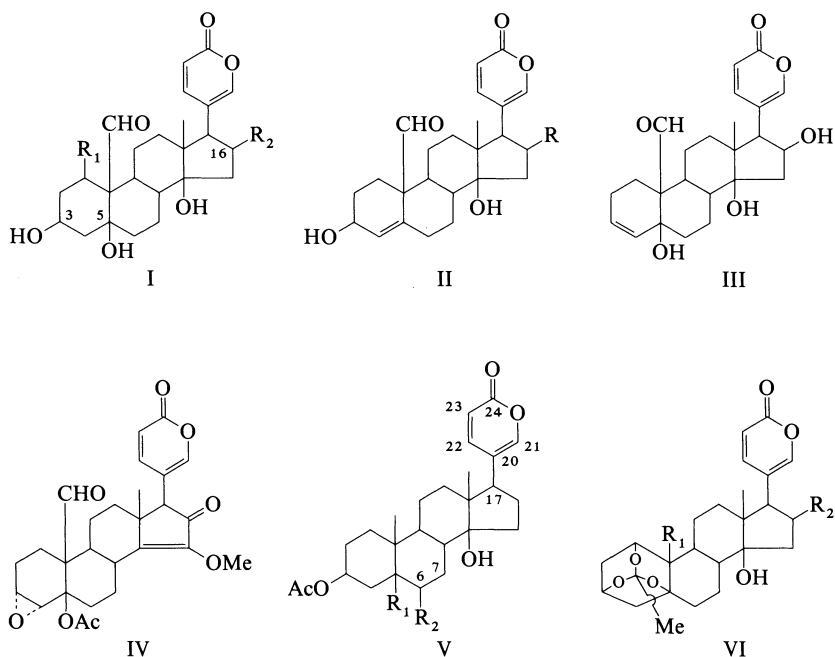
Bufadienolide, pentazyklische Triterpene und Ellagitannine (E isoliert) scheinen Charakterstoffe der Familie zu sein.

*Bersama* – Am intensivsten untersuchte Gattung. In Abyssinien gesammeltes Material von *Bersama abyssinica* liefert Hellebrigenin-3-acetat und Hellebrigenin-3,5-diacetat (Stammrinde [1]), Bersaldegenin-1,3,5-orthoacetat, sein 16-Hydroxyderivat, Bersamagenin-1,3,5-orthoacetat, sein 16-Hydroxyderivat, Bersaldegenin-3-acetat und sein 16-Hydroxyderivat (Rinde + Holz [2]); in Abyssinien gesammelte Früchte lieferten Hellebrigenin-3-acetat, Berscillogenin und sein 3-Epimer, Bersenogenin und Scilliglaucosidin (3); aus frischer Wurzelrinde von Pflanzen von Kenya wurde Abyssinin, ein Bufadienolid mit ausgesprochener Anti-feedantwirkung, erhalten (4). Zu *B. abyssinica* gehören die zwei Unterarten *abyssinica* und *paullinioides* (= *B. paullinioides*); in Uganda und Kenya gesammelte Blattmuster beider Sippen enthielten Glucose, Fructose, Saccharose, freie und glucosidierte PS und mit Rhamnose verknüpfte Bufadienolidglykoside; in einem von fünf Mustern wurden nur Bufadienolidaglyka beobachtet (5); Rindennmuster beider Sippen aus Uganda und Kenya enthielten ein Bufadienolidglykosid, zwei Bufadienolidaglyka (vgl. Abb. 419) und zwei Phytosteringlucoside (6); gleichzeitig wurde das C-Glucoxanthon Mangiferin bei allen Mustern nachgewiesen (6); Mangiferinspeicherung stellt möglicherweise ein Merkmal der Gattung *Bersama* dar (6). Rinde von *B. hebecalyx* enthält gegen gewisse Virus-Infektionen aktive Bestandteile (5). Rinde von *B. yangambiensis* aus Zaire lieferte 6,5% Mangiferin (7), ein bidesmosidisches Saponin mit Oleanolsäure als Sapogenin, einer Zuckerkette mit Glucuronsäure, Glucose, Xylose und Arabinose an OH-3 und einem Mol Glucose am 28-Carboxyl (8) und ein Bufadienolidglykosid (9).

*Greyia* – Das Blattpolyphenolspektrum von *G. sutherlandii* erinnert nicht an die *Saxifragaceae-Escallonioidae*, sondern an *Melianthus* (10).

*Melianthus* – Aus Wurzelrinde von *M. comosus* wurden zusätzlich (vgl. Bd. V, S. 456) Hellebrigenin-3-acetat (11), Melianthugenin (= Bersaldegenin-1,3,5-orthoacetat) und Melianthusigenin (12), 6 $\beta$ -Acetoxymelianthugenin (13) und 14-Desoxy-15 $\beta$ , 16 $\beta$ -epoxymelianthugenin und dessen 6-Acetoxyderivat (14) isoliert. Belblätterte Zweige von *M. major* lieferten PS, Cyclolaudenol, Oleanol- und Ursolsäure und einen Kaffeesäureester der Queretarasäure ([15]: Formel Bd. III, S. 330).



Abb. 419. Bufadienolide der *Melianthaceae*

I = Hellebrigenin ( $R_1 = R_2 = H$ ), Bersaldehygenin ( $R_1 = OH, R_2 = H$ ) und 16 $\beta$ -Hydroxybersaldehygenin ( $R_1 = R_2 = OH$ ) ● II = Scilliglaucosidin ( $R = H$ ) und Berscillogenin ( $R = OH$ ) ● III = Bersenogenin ● IV = Abyssinin ● V = Bufadienolide aus Rinde von *Bersama abyssinica* Fresen. s. str. und *B. paullinioides* Planch. von Kenya und Uganda: 5 $\beta$ ,14 $\beta$ -Dihydroxy-3,6-diacetoxybufa-6,20,22-trienolid ( $R_1 = OH, R_2 = OAc$ , ferner  $\Delta 6$ ) und 14 $\beta$ -Hydroxy-3-acetoxybufa-20,22-dienolid ( $R_1 = R_2 = H$ ) ● VI = Bersamagenin-1,3,5-orthoacetat ( $R_1 = Me, R_2 = H$ ) und sein 16 $\beta$ -Hydroxyderivat ( $R_1 = Me, R_2 = OH$ ), Melianthusigenin ( $R_1 = CH_2OH, R_2 = H$ ) und Bersaldehygenin-1,3,5-orthoacetat (= Melianthugenin:  $R_1 = CHO, R_2 = H$ ) und sein 16 $\beta$ -Hydroxyderivat ( $R_1 = CHO, R_2 = OH$ )

## Chemotaxonomische Betrachtungen

Saponine mit Oleanolsäure als Sapogenin stützen die Annahmen von Sapindaceen-Verwandschaft. Vgl. ferner Bd. V, S. 72, und bei *Sapindaceae* in diesem Band.

## Literatur

- (1) S. M. KUPCHAN et al., J. Org. Chem. 34, 3894 (1969). ● (2) S. M. KUPCHAN et al., Bioorganic Chemistry 1, 13 (1971). ● (3) S. M. KUPCHAN et al., J. Org. Chem. 36, 2611 (1971). ● (4) I. KUBO und T. MATSUMOTO, Tetrahedron Letters 25, 4601 (1984). ● (5) K. R.

JETHWA and BETTY P. JACKSON, *Lloydia* 34, 301 (1971); vgl. dazu auch eid., *Morphology and anatomy of the leaves of Bersama abyssinica Fresen. from Kenya and Uganda*, Bot. J. Linn. Soc. 66, 245–257 (1973). ● (6) I. H. BOWEN et al., *Planta Medica* 51, 483 (1985). ● (7) M. VANHAELEN, *Phytochemistry* 11, 854 (1972). ● (8) Id., *ibid.* 11, 1111 (1972). ● (9) M. VANHAELEN et al., *J. Pharm. Sci.* 61, 1165 (1972). ● (10) M. JAY, 1967, 1969, l. c. Bd. VI, S. 334; vgl. auch Bd. V, S. 428. ● (11) L. A. P. ANDERSON and J. M. KOEKEMOER, *J. South Afr. Chem. Inst.* 21, 155 (1968). ● (12) Eid., *ibid.* 22, 191 (1969). ● (13) J. M. KOEKEMOER et al., *ibid.* 23, 146 (1970). ● (14) Eid., *ibid.* 24, 75 (1971). ● (15) J. S. AGARWAL and R. P. RASTOGI, *Phytochemistry* 15, 430 (1976).

### Menispermaceae (Bd. V, S. 73–95, 428–431, 456)

Nach FORMAN (1) lauten die richtigen Bezeichnungen der 8 Triben der *Menispermaceae* wie folgt:

*Menispermeae* DC. (= *Cocculeae* Diels = *Leptogoneae* Miers) – *Tiliacoreae* Miers (= *Triclisieae* Diels) – *Anomospermeae* Miers – *Coscinieae* Hook. f. et Thoms. (= *Anamirteae* Miers) – *Tinosporeae* Hook. f. et Thoms. – *Peniantheae* Diels – *Fibraureae* Diels – *Hyperbaeneae* Diels

#### Chemische Merkmale

Die Alkaloide und terpenoiden Bitterstoffe wurden weiterhin intensiv bearbeitet; andere Inhaltstoffe blieben weitgehend vernachlässigt. Für die Ergänzungen sollen die gleichen Rubriken verwendet werden wie in Band V.

*Alkaloide* — Praktisch alle Alkaloide der Menispermaceen sind im Prinzip Benzylisochinolin-Derivate; von diesen sind insbesondere die Bisbenzylisochinoline und die quartären Basen vom Typus des Berberins charakteristisch für viele Vertreter der Familie. Seit 1969 sind viele neue Alkaloide und einige für die Familie neue Alkaloidtypen bekannt geworden; es muß auf periodisch wiederkehrende Übersichtsberichte in *The Alkaloids 1–30* und *Alkaloids Periodical Rep. 1–13* (beide, l. c. Bd. VII, S. 34), sowie seit 1984 in *Natural Product Reports* (*J. Chem. Soc.*; 1 [1984]–5 [1988] usw.) verwiesen werden. Ferner liegen umfassende Besprechungen einzelner Alkaloidtypen (2) und der Alkaloide der *Menispermaceae* (3–5) vor. Nach KRUKOFF und BARNEY (6) werden (oder wurden) in Südamerika neben *Chondrodendron candicans*, *Ch. iquitatum*, *Ch. limacifolium*, *Ch. tomentosum* und *Ch. toxiciferum* ebenfalls *Telitoxicum minutiflorum* und *T. peruvianum*, *Abuta imene*, *A. rufescens* und *A. splendida* und *Sciadotenia toxifera* zur Curare-Bereitung verwendet. In Afrika wird *Triclisia dictiophylla* Diels (= *T. gillettii* [de Wild.] Staner) zur Bereitung von Pfeilgiften verwendet; sie enthält das curarisierend wirkende, quartäre Bisbenzylisochinolinalkaloid N,N<sub>1</sub>-Dimethylphaeanthin (7). Neben zahlreichen neuen Alkaloiden, welche zu den in Bd. V bereits erwähnten Alkaloid-Typen gehören, wurden für die Menispermaceen auch Vertreter der Pavin- und Aristolactam-

Gruppen von Alkaloiden und zahlreiche neue *Erythrina*-Basen und die gänzlich neuen Typen der Azafluoranthen- und Tropoloisochinolinalkaloide beschrieben ([7a]; vgl. auch Abb. 276 bei *Annonaceae*, 282 bei *Aristolochiaceae* und 291 bei *Berberidaceae*). Im Einzelnen sei folgendes zur Alkaloidführung nachgetragen.

*Isochinolinalkaloide* (Abb. 420 und 421) –

C. *Basen mit Aporphinskelett*: Neu sind einige 4- oder 7-substituierte Alkaloide von *Abuta imene*, *A. rufescens* (8, 9), *Stephania sasakii* (10) und weiteren Arten der Familie. 7-Oxoaporphine sind das Peruvianin, Subsessilin und Lysicamin (früher aus einer Aracee isoliert) aus *Telitoxicum peruvianum* (11) und das Oxoxylopin, Liriodenin und Atherospermidin aus *Stephania abyssinica* (12). 7-Hydroxyaporphine sind das Ayuthianin, Sukhodianin und Ushinsunin aus *Stephania venosa* (= *S. rotunda*) (13).

D. *Alkaloide mit Hasubananskelett*: Aus *Stephania*-Arten sind Aknadinin, Aknadinin und Aknadilactam bekannt geworden (10, 14, 15). Gänzlich neu sind Esterketalalkaloide mit Hasubanangerüst wie das Stephisoferulin (Hernandifolin) (16), das Stephavanin und sein N,O-Trimethylderivat (17) und das Stephabenin (18), welche alle aus *Stephania*-Arten isoliert wurden.

E. *Alkaloide mit Morphinanskelett*: Das hypotensiv aktive Blattalkaloid von *Cocculus laurifolius* ist das Sebiferin (O-Methylflavinantin) (19). Das Papaveraceenalkaloid Pallidin kommt in *Chasmanthera dependens* vor (20).

F und G. *Protoberberinalkaloide*: Die Biogenese der Alkaloide vom Typus der Tetrahydroberberine und Berberine läuft in *Stephania glabra* über Reticulin; Dehydrogenierung von Tetrahydroberberinen liefert die entsprechenden quartären Alkaloide der Berberingruppe (21). Ophiocarpinon ist ein neues Tetrahydroberberinderivat aus Blättern von *Cocculus pendulus* (22).

H. *Bisbenzylisochinolinalkaloide*: Stepinonin ist ein neuer Vertreter dieser Gruppe; es wurde aus auf Formosa wachsenden Pflanzen von *Stephania japonica* erhalten und besitzt einen 7gliedrigen N-Heterocyclus (23). Sciadenin, Sciadolin und Sciadoferin wurden zusammen mit Isochondrodendrin aus *Sciadotenia toxifera* isoliert (24).

*Acutuminartige Alkaloide* (vgl. Bd. V, S. 429): Die chlorhaltigen Alkaloide Acutummin und Acutumidin aus Wurzeln von *Sinomenium acutum* und *Menispermum dauricum* (25) werden in Blättern von Acutummin begleitet (26). Acutummin und Acutumidin (Desoxyacutummin) kommen ebenfalls in Wurzeln von *Pachygone pubescens* vor (27).

*Für die Menispermaceen neue Alkaloidtypen*: Taxonomisch interessant sind die Tatsachen, daß Pavinalkaloide (vgl. Bd. V, S. 267) aus *Chasmanthera dependens* (Bisnorgemonin) bekannt geworden sind (20), und daß Calluskulturen von *Stephania cepharantha* Verbindungen vom Typus des Aristololactams (Bd. III, S. 192) produzieren (28). Die aus *Abuta*-Arten (8, 9, 29), *Telitoxicum peruvianum* (11) und *Triclisia dictyophylla* (5) bekannt gewordenen Azafluoranthenalkaloide (XII von Abb. 420) haben scheinbar gleich den Amaryllidaceenalkaloiden (vgl. bei diesen) und den Cryptostylinen der *Orchidaceae* (vgl. dort) einen Phenylethylamin- und einen C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>-Baustein; sie dürften aber durch oxidativen Ab- und Umbau von Aporphinbasen gebildet werden; vgl. dazu die sie bei *Abuta imene* und *A. grandifolia* (30) begleitenden Tropoloisochinoline (XIII von Abb. 420) und Abb. 291 sub *Berberi-*

daceae (I–VI). Menisporphin (31) und Dauriporphin (32) aus *Menispermum dauricum* sind Vertreter des neuen Alkaloidtyps der Oxo-isoaporphine (XIV von Abb. 420).

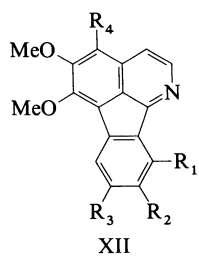
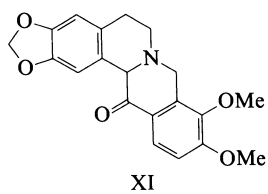
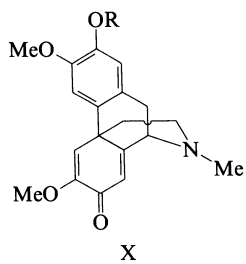
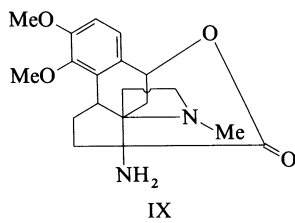
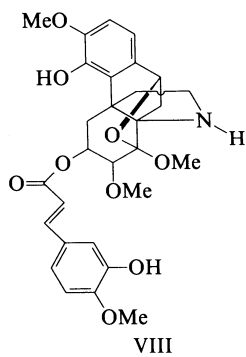
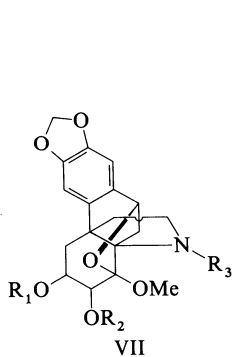
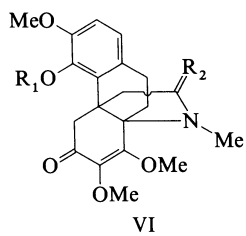
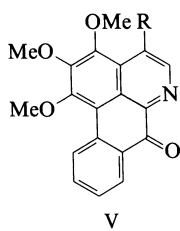
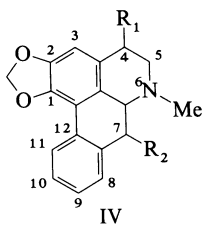
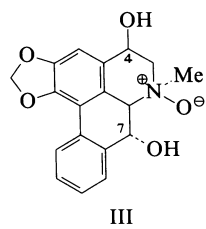
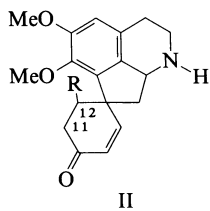
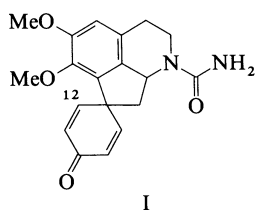
*Dibenzazonin* (= *Protostephanin*)- und *Erythrina*-Basen (vgl. Bd. V, S. 79, 82, 429 und Abb. 421) – Cocculin und Cocculidin aus *Cocculus laurifolius* sind tatsächlich Alkaloide des *Erythrina*-Typs, und gehören nicht zum Amaryllidaceen-Typus (vgl. Bd. V, S. 82) (33). Blätter von *Cocculus laurifolius* enthalten ebenfalls Erythroculin (34), Coccolin und Coccolinin (35), Laurifin, Laurifinin und Laurifonin (36), Coccuvin und Coccuvinin (37) und Isococculidin (38). Die Biogenese der „abnormalen“ (i.e. keine Substitution von C-16) *Erythrina*-Alkaloide verläuft in *Cocculus laurifolius* mutmaßlich wie folgt (39): Tyrosin → Norlaudonosolin → N-Norprotosinomenin → Dibenzazoninbasen → Cocculidin und weitere *Erythrina*-Basen. Das insektizide Cocculolidin wurde aus frischen Blättern von *Cocculus trilobus* isoliert (40); Rhizome der gleichen Art lieferten Cocculin, Coccutrin und Dihydroerysovin (41). Blätter von *Hyperbaena columbica* enthalten Protostephanin (Formel Bd. V, S. 85), Erythroculin und ein Erythroculinderivat (42), und Wurzeln von *Pachygone ovata* lieferten neben Magnoflorin und O-Dimethylmagnoflorin die quartäre *Erythrina*-Base Pachygonin (43). Interessant ist die Tatsache, daß die vor kurzem aus *Papaver bracteatum* isolierten Alkaloide Neodihydrothebain und Bractazonin das Skelett des Protostephanins besitzen (44); daraus ergibt sich eine weitere Verknüpfung der typischen Benzylisochinolinalkaloide mit Alkaloiden vom Dibenzazonin- und *Erythrina*-Typus.

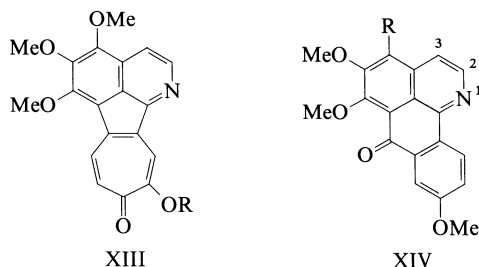
*Verschiedene Basen* – Hauptalkaloid der Stengel von *Tinospora malabarica* war das Rutaceen-Furanochinolin Kokusaginin (44a). Für Tyraminamide vgl. bei Polyphenole.

*Terpenoide Bitterstoffe* (Bd. V, S. 87, 431; Abb. 422) — Pikrotoxin ist ein äquimolekulares Gemisch von Pikrotoxinin und Pikrotin (45). Diterpenoide Bitterstoffe vom Typus des Columbins scheinen in der Familie verbreitet zu sein; sie wurden bei folgenden Arten beobachtet: *Dioscoreophyllum cumminsii* (Samen [46]), *Fibraurea chloroleuca* (47), *Tinomiscium philippinense* (48), *Tinospora cordifolia* (49), *Tinospora rumphii* (50), *Tinospora sinensis* (= *T. malabarica*) (51); auch aus Wurzeln von *Spirospermum penduliflorum* wurde neben dem quartären Alkaloid Palmatin der lactonoi-de Diterpenbitterstoff Columbin erhalten (52). Vgl. auch Nachtrag.

*Saponine, Sterine und Triterpene* (Abb. 422) — Aus *Abuta velutina* wurde ein Phytoecdysol isoliert und Abutasteron genannt (53). Samen von *Diplocisia glaucescens* lieferten 0,46% 20-Hydroxyecdysteron und geringe Mengen Makisteron-A, 24-Epimakisteron-A, 24(28)-Dehydromakisteron-A und Pterosteron (53a). Aus *Cocculus hirsutus* wurden das Triterpen Hirsudiol (ein  $\Delta$  13[18]-Oleanen-2 $\alpha$ , 3 $\alpha$ -diol) und Nonacosan-2-ol erhalten (53b).

*Polyphenole* (Abb. 422) — Kernholz von *Tinospora sinensis* (*T. malabarica*) lieferte Tinosporinon, ein Dibenzoylathan, und 5-Allyloxy-6,7,4'-trimethoxyflavon (54), und im Stamm von *Tinospora tuberculata* (= *T. crispa*) kommen die zwei isomeren Amide *cis*- und *trans*-N-Feruloyltyramin und das Glucosid Tinotuberid vor (55). Lignane sind inzwischen aus der Familie bekannt geworden: Razemischer Syringa-



Abb. 420. Einige neue Alkaloide aus *Menispermaceae*

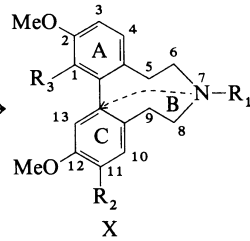
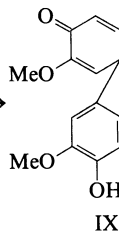
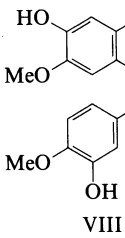
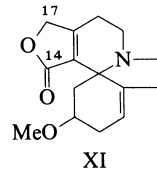
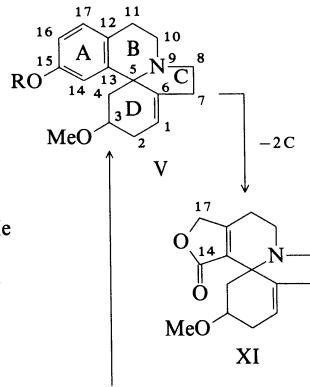
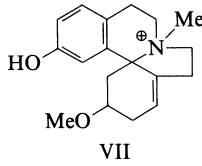
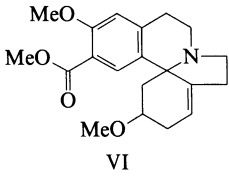
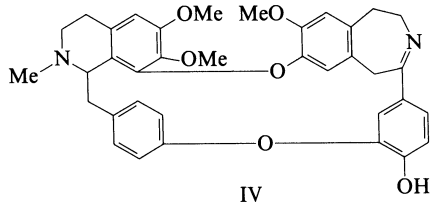
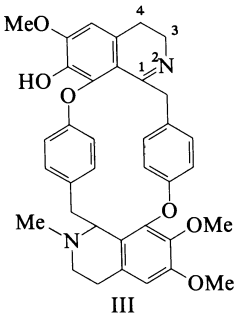
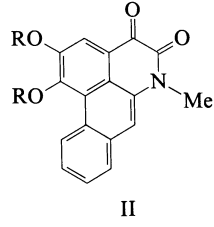
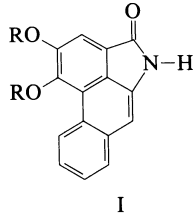
I = N-Carboxamidostepharin ● II = 11,12-Dihydrostepharin (R = H), Stepharinosin (R = OH) und O-Methylstepharinosin (R = OMe) ● III = Stephadiolamin- $\beta$ -N-oxid ● IV = Steporphin (R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = H) und Ushinsunin (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = OH) ● V = Imenin (R = OMe) und Methyloschatolin (= Homomoschatolin) (R = H) ● VI = Aknadinin (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>), Hasubanonin (R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>), Aknadilactam (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = O); Aknadicin ist N-Noraknadinin ● VII = Stephabenin (R<sub>1</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO, R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = Me), Stephavanin (R<sub>1</sub> = Vanilloyl, R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = H) und Trimethylstephavanin (R<sub>1</sub> = Veratroyl, R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = Me) ● VIII = Stephisoferulin ● IX = Stephadiamin aus *Stephania japonica* ● X = Sebiferin (R = Me) und Pallidin (R = H) ● XI = Ophiocarpinon ● XII = Triclisin (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = H), Telitoxin (R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = R<sub>4</sub> = H, R<sub>2</sub> = OH), Imelutin (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = OMe, R<sub>3</sub> = H), Rufescin (R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = H, R<sub>2</sub> = R<sub>4</sub> = OMe) und Norrufescin (R<sub>1</sub> = R<sub>3</sub> = H, R<sub>2</sub> = OH, R<sub>4</sub> = OMe) ● XIII = Grandirubrin (R = H) und Isoimerubrin (R = Me) (im Imerubrin sind die OMe- und Oxo-Gruppen im Tropolonring vertauscht) ● XIV = Menisporphin (R = H) und Dauriporphin (R = OMe)

resinoldimethylether aus Stamm von *Tinospora malabarica* (55 a); ein Bibenzyltetrahydrofuran derivat, C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>6</sub>, aus Stamm von *Tinospora cordifolia* (55 b).

*Cyclite* — (+)-Quercit wurde aus *Pachygone ovata* (56) und zusammen mit (-)-Quercit (Viburnit) aus Blättern und Stengeln von *Cocculus carolinus* isoliert (57). Blätter von *Parabaena sagittae* (Thailand) lieferten (+)-Quercit, Berberin, Tetrahydro-palmatin, Hydroxytetrahydro-palmatin (Thaicanin) und seinen Methylether (57 a).

*Schleime* — Das durch BOORSMA beschriebene Gelieren von Kaltwasserextrakten aus Blättern gewisser Menispermaceen (vgl. Bd. V, S. 74) wurde durch KOOMAN (58) mit *Cyclea barbata* (= *C. peltata*) und *Stephania bernandifolia* näher untersucht. Beide Arten enthalten hochgradig methylierte, kaltwasserlösliche Pektine, sowie Calciumsalze und Pektinesterasen; im Wasserextrakt wird das Pektin zur Pektinsäure hydrolysiert und die letztere bildet das gelierende Calciumsalz. Gleiche Verhältnisse wurden übrigens bei Blättern von *Gardenia jasminoides* (*Rubiaceae*) und *Premna parasitica* (*Verbenaceae*) beobachtet (58).

*Samenöle* — Das in Bd. VI, S. 783 bereits erwähnte Vorkommen von 5-Octadecensäure als Hauptfettsäure des aus Samen von *Dioscoreophyllum cumminsii* in Aus-



beuten von 26% erhaltenen Öles wurde durch SPENCER und EARLE (59) beschrieben.

*Verbindungen mit Cyangruppe —*

(a) *Nichtcyanogene Glucoside*: Das Menisdaurin aus *Menispermum dauricum* (60) ist mit Lithospermosid, Dasycarponin und Simmondsin nächst verwandt (vgl. Abb. 280 bei *Aquifoliaceae*).

(b) *Cyanogene Glucoside*: Von 8 auf Java gesammelten Blattmustern von *Stephania japonica* (Thunb.) Miers waren 3 cyanogen; zwei gehörten zur var. *discolor* (Miq.) Forman und eines zur var. *timorensis* (DC.) Forman. Das am stärksten cyanogene Muster (var. *discolor*; Herb. Bogor., Harry Wiridiarta Nr. 1399; LEP 28 830) wurde durch LUCIE H. FIKENSCHER näher untersucht; in den getrockneten Blättern konnte eindeutig Taxiphyllin nachgewiesen werden (nicht publizierte Beobachtung).

*Süß-Stoffe* — Im Perikarp von *Dioscoreophyllum cumminsii* kommt ein sehr süß schmeckendes Protein vor, das den Namen Monellin erhielt (61). Für diese Pflanze und ihren Süß-Stoff besteht großes Interesse (62–64). Dagegen schmecken die Wurzeln von *Sphenocentrum jollyanum*, entgegen anderslautenden Angaben, nur sauer und bitter und nicht süß (62).

### Chemotaxonomische Betrachtungen

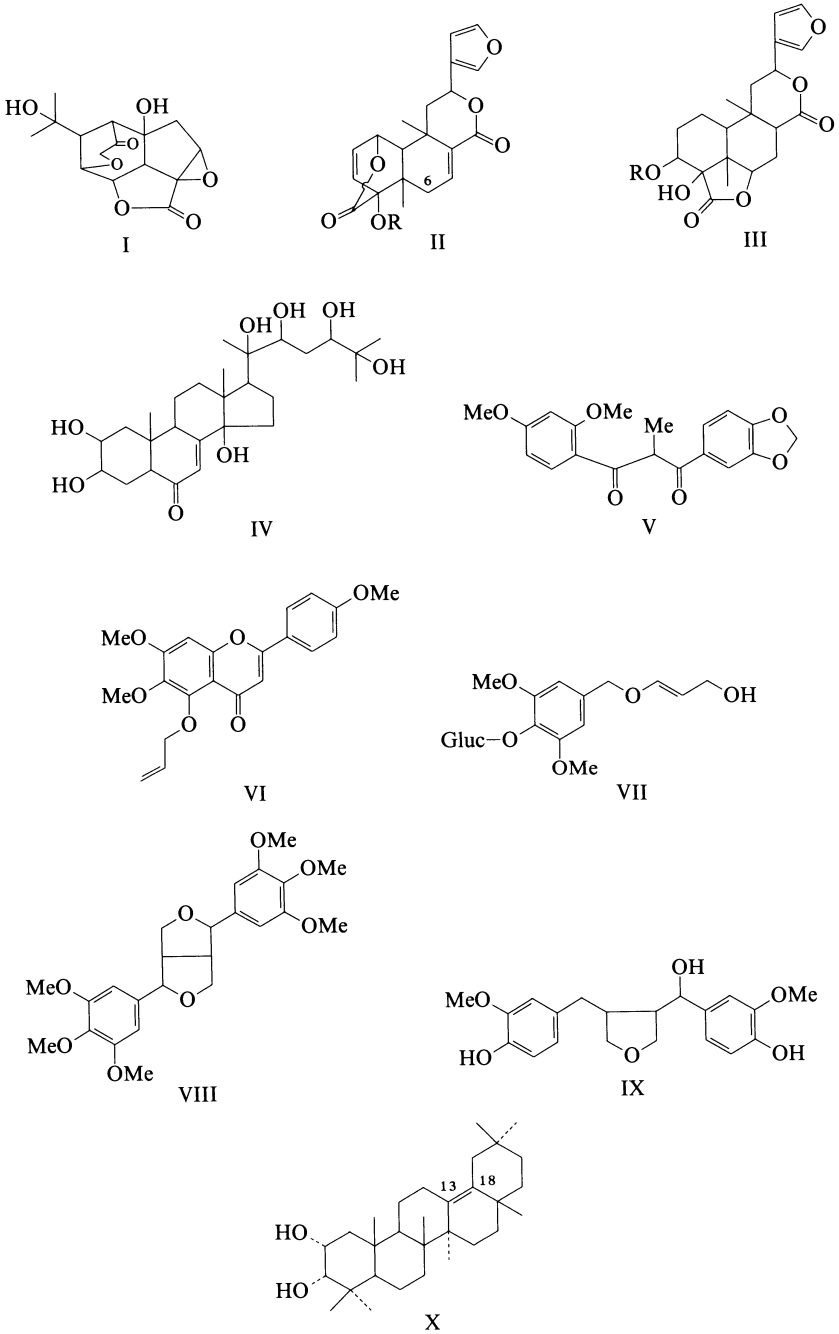
Isochinolinalkaloide, diterpenoide Bitterstoffe und Cyclite wurden als Charakterstoffe der Familie vielfach bestätigt. Im Alkaloidstoffwechsel beginnen sich außer den in Bd. V, S. 95 erwähnten Anklängen auch Anklänge an die Papaveraceen (Morphinane, Pavin-Alkaloide) und Aristolochiaceen (Aristololactame) und an die Leguminosen-Gattung *Erythrina* (*Erythrina*-Alkaloide) abzuzeichnen. Interessant ist die Tatsache, daß die von der Rutacee *Euodia floribunda* bekannt gewor-

Abb. 421. Einige weitere Menispermaceenalkaloide

I = Cepharonon-A (R = -CH<sub>2</sub>-) und Cepharonon-B (R = Me) ● II = Cephadion-A (R = -CH<sub>2</sub>-) und Cephadion-B (R = Me) ● III = Sciadoferin und Sciadolin (auch Δ3,4) ● IV = Stepinonin ● V = Cocculin (R = H) und Cocculidin (R = Me); Isococculidin hat Δ1,2 an Stelle von Δ1,6; Coccuvin (R = H) und Coccuvinin (R = Me) haben je eine Doppelbindung im C- und D-Ring (Δ1,2 und Δ6,7); Coccolinin ist 8-Oxococcuvinin; Coccutrin ist Cocculin mit zusätzlichem OMe an C-17; Dihydroerysovin ist Cocculin mit zusätzlichem OMe an C-16 ● VI = Erythroculin ● VII = Pachygonin ● VIII = N-Norprotosinomenin ● IX = Postuliertes Zwischenprodukt ● X = Laurifonin (R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = OMe, R<sub>3</sub> = H), Laurifin (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = OMe, R<sub>3</sub> = H) und Neodihydrothebain (R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = OH) (Bractazonin hat gleiche Substituenten wie Neodihydrothebain, aber das OMe im C-Ring an C-11 an Stelle von C-12; Laurifinin ist ein O-Norlaurifonin) ● XI = Nicht-aromatisches Norerythrinan Cocculolidin (A-Ring oxidativ geöffnet und zweimal decarboxyliert)

VIII-X-V-XI: Mutmaßliche Biogenese von einigen Alkaloiden der Dibenzazonin-Erythrinan-Gruppen. N. B. Für Protostephanin und Hasubanonin (Bd. V, S. 85) wird ein anderer Weg angenommen: vgl. S. 220 von Ref. (41) im Nachtrag





dene Diterpensäure Floribundsäure mit dem Menispermaceenbitterstoff Tinophyllon nächst verwandt ist.

## Literatur

- (1) L. L. FORMAN, *The correct names for the tribes of Menispermaceae*, Kew Bull. 37, 367–368 (1982). ● (2) HÉLÈNE GUINAUDEAU et al., Lloydia 38, 275 (1975); 42 325 (1979); 46, 761 (1983); Natural Prod. Reports 1, 201 (1984). Aporphin-Alkaloide. ● (3) C. W. TORNER, *Alkaloids of the Menispermaceae, Review*, Phytochemistry 9, 157–187 (1970). Verbreitung von 59 Alkaloiden in 50 Arten aus 22 Gattungen. ● (4) J. SIWON, *A pharmacognostic study of some Indonesian medicinal plants of the family Menispermaceae*, Diss. Univ. Leiden 1982. Kapitel 1: Alkaloide asiatischer Vertreter der *Menispermaceae*, *Coscinieae*, *Fibraureae* und *Tiliacoreae*. ● (5) F. C. OHIRI, *Contribution to the study of Nigerian medicinal plants*. Diss. Univ. Leiden 1983. Part 2, Chapter 1: *African Menispermaceae and their alkaloids* = Alkaloide von Vertretern der Gattungen *Chasmanthera*, *Cissampelos*, *Cocculus*, *Dioscoreophyllum*, *Epinetrum*, *Jateorhiza*, *Kolbopetalum*, *Limaciopsis*, *Penianthus*, *Rhigiocarya*, *Sphenocentrum*, *Stephania*, *Synclisia*, *Tiliacora*, *Tinospora* und *Triclisia*. ● (6) B. A. KRUKOFF and R. C. BARNEBY, *Supplementary notes on American Menispermaceae. VI*, Mem. New York Bot. Garden 20, No. 2, 1–70 (1970). U. a. Arten, welche angebracht für die Curare-Bereitung verwendet werden. ● (7) A. KRONLUND et al., Acta Pharm. Suec. 7, 279 (1970). ● (7a) K. T. BUCK, *Azaflouranthene and tropoloisoquinoline alkaloids*, The Alkaloids 23, 301–325 (1984). ● (8) M. D. GLICK et al., J. C. S. Chem. Commun. 1969, 1217. Imenin. ● (9) M. P. CAVA et al., Tetrahedron 31, 1667 (1975). O-Methylmoschatolin, Imerubrin, Norrufescin. ● (10) J.-I. KUNITOMO et al., Tetrahedron Letters 1969, 3287; J. Pharm. Soc. Japan 92, 1496 (1972). Steporphin, Aknadinin, Aknadilactam. ● (11) MARY D. MENACHERY and P. CAVA, J. Nat. Prod. 44, 320 (1981). ● (12) S. M. KUPCHAN et al., J. Org. Chem. 35, 1682 (1970). ● (13) HÉLÈNE GUINAUDEAU et al., J. Nat. Prod. 45, 355 (1982). ● (14) S. M. KUPCHAN et al., J. Org. Chem. 33, 4529 (1968). *Stephania bernandifolia*. ● (15) B. K. MOZAR et al., Tetrahedron 26, 427 (1970). *Stephania bernandifolia* und *S. sasakii*. ● (16) S. M. KUPCHAN et al., Tetrahedron Letters 1970, 4975; D. A. FESENKO et al., Khim. Prirod. Soedin. 7, 158 (1971), ex C. A. 75, 49369 (1971). *S. bernandifolia*. ● (17) S. M. KUPCHAN et al. 1970 and A. J. VAN WIJK et al. 1974, beide ex Ref. (18). *Stephania abyssinica*. ● (18) S. KONDO et al., Chem. Pharm. Bull. 31, 2574 (1983). *Stephania japonica*. ● (19) D. S. BHAKUNI and A. N. SINGH, *Absolute configuration of sebiferine*, Tetrahedron 35, 2365–2367 (1979). ● (20) F. C. OHIRI et al., Planta Medica 49, 17 (1983). ● (21) D. S. BHAKUNI et al., *The biosynthesis of the alkaloids of Stephania glabra (Roxb.) Miers*, Tetrahedron 39, 4003–4010 (1983). ● (22) D. S. BHAKUNI et al., Indian J. Chem. 21 B, 389 (1982). ● (23) T. IBUKA et al., Tetrahedron Letters 1972, 4001; Chem. Pharm. Bull. 23, 114 (1975). ● (24) C. GALEFFI et al., Gazz. Chim. Ital. 108, 97 (1978). ● (25) M. TOMITA et al., Chem. Pharm. Bull. 19, 770 (1971). ● (26) Y. OKAMOTO et al., Tetrahedron Letters 1969, 1933. ● (27) N. K. HART et al., Austral. J. Chem. 25, 2289 (1972). ● (28) M. AKASU et al., Tetrahedron Letters 1974, 3609. Cepharon-A und -B und Cepharonion-A und -B. ● (29) M. P. CAVA et al., J. Amer. Chem. Soc. 94, 5931 (1972). *Abuta imene* und *A. rufescens*. ● (30) MARY D. MENACHERY and M. P. CAVA,

Abb. 422. Einige Menispermaceeninhaltsstoffe

- I = Pikrotin (revidierte Struktur) ● II = Fibleucin (R = H) und Fibleucinosid (R = Gluc)  
 ● III = Borapetol-A (R = H) und Borapetosid-A (R = Gluc) aus *Tinospora tuberculata* ●  
 IV = Abutasteron ● V = Tinosporinon ● VI = 5-Allyloxy-6,7,4'-trimethoxyflavon ●  
 VII = Tinotuberid (Glucosid des Ethers zwischen Syringa-alkohol und *trans*-Propen-1,3-diol) ● VIII = Syringaresinoldimethylether ● IX = Lignan aus *Tinospora cordifolia* ●  
 X = Oleanan-Derivat Hirsudiol aus *Cocculus hirsutus*

Heterocycles 14, 943 (1980). Imerubrin und Grandirubrin. ● (31) J.-I. KUNITOMO and M. SATOH, Chem. Pharm. Bull. 30, 2659 (1982); Tetrahedron 39, 3261 (1983). ● (32) M. TAKANI et al., Chem. Pharm. Bull. 31, 3091 (1983). ● (33) S. YU. YUNUSOV et al., Khim. Prirod. Soedin. 6, 74 (1970), ex C. A. 73, 35 585 (1970); J. C. S. Chem. Commun. 1974, 150. ● (34) Y. INUBUSHI et al., Tetrahedron Letters 1969, 153; J. Pharm. Soc. Japan 90, 92 (1970); Chem. Pharm. Bull. 18, 1951 (1970). ● (35) H. PANDE et al., Indian J. Chem. 14B, 366 (1976). ● (36) H. UPRETY and D. S. BHAKUNI, Tetrahedron Letters 1975, 1201; H. PANDE and D. S. BHAKUNI, J. C. S. Perkin I 1976, 2197. ● (37) A. N. SINGH et al., Experientia 32, 1368 (1976); Indian J. Chem. 15B, 388 (1977). ● (38) D. S. BHAKUNI et al., Phytochemistry 15, 739 (1976). ● (39) D. S. BHAKUNI et al., Biosynthesis of isococculidine, J. C. S. Chem. Commun. 1977, 211–212; Biosynthesis of the abnormal Erythrina alkaloids, cocculidine and cocculine, J. C. S. Perkin I 1978, 618–622. ● (40) K. WADA et al., 1966, 1967, 1. c. Bd. V, S. 429. ● (41) A. T. McPHAIL et al., Tetrahedron Letters 1976, 485; M. JU-ICHI et al., Chem. Pharm. Bull. 25, 533 (1977); J. Pharm. Soc. Japan 98, 886 (1978). ● (42) H. RIPPERGER et al., Phytochemistry 22, 2603 (1983). ● (43) S. V. BHAT et al., J. Nat. Prod. 43, 588 (1980). ● (44) H. G. THEUNS et al., Phytochemistry 23, 1157 (1984). ● (44a) I. H. BOWEN and H. M. MOTAWE, Planta Medica 51, 529 (1985). ● (45) E. J. COREY and H. L. PEARCE, Tetrahedron Letters 21, 1823 (1980). Revidierte Pikrotin-Struktur. ● (46) E. RAMSTAD et al., Phytochemistry 14, 2719 (1975). Columbin und Isocolumbin. ● (47) K. ITO and H. FURUKAWA, J. C. S. Chem. Commun. 1969, 653. Neben Fibrain auch Fibleucin. ● (48) L. BREHM et al., J. C. S. 1971C, 2529. Strukturbestätigung Tinophyllon. ● (49) M. AHMAD et al., Indian J. Chem. 16B, 317 (1978). Tinosporid. ● (50) R. A. ACEVEDO et al., C. A. 74, 95 469 (1971). Das columbinähnliche Tinosporan aus Hexanextrakt von Stamm, Wurzeln und Knollen. ● (51) R. MEHTA et al., Indian J. Chem. 20B, 834 (1981). Tinosporin, Sitosterin und Tetracosansäure aus Stengeln. ● (52) E. SCHLITTLER and N. WEBER, Lloydia 35, 181 (1972). ● (53) MARIA L. B. PINHEIRO et al., Phytochemistry 22, 2320 (1983). ● (53a) R. W. MILLER et al., Planta Medica 51, 40 (1985). ● (53b) V. U. AHMAD et al., Phytochemistry 26, 793 (1987). ● (54) S. PRAKASH et al., Phytochemistry 21, 2992 (1982); Indian J. Chem. 22B, 183 (1983). ● (55) N. FUKUDA et al., Chem. Pharm. Bull. 31, 156 (1983). ● (55a) ATTA-UR-RAHMAN and S. AHMAD, Fitoterapia 58, 266 (1987). Auch N-Formylannonain isoliert. ● (55b) J. B. HANUMAN et al., J. C. S. Perkin I 1986, 1181. Auch Sitosterin, Octacosanol und Nonacosan-15-on isoliert. ● (56) S. DASGUPTA et al., J. Nat. Prod. 42, 399 (1979). ● (57) D. J. SLATKIN et al., J. Pharm. Sci. 61, 1825 (1972). ● (57a) N. RUANGRUNGSI et al., J. Nat. Prod. 49, 253 (1986). ● (58) P. KOOIMAN, Cold waterextractable pectin in cell walls of plant leaves, J. Sci. Food Agric. 20, 18–20 (1969). ● (59) G. F. SPENCER and F. R. EARLE, Lipids 7, 435 (1972). ● (60) K. TAKAHASHI et al., Chem. Pharm. Bull. 26, 1677 (1978). ● (61) J. A. MORRIS and R. H. CAGAN, Biochim. Biophys. Acta 261, 114 (1972); vgl. auch H. v. D. WEL, FEBS Letters 21, 88 (1972). ● (62) G. E. INGLET and J. F. MAY, Tropical plants with unusual taste properties, Econ. Bot. 22, 326–331 (1968). ● (63) H. L. O. HOLLOWAY, Seed propagation of Dioscoreophyllum cumminsii, source of intense natural sweetener, Econ. Bot. 31, 47–50 (1977). ● (64) R. J. SUMMERFIELD et al., Tropical plants with sweetening properties: Physiological and agronomic problems of protected cropping. I. Dioscoreophyllum cumminsii, Econ. Bot. 31, 331–339 (1977).

### Nachtrag

Bei Manuskriptablieferung

Über Menispermaceen von Indochina (1) und über die afrikanische Gattung *Epinetrum* (2) wurde ausführlich berichtet.

*Alkaloide* —

*Abuta bullata* enthält in Wurzeln viel Palmatin und Säulatin (bei Säul in Guyana gesammelt), ein Isochinolobenzazepin-Alkaloid (vgl. V auf Abb. 291 sub *Berberidaceae*) (3).

Rhizome von *Albertisia laurifolia* lieferten die Bisbenzylisochinoline Aromolin, Daphnolin (2 Etherbrücken) und Cocsulin, Cocsolin, Apetalin und N-Methylapetalin (3 Etherbrücken) (4).

*Caryomene olivascens* von Guyana enthält im Stamm die Prooporphinbasen Pronuciferin und N-Formylstepharin, die Bisbenzylisochinoline (–)-2-Norlimacin, (–)-Caryolivin und (+)-1,2-Dehydro-2-norlimacusin und 4 weitere Alkaloide (5).

*Cocculus*: Aus *C. hirsutus* wurden Spuren Cohirsin,  $C_{20}H_{25}NO_4$ , ein Alkaloid mit umgebautem Protoberberin-Skelett, isoliert (6). Die Blattalkaloide von *C. laurifolius* wurden intensiv weiterbearbeitet (7–10). Alkaloidspektrum von *C. pendulus* (11). Antitumoraktives Morphinanalkaloid Sinococulin aus *C. trilobus* (12); Strukturbeweis von Cocculolidin durch Synthese (13).

*Curarea candicans* lieferte drei isomere (–)-Limacin-N-oxide und die neue Bisbenzylisochinolinbase (+)-Candicusin (14).

*Heptacyclum zenkeri* lieferte außer Magnoflorin, Palmatin und Jateorhizin das aus *Thalictrum faurei* bereits bekannte Dehydrodiscretiniodid (15).

*Menispermum dauricum*: Aus Rhizomen sind jetzt 5 gelbe Oxoisooporphinalkaloide bekannt, Dauriporphin (= Bianfugenin), Menisporphin, 2,3-Dihydromenisporphin, Bianfugecin und Bianfugedin (16, 17).

*Pachygone*: Aus Stengeln von *P. loyaltiensis* von Neukaledonien 8 Bisbenzylisochinolinalkaloide (18) und aus beblätterten Zweigen von *P. ovata* von Ceylon Tiliamosin, Pachygonamin, N-Methylpachygonamin und Pachyovatamin, Bisbenzylisochinolinalkaloide mit zwei Ether- und einer Biphenylbrücke (19), isoliert; in Indien ist *P. ovata* als Rodentizidum und Fischgift und als insektenvertreibend bekannt (19).

*Pycnarrhena ozantha* enthielt in Stengeln 7 Bisbenzylisochinoline (20).

*Sciadotenia eichleriana* speichert in Wurzeln und Stengeln Coclaurin, Stepharin und das Bisbenzylisochinolin Grisabin (bekannt aus *Abuta grisebachii*) und in Wurzeln zusätzlich Norlimacusin (21).

*Sinomenium acutum*: Aus der Droge Sinomenii Caulis et Rhizoma wurde das mutagene Dehydrooporphin N-Demethyl-N-formyldehydronuciferin erhalten (22).

*Stephania*: Strukturbeweis des Hasubanan-Alkaloids Cepharamin aus *S. cepharantha* (vgl. Bd. V, S. 430) durch Synthese (23). Aus Wurzeln von *S. japonica* noch die Hasubanan-Alkaloide Oxostephamiensin, Oxoepistephamiensin und Oxostephasinolin, drei Hasubananlactame, und das Oxooporphin Lanuginosin isoliert (24); Pflanzen von Taiwan (25) lieferten das umgelagerte Secohasubananderivat Stephadiamin (Abb. 420). Aus Nepal stammende, in Japan weiterkultivierte Pflanzen von *S. rotunda* enthielten in Blättern und Stengel Cepharamin als Hauptalkaloid (26). *S. sasakii* bildet die Secobisbenzylisochinoline Secocepharanthin, O-Methylpunjabin, Dihydrosecocepharanthin und O-Methyldeoxopunjabin, sowie Thallugosin und Obaberin (27). Aus Wurzeln von *S. sinica* Sitosterin, Cepharanthin und neue Hasubananbase Runanin („Runan“ = chinesischer Name) erhalten (28). *S. venosa* (= *S. rotunda*), eine Sippe von Thailand mit rotem „Latex“, wird als bitteres Tonicum verwendet; Rhizome, Stengel und Blätter sind alkaloidreich und enthalten u. a. Oxooporphine (z. B. Oxostephanosin), Oxooporphiniumsals (z. B. Thailan-

din, Uthongin), ungewöhnliche Proaporphine (z. B. N-Carboxamidostepharin, 12-Hydroxy-11,12-dihydrostepharin [= Stepharinosin]), 7-Hydroxyaporphine (z. B. Ayuthianin, Sukhodianin, O-Acetylsukhodianin), das 4,7-Dihydroxyaporphin Stephadiolamin und die  $\beta$ -N-Oxide von Sukhodianin, Ushinsonin und Stephadiolamin (28 a, 29, 30).

*Tiliacora triandra*, eine Arzneipflanze Thailands (liefert u. a. die Droge „Yanang“), bildet in Rhizomen, Stengeln und Blättern Bisbenzylisochinoline vom Tiliacotin-Typ (Bd. V, S. 79); neu ist das Yanangcorinin aus beblätterten Stengeln (31).

*Tinospora capillipes*, eine Arzneipflanze Chinas, hat Wurzeln mit viel quartären Basen, Magnoflorin, Menisperin, Palmatin, Jatrorrhizin, Dehydrodiscretamin (war bereits aus *Corydalis tashiroi* und *Thalictrum foliolosum* bekannt) u. a. (32).

Die Biogenese der Bisbenzylisochinoline vom Cycleanin- und Bebeerin-Typ wurde mit Hilfe von *Cissampelos pareira* untersucht (33).

*Lactonoide Diterpen-Bitterstoffe mit Furanring* — Viele neue Bitterstoffe wurden isoliert und ihre Strukturen geklärt. Neu sind glykosidierte Vertreter dieser Stoffklasse.

*Arcangelisia flava*, eine Medizinalpflanze Indonesiens, bildet Fibraurin, 6-Hydroxyfibraurin, Fibleucin, 6-Hydroxyfibleucin, 6-Hydroxyarcangelisin, 2-Dehydroarcangelisinol und Tinophyllol (34).

Rinde von *Chasmanthera dependens* enthält Columbin und 8-Hydroxycolumbin; sie wird in Nigerien als Tonicum verwendet (35).

Rhizome von *Fibraurea tinctoria* lieferten Fibleucin, Fibraurin und die Glucoside Tinophyllosid, Fibleucinosid und Fibraurinosid (36).

*Jateorhiza palmata* (*J. columba*) liefert die Columbowurzel; aus ihr Glucoside des Columbins, Jateorins und Isojateorins (37), sowie die Palmatoside-A bis -G (38) isoliert.

*Tinospora*: Stengel von *T. cordifolia* lieferten zwei neue Bitterstoffe,  $C_{20}H_{22}O_6$  und  $C_{20}H_{22}O_8$  (39). Aus Stengeln von *T. tuberculata* (= *T. crispa*) wurden Borapetol-A und -B und die Borapetoside-A und -B erhalten (Pflanze heißt in Thailand „Borapet“ [40]).

*Übersichtsberichte* — Ergänzend zu den Angaben bei den Polycarpicae sub *Berberidaceae* sei eine Reihe von weiteren Sammelreferaten über Chemismus, Biologie und Verbreitung verschiedener Alkaloid-Typen der Benzylisochinolinfamilie zusammengestellt, obwohl einige von ihnen bereits andernorts aufgeführt wurden:

Benzylisochinoline im weitesten Sinne (41, 42).

Aporphinalkaloide (43, 44).

Dimere aporphinoide Alkaloide (45, 46).

Aristolochiasäuren und Aristo(lo)lactame (47, 60).

Protoberberine (48).

Benzophenanthridine (49).

Bisbenzylisochinolinalkaloide (50–52, 62).

Rhoeadin-Typ-Alkaloide (53).

Cularin-, Cancentrin- und Quettamin-Alkaloide (54).

Azafluoranthene und Tropoloisochinoline (55).

Einfache Isochinolin-Alkaloide (56).

Biogenesen (vgl. Ref. [41], ferner [57, 58]).

Dibenzopyrrocolinalkaloide (59).

Pavin- und Isopavinalkaloide (61).

*Bei der Fabnenkorrektur eingefügt (März 1989)*

*Antizoma angustifolia* von Südafrika lieferte reichlich Sinoacutin (63).

Rinde von *Cocculus trilobus* von Taiwan lieferte das Blastokolin Aristolochiasäure-I und wenig Aristolsäure (64). Damit sind Nitrophenanthrene auch von den Menispermaceen bekannt geworden.

Stengel von *Odontocarya asarifolia* werden von den Indianern des Chaco-Gebietes (Paraguay, Argentinien) durch Kochen und kurzes Dämpfen in Öl oder Fett zu einer angenehmen, leicht bitteren Speise verarbeitet (65).

*Stephania*: Hasubanan-Alkaloide bei zehn Arten (66).

*Telitoxicum*: Alkaloide mit zwei N-Atomen sind das Telazolol und Teladiazolin aus *T. glazjovii* und *T. peruwiana*; sie sind Derivate von 7-Aminoporphinen (67).

Tiliamosin und N-Methyltiliamosin sind zwei Bisbenzylisochinolinalkaloide aus Blättern von *Tiliacora racemosa*; sie haben Ether- und Diphenylbrücken (68).

*Tinospora*: Bittere clerodanoide Verbindungen sind das Tinosid (Isocolumbin-4-glucosid) aus *T. callipes* (69), das Tinosporasid aus *T. cordifolia* (70) und das 10 $\alpha$ -Hydroxycolumbin (71) und das Malabarolid, ein furanoides Bisnorditerpen, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub> (72), aus *T. malabarica*.

*Diploclisia glaucescens*: 3,2% Ecdysteron aus Stengeln (73).

## Literatur

- (1) S. K. SASORITH, *Contribution à l'étude de quelques plantes médicinales du Laos, en particulier du Cyclea barbata (Wall.) Miers et du Tiliacora triandra (Roxb.) Diels*, Thèse (Pharm.) Univ. Paris 1967. Alkaloide von Blatt, Stengel und Wurzeln; HCN, Chinone und Gerbstoffe waren nicht nachweisbar. ● (2) M. DEBRAY, *Contribution à l'étude du genre Epinetrum*, Thèse (Pharm.) Univ. Paris 1966. Alkaloide von *E. cordifolium* und *E. manganotii*. ● (3) R. HOCQUEMILLER et al., J. Nat. Prod. 47, 539 (1984). ● (4) XUE ZHI et al., Acta Bot. Sinica 27, 630 (1985). ● (5) MARIE LAVALT et al., Chem. Pharm. Bull. 34, 1148 (1986). ● (6) V. U. AHMAD et al., Tetrahedron 43, 5865 (1987). ● (7) S. JAIN et al., Indian J. Chem. 26 B, 308 (1987). Qualitative und quantitative Gehaltsschwankungen während eines Jahres; Hauptalkaloide je nach Zeitpunkt Coccuvin oder Coccuvinin; gesamthaft 9 Alkaloide identifiziert. ● (8) T. SANO et al., Canad. J. Chem. 65, 94 (1987). Strukturbeweis Coccuvinin und Coccolinin durch Synthese. ● (9) K. C. MUKHERJEE et al., Indian J. Exptl. Biol. 22, 54 (1984). Quartaire Aporphinbase Isocorydinmethochlorid. ● (10) M. JU-ICHI et al., J. Pharm. Soc. Japan 104, 946 (1984). Erythlaurin und Erythramid, zwei Basen vom Typus des Erythroculins (VI auf Abb. 421), sowie Tetrahydroberberinbase Stepholidin und Morphinandienonbase O-Methylflavinantin. ● (11) S. F. HUSSAIN et al., Tetrahedron 40, 2513 (1984). ● (12) H. ITOKAWA et al., Chem. Pharm. Bull. 35, 1660 (1987). ● (13) K. ISOBE et al., Chem. Pharm. Bull. 35, 2602 (1987). ● (14) MARIE LAVALT et al., J. Chem. Res. (S) 1985, 248. ● (15) F. K. DUAH et al., Phytochemistry 22, 321 (1983). ● (16) C. HOU and H. XUE, C. A. 102, 218 382 (1985). ● (17) J.-I. KUNITOMO et al., Chem. Pharm. Bull. 33, 2778 (1985). ● (18) M. LEBOEUF et al., Plantes Méd. Phytothérapie 21, 106 (1987). ● (19) M. U. S. SULTANBAWA et al., Phytochemistry 24, 589 (1985). ● (20) MARIE-LINE ABOUCHACRA et al., J. Nat. Prod. 50, 375 (1987). ● (21) P. DAMAS et al., J. Nat. Prod. 48, 69 (1985). ● (22) T. NOZAKA et al., Chem. Pharm. Bull. 35, 2844 (1987).

- (23) T. KAMETAMI et al., *Chemistry and Industry* 1972, 538. ● (24) M. MATSUI et al., *J. Nat. Prod.* 47, 465, 858 (1984). ● (25) T. TAGA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 32, 4223 (1984). ● (26) M. KOZUKA et al., *J. Nat. Prod.* 48, 341 (1985). ● (27) J.-I. KUNITOMO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 33, 135 (1985). ● (28) MIN ZHI-DA et al., *Phytochemistry* 24, 3084 (1985). ● (28a) HÉLÈNE GUINAUDEAU et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1981, 1118; *J. Nat. Prod.* 45, 355 (1982). ● (29) K. PHARADAI et al., *J. Nat. Prod.* 48, 658 (1985). ● (30) BRIGITTE CHARLES et al., *J. Nat. Prod.* 50, 1113 (1987). ● (31) P. PACHALY et al., *Arch. Pharm.* 319, 126 (1986). ● (32) H. M. CHANG et al., *Planta Medica* 50, 88 (1984). ● (33) D. BHAKUNI et al., *Tetrahedron* 43, 3975 (1987). ● (34) T. KUNII et al., *Chem. Pharm. Bull.* 33, 479 (1985); Y. KAWAKAMI et al., *ibid.* 35, 4839 (1987). ● (35) J. U. OGUKAWA et al., *Fitoterapia* 56, 59 (1985); *Planta Medica* 52, 198 (1986). ● (36) H. ITOKAWA et al., *Phytochemistry* 25, 905 (1986). ● (37) H. ITOKAWA et al., *Planta Medica* 53, 271 (1987). ● (38) M. YONEMITSU et al., *Liebigs Ann. Chem.* 1986, 1327; 1987, 193. ● (39) J. B. HANUMAN et al., *Phytochemistry* 25, 1677 (1986); *J. Nat. Prod.* 51, 197 (1988); R. K. BHATT et al., *Phytochemistry* 27, 1212 (1988). ● (40) N. FUKUDA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 33, 4438 (1985); 34, 2868 (1986). ● (41) J. D. PHILLIPSON, M. F. ROBERTS and M. H. ZENK (eds), *The chemistry and biology of isoquinoline alkaloids*, Springer-Verlag, Berlin etc. 1985. U. a. Verbreitung und Chemotaxonomie; Papaveraceen-Alkaloide; einfache Isochinoline; *Erythrina*-Alkaloide; Cularin- und Morphinan-Alkaloide; Annonaceen-Alkaloide; Biogenesen. ● (42) K. W. BENTLEY,  *$\beta$ -Phenylethylamine and the isoquinoline alkaloids*, *Nat. Prod. Rep.* 1, 355–370 (1984); 2, 81–96 (1985); 3, 153–169 (1986); 4, 677–702 (1987). Zusammen 1360 Literaturhinweise. ● (43) HÉLÈNE GUINAUDEAU et al., *Aporphine alkaloids*, *J. Nat. Prod.* 38, 275–338 (1985); 42, 325–360 (1979); 46, 761–835 (1983). ● (44) M. SHAMMA and HÉLÈNE GUINAUDEAU, *Aporphinoid alkaloids*, *Nat. Prod. Rep.* 3, 345–351 (1986). ● (45) HÉLÈNE GUINAUDEAU et al., *Dimeric aporphine-benzylisoquinoline and aporphine-pavine alkaloids*, *J. Nat. Prod.* 42, 133–149 (1979). ● (46) Eid., *Dimeric aporphinoid alkaloids*, *ibid.* 47, 565–580 (1984). ● (47) D. B. MIX et al., *Aristolochic acids and aristolactams*, *J. Nat. Prod.* 45, 657–666 (1982). ● (48) D. S. BHAKUNI and S. JAIN, *Protoberberine alkaloids*, *The Alkaloids* 28, 95–181 (1986). ● (49) V. SIMÁNEK, *Benzophenanthridine alkaloids*, *The Alkaloids* 26, 185–240 (1985). ● (50) M. F. GRUNDON, *Bisbenzylisoquinoline alkaloids*, *Progress in Organic Chemistry* 6, 38–85 (1964). ● (51) P. K. GUHA et al., *Bisbenzylisoquinoline alkaloids*, *J. Nat. Prod.* 42, 1–84 (1979). ● (52) P. C. SCHIFF, JR., *Bisbenzylisoquinoline alkaloids*, *J. Nat. Prod.* 46, 1–43 (1983); 50, 529–599 (1987). ● (53) C. T. MONTGOMERY et al., *The rheoadine alkaloids*, *J. Nat. Prod.* 46, 441–453 (1983); H. RÖNSCH, *Rheoadine alkaloids*, *The Alkaloids* 28, 1–93 (1986). ● (54) B. GÖZLER and M. SHAMMA, *Cularine, canentrine and quettamine alkaloids*, *J. Nat. Prod.* 47, 753–774 (1984); L. CASTEDO and R. SUAN, *The cularine alkaloids*, *The Alkaloids* 29, 287–324 (1986). ● (55) K. T. BUCK, *Azaflouranthene and tropoloisoquinoline alkaloids*, *The Alkaloids* 23, 301–325 (1984). ● (56) MARY D. MENACHERY et al., *Simple isoquinoline alkaloids*, *J. Nat. Prod.* 49, 745–778 (1986). ● (57) M. SHAMMA and HÉLÈNE GUINAUDEAU, *Biogenetic pathways for the aporphinoid alkaloids*, *Tetrahedron* 40, 4795–4822 (1984). Mit 67 Zitaten und Fußnoten. ● (58) MARTINA RUEFFER and M. H. ZENK, *Distant precursors of benzylisoquinoline alkaloids and their enzymatic formation*, *Z. Naturforsch.* 42c, 319–332 (1987). ● (59) I. W. ELLIOTT, *Dibenzopyrrocoline alkaloids*, *The Alkaloids* 31, 101–116 (1987). ● (60) Z. L. CHEN and D.-Y. ZHU, *The Aristolochia alkaloids*, *The Alkaloids* 31, 29–65 (1987). ● (61) B. GÖZLER, *Pavine and isopavine alkaloids*, *The Alkaloids* 31, 317–389 (1987). ● (62) K. T. BUCK, *The bisbenzylisoquinolines*, *The Alkaloids* 30, 1–222 (1987). ● (63) T. G. DEKKER et al., *J. Nat. Prod.* 51, 584 (1988). ● (64) K. WATANABE et al., *Agric. Biol. Chem.* 52, 1079 (1988). ● (65) P. ARENAS and G. C. GIBERTI, *The ethnobotany of Odontocarya asarifolia (Menispermaceae), an edible plant from the Chaco*, *Econ. Bot.* 41, 361–369 (1987). ● (66) M. MATSUI, *Hasubanan alkaloids*, *The Alkaloids* 33, 307–347 (1988). ● (67) MARY D. MENACHERY and DENISE L. EDGREN, *J. Nat. Prod.* 51, 1283 (1988). *Aus Telitoxicum glaziovii* auch Lysicamin und O-Methylmoschatolin isoliert. ● (68) A. K. RAY et al., *Phytochemistry* 28, 675 (1989). ● (69) S. CHUNG-QING et al., *Xuaxue Xuebao* 46, 1049 (1988), ex *Nat. Prod. Updates* No 5609 (1989). ● (70) M. A. KHAN et al., *Phytochemistry* 28, 273 (1989). Aglucon ist clerodanoides 18-Norditerpen. ● (71) ATTA-ÜR-RAHMAN and S. AHMAD, *Phytochemistry* 27, 1882 (1988). ● (72) ATTA-ÜR-RAHMAN et al., *Tetrahedron Letters* 29, 4241 (1988). ● (73) B. M. R. BANDARA et al., *Phytochemistry* 28, 1073 (1989).

**Menyanthaceae** (Bd. V, S. 96–99, 456)

*Iridoide Verbindungen* (Abb. 423) — In *Menyanthes trifoliata* kommen auch Desoxyloganin (1) und das biologisch aktive, flüchtige Mitsugashiwalacton (2) vor. *Fauria crista-galli* speichert die Secologaninglykoside Morronisid und 7-O-Methylmorronisid (3). Die Handelsdroge Folium Menyanthidis lieferte 0,035% Rohalkaloidgemisch, aus welchem die reinen Alkaloide Gentianin, Gentianidin, Gentialutin und Gentiatibetin gewonnen wurden (4; vgl. Abb. 371 bei *Gentianaceae* in Bd. VIII); da bei der Isolation Ammoniak verwendet wurde, stellen sie möglicherweise Isolierungsartefakte dar.

*Polyphenole* — *Menyanthes trifoliata* bildet reichlich Hyperin und Rutin (5), und aus Blättern von *Nymphoides peltatum* wurde Q-3-vicianosid (6) erhalten. Eine interessante Arbeit über die Blattflavonoide verdanken wir BOHM und Mitarbeitern (7). Bei der Analyse von *Fauria crista-galli*, *Menyanthes trifoliata*, *Liparophyllum gunnii* (monotypische Gattungen) und von 9 *Nymphoides*- und 11 *Villarsia*-Arten wurden gesamthaft 38 Flavonol-3-glykoside beobachtet; als Zucker konnten Gluc, Gal, Arab, Rham und auf diese basierte Biosen (z. B. Vicianose = Arab-[1 $\alpha$ -6]-Gluc) nachgewiesen werden; als Aglyka wurden K, K-7-methylether, Q, IRh, Q-7-methylether, Q-3,7-dimethylether und Q-7,3'-dimethylether beobachtet; Flavone und C-Glykoflavone fehlten; fünf Glykoside waren am Zucker durch nicht identifizierte Säuren acyliert; die methylierten Quercetine waren mit Ausnahme von IRh auf die Gattung *Nymphoides* beschränkt und K-7-methylether wurde nur bei *Fauria crista-galli* beobachtet.

## Chemotaxonomische Betrachtungen

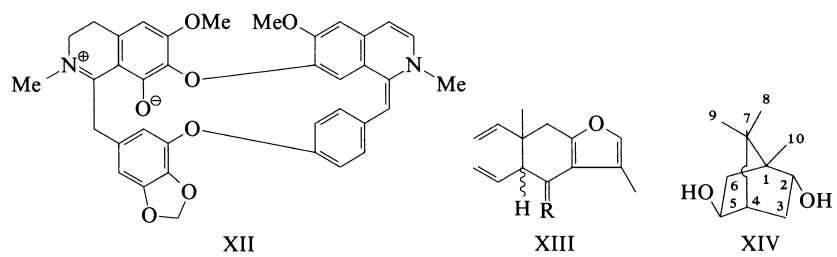
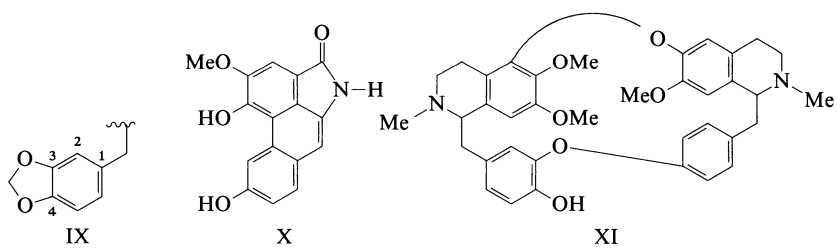
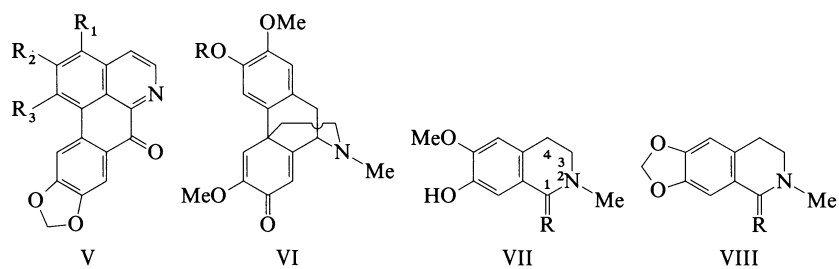
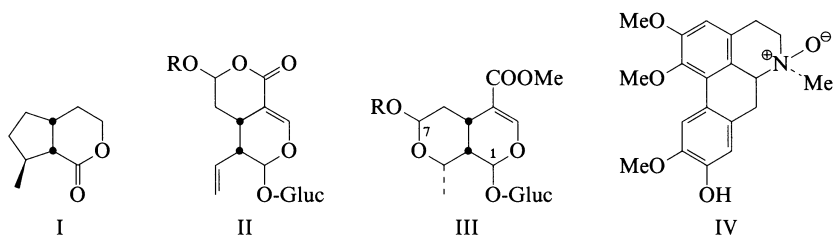
Im Fehlen von Xanthonen und C-Glykoflavonen (7) und von Bornesit (8) unterscheiden sich die Menyanthaceen eindeutig von den Gentianaceen. Die Flavonoidmuster sind im Rahmen der Familie taxonomisch wertvoll (7); für die Beurteilung der Beziehungen zu anderen Familien sind sie jedoch kaum sehr geeignet; auf die Flavonole K und Q basierte Flavonoidspektren besitzt auch ein Teil der Loganiaceen. Im Iridoidstoffwechsel erinnert die Familie andererseits stark an die Gentianaceen und Loganiaceen und an gewisse Dipsacaceen und Caprifoliaceen; Morronisid und Secologaninsäurederivate werden beispielsweise in den Gattungen *Gentiana* (Morronisid aus *G. thunbergii* [9]), *Anthocleista* (Abb. 409 bei Loganiaceen in Bd. VIII) und *Lonicera* gespeichert. Gentianin ist bei den Gentianaceen und Dipsacaceen weitverbreitet. Vgl. auch chemotaxonomische Diskussion in (7).

Die Gesamtheit der chemischen Merkmale weist meines Erachtens darauf hin, daß sich *Menyanthaceae*, *Gentianaceae* und *Loganiaceae* im Sekundärstoffwechsel ähnlich sind.

## Literatur

(1) A. R. BATTERSBY et al., J. C. S. Chem. Commun. 1970, 826. Desoxyloganin aus *Vinca minor* und Früchten von *Strychnos nux-vomica* isoliert und in *Menyanthes trifoliata*





nachgewiesen. ● (2) T. SAKAN et al., l. c. Bd. VII, S. 148. Der japanische Name von *Menyanthes trifoliata* ist „Mitsugashiwa“. ● (3) H. INOUE et al., Chem. Pharm. Bull. 21, 846 (1973). ● (4) FELICJA RULKO, Roczniki Chemii 43, 1831 (1969). ● (5) N. N. MELCHAKOVA and N. P. KHARITONOVA, Khim. Prirod. Soedin. 1976, 106. ● (6) PH. LEBRETON et MARIE-PAULE BOUCHEZ, Compt. Rend. 268D, 1661 (1969). ● (7) B. A. BOHM et al., Flavonoids of the *Menyanthaceae: Intra- and interfamilial relationships*, Amer. J. Bot. 73, 204–213 (1986). ● (8) N. SCHILLING, Phytochemistry 15, 824 (1976). ● (9) H. INOUE and Y. NAKAMURA, J. Pharm. Soc. Japan 91, 755 (1971).

### Nachtrag

Blätter von *Menyanthes trifoliata* enthalten während der Blütezeit Dihydrofoliamenthin als Hauptbitterstoff, und in während dem Fruchtstadium geernteten Rhizomen war reichlich Logenin vorhanden; es wurde von Menthiafolin und Dihydrofoliamenthin begleitet; Foliamenthin war in diesen Pflanzen nicht nachweisbar: P. JUNIOR, Planta Medica 55, 83 (1989).

### Monimiaceae (Bd. V, S. 99–107, 431–432, 457)

Heute werden die *Amborellaceae*, *Austrobaileyaceae* und *Trimeniaceae* durch die meisten Taxonomen als selbständige Familien behandelt. Gewisse Systematiker ([1]; AIRY SHAW in WILLIS) teilen auch die, wie angegeben, eingeeengten Monimiaceen weiter auf: den *Atherospermoideae* und *Siparunoideae* wird Familienrang zugekannt und die verbleibenden *Monimiaceae* s. str. umfassen noch die *Hortonioideae* von Ceylon, die *Monimioideae* und als neue Unterfamilie die *Peumoideae* (nur *Peumus*) (1). Hier wird die taxonomische Gliederung, welche in Bd. V verwendet wurde, beibehalten.

#### Abb. 423. Einige Inhaltstoffe der *Menyanthaceae* und *Monimiaceae*

*Menyanthaceae*: I = Mitsugashiwalacton ● II = Secologaninsäure (zyklische Form; R = H), Vogelosid (aus *Antibocleista vogelii*; R = Me) und Foliamenthin (R = CO–C[Me] = CH–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–C[Me] = CH–CH<sub>2</sub>OH; vgl. Bd. V, S. 456) ● III = Morronisid (R = H) und 7-O-Methylmorronisid (R = Me)

*Monimiaceae*: IV = N-Methylaurotetanin-β-N-oxid ● V = Cassamedin (R<sub>1</sub> = OMe, R<sub>2</sub> + R<sub>3</sub> = O–CH<sub>2</sub>–O) und Oxonantenin (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = OMe) ● VI = Flavinantin (R = H) und O-Methylflavinantin (R = Me) ● VII = Corypallin (R = H<sub>2</sub>), Hedyarin (R = H, CH<sub>2</sub>OH) und Doryphornin (R = O; ferner Δ3,4) ● VIII = Doryanin (R = O; ferner Δ3,4) und Doryafranin (R = H, IX) ● IX = 3,4-Methylenedioxybenzyl-Rest ● X = Doryflavin (Struktur nach [4]) ● XI = Nemuarin aus *Nemuaron vieillardii* ● XII = Orangegelbes Alkaloid Daphnin aus *Daphnandra repandula* ● XIII = Isofuranogermacren (= Cruzeren: R = H<sub>2</sub>) und Cruzerenon und Epicruzerenon (R = O) ● XIV = 5-*exo*-Hydroxyborneol

## Chemische Merkmale (Abb. 423)

*Alkaloide* — Für die Familie neue Alkaloidtypen stellen die Proaporphine (2) (i.e. Stepharin) und Morphinandienone (2, 16) (i.e. O-Methylflavinantin, Sinoacutin) dar (2). Eine Besprechung von Verbreitung und taxonomischer Bedeutung der verschiedenen Alkaloidtypen bei den *Atherospermataceae*, *Siparunaceae* und *Monimiaceae* s. str. liegt vor (2); dabei wurden die Sonderstellung der Gattung *Daphnandra* (nur Bisbenzylisochinoline; teilweise sippencharakteristische Alkaloide; vgl. z. B. Formeln Bd. V, S. 432) und die vorläufig ungenügende Bearbeitung aller Sippen außerhalb der *Atherospermoideae* hervorgehoben. Interessant ist die Tatsache, daß Rinde von *Doryphora sassafras* die gelbe, schwache Base Doryflavin, welche zum Aristolactamtypus von Alkaloiden gehört, enthält (3, 4). Zur Verbreitung der Alkaloide ist folgendes zu ergänzen.

*Atherospermoideae*: Neue Befunde sind u. a. von *Daphnandra apetala* (5), *D. dielsii* (2), *D. johnsonii* (6), *D. micrantha* (2), *D. repandula* (2, 7), *D. tenuipes* und einer neuen *D.*-Art von Queensland (Mt. Springbrook) (8) bekannt geworden. Blätter und Rinde von *Doryphora sassafras* lieferten die Isochinolinderivate Corypallin, Doryphornin und Doryanin, die Benzylisochinoline Reticulin und Doryafranin, die Aporphine Isocorydin und Annonain, das Oxoaporphin Liriodenin und das bereits erwähnte Doryflavin (3), und die durch SCHODDE aus der Gattung *Daphnandra* in die Gattung *Doryphora* versetzte *D. aromatica* lieferte bei erneuter Untersuchung der Rinde das Aporphin Isocorydin und die Bisbenzylisochinoline Daphnolin, Homoaromolin, Daphnandrin, Aromolin, Isotetrandrin und 1,2-Dehydroapetalin (9). Rinde von *Dryadodaphne novoguineense* enthält u. a. das Aporphin Laurotetanin, die Oxoaporphine Liriodenin und Atherolin und die Bisbenzylisochinoline Dryadin und Dryadodaphnin; die Art kommt auch in Nordqueensland vor und bildet dort ebenfalls Dryadin (10). *Laurelia novae-zelandiae* bildet das Proaporphin Stepharin, die Aporphine Pukatein, Pukatein-N-oxid (Laurepukin), O-Methylpukatein, Laurelin, Isolaurelin, Laurolitsin, Mecambrolin, Boldin, Isoboldin, Obovanin, Roemerin und Corydin, die Oxoaporphine Liriodenin, Lauterin (Oxolaurelin) und Oxoputerin und das Benzylisochinolinalkaloid Romnein (2, 11), und aus *L. sempervirens* wurden neben Isotetrandrin auch Aporphin- und Oxoaporphinalkaloide isoliert (2). *Laurelia philippiana* wurde durch SCHODDE in der monotypischen Gattung *Laureliopsis* untergebracht; alkaloidchemisch ist *Laureliopsis philippiana* durch die Bildung von 4-Hydroxynornantenin und einem weiteren 4-Hydroxyaporphin gekennzeichnet; daneben kommen gebräuchliche Aporphine, Oxoaporphine und das Benzylisochinolin Reticulin vor (2, 12). Nemuarin, ein Bisbenzylisochinolinalkaloid, ist Hauptalkaloid der Blätter und Laurotetanin Hauptalkaloid der Rinde von *Nemuaron vieillardii*; daneben wurden N-Methylaurotetanin, Norisocorydin, Atherolin und O-Methylflavinantin isoliert (13).

Die *Hortonioideae* sind meines Wissens alkaloidchemisch noch stets unbekannt; dagegen ist von den *Monimioideae* und *Siparunoideae* einiges bekannt geworden. Rinde von *Hedycarya arborea* enthält annähernd 1% Alkaloide (14). Bei der in Bd. V, S. 432 erwähnten *Palmeria fengeriana* handelte es sich in Wirklichkeit um *P. gracilis* (15); *P. arfakiana*, eine Liane von Neuguinea, lieferte ebenfalls Laurotetanin und

N-Methylaurotetanin (15); die gleichen zwei Alkaloide wurden aus einem weiteren Rindenmuster erhalten, während ein anderes, von einer nicht identifizierten *Palmeria*-Art stammendes, Rindenmuster Laurolitsin enthielt (15). Weitere Alkaloide wurden aus *Peumus boldus* isoliert; speziell erwähnenswert sind das Proaporphin Pronuciferin (16), das Morphinandienon Sinoacutin (16) und das Dehydroaporphin 6a,7-Dehydroboldin (17) aus Rinde. Wurzeln von *Siparuna gilgiana* lieferten die Oxoaporphine Liriodenin und Oxonantenin (18), und Stammholz von *S. guianensis* enthält Liriodenin und Cassamedin (bekannt aus *Cassytha americana*) (19).

*Etherische Öle* — Ein neues Phenylpropan der Rinde von *Laurelia sempervirens* wurde als 3-(3,4-Methylenedioxyphenyl)prop-2-en-1-ol charakterisiert (2). Oberirdische Teile von *Austrobaileya scandens* lieferten 0,015 % Spathulenol (Formel Bd. V, S. 168 [22]).

*Polyphenole* —

*Flavonoide* — Noch stets sind von den Monimiaceen im weiten Sinne nur Flavonolderivate bekannt. Boldoblätter (*Peumus boldus*) lieferten ein neues Isorhamnetindiglykosid (20). In Blättern von *Amborella trichopoda* konnten ausschließlich Kaempferol-3-glucosid und -3-rutinosid und Procyanidine nachgewiesen werden (21).

*Lignane* — Neben Caloptiptin (Bd. V, S. 105) und Veraguensin (Bd. V, S. 457), die bibenzyltetrahydrofuranoiden Lignane der alkaloidfreien *Trimeniaceae*, sind inzwischen die acht Lignane aus *Austrobaileya scandens* getreten; es handelt sich um die Aryltetralinderivate Austrobailignan-1 bis -4 und Desoxytikropodophyllin, die Biarylbutane Austrobailignan-5 und -6 und das Bibenzyltetrahydrofuran Austrobailignan-7 (22). Lignanspeicherung ist aber keineswegs ein Merkmal, das auf die alkaloidfreien *Trimeniaceae* und *Austrobaileyaceae* beschränkt ist; vor kurzem wurde es auch für die *Monimiaceae* s. restricto nachgewiesen; aus Blättern von *Laurelia novae-zelandiae* wurden die Diarylfurofurane (2,6-Diaryl-3,7-dioxabicyclo [3.3.0]octane) Pinoresinoldimethylether und Yangambin (Lirioresinol-B-dimethylether) isoliert (11).

*Verschiedenes* —

*Lipide* — In einigen Fällen wurden Lipidfraktionen genauer untersucht. Rinde von *Hedycarya arborea* enthält Hexacosanol (Cerylalkohol), ein Phytosterinmisch, in welchem Sitosterin überwiegt, und reichlich Wachs (Hexacosanol- und Phytosterin-Fettsäureester) (14). Beblätterte Sprosse von *Austrobaileya scandens* lieferten Sitosterin, Wachsalkohole, reichlich Sitosterin glucosid und ein nicht untersuchtes Gemisch von sauren Triterpenen (22).

*Piptosid* — Die Stereochemie dieses süß schmeckenden, glucosidischen Dilactons wurde geklärt; bei der Hydrolyse entstehen Piptosidin und Glucose; Reduktion des Aglykons liefert Dihydropiptosidin, welches dem Proteaceendilacton Leucodrin sehr ähnlich ist (23); Letzteres entsteht vermutlich aus Ascorbinsäure und *p*-Cumarsäure (24); wenn Piptosidin auf gleichem Wege gebildet wird, dann ist bei ihm *p*-Cumar- durch 2-Methylbuttersäure ersetzt.

## Chemotaxonomische Betrachtungen

Die gegenwärtig bekannten chemischen Merkmale sprechen zugunsten der Ausgliederung der *Austrobaileyaceae* und *Trimeniaceae*, aber keineswegs für weitere Aufteilung der Monimiaceen im engeren Sinne in drei Familien. Interessant wäre die Strukturaufklärung der Trimeniaceen-Bitterstoffe (*Piptocalyx moorei* = „Bitter vine“).

## Literatur

- (1) R. SCHODDE, *Two new suprageneric taxa in Monimiaceae*, *Taxon* 19, 324–328 (1970). ●  
 (2) A. URZUA and B. K. CASSELS, *Alkaloid chemosystematics, chemotaxonomy and biogenesis in the Atherospermataceae*, *Lloydia* 41, 98–113 (1978). ● (3) C. R. CHEN et al., *Lloydia* 37, 493 (1974): Rinde; für Blätter vgl. S. A. GHARBO et al., *Lloydia* 28, 237 (1965). ● (4) D. B. MIX et al., *J. Nat. Prod.* 45, 662 (1982). Strukturvorschlag für Doryflavin. ● (5) I. R. C. BICK and S. SOTHEESWARAN, *Austral. J. Chem.* 31, 2077 (1978). U. a. Apetalin (Enantiomer von Micranthin) und Telobin aus Rinde. ● (6) I. R. C. BICK and HUCK MENG LEOW, *Austral. J. Chem.* 31, 2539 (1978). U. a. Repandin, Repandinin, Nortenuipin, Johnsonin, N-Methylapetalin und N-Methylnorapetalin aus Rinde + beblätterten Zweigen. ● (7) J. GUILHEM and I. R. C. BICK, *J. C. S. Chem. Commun.* 1981, 1007. Orangegelbes, quartäres Bisbenzylisochinolinalkaloid Daphnin aus Blättern und Rinde. ● (8) I. R. C. BICK et al., *Tetrahedron Letters* 1975, 2219. U. a. Micranthin, Tenuipin und gelbes Pseudorepandulin aus beblätterten Zweigen. ● (9) I. R. C. BICK et al., *Austral. J. Chem.* 33, 225 (1980). ● (10) I. R. C. BICK et al., *J. Chem. Soc.* 1969 C, 1627. ● (11) ANGELA E. ADJAYE et al., *J. Nat. Prod.* 47, 553 (1984). ● (12) A. URZUA and B. K. CASSELS, *Tetrahedron Letters* 1978, 2649. ● (13) I. R. C. BICK et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1972, 980; *Austral. J. Chem.* 26, 455 (1973). ● (14) R. C. CAMBIE and J. C. PARNELL, *New Zeal. J. Sci.* 13, 108 (1970). ● (15) S. R. JOHNS et al., *Austral. J. Chem.* 23, 1919 (1970). ● (16) A. URZUA and P. ACUÑA, *Fitoterapia* 54, 175 (1983). ● (17) A. URZUA and R. TORRES, *J. Nat. Prod.* 47, 525 (1984). ● (18) S. Y. C. CHU et al., *J. Nat. Prod.* 45, 229 (1982). ● (19) R. BRAZ F<sup>o</sup> et al., *Phytochemistry* 15, 1187 (1976). ● (20) E. BOMBARDELLI et al., *Fitoterapia* 47, 3 (1976). ● (21) D. A. YOUNG, *Biochem. Syst. Ecol.* 10, 21 (1982). ● (22) S. T. MURPHY et al., *Austral. J. Chem.* 28, 81 (1975). ● (23) J. B. LOWRY et al., *Austral. J. Chem.* 28, 109 (1975). ● (24) R. COUCHMAN et al., *Phytochemistry* 12, 707 (1973).

## Nachtrag bei Manuskriptablieferung (Abb. 423)

PHILIPSON (1) arbeitete für die Familie eine neue Klassifikation aus; er verteilte die etwa 400 Arten über 32 Gattungen und 6 Subfamiliae:

**Hortonioideae:** Nur HORTONIA.

**Atherospermoideae:** *Atherosperma*, *Laureliopsis* (Atherospermeae); *Daphnandra*, *DORYPHORA*, *DRYADODAPHNE*, *LAURELIA*, *Nemuaron* (Laurelieae).

**Siparunoideae:** Nur Siparuna mit etwa 150 Arten.

**Glossocalycoideae:** Nur Glossocalyx.

**Mollinedioideae:** DECARYODENDRON, *Ehippiandra*, *Hedycarya Kibariopsis*, *Leveria*, *Tambourissa*, *Xymalos* (Hedycaryeae); *Austromatthaea*, *Faika*, *Kairoa*, *Kibara*, *Macropeplus*, *Matthaea*, *Mollinedia* (90 Arten), *Parakibara*, *Steganthera*, *TETRASYNDRA*, *Wilkiea* (Mollinedieae); *Hennecartia* (Hennecartieae).

**Monimioideae:** Palmeria (Palmeriaceae); MONIMIA (Monimieae); *Peumus* (Peumeeae).

*Siparunoideae* + *Glossocalycoideae* = Siparunoideae von Bd. V, S. 101; *Mollinedioideae* + *Monimioideae* = Monimioideae von Bd. V, S. 100.

Die große Zahl von *monotypischen* und OLIGOTYPISCHEN Gattungen fällt auf. Nur 12 Gattungen zählen mehr als 5 Arten und nur zwei Gattungen umfassen mehr als 50 Arten.

Vergleicht man die Sippen, von welchen chemische Merkmale bekannt geworden sind, mit obiger Klassifikation, dann tritt die Lückenhaftigkeit der gegenwärtigen Kenntnisse deutlich zu Tage.

Neue Beobachtungen liegen für Vertreter von drei von PHILIPSONS Unterfamilien vor.

**Siparunoideae:** Das Oxooporphin Liriodenin wurde aus Zweigen von *Siparuna nicaraguensis* und die Morphinandienone Flavinantin und O-Methylflavinantin aus Blättern von *S. dresslerana* isoliert (2). Blätter von *S. guianensis* lieferten ein etherisches Öl mit Furanosesquiterpenen, worunter viel Cruzerenonen, als Hauptbestandteilen und vielen weiteren Komponenten, worunter 8% Myristicin und 0,4% Cruzeren (3).

**Glossocalycoideae:** Aus getrockneten Pflanzen von *Glossocalyx brevipes* von Nigeria wurden die Benzylisochinoline O-Methylarmepavin, Reticulin und Orientalin, die Proaporphine Pronuciferin und Stepharin, das Morphinandienon Flavinantin, das Oxooporphin Liriodenin, das Aporphin-N-oxid N-Methylaurotetanin-N-oxid und die Aporphine Asimilobin, Isoboldin, Isocorydin, Laurotetanin, N-Methylaurotetanin, Nantenin, Norisodomesticin und Tuduranin isoliert (4).

**Mollinedioideae:** Aus beblätterten Zweigen von *Hedycarya angustifolia* von Tasmanien wurde 0,25% (–)-5-*exo*-Hydroxyborneol isoliert (5). Aus *Hedycarya baudouinii* wurde die einfache Isochinolinbase Hedycarin, C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>, erhalten (6).

#### Literatur

- (1) W. R. PHILIPSON, *A classification of the Monimiaceae*, Nordic J. Bot. 7, 25–29 (1987).  
 ● (2) R. V. GERARD, *Phytochemistry* 25, 2155 (1986). ● (3) T. M. ANTONIO et al., *Chemistry and Industry 1984*, 514. ● (4) G. T. MONTGOMERY et al., *J. Nat. Prod.* 48, 833 (1985).  
 ● (5) Y. A. G. P. GUNAWARDANA et al., *J. Nat. Prod.* 51, 142 (1988). ● (6) MARY D. MENACHERY et al., *Simple isoquinoline alkaloids*, *J. Nat. Prod.* 49, 745–778 (1986).

#### Nachtrag bei der Fahnenkorrektur (Okt. 1989)

Aus in Costa Rica gesammelten Zweigen (Stamm) von *Siparuna pauciflora* wurden die Alkaloide Nantenin, N-Methylaurotetanin und Noroliverolin isoliert: J. A. LÓPEZ et al., *Planta Medica* 54, 552 (1988). Getrocknete Wurzeln von *Mollinedia costaricensis* lieferten Mollinedin, eine Benzylisochinolinbase, die mit MeI Escholaminiodid liefert; in Blättern wurden Alkaloide nicht beobachtet; sie lieferten das Glykoflavin Vitexin: J. A. LÓPEZ et al., *J. Nat. Prod.* 51, 754 (1988).

J. B. MARTINEZ-LABORDE lieferte Kritik auf die Klassifikation der Familie durch PHILIPSON: *Taxon* 37, 834–837 (1988).

**Moraceae** (Bd. V, S. 107–128, 433–434, 457)

Ein neuer Vorschlag für die Klassifikation der *Urticales* und insbesondere der Moraceen liegt vor (1,2). Demnach gehören zur Ordnung die zwei scharf abgegrenzten Randfamilien *Ulmaceae* und *Cannabaceae* und als zentrale Sippe das Moraceen-Urticaceen-Aggregat mit drei Unterfamilien (wenn die nicht scharf abgegrenzten *Urticaceae* in die Moraceen einbezogen werden).

**Moraceae** (nach BERG [1,2]) mit:

MOROIDEAE

Moreae: *Antiaropsis*, *Artocarpus*, *Bagassa*, *Batocarpus*, *Bleekrodea*, *Broussonetia*, *Cardiogyne*, *Clarisia*, *Cudrania*, *Fatoua*, *Maclura*, *Malaisia*, *Morus*, *Olmedia*, *Phyllochlamys*, *Plecosperrum*, *Sloetiopsis*, *Sorocea*, *Sparattosyce*, *Streblus*, *Treculia*, *Tropbis* u. a.

Dorstenieae: *Bosqueiopsis*, *Brosimum*, *Dorstenia*, *Helianthostylis*, *Scyphosyce*, *Trilepisium* (= *Bosqueia*), *Utsetela* u. a.

Castilleae: *Antiaris*, *Castilla*, *Helicostylis*, *Maquira*, *Mesogyne*, *Naucleopsis*, *Perebea* und *Pseudolmedea*.

Ficeae: Nur *Ficus*.

CONOCEPHALOIDEAE (= *Cecropiaceae* [2a]) mit *Cecropia*, *Coussapea*, *Myrianthus*, *Musanga*, *Poikilospermum* (= *Conocephalum*) und *Pourouma*. CORNER rechnet diese Unterfamilie zu den *Urticaceae*, was aber nach BERG kaum Vorteile bietet, da die Grenze zwischen Moraceen und Urticaceen unscharf bleibt.

URTICOIDEAE: Vide bei *Urticaceae*.

Die *Moreae* sensu BERG entsprechen den *Moreae* + *Artocarpeae* von Bd. V (S. 108), die *Castilleae* den *Olmediaeae* (nach Versetzung von *Antiaropsis*, *Olmedia* und *Sparattosyce*) und die *Dorstenieae* den *Brosimeae* + *Dorstenieae*.

Da zur Familie zahlreiche Nutzpflanzen gehören, ist die ethnobotanische Literatur sehr umfangreich. Es wird insbesondere nach den in Band VII sub B5 aufgeführten Publikationen und nach S. 65–86 von RUDOLF MANSFELDS Kulturpflanzenverzeichnis (3) verwiesen. Ergänzend dazu sei auf eine *Ficus carica*-Monographie (4), *Artocarpus heterophyllus* (5), *Brosimum alicastrum* (6) und *Maclura pomifera* (= *Ioxylon pomiferum* = *Toxylon pomiferum* = *Maclura aurantiaca* = *Toxylon maclura* = *Toxylon aurantiacum*) (7), sowie auf die Verwendung einzelner Sippen der Gattungen *Brosimum*, *Helicostylis*, *Olmedia* und *Olmedioperebea* in den drei Guayanas und im Amazonas-Gebiet als Halluzinogene oder Psychodysleptica (8,9) hingewiesen. Auch in Arbeiten über die Nutzung von Milchsäften werden Moraceen mitberücksichtigt (9a). Zur medizinischen Verwendung von *Ficus*-Arten in Indien vgl. auch (9b).

## Chemische Merkmale

Viele neue Arbeiten sind den Polyphenolen (Cumarine, Flavonoide, Benzophenone, Xanthone und Stilbene), die auch als Phytoalexine und als Wirkstoffe ostasiatischer Heilpflanzen eine beträchtliche Rolle spielen, gewidmet. Auch Milchsäfte und Triterpene wurden intensiv weiter bearbeitet.

*Polyphenole* — Die Phenolmuster wurden mit verschiedener Zielsetzung bearbeitet: Phytopathologische, medizinisch-pharmakologische, ökologische oder chemotaxonomische Gesichtspunkte bildeten die Richtschnur für verschiedene phytochemische Arbeitsgruppen. Folge ist eine ziemlich verwirrende Synonymie bei der Benennung der isolierten, biologisch aktiven Reinstoffe. Eine nach Gattungen geordnete Besprechung der Phenolspektren drängt sich auf. Vorabgehend soll kurz auf die Phytoalexine eingegangen werden; sie sind neu für die Familie. Eine Übersicht über Holzphenole liegt vor (11), und zwei Sammelreferate behandeln die antihypertensiv wirksamen Prinzipien der chinesisch-japanischen Droge Cortex Radicis Mori (12, 13).

*Phytoalexine* (Abb. 424) — *Broussonetia papyrifera* bildet in der Rinde nach Infektion die Broussonine und Spirobroussonine, Broussin, Broussinol und wenig Isoliquiritigenin und Marmesin (14); biogenetisch sind die Diphenylpropane, ihre Spiroderivate und die Flavane mutmaßlich miteinander verknüpft. *Morus alba* bildet organspezifische Phytoalexine: Chalcomoracin in Blättern (15), Stilbene im Xylem (16), Moracine (17) und Dimoracin (18) in kambiumnaher Rinde. Das Hauptphytoalexin der Blätter ist ein Addukt von Morachalkon-A (kommt in geringen Mengen auch in kranker Rinde vor [15]) und Dehydromoracin-C. Für alle erwähnten Phytoalexine steht fest, daß sie in den entsprechenden gesunden Geweben nicht nachweisbar sind, und daß sie fungitoxisch wirken. Außer Phytoalexinen wurden bei *Morus alba* auch präformierte Fungistatica nachgewiesen; es handelt sich um die Albanine-A bis -G in der Epidermis junger Zweige und um die Albafurane-A bis -C (19). Es konnte gezeigt werden, daß folgende Metaboliten von *Morus alba* einander entsprechen (20):

Albanin-F = Kuwanon-G = Moracenin-B

Albanin-G = Kuwanon-H = Moracenin-A

*Phenolspektren einzelner Sippen* (Abb. 425) —

*Artocarpus*: Viele Ergebnisse in (11) besprochen. Aus Kernholz von *A. chaplasha* Resorcin,  $\beta$ -Resorcylaldehyd, Resveratrol, Oxyresveratrol, Artocarpin (1,2%), Cycloartocarpin, Chaplashin, Artocarpesin und Cycloartocarpesin isoliert (21). Kernholz von *A. elastica* lieferte Cycloartocarpin, Artocarpin, Norartocarpin, Cycloartocarpesin und Integrin (22). Holz von *A. integra* lieferte Integrin, Cyclointegrin und Oxyisocyclointegrin und 12 bereits bekannte Flavonoide (22), und aus Blättern wurde Catechin isoliert (23). Wurzelrinde von *A. lakoocha* enthält Galangin-3-rhamnosid, sein 4''- $\beta$ -Galaktosid und Lupeol und PS (24). Aus Rinde von *A. nobilis* wurden sechs biprenylierte Flavone, worunter Artobilichromen, isoliert (25).

*Brosimopsis*: Aus Wurzeln wurden Cudraflavon-A und -B und 5'-Hydroxycudraflavon-A isoliert (26).



*Brosimum*: Die Furanocumarine Psoralen und Bergapten und die Dimethylpyranocumarine Xanthyletin und Luvangetin treten in der Gattung vikariierend auf; erstere werden von O-Prenylbrosiparin und letztere oft von Brosiparin und Brosiprenin begleitet (27, 28); untersucht wurde Holz von *B. acutifolium*, *amplicoma*, *kruckhoffii* und *melanopotamicum* (enthalten Psoralin, Bergapten und O-Prenylbrosiparin), *B. brevipedunculatum*, *guianense*, *lanciferum*, *lecointei*, *paraense*, *parinarioides*, *potabile*, *rubescens* und *utile* (enthalten Xanthyletin und Luvangetin und oft Brosiparin und Brosiprenin).

*Broussonetia*: Stammrinde von *B. papyrifera* lieferte die Broussofflavonole-A bis -D und die Broussochalkone-A und -B (29, 30). Wurzelrinde von *B. kazinoki* enthält Kazinole genannte Flavane und Diphenylpropane (31, 32).

*Clarisia*: Aus Stammrinde von *C. racemosa* (= *Soaresia racemosa*) Sitosterin und 3,5-Dihydroxy-4'-methoxystilben (33).

*Chlorophora*: Stammholz von *Ch. tinctoria* enthält Fettsäuren, Wachsester, PS, 6-Prenylpinocembrin und in sogenannten Holztaschen Kristalle von reinem 1,3,6,7-Tetrahydroxyxanthon (33).

*Cudrania*: Wurzeln und Stamm von *C. cochinchinensis* var. *gerontogea* enthalten das Benzophenon Cudranon (34), und aus beblätterten Zweigen wurden Methyllinoleat, Sitosterin, die zwei Isoflavone Orobol-3'-methylether und das zytotoxische Cudraisoflavon und das Sesquiterpenlacton Dehydrocostuslacton isoliert (35). Rinde von *C. javanensis* von Australien enthielt Osajaxanthon, Vanillin- und *p*-Hydroxybenzoesäure, Monomethylfumarat und (–)-Stachydrin (36); Wurzeln von Pflanzen von Indien lieferten Cudraniexanthon, Butyrospermol und sein Acetat, K, Q, Aromadendrin, Taxifolin und Populnin (K-7-gluc) (37), und aus Stammrinde wurde zusätzlich Sinensin (Aromadendrin-7-gluc) (38) erhalten. Wurzelrinde von *C. tricuspidata* lieferte neue Xanthone (39, 40), Flavone (41), ein neues Flavanon, Cudraflavanon-A (42, 43), sowie Populnin, Quercimeritrin und Cycloartocarpesin (42).

*Dorstenia*: Wurzeln von *D. barnimiana* von Abyssinien lieferten  $\beta$ -Amyrin- und Lupeolacetat, Glutanol, drei neue Styrole (= Styrene) und Bergapten (44).

*Ficus*: Aus vielen Arten wurden Cumarine und Furanocumarine isoliert. Am intensivsten wurde *F. carica* bearbeitet (45); außer Psoralen und Bergapten wurden 4',5'-Dihydropsoralen und Umbelliferon (46), Xanthotoxin, Xanthotoxol und Marmesin (47) und ein Glucosid der Furano-*o*-cumarsäure (48) isoliert. Weitere Cumarin-Arbeiten betreffen Blätter von *F. pumila*, *ramentacea*, *salicifolia*, *sycomorus* u. a. (49), *F. asperrima* Roxb.? (aufgeführt als *F. asprima* L.) und *hispida* (47), *F. cunninghamii*, *eribotryoides* (= *F. afzelii*) und *sycomorus* (50); *F. benjamina* (Früchte mit Bergapten [51]); mit Ausnahme von *F. cunninghamii*, dessen Blätter Herniarin und Isopimpinellin lieferten (50), wurde bei allen erwähnten Arten Bergapten und meistens weitere Cumarine beobachtet. Für weitere Angaben über Cumarine der Gattung *Ficus* wird nach Ref. (52) verwiesen. Blätter von *F. benghalensis* enthalten Hyperin und Rutin und sein Holz lieferte Sitosterin, ein Cumarinmisch und Pseudotaraxasteroltilglat (53): Aus Rinde von *F. rumpbii* wurden Sitosterin und ein Flavonol-3-glucosid, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub> (Aglucon angeblich 3-Hydroxy-3'-methoxyflavon) erhalten (54). Aus Blättern von *Ficus carica* wurden die C-Glykoflavone Schaftosid

und Isoschaftosid isoliert und in Feigenfrüchten wurden Isoquercitrin, Rutin und die entsprechenden K-glykoside nachgewiesen (55). *Ficus*-Arten enthalten z. T. beträchtliche Mengen kondensierte Gerbstoffe (Wealth of India, Vol. 4); als Bausteine wurden 3-Glykoside von Flavan-3,4-diolen beschrieben (56, 57).

*Maclura*: Aus Holz von *M. pomifera* wurden noch Dihydrokaempferol, Resveratrol und Norartocarpenon (= 5,7,2',4'-Tetrahydroxyflavon = Norartocarpetin) erhalten (58); Stammrinde lieferte die Guttiferenxanthone 8-Desoxygartanin und 6-Desoxyjacareubin, Osajaxanthon und vier neue Xanthone, Toxyloxanthon-A bis -D (59); die Struktur von Toxyloxanthon-B wurde revidiert (60, 61), und Toxyloxanthon-A erwies sich als identisch mit dem Guttiferenxanthon Trapezifolixanthon (61); Wurzelrinde lieferte neben Xanthonen auch Euchrestaflavanon-B und -C (62).

*Maquira*: Stammrinde von *M. calophylla* lieferte die Furanocumarine Marmesin, Oxypeucedaninhydrat und Pranferol (63).

*Morus*: Cortex Radicis Mori ist ein wichtiges Arzneimittel von China („Sang-Bai-Pi“) und Japan („Sohakuhi“); die Droge dürfte hauptsächlich von *Morus alba*, der wichtigsten Futterpflanze der Seidenraupe (*Bombyx mori*), stammen. Da allein in Japan über 1000 Kulturformen („Sorten“, Cultivars) von *Morus alba* bekannt sind (3), ist es verständlich, daß Systematik und Nomenklatur dieser uralten Kulturpflanze nicht ganz einfach sind. In Literatur über „Sang-Bai-Pi“ finden sich Stammpflanzen-Bezeichnungen wie „Cultivated Mulberry Tree“, *Morus alba*, *Morus lhou* (Ser.) Koidz. oder *Morus species* (64–66). Soweit nicht Drogenverfälschungen (*Broussonetia papyrifera* [29]; *Cudrania tricuspidata* [39]) vorlagen, dürfte jeweiligen Wurzelrinde von Formen von *M. alba* s.l. untersucht worden sein. Aus der Droge Cortex Radicis Mori wurden durch die Arbeitsgruppen FUKAI-HANO-HIRAKURA-NOMURA et al. die prenylierten Flavone Morusin, Cyclomorusin, die Kuwanone (= Moracene [13, 20]), die Mulberrofurane und die Sanggenone isoliert (12, 13, 64–67). Einzelne der neuen Inhaltstoffe, insbesondere die unter Beteiligung von Prenyl- oder Geranyl-Resten gebildeten Chalkon-Flavon-, Chalkon-Flavanon-, Chalkon-Phenylbenzofuran- und Flavon-Flavon-Addukte, wirken hypotensiv (12, 13, 68). Aus mit *Morus*-Keimpflanzen gestarteten Kallus- und Zellkulturen wurden neue Kuwanone, Mulberrofuran-E und Chalcomoracin isoliert (68). Wurzelrinde von *M. australis* von Japan lieferte Mulberrochromen (= Morusin), Morusinol (= Oxydihydromorusin), Cyclomorusin (= Cyclomulberrochromen), Kuwanon-C (= Mulberrin), Kuwanon-G (= Albanin-F = Moracene-B), Kuwanon-H (= Albanin-G = Moracene-A) und Mulberrofuran-E (69). Wurzelrinde von *M. bombycis* von Japan enthielt Cyclomorusin, Morusin, Kuwanon-C, -E, -G und -H, Chalcomoracin und Mulberrofuran-C (70). Im Holz von fünf in Indien wachsenden *Morus*-Sippen (*M. alba*, *indica* Roxb.? [= *australis*], *serrata*, *laevigata*, *rubra* [cult.; stammt aus den USA]) wiesen DESHPANDE et al. Morin, Q, Oxyresveratrol, Resorcin und  $\beta$ -Resorcylaldehyd nach; K, die Stilbene Piceatannol, 3,4'-Dihydroxystilben, 3,2',4'-Trihydroxystilben und Dihydroxyresveratrol und 6,3'-Dihydroxyphenylbenzofuran, Norartocarpanon, Dihydrokaempferol und Dihydromorin wurden nur bei 1 bis 4 der erwähnten 5 Arten beobachtet (71). Aus Holz von *M. alba* wurde das neue Polyphenol Albolactol,  $C_{28}H_{24}O_8$ , isoliert, und Rinde lieferte neben  $\beta$ -Amyrinacetat, Amyrin, Sitosterin, Betulinsäure, Mulberrin, Cyclomulberrin, Mul-

berrochromen und Cyclomulberrochromen das neue 3-Prenylflavonderivat Mulberranol,  $C_{25}H_{26}O_7$  (71 a). Rinde von *M. alba* lieferte in Indien Mulberrochromen (= Morusin), Mulberrin (= Kuwanon-C), Mulberranol und Albanol-A und -B; Albanol-A wurde ebenfalls aus Rinde von *M. rubra* erhalten (71 b); Mulberrofuran-G und Albanol-A,  $C_{34}H_{26}O_8$ , sind identisch (FUKAI et al. 1985 [64]).

*Naucleopsis*: Stammholz und Blätter von *N. caloneura* (72) enthalten das Dimethylpyranocumarin Seselin (Formel Bd. VI, S. 560).

Ein angulares Furocumarin, das Angelicin, wurde bisher in der Familie nur in Blättern von *Ficus nitida* beobachtet (81).

*Sterine, Wachse, Triterpene und Saponine* — Zur Verbreitung von Triterpenen vgl. auch die Angaben sub (37, 38, 44, 53 und 71 a) sowie Ref. (47:  $\beta$ -Amyrin, Lupeol) und Ref. (50:  $\beta$ -Amyrin, Taraxasterol). PS wurden überall nachgewiesen, wo nach ihnen gesucht wurde. Es folgen weitere Hinweise zum Lipidstoffwechsel der vegetativen Teile. Latex der Rinde von *Antiaris africana* enthält viel Butyrospermol und ferner  $\alpha$ -Amyrin und Essig- und Zimtsäureester von Lupeol (73). Cycloartenol, Cycloartenon und Cycloartenylacetat sind in Rinde von *Artocarpus altilis*, *heterophylla*, *lakoocha* und *nobilis* vorhanden (74); Rinde von *A. chaplasha* lieferte auch Isocycloartenol und Lupeylacetat (75). Blattwachs von *Ficus benjamina* enthält Alkane, Taraxerol und  $\alpha$ -Amyrin (76). *F. glomerata* (= *F. racemosa*) enthält in der Rinde Sitosterin und Lupeol (77), in Blättern Sitosterin,  $\beta$ -Amyrin und Gluanolacetat (78) und in Früchten Sitosterin, Lupeylacetat und ein Lanosta-8,22-dien-3 $\beta$ -ol (= Gluanol) (79). Rinde von *F. hispida* lieferte Triacontanylacetat,  $\beta$ -Amyrinacetat und Gluanolacetat (80). Blätter von *F. nitida* lieferten 0,004% Angelicin, 0,06% Friedelin, 0,08% Epifriedelinol und Nitidol,  $C_{30}H_{50}O$  (81). Aus der Rinde von *F. hispida* wurden Lupeylacetat, Sitosterin und Me-(CH<sub>2</sub>)<sub>13</sub>-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CO-(CH<sub>2</sub>)<sub>18</sub>-Me, 10-Ketotetracosylarchidat, isoliert (82). Das Unverseifbare des Blattwachses von *F. lacor* besteht aus Alkanen, Alkanolen, PS und Lupeol und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin (83). Das Unverseifbare der Wurzellipide von *Maclura pomifera* enthält Sitosterin und Lupeol (84). Aus Faeces von *Bombyx mori* und aus *Morus*-Blättern wurde das Polyprenon Bombiprenon, H(CH<sub>2</sub>C[Me] = CH-CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>-CH<sub>2</sub>-CO-Me, isoliert (85). Die gegenwärtig durch verschiedene Autoren zu den *Urticaceae* gerechneten oder in eigener Familie (*Cecropiaceae*) untergebrachten Gattungen *Musanga* und *Myrianthus* sind reich an pentazyklischen Triterpenen der Ursan- und Oleananreihen. Wurzelholz von *Musanga cecropioides* lieferte Tormentinsäure, ihr 2-Acetat, ihr 3-Acetat und Euscaphissäure (83 a), und aus der Rinde wurde Cecropiasäure isoliert (83 b). Wurzelholz von *Myrianthus arboreus* enthält Tormentin-, Euscaphis-, Arjunol- und Myrianthinsäure (83 c), und aus Stamm und Stammrinde wurden Sitosterin, Ursol-, Tormentin-, Euscaphis-, Myrianthin- und 2 $\alpha$ ,19 $\alpha$ ,23-Trihydroxy-3-epiursolsäure (83 d) und Arborein- und Myrianthininsäure (83 e) isoliert. Ganzpflanzen von *Ogcodeia tamamuri* lieferten Acetate von Lupeol und Cycloartenol (86). Aus Blättern von *Streblus asper* wurden Sitosterin,  $\alpha$ -Amyrin und Lupeol (87) und aus Wurzeln das neue Saponin, C<sub>41</sub>H<sub>70</sub>O<sub>10</sub>, ein Lupanol-glucoxylosid (88), isoliert.

Aus der Droge Mori Folium isolierten TAKEMOTO et al. (88 a) Inokosteron und Ecdysteron (= Isoinokosteron); angeblich ist *M. multicaulis* Perrotet („Lu sang“) Stamm-pflanze dieser Droge (88 b).

*Cardenolide* — Aus getrockneten Wurzeln von *Dorstenia contrajerva* wurde Syriogenin (bekannt aus *Asclepias syriaca*) isoliert und dessen Struktur endgültig geklärt (89). Rinde von *Maquira calophylla* enthält das zytotoxische Cardenolid Maquirosid-A (90). Der Latex von *Naucleopsis mello-barretoii* wird durch die Makú-Indianer zum Vergiften von Pfeilspitzen benützt; er enthält 1,3% Cardenolide, worunter viel  $\beta$ -Antiarin und wenig  $\alpha$ -Antiarin (91). Wurzelrinde von *Streblus asper* von Indien enthält Asperosid und Vijalosid (Periplogenin-3-glucoxylosid) (92), und in Thailand gesammelte Stammrinde lieferte Streblosid und Mansonin (Formel Bd. VI, S. 466) (93). Im Rinden-Latex von *Antiaris africana* wurden Cardenolide nachgewiesen (73).

*Alkaloide und alkaloidähnliche Stoffe* — Aus dem Latex der Rinde von *Antiaris africana* wurden Tryptophanbetain und Phenylalaninbetain isoliert (73). Aus dem Holz von *Broussonetia zeylanica* (= *Allaeanthus zeylanicus*) wurden 8-Hydroxychinolin-4-carbaldehyd (= 4-Formyl-8-hydroxychinolin) (94), ein Dihydroxybipyridin (95) und Broussonetin (96) isoliert; die Struktur des Dihydroxybipyridins steht noch nicht fest (97). Über die Phenanthrenindolizidin-Alkaloide von *Ficus hispida* und *F. septica* wurde zusammenfassend berichtet (98). Interessant ist die Tatsache, daß in jungen Pflanzen von *F. septica* Antofin Hauptalkaloid ist (99). Moranolin,  $C_6H_{13}NO_4$ , ist ein Piperidinderivat aus Cortex Mori (100), und ein von *Morus bombycis* stammendes Muster von Cortex Radicis Mori lieferte Cholin, Betain, die freien Aminosäuren  $\gamma$ -Aminobuttersäure, Asparagin, Arginin und Lysin und das süß schmeckende 1-Desoxynojirimycin (101); Nojirimycin wird durch gewisse *Streptomyces*-Stämme produziert und besitzt antibiotische Wirkung; aus ihm wurde durch Reduktion 1-Desoxynojirimycin gewonnen (101 a); letzteres wurde jetzt erstmalig aus einer Angiosperme isoliert (101); das Moranolin (100) dürfte ein Epimer (Mannose-Analagon?) von Desoxynojirimycin sein. Diese Verbindungen können als Piperidin-Derivate ([100]; Abb. 426 XVa) oder als „Heterose“, i.e. Glucopiperidinoose (= 5-Amino-5-desoxy- $\alpha$ -D-gluco-pyranose [Abb. 426 XVb]) (101, 101 a) aufgefaßt werden. (–)-Stachydrin wurde aus Rinde von *Cudrania javanensis* isoliert (36). Aus Blättern von *Myrianthus arboreus* wurden die zyklischen Peptidalkaloide Myrianthin-A,-B (= Adouetin Y') und -C beschrieben (101 b); es handelt sich um Basen mit 14gliedrigem Ring, wie sie u. a. bei den *Rhamnaceae* (vgl. Bd. VI, S. 67) in großer Zahl vorkommen.

*Cyanogene Verbindungen* — Zwei von vier geprüften Blattmustern von *Ficus tomentella* waren cyanogen (KAPLAN et al., l. c. Bd. VII, S. 369). Auch *Paratocarpus venenosus* von Papua Neuguinea soll cyanogen sein (E. E. HENTY, *Harmful plants of Papua New Guinea*, Botany Bull. No 12, Dept. of Forests, Division of Botany, Lae 1980).

*Verschiedenes* —

*Sesquiterpenlactone* — Beblätterte Zweige von *Cudrania cochinchinensis* lieferten das zytotoxische Dehydrocostuslacton,  $C_{15}H_{18}O_2$  (35).

*Kohlenhydrate und Schleime* – *Artocarpus integrifolia* (= *A. heterophylla*) enthält in Blatt und Früchten 5–10% sauren Schleim mit Galakturonsäure, Glucose, Galaktose, Rhamnose, Xylose und Arabinose als Hauptbausteinen (102). Glucose, Fructose, Saccharose, Maltose, Raffinose und Stachyose sind Hauptzucker von Knospen, Blättern und Zweigen verschiedener *Morus*-Cultivars; ihre Menge ist organ- und jahreszeitabhängig (103).

*Ficus-Proteinasen* – Über Verwendung von *Ficus*-Latex und der aus ihm isolierten Proteinasen („Ficin“) als Anthelminticum wurde zusammenfassend berichtet (104–106). Die Proteinasen von *F. anthelmintica*, *F. carica* und *F. glabrata* sind gut bearbeitet; sie haben Cystein am aktiven Zentrum (107, 108); das Ficin-E aus *F. elastica* ist dagegen eine Serin-Proteinase (108).

*Samenöle und weitere Glyceride* – Samen von *Morus bombycis* und *Ficus pumila* lieferten 35 resp. 26% Lipide mit 2,8 resp. 3,4% Unverseifbarem; das Samenöl von *M. bombycis* hatte 10 Mol% Palmitin- und 81% Linolsäure und im Öl von *F. pumila* war 63% Linolen-, 14% Linol-, 12% Öl- und 8% Palmitinsäure vorhanden (109). Auch *Ficus carica* bildet ein linolensäurereiches Samenöl (110). Aus Wurzelrinde von *Morus alba* wurde 0,15% eines Montansäure (C<sub>28</sub>H<sub>56</sub>O<sub>2</sub>)-Diglycerids, C<sub>59</sub>H<sub>116</sub>O<sub>5</sub>, isoliert (111).

#### Chemotaxonomische Betrachtungen

Vgl. Bd. V, S. 126–128, Bd. VI, S. 517, 554, 637 und Ref. [1] und [11]. Nach (1) stehen die *Urticales* den *Malvales* näher als den *Hamamelidales*. Sie sollten dementsprechend kaum zu den Amentiferen (vgl. sub *Betulaceae*) gerechnet werden, sondern gehören (1) ... to a central complex of the *Angiosperms*, comprising at least the *Urticales*, *Malvales*, *Euphorbiales*, and *Violales sensu Cronquist* (1968).

Recht auffällig sind starke Anklänge im Sekundärstoffwechsel an die Guttiferen (Xanthone, Cumarine) und Leguminosen (Cumarine, Stilbene, Isoflavone). Die Cumarin-Spektren und das Vorkommen von Sesquiterpenlactonen erinnern aber auch an die Entwicklungslinie *Magnoliiflorae-Rutiflorae-Araliiflorae-Asteriflorae* (Superordines sensu DAHLGREN).

#### Literatur

- (1) C. C. BERG, *Urticales, their differentiation and systematic position*, Plant Syst. Evol., Suppl. 1, 349–374 (1977). ● (2) C. C. BERG, *The Castilleae, a tribe of the Moraceae, renamed and redefined due to the exclusion of the type genus Olmedia from the "Olmedieae"*, Acta Bot. Neerl. 26, 73–82 (1977). ● (2a) C. C. BERG, *Cecropiaceae, a new family of the Urticales*, Taxon 27, 39–44 (1978). Später hat BERG die Conocephaloideen aus den Moraceen ausgegliedert und als selbständige Familie, *Cecropiaceae*, beschrieben. Ich halte mich an die durch ihn 1977 vertretene Auffassung. ● (3) Vgl. Ref. [1] sub *Cucurbitaceae* in Bd. VIII. ● (4) I. Y. CONDIT, *The fig*, Chronica Botanica, Waltham, Mass. 1947, 222 S. ● (5) C. A. THOMAS, *Jackfruit, Artocarpus heterophyllus (Moraceae), as a source of food and income*, Econ. Bot. 34, 154–159 (1980). ● (6) CH. M. PETERS and E. PARDO-TEJEDA, *Brosimum alicastrum: Uses and potential in Mexico*, Econ. Bot. 36, 166–175 (1982). ● (7) J. L. SMITH and J. V. PERINO, *Osage orange: History and*

*economic uses*, Econ. Bot. 35, 24–41 (1981). ● (8) E. A. CARLINI e R. J. GAGLIARDI, *Comparação das ações farmacológicas de estrato bruto de Olmedioperebea calophylla e Cannabis sativa*, An. Acad. Brasil Cienc. 42, (1970). Supplemento 409–412. Holzextrakte geprüft; waren unwirksam; Extrakte aus Blüten und Blättern von *O. calophylla* und *O. sclerophylla* sollen untersucht werden; vgl. auch R. E. SCHULTES, *Phytochemical gaps in our knowledge of ballucinogens*, Progress in Phytochem. 7, 301–331 (1981): Halluzinogene Moraceen sind *Maquira sclerophylla* (Ducke) C. C. Berg (= *Olmedioperebea sclerophylla* Ducke) und *Helicostylis pedunculata* und *H. tomentosa*; vgl. auch SCHULTES-HOFMANN 1979, l. c. Bd. VII, S. 49. ● (9) J. P. BUCKLEY et al., *Preliminary pharmacological evaluation of extracts of Takini: Helicostylis tomentosa and H. pedunculata*, Lloydia 36, 341–345 (1973): Angeblich definitive Identifikation von „Takini“ der Karib (= Galibi)-Indianer (Grenzgebiet Surinam/Franz. Guyana); Takini = Bäume der Moraceen mit rotem, schwach toxischem und schwach halluzinogenem Latex; vgl. zur botan. Abstammung der Takini-Rinde auch STAHEL, OSTENDORF (beide l. c. Bd. VII, S. 115, 117) und (10). ● (9a) A. M. TESSIER et al., *Revue critique sur les latex des Apocynacées, Euphorbiacées, Moracées et Sapotacées utilisés dans les masticatoires*, Plantes Méd. Phytothérapie 10, 203–212 (1976). Angaben über *Brosimum*-, *Castilla*-, *Ficus*- und *Lacmellia*-Latices. ● (9b) R. K. SINGHAL and R. K. BASLAS, *Chemistry and pharmacology of the Indian medicinal plants of the genus Ficus*, Herba Hungarica 17, No 2, 97–100 (1978): *Ficus benghalensis*, *benjamina*, *carica*, *glomerata* (= *racemosa*), *hispida* (= *oppositifolia*) und *religiosa*. ● (10) P. GREAND, CH. MORETTI et H. JACQUEMIN, *Pharmacopées traditionnelles en Guyana (Créoles, Palikur, Wayapi)*, Ed. ORSTOM, Paris 1897. Kritische Besprechung der Abstammung von „Takini“ (S. 314: Takinirinde der Palikur- und Wayapi-Indianer im westlichen Guyana stammt von *Brosimum acutifolium*; verwandte Arten werden möglicherweise andernorts durch andere Indianer-Stämme gleichartig verwendet; Fehlidentifikationen sind in der Literatur über „Takini“-Rinde und -Latex häufig); orientierende Analysen S. 490: Keine Alkaloide; Saponine und kond. Gerbstoffe in Stamm- und Wurzelrinde; Saponine auch im Milchsafte. ● (11) K. VENKATARAMAN, *Wood phenolics in the chemotaxonomy of the Moraceae*, Phytochemistry 11, 1571–1586 (1972). ● (12) S. FUNAYAMA and H. HIKINO, *Hypotensive principles from plants*, Heterocycles 15, 1239–1256 (1981). Moracene-A bis -C auf S. 1242. ● (13) A. VILLAR et al., *Plants with antihypertensive action*, Fitoterapia 57, 131–145 (1986). *Morus*, *Cecropia*. ● (14) M. TAKASUGI et al., *Chemistry Letters 1980*, 339, 1459; 1984, 689, 693. ● (15) M. TAKASUGI et al., *Chemistry Letters 1980*, 1573. ● (16) M. TAKASUGI et al., *Chemistry Letters 1978*, 1241. ● (17) M. TAKASUGI et al., *Tetrahedron Letters 1978*, 797; 1979, 4675; *Chemistry Letters 1978*, 1239. ● (18) M. TAKASUGI et al., *Chemistry Letters 1982*, 1217. ● (19) M. TAKASUGI et al., *Chemistry Letters 1980*, 1577; 1982, 1221, 1223. ● (20) T. NOMURA et al. und M. TAKASUGI et al., *Tetrahedron Letters 22*, 2195 (1981). ● (21) A. V. RAMA RAO et al., *Indian J. Chem.* 10, 905 (1972). ● (22) A. D. PENDSE et al., *Indian J. Chem.* 14B, 69 (1976). Zwei Arten Indonesiens. ● (23) M. YAMAZAKI et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 107, 914 (1987). ● (24) J. S. CHAUHAN et al., *Planta Medica* 37, 86 (1979); *Indian J. Chem.* 18B, 473 (1979). ● (25) N. SAVITRI KUMAR et al., *J. C. S. Perkin I* 1977, 1243. ● (26) IRENE MESSANA et al., *Planta Medica* 53, 541 (1987). ● (27) R. BRAZ FILHO et al., *Phytochemistry* 11, 3307 (1972). ● (28) O. R. GOTTLIEB et al., *Phytochemistry* 11, 3479 (1972); auch *Acta Amazonica* 2, No 2, 91–92, Agosto 1972. ● (29) J. MATSUMOTO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 33, 3250 (1985). ● (30) T. FUKAI et al., *ibid.* 34, 1987 (1986). ● (31) J. IKUTA et al., *ibid.* 34, 1968 (1986). ● (32) S. KATO et al., *ibid.* 34, 2448 (1986). ● (33) O. R. GOTTLIEB et al., *Phytochemistry* 14, 1674 (1975). ● (34) B.-L. CHANG et al., *J. Pharm. Sci.* 66, 908 (1977); T. OTTERSEN et al., *Acta Chem. Scand. B* 31, 434 (1977). ● (35) N.-J. SUN et al., *Phytochemistry* 27, 951 (1988). ● (36) J. E. KNAPP and P. L. SCHIFF, Jr., *J. Pharm. Sci.* 60, 1729 (1971). ● (37) V. V. S. MURTI et al., *Phytochemistry* 11, 2089 (1982). ● (38) S. R. GUPTA et al., *Indian J. Chem.* 13, 868 (1975). ● (39) T. NOMURA et al., *Heterocycles* 20, 213 (1983). Cudraxanthon-A bis -C. ● (40) T. FUJIMOTO et al., *Planta Medica* 50, 218 (1984). Cudraxanthon-D. ● (41) T. FUJIMOTO et al., *Planta Medica* 50, 161 (1984). Cudraflavone-A und -B. ● (42) T. FUJIMOTO and T. NOMURA, *Planta Medica* 51, 190 (1985). ● (43) Eid., *Heterocycles* 22, 997 (1984). ● (44) Y. WOLDU et al., *Phytochemistry* 27, 1227 (1988). ● (45) B. AKAČIĆ and A. DAMJANIĆ, *Acta Pharm. Jugoslav.* 21, 33 (1971); 22, 55 (1972). Furanocumarin-gehalte der Blätter verschiedener Cultivars zu verschiedenen Jahreszeiten;

cv. Zimica bis 1%; cv. Petrovača keine Furanocumarine. ● (46) F. DALL'ACQUA et al., Atti Ist. Veneto Sci., Lettere ed Art; Classe Sci. Mat. e Nat. 76, 103–115 (1967–1968). ● (47) E. A. M. EL-KHRISY et al., Fitoterapia 51, 269 (1980); für Nodakenetin oder Marmesin vgl. auch J. MENDEZ, Experientia 27, 758 (1971). ● (48) E. A. YAROSH and G. K. NIKONOV, Khim. Prirod. Soedin. 1971, 521. ● (49) E. A. YAROSH and G. K. NIKONOV, Khim. Prirod. Soedin. 1973, 269. ● (50) E. A. M. EL-KHRISY et al., Fitoterapia 56, 184 (1985). ● (51) P. I. AHMAD et al., J. Indian Chem. Soc. 48, 979 (1971). ● (52) R. D. H. MURRAY et al. 1982, 1. c. Bd. VII, S. 26. ● (53) S. S. SUBRAMANIAN and A. G. R. NAIR, Phytochemistry 9, 2583 (1970). ● (54) R. K. BASLAS, Current Sci. 48, 113 (1979). ● (55) F. SIEWEK and K. HERRMANN, Z. Naturforschung 40c, 8 (1985). ● (56) P. M. SUBRAMANIAN and G. S. MISRA, Indian J. Chem. 15B, 762 (1977). O-Methylierte Leucopelargonidin-, Leucocyanidin- und Leucodelphinidin-Derivate aus Rinde von *F. benghalensis*. ● (57) S. AGRAWAL and K. MISRA, Chemica Scripta (Schweden) 12, 37 (1977; Manuskript allerdings erst 25. 1. 1978 erhalten). Angeblich Leucocyanidin- und Leucopelargonidin-3-glykoside aus Rinde von *F. racemosa* (= *F. glomerata*). ● (58) NANCY N. GERBER, Phytochemistry 25, 1697 (1986). ● (59) V. H. DESHPANDE et al., Indian J. Chem. 11, 518 (1973). ● (60) P. J. COTTERILL and F. SCHEINMANN, J. C. S. Chem. Commun. 1975, 664; J. C. S. Perkin I 1980, 2353. ● (61) J. K. KIRTANY and S. K. PANIKAR, Indian J. Chem. 13, 104 (1975). ● (62) F. DELLE MONACHE et al., Phytochemistry 23, 1489 (1984). ● (63) J. M. ROVINSKI and A. T. SNEDEN, J. Nat. Prod. 47, 557 (1984). ● (64) T. FUKAI et al., Chem. Pharm. Bull. 32, 808 (1984); 33, 3195, 4288 (1985); Heterocycles 22, 473 (1984); *Morus alba* L. var. *lhou* Séring. = *M. lhou* (Sér.) Koidz.; Mulberrofuran, Albanole. ● (65) Y. HANO et al., Chem. Pharm. Bull. 31, 2936 (1983); 33, 5294 (1985); Planta Medica 50, 127 (1984); Heterocycles 22, 1791 (1984); 23, 1691 (1984); *Morus lhou*; *Morus* root bark; Morusin (= Mulberrochromen); Kuwanone (p.p. = Albanine, p.p. = Moracene); Mulberrofuran; Sanggenone. ● (66) K. HIRAKURA et al., Phytochemistry 24, 159 (1985); J. Nat. Prod. 49, 218 (1986); Chem. Pharm. Bull. 33, 1088 (1985); *Morus lhou*; Kuwanone; Mulberrofuran; Albafuran-C; Mulberroside. ● (67) T. NOMURA et al., Chem. Pharm. Bull. 24, 2898 (1976); 25, 529, 1155 (1977); 26, 1394, 1453 (1978); 28, 2548 (1980); Planta Medica 42, 79, 197 (1981); 46, 167 (1982); 47, 30, 95 (1983); Heterocycles 9, 745, 1295 (1978); 14, 1785 (1980); 17, 381 (1982); 20, 585 (1983); Morusin; Cyclomorusin; Oxydihydromorusin (= Morusinol: CH. KONNO et al., Planta Medica 32, 118 [1977]); Kuwanone; Mulberrofuran; Sanggenone. ● (68) S. UEDA et al., Chem. Pharm. Bull. 30, 3042 (1982); 32, 350 (1984); J. IKUTA et al., ibid. 34, 2471 (1986). ● (69) T. NOMURA et al., Planta Medica 49, 90 (1983). ● (70) T. NOMURA et al., Planta Medica 46, 28 (1982). ● (71) V. H. DESHPANDE et al., Indian J. Chem. 13, 453 (1975). ● (71a) V. H. DESHPANDE et al., Indian J. Chem. 14B, 647 (1976). ● (71b) A. V. R. RAO et al., Tetrahedron Letters 24, 3013 (1983). ● (72) M. ALVARENGA et al., Phytochemistry 11, 1184 (1972). ● (73) J. I. OKOGUN et al., Phytochemistry 15, 826 (1976). ● (74) G. PAVANASIVAM and M. U. S. SULTANBAWA, Phytochemistry 12, 2725 (1973). ● (75) S. B. MAHATO et al., Phytochemistry 10, 1351 (1971). ● (76) W. J. BAAS, Acta Bot. Neerl. 31, 449 (1982). ● (77) K. BHATT and Y. K. AGRAWAL, J. Indian Chem. Soc. 50, 611 (1973); Y. K. AGRAWAL, Roczniki Chemii 51, 1265 (1977). ● (78) A. B. SEN and A. R. CHOWDHURY, J. Indian Chem. Soc. 48, 1165 (1971). ● (79) J. R. MERCHANT et al., Indian J. Chem. 17B, 87 (1979). ● (80) B. M. ACHARYA and K. AKSHAYA, Current Sci. 53, 1034 (1984). ● (81) M. H. A. ELGAMAL et al., Naturwissenschaften 62, 486 (1975). ● (82) S. WANG et al., Tetrahedron 31, 929 (1975). ● (83) T. ITOH and T. MATSUMOTO, Indian J. Chem. 21B, 170 (1982). ● (83a) CH. M. OJINNAKA and J. I. OKOGUN, J. Nat. Prod. 48, 337 (1985). ● (83b) D. LONTSI et al., Tetrahedron Letters 28, 6683 (1987). ● (83c) CH. M. OJINNAKA et al., Phytochemistry 19, 2482 (1980); 23, 1125 (1984). ● (83d) CH. M. OJINNAKA et al., J. Nat. Prod. 48, 1002 (1985). ● (83e) F. N. NGOUNOU et al., Phytochemistry 26, 3080 (1987); 27, 301 (1988). ● (84) CH. LI HUANG and A. A. HARWOOD, C. A. 70, 26370 (1969). ● (85) M. TOYADA et al., Agric. Biol. Chem. 34, A6 (1970). ● (86) T. E. GOETZ and R. N. BLOMSTER, Phytochemistry 15, 1098 (1976). ● (87) K. MUKHERJEE and L. N. ROY, Int. J. Crude Drug Res. 21, 189 (1983). ● (88) S. K. CHATURVEDI and V. K. SAXENA, Indian J. Chem. 24B, 562 (1985). ● (88a) T. TAKEMOTO et al., J. Pharm. Soc. Japan 87, 748 1414 (1967). Aus 20 kg Droge 200 mg Inokosteron und 20 mg Ecdysteron erhalten. ● (88b) KARIYONE-KOISO 1971, 1. c. Bd. VII, S. 94. Nach KRÜSSMANN (*Handbuch der*

*Laubgehölze*, 2. Aufl., Bd. 2, S. 324) ist *M. multicanlis* (= *M. chinensis* = *M. tookwa*) eine in China für die Seidenraupenkultur gezüchtete Gartenform von *Morus alba*; sie wurde vor langem in Japan eingeführt und ist jetzt allgemein in Kultur. ● (89) C. CASAGRANDE et al., *Tetrahedron* 30, 3587 (1974). ● (90) J. M. ROVINSKI et al., *J. Nat. Prod.* 50, 211 (1987). ● (91) N. G. BISSET and P. J. HYLANDS, *Econ. Bot.* 31, 307 (1977). ● (92) V. K. SAXENA and S. K. CHATURVEDI, *Planta Medica* 51, 343 (1985). ● (93) M. FIEBIG et al., *J. Nat. Prod.* 48, 981 (1985). ● (94) A. A. L. GUNATILAKA et al., *J. Chem. Res. (S)* 1979, 61. ● (95) A. A. L. GUNATILAKA et al., *Phytochemistry* 22, 2847 (1983). ● (96) Eid., *ibid.* 23, 929 (1984). ● (97) E. V. DEHMLOW and H.-J. SCHULZ, *Liebigs Ann. Chem.* 1987, 1123. ● (98) E. GELLERT, *Alkaloids: Chem. Biol. Perspectives* (S. W. PELLETIER, ed.) 5, 55–132 (1987). Phenanthrenindolizidine von *Asclepiadaceae*, *Hypoestes verticillaris* und *Ficus hispida* und *septica*. ● (99) R. B. HERBERT and C. J. MOODY, *Phytochemistry* 11, 1184 (1972). ● (100) M. YAGI et al., *Nippon Nogei Kagaku Kaishi* (*J. Agric. Chem. Soc. Japan*) 50, 571 (1976). ● (101) K. DAIGO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 34, 2243 (1986). ● (101a) S. INOUE et al., *Structure and synthesis of nojirimycin*, *Tetrahedron* 24, 2125–2144 (1968); H. SAEKI and E. OHKI, *Chem. Pharm. Bull.* 16, 962 (1968). ● (101b) J. MARCHAND et al., *Ann. Pharm. Franç.* 26, 771 (1968). ● (102) H. A. ZAGHLOL et al., *Sci. Pharm. (Wien)* 57, 391 (1983). ● (103) YU. B. FILIPPOVICH and M. I. STRASHNOVA, *C. A.* 70, 93 931 (1969). ● (104) EUGENE R. L. GAUGHRAN, *Ficin: History and present status*, *Quart. J. Crude Drug. Res.* 14, 1–21 (1976). Mit 9seitigem Literaturverzeichnis. ● (105) F. AYLA FLORES, *Notes on some medicinal and poisonous plants of Amazonian Peru*, S. 1–8 von *Advances in Econ. Bot.* 1 (1984): *Ethnobotany of the Neotropics* (G. T. PRANCE and J. A. KALLUNKI, eds). Auf S. 7 wird Latex von *Ficus insipida* (= *F. anthelmintica*) als Anthelminticum erwähnt; „Ficin“ wird nicht erwähnt, aber Triterpene, Lavandulol und Carotinoide als Inhaltstoffe aufgeführt; die Annahme, daß Eloxanthin Wirkstoff ist, dürfte irrig sein. ● (106) A. HANSSON et al., *Preclinical and clinical studies with latex from Ficus glabrata HBK, a traditional intestinal anthelmintic in the Amazonian area*, *J. Ethnopharmacol.* 17, 105–138 (1986). ● (107) M. SUGIURA and M. SASAKI, *J. Pharm. Soc. Japan* 91, 457 (1971). „Ficin“ aus Latex von *Ficus carica* cv. Horaishi enthält wenigstens vier Proteinase. ● (108) K. R. LYNN and N. A. CLEVETTE-RADFORD, *Ficin E, a serine-centred protease from Ficus elastica*, *Phytochemistry* 25, 1559–1561 (1986). ● (109) Y. KOYAMA et al., *Yukagaku* 19, 251 (1970). ● (110) E. A. YAROSH and A. U. UMAROV, *C. A.* 74, 136 403 (1971). ● (111) Y. KONDO and T. TAKEMOTO, *Chem. Pharm. Bull.* 21, 2265 (1973).

#### Nachtrag (Okt. 1989)

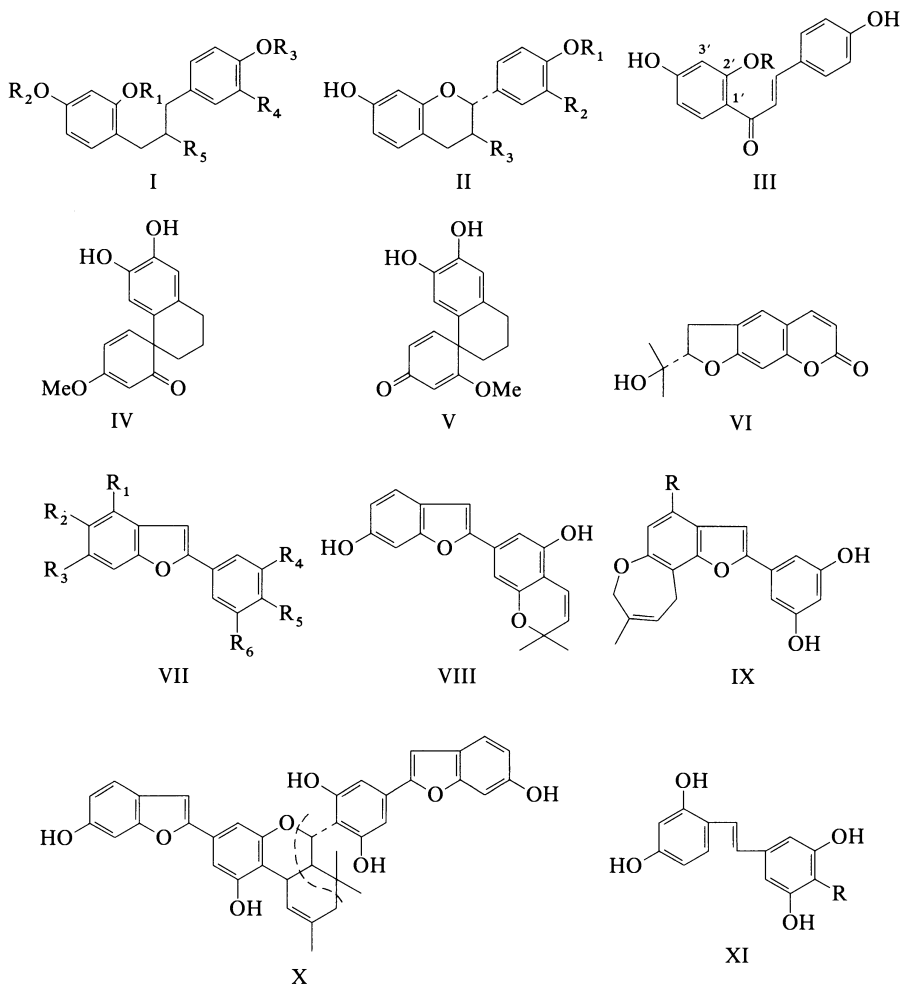
*Artocarpus*: Die neuen Xanthone Artobiloxanthon und Cycloartobiloxanthon und das biprenylierte Flavon Artobilochromen aus Rinde von *A. nobilis* (1). Cycloartenylacetat, Cycloartenon und 14-Hydroxyundecyldocosonat,  $C_{33}H_{66}O_3$ , aus dem Fruchtstiellatex von *A. integra* (2). Neues Dihydrochalkon aus *A. communis* (14).

*Brosimopsis oblongifolia*: Brosimon-A (3) und Albanin-A und -E und Brosimon-G, -H und -I (4) aus Wurzeln.

*Chlorophora excelsa*: Holz lieferte noch drei Hydroxybenzaldehydderivate, Chlorophorin und zwei weitere Stilbene und Q-3,7,4'-trimethylether und dessen 2'-Methoxyderivat (5) und Albufuran-B, Hydroxyresveratrol und das dimere Stilben Excelsaoctaphenol,  $C_{40}H_{42}O_8$  (zwei Hydroxyresveratroleinheiten durch einen 3,8-Dimethyldeca-2,8-dien-Rest verknüpft) (6).

*Cudrania cochinchinensis*: Aus Wurzelrinde wurden noch die Gerontoxanthone-A bis -I, Osajaxanthon und Cudraxanthon-A erhalten (7).





I–VI: Aus *Broussonetia papyrifera*: I = 1,3-Diarylpropane Broussonine-A bis -F:

Broussonin	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	Bruttoformel
–A	H	Me	H	H	H	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>
–B	Me	H	H	H	H	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>
–C	H	H	H	–CH <sub>2</sub> –CH = CMe <sub>2</sub>	H	C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>3</sub>
–D	H	Me	H	H	OH	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>
–E	H	Me	Me	OH	H	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>
–F	Me	H	H	OMe	H	C <sub>17</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>

● II = Flavane Broussin, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = H), Broussinol, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, ein neues Catechin (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = –CH<sub>2</sub>–CH = CMe<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> = OH) und Demethylbroussin, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = H) ● III = Chalkone Isoliquiritigenin (R = H) und sein 2'-Methylether (R = Me) ● IV = Spirobroussonin-A, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> ● V = Spirobroussonin-B, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> ● VI = Dihydrofuranocoumarin Marmesin, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>

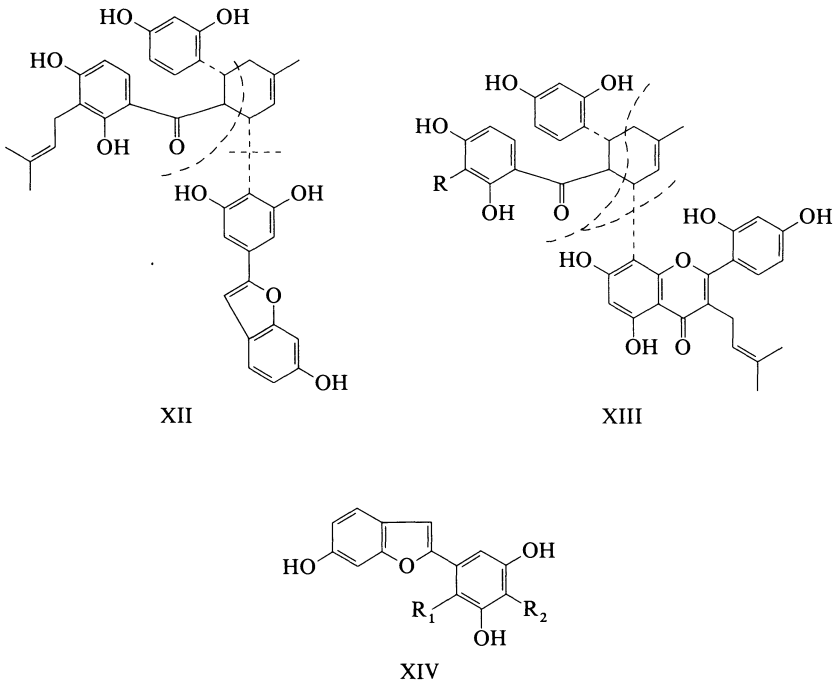


Abb. 424. Fungitoxische Metaboliten der *Moraceae*: I–XII = Phytoalexine; XIII und XIV = präformierte Antibiotica

VII–XII: Phytoalexine aus *Morus alba*-Rinde (VII–X), -Holz (XI) und -Blatt (XII); VII–IX = 2-Phenylbenzofurane Moracine-A bis -H; VII =

Moracin	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>	Bruttoformel
- A	OMe	H	OMe	OH	H	OH	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>
- B	H	OH	OMe	OH	H	OMe	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>
- C	H	H	OH	OH	-CH <sub>2</sub> CH = CMe <sub>2</sub>	OH	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub>

● VIII = Moracin-D, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> ● IX = Moracin-G, C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (R = H) und Moracin-H, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub> (R = OMe) ● X = Dimoracin, C<sub>38</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub> ● XI = Stilbene Oxyresveratrol, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (R = H) und 4'-Prenyloxyresveratrol, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (R = -CH<sub>2</sub>-CH = CMe<sub>2</sub>) ● XII = Chalmoracin, C<sub>39</sub>H<sub>36</sub>O<sub>9</sub>

XIII und XIV: präformierte Fungistatica junger Zweige von *Morus alba*; XIII = Albanin-F, C<sub>40</sub>H<sub>36</sub>O<sub>11</sub> (R = H) und -G, C<sub>45</sub>H<sub>44</sub>O<sub>11</sub> (R = -CH<sub>2</sub>-CH = CMe<sub>2</sub>) ● XIV = Albufuran-A und -B, C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> (R<sub>1</sub> = Geranyl, R<sub>2</sub> = H und R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = Geranyl)

*Ficus*: Die Latices von *F. elastica*, *ovata*, *pumila* und *vogelii* enthielten 15–28 Vol % 1,4-Polyisoprene (8). 24-Methylencycloartanol und Bauerenol (= Ilexol) aus Blättern von *F. carica* (9).

*Morus*: In Japan aus China importierte Droge „Sang-Bai-Pi“ stammt von *M. mongolica* (10). Übersichtbericht über biologisch aktive Polyphenole von *Morus*, *Cudrania* und *Broussonetia*-Taxa (10). Neben 14 bekannten Phenolen noch Sanggenon-Q aus Wurzelrinde von *M. mongolica* (11).

*Musanga cecropioides*: Rinde lieferte neben bekannten Triterpenen auch die seco-A-Ring-Pomolsäurederivate Cecropia- und Musangasäure mit je drei Carboxylgruppen ( $C_2, C_3, C_{28}$ ) und das 3-Rhamnosid der Benthamsäure (= Pomolsäure) (12).

*Myrianthus arboreus*: Myriarborinsäure, ein Pomolsäurederivat (hat zusätzliche Carboxylgruppen an  $C_4$ ;  $C_{24}$  ist oxidiert), aus Rinde als Dimethylester isoliert (13).

### Literatur

(1) M. U. S. SULTANBAWA and S. SURENDRAKUMAR, *Phytochemistry* 28, 599 (1989). ● (2) R. PANT and K. CHATURVEDI, *ibid.* 28, 2197 (1989). ● (3) IRENE MESSANA et al., *Tetrahedron* 44, 6693 (1988). Brosimon-A ist ein Dimer von zwei identischen prenylierten Chalkonbausteinen. ● (4) F. FERRARI et al., *Planta Medica* 55, 70 (1989). ● (5) E. MALAN et al., *Phytochemistry* 27, 2309 (1988). ● (6) L. P. CHRISTENSEN and J. LAM, *ibid.* 28, 917 (1989). ● (7) C.-H. CHANG et al., *ibid.* 28, 2823 (1989). ● (8) C. A. NWADINIGWE, *ibid.* 27, 2135 (1988). ● (9) W. AHMED et al., *Planta Medica* 54, 481 (1988). ● (10) T. NOMURA, *Phenolic compounds of the mulberry tree and related plants*, *Fortschr. Chemie Org. Naturstoffe* 53, 87–201 (1988). Mit 179

---

Abb. 425. Weitere phenolische Inhaltstoffe der *Moraceae*: Cumarine, Flavonoide, Flavane, Diphenylpropane, Benzophenone, Xanthone, Stilbene und Styrole

I = Resorcin (R = H) und  $\beta$ -Resorcylaldehyd (R = CHO) ● II = Oxyisocyclointegrin ● III = Artobilochromen ● IV = Brosiprenin,  $C_{20}H_{24}O_4$  ● V = Brosiparin,  $C_{15}H_{16}O_4$  (R = H) und O-Prenylbrosiparin,  $C_{20}H_{24}O_4$  (R =  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CMe}_2$ ) ● VI = Brousoflavonol-D,  $C_{30}H_{32}O_7$  ● VII = Kazinol-H,  $C_{30}H_{36}O_4$ , aus *Broussonetia kazinoki* ● VIII = Kazinol-L,  $C_{27}H_{32}O_4$  ● IX = Cudranon,  $C_{19}H_{20}O_5$ , aus *Cudrania cochinchinensis* ● X = Cudraisoflavin,  $C_{25}H_{24}O_6$ , aus *Cudrania cochinchinensis* ● XI = Cudraxanthon-C,  $C_{24}H_{26}O_6$ , aus *Cudrania tricuspidata* ● XII = Cudraflavon-A,  $C_{25}H_{22}O_6$  ● XIII = Cudraflavanon-A,  $C_{25}H_{26}O_6$  (ist isomer mit dem Leguminosen-Flavanon Euchrestaflavanon-C: 8-Prenyl-Isomer) ● XIV (R = H und R = OMe) und XV = Styrole  $C_{11}H_{10}O_2$ ,  $C_{12}H_{12}O_3$  und  $C_{10}H_{12}O_2$  aus *Dorstenia barnimiana* ● XVI = Sanggenon-C (\* $\beta$ ) und -D (\* $\alpha$ ),  $C_{40}H_{36}O_{12}$  ● XVII = Kawanon-M ● XVIII = Mulberrofuran-G (R = H),  $C_{34}H_{26}O_8$ , (= Albanol-A) und -F (R =  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CMe}_2$ ),  $C_{39}H_{34}O_8$  ● XIX = Mulberrosid-A,  $C_{26}H_{32}O_{14}$  ● XX = Mulberrosid-C,  $C_{24}H_{26}O_9$  (= Moracin-P-3'- $\beta$ -xylosid)

N. B. XVI – XVIII sind hypotensiv aktive Addukte von zwei isoprenylierten oder geranylierten Aromaten:

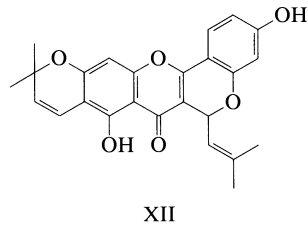
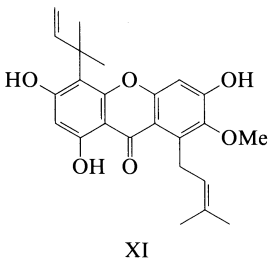
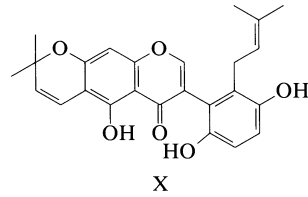
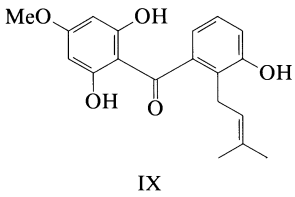
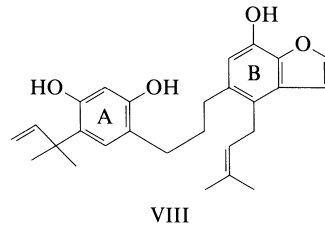
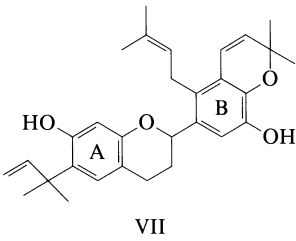
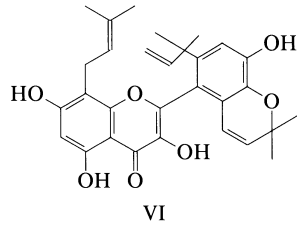
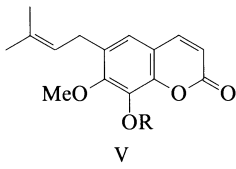
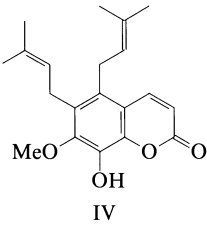
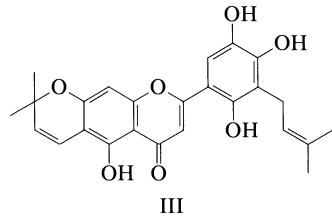
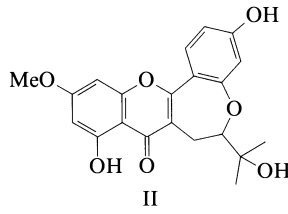
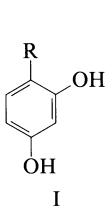
XVI = Flavanon-Chalkon-Addukt

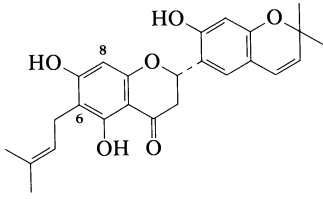
XVII = Flavon-Flavon-Addukt

XVIII = Phenylbenzofuran-Chalkon-Addukt (auch XII von Abb. 424)

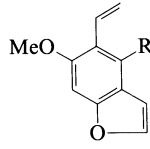
XIII von Abb. 424 = Flavon-Chalkon-Addukt

X von Abb. 424 = Phenylbenzofuran-Phenylbenzofuran-Addukt

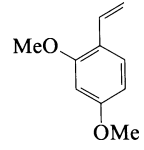




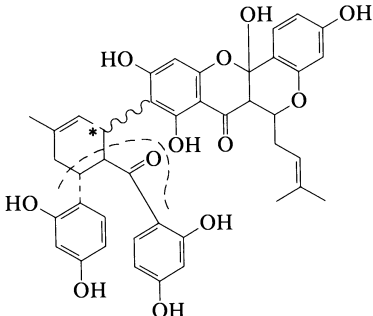
XIII



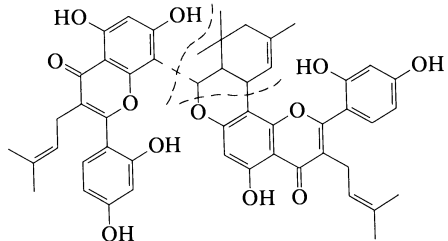
XIV



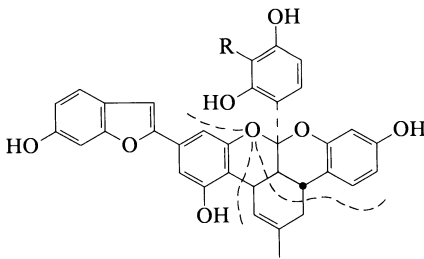
XV



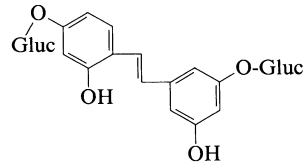
XVI



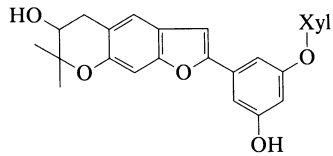
XVII



XVIII



XIX



XX

Literaturhinweisen. ● (11) J. Y. SUN et al., *Heterocycles* 29, 195 (1989). ● (12) D. LONTSI et al., *J. Nat. Prod.* 52, 52 (1989). ● (13) F. N. NGOUNOU et al., *Phytochemistry* 27, 2287 (1988). ● (14) J. NAKANO et al., *Heterocycles* 29, 427 (1989): Das 3,4,2', 4'-Tetrahydroxy-2-geranyldihydrochalkon erhielt die Bezeichnung AC-5-1; es hemmt Lipoxygenasen stark.

### Moringaceae (Bd. V, S. 128–132)

Wichtige Nutzpflanzen (Samenöl, Schleimexudat, Gemüse, Gewürz, Arzneimittel) sind *Moringa oleifera* und *M. peregrina* (1, 2).

Beachtung fanden die Glucosinolate und Senföle. Für Samen von *M. oleifera* wurden große Mengen eines Glucosinolats mit *p*-Rhamnosyloxybenzylisothiocyanat als Spaltprodukt nachgewiesen (3). *p*-Rhamnosyloxybenzylisothiocyanat ist der antibiotisch aktive Bestandteil von Samen von *M. oleifera* und *M. stenopetala*; es kommt zusammen mit Benzylsenföle auch in Wurzeln von *M. oleifera* vor (4). Samen von *M. peregrina* lieferten nach Myrosinase-Einwirkung 2-Propyl-, 2-Butyl- und 2-Methylpropylisothiocyanat im Verhältnis 20:1:10 und geringe Mengen 5,5-Dimethyloxazolidin-2-thion, sowie das bereits erwähnte Rhamnosid des *p*-Hydroxybenzylisothiocyanats und dessen 4'-Monoacetat; vor Myrosinase-Einwirkung müssen demnach in den erwähnten Pflanzenteilen die entsprechenden Glucosinolate vorhanden sein (5).

„Sainjna“-Gummi, das Exudat von *M. oleifera*, wird in Indien auch medizinisch verwendet; gereinigtes Gummi enthielt Arabinose, Galaktose, Glucuronsäure, Rhamnose, Mannose und Xylose im Verhältnis 14,5:11,3:3:2:1:1 (6). Das Gummi ist schwach eiweißhaltig; Hauptaminosäuren sind Alanin, Glutaminsäure, Prolin, Serin, Valin und Hydroxyprolin (7).

Aus dem Stamm von *M. oleifera* oder *M. oleifera* × *M. concanensis* wurden wenig Vanillin, 4-Hydroxymellein (Pilzmetabolit?) und Octacosansäure und beträchtliche Mengen Sitostenon und Sitosterin gewonnen (8).

Neue Analysen der Samenöle von *M. concanensis* (9) und *M. drouhardii* und *oleifera* (10) bestätigen beträchtliche Gehalte an 16:0, 18:0, 20:0 und 22:0 und Ölsäure als mengenmäßig wichtigste Fettsäure.

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Vgl. Bd. V, S. 132, und DAHLGREN und THORNE (*Nordic J. Bot.* 3, 85, 119 [1983]).

### Literatur

(1) J. KERHARO, *Un remède populaire sénégalais: Le "Nebreday" (Moringa oleifera Lam.). Emplois thérapeutique en milieu africain – chimie et pharmacologie*, *Plantes Méd. Phytothérapie* 3, 214–219 (1969); vide auch S. SHUKLA et al., *Anti-implantation activity of Moringa oleifera Lam.*

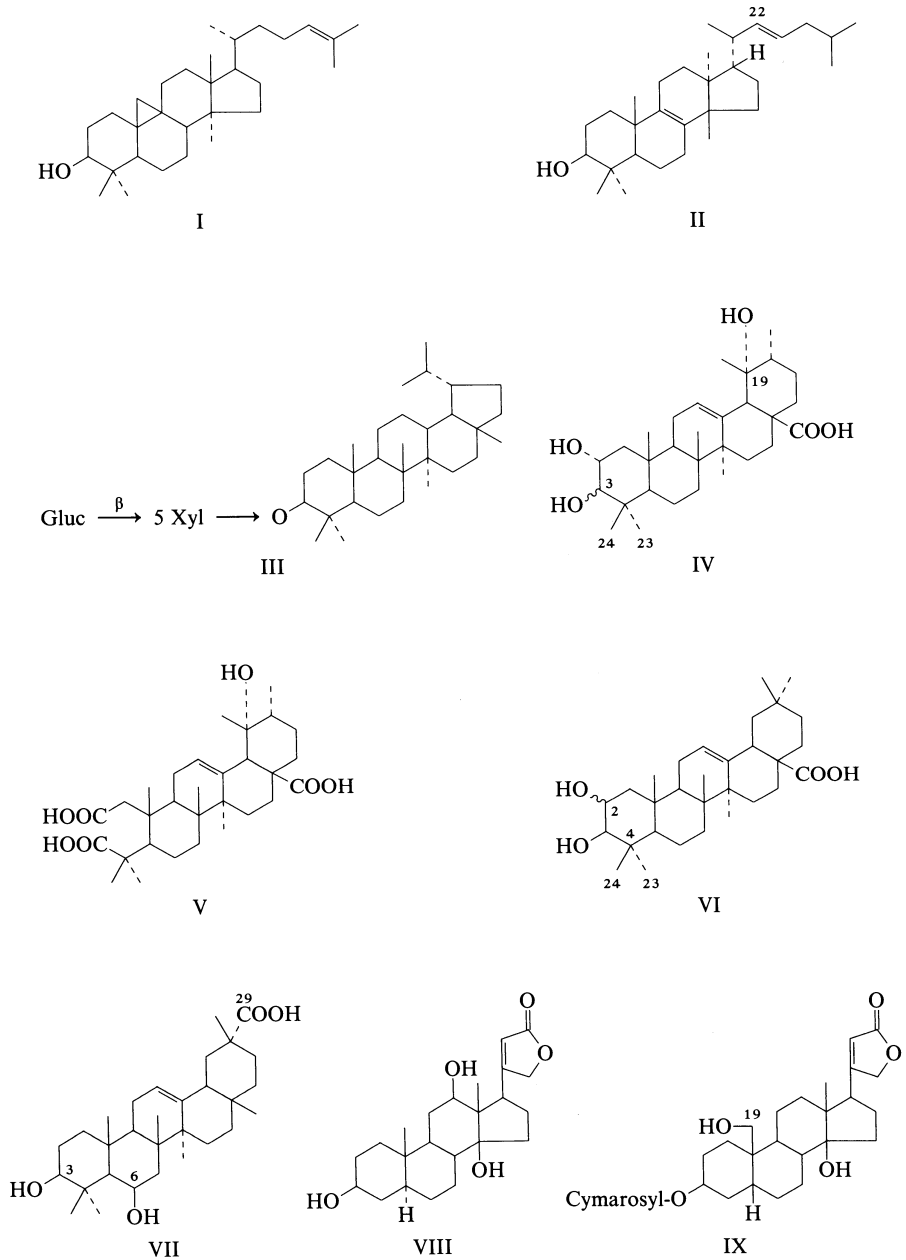
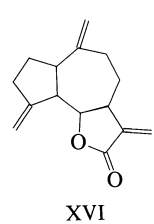
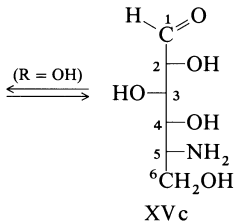
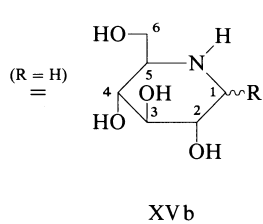
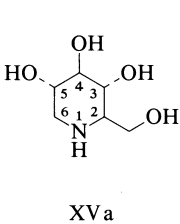
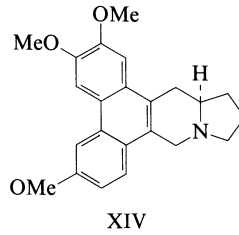
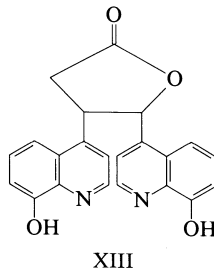
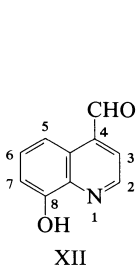
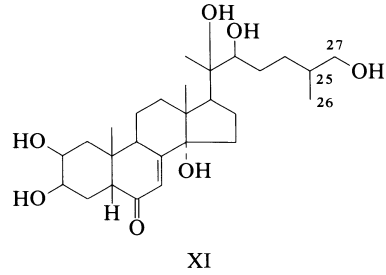
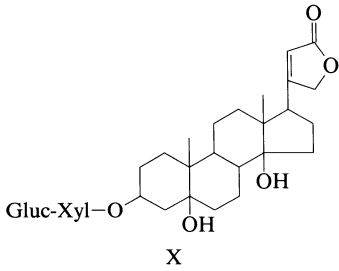


Abb. 426. Einige weitere Inhaltsstoffe der *Moraceae*: Triterpene, Saponine, Cardenolid, Alkaloide, Phytoecdysone und Sesquiterpenlactone



I = Isocycloartenol • II = Gluanol • III = *Streblus asper*-Wurzelsaponin mit Lupanol,  $C_{30}H_{52}O$ , als Sapogenin • IV = Ursolsäurederivate der *Conocephaloideae*:

Triterpen	3	23	24
Tormentinsäure	$\beta$ OH	Me	Me
Euscaphissäure	$\alpha$ OH	Me	Me
Myrianthinsäure	$\alpha$ OH	Me	$CH_2OH$
2 $\alpha$ , 19 $\alpha$ , 23-Trihydroxy-3-epiursolsäure	$\alpha$ OH	$CH_2OH$	Me

• V = Cecropiasäure • VI = Arjunolsäure (2 $\alpha$ OH, 23- $CH_2OH$ , 24-Me) und Arboreinsäure (2 $\beta$ OH, 23-Me, 24- $CH_2OH$ ) • VII = Myrianthinsäure • VIII = Syriogenin aus *Dorstenia contrajerva* • IX = Maquirosid-A (= Cannogenol-3-cymarosid) • X = Vijjalosid aus *Streblus asper* • XI = Inokosteron (Isomer des Ecdysterons) aus *Morus*-Blättern • XII = Chinolinalkaloid aus *Broussonetia zeylanica* • XIII = Broussonetin,  $C_{22}H_{16}N_2O_4$  • XIV = Antofin aus *Ficus septica* • XVa = Desoxynojirimycin und Moranolin ( $C_5$ -Epimere?) • XVb mit R = H = Desoxynojirimycin und Moranolin als 1-Desoxyaminosucker geschrieben; mit R = OH = Aminosucker (piperidinoide Form) • XVc = Offenkettige Form des Aminosuckers • XVI = Dehydrocostuslacton, eine der zytotoxischen Verbindungen von *Cudrania cochinchinensis*



and *M. concanensis* Nimbo in rats, Int. J. Crude Drug Res. 26, 29–32 (1988). ● (2) C. RAMACHANDRAN et al., *Drumstick (Moringa oleifera): A multipurpose Indian vegetable*, Econ Bot. 34, 276–283 (1980). ● (3) H. SØRENSEN, Phytochemistry 9, 865 (1970). ● (4) U. EILERT et al., Planta Medica 42, 55 (1981). ● (5) A. KJAER et al., Phytochemistry 18, 1485 (1979). ● (6) S. B. BHATTACHARYA et al., Carbohydrate Res. 102, 253 (1982). ● (7) D. M. W. ANDERSON et al., Phytochemistry 25, 247 (1986). ● (8) M. P. SALUJA et al., Indian J. Chem. 16B, 1044 (1978). ● (9) S. P. TANDON et al., C. A. 71, 36 387 (1969). ● (10) P. DELAVEAU et P. BOITEAU, Plantes Méd. Phytothérapie 14, 29 (1980).

#### Nachtrag (Okt. 1989)

Die traumatogenen Schleimgänge der Rinde von *Moringa oleifera* entstehen schizolysigen: S. V. SUBRAMANYAM and J. J. SHAH, IAWA Bull. n. s. 9, 187–195 (1988).

### Myoporaceae (Bd. V, S. 132–138, 434–435)

Gegenwärtig sind vor allem die Mono-, Sesqui- und Diterpene der Familie viel besser bekannt. Unter den Monoterpenen fallen die flüchtigen und nicht-flüchtigen Iridoide auf. Zu den Etherisch-Öl-Bestandteilen zählen die bereits in Bd. V (S. 434) erwähnten Stoffe Myodesertal, Myodesertin und Nepetalactonisomere. Das dem Myodesertin zugrunde liegende Halbacetal wurde später Myodesertan genannt (1); das nach Menthol riechende Myodesertin wird jetzt als 1-Methoxymyodesert-3-en bezeichnet (1). Iridoidglucoside sind inzwischen ebenfalls bekannt geworden. Aus *Myoporum insulare* (2) wurden Macfadyenosid (5-Hydroxycatalpol), Harpagid, Acetylharpagid und Myoporosid isoliert; Myoporosid ist vermutlich ein 6-Epimer des Ajugols (5-Desoxyharpagid); nachdem für Ajugol 6 $\beta$ -OH-Konfiguration nachgewiesen worden war (3, 4), ist für Myoporosid 5 $\alpha$ -OH-Stereochemie wahrscheinlich geworden (3). KOOIMAN's *Asarina*-Glucosid entspricht möglicherweise dem Macfadyenosid; es wurde für Blätter und (oder) Samen von *Bontia daphnoides*, *Eremophila glabra* und einige *Myoporum*-Arten (5) nachgewiesen. Bei den Sesquiterpenen fallen einerseits die meist toxischen furanoiden Ketone vom Typus der Myoporone, Myodesmone, Myomontanone, Ngaione und ihrer Dehydroderivate auf; sie wurden chemisch, stereochemisch und toxikologisch genau untersucht (8). Andererseits sind Eremophilane (z. B. [27]), die den Namen von der Gattung *Eremophila* erhielten, und trizyklische prezizaen- und zizaenähnliche Verbindungen (24) erwähnenswert. Die harzigen Exkrete (7) bestehen bei vielen Myoporaceen hauptsächlich aus Diterpenen mit zum Teil seltenen oder familiencharakteristischen Skeletten; so sind beispielsweise als Hauptkomponenten von Harzen Gerynylgeraniolderivate (20) oder cembranoide Diterpene (11, 25) bekannt geworden. Familiencharakteristisch sind prenylierte Sesquiterpene (C<sub>15</sub> + C<sub>5</sub>), welche als Isoprenologe bekannter oder noch nicht nachgewiesener Sesquiterpene aufgefaßt werden können (vgl. Abb. 427):

Acoren + C<sub>5</sub> → Viscidane

Cadinen + C<sub>5</sub> → Serrulatane

Cyclocadinen + C<sub>5</sub> → Decipiane

Bisabolen + C<sub>5</sub> → Bisabolenisoprenologe

Epicedren + C<sub>5</sub> → 2-Epicedrenisoprenologe

Unbekanntes Sesquiterpen + C<sub>5</sub> → Eremane

Eine auffällige Erscheinung ist die ausgesprochene Neigung mancher Myoporaceen zur Variation im Sekundärstoffwechsel. Bei vielen Arten wurde chemischer Polymorphismus und Polytypismus nachgewiesen. Beispiele liefern uns *Eremophila fraseri* (6, 7), *E. georgii* (24–26), *E. granitica* (11, 19) und *Myoporum deserti* (1, 8, 9).

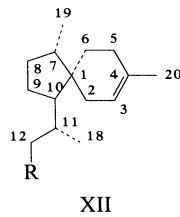
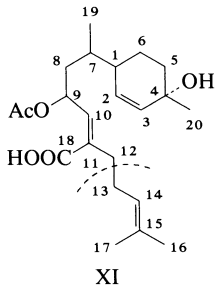
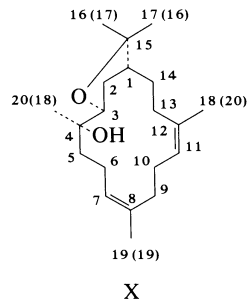
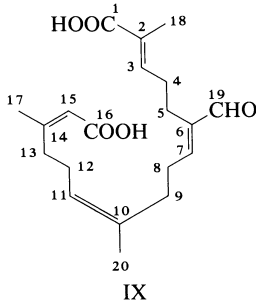
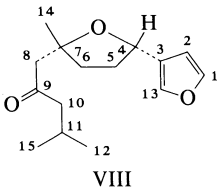
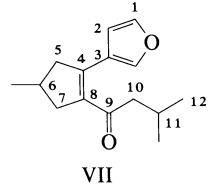
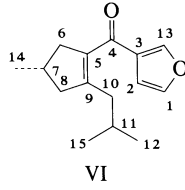
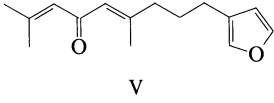
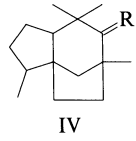
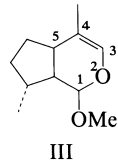
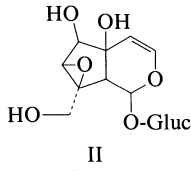
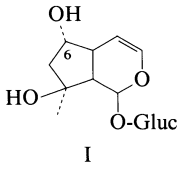
Neigung zur Speicherung von Mannit wurde bestätigt (10, 34).

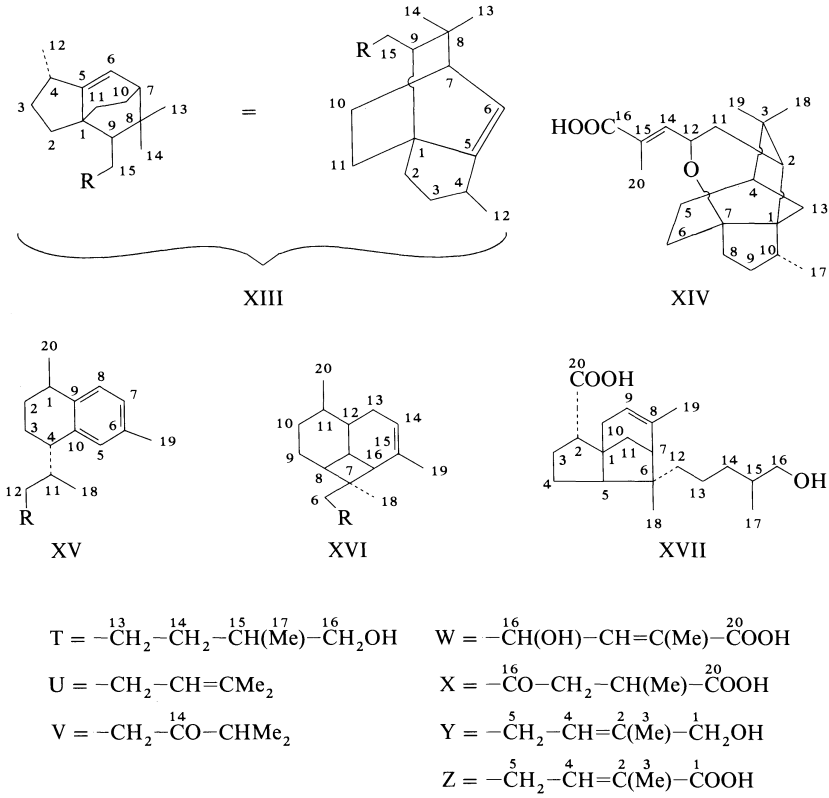
Auch furofuranoid Lignane (Bd. V, S. 136) wurden vielfach bestätigt (12, 13, 17).

Neue phytochemische Arbeiten waren hauptsächlich den etherischen Ölen und harzigen Exudaten gewidmet; sie sollen nach Gattungen geordnet aufgeführt werden. Dabei soll auch die Neigung zur chemischen Rassenbildung berücksichtigt werden. Vgl. Abb. 427.

*Bontia* – Ist monotypische Gattung von Westindien. Frische Blätter von *B. daphnoides* lieferten reichlich Mannit und ein etherisches Öl mit über 50% (–)-Epingaion (10).

*Eremophila* – *E. abietina* bildet cembranoide Säuren und ihre Methylester und Geranylacetat (11). *E. biserrata* lieferte eine Hydroxyserrulatanensäure (12). Aus *E. calorhabdos* wurden die Lignane (+)-Episesamin und (+)-Xanthoxylolmethylether isoliert (13). *E. clarkei* lieferte ein Cembrentriol, C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub> (14). *E. cuneifolia* bildet Diterpene der Viscidan-Reihe (15) und der Ereman-Reihe (16). Aus *E. dalyana* wurden Cineol, Elemol, α- und β-Eudesmol und ein furofuranoides Dihydroxylignan isoliert (17). *E. decipiens* bildet Diterpene der Decipian-Reihe (18) und der Serrulatan-Reihe (12). Aus *E. denticulata* wurde eine Dihydroxysäure der Serrulatan-Reihe isoliert (12). Hauptditerpen der sauren Harzanteile von *E. drummondii* ist 7,8,16-Trihydroxyserrulatan-19-säure ([19]; für weitere Serrulatan-Diterpene vgl. [12]). *E. exilifolia* und *E. glutinosa* bilden aliphatische Diterpensäuren mit *cis*-Doppelbindungen; solche Geranylgeraniol könnten biogenetische Vorläufer der *Eremophila*-Cembranoide sein (20). *E. foliosissima* bildet Hydroxyditerpensäuren, welche als isoprenverlängerte Bisabolene aufgefaßt werden können (21). *E. fraseri*, eine polytypische Art Westaustraliens, bildet flavonoidhaltige Harze; eines der lipophilen Flavonoide wurde mit 5,3',5'-Trihydroxy-3,6,7,4'-tetramethoxyflavon identifiziert; gesamthaft wurden 5 verschiedene Harzrassen, jede mit eigenem Areal, nachgewiesen; in zwei Rassen überwiegen lipophile Flavonoide stark im Exudat, bei einer Diterpene, und bei zwei sind beide Stoffklassen stark vertreten; unter den Diterpenen fallen trizyklische Hydroxysäuren, Ketosäuren und Hydroxyketosäuren auf; weitere Diterpene wurden bei zwei Rassen nachgewiesen (6); die C<sub>20</sub>-Säuren von DELL (6) dürften den durch CARROLL et al. (22) aus verschiedenen Herkünften isolierten Hydroxy-, Keto- und Hydroxyketosäuren der Ereman-Reihe entsprechen; zwei Herkünfte lieferten außerdem Eremolacton und eine Herkunft eine Säure mit umgelagertem Ereman-Skelett und einer Etherbrücke (22). Aus *E. freelingii* wurde ein weiteres furanoides Sesquiterpen mit Butenolidgruppe isoliert und Freelingnit genannt (23). *E. gibsonii* bildet viel Serrulatantri- und -tetraole



Abb. 427. Einige auffällige Inhaltsstoffe der *Myoporaceae*

I = Myoporosid (nach Ref. [3]) ● II = Macfadyenosid ● III = 1-Methoxydesert-3-en (früher Myodesertin [1]) ● IV = Prezizaenartige Sesquiterpene aus *Eremophila georgii*, R = H, OH und R = O ● V = Dihydrophymaspermon aus *E. rotundifolia* ● VI = (+)-Myomontanon ● VII = (-)-Myodesmon, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (revidierte Struktur [8b]) ● VIII = (-)-Ngaion; Dehyrongaion hat Δ<sup>10</sup>; Epingaion ist das 7-Epimer; im Deisopropylngaion fehlen C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub> und C<sub>15</sub> ● IX = Aldehydische C<sub>20</sub>-Disäure, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>, aus *E. glutinosa* (20) ● X = 3,15-Epoxycembra-7,11-dien-4-ol aus *E. georgii* (25); in Klammern auch Numerierung nach (11) angegeben. ● XI = Prenyliertes Bisabolenderivat aus *E. foliosissima* (21) ● XII = Viscidan-Diterpene (15), z. B. drei Hydroxysäuren aus *E. cuneifolia* und *viscida*: OH an C<sub>5</sub>, C<sub>20</sub> = COOH, R = T, U oder V ● XIII = Ereman-Diterpene aus *E. cuneifolia* (16) und *E. fraseri* (22), z. B. *fraseri*-Hydroxysäure, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>, R = W; *fraseri*-Ketosäure, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>3</sub>, R = X; *fraseri*-Hydroxyketosäure, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, mit OH an C<sub>10</sub> und R = X ● XIV = Umgelagertes Ereman-Diterpen aus *E. fraseri* (22) ● XV = Diterpene der Serrulatan-Reihe (12, 19), z. B. Tetrahydroxysäure aus *E. drummondii* mit OH an C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub> und C<sub>18</sub>, C<sub>19</sub> = COOH und R = T; Dihydroxysäure aus *E. decipiens*, *denticulata*, *glabra* und *virens* mit OH an C<sub>8</sub> und C<sub>20</sub>, C<sub>19</sub> = COOH und R = U; Dihydroxyketosäure aus *E. virens* mit OH an C<sub>8</sub> und C<sub>20</sub>, C<sub>19</sub> = COOH und R = V ● XVI = Decipian-Diterpene (18), z. B. ein Triol mit OH an C<sub>18</sub> und C<sub>19</sub> und R = Y und eine Dihydroxysäure mit OH an C<sub>18</sub> und C<sub>19</sub> und R = Z aus *E. decipiens* ● XVII = Isoprenologes 2-Epicenderivat aus *E. georgii* (26)

(12) und aus *E. glabra* wurden 8,20-Dihydroxyserrulatan-19-säure und ihr 8-Acetat erhalten (12). Außerdem lieferte *E. glabra* (+)-Syringaresinoldimethylether (13). *E. georgii* bildet etherisches Öl mit viel trizyklischen Sesquiterpenen der Zizaen-Gruppe (24) und eine Harzfraktion mit einem 3,15-Epoxyembradienol (25); eine andere Herkunft lieferte neuartige Diterpene mit auf 2-Epicedren basierendem Skelett (26). *E. granitica* und *E. linearis* bilden reichlich Serrulatan-derivate (19); ein anderes Chemoderm von *E. granitica* lieferte die gleiche 3,15-Epoxyembradiensäure wie *E. abietina* (11). *E. hugbesii* bildet gleiche Diterpene wie die Serrulatan-Rasse von *E. granitica*, und aus *E. latrobei* wurde das bereits bekannte (Bd. VI, S. 371) Biflorin, ein auf Serrulatan basierendes *o*-Chinon, isoliert (12); ferner bildet diese Art etherische Öle mit über 50% (–)-Ngaion (“greenish leaf variety“) oder nur unbedeutenden Mengen Ngaion (“silver leaf variety“) (8a) und mit Myoporon (8a). Das etherische Öl von *E. mitchellii* enthält 7 $\alpha$ H-Eremophila-1,11-dien-9-on (27). Die 5-Acetoxy-methyl-C<sub>14</sub>-säure (Bd. V, S. 134) von *E. oppositifolia* wird über den Acetat-Malonat-Weg gebildet; Methionin liefert die C<sub>1</sub>-Seitenkette (28). *E. racemosa* bildet kaum Harzditerpene; aus dieser Sippe wurde das Lignanglucosid Phillyrin (Formel Bd. V, S. 236) isoliert (12). *E. rotundifolia* bildet reichlich furanoide Sesquiterpene (29), z. B. Eremoacetal, Dendrolasin, 4-Hydroxydendrolasin, Dehydrongaion, Dehydroepingaion und zwei *cis*, *trans*-isomere Dihydrophymaspermone (erstmalig aus der südafrikanischen *Athanasia crithmifolia* [Compositae-Anthemideae] isoliert [29a]); aus Holz wurden 0,2% Freelingin und 0,72% Serrulatenol, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, ein neues Diterpenacetal, 5,18:13,18-Diepoxy-serrulat-14-en-8-ol, isoliert (30). *E. scoparia* bildet reichlich eudesmanoide Sesquiterpen-diole und -hydroxy- und -dihydroxyketone (31). Aus *E. serrulata* wurden Diterpene der Serrulatan-Reihe, z. B. Dihydroxyserrulat(a)säure (32) isoliert. *E. spectabilis* lieferte das gleiche Diterpen der Ereman-Reihe wie *E. cuneifolia* (16). Diterpene der Viscidan-Reihe wurden ursprünglich aus *E. viscida* erhalten (33); bei einem Chemoderm von *E. cuneifolia* kommen sie zusammen mit Ereman-Diterpenen vor (16). *E. virens* und *E. woosiana* bilden Hydroxysäuren der Serrulatan-Reihe (12).

*Myoporum* – *M. acuminatum* liefert Blattöle mit Myodesmon (8b) und Myoporon (8d). *M. betcheanum* lieferte ein Blattöl mit ca 70% Myoporon (8d); auch *M. maculatum* bildet myoporonhaltige Öle (8d); Dehydromyoporon begleitet Myoporon in Ölen von *M. acuminatum*, *M. maculatum*, und kommt zusammen mit Dehydromyodesmon oder Dehydrongaion in allen toxischen Rassen von *M. deserti* vor (8d). Aus Holz und aus Rinde von *M. laetum* wurden Mannit, PS, Wachsester und aus Rinde zusätzlich Alkane und Spuren Alkaloide isoliert (34). Die Furanosesquiterpenketone (+)-Myomontanon und Isomyomontanon kommen zusammen mit (+)-Myoporon im etherischen Öl von *M. montanum* vor (35). (+)-Myoporon, (–)-Myoporon, Dehydromyoporon, Myodesmon, Dehydromyodesmon, Ngaion, Epingaion, Dehydrongaion und Dehydroepingaion sind giftige (vgl. dazu EVERIST 1981, l. c. Bd. VII, S. 103), instabile Furanosesquiterpene, welche aus *M. acuminatum*, *betcheanum*, *bontinoides*, *crassifolium*, *deserti*, *laetum*, *tenuifolium*, *tetrandrum* und gewissen *Eremophila*-Arten bekannt geworden sind (35). Am intensivsten wurde diesbezüglich *M. deserti*, „Ellangowan poison bush“, untersucht (8). Diese polytypische Art umfaßt eine Reihe von Chemodemen, von welchen diejenigen mit

iridoidhaltigen etherischen Ölen (1) nicht giftig sind, und diejenigen mit Furano-sesquiterpenketonen vom Typus des Ngaions giftig bis sehr giftig sind (8–8e). Im einzelnen ist zu ergänzen: Die „Longreach“-Rasse ist sehr giftig, und enthält im etherischen Öl 94% (–)-Ngaion, das ebenso toxisch ist wie sein Enantiomer, das Ipomeamaron (= [+]-Ngaion) (8a). Die Strukturen von Myodesmon (früher  $\beta$ -Myodesmon) und Isomyodesmon (früher  $\alpha$ -Myodesmon) wurden revidiert; beide wurden aus Öl der „Jackson“-Rasse, welche ngaionfrei ist, isoliert und als giftig erkannt (8b). Toxische Bestandteile der „Theodore“-Rasse sind Dehydromyodesmon und Dehydroisomyodesmon (8c). Die „Theodore“-Rasse enthält auch etwas Myoporon und bei anderer Gewinnungsweise des etherischen Öles gegen 40% Dehydromyoporon, was auf Polymorphismus in der betreffenden Population, oder auf Veränderung der labilen furanoiden Sesquiterpeketone während dem Trocknen der Blätter und der Wasserdampfdistillation hinweist (8d); das für Schafe wenig giftige Myoporon erzeugt bei Mäusen Symptome der Ngaion-Vergiftung (8d). (–)-Epingaion oder (–)-Dehydrongaion oder (–)-Dehydroepingaion wurden bei verschiedenen Herkunftten und Einzelpflanzen als Hauptkomponenten des etherischen Öles nachgewiesen; alle drei sind etwa gleich toxisch wie (–)- und (+)-Ngaion; eine Herkunft lieferte ein Öl mit 65% Dehydrongaion, 22% Ngaion und 3% Deisopropylngaion (8e). Aus Blättern von in Spanien kultiviertem *M. tenuifolium* wurden Ap, Lu, Lu-7-gluc, Tricin und sein 7-Glucuronid und Chrysoeriol isoliert (36).

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Die bekanntgewordenen Iridoidglucoside, Lignane und Flavonoide, sowie Mannitspeicherung, erinnern an die sich um die Scrophulariaceen und Labiataen gruppierenden Familien der *Tubiflorae*. Im Sesquiterpen- und Diterpenstoffwechsel sind die Myoporaceen z. T. eigene Wege gegangen; immerhin ist darauf hinzuweisen, daß das chinoides Serrulatanderivat Biflorin erstmalig aus einer Scrophulariacee isoliert wurde. Nach palynologischen Befunden (37) dürften die Myoporaceen Randsippen der Verbenaceen (*Avicennia*, *Phryma*) nahestehen; die chemischen Merkmale lassen sich mit dieser Hypothese ohne weiteres vereinigen. Vgl. auch die Diskussion in Ref. (5).

### Literatur

- (1) H. G. GRANT et al., Austral. J. Chem. 33, 853 (1980). ● (2) A. BIANCO et al., Gazz. Chim. Ital. 105, 175 (1975). ● (3) S. DAMTOFT et al., Phytochemistry 20, 2717 (1981). ● (4) A. AGOSTINI et al., Gazz. Chim. Ital. 112, 9 (1982). ● (5) R. HEGNAUER und P. KOOIMAN 1978, l. c. Bd. VII, S. 343. ● (6) B. DELL, *Geographical differences in leaf resin components of Eremophila fraseri* F. Muell. (*Myoporaceae*), Austral. J. Bot. 23, 889–897 (1975). ● (7) B. DELL and A. J. MCCOMBE, *Plant resins – Their formation, secretion and possible functions*, Advances in Bot. Res. 6, 277–316 (1978). Viele Angaben über *Eremophila*-Arten. ● (8) R. HEGNAUER, S. 19–20 in: C. K. ATAL and B. M. KAPUR (eds: 1982 [*Aromatic plants*]), l. c. Bd. VII, S. 67; vgl. dazu auch Bd. V, S. 434, und Ref. (1); ferner: (8a) B. F. HEGARTY et al., Austral. J. Chem.

23, 107 (1970); (8b) I. D. BLACKBURN et al., *ibid.* 24, 995 (1971); (8c) I. D. BLACKBURN and M. D. SUTHERLAND, *ibid.* 25, 1779 (1972); (8d) Eid. and R. J. PARKS, *ibid.* 25, 1787 (1972); (8e) W. D. HAMILTON et al., *ibid.* 26, 375 (1973). ● (9) H. G. GRANT et al., *Austral. J. Chem.* 38, 325 (1985). ● (10) R. J. CHINNOCK et al., *Phytochemistry* 26, 1202 (1987). ● (11) E. L. GHISALBERTI et al., *Austral. J. Chem.* 36, 1187 (1983). ● (12) P. G. FORSTER et al., *Phytochemistry* 25, 1377 (1986). ● (13) I. R. BYTHEWAY et al., *Austral. J. Chem.* 40, 1913 (1987). ● (14) P. COATES et al., *Austral. J. Chem.* 30, 2717 (1977); N. E. MASLEN et al., *ibid.* 30, 2723 (1977). ● (15) E. L. GHISALBERTI et al., *Austral. J. Chem.* 37, 635 (1984). ● (16) K. D. CROFT et al., *Austral. J. Chem.* 37, 785 (1984). ● (17) E. L. GHISALBERTI et al., *Austral. J. Chem.* 40, 405 (1987). ● (18) E. L. GHISALBERTI et al., *Tetrahedron Letters* 1975, 1775; *Tetrahedron* 36, 3253 (1980). ● (19) K. D. CROFT et al., *Austral. J. Chem.* 34, 1951 (1981). ● (20) E. L. GHISALBERTI et al., *Austral. J. Chem.* 34, 1491 (1981). ● (21) P. G. FORSTER et al., *Tetrahedron* 43, 2999 (1987). ● (22) P. J. CARROLL et al., *Austral. J. Chem.* 38, 1351 (1985). ● (23) D. W. KNIGHT and G. PATTENDEN, *Tetrahedron Letters* 1975, 1115. ● (24) P. J. CARROLL et al., *Phytochemistry* 15, 777 (1976). ● (25) E. L. GHISALBERTI et al., *Tetrahedron* 33, 3301 (1977); E. N. MASLEN et al., *ibid.* 33, 3305 (1977). ● (26) P. G. FORSTER et al., *Tetrahedron* 42, 215 (1986). ● (27) G. L. CHETTY et al., *Tetrahedron Letters* 1969, 307. ● (28) E. L. GHISALBERTI et al., *Phytochemistry* 18, 65 (1979). ● (29) EUGENE DIMITRIADIS and R. A. MASSY-WESTROP, *Austral. J. Chem.* 32, 2003 (1979); 33, 2729 (1980). ● (29a) F. BOHLMANN and N. RAO, *Tetrahedron Letters* 1972, 1039. Derartige furanoide Sesquiterpene, worunter auch Ngaion, aus den südafrikanischen Anthemideen-Gattungen *Athanasia*, *Aesaemia*, *Eumorphia*, *Lasiospermum*, *Phymaspermum* und *Ursinia* erhalten. ● (30) A. D. ABELL et al., *Austral. J. Chem.* 38, 1837 (1985). ● (31) P. J. BABIDGE and R. A. MASSY-WESTROP, *Austral. J. Chem.* 37, 629 (1984). ● (32) K. D. CROFT et al., *Tetrahedron* 33, 1475 (1977); *Austral. J. Chem.* 32, 2079 (1979). ● (33) E. L. GHISALBERTI et al., *Austral. J. Chem.* 36, 993 (1983); 37, 635 (1984). ● (34) R. C. CAMBIE and J. C. PARNELL, *New Zeal. J. Sci.* 12, 453 (1969). ● (35) L. METRA and M. D. SUTHERLAND, *Tetrahedron Letters* 24, 1749 (1983). ● (36) F. TOMAS et al., *J. Nat. Prod.* 48, 506 (1985); F. A. T. BARBERÁN et al., *Plantas Méd. Phytothérapie* 19, 48 (1985). ● (37) J. MUKHERJEE, *The role of palynology in the taxonomy and phylogeny of Myoporaceae*, *Sci. and Culture* 40, 331–332 (1974).

#### Nachtrag (Okt. 1989)

*Eremophila*: Blattgewebe-Calluskulturen von *E. clarkei*, *denticulata*, *decipiens*, *drummondii*, *glabra* und *viscida* produzierten keine Harzditerpene; an ihrer Stelle wurden große Mengen (1–17% des Trockengewichts) Verbascosid (= Acteosid) gebildet (1). Aus einer westaustralischen Sippe (spec. nov.) wurde ein Bisbutenolid, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, als Hauptkomponente erhalten, und die ebenfalls westaustralische *E. miniata* lieferte Myoporon und (+)-Oplopanon (2). Aus der westaustralischen *E. virgata* wurden drei stereochemisch dem (+)-Oplopanon entsprechende Cadinen-15-säure-Derivate und ein stereochemisch abweichendes Cadinen-15-säure-Derivat erhalten (3).

#### Literatur

(1) B. DELL et al., *Phytochemistry* 28, 1871 (1989). ● (2) K. A. DASTLICK et al., *Phytochemistry* 28, 1425 (1989). N.B.: Die Araliacee *Oplopanax japonicus* bildet (-)-Oplopanon. ● (3) E. L. GHISALBERTI et al., *Tetrahedron* 45, 6297 (1989).

**Myricaceae** (Bd. V, S. 138–144)

Etherische Öle, Triterpene und Polyphenole wurden recht intensiv weiterbearbeitet. Das sogenannte Rotenoid indischer Autoren, das Myriconol (Bd. V, S. 141), hat sich als Diphenylheptanoid erwiesen.

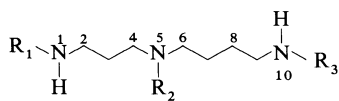
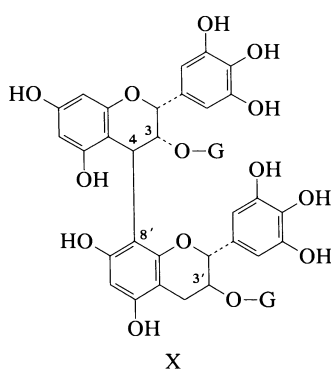
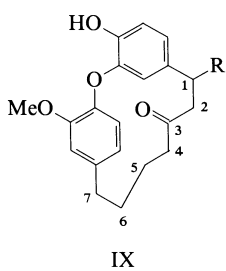
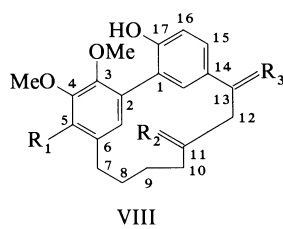
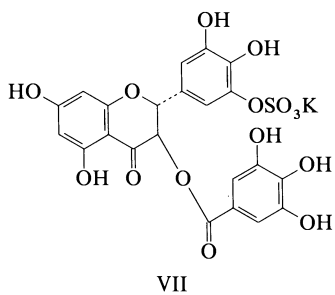
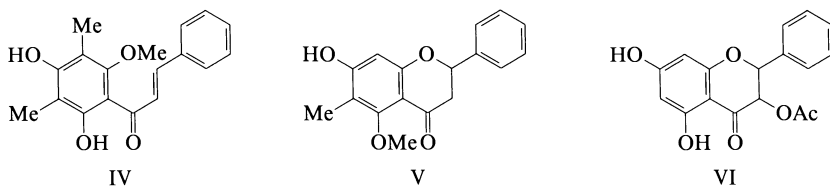
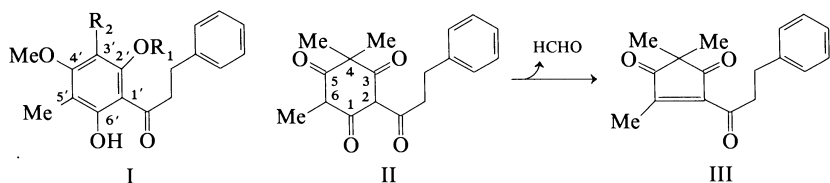
*Etherische Öle* — Als Hauptkomponenten wurden Mono- und Sesquiterpene ermittelt. Man bearbeitete bisher *Comptonia peregrina* (U.S.A. [1]; Canada [2]), *Myrica gale* (Europa [3, 4], Canada [2]) und *M. pensylvanica* (5). Bei einer chemotaxonomischen Arbeit mit amerikanischen Sippen wurden die Öle fruchtender Pflanzen von *M. cerifera*, *heterophylla*, *macfarlanei*, *pensylvanica*, *pusilla* (alle Subgen. *Morella*, Sect. *Cerephora*), *M. gale* (Subgen. *Myrica*) und *Comptonia peregrina* aus den U.S.A., und von *M. mexicana*, *phanerodonta* und *pubescens* aus Mittelamerika miteinander verglichen (6); überall wurden viel Monoterpene ( $\alpha$ -Pinen, Myrcen, Ocimene, Limonen,  $\gamma$ -Terpinen, Cineol, Linalool,  $\alpha$ -Terpineol u. a.) und Sesquiterpene (Caryophyllen, Humulen, Selinene, Cadinene, Nerolidol, Caryophyllenoxid, Epicubebol, Eudesmole u. a.) beobachtet; die z. T. sippencharakteristischen Ölmuster stützen die taxonomischen Annahmen, daß *M. macfarlanei* zu *M. pensylvanica*, und *M. pusilla* zu *M. cerifera* gehört, und daß *M. phanerodonta* und *pubescens* conspezifisch sind (6).

*Triterpene* — Stammrinde von *M. rubra* lieferte Taraxeron, Taraxerol, Myricadiol, 28-Hydroxy-D-friedo-oleanenon (= 28-Hydroxytaraxeron) und Sitosterin (7). Myricadiol, Taraxerol und Taraxeron wurden auch aus Wurzeln von *M. tomentosa* (= *M. gale* var. *tomentosa* = *Gale japonica*) isoliert (8).

*Polyphenole* (Abb. 428) —

*Zimtsäuren und Flavonoide* — Glykoside von M, Q und K scheinen in der Familie allgemein verbreitet zu sein; sie werden bei gewissen *Myrica*-Arten von Dihydroquercetin begleitet; C-Glykoflavone wurden nicht beobachtet (9). Aus Blättern von *Comptonia peregrina* wurden Galangin, M, Q und K und zwei nicht identifizierte Flavonoidglykoside erhalten (10), und Wurzeln und Zweige lieferten Methyl-*p*-methoxycinnamat (11). Blätter von *M. gale* enthalten Q,Q-3-gal, Q-3-gluc, M-3-gal, M-3,3'-bis-gluc; daneben war wahrscheinlich wenig Myricitrin vorhanden (12). Aus Früchten von *M. gale* wurden 2',6'-Dihydroxy-4'-methoxy-3',5'-dimethyldihydrochalkone (B) und das isomere 4,4,6-Trimethyl-2-(3-phenylpropionyl)cyclohexan-1,3,5-trion (A) (13) und ein C-5'-Methyldihydrochalkon (E) (14) isoliert; ein C-3',5'-Dimethylchalkon (D) ist in Blättern von *M. gale* vorhanden (14). Aus Rinde von *M. rubra* wurde das Kaliumsalz eines Dihydromyricetinderivates isoliert und Myricatin genannt (15). Später wurde gezeigt (16), daß die O- und C-methylierten, lipophilen Flavonoide hauptsächlich Bestandteile des durch die Drüsenhaare auf Blättern, jungen Zweigen und Früchten ausgeschiedenen Balsams oder Harzes sind. Analyse der Drüsenhaarexudate von drei Arten ergab folgendes (16):





*Comptonia peregrina* hat Chrysin, Tectochrysin, Galangin, Izalpinin, Pinocembrin, Pinobanksin-3-acetat und Comptonin (= Strobopinin-5-methylether) als Hauptexudatflavonoide; als Nebenzpigmente sind u. a. Myrigalon-B und -D vorhanden;

*Myrica pensylvanica* bildet ein Drüsenexudat mit viel Cryptostrobin, 4'-Desmethoxy-matteucinol, 2',4'-Dihydroxy-6'-methoxy-5'-methylchalkon und von seinem 3'-Methylderivat (Aurantiacin: Name abgeleitet von *Didymocarpus aurantiaca*; also nicht Aurentiacin); sie werden von geringen Mengen Pinocembrin, Pinobanksin-3-acetat, Flavokawin-B u. a. begleitet.

*M. gale* enthält die bereits erwähnten Flavonoide Myrigalon-A, -B und -D im Exudat der Drüsenhaare.

*Biphenyl- und Biphenyletherheptanoide* (= *Diarylheptane* = *Cyclophane*) – Diese auch bei den Betulaceen verbreitete Stoffklasse dürfte bei den Myricaceen allgemein vorkommen. Vorläufig wurden Myricanol und Myricanon (17) und Myricanolglucosid (18) aus Rinde und 13-Oxomyricanol (19) aus Wurzelrinde und Myricanol, Myricanon, 5-Desoxomyricanon und Porson aus Zweiggallen (20) von *Myrica rubra* (= *M. nagi* auct.) und Porson, Galeon und Hydroxygaleon aus Ganzpflanzen von *M. gale* (21) isoliert.

*Gerbstoffbausteine und Gerbstoffe* – Ellagsäure kommt nach (9) in hydrolysierten Blattextrakten von *Comptonia peregrina*, *Myrica gale* und *M. serrata* vor, fehlte aber bei 4 weiteren *M.*-Arten; merkwürdigerweise wurde nie Gallussäure beobachtet. G wurde aus Blättern von *C. peregrina* isoliert (10). Rinde von *M. rubra* lieferte G, Galloocatechin (= GC), (-)-Epigallocatechin (EGC) und ihre 3-Gallate und vier neue, mit G veresterte dimere PD: EGC-3-G-[4-8]-EGC-3'-G, EGC-[4-8]-EGC-3G, EGC-3-G-[4-8]-GC-3'-G, EGC-3-G-[4-6]-EGC-3'-G (15); galloylierte PD sind demnach mutmaßlich die hauptsächlichsten Tannine von *M. rubra*.

*Spermidinamide* — Vertreter der *Fagales*, *Juglandales* und *Myricales* (*M. gale*) speichern in der Exine des Pollens Spermidindiamide von Zimtsäuren und ein charak-

Abb. 428. Einige Inhaltstoffe der *Myricaceae*

I = Myrigalon-B ( $R_1 = H$ ,  $R_2 = Me$ ) und -E ( $R_1 = Me$ ,  $R_2 = H$ ), beide  $C_{18}H_{20}O_4$  ●  
 II = Myrigalon-A,  $C_{18}H_{20}O_4$  ● III = aus II entstehendes Artefakt mit Cyclopentenring ●  
 IV = Myrigalon-D,  $C_{18}H_{18}O_4$  ● V = Comptonin ● VI = Pinobanksin-3-acetat ●  
 VII = Myricatin,  $C_{22}H_{15}O_{15}SK$  ● VIII = Myricanol,  $C_{21}H_{26}O_5$  ( $R_1 = OH$ ,  $R_2 = H$ ,  $OH$ ,  $R_3 = H_2$ ), 13-Oxomyricanol ( $R_1 = OH$ ,  $R_2 = H$ ,  $OH$ ,  $R_3 = O$ ), Myricanon,  $C_{21}H_{24}O_5$  ( $R_1 = OH$ ,  $R_2 = O$ ,  $R_3 = H_2$ ), Porson,  $C_{22}H_{26}O_6$  ( $R_1 = OMe$ ,  $R_2 = O$ ,  $R_3 = H$ ,  $OH$ ), 5-Desoxomyricanon ( $R_1 = H$ ,  $R_2 = O$ ,  $R_3 = H_2$ ) und Myricanolglucosid ( $R_1 = O-Gluc$ ,  $R_2 = H$ ,  $OH$ ,  $R_3 = H_2$ ) ● IX = Galeon,  $C_{20}H_{22}O_4$  ( $R = H$ ) und Hydroxygaleon,  $C_{20}H_{22}O_5$  ( $R = OH$ ) ● X = Gerbstoffkomponente von *Myrica rubra*: EGC-3-G-[4-8]-GC-3'-G ● XI = Spermidindiamide der Amentiferen:  $R_1 + R_2$ ,  $R_1 + R_3$  oder  $R_2 + R_3 = Cinnamoyl$ , i. e. *p*-Cuma-royl, Kaffeoyle oder Feruloyl

Für Trivialnamen Myrigalon-A bis -E vgl. (16)

I–VI = Lipophile Myricaceen-Chalkone und -Flavonoide mit unsubstituiertem B-Ring  
 VIII + IX = Diarylheptanoide (zwei verschiedene, in der Literatur verwendete Numerierungen angegeben)

teristisches Q-glykosid, das Q-3- $\beta$ Gal2- $\beta$ Gluc; im Falle von *M. gale* handelt es sich beim Amid um N<sub>5</sub>, N<sub>10</sub>-Di-*p*-cumaroylspermidin (Abb. 428); den *Urticales*, *Hamamelidales* und weiteren Angiospermen scheinen diese Pollenmerkmale zu fehlen (22); bei den *Betulaceae* und *Fagaceae* sind die Spermidindiamid-Spektren (*p*-Cumar-, Kaffee-, Ferulasäure; Platz der 2 Amidgruppen im Molekül) zur Charakterisierung von Gattungen und Unterfamilien geeignet (22).

*Cyanogene Verbindungen* — Wurzeln von *Myrica pensylvanica* sind cyanogen (CHANDLER-HOOPER 1982, l. c. Bd. VII, S. 105).

*Verschiedenes* — *Myrica*-Arten besitzen gleich *Alnus*-Arten zur N<sub>2</sub>-Fixierung geeignete Wurzelknollen (Symbiose mit Actinomyceten); dadurch sind sie auf jungen vulkanischen Böden sehr konkurrenzkräftig; dies zeigt die gegen Ende des vorigen Jahrhunderts von den Azoren oder Kanarischen Inseln in Hawaii eingeführte *M. faya*, welche dort gegenwärtig umfangreiche Populationen bildet (23).

#### Chemotaxonomische Betrachtungen

Vgl. Bd. V, S. 143. Das Rotenoid Myriconol ist zu streichen; an seine Stelle treten die Diarylheptane; in diesem Merkmal erinnert die Familie an die *Betulaceae*. Auch die Pollenwand-Spermidinamide und -Q-3-glykoside haben die Myricaceen mit den Betulaceen, Fagaceen und Juglandaceen gemeinsam. WETTSTEINS Klassifikation der *Myricales* zwischen *Fagales* und *Juglandales* wirkt im Lichte der Gesamtheit der gegenwärtig bekannten chemischen Merkmale sehr glaubhaft.

#### Literatur

- (1) A. F. HALIM and R. P. COLLINS, *Lloydia* 33, 7 (1970). ● (2) B. M. LAWRENCE and K. M. WEAVER, *Planta Medica* 25, 384 (1974). ● (3) M. VON SCHANTZ und I. KAPETANIDIS, *Pharm. Acta Helv.* 46, 649 (1971). ● (4) D. H. E. TATTJE en R. BOS, *Pharm. Weekblad* 109, 1189 (1974). ● (5) D. H. E. TATTJE en R. BOS, *Pharm. Weekblad* 106, 361 (1971). ● (6) A. F. HALIM and R. P. COLLINS, *Phytochemistry* 12, 1077 (1973); R. P. COLLINS and A. F. HALIM, *Lloydia* 36, 320 (1973). ● (7) N. SAKURAI et al., *Phytochemistry* 26, 217 (1987). ● (8) L. G. MATYKHINA et al., *C. A.* 70, 84951 (1969). ● (9) D. E. GIANNASI, *Ann. Missouri Bot. Garden* 73, 417 (1986). ● (10) C. A. LAU-CAM and H. H. CHAN, *Phytochemistry* 12, 1829 (1973). ● (11) S. N. HOOPER et al., *Phytochemistry* 23, 2096 (1984). ● (12) T. BODALSKI and HALINA RZADKOWSKA-BODALSKA, *Diss. Pharm. Pharmacol. Polon.* 21, 581 (1969). ● (13) T. ANTHONSEN et al., *Acta Chem. Scand.* 25, 1929 (1971); T. UYAR et al., *Phytochemistry* 17, 2011 (1978). ● (14) K. E. MALTERUD et al., *Phytochemistry* 16, 1805 (1977). ● (15) G.-I. NONAKA et al., *Phytochemistry* 22, 237 (1983). ● (16) E. WOLLENWEBER et al., *Leaf gland flavonoids in Comptonia peregrina and Myrica pensylvanica (Myricaceae)*, *J. Plant Physiol.* 117, 423–430 (1985). ● (17) M. J. BEGLEY et al., *J. C. S.* 1971 C, 3634; vgl. auch *J. C. S. Chem. Commun.* 1970, 1206, 1207. Herkunft der untersuchten Rinde nicht angegeben; wenn sie aus Indien stammte, dürfte es sich um *M. esculenta* Buch.-Ham. (= *M. nagi* Hook. f. p.p.) gehandelt haben. ● (18) T. INOUE et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 104, 37 (1984). ● (19) K. E. MALTERUD and T. ANTHONSEN, *Phytochemistry* 19, 705 (1980). ● (20) Y. TAKEEDA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 35, 2569 (1987). ● (21) T. ANTHONSEN et al., *Acta Chem. Scand.* B29, 529

(1975); K. E. MALTERUD et al., *Tetrahedron Letters* 1976, 3069. ● (22) BARBARA MEURER et al., *Phytochemistry* 27, 823 (1988). ● (23) P. M. VITOUSEK et al., *Biological invasion by Myrica jaya alters ecosystem development in Hawaii*, *Science* 238, 802–804 (1987).

#### Nachtrag (Okt. 1989)

Stammrinde von *Myrica rubra* lieferte die Triterpene Oleanol-, Acetyloleanol-, Arjunol-, Maslin- und Alphitolsäure und Myricolal und zwei Derivate des Myricanolglucosids, das 6'-Gallat und das 6-Glucosid (i.e. Myricanolgentiobiosid): Y. YAGUCHI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 36, 1419 (1988).

### Myristicaceae (Bd. V, S. 144–153, 435–437, 457)

Neue anatomische Arbeiten sind den Samen und dem Arillus von *Myristica fragrans* (1) und der Blattanatomie asiatischer Myristicaceen (2) gewidmet.

Die Samen-Fette und -,Wachse“ (Ucuhuba-Fett, Otopa-Wachs, Bicuhiba-Fett) südamerikanischer Myristicaceen, welche technische und medizinische Bedeutung haben, wurden besprochen (3, 4). Viele Myristicaceen des Amazonasgebietes werden durch die Indianer genutzt; außer zu Medizinalzwecken, finden einige zur Bereitung von halluzinogenen Zubereitungen, als Fischköder, zur Vergiftung von Pfeilen und anderweitig Verwendung (4, 5, 11). Die Literatur über halluzinogene *Virola*-Arten ist sehr umfangreich ([6–10]; vgl. ferner die in Bd. VII, S. 48–49, zitierten Arbeiten); auch der toxischen und halluzinogenen Wirkung großer Mengen Muskatnuß wurde vermehrt Beachtung geschenkt (10a).

### Chemische Merkmale (Abb. 429, 430 und Bd. VIII, S. 117)

Die Familie fällt durch die Vielfältigkeit ihres Phenylpropan- und Flavonoid-Stoffwechsels auf: Neben den Phenylpropanen der etherischen Öle werden in großer Zahl und in großen Mengen Lignane und Neolignane, Chalkone, Dihydrochalkone, Flavanone, Isoflavone, Pterocarpane, Flavane, Diarylpropane und Stilbene in Stämmen, Blättern und (oder) Samen gespeichert (4). Charakteristische Diarylpropane sind Virolan und Virolanol; sie treten in der Gattung *Virola* alterierend mit Alkaloiden auf (4a). Isocumarine vom Typus des Melleins wurden nur aus pilzinfiziertem Holz von *Virola caducifolia* und *venosa* isoliert; sie dürften Pilzmetaboliten sein (4b). Die noch kaum bearbeiteten Gerbstoffe gehören zweifellos ebenfalls hierher; es dürfte sich überall um flavanoide Gerbstoffe handeln.

Eine zweite Gruppe von charakteristischen Inhaltstoffen stellen die Polyketide vom Typus der Jurenolide und des Iryelliptins, wie sie bereits bei den *Polycarpiceae* (Bd. VIII, S. 109, 114, 117) besprochen wurden, dar. Zu ihnen gesellen sich Polyketide vom Typus der Anacardiaceen-Alkylphenole (vgl. Bd. III, S. 94–100), wel-

che aus der „Harz“-Fraktion von Samenölen und aus Rinden bekannt geworden sind (13–15).

Weitere interessante Inhaltstoffe sind die Protoalkaloide und Alkaloide der Gattung *Viola*. Es handelt sich tatsächlich ausschließlich um Tryptamin- und  $\beta$ -Carbolin-Derivate (vgl. dazu Bd. V, S. 152, 436–437); sie treten in sippen-, populations- und pflanzenteil-abhängigen Mengen und Gemischen auf (4, 8–10). Bei *Iryanthera*- und *Osteophloeum*-Arten (9, 10) scheinen solche Basen höchstens in Spuren vorzukommen, und in Blättern von *Osteophloeum platyspermum* (9) wurde N-Methyltryptophanmethylester nachgewiesen. Das mit einer *Viola*-Art bereitete Blasrohrpfeilgift der Yanoáma-Indianer enthält viel des relativ ungiftigen O-Methylbufotenins (= 5-Methoxy-N,N-dimethyltryptamins); seine Wirkung auf das Verhalten der getroffenen Tiere dürfte mehr zum Jagderfolg beitragen als seine Giftigkeit (11). Vgl. dazu auch (60).

Aus Rinde von *Viola melinonii*, *sebifera* und *surinamensis* wurden Fettsäure- und  $\omega$ -Hydroxyfettsäureestergemische isoliert; als Alkoholkomponenten wurden  $\beta$ -Sitosterin, sein  $\beta$ -Glucosid und Glucopyranose ermittelt; neue Naturstoffe sind Ester von Ferulasäure mit  $\omega$ -Hydroxyfettsäuren und deren Monoglyceride (12).

Ergänzend zu diesen allgemeinen Bemerkungen soll kurz auf die einzelnen Gattungen eingegangen werden.

*Dialyanthera* – In Panama gesammelte Samen von *D. otoa* (= *Myristica otoa*) lieferten 74% Lipide, von denen 86% aus Triglyceriden bestand; aus der restierenden, „neutralen“ Fraktion wurde ein Gemisch von 6 Aryltetralinlignanen, darunter Galbulin, Galcatin und Isogalcatin (= Isotobain), und ein 2,3-Dimethyl-1,4-bisarylbutanoides Lignan erhalten; Otobain selber wurde in diesem aus frischen Samen gewonnenen Öl nicht beobachtet (12a).

*Horsfieldia* – *H. iryagbedhi* (= *Myristica horsfieldia*) von Zeylon enthält in Samen (13) und Rinde (14) Asarinin und Dodecanoylphloroglucin und in Rinde zusätzlich Dihydrocubebin (14) und in Samen Horsfieldin, Sitosterin und Trimyrustin (15).

*Iryanthera* (vgl. auch [4]) – Holz von *I. coriacea* lieferte Virolan und 5 weitere Diarylpropane (16) und 5,7-Dimethoxy-3',4'-dihydroxyflavan (17). Stammholz von *I. elliptica* enthielt ein Diarylpropan, ein Flavan, Spiroelliptin (18, 19) und Iryelliptin ([18]; vgl. S. 117 in Bd. VIII). Getrocknete Früchte von *I. grandis* lieferten gegen 40% feste Triglyceride, 3 chromanoide tocotrienolartige Verbindungen, eine verwandte Verbindung mit erhaltenem Homogentisinsäurerest, ein neues Lignan, ein Dihydrochalkon (20) und das Polyketid Grandinolid (21), und aus ihrem Holz wurden Diarylpropane und Flavane erhalten (22). Aus Holz von *I. jururensis* ein Flavan (17) und Jurenolid (Formel Bd. VIII, S. 117) und Jurenolid-B (21, 23) isoliert. Aus Holz von *I. laevis* Diarylpropane, ein Dihydrochalkon und drei Flavane isoliert (24); ihr Mesokarp, ihr Arillus und ihre Samenkerne lieferten ein bis zwei Dihydrochalkone, Arillus und Mesokarp zusätzlich ein Flavonolignan, und der Samenkern 31% Triglyceride mit 14:0, 16:0 und 18:1 als Hauptfettsäuren (25). Holz von *I. polyneura* lieferte Pinocembrin, ein Dihydrochalkon, zwei Chalkone und zwei Diarylpropane (26). Aus Holz von *I. ulei* wurde Jurenolid erhalten (21).

*Knema* – Aus Rinde von *K. attenuata* (= *Myristica attenuata*) wurde das Phenyltetralinlignan Attenuol isoliert (27); interessant sind die Samen; sie enthalten Zellen

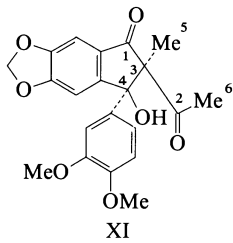
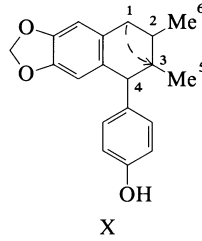
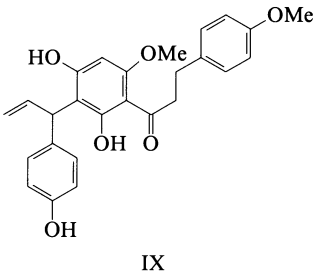
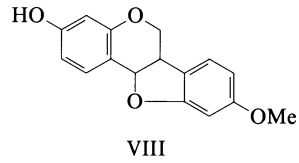
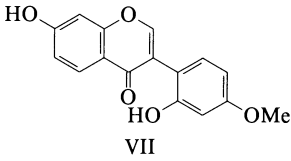
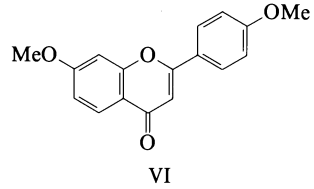
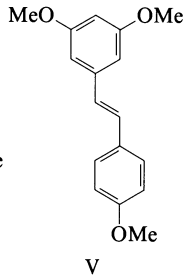
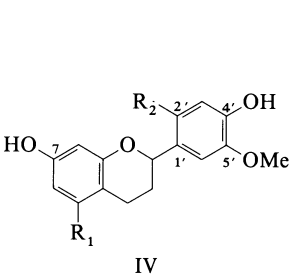
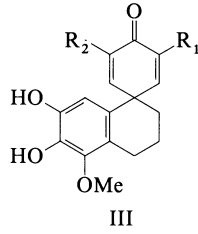
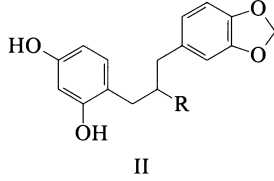
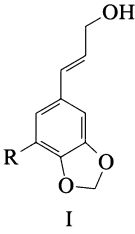
mit ausschließlich gesättigten Triglyceriden und Zellen mit ausschließlich ungesättigten Triglyceriden; dies konnte aus der genauen Analyse der Triglyceride geschlossen werden: GS<sub>3</sub> 90%, GS<sub>2</sub>U + GSU<sub>2</sub> Spuren, GU<sub>3</sub> 10%; der Anteil der gesättigten Fettsäuren am Gesamtsäuregehalt war 90% (G = Glycerid, S = gesättigte Fettsäuren, U = ungesättigte Fettsäuren); bei Vorliegen eines einzigen Ölbildungsprozesses hätte man 73% GS<sub>3</sub>, 24% GS<sub>2</sub>U, 3% GSU<sub>2</sub> und nur Spuren GU<sub>3</sub> erwartet; ähnliche Verhältnisse wurden in Samen von zwei Palmen, *Phoenix dactylifera* und *Washingtonia filifera*, beobachtet (28). Aus dem Gesamtöl der Samen von *K. elegans* wurde eine Triglyceridfraktion mit 71% 14:0, 7% 16:0 und 16% 18:1 und eine „Harz“-Fraktion mit drei 3,4-Dimethyl-2,5-diaryl-tetrahydrofuranlignanen, worunter Galbacin, und mit Anacardsäuren (vgl. Bd. III, S. 95), Card(an)olen und Resorcinolen (Bd. III, S. 97) mit gesättigten und monoethenoiden C<sub>11</sub>–C<sub>17</sub>-Seitenketten und mit Seitenketten mit endständiger Phenylgruppe isoliert (29).

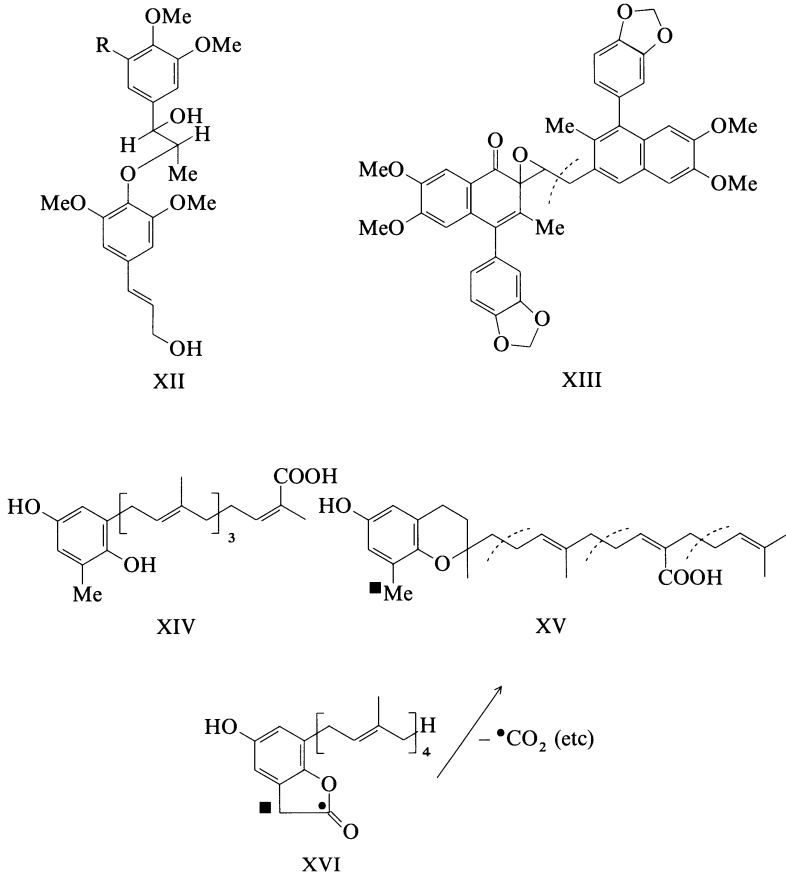
*Myristica* – Samen von *M. cagayanensis* lieferten ein Samenfett mit viel Trimyristin und einem Lignan, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>, das vermutlich Oxootobain war (30). Samen von *M. dactyloides* von Zeylon lieferten sechs Acylresorcinole, i.e. Tetradecanoylresorcinol, C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>3</sub>, und die Malabaricone-A bis -D, die 1,9-Diarylnonan-1-one sind, und einen neuen Vertreter dieser Stoffklasse (31); aus Rinde wurden fünf Malabaricone und zwei Tetradecanoylresorcinole und Myoinosit erhalten (32). *M. malabarica* bildet im Arillus die Malabaricone-A bis -D und das 3,4-Dimethyl-2,5-diaryltetrahydrofuranlignan Malabaricanol (33, 34). Samen von *M. simiarum* lieferten Trimyristin und Otobanon (= Oxootobain) (35). Die psychotrope Wirkung (36, 37) der Muskatnuß und Muskatblüten (Samenkern und Arillus von *M. fragrans*) veranlaßte intensive Weiterbearbeitung dieser Produkte: Phenylpropane des etherischen Öles (38, 40), Dilignole und Neolignane (39, 40) von Samen, und etherisches Öl (41, 42), Dilignole, Lignane und Neolignane von Macis (42–45). Aus Samen wurde außerdem ein Saponin isoliert, das bei saurer Hydrolyse Oleanolsäure als Sapogenin lieferte (46).

*Osteophloeum* – Untersucht *O. platyspermum*; beblätterte Zweige mit Stearinsäure, PS, Kauren-19-säure und den Pterocarpanen Maackiain und Demethylhomoptero-carpin (47); Blätter mit Kauren-19-säure, drei Diterpenen der Eperuan-Reihe und Cadinen (48); Früchte mit PS, Laurodimyristin, 1-Lauro-3-myristin und 4 Lignanen der Aryltetralinreihe (Hydroxyotobain, Hydroxyoxootobain, Otobaphenol und Guajacin) und Dihydroguajaretinsäure (vgl. Bd. VI, S. 710) (48).

*Pycnanthus* – Samen von *P. kombo* liefern ein harzhaltiges Öl, dessen Glyceridfraktion etwa 60% 14:0 und 20% 14:1 enthält, und dessen Harzfraktion zur Hauptsache aus Kombosäure, einem polyisoprenylierten Hydrochinonderivat mit oxidierter Endgruppe, besteht (49).

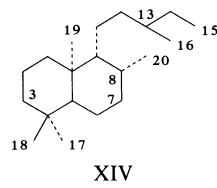
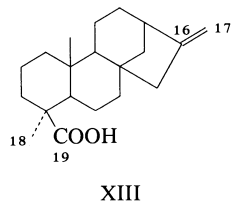
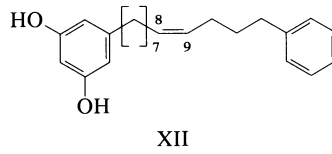
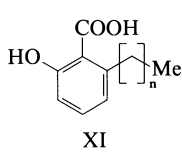
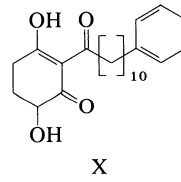
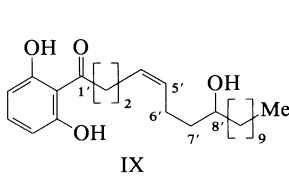
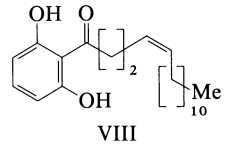
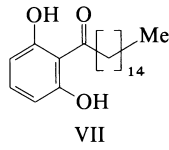
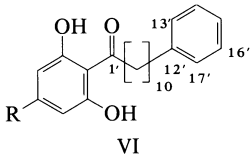
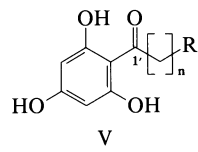
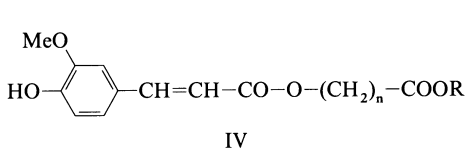
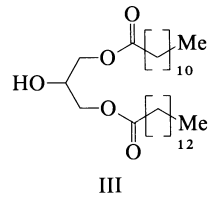
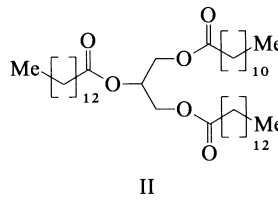
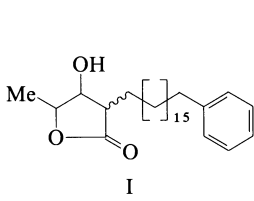
*Virola* – Die am eingehendsten untersuchte Gattung. Holz von *V. caducifolia* lieferte fünf Isoflavone, worunter Formononetin und Biochanin-A, und Virolan, Virolanol und PS (47, 50). *V. calophylloidea* hat Holz mit einem  $\alpha$ -Hydroxydihydrochalkon, einem Flavan und einem Diarylpropan (51) und Rinde mit Dihydroguajaretinsäure und drei mit Otobain verwandten Lignanen (52). *V. carinata* bildet viele Neolignane und Lignane im Holz (53), Rinde (54) und Samen und Perikarp (55);



Abb. 429. Einige aromatische Metaboliten der *Myristicaceae*

I = 3,4-Methylenedioxyzimtalkohol (R = H) aus *Virola peruviana* und Anthriscinol aus *Myristica fragrans* (R = OMe) ● II = Virolan (R = H) und Virolanol (R = OH) aus *Virola*-Arten ● III = Spiroelliptin aus *Iryanthera elliptica* (R<sub>1</sub> oder R<sub>2</sub> = OMe [18, 19]) ● IV = Flavane aus *Iryanthera*- und *Virola*-Arten (R<sub>1</sub> = H oder OMe, R<sub>2</sub> = H oder OH; OH-7 kann methyliert sein; in Stellung 4',5' kann Oxidation zur O-CH<sub>2</sub>-O-Gruppe stattgefunden haben) ● V = 3,5,4'-Trimethoxystilben aus *Virola*-Arten ● VI = 7,4'-Dimethoxyflavon, ein 5-Desoxyflavonoid, aus *Virola*-Arten ● VII = Isoflavon aus Holz von *Virola multiflora* ● VIII = Demethylhomopterothecarpin, ein Pterocarpanoid aus *Osteophloeum platyspermum* ● IX = Flavonolignan (Dihydrochalcon + Chavicol) aus *Iryanthera laevis* ● X = Attenuol, phenyltetralinoides Lignan aus *Knema attenuata* ● XI = 3-Arylindanoides Lignan aus *Virola sebifera* (von X ableitbar) ● XII = Myristicanol-A (R = OMe) und -B (R = H), zwei diligonoloide Lignane aus *Myristica fragrans* ● XIII = Gelbes, dimeres Lignan, C<sub>42</sub>H<sub>36</sub>O<sub>10</sub>, aus *Virola sebifera* ● XIV - XVI = Von Homogentisinsäure (vgl.: XVI [mit ● und ■] → XV mit ■ [-CO<sub>2</sub> = ●]) ableitbare Verbindungen der Vitamin-E(= Tocopherole)-Gruppe und vom Typus des Vitamins K1 (alle mit nicht modifiziertem oder modifiziertem Phityl-Rest); XIV = Kombosäure, C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>O<sub>4</sub>, aus Samenfett von *Pyrenanbus kombo* ● XV und XVI = Tocotrienolartige Verbindungen aus Früchten von *Iryanthera grandis*





Holz enthält auch 7,4'-Dimethoxyflavon (53). Rinde von *V. cuspidata* lieferte 3,5,4'-Trimethoxystilben und Hydroxytobain (56), und aus beblätterten Zweigen wurden 6-Methoxytetrahydroharman (Hauptalkaloid) und 6-Methoxy-3,4-dihydroharman und 6-Methoxyharman isoliert (57). Holz von *V. divergens* enthält Virolan und Virolanol (58). Rinde von *V. elongata* lieferte PS, 3,5,4'-Trimethoxystilben, 6 Lignane und die Neolignane Eusiderin und Virolongin (59, 60); ein anderes Rindenmuster enthielt andere Lignane und Neolignane (61); Früchte lieferten vier Acylresorcinole, worunter eine biogenetisch interessante Verbindung,  $C_{23}H_{32}O_4$  (Abb. 430) (62), und die Lignane Eudesmin, Epieudesmin, Fargesin und Magnostellatin-A und -B (63). Holz von *V. flexuosa* enthält Virolan und Virolanol (47), und ihre Früchte (Samen, Perikarp) sind lignanreich (64); aus dem Perikarp wurde auch 7,4'-Dimethoxyflavon erhalten (64). Auch Holz von *V. guggenheimii* lieferte Virolan und Virolanol (58). Aus Holz von *V. multinervia* wurden PS, Virolan, Virolanol und ein weiteres Diarylpropan (65) und aus Samen Sesamin, Asarinin, Cubebin, Dihydrocubebin und Hinokinin (64) gewonnen; Holz lieferte zudem Formononetin und drei weitere Isoflavone (47). *Virola officinalis* (Mart.) Warb. (= *Myristica officinalis* Mart. = „Bicuhyba redonda“ = „B. assú“ = „Noz moscado do Brasil“ [66]) hat sehr ölreiche Samen; mit EtOH wurden 13% Triglyceride mit 20% 12:0 und 67% 14:0 erhalten (67). Nach MORS und RIZZINI (l. c. Bd. VII, S. 114) ist allerdings die „Noz moscado do Brasil“ eine Lauracee, *Cryptocarya moschata*. Holz von *V. pavonis* enthält Eusiderin-C und -D, zwei Neolignane vom Benzodioxan-Typ (58). *V. peruviana* lieferte Lignane (Isotobain, „Virolin“ vgl. [72], Lirioresinoldimethylether), Myoinosit und 5-Methoxy-N,N-dimethyltryptamin (68); aus ihren Samen wurden 3,4-Methylendioxyzimtalkohol, das Lignan 2,3-Dimethyl-1,4-diveratroylbutan-1-ol und ein Acylresorcinol (64) isoliert. *V. sebifera* hat alkaloidhaltige Rinde; isoliert wurden N,N-Dimethyltryptamin (69) und Formyl- und Acetyltryptamid und Dimethyltryptamin-N-oxid (70); Früchte (Samen + Perikarp) sind reich an Lignanen, Neolignanen (71) und Acylresorcinolen (62, 71).

Abb. 430. Fettsäuren und weitere Polyketide und Diterpene aus *Myristicaceae*

I = Grandinolid aus *Iryanthera grandis* ● II und III = Laurodimyristin und 1,3-Lauromyristin aus Samen von *Osteophloeum platyspermum* ● IV = Ferulasäureester mit  $\omega$ -Hydroxyfettsäuren aus Rinde von *Virola*-Arten (n = 21–28; R = H oder  $-O-CH_2-CH(OH)-CH_2OH$ ) ● V = Acylphloroglucine (n = 8, 10, 12 oder 14) aus *Horsfieldia*-, *Myristica*- und *Virola*-Arten; Beispiele sind Dodecanoylphloroglucin (n = 10, R = Me), Malabaricon-A (n = 8, R = Phenyl) und Malabaricon-D (n = 8, R = 3,4-Methylendioxyphenyl) ● VI–X = Interessante Polyketide aus Früchten von *Virola elongata* und *sebifera*: Acylphloroglucine, Acylresorcine (und biogenetische Vorläufer [X]?) ● VI =  $\omega$ -Phenylacylresorcin (R = H) und  $\omega$ -Phenylacyl-O-methylphloroglucin (R = OMe) ● VII = Hexadecanoylresorcin ● VIII = Hexadecenoylresorcin ● IX = 8'-Hydroxyoctadec-4'-enoylresorcin ● X = Nicht vollständig aromatisiertes Acylhydroxyresorcin aus Früchten von *Virola elongata* ● XI = Anacardsäurederivate aus *Knema elegans* (n = 10, 12 oder 14; auch einfach ungesättigte Alkylreste vertreten) ● XII =  $\omega$ -Phenylalkenyliertes Resorcin aus *Knema elegans* ● XIII = Kauren-19-säure aus *Osteophloeum platyspermum* ● XIV = Eperuan-Derivate aus Blättern von *Osteophloeum platyspermum*: 7,13-dien-15-ol-18-al; 13-en-8 $\beta$ ,13-diol; 8(20),13-dien-3 $\alpha$ ,15-diol (auch in Früchten vorhanden)

Blätter von *V. surinamensis* (72) lieferten Elemicin, Galbacin, Veraguensin und die Dilignole Surinamensin und Virolin (nicht identisch mit *V. peruviana*-Virolin); ihr Samenfett enthält 20% 12:0 und 68% 14:0 und im Unverseifbaren Alkylmethylketone, Me-CO-CH<sub>2</sub>-R (R = C<sub>12</sub>-C<sub>24</sub>) (73). Holz von *V. venosa* lieferte Stearinsäure und 3-Hydroxy-5-methoxystilben (47); 5-Carboxymellein wurde nur in pilzfiziertem Holz beobachtet (4 b).

Abschließend sei festgehalten, daß trotz dem Voraugang der Kenntnisse die meisten Vertreter der Familie noch stets unbearbeitet sind; von den in WHITMORE (74) beschriebenen 4 *Gymnacranthera*-, 9 *Horsfieldia*-, 10 *Knema*- und 8 *Myristica*-Arten Malayas ist keine einzige chemisch bearbeitet, und auch die Myristicaceen Afrikas sind noch sehr ungenügend bekannt.

Die dem Holz gewisser Vertreter der Familie nachgesagten allergenen und hautschädigenden Eigenschaften (*Cephalosphaera usambarensis*, *Pycnanthus angolensis*, *Staudtia stipitata* [MITCHELL-ROOK, l. c. Bd. VII, S. 55]) dürften auf Anacardsäuren und verwandten Acyl- und Alkylphenolen beruhen.

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Im Phenolstoffwechsel erinnert die Familie z. T. ausgesprochen an die Leguminosen, einschließlich deren Phytoalexine: Diarylpropane, Flavane, Isoflavone, Pterocarpane, Stilbene. Die Lignane und Neolignane sind denen anderer Vertreter der *Polycarpicaceae* (z. B. *Lauraceae*) sehr ähnlich; gleiches gilt für die auf Fettsäuren basierten Polyketide vom Typus der Jurenolide (Abb. 290 in Bd. VIII). Vgl. ferner Bd. V, S. 152.

### Literatur

- (1) P. R. M. RAO, *Nutmeg seed: Its morphology and developmental anatomy*, Phytomorphology 24, 262-273 (1974). ● (2) J. KOSTER and P. BAAS, *Comparative leaf anatomy of the asiatic Myristicaceae*, Blumea 27, 115-173 (1980): U. a. Bau der Haare, Cuticula, Kristalle, Öl- und Schleimzellen, „Gerbstoff“-Schläuche in den Nerven; vgl. auch eid., *Alveolar cuticular material in Myristicaceae*, S. 131-138 in D. F. CUTLER et al., 1982, l. c. Bd. VII, S. 397. ● (3) L. O. WILLIAMS, *Ucububa and related wax-like vegetable tallows used in soap and candle manufacture*, Qual. Plant. Mat. Veget. 7, 295-296 (1960). Aus Samen von *Virola*-, *Dialyanthera*- und vielleicht *Osteophloeum*-Arten. ● (4) O. R. GOTTLIEB, *Chemical studies on medicinal Myristicaceae from Amazonia*, J. Ethnopharmacol. 1, 309-323 (1979). ● (4a) O. R. GOTTLIEB et al., *Phytochemistry* 12, 1830 (1973). Virolan und Virolanol aus *Virola divergens*, *melinonii*, *pavonis*, *venosa* und *surinamensis* isoliert; bei *V. calophylla*, *elongata* (= *cuspidata*), *multicostata* und *rufula* (= *theiodora*) nicht beobachtet. ● (4b) M. A. DE ALVARENGA et al., *Phytochemistry* 17, 511 (1978). ● (5) R. E. SCHULTES and Bo HOLMSTEDT, *Miscellaneous notes on myristicaceous plants of South America*, Lloydia 34, 61-78 (1971). *Campsonera*-, *Dialyanthera*-, *Iryanthera*-, *Osteophloeum*- und *Virola*-Arten; *Virola theiodora* auch zur Vergiftung von Pfeilspitzen verwendet; Herstellung solcher Pfeile beschrieben. ● (6) G. T. PRANCE, *Notes on the use of plant hallucinogens in Amazonian Brasil*, Econ. Bot. 24, 62-68 (1970). *Virola*, *Psychotria*, *Banisteriopsis*. ● (7) D. J. MCKENNA and G. H. N. TOWERS, *On the comparative ethnopharmacology of malpighiaceae and myristicaceous hallucinogens*, J. Psychoactive Drugs 17, 35-39 (1985). ● (8) D. J. MCKENNA et al., *Monoamine oxidase inhibitors in South American hallucinogenic plants. Part 2: Constituents of*

orally active myristicaceous plants, J. Ethnopharmacol. 12, 179–211 (1984). ● (9) S. AGURELL et al., *Alkaloids in certain species of Virola and other South American plants of ethnopharmacological interest*, Acta Chem. Scand. 23, 903–916 (1969). *Virola calophylla*, *rufula*, *theiodora* mit viel Alkaloiden; bei *V. multinervia* und *venosa* kommen Alkaloide nur spurenweise vor. ● (10) BO HOLMSTEDT et al., *Indole alkaloids in Amazonian Myristicaceae: Field and laboratory research*, Bot. Museum Leaflets, Harvard University 28, 215–234 (1980). Hier wird von *Osteophloeum platyphyllum* gesprochen; gemeint ist wahrscheinlich *O. platyspermum*. ● (10a) D. A. KALBHEN, *Muskatnuß als Rauschdroge. Ein Beitrag zur Chemie und Pharmakologie der Muskatnuß (Myristica fragrans)*, Angew. Chemie 83, 392–396 (1971). ● (11) C. GALEFFI et al., *N,N-Dimethyl-5-methoxytryptamine, a component of a dart poison of the Yanoama Indians*, J. Nat. Prod. 46, 586–587 (1983). ● (12) K. KAWANISHI and Y. HASHIMOTO, *Phytochemistry* 26, 749 (1987). ● (12a) E. K. NEMETHY et al., *ibid.* 25, 959 (1986). ● (13) I. KITAGAWA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 20, 2278 (1972). ● (14) L. M. V. TILLEKERATNE et al., *Phytochemistry* 21, 476 (1982). ● (15) A. A. L. GUNATILAKA et al., *Phytochemistry* 21, 2719 (1982). ● (16) R. ALVES DE LIMA et al., *Phytochemistry* 14, 1831 (1975). ● (17) N. C. FRANCA et al., *ibid.* 13, 1631 (1974). ● (18) R. BRAZ FILHO et al., *ibid.* 19, 455 (1980). ● (19) A. A. MORAIS et al., *ibid.* 24, 3023 (1985). Synthese Spiroelliptin und der verwandten Phytoalexine Spirobroussonine-A und -B aus *Broussonetia papyrifera*. ● (20) P. C. VIEIRA et al., *ibid.* 22, 2281 (1983). ● (21) P. C. VIEIRA et al., *ibid.* 22, 711 (1983). Auch Korrektur von Jurenolid-Struktur. ● (22) P. P. DIAZ and AURA M. P. DIAZ, *ibid.* 25, 2395 (1986). ● (23) N. C. FRANCA et al., *ibid.* 14, 590 (1975). ● (24) R. BRAZ FILHO et al., *ibid.* 19, 1195 (1980). ● (25) LILIANA GARZON N. et al., *ibid.* 26, 2835 (1987). ● (26) M. ELITA L. DE ALMEIDA et al., *ibid.* 18, 1015 (1979). ● (27) B. S. JOSHI et al., *Experientia* 34, 422 (1978); *Tetrahedron* 35, 1665 (1979): Isolation und Struktur; M. LORIO et al., *Tetrahedron* 39, 2795 (1983): Synthese. ● (28) A. R. S. KARTHA et al., *Chemistry and Industry* 1973, 135. ● (29) G. F. SPENCER et al., *J. Nat. Prod.* 43, 724 (1980). ● (30) Y. T. LIN et al., *C. A.* 75, 137 464 (1971). ● (31) N. F. COORAY et al., *Phytochemistry* 26, 3369 (1987). ● (32) N. S. KUMAR et al., *ibid.* 27, 465 (1988). ● (33) K. K. PURUSHOTHAMAN et al., *J. C. S. Perkin I* 1977, 587. Offensichtlich aus Arillus isoliert; vgl. (34). ● (34) K. K. PURUSHOTHAMAN et al., *Indian J. Chem.* 23B, 46 (1984). ● (35) Y. H. KUO et al., *Experientia* 32, 828 (1976). ● (36) J. E. FORREST and R. A. HEACOCK, *Nutmeg and mace, the psychotropic spices from Myristica fragrans*, *Lloydia* 35, 440–449 (1972). ● (37) C. J. SHERRY and R. E. BURNETT, *Enhancement of ethanol induced sleep by whole oil of nutmeg*, *Experientia* 34, 492–493 (1978). ● (38) K. J. SANFORD and D. E. HEIZ, *Phytochemistry* 10, 1245 (1971). 9 Phenylpropane im Öl; ihr Gehalt steigt beim Verlust der leichtflüchtigen Monoterpen Pinen, Sabinen, Thujen. ● (39) J. E. FORREST et al., *J. C. S. PERKIN I* 1974, 205. 4 dilignolartige (vgl. Bd. VII, S. 496) Lignane und 2 dihydrobenzofuranoide Neolignane aus Samen, und 3 Dilignole und die gleichen Neolignane aus Arillus. ● (40) A. ISOGAI et al., *Agric. Biol. Chem.* 37, 193, 889, 1479 (1973). 4 Phenylpropane, 5 Dilignole, 3 dihydrobenzofuranoide Neolignane und Dehydrodieugenol; alle mit Ausnahme der letzterwähnten Verbindung sind toxisch für Seidenraupen. ● (41) J. E. FORREST et al., *J. Chromatography* 69, 125 (1972). 87,5% Monoterpen, 5,5% Monoterpenalkohole und 6,5% Phenylpropane, worunter 1,9% Saftrol und 3,8% Myristicin. ● (42) M. HATTORI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 35, 668, 3315 (1987); 36, 648 (1988). 3 Phenylpropane, worunter Anthriscinol, 3,4-Dimethyl-2,5-diaryltetrahydrofuranlignane (Nectandrin, Verrucosin, Fragransine), ein 2,3-dimethyl-1,4-bisarylbutanoides Lignan, 3 Neolignane der aryltetrahydrobenzofuran-Klasse, worunter Fragransol-C und -D, und Dilignole, worunter Myristicanol-A und -B. ● (43) J. E. FORREST et al., *Experientia* 29, 139 (1973) Dehydrodiisoeugenol. ● (44) WON SICK WOO et al., *Phytochemistry* 26, 1542 (1987). Das Diphenylbutanlignan Macislignan („macelignan“), und meso-Dihydroguajaretinsäure. ● (45) S. HADA et al., *Phytochemistry* 27, 563 (1988). 5 Lignane (Fragransine, Austrobailignan-7) und 8 Neolignane (Dilignole und aryl-dihydrobenzofuranoide Verbindungen). ● (46) I. P. VARSHNEY and S. C. SHARMA, *Indian J. Chem.* 6, 474 (1968). Auch freie Myristinsäure isoliert. ● (47) R. BRAZ FILHO et al., *Lloydia* 40, 236 (1977). ● (48) R. BRAZ FILHO et al., *Planta Medica* 50, 53 (1984). ● (49) C. M. LOK et al., *Phytochemistry* 22, 1973 (1983). ● (50) R. BRAZ FILHO et al., *Phytochemistry* 15, 1029 (1976). ● (51) J. C. MARTINEZ V. and L. E. CUCAS, *J. Nat. Prod.* 50, 1045 (1987). ● (52) J. C. MARTINEZ V., *Phytochemistry*

24, 1867 (1985). ● (53) O. R. GOTTLIEB et al., *ibid.* 15, 773 (1976) ● (54) K. KAWANISHI et al., *ibid.* 20, 1166 (1981); 21, 929, 2725 (1982); 22, 2277 (1983). Neolignane, Dehydrodieugenol, Carinatin, Carinatonol, Carinatol, Carinatonol, Carinatidiol, Dehydrodieugenol-B u. a. ● (55) S. DE H. CAVALCANTE et al., *ibid.* 24, 1051 (1985). Cubebin, Hinokinin, Asarinin und Neolignane Eusiderin-A aus Samen und 5 Neolignane aus Perikarp. ● (56) G. E. BLAIR et al., *ibid.* 8, 497 (1969). ● (57) J. M. CASSADY et al., *Lloydia* 34, 161 (1971). ● (58) J. B. FERNANDES et al., *Phytochemistry* 19, 1523 (1980). ● (59) W. D. MACRAE and G. H. N. TOWERS, *ibid.* 24, 561 (1985). ● (60) Eid., *An ethnopharmacological examination of Virola elongata bark: A South American arrow poison*, *J. Ethnopharmacol.* 12, 75–92 (1984). Pharmakologische Prüfung der Basen und der nichtalkaloidischen Bestandteile; die meisten reduzieren die Mortalität von Mäusen, und beeinflussen ihr Verhalten. ● (61) J. C. MARTINEZ V. et al., *Phytochemistry* 24, 1612 (1985). In Colombia gesammelt. ● (62) M. J. KATO et al., *ibid.* 24, 533 (1985). ● (63) Eid., *ibid.* 25, 279 (1986). ● (64) S. DE H. CAVALCANTE et al., *ibid.* 24, 1865 (1985). ● (65) R. BRAZ FILHO et al., *ibid.* 12, 417 (1973); 15, 567 (1976). ● (66) M. PIO CORREA, 1. Bd., S. 306 (1926), 1. c. Bd. VII, S. 115. ● (67) P. GHIRARDI and A. MARZO, *Phytochemistry* 10, 907 (1971). ● (68) G. J. PERSINOS et al., *Lloydia* 33, 494 (1970); A. LAI et al., *Lloydia* 36, 437 (1973). ● (69) E. COROTHE and T. NAKANO, *Planta Medica* 17, 185 (1969). ● (70) K. KAWANISHI et al., *Phytochemistry* 24, 1373 (1985). ● (71) LUCIA M. X. LOPES et al., *ibid.* 21, 1751 (1982); 22, 1516 (1983); 23, 202, 2647 (1984). ● (72) C. E. S. BARATA et al., *ibid.* 17, 783 (1978). ● (73) R. BARUFFALDI et al., *Rev. Farm. Bioquim. Univ. Sao Paulo* 13, 91 (1975). ● (74) T. C. WHITMORE (ed.), *Tree flora of Malaya*, Longman, London, Bd. 1 (1972): *Myristicaceae* by T. C. WHITMORE, S. 315–345.

#### Nachtrag (Dezember 1989)

Für *Myristica insipida* von Queensland wurde Bestäubung durch kleine, pollensammelnde Käfer (Cantharophilie) nachgewiesen (1). Synthese und z. T. Strukturrevision von 1,3-Diarylpropanen von *Iryanthera coriacea*, *laevis* und *Virola multinervia* (2).

*Horsfieldia glabra*: Baum Thailands; Trimyristin, 11'-Phenylundecanoylresorcin, Asarinin, Hinokinin und Cubebin aus Samen (3) und Trimyristin, Asarinin, 11'-Phenylundecanoylresorcin und 9'-Phenylnonanoylphloroglucin aus Arilli (4).

*Iryanthera laevis*: Zwei Rindenmuster aus dem Amazonasgebiet von Colombia lieferten 2',4'-Dihydroxy-4,6'-dimethoxydihydrochalkon; eines der Muster lieferte ein weiteres Dihydrochalkon und ein Dihydrochalkon — 1,4-Diphenyl-2,3-dimethylbutanlignan-Dimer (5).

*Myristica*: Papua-Macis (*M. argentea*) lieferte mehrere 1,4-diphenyl-2,3-dimethylpropanoide Lignane mit antibiotischen und antioxidativen Eigenschaften, u. a. Myristargentol-A und -B und Mesodihydroguaiaretinsäure (6, 7). Neolignane aus dem Arillus (= Macis) von *M. fragrans* (8, 9); ferner Malabaricon-C aus Macis (10); Übersichtsbericht über Muskatnüsse (11). Otobanon, Cagayanin und Cagayanon aus Samenkernen von *M. cagayanensis* von Taiwan (14).

*Otoba parvifolia*: Samen lieferten die furofuranoiden Lignane Phillygenol und Xanthoxylol und 6 Farnesylhomogentisinsäurederivate, mit z. T. kontrahiertem und umgelagertem aromatischem Ring (12).

*Virola carinata*: Aus Blättern bekannte (Dehydrodieugenol, Carinatidiol) und neue Neolignane isoliert (13).

## Literatur

(1) J. E. ARMSTRONG and A. K. IRVINE, Amer. J. Bot. 76, 74–85, 86–94 (1989): Cantharophilie ist primitives Merkmal. ● (2) A. A. MORAIS et al., Phytochemistry 28, 239 (1989). ● (3) M. J. GONZALEZ et al., Fitoterapia 59, 486 (1988); vgl. auch A. KIJJOA et al., ibid. 59, 136 (1988); ● (4) MADALENA M. M. PINTO et al., Phytochemistry 27, 3988 (1988). ● (5) ESPERANZA VILLAMIL Z. et al., Spectros. Int. J. 6, 157 (1988). ● N. NAKATANI and K. IKEDA, Chemistry Express (Kinki Chem. Soc., Japan) 2, 627 (1987). ● (7) N. NAKATANI et al., Phytochemistry 27, 3127 (1988). ● (8) K. K. PURUSHOTHAMAN and A. SARADA, Indian J. Chem. 19B, 236 (1980). ● (9) SUSANA A. ZACCHINO and H. BADANO, J. Nat. Prod. 51, 1261 (1988): Neolignane des 8-O-4'-Typs. ● (10) N. NAKAMURA et al., Chem. Pharm. Bull. 36, 2685 (1988): Ist larvizides Prinzip. ● (11) D. A. KALBHEN, *Die Muskatnuss als Rauschdroge: Ein Beitrag zur Chemie und Pharmakologie der Muskatnuss (Myristica fragrans)*, Angew. Chem. 83, 392–396 (1971). ● (12) A. G. FERREIRA et al., Phytochemistry 28, 579 (1989). ● (13) C. A. GUARIN et al., Spectros. Int. J. 6, 107 (1988). ● (14) Y.-H. KUO et al., Chem. Pharm. Bull. 37, 2310 (1989).

**Myrothamnaceae** (Bd. V, S. 153–154)

Blätter von *Myrothamnus flabellifolius* enthalten Glykoside von K, Q und M und Galli- und Ellagitannine (Hydrolysenprodukte nachgewiesen: GIANNASI 1986, l. c. Bd. VIII, S. 127); im Gegensatz zu BATE-SMITH (Bd. V, S. 153) hat GIANNASI M beobachtet. Viele biologische Angaben zum „Buschtee“ oder „Wunderbusch“ machte PUFF; dieser Autor erwähnt auch, daß gewisse Autoren auf Ähnlichkeiten der Familie mit den Monimiaceen und Cercidiphyllaceen hingewiesen haben. Die Phenolspektren sprechen allerdings gegen Monimiaceen-Verwandtschaft. Vgl. auch Tabelle 169 in Bd. VIII, S. 123).

CH. PUFF, *Zur Biologie von Myrothamnus flabellifolius Welw. (Myrothamnaceae)*, Dinteria (Windhoek) No. 14, 1–20 (1978); auch id., J. Arnold Arboretum 59, 192 (1978); zur Verwendung vgl. auch E. VON KOENEN, l. c. Bd. VII, S. 84; die Pflanze wird hier „Wundertee“ und „Teebossie“ genannt.

Nachtrag (Dezember 1989)

DAHLGREN (Monogr. Syst. Bot. Missouri Bot. Gard. 25, 13–16 [1988]) nimmt für die Familie Verwandtschaft mit den *Cercidiphyllaceae* und *Hamamelidaceae* an; ausführliche Besprechung von Merkmalen und Klassifikation.

**Myrsinaceae** (Bd. V, S. 154–163, 437–439, 457)

Chemische Merkmale (Abb. 431)

*Chinone* — Die biologisch aktiven (1–4, 9, 15), alkyl- oder alkenylsubstituierten 2-Hydroxy-*p*-benzochinone wurden intensiv weiterbearbeitet. Derartige, zum Teil

zytotoxische Chinone sind auch von den *Iridaceae* (vgl. Bd. VII, S. 666; ferner [4]), *Cyperaceae* (vgl. Bd. VII, S. 603) und weiteren Familien der Angiospermen (1) bekannt geworden. Für die Myrsinaceen wurden einige neue Benzochinonderivate beschrieben. Am interessantesten in biogenetischer Sicht sind wohl die Ergebnisse von Untersuchungen von Samen von *Rapanea laetevirens* (5); sie lieferten 21% Totallipide mit etwa 63% Triglyceriden, 17% Embelin + Rapanon (85:15) und 4% eines Gemisches von Alkyl- + Alkenylresorcinen mit Seitenketten 11:0, 13:0, 15:0, 13:1 und 15:1; dies läßt vermuten, daß die embelinartigen 1,4-Benzochinone der Myrsinaceen über acetogene Alkylresorcine gebildet werden (vgl. dazu auch sub *Anacardiaceae* und *Myristicaceae*). Alkenylresorcinole sind übrigens auch die Ardisianole-I und -II, welche zusammen mit Q, Embelin, Bergenin und Ilexol aus *Ardisia japonica* isoliert wurden (5 a) und das Ardisianol aus *A. quinquegona* (13). Die Strukturen der Ardisiachinone (Bd. V, S. 437) wurden bestätigt (6). Neue Beobachtungen liegen für fünf Gattungen vor.

*Ardisia* – Früchte von *A. macrocarpa* enthalten Rapanon (7), und aus ihrem Holz wurden Rapanon, Homorapanon und wenig Embelin erhalten (8). Aus Wurzeln von *A. oxyphylla* wurde viel Rapanon isoliert; es wird von Embelin und Homorapanon begleitet (9). Wurzeln von *A. paniculata* (10) und *A. polycephala* (11) lieferten Rapanon. Wurzeln von *A. cornudentata*, ein Volksheilmittel von Südchina und Taiwan, lieferten Ardisianon und Cornudentaton (12), und aus beblätterten Stengeln von *A. quinquegona* wurden Ardisianol und Ardisianon erhalten (13).

*Embelia* – Embelin aus Früchten von *E. ribes* (14) ist ein Gemisch von drei Homologen, Embelin, Rapanon und Homoembelin (vgl. zur Benennung der Embelin-Homologen Ref. [1] sub *Conmaraceae*, Bd. VIII, S. 320). Vgl. ferner (2, 3).

*Maesa* – Früchte von *M. lanceolata* lieferten 0,35% des antibiotisch stark aktiven Maesanins (15). *M. macrophylla* wird in Nepal „Bhogati“ genannt; Blätter lieferten 2,5% Bhogatin und das Dichinon Macrophyllin,  $C_{32}H_{46}O_2$ , (16). Vgl. ferner (3).

*Rapanea* – Vgl. (5) für Samen von *R. laetevirens*.

*Tapeinosperma* – Blätter und Rinde von *T. pseudojambosa* lieferten viel Rapanon und wenig Embelin und Maesachinon (17).

*Saponine* (vgl. für Formeln Bd. V, S. 158, 390–392) — Saponine sind gegenwärtig aus wenigstens sieben Gattungen bekannt.

*Aegiceras* – Weitere Untersuchungen zur Bildung von Artefakten (Aegiceradienol, Aegiceradiol u. a.) aus dem genuinen Sapogenin, Primulagenin-A (18).

*Ardisia* – *A. alyxiaefolia* von China enthält ein Saponin mit Cyclamiretin-A als Sapogenin (19). Wurzeln von *A. crispa* werden in Thailand medizinisch verwendet; aus ihnen wurden Ardisiacrispin-A und -B, zwei Saponine mit Cyclamiretin-A als Sapogenin und verzweigter Tetrose an OH-3, isoliert (20).

*Embelia* – *E. concinna* wird auf Madagaskar als Anthelminticum verwendet; beblätterte Zweige lieferten ein Saponingemisch, das bei saurer Hydrolyse Primulagenin-A und Embeligenin,  $C_{30}H_{50}O_4$ , abspaltet (21).

*Maesa* – Aus Blättern von *M. chisia* var. *angustifolia* wurde ein 22-Acyl-28-gluco-sylcamelliagenin-A-3-glykosid isoliert; als Acylreste wurden Angeloyl und 2-Methylbutyryl festgestellt (22). Blätter und Rinde von *M. pyrifolia* enthalten stark

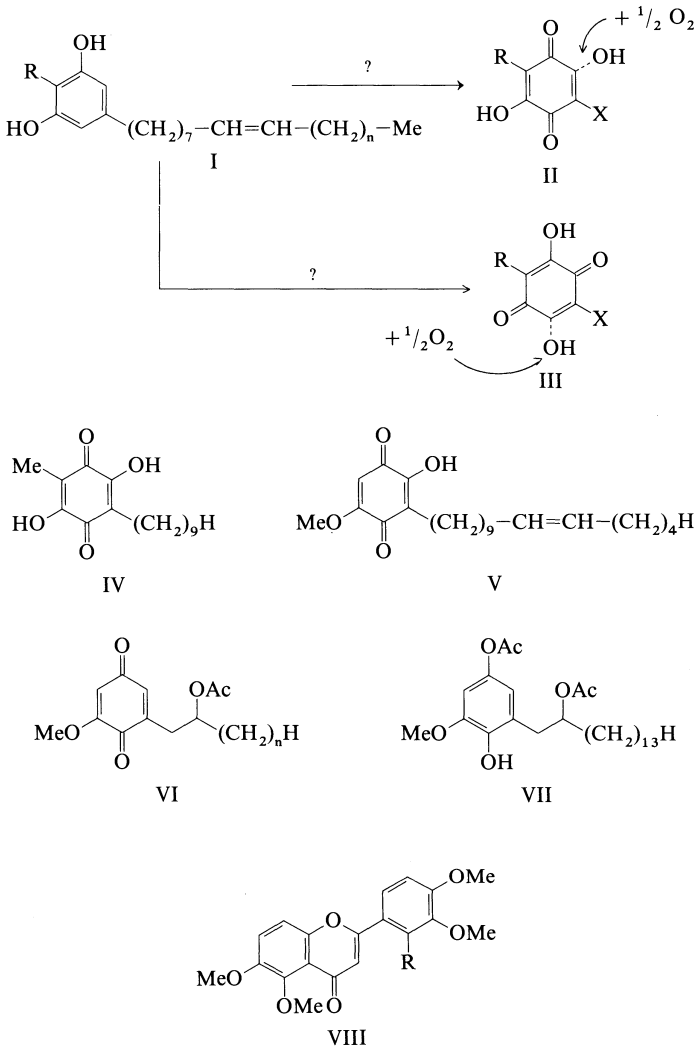


Abb. 431. Einige Inhaltstoffe der *Myrsinaceae*: Alkenylresorcine, 1,4-Benzochinone und Flavone

I = Zwei der Alkenylresorcine (R = H, n = 3, 5) aus Samenöl von *Rapanea laetevirens* und Ardisianol-1 (R = Me, n = 5) aus *Ardisia japonica* ● II + III = Embelinartige Myrsinaceen-*p*-Benzochinone, die möglicherweise reine Acetogene sind (R = H oder Me, X = Alkyl oder Alkenyl) ● IV = Bhogatin, C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub> ● V = Maesanin, C<sub>22</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub> ● VI = Ardisianon, C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub>, n = 13, und Cornudentaton, C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>, n = 11 ● VII = Ardisianol, C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>O<sub>6</sub> ● VIII = Zwei Flavone aus *Ardisia floribunda* (R = H und R = OMe)

N.B.: Ardisianol-1 wird auch *cis*-2-Methylcardol genannt; die Seitenkette sollte dann C<sub>15</sub>H<sub>27</sub>, nicht C<sub>15</sub>H<sub>29</sub> sein (vgl. Bd. III, S. 93)



hämolyisierende Verbindungen und daneben ardisiolartige (vgl. dazu Bd. V, S. 156 sub *Ardisia fuliginosa*) Verbindungen (23).

*Myrsine* – Beblätterte Zweige von *M. africana* lieferten ein Saponin mit cancerostatischen Eigenschaften; es ist ein Primulagenin-A-glykosid mit Gluc, Rham, Gal und Glucuronsäure im Verhältnis 1:2:1:1 (24).

*Tapeinosperma* – Rinde von *T. pseudojambosa* enthält ein Saponingemisch mit Primulagenin-A und Echinocystsäure als Sapogeninen (17).

*Wallenia* – Aus *W. junquensis*, einem Endemiten von Puerto Rico, wurden ein mit dem *Myrsine africana*-Saponin identisches Saponin und Stigmasterin und Stigmasterin- $\alpha$ -arabinosid isoliert (25).

*Polyphenole* — Sind noch stets ungenügend bekannt. PD wurden aus Blüten von *Ardisia macrocarpa* isoliert (7). Blätter von *Maesa indica* (26) und *Tapeinosperma pseudojambosa* (17) lieferten Quercitrin und diejenigen von *Maesa macrophylla* Q und Q-glykoside (16). Aus Zweigen von *Ardisia floribunda* wurden zwei neue Flavone isoliert (27).

*Triterpene und Sterine* — Blätter von *Ardisia solanacea* enthalten Bauerenol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin (28); die gleichen pentazyklischen Triterpene wurden aus *Tapeinosperma pseudojambosa* (17) erhalten, und in Blättern von *Maesa macrophylla* (16) wurde nur ein  $\beta$ -Amyrinderivat nachgewiesen. Ilexol, Bergenin und Quercetin vide (5a).

*Cyanogene Verbindungen* — In Brasilien wurde bei 7 von 12 geprüften Blattmustern von *Rapanea parvifolia* Cyanogenese beobachtet (KAPLAN et al., l.c. Bd. VII, S. 369).

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Vgl. Bd. V, S. 162–163 und 401–403. Die Identität einiger Myrsinaceensaponine mit Primulaceensaponinen verstärkt die biochemische Ähnlichkeit zwischen diesen beiden Familien. Auf eine merkwürdige Konvergenz sei abschließend hingewiesen. In der Sektion *Crispardisia* der Gattung *Ardisia* kommen Arten mit bakterienhaltigen Blattrandknöllchen vor (z. B. *A. crispa* und 6 weitere Arten). Es handelt sich dabei um eine endophytische Symbiose, bei der aber die Bakterien an die folgende Generation weitergegeben werden. Dabei spielen kolleterenartige, Schleim absondernde, dendritische Haare eine große Rolle; sie kommen in Knospen, auf Jungblättern und in jungen Blüten vor. Der Schleim bildet das Substrat für die exophytische Phase der symbiotischen Bakterien. Genau gleiche Verhältnisse sind von den Rubiaceengattungen *Neorosea*, *Pavetta* und *Psychotria* bekannt; bei ihnen sind allerdings die schleimbildenden Kolleteren anders gebaut. Die Bedeutung dieser Symbiose für die Wirtspflanzen ist noch nicht genau bekannt (29–31).

### Literatur

(1) OLIVIA REINAUD et al., *Tetrahedron* 43, 4167 (1987). Synthese von 3-substituierten 2-Hydroxy-5-methoxy-*p*-benzochinonen; biologische Aktivität dieser Naturstoffgruppe. ●

- (2) C. K. ATAL et al., *Non-narcotic orally effective, centrally acting analgesic from an ayurvedic drug*, J. Ethnopharmacol. 11, 309–317 (1984). Frucht von *Embelia ribes* = „Vidang“; aktiver Stoff ist Embelin; Kaliumembelat ist oral gut wirksames Analgeticum. ● (3) M. GUNDIZA, *Antifertility and abortifacient activities of Myrsinaceae species*, Pharm. Weekblad Sci. Ed. 9, 235 (1987). EtOH-Extrakte von *Embelia schimperi*, *Myrsine africana* und *Maesa lanceolata* pharmakologisch geprüft; am aktivsten war *E. s.*; keine Identifikation von Wirkstoffen (mutmaßlich Benzochinone). ● (4) S.-M. WONG et al., J. Pharm. Sci. 74, 1114 (1985). Irisochin aus Rhizomen von *Iris missouriensis* ist 2-Hydroxy-3-octadecyl-5-methoxy-*p*-benzochinon, und wirkt zytotoxisch; es wird vom inaktiven 2-Desoxyirisochin begleitet; auch Pallason-C aus *Iris pallasii* var. *chinensis*, das sich nur in der Seitenkette von Irisochin unterscheidet, wirkt zytotoxisch; für Pallason-B und -C vgl. auch C. A. 95, 86 202 (1981). ● (5) R. V. MADRIGAL et al., Lipids 12, 402 (1977). ● (5a) B.-H. HUANG et al., Yao Hsueh Hsueh Pao 16, 27–320 (1981): Ex C. A. 95, 175 623 (1981). ● (6) K. YOSHIHARA et al., Chem. Pharm. Bull. 16, 2383 (1968). ● (7) V. K. MURTY et al., Current Sci. 38, 90 (1969). ● (8) T. V. P. RAO et al., Current Sci. 44, 11 (1975). ● (9) V. SHAH et al., J. Nat. Prod. 50, 730 (1987). Benzochinone wirken antibiotisch gegen *Entamoeba histolytica* und *Trichomanes vaginalis*. ● (10) H. K. DESAI et al., Indian J. Chem. 14B, 474 (1976). ● (11) V. PODIMUANG et al., Chem. Pharm. Bull. 19, 207 (1971). ● (12) Z. TIAN et al., Phytochemistry 26, 2361 (1987). ● (13) T. KUSUMI et al., Bull. Chem. Soc. Japan 51, 943 (1978). ● (14) S. K. KHURANA et al., Current Sci. 41, 333 (1972). ● (15) I. KUBO et al., Tetrahedron Letters 24, 3825 (1983); Tetrahedron 43, 2653 (1987). ● (16) K. R. PRABHU et al., Current Sci. 38, 15 (1969); 40, 320 (1971); C. CHANDRASEKHAR et al., Phytochemistry 9, 415 (1970). ● (17) D. R. BAIGENT and K. G. LEWIS, Austral. J. Chem. 31, 1375 (1978). ● (18) O. D. HENSENS and K. G. LEWIS, Austral. J. Chem. 24, 2117 (1971). ● (19) G. LI et al., vgl. S. 406 und 409 (1987) von Ref. [20]. ● (20) CH. JANSAKUL et al., Planta Medica 52, 544 (1986); 53, 405–409 (1987). ● (21) SUZANNE HEITZ et DENISE BILLET, Compt. Rend. 277D, 1703 (1973). ● (22) A. K. CHAKRAVARTY et al., Phytochemistry 26, 2345 (1987). ● (23) W. G. BOORSMA, Bull. Inst. Bot. Buitenzorg No. 21, 29–30 (1904). ● (24) S. M. KUPCHAN et al., J. Med. Chem. 12, 167 (1969). ● (25) H. K. KIM et al., Lloydia 33, 30 (1970). ● (26) S. A. AHMAD and A. ZAMAN, Phytochemistry 12, 1826 (1973). ● (27) M. PARVEEN and N. U. KHAN, Indian J. Chem. 26B, 894 (1987). ● (28) S. A. AHMAD et al., Planta Medica 32, 162 (1977). ● (29) N. R. LERSTEN and H. T. HORNER, *Bacterial leaf nodule symbiosis in angiosperms with emphasis on Rubiaceae and Myrsinaceae*, Bot. Rev. 42, 145–214 (1976). ● (30) N. R. LERSTEN, *Trichome forms in Ardisia (Myrsinaceae) in relation to bacterial leaf nodule symbiosis*, Bot. J. Linn. Soc. 75, 229–244 (1977). ● (31) I. M. MILLER et al., *Structure and function of trichomes in the shoot tip of Ardisia crispa (Thunb.) A. DC.*, Bot. J. Linn. Soc. 88, 223–236 (1984).

#### Nachtrag (Dezember 1989)

*Aegiceras corniculatum* (= *A. majus*): Piscizides Prinzip von Zweigen und Stamm ist 5-O-Methylembelin (1).

*Ardisia*: Ganze Pflanzen von *A. crenata* lieferten ein biologisch aktives zyklisches Depsipeptid (= Peptolid) mit Essig-, Propion- und 3-Phenylmilchsäure, Alanin, N-Methylalanin, 3 Mol  $\beta$ -Hydroxyleucin, N-Methyldehydroalanin und N,O-Dimethylthreonin als Bausteinen (2, 3). Ganzpflanzen von *A. neriifolia* lieferten die spermiziden Saponine Ardisiosid-A und -B mit Primulagenin-A als Sapogenin (4).

*Maesa*: Blätter von *M. indica* lieferten 3% Q (5). Antimutagenes Prinzip der Samen von *M. montana* ist Maesol, C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>O<sub>4</sub>, ein dimeres 5-Alkylresorcin vom Striatol-Typ (6).

*Myrsine*: Anthrachinone und Acetylnaphthole aus Wurzeln von *M. africana*, i. e. 0,5% Nepodin, 0,00025% 2-Hydroxychrysophanol und 0,0003% Emodin; auch 0,0015% 5-Methoxy-7-hydroxyphthalid (7).

Vorkommen von *p*-Benzochinonen bei Myrsinaceen von Kenya (*Embelia*-, *Maesa*-, *Myrsine*- und *Rapanea*-Arten [8]).

#### Literatur

(1) E. GOMEZ et al., J. Nat. Prod. 52, 649 (1989). ● (2) M. FUJIOKA et al., J. Org. Chem. 53, 2820 (1988): Peptolid C<sub>49</sub>H<sub>75</sub>N<sub>7</sub>O<sub>15</sub> als FR 900359 bezeichnet; 1,19 g aus 160 kg Frischpflanzen erhalten. ● (3) A. MIYAMAE et al., J. C. S. Perkin I 1989, 873. ● (4) N. MALVIYA et al., Indian J. Chem. 28B, 522 (1989). ● (5) R. V. GAITONDE and P. C. NAIK, Current Sci. 58, 982 (1989): Nach Hydrolyse. ● (6) M. E. WALL et al., J. Nat. Prod. 51 1226 (1988); Maesol kommt auch in Samen von *Maesa indica* vor. ● (7) X.-H. LI and J. L. MCLAUGHLIN, J. Nat. Prod. 52, 660 (1988). ● (8) J. O. MUDIWO et al., Bull. Chem. Soc. Ethiopia 2, 83 (1988): Ex Nat. Prod. Updates No. 6061 (1989).

#### Myrtaceae (Bd. V, S. 163–195, 439–441, 457)

Zur Umgrenzung der *Myrtales* und zur Beurteilung des taxonomischen Ranges und der Klassifikation einiger Problemgattungen (z. B. *Alzatea*, *Heteropyxis*, *Psiloxylon*, *Rhynchocalyx*) vgl. Bd. VIII, S. 256 sub *Combretaceae* und (1, 2). SCHMID (1) schlug folgende Klassifikation für die Familie vor:

- I. MYRTOIDEAE mit einer Tribus, *Myrteae*.
- II. PSILOXYLOIDEAE: Nur *Psiloxyleae* mit *Psiloxylon*.
- III. LEPTOSPERMOIDEAE mit einer Tribus, *Leptospermeae*; *Heteropyxis* (vgl. Bd. IV, S. 249–250) in Subtribus *Heteropyxidinae*.
- IV. CHAMAELAUICIOIDEAE mit einer Tribus, *Chamaelaucieae*.

Nach (2) sprechen holzanatomische Merkmale, z. B. intraxyläres Phloem und skulpturierte Tüpfel, zugunsten der Annahme eines gemeinsamen Ursprungs für *Myrtales* und *Gentianales*.

Die Entwicklung der Exkrettaschen in Myrtaceen-Blättern wurde genau beschrieben (3). Ontogenetische Untersuchungen in der Riesengattung *Eucalyptus* zeigten, daß zwei verschiedene Operculum-Typen vorkommen: Nur durch Petalen gebildete Opercula und durch Kelch und Krone gebildete Opercula; die zwei Typen sind taxonomisch auswertbar (4).

Die australische Riesengattung *Eucalyptus* umfaßt etwa 1/6 der Arten der Familie; sie ist gegenwärtig durch Anpflanzungen in großem Ausmaße in wärmeren Gebieten weltweit verbreitet. *Eucalyptus* ist für den Menschen in mancher Beziehung wichtig (5–7). Die zweite Riesensippe ist die pantropische Gattung *Eugenia* s. l. mit annähernd 2000 Arten; sie kann in die neuweltliche Gattung *Eugenia* s. str. und die altweltliche Gattung *Syzygium* s. l. aufgelöst werden (8). Beide Sippen sind aber taxonomisch schwierig und rein morphologisch nicht scharf getrennt (9).

Das hat einerseits zur Folge, daß die hierher zu rechnenden Arten nicht durch alle Autoren über zwei Gattungen verteilt werden, und dementsprechend viele altweltliche Arten noch stets in der Gattung *Eugenia* aufgeführt werden, z. B. in (9); in andern Florawerken der Alten Welt, z. B. in (10), ist die Gattung *Eugenia* durch *Syzygium* ersetzt. Andererseits wurden durch gewisse Autoren *Eugenia* s. str. und *Syzygium* s. l. weiter aufgeteilt; Folge ist eine umfangreiche und verwirrende Synonymie, und die Tatsache, daß manche Arten in der phytochemischen Literatur in zwei, drei oder mehr Gattungen aufgeführt werden. Im folgenden soll bei altweltlichen Arten wie folgt vorgegangen werden: Für alle Vertreter, für welche Binomina in von *Eugenia* s. l. abgespaltenen Gattungen (*Syzygium*, *Cleistocalyx* u. a.) in leicht zugänglicher Literatur (vgl. Ref. [11]; ferner Wealth of India sub *Eugenia* und *Syzygium*) verfügbar sind, wird die moderne Klassifikation verwendet; andere „*Eugenia*“-Arten werden als Vertreter der Sammelgattung *Eugenia* behandelt. Vgl. zur Verwendung und Nomenklatur von Nutzpflanzen auch S. 954–973, 1884 von MANSFELDS Kulturpflanzenverzeichnis (11), BRÜCHER 1977, PURSEGLOVE et al. 1981 und ZEVEN-DE WET 1982, alle l. c. Bd. VII, S. 67–71; ferner die in Bd. VII sub B5.2–B5.7 zitierten Arbeiten.

#### Chemische Merkmale (Abb. 432 und 433)

Für etherische Öle, manche phenolische Stoffe und Triterpene sind viele neue Einzelheiten bekannt geworden. Wesentlich Neues wurde auf dem Gebiet der Gerbstoffe erarbeitet.

*Etherische Öle* — Von den vielen neuen Arbeiten sollen einige zur Illustration des gegenwärtigen Standes der Kenntnisse aufgeführt werden; neuweltliche Arten folgen am Schluß.

Etwa 200 australische *Myrtaceae* wurden auf Vorkommen von  $\beta$ -Triketonen (Formeln Bd. V, S. 170) in den etherischen Ölen untersucht; Phloroglucin-Derivate (Leptospermon, Flaveson, Agglomeron, Tasmanon, Grandifloron) wurden bei *Baeckea*-, *Eucalyptus*-, *Leptospermum*-, *Melaleuca*- und *Xanthostemon*-Arten, Resorcin-Derivate (Dehydroangustion, Angustion, Xanthostemon) bei *Backhousia*-, *Darwinia*- und *Xanthostemon*-Arten und Cyclopententriion-Derivate (nur Calythron) nur bei *Calythrix tetragona* beobachtet (12); derartige Verbindungen sind jetzt aus Ölen von 25 australischen Arten aus 8 Gattungen bekannt; in vergleichsweise untersuchten Labiaten- und Rutaceen-Ölen waren sie nicht nachweisbar (12). Die mehrkernigen Phloroglucide vom Typus der Myrtucommulone sind nicht flüchtig.

*Eucalyptus* (S. 244–281 von Ref. [5]) – *E. crenulata*, von der nur zwei Populationen in Victoria bekannt sind, produziert ein Rindenöl mit 70%  $\beta$ -Phenylethylphenylacetat, 7% Methyleudesmat und 20% *p*-Cymol; das Rindenöl unterscheidet sich nur quantitativ vom Blattöl (13); *E. crenulata* bastardierte mit der weiträumigen *E. ovata*, von welcher das  $\alpha$ -Pinen-Chemoderm an die untersuchte *crenulata*-Population grenzt: Analysen der Blattöle von 5 *crenulata*-, 5 *ovata*-, 5 *camphora*-Bäumen und von 9 mutmaßlichen Hybriden ließen den Schluß zu, daß die intermediären Bäume

tatsächlich Hybriden zwischen *E. crenulata* und *E. ovata* sind, und daß *E. camphora* (steht morphologisch *E. ovata* nahe; ist am betreffenden Standort ebenfalls vorhanden) als zweiter Elter kaum in Frage kommt (14). Extrahierte und destillierte Blattöle von *E. delegatensis* sind sehr verschieden, da während der Destillation u. a.  $\alpha$ -Phellandren,  $\alpha$ -Terpinen und *p*-Cymol aus Monoterpenalkoholen entstehen; Hauptkomponenten des extrahierten Öles waren *p*-Menthenole, *trans*-Piperitol, Methylcinnamat, C<sub>15</sub>-Alkohole und 4-Phenylbutan-2-on (15). In Neuseeland kultivierte *E. ficifolia* lieferte ein Frischblattöl mit 63%  $\alpha$ -Pinen, 14%  $\gamma$ -Terpinen und je 8%  $\beta$ -Pinen und *p*-Cymol (16). *E. globulus* liefert Blattöle vom Cineol (= Eucalyptol)- $\alpha$ -Pinen-Typ (5, 17); gleichartige Öle produzieren die in Marokko kultivierten *E. astringens*, *E. blakelyi* und *E. bosistoana* (18) und *E. pulverulenta* von NSW (19) und viele andere Arten (5). Außer zur Gewinnung etherischer Öle (5, 20), von welchen einige als Treibstoff Verwendung finden könnten (*E. radiata* [21]), werden *Eucalyptus*-Arten auch zur Produktion verschiedener Holztypen und von Gerbstoffen angebaut (20); in Australien ist die Gattung auch für die Honigproduktion wichtig (5).

*Leptospermum* – Die drei verwandten Sippen *L. lanigerum* var. *macrocarpum*, *L. sphaerocarpum* und *L. scoparium* var. *rotundifolium* produzieren ähnliche Blattöle mit 23–34%  $\alpha$ -Pinen, 12–25% Cineol, 2–11% *p*-Cymol und 10–22% Eudesmonen (22).

*Lophomyrtus bullata* (= *Myrtus bullata*) – Blattöl enthielt 40%  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen, 7% Bullatenon, 20% 4-Methyl-1-phenylpentan-1,3-dion und 2-Isopropylchromon (23, 24).

*Melaleuca* – Früher galt grüne Verfärbung als Echtheitszeichen für Oleum cajeputi (*M. cajeputi*); aus in Kuala Lumpur gewonnenem Öl wurde in Mengen von 10% ein stark antiseptisches Phloracetophenonderivat, 3,5-Dimethylphloracetophenon-2,4-dimethylether, erhalten; diese Verbindung bildet mit Kupfer grüne Chelate (25).

*Myrtus communis* liefert im Mittelmeergebiet Myrtenöl; Öle von Tunesien, Marokko und Frankreich hatten Cineol,  $\alpha$ -Terpineol, Linalool und Myrtenol als Hauptkomponenten; 14 weitere Ölbestandteile wurden identifiziert (26). In Californien kultivierte Pflanzen lieferten Öle mit über 10%  $\alpha$ -Pinen, Limonen, Cineol und Linalool und 21 weiteren Komponenten (27).

*Psidium* – Die aus Südamerika stammende *P. guajava* ist heute in den Tropen weltweit verbreitet; in Fiji ist sie seit langem verwildert; Blattöle von 47 „wilden“ Bäumen enthielten alle wechselnde Mengen Caryophyllen, Caryophyllenoxid und meistens auch Benzaldehyd, Nerolidol und Selenenol; weitere Sesquiterpene gestatten die Unterscheidung von drei Chemodemen: 28  $\beta$ -Bisabolen-, 9  $\beta$ -Selenen-, 4 Aromadendren-Bäume; 6 Bäume ließen sich nicht eindeutig einem dieser Chemodeme zuteilen; das gegenwärtig kultivierte Cultivar ‚Beaumont‘ gehört zum Bisabolen-Chemodem (28).

*Syzygium* (= *Eugenia* s. l. p. p.) – Im Gewürznelkenöl (*S. aromaticum* = *Eugenia caryophyllus* etc.) wurden Benzaldehyd, Benzylalkohol, Benzylacetat, *m*-Methoxybenzaldehyd,  $\alpha$ -Ylangeren und Chavicol als neue Komponenten nachgewiesen (29). Mutternelkenöl (vgl. Bd. V, S. 176) enthält etwa 35% eines Phloracetophenonderi-

vates, das möglicherweise biogenetische Vorstufe der 2-Methylchromone der Isoeugenitin-Eugenitin-Gruppe (Formeln Bd. V, S. 169) ist (30). *S. bracteatum* lieferte ein Blattöl mit viel 3-Caren und Limonen und wenig Safrol, Cineol, Menthon, Farnesol, Linalool, Myrtenal u. a. (31). Im Blattöl von *S. jambos* wurden viel  $\alpha$ -Pinen und Limonen und kleinere Mengen von Cuminalkohol, Geranylacetat, Borneol,  $\alpha$ -Terpineol u. a. nachgewiesen (32).

*Amerikanische Myrtaceen* – Beispielsweise sei auf Etherisch-Öl-Untersuchungen mit Blättern von *Blepharocalyx giganteus* (33), *B. tweediei* (34), *Callistemon speciosus* (35), *Calyptranthes spruceana* (36), *C. spec.* (41), *Eugenia pseudo-mato* (37), *Feijoa sellowiana* (Früchte [38]), *Pseudocaryophyllus acuminatus* (39), *P. guilii* (40), *P. jaccoudii* (41), *P. pabstianus* (42) und *Stenocalyx michelii* (= *Eugenia uniflora*) (43, 44) hingewiesen.

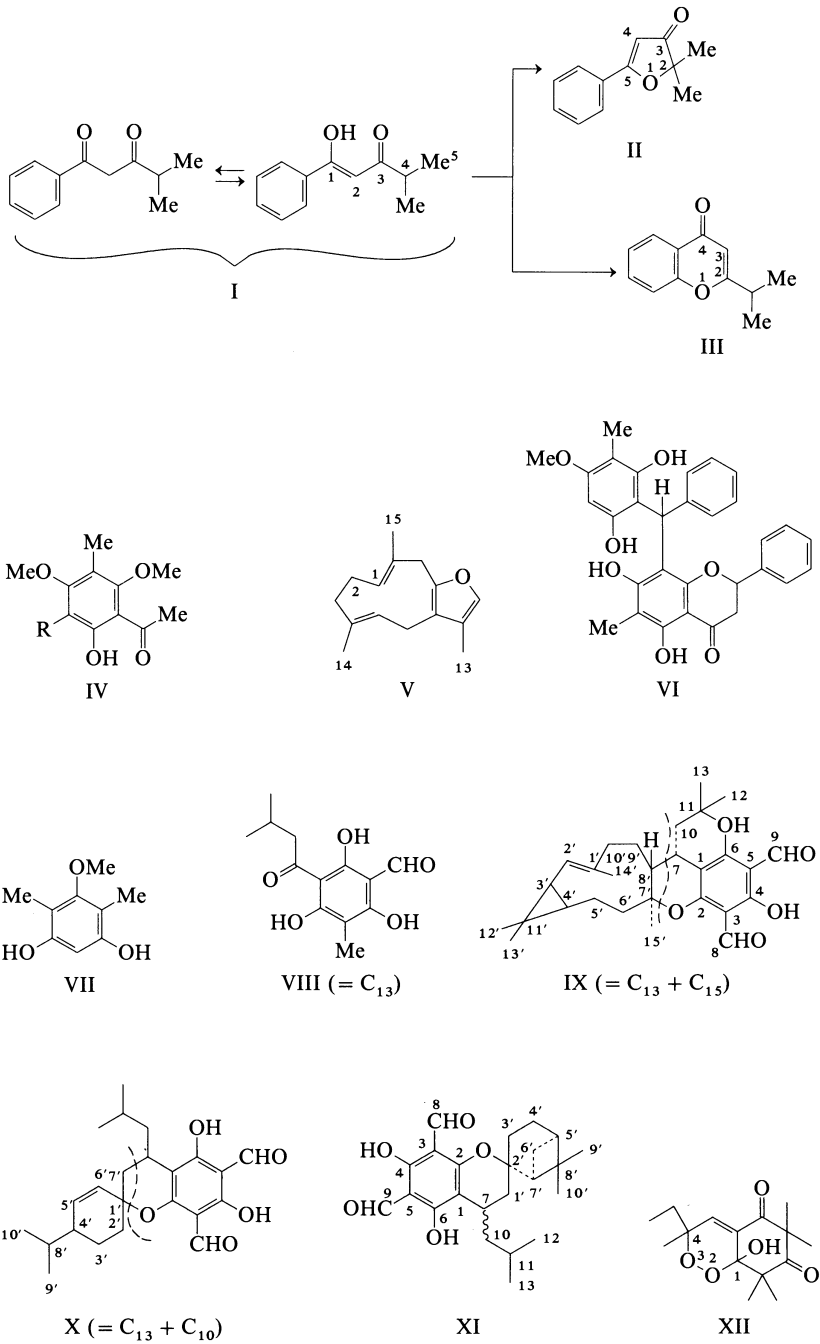
#### *Polyphenole* —

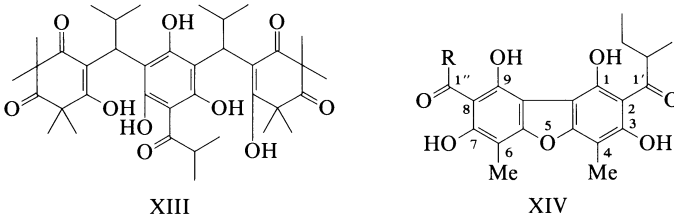
*Zimtsäuren und Flavonoide Verbindungen* – In der Familie sind hydrophile Vacuolen-Flavonoide und lipophile externe Flavonoide von Wachs- und Korklagen vorhanden; möglicherweise sind letztere zuweilen auch im Exkretsystem abgelagert. Obwohl lange nicht alle phytochemischen Arbeiten die Unterscheidung dieser zwei Flavonoidklassen zulassen, soll der Versuch gemacht werden, sie getrennt zu besprechen.

*Zimtsäuren und hydrophile Flavonoide*: Glykoside von K, Q und M sind weitverbreitet (vgl. Bd. V). Hier sollen, nach Gattungen geordnet, einige Ergänzungen gebracht werden.

Blütenpigmente von *Callistemon lanceolatus* sind Pg- und Cy-3,5-diglucosid; daneben kommt freies K vor (45). Q- und M-3-glykoside sind Hauptflavonoide der Blätter von *Metrosideros polymorpha* (46). In Blättern von *Myrcogenella chequen* wurden K, Q und zwei M-3-glykoside beobachtet (47). Blätter von *Myrtus communis* enthalten M und sein 3-Rhamnosid (48), und aus Samen wurden Q und Patuletin (6-OMe-Q) und Benzoe- und Zimtsäuren erhalten (49). Q aus Wurzeln (50) und Q und Guajaverin auch aus Blüten (51) von *Psidium guajava* erhalten. Rinde von *Syzygium cuminii* (= *Eugenia jambolana*) lieferte K, Q und K-3-glucosid (52), und aus Blüten (53) wurden Hyperin, M-3-arabinosid und Dihydromyricetin und aus Samen (54) Q und Taxifolin erhalten. Neue Verbindungen sind die 5-Rhamnoside von 3-C-Methylapigenin und 3-C-Methyluteolin aus beblätterten Zweigen („aerial parts“) einer noch als *Eugenia kurzii* Duthie aufgeführten (Wealth of India) *Syzygium*-Art (55).

Populationsanalysen mit dem über fast ganz Australien verbreiteten euryöken *Eucalyptus camaldulensis* zeitigten interessante Ergebnisse (56); Hydrolysate von Blatt(103 Herkünfte)-, Samen(63 Herkünfte)- und Keimpflanzenblätter(53 Nachkommenschaften) -Extrakten wurden auf Phenolspektren geprüft und dabei 47 Phenole nachgewiesen, von welchen Q, K, D, Aromadendrin, E, G, Gentsisin-, Kaffee-, Ferula- und Sinapinsäure eindeutig identifiziert werden konnten; aufgrund aller erhaltenen Phenolmuster ließ sich deutlich eine Rassenbildung in verschiedenen Gebieten Australiens nachweisen; Schlüsselverbindungen (vorhanden oder fehlend) waren bei den Blattphenolen K, Aromadendrin, ein PA, das bei der



Abb. 432. Einige Inhaltsstoffe der *Myrtaceae*

I = 4-Methyl-1-phenylpentan-1,3-dion und eines der möglichen Enol-Tautomeren ●  
 II = Bullatenon = 2,2-Dimethyl-5-phenylfuran-3-on ● III = 2-Isopropylchromon ●  
 IV = Phloracetophenon-Derivate aus Cajeputöl (R = Me) und aus Mutternelkenöl  
 (R = H) ● V = Isofuranodien,  $C_{15}H_{20}O$ , aus Öl von *Stenocalyx michelii* ● VI = Melanervin,  
 $C_{31}H_{28}O_7$ , aus *Melaleuca quinquenervia* ● VII = Renantherin,  $C_9H_{12}O_3$  (vorgeschlagene Struktur)  
 ● VIII = Grandinol,  $C_{13}H_{16}O_5$ , aus *Eucalyptus grandis* ● IX + X = Euglobal-III,  
 $C_{28}H_{38}O_5$ , und Euglobal-IIb,  $C_{23}H_{30}O_5$ , aus *Eucalyptus globulus* ● XI = Robustial-A  
 und -B,  $C_{23}H_{30}O_5$ , aus *Eucalyptus robusta* (7 $\alpha$ - und 7 $\beta$ -H) ● XII = Diastereoisomere (an  
 C<sub>1</sub>, C<sub>4</sub>) *Eucalyptus globulus*-Hemmstoffe G1 und G2,  $C_{15}H_{22}O_5$  ● XIII = Myrtucommun-  
 lon-A,  $C_{38}H_{52}O_{10}$  ● XIV = Rhodomyrtoxin-B (R =  $-\text{CH}[\text{Me}] \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Me}$ ) und  $-\text{C}$   
 (R =  $-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{Me}] \cdot \text{Me}$ ),  $C_{24}H_{28}O_7$

Hydrolyse ein pelargonidinähnliches Anthocyanidin liefert, und eine unbekannte Komponente No. 20. Gleichzeitige Analyse der Phenolspektren von 20 Blattmustern von in Israel kultivierten Pflanzen ließ den Schluß zu, daß diese ursprünglich aus Südostaustralien eingeführt worden waren (56). Zu gleichem Ergebnis hinsichtlich der Herkunft der gegenwärtig in Ägypten und Israel kultivierten Bäume von *E. camaldulensis* kamen ägyptische Untersucher (57), obwohl ihre chemischen Resultate z. T. abweichen; insbesondere fehlte Aromadendrin gänzlich, traten PA nur erratisch auf, und waren K-glykoside überall nachweisbar; Hauptglykosid ist stets Q-3-glucuronid; es wird von Q-7-glucosid, Rutin und K-3-glucuronid begleitet; rassencharakteristisch waren einerseits 7-Glucuronide von Ap und Lu und Lu-7-glucosid (Israel, Ägypten, Südostaustralien) und andererseits 3-Glucoside von K und Q (Zentral- und Nordaustralien). Die erwähnten Diskrepanzen dürften z. T. methodebedingt sein (z. B. langsame Hydrolyse von Flavonol-7-glykosiden und von -3-glucuroniden). Zwei Blattmuster von *Eucalyptus orientalis* enthielten viel Q- und M-3-glucuronid und wenig Isoquercitrin und Rutin (57). Wurzeln von *E. citriodora* lieferten außer PS, Betulin- und Ursolsäure Flavanonole: Aromadendrin (Dihydrokaempferol), sein 7-Methylether und Fustin, ein 5-Desoxyflavonoid (Formel Bd. III, S. 103) (60).

*Lipophile Flavonoide*: O- und C-methylierte Flavanone und Flavone sind für die Myrtaceen charakteristisch. Neue Untersuchungen bestätigten und erweiterten bisherige (vgl. Bd. V) Ergebnisse. Beblätterte Zweige der westaustralischen *Agonis spathulata* lieferten die Flavanone Pinostrobin, Cryptostrobin und 4'-Demethoxymatteucinol (58). Blätter von *Eucalyptus citriodora* lieferten Eucalyptin (59); Wur-



zeln vgl. (60). Eucalyptin wurde auch aus Blättern von *E. grandis*, *melanophloia*, *microtheca*, *rudis*, *staigeriana*, *tessellaris* und *torelliana* isoliert (61) und aus Blattwachs von *E. elata*, *eximia*, *gummifera*, *haemastoma*, *luebmanniana*, *maculata*, *michaeliana* und *youmanii* erhalten (62); 8-Demethyleucalyptin begleitete Eucalyptin im Wachs von *E. michaeliana* und *youmanii*, und wurde aus Blattwachs von *Lophostemon confertus* zusammen mit Phloracetophenon-4,6-dimethylether isoliert (62). Mit empfindlicheren Methoden wurden im Blattwachs von *E. amplifolia*, *cinerea*, *globulus*, *goniocalyx*, *gunnii*, *macrorhyncha*, *sieberi* und *urceolaris* Eucalyptin, 8-Demethyleucalyptin, Sideroxylin und 8-Demethylsideroxylin nachgewiesen (64); gleichzeitig wurde gezeigt, daß bei *E. globulus* Chrysin und bei *E. sideroxylon* Pinocembrin Begleitflavonoide sind (63). Blätter von *E. sieberi* enthalten die Flavanone Pinocembrin, Alpinetin (Pinocembrin-5-methylether) und Pinocembrin-5,7-dimethylether (64). Eucalyptin wurde auch aus Blättern von *Eugenia biflora* und *Myrcia citrifolia* (65) und von *Angophora hispida* × *A. bakeri* und *Syncarpia glomulifera* (62) erhalten. Aus Blüten der Cajepütölfpflanze (*Melaleuca quinquenervia*) wurden die C-Methylflavonone Strobopin und Cryptostrobin und Melanerin, ein Strobopininderivat mit Diphenylmethan-Substituent in 8-Stellung, isoliert (66). Blüten von *Syzygium samarangense* (= *Eugenia javanica*) lieferten 6,8-Di-C-methylflavonoderivate, welche als Farrerol (Bd. V, S. 184) - oder Matteucinol (Bd. I, S. 281)-Derivate aufgefaßt werden können: 4'-Demethoxymatteucinol und sein 5-Methylether (= 4'-Desoxyfarrerol und sein 5-Methylether) (67).

*Weitere Phloroglucin-Derivate:* Die durch HILLIS (1967, l. c. Bd. V, S. 439) für manche Vertreter der *Eucalyptus*-Sektionen *Renantherae* und *Macrantherae* beschriebenen Phenole Renantherin und Macrantherin wurden näher untersucht; sie sind instabile Phenole, welche während der Hydrolyse von Blattextrakten gebildet werden; für Renantherin, das aus Blatthydrolysaten von *E. caliginosa* (sect. *Renantherae*) zusammen mit G, E, Q, Gentsisinsäure und Hydrochinon isoliert wurde, konnte eine Struktur wahrscheinlich gemacht werden (68); das noch instabilere Macrantherin wurde zusammen mit K und Aromadendrin, Q, G und E aus Hydrolysaten von *E. astringens* (sect. *Macrantherae*) gewonnen; seine Struktur ist noch unbekannt (68). Biologisch aktive Phloroglucinderivate sind die Hemmstoffe der Wurzelbildung G1–G3 (68a) und die Euglobale aus *E. globulus* (69), das Grandinol aus *E. grandis* (70) und *E. pulverulenta* (71, 72), Robustol-A und die Robustadiale-A und -B aus *E. robusta* (73) und die Phloroglucide Myrtucommulon-A und -B aus *Myrtus communis* (74, 75) und *Callistemon lanceolatus* (76). Aus Früchten von *Rhodomyrtus macrocarpa* wurden noch Pseudorhodomyrtotoxin (77) und Rhodomyrtotoxin-B und -C (78) isoliert; es handelt sich um Biphloroglucide, welche alle im Prinzip der in Bd. V, S. 187 wiedergegebenen Struktur entsprechen (Acyl-Reste und Me-Gruppen z. T. vertauscht; Acylreste =  $-\text{COCH}[\text{Me}]\text{CH}_2\text{Me}$  und  $-\text{COCH}_2\text{CHMe}_2$ ).

*Gerbstoffe und Gerbstoffbausteine* – Hauptgerbstoffe sind Galli- und Ellagitannine; daneben kommen bei vielen Arten flavanoide Gerbstoffe (= PA), z. B. im Holz von *Eucalyptus camaldulensis* (78a), vor.

*Galli- und Ellagitannine und ihre Bausteine:* G und E wurden oft im Zuge allgemeiner phytochemischer Untersuchungen erhalten (z. B. 50–52, 54, 55). Viel Ellagsäure lieferten Holz von *Cleistocalyx gustavioides* (= *Eugenia gustavioides*) (79) und von

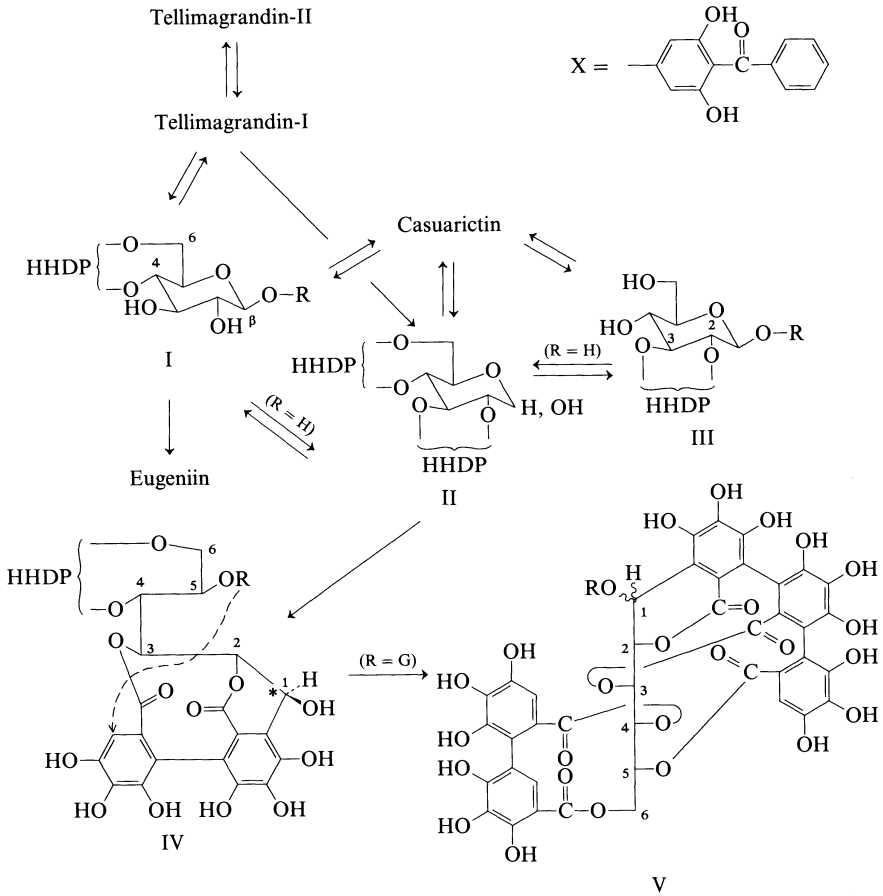


Abb. 433. Gerbstoffbausteine und Gerbstoffe der *Myrtaceae*

- I = 4,6-Hexahydroxydiphenylglucose (R = H), Strictinin (R = G) und Guavin-B (R = X)
- II = Pedunculagin ● III = 2,3-Hexahydroxydiphenylglucose (R = H) und Isostrictinin (R = G)
- IV = Casuariin (R = H) und Casuarinin und Stachyurin (R = G: epimer an C-1)
- V = Castalagin und Vescalagin (R = H: epimer an C-1) und 1-Galloylcastalagin (R = G)

Tellimagrandin-I  
 Tellimagrandin-II  
 Casuarictin  
 Eugeniiin

} Formeln Bd. VII, S. 310 und Bd. VIII, S. 554 und  
 Abb. 383 bei *Hamamelidaceae*

Der Name Eugeniiin ist unglücklich gewählt, da bereits ein Chromon Eugenin (Bd. V, S. 169) getauft worden war

*Syzygium crebrinerve* (= *Eugenia crebrinervis*) (80), und Gallussäure wurde aus Blatt von *Eucalyptus gunnii* isoliert (81). Charakteristisch für die *Myrtaceae* sind Methylellagsäuren (vgl. Bd. V, S. 457; ferner bei *Myrtales* sub *Combretaceae* in Bd. VIII); LOWRY prüfte Rinde oder Holz oder Zweige von 64 Arten aus 21 Gattungen, und beobachtete mit Ausnahme von *Verticordia densiflora* bei allen ein bis vier Ellagsäuremethylether. In der Gattung *Eucalyptus* kommen 3-Mono-, 3,3'-Di-, 3,4,3'-Tri- und 3,4,3',4'-Tetramethylellagsäuren in Blättern, Rinde und Holz vor; das 4'-Rhamnosid von 3-Methylellagsäure wurde aus Rinde von *E. globulus*, das 4'-Glucosid von 3,3'-Dimethylellagsäure aus Holz von *E. sideroxylon* und das 4'-Glucosid von 3,4,3'-Trimethylellagsäure aus Holz von *E. polyanthemus* isoliert, und Mono-, Di- und Trimethylellagsäuren konnten in Blatthydrolysaten von *E. bridgesiana*, *camaldulensis*, *consideniana*, *fergusonii* (ist Form von *E. paniculata* [7]), *gonyocalyx*, *marginata*, *megacornuta*, *morrissii*, *occidentalis*, *preissiana*, *punctata* und *sieberi* eindeutig nachgewiesen werden (82). Die Polyphenolmuster von Holzextrakten von *E. delegatensis* (83), *polyanthemus* (84) und *sideroxylon* (85) sind sehr komplex; sie enthalten neben verschiedenen Ellagitanninen (u. a. Pedunculagin [83]) Gallotannine, methylierte Ellagsäuren und 3,4,3'-Trimethylellagsäure-4'-glucosid (*E. bauerana*, *conica*, *polyanthemus*, *rudderi* [84]); außerdem kommen Resveratrol und sein Glucosid (*E. decorticans*, *melanophloia*, *paniculata* und *pruinosa* [85]) und Monomethylellagsäurerhamnosid (*E. melanophloia*, *pruinosa* [85]) vor. Tetramethylellagsäure wurde aus Holz von *E. polyanthemus* isoliert (84) und im Holz von *E. crebra* und *cullenii* nachgewiesen (85). Bei der Analyse von Holz und Rinde von *E. globulus* und *regnans* und Holz von *E. deglupta* wurden ebenfalls Ellagitannine, G, E, E-methylether und das 4'-Rhamnosid von 3-Methylellagsäure (Holz von allen drei Arten; viel aus Rinde von *E. globulus*) isoliert (86); ferner wurden Catechin, Gallocatechin, PA in Holz und Rinde von *E. globulus* und *regnans* und Chlorogensäure in Holz und Rinde von *E. globulus* nachgewiesen (86). Es steht jetzt fest, daß die Polyphenolmuster in der Gattung *Eucalyptus* durch den Pflanzenteil, dessen Alter und das Sippengenom geprägt werden, und daß Ellagsäuren und Ellagitannine zu den charakteristischen Polyphenolkomponenten der Gattung gehören. Ähnliches gilt ganz allgemein für die *Myrtaceae*. Gerbstoffanalysen liegen für Blätter von *Myrtus communis*, *Eucalyptus acaciiformis*, *globulus* und *viminalis* (87), *Eucalyptus viminalis*, *Feijoa sellowiana*, *Psidium cattleianum*, *guajava*, *Syzygium aequum*, *aromaticum*, *jambos* und *samarangense* (88) vor. Aus Blättern von *Psidium guajava* wurden Pedunculagin, Casuarinin, Stachyurin, Tellimagrandin-I, Strictinin, Casuariin, Casuarictin, 2,3-Hexahydroxydiphenoylglucose und Isostrictinin isoliert (88); Tellimagrandin-II und 4,6-Hexahydroxydiphenoylglucose wurden beide bei *E. viminalis* beobachtet (88); in Blättern von *S. aromaticum* war Tellimagrandin-II Hauptgerbstoff (88). Blütenknospen von *S. aromaticum* (Gewürznelken) lieferten das antivirale Eugeniin als Hauptgerbstoff (89, 90). Eine interessante Blattgerbstoffkomponente von *Psidium guajava* ist das Guavin-B, weil es einen etherartig gebundenen Phloracetophenon-Rest enthält (91). Hauptgerbstoff der Blätter von *Eugenia grandis* von Malaya ist Castalagin; es wird von Vescalagin und 1-Galloylcastalagin begleitet (92). Auch in Samen von *Callistemon lanceolatus* (93) und *Syzygium cuminii* (= *Eugenia jambolana*) (94) sind Galli- und Ellagitannine reichlich vorhanden.

*Kondensierte Gerbstoffe:* Die sogenannten Kino's der *Eucalyptus*-Arten bestehen zur Hauptsache aus PA, speziell viel PCy; bei gewissen Arten werden diese von Engelitin, Eudesmin und weiteren Phenolen begleitet (95, 96). Aus kinoartigen Exudaten von *Eucalyptus citriodora*, *globulus* und *tereticornis* wurde Aromadendrin-7-methylether isoliert; die Verbindung hat fungistatische Eigenschaften und wurde als Phytoalexin aufgefaßt (97). Kinogänge und Kinotaschen von *Angophora* und *Eucalyptus* entstehen nach Verwundung in der Kambialzone und werden später ins Holz eingeschlossen (*Angophora* und Arten der *Eucalyptus*-Untergattungen *Corymbia*, *Eudesmia* und *Monocalyptus* [= *Eucalyptus* s. str.] und gewisse Sektionen der Untergattung *Symphomyrtus*); bei drei Sektionen von *Symphomyrtus* erfolgt Ein-schluß in die Rinde (98).

Zusammenfassend sei festgehalten, daß die Myrtaceen Ellagitanninbildner sind. Die Hauptzüge des Gerbstoff-Stoffwechsels der Familie wurden in Abb. 433 zusammengefaßt. Gleiche Ellagitannine (Casuariin-, Casuarinin-, Castalagin-, Vesca-lagin-Gruppe mit offenkettiger, C-glucosidisch gebundener Glucose) kommen auch bei den Casuarinaceen, Fagaceen, Hamamelidaceen, Juglandaceen und Stachyuraceen vor (88, 99). Die Frage, ob valoneasäurehaltige, „dimere“ Ellagitannine ( $T_{2A}$  und  $T_{2B}$  bei *Myrtus communis*, *Eucalyptus acaciiformis* und *viminalis* [87];  $T_{2A}$  = Rugosin-E,  $T_{2B}$  = Rugosin-D [99]) in der Familie tatsächlich ebenfalls vorkommen, kann wohl erst als definitiv geklärt gelten, nachdem diese Komponenten rein isoliert und eindeutig identifiziert worden sind; in Blättern von *Eucalyptus viminalis* wurden sie jedenfalls durch OKUDA et al. (88) nicht beobachtet. Vgl. aber Abb. 415 bei den Melastomataceen.

*Triterpene, Saponine und Wachse* (vgl. Abb. 38, Bd. V, S. 189) — Die Cuticular- und Korkwachse der Myrtaceen enthalten neben lipophilen Flavonoiden reichlich pentazyklische Triterpene, und in der Gattung *Eucalyptus* aliphatische  $\beta$ -Diketone. Saponine wurden bisher nur selten beobachtet. PS sind regelmäßige Komponenten von Lipidfraktionen.

*Triterpene und Triterpensaponine* — Zur Illustration des Myrtaceentriterpen-Metabolismus' sei auf eine Reihe von Arbeiten hingewiesen. Freie Triterpensäuren der Oleanen-, Ursen- und Lupen-Reihe wurden aus folgenden Arten isoliert: *Backhousia angustifolia* (99 a), *Callistemon lanceolatus* ([100]); aus Blättern auch Saponine mit  $2\alpha$ -Hydroxyursolsäure und  $2\alpha$ -Hydroxyuvaol als Sapogeninen [101], *Cleistocalyx gustavioides* (Maslinsäure und weitere Triterpene [79]); auch Arjunol-, Oleanol-, Ursol- und  $2\alpha$ -Hydroxyursolsäure [80], *Eucalyptus citriodora* (Betulin- und Ursolsäure [60]), *E. grossa* (102), *E. pulverulenta* (3-Acetat des 11,12-Dehydroursolsäure-28,13-lactons [71]), *E. youmanii* (Ursolsäure [62]), *E. alba*, *crebra*, *grandis*, *melanophloia*, *microtheca*, *rudis*, *staigeriana*, *tessellaris* und *torelliana* (alle Ursolsäure [61]), *Eugenia fruticosa* (103), *kurzii* (104) und *wallichii* (103), *Lophostemon confertus* (Friedelin [62]), *Leptospermum petersonii* (Ursolsäure [62]), *Melaleuca quinquenervia* (Ursolsäure [62]), *Myrtus communis* (Ursolsäure [48]), *Psidium guajava* (Oleanolsäure [51]; Oleanol-, Ursol-, Maslin- und  $2\alpha$ -Hydroxyursolsäure [105]; aus Früchten auch Saponin mit Oleanolsäure als Sapogenin [106]), *Rhodomyrtus tomentosa* (107), *Syncarpia glomulifera*

(Ursolsäure [62]), *Syzygium aromaticum* (Gewürznelken [108]), *S. crebrinerve* (Asiat- und Arjunolsäure [80]), *S. cuminii* (Friedelin, Friedelinol und Betulinsäure aus Rinde [52]; Betulin- und Maslinsäure aus Blättern [109]), *S. formosum* (= *Eugenia formosa*) (110) und *S. samarangense* (= *Eugenia javanica*: Oleanolsäure aus Blüten [67]; Betulinsäure aus Rinde [111]).

*Aliphatische Wachsbestandteile* – Blattwachs von *Eucalyptus*-Arten enthält Antioxidantia; aus Wachs von *E. globulus* wurde die antioxidativ aktive Komponente (S-1) isoliert (10% des Wachses) und mit *n*-Tritriacontan-16,18-dion ( $C_{15}H_{31}-CO-CH_2-CO-C_{15}H_{31}$ ) identifiziert (112). Solche  $\beta$ -Diketone scheinen charakteristisch für die Gattung zu sein (vgl. Bd. V, S. 189–191); S-1 wurde auch für *E. camaldulensis*, *cinerea*, *regnans*, *cosmophylla*, *parvifolia*, *rubida*, *viminalis*, *perriniana*, *gunnii*, *robusta*, *dives*, *polybractea*, *pulverulenta* und *citriodora* nachgewiesen (112) und zusammen mit zwei niedrigeren Homologen, Hentriacontan-14,16-dion und Nonacosan-12,14-dion, aus Frischblättern von *E. pulverulenta* isoliert (71). Auch Rinde von *E. globulus* lieferte Tritriacontan-16,18-dion, und aus Holz von *E. deglupta* wurden Behenyl- und Lignocerylferulat und höhere Homologe erhalten (86).

#### *Cyanogene Verbindungen und Aminosäuren* —

Für eines von drei geprüften Blattmustern von *Psidium galapageium* der Galapagos Inseln (113), *Eucalyptus melliodora*, *E. polyanthemos* und *Thryptomene* cf. *saxicola* von Australien (114) und *Eugenia nitida* (2 von 5 geprüften Blattmustern), *E. rotundifolia* (2/14), eine *Myricaria*-Art (4/8) und *Myrrhinum atropurpureum* (5/8) von Brasilien (115) wurde Cyanogenese angegeben. GIBBS 1974, l. c. Bd. VII, S. 199, prüfte mit negativem Resultat Blätter oder Zweige von 14 Arten aus 12 Gattungen auf HCN-Abgabe.

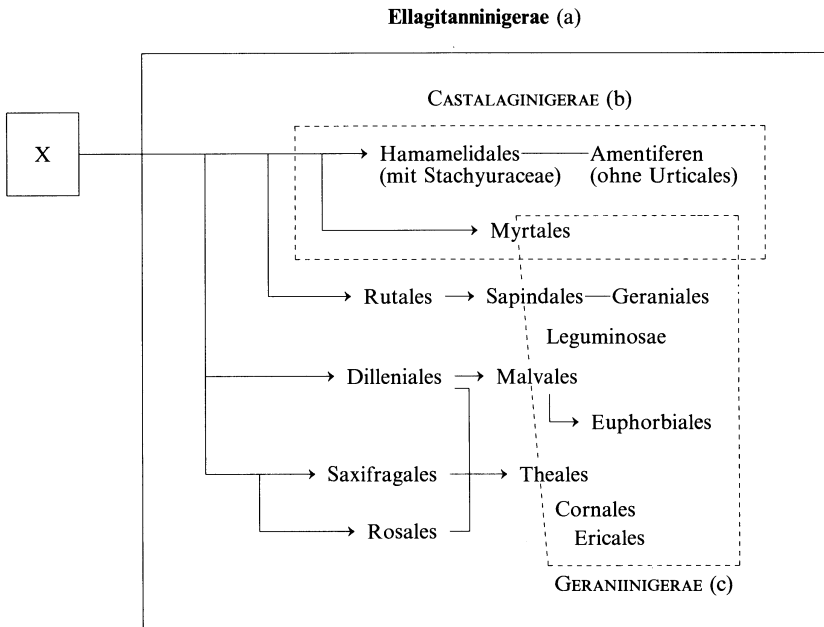
Aus getrockneten Blättern von *Melaleuca lanceolata* wurden 4% N-Methyl-4-hydroxyprolin und aus Blättern von *M. uncinata* je 1,4% Betonicin und N-Methyl-4-hydroxyprolin isoliert (116).

*Samenreserven* — Die Protein-Gehalte der Samen von 3 Myrtaceen-Arten betragen etwa 7% (117); Stärke war bei *Blepharocalyx tweediei* und *Syzygium cuminii* (= *Eugenia jambolana*) vorhanden, und fehlte bei *Myrtus communis*, und die Ölgehalte waren, mit Ausnahme von *Blepharocalyx tweediei*, bei der ganze Früchte untersucht wurden, niedrig (117). Interessante Ergebnisse zeitigte die genaue Analyse der Fettsäuren des Samenöls (3%) von *Syzygium cuminii* (118): 3% 12:0, 32% 14:0, 5% 16:0, 6% 18:0, 32% 18:1, 16% 18:2 und etwa 1% Malvalinsäure, 2% Sterculiasäure und 3% Vernolsäure; das Öl enthält also geringe Mengen Cyclopropen- und Epoxyfettsäuren.

*Verschiedenes* — Aus Blättern von *Ugni molinae* wurde ein Phytohaemagglutinin isoliert (119). Blätter von *Eucalyptus globulus* (zur Taxonomie dieser Sammel-Art vgl. [120]) enthalten hypoglykämisch aktive Stoffe; ein komplexes Glykosid, das bei der Hydrolyse u. a. Gallus- und Protocatechusäure und Glucose abspaltet, wurde isoliert; es stellt aber nicht den Wirkstoff dar (121).

## Chemotaxonomische Betrachtungen

Methylierte Ellagsäuren und Galli- und Ellagitannine lassen die Myrtaceen als einen typischen Vertreter der *Myrtales* erscheinen. Der Hinweis bei dieser Ordnung auf chemische Verwandtschaft mit den *Rosaceae-Rosoideae* (Bd. VIII, S. 257) bedarf einer Ergänzung. Im Bau der Ellagitannine erinnern gewisse Myrtaceen am stärksten an die *Fagaceae* und *Hamamelidaceae*. Von den *Fagaceen* sind außerdem ähnliche Triterpenspektren und Vorkommen von Stilbenen, 3,3'-Dimethylellagsäure und Trihydroxylierung im B-Ring der Flavonole (M) bekannt; in der Gesamtheit der chemischen Merkmale stehen die *Myrtaceae* den *Fagaceen* wohl näher als den *Rosoideae*. Das könnte darauf hinweisen, daß *Myrtales* und *Hamamelidales* und weitere Sippen, die im Stande sind, Tannine der Casuarinin-Stachyurin-Gruppe und der davon abgeleiteten Castalagin-Gruppe zu bilden, einer einzigen Entwicklungslinie angehören:



X = Sippen vom Typus der Polycarpicæ (= Magnoliidae + Ranunculidae sensu TAKHTAJAN) mit ausschließlich flavanoiden Gerbstoffen (= PA) (vgl. z. B. bei *Lauraceae*)

(a) = Sippen mit Ellagitanninen

(b) = Sippen mit Ellagitanninen vom Typus IV und V von Abb. 433

(c) = Sippen mit Ellagitanninen der Geraniin-Gruppe (Geraniin, Granatin-A und -B, Elaeocarpusin u. a.)

Für Literatur wird nach den betreffenden Familien verwiesen. Vgl. auch bei *Cercidiphyllaceae* in Bd. VIII und Ref. [5] im Nachtrag zu den *Nymphaeaceae*.

## Literatur

- (1) R. SCHMID, *Comparative anatomy and morphology of Psiloxylon and Heteropyxis, and the subfamilial and tribal classification of Myrtaceae*, Taxon 29, 559–595 (1980). ● (2) G. J. C. M. VAN VLIET and P. BAAS, *Wood anatomy and classification of the Myrtales*, Ann. Missouri Bot. Gard. 71, 783–800 (1984). ● (3) J. BROCHERIOU et M. BELIN-DEPOUX, *Contribution à l'étude ontogénétique des poches sécrétrices des feuilles de quelques Myrtacées*, Phytomorphology 24, 321–338 (1974). ● (4) STELLA G. M. CARR and D. J. CARR, *Operculum development and the taxonomy of Eucalyptus*, Nature 219, 513–515 (1968). ● (5) A. R. PENFOLD and J. L. WILLIS, *The Eucalypts – Botany, chemistry, cultivation and utilization*, Leonard Hill Books, London 1961. ● (6) L. D. PRYOR, *Biology of Eucalyptus*, Studies in Biology No 61, Edward Arnold, London 1976. ● (7) L. D. PRYOR and L. A. S. JOHNSON, *A classification of the Eucalypts*, Australian National University, Canberra, Reprint 1975. *Eucalyptus* (ohne *Angophora*: Als Gattung beibehalten) mit den Untergattungen *Blakella*, *Corymbia*, *Eudesmia*, *Gaubaea*, *Idiogenes*, *Monocalyptus* (= *Eucalyptus* s. str.) und *Symphomyrtus*. ● (8) R. SCHMID, *A resolution of the Eugenia-Syzygium controversy (Myrtaceae)*, Amer. J. Bot. 59, 423–436 (1972). ● (9) K. M. KOCHUMMER, *Myrtaceae*, S. 169–254 von *Tree Flora of Malaya*, vol. 3 (F. S. P. NG edit.), Longman, London 1978. 200 *Eugenia*-Arten besprochen. ● (10) CH.-EN CHANG, *Myrtaceae in Flora of Taiwan*, vol. 3, Epoch Publ. Comp., Taipei 1977. ● (11) Vide Ref. [1] sub *Cucurbitaceae* in Bd. VIII. ● (12) R. O. HELLYER, Austral. J. Chem. 21, 2825 (1968). ● (13) E. V. LASSAK and I. A. SOUTHWELL, *Phytochemistry* 8, 667 (1969). ● (14) D. SIMMONS and R. F. PARSONS, *Biochem. Syst. Ecol.* 4, 97 (1976). ● (15) R. J. WESTON, *Phytochemistry* 23, 1943 (1984). ● (16) L. H. BRIGGS and J. P. BARTLEY, Austral. J. Chem. 23, 1499 (1970). ● (17) R. TEWARI and A. AKHLA, *Essential oil from Eucalyptus globulus: A review*, CROMAP 7, 94–102 (1985). Etwa 100 Ölkomponenten identifiziert; 39 Literaturangaben. ● (18) M. HO-LEMAN et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 21, 311 (1987). ● (19) J. J. BROPHY et al. *Planta Media* 51, 170 (1985). ● (20) E. O. MARIANI et al., *Tropical and subtropical silvicultural crops. Tropical Eucalypts*, S. 373–386 von *CRC-Handbook of biosolar resources*, Vol. II, *Resource material*, CRC Press, Boca Raton, Florida 1981. ● (21) H. NISHIMURA et al., *Agric. Biol. Chem.* 44, 2495 (1980). Cineol,  $\alpha$ -Terpinen, Terpinen-4-ol,  $\alpha$ -Terpineol, Piperiton und  $\gamma$ -Element sind Hauptbestandteile; für *Eucalyptus globulus* vide H. NISHIMURA and M. CALVIN, *J. Agric. Food Chem.* 27, 432 (1979). ● (22) T. M. FLYNN et al., *Phytochemistry* 18, 2030 (1979). ● (23) L. H. BRIGGS and G. W. WHITE, *J. C. S. 1971C*, 3077. ● (24) Y. INOUE et al., *Chemistry Letters* 1988, 81. Synthese Bullatenon. ● (25) J. B. LOWRY, *A new constituent of biogenetic, pharmacological and historical interest from Melaleuca cajuputi oil*, Nature 241, 61–62 (1973). ● (26) M. VANHAELLEN and R. VANHAELLEN-FASTRÉ, *Planta Medica* 39, 164 (1980). ● (27) R. W. SCORRA, *Phytochemistry* 12, 153 (1973). ● (28) R. M. SMITH and S. SRWATIBAU, *Phytochemistry* 14, 2013 (1975). ● (29) T. DEYAMA and T. HORIGUCHI, *J. Pharm. Soc. Japan* 91, 1383 (1971). ● (30) S. HUNECK, *Phytochemistry* 11, 3311 (1972). ● (31) B. G. V. N. RAO and S. S. NIGAM, *Riechstoffe, Aromen, Körperpflegemittel* 22, 231 (1972). ● (32) B. G. V. N. RAO and S. S. NIGAM, *Perfumery Essent. Oil Record* 60, 282 (1969). ● (33) A. H. BRAVO and J. A. RETAMAR, *An. Soc. Cientifica Argent.* 192, 115 (1971); auch C.A. 76, 144 740 (1972). Mehr als 50% Cineol. ● (34) E. C. TALENTI et al., *J. Nat. Prod.* 47, 905 (1984). Cineol, Limonen, Myrtenal, Verbenon, Carvon, Anethol, Elemicin und Eugenol sind Hauptkomponenten. ● (35) E. A. MOREIRA et al., *Tribuna Farm.* 40, 5 (1972). Über 70% Cineol. ● (36) MIRIAM L. DA SILVA et al., *Phytochemistry* 23, 2515 (1984). Zwei Chemodeme, eines mit viel Limonen und Perillaaldehyd und eines mit viel Pinen und keinem Perillaaldehyd; 20–30% Geranial + Neral in beiden. ● (37) INES J. SOCOLSKY DE FENIK and J. A. RETAMAR, *Arch. Bioquim., Quim. Farm. (Tucuman)* 15, 3 (1969) ex C.A. 74, 146 239 (1971). Viel Verbenon und Cineol. ● (38) P. J. HARDY and B. J. MICHAEL, *Phytochemistry* 9, 1355 (1970): Über 90% Methylbenzoat + Ethylbenzoat; ferner 3-Octanon, Ethylbutanoat und -cinnamat, Methyl- und Ethylp-anisat; G. J. SHAW et al., *J. Sci. Food Agric.* 34, 743 (1983): Auch  $\beta$ -Ocimen, Hexenylbutanoat, Hexenylhexanoat. ● (39) E. A. MOREIRA, *Tribuna Farm.* 35, 71 (1967) ex C.A. 70, 109 116 (1969). Etwa 35% Eugenol. ● (40) INES J. SOCOLSKY DE FENIK and J. A. RE-

- TAMAR, An. Soc. Científica Argent. 192, 103 (1971); auch C.A. 76, 144 742 (1972).  $\alpha$ -Pinen, Cineol und etwa 50% Methyleugenol. ● (41) O. R. GOTTLIEB et al., An. Acad. Brasil. Cienc. 42 (Supl.) 143 (1970). Über 70% Anethol und 20% Methylchavicol und wenig Anisaldehyd im *P.j.*-Öl; über 90% Methylchavicol im *Calyptanthes*-Öl. ● (42) R. G. CAMPOS CORREA and O. R. GOTTLIEB, An. Acad. Brasil. Cienc. 42 (Supl.), 127 (1970). Mit Isopulegol, Citronellol und Citronellal. ● (43) G. RÜCKER et al., Phytochemistry 10, 221 (1971). Krist. Isofuranodien aus Blattöl. ● (44) MARTA E. LALLI DE VIANA and J. A. RETAMAR, An. Soc. Científica Argent. 192, 111 (1971); auch C.A. 76, 144 741 (1972).  $\beta$ -Pinen, Limonen, Cineol und  $C_{15}$ -Alkohole und wenig Campher und Pulegon. ● (45) S. P. TANDON et al., Naturwissenschaften 57, 394 (1970). ● (46) N. A. M. SALEH and G. H. N. TOWERS, Experientia 28, 787 (1972). ● (47) L. HÖRHAMMER et al., Phytochemistry 12, 2068 (1973). ● (48) S. MOVSMOV and A. M. ALIEV, Khim. Prirod. Soedin. 1981, 389. ● (49) A. M. DIAZ et al. ABEGER, Plantes Méd. Phytothérapie 21, 317 (1987). ● (50) K. K. TRIVEDI and K. MISRA, Current Sci. 53, 746 (1984). Auch PCy und Gallitannine isoliert. ● (51) A. G. R. NAIR et al., Fitoterapia 58, 204 (1987). ● (52) K. K. BHARGAVA et al., Current Sci. 43, 645 (1974). ● (53) S. S. SUBRAMANIAN and A. G. NAIR, Current Sci. 41, 703 (1972). ● (54) I. S. BHATIA and K. L. BAJAJ, Planta Medica 28, 346 (1975). Auch Ellagsäuremethylether, ein Stilben und Galli- und Ellagitannine isoliert. ● (55) P. PAINULY and J. S. TANDON, Phytochemistry 22, 243 (1983). ● (56) J. C. G. BANKS and W. E. HILLIS, *The characterization of populations of Eucalyptus camaldulensis by chemical features*, Austral. J. Bot. 17, 133–146 (1969). ● (57) M. F. ABD-ALLA et al., *Flavonoid glycosides and the chemosystematics of Eucalyptus camaldulensis*, Phytochemistry 19, 2629–2632 (1980). ● (58) J. R. CANNON and P. F. MARTIN, Austral. J. Chem. 30, 2099 (1977). ● (59) R. DAYAL, Current Sci. 49, 116 (1980). ● (60) R. DAYAL, J. Indian Chem. Soc. 59, 1008 (1982). ● (61) R. DAYAL, Current Sci. 51, 997 (1982). ● (62) J. L. COURTNEY et al., Phytochemistry 22, 947 (1983). ● (63) E. WOLLENWEBER and GISELA KOHORST, Z. Naturforsch. 36c, 913 (1981). ● (64) I. C. R. BICK et al., Austral. J. Chem. 25, 449 (1972). ● (65) O. R. GOTTLIEB et al., Phytochemistry 11, 1185 (1972). ● (66) H. WAGNER et al., Tetrahedron Letters 1976, 1341; O. SELIGMANN and H. WAGNER, Tetrahedron 37, 2601 (1981): Isolation und Struktur; EVA SCHINDLBECK et al., Tetrahedron Letters 1980, 1189: Synthese Melanervin. ● (67) L. A. MITSCHER et al., Lloydia 36, 422 (1973). ● (68) W. E. HILLIS and H. MORITA, Austral. J. Chem. 22, 1471 (1969). ● (68a) W. D. CROW et al., Tetrahedron Letters 1971, 1353. ● (69) T. SAWADA et al., Chem. Pharm. Bull. 28, 2546 (1980); M. KOZUKA et al., ibid. 30, 1952 (1982). Hemmen Bildung von Granulationsgewebe. ● (70) W. D. CROW et al., Tetrahedron Letters 1977, 1073: Hemmt Wurzelwachstum; F. YUSTE et al., ibid. 1978, 4869: Strukturbeweis durch Synthese. ● (71) M. L. BOLTE et al., Agric. Biol. Chem. 48, 373 (1984). Gleichzeitig 2 Grandinolderivate, P2 und P3, Methyleudesmat, Globulol u. a. isoliert. ● (72) M. L. BOLTE et al., ibid. 49, 761 (1985). P2 und P3 sind unwirksam als Granulationshemmer. ● (73) R.-s. XU et al., J. Amer. Chem. Soc. 106, 734 (1984). Besitzen Antimalaria-Wirkung. ● (74) Y. KASHMAN et al., Tetrahedron 30, 991 (1974). Myrtucommulon-A hemmt Bakterien stark. ● (75) A. M. DIAZ et al., *Myrtus communis, composición química y actividad biológica de sus extractos. Una revisión*, Fitoterapia 58, 167–174 (1987). 59 Ref. ● (76) M. LOUNASMAA et al., Phytochemistry 16, 1851 (1977). ● (77) N. H. ANDERSON et al., J. C. S. 1969C, 2403; M. V. SARGENT et al., J. C. S. Perkin I 1983, 231. ● (78) CH. A. IGBOECHI et al., Phytochemistry 23, 1139 (1984). ● (78a) D. NISI, C.A. 73, 32 278 (1970). ● (79) Y. YAZAKI, Phytochemistry 16, 138 (1977). ● (80) C. D. BANNON et al., Austral. J. Chem. 29, 1135 (1976). ● (81) H. EGAWA et al., *Antifungal substances found in leaves of Eucalyptus species*, Experientia 33, 889 (1977). Blätter von 27 Arten geprüft; bei 8 ein bis vier fungistatische Stoffe nachgewiesen. ● (82) W. E. HILLIS and Y. YAZAKI, Phytochemistry 12, 2963 (1973). ● (83) MARGARET K. SEIKEL and W. E. HILLIS, Phytochemistry 9, 1115 (1970). ● (84) W. E. HILLIS and Y. YAZAKI, Phytochemistry 12, 2969 (1973). ● (85) W. E. HILLIS et al., Phytochemistry 13, 1591 (1974). ● (86) Y. YAZAKI and W. E. HILLIS, Phytochemistry 15, 1180 (1976). ● (87) E. A. HADDOCK et al., Part 4, l. c. Bd. VII, S. 31. ● (88) T. OKUDA et al., *Ellagitannins of the Casuarinaceae, Stachyuraceae and Myrtaceae*, Phytochemistry 21, 2871–2874 (1982). ● (89) G.-I. NONAKA et al., Chem. Pharm. Bull. 28, 685 (1980). ● (90) M. TAKECHI and Y. TANAKA, Planta Medica 42, 69 (1981). ● (91) T. OKUDA et al., Chem. Pharm. Bull. 32, 3787 (1984). ●



- (92) G.-I. NONAKA et al., Chem. Pharm. Bull. 35, 217 (1987). ● (93) I. S. BHATIA et al., Indian J. Chem. 10, 959 (1972). ● (94) I. S. BHATIA et al., Phytochemistry 10, 219 (1971). ● (95) W. E. HILLIS and Y. YAZAKI, Phytochemistry 13, 495 (1974). ● (96) W. E. HILLIS, *Heartwood and tree exudates*, Springer-Verlag, Berlin etc. 1987. ● (97) F. ECHEVERRY et al., Rev. Latinoamer. Quim. 16, 156 (1985; publ. 1986). ● (98) JOANNA T. TIPPETT, *Formation and fate of kino veins in Eucalyptus L'Hérit.*, IAWA Bull., n.s. 7, 137–143 (1986). ● (99) E. HASLAM, Recent Adv. Phytochem. 20, 185 (1986). ● (99a) M. EL-GARBY YOUNES, Indian J. Chem. 8, 853 (1970). Aus Blatt 2 $\alpha$ -Hydroxyursolsäure. ● (100) R. S. VARMA and M. R. PARTHASARATHY, Phytochemistry 14, 1675 (1975). Betulin, Erythrodiol, Betulin-, Ursol- und 2 $\alpha$ -Hydroxyursolsäure aus Blatt. ● (101) M. EL-GARBY YOUNES, Phytochemistry 14, 592 (1975); Austral. J. Chem. 28, 221 (1975). Auch freie Oleanol-, Ursol-, 2 $\alpha$ -Hydroxyursolsäure und Uvaol und 2 $\alpha$ -Hydroxyuvaol. ● (102) J. R. CANNON et al., Austral. J. Chem. 34, 1135 (1981). Morolsäure aus Blatt. ● (103) S. G. MAJUMDAR and S. THAKUR, J. Indian Chem. Soc. 45, 785 (1968). Friedelin, Friedelinol und Betulinsäure aus Rinde beider Arten. ● (104) P. PAINULY and J. S. TANDON, Indian J. Chem. 22B, 284 (1983).  $\beta$ -Amyrin, Erythrodiol, Epioleanolsäure und ein Doppelbindungsisomer der Ursolsäure:  $\Delta$ 18 statt  $\Delta$ 12 aus beblätterten Zweigen („aerial parts“). ● (105) A. M. OSMAN et al., Phytochemistry 13, 2015 (1974). 2 $\alpha$ -Hydroxyursolsäure = Guajavolsäure. ● (106) I. P. VARSHNEY et al., Indian J. Appl. Chem. 34, 214 (1971). ● (107) W.-H. HUI et al., Phytochemistry 14, 833 (1975); 15, 1741 (1976). Blatt; Stengel:  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin, Lupeol, 12-Oxo- $\beta$ -amyrin, Betulin und sein Acetat, Taraxerol, Friedelin, zwei Moretenolderivate, das 3 $\beta$ -Hydroxy-21 $\alpha$ H-hop-22(29)-en-30-ol und der entsprechende 30-Aldehyd und drei Derivate (12 $\beta$ -OH, 12-Oxo, 11,12-Epoxy) des 3-Acetoxyoleanan-28,13 $\beta$ -olids, sowie (nach Methylierung) die Methylester von Oleanol-, Ursol-, Betulin-, Betulon- und Alphitolsäure. ● (108) C. R. NARAYANAN and A. A. NATU, Phytochemistry 13, 1999 (1974); C. H. BRIESKORN et al., ibid. 14, 2308 (1975). Oleanol- und Crataegol (= Maslinsäure). ● (109) G. S. GUPTA and D. P. SHARMA, Phytochemistry 13, 2013 (1974). ● (110) S. G. MAJUMDAR and S. THAKUR, J. Indian Chem. Soc. 47, 181 (1970). Erythrodiol und Betulinsäure aus Blatt. ● (111) Eid., ibid. 46, 686 (1969). Betulinsäure aus Rinde. ● (112) T. OSAWA and M. NAMIKI, Agric. Biol. Chem. 45, 735 (1981). S-1 ist nur in wäßrig-alkoholischem Milieu antioxidativ wirksam; darum wird angenommen, daß die Enolform, C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>-CO-CH=C(OH)-C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>, die antioxidativen Eigenschaften besitzt. ● (113) A. ADERSEN et al., *Cyanogenic constituents in plants from the Galápagos Islands*, Biochem. Syst. Ecol. 16, 65–77 (1988). ● (114) E. J. MCBARRON, Ref. [69] sub *Crassulaceae* in Bd. VIII. ● (115) MARIA A. C. KAPLAN et al., l. c. Bd. VII, S. 369. ● (116) P. G. JONES et al., Phytochemistry 26, 3343 (1987). ● (117) A. S. BARCLAY and F. R. EARLE, l. c. Bd. VII, S. 17. ● (118) C. M. J. D. DAULATBAD et al., J. Sci. Food Agric. 43, 91 (1988). ● (119) F. ALAY y J. F. GAVILÁN, Rev. Latinoamer. Quim. 18, 8 (1987). ● (120) J. B. KIRKPATRICK, *The numerical intraspecific taxonomy of Eucalyptus globulus Labill. (Myrtaceae)*, Bot. J. Linn. Soc. 69, 89–104 (1974). ● (121) K. BOUKET et al., Plantes Méd. Phytothérapie 10, 119 (1976).

#### Nachtrag (Dezember 1989)

Neue C-glucosidische Ellagitannine vom Typus des Castalagins, Vescalagins, Casuarinins und Stachyurins sind das Grandinin, C<sub>46</sub>H<sub>34</sub>O<sub>30</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, welches aus *Eugenia grandis*, *Eucalyptus viminalis*, *Psidium guajava* und *Syzygium samarangense* isoliert wurde, und das Pterocarinin-A aus *Eucalyptus viminalis* (1); Grandinin ist auch in *Lagerstroemia indica* (*Lythraceae*) und verschiedenen Fagaceen enthalten; es wird überall von Castalagin und Vescalagin begleitet (1). *Eucalyptus viminalis* enthält auch das strukturähnliche Pterocarinin-A; Pterocarinin-A und -B wurden erstmalig aus *Pterocarya stenoptera* (*Juglandaceae*) isoliert (1). Grandinin entsteht mutmaßlich über Ascorbinsäureaddition an C-1 von Vescalagin (1). Allgemein ist festzuhalten

ten, daß die Ellagitannine bei den *Myrtales* nicht nur durch einfache Monomere (z. B. Tellimagrandin-I und -II, Pedunculagin) vertreten sind, sondern daß in der Ordnung valoneasäurehaltige Dimere (z. B. Oenothrin-B aus *Oenothera erythrosepala* und *Lythrum anceps*), Trimere und Tetramere (z. B. Nobotanin-J und -K aus *Heterocentron roseum*, *Melastomataceae*), C-glucosidische Vesicalaginderivate und Dehydroderivate vom Typus des Geraniins und der Euphorbine (aus *Euphorbia hirta*) (z. B. die Granatine-A und -B aus *Lythrum anceps* und *Punica granata*) häufig vorkommen (2).

*Backbousia angustifolia*: An der Arealgrenze der Art wurde ein neues Etherisch-Öl-Chemoderm mit Cineol, Angustion, Dehydroangustion und Angustifolienon, C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O (neu), als Hauptkomponenten des Blattöls beobachtet (3).

*Eucalyptus*: Revision der Strukturen von Robustadial-A und -B (4). Zellkulturen von *E. perriniana* bilden aus zugefügtem (-)-Menthol Glucoside, Gentiobioside und Cellobioside von (-)-Menthol, (+)-Neomenthol und von *p*-Menthan-3,8-, -1,3- und -2,3-diolen; Zellen anderer *E.*-Arten können diese Transformationen nicht ausführen (5). Das in der Literatur für *E. pilularis* beschriebene (+)-Leucodelphinidin gehört mutmaßlich zur 2,3-*cis*-Flavan-3,4-diol-Reihe (6). Zur Taxonomie der Riesengattung vgl. *Taxon* 38, 441, 444 (1989).

*Eugenia* s.l.: *E. uniflora* (= *Stenocalyx michelii*) lieferte ein Sesquiterpenreiches Blattöl mit viel Caryophyllen, Furanodien, Germacren-B, Selinatrienon und Oxidoselinatrienon als Hauptkomponenten (7). Blätter von *Syzygium alternifolium* enthalten Sideroxylin (8). Rinde von *Syzygium cumini* lieferte Gallussäure und Bergenin (9).

*Metrosideros*: Anthocyane der Blüten von 8 Arten (18 Populationen); 3-Glucoside und 3,5-Diglucoside von Cy, D, Paeonidin, Malvidin und Petunidin; 2–10 Anthocyane pro Art (10).

*Myrtus communis*: M-glykoside, Aesculin, Aesculetin, Scopoletin, Kaffeesäure (11).

*Psidium guajava*: Isolation von Pedunculagin, Strictinin und Isostrictinin aus Blättern (12).

*Myrtales*: Kritische Besprechung des gesamten Merkmalsbestandes und der Klassifikation der afrikanischen Sippen *Heteropyxidaceae* (etherisches Öl mit u. a. Cineol und Linalool), *Oliniaceae*, *Penaeaceae*, *Rhynchoalox lawsonioides* (akkumuliert Aluminium); alle gehören eindeutig zu den *Myrtales* (13, 14).

## Literatur

- (1) G.-I. NONAKA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 37, 2071 (1989). ● (2) T. OKUDA et al., *New methods of analyzing tannins*, *J. Nat. Prod.* 52, 1–31 (1989). ● (3) J. J. BROPHY et al., *Phytochemistry* 28, 1259 (1989). ● (4) QI CHENG and J. K. SNYDER, *J. Org. Chem.* 53, 4562 (1988). ● (5) T. FURUYA et al., *J. C. S. PERKIN I* 1989, 1711. ● (6) M. ONDA et al., *J. Nat. Prod.* 52, 1100 (1989). ● (7) P. WEYERSTAHL et al., *Planta Medica* 54, 546 (1988): Südamerikanische Art; Öl in Nigeria aus kultivierten Pflanzen gewonnen. ● (8) J. R. RAO et al., *Indian J. Chem.* 28B, 199 (1989). ● (9) L. KOPANSKI and G. SNELLE, *Planta Medica* 54, 572 (1988). ● (10) O. M. ANDERSEN, *Biochem. Syst. Ecol.* 16, 535 (1988). ● (11) J. HINOUE et al., *Plantes Méd. Phyto-*

thérapie 22, 98 (1988); Fitoterapia 60, 94 (1989). ● (12) Y. MARUYAMA et al., Shoyakugaku Zasshi 39, 261 (1985). ● (13) R. DAHLGREN and A. E. VAN WIJK, *Structure and relationships of families endemic to or centered in southern Africa*, Monogr. Syst. Bot. Missouri Bot. Gard. 25, 1–94 (1988). ● (14) A. P. GOUVEIA et al., *Estudo do oleo essencial de Heteropyxis natalensis Harv.*, Rev. Port. Quim. 14, 230–238 (1972): Zwei Blattmuster untersucht; auch Pinene, Limonen, Benzaldehyd, Methylcinnamat u. a. nachgewiesen.

### Myzodendraceae (Bd. V, S. 195–196)

Vier Muster von beblätterten Zweigen von *Myzodendron punctulatum* von verschiedenen Wirtspflanzen (*Nothofagus antarctica*, *dombeyi* und *pumilio*) lieferten reichlich Oleanol- und Ursolsäure, Acetylursolsäure und Sitosterin; ferner wurde aus zwei Mustern Myzodendrin, das 3',4'-Glucosid des 3',4'-Dihydroxyphenylbutan-2-ons, in Mengen von 0,3% erhalten; in den zwei andern Mustern war Myzodendrin nicht nachweisbar (1).

*Chemotaxonomische Betrachtungen* — Vgl. Bd. V, S. 196.

(1) A. REYES et al., J. Nat. Prod. 49, 318 (1986).

### Nepenthaceae (Bd. V, S. 196–198). Vgl. Abb. 434

Nach CARLQUIST (1) sprechen gewisse Einzelheiten im Bau des Holzes für Theaceenverwandtschaft.

M. JAY and P. LEBRETON (sub *Cephalotaceae*, Bd. VIII, S. 233) untersuchten hydrolysierte Blattextrakte von *Nepenthes destillatoria*, *N. rafflesiana* und der zwei Hybriden *N. × chelsonii* und *N. × morganiana*; bei allen wurden Procyanidine, Kaempferol und Quercetin nachgewiesen; Prodelphinidine, Myricetin, Ellagsäure und Flavone wurden nicht beobachtet. Taxonomisch interessanter sind jedoch Ergebnisse der Untersuchung von Wurzeln von *N. rafflesiana* (2, 3); sie lieferten ein Gemisch von Chinonen mit Plumbagin, Droseron, Hydroxydroseron (Formeln Bd. IV, S. 41) und den Nepenthonen-A bis -E. Blätter und Stengel von *N. madagascariensis* sind ebenfalls chinonhaltig; außerdem wurden Gerbstoffe und Saponine nachgewiesen (4). Kannen und Kannenträger von *N. albo-marginata* enthalten ein komplexes Gemisch von freien und veresterten PS und TRI (5); Wachsalkohole (C<sub>24</sub>–C<sub>32</sub>), Sitosterin, Campesterin, Stigmasterin, Cholesterin, Isofucosterin und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin kommen frei vor; dieselben Sterine sind verestert vorhanden; dagegen sind die veresterten 4-Nortriterpene und Triterpene tetrazyklisch; nachgewiesen wurden Cyclo-eucalenol (Formel Bd. V, S. 150), Obtusifoliol, Citro-stadienol, Cycloartenol (Formel Bd. IV, S. 118) und 24-Methylencycloartanol (Formel Bd. V, S. 150). Beim weniger ausführlich untersuchten *N. sanguinea* konnte ausschließlich ein Gemisch von PS und PS-glucosiden nachgewiesen werden (5).

#### Chemotaxonomische Betrachtungen

Das Vorkommen von acetogenen Naphthochinonen vom Typus des Plumbagins und 7-Methyljuglons macht Verwandtschaft zwischen Ancistrocladaceen, Dionco-

phyllaceen, Droseraceen und Nepenthaceen wahrscheinlich. Andererseits sprechen die chemischen Merkmale gegen nähere Verwandtschaft dieser Familiengruppe mit den Sarraceniaceen. Vgl. auch sub *Byblidaceae*, l. c. Bd. VIII, S. 175.

#### Literatur

- (1) S. CARLQUIST, *Wood anatomy of Nepenthaceae*, Bull. Torrey Bot. Club 108, 324–330 (1981). ● (2) J. R. CANNON et al., Austral. J. Chem. 33, 1073 (1980). ● (3) M. A. RIZZACASA and M. V. SARGENT, J. C. S. Perkin I 1987, 2017. ● (4) M. DEBRAY et al., l. c. Bd. VII, S. 82. ● (5) A. S. WAN et al., Phytochemistry 11, 456 (1972).

#### Nachtrag (Dezember 1989)

Nepenthacin ist ein Gemisch von proteolytischen Enzymen (saure Proteasen), das durch Drüsen von *Nepenthes*-Arten in die Kannen ausgeschieden wird (1). Kritische Besprechung der Gesamtheit der Merkmale (einschließlich der chemischen) und der Klassifikation vide (2).

#### Literatur

- (1) J. JENTSCH et al., *The enzymes of carnivorous plants (Nepenthes): Properties and characterization of the acid protease nepenthacin*, Planta Medica 55, 227 (1989). ● (2) B. E. JUNIPER, R. J. ROBINS and D. M. JOEL (eds), *The carnivorous plants*, Academic Press, London etc. 1989: Speziell S. 5, 227–247, 261–267, 283–290.

#### Nolanaceae (Bd. V, S. 198). Vgl. Abb. 434

Nach einer modernen Monographie (1) kann *Alona* als Sektion in *Nolana* einbezogen werden. Die Familie ist demnach monogenerisch, und umfaßt 18, z. T. polytypische Arten (1).

Nach zwei chilenischen Dissertationen (1) enthält *N. paradoxa* subsp. *atriplicifolia* reichlich sauren Schleim, der in der Form von Salzen von  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  und  $\text{K}^+$  abgelagert ist, und kommen in *N. crassulifolia* subsp. *crassulifolia* nicht näher charakterisierte Alkaloide, PS, PA und Flavonoide vor.

Blätter und Stengel tragen Deck- und Drüsenhaare (Abb. Drüsenhaar von *N. filifolia* in [1]), die in der Sektion *Alona* sehr reichlich vorhanden sind, und oft ein klebriges Exudat produzieren. Exudate von *N. filifolia* (2) und *N. rostrata* (3), beide sect. *Alona*, stellen komplexe Gemische labdanoider Diterpensäuren dar; einige von ihnen wurden strukturell geklärt (2, 3).

An der Verwandtschaft mit den *Solanaceae* ist kaum zu zweifeln; auch die Drüsenhaare und ihre klebrigen Exudate erinnern an gewisse Wildkartoffeln.

- (1) A. MESA, *Nolanaceae*, Monographie No. 26, Flora Neotropica, New York Bot. Garden 1981. ● (2) J. A. GARBARINO et al., Phytochemistry 27, 1795 (1988). ● (3) J. A. GARBARINO et al., Phytochemistry 25, 2833 (1986).

**Nyctaginaceae** (Bd. V, S. 199–206). Vgl. Abb. 434

Neue phytochemische Arbeiten beschränken sich auf Vertreter von 3 Gattungen. Außerdem wurden Cyanogenese-Tests mit Arten aus den Gattungen *Abronia*, *Boerhaavia*, *Bougainvillea*, *Commicarpus*, *Cryptocarpus*, *Mirabilis* und *Pisonia* ausgeführt (Ref. [1–3]); positive Ergebnisse wurden mit vier Blattmustern einer nicht identifizierten brasilianischen *Pisonia*-Art (2) und mit frischen Blättern von *Commicarpus tuberosus* und *Cryptocarpus pyriformis* (3) erhalten.

*Boerhaavia* – *B. diffusa* (= *B. repens*), die berühmte indische Heilpflanze, ist reich an  $\text{KNO}_3$  und Oxalsäure, enthält wenigstens drei alkaloidartige Verbindungen und ein Wachs, das bei Verseifung Myristinsäure und Myricylalkohol liefert (4); intensiv wurden ihre Wurzeln bearbeitet; sie enthalten Sitosterin, Ursolsäure und Hentriacontan (5), 0,05% Ecdysteron ( $\beta$ -Ecdyson [6]), ein neues 6,8-Dimethylflavon (7), PS, PS-glykoside, Fettsäuren und Boerhaavinon-A und -B, die formalchemisch zu den Rotenoiden gerechnet werden müssen, biogenetisch aber noch unerforscht sind (8), das vasodilatatorisch aktive Hypoxanthin-9-L-arabinofuranosid (9) und antikonvulsive Stoffe (10). Auch aus Wurzeln der brasilianischen „Pega-pinto“, *B. coccinea*, wurden ungewöhnlich substituierte Rotenoide erhalten (11).

*Bougainvillea* – Rote Bracteen von *B. × buttiana* (*B. glabra*  $\times$  *B. peruviana*?) cv. Mrs. Butt (12) und violette Bracteen von *B. glabra* cv. Sanderana (13) lieferten außer Betanin und Isobetanin eine Reihe von weiteren Pigmenten, die sieben Bougainvilleine-r und die elf Bougainvilleine-v; sie sind Betanidin(oder Isobetanidin)-5(: r-Gruppe)- oder -6(: v-Gruppe)-glykoside mit Sophorose oder Rhamnosylsophorose als Zucker und *p*-Cumar- oder (und) Kaffeesäure als acylierenden Säuren; nur Bougainvillein-r-I und Isobougainvillein-r-I, Betanidin- respektiv Isobetanidin-5-sophorosid, sind nicht acyliert. Blätter von *B. spectabilis* hatten eine deutliche hypoglykämische Wirkung (14); aktive Verbindung ist Pinit (D-Chiro-[+]-3-O-methylinositol).

*Mirabilis jalapa* – Samen sind eiweiß-, öl- und stärkehaltig (15); ein Samenmuster lieferte 36,8% Protein und 9,8% Lipide mit folgender Fettsäurezusammensetzung (16): 1% 14:0, 22% 16:0, 0,3% 18:0, 54% 18:1, 11% 18:2 und 7% 18:3 und 4,3% der neuen  $\text{C}_{18}$ -Hydroxyfettsäure *cis,cis*-Me-( $\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-CH=CH-( $\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>-CH(OH)-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-COOH; Ethanolextrakte aus Samen wirken kontraceptiv (17).

Noch stets sind die meisten Gattungen der Familie chemisch unbearbeitet. Für chemotaxonomische Bemerkungen vgl. Bd. V, S. 206. Bemerkenswert sind die *Boerhaavia*-Rotenoide; sie erinnern in gewisser Hinsicht an die Amaranthaceen- und Chenopodiaceen-Isoflavone (vgl. Bd. III, S. 87; Bd. VIII, S. 238).

## Literatur

- (1) R. D. GIBBS 1974, l. c. Bd. VII, S. 199. ● (2) MARIA A. C. KAPLAN et al., l. c. Bd. VII, S. 369. ● (3) A. ADSERSEN et al., Ref. [113] sub *Myrtaceae*. ● (4) A. KHALIQUE et al., Bangladesh J. Sci. Ind. Res. 9, 47 (1974). ● (5) A. N. MISRA and H. P. TIWARI, Phytochemistry 10, 3318 (1971). ● (6) O. P. SURI et al., Planta Medica 44, 180 (1982). ● (7) D. R. GUPTA and

B. AHMED, Indian J. Chem. 23B, 682 (1984). ● (8) S. KADOTA et al., Chem. Pharm. Bull. 36, 834 (1988). ● (9) J. A. O. OJEWOLE and S. K. ADESINA, Fitoterapia 54, 163 (1983). ● (10) S. K. ADESINA, Quart. J. Crude Drug Res. 17, 84 (1979). ● (11) I. MESSANA et al., Phytochemistry 25, 2688 (1986). ● (12) M. PIATELLI and F. IMPERATO, Phytochemistry 9, 455 (1970). ● (13) Eid., ibid. 9, 2557 (1970). ● (14) C. R. NARAYANAN et al., Current Sci. 53, 579 (1984); 56, 139 (1987). ● (15) A. S. BARCLAY and F. R. EARLE, l. c. Bd. VII, S. 17. ● (16) M. S. AHMAD et al., Phytochemistry 23, 2247 (1984). ● (17) F. MOATTAR, Planta Medica 33, 296 (1978).

#### Nachtrag (Dezember 1989)

Wurzeln von *Boerhaavia diffusa* lieferten zusätzlich die rotenoide Verbindung Boerhaavinon-C (1) und das glucosidische 2,4,5-Trihydroxydiphenylmethanderivat Punarvanosid (2). Das Fettsäurespektrum der Lipidfraktion der Blätter von *B. diffusa* weicht von demjenigen der verwandten Sippen *B. erecta* und *B. repens* ab (3).

#### Literatur

(1) S. KADOTA et al., Chem. Pharm. Bull. 36, 2289 (1988). ● (2) G. K. JAIN and N. M. KHANNA, Indian J. Chem. 28B, 163 (1989): Glucose an OH-2, OH-5 durch *p*-Hydroxyphenylpropionsäure acyliert. ● (3) J. MIRALLES et al., Biochem. Syst. Ecol. 16, 475 (1988): Alle 3 Sippen in Senegal gesammelt.

### Nymphaeaceae (Bd. V, S. 207–217, 441)

#### Klassifikation, Anatomie und Ethnobotanik

Zur Klassifikation der Nymphaeaceen im weiten Sinne vgl. Bd. V, S. 207. *Odinea purpurea* ist einziger Vertreter einer neuen, *Nymphaea* nahestehenden Gattung von Westaustralien (1). Eine schöne Arbeit, in welcher morphologische, anatomische und chemische Merkmale berücksichtigt wurden (2), beschäftigt sich mit den Nymphaeaceen im weiten Sinne; berücksichtigt wurden *Cabomba aquatica*, *Brasenia schreberi*, *Nuphar luteum* und *japonicum*, *Nymphaea alba*, *candida*, *tetragona*, *coerulea* (= *caerulea*), *lotus*, *stuhmannii*, *zanzibariensis* und *magnifica*, *Euryale ferox*, *Victoria amazonica*, *Barclaya motlei* und *Nelumbo nucifera*, also 16 Arten aus 8 Gattungen; in chemotaxonomischer Sicht erwähnenswerte Beobachtungen sind (2): Epicuticularres Blattwachs kommt nur bei *Nelumbo nucifera* vor; mit Ausnahme von *Brasenia* und *Cabomba* kommen bei allen Arten Calciumoxalat (Formen vgl. Bd. V, S. 208), artikuliere, oft gerbstoffhaltige Milchsaftschläuche und Idioblasten genannte, stern-, H- oder X-förmige Sklereiden (interne Haare) vor; bei allen 16 Arten wurde in Blattextrakten Cholin nachgewiesen; es wird zuweilen von Betain (*Barclaya motlei*) und nicht identifizierten quartären Basen begleitet; tertiäre Alkaloide fehlen in Blättern (für Analysen 50 g Blattpulver verwendet) von *Brasenia*, *Cabomba*, *Barclaya* und *Nymphaea magnifica*, *stuhmannii* und *tetragona*; die zwei *Nuphar*-Arten enthielten Sesquiterpenalkaloide der Desoxynupharidin-Gruppe; in *Nelumbo*

konnten fünf bekannte Benzylisochinolinalkaloide nachgewiesen werden; das Benzyltetrahydroisochinolin Armepavin war bei *Nymphaea alba*, *candida*, *coerulea*, *lotus* und *zanzibariensis* (hier zweites Alkaloid nachgewiesen) vorhanden, und *Euryale* und *Victoria* enthielten je ein nicht identifiziertes Alkaloid; bei der taxonomischen Auswertung kam die Autorin zum Schluß, daß drei Familien, *Cabombaceae*, *Nymphaeaceae* und *Nelumbonaceae* anerkannt werden sollten. Bei einer späteren numerischen Bearbeitung (3) von 26 Merkmalen von allen 8 Gattungen (bei *Nymphaea* nur *N. alba*, bei *Nuphar* nur *N. luteum* berücksichtigt) wurde für die Gattung *Nuphar* eine 4. Familie, *Nupharaceae* vorgeschlagen. Damit sind u. a. Ergebnisse von serologischen Untersuchungen (4), nach denen *Nuphar*, *Nymphaea*, *Euryale* und *Victoria* eine Gruppe bilden, mit der *Brasenia* und *Nelumbo* nur geringe Antigenverwandtschaft zeigten, im Widerspruch; die geprüften *Nelumbo*-, *Euryale*-, *Nuphar*-, *Nymphaea*- und *Victoria*-Antisera reagierten positiv mit Antigen-Extrakten verschiedener Vertreter der *Magnoliidae* sensu CRONQUIST. Interessante Beobachtungen zur Funktion der internen „Sternhaare“ (= Idioblasten = Sklereiden) verdanken wir SCHANDERL (5).

EMBODEN (6–8) nimmt aufgrund recht umfangreicher Literaturstudien und Interpretation von archeologischen Funden (Gegenstände, Abbildungen) an, daß bei den mesoamerikanischen Mayas die Blüten von *Nymphaea ampla* und bei den alten Ägyptern die Blüten von *N. caerulea* nicht nur als Schmuck und im religiösen Brauchtum Bedeutung hatten, sondern auch als rituales Narcoticum verwendet wurden; als Wirkstoffe werden Aporphinalkaloide, worunter Apomorphin, angenommen. Meiner Meinung nach fehlen bisher zwingende Hinweise für diese Annahme. Wer die ausführlichen Angaben WOENIGS (9) zur Bedeutung des „Lotus“ und die Angaben GERMERS (10) zur medizinischen Bedeutung von *Nymphaea lotus* und *N. caerulea* im alten Ägypten gelesen hat, wird durch die Argumente EMBODENS nicht überzeugt. Übrigens wurden (werden) verschiedene Nymphaeaceen weltweit eingesammelt und (oder) kultiviert, weil sie als Nahrungsmittel (junge Blätter als Gemüse; Rhizome und Samen als stärkehaltige Produkte) (9, 11), als Zier- und Ritualpflanzen (9) und zu medizinischen Zwecken (9–11) verwendet wurden (und werden [12]). Durch die Palikur-Indianer von Französisch-Guyana werden Blätter, Blattstiele und Blüten von *Nymphaea rudgeana* als Emollients angewandt; Alkaloide waren in Blättern und frischen Blüten nicht nachweisbar (13). Bezüglich sedative Eigenschaften von *Nuphar* und *Nymphaea* vgl. Bd. V, S. 209–210.

#### Chemische Merkmale (Abb. 434)

Alkaloide, Flavonoide und Gerbstoffe sind heute besser bekannt; sie sollen nach Gattungen geordnet besprochen werden. Cyanogene Verbindungen fehlen anscheinend; GIBBS 1974, l. c. Bd. VII, S. 199, prüfte 6 Arten mit negativem Resultat auf Cyanogenese. Unter den angiospermen Hydrophyten zählen die Nymphaeaceen s. l. zu den polyphenolreichsten Vertretern; es wurden folgende Gehalte für Blätter ermittelt (14):

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
<i>Cabomba caroliniana</i> (Kraut)	7,0	9,6	13,1	5,4	15,6
<i>Brasenia schreberi</i>	10,4	8,8	12,5	4,7	11,8
<i>Nymphaea odorata</i>	13,7	9,2	16,6	5,4	15,0
<i>Nuphar advenum</i>	12,0	6,5	20,6	6,3	6,5
<i>Nelumbo lutea</i>	16,8	10,3	13,7	5,3	9,2

*a* = % Trockengewicht

*b* = % Asche

*c* = % Protein

*d* = % Lipide

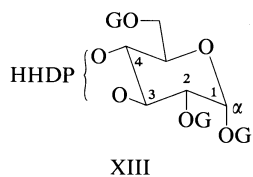
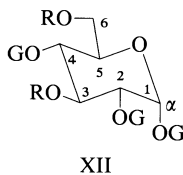
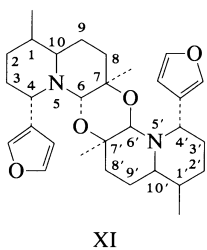
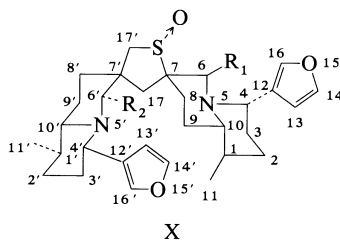
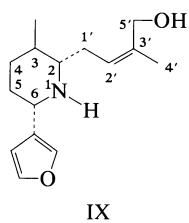
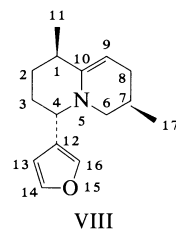
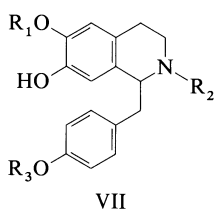
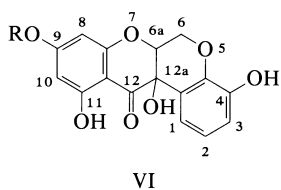
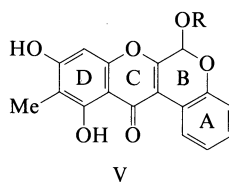
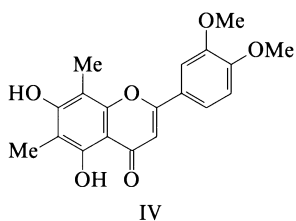
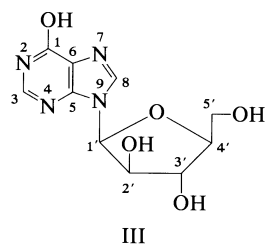
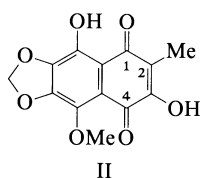
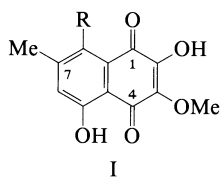
*e* = % Polyphenole („tannins“)

} bezogen auf Trockengewicht

*Nelumbo* – Aus Blättern von *N. nucifera* noch Annonain, Pronuciferin, N-Nornuciferin, Liriodenin, N-Methylcocclaurin (15), N-Methylisococclaurin, 6a,7-Dehydronuciferin, -roemerin und -annonain (16) und Asimilobin und Lirinidin (17) isoliert; das Receptaculum (Torus) lieferte Nuciferin, N-Nornuciferin, Oxoushinsunin und N-Norarmepavin (18); Embryonen (Droge „Loti Embryo“) von Taiwan lieferten Methylcorypallin, Isoliensinin, Neferin, Lotusin, Base A1, Armepavin und 4'-Methyl-N-methylcocclaurin (19, 20, 21); A1 (= Demethylcocclaurin) wirkt spasmolytisch (20) und Neferin hypotensiv (21); frische Tori lieferten Meratin, Hyperin, Q-3-glucuronid und K-3-glucuronid, und aus Embryonen wurden Rutin, Hyperin und Lu-7-glucosid und aus Samen Sitosterin erhalten (22).

*Nuphar* – Der Gattungsname wird als Femininum und als Neutrum behandelt; ich folge der Mehrzahl der Autoren (Neutrum). Das circumpolare *N. luteum* ist polytypisch und wird als Sammelart (Art mit neun Unterarten [22a]) oder als eine Gruppe von Kleinarten (mit den Autoren wechselnde Zahl von Arten) behandelt. Die Alkaloidspektren von *N. luteum* s.l. wurden ausführlich besprochen; es können drei Haupttypen unterschieden werden: Chinolizidine (z. B. Nupharidin), Piperidine (z. B. Nupharamin) und Thiospirane (z. B. Thiobinupharidin) (23); für Formeln vgl. auch Bd. V, S. 210–211. Aus *N. japonicum*, *N. luteum* subsp. *luteum*, subsp. *macrophyllum* (= *Nymphaea macrophylla* Small), subsp. *variegatum* (= *N. variegatum*) und subsp. *pumilum* (= *N. pumilum*) waren 1979 7 Chinolizidine, 6 Piperidine, 17 Thiospirane und ein Dihydroxydesoxynupharidin-Dimer bekannt (23); offensichtlich sind die Alkaloidspektren verschiedener Unterarten nicht identisch; das haben vergleichende Untersuchungen von subsp. *luteum* (Polen) und subsp. *macrophyllum* und *variegatum* (USA) gezeigt (24); vgl. dazu auch (23). Bei der taxonomischen Beurteilung des Alkaloidmerkmals sollte allerdings berücksichtigt werden, daß subsp. *luteum* (Europa) am intensivsten bearbeitet, und daß bisher nur die Rhizome genau analysiert wurden. Neue Alkaloide aus polnischer *N. luteum* subsp. *luteum* sind vier Thiospiransulfoxide (26). Für Wurzelstöcke von *N. japonicum* von Bangladesh wurden Nupharidin, Desoxynupharidin und Secodihydrocastoramin (= 2',3'-Dihydronupharin?) beschrieben (27). Alkaloid XI von Abb. 434, das auch als 1,4-Dioxanderivat (oder Tetrahydro-1,4-dioxinderivat) aufgefaßt werden kann, wurde aus Rhizomen von *N. luteum* subsp. *macrophyllum* isoliert (28). Rhizome von *N. luteum* subsp. *luteum* lieferten Zimtsäure und Palmitin-, Arachin- und Behensäure (29) und Rhizome von subsp. *variegatum* Kaffee-,





Ferula- und 3,4-Dimethoxyzimtsäure (30). Rhizome von *N. japonicum* enthalten die Ellagitannine Nupharin-A bis -C und die Gallotannine 1,2,4'-Trigalloyl- $\alpha$ -glucose, 1,2,3,4,6-Pentagalloyl- $\alpha$ -glucose, sowie 6-Galloyl- und 2,3,4,6-Tetragalloylglucose (31).

*Nymphaea* – Aus Blättern von *N. alba* wurde Luteolin-8-C-glucopyranosid isoliert (32), und die Blattanthocyane von *N. candida* wurden als Cy- und D-3-galaktoside charakterisiert (33). *N. lotus* enthält sauren Schleim in Blatt (3,7%), Blüten (1,9%) und Rhizomen mit Wurzeln (3,4%) mit Xyl, Man, Gluc, Gal und Glucuronsäure als Bausteinen; er liegt als Calcium- und Natriumsalz vor (34); basische Körper waren ausschließlich durch Cholin vertreten (34); in allen Pflanzenteilen wurden Gerbstoffe und Flavonoide und in Blättern zusätzlich saponinartige Stoffe beobachtet; die Lipidfraktion lieferte nach Verseifung Sitosterin, Triacontanol und ein Fettsäuregemisch mit Öl- und Behensäure als Hauptfettsäuren und gegen 8% Arachidonsäure (34). Aus Blüten von *N. lotus* wurden drei Flavonoide isoliert; es handelte sich wahrscheinlich um Quercetagetin-3,3'-dimethylether, sein 7-Xylosid und um Myricetin-7-methylether-4'-xylosid (35).

#### Chemotaxonomische Betrachtungen

Da die Polyphenolspektren der meisten Sippen noch stets unbekannt sind, ist dem, was in Bd. V gesagt wurde, kaum etwas zuzufügen. Interessant ist der Nachweis von Armepavin in *Nymphaea*-Arten (2), doch sollte der Befund bestätigt und erweitert werden. LES (36) kam aufgrund gründlicher Merkmalsanalyse (28 Merkmale) zum Schluß, daß *Cabomba Brasenia*, *Euryale Victoria*, *Nymphaea Nuphar*

Abb. 434. Einige Inhaltstoffe der *Nepenthaceae*, *Nyctaginaceae* und *Nymphaeaceae*

*Nepenthaceae*: I = Nepenthon-C,  $C_{12}H_{10}O_5$  (R = H) und -E,  $C_{13}H_{12}O_6$  (R = OMe) ● II = Nepenthon-A,  $C_{13}H_{10}O_7$ .

*Nyctaginaceae*: III = Hypoxanthin-9-arabinofuranosid ● IV = C-Dimethylflavon,  $C_{19}H_{18}O_6$ , aus *Boerhaavia diffusa* ● V = 2 C-Methylrotenoide mit ungewöhnlich substituiertem A-Ring (R = H,  $C_{17}H_{12}O_6$ , und R = Me,  $C_{18}H_{14}O_6$ ) aus *Boerhaavia diffusa* ● VI = Zwei 6a,12a-Dihydrorotenoide aus *Boerhaavia coccinea* (R = Me,  $C_{17}H_{14}O_7$ , und R = H,  $C_{16}H_{12}O_7$ ).

*Nymphaeaceae*: VII = Demethylcoclaurin,  $C_{16}H_{17}O_3N$ , ein alkaliempfindliches, spasmolytisches Alkaloid (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = H) und 4'-Methyl-N-methylcoclaurin (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = R<sub>3</sub> = Me) ● VIII = Nupharopumilin (25) aus *Nuphar luteum* subsp. *pumilum* (= *N. pumilum*), ein neues Chinolizidinderivat ● IX = Nupharin, ein Piperidinderivat aus *Nuphar japonicum* von Japan, und Secodihydrocastoramin ( $\Delta 2',3'$  hydriert; Stereochemie nicht geklärt) von *N. japonicum* von Bangladesch ● X = Thiospiransulfoxide aus *N. luteum* subsp. *luteum*: 6-Hydroxythiobinupharidinsulfoxid (R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = H); 6'-Hydroxythiobinupharidinsulfoxid (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = OH); 6,6'-Dihydroxythiobinupharidinsulfoxid (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = OH) ● XI = 6,7- $\beta$ -Dihydroxydesoxynupharidindimer aus *N. luteum* subsp. *macrophyllum* ● XII = Gallotannine (R = H und R = G) von *Nuphar japonicum* ● XIII = Ellagitannin Nupharin-A aus *N. japonicum*

N.B. Bei den *Nuphar*-Sesquiterpenalkaloiden ist die heute gebräuchliche Numerierung angegeben (weicht von der in Bd. V beim Nupharidin verwendeten ab)

und *Odinea Barclaya* nahestehen, und daß auch *Nelumbo* mit ihnen vieles gemein hat; alle diese Genera kann man ohne Bedenken zu den *Nymphaeales* rechnen; dagegen weichen die *Ceratophyllaceae* dermaßen stark ab, daß für sie die Ordnung *Ceratophyllales* geschaffen werden sollte. LES (36) nimmt an, daß die sehr alten *Ceratophyllales* und *Nymphaeales* vom Stammbaum der modernen Angiospermen abzweigten ehe Aufspaltung in Dikotylen und Monokotylen stattfand.

#### Literatur

- (1) C. DEN HARTOG, *Blumea* 18, 413 (1970). ● (2) MIROSLAWA GOLENIOWSKA-FURMANOWA, *Comparative leaf anatomy and alkaloid content in the Nymphaeaceae Bentham et Hooker*, *Monographiae Botanicae* (Warszawa) 31, 1–56 (1970); *Acta Polon. Pharm.* 26, 389 (1969): Antimitotische Aktivität. ● (3) H. BUKOWIECKI, MIROSLAWA FURMANOWA and HANNA OLEDZKA, *The numerical taxonomy of Nymphaeaceae Bentham et Hooker*. I. *Estimation of taxonomic distance*, *Acta Polon. Pharm.* 29, 319–327 (1972). In dieser Arbeit wird das Merkmal 25 („isoquinolin-alkaloids“) nicht richtig verwendet, wenn die Angaben in Ref. [1] stimmen. ● (4) J.-P. SIMON, *Comparative serology of the order Nymphaeales*. I. *Preliminary survey of the relationships of Nelumbo* – II. *Relationships of Nymphaeaceae and Nelumbonaceae*, *Aliso* 7, 243–261, 325–350 (1970/71). ● (5) H. SCHANDERL, *Die physiologische Bedeutung der sogenannten „Sternhaare“ in den Blatt- und Blattstielgeweben von Vertretern der Gattung Nymphaea und Nuphar*, *Z. Pflanzenphysiol.* 70, 166–172 (1973). ● (6) W. A. EMBODEN, *The sacred narcotic lily of the Nile: Nymphaea caerulea*, *Econ. Bot.* 32, 395–407 (1978). ● (7) Id., *Transcultural use of narcotic water lilies in ancient Egyptian and Maya drug ritual*, *J. Ethnopharmacol.* 3, 39–83 (1981). ● (8) Id., *The mushroom and the water lily: Literary and pictorial evidence for Nymphaea as a ritual psychotogen in Mesoamerica*, *J. Ethnopharmacol.* 5, 139–148 (1982). ● (9) F. WOENIG, *l. c.* Bd. VII, S. 87. Ausführliche Besprechung mit vielen guten Abbildungen von *Nymphaea caerulea* und *lotus* und der anscheinend bereits früh aus Asien eingeführten *Nelumbo nucifera*: *Der Lotus*, S. 17–74. ● (10) RENATE GERMER, S. 26–28, 375 des bereits zitierten (Bd. VII, S. 83) Werkes: Auf S. 379 wird darauf hingewiesen, daß Rausch- und Betäubungsmittel aus den Texten nicht identifizierbar sind. ● (11) MANSFELDS *Kulturpflanzenverzeichniss*, S. 232–235, 1879; vide Ref. [1] sub *Cucurbitaceae* in Bd. VIII. ● (12) LUCIENNE BÉZANGER-BEAUQUESNE et al. 1975, *l. c.* Bd. VII, S. 67: Rhizome von *Nuphar luteum* → „Situcidin“ bei Infektionen der Vagina; Blüten von *Nymphaea alba* → „Tisane Hamon No. 6“ als mildes Sedativum. ● (13) P. GRECARD et al., S. 324–325, 492 von Ref. [10] sub *Moraceae*. ● (14) C. E. BOYD, *Fresh-water plants: A potential source of protein*, *Econ. Bot.* 22, 359–368 (1968). ● (15) K.-I. KUNITOMO et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 90, 1165 (1970). ● (16) Eid., *Phytochemistry* 12, 699 (1973). ● (17) N. SHOJI et al., *J. Nat. Prod.* 50, 773 (1987). ● (18) T.-H. YANG et al., *C.A.* 77, 161 937 (1972). ● (19) T.-H. YANG et al., *C.A.* 74, 100 254 (1971). ● (20) H. KOSHIMA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 18, 2564 (1970). ● (21) S. NISHIBE et al., *J. Nat. Prod.* 49, 547 (1986). ● (22) S. S. SUBRAMANIAN et al., *Phytochemistry* 8, 674 (1969). ● (22a) E. O. BEAL, *Taxonomic revision of the genus Nuphar Sm. of North America and Europe*, *J. Elisha Mitchell Sci. Soc.* 72, 317–346 (1956). ● (23) P. PEURA, *Chemotaxonomic investigations of the alkaloids content in the genus Nuphar*. I. *Review of the literature*, *Acta Pharm. Fenn.* 89, 205–213 (1980); vgl. auch J. T. WRABEL, *Nuphar alkaloids*, *The Alkaloids* 9, 441–465 (1967); 16, 181–214 (1977). ● (24) R. T. LALONDE and C. F. WONG, *Phytochemistry* 11, 3305 (1972). ● (25) P. PEURA and M. LOUNASMAA, *Phytochemistry* 16, 1122 (1977). ● (26) A. IWANOW et al., *Phytochemistry* 25, 2227 (1986). ● (27) A. KHALEQUE, *Bangladesh J. Sci. Ind. Res.* 13, 176 (1978). ● (28) R. T. LALONDE et al., *Amer. J. Chem.* 94, 8522 (1972). ● (29) FELIKSA ZAMOJSKA, *Bull. Acad. Sci. Polon., Sér. Sci. Chim.* 17, 281 (1969). ● (30) T. P. FORREST and S. RAY, *Phytochemistry* 11, 855 (1972). ● (31) M. NISHIZAWA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 30, 1094 (1982); G.-I. NONAKA et al., *ibid.* 35, 3127 (1987). Auch Korrektur der Struktur der Trigalloyl- $\alpha$ -glucopyranose. Für Nupharin-B (Iso-

mer von Nupharin-A) und -C (Dimer von A und B) vgl. I. NISHIOKA, J. Pharm. Soc. Japan 103, 129 (1983). ● (32) E. P. TAKU et al., C. A. 74, 39 164 (1971). ● (33) GERD BENDZ and BRIGITTA JÖNSSON, Phytochemistry 10, 471 (1971). Drittes Anthocyan ist D-5- oder -7-galaktosid. ● (34) G. H. MAHRAN et al., J. African Med. Plants 3, 87 (1980). Möglicherweise stammte die Arachidonsäure aus epiphytischen Algen und Zoobenthos. ● (35) G. H. MAHRAN et al., J. African Med. Plants 3, 101 (1980). ● (36) D. H. LES, The origin and affinities of the Ceratophyllaceae, Taxon 37, 326–345 (1988).

#### Nachtrag (Dezember 1989)

*Nelumbo*: Antihämorrhagisches Prinzip der Droge „Nelumbii Receptaculum“ (*N. nucifera*) ist Quercetin (1).

*Nuphar*: Nupharicristin,  $C_{15}H_{19}NO_3$ , ist ein neues Sesquiterpenalkaloid aus *N. luteum* (2). Hauptellagitannine gefriergetrockneter Rhizome von *N. japonicum* sind die atropisomeren 1,2,4,-Trigalloyl-3,6-hexahydroxydiphenoyl- $\alpha$ -glucosen Nupharin-A und -B; sie werden von ihren 4-Degalloylderivaten und von 1,4-Didegalloylnupharin-A (3) und von den dimeren Nupharinen-C, -D und -E und dem trimeren Nupharin-F (4) begleitet. Punicafolin (Blätter von *Punica granatum*) ist das  $\beta$ -Isomer von Nupharin-B (3). Den Nupharinen-A und -B ähnliche, aber auf  $\beta$ -Glucose basierte Ellagitannine sind die Cercidinine-A und -B aus frischer Rinde von *Cercidiphyllum japonicum* (5) und das Cuspinin aus frischen Blättern von *Castanopsis cuspidata* (5).

#### Literatur

(1) H. ISHIDA et al., Chem. Pharm. Bull. 36, 4585 (1988). ● (2) J. CYBULSKI et al., Phytochemistry 27, 3339 (1988). ● (3) M. ISHIMATSU et al., Chem. Pharm. Bull. 37, 129 (1989). ● (4) Eid., ibid. 37, 1735 (1989). ● (5) G.-I. NONAKA et al., ibid. 37, 50 (1989). *Cercidiphyllum japonicum* lieferte auch 3-Galloylhamamelitannin und Elaeocarpusin; mengenmäßig überwiegten 1,2,3,6-Tetragalloylglucose, Corilagin, Geraniin und Hamamelitannin; auch Cuspinin war in geringen Mengen in *Cercidiphyllum*-Rinde enthalten.

#### Nyssaceae (Bd. V, S. 217–219, 441, 457). Abb. 435

Bezüglich Umfang und Klassifikation der Familie vgl. (1, 2) und die Bemerkungen zu den *Cornales* und *Apiales* auf S. 70–71 von Bd. VIII.

Neue Beobachtungen liegen vor allem für Blattphenole, *Camptotheca*-Alkaloide, Samenreserven und Schwermetallspeicherung vor. Für Iridoide wird nach Tabelle 175 sub *Cornaceae* in Bd. VIII verwiesen; KOOIMAN (3) hat bei *Davidia involuocrata* Galium-Glucosid (Desacetylasperulosidsäure) nachgewiesen; es ist demnach äußerst wahrscheinlich, daß in der Familie außer Secologanin (4) und davon ableitbaren Alkaloiden (Camptothecin-Gruppe) auch Iridoidglucoside vorkommen. GIBBS 1974, l.c. Bd. VII, S. 199, konnte in Blättern von *Nyssa sylvatica* und *Davidia involuocrata* HCN-Abgabe nicht nachweisen.

*Blattphenole* – PLOUVIER (5) isolierte aus Oktoberblättern von *N. sylvatica* 0,16 % Myricitrin; polnische Untersucher (6) beobachteten Quercitrin, Guajaverin, Hyperin und Rutin. Ellagitannine wurden in Blättern von *Camptotheca acuminata*, *D. involucrata* und *N. sylvatica* nachgewiesen (4); HADDOCK et al. (7) isolierten aus Blättern von *D. involucrata* 1 $\beta$ ,6-Hexahydroxydiphenoyl-2,3,4-trigalloylglucose und einen geraniinähnlichen Gerbstoff, der dem Granatin-A OKUDA's entsprechen dürfte; außerdem wurden Galloylglucosen nachgewiesen.

*Camptotheca-Alkaloide* – Außer Camptothecin sind 10-Hydroxy-, 10-Methoxy-, 20-Desoxy-, 20-Hexanoyl- und 20-Hexanoyl-10-methoxycamptothecin aus *C. acuminata* bekannt geworden (8); die Biosynthese läuft mutmaßlich über Isovincosid, Strictosamid und ein Ketolactam, das zum Chinolinderivat zyklisiert (9, 10).

*Samenreserven* – Auf der Suche nach petroselinensäurehaltigen Samenölen wurden auch einige Nyssaceen untersucht (11). Einige Arbeiten mit chemotaxonomischer Zielsetzung berücksichtigten Cornaceen, Nyssaceen und je ein bis zwei Arten der Saxifragaceen, Styracaceen, Aquifoliaceen und Hamamelidaceen (12); ferner wurden die Samenöle von Cornaceen und Nyssaceen miteinander verglichen (13). Die Ergebnisse sind in Tabelle 188 zusammengestellt. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Ölgehalte von Samenkernen der Nyssaceen niedrig sind (< 10%, wenn nicht Perikarpanteile mitextrahiert, und wenn das Unverseifbare nicht zu den Triglyceriden gerechnet werden), und daß auch die Eiweißgehalte in der Regel 10% nicht übersteigen. Hinsichtlich der Triglyceride lassen sich mehr oder weniger deutlich vier Hauptgruppen unterscheiden:

- I. Linolsäure überwiegt mengenmäßig eindeutig; an zweiter Stelle kommt Ölsäure: *Alangium*, *Corokia*, *Cornus* und *Curtisia*; gleich verhielten sich die geprüften *Hydrangea*-, *Styrax*-, *Halesia*-, *Ilex*- und *Hamamelis*-Arten. Bei *Alangium* kommt auch viel Palmitinsäure vor.
- II. *Mastixia* hat Palmitin- und Linolsäure als Hauptfettsäuren.
- III. Linol- und Linolensäure sind deutlich Hauptfettsäuren: *Camptotheca*, *Davidia* und *Nyssa*.
- IV. Petroselinensäure gehört zu den Hauptfettsäuren: *Aucuba*, *Garrya*, *Griselinia*.

*Schwermetallakkumulation* – Bei der Prüfung vieler Blattmuster (Herbariumexemplare) auf Kobalt- und Nickel-Gehalte wurde für *Nyssa* und *Camptotheca* eine Neigung zur Speicherung dieser Metalle festgestellt. *Davidia* weicht in dieser Beziehung nicht von der Norm ab (Tabelle 189).

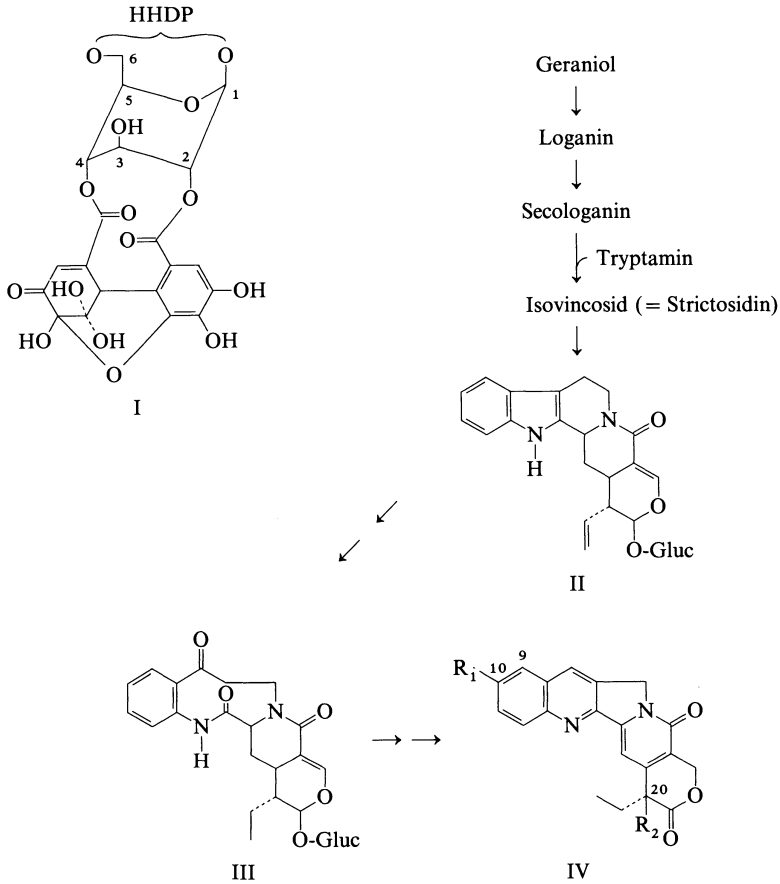
### Chemotaxonomische Betrachtungen

Es ist zu betonen, daß Iridoidglykoside und Ellagitannine vorkommen. Zugehörigkeit der Familie zu den *Cornales* (vide Bd. VIII, S. 70) kann als erwiesen betrachtet werden. Die Frage ob *Davidia* Familienrang verdient, ist Ermessenssache; zwingende Gründe zur Ausgliederung gibt es meines Erachtens nicht.

Tabelle 188. Samenöle der *Nyssaceae* und einiger mutmaßlich verwandter Sippen: % der Totalfettsäuren (a)

Sippen	16:0 + 18:0 (d)	18:1 $\Delta$ 6	18:1 $\Delta$ 9	18:2 $\Delta$ 9, 12	18:3 $\Delta$ 9, 12, 15	Ref.
Cornaceae s.l.						
<i>Cornus mas</i> (b, c)	9	—	21	67	1	11–13
<i>Cornus officinalis</i> (b, c)	9	—	18	72	1	11–13
<i>Corokia macrocarpa</i>	20	—	28	39	13	12
<i>Curtisia dentata</i>	13	—	18	69	—	12
<i>Mastixia</i> spec. indet.	32	—	13	48	3	12
<i>Mastixia philippinensis</i> (c)	40	—	8	38	14	13
<i>Aucuba japonica</i> (c)	25 (e)	29 (e)	16 (e)	10	13	11–13
<i>Griselinia littoralis</i>	17	52	18	28	—	12
Alangiaceae						
<i>Alangium salviifolium</i>	25	—	25	42	2	11
Nyssaceae						
<i>Nyssa sylvatica</i>	10	—	15	30	52	12
subsp. <i>sylvatica</i> (c)	11	—	18	27	44	13
subsp. <i>biflora</i> (c)	11	—	15	33	41	13
<i>Nyssa aquatica</i> (c)	11	—	14	35	40	11, 13
<i>Nyssa ogeche</i> (c)	13	—	14	34	40	11, 13
<i>Camptotheca acuminata</i> (c)	13	—	13	16	58	11, 13
<i>Davidia involuocrata</i> (c)	7	—	19	38	38	11–13
Saxifragaceae s.l.						
<i>Hydrangea aspera</i>	6	—	13	77	1	12
Styracaceae						
<i>Styrax japonica</i>	11	—	44	41	3	12
<i>Halesia carolina</i>	7	—	25	64	1	12
Aquifoliaceae						
<i>Ilex verticillata</i>	11	—	32	56	—	12
Hamamelidaceae						
<i>Hamamelis virginiana</i>	11	—	27	58	4	12

- (a) In Ref. [12] sind die einzelnen  $C_{18}$ -Säuren in % der Total- $C_{18}$ -Säuren wiedergegeben; für obige Tabelle wurden die Zahlen angepaßt; im allgemeinen wurden Mittelwerte aufgenommen, wenn mehrere Samenmuster einer Art untersucht wurden (11–13).
- (b) Mit gleichem Ergebnis weitere Arten der Gattung *Cornus* s.l. geprüft (11, 13).
- (c) Arten, bei welchen zwei bis über zehn Samenmuster analysiert wurden.
- (d) In Ref. [12] wird nur das Total der  $C_{16}$ -Säuren angegeben; es wurde für obige Tabelle als Palmitinsäure (16:0) interpretiert.
- (e) In Ref. [13] 63% Total-18:1 und nur 14% 16:0 + 18:0.

Abb. 435. Einige Inhaltsstoffe der *Nyssaceae*

I = Ellagitannin der Geraniengruppe (Granatin-A) aus *Davidia involucrata* ● II = Strictosamid ● III = Hypothetisches Zwischenprodukt ● IV = Camptothecin und Derivate:  $R_1 = H$ ,  $R_2 = OH$  = Camptothecin;  $R_1 = R_2 = OH$  = 10-Hydroxycamptothecin;  $R_1 = OMe$ ,  $R_2 = OH$  = 10-Methoxycamptothecin;  $R_1 = R_2 = H$  = 20-Desoxycamptothecin;  $R_1 = H$ ,  $R_2 = O-CO-(CH_2)_4-Me$  = 20-Hexanoylcampthoecin;  $R_1 = OMe$ ,  $R_2 = O-CO-(CH_2)_4-Me$  = 10-Methoxy-20-hexanoylcampthoecin

## Literatur

(1) R. H. EYDE, *The Nyssaceae in the southeastern United States*, J. Arnold Arboretum 47, 117–125 (1966). ● (2) P. R. M. RAO, *Embryology of *Nyssa sylvatica* and systematic consideration of the family Nyssaceae*, Phytomorphology 22, 8–21 (1972). Befürwortung von selbständiger Familie *Davidiaceae*. ● (3) P. KOORMAN, Österr. Bot. Z. 119, 395 (1971). In *Thelygonum*-Arti-

Tabelle 189. Co- und Ni-Akkumulation durch Nyssaceen (14)

Taxon	Anzahl geprüfte Blattmuster	Co: µg/g Blatt (a)	Ni: µg/g Blatt (b)	Co:Ni- Verhältnis (c)
<i>Nyssa sylvatica</i>				
subsp. <i>sylvatica</i>	191	14,5	7,2	2
subsp. <i>biflora</i>	45	5,6	3,3	1,7
<i>N. aquatica</i>	36	8,5	4,4	1,9
<i>N. ogeche</i>	25	7,5	2,2	3,4
<i>N. sinensis</i>	18	23,0	12,9	1,8
<i>N. javanica</i>	3	8,9	6,3	1,4
<i>Camptotheca acuminata</i>	14	2,3	5,6	0,4
<i>Davidia involucreta</i>	11	0,24	1,9	0,1

- (a) = Beobachtete Mittelwerte bezogen auf Blatt-Trockengewicht; Norm bei Angiospermenblättern = 0,1–0,2 µg/g  
 (b) = Beobachtete Mittelwerte; Norm = ca 1 µg/g  
 (c) = Beobachtete Mittelwerte; Norm = 0,1–0,2

kel; für *Galium*-Glucosid und seine mutmaßliche Identität mit Desacetylasperulosidsäure oder Scandosid vgl. id., Acta Bot. Neerl. 18, 126 (1969). ● (4) E. C. BATE-SMITH et al., *Phytochemical relationships in the Cornaceae*, Biochem. Syst. Ecol. 3, 79–89 (1975). ● (5) V. PLOUVIER, Compt. Rend. 281 D, 751 (1975). ● (6) T. BODALSKI and E. MALCHER, Diss. Pharm. Pharmacol. Polon. 22, 49 (1970). ● (7) ELIZABETH A. HADDOCK et al., J. C. S. Perkin I 1982, 2535; *Phytochemistry* 21, 1049 (1982). ● (8) J. A. ADAMOVIĆ et al., *Phytochemistry* 18, 1085 (1979). ● (9) E. WINTERFELD and H. RADUNZ, J. C. S. Chem. Commun. 1971, 374. ● (10) G. M. SHERIHA and H. RAPOPORT, *Phytochemistry* 15, 505 (1976); vgl. auch C. R. HUTCHINSON, S. 144–150 von PHILLIPSON-ZENK, l. c. Bd. VII, S. 35. ● (11) KLEIMAN-SPENCER, vgl. Bd. VIII, S. 70–71 und Ref. [63] auf S. 73. ● (12) BEATE BREUER et al., vgl. Bd. VIII, Ref. [6] auf S. 499. ● (13) HOHN-MEINSCHEN, vgl. Bd. VIII, Ref. [50] auf S. 341. ● (14) R. R. BROOKS et al., *Taxon* 26, 197 (1977).

#### Nachtrag (Dezember 1989)

Samen von *Camptotheca acuminata* lieferten die Chinolinalkaloide Camptothecin, 10-Hydroxycamptothecin, 22-Hydroxyacuminatin und 19-Hydroxymappicin (1); *C. acuminata* enthält auch 10-Hydroxy-20-desoxycamptothecin (2) und Basen mit Yohimban-Skelett, wie Naucleficin (1). Frische Blätter von *C. acuminata* enthalten die valoneasäurehaltigen dimeren Ellagitannine Camptothin-A und -B und Cornusiiin-A und Galloylglucosen und die monomeren Ellagitannine Gemin-D, Tellimagrandin-I und -II; aus Früchten wurde Pedunculagin gewonnen; Camptothin-A liefert beim Kochen mit Wasser (Hydrolyse) Cornusiiin-B, Gemin-D und 3-Galloylglucose (3).



## Literatur

(1) L.-Z.-LIN and G. A. CORDELL, *Phytochemistry* 28, 1295 (1989); Und dort zitierte Literatur. ● (2) L.-Z.-LIN et al., *Huaxue Xuebao* 47, 506 (1989); *Ex Nat. Prod. Updates* No. 6954 (1989). ● (3) T. HATANO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 36, 2017 (1988).

**Ochnaceae** (Bd. V, S. 219–222, 457)

Chemische Merkmale (Abb. 436)

C-Glykoflavone und verschiedenartige biflavonoide Verbindungen wurden für die Familie nachgewiesen.

*Brackenridgea* — Blätter von *B. zanguibarica* lieferten Vitexin, Iso-orientin, das Biflavon Sequoiaflavon und 0,31 % eines neuen C-Glucoflavons, C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>O<sub>11</sub> (1); die gelbe Wurzelrinde lieferte 5 hellgelbe bis orange gefärbte Chalkon-, Chalkon-Flavanon- und Flavanon-Dimere (2).

*Lophira* — Blätter von *L. alata* enthalten Cy-glykoside, PA und Catechine; Gallitannine fehlen (3). Aus Rinde von *L. lanceolata* wurde Lophiron-A, eine neuartige biflavonoide Verbindung, isoliert (4).

*Ochna* — Ochnaflavon wurde aus Blättern von *O. squarrosa* (5), *O. atropurpurea* (6) und *O. pumila* (6) isoliert; es wird von Mono- und Dimethylethern (5, 6) und Tetrahydroamentoflavon (ein 3',8''-Biflavanon) und seinem 7''-Methylether begleitet (7). Blätter von *O. squarrosa* (= *O. jabotapita*) enthalten auch Spuren Ap und Lu, ein PCy und die C-Glykoflavone Vitexin, Orientin und Iso-orientin (8) und Isovitexin (9). Aus dem Stamm von *O. squarrosa* wurde ein Furanoflavon, C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, isoliert (10). *O. multiflora* vgl. Bd. VIII, S. 140.

*Ouratea* — Eines von drei geprüften Blattmustern von *Ouratea cuspidata* war cyanogen (KAPLAN et al., l. c. Bd. VII, S. 369).

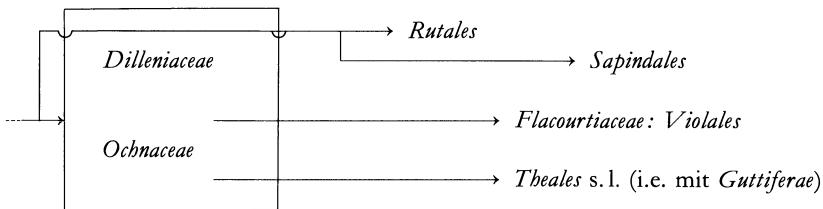
*Sawagesia* — *S. erecta*, ein annuelles Kraut von Französisch-Guyana, enthält reichlich Vitexin, Orientin, Iso-orientin und Vicenin und in den Stengeln viel Anthocyane, PA und kondensierte Gerbstoffe; Alkaloide, Chinone, Saponine und Gallitannine waren nicht nachweisbar (11).

*Tetsuela* — Aus Stamm- und Wurzelrinde von *T. gabonensis* wurden Friedelin, Friedelanol, Epifriedelanol und 2,5–5 % Rohalkaloide isoliert; die Alkaloidfraktion besteht aus drei N<sub>6</sub>-Monomethyltryptamin-Derivaten und N<sub>6</sub>-Methyltetrahydrocarbolin (12).

Abschließend soll ein Versehen im zweiten Nachtrag von Bd. V (S. 457) korrigiert werden. Die dort erwähnte „Muir Puama“ wird selbstverständlich nicht durch Ochnaceen, sondern durch Olacaceen (*Ptychopetalum*-Arten) geliefert.

## Chemotaxonomische Betrachtungen

Offensichtlich sind Flavone, Biflavone und weitere biflavonoide Verbindungen und C-Glykoflavone Charakterstoffe der Familie; sie werden allgemein von kondensierten Gerbstoffen und ihren Bausteinen begleitet. Im Flavonoidstoffwechsel erinnern die Ochnaceen an die *Guttiferae*; beide Sippen werden zu den *Theales* (TAKHTAJAN) oder zu den *Guttiferales* (vgl. Tabelle 170, Bd. VIII, S. 141) gerechnet. Nach GUÉDÈS und SASTRE (13) sollten die *Rosidae* mit den *Dilleniidae* (CRONQUIST; TAKHTAJAN) vereinigt werden; die *Ochnaceae* nehmen in diesem Sektor des Dikotylen-Systems eine ziemlich zentrale Stellung ein:



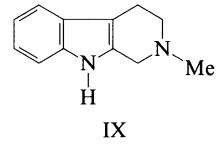
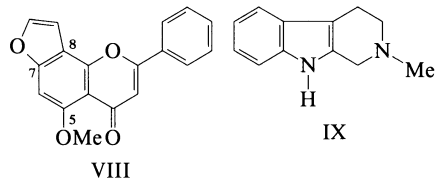
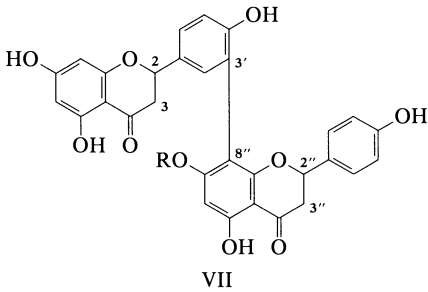
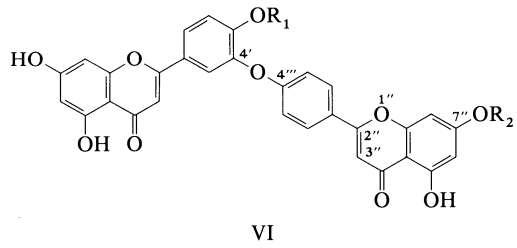
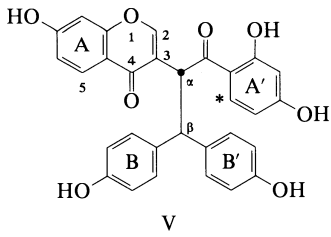
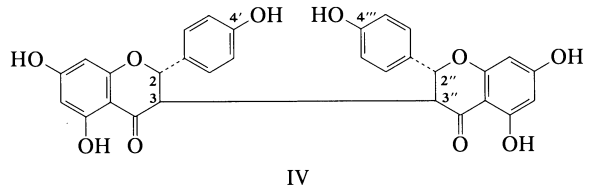
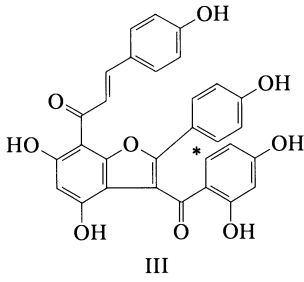
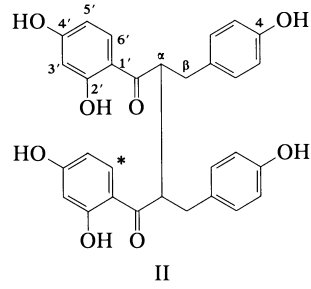
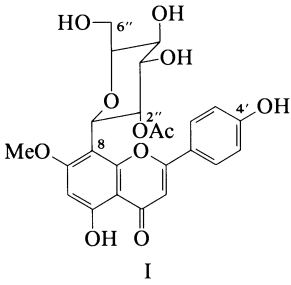
## Literatur

- (1) E. BOMBARDELLI et al., *Phytochemistry* 13, 295 (1974). ● (2) S. E. DREWES et al., *Phytochemistry* 22, 2823 (1983): Brackenin; *Tetrahedron Letters* 25, 105 (1984); *J. C. S. Perkin I* 1987, 2809. Vier weitere Biflavonoide, worunter das Hauptpigment, ein Benzofuran-derivat. ● (3) H. JACQUEMIN et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 5, 60 (1971). Auch Anatomie und Histochemie des Blattes. ● (4) R. GHOGOMU et al., *Tetrahedron Letters* 28, 2967 (1987). Bezeichnung „Isobiflavonoide“ für solche Biflavonoide vorgeschlagen; wie bei den Isoflavonen ist ihre Biosynthese mit einer Aryl-Wanderung verknüpft. ● (5) M. OKIGAWA et al., *Tetrahedron Letters* 1973, 2003; *J. C. S. Perkin I* 1976, 580. ● (6) M. KAMIL et al., *Indian J. Chem.* 22B, 608 (1983). ● (7) M. KAMIL et al., *Phytochemistry* 26, 1171 (1987). *Ochna pumila*. ● (8) A. G. R. NAIR et al., *Current Sci.* 44, 551 (1975). Dieses in Südindien gesammelte Blattmuster enthielt kein Ochnaflavon. ● (9) F. MOHAMMAD et al., *Indian J. Chem.* 21B, 167 (1982). ● (10) K. CH. REDDY et al., *Phytochemistry* 22, 800 (1983). ● (11) R.-R. PARIS et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 12, 36 (1978). ● (12) M. LEBOEUF et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 11, 230 (1977). ● (13) M. GUÉDÈS and C. SASTRE, *Morphology of the gynoecium and systematic position of the Ochnaceae*, *Bot. J. Linn. Soc.* 82, 121–138 (1981).

## Nachtrag (Dezember 1989)

*Brackenridgea*: Verbindung III von Abb. 436 und das entsprechende Dihydrofuran-derivat (4) sind Hauptpigmente der Stammrinde von *Cordia goetzkei* (*Boraginaceae*); sie wirken fungistatisch, und werden von den tetrahydrofuranoiden Bichalkonen Cordigon und Cordigol begleitet; strukturell erinnert 4 an  $\epsilon$ -Viniferin (vgl. sub *Vitaceae*); letzteres ist jedoch ein Stilben-, kein Chalkon-Dimer (1).

*Lophira*: Stammrinde der westafrikanischen *L. alata* enthält das neue Chalkondimer Mbamichalkon,  $C_{30}H_{26}O_8$  (2). Stammrinde von *L. lanceolata* von Kamerun



lieferte noch die Lophirone-B bis -E und Isombamichalkon; alle sind Chalkondimere; das Lophirachalkon,  $C_{60}H_{48}O_{15}$ , ein Chalkontetramer, wurde ebenfalls erhalten (3).

Offensichtlich sind derartige Chalkondi- bis -tetramere mit antibiotischen Eigenschaften recht charakteristisch für die Familie, fehlen aber anderweitig bei den Dikotylen (*Boraginaceae*) keineswegs.

#### Literatur

(1) A. ARMSTRONG et al., *Helv. Chim. Acta* 71, 1210 (1988). ● (2) A. E. TИH et al., *Tetrahedron Letters* 29, 5797 (1988). ● (3) R. GHOGOMU TИH et al., *Phytochemistry* 28, 1557 (1989); *J. Nat. Prod.* 52, 284 (1989); *Tetrahedron Letters* 30, 1807 (1989).

### Octoknemaceae (Bd. V, S. 222)

Die gleich *Octoknema* auch zu den Santalaceen oder Olacaceen gerechnete oligotypische Gattung *Okoubaka* von tropisch Afrika gehört zu den Octoknemaceen, wenn ihnen Familienrang zugestanden wird.

Aus Stammrinde von *Okoubaka aubrevillei* Pellegr. et Normand (= *Octoknema okoubaka* Aubr. et Pellegr.) wurden 0,05% Catechin, 0,014% Epicatechin und wenig Gallocatechin, Epicatechin-3-gallat, Epigallocatechin und sein 3-Gallat isoliert; der reichlich vorhandene kondensierte Gerbstoff spaltet bei saurer Hydrolyse Protocatechu- und Gallussäure ab; auch PS sind reichlich vorhanden (1).

(1) H. WAGNER et al., *Planta Medica* 51, 404 (1985).

---

#### Abb. 436. Einige Inhaltstoffe der *Ochnaceae*

I = Isoswertisinacetat (= 2''-Acetyl-vitexin-7-methylether) ● II = Bichalkon Brackenin,  $C_{30}H_{26}O_8$  ● III = Oranges benzofuranoides Bichalkon,  $C_{30}H_{20}O_9$  ● IV = Flavanon-Dimer Isochamaejasmin,  $C_{30}H_{22}O_{10}$  ● V = Lophiron-A, ein Flavan-Chalkon-Dimer mit migriertem B-Ring (von 2- nach  $\beta$ -Stellung),  $C_{30}H_{22}O_8$  ● VI = Ochnaflavon,  $C_{30}H_{18}O_{10}$  ( $R_1 = R_2 = H$ ), und seine Mono- und Dimethylether,  $C_{31}H_{20}O_{10}$  und  $C_{32}H_{22}O_{10}$  ( $R_1 = Me, R_2 = H; R_1 = H, R_2 = Me; R_1 = R_2 = Me$ ) ● VII = 2,3,2'',3''-Tetrahydroaomentoflavonderivate ( $R = H$  und  $R = Me$ ) aus *Ochna pumila* ● VIII = Furanoflavon aus *Ochna squarrosa* ● IX =  $N_b$ -Methyltetrahydrocarbolin aus *Testuela gabonensis*

I-IV aus *Brackenridgea zanguebarica*

N.B. II, III und V enthalten einen Chalkonbaustein, der einem 5-Desoxyflavanon entspricht: OH in 6'-Stellung (\*) fehlt. In V ist gleichzeitig das dem B-ringmigrierten Flavon entsprechende 5-Desoxychromon vorhanden

**Oenotheraceae** (Bd. V, S. 222–226, 442, 457) (= Onagraceae)

## Chemische Merkmale (Abb. 437)

Die Flavonoidmuster wurden intensiv weiterbearbeitet; viele Arbeiten waren chemotaxonomisch orientiert.

*Polyphenole* —

*Benzoe- und Zimtsäuren und flavonoide Verbindungen* – Orientierende Untersuchungen über Blattflavonoidmuster erfaßten mehr als die Hälfte der Arten und praktisch alle Gattungen der Familie; Flavonol(K, Q, M)-glykoside kommen praktisch allgemein vor; C-Glykoflavone und Ap- und Lu-7-glykoside sind charakteristisch für bestimmte Gattungen oder infragenerische Einheiten (1). Als Zuckerkomponenten der O-Glykoside sind Gal, Gluc, Rham, Arab, Xyl und Glucuronsäure bekannt geworden (1).

*Calyophus*: *C. drummondianus* und *serrulatus* enthalten K-3-gluc, Q-3-gluc, Q-3-gal und im Falle von *C. drummondianus* zusätzlich Q-3-OMe-7-gluc und M-3-gal (2).

*Circaea*: Blatthydrolysate von *C. alpina*, *cordata*, *lutetiana* und  $\times$  *intermedia* enthielten Vitexin, Isovitexin, Vicenin-1 und -2 und Ap und Lu (3). Umfassendere Arbeiten deckten inner- und zwischenartliche Variation der Blattflavonoidmuster auf; untersucht wurden *C. alpina* (5 Unterarten), *cordata*, *erubescens*, *glabrescens*, *lutetiana* (3 subsp.), *mollis* und *repens* und eine Reihe von hybridogenen Sippen, worunter *C. \times intermedia*; gesamthaft wurden die C-Glykoflavone Vitexin, Isovitexin, Orientin, Iso-orientin, zwei Vicenine (6,8-Di-C-glykoflavone) und drei nicht genau identifizierte Acylderivate von Vitexin, Isovitexin und Iso-orientin, die Flavone Ap- und Lu-7-glucosid und die Flavonole K- und Q-3-glucosid beobachtet; Flavon-C- und -O-glucoside fehlten bei *C. repens* und *C. alpina* subsp. *angustifolia*, *caulescens* und *imaicola*, und bei *C. lutetiana* subsp. *canadensis* wurden keine Flavon- und Flavonol-O-glucoside beobachtet (4).

*Clarkia*: *C. exilis*, *tembloriensis* und *unguiculata* lieferten ähnliche Papierchromatogramme mit wenigstens 13 Phenolflecken; Sitosterin und Quercitrin wurden aus allen drei Arten isoliert (5).

*Epilobieae*: Die Tribus umfaßt die Gattungen *Boisdouvalia* mit 6 Arten in Amerika und *Epilobium* (kosmopolitisch; ca. 200 Arten). Bei *B. cleistogama*, *densiflora*, *glabella*, *macrantha*, *stricta* und *subulata* und bei 14 *Epilobium*-Arten der Sektionen *Chamaenerion*, *Cordylophorum*, *Crossostigma*, *Xerolobium* und *Zauschneria* (6) und bei 37 Taxa der Sektion *Epilobium*, von welchen 14 australischer (Australien-Neuseeland) Herkunft waren (7), wurden nur sieben Blattflavonoide beobachtet: K-3-rham, Q-3-rham, Q-3-gluc, Q-3-arab, M-3-rham, M-3-gluc und M-3-arab; von ihnen kommen Q-3-rham und M-3-gluc bei praktisch allen Arten vor (6, 7); auch Q-3-gluc ist sehr häufig (6–8); im *E. palustre*-Aggregat (*E. davuricum*, *E. leptophyllum*, *E. palustre* var. *palustre*, var. *grammadophyllum*, var. *monticolor*) waren ausschließlich Q-3-gluc, Q-3-rham und M-3-gluc vorhanden (7, 8). Die Einfachheit der Blattflavonoidmuster in dieser artenreichen und kosmopolitischen Tribus überrascht (1, 6, 7), und eine Korrelation der Flavonoidmuster mit Merkmalen der Samenschale wurde

konstatiert (8). Genaue Analysen von zwei Vertretern der Sektion *Chamaenerion* ergaben für *E. dodonaei* (= *E. rosmarinifolium* Haenke) Malvidin-3,5-diglucosid und K-3-rham für Blüten; im Kelch und im Stengel kommen auch Cy-3-glykoside vor, und aus Blättern wurden Q, M und M-3-rham und M-3-gal isoliert (9). Blüten und junge Früchte von *E. angustifolium* lieferten ein Hydrolysat mit 8-Methoxykaempferol (Sexangularetin), K, Q und M (10). Da die Droge Herba Epilobii in jüngster Zeit vermehrt Beachtung fand, wurden die europäischen Arten morphologisch-anatomisch genau beschrieben (11) und die Flavonoidmuster von Wurzeln, Blättern und Blüten der in Österreich eingesammelten Arten *E. adenocaulon*, *alpestre*, *alsinifolium*, *birsutum*, *montanum*, *palustre*, *parviflorum*, *roseum* (alle sect. *Epilobium*) und von *E. angustifolium*, *dodonaei* und *fleischeri* (sect. *Chamaenerion*) ermittelt (12); dabei wurde bestätigt, daß in der Gattung nur Flavonol-3-monoglykoside vorkommen und gezeigt, daß die Flavonoidmuster von Wurzeln, Blatt und Blüten einer Art sehr verschieden sein können; bei allen Arten wurden die Aglyka Q und M und die Glykoside Hyperin, Quercitrin, Q-3-glucuronid und K-3-rham beobachtet, und Myricitrin fehlte nur bei *E. parviflorum* und Guajaverin (Q-3-arabinopyranosid) nur bei *E. alpestre* gänzlich (12). Vergleicht man die Flavonoidarbeiten (6–8, 10 und 12), dann fallen neben vielen Übereinkünften auch einige Diskrepanzen auf; so sind beispielsweise nach (12) Q- und K-3-glucuronid und Hyperin bei vielen *Epilobium*-Arten wichtige Blattflavonoide; nach (6–8) fehlen diese in der Gattung; dies dürfte auf innerartlicher Variation und Mängeln der verwendeten Analysemethoden beruhen. Aus dem Kraut von *E. parviflorum* wurden neben Fettsäuren auch die 3-Glucoside von K, Q und M und Q-3-rhamnogalaktosid isoliert (13), und aus *E. birsutum* wurden K, Q, M, Isoquercitrin, Hyperin, M-3-rutinosid und Galus- und Protocatechusäurederivate erhalten (14).

*Fuchsia*: Gattung mit etwa 100 Arten in Mittel- und Südamerika und 4–5 Arten in der Sektion *Skinnera* in Neuseeland (*F. excorticata*, *perscandens*, *procumbens* und *excorticata* × *perscandens* [= *F. × colensoi*]) und Tahiti (*F. cyrtandroides*). Orientierende Blattflavonoid-Untersuchungen von 225 Populationen von 80 *Fuchsia*-Taxa ergaben Vorherrschen von Glykosiden der Flavonole K und Q und Fehlen von M und Beschränkung von Flavonen (Ap, Ap-7-gluc, Lu, Lu-7-gluc) auf die Sektion *Skinnera* und auf *F. splendens* (sect. *Ellobium*), *F. lycioides* (sect. *Kierschlegeria*), *F. magellanica* (sect. *Quelusia*) und zwei Vertreter (*F. decussata*, *F. denticulata*) der großen Sektion *Fuchsia*; gesamthaft wurden 10 Flavonolglykoside und 6 Flavonderivate, von denen zwei Flavon-7-sulfate auf 4 Sippen der Sektion *Skinnera* beschränkt waren, nachgewiesen (15). Ausführlicher wurden die Blattphenole von *F. boliviana* und *triphylla* (sect. *Fuchsia*), *F. fulgens* und *splendens* (sect. *Ellobium*) und *F. excorticata* und *procumbens* (sect. *Skinnera*) bearbeitet (16); dabei wurden ausgesprochen archarakteristische Phenolmuster beobachtet:

- F. boliviana* mit Q-3-gluc, Q-3-gal, K-3-gluc und K-3-gal.
- F. triphylla* mit Q-3-gluc, Q-3-rham und artcharakteristischer Galloylglucose.
- F. fulgens* mit Q-3-gluc, -rham, -glucuronid, -rutinosid und K-3-gluc.
- F. splendens* mit Q-3-gluc, -gal, -arab, -rhamnosylgalaktosid und Lu-7-gluc.
- F. excorticata* mit Q-3-gluc, -gal, -rham, -arab, -rutinosid, K-3-gluc und -gal, Lu-7-glucuronid, Lu-7-glucuronidsulfat, Tricin-7-glucuronidsul-

fat, Diosmetin-7-glucuronid und dem Flavanon Eriodictyol-7-gluc.

*F. procumbens* ohne Flavonolglykoside, mit Lu-7-glucuronid, Lu-7-glucuronid-sulfat, Ap-7-glucuronid, Ap-7-glucuronidsulfat und Tricin-7-glucuronidsulfat.

Hybridogene Cultivars zeigten in der Regel additive Polyphenolmuster; bei allen untersuchten Arten, Bastarden und Cultivars wurde ein nicht vollständig charakterisiertes Galloylglucosesulfat beobachtet (16). Ergänzende Untersuchungen mit Vertretern der Sektion *Skinnera* (17) zeigten, daß *F. perscandens* ein mit *F. procumbens* übereinstimmendes Flavonoidmuster hat, daß *F. colensoi* von Neuseeland Diosmetin-7-glucuronid und Eriodictyol-7-glucosid enthält und dementsprechend wahrscheinlich eine *F. excorticata*-Hybride ist; bei *F. cyrtandroides* wurden ausschließlich Q-3-gluc, -gal und -arab und das Galloylglucosesulfat beobachtet. Auch in diesem Falle stimmen die Ergebnisse der Arbeiten (15) einerseits und (16, 17) andererseits nicht vollständig überein, was zur Vorsicht bei der phylogenetischen Interpretation von ermittelten Flavonoidmustern mahnt.

*Gaura*: Bei *G. coccinea* wurden K-3-gluc und -rhamnoglucosid, Q-3-gluc und -rhamnoglucosid beobachtet (2). Aus beblätterten Stengeln von *G. triangulata* wurden Rutin (Hauptglykosid), Lu, Lu-7-gluc, -gal und -rham, Ap-7-gluc und die C-Glykoflavone Vicenin-2, Schaftosid und Isoschaftosid isoliert (18).

*Heterogaura*: 4 Populationen von *H. heterandra* hatten identische Flavonoidmuster mit K-3-rham, Q-3-gluc und -rutinosid und M-3-gluc (19).

*Ludwigia* (inkl. *Jussiaea* = *Jussiaea*) ist eine kosmopolitische Gattung von Sumpf- und Wasserpflanzen mit etwa 80 Arten; die Blattflavonoidmuster von 24 Arten aus 7 Sektionen wurden ermittelt (20); sie sind durch die C-Glykoflavone Orientin und Iso-orientin und fünf Q-3-mono- und -3-diglykoside gekennzeichnet, welche in taxoncharakteristischen Kombinationen auftreten; z. B. Rutin bei allen 14 Arten der Sektion *Myrtocarpus* vorhanden; nur C-Glykoflavone bei *L. densiflora*, *inclinata*, *erecta*, *longifolia* und *major* und nur Flavonole bei *L. sedoides*, *sericea*, *filiformis* und *latifolia*.

*Oenothera*: Nord- und südamerikanische Gattung mit etwa 125 Arten in 14 Sektionen (oder Untergattungen). Aufgrund von orientierenden Flavonoiduntersuchungen mit vielen Arten aus den meisten Sektionen der Gattung (2, 21–23) ließ sich schließen (23), daß die Gattung als solche ein komplexes Flavonoidmuster, dem allerdings Flavon-O-glykoside fehlen, darbietet. Eindeutig nachgewiesen sind 3-Mono- und -Biglykoside und 3,7-Bismonoglykoside von K, Q, M, Q-3- und -3'-methylether und M-7-methylether, 3'-Glucoside von Q- und M-3-methylether sowie Q-3-sulfat und die C-Glucoside Vitexin, Isovitexin, Orientin und Iso-orientin (23). Als Zuckerpartner sind Gluc, Gal, Rham, Arab und Glucuronsäure, Rutinose und Arabinogalaktose bekannt (23). Durch Kombination von Komponenten des Flavonoidmusters der Gattung entstanden viele populations-, art- und gruppencharakteristische Flavonoidspektren; als Beispiele seien aufgeführt:

Q-3-sulfat nur bei *O. speciosa* beobachtet (23, 27).

Q-3-methylether-3'-glucosid nur bei *O. texensis*, *perennis*, *spachiana* und *canescens* beobachtet (23).

M-3-methylether-3'-glucosid nur bei *O. rosea*, *speciosa* (hier Hauptglykosid [24]), *fruticosa*, *pilosella*, *spachiana* und *canescens* beobachtet (23).

C-Glykoflavone nur bei *O. canescens* beobachtet (23).

M-glykoside scheinen in den Sektionen *Oenothera* und *Raimannia* (2, 21, 22) gänzlich zu fehlen.

Einzeluntersuchungen betreffen *O. berteriana* (25), *O. hookeriana* (26) und *O. speciosa* (24, 27).

*Stenosiphon*: Alle vier Blattmuster von *S. linifolius* enthielten 3-Rhamnoside von K, Q und M (28).

*Xylonagra*: Vier Blattmuster von *X. arborea* besaßen ein einheitliches Flavonoidmuster mit 3-Rhamnosiden und 3-Glucosiden von Q und M (29).

*Blütenpigmente* – Orange, rote und bläuliche Blütenfarben werden durch Gemische von 3-Glykosiden und 3,5-Bisglykosiden von Pg, Cy, D, Paeonidin, Petunidin und Malvidin bedingt: *Clarkia* (30), *Epilobium* (31), *Fuchsia* (32). In gelben Blüten von *Camissonia ovata*, *Gaura mutabilis*, *Ludwigia maritima* und *perennis*, 8 *Oenothera*-Arten und *Xylonagra arborea* tritt das Chalkon Isosalipurposid als Pigment auf; es fehlte bei den untersuchten *Clarkia*-, *Epilobium*-, *Fuchsia*- und *Lopezia*-Arten und bei drei rein weißblühenden *Oenothera*-Arten (33).

*Gerbstoffe und ihre Bausteine* – Gleich den Geraniaceen gehören die Oenotheraceen zu den überwiegend krautigen Familien, welche reichlich Galli- und Ellagitannine speichern. Gallus-, *m*-Digallus- und Ellagsäure konnten in Hydrolysaten von allen 24 geprüften *Oenothera*-Arten (*m*-Digallussäure nicht bei *O. speciosa*) nachgewiesen werden (21). Blattgerbstoffgehalte von über 10% wurden bei *O. rosea*, *fruticosa*, *missouriensis* (17%), *argillicola*, *hookeri*, *jamesii* und *biennis* beobachtet (34). Die zytotoxische Verbindung von Blüten, Kraut und Wurzeln von *O. caespitosa* wurde mit Gallussäure identifiziert (35). *Ludwigia (Jussieu) decurrens*, *diffusa* und *peruviana* gehören zu den polyphenolreichsten Hydrophyten; die angegebenen „Tannin“-Gehalte von 4, 13 und 16% (BOYD, Ref. [14] sub *Nymphaeaceae*) sollten allerdings nicht als Gerbstoff, sondern als Gesamtphenole interpretiert werden. Aus ganzen Pflanzen von *Ludwigia parviflora* wurde Ellagsäure isoliert (35 a). Neben den bereits in Bd. V, S. 224 für *Epilobium angustifolium* beschriebenen Gallitanninen müssen in der Familie auch Ellagitannine (21, 34) vorkommen. Strukturell geklärt ist das Oenothecin-C aus Blättern von *Oenothera erythrosepala* (36). Zwei Ellagitannine, 2,3-Digalloyl-4,6-hexahydroxydiphenoylglucose und  $\beta$ -1,2,3-Trigalloyl-4,6-hexahydroxydiphenoylglucose (= Tellimagrandin-I und -II) wurden aus Blättern von *Epilobium angustifolium* und von *Fuchsia*-Sippen isoliert (37); in *Fuchsia*-Blättern wurden außerdem geraniinartige Verbindungen nachgewiesen (38). Der aus *Epilobium angustifolium* isolierte Ellagsäure-2-Hydroxygallussäure-Diether (39) weist darauf hin, daß auch in der Gattung *Epilobium* Ellagitannine vom Typus des Oenothecin-C gebildet werden. Damit sind von den Oenotheraceen Eigenarten des Ellagitanninstoffwechsels bekannt geworden, welche auch für andere Vertreter der *Myrtiflorae* (vgl. z. B. VI bis X auf Abb. 324 sub *Combretaceae* in Bd. VIII) charakteristisch sind.



*Sterine, Triterpene und Wachse* —

Phytosterine kommen wohl allgemein vor. Bei *Epilobium angustifolium* und *E. parviflorum* wurde gefunden, daß das Kraut 0,4–0,6% Totalsitosterin enthält, und daß  $\beta$ -Sitosterin frei, als Glucosid, als 6'-Palmitoyl- und 6'-Stearoylglucosid und als Ester (3-Palmitat, 3-Caprat, 3-Caprylat und 3-Caproat) vorkommt (40).

Die gespeicherten Triterpene gleichen denen der Myrtaceen. Wurzeln von *E. dodonaei* (= *E. rosmarinifolium* Haenke) lieferten Betulin- und Ursolsäure und PS (41). Blühendes Kraut von *E. hirsutum* enthält Wachs,  $\beta$ -Sitosterin, freie Fettsäuren und Oleanol-, Crataegol-, Arjunol-, Tormentill- und 23-Hydroxytormentillsäure (42). Ganze Pflanzen von *Ludwigia parviflora* und *L.* (= *Jussiaea*) *suffruticosa* lieferten Betulinsäure (43). Aus Samenöl von *Oenothera lamarckiana* wurden  $\beta$ -Sitosterin, Lupeol und wenig Citrostadienol und Cycloartenylpalmitat isoliert (44).

Mit chemotaxonomischer Zielsetzung wurden in den Gattungen *Clarkia* (45) und *Epilobium* (46) Alkanalanalysen ausgeführt.

Im Falle von *Ludwigia alternifolia* wurde das Fettsäurespektrum der Totallipide der Wurzeln ermittelt; mengenmäßig überwiegen 16:0, 16:1 + 16:2, 18:0, 18:1 und 18:2 (47).

*Samenreserven* — JONES-EARLE und BARCLAY-EARLE (l.c. Bd. VII, S. 17, 18) ermittelten für Samen von *Clarkia amoena* und *elegans*, *Epilobium hirsutum*, *Gaura neomexicana*, *suffulta* und *villosa*, *Ludwigia (Jussiaea) leptocarpa* und *pilosa* und 6 *Oenothera*-Arten Eiweißgehalte von 12–37% und Ölgehalte von 13–48%; Stärke fehlte bei allen. Der in Bd. V, S. 225, bereits erwähnten  $\gamma$ -Linolensäure wurde vermehrt Beachtung geschenkt (48, 49). Nach WOLF et al. (50) kommt  $\gamma$ -Linolensäure in Samenölen von *Oenothera*-Arten (22 Species untersucht) allgemein vor, doch sind Gehalte von über 2% des Samengewichtes oder über 8% der Totalfettsäuren relativ selten (*O. biennis*, *O. lamarckiana*); viel bessere Quellen von 18:3 ( $\Delta$  6, 9, 12) sind die Samen mancher Boraginaceen.

*Verschiedenes* —

*Cyanogene Verbindungen* — MCBARRON (Ref. [69] sub *Crassulaceae* in Bd. VIII) und GIBBS 1974 (l.c. Bd. VII, S. 199) prüften Arten aus den Gattungen *Boisdvalia*, *Circaea*, *Clarkia*, *Epilobium*, *Fuchsia*, *Gaura*, *Godetia*, *Lopezia*, *Ludwigia (Jussiaea)* und *Oenothera*; in keinem Falle wurde Cyanogenese beobachtet; offensichtlich ist spontane HCN-Abspaltung in der Familie seltener als die in Band V, S. 225, besprochenen Angaben vermuten ließen.

*Etherische Öle* — *Oenothera biennis*, *O. erythrosepala* und *O. grandiflora* produzieren geringe Mengen etherisches Öl mit Alkanen, Alkanolen, Mono- und Sesquiterpenen und Aromaten; Hauptkomponenten sind Furanderivate (Furfural, Furan-2-carbonsäure, Furfurylalkohol und sein Acetat) (51).

## Chemotaxonomische Betrachtungen

Der Chemismus der Gerbstoffe und Akkumulation von freien Triterpensäuren der Oleanan-, Ursan- und Lupan-Reihen bestätigen Klassifikation der Familie in den *Myrtales*.

## Literatur

- (1) J. E. AVERETT and P. H. RAVEN, *Flavonoids of Onagraceae*, Ann. Missouri Bot. Garden 71, 30–34 (1984). ● (2) GERALDINE Z. HOWARD et al., *Phytochemistry* 11, 289 (1972). ● (3) D. E. BOUFFORD et al., *Biochem. Syst. Ecol.* 6, 59 (1978). ● (4) J. E. AVERETT and D. E. BOUFFORD, *Systematic Bot.* 10, 363 (1985). ● (5) M. TIN-WA et al., *Planta Medica* 24, 397 (1973). Gerbstoffe bei allen drei Arten nachgewiesen; Alkaloide und Chinone fehlten. ● (6) J. E. AVERETT et al., *Amer. J. Bot.* 66, 1151 (1979). ● (7) J. E. AVERETT et al., *Amer. J. Bot.* 65, 567 (1978). ● (8) K. E. DENFORD, *Flavonolglycosides and seed coat structure in certain species of Epilobium – A correlation?*, *Experientia* 36, 299–300 (1980); vgl. auch id. and I. KARAS, *ibid.* 30, 1144 (1974). ● (9) P. PICHON et al., *Ann. Pharm. Franç.* 30, 809 (1972). ● (10) J. REYNAUD et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 16, 120 (1982). ● (11) J. SAUKEL, *Pharmakobotanische Untersuchungen von Arzneidrogen. II Herba Epilobii.* 1.–6. Mitt., *Sci. Pharm. (Wien)* 50, 179–200 (1982); 51, 115–132, 132–158 (1983); 52, 3–29, 107–123, 196–220 (1984). Morphologisch-anatomische Beschreibungen aller Pflanzenteile mit vielen Abbildungen und Bestimmungsschlüsseln für alle europäischen Arten. ● (12) A. HIERMANN, *Sci. Pharm. (Wien)* 51, 158 (1983); 52, 124 (1984). ● (13) HALINA RZADKOWSKA-BODALSKA et al., *Herba Polon.* 33, 179 (1987). ● (14) S. B. RACHMADIEVA et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1975, 281; 1976, 540. ● (15) J. E. AVERETT et al., *Amer. J. Bot.* 73, 1525 (1986). ● (16) CHRISTINE A. WILLIAMS et al., *Phytochemistry* 22, 1953 (1983). ● (17) CHRISTINE A. WILLIAMS and Ph. J. GARNOCK-JONES, *Phytochemistry* 25, 2547 (1986). ● (18) R. A. HILSENBECK et al., *Phytochemistry* 23, 1077 (1984). ● (19) J. E. AVERETT et al., *Phytochemistry* 21, 1834 (1982). ● (20) J. E. AVERETT et al., *Ann. Missouri Bot. Garden* 74, 595 (1987). ● (21) H. D. ZINSMEISTER and S. BARTL, *Phytochemistry* 10, 3129 (1971). Bei *O. erythrosepala*, *missouriensis* und *mollissima* auch Polyphenolmuster der einzelnen Pflanzenteile: Wurzel, Stengel, Blatt, Kelch, Krone, Filamente, Hypanthium, Griffel, Ovar, Perikarp, Samen; Ellag- und Gallussäure überall vorhanden; K, Q, M, Cy, D in art- und pflanzenteil-abhängigen Mengen und Kombinationen. ● (22) H. D. ZINSMEISTER et al., *Phytochemistry* 16, 497 (1977). ● (23) J. E. AVERETT et al., *Amer. J. Bot.* 75, 476 (1988). ● (24) GERALDINE Z. HOWARD and T. J. MABRY, *Phytochemistry* 9, 2413 (1970). ● (25) H. D. ZINSMEISTER and H. SCHELS, *Phytochemistry* 14, 1468 (1975). ● (26) H. D. ZINSMEISTER and W. BIERING, *Phytochemistry* 12, 234 (1973). ● (27) J. E. AVERETT et al., *Flavonoid analysis of Oenothera speciosa (Onagraceae)*, *The Southwestern Naturalist* 32, 117–120 (1987). Blattflavonoidmuster von 20 Populationen von Oklahoma und Texas; 10 Flavonoide, worunter Q-3-sulfat (in 14 Populationen); M-3-OME-3'-gluc in 15 Populationen; nur K-3-gluc und M-3-rham in allen Populationen nachweisbar. ● (28) J. E. AVERETT and P. H. RAVEN, *Phytochemistry* 22, 1680 (1983). ● (29) *Eid.*, *ibid.* 22, 1679 (1983). ● (30) PAMELA S. DORN and W. L. BLOOM, *Biochem. Syst. Ecol.* 12, 311 (1984); PAMELA S. SOLTIS, *ibid.* 14, 487 (1986). ● (31) P. PICHON et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 5, 115 (1971). ● (32) R. K. CROWDEN et al., *Phytochemistry* 16, 400 (1977). ● (33) W. A. DEMENT and P. H. RAVEN, *Phytochemistry* 12, 807 (1973). ● (34) H. D. ZINSMEISTER et al., *Planta Medica* 18, 160 (1970). ● (35) G. R. PETTIT et al., *Lloydia* 36, 202 (1973). ● (35a) A. G. R. NAIR and R. GUNASEGARAN, *Indian J. Chem.* 21B, 979 (1982). ● (36) T. OKUDA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 32, 4662 (1984). ● (37) R. K. GUPTA et al., *J. C. S. Perkin I* 1982, 2525. ● (38) ELIZABETH A. HADDOCK et al., *Phytochemistry* 21, 1049 (1982). Geraniinartige Verbindungen nicht isoliert, sondern mit analytischen Methoden nachgewiesen. ● (39) S. A. SASOV et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1986, 106. ● (40) A. HIERMANN and K. MAYR, *Sci. Pharm. (Wien)* 53, 39 (1985). ● (41) M. BECCHI et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 11, 281 (1977). ● (42) J. DE PASCUAL TERESA et al., *An. Quim. (Madrid)* 75, 135 (1979). ● (43) H. K. DESAI et al., *Indian J. Chem.* 14B, 473 (1976). ● (44) B. J. HOPKINS and F. SCHEINMANN, *Phytochemistry* 10, 1956 (1971). ● (45) W. TIN et al., *Amer. J. Bot.* 58, 255 (1971). ● (46) R. N. BOWMAN, *Amer. J. Bot.* 67, 671 (1980). ● (47) G. E. CREVAR et al., *J. Pharm. Sci.* 61, 1336 (1972). ● (48) H. BECKER, *Das Öl der Nachtkerze Oenothera biennis, eine Quelle therapeutisch und diätetisch interessanter Fettsäuren*, *Z. Phytotherapie* 4, 531–536 (1983). ● (49) R. MARQUARD and H. REINER, *Planta Medica* 52, 520 (1986). Selektion bei *Oenothera biennis*

für hohen Samenölgehalt und hohen  $\gamma$ -Linolensäuregehalt des Öles. ● (50) R. B. WOLF et al., J. Amer. Oil Chemists' Soc. 60, 1858 (1983). ● (51) M. MIYAZAWA et al., Agric. Biol. Chem. 42, A 29 (1978); 43, A 8 (1979).

#### Nachtrag (Dezember 1989)

Hauptgerbstoff frischer Blätter von *Oenothera erythrosepala* ist das antiviral aktive dimere Ellagitannin Oenothein-B,  $C_{68}H_{48}O_{44}$ , mit zwei Valoneasäure-Resten (2 Oenothein-C [III auf Abb. 437] + 4  $H_2O$  → nichtlactonisierte Oenotheine-C → Oenothein-B + 4  $H_2O$ ): T. HATANO et al., Chem. Pharm. Bull. 37, 2269 (1989).

#### Olacaceae (Bd. V, S. 227–231)

In einer schönen blattanatomischen Arbeit (1) wurden auch Milchsaftschläuche, Exkretbehälter, verschiedene Formen der Calciumoxalatablagerung und der Verkieselung berücksichtigt; behandelt wurden alle 25 Gattungen der Familie, sowie *Octoknema* (*Octoknemaceae*) und *Erythropalum* (*Erythropalaceae*). Die untersuchten Sippen konnten mit Hilfe der berücksichtigten Merkmale in 9 Gruppen eingeteilt werden: *Coula* + *Ochanostachys* + *Minquartia* (u. a. Milchsaftschläuche und Exkrethöhlen) – *Heisteria* (u. a. Milchsaftschläuche) – *Chaunochiton* (u. a. Milchsaftschläuche) – *Aptandra* + *Harmandia* + *Ongokea* + *Dulacia* + *Olax* + *Ptychopetalum* + *Curupira* + *Douradoa* + *Malania* + *Ximenia* + *Schoepfia* (u. a. starke Verkieselung) – *Anacolosia* + *Catheda* + *Pbanerodiscus* (u. a. verholzte Schließzellen; Verkieselung) – *Brachynema* + *Scorodocarpus* (u. a. keine Wandverkieselung) – *Diogoia*, *Strombosia* + *Strombosiopsis* + *Tetrastylidium* (u. a. Oxalatdrüsen in den Epidermiszellen) – *Erythropalum* – *Octoknema*. Man erhält den Eindruck, daß die Familie in den anatomischen, wie in den chemischen Merkmalen recht heterogen ist; man könnte das Variationsmuster als ausgesprochen reticulat bezeichnen.

#### Chemische Merkmale (Abb. 437)

Die wichtigsten phytochemischen Tatsachen wurden durch mich bei der Behandlung der Familie durch SLEUMER in Flora Malesiana (Ser. I, vol. 10 [1984], S. 2) und in Flora Neotropica (Monogr. Nr. 38, *Olacaceae* [1984], S. 11–13) zusammengefaßt. Gerbstoffe, Saponine und Lipide mit ungewöhnlichen Fettsäuren scheinen bei vielen Olacaceen vorzukommen. Nach orientierenden Untersuchungen von BOUQUET (2), BOUQUET-DEBRAY (3), DEBRAY et al. (4), GRENAND et al. (5) und HAERDI (6) kommen geringe bis große Mengen Gerbstoff (einschließlich PA) bei *Anacolosia pervilleana*, *Coula edulis*, *Heisteria parvifolia* und *zimmereri*, *Olax andronensis* und *subscorpoidea*, *Ptychopetalum olacoides*, *Strombosia grandifolia* und *Ximenia perrieri* (= *X. caffra* var. *natalensis*) vor; Saponine wurden für *Anacolosia pervilleana*,

*Olax andronensis*, *subscorpoidea*, *viridis* (= *gambecola*) und *wildemanii*, *Ongokea gore*, *Ptychopetalum anceps* und *olacoides*, *Strombosia grandifolia* und *pustulata* und für *Ximania caffra* und *perrieri* ([6]; nicht in Stammrinde beobachtet [4]) wahrscheinlich gemacht.

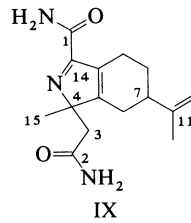
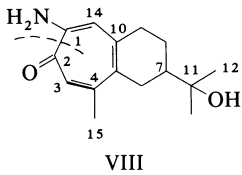
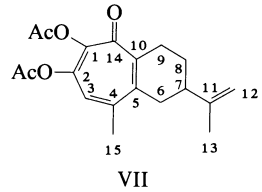
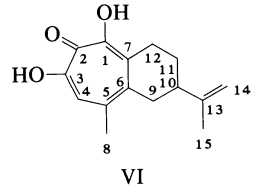
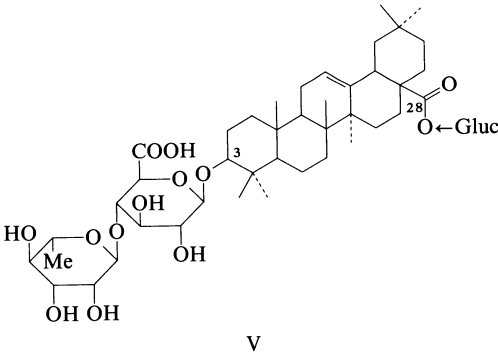
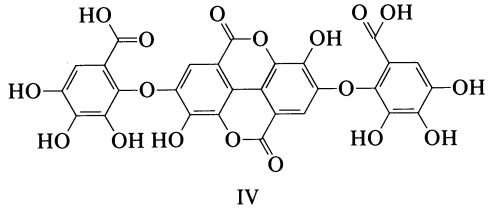
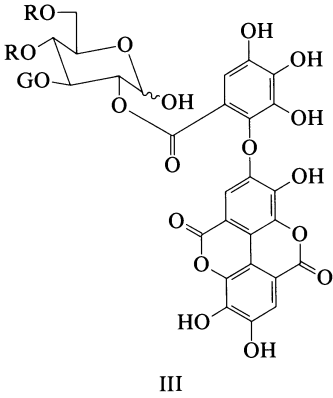
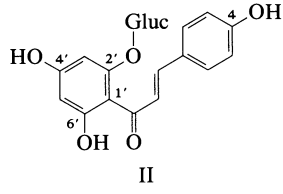
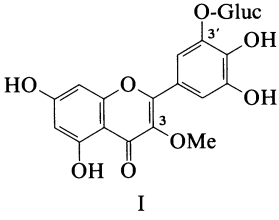
Cyanogene Glykoside vom Prunasin-Sambunigrin-Typ (Abgabe von HCN und Benzaldehyd) wurden für verschiedene *Ximania*-Sippen (7–9) und *Olax dissitiflora* (7, 10) und *benthamii* (11) bestätigt und für *Chaenochiton kappleri* (7) nachgewiesen. Blätter waren stärker cyanogen als Zweige (7). Offensichtlich ist Cyanogenese vom Prunasin-Typ in der Familie nicht gerade selten; allgemein ist sie allerdings keineswegs; bei *Schoepfia chrysophylloides* (11) und bei *Heisteria parvifolia* und *zimmereri*, *Olax viridis* und *wildemanii* wurden keine cyanogenen Verbindungen beobachtet ([2]: in diesem Falle allerdings nur Stammrinde und Wurzeln geprüft).

Die Saponine der Gattung *Olax* wurden genauer untersucht. Wurzeln von *O. subscorpoidea* (12, 13, 15) und *wildemanii* (13, 15) lieferten Olacin-A (Oleanolsäure + Glucose + Xylose + Rhamnose); Olacin-B (Oleanolsäure + Gluc + Xyl + Rham) wurde aus Wurzeln von *O. angustifolia* (15) und *gambecola* (14, 15) und Olacin-C (Oleanolsäure + Gluc + Rham) aus Wurzeln von *O. latifolia* (16) erhalten. Wurzeln von *O. dissitiflora* aus Moçambique lieferten ein Saponingemisch mit Oleanolsäure, Hederagenin und 21-Epimachaerinsäure als Sapogeninen und Oleanolsäure-3-glucuronid als Prosapogenin (17). Aus *O. andronensis* und *glabriflora* von Madagascar und *O. psittacorum* von La Réunion wurde Olaxosid-A, ein 3,28-bisglykosidisches Saponin, isoliert (18).

Vorkommen von alkaloidartigen Verbindungen wurde für *Anacolosa pervilleana*, *Olax andronensis*, *Strombosia pustulata* (3, 4), *Olax viridis* und *wildemanii* (2) und *scandens* (19) und Samen von *Ximania americana* (20) wahrscheinlich gemacht. Es ist darum interessant, daß aus zwei Vertretern der Familie tatsächlich Alkaloide isoliert werden konnten. Frische Früchte von *Heisteria olivae* Steyermark (= *H. latifolia* Standley), „Cacaito“, werden durch junge Leute in Venezuela als Halluzinogen verwendet; aus ihnen wurde 0,2% Scopolamin erhalten (21). Aus Wurzelrinde von *Dulacia guianensis* (= *Liriosma* cf. *acuta*) wurden das Hydroxytropolon Manicol (22) und Manicolin-A (23) und -B (24) isoliert; alle drei werden mutmaßlich über ein eudesmanoides Sesquiterpen gebildet.

Aus Isanoöl (*Ongokea gore*) wurden vier neue Oxo- und Hydroxy-C<sub>18</sub>-diinfettsäuren isoliert (25).

*Ptychopetalum*: Wurzeln und Stamm (Holz, Holz + Rinde, Rinde) von *P. olacoides* und *P. uncinatum* stellen die Droge Muirapuama dar (vgl. dazu Bd. V, S. 230; ferner *P. olacoides* in Ref. [5]: Hier gute Besprechung dieser Droge). AUTERHOFF und Mitarbeiter (26, 27) isolierten aus der Droge Fettsäureester von Sitosterin und Sterin-C, das später (27) mit Lupeol identifiziert wurde. Aus Muirapuama (*Liriosma ovata* zugeschrieben) wurden in Japan wenig Lupeol,  $\beta$ -Sitosterin und Campesterin und viel Lupeolfettsäureester isoliert (28). Im Lupeolestergemisch der Muirapuama überwiegt Behensäure stark (26, 28); daneben sind 20:0, 24:0 und etwa 20% 21:0 + 23:0 + 25:0 (26) vorhanden; Lupeol und seine Ester kommen nur im Rindenanteil der Droge und reichlicher bei *P. olacoides* als bei *P. uncinatum* vor (27). Interessant ist die Tatsache, daß im Staat Amazonas (Brasilien) gesammelte, schat-



tengetrocknete Wurzelrinde von *P. olacoides* 1,5% etherisches Öl lieferte; Hauptbestandteile waren die Monoterpene  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen, Camphen und Campher und die Sesquiterpene  $\alpha$ -Humulen,  $\beta$ -Caryophyllen und Caryophyllenoxid (29); orientierende Untersuchungen der Wurzelrinde machten außerdem Vorkommen von Alkaloiden und Gerbstoffen wahrscheinlich (29).

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Vgl. Bd. V, S. 231. Noch stets sind die meisten Vertreter der Familie chemisch unerforscht; trotzdem beginnen sich langsam einige weitere Tendenzen abzuzeichnen: Saponine scheinen in der Gattung *Ola*x allgemein vorzukommen, und auch bei anderen Gattungen nicht zu fehlen; gerbstoffartige Polyphenole scheinen verhältnismäßig häufig zu sein. Interessant ist der Nachweis des Tropanalkaloides Scopolamin bei *Heisteria*; da Tropane und Necine biogenetisch verwandt sind, und Necinalkaloide von den Santalaceen bekannt sind, kann man im Scopolaminvorkommen einen weiteren Anklang an die Santalaceen erblicken. Interessant ist auch der Befund des Vorkommens großer Mengen etherischen Öles in der Wurzelrinde von *Ptychopetalum olacoides*; er bestätigt die Angaben von FREISE über brasilianische Sandelöle (vgl. Bd. V). Da die aus Wurzelrinde von *Dulacia guianensis* isolierten Verbindungen Sesquiterpenderivate sind, dürfte die Neigung zur Bildung und Speicherung von Mono- und Sesquiterpenen jetzt erwiesen sein. Damit ist eine weitere biochemische Ähnlichkeit mit den Santalaceen bekannt geworden.

### Literatur

(1) P. BAAS et al., *Leaf anatomy and classification of the Olacaceae, Octoknema, and Erythrolalum*, Allertonia 3, No. 2, 155–210 (1982). Nach den Autoren sollten *Octoknema* und *Erythrolalum* nicht zu den Olacaceen gerechnet werden. ● (2) A. BOUQUET 1970, l.c. Bd. VII, S. 81. ● (3) A. BOUQUET et M. DEBRAY, l.c. Bd. VII, S. 81. ● (4) M. DEBRAY et al., l.c. Bd. VII, S. 82. ● (5) J. GRELAND et al., Ref. [10] sub *Moraceae*. ● (6) F. HAERDI, l.c. Bd. VII, S. 83. ● (7) R. HEGNAUER, nicht publizierte Beobachtungen im Oktober 1980: Stark positive Cyanogenesetests mit Blättern von Herbariummaterial von *Ximena caffra* var. *caffra* und var. *natalensis* (= *X. perrieri*) und *Ola*x *dissitiflora* aus Südafrika und *Chaunochiton kappleri* aus Brasilien. ●

---

### Abb. 437. Inhaltstoffe der *Oenotheraceae* und *Olacaceae*

*Oenotheraceae*: I = Myricetin-Derivat von *Oenothera speciosa* und einiger verwandter Arten ● II = Gelbes Blütenpigment Isosalipurposid ● III = Oenothain-C aus Blättern von *Oenothera erythrosepala* (R = H) und Cornusin-B aus frischen Früchten von *Cornus officinalis* (R = HHDP) ● IV = Tetragallussäuredilacton, C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>O<sub>18</sub>, aus *Epilobium angustifolium*. *Olacaceae*: V = Olaxosid-A ● VI = Manicol, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (Tropolon-Numerierung) ● VII = Manicoldiacetat (Eudesman-Numerierung); im Laboratorium dargestellt ● VIII = Manicolin-A, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (Eudesman-Numerierung) ● IX = Manicolin-B, C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (Eudesman-Numerierung); ist Gemisch von zwei Diastereoisomeren

N.B.: IV ist der 4,4'-Diether von Ellagsäure mit 2-Hydroxygallussäure

(8) D. S. SEIGLER et al. 1979, l. c. Bd. VII, S. 371. ● (9) L. J. WEBB 1955, l. c. Bd. I, S. 35. ● (10) SHONE-DRUMMOND, l. c. Bd. VII, S. 86. ● (11) R. D. GIBBS 1974, l. c. Bd. VII, S. 199. ● (12) M. DAVREUX et al., Bull. Soc. Roy. Sci. Liège 40, 493 (1971). ● (13) M. DAVREUX et C. DELAUDE, ibid. 41, 567 (1972). ● (14) Eid., ibid. 41, 570 (1972). ● (15) Eid., ibid. 42, 70 (1973). ● (16) Eid., ibid. 42, 241 (1973). ● (17) A. GABETTA et al., Fitoterapia 45, 3 (1974). ● (18) P. FORGACS and J. PROVOST, Phytochemistry 20, 1689 (1981). Blätter lieferten bei allen drei Arten viel mehr Olaxosid als Stammrinde und Wurzeln; Olaxosid-A wirkt laxierend und entzündungswidrig. ● (19) WILLAMAN-SCHUBERT 1961, l. c. Bd. I, S. 35. ● (20) WILLAMAN-LI, l. c. Bd. VII, S. 36. Hier auch *Lepionurus sylvestris* als alkaloidhaltig aufgeführt: Gehört zu den *Opiliaceae*. ● (21) GLADYS CAIRO VALERA et al., *A new psychoactive drug: Heisteria olivae (Oleaceae)*, Acad. Naz. Lincei, Rendiconti, Classe Sci. Fis., Mat. e Nat., Serie VIII, 62, 363–364 (1977). ● (22) JUDITH POLONSKY et al., J. C. S. Perkin I 1980, 2065; Tetrahedron 39, 2655 (1983). ● (23) JUDITH POLONSKY et al., J. C. S. Chem. Commun. 1981, 731. ● (24) JUDITH POLONSKY et al., Tetrahedron Letters 25, 2359 (1984). ● (25) R. W. MILLER et al., Phytochemistry 16, 947 (1977). ● (26) H. AUTERHOFF und Evi PANKOW, Arch. Pharm. 301, 481 (1968); 302, 209 (1969). ● (27) H. AUTERHOFF und Frau B. MOMBERGER, Arch. Pharm. 304, 223 (1971). ● (28) J. IWASA and Y. KIMURA, J. Pharm. Soc. Japan 89, 1172 (1969). ● (29) E. UBER BUCEK et al., Planta Medica 53, 231 (1987).

#### Nachtrag (Dezember 1989)

Rinde von *Minquartia guianensis* wird gegen Darmparasiten verwendet; sie liefert 0,6% Minquartinsäure, 17-Hydroxyoctadeca-9,11,13,15-tetraensäure (R. J. MARLES et al., J. Nat. Prod. 52, 261 [1989]). Acetylenfettsäuren bestätigen Zugehörigkeit zu den *Santalales*.

#### Oleaceae (Bd. V, S. 231–247, 442–443, 457–458)

Von den etwa 25 Gattungen der Familie haben nur wenige 30 oder mehr Arten: *Syringa* (30), *Noronbia* (40), *Osmanthus* und *Ligustrum* (je etwa 45), *Fraxinus* (70), *Linociera* (gegen 100) und *Jasminum* (300). Die Gattungen *Abeliophyllum*, *Fontanesia*, *Hesperelaea*, *Picconia* und *Tessarandra* umfassen nur 1–2 Arten. Für Angaben über Nutzpflanzen, einschließlich Parfümerie- und Heilpflanzen, wird nach (1) verwiesen. Für Oliven vgl. auch (2).

Holzanatomische Untersuchungen ermöglichten eine phenetische Gruppierung der Gattungen (3). Hier interessiert in erster Linie die Tatsache, daß Gruppe I die *Jasmineae*, *Fontanesieae* und *Forsythieae* umfaßt, also die Gattungen mit den haploiden Basischromosomenzahlen 11, (12: *Jasminum mesneyi*), 13, 14. Man erhält den Eindruck, daß TAYLOR's (l. c. Bd. V, S. 232) auf karyologische Merkmale basierter Vorschlag zur Klassifikation der Oleaceengattungen in großen Linien auch heute noch brauchbar ist. Er soll denn auch mit einigen Änderungen und Ergänzungen der nachfolgenden Besprechung der chemischen Merkmale zugrunde gelegt werden (Abb. 438).

#### Chemische Merkmale (Abb. 439, 440)

Secoiridoidglucoside, Lignane, Cumarine, Flavonolglykoside, gerbstoffähnliche Kaffeesäureesterglykoside, Mannitspeicherung, Cuticularwachse mit pentazykli-

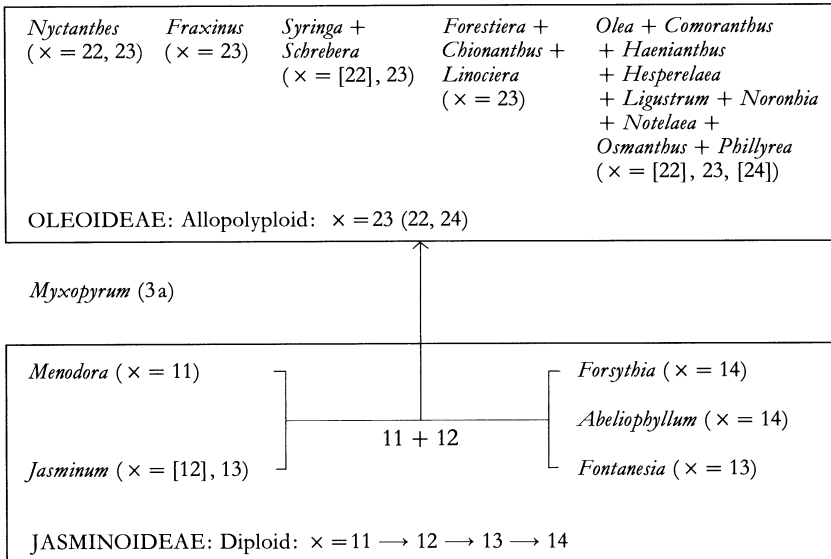


Abb. 438. Phylogenetische Zusammenhänge und Klassifikation bei den *Oleaceae* (basiert auf H. TAYLOR 1945)

schen Triterpensäuren und Samenöle mit viel Ölsäure bilden eine familiencharakteristische Merkmalskombination. Im folgenden sollen einleitend einige Stoffgruppen kurz besprochen werden; anschließend werden neue Befunde nach Gattungen geordnet aufgeführt.

*Bemerkungen zu einigen Verbindungsklassen der Oleaceen* —

*Iridoid- und Secoiridoidglucoside und von ihnen abgeleitete Pseudoalkaloide* (Bd. V, S. 234–235, 442–443) — Vom Secoiridoidstoffwechsel der *Oleaceae* sind einige auffällige Tatsachen bekannt geworden:

- a) Häufige Kombination von Secoiridoidglucosiden mit Tyrosol oder *o*-Hydroxytyrosol („Dopaol“);
- b) Kombination von Secoiridoiden vom Typus des Oleuropeins, 11-Methyleosids und Nützenids zu komplexen dimeren Verbindungen (z. B. *Fraxinus*-G1-3 [4, 5, 6]);
- c) Bildung von di- bis tetrameren Secoiridoiden vom Typus des Jasminins-KUBOTA (vgl. Bd. V, S. 443; [7, 8]), Jasmosids und Jasmesosids (9) und der Sambacoside-A, -E und -F (10);
- d) Kombination mit Lignanglucosiden, z. B. Sambacolinosisid (11).

Derartige Secoiridoidglucoside sind gegenwärtig von vielen *Jasminoideae* und *Oleoideae* bekannt. Interessant ist die Tatsache, daß aus der Familie auch die biogenetischen Secoiridoidvorstufen, i. e. Iridoidglucoside, bekannt geworden sind. Es



handelt sich um die 7-Ketologaninderivate Syringopikrosid (Syringopikrin) (12), Syringopikrosid-B und -C und ihre Aglyka, die Syringopikrogenine-A bis -C (13) aus *Syringa vulgaris* und *S. reticulata*; auch Syringoxid und Syringenon aus *S. vulgaris* und *Phillyrea*-Sippen (14), Forsythid (15) aus Blättern und Früchten von *Forsythia viridissima*, *japonica* und *europaea* und die *Nyctanthes*-Iridoide (95, 96) gehören zu den Iridoidglucosiden.

Die Biogenese der Oleaceen-Secoiridoide läuft mutmaßlich über Loganin, 7-Ketologanin und 8-Epikingisid (16, 79).

Je nach Umständen kommen bei Oleaceen auch Iridoid- und Secoiridoidpseudoalkaloide als genuine Naturstoffe oder als Isolierungsartefakte vor. Bekannt sind die Secoiridoidalkaloide Jasminin-HART (Bd. V, S. 443) aus verschiedenen Sippen (17–19) und Jasminidin aus *Syringa vulgaris* (19); ein Iridoidalkaloid (XI von Abb. 439) wurde aus einer nichtidentifizierten *Jasminum*-Art von Neuguinea (17) erhalten; es entspricht dem Cantleyin (18). Spurenweise (gesamthaft etwa 20 ppm) wurden aus Ölbaumblättern von Algerien auch die Chinaalkaloide Cinchonin, Cinchonidin und Dihydrocinchonidin erhalten (20); sie liegen an „kondensierte Gerbstoffe“ (wohl verbascosidähnliche Verbindungen) gebunden vor, und lassen sich nur mit sauren Lösungsmitteln leicht extrahieren; derartige Alkaloide wurden auch bei *Ligustrum vulgare* beobachtet; dagegen waren Blätter einer *Forsythia*-Sippe, von drei *Fraxinus*-Arten und von *Syringa vulgaris* alkaloidfrei (20). Es muß betont werden, daß diese Autoren (20) bei der Alkaloidgewinnung nicht  $\text{NH}_3$ , sondern  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  verwendeten. Da Verunreinigung der untersuchten Drogen (9 Drogenmuster Fol. Olivae aus Algerien, Marokko, Spanien, Frankreich, Italien, Jugoslawien) mit Chinarinde unwahrscheinlich ist, muß wohl angenommen werden, daß bei den Oleaceen Kombination von Tryptamin mit Secologanin und Umbau der entstandenen Indolalkaloide im Prinzip möglich sind.

*Verbascosid- und orobanchinähnliche Verbindungen* (vgl. Bd. V, S. 250) – Die in Bd. V noch zusammen mit Oleuropein besprochenen gerbstoffähnlichen Verbindungen wie BIRKHOFERS Acteosid (Oleuropein und Acteosid enthalten 3,4-Dihydroxyphenylethanol [= *o*-Hydroxytyrosol = „Dopaol“]) sind mit modernen Trennverfahren rein isolierbar und darum jetzt gut bekannt. Acteosid aus Fliederblüten ist tatsächlich mit dem früher aus *Verbascum sinuatum* erhaltenen Verbascosid identisch (21); auch das Kusagin in *Clerodendron trichotomum* (23) entspricht dem Verbascosid. Heute sind derartige Esterglykoside mit Sicherheit aus den Gattungen *Forsythia*, *Ligustrum*, *Osmanthus* und *Syringa* bekannt; sie dürften neben den flavonoiden Verbindungen, Cumarinen, Lignan- und oleuropeinartigen Secoiridoidglucosiden Hauptphenole der Oleaceen sein. Man kann die speziell für die *Tubiflorae* charakteristischen Esterglykoside mit einem Zimtsäure-, einem Zucker- und einem Arylalkylalkohol-Baustein wie folgt gruppieren (Tabelle 190; Abb. 440).

Diese acylierten Tyrosol- und Dopaolglykoside werden oft in großen Mengen gespeichert und dürften von erheblicher ökologischer Bedeutung sein (25). Aus Oleaceen wurden bisher folgende Verbindungen dieser Stoffklasse isoliert.

*Forsythia koreana*: Acteosid,  $\beta$ -Hydroxyacteosid, Forsythiasid und Suspensasid aus Früchten (26) und Forsythiasid und Acteosid aus Blättern (27). Acteosid und Forsythosid-B aus Stengeln (28).

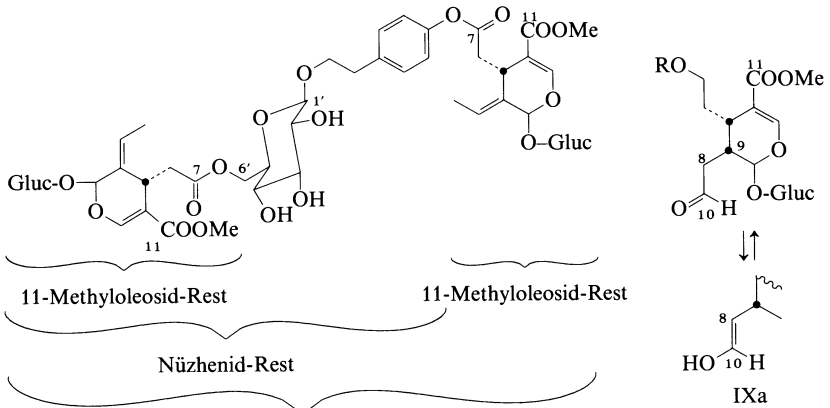
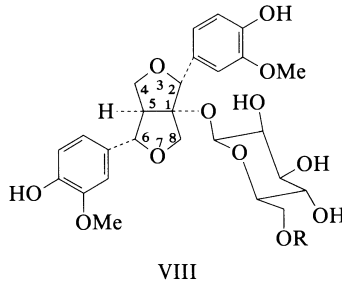
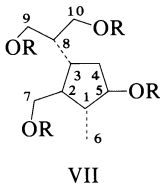
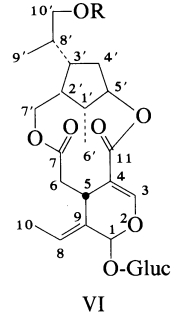
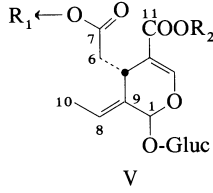
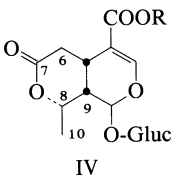
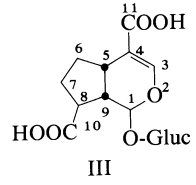
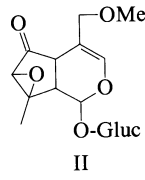
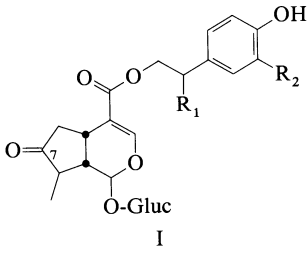


Abb. 439.

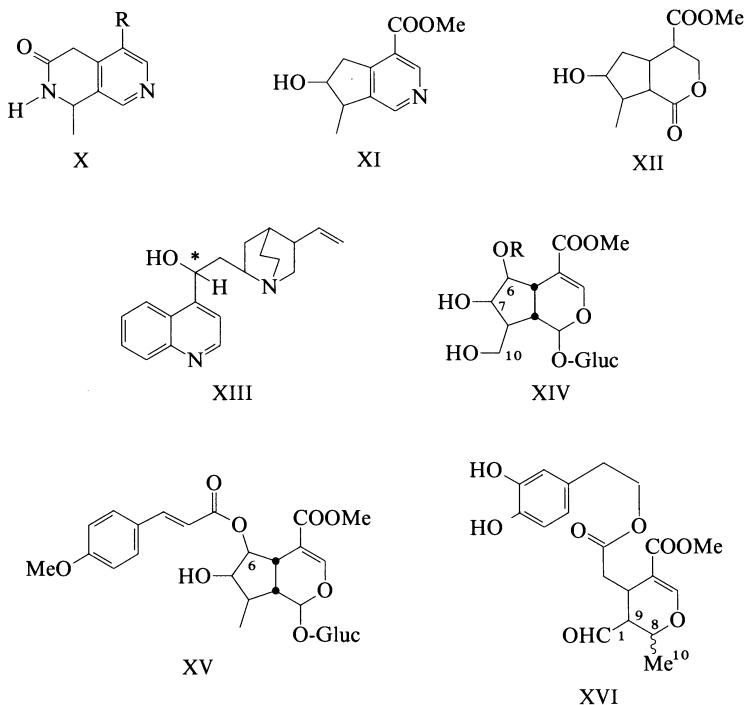


Abb. 439. Einige Iridoid- und Secoiridoidglucoside und Iridoid- und Secoiridoidalkaloide der *Oleaceae* (für Cinchonin vgl. Abb. 47 in Bd. VI, S. 138)

I = Syringopikrosid ( $R_1 = R_2 = H$ ), Syringopikrosid-B ( $R_1 = H, R_2 = OH$ ) und Syringopikrosid-C ( $R_1 = OMe, R_2 = OH$ ); aus Blättern von *Syringa reticulata* auch die drei Aglyka, Syringopikrogenin-A bis -C isoliert • II = Syringoxid • III = Forsythid • IV = 8-Epikingsid ( $R = Me$ ), Fliederosid (= Syringalacton-A:  $R = CH_2-CH_2-C_6H_3[OH]_2$ ) und Lilacosid (= Syringalacton-B:  $R = CH_2-CH_2-C_6H_4[OH]$ ) aus *Syringa vulgaris* • V = Oleosid-INOUE (16) ( $R_1 = R_2 = H$ ), Oleosid-11-methylester ( $R_1 = H, R_2 = Me$ ), Oleosid-7,11-dimethylester ( $R_1 = R_2 = Me$ ), Ligustrosid ( $R_1 = CH_2-CH_2-C_6H_4[OH]$ ,  $R_2 = Me$ ), Oleuropein ( $R_1 = CH_2-CH_2-C_6H_3[OH]_2$ ,  $R_2 = Me$ ) und Nützenid ( $R_1 = -6Gluc-1\beta-CH_2-CH_2-C_6H_4[OH]$ ,  $R_2 = Me$ ) • VI = Jasminin-KUBOTA ( $R = H$ ) und Jasmosid mit  $R =$  Methyloleosid-Rest (V mit  $R_2 = Me$ ) • VII = Drei isomere Sambacoside-A, -E und -F,  $C_{61}H_{86}O_{34}$ ; in jedem sind ein  $R = H$  und drei  $R =$  Methyloleosidreste (V mit  $R_2 = Me$ ) • VIII = Sambacolisid mit  $R =$  Methyloleosid-Rest (V mit  $R_2 = Me$ ) und (+)-1-Hydroxypinoresinol-1-glucosid ( $R = H$ ) • IX = Gl-3 aus Samen von *Fracinus americana*: 2 Mol Oleosid-11-methylester über Carboxyl-7 mit einem Mol Salidroside (Tyrosolglucosid) miteinander verknüpft • IX a = Ligustalid-A ( $R = CH_2-CH_2-C_6H_4[OH]$ ) und -B ( $R = CH_2-CH_2-C_6H_3[OH]_2$ ) • X = Jasminin-HART,  $C_{11}H_{12}N_2O_3$  ( $R = COOMe$ ), und Jasminidin,  $C_9H_{10}N_2O$  ( $R = H$ ) • XI = Base-A,  $C_{11}H_{13}NO_3$ , aus *Jasminum* NGF 29 929 von Neuguinea (identisch mit Cantleyin-SÉVENET [vgl. Bd. VII, S. 331]) • XII = Stoff-B,  $C_{11}H_{16}O_5$ , aus *Jasminum* NGF 29 929 (Strukturvorschlag) • XIII = Cinchonin und Cinchonidin aus Blättern von *Olea europaea* (Ausbeute ca 7 ppm) • XIV und XV = *Nyctanthes*-Iridoid: XIV = *Nyctanthosid* ( $R = H$ ) und *Arbortristosid*-B ( $R =$  Kaffeoyl) • XV = *Arbortristosid*-A (= 6-*p*-Methoxycinnamoyloxylogenin) • XVI = Nicht-glykosidisches Secoiridoidgemisch (8 $\alpha$  und 8 $\beta$ ) aus *Olea europaea*-Blättern

Tabelle 190. Arylalkanol- und Arylalkenolglykoside mit durch *p*-Cumar-, Kaffee-, Ferula- oder Isoferulasäure acyliertem Zucker (gerbstoffartig, wenn 4 freie phenolische Hydroxylgruppen [Dopaol + Kaffeesäure] vorhanden sind) (vgl. Abb. 440 und 441)

Säuren	Zucker	Glykosidierte Alkohole
<i>p</i> -Cumarsäure	Glucose (S)	4-Hydroxyphenylethanol (= Tyrosol)
Kaffeesäure	Disaccharid: Rham- noglucosen oder Sophorose (V)	3,4-Dihydroxyphenylethanol (a) (= Dopaol)
Ferulasäure	Trisaccharid:	$\beta$ -Hydroxytyrosol (O) (b)
Isoferulasäure	Rham-Gluc-Monose (E)	$\beta$ -Hydroxydopaol (O) (c)
	Trisaccharid:	<i>p</i> -Hydroxymethylalkohol (R)
	Monose-Rham-Gluc (M)	

- a) OH-3 kann methyliert sein.  
 b)  $\beta$ OH kann methyliert sein.  
 c) OH-3 oder  $\beta$ OH können methyliert sein.  
 S = Syringalid[38]ähnliche Verbindungen.  
 V = Verbascosid[21]ähnliche Verbindungen: Rhamnoglucose + Zimtsäurederivat + Tyrosol oder Dopaol.  
 E = Echinacosid[23]ähnliche Verbindungen: Wie Verbascosid, aber zusätzlich Monose an OH-6 der Glucose.  
 M = Myricosid[24]ähnliche Verbindungen: Wie Verbascosid, aber zusätzlich Monose mit der Rhamnose verknüpft.  
 O = Orobanchin[21]ähnliche Verbindungen mit  $\beta$ -Hydroxytyrosol oder  $\beta$ -Hydroxydopaol. Zu dieser Gruppe rechnen beispielsweise Orobanchin (= Orobanchosid),  $\beta$ -Hydroxyacteosid und Suspensosid.  
 R = Rossicasid-B-ähnliche Verbindungen (Rossicasid-B, -C und -D) enthalten *p*-Hydroxymethylalkohol an Stelle von Tyrosol oder Dopaol: Vgl. bei *Boschniakia rossica* sub *Orobanchaceae*.  
 Für Benennung erstbeschriebene Verbindung der betreffenden Gruppe gewählt.

N. B. LA LONDE et al. (4) nennen den Oleosid-11-methylester von INOUE (16) Oleosid. Der Name Oleosid wird demnach in der Literatur für die Dicarboxylsäure (V mit  $R_1 = R_2 = H$ ) und für deren 11-Monomethylester (V mit  $R_1 = H$  und  $R_2 = Me$ ) verwendet. Auch der 7,11-Dimethylester wurde Oleosid genannt (106). Oleosid sensu INOUE ist gemeinsames Strukturelement vieler Oleaceen-Secoiridoide.

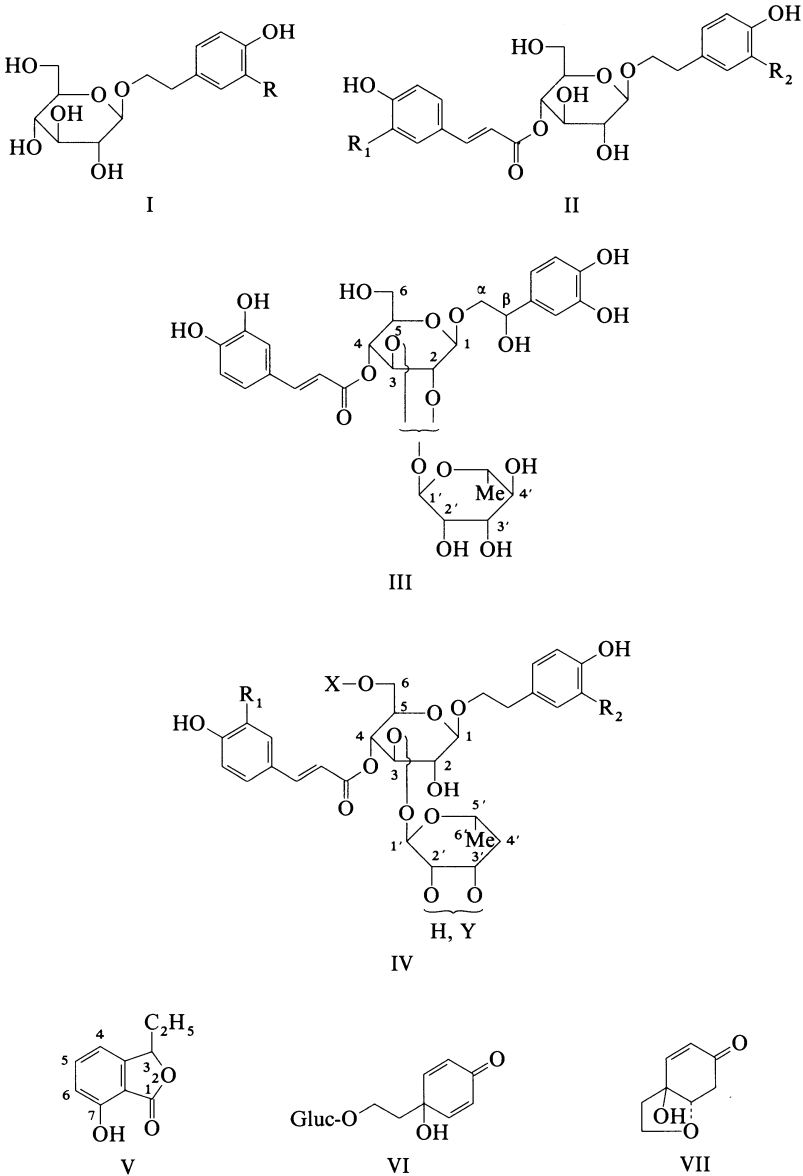
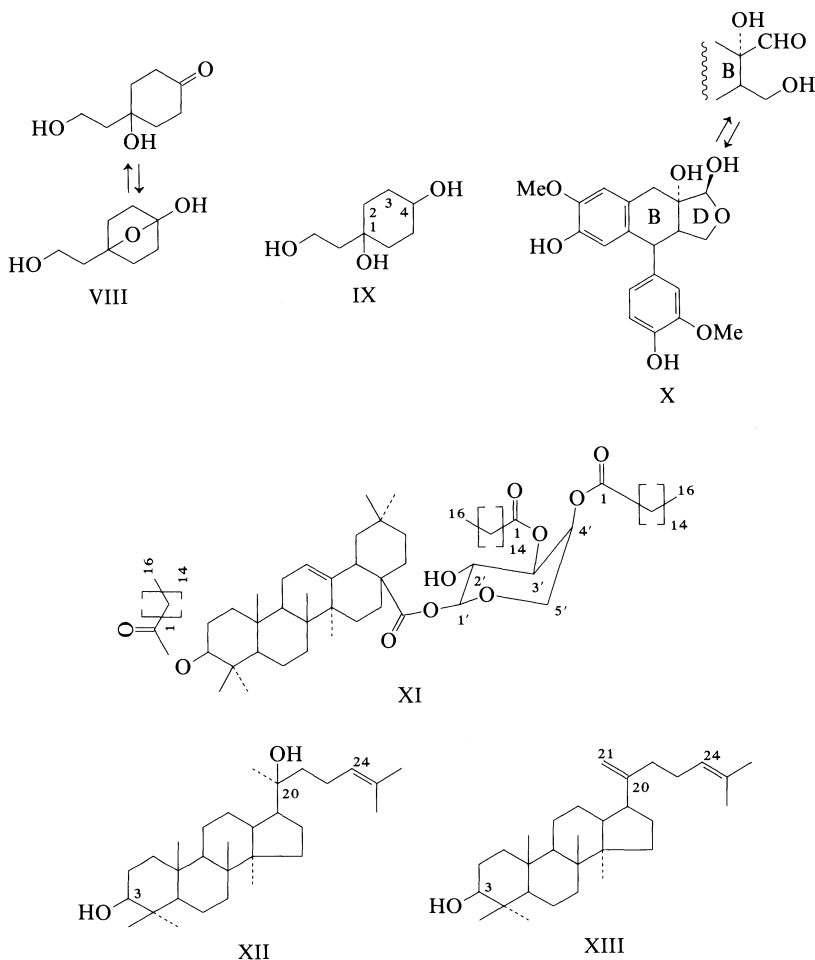


Abb. 440. Einige Oleaceen-Polyphenole und Triterpene

I = Salidosid (R = H) und Dopaolglucosid (R = OH) • II = Syringalidähnliche Acylglucoside: Syringalid-A mit R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = H; Isosyringalid mit R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = OH; Syringalid-B mit R<sub>1</sub> = OMe, R<sub>2</sub> = H und Osmanthusid-A mit R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H • III = Orobanchinartige Glykoside: Orobanchin (nicht aus Familie bekannt) mit Rhamnose an OH-2 (Disaccharid = Neohesperidose); β-Hydroxyacteosid mit Rhamnose an OH-3; Suspensasid



ist Positionsisomer mit Rutinose als Disaccharid, i.e. mit Rham an OH-6 an Stelle von OH-2 oder -3 ● IV = Verbascosidähnliche Verbindungen mit X und Y = H: Verbascosid (= Acteosid) mit  $R_1 = R_2 = \text{OH}$ ; Osmanthusid-B mit  $R_1 = R_2 = \text{H}$ ; Leucosceptosid-A mit  $R_1 = \text{OMe}$  und  $R_2 = \text{OH}$ ; Syringalid-A-3-rhamnosid ( $R_1 = \text{OH}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ); Syringalid-B-3-rhamnosid mit  $R_1 = \text{OMe}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ; Forsythiasid ist Positionsisomer von Acteosid mit Rhamnose an OH-6 an Stelle von OH-3 (i.e. Zucker = Rutinose) ● IV = Echinacosidähnliche Verbindungen mit Y = H, X = Monose: Echinacosid mit X = Gluc und  $R_1 = R_2 = \text{H}$ ; Neoacteosid soll ein Positionsisomer des Echinacosids sein (Kaffeoylrest an OH-2 an Stelle von OH-4) ● IV = Myricosidähnliche Verbindungen mit Y = Monose, X = H: Myricosid (nicht aus Familie bekannt) mit Apiosyl an OH-3 ● V = 3-Ethyl-7-hydroxyphthalid,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$ , aus *Forsythia japonica* ● VI = *Cornus*-Chinolglucosid,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_8$  ● VII = Rengyolon,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$  ● VIII = Rengyoxid,  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$  ● IX = Rengyol,  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3$  (1,4-*cis*-Dihydroxycyclohexanderivat) ● X = Africanal,  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_7$ , aus *Olea africana* ● XI = Oleanolsäure-Derivat Ligustrin-A,  $\text{C}_{83}\text{H}_{146}\text{O}_{10}$ , aus *Ligustrum*-Blüten ● XII und XIII = Dammaran-Derivate aus dem Unverseifbaren des Samenöls von *Olea madagascariensis*

VI–IX aus Früchten von *Forsythia suspensa* (mutmaßlich sind alle Tyrosolderivate)

*F. suspensa*: Forsythiasid und Suspensasid aus Früchten (26, 29); Forsythiasid aus Blättern (27). Forsythosid-A aus Blättern (30) und Glucose, Rhamnose, Rutinose, Forsythosid-C und Forsythosid-D (= Dekaffeoylforsythosid-C) aus Früchten (31).

*F. viridissima*: Acteosid und  $\beta$ -Hydroxyacteosid aus Früchten (26, 32); Acteosid aus Blättern (27).

Die tetraphenolischen *Forsythia*-Acylglykoside wirken stark bakterio­statisch (26–32), und besitzen antiallergische Wirkung (33).

*Ligustrum obtusifolium*: Acteosid aus Früchten (34).

*Osmanthus*  $\times$  *fortunei* (= *O. fragrans*  $\times$  *O. heterophyllus*): Acteosid, sein *cis*-Isomer und Leucosceptosid-A aus Blättern (35).

*O. fragrans*: Osmanthuside-A bis -C aus Blättern (36).

*O. heterophyllus* (= *O. ilicifolius*): *cis*- und *trans*-Acteosid aus Blättern (37).

*Syringa reticulata*: Aus Blättern Syringalid-A und -B, Isosyringalid, Syringalid-A-3-rhamnosid, Syringalid-B-3-rhamnosid, Acteosid, sein *cis*-Isomer und Echinacosid (38).

*S. vulgaris*: BIRKHOFFER et al. (39) isolierten aus Blüten eines weißblühenden Cultivars neben Acteosid noch Neoacteosid (war vielleicht Echinacosid) und drei weitere Trisaccharide, die Glykoside A-2 (3 Gluc), B-1 (1 Gluc + 1 Rham + 1 Xyl) und B-2 (1 Gluc + 2 Rham), sowie Salidroside (39). AHMAD (40) erhielt aus weißen Fliederblüten Echinacosid und aus violetten Blüten Acteosid. Callus- und Zellkulturen von *S. vulgaris* produzieren als Hauptphenole Salidroside und Verbascoside; gleiche Phenolspektren zeigten Calli von *S. amurensis*, *laciniata*, *meyeri*, *patula*, *reticulata* und *tomentosa* (41). Die Angaben von PEDERSEN (42) über Vorkommen von Estern von Homoprotocatechusäure und Dihydrokaffeensäure bei 60 Oleaceen aus den Gattungen *Fontanesia*, *Forsythia*, *Fraxinus*, *Jasminum*, *Ligustrum*, *Olea*, *Osmanthus*, *Phillyrea* und *Syringa* sind wohl kaum zutreffend; es dürfte sich um Dopaolglykoside und Kaffeesäureester gehandelt haben.

In verschiedenen Fällen wurden die *cis*- und *trans*-Form, z. B. Acteosid (= *trans*-Acteosid) und *cis*-Acteosid, erhalten. Möglicherweise erfolgt während der Isolierung *cis-trans*-Isomerisierung.

N. B.: Acteosid = Verbascosid

Forsythosid-A = Forsythiasid

Forsythosid-C = Suspensasid

*Flavonoide* – K und Q und ihre 3-Glucoside, worunter sehr oft Rutin, sind für die Oleaceen charakteristisch. Daneben kommen bei den meisten Gattungen der allopolyploiden Oleoideae auch 7-Glykoside von Ap und Lu und zuweilen auch Lu-4'-glucosid in Blättern vor; ausschließlich Flavone wurden u. a. bei *Tessarandra fulminensis*, *Picconia excelsa*, *Noronhia alleizettii*, *Schrebera alata*, *Comoranthus madagascariensis* und *Myxopyrum nervosum* beobachtet (43).

*Cyanogenese* – GIBBS (1974, l. c. Bd. VII, S. 199) und MCBARRON (Ref. [69] sub *Crassulaceae*) prüften viele Arten auf HCN-Abgabe; in keinem einzigen Falle konnte Blausäure eindeutig nachgewiesen werden.

*Sekundärstoffe von einzelnen Gattungen* —

*Forsythia* – Getrocknete Früchte von *F. koreana*, *suspensa* und *viridissima* stellen eine wichtige Arzneidroge Ostasiens dar (15, 26, 27, 60). Außer Iridoidglucosiden

und verbascosidähnlichen Glykosiden kommen in der Droge und auch in Blättern der drei Arten Lignane (Phillygenin, Pinoresinol, Arctigenin, Matairesinol) und Lignanglucoside (Phillyrin, Pinoresinolglucosid, Arctiin, Matairesinosid) vor (27). Lignane und Coniferin wurden aus in Europa kultiviertem Pflanzenmaterial von *F. europaea*, *giraldiana*, *suspensa*, *viridissima* und *F. × intermedia* (= *suspensa* × *viridissima*) isoliert; Syringin wurde nicht beobachtet (43 a); die Strukturen von (+)-Epipinoresinol- $\beta$ -glucosid und Phillyrin aus *Forsythia*-Arten, sowie von (-)-Epipinoresinol- $\beta$ -glucosid (= Symplocosin aus *Symplocos lucida*) wurden endgültig geklärt (43 b). Rinde von *F. japonica* lieferte ein etherisches Öl, aus welchem 3-Ethyl-7-hydroxyphthalid auskristallisierte (43 c). Chinesische Droge Forsythiae Fructus (*F. suspensa*) lieferte außer Lignanen und Rutin auch Betulin- und Oleanolsäure (43 d). Frische Blätter von *F. viridissima* schmecken scharf; es konnten aber nur Astragalin, Isoquercitrin und die bitteren Lignanglucoside Arctiin und Matairesinosid und ihre Aglyka isoliert werden (43 e). Interessant ist die Tatsache, daß das Iridoidglucosid Forsythid in Blättern und Früchten von *F. europaea*, *F. japonica* und *F. viridissima* vorkommt, bei *F. koreana* und *suspensa* aber fehlt (15). Aus Früchten von *F. suspensa* (= Droge „Rengyo“) wurden neben verbascosidähnlichen Esterglykosiden (26–31) auch Dopaolrutinosid (= Forsythosid-E), *Cornus*-Chinolglucosid („Cornosid“) und die damit biogenetisch verwandten Körper Rengyol, Rengyoxid und Rengyolon isoliert (43 f); offensichtlich treten in der Gattung *Forsythia* wie bei *Cornus* Iridoidglucoside und oxidierte Tyrosolderivate alternierend auf.

*Fraxinus* – Gegenwärtig sind neben Cumarinen und Flavonolen auch Secoiridoidglykoside (4, 47, 51, 52), Flavone (43, 44) und Lignane (54, 57) bekannt. Viele Arbeiten (z. B. 45, 46) sind der Cumarinführung von Rinden und Blättern gewidmet. PLOUVIER (46) isolierte Fraxin (Fraxosid) aus Rinde von *F. angustifolia*, *excelsior*, *nigra*, *pallisae*, *potamophila*, *syriaca* (0,2%), *xanthoxyloides* und *xanthoxyloides* var. *dimorpha*, und wies es in Zweigen weiterer Arten nach; Aesculin wurde aus Rinde von *F. caroliniana* (2,7%), *chinensis* var. *rhynchophylla* (4%), *F. quadrangulata* (4%) und *rotundifolia* (0,7%) isoliert; Cichoriin wurde aus Blättern von *F. chinensis* var. *rhynchophylla* (1%) und *F. rotundifolia* (4%) erhalten; ganz allgemein gilt für die Gattung, daß Aesculin und Fraxin Rindenbestandteile sind und in Blättern nur spurenweise vorkommen (vgl. aber *F. japonica* [52] und *F. mandshurica* [62]). *Fraxinus excelsior* enthält in der Rinde auch Mandshurin (Fraxinolglucosid), Fraxidinglucosid, Calycanthosid (Formel Bd. III, S. 340) und 10-Hydroxyligustrosid (47) und in Samen Plantose als Hauptzucker (48). Blätter von *F. floribunda* lieferten Fraxetin, Aesculetin und 6-Methoxy-7-hydroxy-8-acetylcumarin,  $C_{12}H_{10}O_5$ , 8-Methoxycumarin,  $C_{10}H_8O_3$ , und ein Dihydroxy-6-methoxyacetophenon,  $C_9H_{10}O_4$  (49), und aus ihrer Rinde wurden Aesculin, Fraxin, Aesculetin und Fraxetin isoliert (50). Wurzeln von *F. greggii* lieferten Mannit,  $\beta$ -Amyrin, Oleanolsäure, Sitosterin und das Dihydrofuranocumarin Heliettin und beblätterte Zweige Erythrodiol, Oleanolsäure und Sitosterin (50 a). Aus Rinde von *F. griffithii* von Java wurden Ligustrosid, Syringin und Sinapinaldehydglucosid isoliert (51). Frische Blätter von *F. japonica* Blume lieferten Aesculin und Oleuropein (52), und die in Japan medizinisch verwendete Rinde („Shinpi“) enthält Tyrosol, 3-Methoxytyrosol, 2,6-Dime-



thoxy-1,4-benzochinon (53), die Lignane Pinoresinol, 1-Hydroxypinoresinol, 1-Hydroxysyringaresinol, Fraxiresinol, Olivil, Cycloolivil, Pinoresinolglucosid und 1-Hydroxypinoresinol-4'-glucosid (54) und die Cumarine Scopoletin, Isofraxidin, Aesculetin, Fraxetin, Aesculin und Fraxin (55). Blätter von *F. mandshurica* Rupr. lieferten Isoquercitrin (56) und Aesculetin, Fraxinol und Isofraxetin (62), und ihre in den Bergen Nordjapans verbreitete var. *japonica* Maxim. führt im Holz Syringaresinol, ein weiteres Lignan und Fraxinol (57) und in der Rinde Mandshurin (= Fraxinol-6-glucosid), Fraxin, Mannit (58), Fraxetin, Fraxinol (55) und die gleichen Lignane (54) wie *F. japonica*; außerdem enthält diese Sippe Salidroside ([59]; vgl. ferner [60]). Fraxin (0,1–0,15%) wurde auch aus Rinde von *F. oxycarpa* var. *pannonica* und var. *mediterranea* isoliert (61). Blätter von *F. potamoiphila* lieferten Aesculetin, Fraxinol und Isofraxetin (62). Blätter von *F. raibocarpa* lieferten Astragalin, Isoquercitrin, Rutin und Mannit (63).

*Gymnelaea* – Holz von *G. cunninghamii* lieferte Hentriacontan-16-on, Isoolivil, Mannit und Tyrosol, solches von *G. lanceolata* Tyrosol und solches von *G. montana* Mannit (64).

*Jasminum* – Bisher konnten Flavonolglykoside, Lignane, Secoiridoidglykoside, Iridoid- und Secoiridoidalkaloide, welche zum Teil Isolierungsartefakte darstellen, Mannit und Triterpene für die Gattung nachgewiesen werden. HART et al. isolierten das Secoiridoidalkaloid Jasminin aus *J. gracile* und *lineare* von Queensland (65), *J. domatiigerum* (= TGH 13 207) und *schumannii* (TGH 13 183) von Neuguinea (65, 66), Pinoresinol aus *J. simplicifolia* und das Iridoidalkaloid Cantleyin (Formel Bd. VII, S. 331: In dieser Formel muß die OH-Gruppe in 5-Stellung [= 7-Stellung bei gebräuchlicher Numerierung] ergänzt werden) aus *Jasminum* NGF 29 929 von Neuguinea (66); gleichzeitig wurde mit *J. lineare* gezeigt, daß die Jasminin-Ausbeute kaum geringer ist, wenn während der Isolation NH<sub>3</sub> durch NaHCO<sub>3</sub> ersetzt wird (65). Blätter von *J. auriculatum* enthalten Lupeol und  $\beta$ -Amyrin (67); das Jasminol (68) existiert in ihnen mutmaßlich nicht (67). Blätter von *J. azoricum* lieferten Flavonolglykoside, Triterpene, Sitosterin, Cerylalkohol, Secoiridoidglucoside und viel Mannit (69). Aus *J. fruticans* wurden Methylcinnamat, Methyl-*p*-cumarat, Ursolsäure und die Alkaloide J-1 und J-2 erhalten (70). Aus *J. humile* var. *revolutum* wurde Jasminosid (10-Cinnamoyloxyleosid-7-methylester) isoliert (71). Wurzeln von *J. malabaricum* lieferten viel Mannit (72). Aus *J. mesnyi* (= *J. primulinum*) stammen die Secoiridoidglucoside Jasminin-KUBOTA (7, 8), Jasmosid und Jasmosid (9); außerdem wurden aus Blättern  $\alpha$ -Amyrin, Cerylalkohol, Sitosterin, Ursolsäure, Rutin und Mannit gewonnen (73). Rinde von *J. novoguineense* lieferte Jasminin-HART (65). Blätter von zwei Cultivars von *J. sambac* lieferten Quercitrin, Isoquercitrin, Rutin, K-3-rhamnoglucosid, K-3-rhamno-rhamnoglucosid, Saccharose, Mannit,  $\alpha$ -Amyrin, Sitosterin und die Secoiridoide Jasminin-KUBOTA und Sambacin (74); ebenfalls aus Blättern wurde Oleosid-11-methylester und die Sambacoside-A bis -G (10) und Sambacolignosid (11) isoliert.

*Ligustrum* – In Ostasien werden reife Liguster-Früchte medizinisch verwendet: U. a. Drogen „Nüzhenzi“ (*L. lucidum*) und „Jotei“ (*L. japonicum*); aus der Gattung sind vor allem viele Secoiridoidglucoside und ferner Flavonoide, Lignane und Triterpene bekannt geworden. Ein durch Fettsäuren acyliertes Oleanolsäure-28-

arabinosid wurde aus Blüten von *L. japonicum*, *obtusifolium* und *ovalifolium* isoliert und Ligustrin-A genannt (75). Sehr intensiv wurde *L. japonicum* bearbeitet; reife Früchte lieferten die Secoiridoidglucoside Oleuropein, Nüzhenid (76), Ligustrosidsäure, Oleuropeinsäure, Neonüzhenid (5), Isonüzhenid, Oleanüzhenid, Oleosid, 7-Methyloleosid (beide sensu LA LONDE), *Fraxinus*-Gl-3 und Oleanolsäure und Salidroside (76, 77); Blätter lieferten Ligustrosid, Oleuropein, Salidroside (76), 10-Hydroxyoleuropein und Ligustalose-A und -B (78, 79); aus frischer Rinde wurden Oleuropein, Ligustrosid, Salidroside, Dopaglukosid (3-Hydroxysalidroside), Apio-sylglucosid von 2-Methyl-2-hydroxybut-3-en, sowie die drei Lignanglukoside Pinoresinolglucosid, Olivilglucosid und Syringaresinol-bis-monoglucosid erhalten (80); Blüten lieferten Alkane, Ursolsäure,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin, *p*-Cumar-, Kaffee- und Ferulasäure, die Flavonole K und Q und ein etherisches Öl mit u. a. Benzylalkohol, Benzaldehyd, Benzoesäure, Eugenol, Linalool und *cis*-3-Hexenol (81). *L. lucidum* enthält die gleichen Verbindungen wie *L. japonicum* (5, 76). Aus Blättern von *L. neilgherrense* wurden Mannit (82, 83) und Kaempferitrin (82) isoliert. Blüten von *L. obtusifolium* lieferten K, Q, Alkanole, Triterpene, Zimtsäuren und ein etherisches Öl, das dem Blütenöl von *L. japonicum* sehr ähnlich ist (84); aus frischen Blättern wurden Tyrosol, Salidroside, Dopagol, *p*-Cumar-, Kaffee- und Ferulasäure, K, Q,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin, Ursol- und Maslinsäure gewonnen (85); Früchte enthalten Oleuropein, 10-Hydroxyoleuropein (86), Ligustrosid, 10-Hydroxyligustrosid, Pinoresinolglucosid, Olivilglucosid, Verbascosid (34), Tyrosol, Dopagol, ihre Glucoside, Dopagolacetat (4-[2-Acetoxyethyl]-1,2-dihydroxybenzol),  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin, Ursol- und Oleanolsäure und ihre Acetate und  $2\alpha$ -Hydroxyursol- und Maslinsäure (87), und aus Samen (88) wurden die gleichen Triterpene, Sitosterin und Mannit, aber keine Secoiridoide und Tyrosolderivate erhalten. Frische Blüten von *L. ovalifolium* lieferten K, Q, Zimtsäuren,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin und Ursolsäure, Alkane, Alkanole und ein etherisches Öl, das den Blütenölen von *L. japonicum* und *obtusifolium* stark gleicht (89), und aus Blattpulver (90) wurden Ursolsäure, Sitosterin, Stigmasterin und Tyrosol gewonnen. Hauptsecoiridoidglucoside der Früchte von *L. vulgare* sind Nüzhenid, *Fraxinus*-Gl-3 und Ligustrosid; sie werden von wenig Oleuropein begleitet (6); beim Behandeln von Fruchtexttrakten mit Ammoniak und Mineralsäuren werden Alkaloide gebildet; LA-1 bis LA-12 wurden isoliert; von ihnen ist LA-12 mit Jasminin-HART identisch und LA-4 und LA-5 sind dimere Pyridinbasen vom Typus der Gentianaceenbase Oliveramin (91). Bei *L. vulgare* scheinen alle Fruchtalkaloide Isolationsartefakte zu sein (91); das trifft nicht unbedingt für alle bisher isolierten Iridoid- und Secoiridoidpseudoalkaloide zu; vgl. Jasminin aus *Jasminum lineare* (65).

*Nestegis* – Die fetten Öle aus Samen und Perikarp von *N. cunninghamii* haben 16:0, 18:1 und 18:2 als Hauptfettsäuren; das Perikarpöl enthält auch 13% 18:3 (92).

*Nyctanthes* – Da viele Merkmale (93, 94) für Zugehörigkeit der Gattung zu den Oleaceen sprechen, soll sie hier besprochen werden. Das Iridoidglucosid Nyctanthin wurde für *N. arbor-tristis* beschrieben (95), und aus seinen Samen wurden die Arbotristoside-A und -B isoliert (96); aus Zweigen wurden Sitosterin und Naringenin-4'-glucoxylosid erhalten (97), und das orange Pigment der Kronröhre erwies

sich als Gemisch von Crocin-3 mit Crocin-1 und -2 (98). Blätter von *N. arbor-tristis* werden in Indien als Antiarthriticum verwendet; pharmakologische Prüfung von Blattextrakten ergab antipyretische Wirksamkeit (99).

*Olea* – Secoiridoidglucoside, Lignane und Cumarine sind Charakterstoffe der Gattung. *O. dioica*: Mannit aus Wurzeln (83). *Olea europaea*: Die am intensivsten bearbeitete Art; Rinde enthält freie Pinoresinolderivate, Olivil und Cycloolivil und Glucoside von Pinoresinol-Derivaten (z. B. 1-Acetoxypinoresinol-4'-glucosid) und von Fraxiresinol (100, 101); vergleichsweise untersuchte Rinden von *O. africana* (auch als subspecies von *O. europaea* gewertet) und *O. capensis* hatten deutlich abweichende Lignanmuster, z. B. nur Olivil und Cycloolivil bei *O. capensis*, nur Pinoresinolderivate bei *O. africana* (100); Africanal, ein hemiacetalisches Lignan, wurde aus Holz von *O. africana* erhalten (102); ihre Rinde enthält, wie diejenige von *O. europaea* s. str. Oleuropein, Aesculin und Lignanglucoside, so daß die Rinden-glucosidmuster der zwei Sippen sich kaum unterscheiden (103). Aesculetin und Aesculin sind Hauptcumarine der Rinde von *O. africana* (auch viel Scopolin), *europaea*, *exasperata* und *woodiana*, und *O. capensis*-Rinde führt neben Oleuropein Isoscopoletin und sein  $\beta$ -Glucosid, Magnoliosid (104). Blätter von *O. europaea* enthalten Oleanol- und Maslinsäure (105), Oleuropein, Demethyloleuropein, Oleosid, Ligustrosid und zwei aldehydische, nicht-glucosidische Umwandlungsprodukte von Oleuropein (106) und Oleurosid (107). Frische Früchte (reife Oliven) von 10 italienischen Cultivars enthielten 0,08–1,49% Oleuropein (O), 0–0,66% Demethyloleuropein (D) und 0,02–0,28% Dopaol; das D:O-Verhältnis betrug 0–3,93 (108). Das Olivenperikarp (mutmaßlich Cuticula) enthält viel Oleanol- und Maslin(= Crataegol)säure (109, 110). Reife Oliven enthalten als phenolische Stoffe (111) Brenzcatechin, Tyrosol, Dopaol und Kaffeesäure; Gallussäure wurde nicht beobachtet, aber Protocatechusäure konnte isoliert werden (vgl. dazu Bd. V, S. 235); das Anthocyan „schwarzer“ Oliven, das Oleocyanin, ist mutmaßlich Cy-3-rhamnoglucosid (Keracyanin) (KARRER 1958 No. 1720). *O. madagascariensis*: Frische Früchte lieferten 1,8% (Perikarp) und 23,9% (Samenkerne) neutrale Lipide mit 12% resp. 9,5% Unverseifbarem mit u. a. viel Dammar-24-en-3 $\beta$ ,20-diol, und Dammaradienol und etwas Erythrodiol (112). *Olea paniculata*: Jasminin-HART aus in Neuguinea gesammelten Blättern (18).

*Osmanthus* – *O. fragrans*: Blätter enthalten außer Phillyrin auch Verbascosid und 10-Acetoxyligustrosid und 10-Acetoxyoleuropein (113). *O. fragrans* var. *aurantiacus*: Sitosterin, Oleanol- und Ursolsäure, Tyrosol und Dopaol und ihre Glucoside, Q, Ap, Lu, Ap-7-gluc, Lu-7-gluc, Phillyrin, Pinoresinolglucosid, *p*-Cumar-, Ferula- und Kaffeesäure, Verbascosid, Ligustrosid und sein 10-Hydroxy- und 10-Acetoxyderivat, Oleuropein und sein 10-Hydroxy- und 10-Acetoxyderivat aus Blättern (114); außerdem Osmanthusid-A bis -C aus Blättern (36). *O. × fortunei* (= *O. fragrans*  $\times$  *heterophyllus*): Rutin, K-3-rutinosid (= Nicotiflorin), Ap-7-gluc und -7-rutinosid, Lu-7- und -4'-gluc und -7-rutinosid, *p*-Cumar-, Ferula- und Kaffeesäure, Phillyrin, Pinoresinolglucosid, Liriodendrin, Medioresinolbisglucosid, Verbascosid (= *trans*-Acteosid), *cis*-Acteosid, Leucosceptosid-A, Dekaffeoylacteosid, Coniferin, Syringin und die gleichen sechs Secoiridoidglucoside wie bei *O. fragrans*, und Oleanol- und Ursolsäure aus Blättern (35). *O. heterophyllus*

(= *O. ilicifolius* = „Hiiragi“): Praktisch die gleichen Verbindungen aus Blättern erhalten wie bei *O. × fortunei*; neu ist das 7. Secoiridoidglucosid, das Hiiragilid (37); Hiiragilid,  $C_{31}H_{42}O_{18}$ , ist 10-Hydroxyiligustrosid,  $C_{25}H_{32}O_{13}$ , mit zusätzlichem Mol Glucose (Glucose durch Biose,  $\text{Gluc}\beta \rightarrow 2 \text{Gluc}\beta \rightarrow$ , ersetzt:  $C_{25}H_{32}O_{13} + C_6H_{12}O_6 - H_2O \rightarrow C_{31}H_{42}O_{18}$ ) (37).

*Phillyrea* (= *Phyllyrea*) – Mannit, Oleanolsäure, Ap, Lu, und Q aus Blättern von *Ph. latifolia* (115). Oleuropein aus beblätterten Zweigen von *Ph. media*; mutmaßlich auch Syringoxid vorhanden (14).

*Syringa* – *S. reticulata*: Syringopikrogenin-A bis -C, Syringopikrosid, Syringopikrosid-B und -C (13), Syringalid-A und sein 3'-Rhamnosid, Isosyringalid und sein 3'-Rhamnosid, Syringalid-B, Verbascosid, *cis*-Acteosid und Echinacosid (38) aus Blättern. *S. vulgaris*: Iridoidglucoside Syringopikrosid (12), Syringenon und Syringoxid (14) und Secoiridoidglucoside Isoligustrosid, Iso-oleuropein, Neo-oleuropein (116), 8-Epikinginsid, Syringalacton-A und -B (= Fliederoid und Lilacosid [40, 118]) und 11-Methylleosid-7- $\beta$ -glucosid (117) und die secoiridoiden Pyridinalkaloide Jasminin-HART und Jasminidin (19) aus Blättern. Fliederoid, Oleuropein, Lilacosid und Rutin aus Blättern, Oleuropein, Syringin, Olivil-4'-glucosid und Dopaolglucosid aus Rinde, Verbascosid, Nicotiflorin und Rutin aus violetten Blüten und Echinacosid aus weißen Blüten isoliert, aber Syringopikrosid, Syringenon und Syringoxid in keinem Pflanzenteil gefunden (40, 118).

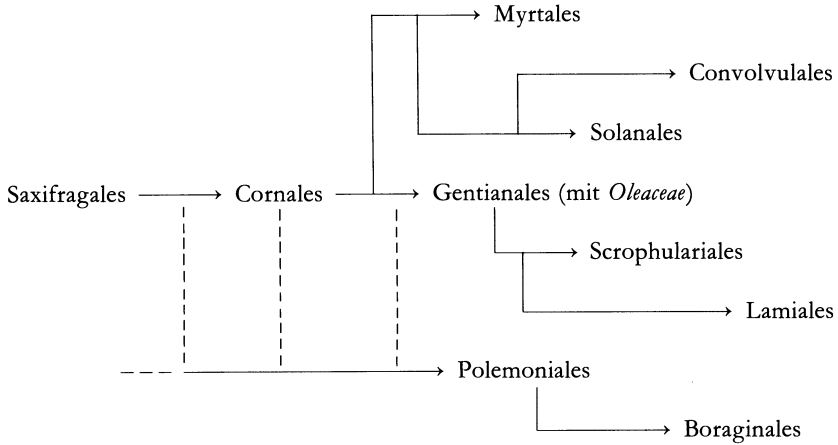
Offensichtlich werden die Stoffmuster der einzelnen Pflanzenteile durch das Cultivar (i.e. das Sippengenom) und durch die Erntezeit mitbestimmt.

#### Chemotaxonomische Betrachtungen

Die Familie ist phytochemisch gut charakterisiert: Mannit — Tyrosol- und Dopaolglucoside und -ester — Coniferin und (oder) Syringin — einfache Cumarine — furofuranoide Lignane — gerbstoffartige Polyphenole nur in der Form von verbascosidähnlichen Esterglykosiden — Flavonole und Flavone ohne trihydroxylierten B-Ring — iridoide Verbindungen im weiten Sinne mit starkem Akzent auf Secoiridoidglucosiden — pentazyklische Triterpensäuren als Bestandteile der Cuticular- und Korkwache.

Durch diese Merkmalskombination erinnert die Familie einerseits an gewisse Sippen der *Lamiiflorae* und andererseits an solche der *Gentianiflorae* (beide sensu DAHLGREN 1983). Interessant ist auch die Tatsache, daß die Tyrosolmetaboliten VI–IX von Abb. 440 mit Scrophulariaceenstoffen von *Isoplexis chalantha* (Rengyol, Isorengyol) und *Halleria lucida* (Rengyol, Isorengyol, ein Tautomer von Rengyoxid, Halleron, Halleridon) identisch sind oder ihnen sehr nahe stehen; solche dem *Cornus*-Chinolglucosid nahestehende Salidroside- und Tyrosolmetaboliten besitzen allerdings eine weitere Verbreitung (*Digitalis*, *Bignoniaceae*, *Cornaceae*, *Compositae* etc.). Gesamthaft betrachtet sprechen die chemischen Merkmale für Klassifikation der *Oleaceae* in den *Gentianales*; sie könnten Relikte einer Sippe darstellen, aus der seinerzeit *Lamiales* und *Scrophulariales* (sine *Solanineae*) hervorgingen. Legt man den hier vertretenen Ansichten TAKHTAJANS (1982, 1986) Klassifi-

kation und Sippenbenennung (1986 [119]) zu Grunde, dann lassen sich die vorgeschlagenen Beziehungen etwa wie folgt wiedergeben:



#### Literatur

- (1) Rudolf Mansfelds Kulturpflanzenverzeichnis, 1. c. Bd. VIII, Ref. [1] sub *Cucurbitaceae*. ● (2) H. T. HARTMANN and P. C. BOUGAS, *Olive production in Greece*, Econ. Bot. 24, 443–459 (1970). ● (3) P. BAAS et al., *Wood anatomy of the Oleaceae*, IAWA Bull. n.s. 9, 103–182 (1988). ● (3a) RUTH KIEW, *The genus Myxopyrum (Oleaceae)*, Blumea 29, 499–513 (1984). Gattung mit 4 Arten von tropischen Klimmpflanzen; das Genus gehört zu den *Oleoideae*. ● (4) E. SONDEHEIMER et al., *Plant Physiol.* 45, 658 (1970): Isolation Gl-3, Gl-5, Gl-6 aus Samen von *Fraxinus*-, *Olea*- und *Syringa*-Arten; R. T. LA LONDE et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 98, 3007 (1976): Strukturen Gl-3 und Gl-5. ● (5) M. KIKUCHI and Y. YAMAUCHI, *J. Pharm. Soc. Japan* 105, 142 (1985): Ligustrosidsäure, Oleuropeinsäure und Neonüzenid aus Früchten von *Ligustrum japonicum* und *lucidum*; Bestätigung Struktur Gl-3. ● (6) M. WILLEMS, *Planta Medica* 54, 66 (1988). Ligustrosin, Oleuropein, Nüzenid und LF. (3)8 (= Gl-3) aus Früchten von *Ligustrum vulgare*. ● (7) T. KAMIKAWA et al., *Tetrahedron* 30, 4561 (1970). Struktur Jasminin-KUBOTA. ● (8) Y. ASAKA et al., *Tetrahedron* 30, 3257 (1974). Bestätigung Struktur Jasminin-KUBOTA. ● (9) K. INOUE et al., *Phytochemistry* 24, 1299 (1985). Jasmosid und Jamesosid aus Blättern von *Jasminum mesnyi* (= *J. primulinum*). ● (10) T. TANAHASHI et al., *Tetrahedron Letters* 29, 1793 (1988). Sambacoside aus *Jasminum sambac*. ● (11) T. TANAHASHI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 35, 5032 (1987). Sambacolignosid aus Blättern von *J. sambac*. ● (12) Y. ASAKA et al., *Tetrahedron* 26, 2365 (1970). ● (13) M. KIKUCHI and Y. YAMAUCHI, *J. Pharm. Soc. Japan* 107, 23 (1987). ● (14) S. S. POPOV et al., *Compt. Rend. Acad. Bulg. Sci.* 28, 331, 1509 (1975). ● (15) H. INOUE and T. NISHIOKA, *Chem. Pharm. Bull.* 21, 497 (1973); K. FURUICHI and T. MIWA, *Tetrahedron Letters* 1974, 3689. Synthese Forsythiddimethylester. ● (16) H. INOUE et al., *Tetrahedron Letters* 1970, 2459; *Tetrahedron* 30, 201 (1974). Absolute Stereochemie Oleuropein; biogenetische Hypothese. ● (17) N. K. HART et al., *Austral. J. Chem.* 22, 1283 (1969). ● (18) N. K. HART et al., *Austral. J. Chem.* 24, 1739 (1971). ● (19) H. RIPPERGER, *Phytochemistry* 17, 1069 (1978). ● (20) G. SCHNEIDER und W. KLEINERT, *Planta Medica* 22, 109 (1972). ● (21) C. ANDARY et al., *Phytochemistry* 21, 1123 (1982). ● (22) A. SAKURAI and T. KATO, *Bull. Chem. Soc. Japan* 56, 1573 (1983). Kusagin in aus *Clerodendron*

- trichotomum* = „Kusagi“. ● (23) H. BECKER et al., Z. Naturforsch. 37c, 351 (1982). ● (24) R. COOPER et al., J. Amer. Chem. Soc. 102, 7953 (1980). Myricosid aus *Clerodendron myricoides*. ● (25) PER MØLGAARD and H. RAVN, *Evolutionary aspects of caffeoyl ester distribution in dicotyledons*, Phytochemistry 27, 2411–2421 (1988). ● (26) S. KITAGAWA et al., J. Pharm. Soc. Japan 107, 274 (1987). ● (27) S. KITAGAWA et al., Phytochemistry 23, 1635 (1984). ● (28) K. ENDO et al., Heterocycles 19, 261 (1982). ● (29) S. NISHIBE et al., Chem. Pharm. Bull. 30, 1048, 4548 (1982). Forsythiasid = Forsythosid-A. ● (30) K. ENDO et al., Heterocycles 16, 1311 (1981). ● (31) K. ENDO and H. HIKINO, Heterocycles 19, 2033 (1982). ● (32) S. KITAGAWA et al., Chem. Pharm. Bull. 32, 1209 (1984). ● (33) Y. KIMURA et al., Planta Medica 53, 148 (1987). ● (34) M. KIKUCHI and Y. YAMAUCHI, J. Pharm. Soc. Japan 104, 390 (1984). ● (35) Eid., ibid. 105, 542 (1985). ● (36) Eid., ibid. 105, 411 (1985). ● (37) Eid., ibid. 105, 442 (1985). ● (38) M. KIKUCHI et al., J. Pharm. Soc. Japan 107, 350 (1987). ● (39) L. BIRKHOFFER et al., Z. Naturforsch. 23b, 1051 (1968). ● (40) M. AHMAD, *The chemical constituents of Buddleja davidii and Syringa vulgaris*, Diss. No. 7903, ETH Zürich 1985. ● (41) B. E. ELLIS, Phytochemistry 22, 1941 (1983). ● (42) J. A. PEDERSEN, Phytochemistry 17, 775 (1978). ● (43) J. B. HARBORNE and P. S. GREEN, Bot. J. Linn. Soc. 81, 155 (1980). ● (43a) H. THIEME und H.-J. WINKLER, Pharmazie 23, 519 (1968); 24, 117, 292 (1969). ● (43b) M. CHIBA et al., Phytochemistry 19, 335 (1980). ● (43c) H. KAMEOKA et al., Phytochemistry 14, 1676 (1975). ● (43d) S. NISHIBE et al., J. Pharm. Soc. Japan 97, 1130 (1977). ● (43e) K. MATSUO et al., Phytochemistry 11, 1522 (1972). ● (43f) K. ENDO and H. HIKINO, Canad. J. Chem. 62, 2011 (1984); K. ENDO et al., Tetrahedron 43, 2681 (1987): Hier für Rengyoxid tautomere Form angegeben. ● (44) C. H. FITZGERALD and M. REINES, *A comparative study of flavonoid content of Fraxinus americana and F. pennsylvanica*, Castanea 34, 192–194 (1969). *F. americana* enthält in Blättern zwei L-glykoside, die *F. pennsylvanica* fehlen; differentialdiagnostisch wichtiges Merkmal. ● (45) SH. NAKAYA et al., C.A. 70, 103 691 (1969). Fraxin, Aesculin und Aesculetin in Rinde japanischer Arten: *Fraxinus japonica*, *lanuginosa*, *longicuspis*, *mandshurica*, *sieboldiana*. ● (46) V. PLOUVIER, Compt. Rend. 267D, 1883 (1968). ● (47) S. R. JENSEN and B. J. NIELSEN, Phytochemistry 15, 221 (1976). ● (48) C. JUKES and D. H. LEWIS, Phytochemistry 13, 1519 (1974). ● (49) G. R. NAGARAJAN et al., Phytochemistry 19, 2494 (1980). ● (50) G. R. NAGARAJAN et al., Indian J. Pharm. Sci. 46, 176 (1985); ex CROMAP 7, A 85-08-406 (1985). ● (50a) X. A. DOMINGUEZ et al., Rev. Latinoamer. Quim. 11, 116 (1980). ● (51) SUTARJADI et al., Phytochemistry 17, 564 (1978). ● (52) H. INOUE et al., Phytochemistry 14, 304 (1975). ● (53) H. KODAIRA et al., Chem. Pharm. Bull. 29, 2391 (1981); 31, 2262 (1983). ● (54) H. TSUKAMOTO et al., Chem. Pharm. Bull. 32, 4482 (1984). ● (55) Eid., ibid. 33, 4069 (1985). ● (56) M. V. ARTEMYEVA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1973, 433. ● (57) M. TEREZAWA and T. SASAYA, Mokuzai Gakkaishi 17, 167–173 (1971); ex C.A. 75, 50 589 (1971). ● (58) Eid., ibid. 16, 192 (1970); ex C.A. 74, 108 116 (1971). ● (59) M. TEREZAWA et al., Proc. Hokkaido Branch Japan. Wood Res. Soc. 6, 53 (1974); ex Mokuzai Gakkaishi 30, 394 (1984). ● (60) H. MIYACHI et al., J. Pharm. Soc. Japan 107, 435 (1987). ● (61) J. GRUJIĆ-VASIĆ et S. RAMIĆ, Mat. Méd., Rec. Trav. Inst. Recherches Plantes Méd. Belgrade 6, 25 (1968). ● (62) M. V. ARTEMYEVA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1973, 493; V. K. AHLUWALIA et al., Indian J. Chem. 16B, 286 (1978). Strukturbeweis Isofraxetin durch Synthese. ● (63) I. M. POTANOVA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1976, 100. ● (64) R. C. CAMBIE and J. C. PARNELL, New Zealand J. Sci. 13, 108 (1970). ● (65) N. K. HART et al., Austral. J. Chem. 21, 1321 (1968). ● (66) N. K. HART et al., ibid. 22, 1283 (1969). ● (67) T. A. HASE et al., Phytochemistry 20, 2594 (1981). ● (68) S. M. DESHPANDE and R. R. UPADHYAY, Experientia 26, 10 (1970). Aus Blättern Lupeol und ein Jasminol genanntes Triterpen. ● (69) S. A. ROSS and M. A. ABDEL-HAFIZ, J. Nat. Prod. 47, 736 (1984). K- und Q-3-glykoside; Sambacin, Jasminin-KUBOTA. ● (70) S. POPOV et al., Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci. 23, 1247 (1970). ● (71) K. INOUE et al., Phytochemistry 21, 359 (1982). ● (72) H. K. DESAI et al., Indian J. Chem. 8, 851 (1970). ● (73) A. M. EL-MOGHAZLY et al., Fitoterapia 51, 197 (1980). ● (74) S. A. ROSS et al., Fitoterapia 53, 91 (1982). ● (75) M. KIKUCHI et al., J. Pharm. Soc. Japan 102, 533 (1982). ● (76) H. INOUE and T. NISHIOKA, Tetrahedron 28, 4231 (1972). ● (77) Y. FUKUYAMA et al., Planta Medica 53, 427 (1987). ● (78) K. INOUE et al., Phytochemistry 21, 2305 (1982). ● (79) H. INOUE, *Neuere Ergebnisse über die Biosynthese der Glucoside der Iridoidreihe*, Planta Medica 33, 193–216 (1978). S. 214 Biogenese

der Secoiridoide vom Oleosidtyp und Formel Ligustaloid. ● (80) K. KUDO et al., *Planta Medica* 40, 250 (1980). ● (81) M. KIKUCHI et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 101, 575 (1981). ● (82) B. S. JOSHI and D. H. GAWAD, *Proc. Indian Acad. Sci.* 86 A, 41 (1977). ● (83) T. R. GOVINDACHARI et al., *Indian J. Chem.* 7, 308 (1969). ● (84) M. KIKUCHI, *Agric. Biol. Chem.* 45, A20 (1981). ● (85) M. KIKUCHI and Y. YAMAUCHI, *Nippon Nogeikagaku Kaishi* 56, No. 10 (1982), ex *Agric. Biol. Chem.* 46, A24 (1982). ● (86) M. KIKUCHI and Y. YAMAUCHI, *J. Pharm. Soc. Japan* 102, 1086 (1982). ● (87) Eid., *ibid.* 103, 360 (1983). ● (88) Eid., *Agric. Biol. Chem.* 47, A4 (1983). ● (89) T. KURIHARA and M. KIKUCHI, *J. Pharm. Soc. Japan* 100, 1161 (1980). ● (90) S. A. GHARBO et al., *U. A. R. J. Pharm. Sci.* 11, 113 (1970). ● (91) M. WILLEMS, *Sci. Pharm. (Wien)* 54, 288 (1986); *Arch. Pharm.* 320, 1245 (1987); 321, 229 (1988). ● (92) I. M. MORICE, *Phytochemistry* 14, 765 (1975). ● (93) K. GEORGE and S. GEETHAMMA, *Cytological and other evidences for the taxonomic position of Nyctanthes arbor-tristis*, *Current Sci.* 53, 439–441 (1984). ● (94) RUTH KIEW and P. BAAS, *Nyctanthes is a member of Oleaceae*, *Proc. Indian Acad. Sci. (Plant Sci.)* 93, 349–358 (1984). ● (95) H. RIMPLER und J.-U. JUNGHANN, *Tetrahedron Letters* 1975, 2423; H. RIMPLER, *Planta Medica* 33, 327–331 (1978); Ableitung von 8 $\alpha$ -Konfiguration; S. R. JENSEN and B. J. NIELSEN, *Phytochemistry* 21, 1623 (1982); Nyctanthosid hat 8 $\beta$ -Konfiguration, ist also ein Loganin-, nicht ein 8-Epiloganinderivat. ● (96) K. K. PURUSHOTHAMAN et al., *Phytochemistry* 24, 773 (1985). ● (97) J. S. CHAUHAN and M. SARASWAT, *J. Indian Chem. Soc.* 55, 1049 (1978). ● (98) V. K. DHINGRA et al., *Indian J. Chem.* 14 B, 231 (1976). ● (99) R. S. SAXENA et al., *J. Ethnopharmacol.* 11, 319 (1984). ● (100) H. TSUKAMOTO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 32, 2730 (1984); 33, 1232 (1985). ● (101) M. CHIBA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 27, 2868 (1979). ● (102) P. M. VIVIERS et al., *Tetrahedron Letters* 1979, 3773. ● (103) H. TSUKAMOTO et al., *Phytochemistry* 23, 2839 (1984). ● (104) H. TSUKAMOTO et al., *Phytochemistry* 23, 699 (1984); *Chem. Pharm. Bull.* 33, 396 (1985). ● (105) R. CAPUTO et al., *Phytochemistry* 13, 2825 (1974). ● (106) P. GARIBOLDI et al., *Phytochemistry* 25, 865 (1986). Oleuropein, Demethyloleuropein und ihre Aglyka sind Ovipositionsstimulatoren für die Olivenfliege, *Dacus olivae*, die gleichzeitig Überträger des Pathogens *Pseudomonas savastanoi* ist. ● (107) H. KUWAJIMA et al., *Phytochemistry* 27, 1757 (1988). Oleurosid ist Doppelbindungsisomer von Oleuropein:  $\Delta 8,10$  an Stelle von  $\Delta 8,9$ . ● (108) E. RAGAZZI et al., *Annali Chim. (Roma)* 63, 13, 21 (1973). ● (109) A. VAZQUEZ RONCERO and M. L. JANER DEL VALLE, *C. A.* 71, 88 410 (1969). ● (110) R. CAPUTO et al., *Phytochemistry* 13, 1551 (1974). ● (111) E. RAGAZZI e G. VERONESE, *Annali Chim. (Roma)* 57, 1386 (1967). ● (112) J.-P. BIANCHINI et al., *Phytochemistry* 27, 2301 (1988). ● (113) H. INOUE et al., *Phytochemistry* 14, 2029 (1975). ● (114) M. KIKUCHI, *J. Pharm. Soc. Japan* 104, 535 (1984). ● (115) I. S. MOSUMOV et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1984, 265. ● (116) M. KIKUCHI et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 107, 245 (1987). ● (117) Eid., *ibid.* 108, 355 (1988). ● (118) O. STICHER et al., *Planta Medica* 45, 151 (1982). ● (119) A. TAKHTAJAN, *Floristic regions of the world*, University of California Press, Berkeley etc. 1986.

#### Nachtrag (Dezember 1989)

Das für die Oleaceen charakteristische Salidrosid (Vorstufe von *Cornus*-Chinolglucosid und Folgeprodukten; vgl. VI–IX auf Abb. 440; vgl. auch IX auf Abb. 439) kommt zusammen mit Cuchilosid (= Salidrosid-6'-xylosid; Zucker = Primverose) auch in der Fruchtpulpa von *Strychnos nux-vomica* (*Loganiaceae*) vor (1).

*Forsythia*: Blätter von *F. europaea*, *giraldiana*, *japonica* und *ovata* enthalten Rutin und große Mengen von Verbascosid (bei *F. europaea* durch das isomere Forsythiasid ersetzt) und von furofuranoiden Lignan- und Lignanglucosiden (2). Aus Früchten von *F. suspensa* wurden noch Salidrosid und drei Rengyolglucoside, die Rengyoside-A bis -C erhalten; im Rengyosid-C ist OH-6 der Glucose mit *p*-Hydroxyphenyllessigsäure verestert (3).

*Fraxinus floribunda*-Rinde lieferte Fraxetin, Aesculetin, Fraxin, Aesculin, Mannit und Tyrosol (4).

*Jasminum*: Frische Herbstblätter von *J. mesnyi* enthielten reichlich Rutin und die drei neuen Secoiridoidglucoside 9"-Hydroxyjasmeosid, 9"-Hydroxyjasmeosidin-säure und Jasmin-10"-glucosid (5). Aus beblätterten Zweigen von *J. multiflorum* wurden die vier neuen Secoiridoidlactone Jasmolacton-A bis -D gewonnen (6).

*Ligustrum*: Neue Secoiridoide der Früchte von *L. japonicum* sind 8-Epikingisid und das Bisglucosid Methylgluculoosid (7). KIKUCHI und Mitarbeiter untersuchten Blätter von *L. obtusifolium* („Ibota-no-ki“) äußerst genau und isolierten zahlreiche TRI, Flavonoide, Lignane, Tyrosol- und *o*-Hydroxytyrosolderivate, worunter die Ibotanolide-A und -B und die Secoiridoide 8-Epikingisid-6'-*p*-cumarat (= Ibotalacton-A), 8-Epikingisid-6'-kaffeat (= Ibotalacton-B) und Leonüzhenid (8).

*Nyctanthes arbor-tristis* – Samen lieferten 6- $\beta$ -Hydroxyloganin, dessen 6-*p*-Methoxycinnamat (= Arbortristosid-A: Abb. 439) und 6-*p*-Cumarat (9).

*Olea europaea*-Früchte verlieren während des Reifens einen Teil ihres Oleuropeins; es wird mit cultivarabhängiger Intensität zum Elenolsäureglucosid (= 11-Methyloleosid [Abb. 439]) verseift; gewisse cvs bilden gleichzeitig 11-Demethyl-oleuropein (10).

*Syringa reticulata* enthält in Blättern auch einen 7-Ester des Elenolsäureglucosids mit Verbascosid (= Oleoacteosid) und mit Echinacosid (= Oleoechinacosid); hier ist also das Secoiridoid 11-Methyloleosid (Abb. 439) esterartig mit Verbascosid oder Echinacosid kombiniert (11).

#### Literatur

(1) N. G. BISSET et al., *Phytochemistry* 28, 1553 (1989). ● (2) S. KITAGAWA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 36, 3667 (1988). ● (3) K. SEYA et al., *Phytochemistry* 28, 1495 (1989). ● (4) G. R. NAGARAJAN et al., *Indian J. Pharm. Sci.*, Sept.–Oct., 176–177 (1984). ● (5) T. TAMAHASHI et al., *Phytochemistry* 28, 1413 (1989). ● (6) Y.-Ch. SHENG and Ch.-H. CHEN, *J. Nat. Prod.* 52, 1060 (1989). ● (7) H. KUWAJIMA et al., *Phytochemistry* 28, 1409 (1989). ● (8) M. KIKUCHI et al., *Nippon Nogeikagaku Kaishi* 56, 939 (1982); *J. Pharm. Soc. Japan* 108, 647 (1988); 109, 460, 496 (1989). ● (9) ANITA RATHORE et al., *Phytochemistry* 28, 1913 (1989). ● (10) MARIE-JOSÈPHE AMIOT et al., *Phytochemistry* 28, 67 (1989). ● (11) M. KIKUCHI et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 109, 366 (1989).

### Oliniaceae (Bd. V, S. 247)

Die cyanogenen Blätter von *Olinia cymosa* enthalten reichlich Prunasin (FRICKENSCHER-HEGNAUER 1977, l. c. Bd. VII, S. 367; in dieser Arbeit auch kurze chemotaxonomische Diskussion).

### Oncothecaceae

Monogenerische Familie von Neukaledonien mit zwei Arten, *Oncotheca balansae* und *macrocarpa*. Früher zu den Aquifoliaceen oder Ebenaceen gerechnet. Vgl.



Bd. IV, S. 45 und Bd. VIII, Tabelle 179. Heute allgemein Verwandtschaft mit den Theaceen angenommen (1). Chemische Merkmale noch unbekannt.

(1) G. McPHERSON et al., *Existence d'une deuxième espèce appartenant au genre Oncotheca endémique de la Nouvelle-Calédonie et nouvelles données concernant les Oncothécacées*, Bull. Mus. Nat. Hist. Nat., Paris, 4me série, 3 (1981), sect. B, Adansonia, No 3, 305–311. Und dort zitierte Literatur.

### Opiliaceae (Bd. V, S. 248–249)

Blätter, Rinde und Wurzeln von *Opilia celtidifolia* und *Rhopalopilina pallens* und *umbellata* geben Saponin- und Alkaloid-Reaktionen (HAERDI; BOUQUET 1970, 1972; BOUQUET et DEBRAY; DEBRAY; alle l. c. Bd. VII, S. 81–83). Isolation und Identifikation von Alkaloiden steht noch aus. Dagegen wurden die Saponine von *O. celtidifolia* untersucht; Hauptsapogenine sind Oleanolsäure und Hederagenin (1, 2); eines der Nebensapogenine, das Opigenin (Abb. 441), besitzt ein mit Betulin isomeres Skelett (2). Kurze chemotaxonomische Besprechung der Familie vgl. (3).

(1) I. M. SHIHATA et al., *Planta Medica* 31, 60 (1977). ● (2) DANIELE DRUET et al., *Canad. J. Chem.* 64, 295 (1986). ● (3) R. HEGNAUER, S. 33–34 in P. HIEPKO, *Opiliaceae*, Flora Malesiana, Ser. I, vol. 10 (1984).

### Orobanchaceae (Bd. V, S. 249–254)

Gegenwärtig sind vor allem die durch Kaffeesäure acylierten Tyrosol- und Dopalglykoside und die Iridoide der Familie viel besser bekannt. Sie sollen nach Gattungen geordnet besprochen werden.

Die Gruppe der phenolischen, durch Zimtsäuren acylierten Tyrosol- und Dopalglykoside wurde bereits bei den Oleaceen (vgl. bei diesen) besprochen; wenn die acylierende Säure Kaffeesäure und der glykosidierte Alkohol Dopaol oder  $\beta$ -Hydroxydopaol sind, besitzen diese Körper Gerbstoffeigenschaften; die Orobanchaceen-„Gerbstoffe“ sind Verbascosid, Orobanchosid, Echinacosid, Rossicasid-A, Arenariosid, Phelyposid und einige Mono- oder Diacetate solcher Körper (z. B. Tubuloside-A bis -C). Vielfach kommen auch Vorstufen oder Abbauprodukte derartiger Körper genuin in Pflanzen vor; ein sprechendes Beispiel liefert *Cistanche salsa* mit den echinacosidähnlichen Cistanosiden-A und -B, den verbascosidähnlichen Cistanosiden-C und -D, Cistanosid-E (= -C ohne Kaffeesäure), Cistanosid-F (= Verbascosid ohne Dopaol), Cistanosid-G (= Salidrosid-3'-rhamnosid), Cistanosid-H (= 2'-Acetyl-dekaffeoyllacteosid) und Cistanosid-I (= *p*-Cumaroylrhamnoglucose).

### Chemische Merkmale (Abb. 441)

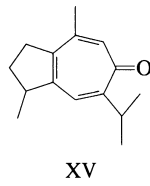
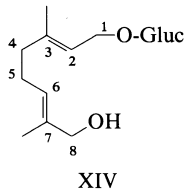
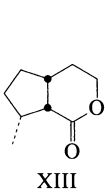
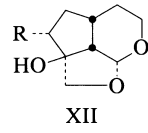
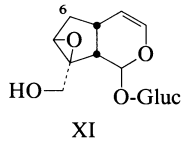
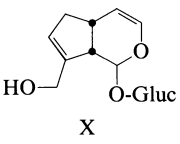
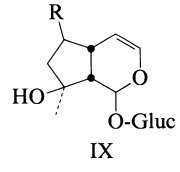
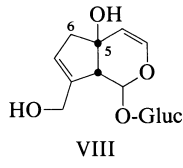
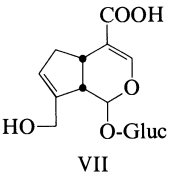
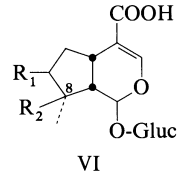
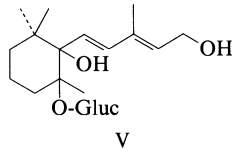
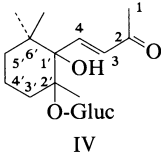
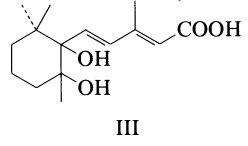
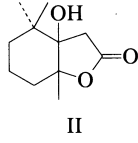
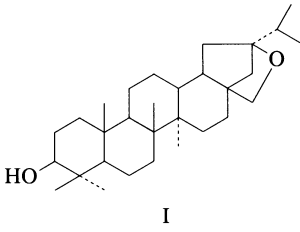
*Aeginetia* – Aus *Ae. indica* wurden  $\beta$ -Sitosterin, Aeginetinsäure, Aeginetolid und gelbe bis dunkelrote apocarotinoide Pigmente,  $C_{25}H_{36}O_4$  und  $C_{27}H_{38}O_4$  (Isomer

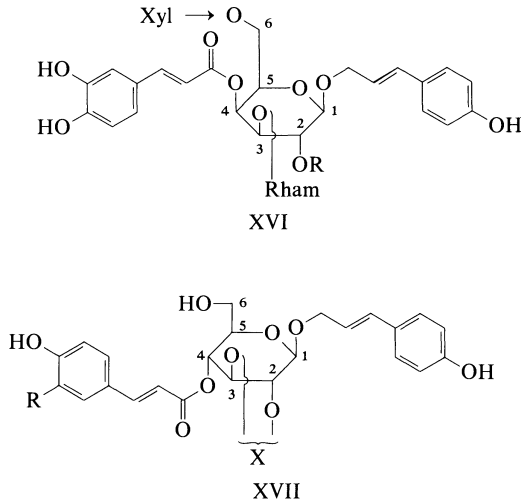
von Azafirin), isoliert (1); aus der in Japan vorkommenden var. *gracilis* wurden eine Hydroxy- $\beta$ -jononglucosid genannte Verbindung, Aeginetosid, und Isoaucubin erhalten (2).

*Boschniakia* – *B. rossica* (Japan. „Oniku“) enthält die für Katzen erregend wirkenden, wasserdampfflüchtigen Körper Boschniakine, Boschnialacton und Onikulacton (vgl. Übersichtsreferat [3] und SAKAN et al. 1969, l. c. Bd. VII, S. 148), sowie die Iridoidglucoside Boschn(i)alosid (4) und Boschn(i)osid (5). Boschniasid ist das Glucosid des 8-Epiiridodialenolhalbacetals und somit eines der einfachsten Iridoidglucoside (5); solche 8-Epiiridoide sind vorzüglich von den *Gentianiflorae* und *Lamiiflorae* (beide sensu DAHLGREN 1983) bekannt (6). Die myricosidähnliche Verbindung Rossicasid-A und die rossicasidähnlichen Verbindungen (vgl. Tabelle 189) Rossicasid-B, -C und -D und die dem Rossicasid-A entsprechende Kaffeoyltrirose, sowie das Lignanglucosid (+)-Pinoresinolmonoglucosid wurden aus dieser Art ebenfalls erhalten (7). In den Rossicasiden-B, -C und -D ist das phenolische Phenylethylalkoholderivat durch *p*-Hydroxymethylalkohol ersetzt, und in den Rossicasiden-C und -D sind *p*-Cumarsäure acylierende Säure und der Zucker Sophorose.

*Cistanche* – *C. flava* soll Triterpensaponine und „Gerbstoffe“ enthalten (8). *C. phelypaea* enthält Alkaloide, Flavonoide und PS; die Keimung der Samen wird durch Wurzelextrakte von Wirtspflanzen (in casu *Zygophyllum quaternense*) und das synthetische Strigol-Analogon GR7 stimuliert ([9]; vgl. für Fernwirkungen von Wirtspflanzen auf Samen von Parasiten auch Bd. VII, S. 162 und dort zitierte Autoren EDWARDS 1972; DAVIS et al. 1977). Die ostasiatische Heilpflanze *C. salsa* wurde intensiv bearbeitet; aus der Droge Herba Cistanchidis wurden 8-Hydroxygeraniol-1-glucosid, die Iridoidglucoside 8-Epiloganinsäure (10), Mussaenosidsäure, Geniposidinsäure, Leonurid (= Ajugol), 8-Epidesoxyloganinsäure, Glucosid, Bartsiosid und 6-Desoxycatalpol (11) und die nichtglucosidierten Iridoide Cistanin und Cistachlorin (12) isoliert; außerdem lieferte die Droge Syringin und Pinoresinol (13), Syringaresinolmonoglucosid und Syringaresinolbisglucosid (= Liriodendrin) (14) und eine große Zahl von gerbstoffähnlichen Acylglykosiden: Verbascosid (= Acteosid), Echinacosid, 2'-Acetylacteosid, Osmanthusid-B und die Cistanoside-A bis -I (13–17); ferner wurden aus der Droge Mannit, Bernsteinsäure und PS (12) erhalten. Aus *C. tubulosa* wurden Verbascosid, Isoverbascosid, Echinacosid, 2'-Acetylacteosid und die Tubuloside-A bis -D isoliert (18).

*Orobancha* (sensu Flora Europaea III, 286–293) – Die Struktur des Orobanchins von BRIDEL und CHARAUX (Bd. V, S. 250) wurde ermittelt (19); es kommt in Mengen von 3% zusammen mit 6% Verbascosid in getrocknetem *O. rapum-genistae* vor. Orobanchin scheint nur bei Orobanchaceen vorzukommen (19); es unterscheidet sich vom  $\beta$ -Hydroxyacteosid aus *Forsythia viridissima* und vom Forsythiasid aus *Forsythia suspensa* durch verschiedene Verknüpfungsstelle der Rhamnose mit der Glucose (vgl. Abb. 440 sub *Oleaceae*: im Orobanchin ist die Biose Neohesperidose). Orobanchin scheint in der Gattung verbreitet zu sein. Auch das Orobanchon, ein sesquiterpenoides Tropon mit Guaianskelett, kommt bei vielen Arten vor (20): Isoliert aus *O. rapum-genistae*; nachgewiesen bei *O. arenaria*, *crenata* Forsk., *cruenta* (= *gracilis*), *epithimum* (= *alba*), *hederacea*, *loricata*, *major* (= *elatior*), *minor*, *picridis* (= *loricata!*), *ramosa* und *variegata*. Orobanchin und Verbascosid haben interessante



Abb. 441. Inhaltstoffe der *Opiliaceae* und *Orobanchaceae*

*Opiliaceae*: I = Opigenin,  $C_{30}H_{50}O_2$ .

*Orobanchaceae*: II = Aeginetolid,  $C_{11}H_{18}O_3$  ● III = Aeginetinsäure,  $C_{15}H_{24}O_4$  ● IV = „Dihydroxy- $\beta$ -jononglucosid“,  $C_{19}H_{32}O_8$  (in Wirklichkeit handelt es sich um das 2'-Glucosid des 1',2'-Dihydroxy-1',2'-dihydro- $\beta$ -jonons) ● V = Aeginetosid,  $C_{21}H_{36}O_8$  ● VI = 8-Epiloganinsäure ( $R_1 = OH$ ,  $R_2 = H$ ), 8-Epidesoxyloganinsäure ( $R_1 = R_2 = H$ ) und Mussaenosidsäure ( $R_1 = H$ ,  $R_2 = OH$ ) ● VII = Geniposidinsäure ● VIII = Isoaucubin (OH and C-5 an Stelle von C-6) ● IX = Ajugol ( $R = OH$ ) und Glucosid ( $R = H$ ) ● X = Bartsiosid ● XI = 6-Desoxycatalpol ● XII = Cistanin,  $C_9H_{14}O_4$ , ( $R = OH$ ) und Cistachlorin,  $C_9H_{13}ClO_3$  ( $R = Cl$ ) ● XIII = Onikulacton aus *Boschniakia rossica* ● XIV = 8-Hydroxygeraniol-1-glucosid ● XV = Orobanon,  $C_{15}H_{20}O$ , aus *Orobanche*-Arten ● XVI = Echinacosidähnliche Glykoside, Arenariosid ( $R = H$ ) und Pheliposid ( $R = COCH_3$ ) aus *Orobanche arenaria* ● XVII = Rossicasidähnliche Glykoside, Rossicasid-B ( $X = Gluc\beta$ -4 Rhamnosyl an OH-3,  $R = OH$ ),  $C_{36}H_{46}O_{19}$ , und Rossicasid-D ( $X = Gluc$  and OH-2,  $R = H$ ),  $C_{30}H_{36}O_{14}$ ; Rossicasid-C ist isomer mit -D (*p*-Cumarsäure an OH-6 an Stelle von OH-4)

pharmakologische Eigenschaften (21). Weitere Esterglykoside sind das Arenariosid und Pheliposid, die aus *O. arenaria* (= *Phelypaea arenaria*) isoliert wurden (22). Die Iridoidglucoside Asperulin bei *O. gracilis* und *rapum-genistae* und Galiumglucosid bei *O. caryophyllacea* und *rapum-genistae* wurden mit chromatographischen Methoden nachgewiesen (23). Aus Früchten von *O. crenata* wurden Chrysoeriol, Lu und Ap isoliert (24), und in *O. aegyptica*, *crenata*, *grisebachii*, *nana*, *ramosa* und *versicolor* wurden „Gerbstoffe“ und Alkaloide (diese fehlten bei *O. aegyptica* und *nana*) nachgewiesen (25).

Für zwei Arten wurde Aufnahme von Sekundärstoffen aus der Wirtspflanze eindeutig gezeigt: Auf *Sarothamnus scoparius* schmarotzende *O. rapum-genistae* ent-

hielt 0,02% (-)-Sparteïn, 0,002% (+)-Lupanin und 0,001% (+)-Hydroxylupanin (26), und auf *Cannabis sativus* parasitierende *O. ramosa* (= *Phelypaea ramosa*) enthielt Cannabinoide (27).

#### Literatur

- (1) S. S. DIGHE and A. B. KULKARNI, Indian J. Chem. 11, 404 (1973); 12, 413, 414 (1974); 15B, 546, 550 (1977). ● (2) T. ENDO et al., Chem. Pharm. Bull. 27, 2807 (1979). ● (3) O. A. TUCKER and SHARON S. TUCKER, *Catnip and the catnip response*, Econ. Bot. 42, 214–231 (1988). ● (4) F. MURAI and M. TAGAWA, Chem. Pharm. Bull. 28, 1730 (1980). ● (5) Eid., *Planta Medica* 46, 45 (1982). ● (6) S. UESATO, *Iridane skeleton formation mechanisms in the biosynthesis of the indole alkaloids and iridolactones*, J. Pharm. Soc. Japan 108, 381–397 (1988). ● (7) T. KONISHI et al., Chem. Pharm. Bull. 29, 2807 (1981); 35, 4155 (1987). ● (8) O. U. LUSHPA and F. M. ATALYKOVA, C. A. 73, 63 181 (1970). Gerbstoffe und Triterpensaponine werden in dieser Arbeit auch für *Cynomorium songaricum* (*Cynomoriaceae* oder *Balanophoraceae*) angegeben. ● (9) A. M. A. ISMAIL, *Effect of strigol analogue and ethrel on the germination capacity of the seeds of Cistanche phelypaea*, *Phytomorphology* 32, 241–245 (1982). ● (10) H. KOBAYASHI and J. KOMATSU, J. Pharm. Soc. Japan 103, 508 (1983). ● (11) H. KOBAYASHI et al., Chem. Pharm. Bull. 33, 3645 (1985). ● (12) Eid., *ibid.* 32, 1729 (1984). ● (13) H. KARASAWA et al., J. Pharm. Soc. Japan 106, 721 (1986). ● (14) H. KOBAYASHI et al., Chem. Pharm. Bull. 33, 1452 (1985). ● (15) H. KOBAYASHI et al., Chem. Pharm. Bull. 32, 3009, 3880 (1984). ● (16) T. SATO et al., J. Pharm. Soc. Japan 105, 1131 (1985). ● (17) H. KARASAWA et al., J. Pharm. Soc. Japan 106, 562 (1986). ● (18) H. KOBAYASHI et al., Chem. Pharm. Bull. 35, 3309 (1987). ● (19) C. ANDARY et al., *Phytochemistry* 21, 1123 (1982). ● (20) A. FUCHIER et al., *Phytochemistry* 20, 777 (1981). ● (21) C. ANDARY et al., *Il Farmaco*, Ed. Sci. 35, 3–30 (1980). Verbascosid und Orobanchin haben antihypertensive und analgetische Wirkung. ● (22) C. ANDARY et al., *J. Nat. Prod.* 48, 778 (1985). ● (23) P. KOOIMAN, *Österr. Bot. Z.* 119, 395 (1971). ● (24) V. FERRITO and M. PETTETT, *Phytochemistry* 15, 1098 (1976). ● (25) G. H. AYNILIAN et al., *Planta Medica* 19, 306 (1970/71). ● (26) J. P. PRASOL et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 12, 287 (1978). ● (27) G. FOURNIER et M. PARIS, *Planta Medica* 49, 250 (1983).

#### Oxalidaceae (Bd. V, S. 255–258)

Nach BOESEWINKEL gehören *Averrhoa*, *Dapania* und *Sarcotheca* sicher zu den *Oxalidaceae*; es handelt sich um eine tropische Familie von Holzpflanzen, die zwei Gattungen von krautigen Pflanzen, *Oxalis* und *Biophytum*, fortbrachte, und mit ihnen die gemäßigte Zone erreichte. Die Samen von *Averrhoa bilimbi* und *carambola* und von *Dapania grandifolia* und *Sarcotheca laxa* sind stärkefrei und enthalten im Endosperm und Embryo reichlich fettes Öl (1). *Oxalis tuberosa* („Oca“) liefert stärkereiche Sproßknollen; die Art wird in den Anden in vielen Cultivars kultiviert (2).

#### Chemische Merkmale

Die Inhaltstoffe sind leider kaum viel besser bekannt geworden. Rinde von *Averrhoa carambola* enthält Lupeol und  $\beta$ -Sitosterin (3), und in ihren reifen Früchten

kommt ein eher ungewöhnliches Gemisch von carotinoiden Pigmenten vor (4); die Art wird in den Tropen als Fruchtbaum viel kultiviert, und alle ihre Teile werden vielenorts medizinisch verwendet; ähnliches gilt für *A. bilimbi* (5). Samen von *A. carambola* lieferten 14% Eiweiß und gegen 70% fettes Öl mit 16:0, 18:1 und 18:2 als Hauptfettsäuren (6). Bei *Oxalis corniculata*, *rosea* und *violacea* wurden die Ketosäuren Brenztraubensäure, Glyoxalsäure und Ascorbinsäure nachgewiesen (7). Aus frischem Kraut von *Oxalis acetosella* wurde annähernd 0,1% 2''-Glucos-iso-vitexin isoliert (8).

Die Familie ist in phytochemischer Hinsicht noch stets ungenügend bekannt. Für eine Diskussion der Verwandtschaftsverhältnisse wird nach (1) verwiesen.

### Literatur

- (1) F. D. BOESEWINKEL, *Development of ovule and seed-coat in Averrhoa (Oxalidaceae) with some notes on related genera*, Acta Bot. Neerl. 34, 413–424 (1985). ● (2) H. STEGEMAN et al., *Biochemical differentiation of clones of oca (Oxalis tuberosa, Oxalidaceae) by their tuber proteins*, Econ. Bot. 42, 37–44 (1988). 23 Cultivars untersucht; für weitere Nutzpflanzen aus der Familie vgl. Band 2 von RUDOLF MANSFELDS *Kulturpflanzenverzeichnis*, S. 700–702, l. c. sub *Cucurbitaceae* als Ref. [1]. ● (3) S. RANGANAYAKI et al., CROMAP 3, A81-08-1041 (1981). ● (4) JEANA GROSS et al., *Phytochemistry* 22, 1479 (1983). Carotinoidgemisch mit etwa 17% Phytofluen, 25% ε-Carotin, 34% Cryptoflavin und 14% Mutatoxanthin und geringen Mengen von 7 weiteren Komponenten. ● (5) *Wealth of India*, Revised Ed., *Raw Materials*, vol. I, 499–502, New Delhi 1985. ● (6) S. K. BERRY, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 55, 340 (1978). ● (7) K. K. PATINAIK and N. SAMAL, *Pharmazie* 30, 194 (1975). ● (8) R. TSCHESCHE and K. STRUCKMEYER, *Chem. Ber.* 109, 2901 (1976).

### Nachtrag (Dezember 1989)

*Oxalis stricta* lieferte zwei Nyctinastene, die Blattbewegungsfaktoren oder Turgorine S-PLMF 1 und 2 (= *Stricta* Period Leaf Movement Factors), die die periodisch auftretenden Schlafbewegungen der Blättchen regulieren; es handelt sich um Gallussäure-4-glucosid-6'-sulfat und das entsprechende Protocatechusäure-Derivat; S-PLMF 1 war ursprünglich aus *Acacia karroo* isoliert und als K-LPMF 1 bezeichnet worden; bei *O. acetosella* und *deppei* konnte dieser Faktor nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden (1, 2).

### Literatur

- (1) H. SCHILDKNECHT and K. SCHUMACHER, *Nyctinastenes – An approach to new phytohormones*, Pure Appl. Chem. 54, 2501–2514 (1982). ● (2) H. SCHILDKNECHT et al., *Ein neues Nyctinasten des aufrechten Sauerklees (Oxalis stricta)*, Chemiker-Zeitung 107, 233–236 (1983).

**Paeoniaceae** (Bd. V, S. 258–262, 458). Abb. 442

Die zwei ostasiatischen Arten *Paeonia lactiflora* Pall. (= *P. albiflora* = *P. lactea* = *P. chinensis* Hort. = *P. sinensis* Hort.) und *P. suffruticosa* (= *P. arborea* = *P. moutan*) liefern die geschätzten Drogen *Paeoniae Radix* (Abb. Pflanzen und Drogen vgl. z. B. TAKATORI, l. c. Bd. VII, S. 98: plates 52 und 53); Leitstoffe der ersteren sind Benzoesäure und Paeoniflorin und der letzteren Paeonol und Glucopaeonol. STAHL und COOPER (1) zeigten, daß Paeoniflorin in Wurzeln aller *Paeonia*-Arten reichlich vorkommt, größere Mengen von Paeonol aber auf *P. suffruticosa* beschränkt zu sein scheinen. Alle *Paeonia*-Arten haben gerbstoffreiche Blätter (17–18%); in Wurzeln sind die Gallitanningehalte niedriger (1–3). Alkaloide kommen in *Paeonia*-Wurzeln nicht vor; es konnten nur ein aliphatisches Amin und nach Behandeln mit NH<sub>3</sub> Benzamid (aus Paeoniflorin entstanden) nachgewiesen werden (1). Auch Pyrethrin (vgl. Bd. V, S. 259) konnte für Blüten von *P. lactiflora* nicht bestätigt werden; es wurden weder eines der Pyrethrine noch insektizide Wirkung beobachtet (4). Reservestoffe von Wurzelstöcken sind Saccharose (etwa 10% [1]) und Stärke.

*Paeonia anomala* (= *P. laciniata*): Aus Rhizomen und Wurzeln PS,  $\beta$ -Amyrin, Gallitannine, Benzoesäure, Paeoniflorin und Paeonolid isoliert, und Salicylsäure, Gluc und Saccharose nachgewiesen (5).

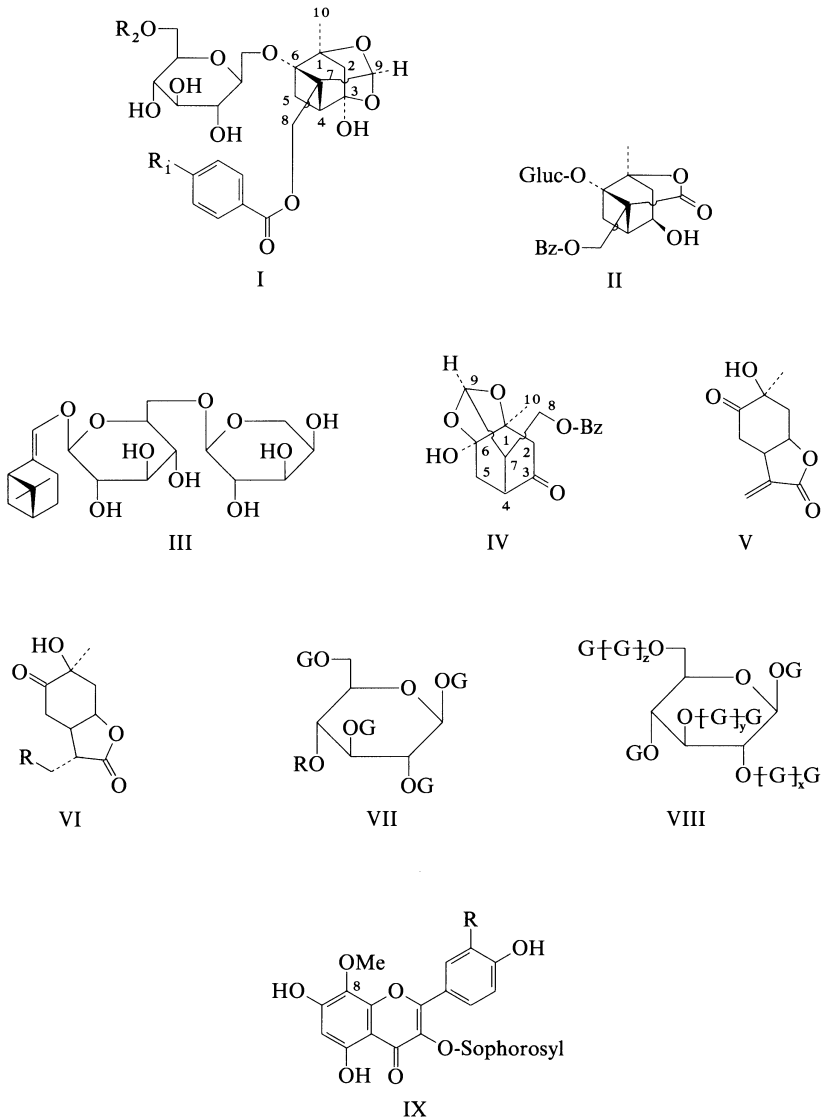
*P. emodi*: Aus unterirdischen Teilen PS, Saccharose, Äpfel-, Oxal-, Wein-, Galus- und Benzoesäure und Salicylaldehyd erhalten (6, 7).

*P. japonica*: Aus Stengeln hergestellte Kalluskulturen produzierten viel TRI; Oleanol- und Betulinsäure, Hederagenin, 23-Hydroxybetulinsäure, 30-Nor- $\Delta$ 20(29)-hederagenin und 24-Methylencycloartanol (8).

*P. lactiflora*: Hauptglykosid chinesischer und japanischer Wurzeldroge ist das bereits (Bd. V, S. 259) erwähnte benzylierte Monoterpenglucosid Paeoniflorin (9); es wird von Albiflorin, Oxypaeoniflorin, Benzoylpaeoniflorin (10), Paeoniflorigenon (11, 12), dem Vicianosid von 10-Hydroxy- $\beta$ -pinen (13) und den Paeonilactonen-A bis -C (14) begleitet. Zur Pharmakologie der Droge und von Paeoniflorin vgl. (15) und für Paeoniflorin- und Albiflorin-Gehalte in Wurzeln und Rhizomen (16). Wichtige Bestandteile der Droge sind ferner die Gallitannine (etwa 0,5–1,2%; Kraut enthält 5–15 mal mehr TG); sie werden von (+)-Catechin, G und Digallussäure begleitet, und stellen ein Gemisch von Tetra- bis Undecagalloylglucosen dar, bei denen Depsidketten vorzüglich mit OH-2, -3 und -6 der Glucose verknüpft sind (2, 3). Die mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteile der Droge enthalten u. a. etwa 13% Paeonol, etwa 40% Benzoesäure und etwa 6% Benzylalkohol (17).

*P. officinalis*: Polytypische, weitverbreitete Art, welche früher weitergefaßt wurde; Pharmakographie der Wurzelstöcke; Anatomie auffällig verschieden von *P. lactiflora*; Inhaltstoffe kaum verschieden (PC) (18). Charakterisierung der Blatt-TG (18 a).

*P. peregrina* Mill. (= *P. decora*): PS, Alkane, Alkanole, Gallussäure, ein K-galaktosid und Q-3-gal-7-rham aus Blättern (19); G entsteht während der Extraktion aus TG und wird je nach Extraktionsmittel als Me-, Et- oder Propylgallat erhalten (20).

Abb. 442. Einige Inhaltstoffe der *Paeoniaceae*

I = Paeoniflorin ( $R_1 = R_2 = H$ ), Oxypaeoniflorin ( $R_1 = OH, R_2 = H$ ) und Benzoylpaeoniflorin ( $R_1 = H, R_2 = Bz$ ) ● II = Albiglorin ● III = Hydroxy- $\beta$ -pinen-vicianosid,  $C_{21}H_{34}O_{10}$  ● IV = Paeoniflorigenon,  $C_{17}H_{18}O_6$  ● V = Paeonilacton-B,  $C_{10}H_{12}O_4$  ● VI = Paeonilacton-A,  $C_{10}H_{14}O_4$  ( $R = H$ ) und Paeonilacton-C,  $C_{17}H_{18}O_6$  ( $R = OBz$ ) ● VII = Tetra( $R = H$ )- und Penta( $R = G$ )-galloylglucose ● VIII = Hexa-Undecagalloylglucose ( $x + y + z = 1 - 6$ ) ● IX = Sexangularetin-3-sophorosid ( $R = H$ ) und Limocitrin-3-sophorosid ( $R = OMe$ )



*P. suffruticosa* (= *P. moutan*): Wurzelrinde mit 1,9–2,5% Paeonol und 0,6–1,1% Paeoniflorin (21); Pharmakologie der Droge und von Paeonol (22). Die mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteile der Wurzeln und Wurzelrinde bestehen für 93–98% aus Paeonol und 1,4–3% aus Benzoesäure (23). Blüten verschiedener Cultivars enthalten Paeonosid, Astragalin, Ap-7-gluc und Ap-7-rhamnoglucosid (Rhoifolin); je nach Genotypus ist Astragalin oder Rhoifolin Hauptflavonoid (24).

*P. tenuifolia*: Aus Staubblättern wurden die 3-Sophoroside von Sexangularetin und Limocitrin isoliert (25).

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Allgemeines und reichliches Vorkommen von Gallitanninen bei gleichzeitigem Fehlen von Ellagitanninen, sowie von Flavonglykosiden und 8-Hydroxyflavonol-derivaten und reichliche Bildung von freien pentazyklischen Triterpenen deuten darauf hin, daß die Familie eher zu den *Theiflorae* (DAHLGREN 1983) oder *Rosiflorae* als zu den *Annoniflorae* (THORNE 1983) oder *Ranunculidae* (ТАКХТАЈАН 1986) gehört.

### Literatur

- (1) E. STAHL und S. COOPER, Arch. Pharm. 302, 685 (1969): Untersucht *Paeonia californica*, *delavayi*, *emodi*, *lactea*, *lutea*, *masculata* (L.) Mill. (= *corallina* Retz.), *officinalis*, *peregrina* (vgl. Bd. V, S. 260), *veitchii* und *wittmanniana*; alle ohne nachweisbare Mengen Paeonol aber mit 2–8% Paeoniflorin in Wurzeln im November; alle Arten enthielten in Augustblättern etwa 1% Paeoniflorin; Paeonol war nur isolierbar aus zwei japanischen Drogen, welche von *P. suffruticosa* stammten; sie enthielten daneben auch etwas Paeoniflorin. ● (2) M. NISHIZAWA et al., Chem. Pharm. Bull. 28, 2850 (1980); 31, 2593 (1983); J. Pharm. Soc. Japan 104, 1244 (1984). ● (3) M. TAKECHI and Y. TANAKA, Planta Medica 45, 252 (1982). 1,2,3,4,6-Pentagalloylglucose ist antivirales Prinzip von Wurzelrinde. ● (4) P. J. GODIN et al., Nature 214, 319 (1967). ● (5) H. TOMCZYK and S. KOHLMÜNZER, Herba Polonica 25, 175 (1979). ● (6) M. A. CHATTHA et al., C.A. 73, 22140 (1970); M. HAROON-UR-RASHID et al., C. A. 77, 149669 (1972). ● (7) S. K. KAPOOR et al., Indian J. Appl. Chem. 31, 230 (1968). ● (8) A. IKUTA and H. ITOKAWA, Phytochemistry 27, 2813 (1988). ● (9). N. AIMI et al., Tetrahedron 25, 1825 (1969). Struktur Paeoniflorin. ● (10) M. KANEDA et al., Tetrahedron 28, 4309 (1972); K. YAMASAKI et al., Tetrahedron Letters 1976, 3965: Isolation; Strukturen. ● (11) M. SHIMIZU et al., Tetrahedron Letters 22, 3069 (1981). 0,04%. ● (12) T. HAYASHI et al., Chem. Pharm. Bull. 31, 577 (1983). Gleichzeitig Benzoe- und *p*-Hydroxybenzoesäure isoliert. ● (13) LANG HUIYING et al., Planta Medica 50, 501 (1984). 0,01%. ● (14) T. HAYASHI et al., Tetrahedron Letters 26, 3699 (1985). Isolation; Struktur. ● (15) K. TAKAGI and M. HARADA, J. Pharm. Soc. Japan 89, 879, 887, 893, 899 (1969). ● (16) M. YOSHIZAKI et al., J. Pharm. Soc. Japan 97, 916 (1977). ● (17) M. MIYAZAWA et al., Agric. Biol. Chem. 48, 2847 (1984). Droge „Shaku-Yaku“; für Droge „,Botan“ und „,Botan-pi“ (Wurzelrinde) oder Moutan Cortex vgl. Ref. [23]. ● (18) M. OSWIECIMSKA and J. MIEDZOBRODZKA, Herba Polonica 14, 275 (1968). Anatomische Abb. der zwei Wurzeldrogen. ● (18a) W. WIESEN and C. WETTER, Gel diffusion reactions and biological properties of *Paeonia tannin*, Phytopathol. Z. 93, 56–68 (1978). Ca 30 mg Tannin pro g Frischblatt; Paeonia-TG hemmt phytopathogene Vira. ● (19) AYHAN ULUBELLEN, J. Fac. Pharm. Istanbul Univ. 5, 93 (1969); Z. Naturforsch. 25b, 114 (1970): Zusammen mit H. WAGNER. ● (20) K. C. GÜVEN et al., Pharmazie 29, 350 (1974). ● (21) Y. AKADA et al., J. Pharm. Soc. Japan 100, 212, 224 (1980). ● (22) M. HARADA et al., J. Pharm. Soc. Japan 89,

1205 (1969); 92, 750 (1972). ● (23) M. MIYAZAWA and K. MARUYAMA, Agric. Biol. Chem. 47, 2925 (1983). Für Droge „Shaku-Yaku“ vgl. Ref. [17]. ● (24) K. EGGER und M. KEIL, Planta 88, 154 (1969). ● (25) DUŠICA SROŠIĆ et al., Helv. Chim. Acta 71, 348 (1988).

#### Nachtrag (Dezember 1989)

Neue Arbeiten mit „*Paeoniae Radix*“ und „*Paeoniae Radicis Cortex*“ ergaben Paeonolgehalte von Spuren bis 0,24 mg pro Gramm Wurzel Droge (*P. lactiflora*) und 16 mg/g Moutan-Rinde (*P. suffruticosa*) (1). Wurzelrinde von *P. lactiflora* enthält reines Gallotannin (2); diese Droge enthält auch 6'-Galloylpaeoniflorin (3); Paeoniflorigenin und die Paeonilactone-A und -B wurden ausgehend von (-)-Carvon über (-)-*cis*-Carveol synthetisiert (4). Paeonol ist übrigens ein recht verbreiteter Körper (vgl. z. B. Bd. V, S. 397); eine neue Quelle von Paeonol stellt *Sinomenium acutum* (*Menispermaceae*) dar, das die Droge „*Sinomenii Caulis et Rhizoma*“ liefert, aus welcher 0,03% etherisches Öl mit u. a. 4% Menthol, 11% Salicylaldehyd und 7% Paeonol gewonnen wurden (5). Umfangreiche Untersuchungen wurden in Rußland mit *P. anomala* durchgeführt (6).

#### Literatur

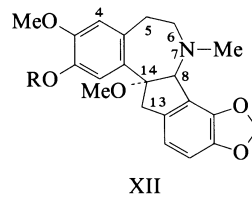
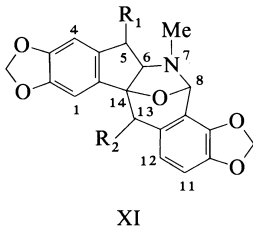
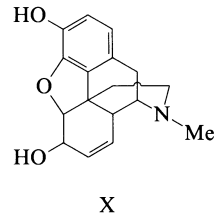
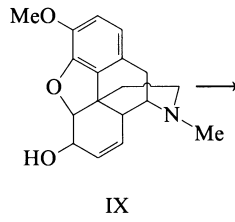
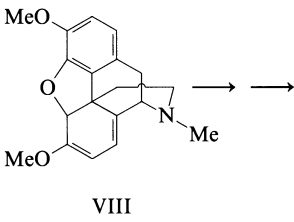
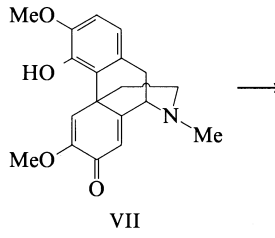
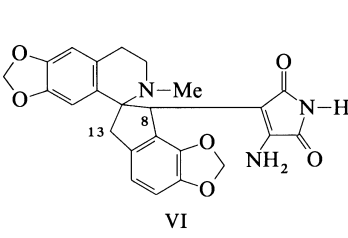
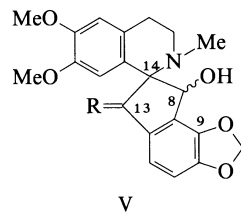
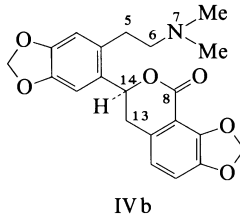
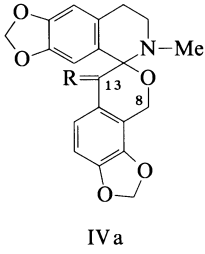
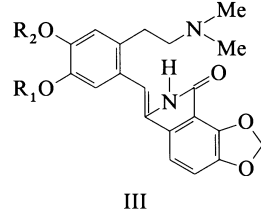
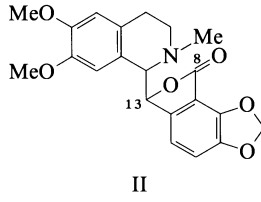
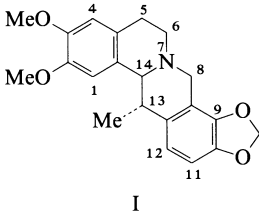
(1) Y. HASHIMOTO, J. Nat. Prod. 52, 450–452 (1989): Bestimmung mit Hilfe eines Enflorageprozesses; auch bei der paeonolarmen *P. lactiflora*-Wurzel ist die Rinde paeonolreicher als der Zentralzylinder. ● (2) E. HASLAM, *Traditional herbal medicines – The role of polyphenols*, Planta Medica 55, 1–8 (1989). ● (3) S. S. KANG et al., Korean J. Pharmacognosy 20, 48 (1989): Ex Nat. Prod. Updates No. 6575 (1989). ● (4) S. KADITA et al., Chem. Pharm. Bull. 37, 843 (1989). ● (5) M. MIYAZAWA and H. KAMEOKA, Agric. Biol. Chem. 53, 1713 (1989). ● (6) N. A. NEKRATOVA et al., *The dynamics of the contents of etherial oils and iridoids in Paeonia anomala L.*, Rast. Resur. 24, 392–399 (1988): In Wurzelstöcken 0,01–0,33% etherisches Öl (u. a. Paeonol?) und 1,7–2,6% Iridoide (gemeint sind wohl Monoterpenglucoside vom Typus des Paeoniflorins).

#### Papaveraceae (Bd. V, S. 264–293, 444–448, 458) (inklusive *Fumariaceae*)

*Alkaloide* (Abb. 443) — Das Schema auf S. 292 von Bd. V, welches biogenetische Zusammenhänge zwischen den hauptsächlichsten Alkaloidtypen der *Polycarpicae* und *Papaveraceae* illustriert, hat seine Gültigkeit in jeder Hinsicht behalten. Es muß selbstverständlich ergänzt werden. Zu den im Schema fehlenden Alkaloid-Typen soll an dieser Stelle folgendes nachgetragen werden:

(a) Die Pavin-Isopavin-Basen (vgl. Bd. V, S. 267) werden über Benzyltetrahydroisochinoline gebildet; sie sind für einige Papaveraceen-Gattungen charakteristisch, fehlen aber in andern Sippen (z. B. *Thalictrum*) der *Magnoliidae* sensu CRONQUIST nicht.

(b) Die anscheinend auf die *Fumarioideae* beschränkten Cularine (Bd. V, S. 266) und Spirobenzylisochinoline (vgl. Bd. V, S. 267: Ochotensin-Typus) stammen ebenfalls von Benzyltetrahydroisochinolin ab (1, 2).



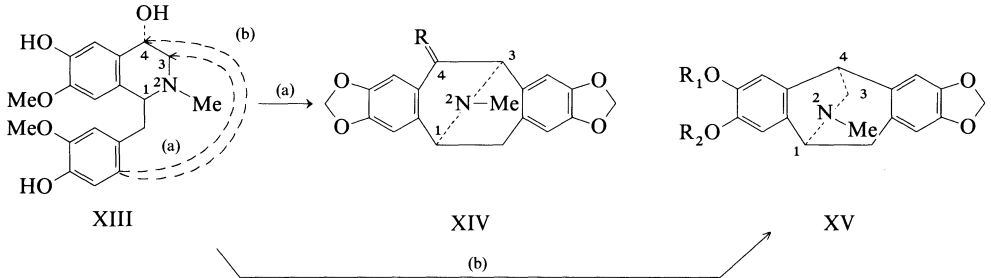


Abb. 443. Einige Alkaloide der *Papaveraceae* und mögliche biogenetische Zusammenhänge

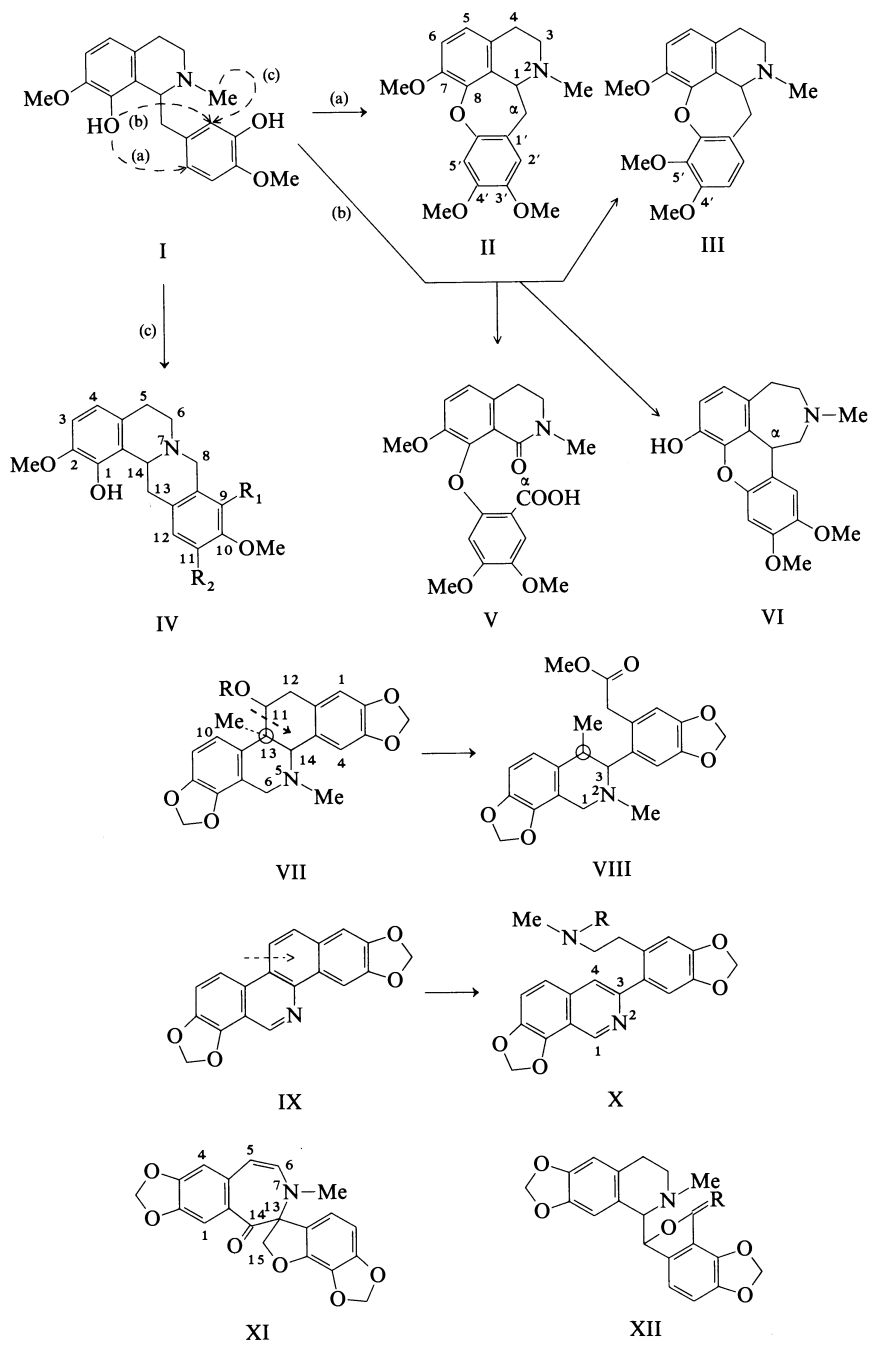
I = Cavidin, ein 13-Methylprotoberberinalkaloid ● II = Corlumin, ein Phthalidisochinolinalkaloid ● III = Fumaramin ( $R_1 + R_2 = \text{CH}_2$ ) und Fumaramidin ( $R_1 = R_2 = \text{Me}$ ), zwei Secophthalidisochinolinalkaloide (Hydrasteinimid-Typus) ● IV a = Corydalispiron (= Hypercorinin:  $R = \text{O}$ ) und Hypecorin ( $R = \text{H}_2$ ), zwei Secoberberinalkaloide ● IV b = Peshawarin, ein Secoberberin aus *Hypocoum parviflorum* ● V = Yenusomin ( $8-\beta\text{OH}$ ,  $R = \alpha\text{OH}$ ,  $\text{H}$ ) und Yenusomidin ( $8-\alpha\text{OH}$ ,  $R = \text{O}$ ), zwei Spirobenzylisochinolinalkaloide ● VI = Hyperectin, ein Spirobenzylisochinolin mit auffälligem 8-Substituenten ● VII–X = Biogenese von Morphin: VII = Salutaridin, ein Promorphinan (Morphinandienon) ● VIII = Thebain ● IX = Codein ● X = Morphin (VIII–X = Morphinane sensu stricto) ● XI = Drei Alkaloide der Ribasin-Gruppe, Ribasin (= Limogin),  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$  ( $R_1 = R_2 = \text{H}$ ), Himalayamin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$  ( $R_1 = \text{OH}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ) und Ribasidin ( $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{OH}$ ) ● XII = Fumaritrin ( $R = \text{Me}$ ) und Fumaritridin ( $R = \text{H}$ ), zwei Indenobenzazepine; Bulgaramin aus *Fumaria officinalis* hat  $R = \text{Me}$  und zusätzlich  $\Delta 8, 14$  ● XIII = Roemecarin, ein 4-Hydroxybenzylisochinolin aus *Roemeria carica* und *refracta* ● XIV = Zwei Pavine aus *Roemeria refracta*, Eschscholzinol ( $R = \beta\text{OH}$ ,  $\alpha\text{H}$ ) und Eschscholzinon ( $R = \text{O}$ ) ● XV = Zwei Isopavine aus *Roemeria refracta*, Refractamin ( $R_1 = \text{Me}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ) und Reframolin ( $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{Me}$ )

(c) Die bisher nur einmal (3) außerhalb der *Papaveroideae* (*Meconopsis*, *Papaver*, *Bocconia*) beobachteten Rhoeadinbasen (4) werden über Tetrahydroprotoberberine und Protopine synthetisiert. Vgl. in Bd. V, S. 268 (in der Formel von Alkaloid R-C = Isorhoeageninglucosid fehlt die Methylendioxygruppe im A-Ring) und S. 282, und nachstehende Abb. 446.

(d) Ribasin (= Limogin), Himalayamin und Ribasidin aus *Corydalis claviculata*, *Meconopsis villosa* und *Sarcocapnos crassifolia* werden mutmaßlich über Tetrahydroprotoberberine und Protopine gebildet; sie stellen die Ribasin-Gruppe der Papaveraceen-Indanobenzazepine (= Indenobenzazepine) dar (5).

(e) Zu einem andern Typus von Indanobenzazepinen gehören die Fumarioideen-Alkaloide der Fumaritrin-Gruppe (6).

(f) Retroprotoberberin, Secoberbine ([7] = Secoberberine [7a]) und Secophthalidisochinoline (= Hydrasteine und Hydrasteinimide [6]) sind Papaveraceen-Alkaloidklassen, welche modifizierte Protoberberine und Phthalidisochinoline darstellen (7). Secoberberine, Phthalidisochinoline und Secophthalidisochinoline sind nicht scharf getrennte Alkaloidklassen (7, 7a). Vgl. Abb. 446.



(g) Die Protostephanine (Bd. V, S. 79) werden auch Dibenzazonine genannt; sie sind bei den Papaveraceen nur durch das *Corydalis*-Alkaloid Crassifolazonin (7) und zwei Alkaloide von *Papaver bracteatum* (vide dort) vertreten.

Auch zu den im Schema auf S. 292 von Bd. V aufgeführten Alkaloid-Typen (vgl. Bd. V, S. 76–79, 266–268) ist manches nachzutragen (vgl. beispielsweise Ref. [7]):

(a) Biogenetische Vorläufer der Aporphine sind die Proaporphine, und Vorläufer der Morphinane im engen Sinne (i.e. Alkaloide mit O-Brücke; z. B. Thebain, Codein, Morphin) sind die Promorphinane ohne O-Brücke, zu welchen die Morphinanenone und Morphinandienone gehören. Während die Promorphinane bei den *Polycarpicae* verhältnismäßig verbreitet sind und auch in der Euphorbiaceen-Gattung *Croton* vorkommen, scheinen die Morphinane auf die Gattung *Papaver* beschränkt zu sein (7).

(b) Tetrahydroberberine und Berberine werden in der Alkaloidliteratur meistens gesamthhaft als Protoberberine (= Tetrahydroprotoberberine und Protoberberine sensu stricto) bezeichnet (7, 8, 9); die kürzeren und eindeutigen Namen Berberine und Tetrahydroberberine sind aber zu Recht auch noch salonfähig (7a). Protoberberine sind biogenetische Vorstufen von Protopinen, Phthalidisochinolin, Rhoeadinen und Benzophenanthridinen (9).

(c) Viele Einzelheiten der Benzophenanthridin-Biogenese sind heute bekannt (9, 10). Diese stark abgeleitete Klasse von Alkaloiden der Benzyltetrahydroisochinolin-Familie ist für einzelne Gattungen von zwei Randfamilien von WETTSTEIN's *Polycarpicae*, die Papaveraceen und Rutaceen (vgl. auch *Xylocarpus* sub *Meliaceae*), charakteristisch (11). Für isoliertes Chelidonin-Vorkommen vgl. Bd. VIII, S. 210.

(d) Leitalkaloide der *Papaveraceae* sind die Protopine; sporadisch wurden sie auch bei Berberidaceen, Ranunculaceen und Rutaceen beobachtet (12).

Neu bekannt geworden ist die Tatsache, daß wasserlösliche quartäre Basen, welche sich mit organischen Lösungsmitteln nicht ausschütteln lassen, bei den Papaveraceen verbreitet sind; es handelt sich um Cyclanolin, Escholidin, Magno-

Abb. 444. Einige weitere Alkaloid-Typen der *Papaveraceae*

I = Crassifolin aus *Sarcocapnos crassifolia* ● II = Cularin (Numerierung nach [1]; mit 3',4'-Substitution) ● III = Sarcocapnin, ein Isocularin- oder Cancentrin-Typ Alkaloid ● IV = Caseadin (*Corydalis caseana*; R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = OMe), Caseanidin (*C. clarkei* [tibetanische Heilpflanze]; R<sub>1</sub> = OMe, R<sub>2</sub> = H), Clarkeanidin (*C. clarkei*; R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = H) und Caseamin (*C. caseana* und *Ceratocapnos heterocarpa*; R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = OH), vier 1,2-substituierte Tetrahydroberberine ● V = Noyain, ein Secocularin aus *Corydalis claviculata* ● VI = Clavizepin aus *Corydalis claviculata* ● VII = Hexahydrobenzophenanthridine vom Corynolin-Typ: Corynolin (R = H) und Alkaloid TN-20 aus *Corydalis incisa* (R = -SO<sub>2</sub>OH) ● VIII = Ein 3-Arylisochinolin, der Corydalissäuremethylester, aus *Corydalis incisa* ● IX = Norsanguinarin ● X = 3-Arylisochinoline vom Typus des Corydamins (R = H), Acetylcorydamins (R = Ac), N-Formylcorydamins (R = CHO) und Hypecumins (R = -CO-OEt) aus *Hypecoum procumbens* ● XI = Turkiyenin, C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>6</sub>, ein umgelagertes Isochinolin oder Berberin mit siebengliedrigem N-Heterozyklus (C-15 wird vermutlich durch eine OMe-Gruppe geliefert) ● XII = Phthalidisochinoline Adlumidin (R = O) und seine reduzierte Halbacetalform (R = H, OH), das Egenin aus *Fumaria vaillantii*

II und III zusammen = Cularine s.l. (für Cancentrin vide Abb. 445)

florin, Menisperin und die Methohydroxide von Canadin, Stylopin, Aporhoein und Isothebain (13) und viele andere (7); sie werden meistens als Iodide oder Perchlorate isoliert.

Für noch nicht erwähnte neue Übersichtsberichte über Alkaloidtypen, welche bei den Papaveraceen vorkommen, wird nach Bd. VIII, S. 110 und nach den Menispermaceen in diesem Band, S. 62, verwiesen.

Abschließend sei auf einige botanische Irrtümer in der Alkaloidliteratur hingewiesen. Nach Ref. [7] sind die nordamerikanischen Gattungen *Artomecon* (muß *Arctomecon* heißen), *Cynbya* (muß *Canbya* heißen) und *Dendromecon*, die chinesische Gattung *Eomecon* und die japanische Gattung *Pteridophyllum* bisher nicht untersucht worden. In Ref. [11 und 12] wird *Pteridophyllum* aufgeführt, aber zu den Sapindaceae gerechnet. *Pteridophyllum racemosum* S. et Z. gehört zu den Papaveraceae-Hypocoidae und wurde bereits untersucht (vgl. Bd. V, S. 287 und später). Der Irrtum ist aus folgenden Gründen erklärlich:

*Pteridophyllum* Siebold et Zuccarini (1843 beschrieben; nur *P. racemosum* S. et Z.).

*Pteridophyllum* Thwaites (1854 beschrieben; auf *Rhus decipiens* W. et A. basiert, welcher nach den Sapindaceen versetzt wurde; also *P. decipiens* [W. et A.] Thwaites; 1862 durch THWAITES selber nach *Filicium decipiens* [W. et A.] Thwaites korrigiert).

Ferner ist zu erwähnen, daß Alkaloide aus *Arctomecon californicum* und *Dendromecon rigidum* isoliert wurden (Bd. V, S. 275, 444).

*Cyanogene Glucoside* — Linamarin (vgl. Bd. V, S. 270) konnte nicht bestätigt werden (14). Herbarium-Exemplare von *Eschscholzia californica*, *caespitosa*, *glyptosperma* und *minutiflora* und frisches Kraut von *E. lobbii* waren stark cyanogen (TANTISEWIE et al., l. c. Bd. VII, S. 371). Für Vertreter des *Papaver nudicaule*-Aggregates wurden Dhurrin und Triglochinin nachgewiesen, *Eschscholzia californica* enthielt nur Triglochinin und Blätter von *Dicentra spectabilis* nur Taxiphyllin (14). Demnach verwenden die Papaveraceen gleich allen diesbezüglich untersuchten Familien der *Polycarpicae* den Tyrosinweg zur Bildung von cyanogenen Verbindungen. Später (15) konnte aus Keimpflanzen von *E. californica* noch Dhurrin isoliert werden. Alle bisher vorliegenden Beobachtungen sprechen zugunsten der Annahme folgender biogenetischer Sequenzen: Tyrosin → Dhurrin/Taxiphyllin → Triglochinin. Auch die stark cyanogenen Blätter von *Hunnemannia fumariaefolia* enthalten Triglochinin (16).

Für *Eschscholzia californica*-Populationen von Californien und Arizona wurde genetischer Polymorphismus hinsichtlich des Merkmals Cyanogenese nachgewiesen (URBANSKA, l. c. Bd. VII, S. 372).

*Mekonsäure* — Kommt im Latex von *Papaver*-Arten praktisch allgemein vor, z. T. allerdings nur spurenweise (Arten der Sektion *Argemonorhoeades*); damit wurden PAVESI'S Beobachtungen (vgl. Bd. V, S. 271) bestätigt; außerhalb der Gattung *Papaver* war Mekonsäure nur bei *Meconopsis cambrica* reichlich, und bei *M. horridula* und *regia* und *Roemeria hybrida* und *rhoeadiflora* spurenweise nachweisbar (17).

*Flavonoide Verbindungen* — Flavonol (K, Q, IRh)-3-glykoside und -3,7-bisglykoside scheinen Hauptflavonoide von Blüten und Kraut zu sein; solche wurden aus

Blüten von *Corydalis lutea* (18), Blättern von *Eschscholzia mexicana* (19), Kraut von *Fumaria officinalis* (20), Petalen von *Hunnemannia fumariaefolia* (21), Herbstblättern von *Papaver orientale* (22) und Petalen des weißblühenden *P. somniferum* cv. *mursellii* (23) isoliert. Kraut von *Roemeria hybrida* lieferte die 3-Glucuronid-8-glucoside von Herbacetin und Gossypetin (24). Samen von *Argemone mexicana* enthalten das Flavon Luteolin und das Flavanon Eriodictyol (25) und 5,7-Dihydroxychromon-7-neohesperidosid,  $C_{21}H_{26}O_{13}$  (26).

Orientierende Arbeiten über die systematische Bedeutung von Flavonoidspektren liegen für Arten der Gattungen *Dicentra* (27) und *Corydalis* (28) vor. Bei ägyptischen Papaveraceen wurden drei Blattflavonoidmuster beobachtet: Q-glykoside bei *Argemone mexicana*, *Hypecoum pendulum* und *Fumaria parviflora* (auch K-glykoside); Q-glykoside und IRh-3-rutinosid bei *Glaucium corniculatum* und *Papaver rhoeas*; Herbacetin- und Gossypetinglykoside und die C-Glykoflavone Schafotosid, Isoschafotosid und Vicenin-2 bei *Roemeria hybrida* subsp. *hybrida* und *dodecandra* (29).

Neue Blütenanthocyanuntersuchungen liegen u. a. für *Dicentra* (nur Cy-glykoside [30]), Kreuzungen von Cultivars von *Papaver somniferum* (Cy-3-gluc [23]), ein rotblühendes Cultivar von *P. nudicaule* („Iceland poppy“; Pg-3-malonylsophorosid [31]) und für Petalen und Stamina des *Papaver radicum*-Aggregats (139) vor.

Im Vorherrschen von Flavonolen und Fehlen von Trihydroxylierung im B-Ring erinnern die Flavonoidspektren der Familie an viele andere Vertreter der *Polycarpicae*.

*Wachse, Triterpene und Sterine* — Das auf S. 273 von Bd. V bereits Gesagte kann durch folgende Beobachtungen ergänzt werden. Häufiges Alkanol ist das Ginnol (= Celidoniol = Nonacosan-10-ol); es wurde aus *Chelidonium majus* (32), *Corydalis incisa*, *pallida* und *platycarpa* (33), *Fumaria indica* (34), *Papaver rhoeas* (35) und indischem Opium (36) erhalten; es wird in den untersuchten Lipidfraktionen von Alkanen, weiteren Alkanolen, Wachsestern, PS und tetrazyklischen TRI begleitet (32–36). Aus Blättern von *Argemone mexicana* wurde außerdem 0,002% Mexicanol,  $C_{30}H_{62}O_2$ , das 6,11-Triacontandiol gewonnen (37), und Blätter von *Papaver bracteatum*, *commutatum*, *dubium*, *fugax*, *macrostomum* und *orientale* lieferten ebenfalls Ginnol (130).

*Samenöle* — Neue Untersuchungen bestätigten Öl- und Linolsäure als Hauptfettsäuren und Überwiegen von Linolsäure: *Corydalis adiantifolia* (38), *Fumaria vaillantii* (39), *Glaucium flavum* (40), *Papaver* spec. div. (103, 124, 127). Das zu Speisewerken ungeeignete (vgl. Bd. V, S. 279 und Ref. [41]) Samenöl von *Argemone mexicana* wurde genau untersucht; es enthält freie, ungewöhnliche Fettsäuren, z. B. die Argemonsäure, ein Gemisch von Oxofettsäuren (9- und 11-Oxo-octacosan- und 11-Oxotriacontansäure [42]), und Mexicansäure,  $C_{17}H_{32}O_3$ , die 10-Hydroxyheptadec-4-*cis*-ensäure (37).

*Ergänzende Angaben zu einigen Sippen* — Alkaloidarbeiten sollen i. d. R. nur dann berücksichtigt werden, wenn sie in Ref. [7] nicht besprochen wurden (Abb. 444–446).

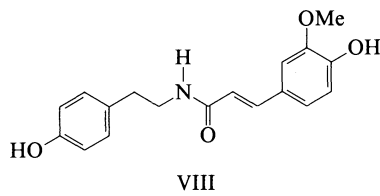
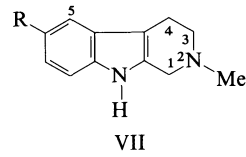
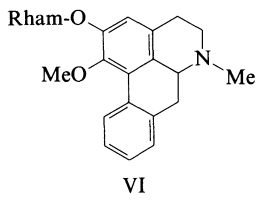
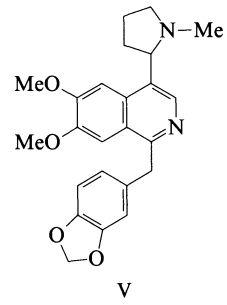
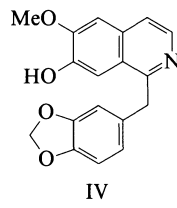
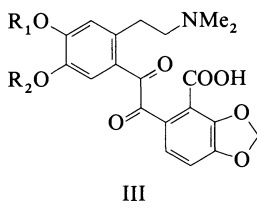
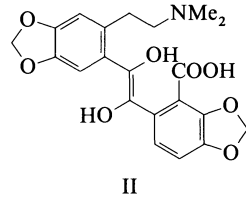
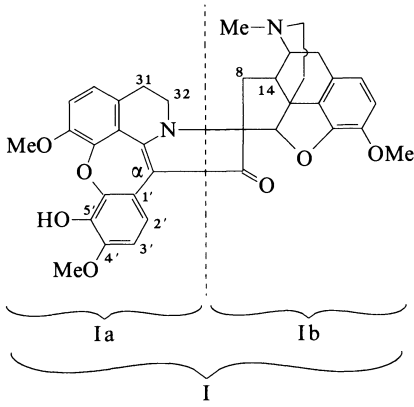


I. *Papaveroideae* – Chemotaxonomie der Gattung *Argemone* vide (7). BANDONI et al. (43) wiesen darauf hin, daß die Alkaloidspektren von Wurzeln und Kraut recht unterschiedlich sein können; sie untersuchten argentinische Pflanzen von *A. polyanthemos*, *A. subfusiformis* subsp. *subfusiformis* und subsp. *subinermis*. Im Milchsaft von *A. mexicana* wurde Glutamin, Hydroxyprolin, Threonin,  $\beta$ -Alanin und Methionin nachgewiesen (44). ● *Chelidonium majus* enthält in Wurzeln auch reichlich Magnoflorin (45); interessante Untersuchungen wurden mit seinem Latex ausgeführt; er enthält zahlreiche kleine Vakuolen, in welchen vor allem die Phenanthridinalkaloide Chelerythrin und Sanguinarin als Chelidonate gespeichert werden (46); Protopin soll bei *Ch. majus* nicht im Milchsaft, sondern im Blutungssaft vorkommen (47). Aus frischen Wurzeln von *Ch. japonicum* wurden  $\text{KNO}_3$ , Cholinchlorid,  $\alpha$ -Spinasterin, Protopin und sechs Phenanthridinalkaloide, worunter Boccolonin, isoliert (48). ● In der Gattung *Eschscholzia* kommen drei Alkaloidmuster vor; untersucht wurden bisher *E. californica*, *douglasii*, *glauca*, *oregana* und *lobbii* (7, 49). ● Aus vielen Arten der Gattung *Glaucium* wurden Alkaloide isoliert. Interessant ist die spanische Varietät *vestitum* von *G. flavum*; sie lieferte neben viel Glaucin auch sein 4-Hydroxyderivat Catalin, sein 4,5-Dioxoderivat Pontevedrin und die je nach pH rote oder grüne Base Corunnin (50). In Israel kommen verschiedene Oecodeme von *G. flavum* vor; einige von ihnen sind durch alkaloidchemischen Polymorphismus ausgezeichnet (51). Für russisches Material von *G. flavum* liegt eine anatomische Bearbeitung mit Berücksichtigung der Alkaloidspeicherung vor (52). ● Wenigstens 11 Arten von *Meconopsis* wurden alkaloidchemisch mehr oder weniger ausführlich bearbeitet; fast allgemein kommen Protopin- und Phenanthridinalkaloide vor; daneben sind Alkaloide der Pavin-Isopavin- und Rhoeadin-Gruppen häufig (7). Hauptalkaloid von *Meconopsis cambrica* ist Magnoflorin (53). Interessant ist ferner die Tatsache, daß bei *M. horridula*, *nepalensis*, *paniculata*, *robusta*, *rudis* und *sinuata* Spuren bis kleine Mengen der  $\beta$ -Carbolinbase MR1,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$ , nachgewiesen wurden (54, 55). Extrem niedrige Alkaloidgehalte wurden bei *M. betonicifolium* beobachtet (55). ● Die Riesengattung *Papaver* wurde außerordentlich intensiv bearbeitet (7, 56, 57). Wir müssen uns damit begnügen, auf einige interessante Tatsachen hinzuweisen. Den Arzneimohnen soll am Schluß ein eigener Abschnitt gewidmet werden. Aus *P. floribundum* wurde das Alkaloidglykosid Floripavidin isoliert (58); es wurde später auch für Wurzeln, Stengel, Blätter und Kapseln von *P. armeniacum* aus dem Irak (59) und für *P. cylindricum*, *triniifolium*, *urbanianum* und *bracteatum* (7) nachgewiesen; ohne Autorzitat (58) ist *P. floribundum* nicht eindeutig definiert; nach SOKOLOV, l.c. Bd. I, S. 34, muß es sich um *P. floribundum* Desf. gehandelt haben, also um einen Vertreter des *P. caucasicum*-Aggregates (KOMAROV, Flora USSR, Bd. VII) oder des *P. fugax*-Aggregates (DAVIS, Flora of Turkey, vol. I), zu welchen u.a. die z. T. fraglichen Kleinarten *P. armeniacum* (L.) DC., *P. caucasicum* Bieb., *P. floribundum* Desf., *P. fugax* Poir., *P. triniifolium* Boiss. (*P. urbanianum* Fedde) und weitere Sippen der Sektion *Miltantha* gehören. *P. macrostomum* aus der Sektion *Carinatae* lieferte das merkwürdige Alkaloid Macrostomin,  $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$  (60). Eine wichtige taxonomische Arbeit über Sippen der Sektion *Scapiflora* (= *Meconella*) legte HANELT vor (61); demnach gehören die heute als Isländischer Mohn (Iceland poppy) kultivierten Gartenmohn zu

der aus dem Altai beschriebenen *P. croceum* Ledeb., der diploid ist; *P. nudicaule* L. ist eine polyploide, polytypische Sippe von Ostsibirien und angrenzenden Gebieten; der irreführende Name Isländischer Mohn ist durch Verwechslung mit Vertretern des circumpolaren, polyploiden *P. radicum*-Aggregates erklärlich; vgl. dazu auch Bd. V, S. 270; hier wurden allerdings *P. nudicaule* L. und *P. nudicaule* Hort. (= *P. croceum* Ledeb.) noch nicht auseinander gehalten. Die Sektion *Scapiflora* wäre ein dankbares Objekt für biosystematische Studien, wobei Alkaloide, cyanogene Verbindungen, Blattflavonoide und Blütenpigmente mitberücksichtigt werden sollten. Hauptalkaloid des äußerst alkaloidarmen *P. pavoninum* ist das 6-Demethoxyderivat der bereits erwähnten Carbolinbase MR1 (62). *P. rhoeas* gehört zu den am intensivsten untersuchten Arten; Hauptalkaloide sind meistens Basen der Rhoeadin-Klasse; aus Wurzeln wurden auch N-Methylstylopiniumchlorid (63) und das Alkaloid MR1 (64) erhalten; die Art umfaßt mehrere Chemodeme (65); bei einer ägyptischen Herkunft war die Aporphinbase N-Methylasimilobin Hauptalkaloid (66). Auch bei *P. triniifolium* (= *P. urbanianum*) sind je nach Herkunft Benzyltetrahydroisochinoline und Proaporphine oder Aporphine (Floripavidin) und Rhoeadine oder Rhoeadine und Morphinane (Thebain) Hauptalkaloide (67). Ganz allgemein scheint Polymorphismus und Polytypismus hinsichtlich der Alkaloidspektren in der Gattung verbreitet zu sein; gut untersucht sind diesbezüglich die Sektionen *Macrantha* (= *Oxytona*: *P. bracteatum*, *orientale* und *pseudo-orientale*), *Miltanthea* (*P. armeniacum*, *persicum* [= *tauricum*], *fugax*), *Mecones* (*P. glaucum*, *P. somniferum* s.l.), und *P. rhoeas* (65). Beiträge zur Chemotaxonomie der Alkaloide liegen beispielsweise auch für die Sektionen *Pilosa* (68), *Argemonidium* (= *Argemonorhoeades* [69, 70]) und *Rhoeadium* (= *Orthorhoeades* [71]) vor. Für die Sektionen *Macrantha* und *Mecones* vgl. auch später. ● Aus *Roemeria refracta* wurden u. a. die Pavine Eschscholzinol und Eschscholzinon, die Isopavine N-Norreframidin und Refractamin und das bereits aus *R. carica* bekannte 4-Hydroxytetrahydrobenzylisochinolin Roemecarin isoliert (72).

II. *Hypecooideae* (Abb. 443, 444) – Die Alkaloide der Gattung *Hypecoum* wurden intensiv bearbeitet (7). Außer den Hauptalkaloiden von Typus der Protopine, Protoberberine und Phenanthridine kommen eher seltene Alkaloidtypen vor, wie Spirobenzylisochinoline (z. B. Hyperectin in *H. erectum* [73]), Secoberberine (= Secoberbine), wie das Hypecorin aus *H. erectum* (74), das Procumbin aus *H. leptocarpum* und *procumbens* (75, 76) und das Peshawarin aus *H. parviflorum* (77); andere Alkaloidtypen sind das Turkiyenin (78) und die vermutlich über Phenanthridinbasen synthetisierten Alkaloide mit zwei N-Atomen vom Typus des Corydamins (z. B. Acetylcorydamin, Hypecumin und N-Formylcorydamin aus *H. procumbens* [79]); außerdem wurden die gut wasserlöslichen quartären Basen Magnoflorin und N-Methylstylopiniumhydroxid (75) isoliert, und aus *H. procumbens* (80) und *H. imberbe* und *parviflorum* (81) Feruloyltyramin erhalten. ● *Pteridophyllum racemosum* enthält in Wurzeln und Kraut außer Protopinen auch Phenanthridinalkaloide und Magnoflorin und in Wurzeln das Secoberberin Corydalispiron und im Kraut das Aporphin Isocorydin (82).

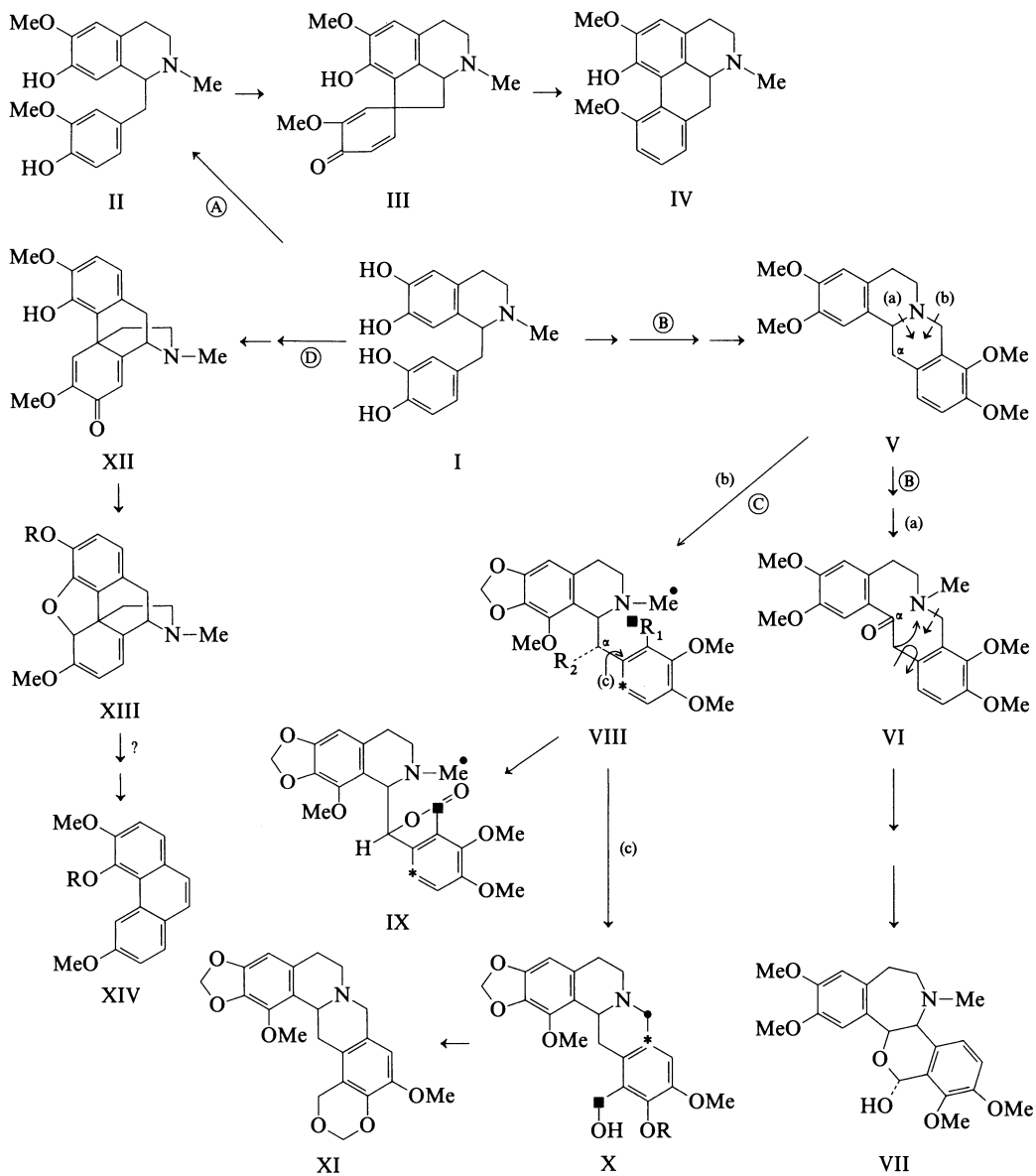
III. *Fumarioideae* (Abb. 444, 445) – *Ceratocarpus heterocarpa* bildet viel Caseamin, ein Tetrahydroberberin mit OH- und OMe-Gruppen in Stellung 1, 2, 10 und 11 (an



Stelle von 2, 3, 9 und 10); solche Alkaloide sind mutmaßlich gleich den Cularinen von Benzyltetrahydroisochinolin vom Typus des Crassifolins aus *Sarcocapnos crassifolia* abgeleitet (83). ● Die Gattung *Corydalis* wurde intensiv bearbeitet, weil sie vielenorts medizinisch verwendet wird (84, 85). Gut untersucht sind die chinesischen Heilpflanzen *C. bulleyana* (86) und *C. incisa* (87); sie bilden 3-Arylisochinoline, wie Corydalissäure, Corydamin, N-Acetylcorydamin und N-Formylcorydamin, welche mutmaßlich durch Ringspaltung aus den sie begleitenden Berberinen (Coptisin) oder Tetrahydroberberinen (Stylopin, Cheilanthifolin, Scoulerin) oder aus den in großer Zahl vorhandenen hydrierten Phenanthridinen (z. B. Dihydroscoulerin) oder 13-Methylhexahydrophenanthridinen (z. B. Corynolin [87a] und Corynolinderivate) gebildet werden. *C. incisa* enthält auch Morphinandienon-Alkaloide (88). *C. claviculata* enthält eine ganze Reihe von Cularinalkaloiden (89) und ihren mutmaßlichen Vorläufer, das Benzyltetrahydroisochinolin Crassifolin (90), das Secocularin Noyain (91) und das neuartige Alkaloid Clavizepin, ein Dibenzofuranazepin, das über ein Cularin oder parallel zum Crassifolazonin, einem Alkaloid vom Prostephanin-Typ, entstehen könnte (92). N-Benzylisochinoline sind das Sendaverin (Bd. V, S. 263) aus *C. gortschakovii* und *tashiroyi* und das Corgoin aus *C. gortschakovii* (93) und das Viguin aus *C. claviculata* (7). Alkaloide der Cularin-Klasse (Cularine + Cancentrine [1, 1a]) sind charakteristisch für die Gattungen *Corydalis*, *Dicentra* und *Sarcocapnos* (2, 7, 89); aus *Sarcocapnos crassifolia* und *enneaphylla* und *Corydalis claviculata* stammen die Cularine Celtin, Celtisin und Breoganin und die Isocularine (= Cancentrine) Sarcocapnidin, Oxosarcocapnidin, Clavicultin, Sarcocapnin und Oxosarcocapnin, sowie die mutmaßliche Cancentrin-Vorstufe Crassifolin (94). Auch 4-Hydroxycularinalkaloide wurden aus *S. enneaphylla* und *C. claviculata* isoliert (1, 95): 4-Hydroxysarcocapnin, 4-Hydroxycularin, Limousamin. Die Ribasin-Gruppe der Indenobenzazepine wurde ebenfalls für *S. enneaphylla* und *C. claviculata* beschrieben (5). ● Für die Gattung *Fumaria* sind vor allem die Phthalidisochinoline und die von ihnen abgeleiteten Hydrasteine und Hydrasteinimide, sowie Spirobenzylisochinoline und Indenobenzazepine charakteristisch (6). Auf wenige Arten sei ergänzend zu Ref. [6, 7] kurz hingewiesen. *Fumaria densiflora* bildet zwei interessante Alkaloide, das Densiflorin, ein Spirobenzylisochinolin mit einer O-Brücke von C-6 nach C-13 (96) und Fumadensin,  $C_{30}H_{34}N_2O_6$ , ein Hydrasteinimid, dessen Lactam-N eine Phenylethylgruppe trägt (97). Samen von *F. indica*

Abb. 445. Einige weitere Papaveraceen-Alkaloide

I = Gelbes, dimeres *Dicentra canadensis*-Alkaloid Cancentrin (Ia = Cularin-Anteil mit 4',5'-Substitution; Ib = umgelagertes Morphinan [1a]); das rote Dehydrocancentrin-B hat  $\Delta 31$ , und das gelbe Dehydrocancentrin-A  $\Delta 8$  (14) ● II = Narceimicin (En-diol-Form) aus Samen von *Fumaria indica* ● III = Narceimin (= Bicucullinin:  $R_1 + R_2 = -CH_2-$ ) und Bicucullinidin ( $R_1 = R_2 = Me$ ) aus *Dicentra*- und *Fumaria*-Arten ● IV = Sevanin, ein Benzylisochinolin von *P. macrostomon* vom Sevan-See in russisch Armenien ● V = Macrostomin ● VI = Glykoalkaloid Floripavidin ● VII = Tetrahydro- $\beta$ -carbolin-Derivate aus *Papaver*- und *Meconopsis*-Arten ( $R = OMe$ ) und aus *Papaver pavoninum* ( $R = H$ ) ● VIII = Feruloyltyraminamid aus *Hypocoum*-Arten



lieferten das Spirobenzylisochinolin Fumarilin, die Benzophenanthrindine N-Norsanguinarin, Oxysanguinarin und 8-Methoxysanguinarin, die Hydrasteine Narceimin (= Bicucullinin) und Narceimicin, das Phthalidisochinolin Adlumidin und das Tetrahydroberberin Tetrahydrocoptisin; Blätter enthielten als Hauptalkaloid Narceimin und daneben u. a. Norlumidin und Adlumidin, und in Ganzpflanzen war Protopin vorherrschendes Alkaloid; letzteres scheint in der Pflanze auch als Nitrat vorzukommen (DASGUPTA et al. [98]). Die Hydrasteine Bicucullinin (= Narceimin), Bicucullinin, Adlumicein und Adlumidicein wurden zusammen mit Protopin, den Tetrahydroberberinen Stylopin und Sinactin, dem Phthalidisochinolin Adlumin und dem Hydrasteinimid Fumschleicherin aus *F. schrammii* erhalten (99). *F. vaillantii* enthält neben vielen anderen Basen ein Phthalidisochinolin mit Halb-acetalgruppe, Egenin,  $C_{20}H_{19}O_6N$ ; es ist Adlumidin mit reduziertem Carbyl (100). Alkaloide der Indenobenzazepin-Klasse sind das Fumaritrin aus *F. officinalis* und *rostellata*, dessen Struktur durch Synthese aus Dihydroepiberberin bewiesen ist (101), und das Bulgaramin aus bulgarischem *F. officinalis* (102).

Die Protopine, Benzophenanthrindine, Phthalidisochinoline, Pavine, Isopavine, Cularine, Rhoeadine und Spirobenzylisochinoline können als familiencharakteristische Gruppen der Benzylisochinolin-Familie der Alkaloide betrachtet werden, obwohl einzelne von ihnen sporadisch auch bei anderen Vertretern der *Magnoliidae* sensu CRONQUIST und bei den *Rutaceae* nachgewiesen wurden. Diese familientypischen Alkaloidklassen kommen bei den Papaveraceen aber keineswegs allgemein vor. Sie sind vielmehr auf bestimmte Taxa beschränkt, und werden bei diesen in sippenspezifischer Weise mit den verbreiteteren Alkaloidtypen der Benzylisochinoline s. str., Tetrahydroberberine, Berberine, Aporphine und Morphinane (Promorphinane) kombiniert. Bisbenzylisochinoline scheinen den Papaveraceen gänzlich zu fehlen. Manche der in jüngster Zeit beschriebenen Spurenalaloide mit zum Teil eher ungewöhnlichen Oxidationsmustern und Ringsystemen dürften Isolierungsartefakte darstellen, oder aber Zeugen eines vielseitigen Katabolismus der gespeicherten Haupttypen sein.

Abb. 446. Alkaloidstoffwechsel bei *Papaver bracteatum*, *orientale* und *pseudo-orientale* (Sect. *Macrantha* [= *Oxytona*]): Mögliche biogenetische Beziehungen

I–IV = Weg nach Aporphinen (A): I = Laudanosolin ● II = Orientalin ● III = Orientalinon ● IV = Isothebain ● I, V–VII = Weg nach Tetrahydroberberinen, Protopinen und Rhoeadinen (B): V = Tetrahydropalmitin ● VI = Muramin ● VII = Alpinigenin (136); V, VIII–XI = Weg nach Secoberberinen, Phthalidisochinolen und Retroberberinen (C): VIII = Macrantalin ( $R_1 = CH_2OH$ ,  $R_2 = H$ ), Macrantaldehyd ( $R_1 = CHO$ ,  $R_2 = H$ ), Macrantoridin ( $R_1 = COOH$ ,  $R_2 = H$ ), Papaveroxinolin ( $R_1 = CH_2OH$ ,  $R_2 = OAc$ ), Papaveroxin (aus *Papaver fugax* [137];  $R_1 = CHO$ ,  $R_2 = OAc$ ), Papaveroxidin ( $R_1 = COOH$ ,  $R_2 = OAc$ ) und Narcotindiol ( $R_1 = CH_2OH$ ,  $R_2 = OH$ ) ● IX = Narcotin ● X = Mecambridin ( $R = Me$ ) und Aryapavin ( $R = H$ ) ● XI = Orientalidin; I, XII–XIII = Weg nach Morphinanen (D): XII = Salutaridin ● XIII = Thebain ( $R = Me$ ) und Oripavin ( $R = H$ ) ● XIV =  $\alpha$ -Thebaol ( $R = H$ ) und sein Methylether ( $R = Me$ )

*Arzneimöhne und ethnobotanische Notizen* (Abb. 446) — Eine kurze, hinsichtlich Stoff- und Literaturwahl reichlich willkürlich anmutende ethnobotanische Abhandlung über *Papaver* publizierte DUKE (103); die Arbeit enthält auch eine Tabelle mit Öl- und Proteingehalten der Samen von 10 Arten. Übersichtsbericht über den gegenwärtigen Stand der Kultur von *P. somniferum* in Asien zur Produktion von Opium (103 a). Die wichtigste genutzte Art der Gattung ist *Papaver somniferum*, eine cultigene Sippe, welche vermutlich im westlichen Mittelmeerraum domestiziert wurde (104–107); bereits im klassischen Altertum kultivierte man sie aber auch im östlichen Mittelmeergebiet als Heil-, Öl-, Genuß- und Zierpflanze; dementsprechend gehören zur Sippe zahlreiche Cultivars, für deren Beschreibung und Gliederung nach DANERT (1958: vgl. Bd. V, S. 284) verwiesen wird. Wie bei vielen andern alten Kulturpflanzen ist die innerartliche Variation bedeutend; sie betrifft morphologische (DANERT 1958; ferner Ref. [105, 107, 113, 115]), ökologische und ökophysiologische (108), karyologische (107, 109–113) und chemische (108, 113–115; vgl. auch Bd. V, S. 284) Merkmale. Trotz intensiver Bearbeitung sind weder die Klassifikation des *P. somniferum*-Aggregates noch die Abstammung der cultigenen Sippen restlos geklärt. Als gesichert kann heute gelten, daß die *Mecones* sensu FEDDE einen Polyploidkomplex darstellen, daß verschiedene Arten diploide und tetraploide Cytodeme umfassen, und daß auf diploider Ebene Hybridisierung zwischen den einzelnen Arten leicht stattfinden kann. Meistens wird angenommen, daß *P. somniferum* aus *P. setigerum* hervorgegangen ist (104, 105, 107). Eine interessante Hypothese stellte KADEREIT (113) auf; nach diesem Autor weist die für die Papaveraceen ungewöhnliche Chromosomengrundzahl  $x = 11$  von *P. somniferum* und *P. setigerum* auf triploiden Ursprung hin. Die Sammelart *P. somniferum* s.l. könnte aus Kreuzungen von diploidem *P. glaucum* mit tetraploidem *P. gracile* im östlichen Mittelmeerraum oder in Kleinasien entstanden sein:  $7 + 14 \rightarrow 2n = 21$  (triploider Hybride; liefert Gameten mit 10 und mit 11 Chromosomen; letztere können  $F_2$ -Pflanzen mit  $2n = 22$  liefern); da  $x = 11$  auch von *P. aculeatum*, *Roemeria hybrida* und *Meconopsis bella* bekannt ist, nimmt der Autor eine gewisse Prädisposition der Familie zur Speziation über triploide Hybriden an; tetraploider *P. setigerum* ist nach (113) ein autopolyploider Abkömmling der ursprünglich entstandenen Pflanzen mit  $2n = 22$ . Die geschilderten Vorgänge ereigneten sich lange vor dem Eingreifen des Menschen, so daß die heute durch Archäologen vertretene Auffassung der Domestizierung von *P. setigerum* im westlichen Mittelmeergebiet, welche im cultigenen Formenkreis *P. somniferum* resultierte, durch die neue Hypothese kaum wesentlich berührt wird. Da Morphin von *P. setigerum* (114, 117) und *P. gracile* (113) bekannt ist, und Kreuzung den Morphingehalt stark steigern kann (114), dürfte der hohe Morphingehalt vieler Sorten von *P. somniferum* nicht mehr im Widerspruch zur Annahme einer Abstammung von *P. setigerum* stehen.

Aus auf Tasmanien produziertem Opium wurde das neue dimere Alkaloid Somniferin,  $C_{36}H_{36}N_2O_7$  (Codeinon + Thebain), isoliert (118). *P. somniferum* enthält auch kleine Mengen Heptulosen und Octulosen (119). Glycerin-, Oxal- und Chinsäure, sowie die Säuren des Citronensäure-Zyklus wurden ebenfalls nachgewiesen (120).

Tabelle 191. Sektion *Mecones* Bernh. der Gattung *Papaver* L.: Einige Vorschläge für ihre Umgrenzung und einige Eigenschaften ihrer Vertreter

Zugehörige Arten (a)	2n (e)	Vorherrschende Alkaloid-Typen (f)	Vorkommen von Morphin	Verbreitung
1. <i>P. somniferum</i> L.	22, (44)	M, ICH, PHT	+	Anthropogen bedingt
2. <i>P. setigerum</i> DC. (b)	44, (22)	ICH	— (g)	Westliches und mittleres Mittelmeergebiet, Cyprus
3. <i>P. gracile</i> Boiss.	14, 28	RHOE	? (h)	West-Türkei, Cyprus
4. <i>P. glaucum</i> Boiss. et Hausskn.	14	RHOE	—	Ost-Türkei, Irak, Iran, Syrien
5. <i>P. decaisnei</i> Hochst. et Steud.	56	RHOE	? (i)	Irak bis Pakistan
6. <i>P. gahbae</i> Cullen et Rech.f. (c)	.	.	.	Iran
7. <i>P. aculeatum</i> Thunb. (= <i>P. horridum</i> DC. + <i>P. gartepinum</i> Burch.) (d)	22	.	.	Südafrika und Südosten von Australien

. nicht untersucht

- a) Klassifikation von FEDDE in *Das Pflanzenreich* (1909); nach (7) gehören nur 1 und 2 zu den *Mecones*; 3–5 bilden die neue Sektion *Glaucæ*; nach (110) rechnen 1, 2 und 6 und 7 zu den *Mecones* und 3–5 sollten zu den *Orthorhoeades* (= *Rhoeades* = *Rhoeadium*) gerechnet werden; nach (113) bilden 1–5 die Sektion *Mecones*, mit welcher *P. aculeatum* kaum verwandt ist.
- b) Je nach Autor als eigene Art (z. B. 107, 110, 114, 115) oder als Unterart von *P. somniferum* (z. B. 104, 105, 113) gewertet.
- c) Erst 1966 aus dem Iran beschrieben.
- d) Durch die meisten Systematiker in der Sektion *Horrida* untergebracht.
- e) Somatische Chromosomenzahl.
- f) M = Morphinane (Thebain + Codein + Morphin etc.), ICH = Isochinoline (z. B. Papaverin), PHT = Phthalidisochinoline (z. B. Narcotin = Noscapin), RHOE = Rhoeadine (z. B. Papaverubine).
- g) Nach (115) beruhen die meisten positiven Angaben in der Literatur auf Verwechslung mit *P. somniferum*; kanarische Herkünfte hatten allerdings Latex mit wenig Morphin und viel Papaverin (114). Vgl. auch ASAHINA et al. (117).
- h) Nach (113) enthält *P. gracile* Morphinane und hatte SLAVIK (vgl. [f]) höchst wahrscheinlich *P. gracile*, nicht *P. decaisnei*, untersucht.
- i) Etwa 0,12% Papaverin, 0,01% Rhoeadin, 0,02% Morphin und 0,01% Copitsin isoliert (116); Pflanzen aus Samen des botan. Gartens Izmir kultiviert; vgl. sub h).
- N. B. *Papaver* (ohne Autorname) wird auch als Sektionsname verwendet; nach CULLEN in DAVIS, Flora of Turkey, vol. I, S. 231, an Stelle von *Orthorhoeades* Fedde und nach Flora Europaea und Ref. [7] an Stelle von *Mecones*.



Mit dem Ziel der zunehmenden Heroinsucht zu begegnen wurden Anstrengungen unternommen, einen Arzneimohn ohne Morphin aber mit viel Thebain zu schaffen. Das *P. orientale*-Aggregat (vgl. Bd. V, S. 283) bot sich gewissermaßen als Untersuchungsobjekt an, da von ihm Thebain-Rassen bekannt waren, und unsere großblütigen perennierenden Ziermohne zu diesem Komplex gehören (vgl. z. B. [121]). Es hat sich gezeigt, daß auch die Sektion *Macrantha* (= *Oxytona*) ein polyploides Aggregat darstellt; es umfaßt drei Hauptsippen, den diploiden ( $2n = 14$ ) *P. bracteatum* (Hauptalkaloid oft Thebain), den tetraploiden ( $2n = 28$ ) *P. orientale* (Hauptalkaloid oft Oripavin) und den im wesentlichen hexaploiden ( $2n = 42$ ) *P. pseudo-orientale* (Hauptalkaloid oft Isothebain). Man fand jedoch, daß jede der erwähnten Sippen aus lokalen Rassen und polymorphen lokalen Populationen aufgebaut ist, also auch verschiedene Chemotypen und Chemodeme umfaßt (65). Für *P. pseudo-orientale* wurden außerdem in der Türkei drei Cytodeme ( $2n = 14, 28, 42$ ) nachgewiesen (122). Durch intensive Zusammenarbeit von Biologen, Pharmazeuten und Phytochemikern gelang es in diesem Falle in relativ kurzer Zeit, eine neue Kulturpflanze, den Thebainmohn mit verschiedenen Cultivars, z. B. ‚Halle III‘, ‚Arya I‘ und ‚Arya II‘, zu schaffen, welche alle auf *P. bracteatum* zurückgehen. Für Übersichtsberichte über die *P. bracteatum*-Züchtung wird nach (123–128) verwiesen; sie berücksichtigen z. T. (124, 126; ferner 65) auch die zwei anderen Vertreter der Sektion *Macrantha*. Zu *P. bracteatum* sei ergänzt, daß cv. Arya I auch zwei Dibenzazoninalkaloide lieferte (vgl. S. 191 und Abb. 421 sub *Menispermaceae*), auch die Rhoeadinbasen Alpinin, Epialpinin und Alpinigenin, die Morphinane Codein und Neopin und die Protopine Muramin und Protopin bildet (129), und Spuren Isothebain enthält (130). Außerdem wurden die N-freien Thebain-Metaboliten  $\alpha$ -Thebaol und sein Methylether isoliert (130). Ein Feldtest zur Unterscheidung von *P. bracteatum*, *orientale* und *pseudo-orientale* wurde beschrieben (131). Ein Chemodem von *P. pseudo-orientale* enthält die Secoberberine Macrantalin, Macrantaldehyd und Macrantoridin, ihre  $\alpha$ -oxidierten Derivate Papaveroxinolin und Papaveroxidin, das Phthalidisochinolin Narcotin und ein anderes Chemodem die Retrotrahydroberberine Mecambridin und Orientalidin (122, 132, 133, 137).

Offensichtlich können in der Gattung *Papaver*, je nach Taxon und Genotypus, gewisse Gene des Alkaloidstoffwechsels ein- oder ausgeschaltet werden. Das kann in wesentlichen Unterschieden zwischen den Alkaloidspektren verwandter Arten, aber auch in vielen innerartlichen Chemotypen und Chemodemen resultieren. BÖHM und NIXDORF (135) beschrieben in einem schönen Übersichtsbericht ihre Ergebnisse mit Kreuzungen zwischen dem Thebainmohn (*P. bracteatum*, ‚Halle III‘) und *P. somniferum*, und *P. bracteatum*  $\times$  *P. orientale* (Oripavin-Rasse) und *P. bracteatum*  $\times$  *P. pseudo-orientale* (Isothebain-Rasse). Es wurde u. a. gezeigt, daß niedrige Gehalte dominant vererbt werden können, und daß die Demethylierungsenzyme für Thebain  $\rightarrow$  Oripavin und für Thebain  $\rightarrow$  Codeinon ( $\rightarrow$  Codein-Morphin) genetisch kontrolliert und an die Hybriden durchgegeben werden.

Die Blütenanthocyane sind im Falle von *P. bracteatum* und *P. orientale* differentialdiagnostisch wichtige Merkmale (138); es empfiehlt sich allerdings, um Petalen ohne Basisfleck, Basisfleck der Petalen und Staubblätter getrennt zu untersuchen, da sie verschiedene Anthocyanenspektren haben (139).

Einen zusammenfassenden Bericht über Opiumproduktion in der Türkei, und Alkaloidspektren einiger in der Türkei untersuchter *Papaver*-Arten verdanken wir ULUBELEN und TANKER (134).

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Der Alkaloidstoffwechsel der Familie befürwortet zwei taxonomische Schlußfolgerungen:

1.) Die Familie gehört eindeutig zu den *Magnoliidae* sensu CRONQUIST, i.e. zu den *Polycarpicae*.

2.) Aufspaltung in *Papaveraceae* s. str., *Fumariaceae*, *Hypnaceae* und *Pteridophyllaceae* sollte unterbleiben.

Wichtig scheint mir die Feststellung, daß die Papaveraceen eine der wenigen großen Pflanzenfamilien sind, für welche ein chemisches Merkmal, in casu Phenylisochinolinalkaloid-Bildung und -Speicherung, bei allen diesbezüglich untersuchten Sippen nachgewiesen werden könnte. Mir ist nur eine einzige Ausnahme bekannt: In *Papaver bornmuelleri* aus dem Irak waren Alkaloide nicht nachweisbar (59); allerdings standen nur 1,35 g Pflanzenmaterial eines einzigen Musters zur Verfügung; beim alkaloidarmen *P. macrostomum* ließen sich Alkaloide in zwei von vier geprüften Herkünften leicht nachweisen.

### Literatur

- (1) G. BLASCHKE and G. SCRIBA, *Tetrahedron Letters* 24, 5855 (1983): *Corydalis claviculata*; Biogenese Cularin; L. CASTEDO and R. SUAU, *The cularine alkaloids*, *The Alkaloids* 29, 287–324 (1986). ● (1a) R. RODRIGO, *The cancentrine alkaloids*, *The Alkaloids* 14, 407–423 (1973). ● (2) D. S. BHAKUNI and R. CHATURVERDI, *J. Nat. Prod.* 46, 466 (1983): Protoberberine (Stylopin, Sinactin, Cheilanthisfolin und die 13-Methyl-Derivate Cavidin, Apocavidin und Dehydrocavidin), Phenanthridine (Dihydrosanguinarin), Protopine (Protopin), Phthalidiso-chinoline (Corlumin) und Spirobenzylisochinoline (Yenusomin, Yenusomidin) aus *Corydalis meifolia*; für biogenetische Zusammenhänge dieser Alkaloidtypen vgl. D. S. BHAKUNI et al., *Tetrahedron* 42, 675 (1986): Reticulin als gemeinsame Vorstufe. ● (3) P. FORGACS and J. PROVOST, *J. Nat. Prod.* 48, 1000 (1985): 100 mg Rhoegenin aus 10 kg getrocknetem *Fumaria parviflora*; Verunreinigung der Droge mit einer *Papaver*-Art wäre möglich gewesen. ● (4) C. T. MONTGOMERY et al., *The rhoeadin alkaloids*, *J. Nat. Prod.* 46, 441–453 (1983); Bekannt von *Meconopsis* und *Papaver* und *Bocconia*; H. RÖNSCH, *The Alkaloids* 28, 1–93 (1986): Auch Biogenese. ● (5) J. M. BOENTE et al., *Tetrahedron Letters* 24, 2029, 4481 (1983); D. P. ALLAIS et al., *ibid.* 24, 2445 (1983): Isolationen; Strukturen; R. ALONSO et al., *ibid.* 27, 3539 (1986): Synthese Ribasin-Skelett. ● (6) P. FORGACS et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 16, 99–115 (1982); 20, 64–81 (1986): 95 Alkaloide aus 17 *Fumaria*-Arten. ● (7) V. PREININGER, *Chemotaxonomy of Papaveraceae and Fumariaceae*, *The Alkaloids* 29, 1–98 (1986). Mit 230 Literaturhinweisen. ● (7a) K. W. BENTLEY,  *$\beta$ -Phenylethylamines and the isoquinoline alkaloids*, *Nat. Prod. Reports* 5, 265–292 (1988). Mit 541 Literaturhinweisen für Juli 1986–Juni 1987! ● (8) D. S. BHAKUNI and S. JAIN, *Protoberberine alkaloids*, *The Alkaloids* 28, 95–181 (1986). ● (9) C. W. W. BEECHER and W. J. KELLEHER, *The biosynthesis of the protoberberine alkaloids*, *Alkaloids, Chem. Biol. Perspectives* 6, 297–337 (1988). ● (10) A. R. BATTERSBY et al., *J. C. S. Perkin I* 1975, 1140, 1147: *Chelidonium majus*; N. TAKAO et al., *Helv. Chim. Acta* 66, 473

- (1983): *Macleaya cordata*; M. HANAOKA et al., Tetrahedron Letters 26, 5163 (1985): Umwandlung von Berberin in Homochelidonin. ● (11) B. D. KRANE et al., *The benzopbenanthridine alkaloids*, J. Nat. Prod. 47, 1–43 (1984). ● (12) HÉLÈNE GUINAUDEAU and M. SHAMMA, *The protopine alkaloids*, J. Nat. Prod. 45, 237–246 (1982). ● (13) J. SLAVÍK et al., Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 45, 914 (1980). ● (14) F. VAN VALEN, *Cyanogenesis in Papaveraceae*, Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetenschappen, Ser. C 81, 492–499 (1978). ● (15) J.-D. KANT, *Untersuchungen zur Cyanogenese in Acalypha indica und Eschscholzia californica sowie zur Bildung der Cyanoglucoside in Triglochin maritima*, Diss. Techn. Univ. Braunschweig 1983, 143 S. ● (16) R. HEGNAUER und LUCIE H. FIKENSCHER, Nicht publizierte Untersuchungen, Lab. Exptl. Plantensystematik, Univ. Leiden, 1980–1982. ● (17) K. HELLIWELL and J. W. FAIRBAIRN, J. Pharm. Pharmacol. 28, 940 (1976): Isolation aus Latex von *Papaver bracteatum* und *P. pseudo-orientale*; J. W. FAIRBAIRN and M. J. STEELE, Planta Medica 41, 55 (1981): Tägliche Gehaltsschwankungen im Latex von *P. somniferum* und *bracteatum*; J. W. FAIRBAIRN and ELIZABETH M. WILLIAMSON, *Meconic acid as a chemotaxonomic marker in the Papaveraceae*, Phytochemistry 17, 2087–2089 (1978): 48 Arten geprüft; Mekonsäure bei 21 *Papaver*-Arten nachweisbar; bei keinem Vertreter der Gattungen *Hypecoum*, *Romneya*, *Eschscholzia*, *Stylophorum*, *Chelidonium*, *Bocconia*, *Glaucium*, *Dicranostigma*, *Argemone*, *Dicentra*, *Corydalis* und *Fumaria* nachweisbar. ● (18) MONIQUE TORCK et al., Plantes Méd. Phytothérapie 3, 145 (1969). ● (19) E. RODRIGUEZ et al., Phytochemistry 12, 2069 (1973). ● (20) MONIQUE TORCK et al., Ann. Pharm. Franç. 29, 591 (1971). ● (21) H. WAGNER et al., J. Nat. Prod. 36, 166 (1973). ● (22) M. K. SAKAR et al., Planta Medica 40, 193 (1980). ● (23) CÉCILE SOSA-BOURDOUIL et A. SOSA, Bull. Soc. Chim. Biol. 49, 1593 (1967). ● (24) N. A. M. SALEH et al., Phytochemistry 27, 309 (1988). ● (25) J. B. HARBORNE and CHRISTINE A. WILLIAMS, Phytochemistry 22, 1520 (1983). Argemexitin von Ref. [26] ist mit Luteolin identisch. ● (26) D. K. BARDWAJ et al., Phytochemistry 21, 2154 (1982): „Argemexitin“ und 5,7-Dihydroxychromon-7-neohesperidid; nach Ref. [25] könnte dieses Chromon während der Isolation aus einem entsprechenden Flavanon-7-neohesperidid entstanden sein; Eid., Indian J. Chem. 21B, 838 (1982): Synthese von 5,7,2',6'-Tetrahydroxyflavon und Nachweis, daß diese Verbindung nicht mit dem „Argemexitin“ identisch ist. ● (27) DIANNE FAHSELT, Canad. J. Bot. 49, 1559 (1971). ● (28) Ead., ibid. 50, 1605 (1972). ● (29) N. A. M. SALEH et al., Biochem. Syst. Ecol. 15, 673 (1987). ● (30) DIANNE FAHSELT, Canad. J. Bot. 48, 49 (1970). ● (31) G. CORNUZ et al., Phytochemistry 20, 1461 (1981). ● (32) E. SEOANE et al., An. Quim. (Madrid) 65, 303 (1969). ● (33) CH. TANI et al., J. Pharm. Soc. Japan 90, 1327 (1970). Auch 1-Hentriacontanol isoliert. ● (34) S. SATISH and D. S. BHAKUNI, Phytochemistry 11, 2888 (1972). ● (35) J. SUSZKO et al., Roczniki Chemii 42, 1887 (1968). ● (36) N. L. DUTTA and C. QUASIM, Indian J. Chem. 7, 1276 (1969). ● (37) B. DINDA and J. BANERJEE, Chemistry and Industry 1987, 419. ● (38) K. L. BEDI and C. K. ATAL, Indian J. Chem. 8, 325 (1970). Öl enthält auch 5% Palmitölsäure. ● (39) M. MIRZABAIEVA et al., C.A. 76, 110 305 (1972). ● (40) Z. KOWALEWSKI and M. KORTUS, C.A. 71, 82 888 (1969). ● (41) M. R. VERMA, *Consumer and the scientist*, Science and Culture 39, 330–337 (1973). U. a. Nachweis von *Argemone*-Öl (enthält Sanguinarin) in Speiseölen. ● (42) F. D. GUSTONE et al., *The long-chain oxo acids (argemomic acid) in Argemone mexicana seed oil*, Chem. Phys. Lipids 20, 331–335 (1977). ● (43) A. L. BANDONI et al., Phytochemistry 14, 1785 (1975). ● (44) D. K. SANTRA and A. N. SAOJI, Current Sci. 40, 548 (1971). ● (45) J. SLAVÍK and L. SLAVÍKOVÁ, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 42, 2686 (1977). ● (46) PH. MATILE et al., *Vacuoles of Chelidonium latex: Lysosomal property and accumulation of alkaloids*, Biochem. Physiol. Pflanzen 161, 447–458 (1970); B. PH. JANS, *Untersuchungen am Milchsaft des Schöllkeranters (Chelidonium majus)*, Ber. Schweiz. Bot. Ges. 83, 306–344 (1973). ● (47) D. VAGUJFALVI, *Die Akkumulation der Alkaloide im Latex und ihre Translokation im Blutungssaft*, Abhandl. Deutsch. Akad. Wissensch. Berlin, Jahrgang 1971, 59–61, Akademie-Verlag Berlin 1972. ● (48) H. ITOKAWA et al., Phytochemistry 17, 839 (1978). ● (49) J. SLAVÍK et al., Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 41, 2429 (1976). ● (50) I. RIBAS et al., Tetrahedron Letters 1971, 3093; L. CASTEDO et al., ibid. 1976, 501. Vgl. für 4,5-Dioxodehydroporphine und ihre Beziehungen zu den Aristololactamen Bd. VII, S. 84–85, und Formeln I und II auf Abb. 421 sub *Menispermaceae* in diesem Bande. ● (51) B. PELED et al., Phytochemistry 27, 1021 (1988). ● (52) G. K. SCHROETER and G. A. MASLOVA, Rast. Resur. 7, 353–362 (1971).

Mit Figuren und Mikrophotographien. ● (53) S. R. HEMINGWAY et al., J. Nat. Prod. 44, 67 (1981). ● (54) J. SLAVÍK and L. SLAVÍKOVÁ, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 41, 3343 (1976). ● (55) Eid., ibid. 42, 132 (1977). ● (56) L. KÜHN et al., *Die Alkaloide der Gattung Papaver*, Wissenschaftl. Zeitschr. Humboldt-Univ. Berlin, Math.-Naturw. Reihe 19, 81–119 (1970). Mit 346 Literaturhinweisen. ● (57) S. PFEIFER, *Neue Papaver-Alkaloide*, Pharmazie 26, 328–341 (1971). Übersichtsbericht mit 150 Literaturhinweisen. ● (58) I. A. ISRAILOV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1976, 799. Struktur Floripavidin, C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>O<sub>6</sub>N. ● (59) J. D. PHILLIPSON et al., J. Nat. Prod. 44, 296 (1981). ● (60) V. A. MNATSAKANYAN et al., Tetrahedron Letters 1974, 851; Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 42, 1421 (1977). Pflanzen am Sevan-See in russisch Armenien gesammelt; neue Benzylisochinoline Sevanin, C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>4</sub>, Macrostromin, C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, und Dehydromacrostromin isoliert. ● (61) P. HANELT, *Die Typisierung von Papaver nudicaule L. und die Einordnung von P. nudicaule hort. non L.*, Kulturpflanze 18, 73–88 (1970). ● (62) EVA TÁBORSKÁ et al., Planta Medica 53, 232 (1987). Auch Protopin und Allocryptopin sind vorhanden. ● (63) V. PREININGER et al., Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 38, 3662 (1973). ● (64) J. SLAVÍK, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 43, 317 (1978). ● (65) J. D. PHILLIPSON, *Intraspecific variation and alkaloids of Papaver species*, Planta Medica 48, 187–192 (1983). ● (66) S. EL-MASRY et al., Planta Medica 41, 61 (1981). ● (67) G. SARIYAR, Planta Medica 49, 43 (1983). ● (68) A. ÖZTEKIN et al., Planta Medica 51, 431 (1985). ● (69) W. VENT, *Beiträge zur Kenntnis der Sippenstruktur einiger Papaver-Arten der Sektion Argemone-rhoeades Fedde*, Feddes Repertorium 83, 233–243 (1972). *P. argemone*, *apulum*, *hybridum*; deutlich artcharakteristisch waren die Papaverrubinspektren. ● (70) V. A. CHELOMBITKOV and A. D. MIKHEYEV, Rast. Resur. 23, 3–13 (1987). *P. apulum*, *argemone*, *hybridum* (= *hirsutum*), *ocellatum* und *pavininum*; Chemotaxonomie. ● (71) V. A. CHELOMBITKOV and A. D. MIKHEYEV, Rast. Resur. 21, 316–324 (1985). *P. albiflorum*, *arenarium*, *californicum*, *commutatum*, *confine*, *dubium*, *lecoquii*, *litwinowii*, *rhoas* (inkl. *P. intermedium* und *strigosum*) und *syriacum*. ● (72) B. GÖZLER et al., J. Nat. Prod. 51, 760 (1988). ● (73) M. E. PEREL'SON et al., Khim. Prirod. Soedin. 1984, 628. Struktur Hyperectin. ● (74) L. D. YACHONTOVA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1976, 491. Hypecorin und Pseudohypecorinchlorid. ● (75) EVA TÁBORSKÁ et al., Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 52, 508 (1987). ● (76) EVA TÁBORSKÁ et al., Heterocycles 27, 39 (1988). ● (77) M. SHAMMA et al., *A new group of isoquinoline alkaloids. The secoberbines*, Tetrahedron 34, 635–640 (1978); MARIA CHRZANOWSKA and MARIA D. ROZWADOWSKA, Tetrahedron 42, 6021 (1986). Synthese Peshawarin. ● (78) T. GÖZLER et al., J. Amer. Chem. Soc. 106, 6101 (1984). Turkiyenin. ● (79) M. A. ÖNÜR et al., Planta Medica 52, 70 (1986). ● (80) T. GÖZLER et al., J. Nat. Prod. 46, 414 (1983). Gleichzeitig Übersicht über Alkaloidtypen von *Hypecoum procumbens*: Aporphine, Berberine, Protopin, Benzophenanthridine, Secoberberine. ● (81) S. FAZAL HUSSAIN et al., Phytochemistry 21, 2979 (1982). ● (82) A. IKUTA et al., Phytochemistry 13, 2175 (1974). Fußnote auf S. 2177; eid., ibid. 15, 577 (1976). ● (83) R. SUAU et al., Phytochemistry 27, 1920 (1988). ● (84) A. BRIEN, *A propos du renouveau de la phytothérapie en Chine – G. METAILIE, Des Corydalis dans la pharmacopée Chinoise – J. BARRAU, A propos des Corydalis utiles*, J. Agric. Trop. Bot. Appl. 21, 159–161, 162–163, 163 (1974). ● (85) B. K. ROSTOTSKII and I. A. GUBANOV, *Some aspects concerned with the occurrence of alkaloids in Corydalis species*, Herba Polon. 17, 396–403 (1971). Russisch mit polnischer und englischer Zusammenfassung; mehr als 50 Arten nach Sektionen gegliedert besprochen; Aporphine scheinen nur in der Subsectio *Eucapnoides* Fedde zu fehlen. ● (86) H. HAO and F. QICHENG, Planta Medica 52, 193 (1986). ● (87) G. NONAKA and I. NISHIOKA, Chem. Pharm. Bull. 21, 1410, 1587 (1973). ● (87a) N. TAKAO et al., Tetrahedron 35, 1977 (1979): Struktur und Stereochemie von (+)-Corynolin; K. IWASAWA et al., Phytochemistry 18, 1725 (1979): Alkaloid TN-20 = (+)-Corynolin-11-sulfat, C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>8</sub>S. ● (88) T. KAMETAMI et al., Phytochemistry 10, 1881 (1971). ● (89) D. P. ALLAIS et HÉLÈNE GUINAUDEAU, J. Nat. Prod. 46, 881 (1983). ● (90) G. BLASCHKE and G. SCRIBA, Phytochemistry 24, 585 (1985). ● (91) J. M. BOENTE et al., Tetrahedron Letters 27, 5535 (1986). ● (92) J. M. BOENTE et al., Tetrahedron Letters 27, 4077 (1986). ● (93) M. U. IBRAGIMOVA et al., C.A. 75, 36400 (1971). Strukturbeweis Corgoin durch Methylierung zum Sendaverin; M. MASOOD and K. P. TIWARI, Indian J. Chem. 22B, 825 (1983). Synthese Corgoin. ● (94) M. J. CAPELLO et al., Tetrahedron Letters 23, 239 (1982); J. M. BOENTE, ibid. 24, 2303 (1983); 25, 1829 (1984). ● (95) L. CASTE-

- do et al., *Tetrahedron Letters* 25, 4573 (1984). ● (96) M. E. POPÓVA et al., *Planta Medica* 48, 272 (1983). ● (97) M. H. ABU ZARGA et al., *Phytochemistry* 26, 1233 (1987). ● (98) V. B. PANDEY et al., *Phytochemistry* 18, 694 (1979); B. DASGUPTA et al., *Planta Medica* 50, 481 (1984); Y. C. TRIPATHI et al., *Phytochemistry* 27, 1918 (1988). ● (99) H. G. KIRYAKOV et al., *Phytochemistry* 20, 1721 (1981). ● (100) B. GÖZLER et al., *Tetrahedron* 39, 577 (1983). ● (101) M. HANAOKA et al., *Tetrahedron Letters* 24, 3845 (1983). ● (102) G. I. YAKIMOV et al., *J. Nat. Prod.* 47, 1048 (1984). ● (103) J. A. DUKE, *Utilization of Papaver*, *Econ. Bot.* 27, 390–400 (1973). ● (103a) A. D. KRİKORIAN and M. C. LEDBETTER, *Some observations on the cultivation of opium poppy (Papaver somniferum) for its latex*, *Bot. Rev.* 41, 30–103 (1975). ● (104) D. ZOHARY and MARIA HOPF, *Domestication of plants in the old world*, Oxford Univ. Press, Oxford etc. 1988. S. 123–125. ● (105) *Rudolf Mansfelds Kulturpflanzenverzeichnis*, S. 263–267, l. c. Ref. [1] sub *Cucurbitaceae* in Bd. VIII. ● (106) CORRIE C. BAKELS, *Der Mohn, die Linearbandkeramik und das westliche Mittelmeergebiet*, *Archäologisches Korrespondenzblatt* 12, 11–13 (1982). ● (107) K. HAMMER und R. FRITSCH, *Zur Frage der Ursprungsart des Kulturmahns*, *Kulturpflanze* 25, 113–124 (1977). ● (108) J. BERNÁTH et al., *Biochem. Physiol. Pflanzen* 174, 468 (1979); *Bull. on Narcotics* 34, 113 (1982); *Variation in alkaloid production in poppy ecotypes: Responses to different environments*, *Biochem. Syst. Ecol.* 16, 171–178 (1988). ● (109) N. J. HIRSHI, *Cytogenetical studies of Papaver somniferum L. and P. setigerum DC. and their hybrids*, *Genetica* 31, 1–130 (1960). ● (110) J. RECKIN, *A contribution to the cytology of Papaver gracile Aub. including proposals for a revision of the section Mecones*, *Caryologia* 26, 245–251 (1973); vgl. Id., *A contribution to the cytology of Papaver aculeatum Thumb.*, *ibid.* 23, 461–464 (1970); Südafrikanische und australische Pflanzen untersucht. ● (111) C. P. MALIK, *Cytogenetic studies on Papaver somniferum × P. setigerum hybrids and amphidiploids*, *Cytologia* 44, 59–69 (1979). ● (112) A. K. KAKHLU and P. S. BAJWA, *Karyotypic studies in Papaver somniferum L.*, *Chromosome Information Service* No 38, 28–30 (1985). ● (113) J. W. KADEREIT, *Papaver somniferum L. (Papaveraceae): A triploid hybrid?*, *Bot. Jahrb. Syst.* 106, 221–244 (1986). ● (114) U. NYMAN and B. HANSSON, *Morphine content variation in Papaver somniferum L. as affected by the presence of some isoquinoline alkaloids*, *Hereditas* 88, 17–26 (1978). Narcotin wird in dieser Arbeit Noscapin genannt; es werden zwei Chemoconvar. unterschieden, jedes mit drei Subtypen: Ccv. Morphinan (Morphin-Variante, Thebain-Variante, Variante mit niedrigem Gehalt [ $< 0,03\%$  Morphin in getrockneten Kapseln]) und Ccv. Isochinolin (Morphinan-Papaverin-Narcotin-Variante, Morphinan-Papaverin-Variante und Morphinan-Narcotin-Variante). ● (115) V. LA VALVA et al., *Morphology and alkaloid chemistry of Papaver setigerum DC. (Papaveraceae)*, *Taxon* 34, 191–196 (1985). ● (116) J. SLAVÍK, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 45, 2706 (1980). ● (117) H. ASAHINA et al., *Studies of poppies and opium*, *Bull. on Narcotics* 9 (April–June), 20–33 (1957). Unreife Kapseln von in Japan kultiviertem *P. setigerum* ( $2n = 44$ ) lieferten „Opium“ mit Morphin, Codein, Thebain, Papaverin und Narcotin. ● (118) C. DRAGAR and I. R. BICK, *Tetrahedron Letters* 29, 3114 (1988). ● (119) G. HAUSTVEIT and J. K. WOLD, *Acta Chem. Scand.* 24, 3059 (1970). ● (120) Y. COÏC et al., *Ann. Physiol. Végét.* 10, 29–40 (1968). Auffällig war das Überwiegen von Glycerinsäure in Blatt, Petalen und Stamina und von Oxalsäure (in Testa lokalisiert) im Samen. ● (121) E. STAHL und W. SCHILD, *Über den Alkaloidgehalt des Ziermahns*, *Planta Medica* 51, 266–268 (1985). 17 Cultivars der Sektion *Macrantha* untersucht; 7 mit 0,2–0,59% Isothebain, 3 mit 0,65–1,4% Thebain und wenig Isothebain und 7 mit viel Thebain und Isothebain. ● (122) J. D. PHILLIPSON et al., *Planta Medica* 43, 261 (1981). 5 Türkische *P. orientale* – und 16 *P. pseudo-orientale* – Herkünfte untersucht. ● (123) K. MOTHES, *Der rauschgiftfreie Arzneimohn Papaver bracteatum Halle III*, *Wissenschaft und Fortschritt (DDR)* 25, 300–305 (1975). ● (124) U. NYMAN and J. G. BRUHN, *Papaver bracteatum – a summary of present knowledge*, *Planta Medica* 35, 97–117 (1979). Mit 112 Literaturhinweisen; auch Verbreitung, Morphologie, Zytologie und Alkaloidspektren von *P. bracteatum*, *orientale* und *pseudo-orientale*. ● (125) J. J. KETTENES-VAN DEN BOSCH et al., *Biological activity of the alkaloids of Papaver bracteatum Lindl.*, *J. Ethnopharmacol.* 3, 21–38 (1981). Vorläufig 31 Alkaloide bekannt; viele kommen nur spurenweise in der Pflanze vor. ● (126) H. BÖHM, *Papaver bracteatum Lindl. – Results and problems of the research on a potential medicinal plant*, *Pharmazie* 36, 660–667 (1981). In der Einleitung auch *P. orientale* und *pseudo-orientale* berücksichtigt; 119 Literaturhinweise. ● (127) M. SEDDIGH et al., *Papaver bracteatum Lindl., potential*

commercial source of codeine, Econ. Bot. 36, 433–441 (1982). Thebainproduktion in kg/ha; auch Samenöl als Nebenprodukt berücksichtigt. ● (127a) H. G. THEUNS et al., *Search for new natural sources of morphinans*, Econ. Bot. 40, 485–497 (1986). ● (128) V. A. CHELOMBITKOV and A. D. MIKHEYEV, *Materials on the chemotaxonomy of the section Macrantha Elkan of the genus Papaver L. I. Alkaloids of Papaver bracteatum*, Rast. Resur. 24, 400–410 (1988). ● (129) H. G. THEUNS et al., *Phytochemistry* 24, 581 (1985). ● (130) H. G. THEUNS et al., *Phytochemistry* 24, 163 (1985). ● (131) C. E. VINCENT et al., *J. Nat. Prod.* 39, 76 (1976). ● (132) G. SARIYAR and M. SHAMMA, *J. Nat. Prod.* 51, 802 (1988). ● (133) G. SARIYAR and J. D. PHILLIPSON, *Phytochemistry* 16, 2009 (1977). ● (134) AYHAN ULUBELEN and N. TANKER, *Production of opium and chemistry of some Papaver species*, Rev. Latinoamer. Quim. 11, 29–34 (1980). *Papaver somniferum*, Arten der Sektion *Macrantha*, *P. urbanianum*, *P. fugax* (bildet in der Türkei auch Narcotin und Thebain). ● (135) H. BÖHM und H. NIXDORF, *Qualität und Quantität von Morphinan-Alkaloiden in Artbastarden der Gattung Papaver*, *Planta Medica* 48, 193–204 (1983). ● (136) H. RÖNSCH, *Biosynthesis of alpinigenine by way of tetrahydroprotoberberine and protopine intermediates*, *Phytochemistry* 16, 691–698 (1977). Versuchspflanze *Papaver bracteatum*. ● (137) G. SARIYAR and M. SHAMMA, *Phytochemistry* 25, 2403 (1986). ● (138) K.-F. GÜNTHER und H. BÖHM, *Kritische Bemerkungen zu Papaver bracteatum Lindl.*, *Oesterr. Bot. Z.* 115, 1–5 (1968). Auch die Form der Blütenknospen und der Haare des Kelches sind zur Artbestimmung brauchbar. ● (139) R. W. YAKLICH and W. A. GENTER, *Anthocyanin pigments and thebaine content of Papaver bracteatum*, *Physiol. Plant.* 31, 326 (1974).

#### Nachtrag (Dezember 1989)

Verbreitung und Chemismus der Protopinbasen (1). Die Samenöle aller untersuchten *Papaveraceae* s. l. enthielten Linolsäure als Hauptfettsäure (50–80%); daneben wurden 3–25% 16:0 und 8–28% 18:1 beobachtet; untersucht wurden 37 Arten und 3 Cvs der *Papaveroideae* und 14 Species der *Fumarioideae* (2).

*Corydalis*: Untersuchung der Biogenese der Phenanthridinalkaloide Corynolin und Chelidonin in Zellkulturen von *C. incisa* (3).

*Hypecoum*: Nitrotyrasanguinarin (1-Nitro-2-*p*-hydroxyphenyl-ethan addiert an Sanguinarin) aus in der Türkei gesammeltem Material von *H. imberbe*, *pendulum* und *procumbens* isoliert (4).

*Papaver*: *P. curviscapum* (sect. *Miltanthea*) enthält als tertiäres Hauptalkaloid die neue Protopinbase 1-Methoxyalloycryptopin und als vorherrschende quartäre Base Berberin; daneben kommen Protopin und Allocryptopin vor (5). Im Kraut von türkischem *P. rhoeas* war Rhoeadin Hauptalkaloid; außerdem wurden Protopin, die seltene Protopinbase Coulteropin (*Romneya coulteri*), Allocryptopin, Sinactin, Isocoridin, Roemerin, Coptisin, Rhoegenin und Berberin isoliert (6). Zur Abstammung von *P. somniferum* vgl. auch die Ausführungen von VAN ZEIST (7). *P. tauricola* ist in der Türkei mit mindestens 5 Chemodemen vertreten; neu sind der Rhoeadin-Typ mit Oreodin und Rhoeadin als Hauptalkaloiden und der Prooporphin-Promorphinan-Typ mit Mecambrin und Salutaridin als Hauptalkaloiden (8).

Türkische *Roemeria hybrida* lieferte als Hauptalkaloide die isomeren dimeren Basen Roemeridin (bereits bekannt) und Roehybridin,  $C_{31}H_{39}N_3O_5$ , deren Strukturen definitiv geklärt wurden (9, 10); in ihnen ist die 10-Oxo-Gruppe des Prooporphins Roehybrin, das aus dieser Art ebenfalls bekannt ist (10, 11), mit 5,6-Dimethoxytryptamin spirozyklisch kombiniert; das türkische Material liefert auch die Prooporphine Mecambrin, Orientalinon, Roemerialinon, Isoorientalinon, Iso-

roemerialinon, 11,12-Dihydroorientalinon, 8,9-Dihydroisoroemerialinon und  $\alpha$ -Roemehybrin (11).

*Sarcocapnos crassifolia* subsp. *speciosa* lieferte 34 Alkaloide, worunter Protopin, Scoulerin, Crassifolin, Clavizepin, Ribasin, 17 Cularin-Typus-Alkaloide u. a. (12).

#### Literatur

- (1) M. ONDA and H. TAKAHASHI, *Protopine alkaloids*, The Alkaloids 34, 181–209 (1988). ● (2) P. MARIN et al., *Phytochemistry* 28, 133 (1989). ● (3) K. IWASAWA et al., *Tetrahedron Letters* 29, 6457 (1988). ● (4) V. PABUÇÇUOĞLU et al., *J. Nat. Prod.* 52, 716 (1989). ● (5) G. SARIYAR et al., *Planta Medica* 55, 89 (1989). ● (6) Y. N. KALAV and G. SARIYAR, *Planta Medica* 55, 488 (1989). ● (7) W. VAN ZEIST, *Aperçu sur la diffusion des végétaux cultivés dans la région méditerranéenne*, Naturalia Monspeliensia, No. Hors Série (*Colloque de la Fondation L. Emberger sur „la mise en place, l'évolution et la caractérisation de la flore et de la végétation circumméditerranéenne“*, Montpellier 9–10 avril 1980), p 129–143 (1989). ● (8) G. SARIYAR and A. SARI, *J. Fac. Pharm. Istanbul* 23, 19 (1987). ● (9) B. GÖZLER et al., *Tetrahedron Letters* 30, 1165 (1989): Definitive Strukturen Roemeridin und Roehybridin. ● (10) J. PODLAHA et al., *Phytochemistry* 28, 1779 (1989): Roemeridin in 1956 in Rußland aus *R. hybrida* isoliert; später aus Kraut und Wurzeln von *Papaver pavoninum*; Strukturvorschlag 1980; jetzt definitive Struktur. ● (11) B. GÖZLER et al., *Tetrahedron* 43, 1765 (1987): Auch definitive Struktur Roehybrin. ● (12) L. CASTEDO et al., *Phytochemistry* 28, 251 (1989).

#### Passifloraceae (Bd. V, S. 293–298, 448)

Es wurden weiterbearbeitet: Cyanogene Glykoside, Flavonoide, die allerdings nur spurenweise vorkommenden Harmanalkaloide und die Droge Herba Passiflorae. Neu für die Familie sind Triterpenglykoside.

Für moderne taxonomische Bearbeitungen wird nach Ref. [1, 2] verwiesen.

#### Chemische Merkmale (Abb. 447)

*Cyanogene Glykoside* — Die meisten bisher geprüften Passifloraceen erwiesen sich als cyanogen; das gilt für altweltliche und neuweltliche Arten (ADSERSEN et al. [Ref. 113 sub *Myrtaceae*]; KAPLAN et al. [l. c. Bd. VIII, S. 369]; MCBARRON et al. [Ref. 69 sub *Crassulaceae* in Bd. VIII]; GIBBS 1974 [l. c. Bd. VII, S. 199]). Heute sind die Strukturen einer Reihe von cyanogenen Glykosiden in allen Einzelheiten bekannt (Bd. VIII, S. 488–492; ferner Ref. [3–6]). Der Cyanglykosidstoffwechsel der Familie ist in verschiedener Hinsicht äußerst interessant:

a) Cyclopentenoide Cyanhydringlykoside überwiegen (3).

b) Gewisse *Passiflora*-Arten produzieren viel Linamarin und zum Teil gleichzeitig Lotaustralin und Epilotaustralin, und Linustatin und Neolinustatin (7, 8).

c) Bei *Passiflora*-Arten, deren Kraut nur fakultativ oder jedenfalls verhältnismäßig schwach cyanogen ist, wurden für die Gattung ungewöhnliche Verhältnisse gefunden; frische Blätter von Gewächshauspflanzen von *P. edulis* lieferten 0,023 % Prunasin (9), und frische Blätter von *P. incarnata* lieferten 0,01 % Gynocardin (10); beide Glucoside sind sonst aus der Familie nicht bekannt, und beide Arten wurden in der Literatur öfters als nicht-cyanogen beschrieben.

d) Außer Glucosiden kommen Glykoside mit anderen Zuckern (Boivinose, Antiarose, Rhamnose), und außer Monoglykosiden auch Bismonoglykoside (3, 6, 7) und Diglykoside (3, 8) vor.

e) Mit Schwefelsäure veresterte cyanogene Cyclopentenglykoside sind aus *Passiflora caerulea* und ihren Hybriden (11) und *P. coccinea* (12) bekannt geworden.

f) Die Spaltung der cyanogenen cyclopentenoiden Glykoside erfordert zum Teil sehr spezifische Enzyme, welche jedoch verhältnismäßig einfach aus den betreffenden Pflanzen gewonnen werden können (13).

g) Bei *Passiflora lutea* wurden zwei Biogenesewege nach cyanogenen Glykosiden beobachtet; frische unreife Früchte lieferten Linamarin und das Cyclopentenolcyanhydrinbismonoglykosid Passibiflorin; gleiche Verhältnisse wurden für Blätter nachgewiesen (14).

An der der Strukturermittlung des Gynocardins (1966; l. c. Bd. V, S. 298) folgenden, relativ raschen Erforschung der cyanogenen Verbindungen mit Cyclopentenring waren verschiedene Arbeitsgruppen beteiligt; eine praktisch vollständige Übersicht über dieses Gebiet verdanken wir JAROSZEWSKI und Mitarbeitern (3). Bezüglich der Strukturen der cyclopentenoiden Cyanoglykoside wird nach Abb. 366 sub *Flacourtiaceae* in Bd. VIII und nach Abb. 447 verwiesen. Die in Bd. VIII, S. 491, wiedergegebene Vermutung, daß die 1,4-Dihydroxycyclopentencyanhydringlykoside bei den Passifloraceen überwiegend durch die *trans*-Reihe vertreten seien, hat sich als eine Regel mit mehreren Ausnahmen erwiesen; während Volkenin und Tetraphyllin-B bei vielen *Adenia*-Arten, *Smeathmannia pubescens*, *Barteria fistulosa* und *Tetraphathaea tetrandra* zu den Hauptglykosiden zählen, wurden bei *Adenia dinklagei* und *A. fruticosa* Epivolkenin und Taraktophyllin beobachtet; die Gattung *Passiflora* ist hinsichtlich der Cyanhydringlykoside heterogen (vgl. [b]–[g]: oben); Epivolkenin und Taraktophyllin sind aus *P. capsularis* bekannt; bei *P. coriacea* kommen Epivolkenin und Taraktophyllin zusammen mit Tetraphyllin-B, Deidaclin und Tetraphyllin-A vor (3). Mit einem Hinweis auf die ursprünglichen Quellen einer Reihe von charakteristischen Passifloraceen-Glykosiden soll diese Übersicht abgeschlossen werden.

*Adenia volkensis*: Volkenin (15, 16)

*Barteria fistulosa*: Barterin (17, 18)

*Deidamia clematoides* (= *Efulensia clematoides* [2]): Deidaclin (19, 18, 5)

*Passiflora biflora*: Passibiflorin (20, 6)

*Passiflora caerulea*: Schwefelsäureester von Barterin (11)

*Passiflora capsularis*: Passicapsin (7, 6)

*Passiflora coccinea*: Passicoccin, ein Schwefelsäureester (12)

*Passiflora trifasciata*: Passitrifasciatin (20)

*Tetraphathaea tetrandra*: Tetraphyllin-A und -B (21, 4)

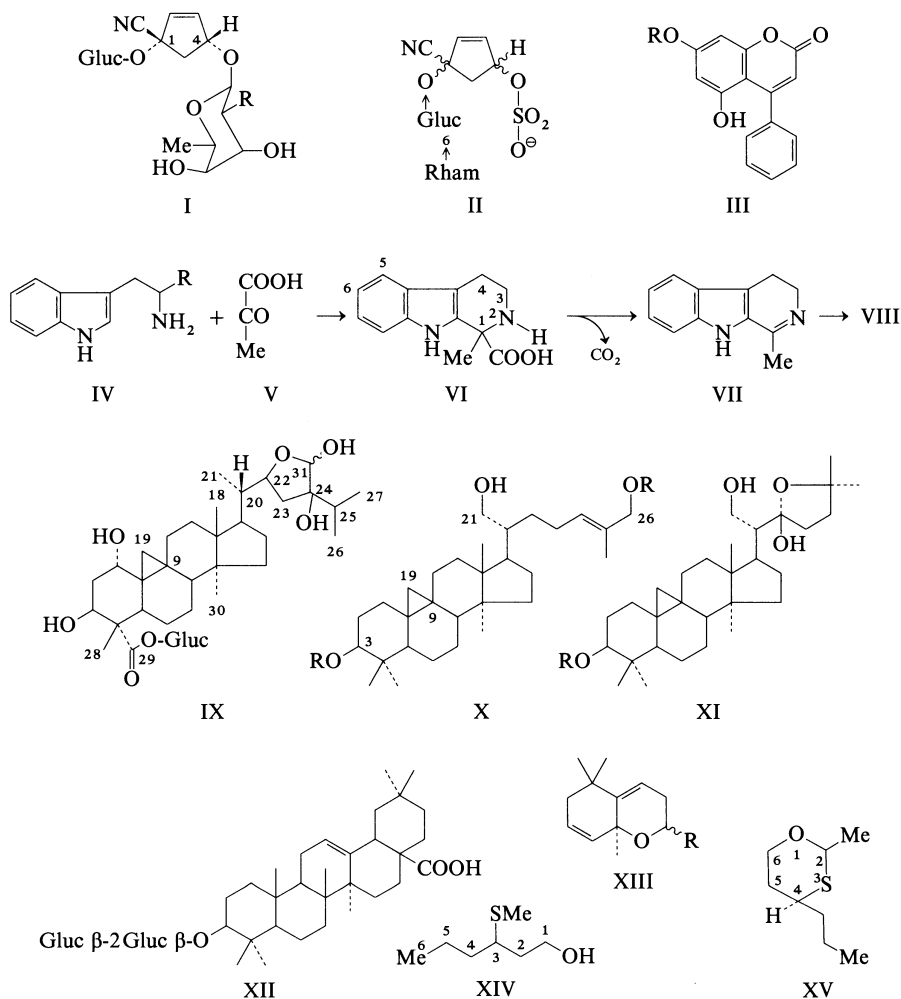


*Polyphenole* — Die Flavonoidmuster der meisten bisher analysierten Passifloraceen werden durch C-Glykoflavone beherrscht. Daneben wurden oft Flavon-O-glykoside und zuweilen Zimtsäurederivate und einfache Cumarine nachgewiesen.

*Adenia* — Aus *A. mannii* ein Gemisch von Violanthin, Vicenin-2 und Schaftosid, sowie wenig Vitexin und 2''-Xylosylvitexin isoliert (22).

*Passiflora*-Blätter — *P. alata*: Vitexin, Isovitexin, Orientin, 2''-Xylosylvitexin (22). ● *P. ambigua*: Saponarin (22). ● *P. biflora*: 6-C-Glykoflavone und Luteolin-7-neohesperidosid (23). ● *P. coactilis*: 11 C-Glykoflavone, wovon 2''-Rhamnosylorientin-4'-O-glucosid und 2''-Rhamnosylvitexin-4'-O-glucosid Hauptflavonoide sind (23a). ● *P. cyanea*: 2''-Xylosylvitexin und Aesculetin (24). ● *P. foetida* var. *hispidia* und var. *hibiscifolia*: 7 C-Glykoflavone, Lu, Lu-7-gluc, Ap, Ap-7-gluc und bei var. *hispidia* Chrysoeriol und K (25). ● *P. incarnata*: Neben Vitexin und Isovitexin (26) auch Schaftosid (27), Orientin, Iso-orientin, Lucenin-2 (28) und 2''-Glucosylisovitexin (29). ● *P. menispermifolia*: Vitexin, Orientin, Lu-7-gluc, 6,7-Dimethylether von 6-OH-Lu (= Cirsiliol) und Aesculetin (24). ● *P. oerstedii*: 2''-Xylosylvitexin (24). ● *P. palmeri*: 7 C-Glykoflavone, die 4 Flavonole, Q, IRh, 6-Methoxy-K und Q-7,3'-dimethylether, und 7 Flavone, worunter Tricetin-4'-methylether, Crysoeriol, Selgin und Isoscutellarein-8-methylether (30). ● *P. pavonis*: Viel Iso-orientin-4'-O-glucosid und wenig Isovitexin, Iso-orientin und Lu-7-gluc (31). ● *P. platyloba*: Isovitexin, Vitexin, Isomollupentin und die 7-Rhamnoglucoside von Isovitexin und Isomollupentin (32). ● *P. pittieri*: Isovitexin, 2''-Xylosylvitexin, 6,8-Di-C-glykoflavone, Lu-7-gluc und Chlorogensäure (21). ● *P. sanguinolenta*: Ap, Lu, Ap-7-gluc, Lu-7-gluc, Lu-7-gal, Isovitexin, Xylosylvitexin (33). ● *P. serratifolia*: Vitexin, Isovitexin, Orientin, 2''-Xylosylvitexin, 2''-Xylosylisovitexin (34). ● *P. serratodigitata*: Chrysin, 2''Xylosylvitexin und 2''-Xylosylisovitexin und die Neoflavonoide Serratin und Serratin-7-glucosid (35). ● *P. sexflora*: 6 Di-C-glykoflavone, 6 Mono-C-glykoflavone und Lu, Lu-7-gluc und das Auron Sulphuretin (21). ● *P. trinervia*: Vitexin, Isovitexin, Iso-orientin, Lu, Lu-7-gluc, Lu-7-gal und Aesculetin (33).

*Alkaloide* — Harman ist Hauptalkaloid der Blätter von *Passiflora alata* (37), *bryonioides* (38), *caerulea* (39), × *decaisneana* (= *P. alata* × *P. quadrangularis*) (39), *edulis* (39, 40), *foetida* (39), *incarnata* (35–37), *subpeltata* (39) und *warmingii* (39); die Gehalte sind aber durchwegs niedrig; sie bewegen sich für Blätter oder Kraut zwischen 0,5 und 2 ppm (37–40); Wurzeln sind alkaloidärmer (38). Es ist deshalb kaum erstaunlich, daß KOCH und STEINEGGER (41) bei *P. caerulea*, *edulis* und *quadrangularis* und in HERBA PASSIFLORAE überhaupt keine Alkaloide fanden; diese Autoren beobachteten überall *p*-Cumar-, Kaffee-, Ferula- und Chlorogensäuren, Cumarin und Umbelliferon und geringe Mengen des bitteren Flavanonglykosids Neohesperidin; sie nehmen an, daß andere Autoren auf Chromatogrammen Zimtsäure- und Cumarin-Flecken mit Harmanalkaloiden verwechselt hatten. Dieser Schluß dürfte aber nicht zutreffen, da für *P. edulis* Einbau von Tryptamin und Brenztraubensäure in Harman nachgewiesen, und aus ihr das intermediäre 1-Methyl-1-carboxy-1,2,3,4-tetrahydro- $\beta$ -carbolin isoliert wurden (42).

Abb. 447. Einige Inhaltstoffe der *Passifloraceae*

I = Passicapsin (= Epivolkenin-4-boivinosid: R = H) und Passibiflorin (= Epivolkenin-4-antiarosid: R = OH) • II = Passiccocin, ein mit Schwefelsäure verestertes cyanogenes Glykosid der Barterin-Gruppe • III = Serratin,  $C_{15}H_{10}O_4$  (R = H) und sein 7-Glucosid,  $C_{21}H_{20}O_9$  (R = Glucosyl) • IV–VIII = Biogenese von Harman in *Passiflora edulis*: IV = Tryptophan (R = COOH) oder Tryptamin (R = H) • V = Brenztraubensäure • VI = 1-Carboxy-1,2,3,4-tetrahydroharman (= 1-Methyl-1,2,3,4-tetrahydro- $\beta$ -carbolin-1-carboxylsäure) • VII = Harmalin (nicht faßbares Zwischenprodukt) • VIII = Harman • IX = Passiflorin,  $C_{37}H_{60}O_{12}$  • X = Quadrangulosid (R = Gentiobiosyl) • XI = Stoff 1 aus *Passiflora quadrangularis* (R = Gentiobiosyl) • XII = 3-Sophorosyloleanolsäure aus *Passiflora quadrangularis* • XIII = Edulan-I (R =  $\alpha$ Me) und -D (R =  $\beta$ Me), Aromakomponenten von *Passiflora edulis* • XIV und XV = Schwefelhaltige Aromakomponenten von *Passiflora edulis*, 3-Methylthiohexanol und 2-Methyl-4-propyl-1,3-oxathian

*Triterpene und Sterine* — Passiflorin ist der Glucoseester eines 24-Methylannonsterinderivates mit zur Carboxylgruppe oxidiertem C-29; es wurde in Mengen von etwa 1% aus Blättern von *Passiflora edulis* isoliert, und für *P. calcarata*, *leschenaultii*, *mollissima* und *quadrangularis* nachgewiesen. Später wurden aus Blättern von *P. quadrangularis* Quadrangulosid und vier Quadrangulosidderivate und das 3-Sophorosid der Oleanolsäure erhalten (44). Diese Triterpenglykoside dürften saponinähnliche Eigenschaften haben; damit finden die Beobachtungen von LUTOMSKI und MALEK (44 a) bei *Passiflora edulis* eine Erklärung. Aus dem fleischigen Stamm von *Adenia cissampeloides* wurden Friedelin und Epifriedelinol isoliert (60); damit sind die für die Flacourtiaceen recht charakteristischen TRI mit Friedelanskelett auch von den Passifloraceen bekannt geworden. PS wurden u. a. aus *Adenia cissampeloides* (60) und *Passiflora oerstedii* (24) isoliert.

*Verschiedenes* —

*Adenia cissampeloides* wird in Nigeria als Fischbetäubungsmittel verwendet; aktive Prinzipien dürften die aus Tetraphyllin-B freigesetzten Körper HCN und 4-Hydroxy-2-cyclopentenon sein (60–62).

Hauptzucker des Krautes von *Passiflora*-Arten sind Glucose und Saccharose; sie werden von Galaktose und Fructose begleitet (22, 24, 25); Vorkommen von freier Galaktose fällt auf. Aus *P. incarnata* wurde auch Raffinose isoliert (45), und *Adenia cissampeloides* lieferte Saccharose, Mannit und Bernsteinsäure (62).

HERBA PASSIFLORAE — Die vor allem als Sedativum verwendete Droge stammt meistens von *P. incarnata* und enthält Spuren von Harmanalkaloiden, welche aber für die Wirkung bedeutungslos sein dürften (Gehalt extrem niedrig; Harman wirkt eher erregend als dämpfend auf das zentrale Nervensystem). Mögliche Wirkstoffe sind passiflorinähnliche Glykoside und das durch AOYAGI et al. in Mengen von etwa 0,05% aus *Passiflora incarnata*-Extrakten erhaltene Maltol (= 2-Methylpyromekonsäure), für welches sedative und anticonvulsive Eigenschaften nachgewiesen wurden (46). Übersichtsberichte über Chemismus und Wirkung der Droge stammen von LUTOMSKI et al. (47, 48).

PASSIFLORA-FRÜCHTE (Passionsfrüchte, Granadille, „Passion fruit“, „Maracuja“) — Die Früchte mancher *Passiflora*-Arten sind genießbar. Übersichtsberichte: [49–52]. *P. edulis* und *P. quadrangularis* werden in vielen warmen Ländern zur Produktion der Früchte und des Fruchtsaftes kultiviert. Speziell der aus rotfrüchtiger (var. *edulis*) und gelbfrüchtiger (var. *flavicarpa*) *Passiflora edulis* produzierte Saft hat heute eine erhebliche Bedeutung; er besitzt einen charakteristischen Geschmack und eine einzigartige Geruchsnote, welche durch über 165 flüchtige Komponenten (53) bedingt wird; wichtig für das Aroma sind verschiedene Ester (51), Theaspiron, die Edulane und Dihydroedulane (54–56) und schwefelhaltige Verbindungen (57); mengenmäßig überwiegen Linalool, Benzaldehyd, Buttersäure- und Capronsäureethylester und 1-Hexanol (53); bemerkenswerte Komponenten sind Cyclopentanon und Cyclopentanol (53). Der Fruchtsaft von *P. edulis* enthält auch Spuren von Harman und etwa 1 mg % Flavonoide (58).

Das Toxalbumin Modeccin aus *Adenia digitata* besteht aus mehreren Komponenten, deren biologische Eigenschaften beschrieben wurden (59).

## Chemotaxonomische Betrachtungen

Durch die cyclopentenoiden Cyanglykoside und durch die Tribus der *Paropsieae* schließen die Passifloraceen eng an die Flacourtiaceen an. Weitere Hinweise liefern die bekannten Metaboliten kaum. Man könnte höchstens noch darauf hinweisen, daß das Passiflorin und das Quadrangulosid durch Verknüpfung von C-19 mit C-9 und durch starke Oxidation der Seitenkette an die Cucurbitacine erinnern, was wiederum zur Klassifikation in den *Violales* paßt (vgl. Abb. 287 auf S. 104 in Bd. VIII und Abb. 447).

## Literatur

- (1) W. J. O. DE WILDE, *The systematic position of the tribe Paropsieae, in particular the genus Ancistrothyrsus, and a key to the genera of Passifloraceae*, *Blumea* 19, 99–104 (1971). *Paropsieae* mit *Androsipponia*, *Barteria*, *Paropsia*, *Paropsiopsis*, *Smeathmannia* und *Viridivia* in *Passifloraceae*; ferner *Efulensia* in *Deidamia*; *Paropsieae* in Flora Malesiana I, 5 (1954), 1–106 (H. SLEUMER), in *Flacourtiaceae*. ● (2) W. J. O. DE WILDE, *Blumea* 20, 227–250 (1972); 21, 327–356 (1973); 22, 31–35, 37–50 (1974); Mededelingen Landbouwhogeschool Wageningen 71–18 (1971), 281 S.: Altweltliche *Passiflora*-Arten; Revision von *Basananthe*; Sektion *Efulensia* der Gattung *Deidamia* mit *E. clematoides* C. H. Wright und *E. montana* de Wilde in Äquatorialafrika wird selbständige Gattung, und Sektion *Deidamia* mit 5–6 Arten auf Madagaskar wird *Deidamia* s. str.; Tribus *Passifloreae*; Monographie von *Adenia*. ● (3) E. S. OLAFSDOTTIR et al., *Phytochemistry* 28, 127–132 (1989). Übersichtsbericht über cyanogene Glykoside der *Passifloraceae*; Stereostruktur Barterin (ist identisch mit Tetraphyllin-B); Isolation von Glykosiden aus einigen *Adenia*- und *Passiflora*-Arten und aus *Smeathmannia pubescens*. ● (4) G. J. GAINSFORD et al., *Phytochemistry* 23, 2527 (1984). Konfiguration Tetraphyllin-B. ● (5) J. W. JAROSZEWSKI and BIRTHE JENSEN, *Acta Chem. Scand.* 39B, 867 (1985). Konfiguration von Deidaclin und Tetraphyllin-A. ● (6) E. S. OLAFSDOTTIR et al., *Acta Chem. Scand.* 43B, 89 (1989). Endgültige Strukturen von Passicapsin und Passibiflorin. ● (7) F. C. FISCHER et al., *Planta Medica* 45, 42 (1982). Linamarin aus *Passiflora warmingii*. ● (8) K. C. SPENCER et al., *Phytochemistry* 25, 645 (1986). Linamarin und Lotaustralin bei *Passiflora adenopoda*, Linamarin, Lotaustralin, Epilotaustralin, Linustatin und Neolinustatin bei *P. pendens*. ● (9) K. C. SPENCER and D. S. SEIGLER, *J. Agric. Food Chem.* 31, 794 (1983). 0,023% Prunasin aus Frischblatt. ● (10) K. C. SPENCER and D. S. SEIGLER, *Planta Medica* 50, 356 (1984). 0,01% Gynocardin aus Frischblatt. ● (11) D. S. SEIGLER et al., *Phytochemistry* 21, 2277 (1982). Zwei Barterin-4-sulfate aus *Passiflora caerulea* und *P. xalato-caerulea*. ● (12) K. C. SPENCER and D. S. SEIGLER, *Phytochemistry* 24, 2615 (1985). 0,1% Diglykosidisches 4-Sulfat Passicoccin aus getrocknetem Blatt von *Passiflora coccinea*. ● (13) K. C. SPENCER and D. S. SEIGLER, *Isolation and identification of cyclopentenoid cyanogens*, *Phytochemical Bulletin* (U.S.A.) 16, 13–21 (1984); vgl. dazu auch Bd. VIII, S. 492 und Ref. [10, 11]. ● (14) K. C. SPENCER and D. S. SEIGLER, *Biochem. Syst. Ecol.* 13, 303 (1985). ● (15) A. T. D. GONDWE, D. S. SEIGLER and J. E. DUNN, *Phytochemistry* 17, 271 (1978): Tetraphyllin-B und das sogenannte Epitetraphyllin-B. ● (16) J. W. JAROSZEWSKI and E. S. OLAFSDOTTIR, *Tetrahedron Letters* 27, 5297 (1986). Das zweite *Adenia volkensii*-Glykosid hat als Aglykon nicht das 1-Epimer (1,4-OH-Gruppen *cis*-orientiert) des Tetraphyllin-B-aglykons sondern dessen Enantiomer (mit *trans*-Orientation der 1,4-OH-Gruppen); neuer Name Volkenin eingeführt. ● (17) M. PARIS et al., *Compt. Rend.* 268D, 2804 (1969). 0,5% Rohbarterin aus Wurzelrinde. ● (18) R. C. CLAPP et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 6378 (1970). Struktur Deidaclin; auch Struktur Barterin; beide ohne Stereochemie. ● (19) B. TANTISIEWIE et al., *Pharm. Weekblad* 104, 1341 (1969). Isolation Deidamin (in [18] umbenannt nach Deidaclin) aus beblätterten Zweigen. ● (20) K. C. SPENCER and D. S. SEIGLER, *Phytochemistry* 24, 981 (1985). Isolation

Passibiflorin aus frischen Blättern von *Passiflora biflora* und *P. talamancensis* und von Passitri-fasciatin aus *P. trifasciata*. ● (21) G. B. RUSSELL and P. F. REAY, *Phytochemistry* 10, 1373 (1971): Tetraphyllin-A und -B aus unreifen Früchten; K. C. SPENCER et al., *Phytochemistry* 22, 1815 (1983): Aus beblätterten Zweigen Tetraphyllin-A und -B, Deidaclin und „Epitetra-phyllin-B“ (i.e. Volkenin). ● (22) AYHAN ULUBELEN et al., *J. Nat. Prod.* 45, 782 (1982). ● (23) SUSAN McCORMICK and T. J. MABRY, *Phytochemistry* 22, 798 (1983). ● (23a) L. K. ESCOBAR et al., *Phytochemistry* 22, 796 (1983). ● (24) AYHAN ULUBELEN et al., *J. Nat. Prod.* 44, 369 (1981). ● (25) Ead. et al., *ibid.* 45, 103 (1982). ● (26) J. LUTOMSKI and M. ADAMSKA, *Herba Polon.* 14, 249 (1968); V. QUERCIA et al., *J. Chromatography* 161, 396 (1978). ● (27) A. PROLIAC and J. RAYNAUD, *Pharmazie* 41, 673 (1986). ● (28) A. CONGORA et al., *Helv. Chim. Acta* 69, 251 (1986). ● (29) A. PROLIAC and J. RAYNAUD, *Pharm. Acta Helv.* 63, 174 (1988). ● (30) AYHAN ULUBELEN et al., *J. Nat. Prod.* 47, 384 (1984). ● (31) SUSAN McCORMICK and T. J. MABRY, *J. Nat. Prod.* 44, 623 (1981). ● (32) E. AYANOGLU et al., *Phytochemistry* 21, 799 (1982). ● (33) AYHAN ULUBELEN and T. J. MABRY, *J. Nat. Prod.* 46, 597 (1983). ● (34) *Eid.*, *ibid.* 43, 162 (1980). ● (35) AYHAN ULUBELEN et al., *Phytochemistry* 21, 1145 (1982). ● (36) SUSAN McCORMICK and T. J. MABRY, *J. Nat. Prod.* 45, 782 (1982). ● (37) S. OGA et al., *Planta Medica* 50, 303 (1984). ● (38) W. POETHKE et al., *Planta Medica* 18, 303 (1970). Gleichzeitig kritische Übersicht über Alkaloidarbeiten mit *Passiflora*-Arten; bei *P. bryonioides* und *incarnata* nur Harman nachweisbar. ● (39) J. LÖHDEFINK und H. KATING, *Planta Medica* 25, 101 (1974). ● (40) J. LUTOMSKI und B. MALEK, *Planta Medica* 27, 381 (1975). ● (41) H. KOCH und E. STEINEGGER, *Planta Medica* 39, 210 (1980). ● (42) R. P. HERBERT and J. MANN, *J. C. S. Perkin I* 1982, 1523: Biogenese Harman läuft über 1-Carboxy-1,2,3,4-tetrahydroharman (= 1-Methyl-1-carboxy-1,2,3,4-tetrahydro- $\beta$ -carbolin) und Harmalan; vgl. auch auf S. 448 von Band V. ● (43) E. BOMBARDELLI et al., *Phytochemistry* 14, 266 (1975). ● (44) FULVIA ORSINI et al., *J. Chromatography* 349, 69 (1985); *Phytochemistry* 25, 191 (1986); 26, 1101 (1987). ● (44a) J. LUTOMSKI und B. MALEK, *Herba Hungarica* 15, No 2, 7–11 (1976). ● (45) N. M. GAWASHELI et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1975, 84. ● (46) N. AOYAGI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 22, 1008 (1974); R. KIMURA et al., *ibid.* 28, 2570 (1980). ● (47) J. LUTOMSKI et al., *Passiflora incarnata. I. Chemical composition*, *Herba Polon.* 26, 77–84 (1980). Polnisch; 34 Literaturhinweise. ● (48) J. LUTOMSKI et al., *Die Bedeutung der Passionsblume in der Heilkunde*, *Pharmazie in unserer Zeit* 10, 45–49 (1981). ● (49) S. 897–907 von MANSFELDS *Kulturpflanzen-Verzeichnis*; vgl. Ref. [1] sub *Cucurbitaceae* in Bd. VIII. ● (50) S. 373–377 von H. BRÜCHER, *l.c.* Bd. VII, S. 67. ● (51) K. HERRMANN 1983, *l.c.* Bd. VII, S. 69. ● (52) F. W. MARTIN and H. Y. NAKASONE, *The edible species of Passiflora*, *Econ. Bot.* 24, 333–343 (1970). ● (53) M. WINTER und R. KLÖTL, *Über das Aroma der gelben Passionsfrucht*, *Helv. Chim. Acta* 55, 1916 (1972). ● (54) D. R. ADAMS et al., *J. C. S. Perkin I* 1975, 1736. ● (55) G. D. PRESTWICH et al., *Tetrahedron* 32, 2945 (1976). ● (56) F. B. WHITFIELD and G. STANLEY, *Austral. J. Chem.* 30, 1073 (1977). Edulane-I bis -IV mit rosenartigem Geruch aus dem Saft der rotfrüchtigen Form. ● (57) M. WINTER et al., *Helv. Chim. Acta* 59, 1613 (1976). Aus dem „flavour concentrate“ der gelbfrüchtigen Form. ● (58) J. LUTOMSKI et al., *Planta Medica* 27, 112 (1975). ● (59) L. BARBIERI et al., *Biochem. J.* 185, 203 (1980). ● (60) F. N. I. MORAH, *J. Science Education* (Nsugbe, Anambra State, Nigeria) 1, 117 (1985). ● (61) *Id.*, *The naturally occurring fish poisons*, *ibid.* 2, 1–8 (1986). ● (62) *Id.*, *Phytochemistry* 27, 2985 (1988). Tetra-phyllin-B aus *Adenia cissampeloides*.

#### Nachtrag (Dezember 1989)

Raupen von *Acraea horta* (*Lepidoptera-Nymphalidae-Acraeinae*) leben in Südafrika auf *Kiggelaria africana* (*Flacourtiaceae*); sie speichern das in der Futterpflanze vorhandene Gynocardin und geben es an die Adulten weiter; die letzteren deponieren es in der Hämolymphe und in allen Körperteilen und in den Eiern; die Raupen dieser Art akzeptieren auch Blätter verschiedener *Passiflora*-Arten, entwickeln sich aber

auf ihnen verhältnismäßig schlecht (nur wenige erreichen das Adultstadium); auf *Passiflora* aufgezogene Schmetterlinge enthielten nur dann cyanogene Verbindungen, wenn in Blättern der betreffenden Arten (*Passiflora caerulea*, *P. manicata* [= *Tacsonia manicata*]) Glykoside mit den Eigenschaften des Gynocardins vorhanden waren; bei dieser Art kommt demnach selektive Speicherung von Gynocardin vor; cyanogene Mono- und Dihydroxycyclopentenglykoside werden nicht gespeichert (1); bereits im BREHM steht zu lesen, daß afrikanische *Acraea*-Arten für viele potentielle Predatoren ungenießbar sind; N.B. nach Ref. [2 und 3] kommt allerdings Gynocardin weder bei *P. caerulea* noch bei *P. manicata* vor; möglicherweise unterliefen hier Fehlbestimmungen (*P. incarnata*?). In einem sehr ausführlichen Übersichtsbericht über mögliche Coevolution der Schmetterlingsgattung *Heliconius* und der Pflanzengattung *Passiflora* berichtete SPENCER (2) auch über viele neue Cyanogenese-Beobachtungen in der Familie und in der Gattung *Passiflora*; Glykoside vom Typus des Deidaclins und des Barterins wurden bei *Androsiphonia adenostegia*, *Crossostemma laurifolium*, *Dilkea parviflora*, *Mitostemma brevifile*, *Paropsia bazzeana*, *Tryplostemma (Basananthe) friesii* und 26 *Adenia*-Arten nachgewiesen; in der Gattung *Passiflora* wurde Gynocardin zusätzlich bei *P. apetala*, *oerstedii* und *sanguinolenta*, Glykoside der Linamarin-Lotaustralin-Gruppe zusätzlich bei *P. lobbia* und *lutea* und Glykoside der Tetraphyllin-B-sulfat-Gruppe zusätzlich bei *P. alata*, *foetida*, *laurifolia*, *manicata*, *mollissima*, *nitida*, *pittieri*, *quadrangularis* und *vitifolia* beobachtet; nach Auffassung des Autors stellt Produktion und Speicherung von cyclopentenoiden Cyanglykosiden in der Familie und in der Gattung *Passiflora* den ursprünglichen Zustand dar; Zurückgreifen auf andere Biosynthesewege (z. B. Linamarin) ist als abgeleitetes Merkmal zu betrachten. Tetraphyllin-B-4-sulfat ist einziges genuines cyanogenes Glucosid der frischen Blätter von *P. caerulea* (0,17%), *P. quadrangularis* (0,13%), *P. racemosa* (0,13%) und *P. × hybrida* Hort. cv. Imperatrice Eugénie (3). SEIGLER und SPENCER (4) korrigierten einige früher publizierte Ergebnisse; Passicoriacin entspricht dem Epivolkenin, Epipassicoriacin entspricht dem Taraktophyllin und ihr „Epitetraphyllin-B“ entspricht dem Volkenin; Reinterpretation von Spektren zeigte, daß bei folgenden Sippen Gynocardin und Epivolkenin (nicht Tetraphyllin-B) cyanogene Hauptglucoside sind: *Buchnerodendron lasiocalyx*, *Carpotroche brasiliensis*, *longifolia* und *pacifica*, *Camptostylus biennis* und *mannii*, *Lindackeria dentata*, *laurina* und *paludosa* und *Mayna longifolia* (alle *Flacourtiaceae*). Frischblätter von *Passiflora foetida* lieferten das Annonaceen-Flavonoid Pachypodol, Ap-7,4'-dimethylether, Naringenin-7,4'-dimethylether, Aromadendrin-7,4'-dimethylether und Ermanin (= K-3,4'-dimethylether); das Gemisch aller 5 Flavonoide wirkt für gewisse Insekten fraßabschreckend (5); Pachypodol, aus Rinde von *Pachypodanthium confinum* erstmalig isoliert, ist Q-3,7,3'-trimethylether.

#### Literatur

- (1) D. RAUBENHEIMER, *Cyanoglucoside gynocardin from Acraea horta (L.) (Lepidoptera: Acraeinae). Possible implication for evolution of acraeina host choice*, J. Chem. Ecol. 15, 2177–2189 (1989).  
 ● (2) K. C. SPENCER, *Chemical mediation of coevolution in the Passiflora – Heliconius interaction*, S. 167–240 in: K. C. SPENCER (ed.), *Chemical mediation of coevolution*, Academic Press, San Diego

- etc. (1988). ● (3) J. W. JAROSZEWSKI and ELISABETH FOG, *Phytochemistry* 28, 1527 (1989). ● (4) D. S. SEIGLER and K. C. SPENCER, *Phytochemistry* 28, 931 (1989): Diese Rektifikation enthält ziemlich viele Fehler, z. B. Pflanzennamen, Glucosidnamen, Formelverwechslungen. ● (5) F. ECHEVERRI y GLORIA E. SUÁREZ, *Rev. Latinoamer. Quim.* 20, 6 (1989).

### Pedaliaceae (Bd. V, S. 299–303, 458)

Die intensive Bearbeitung von *Sesamum indicum* und *Harpagophytum procumbens* wurde fortgesetzt; die restlichen Vertreter der Familie blieben durch Phytochemiker weiterhin vernachlässigt. Die anatomischen Xylemmerkmale von *Uncarina leandrii* von Madagaskar erinnern an die Bignoniaceen, aber kaum an die Acanthaceen (1).

### Chemische Merkmale (Abb. 448)

*Iridoide Glucoside* — Bei *Harpagophytum procumbens* und *zeyberi* kommen Iridoide, speziell Harpagosid, vorwiegend in den Primär- und Sekundärwurzeln vor; Stengel, Blätter, Blüten und reife Früchte sind praktisch frei von Iridoiden (2). Eine ähnliche Verteilung scheint für die Familie recht charakteristisch zu sein: Blätter und (oder) Samen von *Ceratotheca triloba*, *Dicerocaryum zanguebaricum* (= *Pretrea zanguebarica*), *Rogeria longiflora* und verschiedene *Sesamum*-Arten enthielten keine Iridoide; nur bei *Petalium murex* wurde in diesen Pflanzenteilen ein nicht identifiziertes Iridoid beobachtet (HEGNAUER-KOOIMAN, l. c. Bd. VII, S. 343). Andererseits konnten aus Wurzelrinde von *Sesamum angolense* Phlomiol, 6 $\beta$ -Hydroxyipolamiid, Pulchellosid-I und Sesamosid isoliert werden (3). Speicherwurzeln von *H. procumbens* lieferten außer Harpagid und Harpagosid (Bd. V, S. 300) auch Procumbid (= 6-Epimer von Antirrhinosid [4, 5]), 8-*p*-Cumaroylharpagid, 6'-*p*-Cumaroylprocumbid und Procumbosid (6, 7).

*Lignane von Samenölen* — Die für Sesamöl (*Sesamum indicum*) charakteristischen Lignane Sesamin und Sesamolin konnten auch in Samenölen von *S. angolense*, *angustifolium*, *calycinum*, *orientale* var. *malabaricum*, *Ceratotheca sesamoides* und *Sesamothamnus busseanus* nachgewiesen werden; bei *Sesamum latifolium* und *radiatum* wurde nur Sesamin beobachtet, und in Samenölen von *S. capense*, *Ceratotheca triloba*, *Holubia saccata*, *Petalium murex*, *Pretrea zanguebarica*, *Pterodiscus aurantiacus* und *Rogeria adeno-phylla* waren diese Lignane höchstens spurenweise vorhanden; in Samenölen von *Acanthus mollis*, vier Bignoniaceen, zwei Labiaten, zwei Martyniaceen, vier Scrophulariaceen und zwei Verbenaceen wurden weder Sesamin noch Sesamolin beobachtet (8). Sesamol, das Spaltprodukt von Sesamolin, hat gute antioxidative Eigenschaften; bei der Suche nach weiteren Antioxidantia wurden aus Sesamöl noch  $\gamma$ -Tocopherol, Ferulasäure (P4), P1, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, P2, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>, und P3, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>, isoliert; P1 bis P3 sind Lignane vom Typus des Sesamins und Sesamolins (9).

*Polyphenole* — Die Strukturen des Pedaliins (Bd. V, S. 301) und seines Aglykons Pedalitin wurden abgeändert; die OMe-Gruppe steht nicht in 6-, sondern in 7-Stellung und Pedaliin ist nicht das 6-, sondern das 7-Glucosid (10, 11). Frische Blüten von *Petalium murex* lieferten Q, Quercimeritrin, Q-7-rhamnoglucosid und Dinatin (12), und aus frischen Blättern wurden Dinatin, Diosmetin, Pedalitin, Pedaliin und die 7-Glucuronide von Dinatin und Diosmetin erhalten (13). Wie zu erwarten war, kommen verbascosidähnliche Polyphenole in der Familie vor. Wurzelrinde von *Sesamum angolense* lieferte Verbascosid (3) und Speicherwurzeln von *Harpagophytum procumbens* Verbascosid, Isoacteosid und Dekaffeoylverbascosid (7); auch K, Kaempferid, Lu und Fisetin wurden in ihnen nachgewiesen (14).

*Chinoide Verbindungen* — Aus Wurzelrinde von *Sesamum angolense* wurden Naphthoxirene isoliert, von denen drei fungistatisch und eines auch zytotoxisch wirken (15). Möglicherweise ist das durch КОСН (16; vgl. auch [14]) gefundene Harpagochinon,  $C_{18}H_{24}O_4$ ?, einem obiger Naphthoxirene nächst verwandt.

*Triterpene, Sterine und Wachse* — Aus *Petalium murex*-Früchten wurden Ursolsäure, Sitosterin, Heptatriacontan-4-on,  $C_{37}H_{74}O$ , Wachssäuren, ein Wachsester, Alkane und Vanillin isoliert (17). *Harpagophytum procumbens*-Wurzeln lieferten Oleanol- und Ursolsäure, Acetyloleanolsäure, sowie die 28-Ester von Acetyloleanol- und Acetylsolsäure mit *p*- und *o*-Hydroxybenzylalkohol (18). Nach (19) sollen Samen von *Sesamum indicum* 0,3% Saponin enthalten; mit dem Schaumtest wurden Saponine auch für Wurzel, Kraut, Blüten und Früchte wahrscheinlich gemacht (20).

*Verschiedenes* — UDP-Galaktose ist Galaktose-Donor bei der Synthese von Sesamose in Samen von *Sesamum indicum* (21). Bei einer orientierenden Arbeit in Indien wurden *Petalium murex*, *Sesamum indicum*, *S. laciniatum* und *Martynia annua* mit 22 Kurztests geprüft; man kam zu dem kaum berechtigten Schluß, daß die Martyniaceen zu den Pedaliaceen gehören; erwähnenswert sind nur angebliches Vorkommen von Cyanogenese bei *M. annua*, und von PA bei *M. annua* und *S. laciniatum* (22).

#### *Ethnobotanik* —

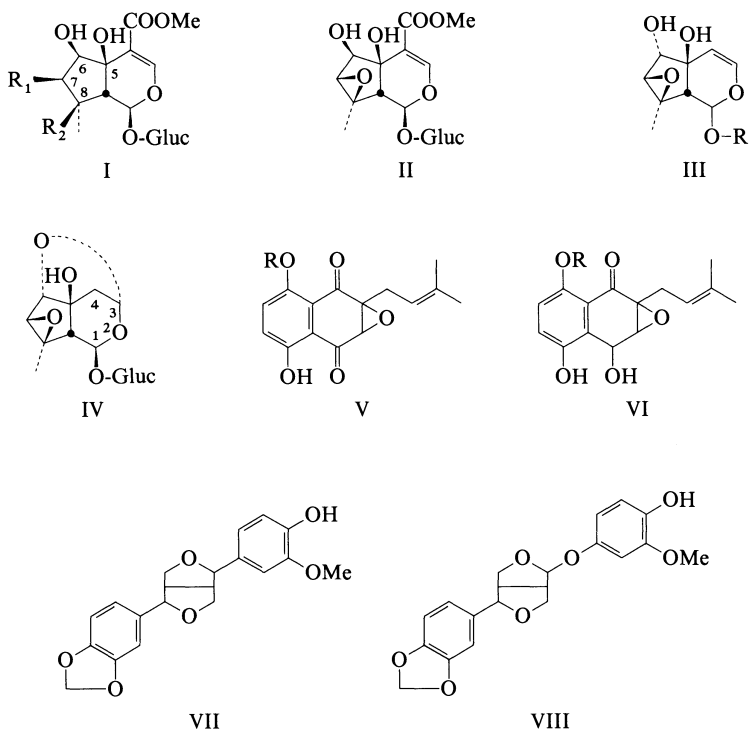
Zu der alten Kulturpflanze *Sesamum indicum* vgl. BRÜCHER, SIMMONDS und ZEVEN-DE WET (alle, l. c. Bd. VII, S. 67–71) und Ref. [23–26].

*Radix oder Tuber Harpagophyti* — Über die auch als Teufelskralle bekannte Droge existiert eine umfangreiche Literatur (14, 27–34; vgl. auch VON KOENEN, l. c. Bd. VII, S. 84). Die Droge stellt die getrockneten, knollig verdickten sekundären Speicherwurzeln von *Harpagophytum procumbens* und *H. zeyheri* dar; zu den Wirkstoffen gehören die bitteren Iridoide, speziell Harpagosid.

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Typische Tubifloren-Familie. Erinnert vor allem an die *Scrophulariaceae*. Vgl. auch bei *Martyniaceae*.



Abb. 448. Einige Inhaltsstoffe der *Pedaliaceae*

I = Phlomiol ( $R_1 = R_2 = \text{OH}$ ), Pulchellosid-I ( $R_1 = \text{OH}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ) und 6 $\beta$ -Hydroxyipolamid ( $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{OH}$ ) ● II = Sesamosid (= 4-Carboxymethylantirrhinosid) ● III = Procumbid ( $R = \text{Gluc}$ ) und 6'-*p*-Cumaroylprocumbid ( $R = 6$ -*p*-Cumaroylglucosyl) ● IV = Procumbosid (= 3,6-Epoxyprocumbid) ● V = Epoxynaphthochinon ( $R = \text{H}$ ) und sein Glucosid ( $R = \text{Gluc}$ ) ● VI = Dihydronaphthochinonepoxid ( $R = \text{H}$ ) und sein Glucosid ( $R = \text{Gluc}$ ) ● VII = Neues Lignan P1 aus Sesamöl (entspricht dem Aglucon des Lignan-glykosids Simplexosid aus *Justicia simplex*) ● VIII = Sesamolinal (= P2 aus Sesamöl)

V und VI sind Naphthoxirene aus *Sesamum angolense*

### Literatur

- (1) R. W. DEN OUTER and W. L. H. VEENENDAAL, *Wood anatomy of Uncarina leandrii H. Humb. (Pedaliaceae) and its relation to Bignoniaceae*, IAWA Bull., n.s. 4, 53–59 (1983). ● (2) F.-C. CZYGAN und A. KRÜGER, *Planta Medica* 31, 305 (1977). ● (3) O. POTTERAT et al., *Phytochemistry* 27, 2677 (1988). ● (4) P. TUNMANN und H.-E. HAMMER, *Liebigs Ann. Chem.* 712, 138 (1968). 2,1 g Procumbid aus 10 kg Wurzeldroge; Strukturvorschlag. ● (5) A. BIANCO et al., *Gazz. Chim. Ital.* 101, 764 (1971); R. M. BENDALL et al., *Austral. J. Chem.* 32, 2085 (1979). Procumbid ist 6-Epiantirrhinosid. ● (6) T. KIKUCHI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 31, 2296 (1983). ● (7) J. F. W. BURGER et al., *Phytochemistry* 26, 1453 (1987). ● (8) DOROTHEA

- BEDIGIAN et al., *Sesamin, sesamolin and the origin of sesame*, Biochem. Syst. Ecol. 13, 133–139 (1985). ● (9) Y. FUKUDA, T. OSAWA et al., Agric. Biol. Chem. 49, 301, 3351 (1985). ● (10) S. M. KUPCHAN et al., Tetrahedron 25, 1610 (1969). 5,7,3',4'-Tetrahydroxy-6-methoxyflavon ist Eupafolin; Pedalitin ist 5,6,3',4'-Tetrahydroxy-7-methoxyflavon. ● (11) N. R. KRISHNASWAMY et al., Indian J. Chem. 6, 676 (1968); 8, 1974 (1970). Revision Strukturen Pedalitin und Pedaliin. ● (12) S. M. KASIM et al., Current Sci. 44, 383 (1975). ● (13) S. S. SUBRAMANIAN and A. G. R. NAIR, Phytochemistry 11, 464 (1972). Hier für Pedalitin noch Struktur von MORITA (1960) beibehalten. ● (14) O. STICHER, *Die aktuelle Droge: Harpagophytum procumbens*, Deutsch. Apoth.-Z. 117, 1279–1284 (1977). Mit 39 Literaturangaben. ● (15) O. POTTERAT et al., Helv. Chim. Acta 70, 1551 (1987). ● (16) J.-K.-H. KOCH, *Über ein Chinon und weitere Inhaltsstoffe aus der Wurzel von Harpagophytum procumbens DC.*, Diss. Univ. Würzburg, 1970. ● (17) Y. N. SHUKLA and R. S. THAKUR, Phytochemistry 22, 973 (1983). ● (18) P. TUNMANN und H.-J. BAUERSFELD, Arch. Pharm. 308, 655 (1975). ● (19) D. E. FENWICK and D. OAKENFALL, J. Sci. Food Agric. 34, 186–191 (1983). Keine Angaben über die Natur der Saponine. ● (20) S. K. P. SINHA and J. V. V. DOGRA, Int. J. Crude Drug Res. 23, 77 (1985). Wurzeln sollen auch Alkaloide enthalten. ● (21) H. HOPF et al., Z. Pflanzenphysiol. 114, 485 (1984). ● (22) A. PARVATI and L. L. NARAYANA, *Chemotaxonomy of a few taxa of Pedaliaceae*, Current Sci. 47, 282–283 (1978). ● (23) N. M. NAYAR and K. L. MEHRA, *Sesame: Its uses, botany, cytogenetics, and origin*, Econ. Bot. 24, 20–31 (1970). ● (24) DOROTHEA BEDIGIAN and J. R. HARLAN, *Evidence for cultivation of sesame in the ancient world*, Econ. Bot. 40, 137–154 (1986). ● (25) DOROTHEA BEDIGIAN et al., *Patterns of morphological variation in Sesamum indicum*, Econ. Bot. 40, 353–365 (1986). ● (26) S. CHAND et al., *Colorimetric estimation of sesame oil in adulterated samples*, Current Sci. 43, 790 (1974). Sesamöl ist teuer und wird oft mit billigeren Ölen verfälscht; modifizierter VILLAVECCHIA-Test. ● (27) W. SCHIER und H. BAUERSFELD, *Handelsorten von Harpagophytum procumbens DC.*, Deutsch. Apoth.-Z. 113, 795–796 (1973); 114, 1800–1801 (1974). ● (28) H. BECKER und S. RICHTER, *Eine einfache dünnschichtchromatographische Untersuchung von Harpagophytum procumbens für das Apotheker-Labor*, Pharm. Z. 120, 441–442 (1975). Harpagosid auch in Herba Scrophulariae. ● (29) R. KÄMPF, *Harpagophytum procumbens DC., Teufelskralle*, Schweiz. Apoth.-Z. 114, 337–342 (1976). Übersichtsbericht: Chemie, Analyse, Pharmakologie. ● (30) V. KWASNIEWSKI, *Zur Kenntnis der Inhaltsstoffe der Sekundärwurzeln von Harpagophytum procumbens DC. und zur Frage ihres eventuellen Ersatzes durch einheimische Drogen*, Schweiz. Apoth.-Z. 116, 98–99 (1978). Harpagosid und Harpagid auch im Blatt von *Scrophularia nodosa* und *Verbascum thapsiforme* vorhanden. ● (31) M. HAAG-BRERURIER et al., *Dosage des glucoiridoïdes totaux dans la racine d'Harpagophytum procumbens DC.*, Plantes Méd. Phytothérapie 12, 197–206 (1978). Auch Übersicht über Chemismus und Wirkung der Droge; 37 Literaturhinweise. ● (32) A. ERDÖS et al., *Beitrag zur Pharmakologie und Toxikologie verschiedener Extrakte, sowie des Harpagosids aus Harpagophytum procumbens DC.*, Planta Medica 34, 97–108 (1978). ● (33) S. RAGUSA et al., *A drug used in traditional medicine. Harpagophytum procumbens DC.*, I. *Scanning electron microscope observations*, J. Ethnopharmacol. 11, 245–257 (1984). Pharmacographie. ● (34) F.-C. CZYGAN, *Harpagophytum – Teufelskralle*, Z. Phytothérapie 8, 17–20 (1987). Gewinnung der Droge; Inhaltsstoffe, Wirkungen.

#### Nachtrag (Dezember 1989)

DOROTHEA BEDIGIAN, *Sesamum indicum (Pedaliaceae): Ethnobotany in Sudan, crop diversity, lignans, origin, and related taxa*, Monogr. Syst. Bot. Ann. Missouri Bot. Gard. 25, 315–321 (1988).

**Penaceae** (Bd. V, S. 303)

Anatomische Untersuchungen bestätigten eindeutig Zugehörigkeit der Familie zu den *Myrtales*. Vgl. auch im Nachtrag *Myrtaceae* sub *Myrtales*.

S. CARLQUIST, *Wood anatomy of Penaceae (Myrtales): comparative, phylogenetic, and ecological implications*, Bot. J. Linn. Soc. 75, 211–227 (1977).

**Pentaphylacaceae** (Bd. V, S. 304)

Holzanatomische Untersuchungen mit *Pentaphylax euryoides* ergaben viele primitive Züge, große Ähnlichkeit mit den *Clethraceae* und deutliche Hinweise auf Theaceenverwandtschaft; nach S. CARLQUIST, *Phytomorphology* 34, 84–90 (1984), sollten Pentaphylacaceen, Clethraceen, Cyrillaceen und Aquifoliaceen zu den *Theales* gerechnet werden; Verwandtschaft mit den Celastraceen und Corynocarpaceen besteht kaum.

**Peridiscaceae**

Nur zwei monotypische Genera in Südamerika: *Peridiscus lucidus* und *Whittonia guianensis*; vermutlich verwandt mit *Flacourtiaceae* (früher zu diesen gerechnet) und (oder) *Violaceae*.

B. F. KUKACHKA und R. B. MILLER, *IAWA Bull.*, n.s. 1, 104–109 (1980), entwickelten einen neuen Test zum Nachweis von großen Mengen (i.e. über 1000 ppm) Aluminium im Holz; der Test arbeitet mit Chromazurol S. Bei der Prüfung von sehr vielen Holzmustern (etwa 3000 Gattungen; 250 Familien) wurden positive Reaktionen bei folgenden Sippen beobachtet:

*Apocynaceae*: *Anartia* (= *Bonafousia*), *Carpodinus*

*Cornaceae*: *Mastixia*

*Cunoniaceae*: *Platylophus*, *Schizomeria*

*Escalloniaceae*: *Polyosma*

*Euphorbiaceae*: *Aporusa*, *Baccaurea*, *Maesobotrya*, *Protomegalaria*, *Richeria*

*Icacinaceae*: *Gonocaryum*, *Leptaulus*

*Melastomataceae* s.l.: 27 Genera

*Monimiaceae* s.l.: *Siparuna* p.p., *Tambourissa* p.p., *Wilkiea*

*Olacaceae*: *Octoknema*

*Peridiscaceae*: *Peridiscus lucidus*

*Polygalaceae*: *Moutabea*, *Xanthophyllum*

*Proteaceae*: 9 Genera

*Rhizophoraceae-Anisophylleae*: *Anisophyllea*, *Combretocarpus*, *Poga*, *Polygonanthus*

*Rubiaceae*: 15 Genera

*Symplocaceae*: *Symplocos*

*Theaceae* (inkl. *Goupiaceae*): *Camellia* p.p., *Goupia*, *Laplacea* p.p., *Pyrenaria*

*Violaceae*: *Amphirrhox*

*Vochysiaceae*: *Callistbene*, *Erisma*, *Erismadelphus*, *Qualea*, *Salvertia*, *Vochysia*

Durch Aluminium-Akkumulation im Holz erinnert *Peridiscus* an die neotropischen Violaceen-Gattungen *Allexis* und *Amphirrhox* (vgl. Bd. VI, S. 688).

**Phrymataceae** (Bd. V, S. 305; Bd. VI, S. 792)  
(= *Pbrymaceae*)

Die in Bd. VI bereits erwähnten Lignane von *Phryma leptostachya* var. *asiatica* (Japan. „Haedokuso“) wurden weiterbearbeitet; die Strukturen von Phrymarolin-I und -II und von Leptostachyolacetat sind bekannt (Abb. 449). Ferner wurde Haedoxan-A beschrieben.

E. TANIGUCHI and Y. OCHIMA, Tetrahedron Letters 1972, 653; Agric. Biol. Chem. 33, 466 (1969); 36, 1013, 1489, 1497 (1972); F. ISHIBASHI and E. TANIGUCHI, Agric. Biol. Chem. 50, 3119 (1986).

Nachtrag (Dezember 1989)

Haedoxan-A,  $C_{33}H_{34}O_{14}$  ist ein insektizides Sesquilignan aus frischen Wurzeln von *Phryma leptostachya*: E. TANIGUCHI et al., Agric. Biol. Chem. 53, 631 (1989).

**Phytolaccaceae** (Bd. V, S. 305–310, 449; Bd. VIII, S. 12–17)

Die Betacyane und die biologisch aktiven Saponine und Sapogenine wurden intensiv weiterbearbeitet.

*Betacyane und Betaxanthine* — Vgl. dazu auch bei *Centrospermae* auf S. 12–17 in Bd. VIII. Ergänzend zu den dortigen Angaben und zu den Angaben bei den *Aizoaceae* und *Cactaceae* in Bd. VIII sei auf folgende Arbeiten hingewiesen. Bei *Rivina humilis* kommen gelb- und orangefrüchtige Pflanzen vor; beide enthalten Dopaxanthin und Betalaminsäure als Hauptpigmente und Vulgaxanthin-I, Miraxanthin-I und Indicaxanthin als Nebenpigmente; die orangefrüchtige Form enthält zusätzlich Betanin und wahrscheinlich auch Rivin(i)anin; neues Hauptpigment ist das Humilixanthin mit 5-Hydroxynorleucin (= 2-Amino-5-hydroxypentansäure) als Aminosäurebaustein (1). Humilixanthin wurde auch in Früchten von *Phytolacca acinosa* und *bogotensis* und in Petalen von *Portulaca grandiflora* und von einigen Aizoaceen (*Delosperma luteum*, *Lampranthus aurantiacus* und *preussii*) und in gelben Wurzeln von *Beta vulgaris* nachgewiesen (1). Für genuines Vorkommen von Neobetantin in Früchten von *Phytolacca bogotensis* vgl. auf S. 703 in Bd. VIII beim Addendum Cactaceen. Ferner sei hier auf einen Übersichtsbericht von REZNIK (2) und drei bisher noch nicht aufgeführte Betalain-Arbeiten (3–5) hingewiesen.

*Triterpene und Saponine* (Abb. 449) — Die Phytolaccaceen sind Saponinpflanzen. Ihre Sapogenine sind Derivate der Oleanolsäure. Wegen der vielseitigen Verwendung (Farbstoffpflanzen, Gemüsepflanzen, Seifenpflanzen, Fischgifte, Molluscizida) wurden vorzüglich Vertreter der pan(sub)tropischen Gattung *Phytolacca* inten-

siv bearbeitet; einige Arten gedeihen auch im gemäßigten Klima und sind heute weltweit verbreitet; vgl. z. B. S. 122–125 von MANSFELDS *Kulturpflanzenverzeichnis* (Ref. [1] sub *Cucurbitaceae* in Bd. VIII).

*Anisomeris* – *A. coriacea* ist eine strauchige Art von Chile, deren Wurzeln als Heilmittel verwendet werden; Phytolaccagenin und Phytolaccinsäure<sup>1)</sup> isoliert (8).

*Phytolacca* – *Ph. acinosa* hat saponinreiche Früchte; als Sapogenine wurden Acinosol-, Jaligon- und Spergulagensäure (9), Phytolaccanol, 3-Epiacetylaleuritolsäure, Isophytolaccinsäure, 30-Methylspergulagenat, Isophytolaccagenin-A, Spergulagensäure-A (10), Esculentsäure, Phytolaccagenin-A, Acinosolsäure-A und -B (11) nachgewiesen; mit A und B werden Acetate der entsprechenden nichtacetylierten Saponine angedeutet. Nach DHAR et al. (12) sollen Früchte Ursolsäure und ihr 3-Galaktosid enthalten. ● *Ph. americana* (= *Ph. decandra*), „pokeweed“, ist heute weltweit verbreitet. Die Beeren sind toxisch (7) und saponinhaltig (6, 7). Die Wurzeln sind ebenfalls saponinreich und haben Jaligonsäure und Phytolaccagenin als Hauptsapogenine (13); außerdem enthalten sie PS, ihre Glucoside und deren 6'-Palmitinsäureester (13). Die Wurzelsaponine sind 3-Glykoside von Phytolaccagenin (14), Jaligon- und Esculentsäure (15) und Phytolaccinsäure (16); sie wurden Phytolaccoside-A bis -F genannt (15, 16). Samen lieferten reichlich Acetylaleuritolsäure (17), die früher (18) mit Acetyloleanolsäure verwechselt worden war. ● *Ph. dodecandra* (= *Ph. abyssinica*) ist wichtige Heil- und Seifenpflanze Abessyniens und wird seit 1964 zur Vertilgung von Schnecken, die Zwischenwirte des Erregers von Bilharziosis sind, verwendet (S. 231–244 von JANSEN 1981, l.c. Bd. VII, S. 84). Die Fruchtsaponine haben Oleanolsäure, Hederagenin und Bayogenin als Sapogenine (19, 20), und sind 3-Glykoside (mit stark molluscizider Wirkung) und 3,28-Bisglykoside, die praktisch wirkungslos sind (21, 22). ● *Ph. esculenta* wird in Asien als Gemüse verwendet; die Wurzeln gelten in Korea als Antirheumaticum; sie enthalten Jaligon- und Esculentsäure und Phytolaccagenin (23), und aus Samen wurden PS und Acetylaleuritolsäure und 3-Acetylmyricadiol gewonnen (24). ● Früchte, Blätter und Wurzeln von *Ph. octandra* enthalten Saponine mit Serjaninsäure als Sapogenin (25); Yamolosid-B, das Serjaninsäure-3-digalaktosid, hemmt Dermatophyten (26). ● Aus Früchten von *Ph. rivinoides* wurde Serjaninsäure isoliert (27). ● Unreife Früchte von *Ph. rugosa* werden in Venezuela zum Waschen verwendet; sie lieferten ein Saponin mit Serjaninsäure als Hauptsapogenin (28). ● Wurzeln, Blätter und Früchte von *Ph. thyrsoflora*, einer für das Vieh toxischen Art Brasiliens, sind saponinreich; als Sapogenine wurden in Wurzeln Phytolaccagenin und in Blättern und Beeren Serjaninsäure beobachtet; ein Fruchtsaponin hat eine allosehaltige Triose an OH-3, und 1 Gluc mit Carboxyl-28 verestert (29). ● In Indien wurden die Sapogeninspektren der Früchte der eingebürgerten Arten *Ph. dioica* und *Ph. dodecandra* miteinander verglichen; bei *Ph. dioica* wurden Phytolaccagenin und 2-Desoxyphytolaccagenin (= Phytolaccageninsäure) und bei *Ph. dodecandra* 62% Oleanolsäure, 9% Hederagenin, 15% Bayogenin und 6,5%

<sup>1)</sup> N.B. Die Phytolaccin(in)säure von JOHNSON und SHIMIZU (6) wurde überflüssigerweise durch KANG und WOO (7) in Phytolaccagen(in)säure umbenannt.

2-Hydroxyoleanolsäure beobachtet (30); die Saponine von *Pb. dodecandra* töten Mückenlarven, Schnecken und Spermien und wirken fungizid (30).

*Polyphenole* (Abb. 449) — Nur wenige Untersuchungen über Lignane und Flavonoide. Für Flavonoide vide auch S. 14–15 sub *Centrospermae* in Bd. V.

*Flavonoide* — Blätter von *Pb. thyriflora* enthalten 3-Glykoside von K und K-7-methylether (29).

*Lignane* — Aus Samen von *Pb. americana* wurden die antihepatotoxischen Neolignane Americanin-A (= Americanin) (31) und Americanin-B und -D (32), sowie Isoamericanin-A (32a) isoliert. Americanin-A wurde auch aus Samen von *Pb. thyriflora* erhalten (29).

*Verschiedenes* —

*Schwefelhaltige Verbindungen* — Eine pharmakognostische Arbeit mit *Gallesia integrifolia* (= *G. gorarema* = *G. scorododendrum*) ergab, daß das knoblauchartig riechende Öl der Blätter nicht genuin vorhanden ist, sondern ein Spaltprodukt ist; es enthält außer Palmitinsäure verschiedene Methyl- und -trisulfide (33). *Petiveria alliacea*, eine zweite nach Zwiebelgewächsen riechende Phytolaccacee, enthält freien Schwefel und ein Trithiolanin genanntes Trithiolan, sowie Benzaldehyd, Benzoesäure und *trans*-Stilben (34); eine andere Arbeitsgruppe fand Benzyl-hydroxyethyl-trisulfid (35).

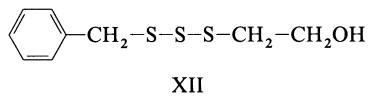
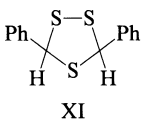
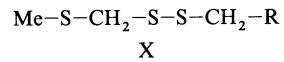
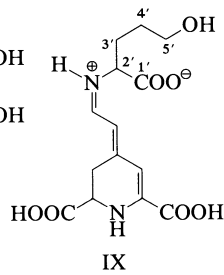
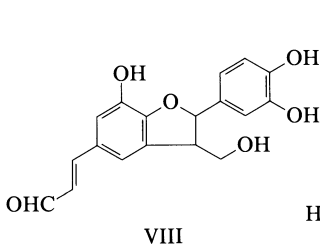
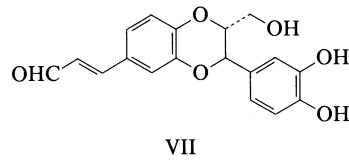
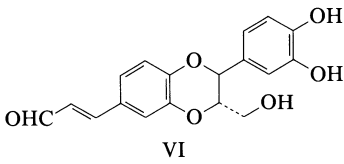
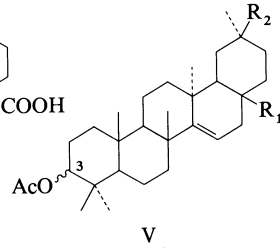
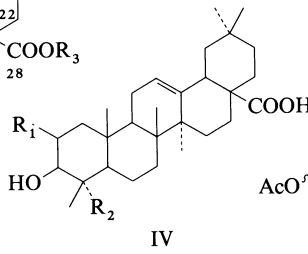
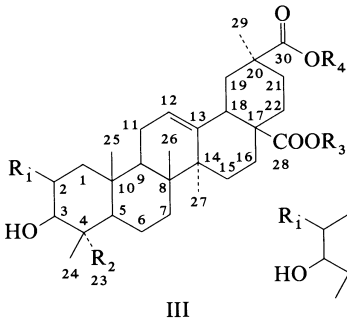
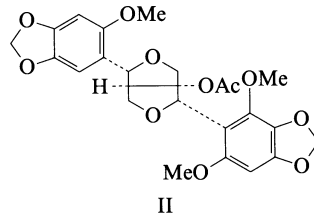
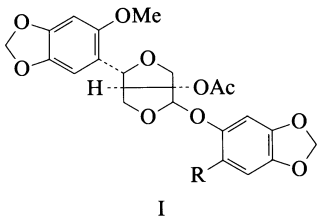
*Cumarine* — Wurden für Blätter von *Gallesia integrifolia* (33) und Wurzeln von *Petiveria alliacea* (36) wahrscheinlich gemacht.

*Stickstoffhaltige Verbindungen* — Die medizinisch verwendeten Wurzeln von *Pb. americana*, *esculenta* und *japonica* enthalten 0,05–0,10%  $\gamma$ -Aminobuttersäure; daneben enthalten Wurzeln von *P. americana* 0,14–0,16% Histamin (37). Ein basisches Protein aus *Pb. americana* besitzt virushemmende Wirkung (38).

*Samenöle* — Samen von *Pb. americana* enthielten 12,2% Öl mit 16:0, 18:0, 18:1, 20:1, 22:1 und 18:2, und PS und Alkanen im Unverseifbaren (39).

## Literatur

- (1) D. STRACK et al., *Phytochemistry* 26, 2285 (1987). ● (2) H. REZNIK, *Betalains*, S. 370–392 in F.-C. CZYGAN (ed.), *Pigments in plants*, G. Fischer Stuttgart – New York 1980. ● (3) D. STRACK and H. REZNIK, *High-performance liquid chromatographic analysis of betaxanthins in Centrospermae (Caryophyllales)*, *Z. Pflanzenphysiol.* 94, 163–167 (1979). U. a. *Rivina humilis*; D. STRACK et al., *High performance liquid chromatography of betalains and its application to pigment analysis in Aizoaceae and Cactaceae*, *ibid.* 101, 215–222 (1981). ● (4) H. REZNIK et al., *Untersuchungen über die Betalainfarbstoffe der Aizoaceae. Die Betaxanthine der Ruschieae*, *Beitr. Biol. Pflanzen* 63, 209–219 (1988). 20 Gattungen; 60 Arten; Dopaxanthin ist praktisch überall Hauptpigment und Betalaminsäure wichtiges Nebenpigment der Blüten. ● (5) DORIS ALARD, *Betalaine der Kakteen*, Diss. Univ. Köln 1985. 175 Arten aus 39 Gattungen geprüft; gesamthaft 13 Betaxanthine und 9 Betacyane nachgewiesen; für die „Gattungen“ *Aylostera*, *Rebutia* und *Sulcorebutia* sippenspezifische Betacyane nachgewiesen; das Betaxanthin Dopaxanthin nur in der Gattung *Parodia* beobachtet. ● (6) A. JOHNSON and Y. SHIMIZU, *Tetrahedron* 30, 2033 (1974). Saft frischer Beeren enthält 0,6% Saponin mit Phytolaccagenin, Demethylphytolaccagenin, Phytolaccinsäure und Spuren Oleanolsäure als Sapogeninen. ● (7) S. S. KANG and W. S. Woo, *J. Nat. Prod.* 43, 510 (1980). Sie Saponine frischer Beeren lieferten bei Hydrolyse



Phytolaccagenin, Jaligonsäure, Esculent(in)säure, Phytolaccinsäure (hier Phytolaccagenin-säure genannt) und Pokeberrygenin (Acinosolsäure-30-methylester) und Spuren Acinosol-säure. ● (8) H. H. APPEL et al., *Planta Medica* 53, 115 (1987). ● (9) K.-W. GLOMBITZA et al., *Planta Medica* 27, 367 (1975). Sapogenine nach Methylierung und Acetylierung isoliert. ● (10) T. K. RAZDAN et al., *Phytochemistry* 21, 2339 (1982); 22, 1797 (1983). ● (11) S. HARKAR et al., *Phytochemistry* 23, 2893 (1984). ● (12) D. N. DHAR et al., *Planta Medica* 32, 225 (1977). ● (13) W. S. WOO, *Phytochemistry* 13, 2887 (1974). ● (14) Y. SUGA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 26, 520 (1978). ● (15) W. S. WOO et al., *Phytochemistry* 15, 1315 (1976); *Planta Medica* 34, 87 (1978). ● (16) S. S. KANG and W. S. WOO, *Planta Medica* 53, 338 (1987). ● (17) W. S. WOO and H. WAGNER, *Phytochemistry* 16, 1845 (1977). ● (18) D. E. BURKE and P. W. LE QUESNE, *Phytochemistry* 10, 3319 (1971). ● (19) J. W. POWELL and W. B. WHALLY, *Phytochemistry* 8, 2105 (1969). ● (20) R. M. PARKHURST et al., *Phytochemistry* 12, 1437 (1973). ● (21) B. DOMON and K. HOSTETTMANN, *Helv. Chim. Acta* 67, 1310 (1984). ● (22) K. HOSTETTMANN, *Saponines et schistosomiase*, Schweiz. Apoth. Z. 123, 220–227 (1985). ● (23) W. S. WOO, *J. Nat. Prod.* 36, 326 (1973); *Phytochemistry* 14, 1885 (1975). ● (24) W. S. WOO and S. S. KANG, *Phytochemistry* 24, 1116 (1985). ● (25) H. T. C. HOWARD, *Phytochemistry* 12, 2307 (1973). ● (26) M. MORENO and V. M. RODRIGUEZ, *Phytochemistry* 20, 1446 (1981). Die Pflanze wird in Mexiko u. a. „Yamole“ genannt und gegen gewisse Hautkrankheiten verwendet. ● (27) A. G. GONZALEZ et al., *An. Quim. (Madrid)* 68, 1057 (1972). ● (28) A. MORALES MÉNDEZ, *Rev. Latinoamer. Quim.* 9, 94 (1978). ● (29) M. HARAGUCHI et al., *Phytochemistry* 27, 2291 (1988). ● (30) R. M. PARKHURST, *The chemotaxonomy of Phytolacca*

Abb. 449. Einige Inhaltstoffe der *Phrymaceae* und *Phytolaccaceae*

*Phrymaceae*: I = Phrymarolin-I (R = OMe) und Phrymarolin-II (R = H) ● II = Lepto-stachyolacetat.

*Phytolaccaceae*: III–V = Triterpensapogenine:

III:	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	IV:	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Phytolaccagenin	OH	CH <sub>2</sub> OH	H	Me	Oleanolsäure	H	Me
Jaligonsäure	OH	CH <sub>2</sub> OH	H	H	2-Hydroxyolea-nolsäure	OH	Me
Pokeberrygenin	OH	Me	H	Me	Hederagenin	H	CH <sub>2</sub> OH
Acinosolsäure	OH	Me	H	H	Bayogenin	OH	CH <sub>2</sub> OH
Phytolaccinsäure (= Phytolaccage-ninsäure)	H	CH <sub>2</sub> OH	H	Me	V:		
Esculent(in)säure	H	CH <sub>2</sub> OH	H	H	Acetylaleuritol-säure: 3β	COOH	Me
Serjaninsäure	H	Me	H	Me			
Spergulagen(in)-säure	H	Me	H	H	3-Epiacetylaleu-ritolsäure: 3α	COOH	Me
Isophytolacca-genin	OH	CH <sub>2</sub> OH	Me	H	Phytolaccanol: 3α	Me	CH <sub>2</sub> OH
Isophytolacca-geninsäure	H	CH <sub>2</sub> OH	Me	H	3-Acetylmyrica-diol: 3β	CH <sub>2</sub> OH	Me

VI–VIII = 3 *Phytolacca*-Neolignane C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub>: VI = Americanin-A ● VII = Isoamericanin-A ● VIII = Americanin-D ● IX = Betaxanthin Humilixanthin aus *Rivina humilis* ● X = Mögliche Strukturen zweier Disulfide aus Blättern von *Gallesia integrifolia* (R = SMe und R = H) ● XI und XII = Trithiolaniacin, C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>S<sub>3</sub>, und bakterizides Benzylhydroxy-ethyltrisulfid aus *Petiveria alliacea*



*species*, Indian J. Chem. 13, 757–758 (1975). ● (31) W. S. Woo et al., Tetrahedron Letters 1978, 3239; Americanin; S. ANTUS et al., Liebigs Ann. Chem. 1986, 647: Revision Americanin (= Americanin-A)-Struktur; gleichzeitig Bestätigung der Hydnocarpin-Struktur (*Hydnocarpus wightiana*, Flacourtiaceae). ● (32) W. S. Woo et al., Tetrahedron Letters 21, 4255 (1980): Americanin-B und -D. ● (32a) T. HASEGAWA et al., Chemistry Letters 1987, 329: Isolation von Isoamericanin-A; H. TANAKA et al., Chem. Pharm. Bull. 35, 3603 (1987): Synthese von Americanin-A und Isoamericanin-A. ● (33) MARIA K. AKISUE, *Contribuição ao estudo farmacognóstico da folha de Galesia integrifolia* (Spreng.) Harms, Tese Fac. Cienc. Farm. Univ. São Paulo 1972. Taxonomie, Morphologie, Anatomie, orientierende chemische Arbeiten. ● (34) E. K. ADESOGAN, J. C. S. Chem. Commun. 1974, 906. ● (35) CH. VON SZCZEPANSKI et al., Arzneimittel-Forschung 22, 1975 (1972). ● (36) A. B. ROCHA et al., C.A. 72, 39 788 (1970). ● (37) S. FUNAYAMA and H. HIKINO, J. Nat. Prod. 42, 672 (1979). Diureticum und Hypotensivum von Ostasien. ● (38) S. D. WYATT and R. J. SHEPHERD, Phytopathology 59, 1787 (1969). ● (39) S. ENDO, C.A. 70, 35 074 (1969).

#### Nachtrag (Dezember 1989)

Aus 30 kg Früchten von *Phytolacca americana* wurden 30 mg einer Phytolacin genannten papainähnlichen Protease isoliert: M. KANEDA et al., Phytochemistry 27, 3661 (1988). Esculentosid-H ist ein neues biologisch aktives Saponin mit Phytolaccagenin als Aglykon aus getrockneten Wurzeln von *Pb. esculenta*: Y.-H. YI and C.-L. WANG, Planta Medica 55, 551 (1989).

### Piperaceae (Bd. V, S. 311–324, 449–451, 458)

Überall, wo Piperaceen wachsen, werden sie durch den Mensch als Gewürz-, Genuß-, Arznei- oder Gemüsepflanzen verwendet (1–7).

#### Chemische Merkmale (Abb. 450, 451)

*Etherische Öle* — Viele neue Untersuchungen; Mono- und Sesquiterpene und (oder) Phenylpropane sind meistens Hauptbestandteile. Neue Aromaten sind: Drei Propiophenone aus *Piper marginatum* (8, 9),  $\gamma$ -oxidierte Phenylpropane aus *Piper lenticellosum* (10) und *novae-hollandiae* (11), Isosafrol und Sarisan aus *P. lenticellosum* (12), Pseudodillapiol aus *P. aduncum* und *hispidum* (31), ein Hydroxysafrol aus *Peperomia subspatulata* (13) und zwei Phenylmethane aus *Piper lenticellosum* (10, 12). Für Myristicin und Dillapiol aus *Piper aduncum* wurde insektizide Wirkung nachgewiesen (14). Für die Familie neue Mono- und Sesquiterpene sind u. a. das Piperiton aus *P. aduncum* (14), das Caryophyllenoxid aus *Piper brachystachyum* und *bookeri* (15) und *P. auritum* (32) und das Ishwarol aus *Piper amalago* (16).

*Lignane und Neolignane* (vgl. Bd. V, S. 314, 450, 458) — Die eigentlichen Lignane, welche in der Familie weitverbreitet sind, werden nicht selten durch Neolignane ersetzt oder von solchen begleitet. Einige dieser Lignanoide sind biologisch recht aktive Pflanzenstoffe. Beispiele sind die Neolignane aus Blättern von *Piper futokad-*

*zura* Sieb. (= *P. kadzura* [Choisy] Ohwi) mit Antifeedant-Wirkung: Futochinol,  $C_{21}H_{22}O_5$ , und Futoenon,  $C_{20}H_{20}O_5$  (17), Piperenon,  $C_{22}H_{26}O_6$  (18), Isofutochinol-A und -B,  $C_{21}H_{22}O_5$ , und Isodihydrofutochinol-A und -B,  $C_{21}H_{24}O_5$  (19, 20). Auch die aus Stengeln der gleichen Art gewonnenen Neolignane Kadsurenon,  $C_{21}H_{24}O_5$ , Kadsurin-A,  $C_{21}H_{24}O_6$ , und Kadsurin-B,  $C_{21}H_{26}O_6$ , zeigten bemerkenswerte pharmakologische Wirkungen (21).

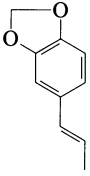
*Scharfstoffe und weitere Amide* (vgl. Bd. V, S. 314, 450) — Die Zahl der gegenwärtig bekannten, oft scharfschmeckenden Piperaceen-Amide ist überraschend groß. Gut untersuchte Arten, wie etwa *Piper nigrum*, weisen ein erstaunlich vielfältiges Amidspektrum auf. Einige Vertreter der Stoffklasse wirken insektizid; andere haben ausgesprochen schleimhautreizende Eigenschaften. Außer den in Bd. V, S. 315, bereits aufgeführten Amidbausteinen I–VII sind viele weitere dazugekommen. Hinsichtlich der Amine sind weitere Piperidinderivate, kettenverlängerte Isobutylamine, Pyrrolidin und Pyrrolidinderivate und Tyramin, zu erwähnen, und hinsichtlich der Säuren sind weitere aromatische Säuren und eine große Zahl von gesättigten und ein- bis mehrfach ungesättigten  $C_7$ - bis  $C_{20}$ -Fettsäuren bemerkenswert. Der insektizide Compositen-Scharfstoff Pellitorin (= Isobutylamid der 2,4-Decadiensäure) wurde beispielsweise aus weißem Pfeffer von Sumatra (Früchte von *Piper nigrum*) isoliert (22). Piplartin und Piperlongumin sind identisch und besitzen die Zusammensetzung  $C_{17}H_{19}NO_5$  (23). Piperovatin hat die Bruttoformel  $C_{17}H_{23}NO_2$ ; es ist das Isobutylamid der 6-(4-Methoxyphenyl)-sorbinsäure; beim Jaborandin dürfte es sich um unreines Piperovatin gehandelt haben (vgl. zu diesem Bd. V, S. 315). Die Piperaceenamide werden in der Literatur oft als Alkaloide bezeichnet, wobei je nach Autor nur die Amide mit N-Heterozyklus (Piperidin, Pyrrolidin), oder aber auch die Isobutylamide in die Naturstoffklasse der Alkaloide einbezogen werden. Da die meisten Piperaceenamide in verschiedener Hinsicht von den typischen Pflanzenalkaloiden abweichen, rechne ich sie zu der Naturstoffklasse der Piperaceen-Amide, obwohl beispielsweise für Piplartin Lysin und Phenylalanin als Bausteine nachgewiesen wurden (100). Echte Alkaloide fehlen der Familie aber nicht (vgl. später).

Amide besonderer Art sind die Dipeptide Aurantiamid, Aurantiamidacetat und Aurantiamidbenzoat aus Samen von *Piper aurantiacum* und *P. sylvaticum* (24, 25, 26). Aus *P. aurantiacum* wurden auch Vanillinsäure und einer der Aurantiamidbausteine, das N-Benzoylphenylalanin, isoliert (26). Derartige Dipeptidamide sind auch von Ranunculaceen, Compositen und weiteren Familien bekannt.

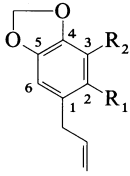
#### *Benzoe- und Zimtsäuren und flavonoide Verbindungen* —

*Benzoe- und Zimtsäuren* — Freie 3,4,5-Trimethoxyzimtsäure wurde aus Wurzeln von *Piper longum* (27) und *P. tuberculatum* (28) erhalten. Blätter von *Piper hookeri* lieferten Phenylethylbenzoat,  $C_{15}H_{14}O_2$  (29). Grüne, unreife Früchte von *Piper nigrum* neigen zur Schwarzfärbung; die Melanogenese wird durch Vorhandensein einer *o*-Diphenoloxidase und von einem 3,4-Dihydroxyphenylethylalkoholglucosid (*o*-Hydroxysalidosid) bedingt (30).

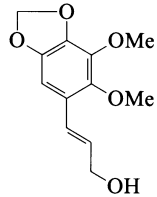
Isoprenylierte *p*-Hydroxybenzoesäuren scheinen recht häufig zu sein und in vielen Varianten aufzutreten: 4-Methoxy-3,5-diprenylbenzoesäure aus Früchten



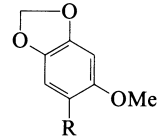
I



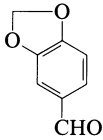
II



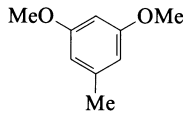
III



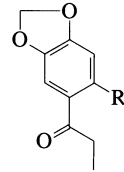
IV



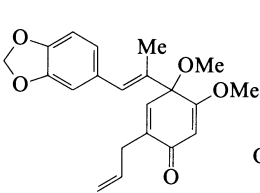
V



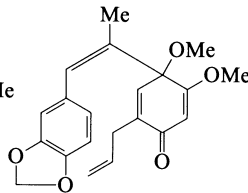
VI



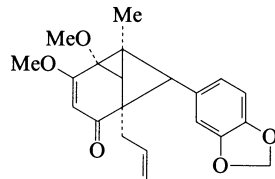
VII



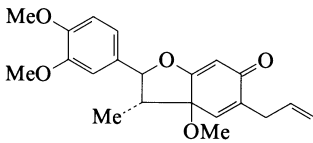
VIII



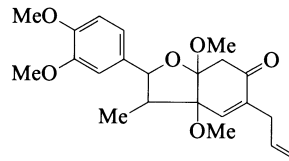
IX



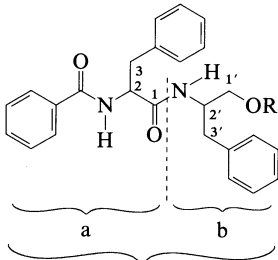
X



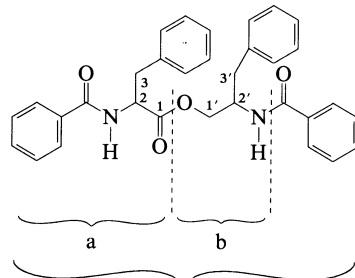
XI



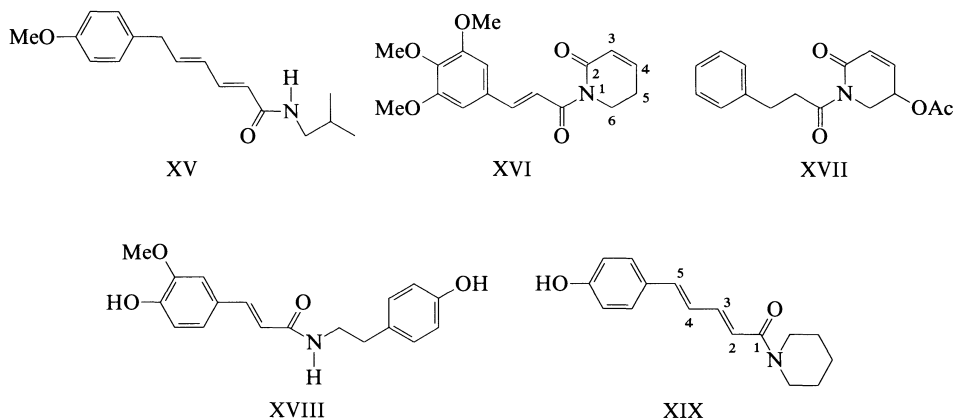
XII



XIII



XIV

Abb. 450. Einige Phenylpropane, Neolignane und Amide der *Piperaceae*

I = Isosafrol ● II = 3-Hydroxysafrol ( $R_1 = H, R_2 = OH$ ) und Sarisan ( $R_1 = OMe, R_2 = H$ : auch aus der Lauracee *Beilschmiedia miersii* bekannt) ● III =  $\gamma$ -Hydroxyisodillapiol aus *Piper novae-hollandiae* ● IV = 2-Methoxy-4,5-methylenedioxyzimtaldehyd ( $R = -CH = CH - CHO$ ) und 2-Methoxy-4,5-methylenedioxybenzaldehyd ( $R = CHO$ ) aus *Piper lenticellosum* ● V = Piperonal aus *Piper marginatum* ● VI = 3,5-Dimethoxytoluol aus *P. lenticellosum* ● VII = Drei Propiophenone aus *Piper marginatum* ( $R = H$ ;  $R = OH$  [= Kakuol aus *Asiasarum heterotropoides*];  $R = OMe$ ) ● VIII = Futochinol ● IX = Isofutochinol-B ● X = Isofutochinol-A ● XI = Kadzurenol ● XII = Piperenon ● XIII = Aurantiamid ( $R = H$ ), Aurantiamidacetat ( $R = Ac$ ) und Aurantiamidbenzoat ( $R = Bz$ ) ● XIV = Auranamid ● XV = Piperovatin (Biogenese: *p*-Hydroxyphenylethylsäure + 2 Acetat + Isobutylamin?) ● XVI = Pipilartin = Piperlongumin ● XVII = Pipermethystin aus *Piper methysticum* ● XVIII = N-Feruloyltyramin ● XIX = Cumaperin („Coupaperine“)

VIII–XII aus *Piper futokadzura* (= *P. kadzura*)

XIII und XIV aus *Piper aurantiacum* (a = N-Benzoylphenylalanin-Baustein und b = Phenylalaninol-Baustein): Ref. [24–26]

XVIII und XIX aus weißem Pfeffer (*Piper nigrum*)

von *Piper aduncum* und *hispidum* von Jamaica (31); 4-Hydroxy-5-farnesylbenzoesäure und die verwandte Piperchromensäure und die von Protocatechusäure abgeleiteten,  $C_{15}$ -substituierten Stoffe Pipersäure und Piperchromsäure aus Blättern von *Piper auritum* (32); zwei isoprenylierte *p*-Hydroxybenzoesäuremethylester aus Stammrinde von *Piper hostmannianum* (33); 3-Farnesyl-4-hydroxybenzoesäure (von Hydrophyllaceen bekannt: VI auf Abb. 387 in Bd. VIII) und ihr Methylester aus *Piper marginatum* (34); 4-Nerolidylbrenzcatechin aus Wurzeln und Blättern von *Pothomorphe umbellata* (= *Heckeria umbellata* = *Piper umbellatum*); dieses *o*-Dihydroxyphenol dürfte die gegen *Plasmodium berghei* wirksame Komponente der Pflanze sein (35, 36).

*Chalkone und Flavonoide* – Vgl. Bd. V, S. 451. Isoliert wurden: 2,6-Dihydroxy-6-methoxydihydrochalkon und das entsprechende Flavanon Pinostrobin aus *P. aduncum* und *hispidum* (31). ● Flavokawain-C, 2,4'-Dihydroxy-4,6-dimethoxychalkon,

aus Wurzeln von *P. methysticum* (37). ● Pinostrobin und das aus *Unona lawii* (*Annonaceae*) bereits bekannte 5-Hydroxy-7-methoxy-6,8-dimethylflavanon aus *P. bostmanianum* (33). ● 5-Hydroxy-7,4'-dimethoxyflavon und sein 3'-Methoxyderivat,  $C_{18}H_{16}O_6$ , aus Früchten von *Piper peepuloides* (38). ● Tectochrysin, 4'-Methoxy- und 3',4'-Dimethoxytectochrysin aus Samen von *P. sylvaticum* (39, 40). ● Die C-Glykoflavone Vitexin und Marginatosid (= 6'-Gentiobiosylvitexin) aus Blättern von *Piper marginatum* (41). ● Zwei Chalkone, drei Flavanone und *p*-Hexadecenylphenol aus beblätterten Zweigen von *P. hispidum* var. *obliquum* von Brasilien (42).

*Reservestoffe der Samen* — Samen von *Piper cubeba*, *longum* und *nigrum* enthalten 9–12% Öl mit 16–32% 16:0, 2–5% 18:0, 19–30% 18:1, 26–36% 18:2 und 8–19% 18:3 (43).

*Neu nachgewiesene Verbindungsklassen* —

*Alkaloide* — Wurzeln von *Piper auritum* lieferten die 4,5-Dioxoaporphine Cepharadion-A und -B (44). Stengel von *Piper sanctum* enthielten Cepharadion-A, und in Wurzeln konnte Cepharadion-B nachgewiesen werden (45). Aus frischen Wurzeln von *P. longum* konnten fünf 4,5-Dioxoaporphine und vier Aristololactame isoliert werden (46). Offensichtlich metabolisieren die Piperaceen gebildete Aporphinalkaloide ähnlich wie die Aristolochiaceen; Speicherung von gewöhnlichen Aporphinen scheint zu unterbleiben.

*Cyanogene Verbindungen* — Nach KAPLAN et al. (l. c. Bd. VII, S. 369) waren die Blätter einer nicht genau bestimmten *Piper*-Art Brasiliens cyanogen.

*Benzylalkoholderivate vom Typus des Crotepoxids* (= polyoxygenierte Cyclohexanderivate; vgl. Bd. VIII bei den Annonaceen, S. 44 und 49: VII–X von Abb. 274; und bei den Euphorbiaceen, S. 448: IX von Abb. 358) — Blätter von *Piper brachystachyum* lieferten Crotepoxid, Apiol, Sitosterin, Triacontan und Triacontanol (47). Futoxid aus Stengeln und Blättern von *P. futokadzura* erwies sich als identisch mit Crotepoxid (48). Blätter von *Piper hookeri* lieferten 0,2% Pipoxid,  $C_{21}H_{18}O_6$ , und Pipoxidchlorhydrin,  $C_{21}H_{19}ClO_6$  (49), und aus seinen Stengeln wurde Crotepoxid erhalten (50); die Struktur des Pipoxids wurde später korrigiert (vgl. Bd. VIII, IX auf S. 49 und Ref. [7] auf S. 47). Auch *Piper attenuatum* lieferte Crotepoxid (51). Offensichtlich sind solche Benzylalkoholderivate bei asiatischen *Piper*-Arten nicht selten.

*Benzyliden- und Cinnamylidenbutenolide* — Aus Wurzeln und Stengeln von *Piper sanctum* von Mexico wurden die Cinnamylidenbutenolide Piperolid, Dioxymethylpiperolid und Epoxy-piperolid und das entsprechende Glykol isoliert (52, 53), und Wurzeln von *P. fadyenii* von Jamaica lieferten Fadyenolid, ein Gemisch von stereoisomeren Benzylidenbutenoliden (54). Es handelt sich offenbar um die  $\gamma$ -Lacton-Variante der bei Lauraceen (Bd. IV, S. 367–369) und altweltlichen *Piper*-Arten (Bd. V, S. 318) verbreiteten Benzyl- und Styryl- $\alpha$ -Pyrone (sind  $\delta$ -Lactone).

*Triterpene, Sterine und Wachse* — Alkane, Alkanole, Wachsester und PS sind Ubiquisten, welche öfters als Nebenprodukte auf der Suche nach Wirkstoffen isoliert wurden. Ihre Isolation wird gelegentlich andernorts erwähnt. Aus getrockneten Betelblättern (*Piper betle*) wurden  $\beta$ - und  $\gamma$ -Sitosterin, Stearinsäure, Hentriacontan, Pentatriacontan, *n*-Triacontanol und Chavicol erhalten (55). Triterpene scheinen

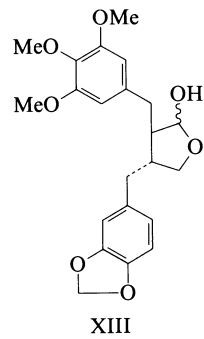
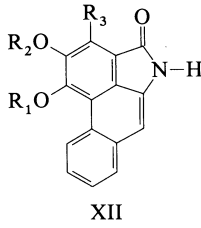
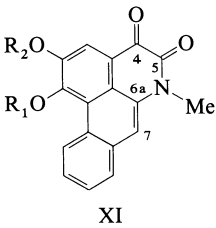
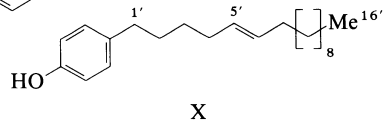
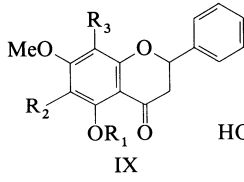
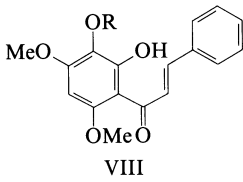
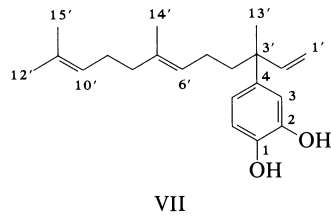
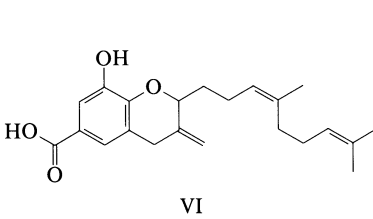
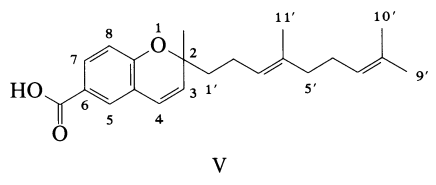
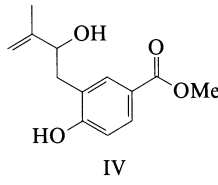
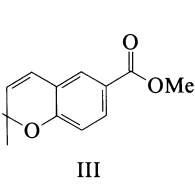
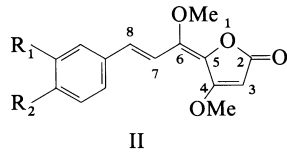
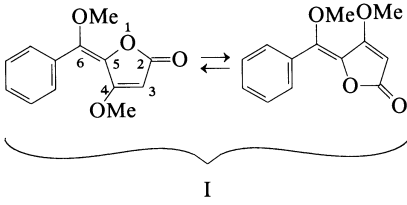
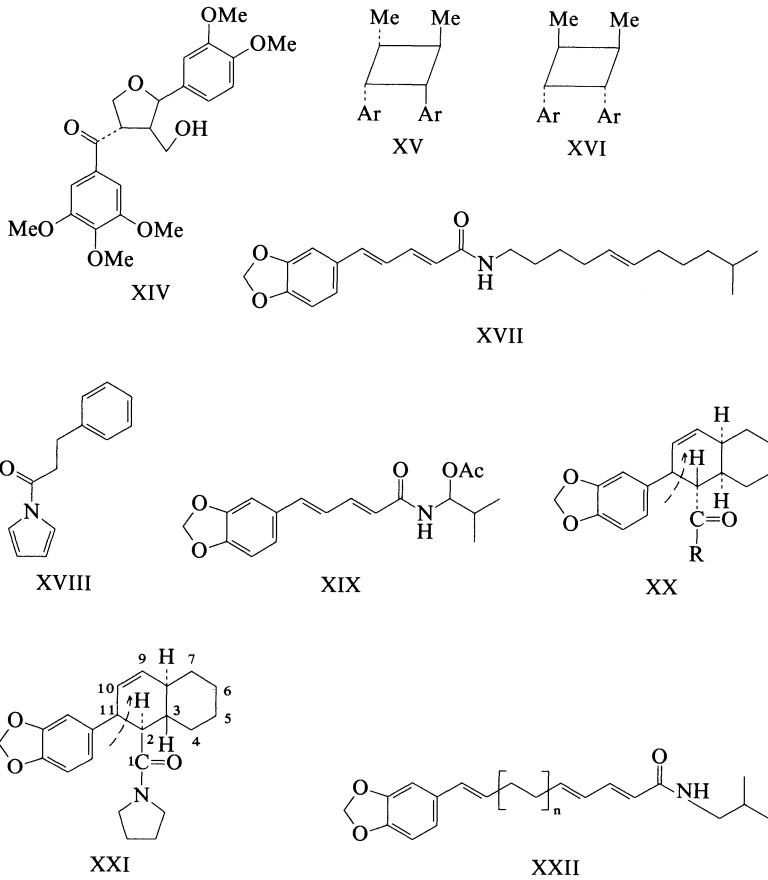


Abb. 451.

Abb. 451. Einige neue *Piper*-Inhaltstoffe

I = Fadyenolid aus *Piper fadyenii* (*Z*- und *E*-Form) ● II = Piperolid ( $R_1 = R_2 = H$ ) und Dioxymethylenpiperolid ( $R_1 + R_2 = O-CH_2-O$ ) aus *Piper sanctum* ● III = Chromen aus *Piper hostmannianum* ● IV = Isoprenyliertes Methyl-*p*-hydroxybenzoat,  $C_{13}H_{16}O_4$ , aus *Piper hostmannianum* ● V + VI = Piperchromensäure,  $C_{22}H_{28}O_3$ , und Piperchromansäure,  $C_{22}H_{28}O_4$ , aus *Piper auritum* ● VII = Nerolidylbrenzcatechin (= „4-Nerolidyl catechol“),  $C_{21}H_{30}O_2$ , aus *Pothomorphe umbellata* ● VIII = Chalkone aus *Piper hispidum* ( $R = H$  und  $R = Me$ ) ● IX = Flavanone aus *Piper hispidum* ( $R_1 = Me$ ,  $R_2 = H$  oder  $OH$ ,  $R_3 = H$ ,  $OH$  oder  $OMe$ ) und *P. hostmannianum* ( $R_1 = H$ ,  $R_2 = R_3 = Me$ ; auch aus der Annonacee *Unona lawii* bekannt) ● X = 4-Hexadecenylphenol aus *P. hispidum* ● XI = 4,5-Dioxo-6a,7-dehydroaporphine Cephারণion-A und -B und Piperadion ( $R_1 = R_2 = Me$ ;  $R_1 + R_2 = -CH_2-$ ;  $R_1 = Me$ ,  $R_2 = H$ ) aus *Piper*-Arten (und verschiedenen *Polycarpicaceae*) ● XII = Aristololactame Aristololactam-A-II, Piperlactam-A und -B ( $R_1 = Me$ ,  $R_2 = R_3 = H$ ;  $R_1 = R_3 = H$ ,  $R_2 = Me$ ;  $R_1 = H$ ,  $R_2 = Me$ ,  $R_3 = OMe$ ) aus *Piper*-Arten (und verschiedenen Aristolochiaceen und weiteren *Polycarpicaceae*) ● XIII = Clusin,  $C_{22}H_{26}O_7$ , aus *Piper clusii* und *P. cubeba* ● XIV = Sylvon,  $C_{23}H_{28}O_8$ , aus *Piper sylvaticum* ● XV = Magnosalin ● XVI = Heterotropan ● XVII = Sylvatin,  $C_{24}H_{33}NO_3$ , aus *Piper sylvaticum* ● XVIII = N-

selten in größeren Mengen gespeichert zu werden. Bisher sind nur Friedelin aus *Piper tristachyon* (56) und Friedelin und Epifriedelanol aus *Piper aurantiacum* (57) bekannt geworden.

*Ergänzungen zu den Inhaltstoffen einzelner Arten —*

*Macropiper* – Aus Blättern von *M. excelsum* wurden vier neue bifuranoide Lignane mit insektizider Wirkung isoliert (58); Holz lieferte noch Lirioresinol-C-dimethylether (59). Monographie der Gattung (60).

*Peperomia* – Im Gegensatz zu *Piper* wenig bearbeitete Gattung. Die in Kolumbien als Stomachicum verwendete *P. subspatulata* hat öleiche Wurzeln, Stengel und Blätter (0,5–1% des Frischgewichtes); Hauptbestandteile sind Farnesen, Apiol, 3-Hydroxysafrol und Safrol (49%) (13).

*Piper* (inkl. *Ottonia*) – Übersichtsberichte über Chemismus der Gattung (61, 62); Prüfung der insektiziden Wirkung der Inhaltstoffe von Arten von Jamaica (63). ● *P. aduncum* von Fiji lieferte aus Blättern und Stengeln ein etherisches Öl mit 58% Dillapiol und 4% Piperiton (64), und Pflanzen von Panama hatten ein Blattöl mit 90% Dillapiol aber ohne Piperiton (65). ● *P. amalago*, eine Arzneipflanze Mexikos und Westindiens, hat Wurzeln mit einem auffallend komplexen Amidspektrum (66, 67); es handelt sich um 21 Pyrrolidide, worunter Trichostachin und Wisanidin, 10 Isobutylamide, worunter Piperlonguminin, Fagaramid (Formel Bd. VI, S. 189) und 3,4-Dimethoxybenzoesäure-isobutylamid und um 5 *n*-Pentyl- und Isopentylamide von Zimtsäuren, Piperinsäure und der bereits erwähnten Benzoesäure ([67]: Guadeloupe), oder um das Pyrrolidid und Piperidid der 3,4-Methylendioxy-6-methoxyzimtsäure ([66]: Mexico). ● Ein sedativ und anästhesierend wirkendes Dimethoxyphenylpropylamid wurde für *P. arboricolum* beschrieben (68). ● *Piper argrophyllum* lieferte N-Isobutyloctadeca-2,4-dienamid und Piperin (69). ● Wurzeln von *P. attenuatum* enthielten Piperin, Piperlonguminin, Guineensin und N-Isobutyldeca-2,4-dienamid (70). ● Früchte von *P. aurantiacum* lieferten auch Sitosterin, Piperin, Piperettin und Sylvatin (71). ● *Piper auritum*, eine Arzneipflanze Mittelamerikas, wurde anatomisch genau beschrieben (Sproß, Blatt, Blütenstand [72]), und aus frischen Blättern wurde 0,70% eines etherischen Öls mit 40% Safrol, 3 weiteren Phenylpropanen, 13 Sesqui- und 21 Monoterpenen gewonnen (73). ● Beblätterte

Dihydrocinnamoylpyrrol (= Pyrrolhydrocinnamid),  $C_{13}H_{13}NO$ , aus *Piper sarmentosum* ● XIX = Corcovadin,  $C_{18}H_{21}NO_5$ , aus *Piper corcovadense* ● XX = Cyclostachin-A,  $C_{22}H_{27}NO_3$ , (R = N-Pyrrolydyl) und Cyclopiperstachin,  $C_{22}H_{29}NO_3$ , (R = -NH-CH<sub>2</sub>-CHMe<sub>2</sub>) aus *Piper tricostachyon* ● XXI = Cyclostachin-B ● XXII = Insektizide *Piper*-Amide Refractamid-A (n = 1), Piperid (n = 2) und Guineensin (n = 3)

I und II =  $\gamma$ -Lacton-Varianten der Kawa-Lactone und Phenyl- $\alpha$ -Pyrone

III–VII = Isoprenylierte Phenole und phenolische Benzoesäuren

XI–XII = Aporphinoide der Piperaceen

XIII und XIV = Lignane

XV und XVI = Neolignane vom Diarylcyclobutan-Typ (Ar = 2,4,5-Trimethoxyphenyl)

XVII–XXI = Einige neue Pfefferamide (XX und XXI = zyklisierte Piperonylundeca-triensäurederivate?)



Stengel von *P. banksii* von Queensland lieferten Elemicin, Dillapiol und N-Isobutyl-2,4-octadienamid (74). ● Aus Blättern von *P. bartlingianum* wurde Dihydropipartin erhalten (75). ● Frische Blätter von *P. betle* lieferten etwa 1% eines Propenylphenol-Gemisches mit ausgesprochener fungizider und nematozider Wirkung: Chavicol, Chavibetol, Chavibetolacetat, Allylbrenzcatechin (4-Allyl-1,2-dihydroxybenzol) und dessen Diacetat (76). ● Samen von *P. brachystachyum* lieferten Sylvestrin, Asarinin und Sesamin (77). ● *P. callosum* gehört zur Gruppe der „falschen Jaborandi“ Südamerikas; Wurzeln lieferten die Isobutylamide Piperovatin (anästhesierende Komponente), Pipercollosin und Pipercollosidin (78). ● Wurzeln von *P. chaba* lieferten Sitosterin, Piperin, Sylvatin und Piperlonguminin (79). ● *Piperclusii* enthält Sitosterin, Asaronaldehyd, Piperin und die Lignane Sesamin, Hinokinin, Cubebin, Dihydrocubebin, Desoxypodorhizon, Clusin und 4 Clusinderivate (80). ● Auch *P. corcovadense* (= *Ottonia corcovadensis*) gehört zu den „falschen Jaborandi“; Wurzeln lieferten Piperovatin, Piperlonguminin, Isopiperlonguminin, Corcovadin und Isocorcovadin (81). ● Struktur und Stereochemie von (–)-Cubebin aus *P. cubeba* wurden definitiv geklärt (82); ferner wurden aus Kubeben viele neue Bibenzylbutyrolactonlignane und davon ableitbare Halbacetale und 2,3-Dibenzylbutane und die Neolignane Magnosalin und Heterotropan erhalten (83, 84). ● *P. frutescens* (= *Ottonia frutescens*), ebenfalls eine „falsche Jaborandi“, enthält in Wurzeln Piperovatin; ethnobotanische Angaben lassen vermuten, daß dieses schleimhautanästhesierende Prinzip ebenfalls in *Ottonia propinqua*, *P. auritum*, *dariense*, *decumanum* und *tuberculatum* vorkommt (85). ● Blätter von *P. futokadzura* lieferten auch Futoamid, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>O<sub>3</sub>N, das N-Isobutylamid der 7-Methylenedioxyphenyl-2,6-heptadiensäure (86). ● *P. guineense*, eine westafrikanische Art, gehört zu den am besten bekannten Piperaceen; Früchte oder Samen lieferten eine ganze Reihe von Piper-Amiden (87–92); eine gewisse Beziehung der Amidspektren zur Herkunft des Materials wurde beobachtet (87); gemeinsames Vorkommen von Piperin, Trichostachin, Piperlonguminin, von ihren 2'-Methoxyderivaten, von Guineensin und von Isobutylamiden von ungesättigten Fettsäuren wurde nachgewiesen (87, 88, 90); auch Sylvatin, Trichostachin, Dihydropiperin, Dihydropiperlonguminin (89); Wisanin (2'-Methoxypiperin), Dihydrowisanin und Wisanidin (= Okolasin = 2'-Methoxytrichostachin) wurden 1977 aus Samen erhalten (91); auch Piperolein-B wurde für Früchte beschrieben (92); Wurzel oder Wurzelrinde enthalten Wisanin, *cis*-4-Wisanin, Wisanidin, Piperin, Dihydropiperin und N-Isobutyl-2,4-eicosadienamid (87, 93) und Trichostachin (89); Stengel lieferten Wisanin (2'-Methoxypiperin [87]); aus Blättern wurde Dihydrocubebin isoliert (94). ● *P. jaborandi* (= *Ottonia anisum* = *O. jaborandi* = *Serronia jaborandi*) enthält in Wurzeln Fettsäureester, Terpenoide, 1-Butyl-3,4-methylenedioxybenzol, das Isobutylamid der 9-Piperonyl-2,4-nonadiensäure und Piperovatin (95). ● Aus Blättern von *P. lacunosum* wurde Cubebin erhalten (96). ● Aus Samen oder Früchten von *P. longum* von Indien wurde ein etherisches Öl mit viel Caryophyllen (97), Piperin, Piplartin und Sesamin (98) und Sylvatin, Sesamin und Diaeudesmin (99) erhalten; Phenylalanin und Lysin sind in dieser Art gute Piplartin (= Piperlongumin)vorstufen; Lysin, nicht Acetat + NH<sub>3</sub>, liefert den Piperidinring, und Phenylalanin liefert über Zimtsäure die Trimethoxyzimtsäure (100); eine ebenfalls *P. longum* zugeschriebene, auf

dem Markt in Peking gekaufte Droge, lieferte Piperin und Piperlonguminin als Hauptbestandteile und 8 weitere Pfeffer-Amide, worunter Pipernonalin und Piperdecalin (101). ● *P. marginatum* von Franz. Guyana enthielt in den Blättern außer den bereits erwähnten C-Glykoflavonen Chlorogen-, Kaffee-, *p*-Cumar-, *p*-Hydroxybenzoe- und Vanillinsäure und etwa 3% etherisches Öl mit Pinenen, Limonen, *p*-Cymol, Cineol, Eudesmol, Methyleugenol, Methylisoeugenol und etwa 40% Anethol (102); brasilianische Pflanzen lieferten anders zusammengesetzte Blatt- und Stengelöle mit etwa 32 Komponenten, von welchen  $\Delta^3$ -Caren, *trans*-Ocimen,  $\alpha$ -Copaen,  $\beta$ -Caryophyllen,  $\gamma$ -Elemen, Myristicin und 3,4-Methylendioxypropionphenon in Mengen von über 2% vertreten waren (9); hydrophile Anteile des etherischen Öles brasilianischer Pflanzen töten Cercarien von *Schistosoma mansoni* (103). ● Aus Rhizom-Droge von *P. methysticum* wurden Dihydrokawain-5-ol (104), 11-Hydroxy-12-methoxy- und 11,12-Dimethoxy-dihydrokawain (105), Zimtsäure- und 2-Methoxyzimtsäure-pyrrolidid (106) und Zimtsäure, drei Zimtsäurederivate, Hydrozimtsäure, drei Hydrozimtsäurederivate, Phenyl- und *p*-Methoxyphenylessigsäure, Benzoesäure und drei Benzoesäurederivate und Capron- und 4-Oxo-*n*-nonansäure erhalten; Gesamtausbeute an freien Säuren war 250 mg aus 2,7 kg RHIZOMA KAWA-KAWA (107). Blätter von Pflanzen von Fiji lieferten 0,17% des unbeständigen Pipermethystins, das auch in Stengeln vorkommt, in Wurzelstöcken aber fehlt (108); Blätter dieser Pflanzen enthalten daneben viel Dihydrokawain und Dihydromethysticin; Hauptbestandteile ihrer Stengel sind Dihydrokawain, Yanganin und Dihydromethysticin und Hauptkomponenten ihrer Wurzelstöcke sind Dihydrokawain, Kawain, Demethoxyyanganin und Yanganin (109). ● Stengel von *P. nepalense* lieferten Caryophyllenoxid, Triacontanol und Sitosterin (110). ● *Piper nigrum* lieferte viele neue Verbindungen; Piperin ist hauptsächlichster Scharfstoff des Pfeffers; das Chavicin der Literatur war mit weiteren Pfefferamiden gemischtes Piperin; neue Nebenamide von schwarzem Pfeffer sind Piperylin, die Piperoleine-A bis -C (111) und Piperanin (112), und aus getrockneten Früchten von Indien wurde das N-Isobutylamid der 2,4-Eicosadiensäure erhalten (113). Aus weißem Pfeffer von Sumatra wurden Piperin, Pellitorin, 0,16% Piperid, ein insektizides Isobutylamid (114), N-Feruloyltyramin und Coumaperin (= Cumaperin) (115) und drei weitere phenolische Piperidide (116) isoliert; Piperid ist als Kontaktgift etwa gleich wirksam wie Pyrethrin (114). Aus indonesischem Pfeffer wurden sieben bekannte und acht neue Pfefferamide isoliert und eine Kodierung für die Pfefferamide vorgeschlagen (117): Piperamide-A = Piperidide, Piperamide-B = Isobutylamide, Piperamide-C = Pyrrolidide; z. B. Piperin = Piperamid-A5:2 [*E, E*], d. h. 5 C-Atome zwischen aromatischem Ring und Piperidinring; 2 Doppelbindungen; die insektizid wirksamen Piperamide der B-Reihe, Retrofractamid-A, Piperid und Guineensin, waren als Larvizidium (Larven des Parasiten *Toxocara canis*) unwirksam; sehr aktive Larvizide waren vor allem sechs Piperamide der C-Reihe (117). Bei der Analyse des durch 17 indische Cultivars gelieferten Pfeffers wurden 2–3,8% etherisches Öl ermittelt:  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen, Limonen und Caryophyllen waren in allen Ölen reichlich vorhanden; Myrcen + Sabinen fehlten bei 4 praktisch vollständig und *p*-Cymol, Bergamotten, Humulen und Selinen waren nur in einigen in Mengen von über 1% vorhanden (118). Der Piperin-Gehalt der

Früchte (schwarzer und weißer Pfeffer) schwankt sehr (2–42 mg/g); Gewächshauspflanzen hatten nur Spuren von Piperin im Blatt, 0,07 mg/g Tg in jungen und 1,9 mg/g in alten Stengeln und 0,3 mg/g in Wurzeln (118 a). Aus schwarzem Pfeffer von Singapur wurde auch das Lignan Cubebin isoliert (111). Blätter lieferten drei Bibenzylbutyrolactol-Lignane, (–)-Cubebin und zwei Demethylenedioxy-dimethoxycubebine (111 a). ● Extrakte aus Holz von *P. novae-hollandiae* lieferten Alkane, Dillapiol, Piperin, Dihydropiperin, 4,5-Methylenedioxy-cinnamoylpiperidid und vier N-Isobutylamide, worunter Fagaramid und Piperlonguminin (119). ● *P. officinarum* C. DC. (= *P. retrofractum* Vahl = *P. chaba* Hunter) enthielt in Früchten den Methylester der Piperinsäure, C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub> (120), und drei N-Isobutylamide, C<sub>26</sub>H<sub>47</sub>NO (= Filfilin), C<sub>24</sub>H<sub>43</sub>NO und C<sub>24</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>3</sub> (120); aus beblätterten Stengeln wurden Sesamin, 3,4,5-Trimethoxyhydrozimtsäure und die N-Isobutylamide Refractamid-A bis -D, von welchen B mit Piperidid identisch ist, isoliert (121). ● *P. ovatum* (= *Ottonia ovata* = *O. vablii*) enthält in Blatt, Stengel und Wurzeln Piperovatin (122) und ein Piperovatinderivat, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub> (123). ● Früchte einer Varietät von *P. peepuloides* lieferten Pipatalin, Sesamin, Piperin und N-Isobutyl-2,4-dodecadienamid (124), und aus Blättern wurden *cis*-2-Methoxy-4,5-methylenedioxy-cinnamoylpiperidid (125) und das entsprechende Pyrrolidid und Peepuloidin erhalten (126). ● Cubebin und Hinokinin und Sitosterin aus *P. ribesoides* von Thailand (127). ● Aus Wurzeln des mexikanischen *P. sanctum* wurden auch δ-Lactone (Kawa-Lactone) erhalten: Z. B. 5-Acetoxy-6-methoxykawain (128) und dessen Desacetylderivat (129). ● Früchte von *P. sarmentosum* von Thailand lieferten Sitosterin, Pellitorin, ein aromatisches Alken (höheres Homologon des Pipatalins), ein neues N-Isobutylamid, zwei neue Pyrrolidinamide (Sarmentonin und Sarmentosin) und N-Cinnamoylpyrrol, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO (130). ● Samen von *P. sylvaticum* enthalten ein Flavon, Sylvatin (131), N-Isobutyldecadienamid (132), Sylvamid (= N-Isobutyl-4,5-dihydroxy-2-decenamid [133]) und das neue Lignan Sylvon (134), und Wurzeln lieferten Sesamin, Piperin und Piperlongumin (135) und Guineensin (= PS-A [136]). ● In Früchten von *P. trichostachyon* scheinen Amide zu fehlen; sie lieferten Cubebin, Dihydrocubebin, Hinokinin und die neuen Lignane Trichostin, Dehydrotrichostin und Dihydrotrichostin (137); aus Blättern wurden die Pyrrolidide Trichostachin (= Piperilin [138]) und Trichonin (139) erhalten, und aus Stengeln wurden die neuen Pfefferamide N-Piperettoylpyrrolidin (140), Piperstachin (141), Cyclostachin-A und -B und Cyclopiperstachin (142) und Tricholein (143) isoliert.

Vgl. für *Piper*-Arten auch *The Wealth of India*, Vol. 8, 83–118 (1969).

*Pothomorphe* – *P. umbellata* (= *Heckeria umbellata* = *Piper umbellatum*), eine Heilpflanze Brasiliens, enthält in Blättern Dillapiol, nicht Apiol (144).

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Im Sekundärstoffwechsel zeigt die Familie derart viele Anklänge an die holzigen *Polycarpicae* sensu WETTSTEIN, daß an einer näheren Verwandtschaft zwischen den zwei Sippen kaum gezweifelt werden kann.

## Literatur

- (1) Rudolf Mansfelds Kulturpflanzenverzeichnis, S. 235–242, Akademie-Verlag, Berlin 1986.
- (2) S. 427–431 von H. BRÜCHER, l. c. Bd. VII, S. 67. ● (3) S. 10–99 von J. W. PURSEGLOVE et al., l. c. Bd. VII, S. 70. ● (4) R. E. SCHULTES, *Notes on biodynamic piperaceous plants*, *Rhodora* 77, 165–170 (1975): *Peperomia emarginella*, *glabella* und *serpens*, *Piper allenii*, *auritum*, *bartlingianum*, *dactylostigmum*, *erythroxyloides* (sp. nov.), *hispidum* und cf. *interitum* und *Pothomorphe umbellata*. ● (5) A. T. SHULGIN, *The narcotic pepper – The chemistry and pharmacology of Piper methysticum and related species*, *Bull. on Narcotics* 25, No 2, 59–72 (1973). Mit 63 Literaturhinweisen. ● (6) J. CAWTE, *Psychoactive substances of the South Seas: Betle, Kava and Pituri*, *Australian and New Zealand J. Psychiatry* 19, 83–87 (1985). ● (7) V. LEBOT et P. CABALION, *Les Kavas de Vanuatu, cultivars de Piper methysticum Forst.*, *Trav. Documents de l'O.R.S.T.O.M.* No 205, Paris 1986. ● (8) AURA M. P. DIAZ and O. R. GOTTLIEB, *Planta Medica* 35, 190 (1979). Blatt; auch Terpene, Piperonal, Safrol und Stearinsäure isoliert. ● (9) L. S. RAMOS et al., *J. Nat. Prod.* 49, 712 (1986). Blatt; Stengel. ● (10) P. P. DIAZ et al., *J. Nat. Prod.* 49, 690 (1986). Holzige Stengel; auch Methyleugenol, Elemicin und Asaron isoliert. ● (11) M. FALKINER et al., *Austral. J. Chem.* 25, 2417 (1972). Auch Dillapiol vorhanden. ● (12) P. P. DIAZ and J. DORADO V., *Rev. Latinoamer. Quim.* 17, 58 (1986). Auch Elemicin und Methyleugenol isoliert. ● (13) AURA M. P. DIAZ et al., *Planta Medica* 54, 92 (1988). ● (14) P. P. DIAZ et al., *Rev. Latinoamer. Quim.* 15, 136 (1984). ● (15) R. K. THAPPA et al., *Current Sci.* 39, 182 (1970). ● (16) H. ACHENBACH et al., *Planta Medica* 50, 528 (1984). ● (17) S. TAKAHASHI and A. OGISO, *Chem. Pharm. Bull.* 18, 100 (1970): Futochinol; A. OGISO et al., *ibid.* 18, 105 (1970): Futoenon. ● (18) K. MATSUI and K. MUNAKATA, *Tetrahedron Letters* 1975, 1905; *Agric. Biol. Chem.* 40, 1113 (1976). ● (19) Eid., *Tetrahedron Letters* 1976, 4371. ● (20) Y. SHIZURI et al., *Tetrahedron Letters* 27, 727 (1986); S. OHBA et al., *Acta Cryst. C* 43, 172 (1987). Synthesen; Stereochemie. ● (21) M. N. CHANG et al., *Phytochemistry* 24, 2079 (1985). ● (22) N. NAKATANI et al., *J. Nat. Prod.* 41, 653 (1978). ● (23) P. M. BOLL et al., *Tetrahedron* 40, 171 (1984). ● (24) A. BANERJI and R. DAS, *Indian J. Chem.* 13, 1234 (1975). ● (25) A. BANERJI and RITA RAY, *Indian J. Chem.* 20B, 597 (1981): Auranamid; *Phytochemistry* 20, 2217 (1981). ● (26) A. BANERJI et al., *Indian J. Chem.* 17B, 538 (1979). ● (27) C. P. DUTTA et al., *Indian J. Chem.* 15B, 583 (1977). Auch Piperlongumin, Piperlonguminin, Piperin und Sesamin isoliert. ● (28) R. BRAZ FILHO et al., *Phytochemistry* 20, 345 (1981). Auch Piplartin und ein Piplartindimer mit Cyclobutanring isoliert. ● (29) J. SINGH and C. K. ATAL, *Phytochemistry* 8, 2253 (1969). ● (30) P. S. VARIYAR et al., *Phytochemistry* 27, 715 (1988). Das *o*-Hydroxysalidroside ist hauptsächlich in der Perikarp-Epidermis lokalisiert. ● (31) B. BURKE and M. NAIR, *Phytochemistry* 25, 1427 (1986). Aus beiden Arten auch Pseudodillapiol, ein Dihydrochalkon und das Flavanon Pinostrobin isoliert; Lignane und Piperamide fehlten. ● (32) S. A. AMPOFO et al., *Phytochemistry* 26, 2367 (1987). Auch Caryophyllen, Caryophyllenoxid, Muurolen und *trans*-Phytol isoliert; Caryophyllenoxid ist toxisch für *Atta cephalotes*. ● (33) P. P. DIAZ D. et al., *Phytochemistry* 26, 809 (1987). Auch Linalool und Flavonoide isoliert. ● (34) A. MAXWELL and D. RAMPERSAD, *J. Nat. Prod.* 51, 370 (1988). ● (35) A. KIJJOA et al., *Planta Medica* 39, 85 (1980). ● (36) CLAUDIA ZUANY AMORIM et al., *Screening for antimalarial activity in the genus Pothomorphe*, *J. Ethnopharmacol.* 24, 101–106 (1988). Blattextrakte von *P. peltata* waren unwirksam; solche von *P. umbellata* waren aktiv; Versuchstiere: durch *Plasmodium berghei* infizierte Mäuse. ● (37) C. P. DUTTA et al., *Phytochemistry* 11, 2891 (1972); *Indian J. Chem.* 11, 509 (1973). ● (38) K. L. DHAR et al., *Planta Medica* 18, 332 (1970). ● (39) A. BANERJI and P. C. GOSH, *Tetrahedron* 29, 977 (1973). Auch Amid Sylvatin isoliert. ● (40) A. BANERJI and R. DAS, *Indian J. Chem.* 15B, 495 (1977). Auch Diaeudesmin und Pipatalin (vgl. Bd. V, S. 449 und 450) isoliert. ● (41) F. TILLEQUIN et al., *Planta Medica* 33, 46 (1978). ● (42) P. C. VIEIRA et al., *Planta Medica* 39, 153 (1980). ● (43) K. L. BEDI et al., *J. Nat. Prod.* 34, 256 (1971). ● (44) R. HÄNSEL et al., *J. Nat. Prod.* 38, 529 (1975). ● (45) R. HÄNSEL und ANNELESE LEUSCHKE, *Phytochemistry* 15, 1323 (1976). ● (46) S. J. DESAI et al., *Phytochemistry* 27, 1511 (1988). 65 mg Totalalkaloide aus 1,1 kg frischen Wurzeln. ● (47) J. SINGH and C. K. ATAL, *Indian J. Pharm.* 31, 129 (1969). ● (48) S. TAKAHASHI, *Phytochemistry* 8, 321 (1969); *Chem. Pharm. Bull.* 18, 199 (1970). ● (49) J. SINGH

- et al., *Tetrahedron* 26, 4403 (1970); *Indian J. Pharm.* 33, 50 (1971). ● (50) J. SINGH et al., *Current Sci.* 38, 471 (1969). ● (51) K. H. DESAI et al., *Indian J. Chem.* 13, 97 (1975). ● (52) R. HÄNSEL und A. PELTER, *Phytochemistry* 10, 1627 (1971): Isolation; H. ACHENBACH und J. WITZKE; H.-D. STACHEL und K. DANDL, *Tetrahedron Letters* 1979, 1579; 21, 2891 (1980): Synthesen Piperolid. ● (53) A. PELTER und R. HÄNSEL, *Z. Naturforsch.* 27b, 1186 (1972); R. HÄNSEL und JUTTA SCHULZ, *Arch. Pharm.* 315, 148 (1982): Glykolisches Piperolid. ● (54) A. PELTER et al., *Tetrahedron Letters* 22, 1545 (1981). ● (55) S. M. DESHPANDE et al., *Current Sci.* 39, 372 (1970). ● (56) H. K. DESAI et al., *Indian J. Chem.* 11, 840 (1973). ● (57) A. BANERJI und R. DAS, *Indian J. Chem.* 15B, 395 (1977). ● (58) G. B. RUSSELL und P. G. FENEMORE, *Phytochemistry* 12, 1799 (1973). Diyangambin, Excelsin, Epi-excelsin, Demethoxyexcelsin. ● (59) L. H. BRIGGS et al., *J. C. S.* 1968C, 3042. ● (60) A. C. SMITH, *The genus Macropiper (Piperaceae)*, Bot. J. Linn. Soc. 71, 1–38 (1975). Eigene Gattung mit 9 Arten auf Inseln des Pazifik. ● (61) C. K. ATAL et al., *The chemistry of Indian Piper species*, *J. Nat. Prod.* 38, 256–264 (1975). 105 Literaturhinweise. ● (62) S. SENGUPTA und A. B. RAY, *The chemistry of Piper species: A review*, *Fitoterapia* 58, 147–166 (1987). Mit 133 Literaturhinweisen. ● (63) M. G. NAIR et al., *Insecticidal properties of some metabolites of Jamaican Piper species, and the amides synthesized from 5,6-Z- and 5,6-E-butenolides of Piper sadyenii*, *Agric. Biol. Chem.* 50, 3053–3058 (1986). *P. aduncum*, *sadyenii* und *bispidum*. ● (64) R. M. SMITH und H. KASSIM, *New Zealand J. Sci.* 22, 127 (1979). ● (65) M. P. GUPTA et al., *Rev. Latinoamer. Quim.* 14, 35 (1983). ● (66) X. A. DOMINGUEZ et al., *Phytochemistry* 25, 239 (1986). ● (67) H. ACHENBACH et al., *Planta Medica* 52, 12 (1986). ● (68) H. WANG und J. LAI, *C.A.* 100, 2441 (1984). ● (69) A. BANERJI und G. NANDI, *Indian J. Chem.* 27B, 163 (1988). Ganzpflanzen extrahiert. ● (70) S. DASGUPTA und A. B. RAY, *Indian J. Chem.* 17B, 538 (1979). ● (71) J. MADHUSUDHANA et al., *Current Sci.* 43, 76 (1974). ● (72) LISELOTTE LANGHAMMER, *Piper auritum H.B.K., eine anatomisch-histochemische Studie*, *Planta Medica* 19, 63–70 (1970/71). ● (73) M. P. GUPTA et al., *J. Nat. Prod.* 48, 330 (1985). ● (74) J. W. LODER und R. H. NEARN, *Phytochemistry* 11, 2645 (1972). ● (75) A. KRISOJA et al., *Planta Medica* 44, 188 (1982). ● (76) P. H. EVANS et al., *J. Agric. Food Chem.* 32, 1254 (1984). ● (77) C. P. DUTTA et al., *Indian J. Chem.* 14B, 389 (1976). ● (78) G. B. PRING, *J. C. S. Perkin I* 1982, 1493. ● (79) A. PATRA und A. GOSH, *Phytochemistry* 13, 2889 (1974). ● (80) S. K. KOUL et al., *Phytochemistry* 22, 999 (1983); 23, 2099 (1984). ● (81) S. SOARES COSTA und W. B. MORS, *Phytochemistry* 20, 1305 (1981). ● (82) J. E. BATTERBEE et al., *J. C. S.* 1969C, 2470: Synthese; W.-M. CHEN et al., *Arch. Pharm.* 320, 374 (1987): Konfiguration. ● (83) B. R. PRABHU und N. B. MULCHANDANI, *Phytochemistry* 24, 329 (1985). ● (84) L. P. BADHEKA et al., *Phytochemistry* 25, 487 (1986); 26, 2033 (1987). ● (85) HELENA MAKAPUGAY et al., *J. Ethnopharmacol.* 7, 235 (1983). ● (86) S. TAKAHASHI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 17, 1225 (1969). ● (87) J. I. OKOGUN et al., *J. C. S. Perkin I* 1974, 2195; *Phytochemistry* 16, 1295 (1977). Material aus Nigeria, Ghana und Kamerun. ● (88) A. N. TACKIE et al., *Phytochemistry* 14, 1888 (1975). ● (89) D. DWUMA-BADU et al., *J. Nat. Prod.* 39, 60 (1976); *Phytochemistry* 15, 822 (1976). ● (90) I. ADDAE-MENSAH et al., *Phytochemistry* 16, 483 (1977). ● (91) B. L. SONDENGAM et al., *Tetrahedron Letters* 1977, 69, 367: Wisanin (Wisanin geschrieben) und Dihydrowisanin; Okolasin = Methoxytrichostachin (entspricht dem Wisanidin). ● (92) S. K. OKWUTE et al., *Tetrahedron* 40, 2541 (1984). Synthesen Guineensin, Wisanin und Piperolein-B. ● (93) I. ADDAE-MENSAH et al., *Tetrahedron Letters* 1976, 3049; *Phytochemistry* 16, 757 (1977); *Planta Medica* 41, 200 (1981): Isolationen; L. CROMBIE et al., *Phytochemistry* 16, 1437 (1977): Synthese Wisanin; S. LINKE et al., *Tetrahedron* 34, 1979 (1978): Synthese von Wisanin und Wisanidin (= Okolasin); K. A. WOODE et al., *J. Nat. Prod.* 47, 1024 (1984): Struktur 4-cis-Wisanin. ● (94) D. DWUMA-BADU et al., *J. Nat. Prod.* 38, 343 (1975). ● (95) ASTREA M. GRIESBRECHT et al., *Planta Medica* 43, 375 (1981). Eine der „Jaborandi“-Pflanzen Brasiliens: „Jaborandi da Mata Virgem“: PIO CORREA, Vol. 4, S. 365 (l.c. Bd. VII, S. 115). ● (96) M. VENEGAS T. et al., *Rev. Latinoamer. Quim.* 14, 139 (1983/1984). ● (97) S. S. NIGAM et al., *C.A.* 71, 53 454 (1969). ● (98) T. R. GOVINDACHARI et al., *Indian J. Chem.* 7, 308 (1969). ● (99) C. P. DUTTA et al., *Phytochemistry* 14, 2090 (1975). ● (100) B. R. PRABHU und N. B. MULCHANDANI, *Phytochemistry* 24, 2589 (1985). ● (101) W. TABUNENG et al., *Chem. Pharm. Bull.* 31, 3562 (1983). ● (102) S. FONGBE et al., *Ann. Pharm. Franç.* 34, 339 (1976). ● (103) C. B. G. FRISCHKORN et al., *Cercaricidal*

*activity of some essential oils of plants from Brazil*, *Naturwissenschaften* 65, 480–483 (1978). ● (104) H. ACHENBACH und G. WITTMANN, *Tetrahedron Letters* 1970, 3259. ● (105) H. ACHENBACH et al., *Chem. Ber.* 105, 2182 (1972). ● (106) H. ACHENBACH und W. KARL, *Chem. Ber.* 103, 2535 (1970). ● (107) Eid., *ibid.* 104, 1468 (1971). ● (108) R. M. SMITH, *Tetrahedron* 35, 437 (1979). ● (109) R. M. SMITH, *Phytochemistry* 22, 1055 (1983). ● (110) O. P. GUPTA et al., *Phytochemistry* 11, 2646 (1972). ● (111) R. GREWE et al., *Chem. Ber.* 103, 3752 (1970). ● (111 a) M. A. SUMATHYKUTTY und J. M. RAO, *Indian J. Chem.* 27B, 388 (1988). ● (112) J. T. TRAXLER, *J. Agric. Food Chem.* 19, 1135 (1971). ● (113) M. L. RAINA et al., *Planta Medica* 30, 198 (1976). ● (114) M. MIYAKADO et al., *Agric. Biol. Chem.* 43, 1609 (1979). ● (115) N. NAKATANI, *ibid.* 44, 2831 (1980). ● (116) R. INATANI et al., *ibid.* 45, 667 (1981). ● (117) F. KIUCHI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 36, 2452 (1988). ● (118) Y. S. LEWIS et al., *Perfumery Essential Oil Record* 60, 259 (1969). ● (118 a) URSULA GROSS und G. G. GROSS, *Phytochemistry* 27, 1566 (1988). ● (119) J. W. LODER et al., *Austral. J. Chem.* 22, 1531 (1969). ● (120) O. P. GUPTA et al., *Indian J. Chem.* 10, 874 (1972): Methylpiperitat; 14B, 912 (1976): Filifilin; *Phytochemistry* 15, 425 (1976); 16, 1436 (1977). ● (121) A. BANERJI et al., *Phytochemistry* 24, 279 (1985). ● (122) S. J. PRICE und A. R. PINDER, *J. Org. Chem.* 35, 2568 (1970): Isolation; R. J. BLADE und J. E. ROBINSON, *Tetrahedron Letters* 27, 3209 (1986): Synthese Piperovatin. ● (123) R. HÄNSEL et al., *Planta Medica* 40, 161 (1980). ● (124) K. L. DHAR et M. L. RAINA, *Planta Medica* 23, 295 (1973): Diaeudesmin und Peepuloidin (vgl. Bd. V, S. 450) in Früchten dieser Form nicht beobachtet; Y. OMOTE et al., *Bull. Chem. Soc. Japan* 42, 569 (1969): Synthese Pipatalin. ● (125) O. P. GUPTA et al., *Phytochemistry* 17, 601 (1978): Isolation; C. K. SEHGAL et al., *ibid.* 18, 1865 (1979): Revision der Struktur. ● (126) S. SHAH et al., *Phytochemistry* 25, 1997 (1986): Auch Sitosterin und sein Glucosid isoliert. ● (127) A. KIJJOA et al., *Fitoterapia* 59, 136 (1988). ● (128) R. HÄNSEL et al., *Chem. Ber.* 109, 1617 (1976). ● (129) R. HÄNSEL und JUTTA SCHULZ, *Arch. Pharm.* 315, 147 (1982). ● (130) K. LIKHITWITAYAWUID et al., *Tetrahedron* 43, 3869 (1987). ● (131) O. P. VIG et al., *Indian J. Chem.* 13, 225 (1975): Synthese Sylvatin; für Isolation vide Ref. [39]. ● (132) A. BANERJI et al., *Experientia* 30, 223 (1974). ● (133) A. BANERJI und S. C. PAUL, *Phytochemistry* 21, 1321 (1982). ● (134) A. BANERJI et al., *Tetrahedron* 40, 5047 (1984). ● (135) J. BANERJEE und K. P. DHARA, *Phytochemistry* 13, 2327 (1974). ● (136) A. BANERJI et al., *Indian J. Chem.* 19B, 346 (1980); O. P. VIG et al., *ibid.* 19B, 350 (1980): Synthese; PS-A = Guineensin. ● (137) S. K. KOUL et al., *Phytochemistry* 27, 1479 (1988). ● (138) J. SINGH et al., *Tetrahedron Letters* 1969, 4975: Trichostachin = N-Piperinoylpyrrolidin. ● (139) J. SINGH et al., *Tetrahedron Letters* 1971, 2119: Isolation; B. VIG und A. C. MAHAJAN, *Indian J. Chem.* 10, 564 (1972): Synthese; Trichonin = N-2,4-Eicosadienoylpyrrolidin. ● (140) J. SINGH et al., *Phytochemistry* 13, 677 (1974). ● (141) B. S. JOSHI et al., *Helv. Chim. Acta* 58, 1551 (1975): Piperstachin = Piperamid-B 11:3 (2E, 8E, 10E). ● (142) B. S. JOSHI et al., *Experientia* 31, 880 (1975); *Helv. Chim. Acta* 58, 2295 (1975); N. VISWANATHAN et al., *ibid.* 58, 2026 (1975): Synthese Piperstachin. ● (143) J. SINGH et al., *Phytochemistry* 15, 2018 (1976): Tricholein = Piperamid-C 9:1 (8E). ● (144) H. O. BERNHARD und K. THIELE, *Helv. Chim. Acta* 61, 2273 (1978).

#### Nachtrag (Dezember 1989)

*Peperomia japonica*: Frisches, in Taiwan gesammeltes Kraut lieferte drei lactonoide Secotetralinlignane, die Peperomine-A bis -C, C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>, C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub> und C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub> (1).

*Piper*: Getrocknete Wurzeln von *P. auritum* von Jamaica lieferten PS, Safrol, Dillapiol und zwei neue Phenylpropane, 1-Propenal-3,4-methylenedioxy-5-methoxybenzol und das Myristicinisomer 1-Allyl-2,3-methylenedioxy-5-methoxybenzol (2). Von *P. betle* sind außerordentlich viele Typen in Kultur; in Indien werden

aufgrund von Merkmalen der Blattepidermis und des Geruchs und Geschmacks der Blätter 6 Sorten-Gruppen unterschieden, die Cultivars „Sanchi“, „Kapoori“, „Desawari“, „Bangla“, „Meetha“ und „Khasi“; „Bangla“ bildet ein brennend scharf schmeckendes Blattöl mit 64% Eugenol und 19% Eugenolacetat und „Meetha“ ein süßlich schmeckendes Blattöl mit je etwa 20% Eugenol und Anethol und 8% Methylchavicol; für Blattöl von „Kapoori“ wurden 6% Sabinen, 11% Isoeugenol und 33% Eugenol ermittelt; die Ölgehalte von frischen Blättern betragen 0,1 („Desawari“, „Kapoori“) bis 0,85 („Meetha“) %; gesamthaft wurden in den untersuchten 5 Cultivars 51 Etherisch-Öl-Komponenten identifiziert (3). Überirdische Teile von *P. brachystachyum* lieferten neben PS, Triacontanol, Caryophyllenoxid, Crotepoxid und Sesamin die neuen Isobutylamide Brachystamid-A und -B (4). *P. demerarium* von Trinidad lieferte aus überirdischen Teilen geranylgeranylsubstituierte *p*-Hydroxybenzoe- und Protocatechusäuren und ein neues Amid der Dihydrozimtsäure-2-pyrrolidon-Gruppe (5). Getrocknetes Kraut von *P. guayranum* von Trinidad enthielt die Tyraminbenzamidderivate Tembamidacetat und Alatamid (vgl. Bd. VI S. 180) (6). Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Gewinnungsweise des etherischen Öls von schwarzem Pfeffer (*P. nigrum*); Anteil an  $\beta$ -Pinen, Sabinen, 3-Caren, Phellandren, Limonen und Caryophyllen (7). *P. ribesoides* (= *P. sumatranum*) von Thailand enthielt in überirdischen Teilen Lignane, Isobutylamide, Palmitinsäure, die Methylester von Piperin- und Phenylheptatriensäure und das neue Linaloolderivat 4-*p*-Methoxycinnamoyloxylylinalool (8). Überirdische Teile von *P. saltuum* von Trinidad lieferten 3-Geranylgeranyl-*p*-hydroxybenzoesäure und zwei geranylgeranyl-substituierte Protocatechusäuren (9). Für Früchte von *P. brachystachyum* und *P. longum* aus Sikkim neue Nebenamide, die Brachyamide-A und -B, das Brachystin und das Longamid beschrieben; das Amidspektrum der Früchte von *P. longum* ist variabel; stets vorhanden sind Piperin und Piperlonguminin (10).

Das Piperinsäureamid des Piperidins, das Piperin, wurde aus *Vicoa indica* (*Compositae*) isoliert (11). Demnach kommen nicht nur Isobutylamide (Pellitorin), sondern auch Piperin bei Piperaceen und Compositen vor.

#### Literatur

- (1) C.-M. CHEN et al., *Heterocycles* 29, 411 (1989). ● (2) M. G. NAIR et al., *Phytochemistry* 28, 654 (1989). ● (3) A. K. S. RAWAT et al., *Biochem. Syst. Ecol.* 17, 35 (1989). ● (4) A. BANERJI and C. DAS, *Phytochemistry* 28, 3039 (1989). ● (5) A. MAXWELL and D. RAMPERSAD, *J. Nat. Prod.* 52, 891 (1989). ● (6) Eid., *ibid.* 52, 411 (1989). ● (7) K. U. SANKAR, *J. Sci. Food Agric.* 48, 483 (1989). ● (8) A. KIJJOA et al., *Planta Medica* 55, 193 (1989). ● (9) A. MAXWELL and D. RAMPERSAD, *J. Nat. Prod.* 52, 614 (1989). ● (10) S. K. KOUL et al., *Phytochemistry* 27, 3523 (1988). ● (11) M. NETHAJI and V. PATTABHI, *Acta Cryst., Sect. C* 45, 900 (1989).

#### Pittosporaceae (Bd. V, S. 325–330, 451–452, 458–459)

Die unsichere Stellung der Familie im System der Dikotylen (vgl. Bd. V, S. 329) regte viele Untersuchungen an. CARLQUIST (1) kam u. a. zum Schlusse „*Wood anato-*

my of Pittosporaceae yields characters which tend to indicate relationship with rosoid families somewhat more than with umbellalean families, but not overwhelmingly so.“

### Chemische Merkmale (Abb. 452)

*Polyphenole* — JAY (2) untersuchte Blatthydrolysate von 17 *Pittosporum*-Arten, *Hymenosporum flavum*, *Bursaria incana*, *Sollya heterophylla* und *Citriobatus multiflorus* auf Vorkommen von Anthocyanidinen (aus PA entstanden), Flavonoide und E; E und M fehlten allgemein und K und Q waren überall vorhanden; sporadisch wurden Isorhamnetin (*Pittosporum eugenioides*), die Flavone Ap (*P. tenuifolium*), Lu (*P. rhombifolium*) und PA (PCy + nicht eindeutig identifizierte: *P. undulatum*, *H. flavum*, *C. multiflorus*) beobachtet. Später wurden aus Blatthydrolysaten von *H. flavum* K, Q, IRh und ein 8-C-Benzylkaempferolderivat isoliert; letzteres dürfte allerdings ein Artefakt (K + *p*-Cumarsäure + 2 N HCl → Reihe von derartigen Artefakten) sein (3). Aus Blättern von *P. tobira* wurde IRh-3-rhamnoglucosid isoliert (4).

*Saponine* — Blätter von *P. undulatum* enthalten Saponine, welche bei enzymatischer Hydrolyse 16-Acetylcarnelligenin-A, 22-(3,3-Dimethylacryloyl)-A1-barrigenol (x) und 22-(2-Methylbutyryl)-A1-barrigenol (y) lieferten (5); Hauptsaponine sind PS-A und PS-B, welche glykosidierte Glucuronsäure mit OH-3 verknüpft haben (6):

PS-A = Gemisch x + y + 1 Glucuronsäure + 1 Gluc + 1 Gal.

PS-B = Gemisch x + y + 1 Glucuronsäure + 1 Gluc + 2 Arab.

Die Strukturen der Blattsapogenine (saure Hydrolyse) von *P. phillyraeoides* wurden ermittelt (7): Phillyrigenin (= 3 $\beta$ ,27-Dihydroxytaraxastan-28,20 $\beta$ -olid), R1-Barrigenol, 27-Desoxyphillyrigenin, 23-Hydroxyphillyrigenin, Dihydropriverogenin-A, 16-Desoxybarringtogenol-C, Barringtogenol-C. Die Saponine Pittosid-A und -B aus *P. nilgherrense* haben R1-Barrigenol als Aglyka (7a).

#### *Etherische Öle und Harze* —

*Flüchtige Alkane, Mono- und Sesquiterpene* — Früchte von *P. resiniferum* liefern 8–10% CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Extrakt mit etwa 5% Heptan, 7% Nonan, 85% Monoterpenen mit viel  $\alpha$ -Pinen und Myrcen und etwa 6% Sesquiterpenen, und frische Früchte von *P. undulatum* lieferten 4–5% etherisches Öl mit annähernd 45% Limonen und 5%  $\alpha$ -Pinen (8); Verwendung dieser Öle als Ausgangsmaterial zur Fabrikation von Brenn- und Treibstoffen wurde erwogen (8). Frische Blüten von *P. tobira* lieferten außer etherischem Öl etwa 0,004% eines neuartigen Germacranolglykosides, das Pittosporatobirasid genannt wurde (9).

*Acetylene* — C<sub>15</sub>- und C<sub>17</sub>-Acetylene wurden aus Wurzeln von *P. buchananii* (10), aus Wurzeln und beblätterten Zweigen von *Billardiera longiflora* und aus Wurzeln von *P. crassifolium*, *tobira* und *undulatum* isoliert. C<sub>15</sub>-Acetylene scheinen für die Familie charakteristisch zu sein; Falcarinon und (oder) Falcarinol kommen aber ebenfalls vor (*B. longiflora*, *P. buchananii*). Auch ein aus der Composite *Jungia spectata*



*bilis* isoliertes C<sub>15</sub>-Tetra-en-in (vgl. Bd. VIII, S. 266 und 268) wurde erstmalig aus *P. tobira* erhalten (11).

#### Lipide —

*Samenöle* — Pittosporaceen-Samen enthalten 6–22% Lipide, wovon aber nur etwa 30–90% (ausgedrückt in Fettsäuren) Triglyceriden entsprechen; charakteristisch sind gänzlich Fehlen von Petroselin- und Taririsäure, Vorhandensein von 22–40% C<sub>20</sub>-Säuren und 9–51% C<sub>22</sub>-Säuren und 26–77% C<sub>18</sub>-Säuren, wovon 40–76% Ölsäure und 20–54% Linolsäure sind; untersucht wurden *Pittosporum rhombifolium*, *tobira*, *undulatum*, *Hymenoporum flavum*, *Bursaria spinosa*, *Marianthus ringens*, *Billardiera longiflora*, *Sollya fusiformis*, *Citriobatus multiflorus* und die Früchte von *Pronaya fraseri* (hier nur 2,3% Lipide und bei den Fettsäuren nur 10% C<sub>20</sub> und Spuren C<sub>22</sub>) (12). Hohe Gehalte an C<sub>20</sub>- und C<sub>22</sub>-Säuren in Samenöl von *P. tobira* waren bereits früher beobachtet worden (13).

*Alkane, Alkanole, Wachse und Phytosterine* — Im Unverseifbaren der Samenlipide von *P. tobira* wurden Sitosterin und Alkanole beobachtet (13); Blätter dieser Art lieferten Octacosanol und Wurzelrinde Dodecanal, Tetracosanol, Wachsester und wenig Decan- und Undecansäure (14). Rinde von *P. colensoi* und *eugenioides* lieferten Sitosterin und Wachsester; in sauren Hydrolysaten waren Sapogenine bei diesen Arten nicht nachweisbar (15).

*Cyanogene Verbindungen* — Nach Beobachtungen von McBARRON (Ref. [69] sub *Crassulaceae*) war Cyanogenese bei *Billardiera scandens*, *Bursaria spinosa*, *Citriobatus*

Abb. 452. Einige Inhaltstoffe der *Pittosporaceae*: Triterpensapogenine, Sesquiterpene und Acetylene

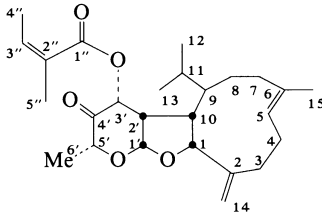
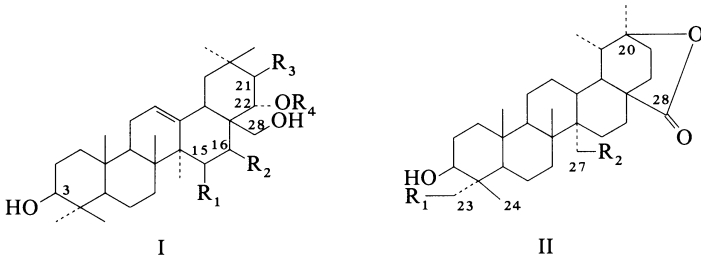
I = Sapogenine der Oleanen-Reihe:

Sapogenin	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
A1-Barrigenol-22-(3,3-dimethyl)acrylat	OH	OH	H	CO-CH=CMe <sub>2</sub>
A1-Barrigenol-22-(2-methyl)butyrat	OH	OH	H	CO-CH(Me)-CH <sub>2</sub> -Me
R1-Barrigenol	OH	OH	OH	H
16-Acetylcamelliagenin-A	H	OAc	H	H
Dihydropriverogenin-A (= Camelliagenin-A)	H	OH	H	H
16-Desoxybarringtogenol-C	H	H	OH	H
Barringtogenol-C	H	OH	OH	H

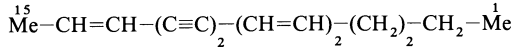
II = Phillyrigenin (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = OH), 27-Desoxyphillyrigenin (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H) und 23-Hydroxyphillyrigenin (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = OH) ● III = Pittosporatobirasid, ein C-O-C- und C-C-gebundenes Germacradienolglykosid ● IV–XI = C<sub>15</sub>-Acetylene aus *Pittosporum*-Arten ● XII und XIII = C<sub>17</sub>-Acetylene Falcarinol und Falcarinon aus *Billardiera longiflora* und *Pittosporum buchananii* ● XIV = C<sub>18</sub>-Acetylen aus oberirdischen Teilen von *Billardiera longiflora*

II = Taraxastan-Derivate

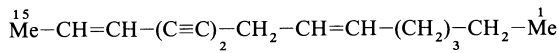
*pauciflorus*, *Pittosporum eugenioides* var. *variegatum*, *phillyraeoides* und *revolutum* nicht nachweisbar; bei *P. undulatum* war einer von drei Cyanogenese-Tests schwach positiv. GIBBS (1974, l. c. Bd. VII, S. 199) untersuchte 9 Arten mit negativem Resultat auf Cyanogenese.



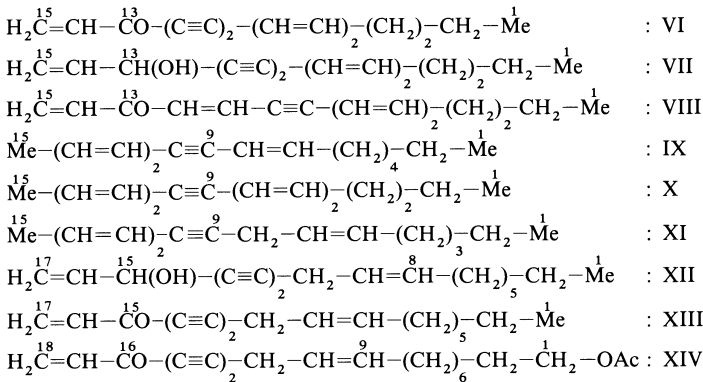
III



IV



V



## Chemotaxonomische Betrachtungen

Die chemischen Merkmale sprechen einerseits für Araliaceen-Umbelliferen-Compositen-Verwandtschaft (Exkretgänge mit etherischem Öl und Acetylenen; Polyphenolspektren; Fehlen von Iridoiden). Andererseits spricht Fehlen von Petroselinäure in den Samenölen eher gegen enge Araliaceen-Umbelliferen-Verwandtschaft. STUHLFAUTH et al. (12) nehmen parallele Entwicklung von *Pittosporales*, *Araliales* und *Rutales* ausgehend von den *Cornales* sensu HUBER (i.e. inkl. *Escalloniaceae* u. a.), oder aber parallele Entwicklung der vier erwähnten Ordnungen ausgehend von nicht genau definierten Sippen an. Der Chemismus der Sapogenine läßt übrigens an ehemalige Beziehungen der *Pittosporales* mit PHILIPSONS (l. c. Bd. VII, S. 11) Entwicklungslinie *Dilleniales-Theales-Primulales* denken. Vgl. bezüglich *Cornales* Bd. VIII, S. 70–71, und bezüglich der Klassifikation der Pittosporaceen S. 1618–1619, 1646–1647 von GIBBS 1974, l. c. Bd. VII, S. 199.

## Literatur

- (1) S. CARLQUIST, *Wood anatomy of Pittosporaceae*, Allertonia (Hawaii) 2, No 7, 355–392 (1981). ● (2) M. JAY, *Flavonoid distribution in the Pittosporaceae*, Bot. J. Linn. Soc. 62, 423–429 (1969). ● (3) M. JAY et al., *Phytochemistry* 13, 1565 (1974). ● (4) A. PROLIAC et J. RAYNAUD, *Pharmazie* 42, 557 (1987). ● (5) R. HIGUCHI et al., *Phytochemistry* 22, 1235 (1983). ● (6) R. HIGUCHI et al., *ibid.* 22, 2565 (1983). ● (7) S. G. ERRINGTON and P. R. JEFFERIES, *ibid.* 27, 543 (1988). ● (7 a) G. K. JAIN et al., *Indian J. Pharm. Sci.* 42, 12 (1980). ● (8) E. K. NEMETHY and M. CALVIN, *Phytochemistry* 21, 2981 (1982). ● (9) T. SUGA et al., *Chemistry Letters* 1988, 445. ● (10) F. BOHLMANN und KÄTHE-MARIE RODE, *Chem. Ber.* 101, 1889 (1968). ● (11) F. BOHLMANN und CHRISTA ZDERO, *Chem. Ber.* 108, 2541 (1975). ● (12) T. STUHLFAUTH et al., *The distribution of fatty acids including petroselinic and tariric acids in seed and fruit oils of the Pittosporaceae, Araliaceae, Simaroubaceae and Rutaceae*, *Biochem. Syst. Ecol.* 13, 447–453 (1985). ● (13) T. MITSUHASHI et al., *C.A.* 77, 149 711 (1972). ● (14) MARIA CRISAFALLI and MARIA C. AVERSA, *C.A.* 73, 32 275 (1970). ● (15) R. C. CAMBIE and J. C. PARNELL, *New Zealand J. Sci.* 12, 465 (1969).

## Nachtrag (Januar 1990)

Verteilung der Pittosporatobiraside-A (= Angelicasäureester) und -B (= Se-neciosäureester) über Blütenknospen und einzelne Blütenteile (Calyx, Corolla, Stamina, Ovarium); Analyse der etherischen Öle: 5–60% Monoterpene ( $\alpha$ -Pinen, Limonen, Linalool,  $\alpha$ -Terpineol), 15–86% Sesquiterpene (Ledol [isoliert],  $\alpha$ -Muurolen,  $\beta$ -Cubeben, Farnesol), Spur bis 1% Phytol, Spur-65% 3-Methyl-1-butanol, Spur-6% Octanal, 2–30% Decanal: K. OGIRA et al., *Phytochemistry* 28, 3085 (1989).

**Plantaginaceae** (Bd. V, S. 330–337)

Die Iridoide, Polyphenole und Schleime wurden intensiv weiterbearbeitet (Abb. 453).

*Iridoidglykoside* — Aucubin ist Leitsubstanz der Familie. Es wurde bei vielen *Plantago*-Arten als Hauptiridoid von Blatt, Wurzeln und Samen nachgewiesen (1–5, 20) und kommt auch in *Littorella uniflora* in erheblichen Mengen vor (6). Catalpol in Blättern von *P. lanceolata* wurde mehrfach bestätigt (5, 7, 8); je nach Muster überwiegt in der Blattdroge FOLIUM PLANTAGINIS Aucubin oder Catalpol (8). Für die Gattung neue Iridoidglykoside sind aus folgenden Arten, bei denen sie neben Aucubin gespeichert werden, bekannt geworden: 3,4-Dihydroaucubin und 1-Geniobiosylaucubigenin (Aucubin-6'- $\beta$ -glucosid) aus Frischpflanzen von *P. asiatica* (9); 0,06% Geniposidinsäure aus Samen von *P. asiatica* (10), Geniposidinsäure aus Samen von *P. major* var. *japonica* (11); Melittosid aus Samen von *P. media* (12); Plantarenaloid aus zwei Vertretern der Untergattung *Psyllium*, *P. arenaria* und *P. psyllium* (13); Asperulosid aus Blüten von *P. lanceolata* und *P. major* (14). *P. lanceolata* ist Futterpflanze der Raupen von *Junonia coenia* (*Nymphalidae*); die Weibchen dieses Schmetterlings verwenden Aucubin als Signalstoff für Eiablage, und die Raupen (nicht die Imagines) speichern Aucubin als Schutzstoff (15). In taxonomischer Hinsicht ist beachtenswert, daß Aucubin nur in Blättern von Vertretern von drei Sektionen der Untergattung *Plantago* (*Oreades*: *P. montana* [= *P. atrata*], *fuscescens*, cf. *saxatilis*, *monosperma*; *Bauphula*: *P. amplexicaulis*; und *Arnoglossum*: *P. lanceolata*, *leiopetala*, *altissima*, *lagopus*) von Catalpol begleitet wird, und daß Plantarenaloid ausschließlich in der Untergattung *Psyllium* (*P. phaeostoma*, *indica* [= *arenaria*], *psyllium*, *cynops* [= *sempervirens*] und *afra*; nicht bei *P. webbia* und *arborescens*) als Aucubinbegleiter beobachtet wurde (5).

*Iridoidalkaloide und weitere Pseudoalkaloide und Alkaloide* — Die Strukturen von Indicain und Plantagonin wurden definitiv ermittelt (16, 17); ihre Stereochemie ist jedoch vorläufig unbekannt (18); Indicain ist vermutlich das 8-Epimer von Boschniakain und Plantagonin das 8-Epimer der Boschniakinsäure (13, 17–19; vgl. auch Formeln Bd. VI, S. 354). Indicain, Plantagonin, Indicamin und eine 4. Base wurden auch aus Samen von *P. psyllium* isoliert (20) und der Boschniakinsäuremethylester kommt neben Boschniakain in *P. arenaria* und *psyllium* vor (13). Zwei nicht-iridoide Alkaloide sind in Spuren in Samen von *P. arenaria* vorhanden: 0,003% Narcotin und 0,0009% Arenarin (21); Arenarin hat Guanidin und Linalool-8-säure als Bausteine (22) und ist dementsprechend gleich den Iridoidalkaloiden eine Monoterpenbase. Das spurenweise Auftreten von Narcotin erinnert an frühere Beobachtungen in Schweden mit verschiedenen Taxa; Spurenstoffe sind in den meisten Fällen taxonomisch uninteressant (23), demonstrieren aber die Ubipräsenz der meisten Wege des Sekundärstoffwechsels.

*Polyphenole* —

*Benzoe- und Zimtsäuren, Cumarine und flavonoide Verbindungen* — Bei der direkten Analyse von Blattextrakten und von basischen und sauren Hydrolysaten von 31

Taxa aus beiden Untergattungen konnten 11 phenolische Säuren identifiziert werden; von diesen kommen *p*-Hydroxybenzoe-, Vanillin-, Syringa-, *p*-Cumar-, Ferula- und Kaffeesäure praktisch überall reichlich vor; Sinapinsäure war bei 4 von 6 Arten der Untergattung *Psyllium* und bei *P. amplexicaulis*, *coronopus* p.p. und *subulata* p.p. vorhanden und *m*-Hydroxybenzoesäure war nur bei *P. altissima* nachweisbar; geringe Mengen Protocatechusäure ließen sich bei den meisten Arten nachweisen und Gentisinsäure trat bei vielen Arten in sauren Hydrolysaten reichlich auf; geringe Mengen *p*-Hydroxyphenyllessigsäure sind weitverbreitet (24). Aus *P. major* wurden Benzoe-, *p*-Hydroxybenzoe-, Gentisin-, Vanillin-, Syringa-, Zimt-, *p*-Cumar- und Ferulasäure, sowie Fumarsäure (0,18%) und Spuren Salicylsäure isoliert; gleichzeitig wurden Tyrosol und die Methyl- und Ethylester der Kaffeesäure erhalten (25). Auch Bernsteinsäure wurde aus Samen von *P. major* isoliert (2). Aesculetin wurde aus *P. lanceolata* erhalten (26).

**Flavonoide** – Nach Untersuchungen von HARBORNE und CHRISTINE WILLIAMS (27) kommen in der Familie (in casu Genus *Plantago*) vier Flavonoidmuster vor: Q bei *P. bellardii* und *cretica* (als Rutin vorhanden); Lu bei *P. amplexicaulis*, *brasiliensis*, *haussknechtii* (= *P. notata* Lag. subsp. *haussknechtii* [Vatke] Rech. f.), *indica* (= *arenaria*), *lagopus*, *lanceolata*, *monosperma*, *montana* (= *atrata*), *notata*, *ovata*, *serraria*, *tenuiflora*; 6-OH-Lu + Lu bei *P. acantbophylla* (= *holosteum*), *algarbiensis*, *alpina*, *argentea*, *barbata*, *maritima*, *radicata* (ohne Autor; = *P. psyllium* = *P. radicata* Hoffgg. et Lk.?), *subulata* und *uniglumis*; Scutellarein + Hispidulin bei *P. major*. Aus russischem *P. major* wurden Baicalein, Scutellarein und Lu (28) oder Ap, Lu-7-gluc und Lu-7-glucuronid (29) isoliert, und aus Samen von *P. major* von Taiwan wurde 0,14% Isoquercitrin erhalten (2). Samen von *P. major* var. *japonica* lieferten 1,04% des neuen Flavanoglycosides Plantagosid (11); vergleichsweise untersuchte Samen von *P. asiatica*, *P. camtschatica* und *P. lanceolata* enthielten kein Plantagosid. Kraut von *P. lanceolata* lieferte Ap-7-gluc (30). Bei der Analyse der Flavonoidspektren von 43 Populationen von *P. maritima* s.l. aus Süd- und Nordamerika, Asien und Europa wurden ziemlich einheitliche Muster beobachtet; Lu-7-gluc, Lu-7-glucuronid und Chrysoeriol-7-glucuronid waren praktisch überall vorhanden, und 6-OH-Lu-7-gluc fehlte den 9 südamerikanischen Populationen; 6-OH-Lu-7-glucuronid war in 10 Populationen, wovon zwei aus Südargentinien, vorhanden (31).

**Verbascosidähnliche Verbindungen** (Tubiflorengerbstoffe) – In verschiedenen Publikationen wurde über Vorkommen von Chlorogensäure, Neochlorogensäure (28, 32) und Isochlorogen- und Rosmarinsäure (24) berichtet. Höchstwahrscheinlich handelte es sich dabei um verbascosidähnliche Kaffeesäureester. Dafür sprechen folgende Tatsachen: (a) Isolation von Verbascosid (= Acteosid) aus Samen von *P. major* var. *japonica* (11); gleichzeitig wurde übrigens das Phenylpropanglycosid Syringin erhalten (11); (b) Blätter von *P. major* subsp. *major* enthalten einen Glucosester der Kaffeesäure (A), und Blätter der subsp. *pleiosperma* (= *intermedia*) enthalten A oder einen Rhamnosester der Kaffeesäure (B); bei Kreuzungen ist A gegenüber B dominant (33); (c) aus *P. lanceolata* isolierten HÁZNAGY und BULA (34) ein „Glykosid“ mit Kaffeesäure, Glucose und Rhamnose als Bausteinen; (d) Hydrolysierte Extrakte aus *P. major* enthielten Tyrosol, Methyl- und Ethylkaffeat (25). Die Verhältnisse dürften für die Gattung *Plantago* durch ANDARY et al. (35) definitiv

geklärt sein; sie beobachteten fünf Kaffeesäureesterglykoside, von denen zwei strukturell geklärt werden konnten: Verbascosid (entspricht wahrscheinlich oben-erwähnter Verbindung B) und Plantamosid (entspricht wahrscheinlich A); die meisten geprüften Arten enthielten 0,2–4% Verbascosid in getrockneten Blättern und nur Spuren von Plantamosid (*P. afra*, *altissima*, *arenaria*, *australis* subsp. *hirtella*, *coronopus* [3 Taxa], *crassifolia*, *holosteum*, *P. major* subsp. *pleiosperma*, *nivea* und *sempervirens*); *P. lanceolata* enthielt 3,5% Verbascosid und 1% Plantamosid, und bei *P. major* subsp. *major* (1,5%) und *P. media* (1,2%) war nur Plantamosid nachweisbar; EHC-1 („Ester HydroxyCaffeique 1“) war in Wurzeln von *P. coronopus* und *crassifolia* und EHC-2 + EHC-3 in Wurzeln von *P. holosteum* reichlich vorhanden. Offensichtlich gehörte das in Frankreich untersuchte Muster von *P. major* subsp. *pleiosperma* zur B-Gruppe der dänischen Untersucher. Stoff A ist tatsächlich mit Plantamosid identisch; er wurde durch die dänischen Untersucher Plantamajosid genannt (35a).

*Triterpene, Sterine und weitere Terpenoide* — Oleanolsäure wurde aus *P. major* erhalten (25). Loliolid (= Digiprolacton) ist in Blättern von *P. lanceolata* (34) und *major* (25) enthalten. PS vgl. (44, 45).

*Samen- und Blattschleime* — Samen (Subgol, Isabghul, Blond Psyllium) oder Samenhüllen („Husks“, Testa) von *P. ovata* (= *P. ispaghula*) stellen einen wichtigen Exportartikel Indiens dar (36). Auch zahlreiche andere *P.*-Arten werden als Schleimdrogen verwendet (vgl. Bd. V, S. 333; ferner [37]); mutmaßlich ist für die Verwendung von *Plantago*-Samen als Laxans der Totalschleimgehalt wichtiger als der Schwellungsfaktor; in dieser Hinsicht übertrifft *P. ovata* den früher vor allem in Europa verwendeten *P. psyllium* s.l. (Flohsamen; Französisches und Spanisches Psyllium) (37). Bei den Samenschleimen handelt es sich um komplexe Gemische von neutralen und sauren Heteropolysacchariden, deren Zusammensetzung und Eigenschaften stark durch die Gewinnungsweise beeinflusst werden. Samenschleimuntersuchungen liegen u. a. für *P. albicans* (38), *P. major* var. *asiatica*, der Plantasan (39) und *Plantago*-Schleim-A (40) lieferte, und für *P. ovata* (41) vor. Der aus frischen Blättern von *P. lanceolata* gewonnene Rohschleim (Ausbeute 0,8% bezogen auf Trockengewicht) konnte in neutrale und saure Fraktionen getrennt werden; der Rohschleim enthielt 4% Rham, 20% Arab, 28% Gal, 6% Gluc, 31% Galakturonsäure und 7% Glucuronsäure und geringe Mengen Fucose und Xylose; die Neutralschleimfraktionen betrugten etwa 25% des Gesamtschleims (42).

N.B. Zum *P. psyllium*-Aggregat rechnen *P. afra* L., *P. arenaria* Waldst. et Kit., *P. indica* L., *P. psyllium*, *P. radicata* Hoffgg. et Link, *P. ramosa* Ascherson u. a., welche je nach Autor als Synonyme, infraspezifische Taxa oder Arten eingestuft werden.

*Kohlenhydrate* — WALLAART (43) ermittelte folgende Sorbit- und Mannit-Gehalte (%) für Blätter von Herbariummaterial:

	Sorbit	Mannit
<i>Littorella uniflora</i>	0,8	—
<i>Plantago alpina</i>	4,1	—
<i>P. arenaria</i> (2 Herkünfte)	0,5–2,8	—
<i>P. carinata</i> (= <i>P. holosteum</i> )	1,1	0,1
<i>P. coronopus</i> (8 Herkünfte)	0,05–1,7	0–0,5
<i>P. lagopus</i>	0,5	—
<i>P. lanceolata</i>	2,1	—
<i>P. major</i> : Blatt	3,4	—
Blattstiel	5,8	—
<i>P. maritima</i>	1,4	—
<i>P. serpentina</i>	1,3	—
<i>P. suffruticosum</i> (= <i>P. cynops</i> = <i>P. sempervirens</i> )	1,2	—

Sorbit ist demnach der für die Familie typische Zuckeralkohol.

*Samenöle* — Die Ergebnisse einiger Analysen von Samenölen, insbesondere der Zusammensetzung deren Fettsäuren, wurden in Tabelle 192 zusammengestellt.

Öl- und Linolsäure sind eindeutig Hauptfettsäuren der Gattung. Unterschiede in der Ölzusammensetzung könnten auf Modifikation (*P. major* [Polen-Ägypten]), innerartlicher genetischer Variation oder den verwendeten Analysenmethoden (*P. ovata* [b], [f]) beruhen. Eine Analyse der Triglyceride der Samenhüllen („husks“) von *P. ovata* ergab 2% 14:0, 11% 16:0, 3% 18:0, 16% 18:1, 26% 18:2 und 3% 18:3; gleichzeitig wurden die Alkane genau analysiert und C<sub>16</sub>–C<sub>35</sub>-Ketten beobachtet, worunter relativ viel Isoalkane und 10% C<sub>18</sub>-Anteiso-alkan (48).

*Verschiedenes* —

*Glucosinolate* — Die Frage des möglichen Vorkommens von Glucosinolaten bei *Plantago* wurde erneut bearbeitet. ROSEMARY COLE fand in Hydrolysaten achtwöchiger Pflänzchen von *P. major* Spuren Isopropylisothiocyanat und etwas größere Mengen 5-Vinyl-2-oxazolidinthion (49); bei der Nachprüfung dieser Ergebnisse mit Pflanzen von *P. lanceolata*, *major* subsp. *major* und *pleiosperma*, *P. media* und *rugelii* und mit Samen der zwei *P. major*-Taxa konnte keine Spur von Glucosinolaten und Myrosinase nachgewiesen werden; die Plantaginaceen gehören jedenfalls nicht zu den Glucosinolat-Taxa (50).

*Etherische Öle* — Blüten, Blätter und Wurzeln von *P. asiatica* lieferten bei Wasserdampfdestillation 0,07, 0,01 und 0,08% Öl mit unterschiedlichen Anteilen von u. a. 1-Octen-3-ol (Hauptbestandteil des Blattöls), *n*-Heptanol, Linalool (Hauptbestandteil des Wurzelöls),  $\alpha$ -Terpineol,  $\alpha$ -Terpinylacetat, Geraniol und Geranylacetat, Phenol und Carvacrol (Hauptbestandteil des Blütenöls) (51).

#### Chemotaxonomische Betrachtungen

Die Plantaginaceen gehören sekundärstoffwechselmäßig eindeutig zu den *Tubiflorae* s. WETTSTEIN; in CRONQUIST's und TAKHTAJAN's System sind sie zu den

Tabelle 192. Samenöle einiger *Plantago*-Arten

Taxon	% Lipide	% Unver-seifbares (a)	Fettsäuren (% der Totalsäuren)						Ref.	
			14:0	16:0	18:0	18:1 Δ9	18:2 Δ9, 12	18:3 Δ9, 12, 15		
<i>P. albicans</i> (b)	6,9	5,1	+	—	29	—	26	42	1	(44)
<i>P. coronopus</i>	20,7	13,5	+	—	27	—	33	36	3	(44)
<i>P. crassifolia</i>	11,4	4,3	+	—	25	—	28	42	3	(44)
<i>P. crypsoides</i>	15,9	5,1	—	—	19	—	32	46	3	(44)
<i>P. cylindrica</i>	7,4	7,5	+	—	20	—	49	29	1	(44)
<i>P. lanceolata</i>	5,0	12,5	0,4	15	1	3	29	44	8	(45)
<i>P. major</i> (c, e)	9,4	13,3	—	—	35	—	37	25	1	(44)
<i>P. major</i>	9,6	5,0	Spur	7	—	3	18	57	15	(45)
<i>P. media</i>	8,2	3,1	Spur	5	—	1	15	39	39	(45)
<i>P. notata</i> (d)	7,9	7,2	—	—	27	—	34	38	< 1	(44)
<i>P. ovata</i> (b, f)	5,1	7,6	+	—	13	—	38	48	1	(44)

(a) Hauptsächlich PS (44, 45); nach (44) Sitosterin + Stigmasterin + Campesterin.

(b) Auch wenig 22:0 und 24:0.

(c) Auch wenig 20:0 und 22:0.

(d) Auch wenig 22:0.

(e) Auch 1,5% einer Isoricinolsäure, in casu 9-Hydroxy-*cis*-11-octadecensäure (46).(f) Auch 7,4% 9-Oxo-*cis*-12-octadecensäure und 15,5% einer weiteren Isoricinolsäure, 9-Hydroxy-*cis*-12-octadecensäure; in diesem Öl ferner 19% 16:0, 4% 18:0, 46% 18:1 und 3% 18:2 (47).



*Scrophulariales* zu rechnen (n.b.: CRONQUIST behielt die monotypische Ordnung *Plantaginales* bei).

#### Literatur

- (1) OLGA KOSTECKA-MADALSKA and JANINA DOBROWSKA, *Herba Polon.* 14, 270 (1968). *Plantago indica*. ● (2) Y.-T. SUN, *C.A.* 73, 11 380 (1970). 0,1% aus Samen von *P. major* von Taiwan. ● (3) OLGA KOSTECKA-MADALSKA and A. RHYMKIEWICZ, *Wiad. Bot. (Polen)* 15, 219–222 (1971). Verschiedene *Plantago*-Arten; höchste Gehalte in Wurzeln; A. RHYMKIEWICZ, *Monographiae Bot. (Polon.)* 57, 72–103 (1979). Samen-Morphologie und -Anatomie; Aucubingehalte der Samen; *Plantago major* (3 Taxa), *uliginosa*, *media*, *coronopus*, *maritima*, *lanceolata*, *lagopus*, *indica*, *psyllium*, *cynops*, *depressa*. ● (4) R. HEGNAUER und P. KOOMAN, l. c. Bd. VII, S. 343: Blätter von 6 Species; bei *P. atrata* subsp. *saxatilis* und *P. lanceolata* auch Catalpol und mutmaßlich Ester. ● (5) E. ANDRZEJEWSKA-GOLEC and L. ŚWIATEK, *Herba Polon.* 30, 9 (1984); 54 Herkünfte, 48 Taxa und etwa 40 Species geprüft; nur bei einem Muster von *P. coronopus* kein und nur bei einem Muster von *P. psyllium* und zwei Mustern von *P. arborescens* var. *maderensis* wenig Aucubin beobachtet; in allen übrigen Mustern viel. ● (6) R. HEGNAUER und LUCIE H. FIKENSCHER, Untersuchungen in 1968; vgl. R. HEGNAUER, S. 131–133 von J. B. HARBORNE and T. SWAIN (eds), l. c. Bd. VII, S. 200. ● (7) L. ŚWIATEK, *Herba Polon.* 23, 201 (1977). Catalpol war nur bei *P. lanceolata*, nicht bei *P. major* und *media*, nachweisbar. ● (8) O. STICHER und B. MEIER, *Planta Medica* 33, 295 (1978). Drei Drogenmuster geprüft. ● (9) H. OSHIO and H. INOUE, *Planta Medica* 44, 204 (1982). ● (10) S. TODA et al., l. c. Bd. VII, S. 800. ● (11) T. ENDO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 29, 1000 (1981). ● (12) L. ŚWIATEK et al., *Phytochemistry* 20, 2023 (1981). ● (13) S. POPOV et al., *C.A.* 96, 139 669 (1982). ● (14) A. BIANCO et al., *J. Nat. Prod.* 47, 901 (1984). ● (15) PATRICIA C. PEREYRA and M. D. BOWERS, *J. Chem. Ecol.* 14, 917 (1988). ● (16) A. ABDUSAMATOV et al., *C.A.* 70, 68 580 (1969). ● (17) K. TORSSELL, *Acta Chem. Scand.* 22, 2715 (1968). Auch Plantagonin-Muster von DANILOVA aus *Plantago indica* untersucht. ● (18) G. B. FODOR and BRENDA COLASANTI, *The pyridine and piperidine alkaloids: Chemistry and pharmacology*, Alkaloids: Chem. Biol. Perspectives 3, 1–90 (1985). Boschniakinsäure wird in diesem Übersichtsbericht irrtümlicherweise Boschnialinsäure genannt. ● (19) T. SAKAN et al., *Tetrahedron* 23, 4635 (1967). Struktur und Stereostruktur von Boschniakin, Boschniakinsäure, Boschnialacton und Boschnialinsäuren. ● (20) M. S. KARAWAYA et al., *U. A. R. J. Pharm. Sci.* 12, 53 (1971). Auch Aucubingehalte von Wurzeln, Blatt, Blütenständen, Samen. ● (21) J. PEYROUX et al., *Ann. Pharm. Franç.* 30, 51 (1972). ● (22) A. RABARON et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 6270 (1971). ● (23) R. HEGNAUER, *Definition of an alkaloidal plant*, S. 397–399 von T. SWAIN (ed.), *Chemical plant taxonomy*, Academic Press, London–New York 1963. ● (24) E. ANDRZEJEWSKA-GOLEC and L. ŚWIATEK, *Herba Polon.* 32, 19 (1986). ● (25) M. PAILER und E. HASCHKE-HOFMEISTER, *Planta Medica* 17, 139 (1969). Die Kaffeesäureester müssen genuin vorkommen, da sie auch bei Extraktion mit 1 N HCl erhalten wurden; die Fumarsäure könnte aus Apfelsäure entstanden sein, da durch Sublimation bei 140–160° gewonnen. ● (26) A. HÁZNAGY, *Herba Hungarica* 9, No 2, 57 (1970). Gleichzeitig Verteilung von Aucubin über Blattstiele, Lamina, Wurzeln, Blütenstandachse und Blüten untersucht. ● (27) J. B. HARBORNE and CHRISTINE A. WILLIAMS, *Phytochemistry* 10, 370–372 (1971). Überwiegend Hydrolysate analysiert. ● (28) N. P. MAKSYNTINA, *C.A.* 75, 115 856 (1971); 77, 2803 (1972). ● (29) V. I. LEBEDEV-KOSOV, *Khim. Prirod. Soedin.* 1976, 812. ● (30) A. HÁZNAGY et al., *Pharmazie* 31, 482 (1976). ● (31) D. M. MOORE et al., *Disjunct species. II Plantago maritima*, *Botan. Notiser* 125, 261–272 (1972). ● (32) N. P. MAKSYNTINA, *C.A.* 76, 110 307 (1972). ● (33) P. MØLGAARD et al., *A genetic investigation of the esters of caffeic acid with rhamnose or glucose in leaves of Plantago major*, *Biochem. Syst. Ecol.* 8, 277–278 (1980). Subsp. *pleiosperma* ist hinsichtlich dieses Merkmals polymorph und polytypisch?; vgl. [35]. ● (34) A. HÁZNAGY and E. BULA, *Herba Hungarica* 15, No 1, 23 (1976). ● (35) C. ANDARY et al., *Les esters cafféiques du genre Plantago. Identification et valeur chimiotaxinomique*, *Plantes Méd. Phytothérapie* 22, 17–22 (1988). ● (35 a) H. RAVN

and L. BRIMER, *Phytochemistry* 27, 3433 (1988). ● (36) A. K. SINGH and O. P. VIRMANI, *Cultivation and utilization of Isubgol (Plantago ovata Forsk.): A review*, CROMAP 4, 109–120 (1982). Mit 78 Literaturhinweisen. ● (37) P. K. SHARMA and A. K. KOUL, *Mucilage in seeds of Plantago ovata and its wild allies*, *J. Ethnopharmacol.* 17, 289–295 (1986). Geprüft auf Schleimgehalt und Schwellungsfaktor: *P. amplexicaulis, depressa, exigua (= pumila), himalaica, indica, lanceolata, lagopus, major* (diploid und tetraploid), *ovata* und *psyllium*. ● (38) A. G. MATTHA et al., *Pharm. Acta Helv.* 52, 210, 214, 233 (1977). Technische Eigenschaften des in Ägypten an Stelle von Psylliumschleim verwendeten Schleims. ● (39) M. TOMODA and M. UNO, *Chem. Pharm. Bull.* 19, 1214 (1971); 20, 778 (1972). Hauptbausteine von Plantasan: Xyl 58%, Arab 12%, Rham 8%, Gal 2%, Galakturonsäure 20%; Ausbeute 6,8%. ● (40) M. TOMODA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 29, 2877 (1981); 32, 2182 (1984). 3,5% Plantago-Schleim-A mit 4,8% O-Acetyl-Resten, 51% Xylose, 19% Arabinose, 21% Glucuronsäure und 4,4% Galakturonsäure und einer 1 $\beta$ -4-Xylopyranose-Hauptkette. ● (41) J. F. KENNEDY et al., *Carbohydrate Res.* 75, 265 (1979); J. S. SANDHU et al., *ibid.* 93, 247 (1981): Der Ispaghulaschleim ist ein Heteropolysaccharid, dessen Komponenten 1 $\beta$ -4-Xylopyranose-Hauptketten und aus Arabinofuranose, Xylopyranose und Galakturonosyl-1-2-Rhamnopyranose gebildete Verzweigungen haben. ● (42) M. BRÄUTIGAM und G. FRANZ, *Planta Medica* 51, 293 (1985). ● (43) R. A. M. WALLAART, *Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetenschappen, C*, 84, 77 (1981). ● (44) Z. F. AHMED et al., *Planta Medica* 16, 404 (1968). ● (45) L. SWIATEK et al., *Herba Polon.* 26, 213 (1980). ● (46) M. S. AHMAD et al., *Phytochemistry* 19, 2137 (1980). ● (47) S. JAMAL et al., *Phytochemistry* 26, 3067 (1987). ● (48) E. GELPI et al., *Phytochemistry* 8, 2077 (1969). ● (49) ROSEMARY A. COLE, *Phytochemistry* 15, 759 (1976). ● (50) L. M. LARSEN et al., *Phytochemistry* 22, 2314 (1983). ● (51) H. KAMEOKA et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 99, 95 (1979).

#### Nachtrag (Januar 1990)

Raupen von *Junonia coenia* (*Lepidoptera*), einem Spezialisten von Iridoidpflanzen, gedeihen auf unter erhöhter CO<sub>2</sub>-Konzentration (700 ppm) gebildeten Blättern von *Plantago lanceolata* schlechter als auf bei Normalkonzentration (350 ppm) entwickelten Blättern; die Aucubinkonzentration wurde durch die erhöhten CO<sub>2</sub>-Bedingungen nicht wesentlich beeinflusst (1). Aus Wurzeln von *Plantago crassifolia* wurden Verbascosid und ein weiteres Kaffeesäureesterglykosid, das Crassifoliosid, C<sub>33</sub>H<sub>46</sub>O<sub>19</sub>, erhalten; es ist Verbascosid + ein zusätzliches Mol Rhamnose an OH-2 der Glucose; Blätter dieser Art enthalten weniger Crassifoliosid als Wurzeln (2).

#### Literatur

(1) E. D. FAJER et al., *The effects of enriched carbon dioxide atmospheres on plant-insect herbivore interactions*, *Science* 243, 1198-1200 (1989). ● (2) C. ANDARY et al., *Phytochemistry* 28, 288 (1989).

#### Platanaceae (Bd. V, S. 338–341, 452)

Blatt- und Zweiganatomie von *P. kerrii* (Laos), *P. orientalis* und *P. occidentalis* und die Xylemanatomie von Arten der südlichen U.S.A. und von Mexico (*P. chia-pensis, glabrata, lindeniana, racemosa, wrightii*) ergaben eindeutig Zugehörigkeit von

*P. kerrii* zur Gattung *Platanus*; die primitivsten Xylem-Merkmale wurden bei *P. kerrii* und *P. chiapensis* beobachtet. Nach M. GUÉDÈS besitzen die Platanaceen eine Ochrea (2); LEROY unterteilte die Gattung in zwei Untergattungen (3):

Subgen. *Platanus*: *P. orientalis* und neuweltliche Arten.

Subgen. *Castaneophyllum*: Nur die Reliktsippe *P. kerrii*, welche die tropische Herkunft von *Platanus* belegt.

Unsicher ist noch stets die Herkunft der als Straßenbaum jetzt weltweit verbreiteten Platane („London Plane“); meistens wird sie als Hybride zwischen *P. orientalis* und *occidentalis* aufgefaßt und *P. acerifolia* oder *P. hispanica* oder *P. hybrida* genannt; sicher ist, daß die zwei Arten leicht gekreuzt werden können, und daß die F<sub>1</sub>-Bastarde in hohem Maße die Erscheinung der Heterosis zeigen; in genetischer Hinsicht steht die ostamerikanische *P. occidentalis* der osteuropäisch-kleinasiatischen *P. orientalis* näher als den südwestamerikanischen Arten *P. wrightii* und *racemosa* (4). Nach JONES (5) könnten allerdings die in England kultivierten und in der Regel vegetativ vermehrten Platanen alle von Exemplaren aus dem türkischen Anti-Taurus stammen; die dortigen Populationen von *P. orientalis* zeigen nämlich eine entsprechende Variation in den Blattformen. N. B. Solange die Abstammung der viel kultivierten Platane nicht eindeutig geklärt ist, erscheint es sinnlos um in ihre Binomen das Bastardzeichen aufzunehmen.

#### Chemische Merkmale (Abb. 453)

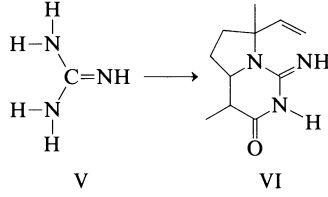
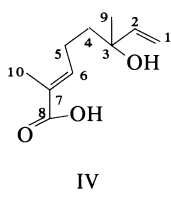
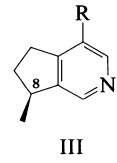
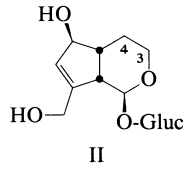
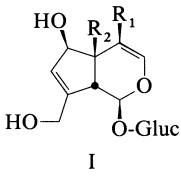
*Polyphenole* — Blätter von *P. acerifolia*, *occidentalis* und *orientalis* enthalten reichlich Flavonole und PA; sie lieferten bei saurer Hydrolyse wenig M, viel Q, K, und mehr D (aus PD) als Cy (aus PCy); E fehlte (JAY, l. c. Bd. V, S. 452; [6]); mit 50 % MeOH sind die PA relativ schlecht extrahierbar (6). GIANNASI (7) wies in Blatthydrolysaten von *P. occidentalis* K, Q und Ap nach. Die Flavonoid-Spektren der Blätter der amerikanischen Arten *P. chiapensis*, *lindeniana*, *mexicana*, *racemosa* und *wrightii* gleichen denjenigen von *P. orientalis*; es wurden nur K- und Q-3-glykoside (Arab, Gluc, Gal, Rham, Rhamnogluc, Rhamnoglucgluc) beobachtet; bei *P. chiapensis*, *occidentalis* und *racemosa* war auch ein Arabinosid von Q-3-methylether vorhanden;

---

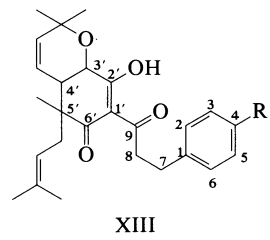
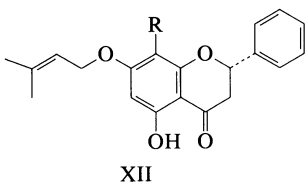
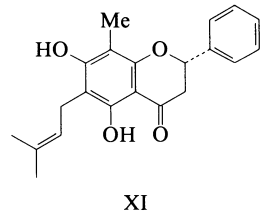
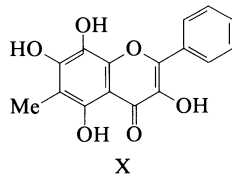
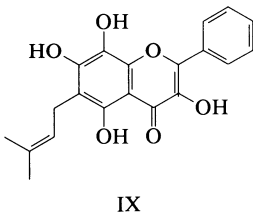
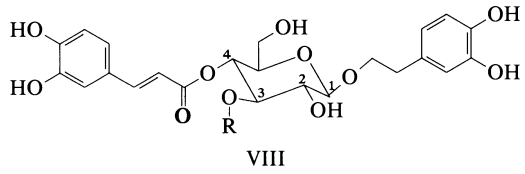
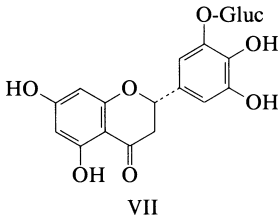
#### Abb. 453. Einige Sekundärstoffe der *Plantaginaceae* und *Platanaceae*

*Plantaginaceae*: I = Aucubin (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H), Geniposidinsäure (R<sub>1</sub> = COOH, R<sub>2</sub> = H) und Melittosid (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = O-Gluc) ● II = Dihydroaucubin ● III = Boschniak (R = CHO) und Boschniakinsäuremethylester (R = COOMe) ● IV–VI = Mögliche Biogenese von Arenarin: IV = Linalool-8-säure ● V = Guanidin ● VI = Arenarin ● VII = Plantagosid ● VIII = Verbascosid (= Acteosid) mit R = Rhamnosyl und Plantamosid mit R = Glucosyl (bei EHC-1 bis EHC-3 ist R vermutlich ein anderer Zucker)

*Platanaceae*: IX = Platanetin, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> ● X = Platanin, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> ● XI = Ein Flavanon, 6-C-Prenyl-8-C-methylpinocembrin, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> ● XII = Zwei Flavanone, 7-O-Prenyl-8-C-methylpinocembrin, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (R = Me) und 7-O-Prenylpinocembrin, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (R = H) ● XIII = Zwei dihydrochalkonoide Körper Grenoblon, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub> (R = H), und 4-Hydroxygrenoblon, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub> (R = OH)



VI



7 der beobachteten Flavonolglykoside waren auch in nordamerikanischen fossilen *Platanus*-Blättern noch nachweisbar (7a). Die Tatsache, daß Q-3-arab nur bei *P. orientalis* und *P. acerifolia* nachweisbar war, wurde als weiteres Argument zugunsten der Bastardnatur der letzterwähnten Sippe gewertet. Für weitergehende Schlußfolgerungen scheinen mir die vorgelegten Resultate (7a) nicht ausreichend (oft nur 1–2 Muster analysiert; wo sind die durch andere Autoren nachgewiesenen Aglyka M und Ap geblieben?). Ausführlich wurde das Knospenharz von *P. acerifolia* bearbeitet; es enthält ein komplexes Gemisch von lipophilen, methylierten und prenylierten Flavanonen, Flavonolen und Chalkonderivaten: Platanetin, Platanin, Isoplatanin, 8-Methoxygalangin, Grenoblon u. a. (8, 9). Aus Früchten von *P. orientalis* wurde Amurensin (Formel Bd. VI, S. 197) erhalten (10). In Zweigen von *P. orientalis* wurden Ester von *p*-Hydroxybenzoe-, Vanillin- und Syringasäure und beträchtliche Mengen der Wachstoffsstoffe Indolessigsäure und Hydroxyindolacetonitril (wahrscheinlich) nachgewiesen; letztere erklären die leichte Bewurzelung von Stecklingen (11).

*Lipide* — Samen von *P. orientalis* lieferten PS, Alkane, Alkanole, Alkanone und Cerylstearat (10) und ein Öl mit Öl- und Linolsäure als Hauptfettsäuren (12).

*Stickstoffhaltige Sekundärstoffe* —

*Amine* — Zweige von *P. orientalis* enthielten auch reichlich N-Dimethyltryptamin und Serotonin ([11]; Identifikation nicht abgesichert).

*Cyanogene Glucoside* — Am stärksten cyanogen erwiesen sich bei *Platanus*-Sippen die Fruchtstandstiele im September; in ihnen wurden, je nach Sippe, Triglochinin oder Triglochinin und Dhurrin nachgewiesen; aus 150 g frischen Fruchtstandstielen von *P. cf. orientalis* wurden 82 mg Roh-Dhurrin und 80 mg Roh-Triglochinin erhalten (13). Demnach verwenden die Platanaceen den bei den *Polycarpicaceae* verbreiteten Tyrosinweg zur Bildung von cyanogenen Glucosiden.

#### Chemotaxonomische Betrachtungen

Vgl. Bd. V, S. 341 und Ref. [1–3] und [13]. Die prenylierten Flavonoide erinnern an gewisse *Polycarpicaceae* (vgl. beispielsweise *Epimedium*, Bd. III, S. 251; *Hernandia*, Bd. VIII, S. 558; *Lauraceae*, Bd. VIII, S. 640) und an die *Rutaceae* (vgl. Bd. VI, S. 197).

#### Literatur

- (1) P. BAAS, *Comparative anatomy of Platanus kerrii Gagnepain*, Bot. J. Linn. Soc. 62, 413–421 (1969). ● (2) M. GUÉDÈS, *L'obrea ligulaire de la famille de platane*, Phytion (Austria) 14, 263–269 (1972). ● (3) J.-F. LEROY, *Origine et évolution du genre Platanus (Platanaceae)*, Compt. Rend. 295, Série III, 251–254 (1982). ● (4) F. S. SANTAMOUR, Jr., *Hybrid vigour in seedlings of re-created London Plane*, Nature 225, 1160–1161 (1970); id. and F. G. MEYER, *Oriental plane cultivated in the United States*, American Hort. Mag. 1970, No 4, 23–25; id., *Interspecific hybridisation in Platanus*, Forest Sci. 18, 236–239 (1972). Auch Nachweis von Apomixis bei *P. orientalis*. ● (5) B. M. G. JONES, *The origin of London Plane*, Proc. Botan. Soc. Brit. Isles 7, 507–508 (1968).

- (6) E. C. BATE-SMITH, *Phytochemistry* 14, 1107 (1975); *Biochem. Syst. Ecol.* 4, 13 (1976).
- (7) D. E. GIANNASI, *Ann. Missouri Bot. Garden* 73, 417 (1986). ● (7a) L. H. RIESEBERG and D. E. SOLTIS, *Flavonoids of fossil Miocene Platanus and its extant relatives*, *Biochem. Syst. Ecol.* 15, 109–112 (1987). ● (8) K. EGGER et al., *Z. Pflanzenphysiol.* 68, 92 (1972): Isolation und Struktur; P. DWIVEDI et al., *Indian J. Chem.* 19B, 77 (1980): Synthese. ● (9) M. KAOUADJI et al., *J. Nat. Prod.* 49, 153, 500, 508 (1986); 51, 353 (1988). ● (10) D. N. DHAR and R. C. MUNJAL, *Planta Medica* 29, 91 (1976). ● (11) E. VIEITTEZ et al., *Compounds isolated from wood cuttings of Platanus orientalis and their growth promoting activity*, *Anales Edafol. Agrobiol. (Madrid)* 26 (2), 131–144 (1967). ● (12) S. ENDO et al., *C.A.* 74, 39 205 (1971). ● (13) LUCIE H. FIKENSCHER und H. W. L. RUIJGROK, *Planta Medica* 31, 290 (1977).

## Nachtrag (Januar 1990)

Knospen von *Platanus acerifolia* lieferten zwei neue Dihydrochalkone mit einem Dimethylchromenrest: M. KAOUADJI, *Phytochemistry* 28, 3191 (1989).

**Plumbaginaceae** (Bd. V, S. 341–347, 459)

## Chemische Merkmale (Abb. 454)

*Naphthochinone* — Wie zu erwarten war, sind inzwischen zahlreiche Begleitchinone des Plumbagins bekannt geworden. Plumbagin wurde aus Wurzeln und Kraut von *Dyerophytum africanum* und *Plumbago pearsonii* isoliert; bei *P. auriculata* (= *P. capensis*) wurde Plumbagin nur aus Wurzeln, nicht aus Blättern erhalten (1); auch Dihydroplumbaginglykoside wurden in Wurzeln der letzterwähnten Art nicht beobachtet (2). Plumbagin aus Wurzeln von *P. auriculata* hemmt bestimmte Fungi und hat ausgesprochene Antifeedant-Wirkung für Raupen von *Spodoptera*-Arten (3). Plumbagin-Gehalte von Wurzeln und Kraut von *Ceratostigma plumbaginoides* (4) und *Plumbagella micrantha* (5) wurden ermittelt. Aus der brasilianischen Heilpflanze *Plumbago scandens* wurden Plumbagin (0,038%) und größere Mengen eines 4:1 Gemisches von Isoshinanolon und 1-Epi-isoshinanolon isoliert (6). Sehr intensiv wurden Wurzeln von *Plumbago zeylanica* untersucht; in Indien wurden aus ihnen außer Plumbagin 3-Chloroplumbagin, 3,3'-Biplumbagin, Elliptinon (= 6,6'-Biplumbagin), Droseron, 3,6'-Biplumbagin (= Chitranon), Zeylanon und Isozeylanon isoliert, wobei zu betonen ist, daß Plumbagin über 98% der Totalnaphthochinone ausmachte (7). Auf Zeylon wurden aus Wurzeln von *P. zeylanica* 0,036% Plumbagin, 0,0013% Droseron, 0,035% Isoshinanolon (= 1,1,2,3-Tetrahydroplumbagin) und 0,005% eines 3,3'-Isoshinanolon-Plumbagin-Dimers (8), 0,04% des Plumbagin-Trimers Plumbazeylanon (9), sowie Chitranon, Zeylanon, Maritinin (= 8,8'-Biplumbagin), 2-Methylnaphthazarin und etwas über 0,001% Methylen-3,3'-diplumbagin isoliert (10). Kraut von *P. zeylanica* lieferte in Indien 0,0005% eines 2,3-Dihydro-3-hydroxyplumbagins (11).

*Flavonoide Verbindungen* — Blätter von *Limonium sinuatum* (= *Statice sinuata*) lieferten u. a. Herbacetin- und Gossypetin-3,8-bismonoglucosid (12), und in ihren Blüten wurden u. a. M-3-methylether-7-gluc, IRh-7-gluc (13) und Ap, Lu, Q, das

C-Glykoflavon Iso-orientin, Quercitrin, M-3'-rham, 3,4,2',4',6'-Pentahydroxychalcon und die Auron-Derivate Aureusidin, Aureusin und Cernuosid (Formeln Bd. V, S. 257) (14) beobachtet.

*Stickstoffhaltige Sekundärstoffe* —

*Quartäre Basen* — Bei Halophyten akkumulieren relativ häufig Trimethylammoniumderivate; aus *Limonium vulgare* sind  $\beta$ -Trimethylaminopropionsäure (= Homobetain) (15), Cholin, Neurin, Glycinbetain (= Betain), der Cholinester der  $\beta$ -Trimethylaminopropionsäure und der 2-Trimethylamino-6-ketoheptansäure ([16]; vgl. dazu auch O. LANGE et al.; R. G. WYN JONES; P. H. YANCEY et al., alle l. c. Bd. VII, S. 128; nach WYN JONES ist Homobetain typisch für die Plumbaginaceen) bekannt.

*Kynurensäurederivate* — Blätter von *Limonium gmelinii* und *perezii* enthalten 6-Hydroxykynurensäure (17).

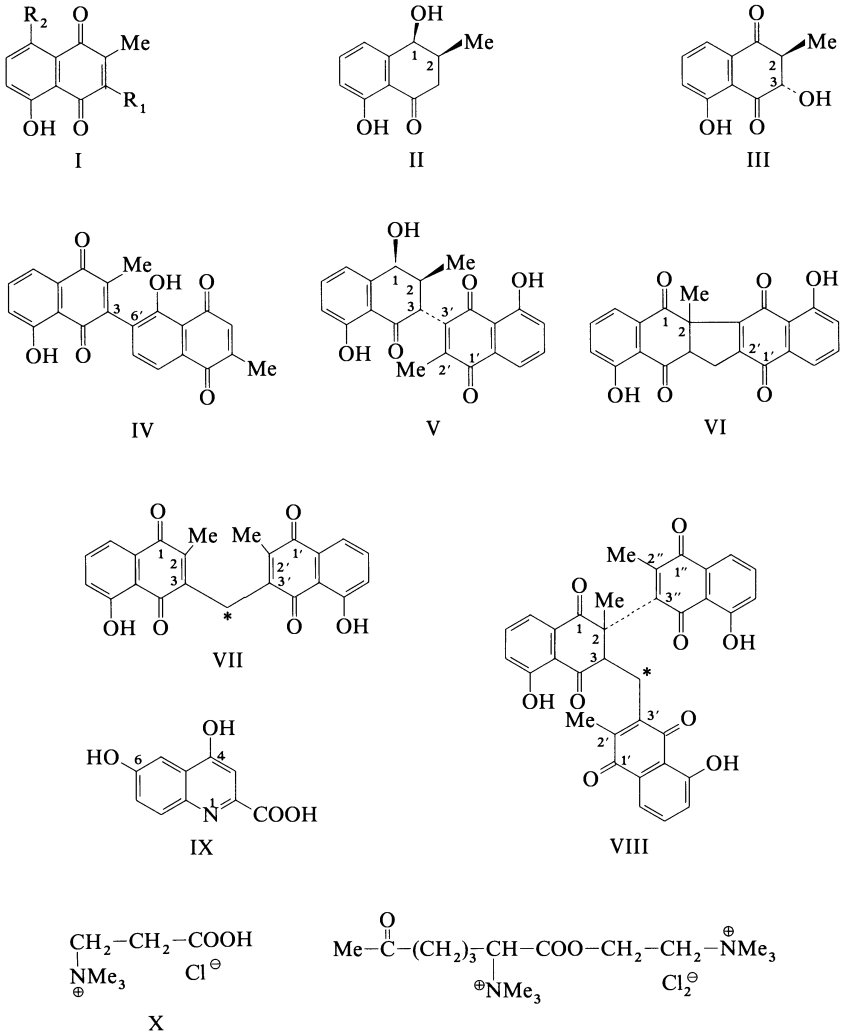
*Cyanogene Verbindungen* — Nicht eindeutig nachgewiesen. Bei Cyanogenese-Tests mit Pikratpapieren wurden schwach positive Reaktionen mit *Plumbago scandens* (ADSERSEN et al., l. c. Ref. [113] sub *Myrtaceae*), *P. europaea* und *pulchella* (GIBBS 1974, l. c. Bd. VII, S. 199) und *Limonium brasiliensis* (18) beobachtet. Man muß aber berücksichtigen, daß das flüchtige Plumbagin einen falsch-positiven GUIGNARD-Test bedingen kann.

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Vgl. Bd. V, S. 347. Der Naphthochinonstoffwechsel der Familie scheint ähnlich vielfältig wie derjenige der Ebenaceen zu sein; das zeigen die Ergebnisse mit der einzigen intensiv bearbeiteten Art, *Plumbago zeylanica*. In einer Hinsicht scheinen sich die Plumbaginaceen allerdings von den Ebenaceen zu unterscheiden; bisher sind von ihnen nur Plumbagin-Derivate bekannt geworden; 7-Methyljuglon-Derivate (einschließlich Shinanonol) wurden vorläufig nicht beobachtet.

### Literatur

- (1) L. MARCIA VAN DER VIJVER, *Phytochemistry* 11, 3247 (1972). ● (2) L. MARCIA VAN DER VIJVER and A. PLÖTTER, *Planta Medica* 20, 8 (1971). ● (3) I. KUBO et al., *An insect antifeedant and antimicrobial agent from Plumbago capensis*, *Planta Medica*, Supplementum 1980, 185–187. ● (4) L. R. SHCHERBANOVSKII, *C. A.* 77, 58 849 (1972). ● (5) Id., *Khim. Prirod. Soedin.* 1974, 514. Etwa 0,5% aus Wurzeln. ● (6) J. BHATTACHARYYA and V. R. DE VARVALHO, *Phytochemistry* 25, 764 (1986). ● (7) G. SIDHU, A. V. B. SANKARAM et al., *Tetrahedron Letters* 1971, 2385; *Phytochemistry* 15, 237 (1976); *Tetrahedron* 35, 1777 (1979). Auch Sitosterin isoliert. ● (8) G. M. K. B. GUNAHERATH et al., *Phytochemistry* 22, 1245 (1983). Auch Sitosterin isoliert. ● (9) Eid., *Tetrahedron Letters* 25, 4801 (1984); 29, 719 (1988). ● (10) Eid., *J. C. S. Perkin I* 1988, 407. ● (11) B. DINDA and SABITA SAHA, *Chemistry and Industry* 1986, 823. ● (12) S. A. ROSS and D. W. BISHAY, *Herba Polon.* 30, 91 (1984). ● (13) S. A. ROSS, *J. Nat. Prod.* 47, 862 (1984). ● (14) S. ASEN and J. R. PLIMMER, *Phytochemistry* 11, 2601 (1972). Cv. Gold Coast untersucht. ● (15) F. LARHER et J. HAMELIN, *Phytochemistry* 14, 205 (1975). ● (16) Eid., *ibid.* 14, 1789 (1975). ● (17) J. MÉNDEZ, *Planta Medica* 34, 218 (1978). ● (18) J. E. MEDINA et al., *Planta Medica* 31, 136 (1977).

Abb. 454. Naphthochinone und einige weitere Inhaltsstoffe der *Plumbaginaceae*

I = Plumbagin (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H), Droseron (R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = H), 3-Chloroplumbagin (R<sub>1</sub> = Cl, R<sub>2</sub> = H) und 2-Methylnaphthazarin (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = OH) ● II = Isoshinanolon (= 1,1,2,3-Tetrahydroplumbagin) ● III = 2,3-Dihydrodroseron = 2,3-Dihydro-3-hydroxyplumbagin ● IV = Chitranon ● V = 1,1,2,3-Tetrahydro-3,3'-diplumbagin ● VI = Zeylanon, ein Plumbagin-Dimer ● VII = Methylen-3,3'-diplumbagin, C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> ● VIII = Plumbazeylanon, ein Plumbagin-Trimer, C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub> ● IX = 6-Hydroxykynurensäure ● X = Homobetainchlorid (= β-Trimethylaminopropionsäurechlorid); kommt auch als Cholinester vor ● XI = Chlorid des Cholinesters der 2-Trimethylamino-6-ketoheptansäure

N. B. Die Plumbagin-Derivate VII und VIII enthalten eine zusätzliche Methylen-Gruppe (\*)



## Nachtrag (Januar 1990)

Samen von *Plumbago zeylanica* lieferten 11% Halphen-positives Öl mit 18:0, 18:1 und 18:2 als Hauptfettsäuren, 11% 12:0 + 14:0 + 16:0 und etwa 11% cyclopropenoiden Säuren (5% Malvalin- und 6% Sterculiasäure) (1).

Da Isoshinanolon,  $C_{11}H_{12}O_3$ , aus der Familie bekannt ist, sei hier nachgetragen, daß dieser Körper als piscizides Prinzip der Blätter der westafrikanischen *Habropetalum dawei* (*Dioncophyllaceae*) erkannt wurde; es wird hier von dem bakteriziden Aldehyd 2-Methylbenzofuran-4-carbaldehyd,  $C_{10}H_8O_2$ , begleitet, der allerdings erst nach saurer Hydrolyse von wässrigen Extrakten gewonnen wurde und dementsprechend einen Artefakt (glykosidische Verbindung  $\rightarrow$  genuines Aglykon  $\rightarrow C_{10}H_8O_2$ ?) darstellen dürfte (2).

## Literatur

(1) C. M. J. D. DAULATABAD et al., *Chemistry and Industry* 1987, 126. ● (2) S. W. HANSON et al., *Phytochemistry* 20, 1162 (1981).

**Podostemaceae** (Bd. V, S. 348–349)

Bei der Beschreibung von Morphotypen der Kieselkörperablagerungen erwähnt HETTY BERTOLDI DE POMAR bei den Macrosilicolithen ( $> 40 \mu m$ ) die Gattung *Podostemon* mit bis zu 100  $\mu m$  langen „Proteolithen“; außerdem kommen in der Gattung Microsilicolithen vom Typus der „Braquiolithen“ vor: *Ensayo de clasificación de los silicolitos*, Ameghiniana (Rev. Assoc. Paleontologica Argentina) 8, 317–328 (1971).

**Polemoniaceae** (Bd. V, S. 349–352)

## Chemische Merkmale (Abb. 455)

*Polyphenole* (Zimtsäuren, Cumarine, Flavonoide und Blütenanthocyane) — Chemosystematische und bestäubungsökologische Untersuchungen ergaben sippencharakteristische Phenolmuster und gleichzeitig eine gewisse Korrelation der Anthocyanidine mit den für individuelle Sippen wichtigsten Bestäubern (1–7). Neu für die Familie sind die 6-substituierten Flavonole Patuletin, Eupatolitin, Eupalitin, welche in Blättern als 3-Galaktoside und 3-Diglucoside vorkommen (1, 2), und die Cumarine Scopoletin, Daphnetin und Leptodactylon (2, 3). Am ausführlichsten wurden die Flavonoidmuster der Gattungen *Collomia* (4), *Ipomopsis* (5), *Leptodactylon* und *Linanthus* (6) und *Phlox* (7–11) bearbeitet. Die bestäubungsökologische Bedeutung der Blütenpigmente wurde in zwei schönen Arbeiten nachgewiesen (12, 13). Es zeigte sich ziemlich eindeutig, daß orange- bis rot-blütige, ornithogame (Kolibris) Arten nur Pg und Cy als Anthocyanidine führen, und blaue bis violette

Bienenblüten allgemein D, zuweilen von Cy begleitet, als Blütenanthocyanidine enthalten. Die Anthocyanmuster andererseits, i.e. 3-Glucoside, 3,5-Bismonoglucoside, 3-(*p*-Cumaroyl)glucoside und 3-(*p*-Cumaroyl)glucosido-5-glucoside, zeigten eher Beziehungen zur Familienklassifikation; so wurden beispielsweise acylierte Anthocyane in den Gattungen *Leptodactylon*, *Linanthus*, *Loeselia*, *Microsteris* und *Pblox* beobachtet; sie fehlten den Gattungen *Allophyllum*, *Collomia*, *Eriastrum*, *Gilia*, *Ipomopsis*, *Langloisia*, *Navarretia* und *Polemonium* gänzlich (12). Einige heute bekannte Eigenarten der Blatt-Phenolmuster wurden in Tabelle 193 zusammengestellt.

Die Phenolmuster von Blatthydrolysaten erinnern an gewisse Compositen.

*Saponine* — Bisher nur Saponine der Gattung *Polemonium* genauer untersucht: *P. caeruleum* (Wurzelstöcke [14–16]), *P. pauciflorum* (Kraut [17]) und *P. reptans* (Wurzelstöcke [18]). Sapogenine sind überall partiell acylierte Polyalkohole der Oleanen-Reihe, wobei die Desacylsapogenine den Triterpenen Theasapogenol-A, Camelliagenin-E, Desacylpolemoniumgenin-B und mutmaßlich Barringtogenol-C und R1-Barrigenol entsprechen; als Acylreste wurden Acetyl, Angeloyl (oder Tigloyl), 2-Methylbutyroyl, Valeroyl und andere ermittelt; derartige Sapogenine sind bei den Dikotylen sehr verbreitet (vgl. z. B. *Hippocastanaceae*, *Lecythidaceae*, *Primulaceae*, *Theaceae* u. a.).

*Verschiedenes* —

*Ipomopsis aggregata* — Bei der Suche nach den zytotoxischen Stoffen wurden aus 10 kg luftgetrockneten ganzen Pflanzen 120 mg Cucurbitacin-B, 33 mg Isocucurbitacin-B und 31 mg des neuen 3-Epi-isocucurbitacin-B (19), 15 mg Scopoletin und 30 mg 3,8'-Bisscopoletin (= Ipomopsin [20]), 23 mg Hydrochinon (21) und 770 mg Schottenolglucosid (22) isoliert; es handelt sich demnach durchwegs um Spurenstoffe (vgl. dazu Bd. VIII, S. 681).

*Pblox* — Drei cultigene Formen aus dem botanischen Garten Kopenhagen führten im Kraut als hauptsächliche freie Aminosäure 4-Hydroxyglutaminsäure; auffälligerweise waren die zwei Diastereoisomeren 4*S* (viel) und 4*R* (wenig) vorhanden (23).

*Polemonium* — Aus 1 kg Frischpflanze von *P. viscosum* wurden durch EtOAc 100 mg 19-Acetoxymanoyloxid, 350 mg 19-Hydroxymanoyloxid, 56 mg Akhdardiol, C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> (bekannt aus der Labiate *Amaracus akhdarensis*), 500 mg 13-Episclareol, 20 mg 6,7-Dimethoxy-5-hydroxyflavon, 350 mg eines biacylierten Geraniolxylosids und 150 mg seines 2,3-Dihydro-Derivates extrahiert (24); isoprenylierte Phenole und Chinone, wie sie von den verwandten *Hydrophyllaceae* bekannt sind (vgl. Bd. VIII, S. 570; ferner Ref. [25]), wurden im *Polemonium*-Exudat nicht beobachtet.

#### Chemotaxonomische Betrachtungen

Leider gilt noch stets, was in Bd. V auf S. 352 gesagt wurde. Die gegenwärtig bekannten Inhaltstoffe eignen sich kaum zu überzeugenden taxonomischen

Schlußfolgerungen. Man kann nur feststellen, daß der Chemismus (soweit heute bekannt) sich gut mit der in Band III, S. 544, skizzierten Hypothese verträgt; diese Hypothese steht übrigens in guter Übereinstimmung mit THORNES Klassifikationsvorschlag (1983) für die Angiospermen.

### Literatur

- (1) D. M. SMITH et al., *Identification of eupalitin, eupatolitin and patuletin glycosides in Ipomopsis aggregata*, *Phytochemistry* 10, 3115–3120 (1971). Die drei erwähnten Aglyka auch in Blatthydrolysaten in andern Genera der *Polemoniaceae* nachgewiesen. ● (2) D. M. SMITH et al., *Flavonoid diversification in the Polemoniaceae*, *Biochem. Syst. Ecol.* 5, 107–115 (1977). Drei Flavonoid-Muster beobachtet: (a) Vorwiegend Flavonole Q, Q + K oder Q + K + M; (b) Vorwiegend 6-substituierte K- und Q-Derivate; (c) C-Glykoflavone allgemein vorhanden; vgl. ferner Tabelle 193. ● (3) F. M. DEAN et al., *Leptodactylone, a yellow coumarin from Leptodactylon and Linanthus species*, *Phytochemistry* 17, 505–509 (1978). Aus *Leptodactylon californicum* isoliert; nachgewiesen für *L. jaegeri* und *Linthanthus dianthiflorus* und *dichotomus*. ● (4) D. H. WILKEN et al., *Flavonoid and anthocyanin patterns and the systematic relationships in Collomia*, *Biochem. Syst. Ecol.* 10, 239–243 (1982). ● (5) MONIQUE KIREDJIAN and D. M. SMITH, *A chemosystematic investigation on Ipomopsis*, *Biochem. Syst. Ecol.* 13, 141–143 (1985). ● (6) D. M. SMITH et al., *Flavonoid patterns in Leptodactylon and Linanthus*, *Biochem. Syst. Ecol.* 10, 37–42 (1982). ● (7) D. A. LEVIN, *Evolution* 22, 612–632 (1968). ● (8) T. J. MABRY et al., *New C-glycosylflavones from Phlox drummondii*, *Phytochemistry* 10, 677–679 (1971). ● (9) M. LEVY and D. A. LEVIN, *The origin of novel flavonoids in Phlox allotetraploids*, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 68, 1627–1630 (1971). ● (10) M. LEVY and D. A. LEVIN, *The novel flavonoid chemistry and phylogenetic origin of Phlox floridana*, *Evolution* 29, 487–499 (1975). ● (11) M. LEVY and K. FUJII, *Geographic variation in flavonoids in Phlox carolina*, *Biochem. Syst. Ecol.* 6, 117–125

Abb. 455. Einige Inhaltstoffe der *Polemoniaceae* (und zum Vergleich, einer Hydrophyllaceae)

I = Patuletin ( $R_1 = H, R_2 = OH$ ), Eupatolitin ( $R_1 = Me, R_2 = OH$ ), Eupalitin ( $R_1 = Me, R_2 = H$ ) ● II = Daphnetin ( $R_1 = R_2 = H$ ) und Leptodactylon ( $R_1 = OMe, R_2 = Me$ ) ● III = *Polemonium*-Sapogenine:

Sapogenin	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
Barringtogenol-C	H	H	CH <sub>3</sub>
Theasapogenol-A	H	H	CH <sub>2</sub> OH
Camelliagenin-E	H	H	CHO
R1-Barrigenol	OH	H	CH <sub>3</sub>
Polemoniumgenin-B (Desacyl-Derivat)	H	OH	CHO

IV = Isocucurbitacin-B ( $R = \alpha OH$ ) und 3-Epi-isocucurbitacin-B ( $R = \beta OH$ ) ● V = Schottenolglucosid ● VI–IX = Terpenoide aus dem Blattdrüsenexkret von *Polemonium viscosum*: VI = 19-Hydroxy- und 19-Acetoxymanoyloxid ( $R = H$  und Ac) ● VII = 13-Episclareol ● VIII = Akhdardiol ● IX = Acyliertes Geraniolxylosid (sein 2,3-Dihydroderivat wurde auch isoliert) ● X = ein 6-Methoxyflavon aus dem gleichen Exudat ● XI = Ipomopsin ● XII–XV = Blattdrüsenexkret-Komponenten von *Eriodictyon sessilifolium* (*Hydrophyllaceae*): XII–XIV = Methyl ester von isoprenylierten *p*-Hydroxybenzoesäurederivaten ● XV = Hispidulin ( $R = H$ ) und Pectolarigenin ( $R = Me$ )

IV, V und XI = Spurenstoffe von *Ipomopsis aggregata*

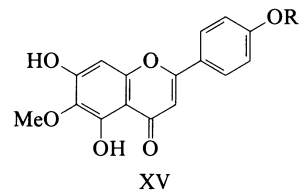
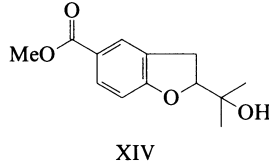
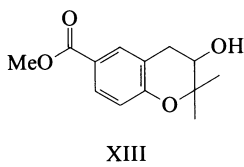
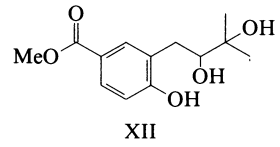
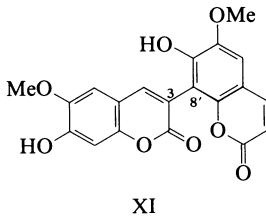
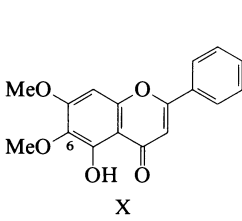
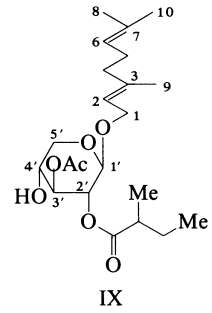
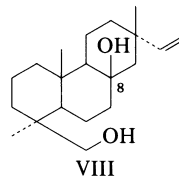
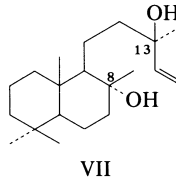
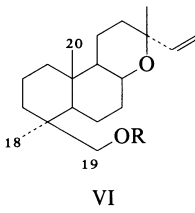
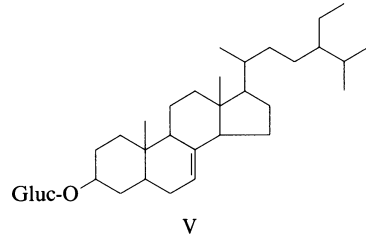
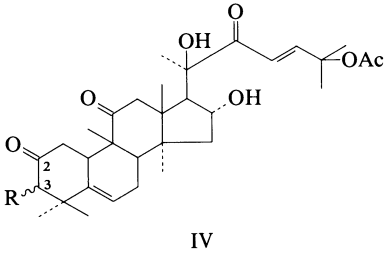
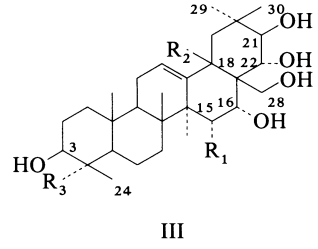
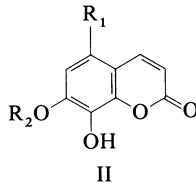
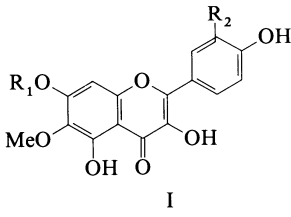


Tabelle 193. Einige Blattphenole der *Polemoniaceae* (1–3)

Taxa	Flavonol-Muster (a)			Flavon-Muster (a)			Cumarine (a)
	A	B		C	D		
COBAEAE							
<i>Cobaea scandens</i>	K, Q	–		–	–		–
CANTUEAE							
<i>Cantua</i> : 4 Arten	1 K, Q	3 P, 2 Eto		1	–		–
<i>Huthia coerulea</i>	Q	P		–	–		–
BONPLANDIEAE							
<i>Bonplandia geminiflora</i>	–	E		–	–		–
<i>Loeselia</i> : 3 Arten (b)	2 K, Q	–		3	–		–
POLEMONIEAE (b)							
<i>Polemonium</i> : 3 Arten	K, Q	–		–	Ac		–
<i>Allophylum</i> : 2 Arten	Q	–		–	–		–
<i>Collomia</i> : 7 Arten	K, Q	3 P		–	Ac		–
<i>Gymnosteris parvula</i>	K, Q, M	–		–	–		–
<i>Pblox</i> : 20 Arten	3 K, 7 Q, 1 M	–		19	–		2 S
<i>Microsteris gracilis</i>	–	–		1	–		–
GILIEAE (b)							
<i>Gilia</i> : 7 Arten	3 K, 4 Q	1 E, 1 P, 2 Eto		3	–		–
<i>Ipomopsis</i> : 9 Arten	–	E, P, Eto		–	–		–
<i>Eriastrum</i> : 6 Arten	–	E, 4 P, Eto		–	–		–
<i>Langloisia</i> : 4 Arten	2 K, 2 Q	2 E, 2 P, 2 Eto		1	–		1 S
<i>Navarretia</i> : 9 Arten	2 K, 3 Q	5 E, 5 P, 5 Eto		–	–		S, D, L
<i>Leptodactylon</i> : 3 Arten (c)	Q	–		3	–		2 D, 2 L
<i>Limnanthus</i> : 16 Arten (d)	9 K, Q, 7 M	7 P		16	7 Chr		

– = In keiner der untersuchten Arten nachweisbar; K, Q etc. ohne Ziffern = in allen untersuchten Arten nachweisbar; Ziffern geben die Zahl der für die betreffenden Stoffe positiven Arten an.

(a) A = *Gewöhnliche Flavonole*: K, Q, M; B = *6-substituierte Flavonole* (Abb. 455): Eupalitin (E), Eupalitin (E), Patuletin (P) und Eupalitin (Eto); C = *Glykoflavone*: auf Ap und Lu basiert; 6- oder 8-Mono-C-glykoside und 6,8-Di-C-glykoside; D = *Flavonmethylether*: Acacetin (Ac), Chrysoeriol (Chr); *Cumarine* = Scopoletin (S), Daphnetin (D) und Leptodactylon (L).

(b) Bei gewissen Arten auch „Chlorogensäuren“ nachgewiesen, i.e. *p*-Cumar, Kaffee- und Ferulasäureester der Chinasäure.

(c) Bei *L. californicum* auch Q-3-methylether und bei *L. jaegeri* und *jangensii* auch IRh.

(d) Bei *L. androsaceus* und *aureus* auch Q-3-methylether. Vgl. für *Collomia* auch Ref. [4], *Ipomopsis* [5], *Leptodactylon* und *Limnanthus* [6] und *Pblox* [7–10].

(1978). ● (12) J. B. HARBORNE and D. M. SMITH, *Correlation between anthocyanin chemistry and pollination ecology in the Polemoniaceae*, Biochem. Syst. Ecol. 6, 127–130 (1978). ● (13) K. N. PAIGE and T. G. WHITMAN, *Individual and population shifts in flower color by scarlet Gilia: A mechanism for pollinator tracking*, Science 227, 315–317 (1985). *Ipomopsis aggregata*. ● (14) K. HILLER et al., Pharmazie 34, 565 (1979). ● (15) R. TANDON et al., Indian J. Chem. 20B, 46 (1981). Auch Acacetin und  $\beta$ -Sitosterin isoliert; nach Saponinhydrolyse Gal, Arab, Glucuronsäure, Camelliasapogenin-E und Polemoniogenin,  $C_{30}H_{46}O_5$ , ein Ursa-12,18-dien-derivat isoliert. ● (16) E. AURADA et al., Planta Medica 39, 223 (1980): Gewinnung von 12 Sapogeninen; Sci. Pharm. (Wien) 50, 331 (1982): Und dort zitierte Literatur; J. JURENITSCH et al., Sci. Pharm. (Wien) 52, 141 (1984): Bestimmung der Position der Acylreste. ● (17) E. AURADA et al., Sci. Pharm. (Wien) 55, 41 (1987). Auch  $\alpha$ -Spinasterin und Acacetin isoliert; Camelliasapogenin-E-mono- und -diester als Sapogenine. ● (18) J. JURENITSCH et al., Pharmazie 34, 445 (1979): Polemoniumgenin-A (= Camelliagenindiester) und Polemoniumgenin-B und -C. ● (19) M. ARISAWA et al., J. Pharm. Sci. 73, 411 (1984). ● (20) M. ARISAWA et al., J. Nat. Prod. 47, 106 (1984). ● (21) Eid., ibid. 47, 393 (1984). ● (22) M. ARISAWA et al., Planta Medica 51, 544 (1985). ● (23) E. A. BELL et al., Phytochemistry 20, 2213 (1981). Bei den drei erwähnten Taxa, *Phlox*  $\times$  *arensii*, *decussata* und *paniculata* handelte es sich mutmaßlich um z. T. hybridogene Cultivars, an deren Entstehung *Pb. divaricata*, *maculata* und *paniculata* beteiligt waren. ● (24) D. B. STIERLE et al., Phytochemistry 27, 517 (1988). ● (25) F. J. ARRIAGA-GINER et al., Z. Naturforsch. 43c, 337 (1988).

## Polygalaceae (Bd. V, S. 352–361, 459)

### Chemische Merkmale (Abb. 456)

Viele neue Arbeiten, insbesondere über Xanthone, Lignane, Triterpensaponine und -sapogenine; neu sind Cumarine und Chromonocumarine.

*Polyphenole* — Am Ausführlichsten wurde die Xanthonführung bearbeitet.

*Zimtsäuren und flavonoide Verbindungen* — 12 Q- und K-glykoside aus Blättern von *Securidaca diversifolia* (1). *Polygala chinensis* bildet Rhamnazin-3-rutinosid (Polygalacin) (2). Aus *P. chamaebuxus* Zuckerester von Ferula- und Sinapinsäure (3), Rutin und wenig Coniferin und Syringin (38) isoliert. Ähnliche Zimtsäuren-Zuckerester wurden auch aus *P. alpestris*, *P. comosa* und *P. vayredae* erhalten; die *P. comosa*-Ester enthielten zusätzlich Kaffeesäure als Baustein (38). Zimtsäuren sind auch häufig mit dem Zuckerteil der Polygonaceen-Saponine verestert (vgl. Abschnitt Saponine).

*Lignane* — Aus *P. chinensis* (4), *P. macradenia* (4 a) und *P. polygama* (5) isoliert; sie sind Lactone vom Typus des Podophyllotoxins (Formel Bd. III, S. 250), Hinokinin und Hibalactons (Formeln Bd. I, S. 354).

*Xanthone* — Aus *P. arillata* (6), *P. macradenia* (7), *P. spectabilis* (8), *P. tenuifolia* (zusammen mit 3,4,5-Trimethoxyzimtsäure [9]), *P. triphylla* (10) erhalten; Revision der Struktur von Polygalaxanthon-A aus *P. paenea* (11) (ist 1,2,3-Trimethoxy-6,7-methylenedioxyxanthon, nicht 1,2,4-Trimethoxy-6,7-methylenedioxyxanthon [vgl. Bd. V, S. 355]).

*Cumarine* — Ein Extrakt aus *P. paniculata* hatte molluscicide und fungistatische Wirkung; er lieferte Aurapten, Phebalosin (Formel Bd. VI, S. 225), Murrangatin, 7-Methoxy-8-(1,4-dihydroxy-3-methyl-2-butenyl)cumarin und den Diester 3'-Ace-

tyl-4'-benzoylkhellacton (Formel vgl. Bd. VI, S. 603); Phebalosin war die biologisch aktivste Komponente (12).

*Triterpene und Triterpensaponine* — Hauptsaponine der Polygalaceen sind Gemische von bidesmosidischen Pr(a)eseneninglykosiden mit Glucose an OH-3 und einer durch 4-Methoxy-, 3,4-Dimethoxy- und (oder) 3,4,5-Trimethoxyzimtsäure acylierten, oft verzweigten Zuckerkette (Glucose + Galaktose + Xylose + Arabinose + Apiose + Fucose + Rhamnose) an Carboxyl-28; nicht jedes individuelle Saponin (Senegine-I bis -IV [13], Saponine-A bis -E [14], Onjisaponine-A bis -G [15]) ist acyliert und enthält alle 7 eben erwähnten Zucker; alkalische Hydrolyse der genuinen Saponine liefert das Prosapogenin Presenegenin-3-glycosid (= Tenuifolin [16]). Formel Pr(a)esenegenin vgl. Bd. V, S. 356. Derartige Saponine enthalten auch *P. chinensis* (17) und *P. pruinosa* subsp. *pruinosa* (18). Das fungistatische Saponin aus Kraut von *P. vulgaris* (19) wurde noch nicht genauer charakterisiert. Frische Wurzeln von *P. chamaebuxus* spalten Methylsalicylat ab und enthalten ein Saponin mit Presenegenin als Aglykon (20), und aus Kraut wurden zwei neue Triterpenglykoside und das Prosapogenin Tenuifolin isoliert (20a). Ganze Pflanzen von *P. alpestris*, *P. comosa* und *P. vayredae* lieferten komplexe Gemische von bidesmosidischen Saponinen mit Tenuifolin als Prosapogenin (38). Wurzelrinde von afrikanischen Polygalaceen wurden durch DELAUDE und Mitarbeiter untersucht; in allen Fällen konnten Saponine mit Presenegenin als Sapogenin nachgewiesen werden; alle *Polygala*- und *Securidaca*-Arten, nicht aber die *Carpolobia*-Arten, spalteten außerdem bei der Ernte (Verletzung frischer Pflanzenteile) Methylsalicylat ab; es wurden bearbeitet: *Polygala acicularis* (21), *P. arenaria* (22), *P. capillaris* (ex [22]), *P. erioptera* (23), *P. excelliana* (24), *P. macrostigma* (25), *P. nambalensis* (26), *P. persicariifolia* (27), *P. pygmaea* (28), *P. usafuensis* (26), *P. ruwenzoriensis* (29), *Securidaca longipedunculata* (21), *S. welwitschii* (30), *Carpolobia glabrescens* (31) und *C. lutea* (32). Aus Wurzeln von *Xanthophyllum flavescens* wurden Oleanolsäure und Lupeol isoliert (33), und für *Diclidanthera laurifolia* wurde Vorkommen eines Triterpens, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>7</sub>, angegeben (34). Die erwähnten Ergebnisse mit *Carpolobia* weichen von den Beobachtungen von KASSAU (Bd. V, S. 355) ab. Die Diskrepanzen sind mutmaßlich durch das verschiedene Untersuchungsmaterial, i.e. frische Wurzelrinde bei (31) und (32) und Herbariummaterial bei KASSAU, erklärbar.

*Reservestoffe* — Polygalit (= Acerit = 1,5-Anhydrosorbit = 1,5-Anhydroglucitol) kommt in Radix Senegae (*Polygala senega*) auch als 2- $\alpha$ -Galaktosid, 6- $\beta$ -Glucosid und 2-Galaktosylgalaktosid vor; auch Melibiose, Raffinose und Stachyose wurden isoliert (35).

*Mundia spinosa* hat Samen mit etwa 30% Eiweiß und 44–52% Öl (BARCLAY-EARLE, l.c. Bd. VII, S. 17). Genaue Untersuchungen von Samenölen liegen für *Monnina emarginata* (36) und *Polygala virgata* (37) vor. Beide Samenöle sind ungewöhnlich. *M. emarginata*-Öl enthält 13-Hydroxyoctadeca-*cis*-9,*trans*-11-diensäure (Coriolsäure) als Hauptfettsäure; ihre OH-Gruppe ist teilweise acyliert, so daß das Samenöl nicht nur Triglyceride, sondern auch Tetraglyceride enthält; außerdem enthält das Samenöl 4% Coriolid (36). *P. virgata* bildet ein Samenöl, in welchem 74% der Triglyceridmoleküle in 2-Stellung ( $\beta$ -Stellung) des Glycerins einen Ace-

tylrest tragen; Coriolsäure ist hier mit höchstens 5% beim Fettsäuretotal vertreten. Offensichtlich sind die Samenöle in der Familie nicht einheitlich und oft komplex zusammengesetzt; *Securidaca longipedunculata* bildet ein Öl, welches komplexer ist als dasjenige von *P. virgata* (37).

*Alkaloide* — Aus Wurzelstöcken von *P. tenuifolia* wurden sieben  $\beta$ -Carbolin-Alkaloide (= Wonji-1 bis -7) isoliert: N<sub>9</sub>-Formylharman, 1-Carbobutoxy- $\beta$ -carbolin, 1-Carbo-ethoxy- $\beta$ -carbolin, 1-Carbomethoxy- $\beta$ -carbolin, Perlololrin, Norharman und Harman (39). Es handelt sich durchwegs um Spurenstoffe; 12 kg POLYGALAE RADIX (von *P. tenuifolia*) lieferte 1,15 g Totalalkaloide und diese 8, 7, 2, 5, 35, 18 resp. 14 mg der erwähnten Harmanderivate (39).

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Vorkommen von Rutaceen-Umbelliferen-Cumarinen läßt sich mit der in Bd. V, S. 360, erwähnten Ansicht von WETTSTEIN gut vereinigen. Das Fehlen von Gerbstoffen spricht nicht gegen Zugehörigkeit zu den *Terebinthales* (= *Sapindales* s. l.), da in diesem Formenkreis eine Tendenz zum Ersatz der Gerbstoffe durch andere Sekundärstoffe bemerkbar ist. Sinapinsäure, Lignane und Quercetinglykoside sind bei den Rutaceen verbreitet. Vielversprechend könnten die Sekundärstoffmuster und die Reservestoffe in der Zukunft für die Klassifikation im Rahmen der Familie werden.

### Literatur

- (1) M. HAMBURGER et al., *Phytochemistry* 24, 2689 (1985). Vier der Glykoside enthalten Apiose. ● (2) P. VENKAT REDDY et al., *Current Sci.* 46, 569 (1977). ● (3) M. HAMBURGER and K. HOSTETTSMANN, *Phytochemistry* 24, 1793 (1985). ● (4) S. GHOSAL et al., *Phytochemistry* 12, 2550 (1973); 13, 1933, 2281 (1974). Chinensin, Suchilacton, Chisulacton, Helioxanthin und 3 weitere. ● (4a) J. J. HOFFMAN et al., *J. Pharm. Sci.* 66, 586 (1977). 4'-Demethyldeoxy-podophyllotoxin. ● (5) G. C. HOKANSON, *J. Nat. Prod.* 41, 497 (1978); 42, 378 (1979). Podophyllotoxin, Polygamain, Polygamatin + 4 weitere. ● (6) S. GHOSAL et al., *J. C. S. Perkin I* 1977, 740. ● (7) D. L. DREYER, *Tetrahedron* 25, 4415 (1969). Bei *P. acantoclada* und *P. cornuta* waren Xanthone nicht nachweisbar. ● (8) C. H. S. ANDRADE et al., *J. Nat. Prod.* 40, 344 (1977). ● (9) H. ITO et al., *Phytochemistry* 16, 1614 (1977). ● (10) S. GHOSAL et al., *Phytochemistry* 20, 489 (1981). ● (11) G. H. STOUT and J. L. FRIES, *Tetrahedron* 25, 5295 (1969); A. C. JAIN et al., *Indian J. Chem.* 8, 667 (1970). Synthesen Polygalaxanthon-A und -B; Strukturbeweise. ● (12) M. HAMBURGER et al., *Helv. Chim. Acta* 67, 1729 (1984); *Planta Medica* 51, 215 (1985). ● (13) J. SHOJI et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 91, 198 (1971); *Chem. Pharm. Bull.* 19, 1740 (1971); 20, 424 (1972); 21, 791, 1564 (1973). *P. senega* var. *latifolia*. ● (14) Y. AKADA et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 92, 232 (1972); *Radix Senegae*; ferner Wurzel Droge von kultivierter *P. senega*, von *P. alba* und von *P. chinensis*. ● (15) S. SAKUMA, J. SHOJI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 29, 2431 (1981); 30, 810, 2020 (1982). *P. tenuifolia*; auch Oleanolsäure isoliert. ● (16) S. W. PELLETIER et al., *Tetrahedron* 27, 4417 (1971). *P. senega* und *P. tenuifolia*. ● (17) C. H. BRIESKORN und W. KILBINGER, *Arch. Pharm.* 308, 824 (1975). ● (18) E. SEZIKE and E. YESILADA, *Fitoterapia* 56, 159 (1985). ● (19) CH. CHESNE et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 17, 191 (1983). ● (20) C. DELAUDE, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège* 44, 486 (1975). (20a)



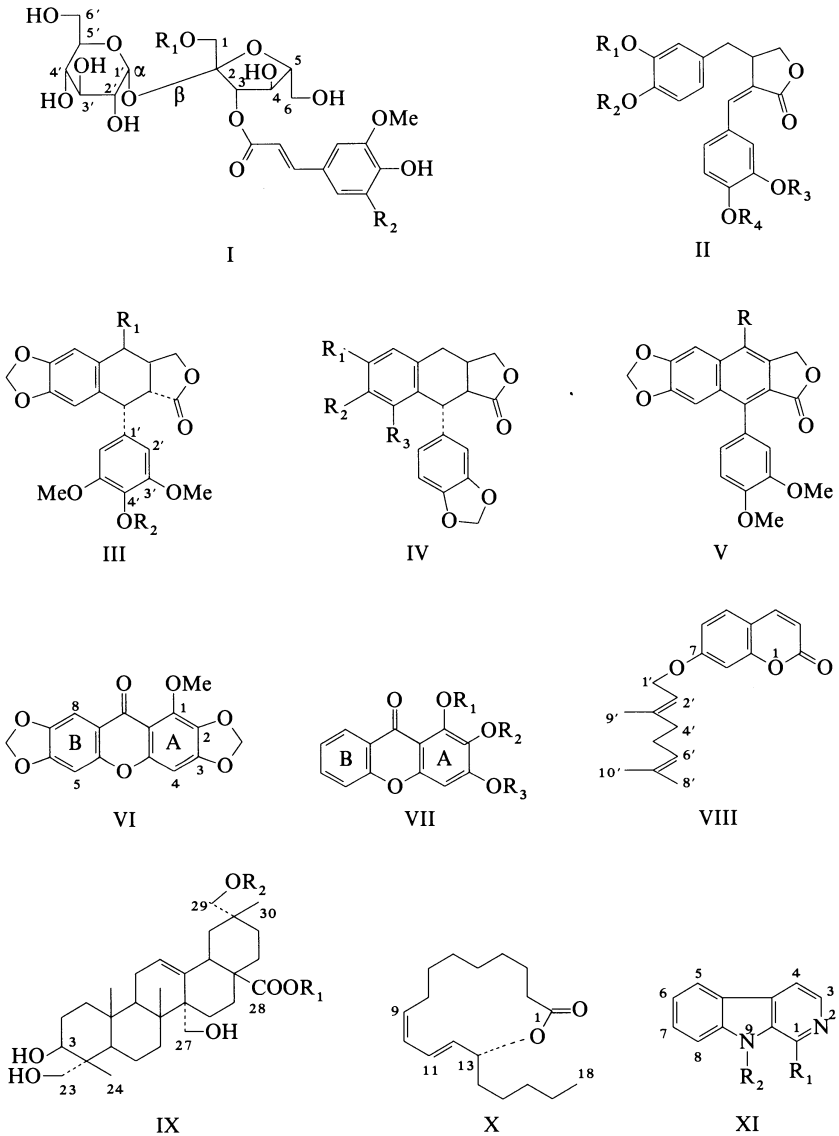


Abb. 456. Einige Sekundärstoffe der *Polygalaceae*: Sinapinsäureester, Lignane, Xanthone, Cumarine, Triterpene, Macrolide, Alkaloide

I = Acylierte Saccharosen aus *Polygala chamaebuxus* ( $R_1 = \text{Ac}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ;  $R_1 = \text{Sinapoyl}$ ,  $R_2 = \text{OMe}$ ;  $R_1 = \text{Sinapoyl}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ) • II = Suchilacton ( $R_1 = R_2 = \text{Me}$ ,  $R_3 + R_4 = -\text{CH}_2-$ ) und Chisulacton ( $R_1 + R_2 = -\text{CH}_2-$ ,  $R_3 = R_4 = \text{Me}$ ) aus *P. chinensis* • III = Podophyllotoxin ( $R_1 = \text{OH}$ ,  $R_2 = \text{Me}$ ), 4'-Demethylpodophyllotoxin ( $R_1 = \text{OH}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ), Desoxypodophyllotoxin ( $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{Me}$ ) und 4'-Demethyl-desoxypodophyllotoxin

M. HAMBURGER and K. HOSTETTMANN, *Helv. Chim. Acta* 69, 221 (1986). ● (21–32) C. DE-LAUDE et al., *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège* 40, 397 [21], 498 [30] (1971); 41, 573 [31], 576 [23] (1972); 42, 631 [24], 635 [27] (1973); 43, 249 [25], 253 [26] (1974); 44, 495 [32], 497 [22], 680 [28] (1975); 50, 172 [29] (1981). ● (33) H. K. DESAI et al., *Indian J. Chem.* 11, 840 (1973). ● (34) O. DE L. PECKOLT et al., *C.A.* 75, 101 225 (1971). ● (35) K. TAKIURA et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 94, 998 (1974); 95, 166 (1975). ● (36) B. E. PHILLIPS et al., *Biochim. Biophys. Acta* 210, 353 (1970); 218, 71 (1970); *J. Org. Chem.* 35, 1916 (1970): Coriolid; *Lipids* 7, 215 (1972). Samen enthielten 20% Öl. ● (37) C. R. SMITH, Jr., et al., *Lipids* 12, 736 (1977). ● (38) M. HAMBURGER and K. HOSTETTMANN, *J. Nat. Prod.* 49, 557 (1986). ● (39) B. H. HAN et al., *Archives Pharm. Res. (Seoul, Korea)* 8, 243 (1985).

## Nachtrag (Januar 1990)

Aus *Polygala amarella* isolierten MARIE-ALETH DUBOIS et al. Amarellolid, ein bitteres, auf Saccharose basiertes, hexaacyliertes (3 Ac- und 3 Bz-Reste) Tetrasaccharid, Disinapoylsaccharose, Rutin und K-3-rutinosid: *Phytochemistry* 28, 3355 (1989). Aus *P. fruticosa* wurden die fungiziden Chromonocumarine Frutininon-A bis -C isoliert; biogenetisch gesehen handelt es sich mutmaßlich um Analoga rotenoider Verbindungen (2'-Methoxyflavone [statt 2'-Methoxyisoflavone] → Chromonocumarine): E. R. DI PAOLA et al., *Helv. Chim. Acta* 72, 1455 (1989).

( $R_1 = R_2 = H$ ) ● IV = Polygamain ( $R_1 + R_2 = -O-CH_2-O$ ,  $R_3 = H$ ) und Polygamatin ( $R_1 = H$ ,  $R_2 = R_3 = OMe$ ) ● V = Chinensin ( $R = H$ ), Chinensinnaphthol ( $R = OH$ ) und Chinensinnaphtholmethylether ( $R = OMe$ ) ● VI und VII = Xanthone aus *P. triphylla*: VI = 1-Methoxy-2,3,6,7-bismethylendioxyxanthon ● VII = Sechs 1,2,3-Trihydroxyxanthonderivate ( $R_1 = H$ ,  $R_2 = R_3 = Me$ ;  $R_1 = R_2 = R_3 = Me$ ;  $R_1 = H$ ,  $R_2 + R_3 = -CH_2-$ ;  $R_1 = Me$ ,  $R_2 + R_3 = -CH_2-$ ;  $R_1 = Glucosyl$ ,  $R_2 = H$ ,  $R_3 = Me$ ,  $C_{20}H_{20}O_{10}$ , und  $R_1 = Glucosyl$ ,  $R_2 + R_3 = -CH_2-$ ,  $C_{20}H_{18}O_{10}$ ) ● VIII = Auraptin aus *P. paniculata* ● IX = Zwei neue 3 $\beta$ ,23,27,29-Tetrahydroxyoleanolsäureglykoside aus *P. chamaebuxus*,  $R_1 = Arab$ ,  $R_2 = H$  und  $R_1 = H$ ,  $R_2 = Gluc$  ● X = Coriolid aus Samenöl von *Monnina emarginata* (makrozyklisches Lacton der Coriolsäure) ● XI = *Polygala tenuifolia*- $\beta$ -Carboline:

Alkaloid	$R_1$	$R_2$
N-Formylharman	Me	CHO
1-Carbobutoxy- $\beta$ -carbolin	CO-OC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H
1-Carbo-ethoxy- $\beta$ -carbolin	CO-OEt	H
1-Carbomethoxy- $\beta$ -carbolin	CO-OMe	H
Perlolyrin	5-Hydroxymethyl- furan-2-yl	H
Norharman	H	H
Harman	Me	H

**Polygonaceae** (Bd. V, S. 361–383, 453, 459)

Leider sind unsere Kenntnisse von den Inhaltsstoffen der Familie noch stets fast ausschließlich auf die *Polygonoideae*, insbesondere deren Gattungen *Atraphaxis*, *Fagopyrum*, *Polygonum*, *Rheum* und *Rumex*, beschränkt. Von großen Gattungen der *Eriogonoideae* (*Chorizanthe*, *Eriogonum*) und *Coccoloboideae* (*Coccoloba*, *Muehlenbeckia*, *Ruprechtia*, *Triplaris*) ist praktisch nichts bekannt geworden.

Ein Vorschlag für eine abgeänderte Klassifikation der *Polygonoideae* Meissn. emend. Jaretsky stammt von KERSTIN HARALDSON (Acta Universitatis Upsaliensis. Symbolae Botanicae Upsalienses XXII: 2, 1–95 [1978]). Es werden 5 Tribus, *Persicarieae*, *Coccolobeae*, *Polygoneae*, *Rumiceae* und *Triplareae*, unterschieden, und für die Klassifikation anatomische Merkmale (Haartypen, Bau der Stomata, des Blattstiels und der Stengel) mitverwertet; an chemischen Merkmalen werden Gerbstoffe (diffus verteilt oder in Schläuchen) und Anthrachinone (Tabelle 7, S. 66) berücksichtigt. Die Gattung *Polygonum* s.l. wird in *Aconogonon*, *Persicaria*, *Bistorta*, *Reynoutria*, *Fallopia* und *Polygonum* s. str. aufgeteilt. Es würde sich zweifellos lohnen, HARALDSON's Klassifikation mit Hilfe von modernen phytochemischen Methoden zu prüfen.

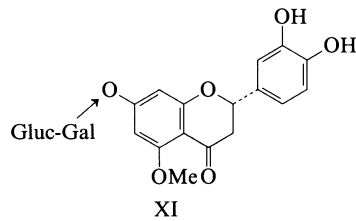
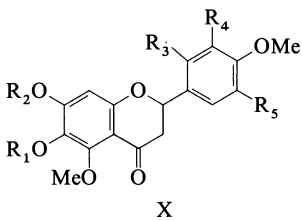
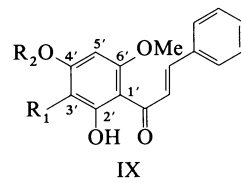
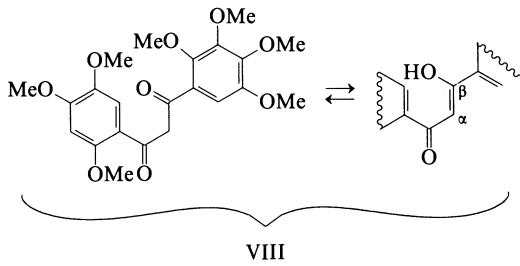
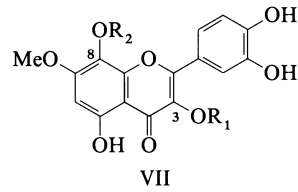
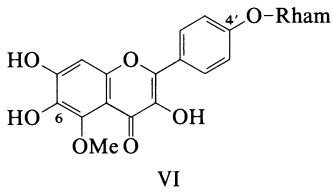
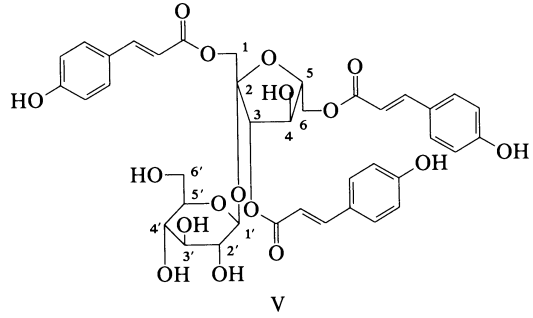
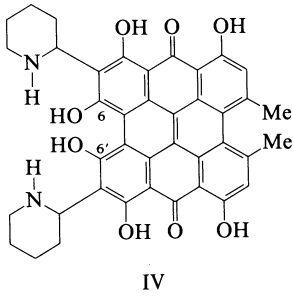
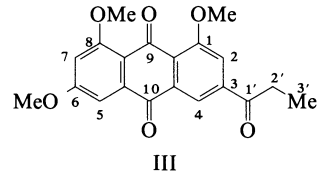
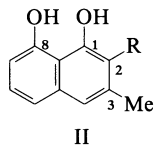
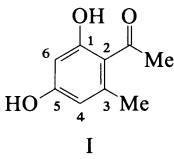
## Chemische Merkmale (Abb. 457–459)

*Anthrachinone und biogenetisch verwandte 1,8-Dihydroxynaphthalin-Derivate* — Die Biogenese von Nepodin und der *Rumex*-Anthrachinone Chrysophanol, Emodin und Aloeemodin erfolgt tatsächlich über den Acetat-Malonat-Weg; ihre Polyketidnatur ist erwiesen (1–3). Durch Desacetylierung von Nepodin kann in *Rumex alpinus* auch 3-Methyl-1,8-dihydroxynaphthalin entstehen (1). In Gewebekulturen von *Rumex alpinus* wird Nepodin- und Anthrachinon-Bildung und -Speicherung durch Wuchsstoffe mitbedingt; bei Zufügen von Kinetin + 2,4-D (2,4-Dichlorphenoxyessigsäure) werden reichlich Chrysophanol, Physcion und Nepodin und geringere Mengen von Emodin, Dianthronen der drei erwähnten Anthrachinone, Methoxynepodin, 2-Acetylorcin und Monoglucosiden von Chrysophanol, Nepodin und 2-Acetylorcin gespeichert (4). Nepodin scheint übrigens in Wurzeln (frei) und Blättern (als Glucosid) der meisten Vertreter von *Rumex* Subgenus *Acetosella* und Subgenus *Rumex* und von *Emex spinosa* gespeichert zu werden; bei Vertretern der Genera *Fagopyrum*, *Polygonum* und *Rheum* und der *Rumex*-Untergattungen *Acetososa* und *Platypodium* war es nicht nachweisbar (5). Neu für die Familie sind zahlreiche Dianthrone und Heterodianthrone (vide sub *Rheum*), ein 3-Propanoylanthrachinon aus Blüten von *Antigonon leptopus* (6) und KHSO<sub>4</sub>-Ester von Emodin-1(oder -8)-monoglucosid und des entsprechenden Dianthrone (7). Die Struktur von Fagopyrin wurde revidiert; Rohfagopyrin ist ein Gemisch; Hauptkomponente ist Fagopyrin, C<sub>40</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, das auch als Alkaloid aufgefaßt werden kann, da es durch zwei Piperidinreste substituiertes Hypericin ist (8). Vgl. auch Ref. [35] und sub *Polygonum*, *Rheum*, *Rumex* im letzten Abschnitt.

*Polyphenole* —

*Zimtsäuren und flavonoide Verbindungen* — Übersichtsbericht über Zimtsäuren und Flavonoide der Familie: Berücksichtigt *Atraphaxis laxmannii* und *spinosa*, *Calligonum coriarium*, *Emex spinosa*, *Fagopyrum* (4 Taxa), *Muehlenbeckia* (3), *Oxyria digyna*, *Polygonum* (56), *Rheum* (9), *Rumex* (15) und die Flavonoidklassen Flavonole, C-Glykoflavone und Flavone [9]. Nachweis von 8 C-Glykoflavonen (Vitexin, Isovitexin, Orientin, Iso-orientin und vier 6,8-Di-C-glykoflavone), 9 Q-3-glykosiden, 5 M-3-glykosiden, Q, K, IRh-3-rutinosid, Persicarin und Ap- und Lu-7-glucosid in Blättern von *Antigonon*-, *Coccoloba*-, *Muehlenbeckia*-, *Polygonum*-, *Rheum*- und *Rumex*-Arten; taxonomisch interessante Verteilung der Hauptflavonoide [10]: Lu-7-gluc bei *Rumex acetosella*; C-Glykoflavone bei *R. acetosa*; Quercitrin und Isoquercitrin bei 4 weiteren *Rumex*-Arten; Glykoflavone, Q- und M-glykoside bei 3 *Rheum*-Arten; Q-3-arabinofuranosid und 3 M-glykoside bei *Polygonum aviculare* (Sect. *Avicularia*); Vitexin, Orientin und Iso-orientin bei *P. suffultum* (Sect. *Bistorta*) und fast ausschließlich Q-glykoside bei den übrigen 14 *P.*-Arten aus den Sektionen *Tovaria*, *Echinocaulon*, *Persicaria* und *Tiniaria* (bei *P. dumetorum* auch viel 6,8-Di-C-glykoflavone; bei *P. multiflorum* auch viel Vitexin und Isovitexin; bei *P. thunbergii* auch viel Persicarin und bei *P. longisetum* auch viel IRh-3-rutinosid); Quercitrin und dessen 2''-Gallat bei *Antigonon leptopus*; Myricitrin und M-3-gluc bei *Coccoloba wifera*; Rutin und 6,8-Di-C-glykoflavone bei *Muehlenbeckia platyclada*; viel Isoquercitrin-2''-gallat auch bei *Polygonum filiforme* und *P. lapathifolium* subsp. *nodosum*. Auch die Anthocyane von Blüten, Blatt und Stengel sind taxonomisch interessant; 8 Cyanidinglykoside, 3 Paeonidinglykoside, Malvidin-3,5-diglucosid und freies Cyanidin bei 33 Taxa aus den Gattungen *Rumex*, *Rheum* und *Polygonum* nachgewiesen [11]: Hauptanthocyane meistens Cy-3-gluc oder Cy-3-gal; viel Paeonidinglykoside in Sepalen von *Polygonum pubescens*, *lapathifolium*, *persicaria*, *caespitosum* und *longisetum* (alle Sektion *Persicaria*) und viel Malvidindiglucosid in Sepalen oder Perikarp von *P. perfoliatum*, *senticosum*, *thunbergii*, *sagittatum* und *nipponense* (alle Sektion *Echinocaulon*). Für die Familie neue Flavonole, Chalkone, Flavanone und C-Glykoflavone sind u. a. das Vogelgin aus *Polygonum recumbens* (12), Glykoside von Gossypetin-7-methylether aus den gelben Blüten von *Eriogonum nudum* subsp. *saxicola* und aus Blättern von *Atraphaxis purpurea* (13), das  $\beta$ -Hydroxychalkon (= Dibenzoylmethan) aus *Polygonum nepalense* (14), vier Chalkone aus *P. lapathifolium* (15), drei Flavanone aus *P. nepalense* (16), Eriodictyol-5-methylether-7-glucogalaktosid aus Samen von *Fagopyrum esculentum* (17) und das 6-C-Glykosyltricetin Isoaffinetin aus *Polygonum affine* (18). Auch Flavanone sind aus der Familie bekannt geworden: Pinobanksin (Formel Bd. I, S. 382), Taxifolin und Stoff-C aus frischem Kraut von *Polygonum nodosum* (19). Hydropiperosid aus Wurzeln bei *P. hydropiper* ist ein Saccharose-*p*-Cumarsäure-Triester (20). Vide ferner bei *Atraphaxis*, *Calligonum*, *Fagopyrum*, *Polygonum*, *Rheum* und *Rumex* im letzten Abschnitt.

*Stilbene, Kawalactone, Phenylbutanone, Phloracetophenone und weitere einfache Phenole* — Neue Stilbene sind aus den Gattungen *Polygonum* und *Rheum* bekannt geworden. Wurzelstöcke von *P. multiflorum* lieferten das 2 $\beta$ -Glucosid von 2,3,5,4'-Tetrahydroxystilben (21); die Stilbene der chinesischen und japanischen Wurzelstockdrogen von *P. cuspidatum* und *P. multiflorum* haben Leberschutzwirkung (21 a). Fri-



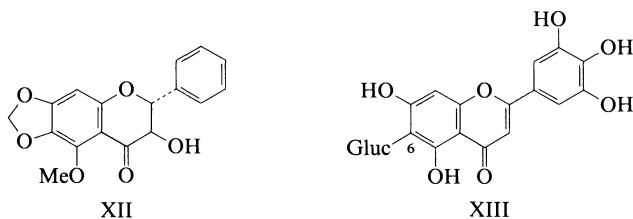


Abb. 457. Acetogene Aromaten (I–IV), Zimtsäure-Derivate und einige Flavonoide der *Polygonaceae*

I = 2-Acetylorscin ● II = Nepodin (R = CO–Me) und 1,8-Dihydroxy-3-methylnaphthalin (R = H) von *Rumex alpinus* (vgl. auch VIII auf Abb. 458 und XVI auf Abb. 459) ● III = 1,6,8-Trimethoxy-3-propanoylanthrachinon aus *Antigonon leptopus*, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>: angenommene Struktur (6); biogenetisch wahrscheinlicher wäre Variante mit Carbonyl an C-2' an Stelle von C-1' ● IV = Fagopyrin, C<sub>40</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (als 6,6',N,N-Tetraacetat isoliert und untersucht) ● V = Saccharoseester Hydropiperosid aus *Polygonum hydropiper* ● VI = Vogelien aus *Polygonum recumbens* ● VII = Gossypetin-7-methylether (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H) und dessen Glykoside (R<sub>1</sub> = Arab, Rham, Gal, Gluc oder H; R<sub>2</sub> = H oder Gluc) ● VIII =  $\beta$ -Hydroxychalkon ● IX = Chalkone von *Polygonum lapathifolium* (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = Me; R<sub>1</sub> = OAcyl [Acyl = Angeloyl, Isovaleroyl, 2-Methylisobutyroyl], R<sub>2</sub> = H) und *P. senegalense* (R<sub>1</sub> = OMe, R<sub>2</sub> = H: Wirkt molluscizid) ● X = Flavanone (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = Me, R<sub>3</sub>–R<sub>5</sub> = H; R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>–R<sub>5</sub> = H; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = Me, R<sub>3</sub>–R<sub>5</sub> = OMe) ● XI = Flavanon-7-glykosid aus *Fagopyrum esculentum* ● XII = Stoff-C aus *Polygonum nodosum* ● XIII = 6-C-Glucoflavon Isoaffinitin aus *Polygonum affine*

VII aus *Eriogonum nudum* und *Atraphaxis purpurea*

VIII und X aus *Polygonum nepalense*

sches Kraut von *P. nodosum* lieferte Pinosylvin ([19]: Formel Bd. I, S. 382). Viele Stilbene wurden aus RHIZOMA RHEI (*Rheum palmatum* u. a. *Rheum*-Taxa) des japanischen Marktes isoliert, wobei nicht alle Drogenmuster die selben Verbindungen lieferten (22–24): Von den etwa 25 beschriebenen Stilbenen seien Glucoside, Galaktosidoglucoside, Xyloside und am Zucker durch Gallus- oder *p*-Cumarsäure acylierte Stilbenderivate mit 3,5-Dihydroxy-4'-methoxy-*trans*-stilben, 3,5,4'-Trihydroxy-*trans*-stilben, 3,5-Dihydroxy-4'-methoxy-*cis*-stilben, 3,5,3',4'-Tetrahydroxy-*trans*-stilben und 3,5,3'-Trihydroxy-4'-methoxy-*trans*- und -*cis*-stilben als Aglyka erwähnt. Aus japanischem Rhabarber, „Shinshu Daio“ (= *Rheum coreanum*  $\times$  *Rb. palmatum*) wurden außer (+)-Catechin das 4'-Glucosid von 3,5,4'-Trihydroxy-*trans*-stilben und dessen 6''-Gallat isoliert (25). Auch Wurzelstöcke von *Rb. rhaponticum* lieferten ein neues Stilbenglucoosid, das Desoxyrhaponticin (26, 27), und Desoxyrhapontigenin wurde als spasmolytisches Prinzip von *Rb. webbianum* beschrieben (28). Rhizome junger Pflanzen von *Rb. rhaponticum* enthalten einen Enzymkomplex, der aus 1 *p*-Cumaroyl-Coenzym-A + 3 Malonyl-Coenzym-A unter Abspaltung von 4 CO<sub>2</sub> Resveratrol bildet (29).

Ebenfalls aus RHIZOMA RHEI wurden die *p*-Butanonphenolglykoside Lindleyin und Isolindleyin isoliert; ihr Aglykon ist ein Dehydrorhododendrol (Bd. IV, S. 73;

oder Demethoxyzingeron, Bd. II, S. 464); die Lindleyine wirken fast so stark analgetisch und antipyretisch wie Aspirin (30–32); später wurden noch drei weitere Isolindleyinderivate (23) erhalten.

Andere phenolische Körper lieferte die Gattung *Polygonum*: Etwa 0,05% des Isocumarins Polygonolid aus Wurzeln von *P. hydropiper* (33); Polygoacetophenoxid aus Blüten, Blatt und Stengel von *P. multiflorum* (34); frisches Kraut von *P. nodosum* lieferte außer bereits erwähnten Körpern das Kawalacton Dehydrokawain (Bd. V, S. 318) und zwei davon abgeleitete Dimere, die Stoffe A und B, von welchen B dem von den Lauraceen bereits bekannten *Aniba*-Dimer-A entspricht (19). Schließlich wurden aus 30 kg Rhizom-Droge („Kojo-kon“ oder „Itadorikon“) von *P. cuspidatum* als Spurenstoffe (i.e. weniger als 1000 mg) die Anthrachinone Fallacinal, Citreorsein, Questin und Questinol, das Naphthol Torachryson-8-glucosid (= Methoxynepodin-8-glucosid), das Naphthochinon 2-Methoxy-6-acetyl-7-methyljuglon, das Chromon 2,5-Dimethyl-7-hydroxychromon und 7-Hydroxy-4-methoxy-5-methylcumarin isoliert; außer diesen mutmaßlich acetogenen Aromaten wurden (+)-Catechin und Protocatechusäure erhalten (35). Die Zukunft wird lehren ob einige obiger acetogener Aromaten Phytoalexine oder Pilzmetaboliten sind.

*Gerbstoffbausteine und Gerbstoffe* – Umfangreiche Arbeiten wurden der Droge RHIZOMA RHEI gewidmet. Sie lieferte außer den bereits bekannten Catechinen, Galloylglucosen und den ebenerwähnten galloylierten Stilben- und *p*-Hydroxyphenylbutanonglucosiden auch 3,3'-Digalloyl-PCy-B2, 3-Galloyl-PCy-B1 und das polymere PA Rhatannin (31), Glycerinmonogallat, Gallussäure-3- und -4-(6'-galloyl)-glucosid, 6-Galloylglucose und 1 $\beta$ ,6-Digalloylglucose (32). Hauptgerbstoff ist Rhatannin, ein Gemisch von partiell galloylierten, aceton-unlöslichen (–)-Epicatechin-Polymeren (31); es wird von vielen weiteren dimeren und trimeren PCy begleitet (36); die Zusammensetzung der Polyphenolfraktion von RHIZOMA RHEI ist von der Drogenqualität, also mutmaßlich vom Genom der Stammpflanze, abhängig (37, 38); je nach Droge wurden auch (+)-Catechin-5-glucosid (39), galloylierte 2-Cinnamoylglucosen, 2-Galloylfructose, 2,6-Digalloylglucose, Phloroglucin-(6'-galloyl)glucosid (37), Monogalloylsaccharosen und je einige von wenigstens 14 Mono-, Di- und Triacylglucosen mit Gallus-, Zimt- und (oder) *p*-Cumarsäure als acylierenden Säuren (38) erhalten. Offensichtlich stellen die *Rheum*-Gerbstoffe sehr komplexe Gemische von kondensierten, aber partiell galloylierten Gerbstoffen und von Gallitanninen und deren Bausteinen dar; einzelne der Polyphenol- und Gerbstoff-Komponenten sind pharmakologisch aktive Pflanzenstoffe (31, 32, 36–40). Die Gerbstoffe der andern Gattungen sind weniger gut bekannt. Allgemein dürften Catechine und PA überwiegen; daneben kommen aber auch Ester der Gallussäure vor: *Calligonum minimum* (41, 42), *Polygonum coriarium* (42). Interessant ist die Tatsache, daß aus Wurzeln von *Polygonum hydropiper* außer Gallussäure auch 3,3'-Dimethylellagsäure isoliert wurde (20). Das läßt in gewissen Sippen auch Ellagitannine erwarten. Vgl. auch Ref. [92] für Methylellagsäuren. Hohe Gerbstoffgehalte wurden für *Polygonum coriarium*, *divaricatum*, *panjutinii* und *weyrichii* und für *Rumex tianshanicus* ermittelt (43). Vide ferner bei *Calligonum*, *Polygonum*, *Rheum* und *Rumex* im letzten Abschnitt.

*Organische Säuren* — Oxalsäure kommt in löslicher Form in großen Mengen in Stengeln und Wurzeln von *Polygonum cuspidatum*, frischen Blättern von *Rumex acetosa* und in den Drogen RHEI RHIZOMA und POLYGONI RADIX vor; daneben enthalten alle noch größere Mengen von wasserunlöslichem Oxalat (44); Begleitsäuren in Stengeln von *P. cuspidatum* sind Wein-, Apfel-, Citronen- und Zimtsäure (44). Wurzeln von *Rumex obtusifolius* enthalten viel Malon-, Oxal-, Citronen-, Glutamin- und Asparaginsäure; außerdem kommen 6-Malonyl- $\beta$ -methylglucopyranosid,  $\gamma$ -Glutamylleucin,  $\gamma$ -Glutamylisoleucin und Ascorbalaminsäure vor (45); die letztere war bereits früher für *Rheum* cf. *rhaponticum* (Rhabarber) nachgewiesen worden (46).

*Samenreserven* — Die Ölgehalte der durchwegs stärkehaltigen Polygonaceensamen betragen weniger als 6%, und die Proteingehalte schwanken zwischen 4 und 22% (47). Genauer untersucht wurden die Samen von *Polygonum blumei* (48), *nodosum* (49), *senticosum* (50) und *convolvulus* und *pensylvanicum* (51); ihre Öle enthalten Palmitin-, Öl- und Linolsäure als Hauptfettsäuren.

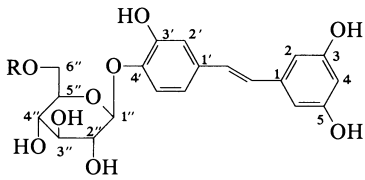
*Protoalkaloide, Alkaloide und weitere N-haltige Metaboliten* —

*Protoalkaloide und Alkaloide* — Bei der Prüfung von acht *Eriogonum*-Arten, *Oxyria digyna* und *Polygonum bistortoides* auf Alkaloide waren solche bei vier *Eriogonum*-Arten nachweisbar (52); später wurde gezeigt, daß es sich um die Protoalkaloide Hordein (H) und N-Methyltyraminmethylether (= N-Methyl-4-methoxyphenylethylamin [T]) handelt (53): *E. alatum* (Wurzeln mit H), *E. annuum* (ganze Pflanzen mit H + T), *E. campanulatum* (Wurzeln mit H, Kraut mit H + T), *E. inflatum* (ganze Pflanzen mit H). Buchweizensamen (*Fagopyrum esculentum*) lieferten Salicylamin (*o*-Hydroxybenzylamin) und *p*-Hydroxybenzylamin (54), sowie deren Glucoside (55) und N-Glutamide (56), und das Piperidinderivat Fagomin (57). Auch die nichtproteinogene Aminosäure  $\beta$ -Furoylalanin (58), Saccharopin und dessen Lactam (59) aus Buchweizensamen gewonnen. Aus getrockneten Blättern von *Polygonum tinctorium* wurde das Dermatophyten stark hemmende Tryptanthrin (Formel Bd. VIII, S. 8) erhalten; Tryptanthrin scheint in Indican-Pflanzen oft vorzukommen (61). Vgl. ferner sub *Calligonum* im letzten Abschnitt.

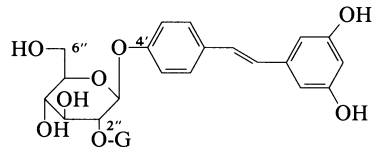
*Cyanogene Verbindungen* — Nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Die meisten bisher ausgeführten Cyanogenese-Tests verliefen negativ (anderslautende Angaben in der Literatur sind unzuverlässig). Nur MCBARRON (Ref. [69], S. 349 in Bd. VIII) und KAPLAN et al. (l. c. Bd. VII, S. 369) beobachteten je einen positiven GUIGNARD-Test: *Muehlenbeckia cunninghamii* (1 von 9 Proben schwach positiv); *Coccoloba arborescens* (1 von 6 Proben positiv); in einer Familie, die Chinone (worunter zuweilen flüchtige?) produziert, kann Cyanogenese nicht als bewiesen betrachtet werden, solange HCN-Abspaltung ausschließlich mit Hilfe des Pikrat-Tests nachgewiesen wurde. Für Blatt und Samen von *Polygonum senegalense* f. *senegalense* und f. *albotomentosum*, *P. pulchrum*, *P. salicifolium* und *P. setosulum* wurden pseudocyanogene Verbindungen angegeben (62); auch hier war die verwendete Methode keineswegs beweisend für HCN, da sie auch auf Chinone anspricht.

*Aminosäurespektren* — Die freien Aminosäuren von Blättern von Vertretern der Genera *Antigonon*, *Fagopyrum*, *Muehlenbeckia*, *Polygonum* und *Rumex* indizieren einen

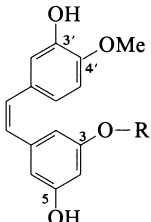




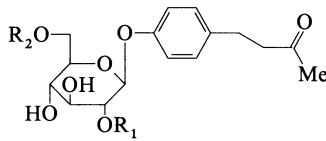
I



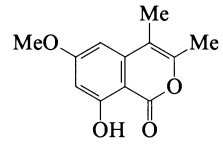
II



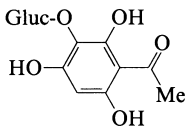
III



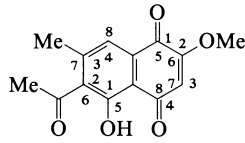
IV



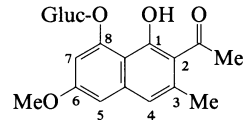
V



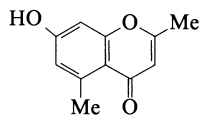
VI



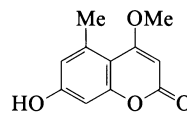
VII



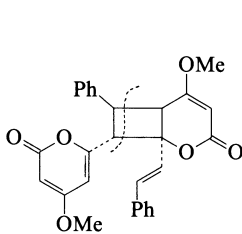
VIII



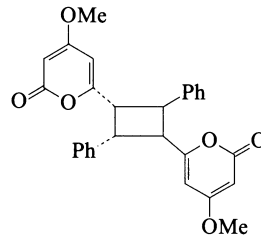
IX



X



XI



XII

gewissen taxonomischen Wert der beobachteten Muster (63). Vgl. auch Abschnitt *Organische Säuren*.

*Sterine, Triterpene und Wachse* — Triterpene wurden inzwischen für die Familie nachgewiesen. *Coccoloba excoriata* L. (durch LINNÉ so geschrieben; sollte wohl *excorticata* sein) enthält in Blättern und Rinde Taraxeron, Lupeol, Betulin- und Ursolsäure und in Blatt auch Friedelin (64). Aus *Polygonum nepalense* wurden auch PS und Taraxeron isoliert (16), *P. orientale* lieferte PS und  $\text{KNO}_3$  (65), Blüten von *P. plebejum* Oleanol- und Betulinsäure, Epifriedelanol und PS (66), und Kraut von *P. recumbens* Hentriacontan, Hexacosanol und PS (67). Für PS im Unverseifbaren vide Ref. [48–50].

*Etherische Öle* — Kraut von bulgarischem *Polygonum hydropiper* lieferte 0,43% (bezogen auf Tg) etherisches Öl, in welchem niedrige Fettsäuren, Pinene, Cineol, *p*-Cymol, Fenchon, Borneol, Campher, Bornylacetat, Terpeneol, Carvon, Linalylacetat, Zimtalkohol und Methylcinnamat nachgewiesen wurden (68); am ausführlichsten wurden aber die Sesquiterpen-Fractionen mit den biologisch aktiven Komponenten bearbeitet; Samen lieferten außer dem Scharfstoff Polygodial noch Isopolygodial (scharf), Isodrimeninol, Confertifolin und das auch schwach scharfe Norsesquiterpen Polygonal,  $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$  (69), und Warburganal (scharf [70]; Formel Bd. VIII, S. 192), und aus Blättern wurden neue Sesquiterpene, Polygonsäure, 11-Ethoxycinnamid, zwei Polygodialacetale (Artefakte), Valdiviolid, Fuegin und die Norsesquiterpenoide Polygonon und Isopolygonal erhalten (71). Natürliches (–)-Polygodial schmeckt nicht nur scharf, sondern hemmt auch Keimung und Wachstum von Weizen, wirkt piscizid und schützt gegen Befall und Fraß durch Aphiden und Schmetterlingsraupen; ähnlich vielfältige Wirkungen entfaltet (–)-

Abb. 458. Stilbene, 4-Hydroxyphenylbutanone, dimere Kavalactone und einige weitere acetogene (V–X) phenolische Inhaltstoffe der *Polygonaceae*

I–III = Stilbenglykoside aus verschiedenen Drogenmustern japanischer „RHIZOMA RHEI“: I = Piceatannol-4'-glucosid (R = H) und dessen 6''-Gallat (R = G) ● II = Resveratrol-4'-(2''-galloyl)glucosid (auch das 6''-Monogalloylderivat wurde aus *Rheum*-Rhizomen isoliert) ● III = Zwei galloylierte 3-Glucoside von 3,5,3'-Trihydroxy-4'-methoxy-*cis*-stilben (R = 2''-Galloylgluc und 6''-Galloylgluc) ● IV = Lindleyin (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = G), Isolindleyin (R<sub>1</sub> = G, R<sub>2</sub> = H) und Isolindleyinderivate (R<sub>1</sub> = G, R<sub>2</sub> = G, Cinnamoyl oder *p*-Cumaroyl) ● V = Polygonolid,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ , aus *P. hydropiper* ● VI = Polygoacetophenosid aus *P. multiflorum* ● VII = 2-Methoxy-6-acetyl-7-methyljuglon (= 2-Methoxystypantron [Stypantron vgl. Bd. VII, S. 705 und 706]); nach THOMSON (151) hat Orientalon die Struktur VII, nicht die isomere Struktur des 3-Methoxy-6-acetyl-7-methyljuglons (außerhalb des Rings Chinon-Numerierung; im Ring 1,8-Dihydroxynaphthalin-Numerierung) ● VIII = Torachryson-8-glucosid (vgl. auch II auf Abb. 457 und XVI auf Abb. 459) ● IX = 2,5-Dimethyl-7-hydroxychromon ● X = 7-Hydroxy-4-methoxy-5-methylcumarin ● XI = Stoff-A ● XII = Stoff-B = *Aniba*-Dimer-A

G = Galloyl

VII–X aus Rhizomen von *Polygonum cuspidatum*  
XI und XII aus Kraut von *Polygonum nodosum*

Warburganal und merkwürdigerweise auch synthetisch bereitetes (+)-Polygodial; synthetisches *cis*-Polygodial ist dagegen biologisch kaum aktiv (72). Kraut und Wurzelstöcke von *Rumex japonicus* lieferten 0,002 und 0,004% etherische Öle, in welchen 61 Komponenten, u. a. Pinene, Camphen, Myrcen, Linalool, Campher, Thymol, Carvacrol, Benzylalkohol, Benzaldehyd und Benzoesäure, identifiziert wurden (73).

*Ergänzende Angaben zu einigen Gattungen —*

*Atraphaxis* – Die Polyphenole des Krautes (Blätter) wurden bearbeitet: *A. frutescens* enthielt K, Q, Catechin und Gallussäure-3-methylether (74); *A. muschetovii* lieferte Gossypetin-7-methylether-3-rhamnosid und dessen 8-Acetat (75); *A. pyriformis* und *spinosa* enthalten komplexe Flavonoidgemische mit u. a. Scutellarein, 7-Methyluteolin, 7-Methylherbacetin und 7-Methylgossypetin als Aglyka und Rham und Gluc als Zuckerpartnern (76).

*Calligonum* – Eurasiatische strauchige Gattung von Xerophyten mit etwa 80 Arten, von welchen die meisten in Rußland vorkommen. Alkaloide für *C. alatum*, *bubyri*, *elatum*, *elegans*, *eriopodium*, *microcarpum* (= *minimum*), *muravljanskyi* und *rotula* nachgewiesen (77). Die zwergstrauchige, sukkulente ägyptische Wüstenpflanze *C. comosum* L'Hérit. lieferte Carotinoide, K, Q, Isoquercitrin, K-3-glucuronid und ein Gemisch von polymeren PCy (77 a).

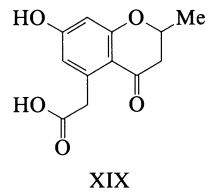
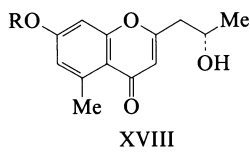
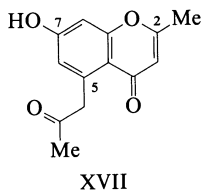
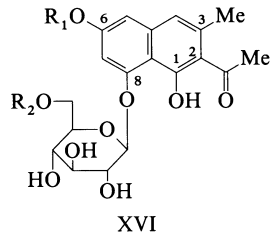
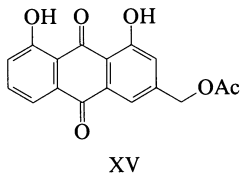
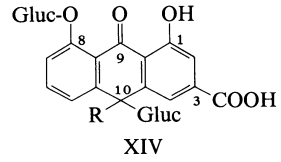
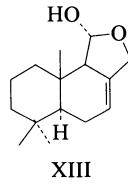
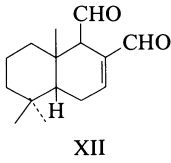
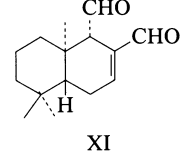
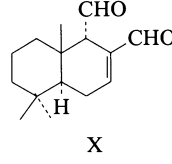
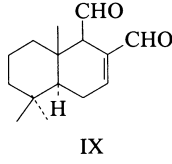
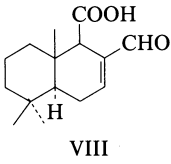
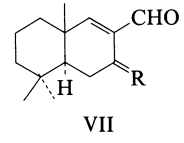
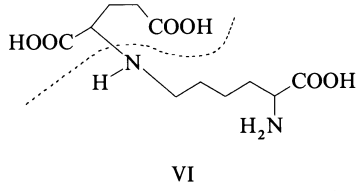
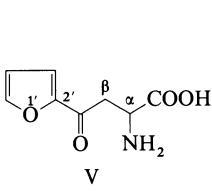
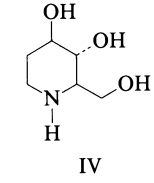
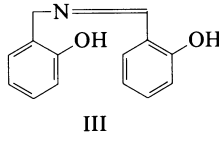
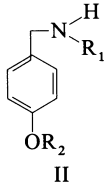
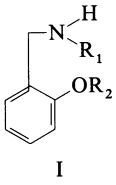
*Fagopyrum* – Anatomie des Krautes von *F. esculentum* (78). Zur Flavonoidführung von *F. esculentum* ist zu ergänzen, daß in Blättern, im Gegensatz zu früheren Angaben, Rutin vor allem von Nicotiflorin begleitet wird, und daß Neochlorogensäure Hauptdepsid der Kaffeesäure ist (79); daneben kommen *p*-Cumaroylchinasäuren und *p*-Feruloylchinasäuren vor (79); Kotylen enthalten neben Rutin Orientin, Iso-orientin, Vitexin und Isovitexin (80). Aus Pflanzen von *F. tataricum* wurde ein neues Flavonol, Rutin-5,7,3',4'-tetramethylether, C<sub>31</sub>H<sub>38</sub>O<sub>16</sub>, isoliert (81), und Samen lieferten K, Q, Rutin, Nicotiflorin und Rutin-7-galaktosid (82). Protein-Analysen von 10 Buchweizenmustern (60).

*Polygonum* – Viele Arten bearbeitet; meiste Untersuchungen den Polyphenolen gewidmet. Umfassende Blatt(Kraut)-Flavonoidarbeiten (83–85) ergaben vorherrschendes Vorkommen von Q-3-glykosiden und Gallussäure und sippencharakteristische Flavonoidmuster, an welchen je nach Sippe auch K- und M-3-glykoside, Ap- und Lu-glykoside, Glucuronide, Glykoside von IRh und Rhamnetin, C-Glykoflavone und am Zucker acylierte (oft 2'-Galloylglucose oder 2'-Galloylrhamnose) beteiligt sind. Blattanatomische Arbeiten mit den russischen Arten *P. alpinum*, *ajanense*, *coriarium*, *divaricatum*, *dshawachischwilii*, *bissaricum*, *luxurians*, *panjutinii*, *songoricum*, *sachalinense* und *weyrichii* (86). *Einzelnen Arten gewidmete Arbeiten*: K, Q, IRh, *p*-Hydroxybenzoe-, Protocatechu-, Gallus-, Vanillin-, *p*-Cumar-, Oxal-, Apfel- und Weinsäure und 5,5% Gerbstoff in *P. acre* nachgewiesen (87). ● Der Saft von *P. acuminatum* ist flavonoid- und gerbstoffhaltig (GRENAND-MORETTI-JACQUEMIN, l. c. Ref. [10] sub *Moraceae*). ● Bei *P. alpinum* wechseln die Flavonoidmuster mit der Höhe des Fundortes; K-, Q- und M-glykoside kommen vor (88). ● *P. amphibium* lieferte K, Q, Hyperin, Avicularin, Quercimeritrin, Apfel-, Citronen- und Weinsäure (89). ● Aus Blättern von *P. amplexicaule* IRh, Isovitexin und die 2'-Arabinoside

von Isovitexin und Iso-orientin (90). ● Q, Quercitrin, Avicularin, Umbelliferon und Scopoletin aus *P. aviculare* (91). ● Aus Blättern von *P. chinense* PS, K, Q, G, E, 3-Methylellagsäure, K-7-gluc und K-3-glucuronid (92). ● Aus Wurzeln von *P. convolvulus* Anthrachinone und Cumarin (93). ● Q, Avicularin, Quercitrin, Hyperin und Q-3-arabinogalaktosid aus Blättern (94) und G und Phloroglucin, Catechin, Gallo catechin, Epigallocatechin und sein 3-Gallat, P-Cy und P-D aus Wurzeln (95) von *P. coriarium*. ● Aus japanischer Droge (Wurzelstöcke von *P. cuspidatum*: „Kojokon“ oder „Itadorikon“) Physcion-8-glucosid, Emodin-8-glucosid (96) und ein Heteropolysaccharidgemisch (Schleim) mit Gluc, Gal, Man, Arab, Xyl, Rham als Bausteinen (97); Vgl. zu dieser Droge ferner Ref. [35]. ● *P. filiforme* lieferte Q, Quercitrin, Myricitrin, Q-3-(2''-galloyl)glucosid und Q-3-(2''-galloyl)rhamnosid (98). ● Q, Rhamnetin, Quercitrin, Avicularin und Rutin aus Blättern von *P. glabrum* (99). ● Flavonolglyka von *P. hydropiper* sind K, Q, IRh und Rhamnazin (100). ● Rhizome von *P. multiflorum* erwiesen sich in Tierexperimenten als gutes Haar-Tonicum (EtOH-Extrakte stimulieren Haarwachstum [101]); die Droge lieferte ein Gerbstoffgemisch mit partiell galloylierten PA, den PCy B1- und B2-3-gallaten, G, Catechin und Epicatechin und seinem 3-Gallat, und zwei Stilbenglucosidgallaten (102). ● *P. nodosum* lieferte Q, Isoquercitrin-2''-gallat (wirkt molluscizid), K, K-3-gluc, K-3-(2''-galloyl)gluc (103). ● Aus *P. orientale* wurden außer Orientin, Iso-orientin, Vitexin und Quercitrin neun methylierte Polyhydroxyflavonole, wovon Digicitrin (Formel Bd. VI, S. 363) und Exoticin (vgl. Bd. VI, S. 199), isoliert (104). ● In Blättern von *P. persicaria* wurden Schleim und Cumarine nachgewiesen (105), und aus Samen PS, K, Q, K-3-gal, Q-3-gal und 5,7-Dihydroxychromon, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>, isoliert (106). ● Aus *P. scabrum* Hyperin, Avicularin, Quercimeritrin, Rutin, K, Q, Kaffee- und Chlorogensäure erhalten (87, 107). ● Molluscizide Bestandteile der Samen und Blätter von *P. senegalense* sind das orange Chalkon C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub> (2',4'-Dihydroxy-3',6'-dimethoxychalkon [108]) und 2''-Galloylisoquercitrin (109); ferner lieferte die Pflanze Q, Hyperin, Lu und Lu-7-gluc (110). ● Q und Quercitrin aus *P. sieboldii* (98). ● Analyse von russischen Arten (111).

*Pteropyrum* – *P. aucheri* aus dem Irak liefert antibiotisch gut wirksame Extrakte (112).

*Rheum* – Etwa 50 Arten, welche vorwiegend in Zentral- und Ostasien heimisch sind. Als Gemüse- und Medizinalpflanzen werden verschiedene, botanisch nicht stets eindeutig charakterisierte Sippen in Europa, asiatisches Rußland, Japan und China kultiviert (vgl. *Rh. × cultorum* und *Rh. × hybridum*: S. 107–111 von RUDOLF MANSFELDS *Kulturpflanzenverzeichnis*, l. c. Ref. [1] auf S. 372 in Bd. VIII); in Europa sind nur *Rh. tataricum* L.f. und *Rh. rhaponticum* L. (Berge von Bulgarien) heimisch (Flora Europaea I, 82); in Rußland kommen nach A. S. LOSINA-LOSINSKAYA 22 Arten vor (Flora USSR V, 482–501), im Iran und in Afghanistan wachsen 9 Arten (Flora Iranica, Lieferung No 56 [1968]), und in China (inkl. Tibet) sind 28 Arten einheimisch, von welchen 18 medizinisch verwendete Wurzel- und Rhizomdrogen liefern (113). In Japan kommt *Rheum* nicht vor; die dort verwendeten Drogen RADIX oder RHIZOMA RHEI (RHEI RHIZOMA) werden aus China oder Korea in verschiedenen Qualitäten importiert, oder aus eigenem Anbau von *Rheum coreanum* Nakai (KARIYONE-KOISO, l. c. Bd. VII, S. 94), Hybriden zwischen *Rh. coreanum* und



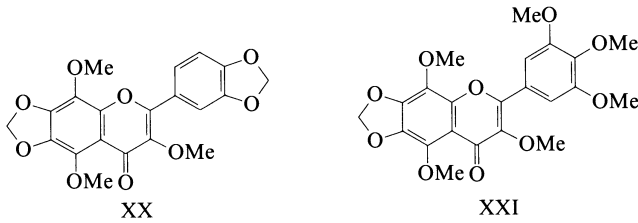


Abb. 459. Einige N-haltige Metaboliten und Sesquiterpene der *Polygonaceae* und einige weitere *Polygonum*-, *Rheum*- und *Rumex*-Phenole

I = Salicylamin,  $C_7H_9NO$  ( $R_1 = R_2 = H$ ) und dessen Glucosid ( $R_1 = H$ ,  $R_2 = Gluc$ ) und 4'-Hydroxyglutamid ( $R_1 = -OC-CH[OH]-CH_2-CH[NH_2]-COOH$ ,  $R_2 = H$ ) ● II = *p*-Hydroxybenzylamin,  $C_7H_9NO$  ( $R_1 = R_2 = H$ ) und dessen Glucosid ( $R_1 = H$ ,  $R_2 = Gluc$ ) und Glutamid ( $R_1 = -OC-CH_2-CH_2-CH[NH_2]-COOH$ ,  $R_2 = H$ ) ● III = Schiff'sche Base  $C_{14}H_{13}NO_2$  (Salicylamin + Salicylaldehyd) ● IV = Fagomin,  $C_6H_{13}NO_3$  (= 5-Desoxydesoxynojirimycin) ● V =  $\beta$ -Furoylalanin ● VI = Saccharopin ● VII = Polygonal,  $C_{14}H_{22}O_2$  ( $R = \alpha OH, \beta H$ ), Isopolygonal ( $R = \beta OH, \alpha H$ ) und Polygonon,  $C_{14}H_{20}O_2$  ( $R = O$ ) ● VIII = Polygonsäure ● IX = (-)-Polygodial (scharfer Naturstoff) ● X = Isopolygodial (Naturstoff; nicht scharf) ● XI = (+)-Polygodial (synthetisch; scharf) ● XII = *cis*-Polygodial (synthetisch; nicht scharf) ● XIII = Isodrimeninol,  $C_{15}H_{24}O_2$  ● XIV = Rhein-8-O-10-C-bisglucoside (Rheinoside) aus RHEI RHIZOMA ( $R = H = Anthron$ -Form;  $R = OH = Anthranol$ -Form) ● XV = Aloe-emodin- $\omega$ -acetat aus *Rumex acetosa* ● XVI = 6-Hydroxynepodin-Derivate aus „Japanese Rhubarb“:  $R_1 = Me$ ,  $R_2 = H$  (= VIII von Abb. 458);  $R_1 = Me$ ,  $R_2 = HOOC-COO-(Oxaly)$ ;  $R_1 = R_2 = H$  ● XVII und XVIII ( $R = H$  und  $R = Gluc$ ) = Chromone aus RHEI RHIZOMA ● XIX = Chromanon,  $C_{12}H_{12}O_5$ , aus RHEI RHIZOMA ● XX und XXI = Lipophile Flavonolderivate aus *Polygonum orientale*

I–VI aus Buchweizen (*Fagopyrum esculentum*)

*Rb. palmatum* (25) oder *Rb. undulatum* L. (KIMURA-KIMURA, l. c. Bd. VII, S. 94 und TAKATORI, II Fig. 145, l. c. Bd. VII, S. 98) gewonnen. Die vielen in Japan ausgeführten *Rheum*-Untersuchungen dürften sich auf mehrere *Rheum*-Sippen beziehen. Aus chinesischer RHEI RHIZOMA (*Rb. cf. palmatum*: „Tôgai Daiô“; „Gaoh“) wurden in Japan auch 8-Glucoside von Emodin, Physcion, Aloe-emodin und Rhein, ein Gemisch der 1- und 8-Glucoside von Chrysophanol und  $\omega$ -Glucosylaloe-emodin (114), die Sennoside-A bis -D, sowie die Monooxalate (Sennoside-E und -F) der Sennoside-A und -B (115), zwei Rheinanthranol- und zwei Rheinanthron-10-C-8-O-bisglucoside (116), (+)-Catechin (117) und K, K-3-rham, fünf Chromone und ein Chromanon (118) erhalten. „Japanese Rhubarb“ („Shinshu Daiô“: *Rb. coreanum*  $\times$  *Rb. palmatum*) lieferte außer (+)-Catechin zwei Stilbenglucoside (25) und drei Naphtholderivate (119). RHIZOMA RHEI, das von in Europa kultiviertem *Rb. palmatum* abstammte, enthielt als Aglyka auch Rheindianthrone (Sennidin-A und -B) sowie eine Reihe von Heterodianthronen, die Rheidine und die Palmidine, von welchen einzelne allerdings Isolierungsartefakte darstellen könnten (120); Wurzelstöcken von *Rb. rhaponticum* fehlen Dianthronglykoside (Sennoside im weiten Sinne) (120). Auch Chrysophanol- und Physcion-8-gentiobiosid waren in gewissen Mustern von RHIZOMA RHEI des europäischen Marktes reichlich vorhanden

(121). Für *Rb. altaicum*, *hissaricum*, *lucidum*, *maximowiczii*, *turkestanicum* und *wittrockii* wurden in Rußland Gerbstoffgehalte (9–27 % in Wurzelstöcken) und Blatt-Ascorbinsäuregehalte ermittelt (111). Die medizinisch verwendeten *Rheum*-Arten Chinas sind *Rb. officinale*, *palmatum* und *tanguticum* (liefern Droge „Ta-Huang“ [China] oder „Chun-tza“ [Tibet] mit Rhein und Sennosiden, ohne Rhaponticin; einzige als mildes Laxans brauchbare *Rheum*-Droge), und rhein- und sennosidfreie Vertreter der Sektionen *Rheum* (= *Rhapontica*: *Rb. emodi*, *franzensbachii*, *hotaense*, *undulatum*, *wittrockii*; viel in der Veterinärmedizin verwendet; liefern Droge „T'u-ta-huang“ oder „Shan-ta-huang“) und *Spiciformia* (*Rb. moorcroftianum*, *scaberrimum*, *spiciforme*; liefern tibetanische Droge „Chu-tsa“) (113); einige weitere Arten, *Rb. delavayi*, *likiangense*, *nobile* und *pumilum*, werden in gewissen Gegenden von Tibet und China verwendet (113). Alle *Rheum*-Drogen enthalten viel Gerbstoffe und Derivate der Anthrachinone Chrysophanol, Emodin und Physcion; Rheinderivate scheinen auf die *Palmata* und Aloe-emodinderivate auf Vertreter der Sektionen *Rheum*, *Palmata*, *Acuminata* und *Deserticola* beschränkt zu sein; Stilbene vom Typus des Rhaponticins wurden nur in den Sektionen *Rheum*, *Acuminata* und *Orbicularia* beobachtet (113); vgl. zum Vorkommen von Stilbenen in RHIZOMA RHEI des japanischen Marktes auch Ref. [25]. Aus Rhizomen von *Rb. moorcroftianum* wurden in Indien 1 % Chrysophanol, 0,7 % Emodin und Pachybasin und PS isoliert (122). Rhabarberstiele (*Rb. cf. rhaponticum*) enthielten 1-*p*-Cumaroyl-, 1-Feruloyl- und 1-Sinapoylglucose und weitere Zuckerester dieser drei Zimtsäuren (123). Kraut, Blüten und junge Früchte von *Rb. wittrockii* sind phenolreich; Chrysophanol, Q, Isoquercitrin und Rutin wurden identifiziert (124).

*Rumex* – Viele Arbeiten beschäftigen sich mit den Anthrachinon-Spektren der Gattung (125–130); häufiges Vorkommen von Nepodin (= Musizin) und Fehlen von Rhaponticin wurden mehrfach beobachtet; allgemein scheinen Chrysophanol, Emodin und Physcion vorhanden zu sein; Aloe-emodin, Rhein und rheinartige Anthrachinone sind seltener und können zur Unterscheidung morphologisch ähnlicher Arten verwendet werden, i.e. *R. conglomeratus* versus *R. sanguineus*, *R. maritimus* versus *R. palustris* und *R. obtusifolius* versus *R. stenophyllus* (131). Die Gerbstoffgehalte von *Rumex*-Arten sind beträchtlich; neue Arbeiten betreffen *R. acetosa*, *alpinus* und *confertus* (132), *R. paulsenianus* (111) und *R. tianshanicus* (133). Abschließend sei auf Bearbeitungen folgender Arten hingewiesen: *R. acetosa* (Anthrachinone, Anthrone, PS, Emodin- und Chrysophanol-8-glucoside, und Aloe-emodin- $\omega$ -acetat aus Wurzeln [134, 135]), *R. conglomeratus* (Flavanone Eriodictyol, Naringenin und Hesperetin und 5,7-Dihydroxycumarin aus Früchten [136]), *R. crispus* var. *major* (Anthrachinone der Wurzeln [137]), *R. dentatus* (für Vieh toxische Pflanze von Indien; PS, Alkanole, Emodin, Aloe-emodin und Q aus Ganzpflanzen [138]), *R. hastatus* (PS, Alkanole, Hyperin, PA, Anthrachinone und neues Chrysophanol-1-galaktorhamnosid aus ganzen Pflanzen [139]), *R. hydrolapathum* (Ontogenese der Anthron-Anthrachinon- und Dianthron-Spektren in Keimpflanzen und Wurzeln zwei- bis fünfzehnwöchiger Pflanzen; Emodin  $\rightarrow$  Physcion; Emodin  $\rightarrow$  Chrysophanol  $\rightarrow$  Aloe-emodin; sind als Glykoside von Anthronen und Anthrachinonen in frischen Wurzeln zweijähriger Pflanzen vorhanden [140]), *R. hymenosepalus* (Emodin aus getrockneten Wurzeln [141]), *R. maritimus* (PS, Physcion und fungitoxi-

sches Emodin aus ganzen Pflanzen [142]), *R. nepalensis* (aus Wurzeln PS, Lupeol, Emodin, Physcion, Chrysophanol und sein 8- $\beta$ -Galaktosid, 3-Methoxy-5,6-methylenedioxybenzaldehyd, Orientalon und Musizin (= Nepodin)-1-glucosid [143]), *R. obtusifolius* (allelopathische Effekte [144]), *R. orientalis* Bernh. (= *R. patientia* subsp. *orientalis* [Bernh.] Danser: PS, Emodin, Physcion, Chrysophanol, Aloe-emodin, Musizin [= Nepodin = Dianellidin] und Orientalon aus Wurzeln [145, 146]), *R. patientia* (Nepodin, Nepodin-1-glucosid und weiteres Nepodinderivat aus frischen Wurzeln [147]), *R. rechingianus* (Anthrachinon-Muster [148]) und *R. vesicarius* (Chrysophanol und Emodin aus Wurzeln und Früchten [149]).

Zur Phytochemie von Polygonaceen der UdSSR aus den Gattungen *Atraphaxis*, *Calligonum*, *Fagopyrum*, *Fallopia* (= *Polygonum* p.p.), *Oxyria*, *Polygonum*, *Reynoutria* (= *Polygonum* p.p.), *Rheum* und *Rumex* vgl. FEDOROV (150).

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Vgl. Bd. V, S. 382. Speziell erwähnenswert ist die Tatsache, daß jetzt auch Vorkommen von methylierten Ellagsäuren bekannt ist; das weist auf recht komplexen Gerbstoffmetabolismus hin: Proanthocyanidine, galloylierte PA, relativ niedrig molekulare Gallitannine und vielleicht auch entsprechende Ellagitannine. Die bisher ermittelten Sekundärstoffwechsellendenzen der Familie (acetogene Chinone, 8-hydroxylierte und mehr oder weniger stark methylierte Flavonoide; reichliche Speicherung von PA und E- und G-Derivaten) erinnern am ehesten an die Plumbaginaceen.

### Literatur

- (1) H.-J. BAUCH et al., J. Chem. Soc. Perkin I 1975, 689. Nepodin in *Rumex alpinus*. ● (2) E. LEISTNER, Phytochemistry 10, 3015 (1971). Chrysophanol und Emodin in *Rumex alpinus*. ● (3) J. W. FAIRBAIRN and F. J. MUHTADI, Phytochemistry 11, 215 (1972). Chrysophanol, Emodin und Aloe-emodin in *Rumex obtusifolius*. ● (4) A. J. J. VAN DEN BERG and R. P. LABADIE, Planta Medica 41, 169 (1981). ● (5) R. P. LABADIE, Accumulatie van nepodine in de Polygonaceae, Danseria (NL) No 16, 49–59 (1979). ● (6) P. K. MINOCHA et al., Indian J. Chem. 20B, 251 (1981). ● (7) J. B. HARBORNE and N. MOKHTARI, Phytochemistry 16, 1314 (1977). ● (8) H. BROCKMANN und H. LACKNER, Tetrahedron Letters 1979, 1575. ● (9) V. A. BANDIYUKOVA, The distribution of flavonoids in certain plant families. VII. Polygonaceae, Rast. Resur. 9, 147–155 (1973). ● (10) M. KAWASAKI et al., Flavonoids in leaves of twenty-eight polygonaceous plants, Bot. Mag. Tokyo 99, 63–74 (1986). ● (11) K. YOSHITAMA et al., Distribution pattern of anthocyanins in the Polygonaceae, Bot. Mag. Tokyo 97, 31–38 (1984). ● (12) N. K. SEN et al., Chem. Ber. 104, 3425 (1971). ● (13) J. B. HARBORNE et al., Phytochemistry 17, 589 (1978). ● (14) ANITA RATHORE et al., J. Nat. Prod. 50, 357 (1987). 80 mg aus 6 kg Kraut; auch Q-3-glykoside, Lu-6-C-glucosid und Sitosteringlucosid isoliert. ● (15) M. AHMAD et al., Phytochemistry 27, 2359 (1988). Je etwa 5–10 ppm aus Kraut. ● (16) ANITA RATHORE et al., Phytochemistry 25, 2223 (1986). Je etwa 3–14 ppm aus blühendem Kraut. ● (17) V. K. SAXENA and G. C. SAMAIYA, Indian J. Chem. 26B, 592 (1987). 0,067%. ● (18) J. KRAUSE, Z. Pflanzenphysiol. 79, 372, 465 (1976). ● (19) M. KUROYANAGI et al., Chem. Pharm. Bull. 30, 1602 (1982). ● (20) Y. FUKUYAMA et al., Phytochemistry 22, 549 (1983). Gleichzeitig allelopathische Wirkung von *Polygonum hydropiper* nachgewiesen. ● (21) K. HATA et al., J. Pharm. Soc.



- Japan 95, 211 (1975). ● (21 a) Y. KIMURA et al., *Planta Medica* 49, 51 (1983). ● (22) Y. KASHIWADA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 32, 3501 (1984). ● (23) Y. KASHIWADA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 34, 3237 (1986). ● (24) Y. KASHIWADA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 36, 1545 (1988). ● (25) G.-I. NONAKA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 25, 2300 (1977). ● (26) L. CSUPOR, *Arch. Pharm.* 303, 681 (1970). ● (27) H. J. BANKS and D. W. CAMERON, *Austral. J. Chem.* 24, 2427 (1971). ● (28) M. CHAUDHARI et al., *Indian J. Chem.* 22B, 1161 (1983). ● (29) N. RUPPRICH and H. KINDL, *Stilbene synthase and stilbene carboxylate synthase, I. Enzymatic synthesis of 3,5,4'-tribydroxystilbene from p-coumaroyl coenzyme A and malonyl coenzyme A*, *Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem.* 359, 165–172 (1978). ● (30) T. MURAKAMI et al., *Tetrahedron Letters* 1972, 2965; *J. Pharm. Soc. Japan* 93, 733 (1973). ● (31) G.-I. NONAKA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 29, 2862 (1981). ● (32) *Eid.*, *ibid.* 31, 1652 (1983). ● (33) T. FURUTA et al., *Phytochemistry* 25, 517 (1986). ● (34) M. YOSHIZAKI et al., *Planta Medica* 53, 273 (1987). Auch Q-3-arab und Q-3-gal aus Früchten und Q-3-gal aus Blüten isoliert. ● (35) Y. KIMURA et al., *Planta Medica* 48, 164 (1983). ● (36) Y. KASHIWADA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 34, 4083 (1986). Auch Übersicht der pharmakologischen Wirkungen der Polyphenole von RHIZOMA RHEI. ● (37) *Eid.*, *ibid.* 32, 3461 (1984). ● (38) *Eid.*, *Phytochemistry* 27, 1469, 1473 (1988). ● (39) G.-I. NONAKA et al., *Phytochemistry* 22, 1659 (1983). ● (40) T. NAGASAWA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 33, 4494 (1985). *Pharmakologie von Rhatannin*. ● (41) A. S. SADYKOV et al., *C.A.* 71, 10 424 (1969); 73, 127 746 (1970). Catechin, Epicatechin, Epicatechingallat, Gallocatechin, Epigallocatechin. ● (42) SH. YU. ISLAMBEKOV et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1976, 41. Wie [41]. ● (43) I. A. PIPERIS, *Rast. Resur.* 21, 478 (1985). ● (44) K. KOJIMA et al., *Shoyakugaku Zasshi* 38, 138 (1984). ● (45) T. KASAI et al., *Agric. Biol. Chem.* 44, 2723 (1980); *Phytochemistry* 20, 1131 (1981); *Agric. Biol. Chem.* 46, 2809 (1982). ● (46) R. COUCHMAN et al., *Phytochemistry* 12, 707 (1973). ● (47) BARCLAY-EARLE, *l.c.* Bd. VII, S. 17. ● (48) H. YONEZAWA et al., *C.A.* 70, 26 396 (1969). ● (49) T. MITSUHASHI et al., *C.A.* 70, 26 394 (1969). ● (50) S. ENDO et al., *C.A.* 70, 26 398 (1969). ● (51) E. W. STOLLER and E. J. WEBER, *J. Agric. Food Chem.* 18, 361 (1970). ● (52) F. R. STERMITZ et al., *Phytochemical screening of some Rocky Mountain plants*, *J. Nat. Prod.* 44, 693–695 (1981). ● (53) D. R. SCHROEDER and F. R. STERMITZ, *J. Nat. Prod.* 47, 555 (1984). ● (54) M. KOYAMA et al., *Agric. Biol. Chem.* 35, 1870 (1971). ● (55) *Eid.*, *ibid.* 38, 1467 (1974). ● (56) *Eid.*, *ibid.* 37, 2749 (1973). ● (57) M. KOYAMA and S. SAKAMURA, *Agric. Biol. Chem.* 38, 1111 (1974). ● (58) A. ICHIHARA et al., *Tetrahedron Letters* 1973, 37. ● (59) K. NABETA et al., *Agric. Biol. Chem.* 37, 1401 (1973). Saccharopin war bereits aus Hefe (*Saccharomyces*) bekannt; es ist Zwischenprodukt der Lysin-Biogenese über den  $\alpha$ -Aminoacidat-Weg. ● (60) Y. POMERANZ and G. S. ROBBINS, *J. Agric. Food Chem.* 20, 270 (1971). ● (61) G. HONDA et al., *Planta Medica* 38, 275 (1980). ● (62) S. F. DOSSAJI et al., *J. Nat. Prod.* 40, 290 (1977). ● (63) D. SUBRAMANIAN, *Chemotaxonomical studies in South Indian Polygonaceae*, *J. Indian Bot. Soc.* 59, 119–122 (1980). ● (64) S. DAN and S. S. DAN, *Fitoterapia* 57, 445 (1986). ● (65) C.-T. CHEN et al., *Bull. Inst. Chem. Acad. Sinica* No 15, 33–41 (1968). Gleichzeitig Besprechung der Inhaltstoffe der Gattung *Polygonum*; 96 Literaturzitate. ● (66) P. SEN and P. KUMAR, *Planta Medica* 30, 133 (1976). ● (67) D. S. BAKHUNI et al., *Phytochemistry* 10, 2829 (1971). ● (68) L. K. JANKOV and L. DAMJANOVA, *Pharmazie* 24, 696 (1969). ● (69) Y. ASAKAWA and T. TANAKA, *Experientia* 35, 1420 (1979). ● (70) Y. FUKUYAMA et al., *Phytochemistry* 21, 2895 (1982). ● (71) *Eid.*, *ibid.* 24, 1521 (1985). ● (72) Y. ASAKAWA et al., *J. Chem. Ecol.* 14, 1845 (1988). ● (73) M. MIYAZAWA et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 101, 660 (1981). ● (74) T. K. CHUMBALOV et al., *C.A.* 74, 136 463 (1971). ● (75) *Eid.*, *Khim. Prirod. Soedin.* 1976, 815. ● (76) *Eid.*, *C.A.* 74, 50 526 (1971); 76, 43 958 (1972); *Khim. Prirod. Soedin.* 1974, 793; 1975, 136; 1976, 658, 660. ● (77) JU. D. SOSKOV et al., *On the chemotaxonomy of Calligonum*, *Rast. Resur.* 7, 170–175 (1971). Alkaloidpflanzen vor allem in den Sektionen *Calligonum* und *Medusa*; verwendete Klassifikation weicht von derjenigen von N. V. PAVLOV, *Flora USSR*, vol. 5 (1936), ab. ● (77 a) S. EL-SAYYAD and H. WAGNER, *Planta Medica* 33, 262 (1978). Der Autor dieser Art ist L'HÉRITIER, nicht L. HENRY; die Anmerkung bei der Korrektur gehört zum vorabgehenden *Cassia siamea*-Artikel. ● (78) J. McCLEMENT and B. P. JACKSON, *The structure of buckwheat, Fagopyrum esculentum*, *J. Pharm. Pharmacol.* 23, 612–620 (1971). Mit vielen anatomischen Abb. ● (79) J. KRAUSE und H. REZNIK, *Z. Pflanzenphysiol.* 68, 115 (1972). ● (80) *Eid.*, *ibid.* 68, 134 (1972). Auch Steigerung der Flavonoid-

speicherung in Blättern und in Kotylen bei N- und P-Mangel; Chlorogensäure-Gehalte werden durch die erwähnten Mangelbedingungen kaum beeinflusst. ● (81) V. K. SAXENA and G. C. SAMAIYA, *Fitoterapia* 58, 283 (1987). ● (82) H. SATO et al., *Nippon Nogeikagaku Kaishi* 54 (No 4), 275–277 (1980); *Ex Agric. Biol. Chem.* 44, A 10 (1980). ● (83) V. KISELEV et al., *C.A.* 77, 85 643 (1972). 57 Arten von Sibirien untersucht. ● (84) T. ISOBE and Y. NODA, *J. Pharm. Soc. Japan* 107, 1001 (1987). Untersucht in Japan gesammeltes Material von *Polygonum aviculare, filiforme, perfoliatum, senticosum, debile, maackianum, thunbergii, hastatosagittatum, sieboldii, nipponense, nepalense, chinense, conspicuum, persicaria, yokusaianum* (= *P. caespitosum* var. *laxiflorum*), *blumei, trigonocarpum, hydropiper, flaccidum, nodosum, cuspidatum*. ● (85) C.-W. PARK, *Systematic Bot.* 12, 167 (1987). Untersucht *Polygonum perfoliatum, senticosum, arifolium, stelligerum, meisnerianum, dichotomum, strigosum, muricatum, hastatosagittatum, dissitiflorum, praetermissum* und *sagittatum* aus der Sektion *Echinocaulon*. ● (86) D. ISOMIDDINOVA and P. D. SOKOLOV, *Comparative anatomical investigation of leaves of certain species of Polygonum*, *Rast. Resur.* 13, 11–24 (1977). ● (87) K. JENTSCH et al., *Naturwissenschaften* 57, 92 (1970). ● (88) K. A. SOBOLEVSAYA and G. I. VYSOCHINA, *C.A.* 77, 72 607 (1972). ● (89) K.H. F. MAKHKAMOVA et al., *C.A.* 74, 39 175 (1971). ● (90) R. P. PATHAK and K. MANRAL, *Indian J. Pharm. Sci.* 49, 154 (1987); *Ex Nat. Prod. Updates* 1987, No 2565. ● (91) P. P. KHOVOROST and N. F. KOMISSARENKO, *Khim. Prirod. Soedin.* 1980, 840. ● (92) P. R. S. P. RAO and E. V. RAO, *Current Sci.* 46, 640 (1977). ● (93) A. D. PETRESCU, *Plantes Méd. Phytothérapie* 8, 224 (1974); *Herba Hungarica* 14, No 1, 53 (1975). ● (94) T. K. CHUMBALOV and V. B. OMURKAMZINOVA, *C.A.* 70, 75 085 (1969); 73, 106 310 (1970). ● (95) SH. YU. ISLAMBEKOV et al., *C.A.* 72, 39 769 (1970). ● (96) T. MURAKAMI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 16, 2299 (1968). ● (97) T. MURAKAMI and K. TANAKA, *ibid.* 21, 1506 (1973). ● (98) T. ISOBE et al., *Bull. Chem. Soc. Japan* 54, 3239 (1981). ● (99) K. P. TIWARI et al., *J. Indian Chem. Soc.* 56, 1042 (1979). ● (100) K. S. YUSUF and K. F. BLINOVA, *Khim. Prirod. Soedin.* 1984, 658. ● (101) M. KUBO et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 108, 971 (1988). ● (102) G.-I. NONAKA et al., *Phytochemistry* 21, 429 (1982). ● (103) T. ISOBE et al., *Chemistry Letters* 1979, 27; *Phytochemistry* 19, 1877 (1980). ● (104) M. KUROYANAGI and S. FUKUSHIMA, *Chem. Pharm. Bull.* 30, 1163 (1982). ● (105) O. SCAVONE e A. GRAEIRO, *Rev. Farm. Bioquim. Univ. Sao Paulo* 8, 69–89 (1970). Untersucht var. *biforme*; auch Anatomie; 18 schöne anatom. Abb. ● (106) G. ROMUSSI and G. CIARALLO, *Phytochemistry* 13, 2890 (1974). ● (107) K. F. MAKHKAMOVA and K.H. KHALMATOV, *C.A.* 77, 2802 (1972). ● (108) A. MARADUFU and J. H. OUMA, *Phytochemistry* 17, 823 (1978). ● (109) S. DOSSAJI and I. KUBO, *Phytochemistry* 19, 482 (1980). ● (110) M. M. ABDEL-GAWAD and S. A. EL-ZAIT, *Fitoterapia* 52, 239 (1981). Pflanzen von Ägypten. ● (111) M. M. IKRAMOVA et al., *Chemical characterization of certain representatives of Polygonaceae indigenous to Tajikistan*, *Rast. Resur.* 7, 161–169 (1971). *Polygonum amphibium, aviculare, baldshuanicum, biaristatum, coriarium, fibrilliferum, hissaricum, lapathifolium, megianum, myrtillofolium, paranyctioides, serpyllaceum, Rheum altaicum, hissaricum, lucidum, maximowiczii, turkestanicum, wittrockii, Rumex × paulsenianus*; Stärke, Protein, Asche, Carotine, Ascorbinsäure etc. ● (112) S. I. M. MUBARAK et al., *Fitoterapia* 59, 317 (1988). ● (113) PEIGEN XIAO et al., *Ethnopharmacologic study of chinese rhubarb*, *J. Ethnopharmacol.* 10, 275–293 (1984). Autoren verwenden die von T. C. KAO und C. Y. CHENG abgeänderte *Rheum*-Klassifikation von LOSINSKAYA. ● (114) H. OKABE et al., *Chem. Pharm. Bull.* 21, 1254 (1973). ● (115) H. OSHIO et al., *ibid.* 22, 823 (1974). ● (116) T. YAMAGISHI et al., *ibid.* 35, 3132 (1987). ● (117) T. KOSUGE and H. ISHIDA, *ibid.* 33, 1503 (1985). ● (118) Y. KASHIWADA et al., *ibid.* 32, 3493 (1984). ● (119) M. TSUBOI et al., *ibid.* 25, 2708 (1977). ● (120) J. H. ZWAVING, *Pharm. Weekblad* 109, 1117, 1169, 1209 (1974). ● (121) LISELOTTE HOLZSCHUH et al., *Planta Medica* 46, 159 (1982). ● (122) M. S. M. RAWAT et al., *Fitoterapia* 59, 248 (1988). Hochgebirgspflanze des Himalaja (Garhwal). ● (123) H. A. W. BLUNDSTONE, *Phytochemistry* 9, 1677 (1970). ● (124) L. S. ALYKINA et al., *C.A.* 73, 127 773 (1970). ● (125) IRENA DEDIO, *Herba Polon.* 19, 307–317 (1973). Polen; einheimische und über botanische Gärten erhaltene Sippen. ● (126) V. BRÁZDOVÁ et al., *Czeskoslov. Farm.* 18, 337–340 (1969); V. KRMELOVA and H. STARHOVA, *C.A.* 74, 20 325 (1971); K. RADA and V. HROCHOVA, *Herba Hungarica* 14, No 2/3, 7–14 (1975). Tschechoslowakei; einheimische und über botanische Gärten erhaltene Sippen. ● (127) E. M. GONTARJ and G. I. VYSOCHINA, *Rast. Resur.* 16, 101 (1980). *Rumex rechingerianus* von

Rußland; auch Anatomie. ● (128) L.-Y. HE et al., C.A. 95, 175 626 (1981). Neun chinesische Arzneipflanzen (als Hämostypticum und gegen Dermatophyten verwendet), *Rumex acetosa*, *chalepensis*, *crispus*, *gmelinii*, *japonicus*, *nepalensis*, *obtusifolius*, *patientia* und *stenophyllus*, enthielten alle Chrysophanol, Emodin, Physcion und Nepodin. ● (129) M. D. SAYED et al., Egypt. J. Pharm. Sci. 15, 1–10 (1974). Anthrachinone und Anthrachinonglykoside bei *Rumex confer-tus*, *crispus*, *dentatus* und *obtusifolius* von Ägypten. ● (130) R. M. MUNAVU et al., Planta Medica 50, 111 (1984); J. O. MIDIWO, Phytochemistry 24, 1390 (1985). Chrysophanol, Emodin und Physcion bei *Rumex abyssinicus*, *bequaertii*, *crispus*, *ruwenzoriensis* und *usambarensis* von Kenya; Nepodin nur bei *R. bequaertii*, *crispus* und *ruwenzoriensis* nachweisbar. ● (131) J. W. FAIRBAIRN and F. J. EL-MUHTADI, Chemotaxonomy of anthraquinones in *Rumex*, Phytochemistry 11, 263–268 (1972). ● (132) S. A. SALIKHOV et al., C.A. 75, 95 384 (1971). Bei allen drei Arten (–)-Epigallocatechin, (–)-Epicatechingallat, ein dimeres PCy und polymere PA nachgewiesen. ● (133) K. KHUSNUTINOV, C.A. 72, 19 111 (1970). Einfluß des Standortes auf Gerbstoffgehalte. ● (134) M. SHARMA and S. RANGASWAMI, Indian J. Chem. 15B, 884 (1977). ● (135) M. TAMANO and J. KOKETSU, Agric. Biol. Chem. 46, 1913 (1982). ● (136) J. L. GARCIA BILBAO y B. RODRIGUEZ, An. Quim. (Madrid) 74, 1570 (1978). ● (137) A. M. LEVEAU et M. A. DURAND, C.A. 73, 101 979 (1970). ● (138) B. K. BHADORIA and R. K. GUPTA, J. Indian Chem. Soc. 54, 1200 (1977). ● (139) R. D. TIWARI and K. S. SINHA, Indian J. Chem. 19B, 531 (1980). ● (140) R. P. LABADIE et al., Pharm. Weekblad 107, 535, 541 (1972). ● (141) L. BUCHALTER, J. Pharm. Sci. 58, 904 (1969). ● (142) J. S. AGARWAL et al., Current Sci. 45, 619 (1976). ● (143) M. SHARMA et al., Indian J. Chem. 16B, 289 (1978). ● (144) E. CARRAL et al., J. Chem. Ecol. 14, 1763, 1775 (1988). Nachweis von Allelopathie ohne Identifizierung der Wirkstoffe. ● (145) M. SHARMA et al., Indian J. Chem. 15B, 544 (1977). ● (146) J. L. SURI et al., J. Indian Chem. Soc. 55, 292 (1978). Auch Tricosanol. ● (147) R. P. LABADIE and J. C. VERSPRILLE, Planta Medica 32A, 42 (1977). ● (148) G. I. VYSOCHINA and E. M. GONTARJ, Rast. Resur. 12, 394 (1976); 13, 68 (1977). ● (149) J. RAI and K. A. THAKAR, Indian J. Chem. 8, 1046 (1970). ● (150) AB. A. FEDOROV (ed.), Plant resources of the USSR, vol. 1, 250–290, Akademii Nauk SSSR, Bot. Inst. V. L. Komarov, Leningrad, „Nauka“, Leningrad Section 1985. ● (151) R. H. THOMSON, Naturally occurring quinones, third edition, Chapman and Hall, London – New York 1987.

#### Nachtrag (Januar 1990)

Die Phytosterinmuster des Krautes von Polygonaceen und Plumbaginaceen sind einander sehr ähnlich, und unterscheiden sich von jenen der Centrospermen stark (1).

*Fagopyrum esculentum*-Samen lieferten auch die Flavanonole Aromadendrin-3-gal und Taxifolin-3-xyl (2). PS des Pollens (3).

*Polygonum* s. l.: Polymere PCy von *P. stagninum* („*Mammea siamensis* und *Diospyros diepenhorstii*) sind die pisciziden Inhaltstoffe der Blätter der betreffenden Pflanzen; im Falle von *P. stagninum* ist ein Teil der 3-Hydroxyle galloyliert (4). *Antenoron* (= *Polygonum* p.p.) *neofiliforme* enthält in den Rhizomen Catechine, Epicatechin-3-gallat, PCy-B2 und PCy-B2-3-gallat (5).

*Rheum*: Anthrachinone Pachybasin, Physcion, Chrysophanol und Anthrachinonglykoside aus Rhizomen von *R. moorcroftianum* (6). Frische und getrocknete Rhizome von *R. webbianum* werden im westlichen Himalaya von Indien zur Wund- und Brandwund-Behandlung verwendet (7).

## Literatur

- (1) G. R. WOLFE et al., *Polygonales and Plumbaginales: Sterol composition in relation to the Caryophyllidae*, *Phytochemistry* 28, 143–145 (1989). ● (2) G. C. SAMAIYA and V. K. SAXENA, *Fitoterapia* 60, 84 (1989). ● (3) S. TAKATSUTO et al., *Agric. Biol. Chem.* 53, 2277 (1989). ● (4) F. BALZA et al., *Phytochemistry* 28, 1827 (1989): Wirken auch molluscizid; Gallussäure und Catechine sind inaktiv; dagegen wirkte ein Flavanon aus *Artemisia dracunculus*, 5,3'-Dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavanon, stark piscizid. ● (5) X. LIANG and P. XIAO, *Planta Medica* 55, 402 (1989). ● (6) M. S. RAWAT et al., *Pharmazie* 44, 509 (1989). ● (7) B. S. ASWAL and A. K. GOEL, *Less-known medicinal uses of three plants of western Himalaya (India)*, *Econ. Bot.* 43, 419–420 (1989): Auch besprochen *Galium asperifolium* und *Juniperus macro-poda*.

**Portulacaceae** (Bd. V, S. 383–387)

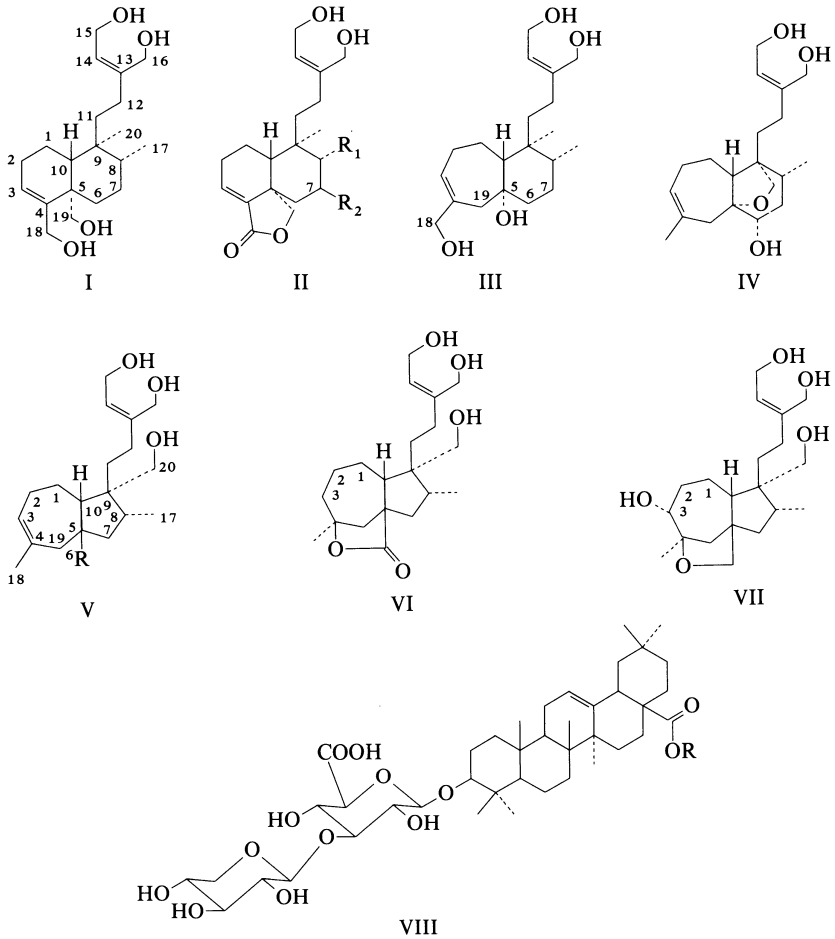
## Chemische Merkmale (Abb. 460)

Für Flavonoid-Arbeiten vgl. Bd. VIII, S. 14–15. Alternierendes Vorkommen von Flavonolen (K, Q) und Glykoflavonen (Vitexin, Isovitexin, Orientin) in Blatt-hydrolysaten wurde bestätigt (1); Flavonole wurden bei *Anacampteros rufescens* und *telephioides*, *Calandrinia umbellata*, *Calyptrotheca somalensis* und *taitensis*, *Ceraria fruticula*, *namaquensis* und *pygmaea*, *Claytonia virginica*, *Monocosmia corrigioloides*, *Portulaca grandiflora* und *Portulacaria afra* beobachtet, und C-Glykoflavone waren bei sechs *Calandrinia*-Arten, *Calyptridium monandrum*, *Lewisia tweedyi*, *Montia fontana*, *Portulaca pilosa* und *Talinopsis frutescens* vorhanden; bei *Hectorella caespitosa* und *Lyallia kerguelensis* konnten mit dem verwendeten Verfahren keine Flavonoide nachgewiesen werden, und *Silvaea celosioides*-Hydrolysate enthielten ausschließlich das Flavon Apigenin (1). Nur in den Gattungen *Calandrinia* und *Portulaca* wurden Arten mit C-Glykoflavonen und solche mit Flavonolen beobachtet; in beiden Fällen sind von den Flavonol-Arten abweichende Chromosomenzahlen bekannt (1). N.B.: Die ostafrikanische Gattung *Calyptrotheca* Gilg wurde durch den Autor ursprünglich zu den Capparidaceen gerechnet.

Für Betacyane und Betaxanthine vgl. Bd. VIII, S. 13–14. Für violette Blüten eines Cultivars von *Portulaca grandiflora* wurde gezeigt, daß sie nach Fütterung von DOPA auch das sonst fehlende Betaxanthin Vulgaxanthin bilden und speichern (2).

*Portulaca* – Aus Kraut von *P. grandiflora* die Diterpene Portulol, Portulal, Portul(a)säure, Portulid, Portulalacton, 3-Hydroxyportulolether, 5-Hydroxyportulal, 5-Hydroxyportulasäure, Portulenon, Portulenol und Portulen isoliert; sie können alle als umgelagerte Labdanoide aufgefaßt werden und besitzen z. T. neuartige Ringsysteme (3, 4); aus dem japanischen *Portulaca*-Cultivar ‚Jewel‘ mit abweichender Chromosomenzahl ( $n = 5$  [5]) wurden die Portulide-A (= Portulid) bis -D und Jewenol-A und -B erhalten (6). ● Aus Kraut von *P. oleracea* (= *P. suffruticosa*) Alkane, Wachsester, PS, Sitosteringlucosid, Lupeol und Quercitrin (7). ● Bicycloundecanoide DI Pilosanon-A und -B aus Kraut von *P. pilosa* (8).

*Talinum* – Wurzeln von *T. paniculatum* (= *T. patens*) lieferten Alkanole (C<sub>26</sub>, C<sub>28</sub>, C<sub>30</sub>), ihre Acetate und PS (9). Frische Wurzeln von *T. tenuissimum* lieferten zwei

Abb. 460. Diterpenoide und Saponine der *Portulacaceae*

I = Jewenol-A,  $C_{20}H_{34}O_4$  ● II = Portulide-A bis -D mit  $R_1 = CH_2OH$ ,  $R_2 = H$  (= Portulid = Portulid-A);  $R_1 = Me$ ,  $R_2 = H$  (-B);  $R_1 = Me$ ,  $R_2 = OH$  (-C) und  $R_1 = CHO$  und  $R_2 = H$  (-D) ● III = Jewenol-B,  $C_{20}H_{34}O_4$  ● IV = Portulen,  $C_{20}H_{32}O_4$  ● V = Portulol mit  $R = CH_2OH$ , Portulal mit  $R = CHO$  und Portul(a)säure mit  $R = COOH$  ● VI = Portulalacton,  $C_{20}H_{32}O_5$  ● VII = 3-Hydroxyportuloether,  $C_{20}H_{34}O_5$  ● VIII = Saponine aus *Talinum tenuissimum* mit  $R = H$  und  $R = Gluc$

I und II mit clerodanoidem Skelett

III und IV mit bicycloundecanoidem Ringsystem

V–VII mit bicyclodecanoidem (= perhydroazulenoidem) Ringsystem

Numerierungen in III und V indizieren mögliche Umlagerungsreaktionen, ausgehend von clerodanoiden Körpern wie I und II

Pilosanon-A,  $C_{20}H_{32}O_3$ , und Pilosanon-B,  $C_{20}H_{32}O_4$ , entsprechen Formel III; beide haben an Stelle der 5-OH-Gruppe eine 6-Oxo-Gruppe und im Pilosanon-A fehlt außerdem die OH-Gruppe an C-18

Oleanolsäureglykoside, von welchen das 3-Xyloglucuronid stark molluscizid wirkt; das entsprechende bidesmosidische Saponin (Glucose mit 28-COOH verknüpft) war unwirksam (10).

Als Salat- und Gemüsepflanzen werden hauptsächlich *Portulaca*- und *Talinum*-Arten in verschiedenen Ländern kultiviert, und *Portulacaria afra* dient in Südafrika vor allem als Viehfutter und als Heckenpflanze (11); vgl. ferner S. 130–134 von RUDOLF MANSFELDS *Kulturpflanzenverzeichnis*, Ref. [1] auf S. 372 in Bd. VIII.

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Saponine mit Oleanolsäure als Sapogenin bestätigen die Centrospermen-Natur der Familie.

### Literatur

- (1) B. L. NYANANYO, *Biochem. Syst. Ecol.* **14**, 633 (1986). ● (2) ERIKA RINK and H. BÖHM, *Phytochemistry* **24**, 1475 (1985). ● (3) S. YAMAZAKI et al., *Tetrahedron Letters* **1969**, 359. ● (4) A. OHSAKI et al., *Chemistry Letters* **1984**, 1521; **1986**, 1585; *Chem. Pharm. Bull.* **33**, 2171 (1985). ● (5) K. SYAKUDO et al., *On the plant having n = 5 chromosomes in Portulaca*, *Japanese J. Genetics* **35**, 107–109 (1960). ● (6) A. OHSAKI et al., *Phytochemistry* **25**, 2414 (1986); **27**, 2171 (1988). ● (7) B. C. JOSHI et al., *Herba Polon.* **33**, 71 (1987). ● (8) A. OHSAKI et al., *J. C. S. Chem. Commun.* **1987**, 151. ● (9) M. KOMATSU et al., *J. Pharm. Soc. Japan* **102**, 499 (1982). ● (10) F. GAFNER et al., *Helv. Chim. Acta* **68**, 555 (1985). ● (11) A. J. OAKES, *Portulacaria afra Jacq. – A potential browse plant*, *Econ. Bot.* **27**, 413–416 (1973).

### Nachtrag (Januar 1990)

Bei der Prüfung von Vertretern der *Centrospermae* auf Ecdysterioide wurden auch *Portulaca oleracea* und *grandiflora* untersucht und frei von Phytecdysonen befunden; Phytecdysone waren in den Silenoideen-Gattungen *Silene*, *Lychnis* und *Melandrium* und bei den Chenopodiaceen-Gattungen *Beta*, *Chenopodium*, *Spinacia*, *Atriplex* und *Kochia*, sowie in der Amaranthaceen-Gattung *Achyranthes* häufig; alle andern analysierten Centrospermen, worunter auch Vertreter von 8 Silenoideen-Gattungen, der *Alsinoideae* und *Paronychioideae* und der Chenopodiaceen-Gattungen *Corispermum*, *Salsola* und *Suaeda* enthielten keine Ecdysterioide: M. BÁTHORI et al., *Acta Bot. Hungarica* **33**, 377–385 (1987).

### Primulaceae (Bd. V, S. 387–403, 454, 459)

Viele neue phytochemische Untersuchungen bestätigten und ergänzten das in Bd. V skizzierte Bild der Familie. Neu sind Cucurbitacine.

## Chemische Merkmale (Abb. 461)

*Saponine* — Genuine Sapogenine in Wurzeln und Früchten der japanischen Primulaceen sind Protoprimulagenin-A, Dihydropriverogenin-A und Priverogenin-B; fraglich genuin sind die als Saponinspaltprodukte ebenfalls nachgewiesenen Triterpene Aegicerin, Primulagenin-A und Camelliagenin-C (1). Saponine wurden für 21 Primulaceen der UdSSR-Republik Kirgisa (2) und *Anagallis rubricaulis* von Madagaskar (3) nachgewiesen. Genauere Saponin-Untersuchungen liegen für eine recht große Zahl von Arten vor. ● *Anagallis arvensis* lieferte die Saponine Anagallosid-A bis -C und Deglucoanagallosid-A und -B; sie tragen an OH-3 verzweigte Zuckerketten mit 3 oder 2 Gluc, 1 Xyl und 1 Arab und haben als genuine Sapogenine Anagalligenin-A-22-acetat (Anagallosid-A), Priverogenin-22-acetat (Anagallosid-C) oder Anagalligenin-B (Anagallosid-B) (4); saure Hydrolyse der Saponinfraktion lieferte Anagalligenin-B als Hauptsapogenin; es ließ sich leicht zu Anagalligenin-B reduzieren (5); die *Anagallis*-Saponine haben antivirale Wirkung (6). ● *Androsace rotundifolia* Hardw. (= *A. saxifragifolia*), eine Art des Himalajas, lieferte die Saponine Saxifragifolin-A bis -D mit den Sapogeninen Androsacenol, Cyclamiretin-A und -D (7); in Pakistan gesammelte Pflanzen der var. *hazarica* lieferten bei Hydrolyse Primulagenin-A (8). *A. septentrionalis* wird in Rußland als Sedativum und Kontrazeptivum verwendet (9); die Pflanze lieferte die Androseptoside-A bis -L; A und C spalten bei saurer Hydrolyse Oleanolsäure und B, D und F Primulagenin-A ab; als Zucker wurden Gluc, Arab und Rham nachgewiesen (10). ● Cyclamin ist Hauptsaponin von *Cyclamen bederifolium* (= *C. neapolitanum*) und *C. graecum* (11). ● *Lysimachia thyrsoiflora* (= *Naumburgia thyrsoiflora*) enthält als Hauptsaponin ein Priverogenin-A-3-tetrasaccharid (12). ● Saure Hydrolysate von *Primula denticulata* enthielten die Pridentigenine-A bis -E (13), welche Artefakte sein dürften; die Pflanze lieferte die Saponine Primulanin und Saxifragifolin-B mit Cyclamiretin-A als Sapogenin und Gluc, Xyl und Arab im Zuckerteil (14). Wurzeln von *P. elatior* lieferten 5 Saponine; für das Hauptsaponin PS4 (32–38%) und das Nebensaponin PS3 (15–21%) wurden Protoprimulagenin-A (= genuines Sapogenin [15]) als Sapogenin und Glucuronsäure als direkt mit OH-3 verknüpftem Zucker ermittelt; ferner haben beide noch je ein Gluc, Gal und Rham in der verzweigten Zuckerkette (16). Für *P. macrocalyx* wurden Saponine nachgewiesen, welche den *elatior*-Saponinen ähnlich sind (17). *Primula rosea* aus Kaschmir lieferte 14 $\beta$ ,26-Epoxyseratanderivate als freie TRI (18) und als Sapogenine (19); als Zucker wurden im Saponin aus Ganzpflanzen Gluc, Gal und Rham nachgewiesen (19). Das Sakuraso-Saponin aus Wurzeln von *Primula sieboldii* ist ein Protoprimulagenin-A-3-pentaosid mit Glucuronsäure als sapogeninnahem Zucker + 1 Gluc + 1 Gal + 2 Rham (20). Wurzelstöcke von *P. turkestanica* lieferten ein Saponin, das dem *P. elatior*-Hauptsaponin entspricht (21).

*Polyphenole* —

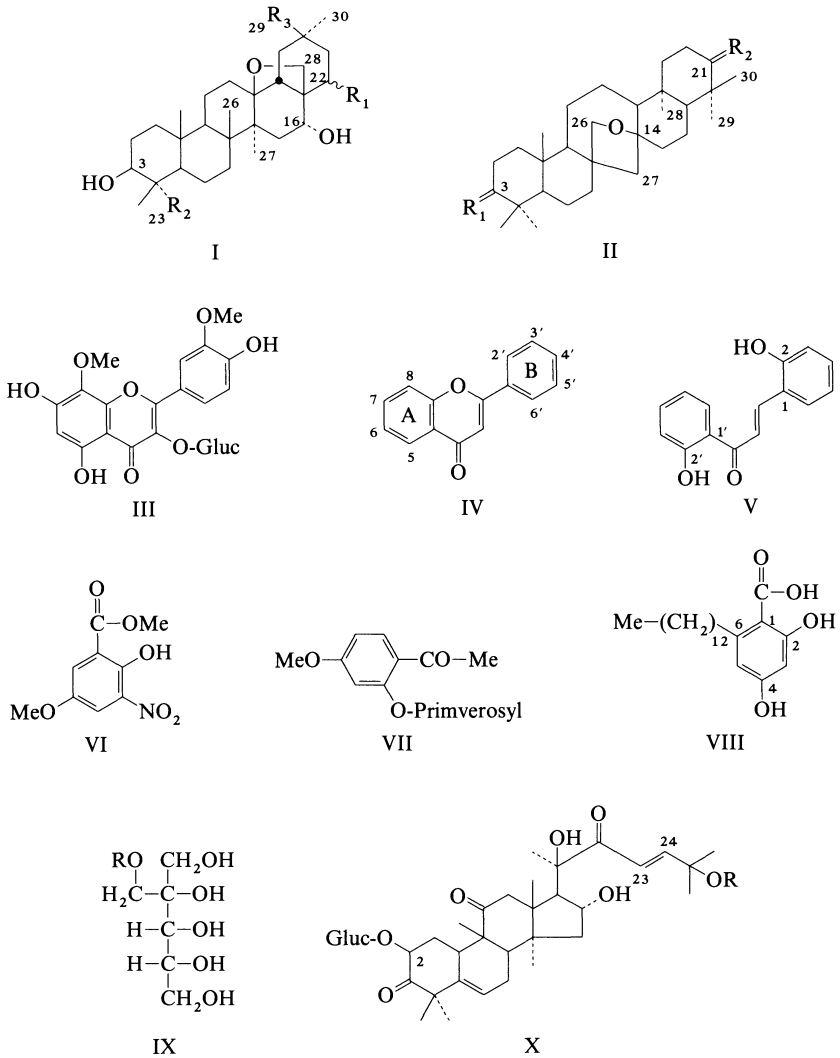
*Hydrophile Polyphenole* — Benzoe- und Zimtsäuren, flavonoide Verbindungen und Anthocyane und Catechine und Proanthocyanidine wurden bei einer Reihe von Arten beobachtet. ● Petalen von *Anagallis arvensis* f. *coerulea* enthalten Lu, Lu-7-

gluc, Quercitrin und auskristallisiertes Malvidin-3-rhamnosid (22). 5,7% Rutin aus *A. rubricaulis* (3). ● Q, K, Rutin und Kaffeesäure aus *Androsace septentrionalis* (23). ● Aus *Coris monspeliensis* wurde Vicenin-2, ein Di-C-glucoflavon, erhalten; Glyko-flavone scheinen in der Familie selten zu sein (24). ● *Dionysia* (vgl. Bd. V, S. 454): Weitere Untersuchungen von HARBORNE (25) ergaben Vorkommen des Anthocyan Hirsutin in Petalen der rosa- bis violettblühenden Arten *D. archibaldii*, *bryoides*, *curviflora* und *microphylla* und von Gossypetin in denen von gelbblühenden Arten *D. aretioides*, *bornmuelleri* und *paradoxa*; ferner wurden Mehlstaubflavone bei 4 *Dionysia*- und 7 *Primula*-Arten und „Chionanthin“, 3',4'-Dihydroxyflavon, K und Q in Blatthydrolysaten von 8 *Dionysia*- und 7 *Primula*-Arten nachgewiesen. ● *Lysimachia*: Astragalin, Isoquercitrin, K-3-rutinosid, K-3-triosid aus *L. clethroides* (26) und Salicylsäure, Hyperin, Rutin und K-3-rutinosid aus *L. japonica* (26). Hyperin, zwei K-3-bioside und Mauritianin (= K-3-gal[2-rham]-6-rham) aus *L. mauritiana* (27). Etwa 5% Gerbstoffe für *L. nummularia* und *vulgaris* nachgewiesen; ferner bei beiden Kaffee- und Chlorogensäure, Rutin und weitere Flavonoide beobachtet (28). Vier M-3-glykoside aus Frischpflanzen von *L. punctata* (29). IRh, Q und ihre 3-Glucoside aus *L. thyrsiflora* (30). 3-Rutinoside von K, Q und M (31) und weitere K-, Q- und M-glykoside aus *L. vulgaris* (32). ● Primflasin (K-3-arab-arab-gluc) aus Blüten von *Primula algida* (33). PD ist Haupt-PA von Wurzelstöcken, Blatt und Blüten von *P. elatior*; es wird von wechselnden Mengen PCy und Ppg begleitet (34). Frische Blüten von *P. officinalis* (= *P. veris*) lieferten Epicatechin, Epigallocatechin, PCy-B2, K, Q, IRh, Ap, Lu, Q-3-gentiobiosid, Q-3-gentiotriosid, Limocitrin-3-glucosid und ander Glykoside (35); Blüten von *P. elatior* haben ein davon verschiedenes Flavonoidmuster (35). Blätter von *P. turkestanica* lieferten Flavon, 5-Hydroxyflavon und Primflasin (36).

*Mehlstaubflavone* – Neue Analysen von *Dionysia*- und *Primula*-Arten stammen vor allem von HARBORNE (25) und von WOLLENWEBER (37–41). Untersuchungen der Exkrete von Primeln mit Mehl- und von solchen mit Öldrüsen ergaben Vorkommen von Flavonen (Flavon, 5-Hydroxyflavon, Primitin und weiteren Flavonen) in beiden Exkrettypen (37). Exkretflavone auf Blättern und Blütenständen wurden für viele *Dionysia*- und *Primula*-Arten (25, 38, 39) nachgewiesen; bisher sind mono-, di- und trioxygenierte Flavone bekannt geworden, wobei je nach Verbindung nur der A-Ring, nur der B-Ring oder beide Ringe substituiert sind (38, 39); manche der neuen Exudat-Flavone sind Begleiter der bereits bekannten Körper Flavon, 5-Hydroxyflavon und Primitin (Bd. V, S. 394). Neue Flavone wurden u.a. für den Mehlstaub des Blütenstandes von *P. florindae* (40) und für Blattexudate von *P. kewensis*, *denticulata* und *pulverulenta* (41), *P. japonica* und *pulverulenta* (42, 43) nachgewiesen. Das Blattexudat, nicht dasjenige der Blütenstände, von *P. kewensis* lieferte 2,2'-Dihydroxychalkon, das anschließend auch in Blattexudaten von *P. bulleyana*, *denticulata*, *nutans*, *palinuri*, *polyneura* und *pulverulenta* nachgewiesen werden konnte (41).

*Phenolglykoside* — Aus Wurzelstöcken von Gartenhybriden von *Primula vulgaris* (= *P. acaulis*) konnte nach Glykosidspaltung neben 5-Methoxymethylsalicylat, 4-Methoxymethylsalicylat, Methylsalicylat, 2-Hydroxy-4-methoxyacetophenon



Abb. 461. Triterpene, Flavonoide, Phenole und Hamamelit bei den *Primulaceae*

I = Primulaceen-Sapogenine:

Sapogenin	$R_1$	$R_2$	$R_3$	Ferner
Androsacenosol	$\beta\text{OAc}$	Me	CHO	—
Anagalligenin-A-22-acetat	$\alpha\text{OAc}$	Me	Me	OH an C-28
Priverogenin-B-22-acetat	$\alpha\text{OAc}$	Me	Me	—
Anagalligenin-B	H	$\text{CH}_2\text{OH}$	Me	—
Protoprimumagenin-A	H	Me	Me	—

(= Paeonol) und 2-Hydroxy-5-methoxyacetophenon auch ein gelbes Phenol, das als 3-Nitro-5-methoxy-methylsalicylat (= 3-Nitro-5-methyl-methylgentisat) identifiziert werden konnte, isoliert werden (44). Paeonol kommt in Wurzelstöcken von *Primula auricula* als Primverosid vor (45). Mit der Verbreitung von derartigen Phenolglykosiden bei Primulaceen beschäftigten sich THIEME und WINKLER (46); sie fanden ganz allgemein keine solchen Körper im Kraut (*Primula elatior*, *veris*, *Anagallis arvensis* [ganze Pflanzen], *Lysimachia nummularia* und *vulgaris*); in Wurzelstöcken von *Cyclamen persicum* und *Lysimachia vulgaris* waren Phenolglykoside ebenfalls nicht nachweisbar; dagegen enthielten Wurzelstöcke von *P. elatior* und *P. veris* Primulaverin (isoliert); junge Wurzeln von *P. elatior* enthielten im März/April 1,5% (einjährige Pflanzen; Tg) bis 2,3% (zweijährige Pflanzen) Primulaverin; im Juni–Dezember war der Glykosidgehalt der Wurzelstöcke niedrig (etwa 0,2%); bei *P. vulgaris* wurden neben Primulaverin zwei weitere Glykoside nachgewiesen (keine Isolationen).

Aus Ganzpflanzen von *Lysimachia japonica* wurden etwa 0,01% 6-Tridecyl- $\beta$ -resorcylsäure und etwa 0,02% ihres Decarboxylierungsproduktes 5-Tridecylresorcin (= Grevillol: Formel Bd. V, S. 406) isoliert (47).

#### Reservestoffe —

*Vegetative Teile* – Interessant ist die Tatsache, daß alle Vertreter von *Primula* subgen. *Auriculastrum* sect. *Auricula*, subsect. *Arthritica*, *Chamaecallis*, *Cyanopis* und *Rhopsidium* Hamamelit akkumulieren und Clusianose bilden (48). Clusianose wurde erstmalig aus *P. clusiana* isoliert (etwa 0,025% aus Frischpflanzen im September

II = Serratan-Typ Sapogenine aus *Primula rosea* ( $R_1 = R_2 = O$ ;  $R_1 = O$ ,  $R_2 = \alpha OH$ ,  $\beta H$ ;  $R_1 = O$ ,  $R_2 = \beta OH$ ,  $\alpha H$ ;  $R_1 = \beta OH$ ,  $\alpha H$ ,  $R_2 = \alpha OH$ ,  $\beta H$ ) ● III = Limocitrin-3-glucosid aus Blüten von *Primula veris* ● IV = Beispiele von Exudat-Flavonen von *Primula*- und *Dionysia*-Arten (vgl. auch Bd. V, S. 394):

Verbreitung	5	6	8	2'	5'
Verbreitet (38, 39)	OH	–	–	–	–
Verbreitet (38, 39)	OH	–	OH	–	–
<i>P. pulverulenta</i> und <i>sinensis</i> (41)	OH	OMe	–	–	–
<i>P. kewensis</i> (41) <sup>1)</sup>	R	–	–	OMe	–
<i>P. japonica</i> und <i>pulverulenta</i> (42) <sup>2)</sup>	–	–	–	OH	S
<i>P. pulverulenta</i> (43) <sup>3)</sup>	–	–	OH	OH	–
<i>P. florindae</i> (40, 41) <sup>4)</sup>	OH	–	OH	OH	–

R = H und R = OH; S = OH und S = OAc

V = Exudatchalkon von *Primula*-Arten ● VI = 3-Nitro-5-methoxy-methylsalicylat aus *Primula vulgaris* ● VII = Primverosylpaeonol aus *Primula auricula* ● VIII = 6-Tridecyl- $\beta$ -resorcylsäure ● IX = Hamamelit (R = H) und Clusianose (R =  $\alpha$ -Galaktopyranosyl) ● X = Arvenin-I–IV: I mit R = Ac; III mit R = H; II und IV = 23,24-Dihydro-I und -III

<sup>1)</sup> Auch bei *Primula bulleyana*, *capitata*, *florindae*, *balleri*, *japonica* und *palinuri* nachgewiesen

<sup>2)</sup> Auch bei *P. beesiana*, *bulleyana* und *palinuri* beobachtet

<sup>3)</sup> Auch bei *P. beesiana*, *bulleyana* und *palinuri* nachgewiesen

<sup>4)</sup> Kommt auch bei *P. alpica*, *farinosa* und *waldonii* vor

[49]). Es konnte gezeigt werden, daß die in Spuren im Pflanzenreich mehr oder weniger allgemein vorkommende Hamamelose durch viele *Primula*-Arten zum entsprechenden Zuckeralkohol, Hamamelit, reduziert werden kann (48), und daß gewisse alpine *Primula*-Arten Clusianose, ein Galaktosid des Hamamelits, bilden, und diese zusammen mit Hamamelit in erheblichen Mengen speichern, und mutmaßlich als Frostschutzmittel verwenden (48–50); im Gegensatz zu andern Zuckern (z. B. Saccharose, Stachyose) und Zuckeralkoholen (z. B. Adonit [= Ribit]) sind sie jedoch nicht gleichzeitig Reservestoff, da ihre Mobilisierung träge verläuft oder unmöglich ist; wir haben es mit einem abgeleiteten, ökologisch bedingten Merkmal zu tun, dessen Realisation Reduktion von Hamamelose, Galaktosidierung von Hamamelit, und die Möglichkeit der Speicherung von Hamamelit und Clusianose voraussetzt (48, 50). Dieses Merkmal charakterisiert nach (48) Vertreter von *Primula* subgen. *Auriculastrum* und nach (50) ebenfalls alpine *Androsace*- und *Soldanella*-Arten.

*Samenreserven* – Samen von *Androsace maxima* waren stärkefrei und enthielten 11% Eiweiß und 9% Öl (BARCLAY-EARLE, l. c. Bd. VII, S. 17).

*Verschiedenes* —

*Cucurbitacine* – Aus in Taiwan gesammelter *Anagallis arvensis* wurden in Ausbeuten von 0,01 bis 0,04% die Cucurbitacin-2-glucoside Arvenin-I bis -IV, sowie kleinere Mengen der Cucurbitacine B, D, E, I, L und R isoliert; Aglyka der Arvenine sind Cucurbitacin-B, 23,24-Dihydro-B, -D und -R (= 23,24-Dihydro-D) (51).

Zum Vorkommen von allergenen Chinonen in verschiedenen Primulaceen-Gattungen vgl. B. M. HAUSEN 1978, l. c. Bd. VII, S. 52.

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Vgl. Bd. V, S. 401–403. Zum mehr als spurenweisen Vorkommen von Cucurbitacinen vgl. Bd. VIII, S. 104 und 681. Ergebnisse von serologischen Arbeiten (52, 53) sprechen gegen Verwandtschaft zwischen *Plumbaginales* und *Primulales* und für recht enge Beziehungen zwischen *Primulales*, *Ericales* und *Theales*. Innerhalb der *Primulaceae-Primuleae* scheint *Androsace* (vgl. zur Gattung [54]) eine gewisse Sonderstellung einzunehmen (52).

### Literatur

- (1) I. KITAGAWA et al., Chem. Pharm. Bull. 20, 2226 (1972). ● (2) P. K. ALIMBAYEVA et al., Rast. Resur. 5, 380 (1969). *Anagallis arvensis*, 10 *Androsace*-Arten, *Cortusa turkestanica*, *Glaux maritima* und 8 *Primula*-Arten. ● (3) H. JACQUEMIN, Plantes Méd. Phytothérapie 8, 49 (1974). ● (4) K.-W. GLOMBITZA und H. KURTH, Arch. Pharm. 320, 1083 (1987); Planta Medica 53, 548 (1987). ● (5) SUZANNE HEITZ et al., Compt. Rend. 268D, 2279 (1969); Bull. Soc. Chim. France 1971, 2320. ● (6) M. AMOROS et al., Plantes Méd. Phytothérapie 13, 122 (1979); Phytochemistry 26, 787 (1987). ● (7) B. C. PAL et al., Phytochemistry 23, 1475 (1984); J. C. S. Perkin I 1987, 1963; J. P. WALTHO et al., ibid. 1986, 1527. ● (8) K. USMANGHANI et al., J. Nat. Prod. 41, 281 (1978). ● (9) W. S. SOKOLOW und L. N. SURINA, Planta Medica 27, 262

(1975). *Androsace filiformis* wirkt gleichartig; L. N. SURINA et al., Rast. Resur. 7, 410 (1971). Anatomie, Pharmakologie; M. N. PIROSHKOVA et al., Rast. Resur. 16, 129 (1980). *Androsace bungeana*, *filiformis*, *incana*, *lactiflora*, *maxima*; Pharmakologie; M. N. MATS et al., Rast. Resur. 20, 403 (1984). Kontrazeptive Wirkung. ● (10) N. M. PIROSHKOVA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1980, 846; 1982, 658; P. K. KINTYA et al., ibid. 1982, 526, 657. ● (11) C. HARVALA and P. J. HYLANDS, Planta Medica 33, 180 (1978). ● (12) P. K. KINTYA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1975, 520. ● (13) V. U. AHMAD et al., Z. Naturforsch. 35b, 511 (1980); Phytochemistry 19, 1875 (1980); Pridentigenin-E ist 30-Dihydrocyclamiretin-D. ● (14) V. U. AHMAD et al., Phytochemistry 27, 304 (1988). ● (15) R. TSCHESCHE und L. BALHORN, Phytochemistry 14, 305 (1975). ● (16) R. TSCHESCHE et al., Liebigs Ann. Chem. 1983, 993. ● (17) A. M. ZAKHAROV et al., C.A. 76, 83 518 (1972). Saponin ist dem *Primula elatior*-Saponin sehr ähnlich; O. V. MICHNIK, *Chemical composition of Primula macrocalyx*, Rast. Resur. 12, 391–394 (1976). ● (18) K. K. BHUTANI et al., Phytochemistry 23, 403 (1984). ● (19) R. KAPOOR et al., Planta Medica 51, 334 (1985). Pflanze wächst zwischen 2700 und 4000 m im westlichen Himalaja. ● (20) I. KITAGAWA et al., Tetrahedron Letters 1976, 549; Chem. Pharm. Bull. 24, 2470 (1976). ● (21) A. M. ZAKHAROV et al., C.A. 70, 65 178 (1969). ● (22) N. ISHIKURA, Z. Pflanzenphysiol. 103, 469 (1981). ● (23) E. A. KRASNOV and N. M. PIROSHKOVA, Khim. Prirod. Soedin. 1982, 653. ● (24) CH. FREZET et al., Compt. Rend. 280C, 1079 (1975). ● (25) J. B. HARBORNE, Phytochemistry 10, 472 (1971). ● (26) K. YASUKAWA and M. TAKIDO, J. Pharm. Soc. Japan 106, 939 (1986). ● (27) Eid., Phytochemistry 26, 1224 (1987). ● (28) JANINA KORTA, Acta Biol. Crocoviensia, Ser. Bot. 12, 1–7 (1969): Anatomie beider Arten mit 20 Abb.; 13, 143–154 (1970): Vergleichende Phytochemie; für beide Arten auch Saponine und für *L. nummularia* Cholin und Acetylcholin nachgewiesen. ● (29) J. MÉNDEZ, *Experimentia* 26, 108 (1970). ● (30) V. I. KARPOVA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1982, 520. ● (31) N. PRUM et al., Plantes Méd. Phytothérapie 6, 267 (1972). ● (32) HALINA RZADKOWSKA-BODALSKA, Polon. J. Pharm. Pharmacol. 27, 345 (1975). ● (33) A. M. ZAKHAROV et al., C.A. 76, 124 135 (1972). ● (34) D. BEDNARSKA et al., Polon. J. Pharm. Pharmacol. 26, 555 (1974). ● (35) CH. KARL et al., Planta Medica 41, 96 (1981). ● (36) A. M. ZAKHAROV et al., C.A. 74, 10 346 (1971); 76, 124 142 (1972). ● (37) E. WOLLENWEBER und E. SCHNEPF, *Vergleichende Untersuchungen über die flavonoiden Exkrete von „Mehl“- und „Öl“-Drüsen bei Primeln und die Feinstruktur der Drüsenzellen*, Z. Pflanzenphysiol. 62, 216–227 (1970). ● (38) E. WOLLENWEBER, *Die Verbreitung spezifischer Flavone in der Gattung Primula*, Biochem. Physiol. Pflanzen 166, 419–424 (1974). ● (39) E. WOLLENWEBER, *The systematic implication of flavonoids secreted by plants*, S. 53–69 in E. RODRIGUEZ et al. (eds), I. c. Bd. VII, S. 128. ● (40) MARIE LOUISE BOULLANT et al., Compt. Rend. 272D, 2961 (1971). ● (41) E. WOLLENWEBER und KARIN MANN, Biochem. Physiol. Pflanzen 181, 665 (1986). ● (42) E. WOLLENWEBER et al., Z. Naturforsch. 43c, 305 (1988). ● (43) E. WOLLENWEBER et al., Phytochemistry 27, 1483 (1988). ● (44) A. GORIS et al., Phytochemistry 10, 679 (1971). ● (45) A. GORIS et P. FRIGOT, Compt. Rend. 270D, 2872 (1970). ● (46) H. THIEME und H.-J. WINKLER, Pharmazie 26, 434 (1971). ● (47) N. SHOJI et al., J. Nat. Prod. 47, 530 (1984). ● (48) J. SELLMAIR et al., Phytochemistry 16, 1201 (1977). ● (49) E. BECK, Z. Pflanzenphysiol. 61, 360 (1969). ● (50) J. SELLMAIR et al., Z. Pflanzenphysiol. 61, 338 (1969); 63, 65 (1970). Physiologie von Clusianose, Hamamelose und Hamamelit. ● (51) Y. YAMADA et al., Tetrahedron Letters 1977, 2099; Phytochemistry 17, 1798 (1978); Chem. Pharm. Bull. 26, 3107 (1978). ● (52) JUTTA JOHN, *Serological contribution to the taxonomy of the Primulaceae*, Biochem. Syst. Ecol. 6, 323–327 (1978). ● (53) D. FROHNE and JUTTA JOHN, *The Primulales: Serological contributions to the problem of their systematic position*, Biochem. Syst. Ecol. 6, 315–322 (1978). ● (54) G. F. SMITH and D. B. LOWE, *Androsaces*, The Alpine Garden Soc., St. Johns Woking, U.K. 1977.

#### Nachtrag (Januar 1990)

*Lysimachia*: Ganzpflanzen von *L. fortunei* lieferten Trifolin, Hyperin, Rutin, Mauritianin, IRh-3-robinobiosid und weitere Q- und IRh-glykoside (1). Aus fri-

schem Kraut von *L. japonica* wurden PS, K, Q, Tridecylresorcyllsäure und ihr zytotoxisches Decarboxylierungsprodukt, das Grevillol, isoliert (2).

*Primula*: Mehlstaub von *P. pulverulenta* enthält 5,2',5'-Trihydroxyflavon und das  $\beta$ -Hydroxyderivat des 2'-Hydroxychalkons (3).

#### Literatur

(1) K. YASUKAWA et al., *Phytochemistry* 28, 2215 (1989). ● (2) M. ARISAWA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 37, 2431 (1989). ● (3) E. WOLLENWEBER et al., *Phytochemistry* 28, 295 (1989).

### Proteaceae (Bd. V, S. 403–413, 455)

JOHNSON und BRIGGS haben eine ausgezeichnete Neubearbeitung für diese faszinierende Familie vorgelegt (1). Bei der phylogenetischen Interpretation der Ergebnisse wurden auch ökogeographische Aspekte und karyologische, anatomische und chemische Merkmale verwertet. Nach diesen Autoren umfaßt die Familie 75 Gattungen (wovon 8 neu) in 5 Unterfamilien und 12 Tribus:

1. *Persoonioideae* mit *Persoonieae* (mit 6 Genera) und *Bellendeneae* (nur *Bellendena*).
2. *Proteoideae* mit *Conospermeae* (mit 11 Genera), *Franklandiae* (*Franklandia*, *Ade-nanthos*) und *Proteeae* (13 Gattungen).
3. *Sphalmioideae* (nur *Sphalmium*).
4. *Carnarvonioideae* (nur *Carnarvonia*).
5. *Grevilleoideae* mit *Oriteae* (*Orites* und *Neorites*), *Knightieae* (4 Genera), *Embothriaceae* (8 Genera), *Grevilleae* (*Finschia*, *Grevillea*, *Hakea*), *Helicieae* (4 Genera), *Macadamieae* (15 Genera) und *Banksieae* (4 Genera).

Die *Proteeae* sind auf Südafrika beschränkt; hier kommt sonst nur noch die monotypische Gattung *Brabejum* (= *Brabeium*: *Grevilleoideae-Macadamieae*) vor. Die Gattungen *Dilobeia* (*Proteoideae-Conospermeae*) und *Malagasia* (*Grevilleoideae-Macadamieae*) sind Endemiten von Madagaskar. In Süd- und Mittelamerika sind die Gattungen *Embothria* (nur *E. coccineum* in Chile), und *Euplassa*, *Panopsis* und *Roupala* mit je etwa 20–50 Arten in tropischen Gebieten endemisch. Ferner ist die Gattung *Gevuina* in Chile mit *G. avellana* vertreten; die etwa 5 altweltlichen Arten dieser Gattung werden zuweilen im selbständigen Genus *Bleasdalea* zusammengefaßt. *Lomatia*, *Oreocallis* und *Orites* sind in Lateinamerika und im australisch-melanesisch-südasiatischen Raum vertreten. Alle übrigen Sippen sind auf Australien, Inseln des Pazifiks und Südostasien beschränkt. Das heutige Massenzentrum der Familie liegt eindeutig in Australien. Von den für die Klassifikation mitverwerteten Merkmalen (1) interessieren an dieser Stelle in erster Linie die in Tabelle 194 zusammengestellten.

### Chemische Merkmale (Abb. 462, 463)

*Polyphenole* —

*Zimtsäuren*, *Lignane*, *Flavonoide* und *Gerbstoffe* — Cumarine sind bisher in der Familie nicht und Lignane nur selten beobachtet worden. Die meisten Flavonoid-

Tabelle 194. Bei Phylogenetischer Klassifikation der Proteaceen mitverwertete Merkmale (1)

Merkmals-Typus	Primitiver Zustand	Abgeleiteter Zustand
Karyologisch: Chromosomen- zahlen; Karyotypen	Chromosomen mittel- groß (3–6 µm)  Diploidie mit $2x = 2n = 14$ i.e. $x = 7$  Euploidie: $2x \rightarrow 4x \rightarrow 8x$ i.e. $x = 7 \rightarrow 14 \rightarrow 28$	sehr lang (10–30 µm) sehr kurz (0,5–2 µm)  Polyploidie: $4x[n = 14]$ , $8x[n = 28]$  Aneuploidie oder Dysploidie auf 2x-Niveau: $7(x) \rightarrow [6]^1 \rightarrow 5$ 4x-Niveau: $14(x_1) \rightarrow 13, 12^2, 11,$ 10, 15 8x-Niveau: $28(x_2) \rightarrow 24^3$
Anatomisch	Endzelle der Haare unverzweigt keine mehr als drei- zellige Drüsenhaare Exkretlücken fehlen	zweiarmig  solche Drüsenhaare vorhanden vorhanden
Chemisch <sup>4)</sup>	Al <sup>+++</sup> -Akkumulation im Blatt deutlich Fettsäureketten der Samenöle relativ kurz: C <sub>12</sub> –C <sub>20</sub>	fehlt  auch langkettige (bis C <sub>24</sub> ) Fettsäuren vorhanden

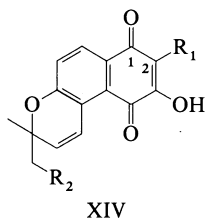
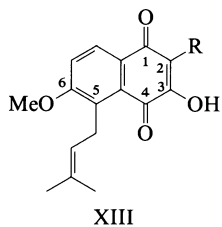
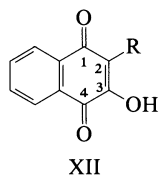
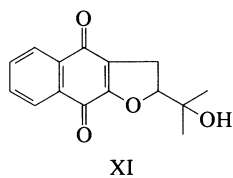
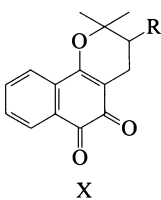
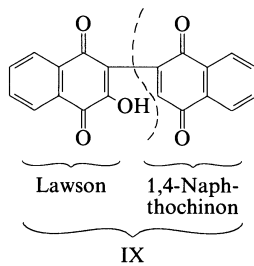
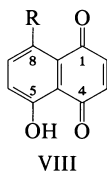
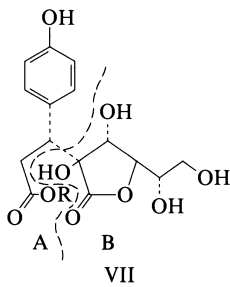
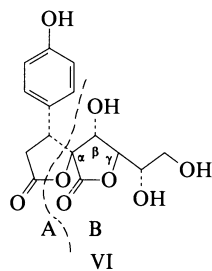
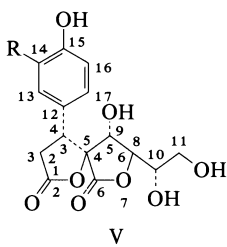
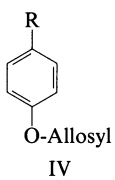
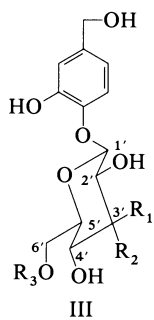
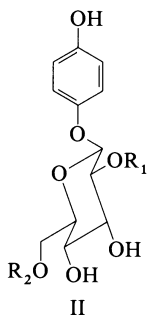
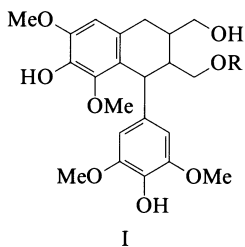
<sup>1)</sup> Hypothetisch (aus der Familie noch nicht bekannt)

<sup>2)</sup> Könnte auch über  $x = 6$  entstanden sein:  $2n = 12 \rightarrow 2n[= 4x] = 24$

<sup>3)</sup> Könnte auch polyploiden Ursprung haben:  $4x = 2n = 24 \rightarrow 8x = 2n = 48$

<sup>4)</sup> Bei numerischer Klassifikation auch folgende Merkmale verwendet, bei denen der Status primitiv oder abgeleitet offengelassen wurde: Blätter ohne oder mit freiem Citrullin; Fettsäurespektren der Samenöle breit (mehr als Spuren von vielen Fettsäuren) oder schmal (nur wenige Hauptfettsäuren)

und PA-Arbeiten wurden südafrikanischen *Proteaceae* gewidmet. Bei der Analyse von Blatthydrolysaten von *Aulax cancellata*, *pallasia* und *umbellata*, *Diastella bryiflora*, *Faurea macnaughtonii*, 27 *Leucadendron*-Arten, 14 *Leucospermum*-Arten, *Mimetes cucullatus*, *fimbriaefolius* und *hottentoticus*, *Orothamnus zeyheri*, *Paranomus reflexus* und *spicatus*, 45 *Protea*-Arten, 5 *Serruria*-Arten, *Sorocephalus lanatus* und *Spatalla curvifolia* und *incurva* wurden bei den meisten Arten die Flavonole Q und K, und bei *Orothamnus*



zeyheri, 13 *Leucadendron*-, 8 *Leucospermum*- und 4 *Serruria*-Arten und bei *Spatalla incurva* auch M beobachtet (2); beurteilt nach dem Auftreten von PCy und PD sind PA bei den meisten Gattungen mehr oder weniger reichlich vorhanden, wobei je nach Sippe PD oder PCy vorherrscht oder nur eines der beiden vorkommt; PA fehlten *Faurea macnaughtonii* und den meisten *Protea*-Arten; beim gleichzeitig analysierten *Brabejum* (= *Brabeium*) *stellatifolium* konnten weder Flavonole noch PA nachgewiesen werden (2). Q-3-gal, Q-3-gluc und Q-3-rham konnten bei allen 15 untersuchten *Protea*-Arten nachgewiesen werden; bei *P. laetans* und je einer Herkunft von *P. multibracteata* und *rhodantha* wurde zusätzlich Q-3-arab beobachtet, und bei *P. curvata*, *laetans*, *parvula*, 3 Herkünften von *P. rhodantha* und bei *P. welwitschii* war gleichzeitig Rutin vorhanden (3). In der Gattung *Leucospermum* kommen Q-3-gal, Rutin, IRh-3-gal und IRh-3-rutinosid allgemein vor und die 3-Glucoside und 3-Arabinoside sind weniger allgemein verbreitet; M-3-rutinosid wurde nur bei *L. spathulatum*, *cordifolium*, *guinzii*, *reflexum* und *tomentosum* beobachtet (4). Auch in der Gattung *Leucadendron*, von welcher 59 Taxa geprüft wurden, sind 3-Glykoside von Q und IRh Hauptflavonoide; K-glykoside wurden nicht, und M-3-gal und M-3-gluc nur bei *L. microcephalum*, *L. xanthoconus* und *L. gandogeri* beobachtet (5). Aus Blüten der australischen *Dryandra praemorsa* wurde ein Gemisch von M-gluc und M-gal isoliert (6). 2 kg Holz von *Grevillea robusta* lieferten 150 mg Lyoniresinol und 90 mg seines 2-Monoglucosids, und 200 g Blatt lieferten 200 mg Rhamnocitrin-3-rutinosid und K-3-rutinosid, und aus 2,8 kg Holz von *Hakea saligna* wurden 125 mg Lyoniresinol, 140 mg 2,6-Dimethoxybenzochinon und nicht genannte Mengen eines Lyoniresinol-2-rhamnosids erhalten (7). Blatt von *Grevillea robusta* enthält leicht extrahierbare PD; PCy waren nicht nachweisbar (8). Aus Holz von

Abb. 462. Verschiedene phenolische Inhaltstoffe der *Proteaceae*

I = Lyoniresinol-Derivate von *Hakea saligna* (R = H und R = Rham) und *Grevillea robusta* (R = H und R = Gluc) ● II = Arbutin-Ester aus *Protea eximia* (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = Bz = Eximin), aus *Grevillea robusta* (R<sub>1</sub> = *p*-Cumaroyl, R<sub>2</sub> = H und R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = *p*-Cumaroyl) und aus *Hakea saligna* (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = Kaffeoyle und R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = *p*-Hydroxybenzoyl) ● III = Lacticolorin (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = OH, R<sub>3</sub> = Bz), Rubropilosin (R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = Cinnamoyl) und Pilorubrosin (R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = H, R<sub>3</sub> = Bz) ● IV = Helicid (R = CHO) und Helicidol (R = CH<sub>2</sub>OH) ● V = Leucodrin (R = H) und Leudrin (R = OH) (im Ring andere mögliche [24] Numerierung eingezeichnet) ● VI = Conocarpin ● VII = Conocarpsäure (R = H) und Reflexin (R = Me) ● VIII = Juglon (R = H) und Naphthazarin (R = OH) ● IX = Valdivion ● X =  $\beta$ -Lapachon (R = H) und Stenocarpochinon-A (R = OH) ● XI = Stenocarpochinon-B ● XII = Lomatol (R = CH<sub>2</sub>-CH = C[Me]-CH<sub>2</sub>OH), Lapachol (R = CH<sub>2</sub>-CH = CMe<sub>2</sub>) und Geranyllawson (R = CH<sub>2</sub>-CH = C[Me]-CH<sub>2</sub>-CH = CMe<sub>2</sub>) ● XIII = Conospermon (R = H) und 2-Methylconospermon, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> (R = Me) ● XIV = 2-Methylteretifolion-A, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = H); Teretifolion-B, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (R<sub>1</sub> = H) und 2-Methylteretifolion-B, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub> (R<sub>1</sub> = Me): beide mit R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>-CH = CMe<sub>2</sub>

In VI und VII biogenetische Möglichkeiten angedeutet: A = *p*-Cumarsäureteil, B = Dihydroascorbinsäure- oder Galaktonsäure- $\gamma$ -lacton-Anteil

Bei VIII–XIV: Numerierung so gewählt, daß die biogenetische Verwandtschaft zum Ausdruck gebracht wird



*Knightsia excelsa* wurden PS, Wachsester, Alkane und ein Gemisch von PCy erhalten (9). Offensichtlich sind K und Q Hauptflavonoidglyka der Proteaceen; sie werden in bestimmten Sippen von Methylethern oder (und) von M begleitet. Die Gerbstoffe dürften überall, wo sie in größeren Mengen auftreten, auf P-Cy und P-D basierte polymere PA sein. Gewisse Diskrepanzen zwischen den Ergebnissen verschiedener Arbeitsgruppen (RHEEDE VAN OUDTSHOORN 1963, l. c. Bd. V, S. 412 – [2]–[3–5]) können unterschiedliche Ursachen haben: Frischmaterial versus Herbariummaterial; Determinationsfehler; innerartliche Variation (vgl. *Protea multibracteata* und *rhodantha* in [3], und *Leucadendron spissifolium* und *uliginosum* in [5]); Mängel der verwendeten papierchromatographischen Untersuchungsmethoden.

Für weitere Angaben über Flavonoide und aromatische Säuren vgl. Ref. [25, 31, 42].

#### Phenolglykoside —

*Arbutin und Arbutinester* — Arbutin wurde bei 12 von 15 untersuchten *Protea*-Arten (fehlte in Blättern von *P. comptonii*, *nubigena* und *rubropilosa* [3]), 12 von 59 untersuchten *Leucadendron*-Arten (5) beobachtet, und fehlte in Blättern von allen 29 untersuchten *Leucospermum*-Arten (4). Genuin kommt Arbutin in der Familie mutmaßlich oft verestert vor. Aus 1 kg luftgetrocknetem Blatt von *Protea eximia* wurden 10,7 g Hydrochinon, 5,3 g Arbutin und 12 g Eximin (6'-Benzoylarbutin) erhalten (10). Bei Acetonextraktion lieferten Blätter von *Grevillea robusta* Arbutin, 2'-*p*-Cumaroylarbutin (Hauptkomponente) und 6'-*p*-Cumaroylarbutin und Blätter von *Hakea saligna* 2'-*p*-Cumaroyl-, 6'-Kaffeoyl- und 6'-*p*-Hydroxybenzoylarbutin (11).

*Glykoside von Benzylalkoholderivaten* — Lacticolorin aus *Protea lacticolor* (12) und Rubropilosin, Dihydrorubropilosin und Pilorubrosin aus *Protea rubropilosa* (13) sind Acylglucoside, respektiv Acylalloside von 3,4-Dihydroxybenzylalkohol. Helicid (14) und Helicidol (15) aus Samen von *Helicia erratica* sind Allopyranoside von *p*-Hydroxybenzaldehyd und *p*-Hydroxybenzylalkohol. Rubropilosin und Pilorubrosin kommen auch in *Protea comptonii* vor; sie ersetzen in diesen beiden Arten das Arbutin (3).

*Phenolische Lactone* (phenolische Spirobis lactone oder phenolische Ascorbigene) — Der *Leucadendron*-Bitterstoff Leucodrin (Bd. V, S. 409) wird bei vielen *Leucadendron*-Arten von Leudrin begleitet (16, 17). Leucodrin fehlt bei denjenigen *Leucospermum*-Arten, welche in Blättern das diastereomere Conocarpin (16–18) und (oder) Conocarpsäure und Reflexin (16–19) enthalten. Die Biogenese dieser phenolischen Lactone ist noch nicht restlos geklärt; sie dürfte auf einer Kondensation von *p*-Cumarsäure mit Galaktonsäure oder mit Ascorbinsäure beruhen (20–22). Die Proteaceendilactone werden auch Ascorbigene oder ascorbigenähnliche Stoffe genannt; sie erinnern stark an das Aglucon des Dilaspirolactons der *Caprifoliaceae* (Bd. VIII, S. 208–209), an das nicht bittere Piptosid der *Monimiaceae* (vgl. [23] bei diesen) und an das phenolische Coniferenlacton Sawaranin (24).

*Chinone* — MOIR und THOMSON (25) isolierten Lomatiol aus Samen der australischen Arten *Lomatia arborescens*, *silaiifolia* und *tinctoria*; gleichzeitig wurde bei allen Juglon und bei *L. tinctoria* auch  $\beta$ -Hydrojuglon nachgewiesen; Juglon wurde auch

aus Rinde von *L. arborescens*, *fraxinifolia*, *longifolia* und *tinctoria* erhalten, und Rinde von *L. obliqua* lieferte Juglon und Naphthazarin; Blätter von *L. fraxinifolia*, *longifolia* und *obliqua* lieferten Juglon, und bei *L. obliqua* wurde zusätzlich  $\beta$ -Hydrojuglon beobachtet; aus Blättern von *L. dentata* wurden K- und Q-3-methylether isoliert (25). Bei der Analyse der Samen von *Lomatia dentata*, *ferruginea* und *hirsuta* von Chile konnten Naphthochinone nur für *L. ferruginea* nachgewiesen werden; es handelte sich um Lawson, 3,3'-Bilawson (Dimerisation während der Extraktion?) und um Valdivion,  $C_{20}H_{10}O_5$  (26). Während Holz von *Stenocarpus sinuatus* nur PS, Alkane und Wachsester lieferte, konnten aus Holz von *S. salignus* zusätzlich die isomeren prenylierten Naphthochinone,  $C_{15}H_{14}O_4$ , Stenocarpochinon-A und -B isoliert werden (27). Wurzeln von *Conospermum brownii* enthalten Conospermon,  $C_{16}H_{16}O_4$ , ein prenyliertes Hydroxylawson, und aus Wurzeln von *C. teretifolia* wurden Lapachol, Geranyl Lawson und 8 weitere Naphthochinone erhalten (28). Für Benzochinone vide Ref. [7]. Naphthochinone sind demnach gegenwärtig von den *Proteoideae* (*Conospermum*) und *Grevilleoideae* (*Lomatia*, *Stenocarpus*) bekannt. Gemeinsames Vorkommen von Desoxylawson (im Valdivion), Lawson und Juglon und von prenylierten Derivaten dieser einfachen Naphthochinone macht Biogenese über den *o*-Succinylbenzoesäure-Weg (vgl. Bd. VIII, S. 101; in der Legende muß es heißen: III = *o*-Succinylbenzoesäure) wahrscheinlich. Charakteristisch ist die Tendenz zur Methylierung in 2-Stellung, Hydroxylierung in 3-, 5-, 6- oder (und) 8-Stellung und zur Prenylierung in 2- oder 5-Stellung des primär gebildeten 1,4-Naphthochinons (vgl. Bd. VIII, S. 101).

*5-Alkylresorcin(ol)e und biogenetisch verwandte Acetogenine* (vgl. Bd. V, S. 406) — Die Klasse der 5-Alkyl- und 5-Alkenylresorcine scheint recht charakteristisch für die Familie zu sein. Einerseits konnten zahlreiche und biogenetisch interessante neue Vertreter der Stoffklasse isoliert, und andererseits weite Verbreitung dieser zum Teil hautirritierend wirkenden Verbindungen nachgewiesen werden. Im Holz von *Grevillea robusta* wird Grevillol von *n*-Pentadecylresorcin und zwei Mono-enen des letzteren begleitet (29); auch zwei Diphenyltetradecane, Mono- und Bisdemethylstriatol, wurden aus ihm isoliert (30); aus Blättern dieser Art wurden Rutin, 2,5-Dihydroxymzimtsäure, Methyl-*p*-cumarat und das makrozyklische Phenol Robustol (begleitet vom höheren Homologen und einfachungesättigten Derivaten) erhalten (31). Holz von *Grevillea striata* lieferte das bismethylierte Diphenyltetradecanstriatol (32) und als Hauptkomponenten Turriane und Turriene (nach dem Eingeborenenname der Pflanze „turriane“) genannte Tetrahydroxycyclophane (33). Holz von *Persoonia elliptica* lieferte 4,1% phenolische Verbindungen, von welchen 33% flüchtig und blasenziehend waren; diese hautirritierende Fraktion bestand aus 5-*n*-Undecylresorcin, wenig Grevillol und Persoonol (*cis*-5-*n*-Undec-3-enylresorcin [34]). Holz von *Hakea saligna* lieferte Grevillolmonomethylether und 2-Methylgrevillol (35). Bei der Prüfung der Hölzer von 16 australischen Proteaceen auf Alkylresorcine wurden solche bei *Banksia integrifolia*, *Cenarrhenes nitida*, *Darlingia darlingiana*, *Helicia ferruginea*, *Hicksbeachia pinnatifolia*, *Lomatia arborescens*, *Musgravea stenophylla* und *Oreocallis wickhamii* nicht beobachtet; Alkylresorcinderivate wurden aus folgenden Arten erhalten (36): *Cardwellia sublimis* (0,35% Phenole; Gemisch

von Penta- und Heptadecyl- und Penta-, Hepta- und Nonadecenylresorcin), *Grevillea banksii* (0,13% Phenole; Undecyl-, Tridecyl-, Pentadecyl- und zwei Pentadecenylresorcine), *G. hilliana* (2,8% Phenole; Tri-, Penta-, Hepta-, Nonadecyl- und Penta-, Hepta- und Nonadecenylresorcin), *G. pteridifolia* (0,035% Phenole; Tri-, Penta- und Heptadecyl- und zwei Pentadecenylresorcine), *Hakea persiehana* (2,2% Phenole; Tri-, Penta- und Heptadecyl- und Heptadecenylresorcin, ein 1,16-Diresorcinylnhexadecen und ein striatolähnlicher Körper), *Opisthiolepis heterophylla* (1,8% Phenole; Tri- und Pentadecylresorcin, Penta- und Heptadecenylresorcin und ein 1,14-Diresorcinyltetradecen und ein 1,16-Diresorcinylnhexadecen), *Persoonia linearis* (0,12% Phenole; Nonyl- und Undecyl- und Undecenylresorcin) und *Petrophile shirleyae* (0,05% Phenole; Penta- und Heptadecenylresorcin). Demnach sind derartige acetogene Phenole gegenwärtig aus drei Unterfamilien und 5 Tribus bekannt:

PROTEOIDEAE-CONOSPERMEAE: *Petrophile* (= *Petrophila*)

PERSOONIOIDEAE-PERSOONIEAE: *Persoonia*

GREVILLEOIDEAE-KNIGHTIEAE: *Cardwellia*

-EMBOTHRIEAE: *Opisthiolepis*

-GREVILLEAE: *Grevillea*, *Hakea*

Wie bei den Naphthochinonen fällt auch bei den *n*-Alkylresorcinen die Tendenz zur C-Methylierung des aromatischen Rings (Striatol) auf.

*Alkaloide* (Abb. 463) — Gegenwärtig sind Alkaloide aus drei Unterfamilien und vier Tribus bekannt:

PROTEOIDEAE-CONOSPERMEAE: *Agastachys*

PERSOONIOIDEAE-BELLENDENEAE: *Bellendena*

-PERSOONIEAE: *Garnieria*

GREVILLEOIDEAE-KNIGHTIEAE: *Darlingia*, *Knightsia*

Eine ausgezeichnete Übersicht stammt von BICK et al. (37). Die annähernd 50 gegenwärtig bekannten Alkaloide sind Phenylbutyl-, Phenylhexylpyrrolidine, mono- und disubstituierte Tropane oder  $\gamma$ -Pyranotropane; sie sind vermutlich alle Produkte des Ornithin  $\rightarrow$  Putrescin-Weges der Alkaloidbildung. Eine andere Biogenese haben die zwei lactonischen Amine aus *Garnieria spathulaefolia*; bei ihnen handelt es sich um Isolationsartefakte oder höchstens um Pseudoalkaloide, welche durch Addition von 2 oder 3 Mol. Tulipalin-A an  $\text{NH}_3$  gebildet werden; ihr Auftreten in den Gattungen *Garnieria* und *Bellendena* setzt genuines Vorkommen von Verbindungen vom Typus des Tuliposids-A voraus (38). Das Nebenalkaloid B2 aus *Bellendena montana* ist mit dem tertiären *Garnieria*-Amin identisch; da die *Bellendena*-Verbindung optisch aktiv ist, stellt sie in dieser Gattung mutmaßlich einen genuinen Naturstoff dar (39).

*Agastachys odorata*: Tasmanien; 0,014% Alkaloide; mono- und disubstituierte Tropane (40).

*Bellendena montana*: Tasmanien; ganze Pflanzen mit 0,12% Totalalkaloiden (41) und frische Blüten mit 0,13% Totalalkaloiden (42). Aus der Alkaloid-Fraktion der Blüten wurde auch 3-Oxo-3(4-hydroxyphenyl)-propionsäure (Methyl-3-oxo-dihydro-*p*-cumarat) erhalten (42); Hauptalkaloid ist Bellendin, ein  $\gamma$ -Pyranotropan,  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  (42).

*Darlingia darlingiana*: Regenwälder von Queensland; beblätterte Zweige mit 0,22% Totalalkaloiden; Hauptalkaloid ist 2-Methylbellendin (= Darlingin); Nebenalkaloide u. a. Ferruginin, die Phenylbutylpyrrolidine Darlinin und Dehydrodarlinin und die Phenylhexylpyrrolidine Darlingianin und Dehydrodarlingianin (42, 43). ● *D. ferruginea*: Nord-Queensland; 0,08% Totalalkaloide aus beblätterten Zweigen; Darlingin, Ferrugin, Ferruginin, 3 $\alpha$ -Benzoyloxy-2 $\alpha$ -hydroxybenzyltropan u. a. (42–44).

*Garnieria spathulaefolia*: Neukaledonien; Blätter; *Garnieria*-Amin-1 und -2; wurde NH<sub>3</sub> während der Extraktion durch NaHCO<sub>3</sub> ersetzt, dann wurden diese Amine nicht erhalten (38).

*Knightia deplanchei*: Neukaledonien; etwa 0,75% Totalalkaloide aus Blatt; zwei 2,3-disubstituierte und vier 2,3,6-trisubstituierte Tropane aus Blättern (45). ● *K. strobilina*: Neukaledonien; etwa 0,15% Alkaloide aus Blättern und 0,12% aus Rinde; 5 Basen, worunter das Hauptalkaloid Strobilin, gehören zur Pyranotropangruppe, und die übrigen sieben sind substituierte Tropane (46).

*Cyanogene Verbindungen* — PLOUVIER (46 a) hat eine frühere Publikation (1964, l. c. Bd. V, S. 408, 412) ergänzt und korrigiert. Blätter von *Macadamia ternifolia* enthalten Dhurrin, nicht Taxifolin, und *Stenocarpus sinuatus* war nicht untersucht worden; das früher analysierte Muster stammte ebenfalls von *M. ternifolia*. MCBARRON (Ref. [69] auf S. 349 in Bd. VIII) beobachtete Cyanogenese bei folgenden Taxa von Australien: *Conospermum longifolium* var. *angustifolium* (ein Muster), *Grevillea acanthifolia* (1 von 2 untersuchten Mustern), *G. banksii* (2), *G. mucronulata* (1/3), *G. robusta* (1/3), *G. striata* (1/1), *Hakea leucoptera* (1/3), *H. tephrosperma* (1/1), *H. teretifolia* (2), *Lambertia formosa* (2), *L. myricoides* (1), *Lomatia silaifolia* (1/3), *Macadamia ternifolia* (2), *Persoonia linearis* (1/3), *Petrophile fucifolia* (2/4) und *Telopea speciosissima* (1). GIBBS (1974, l. c. Bd. VII, S. 199) erhielt negative GUIGNARD-Tests mit 34 Arten aus 14 Gattungen und positive Tests mit *Conospermum tenuifolium* (Blatt), *Grevillea sericea* (Sprosse), *Hakea oleifolia* und *saligna* (Keimpflanzen), *Lambertia formosa* (Blatt), *Lomatia silaifolia* (blühende Zweige) und Sprossen von *Telopea oreades* und *speciosissima*; zweifelhaft waren *Lomatia tinctoria* (Blüten), *Petrophile shirleyae* (Blatt) und *Stenocarpus salignus* (Sproß). GRESHOFFS Beobachtung von Cyanogenese bei *Protea cynaroides* (Bd. V, S. 407) konnte nicht bestätigt werden; Prüfung von drei Herkünften dieser Art ergaben ausschließlich negative Ergebnisse; Blätter von 15 weiteren *Protea*-Arten waren ebenfalls nicht cyanogen (3); gleiches gilt für Blätter von 29 *Leucospermum*-Arten (4). Dagegen waren von 59 geprüften *Leucadendron*-Sippen (5) vor allem Vertreter der Subsektionen *Nucifera* (*L. barkerae*, *burchellii*, *cadens*, *glaberrimum*, *gydoense*, *loranthifolium*, *roodii*, *sbeilae*, *tinctum*, *tradouwense*), *Trigona* (nur *L. salicifolium*), *Alata* (*L. cryptocephalum*, *salignum*, 4 von 5 Unterarten von *L. spissifolium* und *L. strobilinum*) und *Compressa* (*L. muirii*, *nobile* und *teretifolium*) positiv (Pikrat-Test). Unter Mitberücksichtigung der Angaben in Bd. V kann festgestellt werden, daß Cyanogenese heute aus Gattungen von drei Unterfamilien bekannt ist:

PROTEOIDEAE: *Conospermum*, *Leucadendron* und *Petrophile*

PERSOONIOIDEAE: *Persoonia*

## GREVILLEOIDEAE

- EMBOTHRIEAE: *Lomatia*, *Stenocarpus* (?), *Telopea*
- GREVILLEAE: *Grevillea*, *Hakea*
- HELICIEAE: *Xylomelum*
- MACADAMIEAE: *Brabejum*, *Hicksbeachia*, *Lambertia* und *Macadamia*

Chemische Analysen liegen bisher nur für Blätter von *Macadamia ternifolia* (vgl. oben) und für Früchte eines bittersamigen *Macadamia*-Baumes von *Macadamia*-Nußkulturen auf Hawaii vor; diese Nüsse lieferten das neue Bisglucosid Proteacin, i.e. Dhurrin, dessen phenolisches Hydroxyl glucosidiert ist (47). Die um 1890 gestartete *Macadamia*-Nuß-Kultur auf Hawaii geht auf Sippen von Australien zurück (48). In N.S. Wales und Queensland kommen drei eng verwandte Sippen, *M. integrifolia* und *M. tetraphylla* mit nichtbitteren Samen und *M. ternifolia* mit bitteren, cyanogenen Samen, vor (49). Viel bitterer und gleichzeitig schwer giftig sind die Samen von *M. whelanii* von tropisch Queensland; sie wurden jedoch durch die Eingeborenen nach langer Wässerung gegessen (48, 49). In Hawaii treten offensichtlich in den Kulturen zuweilen Bäume, die bittere Nüsse produzieren, auf; aus solchen Nüssen wurde das Proteacin gewonnen, und gleichzeitig gezeigt, daß nicht alle Nüsse eines Baumes bitter sein müssen, und daß die Nüsse erst bitter schmecken, wenn ihr HCN-Gehalt 186 ppm übersteigt (47). Offensichtlich liegen die Verhältnisse bei *Macadamia*-Kultursorten ähnlich wie bei der Mandel (*Prunus amygdalus*): bittersamige Individuen und Sippen existieren neben süß-samigen, oft wohl innerhalb eines einzigen Taxons, und Bestäubung von Blüten eines süß-samigen Baumes mit Pollen eines bittersamigen Exemplars liefert eine bittersamige Frucht. Geringe Mengen cyanogene Verbindungen kommen übrigens auch bei süßfrüchtigen Cultivars von Hawaii vor (47):

Baum des Klons HAES 739:	bittere Nüsse	267 ppm HCN
	süße Nüsse	38 ppm HCN
<i>M. integrifolia</i> cv. HAES 747:		22 ppm HCN
<i>M. tetraphylla</i> cv. TK2:		26 ppm HCN

Auch von andern Proteaceen werden die Samenkerne gegessen; sie sind aber zum Teil bitter und giftig und erst nach entsprechender Vorbehandlung ohne nachteilige Folgen genießbar; bei ihnen dürften die Verhältnisse den für *Macadamia* geschilderten entsprechen. Arten mit bitteren, mehr oder weniger giftigen Samenkerne sind *Brabejum stellatifolium*, *Grevillea annulifera* und *elaocarpifolia* und *Kermadecia leptophylla* (48). Die Frage, ob alle bitteren und toxischen Proteaceensamen Proteacin enthalten, ist vorläufig unbeantwortet. Interessant ist die Tatsache, daß Helicid, das  $\beta$ -Allosid von *p*-Hydroxybenzaldehyd (IV auf Abb. 462) aus Samenkerne von *Helicia erratica* erhalten wurde; kommt es genuin als glykosidisches Cyanhydrin oder als proteacinähnliches Bisglykosid vor?

*Reservestoffe* —

*Samenreserven* — Bei der Analyse von 25 Samenmustern von 21 Arten der Gattungen *Aulax*, *Leucadendron*, *Leucospermum*, *Protea* und *Serruria* wurde überall Fehlen von Stärke beobachtet; im übrigen sind die Ergebnisse schwer vergleichbar, da je

nach Muster ganze Samen, Samenkerne oder Samen + Perikarp extrahiert wurden; *Aulax*, *Leucadendron* und *Leucospermum* haben hohe Protein- und Ölgehalte, und bei *Serruria acrocarpa* und *elongata* und den meisten *Protea*-Arten wurden niedrige Protein- und Ölgehalte ermittelt (BARCLAY-EARLE, l. c. Bd. VII, S. 17). Nach Ref. [50] ist bei *Protea*-Arten Eiweiß und bei *Leucadendron daphnoides* und *Leucospermum reflexum* fettes Öl Hauptreservestoff der Samen; mutmaßlich wurden durch diese Untersucher stets Samenkerne (= Embryonen) untersucht; Samenkerne von *Protea compacta*, *neriifolia* und *repens* enthielten auch 1–2% Allantoin; dieses fehlte bei *Leucadendron daphnoides* und *Leucospermum reflexum* (50). Die Fettsäurespektren der Samenöle dürften im Falle der Proteaceen taxonomisch recht interessant sein (1). In Tabelle 195 wurden einige der gegenwärtig diesbezüglich bekannten Tatsachen zusammengestellt.

Aus Tabelle 195 geht eindeutig hervor, daß *Proteaceae*, *Persoonieae* und *Bellendena* die einfachste und die *Grevilleae* die komplexesten Samenöle haben, soweit dies aufgrund der bisher vorliegenden Daten beurteilt werden kann. Mutmaßlich sind bei der Verwendung modernster Analysentechniken und bei der Untersuchung weiterer Arten noch zahlreiche neue Fettsäuren zu entdecken. Hinweise in dieser Richtung lieferten Arbeiten mit den Samenölen von *Grevillea robusta* (52) und *decora* (54); berücksichtigt man nur die Säuren, welche neu oder mit ein oder mehr % im Öl vertreten sind, dann kommen im Öl von *G. decorata* doch noch 18 Fettsäuren, von welchen alle sechs Hydroxysäuren neu sind, vor; bei den mengenmäßig überwiegenden Säuren handelt es sich um (54):

Gesättigte Säuren: 16:0 (5%), 18:0 (2%);

ω5-Mono-ensäuren: 14:1 (3%), 16:1 (21%); 18:1 (2%; neben 29% Ölsäure [ω9]), 20:1 (2%), 22:1 (1%), 24:1 (2%), 26:1 (11%) und 28:1 (7%):

$\text{Me}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ :  $n = 7, 9, 11, 13, 15, 17, 19, 21$ ;

Hydroxy-ω5-mono-ensäuren: 26:1 (2%; OH an C-11), 28:1 (6%; OH an C-13).

*Vegetative Teile* – Kohlenhydratreserven und Osmotica der Blätter vieler *Leucadendron*- und *Leucospermum*-Arten sind die bereits besprochenen phenolischen Lactone (= Ascorbigene). In der Gattung *Protea* wird diese Rolle durch einfache Phenolglykoside und Polygalit (= 1,5-Anhydroglucitol) übernommen; 3–4% Polygalit wurde aus den bisher nicht untersuchten Arten *P. arborea*, *barbigera* und *roupelliata* erhalten (55). Ein neues L-Bornesit-Vorkommen wurde für Holz von *Cardwellia sublimis* beschrieben (0,47% [36]).

*Mineralstoffe* — Bei der Analyse der Blätter von 38 Taxa (36 Arten) von Neukaledonien wurden z. T. sehr hohe Mn-Gehalte und gleichzeitig eine Tendenz für alternierendes Vorkommen von Mangan- und Aluminium-Akkumulation beobachtet ([56]; Tabelle 196).

Aluminium-Akkumulation gilt als eine primitive Eigenschaft, welche sich bei Arten des tropischen Regenwaldes auf sauren podsolierten Böden herausgebildet hat. Die zum Teil erstaunliche Fähigkeit zur selektiven Aufnahme von Mn und zu dessen Speicherung in Blättern stellt dagegen nach JAFFRÉ (56) ein später erworbenes Merkmal dar. JOHNSON und BRIGGS ergänzten die Angaben von CHENERY und WEBB (vgl. Bd. V, S. 410) durch die Analyse der Blätter von 72 Arten aus 48

Tabelle 195. Spektren der ungesättigten Fettsäuren von Proteaceen-Samenölen  
(Mol % der Totalfettsäuren) [51]

Taxa	Fettsäuren			
	16:1 (a)	18:1 + 18:2 (b)	20:1 + 22:1 + 24:1 (c)	20:2 + 22:2 (c)
Proteoideae				
CONOSPERMEAE: <i>Isopogon anemonifolius</i>	11	65	—	—
<i>Cenarrhenes nitida</i>	33	59	—	—
<i>Beauprea balansae</i>	6	61	—	—
<i>B. neglecta</i>	11	71	—	—
PROTEAEAE: <i>Protea compacta</i>	—	76	1	—
<i>P. longiflora</i>	—	80	2	—
Persoonioideae				
PERSOONIEAE: <i>Placospermum coriaceum</i>	—	77	—	—
<i>Persoonia lanceolata</i>	—	87	—	—
<i>Bellendenia montana</i>	—	83	—	—
Grevilleoideae				
ORITEAE: <i>Orites diversifolia</i>	40	52	1	—
<i>O. revoluta</i>	38	49	1	—
KNIGHTIEAE: <i>Cardwellia sublimis</i>	19	60	11	—
EMBOTHRIEAE: <i>Embothrium coccineum</i>	24	55	2	—
<i>Lomatia hirsuta</i>	24	60	1	—
<i>Stenocarpus sinuatus</i>	—	81	—	—
<i>Telopea speciosissima</i>	33	61	—	—
<i>T. truncata</i>	45	47	—	—
GREVILLEAE: <i>Grevillea banksii</i>	8	67	12	—
<i>G. floribunda</i>	7	51	8	13
<i>G. robusta</i> (d)	15	63	3	3
<i>Hakea salicifolia</i>	15	65	11	—
<i>H. sericea</i>	7	63	15	—
HELICIEAE: <i>Xylomelum pyriforme</i>	2	73	2	—
MACADAMIEAE: <i>Gevuina avellana</i>	24	49	19	—
<i>Hicksbeachia pinnatifolia</i>	41	38	17	—
<i>Kermadecia sinuata</i> (e)	69	8	7	—
<i>Macadamia integrifolia</i>	29	53	2	—
BANKSIEAE: <i>Banksia collina</i>	2	69	13	—
<i>B. ericifolia</i>	—	81	2	—
<i>B. integrifolia</i>	—	72	13	—

(a) Nur Gehalte von 2 und mehr % aufgenommen.

(b) Hauptsächlich Öl- und Linolsäure.

(c) Spurenvorkommen weggelassen.

(d) Im Öl sieben ω5-Mono-ensäuren: 14:1 (0,2%), 16:1 (8,7%), 18:1 (3,1%; neben ca. 50% Ölsäure), 20:1 (3,1%; neben 3% ω9), 22:1 (5,1%; neben 1,9% ω9), 24:1 (1,2%; neben 0,9% ω9), 26:1 (1,1%) [52].

(e) 69,4% 16:1, bestehend aus 9% Δ7, 33% Δ9 und 58% Δ11 (= ω5) [53].

Gattungen und konnten die bereits bekannten Tendenzen bestätigen: Al-Akkumulation kommt vorzüglich bei breitblättrigen Bäumen in tropischen Regenwäldern auf ausgewaschenen Böden vor; das Merkmal ist als primitiv zu betrachten; es findet sich selbstverständlich lange nicht bei allen Vertretern dieses Habitus und Habitats, da es nicht nur ökologisch, sondern auch taxonomisch geprägt ist.

Nicht-Akkumulatoren dominieren stark in niederschlagsärmeren Gebieten, und sind bei lederblättrigen Arten auf Silikat- und Torfböden (Maquis, Moore, alpine Region) kaum vertreten.

Im Falle der Proteaceen gilt folgendes:

Akkumulation fehlt praktisch gänzlich bei den *Proteoideae* (nur bei *Dilobeia* schwache Akkumulation beobachtet) und *Grevilleoideae-Embothriaceae* und *-Grevilleae* (nur bei einer *Finschia*-Art schwache Akkumulation beobachtet). Bei den *Persoonioideae* ist Al-Akkumulation auf *Placospermum*, eine Gattung des tropischen Regenwaldes, beschränkt. Bei den *Grevilleoideae-Knightiae*, *-Helicieae*, *-Macadamieae* und *-Banksieae* kommen Akkumulatoren (nur Arten des Regenwaldes) und Nicht-Akkumulatoren (Arten verschiedener Habitats) vor. Die *Sphalmioideae* akkumulieren Al und bei den *Carnarvonioideae* ist das Merkmal sehr variabel (Akkumulatoren und Nicht-Akkumulatoren innerhalb einer Art). Wenn man von den aus taxonomischen Gründen Al nicht akkumulierenden *Proteoideae*, *Embothriaceae* und *Grevilleae* absieht, akkumulieren mehr als 2/3 der Regenwaldarten der restlichen Unterfamilien und Triben Al. Bei Vertretern anderer Standorte fehlt das Merkmal praktisch gänzlich. Al-Speicherung im Holz vide bei *Peridiscaceae*.

*Verschiedenes* —

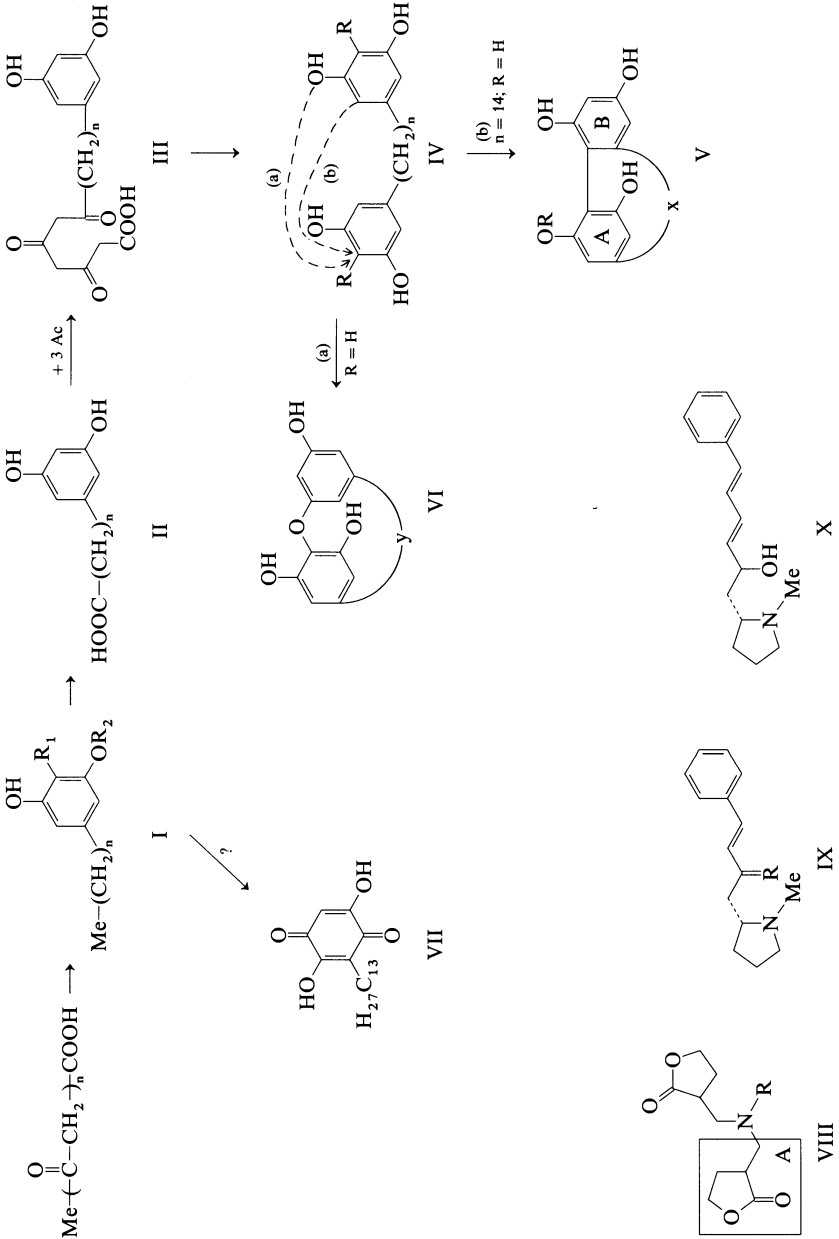
*Wundschleime* — Auch der Wundschleim von *Brabejum stellatifolium* hat Arabinose, Galaktose und Uronsäuren als Bausteine (57).

*Hemmstoffe der Keimung* — Samenschale und Samenkerne von *Leucadendron daphnoides*, *Leucospermum cordifolium*, *Protea compacta* und *barbigera* enthalten Hemmstoffe der Keimung und des Wachstums von Keimwurzeln (*Lactuca sativa*, *Nasturtium officinale*); Identifikation der Hemmstoffe steht noch aus (58).

#### Chemotaxonomische Betrachtungen

Vgl. Bd. V, S. 412. Zu betonen sind offensichtliches Fehlen von Galli- und Ellagitanninen und von iridoiden Verbindungen. Auch Triterpene wurden bisher kaum beobachtet. Die starke Tendenz zur Speicherung von phenolischen Glykosiden fällt auf. Neu sind Alkaloide, welche alle zur Ornithin-Familie der Pflanzenbasen zu gehören scheinen, wenn wir von den lactonischen *Garnieria*-Aminen absehen, von welchen eines die Tropanbasen in *Bellendena montana* begleitet. In den neuesten Versionen der Systeme von DAHLGREN (1983) und THORNE (1983) wird wiederum auf die isolierte Stellung dieser alten Familie hingewiesen; außerdem werden mögliche Beziehungen zu *Leguminosae* (z. B. *Mimosoideae*), *Sapindales* (*Connaraceae*), *Rosales* (*Prunoideae*) und *Chrysobalanales* erwogen. Dasjenige, das vom Stoffwechsel der Familie heute bekannt ist, läßt sich mit dieser Auffassung gut vereinigen.





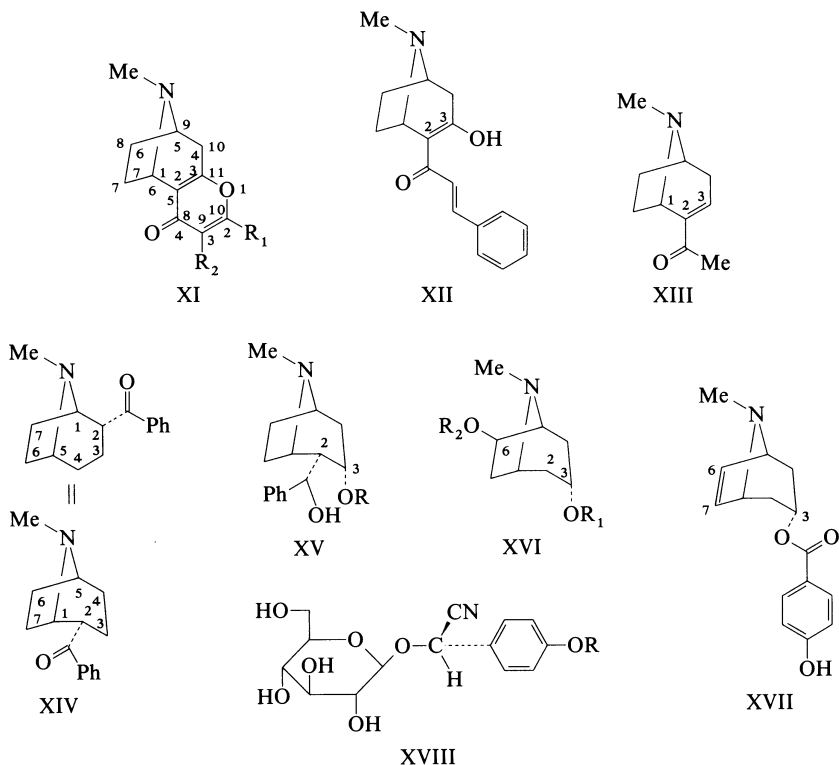


Abb. 463. *n*-Alkylresorcinderivate, Alkaloide und cyanogene Glucoside der *Proteaceae*

I = Grevillol ( $n = 12$ ;  $R_1 = R_2 = H$ ), Grevillolmonomethylether ( $n = 12$ ;  $R_1 = H$ ,  $R_2 = Me$ ), Methylgrevillol ( $n = 12$ ;  $R_1 = Me$ ,  $R_2 = H$ ) und *n*-Pentadecylresorcin ( $n = 14$ ;  $R_1 = R_2 = H$ ) ● II und III = Hypothetische Zwischenprodukte ● IV = Striatol ( $n = 14$ ;  $R = Me$ ) und Bisdemethylstriatol ( $n = 14$ ;  $R = H$ ) ● V = Tetrahydrocyclophane (= Turriane und Turriene):

R	X
H	$-(CH_2)_9-CH=CH-(CH_2)_3-$
H	$-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_5-$
H	$-(CH_2)_{14}-$
Me	$-(CH_2)_9-CH=CH-(CH_2)_3-$
Me	$-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_5-$
Me	$-(CH_2)_{14}-$

VI = Robustol ( $Y = [CH_2]_{14}$ ) und Homologon ( $Y = [CH_2]_{16}$ ) und Mono-ene ( $Y = [CH_2]_7-CH=CH-[CH_2]_5$  u. a.) ● VII = Rapanon (Oxidationsprodukt von Grevillol [59]; bisher nicht bei *Proteaceae* beobachtet) ● VIII = *Garnieria*-Amine ( $R = H$  und  $R = A$ ) ● IX = Darlinin ( $R = \beta OH$ ,  $\alpha H$ ) und Dehydrodarlinin ( $R = O$ ) ● X = Darlingianin ● XI = Pyranotropane (im Ring Tropannumerierung; außerhalb des Ringes  $\gamma$ -Pyronnumerierung) Strobilin ( $R_1 = R_2 = H$ ), Bellendin ( $R_1 = H$ ,  $R_2 = Me$ ) und Darlingin ( $R_1 = R_2 = Me$ ); 9,10-Dihydrostrobilin ebenfalls isoliert ● XII = Chalkostrobamin ● XIII = Ferruginin ● XIV = Ferrugin (= 2 $\alpha$ -Benzoyltropan: Zwei verschiedene Darstellungsweisen der Formeln wiedergegeben) ● XV = 2 $\alpha$ -Hydroxybenzyl-3 $\alpha$ -hydroxytropanderivate ( $R = Bz$ : *Darlingia ferruginea* und  $R = Ac$ : *Knightia strobilina*) ● XVI = 3 $\alpha$ -Hydroxy-6 $\beta$ -benzyloxytropan ( $R_1 = H$ ,  $R_2 = Bz$ : Aus *Knightia strobilina*); auch von *Erythroxylum zambesiacum* bekannt) und 3 $\alpha$ -Tigloyloxy-6 $\beta$ -acetytropan ( $R_1 = OC-C[Me]=CH-Me$ ,  $R_2 = Ac$ : Aus *Agastachys odorata*; auch von *Datura sanguinea* bekannt) ● XVII = Tropen-Base aus *Agastachys odorata* ● XVIII = Dhuririn ( $R = H$ ) und Proteacin ( $R = Glucosyl$ )

Tabelle 196. Akkumulation von Mn und Al in Proteaceen von Neukaledonien (56)

Art	Habitat (a)	ppm Aluminium (b)	ppm Mangan (c)	N (d)
<i>Beauprea gracilis</i>	U	65	1 925–3 000 (2 460)	2
<i>B. montana</i>	U	< 50	3 625	1
<i>Beauprepopsis paniculata</i> (e)	U, M	< 50	3 200–12 000 (6 900)	6
<i>Garnieria spathulæifolia</i>	U, M	< 50	1 000–1 650 (1 310)	3
<i>Grevillea exul</i> subsp. <i>exul</i>	U, M	< 50	430–3 900 (1 809)	15
subsp. <i>rubiginosa</i>	U, M	< 50	480–6 200 (2 738)	20
<i>G. gillivrayi</i>	U, M	< 50	290–8 200 (2 703)	30
<i>G. meisneri</i>	U, M	< 50	530–4 500 (2 655)	14
<i>Stenocarpus comptonii</i>	U, M	< 50	1 000–2 100 (1 699)	4
<i>S. gracilis</i>	M	< 50	763–1 106 (934)	2
<i>S. intermedius</i>	U, M	< 50	918–1 111 (1 014)	2
<i>S. mitrei</i>	U, M	< 50	280–3 900 (1 473)	14
<i>S. phylloides</i>	U, M	< 50	2 178	1
<i>S. rubiginosa</i>	U, M	< 50	1 826	1
<i>S. trinervis</i> var. <i>trinervis</i>	U, M	< 50	1 875	1
var. <i>paradoxus</i>	U, M	88	1 450	1
<i>Knightia deplanchei</i>	U, M	< 50	113–1 250 (733)	7
<i>K. strobilina</i>	NU, W	10 562	114–275 (209)	2
<i>Sleumerodendron austrocaledonicum</i>	NU, W	6 991	49–240 (145)	3
<i>Kermadecia elliptica</i>	NU, W	15 600	206–600 (393)	3
<i>K. rotundifolia</i>	NU, W	11 100	321–800 (615)	3
<i>K. sinuata</i>	W	8 200	251–1 142 (625)	4
<i>Macadamia rousselii</i>	NU, W	10 456	154–317 (218)	3
<i>M. viillardii</i>	NU, W	7 600	539	1
<i>M. leptophylla</i>	W	3 546	1 074–2 211 (1 674)	4
<i>M. francii</i>	W	4 907	314–5 480 (1 857)	7
<i>M. angustifolia</i> (f)	U	1 586	10 630–11 589 (11 109)	2
<i>M. neurophylla</i> (g)	U, W	< 50	15 875–55 200 (40 733)	20

nigen: z. B. Hexitspeicherung (Polygalit), ungewöhnliche Fettsäuren, Dhurrin-Typus cyanogene Verbindungen (vide *Cercocarpus*), phenolische Glykoside, *n*-Alkylphenole (*Anacardiaceae*; entsprechendes Chinon Rapanon vgl. *Connaraceae*). Im Alkaloidstoffwechsel erinnert die Familie zusätzlich an die *Geraniales* (*Erythroxylaceae*).

#### Literatur

- (1) L. A. S. JOHNSON and BARBARA G. BRIGGS, *On the Proteaceae – the evolution and classification of a southern family*, Bot. J. Linn. Soc. 70, 83–182 (1975). ● (2) J. F. ELSWORTH and K. R. MARTIN, South African Medical J. (Supplement: South African J. Laboratory and Clinical Medicine), May 1971, p. 580–581; *Flavonoids of the Proteaceae, Part 1. A chemical contribution to studies on the evolutionary relationships in the S. African Proteoideae*, J. South Afr. Bot. 37, 199–212 (1971). ● (3) C. W. GLENNIE and L. E. DAVIDSON, *Flavonoids in the summer rainfall Proteas and their chemotaxonomic significance*, J. South Afr. Bot. 44, 381–386 (1978). ● (4) C. W. GLENNIE, *Flavonoid glycosides of Leucospermum R. Br.*, *ibid.* 45, 185–191 (1979). ● (5) C. W. GLENNIE, *Flavonoid glycosides of Leucadendron and their chemotaxonomic significance*, *ibid.* 46, 147–155 (1980). ● (6) M. A. JERMYN, Austral. J. Plant Physiol. 5, 697 (1978). ● (7) MANJU VARMA et al., Z. Naturforsch. 35c, 344 (1980). Beim Lyoniresinol handelt es sich um ein Epimer oder Enantiomer des Ericaceen-Lignans. ● (8) E. C. BATE-SMITH, *Phytochemistry* 14, 1107 (1975). ● (9) R. C. CAMBIE and J. C. PARNELL, New Zeal. J. Sci. 12, 464 (1969). ● (10) G. W. PEROLD et al., J. C. S. Perkin I 1979, 239. ● (11) MANJU VARMA et al., *Phytochemistry* 16, 793 (1977). ● (12) G. W. PEROLD et al., J. C. S. Perkin I 1973, 638. ● (13) P. BEYLIS et al., J. C. S. Chem. Commun. 1971, 597; G. W. PEROLD et al., J. C. S. Perkin I 1973, 643. ● (14) CH. WEI-SHIN et al., *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 1893. ● (15) LU SHI-DE and G. RÜCKER, *Planta Medica* 52, 412 (1986). ● (16) R. J. HIGHER et al., *Characterization of spiro-bis-lactonic phenolic metabolites of Proteaceae by <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance*, J. Org. Chem. 41, 3860–3862 (1976). In Fußnote [13] Eigenschaften und Verbreitung von Leudrin besprochen. ● (17) G. W. PEROLD, *Phenolic lactones as chemotaxonomic indicators in the genera Leucadendron and Leucospermum (Proteaceae)*, South Afr. J. Bot. 3, 103–107 (1984). *Leucadendron*: 59 von 81 bekannten Arten untersucht; 58 mit Leucodrin und oft auch Leudrin; Leucodrin fehlte bei *L. platyspermum*; *Leucospermum*: 30 der 47 bekannten Arten untersucht; 14 mit Conocarpin und oft auch Reflexin, 12 mit Leucodrin und oft Leudrin und *L. cordifolium*, *lineare*, *tottum* und *vestitum* ohne die erwähnten phenolischen Lactone; Arbutin nur bei *Leucadendron diemontianum*, *flexuosum* und *salignum* beobachtet. ● (18) P. E. J. KRUGER and G. W. PEROLD, J. Chem. Soc. 1970C, 2127. Conocarpin aus *Leucospermum conocarpodendron*. ● (19) G. W. PEROLD et al., J. C. S. Perkin I 1972, 2450, 2457. Conocarpin, Reflexin und Conocarpsäure aus *Leucospermum reflexum*; Stereochemie. ● (20) R. COUCHMAN et al., *Ascorbalamic acid: An ascorbigen-like plant constituent yielding in hot acid 3-(2-furoyl)alanine*, *Phytochemistry* 12, 707 (1973). S. 713: Mögliche Biogenese Leucodrin; Leucodrin als ascorbigenähn-

- 
- (a) U = auf ultrabasischen Böden; NU = auf andersartigen, meistens sauren Böden; M = Maquis; W = Wald; Fehlen von Angaben zum Boden- oder Vegetations-Typ bedeutet diesbezügliche Indifferenz der betreffenden Sippe  
 (b) Mittelwerte bezogen auf Blatt-Trockengewicht  
 (c) Streuung und (Mittelwerte) bezogen auf Blatt-Trockengewicht  
 (d) Zahl der geprüften Blattmuster  
 (e) Z. T. Hyperakkumulatoren (i.e. > 10 000 ppm)  
 (f) Hyperakkumulatoren; bezogen auf Asche im Mittel 17,9% Mn  
 (g) Hyperakkumulatoren; bezogen auf Asche 51,8% Mn!

licher Körper. ● (21) C. W. GLENNIE and G. W. PEROLD, *Biogenesis of the C-glykoside leucodrin in Leucadendron argenteum*, *Phytochemistry* 19, 1463–1466 (1980). Fütterungsversuche machen *p*-Cumarsäure und Galaktonsäure- $\gamma$ -lacton als Bausteine wahrscheinlich. ● (22) A. J. POSS and R. K. PELTER, *Tetrahedron Letters* 28, 2555 (1987). Synthese Leucodrin und Dila-spirolactonaglucon ausgehend von Ascorbinsäure. ● (23) J. B. McALPINE and N. V. RIGGS, *Austral. J. Chem.* 28, 211 (1975). Isolation Leucodrin aus *Leucadendron adscendens*; Vergleichung desselben mit Piptosid. ● (24) S. HASEGAWA et al., *Phytochemistry* 27, 2703 (1988). Struktur von Sawaranin, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>, aus Holz von *Chamaecyparis pisifera* („Sawara“); ist ein decarboxyliertes Ascorbigen vom Typus 5-Oxoconocarpin. ● (25) M. MOIR and R. H. THOMSON, *Phytochemistry* 12, 1351 (1973). ● (26) A. R. MEHENDALE and R. H. THOMSON, *Phytochemistry* 14, 801 (1975). ● (27) J. MOCK et al., *Austral. J. Chem.* 26, 1121 (1973). ● (28) J. R. CANNON et al., *Tetrahedron Letters* 1975, 2795. ● (29) D. D. RIDLEY et al., *Austral. J. Chem.* 21, 2979 (1968). ● (30) R. S. VARMA et al., *Phytochemistry* 15, 1418 (1976). ● (31) J. R. CANNON et al., *Tetrahedron Letters* 1970, 325; *Austral. J. Chem.* 26, 2257 (1973). ● (32) M. RASMUSSEN et al., *Austral. J. Chem.* 21, 2989 (1968). ● (33) D. D. RIDLEY et al., *Austral. J. Chem.* 23, 147 (1970). ● (34) J. R. CANNON et al., *Austral. J. Chem.* 24, 1925 (1971). ● (35) MANJU VARMA and M. R. PARATHASARY, *Indian J. Chem.* 15B, 1090 (1977). ● (36) K. A. CIRIGOTTIS et al., *Austral. J. Chem.* 27, 345 (1974). ● (37) I. R. C. BICK et al., *Biogenesis of Proteaceae alkaloids*, *Planta Medica* 41, 379–385 (1981). ● (38) M. LOUNASMAA et al., *Heterocycles* 23, 939 (1985): Das Alkaloid B2 aus *Bellendena montana* von BICK et al. ist mutmaßlich mit dem tertiären *Garnieria*-Alkaloid identisch; M. LOUNASMAA et al., *Planta Medica* 51, 526 (1985). Synthese der *Garnieria*-Amine aus Tulipalin-A und NH<sub>3</sub>. ● (39) I. R. C. BICK et al., *Phytochemistry* 25, 972 (1986). ● (40) I. R. C. BICK et al., *Austral. J. Chem.* 32, 2071 (1979). ● (41) I. R. C. BICK et al., *ibid.* 32, 1827 (1979). ● (42) I. R. C. BICK et al., *Phytochemistry* 10, 475 (1971); W. D. S. MOTHERWELL et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1971, 133. ● (43) I. R. C. BICK et al., *Austral. J. Chem.* 32, 2523 (1979); *Chemistry and Industry* 1975, 794. Struktur Ferruginin, C<sub>15</sub>H<sub>19</sub>NO; J. J. TUFARIELLO and J. M. PUGLIS, *Tetrahedron Letters* 27, 1265 (1986): Synthese Darlinin etc. ● (44) I. R. C. BICK et al., *Austral. J. Chem.* 32, 2537 (1979). ● (45) CH. KAN-FAN and M. LOUNASMAA, *Acta Chem. Scand.* 27, 1039 (1973); M. LOUNASMAA, *Planta Medica* 27, 83 (1975). ● (46) M. LOUNASMAA et al., *Phytochemistry* 19, 949, 953 (1980). ● (46a) V. PLOUVIER, *Compt. Rend.* 279D, 1689 (1974). ● (47) R. L. YOUNG and R. A. HAMILTON, *A bitter principle of Macadamia nuts*, *Proceedings 6th Annual Meeting Hawaii Macadamia Producers Assoc.*, April 1966, 27–30 (= Hawaii Agric. Exp. Station, Miscellaneous Paper No. 195). ● (48) E. A. MENNINGER, l.c. Bd. VII, S. 70; vgl. auch S. 98–100 von *Rudolf Mansfelds Kulturpflanzenverzeichnis*, l.c. Ref. [1] auf S. 372 von Bd. VIII (hier *M. integrifolia* als var. von *M. ternifolia* aufgefaßt) und S. 319–320 von N. W. SIMMONDS, l.c. Bd. VII, S. 71 (hier Angabe, daß nur *M. integrifolia* [1878] und *M. tetraphylla* [1893] in Hawaii eingeführt wurden). ● (49) L. S. SMITH, *New species and notes on Queensland plants*, *Proc. Roy. Soc. Queensland* 67, 29–40 (1956). *Proteaceae* S. 38–40. ● (50) S. E. DREWES and J. VAN STADEN, *Phytochemistry* 14, 751 (1975). ● (51) J. R. VICKERY, *The fatty acid composition of the seed oils of Proteaceae: A chemotaxonomic study*, *Phytochemistry* 10, 123–130 (1971). ● (52) R. D. PLATTNER and R. KLEIMAN, *Phytochemistry* 16, 255 (1977). ● (53) J. R. VICKERY, *Austral. J. Sci.* 31, 334 (1969). ● (54) R. KLEIMAN et al., *Lipids* 20, 373 (1985). ● (55) J. C. A. BOEYENS et al., *Phytochemistry* 22, 1959 (1983). ● (56) T. JAFFRÉ, *Compt. Rend.* 289D, 425 (1979). ● (57) A. M. STEPHEN and P. VAN DER BIJL, *J. South African Chem. Inst.* 24, 103 (1971). ● (58) N. A. C. BROWN and J. VAN STADEN, *J. South African Bot.* 37, 305 (1971). ● (59) J. A. CROFT et al., *Austral. J. Chem.* 29, 1979 (1976). Umwandlung von Grevillol in Rapanon.

#### Nachtrag (Januar 1990)

Bei der Testung von 155 in den USA kultivierten Species (Blätter, Blüten) wurde in 44 Fällen Cyanogenese beobachtet; häufigstes Blattglucosid ist Dhurrin (isoliert

aus *Hakea bucculenta*, *multilineata*, *orthorrhyncha*) und *Leucadendron sessile*; Blüten und Blütenknospen scheinen Proteacin + Dhurrin (isoliert aus *Hakea bakerana*, *petiolaris* und *sulcata*) oder Proteacin + wahrscheinlich Triglocholin (*Grevillea hugelii*) zu enthalten; von 72 geprüften Proteoideen waren nur 14 *Leucadendron*-Arten cyanogen und von 79 geprüften Grevilleoideen gaben 30 HCN ab; 4 geprüfte *Perseonia*-Arten waren nicht cyanogen (1). Zu den Phenolglykosiden ist zu ergänzen, daß hohe Konzentrationen (5–8% Tg) von *p*-Hydroxybenzoylcalleryanin,  $C_{20}H_{22}O_{10}$ , in der Wurzelrinde von *Protea cynaroides* diese Art unempfindlich für Infektion durch *Phytophthora cinnamomi* machen (2), und daß Neriifolin,  $C_{19}H_{20}O_9$ , aus Blättern von *P. neriifolia* ein am Zucker benzoiliertes 2-Hydroxyarbutin ist (3). *Macadamia*-Nüsse verdienen vermehrte Beachtung; ihre Samenkerne enthalten bei Nüssen bester Qualität über 75% Öl; Hauptfettsäuren sind Palmitöl- und Ölsäure (4).

#### Literatur

(1) WENDY K. SWENSON et al., *Phytochemistry* 28, 821 (1989). ● (2) P. S. VAN WYK and B. H. KOEPPEN, *South African J. Sci.* 70, 121 (1974). ● (3) G. W. PEROLD and L. CARLTON, *J. C. S. Perkin I* 1989, 1215. ● (4) N. MACFARLANE and R. V. HARRIS, *Macadamia nuts as an edible oil source*, S. 103–108 in: *New sources of fats and oils*, AOCS Monograph No. 9, American Oil Chemists' Soc., Champaign, IL 1981.

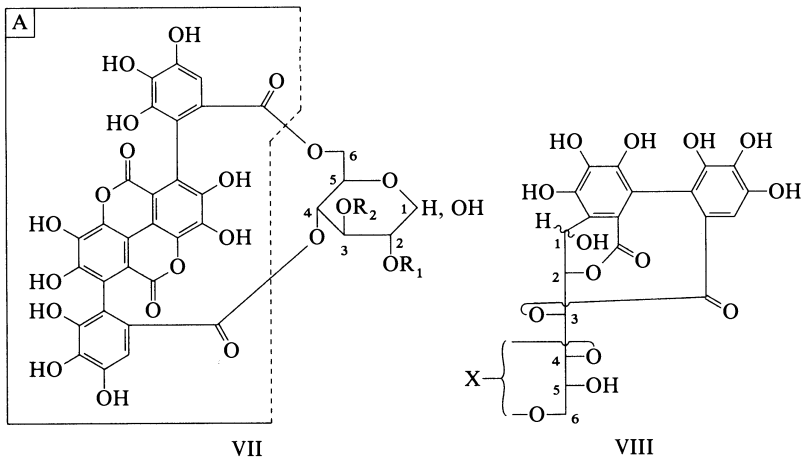
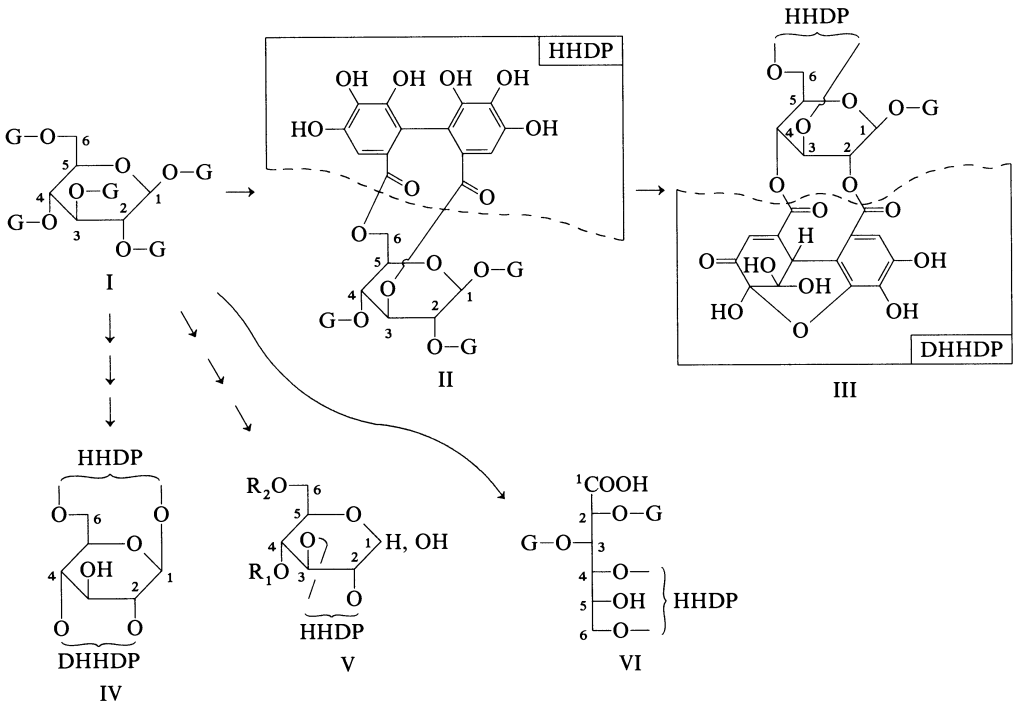
#### Punicaceae (Bd. V, S. 413–416, 455)

Blüten von *Punica granatum* lieferten Mannit, Gallus- und Ellagsäure, PS und Ursol-, Asiat- und Maslinsäure (1).

Interessante Ergebnisse zeitigte die Untersuchung der Gerbstoffe (Abb. 464) von Fruchtschalen, Stammrinde und Blättern des Granatapfelbaums. Ellagitannine kommen in allen drei untersuchten Pflanzenteilen vor. Trotzdem weist jeder Pflanzenteil bestimmte Eigentümlichkeiten in der Natur der Gerbstoffkomponenten auf. Ein neuer polyphenolischer Gerbstoffbaustein ist das Dilacton der Dodecahydroxyquaterphenyltetracarbonsäure; es kommt in bestimmten *Punica*-Gerbstoffen vor und wurde Gallagsäure genannt (2).

*Fruchtschalen* (Granati Fructus Cortex): Hauptstoffe sind Punicalin,  $C_{34}H_{22}O_{22} \cdot 5 H_2O$ , und Punicalagin,  $C_{48}H_{28}O_{30} \cdot 8 H_2O$ ; sie kristallisieren in gelben Kristallen aus (2). Später wurden ihre Strukturen revidiert (3), und die geraniinartigen Verbindungen Granatin-A,  $C_{34}H_{24}O_{23}$ , und Granatin-B,  $C_{41}H_{28}O_{27}$ , isoliert (4). Im Fruchtschalengerbstoff kommen außer HHDP auch DHHDP (Granatin-A und -B) und Gallagsäure (Punicalin und Punicalagin) als Bausteine vor; diese Dicarbonsäuren sind esterartig über 1,6-, 3,6-, 4,6-, 2,3- und 2,4-Brücken mit der Glucose verknüpft.

*Stammrinde*: Frische Rinde lieferte annähernd 0,6% Mannit, 0,08% Punicalin, 0,14% Punicalagin, 0,11% 2-Galloylpunicalin, 0,05% 2,3-HHDP-glucose und geringe Mengen von dem 6-Galloylderivat und von Pedunculagin (3) und 0,11% Punicacortin-C, 0,10% Casuariin, 0,30% Casuarinin, 0,01% Punigluconin und



wenig Punicacortein-A, -B und -D (5). Im Rindengerbstoff tritt demnach auch Gallagsäure als Baustein auf; die Dicarbonsäuren haben 2,3- und 4,6-Esterbrücken mit dem Zuckerteil; außerdem kommt bei den Punicacortein- und bei Casuariin und Casuarinin eine C-C-Verknüpfung zwischen C-1 der Glucose und dem HHDP-Baustein vor; im Punigluconin ist Glucose durch Gluconsäure ersetzt.

*Blattgerbstoffe:* Aus frischen Blättern wurden etwa 0,5% Mannit, 1,25% Granatin-A, 1,6% Granatin-B und wenig Corilagin, Strictinin, 1,2,4,6-Tetragalloylglucose, 1,2,3,4,6-Pentagalloylglucose und 1,2,4-Trigalloyl-3,6-hexahydroxydiphenoylglucose (= Punicafolin) erhalten (6). Im Blatt kommen demnach reine Gallitannine vor, und bei den Ellagitanninen treten HHDP und DHHDP (Granatin-A und -B; geraniinartige Ellagitannine) als Bausteine auf, welche über 1,6-, 2,4-, 3,6- und 4,6(Strictinin)-Esterbrücken mit der Glucose verknüpft sind.

Punicalagin und Punicacortein-C besitzen eine starke larvizide Wirkung (Larven des Hundespulwurms *Toxocara canis* [7]).

#### Literatur

- (1) A. K. Batta und S. Rangaswami, *Phytochemistry* 12, 215 (1973). ● (2) W. Mayer et al., *Liebigs Ann. Chem.* 1977, 1976. ● (3) T. Tanaka et al., *Chem. Pharm. Bull.* 34, 650 (1986). ● (4) T. Okuda et al., *Heterocycles* 15, 1334–1337 (1981). ● (5) T. Tanaka et al., *Chem. Pharm. Bull.* 34, 656 (1986). ● (6) T. Tanaka et al., *Phytochemistry* 24, 2075 (1985). ● (7) F. Kiuchi et al., *Chem. Pharm. Bull.* 36, 1796 (1988).

**Pyrolaceae** (sensu Munz and Keck, *A Californian Flora*, 1959 = *Ericaceae-Pyroloideae* + *Ericaceae-Monotropoideae*: Bd. IV, S. 65 und Bd. VIII, S. 423)

Die zwei durch viele Autoren in die Ericaceen einbezogenen Sippen werden hier in der Umgrenzung von Munz und Keck eingefügt, um einige bei der Behandlung der Ericaceen nicht verfügbare Beobachtungen aufführen zu können. *Pyrola*

Abb. 464. Gerbstoffe von *Punica granatum*

I = Pentagalloylglucose ● II = Punicafolin ● III = Granatin-B und Geraniin (sind im DHHDP-Rest stereoisomer) ● IV = Granatin-A ● V = 2,3-Hexahydroxydiphenoylglucose ( $R_1 = R_2 = H$ ), 6-Galloyl-2,3-hexahydroxydiphenoylglucose ( $R_1 = H$ ,  $R_2 = Galloyl$ ) und Pedunculagin ( $R_1 + R_2 = HHDP$ ) ● VI = Punigluconin ● VII = Punicalin ( $R_1 = R_2 = H$ ), 2-Galloylpunicalin ( $R_1 = G$ ,  $R_2 = H$ ) und Punicalagin ( $R_1 + R_2 = HHDP$ ) ● VIII = Punicacortein-C und -D ( $X = A$ ; sind an C-1 anomer) und Casuariin und Casuarinin (OH-5 ist galloyliert) mit  $X = HHDP$

G = Galloyl-Rest  
 HHDP = Hexahydroxydiphenoyl-Rest  
 DHHDP = hydratisierter Dehydrohexahydroxydiphenoyl-Rest  
 A = Gallagoyl-Rest (= dilactonisierter Rest der Dodecahydroxyquaterphenyltetracarbonsäure)



*asarifolia* s.l. hat als Blattflavonoide vorzüglich Q-3-glykoside; außerdem wurde K-3-arabinsäure beobachtet; das Studium der morphologischen und flavonoidchemischen Variation innerhalb dieser Sammelart führte zum Schluß, daß die Kleinararten *P. asarifolia* s.str., *P. bracteata* und *P. californica* als Unterarten der polytypischen *P. asarifolia* s.l. eingegliedert werden sollten (1). Gleiche Ergebnisse zeitigten Untersuchungen mit *P. picta* s.l., zu welcher als Unterarten *P. aphylla*, *P. dentata* und *P. picta* s.str. gehören (2). Bei orientierenden TRI-Untersuchungen mit Vertretern der *Ericales* wurden neben *Ericaceae* s.str. und *Empetraceae* auch die Pyrolaceen *Chimaphila umbellata*, *Ortilia (Pyrola) secunda* und *Pyrola minor* und die Monotropaceen *Hypopitys monotropa* (= *Monotropa hypopitys*) berücksichtigt (3). Die chlorophyllfreien Ericaceen (= *Monotropoideae* oder *Monotropaceae*) sind flavonoidfrei (*Monotropa hypopitys*, *Pterospora andromedeae*) oder haben wie die Pyrolaceen einfache, auf K und Q basierte Flavonoidmuster (*Hemitomes congestum*, *Monotropa uniflora*, *Sarcodes sanguinea* [hier auch Pg-3-xyl nachgewiesen]) (4). Kalmanol, C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub>, ist in Blättern von *Kalmia angustifolia* ein Grayanotoxinbegleiter mit einem bisher unbekanntem tetrazyklischen Ringsystem; es besitzt gleich den Grayanotoxinen cardiotoxische Eigenschaften (5). Polyphenole, worunter Monogallate von Hypeirin (wirkt stark gebend), Homoarbutin, Epicatechin und PCy-B2, aus *Pyrola incarnata* (6).

#### Literatur

- (1) E. HABER, Systematic Bot. 8, 277–298 (1983). ● (2) Id., ibid. 12, 324–335 (1987). ● (3) G. A. FOKINA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1988, 602: U. a. Uvaol, Taraxerol und Sitosterin nachgewiesen. ● (4) B. A. BOHM and J. E. AVERETT, Flavonoids of some Monotropoideae, Biochem. Syst. Ecol. 17, 399–401 (1989). ● (5) JOCELYN W. BURKE et al., J. Amer. Chem. Soc. 111, 5831 (1989): gehört zu *Ericaceae* str. ● (6) K. YAZAKI et al., Phytochemistry 28, 607 (1989).

#### Rafflesiaceae (Bd. VI, S. 9). Abb. 465

*Rafflesia*-Blüten werden durch Asfliegen aus den Gattungen *Lucilia* und *Chrysoma* bestäubt; es handelt sich um eine durch Geruch- und Farbmuster bedingte Täuschung der Bestäuber, da die Blüten tatsächlich weder Nahrung noch geeignete Brutplätze bieten (1). Das gelbe Pigment der blühenden Sprosse von *Cytinus hypocistis* ist das Ellagitannin Isoterchebin (2, 3), das mit Trapain aus *Trapa japonica* und mit Cornus-Tannin-1 aus Früchten von *Cornus officinalis* identisch ist (3). Rote Pigmente der äußeren Hochblätter sind Pelargonidin-3-galaktosid und Petunidin-3-glucosid (3). Aus frischen Sprossen spanischer Pflanzen von *C. hypocistis* wurden bei EtOH-Extraktion reichlich Sterine und ein Gemisch von Ethylgallat und Gallussäure-4-methylether erhalten (4); vgl. dazu Bd. VIII, S. 35. *Psilostyles thurberi* parasitiert in Californien auf *Dalea emoryi* (*Papilionoideae-Amorpheae*) ohne aus der Wirtspflanze Cumarine und Dalrubone aufzunehmen; aus Aceton-Extrakten konnte ausschließlich Saccharose isoliert werden (5).

## Chemotaxonomische Betrachtungen

Je nach Autor werden für die *Rafflesiales* Beziehungen zu den *Aristolochiales* (DAHLGREN 1983; beide in *Magnoliiflorae*), *Santalales* (CRONQUIST 1988) oder *Ericales* (GOLDBERG ex [1]) angenommen. THORNE (1983) reihte die *Nymphaeales* (*Nymphaeaceae* + *Cabombaceae*) und die *Rafflesiales* (*Rafflesiaceae* + *Hydnoraceae*) je einer Überordnung, *Nymphaeiflorae* und *Rafflesiiflorae*, ein; beide werden neben die *Annoniflorae* gestellt. Taxonomisch interessant ist reichliches Vorkommen des Ellagitannins Isoterchebin; Ellagitannine fehlen den *Annoniflorae* (= *Magnoliiflorae*) gänzlich, kommen aber bei den *Nymphaeaceae* sowie einer großen Zahl von polyptalen Dikotyledonen-Sippen (z. B. *Rutiflorae*, *Myrtiflorae*, *Malviflorae* (alle sensu THORNE) und bei den *Theiflorae-Ericales* und *Geraniiiflorae-Geraniales* vor.

## Literatur

(1) R. S. BEAMAN et al., *Pollination of Rafflesia (Rafflesiaceae)*, Amer. J. Bot. 75, 1148–1162 (1988). Beobachtungen an *Rafflesia pricei*. ● (2) H. FÜRSTENWERTH und H. SCHILDKNECHT, Liebigs Ann. Chem. 1976, 112. Isolation aus Aceton-Extrakt. ● (3) H. SCHILDKNECHT et al., Liebigs Ann. Chem. 1985, 1448. Definitive Struktur Isoterchebin. ● (4) B. RODRÍGUEZ und S. VALVERDE, An. Quim. (Madrid) 68, 207 (1972). ● (5) D. L. DREYER et al., Tetrahedron 31, 287 (1975).

**Ranunculaceae** (Bd. VI, S. 10–51, 721–725, 782, 794)

Unter Mitverwertung karyologischer Merkmale (1) schlug M. TAMURA (2) folgende Gliederung der Familie vor:

HELLEBOROIDEAE (x = 8 [bei Nigellinae 6, 7]; R-Typus Chromosomen; Früchte Folliculi [bei *Actaea* Beeren]) mit den Tribus Trollieae (*Caltha*, *Trollius*, *Calathodes*, *Megaleranthis*), Cimicifugeae (*Actaea*, *Cimicifuga*, *Anemonopsis*, *Beesia*, *Souliea*), Helleboreae (mit den Subtriben Helleborinae [*Helleborus* und *Eranthis*] und Nigellinae [*Nigella*, inkl. *Garidella* und *Komaroffia*]) und Delphinieae (*Aconitum*, *Delphinium* [inkl. *Consolida*]).

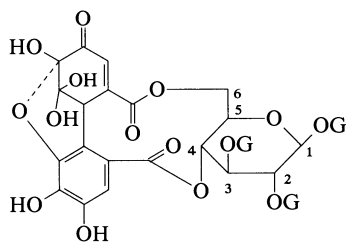
RANUNCULOIDEAE (x = 8, 7; R-Typus Chromosomen; Nuß-früchtchen [bei *Knowltonia* einsamige Steinfrüchtchen]) mit den Triben Adonieae (*Adonis*, *Callianthemum*), Anemoneae (*Kingdonia*, *Anemone* s.l., *Archiclematis*, *Barneoudia*, *Clematis* s.l., *Knowltonia*, *Oreithales*) und Ranunculeae (*Ceratocephalus*, *Hamadryas*, *Kumlienia*, *Laccopetalum*, *Myosurus* und *Ranunculus* s.l. und *Trantvetteria*).

ISOPYROIDEAE (x = 7; T-Typus Chromosomen; Balgfrüchte) mit *Aquilegia* s.l., *Isopyrum* s.l. und *Urophyssa*.

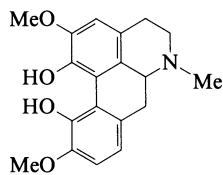
THALICTROIDEAE (x = 7; T-Typus Chromosomen; Achaenen) mit *Thalictrum* (inkl. *Anemonella*).

COPTIDOIDEAE (x = 9; T-Typus [früher C-Typus] Chromosomen; Folliculi) mit *Asteropyrum*, *Coptis* und *Xanthorhiza*.

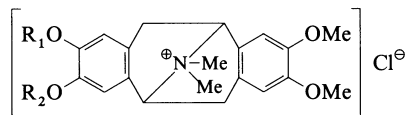
HYDRASTIDOIDEAE (x = 13; T-Typus Chromosomen; 1–2samige Steinfrüchtchen) mit *Hydrastis*.



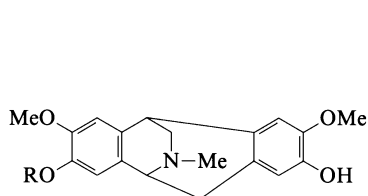
I



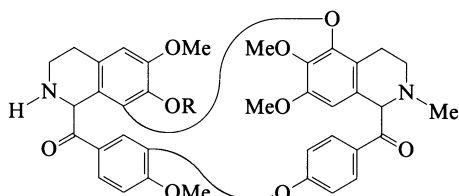
II



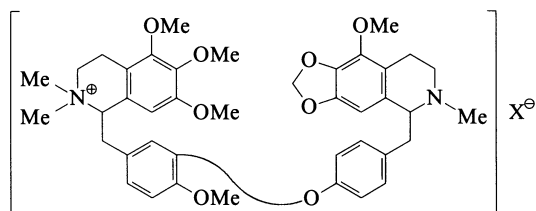
III



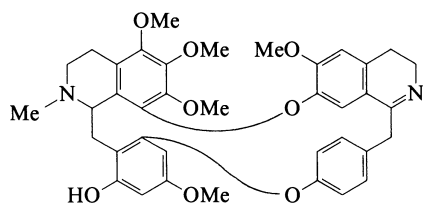
IV



V



VI



VII

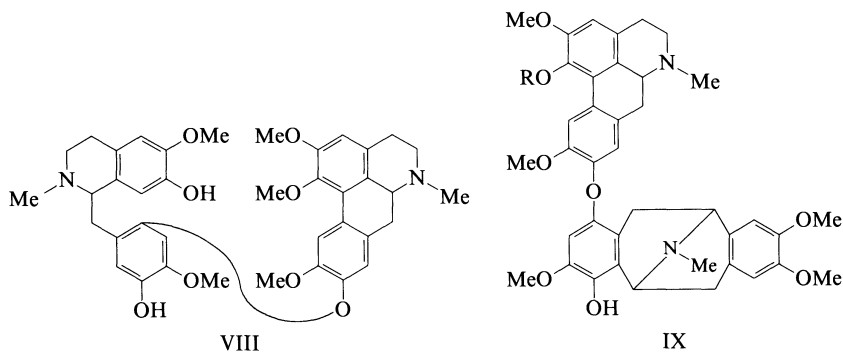


Abb. 465. Ein Gerbstoff der *Rafflesiaceae* und einige Alkaloide der Phenylalanin-Tyrosin-Familie bei den *Ranunculaceae*

*Rafflesiaceae*: I = Isoterchebin

*Ranunculaceae*: II = Corytuberin, tertiäre Muttersubstanz des verbreiteten quartären Magnoflorins (Formel Bd. V, S. 15) ● III = Quartäre Pavin-Basen Argemoninmethochlorid ( $R_1 = R_2 = \text{Me}$ ) und Eschscholzinmethochlorid ( $R_1 + R_2 = -\text{CH}_2-$ ) aus *Thalictrum revolutum* ● IV = Isopavin-Alkaloide Thalidin ( $R = \text{H}$ ) aus *Tb. dioicum* und Thalispavin ( $R = \text{Me}$ ) aus *Tb. dasycarpum* ● V = Diketobisbenzylisochinoline Thalpindion ( $R = \text{H}$ ) aus *Tb. alpinum* und Thalrugosinon ( $R = \text{Me}$ ) aus *Tb. rugosum* ● VI = Semi-quartäres Bisbenzylisochinolin Thalistylin aus *Tb. longistylum* u. a. ● VII = Bisbenzylisochinolinimin Thalibrunimin aus *Tb. rochebrunianum* (Strukturrevision vgl. P. L. SCHIFF, Jr. in Ref. [15]) ● VIII = Benzylisochinolin-Aporphin-Dimer Thalipin aus *Tb. polygamum* u. a. ● IX = Pavin-Aporphin-Dimere Pennsylvavin ( $R = \text{Me}$ ) und Pennsylvavin ( $R = \text{H}$ ) aus *Tb. polygamum*

N.B. Die Unterscheidung zwischen den *Talicttrum*- und *Coptis*-Typen der Chromosomen nach GREGORY wurde aufgegeben (1); *Paeonia* ( $x = 5$ ) gehört aufgrund karyologischer Merkmale nicht zu den Ranunculaceen. Auch *Glaucidium* wird nach Ansicht verschiedener Autoren besser ausgegliedert. TAMURA schuf für die Gattung die Familie *Glaucidiaceae* (vgl. AIRY SHAW in WILLIS [1973]), und die TOYOKUNIS (3) möchten die Gattung bei den *Podophyllaceae* (in der „Chemotaxonomie“ sub *Berberidaceae*) unterbringen: *Glaucidoideae* (ohne podophyllotoxinähnliche Lignane) und *Podophylloideae* (ausnahmslos mit Podophyllotoxinen). Neue serologische Untersuchungen, bei welchen Samen-Reserveglobuline als Antigene verwendet wurden, bestätigten nahe Verwandtschaft von Ranunculaceen und Papaveraceen (4).

Verbreitungsbiologisch interessante Einzelheiten im Rahmen der Ranunculaceen stellen Auftreten von fleischigen Früchten in den Gattungen *Actaea*, *Knowltonia* und *Hydrastis* und von Samen mit Elaiosomen bei Arten mit myrmekochoren Diasporen dar. Myrmekochorie (= Stomatochorie = Mundverbreitung) wurde u. a. bei *Anemone nemorosa*, *A. ranunculoides*, *Helleborus foetidus*, *Hepatica americana*, *H. triloba* (= *Anemone hepatica*) und *Ranunculus ficaria* (offensichtlich das fertile, diploide Cytodem untersucht [7]) beobachtet (5–9). Im allgemeinen enthalten Elaiosomen reichlich Lipide, Mono- und Biosen und zuweilen Stärke (7); die das

Sammeln der Diasporen auslösenden Signalstoffe sind vorzüglich in der Lipidfraktion (Ricinolsäure [7]; Di- oder Trioleine [8]) der Elaiosomen vorhanden, doch scheinen die diesbezüglichen Verhältnisse vom Pflanzentaxon und der diasporeneinsammelnden Ameisenart abhängig zu sein (7–9).

Auch in bestäubungsbiologischer Hinsicht ist die Familie äußerst interessant. Die Skala der Pollenübertragung reicht von Ornithogamie (gewisse *Aquilegia*-Arten von Californien [158]) über verschiedene Typen der Entomogamie bis zur Anemogamie (Übergänge Entomogamie → Anemogamie in den Gattungen *Clematis* und *Thalictrum*). Die aufgrund des Blütenbaus oft als Windbestäuber aufgeführten Gattungen *Actaea* und *Cimicifuga* scheinen allerdings hochspezialisierte entomogame Taxa zu sein (10, 11).

In der Achänenwand vieler Arten der Gattung *Ranunculus* kommen Kristalle von Calciumoxalat vor; Form und Verteilung dieser Kristalle sind Merkmale, welche für die Klassifikation der Gattung nützlich sind (12).

Die Familie ist dem Menschen vor allem durch zahlreiche Arznei- und Zierpflanzen nützlich (vgl. dazu z. B. [13, 57–61, 67, 196] und die in Bd. VII sub B5 zitierte Literatur). Erwähnenswert sind ferner zahlreiche ausgesprochene Giftpflanzen, wie beispielsweise *Aconitum* [57]-, *Delphinium*-, *Helleborus*- und *Adonis*-Arten. In diesem Zusammenhang sollte auf die Gattung *Actaea* mit giftigen Beeren hingewiesen werden; obwohl die chemische Natur der toxischen Bestandteile noch unbekannt ist, darf an der Schädlichkeit von *Actaea*-Früchten nicht gezweifelt werden; sie wurde im Falle der amerikanischen *Actaea rubra* in Selbstversuchen ganz eindeutig nachgewiesen (14).

#### Chemische Merkmale

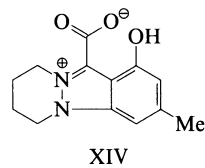
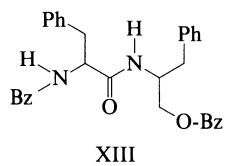
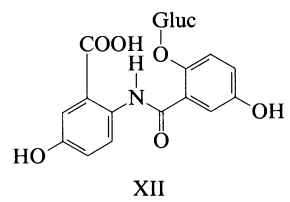
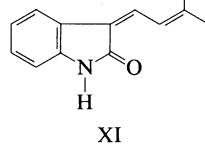
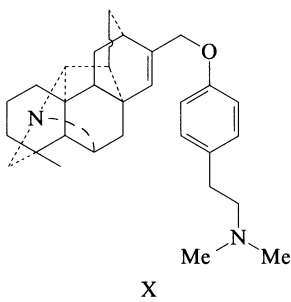
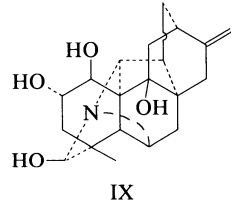
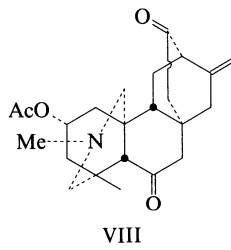
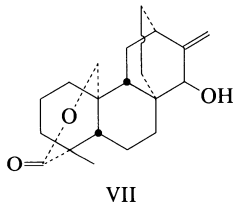
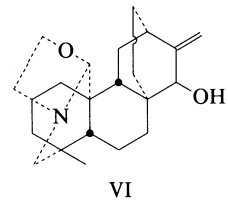
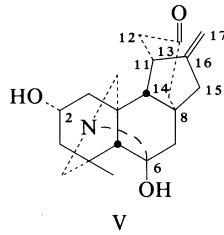
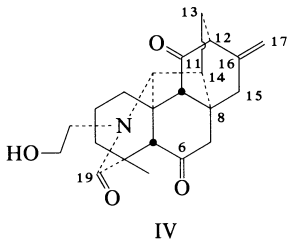
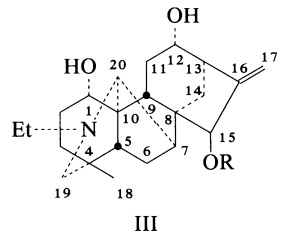
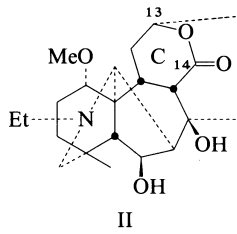
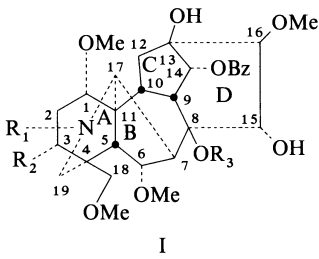
*Alkaloide* (Abb. 465, 466) —

*Alkaloide der Benzyltetrahydroisochinolinfamilie* (vgl. auch bei *Polycarpicae* in Bd. VIII und bei *Magnoliaceae* und *Menispermaceae* in diesem Bande) — Viele neue Vertreter dieser Alkaloidklasse aus *Thalictrum*-Arten (15–17) und aus *Isopyrum thalictroides* (18) und *Hydrastis canadensis* (19) isoliert. Neben bereits bekannten (Bd. VI, S. 13–16) sind auch einige für die Familie neue Alkaloid-Typen (vgl. Abb. 465) bekannt geworden. SLAVÍK et al. (20) suchten mit empfindlichen Methoden bei 13 Ranunculaceen der Tschechoslowakei nach Magnoflorin und dessen tertiärem Mutteralkaloid Corytuberin; Magnoflorin wurde u. a. aus *Adonis vernalis*, *Caltha palustris* und *Clematis recta* isoliert, und bei *Adonis aestivalis*, *Clematis vitalba*, *Consolida regalis* und *Helleborus viridis* nachgewiesen, und Corytuberin wurde aus *Caltha palustris* (auch wenig Protopin isoliert) isoliert und bei *Adonis aestivalis* und *vernalis*, *Clematis recta*, *Consolida regalis*, *Eranthis hyemalis*, *Helleborus foetidus*, *niger* und *viridis* nachgewiesen; offensichtlich kommen geringe Mengen von Isochinolinalkaloiden auch in den Gattungen *Clematis*, *Eranthis* und *Helleborus* vor (vgl. dazu Tabelle 108 in Bd. VI, S. 14). Magnoflorin wurde auch aus *Caltha leptosepala* (21, 22) und *Trollius europaeus* (23) isoliert. Interessant sind zwei Tatsachen: Einerseits kommen in den Gattungen *Aconitum* und *Delphinium* neben Diterpenalkaloiden

nicht nur Magnoflorin, sondern weitere Basen der Benzylisocholinofamilie vor (24), und andererseits wurden vor kurzem aus *Thalictrum sessile* von Taiwan außer einigen Benzylisocholinalkaloiden zahlreiche Diterpenalkaloide erhalten (25). Als bemerkenswerte neue Alkaloidsippen oder Quellen von neuen Benzylisochinolinen s.l. können u. a. *Coptis japonica* var. *dissecta* (26), *Thalictrum alpinum* (27), *T. dioicum* (28), *T. longistylum* (29), *T. polygamum* (30), *T. revolutum* (31) und *T. rochebrunianum* (32) genannt werden. Zellkulturen von *Coptis japonica* enthalten eine Oxidase, welche unter Verwendung von  $O_2$  Tetrahydroberberin in Berberin +  $2 H_2O_2$  umsetzt (33). Die Magnoflorin-Biosynthese läuft im Falle von *Aquilegia* „McKana Hybrid“ über die oxidative Kupplung von Reticulin (34).

Es steht gegenwärtig fest, daß die Gattung *Thalictrum* zahlreiche alkaloidchemische Anklänge an die *Papaveraceae* aufweist; dadurch werden die letzteren enger mit den *Polycarpicae* verknüpft. Bei allen intensiv bearbeiteten *Thalictrum*-Arten wurden viele Alkaloide und gleichzeitig große Unterschiede in den Alkaloidspektren von unterirdischen Teilen, Kraut und Früchten beobachtet (z. B. *T. revolutum* [31]).

*Diterpenalkaloide* – Sind heute von den Gattungen *Aconitum*, *Delphinium* (einschl. *Consolida*) (24) und *Thalictrum* (25) bekannt. Zahlreiche neue Basen wurden beschrieben, und die Struktur der Alkaloide der Lycoctonin-Gruppe wurde revidiert (35). Neuartig sind dimere Alkaloide wie Staphidin, Staphinin, Staphimin (36), Staphisagin und Staphisagrin (37) aus *Delphinium staphisagria*, das auch Delphisin und Neolin bildet (38), sowie Lycoctonin-Typ Alkaloide, wie Barbelin, Deltalin, Deltamin und Dictyocarpin aus *Delphinium barbeyi*; sie haben alle eine 7,8-Methylendioxy-Gruppe, und Barbelin ist das erste von 230 bekannten  $C_{19}$ -Diterpenbasen mit Azomethin-Gruppierung (= N- [39]). *Aconitum sungpanase* Hand.-Mazz. lieferte Sungpanaconitin mit Cinnamoyloxy-Gruppe an C-14 (40). *Aconitum sachalinense* var. *compactum* der Inseln Rebun und Rishiri (Nord-Hokkaido) enthielt in Wurzelknollen Aconitin, Mesaconitin, Jesaconitin, Kobusin, Chasmanin und Neolin (41). Aus Kraut von spanischem *Aconitum napellus* var. *castellanum* wurden Aconitin (Hauptalkaloid), 3-Acetylaconitin, Neolin, 1,14-Diacetylnolin, Chasmanin, Delsolin, Delcosin ( $C_{19}$ -Basen des Aconitintyps) und 12-Epi-dehydronapellin, 12-Epi-acetyldehydronapellin und Songoramin ( $C_{20}$ -Basen vom Veatchintyp [42]) isoliert. Aus Wurzeln von *Aconitum septentrionale* von Norwegen wurde als Nebenalkaloid Septentriolin,  $C_{20}H_{27}NO_4$  (Hetisan-1 $\beta$ ,2 $\alpha$ ,9 $\beta$ ,19 $\alpha$ -tetrol), isoliert; die Art enthält außerdem Lappaconitin, Desacetylappaconitin, Lappaconidin, Septentriodin und Septentriolin (42a). *Aconitum zerauschanicum* lieferte das interessante Alkaloid Zeraconin mit einem N-Dimethyltyraminrest (42b); vgl. auch Coryneinchlorid aus *A. japonicum* (24). Auch das im südlichen Halbrund (Kenya) vorkommende *Delphinium macrocentrum* lieferte  $C_{19}$ -Basen (Browniin, Delcosin und sein 14-Acetat, Deltasin, Methyllycaconitin, Desacetylindicaulin, Macrocentridin) und  $C_{20}$ -Basen (Hetisin-13-acetat, Macrocentrin [43]). Das auf den Kanarischen Inseln verbreitete *Delphinium pentagynum* lieferte die biogenetisch miteinander verknüpften  $C_{19}$ -Aminoditerpenoide Karakolin, Dihydropentagynin, Pentagysin, Pentagynin, Dihydrogadesin, Pentagydin, Gadenin und Gadesin (44). Die Diterpenalkaloide von *Thalictrum sessile* (25) gehören zur Atisan-Klasse, Spiradintyp (Spiradin-A, Spirasin-I bis



-III, Spiredin, Thaliccassin) und zum Ajaconintyp (Thalicsilin). Hauptalkaloide von *Delphinium brownii* Rydb. (= lokale Form [Alberta] von *D. glaucum* S. Wats.) sind Methyllycaconitin, Browniin und Browniinacetat; die Sippe ist Ursache vieler Viehvergiftungen in Canada; toxisches Prinzip ist Methyllycaconitin mit curare-ähnlicher Wirkung; von den Begleitalkaloiden wurde u. a. Magnoflorin isoliert (45). *Delphinium cashmirianum* aus Kashmir lieferte Anthranoyllycoctonin, Avadharidin, Cashmiradelphin, Lycaconitin und die bisher nur aus *Aconitum* bekannten Basen Lappaconitin und N-Desacetylappaconitin (= Puberanidin) (46). Aus *Aconitum heterophyllum* wurde auch das N-freie Atisenol, ein *ent*-Atisen, erhalten; die Pflanze enthält als Hauptalkaloid Atisin mit gleichem C<sub>20</sub>-Skelett (47). Insektizides Prinzip von *Delphinium* cv. Pacific Giant ist Methyllycaconitin (48).

Eine merkwürdige Verbreitung der *Hauptalkaloide* der Wurzelknollen wurde bei den europäischen Sammelarten *Aconitum napellus* s.l. (49, 50) und *A. variegatum* s.l. (50–52, 199) beobachtet:

TA = Totalalkaloide

C<sub>19</sub>-Alkaloide: A = Aconitin, H = Hypaconitin; M = Mesaconitin, T = Talatisamin (= Talatizamin) (R<sub>f</sub> = 0,76)

C<sub>20</sub>-Alkaloide: P = Paniculatin (R<sub>f</sub> = 0,27), Het = Heterophylloidin (= Panicutin)

Noch nicht identifiziert: 0,84 = R<sub>f</sub> 0,84

Abb. 466. Einige Diterpenalkaloide und weitere alkaloidähnliche Verbindungen der *Ranunculaceae*

I = Aconitin-Typ C<sub>19</sub> diterpenoide Alkaloide:

Alkaloid	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
Aconitin	Et	OH	Ac
N-Deethylaconitin	H	OH	Ac
Hypaconitin	Me	H	Ac
Mesaconitin	Me	OH	Ac
Desoxyaconitin	Et	H	Ac
Lipoaconitin	Et	OH	Acyl <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Gemisch von 16:0, 18:0, 18:1, 18:2 und 18:3.

II = Heteratisin, ein Aconitin-Typ Alkaloid mit geöffnetem C-Ring aus *Aconitium heterophyllum* und *zerafschanicum*.

III–VI und VIII–X = C<sub>20</sub> diterpenoide Alkaloide der Veatchan-Atisan-Hetisan-Gruppen ● III = Veatchin-Typ (= *ent*-kauranoide Diterpene; vgl. auch bei *Garryaceae*), beispielsweise Napellin (R = H) und Lucidusculin (R = Ac) ● IV–X = Atisan-Hetisan-Skelett (bei V umgelagert), beispielsweise IV = Thaliccassin, C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>4</sub>, aus *Thalictrum sessile* ● V = Delnudin aus *Delphinium denudatum* ● VI + VII = Diterpene aus *Aconitium heterophyllum* (VI = Atisin; VII = N-freies Atisenol, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>) ● VIII = Heterophylloidin (= Panicutin), Nebenalkaloid von *Aconitum paniculatum* subsp. *paniculatum* ● IX = Septentriosin (= Hetisan-1β,2α,9β,19α-tetrol) aus *Aconitum septentrionale* ● X = Zeraconin, C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>ON<sub>2</sub>, aus *Aconitum zerafschanicum* ● XI = Gelbes Oxindolderivat aus *Cimicifuga daburica* ● XII = Yokonosid aus *Aconitum japonicum* ● XIII = Aurantiamidbenzoat aus *Clematis montana* ● XIV = Nigellicin aus *Nigella sativa*



A. NAPELLUS-GRUPPE (A meistens vorhanden; zuweilen H, M)

*A. napellus*

- subsp. *napellus*: A (GB)
- subsp. *neomontanum* (Wulfen) Gayer: A (CH)
- subsp. *vulgare* Rouy et Foucaud: A (CH, F)
- subsp. *bians* (Rchb.) Gayer: A (Austria, D)
- subsp. *tauricum* (Wulfen) Gayer: A (I, Mt. Baldo)
- subsp. *corsicum* (Gayer) Seitz: A (F, Corsica)
- subsp. *fissurae* (Nyar) Seitz: M > A (Yu)
- subsp. *superbum* (Fritsch) Seitz: M > A (Yu)

*A. pentheri* Hayek (53)

- subsp. *pentheri*: M > A (Yu)
- subsp. *burnatii* (Gayer) Seitz: A (F, Pyrenées; E, Sierra Nevada)

*A. angustifolium* Bernh. ex Rchb.: M + H (Yu)

A. VARIEGATUM-GRUPPE

*A. paniculatum*

- subsp. *paniculatum*: T (CH, öst. des Gotthards, Austria)
- subsp. *paniculatum*: P (CH, west. des Gotthards, F); nach Ref. [199] überall auch T vorhanden
- subsp. *vallesianum* Gayer: P (nach [51]; [CH, Wallis]); später (199) auch T isoliert

*A. variegatum*

- subsp. *variegatum*: T (CH, Austria)
- subsp. *pyrenaicum* Vivant et Delay: T + 14-Acetyl-T + 0,84 (F, Pyrenées)
- subsp. *nasutum* Götz: T + 14-Acetyl-T (Yu)

*A. toxicum* Rchb.: T + 14-Acetyl-T (Yu)

Bei Untersuchung der Samen wurden z. T. abweichende Alkaloidmuster beobachtet (199); *A. paniculatum* subsp. *paniculatum*:

T-Typus (Engadin)

Tubera und Samen haben ähnliche Alkaloidspektren; Samen lieferten 0,77% TA → 0,03% T + 0,14% 14-Acetyl-T + noch nicht identifizierte Basen

P-Typus (Zentralschweiz)

Tubera → 0,2% P + 0,08% Het  
Samen → 0,45% TA → 0,03% T + 0,023% 14-Acetyl-T + 0,0026% P + 0,0013% Het

Beim P-Typ ist demnach P im Samen Nebenalkaloid.

Die Chemodeme entsprechen einerseits eher den Fundorten der Populationen und Sippen als den morphologisch faßbaren Taxa (vgl. *A. paniculatum* subsp. *paniculatum*); andererseits gehen Taxa und Alkaloidrassen aber auch parallel: A ist Hauptalkaloid bei westlichen Sippen und andere Alkaloide überwiegen bei östlichen Sippen. Bei der Untersuchung der Blattalkaloide war früher (54) bei allen hier besprochenen Taxa A nachgewiesen, und Paniculatin-BRUNNER (1921) nicht beob-

achtet worden. Nachprüfung dieser Ergebnisse mit Blattmaterial von Sippen des *variegatum*-Aggregats (51) zeigte, daß diese Schlußfolgerungen auf Mängel der verwendeten (54) chromatographischen Methoden beruhten; Aconitin war im *variegatum*-Material nie in nachweisbaren Mengen vorhanden und Paniculatin war in verschiedenen Sippen Hauptalkaloid. Ähnliche Untersuchungen wurden später in Italien mit *Aconitum napellus* subsp. *vulgare* (55) und subsp. *tauricum* (56) ausgeführt; dabei wurden aus subsp. *vulgare* außer Aconitin auch Mesaconitin und N-Deethylaconitin isoliert, und bei subsp. *tauricum* ein Aconitin- und ein Mesaconitin-Chemoderm nachgewiesen.

*Aconitum*-Arten werden aufgrund ihrer Diterpenalkaloide als Gift- und Arzneipflanzen vor allem in Asien viel verwendet: Zur Bereitung von Pfeilgiften in China (57); als Medizinalpflanzen in Indien (58), Nepal (59), China und Japan (57, 60–62).

*Verschiedene Alkaloid-Typen* – Aus Wurzeln von *Aconitum japonicum* wurde Yokonosid, ein glucosidisches Anthranilsäureamid (63), und aus *A. karakolicum* Phenyl-β-naphthylamin, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N (64) isoliert. Wurzeln von *Cimicifuga daburica* lieferten zwei gelbe, leicht dimerisierende, Indolderivate, C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO (65). Aus Samen von *Nigella sativa* wurde das neuartige gelbe Alkaloid Nigellicin, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, erhalten (66). In Amerika kommen *Caltha*-Vergiftungen beim Vieh vor; toxisches Prinzip ist wahrscheinlich Senecionin (21); es wurde in Mengen von 0,005% aus Kraut von *C. leptosepala* (aus Wurzeln 0,002%) und von 0,001% aus Kraut von *C. biflora* isoliert.

*Ranunculin und verwandte Glucoside* (Bd. VI, S. 17 und 721) — Das flüchtige, scharfschmeckende, hautschädigende (z. B. [67]), antibiotisch aktive (z. B. [68]) und antimutagene (69) Protoanemonin und dessen wenig aggressives, antipyretisch wirksames (70) Dimerisierungsprodukt Anemonin, sowie die mutmaßlich in gewissen Pflanzen genuine Protoanemoninvorstufe, das Ranunculin, wurden aus weiteren Arten gewonnen; Beispiele sind *Anemone patens* var. *wolfgangiana* und *Ranunculus cardiophyllus* (71), *Clematis hirsutissima* (72; vgl. auch [74]); *Knowltonia capensis* (73), *Helleborus orientalis* var. *hirsutus* (= *H. kochii* [72a]) und *Ranunculus cantoniensis*, *japonicus*, *quelpaertensis*, *sceleratus*, *Anemone coronaria* und *nikoënsis* (69); in Extrakten aus Kraut der weißblühenden Wasserpflanze *Ranunculus nipponicus* var. *major* (subgenus *Batrachium*) war Protoanemonin nicht nachweisbar (69). Bei den Ranunculaceen stellt Vorkommen von protoanemoninabspaltenden Verbindungen in der Regel ein Gattungsmerkmal dar. Allerdings variieren innerhalb von großen Gattungen die Menge und die Lokalisation solcher Protoanemoninvorstufen stark; auch der Entwicklungszustand und die Herkunft der Pflanzen können die Menge des abspaltbaren Protoanemonins stark beeinflussen. Die umfangreichsten diesbezüglichen Arbeiten wurden durch RUIJGROK ausgeführt (74); zur Illustration der erwähnten Tatsachen wurden einige seiner Ergebnisse in den Tabellen 197 und 198 zusammengestellt.

Höchst interessant sind die Beobachtungen mit *R. lingua* (Tabelle 197); aus dieser Art wurde Ranunculin isoliert (3,26 g Rohranunculin; 0,87 g reines Ranunculin aus 0,2 kg Frischpflanze [74]); trotzdem schmecken die Blätter bis zum Juli nicht

Tabelle 197. Ranunculin<sup>1)</sup> in frischem Material einiger *Ranunculaceae* (74)

Taxon	Standort (a)	Untersuchtes Material (b)	Anzahl (c)	Gehalte (% Frischgew.)
<i>Anemone multifida</i>	H	K	1	1,52
<i>A. nemorosa</i>	W	K	1	1,50
<i>A. ranunculoides</i>	H	K	1	0,24
<i>A. sylvestris</i>	H	K	1	0,18
<i>A. vitifolia</i>	H	K	1	0,07
<i>Ceratocephalus falcatus</i>	W	K	2	0,22; 0,32
<i>Clematis hirsutissima</i>	H	K	1	2,74
<i>C. orientalis</i>	H	K	1	0,82
<i>C. tangutica</i>	H	K	1	0,35
<i>C. vitalba</i>	W	K	2	0,26; 0,27
<i>C. vitalba</i>	W	HB	2	0,01; 0,01
<i>C. wilfordii</i>	H	K	2	0,11; 0,28 (d)
<i>Clematopsis stanleyi</i>	W	K	1	0,96
<i>Helleborus foetidus</i>	W	B	1	1,4
<i>H. lividus</i> subsp. <i>corsicus</i>	H	B	2	4,66; 8,75
<i>H. niger</i>	H	B	2	2,94; 3,53
<i>Hepatica nobilis</i>	H	K	2	0; 0,07 (d)
<i>Miosurus minimus</i> (e)	H	K	2	0,40; 0,24
<i>Ranunculus aconitifolius</i>	W	K	3	0–0,12
<i>R. acris</i> s.l.	W	K	13	0,36–2,66
<i>R. auricomus</i> s.l.	W	K	5	< 0,1–0,52
<i>R. ficaria</i> : Vor der Blüte	W	K	9	0,08–0,22
<i>R. ficaria</i> : Während der Blüte	W	K	9	0,14–0,35
<i>R. ficaria</i> : Nach der Blüte	W	K	2	0,06; 0,10
<i>R. flammula</i>	W	K	2	2,48; 3,12
<i>R. glacialis</i>	W	K	1	1,05
<i>R. gramineus</i>	W	K	1	3,47
<i>R. lanuginosus</i>	W	K	3	+; 0,11; 0,77
<i>R. lingua</i> (f, g)	W	K	2	1,19; 2,27
<i>R. pyrenaicus</i>	W	K	1	0,66
<i>R. repens</i> : Vor der Blüte	W	K	4	0,01–0,03

Tabelle 197. (Fortsetzung)

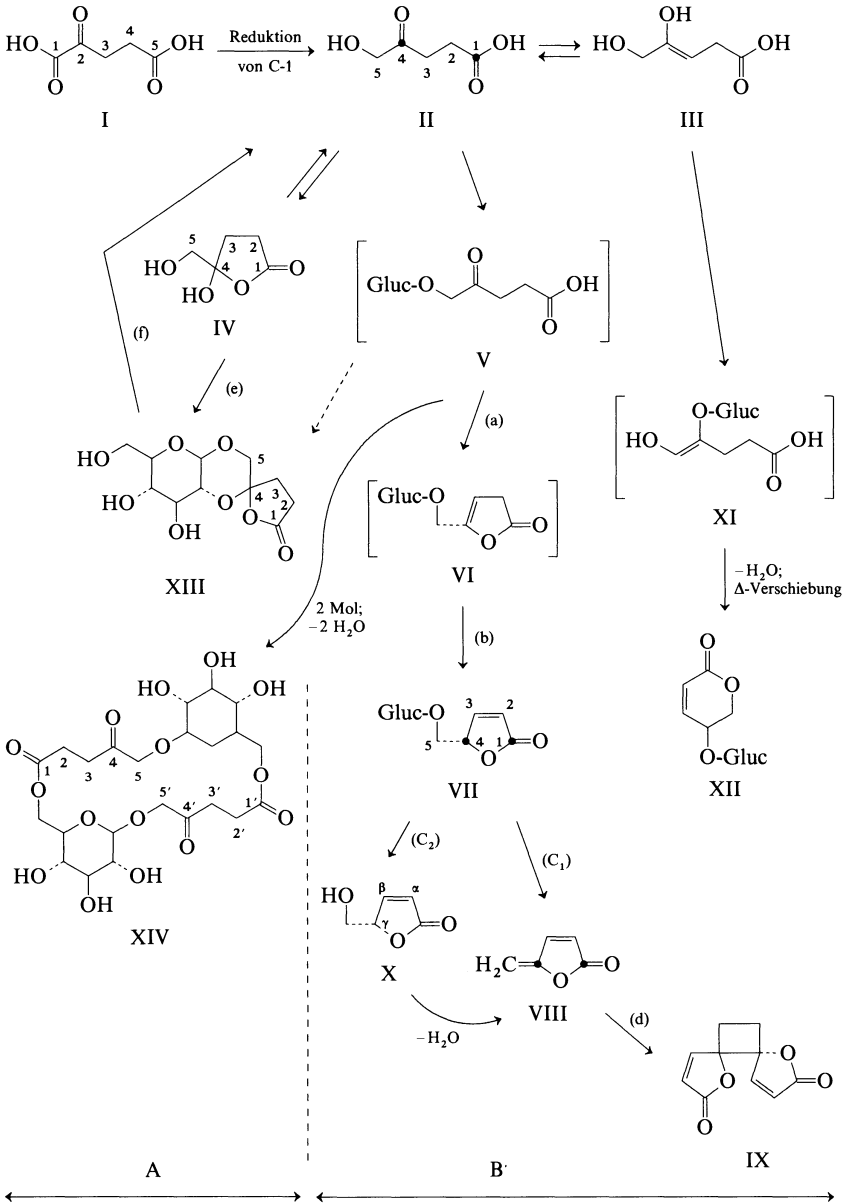
Taxon	Standort (a)	Untersuchtes Material (b)	Anzahl (c)	Gehalte (% Frischgew.)
<i>R. repens</i> : Während der Blüte	W	K	2	0,06–0,08
<i>R. sardous</i>	W	K	2	0,45; 2,38
<i>R. sceleratus</i>	W	K	2	+ ; 1,41
<i>Trautvetteria palmata</i>	W	K	1	0,13

- <sup>1)</sup> Protoanemoninabspaltende Verbindungen berechnet als Ranunculin; Protoanemonin in Destillaten aus Frischpflanzen spektrophotometrisch bei 260 nm bestimmt; + bedeutet Ranunculin nur papierchromatographisch in Extrakten nachgewiesen. N. B. Für entsprechende Protoanemoningehalte sind die angegebenen Ranunculinwerte durch 3 zu teilen.
- a) H = Gartenpflanzen (aus Samen kultiviert oder bei Gärtnereien gekauft); W = Wild gesammelte Pflanzen (z. T. per Luftpost erhalten).
- b) K = Blühendes Kraut oder Blatt + Stengel während der Blüte; B = Blätter; HB = Herbstblätter.
- c) Herkünfte; Populationen.
- d) Papierchromatographisch Ranunculin nicht nachweisbar; wohl andere ähnlich reagierende, protoanemoninabspaltende Komponenten vorhanden.
- e) Eine weitere Herkunft hatte vor der Blüte 0,02 und während der Blüte 0,23% Ranunculin.
- f) Obwohl reichlich Ranunculin vorhanden ist, schmecken Blätter dieser Art bis nach der Blüte nur bitter und keineswegs scharf.
- g) Am 31. Juli gesammelte unreife Früchtchen hatten 2,05–2,48% (normal entwickelt; mit Samen) und 6,40% (leer) Ranunculin

Tabelle 198. Ranunculin<sup>1)</sup> bei Wasserranunkeln, Arten von *Ranunculus* subgen. *Batrachium* (74).

Taxon	Standort	Untersuchtes Material (a)	Anzahl (b)	Gehalte
<i>R. aquatilis</i>	Wasserform	K	1	0,06
	Landform	K	1	0,21
<i>R. baudotii</i>	Wasserform	K	2	0,14; 0,42
	Landform	K	2	0,54; 1,27
<i>R. circinatus</i>	Wasserform	K	2	0,04 (c); 0,06
	Wasserform	F	1	0,13
<i>R. fluitans</i>	Wasserform	K	2	0,20; 0,31
<i>R. hederaceus</i>	Wasserform	K	2	0,28; 0,50
<i>R. ololeucos</i>	Wasserform	K	1	0,60

- <sup>1)</sup> Protoanemoninabspaltende Verbindungen berechnet als Ranunculin (% des Frischgewichtes); spektrophotometrische Protoanemoninbestimmung bei 260 nm in Destillaten.
- a) K = Blühendes Kraut; F = unreife Früchte.
- b) Populationen.
- c) Protoanemoninliefernde Verbindung nicht mit Ranunculin identisch.



scharf, was darauf hinweist, daß das Protoanemonin abspaltende Enzym fehlt; sehr scharf sind dagegen junge Früchtchen, bei welchen das System „Ranunculin → Protoanemonin“ in der Fruchtwand lokalisiert ist; damit scheinen junge Früchte äußerst wirksam gegen Predatoren der verschiedensten Art geschützt zu sein. RUIJGROK (74) ermittelte den Grenzwert für scharfen Geschmack des Protoanemonins; er liegt bei 25 ppm; nur in beim Kauen scharfschmeckenden frischen Pflanzenteilen sind nennenswerte Mengen protoanemoninabspaltender Verbindungen zu erwarten, wenn wir vom Sonderfalle *Ranunculus lingua* absehen. In diesem Zusammenhang ist auf drei italienische Arbeiten hinzuweisen (75–77), welche sich mit dem Nachweis, der quantitativen Erfassung und der Verbreitung von Protoanemonin bei den Ranunculaceen beschäftigen; es wurden spektroskopische und chromatographische (HPLC) Methoden ausgearbeitet, welche bei „normalen“ Protoanemoningehalten zweifellos ausgezeichnet arbeiten ([75]: *Anemone nemorosa* 333, *trifolia* 169, *Clematis flammula* 494, *recta* 96, *vitalba* 150, *Helleborus foetidus* 672, *niger* 5820, *odorus* 5, *Ranunculus bulbosus* 7766 und *repens* 126 ppm im Frischblatt, was abgesehen von *H. odorus* Gehalten von 0,01–0,8% entspricht). In späteren Arbeiten (76, 77) wurden sehr niedrige Frischblatt-Protoanemoningehalte für eine Reihe von bisher als „ranunculin“-frei betrachteten Sippen ermittelt: *Caltha palustris*, *Aquilegia atrata*, *oxysepala* und *vulgaris*, *Thalictrum aquilegifolium*, sowie *Paeonia montan* und *officinalis*; die Gehalte bewegten sich durchwegs zwischen 0,3 und 1,5 ppm; es handelt sich demnach um Konzentrationen, welche organoleptisch nicht faßbar sind (schmecken nicht scharf), und für welche die Zuverlässigkeit der verwendeten Analysenmethode fraglich ist (vgl. *Paeonia!*); nach meinem Empfinden sollten aus ausschließlich analytisch nachgewiesenen Spurenvorkommen von Sekundärstoffen keine taxonomischen Schlußfolgerungen gezogen werden. Durch Isolation von 0,013% Anemonin aus getrockneten Blättern von

Abb. 467. Lactonoide Glucoside und Protoanemonin-Bildung bei den *Ranunculaceae*

I = 2-Oxoglutarinsäure ● II = 4-Oxo-5-hydroxyvaleriansäure (= 5-Hydroxyvaleriansäure) ● III = Enolform von II ● IV = Zyklisierte Form von II ● V–VIII = Biogenese von Protoanemonin (markierte C-Atome angegeben mit ●): V und VI = hypothetische genuine Glucoside (nicht isoliert) ● VII = Ranunculin ● VIII = Protoanemonin ● IX = Anemonin ● X =  $\gamma$ -Hydroxymethyl- $\alpha,\beta$ -butenolid (= sehr instabiles Ranunculigenin) ● XI = hypothetisches, genuines Glucosid (nicht isoliert) ● XII = Isoranunculin ● XIII = Ranuncosid ● XIV = Ranunculosid

- (a) = Lactonisierung der Enolform  
 (b) = Isomerisierung  
 (c<sub>1</sub>) = Direkte dehydrative Spaltung unter Einfluß von Enzymen, höheren Temperaturen oder verschiedenen pH-Werten  
 (c<sub>2</sub>) = Enzymatische Spaltung zum genuinen Aglucon  
 (d) = Spontane Dimerisierung  
 (e) = Doppelte Verknüpfung mit Glucopyranose  
 (f) = Saure oder enzymatische Hydrolyse  
 A = Während der Aufarbeitung neutrales bis schwach saures Milieu  
 B = Während der Aufarbeitung mineralsaures Milieu (gilt nicht für Weg C<sub>2</sub>)

*Austrotaxus spicatus* von Neukaledonien ist andererseits Vorkommen von ranunculartigen Verbindungen bei den *Taxaceae* eindeutig nachgewiesen (78).

Nach den phytochemischen und biogenetischen Untersuchungen von TSCHESCHE und Mitarbeitern (79, 80) mit *Helleborus foetidus* und *Ranunculus repens*, weiteren Arbeiten mit *Helleborus foetidus* (81) und *H. niger* (82) und den biogenetischen Untersuchungen der Arbeitsgruppe SUGA mit *Ranunculus glaber* (= *R. quelpaertensis* var. *glaber*) (83) steht fest, daß 2-Oxoglutar säure (= 2-Ketoglutar säure), und ihr Reduktionsprodukt, die 5-Hydroxy-4-ketovaleriansäure (= 5-Hydroxylävulin säure), direkte Vorläufer des Protoanemonins sind, und daß als dessen genuine Speicherform in der Pflanze kaum Ranunculin, Isoranunculin, Ranuncosid und Ranunculosid, sondern eher Glucoside verschiedener Formen der 5-Hydroxy-4-ketovaleriansäure in Frage kommen (Abb. 467). Es wird jeweils von den Extraktionsbedingungen und der Sippe abhängen, welches der erwähnten lactonoiden Glucoside tatsächlich erhalten wird. Destillation oder Kaltextraktion von Frischpflanzen liefert in der Regel primär Protoanemonin.

Im Gegensatz zum ähnlichen System „Tuliposid-A → Tulipalin-A“ der Alstroemeriaceen (Bd. VII, S. 573) und Liliaceen (Bd. VII, S. 721) sind die Ranunculin-Vorstufen (Abb. 467) keine Acylglykoside, sondern besitzen eine Glucosyloxy-Gruppe. Auf die große Labilität von Ranunculin und Ranunculigenin in neutralem und alkalischem Milieu wurde anlässlich der Synthese beider Naturstoffe hingewiesen (84).

*Triterpene und Triterpenglykoside* (Saponine) — Oleanolsäure und Hederagenin sind häufigste pentazyklische Sapogenine der Familie. In den Saponinen ist nur die OH-Gruppe an C-3, oder gleichzeitig die Carboxylgruppe glykosidiert. Saponine mit tetrazyklischen Triterpenen mit Lanostan-Skelett als Sapogeninen kommen in den verwandten Gattungen *Actaea*, *Beesia*, *Cimicifuga* und *Souliea* und bei gewissen *Thalictrum*-Arten vor. Neue Arbeiten betreffen die Sippen *Actaea asiatica* (90), *Anemone* (85–89), *Beesia calthaeifolia* (90, 91), *Caltha* (92, 93), *Cimicifuga* (94–100), *Clematis* (101–105), *Nigella* (106), *Pulsatilla* (107, 108), *Ranunculus* (109, 110), *Souliea vaginata* (90) und *Thalictrum* (111–115). CHIRVA et al. (116) berichteten zusammenfassend über die Saponine von 10 Ranunculaceen und ZELENINA (117) beschrieb die Lokalisation von Triterpensaponinen in *Anemone ranunculoides*, *Caltha palustris* und *Ficaria verna*. Für weitere Angaben über Ranunculaceen-Saponine vgl. die jüngsten Übersichtsberichte der Arbeitsgruppe HILLER (118). *Caltha palustris* lieferte als freie Triterpene Hederagensäure, Hederagenin und die Betulinsäurederivate Palustrolid, Caltholid und Epicaltholid, sowie das Diterpen 16,17-Dihydroxykauran-19-säure (119). Wurzelstöcke von *Xanthorhiza simplicissima* enthalten freie Ursolsäure, PS, Alkane und C<sub>22</sub>–C<sub>35</sub>-Fettsäuren (120).

#### *Verschiedene Steroide* —

Weitere Cardenolide und Pregnan-Derivate wurden für *Adonis*-Arten beschrieben: *A. aestivalis* (121, 122), *amurensis* (123), *distorta* (124), *mongolica* (125), *vernalis* (126, 127), *wolgensis* (128).

In der Gattung *Helleborus* sind Bufadienolide und Steroidsaponine der Wurzelstöcke in charakteristischer Weise über Arten und Arten-Gruppen verteilt (129–

131). Aus Samen von *H. odor* wurde außer Hellebrin und Deglucohellebrin auch das neue Bufadienolid 11 $\alpha$ -Hydroxydeglucohellebrin erhalten (131 a). Ein neues Furostanolglykosid wurde für Rhizome von *Helleborus macranthus* beschrieben (132), und *H. serbicus* Adam. lieferte neue Spirostadienole (133). Die stammlosen *Helleborus*-Arten führen im Kraut neben Bufadienoliden und Steroidsaponinen auch reichlich Phytoecdysone (134, 135). Die letzteren können auch in Wurzeln und Samen auftreten und in der Pflanze als 3-Glucoside vorkommen (136). Folgende chemische Gruppierung der *Helleborus*-Arten wurde vorgeschlagen (130 [vgl. dazu auch 129, 134]):

A. Deglucohellebrin + Hellebrin (Hauptglykosid) + Saponine c und d, beide mit Spirosta-5,25(27)-dien-1 $\beta$ ,3 $\beta$ ,11 $\alpha$ -triol als Aglykon: *H. bocconeii*, *cyclophyllus*, *dumetorum* (einschl. *atrorubens*), *multifidus* (einschl. *istriacus* und *serbicus*), *odorus*, *orientalis* (bei dieser Art nur Spuren von Hellebrin; 2 türkische Herkünfte).

B. Deglucohellebrin, Hellebrin und süß-schmeckende Saponine e und f mit noch unbekanntem Sapogenin: *H. viridis* (einschl. *occidentalis*) und *atrorubens*.

C. Keine (130) oder deutliche Mengen (129, 137) Bufadienolide; Saponine c und d fehlen; Saponin e vorhanden: *H. niger* (einschl. *macranthus*); offensichtlich umfaßt die polytypische Sammelart verschiedene Chemodeme.

D. Bufadienolide, Phytoecdysone und Saponine fehlen: Die cauleszenten Arten *H. foetidus* (Saponine vorhanden [130]), *lividus* (einschl. *corsicus*) und *vesicarius*.

Bei den Vertretern der Gruppen A–C kommen Phytoecdysone im Kraut vor; solche wurden auch bei den kaukasischen Arten *H. abchasicus* und *H. guttatus* beobachtet (134).

#### Polyphenole —

*Zimtsäuren und flavonoide Verbindungen* – Bei orientierenden Untersuchungen von Blatthydrolysaten von 44 vorwiegend europäischen Arten aus 14 Gattungen kam LEBRETON (138) zum Schluß, daß PA (nur P-Cy) oft in geringen Mengen vorkommen (Cyanidin der Blatthydrolysate könnte auch aus Blattanthocyanen entstehen), und daß die Flavonole K und Q Hauptflavonoide der Familie sind; daneben kommen in bestimmten Sippen Q-methylether, C-Glykoflavone und die Flavone Ap, Lu und ihre Methylether Acacetin, Diosmetin und Chrysoeriol vor; es wurden drei Gruppen von Sippen unterschieden:

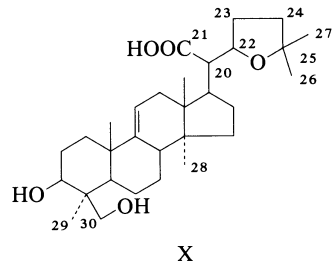
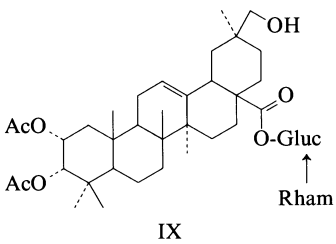
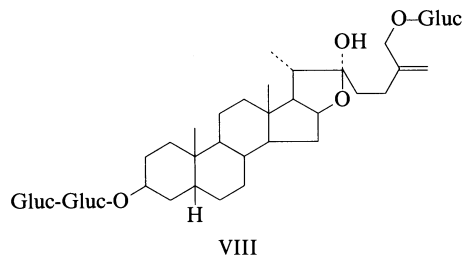
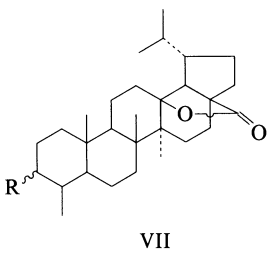
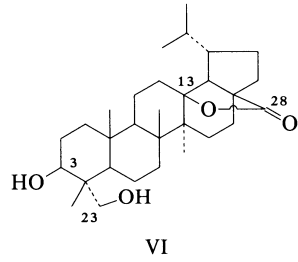
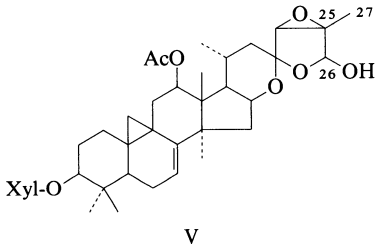
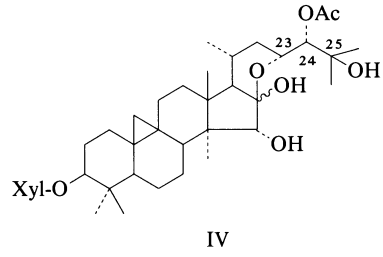
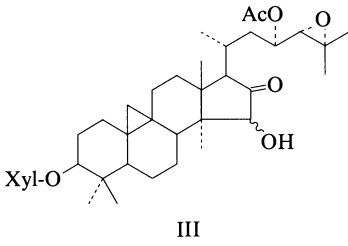
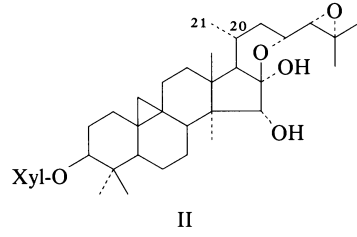
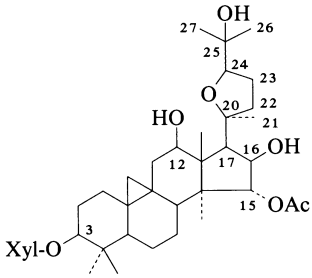
a) Ausschließlich oder fast ausschließlich Flavonole: *Aconitum* (3 Arten), *Actaea spicata*, *Anemone* + *Hepatica* + *Pulsatilla* (6), *Caltha palustris*, *Cimicifuga europaea*, *Clematis* + *Atragene* (9), *Delphinium speciosum*, *Helleborus* (2) und *Nigella damascena*.

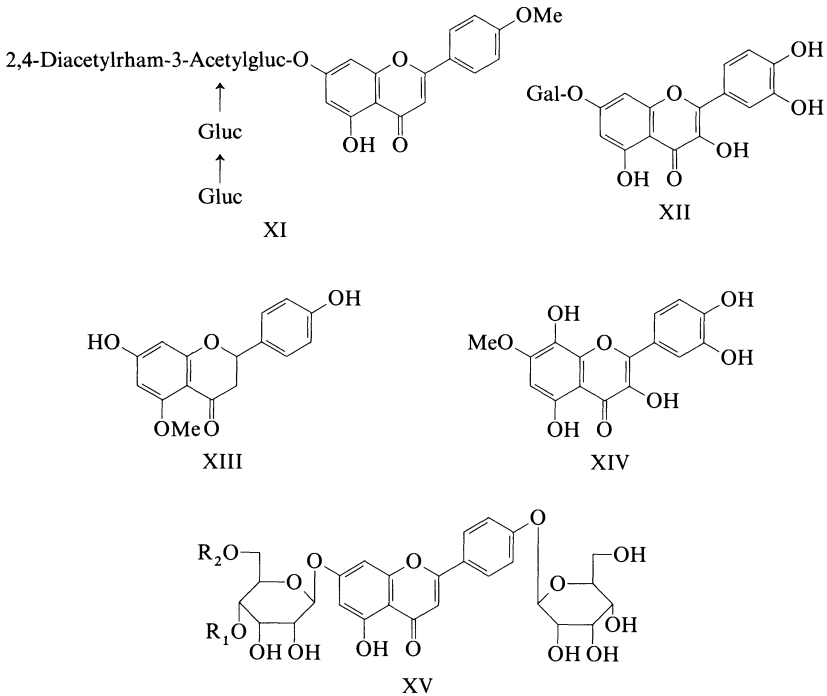
b) Flavone und C-Glykoflavone überwiegen stark: *Adonis pyrenaica*, *Aquilegia vulgaris*, *Thalictrum minus*, *Trollius europaeus*.

c) Flavonole und Flavone und C-Glykoflavone reichlich vorhanden: *Ranunculus* (incl. *Ficaria*); 15 Arten, wovon 14 mit den Flavonolen K und Q, 6 mit IRh, 10 mit Flavonen und Flavonmethylethern, worunter Tricin bei *R. lanuginosus*, und 12 mit C-Glykoflavonen.

Allerdings zeigen Arbeiten mit 6 amerikanischen *Clematis*-Arten der Sektion *Viorna*, daß große Gattungen kaum einheitlich sind; Flavone waren bei allen Arten vorhanden, C-Glykoflavone (Isovitexin, Iso-orientin, Vicenin-2) fehlten nur bei





Abb. 468. Triterpene, Sapogenine, Saponine und Flavonoide der *Ranunculaceae*

I = Beesioisid-III,  $C_{37}H_{60}O_{11}$  ● II = Shengmanolxylosid ● III = Acetylshengmanolxylosid  
 ● IV = 24-Acetylhydroshengmanolxylosid ● V = Cimicifugosid aus *Cimicifuga simplex* ●  
 VI = Palustroid,  $C_{30}H_{48}O_4$  ● VII = Caltholid (R =  $\beta$ OH) und Epicaltholid (R =  $\alpha$ OH),  
 $C_{29}H_{46}O_3$  ● VIII = nur schwach hämolysierendes Macranthosid-I aus *Helleborus macranthus*  
 (132) ● IX = Aquilegifolin aus *Thalictrum aquilegifolium* ● X = bei saurer Hydrolyse aus  
*Thalictrum squarrosum*-Saponin erhaltenes Sapogenin Squarrofuransäure ● XI = triace-  
 tyliertes Acacetin-7-tetraosid Coptisid-I ● XII = Coptisid-II, ein Q-7-galaktosid ● XIII  
 = Samen-Flavanon von *Coptis japonica* ● XIV = Ranupenin aus Blüten von *Ranunculus repens*  
 ● XV = Apigenin-7,4'-bisallopyranoside aus Kraut von *Thalictrum thunbergii* ( $R_1 = R_2 = H$ ;  
 $R_1 = H, R_2 = Ac$  und  $R_1 = R_2 = Ac$ )

I: Aus *Beesia calthaefolia*

II-IV: Aus *Cimicifuga*-Arten

XI und XII: Blatt-Flavonoide von *Coptis japonica*

*C. addisonii* und *texensis*, und Flavonole wurden bei *C. glaucophylla*, *versicolor* und (im Gegensatz zu [138]) *viorna* nicht beobachtet (139); vgl. auch Ap-7-glykoside von *Clematis*-Arten in Bd. VI, S. 28; Ergänzung zur Struktur des Terniflorins: C. KARL et al., *Phytochemistry* 15, 1084 (1976). Einzelne Arten der Familie wurden genauer untersucht. Isoferulasäure, Kaffee- und Ferulasäure und Kaffeesäuredimethylether wurden aus Rhizomen von *Cimicifuga daburica* (140) und *simplex* (141, 170) isoliert.

Wurzelstöcke von *C. racemosa* lieferten überraschenderweise das Isoflavon Formononetin (142); der Gehalt (weniger als 0,001 %) war allerdings dermaßen gering, daß irgendwelche taxonomischen Schlüsse kaum zulässig sind. *Aconitum noveboracense* und *columbianum* lieferten durch *p*-Cumarsäure und durch Kaffeesäure acylierte K-3,7-bisglykoside (143). Adonivernith aus *Adonis vernalis* ist Orientin-2''-xylosid (144), und *A. wolgensis* lieferte die Cumarine Umbelliferon und Scopoletin und die Flavone Ap, Lu, Vitexin, Orientin und Iso-orientin (145). Aus Blatt von *Coptis japonica* Coptisid-I, ein triacetyliertes Acacetin-7-tetraosid und Coptisid-II (7-Galaktosylquercetin [146]) und aus Samen seiner var. *dissecta* die Cumarinolignane Cleomiscosin-A und Aquillochin und 7,4'-Dihydroxy-5-methoxyflavanon und 2',4,4'-Trihydroxy-6'-methoxydihydrochalkon (147) isoliert. Aus Handelsdroge „Coptidis Rhizoma“ Feruloylchinasäuren, Gentsinsäure-5-glucosid, 3-Hydroxysalidroside und Aglykon (2-[3',4'-Dihydroxyphenyl]-ethanol), sowie 3-(3',4'-Dihydroxyphenyl)-milchsäure und ihr 4'-Glucosid erhalten (148). Blätter von *Delphinium carolinianum* lieferten drei durch Benzoesäure acylierte Q-glykoside (149). Aus Blättern von *Helleborus cyclophyllus* K-3-sambubiosid und zwei Q-3-trioside (150). Blätter von *Isopyrum thalictroides* lieferten Astragaline, K-3,7-bisglucosid, Nicotiflorin und Rhamnetin-3-rutinosid (151). Ranupenin aus Blüten von *Ranunculus repens* ist Gossypetin-7-methylether (152). Blühendes Kraut von spanischem *R. baudotii* enthielt *p*-Cumar-, Kaffee-, Ferula-, *p*-Hydroxybenzoe- und Vanillinsäure und Q und Q-glykoside (153). Die fernöstlichen *Pulsatilla*-Sippen *P. cernua*, *P. chinensis* und *P. × kissii* enthalten K und Q (154). Aus *Thalictrum aquilegifolium* wurden Linarin und ein Monoacetyllinarin isoliert (155), und *Th. thunbergii* lieferte Apigenin-7,4'-bisallosid und zwei acetylierte Derivate (156). Aus Wurzelstöcken von *Xanthorhiza simplicissima* wurde auch Ferulasäure isoliert (120).

Blütenanthocyane sind in der Familie vermutlich oft durch Zimtsäuren (157, 158) und *p*-Hydroxybenzoesäure (157) acyliert; in Blüten von *Consolida ambigua* (*Delphinium ajacis* auct.) treten als Copigmente des acylierten Delphinidinglykosids K-3-, K-7- und K-3,7-glykoside auf; gleichzeitig wurde gezeigt, daß das pH des Zellsafts die Blütenfarbe mitbestimmt: pH 5,5 (junge Blüte) → 6,6 (ältere Blüte) = rötlich purpur → purpurblau (157). In der Gattung *Aquilegia* ist die Blütenfarbe in großen Linien mit den wichtigsten Bestäubern korreliert (158): *A. alpina*, *brevistyla*, *sibirica* – blau – D-3- und -3,5-glykoside – Hummeln; *atrata*, *ecalcarata*, *flabellata*, *olympica*, *viridiflora*, *vulgaris* – weinrot, purpur, purpurblau – D- und Cy-3- und -3,5-glykoside – Bienen, Hummeln; *caerulea*, *longissima*, *pubescens* – hellblau, gelb, weiß (lang gespornte Blüten) – nur bei *caerulea* wenig D-glykoside, sonst Carotinoide – Schmetterlinge; *canadensis*, *flavescens*, *formosa* – gelb oder rot – bei *flavescens* nur Carotinoide, bei andern zwei Arten Cy- und Pg-glykoside – Kolibris.

*Mutmaßlich rein acetogene Phenole* – Solche sind aus den Gattungen *Cimicifuga*, *Clematis*, *Delphinium*, *Eranthis*, *Glaucidium* und *Ranunculus* bekannt geworden und wurden z. T. bereits in Bd. VI (S. 34, 43, 782) beschrieben. Rhizome von *Cimicifuga dahurica* (159) und *simplex* (160) enthalten spasmolytische, isoprenylierte 2-Methylchromone vom Typus des Visnagins und Visaminols. Wurzeln von *Clematis ligusticifolia* lieferten PS und das 5-Methylcumarin Siderin ([161]; Formel Bd. VIII,

S. 606), und aus Kraut von *Delphinium dzavakhischwilii, elisabethae, flexuosum* und *thamarae* wurde das Isocumaringlucosid Delphosid gewonnen (162). *Eranthis hyemalis* (163) und *pinnatifida* (164) bilden gleich *Cimicifuga* 2-Methylchromone der Khellol- und Cimifugin-Gruppe; sie kommen frei und als Glykoside vor; neu sind Eranthin und Eranthin-Derivate, welche an *Ptaeroxylon*-Chromone (z. B. Ptaeroxylol) erinnern. *Glaucidium palmatum* bildet isoprenylierte 5-Methylcumarine (Glaupalol, Glaupalolglucosid, Glaupadiol [165]). *Ranunculus quelpaertensis* lieferte das 4-Methoxy-6-(*p*-methoxystyryl)-2-pyron Yangonin (Formel Bd. V, S. 318) (166).

*Cyanogene Verbindungen* — Alle cyanogenen Verbindungen der Familie stammen vermutlich vom Tyrosin ab. Triglochinin kommt in Vertretern der Gattungen *Aquilegia*, *Isopyrum* s.l., *Ranunculus* und *Thalictrum* vor (167). Bei *Ranunculus arvensis* und *repens* wird Triglochinin von Dhurrin begleitet (167). *Thalictrum aquilegifolium* enthält neben Triglochinin wenig *p*-Glucosyloxymandelsäurenitril (= *Nandina*-Glucosid) und dessen Glucosid (= Proteacin) (vgl. Bd. VI, S. 21; ferner in diesem Band sub *Proteaceae*). Das *Thalictrum*-Glucosid (Bd. VI, S. 783) ist mutmaßlich ein Artefakt (Veresterung mit MeOH und Isomerisierung während der Isolation); genuin dürfte Triglochinin vorliegen (167). Die aus *Thalictrum aquilegifolium* erhaltene Nitroverbindung Thalictosid (168) dürfte biogenetisch zur Dhurrin-Triglochinin-Gruppe von Pflanzenstoffen gehören. Unter Mitverwertung der Angaben in Bd. VI kann Cyanogenese gegenwärtig als für die folgenden Ranunculaceen eindeutig nachgewiesen betrachtet werden (T = Triglochinin, D = Dhurrin, P = Proteacin, N = *Nandina*-Glucosid, G = GUIGNARD-Test [Pikrat-Papier], F = FEIGL-Test):

*Ranunculoideae* — *R. arvensis* (T, D + ?P) und *repens* (T, D + ?P im Mai; nur D im September) (167); *R. repens* ist hinsichtlich des Merkmals „Cyanogenese“ polymorph und polytypisch (167); *R. montanus* s.l. (D, G, F) ist hinsichtlich des Merkmals „Cyanogenese“ ebenfalls sehr polymorph und polytypisch (169–171).

*Isopyroideae* — *Aquilegia*; alle Arten (G, F [Bd. VI; 167, 172]); für *A. vulgaris*-Hybriden und *A. ecalcarata* (= *Semiaquilegia simulatrix* = *S. ecalcarata*) T nachgewiesen (167). *Isopyrum* s.l. (inkl. *Enemion* und *Leptopyrum*); mutmaßlich alle Arten cyanogen; nachgewiesen (G, F) für *I. biternatum* (= *Enemion biternatum*), *fumarioides* (= *Leptopyrum fumarioides*), *hakonense*, *raddeanum* (= *Enemion raddeanum*), *stoloniferum* und *thalictroides* (Bd. VI; [167; 173]); T aus *I. fumarioides* isoliert (167).

*Thalictroideae* — Die Gattung *Thalictrum* verhält sich wie *Ranunculus*; neben vielen nicht-cyanogenen Arten kommen fakultativ-cyanogene Arten (*Th. dipterocarpum?*, *foetidum?*, *minus?*) und mutmaßlich obligat stark-cyanogene Arten (*Th. aquilegifolium*; *Th. polygamum*) vor (Bd. VI; [167]); *Th. dioicum* (173) und *Th. fendleri* sind ebenfalls cyanogen (174). Aus *Th. aquilegifolium* sind N, P und T bekannt (Bd. VI; [167]); T aus Kraut von *Th. polygamum* isoliert (167).

Für weitere in der Literatur aufgrund eines positiven Pikrat-Tests als cyanogen aufgeführte Sippen bleibt Cyanogenese fraglich bis HCN-Abgabe mit eindeutigeren Methoden nachgewiesen, oder cyanogene Glucoside isoliert worden sind. Nach Beobachtungen von RUIJGROK (74) kann das flüchtige Protoanemonin Ursache von Verfärbung des Pikratpapiers nach orange oder braunorange sein. Nach

eigenen Erfahrungen in den Jahren 1958–1980 in Leiden (74, 167, 175) ist die für *Anemone*-, *Clematis*-, *Ficaria*-, *Helleborus*-, *Myosurus*- und eine Reihe von *Ranunculus*-Arten angegebene Cyanogenese (vgl. z. B. [172] und MCBARRON, Ref. [69] auf S. 349 in Bd. VIII) fraglich.

*Nicht-cyanogene Cyanide und Amide* — Die ursprünglich als Arten mit cyanogenen Verbindungen aufgefaßten Sippen *Thalictrum dasycarpum*, *revolutum* und *rugosum* (= *Th. glaucum*) enthalten in den Wurzelstöcken (176) die 1-Cyanomethylencyclohexentriolglucoside Dasycarponin oder dessen 4-Epimer, das Lithospermosid (= Griffonin; Formeln vgl. Bd. VIII, S. 67). Aus getrockneten Wurzelstöcken von *Aquilegia atrata* wurde das Menisdaurinaglykon Menisdaurilid ([177]; Formeln Bd. VIII, S. 67) erhalten; möglicherweise liegt genuin Menisdaurin vor.

Aus *Clematis montana* wurde das ursprünglich aus *Piper aurantiacum* isolierte Phenylalanin-Phenylalaninol-Dipeptid Aurantiamidbenzoat isoliert ([178]; Formel XIII auf Abb. 466).

*Reservestoffe der vegetativen Organe* — Die meisten Ranunculaceen scheinen zum Normaltyp (Gluc, Fruct, Saccharose, Stärke) hinsichtlich der Kohlenhydratspeicherung zu gehören. Einige taxonomisch mutmaßlich interessante Ausnahmen sind allerdings bekannt geworden. In einigen Gattungen werden die löslichen Zucker mehr oder weniger weitgehend durch Zuckeralkohole ersetzt. *Adonis*-Arten speichern Adonit (= Ribitol) und Sorbit (179, 180), *Nigella*(179)- und *Trollius*(181, 182)-Arten enthalten reichlich Sorbit, und Mannit ist charakteristisch für *Delphinium* (inkl. *Consolida* [vgl. Bd. VI]). Durch flüchtige Säuren acylierte Zucker-Derivate sind von einigen Sippen bekannt geworden: Bittere Octaacetylsaccharose aus getrockneten Wurzelstöcken von *Clematis apiifolia*, *chinensis* und *japonica* (183); Diacylglycosen mit Ameisen- und Crotonsäure als Zuckerpartner aus blühendem Kraut von *Ranunculus quelpaertensis* var. *glaber* (= *R. ternatus* var. *glaber* = *R. glaber* [184]). Vorkommen von freier Xylose wurde bei *Aquilegia buergeriana* (185), *Glaucidium palmatum* (186) und *Xanthorhiza simplicissima* (187) beobachtet; es handelte sich jedoch durchwegs um geringe Mengen, die taxonomische Schlußfolgerungen (186) nach meiner Meinung nicht zulassen. Beträchtliche Mengen von freiem Meinosit (*myo*-Inosit) begleiten die löslichen Zucker bei *Aconitum japonicum* (187 a), *Caltha palustris* (188), *Aquilegia buergeriana* (185), *Glaucidium palmatum* (186), *Trollius hondoënsis* (181) und *Xanthorhiza simplicissima* (187). Zukünftigen Untersuchungen bleibt es vorbehalten, die tatsächliche taxonomische Bedeutung der Spektra löslicher Zucker und Zuckerderivate im Rahmen der Familie zu ermitteln.

*Samenreserven* (vgl. Bd. VI, S. 31–33) — BARCLAY-EARLE (l. c. Bd. VII, S. 17) beobachteten 12–33% Protein und 14–46% Öl in den stärkefreien Samen von 12 Ranunculaceen; reichlich *trans*-Säuren waren bei *Aquilegia vulgaris*, *Thalictrum lucidum*, *minus* und *polycarpum* und viel freie Fettsäuren bei *Anemone cylindrica*, *Clematis orientalis*, *Consolida orientalis* und *Nigella ciliaris* vorhanden; 1–2% konjugierte Diensäuren enthielten die Öle von *Clematis orientalis* und *vitalba*. 11-Eicosensäure kommt neben Palmitin-, Öl- und Linolsäure im Samenöl von *Actaea rubra* vor (189). Weitere Samenöluntersuchungen betreffen: *Adonis aestivalis*, 17% Öl mit

Palmitin-, Öl- und Linol(72%)säure als Hauptfettsäuren (122); *Delphinium consolida* (= *Consolida regalis*), 30% Öl mit viel Ölsäure und etwa 25% 11-Eicosensäure (190); *Helleborus abchasicus*, Öl mit 22% Linol- und 52% Linolensäure und 7% 11-Eicosen- und 2% 11,14-Eicosadiensäure (191); *Thalictrum*-Arten (192), Öl mit *trans*-5-Octadecen- und *trans*-5,*cis*-9,*cis*-12-Octadecatriensäuren als Hauptfettsäuren.

Die neuen Ergebnisse bestätigen die bereits in Bd. VI besprochenen Tendenzen des Vorkommens von ausgesprochen gattungs- und tribuscharakteristischen Samenölen:

Fettsäuren mit isolierten *trans*- $\Delta$ 5 bei *Aquilegia* und *Thalictrum*.

*cis*-11-Eicosensäure (= 18:1,  $\Delta$ 9 + 1 Acetat  $\rightarrow$  20:1,  $\Delta$ 11) in beträchtlichen Mengen bei *Actaea*, *Caltha*, *Helleborus*, *Delphinium*.

Linol- und Linolensäure als Hauptfettsäuren bei *Anemone*, *Helleborus*, *Ranunculus*; sie gehören z. T. der Iso-Reihe ( $\Delta$ 6, 9, 12) an.

Ölsäure ist Hauptfettsäure bei *Delphinium* und *Nigella*.

Vermutlich würde eine umfassendere Kenntnis der Fettsäurespektren der Samenöle taxonomisch gut verwertbare Tatsachen liefern.

*Verschiedenes* — Aus Wurzelstöcken von *Thalictrum dioicum* wurden PS und das Phthalid *m*-Meconin,  $C_{10}H_{10}O_4$ , erhalten (193); Meconin könnte Abbauprodukt eines Alkaloides vom Berberin-Narcotin-Typ sein. Samen von *Nigella damascena* riechen nach Erdbeeren; sie lieferten (+)- $\beta$ -Elemen (110 ppm) und (-)- $\alpha$ -Selinin (28 ppm) (194). Das thymochinonhaltige (Bd. VI, S. 44) etherische Samenöl von *Nigella sativa* wirkt antibiotisch und anthelmintisch (195).

Zahlreiche Angaben über den Chemismus von Arten der Flora von Rußland finden sich auf S. 36–98 von Ref. [196].

### Chemotaxonomische Betrachtungen

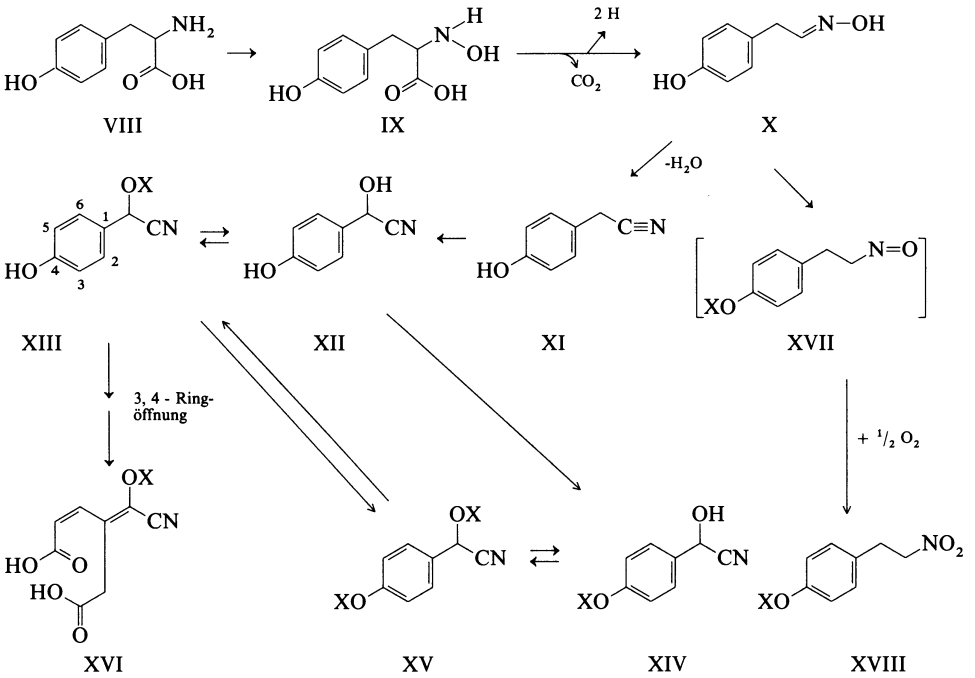
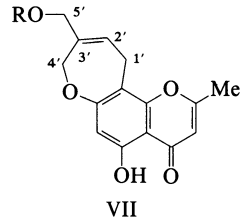
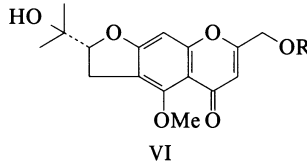
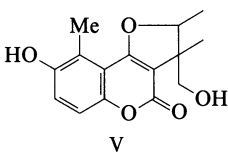
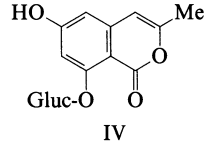
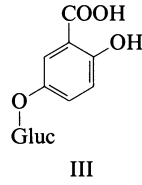
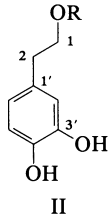
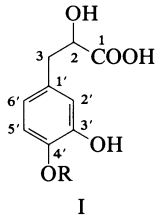
Offensichtlich kommt verschiedenen Primär- und Sekundärstoff-Gruppen eine beträchtliche Bedeutung für die Beurteilung von intrafamiliären Verwandtschaftsbeziehungen und der Stellung der Familie im System zu. Dabei sollten das nur spurenweise Vorkommen von Benzylisochinolinalkaloiden (20) und von protoanemoninabspaltenden Verbindungen (76, 77) nicht, oder nur äußerst zurückhaltend verwertet werden.

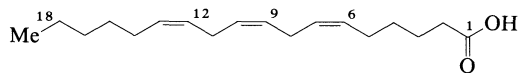
Durch ihre Benzylisochinolinalkaloide (einschließlich Protopinen, Pavinin, Benzophenanthridinen, Morphinanen, Bisbenzylisochinolin) und cyanogenen Glucoside erinnert die Familie stark an andere Vertreter der *Polycarpiceae* + *Papaveraceae* (= *MAGNOLIIDAEE* sensu *CRONQUIST*).

Folgende Stoffgruppen dürften als Merkmale im Rahmen der Familie brauchbar sein:

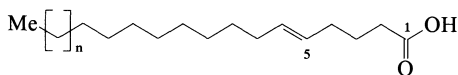
Zuckeralkohole: *Delphinium* s.l., *Adonis*, *Nigella*, *Trollius*.

Fettsäuren der Samenöle: Solche mit isolierten 5-*trans*-Doppelbindungen bei *Isopyroideae* und *Thalicthroideae*;  $\Delta$ 11-Eicosensäure und  $\Delta$ 11,14-Eicosadiensäure bei

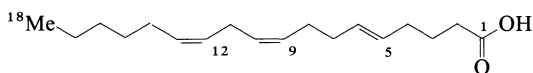




XIX



XX



XXI

Abb. 469. *o*- und *p*-Diphenole, acetogene Aromaten, cyanogene Verbindungen und Fettsäuren der *Ranunculaceae*

I = 3',4'-Dihydroxyphenylmilchsäure (R = H) und ihr 4'-Glucosid (R = Gluc), C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub> ●  
 II = 2-Dihydroxyphenylethanol (R = H) und sein 1-Glucosid (R = Gluc; = *o*-Hydroxysalidro-  
 sid), C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub> ● III = Gentsinsäure-5-glucosid, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub> ● IV = Delphosid, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>,  
 aus *Delphinium*-Arten ● V = Hydroxyglauपालol, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, ein prenyliertes 5-Methylcumarin  
 von *Cimicifuga palmatum* ● VI = Cimifugin (R = H), C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, aus unterirdischen Teilen  
 von *Cimicifuga simplex* und *Eranthis hyemalis* und *pinnatifida* und dessen Glucosid (R = Gluc)  
 ● VII = Eranthin (R = H), C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, dessen Glucosid (R = Gluc) und dessen Gentiobiosid  
 (R = Gluc1-6Gluc) aus Knollen von *Eranthis hyemalis* ● VIII = Tyrosin ● IX = N-Hy-  
 droxytyrosin ● X = Aldoxim ● XI = Cyanid ● XII =  $\alpha$ -Hydroxycyanid ● XIII = Dhur-  
 rin, Taxiphyllin ● XIV = *Nandina*-Glucosid ● XV = Proteacin ● XVI = Triglochinin ●  
 XVII = Nitrosoglugosid ● XVIII = Thalictosid, C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>8</sub> ● XIX =  $\gamma$ -Linolensäure ●  
 XX = *trans*-5-Hexadecensäure (n = 1) und *trans*-5-Octadecensäure (n = 3 [Thalictri-  
 nsäure])  
 ● XXI = *trans*-5,*cis*-9,*cis*-12-Octadecatriensäure (= Aquilegiasäure)

I–III: Aus Droge *Coptidis Rhizoma*

IV–VII = Rein acetogene Ranunculaceen-Inhaltstoffe

VIII–XVIII = Tyrosin-Familie der cyanogenen Glucoside und Nitroglucoside der Ranun-  
 culaceen: X = Glucopyranosyl

*Actaea*, *Helleborus*, *Delphinium*; Isolinolensäure bei *Anemone* p.p.; *all-cis*-C<sub>18</sub>- und  
 -C<sub>20</sub>-Mono-, -Di-, -Tri- und -Tetraensäuren mit isolierter 5-Doppelbindung bei  
*Caltha*.

Speicherung von tertiären und quartären Alkaloiden der Benzylisochinolin-  
 klasse im weiten Sinne bei *Isoopyroideae*, *Thalictroideae*, *Coptideae* und *Hydrastidoideae*.

Geringe Mengen von hauptsächlich quartären Aporphinen vorhanden (meistens  
 Magnoflorin; zuweilen auch tertiäres Corytuberin vorhanden [20]: *Caltha*, *Trollius*,  
*Adonis*, *Nigella*, *Delphinium*, *Aconitum* und *Clematis* p.p.); nur Spuren Magnoflorin  
 und (oder) Corytuberin bei *Eranthis hyemalis* und *Helleborus foetidus*, *niger* und *viridis*  
 beobachtet (20); bei den für *Helleborus viridis* beschriebenen Alkaloiden (Bd. VI,  
 S. 42) dürfte es sich um *Veratrum*-Alkaloide gehandelt haben (Drogen-Verwechs-  
 lung [20]).



Diterpenalkaloide: *Aconitum*, *Delphinium* s.l., *Thalictrum* p.p.

Protoanemoninliefernde Glucoside: *Helleborus* und *Ranunculoideae*.

Saponine mit lanostanoiden Sapogeninen: *Helleboroideae-Cimicifugeae*, *Thalictrum* p.p.

Cyanogene Glucoside der Tyrosin-Familie: *Isopyroideae*, *Thalictrum* p.p., *Ranunculus* p.p.

Acetogene Chromone vom Khellol-Cimifugin-Eranthin-Typ: *Cimicifuga*, *Eranthis*.

Acetogene 5-Methylcumarine, Isocumarine und Styrylpyrone: *Delphinium* p.p., *Clematis* p.p., *Ranunculus* p.p.

Blattflavonoidspektren: Vgl. S. 329.

Der Versuch würde sich lohnen, alle Gattungen und die meisten Arten der Familie auf alle obenerwähnten Verbindungsklassen vergleichend zu untersuchen. Er wäre dazu geeignet, um den tatsächlichen taxonomischen Wert des Sekundärstoffwechsels und gewisser Sektoren des Primärstoffwechsels darzutun. Zukünftige Untersuchungen müssen auch zeigen, was molekularbiologische Merkmale der Ranunculaceen-Systematik zu bieten haben; bisher vorliegende Ergebnisse (197) können kaum als vielversprechend bezeichnet werden.

Ein weiterer Versuch der phylogenetischen Auswertung der Sekundärstoffmuster der Ranunculaceen liegt vor (198).

#### Literatur

- (1) H. OKADA and M. TAMURA, *Karyomorphology and relationship in the Ranunculaceae*, J. Jap. Bot. 54, 65–77 (1979). ● (2) Nach freundlicher briefl. Mitteilung vom 28.6.1982 von Herrn Prof. P. HIEPKO, Berlin. ● (3) H. und Y. TOYOKUNI, *Ein neuer Anhalt (spunkt) für die Teilung der Podophyllaceen in zwei Unterfamilien*, Bot. Mag. (Tokyo) 77, 197–198 (1964). ● (4) U. JENSEN and R. PENNER, *Investigation of serological determinants from single storage plant proteins*, Biochem. Syst. Ecol. 8, 161–170 (1980). ● (5) P. MÜLLER-SCHNEIDER, l.c. Bd. VII, S. 181. ● (6) P. MÜLLER-SCHNEIDER, *Verbreitungsbiologie der Blütenpflanzen Graubündens*, Veröffentl. Geobot. Inst. ETH, Stiftung Rübel, in Zürich, Heft 85 (1986), 263 S. ● (7) A. BRESINSKY, *Bau, Entwicklungsgeschichte und Inhaltsstoffe der Elaiosomen. Studien zur myrmekochoren Verbreitung von Samen und Früchten*, Bibliotheca Botanica (H. MELCHIOR, ed.), E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandl., Stuttgart 1963, 54 S. Elaiosome bei Ranunculaceen Abb. 49–51; Versuche mit Ricinolsäure Abb. 84 und 85. ● (8) B. A. SKIDMORE and E. R. HEITHAUS, *Lipid cues for seed-carrying by ants in Hepatica americana*, J. Chem. Ecol. 14, 2185–2196 (1988). 1,2-Diolein. ● (9) R. C. BUCKLEY (ed.), *Ant-plant interactions in Australia*, Dr. W. Junk Publishers, The Hague 1982. Besprechung Myrmekochorie auf Seiten 75–87 (M. WESTBOY et al.), 89–98 (A. W. MILEWSKI and W. J. BOND), 129–135 (R. C. BUCKLEY). ● (10) O. PELLMYR, *Pollination ecology of two nectarless Cimicifuga species (Ranunculaceae) in North America*, Nordic J. Bot. 6, 713–723 (1986). *Cimicifuga elata* und *rubifolia*; werden durch pollensammelnde Hummeln bestäubt; wachsen stets zusammen mit *Impatiens pallida* und *Polymnia canadensis*, deren Signale (Nectar; Blütenfarben) verwendet werden. ● (11) O. PELLMYR, *Floral fragrance in Actaea, using differential chromatograms to discern between floral and vegetative volatiles*, Phytochemistry 26, 1603–1606 (1987). *A. spicata* (Eurasien: Käfer), *A. rubra* und *A. pachypoda* (Nordamerika: Käfer, kleine Bienen), *A. asiatica* (Ostasien; Bestäuber unbekannt), alle mit artcharakteristischen monoterpenoiden Blütendüften; *A. erythrocarpa* (= ostasiatische Populationen von *A. rubra*; Fliegenbestäubung; Produktion von monoterpenoiden Blütendüften aufgegeben. ● (12) LUCETTE BERTRAND, *Etude sur la présence et la répartition des cistaux d'oxalate de calcium*

dans les akènes du genre *Ranunculus*. Intérêt au point de vue systématique, Naturalia Monspeliensia, Sér. Bot., Fasc. 22, 23–49 (1971 [1972]). ● (13) S. 223–227, 1870 von Rudolf Mansfelds Kulturpflanzenverzeichnis, l. c. Ref. [1], S. 372 in Bd. VIII. ● (14) ALICE E. BACON, *An experiment with the fruit of red baneberry (Actaea spicata var. rubra Ait.)*, Rodora 5, 77–79 (1903). Leichte Vergiftung nach Einnahme von 1–2 Beeren, schwere, drei Stunden dauernde Vergiftung nach Einnahme von sechs Beeren. ● (15) HEDVINA DUTCHEWSKA and B. KUZMANOV, J. Nat. Prod. 45, 295 (1982): Übersicht über Strukturen, Verbreitung und systematische Bedeutung von *Thalictrum*-Alkaloiden; B. KUZMANOV and HEDVINA DUTCHEWSKA, ibid. 45, 766 (1982): Evolution von Karyotypen und Alkaloidspektren in der Gattung; P. L. SCHIFF, Jr., *Thalictrum alkaloids: Chemistry and pharmacology*, Alkaloids: Chem. Biol. Perspectives 5, 271–637 (1987): Übersicht mit 669 Literaturangaben. ● (16) HEDVINA DUTCHEWSKA et al., Planta Medica 39, 77 (1980); 45, 39 (1982): Chemo- und Cytodeme in der Sammelatart *Thalictrum minus*; K. H. C. BAŞER and N. KIRIMER, J. Nat. Prod. 45, 704 (1982); Planta Medica 51, 448 (1985): Türkische Sippen des *Thalictrum minus*-Aggregats. ● (17) Einige Beobachtungen aus jüngster Zeit: K. H. C. BAŞER and N. KIRIMER, Fitoterapia 58, 142 (1987): Isoboldin und Isocorydin aus Blatt und Magnoflorin aus Wurzeln von *Thalictrum aquilegifolium*; S. K. MAEKH et al., Nat. Prod. Updates No 563 (1987): Oxobaicalin (nicht verwechselt mit Baicalin und Derivaten aus *Scutellaria baicalensis*) aus Kraut von *Th. baicalense*; C.-Y. GAO et al., Phytochemistry 26, 3003 (1987): Magnoflorin und Berberine aus Wurzeln von *Th. cultratum*; Z.-C. Lou et al., Planta Medica 53, 498 (1987): Magnoflorin und acht Berberine aus Wurzeln von *Th. glandulosissimum*; W. H. M. W. HERATH et al., J. Nat. Prod. 50, 757 (1987): N-Methylaurotetanin und zwei N-Dimethylaminoethylphenanthrene, Thalihazin und Thalicuberin, aus Ganzpflanzen von *Th. hazaricum*. ● (18) C. MOULIS et al., Phytochemistry 16, 1283 (1977): Magnoflorin, Pseudoberberin, Pseudocolumbamin und Pseudocoptisin aus Blatt; C. MOULIS, J. Nat. Prod. 44, 101 (1981): Tetrandrin und O-Methylrependin aus Wurzeln. ● (19) J. GLEYE et al., Phytochemistry 13, 675 (1974). Canadalin und  $\alpha$ -Hydrastin aus Wurzelstöcken. ● (20) J. SLAVÍK et al., Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 52, 804 (1987). ● (21) F. R. STERMITZ and J. A. ADAMOVIĆ, Phytochemistry 16, 500 (1977). Auch Senecionin isoliert. ● (22) F. R. STERMITZ et al., J. Nat. Prod. 43, 140 (1980). Isoliertes Alkaloid ist tatsächlich Magnoflorin, nicht N,N-Dimethylindocarpin. ● (23) IRMA FRENCEL, Acta Polon. Pharm. 22, 95, 291 (1965); Alkaloide sind auch in *Trollius laxus* var. *albiflorus* reichlich vorhanden: F. R. STERMITZ et al., J. Nat. Prod. 44, 693 (1981). ● (24) C. KONNO et al., Planta Medica 35, 150 (1979): Coryneinchlorid (= N,N-Dimethyldopaminmethochlorid) aus *Aconitum carmichaelii*; T. KOSUGE, N. MASAKI et al., Chem. Pharm. Bull. 24, 176 (1976); J. C. S. Perkin I 1977, 717; J. Pharm. Soc. Japan 98, 1370 (1978): Higenamin (= O-Demethylcoclaurin) aus *Aconitum japonicum* (auch Yokonosid isoliert); H. TAKAYAMA et al., J. Pharm. Soc. Japan 102, 245 (1982): Neben viel Pseudokobusin und Chasmanin auch wenig Glaucin aus *Aconitum yezoense* isoliert; B. T. SALIMOV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1978, 235: Magnoflorin, Isoboldin, N-Methylaurotetanin und Delphorphin aus *Delphinium dictyocarpum*; M. N. SULTANKHODZHAEV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1979, 826; 1982, 265: Isoboldin aus *Aconitum karakolicum* und *A. saposchnikovii*; M. G. ZHAMIERASHWILI et al., Khim. Prirod. Soedin. 1980, 805; V. N. PLUGAR et al., Khim. Prirod. Soedin. 1982, 80: Corydin, N-Demethylcolletin, O-Methylarmepavin und Glaucidin aus *A. leucostomum*; war nach Ref. [57: 1981] *A. wardii* var. *wardii*; Verhältnis Diterpen-Alkaloide:Benzylochinoline variiert mit den untersuchten Pflanzenmustern (Herkunft; Entwicklungsstadium) zwischen 98:2 bis 63:37 (vgl. auch Ref. [57: 1981] und The Alkaloids Specialist Period. Reports 12, 262 [1982]); damit sind Benzyltetrahydroisochinoline (N-Methylcolletin, Higenamin, O-Methylarmepavin), Aporphine (Corydin, Delphorphin, Glaucin, Isoboldin, N-Methylaurotetanin) und Oxaoorphine (Glaucidin) von den *Delphinieae* bekannt; N. B. *A. leucostomum* Woroschilov (= *A. wardii* Fletcher et Lauener var. *wardii*) gehört zum *A. lycotomum*-Aggregat, zu welchem auch *A. septentrionale* Koelle (= *A. excelsum* Rchb.) rechnet. ● (25) Y.-C. Wu et al., Heterocycles 26, 943 (1987); 27, 1813 (1988); Phytochemistry 27, 1563, 3949 (1988): Neben Magnoflorin, Liriodecin, Berberin und Thalifarazin aus Wurzeln und Kraut auch Diterpenalkaloide Thalicsilin, Thalicsessin und 5 *Spiraea japonica*-Alkaloide. ● (26) M. MIZUNO et al., J. Nat. Prod. 50, 326 (1987). Benzophenanthridinalkaloide Sanguinarin, Norsanguinarin und Oxosanguinarin aus

Samen. ● (27) W.-N. WU et al., *J. Nat. Prod.* **43**, 372 (1980). 6 quartäre und 12 tertiäre Alkaloide; neu ist Thalpindion, eine Dioxobisbenzylisochinolinbase. ● (28) M. SHAMMA et al., *Phytochemistry* **12**, 1505 (1973); *J. Nat. Prod.* **39**, 395 (1976): Thalidin, eine Isopavinbase, das Aporphin Corydin und das Morphinandienon Pallidin. ● (29) W.-N. WU et al., *Tetrahedron Letters* **1976**, 3687. Das semiquartäre Bisbenzylisochinolin Thalistylin; ebenfalls aus *Thalictrum podocarpum* erhalten. ● (30) M. SHAMMA and J. L. MONIOT, *Tetrahedron Letters* **1974**, 2291; *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 3338 (1974); M. SHAMMA et al., *Heterocycles* **6**, 399 (1977): Pennsylvanin, Pennsylvanamin und Thalipin, drei Benzyltetrahydroisochinolin-Aporphindimere, und Pennsylvavin und Pennsylvavinol, zwei Pavin-Aporphindimere; S. A. GHARBO et al., *Lloydia* **36**, 349 (1973): Thaliglucinon (Formel Bd. VI, S. 721) wirkt antibiotisch; kommt auch in *Thalictrum minus*, *rochebrunianum* und *rugosum* vor. ● (31) J. WU et al., *J. Nat. Prod.* **43**, 270 (1980). 19 Alkaloide aus Achänen, worunter zwei quartäre Pavinalkaloide (Argemoninmethochlorid und Eschscholtzidinmethochlorid), das quartäre Benzylisochinolin Armepavinmethochlorid und das quartäre N-Methyl-6,7-dimethoxyisochinoliniumchlorid. ● (32) J. M. SAA et al., *Tetrahedron Letters* **1976**, 513. Lieferte eine zytotoxische Fraktion mit den Bisbenzylisochinolinimin Thalsimin und Thalibrunimin. ● (33) N. OKADA et al., *Phytochemistry* **27**, 979 (1988). ● (34) E. BROCHMANN-HANSEN et al., *J. C. S. Chem. Commun.* **1972**, 1269. ● (35) S. W. PELLETIER and N. W. MODY, *Developments in the chemistry of diterpenoid alkaloids*, *J. Nat. Prod.* **43**, 41–71 (1980); eid., *The Alkaloids* **17**, 1–103 (1979); **18**, 99–216 (1981); S. W. PELLETIER et al., *J. Amer. Chem. Soc.* **103**, 6536 (1981): Revision der Struktur von 37 Alkaloiden vom Lycotoxin-Typ; eid., <sup>13</sup>C and proton NMR shift assignments and physical constants of C<sub>19</sub>-diterpenoid alkaloids, *Alkaloids: Chem. Biol. Perspectives* **2**, 204–462 (1984): Auch mit Strukturformeln und Verbreitung der einzelnen Alkaloide; T. AMIYA and H. BANDO, *Aconitum alkaloids*, *The Alkaloids* **34**, 95–179 (1988). ● (36) S. W. PELLETIER et al., *Tetrahedron Letters* **1976**, 1055. ● (37) Eid., *ibid.* **1976**, 1749. ● (38) S. A. ROSS and S. W. PELLETIER, *Heterocycles* **27**, 1381 (1988). ● (39) B. S. JOSHI et al., *Tetrahedron Letters* **29**, 2397 (1988). ● (40) RUI WANG and Y.-Z. CHEN, *Planta Medica* **53**, 544 (1987). ● (41) Y. ICHINOHE et al., *Bull. Dept. General Education, College Sci. Technol., Nihon Univ. No. 25*, 17 (1979). ● (42) G. DE LA FUENTE et al., *Heterocycles* **27**, 1109 (1988). ● (42a) B. S. JOSHI et al., *J. Nat. Prod.* **51**, 265 (1988). ● (42b) Z. M. VAISOV and M. S. YUNUSOV, *Khim. Prirod. Soedin.* **1987**, 407; Y. V. RASHKES et al., *ibid.* **1987**, 542–553: Auch Zeraconin-N-oxid. ● (43) M. H. BENN et al., *Phytochemistry* **28**, 919 (1989). ● (44) A. G. GONZALEZ et al., *Heterocycles* **22**, 17 (1984). ● (45) V. N. AIYAR et al., *Phytochemistry* **17**, 1453 (1978); *Experientia* **35**, 1367 (1979). ● (46) M. SHAMMA et al., *J. Nat. Prod.* **42**, 615 (1979). ● (47) S. W. PELLETIER et al., *J. Nat. Prod.* **45**, 779 (1982). ● (48) K. R. JENNINGS et al., *Methyllycaconitine, a naturally occurring insecticide with a high affinity for insect cholinergic receptor*, *Experientia* **42**, 611–613 (1986). ● (49) A. KATZ and E. STAEHELIN, *Pharm. Acta Helv.* **54**, 253 (1979). *Aconitum napellus*-Gruppe. ● (50) Eid., *Planta Medica* **39**, 209 (1980). *Ergänzungen zu Ref. [49] und [51]*. ● (51) E. STAEHELIN und A. KATZ, *Pharm. Acta Helv.* **55**, 221 (1980). *Aconitum variegatum*-Gruppe; auch Isolation und Charakterisierung des Paniculats, C<sub>31</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>7</sub>, als Triester der Hetisingruppe. ● (52) A. KATZ und E. STAEHELIN, *Helv. Chim. Acta* **65**, 286 (1982). Isolation und Struktur des Nebenalkaloids Panicutin, C<sub>23</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>, aus *Aconitum paniculatum* subsp. *paniculatum* aus den Westalpen. ● (53) W. SEITZ, *Nachtrag zur Nomenklatur der Aconitum napellus-Gruppe*, *Taxon* **19**, 904–905 (1970). *A. divergens* Pancić ist späteres Synonym des nordamerikanischen *A. divergens* Raf.; darum muß die europäische Sippe *A. pentheri* Hayek heißen; diese Art umfaßt die osteuropäische (Balkan) subsp. *pentheri* und die westeuropäische (Frankreich, Spanien [Sierra Nevada]) subsp. *burnatii* (Gayer) Seitz comb. nov.; in Ref. [50] wurden die Pflanzen der Sierra Nevada irrlicherweise der subsp. *pentheri* zugerechnet. ● (54) W. SEITZ et al., *Beitrag zur Systematik der Gattung Aconitum in Europa*, *Bot. Jahrb. Syst.* **92**, 490–507 (1972). ● (55) E. ARLANDINI et al., *J. Nat. Prod.* **50**, 937 (1987). ● (56) F. TOME et al., *Planta Medica* **55**, 216 (1989); M. L. COLOMBO et al., *ibid.* **55**, 217 (1989): Unterirdische und oberirdische Teile getrennt untersucht; qualitative und quantitative Variation der Alkaloidspektren im Laufe der Vegetationsperiode. ● (57) N. G. BISSET, *Arrow poisons in China*. Part I; Part II. *Aconitum – Botany, chemistry and pharmacology; Arrow and dart poisons*, *J. Ethnopharmacol.* **1**, 325–384 (1979); **4**, 247–336 (1981); **25**,

- 1–41 (1989). ● (58) H. S. PURI, *Botanical studies on aconites*, Herba Hungarica 14, No 2 + 3, 123–134 (1975). Mit 8 morphologischen und anatomischen Figuren; 14 Arten. ● (59) G. FAUGERAS et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 7, 151 (1973). Alkaloidgehalte, Toxikologie; *Aconitum bbedingense, gammiei, bookeri, orochryseum, spicatum*. ● (60) G.-Q. HAN et al., *Distribution of alkaloids in traditional Chinese medicinal plants*, The Alkaloids 32, 241–270 (1988). *Aconitum* und *Delphinium* 242–252. ● (61) I. KITAGAWA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 30, 758 (1982). Beschreibung der Isolierung der Lipo-Alkaloide Lipoaconitin, Lipohypaconitin, Lipomesaconitin und Lipodeoxyaconitin aus chinesischer Droge „Chuanwu“ (*Tubera* von *A. carmichaelii*?); gleichzeitig Beschreibung der Bereitung entgifteter Droge Aconiti Tuber; Entgiftung beruht auf Abspaltung des Acetylrestes am 8 $\beta$ -Hydroxyl von Aconitin, Hypaconitin und Mesaconitin; auch der Benzoylrest an  $\alpha$ OH-14 kann abgespalten werden; Entgiftung geschieht durch Erwärmung der frischen Tubera während 40 min. auf 120°: vgl. H. HIKINO et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 97, 359 (1977); entgiftete („processed“) Droge ist wichtiges Arzneimittel in China und Japan. ● (62) Y. SAIKI, *The attempt on classification of Japanese monkshood*, *J. Geobotany (Japan)* 15, 22–30 (1966); 17, 102–104 (1969): *Aconitum sachalinense, yesoense, japonicum* (mit 6 Varietäten), *senanense* und *ciliare*; mit Angaben über Alkaloide in den einzelnen Sippen. ● (63) T. KOSUGE and M. YOKOTA, *Chem. Pharm. Bull.* 24, 176 (1976). ● (64) A. MALLABAEV, *Khim. Prirod. Soedin.* 1976, 406. ● (65) K. HATA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 26, 2279 (1978); K. BABA et al., *ibid.* 29, 2182 (1981). ● (66) ATTA-UR-RAHMAN et al., *Tetrahedron Letters* 26, 2759 (1985). ● (67) NANCY J. TURNER, *Counter-irritant and other medicinal uses of plants in Ranunculaceae by native peoples in British Columbia and neighbouring areas*, *J. Ethnopharmacol.* 11, 181–201 (1984). Blasenziehende Wirkung von *Anemone*-, *Clematis*-, *Pulsatilla*- und *Ranunculus*-Arten beschrieben; Frischpflanzenbrei u. a. gleich Senf- oder Cantharidenpflastern als Hautreizmittel viel verwendet. ● (68) S. B. MISRA and S. N. DIXIT, *Econ. Bot.* 34, 362 (1980); D. MARES, *Giornale Bot. Ital.* 120, 98 (1986): Protoanemonin und Anemonin aus *Ranunculus sceleratus* und weiteren *Ranunculus*-Arten; fungitoxische Wirkung. ● (69) H. MINAKATA et al., *Protoanemonin, an antimutagen isolated from plants*, *Mutation Research* 116, 317–322 (1983). ● (70) M. L. MARTIN et al., *J. Ethnopharmacol.* 24, 185 (1988). Anemonin aus *Anemone alpina* subsp. *apiifolia*. ● (71) M. H. BENN and L. J. YELLAND, *Canad. J. Chem.* 46, 729 (1968). ● (72) G. R. MORGAN, „*Sugar bowls*“ (*Clematis hirsutissima*): *A horse restorative of the Nez Percés*, *J. Ethnopharmacol.* 4, 117–120 (1981); J. R. KERN and J. H. CARDELLINA II, *J. Ethnopharmacol.* 8, 121 (1983): Isolation von Anemonin; Protoanemonin dürfte das Stimulans für Pferde sein. ● (72a) G. KAVALALI, *Lloydia* 39, 178 (1976). ● (73) W. E. CAMPBELL et al., *Phytochemistry* 18, 323 (1979): Anemonin und Ranunculin isoliert; Protoanemonin aus Destillaten; Isoranunculin nicht beobachtet; bei dieser Pflanze liegt Ranunculin genuin vor; vgl. auch HANNE RASMUSSEN, *The genus Knowltonia (Ranunculaceae)*, *Opera Bot.* 53, 1–44 (Stockholm, December 1979); Revision der Gattung; 8 Arten; mutmaßliche Protoanemonin-Abspaltung für *K. filia, transvaalensis* und *vesicatoria* erwähnt. ● (74) H. W. L. RUIJGROK 1967, *I. c. Bd. VI*, S. 20. ● (75) A. BONORA et al., *Planta Medica* 51, 364 (1985). ● (76) A. BRUNI et al., *J. Nat. Prod.* 49, 1172 (1986). ● (77) A. BONORA et al., *Phytochemistry* 26, 2277 (1987). ● (78) L. ETTOUATI et al., *Bull. Soc. Chim. France 1988*, 749. Anemonin aus der Totalalkaloidfraktion neben 14 Taxanalkaloiden und 2 N-freien Taxanderivaten erhalten. ● (79) R. TSCHESCHE et al. (1972), *vide Bd. VI*, S. 721–722. ● (80) R. TSCHESCHE et al., *Phytochemistry* 20, 1835 (1981). ● (81) R. A. MARIEZCURRENA et al. (1972), *I. c. Bd. VI*, S. 722. ● (82) A. MARTINEK, *Planta Medica* 24, 73 (1973); 25, 376 (1974); 26, 218 (1974): Ranuncosid aus getrockneten Blättern und Blüten von *Helleborus niger* von Kärnten. ● (83) T. SUGA et al., *Chemistry Letters* 1973, 637; 1974, 1201; 1977, 709; *Bull. Chem. Soc. Japan* 55, 1584 (1982). ● (84) J. CARDELLACH et al.; P. CAMPS et al., *Tetrahedron* 38, 2377, 2395 (1982). ● (85) O. LECAROS et al., *Rev. Latinoamer. Quim.* 16, 123 (1985; publ. 1986). *Anemone multifida* lieferte bei Hydrolyse Hederagenin. ● (86) K. P. TIWARI et al., *J. Indian Chem. Soc.* 56, 1041 (1979); M. MASOOD et al., *Phytochemistry* 20, 1675 (1981): Oleanol- und Betulinsäure,  $\beta$ -Amyrin und 4 Oleanolsäure-3-glykoside aus *Anemone narcissiflora*. ● (87) M. MASOOD et al., *Phytochemistry* 18, 1539 (1979); K. P. TIWARI et al., *ibid.* 19, 1244 (1980): Oleanolsäure-3-glykoside Obtusilobin und Obtusilobinin aus *Anemone obtusiloba*. ● (88) B. A. FIGURKIN and L. N. OGURTSOVA, *Khim. Prirod.*

Soedin. 1975, 101. Triterpensaponine aus *Anemone ranunculoides*. ● (89) K. P. TIWARI and R. B. SINGH, *Phytochemistry* 17, 1991 (1978); K. MIZUTANI et al., *Planta Medica* 50, 327 (1984); H. YAMAGUCHI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 34, 2859 (1986): Saponine aus *Anemone rivularis*; Rivularin (Indien), Huzhangoside-A bis -D (Yunnan); Sapogenine sind Oleanolsäure und Hederagenin; bidesmosidische Saponine sind Huzhangosid-B bis -D. ● (90) T. INOUE et al., *Phytochemistry* 24, 1329 (1985). Beesioside-I bis -IV aus Rhizomen von *B.c.* (Yunnan) und Beesiosid-III und -IV aus Rhizomen von *J.v.*; Struktur Beesiosid-III; auch Hinweis auf cimigenolartige Cyclolanostanderivate bei *Actaea asiatica*. ● (91) N. SAKURAI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 34, 582 (1986). Struktur Beesiosid-II. ● (92) B. A. FIGURKIN et al. *Rast. Resur.* 14, 93 (1978); P. BHANDARI et al., *Planta Medica* 53, 98 (1987): Triterpensaponine von *Caltha palustris*; Sapogenine sind Oleanolsäure und Hederagenin. ● (93) M. M. VUGAL'TER et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1986, 712; 1988, 229; Triterpensaponine von *Caltha polypetala*; Sapogenin ist Hederagenin; Zucker nur an OH-3, an OH-3 und an 28-COOH, oder nur an 28-COOH. ● (94) G. KUSANO et al., *Heterocycles* 20, 1951 (1983). O-Methylcimiacerol aus *Cimicifuga acerosa*. ● (95) N. SAKURAI et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 95, 1354 (1975); *Chem. Pharm. Bull.* 24, 3220 (1976); 27, 158 (1979); 29, 955 (1981): Shengmanol- und Cimigenol-Derivate aus *Cimicifuga japonica*. ● (96) O. KIMURA et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 102, 538 (1982). Genuine Glykoside frischer Rhizome von *Cimicifuga japonica* sind die labilen Cyclolanostanderivate Shengmanol-3-xylosid, 24-Acetylshengmanol-3-xylosid und 24-O-Acetylhydroshengmanol-3-xylosid; sie werden z. T. bereits während des Trocknens in Glykoside vom Cimigenoltyp umgesetzt. ● (97) S. BERGER et al., *Planta Medica* 54, 579 (1988). 27-Desoxyactaein, ein neues Xylosid aus Wurzeln von *Cimicifuga racemosa*. ● (98) G. KUSANO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 25, 3182 (1977); M. SHIBATA et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 100, 1143 (1980): Cimigenol, sein Xylosid, Cimicifugosid, Friedelin und PS aus Wurzelstöcken von *Cimicifuga simplex*; sedative und spasmolytische Wirkung der Droge „Shōma“ (= Rhizome von *C. simplex*). ● (99) G. KUSANO et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 95, 1133 (1975); 96, 82, 321 (1976). Vergleichende Untersuchungen der Rhizome von *Cimicifuga acerina*, *japonica* und *simplex* auf Cimigenol, Cimigol, Dahurinol, Acerinol, Acerionol und verwandte Cyclolanostanderivate. ● (100) O. KIMURA et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 103, 293 (1983). Vergleichende Untersuchung der frischen Rhizome und Wurzeln von *Cimicifuga acerina*, ihrer var. *peltata*, von *C. daburica* und *C. japonica*; Shengmanolxylosid, Acetylshengmanolxylosid und 24-Acetylhydroshengmanolxylosid (nur in Rhizomen) bei allen vorhanden; bei *C. simplex* Cimicifugosid als Hauptglykosid. ● (101) M. MIKAGE and T. NAMBA, *Shoyaku Zasshi* 37, 325, 334 (1984), ex CROMAP 7(2) (1985): A-85-07-329, 330: Die Wurzel Droge „Wei-Ling-Xian“ stammt in Korea von *Clematis terniflora* var. *terniflora* und var. *koreana* und *C. brachyura* und in Nordost-China von *C. terniflora* und *C. angustifolia*. ● (102) M. FUJITA et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 94, 189 (1974). Wurzeln japanischer *Clematis*-Sippen enthalten als Sapogenine Oleanolsäure und z. T. auch Acetyloleanolsäure und Hederagenin; Verschiedene Varietäten und Cultivars von *C. apifolia*, *japonica*, *patens*, *stans*, *maximowicziana* Fr. et Sav. (= *terniflora* DC.) und *uncinata*. ● (103) H. KIZU and T. TOMIMORI, *Chem. Pharm. Bull.* 27, 2388 (1979); 28, 2827, 3555 (1980); 30, 859, 3340 (1982): Die ebenfalls „Wei Ling Xian“ liefernde *Clematis chinensis* hat saponinreiche Wurzeln mit komplexem Saponingemisch; Sapogenine sind Oleanolsäure, Hederagenin und 4-Epiederagenin. ● (104) V. V. KROKHMALYUK et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1975, 470, 600; vgl. auch C.A. 84, 161 788 (1976): Songaroside mit Hederagenin als Sapogenin aus *Clematis songarica*. ● (105) P. K. KINTYA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 1974, 802, 803; vgl. auch V. YA. CHIRVA et al., C.A. 88, 148 971 (1978): Vitalboside aus russischem Material von *Clematis vitalba* mit Hederagenin als Sapogenin. ● (106) A. A. ANSARI et al., *Phytochemistry* 27, 3977 (1988). Neue Saponine aus Samen von *Nigella sativa* mit Hederagenin als Sapogenin. ● (107) M. SHIMIZU et al., *Chem. Pharm. Bull.* 26, 1666 (1978). Vier Saponine mit Hederagenin aus Wurzeln von *Pulsatilla cernua* (= *Anemone cernua*). ● (108) S. A. ZINOVA et al., *Rast. Resur.* 24, 249 (1988). Hederagenin (z. T. von Oleanolsäure begleitet) ist Hauptsapogenin der fernöstlichen *Pulsatilla ajanensis*, *cernua*, *chinensis*, *daburica*, *P. × kessii*, *magadanensis*, *nuttalliana* subsp. *multifida*, *sugawarae*, *taraoi* und *turczaninowii*. ● (109) H. POURRAT et al., *Ann. Pharm. Franç.* 37, 441 (1979); O. TEXIER et al., *Phytochemistry* 23, 2903 (1984): Hederageninglykoside aus *Ranunculus ficaria* (= *Ficaria ranunculoides* = *F. verna*).

- (110) B. A. FIGURKIN and L. N. FIGURKINA, Rast. Resur. 12, 557 (1976). Triterpensaponine aus *Ranunculus ficaria*. ● (111) H. INA et al., Phytochemistry 24, 2655 (1985). Blätter von *Thalictrum aquilegifolium* lieferten das 2 $\alpha$ ,30-Dihydroxyoleanolsäurederivat Aquilegifolin; freie Triterpene von Ganzpflanzen vgl. Ref. [168]. ● (112) M. N. MATS et al., *Triterpene glycosides of Thalictrum minus and Th. foetidum and their contraceptive activity*, Rast. Resur. 24, 570–574 (1988). ● (113) T. V. GANENKO et al., Khim. Prirod. Soedin. 1984, 458; 1985, 370; 1986, 66, 312, 341; Foetosid-C mit Oleanolsäure als Sapogenin; Cyclofoetoside-A und -B mit Cyclolanostantetrolen als Sapogenin. ● (114) A. S. GROMOVA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1982, 718; 1984, 207, 213; 1985, 670; 1987, 107: Thalicosid-A mit Cyclolanostantetrol als Sapogenin; Thalicosid-B, bisdesmosidisches Saponin mit Oleanolsäure als Sapogenin und weitere Oleanolsäureglykoside aus *Thalictrum minus*. ● (115) A. S. GROMOVA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1987, 376; Yu. V. GATILOV et al., ibid. 1987, 533: Nach Hydrolyse der Saponine von *Thalictrum squarrosum* Lanostenderivat Squarforuransäure isoliert. ● (116) V. Y. CHIRVA et al., *Triterpenic glycosides of species of the classis Magnoliopsida subclasses Hamamelididae, Ranunculidae, Caryophyllidae*, Rast. Resur. 25, 116–129 (1989). Keineswegs erschöpfende Übersicht; für Ranunculaceae besprochen *Anemone raddeana*, *riularis*, *Beesia calthaeifolia*, *Caltha palustris*, *polypetala*, *Clematis chinensis*, *Souliea vaginata*, *Thalictrum foetidum*, *minus* und *squarrosus*. ● (117) M. V. ZELENINA, Rast. Resur. 16, 235 (1980). ● (118) K. HILLER und Mitarbeiter, Pharmazie 32, 371 (1977); 37, 623–624 (1982); 40, 681–682 (1985); 42, 580 (1987): U. a. *Anemone ranunculoides*, *raddeana*, *Caltha silvestris*, *Clematis apiifolia*, *mandschurica*, *orientalis*, *songarica*, *vitalba*, *Ficaria ranunculoides*. ● (119) P. BHANDARI and R. P. RASTOGI, Phytochemistry 23, 1699, 2082 (1984). ● (120) J. A. LOPEZ et al., Phytochemistry 13, 300 (1974). ● (121) G. KAVALALI, Lloydia 36, 425 (1973). Cymarine. ● (122) V. YA. YATSYUK et al., Khim. Prirod. Soedin. 1983, 641. Strophanthidin und K-Strophanthidin- $\beta$ . ● (123) Y. SHIMIZU et al., Lloydia 41, 1 (1978). Strophanthidin, Digitoxigenin, die Pregnane Lineolon, Isolineolon, Adonilid, Fukujuson, Ester-A und -B und das Norpregnan Fukujusonoron (vgl. Bd. VI, S. 25). ● (124) F. MANNA et al., Fitoterapia 49, 56 (1978). K-Strophanthin und K-Strophanthin- $\beta$ . ● (125) H. THIEME und A. LAMSHAV, Pharmazie 29, 610 (1974); A. LAMSHAV, Khim. Prirod. Soedin. 1983, 402: Zahlreiche Cardenolide, K, Lu, Lu-7-gluc, Orientin, Adonit, Umbelliferon, Scopoletin. ● (126) C. WINKLER und M. WICHTL, Pharm. Acta Helv. 60, 243 (1985). Neue Adonitoxigeninglykoside aus Kraut. ● (127) A. MATHÉ and I. MATHÉ, Herba Hungarica 18, No 2, 21 (1979). Nachweis von Polymorphismus und Polytypismus hinsichtlich der Totalcardenolide bei ungarischen Populationen. ● (128) N. F. KOMISSARENKO et al., Khim. Prirod. Soedin. 1973, 433; 1974, 806: Verschiedene Cardenolide. ● (129) J. PETRIČIĆ et al., Planta Medica 20 (1971), Supplement, S. 143–146; J. PETRIČIĆ, *The genus Helleborus: Chemistry of subterranean parts*, Acta Pharm. Jugoslav. 24, 179 (1974): Hellebrin aus *Helleborus atrorubens*, *dumetorum*, *istriacus*, *multifidus* und *odorosus*; nicht gefunden bei zwei Herkunftsorten von *H. macranthus*, wohl aber bei einer slovenischen Population von *H. niger*; Sapogenine Macranthogenin (= 25,27-Dehydrosarsasapogenin) aus *H. macranthus*, Atrorubigenin aus *H. atrorubens* und 1 $\beta$ ,11 $\alpha$ -Dihydroxy- $\Delta$ 5-macranthogenin aus *H. odorosus*; Pflanzen enthalten schwach hämolysierende bidesmosidische Saponine, die mit  $\beta$ -Glucosidasen in stärker hämolysierende 3-Spirostanolglykoside übergehen. ● (130) W. WISSNER und H. KATING, *Botanische und phytochemische Untersuchungen an den europäischen und kleinasiatischen Arten der Gattung Helleborus*. I–III, Planta Medica 26, 128–143, 228–249, 364–374 (1974). Morphologie, Anatomie, Hellebrin- und Saponin-Gehalte; innerartliche Variation der Bufadienolid-Gehalte. ● (131) W. WISSNER, Planta Medica 24, 201 (1973). 14-Hydroxy-3-oxo-1,4,20,22-bufatetraenolid aus *Helleborus viridis* s. str., *H. occidentalis* und *H. atrorubens*; war bei den andern untersuchten Arten nicht nachweisbar; entspricht dem Helleborigenon von Ref. [129: 1974]), das auch bei *H. istriacus*, *dumetorum*, *macranthus*, *multifidus* und *odorosus* beobachtet wurde. ● (131a) BRIGITTE KRISMER und M. WICHTL, Planta Medica 52, 152 (1986). Aus Samen von *Helleborus odorosus* Hellebrin, Deglucohellebrin und 11 $\alpha$ -Hydroxydeglucohellebrin. ● (132) R. TSCHESCHE et al., Phytochemistry 23, 695 (1984). Struktur des bidesmosidischen Furostanolsaponins Macranthosid-I aus *Helleborus macranthus*. ● (133) K. KÁLAMÁN et al., Acta Cryst. C 41, 1645 (1985); B. RIBÁR et al., ibid. C 42, 1780 (1986): Definitive Strukturen von Spirosta-5,25(27)-dien-1 $\beta$ ,3 $\beta$ ,11 $\alpha$ -triol und -3 $\beta$ ,11 $\alpha$ -diol aus *Helleborus serbicus*. ● (134)

R. HARDMAN and T. V. BENJAMIN, *Phytochemistry* 15, 1515 (1976). Verbreitung von Ecdysteron (= 20-Hydroxyecdysteron) und 5 $\beta$ -Hydroxyecdysteron (= Polypodin-B) in der Gattung *Helleborus* (vgl. Bd. VII, S. 450). ● (135) R. HARDMAN and T. V. BENJAMIN, *Planta Medica* 39, 148 (1980). Ecdysteron und Polypodin-B aus *Helleborus cyclophyllus*. ● (136) BRIGITTE KISSMER und M. WICHTL, *Arch. Pharm.* 320, 541 (1987). ● (137) K.-W. GLOMBITZA et al., *Planta Medica* 55, 107 (1989). Aus Wurzelstöcken von *Helleborus niger* Deglucohellebrin, Hellebrigenin, Telocinobufagin, Ecdysteron und Isoranunculigenin isoliert. ● (138) PH. LEBRETON, *Les flavonoïdes, marqueurs systématiques chez les Renonculacées*, *Plantes Méd. Phytothérapie* 20, 275–286 (1986). ● (139) W. M. DENNIS and M. W. BIERNER, *Biochem. Syst. Ecol.* 8, 65 (1980). ● (140) M. SHIBATA et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 95, 539 (1975). ● (141) Eid., *ibid.* 97, 911 (1977). ● (142) H. JARRY et al., *Planta Medica* 51, 316 (1985). 38 kg Wurzeldroge verarbeitet; relativ geringe Leguminosen-Verunreinigung würde genügen um die isolierte Formononetin-Menge (< 1000 mg) zu liefern. ● (143) D. A. YOUNG and R. W. STERNER, *Phytochemistry* 20, 2055 (1981). ● (144) H. WAGNER et al., *Phytochemistry* 14, 1089 (1975). ● (145) N. F. KOMISSARENKO et al., *Rast. Resur.* 11, 515 (1975); *Khim. Prirod. Soedin.* 1973, 439. ● (146) H. FUJIWARA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 24, 407 (1976). ● (147) M. MIZUNO et al., *Phytochemistry* 26, 2071 (1987). ● (148) S. YAHARA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 33, 527 (1985). ● (149) M. J. WARNOCK et al., *Phytochemistry* 22, 1834 (1983). ● (150) S. PHILIANOS et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 17, 83 (1983). ● (151) C. MOULIS et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 12, 24 (1978). ● (152) H. WAGNER et al., *Chem. Ber.* 110, 737 (1977). ● (153) G. BARANDIARAN et al., *Fitoterapia* 58, 59 (1987). ● (154) K. P. ULANOVA et al., *Rast. Resur.* 21, 55 (1985). ● (155) H. INA and H. IIDA, *Phytochemistry* 20, 1176 (1981). ● (156) E. SHIMIZU et al., *Chem. Pharm. Bull.* 32, 5023 (1984). ● (157) S. ASEN et al., *Phytochemistry* 14, 2677 (1975). ● (158) R. J. TAYLOR, *Floral anthocyanins of Aquilegia and their relationship to distribution and pollination biology of the species*, *Bull. Torrey Bot. Club* 111, 462–468 (1984). ● (159) M. ITO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 24, 580 (1976). Visaminol, Visnagin, Norvisnagin, Isoferulasäure. ● (160) Y. KONDO and T. TAKEMOTO, *Chem. Pharm. Bull.* 20, 1940 (1972). Auch Ammiol, Khellol, Cimifugin. ● (161) W. A. AYER and L. M. BROWN, *Phytochemistry* 14, 1457 (1975). ● (162) A. I. ARAZASHVILI et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1974, 705. ● (163) P. JUNIOR, *Phytochemistry* 18, 2053 (1979); C. REICH et al., *Sci. Pharm. (Wien)* 56, 41 (1988): Eranthin, sein  $\beta$ -Glucosid; Cimifuginglucosid, Eranthingentiobiosid, 11-Hydroxyeranthinglucosid, 4',5'-Secoeranthinglucosid u. a. ● (164) H. WADA et al., *Phytochemistry* 13, 297 (1974). Khellol, Norkhellol, Cimifugin, Norcimifugin, Norammiol. ● (165) T. MURAKAMI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 15, 1817 (1967): (+)-Glaupalo(o)l (in Rhizomen als Glucosid vorhanden); H. IRIE et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1967, 547; *J. Pharm. Soc. Japan* 88, 627 (1968): Glaupalo(o)l; K. YAMAMOTO et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 91, 257 (1971): Totalsynthese Glaupalol; K. KINOSHITO and S. MURASE, *J. Pharm. Soc. Japan* 93, 202 (1973): *cis*- und *trans*-Glaupadiol; vgl. Bd. VI, S. 34; die wiedergegebene Struktur ist nicht Glaupalol, sondern dessen Methylether. ● (166) T. SHIBATA et al., *Bull. Chem. Soc. Japan* 45, 930 (1972). ● (167) L. TJON SIE FAT, *Cyanogenesis in Ranunculaceae*, *Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetenschappen, Ser. C*, 82, 197–209 (1979). ● (168) H. IIDA et al., *Tetrahedron Letters* 21, 759 (1980); H. INA and H. IIDA, *Chem. Pharm. Bull.* 34, 726 (1986): Ca 0,01% Thalicetosid aus getrockneten Ganzpflanzen; ist kaum toxisch für Mäuse; außerdem Alkane, Alkanole, PS, O-Methylthalicberin und die Triterpene Oleanol- und Maslinsäure isoliert. ● (169) Frischpflanzen von Kalkböden am Pilatus (CH) lieferten 0,53% Dhurrin: Nach freundlicher brieflicher Mitt. vom 25. 10. 1984 von Frau Prof. K. URBANSKA, ETH Zürich. ● (170) REGULA DICKEMANN, *Cyanogenesis in Ranunculus montanus s.l. from the Swiss Alps*, *Ber. Geobot. Inst. ETH, Stiftung Rübel*, 49, 56–75 (1982): Untersucht die Kleinarten *Ranunculus grenierianus* Jordan und *R. montanus* Willd. s. str.; vgl. dazu auch R. HEGNAUER, *Phytochemistry and plant taxonomy – An essay on the chemotaxonomy of higher plants*, *Phytochemistry* 25, 1519–1535 (1986): *Ranunculus montanus* s.l. vide S. 1522 und Note 58 auf S. 1535. ● (171) Untersuchungen in Leiden in den Jahren 1966–1978 mit 35 Herkünften von *Ranunculus montanus* s.l. (Kleinarten *grenierianus*, *montanus* s. str. und *oreophilus*); 20 waren HCN-positiv und 15 waren HCN-negativ. ● (172) R. D. GIBBS 1974, l.c. Bd. VII, S. 199: Auf S. 1553 u. a. positive HCN-Tests für *Aquilegia akitensis*, *alpina*, *burgeriana*, *canadensis*,

*flabellata*, *lapponica*, *longissima*, *oxysepala* und *scopulorum*, *Isopyrum fumarioides* und *Thalictrum dasycarpum*. ● (173) D. S. SEIGLER, Econ. Bot. 30, 395 (1976). Cyanogen waren *Aquilegia canadensis*, *vulgaris*, *Isopyrum biternatum*, *Thalictrum dioicum*. ● (174) L. BRIMER and P. MØLGAARD, Biochem. Syst. Ecol. 14, 97 (1986). Cyanogen war *Thalictrum fendleri*; wenigstens 2 cyanogene Verbindungen im Kraut nachgewiesen. ● (175) Viele nicht publizierte Beobachtungen mit dem GUIGNARD- und mit dem FEIGL-ANGER-Test. ● (176) J. WU et al., J. Nat. Prod. 42, 500 (1979). ● (177) A. GUERRIERO and F. PIETRA, Phytochemistry 23, 2394 (1984). ● (178) A. BANERJI and RITA RAY, Indian J. Chem. 20B, 597 (1981). ● (179) R. A. M. WALLAART, *Acyclic polyols as taxonomic markers. 4. Distribution of polyols in Ranunculaceae*, Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetenschappen, Ser. C, 84, 465–477 (1981). Keine Zuckeralkohole bei *Aquilegia*-, *Anemonella*-, *Helleborus*-, *Eranthis*-, *Anemonopsis*-, *Cimicifuga*-, *Actaea*-, *Caltha*-, *Aconitum*- und *Callianthemum*-Arten; Sorbit + Adonit bei *Adonis aestivalis*, *palaestina* und *vernalis*; Sorbit bei *Nigella arvensis*, *damascena*, *hispanica*, *oxypetala*, *sativa* und *tuberculata*. ● (180) N. F. KOMISSARENKO et al., Rast. Resur. 18, 273 (1982). 0,9–2,4% Adonit aus *Adonis annua*, *flammea*, *parviflora* (alle einjährig) und *amurensis*, *apennina*, *mongolica*, *tianschanica*, *turkestanica*, *vernalis* und *wolgensis* (alle perennierend; N.B. *Adonis* wird je nach Autor als Femininum oder als Masculinum behandelt). ● (181) Y. IRIKI et al., Agric. Biol. Chem. 42, 471 (1978). *Trollius bondoënsis*. ● (182) R. A. WALLAART, *Sorbitol in Trollius*, Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetenschappen, Ser. C, 84, 83–86 (1981). 0,4–7,6%; *T. asiaticus*, *europaeus*, *ledebourii*, *pumilus*, *yunnanensis*. ● (183) M. YAMAGUCHI et al., Phytochemistry 15, 326 (1976). ● (184) Y. IRIKI et al., Nippon Nogeikagaku Kaishi 46, 411 (1972); 49, 7 (1975). ● (185) Y. IRIKI et al., Agric. Biol. Chem. 41, 403 (1977). ● (186) Y. IRIKI et al., Agric. Biol. Chem. 44, 2203 (1980). ● (187) Y. IRIKI et al., Nippon Nogeikagaku Kaishi 56, 349 (1982). ● (187a) J. IWASA and S. NARUTO, J. Pharm. Soc. Japan 85, 469 (1965). ● (188) Y. IRIKI et al., Bull. Inst. Natural Educ. Shiga Heights, Shinshu Univ. 12, 99 (1973). ● (189) Y. RAYMOND et al., *Etude qualitative des acides gras de la graine d'Actaea rubra Willd.*, Naturaliste Canad. 98, 955–958 (1971). ● (190) E. DABI et al., Phytochemistry 25, 1221 (1986). ● (191) Ts. M. DALAKISHVILI, Khim. Prirod. Soedin. 1983, 565. ● (192) D. RANKOFF et al., J. Amer. Oil Chemists' Soc. 48, 700 (1971): *Thalictrum adiantifolium*, *aquilegifolium*, *foetidum*, *glaucum* and *minus* (3 Herkünfte); J. WU et al., J. Nat. Prod. 43, 360 (1980): *Tb. revolutum*. ● (193) X. A. DOMINGUEZ et al., Rev. Latinoamer. Quim. 12, 61 (1981). Auch Alkaloide Berberin und Thalictinin isoliert. ● (194) E. TILLEQUIN et al., Planta Medica 30, 59 (1976). ● (195) R. AGARWAL et al., Indian J. Exptl. Biol. 17, 1264 (1979). ● (196) A. A. FEDOROV (ed.), *Plant resources of USSR*, vol. 1, Nauka, Leningrad section 1975. ● (197) CORNELIA GRUND et al., *Systematic relationships of the Ranunculaceae based on amino acid sequence data*, Phytochemistry 20, 1559–1565 (1981). ● (198) M. TAMURA and Y. ICHINOE, *The characteristic components and phylogenetic relationships on genus Aconitum and its allies*. I and II, Bull. Dept. General Education, Coll. Sci. and Techn., Nihon Univ. No 22, 71–81 (1977); No 23, 27–36 (1977). ● (199) A. KATZ et al., *Further investigation of the Aconitum variegatum group*, Pharm. Acta Helv. 62, 216–220 (1987); A. KATZ, J. Nat. Prod. 52, 430 (1989): Revision der Paniculatin-Struktur; S. W. PELLETIER et al., Heterocycles 24, 1275 (1986): Panicutin = Heterophylloidin; definitive Struktur.

#### Nachtrag (Januar 1990)

*Alkaloide: Thalictrum pedunculatum* aus Pakistan lieferte 5 Aporphine, worunter N-Methyltanguyellin, das Proaporphin Pronuciferin und das Benzyltetrahydroisochinolin Reticulin (1). Aus Samen von *Delphinium elatum* wurden C<sub>19</sub>-Diterpenalkaloide mit Methylendioxygruppen (u. a. Eladin, Elasin, Isodelphelin, Deltalin) und Methyllycaconitin erhalten (2). *Aconitum pseudolaeve* lieferte ein neues aromatisches Amid, C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mit Methylanthranilat und Bernsteinsäuremonoamid als Bausteinen (3).



**Triterpensaponine:** Wurzeln von *Anemone raddeanum* enthalten auch die bidesmosidischen Saponine Raddeanosid R8 und R9 mit Oleanolsäure, respektive 27-Hydroxyoleanolsäure als Sapogeninen (4). Blätter von *Clematis montana* lieferten das Oleanolsäure-3,28-bisglykosid Clemontanosid-A (5). Aus *Thalictrum squarrosum* wurden noch die Squarroside-A1 und -A-2 und -B1 und -B2 isoliert; ihre Sapogenine, die C<sub>21</sub>-Epimeren Squarrogenine, C<sub>31</sub>H<sub>50</sub>O<sub>5</sub>, sind Monomethylether eines Cycloartenderivates (6). An dieser Stelle ist darauf hinzuweisen, daß Triterpensaponine auch bei den *Menispermaceae* vorkommen: *Diploclisia glaucescens* (= *Cocculus macrocarpus*) enthält im Stamm (Stengel) neben wenig Stigmasterin und gegen 1% Ecdysteron auch etwas über 0,1% Diploclisin, C<sub>43</sub>H<sub>68</sub>O<sub>16</sub>, das 3,28-Bismonogluco- sid der Phytolaccageninsäure (7); ferner sei auf Arbeiten, die häufiges Vorkommen von Diterpenglucosiden in dieser Familie bestätigen, hingewiesen (8, 9).

**Cyanogene und verwandte Verbindungen:** Es verdient Erwähnung, daß das thalictosid- und salidosidhaltige *Epimedium grandiflorum* var. *thunbergianum* (*Berberidaceae*; vgl. Bd. VIII, S. 114; ferner Abb. 469) weitere phenylethanoide Glykoside enthält, z. B. Icarisid-D1, das Apiosylglucosid des Phenylethylalkohols (10); ferner wurden die glykosidischen Benzylalkoholderivate Icarisid-F1 und -F2, von welchen F2 3-Isoprenyl-4-glucosyloxybenzylalkohol ist, und einige Glucoside von Dihydrophenanthrenen und Bibenzylen (Icariside der A-Reihe) isoliert (11). Ganz ähnliche Inhaltstoffe enthielt das Kraut von *E. diphyllum*; insbesondere konnten auch Thalictosid, Salidosid und ein Salidosidisomer mit der Glucose am phenolischen Hydroxyl (Icarisid-D2), sowie zwei Benzylalkoholglykoside isoliert werden (12).

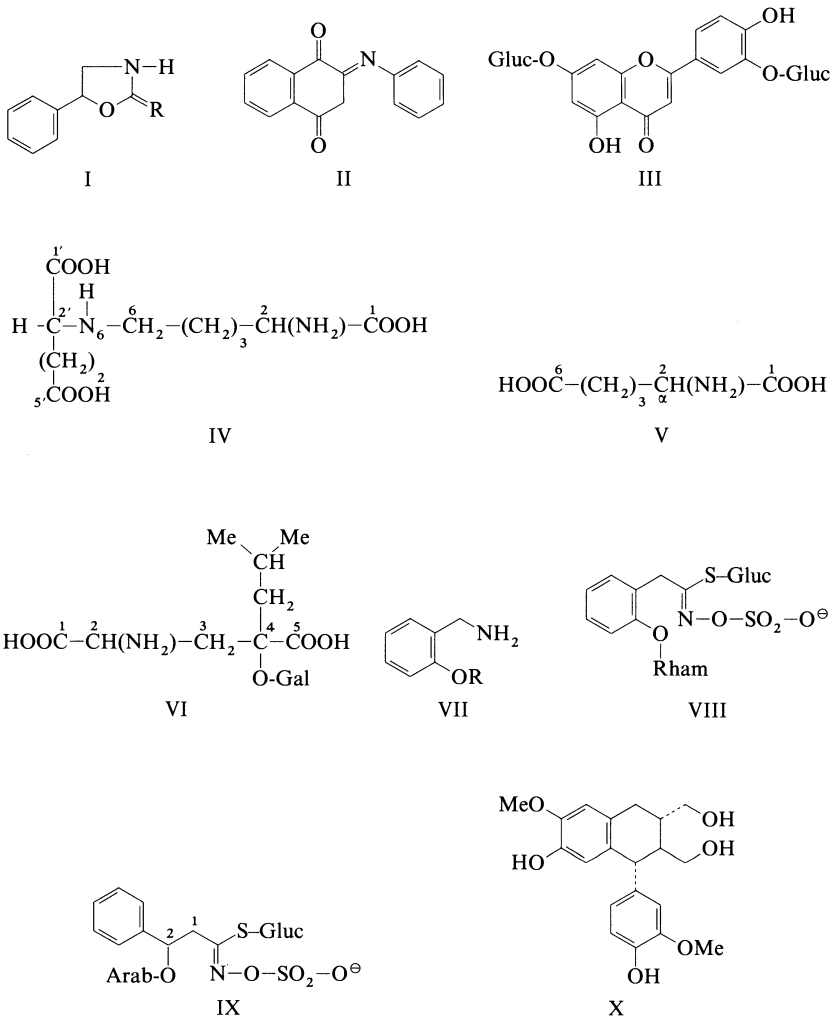
#### Literatur

- (1) S. F. HUSSEIN et al., J. Nat. Prod. 52, 428 (1989). ● (2) S. W. PELLETIER et al., Tetrahedron 45, 1887 (1989). ● (3) H. S. LEE and B. S. CHUNG, Korean J. Pharmacognosy 20, 6 (1989); Ex Nat. Prod. Updates No. 6574 (1989). ● (4) F.-E. WU et al., Chem. Pharm. Bull. 37, 2445 (1989). ● (5) R. P. BAHUGUNA et al., Phytochemistry 28, 2511 (1989). ● (6) V. I. LUTSKII et al., Khim. Prirod. Soedin. 1989, 519; E. A. CHAMIDULLINA et al., ibid. 1989, 516. ● (7) B. M. R. BANDARA et al., Phytochemistry 28, 2783 (1989). ● (8) R. K. BHATT and B. K. SABATA, Phytochemistry 28, 2419 (1989): Norditerpenglucosid aus *Tinospora cordifolia*. ● (9) M. YONEMITSU et al., Liebig's Ann. Chem. 1989, 485: Strukturbestätigung von Palmarin, Chasmanthin und der Palmatoside-A und -B aus *Jateorhiza palmata*. ● (10) T. MIYASE et al., Chem. Pharm. Bull. 35, 3713 (1987). ● (11) Eid., ibid. 36, 2475 (1988). ● (12) Eid., Phytochemistry 28, 3483 (1989).

#### Resedaceae (Bd. VI, S. 51–56, 725, 783): Abb. 470

Glucosinolate, nicht-proteinogene Aminosäuren und Flavonole und Flavone wurden als Familienmerkmale bestätigt. Neu sind sinapinartige quartäre Basen und Lignane.

*Caylusea abyssinica*: Blätter und Blütenstände mit beträchtlichen Mengen von Asparagin- und Glutaminsäure und den nicht-proteinogenen Aminosäuren 3-(3-Carboxyphenyl)alanin, 3-(3-Carboxy-4-hydroxyphenyl)alanin, (3-Carboxy-4-hy-

Abb. 470. Einige Inhaltsstoffe der *Resedaceae*

I = Resedin (R = O) und Resedinin (R = S); dürften durch Zyklisation des Glucobarbarin-Aglykons (Bd. VI, S. 52) entstehen • II = Lutin, C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (eine der verschiedenen tautomeren Formen) • III = Luteolin-7,3'-bisglucosid • IV = Saccharopin (N<sub>6</sub>-[2'-Glutaryl]lysin) • V = 2(= α)-Amino adipinsäure • VI = 4-Hydroxy-4-isobutylglutaminsäure-4-galaktosid • VII = aromatische Amine aus *Reseda odorata* (R = H und R = Rhamnosyl) • VIII = hydrophiles „Senföl“ lieferndes Glucosinolat aus *Reseda odorata*: o-(α-Rhamnopyranosyloxy)benzylglucosinolat • IX = 2-(α-Arabinopyranosyloxy)-2-phenylethylglucosinolat aus *Sesamoides canescens* und *pygmaea*; liefert hydrophiles „Senföl“ • X = *ent*-Isolariciresinol (heute besser *ent*-Cyclolariciresinol genannt)

I–III aus *Reseda luteola*

droyphenyl)glycin und zwei isomeren 4-Carboxy-4-hydroxy-2-aminoadipinsäuren; auch wenig Saccharopin vorhanden (1).

*Reseda*: Hauptglucosinolat des Krautes von *R. media* ist *m*-Hydroxybenzylglucosinolat; es wird von wenig Benzyl- und Phenylethylglucosinolat und von *m*-Hydroxybenzylamin begleitet (2). *Reseda lutea* lieferte N-Phenyl- $\beta$ -naphthylamin, C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N, F 109–110° (3). Aus *R. luteola* wurden die alkaloidähnlichen Verbindungen N-Phenyl- $\beta$ -naphthylamin (3), Resedin und Resedinin (4), Lutin, Lutinin und Cinnamylamid (5) isoliert; ihre Samen lieferten 0,03% Kaffeoylcholiniodid, also einen sinapinähnlichen Körper (6), und ihr Kraut enthält neben Ap, Lu und Lu-7-gluc auch Lu-3'-glucosid und Lu-7,3'-bisglucosid (7). *R. odorata* enthält 2-Aminoadipinsäure und Saccharopin (8), und die Blüten lieferten das 4-Galaktosid der 4-Hydroxy-4-isobutylglutaminsäure (9), und aus ganzen blühenden Pflanzen wurde *o*-Rhamnosyloxybenzylglucosinolat gewonnen (10). Blühendes Kraut von *R. phyteuma* lieferte PS, Alkane, die Aminosäuren Prolin, Arginin, Glutamin, Tryptophan, Phenylalanin, Tyrosin, Cystein und die phenolischen Körper K, Q, *p*-Cumar-, Ferula- und *p*-Hydroxybenzoesäure (11). Aus *R. suffruticosa* wurden PS und das Lignan *ent*-Isolariciresinol erhalten (12). Samen von *R. erecta* und *R. luteola* enthalten 21–24% Protein und 22–36% Öl, aber keine Stärke (BARCLAY-EARLE, l. c. Bd. VII, S. 17).

*Sesamoides*: Blühendes Kraut von *S. canescens* und *S. pygmaea* enthält Phenylethylglucosinolat, 2-Hydroxyphenylethylglucosinolat und 2-Arabinopyranosyloxyphenylethylglucosinolat (13).

Die Familie scheint durch Hydroxylierung der Glucosinolate in 2-Stellung oder in *ortho*- oder *meta*-Position bei aromatischen Glucosinolaten ausgezeichnet zu sein. Ferner ist für gewisse *Reseda*-Arten charakteristisch, daß die Glucosinolate von beträchtlichen Mengen der entsprechenden Amine begleitet werden (2, 10). Methylglucosinolat (Glucocapparin: vgl. Bd. VI, S. 52) konnte nicht bestätigt werden (13). Rhamnosyloxybenzylglucosinolate kommen auch bei den Moringaceen vor (vgl. diese). Das, was in den Schlußbetrachtungen auf S. 56 von Bd. VI erwähnt wurde, fand im allgemeinen eine Bestätigung. Außer von *Reseda* sind nun auch chemische Merkmale von zwei andern Gattungen bekannt. Kaffeoylcholin bildet eine weitere Bestätigung der Cruciferen-Capparidaceen-Verwandtschaft.

#### Literatur

- (1) O. OLSEN and H. SØRENSEN, *Phytochemistry* 19, 1717 (1980). ● (2) O. OLSEN and H. SØRENSEN, *Phytochemistry* 19, 1783 (1980): Hier Glucosinolat und entsprechendes Amin reichlich vorhanden; vgl. dazu auch L. DALGAARD et al., *Phytochemistry* 16, 931 (1977). ● (3) A. MALLABAEV et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1976, 406. ● (4) M. M. TADZHIBAEV et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1976, 270, 271. ● (5) K. L. LUTFULLIN et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1977, 826. ● (6) F. PAGANI et al., *Planta Medica* 48, 128 (1983). ● (7) H. GEIGER und BRIGITTE KRUMBEIN, *Z. Naturforschung* 28c, 773 (1973). ● (8) H. SØRENSEN, *Phytochemistry* 15, 1527 (1976). Diese beiden Aminosäuren sind in geringen Mengen bei den Angiospermen verbreitet: R. NAWAZ and H. SØRENSEN, *Phytochemistry* 16, 599 (1977). ● (9) P. OLESEN LARSEN et al., *Phytochemistry* 12, 1713 (1973). ● (10) O. OLSEN and H. SØRENSEN, *Phytochemistry*

18, 1547 (1979). ● (11) C. SUSPLUGAS et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 18, 62 (1984). ● (12) J. G. URONES et al., *Phytochemistry* 26, 1540 (1987). Isolariciresinol wird heute Cyclolariciresinol genannt. ● (13) O. OLSEN et al., *Phytochemistry* 20, 1857 (1981).

### Retziaceae (Retzieae in Bd. VIII, S. 678)

Nach ROLF DAHLGREN (S. 66–69 in: *Monographs in Systematic Botany from the Missouri Botanical Garden* 25 [1988]) sollten die Retziaceen zu den *Scrophulariales-Lamiales* gerechnet werden; sie erinnern am meisten an die *Stilbaceae*, gewisse holzige *Scrophulariaceae* und an die *Buddlejaceae*, und zeigen außerdem entfernte Beziehungen zu den *Ericales* (vgl. dazu beispielsweise die Iridoide Unedosid und Stilbercosid). Die bei den *Gentianales* häufigen Secoiridoide scheinen in der Familie zu fehlen.

### Rhamnaceae (Bd. VI, S. 56–76, 726, 784, 794)

Es wurden intensiv weiterbearbeitet: Polyphenole, Anthrachinone und biogenetisch verwandte Körper, Alkaloide und Saponine und Sapogenine. Über Nutzpflanzen (mit zahlreichen Synonymen) vgl. S. 829–835, 1882 von *Rudolf Mansfelds Kulturpflanzen-Verzeichnis* (vide Ref. [1], S. 372 in Bd. VIII) und für *Zizyphus* (= *Zizyphus*)-Arten Ref. [2]). Eine schöne Arbeit mit zahlreichen blattanatomischen Abbildungen (Haare, Gerbstoffzellen, Drusen von Calciumoxalat) wurde der nordamerikanischen (Süd-Canada bis Guatemala) Gattung *Ceanothus* gewidmet (3).

N.B. Die Gattung *Zizyphus* wird oft *Zizyphus* geschrieben (auch im Index Kewensis p.p.) und als Femininum oder als Maskulinum betrachtet. Hier wird *Zizyphus* konsequent als weiblich behandelt.

*Polyphenole* — Viele Flavonoid-Untersuchungen.

*Ceanothus*: Velutin und Zimtsäure aus Blättern von *C. velutinus* (4).

*Berchemia*: Die 2-Methoxyhydrochinonglucoside Tachiosid und Isotachiosid (vgl. Bd. VII, S. 800), die Lignane Nudiposid (Formel Bd. VIII, S. 426), Secoisolariciresinol-9'-glucosid, der 1-Glucopyranoseester der Syringasäure und 2,6-Dimethoxybenzochinon aus Zweigen von *B. racemosa* (5).

*Colubrina*: 3-Rutinoside von K und Q aus Blättern von *C. asiatica* (6). Kondensierte Gerbstoffe und freie phenolische Benzoe- und Zimtsäuren in Rinde und Blatt, und in Blatthydrolysaten die Flavonole K, Q und wenig M und phenolische Benzoe- und Zimtsäuren bei *C. faralaoetra* von Madagaskar (7, 59, 60); Hauptglykoside von Blättern sind Faralatrosid und Faratrosid, K- resp. Q-3-trioside mit monoacetylierter Triose (Gluc-4-Acetylram-Gal → [8]). Maesopsin aus Kernholz von *C. granulosa* (9).

*Karwinskia humboldtiana* enthält Q und Baicalein in Wurzeln (10).

*Rhamnus*: Definitive Strukturen von Catharticin (= Catharticosid = Alaternin; neu isoliert aus Früchten von *Rb. catharticus* und Blättern von *Rb. alaternus*), Xan-

thorhamnin-A (= Xanthorhamnin-B; neu isoliert aus Früchten von *Rb. catharticus*, *petiolaris* und *saxatilis* subsp. *saxatilis* [= *Rb. infectorius*] und Blättern von *Rb. alaternus*), Xanthorhamnin-C (neu isoliert aus Früchten von *Rb. petiolaris*, *saxatilis* subsp. *saxatilis* und Blättern von *Rb. alaternus*), K-3-rhamminosid (*Rb. alaternus* und *catharticus*), Q-3-rhamminosid (*Rb. catharticus* und *saxatilis* subsp. *saxatilis*) und Monoacetyl-xanthorhamnin-A (*Rb. saxatilis* subsp. *saxatilis*) (11). K, Rhamnetin und Rhamnocitrin aus Blättern von *Rb. formosanus* (12). Früchte von *Rb. frangula* lieferten K-3-rhamminosid und ein isomeres K-3-triosid (13). Viel Multiflorin, K-3-rhamminosid und Catharticin aus Früchten von *Rb. leptophyllus* (14). Aus belblätterten Zweigen von *Rb. lycioides* K, Q, Q-3-Me-ether, IRh, Rhamnazin, Rhamnocitrin, das Flavanon Eriodictyol und die Flavanonole Aromadendrin und Taxifolin (15). Aus Früchten von *Rb. nakaharai* K und das K-4'-triosid Rhamnustriosid (16). Aus Ganzpflanzen von *Rb. napalensis* Rhamnetin, Rhamnocitrin und ihre 3-Triose (Rham-Rham-Gal →) (17). Rinde von *Rb. pallasii* lieferte K, Q, IRh, Mearnsetin (= M-4'-Me-ether), das neue Flavanon Pallasiin (= 2,3-Dihydrornarnsetin), Taxifolin, Aromadendrin und Eriodictyol (18); auch K, Q und IRh wurden aus dieser Art erhalten (19). Rhamnazin-3- und Rhamnetin-3-trioside aus Früchten von *Rb. petiolaris* (20).

*Scutia*: Q-3-gluc aus *Scutia myrtina* (21).

*Zizyphus* (= *Zizyphus*): *Z. jujuba* Mill. (= *Z. sativa* Gaertn. = *Z. vulgaris* Lamk.) bildet in Samen Spinosin, ein C-Glykoflavon (22) und Acylspinosine (23) und in Früchten zwei 2-epimere Naringenin-6,8-di-C-glucoside (24) und in Rinde K- und M-glykoside (25); Blätter lieferten Rhamnetin, Eriodictyol und drei Q-3-glykoside (26). Aus ganzen Pflanzen von *Z. nummularia* Taxifolin und sein 3-Glucosid isoliert (27). Vanillinsäure, K, Q, M, Ap und Ap-7-gluc aus Rinde von *Z. rugosa* (28). Hyperin, Quercitrin, Rutin und ein neues Q-3,4'-bisglykosid aus Blättern von *Z. spina-christi* (29).

Außer Alphononin oder Maesopsin und Triterpenen lieferten *Alphitonia*-Arten auch noch Salicylsäure: *A. excelsa*, *petriei* und *whitei* (92).

*Anthrachinone und biogenetisch verwandte Naphthochinone und 1,8-Dihydroxynaphthaline* (vgl. dazu auch THOMSON, l.c. Bd. VII, S. 34; ferner [1] und Abb. 471) — Neue Beobachtungen liegen für die Gattungen *Maesopsis*, *Karwinskia*, *Rhamnus* und *Ventilago* vor. Außer Anthrachinonen und 1,8-Dihydroxynaphthalinderivaten sind gegenwärtig auch Naphthochinone und zahlreiche dimere Körper (Bianthracene und Anthracen-Naphthalin-Dimere) bekannt.

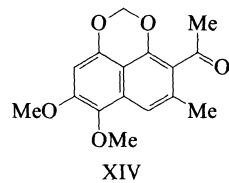
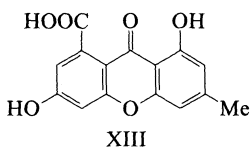
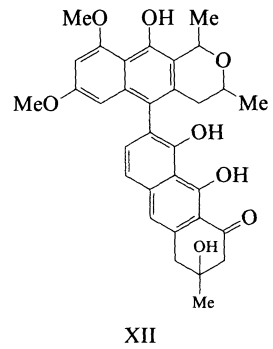
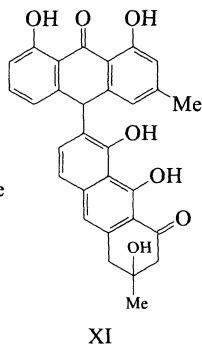
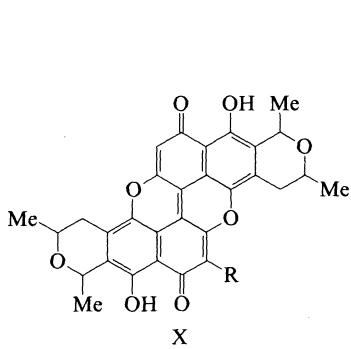
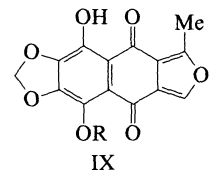
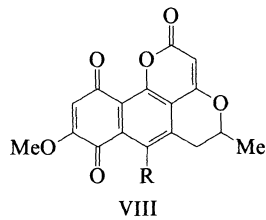
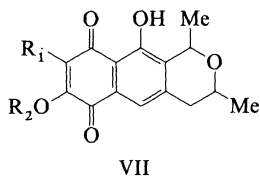
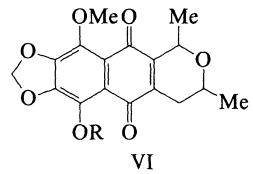
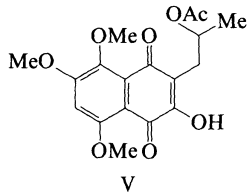
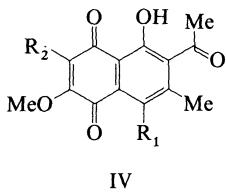
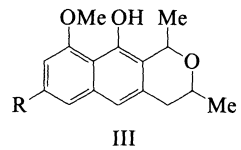
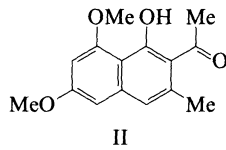
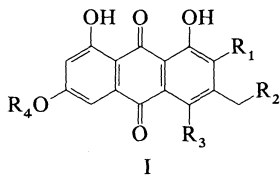
*Maesopsis eminii* enthält in der Wurzelrinde Chrysophanol, Cynodontin und ein Isomeres des letzteren (30).

*Karwinskia humboldtiana*, ein Strauch der südlichen U.S.A. und des angrenzenden Mexicos produziert Früchte mit neurotoxischen Samen; Samen lieferten die nicht-toxischen monomeren Körper Chrysophanol, 7-Methoxyeleutherin, 6-Hydroxy-7-methoxyeleutherin und Torachrysonmonomethylether und vier toxische Körper (31), welche später (10) auch aus Wurzelrinde erhalten und Karwinskiin, Humboldtion-A und -B und Eleutherogonzalon genannt wurden. Aus Wurzeln wurden

ebenfalls die antibiotisch aktiven Körper Karwinaphthol-A und -B und der bereits aus Samen bekannte Torachrysonmonomethylether erhalten (32).

*Rhamnus* (N. B. der Gattungsname wird hier konsequent als Maskulinum behandelt): Emodin ist Hauptanthrachinon von *Rb. alaternus*; es wird von Chrysophanol, Physcion und Alaternin begleitet; letzteres kommt in Rinde, Blatt und Blüten, aber nicht im Perikarp und Samen vor (33). Rinde von *Rb. catharticus* enthält  $\alpha$ - und  $\beta$ -Sorinin und  $\alpha$ -Sorigeninglucosid und die Anthrachinone Chrysophanol, Emodin, Physcion und Alaternin (34) und drei Hauptglykoside, Emodin-8-gentiobiosid, -glucosid und -primverosid (35). *Rb. fallax* (= *Oreoberzogia fallax*) enthält in der Rinde Alaternin und das Naphthochinon 2-Methoxystypantron (36). Die Rindenglykoside von *Rb. frangula* (= *Frangula alnus*) wurden intensiv bearbeitet; die umfassendsten Untersuchungen wurden durch SAVONIUS (37) ausgeführt; bei Berücksichtigung der Emodinglykoside Frangulin-A (6-Rhamnosid), Frangulin-B (6-Apiosid [38]), Emodinglucosid-B (8-Glucosid) und der 6,8-Bisglykoside Glucofrangulin-A und -B wurden in Finnland zwei Chemodeme beobachtet; bei 19 von 114 selbst gesammelten Rindenmustern war Emodinglucosid-B reichlich vorhanden, während es bei den übrigen 95 nicht nachweisbar war; außer Anthrachinonglykosiden kommen in der Rinde auch drei 1,8-Dihydroxy-2-acetylnaphthalinglykoside vor (39); Samen lieferten Aloe-emodin, das eine gewisse zytostatische Wirkung besitzt (40). Aus *Rb. napalensis* wurden Emodin, Physcion und Citreorosein isoliert (17). Musizin, Emodin, Physcion und Frangulin-A aus Ganzpflanzen von *Rb. procumbens* (41). Rinde von *Rb. purshianus* enthält hauptsächlich Glykoside von Emodin, Emodinanthron und Aloe-emodin und geringere Mengen Chrysophanol-, Physcion- und Physcionanthron-Glykoside; die Anthraglykoside sind in den Zellvacuolen lokalisiert und treten vorzüglich in den Markstrahlzellen auf (42). Blätter von *Rb. staddo* enthalten Flavonol- und Anthrachinonglykoside (43). Ganzpflanzen von *Rb. triquetrus* lieferten außer Emodin und Frangulin auch Chrysophanol, Emodin und Physcion und PS (44). Physcion-8-gentiobiosid aus Stamm von *Rb. virgatus* (44a).

*Ventilago*: Calyculaton ist ein neues Anthrachinon aus Stammrinde von *V. calyculata* (45); viel ausführlicher wurde Wurzelrinde untersucht; sie lieferte viele Anthrachinone (46), drei Emodinglykoside (47), das Naphthochinon 2-Methoxystypantron und das mutmaßlich acetogene Xanthon Calyxanthon (48), die Benzisochromanchinone Ventilochinon-I, -J und -K (49), die Chinonlactone Ventilatone-A und -B und die dimeren, blauen Benzisochromanchinone Ventilein-A und -B (50). Auch im Falle von *V. mad(e)raspatana* wurde ein überraschender Reichtum an Polyketiden in der Wurzelrinde beobachtet: Außer weitverbreiteten Anthrachinonen auch Islandicin, Xanthorin, Ventinon-A und -B (46), die Naphthalene Ventilaginin und Ventilagol und die Naphthochinone Maderon, Cordeauxion (bekannt von der Leguminose *Cordeauxia edulis*) und Isocordeauxion (48), die Benzisochromanchinone Ventilochinon-A bis -H (49) und die Isofuranonaphthochinone Ventilon-A bis -E (51). Definitive Struktur des Ventilagons (nicht verwechseln mit Ventilaginin aus indischem *V. maderaspatana*) aus dem australischen *V. viminalis* (52).



Offensichtlich ist der Polyketid-Sekundärstoffwechsel bei den Anthrachinone speichernden Gattungen der Rhamnaceen stark differenziert. Die Polyketidmuster sind pflanzenteil- und taxon-spezifisch.

*Alkaloide* (Abb. 472) — In der Familie sind Peptidalkaloide und Benzylisochinoline im weitesten Sinne häufig. Da beide Alkaloidklassen zuweilen in einer Art gemeinsam (63, 66, 71, 77, 79) oder in einer Gattung alternierend (*Discaria*) beobachtet wurden, erscheint getrennte Besprechung der zwei grundverschiedenen Alkaloidtypen im Rahmen der Familie nicht mehr angebracht. Von den Rhamnaceen sind übrigens auch 2,6-disubstituierte Piperidinderivate, welche vielleicht wie das Pinidin einen acetogenen Ursprung haben, und Maytansinoide (vgl. Bd. VIII, S. 225) bekannt geworden.

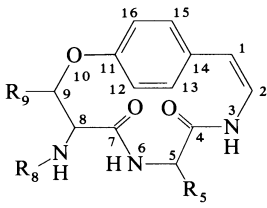
Die Peptidalkaloide (Bd. VI, S. 66–67) werden gegenwärtig meistens Cyclopeptidalkaloide genannt, da sie einen 13-, 14- oder 15-gliedrigen Macrocyclus enthalten. Für den bei einer Reihe von Sippen ausschließlich vorkommenden 14-Macrocyclus wurde die Bezeichnung „Phencyclopeptin“ vorgeschlagen; die entsprechenden Alkaloide sind 5,8,9-trisubstituierte Phencyclopeptine (53). TSCHESCHE (54) gliedert nach der Größe des Macrocyclus (13-, 14- oder 15-gliedrig) und nach der Natur der an der Ringbildung beteiligten Hydroxyaminosäuren. Eine andere Klassierung (55) berücksichtigt die am Ring beteiligten Bausteine, den basischen Substituenten an der Aminogruppe der  $\beta$ -Hydroxyaminosäure und die Ringgröße (13, 14 oder 15): Total vier Bausteine = Typ 4 (14, 15); total fünf Bausteine = Typ 5 (13, 14). Die Peptidalkaloide mit 15-gliedrigem Ring weichen in Bau etwas ab, und Lasiodin ist das einzige nicht-zyklische Alkaloid dieser Gruppe; die in Bd. VI, S. 67, wiedergegebene Ziziphin-Struktur wurde korrigiert (86); es ist ein Typ 5 (13)-Peptidalkaloid.

Abb. 471. Anthra- und Naphthochinone und biogenetisch verwandte acetogene Aromaten der *Rhamnaceae*

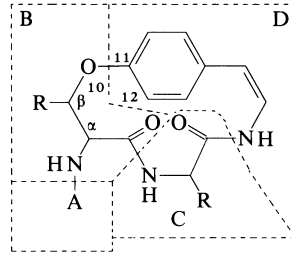
I = Alaternin ( $R_1 = OH, R_2 = R_3 = R_4 = H$ ), Citreorosein ( $R_1 = R_3 = R_4 = H, R_2 = OH$ ), Calyculaton ( $R_1 = R_3 = OH, R_2 = H, R_4 = Me$ ) und Ventinon-A ( $R_1 = Me, R_2 = H, R_3 = OH, R_4 = Me$ ) ● II = Torachrysonmonomethylether ● III = Karwinaphthol-A ( $R = H$ ) und Karwinaphthol-B ( $R = OMe$ ) ● IV = Methoxystypandron ( $R_1 = R_2 = H$ ) und Cordeauxion ( $R_1 = R_2 = OH$ ) ● V = Maderon ● VI = Ventilochinon-A ( $R = H$ ) und -B ( $R = Me$ ) ● VII = Ventilagon ( $R_1 = Me, R_2 = H$ ), Ventilochinon-H ( $R_1 = OMe, R_2 = Me$ ) und -I ( $R_1 = OH, R_2 = Me$ ) ● VIII = Ventilaton-A ( $R = H$ ) und -B ( $R = OH$ ) ● IX = Ventilon-A ( $R = H$ ) und -B ( $R = Me$ ) ● X = Ventilein-A ( $R = H$ ) und -B ( $R = OMe$ ) ● XI = Humboldtion-A,  $C_{30}H_{24}O_7$  ● XII = Karwinskion,  $C_{32}H_{32}O_8$  ● XIII = Calyxanthon,  $C_{15}H_{10}O_6$  ● XIV = Mögliche Struktur des Ventilaginons nach A. B. HUGHES and M. V. SARGENT, J. C. S. Perkin I 1989, 449.

- III = Benzisochromannaphthol
- VI–VIII = Benzisochromannaphthochinone
- IX = Isofuranonaphthochinone
- X = Blaue Benzisochromannaphthochinon-Dimere
- XI + XII = Neurotoxine von *Karwinskia humboldtiana*:
  - XI = Bianthracenderivat;
  - XII = Anthracen-Benzisochroman-Dimer

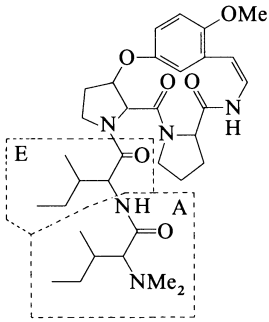




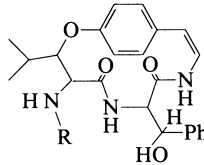
I



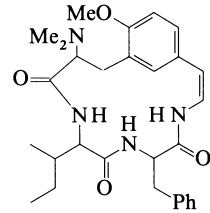
II



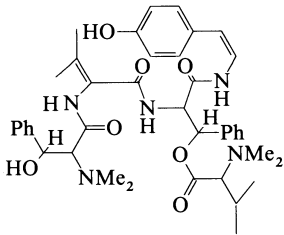
III



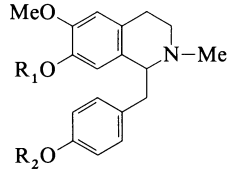
IV



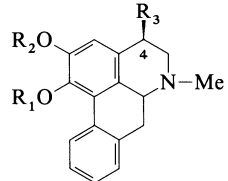
V



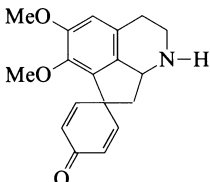
VI



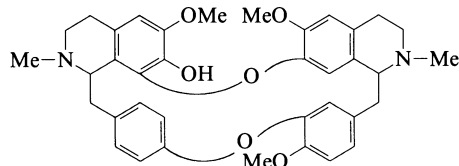
VII



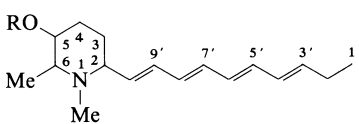
VIII



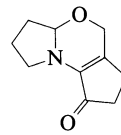
IX



X



XI



XII

N. B. Die folgenden von den Rhamnaceen bekannten Verbindungen sind Cyclopeptidalkaloide:

Adouetine	Frangufolin	Mauritine
Abyssenine	Frangulanin	Mucronine
Americin	Hovenine	Nummularine
Amphibine	Hysudricanin-A	Pubescin
Aralionine	(= Hysodricanin-A)	Rugosanin-A
Coeanothine	Integerrin	Sativanine
Crenatin-A	Integerrenin	Scutianine
Daechucyclopeptid	Integerressin	Texensin
Discarine	(= Integerrisin)	Ziziphine
Franganin	Jubanine	(= Zizyphine)

N. B. Die Andeutung der einzelnen Cyclopeptide ist in der Literatur nicht immer eindeutig. Scutianin-C von Ref. [72] entspricht beispielsweise Scutianin-D, -E und -G von TSCHESESCHES Gruppe.

Die Benzylisochinoline sind in der Familie mit den biogenetisch einfachen Benzyltetrahydroisochinolin, Proaporphinen, Aporphinen, Oxoaporphinen und Bisbenzylisochinolin vertreten. Weitere Typen dieser Alkaloidfamilie wurden vorläufig bei den Rhamnaceen nicht beobachtet. Übersichtsberichte vgl. Bd. VIII, S. 110, und in diesem Band bei den *Menispermeaceae*.

Abb. 472. Einige Alkaloide der *Rhamnaceae*

I = Phencyclopeptin = 14-gliedriges Grundgerüst von vielen Cyclopeptidalkaloiden (53) ●  
 II = Bau und Einteilung der Cyclopeptidalkaloide nach (55): A = N-Dimethylaminosäure beim Typ 4 (4 Bausteine), B =  $\beta$ -Hydroxyaminosäure, C = am Ringaufbau beteiligte Aminosäure, D = Tyraminderivat; bei 13-gliedrigem Ring ist O<sub>10</sub> mit C<sub>12</sub> verknüpft; bei Typus 5 ist zwischen A und B eine weitere Aminosäure (E) eingeschaltet: A-E-(B-D-C) ●  
 III = Ziziphin: revidierte Struktur = Zizyphin-A, Typus 5 (13) ● IV = Scutianin-C (R = Ph-CH<sub>2</sub>-CH[NMe<sub>2</sub>]-CO-) und Scutianin-C (R = Ph-CH=CH-CO-) [72]; Typus 4 (14) ● V = Mucronin-A; Typus 4 (15) ● VI = Nicht-cyclisches Peptidalkaloid Lasiodin aus *Lasiodiscus marmoratus* ● VII = Armpavin (R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = H), O-Methylarmepavin (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = Me) und N-Demethylcolletin (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = Me; Colletin aus *Colletia spinosissima* ist die entsprechende quartäre Base (= N<sup>+</sup>Me<sub>2</sub> · X<sup>-</sup>) ● VIII = Nuciferin (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = Me, R<sub>3</sub> = H) und 4-Episteporphin (R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> = -CH<sub>2</sub>-, R<sub>3</sub> = OH) ● IX = Stepharin ● X = Faralaotrin ● XI = Cryptophorin, C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>ON (R = H) und dessen Acetat (R = Ac) ● XII = Daechualkaloid-A, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>

N. B. Zuweilen ist A (Formel II und III) eine N-Monomethylaminosäure (z. B. bei den 13-gliedrigen Nummularin-P und Sativanin-C) oder eine Aminosäure ohne N-Methylierung (z. B. beim 13-gliedrigen Nummularin-S, C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> [83])

N. B. Die folgenden von Rhamnaceen bekannt gewordenen Alkaloide gehören zur Benzyltetrahydroisochinolin-Familie:

Armepavin	Limacin	Norboldin
Boldin	Liriodenin	Norglaucin
Coclaurin	Magnoflorin	Nornuciferin
N-Demethylcolletin	O-Methylarmepavin	Nuciferin
1,2-Dimethoxy- 11-hydroxyaporphin	N-Methylasimilobin	Oxonuciferin
Episteporphin	N-Methylcoclaurin	Stepharin
Faralaotrin	O-Methylauricin	Yuziphin
	Norarmepavin	Yuzirin

Die folgenden Angaben dienen zur Orientierung über die Verbreitung von Alkaloiden in der Familie; sie machen keineswegs Anspruch auf vollständige Erfassung der neueren Literatur.

*Alphitonia*: Vier Arten untersucht; nur in Blättern von *A. macrocarpa* Cyclopeptide beobachtet; 0,004% Adouetin-X (92).

*Alaliorbamnus vaginata*: Aralionine-A bis -C aus Rinde (56).

*Bathiorbamnus cryptophorus*: Blätter mit 0,9 und Samen mit 1,3% Alkaloiden; Piperidinderivate Cryptophorin, Cryptophorinacetat und Cryptophorinin (57).

*Ceanothus*: Analyse von drei Pflanzen von *C. integerrimus*, zwei von var. *integerrimus* und eine von var. *californicus*; Variation der Alkaloidspektren zwischen Populationen und zwischen Taxa; Integerressin war nicht vorhanden; gesamthaft 4 neue Cyclopeptidalkaloide und Discarin-B, Integerrin und Integerrenin beobachtet (53). Wurzelrinde von *C. sanguineus* mit 0,22% Alkaloiden; Coeanothin-B, Discarin-B, Frangufolin, Adouetin-Y' (= Myrianthin-B), ein Isomer von Adouetin-Y' und eines der neuen (53) Alkaloide von *C. integerrimus* (58).

*Colubrina*: *Colubrina asiatica* enthält O-Methylauricin in Rinde und Magnoflorin in Blättern (6). *Colubrina faralaoetra* tritt auf Madagaskar in drei Unterarten auf, subsp. *faralaoetra*, *sinuata* und *trichocarpa*; alle haben chinonfreie, saponin- und alkaloidhaltige Blätter und Rinden; Hauptalkaloide von subsp. *faralaoetra* sind Nuciferin, Limacin und Faralaotrin und eines der Nebenalkaloide ist 4-Episteporphin (59); subsp. *sinuata* hat Magnoflorin, Nuciferin, N-Methylasimilobin, Limacin, Faralaotrin und Coclaurin (nur in Stammrinde) als Hauptalkaloide; als Nebenalkaloide wurden u. a. das Proaporphin Stepharin und das Oxoaporphin Liriodenin nachgewiesen (60); bei subsp. *trichocarpa* wurden Nuciferin, Norglaucin (nur im Blatt), Magnoflorin (nur in Rinde) und Limacin als Hauptalkaloide beobachtet (7). *C. texensis* lieferte Spuren (< 1 ppm) der Maytansinoide Colubrinol, Colubrinolacetat und Maytanbutin (61) und 0,0005% des Cyclopeptidalkaloids Texensin (62).

*Discaria*: Je nach Sippe Benzylisochinolinalkaloide oder Cyclopeptidalkaloide oder beide (63). *D. crenata* vgl. Bd. VI, S. 794. Neue Discarine aus Wurzelrinde von *D. febrifuga* (63a). *D. longispina* enthält in Wurzeln Adouetin-Y', Discarin-A und -B, Frangufolin und Frangulanin (64). Die australische Art *D. pubescens* enthält in beblätterten Zweigen je nach Muster Peptidalkaloide (Pubescin [65]) oder Benzylisochinoline (Coclaurin [66]). *D. serratifolia*, eine polytypische Art von Chile, lieferte Armepavin, O-Methylarmepavin, N-Methylcoclaurin und N-Demethylcolletin

(var. *discolor* [67]), oder 1,2-Dimethoxy-11-hydroxyaporphin (var. *montana* [68]). *D. toumatou* von Neuseeland lieferte 0,062% Alkaloide mit über 50% N-Methylcocclaurin (69).

*Hovenia*: Wurzelrinde von *H. dulcis* und *tomentella* lieferten die Hovenine-A und -B und Frangulanin (70).

*Retanilla ephedra* von Chile enthält in Wurzeln Integerressin und Crenatin-A und in Wurzeln, Stamm und Blatt Boldin, Norboldin, Armepavin, N-Norarmepavin, Cocclaurin und N-Methylcocclaurin (71).

*Scutia buxifolia*: Lieferte die Scutianine-A bis -H und das nicht-basische Scutianen-C (56, 64, 72).

*Ziziphus*: Gattung, insbesondere *Z. jujuba* (= *Z. sativa* = *Z. vulgaris*) und *Z. mauritiana*, liefert Jujuben; beide Arten sind polytypisch und umfassen außerdem zahlreiche Cultivars (z. B. The Wealth of India, XI, S. 111–120; ferner [2]). Amphibine-A bis -I und Nuciferin aus Rinde von *Z. amphibia* (73). Aus Rinde von *Z. jujuba* (= *Z. sativa*) Jubanin-A und -B + 5 bereits bekannte Cyclopeptide (74) und die Sativanine-A bis -K (75), Frangufolin (76), Frangulanin, Adouetin-X (77); ferner Yuzirin (Formel Abb. 412 sub *Magnoliaceae*), Yuziphin (78) und Cocclaurin (Wurzelrinde [77]) isoliert; Früchte der var. *inermis*, ein wichtiges Heilmittel Koreas, Droge „Dae-chu“, lieferten Oxonuciferin, Nornuciferin, Daechucyclopeptid und das neuartige Alkaloid Daechualkaloid-A (79). *Z. mauritiana* lieferte die Mauritine-A bis -H (56); aus der var. *abyssinica* (= *Z. abyssinica*) stammen die Abyssenine-A bis -C (80), und aus der var. *hysudrica* (= *Z. hysudrica* Hole [= *Z. jujuba* var. *hysudricus* Edgew.]) wurde Hysodricanin-A (weil das Taxon *hysudrica* geschrieben wurde [56]) isoliert. *Z. mucronata* lieferte die Mucronine-A bis -H und die Abyssenine-A bis -C (Rinde) und Mucronin-G und -H, Abyssenin-C und N-Methylcocclaurin (Blatt) (80). Sehr intensiv wurde *Z. nummularia* bearbeitet; Wurzel- und Stammrinde enthalten komplexe Gemische von Peptidalkaloiden, z. B. Nummularine, Jubanin-A und -B, Mauritin-C und -D, Sativanin-G, Frangufolin (76, 81–85). Rinde von *Z. oenoplia* lieferte die Zizyphine-A bis -E, Abyssenin-A und -B (86, 87). Aus Rinde von *Z. rugosa* wurden Rugosanin-A, ein N-Formylcyclopeptid mit 13-gliedrigem Ring und ein Tetrahydroisochinolin, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>, isoliert (88). Rinde von *Z. spina-christi* von Nigeria lieferte Mauritin-A und -C und Amphibin-A, -E und -F (89), und in Saudi Arabien gesammelte Rinde enthielt Franganin, Mauritin-C und Sativanin-A (90). Aus Rinde von *Z. xylopyra* wurden Mauritin-D, Nummularin-B und -K und Amphibin-H erhalten (76, 91).

Über Cyclopeptidalkaloid-Ausbeuten in Höhen von 0,5–1,2 ppm wurde für Rinden der folgenden Arten berichtet (91 a): *Z. hutchinsonii* (Philippinen: Hysodricanin-A), *Z. hysudrica* (Pakistan: Nummularin-E) und *Z. joazeiro* (Brasilien: Amphibin-D) und *Z. rugosa* (Indien: Amphibin-D).

Offensichtlich sind die Cyclopeptidalkaloidspektren in der Gattung sehr vielgestaltig. Es variieren die Gehalte und die Alkaloidmuster außerordentlich stark; in den meisten Fällen ist die genaue Ursache dieser Variation (Pflanzenteile; Alter der Pflanzenteile; jahreszeitliche Schwankungen; Standortsfaktoren; genetischer Polymorphismus und Polytypismus; gewählte Isolationsverfahren) nicht bekannt. In der Gattung werden die Cyclopeptide bei gewissen Sippen von Benzylisochinoli-

nen begleitet. Hinsichtlich der Cyclopeptide lassen die gegenwärtige Kenntnisse folgende Gruppierungen der Arten zu (83):

Nur 14-gliedrige Cyclopeptide; *Z. joazeiro*, *mauritiana* p.p. und *spina-christi*

Nur 15-gliedrige Cyclopeptide; *Z. mauritiana* p.p. (i.e. *Z. abyssinica*)

13- und 15-gliedrige Cyclopeptide; *Z. mucronata* und *oenoplia*

13- und 14-gliedrige Cyclopeptide; *Z. amphibia*, *jujuba* (inkl. *sativa*) und *nummularia*

*Saponine, Sapogenine und freie Triterpene* (Abb. 473) — In der Familie überwiegen Dammarenol- und Lupeol-Abkömmlinge; Umbau des Basisskeletts kommt oft vor (vgl. auch S. 70 in Bd. VI; bei der vorletzten Formel muß es heißen Ebelinlacton).

*Alphitonia*: Blatt, Rinde und Holz von *A. excelsa*, *macrocarpa*, *petriei* und *whitei* lieferten Betulin, Betulinsäure, Betulonsäure, Ceanothsäure, Alphitolsäure und Alphitoxolid in pflanzenteil- und sippencharakteristischen Kombinationen (92).

*Ampeloxizyphus amazonicus* ist saponinhaltig; die Saponine wirken piscizid (93).

*Berberemia racemosa* enthält im Stamm Isoarborinol und zwei neue, isomere Monoterpenglucoside mit (+)- und (-)-Angelicoidenol (94) als Aglyka (95).

*Colletia paradoxa* (= *C. cruciata*), ein blattloser, dorniger Strauch der Rio de la Plata-Gegend lieferte 2,4% epicuticularen Wachs mit viel freien und veresterten Triterpen-alkoholen und -ketonen (Taraxerol, Germanicol, Lupeol, Taraxeron) (96).

*Colubrina*: Colubrinosid ist Hauptsaponin der Rinde von *C. arborescens* (97). Colubrinosid und Colubrin, zwei sedative Saponine aus Blättern von *C. asiatica*; sie haben Jujubogenin als genuines Sapogenin, das bei saurer Hydrolyse Ebelinlacton liefert; die Zuckerkette an OH-3 besteht aus Xyl, Gluc und Arab und enthält 2 resp. 3 Acetylresten (6). Aus Holz von *C. granulosa* Alphitol-, Ceanoth-, Betulin- und Granulosa- und Colubrinsäure (9).

*Emmenosperma*: Definitive Struktur der Jingull(in)säure aus *E. alphitonioides* (der Baum wird durch die Einheimischen „Jingull“ genannt [98]). Aus Rinde und Holz von *E. pancherianum* Betulin- und Ceanothsäure, ein Methylester eines Nortriterpens und ein Saponingemisch mit Jujubogenin und 24,25-Dihydrojujubogenin als genuinen Aglyka (99).

*Hovenia dulcis* hat saponinhaltige Wurzelrinde (100, 104) und Blätter (101–103); es liegen komplexe Saponingemische vor; die meisten Saponine haben Jujubogenin als genuines Sapogenin. Ebelinlacton, ein Artefakt der sauren Saponinhydrolyse, leitet sich im Gegensatz zu der Vermutung in Bd. VI, S. 71, nicht vom Lupeol, sondern von einem Dammarenolderivat (Jujubogenin und nächst verwandten Sapogeninen) ab (100); neues genuines Sapogenin Hovenolacton (102).

*Rhamnus napalensis* enthält Lupeol und PS (17).

*Trevoa*: Beblätterte Zweige von *T. trinervis* von Chile enthalten Saponine der Dammaran-Reihe mit den säureempfindlichen Trevoageninen-A bis -D als Aglyka (105, 106).

*Ventilago bombaiensis* enthält in Wurzeln Lupeol (107).

*Ziziphus*: Stammrinde von *Z. joazeiro* von Brasilien enthält Betulin- und Oleansäure (108) und Saponine mit Jujubogenin als Aglykon und aus 2 Arab und

1 Gluc aufgebaute Zuckerkette an OH-3; 0, 1 oder 2 OH-Gruppen der Zuckerkette tragen einen  $-O-SO_2-OH$ -Rest (109). *Z. jujuba* (inkl. *Z. sativa* und *Z. vulgaris*) wurde intensiv bearbeitet; Blätter enthalten Ziziphin, das das Empfinden für süß ausschaltet; Ziziphin ist ein diacetyliertes, bidesmosidisches Saponin mit Jujubogenin als Sapogenin (110); beblätterte Zweige lieferten ein Hauptsaponin mit Jujubogenin, Fucose, Glucose und Arabinose als Bausteinen (111); aus Rinde wurden Betulin, Betulinsäure und PS erhalten (25); Früchte lieferten die Triterpensäuren Betulin-, Betulon-, Maslin-, Alphitol- und Oleanonsäure und drei *p*-Cumarate der Alphitolsäure, sowie Maslinsäure-3-*cis-p*-cumarat (112) und die *Zizyphus*-Saponine-I bis -III und Jujubosid-B; alle sind 3-Glykoside des Jujubogenins. I und III haben neben Arab und Gluc 6-Desoxy-L-talose als Zuckerbaustein (113); Samen lieferten die Jujuboside-A und -B (100), ein 3-Pentaosid resp. ein 3-Tetraosid des Jujubogenins (114). Blätter von *Z. mauritiana* enthalten Octacosanol, Alphitolsäure und ein Saponin (115), und aus dem Stamm wurde ein Steroidsapogenin,  $C_{27}H_{44}O_6$ , isoliert und Zizogenin genannt (116). Blätter von *Z. nummularia* lieferten das Saponin Zizymin, ein Jujubogenin-3-triosid (117), und aus ganzen Pflanzen wurden neben Flavanonolen die Steroidsapogenine Manogenin und das isomere Nummularogenin,  $C_{27}H_{40}O_5$ , erhalten (27, 118). Rinde von *Z. rugosa* lieferte Betulin und Betulinsäure. Aus beblätterten Zweigen von *Z. spina-christi* Betulin- und Ceanothsäure isoliert (119).

Es fällt auf, daß Steroidsapogenine in der Familie bisher nur bei 2 *Zizyphus*-Arten beobachtet wurden, daß die Ausbeuten offensichtlich gering waren (max. 0,04%), und daß in allen drei Fällen (27, 116, 118) nur freie  $C_{27}$ -Sapogenine beobachtet wurden.

#### *Verschiedenes* —

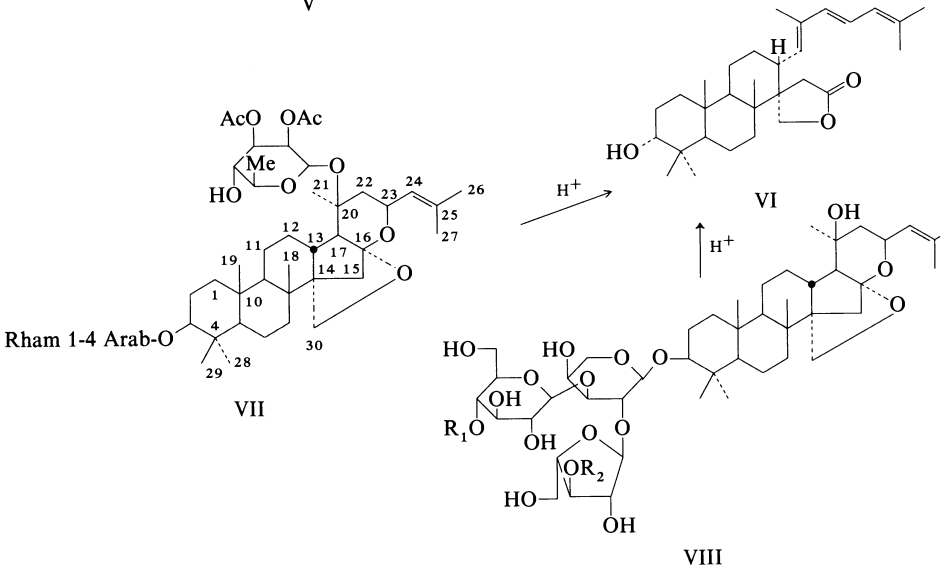
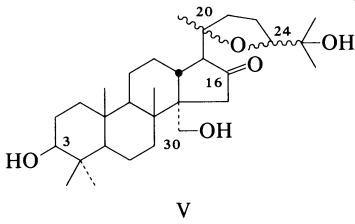
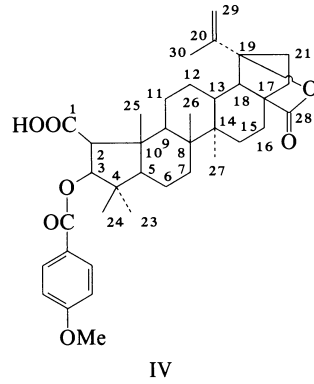
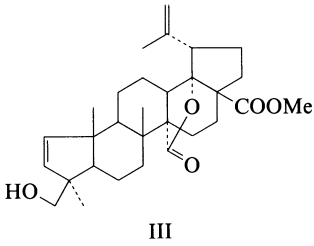
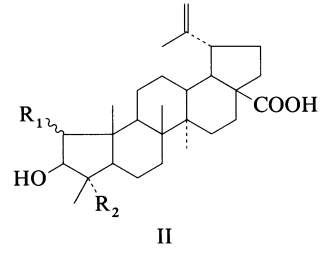
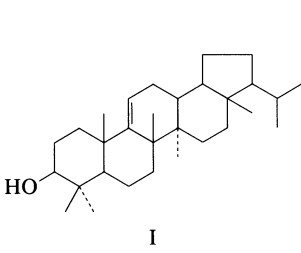
MCBARRON (Ref. [69], S. 349 von Bd. VIII) gab für *Pomaderris multiflora* schwache Cyanogenese an; da nur der GUIGNARD-Test verwendet wurde, kann dies nicht als Beweis für HCN-Abgabe gelten, da in der Familie mit dem Vorkommen von flüchtigen Chinonen zu rechnen ist.

Aus dem Blattwachs von *Zizyphus jujuba* (= *Z. sativa* = *Z. vulgaris*) wurden Terephthalsäure, ihr Monomethylester und in Mengen von über 0,2% ihr Dimethylester erhalten (120). Blätter von *Alphitonia whitei* lieferten Spuren Benzoesäure (92).

*Samenreserven* — Nach BARCLAY-EARLE (l. c. Bd. VII, S. 17) enthalten *Rhamnus frangula*, *Paliurus spina-christi* und *Phyllica excelsa, oleaefolia, pinea, plumigera* und *spicata* 10–20% Öl und 16–32% Protein; Stärke fehlte bei allen. Für das Samenöl von *Paliurus spina-christi* wurden Palmitin-, Stearin-, Öl- und Linolsäure als Hauptfettsäuren ermittelt (121).

#### Chemotaxonomische Betrachtungen

Es wird nach S. 75–76 von Bd. VI verwiesen. Ergänzend dazu sei erwähnt, daß neben Lupeolderivaten (frei und als Sapogenine) auch Sapogenine vom Dammantyp häufig sind, daß Isochinolin- und Cyclopeptid-Alkaloide auch gemeinsam in einer Art auftreten können, und daß Anthrachinone mutmaßlich auf die Gattun-



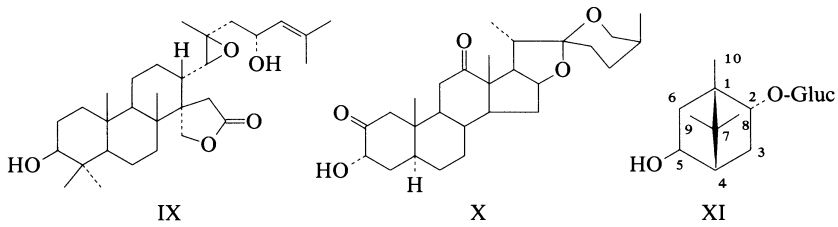


Abb. 473. Triterpene und Triterpensaponine und einige weitere Terpenoide der *Rhamnaceae*

I = Isoarborinol ● II = Granulosäure ( $R_1 = \alpha\text{COOH}$ ,  $R_2 = \text{CH}_2\text{OH}$ ) und Colubrinsäure ( $R_1 = \beta\text{CHO}$ ,  $R_2 = \text{Me}$ ) ● III = *Emmenosperma pancherianum*-Ester;  $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_5$  ● IV = Alplitexolid,  $\text{C}_{38}\text{H}_{50}\text{O}_7$  ● V = drei isomere Trevoagenine-A bis -C,  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_5$  ● VI = Ebelinlacton, Artefakt der sauren Saponinhydrolyse ● VII = Geschmackmodifizierendes, bidesmosidisches Saponin Ziziphin (nicht mit Cyclopeptidalkaloid Ziziphin oder Zizyphin-A verwechseln); genuines Aglykon = Jujubogenin ● VIII = Jujubogenin-3-glykosid-mono- und -disulfat aus *Zizyphus joazeiro* ( $R_1 = -\text{SO}_2-\text{OK}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ) und ( $R_1 = R_2 = -\text{SO}_2-\text{OK}$ ) ● IX = Hovenolacton,  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$  ● X = Nummularogenin,  $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{O}_5$ , eines der Steroidsapogenine von *Zizyphus nummularia* ● XI = Angelicoidenolglucosid aus *Berberchia racemosa*

I = Arboran-Typus Triterpen  
 II–IV = Lupeolderivate  
 V–IX = Triterpene und Triterpensaponine der Dammaran-Reihe

gen *Maesopsis*, *Karwinskia*, *Rhamnus* und *Ventilago* und möglicherweise einige bisher überhaupt nicht untersuchte Sippen beschränkt sind. Aus taxonomischer Sicht wären genaue Untersuchungen über Gerbstoffe und Gerbstoffbausteine wünschenswert.

#### Literatur

- (1) R. H. THOMSON, *Naturally occurring quinones. III Recent advances*, Chapman and Hall, London - New York 1987. ● (2) P. MUNIER, *Le jujubier et sa culture*, *Fruits* 28, 377–387 (1973). ● (3) M. A. NOBS, *Experimental studies on species relationships in Ceanothus*, Carnegie Inst. of Washington Publ. 623, Washington, D.C. 1963, 94 S. ● (4) A. R. CRAIG et al., *Phytochemistry* 10, 908 (1971). Auch PS, Betulin- und Ceanothsäure aus Wurzelrinde. ● (5) S. INOSHIRI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 34, 1333 (1986); *Phytochemistry* 26, 2811 (1987). Ausbeuten bei allen Stoffen einige ppm. ● (6) H. WAGNER et al., *Planta Medica* 48, 136 (1983). ● (7) HÉLÈNE GUINAUDEAU et al., *Planta Medica* 29, 54 (1976). ● (8) HÉLÈNE GUINAUDEAU et al., *Phytochemistry* 20, 1113 (1981). ● (9) J. N. ROITMAN and L. JURD, *Phytochemistry* 17, 491 (1978). ● (10) X. A. DOMINGUEZ et al., *Rev. Latinoamer. Quim.* 7, 46 (1976): auch Blätter enthalten derartige Neurotoxine; aus Wurzeln Karwinskion und Eleutherogonzalon isoliert; vgl. auch X. A. DOMINGUEZ and LETICIA GARZA, *Phytochemistry* 11, 1186 (1972): Chrysophanol und  $\beta$ -Amyrin aus Früchten. ● (11) INGRID RIESS-MAURER und H. WAGNER, *Tetrahedron* 38, 1269 (1982); auch *Tetrahedron Letters* 1979, 3695. ● (12) M. I. CHUNG et al., *C.A.* 99, 136 836 (1983). ● (13) J. C. DAUGUET et R. R. PARIS, *Plantes Méd. Phytothérapie* 8, 32 (1974). ● (14) JIAN WANG et al., *Phytochemistry* 27, 3995 (1988). Multiflorin war aus Früchten von *Rosa multiflora* bekannt. ● (15) M. PAYÁ et al., *Z. Naturforschung* 41 c, 976 (1986). ● (16) C.-



- N. LIN et al., *Phytochemistry* 21, 1466 (1982). ● (17) V. D. TRIPATHI et al., *Indian J. Chem.* 17B, 89 (1979). *Ganzpflanzen*. ● (18) A. SAKUSHIMA et al., *Phytochemistry* 22, 1677 (1983). ● (19) T. S. ZURABISHVILI and I. I. MONIAYA, *Khim. Prirod. Soedin.* 1974, 254. ● (20) H. WAGNER et al., *Phytochemistry* 13, 857 (1974). *Vgl. Ref.* [11]. ● (21) V. LAKSHMI and J. S. CHAUHAN, *J. Indian Chem. Soc.* 53, 739 (1976). Auch Tetratriacontan-22-ol-13-on, Tetratriacontansäure und PS isoliert. ● (22) W. S. Woo et al., *Phytochemistry* 18, 353 (1979). Spinosin = Swertisin-2''-glucosid. ● (23) W. S. Woo et al., *ibid.* 19, 2791 (1980). Acylierende Säuren = *p*-Cumar-, Ferula- und Sinapinsäure. ● (24) N. OKAMURA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 29, 3507 (1981). Ebenfalls zwei Benzylalkoholglykoside Zizybeosid-I und -II und drei Vomifoliolglykoside, Roseosid und Zizyvosid-I und -II, isoliert. ● (25) S. DEVI et al. *Fitoterapia* 58, 58 (1987). Isoliert wurden die Aglyka K und M. ● (26) C. SOULELES and G. SHAMMAS, *Fitoterapia* 59, 154 (1988). ● (27) S. K. SRIVASTAVA and J. S. CHAUHAN, *Planta Medica* 32, 384 (1977). ● (28) Y. C. TRIPATHY et al., *Fitoterapia* 59, 158 (1988). ● (29) M. A. M. NAWWAR et al., *Phytochemistry* 23, 2110 (1984). ● (30) O. EKPA et al., *Planta Medica* 51, 528 (1985). ● (31) D. L. DREYER et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 97, 4985 (1975); *J. Org. Chem.* 43, 1253 (1978). ● (32) L. A. MITSCHER et al., *Phytochemistry* 24, 1681 (1985). ● (33) CH. I. ABOU-CHAR and S. N. SHAMLIAN, *Quart. J. Crude Drug Res.* 18, 49 (1980). ● (34) H.-W. RAUWALD und H.-D. JUST, *Planta Medica* 42, 108, 244 (1981). ● (35) H.-W. RAUWALD, *Z. Naturforschung* 38c, 170 (1983). ● (36) H.-W. RAUWALD und H. MIETHING, *ibid.* 38c, 17 (1983). ● (37) K. SAVONIUS, *Phytochemical and chemotaxonomic studies on Frangula alnus (Rhamnaceae)*, Thesis Univ. Helsinki, School of Pharmacy, Helsinki 1980; mit 7 Sonderdrucken aus *Farm. Aikakauslehti* 80, 230 (1971); 81, 85 (1972); 82, 136 (1973); 84, 21, 37 (1975) und *Acta Pharm. Fenn.* 89, 37, 231 (1980). ● (38) H. WAGNER und G. DEMUTH, *Tetrahedron Letters* 1972, 5013; *Z. Naturforschung* 29c, 204 (1974). ● (39) M. ROSCA and V. CUCU, *Planta Medica* 28, 178 (1975). ● (40) S. M. KUPCHAN and AZIZ KARIM, *Lloydia* 39, 223 (1976). ● (41) S. P. D. DURIVEDI et al., *Phytotherapy Research* 2, 51 (1988). ● (42) A. J. J. VAN DEN BERG, *Production of anthraquinones, anthrones and dianthrones by plant cell cultures of Rhamnus purshiana and Rhamnus frangula*, Diss. Univ. Utrecht 1987; auch *id.* and R. P. LABADIE, *Planta Medica* 50, 449 (1984). ● (43) A. POURVEUR, *J. Pharm. Belg.* 28, 681 (1973). Chrysophanol, Emodin, K, Rhamnocitrin und Glykoside derselben. ● (44) S. A. AHMAD and A. ZAMAN, *Phytochemistry* 12, 1826 (1973); S. N. RAM et al., *Fitoterapia* 59, 78 (1988). ● (44a) S. B. KALIDHAR and P. SHARMA, *Phytochemistry* 23, 1196 (1984). ● (45) G. S. MISRA and S. M. CHANDHOK, *Indian J. Chem.* 20B, 721 (1981). ● (46) B. K. RAO et al., *Phytochemistry* 22, 2583 (1983); 23, 2104 (1984). ● (47) J. U. M. RAO et al., *J. Nat. Prod.* 49, 343 (1986). ● (48) T. HANUMAIAH et al., *Phytochemistry* 24, 1811 (1985). ● (49) T. HANUMAIAH et al., *Phytochemistry* 24, 2373 (1985). ● (50) *Eid.*, *ibid.* 24, 2669 (1985). ● (51) *Eid.*, *Tetrahedron* 41, 635 (1985). ● (52) R. G. COOKE et al., *Austral. J. Chem.* 33, 303 (1980). ● (53) J. C. LAGARIAS, *J. Nat. Prod.* 42, 220 (1979). ● (54) R. TSCHESCHE and E. U. KAUSSMANN, *The cyclopeptide alkaloids*, *The Alkaloids* 15, 165–205 (1975). ● (55) MADELAINE M. JOULLIÉ and RUTH F. NUTT, *Cyclopeptide alkaloids*, *Alkaloids: Chem. Biol. Perspectives* 3, 113–168 (1985). ● (56) R. TSCHESCHE et al., *Phytochemistry* 16, 1025 (1977). ● (57) J. BRUNETON et A. CAVÉ, *Tetrahedron Letters* 1975, 739; *Plantes Méd. Phytothérapie* 9, 21 (1975). ● (58) J. C. LAGARIAS, *J. Nat. Prod.* 42, 663 (1979). ● (59) HÉLÈNE GUINAUDEAU et al., *Planta Medica* 27, 304 (1975). ● (60) *Eid.*, *ibid.* 30, 201 (1976). ● (61) M. C. WANI et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1973, 390; M. E. WALL et al., *Lloydia* 36, 436 (1973). Die *Colubrina*-Maytansinoide werden in *Colubrina* wahrscheinlich durch Mikroorganismen synthetisiert. ● (62) M. C. WANI et al., *Tetrahedron Letters* 1973, 4675. ● (63) A. H. SHAH and I. R. C. BICK, *Fitoterapia* 59, 485 (1988). ● (63a) A. MOREL, P. HENNIG et al., *Z. Naturforschung* 39b, 1825 (1984); 41b, 1180 (1986). ● (64) M. GONZALEZ SIERRA et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1972, 915; *Phytochemistry* 13, 2865 (1974); V. M. MERKUZA et al., *Phytochemistry* 13, 1279 (1974). ● (65) R. TSCHESCHE et al., *Phytochemistry* 19, 1000 (1980). ● (66) S. PANICHANUN and I. R. C. BICK, *Planta Medica* 50, 454 (1984). Material nach drei extrem trockenen Jahren gesammelt; darum jetzt keine Cyclopeptide? ● (67) R. TORRES et al., *J. Nat. Prod.* 42, 430 (1979). ● (68) A. RIVERA et al., *J. Nat. Prod.* 47, 1040 (1984). ● (69) S. PANICHANUN et al., *J. Nat. Prod.* 45, 777 (1982). ● (70) M. TAKAI et al., *Phytochemistry* 12, 2985 (1973); *Chem. Pharm. Bull.* 23, 2556 (1975). ● (71)

D. S. BHAKUNI et al., Rev. Latinoamer. Quim. 5, 158 (1974). ● (72) A. F. MOREL et al., Phytochemistry 18, 473 (1979). ● (73) R. TSCHESCHE et al., Chem. Ber. 105, 3094 (1972); 107, 1329 (1974). ● (74) R. TSCHESCHE et al., Phytochemistry 15, 541 (1976). Auch Mauritin-A, Mucronin-D, Amphibin-H und die Nummularine-A und -B isoliert. ● (75) R. TSCHESCHE et al., Phytochemistry 18, 702 (1979); A. H. SHAH et al., Phytochemistry 23, 931 (1984); 24, 2765, 2768 (1985); 26, 1230 (1987); J. Nat. Prod. 48, 555 (1985); Planta Medica 52, 500 (1986). ● (76) S. DEVI et al., Phytochemistry 26, 3374 (1987). ● (77) H. OTSUKA et al., Phytochemistry 13, 2016 (1974). ● (78) R. ZIYAEV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1977, 239. ● (79) BYUNG HOON HAN et al., Tetrahedron Letters 28, 3957 (1987). ● (80) R. TSCHESCHE et al., Phytochemistry 13, 2328 (1974). Und hier zitierte Literatur. ● (81) R. TSCHESCHE et al., Chem. Ber. 107, 3180 (1974); Tetrahedron 31, 2944 (1975). ● (82) V. P. PANDEY et al., Phytochemistry 23, 2118 (1984); 25, 2690 (1986). ● (83) A. H. SHAH et al., Phytochemistry 28, 305 (1989). ● (84) G. A. MIANA and A. H. SHAH, Fitoterapia 56, 363 (1985). ● (85) S. P. D. DIWEDI et al., J. Nat. Prod. 50, 235 (1987). ● (86) R. TSCHESCHE et al., Tetrahedron Letters 1973, 2577. Das frühere Ziziphin wird jetzt Zizyphin-A genannt. ● (87) B. K. CASSELS et al., Tetrahedron 30, 2461 (1974). ● (88) V. B. PANDEY et al., Phytochemistry 27, 1915 (1988). ● (89) R. TSCHESCHE et al., Phytochemistry 13, 1633 (1974). ● (90) A. H. SHAH et al., Fitoterapia 57, 452 (1986). ● (91) V. B. PANDEY et al., J. Nat. Prod. 49, 939 (1986). ● (91a) R. TSCHESCHE et al., Pharmazie 36, 511 (1981). ● (92) G. B. BRANCH et al., Austral. J. Chem. 25, 2209 (1972). ● (93) J. R. M. TEXEIRA et al., J. Ethnopharmacol. 10, 311 (1984). ● (94) U. MAHMOOD et al., Phytochemistry 22, 774 (1983). Erstmals Angelicoidenol aus Früchten von *Pleurospermum angelicoides* (*Umbelliferae*). ● (95) S. INOSHIRI et al., Phytochemistry 27, 2869 (1988). 13,5 und 25 ppm der Angelicoidenolglucoside. ● (96) P. MOYNA et al., Phytochemistry 22, 1283 (1983). ● (97) J. M. COLARD et al., J. Pharm. Belg. 31, 199 (1976). Untersucht wurde der Zuckerteil des Colubrinosids: 1 Arab + 1 Gluc + 1 Gal. ● (98) R. A. EADE et al., Austral. J. Chem. 26, 831 (1973). ● (99) G. V. BADDELEY et al., Austral. J. Chem. 33, 2071 (1980). ● (100) K. I. KAWAI et al., Phytochemistry 13, 2829 (1974). 5 Hovenoside aus Wurzelrinde. ● (101) Y. KIMURA et al., J. C. S. Perkin I 1923, 1923. 10 Saponine aus Blättern; Strukturen von Saponinen C2, D, G. ● (102) Y. KOBAYASHI et al., J. C. S. Perkin I 1982, 2795. Blattsaponine E und H mit Hovenolacton als genuinem Aglykon (= Sapogenin). ● (103) Y. OGIHARA et al., Chem. Pharm. Bull. 35, 2574 (1987). Saponin D und G sind bidesmosidisch. ● (104) O. INOUE et al., J. C. S. Perkin I 1978, 1289. Jujubogenin-3-glykoside Hovenosid-D, -G und -I aus Wurzelrinde. ● (105) A. G. GONZALEZ et al., An. Quim. (Madrid) 69, 817 (1973); J. C. S. Chem. Commun. 1974, 425; Tetrahedron Letters 1974, 2791. ● (106) CARMEN BETANCOR et al., Tetrahedron Letters 23, 1125 (1982); J. C. S. Perkin I 1983, 1119. ● (107) H. K. DESAI et al., Indian J. Chem. 14B, 474 (1976). ● (108) J. M. BARBOSA FILHO et al., J. Nat. Prod. 48, 152 (1985). ● (109) R. HIGUCHI et al., Phytochemistry 23, 2597 (1984). ● (110) Y. KURIHARA et al., Tetrahedron 44, 61 (1988). Ziziphin wirkt stärker geschmacksmodifizierend als Gymnemasäure; die Geschmacksqualitäten salzig, sauer und bitter werden nicht beeinflusst. ● (111) M. IKRAM et al., J. Nat. Prod. 44, 91 (1981). ● (112) A. YAGI et al., Chem. Pharm. Bull. 26, 1798, 3075 (1978). ● (113) N. OKAMURA et al., Chem. Pharm. Bull. 29, 676 (1981). ● (114) H. OTSUKA et al., Phytochemistry 17, 1349 (1978). ● (115) S. C. SHARMA and R. KUMAR, Pharmazie 37, 809 (1982). Das Saponin ist ein Jujubogenin-3-triosid mit 6-Desoxytalose, Glucose und Arabinose als Zuckerbausteinen. ● (116) S. K. SRIVASTAVA and S. D. SRIVASTAVA, Phytochemistry 18, 1758 (1979). Ausbeute etwa 400 mg/kg, also mehr als Spuren; Sapogenin frei vorhanden. ● (117) S. C. SHARMA and R. KUMAR, Phytochemistry 22, 1469 (1983). ● (118) S. K. SRIVASTAVA, J. Nat. Prod. 47, 781 (1984). Manogenin frei vorhanden; Ausbeuten nicht erwähnt. ● (119) M. IKRAM and H. TOMLINSON, Planta Medica 29, 288 (1976). ● (120) R. S. THAKUR et al., Planta Medica 28, 172 (1975). ● (121) Ts. M. DALAKISHVILY et al., Khim. Prirod. Soedin. 1985, 322.

## Nachtrag (Januar 1990)

*Discaria*: *Discaria chacaye* (= *Colletia chacaye*) von Chile enthielt O-Methylisothebain (1).

*Karwinskia*: Toxikologische Untersuchungen ergaben, daß die Früchte von *K. humboldtiana* neurotoxische (= T-544 = Karwinktion), laxierende (= T-496 = Humboldtianon-A) und pneumotoxische (T-514) Komponenten enthalten; T-496 kommt auch in Blättern vor, und grüne Früchte haben höhere Toxingehalte als reife Früchte (2). Es wurde gezeigt, daß T-496 auch in grünen Früchten von *K. calderonii*, *latifolia*, *mollis*, *parvifolia*, *rzedowskii*, *subcordata* und *venturensii* vorkommt, und in ihnen bei einigen Taxa von T-544 und (oder) T-514 begleitet wird (3).

*Mortonia scabrella* enthält Epiphotomortonin-C (4).

*Rhamnus*: Die Knospensharze von *Rb. catharticus*, *dahuricus*, *erythroxylo*n und *frangula* enthielten Rhamnazin, Rhamnocitrin, Rhamnetin, IRh, K und Q (5). *Rb. triquetrus* aus dem Himalaya enthielt K-7-methylether (6). In Anatolien kommen 21 Arten vor; bei der Bestimmung der Gesamtanthrachinone von Blatt, Rinde und Frucht wurden Spuren bis 3,8% gefunden: *Rb. alaternus*, *cordifolius* (viel in Rinde), *fallax*, *kayacikii*, *kurdicus*, *libanoticus*, *microcarpus*, *nitidus*, *oleoides*, *orbicularis*, *pallasii* (viel in Früchten) und *petiolaris* (7).

*Talguenea quinquevervia* von Chile lieferte aus Blättern 0,035% Betulinsäure und 0,15% Alkaloide mit Coclaurin, N-Methylcoclaurin und Armepavin (8).

*Ziziphus*: Aus Rinde von *Z. jujuba* wurden Lupeol, Betulinsäure und Zizberanal-säure und aus Wurzeln Ceanothsäure isoliert (9); Blätter lieferten ein balanophonin-ähnliches dihydrofuranoides Neolignan, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub> (10). Stammrinde von *Z. nummularia* lieferte noch Nummularin-S (11). Aus Rinde von *Z. rugosa* wurden noch die Cyclopeptidalkaloide Nummularin-P, Sativanin-H und Rugosamin-B1 gewonnen (12). *Z. vulgaris* var. *inermis* liefert die Droge ZIZIPHIFRUCTUS, welche als Neutral-schleim das Ziziphus-Arabinan und daneben einen sauren Schleim mit Galakturonsäure, Rham, Arab, Xyl und Gal als Bausteinen enthält (13).

## Literatur

- (1) C. CORREA et al., Bol. Soc. Chil. Quim. 32, 105 (1987): Ex Nat. Prod. Reports 6, 418 (1989). ● (2) M. V. BERMUDEZ et al., *Experimental intoxication with fruit and purified toxins of buckthorn (Karwinskia humboldtiana)*, Toxicon 24, 1091–1097 (1986); M. GUERRERO et al., *Extraction and quantification of toxins from Karwinskia humboldtiana (tullidora)*, ibid. 25, 565–568 (1987). ● (3) N. WAKSMAN et al., Rev. Latinoamer. Quim. 20, 27 (1989). ● (4) M. V. MARTINEZ, Spectroscopy 6, 129 (1988): Ex Nat. Prod. Updates No. 6026 (1989). ● (5) E. WOLLENWEBER et al., Z. Naturforsch. 27b, 567 (1972). ● (6) S. N. RAM et al., Fitoterapia 60, 273 (1989). ● (7) M. COSKUN, Int. J. Crude Drug Res. 27, 167 (1989). ● (8) R. TORRES y E. SANCHEZ An. Asoc. Quim. Argentina 62, 361 (1974); R. TORRES and M. PIÑA, Fitoterapia 60, 283 (1989). ● (9) A. B. KUNDU et al., Phytochemistry 28, 3155 (1989). ● (10) Y. FUKUYAMA et al., Planta Medica 52, 501 (1986): Isolation; S. ANTUS et al., Liebigs Ann. Chem. 1989, 593: Synthese Balanophonin (Formel S. 101 in Bd. VIII) und Ziziphus-Neolignan (mit -COOMe an Stelle von -CHO). ● (11) A. H. SHAH et al., Phytochemistry 28, 305 (1989). ● (12) Y. C. TRIPATHI et al., Phytochemistry 28, 1563 (1989). ● (13) M. TOMODA et al., Chem. Pharm. Bull. 21, 707 (1973).

**Rhizophoraceae** (Bd. VI, S. 77–82): Abb. 474

Polyphenole, Alkaloide und Schleime wurden weiterbearbeitet; außerdem fanden die Lipidfraktionen von Blatt und Rinde verschiedener Mangrove-Arten erhebliche Beachtung. Die Biologie der Tribus der *Rhizophoreae* (Mangrovepflanzen) wurde durch TOMLINSON (1) ausführlich behandelt.

*Polyphenole* — Die kondensierten Gerbstoffe und ihre Bausteine aus Rinde von *Kandelia candel* wurden ausführlich untersucht; es wurden isoliert (2): Chlorogensäure, die Catechine (+)-Afzelechin, (+)-Catechin, (+)-Gallocatechin und (–)-Epicatechin, die Dimeren PCy-B1, -B2, Cinchonain-IIa und -IIb, Kandelin-A1 und -A2 und drei Propelargonidindimere und neun trimere PCy, worunter PCy-C1 und die Kandeline-B1 bis -B4. Die Cinchonaine und Kandeline gehören zu den phenylpropanhaltigen (Kaffeensäure) PA.

*Schleim* — Das Wundgummi von *Rhizophora mangle* hat Gal, Rham, Arab und Galakturonsäure als Bausteine; die Hauptkette wird durch Rham und Galakturonsäure gebildet (3).

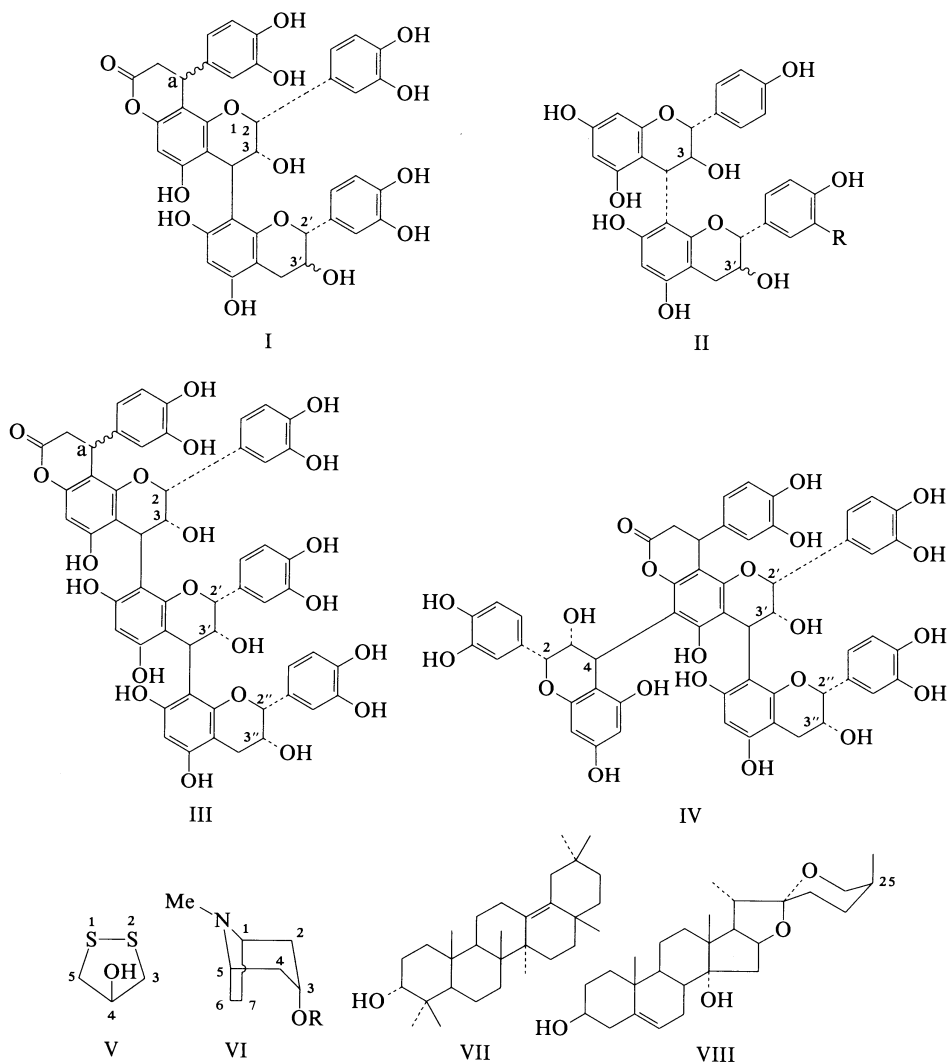
*Alkaloide* — Rinde von *Bruguiera cylindrica* lieferte Bruguierol, Isobruguierol, Bruguin (Tropanolester mit 3-Carboxy-1,2-dithiolan: Formel Bd. VI, S. 80) und den neuen Naturstoff 4-Hydroxy-1,2-dithiolan (4). Blatt von *Crossostylis biflora* lieferte Hygrin und Tropanon, Rinde von *C. multiflora* Tropanol und seine Ester mit Ferulasäure und mit 3-Carboxy-1,2-dithiolan (Bruguin) und Rinde von *C. sebertii* Tropanolbenzoat und Tropanolcinnamat (5). Rinde von *Cassipourea guianensis* lieferte das Bis-1,2-dithiolanylpyrrolidinderivat Gerrardi(i)n (Formel Bd. VI, S. 80) und als Nebenalkaloide zwei seiner S-Oxide (6).

*Wachse, Sterine und Triterpene* — Untersuchungen der Blattwachse von Mangrovepflanzen erfaßten Alkane, Triacontanol, Fettsäuren, Sterine und Triterpene; sie zeigten, daß pentazyklische Triterpene in der Familie verbreitet sind (Tabelle 199). Daneben wurde bisher ein einziges Mal ein Steroidsapogenin, das aus *Polygonatum odoratum* bekannte 25*S*-Spirost-5-en-3 $\beta$ ,14 $\alpha$ -diol (= Neoprazerigenin), isoliert: *Rhizophora mucronata* (12).

*Reservestoffe der Samen* — Die Samentriglyceride von *Anisophyllea laurina* wurden untersucht. Hauptfettsäuren sind Palmitin-, Palmitöl- und Ölsäure; daneben kommt auch 3% Vaccensäure vor (13).

## Chemotaxonomische Betrachtungen

Vgl. Bd. VI, S. 81–82 und Bd. VIII, S. 256–257. Das reichliche Vorkommen von pentazyklischen Triterpenen paßt gut zu der Annahme von Beziehungen zu Familien der *Myrtales* oder zu solchen der *Rosales*.

Abb. 474. Einige Inhaltstoffe der *Rhizophoraceae*

I = Cinchonain-IIa ( $\alpha$ -Phenyl in  $\alpha$ -Stellung,  $3'\alpha$ -OH) und Kandelin-A1 ( $\alpha$ -Phenyl in  $\alpha$ -Stellung,  $3'\beta$ -OH) und -A2 (epimer in Stellung a) ● II = Propelargonidine (R = H,  $3'\beta$ -OH; R = OH,  $3'\beta$ -OH; R = OH,  $3'\alpha$ -OH) ● III = Kandelin-B1 ( $\alpha$ -Phenyl in  $\alpha$ -Stellung) und -B2 (epimer in Stellung a) ● IV = Kandelin-B3 ● V = 4-Hydroxy-1,2-dithiolan ● VI: R = Feruloyl (= Tropanolferulat) oder 1,2-Dithiolan-3-carboxylat (= Bruguin; Bd. VI, S. 80) aus *Crossostylis multiflora* und Tropanol-benzoat (R = Bz) und -cinnamat (R = Cinnamoyl) aus *C. sebertii* ● VII = Gymnorhizol,  $C_{30}H_{50}O$  ● VIII = Neoprazzerigenin (Name von *Dioscorea prazzeri* abgeleitet) aus *Rhizophora mucronata*

N. B. Bei PA I–IV nur Heterocykli numeriert

Tabelle 199. Blattlipide von Mangrove-Rhizophoraceen

Taxon	Alkane	Triacontanol	Fettsäuren	Sterine (a)	Triterpene	Literatur
<i>Bruguiera gymnorrhiza</i>	+	+	+	+	+	7, 8, 9, 10, 11
<i>B. sexangula</i>	+	.	+	+	S	9
<i>Cerriops decandra</i> (in Ref. [7] als <i>C. roxburghii</i> ) (b)	.	+	.	+	+	7, 11
<i>C. tagal</i>	+	.	+	+	S	9
<i>Kandelia candel</i> (in Ref. [7] als <i>K. rheedii</i> ) (c)	.	-	.	+	+	7
<i>Rhizophora apiculata</i> (in Ref. [7] als <i>R. conjugata</i> )	+	+	+	+	+	7, 9
<i>R. mucronata</i>	+	.	+	+	+	9, 10, 11
<i>R. stylosa</i>	+	.	+	+	S	9

+ = nachgewiesen oder isoliert; - = nicht beobachtet; . = bisher diesbezüglich nicht untersucht; S = bisher nur Squalen nachgewiesen

a) Frei und verestert; bis fünf PS pro Art nachgewiesen (7, 9, 11).

b) Auch Rinde untersucht: Taraxerol isoliert (7).

c) Auch Rinde untersucht:  $\beta$ -Amyrin und Friedelin isoliert.

d)  $\beta$ -Amyrin, Taraxerol (7); Gymnorhizol (8);  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin, Lupeol, Oleanol- und Ursolsäure (11).

e) Taraxerol, Betulin, Betulinsäure (7);  $\alpha$ -Amyrin, Lupeol, Oleanol- und Ursolsäure (11).

f)  $\beta$ -Amyrin, Friedelin, Taraxerol.

g)  $\beta$ -Amyrin,  $\beta$ -Amyron, Taraxerol (7).

h)  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin, Lupeol, Betulin, Oleanol- und Ursolsäure (11).

## Literatur

- (1) P. B. TOMLINSON, *The botany of mangroves*, Cambridge Univ. Press, Cambridge etc. 1986. Mit Kapiteln *Utilization and Exploitation*, S. 163–170, und *Rhizophoraceae*, S. 317–360. ● (2) F. L. HSU et al., *Chem. Pharm. Bull.* **33**, 3142 (1985). ● (3) M. SARKAR and C. V. N. RAO, *Indian J. Chem.* **14B**, 919 (1976). ● (4) A. KATO and J. TAKAHASHI, *Phytochemistry* **14**, 1458 (1975); **15**, 220 (1976). ● (5) D. H. GNECCO MEDINA et al., *J. Nat. Prod.* **46**, 398 (1983). Arten von Neukaledonien. ● (6) A. KATO et al., *J. Nat. Prod.* **47**, 706 (1984); **48**, 289 (1985). ● (7) S. G. MAJUMDAR and G. PATRA, *J. Indian Chem. Soc.* **53**, 1241 (1976). ● (8) A. SARKAR and S. N. GANGULI, *Indian J. Chem.* **16B**, 742 (1978). ● (9) R. W. HOGG and F. T. GILLIAN, *Phytochemistry* **23**, 93 (1984). ● (10) S. MISRA et al., *Phytochemistry* **23**, 2823 (1984). ● (11) A. GHOSH et al., *Phytochemistry* **24**, 1725 (1985). ● (12) S. S. AHMED and S. I. HIADER, *Fitoterapia* **59**, 79 (1988). Ohne Angabe der Ausbeute und des betreffenden Pflanzenteils. ● (13) P. I. DEMYANOV et al., *Khim. Prirod. Soedin.* **1984**, 645.

## Nachtrag (Januar 1990)

Brasilianische Rinde von *Cassipourea guianensis* lieferte Gerrardin, Gerrardinsulfoxid und die drei neuen epimeren Alkaloide Guinensin-A bis -C,  $C_8H_{15}NOS_2$  (zusammen 0,0015%; sind wie Gerrardin N-Methylpyrrolidinderivate); -A und -B wirken insektizid: A. KATO et al., *Tetrahedron Letters* **30**, 3671 (1989).

Ein den Rhizophoraceen gewidmetes Symposium wurde publiziert (P. H. RAVEN and T. B. TOMLINSON (eds), *Rhizophoraceae-Anisophylleaceae: A symposium*, *Ann. Missouri Bot. Garden* **75**, 1258–1424 [1988]); mit 9 Beiträgen; einige wichtige Schlüsse sind:

Die *Rhizophoraceae* im herkömmlichen Sinne (vgl. Bd. VI, S. 77) sind unnatürlich; die *Anisophylleaceae* müssen ausgegliedert und als Familie *Anisophylleaceae* behandelt werden; sie gehören höchstwahrscheinlich in die Nähe der *Rosales-Saxifragales* (bei R. DAHLGREN, *Proposed classification* auf S. 1275 in *Rosales*). Die *Rhizophoraceae* s. str. gehören nicht zu den *Myrtales*; sie haben Affinitäten zu den *Geraniales* (z. B. *Erythroxylaceae* mit Hygrin- und Tropanalkaloiden) und *Celastrales*; DAHLGREN reiht sie den *Celastrales* und H.-D. BEHNKE (S. 1408) der Entwicklungsreihe, welche auch die *Linaceae* s.l. (i.e. inkl. *Hugoniaceae*: hier Pyrrolizidinalkaloide), *Ixonanthaceae*, *Oxalidaceae*, *Humiriaceae* und *Erythroxylaceae* umfaßt, also den *Geraniales* s.l., ein.

Von genauen Analysen der gerbstoffartigen Polyphenole aller vier Tribus der Rhizophoraceen im weiten Sinne sind taxonomisch aufschlußreiche Ergebnisse zu erwarten.

## Rhoipteleaceae (Bd. VI, S. 82–83)

Hydrolysierte Blattextrakte von *Rhoiptelea chiliantha* enthalten nach GIANNASI (Ref. [12a] auf S. 127 von Bd. VIII) E, M, K und Q, was vielleicht eher für Juglandaceen- als für Ulmaceen-Verwandtschaft spricht.

**Rhopalocarpaceae** (= *Sphaerosepalaceae*; Bd. VI, S. 83, 784)

Nach W. C. DICKISON (IAWA Bull. n.s. 9, 332–336 [1988]) sprechen die anatomischen Merkmale von *Diegodendron humbertii* Capuron von Madagaskar für Klassifikation dieser Sippe (monotypische Gattung) in oder neben den Sphaerosepalaceen. Vgl. auch bei *Diegodendraceae* und *Ochnaceae* in D. J. MABBERLEY, *The plant book; a portable dictionary of the higher plants*, Cambridge Univ. Press, Cambridge etc. 1987.

**Roridulaceae** (vgl. Bd. III, S. 322; Bd. VI, S. 727; Bd. VIII, S. 175)

Nach S. R. JENSEN et al. (Bot. Notiser 128, 148–180 [1975]) enthalten Blätter von *Roridula dentata* nicht identifizierte iridoide Glykoside (S. 172) und stehen sich *Biblys* (Australien) und *Roridula* (Südafrika) nicht so nahe, wie oft angenommen wird; die *Roridulaceae* sollten den *Ericales* eingegliedert werden (S. 174–175).

## Nachtrag

R. DAHLGREN (Monographs in Syst. Bot. Missouri Bot. Garden 25, 61–66 [1988]) kam aufgrund eingehender Analysen aller bekannten Merkmale zum Schluß, daß relativ geringe Verwandtschaft mit den *Biblyaceae* besteht. Die Familie umfaßt nur eine Gattung mit den zwei Arten *Roridula dentata* und *gorgonias*. Interne Harzkanäle fehlen; das harzige Exudat ist ein Produkt der Drüsenhaare; gerbstoffartige Verbindungen wurden in Samen nachgewiesen; in der Blattepidermis sind Calciumoxalatdrüsen vorhanden; nach S. R. JENSEN et al. (1975) enthalten Blätter von *R. dentata* geringe Mengen von nichtidentifizierten iridoiden Verbindungen; außerdem wird diese Art als gerbstoffreich und reichlich calciumoxalat-führend bezeichnet. Annahme von Verwandtschaft zu den *Cornales* oder *Ericales* drängt sich auf; in 1988 schlug DAHLGREN Klassifikation in den *Cornales* vor. Ergebnisse serologischer Untersuchungen weisen ebenfalls auf Affinitäten der *Roridulaceae* zu den *Cornaceae* und *Hydrangeaceae* hin (CORNELIA GRUND and U. JENSEN, *Systematic relationships of the Saxifragales revealed by serological characteristics of seed proteins*, Plant Syst. Evolution 137, 1–22 [1981]).

**Rosaceae** (Bd. VI, S. 84–130, 727–730, 784)

Die zahlreiche Früchte, Zier- und Arzneipflanzen (vgl. Ref. [1, 2]) liefernde Familie bietet auch heute noch viele systematische Probleme (vgl. [3]). In mancher Hinsicht erinnert sie in dieser Beziehung an die Ranunculaceen. Wie bei jenen wurden und werden in erster Linie Fruchttypen (Folliculi; Apfelfrüchte [Poma], Steinfrüchte [Drupae], Nüßchen [Achaenia]) zur Großgliederung (*Spiraeoideae*, *Maloideae*, *Prunoideae*, *Rosoideae*) verwendet. Dabei befriedigt aber auch hier diese



Klassifikation nur teilweise. Speziell die in den Tribus (sensu Syllabus 1964) *Quillajeae*, *Exocbordeae*, *Kerrieae*, *Adenostomeae* und *Dryadeae* vereinigten Gattungen veranlaßten oft Kritik an der gebräuchlichen Klassifikation. Wie bei den Ranunculaceen haben zytologische Untersuchungen (4–7) manches zum Verständnis der phylogenetischen Zusammenhänge innerhalb der Rosaceen beigetragen, obwohl zugegeben werden muß, daß wir noch weit von der tatsächlichen Klärung der Verwandtschaften entfernt sind (3). Es erscheint selbstverständlich, daß weitere Hilfswissenschaften zur Entschlüsselung der Verhältnisse herangezogen wurden. SAVILE (8) und EL-GAZZAR (9) wiesen darauf hin, daß phytopathogene Pilze Verwandtschaftsindikatoren bei Angiospermensippen sein können. Nach SAVILE sind insbesondere Rostpilze (*Uredinales*) für die Systematik der Gefäßpflanzen wertvoll. Im Falle der Rosaceen scheint jede der großen Gruppen (*Spiraeoideae*, *Prunoideae*, *Pomoideae*, *Rosoideae* s. str.) ihre eigene Pilzflora zu haben:

*Spiraeoideae*: Rostpilze relativ selten; *Gymnosporium*-Arten bekannt von *Spiraea*-, *Gillenia* (= *Porteranthus*)- und *Vauquelinia*-Arten. *Ochrospora*-Sippen auf *Aruncus*, *Spiraea* und einigen Pomoideen-Gattungen und auf *Prunus*.

*Pomoideae*: Die charakteristischen Rostpilze sind *Phragmidium*-Arten; von 15 Gattungen bekannt.

*Prunoideae*: Die Rostpilzgattung *Tranzschelia* ist charakteristisch für diese Gruppe von Rosaceen. Auch bestimmte *Earlia*-, *Puccinia*- und *Thekospora*-Arten sind von *Prunus* s.l. bekannt.

*Rosoideae* s. str. (i.e. Gattungen mit  $x = 7$ , [8]): Charakteristisch sind Rostpilze aus der Familie der *Phragmidiaceae* (Gattungen *Kuebneola*, *Frommea*, *Gerwasia*, *Hamaspora*, *Phragmidium*, *Triphragmium*, *Trachyspora* und *Xenodochnus*); ferner sind einige *Puccinia*-Arten von *Alchemilla*, *Fragaria*, *Geum* s.l., *Rosa* und *Waldsteinia* bekannt.

Rostpilze scheinen bei den *Neuradoideae*, *Chrysobalanoideae* und den *Rosoideae* mit  $x = 9$  (*Kerrieae*, *Adenostomeae*, *Dryadeae-Cercocarpinae*, *-Purshiiinae* und *-Dryadinae*) gänzlich zu fehlen. Auch einige *Spiraeoideae* (z. B. *Holodisceae*) scheinen nicht von Rostpilzen heimgesucht zu werden. Von *Dryas* sind andere phytopathogene Pilze bekannt, welche die übrigen Rosaceen nicht befallen.

Bemerkenswertes Ergebnis solcher Studien für die Rosaceen-Systematik sind das abweichende Verhalten der *Rosoideae* (sensu Syllabus) mit  $x = 9$ , der *Neuradoideae* und *Chrysobalanoideae*, und die Übereinstimmung der *Geinae* ( $x = 7$ ) mit den restlichen *Rosoideae* mit  $x = 7$ .

Auch die vergleichende Phytochemie hat wesentliches zum Verständnis der Verwandtschaftsverhältnisse beigetragen (vgl. Bd. VI; CHALLICE [10–12]; WALLAART [13, 14]). Die Ergebnisse neuer phytochemischer Arbeiten sollen anschließend in folgender Weise besprochen werden. Nach einigen allgemeinen Bemerkungen zu den Schleimzellen der Blätter und zu den Stoffklassen *cyanogene Glykoside*, *Polyphenole*, *Zuckeralkohole* werden neue Befunde nach Sippen geordnet behandelt. Dabei wird aus zwei Gründen eine vom Syllabus (1964) etwas abweichende Klassifikation verwendet. Einerseits ließen Systematiker wie JUEL (15) und HUTCHINSON (15a) die auf FOCKE zurückgehende Einteilung in 6 Unterfamilien (vgl. Bd. VI, S. 84–85) fallen, weil offensichtlich die *Spiraeoideae* und *Rosoideae* keine natürlichen Einheiten darstellen; sie bevorzugten eine größere Zahl von gleichwertigen, als

natürlich gewerteten Gruppen (bei HUTCHINSON 20 Tribus, inkl. *Neuradeae* und *Chrysobalanaeae*, und bei JUEL 13 Gruppen, von welchen die *Dryadoideae* den *Dryadeae* des Syllabus entsprechen). Andererseits hat sich gezeigt, daß auch das von JUEL stark betonte Merkmal *Bau und Orientation der Ovula* keineswegs unfehlbar ist (8). Der Besprechung der chemischen Merkmale der Familie soll folgende Gliederung zugrunde gelegt werden:

SPIRAEOIDEAE (typisch ist  $x = 9$ )

Quillajae: *Kageneckia* ( $x = 17$ ) und *Quillaja* ( $x = 14$ )

Gillenieae: *Gillenia* (= *Porteranthus*) und *Spiraeanthus*

Sorbarieae: *Chamaebatiaria*, *Lyonothamnus*, *Sorbaria*

Neillieae: *Neillia*, *Physocarpus*, *Stephanandra*

Spiraeaceae: *Aruncus*, *Luetkea*, *Sibiraea*, *Spiraea*

KERRIEAE ( $x = 9$ ): *Coleogyne*, *Kerria*, *Neviusia*, *Rhodotypos*

ADENOSTOMEAE ( $x = 9$ ): *Adenostoma*

DRYADEAE-Cercocarpinae ( $x = 9$ ): *Cercocarpus*

DRYADEAE-Purshiiinae ( $x = 9$ ): *Chamaebatia*, *Cowania*, *Purshia*

DRYADEAE-Dryadinae ( $x = 9$ ): *Dryas*, *Fallugia*

PRUNOIDEAE (typisch ist  $x = 8$ ): *Exochorda*, *Maddenia*, *Oemleria* (= *Nuttallia* = *Osmaronia*), *Prinsepia* (inkl. *Plagiospermum*), *Prunus* s.l. (inkl. *Pygeum*)

MALOIDEAE (= Pomoideae; typisch ist  $x = 17$ )

*Lindleya*  
*Vauquelinia* ( $x = 15$ ) } Früchte nicht fleischig

Maleae (Kernäpfel): *Amelanchier*, *Chaenomeles*, *Cydonia*, *Docynia*, *Eriobotrya*, *Malus*, *Pyrus*, *Sorbus*, *Photinia*, *Rhaphiolepis*, *Stranvaesia* u. a.

Crataegeae (Steinäpfel): *Cotoneaster*, *Crataegus* (hier auch  $x = 8$ ), *Dichotomanthes*, *Mespilus*, *Pyracantha* u. a.

ROSOIDEAE (typisch ist  $x = 7$ )

Ulmarieae: *Filipendula*

Rubeae: *Rubus*

Roseae: *Rosa*

Sanguisorbeae (= Poterieae): *Acaena*, *Agrimonia*, *Cliffortia*, *Hagenia*, *Margyri-carpus*, *Polylepis*, *Poterium*, *Sanguisorba*, *Tetraglochin* u. a.

Potentilleae: *Alchemilla* s.l. (hier  $x = 8$ ), *Comarum*, *Duchesnea*, *Fragaria*, *Hor- kelia*, *Ivesia*, *Potentilla* s.l., *Sibbaldia* u. a.

Dryadeae-Geinae ( $x = 7$ ): *Coluria*, *Geum* s.l., *Waldsteinia*

NEURADOIDEAE ( $x = 7$ ): *Grielum*, *Neurada*

CHRYSOBALANOIDEAE ( $x = 11$ ): *Chrysobalanus*, *Couepia*, *Hirtella*, *Parinari* u. a.

### Anatomische Merkmale

Schleimzellen kommen in der Blattepidermis (meistens in der oberen) bei vielen Rosaceen vor. Nach KRUCH (16) eignet sich dieses Merkmal kaum zur Charakterisierung von großen Gattungen oder gar von ganzen Triben; es ist jedoch taxonomisch trotzdem brauchbar, speziell wenn auch die Frequenz und die Verteilung der

Schleimzellen berücksichtigt werden. Häufig sind epidermale Schleimzellen beispielsweise bei den *Maloideae* und in den Gattungen *Potentilla* und *Rosa*, während sie bei *Rubus* und *Spiraea* relativ selten vorkommen; bei den *Chrysobalanoideae* wurden epidermale Schleimzellen bei 4 *Hirtella*-Arten, bei *Chrysobalanus icaco* und *Grangeria borbonica*, nicht aber bei 7 weiteren geprüften Arten beobachtet. Bei *Neurada procumbens* und *Grielum humifusum* und *tenuifolium* fehlen epidermale Schleimzellen; dagegen kommen bei allen drei im Blattinnern große Schleimidblasten vor (16, 17).

### Chemische Merkmale

*Cyanogene Glykoside* — Für Übersichtsberichte über Verbreitung, chemische Natur, chemischen Polymorphismus und Polytypismus (*Aruncus silvestris*, *Sorbus aria*, *S. aucuparia*, *Amelanchier ovalis*) und chemotaxonomische Aspekte der cyanogenen Verbindungen der Rosaceen vgl. Ref. [18, 19]. Ergänzend zu Bd. VI und VII, S. 345–374, sei auf folgende Tatsachen hingewiesen.

**SPIRAEIOIDEAE-Quillajaee:** Alle *Kageneckia*-Arten scheinen cyanogen zu sein; Prunasin aus *K. lanceolata*; *Quillaja brasiliensis* und *saponaria* nichtcyanogen (19); -Sorbarieae: Sorbaria-CN-glucosid (Cardiospermin-*p*-hydroxybenzoat), Cardiospermin-*p*-hydroxy-*trans*-cinnamat und Heterodendrin aus Blättern von *Sorbaria arborea* (20); auch beblätterte Zweige von *Chamaebatiaria millefolium* sind cyanogen; Hauptglykosid ist wahrscheinlich Epiheterodendrin (21); *Lyonothamnus* ist nicht cyanogen (19); -Neillieae: Sind nicht cyanogen (19); -Spiraeae: Prunasin aus Blatt und Wurzelstöcken von *Aruncus dioicus* (= *A. silvestris*) und für Blätter von *Spiraea prunifolia* Abgabe von HCN und Benzaldehyd nachgewiesen; andern Vertretern der Tribus fehlt Cyanogenese (19).

**KERRIEAE und ADENOSTOMEAE:** Alle Gattungen sind cyanogen; cyanogene Glykoside noch unbekannt (nicht Prunasin [19]).

**DRYADEAE-Cercocarpinae,** – Purshiinae und -Dryadinae: Cyanogenese nur von beblätterten Zweigen von *Cercocarpus* (alle Arten [19]) und von *Chamaebatia foliolosa* (22) bekannt; Dhurrin aus *Cercocarpus ledifolius* (23) und *Ch. foliolosa* (22) isoliert. *Cercocarpus*-Arten können so stark cyanogen sein, daß sie Viehvergiftungen verursachen (24).

**PRUNOIDEAE:** *Prunus* (inkl. *Pygeum*) oft mit Prunasin (Blatt, Rinde, Fruchtsiel, unreife Früchte) und Amygdalin (Samen). *Exochorda*, *Oemleria* und *Prinsepia* mit nichtcyanogenen Samen und schwach cyanogenen, aber prunasinfreien Trieben; Natur der cyanogenen Verbindungen noch unbekannt (cardiosperminartig? [19]). Neue Beobachtungen liegen u. a. für Fruchtsiele von *Prunus avium* (25), Früchte von *P. mume* (26) und Blätter und Früchte von *P. myrtifolia* (27) vor. Letztere lieferte aus Blättern 0,8% Prunasin und aus Früchten viel Benzaldehyd und 0,2% Mandelsäure (27); dies dürfte darauf hinweisen, daß *Prunus*-Arten aus Mandelsäurenitrilglykosiden Mandelsäure bilden können. In der gleichen Richtung deuten die Beobachtungen von WALLAART (28), der in getrockneten Blättern und Zweigen von vielen *Prunus*-Arten 0,1–1,95% Mandelsäure (Hydrolysate) nachweisen konnte. Weitere Amygdalin-Metaboliten wurden für Aprikosensamen nachgewiesen

(29); beim Wässern von intakten Samen (Entbittern für Marzipanbereitung) wird ein sogenanntes Bitterwasser mit Amygdalin, Prunasin, Mandelsäurenitril, Benzaldehyd und Zuckern erhalten; wird Emulsin zugefügt, über Nacht stehen gelassen und die nun nicht mehr bittere Lösung bei niedriger Temperatur eingedampft, dann entstehen Benzylbenzoat, Mandelsäureamid und das bittere  $\beta$ -Glucosid von Benzylalkohol; der Enzymkomplex „Emulsin“ spaltet und bildet Glykoside und katalysiert verschiedene Umsetzungen des genuinen Aglykons Mandelsäurenitril (= Benzaldehydcyanhydrin). Bildung von Benzylalkohol aus Mandelsäurenitrilglykosiden wurde auch bei der Gärung von Kirschen beobachtet (30). *P. serotina* vgl. Bd. VII, S. 362, 373.

MALOIDEAE: Nach LUTZ (31) enthalten Samen von *Cydonia vulgaris*, *Malus*-Sippen und *Sorbus aria* und *aucuparia* Amygdalin und Emulsin; in Samen von *Crataegus azarolus* und *oxyacantha*, *Mespilus germanica* und *Pyrus*-Sippen fehlen Emulsin und Mandelsäurenitrilglykoside; bei *Cydonia*, *Malus* und *Sorbus* kommt Emulsin nur in den Kotylen, Amygdalin dagegen in Radicula, Hypokotyl, Kotylen und Plumula vor. Für *Crataegus* steht jetzt eindeutig fest, daß einige ostasiatische und amerikanische Arten in Vorjahrstrieben Prunasin bilden ([19]: *C. cuneata*, *irrasa*, *pedicellata*). Man weiß gegenwärtig auch mit Sicherheit, daß *Cotoneaster*-Arten in Blättern Prunasin und im Fruchtfleisch ebenfalls Prunasin, oder im Falle von Arten mit blausäurearmem Fruchtfleisch (*C. bullata*, *C. dielsiana*) Amygdalin, als cyanogenes Hauptglykosid führen (32). Bei japanischen *Sorbus*-Arten ist Prunasin in allen Pflanzenteilen Hauptglykosid; daneben kommt überall etwas Amygdalin vor; aktives Emulsin wurde nur in Samen und Rinde beobachtet ([33]: *S. commixta*, *gracilis*, *sambucifolia*, *matsumurana*). Aus frischen Aprilzweigen von *Amelanchier alnifolia* wurde 0,15% Prunasin gewonnen (34). In Wasserdampfdestillaten von Frischblättern von *Heteromeles arbutifolia*, *Photinia glabra*, *Ph. serrulata*, *Ph. × fraseri* und *Cotoneaster pannosa* wurden HCN und Benzaldehyd nachgewiesen (35). Bei *Heteromeles arbutifolia* (36) und *Amelanchier alnifolia* (37) wurden die jahreszeitlichen Schwankungen der Cyanogenese-Intensität ermittelt.

ROSOIDEAE einschl. Geinae	} keine cyanogenen Arten bekannt (18, 19)
NEURADOIDEAE	
CHRYSOBALANOIDEAE	

#### Polyphenole —

*Allgemeines* — In der chemotaxonomischen Rosaceenliteratur werden die Blattphenole, speziell Flavonole, Flavone, Proanthocyanidine und Ellagsäure (Ellagitanine) überbetont; hervorgehoben werden weitgehendes Fehlen von Trihydroxylierung im B-Ring (M, PD), Vorherrschen von K und Q als Aglyka der Flavonoide und Beschränkung von E auf *Rosoideae* s. str. (und *Pygeum* [11, 12]), von C-Glykoflavonen auf *Quillaja*, *Adenostoma*, *Maloideae* p.p. und wenige *Rosoideae* s. str. und von Isochlorogensäure auf *Maloideae* und *Lindleya*; ferner wird die erratische aber möglicherweise phylogenetisch bedeutungsvolle Verbreitung einiger Phenole, wie beispielsweise PPg, PD, Dihydrochalkone (Phloridzin bei *Adenostoma fasciculatum* nicht bestätigt [11, 14]; vgl. dazu Bd. VI, S. 105), Isoflavone, 4-Allylphenole, Protocatechusäure u. a. besprochen (BATE-SMITH 1961–1965, l. c.

Bd. VI, S. 90; Ref. [11, 12, 41]). Man sollte aber nicht vergessen, daß die Verhältnisse ganz anders sein können, wenn auch Zweige, Rinde und Holz berücksichtigt werden. Bereits HILLIS und SWAIN (38) hatten bei *Prunus domestica* cv. Victoria gezeigt, daß die rutinreichen Blätter nur PCy enthalten, das Kambium dagegen PCy und PD und Rinde und Holz PPg + PCy + PD; im Holz war außerdem viel Scopoletin vorhanden. WALLAART (14), der neben Blatthydrolysaten auch Zweighydrolysate untersuchte, konnte Ellagsäure eindeutig in Zweigen von *Exochorda girdalii*, *serratifolia*, *Holodiscus discolor*, *Neillia ribesioides*, *Physocarpus opulifolius* und *Sorbaria sorbifolia* und im Holz von *Quillaja brasiliensis* und *saponaria* nachweisen. Gallussäure fehlte in Hydrolysaten oder war in Spuren vorhanden; nur Rinde und Holz (0,1 und 0,2%) von *Quillaja saponaria* und Blätter von *Lyonothamnus floribundus* var. *floribundus* und var. *aspleniifolius*, *Adenostoma fasciculatum* und *sparsifolium* (alle 0,01%) und *Geum aleppicum* (0,96%) lieferten bestimmbare Mengen G. Hydrochinon war in Hydrolysaten oft spurenweise vorhanden; folgende Gehalte wurden für Blätter ermittelt: *Neillia ribesioides* 0,05%, *Physocarpus opulifolius* 0,01%, *Stephanandra tanakae* 0,06%, *Chamaebatiaria millefolium* 0,09%, *Lyonothamnus floribundus* var. *floribundus* 0,02%, var. *aspleniifolius* 0,01%, *Sorbaria assurgens* 0,89%, *S. sorbifolia* 0,46% (Zweige 0,1%), *Sibiraea laevigata* 0,01%, *Spiraea latifolia* 0,01%, *S. nipponica* 0,01%, *Adenostoma fasciculatum* 2,3%, *A. sparsifolium* 0,58%, *Cercocarpus betuloides* 0,03%, *C. ledifolius* 0,03%, *C. minutiflorus* 0,01%, *Rhodotypos scandens* 0,01% und *Geum aleppicum* 0,01%; Holzhydrolysate von *Quillaja saponaria* enthielten 0,04% Hydrochinon; nur in Acetonextrakten von *Quillaja saponaria*, *Chamaebatiaria millefolium* und der je zwei *Sorbaria*- und *Adenostoma*-Arten war Arbutin vorhanden; bei den andern erwähnten Sippen muß das Hydrochinon demnach aus noch unbekanntem Verbindungen stammen; bei den fünf untersuchten *Exochorda*-Sippen waren höchstens Spuren Hydrochinon, aber nie Arbutin nachweisbar (14). Auch für *Docynia* (vgl. Bd. VI, S. 117) konnte Arbutin nicht bestätigt werden (41); *D. delavayi* und *indica* enthalten Phloridzin (41). Salicylsäure war in Mengen von über 0,05% in Blatthydrolysaten von *Cercocarpus betuloides*, *ledifolius* und in Zweighydrolysaten von *Cercocarpus minutiflorus* (0,13%) und *Sibiraea laevigata* (0,24%; auch 0,06% Isoferulasäure) vorhanden (14). Blatthydrolysate der folgenden Sippen enthielten neben dem nie fehlenden Cyanidin Delphinidin oder Pelargonidin: *Quillaja brasiliensis* und *saponaria* (auch Rinde, aber nicht Holz), *Adenostoma fasciculatum* und *sparsifolium* alle D; *Kerria japonica*, *Neviusia alabamensis* beide Pg. Vorherrschen von Flavonolglykosiden in Rosaceen wurde durch Glykosidisolierung aus frischen beblätterten Zweigen von 18 Arten bestätigt (39):

SPIRAEOIDEAE: Hyperin aus *Spiraea cantoniensis*.

PRUNOIDEAE: *Prunus donarium* (Q-3,7-bisgluc, Robinin [K-3-rhamnogalaktosid-7-rhamnosid], Rutin, Hyperin), *P. japonica* (Rutin), *P. salicina* (Quercitrin), *P. subhirtella* (Rutin), *P. yedoensis* (Hyperin).

MALOIDEAE: *Eriobotrya japonica* (Hyperin), *Malus pumila* (Hyperin), *Pyracantha angustifolia* (Rutin), *Pyrus serotina* (Lu-7-gluc).

ROSOIDEAE s. str.: *Agrimonia pilosa* (Ap-7-gluc), *Rosa hybrida* und *R. duciae* (Quercitrin, Hyperin), *R. rugosa* und *R. wichuraiana* (Rutin), *Rubus microphyllus* (Hyperin), *R. palmatus* (Hyperin, Rutin) und *Sanguisorba officinalis* (Rutin).

In den Rosoideen-Sippen *Acaena* (5 Arten), *Dendropoterium menendezii*, *Potentilla* (3 Arten), *Sanguisorba minor* und *S. officinalis* (inkonstant) wurden nicht näher charakterisierte Flavonoidsulfate beobachtet (40). Apigenin-7-glucosid wurde durch WALLAART (14) in Blattextrakten von *Exochorda giraldii*, *grandiflora* (= *racemosa*), *× macrantha* und *serratifolia*, *Holodiscus discolor*, *Sorbaria assurgens* und *sorbifolia* und *Adenostoma fasciculatum* beobachtet.

Im großen ganzen verhalten sich die Phenolspektren der Rosaceen wie die Schleimzellen. Sie sind artcharakteristisch (z. B. Lusitanicosid), gattungscharakteristisch (z. B. Phloridzin), können aber andererseits innerhalb von Gattungen auch stark variieren. Zur Abgrenzung von größeren Einheiten und zur Ermittlung von phylogenetischen Zusammenhängen sollten sie nur mit Zurückhaltung und unter Mitberücksichtigung von andern Merkmalen verwendet werden. Vermutlich stellen die Gerbstoffe die taxonomisch bedeutungsvollste Polyphenolklasse der Familie dar.

*Gerbstoffbausteine und Gerbstoffe* (vgl. auch Bd. VII, S. 298–313; Bd. VIII, S. 661–664) – Gerbstoffbildung und -speicherung ist ein Rosaceenmerkmal. Ziemlich allgemein kommen Catechine und davon abgeleitete Proanthocyanidine (kondensierte Gerbstoffe) vor. Hauptcatechine der Familie sind (–)-Epicatechin (= EC) und (+)-Catechin (= Cat), wobei je nach Sippe ersteres oder letzteres vorherrscht (14, 41–43); dimere PCy (B1–B4, B8) wurden aus Blättern und Früchten von *Chaenomeles japonica*, *Cotoneaster*-Arten, *Crataegus monogyna*, *Fragaria*-Arten, *Malus*-Sippen, *Prunus cerasus*, *Rosa rubiginosa*, *Rubus fruticosus* s. l. und *Sorbus aucuparia* isoliert (42, 43); sie dürften in der Familie allgemein verbreitet sein; PCy der A-Gruppe wurden bisher bei den Rosaceen nur einmal beobachtet (50); Gallocatechin kommt in der Familie zuweilen als Baustein von PA vor (Früchte der Gattungen *Cotoneaster*, *Malus*, *Rosa* [42, 44]); ferner wurde es aus Wurzeln von *Sanguisorba officinalis* isoliert (57). Ausführlicher bearbeitet wurden die PA der Wurzeln von *Fragaria vesca* (Cat, EC, PCy-B1, -B2, -B5 [45]), der Blätter eines *Photinia*-Hybriden (*Ph. glabrescens* *× Ph. serrulata*; auf EC basierte PCy mit terminalem Cat; Hydrogenolyse liefert u. a. PCy-B1 und -B2 [44, 46]) und von Tormentillwurzeln (*Potentilla erecta*: Cat-Dimere und Cat-Trimere [47]; B3, B6 und ein B3-Isomer mit 3,4-*cis*-Konfiguration [48]). Frische Rinde von *Rhaphiolepis umbellata* lieferte (–)-Catechin-7-glucosid (49), (–)-Epicatechin, PCy-B1, -B2, -B6, -A2, die tetra- und pentameren Cinnamtannine-A1 und -A2, Cinchonain-Ia und -IIb (Abb. 147 a, Bd. VII, S. 305) und zwei neue trimere PCy und ein neues PCy-Tetramer (50). Das seltene Entcatechin ([–]-Catechin) wurde auch aus *Chamaebatia foliolosa* (22) erhalten. Loquatosid wurde aus Fruchtfleisch von *Eriobotrya japonica* isoliert und als Leucocyanidin(Flavan-3,4,5,7,3',4'-hexaol)-3-arabinosid beschrieben (51); es dürfte sich allerdings um ein Catechinglykosid gehandelt haben. Für *Sanguisorba*-Catechine und -PA vgl. im nächsten Abschnitt. Aus *Potentilla viscosa* wurden (+)-Catechin, sein 3-Glucosid, Afzelechin-[4 $\alpha$ -8]-Cat (sollte mit Säuren Pg liefern), PCy-B3 und sein 3-Glucosid, PCy-C2 und das neuartige Biflavanoid Potentillanin, das 3,3'-Bisglucosid des Catechin-[6'-8'']-Catechin-Dimers, das mit Mineralsäuren keine Anthocyanidine liefert (51 a), isoliert.

Speicherung von hydrolysierbaren Galli- und Ellagitanninen scheint auf die *Rosoideae* s. str. beschränkt zu sein; bei diesen begleiten sie die ebenfalls vorhandenen kondensierten Gerbstoffe. Kleine Mengen von Ellagitanninen kommen möglicherweise auch außerhalb der Rosoideen vor, da Ellagsäure in Holz und Rinde einiger Sippen nachgewiesen wurde. Bisher konnten jedoch Ellagitannine nur aus Rosoideen mit der Chromosomengrundzahl 7 isoliert werden. Galloylglucosen, auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Glucopyranose basierte mono-, di- und trimere Ellagitannine, galloylierte Catechine und 1-Methylether von Galloylglucosen sind von den Rosoideen bekannt geworden. Bisher wurden nur einige Arten genau untersucht. Wurzeln von *Agrimonia japonica* lieferten Pedunculagin, Potentillin, Agrimoniin und Agrimoniasäure-A und -B (52); Agrimoniin ist auch der cancerostatische Bestandteil der Wurzeln von *A. pilosa* (53). Potentillin und Agrimoniin wurden auch aus *Potentilla*

*kleiniana* erhalten (52). Aus frischen Blättern von *Geum japonicum* konnte man bisher die dimeren Ellagitannine Gemin-A bis -C (vgl. Abb. 150 b, Bd. VII, S. 311), die monomeren Ellagitannine Tellimagrandin-I und -II, Pedunculagin, Potentillin und Sanguiin-H4 und 1,2,3-Trigalloylglucose (54) isolieren; ferner wurden die Gemine-D bis -F, Praecoxin-D, Casuarictin, Geraniin und Casuarinin erhalten (55); Potentillin und Sanguiin-H4 haben einen  $\alpha$ -Glucose-Kern und sind Bausteine der Gemine-A bis -C. Ein interessantes Ellagitannin ist Gemin-E; es kombiniert Eigenschaften des Geraniins (Dehydrohexahydroxydiphensäurerest) und des Casuarinins (offenkettige, C-C-gebundene Glucose); das monomere Ellagitannin Gemin-F enthält einen Kaffeylrest (55). Blütenblätter von *Rosa rugosa* lieferten 1,2,6- und 1,2,3-Trigalloylglucosen, die monomeren Ellagitannine Tellimagrandin-I und -II, Pedunculagin, Strictinin, Isostrictinin, Casuarictin und Rugosin-A bis -C, die dimeren Ellagitannine Rugosin-D bis -F und das trimere Ellagitannin Rugosin-G (56). Dimere Ellagitannine Roxbin-A und Rugosin-F aus „Fructus Cynosbati“ von *Rosa roxburghii* (vgl. [229]). Sehr komplex sind die Gerbstoffe der Wurzelstöcke von *Sanguisorba officinalis*; bisher wurden Galloylglucosen, Galloylhamamelosen, Gallussäure-3-(6'-galloyl)glucosid, galloylierte 1 $\beta$ -Methylglucopyranosen, Gallussäure, Ellagsäure, Sanguisorbasäuredilacton, die monomeren Ellagitannine Eugeniin und Sanguiin-H1 und -H2 und die dimeren Ellagitannine Sanguiin-H3 und -H6 und die zur PA-Gruppe gehörenden Körper (+)-Catechin und sein 7-Gallat, (+)-Galocatechin, PCy-B3 und sein 3'-Gallussäureester, PCy-C2, Gambiriin-A1 und -B3 (vgl. Abb. 147 a, Bd. VII, S. 305) erhalten (57); NISHIOKA (61) beschreibt außerdem die monomeren Sanguine-H4, -H5 und 1-Desgalloylsanguiin-H2, die dimeren Sanguine-H8, -H9 und -H10 und das trimere Sanguin-H11. Außerdem wurden geringe Mengen 3,3',4'-Trimethylellagsäure aus Wurzelstöcken von *S. officinalis* isoliert (58). Sanguiin-H6 wurde auch aus unreifen Früchten von *Rubus chingii* erhalten ([57]: 1982). Sanguiin-H6 scheint Hauptgerbstoff vieler Rosoideen zu sein; es ist mit der Substanz T1 identisch (60), welche nach HADDOCK et al. (59) Hauptgerbstoff von Blättern (Zweigen, Früchten) von *Rubus idaeus*, *R. fruticosus*, *Fragaria*  $\times$  *ananassa*, *Potentilla procumbens*, *P. anserina* und *Geum rivale* ist, und in ihnen von Pedunculagin und Casuarictin und Potentillin begleitet wird; bei *Filipendula ulmaria* und *Rosa canina* wurden Tellimagrandin-I und -II und T2A und T2B als Hauptphenole beobachtet (59); T2A und T2B entsprechen den Rugosinen-D

und -E (60). Aufgrund der hier besprochenen Arbeiten ist es äußerst wahrscheinlich, daß mono- und dimere Ellagitannine vom Typus des Potentillins-Strictinins und des Sanguins-H6 und der Rugosine-D und -E bei den Rosoideen weitverbreitet sind, und oft in großen Mengen gespeichert, und meistens von zahlreichen weiteren Gerbstoff-Komponenten begleitet werden. Mit dem Vorkommen von vielen weiteren Varianten solcher oxidativ veränderter Polygalloylglucosen ist zu rechnen; es ist allerdings fraglich, ob alle beschriebenen Galli- und Ellagitannine genuine Naturstoffe darstellen, da beim Trocknen und Lagern von Pflanzenteilen und während der Aufarbeitung leicht partielle Verseifungen stattfinden können (vgl. z. B. [63]). Interessant ist die Tatsache, daß in der Familie auch C-C-verknüpfte Ellagitannine und Ellagitannine mit Dehydrohexahydroxydiphensäure beobachtet wurden. Für neuere Übersichten über medizinale Gerbstoffpflanzen vgl. NISHIOKA (61) und OKUDA (62–64).

*Zuckeralkohole* — Abgesehen von den *Rosoideae* s. str. und einigen Sippen *incertae sedis* (13) ist Sorbit(ol) Speicherzucker und Kohlenhydrat-Transportform bei den Rosaceen. Die Sorbitolsynthese läuft mutmaßlich über Fructose-6-phosphat und Sorbitol-6-phosphat (65), und bei der Verwertung gespeicherten Sorbits spielen Oxidasen eine Rolle, welche ihn in Glucose umsetzen (66). Mit Apfelkeimpflanzen konnte ferner gezeigt werden, daß Sorbitsynthese nur in Blättern stattfindet, aber lichtunabhängig ist; im Vergleich zur ebenfalls reichlich vorhandenen Saccharose wird Sorbit nur träge metabolisiert; relativ schnelle Verwertung von Sorbit wurde nur in verdunkelten Blättern und in Wurzelspitzen beobachtet; demnach soll der Zuckeralkohol bei Sorbitpflanzen in erster Linie Speicher- und Transportform von Kohlenhydraten sein; er ersetzt keineswegs die Saccharose als überall schnell metabolisierbaren Zucker (66 a). Ferner dürfte Sorbit bei den ihn speichernden Sippen eine wichtige Rolle als Osmoregulator spielen. Zweifellos stellt Sorbitspeicherung ein systematisch wichtiges Merkmal dar; es kennzeichnet von den hier unterschiedenen Gruppen (vgl. S. 371) die *Spiraeoideae*, *Kerrieae*, *Adenostomeae*, *Prunoideae* und *Maloideae* (*Lindleya* und *Vanquelinia* noch nicht untersucht), und fehlt allen *Rosoideae* (einschl. *Dryadeae-Geinae*). Bei den *Dryadeae-Cercocarpinae* und *-Dryadinae* waren nur Spuren von Sorbit nachweisbar (13); diese Sippen erinnern im Merkmal Sorbit-Speicherung eher an die *Rosoideae* als an die *Spiraeoideae*. WALLAART (67) hat übrigens später gezeigt, daß geringe Mengen Sorbit auch bei Rosoideen auftreten können (0,12% und 0,07% in Zweigrinde von *Rosa pendulina* und *R. oxyodon* im Januar). Bei Untersuchungen mit Wirtspflanzen von verschiedenen *Yponomeuta*-Arten (Raupe auf Maloideen, Prunoideen, Celastraceen) wurde beobachtet, daß der Sorbitgehalt von *Crataegus*- und *Prunus*-Blättern vom Mai bis zum September abnimmt, und daß *Prunus padus* und *P. spinosa* im Mai neben 4–6% Sorbit auch 0,1–0,5% Dulcitol enthalten (68).

*Triterpene* — Die Angaben auf S. 95 von Bd. VI zu den Blatt-Triterpensäuren (oft wohl Cuticularwachsbestandteile) sind wie folgt zu ergänzen und zu korrigieren; LE MEN und POURRAT erhielten aus Blättern folgende Mengen reiner Ursolsäure:



Drei <i>Prunus</i> -Arten	0,3–1,0%
<i>Aruncus dioicus</i>	0
Drei <i>Maloideae</i>	Spuren bis 0,9%
<i>Kerria japonica</i>	0
<i>Rhodotypos scandens</i>	0,8%
<i>Filipendula vulgaris</i>	0
<i>F. ulmaria</i>	0,1%
Sieben weitere <i>Rosoideae</i>	0,1–0,7%

*Potentilla recta* 0 (wohl  $C_{30}H_xO_4$  oder  $C_{30}H_xO_5$ )  
 TSCHESSCHES Crataegolsäure ist mit Maslinsäure, 2 $\alpha$ -Hydroxyoleanolsäure,  $C_{30}H_{48}O_4$ , identisch.

Zu den Triterpensäurezuckerestern ist zu bemerken, daß sich der durch französische Autoren vorgeschlagene Name Pseudosaponine (P. POITIER et al., Bull. Soc. Chim. France 1966, 3458–3465) kaum eingebürgert hat. Er wird durch mich für monodesmosidische Triterpensäureglykoside mit Zucker ausschließlich an der 28-COOH-Gruppe weiterhin verwendet, weil er mir zutreffend erscheint.

N. B. Das Tormentosid (= Tormentol früherer Autoren) von POITIER et al. (1966) ist nach AIMÉE et H. POURRAT (Bull. Soc. Chim. France 1961, 884; 1962, 694) und POITIER et al. (1966) ein Tormentillsäure-28-diglucosid. Bereits PAILER und BERNER haben jedoch nachgewiesen (Monatshefte für Chemie 98, 2082 [1967]), daß es sich um ein Monoglucosid handelt, das ein Hexaacetat,  $C_{48}H_{70}O_{16}$ , mit nichtacetylierter, tertiärer Hydroxylgruppe liefert. Demnach entspricht Tormentosid dem 28-Esterglucosid der Tormentillsäure (= Tormentinsäure); es dürfte das bei Rosaceen häufigste Pseudosaponin sein, und wurde u. a. auch aus *Rosa multiflora* (H. DU et al., Acta Pharm. Sinica 18, 314 [1983] ex Ref. [250]) isoliert. Vgl. für Tormentol-Tormentosid Bd. VI, S. 96.

*Ergänzende Bemerkungen zur Phytochemie der Hauptgruppen (vgl. S. 371) der Rosaceen* —

*Spiraeoideae* —

*Aruncus*: Die polytypische Art *A. dioicus* (Walt.) Fern. umfaßt mehrere Varietäten, welche oft als Arten aufgefaßt werden; die Sippe steht der Saxifragaceen-Gattung *Astilbe* nahe (69); *A. dioicus* s. str. enthält 3-Gluc, 3-Gal und 3-Rutinoside von K und Q; *A. silvestris* Kostel. enthält dieselben Flavonolglykoside + das Flavonoglykosid Eriodictyol-7-gluc (69); Blätter und Wurzelstöcke enthalten reichlich Mandelsäure (14, 28), was mit dem Vorkommen von Prunasin zusammenhängen dürfte.

*Luetkea pectinata* hat komplexe Flavonoidspektren mit mehreren Q-3-glykosiden und dem Flavonglykosid Tricetin-3'-glucosid als Hauptkomponenten; in einzelnen Populationen wurden zusätzlich am Zucker benzyliertes Q-3-gluc oder Lu-7-gluc + benzyliertes Derivat oder (und) Eriodictyol-7-gluc beobachtet; M fehlte, aber das entsprechende Flavon, Tricetin, war in allen vergleichend untersuchten 27 Populationen vorhanden; das Pflanzenmuster, aus welchem Tricetin-3'-glucosid isoliert wurde, lieferte auch etwa 0,12% einer Monobenzoylglucose (70).

*Kageneckia oblonga* enthält in beblätterten Zweigen reichlich Ursol- und  $19\alpha$ -Hydroxursolsäure (Benthaminsäure = Pomolsäure [71]).

*Quillaja*: Das Saponingemisch der Panamarinde (72) (*Quillaja saponaria*) enthält acylierte 3,28-bidesmosidische Derivate der Quillajasäure; acylierende Säure ist das Normonoterpen 3,5-Dihydroxy-6-methyloctansäure; die Struktur von QS-III ist vollständig bekannt (73).

*Sorbaria sorbifolia* enthält Flavosorbin,  $C_{27}H_{30}O_{14}$ , das als 6-Xylorhamnosid von Scutellarein-7-methylether charakterisiert wurde (74).

*Spiraea*: *S. hypericifolia* lieferte (+)-Catechin, (-)-Epicatechin, dimere PCy und (+)-Catechin-7-xylosid und -7-rhamnosid (75). ● Aus *S. japonica* var. *fortunei* wurden zahlreiche neue Diterpenalkaloide isoliert (Spirasine-I bis -XV [76]); die var. *acuminata* lieferte die Spiramine-A bis -D (77), und aus russischem Material wurden Spiredinin und Spiradin-A (6-Hydroxyspirasin-IX) erhalten (78); es handelt sich durchwegs um Diterpene der Atisan-Reihe. ● Interessant sind Ergebnisse mit frischen Blättern, Stengeln, Früchten und Blüten von *S. thunbergii*; sie lieferten bei Extraktion mit wäßrigem MeOH  $\beta$ -Hydroxy- $\alpha$ -methylenbutenolid (Tulipalin-B) und den Methylester der  $\beta,\gamma$ -Dihydroxy- $\alpha$ -methylenbuttersäure, welche beide antibiotische Eigenschaften haben (79); später wurden aus ihren Sommerblättern *trans*-Cinnamoyl- $\beta$ -glucopyranose und ihr 6-Ester mit  $\gamma$ -Hydroxy- $\alpha$ -methylenbuttersäure (= Spirarin) isoliert (80); Spaltung von Spirarin sollte demnach Tulipalin-A und Methanolyse den Methylester der  $\gamma$ -Hydroxy- $\alpha$ -methylenbuttersäure liefern; getrocknete Blüten lieferten Kaffee- und *p*-Cumarsäureester der  $\beta$ -Glucopyranose (81). Zimtsäureester dürften in der Gattung verbreiteter sein; WALLAART fand in Blatthydrolysaten von *S. canescens* D. Don, *S. gemmata* Zabel, *S. hypericifolia* L., *S. nipponica* Maxim. und *S. prunifolia* S. et Z. 0,5–4,3% Zimtsäure (bezogen auf Trockengewicht); die übrigen untersuchten *S.*-Arten sowie *Sibiraea laevigata* (L.) Maxim. enthielten keine oder nur geringe Mengen ( $\leq 0,05\%$ ) Zimtsäure (82). ● Zweige von *S. thunbergii* lieferten Taraxerol und Glutinol, von *S. tosaensis* Taraxerol und Glutinon und von *S. cantoniensis* Betulinsäure und 3-Epibetulinsäure (83).

*Kerrieae* bis *Dryadeae-Dryadinae* –

Zu den Kerrieae ist zu ergänzen, daß in Blatthydrolysaten von *Kerria japonica* Pectolarigenin bestätigt wurde, und bei *Rhodotypos scandens* Luteolin und bei *Neviusia alabamensis* K und Q beobachtet wurden (84). Aus Oktoberblättern von *Neviusia alabamensis* hatte allerdings früher PLOUVIER (85) 1,3% Rohlinarin (Acacetin-7-rutinoid) isoliert. *Coleogyne ramosissima* enthält beträchtliche Mengen Gerbstoff (86); zweifellos handelt es sich um PA.

*Adenostomeae*: *Adenostoma fasciculata* hat Blätter ohne harziges Exkret; das epicuticulare Wachs enthält Triterpene und Wachsester und im Blattgewebe 0,2% Totalphenole (*p*-OH-Benzoesäure [nach WALLAART 0,18%] und 3-Glykoside von K, Q und IRh) (87). Bei *A. sparsifolium* produzieren die Drüsenhaare der beblätterten Zweige ein harziges Exkret mit den lipophilen Flavonolen Galangin, 8-Methoxygalangin, 6-Methoxygalangin-5-methylether und dessen 4'-Hydroxyderivat und dem Flavanon Pinocembrin (88); das Blattgewebe ist phenolreicher und enthält *p*-Cumarsäure als Hauptkomponente (87); nach WALLAART (14) 0,12% Zimt-,

0,16% *p*-Cumar- und 0,19% Kaffeesäure. Ferner enthalten beide Arten reichlich Arbutin.

*Dryadeae* (ohne *Geinae*): Für die Gattungen *Cercocarpus*, *Chamaebatia*, *Cowania* und *Dryas* ist N-Fixierung mit Hilfe von durch Ascomyceten induzierten Wurzelknöllchen nachgewiesen (89). Beblätterte Zweige von *Cowania mexicana* D. Don und *Cercocarpus intricatus* Watson speichern tetracyclische Triterpene der Dammarranreihe, Dammarendiol-II, resp. Isofouquier(in)ol (90). *Cowania mexicana* var. *stansburiana* (Torr.) Jeps. hybridisiert mit *Purshia glandulosa* Curran; beide Arten haben die gleichen 11 Hauptblattflavonoidglykoside mit Lu, Q, Rhamnetin, Gossypetin und Gossypetin-8-methylether (Corniculatusin) als Aglyka; in den Flavonoidspektren der Petalen unterscheiden sich die Elterarten aber deutlich, da bei *Cowania* Rhamnetin-3-gluc und bei *Purshia* Lu-7-gluc, Gossypetin-3-glucogalaktosid, und drei Corniculatusin-3-glykoside fehlen; im Hybriden sind alle 11 Glykoside vorhanden (91). Beblätterte Zweige von *Chamaebatia foliolosa* enthalten Q-3-gluc, -gal, -rham und -arab und wenig K-glykoside und im epicuticularen Wachs (Harz) Ap und Hispidulin (22). Die strauchigen *Dryadeae* (*Cercocarpus*, *Chamaebatia*, *Cowania*, *Purshia*) der westlichen U.S.A. und der im Norden und Süden angrenzenden Länder Canada und Mexico sind wichtige Bestandteile arider Landstriche und spielen als Wild- und Viehfutter und zur Bekämpfung von Erosion eine beträchtliche Rolle; darum ist die taxonomische und ökologische Literatur über diese Gattungen recht umfangreich (z. B. 89, 92, 93); leider sind sie alle in phytochemischer Hinsicht noch relativ schlecht bekannt; *Purshia tridentata* (Bitterbrush) enthält in Samen (auch in andern Pflanzenteilen?) tetrazyklische TRI der Cucurbitan-Gruppe, Cucurbitacin-D und -I (94). Von den *Dryadinae* wurde bisher nur *Dryas octopetala* aus den italienischen (95, 96) und französischen (97) Alpen und aus Norwegen (97) untersucht; Blätter haben unabhängig von der Höhe des Fundortes Flavonoidspektren, welche an diejenigen von *Cowania* und *Purshia* erinnern; Hauptkomponenten sind Glykoside von Q, IRh, Corniculatusin und Sexangularetin (Herbacetin-8-methylether) (95–97); ferner wurden Fehlen von E, reichliches Vorkommen von PCy und PPg und geringe Mengen Limocitrin bei allen untersuchten Mustern (97) beobachtet, und (+)-Epicatechin (Entepicatechin) aus italienischen Pflanzen (96) isoliert; Samen enthalten 7% Öl mit Öl-, Linol(57%)- und Linolensäure als Hauptfettsäuren (98).

*Prunoideae* (vgl. auch [11, 12]) –

*Exochorda*: Frischblattextrakte von *E. racemosa* (= *E. grandiflora*) enthielten Ap-7-gluc, Lu-7-gluc und weitere Lu-7-glykoside und angeblich Arbutin (41); Ap-7-gluc wurde durch WALLAART (14) in Blattextrakten von *E. giraldii*, *E. × macrantha*, *E. racemosa* und *E. serratifolia* beobachtet; Catechin und Epicatechin kommen in Blättern in ähnlichen Mengen vor und Arbutin konnte bei keiner der untersuchten Arten nachgewiesen werden (14); nur in Blatthydrolysaten von *E. serratifolia* wurden Spuren von Hydrochinon beobachtet (14); offensichtlich arbeitete die durch CHALLICE (41) für den Arbutinnachweis verwendete Methode nicht befriedigend.

*Oemleria cerasiformis* (= *Nuttallia cerasiformis*): Juliblätter ♂ Exemplare enthielten 1,5%, Blüten 0,45% und Zweige nur wenig Rutin; Rutin war ebenfalls von *Prunus armeniaca*, *avium*, *melanocarpa*, *padus* und *pennsylvanica* bekannt, scheint aber

vielen andern *P.*-Arten zu fehlen; Quercitrin konnte bis 1963 nur aus *P. tomentosa* isoliert werden (99).

*Prinsepia*: Zählt nach BARANOV (100) vier Arten in zwei Untergattungen, Subgen. *Prinsepia* mit *P. utilis* Royle und *P. scandens* Hayata und Subgen. *Plagiospermum* mit *P. uniflora* Batalin und *P. sinensis* (Oliv.) Oliv. ex Bean. Aus Zweigen von *P. utilis* wurden je etwa 0,02% (-)-Epicatechin und des furofuranoiden Lignans Prinsepiol isoliert (101; vgl. auch [116]).

*Prunus* s.l. (inkl. *Pygeum* [101 a]): Viele Polyphenolarbeiten mit für ihre Steinfrüchte kultivierten Sippen (102–106). Im Falle von *P. cerasus* (= Sauerkirsche;  $2n = 32$ ) konnten OLDÉN und NYBOM (107) durch Kreuzungen zwischen *P. fruticosa* ( $2n = 32$ ) und *P. avium* (= Süßkirsche;  $2n = 16$ ) und mit Hilfe von Colchicin erhaltenen Tetraploiden (mit  $2n = 32$ ), und Analyse der Morphologie, Fruchthanthocyane und Blattphenole von Eltern und Hybriden bestätigen, daß *P. cerasus* mutmaßlich allopolyploiden Ursprungs ist (*fruticosa*-Gamet [ $n = 16$ ] + nichtreduzierter *avium*-Gamet [ $2n = 16$ ] → *P. cerasus* [ $2n = 32$ ]); Hauptanthocyane von *P. avium* sind Cy-3-gluc und Cy-3-rutinosid; *P. fruticosa* und *P. cerasus* haben zusätzlich Cy-3-sophorosid und Cy-3-triosid (Glucorutinose). Die Samenkerne aller kultivierten *Prunus*-Steinfrüchte (Aprikose, Mandel, Pfirsich, Pflaume, Sauerkirsche) enthalten 38–54% Öl mit Öl- und Linolsäure als Hauptfettsäuren; der Samenanteil der Steine beträgt allerdings nur 7–11% (108). Interessante Untersuchungen wurden mit Blättern von *P. lusitanica* und *P. serotina* ausgeführt; beide Arten lieferten Ursolaldehyd, Ursolsäure und 2 $\alpha$ -Hydroxy-3-epiursolsäure und *P. lusitanica* zusätzlich Friedelin; bei der Wasserdampfdestillation von Frischblättern wurde im Falle von *P. lusitanica* etwa 0,1% etherisches Öl mit etwa 90% *p*-Allylphenol (= Chavicol) und 10% Benzaldehyd, und im Falle von *P. serotina* etwa 0,4% etherisches Öl mit über 95% Benzaldehyd, wenig *trans*-2-Hexanal und Chavicol, sowie vielen Spurenstoffen erhalten (109); offensichtlich stammt Benzaldehyd aus Prunasin und Chavicol aus Lusitanicosid; das würde bedeuten, daß Blätter von *P. lusitanica* auch wenig Prunasin und diejenigen von *P. serotina* auch wenig Lusitanicosid enthalten. Gummosis (vgl. dazu auch Bd. VII, S. 795 sub B3.02) am Stamm und im Fruchtfleisch von Steinfrüchten (Kirschen, Pflaumen, Zwetschgen, Pfirsiche) liefert Heteropolysaccharide mit Glucuronsäure, Arab, Gal, Xyl, Man, Rham im Mol-Verhältnis 1:3,0–6,6:2,1–4,1:0,2–3,5:0,1–0,5:Spur–0,4 (110). Aufgrund des Bittermandelgeruchs verletzter Gewebe können als mit Sicherheit cyanogen noch folgende Sippen aufgeführt werden (The Wealth of India, Vol. VIII [1969], sub *Prunus*): *P. arborea* var. *montana* (= *Pygeum montanum*; Holz), *P. cerasoides* (= *P. puddum*; Blatt, Zweige, Rinde, Samenkerne), *P. ceylanica* (= *Pygeum acuminatum* und *Pygeum gardneri* = *Pygeum zeylanicum*; Blatt, Rinde, Früchte; Samen als Fischgift verwendet), *P. javanica* (Rinde), *P. undulata* (Blätter, Früchte; als Ursache von Viehvergiftungen bekannt). Abschließend soll auf einige Untersuchungen mit folgenden Arten hingewiesen werden. ● *P. africana* (= *Pygeum africanum*: PS, TRI [111]), *P. amygdalus* (neues Biflavonoid, *o*-Hydroxyzimsäure u. a. aus Samenschale [112]), *P. avium* (Knospenflavonoide [113]), *P. buergeriana* (bittere 1,6-Diester von Glucopyranose mit Kaffee- oder *p*-Cumar-säure und Tyrosol oder Dopaol und Grayanin aus Rinde [114]), *P. cerasoides*

(= *P. puddum*; neue Flavonoide [115–117]), *P. cerasus* (Holzflavonoide und die Chalkone Cerasin und Cerasidin [118]), *P. ceylanica* (= *Pygeum acuminatum* = *Pygeum gardneri*; Friedelin [119]; Rindentriterpene, worunter Acuminatsäure, und Tetralinlignanglykosid Pygeosid [120]), *P. domestica* (Holzflavonoide [121] und Rindenphloracetophenone, worunter Domesticosid, und Cumarin Fraxinol [122]), *P. grayana* (bittere Glucopyranoseester-glucoside und  $\beta$ -Glucopyranosyl-1-trimethylgallat, sehr bitteres Grayanin und Grayanosid-A und -B aus Rinde [123]), *P. japonica* (Prunusid = Multiflorin-A; weitere Flavonoide, Ursol-, Vanillin- und Protocatechusäure aus Früchten [124]), *P. laurocerasus* (Catechin und Epicatechin aus Blättern [125]), *P. mahaleb* (Dihydrocumarin, Cumarin, Herniarin + glucosidische Herniarinvorstufe aus Samen [126]), *P. padus* (= *Padus avium*) und verwandte Arten (Q-3-glykoside der Blüten [127]), *P. persica* (= *Persica vulgaris* = *Prunus vulgaris*; K- und Q-glykoside der Blüten [128]; Catechin und Epicatechin und Flavanone [129]; Triolein aus Samen [130]), *P. spinosa* (K- und Q-glykoside aus Blüten und Blättern [131, 132]), *P. tianshanica* (= *Cerasus tianshanica* Pojark.; Catechine und Flavonoide [133]) und *P. tomentosa* (Cumarine Tomenin und Tomentin aus Holz [134]). Die Droge Stipites Cerasorum (Fruchtstiele) stammt von *P. avium* (= *Cerasus avium*) und *P. cerasus* (= *Cerasus vulgaris*); Analyse von Fruchtstielhydrolysaten von 5 cvs von *P. avium* und 9 cvs von *P. cerasus* ergab einheitliches Vorkommen von Dihydrowogonin, Naringenin, Q und Genistein und von aus PCy entstandenem Cy (135). *P. buergeriana*, *grayana*, *padus*, *serotina* und *virginiana* gehören zur prunasinreichen Untergattung *Padus*.

*Maloideae* (vgl. auch [11, 12, 41]) – Die Samenöle von *Chaenomeles speciosa* (= *Ch. lagenaria*) und *Pseudocydonia sinensis* (= *Chaenomeles sinensis* = *Cydonia sinensis*) wurden genau untersucht; beide hatten Öl- und Linolsäure als Hauptfettsäuren und 10:0 + 16:0 + 18:0 als mengenmäßig überwiegende gesättigte Säuren (136). Aus durch phytopathogene Pilze infiziertem Holz von *Pyrus communis* (137) und *Cotoneaster lactea* (138) wurden  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Pyrofuran und Cotonefuran isoliert; sie waren die ersten aus der Familie bekannt gewordenen Phytoalexine (vgl. auch bei *Rosa rugosa* [233]). Zur Verbreitung von Chlorogen- und Isochlorogensäure, Flavonol-, Flavanon- und Flavonglykosiden, Catechin und Epicatechin vgl. (41). Das Dihydrochalkon Phloridzin ist auf die Gattungen *Malus* und *Docynia* beschränkt (41).

Zu einzelnen Gattungen sei folgendes nachgetragen.

*Amelanchier*: *A. ovalis* umfaßt eine diploide ( $2n = 34$ ) und eine tetraploide ( $2n = 68$ ) Rasse; aufgrund der Verbreitung und der Morphologie wurde die Art in die Unterarten *ovalis* (2x) und *embergeri* (4x) unterteilt (139).

*Chaenomeles*: Früchte der Zierquitte (*Ch. japonica*) enthalten Betulalbusid-A (= 9-Hydroxylinalool-9-glucosid [140]).

*Cotoneaster*: Blüten und Früchte von *C. pannosa* lieferten Ursolsäure und das Isoflavon Biochanin-7-glucosid und Früchte zusätzlich Uvaol, und Blüten und Früchte von *C. serotina* enthielten ebenfalls Biochanin-7-glucosid und Ursolsäure und die Früchte zusätzlich Benzoe- und Mandelsäure; in Blättern beider Arten fehlten Isoflavone (141); bei 2 *Crataegus*- und 3 *Sorbus*-Arten wurden Isoflavone nicht beobachtet (141). *C. oligantha* enthält Q-3-glykoside, Catechin, Epicatechin und drei dimere PCy (142).

*Crataegus*: Sippenreiche, taxonomisch sehr schwierige (143, 144) Gattung, deren europäische Vertreter zur Behandlung von Gefäß- und Herzkrankheiten eine beträchtliche Bedeutung erlangt haben. Während die eurasiatischen Arten  $x = 17$  haben, und diploid, triploid oder tetraploid sein können, sind die amerikanischen Arten vorwiegend tetraploid bis nonaploid, und haben  $x = 8$  (143); damit wird eines der Hauptargumente für allopolyploiden Ursprung der Maloideen ( $9 [Spiraeoideae] + 8 [Prunoideae] \rightarrow 17$ ) abgeschwächt (3). Häufige Hybridisierung (145) und Vorkommen von Apomixis (146) erklären die taxonomischen Schwierigkeiten in der Gattung zur Genüge. In der pharmazeutischen Literatur werden die mitteleuropäischen diploiden Sippen *C. laevigata* (Poiret) DC. (= *C. oxyacanthoides* Thuill. = *C. oxyacantha* auct.) und *C. monogyna* Jacq. (in Flora Europaea mit 6 Unterarten und 2 Hybriden) und die tetraploide *C. curvisepala* (145), welche in Flora Europaea fälschlich *C. calycina* (mit zwei Unterarten; vgl. dazu [145]) genannt wird, und die annähernd triploide ( $2n = 52$ ), mutmaßlich hybridogene Sippe *C. \times macrocarpa* Hegetschweiler (145) nicht streng unterschieden; auch die osteuropäische *C. pentagyna* Waldst. et Kit. wird öfters medizinisch gleichartig verwendet (Blätter, Blüten, Früchte); aus den ebenerwähnten europäischen *Crataegus*-Sippen sind Flavonole (Rutin, Spiraeosid, Crataesid [Q-3'-arab], Q-3-rhamnogalaktosid, 8-Methoxykaempferol-3-gluc), Flavone (Lu-7-gluc) und 16 Flavon-C-glykoside (u. a. Vitexin, Orientin, Vicenine, Schaftosid) isoliert worden (147); wichtig für die therapeutische Wirkung sind die Catechine und die PCy (148), welche hauptsächlich 4–8-gebundene Epicatechin-Di- bis -Tetramere sind (149, 150); nach ALLEN (151) blüht *C. laevigata* 8–10 Tage früher als *C. monogyna* und außerdem produzieren nur die Blüten ersterwähnter Art kurz nach dem Pflücken sehr flüchtige, stinkende Amine; in der floristischen Literatur wird Trimethylamingeruch ebenfalls nur für Blüten von *C. oxyacantha* (= *C. laevigata*) erwähnt (z. B. HEGI IV/2, 1. Aufl., S. 735); STEINER (l. c. Bd. VII, S. 36) berichtete, daß bei der Prüfung der Blüten von mehreren *Crataegus*-Arten verschiedene Aminspektren beobachtet wurden: Trimethylamin (T), *i*-Butylamin (B), *i*-Amylamin (A) und  $\beta$ -Phenylethylamin (Ph) bei einer Art, A, B + T bei einer Art, A, Ph + T bei drei Arten, A + T bei zwei Arten, A + B bei zwei Arten und keine flüchtigen Amine bei einer Art; aus pharmazeutisch verwendeten Weißdornblüten wurden 0,04% N,N',N''-Tri-*p*-cumaroylspermidin (152) und etwa 0,15% der cardioaktiven aromatischen Amine  $\beta$ -Phenylethylamin + Tyramin + *m*-Methoxy- $\beta$ -phenylethylamin (153) erhalten. Pinnatifidin ist 8-OMe-K-3-gluc aus Blüten von *C. pinnatifida* (154), und Blüten von *C. sanguinea* lieferten 8-Methoxykaempferol, Vitexin, ein Q-glyk, Pinnatifidin und 2''-Acetylvitexin (155).

*Cydonia*: Am charakteristischen Quittenaroma (*C. oblonga*) sind Ethylester von gesättigten ( $C_6$ – $C_{10}$ ) und ungesättigten ( $C_{10}$ – $C_{14}$ ) Fettsäuren, *trans*- $\alpha$ -Farnesen (156) und die Marmelolactone-A und -B (157) beteiligt. Unreife Quitten enthalten viel freie PCy; während des Reifens findet Glucosidierung statt; ein PCy-B2-3-monoglucosid wurde isoliert (158).

*Eriobotrya japonica*: Als Fruchtbaum heute auch im Mittelmeergebiet wichtig (159, 160); frische Blätter lieferten Ursol-, Maslin- und Euscaphissäure und Methylmaslinat (161) und Loquatifolin-A (Nerolidolglykosid [162]); Hyperin vide (39) und Loquatosid (51).

*Malus*: Die Blatt- und Rindenflavonoide, sowie ihre Vorstufen die Dibenzoylmethane und die  $\beta$ -Hydroxychalkone, sowie die Dihydrochalkone wurden durch WILLIAMS (163, 164) intensiv bearbeitet und auf ihre taxonomische Bedeutung geprüft; für das Dihydrochalkonglucosid Sieboldin, Q-4'-gluc, Azaleatin-3-gluc, Toringin (= Chrysin-5-gluc) und Naringenin-4'-gluc wurde gezeigt, daß sie zur Klassifikation der Gattung brauchbare Merkmale darstellen. Phloridzin, Trilobatin und Sieboldin spielen keine Rolle für die Resistenz von *Malus* cvs gegen *Venturia inaequalis* (verursacht Apfelschorf) (165); dagegen hat Trilobatin aus *M. pumila* var. *dulcissima* (gehört zur *M. domestica*-Gruppe) einen futtervergärenden Effekt gegen Aphiden (*Schizaphis graminum* [166]); gleiches gilt für *Yponomeuta cagnagellus*-Raupen, die auf *Euonymus europaeus* leben; die auf Apfelblättern lebenden Raupen von *Y. malinellus* sind für Phloridzin gänzlich unempfindlich und speichern es in beschränktem Maße (167); Hydroxymethylsäuren, Catechine und di- bis polymere PCy kommen in Äpfeln und Apfelsäften reichlich vor; sie wurden sehr intensiv bearbeitet; die Gehalte der einzelnen Komponenten sind stark vom Cultivar und vom Reifegrad abhängig (z. B. 168–171). Aus Kernholz von *M. sylvestris* Q, Ap, Lu und Glucoside und Aromadendrin-3-glucosid, Friedelin und  $\beta$ -Sitosterin isoliert (172). Als mögliche Aromastoffe von Äpfeln und Apfelsäften wurden Esdragol (4-Methoxyallylbenzol [173]) und 1,3-Dihydroxyoctan (als 3-Glucosid aus Apfelsaft von cv. Jonathan isoliert [174]) nachgewiesen.

*Micromeles*: Ist mit *Sorbus* und *Rhaphiolepis* nächst verwandt, aber eindeutig gegen beide abgegrenzt; gleich *Rhaphiolepis* dürfte *Micromeles* von *Sorbus* subgen. *Aria* abstammen (175, 176); Vitexin war in Blättern von *M. aronioides*, *corymbifera*, *keissleri*, *folgeneri*, *hemsleyi* und *epidendron* und Lu-7-gluc bei *M. corymbifera* und *epidendron* vorhanden, doch wurde hinsichtlich des Vorkommens beider Flavonoide eine ausgesprochene intraspezifische Variation beobachtet (175, 176).

*Pyracantha*: Rinde von *P. crenulata* lieferte 0,1% Betulinsäure-3-kaffeat (Pyracensäure [177]).

*Pyrus*: Die Gattung wurde durch CHALLICE (41, 178, 180) genau untersucht; Charakterstoffe sind Arbutin, Kaffeoylcalleryanin (Blatt gewisser Arten, Rinde aller Arten), Q-glykoside, Chlorogensäuren und Epicatechin; Calleryanin selber kommt nur im Blatt von *P. calleryana* und von *Prunus lusitanica* vor, und diese zwei Arten und *Pyrus koehnei* enthalten auch 4-Hydroxybenzoyl-, Protocatechuoyl- und Vanilloylcalleryanin (178–180). Viele Blatt- und Rindenphenole wurden auch für Knospen, Korkgewebe, junge grüne Rinde und Phloem und Holz nachgewiesen (178). Eine numerische Analyse von 51 Merkmalen (29 chemische und 22 morphologische) resultierte in einer befriedigenden Klassifikation der Arten der Gattung in vier Hauptgruppen (179). In den Früchten der gegen Infektionen sehr resistenten Wildbirne (*P. pyrastrer*) wurden acylierte und nichtacylierte Q- und IRh-3-glykoside, Chlorogensäuren, *p*-Cumaroylchinasäuren, Arbutin und PCy nachgewiesen (181). Blätter verschiedener cvs der Kulturbirne (*P. communis*) enthalten K-, Q- und IRh-3-monoglykoside und -3-bioside und 5,3–6,7% Arbutin und wenig Pyrosid (182), und in Blättern und in Früchten wurden 6-Malonyl-Derivate von K-3-, Q-3- und IRh-3-glucosid und 3,5-Dikaffeoylchinasäure nachgewiesen (183).

*Sorbus*: Die Gattung verhält sich ähnlich wie *Crataegus*; neben diploiden, normal-fertilen Arten kommen viele triploide und tetraploide, apogame Sippen vor, welche oft als Arten gewertet werden; das gegenwärtige Entwicklungszentrum der Gattung liegt in Europa, wo alle vier bis fünf Untergattungen oder Sektionen vertreten sind; in Ostasien kommen nur Vertreter der Sektionen *Aucuparia* und *Aria* und in Nordamerika nur solche von *Aucuparia* vor. Als Blattphenole sind Flavone, Flavanone, Flavonole, Chlorogensäuren und Catechine (41) und Vitexin (184) bekannt. Da zwei der fünf diploiden europäischen Grundarten durch spezifische Blattflavonoide ausgezeichnet sind, eignen sich solche Schlüsselmerkmale zur Beurteilung der zahlreichen hybridogenen Sippen (184); *S. torminalis* (Sektion *Torminaria*) enthält das C-Glykoflavon Vitexin und Lu-7-diglykoside und z. T. auch das seltene Lu-4'-glucosid, und *S. chamaemespilus* (Sektion *Chamaemespilus*) führt reichlich Vitexin; *S. aria* (Sektion *Aria*), *S. aucuparia* (Sektion *Sorbus* = *Aucuparia*) und *S. domestica* (Sektion *Cormus*) fehlen Flavone und C-Glykoflavone (184); gleich den europäischen Vertretern von *Aucuparia* verhalten sich die amerikanischen Sippen *S. americana*, *californica*, *decora*, *occidentalis*, *scopulina* und *sitchensis* (176); die ostasiatischen Vertreter von *Aucuparia* und *Aria* verhalten sich aber z. T. anders (12 von 25 geprüften *Aucuparia*-Sippen mit Vitexin und [oder] Flavon-O-glykosiden und 15 von 20 geprüften Vertretern von *Aria* mit Vitexin oder Flavon-O-glykosiden [176]); Lu-4'-glucosid wurde auch bei *S. armeniaca* und bei einer Herkunft (Türkei) von *S. takhtajanii* beobachtet (beide *Aria* [176]). *S. eximia*, eine hybridogene Sippe, enthält Lu-7-gluc; wegen Fehlens von Vitexin wurde ihre Abstammung wie folgt interpretiert (185): [*S. aria* × *S. torminalis*] × *S. aria*, i.e. Zurückkreuzung eines F<sub>1</sub>-Hybriden mit dem *aria*-Elter. In Blättern der fernöstlichen *S. commixta* (Sect. *Aucuparia*) wurden keine Flavone beobachtet (176); in ihren Früchten kommen aber Q, Q-3-gluc, Q-7-gluc und Lu-7-gluc vor (186). Da die Flavonoid-Führung innerhalb von Arten nicht selten variabel (176, 184) und organabhängig ist, sollte sie taxonomisch mit der gebotenen Vorsicht ausgewertet werden. Für die Gattung *Sorbus* s.l. wird einerseits (184) Abstammung von ursprünglichen *Crataegus*-Arten angenommen; andererseits scheint die Wirtspflanzenwahl von gewissen Aphiden und von Miniermotten der Gattung *Stigmella* (*Nepticulidae*) *Crataegus* als Vorfahren auszuschließen und ziemlich eindeutig auf *Amelanchier* und *Cotoneaster* hinzuweisen (187). Eine solche Annahme würde mit der Speicherung von cyanogenen Verbindungen übereinstimmen. Allerdings muß damit gerechnet werden, daß die berücksichtigten Phytophagen bereits früh während ihrer Evolution HCN- oder Benzaldehyd(cyanhydrin)-Spezialisten geworden sind, und dementsprechend für Maloideen-Gattungen kaum mehr phylogenetische Aussagekraft haben. Zu den übrigen chemischen Schlüsselmerkmalen einzelner Sektionen von *Sorbus* ist zu ergänzen, daß Aucuparin, Methoxyaucuparin und Lyonisid aus Holz der westamerikanischen *S. americana* Marsh und *S. scopulina* Greene isoliert wurden (188), und daß die ebenfalls für Sektion *Aucuparia* charakteristische Parasorbinsäure (genuin als Parasorbosid [Bd. VI, S. 123] vorhanden) sowohl im Fruchtfleisch wie im Samen von *S. aucuparia* vorkommt, keimungshemmend wirkt, und von Abscissinsäure und Isopropylapfelsäure (sind beide ebenfalls



Blastokoline) begleitet wird (189). Außerhalb der Rosaceen wurde das genuine Aglykon des Parasorbosids und sein Dehydratisierungsprodukt, die Parasorbinsäure, bei *Chaptalia nutans* (*Compositae*) beobachtet (190).

*Rosoideae* – Viele Arzneipflanzen gehören zu diesem Taxon; zahlreiche phytochemische Arbeiten wurden medizinisch verwendeten Arten gewidmet. Für die Unterfamilie scheinen Ellagitannine (vgl. Abschnitt *Gerbstoffe*) und Pseudosaponine (Triterpen-28-säure-Zuckerester; vgl. *Triterpene*) mit Tormentillsäure oder noch stärker oxidierten Ursolsäurederivaten als Aglyka charakteristisch zu sein.

*Agrimonia*: Von der ostasiatischen *A. pilosa* werden Winterknospen (*Gemmae Agrimoniae*), Kraut und Wurzeln in China und Japan verwendet; Winterknospen enthalten als taenizide Verbindung Agrimophol (191); aus ganzen Pflanzen wurden die antibiotisch aktiven Agrimole-A bis -G und Agrimophol erhalten (191–193); Wurzeln und Kraut lieferten zwei neue Triterpensäuren (1-Hydroxytormentillsäure und ihr 2-Epimer) und Kraut zusätzlich das Pseudosaponin Tormentillsäure-28-monoglucosid (194); die Struktur des Agrimonolids (Bd. VI, S. 90–91) wurde durch Synthese bewiesen (195). *A. eupatoria* und *procera* enthalten im Kraut Quercitrin, Rutin, Chlorogen- und Ellagsäure und weitere Phenole (196).

*Duchesnea indica* enthält den 28-Glucopyranoseester von Tormentillsäure (244).

*Filipendula*: Analyse des etherischen Blütenöls von *F. denudata*, *stepposa* und *ulmaria* (197). Q-3'-glucosid und Q-4'-glucosid (= Spiraeosid [unglücklicher Name; vgl. Spiraein]) aus Blüten von *F. ulmaria* (198). Blüten von *F. ulmaria* (Droge „Spiraeae Flos“) enthalten die Primveroside Spiraein und Monotropitin, Blätter ausschließlich Monotropitin (199).

*Fragaria*: Differentialdiagnostische Merkmale für europäische Arten *F. moschata*, *vesca* und *viridis* (200); wichtige Aroma-Komponente von Erdbeeren (*F. × ananassa*) ist Furaneol; es kommt auch als  $\beta$ -Glucosid vor (201); das Blattwachs der octoploiden neuweltlichen Sippen *F. chiloënsis*, *F. × ananassa* (= *F. chiloënsis*  $\times$  *F. virginiana*) und *F. ovalis* (Lehm.) Rydb. enthält 6–10% freie sekundäre Wachsalkohole (202).

*Geum*: Gerbstoffe vide S. 376. Lufttrockene Pflanzen von *G. japonicum* lieferten Gein, zwei isomere Thymohydrochinonmonoglucoside, 4 Triterpene der Ursanreihe, worunter Tormentillsäure und 2 $\alpha$ -Hydroxyoleanolsäure, und die Pseudosaponine Niga-ichigosid-F1 und Suavissimosid-R1 (203).

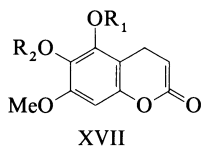
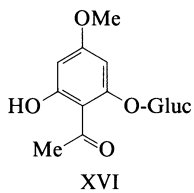
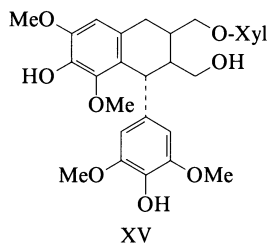
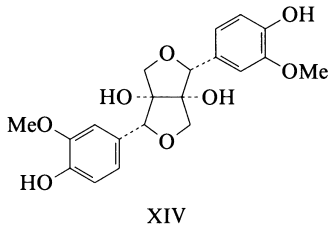
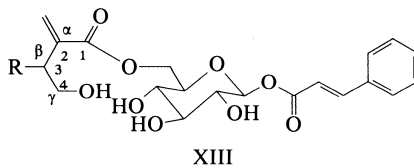
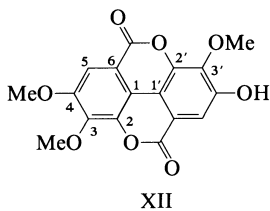
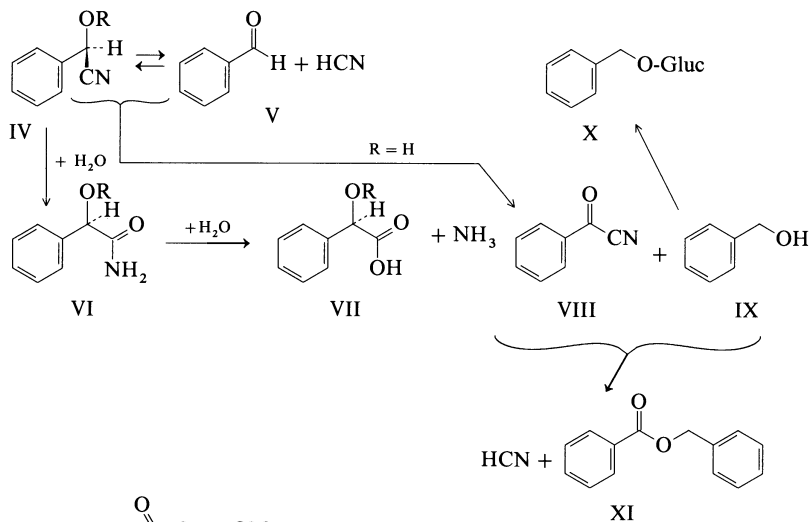
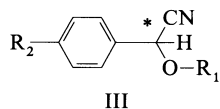
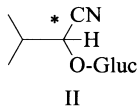
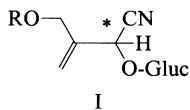
*Hagenia abyssinica*: Weitere Untersuchungen von „Flos Koso“ ergaben, daß die Blüten-Acylphloroglucide ein komplexes Gemisch von ein- bis dreikernigen, durch Methylenbrücken verknüpften Körpern, sind; die Strukturen vieler Komponenten (z. B. Kosotoxin, Protokosin) sind weitgehend bekannt. Die dreikernigen Kosine sind den Agrimolen von *Agrimonia pilosa* nächstverwandt; das zweikernige Kosotoxin erinnert an Agrimophol; alle Komponenten sind, wie die Farnphloroglucide, Gemische von Homologen (bei *Hagenia* Isobutyryl-, Isovaleryl- und 2-Methylbutyryl-Reste); häufiger monomerer Baustein ist Pseudoaspidinol (204). Die Blütenpigmente sind Cy-3-gluc und Cy-3-sophorosid (205). Ethnobotanik von *H. abyssinica* und der Droge „Flos Kos(s)o“ (206).

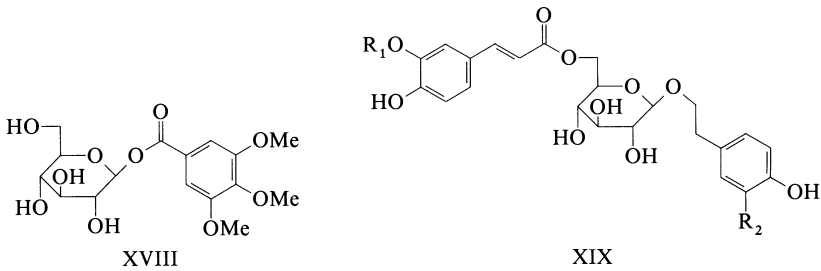
*Margyricarpus*: *M. pinnatus* von Argentinien ist, wie alle andern Rosaceen, eine phenolreiche Pflanze; PA und Gerbstoffe und TRI nachgewiesen (207).

*Potentilla* s.l.: HARBORNE und NASH untersuchten die Blütenpigmente von 26 Arten aus den Sektionen *Rhapalostylae*, *Nematostylae*, *Conostylae*, *Gomphostylae* und *Leptostylae*; die rotblütigen Arten *P. nepalensis* und *sanguinea* enthielten Q-3'-gluc und Cy-3-gluc und Cy-3-rutinosid; gelbblütige Arten enthielten das Chalkon Iso-salipurposid, Q-3'-gluc, Q-3-glykoside, Q-3-glucuronid und das Flavanon Naringenin-7-glucosid in wechselnden Kombinationen und carotinoide Farbstoffe (208). ASKER und FRÖST zeigten, daß die Polyphenolmuster bei *P. argentea*, *canescens* und *norvegica* stark vom Entwicklungszustand der Pflanzen und von Standortsfaktoren abhängig sind (209). *P. erecta* (= *P. tormentilla*), die Stammpflanze der Tormentillwurzel, wurde weiter bearbeitet: Catechine und kondensierte Gerbstoffe (210–212), Ellagitannine (213); erwähnenswert ist die Tatsache, daß Pseudosaponine mit Tormentill- und 6-Hydroxytormentillsäure als Aglyka auch bei *Aphloia theiformis* (*Flacourtiaceae*) beobachtet wurden (214). *P. fruticosa* (= *Dasiphora fruticosa*) enthält Q-3-arab, Q-3-gal, Terniflorin, Tribulosid und Catechine (215). Folgende Arten des südöstlichen Altais (Mongolei) wurden auf antibiotisch aktive Inhaltsstoffe geprüft (216): *Comarum palustre* (= *Fragaria palustris* = *Potentilla palustris*), *Dasiphora fruticosa*, *P. acaulis*, *asiatica*, *astragalifolia*, *biflora*, *bifurca*, *chrysantha*, *conferta*, *crantzii*, *dasyphylla*, *elegantissima*, *evestita*, *gelida*, *martjanovii* A. Polozh., *multifida*, *nervosa*, *nivea*, *ornithopoda* (syn. von *multifida*?), *pennsylvanica* (cf. *strigosa*), *reverdattoi* A. Polozh., *sericea*, *strigosa* und *tergemina* Soják.

*Rosa*: Neue Arbeiten waren den Ascorbinsäuregehalten von Hagebutten (*Pseudofructus Rosae* = *Fructus Cynosbati*) (217, 218), flüchtigen Bestandteilen der Blattrüsen (219), carotinoiden Pigmenten von Petalen und Hagebutten (220), Triterpenen und Pseudosaponinen (221, 222), phenolischen Säuren (223), flavonoiden Verbindungen und Cumarinen (224, 225), Catechinen (226, 227) und Gallo- und Ellagitanninen (228–231) gewidmet. Aus Petalen von *Rosa gallica* wurde das  $\beta$ -Glucosid des Phenylethylalkohols isoliert (232). Sehr interessant ist die Tatsache, daß *R. rugosa* in den Blättern Sesquiterpene der Carotan-Gruppe synthetisiert: Rugosasäure und Rugosal-A; letzteres wirkt stark fungitoxisch und wird erst nach Verwundung aus Rugosasäure gebildet (233); Rugosal-A wird als Phytoalexin bezeichnet (233); dieses *Rosa*-Phytoalexin ist von denen von *Cotoneaster* (138) und *Pyrus* (137) grundverschieden. Die Gattung *Rosa* liefert nicht nur Zier- und Parfumpflanzen, sondern auch Arzneipflanzen in großer Zahl (234, 235; ferner [217], [224], [228–231]).

*Rubus*: Obwohl die Gerbstoffe der Gattung noch kaum bearbeitet wurden, dürften sie nicht stark von denjenigen anderer Rosoideen abweichen; Sanguin-H6 ist Hauptgerbstoff von Blättern (58) und unreifen Früchten (57). An der Sonne getrocknete Zweige von *R. rigidus* (in Rwanda Arzneipflanze) lieferten 0,01% des fungistatischen Pyrogallols (Decarboxylierungsprodukt von Gallussäure?) (236). Blätter von *R. ulmifolius* enthalten Trifolin, Hyperin, Chlorogensäure, Kaffeoyleglucose, 3-Kaffeoyle-K und K und Q (237). Brombeerblätter (*Rubus fruticosus*-Aggregat; 8 cvs untersucht) enthalten in 6''-Stellung acyliertes Hyperin; Säure ist 3-Hydroxy-3-methylglutarsäure (238); Brombeerblätter werden in Spanien als Antidiabeticum verwendet; die hypoglykämisch wirkenden Stoffe sind noch unbe-

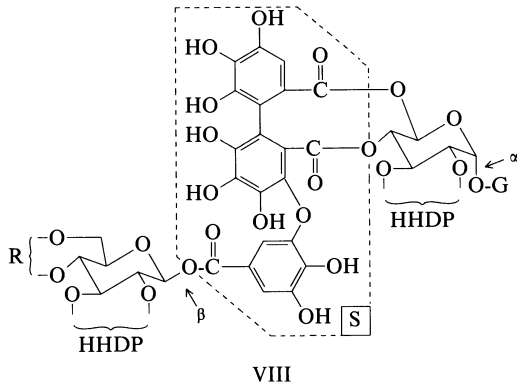
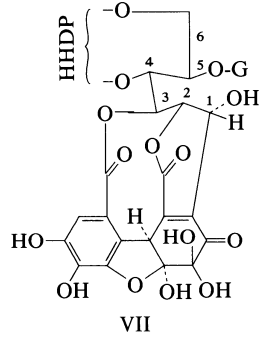
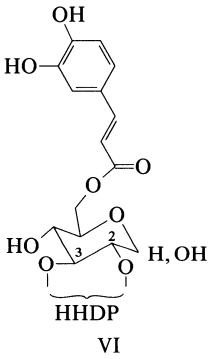
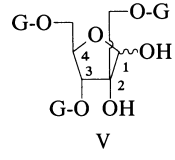
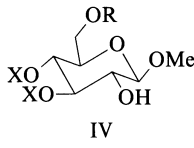
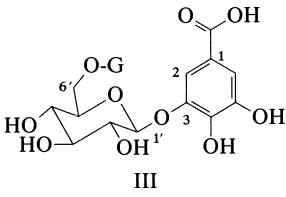
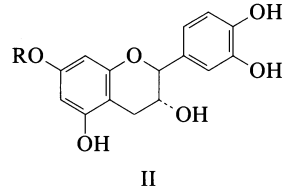
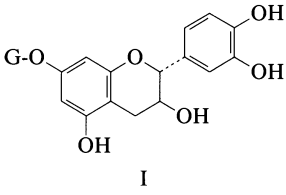


Abb. 475. Cyanogene Glykoside und einige einfache Aromaten der *Rosaceae*

I = Cardiospermin (\* S) (R = H) und sein *p*-Hydroxybenzoat (Sorbaria-CN-Glucosid: R = HO · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - COO -) und *p*-Hydroxy-*trans*-cinnamat (R = HO · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> - CH = CH - COO -) ● II = Heterodendrin (\* S) und Epiheterodendrin (\* R) ● III = Prunasin (\* R; R<sub>1</sub> = Gluc, R<sub>2</sub> = H), Dhurrin (\* S; R<sub>1</sub> = Gluc, R<sub>2</sub> = OH), Grayanin [114, 123] (\* R; R<sub>1</sub> = 6-Kaffeoylglucose, R<sub>2</sub> = H, i.e. 6'-Kaffeesäureester von Prunasin) und Amygdalin (\* R; R<sub>1</sub> = Gentiobiosyl, R<sub>2</sub> = H) ● IV - XI = Mögliche Metaboliten (27 - 30) von Prunasin und Amygdalin (IV: R = Glykosyl): IV = Mandelsäurenitril (R = H) ● V = Benzaldehyd ● VI = Mandelsäureamid (R = H) oder sein Glykosid (R = Glyk) ● VII = Mandelsäure (R = H) oder ihr Glykosid (R = Glyk) ● VIII = Benzonnitril ● IX = Benzylalkohol ● X = bitteres Benzylalkoholglucosid ● XI = Benzylbenzoat ● XII = Trimethyllellagsäure, antihämorrhagisches Prinzip der Wurzeln von *Sanguisorba officinalis* (58) ● XIII = Spirarin (R = H), C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub>; Partielle Spaltung liefert Cinnamoylglucose, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>, und vollständige Spaltung liefert 2-Methylen-4-hydroxybuttersäure oder ihr Lacton, Tulipalin-A; entsprechende Verbindungen mit R = OH dürften genuine Vorstufen von OKUMAS (79) Tulipalin-B sein ● XIV = Prinsepiol ● XV = Pygeosid (= [-]-Lyoniresinolxylosid) ● XVI = Domesticosid ● XVII = Cumarine Fraxinol (R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = H), Tormenin (R<sub>1</sub> = Gluc, R<sub>2</sub> = Me) und Tormentin (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = Me) ● XVIII = Bitterstoff, C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>O<sub>10</sub>, aus Rinde von *Prunus grayana* ● XIX = Verbascosidähnliche Bitterstoffe aus Rinde von *Prunus grayana* (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H, C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>, und R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = OH, C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>O<sub>11</sub>; die Grayanoside-A und -B, C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub> und C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>11</sub>, haben R<sub>1</sub> = Me)

N. B. Benzaldehyd (V) kann auch zu Benzoesäure oxidiert werden (vgl. Bd. VII, S. 362)

kannt (239). Genetik und Taxonomie der Fruchthanthocyane wurden beschrieben; gesamthaft wurden 2 Anthocyanidine (Cy, Pg) und 6 Zucker (Gluc, Sambubiose, Sophorose, Rutinose, Glucosylrutinose und Xylosylrutinose) beobachtet; die Fruchthanthocyanmuster sind zur Beurteilung der Abstammung von Cultivars brauchbar (240). Der australische *R. rosifolius* hat wie gewisse Rosenarten Blattdrüsen, die etherisches Öl produzieren; im Öl (0,9 %) 51 % Rosifoliol, C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>O (Selin-5-en-11-ol), und ferner Hedycaryol, Dihydroagarofuran, Pregeijeren, β-Caryophyllen und Humulen nachgewiesen (241). Am intensivsten wurden die Di- und Triterpene bearbeitet. Die süß-schmeckenden Blätter des südchinesischen *R. suavissimus* (242, 243) lieferten 5,3 % Steviol-13,18-bisglucosid (Rubusosid), und aus den nicht-süßen Wurzeln wurden die Pseudosaponine Niga-ichigosid-F1 (aus *R. microphyllus* bekannt) und Suavissimosid-R1 (Glucose-28-ester von 19α-Hydroxyasiatsäure [= 23-Hydroxytormentillsäure] resp. von der entsprechenden Disäure [C<sub>23</sub> zur Carboxylgruppe oxidiert]) isoliert (244). Der ursprünglich (242, 243) mit



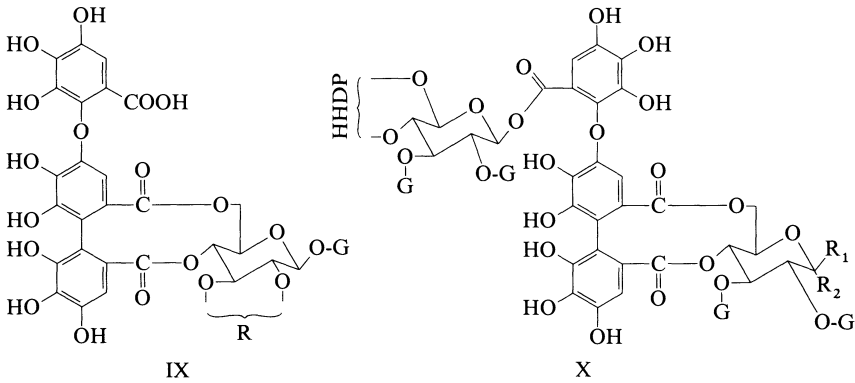
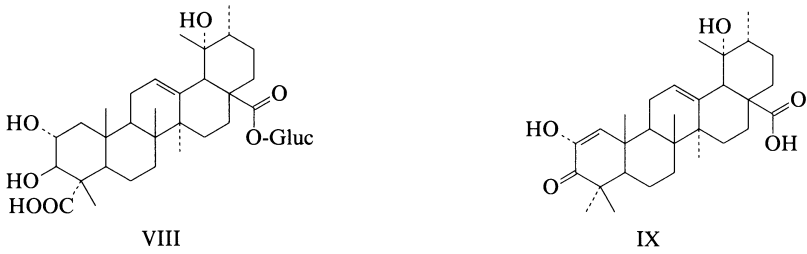
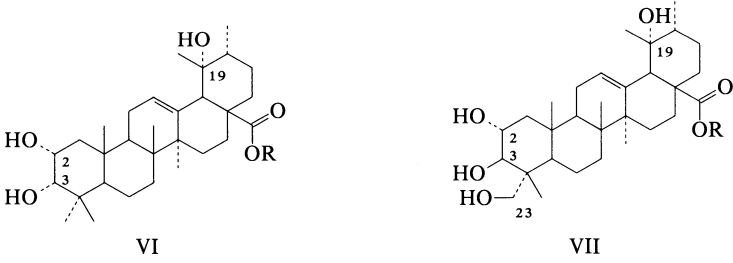
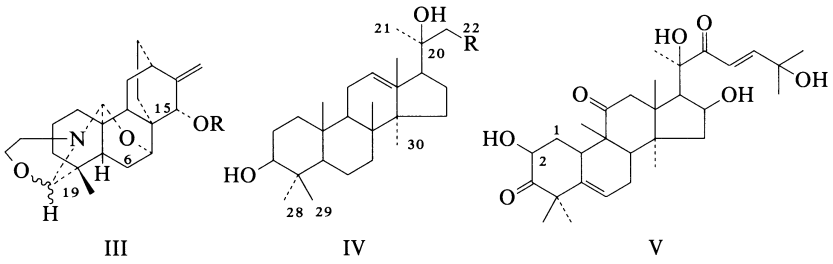
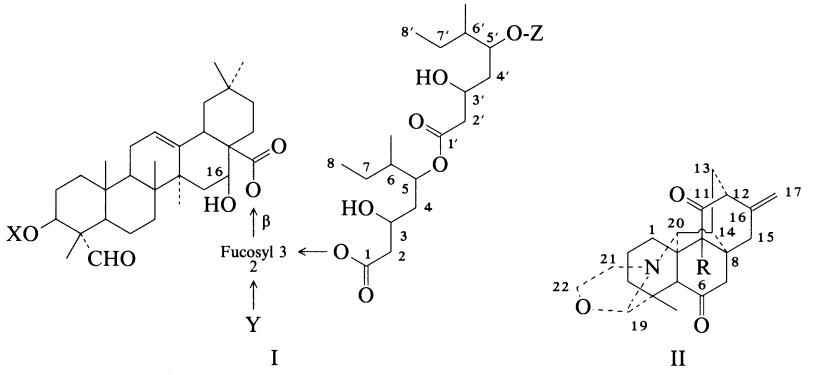


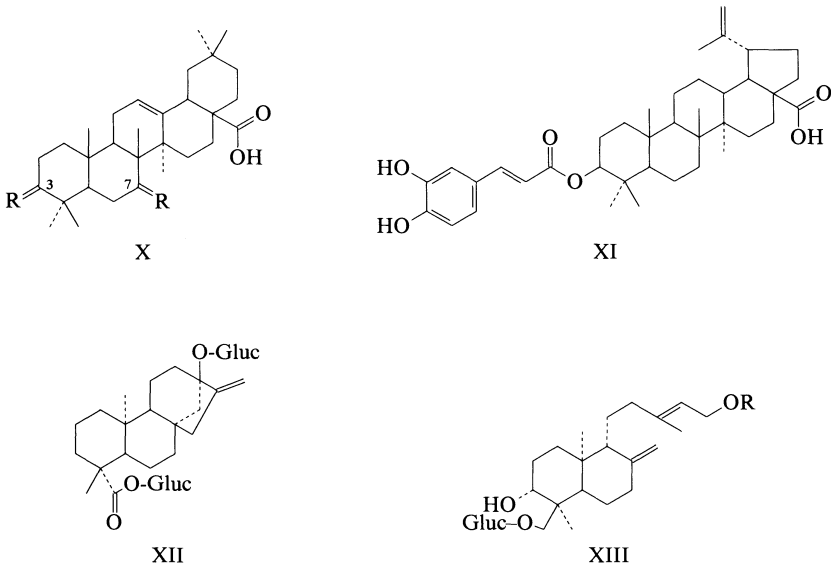
Abb. 476. Einige Gerbstoffbausteine und Gerbstoffe der *Rosaceae*

I = (+)-Catechin-7-gallat ● II = (-)-Catechin (Entcatechin) (R = H) und sein 7-Glucosid (R = Gluc) ● III = Gallussäure-3-glucosid-6'-gallat ● IV = Galloylierte 1-Methyl-1 $\beta$ -glucopyranosen (R = G, *m*-Digallussäure oder *p*-Digallussäure, X = H oder G) ● V = 3-Galloylhamamelitannin ● VI = Gemin-F, ein kaffeensäurehaltiges Ellagitannin aus Blättern von *Geum japonicum* ● VII = Gemin-E, ein C-glucosidisches Ellagitannin aus Blättern von *G. japonicum* ● VIII = Sanguiin-H3 (R = H,H) und Sanguiin-H6 (= T1) (R = HHDP); S = Sanguisorbasäurerest; Sanguisorbydilacton ebenfalls aus Wurzeln von *Sanguisorba officinalis* isoliert ● IX = Rugosin-A,  $C_{48}H_{34}O_{31} \cdot 5 H_2O$  (R = G,G) und Rugosin-C,  $C_{48}H_{32}O_{31} \cdot 7 H_2O$  (R = HHDP) ● X = Rugosin-D (= T2B),  $C_{82}H_{58}O_{52} \cdot 9 H_2O$  (R<sub>1</sub> = OG, R<sub>2</sub> = H) und Rugosin-E (= T2A),  $C_{75}H_{54}O_{48} \cdot 5 H_2O$  (R<sub>1</sub> + R<sub>2</sub> = H,OH)

IX und X enthalten einen Valoneasäurerest

*R. suavisissimus* verwechselte, in China und Japan verbreitete *R. chingii* (heißt in Japan „Gosho-ichigo“) hat nichtsüße Blätter, welche die *ent*-labdanoiden Diterpenmono- und -bisglucoside Goshonosid-F1 bis -F5 lieferten (243); seine in China medizinisch verwendeten Sammelfrüchte (Droge „Fu-pen-zin“) lieferten PS, Tilirosid, die Triterpensäure Fupenzinsäure,  $C_{30}H_{44}O_5$ , und Goshonosid-F5 (245). Sammelfrüchte von *R. coreanus* lieferten ein Pseudosaponin mit 23- oder 24-Hydroxytormentillsäure als Aglykon (246). *R. moluccanus* bildet Rubusin- und Rubinsonsäure, zwei Derivate der Oleanolsäure (247). Aus Blättern eines Vertreters des *R. fruticosus*-Aggregates stammen Rubitin-, Rubusin- und Rubininsäure (248, 249). Bei der vergleichenden Prüfung der Blätter von 39 japanischen Arten wurden Diterpenglucoside nur bei *R. chingii* und Pseudosaponine mit 19-Hydroxyasiatsäure, ihrem 3 $\alpha$ -Isomer (war bereits aus *Coleus amboinicus* bekannt) und Euscaphissäure (= 3 $\alpha$ -Isomer von Tormentillsäure; war bereits aus *Euscaphis japonica* [Staphyleaceae] bekannt) bei 18 Arten beobachtet; bei 20 Arten waren keine derartigen terpenoiden Monoglucoside nachweisbar (250); aus 4 Sippen wurden Pseudosaponine isoliert (250): *R. microphyllus* („Niga-ichigo“) lieferte die Niga-ichigoside-F1 bis -F3 und enthielt Spuren Kaji-ichigosid-F1; aus Blättern von *R. koebneanus* (= *R. microphyllus* var. *subcrataegifolius*) wurden Niga-ichigosid-F1 und -F2 (0,5 und 0,4%), aus



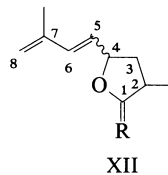
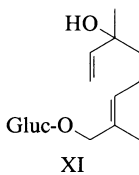
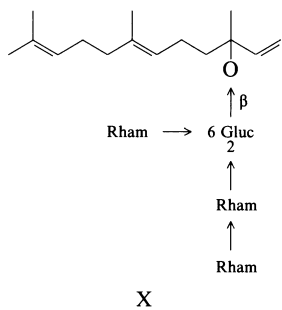
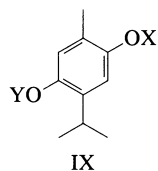
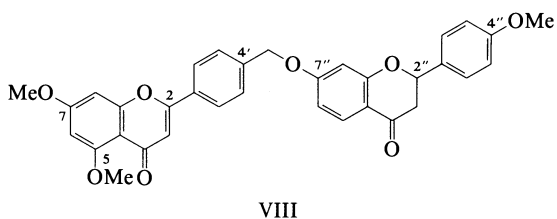
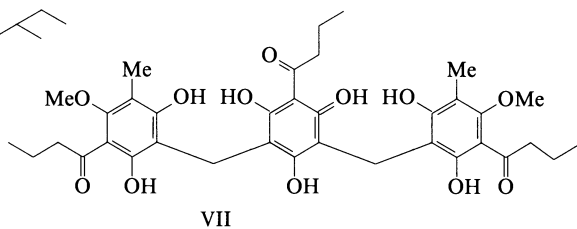
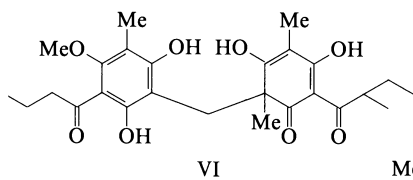
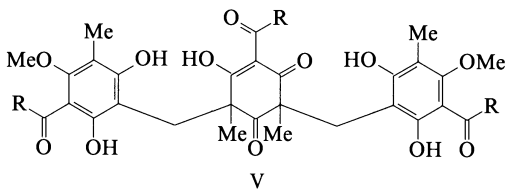
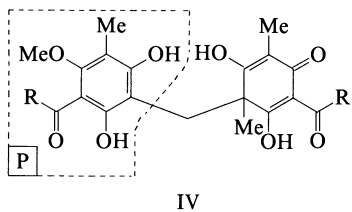
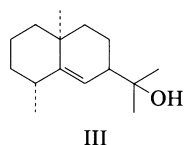
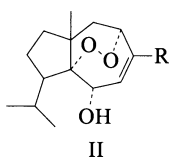
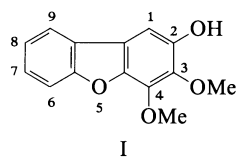
Abb. 477. Einige Di- und Triterpenoide der *Rosaceae*

I = *Quillaja saponaria*-Rindensaponin QS-III mit X = Xyl → 3 [Gal] → 2 Glucuronyl →, Y = Gluc → 3 [Apiosyl] → 3 Xyl] → 4 Rham → und Z = Rham → 2 Arab → ● II = Isoatinderivate Spirasin-III,  $C_{22}H_{27}NO_4$  (R = OH) und Spiredinon (R = H) ● III = Spiramin-A,  $C_{24}H_{33}NO_4$  (R = Ac; 19 $\alpha$ H) und -C,  $C_{22}H_{31}NO_3$  (R = H; 19 $\alpha$ H); Spiramin-B und -D sind die 19 $\beta$ H-Epimeren von -A und -C ● IV = Dammarendiol-II (R =  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CMe}_2$ ) und Isofouquierinol (R =  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}[\text{OH}]\text{Me}_2$ ) ● V = Cucurbitacin-D (Cucurbitacin-I hat  $\Delta^{1,2}$ ) ● VI = Acuminatsäure aus *Pygeum acuminatum* (R = H; ist identisch mit Euscaphissäure aus *Rosa*- und *Rubus*-Arten) und Pseudosaponin Kaji-ichigosid-F1 (R = Gluc; sein 3 $\beta$ -Isomer ist das Rosamultin [= 28-Glucoseester der Tormentillsäure] aus *Rosa multiflora*) ● VII = 19-Hydroxyasiatsäure (R = H) und Pseudosaponin Niga-ichigosid-F1 (R = Gluc; Niga-ichigosid-F3 ist sein Monoacetat und Niga-ichigosid-F2 sein 3-Epimer) ● VIII = Suavissimosid aus *Geum japonicum* und *Rubus suavissimus* ● IX = Fupenzinsäure,  $C_{30}H_{44}O_5$ , aus *Rosa chingii* ● X = Rubusinsäure (R =  $\alpha\text{H}, \beta\text{OH}$ ) und Rubusonsäure (R = O) ● XI = Pyracrensäure,  $C_{39}H_{54}O_6$ , aus *Pyracantha crenulata* ● XII = Rubusosid, Süß-Stoff der Blätter von *Rubus suavissimus* ● XIII = zwei nichtsüße Goshonoside (R = H und R = Gluc) aus Blättern von *Rubus chingii*

N. B. Spiradin-F und G (Bd. VI, S. 104) stehen den Spiraminen-B und -D nahe (haben  $\beta\text{OAc}$ , resp.  $\beta\text{OH}$  in 6-Stellung und nichtsubstituiertes C-15)

Blättern von *R. × medius* (= *trifidus*-Hybride) Niga-ichigosid-F1 und -F2 und Kaji-ichigosid-F1 (0,06, 0,02 und 0,16%) und aus Blättern von *R. trifidus* (= „Kaji-ichigo“) je 0,15% Niga-ichigosid-F2 und Kaji-ichigosid-F1 gewonnen; das 3-Glucosid von Niga-ichigosid-F1 war früher aus *Symphlocos spicatus* isoliert worden. Die erwähnten Pseudosaponine wurden in wechselnden Kombinationen dünnschichtchromatographisch bei *R. coreanus*, *illecebrosus*, *pseudojaponicus*, *utchinensis* Koidzumi,





*corchorifolius*, *peltatus*, *crataegifolius*, *hirsutus*, *nishimuranus*, *sieboldii*, *minusculus*, *babae* (*corchorifolius* × *hirsutus*), *pseudoacer* und *kisoënis* (= *R. palmatus* var. *kisoënsis*) nachgewiesen (250).

*Sanguisorba*: Ziyu-Glykoside-I und -II vgl. Bd. VI, S. 96. Zur Lokalisation der Gerbstoffe in Blatt, Stengeln und Wurzeln von *S. officinalis* vgl. (251). Hypoglykämischer Inhaltsstoff von *S. ancistroides* (= *Poterium ancistroides*) ist Tormentillsäure (252). Vertreter des *S. minor*-Aggregates, i.e. subsp. *lasiocarpa* (= *Poterium lasiocarpum*) und subsp. *muricata* (= *Poterium polygamum*) lieferten ein Pseudosaponin (Poteriosid) mit Caccigenin (vgl. Bd. VIII, S. 153) als Aglykon (253). Flavonoide von *Poterium polygamum* (254).

*Sarcopoterium*: *S. spinosum* (= *Poterium spinosum*) enthält in den Wurzelstöcken hypoglykämisch aktive Triterpene (Tormentillsäure?) (255), viel Tormentosid (256), Catechine und PCy (257, 258) und in Blättern Q, Hyperin und Quercitrin (259).

*Neuradoideae* – Leider chemisch noch nicht bearbeitet. Schleimzellen siehe *Anatomische Merkmale*. Samen einer *Grielum*-Art waren stärkefrei und enthielten 19% Protein und 3% Öl (BARCLAY-EARLE, l. c. Bd. VII, S. 17).

*Chrysobalanoideae* – Leider chemisch noch wenig bearbeitet. Schleimzellen vgl. *Anatomische Merkmale*. Samenöle vgl. Bd. VI, S. 100–102. Korrektur zu Bd. VI, S. 93: BATE-SMITH (1962) wies in Blatthydrolysaten von *Chrysobalanus pellocarpus* (= *Ch. icaco*) und *Licania rigida* M, D und Q und von *Parinari campestris* Q und Cy nach; demnach scheinen Flavonoide mit trihydroxyliertem B-Ring öfters vorzukommen; Ellagsäure wurde *aber nicht* beobachtet. Vergleichende Untersuchungen der Blat flavonoide von 39 alt- und neuweltlichen *Parinari*-Arten (260) ergaben allgemeines Vorkommen von K- und Q-3-glykosiden und Beschränkung von M-3-glykosiden auf die vier afrikanischen Arten *P. capensis*, *chapelierii*, *congolana* und *curatellifolia*; Rutin wurde bei *P. curatellifolia*, *campestris* und *occidentalis* (Südamerika) und *nonda* (Asien), Taxifolin-3-glykoside ausschließlich bei *P. insularum* und Di-C-glykoflavone nur in afrikanischen Populationen von *P. excelsa* (nicht in asiatischen Populationen dieser Art) beobachtet. Aus *Conepiza paraënsis* wurde ein neues, C-methyliertes Chromon, das 2,8-Dimethyl-5-hydroxy-6,7-dimethoxychromon, isoliert (261). GRENAND et al. (vgl. Ref. [10] sub *Moraceae*) wiesen bei *Licania*

Abb. 478. Verschiedene Inhaltsstoffe der *Rosaceae*

I = Maloideen-Phytoalexine  $\alpha$ -Pyrofuran (1-OMe),  $C_{15}H_{14}O_5$ ,  $\gamma$ -Pyrofuran (1-OMe, 7-OH),  $C_{15}H_{14}O_6$ , und Cotonefuran (6-OMe, 7-OH),  $C_{15}H_{14}O_6$  ● II = Rugosal-A (R = CHO),  $C_{15}H_{22}O_4$ , Phytoalexin aus *Rosa rugosa* (im gesunden Blatt kommt Rugosasäure, R = COOH, vor) ● III = Rosifoliol aus Blatt von *Rubus rosifolius* ● IV und V = Kosotoxin und Protokosin (R = CHMe<sub>2</sub> oder CH<sub>2</sub>-CHMe<sub>2</sub> oder CH[Me]-Et; P = Pseudoaspidinol) ● VI = Agrimophol ● VII = Agrimol-C ● VIII = neuartiges Flavon-Flavanon-Dimer,  $C_{34}H_{28}O_8$ , aus Samenschalen von Mandeln ● IX = Thymohydrochinonglucoside aus *Geum japonicum* (X = Gluc, Y = H und X = H, Y = Gluc) ● X = Loquatifolin-A,  $C_{39}H_{66}O_{18}$ , aus Blatt von *Eriobotrya japonica* ● XI = Betulalbusid-A aus Früchten von *Chaenomeles japonica* ● XII = Marmelolactone (R = O) und Marmelooxide (R = H<sub>2</sub>), Bestandteile des Quittenaromas (*Cydonia oblonga*)

*macrophylla* Alkaloide in Stammrinde und Wurzeln, Saponine auch im Blatt, Perikarp und Samen, und Flavonoide (Ausnahme Samen; im Blatthydrolysat auch M) und kondensierte Gerbstoffe in allen geprüften Pflanzenteilen nach. Für Taxonomie der Chrysobalanaceen vgl. Ref. [262] und für taxonomische Auswertung der chemischen Merkmale vgl. Bd. VI, S. 102 und Ref. [263].

Viele russische Rosaceen-Untersuchungen werden in Ref. [264] besprochen.

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Vgl. Bd. VI, S. 129–130; hier sind folgende Korrekturen und Ergänzungen anzubringen: Ellagitannine wurden vorläufig bei den *Chrysobalanoideae* nicht beobachtet; Arbutin ist auf *Pyrus* beschränkt; *Docynia* p.p. bildet gleich *Malus* Phloridzin; Aucuparine kommen mutmaßlich wie die Parasorbinsäure nur in *Sorbus* sect. *Aucuparia* vor; Isoflavone sind auch von *Cotoneaster*-Arten bekannt geworden.

Für die intrafamiliäre Klassifikation der Rosaceen sind die chemischen Merkmale wichtig. Zukünftige Monographen sollten sie unbedingt gebührend berücksichtigen.

### Literatur

- (1) Vgl. *Rosaceae + Chrysobalanaceae* auf S. 346–429 in Rudolf Mansfelds *Kulturpflanzenverzeichnis*, l. c. Ref. [1] auf S. 372 von Bd. VIII; ferner S. 237–254 von N. W. SIMMONDS, l. c. Bd. VII, S. 71. ● (2) Vgl. *Pome Fruits, Soft Fruits* und *Stone Fruits* auf S. 333–436 von vol. 2 von A. C. HULME (ed.), *The biochemistry of fruits and their products*, Academic Press, London – New York (1971). ● (3) H. MERXMÜLLER, *Systematic botany – an unachieved synthesis*, Biol. J. Linn. Soc. 4, 311–321 (1972). Speziell S. 315 und S. 317–318. . . . *One is tempted to believe, that Rosaceae does not belong to the Rosidae* ● (4) K. SAX, *Chromosome relationships in the Pomoideae*, J. Arnold Arboretum 13, 363–367 (1932). Hypothese eines allopolyploiden Ursprungs der Pomoideen (9 + 8 → 17). ● (5) L. G. STEBBINS, *On the hybrid origin of angiosperms*, Evolution 12, 267–270 (1958):  $x = 9$  (*Spiraeoideae*) +  $x = 8$  (*Prunoideae*) →  $x = 17$  (*Pomoideae* [cf. *Exochorda* × cf. *Vauquelinia* → erste *Pomoideae*]). ● (6) H. G. BAKER and IRENE BAKER, *The cytogenetics of Filipendula (Rosaceae) and its implications*, Amer. J. Bot. 54, 1027–1034 (1967). Die Gattung hat  $x = 7$  und gehört demnach eindeutig zu den *Rosioideae* s. str. ● (7) P. GOLDBLATT, *Cytotaxonomic studies in the tribe Quillajeae*, Ann. Missouri Bot. Garden 63, 200–206 (1976): Chromosomenzahlen für 6 Genera der *Quillajeae* sensu HUTCHINSON 1964: *Quillaja*, *Kageneckia*, *Vauquelinia*, *Lindleya*, *Exocorda* und *Lyonothamnus*; Vorschläge für deren natürliche Klassifikation. ● (8) D. B. O. SAVILE, *Fungi as aids in higher plant classification*, Bot. Rev. 45, 377–503 (1979): *Rosaceae* S. 411–421. ● (9) A. EL-GAZZAR, *Chromosome numbers and rust susceptibility as taxonomic criteria in Rosaceae*, Plant Syst. Evol. 137, 23–38 (1981). ● (10) J. S. CHALLICE, *Phenolic compounds of the subfamily Pomoideae: A chemotaxonomic survey*, Phytochemistry 12, 1095–1101 (1973). ● (11) Id., *Rosaceae chemotaxonomy and the origin of the Pomoideae*, Bot. J. Linn. Soc. 69, 239–259 (1974). ● (12) Id., *Chemotaxonomic studies in the family Rosaceae and the evolutionary origins of the subfamily Maloideae*, Preslia 53, 289–304 (1981). ● (13) R. A. M. WALLAART, *Distribution of sorbitol in the Rosaceae*, Phytochemistry 19, 2603–2610 (1980). ● (14) R. A. M. WALLAART, *Distribution of some simple phenolics and closely related compounds in the Spiraeoideae and atypical Rosoideae*, wegen Krankheit nicht abgeschlossene Untersuchungen am Lab. Exp. Plantensystematiek, Univ. Leiden, 1981–1983. Hydrolysate; Acetonextrakte; GLC und TLC. ● (15) H. O. JUEL, *Beiträge zur Blütenanatomie und zur*

- Systematik der Rosaceen*, Kungl. Svenska Vetenskaps Akad. Handlingar 58, No. 5, 81 S. (1918); *Über die Blütenanatomie einiger Rosaceen*, Nova Acta Regiae Soc. Sci. Upsaliensis, Vol. Extra Ordinem Editum, Uppsala 1927, 1–31 + 1 Tafel. ● (15a) J. HUTCHINSON, *The genera of flowering plants*, vol. 1, Oxford Univ. Press 1964, S. 174–216. ● (16) O. KRUCH, *L'epiderme mucilaginoso nelle foglie delle Dicotiledoni. Ricerche anatomiche e biologiche*, Annuario R. Istituto Bot. di Roma 6, 191–272 (1895–1896), Ulrico Hoepli, Milano 1897. ● (17) J. L'HÉRITTEAU, l.c. Bd. VI, S. 86. ● (18) R. HEGNAUER, *Accumulation of secondary products and its significance for biological systematics*, Nova Acta Leopoldiana, Suppl. No. 7, 45–76, Halle (Saale) 1976: *Rosaceae* S. 57–62. ● (19) LUCIE H. FIKENSCHER et al., *Neue Beobachtungen zur Cyanogenese bei Rosaceen*, *Planta Medica* 41, 313–327 (1981). ● (20) A. NAHRSTEDT, *Z. Naturforschung* 31c, 397 (1976); A. NAHRSTEDT and HILDBURG SCHEID, *Phytochemistry* 20, 1309 (1981). ● (21) R. HEGNAUER and LUCIE H. FIKENSCHER, nicht publizierte Beobachtungen in den Jahren 1982–1983; vermutlich auch cardiosperminartige Nebenglykoside vorhanden. ● (22) A. NAHRSTEDT et al., *Phytochemistry* 26, 1546 (1987). ● (23) A. NAHRSTEDT and S. LIMMER, *Phytochemistry* 21, 2738 (1982). ● (24) P. S. BURGESS, 45th Ann. Report Agric. Experiment. Station, College of Agric., Univ. of Arizona, Tucson 1934, S. 44–45. ● (25) A. NAHRSTEDT, *Biochem. Physiol. Pflanzen* 167, 597 (1975). Im Fruchtsiel nimmt der Prunasingehalt vom basalen zum apikalen (i.e. fruchtnahen) Teil gleichmäßig zu. ● (26) K. KOJIMA et al., *Shoyakugaku Zasshi* 36, 196 (1982). Hohe HCN-Gehalte in Samen und Mesokarp; Zunahme beim Reifen. ● (27) J. G. S. MAIA, *Rev. Latinoamer. Quim.* 18, 68 (1987). ● (28) R. A. M. WALLAART, *Some aromatic acids and coumarins in Prunus s.l.*, wegen Krankheit nicht abgeschlossene Arbeit am Lab. Exp. Plantensystematiek, Univ. Leiden, 1981–1983; in nicht hydrolysierten Extrakten auch Mandelsäureglucosid beobachtet. ● (29) S. E. GODTFREDSSEN et al., *Acta Chem. Scand. B* 32, 588 (1978). ● (30) R. TUTTAS and A. NAHRSTEDT, *Z. Lebensm. Unters.-Forsch.* 163, 257 (1977). In diesem Falle können allerdings auch Hefeenzyme an der Benzylalkoholbildung beteiligt sein. ● (31) L. LUTZ, *Bull. Soc. Bot. France* 44, 26 (1897). ● (32) A. NAHRSTEDT, *Phytochemistry* 12, 1539 (1973). ● (33) K. TAKAISHI and H. KUWAJIMA, *Phytochemistry* 15, 1984 (1976); auch *Chem. Pharm. Bull.* 25, 3075 (1977). ● (34) W. MAJAK et al., *Phytochemistry* 17, 803 (1978). ● (35) F. M. SHROPSHIRE et al., *Biochem. Syst. Ecol.* 4, 25 (1976). ● (36) W. A. DEMENT and H. A. MOONEY, *Seasonal variation in the production of tannins and cyanogenic glucosides in the chaparral shrub, Heteromeles arbutifolia*, *Oecologia* 15, 65–76 (1974): Höchste Gehalte in jungen Blättern und unreifen Früchten; ökologische Bedeutung. N. B. Aus Blättern von *Heteromeles arbutifolia* wurde durch LUCIE H. FIKENSCHER Prunasin isoliert (nicht publ.). ● (37) W. MAJAK et al., *The cyanide potential of saskatoon serviceberry (Amelanchier alnifolia) and chokecherry (Prunus virginiana)*, *Canad. J. Anim. Sci.* 61, 681–686 (1981). Prunasingehalte von Blatt, Zweigen, Blütenknospen, Blüten und Früchten; Evaluation der Giftigkeit beider Arten für das Vieh. ● (38) W. E. HILLIS and T. SWAIN, *The identification of the major constituents of the tissues of Victoria plum*, *J. Sci. Food Agric.* 10, 533–537 (1959). ● (39) M. KANETA et al., *Agric. Biol. Chem.* 43, 657 (1979). ● (40) J. B. HARBORNE, *Phytochemistry* 14, 1147 (1975). ● (41) J. S. CHALLICE, *Phenolic compounds of the subfamily Pomoideae: A chemotaxonomic survey*, *Phytochemistry* 12, 1095–1101 (1973). ● (42) Siehe K. WEINGES et al. 1969, l.c. Bd. VI, S. 93, 94. ● (43) R. S. THOMPSON et al., l.c. Bd. VI, S. 781–782. ● (44) L. Y. FOO and L. J. PORTER, *The phytochemistry of proanthocyanidin polymers*, *Phytochemistry* 19, 1747–1754 (1980). ● (45) BRIGITTE VENNAT et al., *Phytochemistry* 26, 261 (1987); *Chem. Pharm. Bull.* 36, 828 (1988). ● (46) L. Y. FOO, *Phytochemistry* 21, 1741 (1982). ● (47) B.-Z. AHN, *Arch. Pharm.* 307, 241 (1974). ● (48) S. SCHLEEF et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1986, 392. ● (49) G.-I. NONAKA et al., *Phytochemistry* 22, 1659 (1983). ● (50) A. HASEGAWA et al., *Agric. Biol. Chem.* 50, 2061 (1986). ● (51) S. AGRAWAL and K. MISRA, *Planta Medica* 38, 277 (1980). ● (51a) B. ZHANG et al., *Phytochemistry* 27, 3277 (1988). ● (52) T. OKUDA et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1982, 163; *Chem. Pharm. Bull.* 32, 2165 (1984). ● (53) K. MIYAMOTO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 33, 3977 (1985). ● (54) T. YOSHIDA et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1982, 351; *Chem. Pharm. Bull.* 30, 4245 (1982); *J. C. S. Perkin I* 1985, 315. ● (55) T. YOSHIDA et al., *Phytochemistry* 24, 1041 (1985). ● (56) T. OKUDA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 30, 4230, 4234 (1982). ● (57) G.-I. NONAKA et al., *J. C. S. Perkin I* 1982, 1067; *Chem. Pharm. Bull.* 30, 2255 (1982); U. a. Sanguini, Eugeniin

und Sanguisorbasäuredilacton; eid., Chem. Pharm. Bull. 32, 483 (1984): Die Galloylhamamelosen Hamamelitannin (Formel Bd. IV, S. 242) und 3-Galloylhamamelitannin; T. TANAKA et al., Phytochemistry 22, 2575 (1983); Chem. Pharm. Bull. 32, 117 (1984): U. a. Galloylglucosen,  $\beta$ -Methylglucopyranosegallate, Gambiriine, Catechin-7-gallat. ● (58) T. KOSUGE et al., Chem. Pharm. Bull. 32, 4478 (1984). ● (59) ELIZABETH A. HADDOCK et al., Phytochemistry 21, 1049 (1982): Chromatographischer Nachweis; R. K. GUPTA et al., J. C. S. Perkin I 1982, 2525: Isolation aus einzelnen der erwähnten Pflanzen. ● (60) E. HASLAM, Ref. [17] auf S. 577 von Bd. VIII. ● (61) I. NISHIOKA, *Chemistry and biological activities of tannins*, J. Pharm. Soc. Japan 103, 126–142 (1983). ● (62) T. OKUDA et al., *Circular dichroism of hydrolysable tannins. I. Ellagitannins and gallotannins. II. Dehydroellagitannins*, Tetrahedron Letters 23, 3937–3940, 3941–3944 (1982). ● (63) T. OKUDA et al., *New methods of analyzing tannins*, J. Nat. Prod. 52, 1–31 (1989). ● (64) T. OKUDA et al., *Ellagitannins as active constituents of medicinal plants*, Planta Medica 55, 117–122 (1989). ● (65) R. L. BIELESKI and R. J. REDGWELL, *Synthesis of sorbitol in apricot leaves*, Austral. J. Plant Physiol. 4, 1–10 (1977); R. L. BIELESKI, *Accumulation of sorbitol and glucose by leaf slices of Rosaceae*, *ibid.* 4, 11–24 (1977): U. a. auch Mitteilung, daß Blätter von *Rosa* cv., *Fragaria* cv., *Acaena novae-zelandiae*, *Duchesnea indica* und *Rubus harkeri* keinen Sorbit enthalten; R. J. REDGWELL and R. L. BIELESKI, *Sorbitol-1-phosphate and sorbitol-6-phosphate in apricot leaves*, Phytochemistry 17, 407–409 (1978). ● (66) S. YAMAKI, *Sorbitol oxidase that converts sorbitol to glucose in apple leaf*, Plant and Cell Physiol. 21, 591–599 (1980): Und hier zitierte Literatur. ● (66a) C. R. GRANT and T. APREES, *Sorbitol metabolism by apple seedlings*, Phytochemistry 20, 1505–1511 (1981). ● (67) R. A. M. WALLAART, Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetensch., Ser. C, 84, 465 (1981). ● (68) SUE YING FUNG and W. M. HERREBOUT, *Sorbitol and dulcitol in some Celastraceae and Rosaceae plants, hosts of Yponomeuta spp.*, Biochem. Syst. Ecol. 16, 191–194 (1988). ● (69) B. A. BOHM and U. G. BHAT, Biochem. Syst. Ecol. 13, 437 (1985). ● (70) T. C. WELLS and B. A. BOHM, Biochem. Syst. Ecol. 16, 479 (1988). ● (71) B. K. CASSELS et al., Phytochemistry 12, 3009 (1973); vgl. auch J. BERMEJO et al., Tetrahedron Letters 1967, 4649: Fußnote auf S. 4652. ● (72) TH. KARTNIG and C. Y. RI, *Planta Medica* 23, 269 (1973): Zwei hämolysierende und eine nichthämolyisierende Fraktionen; 8 Sapogenine (+ Prosapogenine?); Zucker = Glucuronsäure, Gal, Arab, Xyl, Rham, Fucose. ● (73) R. HIGUCHI et al., Phytochemistry 26, 229, 2357 (1987); 27, 1165 (1988). ● (74) V. G. ZAITSEV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1974, 91. ● (75) T. K. UMBAROV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1974, 523; T. K. CHUMBALOV et al., *ibid.* 1976, 103, 258, 735. ● (76) F. SUN et al., Heterocycles 24, 2105 (1986); 26, 19 (1987); J. Nat. Prod. 50, 923 (1987); 51, 50 (1988). ● (77) X. HAO et al., Chem. Pharm. Bull. 35, 1670 (1987). ● (78) V. D. GORBUNOV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1976, 124. ● (79) K. OKUMA et al., C.A. 83, 40 393, 40 394, 58 154, 58 155 (1975); A. TANAKA and K. YAMASHITA, Agric. Biol. Chem. 44, 199 (1980). ● (80) Y. TANABE and A. KITA, J. Pharm. Soc. Japan 100, 355 (1980). ● (81) H. INA et al., *Planta Medica* 53, 502 (1987). ● (82) R. A. M. WALLAART, *Accumulation of cinnamic acids in Spiraea*, wegen Krankheit nicht abgeschlossene Arbeit am Lab. Exp. Plantensystematiek, Univ. Leiden, 1981–1983: Alle 10 untersuchten *Spiraea*-Arten und *Sibiraea laevigata* enthielten in Blättern auch 0,03–0,94% *p*-Cumar- und 0,05–0,85% Kaffeesäure (GLC-Bestimmung in Blatthydrolysaten). ● (83) Y. TANABE et al., J. Pharm. Soc. Japan 96, 248 (1976). ● (84) J. B. HARBORNE and CHRISTINE A. WILLIAMS, *Phytochemistry* 10, 367 (1971). ● (85) V. PLOUVIER, *Compt. Rend. 262 D*, 1368 (1966). ● (86) F. D. PROVENZA and J. C. MALECHEK, *Biochem. Syst. Ecol.* 11, 233 (1983). ● (87) M. PROKSCH et al., *Phytochemistry* 24, 2889 (1985). ● (88) M. PROKSCH et al., *Phytochemistry* 21, 1835, 2893 (1982). ● (89) S. E. WILLIAMS, *Bot. Gaz.* 140, Suppl. 115–119 (1979); R. M. HEISEY et al., *Amer. J. Bot.* 67, 429 (1980); M. G. LEPPER and M. FLESHNER, *Oecologia* 27, 333 (1977); D. B. LAWRENCE et al., *J. Ecol.* 55, 793 (1967); *Dryas drummondii*. ● (90) B. L. POEHLAND et al., *J. Nat. Prod.* 50, 706 (1987). Beide TRI sind antihyperaktiv. ● (91) D. L. KOEHLER and D. M. SMITH, *Madroño* 28, 13 (1981). ● (92) B. O. PEARSON, *Bitterbrush seed dormancy broken with thiourea*, *J. Range Management* 10, 41 (1957). ● (93) TH. H. MORTENSON, *Ecological variation in leaf anatomy of selected species of Cercocarpus*, *Aliso* 8, 19–48 (1973). ● (94) D. L. DREYER and E. K. TROUSDALE, *Phytochemistry* 17, 325 (1978). ● (95) MARIA DE BERNARDI et al., *J. Chromatography* 284, 269 (1984). ● (96) O. SERVETTAZ et al., *J. Nat. Prod.* 47, 809 (1984). ● (97) J. F. PANGON et al.,

- Phytochemistry 13, 1883 (1974). ● (98) C. M. SRIMGEOUR, Lipids 11, 877 (1976). ● (99) V. PLOUVIER, Compt. Rend. 257, 4061 (1963). ● (100) A. BARANOV, *Taxonomic studies in the genus Prinsepia (Rosaceae)*, *Taiwania* 11, 99–112 (1965). ● (101) S. B. KILIDAR et al., *Phytochemistry* 21, 796 (1982). ● (101a) C. KALKMAN, *The old world species of Prunus subgen. Laurocerasus including those formerly referred to Pygeum*, *Blumea* 13, 1–115 (1965): Praktisch vollständiges Verzeichnis aller Synonyme für alle behandelten Arten. ● (102) J.-J. MACHEIX et al., *Fruits* 32, 397 (1977): Zimtsäuren und ihre Chinasäure- und Glucoseester; Kirschen, Pfirsiche, Birnen, Äpfel. ● (103) M. NACHICHT und W. FEUCHT, *Angew. Bot.* 52, 321 (1978): *Prunus avium*, *cerasus* und *fruticosa* und Bastarde; Triebspitzen, junge Blätter und Internodien; Chlorogen- und *p*-Cumaroylchinasäure, Ferulasäure; Benzoe- und Zimtsäuren in Hydrolysaten; taxoncharakteristische Spektren. ● (104) W. FEUCHT und P. P. S. SCHMID, *Scientia Horticulturae* 10, 387 (1979): *P. avium*, *cerasus*, *fruticosa*; Pflropfungen; Catechin- und Chlorogensäuregehalte der Rinde (Phloem); sippencharakteristische Unterschiede bleiben bei Pflropfung erhalten. ● (105) W. HENNING und K. HERRMANN, *Phytochemistry* 19, 2727 (1980); *Erwerbsobstbau* 23, 8 (1981): K- und Q-glykoside von Blättern (hohe Gehalte) und Früchten (niedrige Gehalte) von Süß- und Sauerkirschen, Aprikosen, Pfirsichen, Pflaumen und japanischen Pflaumen (*P. avium*, *cerasus*, *armeniaca*, *persica*, *domestica*, *salicina*). ● (106) BIRGIT MÖLLER und K. HERRMANN, *Phytochemistry* 22, 477 (1983): Chlorogensäuren in Früchten; Äpfel und Birnen 150–500 ppm Chlorogensäure; Steinfrüchte (5 *Prunus*-Arten) hauptsächlich Neochlorogensäure und 3'-*p*-Cumaroylchinasäure. ● (107) E. J. OLDÉN and N. NYBOM, *On the origin of Prunus cerasus*, *Hereditas* 59, 327–345 (1968). ● (108) M. GORUNOVIC et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 16, 292 (1982). ● (109) H. W. A. BIESSELS et al., *Phytochemistry* 13, 203 (1974); vgl. auch H. W. A. BIESSELS, *Onderzoekingen aan Prunus lusitanica en P. serotina, voedselplanten van Hyalophora cecropia*, Diss. Univ. Utrecht 1972. ● (110) D. BOOTHBY, *J. Sci. Food Agric.* 34, 1 (1983). ● (111) R. LONGO and S. TIRA, *Planta Medica* 42, 195 (1981): PS und Oleanolsäure; S. CATALANO et al., *J. Nat. Prod.* 47, 910 (1984): TRI, worunter viel Epimasinsäure. ● (112) B. C. JOSHI et al., *Herba Polon.* 33, 163 (1987): Alkane, Alkanole, PS, *o*-Hydroxyzimtsäure + Flavon-Flavanon-Dimer. ● (113) E. WOLLENWEBER et al., *Z. Naturforschung* 27b, 567 (1972): U. a. Dihydrowogonin, Jaceidin, 6-Methoxykaempferol und sein 3-Methylether. ● (114) H. SHIMOMURA et al., *Phytochemistry* 27, 641 (1988). ● (115) S. P. SHRIVASTAVA et al., *Phytochemistry* 21, 1464 (1982); *Indian J. Chem.* 21B, 604 (1982): Flavanon-5- und -7-glykoside aus Samen. ● (116) S. B. KALIDHAR and P. SHARMA, *Indian J. Chem.* 23B, 583 (1984): Ap, Naringenin, Genkwanin, Prunetin, Sakuranetin und PS aus Stamm; auch Weiterbearbeitung von Prinsepiol. ● (117) R. P. BAHUGUNA et al., *J. Nat. Prod.* 50, 232 (1987): Isoflavone Prunetin und Genistein und Flavanon-7-gluc aus Weichholz. ● (118) G. R. NAGARAJAN and V. S. PARMAR, *Planta Medica* 32, 50 (1977); *Phytochemistry* 16, 1317 (1977); *Indian J. Chem.* 16B, 439 (1978): Flavanone, Flavone, Flavanonole, Flavonole und Chalkone (u. a. Cerasinon = 7-Hydroxy-5,2',4'-trimethoxyflavon. ● (119) H. K. DESAI et al., *Indian J. Chem.* 11, 840 (1973). ● (120) R. S. CHANDEL and R. P. RASTOGI, *Indian J. Chem.* 15B, 914 (1977); 19B, 279 (1980). ● (121) G. R. NAGARAJAN and V. S. PARMAR, *Planta Medica* 31, 146 (1977): Q, Naringenin, Chrysin, Pinoembrin, Isosakuranetin. ● (122) Eid., *Phytochemistry* 16, 614 (1977); *Indian J. Chem.* 15B, 955 (1977). ● (123) H. SHIMOMURA et al., *Phytochemistry* 26, 249, 2363 (1987). ● (124) H. OSHIO et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 95, 484 (1975): Isolation des laxierend wirkenden Prunusin; S. TAKAGI et al., *ibid.* 99, 439 (1979): Prunusin ist K-3-(6-acetyl)glucosyl(1 → 4)rhamnosid (= Multiflorin-A); ebenfalls isoliert Afzelin, Kaempferitrin, Multiflorin-B, Multinosid-A. ● (125) G. CH. TSIKLAURI et al., *ex Bull. Signalétique* 19, 75-320-13 019. ● (126) M. S. AL-SAID and M. S. HIFNAWY, *J. Nat. Prod.* 49, 721 (1986). ● (127) B. OSTROWSKA and Z. KOWALEWSKI, *Herba Polon.* 16, 372 (1970); *Planta Medica* 20, 263 (1971): Hyperin, Astragalin, Q-3-triosid: *Prunus padus* (inkl. *P. asiatica* [var. *glauca*]), *P. maackii*, *P. virginiana* (inkl. *P. demissa* und cv. *Duerinckii*). ● (128) S. TAKAGI et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 97, 109 (1977): Quercitrin, laxierendes Multiflorin-A, Multiflorin-B, Multinosid-A, Chlorogensäure. ● (129) A. A. SADYKOV et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1975, 94, 281; 1979, 316: U. a. Naringenin, Hesperetin, Persicogenin (5,3'-Dihydroxy-7,4'-dimethoxyflavanon) und ihre 5-Glucoside. ● (130) T. KOSUGE et al., *Chem. Pharm. Bull.* 33, 1496 (1985): Hat antikoagulierende Eigenschaften.

- (131) F. MARTIN PANIZO y B. ACEBAL, *An. Fis. y Quim., Ser. B*, 51, 623 (1955): Nur K und Q aus Blüten und Blättern erhalten; sehr aktive glykosidspaltende Enzyme vorhanden. ● (132) V. A. MAKAROV, *Rast. Resur.* 8, 42 (1972): Flavonoide von Blättern, Blüten, Rinde und Früchten; K und Q als Aglyka; Gluc, Arab, Rham als Zucker; aus Blatt Terosid (= Q-3-arab-7-rham) isoliert. ● (133) O. A. SAPKO et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1988, 873; Q, Rutin, Naringenin, Dihydrokaempferol, Taxifolin, Catechin und Epicatechin isoliert. ● (134) R. D. H. MURRAY et al., *Tetrahedron* 31, 2966 (1975): Strukturbeweis Tomentin. ● (135) N. LEVENTE și R. GÁBOR, *Note Botanice (Tigru-Mures)* 14, 3–6 (1978); 15, 3–6 (1979). ● (136) S. ENDO, *Yukagaku* 19, 254 (1970). ● (137) M. S. KEMP et al., *J. C. S. Perkin I* 1983, 2267; 1984, 1414. ● (138) R. S. BURDEN et al., *ibid.* 1984, 1445. ● (139) C. FAVARGER and W. T. STEARN, *Contribution à la cytotaxonomie de l'Amelanchier ovalis Medikus (Rosaceae)*, *Bot. J. Linn. Soc.* 87, 85–103 (1983). ● (140) R. TSCHECHESCHE et al., *Chem. Ber.* 110, 3111 (1977). ● (141) R. G. COOKE and R. A. H. FLETCHER, *Austral. J. Chem.* 27, 1377 (1974). ● (142) T. K. CHUMBALOV et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1975, 93; 1978, 204. ● (143) A. EL-GAZZAR and A. A. BADAWI, *The taxonomic significance of chromosome numbers and geography in Crataegus*, *Phytologia* 35, 271–275 (1977). ● (144) A. EL-GAZZAR, *The taxonomic significance of leaf morphology in Crataegus (Rosaceae)*, *Bot. Jahrb. Syst.* 101, 457–469 (1980). ● (145) J. I. BYATT, *Application of the names Crataegus calycina Peterm. and C. oxyacantha L.*, *Bot. J. Linn. Soc.* 69, 15–21 (1974); *Hybridization between Crataegus monogyna Jacq. and C. laevigata (Poir.) DC. (C. oxyacanthoides Thuill.) in south-eastern England*, *Watsonia* 10, 253–264 (1975); *The structure of some Crataegus populations in north-eastern France and south-eastern Belgium*, *ibid.* 11, 105–115 (1976); J. I. BYATT and B. G. MURRAY, *Chromosome numbers of some eurasian species of Crataegus*, *ibid.* 11, 374–375 (1977). ● (146) H. MUNIYAMMA and J. B. PHIPPS, *Cytological proof of apomixis in Crataegus*, *Amer. J. Bot.* 66, 149–155 (1979). ● (147) N. T. NIKOLOV et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1973, 148, 153: Q-3'-arabinosid; Glogosid (hier noch als Herbacetin-3-methylether-8-glucosid aufgefaßt); *Phytochemistry* 20, 2780 (1981): Sechs 6,8-Di-C-glykoflavone; *Planta Medica* 44, 50 (1982): Total 19 Flavonoide; jetzt Herbacetin-3-glucosid-8-methylether. ● (148) TH. KARTNIG and A. GRUBER, *Sci. Pharm. (Wien)* 56, 271 (1988). 15 Blattrogen- und 5 Blütendrogen-Muster analysiert. ● (149) J. HÖLZL, *Planta Medica* 32 A, 25 (1977). ● (150) H. KOŁODZIEJ et al., *J. C. S. Perkin I* 1984, 343. ● (151) D. E. ALLEN, *A possible difference between Crataegus species*, *Watsonia* 13, 119–120 (1980). ● (152) H. JAGGI, *Planta Medica* 33, 285 (1978). ● (153) H. WAGNER and J. GREVEL, *Planta Medica* 45, 98–99 (1982). ● (154) V. I. BYKOV et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1972, 715. ● (155) M. V. KASHINKOVA, *Khim. Prirod. Soedin.* 1984, 108–109. ● (156) S. SHIMIZU and S. YOSHIHARA, *Agric. Biol. Chem.* 41, 1525 (1977). ● (157) T. TSUNEYA et al., *Agric. Biol. Chem.* 44, 957 (1980); 47, 2495 (1983): Auch Marmelo-oxide; M. ISHIHARA et al., *ibid.* 47, 2121 (1983): Absolute Konfiguration der Marmelolactone. ● (158) L. J. PORTER et al., *Phytochemistry* 24, 567 (1985). ● (159) P. RIVALS, *Sur l'Introduction en France et à l'Île de France du neflier du Japon*, *J. Agric. Trad. Bot. Appl.* 25, 139–143 (1978). ● (160) P. E. SHAW and CH. W. WILSON, *J. Sci. Food Agric.* 32, 1242 (1981): Zucker- und Fruchtsäuregehalte im Fruchtfleisch von 3 cvs. ● (161) M. SHIMIZU et al., *Chem. Pharm. Bull.* 34, 2614 (1986). ● (162) H. YANAGISAWA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 36, 1270 (1988). ● (163) A. H. WILLIAMS, *Phytochemistry* 18, 1897 (1979). ● (164) A. H. WILLIAMS, *Chemical evidence from the flavonoids relevant to the classification of Malus species*, *Bot. J. Linn. Soc.* 84, 31–39 (1982). ● (165) L. D. HUNTER, *Phytochemistry* 14, 1519 (1975). ● (166) I. KUBO and A. MATSUMOTO, *Chem. Pharm. Bull.* 33, 3817 (1985). ● (167) S. YING FUNG, *Food plant derived dihydrochalcones in Yponomeuta malinellus*, *Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetenschappen, Ser. C*, 91, 217–221 (1988). ● (168) H.-D. MOSEL and K. HERRMANN, *J. Sci. Food Agric.* 25, 251 (1974): Hydroxyzimtsäuren und Catechine während des Reifens von Äpfeln und Birnen. ● (169) A. G. H. LEA et al., *J. Sci. Food Agric.* 25, 1537 (1974); 29, 471, 478, 484 (1978): (–)-Epicatechin, dimere bis polymere PCy. ● (170) G. C. WHITING and R. A. COGGINS, *ibid.* 26, 1833 (1975): Phenole von Apfelweinen. ● (171) E. L. WILSON, *ibid.* 32, 257 (1981): Phloridzin, Phloretinxyloglucosid, PCy, Chlorogensäuren, Catechine von cv. Granny Smith. ● (172) V. S. PARMAR et al., *Indian J. Pharm. Sci.* 46, 189 (1984). ● (173) A. H. WILLIAMS et al., *J. Sci. Food Agric.* 28, 185 (1977). ● (174) W. SCHWAB et al., *Phytochemistry* 28, 157 (1989): cv. Jonathan. ● (175) M. KOVANDA and

- J. CHALLICE, *The genus Micromeles revisited*, Folia Geobot. Phytotaxonomica, Praha, 16, 181–193 (1981). ● (176) J. CHALLICE and M. KOVANDA, *A chemotaxonomic survey of the genera Sorbus and Micromeles in Asia*, Notes Roy. Bot. Garden Edinburgh 40, 205–211 (1982): Auch 6 nordamerikanische und 25 asiatische Kleinarten von *Sorbus* subgen. *Sorbus* (= *Aucuparia*) und 15 Kleinarten von *Sorbus* subgen. *Aria* auf Flavonglykoside und C-Glykoflavone geprüft. ● (177) H. OTSUKA et al., Chem. Pharm. Bull. 29, 3099 (1981). ● (178) J. S. CHALLICE, *Distribution of phenols amongst the various tissues of the Pyrus stem*, J. Sci. Food Agric. 24, 285–293 (1973): Bearbeitet *P. calleryana*, *communis* und *ussuriensis*. ● (179) J. S. CHALLICE and M. N. WESTWOOD, *Numerical taxonomic studies in the genus Pyrus using both chemical and botanical characters*, Bot. J. Linn. Soc. 67, 121–148 (1973). ● (180) J. S. CHALLICE et al., *Phytochemistry* 19, 2435 (1980): Bestätigung der Calleryaninstruktur und seiner Ester (vgl. Bd. VI, S. 91). ● (181) E. FUERTES-LASALA et al., Anal. Inst. Bot. Cavanilles 32, 245 (1975). ● (182) EWA WALEWSKA et al., Herba Polon. 25, 99, 189 (1979). ● (183) B. WALD et al., *Phytochemistry* 28, 663 (1989). ● (184) J. S. CHALLICE and M. KOVANDA, *Flavonoids as markers of taxonomic relationships in the genus Sorbus in Europe*, Preslia 50, 305–320 (1978). ● (185) Eid., *ibid.* 58, 165–167 (1986): *Flavonoids of Sorbus excimia*. ● (186) W. BYLKA et al., Herba Polon. 23, 105 (1977). ● (187) M. V. KOZLOV, *The parallel evolution of species belonging to the genus Sorbus (Rosaceae) and the nepticulid moths trophically connected with them (Lepidoptera, Nepticulidae)*, Bot. Zhurn. 72, 1460–1469 (1987): Russisch; Übersetzung von J. H. WIEFFERING. ● (188) N. NARASIMHACHARI and E. VON RUDLOFF, *Phytochemistry* 12, 2551 (1973): Auch Sitosterin und Sitosterinfettsäureester isoliert. ● (189) ULRIKE OSTER et al., Z. Naturforschung 42c, 1179 (1987). ● (190) X. A. DOMINGUEZ et al., Rev. Latinoamer. Quim. 19, 92 (1988). ● (191) PEIGEN XIAO, *Traditional experience of Chinese herb medicine*, I. c. Bd. VII, S. 99. ● (192) Shanghai Inst. Mat. Med., Acta Chim. Sinica 33, No 1, 23–33 (1975): Agrimole-A bis -E. ● (193) M. YAMAKI et al., Planta Medica 55, 169 (1989): Agrimophol, Agrimole-C, -F und -G. ● (194) I. KOUNO et al., *Phytochemistry* 27, 297 (1988). ● (195) M. YAMAMOTO and K. HASHIGAKI, Chem. Pharm. Bull. 24, 200 (1976). ● (196) V. SKALICKÝ and I. LEIFERTOVÁ, *Das pharmakobotanische Studium der Gattung Agrimonia*. III, Českoslov. Farm. 21, 244–248 (1972); für anatomisches Studium von Deck- und Drüsenhaaren vgl. D. K. JAIN and V. SINGH, Current Sci. 42, 434–436 (1973): Mit 20 Abb. ● (197) N. A. SAYFULLINA and I. S. KOZHINA, Rast. Resur. 11, 542 (1975). ● (198) T. V. BUKZEEVA and B. A. SHUKHOBODSKII, Khim. Prirod. Soedin. 1987, 755. ● (199) B. MEIER, *Analytik, chromatographisches Verhalten und potentielle Wirksamkeit der Inhaltsstoffe salicylbaltiger Arzneipflanzen Mitteleuropas*, Habilitationsschrift ETH Zürich, Oktober 1988, S. 161–170: Isosalicin wurde nicht beobachtet. ● (200) J. KRESÁNEK et al., *Anatomische und palynologische Studien über drei Arten der Gattung Fragaria*, Českoslov. Farm. 21, 249–254 (1972): Merkmale des Pollens differenzieren am eindeutigsten; viele Abb.; vgl. auch A. C. LESLIE, B. S. B. I. News No 18, 27 (1978): Haare der Blütenstiele als differentialdiagnostisches Merkmal. ● (201) F. MAYERL et al., *Phytochemistry* 28, 631 (1989). ● (202) E. A. BAKER and G. M. HUNT, *Phytochemistry* 18, 1059 (1979). ● (203) S. SHIGENAYA et al., *Phytochemistry* 24, 115 (1985). ● (204) M. LOUNASMAA et al., Acta Chem. Scand. B 28, 1200 (1974); B 31, 77 (1977); *Phytochemistry* 12, 2017 (1973); *Planta Medica* 34, 153 (1978); G. P. SCHIEMENZ und J.-M. SCHRÖDER, Z. Naturforschung 40b, 669 (1985): Auch Struktur von drei monomeren Phlorogluciden. ● (205) V. CERRI et al., *Fitoterapia* 58, 136 (1987). ● (206) D. LEMORDANT, *Histoire et ethnobotanique du Kosso*, J. Agric. Trop. Bot. Appl. 19, 560–582 (1972): 87 Literaturhinweise; P. BERNARD et D. LEMORDANT, *La fleur femelle du Kosso*, Plantes Méd. Phytothérapie 9, 44–58 (1975): Morphologie; Pollen; 13 Abb.; Besprechung der Klassifikation der Rosaceen. ● (207) A. BANDONI et al., J. Nat. Prod. 35, 69 (1972). ● (208) J. B. HARBORNE and R. J. NASH, *Flavonoid pigments responsible for ultraviolet patterning in petals of the genus Potentilla*, Biochem. Syst. Ecol. 12, 315–318 (1984). ● (209) S. ASKER and S. FRÖST, *Plant age and chromatographic pattern in Potentilla*, Hereditas 72, 149–152 (1972). ● (210) L. V. SELENINA et al., Rast. Resur. 9, 409 (1973): Catechin, Gallocatechin, Epigallocatechin und sein 3-Gallat. ● (211) J. KOZLOWSKI and B. MASZNER, Herba Polon. 24, 147 (1978): Lokalisation der kondensierten Gerbstoffe in Testa, Keimpflanzen (nur Wurzelspitzen) und erwachsenen Pflanzen (bis zweijährig; vorwiegend in Rhizomen). ● (212) B.-Z. AHN, Arch. Pharm. 307, 241 (1974): Dimere und trimere PCy aus Wurzelstök-



- ken. ● (213) K. LUND and H. RIMPLER, *Deutsche Apoth. Z.* 125, 105 (1985): 0,07% Agrimoniin (dimeres Ellagitannin) aus Rhizoma Tormentillae. ● (214) N. GOPALSAMY and K. HÖSTETTSMANN, *Planta Medica* 55, 106 (1989). ● (215) T. V. GANENKO et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1988, 451. ● (216) N. G. MAKARENKO and V. M. CHAIKA, *Antimicrobial activity of representatives of the genus Potentilla, indigenous to the south-eastern Altai in connection with their systematics and ecology*, *Rast. Resur.* 10, 180–186 (1974). ● (217) S. J. ZIEGLER et al., *Planta Medica* 52, 343 (1986); *J. Chromatography* 391, 419 (1987): Bestimmung von Ascorbinsäure + Dehydroascorbinsäure in Hagebutten. ● (218) B. D. ALEKSEEV, *Rast. Resur.* 17, 557 (1981): 7 *Rosa* species von Daghestan analysiert. ● (219) M. STREIBL et al., *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 40, 1028 (1975): Frischblätter von 7 Arten lieferten 0,001–0,05% etherisches Öl; komplexe Gemische von vorzüglich Mono- und Sesquiterpenen; chemotaxonomische Diskussion. ● (220) EDITH MÄRKI-FISCHER und C. H. EUGSTER, *Helv. Chim. Acta* 70, 1988 (1987); 71, 24, 1491 (1988); EDITH MÄRKI-FISCHER et al., *ibid.* 66, 494 (1983); R. BUCHECKER und C. H. EUGSTER, *ibid.* 60, 1754 (1977): Und in diesen Arbeiten zitierte Literatur; *Rosa foetida* und gelbblühende Rosen cvs; Hagebutten von *Rosa pomifera* und weiteren *Rosa*-Sippen; C<sub>27</sub>-Apocarotinoide Galloxanthin (erstmalig im Pflanzenreich nachgewiesen), Sinensiachrom- und Sinensiachrom-Isomere, welche durch unsymmetrische Spaltung von C<sub>40</sub>-Carotinoiden (C<sub>40</sub> → C<sub>27</sub> + C<sub>13</sub>) entstehen; *Möglicherweise liegt hier der Schlüssel zum Verständnis der zahlreichen Duftstoffe mit Carotinoid-Ursprung im Rosenöl.* ● (221) M. IKRAM, *Fitoterapia* 49, 102 (1978): Ursol- und Ceanothsäure und Saccharose aus *Rosa persica*. ● (222) G.-Y. LIANG et al., *J. Nat. Prod.* 52, 162 (1989): Pomol-, Euscaphis- und 1β-Hydroxyeuscaphissäure und Pseudosaponin Kaji-ichigosid-F1 aus Scheinfrüchten von *Rosa sterilis*; nach den gleichen Autoren enthalten auch Hagebutten der verwandten *R. roxburghii* Ursol-säurederivate; beide in China als Tonicum verwendet. ● (223) W. KRZAZEK and T. KRZAZEK, *Phenolic acids of native species of the Rosa L. genus in Poland*, *Acta Soc. Botanicorum Poloniae* 48, 327–336 (1979): Blatthydrolysate von 24 Sippen, wovon 23 als Arten gewertet; praktisch allgemein vorhanden Ellag-, Gallus-, Gentisin-, Kaffee-, Protocatechu-, p-OH-Benzoe-, p-OH-Phenyllessig-, p-Cumar-, Syringa-, Vanillin-, Ferula- und Salicylsäure; Isoferulasäure nur bei *Rosa rubiginosa* var. *comosa* und *R. gizellae* und Homoprotocatechusäure nur bei einer Reihe von Sippen der Sektion *Caninae* (*R. tomentosa*, *sherardii*, *villosa*, *mollis*, *rubiginosa*, *elliptica*, *agrestis*, *gizellae*, *micrantha* und *caryophyllacea*). ● (224) S. TAKAGI et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 96, 1217 (1976); 100, 466 (1980): K-3-rham, K-3-rhamnoglucosid (Multiflorin-B) und dessen Monoacetat (Multiflorin-A; wirkt laxierend); ferner Gallus- und Salicylsäure, Scoparon und PS aus Scheinfrüchten von *Rosa multiflora*. ● (225) S. TAKAGI et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 102, 593 (1982): PS, Q, Quercitrin, Isoquercitrin und Hyperin aus *Rosa sambucina* var. *pubescens* von Taiwan. ● (226) YU. A. PANKOV and T. P. SAFRONOVA, *Rast. Resur.* 11, 520 (1975): Catechin, Gallocatechin und Epigallocatechin bei fernöstlichen *Rosa*-Sippen aus den Sektionen *Cinnamomeae*, *Synstyla* und *Pimpinellifoliae*. ● (227) H. S. YOUNG et al., *Nat. Prod. Updates* No 2793 (1988): Catechin aus Wurzeln von *Rosa rugosa*. ● (228) B. N. BIKBULATOVA et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1985, 829: Hydrolysierbare Gerbstoffe aus Scheinfrüchten von *Rosa platyacantha*. ● (229) T. YOSHIDA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 35, 1817 (1987): (+)-Catechin, 2,3-Hexahydroxydiphenoylglucose, Rugosin-F, Pedunculagin, Casuarictin, Alnusiin, Stachyurin, Tellimagrandin und neue Ellagitannine Roxbin-A und -B aus Scheinfrüchten von *Rosa roxburghii*. ● (230) J. C. TRIPATHI and S. N. DIXIT, *Experientia* 33, 207 (1977): Die fungitoxischen Eigenschaften der Blüten von *Rosa chinensis* beruhen auf Gallussäure. ● (231) S. N. DIXIT et al., *Econ. Bot.* 30, 371 (1976): Blüten von *Rosa indica* enthalten viel fungistatische Gallussäure. ● (232) V. N. MELNIKOV et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1975, 807: Phenylethylglucosid aus Petalen von *Rosa gallica*. ● (233) Y. HASHIDOKO et al., *Phytochemistry* 28, 425 (1989). ● (234) M. P. WIDRLECHNER, *History of utilization of Rosa damascena*, *Econ. Bot.* 35, 42–58 (1981). ● (235) MIA TOUW, *Roses in the middle ages*, *Econ. Bot.* 36, 71–83 (1982). ● (236) P. C. RWANGABO et al., *Plantas Méd. Phytothérapie* 15, 230 (1981). ● (237) S. M. TZOUWARA-KARAYANNI and S. M. PHILANOS, *Quart. J. Crude Drug Res.* 19, 127 (1981). ● (238) B. WALD et al., *Phytochemistry* 25, 2904 (1986). ● (239) R. ALONSO et al., *Planta Medica*, Supplementum 1980, 102. ● (240) D. L. JENNINGS and ELEANOR CARMICHAEL, *New Phytologist* 84, 505 (1980). ● (241) I. A. SOUTHWELL, *Tetrahedron Letters* 1977,

- 873; Austral. J. Chem. 31, 2527 (1978). ● (242) T. TANAKA et al., Agric. Biol. Chem. 45, 1265 (1981). ● (243) T. TANAKA et al., Phytochemistry 23, 615 (1984). ● (244) F. GAO et al., Chem. Pharm. Bull. 33, 37 (1985); In Literaturliste bei Ref. [6] Bemerkung, daß das Pseudosaponin Tormentillsäure-28-esterglucosid auch aus *Duchesnea indica* isoliert wurde. ● (245) M. HATTORI et al., Phytochemistry 27, 3975 (1988). ● (246) E. KIM and Y. C. KIM, Nat. Prod. Updates, No 2643 (1988). ● (247) A. K. SHAW et al., Indian J. Chem. 26 B, 896 (1987). ● (248) A. SARKAR and S. N. GANGULY, Phytochemistry 17, 1983 (1978). ● (249) M. MUKHERJEE et al., Phytochemistry 23, 2581 (1984). ● (250) T. SETO et al., Phytochemistry 23, 2829 (1984). ● (251) N. V. KHOZYAINOVA, Anatomical structure of organs of *Sanguisorba officinalis* and localisation of tannin substances in them, Rast. Resur. 23, 576–584 (1987). ● (252) A. VILLAR et al., Planta Medica 52, 43 (1986). ● (253) D. Z. SHUKYUROV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1974, 531. ● (254) D. Z. SHUKYUROV et al., C. A. 83, 175 466 (1975); Pflanzen von Aserbajdschan; Isoquercitrin, Avicularin, K-3-gluc, Q. ● (255) G. CARRAZ et al., Activité hypoglycémiant des triterpènes pentacycliques dans le diabète hyperinsulinémique, Compt. Rend. 266 D, 293–294 (1968). ● (256) AIMÉE POURRAT et al., Ann. Pharm. Franç. 31, 21 (1973). ● (257) I. FOURASTE et al., Plantes Méd. Phytothérapie 6, 259 (1972); Auch morphologische und anatomische Beschreibung der Wurzeldroge; Verfälschungen; Gerbstoffbestimmungen. ● (258) G. CARRAZ et al., Pharm. Weekblad Sci. Ed. 9, 243 (1987). ● (259) E. VERYKOKIDOU-VITSAROPOULOU et S. PHILANOS, Plantes Méd. Phytothérapie 15, 16 (1981); Auch Lipidfraktion untersucht. ● (260) L. CORADIN et al., Chemosystematic studies in the *Chrysobalanaceae*. I. Flavonoids in *Parinari*, Brittonia 37, 169–178 (1985). ● (261) R. SANDUJA et al., Phytochemistry 21, 1451 (1982). ● (262) G. T. PRANCE, *Chrysobalanaceae*, Flora Neotropica, Monograph 9, New York 1972; *The genera of Chrysobalanaceae: A study in practical and theoretical taxonomy and its relevance to evolutionary biology*, Phil. Trans. R. Soc. London B 320, 1–184 (1988); Mit auf S. 28–29 *Chemistry*. ● (263) R. HEGNAUER, *Phytochemistry* sub *Chrysobalanaceae* in Flora Malesiana I/10, part 4, 639 (1989). ● (264) P. D. SOKOLOV (ed.), *Plant resources of the USSR*, vol. 3, *Rosales*, 19–102, Leningrad 1987.

#### Nachtrag (Januar 1990)

Eine phylogenetische Analyse der Rosaceen resultierte in der Schlußfolgerung, daß Unterfamilien zu verwerfen sind; 22 gleichrangige Gruppen wurden vorgeschlagen (1); die Ergebnisse stimmen in großen Linien mit den Auffassungen von JUEHL und HUTCHINSON überein und entsprechen in gewisser Hinsicht auch der in diesem Bande der „Chemotaxonomie“ (vgl. S. 371) verwendeten Klassifikation.

Die japanische Mistel *Viscum album* var. *coloratum* wächst auf vielen Laubbäumen, u. a. *Prunus jamasakura* und *mume*, *Pyrus pyrolifolia* (*Rosaceae*), *Quercus*- und *Fagus*-Arten (*Fagaceae*), *Alnus japonica* (*Betulaceae*), *Celtis sinensis* (*Ulmaceae*), *Acer palmatum* (*Aceraceae*) und *Populus nigra* (*Salicaceae*); Untersuchung der Sekundärstoff-Spektren von Blättern und Zweigen des Schmarotzers, welche von den erwähnten Taxa geerntet wurden, ergab, abgesehen vom Syringin, keinen merklichen qualitativen Einfluß der Wirtsbaumart; neue *Viscum*-Glykoside sind Rhamnazin-3,4'-bisglucosid und Homoeriodictyol-7-apiosylglucosid; die Sekundärstoffe der japanischen Mistel sind von denen der europäischen recht verschieden (2).

#### *Prunoideae* —

*Prunus*: Ein Acetonextrakt aus Fruchtsielen (STIPITES CERASI) von *P. avium* und *cerasus* enthielt die Isoflavone Genistein und Prunetin-5-glucosid (Prunetinosid [3]). Pollen von *P. amygdalus* enthielt 8-MeO-K-3-sophorosid (4). Aus Rinde

von *P. buergeriana* 6'-Kaffeat des Mevalonsäurelacton-3-glucosids (5). Vier PS aus Rinde von *P. cocomilia* (6). Kernholz von *P. grayana* lieferte die bekannten phenolischen Glucoside Populin, Virgaureosid-A, Henryosid (Formel Bd. VIII, S. 208, 209), die neuen Glucoside Pruyanasid-A und -B (an einer Glucose monobenzoyliertes Virgaureosid-A resp. Henryosid), Taxifolin und ein dimeres Catechin mit zwei Etherbrücken (7). Naringenin-4'-methylether-7-galaktosid aus Rinde von *P. cerasoides* (24).

#### *Maloideae* —

*Symposium: Systematic and reproductive biology of the Maloideae*, Amer. J. Bot. 76 (1989), Suppl. to No. 6, 209–211: *Abstracts* von 6 Beiträgen.

*Cotoneaster*: Oleanolsäure, 3,4,5-Trimethoxyphenolglucosid, die Lignane Lyoni-resinol-9'-xylosid und -9'-rhamnosid und Isoquercitrin aus *C. adpressus* (8).

*Crataegus*: Freie Aminosäuren der Blüten vieler russischer *C.*-Arten (9).

*Malus*: Vomifoliolprimverosid aus reifen Äpfeln (*M. sylvestris* cv. Jonathan [10]).

*Mespilus germanica*: *The medlar (M.g.) from antiquity to obscurity* (11).

*Cydonia oblonga*: Strukturbeweis durch Synthese der als Aromakomponenten wichtigen monoterpenoiden Marmelooxide-A und -B (12).

*Sorbus*: Aus Weichholz von *S. aucuparia* Dihydrosinapinaldehyd isoliert (13).

#### *Rosoideae* —

Definitive Strukturen der valoneasäurehaltigen mono-, di- und trimeren Ellagitannine Rugosin-A, -B, -D, -E und -G und der gleichartigen Ellagitannine bei *Coriariaceae* (Coriariine-C bis -E), *Cornaceae* (Cornusiin-A; im Cornusiin-B ist der Valoneasäurerest als Dilacton vorhanden), *Hamamelidaceae* (Isorugosin-B aus *Liquidambar formosana*), *Nyssaceae* (Camptothin-A und -B) und *Onagraceae* (Oenothetin-C; Valoneasäurerest als Dilacton vorhanden) (14).

*Filipendula*: Frische Wurzeln von *F. multijuga* lieferten viel Methylsalicylat und wenig Ethylsalicylat und solche von *F. kamtschatica* Methylsalicylat und Salicylaldehyd (15). Blätter von *F. ulmaria* von Rußland enthielten Avicularin, Hyperin, Q-3-gluc und Catechine (16).

*Potentilla*: Catechin, Gallocatechin, Epigallocatechin und sein 3-Gallat, *p*-Cumar-, Kaffee-, Ferula- und Chlorogensäure aus *P. erecta* (22). Genaue Beschreibung der 14 *P.*-Arten von Neuguinea (23).

*Rosa*: Rosenblüten enthalten nur Cyanidinglykoside; Anthocyane mit Delphinidin als Aglyka fehlen (17); auf der Suche nach Copigmenten wurden die Petalen des dunkelroten cv. Papa Meiland und des violetten cv. Veilchenblau genau analysiert; ersteres lieferte Rutin, Spiraeosid (als Copigment wirksam), Quercitrin, Isoquercitrin, Nicotiflorin, Ellagsäure und die Ellagitannine Eugeniin, Rugosin-A und -D, Casuarictin und Tellimagrandin-I, und letzteres nur Rutin, Quercitrin und Tellimagrandin-I; die violette Blütenfarbe von cv. Veilchenblau ist demnach noch nicht erklärt (17). Wurzeln der chinesischen Arzneipflanze *R. davurica* lieferten Taxifolin-3-apiosid, Tetra- und Pentagalloylglucose und die Ellagitannine Casuarictin und Davuriciin-M1 mit einem Sanguisorbasäuredilactonrest (18); aus dem fleischigen Teil der Scheinfrüchte (Hagebutten) wurden die TRI Betulin-, Alphitol-, Oleanol-, Maslin-, Ursol-, Pomol-, 2  $\alpha$ -Hydroxyursol-, Tormentill- und Euscaphissäure, die

Flavonoide Q, Hyperin, Tilirosid und ferner Methylgallat-3-glucosid und Ethyl- $\beta$ -fructopyranosid isoliert (19). Bei der chinesischen Arzneipflanze *R. laevigata* sind Catechine, PCy-B3, Agrimoniin, Pedunculagin und Potentillin Hauptphenole von Frischblättern; daneben wurden Casuarictin, Agrimoniasäure-A und Laevigatin-C isoliert (20); fleischige Teile getrockneter Hagebutten lieferten neben PCy-B3 die Ellagitannine Agrimoniin, Agrimoniasäure-A und -B, die Laevigatine-A bis -G, Pedunculagin und Sanguin-H4; die Laevigatine-B und -G sind dimere Ellagitannine, bei welchen die zwei Zuckerreste durch eine Dehydrodigalloylgruppe verknüpft sind; Laevigatin-A ist Agrimoniasäure-A, von der HHDP abgespalten ist (20, 21).

### Literatur

- (1) C. KALKMAN, *The phylogeny of the Rosaceae*, Bot. J. Linn. Soc. 98, 37–59 (1988). ● (2) T. FUKUNAGA et al., Chem. Pharm. Bull. 37, 1300 (1989). ● (3) S. A. KHALID et al., Phytochemistry 28, 1560 (1989). ● (4) F. FERRERES et al., Phytochemistry 28, 1901 (1989). ● (5) H. SHIMOMURA et al., Chem. Pharm. Bull. 37, 829 (1989). ● (6) M. D'AGOSTINO and E. RAMUNDO, Fitoterapia 60, 478 (1989). ● (7) H. SHIMOMURA et al., Phytochemistry 28, 1499 (1989): Für Virgaureosid-A aus *Solidago virgaurea* vgl. K. HILLER et al., Pharmazie 40, 795 (1985). ● (8) R. SRIVASTAVA and D. K. KULSHRESTA, Fitoterapia 60, 165 (1989). ● (9) T. L. KISELOVA et al., Rast. Resur. 25, 145 (1989). ● (10) W. SCHWAB and P. SCHREIER, Phytochemistry 29, 161 (1990). ● (11) J. R. BRAID and J. W. THIERET, Econ. Bot. 43, 328–372 (1989): Ethnobotanische Monographie mit 423 Literaturzitaten. ● (12) A. SRIKRISHNA and K. KRISHNAN, J. Org. Chem. 54, 3981 (1989). ● (13) K. E. MALTERUD and KARI OPHEIM, Phytochemistry 28, 1548 (1989). ● (14) T. HATANO et al., Heterocycles 27, 2081 (1988). ● (15) Y. HASHIMOTO, J. Nat. Prod. 52, 457 (1989). ● (16) Z. F. SYUZEVA and N. N. NOVIKOVA, C. A. 81, 74942 (1974). ● (17) K. NAYESHIRO and C. H. EUGSTER, Helv. Chim. Acta 72, 985 (1989). ● (18) T. YOSHIDA et al., Phytochemistry 28, 2177 (1989). ● (19) H.-X.-KUANG et al., Chem. Pharm. Bull. 37, 2232 (1989). ● (20) T. YOSHIDA et al., Chem. Pharm. Bull. 37, 920 (1989). ● (21) Eid., Phytochemistry 28, 2451 (1989). ● (22) N. F. GONCHAROV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1989, 431. ● (23) C. KALKMAN, *Potentilla (Rosaceae) in New Guinea: Census, key, and some new taxa*, Blumea 34, 143–160 (1989). ● (24) J. S. JANGWAN and R. P. BAHUGUNA, Intern. J. Crude Drug Res. 27, 223 (1989).

## Rubiaceae (Bd. VI, S. 130–174, 730–734, 784–785)

### Systematische Gliederung und anatomische Merkmale

Die Klassifikation der Familie ist im Fluß. Dies bringt die durch DARWIN (1) gegebene nomenklatorische Präzisierung der Namen von Familien (bei Aufteilung der Rubiaceen), Subfamilien, Tribus und Subtribus, welche für die Rubiaceen im herkömmlichen Sinne bisher vorgeschlagen wurden, deutlich zum Ausdruck. Zur Illustration der Lückenhaftigkeit unserer phytochemischen Kenntnisse seien die in (1) aufgeführten Familien, Subfamilien und Tribus namentlich aufgeführt:

FAMILIAE: Cephalanthaceae, Cinchonaceae, Coffeaceae, Dialypetalanthaceae (monotypisch), Gardeniaceae, Guettardaceae, Henriqueziaceae (2 Genera), Lippayaceae (oft in Hedyotideae), Lygodysoideaceae (monotypisch), Naucleaceae, Operculariaceae, Spigeliaceae (heute meistens als Tribus in *Loganiaceae*), Theligonaceae (heute meistens als Tribus in *Rubiaceae*).

SUBFAMILIAE: Antirheoideae, Cephaëliidoideae, Chimarrhidoideae, Cinchonoidae, Genipoideae, Gleasonioideae, Hamelioideae, Hillioideae, Ixoroideae (= Ixoreae), Lygistoideae, Naucleoideae, Pomazotoideae, Richardioideae, Rubioideae (= Coffeoidae), Urophyllloideae.

TRIBUS: Acranthereae, Alberteae, Anthospermeae, Argostemmatideae, Catesbaeeae, Chiococceae, Cinchoneae, Coccocypseleae, Coffeae, Condamineae, Coptosapelteae, Cordiereae, Coussareae, Craterispermeae, Cremasporae, Cruckshanksiae, Gaertnereae, Gardenieae, Gleasonieae, Guettardeae, Hamelieae, Hedyotideae, Heinsiae, Henriquezieae, Hillieae, Isertieae (= Mussaendeae, J. D. Hooker), Knoxieae, Lathraeocarpeae, Machaonieae, Manettieae, Morindeae, Naucleaeae, Operculariae, Ophiorrhizeae, Paederiae, Pauridiantheae, Pavetteae, Perameae, Pomazoteae, Psathureae (= Psychotriaceae J. D. Hooker = Uragogeae Baill.), Putoriae, Retiniphyllae, Rondeletiae, Rubieae, Sabiceae, Schradereae, Simireae, Sipaneae, Spermacoccae, Theligoneae, Triainolepideae, Urophyllae, Vanguerieae, Virectariae.

Taxonomisch relevante Studien zur Blüten- und Fortpflanzungsbiologie verdanken wir ANDERSON (2) und PUFF (3a, b). Entomogamie ist in der Familie die Regel; sie ist oft mit Heterostylie, Proterandrie, Protogynie oder eingeschlechtigen Blüten kombiniert. Autogamie kommt bei nichtheterostylen, hermaphroditen Arten öfters vor. Anemogamie scheint auf 12 Gattungen der *Anthospermeae* beschränkt zu sein; hier schließen vermutlich die anemogamen Sippen *Durringtonia paludosa* R. J. F. Henderson et G. P. Guymer (Australien) und die Gattung *Theligonum* an (3b).

Die Entwicklung der Rhaphidenzellen in Blättern von *Psychotria punctata* wurde genau beschrieben (4), und bei *Cosmocalyx spectabilis* wurden styloide  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ -Riesenkristalle in Idioblasten der Xylemstrahlen beobachtet (5). In der Gattung *Jovetia* kommen auf der oberen Blattepidermis merkwürdige Haarsklereiden vor (6). Studien über die weitverbreiteten stipularen Kollateren und die für manche Arten der Ixoroideen-Gattungen *Neorosea* und *Pavetta* und der Psathureen-Gattung *Psychotria* charakteristischen bakteriellen Blattknöllchen zeitigten ebenfalls für die Rubiaceen-Systematik verwertbare Resultate (7).

Die vor allem wegen Arzneipflanzen (*Cinchona* [8, 9]; *Cephaëlis ipecacuanha* und *acuminata* [10]) und der Genußpflanzen *Coffea arabica* und verwandten Arten allgemein bekannte Familie enthält zahlreiche weitere Nutzpflanzen (11); vgl. auch Abschnitt B5 auf S. 67–119 von Bd. VII und Ref. [233].

#### Chemische Merkmale

Sollen wie folgt abgehandelt werden: Iridoide, Alkaloide, terpenoide Inhaltsstoffe, Anthrachinone, Polyphenole, Diversae, Gattung *Coffea*.

Einleitend sei auf einige orientierende phytochemische Arbeiten mit Rubiaceen von Congo Brazzaville (12), Madagaskar (13, 14) und Guyana (15) hingewiesen.

*Iridoide und secoiridoide Glykoside* — Heute sind über 50 Iridoid- und Secoiridoideglykoside aus der Familie bekannt, und es dürften kaum mehr Zweifel an der taxonomischen Bedeutung dieser Sekundärstoffklasse und der mit ihr biogenetisch verknüpften Klasse der komplexen Indolalkaloide bestehen (16). Die Biogenese der Iridoide Asperulin, Geniposid(in)säure und Secogaliosid läuft in *Galium mollugo* und *spurium* (17) über Iridodial und Desoxyloganinsäure (Abb. 479); nach (16) sind bei den Rubiaceen zwei Hauptwege der Iridoidsynthese zu unterscheiden; einer läuft über Iridodial und liefert Loganin und anschließend einerseits Iridoide der Asperulingruppe und andererseits Secologanin und davon abgeleitete Verbindungen (Swerosid etc.; Alkaloide mit Secologaninbaustein); der andere führt über Epi-iridodial und Boschnalosid nach Iridoiden der Ixorosid-, Gardenosid- und Geniposid-Gruppe (Abb. 479). Es ist allerdings vorläufig unbekannt, ob die Wege A und B tatsächlich taxonomisch relevant (16, 17, 62) sind; möglicherweise wurden beide in Gattungen wie beispielsweise *Galium* realisiert. Eindeutig steht fest, daß Iridoidglucoside der Asperulin-Gruppe für die *Rubioideae* im modernen Sinne charakteristisch sind. Interessant sind die Tatsachen, daß gegenwärtig aus der Familie verschiedene Secoiridoideglucoside bekannt sind, daß auch Iridoide vom Typus des Plumierids vorkommen, und daß verschiedentlich iridoide und secoiridoide Pseudoalkaloide nachgewiesen wurden; diese letzteren dürften z. T. Isolierungsartefakte darstellen, z. T. aber auch bereits in der Pflanze aus den entsprechenden Vorstufen entstehen. Da in Ref. [16] die Literatur nur teilweise berücksichtigt wurde, folgt hier ergänzend zu Bd. VI eine Übersicht über isolierte und nachgewiesene Iridoide im weiten Sinne (komplexe Indolalkaloide vide im Abschnitt Alkaloide). Auf eine taxonomische Gliederung wurde verzichtet, weil das Rubiaceen-System noch zu provisorisch ist, und weil eine sinnvolle taxonomische Auswertung der chemischen Merkmale für die infrafamiliäre Systematik guten Kennern der Rubiaceen überlassen werden sollte.

Folgende Sippen wurden mehr oder weniger ausführlich auf Iridoide bearbeitet: *Adina pilulifera* (18, 19) und *racemosa* (18), *Borreria verticillata* (20), *Canthium euryoides* (21), *subcordatum* (22), *Cephaelis ipecacuanha* (23), *Coelospermum billardieri* (iridoide Pseudoalkaloide Cantleyin, Coelobillardierin, Coelosperminon und Hydroxycantleyin-*p*-cumarat [24]), *Coprosma pyrifolium* (25), *Dammacanthus major* (Asperulin und Monotropin aus Blatt [16]), *Feretia apodanthera* (26), *Galium* (einschl. *Asperula* und *Cruciata* [27–35]), *Gardenia jasminoides* (36) und *lutea* (37), *Genipa americana* (Bildungsweise und Struktur der Genipocyanine [38]), *Guettarda platypoda* (39) und *speciosa* (Loganinsäure und Secologanin aus Blatt [16]), *Hedyotis corymbosa* (40) und *diffusa* (= *Oldenlandia diffusa* [41]), *Isertia haenkeana* (15 Secoiridoide aus Blättern: Sarracenin, Kingisid, Alpigenosid, Morroniside [7 R; 7 S] und deren 7-Methylether, und 8 neue Morronisidderivate, die Haenkeoside und Isohaenkeoside und deren 7-Methylether; die Haenkeoside sind *trans*- und die Isohaenkeoside *cis*-6'-*p*-Cumarate [41 a]), *Ixora chinensis* (42), *Leptostigma arnottianus* (43), *Lindenia neo-austrocaledonica* (Lindenialin, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO, und das dimere Lindeniamin, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Iri-

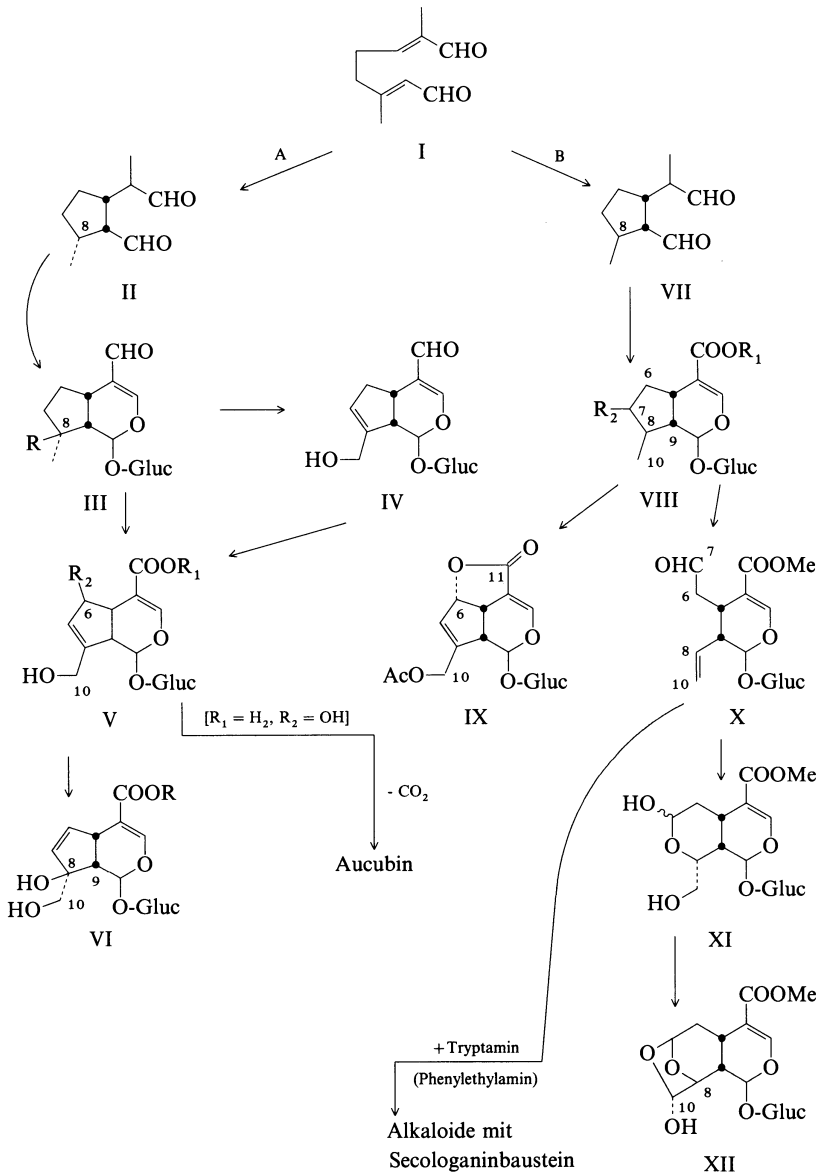


Abb. 479. Iridoid-Stoffwechsel bei den *Rubiaceae* (vgl. auch Abb. 480): Mögliche biogenetische Zusammenhänge (16, 17, 62)

I = Nichtzyklisierte Vorstufe • II = Epi-iridodial • III = Boschnaloid (R = H) und Ixoroid (R = OH) • IV = Tarennosid • V = Geniposid (R<sub>1</sub> = Me) und Geniposidsäure (R<sub>1</sub> = H): beide mit R<sub>2</sub> = H; Scandosid (R<sub>1</sub> = H) und Scandosidmethylester (R<sub>1</sub> = Me):

doid[pseudo]alkaloide, welche mutmaßlich über Boschnalosid gebildet werden [44]), *Morinda citrifolia* (Asperulin aus Blatt und Asperulin und Desacetylasperulinsäure aus frischen Früchten [16], [45]), *lucida* (46) und *umbellata* (Asperulin und Monotropein aus Blatt [16]), *Mussaenda parviflora* und *shikokiana* (47), *Nauclea diderrichii* (Secoiridoidglucosid Diderrosid [48]; Bildung von Naucedal aus Swerosidaglykon [49]), *Neonauclea zeylanica* (Neozeylanicin, ein Naphthyridinalkaloid wahrscheinlich secoiridoider Herkunft aus Holz [50]), *Nertera granadensis* (51), *Ophiorrhiza japonica* (Swerosid aus Kraut [16]) und *mungos* (antitherpes-aktive secoiridoide Alkaloide Camptothecin und 10-Methoxycamptothecin aus Blatt [52]), *Paederia foetida* (Revision der Paederosidstruktur [vgl. Bd. VI, S. 134]; ist nicht Thioessigsäure-, sondern S-Methylthiokohensäureester [ $-\text{O}-\text{CO}-\text{S}-\text{Me}$ ], was Abspaltung von Methylmercaptan [foetider Geruch] leicht erklärt [53]; auch Asperulin, Paederosid, Scandosid, PS und Ursolsäure aus Ganzpflanzen [54]), *Plectronia odorata* (= *Canthium odoratum*: Geniposid, Geniposidsäure, Shanzhisid, Shanzhisidmethylester und 4 neue Ester des letzteren [6-Benzoat, 8-Benzoat, 6,6'-Dibenzoat, 6-Benzoat-6'-acetat]), sowie die neuen Iridoidalkaloide Plectrodorin und Isoplectrodorin aus überirdischen Pflanzenteilen dieser Art Neukaledoniens [54a]), *Posoqueria latifolia* (= *Tocoyena latifolia* = *Oxyanthus isthenia* Hort. [55]), *Randia canthioides* (56), *dumetorum* (57) (= *Randia spinosa* = *R. tomentosa* = *Xeromphis spinosa*), *formosa* (58) und *ruiziana* (59), *Rothmannia globosa* (60), *Rubia peregrina* und *tinctorum* (Asperulinsäure und Desacetylasperulinsäure aus Frischpflanzen [30]), *Tarenna kotoënsis* var. *gyokushinka* (= *Tarenna gyokushinkwa* Ohwi [61]), *Theligonum cynocrambe* (62), *Wendlandia bicuspidata* (63) und *formosana* (64) und *Xeromphis obovata* (65). Nach Ref. [3 a] kommen asperulinartige Iridoide in den Anthospermeen-Gattungen *Anthospermum*, *Phyllis*, *Coprosma*, *Normandia*, *Nertera*, *Pomax* und *Opercularia* und in den Paederieen-Gattungen *Putoria*, *Plocamia*, *Mitchella*, *Leptodermis*, *Serissa* und *Paederia* vor; foetide Gerüche (möglicherweise auf paederosidähnlichen Iridoiden beruhend) sind in diesen zwei Triben ebenfalls verbreitet (3a).

Offensichtlich ist der Iridoidstoffwechsel der Rubiaceen sehr mannigfaltig. Neben  $\text{C}_{10}$ -Iridoiden und Secoiridoiden und entsprechenden N-Derivaten werden gelegentlich auch  $\text{C}_9$ -Iridoide und ausnahmsweise  $\text{C}_8$ -Iridoide gebildet (Abb. 480). Vgl. auch Ref. [194, 196, 197] und für komplexe Indolbasen vide nächsten Abschnitt.

beide mit  $\text{R}_2 = \text{OH}$  ● VI = Gardenosid ( $\text{R} = \text{Me}$ ; das 8-Epimer ist Galiosid), Gardenosidsäure ( $\text{R} = \text{H}$ ; das 8-Epimer ist Monotropein) und 10-Dehydrogardenosid ( $\text{R} = \text{Me}$ ;  $\text{C}_{10} = \text{CHO}$ ) ● VII = Iridodial ● VIII = Desoxyloganinsäure ( $\text{R}_1$  und  $\text{R}_2 = \text{H}$ ), Loganinsäure ( $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{OH}$ ) und ihre Methylester ( $\text{R}_1 = \text{Me}$ ) Desoxylogenin und Loganin ● IX = Asperulin (Asperulosid): Naturstoffe (oft wohl auch durch partielle Verseifung während der Isolation entstanden) sind auch Asperulinsäure, Desacetylasperulin und Desacetylasperulinsäure ● X = Secologanin ● XI = 10-Hydroxymorronisid ● XII = Secogaliosid

N. B. KOOIMANS *Galium*-Glucosid entspricht dem Scandosid oder dessen 6-Epimer, der Desacetylasperulinsäure (16, 28).

Verschiedene Iridoid-Glykoside, welche biogenetisch nach III und VIII auftreten, können mutmaßlich sowohl über Weg A wie über Weg B gebildet werden (z. B. V, VI und IX)



*Alkaloide* — Die in Band VI (S. 137–145) bereits geschilderten Kenntnisse von der Vielförmigkeit des Alkaloidstoffwechsels der Familie wurden stark erweitert. Für viele Rubiaceen ist die Fähigkeit zur Verknüpfung von Secoiridoidglucosiden (z. B. Secologanin) mit biogenen Aminen charakteristisch; bei Verwendung von Tryptamin entstehen die für Loganiaceen, Apocynaceen und Rubiaceen charakteristischen komplexen Indolalkaloide und bei Verwendung von Phenylethylamin die bisher nur von den Rubiaceen und Alangiaceen mit Sicherheit bekannten Alkaloide vom Typus des Emetins; werden 1 Secologanin, 1 Tryptamin und 1 Phenylethylamin verwendet, dann entstehen Alkaloide der Tubulosin-Gruppe (*Alangiaceae*, *Icacinaeae*, *Rubiaceae*; vgl. Bd. IV, S. 494). Viele Übersichtsberichte behandeln Chemismus und taxonomische Bedeutung der Alkaloide mit Secologaninbaustein (vgl. dazu sub *Apocynaceae* und *Loganiaceae*, S. 52 und 676–678 in Bd. VIII). Für die Rubiaceen sind insbesondere die Beiträge von PHILLIPSON et al. (66), HEMINGWAY und PHILLIPSON (67) und KISAKÜREK et al. (68) von Bedeutung. An dieser Stelle können nur einige Besonderheiten der Rubiaceenalkaloide hervorgehoben werden.

*Alkaloide mit Secologaninbaustein* — Familientypisch sind die INDOLALKALOIDE (1 Secologanin + 1 [seltener 2: Roxburghin- und Cinchophyllingruppen] Tryptamin). In den meisten Basen dieser Klasse ist nur das Secologaninaglucon (C<sub>10</sub>) oder dessen decarboxylierte Form (C<sub>9</sub>) erhalten (für Alkaloidglucoside vgl. später). Man kann diese sehr reichhaltige Alkaloidklasse grob in drei Hauptgruppen einteilen:

a) Alkaloide mit intaktem Tryptamin und Secologaninbaustein; sind bei Apocynaceen, Loganiaceen und Rubiaceen verbreitet.

b) Alkaloide mit mehr oder weniger stark umgelagertem Secologaninbaustein und intaktem Tryptaminanteil; Apocynaceen, Loganiaceen; fehlen bei Rubiaceen anscheinend.

c) Alkaloide mit intaktem Secologaninbaustein und zum Chinolinringsystem umgelagertem Tryptaminanteil; für einige Rubiaceen-Sippen ist die Chinin-Variante (N. B. im Chinuclidinkern ist das nicht-umgelagerte, decarboxylierte C<sub>9</sub>-Secologaninskelett erhalten) charakteristisch. Die Camptothecin-Variante (vgl. Bd. V, S. 218 und Bd. VIII, S. 572, 573) dieses Typs ist weiter verbreitet.

Als Varianten der Secoiridoid-Klasse von Alkaloiden können die IPECOSIDE (1 Secologanin + 1 Phenylethylamin), die EMETINE (1 Secologanin + 2 Phenylethylamin) und die TUBULOSINE (1 Secologanin + 1 Phenylethylamin + 1 Tryptamin) aufgefaßt werden.

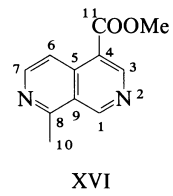
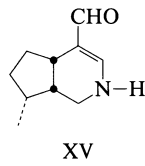
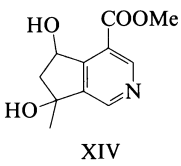
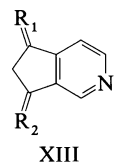
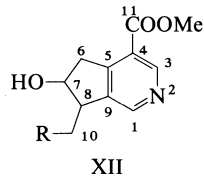
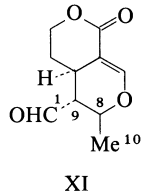
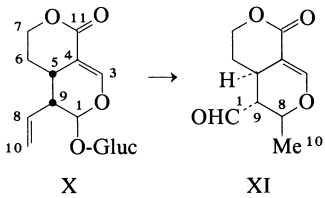
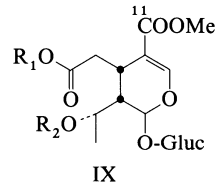
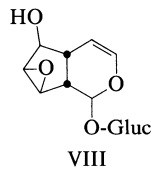
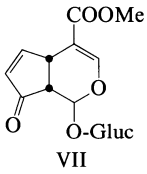
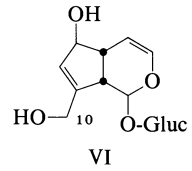
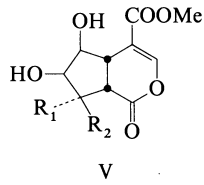
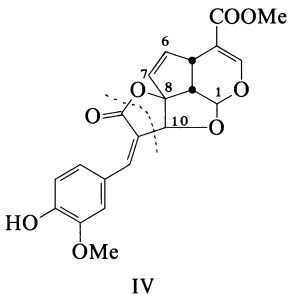
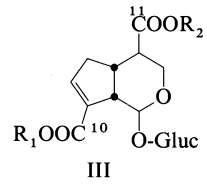
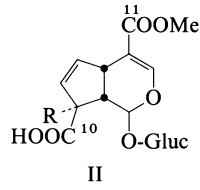
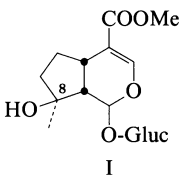
Die Verbreitung dieser Alkaloidklasse in der Familie wurde besprochen (66–68); sie treten vorzüglich bei Sippen der *Cinchonoideae* auf. Ergänzend dazu sei abschließend auf einige interessante Tatsachen hingewiesen. ALKALOIDGLUCOSIDE, also Basen mit vollständig erhaltenem Secologaninanteil, kommen verhältnismäßig häufig vor und sind zuweilen Hauptalkaloide. Beispiele sind 5 $\alpha$ -Carboxystrictosidin aus *Guettarda platypoda* (39), Palinin aus *Palicourea alpina* (69), Lyalosid und sein 6'-Ferulat und -Sinapat und Pauridianthosid aus *Pauridiantha lyallii* (70), Isovinco-sidactam (= Strictosidinlactam = Strictosamid) aus *Nauclea latifolia* (= *Sarcocephalus latifolius*) (71), Cadambin aus Blättern von *Anthocephalus chinensis* (= *A. cadamba*) und aus *Adina cordifolia* (= *Hladina cordifolia* [72]) und *Nauclea latifolia* (73), Ophiorin-A und -B aus Blättern von *Ophiorrhiza japonica* (74), Macro-

lidin mit doppelt gebundenem Zucker aus *Pertusadina eur(h)yncha* (= *Adina rubescens*) (75) und Vincosidlactam, sein 6'-Ferulat (= Rhynchophin) und Strictosamid aus Blättern von *Uncaria rhynchophylla* (76).

In der Familie scheinen die auch von *Strychnos*-Arten bekannten (77) INDOLOPYRIDONAPHTHYRIDINALKALOIDE recht verbreitet zu sein; Beispiele sind Angustin, Angustolin, Nauclefin und Nauclein aus *Nauclea latifolia* (78), Cadamin aus *Anthocephalus cadamba* (79) und Nauclein, Naufolin, Angustin, 3,14-Dihydroangustin, Angustolin und sein O-Acetat aus *Nauclea pobeguinii* (79 a). Aus Stamm von *Nauclea officinalis* wurden als Nebenalkaloide u. a. Naucleficin,  $C_{20}H_{14}N_2O_2$ , Nauclefolin,  $C_{19}H_{16}N_2O_3$ , Nauclefidin,  $C_{16}H_{12}N_2O_2$  (A), und 1-Acetyl- $\beta$ -carbolin,  $C_{13}H_{10}N_2O$  (B), isoliert (80); sie dürften mit den in Blättern dieser Art nachgewiesenen Alkaloiden vom Angustin-Typ (66) biogenetisch verwandt sein, und Wege des Abbaus des Secologaninanteils solcher Alkaloide illustrieren (A, B?).  $\beta$ -Carboline (Harman-Gruppe von Alkaloiden) können einerseits einfache Indolalkaloide (Tryptamin +  $C_2$ ), andererseits aber auch Abbauprodukte von Indolbasen mit Secologaninbaustein sein; der letzterwähnte Weg dürfte bei den Rubiaceen öfters realisiert sein (81).

In den verwandten Gattungen *Mitragyna* und *Uncaria* (= *Orouparia*) treten als sippenspezifische Basen tetra- und pentazyklische OXINDOL- und PSEUDOXINDOL-ALKALOIDE, welche von Basen mit Yohimban- oder Heteroyohimban-Skelett abgeleitet sind, und die Roxburghine auf (82–85 a). Die Harman-, Indolopyridin- und viel Glucoalkaloide enthaltende Gattung *Pauridiantha* wurde ausführlich besprochen (85 b).

Die CHINOLINBASEN der Chinin-Gruppe wurden intensiv weiterbearbeitet (86). Charakteristisch für sie ist Vorhandensein der Chinolin- und der CHINUCLIDIN-Gruppierung. Der Chinolinring kommt außer bei den Chinarindenalkaloiden Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin auch bei den CHINICIN-Alkaloiden (N-Methyldihydrochinicin und -chinicol und dessen 9-[oder 2-]-Epimer) von *Guettarda trimeria* vor (87). Der Chinuclidinring (verknüpft mit einem Indolkern) ist bei den *Cinchona*-Alkaloiden der CHINAMIN- und CINCHONAMIN-Gruppen realisiert; er dürfte über Alkaloide vom Typus des Guettardins aus *Guettarda heterosepala* aufgebaut werden (88). Die Strukturen der *Cinchona*-Blattalkaloide der CINCHOPHYLLAMIN-Gruppe (Bd. VI, S. 139) wurden revidiert; sie werden gegenwärtig CINCHOPHYLLINE genannt, und kombinieren zwei Tryptaminmoleküle mit einem  $C_9$ -Secoiridoidbaustein; ihnen fehlen noch das Chinolin- und das Chinuclidinring-system (88). RISDALE et al. (89) untersuchten 28 durch HASSKARL in den Jahren 1852/53 in Peru gesammelte Chinarindenmuster (einschließl. sogenannter „falscher Chinarinden“), und kamen zum Schlusse, daß in vier Rindenmustern Aricin, in 21 Rindenmustern Chinin, in zwei Rindenmustern Cinchonin und in einem Rindenmuster Cinchonidin Hauptalkaloide waren; die botanische Zuordnung dieser Rindenmuster war mit Hilfe von HASSKARLS Herbariummaterial mehr oder weniger eindeutig möglich; Aricin war Hauptalkaloid in 4 von 6 *C. pubescens*-Mustern, und Alkaloide der Chiningruppe herrschten in 2 *Cinchona pubescens*-Mustern, in Rindenmustern von weiteren *Cinchona*-Sippen, von drei *Ladenbergia*-Arten und von *Pimentelia glomerata* vor; eine chininhaltige „falsche Chinarinde“ wurde *Clethra obovata* (*Clethraceae*) zugeschrieben; diese Zuordnung erscheint etwas fragwürdig, solange



phytochemische Bestätigung mit botanisch eindeutig identifiziertem Material fehlt. Cinchonin und Dihydrocinchonin wurden als Nebenalkaloide aus Blättern von *Anthocephalus chinensis* erhalten (90), und Alkaloide der CHINAMIN-CINCHONAMIN-Gruppe (Indolrest + Chinuclidinkern) wurden für *Isertia hypoleuca* bestätigt (86, 91).

CAMPTOTHECINE vide Ref. [52] im Abschnitt Iridoide.

Zur EMETIN-Variante der Secologaninhaltigen Alkaloide ist ergänzend festzuhalten, daß die Stammpflanze der Cartagena-, Nicaragua- oder Savanilla-Ipecacuanhawurzel noch unsicher ist; in Panama gesammelte Wurzeln stammten jedenfalls wie die Brasilianische oder Rio-Wurzel von *Cephaëlis ipecacuanba*; möglicherweise reicht diese Art von Mittelamerika bis Brasilien und Columbien und tritt in verschiedenen Chemodemen auf; *C. acuminata* ist vorläufig ein kaum definiertes Taxon (92).

Indolalkaloide ohne Secoiridoidbaustein –

HARMANDERIVATE (siehe auch im vorigen Abschnitt [80, 81]) sind in der Familie nicht selten; auch aus Rinde von *Simira* (= *Sickingia*) *salvadorensis* isoliert (93). Blätter von *Psychotria carthagenensis* und *viridis* werden in Peru bei der Bereitung des Ayahuasca-Trunks mitverwendet; enthalten Tetrahydro- $\beta$ -carbolinderivate und N-Methyltryptamine (94).

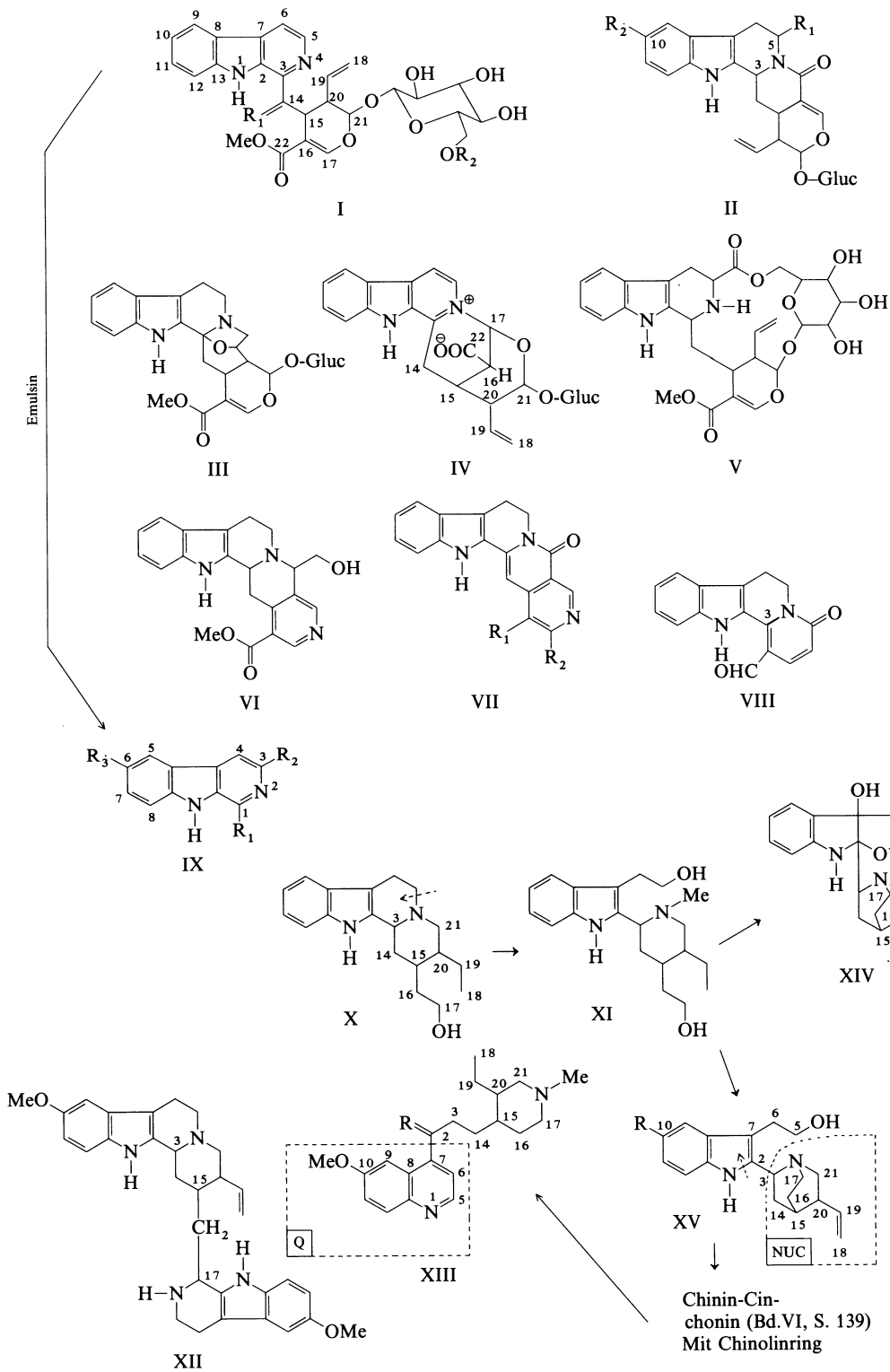
N-METHYLTRYPTAMIN-OLIGOMERE (Calycanthidin, Chimonanthin, Folicanthin, Calycanthin [vgl. Bd. III, S. 339], Hodgkinsin, Quadrigemine, Psychotridine, Isopsychotridine) sind aus *Calycodendron milnei* (95), *Hodgkinsonia frutescens* (96, 97), *Palicourea alpina* (98) und *fendleri* (99) und aus der Gattung *Psychotria* (95, 96, 100, 101) bekannt geworden.

PRENYLIERTE TRYPTAMINE sind das Borrerin, Borreverin, Isoborreverin, Borrelin, Borrecapin, Dehydroborrecapin und Borrecoxin aus *Borreria verticillata* (102)

Abb. 480. Weitere Iridoid- und Secoiridoidglykoside der *Rubiaceae* und davon ableitbare N-Heterocycli (Iridoidalkaloide)

I–V = C<sub>10</sub>-Iridoide: I = Mussaenosid (ein Isomer des Loganins) ● II = Mollugosid, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>12</sub> (R = OH) und Apodantherosid, C<sub>17</sub>H<sub>21</sub>O<sub>11</sub> (R = H) ● III = Ixosid, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub> (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H), 10-Methylixosid (R<sub>1</sub> = Me und R<sub>2</sub> = H) und 11-Methylixosid (R<sub>1</sub> = H und R<sub>2</sub> = Me) ● IV = Oruwacin, C<sub>21</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (Gardenosidaglucon + Ferulasäure?) ● V = Posoquenin, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub> (R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = OH oder umgekehrt) ● VI und VII = C<sub>9</sub>-Iridoide: VI = Aucubin (C-11 fehlt) ● VII = Randiosid, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>10</sub> (C-10 fehlt) ● VIII = C<sub>8</sub>-Iridoid Unedosid ● IX–XI = Secoiridoide Verbindungen: IX = Diderrosid (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = Ac) und Caprifoliaceen-Glucosid Alpigenosid (R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = H) ● X = Swerosid ● XI = Naucedal ● XII–XVI = Iridoid- und Secoiridoid(pseudo)alkaloide (Iridoidnumerierung verwendet): XII und XIII = Alkaloide von *Coelospermum billardieri*: XII = Cantleyin (R = H) und *p*-Cumarsäureester von 10-Hydroxycantleyin (R = –O–CO–CH=CH–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[OH]) ● XIII = Coelobillardierin (R<sub>1</sub> = H, OH, R<sub>2</sub> = H, Me), C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO, Coelosperminon (R<sub>1</sub> = O, R<sub>2</sub> = H, Me), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO, 8,10-Dehydrocoelobillardierin (R<sub>1</sub> = H, OH, R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>), C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>NO ● XIV = Plectrodorin und Isoplectrodorin, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub>, aus *Plectronia odorata* ● XV = Lindenialin, C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>NO, aus *Lindenia neo-australocaledonica* ● XVI = Neozeylanicin, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, aus *Neonauclea zeylanica* (Me-Gruppe von C-1 nach C-8 versetzt, wie das secoiridoide Ursprung erfordern würde)

N. B. Auf Abb. 370 (Bd. VIII, S. 502) fehlt bei I (Swerosid) die 3,4-Doppelbindung



und *capitata* (103). Borreverin und Isoborreverin sind dimerisierte 2-prenylierte Tryptamine. Isoborreverin ist auch Hauptalkaloid von *Flindersia fourieri* (*Rutaceae*). Das Auricularin aus *Hedyotis* (= *Oldenlandia auricularia*) besitzt die Bruttoformel  $C_{33}H_{42}N_4$  und dürfte ein N-Methylborreverin sein (104).

PEPTIDALKALOIDE sind das Canthiumin aus *Canthium euryoides* (Bd. VI), Myrianthin-C und N-Demthylmyrianthin-C aus *Plectronia odorata* (= *Canthium odoratum* [54a]), das Feretin und Adouetin-Z aus *Feretia apodanthera* (105) und die zyklischen Hexapeptide aus Wurzeln von *Rubia cordifolia* und *R. akane* (106). Oxytocisches Prinzip von *Hedyotis* (= *Oldenlandia affinis*) sind Serotonin und die Peptide B-1 und B-2; ferner enthält das Kraut etwa 0,1 % N-Tetramethylputrescin (107).

CHROMONALKALOIDE wurden in großer Zahl aus *Schumanniophyton magnificum* und *problematicum* isoliert (108–110); es handelt sich durchwegs um auf das Chromon Noreugenin basierte Nicotinsäure- oder Piperidin-2-on(oder -ol)-Addukte. Schumanniofosid, der gegen Schlangenbiß wirksame Inhaltstoff der Stammrinde, ist ein quartäres Glykoalkaloid dieser Gruppe (111).

BENZYLISOCHINOLINALKALOIDE und VASICIN-Derivate: aus blühendem Kraut von türkischem *Galium aparine* wurden 0,01 % Protopin und 0,008 % Harmin isoliert; sie werden von Vasicinon, 1-Hydroxydesoxypeganin und 8-Hydroxy-2,3-dehydrodesoxypeganin begleitet (112).

PURINBASEN vide bei *Coffea*.

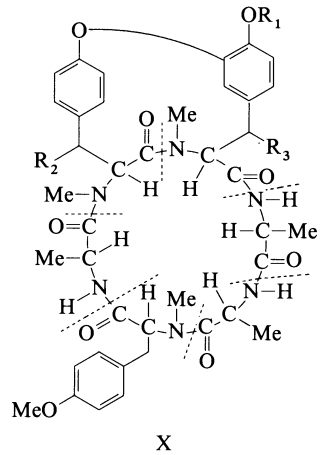
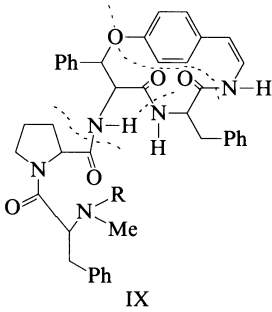
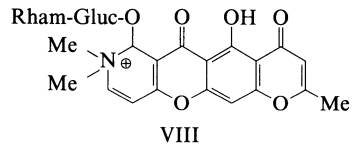
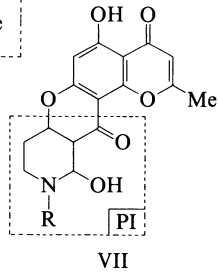
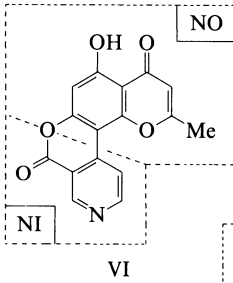
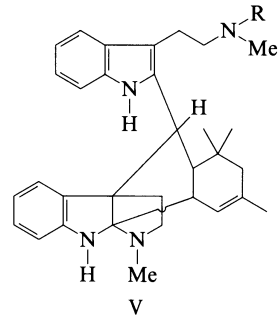
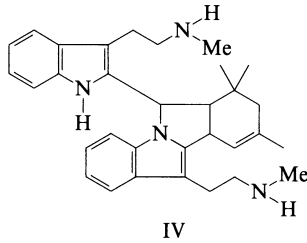
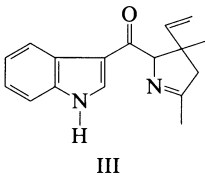
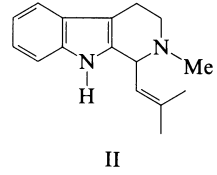
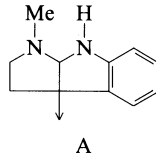
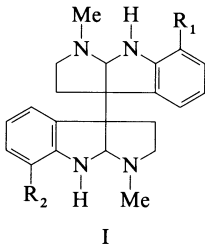
MALASSE et al. untersuchten 72 Taxa von Zaire auf Alkaloide; solche ließen sich nur in 9 nachweisen: Cinchonoideae (*Sarcocephalus pobeguini* [Blatt], *Gardenia imperialis* [Blatt], *Leptactina benguellensis* [Blatt 0,5 %, Stamm, Wurzel], *Pavetta cataracta-*

Abb. 481. Einige Rubiaceenalkaloide mit Secoiridoidbaustein

I = Lyalosid ( $R_1 = H_2$ ,  $R_2 = H$ ), Pauridianthosid und Isopauridianthosid (21-Epimere;  $R_1 = O$ ,  $R_2 = H$ ) und Lyalosidferulat und -sinapat ( $R_1 = H_2$ ,  $R_2 = \text{Feruloyl resp. Sinapoyl}$ )  
 ● II = Die 3-Epimere Vincosidlactam und Strictosidinlactam (= Strictosamid = Isovincosidlactam) ( $R_1 = R_2 = H$ ), ihre 5-Carboxyderivate ( $R_1 = COOH$ ,  $R_2 = H$ ) und 10-Glucosyloxyvincosidlactam ( $R_1 = H$ ,  $R_2 = O\text{-gluc}$ ) aus *Adina rubescens* u. a. ● III = Cadambin aus *Antbocephalus cadamba* u. a. ● IV = 16-Epimere Ophiorin-A und -B ● V = Macrolidin,  $C_{28}H_{32}N_2O_{10}$ , aus Holz von *Adina rubescens* ● VI = Cadamin ● VII = Nauclefin ( $R_1 = R_2 = H$ ), Angustidin ( $R_1 = H$ ,  $R_2 = Me$ ), Angustin ( $R_1 = CH = CH_2$ ,  $R_2 = H$ ), Angustolin ( $R_1 = CH[OH] - Me$ ,  $R_2 = H$ ) und Nauclein ( $R_1 = CO - Me$ ,  $R_2 = H$ ) ● VIII = Nauclefidin,  $C_{16}H_{12}N_2O_2$ , ein um 4-C-Atome abgebautes Indolalkaloid mit Secologaninbaustein ● IX = Harmanderivate (=  $\beta$ -Carbolinderivate), z. B. 6-Hydroxyharman ( $R_1 = Me$ ,  $R_2 = H$ ,  $R_3 = OH$ ) aus 10-Hydroxylyalosidsäure ● X = *Mitragyna parvifolia*-Alkaloide Corynantheidol und Dihydrocorynantheol (sind epimer an C-20 [232]) ● XI = *Guettarda heterosepala*-Alkaloid Guettardin,  $C_{20}H_{20}O_2N_2$  ● XII–XV = *Cinchona*-Alkaloide: XII = Cinchophylline, z. B. Epimerie an C-3 und (oder) C-17 ● XIII = Chinicin-Alkaloide (auch von *Guettarda trimera* bekannt) N-Methyl-dihydrochinicin ( $R = O$ ) und N-Methyl-dihydrochinicinol ( $R = H$ , OH) ● XIV = Chinamine (18,19-Dihydrochinamine auch von *Isertia trimera* bekannt) ● XV = Cinchonamine ( $R = H$  oder OMe)

Q = Chinolin-System (engl. Quinoline)

NUC = Chinuclidin-System (engl. Quinuclidine)



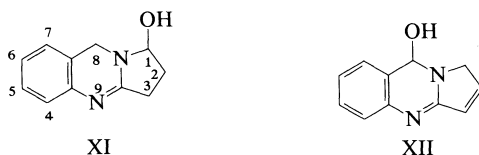


Abb. 482. Einige Rubiaceenalkaloide ohne Secoiridoidbaustein

I = Chimonanthin ( $R_1 = R_2 = H$ ), Hodgkinsin ( $R_1 = A$ ,  $R_2 = H$ ), Quadrigemin-A ( $R_1 = R_2 = A$ ) und -B ( $R_1 = A - A$ ,  $R_2 = H$ ) und Psychotridine-A und -B ( $R_1 = A - A - A$ ,  $R_2 = H$ ) ● II = Borrerin ● III = Borrelin ● IV = Isoborreverin,  $C_{32}H_{40}N_4$  ● V = Borreverin,  $C_{32}H_{40}N_4$ , ( $R = H$ ) und Auricularin,  $C_{33}H_{42}N_4$ , ( $R = Me$ ) ● VI = Schumanniofytin ● VII = Schumannificin ( $R = H$ ) und N-Methylschumannificin ( $R = Me$ ) ● VIII = Schumanniofosid (nach [111]) ● IX = Feretin,  $C_{41}H_{43}N_5O_5$ , ( $R = H$ ) und Adouetin-Z,  $C_{42}H_{45}N_5O_5$ , ( $R = Me$ ; vgl. Bd. VI, S. 464) ● X = Zyklische Hexapeptide aus *Rubia* ( $R_1$  bis  $R_3 = H$ , Me oder OH) ● XI = 1-Hydroxydesoxypeganin ● XII = 8-Hydroxy-2,3-dehydrodesoxypeganin

VI–VIII = Auf Noreugenin (NO) basierte Chromonalkaloide (NI = Nicotinsäurerest; PI = 2-Hydroxypipicolinsäurerest) aus *Schumanniofytin*-Arten; VI und VII nach HOUGHTON-YANG (1987 [110])

XI und XII aus *Galium aparine* (andere Numerierung als in Bd. VI, S. 711, verwendet)

*rum* [Blatt 0,02%], *P. crassipes* [Blatt], *P. gardeniifolia* var. *gardeniifolia* und var. *subtomentosa* [beide 0,1% im Blatt]) und Rubioideae (*Oldenlandia echinulosa* und *nematocaulis* [beide Ganzpflanzen]) (113). Demnach sind die Rubiaceen von Zaire relativ arm an Alkaloidpflanzen. Dies gilt aber nicht für tropisch Afrika im allgemeinen; BOUQUET (1970, l.c. Bd. VII, S. 81) untersuchte 34 Rubiaceen aus 24 Gattungen; von ihnen enthielten nur 16–17 Taxa in keinem der untersuchten Teile Alkaloide.

#### Terpenoide und Triterpensaponine —

*Diterpene* – Sind aus der Gattung *Coffea* (vide dort) und aus *Rondeletia panamensis* bekannt (114).

*Triterpene* – Sind frei und als Saponine in der Familie verbreitet, und haben i. d. r. Oleanan-, Ursan- oder Lupan-Skelett. Andersartige TRI fehlen jedoch keineswegs. Gegenwärtig sind Cucurbitacine aus *Cigarrilla mexicana* (115) und *Hintonia latiflora* (= *Coutarea latiflora* [116]) bekannt. Die Gardenolsäure aus Blüten von *Gardenia jasminoides* ist ein Lanostanderivat (117). Das Knospensharz von *Elaeagia utilis* enthält die Dammarantriterpene Dammarendiol-II, das entsprechende 3,20,26-Triol und Isofouquierol (118). Aus Wurzeln von *Rubia cordifolia* wurde 3,7,19-Trihydroxy-9(11)-feryn (119) und aus *Thysanospermum diffusum* Ursolsäure und Thysanolacton, ein 2,3-Secomoretan(= Isohopan)derivat (120), isoliert.

Zur Illustration der weiten Verbreitung von Triterpenen und Saponinen sei ergänzend zu Bd. VI auf Arbeiten mit folgenden Sippen hingewiesen: *Adina cordifolia* (121), *Anthocephalus cadamba* (122), *Brenania brieyi* (123), *Borreria stricta* (124), *Canthium dicoccum* (= *C. didymum*) (125, 126), *Crossopteryx febrifuga* (127), *Exo-*



*stem(m)a coulteri* (128), *Gardenia gummifera* (129), *G. imperialis* (129 a), *G. jovis-tonantis* (130), *G. latifolia* (131), *G. lutea* (132), *G. turgida* (133), *Guettarda angelica* (134), *G. platipoda* (39, 135), *Hedyotis diffusa* (136), *H. lawsoniae* (137), *Mitragyna inermis* (138), *Nauclea pobeguinii* (139), *Paederia chinensis* (140), *Psychotria adenophylla* (141), *P. serpens* (142), *Randia dumetorum* ([143, 144] = *Gardenia spinosa* = *Xeromphis spinosa* [145–147]), *R. tetrasperma* (148), *R. uliginosa* (149), *Richardsonia pilosa* (150), *Rubia cordifolia* (151), *Uncaria thwaitesii* (*U. dasyneura* var. *thwaitesii*) (152) und *U. tomentosa* (153). Vgl. auch Ref. [206, 208].

Offensichtlich sind Chinovasäure und weitere Ursolsäurederivate und Oleanol-säure die in der Familie am häufigsten in großen Mengen gebildeten freien TRI und Saponinaglyka (= Saponine).

#### *Polyphenole* —

*Zimtsäuren, Acetophenone, Chromone, Cumarine und Lignane* – Zimtsäuren kommen mutmaßlich allgemein vor. Ein seltenes Derivat ist die Phloretinsäure (Dihydro-*p*-cumarsäure), welche aus blühendem Kraut von *Galium verum* erhalten wurde (154). Zimtsäuren treten vielfach als Ester auf. Bekannt sind beispielsweise Chlorogensäure und 3,4-Dikaffeoylchinasäure, 3-Kaffeoyl-4-sinapoylchinasäure und 3,5-Dikaffeoyl-4-(3-hydroxy-3-methyl)glutaroylchinasäure aus Früchten von *Gardenia jasminoides* (36). Aus Blattknospen von *Gardenia lucida* wurde Hexacosyl-*p*-cumarat erhalten (154); Rubicumarsäure (151) ist ein Triterpenolzimtsäureester; auch von den Glucoalkaloiden (vgl. I auf Abb. 481), Iridoidalkaloiden (XII auf Abb. 480) und Iridoidglucosiden (33, 36, 41, 41 a, 58) sind Zimtsäureester bekannt geworden. Das Acetophenon Paeonol (Bd. II, S. 314) wurde in Mengen von über 0,2% aus Wurzeln von *Bathysa meridionalis* erhalten (155). Das Chromon Noreugenin (Bd. VI, S. 161) ist aus Rinde von *Adina rubescens* (156) und aus *Schumanniophyton magnificum* (110) und *problematicum* (109) bekannt. Blätter von *Hedyotis lawsoniana* lieferten die furofuranoiden Lignane Pinoresinol, Medioresinol, Syringaresinol, das Neolignan Dehydrodiconiferylalkohol, die Sesquilignane Hedyotol-A bis -D und die Dilignane Hedyotisol-A bis -C (157). Vgl. auch (208) und für phenolische Aldehyde (206).

Einfache CUMARINE, speziell Umbelliferon und Scopoletin und Glykoside derselben, werden durch viele Arten gespeichert. Einige Beispiele liefern uns *Adina cordifolia* (158), *Canthium dicoccum* (= *C. didymum*: Scopoletin und Aesculetindimethyl ether aus Blättern und Rinde [125, 126]), *Hymenodictyon excelsum* (159), *H. obovatum* (150), *Maschalodesme simplex* (160), *Randia (Xeromphis) nilotica* (161), *Randia tetrasperma* (148), *Xeromphis obovata* (Scopoletin, Scopolin und Xerobiosid [6'- $\beta$ -Apiosylscopolin] aus Wurzelrinde [65]) und *X. spinosa* ([162]: gleiche zwei Cumarine aus Rinde). Vgl. auch (12, 22, 27, 148, 150, 162 a, 167, 168, 196).

FLAVONOIDE Verbindungen und ANTHOCYANE: Als Blattflavonoide kommen vorwiegend Glykoside von K, Q und M vor; zuweilen fehlt K und nicht selten konnten M-glykoside nicht nachgewiesen werden; in vielen Fällen werden die Flavonole von Flavonglykosiden (Ap, Lu, Diosmetin) begleitet (oder weitgehend durch solche ersetzt) (3 b [Blattmuster von *Carpococe scabra* und *vaginellata*, *Galopina circaeoides*, *Nenax microphylla* und 5 *Anthospermum*-Arten untersucht], 162 a–164).

Auch C-Glykoflavone fehlen in der Familie nicht. Zur weiteren Illustration der Blattflavonoidführung seien zusätzlich Arbeiten mit *Canephora madagascariensis* (165), *Cinchona ledgeriana* (184 a), *Crossopteryx febrifuga* ([127]: 4 Q-3-glykoside, M-3-gal und die C-Glykoflavone Vitexin, Isovitexin, Orientin und Iso-orientin isoliert), *Galium aparine* (166), *G. heldreichii* (167), *G. melantherum* (168), *G. mollugo* (169), *G. ruthenicum* (169 a), *Mitragyna speciosa* (170), *Mussaenda frondosa* und *hirsutissima* (Kelchblätter [171]) und *Uncaria rhynchophylla* ([76]: Hyperin und Trifolin aus Frischblättern) aufgeführt.

In Wurzeln, Stamm, Knospen, Blüten, Früchten und Samen kommen öfters andere Flavonoide vor. Einige Beispiele: 4'-Rhamnosid des Flavanons Naringenin-7-methylether aus Stamm von *Adina cordifolia* (121); Myricetin-3',4',5'-trimethyl- und -3,3',4',5'-tetramethylether, 3'-Hydroxy-5,7,4'-trimethoxy-8-methylflavanon, Gossypetin, Chrysin, Naringenin-5-neohesperidosid, K, ein 5-Desoxyflavanon (Abb. 483, XI) und ein C-Glykoflavonol und zwei C-Glykoflavone aus Kernholz von *Adina cordifolia* (172); Q und Rutin aus Samen von *Borreria stricta* (124); viele neue methylierte Flavone, z. B. 5,7,3',4'-Tetrahydroxy-6,8-dimethoxyflavon und 5,7,3',5'-Tetrahydroxy-8,4'-dimethoxyflavon, aus *Gardenia-Gummi* (173); Chrysin-5-xylosid aus Rinde von *Ixora arborea* (174); das Flavanon Eriodictyol-7-glucosid aus den blauen Früchten von *Lasianthus japonicus*, welche auch die Anthocyane Keracyanin und Chrysanthemine enthalten (175); Früchte von *Paederia chinensis* (140). Flavonoide, Anthocyane und Gerbstoffe wurden auch für Früchte von *Borojoa patinoi* nachgewiesen (176), und die orangen Petalen von *Mussaenda hirsutissima* enthalten die Aurone Aureusidin-6-, -4- und -4,6-glucosid (177).

NEOFLAVONOIDE (= 4-Phenylcumarine) gehören zu den Hauptphenolen der Copalchi-Rinden (178), welche von Arten der lateinamerikanischen, vielfältig medizinisch verwendeten Gattungen *Contarea*, *Exostema*, *Hintonia* und weiteren verwandten Genera stammen. Die Rinde von *C. hexandra* wurde von vier Arbeitsgruppen (178, 179, 180, 181, 234) bearbeitet; es wurden wenigstens fünf 4-Phenylcumarine, worunter Exostemin, und vier 5-Glykoside isoliert. *Exostema caribaeum*-Rinde lieferte ebenfalls neun Neoflavonoide, worunter drei 5-Glykoside (182). *Hintonia latiflora* (= *H. standleyana* = *Contarea latiflora*) enthält in der Rinde neben Cucurbitacinen drei 5,2'-Oxidoneoflavonoide und zwei Neoflavonoid-5-glucoside (183). Offensichtlich sind bei bestimmten Rubiaceen 4-Phenylcumarine verbreitet.

*Catechine und Gerbstoffe* – Wie bei den Apocynaceen kommen bei den Rubiaceen praktisch nur kondensierte Gerbstoffe (PA) vor. (–)-Epicatechin wurde auch aus Frischblättern von *Uncaria rhynchophyllus* isoliert (76), und für Blätter von *Warszewiczia coccinea* wurden PCy und PD nachgewiesen (184); die Art enthält übrigens Chrysanthemine in Blüten, und frische beblätterte Zweige lieferten 0,2% Tyramin (184). Auch für Blätter von *Cinchona ledgeriana* wurden PD nachgewiesen (184 a). Besser bekannt sind die Gerbstoffe der Chinarinde (*Cinchona pubescens* [= *C. succirubra*]), von Gambir (*Uncaria gambir*) und von *Uncaria rhynchophylla*. Aus Chinarinde wurden die Cinchonaine-Ia bis Id ([–]-Epicatechin-Kaffeensäure-Dimere), die PA B2, B5, A2 und C1 und die Cinchonaine-IIa und -IIb (B2-Kaffeensäure-Addukte) isoliert, und aus Gambir wurden neben (+)-Catechin das neue PA Gambiriin-C (= [–]-Epiapfzelechin-[4–8]-Cat) und die adstringierenden Gambiriine der A-Rei-

he und die nicht-adstringierenden Gambiriine der B-Reihe erhalten. Die Gambiriine sind (+)-Catechin(oder [+]-Epicatechin)-Chalkan-Dimere und liefern mit Mineralsäuren keine Anthocyanidine (185, 186; ferner NISHIOKA 1983, l.c. Bd. VII, S. 32). *Uncaria rhynchophylla* enthält Cinchonaine-I, Cinchonaine-II und Rhynchoin, das (+)-Catechinaequivalent von Cinchonain-Ia (NISHIOKA 1983). Die Cinchonaine der I- und II-Gruppe wurden übrigens auch bei Polygonaceen, Rhizophoraceen und Rosaceen beobachtet (145, 146). Für Formeln der Cinchonaine und Gambiriine vide Bd. VII, S. 305 und für PA-Codierung Bd. VIII, S. 663. Vgl. auch (13, 15, 197, 224).

*Anthrachinone, Naphthalinderivate und weitere Chinone —*

Die Angaben zur Biosynthese und Verbreitung der Alizarin-Typ-Anthrachinone in Bd. VI wurden bestätigt und die Kenntnisse beträchtlich erweitert. Neue Übersichtsberichte (THOMSON, Ref. [1] sub *Rhamnaceae*; [187]). Heute scheint gesichert zu sein, daß Isochorismin- und  $\alpha$ -Ketoglutar säure Vorstufen der *o*-Succinylbenzoesäure sind; letztere wird zu 1,4-Dihydroxy-2-naphthoesäure zyklisiert; Prenylierung der Naphthoesäure in 3-Stellung und Decarboxylierung liefert das Desoxylapacholhydrochinon, das zu Anthrachinonen der Alizarin-Gruppe zyklisieren kann (188). Veresterung und Prenylierung der Naphthoesäure kann zu Naphthalinderivaten leiten (vgl. Mollugin auf Abb. 483). A-Ring substituierte Rubiaceenanthrachinone scheinen in der Familie häufig aus Anthrachinonen der Alizarin-Gruppe synthetisiert zu werden (188). Allerdings besteht die Möglichkeit, daß bei gewissen Rubiaceen auch der Polyketidweg nach Anthrachinonen realisiert ist. In dieser Richtung weisen das Physcion aus Wurzeln von *Rubia cordifolia* (189) und die Norsolorininsäure aus Rinde von *Cinchona ledgeriana* (190). Beide wurden allerdings nur in geringen Mengen erhalten; eine andere Erklärung für die Isolation dieser Anthrachinone aus Rubiaceen würden Schimmelbefall der *Rubia*-Droge und epiphytische *Lichenes* bei der Rindendroge liefern. Interessant sind die Erfahrungen mit *Cinchona*-Calluskulturen (191) und *Cinchona*-Zellkulturen (192); beide bilden zahlreiche Anthrachinone, wobei die Ausbeuten bei Zellkulturen, welche die sekundären Metaboliten an die Kulturflüssigkeit abgeben, viel größer sind. Bei Calluskulturen wurde Phytoalexin-Natur der Anthrachinone vermutet, da ihre Bildung durch pilzliche Elicitoren stark stimuliert wird. Diese Hypothese konnte durch Untersuchung von gesunder und von durch *Phytophthora cinnamomi* befallener Rinde von *Cinchona ledgeriana* bestätigt werden; nur die letztere enthielt Anthrachinone in nachweisbaren Mengen (191).

Anthrachinone und weitere chinoide Verbindungen wurden für folgende, zum großen Teil in Bd. VI noch nicht erwähnte, Sippen nachgewiesen: *Asperula* spec. div. (193), *Canthium coprosmoides* (australische Art; 2,6-Dimethoxybenzochinon aus Holz; aus Rinde u. a. Octanylferulat [194]), *Commitheca liebrechtsiana* (195), *Coprosma lineariifolia*, *robusta*, *rotundifolia* und *tenuicaulis* (196), *Danais fragrans* (197), *Farama cyanea* (198), *Hedyotis diffusa* (136), *Galium articulatum* (199), *G. fageterum* (200), *G. mollugo* s.l. (201, 202), *Galium* spec. div. (193), *Morinda lucida* (203), *parvifolia* (204) und *tinctoria* (205), *Plocama pendula* (206), *Psychotria rubra* (Strauch von Formosa; 0,0003% Naphthochinon Psychorubrin aus Zweigen [207]), *Putoria calabrica* (208), *Rubia akane* (209), *R. cordifolia* (209, 210) und *R. tinctoria* (211).

Mollugin scheint häufiger Begleitstoff der Rubiaceenanthrachinone zu sein.

Das spurenweise Vorkommen eines Compositen-Sesquiterpenlactons bei *Psychotria rubra* illustriert die bereits mehrfach betonte Tatsache, daß Speicherung von Sekundärstoffen taxonomisch wichtiger ist als ihre Synthese in minimalen Mengen. Anders ausgedrückt bedeutet dies, daß im Prinzip alle Landpflanzen alle Sekundärstoffklassen bilden können; die Realisation dieser Potenz und das Vermögen zur Speicherung von solchen i. d. R. für den Zellstoffwechsel schädlichen Metaboliten bleiben aber trotzdem systematisch bedeutungsvolle Merkmale.

*Verschiedenes* —

*Zuckeralkohole* — Bei vielen erwähnten Arbeiten wurde auch über Isolation von großen Mengen Mannit berichtet. Wurzelrinde von *Gardenia jovis-tonantis*, *pomodora* und *vogelii*, *Porterandia cladantha* und *nalaensis* und *Aidia micrantha* und *ochroleuca* lieferte ebenfalls reichlich Mannit (212). Diese Tatsachen lassen vermuten, daß Mannitspeicherung ein Merkmal vieler Rubiaceen-Tribus ist, das aber den *Rubieae*, *Theligoneae* und vielleicht weiteren Tribus fehlt.

*Cyanogene Verbindungen* — Für eine Reihe von weiteren Arten (vgl. Bd. VI, S. 164) wurde Cyanogenese nachgewiesen: *Canthium arnoldianum*, *Canthium* spec. indet., *Oxyanthus* spec. indet., *Psychotria rubripilis* (A. BOUQUET et al. 1970–1980, l. c. Bd. VII, S. 81), *Borreria capitata* (1 von 12 Mustern), *Chiococca alba* (4/7), *Diodia apiculata* (8/13), *Lipostoma capitatum* (1/4), *Mitracarpus eichleri* (16/21), *Tocoyena bullata* (2/9) (KAPLAN et al., l. c. Bd. VII, S. 369), *Coprosma quadrifida* (McBARRON, Ref. [69] auf S. 349 von Bd. VIII), frische Blätter von *Borreria ericaefolia* (ADSERSEN et al., Ref. [113] sub *Myrtaceae*). Die durch GIBBS (1974, l. c. Bd. VII, S. 199) geprüften 28 Arten waren nicht-cyanogen. Wir selber beobachteten Cyanogenese bei südafrikanischem Herbariummaterial von *Oxyanthus gerrardii* (Blätter, Zweige) und in unter dem Namen *Canthium huillense* erhaltenen Samen; Keimpflanzen, Blätter und Rinde der aus diesen Samen gezogenen Pflanzen waren stark cyanogen; alle bisher erzielten Ergebnisse weisen darauf hin, daß es sich um durch Emulsin nicht spaltbare Prunasin(entsteht bei partieller Hydrolyse)-Derivate handelt (213).

*Schwermetalle* — *Psychotria douarrei* von Neukaledonien ist ein Ni-Hyperakkumulator (d. h. mindestens 0,1% Ni im trockenen Blatt); sie enthält 1,8–4,7% Ni im Blatt und 26–44% in der Blattsche!; auch Blüten, Früchte und Stammrinde sind außergewöhnlich nickelreich (214); weitere 210 *Psychotria*-Arten des pazifischen Gebietes akkumulieren Ni nicht; nur bei *P. baillonii*, welche offensichtlich auf ultrabasischen Böden nickeltolerante Ökotypen entwickelt hat, wurden in gewissen Blattmustern Ni-Gehalte bis 630 ppm gefunden; diese Art enthält auf ultrabasischen Böden im Mittel 221 ppm Ni und auf andern Böden nur 8 ppm (215). Ni-Transport und -Speicherung finden in *P. douarrei* hauptsächlich in der Form negativ geladener Apfelsäure(63%)- und Citronensäure(16%)-Komplexionen statt; entsprechende Kationen sind  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  und  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$  (216). Ni-Akkumulation scheint in gewissen Familien (z. B. *Flacourtiaceae*, *Violaceae*; vgl. auch Bd. VIII, S. 357) relativ häufig zu sein (216–218); bei folgenden Arten wurden Ni-Hyperakkumulatoren beobachtet:

Canoniaceae: *Geissois pruinosa*: Blatt mit 672–8000 ppm Ni und 9760 ppm Citronensäure (214, 217).

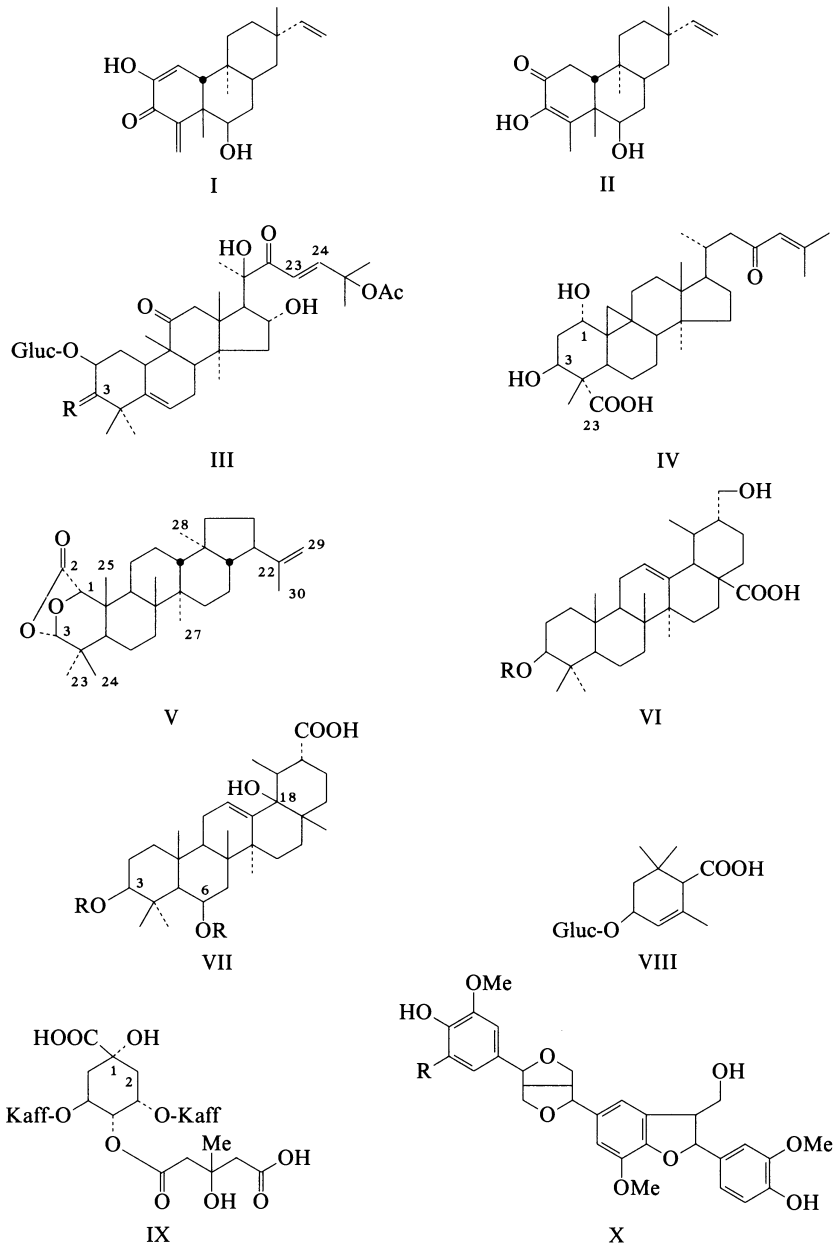
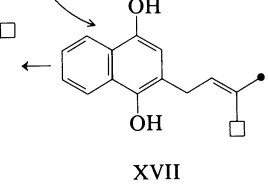
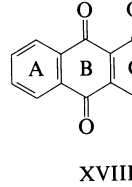
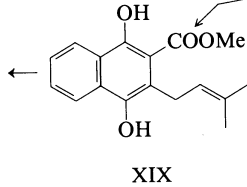
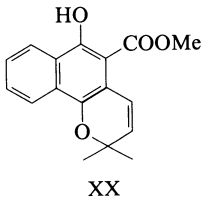
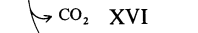
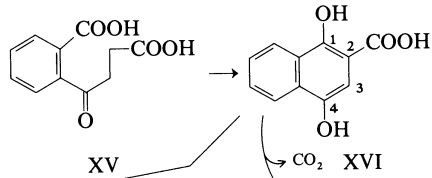
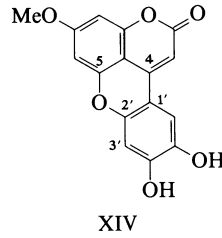
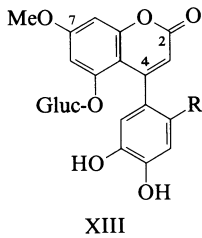
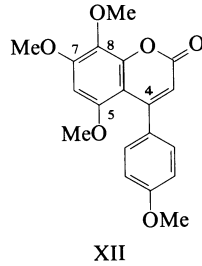
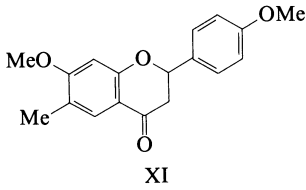


Abb. 483. Einige weitere Inhaltstoffe der *Rubiaceae*: Diterpene, Triterpene, Polyphenole und Anthraquinone

I = Panamensin,  $C_{20}H_{28}O_3$  • II = Rondeletin,  $C_{20}H_{30}O_3$  • III = Cucurbitacin-B-glucosid (= Arvenin-1),  $C_{38}H_{56}O_{13}$  (R = O), und 2-Glucosid des Cucurbitacin-F-25-Acetat,



$C_{38}H_{58}O_{13}$  (R =  $\alpha$ OH,  $\beta$ H) • IV = Gardenolsäure,  $C_{30}H_{46}O_5$  • V = Thyсанolacton,  $C_{30}H_{46}O_3$  • VI = Rubifolsäure,  $C_{30}H_{48}O_4$  (R = H), und Rubicumarsäure,  $C_{39}H_{54}O_6$ , (R = CO-CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[OH]-p) • VII = Uncariasäure,  $C_{30}H_{48}O_5$  (R = H), und ihr Diacetat,  $C_{34}H_{52}O_7$  (R = Ac) • VIII = Picrocrocinsäure, ein Carotinoidabbauprodukt, aus *Gardenia jasminoides*-Früchten (für Crocetin vgl. Bd. VI, S. 160) • IX = Chinasäuretriester aus *Gardenia fructus* • X = Sesquilignane Hedyotol-A,  $C_{30}H_{32}O_9$  (R = H), und -B,  $C_{31}H_{34}H_{10}$  (R = OMe) • XI = Flavanon  $C_{18}H_{18}O_4$  aus Kernholz von *Adina cordifolia* • XII = Exostemin,  $C_{19}H_{18}O_6$  • XIII = 4-Phenylcumaringlucosid aus *Hintonia latiflora* und *Exostema caribaeum* (R = H;  $C_{22}H_{22}O_{11}$ ); aus *H. latiflora* auch Verbindung mit R = OH; aus *E. caribaeum* auch Neoflavonoidglykosid  $C_{24}H_{24}O_{12}$  mit 6-Acetylgalaktose an Stelle von Glucose • XIV = 5,2'-Oxidoneoflavonoid,  $C_{16}H_{10}O_6$ , aus *Hintonia (Contarea) latiflora* • XV = Biogenetische Beziehungen bei Rubiaceenanthrachinon- und Naphthalinderivaten: XV = *o*-Succinylbenzoessäure • XVI = 1,4-Dihydroxy-2-naphthoessäure • XVII = 1,4-Dihydroxy-3-prenylnaphthalin (= Desoxylapacholhydrochinon) • XVIII = Einfachste Anthrachinone der Alizarin-Gruppe ( $\square$  = CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>OH, CHO, COOH oder OH) • XIX = Prenylierter Methyl ester der 1,4-Dihydroxynaphthoessäure • XX = Mollugin aus *Galium mollugo*

Flacourtiaceae: *Casearia melistaurum* ([218]; identisch mit *C. silvanae* [216]?), *Lasiochlamys peltata*, *Homalium austrocaledonicum*, *deplanchei*, *francii*, *guillainii*, *kanaliense*, *mathieuanum* und *rubrocostatum*, *Xylosma bouldinae*, *confusum*, *dothioëense*, *kaalense*, *molestum*, *pininsulare*, *pancheri*, *serpentinum*, *tuberculatum* und *vincentii*.

Violaceae: *Hybanthus austrocaledonicus*, *caledonicus* und *floribundus*, *Rinorea bengalensis*.

Selenosis bei Pferden wird in Südaustralien (Cape York Peninsula) durch *Morinda reticulata* verursacht; junge Pflanzen dieser Art bilden große Mengen (650 ppm des Blattfrischgewichtes) Selenocystathionin (Formel Bd. IV, S. 482) (219).

Samenöle – Samen von *Borreria stricta* enthielten 3,9% Öl mit Palmitin-, Öl- und Linolsäure als Hauptfettsäuren (124).

#### Gattung *Coffea* —

PARIS (220) untersuchte die phenolischen Säuren und Flavonoide der Blätter von *C. arabica*, *canephora*, *excelsa*, *liberica* und *salvatrix*; er beobachtete Vorherrschen von Kaffee- und Chlorogensäuren und von Q-glykosiden, worunter Rutin (fehlte bei *C. liberica*); *C. salvatrix* zeigte ein stark abweichendes Polyphenolmuster. Aus nichtgerösteten *robusta*-Kaffeebohnen von Java (*C. canephora*) isolierten japanische Untersucher 10 Chinasäurezimtsäureester, worunter Mono- und Dikaffeoylchinasäuren, 3-Feruloyl-4-kaffeoylchinasäure, 4-Feruloylchinasäure und Kaffeoyletryptophan (221). Die früher als Allergen nichtgerösteter Kaffeebohnen angesehene Chlorogensäure besitzt diese Eigenschaft nicht; proteinartige Verunreinigungen der verwendeten Chlorogensäure zeigten allergene Eigenschaften; diese gehen beim Rösten der Bohnen verloren (222). Zwei der Gattung *Coffea* und der nahestehenden Gattung *Psilanthus* gewidmete chemotaxonomische Arbeiten bleiben zu erwähnen. Die eine (223) befaßte sich mit den Samen vieler Sippen („Chlorogensäure“-Muster [6 bekannte Kaffeoylechinasäuren und 5-Feruloylchinasäure + unbekannte phenolische Körper] und Coffein und unbekannte Purinbasen) und kam zum Schlusse, daß die Arten von *Coffea* subgen. *Baracoffea* (*C. rhamnifolia*) und von *Psilanthus* (*P. ebracteolatus* und *mannii*) durch niedrige Gehalte an Chlorogensäuren und an Coffein deutlich abweichen; *Coffea* subgen. *Psilanthopsis* (*C. kapakata* = *Psilanthopsis kapakata*) gleicht in diesen Merkmalen eher den Vertretern von *Coffea* subgen. *Coffea*. Die zweite chemotaxonomische Arbeit (224) ist insofern interessant als sie zeigte, daß den indischen Arten *C. bengalensis*, *khasiana*, *travancorensis* und *wightiana* (gehören zur Gattung *Paracoffea* s. LEROY 1967, l. c. Bd. VI, S. 172) Blatt-PA fehlen, während sie bei Arten von *Coffea* s. str. vorhanden sind; in den Zweigen kommen PA überall vor; die übrigen Angaben dieser Arbeit verdienen wegen Mängel der verwendeten Methoden (z. B. Ellagsäurenachweis) keine Beachtung.

Purinbasen, speziell Coffein, kommen in Blättern (220), Früchten (225) und Samen (223, 226) aller Vertreter von *Coffea* s. str. in stark wechselnden Mengen (223) vor. Während des Reifens der Früchte wird ein Teil des gespeicherten Coffeins zum Theophyllin entmethyliert (225). Die Coffeinsynthese in der Kaffeepflanze läuft wie in der Teepflanze über Xanthosin; erstes methyliertes Purin ist 7-Methylxanthin (225 a). Weitere Purine kommen in organ- und taxoncharakteristischer

Verteilung vor (223, 225 b); so fanden beispielsweise WANNER et al. (225 b) bei der Analyse der Blätter und Früchte von 26 *Coffea*-Taxa in jungen Blättern von 4 Taxa 0,01–2% neue Harnsäurederivate, O (2), 1,7-Trimethyl- und 1,3,7,9-Tetramethylharnsäure; bei 23 Arten von Madagascar waren diese Purine nicht nachweisbar.

Interessant sind die Samenditerpene. Harn von Kaffeetrinkern enthält ein mit Atractyligenin isomeres Norditerpen; im untersuchten Röstkaffee kommt ein Atractyligeninglykosid vor, das nach enzymatischer Spaltung 0,1% (bezogen auf den Röstkaffee) Atractyligenin lieferte (227). Später konnten die Kaffee-Atractyloside aus grünen *C. arabica*-Bohnen isoliert werden; es wurden 0,02% 2-Glucosylattractyligenin,  $C_{25}H_{38}O_9$  (A), und 0,02%  $C_{36}H_{56}O_{15}$ , das 3'-Glucosid des 2'-Isovaleriansäureesters von A, erhalten (228). Aus Samen von *C. vianneyi* wurde der neue Bitterstoff Mascarosid,  $C_{26}H_{36}O_{11}$ , isoliert; er liefert bei saurer Hydrolyse ein Anhydrogenin,  $C_{20}H_{24}O_5$ ; Mascarosid selber ist das 17-Glucosid des 2-Oxo-15,16-dihydroxycafestols; Cafestol kommt übrigens im Unverseifbaren dieser Samen ebenfalls vor (229). Das Cafamarin aus *C. buxifolia* (vgl. Bd. VI, S. 171) besitzt eine sehr ähnliche Struktur (229).

#### Chemotaxonomische Betrachtungen

Den Angaben in Bd. VI auf S. 172–174 ist kaum etwas zuzufügen.

Noch stets sind viele Gattungen der Familie in chemischer Hinsicht gänzlich unbekannt.

Das Exostemin ist ein Neoflavonoid (4-Phenylcumarin); solche kommen bei einigen verwandten lateinamerikanischen Gattungen vor, welche auch zur Ablagerung von Cucurbitacinen in den Rinden neigen.

Die Gerbstoffe sind, wie erwartet, anscheinend durchwegs oligo- bis polymere Proanthocyanidine.

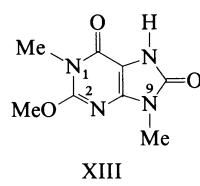
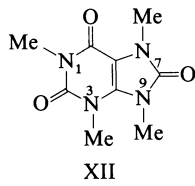
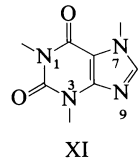
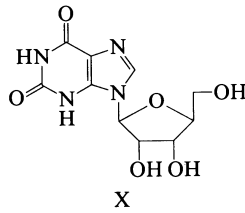
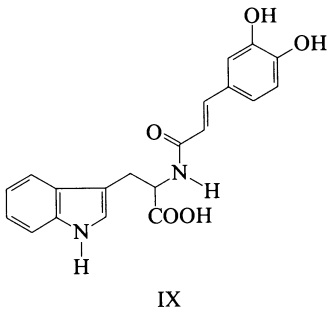
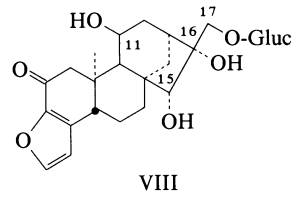
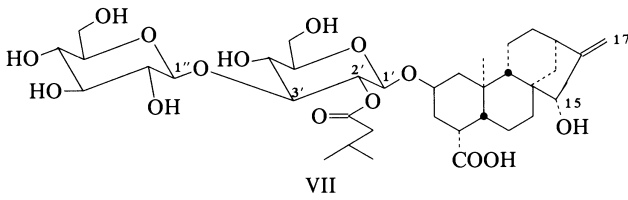
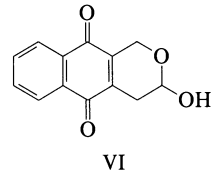
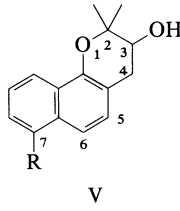
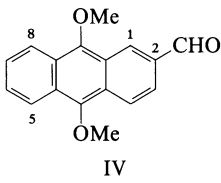
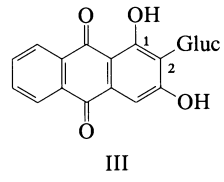
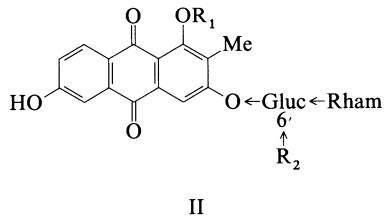
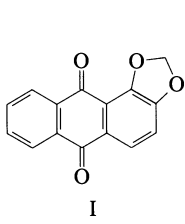
Das angebliche Vorkommen von 7 $\alpha$ -Acetoxydihydromilinin in Samen von *Uncaria gambir* (230) kann gestrichen werden (vgl. sub Limonoide bei *Rutaceae*).

In serologischer Hinsicht stehen die Rubiaceen einerseits den Cornaceen, Nyssaceen und Caprifoliaceen und andererseits den Gentianaceen, Asclepiadaceen und Apocynaceen (Loganiaceen nicht geprüft) nahe; mit den Magnoliaceen, Phytolaccaceen und Umbelliferen wurde keine serologische Ähnlichkeit beobachtet; innerhalb der Rubiaceen weist das serologische Verhalten auf eine recht isolierte Stellung der Gattungen *Asperula* und *Galium* (231). In großen Linien stehen die serologischen Ergebnisse in Übereinstimmung mit den durch die chemischen Merkmale, speziell Iridoide im weitesten Sinne, indizierten Verwandtschaftsbeziehungen der Rubiaceen.

#### Literatur

- (1) S. P. DARWIN, *The subfamilial, tribal and subtribal nomenclature of Rubiaceae*, Taxon 25, 595–610 (1976). ● (2) W. R. ANDERSON, *A morphological hypothesis for the origin of heterostyly in the Rubiaceae*, Taxon 22, 537–542 (1973). ● (3a) CH. PUFF, *The delimitation of the tribe Antho-*





*spermeae* and its affinities to the *Paederieae* (Rubiaceae), Bot. J. Linn. Soc. 84, 355–377 (1982). ● (3b) CH. PUFF, *A biosystematic study of the African and Madagascan Rubiaceae-Anthospermeae*, Plant Syst. Evol., Supplementum No 3 (1986), 535 S. ● (4) H. T. HORNER, Jr., and R. E. WHITMOYER, *Raphid crystal cell development in leaves of Psychotria punctata* (Rubiaceae), J. Cell Sci. 11, 339–355 (1972). ● (5) H. G. RICHTER and U. SCHMITT, *Unusual crystal formation in secondary xylem of Cosmocalyx spectabilis Standley*, IAWA Bull. n.s. 8, 321–329 (1987). ● (6) M. GUEDES, *Intrusive hair sclereids in Jovetia* (Rubiaceae), Bot. J. Linn. Soc. 71, 141–144 (1975). ● (7) N. R. LERSTEN, *Colleter morphology in Pavetta, Neorosea and Tricalysia* (Rubiaceae) and its relationship to the bacterial leaf nodule symbiosis, Bot. J. Linn. Soc. 69, 125–136 (1974): Abb. von Kolleterentypen in der Familie; *Colleter types in Rubiaceae, especially in relation to the bacterial leaf nodule symbiosis*, ibid. 71, 311–319 (1975). ● (8) J. C. B. MOENS, *De kinacultuur in Azië 1854 tot en met 1882*, Ernst en Co, Batavia 1882. 393 S. + XXXI Tafeln. ● (9) R. HEGNAUER, *Arzneipflanzen, gestern, heute und morgen*, Planta Medica 34, 1–25 (1978): *Cinchona* S. 11–19. ● (10) A. SHARMA et al., *Ipecac: A review*, CROMAP 8, 182–191 (1986); *Cephaelis acuminata* und *C. ipecacuanha*; 103 Literaturhinweisen. ● (11) *Rudolf Mansfelds Kulturpflanzenverzeichnis* (vgl. Ref. [1], S. 372 von Bd. VIII): S. 1089–1101, 1872; hier für die kultivierten *Cinchona*-Arten folgende Synonymie angenommen: *C. officinalis* L. (= *C. calisaya* = *C. ledgeriana* [so als Chemocultivar von *C. officinalis* aufgefaßt]) und *C. pubescens* Vahl (= *C. succirubra*). ● (12) A. BOUQUET et A. FOURNET, *Fitoterapia* 46, 244 (1975): Chinone aus Wurzeln von *Stelecantha cauliflora* und *Commitheca liebrechtsiana*; Alkaloide Harman, Pauridianthin und Pauridianthin und ein Chinon aus *Pauridiantha callicarpoides* (aus Wurzelrinde auch 3% Scopoletin) und *P. viridiflora*; auch untersucht *P. dewevrei* (ähnliche Inhaltstoffe) und die praktisch alkaloidfreien *P. canthiflora*, *mayumbensis* und *pyramidata*. ● (13) R. R. PARIS et H. JACQUEMIN, *Sur quelques Rubiacées malgaches*, *Plantes Méd. Phytothérapie* 9, 118–124 (1975): 15 Taxa bearbeitet; meistens Wurzeln, Stamm und Blatt; keine Alkaloide und cyanogenen Glucoside beobachtet; Chinone in Wurzeln von *Anthospermum*-, *Carpobalea*-, *Gomphocalyx*-, *Oldenlandia*-, *Otiophora*-, *Paederia*- und *Trianolepis*-Sippen nachgewiesen; Blattflavonoide meistens auf K, Q und IRh basiert; bei *A. emirensis* auch M; PA häufig; bei *Otiophora scabra* Saponine vorhanden. ● (14) R. ANDRÉ et al., *Recherches phytochimiques sur quelques Rubiacées malgaches*, ibid. 10, 233–242 (1976): Chinone bei 4 *Danais*-Herkünften; 1–6 chromogene Iridoide bei allen geprüften Sippen, i.e. *Anthospermum* spec., *Borreria stricta* und *verticillata*, *Carpobalea* spec., *Danais fragrans*, *Gaertnera* spec., *Oldenlandia* spec., *Paederia* spec. ● (15) P. GRENAND et al., S. 501–505 von Ref. [10] sub *Moraceae*: Alkaloide bei 15 von 17 geprüften Arten vorhanden; Chinone fehlten bei allen; Iridoide bei *Borreria verticillata*, *Faramea guianensis*, *Genipa spruceana*, *Manettia coccinea*, *Psychotria platypoda* und *poeppingiana*; z.T. reichlich Saponine und PA nachgewiesen. ● (16) H. INOUE et al., *Chemotaxonomic studies of rubiaceous plants containing iridoid glycosides*, *Phytochemistry* 27, 2591–2598 (1988). ● (17) S. UESATO et al., *Phytochemi-*

Abb. 484. Einige weitere Anthracen- und Naphthalinderivate der Rubiaceen und einige Inhaltstoffe der Gattung *Coffea*

I = Antileukämisches Morindaparvin-A,  $C_{15}H_8O_4$ , aus *Morinda parviflora* ● II = drei Anthrachinonglykoside aus Wurzeln von *Rubia akane* und *cordifolia* ( $R_1 = R_2 = H$ ;  $R_1 = H$ ,  $R_2 = Ac$ ;  $R_1 = Ac$ ,  $R_2 = H$ ) ● III = Rubianin,  $C_{20}H_{18}O_9$ , ein 1,3-Dihydroxy-2-C-glucosyl-anthrachinon aus Wurzeln von *Rubia tinctorum* ● IV = Anthracenderivate Oruwal,  $C_{17}H_{14}O_3$ , und Oruwalol (OH in 5- oder 8-Stellung),  $C_{17}H_{14}O_4$ , aus Rinde von *Morinda lucida* ● V = Faramol ( $R = H$ ),  $C_{15}H_{16}O_2$ , und Methoxyfaramol ( $R = OMe$ ),  $C_{16}H_{18}O_3$ , aus Holz von *Faramea cyanea* ● VI = Psychorubrin,  $C_{13}H_{10}O_4$ , aus *Psychotria rubra* ● VII–XIII = Inhaltstoffe der Gattung *Coffea*: VII = ein Kaffee-Attractylosid ● VIII = Mascarosid,  $C_{26}H_{36}O_{11}$ , Bitterstoff aus Samen von *Coffea vianneyi* ● IX = Kaffeoyltryptophan aus grünen Kaffeebohnen ● X–XIII = Purine des Coffein-Stoffwechsels von *Coffea*-Arten: X = Xanthosin ● XI = Xanthin (1,3,7 = H), Coffein (1,3,7-Trimethylxanthin), Theobromin (3,7-Dimethylxanthin), Theophyllin (1,3-Dimethylxanthin) und 7-Methylxanthin ● XII = 1,3,7,9-Tetramethylharnsäure ● XIII = O(2),1,9-Trimethylharnsäure

stry 25, 2515 (1986). ● (18) H. INOUE et al., *Gaschromatography and gaschromatography-mass spectrometry of iridoid and secoiridoid glucosides*, J. Chromatogr. 118, 201–216 (1976): Morronisid in Oktoberblättern von *Adina pilulifera* und Loganin, Secologanin, Swerosid und Secologanosid-11-methylester in Juniblättern von *A. racemosa* nachgewiesen. ● (19) K. INOUE et al., Chem. Pharm. Bull. 29, 981 (1981): 41 mg Secologanin aus 3,88 g frischen Zweigen von *A. pilulifera*; Morronisid nicht beobachtet. ● (20) D. SAINTY et al., Planta Medica 42, 260 (1981): Asperulin, Daphyllosid, Feretosid und 4 Asperulinderivate aus Wurzelrinde. ● (21) I. KUBO and K. NAKANISHI, S. 179 in P. A. HEDIN (ed.), A.C.S. Symposium Series 62, Amer. J. Chem. Soc., Washington D.C. 1977: C<sub>8</sub>-Iridoid Unedosid aus Rinde (N. B. Unedosid- und Crotepoxid-Formeln verwechselt). ● (22) H. ACHENBACH et al., Tetrahedron Letters 21, 3677 (1980); Phytochemistry 20, 1591 (1981): Shanzhisidmethylester und entsprechendes Diglucosid, das Shanzhisidmethylestergentiobiosid genannt wurde, aus Rinde; gleichzeitig Mannit, Scopoletin, Orcinolmonomethylether (aus epiphytischen *Lichenes*?), Roseosid und wenig Indol isoliert. ● (23) K. SCHNEIDER et al., Sci. Pharm. (Wien) 54, 339 (1986): Aus Ipecacuanha-Wurzeln Saccharose, Ipecosid und lactonoides Iridoidaglykon isoliert. ● (24) J. L. LOPEZ et al., J. Nat. Prod. 51, 829 (1988). ● (25) J. A. GARBARINO et al., J. Nat. Prod. 48, 992 (1985): Asperulin und Desacetylasperulin aus Holz. ● (26) P. DELAVEAU et al., Compt. Rend. 279C, 613 (1974); F. BAILLEUL et al., Phytochemistry 16, 723 (1977); Planta Medica 37, 316 (1979): Feretosid, Gardosid, Geniposidsäure, Desacetylasperulinsäure, Apodanthosid und sein Ethylester und Ixosid-11-methylester aus Rinde; Plantes Méd. Phytothérapie 13, 260 (1979); Phytochemistry 19, 2763 (1980): Blätter iridoidfrei; aus Blüten noch Geniposid und Apodantherosid. ● (27) M. J. BORISOV and I. G. ZOZ, *A contribution to the chemotaxonomy of Galium species*, Rast. Resur. 11, 175–184 (1975): Asperulin und Monotropein; ferner Flavonole, Flavone, Cumarine und Chlorogensäuren; 51 Species. ● (28) D. CORRIGAN et al., Phytochemistry 17, 1131 (1978): Asperulin und Monotropein bei 12 *Galium* s.l. (*Galium*, *Asperula*, *Cruciata* s. Flora Europaea)-Arten; auch Analyse *Galium*-Glucosid von KOOIMAN; ist wahrscheinlich verunreinigte Desacetylasperulinsäure; auch Alkan-Muster. ● (29) K. BOCK et al., Acta Chem. Scand. B 30, 743 (1976): Asperulin, Secogaliosid und Arbutin aus *G. album* (= *G. mollugo* subsp. *erectum* = tetraploider Formenkreis der *G. mollugo*-Gruppe); Secogaliosid fehlte bei *G. aparine*, *palustre*, *uliginosum*, *verum* und *G. album* × *G. verum*. ● (30) A. BIANCO et al., Gazz. Chim. Ital. 108, 13 (1978): Asperulin, Monotropein und Monotropeinmethylester (= Galiosid) aus *G. mollugo* s.l. ● (31) C. IVARONE et al., Phytochemistry 22, 175 (1983): Mollugosid aus *G. mollugo* s.l. ● (32) S. UESATO et al., Phytochemistry 23, 2535 (1984): Noch 10-Hydroxyloganin, Gardenosidsäure und 10-Hydroxymorronisid aus *G. mollugo* s.l. ● (33) K. BÖJTJE-HORVATH et al., Tetrahedron Letters 23, 965 (1982); Phytochemistry 21, 2917 (1982): Asperulin, Monotropein, Scandosid, Desacetylasperulinsäure, Asperulinsäure und ihr Methylester (= Daphyllosid), Geniposidsäure und Iridoid V1 (= 10-*p*-Dihydrocumarat von Desacetylasperulin) aus *G. verum*. ● (34) FATMA ERGUN et al., J. Liquid Chromatogr. 7, 1685 (1984): Monotropein, Asperulosid und Aucubin (erstmalig für Rubiaceen angegeben) aus Kraut und unterirdischen Teilen von *Cruciata taurica* (= *Galium coronatum*) isoliert. ● (35) FATMA ERGUN and B. SENER, J. Fac. Farm. Gazi 3, 59 (1986): Monotropein und Asperulin Haupt-Iridoide bei türkischem *Galium aparine*, *incanum*, *humifusum*, *rotundifolium*, *spurius* und *verum*; daneben etwas Aucubin (bis 3,4% der Totaliridoide). ● (36) T. ENDO and H. TAGUCHI, Chem. Pharm. Bull. 21, 2684 (1973): Aus Früchten Geniposid und Genipingentiobiosid; H. INOUE et al., J. Pharm. Soc. Japan 94, 577 (1974); Phytochemistry 13, 2219 (1974): Aus Früchten noch Shanzhisid, Gardenosid, Gardosid, Desacetylasperulinsäuremethylester und Geniposidsäure und aus Blättern Geniposid und Gardenosid; Y. TAKEDA et al., Chem. Pharm. Bull. 24, 2644 (1976): Aus Früchten 10-Acetylgeniposid und Pikrocrocinsäure; M. MIAGOSHI et al., Planta Medica 53, 462 (1987): Geniposid und Gardenosid sind Hauptiridoide; säurekatalysierte Umlagerung von Gardenosid in das 6-Epimerengemisch Scandosidmethylester + Desacetylasperulinsäuremethylester; H. OHASHI et al., Agric. Biol. Chem. 50, 2655 (1986): Fungistatisches Cerebinal (vgl. XIII auf S. 62 von Bd. VIII) aus in Benzol bewahrten Frischblättern; ist Autolyseprodukt; M. NISHIZAWA et al., Chem. Pharm. Bull. 34, 1419 (1986); 35, 2133 (1987); 36, 87 (1988): Pharmakologisch aktive Iridoide von *Gardenia fructus* sind Geniposid-

sid und Genipingentiobiosid (Diuretica, Cholagoga) und 6''-*p*-Cumaroylgenipingentiobiosid (Lipoxigenase-Hemmer); ferner eine Reihe von Chinasäureestern mit phenolischen Zimtsäuren und Crocin und Rutin isoliert. ● (37) E. M. AHMED et al., *Fitoterapia* 56, 354 (1985): Geniposid aus Fruchtpulpa. ● (38) S. FUJIKAWA et al., *Tetrahedron Letters* 28, 4699 (1987). ● (39) F. FERRARI et al., *J. Nat. Prod.* 49, 1150 (1986): Aus Wurzeln Swerosid, Morronosid, Chinovasäure, Chinovasäure-3-fucosid und 5-Carboxystrictosidin. ● (40) S. TAKAGI et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 101, 657 (1981): Isolation von 6 Iridoiden, worunter Asperulin und Scandosid. ● (41) J.-T. HUANG, *Arch. Pharm.* 314, 831 (1981); Y. NISHIHAMA et al., *Planta Medica* 43, 28 (1981): Asperulin und 6-*p*-Cumarat, 6-*p*-Methoxycinnamat und 6-Ferulat von Scandosidmethylester. ● (41 a) A. RUMBERO-SÁNCHEZ and P. VAZQUEZ, *Heterocycles* 27, 2863 (1988). ● (42) Y. TAKEDA et al., *Phytochemistry* 14, 2647 (1975): Geniposidsäure, Ixorosid, Ixosid. ● (43) J. NUÑES-ALARCON et al., *Rev. Latinoamer. Quim.* 18, 9 (1987): Asperulin, Rutin und zwei IRh-3-glykoside. ● (44) H. E. A. SAAD et al., *Tetrahedron Letters* 29, 615 (1988). ● (45) O. LEVAND and H. O. LARSON, *Planta Medica* 36, 186 (1979): Auch Capron- und Caprylsäure aus frischen Früchten. ● (46) E. K. ADESOGAN, *Phytochemistry* 18, 175 (1979): Oruwacin aus Jungblättern am Ende der Regenzeit (Nigeria). ● (47) Y. TAKEDA et al., *Phytochemistry* 16, 1401 (1977): Mussaenosid (identisch mit *Veronica*-Iridoid Ladrol) und Shanzhisidmethylester aus Blatt und Frucht. ● (48) A. O. ADEYOYE and R. D. WAIGH, *Phytochemistry* 22, 975 (1983). ● (49) J. PURDY and S. MCLEAN, *Tetrahedron Letters* 1976, 2510. ● (50) ATTA-UR-RAHMAN et al., *Planta Medica* 54, 461 (1988). ● (51) H. LUDWIG et al., *Rev. Latinoamer. Quim.* 9, 21 (1978): Asperulin und Ursolsäure aus Kraut. ● (52) SUSAN TAFUR et al., *J. Nat. Prod.* 39, 261 (1976). ● (53) G. J. KAPADIA et al., *Tetrahedron Letters* 1979, 1937. ● (54) Y. N. SHUKLA et al., *Phytochemistry* 15, 1989 (1976). ● (54 a) D. GOURNELIS et al., *J. Nat. Prod.* 52, 306 (1989). ● (55) P. D. L. CHAO and G. H. SVOBODA, *J. Nat. Prod.* 43, 571 (1980): Posoquenin und Latifonin aus Blatt. ● (56) S. UESATO et al., *Phytochemistry* 21, 353 (1982): Gardenosid, 10-Dehydrogardenosid und ein davon abgeleitetes Dimer, Randidosid und weitere Iridoide aus beblätterten Zweigen. ● (57) O. P. SATI et al., *Phytochemistry* 25, 2658 (1986): 10-Methylester von Ixosid aus Blatt. ● (58) D. SAINTY et al., *J. Nat. Prod.* 45, 676 (1982): Feretosid, Gardenosid, 10-Caffeoyldaphyllosid und Desacetylasperulinsäure aus Rinde. ● (59) E. DAVIOUD and F. BAILLEUL, *Planta Medica* 54, 87 (1988): Gardenosid, Desacetylasperulinsäure und ihr Methylester aus Rinde. ● (60) S. R. JENSEN, *Phytochemistry* 22, 1761 (1983): Geniposid und Gardenosid aus Blatt und Früchten; aus Früchten außerdem Mussaenosid, Scandosidmethylester und als Spaltprodukte von Geniposid und Gardenosid Genipin und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Gardiol. ● (61) Y. TAKEDA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 24, 1216 (1976): Tarennosid, Ixosid und Geniposidsäure aus beblätterten Zweigen. ● (62) S. DAMTOFT et al., *Biochem. Soc. Trans.* 11, 593–594 (1983): Einbau von 8-Epidesoxyloganinsäure in Iridoide der *Lamiiflorae* und von Desoxyloganinsäure in Asperulin bei *Theligonium*. ● (63) L. B. DE SILVA et al., *J. Nat. Prod.* 50, 1184 (1987): Scandosidmethylester aus Holz. ● (64) Y. TAKEDA et al., *Phytochemistry* 16, 1300 (1977): Gardenosid, Tarennosid, Geniposidsäure und Methyl-desacetylasperulinat aus Blatt. ● (65) S. SIBANDA et al., *Phytochemistry* 28, 1550 (1989): Aus Wurzelrinde auch Gardenosid und Desacetylasperulinsäure (als Peracetate isoliert) erhalten. ● (66) J. D. PHILLIPSON et al., *Chemotaxonomic significance of alkaloids in the Nandinae s.l.*, *J. Nat. Prod.* 45, 145–162 (1982). ● (67) S. R. HEMINGWAY and J. D. PHILLIPSON, *Alkaloids of the Rubiaceae*, S. 63–90 in J. D. PHILLIPSON and H. D. ZENK (eds), l. c. Bd. VII, S. 35: Über das S. 84 erwähnte Biflorin berichtete BOIT (1961: l. c. Bd. I, S. 33), daß es sich um Protopin gehandelt hatte, und daß es aus einer *Fumaria*-Art, nicht aus *Oldenlandia biflora*, gewonnen worden war. ● (68) M. V. KISAKÜREK et al., Ref. [1] in Bd. VIII, S. 57. ● (69) K. L. STUART and R. B. WOO-MING, *Tetrahedron Letters* 1974, 3852: Auch Harman isoliert. ● (70) J. LEVESQUE et al., *Compt. Rend.* 280C, 593 (1975); *Fitoterapia* 48, 5 (1977); *Tetrahedron* 38, 1417 (1982); *J. Nat. Prod.* 46, 619 (1983). ● (71) F. HOTELLIER et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 11, 106 (1977): Isovincosidlactam. ● (72) S. S. HANDA et al., *J. Nat. Prod.* 46, 325 (1983). ● (73) F. HOTELLIER et al., *Planta Medica* 35, 242 (1979). ● (74) N. AIMI et al., *Tetrahedron Letters* 26, 5298 (1985): Auch von *Ophiorrhiza kuroiwai* bekannt. ● (75) R. T. BROWN and A. A. CHARALAMBIDES, *J. C. S. Chem. Commun.* 1974, 553. ● (76) N. AIMI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 30, 4046 (1982): Auch Vallesiachotamin, Rhyncho-

phyllin, Corynoxin und Isocorynoxin isoliert. ● (77) G. MASSIOT and C. DELAUDE, *African Strychnos alkaloids*, *The Alkaloids* 34, 211–329 (1988). ● (78) F. HOTELLIER et al., *Phytochemistry* 14, 1407 (1975); D. B. REPKE et al., *Tetrahedron* 45, 2541 (1989): Synthesen; Indolopyridonaphthyrindine bekannt aus den Gattungen *Anthocephalus*, *Mitragyna*, *Nauclea*, *Uncaria* und *Strychnos*. ● (79) R. T. BROWN et al., *Tetrahedron Letters* 1976, 1629: Cadamin- und Isocadamin; JAHANGIR et al., *Tetrahedron* 43, 5761 (1987): Synthesen; Verbreitung der Indolopyridonaphthyrindine. ● (79 a) M. ZECHES et al., *J. Nat. Prod.* 48, 42 (1985): Auch Strictosamid und Chinovasäureglykoside. ● (80) LIN MAO et al., *Planta Medica* 45, 145 (1982). ● (81) N. ATMI et al., *Hydrolytic degradation of  $\beta$ -carboline-type monoterpenoid gluco indole alkaloids: a possible mechanism for harman formation in Ophiorrhiza and related rubiaceous plants*, *Chem. Pharm. Bull.* 34, 3064 (1986): Lyalosidsäure, 10-Hydroxylyalosidsäure (A) und 6-Hydroxyharman (B) aus *Ophiorrhiza japonica*; Bildung von B aus A bei Behandlung mit Emulsin. ● (82) J. D. PHILLIPSON et al., *Alkaloids of Uncaria*. V *Their occurrence and chemotaxonomy*, *J. Nat. Prod.* 41, 503–570 (1978). ● (83) W. H. M. W. HERATH et al., *Phytochemistry* 18, 1385 (1979): Formosanin, Mitraphyllin, Roxburghin-D und -X (= neues Stereoisomer von -D) aus Rinde von *Uncaria elliptica* (*U. dasyneura*). ● (84) K. ENDO et al., *Planta Medica* 49, 188 (1983): Hypotensive Inhaltsstoffe der Droge „Chotoko“ (klimmende Stämme mit Klimmhaken einer *Uncaria*-Art Chinas) sind die Glucoalkaloide 3 $\alpha$ -Dihydrocadambin und 3 $\beta$ -Isodihydrocadambin; das ebenfalls isolierte Cadambin war wirkungslos. ● (85) E. J. SHELLARD, *Mitragyna: A note on the alkaloids of African species*, *J. Ethnopharmacol.* 8, 345–347 (1983): *M. ciliata*, *inermis*, *rubrostipulata* und *stipulosa*. ● (85 a) K. L. R. JANSEN and C. J. PRAST, *Ethnopharmacology of kratom and the Mitragyna alkaloids*, *J. Ethnopharmacol.* 23, 115–119 (1988). „Kratom“ = *M. speciosa* (Malaya, Thailand); Blätter werden als Opium(und Cocablatt)-Ersatz gekaut. ● (85 b) R. A. JACQUES and J. LEVESQUE, *The alkaloids from Pauridiantha*, *The Alkaloids* 30, 223–249 (1987). Übersicht über die z. T. etwas abweichenden (vgl. Bd. VI, S. 142) Alkaloide dieser afrikanischen Gattung; Anklänge an *Nauclea* und an *Strychnos*. ● (86) R. VERPOORTE et al., *Cinchona alkaloids*, *The Alkaloids* 34, 331–398 (1988). ● (87) CHRISTIANE KAN-FAN et al., *Phytochemistry* 24, 2773 (1985): Art von Neukaledonien. ● (88) M. H. BRILLANCEAU et al., *Tetrahedron Letters* 25, 2767 (1984). ● (89) C. E. RISDALE et al., *Hasskarls Cinchona barks*. 1. *Historical review*, *Reinwardtia* 10, part 2, 245–264 (1985). ● (90) S. S. HANDA et al., *Planta Medica* 50, 358 (1984). ● (91) A. ESTERL et al., *Planta Medica* 49, 244 (1983). ● (92) G. M. HATFIELD et al., *An investigation of Panamanian Ipecac: Botanical source and alkaloid analysis*, *J. Nat. Prod.* 44, 452–456 (1981). ● (93) T. ARNASON et al., *Phytochemistry* 22, 594 (1983). ● (94) L. RIVIER and J.-E. LINDGREN, Ref. [5] sub *Malpighiaceae*; D. J. MCKENNA et al., Ref. [9] sub *Malpighiaceae*. ● (95) FRANCINE LIBOT et al., *J. Nat. Prod.* 50, 468 (1987); Hodgkinsin und Calycosidin aus *Calycodendron milnei*; Quadrigemin-C, Isopsychotridin-A und -B, Psychotridin und Hodgkinsin aus *Psychotria oleoides*. ● (96) T. HINO and N. NAGAKAWA, *Chemistry and reactions of cyclic tautomers of tryptamines and tryptophans*, *The Alkaloids* 34, 1–75 (1988): Speziell S. 41–46; Chimonanthin auch aus *Palicourea dominguensis* bekannt. ● (97) J. FRIDRICHSON et al., *Tetrahedron* 30, 85 (1974); K. P. PARRY and G. F. SMITH, *J. C. S. Perkin I* 1978, 1671: Trimeres Hodgkinsin und tetramere Quadrigemine-A und -B. ● (98) R. B. WOO-MING and K. L. STUART, *Phytochemistry* 14, 2529 (1975): Nur Calycanthin aus beblätterten Zweigen; früher (eid., *Tetrahedron Letters* 1974, 3853) aus Pflanzen vom selben Fundort Alkaloide Palinin, Palidimin und Harman erhalten. ● (99) T. NAKANO and A. MARTIN, *Planta Medica* 30, 186 (1976): Chimonanthin und Calycanthin. ● (100) N. K. HART et al., *Austral. J. Chem.* 27, 639 (1974): Pentamerer Psychotridin aus *Psychotria beccarioides*. ● (101) A. ROTH et al., *Planta Medica* 52, 450 (1986): Tetramere Quadrigemine-A und -B und pentamerer Psychotridin und Isopsychotridin-C aus *Psychotria forsteriana*. ● (102) J.-J. POUSSET et al., *Phytochemistry* 12, 2308 (1973); F. TILLEQUIN et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1978, 826. ● (103) A. JÖSSANG et al., *Tetrahedron Letters* 1977, 4317; *Planta Medica* 43, 301 (1981). ● (104) K. K. PURUSHOTHAMAN and A. SARADA, *Phytochemistry* 20, 351 (1981). ● (105) F. BAILLEUL et P. DELAVEAU, *Compt. Rend.* 279C, 949 (1974). ● (106) H. ITOKAWA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 31, 1424 (1983); 32, 284 (1984); *Planta Medica* 50, 313 (1984): RA-III, -IV, -V, -VII; bei *Rubia tinctorum* nicht nachweisbar. ● (107) L. GRAN, *J. Nat. Prod.* 35, 461 (1972); 36, 174 (1973). ● (108) P. J. HOUGHTON, *The chromone alkaloids*,

The Alkaloids 31, 67–100 (1987). ● (109) E. SCHLITTLER and U. SPITALER, *Tetrahedron Letters* 1978, 2911: Aus Wurzelrinde von *Schumanniophyton problematicum* Schumanniophytin + zwei neue Piperidin-2-on-Noreugenin-Addukte. ● (110) J. I. OKOGUN et al., *Planta Medica* 49, 95 (1983); P. J. HOUGHTON and H. YANG, *Planta Medica* 51, 23 (1985); 53, 262, 264 (1987); 54, 239 (1988): Viele Chromonalkaloide, worunter auch die Meliaceen-Base Rohitukin (VII auf Abb. 418), aus Wurzel- und Stammrinde von *Sch. magnificum*; Rinden und Blatt auch viel Trigonellin. ● (111) D. N. AKUNYILI and P. I. AKUBUE, *Schumannioside, the antisnake venom principle from the stem bark of Schumanniophyton magnificum*, *J. Ethnopharmacol.* 18, 167–172 (1986). ● (112) B. SENER and FATMA ERGUN, *Gazi Ecz. Fak. Der. (J. Fac. Pharm. Gazi)* 5, 33–40 (1988). ● (113) F. MALAISSE et al., *Bull. Jard. Bot. National Belg.* 49, 165–177 (1979). ● (114) K. KOIKE et al., *J. Nat. Prod.* 42, 680 (1979); A. A. FREER et al., *Tetrahedron* 36, 1167 (1980): Zytotoxisches Panamensin und inaktives Rondeletin aus Stamm. ● (115) RACHEL MATA et al., *Phytochemistry* 27, 1887 (1988); *J. Nat. Prod.* 51, 836 (1988): Ursol-, Oleanol-, 23-Hydroxyursolsäure, Cucurbitacin-E und weitere Cucurbitacine und Cucurbitacinglucoside (u. a. Arvenin-I) aus beblätterten Zweigen. ● (116) MARIA TERESA REGUERO et al., *J. Nat. Prod.* 50, 315 (1987): 23,24-Dihydrocucurbitacin-F und dessen 25-Acetat als Rindenbitterstoffe; Vermutung, daß Cucurbitacine auch in bitteren Rinden von verwandten Gattungen (z. B. *Contaportia*, *Contarea*, *Exostema*, *Portlandia*) vorhanden sein dürften. ● (117) X. REN-SHENG et al., *Huaxue Xuebao* 45, 301 (1987); *Ex Nat. Prod. Updates* No 1073 (1987). ● (118) T. BIFTU and R. STEVENSON, *J. C. S. Perkin I* 1978, 360. ● (119) M. ARISAWA et al., *J. Nat. Prod.* 49, 1114 (1986). ● (120) N. AIMI et al., *Tetrahedron* 37, 983 (1981); *Chem. Pharm. Bull.* 31, 3765 (1983). ● (121) S. K. SRIVASTAVA, *Canad. J. Chem.* 61, 1827 (1983): Aus dem Stamm Octacosanol,  $\alpha$ -Amyrin und Saponin (= 3-Rhamnoxylosid) mit 5,22-Stigmastadienol als Sapogenin. ● (122) N. BANERJI and N. L. DUTTA, *Indian J. Chem.* 14B, 614 (1976): Cincholsäure (Bd. VI, S. 145)-3-gluco-rhamno-glucosid aus Stammrinde; weitere Saponine vide N. BANERJI, *J. Indian Chem. Soc.* 55, 275 (1978). ● (123) PATRICIA MENU et al., *Ann. Pharm. Franç.* 34, 427 (1976); J.-L. POUSSET et al., *Planta Medica* 47, 40 (1981): Hat ichthyotoxische Rinde und Früchte; Saponine mit Oleanolsäure als Hauptsapogenin; daneben kommt in Hydrolysaten Cochalsäure (das 16-Epimer der Echinocystsäure) vor. ● (124) K. M. NEELAM et al., *Fitoterapia* 58, 135 (1987): Ursolsäure, Flavonoide und Öl aus Samen. ● (125) W. H. M. W. HERATH et al., *Phytochemistry* 18, 1385 (1979): Sitosterin, Chinovasäure und Acetylchinovasäure aus Rinde; K. MUKHERJEE and L. BOSE, *J. Indian Chem. Soc.* 52, 1112 (1975):  $\alpha$ -Amyrin und Saponin mit Oleanolsäure als Sapogenin aus Rinde; T. K. CHATTERJEE et al., *ibid.* 59, 418 (1982): Acetyloleanolsäure. ● (126) S. DAN et al., *J. Indian Chem. Soc.* 59, 419 (1982): Sitosterin und Lupeol aus Blättern. ● (127) F. A. TOMÁS-BARBERÁN and K. HOSTETTSMANN, *Planta Medica* 54, 266 (1988): Betulinsäure aus Rinde; auch Blattflavonoide. ● (128) RACHEL MATA et al., *Rev. Latinoamer. Quim.* 19, 85 (1988): PS, Oleanol-, Ursol- und Rotundasäure (Bd. VIII, S. 66) aus beblätterten Zweigen. ● (129) G. C. S. REDDY et al., *Planta Medica* 32, 206 (1977); Oleanonaldehyd, Erythrodil (Bd. III, S. 328) und 19 $\alpha$ -Hydroxyerythrodil aus Rinde. ● (129a) BABADY-BILA and K. R. TANDU, *Monatshefte für Chemie* 118, 1195 (1987): Aus Wurzelrinde 3-Epi- $\beta$ -amyrin (Pulcherrol) und  $\beta$ -Amyrinacetat. ● (130) BABADY-BILA and K. R. TANDU, *Planta Medica* 54, 86 (1988): Aus Wurzelrinde Saponingemisch mit Oleanol- und 3-Epioleanolsäure und Hederagenin als Sapogeninen. ● (131) G. C. S. REDDY et al., *Phytochemistry* 14, 307 (1975); N. TEWARI and D. K. MUKHARAYA, *J. Indian Chem. Soc.* 64, 774 (1987): Saponine und PS aus Stammrinde; nach Verseifung Oleanol-, Siarésinol- und Spinosinsäure und Hederagenin isoliert. ● (132) E. M. AHMED et al., *Fitoterapia* 56, 354 (1985): PS,  $\beta$ -Amyrin und molluscizides Oleanolsäure-3-glucosid aus Fruchtpulpa; auch 0,7% Geniposid. ● (133) G. C. S. REDDY et al., *Phytochemistry* 12, 1831 (1973): PS und Saponine mit Oleanolsäure, Hederagenin und Gypsogensäure (Bd. VIII, S. 218) als Sapogeninen. ● (134) M. P. SOUSA et al., *Phytochemistry* 23, 2589 (1984); M. E. O. MATOS et al., *ibid.* 25, 1419 (1986): Chinovasäure-3-glykoside, Hederagenin und sein Ursen-Isomer und Rotundasäure aus Wurzeln. ● (135) J. BHATTACHARYYA and M. Z. DE ALMEIDA, *J. Nat. Prod.* 48, 148 (1985); RITA QUINO et al., *Phytochemistry* 28, 199 (1989): PS, Chinovasäureglykoside (auch bidesmosidische) und Rotundasäure. ● (136) T.-I. Ho et al., *Phytochemistry* 25, 1988 (1986): Alkane, PS, Oleanol- und Ursolsäure

und Anthrachinone aus Kraut. ● (137) T. KIKUCHI et al., Chem. Pharm. Bull. 32, 3906 (1984): 19 TRI aus Zweigen, worunter das Ursenanalogon von Hederagenin. ● (138) D. W. BISHAY et al., Fitoterapia 59, 397 (1988): PS, Chinovasäure und 2 Glykoside und 3-Dehydrochinovasäure (3-Oxochinovasäure) aus Rinde. ● (139) M. ZECHS et al., J. Nat. Prod. 48, 42 (1985): Chinovasäure-3-glucosid und -fucosid aus Wurzelrinde. ● (140) T. KURIHARA et al., J. Pharm. Soc. Japan 95, 1380 (1975): Uronsäure aus Früchten; auch K, Q, Kaffeesäure, Methylsalicylat, Benzylalkohol, Dimethylsulfid u. a. isoliert. ● (141) S. DAN and S. S. DAN, Fitoterapia 57, 445 (1986): Bauerenol und sein Acetat, Friedelin, Betulin, Betulinsäure,  $\alpha$ -Amyrin und Ursolsäure aus Blättern. ● (142) K.-L. LEE et al., Planta Medica 54, 308 (1988): Ursolsäure aus Ganzpflanzen. ● (143) I. L. N. MURTY et al., Phytochemistry 28, 276 (1989): Aus Wurzelrinde PS,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin, 1-Oxo- $\beta$ -amyrin und Oleanolsäuresaponine; Pomolsäure = Randalinsäure-A. ● (144) S. SOTHEESWARAN et al., Phytochemistry 28, 1544 (1989): Aus Früchten Randianin (Oleanolsäure-3-diglucosid). ● (145) O. P. SATI et al., Planta Medica 52, 381 (1986): Molluscizide Saponine mit Oleanolsäure als Sapogenin aus Blättern. ● (146) Eid., ibid. 53, 530 (1987): Gleichartige Saponine aus Früchten. ● (147) A. K. SALUJA and D. D. SANTANI, Planta Medica 52, 72 (1986): Oleanolsäure-3-xylosid aus Fruchtpulpa. ● (148) M. A. PIJEWSKA and R. S. THAKUR, Planta Medica 32, 229 (1977): Saponin mit Pomolsäure (Randalinsäure-A) als Sapogenin; auch Scopoletin isoliert. ● (149) O. P. SATI et al., Phytochemistry 28, 575 (1989): Oleanolsäuresaponine aus Früchten. ● (150) H. K. DESAI et al., Indian J. Chem. 11, 840 (1973): Ursolsäure aus Blättern; auch Scopoletin aus Rinde von *Hymenodictyon obovatum*. ● (151) S. K. TALAPATRA et al., Phytochemistry 20, 1923 (1981): Rubifol- und Rubicumarsäure aus Ganzpflanzen. ● (152) W. H. M. W. HERATH et al., Phytochemistry 17, 1979 (1978): Ursolsäurederivate Uncariarsäure, Diketo- und Diacetyluncariarsäure aus Holz. ● (153) R. CERRI et al., J. Nat. Prod. 51, 257 (1988): 3 Chinovasäureglykoside aus Rinde. ● (154) L. PIJEWSKA, Pol. J. Pharmacol. 25, 465 (1973). ● (154a) A. CHATTERJEE et al., Indian J. Chem. 19B, 421 (1980). ● (155) R. A. WEEKS et al., J. Nat. Prod. 40, 515 (1977). ● (156) R. T. BROWN et al., J. C. S. Perkin 1 1975, 1776. ● (157) S. MATSUDA et al., Chem. Pharm. Bull. 32, 5066 (1984); T. KIKUCHI et al., ibid. 33, 1444 (1985). ● (158) Y. ASHEERVADAM et al., Fitoterapia 57, 231 (1986): Umbelliferon und 1 % seines Apiosylglucosids (Adicardin) aus Wurzelrinde. ● (159) P. S. RAO et al., J. Nat. Prod. 51, 959 (1988): 0,12% Hymexelsin (= 6'-Apiosylscopolin) aus Rinde. ● (160) REINA WOLFF-EGGERT und O. SCHIMMER, Arch. Pharm. 312, 262 (1979): In Blättern Scopoletin, Kaffee- und Chlorogensäure nachgewiesen. ● (161) A. K. BASHIR et al., Fitoterapia 52, 273 (1981); 57, 190 (1986): Aus Rinde und Wurzeln Scopoletin, Scopolin, Umbelliferon, Isoscopoletin und Syringasäure. ● (162) S. P. SATI et al., J. Nat. Prod. 52, 376 (1989). ● (162a) M. G. BORISOV and I. G. ZOZ, *A contribution to the chemotaxonomy of Asperula*, Rast. Resur. 11, 52–59 (1975): Flavonol- und Flavonglykoside, Chlorogensäuren, Umbelliferon und Scopoletin bei 33 Arten. ● (163) R. D. WILSON, *Chemotaxonomic studies in Rubiaceae*. 1 and 2, New Zeal. J. Bot. 17, 113–116 (1979); 22, 195–200 (1984): Blattflavonoide von 47 *Coprosma*-Taxa; Glykoside von K, Q, M, IRh, Ap und Lu; Lu-4'-glykoside bei *Coprosma colensoi*, *crenulata* und *obconica*. ● (164) C. PUFF, *Leaf flavonoids of Galium sect. Aparinoides (Rubiaceae)*, Plant Syst. Evol. 124, 57–66 (1975): Glykoside von K, Q, Ap, Lu und Diosmetin; *Galium trifidum*-, *obtusum*-, *antarcticum*- und *palustre*-Aggregate. ● (165) R. R. PARIS et M. DEBRAY, *Plantes Méd. Phytothérapie* 7, 135 (1973): Vitexin und Isovitexin aus Blättern. ● (166) M. K. BHAN et al., Indian J. Chem. 14B, 476 (1976): Lu aus Ganzpflanzen. ● (167) R. R. PARIS et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 22, 203 (1988): K, Q, Ap, Lu, Lu-7-gluc, Scopoletin und Kaffeesäure aus Kraut. ● (168) O. TZAKOU et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 22, 261 (1988): K, Q, Ap, Lu und Glykoside, Vitexin, Orientin, Kaffee- und Chlorogensäure, Scopoletin und Aesculetin. ● (169) M. I. BORISOV, Rast. Resur. 10, 66 (1974): Glykoside von Q, Ap, Lu und Diosmetin. ● (169a) M. I. BORISOV, *Khim. Prirod. Soedin. 1974*, 656: Glykoside von Ap, Lu, Diosmetin und K. ● (170) J. HINO and C. HARVALA, *Fitoterapia* 59, 156 (1988): K- und Q-glykoside. ● (171) D. K. M. LAKSHMI et al., Indian J. Pharm. Sci. 47, 122 (1985): Q, Hyperin, Rutin, Ferula- und Sinapinsäure und PS. ● (172) S. K. SRIVASTAVA et al., Indian J. Chem. 20B, 833 (1981); 22B, 1064 (1983); *Planta Medica* 48, 58 (1983); *Current Sci.* 55, 1069 (1986). ● (173) S. C. CHHABRA et al., *Phytochemistry* 16, 399, 1109 (1977): Und hier zitierte Literatur. ●

- (174) J. S. CHAUHAN et al., *Phytochemistry* 23, 2404 (1984). ● (175) N. ISHIKURA et al., *Z. Naturforsch.* 34c, 628 (1979). ● (176) A. A. GABRIEL y Q. T. JAIRO, *Rev. Latinoamer. Quim.* 17, 167 (1986). ● (177) J. B. HARBORNE et al., *Phytochemistry* 22, 2741 (1983). ● (178) G. REHER et al., *Planta Medica* 45, 145 (1982); *Phytochemistry* 22, 1524 (1983). ● (179) G. DELLE MONACHE et al., *Phytochemistry* 22, 1657 (1983); 23, 1813 (1984); *Nat. Prod. Updates* No 4994 (1988). ● (180) M. IINUMA et al., *Phytochemistry* 26, 3096 (1987): N. B. im „Key Word Index“ dieser Arbeit wird *Coutarea* irrtümlicherweise den Leguminosen zugeschrieben. ● (181) RITA AQUINO et al., *Phytochemistry* 27, 1827 (1988). ● (182) RACHEL MATA et al., *J. Nat. Prod.* 50, 866 (1987); 51, 851 (1988). ● (183) G. REHER and L. KRAUS, *J. Nat. Prod.* 47, 172 (1984); BERTA SOTO R. et al., *Spectros. Int. J.* 6, 123 (1988). ● (184) M. J. MOHAMMED and C. E. SEAFORTH, *Rev. Latinoamer. Quim.* 12, 72 (1981). ● (184a) D. N. DHAR and R. C. MUNJAL, *Current Sci.* 43, 479 (1974): Auch K, Q, Q-3-xyl (Reynoutriin) isoliert; nach A. G. R. NAIR und S. S. SUBRAMANIAN, *ibid.* 45, 21 (1976), enthalten die Blätter nicht Reynoutriin, sondern Avicularin (Q-3- $\alpha$ -arabinofuranosid). ● (185) G.-I. NONAKA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 30, 4268, 4277 (1982). ● (186) G.-I. NONAKA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 28, 3145 (1980). ● (187) R. WIJNSMA and R. VERPOORTE, *Anthraquinones in the Rubiaceae*, *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe* 49, 79–149 (1986). ● (188) K. INOUE et al., *Phytochemistry* 23, 307 (1984): Nachweis von 1,4-Dihydroxy-2-naphthoessäure als Zwischenprodukt auf dem Weg nach Anthrachinonen (Lucidin) und Naphthalinderivaten (Bisglucosid des 3-Prenyl-1,4-dihydroxy-2-naphthoessäuremethylesters, Mollugin) in Zellkulturen von *Galium mollugo*; E. LEISTNER, *Biosynthesis of plant quinones*, S. 403–423: In CONN 1981, in STUMPF-CONN, I. c. Bd. VII, S. 15; id., *Biosynthesis of isochorismate-derived quinones*, *Recent Adv. Phytochem.* 20, 243–261 (1986): S. 251–255 *Morinda*, *Rubia* und *Galium*; M. SIMANTIRAS and E. LEISTNER, *Phytochemistry* 28, 1381 (1989): Enzyme aus *Galium mollugo*, *uliginosum* und *verum* verwenden nur Isochorismat, nicht Chorismat, zur Anthrachinonsynthese. ● (189) A. M. TESSIER et al., *Planta Medica* 41, 337 (1981); CH. DOSSEH et al., *ibid.* 43, 141 (1981): 50 mg Physion aus 18 kg Wurzeldroge. ● (190) S. DORAJA et al., *Planta Medica* 54, 469 (1988): 0,0008% Norsolorininsäure (ist bei *Aspergillus parasiticus* ein Decaketid) aus gesunder Chinarinde. ● (191) R. WIJNSMA et al., *Anthraquinones as phytoalexins in cell and tissue cultures of Cinchona spec.*, *Plant Cell Rep.* 4, 241–244 (1985): Pilzmyzelia als Elicitoren; eid., *Planta Medica* 52, 211 (1986): Rinde erkrankter Bäume mit vermindertem Alkaloidgehalt und 0,08% Anthrachinone; für Anthrachinone von Calluskulturen von *Cinchona pubescens* und *ledgeriana* vide THEA MULDER-KRIEGER, *Planta Medica* 46, 19 (1982); 50, 17 (1984), und R. WIJNSMA, *Phytochemistry* 23, 2307 (1984); 25, 1123 (1986). ● (192) R. J. ROBINS et al., *Phytochemistry* 25, 2327 (1986). ● (193) M. I. BORISOV et al., *Rast. Resur.* 12, 536 (1976): *Asperula cynanchica*, *galioides*, *octonaria*, *odorata*, *tinctoria* und *Galium verum* und die klokovschen Kleinarten (vide Flora Europaea, IV) *G. dasypodium*, *praeboreale*, *pseudomollugo*, *salicifolium* und *semiamictum*. ● (194) L. H. BRIGGS et al., *New Zeal. J. Sci.* 21, 377 (1978): Auch Rinde von *Canthium glabriflorum* Hiern aus der Sierra Leone untersucht; nur Mannit und Wachs erhalten; Calmatambin nicht gefunden; Art von Sierra Leone heißt nicht *C. glabrifolium* (vgl. dazu Bd. VI, S. 134). ● (195) R. HOCQUEMILLER et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 10, 248 (1976): Rubiadin und Lucidin aus Wurzel- und Stammrinde; keine Alkaloide. ● (196) L. H. BRIGGS et al., *J. C. S. Perkin I* 1976, 1789: Aus Rinde und (oder) Holz; Rinde von *Coprosma propinqua* liefert Scopoletin, über 5% Asperulin, aber keine Anthrachinone. ● (197) R. ANDRÉ et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 10, 110 (1976): Rubiadin und sein Xylosid und neues Anthrachinon aus Wurzelrinde; auch PA, Nicotiflorin, Rutin aus Blatt; Iridoide in allen Pflanzenteilen. ● (198) F. FERRARI et al., *Phytochemistry* 24, 2753 (1985): Aus Rinde Lichexanthon (epiphytische *Lichenes*?); aus Holz 4 Anthrachinone und die Naphthalinderivate Faramol und 7-Methoxyfaramol. ● (199) V. B. USHAKOV et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1988, 300: 5 Anthrachinone. ● (200) N. S. ZHURAVLEV and L. M. STEFAN, *Khim. Prirod. Soedin.* 1984, 520: Alizarin und Rubiadin. ● (201) J. KUIPER and R. P. LABADIE, *Planta Medica* 42, 390 (1981); 48, 24 (1983): 7 Anthrachinone, worunter das prenylierte Galiprenulin, aus holländischem *Galium album* (= tetraploide [2n = 44] Komponente des *G. mollugo*-Komplexes). ● (202) N. S. ZHURAVLEV, *Khim. Prirod. Soedin.* 1974, 656: *G. semiamictum* Klok. gehört nach Flora Europaea zu *G. album*. ● (203) E. K. ADESOGAN, *Tetrahedron* 29, 4099 (1973): Auch Anthra-



chinolderivate Oruwal und Oruwalol aus Stamm. ● (204) P. CHANG et al., J. Nat. Prod. 45, 206 (1982); Phytochemistry 23, 1733 (1984): Aus Wurzelstöcken Morindaparvin-A und -B und Alizarin-1-methylether. ● (205) V. ESWARAN et al., Indian J. Chem. 17B, 650 (1979): U. a. neues Tinctomoron, ein Nordmacantholester mit einer aliphatischen Hydroxymonoterpensäure. ● (206) A. G. GONZALEZ et al., An. Quim. (Madrid) 73, 869 (1977): Strauch der Kanarischen Inseln; aus Holz 7 Anthrachinone; auch PS, Oleanolsäure und ihr Acetat, *p*-Hydroxybenzaldehyd und Vanillin isoliert. ● (207) T. HAYASHI et al., J. Med. Chem. 30, 2005 (1987): Als zweite zytotoxische Komponente 0,0007% des von *Compositae* bekannten Pseudoguaianolids Helenalin isoliert. ● (208) A. G. GONZALEZ et al., An. Quim. (Madrid) 73, 538 (1977): 5 Anthrachinone und 6 Naphthalinderivate, worunter Mollugin, Tectol (Bd. VI, S. 667), Lapachenol (vgl. Bd. III, S. 272 [Lapachonon], und Bd. VIII, S. 129) und Dehydrotectol; außerdem Eicosanolferulat, Oleanolsäure, Acetyloleanolsäure und Betulin-säure isoliert. ● (209) H. ITOKAWA et al., Chem. Pharm. Bull. 31, 2353 (1983): Hauptkomponenten chinesischer Wurzeln von *Rubia cordifolia* sind Mollugin und zwei 3-Glykoside von 1,3,5-Trihydroxy-2-methylanthrachinon; die zwei Glykoside sind auch Hauptanthrachinone der Wurzeln der japanischen *R. akane*. ● (210) N. VARMA et al., Indian J. Chem. 24B, 791 (1985): 1-Acetat des 1,3,6-Trihydroxy-2-methylanthrachinon-3-rhamnoglucosids. ● (211) W. V. FARRAR, *Examination of some compounds isolated from madder, 1845–1855*, AMBIX 22, 151–153 (1975): Präparate von SCHUNCK, u. a. Rubianin; A. VAIDYANATHAN, Dyes and Pigments 6, 27 (1985): Rubianin von SCHUNCK ist 2-C-Glucosyl-1,3-dihydroxyanthrachinon. ● (212) C. DELAUDE et M. KAPUNDU, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège 44, 493 (1975); auch C. DELAUDE, *ibid.* 43, 257 (1974). ● (213) R. HEGNAUER und LUCIE H. FIKENSCHER, nicht publizierte Beobachtungen in den Jahren 1983–1985. ● (214) T. JAFFRÉ et M. SCHMID, Compt. Rend. 278 D, 1727 (1974). ● (215) A. J. BAKER et al., Taxon 34, 89 (1985). ● (216) W. J. KERSTEN et al., l. c. Bd. VII, S. 41. ● (217) J. LEE et al. 1977, 1978, l. c. Bd. VII, S. 41. ● (218) T. JAFFRÉ et al. 1979, l. c. Bd. VII, S. 40. ● (219) P. J. PETERSON and G. W. BUTLER, *The occurrence of selenocystathionine in Morinda reticulata Benth., a toxic seleniferous plant*, Austral. J. Biol. Sci. 24, 175–177 (1971). ● (220) R. R. PARIS, Compt. Rend. 275 D, 1617 (1972). ● (221) H. IWAHASHI et al., Phytochemistry 24, 630 (1985); H. MORISHITA et al., *ibid.* 25, 1496 (1986); 26, 1195 (1987). ● (222) L. L. LAYTON et al., *Pure chlorogenic acid not allergenic in atopy to green coffee: A specific protein probably involved*, Nature 203, 188–189 (1964). ● (223) M. N. CLIFFORD et al., *Chlorogenic acids and caffeine as possible taxonomic criteria in Coffea and Psilanthus*, Phytochemistry 28, 829–838 (1989). ● (224) A. S. RAM, Café, Cacao, Thé 27, 183 (1983): Folgende Taxa von *Coffea* s. str. geprüft: *C. abeokutae*, *arnoldiana*, *canephora*, *dewevrei*, *excelsa* und *zanguebariae* (= *C. ibo*); bei der letzterwähnten Art fehlen wie bei den indischen Arten Blatt-PA. ● (225) T. SUZUKI and G. R. WALLER, J. Sci. Food Agric. 35, 66–70 (1983): Theophyllin war im Gegensatz zum Theobromin nur in reifen Früchten neben viel Coffein nachweisbar; Besprechung des Coffein-Katabolismus. ● (225 a) O. NEGISHI et al., Agric. Biol. Chem. 49, 251, 887, 2221 (1985): Coffein-Biogenese. ● (225 b) H. WANNER et al., Phytochemistry 14, 747 (1975): Neue Harnsäurederivate aus Blättern von *Coffea arnoldiana* (auch aus Früchten), *dewevrei* var. *aruniniensis* und var. *excelsa* und *liberica* isoliert. ● (226) HERMINIA C. LOPES, Agronomia Moçambicana (Laurenço Marques) 5, 159–163 (1971): Coffein-Gehalte wider *Coffea*-Sippen von Moçambique; *C. racemosa* Lour. (inkl. *C. swynertonii* und *C. ibo*). ● (227) HELGA LUDWIG et al., Chem. Ber. 107, 2409 (1974). ● (228) H. OBERMANN and G. SPITELLER, Chem. Ber. 109, 3450 (1976). ● (229) MICHÈLE HAMONNIÈRE, Café, Cacao, Thé 18, 277 (1974); A. DUCROUX et al., *ibid.* 19, 57 (1975); J. C. S. Chem. Commun. 1975, 396. ● (230) F. R. AHMED et al., Canad. J. Chem. 56, 1020 (1978). ● (231) Y. S. LEE and D. E. FAIRBROTHERS, *Serological approaches to the systematics of the Rubiaceae and related families*, Taxon 27, 159–185 (1978). ● (232) E. J. SHELLARD and P. J. HOUGHTON, Planta Medica 24, 13 (1973). ● (233) R. E. SCHULTES, *Biodynamic rubiaceous plants of the Northwest Amazon*, J. Ethnopharmacol. 14, 105–124 (1985): Ethnobotanische Notizen zu folgenden Sippen: *Bothriospora corymbosa*, *Calycophyllum* (3 species), *Cephaëlis* (5 sp.), *Chiococca alba*, *Coussarea* (2 sp.), *Duroia* (3 sp.), *Exostema maynense*, *Faramea* (4 sp.), *Genipa* (2 sp.), *Guettarda aromatica*, *Hamelia patens*, *Isertia* (4 sp.), *Malanea panurensis*, *Pagamea* (3 sp.), *Palicourea* (13 sp.), *Pentagonia* (2 sp.), *Posoqueria latifolia*, *Psychotria* (20 sp.), *Randia* (2 sp.), *Remijia* (3 sp.), *Retiniphyllum* (4 sp.),

*Rudgea retifolia*, *Rustia* (2 sp.), *Sabicea* (2 sp.), *Sickingia* cf. *tinctoria*, *Simira* cf. *rubescens*, *Uncaria guianensis* und *Warszewiczia* (3 sp.). ● (234) M. D'AGOSTINO et al., *Phytochemistry* 28, 1773 (1989): 8,3',4'-Trihydroxy-5,7-dimethoxy-4-phenylcumarin, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>.

#### Nachtrag (Januar 1990)

**Iridoid- und Secoiridoidglykoside:** *Cruckshanksia verticillata* von Chile lieferte aus blühendem Kraut Asperulin, Secologanin und C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>10</sub>, das 7-Epimer von Vogelosid (Formel Bd. VIII, S. 682) (1). *Galium verum*-Populationen von Ungarn und aus dem Kaukasus unterscheiden sich in den Iridoidmustern kaum; Hauptiridoid war in beiden Fällen Asperulin (2). Die monophage Blattlaus *Acryptosiphon nipponicus* (= *Aulacophora paederiae*) lebt auf *Paederia scandens* und speichert aus der Wirtspflanze aufgenommenes Paederosid; es bildet die Hauptkomponente ihres gegen Larven und Imagines der Coccinellide (*Coleoptera*) *Harmonia axyridis* wirksamen Wehrsekretes (3).

**Alkaloide:** Aus *Ophiorrhiza pumila* wurden die zwei Glucoalkaloide Pumilosid, C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, und sein 7-Desoxoderivat zusammen mit Camptothecin isoliert; Pumilosid ist die Chinolon-Variante des Indolalkaloids Strictosamid und dürfte biogenetische Vorstufe von Camptothecin sein (4). Ipecacuanha-Wurzeln (*Cephaelis ipecacuanha*) enthalten zusätzlich die Glucoalkaloide Neoipecosid, C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>12</sub>, und Methylneoipecosid (5).

*Canthium arnoldianum*-Rinde von Kamerun lieferte das neue Cyclopeptidalkaloid Arnoldianin, C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (6).

Getrocknete Rinde von *Schumanniphyton magnificum* enthielt nur Trigonellin, Rohitukin und verwandte Chromonalkaloide, aber kein Schumanniofosid (7); Frischer Rindenpress-Saft dieser Art ist alkaloid-, gerbstoff-, saponin- und flavonoidhaltig und hat eindeutig neutralisierende Wirkung auf das Toxin von *Naja melanoleuca* („black cobra“) (8); möglicherweise geht das aus frischer Rinde gewonnene (111) Schumanniofosid beim Trocknen verloren.

**Triterpene und Saponine:** Bei den auf Chinova- und Cincholsäure basierten Glykosiden (Saponinen) können nur OH-3, nur Carboxyl-27, nur Carboxyl-28 oder zwei dieser Substituenten glykosidiert sein; es können demnach mono- und bidesmosidische Saponine, und Pseudosaponine vorkommen; tridesmosidische Körper wurden meines Wissens noch nicht beobachtet. *Guettarda platypoda* enthält drei Chinovasäureglykoside, wovon eines antiviral aktiv ist (9). Wurzeln von *Heinsia crinita* sind saponinreich; Sapogonine sind Chinovasäure und die Lanostanderivate Heinsigenin-A und -C; beide haben C<sub>27</sub> zur Carboxylgruppe oxidiert und durch das γ-Lacton des 4-Hydroxyisoleucins amidiert (10).

Oberirdische Teile von *Isertia haenkeana* lieferten vier Chinova- und zwei Cincholsäureglykoside, von welchen zwei neue Naturstoffe waren (11). Wurzeln von *Rubia cordifolia* var. *pratensis* enthielten die drei neuen TRI Rubiprasin-A bis -C (12). Aus *Uncaria florida* wurden PS, Oxindolalkaloide und 6 neue TRI der Urs-12-en-Reihe isoliert (13), und Rinde von *U. tomentosa* von Peru lieferte sechs Chinovasäu-

reglykoside, von denen das Pseudosaponin mit Gluc-Gluc am Carboxyl-28 antivirale Wirkung hat (9).

*Polyphenole*: Neue Neoflavonoide wurden aus *Coutarea hexandra* isoliert (14, 15). Zu den Rubiaceengerbstoffen wäre zu ergänzen, daß Catechin-Kaffeesäureaddukte, wie die Cinchonaine-Ia, -Ib, -Ic und -Id (Formeln Bd. VII, S. 305) mutmaßlich weitverbreitet sind; vor kurzem wurden Ia, Ib und Ic zusammen mit zwei Abbauprodukten, den Phyllocumarinen, und drei Estern, dem Phylloflavan und zwei entsprechenden Cinchonainestern (= Phylloflavanin und Isophylloflavanin), aus *Phyllocladus trichomanoides* (*Podocarpaceae*) isoliert. Im Gegensatz zu dem im Addendum auf S. 799 von Bd. VII Gesagten ist das Catechin des Phylloflavans (+)-Catechin (nicht Entepicatechin) und die Säure 5-(3,4-Dihydroxyphenyl)-3-hydroxyvaleriansäure (mutmaßlich Kaffeesäure + Essigsäure) (16).

*Anthrachinone*: Manche in der Literatur angegebene Strukturen für Rubiadinderivate dürften nicht stimmen (17). Aus Wurzeln von *Rubia cordifolia* var. *pratensis* wurden zahlreiche Naphthohydrochinone und Naphthohydrochinonglucoside, Anthrachinone und Anthrachinonglykoside isoliert (18).

*Cyanogene Verbindungen*: Nach freundlicher brieflicher Mitteilung (2. 1. 1990) von Herrn J. ROCKENBACH aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. NAHRSTEDT, Münster, sind jetzt die Strukturen der Cyanglykoside von *Oxyanthus speciosus* und *pyriformis* und von *Pydrax livida* (*Canthium huillense*) bekannt; es handelt sich um Prunasinderivate (Holocalin, Prunsin-6'-apiosid [= Oxyanthin] und Oxyanthin-5"-benzoat); die Publikation ist in Vorbereitung.

*Verschiedenes*: *Diodia scandens*, eine krautige Rubiacee von Nigeria, wird ebenfalls zur Behandlung von Schlangenbissen benützt; in diesem Fall werden Frischblätter verwendet (19). Eine chemotaxonomische Arbeit mit sechs *Gardenia*-Arten von Indien (20) ist wegen Mängel der verwendeten Analysemethoden unbrauchbar.

*Coffea*: Der für grüne Kaffeebohnen von *robusta*-Kaffee von Angola charakteristische phenolische Chromatogrammleck wurde als N-Kaffeoyltyrosin erkannt (21).

#### Literatur

- (1) M. NICOLETTI et al., *Biochem. Syst. Ecol.* 17, 569 (1989). ● (2) I. Jr. MÁTHÉ et al., *Acta Bot. Hung.* 34, 257 (1988). ● (3) R. NOSHIDA and H. FUKAMI, *J. Chem. Ecol.* 15, 1837 (1989). ● (4) N. AIMI et al., *Tetrahedron Letters* 30, 4991 (1989). ● (5) A. ITOH et al., *Chem. Pharm. Bull.* 37, 1137 (1989). ● (6) E. DONGO et al., *J. Nat. Prod.* 52, 840 (1989). ● (7) P. J. HOUGHTON and A. L. HARVEY, *Planta Medica* 55, 273 (1989). ● (8) D. N. AKUNYILI and P. I. AKUBUE, *Fitoterapia* 58, 47 (1987). ● (9) R. AQUINO et al., *J. Nat. Prod.* 52, 679 (1989). ● (10) BABADY-BILA et al., *Tetrahedron* 45, 5907 (1989). ● (11) F. J. ARRIAGA et al., *Phytochemistry* 29, 209 (1990). ● (12) H. ITOKAWA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 37, 1670 (1989). ● (13) N. AIMI et al., *Tetrahedron* 45, 4125 (1989). ● (14) G. DELLE MONACHE et al., *Heterocycles* 29, 355 (1989). ● (15) M. D'AGOSTINO et al., *Planta Medica* 55, 578 (1989). ● (16) L. Y. FOO, *Phytochemistry* 28, 2477 (1989): N. B. *Phyllocladus alpina* (erwähnt in Bd. VII, S. 799) wird auch als Varietät von *Pb. trichomanoides* aufgefaßt. ● (17) LOUISE BOISVERT and P. BRASSARD, *Naturally occurring rubiadins. A caveat*, *Chemistry Letters* 1989, 1055. ● (18) H. ITOKAWA et al., *Phytochemistry* 28, 3465 (1989). ● (19) G. ONUAGULUCHI, *J. Ethnopharmacol.* 26, 189 (1989). ● (20) K. K. MAI et al., *Proc. Indian Acad. Sci. (Plant Sci.)* 99, 259–264 (1989). ● (21) M. N. CLIFFORD et al., *Phytochemistry* 28, 1989 (1989).

**Rutaceae** (Bd. VI, S. 174–239, 734–740, 785–786)

Die Familie ist reich an Nutz- und Arzneipflanzen (1). Dementsprechend liegen zahlreiche neue phytochemische Rutaceenarbeiten vor. Außerdem wurde ein Übersichtsbericht über Inhaltstoffe und ihre Bedeutung für die Klassifikation publiziert (2); da in ihm die hauptsächlichsten Stoffklassen und chemotaxonomische Aspekte im Rahmen der Familie und Ordnung (*Rutales*), sowie im Rahmen der *Dicotyledoneae*, in extenso behandelt werden, drängt sich Beschränkung auf Ergänzungen zu einzelnen Abschnitten von Bd. VI und von Ref. [2] auf; dafür soll in großen Linien die in Ref. [3] benützte Stoffeinteilung verwendet werden.

## Chemische Merkmale (Abb. 485–488)

A. *Etherische Öle* — Viele neue Untersuchungen; vgl. (3, 33 a, 40, 41, 53, 57–62, 85, 86, 89, 90, 95, 99, 106, 148, 164, 169, 190, 201). Neue Phenylpropane wurden bei *Agathosma ciliaris*, *imbricata* und *scaberula* (4) und bei *Dictamnus gymnostylis* (4 a) beobachtet, und neue Polyhydroxystyrolerivate kommen in Ölen von *Zieria arborescens*, *chevalieri* und *smithii* vor (5, 6). Die ganze Gattung *Zieria* wurde analysiert (6, 7); je nach Sippe sind Citronellal, Benzaldehyd, Phenylpropane, Styrole, Car-3-en-2-on (8), Chrysanthenon, Chrysanthenylacetat, Mono- oder Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, Zieron (Bd. VI, S. 179), oder gar Naphthalin Hauptölkomponten.

B. *Phenylpropane und Lignane* — Für flüchtige Phenylpropane vgl. Kapitel A und Ref. [3]. Für nicht-flüchtige Phenylpropane vgl. auch Kapitel P und Abb. 485, 487 und 488. Lignane sind gegenwärtig mit Sicherheit aus den Gattungen *Acronychia*, *Boeninghausenia*, *Chloroxylon*, *Cneoridium*, *Euodia*, *Flindersia*, *Haplophyllum*, *Ptelea*, *Ruta* und *Zanthoxylum* bekannt (9, 10); für Neolignane vide sub *Citrus* und *Zanthoxylum*.

C. *Acetogene Chromone, Chromene und Phloroglucide (Phloracetophenone)* — Vgl. Bd. VI, S. 178, 203; ferner (3, 10, 11) und Kapitel P und Abb. 487. Es ist möglich, daß die *Zieria*-Styrole (Abb. 485) über Phloracetophenone vom Typus des Xanthoxylins (Bd. VI, S. 178) gebildet werden; sie wären in diesem Falle reine Polyketide.

D. *Cumarine* — Intensiv weiterbearbeitete Stoffklasse (3, 10, 11, 17); vgl. ferner MURRAY et al., l.c. Bd. VII, S. 26, die Kapitel P–R und Abb. 486–488. Bei den südafrikanischen *Diosmeae* sind 7-O-prenylierte Umbelliferonderivate verbreitet (20 *Agathosma*-Arten, *Diosma prama*, *ranosissima* und *recurva*, *Empleurum unicusulare* [12]).

E. *Flavonoide* — Viele neue Ergebnisse (13). Speziell erwähnenswert sind gelbe Monomethylether von Gossypetinglykosiden in Blüten von *Ruta angustifolia*, *chalepensis*, *graveolens*, *montana*, *oreojasme* und *pinnata* und von *Haplophyllum buxbaumii*, *linifolium*, *suaveolens* und *tuberculatum* (14). Blattflavonoid-Spektren der *Aurantioideae* (15); untersucht:

- Clauseneae-Clauseniinae: *Glycosmis pentaphylla*, *Clausena excavata*, 2 *Murraya*-Species  
 -Merrilliinae: *Merrillia caloxylon*  
 Citreae-Triphasiinae: *Triphasia trifolia*, *Pamburus missionis*, *Paramignya monophylla*  
 -Citrinae: *Severinia buxifolia*, *Pleiospermium*-Art, *Hesperethusa crenulata*, 4 *Citropsis*-Arten, 3 *Atalantia*-Arten, 2 *Fortunella*-Arten, *Eremocitrus glauca*, *Poncirus trifoliata*, *Clymenia polyantra*, 5 *Microcitrus*-Arten  
 -Balsamocitrinae: *Swinglea glutinosa*, *Aegle marmelos*, *Afraegle paniculata*, *Aeglopsis chevalieri*, *Balsamocitrus dawei*, *Feronia limonia*, *Feroniella oblata*.

Unter den zahlreichen lipophilen Polymethoxyflavonen der Familie fallen die 7-Desoxyflavonoide vom Typus des Zapotins und der Cerrosilline auf (13, 15a). C-Glykoflavone kommen in kleinen Mengen in der Familie allgemein vor (140); 3,8-Di-C-glykoflavone vgl. (72); vgl. auch Kapitel P–R.

F. *Gerbstoffbausteine und Gerbstoffe* — Kaum weiterbearbeitet (3). PCy und PD sind in Blättern relativ häufig, scheinen aber den *Aurantioidae* zu fehlen (140). Ellagsäuren vgl. (175).

G. *Amide* — Sind in der Gattung *Zanthoxylum* häufig; kommen eher sporadisch auch in manchen anderen Gattungen vor (3, 16). Synthese von Styrylamiden von *Aegle marmelos*, *Amyris plumieri* und *Pleiospermium alatum* (Alatamid [16a]). Vgl. ferner Kapitel P und R und Abb. 485–487.

H. *Alkaloide* — Zahlreiche neue Ergebnisse (3, 10, 16–22a). Vgl. auch Kapitel P und Q und Abb. 485–488. Die hauptsächlich in Südafrika vorkommende Tribus der *Diosmeae* scheint alkaloidarm zu sein; bei der Prüfung der überirdischen Teile von 36 *Agathosma*-Arten, *Coelonema album*, *Diosma acmaephylla*, *avilana*, *prama*, *ramosissima* und *recurva*, *Empleurum unicapsulare* und *Phyllosma capensis* konnten Alkaloide nur bei *Agathosma bisulca*, *capensis*, *peglerae*, *thymifolia* und einer noch nicht beschriebenen Art nachgewiesen werden: 0,02–0,1% Skimmianin und 0,001–0,009% Halfordamin (22); allerdings steht bei allen diesen Sippen die Analyse von Wurzeln, Früchten und Samen noch aus. Die ersten dimeren 3-Prenyl-2-chinolone, die Vepri-dimerine-A bis -D wurden aus *Orcia renieri* und *Vepris louisii* erhalten (22a).

I. *Limonoide (Tetanortriterpene) und tetrazyklische C<sub>30</sub>-Protolimonoide* — Viele neue Einzelstoffe beschrieben. Übersichtsberichte vide (3, 10, 23, 24); vgl. ferner Abschnitte P und Q und Abb. 485–487. Limonoide der Limonin-Nomilin-Gruppe sind weitgehend auf die Rutaceen beschränkt. Ihr Vorkommen außerhalb der *Rutales* erscheint insofern noch stets fraglich, als im einen Falle (*Uncaria gambir*) Samenverwechslung (vide Fußnote 1 auf S. 429 von Ref. [3]) stattgefunden hatte, und im andern Falle (*Flacourtia jangomas*; vide Bd. VIII, S. 493) Rindenverwechslung keineswegs ausgeschlossen werden kann.

J. *Diterpene und pentazyklische Triterpene* — Zahlreiche neue Beobachtungen. Bemerkenswert sind sporadisches Vorkommen von clerodanoiden, mit Tinophyllon

verwandten, Diterpenen bei *Euodia* (*Evodia*) *floribunda* (25) (eigentlich *Melicope floribunda* [101]) und von kauranoiden und labdanoiden Diterpenen bei *Phebalium rude* und *Pamburus missionis* (3). Als Beispiele von neuen Quellen von Triterpenalkoholen und -ketonen seien erwähnt: *Myrtopsis selligii* (Lupeol [25 a]), *Oricia gabonensis* (Lupeol [25 b]), *Skimmia japonica* (Taraxeron [25 c]), *S. melanocarpa* (Taraxeron [25 d]), *S. wallichii* (Taraxeron und Skimmiwallichin, C<sub>35</sub>H<sub>60</sub>O [= 3-Methoxy-23-isopropyl-24-methyl-9,19-cyclolanost-25-en] [25 e]), *Zanthoxylum acanthopodium* (β-Amyrin, β-Amyrenon [25 f]), *Z. conspersipunctatum* (Lupeol, Lupenon [25 g]), *Z. decaryi* (Isomultiflorenol [25 h]), und *Z. rhetsa* (Xanthoxylon = 7-Keto-β-amyren, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O [25 i]). Vgl. ferner Kapitel P und Abb. 485 und 487.

K. *Saponine* — Vereinzelt nachgewiesen; mit Ausnahme von *Rhabdodendron* (175) nicht genau untersucht (3). Mit Blutgelatine wurde bei einigen Rutaceen von Malaysia Vorkommen von geringen bis mäßigen Mengen Saponin wahrscheinlich gemacht (26).

#### L. *Verschiedene Typen von Sekundärstoffen* —

*Chinone* — Anthrachinone wurden für Vertreter der Gattungen *Clausena*, *Euodia*, *Ruta* und *Zanthoxylum* beschrieben, und chinoide Cumarine wurden aus *Clausena indica* (5,8-Dioxopsoralen) und Wurzeln von *Ruta graveolens* (Naphthoherniarin, ein Herniarin-3-methoxy-7-methyl-1,4-naphthochinon-Dimer) isoliert (3).

*Cyanogene Verbindungen* — In der Gattung *Zieria* kommen die Glucoside Zierin (*m*-Hydroxysambunigrin) und Sambunigrin (oder dessen Epimer, das Prunasin) gemeinsam vor. Bei *Zieria laevigata* überwiegt Zierin und beim untersuchten Material von *Z. cytisoides* war Sambunigrin Hauptglucosid (27). Viele *Zieria*-Arten sind mäßig bis stark cyanogen; bei manchen Taxa ist dieses Merkmal aber fakultativ (GUIGNARD-positive und -negative Blattmuster [28]); da das etherische Öl einiger *Zieria*-Taxa viel Benzaldehyd enthält (6, 7), ist Sambunigrin (oder Prunasin) in dieser Gattung wahrscheinlich verbreitet; außerdem lassen die Verhältnisse bei *Zieria* vermuten, daß Zierin über Sambunigrin gebildet wird. MCBARRON (Ref. [69] auf S. 349 von Bd. VIII) prüfte 15 Arten aus 11 Gattungen auf Cyanogenese und erhielt mit *Boronia anethifolia* 2 stark positive, mit *Phebalium squamulosum* einen negativen und einen schwach positiven und mit *Zieria smithii* zwei schwach positive Pikrat-Tests. Nach ADSESEN et al. (Ref. [113] sub *Myrtaceae*) sind frische Blätter von *Zanthoxylum fagara* der Galápagos-Inseln ziemlich stark cyanogen.

*Einige phenolische Körper* — Die „anti-sickling“ Aktivität wäßriger Wurzelextrakte von *Fagara xanthoxyloides* beruht auf *p*-Hydroxybenzoe-, Vanillin- und 2-Hydroxymethylbenzoesäure und auf Zanthoxylol (Bd. VI, S. 203) (29–31). Ein Stamm-Muster von *Afraegle paniculata* von Nigerien lieferte 0,01 % Hydrochinon, 4 Cumarine und PS; ein anderes Muster enthielt PS, Dictamnin und Heraclenin (32). Vgl. ferner Kapitel P (z. B. [74, 160]).

M–O. *Schleime, Samenreserven und Mineralstoffe* — Keine aus taxonomischer Sicht wichtige Zunahme der Kenntnisse (3). Die Goshuyusäure aus der Totalfettsäurefraktion der Fruchtlipide von *Evodia* (*Euodia*) *ruticarpa* ist *cis*-5,8-Tetradecadiensäure (25 % der Fettsäuren; japan. Name von *Evodia* = Goshuyu [33]). Nach

BARCLAY-EARLE (l. c. Bd. VII, S. 17) sind Samen von *Barosma betulina*, *Ruta chalepensis* und *Zanthoxylum piperitum* stärkefrei, und enthalten 16–30% Protein und 8–32% Öl; Samenkerne von *Phellodendron amurense* enthielten 36% Protein und 52% Öl.

P. *Ergänzende Angaben zu einzelnen Genera* —

*Acmadenia* — Gehört zur südafrikanischen Tribus der *Diosmeae*; 15 Arten auf Flavonoide in Blatthydrolysaten und auf Monoterpene in etherischen Blattölen untersucht: D (aus PD) bei 9, Cy (aus PCy) bei 4, Lu bei 7, Ap bei 8, M bei 3, Q bei 12 und K bei 6 Arten nachgewiesen;  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen meistens Hauptkomponenten der Blattöle, zuweilen von Myrcen, Limonen und Linalool begleitet; nur bei *A. teretifolia*  $\alpha$ -Terpineol als Hauptkomponente beobachtet (33a).

*Acronychia* — Phytochemie der Gattung (34). Drei Phloracetophenonderivate; Alkaloide und  $\beta$ -Amyrin aus Rinde von *A. paniculata* (35).

*Aegle marmelos* — Syringaaldehyd, Cumarine, Alkaloide, Fettsäuren, PS und Cinnamoylamide, worunter Marmelin, aus Früchten (36, 37) und aus Blättern (38). Ethnobotanik (39); Fruchtaromakomponenten (40).

*Agathosma* — Die genuine Form der schwefelhaltigen Etherisch-Öl-Komponente von *A. apiculata*, *clavisepala* und *puberula* (früher *A. gnidioides* genannt [Bd. VI, S. 179]) ist S-Prenylthioisobutyrat (41).

*Amyris* — Isolation von Cumarinen, Amiden, Alkaloiden u. a. aus *A. barbata* (42), *brenesii* (43), *diatripa* (44), *lineata* (45), *plumieri* (46), *purpusii* (47) und *texana* (48).

*Atalantia* — Prenylierte Cumarine von *A. ceylanica* (49) und *racemosa* (50).

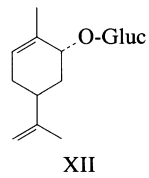
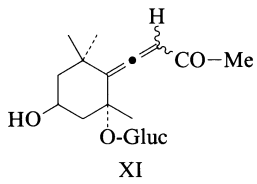
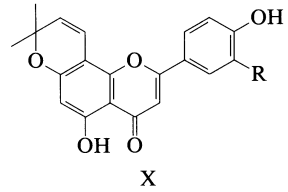
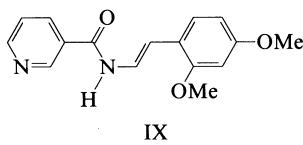
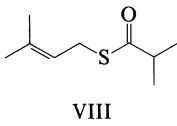
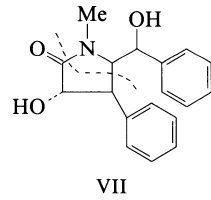
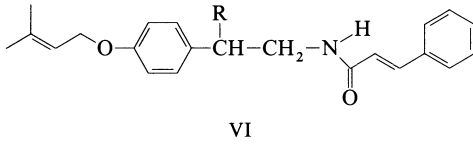
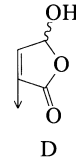
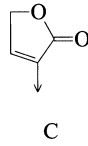
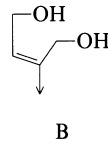
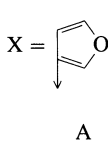
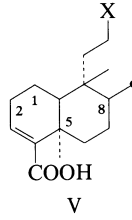
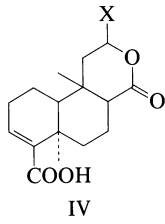
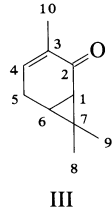
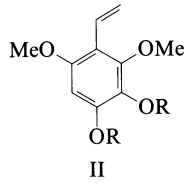
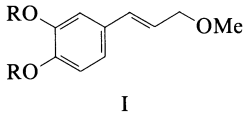
*Boeninghausenia albiflora* lieferte die neuen Bicularine, Bhubaneswin (= Umbelliferon-Herniarin-8,6'-dimer [51]) und Jayantinin (Herniarin-8,8'-dimer [52]).

*Boronia* (vgl. Bd. VI, S. 180) — *B. latipinna* lieferte Blatt- und Zweigöl mit über 60% Bornylacetat (53).

*Chloroxylon swietenia* enthält im Holz auch das prenylierte Cumarin Swietenol und 2,4-Dihydroxy-5-prenylzimtsäure (54).

*Choisya* — Phytochemischer und ethnobotanischer Übersichtsbericht (*Ch. arizonica*, *mollis*, *ternata* [55]).

*Citrus* (Abb. 485, 488) — Intensiv weiterbearbeitete Gattung (56, 57): Praktisch alle Sekundärstoffklassen wurden berücksichtigt; beispielsweise sollen einige Arbeiten mit interessanten Ergebnissen aufgeführt werden. ● Etherische Öle (57–62). ● Phenylpropanoide und lignanoide Körper (63–67). ● Cumarine (58, 68, 74–76, 79). ● Flavonoide (15, 56, 69–73 a). ● Alkaloide (74–79). ● Limonoide (26, 56). Bei der Biogenese und beim Abbau der bitteren, neutralen *Citrus*-Limonoide scheinen saure Lacton-Vorstufen oder -Hydrolysenprodukte eine wichtige Rolle zu spielen; sie kommen genuin als Salze vor und sind z. T. nicht bitter (56). Als Beispiele von neueren Arbeiten über *Citrus*-Limonoide seien Untersuchungen mit Samen, welche je nach Sippe Desacetylnomilin, Obacunon, Nomilin oder (und) Limonin als Hauptlimonoide enthalten, aufgeführt (80); in Samen von *C. aurantium* werden Limonin und Desacetylmonin von beträchtlichen Mengen von Ichangin (neutral) und von Salzen der D-Ring-Lactone der Isolimoninsäure und Desacetylnomilinsäure begleitet (81). In Blättern, Fruchtsäften und in 10 cm langen, 8–





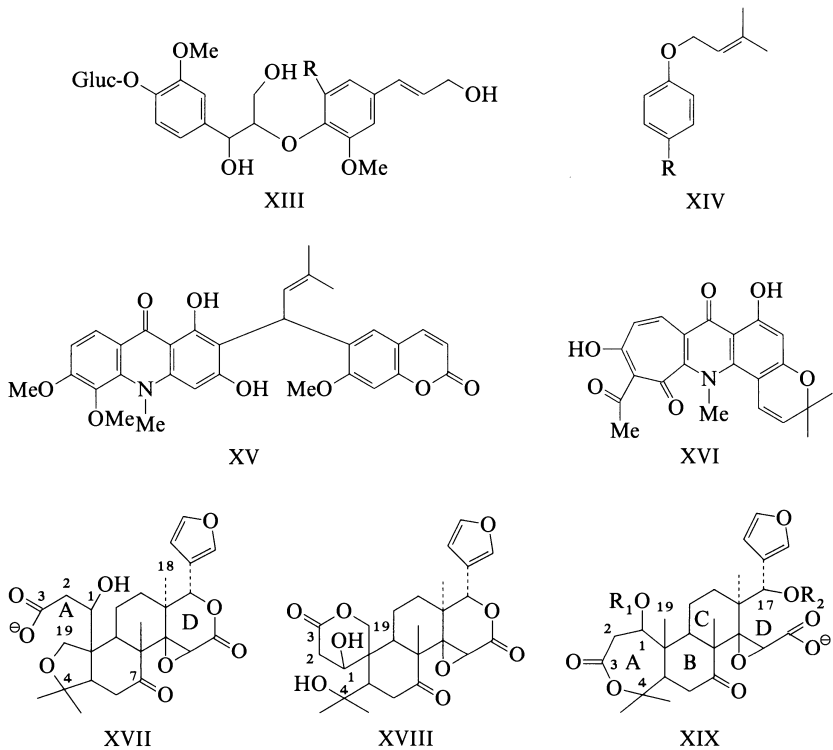


Abb. 485. Einige Phenylpropanoide, Terpene, Amide, Flavonoide, Alkaloide und Limonoide der *Rutaceae*

I = Neue Phenylpropane,  $C_{12}H_{16}O_3$  und  $C_{11}H_{12}O_3$  (R = Me und R =  $-\text{CH}_2-$ ), aus etherischen Ölen von *Agathosma*-Arten ● II = Neue Styrole,  $C_{12}H_{16}O_4$  und  $C_{11}H_{12}O_4$  (R = Me und R =  $-\text{CH}_2-$ ) aus *Zieria*-Arten ● III = 3-Caren-2-on (= Car-3-en-2-on) aus *Zieria*-Arten ● IV und V = Diterpene von *Enodia floribunda*: IV = Floribundsäure (X = A) und Hydroxylacton (X = D) ● V = Floridiolsäure (X = B) und Floridolid-A (X = C; im Floridolid-B ist die Methylgruppe an C-8 [●] zur  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe oxidiert; N.B.: Bei Numerierung nach [25] ist  $\text{CH}_2\text{OH}$  mit C-6 verknüpft) ● VI = Zwei *Aegle marmelos* Cinnamoylamide R = H und R = OH (Marmelin,  $C_{22}H_{25}O_3N$ ) ● VII = Clausenamid,  $C_{18}H_{19}NO_3$ , aus *Clausena lansium* ● VIII = Schwefelhaltige Etherisch-Öl-Komponente von *Agathosma*-Arten ● IX = Nicotinsäureamid,  $C_{16}H_{16}N_2O_3$ , aus *Amyris plumieri* ● X = Atalantoflavin,  $C_{20}H_{16}O_5$  (R = H), und Racemoflavin,  $C_{21}H_{18}O_6$  (R = OMe) aus *Atalantia racemosa* ● XI = Citrosid-A und -B (epimer an C-8) ● XII = Carveolglucosid aus *Citrus usshii* ● XIII = Citrusin-A (R = H) und -B (R = OMe),  $C_{26}H_{34}O_{12}$  und  $C_{27}H_{36}O_{13}$ , aus *Citrus hassaku* und *sinensis* ● XIV = Etrogol,  $C_{13}H_{18}O_2$  (R =  $\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ ), aus Wurzeln von *Citrus media* var. *etbrog*, und Valenciasäure,  $C_{12}H_{14}O_3$  (R =  $\text{COOH}$ ), aus Wurzeln von *Citrus sinensis* cv. Valencia und *C. natsudaoidai*; Dictyagminin (R =  $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) ist Hauptkomponente des etherischen Öls von *Dictamnus gymnostylis* ● XV = Acrimarin-A,  $C_{31}H_{29}NO_8$ , ein Cumarin-Acridon-Dimer aus *Citrus funadoko* ● XVI = Homoacridon (mit Tropon-Ring) Citropon-A,  $C_{22}H_{19}NO_6$ , aus Wurzeln von *Citrus grandis* und *natsudaoidai* ● XVII = Salz der Isolimoninsäure ● XVIII = Ichangin, ein neutrales *Citrus*-Limonoid ● XIX = Salze des A-Ring-Lactons (R<sub>2</sub> = H) der Nomilin (R<sub>1</sub> = Ac-) und Desacetyl(R<sub>1</sub> = H)nomilinsäure und entsprechende Glucoside (R<sub>2</sub> = Gluc)

10blättrigen *Citrus*-Keimpflanzen zählen die sauren A-Ring-Lactone der Nomilinsäure und der Limonoinensäure zu den Hauptlimonoiden (82). Vor kurzem wurden auch die den A-Ring-Lactonen entsprechenden 17-Glucoside aufgefunden (83). ● Pentazyklische Triterpene (59). ● Hydroxyfettsäuren, Alkane, Alkanole, Alkanale (Bausteine des Cutins und Komponenten der Cuticularwachse) bei *C. deliciosa* (Mandarine), *C. lemon*, *C. reticulata* (Clementine) und *C. sinensis* (Orange) (84).

*Clausena* – *C. anisata*: Etherische Öle, Cumarine und Carbazol Clausanitin von Perikarp, Wurzeln und Blättern (85); Blattöl (86); aus in Kamerun gesammelter Rinde erstmalig für die Gattung ein 2-Chinolonalkaloid erhalten (87). *C. harmandiana*: Neue Carbazolalkaloide aus Rinde (88). *C. heptaphylla*: Blattöl mit Anethol als Hauptkomponente (89). *C. indica*: Neues Sesquiterpen, Clausantalen,  $C_{15}H_{26}O_2$ , aus Wurzeln (90). *C. lansium*: Cumarin Dehydroindicolacton aus Wurzeln (91) und neue Amide, Clausenamid, Neoclausenamid und Cycloclausenamid, aus Blättern (92) und die Cinnamoylamide Lansiumamid-A bis -C und Lansamid-I aus Samen (93). *C. wampi*: Cumarin Wampetin aus Wurzelrinde (94). *C. willdenowii*: Blattöl mit  $\gamma$ -Clausenan (= Rosenfuran),  $\alpha$ -Clausenan und Diclausenan (95).

*Dictamnus albus* enthält in Wurzelrinde etwa 0,5% Fraxinellon ([96]; Formel Bd. VI, S. 206).

*Dictyoloma* – Gattung zweifelhafter Stellung, (*Rutaceae?* *Simaroubaceae?*). Rinde von *D. incanescens* (= *D. vandellianum*) enthielt 6-Prenylalloptaeroxylin und dessen Methylether (Formel Alloptaeroxylin vide Bd. V, S. 68 [ist ein 2',2'-Dimethylchromen]; in der Formel fehlt die Doppelbindung in 3'-Stellung), Gramin und 5-Methoxy-N,N-dimethyltryptamin (97); Früchte lieferten das Limonoid Desacetylspathelin; aus dem Stamm wurden zusätzlich die 2-Chinolone 4,7,8-Trimethoxy-N-methyl-2-chinolon und Casimiroin erhalten (98). Phytochemisch ist diese Sippe eine rasseneine Rutaceae.

*Eriostemon obovalis* enthält im Blattöl *p*-Methoxymethylcinnamat (99).

*Esenbeckia pilocarpoides* enthält nur in den Wurzeln Alkaloide; Wurzelrinde lieferte eine Acridon-, 4 Furochinolin- und eine Furo-4-chinolon(= Isomaculin)-Base (100).

#### XI–XIX = Sekundärstoffe der Gattung *Citrus*

N. B.: Die bitteren *Citrus*-Limonioide kommen als neutrale Bilactone oder als saure Monolactone der entsprechenden, als Naturstoffe nicht bekannten, Disäuren vor. Die Trivialnomenklatur dieser Varianten ist keineswegs übersichtlich: z. B.;

DISÄUREN: Limonoinensäure (limonic acid)	MONOLACTONE: Limonoinensäure-A-Ring-Lacton Limonoinensäure-D-Ring-Lacton	DILACTONE: Limonin Desoxylimoninsäure (hat geöffneten B-Ring)
	Isolimoninsäure (XVII) (isolimonic acid; sollte logischerweise „isolimonic acid D-ring lactone“ heißen)	
Nomilinsäure	Nomilinsäuren: als A-Ring-Lacton (XIX) und als D-Ring-Lacton (nomilinic acid) bekannt	Nomilin

*Euodia* (= *Evodia*) sensu ENGLER mit etwa 200 Species muß nach HARTLEY (101) neu klassifiziert werden. Etwa 8 Arten von Inseln im Pazifik, von Neuguinee und Nordost-Australien *bleiben* in *Euodia* s. str. mit *E. hortensis* der Neuhebriden als Typus. 9 Arten von Asien, Indonesien und Japan gehören zu *Tetradium* Lour. mit gegenständigen gefiederten Blättern und glänzenden Samen; hierher rechnen die bekanntesten Arten *T. daniellii* (= *Euodia daniellii* = *E. hupehensis* = *E. velutina*), *T. fraxinifolium* (= *Euodia fraxinifolia*), *T. glabrifolium* (= *Euodia glauca* = *E. meliaefolia*) und *T. ruticarpum* (= *Euodia officinalis* = *E. ruticarpa*). Annähernd 150 Arten müssen in der Gattung *Melicope* untergebracht werden; sie reicht von Madagaskar über Indien, Südchina, Malesia und viele Inseln des Pazifiks bis nach Neuseeland und Ostaustralien. Von den erwähnten Sippen ist nach HARTLEY *Tetradium* mit *Phellodendron* und *Zanthoxylum* nahe verwandt. Obenstehendes verdeutlicht die Tatsache, daß viele *Euodia* zugeschriebene chemische Merkmale eigentlich für die Gattungen *Melicope* und *Tetradium* gelten, und daß von *Euodia* s. str. nur sehr wenig bekannt geworden ist; vgl. für taxonomische Neuuzuordnung der chemischen Merkmale (102).

*Euxylophora paraënsis* lieferte die Prenylchinolondimere Paraensidimerin-A bis -G (103).

*Fagaropsis angolensis* enthält die 6-Acetyl-derivate der Benzophenanthridine Dihydrochelerythrin, Dihydranitidin und Dihydrosanguinarin und die Limonoide Rutaevin und Limonindiosphenol, und gehört demnach zu den primitiven Vertretern der Rutaceen, welche noch Alkaloide der Benzylisochinolin-Klasse speichern (104). Aus Stammrinde von *F. glabra* wurden die abgebauten Limonoide Fraxinellon und Isofraxinellon isoliert (105).

*Feronia limonia* (= *F. elephantum*): Blattöl mit *trans*-Anethol, Methylchavicol und Thymol als Hauptkomponenten (106); PS, Cumarine und C-Glykoflavone aus Blättern (107); Cumarine aus Wurzeln, worunter Fernolin, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>7</sub>, mit Butenolid-Gruppierung (108); PS, Fettsäuren, Cumarine und Alkaloide aus Perikarp (37).

*Flindersia* – Rinde von *F. laevicarpa* lieferte die komplex gebauten Limonoide Flindercarpine-1 bis -3; beim Flindercarpin-2 handelt es sich um ein Pentanortriterpen (zusätzlich C<sub>3</sub> verloren), das stark an gewisse Meliaceen-Limonoide (A-, B- und D-Ring geöffnet) erinnert (109). Stammrinde von *F. australis* lieferte Dihydrokaempferol, sein Rhamnosid (Engelitin: Bd. IV, S. 283) und K (110).

*Fortunella japonica* enthält in den Fruchtschalen Poncirin, Ap-6,8-di-C-glucosid, Acacetin-3,6-di-C-glucosid und fünf 6- oder 8-C-Neohesperidoside von Ap, Lu, Acacetin und Diosmetin (111).

*Geijera* – Alkaloide (2-Chinolone, Furochinoline, Geijedimerin) aus Blättern, Holz und Rinde von *G. balansae*; aus Holz auch Lignan Lirioresinol-B, Vanillin, Methylsyngat, Methyl- und Ethylferulat (112).

*Glycosmis* – Glycobismin-A, C<sub>37</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, ein C-C-gebundenes Bisacridon, aus Rinde von *G. citrifolia* (113). Im Falle von *G. pentaphylla* scheinen in der botanischen und phytochemischen Literatur manche Undeutlichkeiten zu existieren; die Art sollte richtigerweise *G. mauritiana* (Lam.) Tanaka (= *G. pentaphylla* DC.) heißen (114); aus Material dieses Aggregats wurden in jüngster Zeit außer den bereits bekannten Furochinolinen, Acridonen, 2-Chinolonen und C<sub>13</sub>-Carbazolen

auch die C<sub>18</sub>-Carbazole Glycomaurin, Glycomaurool (115), Mupamin (116) und das 2-Chinolon Glycolon (117) gewonnen.

*Haplophyllum* – Die vor allem im östlichen Mediterrangebiet und im angrenzenden Asien reich entfaltete, mit *Ruta* verwandte, Gattung wurde intensiv auf Alkaloide (Furochinoline, Acridone, Chinolone, Amide), Cumarine, Lignane und flavonoide Verbindungen untersucht: z. B. *H. alberti-regelii* (118, 119), *H. bucharicum* (119), *H. buxbaumii* (120); *H. dauricum* (121), *H. foliosum* (122), *H. glabrinum* (123, 124), *H. hispanicum* (125), *H. pedicellatum* (124), *H. perforatum* (119, 126), *H. robustum* (124), *H. suaveolens* (127), *H. tuberculatum* (128) und *H. vulcanicum* (129).

*Helietta parvifolia* lieferte die Cumarine Sabandinin, Ulismoncadin, Scoparon und Furochinoline (130).

*Hesperethusa crenulata*: Herniarin, 6-Methyl- und 6-Formylherniarin aus Wurzeln (131).

Wurzeln von *Hortia regia* von Guyana lieferten das neuartige Limonoid Guyanin (132), ein neues Chromen, C<sub>16</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (133), und 6,7-Dimethoxycumarin (Scoparon), Skimmianin, Rutaecarpin und den Methylester der (+)-10,11-Dihydroxy-3,7,11-trimethyl-2,6-*trans*-dodecadiensäure, einen Körper der Insektenjuvenilhormonklasse (134); das (–)-Isomer dieses Derivats der Farnesolsäure war früher aus *Cleistopholis patens* (*Annonaceae*) erhalten worden (XVII auf Abb. 274 in Bd. VIII, S. 49).

*Limonia* (monotypisch) – Nach *Wealth of India* nomen dubium; sollte nicht verwendet werden, da gewisse Autoren den Namen *L. acidissima* für *Hesperethusa crenulata*, andere aber für *Feronia limonia* (= *F. elephantum* = *Limonia acidissima* auct. non L.) verwenden. Für *L. acidissima* wurden eine Analyse des Cutins (135), Isolation von Psoralen, Xanthotoxin, Osthenol und 2,6-Dimethoxybenzochinon (nur aus Perikarp [136]) und eine Analyse von Zweigen (Rinde + Holz [137]) beschrieben; das in Burma beschaffte Material lieferte drei 2-Chinolone, zwei Amide, das Anthrachinon Physcion, das Lignan Syringaresinol, die Limonoide Limonin und Methylsacetylnomilionat, 3-Formylindol, N,N-Dimethyltryptamin, N-Acetyl, N-methyltryptamin, Tetrahydroharman und zwei neue 3-Prenylindolderivate Tanakin und Tanakamin (137).

*Melicope* – Zur Abgrenzung der Gattung gegen *Euodia* und *Tetradium* vgl. (101). Aus beblätterten Zweigen von *M. lasioneura* 7 Furochinoline, worunter Melineurin (138). *M. lunu-akenda* (= *Euodia lunu-akenda*) lieferte Evolitrin, ein 2-Chinolon, und fünf prenylierte Phloracetophenonderivate mit zum Dimethylchromen- oder Dimethylchromanring zyklisiertem Isoprenrest (139). *Melicope madagascariensis* (= *Evodia madagascariensis*) enthält in Blättern mehrere lipophile Flavonoide, worunter Retusin und Ternatin, und die 3-Diglucoside von IRh und Limocitrin; ferner sind PA, speziell PD, vorhanden (140). *M. glabra* (= *Evodia glabra*) enthält in der Rinde 3,7,3'-Trimethylquercetin und 7-Isopentenyl-3,3'-dimethylquercetin (141). Blätter von *M. perspicuinervia* lieferten Alkaloide, Piperonylsäure, α-Onocerin, Q-3,3'-dimethylether und Melinervin (142). Aus Blättern und Rinde von *M. triphylla* Furochinoline und viele lipophile Flavone isoliert (143), und aus Wurzelrinde Melicophyllon-A und -B, Sesquiterpenlactone mit Zieronskelett, erhalten (144).

*Micromelum* (einzige Gattung der *Clauseneae-Micromelinae*; *Clauseneae* vgl. in Kapitel F) – Chemische Schlüsselmerkmale der *Clauseneae* sind dimere 3-Prenylindole, speziell Yuehchuken (A), Carbazole (B), 6-prenylierte Cumarine (C), 8-prenylierte Cumarine (D) und Polymethoxyflavone (E); alle diese Stoffklassen kommen bei den bisher analysierten *M.*-Arten vor (145); Yuehchuken jetzt bei *M. falcatum* und *integerrimum* nachgewiesen (145); Hypothese: *Micromelum* steht an der Basis der *Clauseneae*; Carbazol-Synthese wurde speziell in der Entwicklungslinie *Micromelum* → *Murraya* sect. *Bergera* → *Clausena* → *Glycosmis* gepflegt und 3-prenylierte Indole (= A) und D und E charakterisieren eine zweite Entwicklungslinie mit *Murraya* sect. *Murraya* und *Merrillia*, die zu den *Citreae* überleitet (145). Cumarine von *M. pubescens* (146).

*Monnieria* (= *Moniera*) – 7 Furochinoline, worunter Montrifolin, und ein Acridon (Arborinin) aus *M. trifolia* (147).

*Murraya* – Auch die Zusammensetzung der etherischen Blattöle unterscheidet die zwei Sektionen der Gattung: Arten der Sektion *Bergera* (*M. koenigii*, *kwangsiensis* und *microphylla*) bilden hauptsächlich Monoterpene, und die Öle der Sektion *Murraya* (*M. alata*, *exotica* und *paniculata*) bestehen vorwiegend aus Sesquiterpenen (148); vgl. auch sub *Micromelum*. Revision der Struktur von Murralongin (149). Cumarine der Blüten von *M. paniculata* (Lanyu-Insel bei Formosa [150]); Wurzeln von südchinesischen Pflanzen lieferten Yuehchuken, C<sub>26</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub> (chinesischer Name der Pflanze „Yueh-chu“) (151); aus Wurzeln von Pflanzen von Formosa wurden die 3-prenylierten Paniculidin-A bis -C und die 8-prenylierten Cumarine Osthol und Murralongin erhalten (152); Wurzeln von Pflanzen von Indonesien fehlten die Paniculidine; sie lieferten das 2-Chinolon Edulitin, N-Methylmethylantranilat, sechs Cumarine, zwei Polymethoxyflavone, Fettsäureester von Murrangatin und Kaffeesäureester von Wachsalkoholen (153); offensichtlich umfaßt diese weiträumige Art mehrere Chemodeme; Blätter von Pflanzen der Iriomote-Insel (Okinawa) lieferten die Cumarine Isomurralonginolnicotinat, Panial und Osthonon (154) und Paniculonolisovalerianat (157), und Blätter von Pflanzen von Taiwan Polymethoxyflavone, worunter Exoticin, und 15 Cumarine, von welchen Paniculin, Coumurrin und Murpaniculol neu waren (155). *M. exotica* (wird oft als conspecificisch mit *M. paniculata* aufgefaßt) enthielt in Blättern das *p*-Cumarsäurederivat Murraxonin (156) und die Cumarine Murraxocin (156) und Perroxymurraol (157) und in Rinde Aurantiamidacetat (158). Blätter von *M. koenigii* spielen in der indischen Küche eine beträchtliche Rolle (159). *M. euchrestifolia*, ein Endemit von Taiwan, enthält viele Carbazolalkaloide, worunter die neuen Murrayafoline, Bismurrayafoline, Murrafoline, Murrayachinone und Pyrayachinon-A; untersucht wurden Wurzel- und Stammrinde; viele der isolierten Verbindungen kommen allerdings nur in geringen Mengen und nicht in allen Rindenmustern vor; so wurden beispielsweise die chinoiden Alkaloide nur aus einem im Dezember geernteten Rindenmuster erhalten; am selben Orte zwei Jahre früher im Februar geerntete Wurzelrinde lieferte das gleiche Hauptalkaloid, Murrayafolin-A, aber überhaupt keine chinoiden Basen; ferner wurden aus Februarrinde *p*-Hydroxybenzoesäure und aus Dezemberrinde Hydrochinon isoliert (160). Dies illustriert wohl überdeutlich die

Tatsache, daß chemische Merkmale außerordentlich variabel sein können; Hauptkomponenten sind als Merkmale oft wichtiger als die zahlreichen Spurenstoffe; außerdem kann das Vorhandensein von vielen Varianten einer bestimmten Stoffklasse, in casu Carbazole, nicht nur durch genetische Faktoren (verschiedene Taxa, innerartliche Chemotypen und chemische Rassen), sondern auch durch jahreszeitliche und entwicklungsphysiologische Einflüsse mitbedingt werden.

*Oriciopsis glaberrima* lieferte das Furochinolin Flindersiamin und das neue Limonoid Oriciopsin (161).

*Pelea*: Gattung mit 70 Arten auf den Hawaii-Inseln und zwei Species auf den Marquesas-Inseln; vergleichend-dünnschichtchromatographische Untersuchungen von etherlöslichen Blattkomponenten ergaben artcharakteristische Fleckmuster; keine Stoffidentifizierungen (162).

*Phebalium* – Das Blattöl von *P. glandulosum* subsp. *glandulosum* enthält 97% 2,6-Dimethyloct-7-en-4-on (= 5,6 Dihydrotageton [Bd. III, S. 457]) (99). Cumarine als Merkmale für die Klassifikation der Gattung; bisher 9 Arten untersucht (163).

*Phellodendron* – Das etherische Öl der Früchte von *Pb. amurense* enthält gegen 90% Myrcen; daneben kommen u. a. Linalool, Geranylacetat und 2-Nonanon, 2-Undecanon und 2-Tridecanon vor (164); aus Rinde wurden die dem Obacanon und Limonin entsprechenden Hydroxybutenolide (Photooxidation des Furanrings?) isoliert (165).

*Pilocarpus* – Monographie der Gattung (166); Stammpflanzen der Droge Folium Jaborandi (167, 168); Blätter von 5 *P.*-Taxa und ein Handelsmuster Fol. Jaborandi (stammte von *P. microphyllus*) enthielten 0,25–1,2% etherisches Öl; 2-Undecanon gehörte bei *P. jaborandi*, *pauciflorus* und spec. indet. 0192 zu den Hauptkomponenten des Öls, spec. indet. 0212 lieferte ein 2-alkanonfreies Öl mit viel  $\alpha$ -Pinen, Sabinen,  $\gamma$ -Terpinen und Cadinenen, und *P. microphyllus* und die Handelsdroge lieferten Öle mit 2-Tridecanon und Caryophyllen als Hauptkomponenten (169).

*Pleiospermium alatum* von Ceylon enthält in der Rinde neben Acridonen auch Lupeol und sechs Cumarine (170).

Aus Wurzeln von *Poncirus trifoliata* wurden noch 5 Cumarine, worunter der neue Naturstoff Ponfolin isoliert (171).

*Psilopeganum sinense* enthält im Kraut 3-(1,1-Dimethylallyl)herniarin, Chalepentin, Bergapten, Xanthotoxin und Isopimpinellin (172).

*Rhabdodendron* – Taxon incertae sedis: *Rhabdodendraceae*?, in *Rutaceae*?, in *Gyrostemonaceae*?, in *Centrospermae*?, in *Rosales*?. Umfangreiche palynologische (173), morphologische, anatomische und karyologische (174) Untersuchungen mit zwei der drei Arten der Gattung, *Rb. amazonicum* und *macrophyllum*, sprechen eindeutig für Zugehörigkeit zu den Rutaceen. Bei TAKHTAJAN (1986) folgen der *Rhabdodendraceae* auf die Rutaceen in den *Rutales*, und bei CRONQUIST (1981, 1988) sind die Rhabdodendraceen den *Rosales* eingegliedert. Phytochemische Untersuchungen (175) von Blättern, Zweigen und Wurzeln von *Rb. macrophyllum* ergaben reichliches Vorkommen von 24-Methylencycloartenol, Acetylleuritolsäure, Saponinen mit Oleanol- und Arjunolsäure und Hederagenin als Sapogeninen und von Methyllellagsäuren und Methylflavellagsäuren; Limonoide und Alkaloide der Anthranilsäurefamilie

wurden nicht beobachtet; diese Ergebnisse verleiteten die Autoren (175) zum Schlusse, daß die Rhabdodendraceen am besten zu den den *Rosales* nahestehenden *Myrtales* gerechnet werden sollten.

*Ruta* – Erwartungsgemäß intensiv weiterbearbeitete Gattung; erwähnt sei ein Übersichtsbericht über Inhaltstoffe (Cumarine, Alkaloide) von *R. graveolens*, sowie über die Verbreitung der quartären Basen Rotalinium-, Ribalinium- und Platydesminiumhydroxid (oder ihre Salze) bei *R. angustifolia*, *bracteosa* (= *R. chalepensis*), *corsica*, *graveolens* und *montana* (176). Die Moskachane sind neue Metaboliten des Krautes von *R. angustifolia* (baskischer Name der Pflanze = „Moskatxa“ [177]), das auch das 4-Chinolon Graveolin und die Cumarine Scoparon, 6,7,8-Trimethoxycumarin und Angustifolin lieferte (178). Moskachan-D und Dehydromoskachan-C wurden zusammen mit Cumarinen und Alkaloiden auch aus *R. chalepensis* var. *latifolia* isoliert (179). Bei *R. graveolens* sind Psoralen, Xanthotoxin und Bergapten auch im Cuticularwachs enthalten (180); aus Wurzeln (181) und Gewebekulturen (182) wurden neue Alkaloide isoliert und das Cumarin Chalepentin (Wurzeln, Blatt) wurde als fertilitätsverminderndes Prinzip der Pflanze erkannt (183).

*Sarcomelicope* – Furochinoline und Acridone aus *S. argyrophylla* (184), *glauca* (185), *pembaiensis* (186) und *simplicifolia* (= *Bauerella simplicifolia*) (187).

*Skimmia* – Blätter und Früchte von *S. japonica* var. *intermedia* Komar. f. *repens* (Nakai) Hara (= *S. repens* Nakai) lieferten die Apotirucallanderivate Skimmirepin-A und -B (188) und zwei ovizide (*Tetranychus urticae*) Verbindungen, Dictamin und Seselin (189). *S. laureola* lieferte etherisches Öl, 21 Cumarine, die Chromone Peuceenin, Peuceenin-7-methylether und Skimminin, und Lupeol und die Lupeolderivate Lupenon, Skimmianon, Skimmial und Skimmial (190).

*Spathelia* – Neue 2',2'-Dimethylchromeno-2-methylchromone aus *S. sorbifolia* (197) und *wrightii* (198).

*Teclea* – Das Meliaceen-Limonoid 7-Desacetylazadiron kommt auch bei *T. verdoorniana* vor; ferner enthält die Stammrinde Furanochinoline, worunter Nkolbisin (Material bei Nkolbison, Kamerun, gesammelt) (199).

*Tetradium* (vgl. Ref. [101, 102]) – Zwei Isobutylamide, 8-Isopentenylnaringin und sein 7-Glucosid (= Flavaprin) aus Perikarp von *T. daniellii* (= *Evodia hupehensis*) (191). *T. glabrifolium* (= *Evodia meliaeifolia* = *E. glauca*) enthält in der Wurzelrinde Glaucin-A (5-Epi-6-acetoxylimonin) (192) und Limonin und  $\gamma$ -Fagarin (102) und in der Stammrinde Hydroxyrutaecarpin, das Cumarin Mexoticin, Limonin und drei Phenanthridinalkaloide (102). Früchte von *T. ruticarpum* (= *Evodia ruticarpa* = *E. officinalis*) enthalten relativ viel Guanosin-3':5'-monophosphat (= zyklisches GMP) (193), Limonin, Evodol, 6 $\alpha$ -Acetoxy-5-epilimonin, sein 6-Epimer und sieben weitere Limonoide und acht 4-Chinolonalkaloide (194) und zwei Rutaecarpin-Vorstufen, das N-Methylantranoyltryptaminamid und Evodiamid (195).

*Thamnosma texana* enthält viele lineare Furocumarine; sie erklären die allergenen und allelopathischen Eigenschaften der Pflanze (196).

*Ticorea* – Blätter von *T. pedicellata* lieferten die 4-Methoxyparacotoin(vgl. Bd. IV, S. 368)-Derivate Ti-1, Ti-3 und Ti-4 (200).

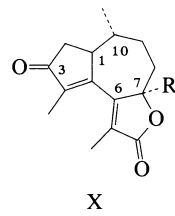
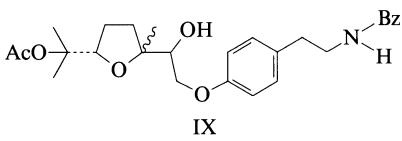
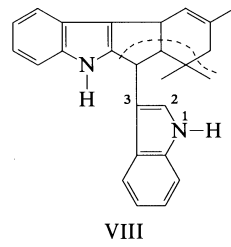
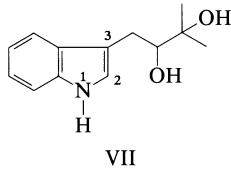
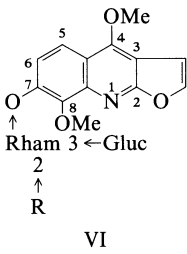
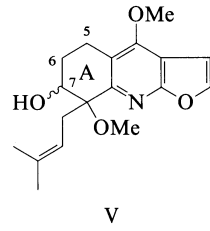
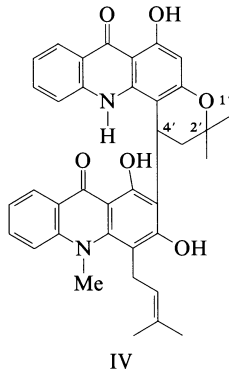
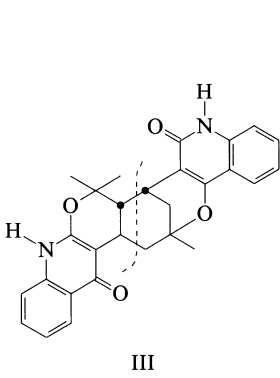
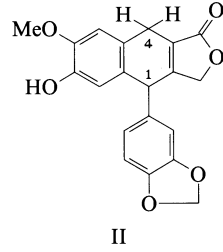
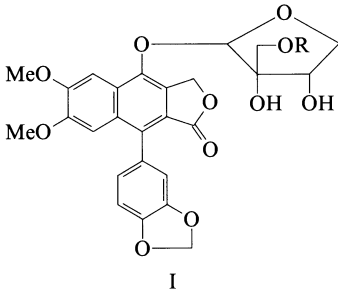
*Toddalia* – Der mit *Zanthoxylum* nächst verwandten afrikanisch-asiatischen Gattung *Toddalia*, welche nur die variable Sammelart *T. asiatica* (= *T. aculeata*) umfaßt,

ist ein umfangreicher Übersichtsbericht gewidmet (201); sie enthält in Blättern und Wurzeln etherisches Öl mit viel Monoterpenen, und aus Wurzeln („Racine de Juan Lopez“) sind 8 Benzophenanthridine, 4 Furochinoline und gegen 20 Cumarine bekannt geworden; weitere 3 Cumarine wurden aus Blättern und Stammrinde isoliert (201).

*Vepris* – *Vepris louisii* enthält Furochinoline in der Stammrinde, worunter ein quartäres antibakterielles Veprisiniumsalz (202); auch 1-Hydroxyrutaecarpin, 7,8-Dehydrorutaecarpin und Chinolone wurden beschrieben (203). Aus Rinde von *V. stolzii* wurden Lupeol, Furochinoline und vier 2-Chinolone der Flindersingruppe isoliert (204).

*Zanthoxylum* – Gehört zu den in jüngster Zeit intensiv bearbeiteten Gefäßpflanzen-gattungen. Lignane, Cumarine, Amide, Hordenin und neuartige Prenylhordenindimere, Alkaloide der Benzylisochinolin-Klasse und der Chinolon-Furochinolin-Klasse fanden spezielle Beachtung. Als Beispiele seien einige Beobachtungen aufgeführt. Die mittelamerikanischen-karaibischen Arten *Z. coriaceum*, *culantrillo*, *monophyllum*, *procerum* und *punctatum* („Alfiler“ von Puerto Rico), welche in Blättern Hordenin (z. T. auch Candicin, Synephrin) und die Prenylhordenindimere Alfileramin, oder Culantramin und Culantraminol u. a. (205) enthalten, und in Wurzeln und Stamm Benzylisochinoline s. str., Aporphine, Tetrahydroberberine, Berberine, Phenanthridine (alle meistens als quartäre Basen vorhanden [206, 207]) und z. T. auch Furochinoline und 2-Chinolone vom Typus des Flindersins (z. B. Zanthophyllin [206]) produzieren; *Z. monophyllum* lieferte auch Methylvanillat und Columbianetin (206), *Z. culantrillo* die Lignane Eudesmin und Epiudesmin (207), *Z. coriaceum* das Cinnamoylamid Aegelin (= Aegilin [207]). Samen der indischen Arten, *Z. acanthopodium* und *Z. alatum* (= *Z. armatum*) enthalten die gelben 8-Hydroxyflavonole Tambuletin (= Tambulol = Gossypetin-7,4'-dimethylether-8-glucosid) und Tambulin (Herbacetin-7,8,4'-trimethylether) (208). Aufgrund des Vorkommens von scharfen Isobutylamiden vom Typus des Sanshools in Perikarp und Rinde können die japanischen Arten in 4 Gruppen eingeteilt werden; bei *Z. faurei* und *schinifolium* fehlen sie gänzlich (209). Die afrikanischen Arten *Fagara* (*Zanthoxylum*) *chalybea*, *heitzii* und *holtziana* bilden viel Flindersin und N-Methylflindersin; diese Basen wirken fungistatisch und hemmen die Entwicklung von Insekten und haben Antifeedantwirkung (210, 211). Folgende Arten lieferten bemerkenswerte Verbindungen: *Z. acanthopodium* (PS, u. a. 3 Lignane und ein Heptanorneolignan [212]). *Z. ailanthoides* (4 Cumarine, 5 Benzophenanthridine, 2 Furochinoline, 3 Amide, 6 Lignane und das Magnoflorinisomer Laurifolin [213]). *Z. bungeanum* (6 scharfe Isobutylamide aus Früchten [214]). *Z. clava-berculis* (3 Lignane und die ichthyotoxischen Verbindungen Neoherculin und N-Acetylannonain [215]). *Z. coco* (Aurapten und Flindersin aus Blättern [216]). *Z. fagara* (Lignan Meridinol [Name vom Staat Mérida, Venezuela, abgeleitet] aus Blättern [217]). *Z. integrifolium* von Formosa enthält in Wurzeln das 2-Chinolon Integrichinolon (218) und im Wurzelholz 2,6-Dimethoxybenzochinon, 2 Lignane, 4 Cumarine, Lupeol, Furochinoline, 2-Chinolone, Indolopyridochinazoline,  $\alpha$ -Allocriptopin und die Benzophenanthridinderivate Arnottianamid und Integriamid (219). *Z. nitidum* (PS, Aesculetindimethylether, 3 Lignane, Liriodenin, 8 tertiäre Benzophenanthridine, worunter Bocco-





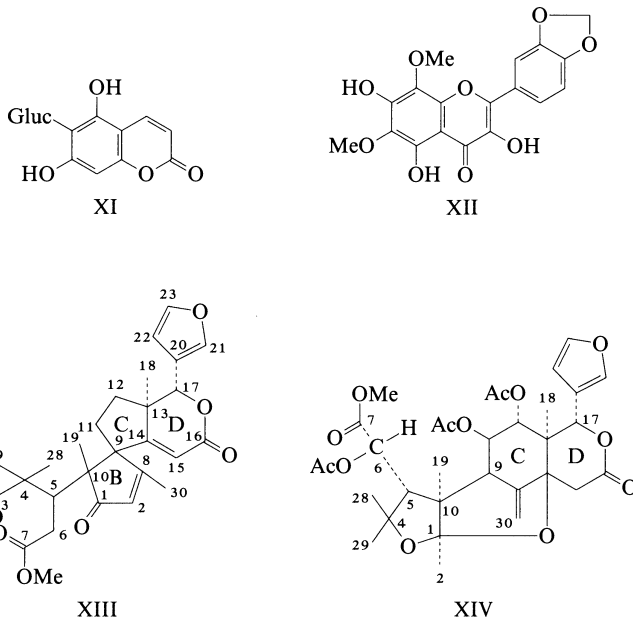
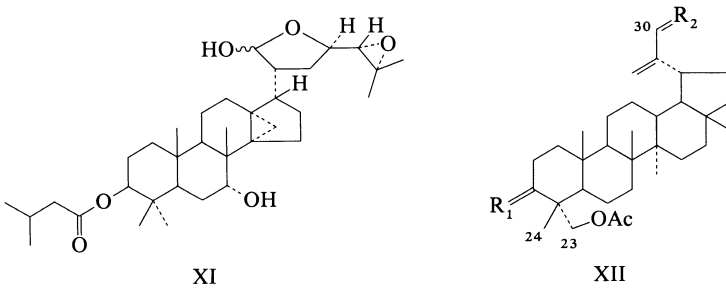
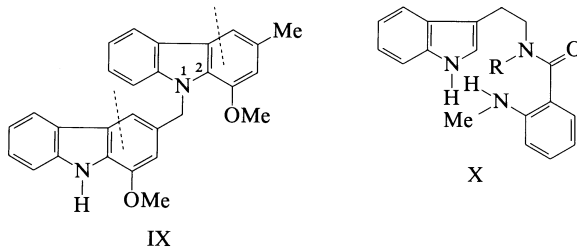
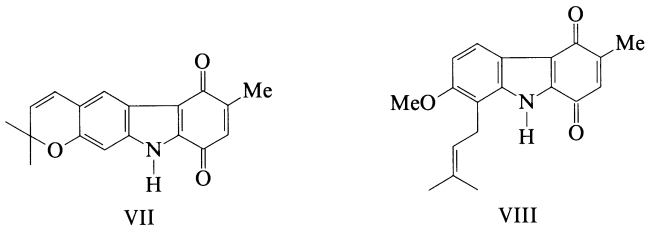
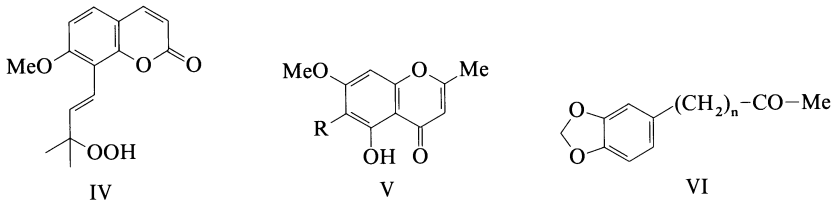
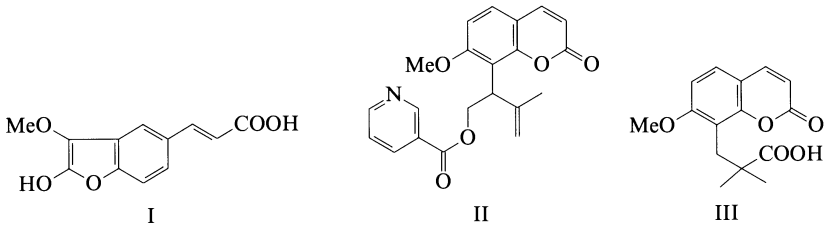


Abb. 486. Einige Inhaltstoffe von *Flindersia*-, *Geijera*-, *Glycosmis*-, *Haplophyllum*-, *Hortia*-, *Murraya*- und *Melicope*-Arten

I–II = Lignane: I = Tuberculatin,  $C_{26}H_{24}O_{11}$  (R = H), und Diphyllinapiosidacetat,  $C_{28}H_{26}O_{12}$  (R = Ac), aus *Haplophyllum tuberculatum* und *buxbaumii* • II = Konyanin,  $C_{20}H_{16}O_6$ , aus *Haplophyllum vulcanicum* • III–VIII = Alkaloide: III = Geijedimerin,  $C_{28}H_{26}N_2O_4$  aus *Geijera balansae* • IV = Glycobismin-A,  $C_{37}H_{34}N_2O_6$ , aus *Glycosmis citrifolia* • V = die 7-epimeren Basen Haplophyllidin und Dihydroperfaminol aus *Haplophyllum glabrinum* (Perfaminol hat  $\Delta^{5,6}$ ) • VI = Haplosidin (R = Ac),  $C_{27}H_{33}NO_{14}$ , und Haplosinin (R = H) aus *Haplophyllum perforatum* • VII = Tanakin,  $C_{13}H_{17}NO_2$ , aus *Limonia acidissima* (auch die Paniculidine aus *Murraya paniculata* sind 3-Prenylindole) • VIII = Yuehchuken,  $C_{26}H_{26}N_2$ , aus *Murraya paniculata* und verwandten Sippen • IX = Amid Tuberin aus *Haplophyllum tuberculatum* • X = Melicophyllon-A,  $C_{15}H_{18}O_3$  (R = H), und -B,  $C_{15}H_{18}O_4$  (R = OH), zwei Sesquiterpenlactone mit Zieronskelett aus *Melicope triphylla* • XI = 5,7-Dihydroxycumarin-6-C-glucosid Daurosid-D,  $C_{15}H_{16}O_9$ , aus *Haplophyllum dauricum* • XII = Lipophiles Flavonol Melinervin aus *Melicope perspicuineria* • XIII = Guyanin,  $C_{28}H_{34}O_8$ , der Dimethylester des Tetranortriterpens Guyaninsäure aus *Hortia regia* • XIV = Flindercarpin-2,  $C_{32}H_{40}O_{13}$ , Methylstertriacetat einer Pentanortriterpensäure aus *Flindersia laeviscarpa*

XIII und XIV sind Limonoide, bei welchen alle vier (XIII) oder nur die A-, B- und D-Ringe der tetrazyklischen Triterpenvorstufen abgeändert sind; bei XIV sind nicht nur die C-Atome 24–27, sondern auch C-3 verloren gegangen

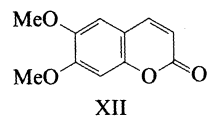
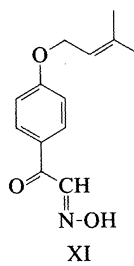
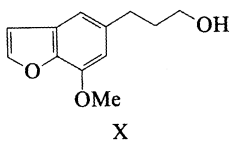
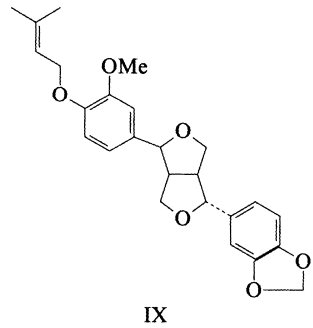
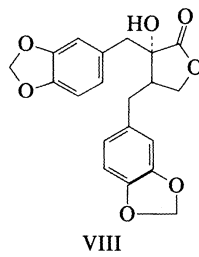
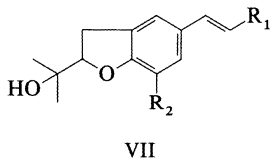
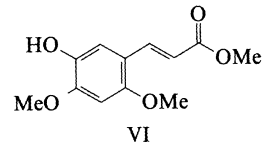
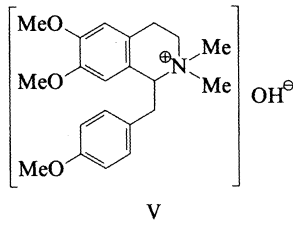
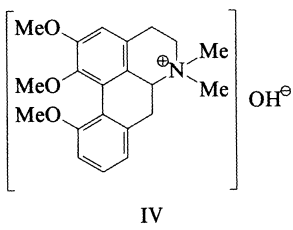
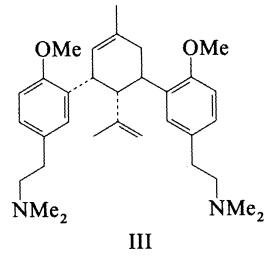
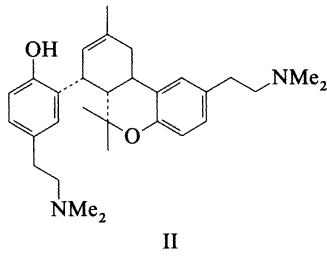
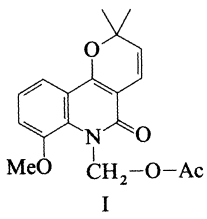


nolin, Decarin und Oxyterihanin [Pflanze heißt japanisch „Teriha-Zensho“], drei Amide der Arnottianamidgruppe und die quartären Benzophenanthridine Nitidin und Chelerythrin aus Rinde von Bäumen von Formosa; jahreszeitliche Schwankungen beim Chelerythrin-Nitidingehalt [220]). *Z. oxyphyllum* (Aporphine Corydin und Zanthoxyphyllin und ein Lignan aus Wurzelrinde [221] und Rhetsinin und die quartäre Benzylisochinolinbase Zanoxylin aus Stammrinde [222]). *Z. piperitum* (aus Wurzeln auch Scoparon, Sesamin, Furochinolinalkaloide, die quartären Aporphine Magnoflorin, Menisperin und Laurifolin und Methylester von 2,4-Dimethoxy-5-hydroxyzimtsäure [223]). *Z. rubescens* (neue Amide aus Stamm- und Wurzelrinde; Wurzelrinde auch Lupeol und Arnottianamid [224]). *Z. sarasinii* (Neukaledonien; Skimmianin aus Blatt; Lupeol, Xanthoxyletin und die quartären Benzylisochinoline Colletin und Tembetarin aus Rinde [225]). *Z. rigidifolium* (Mono- und Sesquiterpene, Lupeol, Isobutylamide, Dihydrochelerythrin, Fagaridin, Skimmianin, Asarinin und Lupeol aus Wurzeln von Nigerian [226]). Die piscizide Art *Z. wutaiense* von Formosa (Typus bei Wutai gesammelt) enthielt in Wurzeln neue prenylierte Phenylpropanoide Wutaiensal, Methylmethoxywutaiensal (haben ichthyotoxische Wirkung) und Wutaiensol und das Benzaldehydderivat Wutaialdehyd (227). Zu *Z. rigidifolium* ist zu bemerken, daß es sich um eine polytypische westafrikanische Sippe handelt, zu welcher oft auch *Z. tessmannii* und *Z. gillettii* gerechnet werden (226, 228); letzterwähnte zwei Sippen wurden in Kamerun vergleichend untersucht und als in den Sekundärstoffmustern der Wurzeln ähnlich, aber deutlich verschieden erkannt (228): Chelerythrin, Nitidin, 9-Methoxychelerythrin, Dihydrochelerythrin, Skimmianin (fehlte bei einem von drei *Z. tessmannii*-Mustern), Fagaramid, Lupeol und 3 PS waren bei beiden vorhanden; Dihydroneitidin,  $\gamma$ -Fagaramid, Savinin und Arctigeninmethylether waren nur bei *Z. tessmannii* nachweisbar, und Sesamin und N-Isobutyldecadienamid wurden nur bei *Z. gillettii* beobachtet. Ganz allgemein gilt, daß der *Fagara-Zanthoxylum*-Sektor der Rutaceen taxonomisch schwierig ist, und viele unscharf getrennte „Arten“ umfaßt.

Abb. 487. Einige Inhaltstoffe der Rutaceen-Gattungen *Murraya*, *Ruta*, *Skimmia* und *Tetradium*

I = Murraxonin,  $C_{12}H_{10}O_5$ , aus *M. exotica* ● II = Isomurralonginolinicotinat,  $C_{21}H_{19}NO_5$ , aus *M. paniculata* ● III = Paniculin,  $C_{15}H_{16}O_5$ , aus *M. paniculata* ● IV = Peroxymurraol,  $C_{15}H_{16}O_5$ , aus *M. exotica* ● V = Peucedanin-7-methylether,  $C_{16}H_{18}O_4$  (R =  $-CH_2CH=CMe_2$ ), und Skimminin,  $C_{16}H_{18}O_5$  (R =  $-O-CH_2-CH=CMe_2$ ), aus *S. laureola* ● VI = Moskachan-A (n = 0), -B (n = 4) und -D (n = 6) und -C,  $C_{13}H_{18}O_3$  (n = 4;  $-CH[OH]-Me$  an Stelle von  $-CO-Me$ ) aus *R. angustifolia*; *R. chalapensis* enthält außerdem Dehydromoskachan-C,  $C_{13}H_{16}O_2$  ( $-CH=CH_2$  an Stelle von  $-CH[OH]-Me$ ) ● VII = Pyrayachinon-A,  $C_{18}H_{15}NO_3$ , aus *M. eubrestifolia* ● VIII = Murrayachinon-B,  $C_{19}H_{19}NO_3$ , aus *M. eubrestifolia* ● IX = Bismurrayafolin-A,  $C_{28}H_{24}N_2O_2$ , aus *M. eubrestifolia* ● X = N-Methylanthranoyltryptaminamid (R = H) und N-Methylderivat Evodiamid (R = Me) aus *T. ruticarpum* (= *Euodia ruticarpa*) ● XI = Protolimonoid Skimmirepin-A,  $C_{35}H_{56}O_6$ , aus *S. repens* ● XII = Skimmianon,  $C_{32}H_{48}O_4$  (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = O), Skimmial,  $C_{34}H_{52}O_5$  (R<sub>1</sub> =  $\beta OAc$ , H, R<sub>2</sub> = O) und Skimmiol,  $C_{32}H_{50}O_4$  (R<sub>1</sub> = O, R<sub>2</sub> = H, OH)

Bei IX Biogenese über 2-Prenylindol angedeutet



Q. *Einige chemotaxonomische Arbeiten* — Obwohl bereits viele chemotaxonomisch orientierte Arbeiten berücksichtigt wurden, soll hier etwas ausführlicher auf einige weitere Abhandlungen eingegangen werden.

Die Gattungen *Fagaropsis*, *Phellodendron*, *Tetradium*, *Toddalia* und *Zanthoxylum* (inkl. *Fagara*) stehen einander durch Synthese von Alkaloiden der Benzyloisochinolin-Familie nahe (3, 10, 101, 102, 192, 229, 230); sie dürften biochemisch die Ur-Rutaceen vertreten. Gliedert man *Fagaropsis* und *Toddalia* aus den afrikanischen *Toddalioideae* sensu ENGLER aus, dann bleiben die Gattungen *Araliopsis*, *Diphasia*, *Oricia*, *Oriciopsis*, *Teclea*, *Toddaliopsis* und *Vepris* übrig; für sie scheint Fehlen von Cumarinen, die Tendenz zur Bildung von Protolimonoiden und Limonoiden (nicht bei *Diphasia* und *Oricia* beobachtet) und Synthese von Furochinolinen, Pyranochinolen und Acridonen charakteristisch zu sein; biochemisch stehen sie der australischen Sippe *Acronychia* (inkl. *Bauerella*) am nächsten; aus biochemischer Sicht könnten *Araliopsis*, *Diphasia*, *Oricia*, *Oriciopsis*, *Teclea* und *Vepris* ohne weiteres als congenerische Einheiten behandelt werden (229, 230). Für den Rest der Rutaceen ist Cumarin-Speicherung charakteristisch.

Die Aurantioideen wurden öfters chemotaxonomisch betrachtet (15, 57, 231, 232). Höchst interessant sind Arbeiten, welche sich speziell mit den *Clauseneae* beschäftigen (233, 234). Durch umfassende Bearbeitung der Gattung *Murraya* (233) konnte gezeigt werden, daß für die Sektion *Murraya* Prenylierung von Indol in 3-Stellung (Yuehchuken-Bildung) und Synthese von 8-Prenylcumarinen und polymethoxyflavonen charakteristisch sind, während in der Sektion *Bergera* Prenylierung von Indol in 2-Stellung und anschließende Bildung von Carbazolalkaloiden stattfindet; gleich, wie die Sektion *Bergera* verhalten sich die Gattungen *Clausena* und *Glycosmis*, während *Merrillia caloxylon* im Sekundärstoffwechsel mit der Sektion *Murraya* übereinstimmt (234). In der Gattung *Micromelum* werden Carbazole gemeinsam mit Polymethoxyflavonoiden und prenylierten Cumarinen gespeichert (234). Vgl. auch (145, 148).

R. *Ökochemische Bemerkungen* — Solche wurden bereits vielfach in den vorabgehenden Text eingeflochten. Alle typischen Rutaceen-Sekundärstoffklassen (Chino-

Abb. 488. Einige Inhaltstoffe der Gattung *Zanthoxylum* (inkl. *Fagara*) und zwei *Citrus*-Phytoalexine

I = Zanthophyllin,  $C_{18}H_{19}NO_5$ , ein neues 2-Chinolon aus *Z. monophyllum* ● II = Alfileramin,  $C_{30}H_{42}N_2O_2$ , aus *Z. punctatum* ● III = Culantramin,  $C_{32}H_{46}N_2O_2$ , aus *Z. culantrillo* ● IV = Zanthoxyphyllin (= Trimethoxy-N,N-dimethylaporphiniumhydroxyd,  $C_{21}H_{27}NO_4$ ) aus Wurzelrinde von *Z. oxyphyllum* ● V = Zanoxylin (= 1-[4-Methoxybenzyl]-N,N-dimethyl-6,7-dimethoxytetrahydroisochinoliniumhydroxyd,  $C_{21}H_{29}NO_4$ ) aus Stammrinde von *Z. oxyphyllum* ● VI = Methylester der 2,4-Dimethoxy-5-hydroxyzimtsäure,  $C_{12}H_{14}O_5$ , aus *Z. piperitum* ● VII = Wutaiensäure,  $C_{15}H_{18}O_4$  ( $R_1 = CHO$ ,  $R_2 = OMe$ ) und Methylester der Demethoxywutaiensäure,  $C_{15}H_{18}O_4$  ( $R_1 = COOMe$ ,  $R_2 = H$ ) ● VIII = Meridinol,  $C_{20}H_{18}O_7$ , aus *Z. fagara* ● IX =  $\gamma,\gamma$ -Dimethylallylether von Pluviatilol,  $C_{25}H_{28}O_6$ , aus *Z. ailanthoides* und *Z. clava-herculis* ● X = Heptanorneolignan,  $C_{12}H_{14}O_3$ , aus *Z. acanthopodium* ● XI und XII = *Citrus*-Phytoalexine: XI = 4-Prenyloxyisonitrosoacetophenon,  $C_{13}H_{15}NO_3$  ● XII = Scoparon (= Aesculetindimethylether = 6,7-Dimethoxycumarin),  $C_{11}H_{10}O_4$

linalkaloide, Carbazole, prenylierte Cumarine, Limonoide, Polymethoxyflavone, etherische Öle) umfassen zahlreiche biologisch aktive Verbindungen (vgl. Bd. VII, S. 50–62, 120–192). Für die Cumarine von *Clausena anisata* (235) und *Hortia arborea* (236) wurde molluscizide Wirkung nachgewiesen, und die Isobutylamide der Rinde von *Fagara macrophylla* haben insektizide und molluscizide Eigenschaften (237). Das aus *Zanthoxylum setulosum*, einer durch Blattschneiderameisen (*Atta cephalotes*) gemiedenen Pflanze, isolierte (–)-Loliolid wirkt auf diese Tiere im Laboratoriumstest abschreckend (238). Scoparon ist ein Phytoalexin von *Citrus*-Sippen; gegen *Phytophthora* resistente Taxa bilden nach Infektion gewaltige Mengen dieses fungistatischen Cumarins (239); ein anderes Phytoalexin von *Citrus*-Früchten ist das O-prenylierte *p*-Hydroxyisonitrosoacetophenon (240). C-Glykoflavone können durch tarsale Chemorezeptoren von Schmetterlingen wahrgenommen werden; sie stimulieren Oviposition, besonders zusammen mit andern hydrophilen Blattbestandteilen (synergetische Effekte; *Papilio xuthus*-*Citrus unshiu*-Blätter [241]). Verbindungen mit Methylenedioxygruppen hemmen entgiftende Insektenenzyme (mixed-function oxidases); dadurch können sie die Toxizität gleichzeitig vorhandener Insektizide steigern ohne selber in toxischen Konzentrationen vorzukommen; ein solcher Phytosynergismus wurde für Fagaramid (und Safrol und Myristicin) + Xanthotoxin nachgewiesen (242); offensichtlich hemmen die Methylenedioxykörper den Abbau des toxischen Furocumarins Xanthotoxin (Versuchstiere: Raupen von *Heliothis zea*). Der erstaunlich vielfältige Sekundärstoffwechsel der Rutaceen prädestiniert die Familie zum Objekt experimenteller Forschung auf den Gebieten der Coevolution und chemischen Ökologie.

#### Chemotaxonomische Betrachtungen

Den Ausführungen in Ref. [3, 10] ist kaum etwas hinzuzufügen. Die Tatsache, daß der Sekundärstoffwechsel je länger je überzeugender eine Entwicklungslinie *Polycarpicae* – *Rutales* – *Umbelliflorae* s. str. – *Asterales* wahrscheinlich macht, verdient speziell hervorgehoben zu werden.

#### Literatur

- (1) *Rutaceae*, S. 751–778, 1882, von Rudolf Mansfelds *Kulturpflanzen-Verzeichnis*, Ref. [1] auf S. 372 von Bd. VIII; vgl. auch BRÜCHER (*Citrus* s. l.), SIMMONDS (*Citrus*) und ZEVEN-DE WET (*Rutaceae* auf S. 45, 62, 69, 79, 101, 118, 146, 196), alle l. c. in Bd. VII, S. 67, 71; vgl. auch die auf S. 67–119 in Bd. VII zitierte Literatur; H. WAGNER, *Pharmaceutical and economic use of the Labiatae and Rutaceae families*, Rev. Latinoamer. Quim. 8, 16–25 (1977); als Beispiele für die zahlreichen taxonomischen Schwierigkeiten bei cultigenen *Citrus*-Sippen vgl. M. CHAUVET, *Pamplemousse ou pomelo: Un cas exemplaire de conflit entre usage et norme*, J. Agric. Trad. Bot. Appl. 27, 55–81 (1980); J. KUMAMOTO et al., *Mystery of the forbidden fruit: Historical epilogue on the origin of the grapefruit, Citrus paradisi (Rutaceae)*, Econ. Bot. 41, 97–107 (1987). ● (2) P. G. WATERMAN and M. F. GRUNDON (eds), *Chemistry and chemical taxonomy of the Rutales*, Academic Press, London etc. 1983. ● (3) R. HEGNAUER, *Chemical characters and the classification of the Rutales*, S. 401–440 von Ref. [2]. ● (4) W. E. CAMPBELL and P. GEORGE, Phytochemi-

stry 21, 1455 (1982). ● (4a) S. A. KOZHIN et al., Zh. Obschei Khimii 45, 1176 (1975): Engl. Translation, p. 1157–1160: 65% Dictagymnin, 25% Methylchavicol und 2% *trans*-Anethol. ● (5) I. A. SOUTHWELL, Phytochemistry 20, 1448 (1981). ● (6) T. M. FLYNN and I. A. SOUTHWELL, *Essential oil constituents of the genus Zieria*, Phytochemistry 26, 1673–1686 (1987): 16 Arten und viele innerartliche Taxa untersucht. ● (7) I. A. SOUTHWELL and J. A. ARMSTRONG, *Chemical variation within the genus Zieria*, ibid. 26, 1687–1692 (1987): Ein bis mehrere Etherisch-Öl-Chemodeme pro Art; oft handelt es sich wohl um echte chemische Rassen innerhalb von Arten; zuweilen aber um chemische Varianten innerhalb von Populationen. ● (8) E. V. LASSAK and I. A. SOUTHWELL, Austral. J. Chem. 27, 2061 (1974):  $\Delta$ 3-Caren-2-on ist Hauptkomponente des Öls von *Zieria aspalathoides*. ● (9) J. O'SULLIVAN, *Structural diversity and distribution of lignans in the Rutales*, S. 267–279 von Ref. [2]. ● (10) P. G. WATERMAN, *Phylogenetic implications of the distribution of secondary metabolites within the Rutales*, S. 377–400 von Ref. [2]. ● (11) A. I. GRAY, *Structural diversity and distribution of coumarins and chromones in the Rutales*, S. 97–146 von Ref. [2]. ● (12) W. E. CAMPBELL et al., *Coumarins of the Rutoideae-Diosmeae*, Phytochemistry 25, 655–657 (1986). ● (13) J. B. HARBORNE, *The flavonoids of the Rutales*, S. 147–173 von Ref. [2]. ● (14) J. B. HARBORNE and MARIAN BOARDLEY, Z. Naturforsch. 38c, 148 (1983). ● (15) C. M. GRIEVE and R. W. SCORA, *Flavonoid distribution in the Aurantioidae (Rutaceae)*, Systematic Botany 5, 39–53 (1980): Allgemein kommen C-Glykoflavone vor; Flavanon-Glykoside (Naringin, Poncirin, Hesperidin u. a.) nur bei den *Citrinae* (*Pleiospermium sumatranum*, *Fortunella japonica* und *margarita*, *Eremocitrus glauca*, *Poncirus trifoliata*, *Clymenia polyandra* und 3 *Microcitrus*-Arten); Flavonglykoside fehlen den *Clauseneae* und lipophile Polymethoxyflavone und Flavonolglykoside (K, Q, IRh, M [nur bei *Clausena excavata*]) kommen bei einzelnen Vertretern der *Clauseneae* und *Citreae* vor. ● (15a) X. A. DOMINGUEZ et al., Rev. Latinoamer. Quim. 7, 45 (1976): Cerrosillin, Cerrosillin-B (= 5,6,3',4',5'-Pentamethoxyflavon) und 5,6-Dimethoxyflavon aus Blättern von *Sargentia greggii* (gesammelt bei Cerro de la Silla, Mexico). ● (16) I. MESTER, *Structural diversity and distribution of alkaloids in the Rutales*, S. 31–96 von Ref. [2]: Auch Amide behandelt. ● (16a) J. OBRECHT et al., J. C. S. Chem. Commun. 1987, 1219. ● (17) M. F. GRUNDON, *Aspects of biosynthesis of coumarins and quinoline alkaloids in the Rutaceae*, S. 9–30 von Ref. [2]. ● (18) P. BATTACHARYYA and D. P. CHAKRABORTY, *Carbazole alkaloids*, Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe 52, 159–209 (1987): Von *Clauseneae* und *Micromelum* bekannt. ● (19) P. G. WATERMAN, *The dimeric alkaloids of the Rutaceae, derived by Diels-Alder addition*, Alkaloids: Chem. Biol. Perspectives 4, 331–387 (1986): Dimere von isoprenylierten Tyraminen, Tryptaminen, Indolen, Chinolonen und Acridonen. ● (20) M. F. GRUNDON et al., *Quinoline, acridone and quinoxaline alkaloids: Chemistry and biological properties*, Alkaloids: Chem. Biol. Perspectives 6, 339–522 (1988): Mit Ausnahme der Chinazolone für die Rutaceen charakteristische Alkaloidklassen; vgl. auch M. F. GRUNDON, Nat. Prod. Reports 4, 225–236 (1987); 5, 293–307 (1988). ● (21) I. A. BESSONOVA and S. YU. YUNUSOV, Khim. Prirod. Soedin. 1989, 4–18: Übersicht über dimere Chinolonalkaloide der Gattungen *Euxylophora*, *Geijera*, *Haplophyllum*, *Oricia*, *Ptelea* und *Vepris*. ● (22) W. E. CAMPBELL, Phytochemistry 26, 433 (1987). ● (22a) T. R. NGADJUI et al., Tetrahedron Letters 23, 2041 (1982). ● (23) D. L. DREYER, *Distribution of limonoids in the Rutaceae*, Phytochemistry 11, 705–713 (1972). ● (24) D. L. DREYER, *Limonoids of the Rutaceae*, S. 215–245 von Ref. [2]: Auch Biosynthese, biologische Aktivität und systematische Bedeutung. ● (25) DENISE BILLET et al., Tetrahedron Letters 1975, 3825; 1976, 2773, 2777; J. Chem. Res. (S) 1978, 110. Isoliert nach autofermentativer Glykosidspaltung: Floribund- und Floridiolsäure und die Floridolide-A und -B und ein Hydroxylacton. ● (25a) M. S. HIFNAWY et al., Planta Medica 31, 156 (1977): Auch 4 Cumarine. ● (25b) J. VAQUETTE et al., Plantes Méd. Phytothérapie 9, 304 (1975): Wurzelrinde; auch 0,78% Evoxanthin. ● (25c) E. ATKINSON et al., Phytochemistry 13, 853 (1974): Blätter; auch 7 Cumarine. ● (25d) B. TALAPATRA et al., Indian J. Chem. 22B, 465 (1983): Zweige; auch PS und 4 Cumarine. ● (25e) I. N. KOSTOVA et al., Indian J. Chem. 15B, 811 (1977): Ganzpflanzen. ● (25f) K. V. SASTRY and E. V. RAO, Current Sci. 45, 739 (1976): Stammrinde. ● (25g) E. R. KRAJNIAK et al., Austral. J. Chem. 26, 687 (1973): Dieses Rindenmuster von Neuguinea lieferte auch PS, Sesamin, Hesperidin, Tembamid, Chelerythrinchlorid, Sanguinarinchlorid und 13-Acetyl-dihydrochelerythrin. ● (25h) J. VAQUETTE et al., Ann. Pharm. Franç. 31, 49 (1973): Auch PS,



- Asarinin und Aesculetindimethylether aus Rinde. ● (25i) A. CHATTERJEE et al., *Phytochemistry* 13, 623 (1974). ● (26) H. J. BOWER and J. R. LEWIS, *Planta Medica* 34, 129 (1978). ● (27) LUCIE H. FIKENSCHER and R. HEGNAUER, *Pharm. Weekblad* 112, 11 (1977). ● (28) T. M. FLYNN and I. A. SOUTHWELL, *Cyanogenesis in the genus Zieria*, *Phytochemistry* 26, 1669–1672 (1987). ● (29) E. A. SOFOWORA et al., *J. Nat. Prod.* 38, 169 (1975). ● (30) A. SOFOWORA 1982, l. c. Bd. VII, S. 86 (vide S. 147 und 184 dieses Werkes). ● (31) D. E. U. EKONG et al., *New antisickling agent, 3,4-dihydro-2,2-dimethyl-2H-1benzopyran-6-butyric acid DBA*, *Nature* 258, 743–745 (1975): Aus Wurzeln Zanthoxylol (Xanthoxylol genannt) isoliert; daraus DBA bereitet. ● (32) E. K. ADESOGAN, *Phytochemistry* 12, 2310 (1973). ● (33) G. KURONO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 20, 559 (1972); *J. Pharm. Soc. Japan* 93, 691 (1973). ● (33a) P. G. WATERMAN and R. A. HUSSEIN, *A chemotaxonomic survey of flavonoids and monoterpenes in leaves of Acmadenia*, *Bot. J. Linn. Soc.* 86, 227–235 (1983). ● (34) S. FUNAYAMA and G. A. CORDELL, *J. Nat. Prod.* 47, 285 (1984). ● (35) V. KUMAR et al., *Phytochemistry* 28, 1278 (1989). ● (36) B. R. SHARMA et al., *Phytochemistry* 20, 2606 (1981): Marmelin. ● (37) J. REISCH et al., *Pharmazie* 40, 503 (1985): Perikarp. ● (38) T. R. GOVINDACHARI and M. S. PREMILA, *Phytochemistry* 22, 755 (1983): Aegelin und 4 weitere Cinnamoylamide aus Blättern. ● (39) S. K. ROY and R. N. SINGH, *Beal fruit (Aegle marmelos) – A potential fruit for processing*, *Econ. Bot.* 33, 203–212 (1979). ● (40) Y. TOKITOMO et al., *Agric. Biol. Chem.* 46, 1873 (1982). ● (41) D. E. A. RIVETT, *Tetrahedron Letters* 1974, 1253. ● (42) C. HASBUN and O. CASTRO, *J. Nat. Prod.* 49, 948 (1986): Rinde; PS, Anissäure, Cumarine. ● (43) Eid., *ibid.* 51, 817 (1988): Rinde; Marmesin, O-Prenylhalfordinol und p-Prenylxyloxybenzamid. ● (44) A. LAGUNA, *Planta Medica* 50, 112 (1984): Blatt; Cumarine, Alkaloide. ● (45) Id., *ibid.* 51, 528 (1985): 6 Cumarine aus Blättern. ● (46) SALELAA PHILIP et al.; B. A. BURKE and SALELAA PHILIP, *Heterocycles* 22, 9 (1984); 23, 257 (1985): Oxazolalkaloide, ein biogenetisch verwandtes Nicotinsäureamid und ein chromenoides Phenylethylbenzamid aus beblätterten Zweigen. ● (47) X. A. DOMINGUEZ et al., *Rev. Latinoamer. Quim.* 14, 147 (1984): Beblätterte Zweige; Scoparon, Lupeol. ● (48) X. A. DOMINGUEZ et al., *Heterocycles* 27, 35 (1988): Texamin, Texalin und O-Prenylhalfordinol, drei Oxazolalkaloide aus Wurzeln. ● (49) J. Ahmad et al., *Phytochemistry* 23, 2098 (1984): Ceylanthin aus Holz. ● (50) A. BANERJEE et al., *ibid.* 27, 3637 (1988): Racemosin u. a.; auch Friedelin und zwei Pyranoflavone, Atalantoflavon und Racemoflavon. ● (51) S. C. BASA et al., *Heterocycles* 22, 333 (1984). ● (52) P. C. JOSHI et al., *Phytochemistry* 28, 1281 (1989): Auch aldehydisches Cumarin Murralongin. ● (53) J. J. BROPHY et al., *J. Nat. Prod.* 49, 174 (1986). ● (54) R. B. MUJUMBAR et al., *Indian J. Chem.* 15B, 200 (1977). ● (55) J. C. CHENIEUX et al., *Revue botanique, chimique et thérapeutique de Choisya ternata. Perspectives nouvelles*, *Plantes Méd. Phytothérapie* 12, 327–340 (1978). ● (56) V. P. MAIER, *Chemistry and significance of selected Citrus limonoids and flavonoids*, S. 319–342 von Ref. [2]: Bitterstoffe der Citrus-Früchte. ● (57) R. W. SCORA and J. KUMAMOTO, *Chemotaxonomy of the genus Citrus*, S. 343–351 von Ref. [2]: Abstammung der cultigenen Citrus-Sippen; u. a. Zymogramme und Sabinengehalte der Blattöle. ● (58) K. OGIRA et al., *Phytochemistry* 28, 1061 (1989): Etherische Öle von Blättern und Blüten von Citrus cv. Jyabon; vergleichende Cumarin- und Flavanon-Untersuchungen mit Früchten von Citrus-Sippen und Poncirus trifoliata und Fortunella japonica; Psoralen als Schutzstoff gegen die Schildlaus Unaspis yanonen-sis und Myrcen als Lockstoff für den Blütenkäfer Oxycetonia jucunda. ● (59) K. UMEHARA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 36, 5004 (1988): Zwei Phenylethanolglykoside und die epimeren C<sub>13</sub>-Glucoside Citrosid-A und -B aus Blättern von Citrus unshiu; auch Limonin und Friedelin. ● (60) A. SAWABE et al., *Nippon Nogeikagaku Kaishi* 62, 1475 (1988): Iononderivate und Carveol- und Hydroxylinaloolglucoside aus Citrus unshiu. ● (61) R. CHAYEN et al., *Phytochemistry* 27, 369 (1988): Das aus dem Harn von Hypotonikern bekannte eremophilanoide Sesquiterpen Urodienolon kommt als Glucuronid im Grapefruit-Saft vor; Grapefruit-Schalen enthalten das verwandte Nootkaton. ● (62) P. PIYACHATURAWAT et al., *J. Ethnopharmacol.* 13, 105 (1985): Antikonzeptive und abortive Wirkungen von Früchten von Citrus hystrix; Wirkstoffe = etherisches Öl mit mentholähnlichen Monoterpenen? ● (63) BEATE RISCH et al., *Phytochemistry* 26, 509 (1987); 27, 3327 (1988): Mono- und Diester von p-Cumar- und Ferulasäure mit Galaktar- und Glucarsäure aus Orangenschalen. ● (64) A. SAWABE et al., *Nippon Nogeikagaku Kaishi* 60, 593 (1986): Coniferin, Syringin, die Neolignan-

glucoside Dehydrodiconiferylalkohol-4- $\beta$ -glucosid (A) und Citrusin-A und -B und Eugenol-glucosid (Citrusin-C) aus Orangenschalen. ● (65) A. SAWABE et al., *ibid.* 62, 1067 (1988): Coniferin, das isomere Citrusin-D, Syringin, Citrusin-C, A, Citrusin-A und -B aus Schalen von *Citrus limon*, *C. unshiu* und *Fortunella japonica* (in sippenabhängigen Kombinationen). ● (66) J. T. TATUM and R. E. BERRY, *Phytochemistry* 26, 322 (1987): Coniferin aus Früchten von drei *Citrus* cvs; sein Einfluß und die Geschmacksqualität der Säfte. ● (67) C. IRO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 36, 3292 (1988): Citflavanon, Etrogol und Valenciasäure aus Wurzelrinde von *Citrus*-Sippen. ● (68) N. NAKATAMI et al., *Agric. Biol. Chem.* 51, 419 (1987): Aurapten aus Früchten von *Citrus hassaku*. ● (69) S. KAMIYA et al., *Agric. Biol. Chem.* 37, 2435 (1973); 43, 1536 (1979); M. KANAO et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 98, 245 (1978): Sippen-spezifische Hauptflavonoidmuster in Früchten von *Citrus*- und *Poncirus*-Taxa und deren Hybriden; bittere 7-Neohesperidose Poncirin, Neohesperidin, Naringin, Neoeriocitrin und Naringin-4'-glucosid und nichtbittere 7-Rutinoside Didymin, Hesperidin, Narirutin, Eriocitrin und Narirutin-4'-glucosid. ● (70) K. MACHIDA and K. OSAWA, *Nippon Nogeikagaku Kaishi* 62, 1777 (1988): 8 Tri- bis Hexamethoxyflavone aus dem Etherextrakt der Schalen von *Citrus iyo*. ● (71) H. KUMAMOTO et al., *Agric. Biol. Chem.* 50, 781 (1986): Neue C-Glykoflavone und 6,8-Dimethoxyquercetin-5,7,3',4'-tetramethylether-3-glucosid aus Orangenschalen (*Citrus sinensis*). ● (72) T. HORIE et al., *Bull. Chem. Soc. Japan* 55, 2928 (1982); Y. MATSUBARA et al., *Nippon Nogeikagaku Kaishi* 59, 405–410 (1985): Neue C-Glykoflavone, 3,8-Di-C-glucosylapigenin und 3,8-Di-C-glucosyldiosmetin, und Flavon-4'-glucosid Sudachiin-A aus Schalen von *Citrus sudachi*. ● (73) Y. MATSUBARA et al., *Agric. Biol. Chem.* 49, 909 (1985): Limocitrin-3-glykoside, Rutin, Narcissin, Narirutin, und 3,6-Di-C-glucosylapigenin aus Schalen von *Citrus unshiu*. ● (73a) H. C. DASS et al., *Leaf flavonoid patterns of some important Citrus species*, *Indian J. Exptl. Biol.* 16, 62–65 (1978): Nach diesen Autoren ist *C. paradisi* nicht ein *C. grandis*  $\times$  *C. sinensis*-Hybride (vgl. KUMAMOTO et al. 1987 in Ref. [1]; ferner Ref. [57]). ● (74) T.-S. WU et al., *Chem. Pharm. Bull.* 31, 895, 901 (1983): Aus Wurzelrinde von *Citrus depressa* 6 Acridonalkaloide und 3 Cumarine und aus Wurzelrinde von *C. sinensis* var. *brasiliensis* 4 Acridonalkaloide, 7 Cumarine und Elemol und Hydrochinon. ● (75) M. JU-ICHI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 36, 3202 (1988): Aus Wurzeln junger Pflanzen von *Citrus fanadoko* die Acrimarine-A bis -C, die ersten Cumarin-Acridon-Dimeren, C<sub>31</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>8</sub> und C<sub>30</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>8</sub>. ● (76) T.-S. WU et al., *Phytochemistry* 22, 1493 (1983): Neue Acridonalkaloide und 5-Methoxy-seselin aus Wurzelrinde von *Citrus grandis*. ● (77) A. T. MCPHAIL et al., *Tetrahedron Letters* 26, 3271 (1985): Die Homoacridone Citropon-A und -B aus Wurzeln von *C. grandis* und *C. natsudaidai*. ● (78) M. JU-ICHI et al., *Heterocycles* 23, 1131 (1985): Acridonalkaloide Natsucitrin-I und -II aus Wurzelrinde von *C. natsudaidai*. ● (79) M. JU-ICHI et al., *Heterocycles* 27, 2197 (1988): Cumarin Osthenon und Acridon Citramin aus Wurzeln eines *Citrus*-Hybriden. ● (80) R. L. ROUSEFF and S. NAGY, *Distribution of limonoids in Citrus seeds*, *Phytochemistry* 21, 85–90 (1982): Obacunin, Limonin, Nomilin, Desacetylnomilin bei 18 cvs von *Citrus aurantium*, *grandis*, *limon*, *limettoides*, *medica*, *paradisi* und *reticulata*. ● (81) R. D. BENNETT and S. HASEGAWA, *Isolimononic acid, a new Citrus limonoid*, *Phytochemistry* 19, 2417–2419 (1980): Aus Samen von *Citrus aurantium*, *paradisi* und *reticulata*. ● (82) S. HASEGAWA et al., *Biosynthesis of limonoids in Citrus seedlings*, *Phytochemistry* 23, 1601–1603 (1984): Nomilinsäure- $\Delta$ -Ringlacton ist einer der Hauptbitterstoffe von Keimpflanzen kultigener *Citrus*-Sippen. ● (83) S. HASEGAWA et al., *Phytochemistry* 28, 1717 (1989): 0,8% Limonoidglucoside aus Samen von *Citrus paradisi*. ● (84) E. A. BAKER et al., *J. Sci. Food Agric.* 26, 1093, 1347 (1975). ● (85) J. REISCH et al., *Sci. Pharm. (Wien)* 53, 153 (1985): Carbazol Clausanitin nur aus Wurzeln. ● (86) A. L. OKUNADE and J. I. OLAIFA, *J. Nat. Prod.* 50, 990 (1987): Blattöl ist toxisch für Heuschrecken (*Zonocercus variegatus*); toxische Komponente des in Nigerian gewonnenen Öls ist das Esdragol (Methylchavicol: 70% des Öls); von dieser Art war bereits ein Chemodem mit Anethol als Hauptkomponente des Blattöls bekannt. ● (87) B. TACHALEU et al., *Phytochemistry* 28, 1517 (1989): Art umfaßt mutmaßlich auch verschiedene Chemodeme hinsichtlich der Alkaloidführung. ● (88) C. CHAICHANTIPYUTH et al., *J. Nat. Prod.* 51, 1285 (1988). ● (89) G. B. LOCKWOOD et al., *Fitoterapia* 55, 123 (1984). ● (90) B. S. JOSHI et al., *Experientia* 31, 138 (1975). ● (91) Y. C. KONG et al., *Fitoterapia* 54, 47 (1983): Dehydroindicolacton = Wampetin [94]; für Indicolactondiol, C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>8</sub>, aus beblätterten Zweigen

- von *C. indica* vide D. RAKASH et al., *Phytochemistry* 17, 1194 (1978). ● (92) M.-H. YANG et al., *Phytochemistry* 27, 445 (1988); für Synthese des hepatoprotektiven Clausenamids vide W. HARTWIG und L. BORN, *J. Org. Chem.* 52, 4352 (1987). ● (93) J. H. LIN, *Phytochemistry* 28, 621 (1989). ● (94) N. U. KHAN et al., *Phytochemistry* 22, 2624 (1983); Vgl. bei Ref. [91]. ● (95) G. S. R. SUBBA RAO et al., *Tetrahedron Letters* 1976, 1019; *Phytochemistry* 23, 399 (1984). ● (96) W. S. WO et al., *Planta Medica* 53, 399 (1987): Ist fertilitätsreduzierendes Prinzip der Wurzeln. ● (97) ANGELA MARTHA CAMPOS et al., *Phytochemistry* 26, 2819 (1987). ● (98) P. C. VIEIRA et al., *Biochem. Syst. Ecol.* 16, 541 (1988). ● (99) E. V. LASSAK und I. A. SOUTHWELL, *Austral. J. Chem.* 27, 2703 (1974): Blattöl von *Eriostemon obovalis* und *Phebalium glandulosum*. ● (100) FRANÇOISE BÉVALOT et al., *Planta Medica* 50, 522 (1984). ● (101) T. G. HARTLEY, *A revision of the genus Tetradium (Rutaceae)*, *Gard. Bull. Sing.* 34, 91–131 (1981): S. 97–98 chemische Merkmale. ● (102) K. M. NG et al., *The biochemical systematics of Tetradium, Euodia and Melicope and their significance in Rutaceae*, *Biochem. Syst. Ecol.* 15, 587–593 (1987). Analyse *Tetradium glabrifolium* und taxonomisch revidierte Übersicht über chemische Merkmale der 3 Gattungen. ● (103) L. JURD und M. BENSON, *J. C. S. Chem. Commun.* 1983, 92. ● (104) P. G. WATERMAN und S. A. KHALID, *Biochem. Syst. Ecol.* 9, 45 (1981). ● (105) A. J. BLAISE und F. WINTERNITZ, *Phytochemistry* 24, 2379 (1985). ● (106) A. AHMAD et al., *Planta Medica* 55, 199 (1989). ● (107) S. R. GUPTA et al., *ibid.* 36, 95 (1979). ● (108) A. AGRAWAL et al., *Phytochemistry* 28, 1229 (1989). ● (109) G. W. BREEN et al., *Austral. J. Chem.* 37, 1461 (1984). ● (110) J. REISCH et al., *Phytochemistry* 23, 2115 (1984). ● (111) H. KUMAMOTO et al., *Agric. Biol. Chem.* 49, 2613 (1985). ● (112) SOFIA MITAKU, *J. Nat. Prod.* 48, 772 (1985). ● (113) H. FURUKAWA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 32, 1647 (1984). ● (114) K. RASTOGI et al., *Phytochemistry* 19, 945 (1980). ● (115) A. WICKRAMASINGHE et al., *Sci. Pharm. (Wien)* 56, 61 (1988); C<sub>17</sub>-Carbazole?; Fehler in Formelbildern. ● (116) KAMARUZZAM et al., *Phytochemistry* 28, 677 (1989). ● (117) S. K. SINHA und P. KUMAR, *Indian J. Chem.* 27B, 460 (1988). ● (118) D. M. RAZAKOVA und I. A. BESSONOVA, *Khim. Prirod. Soedin.* 1981, 673: PS und Lignan Pluviatilol. ● (119) E. F. NESMELOVA et al., *ibid.* 1983, 643: Lignan Diphyllin aus drei Arten. ● (120) G. S. NUKUL et al., *J. Nat. Prod.* 50, 748 (1987): Cumarine, Furanochinoline, Lignane und die Lignanapioside Tuberculatin und O-Acetyldiphyllinapiosid aus Material von Jordanien. ● (121) A. D. VDOVIN et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1983, 441–445: Daurosid-D, ein Cumarin-C-glucosid; auch D. BATSURIN et al., *ibid.* 1983, 142–147: Daurosid-A und -B, zwei acylierte Umbelliferonrhamnoglucoside. ● (122) B. TASHKHODZHAEV et al., *ibid.* 1988, 838: Alkaloide Haplo-dimerin, Skimianin und Flindersin. ● (123) Zs. RÓZSA et al., *Phytochemistry* 25, 2005 (1986); 27, 2369 (1988): Cumarine, Lignan Justicidin-B, 2-Chinolone und Furochinolinalkaloide, worunter solche mit hydriertem A-Ring (z. B. Perfaminol und 5,6-Dihydroperfaminol). ● (124) AYHAN ULUBELEN et al., *Phytochemistry* 23, 2941 (1984): Flavonolglykoside aus drei türkischen Arten, worunter bei *H. glabrinum* auch diverse Malonsäureester und bei *H. glabrinum* und *pedicellatum* Gossypetinderivate. ● (125) A. G. GONZALEZ et al., *An. Quim. (Madrid)* 70, 234 (1974): Lignane Diphyllin, dessen Xylosid (= Diphyllinin) und Monoacetat und Monocrotonat von Diphyllinin. ● (126) KH. A. RASULOVA et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1988, 94: Glykoalkaloide Haplosidin und Haplosinin. ● (127) AYHAN ULUBELEN, *Phytochemistry* 23, 2123 (1984): 2-Chinolone und Furochinoline. ● (128) G. M. SHERIHA et al., *Phytochemistry* 23, 151 (1984); 24, 884 (1985); 26, 3339 (1987): Lignane, worunter Tuberculatin und Kusunokinin, 2-Chinolone und das antibiotisch aktive Amid Tuberin aus Kraut von Pflanzen von Libyen. ● (129) T. GÖZLER et al., *Tetrahedron* 40, 1145 (1984): Scopoletin, Kokusaginin und Lignane Diphyllin, Kusunokinin (vgl. Bd. VIII, S. 648) und Konyanin (Pflanzen bei Konya, Anatolien, gesammelt). ● (130) X. A. DOMINGUEZ et al., *Rev. Latinoamer. Quim.* 17, 60 (1986). ● (131) S. C. BASA und R. N. TRIPATHI, *J. Nat. Prod.* 45, 503 (1982). ● (132) HELEN JACOBS et al., *Tetrahedron Letters* 27, 1453 (1986); S. McLEAN et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 110, 5339 (1988). ● (133) HELEN JACOBS et al., *Canad. J. Chem.* 64, 580 (1986). ● (134) HELEN JACOBS et al., *J. Nat. Prod.* 50, 507 (1987). ● (135) S. DAS und S. THAKUR, *Phytochemistry* 28, 509 (1989). ● (136) B. M. R. BANDARA et al., *Planta Medica* 54, 374 (1988). ● (137) M. H. ABU ZARGA, *J. Nat. Prod.* 49, 901 (1986). ● (138) F. TILLEQUIN et al., *J. Nat. Prod.* 45, 486 (1982). ● (139) M. D. MANANDHAR et al., *Phytochemistry* 24, 199 (1985). ● (140) J. GLEYE et al.,

- Plantes Méd. Phytothérapie 17, 92 (1983): Auch Blätter von 27 Arten aus 20 weiteren Gattungen auf PA (nur PCy und [oder] PD beobachtet) und C-Glykoflavone geprüft. ● (141) A. W. FRASER and J. R. LEWIS, *Phytochemistry* 12, 1787 (1973). ● (142) S. T. MURPHY et al., *Austral. J. Chem.* 27, 187 (1974). ● (143) M. HIGA et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 107, 954 (1987); T.-T. JONG and T.-S. WU, *Phytochemistry* 28, 245 (1989). ● (144) T.-S. WU et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1988, 956. ● (145) Y. CH. KONG et al., *Micromelum: A key genus in the chemosystematics of the Clauseneae*, *Biochem. Syst. Ecol.* 16, 485–489 (1988). ● (146) J. BANERJI et al., *Indian J. Chem.* 27B, 594 (1988): Auch *Aegle marmelos* (Alkaloide), *Atalantia wightii* (Ethyl-*p*-cumarat, Tetratriacontansäure) und *Ruta graveolens* (Kokusaginin) untersucht. ● (147) B. BHATTACHARYYA et al., *J. Nat. Prod.* 47, 379 (1984). ● (148) Q. LI et al., *Monoterpene and sesquiterpene rich oils from leaves of Murraya species: Chemotaxonomic significance*, *Biochem. Syst. Ecol.* 16, 491–494 (1988). ● (149) F. IMAI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 34, 3978 (1986). ● (150) T.-S. WU et al., *Phytochemistry* 28, 293 (1989). ● (151) Y.-C. KONG et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1985, 47; *Planta Medica* 51, 304 (1985). ● (152) T. KINOSHITA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 33, 1770 (1985); *Phytochemistry* 28, 147 (1989). ● (153) F. IMAI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 37, 119 (1989). ● (154) C. ITO and H. FURUKAWA, *Heterocycles* 26, 2959 (1987). ● (155) F. IMAI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 37, 358 (1989). ● (156) B. R. BARIK and A. B. KUNDU, *Phytochemistry* 26, 3319 (1987). ● (157) C. ITO and H. FURUKAWA, *Chem. Pharm. Bull.* 37, 819 (1989). ● (158) Y.-C. KONG et al., *Planta Medica* 53, 393 (1987). ● (159) S. JOSEPH and K. V. PETER, *Curry leaf (Murraya koenigii), perennial, nutritious, leafy vegetable*, *Econ. Bot.* 39, 68–73 (1985). ● (160) H. FURUKAWA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 31, 4202 (1983); 33, 1320, 4132 (1985); 34, 2672 (1986); T.-S. WU et al., *Heterocycles* 20, 1267 (1983); C. ITO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 36, 2377 (1988). ● (161) J. F. AYAFOR et al., *Phytochemistry* 21, 2602 (1982). ● (162) MARY E. FLOYD, *Phenolic chemotaxonomy of the genus Pelea A. Gray (Rutaceae)*, *Pacific Science* 33, 153–160 (1979). ● (163) FRANÇOISE BÉVALOT et al., *Biochem. Syst. Ecol.* 16, 631 (1988): Einfache Umbelliferonderivate, Furocumarine und 8-prenylierte Herniarinderivate; *Phebalium anceps* (inkl. *argenteum*), *coxii*, *dentatum*, *drummondii*, *filifolium*, *nudum*, *ralstonii*, *squamum* und *tuberculosis*. ● (164) G. HEINRICH and W. SCHULTZE, *Israel J. Bot.* 34, 205 (1985). ● (165) Y. KONDO et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 105, 742 (1985). ● (166) R. C. KAASTRA, *Pilocarpinae (Rutaceae)*, *Flora Neotropica*, Monograph 33, New York Bot. Garden 1982: 15–20 *Phytochemistry and physiological action*; *Esenbeckia*, *Pilocarpus*. ● (167) BO HOLMSTEDT et al., *Jaborandi: An interdisciplinary appraisal*, *J. Ethnopharmacol.* 1, 3–21 (1979): *Piper* spec. div.; *Pilocarpus* spec. div. ● (168) E. J. SHELLARD, *Jaborandi: A note on the contribution of E. M. Holmes to the identification of commercially available Pilocarpus and species*, *ibid.* 1, 407–410 (1979). ● (169) A. A. CRAVEIRO et al., *J. Nat. Prod.* 42, 669 (1979). ● (170) B. M. R. BANDARA et al., *Planta Medica* 54, 91 (1988). ● (171) H. FURUKAWA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 34, 3922 (1986). ● (172) P. G. WATERMAN et al., *Biochem. Syst. Ecol.* 16, 291 (1988): Chemotaxonomische Diskussion. ● (173) H.-D. BEHNKE, *Zur Skulptur der Pollen – Excine bei drei Centrospermen (Gisekia, Limeum, Hectorella), bei Gyrostemonaceen und Rhabdodendraceen*, *Plant Syst. Evol.* 128, 227–235 (1977). ● (174) C. PUFF and A. WEBER, *Contribution to the morphology, anatomy, and karyology of Rhabdodendron, and a reconsideration of the systematic position of Rhabdodendraceae*, *ibid.* 125, 195–222 (1976). ● (175) W. WOLTER FILHO et al., *Phytochemistry* 24, 1991 (1985). ● (176) G. PETIT-PALY et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 16, 55 (1982). ● (177) J. BORGES DEL CASTILLO et al., *Phytochemistry* 25, 2209 (1986). ● (178) Eid., *ibid.* 23, 2095 (1984). ● (179) AYHAN ULUBELEN and H. GÜNER, *J. Nat. Prod.* 51, 1012 (1988). ● (180) ALICJA M. ZOBEL and S. A. BROWN, *J. Nat. Prod.* 51, 941 (1988). ● (181) U. EILERT et al., *Z. Naturforsch.* 37c, 132 (1982). ● (182) A. NAHRSTEDT et al., *Planta Medica* 51, 517 (1985). ● (183) Y.-C. KONG et al., *Planta Medica* 55, 176 (1989). ● (184) MICHÈLE BRUM-BOUSQUET et al., *Planta Medica* 51, 536 (1985). ● (185) SOFIA MITAKU et al., *J. Nat. Prod.* 49, 1091 (1986). ● (186) SOFIA MITAKU et J. PUSSET, *Plantes Méd. Phytothérapie* 22, 83 (1988). ● (187) MICHÈLE BRUM-BOUSQUET et al., *Planta Medica* 54, 470 (1988). ● (188) M. OCHI et al., *Bull. Chem. Soc. Japan* 61, 3225 (1988). ● (189) H. TANAKA et al., *Agric. Biol. Chem.* 49, 2189 (1985). ● (190) T. K. RAZDAN et al., *Phytochemistry* 26, 2063 (1987); 27, 1890 (1988). N. B. Dieses Skimmliol ist nicht identisch mit Taraxerol! ● (191) J. REISCH et al., *J. Nat. Prod.* 48, 862 (1985). ● (192) M. NAKATANI et al., *Bull. Chem. Soc. Japan* 60,

- 2503 (1987): Pflanze irrtümlich *Evodia grauca* (statt *glauca*) genannt. ● (193) J. C. CYONG and M. TAKAHASHI, Chem. Pharm. Bull. 30, 2463 (1982); Phytochemistry 21, 777 (1982). ● (194) T. SUGIMOTO et al., Chem. Pharm. Bull. 36, 1237, 4453 (1988). ● (195) N. SHOJI et al., J. Nat. Prod. 51, 161, 791 (1988). ● (196) E. H. OERTLI et al., Phytochemistry 23, 439 (1984). ● (197) K. SUWANBORIRUX et al., J. Nat. Prod. 50, 102 (1987). ● (198) MARIA DIAZ et al., Phytochemistry 22, 2090 (1983). ● (199) J. F. AYAFOR and J. I. OKOGUN, J. Nat. Prod. 45, 182 (1982). ● (200) FRANÇOISE BÉVALOT et al., Phytochemistry 22, 2875 (1983). ● (201) J. C. GUIGNAULT et G. COMBES, *Genre Toddalia et racine de Juan Lopez: Taxonomie, histoire naturelle, constituants, propriétés biologiques*, Fitoterapia 55, 37–57, 161–170 (1984). ● (202) J. F. AYAFOR et al., Planta Medica 44, 139 (1982). ● (203) J. F. AYAFOR et al., Phytochemistry 21, 2733 (1982). ● (204) S. A. KHALID and P. G. WATERMAN, J. Nat. Prod. 45, 343 (1982). ● (205) M. CAOLO et al., Tetrahedron 35, 1487, 1493 (1979); D. R. SCHROEDER and F. R. STERMITZ, *ibid.* 41, 4309 (1985). ● (206) F. R. STERMITZ and I. A. SHARIF, Phytochemistry 16, 2003 (1977): Auch Berberin, Zanthophyllin, O-Demethylzanthophyllin aus *Zanthoxylum monophyllum* und Phenanthridin Punctatin, Magnoflorin und Corydinmethiodid aus *Z. punctatum*. ● (207) JACQUELYN A. SWINEHART and F. R. STERMITZ, Phytochemistry 19, 1219 (1980). ● (208) A. G. R. NAIR et al., Phytochemistry 27, 483 (1982). ● (209) I. YASUDA et al., Phytochemistry 27, 1295 (1982). ● (210) S. AHMAD, J. Nat. Prod. 47, 391 (1984). ● (211) M. TANIGUCHI et al., Agric. Biol. Chem. 49, 3051 (1985). ● (212) R. LIJUAN et al., Planta Medica 54, 466 (1988). ● (213) H. ISHII et al., J. Pharm. Soc. Japan 103, 279 (1983). ● (214) K. MIZUTANI et al., Chem. Pharm. Bull. 36, 2362 (1988). ● (215) K. V. RAO and R. DAVIES, J. Nat. Prod. 49, 340 (1986). ● (216) M. A. MUÑOZ et al., *ibid.* 45, 367 (1982). ● (217) J. M. AMARO-LUIS et al., Phytochemistry 27, 3933 (1988). ● (218) H. ISHII et al., Chem. Pharm. Bull. 30, 1992 (1982). ● (219) H. ISHII et al., J. Pharm. Soc. Japan 102, 182 (1982). ● (220) H. ISHII, *ibid.* 104, 1030 (1984). ● (221) K. P. TIWARI and M. MASOOD, Phytochemistry 17, 1068 (1978); Indian J. Chem. 19B, 241 (1980). ● (222) Eid., Phytochemistry 18, 517 (1979). ● (223) F. ABE et al., J. Pharm. Soc. Japan 93, 624 (1973). ● (224) S. K. ADESINA and J. REISCH, Phytochemistry 28, 839 (1989); S. K. ADESINA, Planta Medica 55, 324 (1989): Rubescenamid, Rubescenam, Zanthosin. ● (225) J. SIMERAY et al., Planta Medica 54, 189 (1988). ● (226) S. K. ADESINA et al., Pharmazie 41, 747 (1986). ● (227) H. ISHII et al., Tetrahedron Letters 23, 4345 (1982). ● (228) J. F. AYAFOR et al., Planta Medica 50, 210 (1984). ● (229) P. G. WATERMAN, *A phytochemist in the African rain forest*, Phytochemistry 25, 3–17 (1986): Rutaceae 4–7. ● (230) E. DAGNE et al., *The chemical systematics of the Rutaceae, subfamily Toddaliodeae, in Africa*, Biochem. Syst. Ecol. 16, 179–188 (1988). ● (231) A. ESEN and R. W. SCORA, *Distribution of enzymatic browning of young shoot homogenates in the Aurantiodeae*, Amer. J. Bot. 62, 1078–1083 (1975): Verbreitung von *o*-Diphenoloxidasen und deren Substrate in der Unterfamilie. ● (232) D. L. DREYER, *Some chemotaxonomic relationships in the Subfamily Aurantiodeae*, Rev. Latinoamer. Quim. 8, 11–16 (1977): Cumarine, Limonoide, Alkaloide, Amide, pentazyklische Triterpene. ● (233) Y.-C. KONG et al., *A chemotaxonomic division of Murraya based on the distribution of the alkaloids yuechukene and girinimbine*, Biochem. Syst. Ecol. 14, 491–497 (1986). ● (234) Y.-C. KONG et al., *The biochemical systematics of Merrillia in relation to Murraya, the Clauseneae and the Aurantiodeae*, Biochem. Syst. Ecol. 16, 47–50 (1988). ● (235) S. K. ADESINA and C. O. ADEWUNMI, Fitoterapia 56, 289 (1985). ● (236) F. DELLE MONACHE et al., Gazz. Chim. Ital. 106, 681 (1976); 107, 399 (1977); Fitoterapia 60, 79 (1989). ● (237) I. KUBO et al., Experientia 40, 340 (1984): Fagaramid, Piperlongumin, Dihydropiperlongumin, Pellitorin, Isobutyl-2,4-octadienamid. ● (238) A. L. OKUNADE and D. F. WIEMER, J. Nat. Prod. 48, 472 (1985). ● (239) U. AFEK et al., Phytochemistry 25, 1855 (1986). Resistent war das von *Citrus aurantium* und *C. macrophyllum* geprüfte Material, und anfällig Pflanzenmaterial von *C. lemon* und *C. sinensis*. ● (240) I. A. DUBERY et al., Phytochemistry 27, 2769 (1988): *C. sinensis* cv. Valencia und *C. limon* cv. Eureka; Induktion durch UV-Bestrahlung. ● (241) T. OHYUJI et al., Agric. Biol. Chem. 49, 1897 (1985); R. NISHIDA et al., Experientia 43, 342 (1987). ● (242) J. J. NEAL, *Myristicin, safrol, and fagaramide as phytosynergists of xanthotoxin*, J. Chem. Ecol. 15, 309–315 (1989).

## Nachtrag (Januar 1990)

*Amyris balsamifera*: Etherisches Holzöl enthält Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, worunter Sesquiphellandren und reichlich Sesquiterpenalkohole: Elemol, Valerianol und gegen 30% von verschiedenen isomeren Eudesmol (1). Wurzeln von *A. sylvatica* lieferten O-prenyliertes Halfordinol, *p*-Prenyloxybenzamid, N-(2,4-Dimethoxystyryl)-nicotinamid und ein Gemisch von N-substituierten Isobutter- und Isovaleriansäureamiden; Substituent ist die chromenoide Form von 4-Hydroxy-3-prenyldihydrostyrol; Blätter enthalten die drei letzterwähnten Amide ebenfalls (2).

*Almeidea guyanensis*: Die Struktur des 3-prenylierten 2-Chinolons Almein aus Wurzelrinde wurde durch Synthese bestätigt (3).

*Citrus*: Die Lipide der Fruchtpulpa von *C.*-Cvs enthalten reichlich *cis*-Vaccensäure (18:1,  $\Delta$ 11) (4). Samen von *C. paradisi* lieferten sechs 17-Glucoside von Limonoiden mit geöffnetem A- und D-Ring; sie enthalten keinen Lactonring und schmecken höchstens schwach bitter; alle ihre Aglyka (spontane Lactonisierung D-Ring) sind bitter (5). Neues prenyliertes Chalkon (Citrunobin) und die prenylierten Flavanone Citflavanon und Lonchocarpol-A (= Senegalensein) aus Wurzelrinde von *C. nobilis* cv. Sunki und *C. sinensis* cv. brasiliensis (6). Wurzeln von *C. funadoko*, *C. yuko* und *C. hassaku*  $\times$  *C. grandis* lieferten Yukovanol, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, und Wurzeln des Hybriden *C. tamurana*  $\times$  *C. kinokuni* lieferten das biprenylierte Flavanon Hiravanon, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> (7).

Aus *Citrus*-Fruchtschalen (Taxa *C. limon*, *C. unshiu*, *C. hassaku*, *C. junos*, *C. iyo*) wurden Ethyl-, Propyl-, Hexyl- $\beta$ -glucopyranosid, 6'-Apiosid von Hexyl- $\beta$ -glucopyranosid, Adenosin und ein zyklisches Dimer von  $\beta$ -(4-Methylaminophenyl)-ethanol isoliert; je nach Taxon wurden 1 bis 3 dieser Komponenten erhalten (8). Aus Wurzeln von *C. funadoko* wurde das Cumarindimer Bisosthenon erhalten (9) und Stammrinde von *C. grandis* f. *buntan* (Taiwan) lieferte viele Acridonalkaloide und Cumarine; neu sind das prenylierte Acridon Buntanamin-A, C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>6</sub>, und das 6-Carboxyherniarin, C<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub> (Buntansin) (10). Wurzelrinde von *C. limonia* von Taiwan lieferte die Flavanone Lonchocarpol-A, Lupinifolin und Limonianin (neu), sechs bekannte Cumarine, drei bekannte Acridone und Hydrochinon (62 mg aus 1 kg) (31).

*Dictamnus albus* wird in Griechenland medizinisch verwendet; Blätter lieferten Dihydroquercetin-7,3'-dimethylether, Quercetagetin-3,6-dimethylether und 6-Methoxy-K-3,7-dimethylether (11).

*Esenbeckia*: Wurzeln der brasilianischen *E. leiocarpa* lieferten 4 Furochinoline, 9 größtenteils prenylierte (an C-3, C-5, C-6 oder C-7) Indolbasen, worunter die dimeren Annonidine-A und -C und die Leiocarpol genannte Base C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>, ein 7-Prenylindol mit OH und Epoxidgruppe im Prenylrest, 3 Lignane, (+)-Marmesin, *p*-Prenyloxymethylcinnamat, sowie zwei neue 2-substituierte Chinolinderivate, ein 4-Methoxychinolin und ein N-Methyl-4-chinolon; bei beiden ist der 2-Substituent ein 2-Ethylpropylrest, also eine verzweigte Kette (12).

Stammholz von *Flandersia australis* lieferte Seselin und zwei *p*-Hydroxyphenylpropanole mit prenyliertem phenolischem OH (13).

*Melicope*: Rinde von *M. lunu-akenda* (= *Euodia lunu-akenda*) lieferte Lupeol, Bergapten, 5 Furochinoline und drei prenylierte Phloracetophenonderivate (Phenyl-

ethanone), von welchen zwei neu sind und fungizide Wirkung besitzen (14). Auch Blätter von *M. sessiliflora* lieferten prenylierte Phloracetophenone, Sessiliflorol und Sessiliflorol-A und -B, alle mit antiviraler Wirkung (15). Wurzeln und Stammrinde von *M. triphylla* lieferten Furochinoline, Furocumarine, lipophile Flavonoide, PS und die drei neuen Sesquiterpenlactone Melicophyllon-A bis -C; sie besitzen ein neues Skelett (Guaianolidstruktur, aber Isopropylgruppe an C-6 [an Stelle von C-7] und Lacton-O an C-7 [an Stelle von C-6 oder C-8]) (16).

*Micromelum*: Auf Fiji gesammeltes Material von *M. minutum* lieferte die Cumarine Phebalosin (Blatt, Rinde) und Micromelin (Blatt) (17).

*Murraya*: In Taiwan gesammelte Wurzeln von *M. paniculata* lieferten die neue, in 3-Stellung prenylierte, Indolbase Murrayacarin,  $C_{14}H_{13}NO_3$ , und 13 bekannte Verbindungen (18).

*Phellodendron*: Rinde von *Ph. amurense* (japanischer Name = Kihada) enthält für Termiten (*Reticulitermes speratus*) antifeedantaktive Komponenten, i.e. die zwei Limonoide Obacunon und Kihadanin-A und die Alkaloide Berberinchlorid und Palmatinioidid; die ebenfalls isolierten Limonoide Limonin und Kihadanin-B waren inaktiv (19).

*Pleiospermium alatum* (= *Hesperethusa alata*) lieferte aus in Sri Lanka gesammelter Wurzelrinde Lupeol, PS, fünf Cumarine und fünf Acridone, worunter zwei neue Naturstoffe (30).

*Rhabdodendron*: Inzwischen wurden auch Blätter, Zweige und Wurzeln von *Rh. amazonicum* untersucht; sie enthielten dieselben TRI, Saponine und Methylether von Ellagsäure, Flavellagsäure und 5'-Methoxyflavellagsäure wie *Rh. macrophyllum*; zusätzlich wurden der Tetramethylether der 5'-Methoxyflavellagsäure und der 5-Methylether der 3,3'-Didehydroxyflavellagsäure isoliert; alle Ellagsäure- und Flavellagsäurederivate wurden nur aus Wurzeln erhalten; Sapogenin der Blattsaponine war bei beiden Arten Oleanolsäure, und in Zweigen und Wurzeln traten Hederagenin und Arjunolsäure als Sapogenine auf; die Autoren betonen nochmals, daß das Sekundärstoffmuster schlecht zu den *Rutales* paßt, und bevorzugten Klassifikation der *Rhabdodendraceae* in den *Myrtiflorae* oder eventuell *Rosiflorae* (20). Dieser vorzüglich auf dem Vorkommen von methylierten Ellagsäurederivaten in den Wurzeln basierte Schluß sollte meines Erachtens mit einem gewissen Mißtrauen betrachtet werden; es gibt Rutaceen ohne Cumarine, solche ohne Limonoide und solche ohne Acridon- und Furanochinolinalkaloide; Ellagsäure fehlt bei den Rutaceen keineswegs, und methylierte Ellagsäuren sind weiter verbreitet als in der Regel angenommen wird (z. B. auch *Rosaceae* [Wurzelstöcke von *Sanguisorba officinalis*], *Euphorbiaceae*, *Ebenaceae*); die Möglichkeit besteht durchaus, daß sie auch in Wurzeln einiger Vertreter der *Rutales* vorkommen.

*Tetradium*: Goshuynamid-I und -II sind zwei neue Evodiamin-Vorstufen aus Früchten von *T. ruticarpum* (*Evodia rutaecarpa* [21]).

*Zanthoxylum*: *Z. budrunga* ist eine weitere *Z.*-Art, welche Rutaecarpin bildet (22). Rinde von *Z. monophyllum* lieferte Germacron, Lupeol, Asarinin, Berberin und Saccharose (23). Rinde von *Z. microcarpum* und *Z. valens* lieferte Lichexanthon und 5-Hydroxy-7-methoxy-2-pentylchromon; da Flechten auf den Rinden nicht beobachtet wurden, vermuten die Autoren, daß diese zwei acetogenen Metaboliten *Zanthoxylum*-Stoffwechselprodukte sind (24). Eine Übersicht über den Chemismus

der etherischen Öle, Alkaloidmuster und Ethnobotanik der *Z.*-Arten von Indien, *Z. acanthopodium*, *Z. armatum* (= *Z. alatum*), *Z. limonella* (= *Z. budrunga* = *Z. rbetsa*), *Z. nitidum* (= *Z. hamiltonianum*), *Z. ovalifolium* und *Z. oxyphyllum*, ist auf S. 17–25 von Bd. XI (1976) von *The Wealth of India* zu finden. A. E. VAN WYK (Monographs in Syst. Bot. Missouri Bot. Garden 25, 52–56 (1988) kam aufgrund gründlicher Bewertung aller bekannten Merkmale (einschließlich Cumarine und Chromone) zum Schluß, daß die *Ptaeroxylaceae* den *Rutaceae* näher stehen als den *Meliaceae*; sie zeigen die größte Ähnlichkeit mit den *Flindersioideae* und sollten jedenfalls zu den *Rutales* sensu stricto gerechnet werden.

Abschließend sei auf einige, taxonomisch möglicherweise relevante Sekundärstoffwechselübereinkünfte mit andern Familien hingewiesen. Prenylierte Flavonoide, die stark and die *Pbellodendron*-Flavonoide erinnern, sind auch in der Berberidaceen-Gattung *Epimedium* häufig; neue Beispiele liefern uns *E. brevicornum*, *cremeum*, *diphyllum*, *grandiflorum*, *koreanum*, *sagittatum* und *sempervirens* mit den Epimedinen, Epimidosiden, Icariniinen, Icarisiden, Sagittatosiden, Sempervirosiden u. a.; die Sagittatine-A und -B sind nicht-prenylierte K-Derivate (25). Auch bei den *Burseraceae* wurden sieben prenylierte K- und Dihydro-K-Derivate beobachtet (Zweige von *Bursera leptophloeos* [26]). Das Benulin aus *Bursera arida* (Formel Bd. VIII, S. 166), ein Betulinsäurederivat, wurde jetzt auch aus der Anacardiacee *Rhus alata* isoliert (27). Vor kurzem wurde aus *Saussurea nepalensis* (*Compositae*; Nepal) die Acridonbase Arborinin isoliert (28). Tyraminamide kommen auch bei den *Annonaceae* vor; aus Holz von *Actinodaphne longifolia* wurden N-Feruloyltyramin und N-Feruloyldopamin-3-methylether, Sesquirosefuran und drei Lignane isoliert (29).

Chemotaxonomie *Rutaceae*: Plant Syst. Evol. 161, 97–134 (1988).

#### Literatur

- (1) T. A. VAN BEEK et al., *Phytochemistry* 28, 1909 (1989). ● (2) C. HASBUN et al., *J. Nat. Prod.* 52, 868 (1989). ● (3) J. REISCH und MARLIES IDING, Monatshefte f. Chemie 120, 363 (1989). ● (4) A. SHIBAHARA et al., *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 64, 397 (1987). ● (5) R. D. BENNETT et al., *Phytochemistry* 28, 2777 (1989). ● (6) T.-S. WU, *Phytochemistry* 28, 3558 (1989). ● (7) C. ITO et al., *Phytochemistry* 28, 3562 (1989): YUKOVANOL ist das Chromenoflavanonol 3'',4''-Didehydrophellamuretin. ● (8) Y. MATSUBARA et al., *Nippon Nogeikagaku Kaishi* 63, 1373 (1989). ● (9) C. ITO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 37, 1957 (1989). ● (10) S.-C. HUANG et al., *Phytochemistry* 28, 3574 (1989). ● (11) C. SOULELES, *Planta Medica* 55, 402 (1989). ● (12) F. DELLE MONACHE et al., *Gaz. Chim. Ital.* 119, 435 (1989). ● (13) J. REISCH et al., *Phytochemistry* 28, 3242 (1989). ● (14) V. KUMAR et al., *ibid.* 29, 243 (1990). ● (15) J. A. CHAN et al., *J. Org. Chem.* 54, 2098 (1989). ● (16) T.-T. JONG and T.-S. WU, *J. Chem. Res. (S)* 1989, 237. ● (17) K. D. CROFT and R. F. TOIA, *Planta Medica* 55, 401 (1989). ● (18) T.-S. WU et al., *Phytochemistry* 28, 2873 (1989). ● (19) H. KAWAGUCHI et al., *Agric. Biol. Chem.* 53, 2635 (1989). ● (20) W. WOLTER-FILHO et al., *Phytochemistry* 28, 2355 (1989); vgl. zur Klassifikation von *Rhabdodendron* auch *Plant Syst. Evolution* 161, 97 (1988). ● (21) N. SHOJI et al., *J. Nat. Prod.* 52, 1160 (1989). ● (22) H. BANERJEE et al., *Planta Medica* 55, 403 (1989). ● (23) L. A. DE GARCIA et al., *Fitoterapia* 60, 447 (1989). ● (24) C. JIMÉNEZ et al., *Phytochemistry* 28, 1992 (1989). ● (25) M. MIZUNO et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 109, 271 (1989); *Phytochemistry* 27, 3641, 3645 (1988); *Chem. Pharm. Bull.* 37, 2241 (1989); Y. OSHIMA et al., *Planta Medica* 55, 309 (1989). ● (26) M. P. SOUZA et al., *Phytochemistry* 28, 2467 (1989). ● (27) M. PARVEEN et al., *Current Sci.* 58, 1326 (1989): Zusammen mit dem Oleanderderivat Semimoronsäure. ● (28) S. K. TALAPATRA et al., *Indian J. Chem.* 28B, 356 (1989). ● (29) H. TANAKA et al., *Phytochemistry* 28, 2516 (1989). ● (30) B. M. R. BANDARA et al., *Phytochemistry* 29, 297 (1990). ● (31) S.-H. CHANG, *ibid.* 29, 351 (1990).



**Sabiaceae** (Bd. VI, S. 240–241)

Neue Beobachtungen: Acetyloleanolaldehyd und Acetyloleanolsäure aus Stammrinde von *Meliosma simplicifolia* (H. K. DESAI et al., Indian J. Chem. 15B, 291 [1977]); Cyanolipide und cyanogene Verbindungen kommen in Samen von *Meliosma matudai* nicht vor (vgl. bei *Sapindaceae*).

**Salicaceae** (Bd. VI, S. 241–258, 741, 781, 786, 795)

Die Phenolglucoside, die Gerbstoffe und ihre Bausteine und die flavonoiden Verbindungen der Familie wurden intensiv weiterbearbeitet. Anreiz dazu bildeten:

1.) Vielseitige praktische Nutzung von Weiden und Pappeln (Flechtwerk, Holz für verschiedene Zwecke, Alleebäume, Ziersträucher usw.); vgl. z. B. (1).

2.) Therapeutische Verwendung der Salicaceendrogen *Salicis Cortex* und *Populi Gemmae* (2–8). Bei Salicaceen-Rinden und -Blättern ist der Gehalt an Gesamtsalicin (vgl. Abb. 489) wertbestimmend, da im Körper aus salicinhaltigen Glucosiden die therapeutisch wirksame Salicylsäure gebildet wird (3, 5, 7). Der Gesamtsalicin Gehalt wird nach alkalischer Abspaltung der Acylreste bestimmt (3, 5).

3.) Die Salicaceen und ihre Phytophagen-Fauna (*Coleoptera* – *Chrysomelidae*, *Lepidoptera*, *Hymenoptera* – *Symphyla* [Blattwespen], *Homoptera* – *Eriosomatidae* [gallenbildende Blattläuse], Vertebraten) sind zum Studium von Fragen der chemischen Ökologie sehr geeignet. Viel Beachtung fanden bei solchen Untersuchungen, welche auch für die Salicaceen-Systematik bedeutungsvoll sein können, die Phenolglykoside. Sie sind einerseits Abwehrmittel der Pflanzen gegen Pflanzenfresser und phytopathogene Organismen, andererseits aber auch Signalstoff zur Futterwahl für Spezialisten; im Falle gewisser Chrysomeliden sind sie selbst zur Produktion von Abwehrstoffen der blattfressenden Larven unentbehrlich geworden. Ihre Bedeutung liegt demnach auf drei Ebenen: Pflanzen — Pflanzenfresser (und phytopathogene Organismen) — Predatoren der Pflanzenfresser; darum eignen sie sich ausgezeichnet zur Analyse von Beziehungen zwischen Pflanzen und Phytophagen, und zum Studium der Evolution von Verteidigungsstrategien bei phytophagen Insekten (9–21).

Einige Beispiele.

*Phratora vitellinae* (*Chrysomelidae*), der als Raupe und Käfer vielenorts *Salix nigricans* bevorzugt, und *S. alba*, *caprea* und *cinerea* meidet, ist gut untersucht. Seine Raupen benötigen Salicin und Salicinderivate zur Produktion ihres Abwehrstoffes, Salicylaldehyd: Salicinester → Salicin → Glucose + Salicylalkohol (= Saligenin) → Salicylaldehyd. Die Adulten bilden ein eigenes Wehrsekret mit zwei Isoxazolin-5-on-glucosiden und schützen ihre Eier gegen Predatoren durch Ablagerung von Salicin aus der Nahrung und selbst synthetisierten Isoxazolinonen (9, 10, 13). In gewissen Gegenden leben die Larven von *Pb. vitellinae* auf andern, meist gesamtsalicinreichen, Salicaceen, z. B. *S. fragilis*, *glauca*, *hegetschweileri* (phytochemisch

noch ungenügend untersucht) und *Populus tremula* und *P. trichocarpa* × *P. deltoides* (10–12, 14).

Die Quantität und Qualität der Phenolglucosidspektren der Blätter beeinflussen die Futterwahl von Chrysolmeliden der Tribus *Chrysolimini* stark; von 4 in Finnland geprüften Arten (14) meiden alle *S. pentandra*; *Phratora vitellinae* bevorzugt eindeutig *S. nigricans*, akzeptiert aber auch *S. dasyclados* (mit ebenfalls reichlich Salicortin); *Plagiodera versicolora* lebt auf der glykosidarmen *S. caprea*, *Lochmaea capreae* lebt ebenfalls auf *S. caprea*, akzeptiert aber auch *S. viminalis* (ebenfalls glykosidarm), und *Galerucella lineola* bevorzugt die glykosidarmen Blätter von *S. caprea*, akzeptiert aber als einzige Art ohne weiteres auch die salidrosidreiche *S. triandra*; außerdem lebt diese Art auch auf zwei andern salidrosidhaltigen Weiden, *S. lapponum* und *S. phylicifolia*. Möglicherweise hängt der hohe Schutzwert von Salidrosid mit dessen leichter Photooxidation zum *Cornus*-Chinol-Glucosid (auch Cornosid genannt) und anschließendem Abbau zu biologisch aktiven Körpern vom Typus des Rengyolons und Hallerons (15) zusammen.

Außerordentlich interessante Beobachtungen wurden in Californien mit *S. orestera* und *S. lasiolepis* der alpinen Zone der Sierra Nevada zwischen 2270 und 3500 m gemacht (16). Der Blatt-Salicingehalt der 28 analysierten Weidenteppiche (21 *S. orestera*, 7 *S. lasiolepis*; mutmaßlich ist jeder Teppich ein Klon) schwankte unabhängig vom Fundort in weiten Grenzen. Beide Arten sind Futterpflanzen von Larven und Adulten des Blattkäfers *Chrysomela aenicollis*, der bis etwa 3200 m häufig, und ein typischer Salicinverwerter (Salicylaldehyd im Wehrsekret der Larven) ist. Zwischen 2700 und 3000 m verlief der Blattverlust einzelner Weidenteppiche durch *Chrysomela aenicollis*-Fraß fast genau parallel mit ihrem Salicingehalt. Außerdem konnte durch Versuche mit einem salicinarmen (< 0,6%) und einem salicinreichen (ca. 3,3%) *S. orestera*-Klon auf 2780 m gezeigt werden, daß die Käferlarven nur auf dem salicinreichen Klon genügend Wehrsekret produzieren können, um solide Überlebenschancen zu haben; von 20 ausgesetzten Larven überlebten auf salicinreichen Blättern 18 und auf salicinarmen Blättern nur 6 10 Tage. Das Beispiel illustriert die komplexen Verhältnisse in der Natur. Wo spezialisierte Salicinverwerter häufig sind, erweist sich der Schutzstoff Salicin für die produzierende Pflanze als nachteilig; in solchen Biotopen wird mutmaßlich in Richtung salicinarmer Genotypen selektiert. Derartige Verhältnisse erklären vermutlich die enormen innerartlichen Gehaltsschwankungen, welche bei den salicinhaltigen Glucosiden von *Salix*- und *Populus*-Arten beobachtet wurden (Tabellen 200–202); (16, 78).

Die gallenbildende Blattlaus *Pemphigus betae* lebt auf *Populus*-Sippen und wurde im Norden Utahs an den Uferböschungen des „Weber-River“ während 8 Jahren beobachtet (17). Am Oberlauf kommen Populationen reiner *P. angustifolia* und am Unterlauf solche reiner *P. fremontii* vor. Dazwischen befindet sich eine etwa 13 km breite Zone mit Hybridenschwärmen. *Pemphigus*-Blattstielgallen wurden nie auf reiner *fremontii*, selten auf reiner *angustifolia* und in sehr großer Zahl in der Hybriden-Zone beobachtet. Offensichtlich sind die Hybriden viel anfälliger für diesen Parasiten; die große Zahl der verfügbaren Pappelhybriden hat für das Insekt die Entwicklung von für jede Elterart spezialisierten Rassen überflüssig gemacht. Die Autoren sehen in diesen Beobachtungen in der Natur neue Möglichkeiten zur

biologischen Bestreitung von Kulturpflanzenseuchen. Man könnte auf Anbauflächen von für einen bestimmten Parasiten resistenten Cultivars stets auch einige empfindliche Exemplare pflanzen; diese würden den Parasiten „abfangen“ und könnten möglicherweise auch eine schnelle Evolution von resistenten Parasitenrasen verzögern. Die Ursachen des Resistenzverlustes gegen *Pemphigus betae* beim Hybriden *P. fremontii* × *P. angustifolia* sind vorläufig unbekannt.

Die Raupen des Schmetterlings *Yponomeuta rorellus* bevorzugen in Holland eindeutig Weiden mit salicinarmen Blättern (*S. alba*, *caprea*, *cinerea*, *viminalis*); auch für diese Raupen ist die salidrosidhaltige *S. triandra* als Futterpflanze unbrauchbar (19). Vorläufig ist die Bedeutung der Sekundärstoffspektren für die Futterwahl dieses Insekts unbekannt.

Die Bedeutung der Sekundärstoffspektren von Weiden und Pappeln gegen pflanzenfressende Säugetiere (19, 20) und Vögel (21) wurde ausführlich besprochen; vgl. dazu auch Bd. VI, S. 741. Zweifellos wirken die oft bitteren Phenolglucoside für gewisse Vertebraten futtermäßig (20, 21; Bd. VI, S. 741). Bei Moorhühnern, welche ♂ Kätzchen (Knospen, reife Kätzchen) von *Populus tremuloides* fressen, wurde Bevorzugung derjenigen Bäume, welche relativ geringe Mengen von Coniferylbenzoat in den Knospen und reifen Kätzchen enthielten, beobachtet (21).

Bei der Verwertung von Gehaltsangaben für Phenolglykoside in der Literatur sollte man stets eine Reihe von Punkten beachten, z. B. die unterschiedlichen Phenolspektren der einzelnen Pflanzenteile ([3, 30–32; Tabellen 200–202]; z. B. *S. nigricans* hat in Mitteleuropa salicinarme Rinde, aber salicinreiche Blätter, und *S. hastata* und *lanata* haben praktisch salicinfreie Blätter, aber salicortreiche junge Zweige), Vorkommen beträchtlicher innerartlicher Gehaltsvariationen (z. B. [3, 16, 32, 78]), unterschiedliche Leistungsfähigkeit der verwendeten Analysemethoden, Glykosidverluste während der Aufarbeitung etc. Auf einzelne dieser Punkte haben u. a. LINDROTH und PAJUTEE (22) aufmerksam gemacht. Empfehlenswert wäre Analyse der an den jeweiligen Beobachtungsorten eingesammelten Wirtspflanzenteile, wie dies im Falle von Weidenblättern und ihren Blattkäfern in Kalifornien geschah (16). Die Labilität vieler Salicaceen-Phenolglucoside erschwert ein solches Vorhaben. Im Falle der Salicinverwerter (z. B. *Phratora vitellinae*, *Chrysomela aenicollis*) dürfte Bestimmung des Gesamtsalicingehaltes (Abb. 489) genügen, da sie aus allen saligeninhaltenen Glykosiden Salicylaldehyd bilden können. Bei der Analyse von Beziehungen zwischen den Phenolspektren der Wirtspflanzen und der Futterwahl von weniger spezialisierten Pflanzenfressern sollten allerdings Quantität und Qualität der einzelnen Polyphenole und Phenolglucoside soweit wie möglich berücksichtigt werden.

4.) Allergene Eigenschaften des pharmazeutisch und kosmetisch vermehrt verwendeten Bienenharzes (= Propolis), das in erster Linie von Pappelknospen eingesammelt wird (23–28). Hauptkontaktallergen der Knospen von *Populus nigra* ist Prenylkaffeat, das über das entsprechende *p*-Chinon (Abb. 489) wirksam werden dürfte; die ebenfalls nachgewiesenen Körper Phenylethylkaffeat und Tectochrysin besitzen ebenfalls allergene Eigenschaften (26–28).

5.) Die notorisch schwierige Systematik von *Salix*- und *Populus*-Arten, welche eindeutige Identifikation der Arten und der häufigen Hybriden in manchen Gegen-

den außerordentlich erschweren: Biosystematische und chemosystematische Aspekte (2, 3, 29–32, 64, 69, 79, 80). Treffende Beispiele liefern uns *Salix bastata* (mit viel Salicortin und Naringenin-5-glucosid in der Rinde) und *S. waldsteiniana* (ohne diese Körper, aber mit viel Triandrin) und ihr Bastard im Kanton Schwyz mit allen drei erwähnten Phenolglucosiden (29), und das taxonomisch schwierige *S. phylicifolia*-Aggregat mit der nordischen *S. phylicifolia* s. str., *S. bicolor* in den Vogesen und *S. hegetschweileri* in den Alpen. *S. bicolor* und *S. hegetschweileri* haben Rinden mit Picein und Triandrin als Hauptglucosiden; Salicinderivate fehlen in Blatt und Rinde (29). Die nordische *S. phylicifolia* verhält sich abweichend; ihre Blätter sind glucosidar und enthalten Salidrosid und Triandrin als Hauptglucoside (30), in ihrer Rinde (31) treten neben etwa 1 % Salicinderivaten 0,4 % Salireposid, 0,3 % Picein, über 1 % Vimalin und über 2 % Triandrin auf, und junge Zweige enthalten viel Salicortin und Triandrin (37). Der Hybride zwischen *S. myrsinifolia* (hauptsächlich Salicortin in Blättern [2,5–5 %] [30] und reichlich Salicin, Fragilin, Salicortin, Acetylsalicortin und etwas Picein und Triandrin in der Rinde [31]) und *S. phylicifolia* bildet Blätter (30) mit gegen 0,7 % Salicinderivaten, aber ohne Picein, Salireposid und Triandrin. Auch bei der taxonomischen Auswertung der chemischen Merkmale sollten die sub 3) bereits erwähnten möglichen Fehlerquellen gebührend berücksichtigt werden.

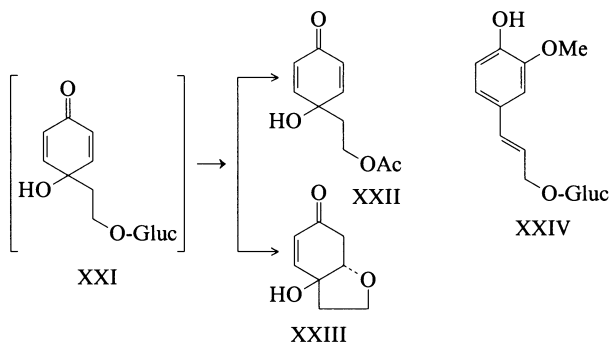
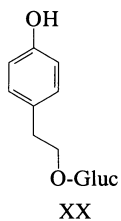
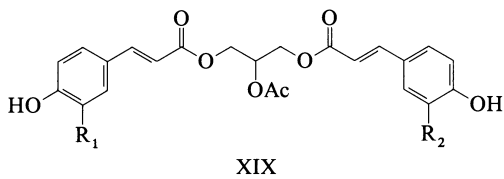
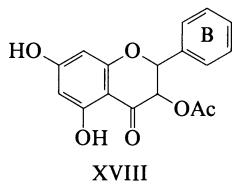
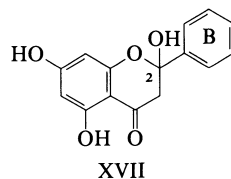
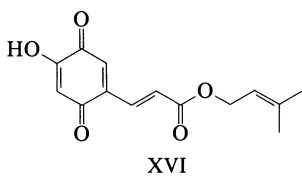
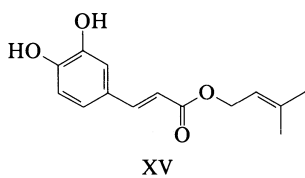
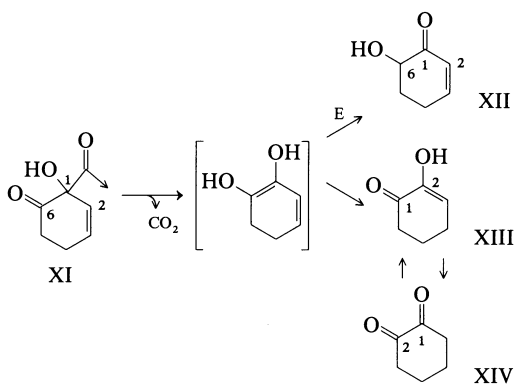
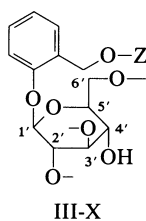
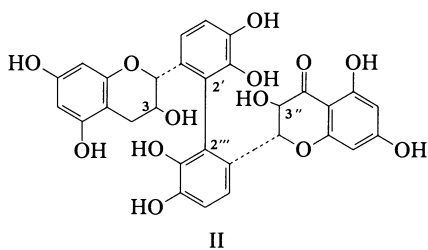
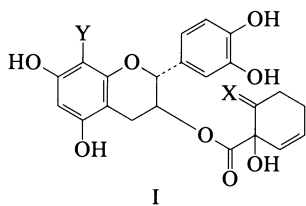
Zur stets schwierigen eindeutigen Identifizierung von *Salix*-Taxa können auch blattanatomische Merkmale mitverwendet werden (33, 34). Vgl. auch Ref. [55–57]).

6.) Das mit den Punkten 1)–4) zusammenhängende Bedürfnis die komplexen Phenolspektren von Wurzeln, Rinden, Zweigen, Blättern, Knospen und Kätzchen von ♂ und ♀ Exemplaren so vollständig wie möglich zu erfassen; Ausarbeitung von für die jeweiligen Zwecke geeigneten, zuverlässig arbeitenden Isolations- und Analysenmethoden (2–5, 31, 35, 36). Einige Ergebnisse von Gehaltsbestimmungen mit modernen Analysenmethoden sind in den Tabellen 200–202 zusammengefaßt.

Neue phytochemische Arbeiten sollen nach Taxa geordnet besprochen werden.

*Salix* (Abb. 489; Tabellen 201, 202) —

*Allgemeine Arbeiten* — Bei *Salix*-Taxa haben Rinden, Blätter, Kätzchen und bei den Zweigen Nodi mit Knospen und Internodien in der Regel verschieden zusammengesetzte Phenolspektren; die letzteren können auch ausgesprochene alters-, jahreszeitlich- und geographisch-bedingte Variation aufweisen; außerdem scheint bei gewissen Arten die Amplitude der innerartlichen Variation (chemische Polymorphie und Polytypie) ganz erstaunlich groß zu sein; andererseits sind i. d. R. Unterschiede zwischen ♂ und ♀ Exemplaren gering, wenn wir vom erwähnten chemischen Polymorphismus und Polytypismus absehen (2, 3, 6, 16, 30, 37). Diese Verhältnisse sollten bei der Verwertung der Polyphenolspektren für taxonomische Zwecke stets gebührend mitberücksichtigt werden. Ähnliches gilt übrigens auch für die Gattung *Populus*. Neue Phenolglucoside der Familie sind Acetylsalicortin, Syringin und Coniferylglucosid (2). Syringin wurde in Rinden von allen 13 untersuchten mitteleuropäischen Arten beobachtet (2). Blätter, Rinde und Holz von Weiden enthalten sippenabhängige Mengen von Flavonen, Flavanonen, Flavano-



nolen und Chalkonen. Häufigstes (?) Blattflavonoid ist Lu-7-gluc; es wurde bei etwa 50 % der untersuchten Weiden-Arten beobachtet; über 1 % wurde für *S. acutifolia*, *brachypoda*, *caspica*, *caucasica*, *daphnoides*, *glauca*, *jenisseensis* (= *S. nigricans* var. *jenisseensis*), *kochiana*, *miyabeana*, *myrsinites*, *purpurea*, *reinii*, *saxatilis*, *rectijulis* (consp. mit *myrsinites*?), *rosmarinifolia* und *schugnanica* (auch als subsp. von *rosmarinifolia* aufgefaßt) angegeben (38). Bei der Analyse der Blattflavonoide von 72 *Salix*-Taxa wurde bei 37 Lu, bei 13 Ap, bei 9 Q, bei 2 K und bei 6 M nachgewiesen; M kommt bei Arten der Sektion *Arbuscella* Seringe ex Duby reichlich vor, i.e. bei *S. phyllicifolia*, *pulchra*, *rbamnifolia*, *saposchnikovii* und *tianschanica*, und wurde ferner bei *S. bastata* neben K beobachtet (39). Phenolglucosidarme Weiden haben oft hohe Gehalte an Flavonoiden und (oder) Catechinen und davon abgeleiteten kondensierten Gerbstoffen (PA, in casu meistens PCy); Beispiele sind Blätter von *S. caprea*, *cinerea*, *lapponum*, *viminalis* (30); auch Blätter von *S. daphnoides* und *bastata* (6) und Rinden von *S. alba* (5) und *S. nigricans* (6) enthalten nur wenig Phenolglykoside. Catechine und oligomere PCy sind verbreitet (3, 30, 35, 40–45). (+)-Catechin gehört bei einigen Arten zu den Hauptphenolen von Kätzchen und Blättern (40); andere Arten enthalten vorzüglich (–)-Epicatechin (41); diese Catechine werden von PCy begleitet; bei *S. caprea* (Kätzchen, Blätter) und *viminalis* (Blätter) überwie-

Abb. 489. Phenolische Inhaltstoffe der Salicaceen: Proanthocyanidine, Zimtsäureester, Flavonoide, Phenolglucoside und Cyclohexenderivate

I = Zwei 3-Ester von (+)-Catechin (X = O, C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>O<sub>9</sub>, und X = H, OH; beide Y = H) und Ester von PCy B1 und B3, beide C<sub>37</sub>H<sub>32</sub>O<sub>15</sub> (X = O, Y = EC resp. Cat), und eines PCy-Trimers (X = O, Y = Cat-EC) ● II = Dimere Gerbstoff-Komponente aus Cortex Salicis, 2',2''-Catechin-Flavanonol-Dimer ● III-X = Glucoside der Gesamtsalicin-Fraktion von Salicaceen:

Einzelstoff	Z	2'	3'	6'
III Salicin	H	H	H	H
IV Fragilin	H	H	H	Ac
V Populin	H	H	H	Bz
VI Tremuloidin	H	Bz	H	H
VII Salicortin	XI	H	H	H
VIII 2'-Acetylsalicortin	XI	Ac	H	H
IX 3'-Acetylsalicortin	XI	H	Ac	H
X Tremulacin	XI	Bz	H	H

XI = 1-Hydroxy-6-oxo-cyclohex-2-enylcarbonsäure-Rest ● XII–XIV = Flüchtige XI-Derivate: XII = (+)-6-Hydroxycyclohexenon ● XIII = 2-Hydroxycyclohexenon ● XIV = Cyclohexan-1,2-dion ● XV–XIX = Pappelknospenharzkomponenten: XV = Prenyl(= 3,3-Dimethylallyl)ester der Kaffeesäure ● XVI = Stark allergenes Derivat von XV ● XVII = P4 (2,5,7-Trihydroxyflavanon) ● XVIII = Pinobanksin-3-acetat (P20) ● XIX = Triacylglycerine Lasiocarpin-A (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H), -B (R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = H) und -C (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = OH) von *Populus lasiocarpa* ● XX–XXIII = Mögliche Salidroside-Derivate: XX = Salidroside ● XXI = *Cornus*-Chinolglucosid ● XXII = Halleron ● XXIII = Rengyolon ● XXIV = Coniferylglucosid

E = enzymatische Isomerisation zum optisch aktiven Cyclohexenol

Tabelle 200. „Salicin“-Gehalte (% des Trockengewichtes) einiger *Populus*-Taxa

Taxon, Land	Pflanzen- teil	Zahl der Muster	GS (a)	Hauptglucoside (b)				Lit.
				S	SC	T	SR	
<i>P. alba</i> , CH	Blatt	1	6,1	0,7	4,2	2,7	-	[3]
	Rinde	1	2,4	0,7	0,5	0,6	-	[3]
<i>P. nigra</i> , CH	Blatt	3	0,3-2,1	0,1-0,5	0,3-1,1	0	-	[3]
	Rinde	3	1,3-1,5	0,2-0,4	ca. 0,5	0	-	[3]
<i>P. nigra</i> cv. <i>italica</i> , CH	Blatt	1	3,1	0,4	1,1	0	-	[3]
	Rinde	1	4,7	0,2	3,9	0	-	[3]
<i>P. tremula</i> , CH	Blatt	2	0,9; 2,3	-	-	-	-	[3]
	Rinde	3	1,1-2,3	-	-	-	-	[3]
	Blatt	2	1,6; 3,8	0,1; 0,3	0,7; 1,4	0,8; 3,7	-	[3]
	Blatt	2	0,7; 1,4	-	-	-	-	[3]
	Rinde	1	1,8	-	-	-	-	[3]
<i>P. balsamifera</i> (c) <i>P. tremula</i> , Finn- land	Blatt	1	-	0,1	0,1	-	-	[30]
	Rinde	1	-	0,2	1,5	-	-	[36]
<i>P. tremuloides</i> (d)	Holz	1	-	0,02	0,2	-	-	[36]
	Zweige	2	-	ca. 0,2	0,8; 1,1	-	-	[36]
	Blatt	4	0,5-0,9	0,1-0,3	0	0,2-0,4	-	[3]
	Rinde	4	8,6-10,5	0,3-0,5	5,8-7,0	6,8-8,2	1,0-1,4	[3]

-: Nicht bestimmt; 0: nicht nachweisbar

a) Gesamtsalicin nach alkalischer Hydrolyse

b) S = Salicin, SC = Salicortin, T = Tremulacin, SR = Salireposid

c) In Finnland kultiviert; auch Spuren Fraglin und Picein

d) Baum aus Anpflanzung zu Stafford; Ernte Juni, Juli, August und September

gen mengenmäßig B3 und C2 (40), und bei *S. alba* (Blätter) B2 und B4 (41); in allen Arten kommen in geringeren Mengen weitere PCy vor (40, 41). Neue PCy wurden aus frischer Rinde von *S. sieboldiana* isoliert: B1, B3, B6, B7 und die [4–8]-Trimeren EC-Cat-Cat und EC-EC-Cat, sowie 3-Monoester von (+)-Catechin, B1 und EC-Cat-Cat mit 1-Hydroxy-6-oxocyclohex-2-en-1-carboxylsäure; vom (+)-Catechin wurde außerdem der 3-Ester der 1,6-Dihydroxycyclohex-2-en-1-carboxylsäure isoliert (42). Blatt von *S. cinerea* enthält viel PA; etwa 80% ist mit 50% MeOH extrahierbar; Behandlung mit Mineralsäuren lieferte mehr D als Cy (43). Über Verbreitung und Chemismus der mutmaßlich stärker adstringierend wirkenden PD wissen wir leider noch sehr wenig (vgl. dazu Bd. VI, S. 246). Für Angaben über Gerbstoffgehalte vgl. Ref. [45, 46]. Winterrinden junger Weidenzweige enthalten bei manchen Arten Anthocyane; als Anthocyanidine wurden je nach Taxon nur Cy oder Cy + D oder Cy + D + Petunidin und bei vielen Cvs von *S. purpurea* Cy, wenig D und wechselnde Mengen eines neuen Anthocyanidins, welches Purpurinidin genannt wurde, beobachtet (46). Eine neue Gerbstoffkomponente wurde aus Cortex Salicis des Handels isoliert und als 2',2'-verknüpftes (+)-Catechin — (+)-Taxifolin-Dimer charakterisiert (47). Für Catechin-Abkürzungen vide Bd. VIII, 663.

*Einzelne Arten* — *S. acutifolia* (auch zu *S. daphnoides* gerechnet): Blätter mit wenig Fragilin und Salicortin (32). *S. alba* (vgl. auch Tabelle 201): Rutin, Isoquercitrin, zwei IRh-3-glykoside, 3-Glucosid des Q-3,7-dimethylethers (Albosid), Ap-(4''-p-cumaroyl)glucosid, welches durch Acylwanderung nach 6'' das bereits aus *Clematis terniflora* bekannte Terniflorin liefert, Aesculetin, Aesculin, Chlorogen-, Isochlorogen-, Ferula- und Gentisinsäure, und die bereits erwähnten Catechine und PA aus Blatt (41); nur geringe Mengen Phenolglucoside in Rinde, u. a. Triandrin, Coniferylglucosid und Syringin (2); 1 $\beta$ -4-gebundene Glucomannane aus jungen Zweigen (48). *S. appendiculata*: Zweige mit viel Triandrin und Coniferylglucosid und wenig Salicin, Picein, Syringin und Vimalin (2). *S. arbuscula*: Salicin und viel Salicortin in Blättern und jungen Zweigen; Zweige auch 0,8% Salireposid (32). *S. aurita*: Wenig Picein und Salicortin im Blatt (30). *S. babylonica* (kultiviert; asiatische Art)-Hybriden: Salicin und Triandrin aus *S. babylonica*  $\times$  *alba* (49). *S. borealis*: Viel Salicortin in Blatt und Zweigen; in Zweigen ferner Fragilin, Picein und Triandrin (32). *S. brevisserrata* (alpin; verwandt mit nordischer *S. myrsinites*): Viel Salicortin und Picein in Zweigen; auch Tremulacin, Salireposid u. a. vorhanden (2). *S. caprea*: Triandrin aus Rinde isoliert (2); aus Holz viel Catechin und die Flavonoide Dihydrokaempferid, Naringenin und sein 7-Glucosid (Prunin), Aromadendrin und Taxifolin isoliert (50); ferner lieferte das Holz geringe Mengen der fungistatischen Biphenyle Aucuparin, Methoxyaucuparin und 4,2'-Dihydroxy-3,5-dimethoxybiphenyl (51); Blätter und Rinde enthalten wenig Gesamtsalicin (2, 30); Triandrin auch in Blättern vorhanden und an einem von drei Standorten auch 0,02% Vimalin gefunden (30); Phenolglucosidbestimmungen von Rinde, Knospen und Wurzelschößlingen ergaben 1,4–2,2% Triandrin in Rinden und relativ viel Salicortin in Rinden und Kätzchenknospen (37); in den Xylemstrahlen werden im Winter Stärke, Lipide in Oleosomen und Proteine in Proteinkörpern gespeichert (52). *S. caesia*: Viel Salicin, Salicortin und Acetylsalicortin und Tremuloidin in Rinde; wenig Syringin und



Tabelle 201. Neuere Analysen der Phenolglucosidhalte (% des Trockengewichtes) von einigen oft baumförmigen Weiden, *Salix* Sektion *Salix* (= *Amerina*)

Art	Pflanzenteil (Anzahl analysierte Muster)	Phenolglucoside							Lit.
		TS (a)	Salicin	Salicortin (SC)	Acetyl- SC	Fragilin	Sali- drosid	Triandrin	
<i>S. alba</i>	Rinde (2) (b)	-	0	0,2-0,4	0	0	0	0,2-0,3	[2]
	Rinde (2)	0,5-1	-	-	-	-	-	-	[5]
	Blatt (1)	-	0,01	0,03	0	0	0	0,01	[30]
	Blatt (1)	-	0,4	2,8	0	0,04	0	0,1	[32]
<i>S. fragilis</i> + Hybriden (z.B. <i>S. x</i> <i>rubens</i> )	Rinde (3) (c)	-	0,4-0,5	0,1-1,2	1-13	Spur-0,7	0	0,03-0,05	[2]
	Rinde (5)	2-10	0,3-0,6	0,3-1,1	0,5-8	0-1	-	-	[3]
	Zweige (1)	2	0,25	0,33	1,1	0	-	-	[3]
	Rinde (17)	1-10	-	-	-	-	-	-	[6]
	Blatt (3)	0-2	-	-	-	-	-	-	[6]
	Blatt (1)	-	0,08	0,07	0,23	0,03	0	0	[32]
	Rinde (1)	-	1,2	3	0,22	0,06	0	0,2	[32]
<i>S. pentandra</i>	Rinde (1)	1,1	-	-	-	-	-	-	[5]
	Rinde (2)	3,1-5,5 (B)	0,2-1,7	0	5-6	-	-	-	[3]
	Zweige (1)	0,65 (B)	0,13	0,23	0,6	-	-	-	[3]
	Blätter (3)	0,92-2,8 (B)	Spur-0,7	0-0,6	2-3	-	-	-	[3]
	Blatt (1)	-	0,05	0,04	0,6	0,08	0	0	[32]
	Zweige (1)	-	0,05	0,03	5	0,8	0	0,08	[32]
<i>S. triandra</i>	Rinde (1)	0,15	-	-	-	-	-	-	[5]
	Blatt (1)	-	0	0	0	Spur	0,4	0	[30]
	Zweige (1) (d)	-	0,02	0	0	0,05	1,8	0,04	[32]

Spuren Picein auch vorhanden (2). *S. cinerea*: Picein, Triandrin und Vimalin aus Rinde isoliert (2); daneben Syringin und Coniferylglucosid nachgewiesen (2). *S. daphnoides*: Hat Rinden mit bis 1% Salicin, 4–9% Salicortin, 0,3–0,9% Tremulacin, 0,3–0,4% Syringin und wechselnden Mengen von (+)- und (-)-Naringenin-5-glucosid (Razemat = Salipurposid), des entsprechenden Chalkons Isosalipurposid und von Naringenin-7-glucosid (3, 4); Blätter enthalten ebenfalls hauptsächlich Salicortin (1,5% [32]; nach [3] nur 0,05% Gesamtsalicin); aus Rinde wurden Salicin, Salicortin, Salireposid, Syringin, Naringenin-7-glucosid, (-)-Naringenin-5-glucosid und  $\beta$ -Sitosterin (2) und ( $\pm$ )-Naringenin-5-glucosid, Isosalipurposid und Catechin (3) isoliert; keine großen Unterschiede im Gesamtsalicingehalt zwischen ein- bis mehrjähriger, nichtverkorkter Rinde (3); Lu-7-glucosid isoliert (53). *S. elaeagnos*: Zwei Rindenmuster enthielten nach Verseifung 0,3 und 1% Gesamtsalicin (5). *S. elbrusensis* (durch gewisse Autoren zu *S. purpurea* gerechnet): (-)-Naringenin-5-glucosid aus Rinde isoliert (54). *S. foetida* (Zentraleuropa; mit nordischer *S. arbuscula* nahe verwandt): Triandrin ist Hauptglucosid der Rinde; Salicinderivate fehlen (2). *S. fragilis* (mutmaßlich oft hybridogene Exemplare untersucht, z. B. *S.  $\times$  rubens* [= *S. alba*  $\times$  *fragilis*] u. a.; vgl. dazu [55–57]): Aus Rinde eines schweizerischen Baumes viel 2'-Acetylsalicortin und wenig 3'-Acetylsalicortin isoliert (2); Gesamtsalicingehalte stark wechselnd (Tabelle 201); Rinden enthalten auch wenig Syringin und Triandrin. *S. gilgiana*: Lu-7-gluc aus Blättern (58); später noch Ap-7-gluc und vier an O-6'' acylierte Lu-7-gluc (Acyrest = Ac, Cinnamoyl, *p*-Cumaroyl, Feruloyl) isoliert (59). *S. glaucosericea*: Rinde eines ♂ Exemplars mit Picein als Hauptglucosid (2,6%); daneben Vimalin, Triandrin, Coniferylglucosid, Syringin, Salicin und Salicortin vorhanden; Zweige eines ♀ Exemplars enthielten dieselben Glucoside + etwas Grandidentatin, Tremulacin und Salicoylsalicin; hier war Salicortin Hauptglucosid (2,4%) (2). *S. hastata*: Rinde schweizerischer Pflanzen mit viel Salicortin und etwas Salicin (3); Zweige finnischer Pflanzen mit 0,8% Salicin und 0,8% Salicortin und Blätter praktisch ohne Phenolglucoside, aber mit viel Flavonoiden (31). *S. hegetschweileri* (nächst verwandt mit der ebenfalls alpinen *S. waldsteiniana* und den nordischen Sippen *S. arbuscula* und *phylicifolia*): Höchstens Spuren von Salicinderivaten in Blättern und Rinde ([3]: allerdings nur wenige Analysen!). *S. helvetica*: Rinde ♂ und ♀ Pflanzen ohne Salicortin, mit Triandrin als Hauptglucosid (1–1,4%) und etwas Vimalin, Syringin und Coniferylglu-

---

–: Nicht geprüft; 0: nicht beobachtet

- a) TS = Totalsalicin bestimmt nach Verseifung (= Summe aus Salicin + Salicortin + Acetyl-SC + Fragilin + Tremuloidin [vermutlich meist Hydrolysenprodukt von Tremulacin] + Tremulacin + Salicoylsalicin) oder berechnet (B) aus Salicin-+ Salicortin-+ Acetylsalicingehalt
- b) Auch vorhanden Picein 0–0,04; Syringin 0,08–0,14; Triandrin 0,20–0,32; Coniferylglucosid 0,07–0,12; Vimalin Spur–0,05%; im Blatt [30] auch 0,01% Picein und 0,02% Tremuloidin
- c) Auch vorhanden Picein bis 0,01; Syringin 0,07–0,11; Tremuloidin wenig; Tremulacin 0–1,1; Salicoylsalicin 0–0,28%
- d) Auch 0,25% Salireposid

Tabelle 202. Phenolglucosidgehalte (a) einiger Teppich(Spalier)-Weiden, *Salix*-Sektion *Chamaetia*

Taxon, Land	Pflanzenteil (b)	Phenolglucoside (c)						Lit.
		S	SC	F	T	P	TRI	
<i>S. berbacea</i> , CH , S(uomi) , S	Zweig	12 200	49 200	0	+	7 100	300	[2]
	Blatt	772	427	184	0	0	0	[32]
	Zweig	5 359	105 015	0	0	6 533	0	[32]
<i>S. myrsinites</i> , S , S , S , S	Blatt	7 930	97 000	0	20 500	0	-	[31]
	Zweig	10 200	76 000	-	0	1 720	0	[31]
	BlK	2 340	55 659	574	11 677	860	0	[32]
	BK	5 061	59 377	1 237	18 681	709	0	[32]
<i>S. polaris</i> , S , S	Blatt	459	1 743	282	0	0	0	[32]
	Zweig	8 096	91 390	853	0	3 087	0	[32]
<i>S. reticulata</i> , CH , CH , S , S	Rinde ♂	4 800	18 300	0	0	37 200	1 100	[2]
	Rinde ♀	3 500	26 200	0	0	30 500	600	[2]
	Blatt	794	2 171	250	0	731	853	[32]
	Zweig	6 898	17 665	0	0	26 997	0	[32]
<i>S. retusa</i> , CH , CH , S , S	Rinde ♂	7 800	6 600	0	900	52 800	+	[2]
	Rinde ♀	5 400	23 600	0	ca. 4500	57 400	+	[2]
	Blatt	2 541	20 321	388	6 988	0	0	[32]
	Zweig	3 633	46 119	621	0	10 311	0	[32]
<i>S. orestera</i> , U.S.A.	BZ	9 600	78 400	-	2 900	-	-	[3]
<i>S. lasiolepis</i> , U.S.A.	BZ	10 600	41 400	-	24 600	-	-	[3]

+ = vorhanden; 0 = nicht nachweisbar; - = nicht berücksichtigt

a) Gehalte ausgedrückt in ppm (Trockengewicht): 10 000 ppm = 1 %

b) BlK = Kätzchenknospen, BK = Blattknospen, BZ = beblätterte Zweige

c) S = Salicin, SC = Salicortin, F = Fragilin, T = Tremulacin (oft von Hydrolysenprodukt Tremuloidin begleitet), P = Picein, TRI = Triandrin; zum Gesamtsalicingehalt tragen von den erwähnten Glucosiden S + SC + F + T bei

cosid (2). *S. herbacea*: Tabelle 202; auch Zweige eines alpinen Exemplares enthielten 4,9% Salicortin, 1,2% Salicin, 0,7% Picein und geringe Mengen weiterer Phenolglucoside, worunter Triandrin und Coniferylglucosid (2). *S. interior* von Illinois, U.S.A., enthält in Blättern gewisser Exemplare Prunasin; die Cyanogenese ist sehr inkonstant; eine Population 100% positiv und drei Populationen 100% negativ; drei Populationen waren polymorph (bis 20% positive Exemplare); von 46 geprüften Herbarium-Exemplaren waren 9 positiv; Zweige, Rinde und Knospen waren stets negativ; Blätter von weiteren 36 *Salix*- und 10 *Populus*-Arten waren negativ; gesamthaft wurden für diese 46 Arten 263 FEIGL-ANGER-Tests ausgeführt; demnach ist Cyanogenese in der Familie eine Ausnahme (60). *S. lanata* hat in Finnland salicortinreiche Zweige, in denen auch Salicin, Picein und Triandrin vorhanden sind, und Blätter mit nur Spuren von Phenolglucosiden (31). *S. lapponum*: Hat Zweige mit viel Triandrin und Salicortin (32) und Blätter mit relativ viel Catechin und geringen Mengen Phenolglucosiden; Hauptglucosid (0,02%) ist Salidroside (30). *S. lasiolepis*: Vgl. Tabelle 202. *S. matsudana*: 7-Glucuronide von Lu und Chrysoeriol aus Blättern isoliert (58). *S. myrsinifolia* (nördl. Form von *S. nigricans*; wird durch die meisten Autoren als Synonym von letzterer [oder vice versa] angegeben): Hat in Finnland Blätter mit viel Salicortin (3–5%) und daneben Salicin und zuweilen Fragilin (30) und junge Rinden (♂ und ♀ Exemplare) mit 1–3% Acetylsalicortin, 2–6% Salicortin und < 1% Salicin, Fragilin und Picein; Vimalin und Tremulacin konnten nicht bei allen 5 untersuchten Exemplaren nachgewiesen werden; der (+)-Catechingehalt betrug 0,2–1,3% (37). *S. myrsinites*: Tabelle 202. *S. myrtilloides*: Enthält in Finnland als einzige Weide Arbutin in Zweigen (0,21%) und Blättern (0,03%) und daneben in Blättern nur etwa 0,02% Fragilin und in jungen Zweigen etwa 0,3% Picein, 0,3% Triandrin, 0,2% Salicortin und wenig Salicin und Fragilin (32). *S. nigricans*: Hat in Mitteleuropa Blätter mit 5–9% Gesamtsalicin, wovon 0,5–2% Salicin und 3–6% Salicortin, und Rinde mit nur etwa 0,2% Gesamtsalicin (3, 5); bei der var. *alpicola* wurden in der Rinde 0,4% Salicin und in Blättern 0,8% Salicin und 5,7% Salicortin beobachtet (3). *S. orestera*: Tabelle 202. *S. pentandra*: 2-Acetylsalicortin aus Rinde isoliert (2); stark wechselnde Totalsalicylatgehalte in Rinde (3,1–5,5%) und in Blättern (0,9–2,8%) (3); finnische Rinde mit 5,6% Acetylsalicortin, 2,6% Fragilin und etwas Salicin und Salicortin und Blätter mit 9,2% Acetylsalicortin, 1,8% Fragilin und etwas Salicin und Salicortin (31). *S. pentandroides*: Salicin und Fragilin aus Wurzeln isoliert (61): *S. phyllicifolia* (vgl. auch bei *S. hegetschweileri*): Hat in Finnland relativ catechinreiche Blätter mit wenig Triandrin, Salidroside, Picein und Spuren Fragilin und Salicin (30); in Zweigen wurden 0,3–0,9% (+)-Catechin, 1,6–5,3% Salicortin, 2,1–5,4% Triandrin, 0,08–0,7% Picein und 0,1–0,5% Salicin bestimmt (10 Exemplare [37]). *S. purpurea*: Aus Rinde Salicin, Salicortin, Salireposid, Tremulacin, Tremuloidin, (+)-Naringenin-5-glucosid, (–)-Naringenin-5-glucosid und Isosalipurposid isoliert (2); zusätzlich Purpurein (Strukturbestätigung) und Catechin isoliert (3); in Blättern etwa 1% Salicin (isoliert [3]), 0,7–2% Salicortin (isoliert [3]), 1,2–2,4% Tremulacin (isoliert [3]), 1,7–5,7% Eriodictyol-7-gluc (isoliert und Struktur bestätigt [3]), 0,1–0,4% Naringenin-7-gluc (isoliert [3]) und 0,3–1% Lu-7-gluc (isoliert [3]) beobachtet (2–5). *S. repens* (ist Sammelart, welche in Europa

auch die Kleinarten *S. repens* s. str., *S. arenaria* [= *S. argentea*] und *S. rosmarinifolia* umfaßt). *S. repens* s.l. enthält nach Ref. [5 und 6] in Zweigen und Blättern hohe bis sehr hohe Gesamtsalicinmengen; dabei muß es sich beim schweizerischen Material (5,7% Gesamtsalicin in Rinde) um *S. repens* s. str. und beim holländischen Material (2,3% Gesamtsalicin in Rinde) um *S. arenaria* gehandelt haben; in Finnland kommen *S. arenaria*, *S. rosmarinifolia* und *S. repens* s. str. vor (31, 32); sie haben alle hohe Salicortingehalte und scheinen in den Nebenglucosiden etwas verschieden zu sein:

*S. arenaria* (32) hatte BLÄTTER mit 8,8% Salicortin (SC), 1,1% Tremulacin (TR), 0,02% Triandrin und ZWEIGE mit 8,7% SC, 0,2% TR, 0,1% Picein und 0,8% Salireposid.

*S. rosmarinifolia* (31) hatte BLÄTTER mit 5,9% SC, 1,9% TR, 1,2% Salicin und wenig Fragilin, und ZWEIGE mit 6,1% SC, 0,1% TR und 0,5% Salicin; nach (3) ist SC Hauptglucosid von Blättern, Rinde und Zweigen; es wird in Blättern von viel TR und in der Rinde von ca. 1% Salireposid begleitet.

*S. repens* s. str. (32) hatte BLÄTTER mit 9,7% SC und 1,8% TR und etwas Salicin und Fragilin, und ZWEIGE mit 9,3% SC, 0,2% TR, 0,05% Picein und 1,1% Salireposid.

*S. reticulata*: Zweige mit über 3% Picein und gegen 2% Salicortin und kleinere Mengen Salicin, Salicoylsalicin, Triandrin und Syringin (2). *S. retusa*: Rinde mit über 5% Picein, 0,5–2,5% Salicortin, über 0,5% Salicin und etwas Tremuloidin, Tremulacin und Salicoylsalicin (2). *S. songarica*: Rutin, Salicin und Triandrin isoliert (62). *S. starkeana* hatte Zweige mit etwa 2,3% Triandrin und 1,3% Salicortin; ferner waren Salicin, Fragilin und etwa 0,06% Salidrosid vorhanden; Blätter enthielten viel geringere Mengen derselben Glucoside (32). *S. viminalis*: Lu-7-glucosid isoliert (53); bei einer andern Untersuchung lieferten Blätter viel Isoquercitrin und daneben Ap-7-gluc, IRh-3-gluc und sein 6''-Acetat und ein Myricetinglykosid (63); Blätter von in Finnland kultivierten Pflanzen waren phenolglucosidarm; Hauptglucoside waren SC (etwa 0,06%) und Picein (etwa 0,05% [30]); für Rinde schweizerischer Pflanzen wurde 0,2% Gesamtsalicin nach Verseifung ermittelt (5). *S. waldsteiniana*: Rinde enthielt 1,5% Syringin, 1,3% Triandrin, 0,3% Coniferylglucosid, aber praktisch keine Salicinderivate (2). *S. xerophila*: Hat gesamtsalicinarmer Blätter und Zweige und gehört zu den salidrosid- und triandrinhaltigen Weiden (32).

*Populus* (Abb. 489, Tabelle 200) —

*Allgemeine Arbeiten* — Die meisten Arten haben harzreiche Knospen. Lipophile Flavonoide gehören zu den Hauptphenolen der Pappelharze, speziell derjenigen von Taxa der Sektionen *Tacamabacca* (Balsam-Pappeln) und *Aigeiros* (Schwarz-Pappeln); in den Harzen von Sippen der Sektionen *Leuce* (Weiß- und Zitterpappeln) und *Leucoides* (Großblatt-Pappeln) dominieren eher Zimtsäurederivate; bei *P. alba*, *lasiocarpa* und *wilsonii* scheinen Flavonoide im Knospenharz gänzlich zu fehlen (64). Charakteristische Knospenharzflavonoide sind methylierte Flavone (z. B. Tectochrysin), Flavonole (z. B. Izalpinin), Flavanone (z. B. Pinostrobin) und entsprechende Chalkone und Dihydrochalkone; diese haben alle einen unsubstituierten B-Ring; zur selben Kategorie gehören das Flavanonol Pinobanksin-3-acetat und

das 2,5-Dihydroxy-7-methoxyflavanon (64). Eine andere Gruppe von Knospenharzflavonoiden bilden die Mono- und Dimethylether von K, Q und Ap (64). Analyse von zwei Knospenharzmustern von *P. balsamifera* ergab folgende Zusammensetzung: Spuren Benzoesäureester, 9–16% Zimtsäurederivate, 3–4% Chalkone (5 Komponenten), 50–63% Dihydrochalkone (6 Komponenten), 4–5% Flavone, etwa 2% Flavanone und 11–13% Terpene, wovon etwa 50% Bisabolol sein dürfte (65). Propolis (siehe Punkt 4 in der Einleitung) und Knospenharz („Balm of Gilead“) stammen in Nordamerika hauptsächlich von *P. balsamifera* und *P. canadensis* (hybridogene Sippe; = *P. × gileadensis*) und in Europa von *P. nigra*; Eigenschaften und Wirkstoffe vide Punkt 4 der Einleitung und Ref. [23–28]. Das flavonoidfreie Winterknospenharz der in China heimischen *P. lasiocarpa* enthält die Triacylglyceride Lasiocarpin-A bis -C (1 Essig- und 2 Zimtsäuren [66]); merkwürdigerweise ist das Exudat von Sommerknospen (Juli) ganz anders zusammengesetzt und von Klon zu Klon verschieden; Kaffeesäure, (+)-Catechin, Shikimi- und Chinasäure und aliphatische Hydroxysäuren wurden bei beiden, Syringaldehyd, Syringasäure, Brenzcatechin, Salicin und Chlorogensäure nur bei je einem der zwei analysierten Klone beobachtet (67). Die in Pappelholz reichlich vorhandene *p*-Hydroxybenzoesäure (Bd. VI, S. 249) wird mutmaßlich über Phenylalanin, Zimtsäure und *p*-Cumarsäure gebildet (68).

*Einzelne Arten* – *P. acuminata* ist mutmaßlich eine hybridogene Sippe (*P. angustifolia* × *P. sargentii*); die Analyse der Blattflavonoide bestätigte diese Hypothese: Chrysin, Isoquercitrin und Rutin bei allen drei Sippen; K- und M-glykoside nur bei *angustifolia* und *acuminata*; C-Glykoflavone Vitexin und Orientin, Ap- und Lu-7-gluc nur bei *sargentii* und *acuminata* (69). *P. alba*: Tabelle 200. *P. balsamifera* (= *P. tacamabacca*; N. B. nach H. J. SCOGGAN, Flora of Canada, 1978, S. 549–550, gehören zur Sammelart *P. balsamifera* L. die subsp. *balsamifera* mit var. *balsamifera* [= *P. michauxii* Dode = *P. tacamabacca* Mill. inkl. *P. canadensis* Ait.] und var. *subcordata* Hylander [= *P. michauxii* Auct. non Dode] und subsp. *trichocarpa* [T. et G.] Brayshaw [= *P. trichocarpa* T. et G. = *P. balsamifera* var. *californica* Wats. inkl. *P. hastata* Dode]: Im Winter geerntete Zweige wurden in Blattknospen (Nodi) und Internodien aufgeteilt; die Internodien enthielten 3,5% Trichocarpin und 4% Salicortin und lieferten als flüchtige Produkte Salicylaldehyd, (+)-6-Hydroxycyclohexenon und wenig 1,2-Cyclohexandion; Blattknospen lieferten reichlich Cineol, Benzylalkohol und  $\alpha$ -Bisabolol (70); aus Knospen wurden verschiedene Prostaglandine isoliert (71); vgl. auch Tabelle 200. *P. heterophylla*: Frische Maiblätter liefern Tremulacin, Vitexin, Orientin, Rutin, (+)-Catechin und Heterophyllin, C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub> (Struktur noch unbekannt); Salicin und Salicortin fehlten bei dieser Art der Sektion *Leucoides* (72). *P. nigra* (inkl. cv. *italica* = cv. *pyramidalis*): Genaue Struktur des aus Blättern isolierten Isolariciresinolglicosides (73); eine bestimmte Fraktion des Knospenharzes (vgl. dazu auch [25–28]) enthält Isoferulasäureester; Hauptkomponenten waren Ester mit Phenylethylalkohol, 3-Methyl-3-butenol, 2-Methyl-2-butenol und 3-Methyl-2-butenol (74); Salicinglucoside vide Tabelle 200. *P. tremula*: Tremulacin aus Blättern isoliert (2); vgl. auch Tabelle 200; Ester von *p*-Hydroxybenzoe-, *p*-Cumar- und Ferulasäure mit Coniferylalkohol (75). *P. tremuloides*: Blätter haben stark wechselnde Gehalte von Salicinderivaten, aber Zweigin-

ternodien sind in dieser Hinsicht viel konstanter und lieferten 0,4% Tremulacin, 0,8% Salicortin und nach Partialhydrolyse 0,9% Tremuloidin (76); aus frischen Blättern wurden 4% Phenolglucoside (Salicin und die Salicinester Salicortin, Tremulacin und Tremuloidin) erhalten (77). *Populus* cv. Beaupré enthält in den Blättern ein antibakterielles Glykosidgemisch; Salicin, Populin, Trichocarpin und Salireposid wurden kristallisiert erhalten und identifiziert (77a).

Untersuchungen mit ökologischer Zielsetzung (78) ergaben unterschiedliches Verhalten für drei geprüfte Arten. Die zur Sektion *Leuce* gehörenden *P. tremuloides* und *P. grandidentata* haben i. d. R. Blätter mit viel Salicortin und Tremulacin (zusammen meist über 5 bis über 10%) und nur wenig Salicin und Tremuloidin; die zwei cyclohexenoncarbonsäurehaltigen Glucoside sind für die durch die Autoren beobachteten Insekten am giftigsten. Bei *P. deltooides* aus der Sektion *Aigeiros* fehlte Tremulacin in Blättern, und der Salicortingehalt erreichte kaum 2%; diese Beobachtung dürfte erklären, warum der Pappelblattkäfer *Chrysomela scripta* Arten der Sektion *Leuce* meidet. Gleichzeitig wurde gezeigt, daß die Salicortin- und Tremulacingehalte mit dem Altern der Blätter bei *P. grandidentata* stark, und bei *P. deltooides* und *tremuloides* nur wenig abnehmen, und daß innerhalb der Arten *P. tremuloides* und *P. deltooides* die Glucosidgehalte gewaltig schwanken können; von fünf von Juni bis September beobachteten Bäumen von *P. tremuloides* hatten 2 Salicortin- + Tremulacin-Gehalte in Blättern von unter 2%, einer von etwa 5% und zwei von 5 bis über 10% (78); vgl. dazu das Exemplar in Tabelle 200 und die Verhältnisse bei *Salix orestera* (16).

Biosystematische Arbeiten waren *P. deltooides* var. *orientalis*, *P. balsamifera*, *grandidentata*, *tremuloides* und Exemplaren des *P. ×jackii* genannten Hybriden von Manitoba gewidmet (79, 80).

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Vgl. Bd. VI, S. 256–258. In den modernen Systemen (CRONQUIST [1988]; DAHLGREN [1983]; TAKHTAJAN [1986]; THORNE [1983]) werden allgemein Beziehungen zwischen *Violales-Flacourtiaceae* und den *Salicaceae* angenommen. MEEUSE (81) schlug selbst vor: *The Salicaceae must be classified, as a family in juxtaposition of the Flacourtiaceae, in the Violales, or may even be included in the Flacourtiaceae as a tribe or subtribe*. Vgl. auch Bd. VIII, S. 494. Ein am Salicylsäurerest glucosidiertes Salicylsalicin, das Virgaureosid-A, wude vor kurzem aus dem Kraut von *Solidago virgaurea* (*Compositae*) isoliert (82); ein komplexes Saligenin-Derivat ist auch das Leiocarpin (Bd. VIII, S. 289, 290) aus der gleichen Art; dies mahnt zur Vorsicht bei der taxonomischen Bewertung von Phenolglucosiden.

### Literatur

(1) S. 41–50 von Rudolf Mansfelds *Kulturpflanzen-Verzeichnis*, l. c. Ref. [1], Bd. VIII, S. 372; CHRISTINE and R. PRESCOTT-ALLEN, *The first resource. Wild species in the North American economy*, Yale Univ. Press, New Haven and London 1986; zur Nutzung der Weiden vgl. auch

- S. 111–137 von Ref. [55]. ● (2) C. P. EGLOFF, *Phenolglykoside einheimischer Salix-Arten*, Diss. ETH Zürich No. 7138 (1982). ● (3) B. MEIER, *Analytik, chromatographisches Verhalten und potentielle Wirksamkeit der Inhaltsstoffe salicylbaltiger Arzneipflanzen Mitteleuropas*, Habilitationsschrift Pharmakognosie-Phytochemie, ETH Zürich (1987/88). ● (4) B. MEIER et al., Pharm. Acta Helv. 60, 269 (1985). ● (5) B. MEIER et al., Deutsch. Apoth. Z. 125, 341 (1985). ● (6) B. MEIER et al., Planta Medica 54, 559 (1988). ● (7) B. MEIER et al., Deutsch. Apoth. Z. 127, 2401 (1987). ● (8) Für therapeutische Verwendung von Salicaceen vide auch S. 90–102 von CHARLOTTE ERICHSEN-BROWN, l. c. Bd. VII, S. 106. ● (9) J. M. PASTEELS et al., *Chemical defense in chrysolid larvae*, Tetrahedron 38, 1891–1897 (1982); vgl. eid. 1984, l. c. Bd. VII, S. 192. ● (10) MARTINE ROWELL-RAHIER and J. M. PASTEELS, *The significance of salicin for a Salix feeder, Phratora (Phyllodecta) vitellinae*, S. 73–79 in VISSER-MINKS (eds), l. c. Bd. VII, S. 178: Salicylaldehyd wird tatsächlich aus Salicin gebildet; auch einige Chrysomeliden bilden Salicylaldehyd aus Salicin; stark behaarte Blätter, z. B. *S. caprea*, werden nach Entfernen der Haare gefressen; da diese praktisch kein Salicin enthalten, können solche Raupen keinen Salicylaldehyd bilden. ● (11) MARTINE ROWELL-RAHIER, *The presence or absence of phenolglycosides in Salix (Salicaceae) leaves and the level of dietary specialisation of some herbivorous insects*, Oecologia (Berlin) 62, 26–30 (1984). ● (12) Ead., *The food plant preference of Phratora vitellinae (Coleoptera: Chrysomelidae)*, ibid. 64, 369–374 (1984). ● (13) MARTINE ROWELL-RAHIER and J. M. PASTEELS, *Economics of chemical defence in Chrysomelinae*, J. Chem. Ecol. 12, 1189–1203 (1986): Evolution der Schutzsekrete der Larven in dieser Subtribus der Blattkäfer hängt mit Wirtspflanzenwechsel zusammen; selbstgezeugte flüchtige Iridoide auf verschiedenen Wirtspflanzen → Salicylaldehyd nach Wechsel auf gewisse Salicaceen. ● (14) J. TAHVANAINEN et al., *Phenolic glycosides govern the food selection pattern of willow feeding leaf beetles*, Oecologia (Berlin) 67, 52–56 (1985). ● (15) K. ENDO et al., *Biogenesis-like transformation of salidroside to renygol and its related cyclohexylethanoids of Forsythia suspensa*, Tetrahedron 45, 3673–3682 (1989). ● (16) J. T. SMILEY et al., *Ecological effects of salicin at three trophic levels: New problems from old adaptations*, Science 229, 649–651 (1985). Die verwendete Salicinbestimmungsmethode erfaßte mutmaßlich auch einige Salicinester (Hydrolyse während der Wasserextraktion). ● (17) T. G. WHITHAN, *Plant hybrid zones as sinks for pests*, Science 244, 1490–1493 (1989). ● (18) RINNI E. KOOI et al., *The host-plant specialization of Yponomeuta rorellus*, Proc. Koninkl. Nederl. Akad. Wetenschappen, Ser. C, 90, 443–450 (1987). ● (19) R. T. PALO, *Distribution of birch (Betula spp.), willow (Salix spp.), and poplar (Populus spp.) secondary metabolites and their potential role as chemical defense against herbivores*, J. Chem. Ecol. 10, 499–520 (1984): In dieser Arbeit sind u. a. die Salicortin- und Salireposid-Formeln fehlerhaft. ● (20) J. TAHVANAINEN et al., *Phenolic compounds of willow bark as deterrents against feeding by mountain hare*, Oecologia (Berlin) 65, 319–323 (1985). ● (21) W. J. JAKUBAS et al., *Ruffed grouse feeding behaviour and its relationship to secondary metabolites of quaking aspen flower buds*, J. Chem. Ecol. 15, 1899–1917 (1989). ● (22) R. L. LINDROTH and M. S. PAJUTEE, *Chemical analysis of phenolic glycosides: Art, facts, artifacts*, Oecologia (Berlin) 74, 144–148 (1987): U. a. Hydrolyse der Esterglucoside Salicortin, Tremuloidin und Tremulacin während dem Trocknen. ● (23) W. GREENWAY et al., *The analysis of bud exudate of Populus × americana, and propolis, by gas chromatography – mass spectrometry*, Proc. Roy. Soc. London B 232, 249–272 (1987): *Populus nigra* × *P. deltoides* = *P. × americana*. ● (24) V. S. BANKOVA et al., *Phytochemistry* 28, 871 (1989): Auch in Bulgarien enthielten nur Propolis und Knospen von *Populus nigra* (einschl. *P. italica*) Isopentenylkaffeate; dem Knospenharz von *P. tremula* fehlen Prenylester von Hydroxyzimtsäuren. ● (25) E. WOLLENWEBER et al., *Z. Naturforsch.* 42c, 1030 (1987): Isopentenylkaffeate nur im Knospenharz von *P. nigra*; *P. trichocarpa* und *P. grandidentata* × *tremuloides* produzieren anders zusammengesetzte Knospenharze. ● (26) B. M. HAUSEN et al., *Propolis allergy*. I. *Origin, properties, usage and literature review*; II. *The sensitizing properties of 1,1-dimethylallyl caffeic acid ester*, *Contact Dermatitis* 17, 163–170; 171–177 (1987). ● (27) T. HASHIMOTO et al., *Z. Naturforsch.* 43c, 470 (1988): Synthese der Hauptallergene des Knospenharzes von *P. nigra* und Propolis, Isopentenylkaffeat und Phenylethylkaffeat. ● (28) W. GREENWAY et al., *Esters of caffeic acid with aliphatic alcohols in bud exudates of Populus nigra*, *Z. Naturforsch.* 43c, 795–798 (1988): Nachweis neuer Kaffeesäureester. ● (29) B. MEIER et al., *Einsatz der modernen HPLC für chemotaxonomische Untersuchungen morphologisch schwer zu*



- differenzierender *Salix*-Hybriden, *Planta Medica* 55, 213–214 (1989). ● (30) RIITTA JULKUNEN-TIITTO, *A chemotaxonomic survey of phenolics in leaves of northern Salicaceae species*, *Phytochemistry* 25, 663–667 (1986): Verwendete Methode ist für PA und Catechine wenig spezifisch. ● (31) B. MEIER et al., *Comparative HPL and GLC determination of phenolic glycosides in Salicaceae species*, *J. Chromatography* 442, 175–186 (1988). ● (32) RIITTA JULKUNEN-TIITTO, *Phenolic constituents of Salix: A chemotaxonomic survey of further finnish species*, *Phytochemistry* 28, 2115–2125 (1989). ● (33) A. WEBER, *Contribution à l'étude morphologique des feuilles de Salix*, *Ber. Schweiz. Bot. Ges.* 88, 72–119 (1978): Blattrand; Einzelheiten der Nervatur und Aderung nach Färbung aufgehellter Blätter mit Safranin. ● (34) W. W. BINS and G. BLUNDEN, *Comparative leaf anatomy of Salix species and hybrids*, *Bot. J. Linn. Soc.* 81, 205–214 (1980): Epidermis, Mesophyllstruktur, Haare, Kristalle von Calciumoxalat, „hesperidin“-ähnliche Kristalle in Epidermiszellen. ● (35) RIITTA JULKUNEN-TIITTO, *J. Agric. Food Chem.* 33, 213 (1985): Catechin, PA, Totalphenole; vgl. Bemerkungen bei Ref. [30]. ● (36) Ead., *Chemotaxonomical screening of phenolic glycosides in northern willow twigs by capillary GC*, *J. Chromatography* 324, 129–139 (1985): Phenolglucoside; GLC. ● (37) Ead. et al., *The tissue variation of self-defensive phenolics in willow (Salicaceae) species*, *Planta Medica* 54, 569 (1988). ● (38) V. L. SHELUTO et al., *Rast. Resur.* 20, 236 (1984). ● (39) Eid., *ibid.* 23, 590 (1987). ● (40) R. S. THOMPSON et al., *J. C. S. Perkin I* 1972, 1387. ● (41) C. KARL et al., *Phytochemistry* 15, 1084 (1976). ● (42) F.-L. HSU et al., *Phytochemistry* 24, 2089 (1985). ● (43) E. C. BATE-SMITH, *Phytochemistry* 14, 1107 (1975). ● (44) YU. P. KLONOV et al., *Rast. Resur.* 11, 544 (1975): Weidenrinden von Süd- und Westsibirien: *Salix alba*, *bebbiana* (= *xerophila*), *caprea*, *cinerea*, *dasyclados*, *mysrinifolia* (inkl. *nigricans*), *pentandra*, *pyrolifolia*, *rosmarinifolia* (inkl. *sibirica*), *triandra*, *viminalis* (inkl. *rossica*); ermittelte Tanningehalte 6–10%. ● (45) G. N. SUBOCH, *ibid.* 24, 610 (1988): Arten des Novosibirsk Distrikts: *S. x acuminata*, *caprea*, *cinerea*, *dasyclados*, *meyeriana*, *pentandra*, *schwe-rinii*, *triandra* und *S. viminalis* × *chilkoana*. ● (46) P. BRIDLE et al., *Phytochemistry* 9, 1097 (1970); 12, 1103 (1973). ● (47) H. KOLODZIEJ, *J. C. S. Chem. Commun.* 1987, 205; *J. C. S. Perkin I* 1988, 219; *Planta Medica* 54, 558 (1988). ● (48) R. TOMAN and Š. KARÁCSONYI, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 37, 3640 (1972). ● (49) V. A. KOMPANTSEV et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1974, 807: Isoliert. ● (50) K. E. MALTERUD et al., *J. Nat. Prod.* 48, 559 (1985): Einzelne der isolierten Flavonoide hemmen holzzerstörende Pilze. ● (51) K. E. MALTERUD et al., *Z. Naturforsch.* 40b, 853 (1985): Möglicherweise handelt es sich bei den Biphenylen um Phytoalexine. ● (52) J. J. SAUTER and SILVIA WELLENKAMP, *IAWA Bull. n.s.* 9, 59 (1988). ● (53) V. V. STETSKOV and V. L. SHELUTO, *Khim. Prirod. Soedin.* 1982, 522. ● (54) V. A. KOMPANTSEV and A. L. SHINKARENKO, *Khim. Prirod. Soedin.* 1975, 652. ● (55) J. CHMELAR and W. MEUSEL, *Die Weiden Europas*, Ziemsen-Verlag, Wittenberg Lutherstadt 1979. ● (56) E. LAUTENSCHLAGER, *Atlas der Schweizer Weiden (Gattung Salix L.)*, Schwabe Verlag, Basel 1983. ● (57) R. D. MEIKLE, *Willows and poplars of Great Britain and Ireland*, BSBI Handbook No. 4, London 1984. ● (58) N. MORITA et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 94, 875 (1974). ● (59) M. MIZUNO et al., *Phytochemistry* 26, 2419 (1987). ● (60) ANITA M. BRINKER et al., *Biochem. Syst. Ecol.* 15, 69 (1987). ● (61) V. A. KOMPANTSEV and A. L. SHINKARENKO, *Khim. Prirod. Soedin.* 1973, 126. ● (62) V. A. KOMPANTSEV et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1976, 813. ● (63) C. KARL et al., *Phytochemistry* 16, 1117 (1977). ● (64) E. WOLLENWEBER, *Phytochemistry* 13, 760 (1974); *Flavonoidmuster als systematisches Merkmal in der Gattung Populus*, *Biochem. Syst. Ecol.* 3, 35–45 (1975): Knospenharze von 26 Arten und vielen Hybriden und Cvs analysiert; die Arbeit enthält auf S. 42 auch eine Korrektur früherer Angaben über Knospenharzphenole von *P. nigra* (in Bd. VI auf S. 250 aufgeführt); die damals untersuchten Knospen konnten nicht von *P. nigra* geerntet sein. ● (65) W. GREENWAY et al., *J. Chromatography* 472, 393 (1989). ● (66) Y. ASAKAWA et al., *Phytochemistry* 15, 811 (1976); 16, 1791 (1977). ● (67) W. GREENWAY et al., *Phytochemistry* 27, 3513 (1988). ● (68) N. TERASHIMA et al., *Phytochemistry* 14, 1991 (1975): Versuchszweige stammten von *Populus nigra* × *P. maximowiczii*. ● (69) A. G. JONES and D. S. SEIGLER, *Biochem. Syst. Ecol.* 2, 201 (1975). ● (70) B. R. MATTES et al., *Phytochemistry* 26, 1361 (1987): Das in Destillaten vorhandene Hydroxycyclohexenon liefert durch Wasserabspaltung leicht Phenol. ● (71) D. E. LEVIN et al., *Phytochemistry* 27, 3241 (1988). ● (72) I. A. PEARL and S. F. DARLING, *J. Agric. Food Chem.* 25, 730 (1977). ● (73) RENATE BENECKE et al., *Pharmazie* 44, 357 (1989). ● (74)

W. GREENWAY et al., *J. Chromatography* **448**, 284 (1988). ● (75) I. V. SOKOLOV and I. V. TORGOV, *Khim. Prirod. Soedin.* **1989**, 319. ● (76) T. P. CLAUSEN et al., *J. Nat. Prod.* **52**, 207 (1989). ● (77) R. L. LINDROTH et al., *Biochem. Syst. Ecol.* **15**, 677 (1987); am Zucker in 2-Stellung benzylierte Derivate (Tremulacin, Tremuloidin) werden enzymatisch schwieriger zum Aglykon abgebaut als Salicin und Salicortin. ● (77 a) L. VAN HOFF et al., *Planta Medica* **42**, 127 (1981); R. A. DOMMISSE et al., *Phytochemistry* **25**, 1201 (1986). ● (78) R. L. LINDROTH et al., *Seasonal patterns in the phytochemistry of Populus species*, *Biochem. Syst. Ecol.* **15**, 681–686 (1987). ● (79) W. G. RONALD et al., *Biosystematics of the genus Populus*. I and II, *Canad. J. Bot.* **51**, 2431–2442, 2443–2450 (1973). ● (80) J. W. STEELE et al., *Phytochemistry of the Salicaceae*. V and VI, *J. Chromatography* **84**, 309–314, 315–318 (1973): Ausarbeitung der Methoden für Ref. [79]; GLC-Bestimmung der Phenolglucoside. ● (81) A. D. J. MEEUSE, *Taxonomic relationships of Salicaceae and Flacourtiaceae: Their bearing on interpretative floral morphology and dilleniid phylogeny*, *Acta Bot. Neerl.* **24**, 437–457 (1975). ● (82) K. HILLER et al. *Pharmazie* **40**, 795 (1985).

#### Nachtrag (März 1990)

Salicin (S), ein Charakterstoff der Salicaceen, wurde auch aus Blättern von *Alangium platanifolium* var. *trilobum* isoliert; hier kommt es zusammen mit K- und Q-glykosiden, Alangifoliosid (A), Henryosid (H) und 2,6-Dihydroxybenzoesäure (DHB) vor (1); H ist der Ester von DHB mit S, und A ist ein Kondensationsprodukt mit Methylenbrücke von S mit DHB ( $S + DHB - H_2O \rightarrow A$ ). Bei der Analyse der gegenseitigen Beziehungen zwischen Wirtspflanze, *Salix lasiolepis*, und gallenbildenden Blattwespen aus der Familie der *Tenthredinidae* (*Pontania* cf. *pacifica* macht Blattgallen; *Euura lasiolepis* macht Zweiggallen) und deren Parasiten (ichneumonoide Hymenopteren aus den Gattungen *Lathrostizus* und *Pteromalus*) kam man zum Schluß, daß bei dieser Biocoenose von einer Coevolution im engen Sinne nicht gesprochen werden kann; Die Gallenbildner modifizieren ihr Substrat, i.e. das induzierte Gallengewebe, unabhängig vom Genotyp der befallenen Pflanze nach eigenen Bedürfnissen, und die Parasiten verwerten bevorzugt die aufgrund der dünneren Wände der Blattgallen ihnen besser zugänglichen *Pontania*-Larven (2). *S. lasiolepis* enthält in beblätterten Zweigen Salicortin und Tremulacin als Hauptglucoside; sie werden von Fragilin, Picein, Salicin und Tremuloidin begleitet; die beobachtete große Variation der Phenolglucosidgehalte ist teils genetisch und teils klimatisch (Modifikationen) bedingt; außerdem weisen ♀ Exemplare i. d. R. höhere Gehalte auf als vergleichbare ♂ Pflanzen (3). In Alaska wurde in Blättern von *Populus tremuloides* eine kurzfristig nach Verwundung auftretende Abwehrreaktion (STID = Short Therm Induced Defence) beobachtet; nach künstlicher Blattrandbeschädigung (Imitation des Anbeissens von Raupen von *Choristoneura conflictana* [„Aspen tortrix“: *Lepidoptera*]) erfolgt Antransport von Salicortin und Tremulacin aus den diese Phenolglucoside speichernden Zweiginternodien; werden solche Blätter stark gequetscht (Imitation des Kauens durch die Raupen bei der Nahrungsaufnahme), dann nehmen die erhöhten Salicortin- und Tremulacin-Gehalte schnell wieder ab und die Salicin-, Tremuloidin- und 6-Hydroxycyclohex-2-enon(6-HCH)-Mengen stark zu; da Salicortin, Tremulacin und

6-HCH nachgewiesenermaßen für verschiedene Phytophagen toxisch sind, wird angenommen, daß die beobachteten Reaktionen der Pflanze auf Verwundungen verschiedener Art zweckmäßig sind; 6-HCH wird im Insekt, je nach Bedingungen, in die toxischeren Phenole Phenol und (oder) Brenzcatechin umgewandelt (vgl. Abb. 489) (4). Das bereits (77a) erwähnte *Populus*-Cv. ‚Beaupré‘ gehört zu *P. trichocarpa* × *P. deltoides*; in gefrorenem Zustand bewahrte Blätter lieferten 0,03% Salicin, 0,05% Salireposid, 0,06% Trichocarpin und 0,02% Populin (5). Propolis enthält auch Phenylethylkaffeat, Benzylsalicylat und Benzylcinnamat; erstgenanntes *o*-Diphenol ist ebenfalls ein starkes Allergen (6); vgl. dazu (23, 24) im Haupttext. Aus getrockneten Knospen und Kätzchen von *P. nigra* wurden Pinobanksin, Pinocembrin, Chrysin und Q-3,7-dimethylether isoliert, und ihre mögliche therapeutische Bedeutung besprochen (7). Neue, mit Pinobanksin-3-acetat (vgl. Abb. 489) verwandte Flavanonderivate wurden im Knospenharz von *P. fremontii* und *P. maximowiczii* nachgewiesen (8). Markstrahlen des Holzes von 3jährigen Zweigen von jungen Bäumen von *P. × canadensis* cv. ‚robusta‘ enthielten im Dezember relativ wenig Triglyceride und Stärke und viel freies Glycerin, Saccharose, Raffinose, Stachyose und Maltose; Protein ist in den Markstrahlzellen in der Form von Proteinkörperchen abgelagert ([9]; vgl. auch [52] im Haupttext).

#### Literatur

- (1) H. OTSUKA et al., *Phytochemistry* 28, 3197 (1989). ● (2) T. P. CRAIG et al., *Forces preventing coevolution in the three-trophic-level system: willow, a gall-forming herbivore, and a parasitoid*, S. 57–80 in: K. C. SPENCER (ed.), *Chemical mediation of coevolution*, Academic Press, San Diego etc. (1988). ● (3) P. W. PRICE et al., *Carbon-nutrient balance hypothesis in within-species phytochemical variation of *Salix leptolepis**, *J. Chem. Ecol.* 15, 1117–1131 (1989). ● (4) T. P. CLAUSEN et al., *Chemical model for short-term induction in quaking aspen (*Populus tremuloides*) foliage against herbivores*, *J. Chem. Ecol.* 15, 2335–2346 (1989). ● (5) L. VAN HOOF et al., *J. Nat. Prod.* 52, 875 (1989). ● (6) B. M. HAUSEN and E. WOLLENWEBER, *Propolis allergy. III. Sensitization with minor constituents*, *Contact Dermatitis* 19, 296-303 (1988). ● (7) Y. KOMODA, *Chem. Pharm. Bull.* 37, 3128 (1989). ● (8) W. GREENWAY et al., *J. Chromatography* 481, 352 (1989): U. a. neben Pinobanksin und viel Pinobanksin-3-acetat auch wenig Pinobanksin-3-propionat, -3-butytrat, -3-valerianat und weitere Pinobanksin-3-ester nachgewiesen. ● (9) J. J. SAUTER and BARBARA VAN CLEVE, *IAWA Bull.*, n. s. 10, 395 (1989).

#### Salvadoraceae (Bd. VI, S. 259–261)

Neue Untersuchungen der Samen von *Salvadora oleoides* und *persica* ergaben für beide Arten etwa 18% Protein und 46% Öl mit 21–23% Laurin-, 51–53% Myristin- und 15–17% Palmitinsäure und nur 4–5% Ölsäure (1). Blätter von *Azima tetracantha* lieferten in Indien 0,3% IRh-3-rutinosid (2) und reichlich Sitossterin, Lupeol, Glutinol und Friedelin, aber keine Alkaloide (3). Der arabische Zahnbürstenbaum, *Salvadora persica*, dessen Zweige und Wurzeln in arabischen Ländern und in Indien als vegetabilische Zahnbürsten verwendet werden (4, 5), wurde mit sehr wechselnden Ergebnissen bearbeitet: 2-Acetyl-3-methylindol

(= Salvadoricin) aus frischen Blättern von Pakistan (6). Sitosterin und elementaren Schwefel (S<sub>8</sub>) aus Wurzeln von Saudi Arabien (5); Sitosterin, *m*-Anissäure und N,N-bis-*m*-Methoxybenzylharnstoff (= Salvadourea, [MeO]C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CO-NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[OMe]) aus Wurzeln von Pflanzen von Indien (7).

Leider tragen diese wenigen phytochemischen Resultate nichts Brauchbares zur Klassifikation der Salvadoraceen bei.

#### Literatur

(1) S. A. KHAN et al., Pakistan J. Sci. Ind. Res. 15, 402 (1972). ● (2) U. V. WILLIAMS and S. NAGARAJAN, Indian J. Chem. 27B, 387 (1988). ● (3) E. V. RAO and P. R. S. P. RAO, Current Sci. 47, 857 (1978): Wurzeln lieferten dieselben Triterpene. ● (4) R. KÄMPF, Pharm. Acta Helv. 50, 350 (1975): Wurzelrinde enthält stark schäumende, aber nicht hämolysierende Stoffe. ● (5) S. T. EZMIRLY et al., Planta Medica 35, 191 (1979): Schwefelgehalt der Wurzel- droge war 4,7%; Extrakte wirkten antibiotisch; Salvadourea nicht gefunden. ● (6) S. MALIK et al., Tetrahedron Letters 28, 163 (1987). ● (7) A. B. RAY et al., Chemistry and Industry 1975, 517.

### Santalaceae (Bd. VI, S. 261–271, 795)

Wenige neue phytochemische Ergebnisse.

*Etherische Öle* — Neue Bestandteile von indischen (*Santalum album* [1–3]) und westaustralischen (*S. spicatum* [4]) Sandelholzölen.

*Polyphenole und Gerbstoffe* — 5,7,4'-Trihydroxyflavan-5-xylosid aus Blättern von *Buckleya lanceolata* (5). *p*-Hydroxybenzoe-, Protocatechu-, *p*-Cumar- und Isoferulä- säure, Rutin, Isoquercitrin und nicht identifizierte K-glykoside aus Stengeln, Blät- tern und Früchten und z. T. auch aus Wurzeln von *Osyris alba* (6). Rutin aus Blättern von *Quinchamalium majus* (7). Drei IRh-3-glykoside aus fruchttragendem Kraut von *Tbesium divaricatum* Jan nec DC. (8). PA (kondensierte Gerbstoffe) kommen reich- lich in Blättern von *Osyris wightiana* von Rwanda (9) und in Rinde (14%) von *Santalum album* (10) vor.

*cis-4-Hydroxyprolin* — Scheint die für die Familie charakteristische freie Amino- säure zu sein; ihr Vorkommen wurde auch für *Osyris arborea*, *Santalum austrocaledoni- cum* und *yasi*, *Scleropyrum wallichianum* und *Tbesium himalense* und *wightianum* nachgewiesen (11).

*Alkaloide* — Scheinen in Blättern von *Osyris wightiana* reichlich vorzukommen (9). Ferner ist nachzutragen, daß GHARBO et al. (l. c. Bd. VI, S. 269) zwei kristalli- sierte Alkaloide (F 184–185° und 198–200°) aus *Tbesium humile* isolierten.

*Triterpene und Wachse* — Rinde + Holz von *Buckleya lanceolata* lieferte *cis*- und *trans*-Ferulate der C<sub>18</sub>–C<sub>24</sub>-*n*-Alkanole (12). Aus Rinde von *Santalum album* wurden außer Gerbstoffen Sitosterin und 0,1–0,3% α-Amyrinpalmitat erhalten; letzteres hemmt die Entwicklung von Insekten (10).

*Aus Wirtspflanzen stammende Verbindungen* — Halbschmarotzer können gewisse Sekundärstoffe aus Wirtspflanzen übernehmen. Für die Santalaceen konnte in zwei Fällen eine solche Abstammung von Metaboliten wahrscheinlich gemacht werden. Aus zwei Mustern von *Osyris alba* wurden die Hauptalkaloide der in ihrer Nähe wachsenden Leguminosen isoliert: Zweige eines bei *Spartium junceum* wachsenden Exemplars lieferten N-Methylcytisin und Anagyrin und Wurzeln eines bei *Genista cinerea* wachsenden Exemplars enthielten Cineverin (13). Von 8 in der Schweiz gesammelten Mustern von *Thesium alpinum* gaben 6 einen positiven TRIM-HILL-Test (vgl. Bd. VII, S. 327); als Nachbarpflanzen wurden in einem Falle *Globularia cordifolia*, in einem andern Falle *Plantago atrata* beobachtet; bei *G. cordifolia* wurden neben Esteriridoiden Aucubin, Asperulin und Catalpol und bei *P. atrata* Aucubin, Catalpol und loganinähnliche Iridoide nachgewiesen; die entsprechenden *Thesium*-Muster enthielten reichlich Aucubin und wenig Catalpol; zwei weitere TRIM-HILL positive *Thesium*-Muster wurden untersucht; sie enthielten Aucubin und eines zusätzlich Catalpol; bei den zwei TRIM-HILL-negativen *Thesium*-Mustern waren Iridoide nicht, oder nur spurenweise (ein Muster mit Spuren Aucubin), nachweisbar (14). Offensichtlich stammen die *Thesium*-Iridoide aus Wirtspflanzen (vgl. dazu auch Bd. VI, S. 269 sub *Chromogene*), wobei allerdings Übergang von Asperulin nicht beobachtet wurde.

#### Literatur

- (1) E. DEMOLE et al., *Helv. Chim. Acta* 59, 737 (1976): 32 neue Sandelholzölbestandteile. ● (2) P. RANIBAI et al., *Indian J. Chem.* 25B, 1006 (1986): Ketosantal(in)säure;  $\alpha$ - und  $\beta$ -Santalol zusammen etwa 90% des Öls. ● (3) M. C. NIGAM et al., *Status report on sandalwood oil. Review article*, CROMAP 5, 124–138 (1983): 118 Literaturhinweise; enthält auf S. 126 einen botanischen Fehler: *Eucarya spicata* (= *Santalum spicatum*) gehört zu den Santalaceen! ● (4) D. R. ADAMS et al., *Phytochemistry* 14, 1459 (1975): Genaue Analyse der Kohlenwasserstoff-Fractionen (ca. 6% der Öle) von indischem und westaustralischem Öl; weniger  $\beta$ -Santalol im australischen Öl;  $\alpha$ - und  $\beta$ -Curcumen in beiden Ölen; Dendrolasin nur im australischen Öl. ● (5) Y. SASHIDA et al., *Phytochemistry* 15, 1185 (1976). ● (6) F. LE SACO et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 6, 216 (1972). ● (7) L. HÖRHAMMER et al., *Phytochemistry* 12, 2068 (1973). ● (8) F. LE SACO et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 9, 32 (1975). ● (9) L. ANGENOT 1970, l.c. Bd. VII, S. 80. ● (10) K. H. SHANKARANARAYANA et al., *Current Sci.* 49, 198 (1980); *Phytochemistry* 19, 1239 (1980). ● (11) R. KUTTAN et al., *Phytochemistry* 13, 453 (1974). ● (12) Y. SASHIDA et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 97, 695 (1977). ● (13) F. LE SACO-BOGAERT et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 12, 315 (1978). ● (14) R. HEGNAUER und LUCIE H. FIKENSCHER, nicht publizierte Untersuchungen in den Jahren 1972–1973.

#### Sapindaceae (Bd. VI, S. 271–287, 742, 781, 786, 795)

Saponine, flavonoide und cyanogene Verbindungen wurden intensiv weiterbearbeitet. In großen Linien kann die Stoffeinteilung von Bd. VI beibehalten werden; die biogenetisch verwandten Cyanglucoside und die in Samenölen enthaltenen Cyanolipide sollen allerdings gemeinsam besprochen werden.

Nutzpflanzen vgl. S. 813–821 von *Rudolf Mansfelds Kulturpflanzen-Verzeichnis*, l.c. Bd. VIII, Ref. [1] auf S. 372.

*Saponine* (Abb. 490) — Mono- und bidesmosidische Saponine mit Triterpensaponinen scheinen in der Familie ziemlich allgemein verbreitet zu sein. Viele neue Saponinquellen wurden beschrieben: *Bligbia unijugata* (1), *B. welwitschii* (2), *Chytranthus macrobotrys* (3), *Dodonaea viscosa* (4, 5), *Eriocoelum microspermum* (6), *Ganophyllum giganteum* (20), *Haplocoelum congolanum* (7), *Harpullia pendula* (8, 9), *Laccodiscus pseudostipularis* (10), *Lecaniodiscus cupanioides* (3, 10, 11), *Radlkofera calodendra* (12), *Sapindus delavayi* (13), *mukorossi* (14–16), *trifoliatus* (17), *Serjania salzmanniana* (18), *Xanthoceras sorbifolium* (19) und *Zanba golugensis* (20). Offensichtlich sind die Saponine der Familie i. d. R. Oleanolsäure und Derivate (Medicagen- und Zanthasäure, Hederagenin u. a.) oder Multihydroxy- $\beta$ -amyrinderivate (Barringtonenol, R1-Barrigenol, Camelliagenin-A u. a.); Acylierung am Genin oder (und) am Zucker ist häufig; als acylierende Säuren wurden u. a. Essig-, Angelica-, 2-Methylbutter- und bei den Dodonosiden (5) 2,3-Dimethyloxiran-2-carboxylsäure beobachtet.

*Diterpene, freie Triterpene, Sterine und Wachsbestandteile* (Abb. 490) — Manche *Dodonaea*-Arten sind harzige Sträucher; Harzbestandteile sind labdanoide und (oder) clerodanoide DI und freie TRI der Lupanreihe: *D. attenuata* var. *attenuata* und *linearis* (21), *D. boroniaefolia* (22), *D. microzyga* (23), *D. petiolaris* (24), *D. viscosa* (25). *Schleichera oleosa* (= *Sch. trijuga*) hat Rinde mit viel Lupeol, Lupeolacetat, Betulin und Betulinsäure (26) und ein Blattwachs mit Alkanen, Alkanolen und PS (27).

*Polyphenole* (Abb. 490) —

*Gerbstoffe* (vgl. Bd. VI, S. 276, 781) — Wenig untersucht. Perikarp von *Harpullia pendula* lieferte Galloylglucosen, *m*-Digallussäure und Gallussäure (28). Blätter von *Dodonaea madagascariensis* vide Bd. VI, S. 795. Afrikanische Sapindaceen enthalten in Wurzeln, Stammrinde und (oder) Blatt oft reichlich Gerbstoffe, bei denen es sich hauptsächlich um PA handeln dürfte; CONGO BRAZZAVILLE bei einer *Chytranthus*-Art, *Ganophyllum africanum*, *Lecaniodiscus cupanioides*, *Majidea fosteri* und einer *Pancovia*-Art beobachtet (BOUQUET 1970, l.c. Bd. VII, S. 81); CÔTE D'IVOIRE bei *Bligbia sapida*, *Chytranthus atroviolaceus* und *villiger*, *Deinbollia pinnata*, *Eriocoelum pungens*, *Lecaniodiscus cupanioides* und *Placodiscus pseudostipularis* beobachtet (BOUQUET-DEBRAY 1974, l.c. Bd. VII, S. 81); MADAGASCAR bei *Dodonaea madagascariensis*, einer *Molinaea*-Art, *Neotina isoneura*, *Nepheleum litchi*, einer *Plagioscyphus*-Art und *Tina striata* nachgewiesen (DEBRAY et al. 1971, l.c. Bd. VII, S. 82). Kaum anders verhalten sich amerikanische Arten; reichlich PA (kondensierte Gerbstoffe) in Blatt, Stammrinde, Wurzeln und Früchten von *Cupania hirsuta*, *Paullinia anodonta*, *Serjania grandifolia* und *Urvillea ulmacea* nachgewiesen (GREMARD et al., Ref. [10] sub *Moraceae*).

*Zimtsäuren, Flavonoide, Cumarine und Lignanoide* — *Cardiospermum corindum* L. f. (= conspecific mit *C. halicacabum* L.?) enthält in Blättern Lu-7-glucuronid-3',4'-dimethylether und zwei aromatische Nitrosulfone (29). Am intensivsten bearbeitet wurde *Dodonaea viscosa*: Blatt und Früchte lieferten Hyperin, Rutin, IRh-3-rhamnosid (30); aus Blüten K-3,7-di- und -3,4',7-trimethylether (31); aus beblätterten

Zweigen Aliarin (Hindi-Name der Pflanze = „Aliar“ [32]), Viscosol (33), Santin, Penduletin, Pinocembrin, IRh-3-rhamnogalaktosid und drei weitere Flavonoide (34) isoliert; die lipophilen Aglyka dürften Harzbestandteile sein; Santin wurde auch aus beblätterten Zweigen der in Mexico verbreiteten var. *angustifolia* („Chapuliztle“) isoliert (34a); aus Zweigen das Cumarinolignan Cleomiscosin-A (Bd. VIII, S. 201) (4). Chlorogensäure, K, Q und vier 3-Glykoside dieser Flavonole aus Perikarp von *Harpullia pendula*. Aus Holz, Rinde und Zweigen von *Matayba arborescens* Scopoletin und Cleomiscosin-A (35). Rutin und IRh-3-rutinosid aus Blatt von *Sapindus emarginatus* (30). Rutin, Lu und 4'-Methoxyflavon aus Blatt von *Sapindus saponaria* (36). Scopoletin aus Rinde von *Schleichera oleosa* (26). Blatthydrolysate von *Cupania hirsuta*, *Paullinia anodonta* und *Serjania grandifolia* enthielten Flavonole (K, Q, M resp. Q resp. Q, M) (GRENAND et al., Ref. [10] sub *Moraceae*).

*Cyanogene Glucoside und Cyanolipide* (Abb. 490) — Gegenwärtig sind drei cyanogene Glucoside, Cardiospermin (37), Cardiosperminsulfat (38) und Heterodendrin (= Dihydroacacipetalin [39, 40]) aus der Familie bekannt; sie wurden aus *Cardiospermum grandiflorum* var. *grandiflorum* und var. *hirsutum* (= *C. hirsutum*) und *Heterodendron oleaefolium* isoliert, wo sie in Blättern, Blüten, Stengeln, Wurzeln, Perikarp und unreifen Samen (41) vorkommen. Reife Samen dieser Arten enthalten fettes Öl mit hohem Anteil an cyanogenen Cyanolipiden (40, 41). Die in Bd. VI bereits aufgenommenen Cyanolipid-Bezeichnungen Cyanolipid-Typus I bis IV gehen auf MIKOLAJCZAK et al. zurück (vgl. Bd. VI, S. 277–278, 286). Später haben SEIGLER et al. (42, 48; 43: Typen-Numerierung in diesen Publikationen z. T. unterschiedlich) andere Typen-Andeutungen gewählt:

Autor	Cyanolipid-Bezeichnung			
	Cyanogen (mit Cyanhydringruppierung)		Nicht-cyanogen (ohne Cyanhydringruppierung)	
MIKOLAJCZAK et al., 1969, 1970 (vgl. Bd. VI)	I	IV	II	III
SEIGLER (42, 48)	1	2	3	4

$$\left. \begin{array}{l} I + II = \text{Diacylderivate} \\ III + IV = \text{Monoacylderivate} \end{array} \right\} \text{vgl. auch MIKOLAJCZAK (62)}$$

An dieser Stelle soll die Typenbezeichnung nach MIKOLAJCZAK beibehalten werden.

Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß alle cyanogenen Verbindungen der Sapindaceen, aber auch ihre nichtcyanogenen Cyanolipide (Typus II und III), vom Leucin abstammen (41, 43–45: Dementsprechend ist das Kohlenstoffskelett des Alkoholanteils der Cyanolipide nicht isoprenoide Herkunft [Bd. VI, S. 277]); vgl. auch Bd. VII, S. 356–358 (in Abb. 165 sind sub D2 die Angaben (a) und (b)

durch (b) und (c) zu ersetzen [Typus I und IV], da Cyanolipide ohne Doppelbindung im Alkohol-Teil nicht bekannt sind).

Neue Beobachtungen über Cyanogenese in der Familie betreffen einerseits Blätter (cyanogene Glucoside) und andererseits reife Samen (Cyanolipide Typus I und IV; zuweilen wohl auch cyanogene Glucoside).

*Blätter (Kraut)*: GIBBS (l. c. Bd. VII, S. 199) und MCBARRON (Ref. [69] auf S. 349 von Bd. VIII) prüften 31 Arten auf Cyanogenese und ermittelten keine neuen cyanogenen Taxa; ADSERSEN et al. (Ref. [113] sub *Myrtaceae*) beobachteten Cyanogenese bei Herbariummaterial von *Cardiospermum galapageium* (stark) und *Dodonaea viscosa* (schwach), und KAPLAN et al. (l. c. Bd. VII, S. 369) berichteten über Cyanogenese bei *Allophylus puberulus* (8 Muster), *Paullinia coriacea* (4/7) und *P. weinmanniaefolia* (10/18). SEIGLER et al. (1979, l. c. Bd. VII, S. 371) bestätigten Cyanogenese bei *Allophylus edulis* und *Cardiospermum halicacabum* von Argentinien. HÜBEL (41) zeigte, daß Blätter nur Cyanglucoside, aber nie Cyanolipide mit Cyanhydringruppe enthalten; auf Cyanglucosiden beruhende Cyanogenese wurde bei *Cardiospermum grandiflorum* und *halicacabum*, *Heterodendron oleaefolium* (alle über 10 ppm HCN), *Dodonaea viscosa* var. *viscosa* und var. *purpurea* und *Koelreuteria paniculata* (alle unter 10 ppm HCN) beobachtet; Versuche mit *Sapindus mukorossi* und *Serjania glabrata* verliefen negativ; außerordentlich interessant ist die Tatsache, daß auch schwache Cyanogenese bei *Greyia radlkoferi* Szysz. beobachtet wurde, da die Gattung *Greyia* früher zu den *Meliantaceae* und mit diesen auch zu den Sapindaceen gerechnet wurde. Hier könnte Abklärung der Struktur der cyanogenen Blatt-Glucoside einen wertvollen Beitrag zur befriedigenden Klassifikation dieser Gattung *incertae sedis* liefern.

*Reife Samen*: Die Verbreitung von Cyanolipiden in Samenölen wurde durch SEIGLER et al. untersucht (42, 47–49). Man kann in der Familie drei Typen von Samenölen unterscheiden:

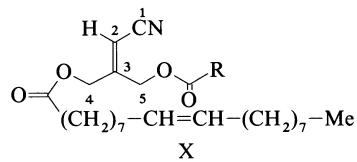
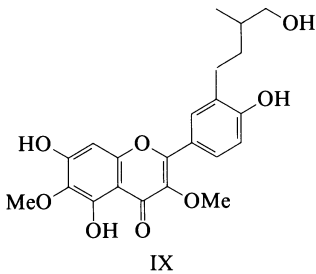
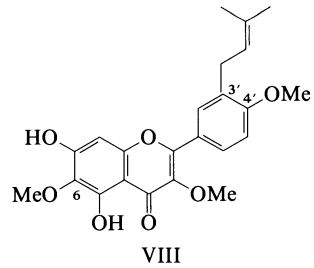
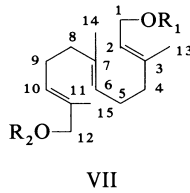
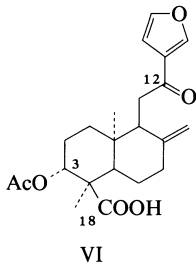
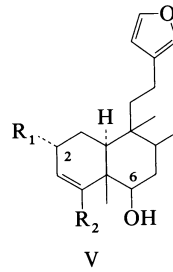
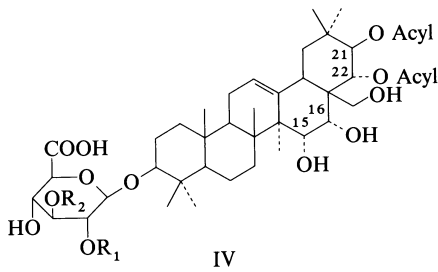
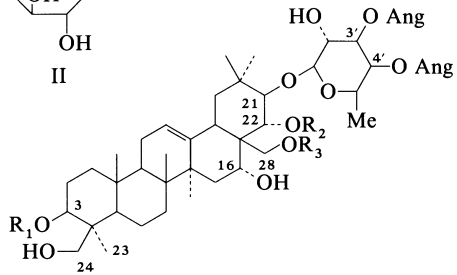
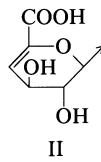
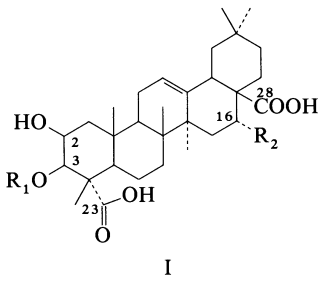
a) Solche, bei denen Cyanolipide gänzlich fehlen (42, 48); z. B. *Aphania senegalensis*, *Blighia sapida*, *Cardiospermum integerrimum*, *Cupania americana*, *costaricensis* p. p., *glabra*, *papillosa*, *Deinbollia grandiflora*, *pinnata*, *Dodonaea lanceolata*, *viscosa*, *Euphora longana*, *Exothea paniculata*, *Harpullia zanguebarica*, *Litchi chinensis*, *Macphersonia madagascariensis*, *Matayba glaberrima*, *Paullinia capreolata*, *cupana*, *Pseudima* spec. indet., *Serjania laevigata*, *rhombea*, *Sapindus saponaria* p. p., *Talisia floresii*, *Thouinidium decandrum* und *Xanthoceras sorbifolia*.

b) Solche mit Cyanolipiden ohne Cyanohydringruppierung (Typus II und III); z. B. (42, 48) *Dipterodendron elegans*, *Koelreuteria paniculata* und *henryi*, *Lecaniodiscus cupanioides*, *Nephelium lappaceum*, *Pappea capensis*, *Sapindus drummondii*, *saponaria* p. p. und *utilis* und *Toulicia guianensis*.

c) Solche mit Cyanolipiden mit Cyanohydringruppierung (Typus I und IV; sind nach Verseifung cyanogen); z. B. (42, 48) *Alectryon*-, *Allophylus*-, *Cardiospermum* p. p.-, *Paullinia* p. p.-, *Serjania* p. p.-Arten und *Jagera pseudorbus*, *Podonephelium homei*, *Schleichera trijuga*, *Ungnadia speciosa* und *Urvillea ulmacea*.

In der Regel kommt in einem Samenöl nur eine der vier erwähnten Cyanolipidtypen vor; Kombination von II + III wurde dreimal und von I + II + III bei *Allophylus concinnus* beobachtet (42, 48). Cyanolipidhaltige Samenöle enthalten meistens





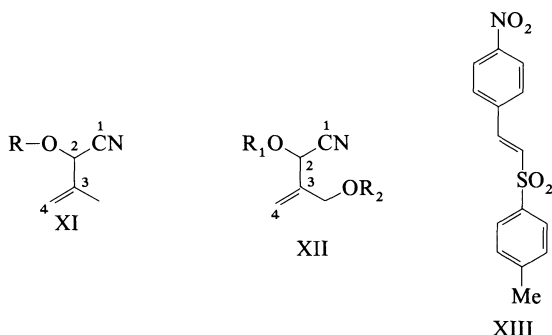


Abb. 490. Inhaltstoffe der *Sapindaceae*: Triterpen(saponin)e, Di- und Sesquiterpene, Flavonoide, cyanogene Glucoside und Cyanolipide und ein aromatisches Nitrosulfon

I = Medicagensäure ( $R_1 = R_2 = \text{H}$ ), Zanthasäure ( $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{OH}$ ) und entsprechende Prosapogenine Medicagin und Zanthin mit  $R_1 = \text{II}$  ● II = 4-Desoxy-4-en-pyranosyluronsäurerest ● III = Zwei Estersaponine aus Früchten von *Xanthoceras sorbifolium*, Bunkankasaponin-B ( $R_2 = \text{Ac}$ ,  $R_3 = \text{H}$ ) und -D ( $R_2 = \text{H}$ ,  $R_3 = \text{Ac}$ ); beide haben  $R_1 = \text{Gluc-2-Glucuronosyl} \rightarrow$ ; im nach Hydrolyse isolierten Prosapogenin Napoleogenin-B sind  $R_1 = R_2 = R_3 = \text{H}$ ; der Zucker an OH-21 ist Fucose; das Desacyl-Sapogenin ist Protoaescigenin ● IV = Estersaponingemisch Dodonosid-A und -B aus *Dodonaea viscosa* mit  $R_1 = \text{Gal}$ ,  $R_2 = \text{Arab}$ ; Acyl = Angelica-, 2-Methylbutter- oder 2,3-Epoxyangelica(= 2,3-Dimethyloxiran-2-carboxyl)-säure-Rest; Desacylsapogenin = R1-Barrigenol ● V = *ent*-clerodanoide Furanoditerpene aus Harz von *Dodonaea boroniaefolia*:  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{CH}_2\text{OH}$ ;  $R_1 = \text{OH}$ ,  $R_2 = \text{CH}_2\text{OH}$ ;  $R_1 = \text{OH}$ ,  $R_2 = \text{COOH}$  ● VI = *ent*-labdanoide Furanoditerpensäure aus Blattharz von *Dodonaea petiolaris* ● VII = Saponinähnliche Sesquiterpenglykoside Mukurozioside aus *Sapindus mukorossi* mit  $R_1 = \text{Triose}$  und  $R_2 = \text{Triose}$  oder Biose; die 10,11-Dihydroderivate sind ebenfalls vorhanden ● VIII und IX = lipophile Flavonoide aus beblätterten Zweigen von *Dodonaea viscosa*: VIII = Viscosol,  $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_7$  ● IX = Aliarin,  $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{O}_8$  ● X = nichtcyanogene Cyanolipide vom Typus II aus *Nepbelium lappaceum* mit  $R = \text{Me} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_7 -$  (= Ölsäure = N-IIb),  $\text{Me} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH} = \text{CH} - (\text{CH}_2)_9 -$  (= 11-Eicosensäure = N-IIc) oder  $\text{Me} - (\text{CH}_2)_{18} -$  (= Eicosan[= Arachin]säure = N-IId) ● XI = Proacacipetalin ( $R = \text{Gluc}$ ; Heterodendrin ist 3,4-Dihydroproacacipetalin) und cyanogene Cyanolipide vom Typus IV ( $R = \text{Fettsäurereste}$ ) ● XII = Cardiospermin ( $R_1 = \text{Gluc}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ), Cardiosperminsulfat ( $R_1 = \text{Gluc}$ ,  $R_2 = \text{SO}_2\text{OH}$ ) und Cardiospermin-*p*-hydroxybenzoat (= *Sorbaria*-CN-glucosid:  $R_1 = \text{Gluc}$ ,  $R_2 = \text{HOC}_6\text{H}_4\text{CO}$ ) und cyanogene Cyanolipide vom Typus I ( $R_1$  und  $R_2 = \text{Fettsäurereste}$ ) ● XIII = aromatisches Nitrosulfon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}$ , aus *Cardiospermum corindum* (= *C. halicacabum*)

30–55% Cyanolipide und 45–70% Triglyceride (48). Kotylen von *Valenzuela hispida* enthalten 67% Öl mit 23% Cyanolipid II (49). Das ursprünglich *Cordia verbenacea* zugeschriebene Samenöl mit 35% Cyanolipiden vom Typus I war aus Samen einer *Allophylus*-Art gewonnen worden (47). Auch das Samenöl von *Sapindus mukorossi* enthält Cyanolipide (50). Samen von *Nepbelium lappaceum* lieferten etwa 30% Öl mit 15% Cyanolipiden vom Typus II mit drei, durch verschiedene Fettsäuren charakterisierten Hauptkomponenten N-IIb, N-IIc und N-IId im Verhältnis 10:29:35 (51). Im Gegensatz zu andern *Cupania*-Arten bildet *C. anacardioides* ein Samenöl mit etwa 41% des cyanogenen Cyanolipids I (NCLF I genannt) und

12% des nichtcyanogenen Cyanolipids III (NCLF III genannt); das Gesamtöl (24% der Samen) enthält 46% 20:1 (52).

Mutmaßlich kommen in den Samen einiger Sapindaceen cyanogene Glucoside vom Typus des Heterodendrins und Cardiosperms vor, da entfettetes Samenmehl folgender Arten ohne Cyanolipide cyanogen befunden wurde: *Cardiospermum integrimum*, *Cupania costaricensis* und *glabra*, *Excothea paniculata*, *Macphersonia madagascariensis*, *Paullinia capreolata* und *cupana*, *Pseudima* spec. indet., *Serjania laevigata* (48).

Taxonomisch interessant ist die Tatsache, daß in den Samenölen der *Hippocastanaceae* (*Billia columbiana* und *hippocastanum*), *Meliantaceae* (*Melianthus major*, *minor* und *pectinatus*), *Sabiaceae* (*Meliosmaceae*: *Meliosma matudai*) und *Staphyleaceae* (*Staphylea trifolia*) nur Triglyceride, aber nie Cyanolipide vorkommen; alle erwähnten Samen enthielten ebenfalls keine cyanogenen Glucoside (42, 48). Demnach lieferte der Chemismus der Samen vorläufig für die Melianthaceen, Sabiaceen und *Staphyleaceae* keine Bestätigung der Annahme einer eventuellen Sapindaceenverwandtschaft. Dies gilt nicht für die Hippocastanaceen, welche in den Samen ähnliche nicht-proteinogene Aminosäuren wie gewisse Sapindaceen bilden und speichern (vgl. Bd. VI, S. 279–280, 742). Man erhält den Eindruck, daß in Samen von Sapindaceen (einschließlich Hippocastanaceen) die drei Stoffgruppen Cyanolipide, cyanogene Glucoside und Aminosäuren vom Typus des Hypoglycins-A und des 2-Methylencyclopropylglycins mehr oder weniger deutlich vikariierend auftreten, und einen ähnlichen biogenetischen Ursprung haben. Vide Nachtrag.

*Samentriglyceride* — Da die Cyanolipide beträchtliche Mengen Eicosan- und Eicosensäuren enthalten (40, 51), haben viele Sapindaceenöle einen relativ hohen Gehalt an 20-Säuren (Arachinsäure, 11-Eicosensäure); für Öl von *Valenzuela trinervis* wurde 12–13% 9-Eicosensäure („gadoleic acid“) angegeben (49, 53). In der Familie wurden auch Halphen-positive Samenöle bei *Dodonaea triquetra*, *Litchi chinensis* und *Koelreuteria elegans* beobachtet; sie enthielten Spuren bis 5,8% Sterculia- und Spuren bis 0,6% Malvalsäure; beim ölarmen (0,6% Öl im Samen) *Litchi chinensis* war außerdem Dihydrosterculiasäure Hauptfettsäure (41% [54]); Dihydrosterculiasäure (und z. T. auch wenig Dihydromalvalsäure) ist auch in den Halphen-negativen Samenölen von *Dodonaea boroniaefolia*, *petiolaris*, *truncatialis*, *viscosa* und *Jagera pseudorhus* mit 2–4% der Totalfettsäuren vertreten (vgl. Bd. VIII auf S. 145 und Ref. [31, 32] auf S. 147).

#### *Verschiedenes* —

*Fruchtlipide* — Wie die Lipide anderer Früchte (*Carica papaya*, Citrus-Früchte, *Diospyros kaki*, *Garcinia mangostana*, Melonen, Rosaceenfrüchte und Weintrauben) enthalten auch die Lipide der Fruchtpulpa von *Litchi chinensis* Vaccensäure (18:1,  $\Delta 11$ ; 1–29% der Totalfettsäuren); höchster beobachteter Gehalt bei *Diospyros kaki* 29%; bei *Litchi* 3,5% (55).

*Aminosäuren* — Die Methylencyclopropylaminosäuren und die Acetylenaminosäuren (vgl. Bd. VI, S. 280) aus Samen von *Euphoria longana* und *Litchi chinensis* besitzen gleich der Azetidin-2-carbonsäure und dem Protoanemonin antimutagene Wirkung (56). Aus frischen unreifen Samen von *Koelreuteria paniculata* wurden 12 ppm  $\beta$ -2-Furoylalanin (Abb. 459 sub *Polygonaceae*) erhalten; in reifen Samen

kommt diese Aminosäure (102 ppm) nur in gebundener Form (Ascorbalaminsäure?) vor (57).

*Coffein* – Ethnobotanik der coffeinhaltigen *Paullinia*-Arten *P. cupana* var. *sorbilis* (= *P. sorbilis*) (58, 59) und *P. yoco* (60). Coffein-, Theobromin- und Theophyllin-Gehalte von Samenkernen und Testa und von Samenpulver von *P. sorbilis* (61): Coffein 3,7–4,8%; Theobromin 0,02–0,06%; Theophyllin 0–0,25%.

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Dem in Bd. VI, S. 286–287 Gesagten ist einiges zuzufügen. Die Tatsache, daß die cyanogenen Glucoside der Familie biogenetisch mit den Cyanolipiden verwandt sind, und vom Leucin abstammen, nähert die Sapindaceen biochemisch den *Rosaceae* – *Spiraeoideae* (*Sorbaria*) und den *Leguminosae* – *Mimosoideae* (*Acacia*); der Alkohol von Cyanolipid Typus-IV hat die gleiche Struktur (und Biogenese [45]) wie das Aglykon des Proacacipetalins, und der Alkohol von Cyanolipid Typus-I hat die gleiche Struktur wie das Aglykon des Cardiospermins. Ferner trifft die Bemerkung, daß Gallo- und Ellagitannine in der Familie fehlen, nicht mehr zu. Außer der engen Verwandtschaft der Familie mit den Aceraceen und Hippocastanaceen beginnen sich nun auch deutlicher biochemische Beziehungen zu den *Rosales*, *Fabales* und *Rutales* (vgl. dazu auch Ref. [3] sub *Rutaceae*) abzuzeichnen. In den Acylsaponinen gleichen die Sapindaceen u. a. gewissen Hippocastanaceen, Theaceen, Lecythidaceen, Umbelliferen und Polemoniaceen.

### Literatur

- (1) C. DELAUDE et A. WELTER, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège 44, 683 (1975): Fruchtsaponin mit Hederagenin, Gluc, Arab, Xyl und Rham als Bausteinen. ● (2) Eid., ibid. 44, 489 (1975): Fruchtsaponin mit gleichen Bausteinen. ● (3) C. DELAUDE et al., ibid. 45, 458 (1976): Hederagenin als Sapogenin. ● (4) V. U. AHMAD et al., Fitoterapia 58, 361 (1987): Nach Hydrolyse aus Stamm PS, Barringtonenol- und R1-Barrigenolangelicate isoliert. ● (5) H. WAGNER et al., Phytochemistry 26, 697 (1987): Estersaponine Dodonosid-A und -B aus Samen sind R1-Barrigenol-3-trioside; haben molluscizide und Antiödem-Wirkung und stimulieren Phagozytose. ● (6) C. DELAUDE et M. DAVREUX, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège 42, 245 (1973): Saponingemisch der Wurzelrinde mit Oleanolsäure und Hederagenin als Sapogeninen und Gluc, Arab, Xyl und Rham als Zuckern. ● (7) C. DELAUDE et al., ibid. 45, 464 (1976): Hederagenin und Oleanolsäure als Sapogenine. ● (8) P. W. KHONG and K. G. LEWIS, Austral. J. Chem. 29, 1375 (1976): Rinde als Fischgift verwendet; A1-Barrigenol, Camelliagenin-A und Angelicate derselben, 22-Hydroxyerythrodiol und Methyl-*p*-cumarat isoliert. ● (9) R. F. CHERRY et al., ibid. 30, 1397 (1977): Aus Rinde noch PS, Quebracht und 15 $\alpha$ ,16 $\alpha$ ,22 $\alpha$ ,28-Tetrahydroxyoleanen-3-on isoliert. ● (10) C. DELAUDE et al., Bull. Soc. Roy. Sci. Liège 45, 462 (1976): Neben Hederagenin auch Oleanolsäure als Sapogenin. ● (11) ROSALBA ENCARNACÓN et al., Planta Medica 39, 226 (1980); Phytochemistry 20, 1939 (1981); Rev. Latinoamer. Quím. 16, 105 (1985): Aus Rinde Saponine mit Hederagenin als Sapogenin. ● (12) C. DELAUDE, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège 43, 693 (1974). Hederageninsaponin aus Wurzelrinde. ● (13) K. NAKAYAMA et al., Chem. Pharm. Bull. 34, 2209 (1986): Aus Perikarp (Droge „Hishoushi“) mono- und bidesmosidische *Sapindus mukorossi*-Saponine sowie die neuen Oleanolsäure-Saponine Hishoushi-Saponin-A und *Clematis sinensis*-Prosapogenin und

das Hederagenin-Saponin Sapindosid-B-monoacetat (= Hishoushi-Saponin Ee). ● (14) K. TAKAGI et al., Chem. Pharm. Bull. 28, 1183 (1980): Saponine des Perikarps (Droge „Enmei-hi“). ● (15) H. KIMATA et al., ibid. 31, 1998 (1983): Pflanze heißt „Mukurozi“ („Mukuroji“); aus Perikarp monodesmosidische Hederagenin-3-trioside, worunter Sapindosid(Saponin)-A und -B und zwei am Zucker acetylierte Saponine und drei Mukurozi-Saponine, 28-Sophoroseester von Sapindosid-A und -B und einem weiteren monodesmosidischen Saponin; zwei der Saponine sind mit *Lecaniodiscus cupanioides*-Saponinen identisch. ● (16) R. KASAI et al., Phytochemistry 25, 871 (1986): Perikarp enthält auch etwa 5 % eines Gemisches von bisglykosidischen Hydroxyfarnesolderivaten, Mukurozioside-Ia, -Ib, -IIa, -IIb, mit saponinähnlichen Eigenschaften. ● (17) R. KASAI et al., Phytochemistry 27, 2209 (1988): Sapindosid-A und -B und ein Trifoliosid-II genanntes 12-Hydroxyfarnesol-1,15-bisglykosid aus Perikarp. ● (18) J. M. BARBOSA FILHO et al., Fitoterapia 59, 430 (1988): Nach saurer Hydrolyse Oleanolsäure, Hederagenin und Hederageninlacton aus Stammrinde. ● (19) Y. CHEN et al., Chem. Pharm. Bull. 32, 3378 (1984); 33, 127, 1043, 1387 (1985): Sapogenine, Prosapogenine und die bidemosidischen Saponine Bunkankasaponine-A bis -D aus Früchten. ● (20) M. Z. DIMBI et al., Bull. Soc. Chim. Belg. 93, 323 (1984); 96, 207 (1987): Medicagensäure, Zanhaensäure, Zanhaensäurelacton und die Prosapogenine Medicagin und Zanhin aus Wurzelrinde; Prosapogenine bisher nur aus *Zanha gulgensis*. ● (21) T. G. PAYNE and P. R. JEFFERIES, Tetrahedron 29, 2575 (1973): 6-Methoxykaempferol-3,4'-dimethylether und *ent*-clerodanoide Hydroxysäuren und deren Lactone; E. L. GHISALBERTI et al., Phytochemistry 12, 1125 (1973): Lupeol und 11 $\beta$ -Hydroxylupeol. ● (22) P. R. JEFFERIES et al., Austral. J. Chem. 26, 2199 (1973): Alkoholische und saure *ent*-Clerodane; im Harz als saure Succinate vorhanden. ● (23) Eid., ibid. 27, 1097 (1974): Zwei *ent*-labdanoide Säuren. ● (24) Eid., ibid. 34, 1001 (1981): *Ent*-labdanoide Säure. ● (25) K. SACHDEV and D. K. KULSHRESHTHA, Planta Medica 50, 448 (1984): *Ent*-clerodanoide Dodonsäure; auch PS und nicht identifizierten Inositolmethylether isoliert. ● (26) S. DAN and S. S. DAN, Fitoterapia 57, 445 (1986): Auch Scopoletin isoliert. ● (27) D. P. SHARMA and M. STREIBL, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 42, 3487 (1977): Auch Oxal- und Weinsäure, Zucker und Aminosäuren identifiziert. ● (28) N. H. EL SAYED et al., Rev. Latinoamer. Quim. 19, 66 (1988). ● (29) D. ADINARAYANA et al., J. Nat. Prod. 50, 620 (1987). ● (30) A. G. R. NAIR and S. S. SUBRAMANIAN, Indian J. Chem. 13, 639 (1975). ● (31) D. L. DREYER, Rev. Latinoamer. Quim. 9, 97 (1978). ● (32) K. SACHDEV and D. K. KULSHRESHTHA, Indian J. Chem. 21B, 798 (1982). ● (33) Eid., Phytochemistry 25, 1967 (1986). ● (34) Eid., ibid. 22, 1253 (1983). ● (34a) X. A. DOMINGUEZ et al., Rev. Latinoamer. Quim. 11, 150 (1980): Santin wurde erstmalig aus *Cbrysanthemum partbenium* isoliert; Pflanze heißt in Mexico „Llamámdola santina“. ● (35) M. ARISAWA et al., J. Nat. Prod. 47, 300 (1984). ● (36) S. M. ABDELWAHAB and M. A. SELIM, Fitoterapia 56, 167 (1985): Auch Samenlipide untersucht. ● (37) D. S. SEIGLER et al., Phytochemistry 13, 2330 (1974). ● (38) W. HÜBEL und A. NAHRSTEDT, Tetrahedron Letters 1979, 4395. ● (39) W. HÜBEL und A. NAHRSTEDT, Phytochemistry 14, 2723 (1975). ● (40) A. NAHRSTEDT und W. HÜBEL, Phytochemistry 17, 314 (1978): *Heterodendron*-Cyanolipide und Konfiguration von Heterodendrin an C-2 (= 2-Glucosid von 2-Hydroxy-3-methyl-[2S]-butyronitril). ● (41) W. HÜBEL, *Cyanogene Verbindungen der Sapindaceae: Struktur und Verteilung am Beispiel von Heterodendron oleaefolium Desf. und Cardiospermum grandiflorum Sw.*, Diss. Albert-Ludwig Univ., Freiburg i. Br. 1978, 152 S.; vgl. auch W. HÜBEL und A. NAHRSTEDT, Planta Medica 36, 280 (1979): Cardiospermin in allen Teilen von *Cardiospermum grandiflorum*; auch in unreifen Samen; in reifen nur noch Cyanolipide; W. HÜBEL, ibid. 42, 128 (1981): Analysenmethode für Cardiosperminsulfat. ● (42) D. SEIGLER, Phytochemistry 13, 841 (1974). ● (43) D. S. SEIGLER and C. S. BUTTERFIELD, Phytochemistry 15, 842 (1976): *Koelreuteria paniculata*. ● (44) D. S. SEIGLER and D. KENNARD, Phytochemistry 16, 1826 (1977): Cyanolipide von *Cardiospermum grandiflorum* var. *hirsutum*. ● (45) D. S. SEIGLER et al., Rev. Latinoamer. Quim. 11, 137 (1980): Cyanolipide von *Ungnadia speciosa*. ● (46) D. S. SEIGLER, S. 135–137 von BIRGIT VENNESLAND et al. (eds), l. c. Bd. VII, S. 36. ● (47) D. S. SEIGLER et al., Chem. Phys. Lipids 4, 147 (1970); K. L. MIKOLAJCZAK et al., Lipids 4, 617 (1969): Als Öl von *Cordia verbenacea* beschrieben; D. S. SEIGLER, Biochem. Syst. Ecol. 4, 235 (1976): Rektifikation der Samenabstammung: *Allophylus* cf. *edulis*. ● (48) D. S. SEIGLER and WANDA KAWAHARA,

Biochem. Syst. Ecol. 4, 263 (1976). ● (49) D. S. SEIGLER et al., Biochem. Syst. Ecol. 15, 71 (1987). ● (50) C. R. SMITH, Jr., and K. L. MIKOLAJCZAK, Lipids 10, 363 (1975). ● (51) M. NISHIZAWA et al., Phytochemistry 22, 2853 (1983). ● (52) J. MUSTAFA et al., J. Amer. Oil Chemists' Soc. 63, 671 (1986). ● (53) J. M. AGUILERA et al., Characteristics of *Guindilla* (*Valenzuela trinervis* Bert.) oil, ibid. 63, 1568–1569 (1986). ● (54) M. S. F. LIE KEN JIE and M. F. CHAN, J. C. S. Chem. Commun. 1977, 78: Auch 8% *cis*-9,10-Methylenhexadecansäure. ● (55) A. SHIBAHARA et al., J. Amer. Oil Chemists' Soc. 64, 397 (1987). ● (56) H. MINAKATA et al., Experientia 41, 1622 (1985). ● (57) F. IRREVERRI et al., J. Nat. Prod. 38, 178 (1975). ● (58) A. R. HENMAN, *Guaraná* (*Paullinia cupana* var. *sorbilis*): Ecological and social perspectives on an economic plant of the Central Amazon Basin, J. Ethnopharmacol. 6, 311–338 (1982). ● (59) H. T. ERICKSON et al., *Guaraná* (*Paullinia cupana*) as a commercial crop in Brazilian Amazonia, Econ. Bot. 38, 273–286 (1984). ● (60) R. E. SCHULTES, A caffeine drink prepared from bark, Econ. Bot. 41, 526–527 (1987): „Yoko“-Bereitung im westlichen Amazonasgebiet. ● (61) F. BALTASSAT et al., Plantes Méd. Phytothérapie 19, 68 (1985). ● (62) K. L. MIKOLAJCZAK, *Cyanolipids*, Progr. Chem. Fats other Lipids 15, 97–130 (1977).

#### Nachtrag (März 1990)

Das Fruchtsaponin von *Blighia welwitschii* wurde genau untersucht; es ist ein 3-Glykosid (Xyl-Arab-Gluc-Rham-Arab) von Hederagenin (1).

An dieser Stelle sollen einige Bemerkungen zu den Cyanolipiden und zu *Bretschneidera*, einer Sippe *incertae sedis*, nachgetragen werden.

Nach OSMAN und AHMAD (2) enthält auch das Samenöl von *Aesculus indica* gegen 20% Cyanolipide. Der Nachweis von Cyanolipiden in den Samenölen von vier indischen Vertretern der *Boraginaceae* (*Heliotropium eichwaldii*, *indicum*, *supinum* und *strigosum*) ist jedoch in chemotaxonomischer Hinsicht viel überraschender. Es handelt sich bei allen vier Arten um nichtcyanogene Cyanolipide vom Typus II (X auf Abb. 490), wobei jedoch, im Gegensatz zu den Sapindaceen-Cyanolipiden, die C<sub>20</sub>-Fettsäuren gänzlich fehlten; in den *Heliotropium*-Samenölen wurden als acylierende Säuren des verzweigten C<sub>5</sub>-Diols nur C<sub>16</sub>- und C<sub>18</sub>-Fettsäuren beobachtet (2).

Für *Bretschneidera*, deren Zweige und Rinde Myrosinzellen enthalten, konnten vor kurzem Glucosinolate eindeutig nachgewiesen werden (3); aus in der südchinesischen Provinz Guizhou gesammelten, getrockneten Blättern von *B. chinensis* wurden 0,4% Glucoconringiin (vgl. Bd. III, S. 591–592) und 0,6% Glucomatrolin (= 3,4-Dihydroxybenzylglucosinolat = *o*-Hydroxysinalbin) isoliert; es handelt sich um biogenetisch einfache, d. h. ohne Kettenverlängerung gebildete, Senfölglycoside, welche von Leucin, resp. Tyrosin abstammen (3). Demnach erinnern die *Bretschneideraceae* an die *Bataceae*, *Gyrostemonaceae* und *Moringaceae*; sie sollten in der Nähe dieser Familien im System untergebracht werden (3). Wenn wir TAKHTAJAN's (1986) Klassifikationsvorschlag anhalten, wäre folgende kleine Änderung zu erwägen:

VIOLANAE mit u. a.,

62. Capparales (*Capparaceae*, *Cruciferae*, *Tovariaceae*, *Resedaceae*)

63. Batales (*Gyrostemonaceae*, *Bataceae*).

64. Moringales (*Moringaceae*).

64a. Bretschneiderales (*Bretschneideraceae*; Nur *Bretschneidera* mit 1–2 Arten):

Bei TAKHTAJAN in RUTANAE–88. Sapindales.

Eine andere Möglichkeit wäre Klassifikation aller vier hier besprochenen Familien in den SAPINDALES-SAPINDINEAE sensu Syllabus mit Aceraceae, Sapindaceae, Hippocastanaceae, Melianthaceae, *Bretschneideraceae* + *Bataceae* + *Gyrostemonaceae* + *Moringaceae*.

Vgl. zu diesem Thema auch DAHLGREN 1977 (l. c. Bd. VII, S. 10), JØRGENSEN 1981 (l. c. Bd. VII, S. 37) und RODMAN (1981 l. c. Bd. VII, S. 37).

#### Literatur

(1) A. PENDERS et al., Carbohydrate Res. 190, 109 (1989). ● (2) S. M. OSMAN and F. AHMAD, *Forest seed oils*, S. 109–127 in: E. H. PRYDE et al., (eds), *New sources of fats and oils*, AOCS Monograph 9, American Chemists' Society, Campaign, I1 1981; I. AHMAD et al., *Chemistry and Industry 1978*, 626: Merkwürdigerweise berichteten die Autoren (AHMAD et al., 1978), daß die Samenöle von *Heliotropium eichwaldii* und *indicum* cyanogen waren; dieser Behauptung widerspricht die für das aus beiden Arten isolierte Cyanolipid ermittelte Struktur. ● (3) D. E. BOUFFORD et al., Biochem. Syst. Ecol. 17, 375 (1989).

#### Sapotaceae (Bd. VI, S. 287–302, 742–743, 781, 786)

Die Familie ist für ihre harten Hölzer, die vielfach eßbaren Früchte (vgl. z. B. K. HERRMANN, l. c. Bd. VII, S. 69), die u. a. zur Seifenbereitung verwendeten Samenfette, sowie als Quellen von Guttapercha (*Palaquium*, *Payena*) und als Rohstoff für die Kaugummibereitung (*Manilkara* [= *Achras*]-Milchsäfte) dem Menschen nützlich (1–3). Leider ist die Taxonomie der Sapotaceen unübersichtlich und die Synonymie umfangreich (1–3), so daß oft nicht entschieden werden kann, welche Sippe tatsächlich untersucht wurde; so steht beispielsweise noch nicht mit Sicherheit fest, ob das cyanogene Glykosid Lucumin aus Samen der Mamee-Sapote (= „Mamsee zapote“: *Pouteria sapota* = *Achras mammosa* = *Lucuma mammosa* [L.] Gaertn. p. p. etc.) oder aus Samen einer andern in Mexico kultivierten „Zapote“-Art (z. B. der Sapodille, *Manilkara zapota* = *M. achras* = *Achras zapota* = *Lucuma mammosa* [L.] Gaertn. p. p. etc., oder *Pouteria campechiana*) gewonnen wurde.

*Milchsäfte* — Übersichten über die Balalata-, Guttapercha- oder Chicle-„Gummis“ liefernden Sapotaceen findet man bei HEYNE (l. c. Bd. I, S. 38) und PERROT (l. c. Bd. I, S. 36). Hinsichtlich der zur Gutta (Getah pertja)-Produktion genutzten Arten ist die Verhandlung von VAN ROMBURGH sehr lesenswert (4). Eine Übersicht über Sapotaceen mit polyisoprenhaltigen Milchsäften stammt von TESSIER et al. (5). Eine genaue Analyse von aus Yucatan (Mexico) stammendem Chicle-Gummi ergab für die Polyisopren-Fraktion ein 1-4-*cis* (= Rubber):1-4-*trans* (= Gutta)-Verhältnis von 32:68; die Polyisoprenfraktion des untersuchten Chicle-Gummis betrug etwa 21 % (6). Bei der Suche nach neuen pflanzlichen Energiequellen wurden auch beblätterte Zweige von fünf latexhaltigen Sapotaceen untersucht: *Chrysophyllum cainito* L., *Madhuca indica* Gmelin (= *Madhuca longifolia* Macbr. var. *longifolia*), *Manilkara hexandra* (Roxb.) Duby (= *Mimusops hexandra* Roxb.), *Manilkara zapota*

(L.) von Royen (= *Achras zapota* L.) und *Mimusops elengi* L.; der Polyisoprengehalt variierte zwischen 4,5 und 12,5, der Proteingehalt zwischen 10 und 14 und der Polyphenolgehalt zwischen 7 und 14%; der Lipidfraktion (abzüglich Polyisoprene) betrug 4–13% (7).

*Triterpene, Triterpenester und Triterpensaponine* — Übersichtsberichte über Inhaltsstoffe von *Mimusops* s.l.-Arten von Indien (8), *Madhuca*- und *Palaquium*-Arten von Zeylon (9) und *Madhuca*(= *Mimusops* s.l. p.p.)-Arten von Indien (10). Für eine Reihe von Taxa liegen neue Triterpen s.l.-Arbeiten vor.

*Bumelia* –  $\beta$ -Amyrin, Lupeol und ihre Acetate, Taraxerol und Erythrodiolpalmitat aus beblätterten Zweigen von *B. obtusifolia* (11). Nach saurer Hydrolyse Bassiasäure aus Wurzelrinde von *B. sartorum* (12).

*Chrysophyllum cainito* hat nach GRENAND et al. (Ref. [10] sub *Moraceae*) triterpenhaltige Blätter.

*Diploknema butyracea* (Roxb.) Lam (= *Bassia butyracea* = *Madhuca butyracea* = *Illipe butyracea*) – Friedelin,  $\beta$ -Amyrinacetat, Erythrodiolpalmitat und PS aus Blüten (13); nach saurer Hydrolyse der Blattsaponine Bassiasäure und Butyracinsäure, das 6-Epimer der Protobassiasäure (vgl. Bd. VI, S. 293, 742) (14).

*Madhuca longifolia* var. *longifolia* (= *M. longifolia* s. str. = *M. indica*) – Die Samensaponine Bassianin (15), Mi-Glykosid-I (= Prosapogenin = Protobassiasäure-3-glucosid [16]), Mi-Saponin-A bis -C (= bidesmosidisch; Mi-Glykosid-I, dessen Carboxylgruppe mit einer Tetrose oder Pentose verestert ist [17]) enthalten als genuines Sapogenin Protobassiasäure; die bei der Samen fettgewinnung anfallenden Preßkuchen sind durch hohen Saponingehalt als Viehfutter ungeeignet; Entgiftung durch Extraktion mit Wasser ist möglich (18). Blätter enthalten ebenfalls Saponine mit Protobassiasäure als genuinem Sapogenin (19).

*Manilkara* – Beblätterte Zweige von *M. hexandra* (Roxb.) Dubard lieferten PS, Taraxerol, Epifriedelanol,  $\alpha$ -Amyrinacetat und -cinnamat, Lupeolacetat und das neue Lupeolderivat Hexandrin (= 1 $\beta$ ,28-Dihydroxylupenon) und Ursolsäure (20). *M. littoralis* (Kurz) Dubard (= *Mimusops littoralis*) enthält in der Rinde Taraxeron, Taraxerolmethylether, Lupeolacetat,  $\beta$ -Amyrincaprat, C<sub>36</sub>H<sub>60</sub>O<sub>2</sub>, Taraxerollignocerrat, C<sub>54</sub>H<sub>96</sub>O<sub>2</sub>, und PS (21); aus Samenkernen wurden 7,3% Saponine gewonnen, welche bei saurer Hydrolyse Bassiasäure als Hauptsapogenin lieferten (22). *M. zapota* (L.) van Royen (= *Achras zapota* L. = *Lucuma mammosa* Gaertner p.p.) enthielt im Holz die Oleanolsäurederivate Hederagenin, Bayogenin (Bd. VI, S. 293), Polygala(cin)säure (Formel Bd. V, S. 356) und Protobassiasäure und Saponine mit Hederagenin und Bayogenin als Sapogeninen (23); aus Samen wurden Acetate und Fettsäureester von Lupeol,  $\beta$ -Amyrin und wenig  $\alpha$ -Amyrin, sowie eine nicht genannte Menge Lucumin isoliert (24); beim untersuchten Samenmaterial handelte es sich möglicherweise um *Pouteria sapota* (Jacq.) H.E. Moore et Stearn (= *Lucuma mammosa* Gaertner p.p. = *Calocarpum sapota* [Jacq.] Merr. etc.).

*Mimusops elengi* L. enthält in der Rinde ein Saponingemisch, welches bei saurer Hydrolyse u. a. Bassiasäure und  $\beta$ -Amyrin lieferte (15); aus Wurzeln wurde das 3-Glucoxylosid des 5 $\alpha$ -Stigmasta-9(11)-en-3-ols isoliert; es hat Saponineigenschaften (25).



*Pouteria* – Rinde von *P. caimito* (Ruiz et Pav.) Radlk. enthält Taraxerol, sein Acetat, Taraxeron und PS (26). Aus Zweigen von *P. torta* (Mart.) Radlk. wurden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrinacetat, Betulin- und Ursolsäure isoliert (27).

*Vitellaria paradoxa* Gaertn. (= *Butyrospermum parkii* [G. Don] Kotschy) – Im Nicht-Triglyceridanteil des Samenfettes sind Zimtsäure- und Fettsäureester von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin, Butyrospermol, Lupeol, Germanicol, Parkeol u. a. vorhanden (28).

*Polyphenole, Flavonoide und Gerbstoffe* — Aus frischen Blättern wurden Flavonole isoliert (29): *Chrysophyllum cainito* (M und Myricitrin), *Madhuca longifolia* (Quercitrin, Myricitrin, Q, M), *Manilkara hexandra* (= *Mimusops hexandra*; Quercitrin und Q), *Mimusops elengi* (Q, M, Myricitrin und M-3-gal). Samenschalen von *Manilkara (Mimusops) littoralis* lieferten Q und Dihydroquercetin (22). Blätter von *Glycoxydon huberi* enthalten Q- und M-glykoside und Blatt, Frucht, Stammrinde und Wurzeln sind gerbstoffreich (kondensierte Gerbstoffe und Gallitannine nachgewiesen; GRENAND et al., Ref. [10] sub *Moraceae*); aus der süß-schmeckenden Rinde wurden die 3-Rhamnoside von Dihydro-K-, -Q und -M (Engelitin, Astilbin, 2,3-Dihydromyricetin-3-rhamnosid) isoliert (30). Gerbstoffe sind bei afrikanischen Sapotaceen sehr verbreitet; sie wurden hauptsächlich in Rinden, Wurzeln und Blättern beobachtet; CONGO BRAZZAVILLE bei *Baillonella toxisperma*, *Gambeya africana*, *Letestua durissima*, *Manilkara multinervis*, *Omphalocarpum elatum*, *Pachystela brevipes*, *Tieghemella africana* und *Vincentella ogoensis* (BOUQUET 1970, l. c. Bd. VII, S. 81); CÔTE D'IVOIRE bei *Afrosersalisia afzelii* und *cerifera*, *Aningeria (Aningeria) robusta*, *Bequaertiodendron oblanceolatum*, *Breviea leptosperma*, 5 von 6 untersuchten *Chrysophyllum*-Arten, *Gluema ivorensis*, *Malacantha alnifolia*, *Manilkara multinervis*, *Mimusops kummel* und *Tieghemella beckelii* (BOUQUET-DEBRAY 1974, l. c. Bd. VII, S. 81); die Natur der Gerbstoffe wurde bei diesen Arbeiten nicht näher präzisiert. Unreife Sapotaceen-Früchte schmecken nach HERRMANN (l. c. Bd. VII, S. 69) adstringierend; sie enthalten P-Cy, P-D, Catechin, Epicatechin und Gallussäurederivate.

#### *N-Haltige Verbindungen* —

*Alkaloide* – Keine weiteren Alkaloide identifiziert. Yohimbin in *Pouteria*-Rinde nicht bestätigt (27). Geringe Mengen Alkaloide bei einigen Arten wahrscheinlich gemacht; z. B. Samen von *Omphalocarpum elatum* (BOUQUET-DEBRAY 1974, l. c. Bd. VII, S. 81) und Blätter von *Chrysophyllum elatum* (GRENAND et al., Ref. [10] sub *Moraceae*). *Baillonella toxisperma* enthält in Blatt, Stamm und Wurzeln Hemmstoffe des Pflanzenwachstums; der aktive Stoff des Stammes erwies sich als 3-Hydroxyuridin (31).

*Cyanogene Verbindungen* – Wenige weitere Taxa als cyanogen beschrieben. GIBBS (1974, l. c. Bd. VII, S. 199) beobachtete Cyanogenese nur bei *Lucuma nervosa* und *Pouteria campechiana* (sind mutmaßlich conspezifisch; Organ nicht erwählt), und nach KAPLAN et al. (l. c. Bd. VII, S. 369) waren bei *Bumelia obtusifolia*, *Manilkara subsericea* und einer nicht identifizierten *Pouteria*-Art 3 von 5, resp. 2 von 7, resp. 1 von 3 geprüften Mustern cyanogen.

*Samenreserven* — Nach BARCLAY-EARLE (l. c. Bd. VII, S. 17) enthielten ganze Samen von *Bequaertiodendron magalimontanum* 6% Protein, 6% Öl und Stärke, und

die stärkefreien Samen von *Reptonia (Monotheca) buxifolia* 7% Eiweiß und 24% Öl. Samenkerne von *Manilkara (Mimusops) littoralis* lieferten außer 0,56% Quercit 22% Öl mit 23, 25, 3, 1, 44, 1, resp. 1% 16:0, 18:0, 20:0, 22:0, 18:1, 18:2 und 20:1 (22). VICKERY beobachtete, daß Samenkerne von *Pouteria wakere* 16% eines Halphen-positiven Samenöles lieferten; es enthielt 0,2% Sterculia- und 0,1% Dihydromalval(in)säure; Dihydrocyclopropensäuren (DHS [= 19 CPA] und DHM [= 18 CPA]) wurden auch in den Halphen-negativen Ölen von *Mimusops commersonii* (9% Öl mit 0,4% DHM), *Planchonella australis* (31% Öl mit 2,6% DHS und 0,1% DHM) und *P. myrsinoides* (8% Öl mit 0,9% DHS und 0,4% DHM) nachgewiesen; *Pyraluma sphaerocarpum*-Samen lieferten 8% eines Halphen-negativen Öles, in welchem auch die Dihydrocyclopropensäuren fehlten (vgl. Bd. VIII, S. 144–147 und dort zitierte Ref. [31, 32]). Eine ausführliche ethnobotanische Arbeit wurde *Argania sideroxylon* gewidmet (32); die Samen sind sehr dickschalig; 100 kg Früchte liefern nur etwa 4 kg Samenkerne (1–2 kg Öl und etwa 2 kg Preßkuchen; im Gegensatz zu vielen andern Sapotaceensamenölen enthält das Arganöl viel Linolsäure (45–47% 18:1, 32–35% 18:2, etwa 14% 16:0 und etwa 6% 18:0 [33]); im Unverseifbaren sind reichlich PS und TRI vorhanden (33).

Samenkerne von *Mimusops elengi* lieferten neben 16–25% Öl auch gegen 12% Polysaccharide mit Xyl, Gluc, Gal, Arab und Glucuronsäure als Hauptbausteinen (34).

#### *Verschiedenes* —

Analyse der Polysaccharide von *Madhuca*-Blüten (35).

*Mineralstoffe*: *Sebertia acuminata* von Neukaledonien gehört zu den Ni-reichsten Pflanzen; getrocknete Blätter enthielten 10 200 ppm und getrockneter Latex 167 000 ppm Ni; Ni wird im Latex in Form des kationischen  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{++}$  und des anionischen Citronensäure-Komplexes Citratonickelat<sup>-</sup> gespeichert (36).

*Pouteria ucuqui* ist ein Fruchtbaum des Amazonasgebietes, der mehr Beachtung verdient (37).

### Chemotaxonomische Betrachtungen

DEHM in Bd. VI, S. 301–302 Gesagten ist kaum etwas zuzufügen. THORNE (1983) rechnet *Theales*, *Ericales*, *Ebenales (Ebenaceae, Sapotaceae, Styracaceae)*, *Primulales* und *Polygonales* zur Überordnung *Theiflorae*; in großen Linien lassen sich die bekannten chemischen Merkmale ohne weiteres mit dieser Auffassung vereinigen.

### Literatur

- (1) S. 1039–1051 von Rudolf Mansfelds *Kulturpflanzen-Verzeichnis*, l. c. Ref. [1], Bd. VIII, S. 372. ● (2) S. 414–416 von H. BRÜCHER, *Tropische Nutzpflanzen*, l. c. Bd. VII, S. 67. ● (3) T. C. WHITMORE (ed.), *Tree flora of Malaya*, Vol. 1, Longman, London 1972: *Sapotaceae* by F. S. P. NG, pp. 388–439. ● (4) P. VAN ROMBURGH: Entdeckung, Stammpflanzen, Gewinnung, Zusammensetzung von Getah-pertja und Kultur der besten Produzenten in Indonesien; S. 148–209 der in Bd. I, S. 32 zitierten Mitteilung. ● (5) ANNE-MARIE TESSIER et al.,

*Revue critique sur les latex des Apocynacées, Euphorbiacées, Moracées et Sapotacées utilisés dans les masticatoires*, Plantes Méd. Phytothérapie 10, 203–212 (1976): „Gomme-chicle“, „Gomme“ balata, „Gommes“ gutta u. a. in Tabelle 1 auf S. 205–206; leider hinsichtlich der Stammpflanzenbezeichnungen unübersichtlich und unkritisch. ● (6) Ead. et al., Ann. Pharm. Franç. 35, 37 (1977). ● (7) S. MARIMUTHU et al., *Lactiferous taxa as a source of energy and hydrocarbons*, Econ. Bot. 43, 255–261 (1989). ● (8) G. MISRA et al., *Studies on Mimusops species*, Planta Medica 26, 155–165 (1974): Ursan-, Oleanan-, Lupan- und Taraxeran-Triterpene, PS, Flavonoide und Quercit verschiedener Arten (*Mimusops manilkara* [= *Manilkara zapota*?], *Mimusops hexandra* [= *Manilkara hexandra*], *Mimusops elengi*). ● (9) S. P. GUNASEKERA et al., *Triterpenoids and steroids of some Sapotaceae and their chemotaxonomic significance*, Phytochemistry 16, 923–926 (1977): Untersucht Rinde und Holz von *Madhuca fulva*, *microphylla*, *moonii*, *neriifolia* und *Palaquium canaliculatum*, *grande*, *laevifolium*, *petiolare* und *rubiginosum*; neu für die Familie Friedelin und Isoarborinol aus *M. neriifolia*; Betulinsäure aus *M. microphylla*, *neriifolia* und *P. grande*; Ursolsäure aus *P. canaliculatum* und *P. grande*;  $\beta$ -Amyrin und Ester mit Essig-, Zimt- oder Decansäure und  $\beta$ -Amyrenon sind verbreitet;  $\alpha$ -Spinasterol ist das für die *Madhucoideae* charakteristische PS; Hederagenin wurde nur aus Holz von *M. neriifolia* erhalten. ● (10) Y. C. AWASTHI et al., *Chemurgy of sapotaceous plants: Madhuca species of India*, Econ. Bot. 29, 380–389 (1975): *Madhuca bourdillonii*, *butyracea* (= *Diploknema butyracea*), *latifolia*, *longifolia*, *neriifolia*; Ethnobotanik; Inhaltstoffe; vgl. auch Wealth of India, Vol. 6 (1962), S. 207–216, 298–301, 383–385: *Madhuca*, *Manilkara*, *Mimusops*. ● (11) T. NAKANO and M. HASEGAWA, Planta Medica 27, 89 (1975). ● (12) R. NOBREGA ALMEIDA et al., J. Ethnopharmacol. 14, 173 (1985). ● (13) K. S. KHETWAL and D. L. VERMA, Fitoterapia 58, 285 (1987). ● (14) R. BANERJI et al., Planta Medica 51, 280 (1985). ● (15) I. P. VARSHNEY et al., Proc. Nat. Acad. India, Sect. A 41, 21 (1971); ex C.A. 77, 123 778 (1972). ● (16) I. YOSIOKA et al., Tetrahedron 30, 707 (1974): „Mi“ = singhalesischer Name des Baumes und der Samen. ● (17) I. KITAGAWA et al., Chem. Pharm. Bull. 23, 2268 (1975); 26, 1100 (1978). ● (18) A. VARMA and U. B. SINGH, Experientia 35, 520 (1979). ● (19) R. BANERJI et al., Fitoterapia 56, 186 (1985). ● (20) P. PANT and R. P. RASTOGI, Indian J. Chem. 15B, 911 (1977). ● (21) R. BANERJI et al., Fitoterapia 48, 68 (1977). ● (22) Eid., ibid. 50, 53 (1979). ● (23) N. K. HART et al., Austral. J. Chem. 26, 1827 (1973). ● (24) I. MERFORT, Fitoterapia 55, 316 (1984). ● (25) V. K. SAXENA and K. SHRIVASTAVA, Fitoterapia 59, 418 (1988). ● (26) A. ARDON and T. NAKANO, Planta Medica 23, 348 (1973). ● (27) C.-T. CHE et al., J. Nat. Prod. 43, 420 (1980). ● (28) K. E. PEERS, J. Sci. Food Agric. 28, 1000 (1977). ● (29) S. S. SUBRAMANIAN and A. G. R. NAIR, Current Sci. 42, 747 (1973). ● (30) H. JACQUEMIN et al., Ann. Pharm. Franç. 43, 521 (1985). ● (31) H. OHIGASHI et al., Phytochemistry 28, 1365 (1989): Allelopathische Effekte beobachtet; 3-Hydroxyuridin hemmt Dikotylen stärker als Monokotylen. ● (32) JULIA F. MORTON and G. L. VOSS, *The argan tree (Argania sideroxyylon, Sapotaceae), a desert source of edible oil*, Econ. Bot. 41, 221–233 (1987); vgl. zum „Arganier“ auch S. 1723–1726 von E. PERROT, l. c. Bd. I, S. 36. ● (33) M. FARINES et al., Rev. Franç. Corps Gras 31, 283, 443 (1984): Samenöl enthält 97,3% Triglyceride und relativ viel Tocopherol; Hauptfettsäuren ca. 14% 16:0, 46% 18:1 und 33% 18:2; im Unverseifbaren nachgewiesene Triterpenalkohole und Methylsterine sind u. a. Lupeol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin, Butyrospermol, Citrostadienol und Cycloocalenol. ● (34) Q. N. HAQ and J. GOMES, Bangladesh J. Sci. Res. 9, 156 (1974). ● (35) N. SARKAR and B. P. CHATTERJEE, Carbohydrate Res. 112, 113 (1983); 125, 145 (1984); 127, 283 (1984): Schleim besteht aus zwei Hauptfraktionen PS-AI und PS-AII; Bausteine beider sind viel Galaktose und Glucuronsäure und ferner wenig Arabinose. ● (36) J. LEE et al., Phytochemistry 17, 1033 (1978); Citronensäuregehalte der Blätter 1,1% und des Latex 25%! ● (37) R. E. SCHULTES, *Pouteria ucuqui (Sapotaceae), a little known fruit tree worthy of domestication*, Econ. Bot. 43, 125–127 (1989).

## Sarraceniaceae (Bd. VI, S. 303–304)

In jüngster Zeit recht intensiv bearbeitet. Taxonomisch interessant sind folgende Beobachtungen.

*Secoiridoide* – Morronisid aus *Sarracenia purpurea* und *Darlingtonia californica* isoliert (JENSEN et al. 1975 [auf S. 171 der in Bd. VII, S. 343, zitierten Arbeit]). Das dem Morronisid verwandte, nichtglykosidische Sarracenin (Formel Bd. VII, S. 333) wurde aus Wurzelstöcken von *Sarracenia flava* isoliert (1).

*Triterpene* – Wurzelstöcke von *S. flava* lieferten auch Lupeol, Betulin (besitzt eine gewisse cancerostatische Aktivität), Betunaldehyd und viel Betulinsäure (2, 3).

*Flavonoide Verbindungen* – Getrocknete Blätter von 10 *Sarracenia*-Arten enthielten mäßige Mengen von Flavonolglykosiden; mehr als Spuren wurden von folgenden Glykosiden beobachtet (4):

Q-3-arab und Q-3-gal bei *S. alata*, *alabamensis*, *flava*, *jonesii*, *leucophylla*, *minor*, *oreophila*, *psittacina*, *purpurea* und *rubra*.

Q-3-gluc-gal in gewissen Populationen von *S. flava*, *jonesii*, *leucophylla*, *minor*, *oreophila*, *psittacina*, *purpurea* und *rubra*.

Q-3-gal-gal in 7 Populationen von *S. alabamensis* subsp. *alabamensis*.

K-3-gluc bei *S. leucophylla*.

IRh-3-gal bei drei von 4 Populationen von *S. jonesii*, 3 von 5 Populationen von *S. purpurea* und einer von 11 Populationen von *S. rubra*.

IRh-gluc-gal bei *S. flava*, *leucophylla*, *minor*, 3 von 5 Populationen von *S. purpurea* und 4 von 11 Populationen von *S. rubra*.

*Freie Aminosäuren* – Gehalt in getrockneten Blättern bei 10 Arten (4) gering; überall Asparagin- und Glutaminsäure, Alanin, Valin, Serin, Arginin und  $\gamma$ -Aminobuttersäure vorhanden.

*Flüchtige Verbindungen* – Frische Blätter von *Sarracenia flava* enthielten etwa 0,02% wasserdampf-flüchtige Bestandteile, worunter etwa 5% Caryophyllen, 5% *n*-Heptadecan, 2% *n*-Hexadecan, 1% *o*-Xylol, 7% *p*-Tolualdehyd, 2% Phenylacetaldehyd, 3% Phenylethanol, 4% Carvacrol, 2% C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N und 0,5% C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>NO (5); das Amin C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N wurde mit dem für Insekten sehr giftigen Coniin identifiziert (6).

Demnach scheinen für die Familie Secoiridoide, TRI der Lupanreihe, PA und Flavonolglykoside recht charakteristisch zu sein; außerdem wurde BJÖRKLUND und DRAGENDORFF's Beobachtung (vgl. Bd. VI, S. 303) des Vorkommens von flüchtigen, coniinähnlichen Alkaloiden bestätigt.

Nach palynologischen (7), embryologischen und blütenmorphologischen (8) Merkmalen bestehen bestimmt keine näheren Beziehungen zwischen den Sarraceniaceen einerseits und den Droseraceen und Nepenthaceen andererseits. DE BUHR schlug Klassifikation als Unterordnung *Sarraceniineae* in der Ordnung *Theales* vor; dieser Vorschlag wurde durch THORNE (1983) übernommen. Bei DAHLGREN (1983) haben die Sarraceniaceen Ordnungsrang; die *Sarraceniales* werden in die Überordnung *Corniflorae* vor den *Cornales* eingefügt. Die gegenwärtig bekannten chemischen Merkmale sind mit beiden Klassifikationsvorschlägen ausgezeichnet vereinbar.

## Literatur

- (1) D. H. MILES et al., J. Amer. Chem. Soc. *98*, 1569 (1976): Isolation, Struktur, biogenetische Hypothese; S. TAKANO et al., Tetrahedron Letters *24*, 401 (1983); T. R. HOYE and WENDY S. RICHARDSON, J. Org. Chem. *54*, 688 (1989): Synthesen von Sarracenin. ● (2) D. H. MILES et al., J. Pharm. Sci. *63*, 613 (1974). ● (3) J. BHATTACHARYYA et al., Phytochemistry *15*, 432 (1976). ● (4) J. T. ROMO et al., *Ecological considerations on amino acids and flavonoids of Sarracenia species*, Biochem. Syst. Ecol. *5*, 117–120 (1977). ● (5) D. H. MILES et al., Phytochemistry *14*, 845 (1975). ● (6) N. V. MODY et al., Experientia *32*, 829 (1976): C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>N = Coniin; Prüfung Toxizität für Ameisen; 100 ng lähmen innerhalb von 30 sec. ● (7) G. THANIKAIMONI and G. VASANTHY, Pollen et Spores *14*, 143–155 (1972): Palynologische Merkmale weisen in Richtung Ranunculaceen und Papaveraceen (*Anemone*, *Eschscholtzia*). ● (8) L. E. DE BUHR, *Phylogenetic relationships of the Sarraceniaceae*, Taxon *24*, 297–306 (1975).

## Nachtrag (März 1990)

Zur Polyphenolführung ist nachzutragen, daß in Blatthydrolysaten von *Sarracenia drummondii* (= *S. leucophylla*), *flava*, *purpurea*, *psittacina* und *variolaris* (= *minor*) und *Darlingtonia californica* Q und Cy (aus PCy) dominierten, und E, M und PD fehlten; bei den meisten Arten wurde zusätzlich, K, bei *S. flava* wenig Gossypetin, und bei *S. drummondii* und *variolaris* wenig Q-3-methylether (oder Lu?) beobachtet: M. JAY et P. LEBERTON, l. c. Bd. VIII, S. 233.

## Saururaceae (Bd. VI, S. 304–306, 786)

Neu sind lignanoide Körper, ein Benzamidderivat und einige Etherisch-Öl-Komponenten.

*Houttuynia cordata*: In Japan gesammeltes, getrocknetes Kraut lieferte 0,06 % etherisches Öl mit über 80 % langkettigen Alkanderivaten, z. B. 10 % 2-Undecanon (= Methyl-*n*-nonylketon) und 38 % Decansäure; ferner Monoterpene, worunter Myrcen, Limonen,  $\alpha$ -Pinen, Linalool, Geraniol, Cymol, Thymol (1), und die Flavonolglykoside Afzelin, Hyperin und Rutin und Chlorogensäure, PS und freie Fettsäuren (1 a). Chinesische Pflanzen lieferten ein etherisches Öl mit Myrcen, Limonen, Camphen,  $\alpha$ -Pinen, Linalool, Bornylacetat, 2-Undecanon, Dodecanol und 3-Oxododecanal (= Decanoylacetaldehyd) (2) und Quercitrin (2 a). Aus in Japan gesammeltem blühendem Kraut („Jyu-yaku“) *cis*- und *trans*-N-4-Hydroxystyrylbenzamid isoliert (3).

*Saururus cernuus*: Aus dieser im östlichen Nordamerika verbreiteten Art wurde 0,3 % etherisches Öl (aus getrocknetem Kraut) mit etwa 7 % Palmitinsäure und Methylpalmitat, 13 % Monoterpenen, z. B. Borneol und sein Acetat, Linalool, Limonen, 57 % Sesquiterpenen, z. B. Globulol,  $\beta$ -Bisabolen,  $\alpha$ -Curcumen, Humulen und Caryophyllen, und weniger als 2 % Methyleugenol erhalten (4). Getrocknete Blätter lieferten die Lignane Austrobailignan-5, Veraguensin, Saucernetin und

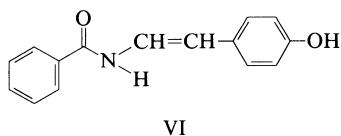
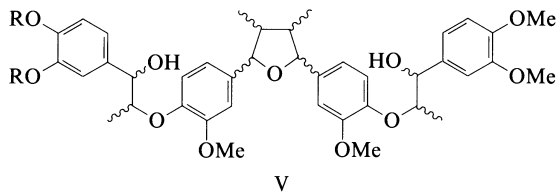
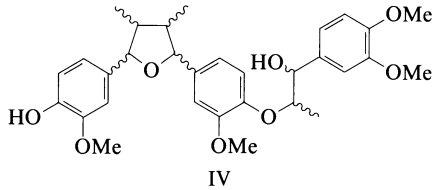
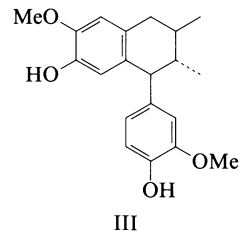
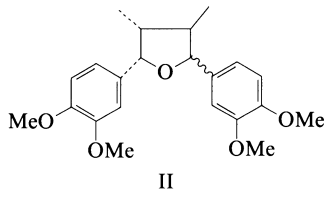
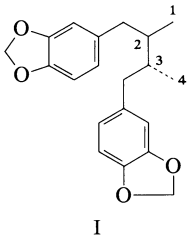


Abb. 491. Einige Inhaltstoffe der *Saururaceae*

I = Austrobailignan-5,  $C_{20}H_{22}O_4$  ● II = Veraguensin und Saucermetin,  $C_{22}H_{28}O_5$  ●  
 III = Guaiacin,  $C_{20}H_{24}O_4$  ● IV = Saucerneol,  $C_{31}H_{38}O_8$  ● V = Manassantin-A,  $C_{42}H_{52}O_{11}$   
 (R = Me) und -B,  $C_{41}H_{48}O_{11}$  (R =  $CH_2$ ) ● VI = N-4-Hydroxystyrylbenzamid,  $C_{15}H_{13}NO_2$

Guaiacin (5), ein Sesquilignan Saucerneol und zwei Dilignane mit psycholeptischen Eigenschaften, die Manassantine-A und -B (6).

Die neuen phytochemischen Arbeiten bestätigen biochemische Ähnlichkeiten mit Chloranthaceen und Piperaceen.

## Literatur

(1) L. V. TUTUPALLI and M. G. CHAUBAL, J. Nat. Prod. 38, 92 (1975). ● (1a) S. TAKAGI et al., C.A. 91, 62 628 (1979). ● (2) Y.-E. LIU and Z.-F. DENG, Acta Bot. Sinica 21, 244 (1979): Engl. Zusammenfassung auf S. 249. ● (2a) CH. LEE and S.-J. LIN, C.A. 83, 152 250 (1975). ● (3) H. NISHIYA et al., Chem. Pharm. Bull. 36, 1902 (1988). ● (4) L. V. TUTUPALLI et al., Phytochemistry 14, 595 (1975). ● (5) K. V. RAO and F. M. ALVAREZ, J. Nat. Prod. 45, 393 (1982): Isolation und Struktur; ibid. 48, 592 (1985): Reaktionen von Austrobailignan-5 (ist Hauptlignan; 0,2%) und verwandten Dibenzylbutanen. ● (6) Eid., Tetrahedron Letters 24, 4947 (1983): Name Manassantin aus dem Sanskrit abgeleitet (Manas = Gemüt, santi = friedlich, ruhig).

## Nachtrag (März 1990)

*Saururus cernuus* ist die beste Quelle des bibenzylbutanoiden Lignans Austrobailignan-5: S. K. CHATTOPADHYAY and K. V. RAO, Tetrahedron 45, 6653 (1989).

**Saxifragaceae** (Bd. VI, S. 306–336, 743–745, 786–787, 795)

Obwohl manche Autoren die Familie gegenwärtig in eine wechselnde Zahl von Sippen mit Familienrang aufspalten, wird hier die in Bd. VI, S. 307–308, verwendete Klassifikation des Syllabus (1964), welche mit geringen Abänderungen auf ENGLER (1928 in: Natürl. Pflanzenfamilien, 2. Aufl., W. Engelmann, Leipzig 1930) zurückgeht, beibehalten.

Zur Orientierung soll ihr ein moderner Vorschlag für die Klassifikation der *Saxifragaceae* s. l. gegenübergestellt werden (ТАКХТАЈАН 1986):

**Rosidae** — ROSANAE

- Cunoniales — *Baueraceae*: 1/3 (1 Genus/3 Species)
- Saxifragales — *Penthoraceae*: 1/3
- Saxifragaceae* s. str.: 30/600
- Grossulariaceae*: 1/150
- Rousseaceae*: 1/1 (incertae sedis)
- Vahlbiaceae*: 1/4
- Eremosynaceae*: 1/1
- Francoaceae*: 2/2
- Parnassiaceae*: 1/50
- Lepuropetalaceae*: 1/1

## — CORNANAE

- Hydrangeales — *Tetracarpaeaceae*: 1/1
- Escalloniaceae*: 11–14/ca. 200 (inkl. *Corokia*; incertae sedis *Brexia*, *Ixerba*, *Polyosma*; *Pottingeria* in *Celastraceae*? [vgl. 1])

*Iteaceae*: 2/22

*Dulongiaceae* (= *Phyllonomaceae*): 1/8

*Tribelaceae*: 1/1

*Hydrangeaceae* (inkl. *Philadelphaceae*): 16/250

*Kirengeshomaceae*: 1/1

*Pterostemonaceae*: 1/2

*Montiniaceae*: 3/5 (inkl. *Kaliphora*)

ENGLERS (1928) *Kanioideae* (nur *Kania eugenoides* in Neuguinea) werden im Syllabus nicht erwähnt und durch TAKHTAJAN (1986) in den *Myrtaceae* untergebracht.

Vieles spricht dafür, daß die *Cunoniaceae*, *Escalloniaceae*, *Hydrangeaceae*, *Rosaceae* p. p. und *Leguminosae* p. p. tatsächlich einen basalen Komplex der ROSIDAE darstellen, aus welchem zahlreiche Sippen hervorgegangen sind (z. B. *Crassulaceae*, *Saxifragaceae* s. str., *Rosoideae*, *Papilionaceae* u. a. [2]). Abgesehen von den *Cunoniaceae* lieferten serologische Untersuchungen ähnliche Ergebnisse (3).

Dem Menschen sind die Saxifragaceen in erster Linie als Zierpflanzen nützlich; außerdem liefern sie einige Arznei- und Gerbstoffpflanzen und mit der Gattung *Ribes* eine Reihe von geschätzten Beerenfrüchten (4).

#### Chemische Merkmale

Noch stets stellen viele Sippen in chemischer Hinsicht Neuland dar. Nach allgemeinen Bemerkungen zu wenigen Stoffklassen sollen neue phytochemische Ergebnisse im Rahmen der einzelnen Subfamilien (vgl. Bd. VI, S. 307–308) besprochen werden.

*Arbutin und Bergenin* (Bd. VI, S. 316–318) — Von *Bergenia*-Arten war bekannt, daß sie Bergenin in Wurzelstöcken und Arbutin in Blättern enthalten; FRIEDRICH und WEHNERT meldeten (4a), daß bei *B. cordifolia* Blätter auch wenig Bergenin und Rhizome auch wenig Arbutin enthalten. Später zeigten TANEYAMA und YOSHIDA (5), daß bergeninbildende Saxifragaceen aus den Gattungen *Astilbe*, *Bergenia*, *Mitella*, *Rodgersia* und *Saxifraga* das C-Glucosid Bergenin in Wurzeln, Rhizomen, Stolonen, Blattstiel, Blattlamina und Blüten enthalten (5), und daß *Saxifraga stolonifera* Arbutin und Bergenin in allen Pflanzenteilen bildet (6). In der Rhizosphäre von *B. crassifolia* kommt ein Stamm von *Erwinia herbicola* vor, der Bergenin zu Gallussäure, MeOH und Glucose abbaut (7). In Tabelle 203 wurden neue Angaben über Vorkommen von Bergenin zusammengefaßt.

Arbutin scheint vor allem durch *Bergenia*-Arten reichlich gebildet zu werden. In Blättern von *B. crassifolia* kommt es in Mengen von 1,7–4,2% vor, und wird von 0,2–1% Hydrochinon begleitet (15). Mit recht unspezifischen Methoden wurden für Blätter von *B. pacifica* (= *B. crassifolia* var. *pacifica*) gegen 20% Arbutin ermittelt (16). An dieser Stelle sollen einige neue Ergebnisse zur Verbreitung von Hydrochinon- und Arbutinderivaten eingeflochten werden: Frische Rinde von *Sambucus racemosa* lieferte die zwei Methoxyarbutine Tachiosid und Isotachiosid (17); am Zucker acylierte Arbutine sind inzwischen auch aus *Gentiana pyrenaica*



isoliert worden (18); Oleanderolsäure,  $C_{37}H_{54}O_6$ , aus frischen Blättern von *Nerium oleander* ist der 3-Hydrochinonether eines 3,12-Dihydroxy-11-methoxyursolsäurederivates (19). Relativ häufiges Vorkommen von Arbutinderivaten bei *Saxifragaceae* s. l., *Ericaceae* und *Caprifoliaceae* s. l. spricht möglicherweise für nähere Beziehungen zwischen diesen drei Sippen.

*Iridoide Verbindungen* (vgl. Bd. VI, S. 323) — Deutziosid (Bd. VI, S. 324) ist tatsächlich ein Iridoidglucosid (Formel Bd. VIII, S. 673); es wird in *Deutzia scabra* von Scabrosid (= 5-Hydroxydeutziosid), Deutziol, 5,7-Dihydroxydeutziol (= Scabrosidiol) und den stabilen  $C_9$ -Aglyka Deutzigenin und Scabrogenin begleitet (20). Die Biogenese des Deutziosids läuft über Iridodialglucosid, welches unter Verlust von C-10 die Iridoide der Deutziosid-Gruppe liefert (21). Getrocknete Blätter von *Montinia caryophyllacea* lieferten 7% des an die Valtrate erinnernden Montinosids (22); da die Blätter dieser Pflanze scharf schmecken, wurde nach Glucosinolaten gesucht; solche waren jedoch nicht nachweisbar; möglicherweise schmeckt ein Abbauprodukt des Montinosids scharf. *Hydrangea heteromalla* enthält Loganin und Secologanin (23), und in den Hydrangenosiden-A bis -G von *H. macrophylla* und *H. scandens* ist Secologanin mit einer durch Malonat verlängerten Zimtsäure ( $C_6 - C_3 + 3 C_2 \rightarrow C_{15}$ -Einheit [liefert Hydrangenol; vide Bd. VI, S. 316] oder  $C_6 - C_3 + 2 C_2 \rightarrow C_{13}$ -Einheit) kombiniert (24). Offensichtlich kommen Iridoide hauptsächlich bei den *Hydrangeales* sensu TAKHTAJAN vor.

*Cyanogene Verbindungen* — GIBBS (1974, l. c. Bd. VII, S. 199) wies Cyanogenese bei *Astilbe chinensis*, *Hydrangea serrata*, *Itea virginica*, *Jamesia americana*, *Quintinia verdonii* und *Ribes arcuatum* und *glandulosum* nach, und MCBARRON (Ref. [69] auf S. 349 von Bd. VIII) beobachtete bei einem von zwei geprüften Blattmustern von *Hydrangea macrophylla* (*H. hortensis*) einen positiven GUIGNARD-Test. Nach eigenen Beobachtungen sind blühende Pflanzen von *Boykinia rotundifolia* schwach cyanogen; mit *B. aconitifolia*, *elata* und *tellimoides* (= *Peltoboykinia tellimoides*) wurden nur negative Ergebnisse erhalten; dagegen waren alle geprüften *Astilbe*-Sippen (*A. bitermata*, *chinensis*, *chinensis* var. *davidii*, *koreana*, *rivularis* und *simplicifolia*) schwach bis stark cyanogen; die cyanogene Verbindung in Rohextrakten wird durch ein *Hydnocarpus*-Samenzym und durch Linamarase schneller gespalten als durch Emulsin und Triglocholinase; gleiches Verhalten zeigten Extrakte aus *Itea virginica* (25). Vorkommen von *p*-Hydroxybenzaldehydglucosid (= Hydrangeaglucoisid-C) bei *H. macrophylla* läßt es wahrscheinlich erscheinen, daß gewisse *Hydrangea*-Sippen Proteacin oder *Nandina*-Glucosid bilden können. Wenn dies tatsächlich der Fall ist, verfügen die *Hydrangeoideae* (*Hydrangea*, *Jamesia*) über den Phenylalanin- und Tyrosin-Weg zur Bildung von cyanogenen Verbindungen, während bei den *Saxifragoideae* (*Astilbe*), *Ribesoideae* und *Iteoideae* andere Wege realisiert wurden.

*Zuckeralkohole* — Nach U. KULL (per litt. 28.1.1976) speichern auch *Saxifraga aspera* subsp. *bryoides*, *callosa*, *cuneifolia*, *chrysosplenifolia*, *exarata*, *juniperifolia*, *sancta*, *stolonifera* und *tenella* und *Francoa appendiculata*, *Peltiphyllum peltatum* und *Penthorum sedoides* (wenig) Sedoheptulose; bei *Astilbe chinensis*, *Boykinia rotundifolia*, *Heuchera sanguinea*, *Mitella pentandra*, *Rodgersia podophylla*, *Tellima odorata*, *Tolmiea menziesii*,

*Deinanthë caerulea*, einem *Escallonia*-Taxon, *Hydrangea arborescens*, *Itea virginica*, *Ki-  
renghesboma palmata*, *Montinia caryophyllacea* und *Philadelphus coronarius* wurden nur  
Spuren oder überhaupt keine Sedoheptulose beobachtet. Aus *Saxifraga diversifolia*  
wurde Mannit isoliert (26). Die Gattung *Itea* hat einen für sie charakteristischen  
Zuckerstoffwechsel entwickelt; weitere Versuche mit *I. ilicifolia* zeigten, daß Fruc-  
tose und Glucose rasch in Allitol und Allulose eingebaut werden, und daß Allitol  
ein stoffwechselaktiver Hexitol ist (27).

*Reservestoffe der Samen* — Soweit bekannt haben die Saxifragaceen stärkefreie  
Samen mit 25–37% Öl und 20–30% Protein: 4 *Saxifraga*-Arten, *Deutzia scabra*,  
*Hydrangea petiolaris* und *paniculata* und *Philadelphus grandiflorus* (Ref. [55] auf S. 361  
von Bd. VIII; EARLE-JONES 1962, JONES-EARLE 1966, BARCLAY-EARLE 1974, l. c.  
Bd. III, S. 40 und Bd. VII, S. 17, 18). Die Samen von *Ribes alpinum*, *inebrians*,  
*montigenum*, *nigrum*, *orientale*, *rubrum* und *wa-crispa* enthalten 12–31% Öl; letzteres  
zeichnet sich durch hohen Linolsäuregehalt und durch einen relativ hohen Anteil  
der  $\gamma$ -Linolensäure (bis 19% bei *R. nigrum*) am Fettsäurespektrum (28, 29) aus. Bei  
15 *Saxifraga*-Arten wurden Samenöle mit 1–13% 16:0, 8–16% 18:1, 24–44%  
18:2 und 37–59% 18:3 beobachtet (U. KULL per litt. 28. 1. 1976 und Ref. [55] auf  
S. 361 von Bd. VIII); Linol- und Linolensäure sind demnach eindeutig Hauptfett-  
säuren der Gattung; gleiches gilt für *Heuchera americana* und *sanguinea*, während  
*Francoa appendiculata* ein Fettsäurespektrum mit 12% 16:0, 28% 18:1, 30% 18:2  
und 24% 18:3 aufwies (KULL 1976, vgl. oben).

*Phytochemie einzelner Subfamilien* — Eine große Zahl von auf Polyphenolspektren  
basierten chemotaxonomischen Arbeiten verdanken wir BOHM und Mitarbeitern  
(30, 31, 33, 35–39, 40–50, 53, 54, 58–63).

*Pentthoroideae* — Analyse von Ganzpflanzen von *Penthorum sedoides* aus 4 Populatio-  
nen ergab Vorkommen von 6 K-3-glykosiden, 7 Q-3-glykosiden und nichtidentifi-  
zierten Gallussäure-Derivaten (30).

#### *Saxifragoideae* —

*Astilbe*: *A. × arendsi*, *bitermata*, *chinensis* und *thunbergii* enthalten 3-Glykoside von  
K und Q und im Falle von *A. thunbergii* zusätzlich M-3-gluc, M-3-rham und  
M-3-arab (31). Rhizome von *A. rivularis* (9) und *A. thunbergii* var. *congesta* (32)  
lieferten  $\beta$ -Peltoboykinolsäure (vgl. Bd. VI, S. 323) und 6 $\beta$ -Hydroxy- $\beta$ -peltoboy-  
kinolsäure (= Astilbinsäure).

*Bensoniella oregana* besitzt ein durch K- und Q-3-glykoside dominiertes Flavo-  
noidmuster; M-3-gluc wurde ebenfalls beobachtet (33).

*Bergenia* (vgl. auch Tabelle 203) — Blatthydrolysate von *B. ciliata* und *cordifolia*  
enthielten K, Q, E und wenig Cy (aus PCy) (34). Wurzelstöcke von *B. purpurascens*  
lieferten Di-, Tri- und Tetragalloylglucosen, 6'-Galloylarbutin, 4',6'-Digalloylarbutin,  
4- und 11-Galloylbergenin, Catechin, 7-Galloylcatechin, PCy-B3, 3-Galloyl-  
PCy-B1 (12). *B. crassifolia* (vgl. auch Bd. VI, S. 318, 321) hat myricetinfreie Blätter  
mit 3-Mono- und -Diglykosiden von K und Q (35).

*Boykinia* und nächstverwandte Taxa (*Bolandra*, *Hieronymusia*, *Jepsonia*, *Peltoboyki-  
nia*, *Suksdorfia*, *Sullivantia* u. a.): Die Gattungsgrenzen in diesem Bereich der Saxi-  
fragoideen sind nicht eindeutig festgelegt; Polyphenolarbeiten von GORNALL und

BOHM (36, 37), BOHM-ORNDUFF (38) und SOLTIS et al. (39) ergaben überraschend vielfältige, oft sippencharakteristische, aber zur Gattungsabgrenzung wenig geeignete Flavonoidspektren mit K, Q, M, Ap und Lu als Aglyka; 6-Hydroxylierung von K (Galetin), Q (Quercetagetin), Ap (Scutellarein) und Lu kommt häufig vor; ebenso Methylierung von Hydroxylgruppen; Mono-, Di- und Trimethylether von K, Q, Quercetagetin, 6-Hydroxyluteolin und Scutellarein kommen oft als freie Aglyka vor; im übrigen sind acylierte und nichtacylierte 3-Glykoside und 3,7-Bisglykoside am häufigsten, doch wurden auch 4'-Glykoside, 6-Glykoside und 7-Glykoside beobachtet. M-3-glucosid oder M-3-rhamnosid wurden nur bei *Boykinia aconitifolia*, *turbinata*, *Bolandra oregana* und *Jepsonia parryi*, *malvifolia* und *beterandra* beobachtet, und Penduletin (6-OH-Lu-7-methylether) und Penduletin-6-glykoside sind bei allen untersuchten *Sullivantia*-Arten (*S. halmicola*, *hapemani*, *oregana*, *purpusii*, *renifolia* und *sullivantii*) vorhanden; für mehr Einzelheiten wird speziell nach Ref. [36, 37] verwiesen. Alle *Jepsonia*-Arten enthalten auch Gallussäurederivate (38). *Peltoboykinia tellimoides* und *watanabei* enthalten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Peltoboykinolsäure in Wurzelstöcken, und aus Rhizomen von *Boykinia lycoctonifolia* konnte nur 0,07%  $\beta$ -Peltoboykinolsäure erhalten werden (13).

*Chrysoplenium*: Aus den europäischen Arten *Ch. alternifolium* und *Ch. oppositifolium* Methylether von 6-OH-K und Quercetagetin isoliert (40). *Ch. tetrandrum* hat als Nebenglykoside K- und Q-3-glykoside und als Hauptflavonoide Penduletin, Quercetagetinmono-, -di-, -tri- und -tetramethylether und 4'- und 6-Glykoside und 4',6-Bisglykoside derselben (41). Die Flavonoidmuster von 9 weiteren Arten aus den Sektionen *Alternifolia* und *Oppositifolia* wurden ermittelt; neu sind Flavonoide mit 2',4',5'-trihydroxyliertem B-Ring bei *Ch. americanum*, *glechomaefolium* (bei 6 von 13 untersuchten Herkunftsn) und *echinus*; die primitivste Art, *Ch. valdivianum* von Chile enthielt nur K-3-methylether und drei IRh-3-glykoside; in der Flavonoidführung erinnert die Gattung an gewisse Vertreter des *Boykinia*-Aggregates (42).

*Conimitella*: Bei *C. williamsii* wurden nur 3-Glykoside von K und Q beobachtet (33).

*Elmera*: Ist mit *Heuchera* und *Tellima* nächst verwandt; die untersuchten Sippen *E. racemosa* var. *racemosa* und var. *puberula* (gesamthaft 4 Herkunftsn) besitzen einfachere Flavonoidmuster als die Vertreter der beiden anderen Gattungen; bei *Elmera* wurden nur 3-Glykoside von K, Q und M beobachtet (43).

*Heuchera*: In der Gattung wurden sehr komplexe Flavonoidspektren (bis 60 Komponenten) beobachtet, und Vereinfachung der Flavonoidmuster im Laufe der Evolution vermutet; untersucht wurden *H. micrantha* (Sektion *Heuchera* Subsektion *Micranthae* [44]), *H. cylindrica* (Sektion *Holochloa* [45]) und drei Sippen von sect. *Heuchera* subsect. *Villosae*, *H. glabra*, *parviflora* und *villosa* (46). Die Gattung unterscheidet sich von *Elmera* und *Tellima* durch Vorkommen von Glykosiden von Lu, IRh und der M-methylether Laricitrin und Syringetin (43–46); ferner wurden bei *H. micrantha* var. *diversifolia* Epigallocatechingallat, PD und Anthocyane (44), bei *H. cylindrica* ein einfacheres Flavonoidmuster (33 Flavonoide nachgewiesen [45]) und in der Subsektion *Villosae* (46) z. T. wieder sehr komplexe Muster beobachtet; alle untersuchten Sippen bilden zudem 6''-Gallate von Flavonol-3-glucosiden. Frischpflanzen von *H. cylindrica* lieferten etwa 0,6% Gallotannine mit 1,2,6-

Tabelle 203. Neue Beobachtungen über Vorkommen von Bergenin bei den *Saxifragoideae* (a)

Taxa	Bergenin		Begleitstoffe	Lit.
	Rhizome	andere Pflanzenteile (b)		
<i>Astilbe divaricata</i>	Isolation	–	–	[8]
<i>A. japonica</i>	0,2%	W, S, B, Bl	–	[5]
<i>A. microphylla</i>	1,4%	W, S, B, Bl	–	[5]
<i>A. rivularis</i>	Isolation	–	Triterpene	[9]
<i>A. simplicifolia</i>	0,1%	W, S, B, Bl	–	[5]
<i>A. thumbergi</i>	1,1%	W, S, B	–	[5]
<i>Bergenia ciliata</i>	Isolation (c)	W	–	[10]
<i>B. ciliata</i> f. <i>ligulata</i>	Isolation	W	PS, galloylierte PA	[11]
<i>B. erasifolia</i>	1,0%	W, B, Bl	–	[5]
<i>B. papurascens</i>	über 1,5% isoliert	W	Galloylierte Bergeneine u. a.	[12]
<i>B. stracheyi</i>	Isolation	W	PS, Carechin-3-gallat	[11]
<i>Mitella pauciflora</i>	0,2%	0,3% B	–	[5]
<i>Peltoboykinia watanabei</i> (d)	ca. 10% isoliert	–	Peltoboykinolsäuren	[13]
<i>Rodgersia podophylla</i>	1,4%	W, S, B	–	[5]
<i>Saxifraga fusca</i>	1,1%	W, B, Bl (0,9%)	–	[5]
<i>S. stolonifera</i>	0,2%	W, B, Bl (0,8%)	Arbutin [6]; Demethylbergenin	[5, 6, 14]

a) Bei *Chrysosplenium flagelliferum* und *macrostemon*, *Deutzia scabra*, *Hydrangea involucrata* und *macrophylla*, *Ribes grossularioides* und *rubrum* war Bergenin in Wurzeln und Blatt nicht nachweisbar (5).

b) W = Wurzel, S = Stengel, B = Blatt, Bl = Blüten.

c) Früheres Saxin mit Bergenin identifiziert.

d) Rhizome von *Boykinia lycotonifolia* lieferten kein Bergenin.

und 3,4,6-Trigalloylglucosen und einer 1,2-Digalloylglucose mit einem *m*- (oder *p*)-Digalloylrest als Hauptkomponenten (Tannine-A, -B und -C [47]).

*Leptarrhena*: 7 Populationsmuster von *L. pyrolifolia* wiesen gleiche Flavonoidmuster auf; 3-Mono- und 3-Diglykoside von K, Q, M und IRh und 2,3-Dihydromyricetin als Hauptflavonoid (48).

*Lithophragma*: *L. affine*, *bolanderi*, *campanulatum*, *cymbalaria*, *glabrum*, *heterophyllum*, *parviflorum*, *tenellum* und *trifoliatum* bilden Glykoside von K, Q, M und IRh; ferner kam bei 3 von 18 untersuchten Populationen von *L. affine* das Dihydrochalkonglucosid Phloridzin vor (49).

*Mitella*: Gattung mit etwa 20 Arten in Ostasien und Nordamerika; bei der Analyse von 8 japanischen und 8 nordamerikanischen Arten wurden bei allen K- und Q-glykoside, bei 12 zusätzlich M-glykoside, IRh bei *M. nuda*, K- und Q-7-methylether bei *M. nuda* und *diphylla* und das Flavanon Eriodictyol bei *M. acerina* und *M. japonica* beobachtet (33).

*Peltophyllum peltatum* (= *Darmera peltata*): Blätter enthielten Glykoside von K, Q und M und verschiedene Galloylglucosen, aber keine Ellagitannine (im Gegensatz zu JAY-LEBRETON [1965]; vgl. Bd. VI, S. 310–311) (50).

*Rodgersia*: Blätter von *R. pinnata* und *sambucifolia* enthielten nur Glykoside von K und Q (31).

*Saxifraga*: GORNALL (51) revidierte ENGLERS Klassifikation dieser großen Gattung. Die Anthocyanmuster von 31 europäischen Arten wurden ermittelt; dabei wurden alle anthocyanhaltigen Teile (Bulbilli, Flagellae, Stengel, Blätter, Ovaria, Petalen) berücksichtigt und gesamthaft 3-Glucoside und 3,5-Diglucoside von Cy, D, Paonidin, Petunidin und Malvidin und drei weitere Cy-3-glykoside beobachtet (52). Die Flavonoidmuster der Gattung sind komplex; neue Untersuchungen mit 12 Arten von Nordamerika zeigten, daß vorherrschend Glykoside von K und Q vorkommen; M-glykoside wurden bei *S. aizoides*, *caespitosa*, *cernua*, *hirculus*, *tolmiei* (M-7-gluc) und *tricuspidata* beobachtet, und Lu konnte nur bei *S. californica* und *integrifolia* nachgewiesen werden; O-methylierte Flavonoide kommen ebenfalls vor, z. B. 6-Methoxydihydrokaempferol-7-methylether, Quercetagein-3,6-dimethylether und -3,6,7-trimethylether bei *S. caespitosa*; ein ungewöhnlich armes Flavonoidmuster wies *S. micranthidifolia* (praktisch nur K- und Q-3-gluc) auf (53, 54). Aus Blättern von *S. stolonifera* wurden Quercitrin und Saxifragin (Q-5- $\beta$ -glucosid) isoliert (55); die Tanninfraktion der gleichen Art enthält Bergenin-11-gallat, Epicatechin-3-gallat, Epicatechin-3,3'-digallat und mono- bis tetragalloylierte dimere, trimere und tetramere PCy (56). PC-Analyse der Polyphenole des mutmaßlichen Bastards *S. caesia*  $\times$  *S. aizoides* lieferten eine Bestätigung dieser Annahme (57).

*Tellima*: Kraut von *T. grandiflora* enthält 3-Glykoside von K, Q und M (43, 58), ihre 6''-Gallate (43, 59) und als Hauptphenole Ellagitannine, von welchen zwei (Tannin-F und -G) später die Namen Tellimagrandin-I und -II erhielten (vgl. S. 310 in Bd. VII), und drei weitere (Tannin-B, -D und -H) nur partiell charakterisiert werden konnten (60, 61); in Blättern kommen auch PCy vor (34).

*Tiarella*: Verschiedene Taxa des *T. trifoliata*-Aggregats enthielten im Kraut ein komplexes Gemisch von Glykosiden von K, Q, M und freies Luteolin (62); ferner wurden in Blatthydrolysaten wenig Cy und D (aus PA) und E nachgewiesen (34).

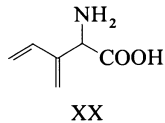
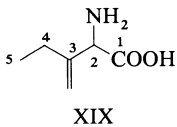
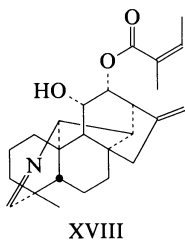
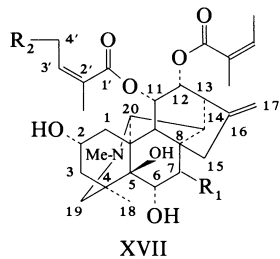
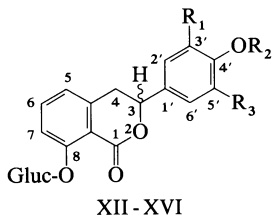
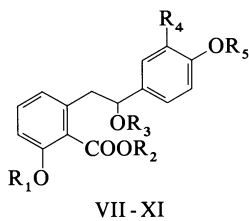
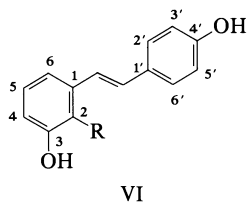
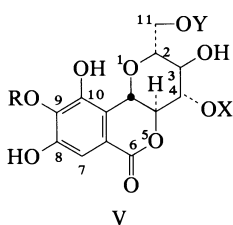
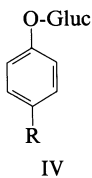
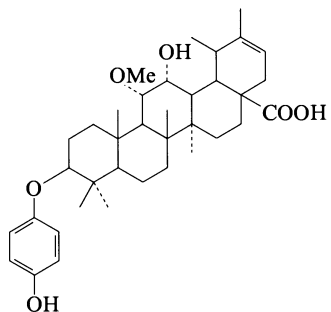
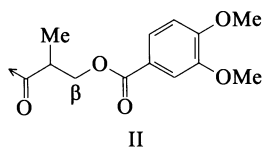
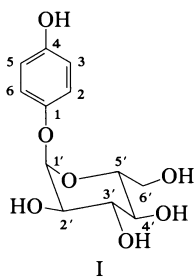
*Tolmiea*: *T. menziesii* enthält ebenfalls Glykoside von K, Q und M und M-3-gluc-6''-gallat (63); Blatthydrolysate enthielten außerdem viel D (aus PD) und wenig Cy (aus PCy) (34).

*Ribesioideae* – BATE-SMITH (34, 64) zeigte, daß in der Gattung *Ribes* kondensierte Gerbstoffe (i. d. R. viel PD und wenig PCy; bei *R. maximowiczii* viel PCy) und Ellagitannine in Blättern vikariierend auftreten; von 37 geprüften Arten führten 8 Ellagitannine und 29 mehr oder weniger reichlich kondensierte Gerbstoffe, von welchen 25–75% leicht extrahierbar waren; Blatthydrolysate enthielten außerdem stets reichlich Q, meistens ebenfalls K und bei Vertretern der Untergattungen *Berisia* und *Ribesia* auch reichlich M; Ellagitannine wurden sporadisch in den Untergattungen *Berisia*, *Ribesia*, *Grossularioides* und *Grossularia* beobachtet: *R. laurifolium*, *hirsutum*; *aureum*, *odoratum*, *glandulosum*; *lacustre*; *menziesii*, *speciosum*. Aus Blättern von *R. aureum* wurden 3-Glykoside von K und Q isoliert (65), und seine Früchte enthalten gleich denen von *R. magellanicum* D- und Cy-3-gluc und Cy-3-rutinosid (66). Blätter von *R. rubrum* enthalten ein Q-3-triosid mit der verzweigten Triose 2-Rhamnosylrutinose (67). Knospen von *R. nigrum* enthielten Q-, IRh- und M-3-glucosid und Q- und M-3-rhamnoglucosid (68). Die Polyphenolspektren der Blätter von Wildsippen und Cultivars der Gattung *Ribes* sind außerordentlich variabel; gewisse Komponenten wurden nur bei resistenten, andere nur bei anfälligen Taxa beobachtet; von den geprüften Sippen waren folgende resistent: *R. alpinum*, *dikuscha* Fischer, *irriguum*, *multiflorum*, *niveum*, *oxyacanthoides*, *rubrum* var. *frutescens* und *rubrum*, × *succirubrum* (= *divaricatum* × *niveum*), 4 von 10 *R. nigrum*-Cvs, 3 von 10 *R. grossularia*-Cvs, 5 von 12 hybridogenen Pflanzen *R. nigrum* cv. Brödertorp × *R. dikuscha* und 4 von 11 Pflanzen *R. nigrum* cv. Brödertorp × *R. ussuriense*; resistente *R. nigrum*-Cvs und -Hybriden enthalten einen nichtidentifizierten flavonoiden Körper (könnte auch mit Hydrangenol verwandter Stoff sein); hydrolysierte Blattextrakte von 33 *R. nigrum*-Cvs und -Hybriden enthielten u. a. K, Q und Gentsin- und Gallussäure; letztere kam nur in einigen russischen, mehlauresistenten Cultivars reichlich vor (69). Die etherischen Öle der Knospen von *R. nigrum* enthalten hauptsächlich Mono- und Sesquiterpene; bei der Monoterpenfraktion konnten 4 (A–D) und bei der Sesquiterpenfraktion 8 (1–8) Typen unterschieden werden; die Kombination dieser Typen erlaubt zuweilen Rückschlüsse auf die Abstammung der Cvs; die Cvs Balwin und Lee's Prolific gehören beispielsweise beide zum Typ B4 (70).

*Francooideae* – *Francoa ramosa* hat ellagsäurehaltige Blätter (34); in Blättern von *F. sonchifolia* wurden Q-3-glykoside und Q-3-methylether-7-glucosid nachgewiesen; M fehlte (35).

*Lepuropetaloidae* – *Lepuropetalum spathulatum* hat Flavonoidmuster, welche stark an diejenigen von *Parnassia* erinnern: Q-3-gluc, -rham, -rutinosid, K-3-rutinosid und Q-3-rhamnogluc-7-rham (35).

*Parnassioideae* – K- und Q-3-glykoside und K- und Q-3-biosid-7-rhamnoside aus Blättern von *Parnassia grandifolia* und K- und Q-3,7-bisgluc und K- und Q-triglykoside mit Gluc und Rham als Zuckern aus *P. fimbriata*; beide mit komplexen Flavonoidmustern; annähernd gleiche Polyphenolspektren auch bei *P. asarifolia*, *caroliniana*, *glauca*, *kotzebuei* und *palustris* beobachtet (35).



*Baueroideae* – Blütenanatomische Untersuchungen von *Bauera capitata*, *rubrioides* und *sessiliflora* bestätigten Saxifragaceenverwandtschaft; in der Blütenregion sind Gerbstoffe, Calciumoxalatdrüsen und Schleimzellen verbreitet; ferner kommen Deckhaare und auf dem Kelch Drüsenhaare vor (71). Blatthydrolysate mit Q, M und PCy vgl. Bd. VIII, S. 375.

*Hydrangeoideae* – Die meisten neuen Arbeiten wurden Vertretern der Gattung *Hydrangea* gewidmet. Vereinzelt wurden zusätzlich andere Taxa untersucht, speziell bezüglich Blattflavonoidmuster (72, 73) und Natur, Menge und Eigenschaften der kondensierten Blattgerbstoffe (34, 74). Die Flavonole K und Q kommen bei *Hydrangeae* (4 *Hydrangea*-Arten, *Broussaisia arguta*, *Decumaria barbara*) und *Philadelphae* (*Philadelphus coronarius* und *lewisii*, *Carpenteria californica*, *Deutzia coreana* und *scabra*, *Fendlerella utahensis*, *Jamesia americana* und *Whipplea modesta*) vorzüglich als 3-Mono- und 3-Diglykoside vor, und werden oft von 3-Triglykosiden begleitet; bei *Decumaria barbara* und *Jamesia americana* wurden zusätzlich M-3-glykoside und bei *Decuma-*

Abb. 492. Einige Polyphenole, Diterpenalkaloide und Aminosäuren der *Saxifragaceae*, sowie Beispiele von Hydrochinonderivaten aus andern Familien

I = Arbutin; die methoxylierten Arbutine Tachiosid (OMe an C-3) und Isotachiosid (OMe an C-2) sind von einem Lebermoos und von *Sambucus racemosa*, und acylierte Arbutine mit Acylrest II an C-4' oder an C-6' aus *Gentiana pyrenaica* bekannt geworden ● II = Acylrest:  $\beta$ -Veratroyloxyisobuttersäurerest ● III = Hydrochinonether Oleanderolsäure,  $C_{37}H_{54}O_6$ , aus *Nerium oleander* ● IV = *p*-Aminophenolglucosid (R = NH<sub>2</sub>) und Hydrangeaglusosid-C (R = CHO) ● V = Bergenin und Derivate: R = Me und X = Y = H = Bergenin oder X = G, Y = H = 4-Galloylbergenin oder X = H, Y = G = 11-Galloylbergenin; R = X = Y = H = Demethylbergenin ● VI = Hydrangeasäure (R = COOH) und 3,4'-Dihydroxystilben (R = H) ● VII–XI = Bisbenzyl- oder Dihydrostilbenderivate:

Verbindung	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>
VII = Hydrangeaglusosid-A	Gluc	H	H	H	H
VIII = Hydrangeaglusosid-B	H	H	Gluc	H	H
IX = Dihydrostilbenglusosid-I	Gluc	H	H	OH	Me
X = Bisglucosid von IX, C <sub>28</sub> H <sub>38</sub> O <sub>17</sub>	Gluc	Gluc	H	OH	Me
XI = Bisglucosid von VII, C <sub>27</sub> H <sub>36</sub> O <sub>16</sub>	Gluc	Gluc	H	H	H

XII–XVI = Hydrangenol-8-glusosid-Derivate:

Verbindung	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	H-3
XII = Hydrangenol-8-glusosid	H	H	H	?
XIII = Phyllodulcin-8-glusosid	OH	Me	H	$\beta$
XIV = Macrophyllösid-A	OMe	Me	OMe	$\alpha$
XV = Macrophyllösid-B	OMe	H	OMe	$\beta$
XVI = Macrophyllösid-C	OMe	H	OMe	$\alpha$

XVII und XVIII = *Anopterus*-Alkaloide: XVII = Anopterin, C<sub>31</sub>H<sub>43</sub>NO<sub>7</sub> (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H), 7-Hydroxyanopterin (R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = H) und 4',7-Dihydroxyanopterin (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = OH) ● XVIII = Anopterimin, C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>3</sub> ● XIX und XX = Vom Isoleucin abstammende 3-Methylen- $\alpha$ -aminopentansäurederivate von *Philadelphus* cv. Belle Etoile (vgl. dazu 3-Hydroxy- und 5-Hydroxyleucin aus *Deutzia gracilis* [G. A. ROSENTHAL 1982, l.c. Bd. VII, S. 20])



*ria barbara* auch K-3,7-bisglykoside beobachtet (72). Bei der späteren Analyse der Blattflavonoidspektren von 37 Exemplaren aus 4 Populationen von *Philadelphus lewisii* von British Columbia wurden neben K- und Q-glykosiden auch IRh-glykoside und 3-Monoglykoside der Flavanone Naringenin und Eriodictyol beobachtet (73). Blatthydrolysate enthalten Flavonolaglyka, und die aus PA entstandenen Anthocyanidine Cy und D wurden neben Q und K bei *Deutzia chunii*, *compacta*, *corymbosa* und *vilmoriana* beobachtet; bei *Hydrangea quercifolia* waren nur Q und Cy nachweisbar, und Hydrolysate von *Jamesia americana* enthielten hauptsächlich M, D und Q (34, 64); bei der Analyse der kondensierten Gerbstoffe der Blätter von 13 *Hydrangea*-Taxa (9 Species; 4 Subspecies) wurden solche nicht oder nur spurenweise (*H. arborescens*, *macrophylla*, *integrifolia*, *seemannii*), in geringen Mengen (*H. aspera*, *heteromalla* und *paniculata*) oder reichlich (*H. anomala* und *quercifolia*) beobachtet; in allen positiven Fällen handelte es sich um PCy, wobei interessanterweise bei *H. aspera* subsp. *aspera* und subsp. *sargentiana* und bei *H. heteromalla* auch wenigadstringierende PCy der A-Gruppe (vgl. Bd. VII, S. 304) nachweisbar waren; in Blatthydrolysaten war stets Q, meistens K und nie M vorhanden; auf den Chromatogrammen wurden ferner bei *H. quercifolia* G und bei *H. paniculata* E beobachtet, ohne daß in diesen Arten Gallo- oder Ellagitannine vorhanden waren (74). Aus Blättern von *Deutzia scabra* wurden sieben 3-Glykoside und 3,7-Bisglykoside von K und Q isoliert (75). In Blättern von *Philadelphus*-Sippen kommen von Isoleucin ableitbare (76), nichtproteinogene Aminosäuren (z. B.  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -methylpen-tansäure und ihr  $\Delta 4$ -Derivat) und ihre  $\gamma$ -Glutamylpeptide (77) vor. HYDRANGEA: Viel Beachtung wurde weiterhin den nach Fermentation und Trocknung süßen Amacha-Blättern geschenkt; sie stammen von japanischen Cultivars des *H. macrophylla*-Aggregats und werden je nach Autor *H. macrophylla* var. *thunbergii* (78) oder *H. serrata* var. *thunbergii* (79) zugeschrieben (sind nomenklatorische und systematische [*H. serrata* = var. *acuminata*] Synonyme). Zur besseren Orientierung sei die in Bd. VI, S. 315, bereits erwähnte Behandlung von *H. macrophylla* s. l. durch OHWI in Flora of Japan (1965) etwas ausführlicher wiedergegeben:

*H. macrophylla* var. *macrophylla*: Als Zierpflanze viel kultiviert.

var. *megacarpa* Ohwi: Intermediär zwischen var. *macrophylla* und var. *acuminata*.

var. *acuminata* (S. et Z.) Makino: Wild und in vielen Cultivars als Zierpflanze kultiviert (= *H. acuminata* S. et Z. = *H. cuspidata* [Thunb.] Miq. = *H. serrata* [Thunb.] Ser. = *H. macrophylla* subsp. *serrata* [Thunb.] Makino; ursprünglich durch THUNBERG als *Viburnum cuspidatum* und *V. serratum* beschrieben).

var. *thunbergii* (Sieb.) Makino (= *H. thunbergii* Sieb.; wird auch als Varietät von *H. serrata* [vgl. oben] aufgeführt [79]): Wild in Zentral-Honshu; viel kultiviert; Hauptunterschied gegenüber var. *acuminata* ist der süße Geschmack fermentierter Blätter = Amacha-Blätter.

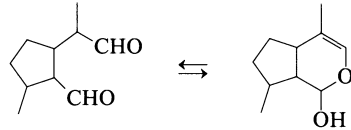
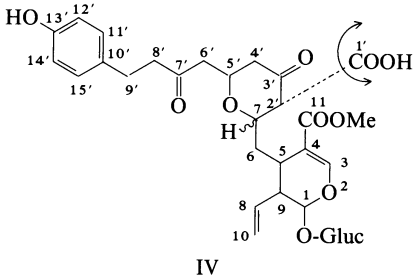
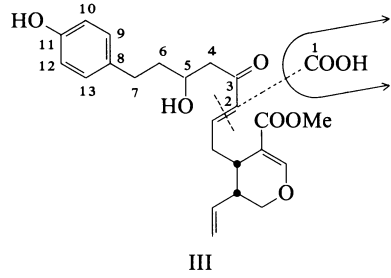
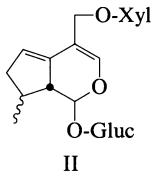
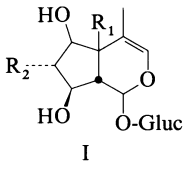
var. *angustata* (Fr. et Sav.) Hara (= *H. hortensis* var. *angustata* Fr. et Sav. = *H. macrophylla* var. *amagiana* Makino = *H. serrata* var. *amagiana* Makino): Wild in Honshu; frische Blätter schmecken süßlich.

SUZUKI et al. (78) isolierten aus frischen Amacha-Blättern (var. *thunbergii*) *p*-Aminophenyl- $\alpha$ -glucosid, Phyllo-dulcin, Phyllo-dulcin-8-glucosid, Hydrangenol, Hydrangenol-8-glucosid, Phyllo-dulcin-3'-methylether, Hydrangenol-4'-methylether

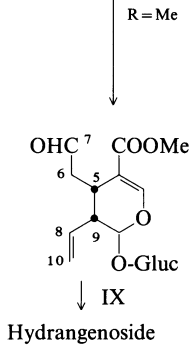
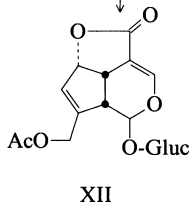
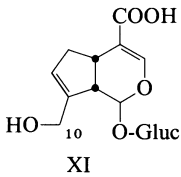
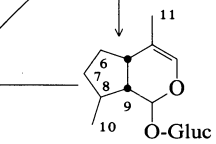
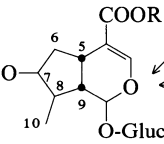
und die Cumarine Umbelliferon, Skimmin und Daphnetin-8-methylether; die meisten dieser Phenole wurden auch aus Zellkulturen erhalten; schlußendlich lieferten Frischblätter noch zwei bisglucosidische Bibenzyl(oder Dihydrostilben)derivate, welche dem Hydrangenol, resp. Phyllo dulcin entsprechend substituiert sind. YAGI et al. ([79]; vgl. auch Bd. VI, S. 786–787) zeigten, daß in Blättern der Amachapflanze Phyllo dulcin über Zimtsäure, *p*-Cumarsäure, die Hydrangeaglycoside und Hydrangenol synthetisiert wird, und dementsprechend die Einführung der 3'-OH-Gruppe und die Methylierung der 4'-OH-Gruppe mutmaßlich erst auf der Hydrangenolstufe stattfinden; gleichzeitig wurde gezeigt, daß in *Hydrangea macrophylla*-Blättern Zimt- und *p*-Cumarsäure gute Gallussäure-Vorstufen sind; der Weg nach Gallussäure läuft hier demnach vorwiegend über Phenylalanin und C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-Säuren. Für Synthesen von Phyllo dulcin vide Ref. [80, 81] und für Beziehungen zwischen Struktur und Geschmack (süß, bitter, geschmacklos) [80, 82]. *H. macrophylla* subsp. *acuminata* (= subsp. *serrata* [Thunb.] Makino = var. *acuminata* [S. et Z.] Makino) fehlen Phyllo dulcin und Phyllo dulcinderivate; aus ihren Blättern wurden Hydrangenolglucosid und die Macrophyllösiede-A bis -C erhalten (82). Nach GORHAM (83) sind in Wurzeln von *H. macrophylla* die Dihydrostilbene Lunularsäure und Lunularin, die entsprechenden Stilbene Hydrangeasäure und 3,4'-Dihydroxystilben und Hydrangenol in geringen Mengen frei und als Glucoside vorhanden; in Wurzeln von *H. quercifolia* waren diese Körper nicht nachweisbar. Rote und blaue Petalen von Cvs von *H. macrophylla* enthalten D-3-gluc; für Blautönung sind Copigmente, insbesondere 3-*p*-Cumaroylchinasäure und 3-Kaffeoylchinasäure verantwortlich (84). Aus zwei Sippen des Himalayas, *H. vestita* Wall. und *H. heteromalla* D. Don (sind nach vielen Autoren conspezifisch), wurden die Cumarine Umbelliferon, Daphnetin-8-methylether und Fraxetin und PS und Ursolsäure isoliert (85). Der gereinigte Schleim der Innenrinde von *H. paniculata* wurde Paniculatan genannt; er enthält Rham, Gal, Glucuronsäure-4-methylether und Galakturonsäure im Verhältnis 8:16:10:23 und ist schwach acetyliert (0,2% Acetylgruppen [86]). Für die Klassifikation der Gattung sind auch blattanatomische Merkmale, insbesondere Vorkommen, Struktur und Verteilung von Haaren und von Kristallen von Calciumoxalat bedeutungsvoll (87, 88). Gleiches gilt übrigens auch für die Gattungen *Philadelphus* und *Deutzia* (94, 95).

*Tetracarpaeoideae* – *Tetracarpaea tasmanica* sollte aufgrund von anatomischen Merkmalen in (oder neben) den *Saxifragoideae* oder *Ribesioideae* klassifiziert werden (89).

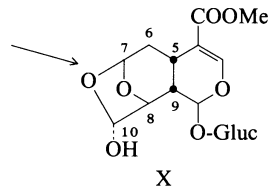
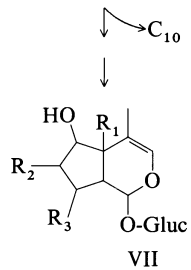
*Iteoideae* – In Blatthydrolysaten von *Itea virginica* wurden reichlich D und Spuren von Cy und Q beobachtet (34). BOHM et al. (90) isolierten die Blattflavonoide von *Itea japonica*, *parviflora* und *virginica* und identifizierten sie mit den C-Glykoflavonen Orientin, Isoorientin, Vitexin und Isovitexin und O-Glucosiden und -Xylosiden dieser Körper; Flavonole fehlten gänzlich; gleiche Flavonoidmuster wurden bei Herbariummaterial der asiatischen Taxa *I. amoena*, *arisanensis* (= *parviflora*), *formosana*, *ilicifolia*, *indochinensis*, *macrophylla*, *maesifolia*, *mutans*, *oblonga*, *oldhamii* und *yunnanensis* beobachtet; durch gänzlichliches Fehlen von Flavonolen und ausschließliches Vorkommen von Glykoflavonen weicht *Itea* flavonoidchemisch stark von allen anderen bisher untersuchten Taxa der Saxifragaceen im weiten Sinne ab.



10-Desoxygeni-  
posidinsäure



Hydrangenoside



*Escallonioidae* – Für anatomische Merkmale von *Escallonia* vgl. (91). Blätter und Rinde von *Anopterus macleyanus* (Queensland) und *glandulosus* (Tasmanien) sind alkaloidhaltig; bisher wurden die *ent*-kauranoiden Diterpenalkaloide Anopterin, 7-Hydroxyanopterin, 4,7'-Dihydroxyanopterin, Anopterin, Anopterin-N-oxid (92, 93) und weitere Anopterin-derivate (93) isoliert.

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Das in Bd. VI, S. 335–336, Gesagte läßt sich trotz dem Fortgang der phytochemischen Forschung kaum wesentlich ergänzen. Vielleicht sollte man darauf hinweisen, daß Gallus- und Ellagsäure auch bei wenigen *Hydrangea*-Arten (holzige Saxifragaceen) beobachtet wurden, und daß pentazyklische Triterpene der Olean- und Ursan-Reihen bei krautigen und holzigen Saxifragaceen nicht selten zu sein scheinen. *Ent*-kauranoide Diterpenalkaloide sind auch von den Garryaceen (*Cornales*) bekannt, und *ent*-atisanoide Diterpenalkaloide kommen in der Rosaceen-Gattung *Spiraea* vor.

### Literatur

- (1) H. K. AIRY SHAW et al., *Pottingeria, its taxonomic position, anatomy and palynology*, Kew Bull. 28, 97–104 (1973). ● (2) M. HIDEUX, *Le pollen. Données nouvelles de la microscopie électronique et de l'informatique: Structure du sporoderme des Rosidae-Saxifragales; étude comparative et dynamique*, Agence de Coopération Culturelle et Technique, Paris 1979 (Thèse Doct., Univ. Paris Sud, 15 Octobre 1979). ● (3) CORNELIA GRUND and U. JENSEN, *Systematic relationships of the Saxifragales revealed by serological characteristics of seed proteins*, Plant Syst. Evol. 137, 1–22 (1981): Die geprüften Sippen lassen sich aufgrund von serologischen Ähnlichkeiten in drei Hauptgruppen gliedern: (a) *Saxifragaceae* s. str. + *Grossulariaceae* + *Crassulaceae* + *Penthoraceae* + *Prunoideae* und *Maloideae*; b) *Hydrangeaceae* + *Cornus* + *Roridula* + *Escallonia* (*Escalloniaceae*) + *Caprifoliaceae* (*Lonicera*, *Sambucus*); c) *Pittosporaceae* (von a und b verschieden). ● (4) S. 338–346 von Rudolf Mansfelds *Kulturpflanzen-Verzeichnis*, Ref. [1], S. 372 in Bd. VIII. ● (4a) H. FRIEDRICH und H.-U. WEHNERT, Arch. Pharm. 306, 757 (1973). ● (5) M. TANEYAMA and S. YOSHIDA, Bot. Mag. (Tokyo) 91, 109 (1978): Isolation Rohbergenin; Identifikation durch PC; Gehaltsbestimmung spectrophotometrisch bei 272 nm. ● (6) Eid., ibid. 92, 69 (1979): Biogenetische Untersuchungen. ● (7) T. MINAMIKAWA et al., Agric. Biol. Chem. 36, 773 (1972). ● (8) J. H. KIM et al., Nat. Prod. Updates No. 3245 (1988). ● (9) B. S. SASTRI and E. V. RAO, Indian J. Chem. 15B, 494 (1977). ● (10) M. MANZOOR-I-KUDA, Pakistan J. Sci. Res. 15, 87 (1972): Struktur Saxin aus *Saxifraga ciliata*. ● (11) C. P. BAHL et al., Indian J.

Abb. 493. Iridoidstoffwechsel bei holzigen Saxifragaceen (*Hydrangeoideae* und *Escallonioidae*)

I = Deutziod ( $R_1 = R_2 = H$ ) und Scabrosidiol ( $R_1 = R_2 = OH$ ) ● II = Montinosid (Strukturvorschlag) ● III = Hydrangenosid-G: Secologanin +  $C_{13}$ -Einheit ● IV = Hydrangenosid-A ( $7\beta H$ ) und -B ( $7\alpha H$ ): Secologanin +  $C_{15}$ -Einheit ● V–XII = Biogenetische Zusammenhänge bei den Iridoiden der *Hydrangeales* s. TAKHTAJAN: V = Iridodial ● VI = Iridodialglucosid ● VII = Iridoide der Deutziosid-Gruppe, z. B. Deutziosid ( $R_1 = H$ ,  $R_2 + R_3 = Epoxy$ ) und Scabrosid ( $R_1 = OH$ ,  $R_2 + R_3 = Epoxy$ ); vgl. ferner I ● VIII = Loganinsäure ( $R = H$ ) und Loganin ( $R = Me$ ) ● IX = Secologanin ● X = Secogaliosid (bisher nur aus *Galium* bekannt) ● XI = Geniposidinsäure ● XII = Asperulin

- Chem. 12, 1038 (1974). ● (12) X.-M. CHEN et al., *Phytochemistry* 26, 515 (1987). ● (13) K. IZAWA et al., *Phytochemistry* 12, 1508 (1973). ● (14) M. TANEYAMA et al., *ibid.* 22, 1053 (1983): Isolation von 110 mg Demethylbergenin aus 2,1 kg frischen Ganzpflanzen. ● (15) O. STICHER et al., *Planta Medica* 35, 253 (1979): HPLC-Bestimmung von Arbutin, Methylarbutin und Hydrochinon. ● (16) G. P. SHNYAKINA et al., *Rast. Resur.* 17, 568 (1981). ● (17) CHRISTINA FRANK, *Isolierung und Strukturaufklärung von Inhaltsstoffen aus der Rinde des Traubenholunders (Sambucus racemosa L.)*, Diss. No. 8825, ETH Zürich 1989; vgl. für Isotachiosid (2-Methoxyarbutin) und Tachiosid (3-Methoxyarbutin) auch Bd. VIII, S. 205 (*S. ebulus*) und Y. ASAKAWA et al., *Phytochemistry* 24, 1505 (1985): Isotachiosid aus *Isotachis japonica* (*Hepaticae*). ● (18) J. GARCIA et al., *J. Nat. Prod.* 52, 858 (1989). ● (19) S. SIDDIQUI et al., *Phytochemistry* 28, 1187 (1989). ● (20) PAOLA ESPOSITO et al., *Gaz. Chim. Ital.* 103, 517 (1973); 104, 17 (1974); *J. Nat. Prod.* 46, 614 (1983); *Phytochemistry* 23, 803 (1984). ● (21) S. UESATO et al., *Phytochemistry* 25, 2515 (1986): Biogenese von Deutziosid und Asperulin; Versuchspflanzen: *Deutzia crenata* S. et Z.; bildet Deutziosid; *Galium mollugo*; *G. spurium*. ● (22) R. DAHLGREN et al., *Bot. Notiser* 130, 329 (1977). ● (23) S. R. JENSEN et al., *ibid.* 128, 148–180 (1975), speziell S. 173. ● (24) H. INOUE et al., *Tetrahedron Letters* 1980, 1059; S. UESATO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 29, 3421 (1981); 30, 4223 (1982); *Helv. Chim. Acta* 67, 2111 (1984). ● (25) R. HEGNAUER und L. H. FIKENSCHER, nicht publizierte Beobachtungen 1979–1982. ● (26) M. K. BAHN et al., *Indian J. Chem.* 14B, 476 (1976). ● (27) L. HOUGH et al., *Phytochemistry* 12, 573 (1973). ● (28) R. B. WOLF et al., *J. Amer. Oil. Chemists' Soc.* 60, 1858 (1983). ● (29) H. TRAITLER et al., *Lipids* 19, 923 (1984). ● (30) D. E. SOLTIS and B. A. BOHM, *Biochem. Syst. Ecol.* 10, 221 (1982). ● (31) B. A. BOHM and U. G. BHAT, *ibid.* 13, 437 (1985): *Arnica sylvestris* (= *A. dioica*) hat gleiche Flavonoidmuster wie *Astilbe* p.p. und *Rodgersia* p.p. ● (32) K. TAKAHASHI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 20, 2106 (1972). ● (33) K. W. NICHOLLS et al., *Canad. J. Bot.* 64, 525 (1986). ● (34) E. C. BATE-SMITH, *Chemistry and taxonomy of Ribes*, *Biochem. Syst. Ecol.* 4, 13–23 (1976): Ebenfalls Vertreter der Saxifragoideen, Francooideen, Hydrangeoideen und Iteoideen untersucht. ● (35) B. A. BOHM et al., *ibid.* 14, 75 (1986). ● (36) R. J. GORNALL and B. A. BOHM, *The use of flavonoids in the taxonomy of Boykinia and allies (Saxifragaceae)*, *Canad. J. Bot.* 58, 1768–1779 (1980). ● (37) Eid., *A monograph of Boykinia, Peltoboykinia, Bolandra and Suksdorfia (Saxifragaceae)*, *Bot. J. Linn. Soc.* 90, 1–71 (1985). ● (38) B. A. BOHM and R. ORNDUFF, *Madrone* 25, 39 (1978). ● (39) D. E. SOLTIS et al., *Biochem. Syst. Ecol.* 8, 149 (1980); *J. Nat. Prod.* 44, 50 (1981). ● (40) M. JAY et B. VOIRIN, *Phytochemistry* 15, 517 (1976). ● (41) B. A. BOHM et al., *ibid.* 16, 1205 (1977). ● (42) B. A. BOHM and F. W. COLLINS, *Biochem. Syst. Ecol.* 7, 195 (1979). ● (43) B. A. BOHM and C. K. WILKINS, *The flavonoids of Elmera racemosa (Watson) Rydberg*, *Brittonia* 30, 327–333 (1978): Auch *Tellima grandiflora* und *Heuchera cylindrica* und *micrantha* untersucht. ● (44) C. K. WILKINS and B. A. BOHM, *Canad. J. Bot.* 54, 2133 (1976); M, Q, K und PD für Blätter von *Heuchera micrantha* auch in Ref. [34] nachgewiesen. ● (45) B. A. BOHM and C. K. WILKINS, *ibid.* 56, 1174 (1978). ● (46) ELISABETH F. WELLS and B. A. BOHM, *ibid.* 58, 1459 (1980). ● (47) C. K. WILKINS, *Phytochemistry* 27, 2317 (1988). ● (48) J. M. MILLER and B. A. BOHM, *Phytochemistry* 18, 1412 (1979). ● (49) K. W. NICHOLLS and B. A. BOHM, *Canad. J. Bot.* 62, 1636 (1984). ● (50) B. A. BOHM and C. K. WILKINS, *Phytochemistry* 15, 2012 (1976). ● (51) R. J. GORNALL, *An outline of a revised classification of Saxifraga L.*, *Bot. J. Linn. Soc.* 95, 273–292 (1987). ● (52) O. M. ANDERSEN and D. O. OVSTEDAL, *Biochem. Syst. Ecol.* 16, 545 (1988). ● (53) J. M. MILLER and B. A. BOHM, *ibid.* 8, 279 (1980). ● (54) B. A. BOHM et al., *ibid.* 12, 367 (1984). ● (55) N. MORITA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 22, 1487 (1974). ● (56) T. HATANO et al., *Tannins and related compounds in Saxifraga stolonifera*, *J. Med. Pharm. Soc. For WAKAN-YAKU* 3, 434–435 (1986). ● (57) HALINA JAWORSKA and N. NYBOM, *Hereditas* 57, 159–177 (1967). ● (58) F. W. COLLINS and B. A. BOHM, *Canad. J. Bot.* 52, 307 (1974). ● (59) F. W. COLLINS et al., *Phytochemistry* 14, 1099 (1975). ● (60) C. K. WILKINS and B. A. BOHM, *ibid.* 15, 211 (1976). ● (61) Eid., *Planta Medica* 30, 72 (1976). ● (62) ANNA K. PICMAN and B. A. BOHM, *Biochem. Syst. Ecol.* 10, 139 (1982): Gleichzeitig Übersicht über Eigenarten der Flavonoidmuster von 18 Genera der Saxifragoideen. ● (63) B. A. BOHM, *Phytochemistry* 18, 1079 (1979). ● (64) E. C. BATE-SMITH, *Phytochemistry of proanthocyanidins*, *Phytochemistry* 14, 1107–1113 (1975). ● (65) S. WOROBIEC and S. GILL, *Acta Polon. Pharm.*

43, 643 (1986). ● (66) M. A. MEDRANO et al., Rev. Latinoamer. Quim. 16, 84 (1985). ● (67) F. SREWEK et al., J. Agric. Food Chem. 32, 1291 (1984). ● (68) O. ROLLAND et al., Plantes Méd. Phytothérapie 11, 222 (1977): Untersucht cv. Wellington. ● (69) V. TRAJKOVSKI, Resistance to *Sphaerotheca mors-uae* (Schw.) Berk. in *Ribes nigrum* L., part 1 and 2, Swedish J. Agric. Res. 2, 181–194, 195–202 (1972). ● (70) M. F. KERSLAKE et al., Hydrocarbon chemotypes of some black currant cultivars (*Ribes* sp.), J. Sci. Food Agric. 47, 43–51 (1989): Monoterpene Sabinen, 3-Caren, Terpinolen, Phellandren u. a. und Sesquiterpene Elemene, Caryophyllen, Humulen, Germacren-D u. a.; alle in verschiedenen Kombinationen. ● (71) W. C. DICKISON, Floral morphology and anatomy of *Bauera*, Phytomorphology 25, 69–76 (1975). ● (72) B. A. BOHM et al., Biochem. Syst. Ecol. 13, 441 (1985). ● (73) B. A. BOHM and G. CHALMERS, ibid. 14, 79 (1986). ● (74) E. C. BATE-SMITH, Astringent tannins of *Viburnum* and *Hydrangea* species, Phytochemistry 17, 267–270 (1978). ● (75) W. DEMBIŃSKA-MIGAS et al., Herba Polon. 32, 75 (1986). ● (76) D. H. G. CROUT et al., Phytochemistry 26, 1399 (1987). ● (77) L. CAMPOS et al., ibid. 22, 2507 (1983): *Philadelphus coronarius*. ● (78) H. SUZUKI et al., ibid. 15, 555 (1976): Aminophenylglucosid; Agric. Biol. Chem. 41, 205, 719, 1815 (1977); 42, 1133 (1978); 43, 653, 1785 (1979); 45, 1067 (1981): Gehaltsschwankungen im Blatt im Laufe der Vegetationsperiode. ● (79) A. YAGI et al., Metabolism of phenylpropanoids in *Hydrangea serrata* var. *thunbergii* and the biosynthesis of phylloidalin, Phytochemistry 16, 1098–1100 (1977). ● (80) M. YAMATO et al., Chem. Pharm. Bull. 22, 476 (1974). ● (81) N. TAKEUCHI et al., J. C. S. Chem. Commun. 1976, 821; Chem. Pharm. Bull. 28, 3013 (1980). ● (82) T. HASHIMOTO et al., Phytochemistry 26, 3323 (1987). ● (83) J. GORHAM, ibid. 16, 249 (1977). ● (84) K. TAKEDA et al., ibid. 24, 1207 (1985). ● (85) B. TALAPATRA et al., J. Indian Chem. Soc. 52, 1222 (1975). ● (86) M. TOMODA et al., Chem. Pharm. Bull. 24, 230 (1976); 25, 968, 2910 (1977); 26, 3215 (1978). ● (87) W. L. STERN, Comparative anatomy and systematics of woody Saxifragaceae: *Hydrangea*, Bot. J. Linn. Soc. 76, 83–113 (1978): 14 Arten aus beiden Untergattungen (*Hydrangea*, *Cornidia*) untersucht; Raphidenzellen allgemein; prismatische Kristalle in Gefäßbündelscheiden nur bei Vertretern von *Cornidia*; einzellige Deckhaare bei *Hydrangea*; mehrzellige sternförmige Haare bei *Cornidia*; beide Typen nur bei *Hydrangea quercifolia*. ● (88) K. UMEMOTO, Pattern of calcium oxalate crystals in the leaves of *Hydrangea* genus plants, J. Pharm. Soc. Japan 94, 110–115 (1974). Form und Verteilung von Raphidenbündeln bei 11 Taxa. ● (89) M. H. HILS et al., Comparative anatomy and systematics of woody Saxifragaceae: *Tetracarpaea*, Amer. J. Bot. 75, 1687–1700 (1988). ● (90) B. A. BOHM et al., Phytochemistry 27, 2651 (1988). ● (91) W. L. STERN, Comparative anatomy and systematics of woody Saxifragaceae: *Escallonia*, Bot. J. Linn. Soc. 68, 1–20 (1974): 28 Arten untersucht; einzellige Deckhaare und vielzellige Drüsenhaare; Mesophyllidioblasten mit Oxalatdrüsen; Ablagerungen gerbstoffähnlicher Massen in Gefäßbündeln. ● (92) N. K. HART et al., Austral. J. Chem. 29, 1295, 1319 (1976): Totalalkaloidgehalte 0,03% (Blatt *Anopterus glandulosus*) bis 0,49% (Rinde *A. macleayanus*); S. R. JOHNS et al., ibid. 38, 1091 (1985): Definitive Struktur von Anopterin und 6-Nebenalkaloiden; alle sind Ester des Anopterylalkohols. ● (93) M. E. WALL et al., J. Nat. Prod. 50, 1152 (1987): Isolation und cancerostatische Wirkung der Alkaloide von *A. glandulosus*. ● (94) C. H. STYER and W. C. STERN, Comparative anatomy and systematics of woody Saxifragaceae: *Philadelphus*, Bot. J. Linn. Soc. 79, 267–289 (1979): 32 Arten bearbeitet; ein- bis mehrzellige Deckhaare (nicht sternförmig) bei allen Arten; Oxalatdrüsen in Idioblasten meistens vorhanden; häufig gelbe Massen in Mesophyll- und (oder) Epidermiszellen („hesperidinartige“ Ablagerungen?); Blattzahnhydathoden überall. ● (95) *Deutzia*, Eid., ibid. 79, 291–319 (1979): 33 Arten und 4 Hybriden bearbeitet; i. d. R. einzellige, sternförmige, mit Kalk inkrustierte Haare überall; keine Oxalatdrüsen; Blattzahnhydathoden vorhanden; gelbe Massen in Mesophyllzellen bei den meisten Arten; in Gefäßbündeln oft Exkretzellen (Myriophyllinzellen?) vorhanden.

#### Nachtrag (März 1990)

In einem Extrakt aus Amacha-Blättern (*Hydrangea macrophylla* var. *thunbergii*) wiesen KANEKO et al. 3,3% Fructose, 7,5% Glucose, 12,5% weitere Zucker,

1% Äpfelsäure, 4,4% Citronensäure, 0,4% Aminosäuren, und Hydrangenol, Phylodulcin und Hydrangenolmonomethylether nach: Nippon Nogeikagaku Kaishi 47, 605–609 (1973).

### Schisandraceae (inklusive *Illiciaceae*) (Bd. VI, S. 336–343, 745)

Neu sind zahlreiche Lignanoide, Phenylpropanderivate, mono- bis oligomere Catechinderivate, Sesquiterpenoide und tetrazyklische Triterpene. Manche dieser Verbindungen sind biologisch aktiv.

#### GATTUNG ILLICIUM (Abb. 494)

*I. arborescens* (Formosa) – Blätter lieferten acht prenylierte und chinoide Phenylpropanderivate (6 Illicinone und 2 Illifunone) (1) und das Prenyloxysafrol Illicinol (2).

*I. dunnianum* (Südchina) – Die Sesquiterpenoide 6-Desoxypseudoanisatin, Dunnianin und 6-Desoxydunnianin isoliert (3).

*I. macranthum* (Yunnan; China) – Aus Perikarp das Neolignan Honokiol (Formel Abb. 413 sub *Magnoliaceae*) und entsprechendes Sesquieneolignan Macranthol,  $C_{27}H_{26}O_3$  (4).

*I. majus* („Guangxi“ in China) – Aus Perikarp die Sesquiterpenoide Anisatin und die strukturähnlichen Verbindungen Majucin,  $C_{15}H_{20}O_8$ , und Neomajucin,  $C_{15}H_{20}O_7$  (5).

*I. manipurensis* (Assam) – Blatthydrolysate enthielten K, Q, IRh, Dihydroquercetin und Cy (aus PCy) (6).

*I. religiosum* S. et Z. (= *I. anisatum* L. p.p.; Japan) – Strukturbestätigung der toxischen Sesquiterpenoide Anisatin und Neoanisatin und Strukturrevision des nichttoxischen Pseudoanisatins (7). Blätter lieferten Eugenol, 1-Allyl-2-methoxy-4,5-methylenedioxybenzol, 1-Allyl-3-methoxy-4,5-methylenedioxybenzol, ein C-prenyliertes und zwei O-prenyliertes Eugenolderivate (2, 8), und aus Holz wurden entsprechende Phenylpropane, worunter auch 2,6-Dimethoxy-3-prenyl-4-allylphenol (2), isoliert. Frische Rinde lieferte Catechin, 6-Prenyl- und 8-Prenylcatechin, die neuen PA-Trimere Cat-[4–8]-EC-[4–8]-Cat und EC-[4–8]-EC-[4–6]-Cat und die bekannten PCy B1, B7, A1 und zwei Trimere mit je zwei Epicatechin- und einem Catechinbausteinen (9).

*I. tashiroi* (Formosa, Ryukyus) – Blätter lieferten vier Illicinone (1, 10), zwei Illifunone (1), Safrol, O-Prenyleugenol und Illicinol (2).

*I. verum* (China) – Sternanis (Früchte einschl. Samen) lieferten ein Extrakt, das die Samenkeimung hemmt; *p*-Methoxyzimaldehyd wurde als Blastokolin identifiziert; der Gehalt der untersuchten Sternanisdroge betrug aber nur 0,01% (11).

## GENUS KADSURA (Abb. 494)

Wurzeln, Stengel und Früchte mancher Arten werden in Ostasien medizinisch verwendet. In der Gattung kommen gleiche lignanoide Körper wie in *Schisandra* vor.

*K. coccinea* (China) – Wurzeln lieferten Gomisine, Desoxyschisandrin, Wuweizisu-C, Kadsutherin und Isokadsuranin, alles Lignane vom Dibenzocyclooctadien-Typ (12), aus holzigen Stengeln wurden Neokadsuranin und Acetylbinankadsurin-A (13) und aus Samen die Kadsulignane-A und -B (14) isoliert. Wurzeln und Stengel lieferten auch die tetrazyklischen Triterpene 24-Methylencycloartanon, Coccininsäure,  $C_{30}H_{46}O_3$ , und wenig Kadsurasäure (15).

*K. interior* (China) – Sitosterin, Kadsurin und Interiorin, ein neues chinoides Bibenzocyclooctanlignan, aus Stengeln isoliert (16).

*K. heteroclita* (China) – Holzige Zweige sind reich an lanostanoiden Triterpenen, Neokadsuraninsäure-A, Seconeokadsuraninsäure-A, 3,4-Secolanosta-4(30),8,24-trien-3,26-disäure u. a. (19, 20).

*K. japonica* (in Japan: „Binan-kadsura“ oder „Sane-kadsura“ genannt; Früchte = „Nan-gomishi“; kommt auch in Taiwan vor) – Stengel lieferten Kadsurin und Kadsuranin (17), und aus Früchten wurden drei Ester von Binankadsurin-A erhalten (18).

*K. longipedunculata* – Wurzeln und holzige Zweige lieferten dibenzocyclooctenoide Lignane, worunter Kadsuranin, Gomisine, Wuweizisu-C u. a. (21, 22). Auch das bibenzylbutanoide Lignan Anwulignan wurde aus dieser Art erhalten (23). Verholzte Zweige enthalten gleiche lanostanoide Triterpene wie *K. heteroclita* und Neokadsuraninsäure-B und -C und drei 3-Oxolanosta-8,24-dien-26-säurederivate (24).

*Kadsura* spec. indet. (China) – Wurzeln lieferten 4 neue Schisantherine (25).

GATTUNG SCHISANDRA Michx. (= *Schizandra* DC.) (Abb. 495)

In jüngster Zeit sehr intensiv bearbeitet, da zu ihr wichtige Arzneipflanzen von China und Japan gehören.

*Sch. chinensis* (Japan, Korea, China) – Therapeutisch wichtigste Art; Frucht Droge als „Gomishi“, „Hoku-gomishi“ oder „Kita-gomishi“ (Japan) oder als „Wu-weizi“ (China) bekannt; die Pflanze heißt in Japan „Chosen-gomishi“. Heute sind aus Früchten gegen 40 bibenzocyclooctanoide Lignane und wenige Bibenzylbutan-Vorstufen bekannt geworden (26, 27). Da sich russische (Bd. VI, S. 341; ferner [28]), japanische (26, 27) und chinesische (vgl. Lit. in [26]) Arbeitsgruppen mit den biologisch aktiven Lignan der wichtigen Droge „Schisandrae Fructus“ („Gomishi“; „Wuweizi“) beschäftigten, ist die Trivialnamenklaute komplex; auf einige Synonyme sei einleitend hingewiesen (26):

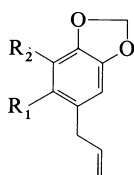
Gomisin-A = Wuweizichun-B = Schizandrol-B

Gomisin-B = Schisantherin-B = Wuweiziester-B = Schisandr-B

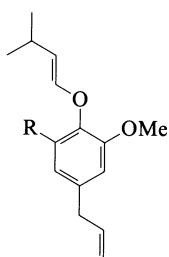
Gomisin-C = Schisantherin-A = Wuweiziester-A = Schisandr-A

(+)-Gomisin-K3 = Schizandrin-C

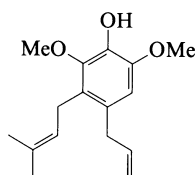




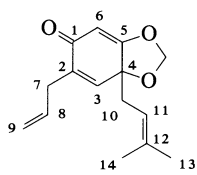
I



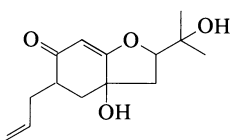
II



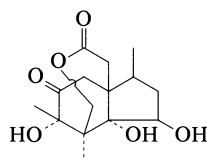
III



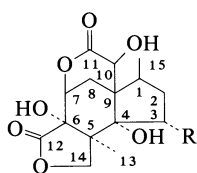
IV



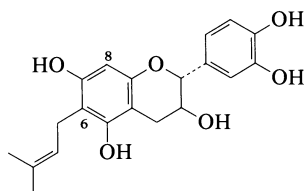
V



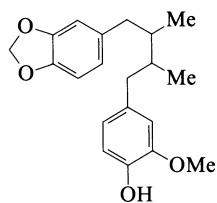
VI



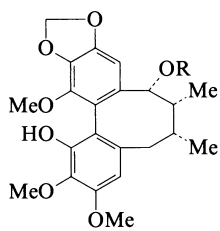
VII



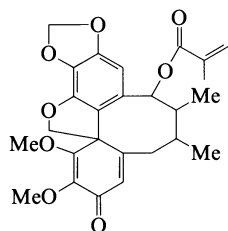
VIII



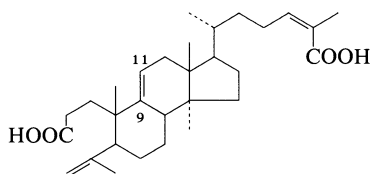
IX



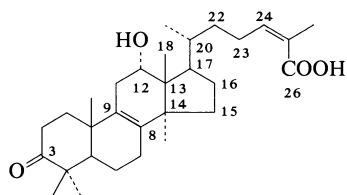
X



XI



XII



XIII

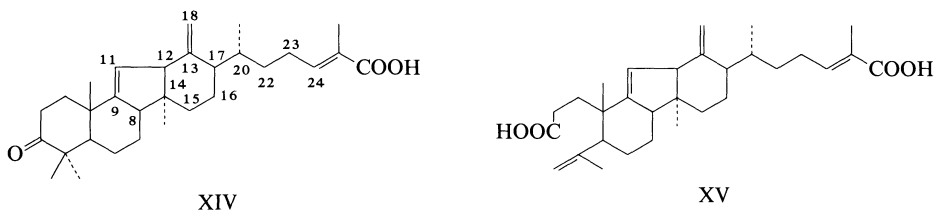


Abb. 494. Einige Inhaltstoffe in *Illicium* und *Kadsura* (*Schisandraceae* s.l.)

I = 1-Allyl-2-methoxy-4,5-methylenedioxybenzol ( $R_1 = \text{OMe}$ ,  $R_2 = \text{H}$ ) und 1-Allyl-3-methoxy-4,5-methylenedioxybenzol ( $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{OMe}$ ; auch 1-Methoxy-2,3-methylenedioxy-5-allylbenzol genannt) ● II = O-Prenylmethoxyeugenol ( $R = \text{OMe}$ ) und O-Prenyleugenol ( $R = \text{H}$ ) ● III = C-Prenylmethoxyeugenol ● IV = Illicinon-A,  $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3$ , und -B ( $\Delta 2$  hydriert),  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$  ● V = Illifunone,  $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_4$  ● VI und VII = Sesquiterpenlactone: VI = Pseudoanisatin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_6$  ● VII = Majucin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_8$  ( $R = \text{OH}$ ) und Neomajucin,  $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_7$  ( $R = \text{H}$ ) ● VIII = prenyliertes Catechin ● IX = Anwulignan ● X = Acetylbinankadsurin-A,  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_8$  ( $R = \text{Ac}$ ), Angeloylbinankadsurin-A,  $\text{C}_{27}\text{H}_{32}\text{O}_8$  ( $R = \text{Ang}$ ) und Caproylbinankadsurin-A,  $\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_8$  ( $R = \text{CO}-[\text{CH}_2]_4 \text{Me}$ ) ● XI = Interiorin,  $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{O}_8$  ● XII = Kadsurasäure,  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4$  ● XIII = 3-Oxo-12 $\alpha$ -hydroxyylanosta-8,24-dien-26-säure ● XIV = Neokadsuraninsäure-A,  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_3$  (die Neokadsuraninsäure-B hat  $\Delta 8,9$  an Stelle von  $\Delta 9,11$ ) ● XV = Seconeokadsuraninsäure-A,  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_4$

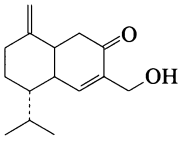
I–VIII aus *Illicium*-Arten

IX–XV aus *Kadsura*-Arten

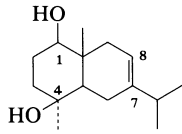
Desoxyschizandrin = Wuweizisu-A = Schizandrin-A

( $\pm$ )- $\gamma$ -Schizandrin = Wuweizisu-B = Schizandrin-B; diese Angabe trifft allerdings nicht mehr zu, da nach RUI et al. (29) Wuweizisu-B, ein Hauptlignan der Samen, dem ( $\pm$ )-Kadsuranin und  $\gamma$ -Schizandrin dem ( $\pm$ )-Isokadsuranin entsprechen. HIKINO et al. (27) nennen  $\gamma$ -Schizandrin racemische Form von ( $-$ )-Gomisin-L1-methylether. Da die richtige Schreibweise der Gattung *Schisandra* ist, soll im Folgenden für alle auf den Gattungsnamen basierten Trivialnamen die Schreibweise mit s, z. B. Schisandrin, verwendet werden.

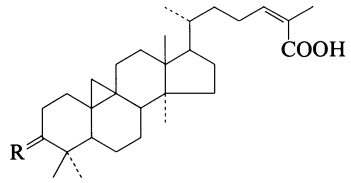
Die Lignane werden im Fruchteil der Pflanze nur in den Samen gebildet (26); Extraktion von Früchten, Samen oder Samenöl liefert dieselben Lignane; die Blüten und jungen Früchte sind frei von Lignanen; höchste Lignangehalte wurden im August–September beobachtet (26). Bemerkenswert ist die Tatsache, daß Importdroge aus Korea und China Schisandrin, Gomisin-A und -N als Hauptlignane enthielt, während in Japan geerntete Droge Schisandrin, Desoxyschizandrin, Gomisin-G und  $\gamma$ -Schizandrin als Hauptlignane enthielt (26). An den Untersuchungen der Lignane von Früchten und Samen beteiligten sich in jüngster Zeit vor allem japanische Forscher (30, 31). Charakteristisch für die bibenzocyclooctanoiden Lignane ist häufiges Vorkommen von Estern (vor allem Essig-, Angelica- und Benzoesäure) und von zahlreichen Stereoisomeren. Die freien Zucker von Wurzel, Stengel (Stamm) und Blatt sind dieselben; in Stengeln wurden Glucose, Fructose, Galaktose, Inosit und Mannit im molaren Verhältnis 1:1:0,13:0,16:0,04 beobachtet (32).



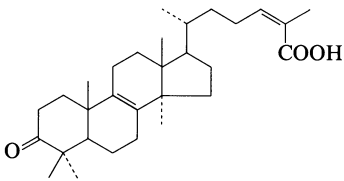
I



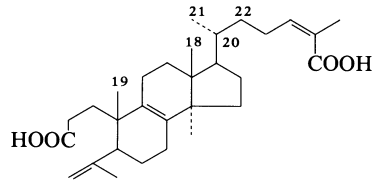
II



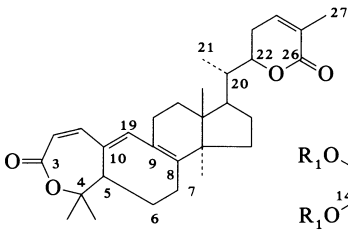
III



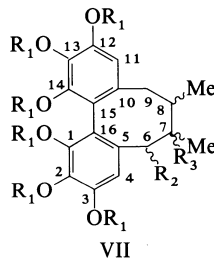
IV



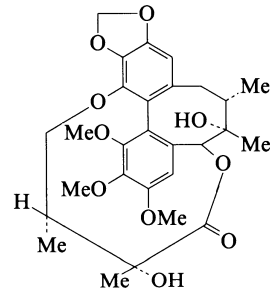
V



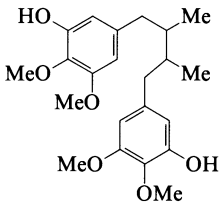
VI



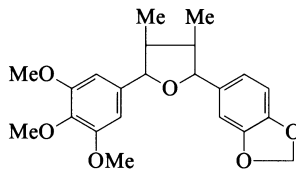
VII



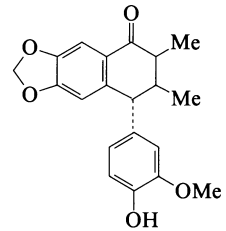
VIII



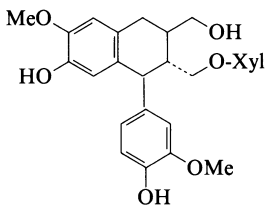
IX



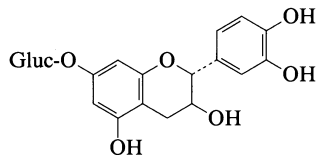
X



XI



XII



XIII

*Sch. grandiflora* (Indien) – Ganze Pflanzen lieferten PS, Cycloartenon und Schisandraflorin (33).

*Sch. henryi* (China; „Yi-Geng-Wu-Wei-Zi“) – Lignane Schisanhenol (34), Schisanhenrin und Schisantherin-B und Triterpene Schisantherin- und Kadsurasäure aus Früchten der Provinz Henan (35); ferner Enshicin, ein Aryltetralonlignan, aus Früchten von Pflanzen der Provinz Hubei, Distr. Enshi (35); aus Stengeln das tetrahydrofuranoide Lignan Henricin (36); Früchte lieferten ebenfalls die Wulignan-A1 und A2, Epiwulignan-A1 und Epischisandron (37).

*Sch. propinqua* (China) – Wurzeln und Stengel lieferten die euphanoiden Triterpene Anwuweizon- und Manwuweizinsäure (38); auch Epienshicin wurde aus dieser Art gewonnen (39).

*Sch. repanda* (S. et Z.) Radlk. (= *Schn. nigra* Maxim.; Japan) – Holzige Teile der Pflanze lieferten die Sesquiterpene Oplodiol und Schisandronol, die Cycloartanderivate Schisandron- und Schisandrolsäure, PS, Androsin (Formel Bd. III, S. 152), Isolariciresinolxylosid (Schisandrisid) und 4,7% Catechin-7-glucosid (40, 41).

*Sch. sphenanthera* (China) – Früchte lieferten die Schisantherine-A bis -E (42), sowie die Lignane Schisandron (43) und Ganschisandrin (44: gesammelt in der Provinz Gansu).

*Schisandra* spec. indet. – Früchte lieferten das tetrahydrofuranoide Lignan Chicanin (45) und zwei Triterpenlactone Schisanlacton-A und -B (46).

#### Literatur

- (1) K. YAKUSHIJIN et al., Chem. Pharm. Bull. 32, 11 (1984). ● (2) Eid., ibid. 31, 2879 (1983). ● (3) I. KOUNO et al., J. C. S. Perkin I 1988, 1537. ● (4) Eid., Chem. Pharm. Bull. 37, 1291 (1989). ● (5) C.-S. YANG et al., Tetrahedron Letters 29, 1165 (1988). ● (6) CHRISTINE A. WILLIAMS and W. J. HARVEY, Phytochemistry 21, 329 (1982). ● (7) E. WENKERT and C.-J. CHANG, J. Nat. Prod. 37, 641 (1974); S. MANABE et al., Tetrahedron 35, 1925 (1979); I. KOUNO et al., Tetrahedron Letters 24, 771 (1983). ● (8) M. SHIBUYA et al., Chem. Pharm. Bull. 26, 1671 (1978). ● (9) S. MORIMOTO et al., Phytochemistry 27, 907 (1988). ● (10) K. YAKUSHIJIN et al.,

Abb. 495. Einige Inhaltstoffe der Gattung *Schisandra* (*Schisandraceae*)

I = Schisandronol,  $C_{15}H_{22}O_2$  ● II = Oplodiol,  $C_{15}H_{26}O_2$  (bekannt aus der Araliacee *Oplonax japonicus*) ● III = Schisandronsäure,  $C_{30}H_{46}O_3$  (R = O), und Schisandrolsäure,  $C_{30}H_{48}O_3$  (R = H, OH) ● IV = Anwuweizonsäure,  $C_{30}H_{46}O_3$  ● V = Manwuweizinsäure,  $C_{30}H_{46}O_4$  ● VI = Schisanlacton-A,  $C_{30}H_{40}O_4$  ● VII = Bibenzocyclooctadienoide Lignane (Gomisine, Schisandrine, Schisantherine, Wuweizisu-C u. a.):  $R_1 = H, Me, -CH_2-$  oder Acyl;  $R_2 = H, OH$  oder Acyl;  $R_3 = H$  oder OH; [Acyl i. d. R. Acetyl, Angeloyl, Tigloyl oder Benzoyl] ● VIII = Gomisin-D,  $C_{28}H_{34}O_{10}$  ● IX = Pregomisin,  $C_{22}H_{30}O_6$  ● X = Henricin,  $C_{22}H_{26}O_6$  (im Ganschisandrin,  $C_{22}H_{28}O_5$ , sind beide Aryle Veratrylreste und im Chicanin,  $C_{20}H_{22}O_5$ , ist der Trimethoxyphenylrest durch einen Guajakyl[2-Methoxyphenol]rest ersetzt ● XI = Enshicin,  $C_{20}H_{20}O_5$  (im Wulignan-A1 ist  $O-CH_2-O$  ersetzt durch OH und OMe) ● XII = Schisandrisid,  $C_{25}H_{32}O_{10}$  ● XIII = (+)-Catechin-7-glucosid

IX = Bibenzylbutanoides Lignan

X = Tetrahydrofuranoide Lignane

XI und XII = Aryltetralinlignane

- Chem. Pharm. Bull. 28, 1951 (1980). ● (11) REBECCA B. WOLF, J. Nat. Prod. 49, 156 (1986). ● (12) L.-N. LI et al., *Planta Medica* 51, 297 (1985). ● (13) Eid., *ibid.* 54, 45 (1988). ● (14) J.-S. LIU et al., *Canad. J. Chem.* 67, 682 (1989). ● (15) L.-N. LI and X. HONG, *Planta Medica* 52, 492 (1986). ● (16) L. SHIDE et al., *Planta Medica* 54, 440 (1988). ● (17) Y.-P. CHEN et al., *Tetrahedron Letters* 1973, 4257; *Bull. Chem. Soc. Japan* 50, 1824 (1977). ● (18) N. OOKAWA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 29, 123 (1981). ● (19) K. KANGOURI et al., *Planta Medica* 55, 297 (1989). ● (20) L.-N. LI et al., *ibid.* 55, 300 (1989). ● (21) TAN RUI et al., *ibid.* 50, 414 (1984). ● (22) L.-N. LI and C. YONG, *ibid.* 52, 410 (1986). ● (23) J.-S. LIU and M. F. HUANG, *Nat. Prod. Updates* No. 4315 (1988). ● (24) L.-N. LI et al., *Planta Medica* 55, 294 (1989). ● (25) J.-S. LIU et al., *Nat. Prod. Updates* No. 4989 (1988). ● (26) K. NAKAJIMA et al., *Quantitative analysis of lignans in the fruits of Schizandra chinensis Baill. by HPLC chromatography*, *J. Pharm. Soc. Japan* 103, 743–749 (1983). ● (27) H. HIKINO et al., *Antibepatoxic actions of lignoids from Schizandra chinensis fruits*, *Planta Medica* 50, 213–218 (1984): Von den Hauptlignanen der Droge hatten im Tierversuch Gomisin-A und -N,  $\gamma$ -Schisandrin und Wuweizisu-C gute Leberschutzwirkung. ● (28) L. I. SAMOYLENKO and N. I. SUPRUNOV, *The content of lignans in Schizandra chinensis (Turcz.) Baill.*, *Rast. Resur.* 10, 75–81 (1974). ● (29) T. RUI et al., *Planta Medica* 52, 49 (1986). ● (30) H. TAGUCHI and Y. IKEYA, *Chem. Pharm. Bull.* 23, 3296 (1975); 25, 364 (1977): Gomisine-A, -B, -C, -F, -G. ● (31) Y. IKEYA et al., *Tetrahedron Letters* 1976, 1359; Gomisin-D; *Chem. Pharm. Bull.* 26, 328, 682, 3257 (1978): Gomisin-H-ester und Schisandrin; Pregomisin und Gomisin-J; Gomisin-N und Tigloylgomisin-B; 27, 1576, 1583, 2536, 2695 (1979): Gomisin-H und Ester; Gomisin-J und Pregomisin; Angeloylgomisin-Q; Gomisin-E, -N, -O, Epigomisin-O; 28, 2414, 2422, 3557 (1980): Einteilung der 18 bekannten Fruchtlignane in 5 Gruppen; Gomisine-K1 bis -K3; Gomisin-P und sein Angelat; 30, 3202, 3207 (1982): 3 Gomisin-O-ester; Gomisin-R, Wuweizisu-C und Schisantherin-D; 36, 3974 (1988): Gomisin-S und -T; *Phytochemistry* 27, 569 (1988): Isoschisandrin. ● (32) Y. IRIKI et al., *Nippon Nogeikagaku Kaishi* 55, 1109 (1981). ● (33) B. TALAPATRA et al., *Indian J. Chem.* 21 B, 76 (1982). ● (34) J.-S. LIU et al., *Acta Chimica Sinica* 36, 193 (1978): Abstract auf S. 197. ● (35) J.-S. LIU et al., *Phytochemistry* 23, 1143 (1984): Und dort zitierte Literatur. ● (36) L.-N. LI and XUE HONG, *Planta Medica* 52, 493 (1986): Das Henricin ist auch dem Machilusin aus *Machilus japonicus (Lauraceae)* nächst verwandt. ● (37) J.-S. LIU et al., *Nat. Prod. Updates* No. 3995, 4990 (1988). ● (38) J.-S. LIU et al., *Canad. J. Chem.* 66, 414 (1988). ● (39) J.-S. LIU et al., *Nat. Prod. Updates* No. 4181 (1988). ● (40) K. TAKAHASHI and M. TAKANI, *Chem. Pharm. Bull.* 23, 538 (1975); 24, 2000 (1976). ● (41) Eid., *ibid.* 25, 3388 (1977); 27, 1423 (1979). ● (42) S.-D. FANG et al., *Acta Chim. Sinica* 33, 57 (1975); 34, 229 (1976): Schisantherine-A bis -E. ● (43) L.-N. LI and XUE HONG, *Planta Medica* 51, 217 (1985). ● (44) J.-M. YUE et al., *Phytochemistry* 28, 1774 (1989). ● (45) J.-S. LIU et al., *Canad. J. Chem.* 59, 1680 (1981). ● (46) Eid., *Tetrahedron Letters* 24, 2351, 2355 (1983).

#### Nachtrag (März 1990)

*Illicium*: Perikarp von *I. majus* lieferte die Sesquiterpenlactone Pseudomajucin,  $C_{15}H_{22}O_5$ , und sein Monoglucosid (1). Schöne ethnobotanisch-pharmakologische Arbeit über Sternanis und seine gefährliche Verfälschung, *I. verum* und *I. religiosum* (2).

*Kadsura*: Vier neue lanostenoide Triterpensäuren aus dem Stamm von *K. heteroclita*, 12 $\beta$ -Hydroxycoccinsäure, ihr 12-Epimer und die 12-Acetate dieser zwei Epimeren (3).

*Schizandra*: Isolation von Schisanhenol und Schisanhenolacetat aus Samen von *Sch. rubriflora* (4) und Trennung der neun bioaktiven Samenlignanoide dieser chinesischen Droge, Wuweizisu-C, (-)-Rubschisandrin, Rubschisantherin, Deso-

xyschisandrin, Schisanhenol, Schisanhenolacetat, Schishanol-B, Gomisin-O und Pregomisin (5). 9, 10, 19-Cyclolanostenoide Triterpensäure Ganwuweizinsäure aus *Scb. sphenanthera* (6).

#### Literatur

(1) I. KOUNO et al., Chem. Pharm. Bull. 37, 2427 (1989). ● (2) A. ZÄNGLEIN und W. SCHULTZE, *Illicium verum* – *Sternanis*, Z. Phytotherapie 10, 191–202 (1989). ● (3) L.-N. LI et al., Planta Medica 55, 548 (1989). ● (4) Y. W. LEE et al., J. Nat. Prod. 52, 706 (1989). ● (5) J. W. LEE et al., J. Chromatogr. 477, 434 (1989). ● (6) Y.-X. CUI et al., Magnetic Resonance in Chemistry 27, 998 (1989).

### Scrophulariaceae (Bd. VI, S. 343–386, 746–749, 787)

Die Familie liefert zahlreiche Arznei- und Zierpflanzen (1). Ihre Abgrenzung gegen Globulariaceen, Bignoniaceen, Gesneriaceen, Myoporaceen und einige weitere Tubifloren-Taxa ist unscharf, was zur Folge hat, daß Gattungen wie *Paulownia*, *Rehmannia* und Triben, wie die *Leucophylleae* mit etwa 12 Arten in den Gattungen *Eremogeton* (nur *E. grandiflorus*), *Taxonanthus* (nur *T. pringlei*) und *Leucophyllum* (2) verschiedenen Familien eingereiht wurden und werden.

Nektaruntersuchungen mit neuweltlichen Vertretern der *Antirrhineae* bestätigen die Annahme, daß bei den Scrophulariaceen die Nektarzusammensetzung eher bestäubungsökologisch als phylogenetisch bedingt ist: Sehr saccharosereicher (über 70% Saccharose) Nektar findet sich vorzüglich in Blüten, welche durch Vögel und durch langzungige Bienen (Honigbienen, Hummeln) bestäubt werden, und Blüten, welche hauptsächlich durch kurzzungige Bienen besucht werden, bilden Nektar mit 40–85% Hexosen (Glucose + Fructose) und entsprechend weniger Saccharose (3).

#### Chemische Merkmale (Abb. 496–499)

Neue phytochemische Ergebnisse sollen wie folgt besprochen werden. Einleitend werden einige allgemeine Bemerkungen zu den Stoffklassen IRIDOIDE, FLAVONOIDE, verbascosidähnliche PHENOLISCHE ESTERGLYKOSIDE, SAMENÖLE, CYANOGENE VERBINDUNGEN und zur Biologie der in der Familie reich vertretenen HALB- UND VOLLPARASITEN gebracht. Anschließend sollen einzelne Gattungen in alphabetischer Reihenfolge abgehandelt werden.

*Iridoide und iridoide Monoterpenalkaloide* (Abb. 496) — Viele Taxa wurden als iridoïdglykosidhaltig erkannt, und dabei auch zahlreiche neue Iridoïdglykoside entdeckt. Für die Familie sind Synthese und Speicherung der C<sub>9</sub>-Iridoide Aucubin und Catalpol und zahlreicher Derivate und Ester dieser Grundkörper charakteri-

stisch. Dazu kommen bei gewissen Sippen  $C_{10}$ -Iridoidglucoside wie Mussaenosid (ein Isomer von 8-Epiloganin), dessen Kaffeesäureester Ladrosid, Boschnaloid, Plantaren(al)osid, Stansiosid u. a. In den Gattungen *Castilleja* und *Penstemon* treten außerdem Verbindungen vom Typus der Valerianaceen-Iridoide, i.e. 1-Isovaleriansäureester-11-glykoside, auf. Recht auffällig ist auch die Tatsache, daß neben den verbreiteten 1-Glucosiden auch Bismonoglykoside und Bioside vorkommen, wobei als Zucker außer Glucose auch Rhamnose, Alloose, Galaktose, Xylose, Ribohexulose, 4-Desoxyaltriose, Cellobiose u. a. beobachtet wurden (4–6).

Secoiridoide Verbindungen konnten bisher in der Familie nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, wenn man von dem *Antirrhinum*-Naphthyrinidin (Bd. VI, S. 354) und einigen aus *Pedicularis olgae* isolierten Basen (Pedicularidin, Pedicularin, Pediculidin, Pediculinin; vgl. Bd. VI, S. 354 und Ref. [3a]) absieht; die Biogenese dieser Körper ist ungeklärt, und zudem sind die Strukturen der erwähnten *Pedicularis*-Alkaloide keineswegs bewiesen. Monoterpenoide Pyridine und Piperidine iridoider Herkunft scheinen vor allem bei den *Rhinanthoideae* verbreitet zu sein (3a, 5, 7, 8). Die Frage, ob Boschniakine mit Indicaen und Boschniakinsäure mit Plantaginon identisch sind (3a), scheint keineswegs definitiv geklärt zu sein; sie könnten auch Paare von 8-Epimeren darstellen (vgl. Ref. [18] sub *Plantaginaceae*). Indicaen aus *P. olgae* ist quartäres Indicaen oder Boschniakine (3a). Für die Familie neue iridoide Pseudoalkaloide sind Rhexifolin und Desoxyrhexifolin (7) aus der Gattung *Castilleja*, in welcher ebenfalls Cantleyin (9) beobachtet wurde. *Penstemon*-Blüten lieferten Boschniakine (8).

Wie bei anderen Tubifloren werden die Iridoide auch bei den Scrophulariaceen über 8-Epiloganin gebildet; darum kommen 8-Epiloganin und sein Isomer, das Mussaenosid (Ladrol) relativ häufig, allerdings meistens nur in geringen Mengen, vor. Interessante bisglucosidische Iridoide wurden vor kurzem in der verwandten Familie der *Acanthaceae* beobachtet; die Asystasioside-B bis -D sind 8-Epiloganinsäurederivate mit Glucose an OH-1 und an der 11-Carboxylgruppe; sie kommen zusammen mit dem Chlorhydrin Asystasiosid-E, 8-Epiloganin, Mussaenosid, Gardosidmethylester und Catalpol (Hauptglucosid) in *Asystasia bella* (= *Mackaya bella*) vor (9).

Für weitere Einzelheiten wird nach den im letzten Abschnitt besprochenen Gattungen verwiesen.

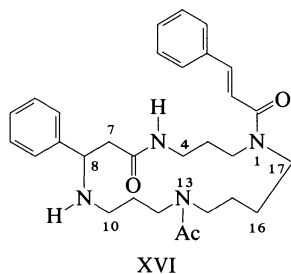
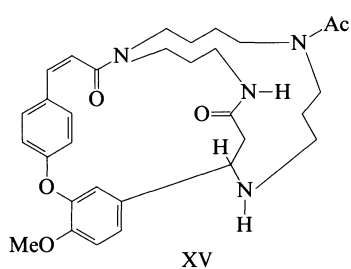
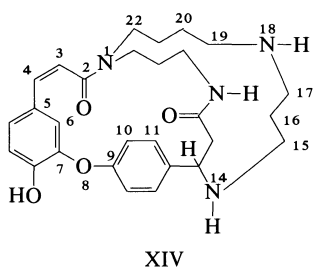
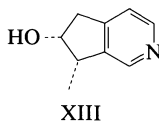
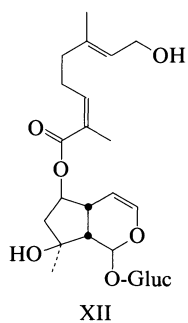
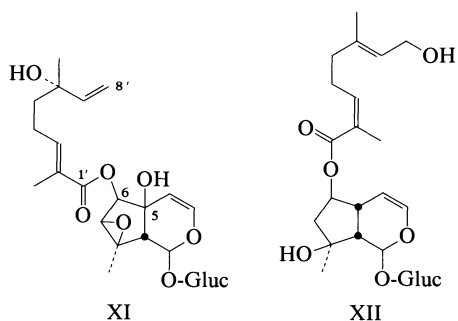
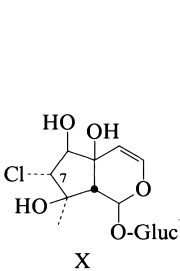
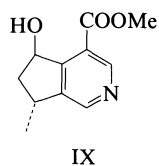
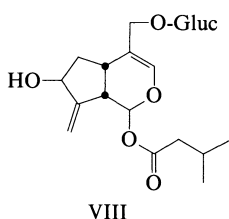
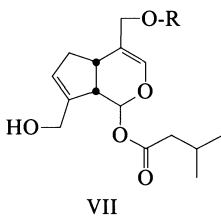
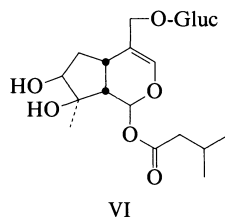
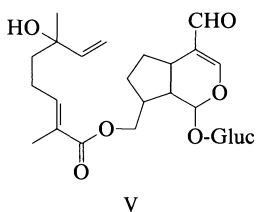
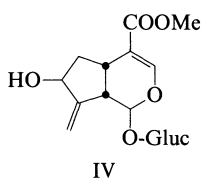
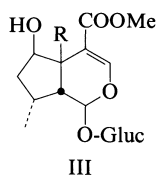
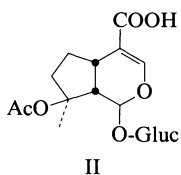
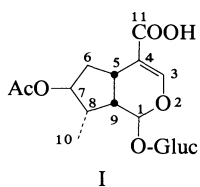
Zahlreiche phytophage Insekten ernähren sich von iridoidhaltigen Scrophulariaceen. Zu diesen gehören Raupen von Schmetterlingen aus den Nymphaliden-Gattungen *Anartia*, *Euphydryas*, *Junonia* und *Poladyras* und aus der Pterophoridaen-Gattung *Platiptilia* (*P. pica*), Larven und Imagines der Chrysomeliden-Gattung *Dibolia* (*Coleoptera*; z. B. *D. chelones*) und Raupen von *Tentredo grandis* (Blattwespen der Familie *Tentredinidae*). Einzelne der genannten Insekten-Taxa speichern selektiv gewisse Iridoidglykoside der Wirtspflanzen (z. B. Catalpol, Aucubin, Macfadienosid) und erwerben dadurch einen gegen bestimmte Predatoren recht wirksamen Schutz (10–14). Es wurde beobachtet, daß zur Speicherung des als Schutzstoff gegen Vögel höchst wirksamen Catalpols auch Catalpolester verwendbar sind; sie werden vor der Speicherung hydrolysiert (13). Für polyphage Herbivoren (*Lymantria dispar*, *Spodoptera eridania*) wirken Iridoidglykoside entwicklungshemmend und

fraßabschreckend (15). Kurzum, alles weist darauf hin, daß Iridoidspeicherung tatsächlich eine der vielen Möglichkeiten von Pflanzen darstellt, um artgefährdende allgemeine Ausnützung durch Herbivoren (und mutmaßlich auch phytopathogene Organismen) zu verhüten.

*Flavonoide Verbindungen* — Die Flavonoidmuster von 308 Tubifloren-Arten werden auf der Ebene der Aglyka durch die Flavone Ap, Lu und deren 6-OH-, 6-OMe- und 8-OH-Derivate beherrscht; in den Zellen liegen sie oft als 7-Glucoside oder 7-Glucuronide vor; auch Methylether von Ap und Lu sind häufig; 8-Hydroxyflavone kommen in gewissen Labiatengattungen vor, und wurden auch bei *Gratiola officinalis* und einigen *Veronica*-Arten beobachtet; 6-Hydroxy- und (oder) 6-Methoxy-Flavone sind bei den *Labiatae*, *Verbenaceae*, *Scrophulariaceae* (abgesehen von den *Rhinanthoideae*) und *Plantaginaceae* verbreitet, und scheinen bei den *Buddlejaceae* und *Globulariaceae* allgemein vorzukommen; bei den *Callitrichaceae* wurden, wie bei manchen Labiaten, Verbenaceen und Scrophulariaceen, nur 7-Glucuronide von Ap, Lu und Chrysoeriol beobachtet (16). Diesen Befunden fügen sich viele weitere Beobachtungen widerspruchlos ein, z. B. die Isolation von Scutellarein, Scutellarin und Scutellarein-7-methylether aus Frischblättern von *Scoparia dulcis* und von Diosmetin und der Lu- und Diosmetin-7-glucuronide aus Frischblättern von *Stemodia viscosa* (17). Vgl. ferner bei *Veronica* s.l. im letzten Abschnitt.

*Verbascosidähnliche Esterglucoside* (= polyphenolische Esterglykoside = „Tubiflorengerbstoffe“ p.p.: Vgl. Bd. VI, S. 363–364; ferner Tabelle 204) — Man weiß gegenwärtig mit Sicherheit, daß die gerbstoffartigen Verbindungen der Familie zu den Estern und Depsiden der Kaffeesäure (vgl. Bd. VI, S. 359–361) gehören, und daß — wie bei anderen Vertretern der **Tubiflorae** (vgl. Bd. V, S. 250–252; Bd. VII, S. 299; Bd. VIII, S. 138, 163, 518, 606, und in diesem Bande bei den Oleaceen, Orobanchaceen und Verbenaceen) — verbascosidähnliche Verbindungen die bei vielen Taxa vorherrschenden polyphenolischen Verbindungen sind. Diese Behauptung soll durch einige Beobachtungen aus jüngster Zeit belegt werden. Aus *Calceolaria ascendens* von Chile wurden Verbascosid, Forsythosid-A und Calceolariosid-E (18) und aus *C. hypericina* Verbascosid und die Calceolarioside-A bis -D (19) isoliert; beide Taxa lieferten auch Cyclohexanolderivate (Rengyol, Isorengyol) und entsprechendes Cyclohexanon (Rengyoxid) (18), resp. Halleridon (19); außerdem enthielt frisches Kraut von *C. hypericina* auch Naringenin-4'-methylether und Taxifolin (19). Aus frischen Blättern von *Digitalis purpurea* wurden Calceolariosid-A und -B, Forsythiasid und Purpureasid-A und -B gewonnen; Calluskulturen lieferten zusätzlich Verbascosid und Purpureasid-C (20). Blätter von *Digitalis grandiflora* und *lutea* lieferten Lugrandosid (21). Kraut von *Euphrasia rostkoviana* lieferte Leucosceptrosid-A ([22]; ursprünglich als Eukovosid beschrieben [23]). *Monochasma savatieri* enthielt neben den Iridoiden Catalpol, Bartsiosid, Aucubin, 8-Acetylmussaenosidsäure und 7-Acetyl-8-epiloganinsäure (25) Verbascosid (= Acteosid) und Dehydroacteosid (24). Aus Blättern von *Paulownia tomentosa* wurden Verbascosid und Isoverbascosid gewonnen (26), und ihre Rinde lieferte Coniferin, Syringin und Verbascosid (27). Aus trockenem Kraut von *Phtheirospermum japonicum* wurden die Iridoide Aucubin, Plantaren(al)osid und Geniposidinsäure und gegen 2% Verbas-

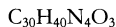




cosid und geringere Mengen Forsythosid-B, Leucosceptrosid-A, Martyn(i)osid und Phtheirospermosid isoliert (28). Getrocknete Wurzeln der chinesischen *Scrophularia ningpoensis* lieferten Harpagid, Harpagosid, einen Diester des Catalpol-6-rhamnosids, ein Iridoidglykon und Angorosid-C (29). Aus getrockneten Wurzeln von *S. scopolii* var. *scopolii* (Türkei) konnten Verbascosid und die Angoroside-A bis -C isoliert werden; Hauptpolyphenol war Verbascosid (30). Ganze Pflanzen von *Veronica bellidioides* lieferten Ehrenosid (31). Auch die den Scrophulariaceen nächst verwandten *Buddlejaceae* produzieren reichlich polyphenolische Esterglykoside; frische Blätter von *Buddleja globosa* lieferten Aucubin, Catalpol, Catalposid, 6-*p*-Methoxycinnamoylaucubin und Linarin und 0,3% Verbascosid + Echinacosid; gleiche Bestandteile konnten für Frischblätter von *B. officinalis* und ähnliche (Ausnahme Linarin) für getrocknete Wurzeln von *B. americana* nachgewiesen werden (32). Getrocknete Blätter von *B. davidii* lieferten Acacetin-7-rutinosid und reichlich Martyn(i)osid (33). Interessant sind Beobachtungen mit der chinesisch-japanischen Heilpflanze *Rehmannia glutinosa*; frische, catalpolreiche Wurzeln der in Japan kultivierten var. *purpurea* beginnen nach *Pseudomonas*-Infektion reichlich Verbascosid und Purpureasid-C zu bilden und gleichzeitig die Iridoide abzubauen; in diesem Falle sind die antibiotisch aktiven verbascosidähnlichen Polyphenole als Phytoalexine zu betrachten (34); auch aus Blättern angelegte Calluskulturen bildeten reichlich Verbascosid, Forsythiasid und Purpureasid-A und -B (34). Andere Ergebnisse zeitigte die Untersuchung von chinesischer (angeblich von var. *hueichingensis* stammend) und japanischer (aus japanischen Kulturen von var. *purpurea*) Handelsdroge REHMANNIAE RADIX; die fleischige Wurzel ist in Japan als „Jio“ bekannt und wird in zwei Drogen-Qualitäten gehandelt: getrocknete Wurzeln („Kan-jio“) und vor dem Trocknen gedämpfte Wurzeln („Juku-jio“); 100 kg chinesische Droge vom Typ „Juku-jio“ lieferten in geringen Mengen 8 Kaffeesäureesterglykoside, nämlich Verbascosid, Isoacteosid, Purpureasid-C, Echinacosid, die Cistanoside-A und -F und die neuen Körper Jionosid-A1 und Jionosid-B1; mengenmäßig überwiegt Verbascosid (1,66 g = 17 ppm!) (35); japanische Droge vom Typus „Kan-jio“

Abb. 496. Einige C<sub>10</sub>- und C<sub>9</sub>-Iridoide und Sperminalkaloide der *Scrophulariaceae*

I = 8-Epiloganinsäure-7-acetat ● II = Mussaenosidsäure-8-acetat (= 11-Demethylmussaenosid-8-acetat) ● III = Penstemosid (= Pediculariosid) mit R = OH und Penstemonosid (= 8-Epidihydrocornin) mit R = H ● IV = Gardosidmethylester ● V = Lamouroxid, C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>O<sub>11</sub>, aus *Lamouroxia multifida* (ohne Stereochemie) ● VI = 8-Epivalerosidatum (gegenüber Bd. VI, S. 641 korrigierte Struktur) ● VII = Penstemid (R = Gluc), Serrulosid (R = 3-Ketoglucose = Ribohexulose) und Serrulatosid (R = Biose Gluc + 4-Desoxyaltrose) ● VIII = Serrulatosid ● IX = Rhexifolin, C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> ● X = Linariosid ● XI = Kickxiosid (= Linaloolsäureester von Antirt[h]inosid) ● XII = Nemorosid ● XIII = Venoterpin (= Gentialutin [3a]) ● XIV = Chaenorpin aus *Chaenorrbinum minus* ● XV = Chaenor(r)hin, C<sub>31</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>, aus *Chaenorrbinum origanifolium* ● XVI = Verbascenin,



I–IX = C<sub>10</sub>-Iridoide

X–XIII = C<sub>9</sub>-Iridoide

XIV–XVI = Sperminalkaloide

XIII ist möglicherweise identisch mit Leptor(h)ab(d)in

lieferte 14 phenolische Glykoside, worunter die neuen Körper Jionoside-A2, -B2 und -C bis -E und Verbascosid, 2-Acetylacteosid, Isoacteosid, Leucosceptrosid-A, Martyn(i)osid, Purpureosid-C und Cistanosid-F (36); auch hier war Verbascosid (= Acteosid) Hauptpolyphenol. Da aus beiden Drogen nur relativ geringe Mengen derartiger Verbindungen erhalten wurden, ist Phytoalexinnatur dieser Phenole keineswegs auszuschließen (Bildung während dem Trocknen; geringer Prozentsatz infektierter Wurzeln in der Droge). Allgemein gilt, daß die verbascosidähnlichen phenolischen Esterglykoside vielseitige biologische Wirkungen entfalten können, welche von antibiotischen und „antifeedant“ bis zu immunodepressiven Eigenschaften reichen (18–36). Ein Blick auf Tabelle 204 zeigt, daß der Grundkörper Calceolariosid-A in der Familie in mannigfaltiger Weise variiert wird. Die Zahl der bisher bekannt gewordenen Varianten dürfte nur einen kleinen Teil der tatsächlich realisierten darstellen.

*Samenöle* — Scrophulariaceensamen speichern Eiweiß (10–30%) und fettes Öl (10–40%) (JONES-EARLE 1966; BARCLAY-EARLE 1974, l. c. Bd. VII, S. 17, 18): Arten der Gattungen *Antirrhinum*, *Bellardia*, *Collinsia*, *Digitalis*, *Escobedia*, *Linaria*, *Mimulus*, *Pedicularis*, *Penstemon*, *Scrophularia*, *Seymeria*, *Verbascum* und *Veronica* untersucht. In der Gattung *Scrophularia* (*S. canina*, *grayana*, *koraiensis*, *lanceolata*, *mariandica*, *michoniana*) enthalten die Samen 1–4%  $\gamma$ -Linolensäure (= 4–10% der Totalfettsäuren); die Ölgehalte bewegten sich zwischen 25 und 45% (37). Samen von *Sopubia delphinifolia* enthielten 11% Öl; die Fettsäuren waren in folgendem Verhältnis vorhanden: 16:0 32%; 18:0 16%; 18:1 27%; 18:2 6%; ferner etwa 20% Palmitölsäure (38). Samen von *Verbascum thapsus* enthielten 30% Öl mit Linolsäure als Hauptfettsäure und PS im Unverseifbaren; das Öl enthielt auch nicht identifizierte Hydroxyfettsäuren und aus den Samen wurde auch Saccharose isoliert (39); Samen von *V. phlomooides* lieferten 37% und solche von *V. thapsiforme* 20% Öl; in beiden Fällen war über 70% Linolsäure vorhanden (40).

*Einige Bemerkungen zu den Halbparasiten der Familie* (vgl. dazu Bd. VII, S. 162–170) — *Striga asiatica*, welche in erster Linie auf Gräsern schmarozt, reagiert mit Samenkeimung auf Lacton-Stimuli (Strigol [41, 42], Dihydroparthenolid, Desacetylconfertiflorin und andere Compositen-Lactone [43]); es handelt sich dabei um Sekundärstoffe, welche nicht aus Wirtspflanzen stammen und dementsprechend für die allelopathischen Beziehungen zwischen Wirtspflanze und Parasit in der Natur kaum von großer Bedeutung sein dürften. In jüngster Zeit gelang die Isolation von Stimulatoren der Keimung und Haustoriumbildung aus Wurzeln von *Sorghum*-Pflanzen; es handelt sich um alkenylierte Hydrochinonderivate, die leicht zu entsprechenden unwirksamen *p*-Benzochinonen oxidiert werden; eindeutig identifiziert ist das Sorgoleon-358 und dessen reduzierte und aktive Hydrochinon-Form (44, 45). Im Falle von *Agalinis*-Arten (z. B. *A. purpurea*), welche Leguminosen befallen, wurden Xenognosin und Soyasapogenol-B als Haustorium-induktoren ermittelt (41).

Mit der Halbparasiten-Gattung *Castilleja* konnte gezeigt werden, daß die Alkaloidführung durch die Wirtspflanzen geprägt wird (vgl. Tabelle 205), wenn man von den pflanzeigenen iridoiden Monoterpenbasen, welche einzelne Taxa bilden,

absieht (46). Man darf wohl annehmen, daß die für *Leptorhabdos parviflora* nachgewiesenen Chinolizidine (Bd. VI, S. 355) ebenfalls aus einer Wirtspflanze aus der Familie der *Leguminosae* stammten.

*Cyanogene Verbindungen* — Nach MCBARRON (47) war *Veronica persica* schwach cyanogen. GIBBS (48) beobachtete Cyanogenese bei Blättern von *Linaria bipartita*. Frische Blätter von *Mecardonia dianthera* waren stark cyanogen (49).

*Inhaltstoffe einzelner Taxa* — N. B. Iridoidglykoside werden oft nur dann namentlich aufgeführt, wenn sie neu sind, d. h. in Ref. [5] noch nicht erwähnt wurden.

*Anarrhinum*: *A. orientale*, ein Antidiabeticum Saudi-Arabiens, lieferte 2 Antirrhinostester (50).

*Angelonia*: Aus Blättern Methylether von Scutellarein, verschiedene Q- und K-Dimethylether, Baicalein und Angeflorin (= 7-Glucosid von Scutellarein-7,4'-dimethylether) und viel Mannit (51).

*Antirrhinum*: In Blüten von *A. orontium* kommen die Aurone Aureusin und Bracteatin-6-glucosid vor (52); Anatomie des Krautes (53); aus frischem Kraut der var. *calycinum* Aucubin, Macfadienosid und Calycinosid (= 5-Glucosylmacfadienosid) isoliert (54). ● *A. hispanicum*, *molle* und *mollissimum* enthalten als quartäre Basen 0,002–0,02% Cholin und am Beginn der Blütezeit 4-Methyl-2,6-naphthyridin (vgl. Bd. VI, S. 354); vasicinartige Alkaloide fehlen; Base  $C_{16}H_{13}N_2O_2$  isoliert (55). ● Alkane der Cuticula und der Chloroplasten der Blätter von *A. majus* (55a).

*Aptosimum spinescens* von Südafrika lieferte 8 furofuranoide Lignane, worunter Piperitol, Spinescin, Aptosimol und Aptosimon (56, 57).

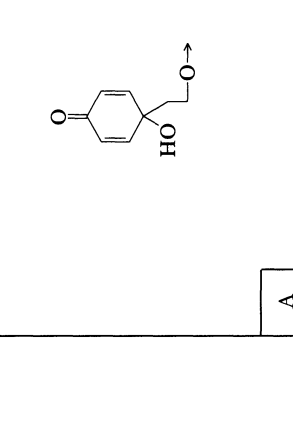
*Aragoa lucidula*, ein Strauch der Anden Venezuelas, lieferte Zimtsäure und die Methylester von Zimtsäure und Di- und Trimethoxyzimtsäure (58).

*Aureolaria*: 5,2% Iridoide im Kraut von *A. flava*, wovon ca. 60% Aucubin, 21% Gardosidmethylester, 28% Acetylharpagid und wenig 8-Epiloganin; Schmetterlinge von auf *A. f.* aufgewachsenen Raupen von *Euphydryas phaeton oxarckae* enthielten im Mittel 0,42% Aucubin; *E. phaeton phaeton* von *Chelone glabra* enthielt, wie die Wirtspflanze, das als Deterrens wirksamere Catalpol (59). ● Blätter von *A. virginica* enthielten Ap, Ap-7-gluc, K-3-rham, Quercitrin und Q-3-arab (60).

*Bacopa*: Weitere Untersuchungen mit Saponinen und Sapogeninen der Dammaran-Reihe von *Bacopa monnieri*: Bacoside-A, Bacogenine, Ebelinlacton, Jujubogenin und Pseudojujubogenin (61).

*Bellardia trixago* (= *Bartsia trixago*) enthielt je nach Herkunft der Populationen viel azyklische (Geranylgeraniol), monozyklische (Trixagol mit Retinanskelett) oder dizyklische (Labdadienol-Derivate) DI (63); die Trixagol-Populationen lieferten gleichzeitig zahlreiche Trixagolderivate, worunter Ester, Isotrixagol und Dinortrixagol (62); ferner wurden die Sesquiterpene Caryophyllen und Longifolen und Tetra- und Pentamethylether von 6-OH- und 6,8-Di-OH-Ap und 6,8-Di-OH-Lu (62) isoliert. Isotrixagol (= Helipterol) ist übrigens auch von *Helipterum venustum* (*Compositae*) bekannt (64). Aucubin und 6-Desoxyaucubin (= Bartsiosid) sind Hauptiridoide dieser Sippe (65).

Tabelle 204. Einige von Scrophulariaceen bekannt gewordene polyphenolische Esterglykoside (= verbascosidähnliche Verbindungen)

Von Scrophulariaceen bekannte Varianten	Weitere Zucker an der Glucose	Modifikation des Kaffeesäure-Anteils	Modifikation des Dopao <sup>(b)</sup> -Anteils
Verbascosid (= Acteosid) <sup>(c)</sup> Isoacteosid (= Isoverbascosid) Dehydroacteosid Calceolariosid-B Calceolariosid-C Calceolariosid-D Calceolariosid-E Forsythosid-A (= Forsythiasid) Forsythosid-B Purpureosid-A Purpureosid-B Purpureosid-C	3-Rham 3-Rham 3-Rham - 6-Xyl - 3-Apiosyl 3-Rham 3-Rham; 6-Apiosyl 3-Gluc 3-Gluc; 6-Rham 3-Rham; 6-Gal	- mit OH-6 verknüpft - mit OH-6 verknüpft - mit OH-6 verknüpft - - - - - -	- - $\Delta\alpha, \beta$ - - ersetzt durch A - - - - -
 <p>Calceolariosid-A (a)</p>			

Lugrandosid					
Leucosceptrosid-A	6-Gluc				
Martyn(i)osid	3-Rham	3''-Methylether (d)			
Phtheirospermosid	3-Rham	3''-Methylether			4'-Methylether
Angorosid-A	3-Rham; 6-Arab	4''-Methylether (e)			
Angorosid-B	3-Rham; 6-Arab				4'-Methylether
Angorosid-C	3-Rham; 6-Arab	3''-Methylether			4'-Methylether
Ehrenosid	2-Arab; 3-Rham				
Echinacosid	3-Rham; 6-Gluc				
Cistanosid-A	3-Rham; 6-Gluc				3'-Methylether
Cistanosid-F	3-Rham				fehlt
Jionosid-A1 und -A2	3-Rham; 6-Gal	3''-Methylether (f)			
Jionosid-B1 und -B2	3-Rham; 6-Gal	3''-Methylether (f)			4'-Methylether
Jionosid-C	3-Rham				Phenylethylalkohol
Jionosid-D	3-Rham				4'-Methylether
Jionosid-E	3-Rham; 6-Gal				
Orobanchosid	2-Rham	<i>p</i> -Cumaroyl			
					β-OH-Derivat

a) Derhamnosylverbascosid = Derhamnosylacteosid

b) 3,4-Dihydroxyphenylethylalkohol = 3-Hydroxytyrosol

c) Auch das 2-Acetyl-Derivat von Scrophulariaceen bekannt

d) Ferulasäure

e) Isoferulasäure

f) *trans*- und *cis*-Form

Tabelle 205. Durch *Castilleja*-Taxa aus Wirtspflanzen aufgenommene Alkaloide (46)

<i>Castilleja</i> -Taxon	Wirtspflanze	Alkaloide	
		In Wirtspflanzen	In <i>Castilleja</i>
<i>C. linearifolia</i>	<i>Lupinus bakeri</i>	5 Chinolizidine	Gleiche Alkaloide
<i>C. miniata</i>	<i>Artemisia</i> spec. <i>Thermopsis montana</i>	Keine Viel N-Methylcytisin + 4 weitere Chinolizidine	Keine Gleiche Alkaloide
<i>C. miniata</i> aff. <i>rhexifolia</i>	<i>Senecio atratus</i>	Sarracin u. 7- und 9-Angeloylplatynecine	Gleiche Alkaloide
<i>C. miniata</i> aff. <i>rhexifolia</i>	<i>Antennaria anaphaloides</i>	Keine	Keine
<i>C. rhexifolia</i>	<i>Senecio triangularis</i>	Senecionin und sein N-Oxid	Gleiche Alkaloide
<i>C. rhexifolia</i>	?	?	Keine Alkaloide
<i>C. sulphurea</i>	<i>Senecio atratus</i>	Sarracin + Angeloylplatynecine	Gleiche Alkaloide
<i>C. sulphurea</i>	<i>Lupinus argenteus</i>	Verschiedene Chinolizidine	Gleiche Alkaloide
<i>C. sulphurea</i>	<i>Senecio triangularis</i>	Viel Senecionin	Viel Senecionin

*Besseya*: *B. alpina* und *plantaginea* sind u. a. Wirtspflanzen von *Euphydryas anicia*; sie enthalten reichlich Catalpol und Catalpolester, worunter Isovanilloylcatalpol; Aucubin war nur in *B. alpina* reichlich vorhanden, und 8-Epiloganinsäure und Mussaenosid wurden nur bei *B. plantaginea* beobachtet; bei beiden Arten war Verbascosid nicht nachweisbar (66); Schmetterlinge enthielten je nach Futterpflanze ihrer Raupen reichlich Catalpol oder reichlich Aucubin (67).

*Calceolaria*: In der Gattung scheinen Drüsenhaarexkrete mit DI der Abietan- und Pimaran-Reihe verbreitet zu sein; *C. ascendens* (68), *foliosa* (69), *glandulosa* (70); Blätter von *C. integrifolia* (71) lieferten reichlich Dunnion (vgl. Bd. VIII, S. 518), und bei *C. chelidonioides*, *irazuensis* und *tripartita* (= *C. scabiosifolia*) wurden Monobis Trimethylether von K, Q, Herbacetin, Gossypetin, Ap und Isoscutellarein in den Drüsenexudaten beobachtet (72).

*Castilleja*: Verschiedene Arten sind Futterpflanzen der Raupen von *Euphydryas anicia* und *Platyptilia* (= *Ablyptilia*) *pica*; darum wurden sie auf Alkaloide ([46]; Tabelle 205; [66]) und Iridoide untersucht; fast allgemein wurde viel Aucubin, Catalpol und Penstemonosid (73) beobachtet; daneben kommen Catalpolderivate, 8-Epiloganin und weitere Iridoidglucoside häufig vor; in Samen ist bei den meisten Arten die iridoide Pyridinbase Rhexifolin Hauptalkaloid (73). Untersucht wurden *C. integra* und *lineariifolia* ([66]: beide enthielten auch Verbascosid und die Iridoide Adoxosid und Adoxosidsäure, und *C. integra* auch Macfadienosid), *C. hispida* var. *acuta*, *C. occidentalis*, *rhexifolia* und *sulphurea* (73), *C. wightii* ([74]: auch Verbascosid; daneben die Iridoide Mussaenosid, Bartsiosid und Cinnamoylmelittosid), *C. miniata* und *C. rhexifolia* aff. *miniata* ([75]: viele Iridoide, u. a. 6-Desoxycatalpol) und *C. rhexifolia* ([76]: Aucubin, Catalpol und Penstemonosid, das 8-Epimer von Dihydrocornin aus Blütenständen; Penstemonosid ist leicht in Rhexifolin transformierbar).

*Celsia*: Mit *Verbascum* nächst verwandt; *C. coromandeliana* lieferte die Saponine Celsiosid-I bis -III mit den Oleadientetrolen Celsiogenin-A bis -C als Sapogeninen (77).

*Conobea*: Blätter von *C. scorparioides* lieferten 0,6% etherisches Öl mit etwa 10% Cymol und 65% Thymol (78).

*Cymbochasma*: Ap-7-gluc, Ap-7-glucuronid und Catalpol aus *C. borysthenea* (= *Cymbaria borysthenea*) (79).

*Digitalis* (inkl. *Isoplexis*): Die Anthrachinon-Spektren von Blatt und Wurzeln von vielen Arten wurden genau untersucht (80); Wurzeln von *D. orientalis* lieferten 10 Anthrachinone (81); aus Wurzeln türkischer *D. davisiana* wurden 11 Anthrachinone, worunter Ziganein, isoliert (82); Wurzeln und Blätter von *D. schischkinii* (gesammelt in Anatolien, Zigana-Berg) lieferten Ziganein (1,5-Dihydroxy-3-methylantrachinon), einen Ziganeinmonomethylether und weitere Anthrachinone, und aus Blättern wurden gleichzeitig die Flavonaglyka Ap, Lu, 6-OMe-Lu, Dinatin und Pectolarigenin erhalten (83). Weitere Untersuchungen waren vorzüglich den Flavonoidmustern, den Cardenoliden und weiteren Steroiden gewidmet; es seien beispielsweise erwähnt: *D. cariensis* (84), *D. ciliata* (85), *D. ferruginea* (86), *D. lanata* (87), *D. lutea* (88), *D. orientalis* (89), *D. purpurea* ([90]: Flavone; [91]: Phytosterine; [92]: Cyclohexanone), *D. schischkinii* (93), *D. thapsi* (94, 95), *D. trojana* (89), *D. vi-*



*ridiflora* (89) und F<sub>1</sub>-Hybriden von *D. heywoodii* mit 10 anderen Arten ([95a]: Cardenolidmuster der Blätter). Auch die Untergattung *Isoplexis* (= Genus *Isoplexis*) wurde weiterbearbeitet. Blätter von *Isoplexis* (= *Digitalis*) *canariensis* var. *tomentosa* lieferten ein Cyclohexanondiol (1-Oxo-4-hydroxy-4-hydroxyethylcyclohexan; vermutlich identisch mit entsprechendem *D. purpurea*-Körper [91]), zwei entsprechende Cyclohexantriole (1 $\alpha$ , und 1 $\beta$ , 4-Dihydroxy-4-hydroxyethylcyclohexan = Isorengyol und Rengyol) und Halleridon (96), und Blüten enthielten Glucuronide von Ap und Lu, Digitolutein und ein Anthrachinonglykosid (97). Blätter von *Isoplexis chalcantha* (Endemit von Gran Canaria) lieferten drei Uzarigenin-3-glykoside, die 7-Glucoside von Ap und Lu und Solidrosid (98) und die gleichen zwei epimeren Solidrosidderivate (Rengyol und Isorengyol) wie *Isoplexis canariensis* (99). *Isoplexis sceptrum* (= *Digitalis sceptrum*) lieferte noch die Steroidsapogenine Funchaligenin und Crestagenin (100). Die Struktur des Sceptrumgenins wurde durch Synthese bewiesen (101).

*Diplacus*: *D. aurantiacus* (= *Mimulus aurantiacus*), ein harziger Strauch Californiens, hat ein Blattharz mit viel 6-geranylierten Flavanonen und Flavanonolen (z. B. Diplacon, Diplacol, Mimulon); auch ein prenyliertes  $\alpha$ -Pyron wurde isoliert (102).

*Dodartia*: Mussaenosid aus Kraut von *D. orientalis* (103).

*Euphrasia* (vide auch *Odontites*): Aucubin scheint in der Gattung allgemein verbreitet zu sein (104, 105); es wird von weiteren Iridoiden begleitet, worunter Euphrosid (105, 106), Eurostosid (105, 107), Ixorosid, Mussaenosid, Plantarenaloid und Boschn(i)aloid (105); *E. rostkoviana* lieferte auch 7,8-Dihydrogeniposid (= Adoxosid [Bd. VIII, S. 26]) und Aucubin-10-*p*-hydroxycinnamat (107). Für *E. stricta* und *E. cuspidata* siehe Ref. [6] und für verbascosidähnliche Esterglykoside Ref. [105]. *E. rostkoviana* lieferte auch ein Neolignanglucosid (108).

*Halleria*: Aus getrockneten Blättern von *H. lucida*, einem Strauch Afrikas, wurden 0,16% Halleron und 0,26% Halleridon gewonnen (109), und Frischblätter lieferten zusätzlich Rengyoxid, Rutin, Verbascosid und Lu-5-gluc (110); letzteres scheint Hauptglucosid der Blätter zu sein und entspricht dem aus Samen von *Galega officinalis* bekannten Galuteolin (111); Stengel lieferten wenig Isorengyol (110); die Stereostruktur des Halleridons wurde mit Material aus Frischblättern von *Cornus controversa* ermittelt (112). Vgl. Abb. 497.

*Keckiella*: Von *Penstemon* abgespaltene Gattung mit 7 Arten; Untersuchung der Blütenanthocyane (113) und der Flavonoid-Aglyka in hydrolysierten Blattextrakten ([114]; Lu + 6-OH-Lu bei 5 Arten, nur Lu bei *K. cordifolia* und allein K und Q bei *K. ternata*).

*Lafuentea rotundifolia*, ein Endemit Spaniens, lieferte 0,15% Cumarin, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (115).

*Lamourouxia*: Mittel- bis südamerikanische Gattung; Kraut von *L. multifida* von Mexico lieferte Verbascosid und das neue Iridoidglucosid Lamouroxid (116).

*Lancea*: *L. tibetica* lieferte Oleanolsäure und die Lignane Phillygenol und sein 4''-Xyloglucosid (= Lantibesid) (117).

*Lathraea*: Die Gattung wird am besten zu den Scrophulariaceen gerechnet (118); *L. squamaria* lieferte Aucubin und Mannit; ferner nachgewiesen ein Aucubinester

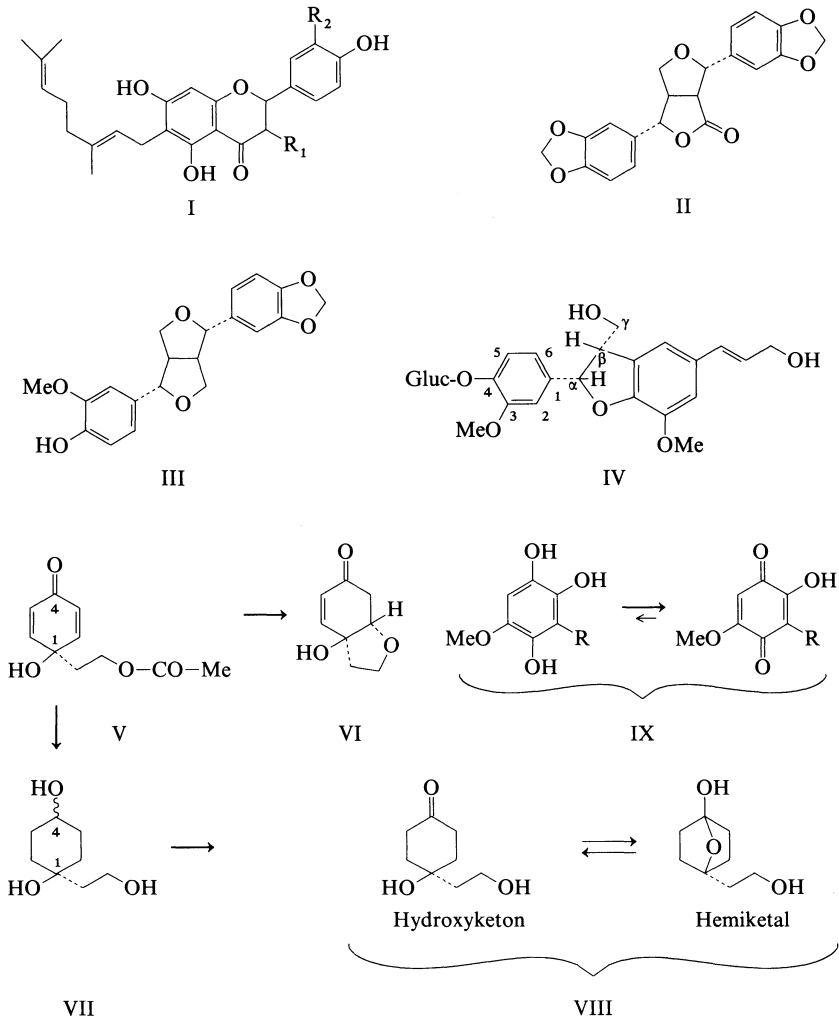


Abb. 497. Einige Flavonoide, Lignane und 1-hydroxy-1-hydroxyethyl-cyclohexanoide Verbindungen der *Scrophulariaceae*

I = Flavanonderivate Diplacol ( $R_1 = R_2 = \text{OH}$ ), Diplacon ( $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{OH}$ ) und Mimulon ( $R_1 = R_2 = \text{H}$ ) aus *Diplacus* (*Mimulus*) *aurantiacus* ● II = Aptosimon aus *Aptosimum spinescens* ● III = Regiomontanin aus *Leucophyllum texanum* ● IV = Dehydro-diconiferylalkohol-4 $\beta$ -glucosid aus *Euphrasia rostkoviana* ● V = Halleron,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$  ● VI = Halleridon,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$  ● VII = Isorengyol (4 $\alpha$ -OH) und Rengyol (4 $\beta$ -OH) ● VIII = Rengyoxid (zwei tautomere Formen) ● IX = Aus *Sorghum bicolor* isolierter Signalstoff für Keimung und Haustoriumbildung von *Striga asiatica*: Sorgeolone (aktive Form ist das Hydrochinon, nicht das *p*-Benzochinon): R ist eine Alkenylkette, im Sorgeolon-358  $\text{C}_{15}\text{H}_{28}$  mit  $\Delta 8',11',14'$

V–VIII: Von den Gattungen *Calceolaria*, *Digitalis* s.l. und *Halleria* bekannt

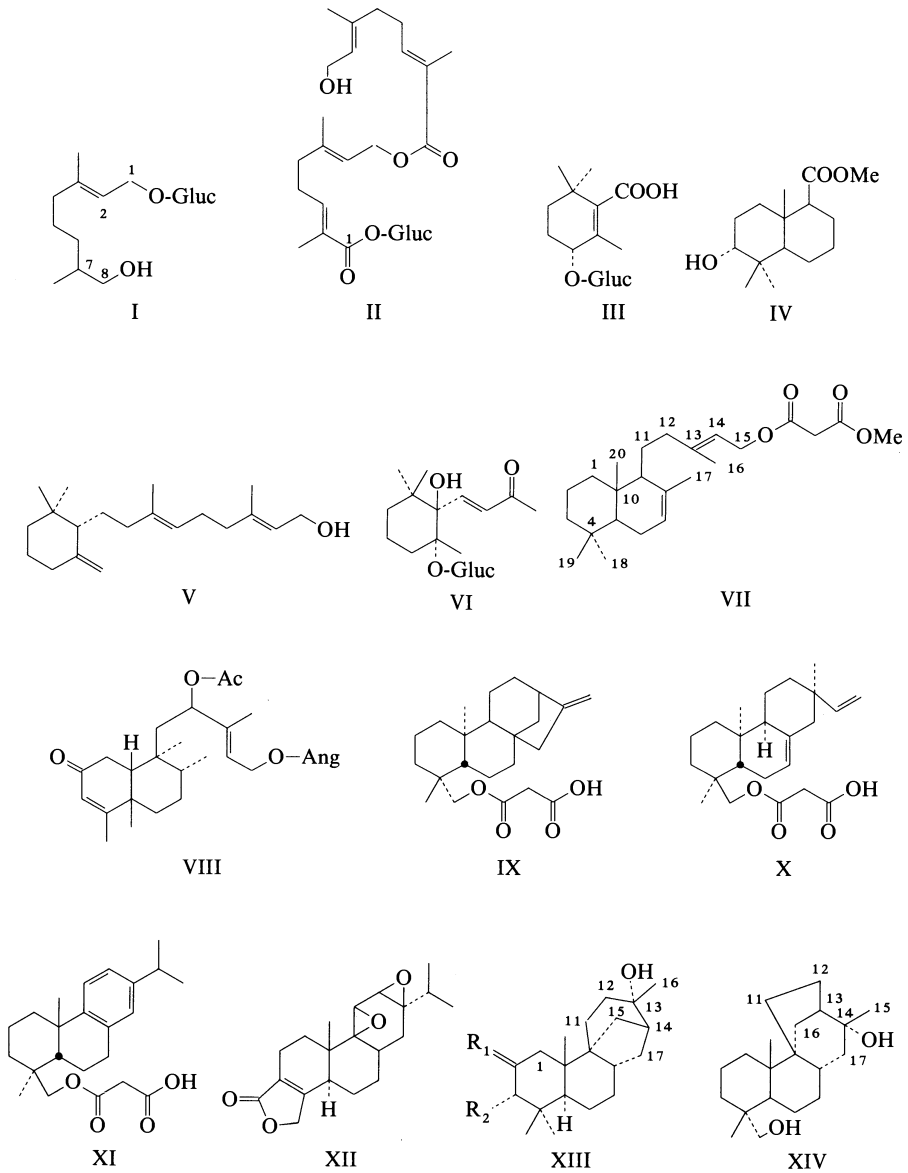


Abb. 498. Einige Mono-, Sesqui- und Diterpene und iononide Körper der *Scrophulariaceae*

I = 1,8-Dihydroxy-3,7-dimethyl-2-octen-1-glucosid • II = Digipenstrosid • III = Rehmapicrosid,  $C_{16}H_{26}O_8$  • IV = 3 $\alpha$ -Hydroxynordrimansäuremethylester,  $C_{15}H_{26}O_3$ , aus *Verbascum thapsus* • V = monozyklisches Diterpen Trixagol aus *Bellardia trixago* (Vorstufe von III und VI?) • VI = Rehma-ionosid-C,  $C_{19}H_{32}O_8$  • VII = Methylabdadienolmalonat aus *Pa-*

und nach Verseifung 6 phenolische Säuren (119), und aus wäßrigen Frischpflanzene-extrakten zusätzlich Melampyrosid, Mussaenosid, Bartsiosid, 8-Epiloganin und ein weiteres Iridoidglucosid mit der Struktur des Gardosidmethylesters (119 a).

*Leptorhabdos parviflora* lieferte Leptor(h)ab(d)in,  $C_9H_{11}NO$  (120), das vielleicht mit Venoterpin identisch ist.

*Leucocarpus perfoliatus* lieferte Boschnalosid und Yuheinosid (= Plantarenaloid) (121).

*Leucophyllum*: Aus *L. texanum* wurde das furofuranoide Lignan Regiomontanin erhalten (122).

*Limnophila*: Aromatische Pflanzen; *L. gratissima* (= *L. aromatica*) hat Blätter mit reichlich antibiotisch aktivem etherischem Öl (123) und mit 5,7-Dihydroxy-3,6,3',4'-tetramethoxyflavon (124). Frische Blätter von *L. rugosa* (= *L. roxburghii*) lieferten 0,12–0,15% etherisches Öl mit *p*-Methoxybenzoesäure, Anisaldehyd, etwa 10% Anethol und 44% Estragol (125); ganze Pflanzen lieferten außerdem 5-Hydroxy-7,8,2',4'-tetramethoxyflavon (126).

*Linaria* (inkl. *Chaenorrhinum*, *Cymbalaria* und *Kickxia*) – In der Gattung *Linaria* sind außer Iridoiden und Flavonen auch DI und Sperminalkaloide verbreitet; die letzten zwei Stoffklassen wurden aber bisher nur aus je einer der obenerwähnten Subgenera (oder Gattungen) bekannt. *Chaenorrhinum*: *Linaria minor* (= *Ch. minus*), „kleiner Orant“, lieferte die Sperminalkaloide Orantin, O-Methylorantin (Hauptalkaloid), Chaenorpin und Ephedradin-B und -C (Bd. VII, S. 549) (127–128); aus *L. origanifolia* (*Ch. origanifolium*) wurde 0,1–0,15% Chaenorrhin gewonnen (129), und *L. rubrifolia* (*Ch. rubrifolium*) lieferte 0,02% Chaenorrhin (127) und *L. villosa* (*Ch. villosum*) wenig O-Methylorantin (127); es handelt sich durchwegs um makrozyklische Basen mit zwei phenolischen Zimtsäuren und einem Spermin als Bausteinen, wie sie von *Ephedra*, aus *Aphelandra tetragona* (*Acanthaceae* [130]) und einigen weiteren Dikotylen bekannt sind. *Cymbalaria*: *L. cymbalaria* (= *L. muralis* = *C. muralis*) lieferte 6 Iridoide, worunter das 7 $\beta$ -Hydroxy-8-epiiri-

*rentucellia latifolia* ● VIII = clerodanoides Diterpen Linarienon,  $C_{27}H_{40}O_5$ , aus *Linaria japonica* ● IX = kaurenoider Malonsäureester aus *Odontites longiflora* ● X = isopimarenoider Malonsäureester aus *Calceolaria glandulosa* ● XI = abietenoider Malonsäureester aus *Calceolaria ascendens* ● XII = Diepoxid Stemolid,  $C_{20}H_{26}O_4$ , aus *Stemodia maritima* ● XIII = Stemodin,  $C_{20}H_{34}O_2$  ( $R_1 = \alpha OH$ ,  $\beta H$ ;  $R_2 = H$ ), Stemodinon,  $C_{20}H_{32}O_2$  ( $R_1 = O$ ;  $R_2 = H$ ) und Maritimol ( $R_1 = H_2$ ;  $R_2 = OH$ ) aus *Stemodia maritima* ● XIV = Stematrin,  $C_{20}H_{34}O_2$ , aus *Stemodia maritima*

Ang = Angeloyl

I und II aus *Penstemon digitalis*

III und VI aus *Rebmannia glutinosa*

XII = Stemodan-Typ Diterpen (biogenetische Numerierung; vgl. VII)

XIII = Stemaran-Typ Diterpen (biogenetische Numerierung; vgl. VII)

Die für IV wiedergegebene Formel ist als provisorisch zu betrachten; in Ref. [243] wird eine Nordrimanformel mit freier Carboxylgruppe wiedergegeben; nach dem Text muß aber der Methylester,  $C_{15}H_{26}O_3$ , vorliegen; es wird jedoch von einer Drimansäure, nicht von einer Nordrimansäure gesprochen.

dodialglucosid, das chlorhaltige Linariosid und 10-Desoxyaucubin (= Linarid [131, 132]). *Kickxia*: Aus *L. elatine* (= *K. elatine*) wurden Flavonoide, Mannit, Myoinosit, Saccharose und Antirrhinosid und Linariosid isoliert (133); *L. lanigera* (= *K. lanigera*) lieferte Baicaleintrimethylether und Scutellareintetramethylether (134), und aus *L. spuria* (= *K. spuria*) wurden drei isomere Linaloolsäureester von Antirrhinosid, worunter Kickxiosid, erhalten (135). *Linaria* s. str.: Diosmin aus Kraut von *L. arenaria* (136); Antirrhid, Antirrhinosid und seine 6-Ester mit Seneciensäure und mit Angelicasäure aus *L. clementei* (137); Diosmin (111) und Alkane, Alkanole, PS, Mannit, Vasicin, K-3,5- und -3,7-dimethylether (137 a) aus *L. dalmatia*; *L. japonica* lieferte 3 Iridoide, worunter das chlorhaltige Linariosid (138), die Flavon-7-glykoside Linarin, Unranin (139) und Linariin (140), und aus Wurzeln und Ganzpflanzen die *cis*-clerodanoiden DI Linaridial und Linarienon (141); *L. kokanica* und *L. sessilis* enthalten Pectolarin und Monoacetylpectolarin (142); aus Kraut von *L. saxatilis* var. *saxatilis* konnten 11 *trans*-clerodanoide DI, worunter Isolaridialdiacetat und Isolaridial, isoliert werden (143); Flavon Linarin aus Kraut von *L. supina* (136); *L. vulgaris* enthält kein Aucubin; Hauptiridoid ist Antirrhinosid (144); außerdem wurde das Linariin genannte Monoacetat eines Pectolarigenin-7-rhamnoglucosids isoliert (140).

*Lindenbergia*: Für *L. indica* (= *L. urticaefolia*) wurden zwei saponinartige Sitosterin-3-bioside (145), Oleanolsäure, Friedelan-3 $\beta$ -ol, Quercitrin und 7-Hydroxyflavanon (146), Alkane, PS, Mannit und Ap (147) angegeben.

*Lindernia*: Tropische Gattung mit gegen 100 Arten; als Aglyka der Blattflavonoide wurden Ap, Lu, Acacetin und M (!) beobachtet (148).

*Maurandia barclayana* enthält Flavon Linarin (jetzt Linarosid genannt [111]).

*Melampyrum*: Iridoidglucoside aus *M. arvense* und *cristatum* (149); *M. laxum* (150) und *M. sylvaticum* (Aucubin und 10-Benzoylaucubin [= Melampyrosid]) (151).

*Mimulus*: Umfangreiche systematische Untersuchungen mit Arten der Sektion *Erythranthe* (*M. cardinalis*, *eastwoodiae*, *lewisii*, *nelsonii*, *rupestris*, *verbenaceus* und *guttatus*) berücksichtigten auch die Blütenpigmente (Carotinoide, Pg- und Cy-3-glykoside, teilweise durch Kaffeesäure acyliert) (152); im *M. luteus*-Aggregat kommt durch Malonsäure acyliertes Cy-3-gluc vor (153).

*Odontites*: Die früher zu *Euphrasia* gerechnete Gattung ist systematisch schwierig; die rotblühenden Arten umfassen u. a. die polytypischen Sippen *O. serotina* (= *O. rubra* = *Euphrasia serotina*) und *O. verna* (= *Euphrasia odontites*), und zu den gelbblühenden Sippen gehören u. a. *O. lutea* (= *Euphrasia lutea* = *Orbantha lutea*) und *O. longiflora* und *O. viscosa* (L.) Clairv., mit welcher nicht selten *Parentucellia viscosa* (L.) Caruel (= *Bartsia viscosa*) verwechselt wird; *O. longiflora* enthält Malonsäureester von *ent*-kauranoiden Diterpenalkoholen (154), aus *O. rubra* wurden Melampyrosid (155) und Flavonoide, worunter Ap-, Lu- und Chrysoeriol-7-glucoside (155 a), isoliert, und die sehr genau untersuchte *O. verna* lieferte 14 Iridoidglykoside, worunter Odontosid, Aucubigenin-1-serotinosid (Serotonose =  $\alpha$ -Xyl-6 Gluc  $\rightarrow$ ), 6-Glucosylaucubin, 10-Glucosylaucubin, Aucubigenin-1- $\beta$ -cellobiosid, Aucubigenin-1- $\beta$ -gentiobiosid und 3 Benzoessäureester von Aucubigeninglykosiden (156).

*Parentucellia*: Malonsäureester von labdanoiden und clerodanoiden Diterpenalkoholen aus *P. latifolia* (157); aus *P. viscosa* 6 Iridoidglucoside, worunter 8-Epiloganin, Bartsiosid, Melampyrosid und Gardosidmethylester (158).

*Paulownia*: Vgl. auch Bd. VI, S. 384; für Klassifikation in den Scrophulariaceen (nicht Bignoniaceen) spricht der Bau des Fruchtknotens (159); vgl. aber auch Ref. [91] sub *Bignoniaceae*, Bd. VIII, S. 135. Herbstblätter von *P. tomentosa* lieferten Aucubin und Paulowniosid (= 5-Desoxy-7-epicyanchosid = 8-Epidecinnamoyl-globularinin) (160); aus Blüten wurden PS, Alkane, Fettsäuren, phenolische Säuren, Ap, Ursolsäure und ein etherisches Öl mit u. a. Hydrochinondimethylether, 1-Octen-3-ol, Benzaldehyd und verschiedenen Monoterpenen gewonnen (161), und aus Holz konnte das für die Gattung neue Lignan (+)-Piperitol isoliert werden (162); für Rinde vide Ref. [27] und für Blätter auch Ref. [26].

*Pedicularis*: Iridoide scheinen in der Gattung allgemein vorzukommen. Aucubin, Euphrosid und Mussaenosid aus *P. lapponica* (163); iridoide Pyridinbase,  $C_{11}H_{13}NO_3$ , aus *P. macrochila* (164); Pedicularidin, eine wahrscheinlich iridoide Pyridinbase, aus *P. olgae* ([165]; vgl. auch [3a]); 11 Iridoidglucoside, worunter Euphrosid, Gardosidmethylester, Penstemosid (= Pediculariosid) und Penstemonosid, aus *P. palustris* subsp. *opsiantha* (163); Friedelin,  $\beta$ -Amyrin, Taraxerol und sein Acetat aus Wurzeln von *P. pectinata* (166); *P. semibarbata*, ein obligater Hemiparasit auf Coniferen, macht zuweilen auch Haustorien auf *Lupinus fulcratus* und akkumuliert dann  $\alpha$ -Isolupanin und weitere Chinolizidine dieser Wirtspflanze (167); aus *P. sylvatica* Euphrosid, Plantarenaloid und 8-Epiloganin (163) und Mannit, phenolische Säuren, Ap, Lu und 8-Hydroxymyricetin (168) isoliert; bei folgenden Arten aus der Mongolei wurden saponinartige Körper, Flavonoide und Iridoide (fast allgemein Aucubin und Isocatalpol; oft weitere Iridoide) nachgewiesen (169): *P. elata, flava, longiflora, palustris, rubens, spicata, striata, tristis, uliginosa, venusta* und *verticillata*.

*Penstemon*: Hinsichtlich der Iridoide intensiv bearbeitete, im wesentlichen nordwestamerikanische Gattung. Folgende Sippen wurden diesbezüglich untersucht: *P. barbatus* (170–172), *cardwellii* ([173]: Bartsiosid, Mussaenosid), *confertus* (174), *deustus* ([175, 176]; auch Lignanglucosid Liriodendrin [177]), *diffusus* (178), *digitalis* ([179]: außer Stansiosid auch Orobanchosid, Martynosid, aliphatisches Monoterpenglucosid und Digipenstrosid), *erianthus* (171, 180), *hirsutus* ([181]: auch Verbascosid und Acylglucosid einer aliphatischen Hydroxymonoterpensäure,  $C_{16}H_{26}O_8$ ), *nemorosus* (182), *pinifolius* (Yuheinosid [171]; Picein und Androsin [183]), *richardsonii* (184, 185), *roseus* ([186]: auch Verbascosid; Struktur Boschnaloid [187]), *serrulatus* (171, 188), *strictus* (173, 189), *whippleanus* ([190]: auch Picein; Pyridinalkaloide Boschniak, Noractinidin und Carbomethoxypedicularin aus Blüten [8]; Iridoidspektren des Krauts von weiß- und von purpurbühenden Formen [191]); die von WANG et al. (192) für die in Nord Dakota wachsenden Arten *P. albidus, angustifolius, grandiflorus* und *nitidus* angegebenen Cardenolide wurden bei keinem der auf Iridoide untersuchten Taxa beobachtet.

*Picria* (= *Curanga fel-terrae*, eine bittere asiatische Art, enthält ein Cucurbitacin-3-rhamnoglucosid, das Picfelterraenin-II (193).

*Picrorhiza kurroa* (= *kurroa*) enthält die Catalpolester Picosid-I bis -III (194), und aus Wurzeln wurde Kutkin reisoliert und als Gemisch von Picosiden mit einem viel bittereren Cucurbitacin-2-glucosid erkannt (195); Wurzeln lieferten zusätzlich Vanillinsäure, Apocynin, Androsin, Ferula- und Isoferulasäure und die Picoside-IV bis -VI (196); von diesen ist -VI identisch mit Minecosid aus *Veronica officinalis*; Picein, Androsin, 5 Iridoidglucoside und sieben Cucurbitacinglykoside wurden aus einem andern Wurzelmuster isoliert (197).

*Rebmannia*: REHMANNIAE RADIX vgl. auch Ref. [34–36]; die Zahl der aus frischen Wurzeln, frischem Kraut und verschiedenen Typen von Wurzeldrogen von *R. glutinosa* var. *hueichingensis* und var. *purpurea* isolierten Iridoidglucoside und während der Drogenbereitung aus letzteren gebildeten Artefakte (Aglyka und Umwandlungsprodukte der letzteren) ist groß (198–202); außerdem lieferte chinesische REHMANNIAE RADIX die Rehma-ionoside-A bis -C (Iononglucoside) und das biogenetisch mit diesen mutmaßlich verwandte Monoterpenglucosid Rehmapicosid (203).

*Rhinanthus*: Rhinanthoglabrin, der Benzoessäureester von Aucubin von Bd. VI, S. 351, wurde später Melampyrosid (151) genannt. Benzoessäureester von Iridoidglykosiden sind bei den Scrophulariaceen häufig; darauf weisen die zahlreichen isolierten Verbindungen mit Benzoylrest und reichliches Vorkommen von Benzoesäure (als Spaltprodukt) bei *Rhinanthus minor* und *serotinus*, *Bellardia trixago*, *Melampyrum arvense* und *pratense*, *Odontites verna* und *Parentucellia viscosa* (204) hin. Blühendes Kraut von *Rh. angustifolius* (= *Rh. serotinus* = *Rh. glaber*) lieferte Chrysoeriol, Chrysoeriol-7-gluc, Tricin, Selgin und ein weiteres Chrysoeriolglykosid (205). Es konnte gezeigt werden, daß Halbparasiten (*Rhinanthus glaber* + *Plantago lanceolata*) auch Iridoide aus Wirtspflanzen übernehmen können; nur bei den zusammen mit *Plantago* gewachsenen *Rhinanthus*-Pflanzen war neben Aucubin und Benzoylaurubin auch deutlich Catalpol nachweisbar (206).

*Scoparia*: *S. dulcis*, ein pantropisches Unkraut, wird vielerorts als Medizinalpflanze verwendet; enthält die DI Scoparsäuren-A bis -C und die Scopadulcinsäuren (207), die TRI Betulin-, Ifflaion- und Dulcioinsäure, Friedelin (= Dulciolon), Glutanol (= Dulciol),  $\alpha$ -Amyrin (= Scoparol) (208, 209), 6-Methoxybenzoxazolion (208) und Hymenoxin (210) und 11 weitere Flavone, worunter Scutellarein und die C-Glykoflavone Vitexin, Isovitexin und Vicenin-2 (211).

*Scrophularia*: Verbreitung von 9 Iridoidglucosiden bei 24 Arten (212); Aucubin, Harpagid, Acetylharpagid und Cinnamoylaurubin wurden bei den britischen Taxa *S. aquatica*, *nodosa*, *scorodonia* und *umbrosa* beobachtet (213). Aus frischem Kraut von *S. lateriflora* 9 Iridoide, worunter Scrophulariosid (6'-Cinnamoylaurubin) (214) und Lateriosid (8-Cinnamoylajugol) (215). Getrocknete Wurzelknollen von *S. nodosa* lieferten nach Verseifung der vorhandenen Ester viel Aucubin, Harpagid und 6-Rhamnosylcatalpol (216) und 0,1% Isoferulasäure (217). Wurzeln von *S. scopolii* lieferten zwei triacylierte 6-Rhamnosylcatalpole, die Scropolioside-A und -B (218). Aus *S. chrysantha* und *variegata* wurden Harpagid, Harpagosid, Acetylharpagid und 8-*p*-Methoxycinnamoylharpagid isoliert (219).

*Seymeria*: *Seymeria cassinoides* (= *Afzelia cassinoides* [Walt.] J. F. Gmelin) ist ein Wurzelparasit von *Pinus*-Arten und einiger anderer Coniferen (219a).

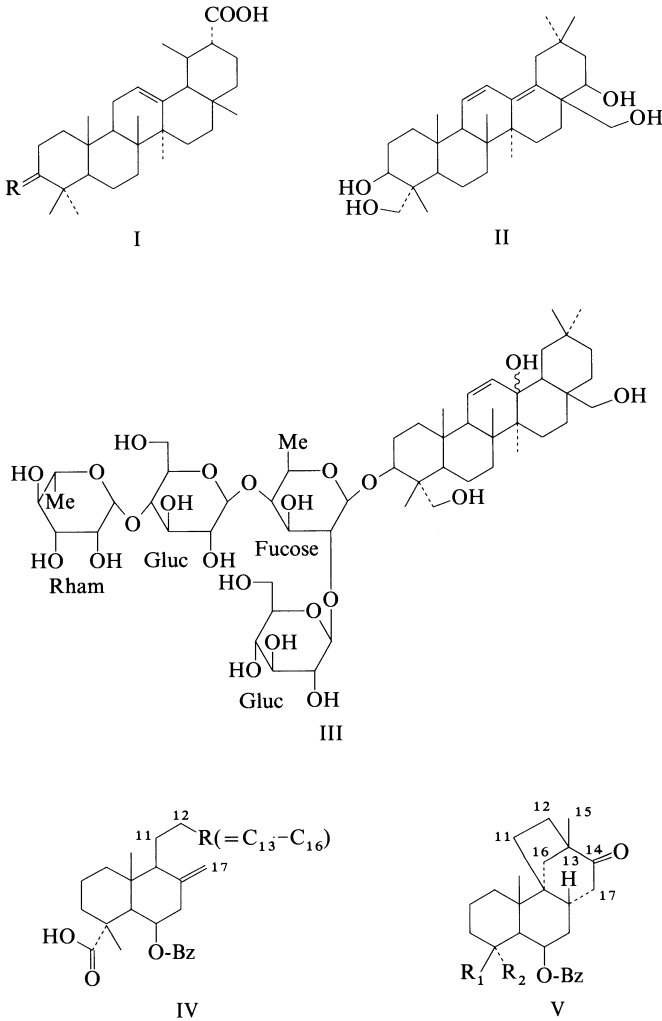


Abb. 499. Triterpene, Triterpensaponine und einige weitere Diterpenoide der *Scrophulariaceae*

I = Ifflaion- und Dulcioinsäure aus *Scoparia dulcis* (R = O und R =  $\beta$ OH,  $\alpha$ H) ●  
 II = Celsiogenin-C, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>, Sapogenin von *Celsia coromandeliana* ● III = Verbascosaponin mit Verbascoagenin, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>, als genuinem, nicht säurebeständigem Sapogenin ● IV und V = zytotoxische Diterpenbenzoate aus *Scoparia dulcis*: IV = Scoparsäure-A, C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub> (R = -C[Me]=CH-CH<sub>2</sub>OH), -B (R = -CO-Me: Bisditerpen) und -C (R = -C[=CH<sub>2</sub>]-CHO: Norditerpen) ● V = Scopadulcinsäure-A, C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub> (R<sub>1</sub> = COOH, R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>OH) und -B, C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub> (R<sub>1</sub> = Me, R<sub>2</sub> = COOH).

V mit neuem tetrazyklischem Gerüst (umgelagertes Stemaran?; biogenetische Numerierung; vgl. Abb. 498)



*Stemodia*: *S. maritima* von Jamaica lieferte die neuartigen DI Stemedin, Stemedinon (Stemodan-Typ [220]), Stemarin (Stemaran-Typ [221]) und Stemolid (Triptolid-Typ [222]); Pflanzen von Curaçao lieferten Stemedin, Stemedinon und Maritimonol (223).

*Striga* (vgl. auch [41–45]): *S. asiatica* wird im Süden Chinas als Arzneipflanze verwendet; die Pflanze lieferte Ap, Lu, Acacetin, Chrysoeriol und Lu-3',4'-dimethylether und Lu-3',4',7-trimethylether (224). *S. hermonthica* wird in Afrika als Laxans verwendet; Isolation von 0,02% des iridoiden Pyridinalkaloids Venoterpin, C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NO (225).

*Sutera*: Aus *S. dissecta* von Indien viel Aucubin isoliert (226).

*Verbascum* (*Celsia* oft in diese Gattung einbezogen, z. B. in Flora Europaea, Vol. 3 [1972]): Iridoid-, Saponin-, Alkaloid- und Flavonoid-Arbeiten liegen vor; sporadisch wurden auch weitere Stoffgruppen berücksichtigt. Blattanatomie von 36 Arten mit anatomischem Bestimmungsschlüssel für FOLIUM VERBASI (227). Iridoidspektren von Blättern und Wurzeln von 31 Arten; gesamthaft 14 Iridoide identifiziert (228, 229). Die Iridoidspektren erinnern stark an *Scrophularia* (Derivate von Aucubin, Catalpol, Ajugol und Harpagid; viele Ester und Bis-glykoside), und variieren mit dem Pflanzenteil und der Herkunft des Materials (228, 229). ● Auf die Iridoidglykoside einzelner Arten sei kurz eingegangen: *V. cheiranthifolium* (6-*p*-Methoxycinnamoylaucubin [230]), *V. georgicum* (Verbascosid-A und -B [231]), *V. laxum* (acylierte 6-Rhamnosylaucubine, Sinuatol, Harpagosid, Catalpol und Catalpolderivate [232]), *V. lychnitis* (Rußland: Aucubin, Catalpol [233]; Spanien: Aucubin, Catalpol, Lychnitoid [234]), *V. nigrum* (Harpagosid aus frischen Wurzeln; Sinuatol, Lateriosid, Nigrosid-1 und -2 aus getrocknetem Kraut [235]), *V. pulverulentum* (Harpagosid und die acylierten 6-Rhamnosylcatalpole Pulverulentside-I und -II aus Wurzeln [236]), *V. saccatum* (6-[2''-*p*-Cumaroyl]rhamnosylcatalpol [237]), *V. sinuatum* (Aucubin, Harpagid, Aucubin-6-glykosylderivate, worunter Sinuatol [= 6-Rhamnosylaucubin], aus Kraut [238, 239], und Harpagosid und ein 2'',3''-Diacylderivat von 6-Rhamnosylcatalpol aus Wurzeln [240]; für russische Pflanzen vgl. [241]), *V. thapsiforme* (aus FLOS VERBASI [Corolla + Stamina] Aucubin, Catalpol, Aucubin-6-xylosid und Catalpol-6-xylosid [242]), *V. thapsus* (aus ganzen Pflanzen Aucubin, Catalpol, Ajugol und Harpagid [239] und 6-Xylosylaucubin [243]). ● Sesquiterpene, PS, TRI und Saponine wurden für folgende Arten neu beschrieben: *V. phlomoides* (Verbascosaponin aus Blüten mit säurelabilem Verbascogenin, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>, als Sapogenin; saure Hydrolyse liefert die Artefakte Triterpen-A und -B [244]), *V. lychnitis* (Ursolsäure, PS und Saponine Thapsuin-A und -B aus frischem Kraut [234]) und *V. thapsus* (aus hydrolysierten Extrakten der Kapsel Früchte die Oleadienderivate Triterpen-A und -B und Saikogenin-A [245], und aus nichthydrolysierten Extrakten die Saponine Thapsuin-A und -B und ihre 16-Hydroxyderivate [246], und aus indischen Pflanzen 7 Phytosterone und 3 $\alpha$ -Hydroxydrimansäurederivat [243]). ● Kraut von *V. nigrum* und *V. phoeniceum* lieferte das Sperminalkaloid Verbascenin (247, 248), und aus *V. pseudonobile* (von *V. nobile* abgespaltet) wurden Cinnamid, C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>NO, und Verbascin, C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (249) isoliert; *V. songaricum* enthielt Plantagonin und Anabasin, Acetamid und unbekannte Basen (250). ● Flavonoide und phenolische Säuren wurden für *V. lychnitis* ([233]: Ap, Lu,

Acacetin, Cynarosid; ferner Crocetin), *V. phlomisoides* (Blüten mit Diosmin, Hesperidin, Tamarixetin-7-gluc und -7-rutinosid [250 a], phenolische Benzoe- und Zimtsäuren [250 b]), *V. thapsiforme* (250 b) und *V. thapsus* (7-Glucosid von 6-Hydroxy-Lu ü. a. Flavonoide aus blühendem Kraut [250 c]; aus indischen Pflanzen ein leider Verbacosid genanntes Lu-5-triglykosid, C<sub>33</sub>H<sub>38</sub>O<sub>21</sub> [251]) isoliert. ● Blattschleimuntersuchungen wurden mit *V. densiflorum* (= *V. thapsiforme*) durchgeführt (252).

*Veronica* s.l. (inklusive *Hebe*, *Paederota*, *Parabebe*, *Pygmaea* und *Veronicastrum*). Umfangreiche chemotaxonomische Arbeiten berücksichtigten die Iridoidglykoside und die Flavonoide und zeigten, daß manche Arten und Artengruppen charakteristische Muster dieser Verbindungsklassen aufweisen (253–255). Praktisch allgemein kommen Aucubin und Catalpol vor; bei *Veronicastrum virginicum* und übrigens auch bei *Wulfenia carinthiaca* und *Erinus alpinus* wurde nur Aucubin beobachtet; charakteristisch für viele Arten sind Estergemische von Catalpol mit phenolischen Benzoe- und Zimtsäuren; Mussaenosid und Mussaenosidester sind für die *V. alpina*- und *V. officinalis*-Gruppe charakteristisch, und Aucubinester, speziell Cinnamoyl- und Benzoylaucubin, scheinen auf *V. satureioides* und einige *Hebe*- und *Parabebe*-Arten beschränkt zu sein (253, 255). Die Flavonoidspektren wurden speziell bei *Veronica* s. str. und bei der neuseeländisch-australischen Gattung *Parabebe* ausführlich bearbeitet; bei den meisten Arten kommen wenigstens 5–10 Glykoside und Glucuronide von Ap, Lu, Scutellarein, 6-OH-Lu, 8-OH-Ap, 8-OH-Lu, Acacetin, Chrysoeriol, Scutellarein-4'-methylether und Tricin vor; als Zuckerpartner wurden neben Gluc und Glucuronsäure auch Rham, Xyl, Arab und Allose beobachtet (254, 255); die Zucker sind als Monosen, Biosen und z. T. als acylierte Derivate vorhanden; zur Illustration der systematischen Bedeutung der Flavonoidmuster sei darauf hingewiesen, daß Tricinglykoside nur bei *V. arvensis*, acylierte Allosylglykoside von 8-OH-Ap, 8-OH-Lu, 8-OH-Acacetin und 8-OH-Chrysoeriol nur bei *V. agrestis*, *filiformis* (256), *persica* und mutmaßlich *ceratocarpa* und *opaca* (= *Veronica agrestis*-Gruppe) und bei *V. teucrium*, Scutellarein-glykoside nur bei *V. anagallis-aquatica*, *beccabunga* und *catenata* (= sect. *Beccabunga*) und bei *Paederota lutea*, und arabinose- und xylosehaltige Glykoside nur in der Gattung *Parabebe* (*P. bookeriana*, *olsenii*, *catarractae*, *linifolia*, *birleyi* und *derwentiana*) beobachtet wurden (254–255). Im polyploiden Aggregat *V. hederifolia* s.l. (mit *V. triloba* [2x], *V. sublobata* [4x; = subsp. *lucorum*] und *V. hederifolia* s. str. [6x]) bestätigen die Blattflavonoidmuster den vermuteten allopolyploiden Ursprung (2x + 4x → 6x) von *V. hederifolia* s. str. (255, 257). Andere Arbeiten beschäftigten sich mit den zahlreichen Arzneipflanzen der Gattung (258–262). Dabei wurden aus *V. officinalis* (259) die neuen Catalpolester Veronicosid (6-Benzoeat [259, 263]), Verprosid (6-Protocatechusäureester [259, 265]), Minecosid und Verminosid (6-Isoferulat und 6-Kaffeat [259, 264]), sowie Aucubin (259, 266), Catalpol (259, 266), Mussaenosid (259, 266) und 6'-Kaffeoylmussaenosid (= Ladrosid [259, 266, 267]), und die 7-Glucoside von Lu (261) und 6-OH-Lu (262), und Pungenin und Isopungenin (268) isoliert. *V. fruticans* lieferte Aucubin, Catalpol, 6-Veratroylcatalpol, 3,4-Dihydroxyacetophenon, sein 4-Glucosid, das Isopungenin, und dessen 6'-Kaffeensäureester (260, 268). Aus *V. bellidioides* wurden *p*-Hydroxyacetophenon, Picein, Mussaenosid, Ladrosid, Aucubin, Catalpol, Bellidosid (Mussaenosid-6'-*p*-hydroxybenzoat), Verbel-

lidosid (Mussaenosid-6'-ferulat), die 6-Catalpolester Veronicosid, Catalposid, 6-Vanilloyl- und 6-Feruloylcatalpol (260) und Ehrenosid (31, 260) isoliert. *V. persica* lieferte Aucubin und Catalpol und die Catalpolester Veronicosid, Catalposid, Verprosid, 6-Vanilloyl- und 6-Veratroylcatalpol (260). Interessant ist die Tatsache, daß in der Gattung, wie bei *Digitalis*, auch  $C_{27}$ -Sapogenine vorkommen; aus *V. teucrium* wurde Diosgenin (269) und aus *V. gentianoides* Diosgenin und Gitogenin (270) isoliert.

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Durch den Sekundärstoffwechsel werden enge Beziehungen zwischen der Familie und den *Labiatae*, *Bignoniaceae*, *Globulariaceae*, *Plantaginaceae*, *Orobanchaceae*, *Buddlejaceae* u. a. Tubifloren-Sippen angedeutet. Gattungen wie *Lathraea*, *Paulownia* und *Rehmannia* passen aufgrund ihrer Sekundärstoffspektren ausgezeichnet zu den *Scrophulariaceae*, und Gattungen wie *Digitalis* (keine Iridoide; von Salidrosid ableitbare Cyclohexanoderivate) und *Calceolaria* (keine Iridoide; Naphthochinon Dunnion) erinnern an die *Gesneriaceae* und an die *Oleaceae* (Cyclohexanol- und Cyclohexanoderivate).

### Literatur

- (1) S. 1223–1231 von Rudolf Mansfelds *Kulturpflanzenverzeichnis*, Ref. [1], S. 372 von Bd. VIII; ferner die in Bd. VII, S. 67–119 zitierte Literatur. ● (2) CHRISTINE J. NIEZGODA and A. S. TOMB, *Systematic palynology of tribe Leucophylleae (Scrophulariaceae) and selected Myoporaceae*, Pollen et Spores 17, 495–516 (1975): Vorschlag *Leucophylleae* als Subfamilie zu den *Myoporaceae* zu rechnen. ● (3) W. J. ELISENS and C. E. FREEMAN, *Floral nectar sugar composition and pollinator type among New World genera in tribe Antirrhineae (Scrophulariaceae)*, Amer. J. Bot. 75, 971–978 (1988). ● (3a) G. A. CORDELL, *The monoterpene alkaloids*, The Alkaloids 16, 431–510 (1977): Mit Angaben über *Leptorhabdos parviflora*, *Pedicularis dolichorrhiza*, *ludwigii*, *olgae*, *rhinanthoides*, *Verbascum nobile* und *songaricum*. ● (4) L. ŚWIATEK, *Iridoid glycosides in the Scrophulariaceae family*, Acta Polon. Pharm. 30, 203–212 (1973). ● (5) R. HEGNAUER and P. KOOTMAN, *Die systematische Bedeutung von iridoiden Inhaltsstoffen im Rahmen von Wettstein's Tubiflorae*, Planta Medica 33, 1–33 (1978); *Scrophulariaceae* 17–21. ● (6) S. DAMTOFT et al.,  $^{13}C$  and  $^1H$  NMR spectroscopy as a tool in the configurational analysis of iridoid glucosides, Phytochemistry 20, 2717–2732 (1981): U. a. Plantarenaloid, Euphrosid und Pediculariosid aus *Pedicularis palustris*, 8-Epiloganin aus *Melampyrum arvense*, Ixorosid aus *Euphrasia stricta* und Stansid, Stansiosid, 7 $\beta$ -Hydroxystansid und Tecomosid aus *Euphrasia cuspidata*. ● (7) M. R. ROBY and F. R. STERMITZ, J. Nat. Prod. 47, 846 (1984): Alkaloide kommen genuin vor; Rhexifolin und Desoxyrhexifolin aus *Castilleja rhexifolia* (vor allem Blütenstände und Samen); daneben Pyrrolizidinalkaloide. ● (8) J. W. MCCOY and F. R. STERMITZ, J. Nat. Prod. 46, 902 (1983): Cantleyin aus *Castilleja miniata*; daneben Chinolizidinalkaloide; Boschniakin aus *Penstemon whippleanus*. ● (9) H. DEMUTH et al., Phytochemistry 28, 3361 (1989). ● (10) M. D. BOWERS, *The role of iridoid glycosides in host-plant specificity of checkerspot butterflies*, J. Chem. Ecol. 9, 475–493 (1983): Iridoidglucoside wirken als Fraß-Stimulatoren beim Spezialisten *Euphydryas chalcedona*. ● (11) M. D. BOWERS and GILLIAN M. PUTTICK, *Fate of ingested iridoid glycosides in lepidopteran herbivores*, J. Chem. Ecol. 12, 169–178 (1986): Je nach Insekten-Taxon Exkretion, Speicherung nur in Raupe und Puppe oder Speicherung in allen Lebensstadien. ● (12) M. D. BOWERS, *Chemistry and coevolution: Iridoid glycosides, plants and herbivorous insects*,

- S. 133–165 in K. C. SPENCER (ed.), *Chemical mediation of coevolution*, Academic Press, San Diego etc. 1988. ● (13) D. R. GARDNER and F. R. STERMITZ, *Host plant utilization and iridoid glycoside sequestration by Euphydryas anicia (Lepidoptera: Nymphalidae)*, J. Chem. Ecol. 14, 2147–2168 (1988): Wirtspflanzen *Castilleja integra*, *Besseyia plantaginea* oder *Besseyia alpina*. ● (14) F. R. STERMITZ et al., *Iridoid glycoside sequestration by two aposematic Penstemon-feeding geometrid larvae*, J. Chem. Ecol. 14, 435–441 (1988): *Meris alticola* auf *Penstemon virgatus* und *Neoterpes graefiaria* auf *P. barbatus*; beide *P.*-Arten mit Catalpol und Globularin als Hauptiridoiden; Catalpolspeicherung nur in Raupen und Puppen, nicht in den kryptischen Imagines. ● (15) M. D. BOWERS and GILLIAN M. PUTTICK, *Response of generalist (Lymantria dispar) and specialist (Junonia coenia) insects to qualitative allelochemical variation*, J. Chem. Ecol. 14, 319–334 (1988): Im Falle des Spezialisten *J. coenia* wirken Aucubin und Catalpol, Hauptiridotide der Wirtspflanze, *Plantago lanceolata*, stimulierend; GILLIAN M. PUTTICK and M. D. BOWERS, *Effect of qualitative and quantitative variation in allelochemicals on a generalist insect: Iridoidglycosides and the southern armyworm (Spodoptera eridania)*, ibid. 14, 335–351 (1988). ● (16) F. A. TOMAS-BARBERÁN et al., *Phytochemistry* 27, 2631 (1988). ● (17) P. RAMESH et al., *Current Sci.* 48, 67 (1979). ● (18) M. NICOLETTI et al., *Planta Medica* 54, 347 (1988). ● (19) M. NICOLETTI et al., *Gaz. Chim. Ital.* 116, 431 (1986); *Phytochemistry* 27, 639 (1988). ● (20) M. MATSUMOTO et al., *Phytochemistry* 26, 3225 (1987). ● (21) GENEVIEVE BAUDOUIN et al., *Planta Medica* 54, 321 (1988). ● (22) G. A. GROSS et al., *Phytochemistry* 27, 1459 (1988): Fußnote auf S. 1460. ● (23) O. STICHER et al., *Planta Medica* 45, 159 (1982); *Helv. Chim. Acta* 65, 1538 (1982). ● (24) S. YAHARA et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 106, 725 (1986). ● (25) K. NAKAMOTO et al., *Phytochemistry* 27, 1856 (1988): Strukturkorrektur; das Loganinderivat gehört zur 8-*epi*-Reihe. ● (26) G. SCHILLING et al., *Z. Naturforsch.* 37b, 1633 (1982). ● (27) O. STICHER and M. F. LAHLOUB, *Planta Medica* 46, 145 (1982). ● (28) Y. TAKEDA et al., *J. Nat. Prod.* 51, 180 (1988). ● (29) T. KAJIMOTO et al., *Phytochemistry* 28, 2701 (1989). ● (30) I. CALIS et al., *Phytochemistry* 26, 2057 (1987); 27, 1465 (1988). ● (31) M. F. LAHLOUB et al., *Planta Medica* 52, 352 (1986). ● (32) P. J. HOUGHTON and H. HIKINO, *Planta Medica* 55, 123 (1989). ● (33) M. AHMAD and O. STICHER, *J. Chem. Soc. Pakistan* 10, 117 (1988). ● (34) Y. SHOYAMA et al., *Phytochemistry* 25, 1633 (1986); 26, 983 (1987). ● (35) H. SASAKI et al., *Planta Medica* 55, 458 (1989): Prächtige Abb. der Pflanze „Akaya-jio“ und der fleischigen Wurzeln „Jio“ bei TAKATORI, Vol. II, Fig. 87 (l. c. Bd. VII, S. 98). ● (36) Eid., *Phytochemistry* 28, 875 (1989): Hier fehlt Angabe der extrahierten Drogenmenge. ● (37) R. B. WOLF et al., *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 60, 1858 (1983). ● (38) J. A. FAROOQI, *Chemistry and Industry* 1986, 328. ● (39) J. DE PASCUAL TERESA et al., *An. Quim. (Madrid)* 74, 1566 (1978). ● (40) L. ŚWIATEK et al., *Herba Polon.* 31, 29 (1985). ● (41) M. CHANG and D. G. LYNN, *The banstorium and the chemistry of host recognition in parasitic angiosperms*, J. Chem. Ecol. 12, 561–579 (1986). ● (42) G. A. McAPLIN et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1974, 834; *J. C. S. Perkin I* 1976, 410: Synthese Strigol. ● (43) N. H. FISCHER et al., *Dihydroparthenolide and other sesquiterpene lactones stimulate witchweed germination*, *Phytochemistry* 28, 2315–2317 (1989). ● (44) M. CHANG et al., *Chemical regulation of distance: Characterization of the first natural host germination stimulant for Striga asiatica*, *J. Amer. Chem. Soc.* 108, 7858–7860 (1986): Da das aktive Hydrochinonderivat schnell zum inaktiven *p*-Chinon oxidiert wird, wird angenommen, daß keimungsfördernde Verhältnisse nur in unmittelbarer Nähe von *Sorghum*-Wurzeln existieren. ● (45) D. H. NETZLY et al., *Germination stimulants of witchweed (Striga asiatica) from hydrophobic root exudate of sorghum (Sorghum bicolor)*, *Weed Sci.* 36, 441–446 (1988): Die aktiven Hydrochinon-Benzochinon-Gemische aus *Sorghum*-Wurzeln werden jetzt Sorgoleone genannt; andere untersuchte Gramineae, worunter *Zea mays*, scheiden keine Sorgoleone aus. ● (46) F. R. STERMITZ and G. H. HARRIS, *Transfer of pyrrolizidine and cholinergic alkaloids to Castilleja (Scrophulariaceae) hemiparasites from composite and legume host plants*, J. Chem. Ecol. 13, 1917–1925 (1987). ● (47) E. J. MCBARRON, Ref. [69] auf S. 349 von Bd. VIII. ● (48) R. D. GIBBS 1974, l. c. S. 199 von Bd. VII. ● (49) A. ADSESEN et al., Ref. [113] sub *Myrtaceae* in diesem Band. ● (50) A. M. DAWIDAR et al., *Phytochemistry* 28, 3227 (1989). ● (51) A. G. R. NAIR et al., *Indian J. Chem.* 14B, 463 (1976); *Phytochemistry* 17, 591 (1978). ● (52) R. I. GILBERT, *Phytochemistry* 14, 1461 (1975). ● (53) K. J. HARKISS, *Planta Medica* 23, 182 (1973). ● (54) A. BIANCO et al., *Gaz. Chim. Ital.* 109, 561 (1979). ● (55) SHEILA E. BROOKER et al., *Planta*

Medica 26, 305 (1974): Alkaloide; 30, 319 (1976): Anatomie. ● (55a) P.-G. GÜLZ, Z. Pflanzenphysiol. 64, 462 (1971); 67, 24 (1972); Phytochemistry 7, 1009 (1968). ● (56) C. H. BRIESKORN und H. HUBER, Tetrahedron Letters 1976, 2221. ● (57) D. R. SEVENS und D. A. WHITING, Tetrahedron Letters 27, 4629 (1986): Korrektur Struktur Aptosimon. ● (58) E. COROThIE und H. ILIJA, Planta Medica 27, 182 (1975). ● (59) G. BELOFSKY et al., Phytochemistry 28, 1601 (1989): Vgl. auch M. D. BOWERS, Evolution 34, 586 (1980); 35, 367 (1981). ● (60) M. K. MESBAH et al., J. Nat. Prod. 49, 169 (1986). ● (61) D. K. KULSHRESHTHA und R. P. RASTOGI, Phytochemistry 12, 2074 (1973); 13, 1205 (1974); Indian J. Chem. 13, 309 (1975); R. S. CHANDEL et al., Phytochemistry 16, 141 (1977); K.-I. KAWAI und S. SHIBATA, Phytochemistry 17, 287 (1978); für Jujubogenin und Pseudojujubogenin aus *Hovenia dulcis* (Rhamnaceae)-Saponine vide O. INOUE et al., J. C. S. Perkin I 1978, 1289. ● (62) J. DE PASCUAL TERESA et al., Tetrahedron 38, 1837 (1982). ● (63) A. F. BARRERO et al., Phytochemistry 27, 3676 (1988). ● (64) CHRISTA ZDERO et al., Phytochemistry 28, 527 (1989). ● (65) A. BIANCO et al., Gaz. Chim. Ital. 106, 725 (1976). ● (66) D. R. GARDNER et al., J. Nat. Prod. 50, 485 (1987). ● (67) F. R. STERMITZ et al., J. Chem. Ecol. 12, 1459 (1986). ● (68) MARIA C. CHAMY et al., Phytochemistry 26, 1763 (1987). ● (69) Eadem et al., ibid. 28, 571 (1989). ● (70) MARISA PROVANO et al., ibid. 27, 1145 (1988); 28, 2844 (1989): *ent-9*-Isopimaranderivate. ● (71) P. RÜEDI und C. H. EUGSTER, Helv. Chim. Acta 60, 945 (1977). ● (72) E. WOLLENWEBER et al., Phytochemistry 28, 2213 (1989). ● (73) F. R. STERMITZ et al., Biochem. Syst. Ecol. 14, 499 (1986): Rhexifolin entsteht mutmaßlich aus Penstemonosid; große Variation der Iridoidspektren innerhalb einzelner Arten. ● (74) G. N. BELOFSKY und F. R. STERMITZ, J. Nat. Prod. 51, 614 (1988). ● (75) R. C. ARSLANIAN et al., ibid. 48, 957 (1985). ● (76) M. R. ROBY und F. R. STERMITZ, J. Nat. Prod. 47, 854 (1984). ● (77) S. R. AGARWAL und R. P. RASTOGI, Indian J. Chem. 12, 304, 907 (1974). ● (78) A. ALPANDE DE MORAIS et al., Acta Amazonica 2, No. 1 (Abril 1972), 45–46 (1972): Kraut wird für Duftbäder verwendet. ● (79) L. V. DEGOT et al., Khim. Prirod. Soedin. 1982, 524. ● (80) S. IMRE et al., Phytochemistry 15, 317 (1976): 9 Arten; Z. Naturforsch. 28c, 436 (1973): Isochrysophanol-8-methylether und 5-Hydroxydigitolutein aus *D. viridiflora*; 28c, 471 (1973): Digiferrol und Digiferrolin aus *D. ferruginea*. ● (81) S. IMRE und N. BÜYÜKTİMKİN, Phytochemistry 14, 2310 (1975). ● (82) N. BÜYÜKTİMKİN et al., ibid. 20, 2441 (1981). ● (83) S. IMRE et al., ibid. 13, 681 (1974); 16, 799 (1977). ● (84) Z. IMRE und T. YURDUN, Planta Medica 53, 43 (1987): Cardenolide. ● (85) E. P. KEMERTELIDZE und L. N. GVAZAVA, Khim. Prirod. Soedin. 1976, 818: Cardenolide. ● (86) S. IMRE et al., Phytochemistry 12, 2317 (1973): Flavon-Aglyka, worunter Dinatin (= Hispidulin). ● (87) A. HIERMANN et al., Planta Medica 32, 24 (1977): Hispidulin, Jaceosidin, Chrysoeriol, Diosmetin, Nepetin, Lu; A. HIERMANN und TH. KARTNIG, ibid. 34, 225 (1978): Pectolarigenin, Demethoxycentaureidin, Ap; A. HIERMANN, ibid. 34, 443 (1978): Flavon-7-glucoside Jaceosin, Nepetrin, Lu- und Hispidulin-7-gluc. ● (88) R. PARIS et G. BAUDOIN, Plantes Méd. Phytothérapie 8, 204 (1974): 7-Glucuronide von Ap, Lu und 6-OH-Lu in Blättern und Blüten. ● (89) S. IMRE et al., Planta Medica 50, 360 (1984): 7 Flavone aus Blättern von *Digitalis trojana*, gleiche 7 + Betuletol-3-methylether aus *D. orientalis* (vermutlich wurde *D. orientalis* Lam. = *D. lamarckii* Ivan. untersucht) und K-3,7,4'-trimethylether und 5-Hydroxyauranetin aus *D. viridiflora*. ● (90) TH. KARTNIG et al., Planta Medica 32, 346 (1977): Noch Ap, Dinatin, Chrysoeriol und Nepetin isoliert. ● (91) F. J. EVANS, J. Pharm. Pharmacol. 25, 156 (1973): Phytosterine und Phytosterinester; vgl. auch id., Planta 111, 33–40 (1973); 116, 99–104 (1974): Biogenese und Metabolismus freier, veresterter und glucosidierter PS. ● (92) A. RAYMAKERS und F. COMPERNOLLE, Phytochemistry 12, 2287 (1973): Vermutlich handelt es sich um Halleridon, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>, und 1-Hydroxy-1-hydroxyethylcyclohexan-4-on, C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>. ● (93) Z. IMRE et al., Experientia 34, 1254 (1978); Planta Medica 45, 203 (1982): Cardenolide, worunter Lanatoside-A bis -D und Glucodigoxosid. ● (94) J. DE PASCUAL TERESA et al., Planta Medica 38, 271 (1980): Flavonoide Calycopterin (= Thapsin), Penduletin, Cirsimaritin, Jaranol, 3-Methoxycalycopterin, Polycladin und Q-3,7,3'-trimethylether. ● (95) A. SAN FELICIANO et al., An. Quim. (Madrid) 84, 31 (1988): Cardenolide, worunter Digithapsin-A und -B, das Pregnanglykosid Diginin, das Steroidsapogenin Gitogenin, Linalool, 2-Phenylethanol, *p*-Hydroxypropiofenon und das neue Pregnan 3,14-Dihydroxypregn-5-en-12,20-dion. ● (95a) J. J. LICHUS und M. WICHTL, Sci.

- Pharm. (Wien) 57, 439 (1989). ● (96) LAURA D. LLERA et al., J. Nat. Prod. 50, 251 (1987). ● (97) G. BAUDOIN et R. PARIS, Plantes Méd. Phytothérapie 9, 278 (1975). ● (98) A. G. GONZALEZ et al., Planta Medica 51, 9 (1985); vgl. auch E. NAVARRO et al., ibid. 57, 498 (1985): Pharmakologie des Uzarigenin-3-canarobiosids. ● (99) E. NAVARRO et al., Phytochemistry 25, 1990 (1986). ● (100) A. G. GONZALEZ et al., An. Quim. (Madrid) 68, 1021 (1972); 69, 1031 (1973). ● (101) S. V. KESSAR and Y. P. GUPTA, Indian J. Chem. 10, 960 (1972). ● (102) D. E. LINCOLN and M. D. WALLA, Biochem. Syst. Ecol. 14, 195 (1986); E. WOLLENWEBER et al., Phytochemistry 28, 3493 (1989). ● (103) R. U. UMAROVA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1988, 301. ● (104) K. J. HARKISS and P. TIMMINS, Planta Medica 23, 342 (1973): Untersucht wurde Droge HERBA EUPHRASIAE, welche von den Kleinarten *E. nemorosa*, *confusa* und *pseudokernerii* (gehören zur Sammelart *E. officinalis*) abstammte; auch z.T. flüchtige Alkaloide nachgewiesen; die erwähnten „Gerbstoffe“ dürften zur Gruppe der polyphenolischen Esterglykoside gehören. ● (105) O. SALAMA, *Isolierung, Charakterisierung und Strukturaufklärung von Glykosiden einiger Euphrasia-Arten (Scrophulariaceae)*, Diss. No. 7022, ETH Zürich 1982: *Euphrasia pectinata*, *rozkoviana* und *salisburgensis*; neue Iridoide Euphrosid und Eurostosid; Verbascosidderivat Eukovosid (später korrigiert: Leucosceptrosid-A). ● (106) O. STICHER and O. SALAMA, Helv. Chim. Acta 64, 79 (1981): Euphrosid aus *E. salisburgensis*. ● (107) O. SALAMA und O. STICHER, Planta Medica 47, 90 (1983); vgl. auch ibid. 42, 122 (1981): 8 Iridoidglucoside, worunter 10-*p*-Cumaroylaucubin (= Eurostosid), Ixorosid und 7,8-Dihydrogeniposid (= Adoxosid) aus *E. rozkoviana*. ● (108) O. SALAMA et al., Planta Medica 42, 123 (1981); Phytochemistry 20, 2603 (1981): Dehydrodiconiferylalkohol-4- $\beta$ -glucosid. ● (109) I. MESSANA et al., Phytochemistry 23, 2617 (1984). ● (110) H. ABDULLAHI et al., ibid. 25, 2821 (1986). ● (111) V. PLOUVIER, Compt. Rend. 287D, 567 (1978). ● (112) CH. NISHINO et al., J. Nat. Prod. 51, 1281 (1988): *cis*-Verknüpfung der zwei Ringe. ● (113) O. MISTRETTA and R. SCOGIN, Biochem. Syst. Ecol. 15, 355 (1987). ● (114) Eid., ibid. 17, 455 (1989). ● (115) M. PINAR, An. Quim. (Madrid) 73, 599 (1977). ● (116) M. JIMÉNEZ E. et al., Spectros. Int. J. 6, 167 (1988): Ex Nat. Prod. Updates No. 6028 (1988). ● (117) R.-D. ZHENG et al., Acta Bot. Sin. 27, 402 (1985): Summary auf S. 406. ● (118) J. KUIJT, *Biologische und morphologische Hinweise zur systematischen Stellung von Lathraea*, Beitr. Biol. Pflanzen 49, 137–146 (1973). ● (119) L. ŚWIATEK and ELZBIĘTA DOMBROWICZ, Pol. J. Pharmacol. 28, 105 (1976). ● (119a) L. ŚWIATEK et al., Farm. Tijdschrift voor België 61, 377 (1984). ● (120) KH. A. KADYROV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1974, 683; 1975, 269. ● (121) Y. OZUKI et al., Helv. Chim. Acta 62, 2708 (1979). ● (122) X. A. DOMINGUEZ and R. STEVENSON, Rev. Latinoamer. Quim. 4, 155 (1973): Struktur; ist der früher (Bd. VI, S. 365) Regiomontan genannte Körper. ● (123) J. V. RAO et al., Fitoterapia 60, 376 (1989). ● (124) K. K. SRINIVASAN and K. S. AITHAL, ibid. 59, 417 (1988). ● (125) G. RÜCKER and R. K. BASLAS, Planta Medica 25, 253 (1974). ● (126) K. S. MUKHERJEE et al., Phytochemistry 28, 1778 (1989). ● (127) H. BOSSHARDT et al., *Über Alkaloide aus Chaenorhinum-Arten (Scrophulariaceae)*, Pharm. Acta Helv. 51, 371–373 (1976). ● (128) J.-P. ZHU et al., Helv. Chim. Acta 71, 218 (1988); J.-P. ZHU and M. HESSE, Planta Medica 54, 430 (1988); P. DÄTWYLER et al., Helv. Chim. Acta 62, 2712 (1979): Orantin ist mit Ephedradin-A identisch; Stereostruktur O-Methylorantin. ● (129) H. O. BERNHARD et al., Helv. Chim. Acta 56, 1266 (1973). ● (130) B. F. TAWIL et al., Helv. Chim. Acta 72, 180 (1989): 18-O-Methylchaenorpin und Iso-18-O-methylchaenorpin. ● (131) A. BIANCO et al., Gaz. Chim. Ital. 107, 83 (1977); Planta Medica 46, 38 (1982). ● (132) S. K. KAPOOR et al., Phytochemistry 13, 1018 (1974). ● (133) L. TÓTH et al., Herba Hungarica 17, No. 1, 35 (1978). ● (134) M. PINAR, Phytochemistry 12, 3014 (1973). ● (135) M. NICOLETTI et al., Planta Medica 53, 295 (1987); Fitoterapia 60, 252 (1989). ● (136) V. PLOUVIER, Compt. Rend. 281D, 751 (1975). ● (137) J. L. MARCO, Phytochemistry 24, 1609 (1985). ● (137a) R. KAPOOR et al., Fitoterapia 56, 296 (1985). ● (138) I. KITAGAWA et al., Chem. Pharm. Bull. 21, 1978 (1973). ● (139) K. TAKAHASHI et al., J. Pharm. Soc. Japan 93, 707 (1973). ● (140) N. MORITA et al., J. Pharm. Soc. Japan 94, 913 (1974). ● (141) I. KITAGAWA et al., Tetrahedron Letters 1975, 23; 1977, 1221; Chem. Pharm. Bull. 24, 294 (1976); 26, 79 (1978); 28, 2403 (1980): *cis*-Clerodane. ● (142) L. P. SMIRNOVA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1973, 118; 1974, 249. ● (143) A. S. FELICIANO et al., Tetrahedron 41, 671 (1985): *trans*-Clerodane. ● (144) O. STICHER, Phytochemistry 10, 1974 (1971). ● (145) K. P. TIWARI and R. N. CHOUDHARY, Phyto-

chemistry 18, 2044 (1979). ● (146) Eid., J. Indian Chem. Soc. 57, 453 (1980). ● (147) R. JAIN and R. K. GUPTA, Fitoterapia 57, 377 (1986). ● (148) D. D. MIRANDA, *Flavonoid and morphological studies in Lindernia Allioni (Scrophulariaceae) in South America*, Bot. J. Linn. Soc. 75, 47–67 (1977). ● (149) S. DAMTOFT et al., Phytochemistry 23, 2387 (1984). ● (150) Y. TAKEDA and T. FUJITA, Planta Medica 41, 193 (1981). ● (151) B. Z. AHN and P. PACHALY, Tetrahedron 30, 4049 (1974). ● (152) R. K. VICKERY, Jr., and BETTY M. WULLSTEIN, *Comparison of six approaches to the classification of Mimulus sect. Erythranthe (Scrophulariaceae)*, Systematic Bot. 12, 339–364 (1987): Auch Allozym-Vergleich und DNA-Hybridisation. ● (153) M. BLOOM and T. A. GEISSMAN, Phytochemistry 12, 2005 (1973). ● (154) A. F. BARRERO et al., An. Quim. (Madrid) 84, 203 (1988): Auch Gardenin-B (Formel Bd. VI, S. 160) und TRI isoliert. ● (155) J. L. GARCIA BILBAO et al., An. Quim. (Madrid) 72, 494 (1976). ● (155a) L. TÓTH et al., Pharmazie 35, 335 (1980). ● (1956) A. BIANCO et al., Phytochemistry 20, 1421, 1873 (1981); J. Nat. Prod. 44, 448, 732 (1981); Gaz. Chim. Ital. 111, 91, 479 (1981); Planta Medica 44, 97 (1982). ● (157) J. G. URONES et al., Phytochemistry 28, 651 (1989). ● (158) A. BIANCO et al., Phytochemistry 24, 1843 (1985). ● (159) M. GUEDES, *Le gynécée de Paulownia et Schlegelia et le problème de la délimitation des Scrophulariacées et Bignoniacées*, Compt. Rend. 278 D, 2629–2632 (1974). ● (160) C. ADRIANI et al., J. Nat. Prod. 44, 739 (1981). ● (161) T. KURIHARA and M. KIKUCHI, J. Pharm. Soc. Japan 98, 541 (1978). ● (162) H. INA et al., Planta Medica 53, 504 (1987). ● (163) T. BERG et al., Phytochemistry 24, 491 (1985). ● (164) A. ABTUSAMATOV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1976, 122. ● (165) S. YU. YUNUSOV et al., ibid. 1973, 132. ● (166) K. S. KHETWAL and R. P. PATHAK, Fitoterapia 58, 287 (1987). ● (167) F. R. STERMITZ et al., J. Chem. Ecol. 15, 2521 (1989). ● (168) R. CARRON et al., Fitoterapia 59, 511 (1988). ● (169) S. G. KARIMOVA, *Biologically active substances of certain Pedicularis species from north-eastern Khangay (Mongolian People's Republic)*, Rast. Resur. 10, 368–371 (1974). ● (170) R. K. CHAUDHURI et al., Tetrahedron Letters 22, 4061 (1981). ● (171) P. JUNIOR, Planta Medica 42, 104 (1981). ● (172) Id., ibid. 45, 127 (1982): Barbatosid. ● (173) Id., ibid. 50, 530 (1984). ● (174) BIRGIT GERING et al., Planta Medica 52, 356 (1986); Phytochemistry 26, 3011 (1987): Isovaleriansäureesterglykoside 7-Hydroxyebulosid, Dihydropenstemid, Dihydroserulolid (Ribohehexulolid), Conferstosid (mit Allosidoglucose als Zucker). ● (175) S. JOLAD et al., Tetrahedron Letters 1976, 4119: Penstemid. ● (176) S. R. JENSEN et al., ibid. 1979, 3262: Korrektur Penstemid-Struktur und Isolation Geniposid. ● (177) S. D. JOLAD et al., J. Org. Chem. 45, 1327 (1980). ● (178) JOANNA DIAK and S. KOHLMÜNZER, Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 50, 2914 (1985): Penstemid, Aucubin, Loganin. ● (179) BIRGIT GERING-WARD and P. JUNIOR, Planta Medica 55, 75 (1989); D. TEBORG and P. JUNIOR, ibid. 55, 474 (1989): Stansiosid, Martynosid, Orobanchosid, aliphatische Hydroxymonoterpenglucoside. ● (180) P. JUNIOR, ibid. 43, 34 (1981): Isoscrophulariosid = Lytanthosalin. ● (181) BIRGIT GERING and M. WICHTL, J. Nat. Prod. 50, 1048 (1987): Patrinallosid; ferner Verbascosid und aliphatisches Monoterpenester-glucosid. ● (182) P. JUNIOR, Planta Medica 47, 67 (1983): Nemorosid und Nemorosid. ● (183) Id., ibid. 52, 218 (1986). ● (184) BIRGIT GERING et al., Phytochemistry 26, 753 (1987): C<sub>10</sub>-Iridoide 1-Isovalerianat-11-glykoside, u. a. Penstebiosid mit Cellobiose an OH-11. ● (185) BIRGIT GERING-WARD and M. WICHTL, Planta Medica 54, 452 (1988): Serrulatosid, 10-Desoxyapatrinolid. ● (186) A. LIRA-ROCHA et al., J. Nat. Prod. 50, 331 (1987): Boschnallosid, Plantarenallosid. ● (187) M. SORIANO-GARCIA et al., Acta Cryst. C42, 1025 (1986). ● (188) P. JUNIOR, Planta Medica 45, 142 (1982); 47, 161 (1983); 50, 417, 438 (1984): Penstemid, Serrulolid, 8-Epivalerosidatum, Serrulatosid und Serrulatosid. ● (189) P. JUNIOR, ibid. 51, 229 (1985): Globularin, Lamiid, Strictololid, Penstemosid. ● (190) P. JUNIOR, ibid. 50, 444 (1984): Eurostosid, Mussaenosid, 10-Cinnamoylaucubin. ● (191) M. R. ROBY and F. R. STERMITZ, J. Nat. Prod. 49, 368 (1986): Auch Aucubin, Catalpol, Globularin, Bartsiosid, Plantarenallosid und Mussaenosidsäure. ● (192) M. H. WANG et al., Planta Medica 30, 141 (1976). ● (193) J.-L. JIN et al., Huaxue Xuebao 45, 1133 (1987) ex Nat. Prod. Updates No. 3180 (1988): Art heißt *Picria fel-terrae*, darum Picfelterraenin. ● (194) K. WEINGES und K. KÜNSTLER, Liebigs Ann. Chem. 759, 173 (1972); 1977, 1053. ● (195) W. A. LAURIE et al., Phytochemistry 24, 2659 (1985): Roh-Kutkin ist Gemisch von Picrosiden mit wechselnden Mengen (bis 15%) des neuen Cucurbitacinglucosids. ● (196) J. M. SIMONS et al., Planta Medica 55, 113 (1989); J. Ethnopharmacol. 26, 169 (1989); J. SIMONS, *Immunomodulation by Picrorhiza kurroa. Basis of its ethnomedical use?*, Diss. Rijksuniversiteit

- Utrecht 1989. ● (197) H. STUPPNER and H. WAGNER, *Planta Medica* 55, 467, 559 (1989). ● (198) H. OSHIO and H. INOUE, *Phytochemistry* 21, 133 (1982): U. a. Rehmannioside-A bis -D aus Wurzeln und Catalpol, 3,4-Dihydrocatalpol, Aucubin, Monomelittosid und Leonurid (= Ajugol) aus Kraut. ● (199) I. KITAGAWA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 34, 1399, 1403 (1986): Aus chinesischer Wurzeldroge Catalpol, 3,4-Dihydrocatalpol, chlorhaltiges Glutinosid, Cereberosid, die Rehmaglutine-A bis -D u. a. ● (200) H. NISHIMURA et al., *Phytochemistry* 28, 2705 (1989): 8-Epiloganinsäure, Ajugol und 5 neue Ajugolester aus Wurzeldroge. ● (201) T. MOROTA et al., *Phytochemistry* 28, 2149, 2385 (1989): Aus frischen Wurzeln die Jioglutoside-A und -B und 11 bekannte Iridoide und aus gedämpfter Droge Glutinosid und diverse Aglyka, Uridin, Uracil, 5-Oxoprolin und Bernsteinsäure. ● (202) M. MATSUMOTO et al., *Phytochemistry* 28, 2331 (1989): Aus Calluskulturen regenerierte Pflanzen lieferten Melittosid und Rehmanniosid-D (Wurzeln) und Verbascosid (Kraut). ● (203) M. YOSHIKAWA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 34, 2294 (1986). ● (204) C. N. KLAREN, *Acta Bot. Neerl.* 22, 452 (1973). ● (205) L. TÓTH et al., *Pharmazie* 36, 577 (1981). ● (206) R. HEGNAUER und LUCIE H. FIKENSCHER, nicht publizierte Arbeiten im Jahre 1969. ● (207) T. HAYASHI et al., *Tetrahedron Letters* 28, 3693 (1987); *J. Nat. Prod.* 51, 360 (1988); M. KAWASAKI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 35, 3963 (1987): Paraguay. ● (208) C.-M. CHEN and M.-T. CHEN, *Phytochemistry* 15, 1997 (1976): Taiwan. ● (209) S. B. MAHATO et al., *Phytochemistry* 20, 171 (1981): Indien. ● (210) T. HAYASHI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 36, 4849 (1988): Paraguay. ● (211) M. KAWASAKI et al., *Phytochemistry* 27, 3709 (1988): Paraguay. ● (212) S. LUCZAK and L. ŚWIATEK, *Herba Polon.* 24, 97 (1978): Aucubin und Harpagid bei allen Arten. ● (213) K. SWANN and C. MELVILLE, *J. Pharm. Pharmacol.* 24 (Suppl.) 170 P (1972). ● (214) O. STICHER et al., *Planta Medica* 38, 246 (1980). ● (215) L. Świątek et al., *Pharm. Acta Helv.* 56, 37 (1981). ● (216) K. WEINGES and H. VON DER ELTZ, *Liebigs Ann. Chem.* 1978, 1968. ● (217) L. ŚWIATEK, *Pol. J. Pharmacol. Pharm.* 25, 461 (1973). ● (218) I. CALIS et al., *Planta Medica* 54, 168 (1988). ● (219) E. G. BABAYAN and V. A. MNATSAKANYAN, *Khim. Prirod. Soedin.* 1989, 726. ● (219a) H. E. GRELEN and W. F. MANN, Jr., *Distribution of senna seyermeria (Seymeria cassinoides), a root parasite of southern pines*, *Econ. Bot.* 27, 339–342 (1973); W. F. MANN, Jr., and L. J. MUSSELMAN, *Senna seyermeria parasitizes western conifers*, *ibid.* 33, 338–339 (1979): *Pinus*- und *Picea*-Arten, *Thuja plicata*. ● (220) P. S. MANCHAND et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 2705 (1973). ● (221) P. S. MANCHAND and J. F. BLOUNT, *J. C. S. Chem. Commun.* 1975, 895. ● (222) Eid., *Tetrahedron Letters* 1976, 2489. ● (223) CH. D. HUFFORD, *J. Nat. Prod.* 51, 367 (1988). ● (224) T. NAKANISHI et al., *J. Nat. Prod.* 48, 491 (1985). ● (225) M. BAOUA et al., *Phytochemistry* 19, 718 (1980): 0,02%. ● (226) P. FORGACS et al., *J. Nat. Prod.* 49, 367 (1986). ● (227) B. STEFANOVA-GATEVA and A. N. BOEVA, *Botanical studies of Folia Verbasci*, *Planta Medica* 37, 20–31 (1979): Mit 5 Figuren; u. a. verschiedene Typen von Deck- und Drüsenhaaren. ● (228) K. SEIFERT et al., *Planta Medica* 51, 409 (1985). ● (229) L. ŚWIATEK et al., *Pharm. Weekblad Sci. Ed.* 9, 246 (1987); B. GRABIAS and L. ŚWIATEK, *Herba Polon.* 33, 225 (1987): Aucubin und Ajugol bei allen Arten; Catalpol bei 21 Arten; 6-Glucosyl- und 6-Xylosylaucubin bei je 30 Arten. ● (230) M. I. ERIBEKYAN et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1989, 727. ● (231) E. YU. AGABABYAN et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1982, 446; L. S. ARUTJUNIAN et al., *ibid.* 1983, 573: 6-Rhamnoside von Catalpol (Rhamnose acyliert) und von Decinnamoylglobularinin; Namen unglücklich: vgl. Verbascosid = Acteosid. ● (232) E. YU. AGABABYAN et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1987, 90. ● (233) L. J. SERDYUK et al., *ibid.* 1976, 545. ● (234) J. DE PASCUAL TERESA et al., *An. Quim. (Madrid), Ser. C*, 78, 108 (1982): N.B.: nach „Parte Experimental“ wurde frisches Kraut, nicht Kapsel Früchte (Resumen, Summary), extrahiert. ● (235) K. SEIFERT et al., *Helv. Chim. Acta* 65, 1678 (1982). ● (236) K. SEIFERT et al., *Planta Medica* 55, 470 (1989). ● (237) V. A. MNATSAKANYAN et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1983, 38. ● (238) A. BIANCO et al., *Phytochemistry* 19, 571 (1980); 20, 465 (1981); *Planta Medica* 41, 75 (1981): Sinuatol = 6-Rhamnosylaucubin; Sinuatosid = 6- $\alpha$ -Sinuatosylaucubin; Sinuatoose = Xyl 1 $\beta$ –3 Gal. ● (239) A. BIANCO et al., *J. Nat. Prod.* 47, 901 (1984): 6-Glucosylaucubin. ● (240) G. FALSONE et al., *Planta Medica* 44, 150 (1982). ● (241) M. I. ERUBIKYAN et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1987, 146: Zwei an der Rhamnose acylierte 6-Rhamnosylcatalpolderivate. ● (242) L. ŚWIATEK et al., *Planta Medica* 45, 153 (1982). ● (243) M. A. KHUROO et al., *Phytochemistry* 27, 3541 (1988): Pflanzen aus dem Himalayagebiet. ● (244) R. TSCHESCHE et al., *Chem. Ber.* 113, 1754 (1980). ● (245) J. DE PASCUAL



TERESA et al., An. Quim. (Madrid) 74, 311 (1978). ● (246) Eid., ibid., Ser. C, 76, 107 (1980). ● (247) K. SEIFERT et al., Helv. Chim. Acta 65, 2540 (1982). ● (248) H. H. WASSERMANN and R. P. ROBINSON, Tetrahedron Letters 24, 3669 (1983): Synthese Verbascenin ● (249) Z. KOBILGOVA et al., Tetrahedron Letters 24, 4381 (1983). ● (250) R. ZIYAEV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1971, 853: Ex C.A. 76, 124 154 (1972). ● (250 a) R. TSCHESCHE et al., Phytochemistry 18, 1248 (1979). ● (250 b) L. ŚWIATEK et al., Herba Polon. 30, 173 (1984). ● (250 c) C. SOULELES and A. GERONIKAKI, Sci. Pharm. (Wien) 57, 59 (1989): Material der griechischen Insel Leucada; auch Q-3-methylether und 7,4'-Dihydroxyflavon-4'-rhamnosid. ● (251) R. MEHROTRA et al., J. Nat. Prod. 52, 640 (1989): Name Verbacosid unglücklich, da leicht mit Verbascosid zu verwechseln. ● (252) F. NAGLSCHMID et al., Biochem. Physiol. Pflanzen 177, 671 (1982). ● (253) RENÉE J. GRAYER-BARKMEIJER, *A chemosystematic study of Veronica: Iridoid glucosides*, Biochem. Syst. 1, 101–110 (1973). ● (254) Ead., *Flavonoids in Parabebe and Veronica*, ibid. 6, 131–137 (1978). ● (255) Ead., *Chemosystematic investigations in Veronica (Scrophulariaceae) and related genera*, Diss. Rijksuniversiteit Leiden 1979. ● (256) V. M. CHARI et al., Phytochemistry 20, 1977 (1981). ● (257) D. R. PEEV, *Different substitution tendencies of leaf flavones in the Veronica hederifolia group (Scrophulariaceae)*, Plant Syst. Evol. 140, 235–242 (1982). ● (258) L. ŚWIATEK et al., Diss. Pharm. Pharmacol. Polon. 20, 543 (1968): *Veronica beccabunga*; 21, 545 (1969): *Veronica spicata*; Acta Polon. Pharm. 25, 593 (1968): Aucubingehalte; 28, 190 (1971): *Veronica chamaedrys*; 37, 567 (1980): *Veronica scutellata*; Herba Polon. 28, 123 (1982): *Veronica anagallis-aquatica*. ● (259) FATMA Ü. AFIFI-YAZAR, *Isolierung, Charakterisierung und Strukturauflklärung der Iridoidglucoside von Veronica officinalis (Scrophulariaceae)*, Diss. No. 6377, ETH Zürich 1979. ● (260) M. F. LAHLOUB, *Isolierung, Charakterisierung und Strukturauflklärung von Glykosiden einiger Veronica-Arten (Scrophulariaceae)*, Diss. No. 7340, ETH Zürich 1983; *Veronica bellidioides, fruticans und persica*. ● (261) N. F. GUSEV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1974, 521; 1975, 253. ● (262) E. WOJCIK, Acta Polon. Pharm. 34, 295 (1977). ● (263) O. STICHER und FATMA Ü. AFIFI-YAZAR, Helv. Chim. Acta 62, 530 (1979). ● (264) Eid., ibid. 62, 535 (1979). ● (265) FATMA Ü. AFIFI-YAZAR and O. STICHER, ibid. 63, 1905 (1980). ● (266) K. DALLENBACH-TOELKE et al., J. Chromatogr. 404, 365 (1987). ● (267) FATMA Ü. AFIFI-YAZAR et al., *Ladrosid (= 6'-caffeoyl-mussaenoside), a new iridoid glucoside from Veronica officinalis L. (Scrophulariaceae) and the elucidation of the absolute configuration of C (8) of mussaenoside*, Helv. Chim. Acta 64, 16–24 (1981): Hier Hinweis, daß in Ref. [253] Loganin mit seinem Isomer Mussaenosid verwechselt worden war; in Ref. [255] ist diese Verbindung unter dem Namen Ladrol aufgeführt, da für Mussaenosid aus Rubiaceen und die Verbindungen aus *Veronica officinalis* (Ladrol, Ladrosid) ursprünglich verschiedene Konfiguration an C-8 angenommen worden war; Vergleichssubstanz Mussaenosid aus *Veronica officinalis* war unter dem Namen Ladrol erhalten worden. ● (268) O. STICHER et al., Planta Medica 45, 159 (1982). ● (269) N. G. BOGACHEVA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1980, 423; ex C.A. 93, 110 627 (1980): 0,02%. ● (270) L. N. GVAZAVA and T. A. PKHEIDZE, Khim. Prirod. Soedin. 1988, 761: 0,075 und 0,05%.

#### Nachtrag (Juli 1990)

*Iridoide* – P. JUNIOR, *Recent developments in the isolation and structure elucidation of naturally occurring iridoid compounds*, Planta Medica 56, 1–13 (1990): Übersichtsbericht mit 146 Literaturzitaten; Boschniakine hat gleiche Stereochemie wie Plantarenaloid; Stansiosid ist 8-Epiplantarenaloid. In der Gattung *Orthocarpus* sind die Iridoidmuster systematisch interessant (1); in der Sektion *Orthocarpus* (*O. luteus*, *purpureo-albus*, *tenuifolius*, *tolmiei*) ist Euphrosid Hauptglucosid; es wird in *O. luteus* von Adoxosid, Ixorosid, Plantarenaloid und wenig Mussaenosid- und Geniposidinsäure begleitet; in der Sektion *Castillejoide* (*O. attenuatus*, *densiflorus* und *purpurascens*) fehlte Euphrosid; Hauptiridoid war hier Mussaenosid; ferner enthielten alle drei Arten viel Verbascosid; aus *O. luteus* wurde auch das neue Iridoidalkaloid Euphrosin, das über Euphrosid gebildet werden kann, erhalten; es wird in dieser

Art von Boschniakien begleitet; alle vier Arten der Sektion *Orthocarpus* lieferten außerdem zwei C<sub>10</sub>-Dienalglucoside, welche bei Verwendung von MeOH bei der Isolation aus Euphrosid entstehen können; Aucubin scheint in der Gattung *Orthocarpus*, im Gegensatz zu *Castilleja*, gänzlich zu fehlen; gegenteilige Angaben in der Literatur beruhen auf Verwechslung mit Euphrosid (1). Blätter von *Besseyia plantaginea* und *Castilleja integra* enthalten über 10% (TG) Iridoidglucoside (hauptsächlich Catalpol und die Catalpolester Veronicosid, Verprosid und Isovanilloylcatalpol); die auf ihnen lebenden Raupen des Schmetterlings *Euphydryas anicia* speichern hauptsächlich Catalpol, das während der Metamorphose nur teilweise an die Imagiines durchgegeben wird (2).

*Verbascosidähnliche Esterglykoside* – Verbascosid in der Gattung *Orthocarpus* vgl. [1]. Aus *Castilleja lineariaefolia* wurden die schwach zytotoxischen Verbindungen Acteosid (= Verbascosid) und Isoacteosid isoliert (3). Die in einer Pflanze vorhandenen Konzentrationen an verbascosidähnlichen Verbindungen werden durch den Genotypus (polytypische Arten) und durch Standortfaktoren (z. B. Höhenlage; Inselstandorte [Balearen] versus kontinentaleuropäische Küstenstandorte) mitbestimmt; diese Schlußfolgerungen beruhen auf Populationsanalysen mit *Orobancherapum-genistae* (Verbascosid und Orobanchosid) und mit verschiedenen *Teucriumtaxa* (Poliumosid, Verbascosid, Stachyosid); in der Sektion *Polium* der Gattung *Teucrium* (*Labiatae*) kommt Poliumosid allgemein und meist reichlich vor, während Verbascosid oft Begleitpolyphenol ist, und Stachyosid nur relativ selten in nachweisbaren Mengen vorhanden ist; zusammen mit Verbascosid war Stachyosid Hauptpolyphenol bei 2 Taxa des polytypischen *T. capitatum* (4).

*Einige Bemerkungen zu den Halbparasiten der Familie* – Synthese des reduzierten Sorgoleons-358 (vgl. IX auf Abb. 497) (5). *Castilleja sulphurea*, welche auf Wurzeln von *Lupinus argenteus* subsp. *rubricaulis* parasitierte, lieferte zwei 2-epimere 2,9-Dihydroxyaphyllidine, zwei 2-epimere 2-Hydroxyaphyllidine und Aphyllidin; alle fünf Alkaloide werden unverändert aus den Wurzeln der Wirtspflanze, welche übrigens ein von andern Unterarten von *L. argenteus* abweichendes Wurzelalkaloidmuster aufweist, übernommen (6). Inzwischen konnte auch für *Pedicularis*-Arten gezeigt werden, daß Alkaloide aus Wirtspflanzenwurzeln aufgenommen werden (7):

Pedicularis-Taxon	Wirtspflanze	Hauptalkaloid im Halbparasiten
<i>P. bracteosa</i>	<i>Senecio triangularis</i>	Senecionin
<i>P. bracteosa</i>	<i>Picea engelmannii</i>	Pinidinol (a)
<i>P. crenulata</i>	<i>Thermopsis montana</i>	Anagyrin
<i>P. grayi</i>	<i>Thermopsis divaricarpa</i>	N-Methylcytisin
<i>P. groenlandica</i>	<i>Senecio triangularis</i>	Senecionin
<i>P. racemosa</i>	<i>Lupinus argenteus</i> - Hybride	Tetrahydrorhombifolin + Lupanin
<i>P. semibarbata</i> [8]	<i>Lupinus fulcratus</i>	α-Isolupanin

a) Neues, dem Pinidin (Bd. I, 375) sehr nahe stehendes Alkaloid der Gattung *Picea* (*Pinaceae*).

Ungeklärt ist vorläufig die Frage, ob Halbparasiten auch größere Mengen von phenolischen Verbindungen aus ihren Wirtspflanzen übernehmen können. Aus *Sopubia delphinifolia* wurde in Indien ein komplexes, durch *p*-Cumarsäure acyliertes, Isoflavon-7-glucosid,  $C_{36}H_{36}O_{11}$ , isoliert; Aglykon ist 3'-Prenyl-4'-methoxy-7-hydroxyisoflavon (9); da die Wirtspflanze der betreffenden *Sopubia*-Population nicht ermittelt wurde, bleibt die Frage offen, ob Scrophulariaceen selber Isoflavone synthetisieren.

*Inhaltstoffe einzelner Taxa* —

*Bellardia trixago* enthält im epicuticularen Krautwachs Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethoxyflavone (10).

*Capraria*: Kraut von *C. biflora*, einer Heilpflanze Mittel- und Südamerikas, lieferte Harpagid und seinen 8-Benzoesäureester (8-O-Benzoylharpagid) (17).

*Isoplexis chalcantha*: Blätter lieferten noch die Cardenolide Uzarigenin-3-canarosid und -3-digitoxosid und Digitoxigenin-3-digitoxosid (11). Blüten von *Millingtonia hortensis* (*Bignoniaceae*) lieferten über 2% des u. a. von *Isoplexis*-Arten bereits bekannten Cyclohexantriols Isorengyol (vgl. Abb. 440, S. 167, und Abb. 497) (12).

*Parentucellia latifolia* lieferte PS, Phytol, ein Dinorlabdenketon, ein Dinorclerodienketon und sieben Ester von labdanoiden und clerodanoiden Diterpenmonolen, worunter drei dimere Malonate,  $X-O-CO-CH_2-CO-O-Y$  (13).

*Picrobiza kurrooa* lieferte noch die Cucurbitacine Arvenin-III, Cucurbitacin-O-2-glucosid, sowie ein weiteres Cucurbitacin-2-glucosid (14). Weitere Catalpolester und Cucurbitacinderivate wurden aus käuflichen Wasserextrakten nach Acetylierung erhalten (15).

*Scoparia dulcis* lieferte noch den antiviralen Benzoessäureester einer Dihydroxyditerpensäure,  $C_{27}H_{36}O_5$ ; dieses DI wurde Scopadulin genannt; es besitzt das gleiche Skelett wie das Stemodin (vide Abb. 498), aber andere Stereochemie; stereochemisch entspricht das Scopadulin dem Pilzditerpen Aphidicolin aus *Cephalosporium aphidicola* (16).

### Literatur

- (1) CHRISTIE A. BOROS et al., *J. Nat. Prod.* 53, 72 (1990). ● (2) KAREN M. L'EMPEREUR and F. R. STERMITZ, *J. Chem. Ecol.* 16, 187 (1990). ● (3) G. R. PETTIT et al., *J. Nat. Prod.* 53, 456 (1990). ● (4) C. ANDARY et al., *Les esters de l'acide caféique dans la chimiotaxonomie des Teucrium de la Section Polium (Lamiaceae)*, *Canad. J. Bot.* 66, 1007–1012 (1988). ● (5) M. V. SARGENT and S. WANGCHAERONTRAKUL, *The synthesis of the first natural host germination stimulant for Striga asiatica (witchweed)*, *J. C. S. Perkin I* 1990, 1429–1434. ● (6) R. L. ARSLANIAN et al., *New quinolizidine alkaloids from Lupinus argenteus and its hosted root parasite Castilleja sulphurea*, *J. Org. Chem.* 55, 1204–1210 (1990). ● (7) MARILYN J. SCHNEIDER and F. R. STERMITZ, *Uptake of host plant alkaloids by root parasitic Pedicularis species*, *Phytochemistry* 29, 1811–1814 (1990). ● (8) Vide Ref. [167] im Haupttext. ● (9) V. K. SAXENA and B. K. BHADORIA, *J. Nat. Prod.* 53, 62 (1990). ● (10) F. A. TOMAS-BARBERAN et al., *Int. J. Crude Drug Res.* 28, 57–60 (1990). ● (11) J. M. TRUJILLO et al., *J. Nat. Prod.* 53, 167 (1990). ● (12) K. NAOWSARAN et al., *Austral. J. Chem.* 42, 1397 (1989). ● (13) J. G. URONES et al., *Phytochemistry* 29, 2223 (1990). ● (14) H. STUPPNER et al., *Phytochemistry* 29, 1633 (1990). ● (15) K. WEINGES et al., *Liebigs Ann. Chem.* 1989, 1113. ● (16) T. HAYASHI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 38, 945 (1990). ● (17) M. HEINRICH, *Ethnobotanik der Tieflandmixe (Oaxaca, Mexico) und phytochemische Untersuchung von Capraria biflora L.*, *Diss. Bot.*, Bd. 144, J. Cramer, Berlin – Stuttgart 1989.

**Scyphostegiaceae** (Bd. VI, S. 387)

Gegenwärtig rechnen die meisten Autoren (DAHLGREN 1983; THORNE 1983; CRONQUIST 1988; TAKHTAJAN 1986), dem Vorschlag W. A. VAN HEEL's (*Anatomical and ontogenetic investigations on the morphology of the flowers and the fruit of Scyphostegia borneensis* Stapf [*Scyphostegiaceae*], *Blumea* 15, 107–125 [1967]) folgend, das Taxon zu den *Violiflorae* (*Parietales*), ordo *Violales*.

**Simaroubaceae** (Bd. VI, S. 387–403, 749–750, 787–788)

*Quassinoid* (Abb. 500, 501) — Die biologisch aktiven quassinoiden Bitterstoffe wurden außerordentlich intensiv weiterbearbeitet; die Ergebnisse sind in drei Übersichtsberichten zusammengefaßt (1, 2). Über insektizide und zytotoxische Wirkungen und Antimalaria- und Antileukämieaktivität von Quassinoiden wurde vielfach berichtet; beispielsweise sei auf Ref. [3–6] hingewiesen. Methoden zur Qualitätsbeurteilung der Droge LIGNUM QUASSIAE publizierten WAGNER und Mitarbeiter (7); Quassin und Neoquassin, die Hauptquassinoiden des Holzes, gehören zu den bittersten bekannten Naturstoffen: Bitterwerte 16 000 000–17 000 000.

Die Quassinoiden lassen sich heute in 4 Hauptgruppen einteilen (1, 2):

*C*<sub>18</sub>-*Quassinoid* — sind Dodecanortriterpene; nur Samaderin-A aus *Samadera indica* und Laurycolacton-A und -B aus *Eurycoma longifolia* bekannt.

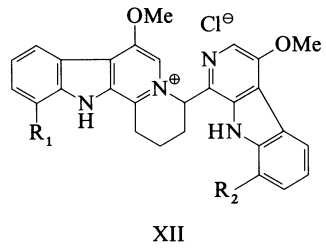
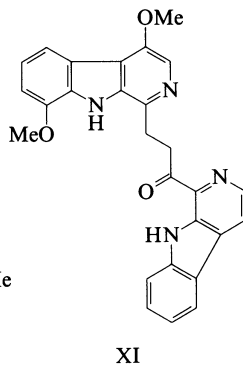
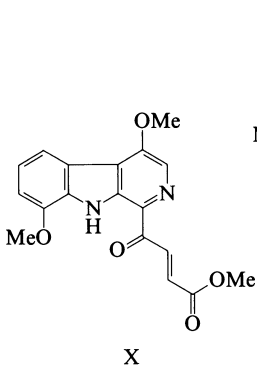
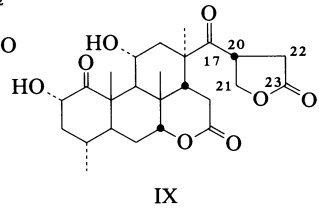
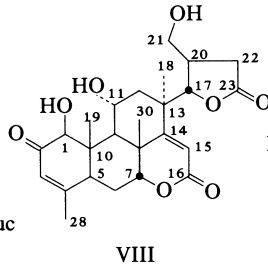
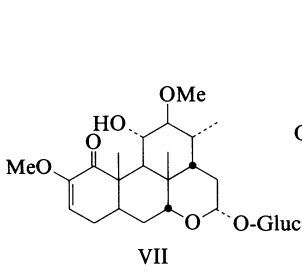
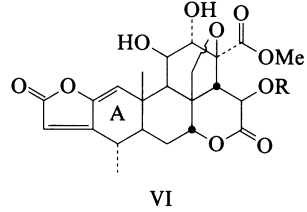
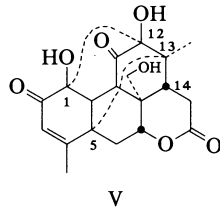
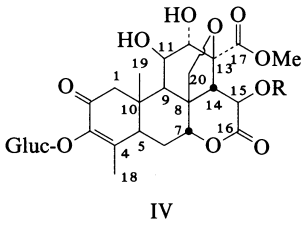
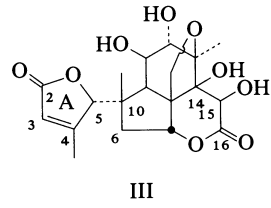
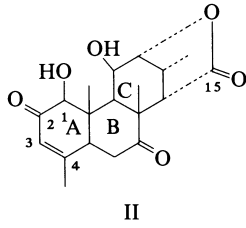
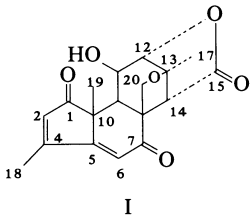
*C*<sub>19</sub>-*Quassinoid* — Undecanortriterpene; die Gruppe umfaßt gegenwärtig zwei Skelett-Typen, den Eurycomalactontyp, dessen Struktur revidiert wurde (II auf Abb. 500), und den Shinjulacton-B-typ (III auf Abb. 500; erster Vertreter war Shinjulacton-B aus *Ailanthus altissima*), zu welchem auch Yadanzolid-D aus *Brucea javanica* gehört.

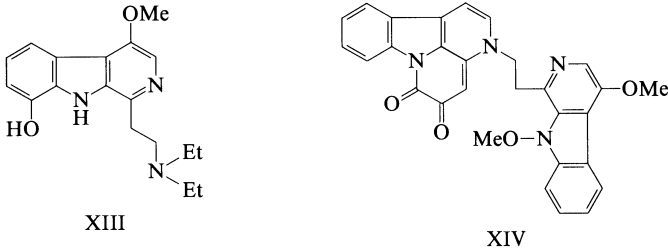
*C*<sub>20</sub>-*Quassinoid* — Decanortriterpene; ist weitaus größte Gruppe von Quassinoiden; besitzt Picrasanskelett und ist in verschiedene Typen von A-Ring-Substitutionsmustern unterteilbar (1, 2); umfaßt ebenfalls Glucoside, wie die Bruceoside, Bruceantinoside, Picrasinoside und Glaucarubolon- und Glaucarubol-15-glucoside. Auch das unter Verwendung von Acetat um einen Heterocyclus vermehrte Sergeolid und dessen Desacetylderivat sind hierher zu rechnen. Ein nicht-bitteres Quassinoid ist das Shinjulacton-C aus Wurzelrinde von *Ailanthus altissima* (8).

*C*<sub>25</sub>-*Quassinoid* — Pentanortriterpene; umfaßt bisher annähernd 10 Vertreter, welche sich über den Simarolid-Typ und den Soulameolid-Typ verteilen lassen.

*Alkaloide* (Abb. 500) — In der Familie sind einfache Tryptaminderivate mit  $\beta$ -Carbolin-Skelett weitverbreitet; sie lassen sich über den Harman und den Cantininon-Typ verteilen (9, 10). Das in Band VI, S. 398, erwähnte Chinolonalkaloid konnte bisher nicht bestätigt werden (10a). Vgl. auch Ref. [108].

*Weitere Stoffklassen* — Andere Verbindungstypen betreffende phytochemische Ergebnisse sind selten oder fehlen gänzlich. Beobachtungen über phenolische Verbindungen und Triterpene (Abb. 501) sollen bei den einzelnen Gattungen erwähnt werden.



Abb. 500. Einige Bitterstoffe (= Quassinoide) und Alkaloide der *Simaroubaceae*

I = C<sub>18</sub>-Quassinoid Samaderin-A, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub> ● II und III = C<sub>19</sub>-Quassinoide: II = Eurycomalacton (revidierte Struktur) ● III = Yadanziolid-D, C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub> ● IV–VII = C<sub>20</sub>-Quassinoide (Picrasane): IV = Bruceosid-B (R = 3,3-Dimethylacryloyl) und Bruceantinosid-B (R = 3-Methyl-3-isopropylacryloyl) ● V = Shinjulacton-C ● VI = Sergeolid (R = Ac), C<sub>25</sub>H<sub>28</sub>O<sub>11</sub>, und Desacetylsergeolid (R = H) aus *Picrolemma pseudocoffea*; der Butenolidring könnte durch Umlagerung einer O-CO-Me-Gruppe am A-Ring entstanden sein. ● VII = Javanicosid-A, C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>O<sub>11</sub>, ein Norpicrasan (C-18 fehlt) aus *Picrasma javanica* ● VIII und IX = C<sub>25</sub>-Quassinoide: VIII = Soulemeolid, C<sub>25</sub>H<sub>32</sub>O<sub>8</sub>, aus *Soulamea tomentosa* ● IX = Desacetylsimarolid, C<sub>25</sub>H<sub>34</sub>O<sub>8</sub>, aus *Simaba morettii* ● X = Picrasidin-E, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ● XI = Picrasidin-A, C<sub>27</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> ● XII = Picrasidin-G, C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>Cl (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H), Picrasidin-F, C<sub>29</sub>H<sub>27</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Cl (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = OMe) und Picrasidin-S, C<sub>30</sub>H<sub>29</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Cl (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = OMe) ● XIII = Picrasidin-K, C<sub>18</sub>H<sub>23</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> ● XIV = Picrasidin-N, C<sub>29</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>

I–VII = Picrasan-Numerierung (vgl. IV).

VIII und IX = Tirucallan-Apotirucallan-Numerierung (vgl. IV auf Abb. 501).

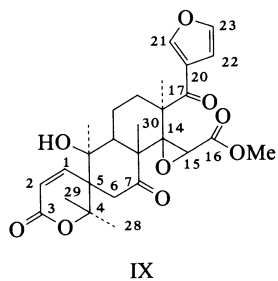
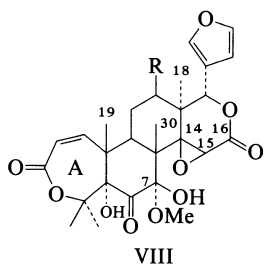
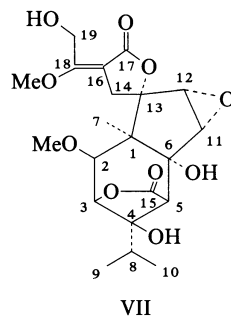
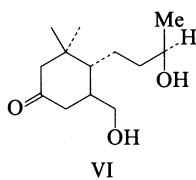
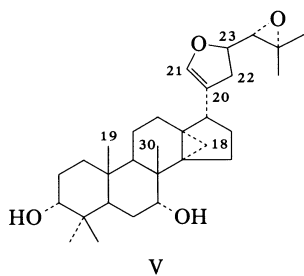
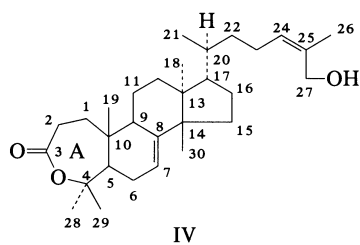
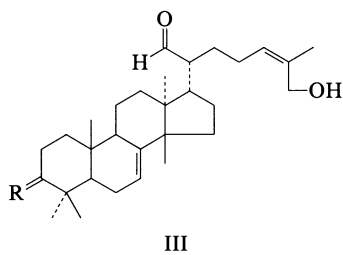
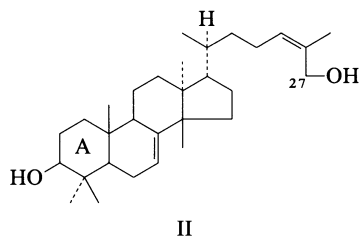
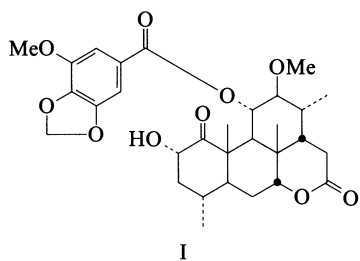
C<sub>19</sub>-Quassinoide sind 16-Norpicrasan-15,12 $\alpha$ -olide (II = Eurycomalacton-Typ) oder 1,2-Seco-1-nor-6(5–10)-abeo-picrasan-2,5-olide (III = Shinjulacton-B-Typ); zum Eurycomalacton-typ gehören u. a. auch Cedronin und 7-Epicedronin.

C<sub>25</sub>-Quassinoide: Zum Soulemeolid-Typ (VIII) gehören auch Guanepolid, Odyendan, Odyenden und Simarinolid, und zum Simarolid-Typ (IX) gehören auch die Klaineanolide-A und -B und Picrasin-A.

X–XIV: Aus *Picrasma quassioides*.

*Inhaltstoffe einzelner Genera* (hinsichtlich der reichhaltigen Synonymie vgl. Bd. VI, S. 391–400; für weitere Angaben über Inhaltstoffe vide Ref. [2] auf S. 168 von Bd. VIII, insbesondere *chapters 15 and 16*) —

*Ailanthus*: *A. altissima* (inkl. *A. giraldii* Dode und *A. vilmoriana* Dode): Quassinoide Shinjulactone-A und -L aus Wurzelrinde (2, 11);  $\beta$ -Carbolin- und Canthinonalkaloide aus Blättern (12), Canthinonalkaloide aus Holz (13) und beide Typen aus Wurzelrinde (14); in Wurzeln werden das Quassinoid Ailanthon hauptsächlich im Holz, und die Alkaloide hauptsächlich in speziellen Exkretzellen der Rinde gespeichert (15); Wurzelrinde lieferte auch PS und Scopoletin (16); aus Blättern wurden Ap, Ap-7-gluc, Lu-7-gluc, K, Q und Q-3-gal isoliert (17); ferner enthalten Blätter der Taxa *A. altissima*, *giraldii* und *vilmoriana* nach Ref. [18] Ellagitannine der Geraniin-Gruppe; die Drüsenhaare von Stengeln, Rachis und Blättchen wurden anatomisch genau beschrieben und ihr lipidreiches Exkret analysiert (19, 20). ● Canthinon-Alkaloide (21), Quassinoide (22) und tetrazyklisches Triterpen, 3,24,25-



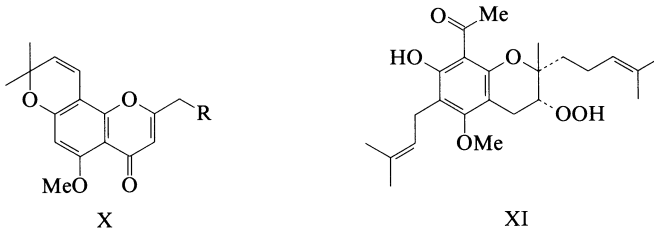


Abb. 501. Einige weitere Terpene der *Simaroubaceae* und taxonomisch interessante chemische Merkmale von *Picrodendron baccatum* und *Harrisonia abyssinica*

I = Nigakilacton-O,  $C_{30}H_{38}O_{10}$ ; mit Gallussäurederivat verestertes Picrasanderivat aus Zweigen von *Picrasma ailanthoides* ● II–IV = euphanoide Triterpene aus Februar-Zweigen von *Picrasma ailanthoides*: Tirucallol-Typ: II = Tirucalla-7,24-dien-3,27-diol = Masticadienol,  $C_{30}H_{50}O_2$  ● III = zwei 21-al-Derivate von II, R = O,  $C_{30}H_{46}O_3$ , und R =  $\beta$ OH,  $\alpha$ H,  $C_{30}H_{48}O_3$  ● IV = II-Derivat mit *sec*-A-Ring,  $C_{30}H_{48}O_3$  ● V = Ailanthol,  $C_{30}H_{46}O_4$ , ein Apotirucallderivat aus Wurzeln von *Ailanthus malabarica* ● VI = Nigakialkohol,  $C_{13}H_{24}O_3$ , aus Blättern von *Picrasma ailanthoides* ● VII =  $C_{19}$ -Picrotoxanderivat (= Toxicodendrin-Typ) Picrodendrin-A,  $C_{21}H_{28}O_{10}$ , aus Rinde von *Picrodendron baccatum* ● VIII = Harrisonin (R = H) und 12-Acetoxyharrisonin (R =  $\beta$ OAc), zwei  $C_{26}$ -Limonoid vom Typus des Obacunons ● IX = Pedonin, ein 5-Spiroderivat obacunonähnlicher Limonoide („Pedo“ ist einer der vielen Lokalnamen der Pflanze) ● X = Alloptaeroxylin-5-methylether (R = H) und ein Hydroxyderivat (R = OH) desselben ● XI = Hydroperoxid-Ha,  $C_{24}H_{34}O_6$

VIII–X aus *Harrisonia abyssinica*; VIII, IX und X haben für bestimmte Lepidopteren-Raupen Antifeedant-Wirkung

Trihydroxytirucallen (23), aus Rinden von *A. excelsa*. ● Quassinoide aus Rinde von *A. grandis* Prain (24). ● Stereostruktur (25) des Harztriterpens Malabaricol (Bd. VI, S. 394); neues Triterpen Ailanthol,  $C_{30}H_{46}O_4$ , aus Wurzeln von *A. malabarica* DC. (26); interessant ist die Tatsache, daß Triterpene mit Malabarican-Skelett auch aus *Pyrethrum santalinoides* (*Compositae* [27]) und *Lemmaphyllum microphyllum* var. *obovatum* (*Filicophyta-Polypodiaceae* [28]) bekannt sind.

*Amaroria* (*Soulamea*) *soulameoides* von Fiji enthält 6-Canthinon und drei Derivate desselben (29).

*Alvaradoa*: Wurzeln von *A. amorphoides* lieferten das Quassinoid Chaparrin und die Anthrachinone Chrysophanol und ein Gemisch (= Chrysophanein) von Chrysophanol-1- und -8-glucosid (30).

*Brucea*: *Brucea antidysenterica* enthält im Holz zahlreiche Quassinoide (2, 31) und Canthin-6-on in Wurzelrinde (32) und Holz ([33]: Auch fünf Canthinonderivate isoliert). ● Samen, Früchte, Stamm und Wurzeln von *B. javanica* (inkl. *B. amarissima* und *B. sumatrana*) lieferten zahlreiche neue Quassinoide, worunter 16 Yadanzioside und 4 Yadanziolide; Samen (Früchte) stellen die hochgeschätzte Droge „Yadan-zi“ (oder „Ya-Tan Tsu“ [38]) dar; verschiedene Herkünfte dieser Droge wurden intensiv bearbeitet (34–36); Yadanzolid-D ist ein neues  $C_{19}$ -Quassinoid vom Shinjulacton-B-Typ (37); das sehr bittere Brusatol aus Samen von *B. sumatrana* (1968) ist mit dem antidysenterischen Prinzip Yatansin aus chinesischer Droge



Ya-Tan-Tsu (1944) identisch (38); YA-TAN-TSU von Taiwan lieferte auch Brusatol und das Cumarinolignan Cleomiscosin-A (39).

*Castela*: Glaucarubolon und Castelanon aus Wurzelrinde von *C. tweedii* (107).

*Eurycoma*: *E. longifolia* wurde verschiedentlich bearbeitet (2); Wurzeln von Pflanzen von Malaysia lieferten neben Eurycomalacton auch Eurycomanon, Eurycomanol, Scopoletin und Hydroxycanthin-6-on (40) und Eurycomanol-2-glucosid (41); für Wurzeln von indonesischen Pflanzen wurden PS und nicht identifizierte hämolysierende Körper nachgewiesen (42).

*Hannoa*: In Zaire gesammelte Wurzeln von *H. klaineana* lieferten Methoxycanthin-6-on, vier  $\beta$ -Carbolinderivate und die Oxindolalkaloide Rhynchophyllin und Isorhynchophyllin, was die Autoren (43) veranlaßte, Verwandtschaft zwischen Simaroubaceen und *Rubiaceae* zu postulieren; da weder Angaben für Ausbeuten noch über die Mengen und Reinheit der drei extrahierten Wurzelmuster gemacht werden, scheint mir Annahme einer Materialverunreinigung mit Rubiaceenwurzeln (*Mitragyna*- oder *Uncaria*-Arten) eine einleuchtende Erklärung für die übrigens nicht genauer beschriebene Isolation von Rhynchophyllin aus *H. klaineana*; ein weiteres Wurzelmuster lieferte Canthin-6-on, Scopoletin und die Quassinoide Undulaton, Desacetylundulaton und 6- $\alpha$ -Tigloyloxyglaucarubol (44), und Wurzelrinde gleicher Herkunft lieferte Klaineanolid-A und -B, zwei  $C_{25}$ -Quassinoide vom Simarolidtyp, und die Cumarinolignane Cleomiscosin-A und -B (45). ● Undulaton wurde, zusammen mit Ailanthinon, zum ersten Mal aus Wurzelrinde von *H. undulata* isoliert (46).

*Harrisonia*: Die tropisch-afrikanische *Harrisonia abyssinica* scheint herkunftsabhängige Sekundärstoffspektren in der Wurzelrinde oder in Wurzeln zu haben; in *Kenya* wurden aus Wurzelrinde die Limonoide Obacunon, Harrisonin, Acetoxyharrisonin (47) und Pedonin (48) und ein von isoprenyliertem und geranyliertem *p*-Hydroxyacetophenon ableitbares Peroxid mit Chromanstruktur, das Hydroperoxid-Ha,  $C_{24}H_{34}O_6$  (49), isoliert; Wurzeln westafrikanischer Pflanzen lieferten die Limonoide Obacunon und Atalantolid und die Chromone Alloptaeroxylin und seinen 5-Methylether und Peucenin ([50]: *Nigeria*) oder die Limonoide Obacunon und 5-Dehydrooriocopsin und die Chromone Ptaeroxylin-5-methylether,  $C_{16}H_{16}O_4$ , und Ptaerochromenol-5-methylether,  $C_{16}H_{16}O_5$  ([51]: *Guinea-Conakry*). In den Inhaltstoffen erinnert *H. abyssinica* eher an die *Cneoraceae*, *Ptaeroxylaceae* und an gewisse *Rutaceae* als an die quassinoidbildenden Simaroubaceen; chemotaxonomische Diskussion vgl. [52].

*Odyndea*: In Kamerun gesammelte Stammrinde von *O. gabonensis* lieferte 4 Canthin-6-on- und 2  $\beta$ -Carbolin-Alkaloide (53) und die  $C_{25}$ -Quassinoide (Soulameolid-Typ) Odyndan,  $C_{27}H_{36}O_7$ , und Odynden,  $C_{27}H_{34}O_2$  (54); aus einem andern Rindenmuster wurden Scopoletin, Hydroxycanthin-6-on, Ailanthon, Excelsin und weitere  $C_{20}$ -Quassinoide isoliert (55).

*Perriera orientalis* Capuron, die zweite Art, der auf Madagaskar endemischen Gattung, enthält in der Rinde die Quassinoide 15-Hydroxyklaineanon,  $C_{20}H_{28}O_7$ , und Ailanthinon und 2'-Acetylglaucarubinon (56).

*Picramnia*: *P. pentandra*, „bitter bush“, enthielt in der Rinde reichlich 3-Epibetulinensäure (57) und in Blättern Anthrachinone, worunter Chrysophanol (58), und aus

Rinde von *P. sellowii* wurden Betulin- und Epibetulin säure und die Anthrachinone Chrysophanol, Emodin und Physcion und Benzoesäure isoliert (59).

*Picrasma*: Aus LIGNUM QUASSIAE von *Picrasma excelsa* isolierten WAGNER und Mitarbeiter Scopoletin, eine  $\beta$ -Carbolinbase, Canthin-6-on und zwei Canthinonderivate (60). ● In Sumatra gesammelte Rinde von *P. javanica* lieferte Crenatin, Dehydrocrenatin, Hydroxycrenatin und eine weitere  $\beta$ -Carbolinbase (61); Javanicinosid -A ist ein neuartiges Nor-C<sub>20</sub>-quassinoid-glucosid aus der Rinde dieser Art (62); C<sub>20</sub>-Quassinoide Javanicin-A, -C und -D aus Rinde (106). ● Sehr intensiv wurde die japanische Heilpflanze *P. quassioides* (= *P. ailanthoides*) bearbeitet; Stamm- und Wurzelholz und -rinde lieferten zahlreiche neue  $\beta$ -Carbolin- und Canthinon-Alkaloide, worunter die Picrasidine-A bis -T (63, 64). Blätter lieferten die Iononderivate Vomifolol und Nigakialkohol und die Quassinoide Nigakilacton-E, -F und -H (65); aus Stammrinde wurden die Hemiacetale Picrasinol-A und -B und die Quassinoidglucoside Picrasinoside-A bis -G gewonnen (66); Zweige lieferten Picrasinol-B, Neoquassin und Nigakilacton-O (67) und eine Reihe von neuen Tirucalladienderivaten und das bekannte Masticadienol (68).

*Picrodendron* (vgl. *Picrodendraceae* in Bd. V, S. 311): Die Rinde von in Hort. Bot. Bogoriensis, Java, kultivierten Exemplaren von *Picrodendron baccatum* lieferte den Bitterstoff Picrodendrin, C<sub>21</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub> (69), der zur Gruppe der C<sub>19</sub>-Picrotoxane gehört (vgl. bei *Hyaenanthe* auf S. 452–453 in Bd. VIII); auch die C<sub>15</sub>-Picrotoxane Isohyaenanchin und Picrodendrin-C und -D (105). Gegenwärtig wird diese Sippe, WEBSTER (70) folgend, meistens als Tribus *Picrodendreae* zu den *Euphorbiaceae-Oldfieldioideae* gerechnet. Die Natur der Bitterstoffe unterstützt diese Annahme. Trotzdem rechnen die japanischen Autoren *Picrodendron* zu den Simaroubaceen.

*Picrolemma*: Wurzeln von *P. pseudocoffea* enthalten Isobrucein-B und Sergeolid und aus Blättern wurde Desacetylsergeolid isoliert (71, 72).

*Pierreodendron*: Rinde von *P. (Quassia) kerstingii* von Ghana lieferte sieben Quassinoide, worunter Ailanthinon, Excelsin und Glaucarubin, verschiedene Hydroxycanthin-6-one und das u. a. auch aus *Aspergillus glaucus* bekannte Aurantiamidacetat (= Asperglaucid); da die untersuchte Rinde keine Spur von Pilzinfektion zeigte, muß es sich beim reichlich vorhandenen Aurantiamidacetat, einem übrigens bei Angiospermen nicht seltenen aber nur erratisch gespeichertem Naturstoff, um einen taxon-eigenen Metaboliten handeln (73, 74).

*Quassia*: Aus LIGNUM QUASSIAE von *Q. amara* wurden die neuen Quassinoide Parain, Isoparain und Dihydronorneoquassin und 4-Methoxy-5-hydroxycanthin-6-on (75) und ein weiteres Canthinonderivat und zwei Harman-Typ  $\beta$ -Carbolinbasen (76) isoliert.

*Samadera*: Bildet das C<sub>18</sub>-Quassinoid Samaderin-A und C<sub>20</sub>-Quassinoide, u. a. Samaderin-E (77).

*Simaba*: *S. (Quassia) africana* von Nordost-Zaire enthielt in Wurzeln Quassin, Canthin-6-on, 4,5-Dimethoxycanthin-6-on und  $\beta$ -Carbolin-1-propionsäure (78). ● Samen und Blätter von *S. cedron* von Guyana lieferten die C<sub>19</sub>-Quassinoide Cedronin und 7-Epicedronin (= 7-Dihydrosamaderin-B) (79). ● Rinde von *S. cuspidata* enthält C<sub>20</sub>-Quassinoide (24) und gelb- bis rotgefärbte, chinoide Canthinon-Derivate (80). ● *S. morettii* [= *S. cf. orinocensis*] von Französisch-Guayana enthält in der

Wurzelrinde zwei neue  $C_{25}$ -Quassinoide, Simarinolid und Guanepolid (81). ● *S. multiflora* enthielt in Rinde und Holz  $C_{20}$ -Quassinoide (82–84, 87), worunter Karinolid (83), Canthin-6-on-Derivate (83, 85, 87) und Scopoletin (85) und Cleomiscosin-A (85, 86), Cumarin, Emodin und Tricin (87), 8-Methoxyretusin, Vanillin-säure und die Tirucallan-Derivate Hispidol-B und 3,23,25-Trihydroxytirucall-7-en-24-on (88); Früchte lieferten zwei neue  $C_{20}$ -Quassinoide (89).

*Simarouba*: Nicht-bittere Zweige von *S. amara* von Franz. Guayana lieferten zwei 7,24-Tirucalladien-Derivate (90), und aus Wurzelrinde wurden 5-Hydroxycanthin-6-on (91) und das antileukämisch aktive 13,18-Dehydroglauucarubinon und drei weitere Quassinoide (92) gewonnen; die antimalaria-aktiven Quassinoide der Früchte sind Ailanthinon, 2'-Acetylglauucarubinon, Holocanthon und Glauucarubinon (93). ● Samen von *S. glauca* lieferten Glauucarubin, Glauucarubinon und zwei Quassinoidglucoside (94). ● Aus beblätterten Zweigen von *S. versicolor* (= *S. antisyphilitica*) wurden Epilupeol, PS, Amarolid-12-acetat und -2,11-diacetat, Ailanthinon und Glauucarubinon isoliert (95).

*Soulamea*: Beblätterte Zweige von *S. amara* von Vanuatu (Neu-Hebriden) lieferten Picrasin-B, 15-O-Benzoylbrucein-D und zwei weitere Quassinoide (96). ● Stammrinde von *S. fraxinifolia* von Neukaledonien enthielt Scopoletin, eine neue  $\beta$ -Carbolinbase und fünf Quassinoide, und die Blätter lieferten dieselben Quassinoide und Pavettin (Formel Bd. VI, S. 138) (97). ● Blätter und Stamm der ebenfalls neukaledonischen *S. muelleri* lieferten 5  $C_{20}$ -Quassinoide, worunter Soulameanon und dessen 1,12-Diacetat (98). ● Aus *S. (Amaroria) soulameoides* von Fiji wurden  $C_{20}$ -Quassinoide, Canthin-6-on und Cleomiscosin-A isoliert (86, 99). ● Stammrinde von *S. tomentosa* von Neukaledonien lieferte  $C_{20}$ -Quassinoide (100), und aus Blättern wurden Soulameolid, Picrasin-B, Isobrucein-A (101), Chaparrinon und Soulaucarubinon (102) gewonnen.

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Die Quassinoide können als Schlüsselmerkmal der Familie gelten. Sie weisen auf enge Verwandtschaft mit *Rutaceae*, *Meliaceae* und *Cneoraceae*, welche die biogenetisch verwandten Limonoide im weiten Sinne bilden. In dieser Hinsicht ist zu betonen, daß die als biogenetische Vorläufer aufgefaßten tetrazyklischen Triterpene der Euphan-Tirucallan-Reihe gegenwärtig von mehreren Simaroubaceen bekannt sind. Die Gattung *Harrisonia* steht im Lichte ihres Sekundärstoffspektrums zwischen den vier erwähnten Familien und den *Ptaeroxylaceae*. *Picrodendron* sollte nicht zu den Simaroubaceen, sondern zu den *Euphorbiaceae* gerechnet werden. Die bei den Rutaceen und *Burseraceae* verbreiteten Lignane scheinen bei den Simaroubaceen oft durch Cumarinolignane ersetzt zu sein; solche sind auch von den *Burseraceen* (vgl. Bd. VIII, S. 167) bekannt. Die bisher aus Simaroubaceen isolierten Mengen Cleomiscosin-A (Formel Bd. VIII, S. 201) sind allerdings äußerst gering (86, 99); möglicherweise sind derartige Körper in Spuren weitverbreitet. Diarylheptanoide vom Typus der *Burseraceen*-Garuganine (Formeln Bd. VIII, S. 167) und Garugamblin (103) wurden bisher von den Simaroubaceen nicht

bekannt. Die genaue Erforschung der Gerbstoffe, welche in Blättern (18) und beblätterten Zweigen (95) reichlich vorhanden sein können, wäre aus taxonomischer Sicht interessant. Neue Argumente zum Ausschluß der *Recchioideae* (*Recchia*, *Cadellia*) und *Iringioideae* basieren auf Untersuchungen von Stipeln und holzanatomischen und palynologischen Befunden (104). Durch die in der Familie verbreiteten Canthin-6-on-Alkaloide ist sie biochemisch mit den Rutaceen eng verknüpft; die etwa 40 heute bekannten Verbindungen dieses Typs sind vorläufig ausschließlich aus diesen zwei Familien bekannt geworden, wenn wir vom spurenweisen Vorkommen der einfachsten Vertreter, Canthin-6-on und 4-Methoxycanthin-6-on, bei wenigen Centrospermen-Sippen und bei *Hibiscus syriacus* absehen (108).

### Literatur

- (1) JUDITH POLONSKY, *Quassinoid bitter principles* I, II, Fortschritte Chem. Org. Naturstoffe 30, 101–150 (1973); 47, 221–264 (1985). ● (2) Ead., *Chemistry and biological activity of the quassinoids*, S. 247–266 in P. G. WATERMAN and M. F. GRUNDON (eds), vide Ref. [2] auf S. 168 von Bd. VIII. ● (3) D. G. CROSBY, *Minor insecticides of plant origin*, chapter V in: M. JACOBSON and D. G. CROSBY (eds) 1971, l. c. Bd. VII, S. 60. ● (4) J. A. KLOCKE et al., *Growth inhibitory, insecticidal and antifeedant effect of some antileukemic and cytotoxic quassinoids*, *Experientia* 41, 379–382 (1985): Quassinioide von *Simaba multijflora* und *Soulamea soulameoides*; Testtiere: Raupen von *Heliothis virescens* und *Spodoptera frugiperda*. ● (5) Z. LIDERT et al., *Insect antifeedant and growth inhibiting activity of forty-six quassinoids on two species of agricultural pests*, *J. Nat. Prod.* 50, 442–448 (1987): Testtiere: Raupen von *Heliothis virescens* („tobacco budworm“) und *Agrotis ipsilon* („black cutworm“). ● (6) MELANIE J. O'NEILL et al., *Plants as sources of antimalarial drugs: In vitro antimalarial activity of some quassinoids*, *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 30, 101–104 (1986): 14 Quassinioide geprüft; sehr aktiv waren Bruceantin und Simalikalacton-D; beide wirken auch stark amoebizid; MELANIE J. O'NEILL and J. D. PHILLIPSON, *Plants as sources of antimalarial compounds*, *Rev. Latinoamer. Quim.* 20, 111–118 (1989): S. 114–116 Quassinioide der *Simaroubaceae*. ● (7) T. NESTLER et al., *Quantitative Bestimmung der Bitterquassinioide von Quassia amara und Picrasma excelsa*, *Planta Medica* 38, 204–213 (1980). ● (8) M. ISHIBASHI et al., *Tetrahedron Letters* 23, 1205 (1982). ● (9) I. MESTER, *Structural diversity and distribution of alkaloids in the Rutales*, chapter 3 in Ref. [2] auf S. 168 von Bd. VIII: Vide speziell Tabellen 17 und 18 auf S. 66 und 67. ● (10) K. STUART and R. WOO-MING,  *$\beta$ -Carboline alkaloids*, *Heterocycles* 3, 223–264 (1975). ● (10a) E. VARGA et al., *Planta Medica* 40, 337 (1980). ● (11) M. ISHIBASHI et al., *Bull. Chem. Soc. Japan* 57, 2013, 2885 (1984); 58, 2723 (1985): Baum heißt in Japan „Shinju“. ● (12) C. SOULÉLÈS et al., *J. Nat. Prod.* 47, 741 (1984); *Planta Medica* 55, 286 (1989). ● (13) T. OHMOTO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 24, 1532 (1976). ● (14) Eid., *ibid.* 29, 390 (1981); 32, 170 (1984). ● (15) M. JAZIRI et al., *Distribution des quassinoides et des alcaloïdes dans les racines de Ailanthus spp. (Simaroubaceae)*, *Bull. Soc. Bot. Belg.* 121, 115–121 (1988): Untersucht 1 ♀ und 1 ♂ Exemplar von *A. altissima* und ein morphologisch etwas abweichender Baum. ● (16) K. SZENDREI et al., *Herba Hungarica* 16, Nr. 3, 15 (1977). ● (17) C. SOULÉLÈS et S. PHILIANOS, *Plantes Méd. Phytothérapie* 17, 157 (1983). ● (18) ELIZABETH A. HADDOCK et al., *Phytochemistry* 21, 1049 (1982). ● (19) G. BORY and D. CLAIR-MACZULAJTYŚ, *Morphology, ontogeny and cytology of trichomes of Ailanthus altissima*, *Phytomorphology* 30, 67–78 (1980). ● (20) D. CLAIR-MACZULAJTYŚ and G. BORY, *Lipids from the glandular trichomes of Ailanthus altissima (Mill.) Swingle*, *Phytochemistry* 24, 1599–1600 (1985). ● (21) G. A. CORDELL et al., *J. Nat. Prod.* 41, 166 (1978). ● (22) M. OGURA et al., *ibid.* 40, 519 (1977); S. A. KHAN et al., *Indian J. Chem.* 16B, 1045 (1978); 19B, 183 (1980). ● (23) MARY M. SHERMAN et al., *Phytochemistry* 19, 1499 (1980). ● (24) JUDITH POLONSKY et al., *J. Nat. Prod.* 43, 503 (1980). ● (25) W. F. PATON et al., *Tetrahedron Letters* 1979, 4153. ● (26) B. S. JOSHI et al., *Tetrahedron Letters* 26, 1273

- (1985): Ist ein 14,18-Cyclo-4,4,8-trimethylcholesterinderivat. ● (27) J. JAKUPOVIC et al., *Phytochemistry* 26, 1536 (1987). ● (28) K. MASUDA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 37, 1140 (1989): 13- $\alpha$ H- und 13- $\beta$ H-Malabarica-14(27),17,21-triene. ● (29) P. J. CLARKE et al., J. C. S. Perkin I 1980, 1614. ● (30) B. SOTO DE VILLATORO et al., *Phytochemistry* 13, 2018 (1974). ● (31) M. OKANO et al., *J. Nat. Prod.* 44, 470 (1981); 48, 972 (1985); 50, 1075 (1987): U. a. Bruceantinoside-A bis -C und Yadanzioid-G und -N und Bruceanol-A und -B; 52, 398 (1989): Früheres Bruceantinosid-B war Gemisch von Yadanzioid-P und Bruceantinosid-C (neu); Holz enthielt auch Yadanzioid-M. ● (32) A. HARRIS et al., *J. Pharm. Pharmacol.* 33 (Suppl.) 17 P (1981). ● (33) N. FUKAMIYA et al., *J. Nat. Prod.* 49, 428 (1986); *Planta Medica* 53, 140 (1987). ● (34) S. YOSHIMURA, T. SASAKI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 32, 4699, 14 702 (1984); 34, 4447 (1986); *Tetrahedron Letters* 27, 593 (1986); *Bull. Chem. Soc. Japan* 58, 2673, 2680 (1985): Yadanzioid-A bis -O und Yadanziolide-A bis -C aus chinesischer Droge. ● (35) K. PAVANAND et al., *Planta Medica* 52, 108 (1986): Droge in Thailand gekauft; aus Früchten Bruceantin-A bis -C; -C hatte gute Antimalaria-Aktivität. ● (36) J. D. PHILLIPSON and F. A. DARWISH, *Planta Medica* 41, 209 (1981): Quassinoid- aus Droge von Fiji. ● (37) S. YOSHIMURA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 36, 841 (1988): Yadanziolide-D. ● (38) Y. SATO et al., *Agric. Biol. Chem.* 44, 951 (1980). ● (39) K.-H. LEE et al., *J. Nat. Prod.* 47, 550 (1984). ● (40) K. L. CHAN et al., *Planta Medica* 52, 105 (1986). ● (41) Eid., *Phytochemistry* 28, 2857 (1989). ● (42) A. OEI-KOCH und L. KRAUS, *Planta Medica* 34, 339 (1978). ● (43) L. LUMONADIO and M. VANHAELEN, *Phytochemistry* 23, 453 (1984): In Zaire gesammelt. ● (44) Eid., *ibid.* 23, 2121 (1984): In der Volksrepublik Kongo gesammeltes Material. ● (45) R. VANHAELEN-FASTRÉ et al., *Phytochemistry* 26, 317 (1987). ● (46) M. C. WANI et al., *Tetrahedron* 35, 17 (1979). ● (47) I. KUBO et al., *Heterocycles* 5, 485 (1976); H.-W. LIU et al., *ibid.* 17, 67 (1982). ● (48) A. HASSANALI et al., *Phytochemistry* 26, 573 (1987). ● (49) H.-W. LIU et al., J. C. S. Chem. Commun. 1981, 1271. ● (50) D. A. OKORIE, *Phytochemistry* 21, 2424 (1982). ● (51) A. M. BALDÉ et al., *Phytochemistry* 26, 2415 (1987); 27, 942 (1988). ● (52) P. G. WATERMAN, S. 394–398 in Ref. [2] auf S. 168 von Bd. VIII: *Cneoraceae, Ptaeroxylaceae, Harrisonia, Spathelia* werden als Sippen zwischen *Rutaceae* und *Simaroubaceae* betrachtet; Abspaltung dieser Taxa vom Simaroubaceen-Ast wird angenommen, bevor der Quassinoid-Metabolismus evoluierte. ● (53) P. FORGACS et al., *Planta Medica* 46, 187 (1982). ● (54) Eid., *Tetrahedron Letters* 26, 3457 (1985). ● (55) P. G. WATERMAN and S. A. AMPOFO, *Planta Medica* 50, 261 (1984). ● (56) JUDITH POLONSKY et al., *Compt. Rend. 280C*, 1149 (1975). ● (57) W. HERZ et al., *Phytochemistry* 11, 3061 (1972): Hexanextrakt untersucht. ● (58) R. DAGUILH et al., *Acta Agron. Acad. Sci. Hung.* 34, Suppl., 77 (1985). ● (59) J. J. LEON C., *Boletin Soc. Quim. Peru* 41, 14 (1975). ● (60) H. WAGNER et al., *Tetrahedron Letters* 1978, 2777; *Planta Medica* 36, 113 (1979). ● (61) D. ARBAIN and M. V. SARGENT, *Austral. J. Chem.* 40, 1527 (1987). ● (62) T. OHMOTO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 37, 993 (1989): Ist ein Norpicrasan. ● (63) Y. KONDO and T. TAKEMOTO, *Chem. Pharm. Bull.* 21, 837 (1973). ● (64) T. OHMOTO and K. KOIKE, *Chem. Pharm. Bull.* 30, 1204 (1982); 31, 3198 (1983); 32, 3579 (1984); 33, 3356, 3847, 4901 (1985); 34, 2090, 3228 (1986); 35, 3305 (1987); K. KOIKE et al., *Phytochemistry* 26, 3375 (1987). ● (65) Y. SUGIMOTO et al., *Bull. Chem. Soc. Japan* 52, 3027 (1979). ● (66) M. OKANO et al., *Chemistry Letters* 1982, 1425; 1984, 221; *Bull. Chem. Soc. Japan* 58, 1793 (1985). ● (67) H. HIROTA et al., *Chemistry Letters* 1988, 651. ● (68) Y. NIIMI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 37, 57 (1989). ● (69) T. OHMOTO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 37, 1805 (1989). ● (70) GRADY L. WEBSTER, *The saga of the spurges: a review of classification and relationships in the Euphorbiales*, *Bot. J. Linn. Soc.* 94, 3–46 (1987). ● (71) C. MORETTI et al., *Tetrahedron Letters* 23, 647 (1982). ● (72) JUDITH POLONSKY et al., *J. Nat. Prod.* 47, 994 (1984). ● (73) S. A. AMPOFO and P. G. WATERMAN, *J. Nat. Prod.* 48, 863 (1985). ● (74) G. R. PETTIT et al., *Tetrahedron* 44, 3349 (1988). ● (75) G. GRANDOLINI et al., *Phytochemistry* 26, 3085 (1987). ● (76) P. BARBETTI et al., *Planta Medica* 53, 289 (1987). ● (77) M. C. WANI et al., J. C. S. Chem. Commun. 1977, 295; K. D. ONAN and A. T. MCPHAIL, *J. Chem. Res. (S)* 1978, 14. ● (78) L. LUMONADIO and M. VANHAELEN, *J. Nat. Prod.* 49, 940 (1986). ● (79) HELEN JACOBS et al., *ibid.* 50, 700 (1987). ● (80) A. M. GIESBRECHT et al., *Phytochemistry* 19, 313 (1980). ● (81) JUDITH POLONSKY et al., *Tetrahedron Letters* 22, 3605 (1981): *Simaba* cf. *orinocensis* = spätere *S. morettii* [1]. ● (82) M. C. WANI et al., *J. Nat. Prod.* 41, 578 (1978): Peru; Stamm. ● (83) JUDITH

POLONSKY et al., *Tetrahedron Letters* 23, 869 (1982): Französisch Guayana; Stamm- und Wurzelrinde. ● (84) M. ARISAWA et al., *J. Nat. Prod.* 46, 218 (1983): Peru; 318 kg Holz. ● (85) Eid., *ibid.* 46, 223 (1983). ● (86) Eid., *ibid.* 47, 300 (1984). ● (87) Eid., *Planta Medica* 51, 348 (1985): Auch Übersicht über Inhaltsstoffe der Gattung. ● (88) Eid., *Phytochemistry* 26, 3301 (1987). ● (89) C. MORETTI et al., *J. Nat. Prod.* 49, 440 (1986). ● (90) JUDITH POLONSKY et al., *Phytochemistry* 15, 337 (1976). ● (91) E. V. LASSAK et al., *ibid.* 16, 1126 (1977). ● (92) JUDITH POLONSKY et al., *Experientia* 34, 1122 (1978). ● (93) MELANIE J. O'NEILL et al., *J. Ethnopharmacol.* 22, 183 (1988): Früchte in Panama gesammelt. ● (94) S. BHATNAGAR et al., *Tetrahedron Letters* 25, 299 (1984). ● (95) P. C. GHOSH et al., *J. Nat. Prod.* 40, 364 (1977). ● (96) S. BHATNAGAR et al., *Tetrahedron Letters* 26, 1225 (1985). ● (97) B. CHARLES et J. BRUNETON, *J. Nat. Prod.* 49, 303 (1986). ● (98) JUDITH POLONSKY et al., *Tetrahedron* 36, 2983 (1980). ● (99) S. S. HANDA et al., *J. Nat. Prod.* 46, 359 (1983). ● (100) JUDITH POLONSKY et al., *Experientia* 31, 1113 (1975). ● (101) Ead. et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1979, 641. ● (102) M. VAN TRI et al., *J. Nat. Prod.* 44, 279 (1981). ● (103) H. KALCHHAUSER and H. G. KRISHNAMURTY, *NMR spectral assignment and conformation of macrocyclic biaryl ethers from *Garuga gamblei**, *Magnetic Resonance in Chemistry* 27, 635–639 (1989); vgl. auch Eid. et al., *Monatshefte für Chemie* 119, 1047 (1988). ● (104) F. WEBERLING et al., *Die Stipeln der Irvingioideae und Recchioideae und ihre systematische Wertung nebst Bemerkungen zur Holz Anatomie und Palynologie*, *Plant Syst. Evol.* 133, 261–283 (1980). ● (105) T. OHMOTO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 37, 2988 (1989). ● (106) Eid., *ibid.* 37, 2991 (1989). ● (107) JUDITH POLONSKY et al., *Compt. Rend.* 288 C, 269 (1979). ● (108) T. OHMOTO and K. KOIKE, *Canthin-6-one alkaloids*, *The Alkaloids* 36, 135–170 (1989).

#### Nachtrag (Juli 1990)

Die  $\beta$ -Carbolin-Alkaloide bilden, wie bereits erwähnt, ein wichtiges Sekundärstoff-Merkmal der Familie; vgl. dazu T. OHMOTO and K. KOIKE, *Canthin-6-one alkaloids*, *The Alkaloids* 36, 135–170 (1989). Aus *Quassia*-Holz (Stammpflanze angeblich *Q. amara*; vgl. eid., *Phytochemistry* 26, 3085 [1987]) wurden noch die Nebenalkaloide 3-Methyl-4-methoxy-5-hydroxycanthin-6-on, 4-Methoxy-5-hydroxycanthin-6-on-3-N-oxid und 3-Methyl-canthin-5,6-dion isoliert: P. BARBETTI et al., *Planta Medica* 56, 216 (1990). Stammrinde von *Pierreodendron africanum* lieferte fünf Hauptalkaloide, Canthin-6-on, seine 5-Methoxy- und 11-Hydroxyderivate und Canthin-2,6-dion und sein 3-Methoxyderivat: R. VERHAELLEN-FASTRÉ et al., *Planta Medica* 56, 241 (1990). Wäßrige Extrakte aus Wurzel- und Stammrinde und Blättern von *Ailanthus altissima* enthalten stark aktive Blastokoline: R. M. HEISEY, *Allelopathic and herbicidal effects of extracts from tree of heaven (A. a.)*, *Amer. J. Bot.* 77, 662–670 (1990): Bei den allelopathisch aktiven Stoffen dürfte es sich um hydrophile Quassinoide handeln.

#### Solanaceae (Bd. VI, S. 403–452, 750–754, 788–790)

In zwei Symposiumberichten (1, 2) werden beinahe sämtliche Aspekte der Solanaceen-Biologie behandelt. Über die in mancher Hinsicht für den Menschen bedeutungsvolle Familie besteht erwartungsgemäß ein nicht nachlassendes Interesse von

allen an Ethnobotanik interessierten Kreisen (1–12); vgl. ferner die in Bd. VII, S. 67–119, zitierte Literatur.

Die Haartypen der Riesengattung *Solanum* (13) und der Solanaceen im allgemeinen wurden nach der Wiederentdeckung ihrer taxonomischen und biologischen Bedeutung intensiv weiteruntersucht (13, 14). Vgl. dazu auch im Kapitel *ökologische Chemie*.

TÉTENYI (15) prüfte die Klassifikation der Familie (16, 17) mit Hilfe des Alkaloid- und Steroid-Stoffwechsels und kam zum Schluß, daß zwei zusätzliche Unterfamilien anerkannt werden sollten:

*Solanaceae* s. str. mit

ANTHOCERCIDOIDEAE mit Anthocercideae.

CESTROIDEAE mit Cestreae, Nicotianeae, Salpigloss(id)ae, Schwenckieae und Parabouchetieae.

SOLANOIDEAE mit Juanulloëae, Solaneae-Solaninae und -Physalinae, Jaboroseae, Datureae, Solandreae, Nicandreae und Lycieae.

ATROPOIDEAE mit Discopodieae und Atropeae (*Anisodus* [= *Whitleya*], *Atropa*, *Atrophanthe*, *Hyoscyamus*, *Mandragora*, *Physoclaina*, *Przewalskia*, *Scopolia*).

Die mit den Solanaceen nächst verwandten mittel- und südamerikanischen Familien *Duckeodendraceae* (*Duckeodendron centroides*), *Goetzeaceae* (*Coeloneuron*, *Espadadae*, *Goetzea*, *Henoonia*), *Nolanaceae* (vide bei diesen) und *Sclerophylaceae* (*Sclerophylax*) können nach gewissen Autoren (16, 18) als Unterfamilien den *Solanaceae* s. l. eingegliedert werden.

#### Chemische Merkmale (Abb. 502–506)

Der nach Gattungen geordneten Besprechung zahlreicher neuer Befunde werden einige allgemeine Betrachtungen zu den für die Familie auffälligsten Sekundärstoff-Merkmalen vorabgeschickt.

Abschließend soll kurz auf die ökologische Bedeutung des Haarkleids und des Sekundärstoff-Metabolismus der Familie eingegangen werden.

*Alkaloide* (Abb. 502, 504–506) —

*Ornithin-Abkömmlinge* (Hygrin- und Tropanderivate) – Übersichtsberichte über Struktur, Verbreitung und taxonomische Bedeutung (15, 19–26). Da 6 $\beta$ -Hydroxyhyoscyamin (Anisodamin) und 7 $\beta$ -Hydroxyhyoscyamin mutmaßlich Scopolaminvorstufen sind, ist Isolation des letzteren aus *Hyoscyamus albus* und dem Hybriden *Duboisia myoporoides*  $\times$  *D. leichhardtii* interessant (27). Die für die Solanaceen charakteristischen Tropasäureester von Tropan-3-olen (= Tropinen) sind biogenetisch mutmaßlich derartig miteinander verknüpft, wie es auf Abb. 502 dargestellt ist. Die Tropasäure entsteht aus Phenylalanin; bei der Biogenese findet eine Umlagerung in der Seitenkette statt (27 a). Viel verbreiteter sind  $\alpha$ - und  $\beta$ -Tropanolester von aliphatischen Säuren (z. B. Angelica- und Tiglinsäure) und Benzoe-, Phenylmilch- und Zimtsäuren (vgl. z. B. auch bei *Erythroxylaceae*, *Proteaceae*, *Rhizophoraceae*); neue Befunde wurden für *Erythroxylum hypericifolium*, welches u. a. Zimtsäure-

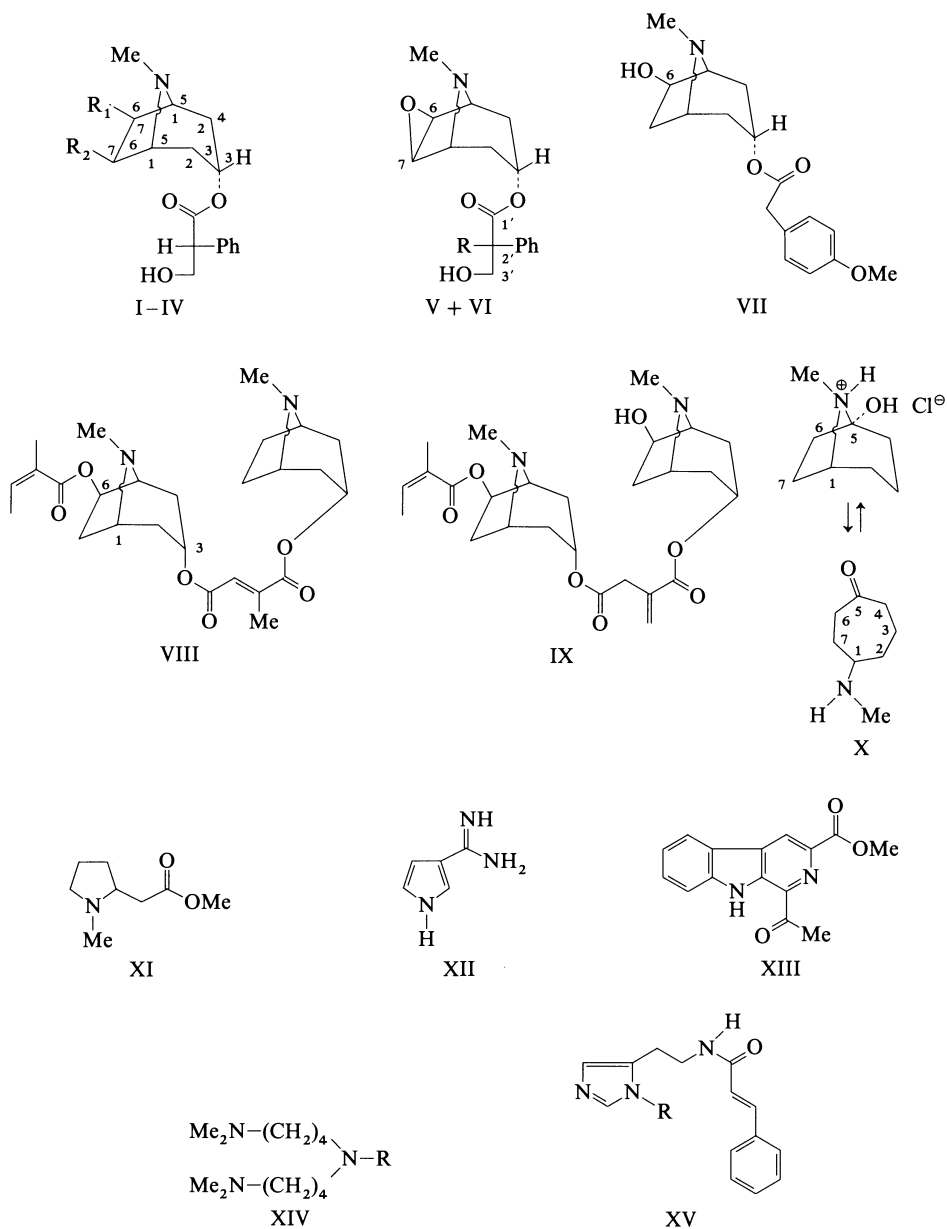
ester von 3 $\alpha$ - und 3 $\beta$ -Hydroxytropan und von 6 $\beta$ -Hydroxy- $\alpha$ -tropanol bildet (28). Die Biogenese des Tropin-Anteils der Tropanalkaloide läuft bei den *Solanaceae* über  $\Delta$ 1-N-Methylpyrroliniumsalze, Tropinon und Tropanole (27 a, 28 a), welche über Putrescin (symmetrische Ornithin-Inkorporation; z. B. *Hyoscyamus albus*) oder über 4-Aminobutanal (unsymmetrische Ornithin-Inkorporation; z. B. *Datura*; *Atropa*?) entstehen; demnach existieren in der Familie zwei Wege nach Hyoscyamin (29). Hyoscyamin und Scopolamin sind  $\alpha$ -Tropanol(= Tropin)-Ester; solche überwiegen in der Familie; als Nebenalkaloide kommen aber auch  $\beta$ -Tropanol (= Pseudotropin)-Ester vor; gegenwärtig sind zwei stereospezifische Tropinon-Reductasen, welche nur Tropin oder nur Pseudotropin (aus Wurzelkulturen von *Hyoscyamus niger*) bilden (30), bekannt. Genuin kommen Hyoscyamin und Scopolamin bei *Atropa*, *Datura*, *Hyoscyamus*, *Mandragora* und *Scopolia* z. T. als N-Oxide, von welchen zwei stereoisomere Formen existieren, vor (31). Da Hygrin mutmaßlich Vorstufe von Tropanon ist, interessiert das relativ häufige Vorkommen des Hygrinabkömmlings Cuscohygrin und dessen Speicherung in beschränktem Maße (33).

*Ornithin (oder Lysin) + Nicotinsäure-Abkömmlinge (Nicotin und Anabasin und Derivate)* – Verbreitung und Biologie vide bei *Nicotiana* und Ref. [23 und 23 a]. Nicotin und (oder) Anabasin sind aus weiteren Solanaceen-Gattungen bekannt geworden (23 a). Beim Hybriden *Duboisia hopwoodii* (Nornicotin, Nicotin)  $\times$  *Grammosolen dixonii* (Hyoscyamin, Scopolamin) wurden Nornicotin und Hyoscyamin als Hauptalkaloide beobachtet (32).

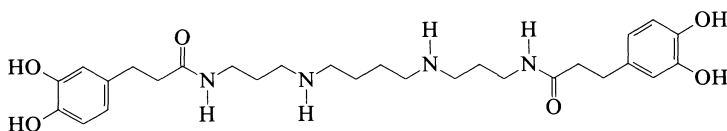
*Verschiedene alkaloidähnliche Körper* – Solamin, ein Homospermidin, und eine Reihe von Amiden vom Typus des Solapalmitins (vgl. Bd. VI, S. 413, 788) wurden aus 17 *Solanum*- und 5 *Cyphomandra*-Arten isoliert (33). Tabakblätter lieferten 6-Hydroxykynurensäure (= 4,6-Dihydroxychinolin-2-carbonsäure) in 1 ppm-Ausbeuten (34). Die Struktur des Nicotianamins (Bd. VI, S. 416) wurde korrigiert (35); sein Azetidin-2-carbonsäure-Baustein wird aus Methionin synthetisiert (36); vgl. zum Nicotianamin, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, auch Ref. [37; 37 a]. Als Curiosum soll erwähnt werden, daß in geschälten Kartoffeln minimale Mengen von 5-Phenyl-1,4-benzodiazepinonen, welche mit dem pharmazeutisch verwendeten Diazepam und einigen seiner Derivate identisch waren, beobachtet wurden; die gleichen Körper waren auch in Weizenkörnern nachweisbar; Verunreinigung oder mikrobieller Ursprung wurden als unwahrscheinlich bezeichnet (38).

*Polyphenole* — Echte Gerbstoffe fehlen; auch verbascosidähnliche Esterglykoside sind bisher aus der Familie nicht bekannt geworden. Blätter von *Lycopersicon esculentum* (39) und *Cestrum euanthes* (40) enthalten Gemische von Glucarsäuremonokaffeaten und deren Lacton-Formen, für welche der Name Cestrumsäure (cestric acid [40]) vorgeschlagen wurde; im Falle von Tomatenblättern wurde entwicklungshemmende Wirkung der Glucarsäurekaffeate für Raupen von *Heliothis zea* nachgewiesen (39). Vorherrschende Blattpolyphenole der Solanaceen scheinen, abgesehen von Flavonolen (41), Ester der Kaffeesäure mit Glucose, Chinasäure (Chlorogensäuren) (41, 42) und mit Glucarsäure zu sein.

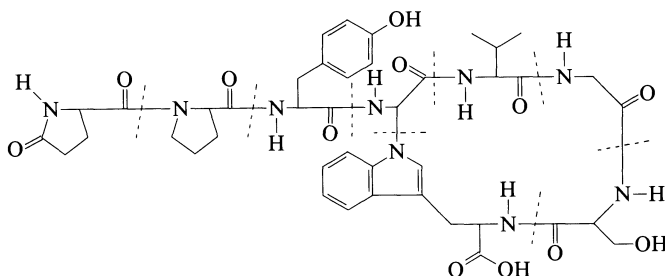


Abb. 502. Einige Alkaloide und alkaloidähnliche Verbindungen der *Solanaceae*

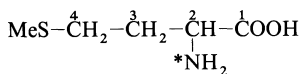
I → II + III → IV → V + VI: Mutmaßliche Biogenese von Scopolamin und Anisodin (= Daturamin): I = Hyoscyamin ( $R_1 = R_2 = H$ ) ● II = 6 $\beta$ -Hydroxyhyoscyamin (= Anisodamin;  $R_1 = OH, R_2 = H$ ) ● III = 7 $\beta$ -Hydroxyhyoscyamin ( $R_1 = H, R_2 = OH$ ) ●



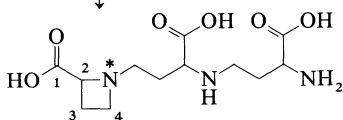
XVI



XVII



XVIII



XIX

IV = 6 $\beta$ ,7 $\beta$ -Dihydroxyhyoscyamin (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = OH) ● V = Scopolamin (= Hyoscin; R = H) ● VI = Anisodin (= Daturamin; R = OH) ● VII = 3 $\alpha$ -*p*-Methoxyphenylacetoxy-6 $\beta$ -hydroxytropan (= Physochlain), C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub> ● VIII = *Schizanthus*-Alkaloid Schizanthin-C, C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (zwei Tropinbausteine durch Mesaconsäure verbunden) ● IX = *Schizanthus*-Alkaloid Schizanthin-E, C<sub>26</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (zwei Tropinbausteine durch Itaconsäure verbunden) ● X = (+)-Physoperuv (ist Hydrochlorid von 5-Hydroxytropan) (191) ● XI = Methylester der Homohygrinsäure, C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>, aus *Solanum sturtianum* ● XII = Pyrrol-3-carbamidin, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>, toxisches Prinzip von *Nierembergia hippomanica* ● XIII =  $\beta$ -Carbolinderivat, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aus *Vestia lycioides* ● XIV = Sola-urethin, C<sub>15</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (R = -CO-Et; ist ein N-substituiertes Urethan [= Ethylcarbamat]) und Solamin (R = H) aus *Solanum carolinense* ● XV = *trans*-N-Cinnamoylhistamine (R = H und R = Me) aus *Lycium cestroides* (auch die *cis*-Formen isoliert) ● XVI = Kukoamin-A, C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>, aus *Lycium chinense* ● XVII = Lyciumin-A, ein zyklisches Octapeptid, aus *Lycium chinense* (Pyroglutamin + Prolin + Tyrosin + Glycin + Valin + Glycin + Serin + Tryptophan) ● XVIII und XIX = Biogenese des Azetidincarbonsäure-Anteils von Nicotianamin: XVIII = Methionin ● XIX = Nicotianamin (revidierte Struktur)

In I ist außerhalb des Rings die gebräuchliche Numerierung [21] eingezeichnet; im Ring ist eine vielfach ebenfalls verwendete Numerierung wiedergegeben; dies kann leider im Falle der 6- und 7-Hydroxytropaninderivate zu Zweideutigkeiten führen; vgl. Anisodamin-Formel auf dieser Abb. und in Ref. [26]

**Steroide** (Abb. 503–505) — Zwei biologisch vielseitig aktive Steroid-Klassen, die C<sub>27</sub>-Sapogenine und ihre Amino- und Iminoderivate, die Steroidalkaloide (43–48), und die C<sub>28</sub>-Lactone, die Withanolide (49–51), sind für die Familie oder jedenfalls eine Reihe ihrer infrafamiliären Taxa, höchst charakteristisch (vgl. auch Bd. VI, Abb. 72–76, S. 421–433). Zu den Withanoliden mit modifiziertem Skelett rechnen Nicandrenon (Nic-1), die Physaline, die Ixocarpalactone und die Acnistine (49) und mutmaßlich auch die Petuniasterone und die von ihnen abgeleiteten Petuniolide (52). Mit Hilfe von Kreuzungen zwischen verschiedenen Chemodemen von *Withania somnifera* wurde die genetische Steuerung der Biosynthese der zahlreichen Withanolidvarianten untersucht (50, 53). Die Withanolidmuster von Hybriden zwischen *Datura*-Arten (*D. stramonium*, *ferox*, *quercifolia*) wurden ebenfalls genau untersucht (32). Einige Withanolide sind chlorhaltig; diese sind nicht Isolationsartefakte, sondern genuine Naturstoffe; chlorierte Withanolide sind das Physalolacton und das 4-Desoxyphysalolacton aus *Physalis peruviana* (letzteres auch aus einem Chemodem von *Withania somnifera*), die Jaborosalactone-C (Bd. VI, S. 433) und -E aus *Jaborosa integrifolia*, 6 $\alpha$ -Chloro-5 $\beta$ -hydroxywithaferin-A aus *Withania frutescens* und *Acnistus breviflorus* und 6 $\alpha$ -Chloro-5 $\beta$ -hydroxywithanolid-D aus Hybriden zwischen zwei Chemodemen von *Withania somnifera* (54). Auch die ubiquitären Phytosterine weichen bei gewissen Solanaceen von der allgemeinen Norm ab; verglichen mit den Blattphytosterinmustern anderer Solanaceen- und Tubifloren-Taxa weisen die Gattungen *Solanum* (5 Arten untersucht), *Lycopersicon* (*L. esculentum*) und *Cestrum* (*C. parquii*) einen viel niedrigeren Gehalt an freien Sterinen und einen stark erhöhten Gehalt an veresterten PS auf (Sterinester + Steringlykosidester) (55). Ein von Vitamin-D<sub>3</sub> abgeleitetes Cholesterinderivat, das 1 $\alpha$ ,25-Dihydroxycholecalciferol, akkumuliert als Glykosid in Blättern von *Solanum malacoxylon*; es wird als Schutzstoff gegen pflanzenfressende Säugetiere aufgefaßt (56).

**Triterpene** — Die Triterpenalkohole des Unverseifbaren der Samen-Lipide von fünf *Capsicum annuum*-Taxa und -Cultivars, von *Datura stramonium*, *Lycium chinense*, *Lycopersicon esculentum*, *Nicotiana tabacum*, *Physalis alkekengi* und *Solanum melongena* sind taxon-abhängige Gemische von Lanostan- und Cycloartan-Derivaten, Lupeol und den drei  $\beta$ -Amyrin-Derivaten  $\beta$ -Amyrin, Daturaolon und Daturadiol (57); die zwei letzterwähnten pentazyklischen Triterpene wurden früher (58) aus dem Samenöl von *D. innoxia* erhalten; auch Samen von *D. quercifolia* (59) und *D. fastuosa* (59 a) lieferten Daturaolon.

**Samenreserven** — Die Samen sind stärkefrei und enthalten 12–25 % Eiweiß und 11–45 % Öl ohne größere Mengen von ungewöhnlichen Fettsäuren: *Atropa* (2 Taxa), *Browallia americana*, *Datura* (5), *Hyoscyamus* (4), *Lycium chinense*, *Mandragora officinarum*, *Nicandra physalodes*, *Nicotiana* (2), *Physalis* (3), *Schizanthus wisetonensis* Hort., *Solanum* (4) und *Withania somnifera* [60]. Samen von *Datura quercifolia* lieferten 20 % Öl mit Palmitin-, Linol- und Linolensäure als Hauptfettsäuren (59). Bei *Lycium turcomanicum* enthielten die Samen ein Öl mit Palmitin-, Öl- und Linolensäure als Hauptfettsäuren; die Triglyceride der Fruchtpulpa enthielten mehr Palmitin- und weniger Linolensäure (61). In der Gattung *Nicotiana* sind die Fettsäurespektren

der Triglyceride von 62 untersuchten Sippen insofern taxonomisch interessant, als bei den meisten Arten Linolsäure Hauptfettsäure (69–79%) ist, in der Sektion *Suaveolentes* aber bei mehr als der Hälfte der untersuchten 21 Arten hohe Linolensäuregehalte (10–38%: Hauptfettsäure bei *N. goodspeedii*, *maritima*, *rotundifolia*) beobachtet wurden; auch im Samenöl von *N. noctiflora* war Linolensäure mit 23,4% vertreten (62).

*Ergänzungen zu den Inhaltsstoffen einzelner Gattungen —*

*Acnistus* – Withanolide aus *A. breviflorus* (63) und *ramiflorus* (64).

*Anthocercis* – *A. tasmanica* ist seltener Endemit von Tasmanien; Nicotin und Scopolamin sind Hauptalkaloide (65).

*Antbotroche* – Hyoscyamin, Norhyoscyamin und Tropin sind Hauptalkaloide von *A. myoporoides*, *pannosa* und *walcottii* (66).

*Atropa* – Alkaloide von Blatt und Wurzeln von *A. acuminata*, *baetica*, *belladonna*, *komarovii* und *pallidiflora*: Atropin, Scopolamin, Apoatropin, Hygrin, Cuscohygrin (67). *A. komarovii* Blin. et Shal. ist ein seltener Endemit von Turkmenistan (68). Hyoscyamin-N-oxid in Fruchtpulpa und Samen von *A. belladonna* reichlich vorhanden (69).

*Brugmansia* vide *Datura*.

*Brunfelsia* – Wurzelrinde von *B. grandiflora* aus dem Amazonasgebiet von Peru lieferte Scopoletin und das krampferregende Brunfelsamidin (70); ist identisch mit Nierembergia-Toxin (XII auf Abb. 502). Überirdische Teile von *B. nitida* von Cuba lieferten Scopoletin und Oleanolsäure (71).

*Capsicum* (Abb. 504) – Prächtige Monographie der Gattung (72); Evolution der cultigenen Sippen (73); Chemie und Analyse (74, 76) und Biosynthese (75) der Capsicinoide (74, 76); biologisch inaktives bisdesmosidisches Furostanolglykosid Capsicosid aus Samen von *C. annuum*; liefert das hämolysierende und antibiotisch aktive Gitogenin-3-glykosid Capsicosin + 1 Glucose (77); eine Reihe von Steroidsaponinen, die Capsicoside-A bis -F mit Diosgenin, Tigogenin und Gitogenin als Sapogeninen aus Wurzeln von *C. annuum* (78). Ein neues Amid, das Capsi-amid, wurde aus Früchten der Varietäten *fasciculatum*, *grossum*, *longum* und *minimum* von *C. annuum* isoliert (79). Frische Wurzeln von *C. annuum* var. *grossum* lieferten ebenfalls *p*-Aminobenzaldehyd, *cis*-Feruloyltyraminamid, *trans*-Feruloyltyraminamid, Feruloyl- und *p*-Cumaroyloctopaminamid und ein neues Neolignandiamid (80). Aus frischen Früchten von *C. annuum* var. *fasciculatum* wurde 0,03% eines dimeren azyklischen Diterpentrisglykosids, Capsiansid-A, isoliert; derartige Verbindungen wurden auch bei var. *annuum* und *angulosum* beobachtet (81).

*Cestrum* – Cestrumsäure aus Frischblättern von *C. euanthes* (ursprünglich als *C. poeppigii* determiniert) vgl. (40). Getrocknete Blätter von *C. nocturnum* lieferten 0,4% Ursolsäure, Sitosterinlucosid und Pseudoyuccagenin (82).

*Chamaesarcha* – Biosystematische Untersuchung der Gattung unter Mitverwertung der auf K und Q basierten Blattflavonoidmuster: *Ch. coniodes*, *coronopus*, *crenata*, *edwardsiana*, *pallida*, *sordida* und *villosa*; die Gattung steht *Physalistrum*, *Leucophysalis* und *Physalis* nahe (83).

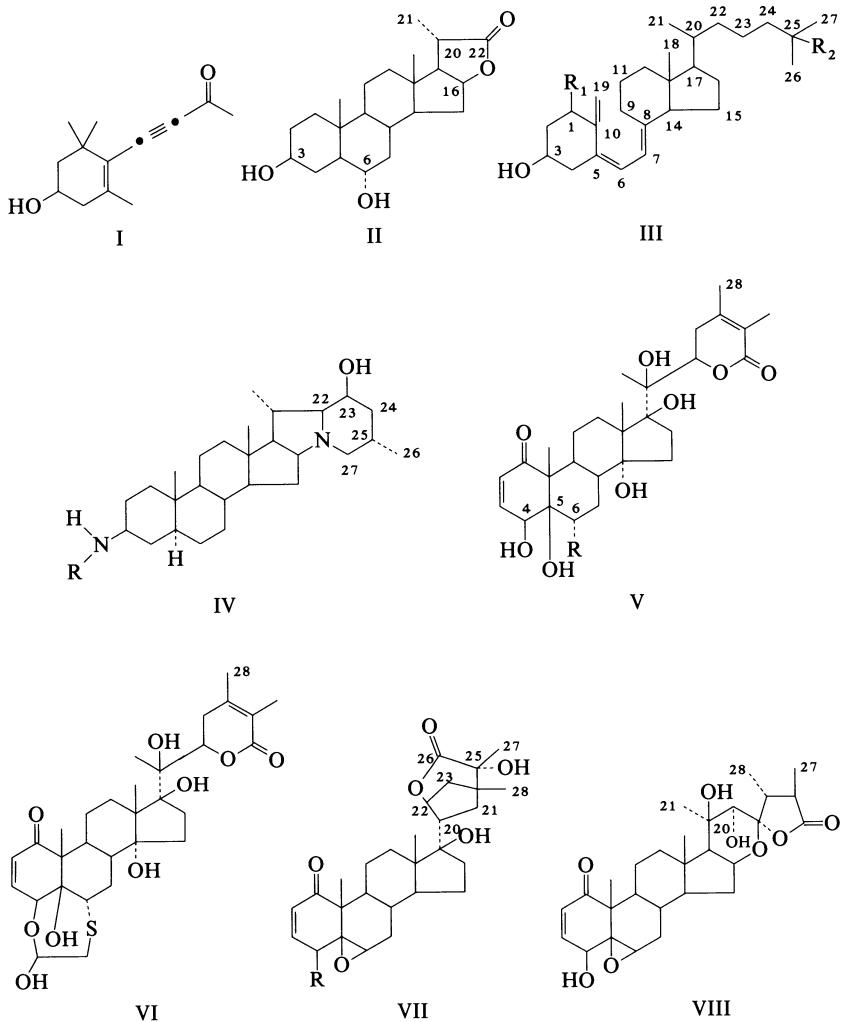
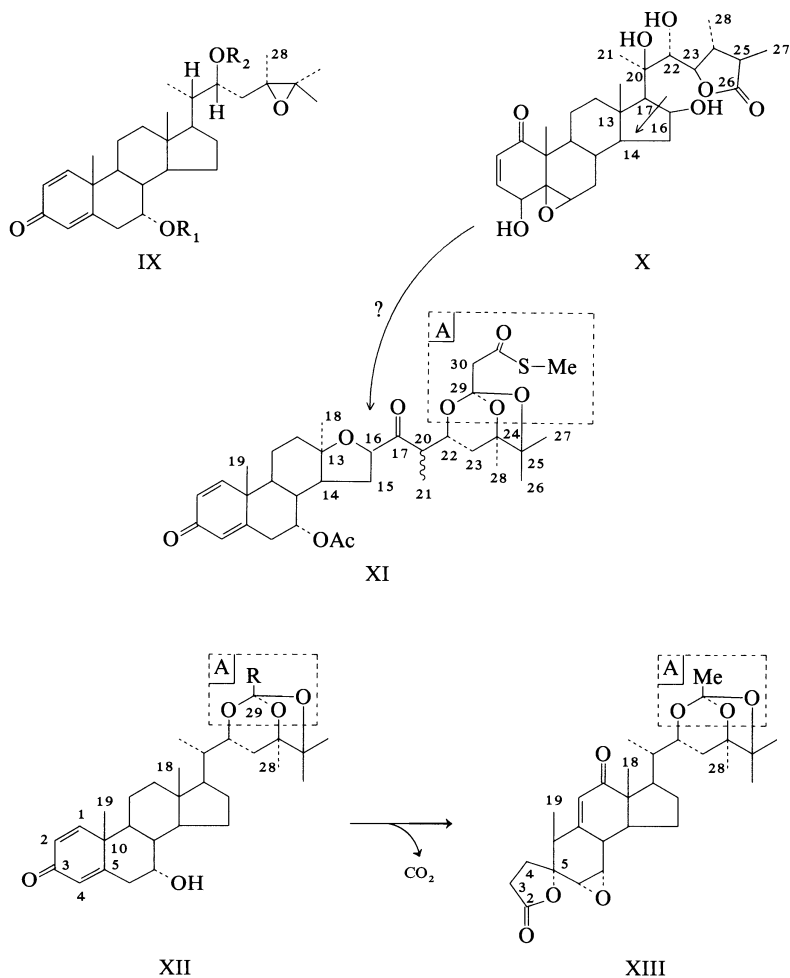


Abb. 503. Einige charakteristische  $C_{22}$ ,  $C_{27}$ - und  $C_{28}$ -Steroide der *Solanaceae*

I =  $\beta$ -Iononderivat mit Acetylenbindung (3-Hydroxy-7,8-didehydro- $\beta$ -ionon), eine Geruchs Komponente der Blätter von *Lycium chinense* ● II = Solanolid aus *Solanum hispidum*,  $C_{22}H_{34}O_4$ , das Lacton eines 3,6,16-Trihydroxy-20-carboxypregnans (zur gleichen Gruppe von  $C_{22}$ -Steroiden gehört Vespertilin) ● III = Vitamin-D<sub>3</sub> ( $R_1 = R_2 = H$ ) und Hypercalcinosin-Faktor aus *Solanum glaucophyllum* (= *S. malacoxylon*) ( $R_1 = R_2 = OH$ ) ● IV = Solanopubamin ( $R = H$ ), Solanopubamid-A,  $C_{28}H_{46}N_2O_2$  ( $R = CHO$ ), und Solanopubamid-B,  $C_{29}H_{48}N_2O_2$  ( $R = CO-Me$ ) ● V = Withaperuvin,  $C_{28}H_{40}O_9$  ( $R = OH$ ), und Phylalolacton,  $C_{28}H_{39}O_8Cl$  ( $R = Cl$ ): Ist das Chlorhydrin von 4 $\beta$ -Hydroxywithanolid-E [hat 5,6-Epoxidbrücke] ● VI = Withaperuvin-H,  $C_{30}H_{42}O_9S$  ● VII = Acnistin-A,  $C_{28}H_{38}O_6$  ( $R = H$ ), und Acnistin-E,  $C_{28}H_{38}O_7$  ( $R = OH$ ) ● VIII = Ixocarpalacton-B,  $C_{28}H_{38}O_8$  ● IX = Petuniassterone der C-Serie:  $R_1 = H$  oder Ac,  $R_2 = H$ , Ac oder

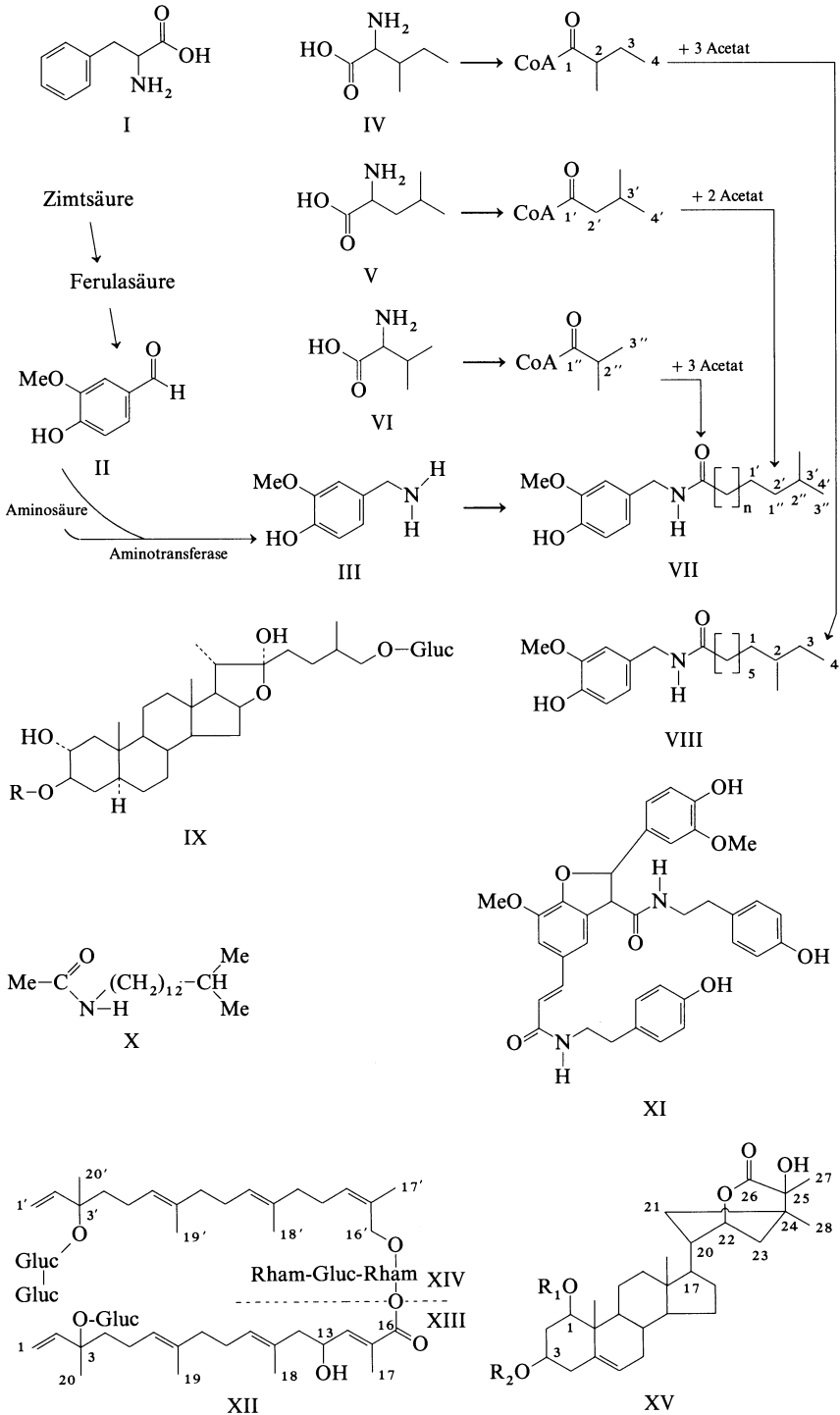


–CO–CH<sub>2</sub>–CO–SMe ● X = Ixocarpalacton-A, C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>8</sub> ● XI = Petuniasteron-N, C<sub>34</sub>H<sub>46</sub>O<sub>10</sub>S ● XII = Petuniasteron-D (R = Me), Petuniasteron-A (R = CH<sub>2</sub>–CO–SMe) und 30-Hydroxypetuniasteron-A, C<sub>32</sub>H<sub>46</sub>O<sub>7</sub>S (R = <sup>30</sup>CH[OH]–CO–SMe) ● XIII = Petuniolid-C

II = C<sub>22</sub>-Steroid (ein 20-Carboxypregnan)

III + IV = C<sub>27</sub>-Steroide (Cholesterinderivate)

V–XIII = Ergosteran-Derivate (C<sub>28</sub>-Steroide): V + VI = typische Withanolide; VII = umgelagertes Withanolid; IX–XIII = Petuniasteron-Gruppe; XI–XIII mit Orthoestergruppierung A: Orthoacetate (R = Me in XII: [= D-Serie der Petuniasterone]), Orthopropionate (R = Et in XII [= M-Serie von Petuniasteronen]), Methylthiocarbonylorthoacetate (R = CH<sub>2</sub>–CO–SMe in XII [= A-Serie der Petuniasterone]) und Methylthiocarbonylhydroxy-orthoacetate (R = CH[OH]–CO–SMe in XII)



*Cyphomandra* – Über *C. betacea*, die Baumtomate („Tamarillo“), besteht eine recht umfangreiche Literatur (4, 5, 84, 85); Analyse der Fruchtpigmente (86).

*Datura* – In der Gattung sind K- und Q-glykoside, worunter K- und Q-3-rutinosid-7-glucosid, verbreitet; untersucht *D. ceratocaula*, *discolor*, *innoxia*, *kymatocarpa* und *stramonium* (87). Neue Withanolide, worunter die Daturalactone, aus *D. ferox*, *quercifolia* und *stramonium* und ihren Hybriden (88–90) und aus *D. metel* (Daturilin [91], Withametelin und Daturameteline [92], Isowithametelin u. a. [93]). Auch neue Alkaloiduntersuchungen liegen für die Gattung vor; als Beispiele seien erwähnt: *D. ceratocaula* (6 $\beta$ -[2-Methylbutanoyloxy]-tropin) (94), *D. discolor* (95), *D. innoxia* (Wurzeln, Stengel, Blatt, Blüten; 35 Alkaloide, worunter zwei isomere 4-N-Methylpyrrolidinylhygrine [96]), *D. metel* (Datumetin, der *p*-Methoxybenzoesäureester von Tropin [97]), *D. pruinosa* (98), *D. quercifolia* (99). Interessant ist die Tatsache, daß Samen von *D. stramonium* auch  $\beta$ -Carbolinalkaloide enthalten; es handelt sich um die stark fluoreszierenden Basen Fluorodaturin, Homofluorodaturin und Dehydrofluorodaturin; Fluorodaturin ist 1,2,4,5-Tetrahydro-9-hydroxycanthin-6-on (100). Die südamerikanischen Arten der Sektion *Brugmansia* sind als Hallucinogene interessant (7, 101); ferner wurde Kultur von *D. candida* (= *Brugmansia candida*; Cultivar von *Brugmansia versicolor*?) zur Scopolamingewinnung erwogen (102); dieses Taxon bildet auch 6 $\beta$ ,7 $\beta$ -Dihydroxylittorin (103).

*Deprea* – Kleine Gattung der Neotropen; Blätter von *D. orinocensis* lieferten das neue Withanolid Withajardin (104).

*Duboisia* (vgl. Bd. VI, S. 408–409) – Übersichtsberichte (105–107). Neue Alkaloide von *D. leichhardtii* sind Isobutyroyltropin, Isovaleroyltropin, Aposcopolamin, Apotropin, zwei epimere Diester von Scopin mit 1-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydronaphthalin-1,4-dicarbonsäure (= 1-Phenyl-1,4-dicarboxytetralin) und Nicotin (108). Zellkulturen von *D. myoporoides* bilden nur Spuren von Tropanalkaloiden, aber reichlich Tyramin und 3-Methoxytyramin; aus Wurzeln dieser Art wurde auch Myrtin (Formel Bd. VIII, S. 428), eine biogenetisch mutmaßlich zur Isopelletierin-Klasse von Alkaloiden gehörende Base, isoliert (109); beblätterte Zweige lieferten Betulin- und Ursolsäure, Dotriacontanol, Tetratriacontansäure, 8-Hydroxydotriacontan-30-on (110). Wurzelkulturen von *D. hopwoodii*, *leichhardtii* und *myoporoides*

Abb. 504. Einige neue Inhaltstoffe der Gattungen *Capsicum* und *Tubocapsicum*

I–II = Biogenese der Capsicinoide: I = Phenylalanin (nicht Tyrosin) ● II = Vanillin ● III = Vanillylamin ● IV = Isoleucin ● V = Leucin ● VI = Valin ● VII = „Iso“-Capsicinoide (n = 3: Nordihydrocapsaicin; n = 4: Dihydrocapsaicin [Capsaicin hat 1',2'-Doppelbindung, vgl. Bd. VI, S. 442]; n = 5: Homodihydrocapsaicin-I) ● VIII = „Anteiso“-Capsaicin: Homodihydrocapsaicin-II ● IX = Samensaponin Capsicosid (R ist verzweigte Pentose Gluc-Gal-Gluc[2-1 Gluc]-Gluc) ● X = Capsi-amid ● XI = Lignanamid Grossamid aus *C. annuum* var. *grossum* ● XII = Capsiansid-A ● XIII = 3-Glucosid der 13-Hydroxygeranylinalool-16-säure ● XIV = 3,16-Bisglykosid des 16-Hydroxygeranylinalools ● XV = *Tubocapsicum anomalum*-Withanolide Tubocapsid-A und -B (R<sub>1</sub> = Ac, R<sub>2</sub> = Biose oder verzweigte Triose) und Tubocapsigenin-A (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H), C<sub>28</sub>H<sub>42</sub>O<sub>5</sub>; Neuer Withanolid-Typ mit Bindung zwischen C-21 und C-24



synthetisieren Hyoscyamin, Scopolamin und Nicotin (111). Ethnobotanische Studie von *D. hopwoodii* (112).

*Dunalia* – Withanolid-3-glykoside Dunawithanine-A und -B aus *D. australis* (113); haben Biose oder Triose an OH-3; mutmaßlich saponinartige Eigenschaften.

*Fabiana* – Aus wäßrigen Extrakten von „Pichi tops“ (Blätter + grüne Zweige von *F. imbricata*) wurden nach Entfernung der vergärbaren Zucker etwa 0,4% Primverose, 0,1% Myoinosit und in Mengen von 4–30 ppm Xylose, Galaktose, Perseit, Mannit, Dulcit, Arabinitol (= D-Arabit: Bei grünen Landpflanzen sehr selten beobachteter Pentit), D-manno-Heptulose und D-glycero-D-manno-Octulose isoliert (114).

*Hyoscyamus* – Alkaloide von *H. albus* (115) und *H. pusillus* (116).

*Jaborosa* – Withanolidide von *J. bergei* (117), *leucotricha* (118) und *magellanica* (119).

*Jaltomata* – Gattung mit drei Arten, wovon *J. procumbens*, ein toleriertes bis begünstigtes Unkraut, eßbare Blätter und Beeren hat (120).

*Lycium* – Wurzeln, Stengel und Blätter von *Lycium*-Arten enthalten reichlich Cholin und Betain (121–124), aber keine Tropanalkaloide (121–123). Am intensivsten wurden *L. barbarum* (= *L. halimifolium* = *L. vulgare*) und *L. chinense* chemisch bearbeitet. Blätter von *L. barbarum* lieferten sehr geringe Mengen eines Withanolid, welches mit Lyciumsubstanz-A identisch war (123, 125); aus Blättern wurden auch K, Q, Rutin, Nicotiflorin, Isoquercitrin, K- und Q-3-rutinosid-7-glucosid, Scopolin, Scopoletin und Chlorogensäure isoliert (123, 126); ferner wurden aus getrockneten Blättern etwa 0,01% wasserdampfvlüchtige Anteile mit 172 Komponenten erhalten; unter ihnen war Damascenon reichlich vorhanden (123, 127); ganz andere Ergebnisse zeitigten Untersuchungen in Indien mit dieser Art: 0,7% Diosgenin und PS aus Blüten (128); reichlich Atropin und Hyoscyamin aus Wurzeln, beblätterten Zweigen, Früchten und Calluskulturen (129). Aus Blättern von *L. cestroides* von Argentinien wurden im Winter *cis*- und *trans*-Cinnamoylhistamin und in anderen Jahreszeiten N<sub>1</sub>-Methyl-*cis*- und -*trans*-cinnamoylhistamin erhalten (129 a). Blätter von *L. chinense* lieferten die Lyciumsubstanzen-A und -B, von welchen -A, C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>, mit dem aus Wurzeln von *Dunalia coagulans* isolierten 5,20-Dihydroxy-6,7-epoxy-1-oxo-witha-2,24-dienolid identisch war, und -B, C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>5</sub>, seinem 20-Desoxyderivat entsprach (130); *L. chinense* liefert die ostasiatischen Drogen LYCII RADICIS CORTEX (Chin. „Ti-ku-p'i“; Japan. „Chi-kop-pi“ oder „Jikoppi“) und LYCII FRUCTUS (Chin. „Kou-chi-tzu“; Japan. „Ku-ko-chi“ oder „Kukoshi“); aus Wurzelrinde Diterpen Sugiol und Stigmasta-3,6-dion (131), das Dipeptid Lyciumamid (132), das hypotensive Sperminderivat Kukoamin-A (133) und die Octapeptide Lyciumin-A und -B (134) isoliert. Fruchtdroge lieferte ein komplexes Gemisch wasserdampfvlüchtiger Bestandteile mit viel Methylolinoleat (135); im Wasserdampfdestillat der Blätter war 3-Hydroxy-7,8-dehydro-β-ionon ein wichtiger Geruchsstoff (136). Besprechung afrikanischer *Lycium*-Arten (137).

*Lycopersicon* (vide auch bei *ökologische Chemie*) – Verbreitung und biologische Bedeutung von Tomatin (= α-Tomatin) bei *L. cheesmanii*, *chilense*, *esculentum* (= *L. lycopersicum*), *glandulosum*, *hirsutum*, *peruvianum* und *pimpinellifolium* und bei einigen *Solanum*-Arten (138). Wurzeln des japanischen Tomaten-Cultivars „Taiby shinko No 1“ lieferten das 20-Carboxypregnan Lycopersiconolid und das Pregnanderivat Lycopersiconol (139).

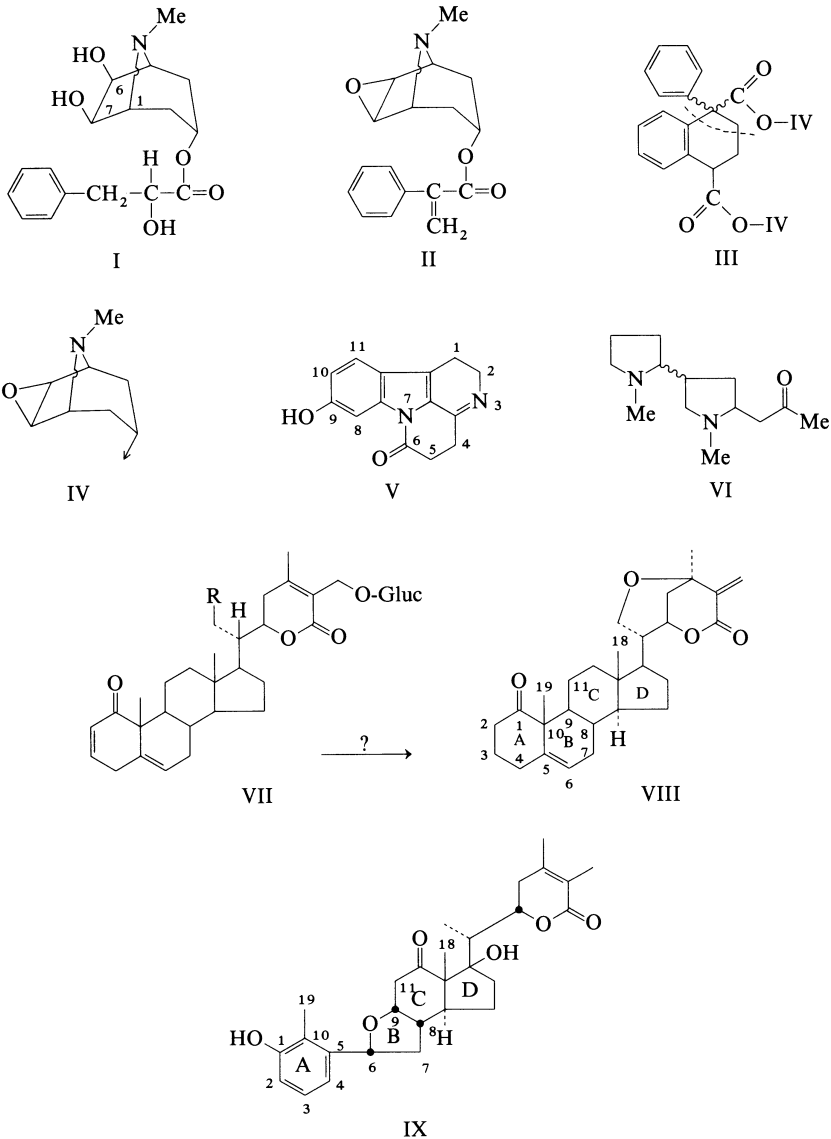


Abb. 505. Einige Inhaltstoffe der Gattungen *Datura* (inkl. *Brugmansia*), *Duboisia* und *Jaborosa*

I = 3-Phenylmilchsäureester von Teloidin aus *Datura* (= *Brugmansia*) *candida* • II = Apocopalamin aus *Duboisia leichhardtii* • III = Dimeres Apocopalamin aus *Duboisia leichhardtii* • IV = Scopin-Rest • V = Fluorodaturin,  $C_{14}H_{12}N_2O_2$ , ein Canthin-6-on-Derivat, aus Samen von *Datura stramonium* • VI = N-Methylpyrrolidinyhygrin-A und -B (sind epimer) aus *Datura innoxia* • VII = Daturametelin-A,  $C_{34}H_{48}O_9$  (R = H), und -B,  $C_{34}H_{48}O_{10}$  (R = OH), aus *Datura metel* • VIII = Withametelin ( $\Delta 2$ ) und Isowithametelin ( $\Delta 3$ ),  $C_{28}H_{36}O_4$ , aus *Datura metel* • IX = (+)-Jaborol,  $C_{28}H_{36}O_6$ , aus *Jaborosa magellanica*

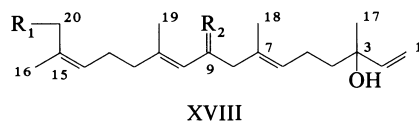
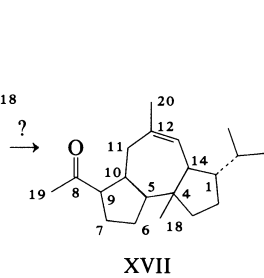
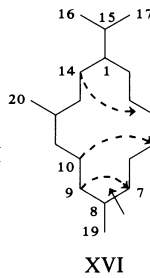
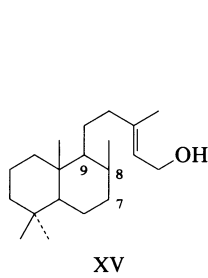
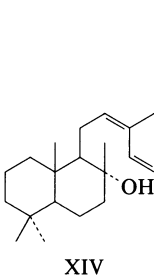
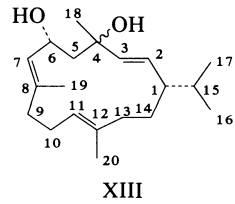
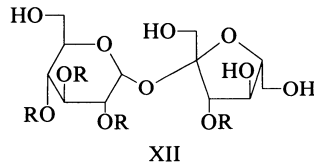
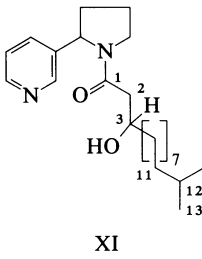
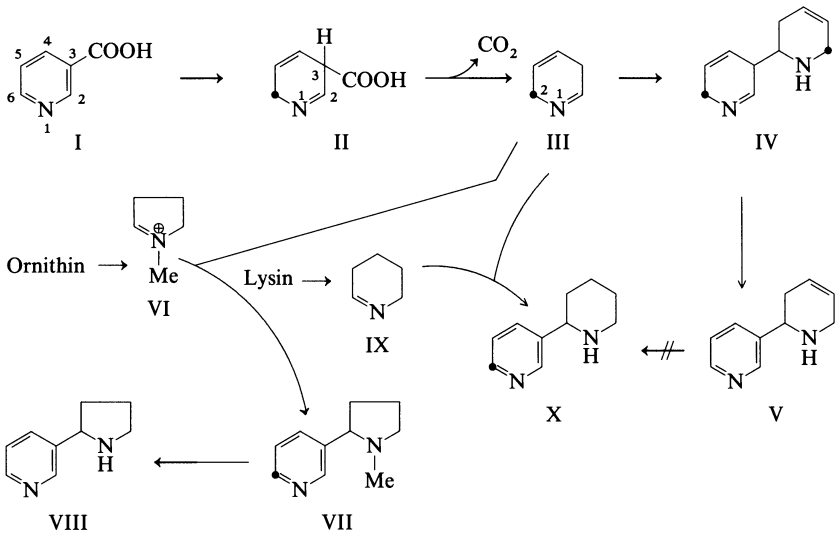
*Mandragora* – Taxonomie, Anatomie, Tropanalkaloide, Scopoletin (=  $\beta$ -Methyl-aesculetin) und Sitosterin von *M. autumnalis* und *M. officinarum* (= *M. vernalis*) (140, 141).

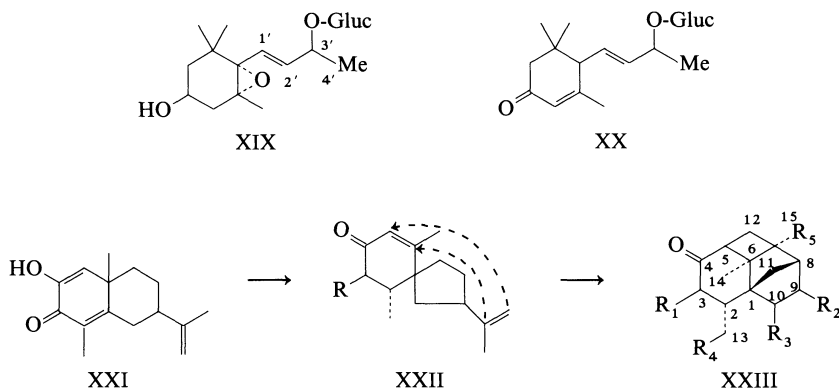
*Margaranthus* – Gattung mit ein bis vier Arten; das Blattflavonoidmuster von 31 Populationen von Arizona, New Mexico, Texas und Mexico war uniform; überall wurden K- und Q-3-glucosid und -3-rutinosid beobachtet; mutmaßlich sind *M. lemmoni*, *purpurascens* und *tenuis* nur Varianten, welche zu *M. solanaceus* gerechnet werden sollten (142).

*Nicandra* – Aus *N. physalodes* (= *N. physaloides*) wurden 17, Nic-1 bis Nic-17 genannte, withanolidartige Verbindungen beschrieben; Nic-1 (= Nicandrenon), Nic-1-lacton und einige weitere Vertreter haben einen umgelagerten und aromatisierten D-Ring; alle *Nicandra*-Bitterstoffe haben für bestimmte Insektenlarven Antifeedant-Wirkung (143, 144); auch die Samen sind withanolidhaltig; 0,01 % Withanicandrin und 0,005 % Nicandrin-B wurden erhalten (144 a).

*Nicotiana* (Abb. 506) – Gehört zu den hinsichtlich des Sekundärstoffwechsels gut bearbeiteten Gattungen. Das beruht in erster Linie auf der ökonomischen Bedeutung der durch *N. tabacum* getragenen Tabaksindustrie und auf der evolutionsbiologisch interessanten Tatsache, daß es sich bei dieser cultigenen Sippe um ein allopolyploides Taxon handelt, dessen Genese durch Kreuzungen und anschließende Polyploidisierung nachvollziehbar ist. Heute gilt als bewiesen, daß *Nicotiana tabacum* eine amphidiploide, hybridogene Art ist, welche aus Kreuzungen zwischen *N. sylvestris* ♀ und *N. tomentosiformis* ♂ entstanden ist; möglicherweise lieferten auch *N. tomentosa* und *N. otophora* einen Beitrag zur genetischen Ausstattung der unzähligen *N. tabacum*-Cultivars. Diese Auffassung wird auch durch das reichhaltige Spektrum der Sekundärstoffe dieser Arten bestätigt (145, 146). Die Sekundärstoffmuster der Gattung werden übrigens als flexibles und vielseitig wirksames Abwehrsystem gegen Predatoren aller Art interpretiert (vgl. auch bei *ökologische Chemie*). Der Besprechung der chemischen Merkmale der Gattung sollte vorabgeschickt werden, daß die meisten Arbeiten mit verschiedenen Cultivars von *N. tabacum* ausgeführt wurden; dabei berücksichtigte man speziell die Blätter (frisch, getrocknet, fermentiert) und isolierte unzählige Verbindungen (147), von welchen manche nur spurenweise vorkommen und zudem kaum als genuine Naturstoffe betrachtet werden dürfen; das gilt in hohem Maße für die erst während der Verarbeitung entstehenden Aromastoffe. Für die Gattung sind Alkaloide der Nicotin (und Nornicotin)-, Anabasin- und Anatabin-Gruppe charakteristisch; ihre biogenetische Verknüpfung wurde durch LEETE (148, 150) ermittelt, und ihre Verbreitung in Blättern und Wurzeln von 60 Arten beschrieben (149); es zeigte sich, daß Wurzeln und Blätter oft verschiedene Alkaloidmuster haben, und daß von den erwähnten vier Hauptalkaloiden meistens Nicotin und (oder) Nornicotin stark überwiegen; Anabasin war Hauptalkaloid der Blätter von *N. debneyi* (46 %) und *glauca* (85 %) und Anatabin von *N. otophora* (60 %) (149). Als Spurensalkaloide sind eine große Zahl von weiteren Alkaloiden (147, 150, 151) bekannt. Interessant ist die Tatsache, daß Arten der Sektion *Repandae* (*N. nesophila*, *repanda*, *stocktonii*) Nornicotin und Anatabin am Stickstoff mit Derivaten von C<sub>10</sub>- bis C<sub>15</sub>-Fettsäuren

acylieren; dadurch werden diese Moleküle für den *Nicotiana*-Spezialisten *Manduca sexta* toxisch, und erhalten Blastokolineigenschaften (152, 153); diese Acylnornicotine werden bei *N. stocktonii* ausschließlich in den Drüsenhaaren synthetisiert und direkt ins Blattharz ausgeschieden (153 a). *N. plumbaginifolia* hat alkaloidarme Blätter (0,042% Alkaloide; 85% = Nornicotin [149]); aus dem Kraut dieses in Indien eingebürgerten Unkrauts wurde 0,1% Solaplumbin,  $C_{39}H_{43}O_{11}N$ , isoliert; dieses zytotoxische Solasodin-3-biosid zeigt, daß Steroidalkaloide auch in der Gattung *Nicotiana* gebildet werden können; Solaplumbin liefert mit  $\beta$ -Glucosidasen 1 Glucose + Solablumbinin,  $C_{33}H_{53}O_6N$ , bei welchem die vorhandene Rhamnose nicht über OH-1, sondern über OH-4 mit OH-3 des Solasodins verknüpft ist (154). Bei der Abwehrstrategie der Gattung spielen die sogenannten Oberflächen-Harze, -Wachse oder -Gummis eine wichtige Rolle; sie sind z. T. epicuticulare Wachse (z. B. *n*-Alkane, *iso*-Alkane und *anteiso*-Alkane [155, 156]) und z. T. Produkte der Drüsenhaare (Terpenoide; Polyester von Zuckern; N-acylierte Nornicotine [145–147, 152, 153 a]). Die Diterpene fehlen in den Blattharzen vieler *N.*-Arten (156); sie sind andererseits bei *N. sylvestris* durch Duvatrienole, bei *N. glutinosa*, *tomentosa* und *tomentosiformis* durch Labdane (Abienol, Sclareol u. a.), und bei *N. tabacum* je nach Cultivar nur durch Duvatrienole oder durch beide Diterpenklassen vertreten (145, 147, 156); diese DI besitzen fungistatische Eigenschaften (145). Die Zuckerester des Oberflächenharzes wurden im Falle von *N. glutinosa* (157) und *N. bigelovii* (158) charakterisiert; es handelt sich um Gemische von Triestern (M2; III) und Tetraestern (M1; II) von Saccharose (157, 158) und um Triacylglucosen (I: [158]); als acylierende Säuren wurden Essig-, Propion-, 2-Methylbutter-, 3-Methylpentan-, 4-Methylpentansäure und weitere Säuren beobachtet (157, 158). Diese Glykolipide zeigen ähnliche biologische Wirkungen wie die N-Acylnicotine; sie fehlen bei *N. sylvestris* und 21 weiteren geprüften Arten gänzlich, kommen bei *N. tabacum* eher spärlich vor (Typus II und III), waren bei *N. tomentosiformis* und *tomentosa* in mäßigen Mengen (Typus II und III) und bei *N. bigelovii*, *clevelandii*, *otophora* und einigen weiteren Arten reichlich (Typus I–III) vorhanden (158). Eine Methode zum gleichzeitigen Nachweis von Alkanen, Alkanolen, Wachsestern,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Duvatriendiolen, Abienol und Saccharosetetraestern wurde beschrieben (159). Neue Blattharzditerpene sind zwei Labdadienole aus *N. setchellii* (160) und zwei aliphatische Diterpene aus *N. sylvestris* (161); Blüten von *N. tabacum* cv. ‚Virginia 115‘ lieferten das wasserdampfvlüchtige 18-Oxo-3-virgen,  $C_{20}H_{32}O$  (162). Glucoside von Ionoderivaten kommen in Blättern von *N. acuminata*, *alata*, *repanda*, *rustica*, *tabacum* und *undulata* vor; bei *N. sylvestris* waren solche nur spurenweise nachweisbar, und bei *N. paniculata* fehlten sie gänzlich (163). Blätter von *N. tabacum* lieferten auch Solanascon und Hydroxysolanascnglykoside (164). Die Entdeckung von *N. africana* in Namibien ist in pflanzengeographischer Hinsicht äußerst interessant (165); die Art enthält übrigens reichlich Nornicotin in Blättern, und in Wurzeln 0,77% Alkaloide (je 45% Nicotin und Nornicotin, 9% Anatabin, 1% Anabasin [149]); ihr Blattharz enthält keine Diterpene (156), aber reichlich Glykolipide vom Typus I–III (158). Zur Ethnobotanik des Tabaksgebrauchs vgl. Ref. [166, 167, 167 a, 167 b]. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Gesamtheit



Abb. 506. Einige Inhaltsstoffe der Gattung *Nicotiana*

I–X = Biogenese der 4 Hauptalkaloide der Gattung: I = Nicotinsäure ● II = 3,6-Dihydro-nicotinsäure ● III = 2,5-Dihydropyridin ● IV = Dihydroanatabin ● V = Anatabin ● VI = N-Methyl- $\Delta$ 1-pyrrolinium ● VII = Nicotin ● VIII = Nornicotin ● IX =  $\Delta$ 1-Piperidin ● X = Anabasin ● XI = Hauptkomponente der N-Acylornicotingemische von Arten der Sektion *Repandae* ● XII = Tetraacylsaccharosegemisch aus der Harz-Glykolipid-Fraktion von *N. bigelovii* (R = Me–CO, Me–CH[Me]–CO–, Me–CH<sub>2</sub>–CH[Me]–CO–, Me–CH<sub>2</sub>–CH[Me]–CH<sub>2</sub>–CO– und Me–CH[Me]–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–CO–) ● XIII = Duva-2,7,11-trien-4,6-diole ( $\alpha$ - und  $\beta$ -) = Cembra-2,7,11-trien-4,6-diole (= Hauptcembranoide von *N. sylvestris* und *N. tabacum*) ● XIV = *cis*-Abienol ● XV = zwei isomere ( $\Delta$ 7 und  $\Delta$ 8) Labdadienole, C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O, von *N. setchellii* ● XVI = Cembran = Duvan = Thunbergan, Grundkörper der Duvatriendirole (= Cembratriendirole) und verwandter Diterpene ● XVII = Oxovirgen, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O, aus Blütenharz von *N. tabacum* ● XVIII = aliphatische Diterpene, C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>, aus *N. sylvestris* (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = H, OH und R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = H<sub>2</sub>) ● XIX und XX = glucosidische  $\alpha$ - resp.  $\beta$ -Ionon-Derivate aus Frischblättern von *N. rustica* und anderen Arten. ● XXI = 2-Hydroxy- $\alpha$ -cyperon aus infizierter *N. undulata* (331) ● XXII = Solavetivon (R = H) und 3- $\beta$ -Hydroxysolavetivonglucosid (R = O-Gluc) ● XXIII = Solanascon, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O (R<sub>1</sub>–R<sub>5</sub> = H) und Glykoside von Hydroxysolanascon, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>, mit R<sub>1</sub> oder R<sub>2</sub>, oder R<sub>3</sub>, oder R<sub>4</sub>, oder R<sub>5</sub> = O-Gluc oder O-Sophorosyl

XI–XVIII: Komponenten der sogenannten Oberflächen-Harze (-Wachse, -Gummis) von Blättern, Stengeln und Blüten (Produkte der Drüsenhaare)

XIX und XX = Glucosidische Carotinoid-Abbauprodukte (C<sub>13</sub>-Verb.); auch Loliolid (C<sub>11</sub>-Verb.-)glucosid ist aus Tabaksblättern bekannt (163).

XXI–XXIII: Mutmaßliche Biogenese des Solanascons (alle drei Sesquiterpene sind *Nicotiana*-Phytoalexine [326])

Bei XVII biogenetische Numerierung gewählt (bei strukturemischer Numerierung handelt es sich um 18-Oxo-3-virgen)

der Sekundärstoffe für Systematiker und Biosystematiker interessant ist; die Stoffmuster sollten, bei jedem Versuch die Klassifikation der Gattung natürlicher zu gestalten, mitberücksichtigt werden.

*Nierembergia* – *N. hippomanica*, eine toxische Pflanze Argentiniens, enthält Pino-cembrin-7-neohesperidosid und drei Monoacetate desselben (168, 169), Scopoletin, Amyrine, Uvaol, Oleanol- und Ursolsäure, Phenylethylamin, Tyramin, N-Methyl-

tyramin, Hordenin und Hygrin (170), und als letales Prinzip Pyrrol-3-carbamidin (171).

*Oryctes* – *O. nevadensis* enthält in Blättern Rutin und Q-3-rutinosid-7-glucosid (172).

*Petunia* (Abb. 503) – Aus Blättern von *P. axillaris*, *hybrida*, *integrifolia* und *parodii* sind zahlreiche Ergostanderivate, die den Withanoliden nächst verwandten Petuniasterone, bekannt geworden; diejenigen mit Orthoesterfunktion, speziell die (Methylthio)carbonylorthoacetate (A-Reihe, Petuniasteron-N mit umgelagertem D-Ring), sind toxisch für Insekten (172 a); Petuniasteron-A, sein 30-Hydroxyderivat, Petuniasteron-C-22-acetat, sowie eine als Petuniasteron-D-7,12-diacetat bezeichnete Verbindung zeigten auch immunosuppressive Effekte (172 b). Aus Pollen von *P. hybrida* wurden Taxifolin und K- und Q-3-glucogalaktosid isoliert (172 c). Bei chemogenetischen Untersuchungen mit verschiedenen Mutanten von *P. hybrida* wurden im Pollen 4,2',4',6'-Tetrahydroxychalkon und in weißen Blüten 2,3-Dihydroquercetin-7-glucosid, eine Anthocyanvorstufe, nachgewiesen (172 d). Aus Kraut von *P. patagonica* Lu-7,3'-dimethylether, Lu-7,3',4'-trimethylether, Oleanol-säure, zwei DI der Beyerens-Reihe und zwei *ent*-kauranoide DI isoliert (172 e). *P. violacea* wurde hallucinogene Wirkung nachgesagt; Alkaloide waren in der Pflanze aber nicht nachweisbar (173).

*Phrodus* – Kleine Gattung von Chile. Kraut von *Ph. bridgesii* enthielt Naringenin-4'-methylether, Naringenin-4',7-dimethylether, K-3,7,4'-trimethylether und 9-Acetoxynerolidol, C<sub>17</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub> (174).

*Physalis* – Zahlreiche neue Withanolide (Physaline, Withaphysaline, Ixocarpalactone, Perulactone, Withasteroide) isoliert (175), u. a. aus *Ph. alkekengi* (= *Ph. franchetii*) (176), *Ph. angulata* (177, 178), *Ph. lancifolia* (177), *Ph. minima* (179), *Ph. philadelphica* (= *Ph. ixocarpa*) (180), *Ph. peruwiana* (144 a, 181–184) und *Ph. pubescens* (185, 186). Früchte von *Ph. alkekengi* (*Ph. franchetii*) lieferten Physanol-A, C<sub>36</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>, und -B, C<sub>36</sub>H<sub>52</sub>O<sub>4</sub>, 3-Benzoate von 3β,11α-Dihydroxystigmasta-7,20-dien und -7-monoen (187), und aus *Ph. minima* var. *indica* wurden Physalindicanol-A und -B, zwei Ergostadiendiole (188), erhalten. Zellkulturen von *Ph. peruwiana* wurden zum Studium der Biogenese von Cycloartenol verwendet (189). Tropanalkaloide fehlen in der Gattung nicht; Wurzeln von *P. alkekengi* lieferten 58 ppm 3α-Tigloyloxytropan, 11 ppm Tigloidin, 3 ppm 3α-Tigloyloxytropan-N-oxid und Spuren Tropin und Pseudotropin (190), und aus Blatt und Wurzeln von *Ph. peruwiana* wurde Physoperuvin, das quartäre 5-Hydroxytropaniumchlorid, erhalten (191). Ganze Pflanzen von *Ph. angulata* lieferten Ayanin (= Q-3,7,4'-trimethylether) (192).

*Physoclaina* – Tropanalkaloide aus *Ph. alaica* (193).

*Schizanthus* – Gattung von Chile mit stark zygomorphen Blüten. Wurzeln und Kraut von *Sch. grabamii* (194), *Sch. bookeri* (195) und *Sch. pinnatus* (196, 197) lieferten Hygrolin, Tropinalkaloide und die durch Mesacon- oder Itaconsäure verknüpften Ditropinester Schizanthin-A bis -M.

*Scopolia* – In Polen kultivierte Pflanzen von *S. sinensis*, *S. anomala* und *S. lurida* (= *S. stramonifolia*) enthielten K und Q als Flavonoid-Aglyka der Blätter, Scopolin in Blatt und Wurzeln, wechselnde Mengen von Atropin und Scopolamin in

Blatt und Wurzeln und Cuscohygrin in Wurzeln (198); die Ergebnisse sprechen eher gegen die durch gewisse Autoren angenommene Conspicuität von *S. anomala* und *lurida* (198). Alkaloidgehalte von *S. carniolica*, *stramonifolia* (= *lurida*) und *tangutica* vgl. auch (199). Anisodin und weitere Alkaloide aus *Scopolia tangutica* (= *Anisodus tanguticus*) (200); Anisodin (Abb. 502) ist ein Hydroxyscopolamin (Scopin verestert mit 2-Hydroxytropasäure (= 2,3-Dihydroxy-2-phenylpropion-säure)).

*Sessea* – Früchte von *S. brasiliensis* enthalten ein labiles, aminosäurehaltiges hepatotoxisches Prinzip, das noch nicht identifiziert werden konnte (201).

*Solandra* – In Mexico wurde und wird *S. guerrescensis* („Hueipatli“) als Narcoticum verwendet; gleichartige rituelle Anwendungen finden mutmaßlich auch *S. brevicalyx*, *guttata* und *nitida* (202). Für die Gattung scheint eine Demethylierungstendenz für die Tropanalkaloide charakteristisch zu sein; Atropin/Hyoscyamin und (oder) ihre N-Norderivate sind Hauptalkaloide von Blatt, Stengeln und Wurzeln; häufige Nebenalkaloide sind Tigloidin, Valtropin, Scopolamin und Norscopolamin, 3 $\alpha$ -Acetoxytropan und in Wurzeln Cuscohygrin; untersucht wurden *S. grandiflora*, *guttata*, *hartwegii*, *hirsuta* und *macrantha* (203); an beblätterte Zweige von *S. grandiflora* gefüttertes Scopolamin wird partiell razemisiert und zu Aposcopolamin, Norscopolamin, Scopin und Scopolin (= Oscin) abgebaut (204).

*Solanum* – Schlüsselmerkmale der Gattung sind die C<sub>27</sub>-Steroide (= Cholestan-Derivate); sie kommen als Furostanol- und Spirostanolglykoside (Saponine) und als N-haltige Glykoside (Glykoalkaloide, Solanum-Alkaloide, basische Saponine) und deren Aglyka vor (vgl. auch [43–46]). Solanum-Alkaloide fehlen wohl keiner Art der Gattung gänzlich. Ihre Verteilung über die verschiedenen Teile einer Pflanze sowie das Maß der Alkaloidspeicherung weisen jedoch außerordentlich große Schwankungen auf. Kulturpflanzen wie *S. melongena*, *S. tuberosum* u. a. haben in den konsumierten Pflanzenteilen niedrige Glykoalkaloidgehalte (205–208). Die Literatur über die giftigen (209), für die Pflanzen als Wehrstoffe nützlichen (210) und dem Menschen als Ausgangsmaterial für Steroidhormonsynthesen wichtigen (211–213) Solanum-Alkaloide ist umfangreich; wir müssen uns mit Hinweisen auf Sammelberichte neueren Datums (214, 215) und näheren Angaben zu verhältnismäßig wenigen Arten begnügen. Zu den Cholestan-derivaten sind auch die toxischen, calcinogenen Vitamin-D<sub>3</sub>-Glykoside von *S. glaucophyllum* zu rechnen. ● Neue und bekannte Steroidalkaloide, Steroidsaponine und Dihydroxycholecalciferolderivate wurden u. a. für folgende Sippen beschrieben: *S. abutiloides* (216), *aculeatum* (217), *aculeatissimum* (218, 219), *arundo* (= *S. diplacanthum* [220]), *aviculare* (221), *bahamense* (222), *callium* (223), *capsicastrum* (224, 225), *cbacoense* (226), *comersonii* (226), *dasyphyllum* (227), *demissum* (228), *dulcamara* (45), *dumalianum* (229), *ecuadorensis* (230), *elaeagnifolium* (231), *giganteum* (224, 232, 233), *glaucophyllum* (= *malacoxylon* [56, 234–236]), *hainanense* (237), *havanense* (238), *hispidum* (239, 239 a), *incanum* (240), *lyratum* (241, 242, 242 a), *mamosum* (243), *melongena* (244), *meridense* (245), *nigrum* (246–250), *oblongifolium* (= *hypomalacophyllum* [251, 252]), *pinnatum* (253), *plataniifolium* (254), *pseudocapsicum* (224, 233, 255), *pseudoquina* (256, 257), *pubescens* (258), *schimperianum* (259), *scorpioideum* (260), *seafortianum* (261), *tomatillo* (262), *tuberosum* (263), *verbascifolium* (264), *vespertilio* (265, 266, 266 a),



*viarum* (267) und *xanthocarpum* (268; vgl. auch 218, 219). Interessant ist das Bajamarin aus *S. vespertilio*; es könnte C<sub>27</sub>-Vorstufe der 20-Carboxypregnane sein (266 a). ● Pregnanderivate kommen in der Gattung ebenfalls vor. Zu ihnen gehörten das 3-Hydroxypregnan-16-on aus Wurzeln von *S. hainanense* (269) und die lactonisiereten 20-Carboxypregnane (C<sub>22</sub>-Steroide) Vespertilin und 20-Hydroxyvespertilin aus *S. vespertilio* (266) und das Solanolid aus *S. hispidum* (270). ● Phytosterine und Triterpene wurden im Falle der Blätter von *S. dulcamara* genau analysiert; Haupttriterpen war Cycloartenol; es kommt frei und als Fettsäureestergemisch vor (271). Reife Beeren von in Srinagar (India) kultiviertem *S. aethiopicum* lieferten PS, Betulin und Spuren Solasodin (271 a). ● Alkaloide, außer Steroidalkaloiden, scheinen in der Gattung selten zu sein. *S. sturtianum* von Westaustralien enthielt in blühenden Zweigen nur geringe Mengen von basischen Körpern mit Methylhomohygrinat als Hauptkomponente (272), und aus Wurzeln von *S. carolinense* wurden Solamin, Sola-urethin, Cuscohygrin und Anabasin gewonnen (273); interessanterweise fehlen Alkaloide der Hygrin-Tropan- und der Nicotin-Familien der Gattung nicht gänzlich. Vgl. auch Ref. [33]. ● Die phenolischen Säuren, Cumarine und flavonoiden Verbindungen wurden in der Gattung verhältnismäßig intensiv bearbeitet. In Blättern von knollenproduzierenden Arten sind Mono- bis Tetraoside von K, Q und IRh sehr verbreitet; sie können durch Zimtsäuren acyliert sein; auch Myricetinglykoside und Lu-7-gluc wurden bei einzelnen Arten beobachtet (274). Aus Samen von *S. tuberosum* und verwandten Arten wurde K-3-sophorotriosid-7-rhamnosid isoliert (275). Weitere chemotaxonomische Arbeiten betreffen die Sektion *Solanum* in Nordamerika mit Isoquercitrin bei allen geprüften Arten, und K- und Q-3-methylethern und ihren 7-Glucosiden nur bei *S. sarrachoides* (276), und die Sektion *Androceras* (*S. citrullifolium*, *grayi*, *heterodoxum* und *tenuipes*) mit Derivaten von 8-Hydroxymyricetin-3,7,4'-trimethylether und mit 8-Hydroxychrysoeriol und seinem 7-Glucosid (277). Für phylogenetische Interpretation der vielgestaltigen Flavonoidmuster vgl. Ref. [278]. Über Flavonoidisolationen wurde auch für *S. melongena* (279), *nigrum* (280), *oblongifolium* ([252]: Flavanon Isosakuranetin und Q-3-gluc aus Blatt), *pseudocapsicum* (281) und *pubescens* (282) berichtet. Petalen von *S. xanthocarpum* enthalten Apigenin, und aus Stamina wurde ein neues Q-3-diglykosid isoliert (282 a). Aus Blättern von *S. glaucophyllum* (= *S. malacoxylon*) wurden außer K, Q, Isoquercitrin, Avicularin, Rutin, IRh-3-rutinosid und dem Q-3-triosid Apiosylrutin auch Hydrochinon, Arbutin und Methylarbutin isoliert (283). Frische Wurzeln von *S. melongena* lieferten Vanillin, *p*-Aminobenzaldehyd, Isoscopoletin, Ferulasäure, Ethylkaffeat, zwei Tyraminamide und zwei Octopamin (= Norsynephrin)amide, und aus Blättern wurden Kaffee-, Dihydrokaffee-, Protocatechu- und Chlorogensäure und 4-Ethylbrenzcatechin isoliert (284). Frische Früchte von *S. torvum* lieferten Kaffee-, Isochlorogen(3,4- + 3,5- + 4,5-Dikaffeoylchinasäure)- und Chlorogensäure (285). Kartoffelknollen (10 cvs) enthalten 22–71 ppm Chlorogensäure; sie wird von Kryptochlorogensäure und wenig Neochlorogensäure, Isochlorogensäuren und Kaffeesäure begleitet; in den peripheren Knollenschichten sind diese Phenole in größter Konzentration vorhanden (286). Frischblätter von *S. tuberosum* enthalten Linalool-β-glucosid und lieferten 70 ppm etherisches Öl mit u. a. Linalool, Caryophyllen, α-Terpineol, Cadinen und Cadinol

(287). Kartoffelblätter enthalten einen in Stolonen Knollenbildung induzierenden Faktor; er wurde als Tubéronsäureglucosid,  $C_{18}H_{28}O_9$ , charakterisiert (288); Tubéronsäure ist ein Hydroxyderivat der Jasmonsäure (vgl. Bd. V, S. 242). Analyse der flüchtigen Aromastoffe der Früchte (= „Pepinos“ der Anden [3]) von *S. muricatum* (289). Ethnobotanische Beiträge zu *S. ovigerum* (290), *S. quitoense* (291) und zu *S.*-Arten der Umgebung von Potchefstroom (Südafrika), i.e. *S. coccineum*, *elaegnifolium*, *incanum*, *nigrum* und *sisymbriifolium* (292). Nomenklatorische und biosystematische Beiträge zu Sippen der Sektion *Solanum* (= *Maurella*) (293).

*Trechonaetes* – 3 Arten in Chile und Argentinien. *T. laciniata* lieferte die Withanolide Trechonolid-A und -B, beide mit zusätzlichem Hemiacetalring (294).

*Tubocapsicum* – Gegenwärtig durch viele Autoren zu *Capsicum* gerechnet. Frische Früchte von *T. anomalum* (= *Capsicum anomalum*); von Japan bis Indien verbreitet) lieferten die withanolidähnlichen, ergostanoiden 1-Acetyltubocapsigenin-Glykoside Tubocapsid-A (0,05 %) und -B (0,11 %) (295).

*Vestia* – Nur *V. lycioides* in Chile. Kraut lieferte 1-Acetyl-3-carboxymethyl- $\beta$ -carbolin, 1-Acetoxy-3-carboxy- $\beta$ -carbolin, Fraxetin,  $\beta$ -Amyrin, Oleanolsäure, Diosgenin und ein Gemisch von Nuatigenin und Isonuatigenin (296).

*Withania* – Withanolid-Chemotypen von Israel (297) und Indien (298) und Hybriden zwischen Chemotypen von Israel und Indien (299). Neue Withanolide aus Samen von *W. somnifera* (300) und aus Blättern und Stengeln von *W. frutescens* (Südwesten Spaniens; „Paternostera“; Withaferin-A und 5 verwandte Withanolide) und *W. aristata* (Endemit der Kanarischen Inseln; „Orobal“; Withaferin-A und 4 verwandte Withanolide) (266 a, 301).

*Witheringia* – Physalin-B und 25,26-Dihydrophysalin-C aus Wurzeln von *W. cocoloboides* (= *Capsicum fusco-violaceum* [302]) von Costa Rica.

#### Ökologische Chemie (vide auch sub *Nicotiana*) —

Seit jeher wurden die Solanaceen als ein gegen Predatoren jeglicher Art chemisch gut geschütztes Taxon betrachtet. Man dachte dabei in erster Linie an die giftigen Alkaloide Atropin, Nicotin und Solanidin, welche gegen gewisse Pflanzenfresser und Mikroorganismen wirksam sein können. Später wurden bei der Kartoffel die Phytoalexine entdeckt (vgl. Bd. VII, S. 174–175, insbesondere die dort zitierten Autoren MÜLLER [1969], INGHAM [1972] und BAILEY-MANSFIELD [1982]). Gegenwärtig wissen wir, daß der unerwartet vielseitige Sekundärstoffwechsel der Solanaceen viel zur Lebenstüchtigkeit dieser Pflanzen beiträgt. HARBORNE (303) hat diesbezügliche Kenntnisse zusammengefaßt. In großen Linien können präfabrizierte Schutzstoffe und andererseits Naturstoffe, deren Bildung und gerichtete Speicherung erst nach Streß (Infektion [Phytoalexine]; Verwundung durch Fraß; klimabedingte Schäden) einsetzen, unterschieden werden.

Zu den wichtigsten normalerweise *gespeicherten Schutzstoffen* zählen die Alkaloide (Tropan-Klasse, Nicotin-Klasse, Steroidalkaloid-Klasse), die Steroidsaponine und alle Varianten der ergostanoiden Withanolide (172 a). Bei den steroiden Saponinen sind speziell die 3-monodesmosidischen Vertreter biologisch aktiv; diese können bei Streß leicht aus den vielfach gespeicherten bidesmosidischen furostanolischen Vorstufen entstehen. Von den Solanidinen ist bekannt, daß bestimmte Strukturei-

genarten die biologische Aktivität erhöhen; Demissin, Tomatin und Leptin vermitteln erhöhte Resistenz gegen gewisse Pflanzenfresser (Bd. VI, S. 428–429). Es ist interessant, daß in 23-Stellung acetylierte Leptinidinglykoside (die Leptine) die betreffenden Pflanzen viel besser gegen den Kartoffelkäfer schützen als die entsprechenden nicht acetylierten Glykoalkaloide (320); offensichtlich inaktiviert Acetylierung des pflanzlichen Wehrstoffes die im phytophagen Spezialisten entwickelten Detoxifikationsmechanismen. Untersuchungen mit nematodenanfälligen und nematodenresistenten Tomaten-Cultivars ergaben, daß der Tomatingehalt der Wurzeln nicht Resistenzfaktor sein kann, obwohl Tomatin (jedenfalls die freie Base) *in vitro* nematostatistisch wirkt (321). Dies zeigt deutlich, daß die Verhältnisse oft äußerst komplex sind, und man sich vor voreiligen Schlüssen hüten sollte. Auch hohe Konzentrationen phenolischer Körper, wie Chlorogensäuren, Kaffeesäureester der Glucarsäure (39) und Flavonolglykoside (303) können an der Verteidigungsstrategie der Solanaceen beteiligt sein. In jüngster Zeit wurden verschiedene, ingeniose Abwehrmechanismen bekannt, welche auf metabolischen Leistungen des Haarkleids, speziell der Drüsenhaare, beruhen. Der Chemismus und die Schutzwirkungen der meist klebrigen Drüsenhaarexudate variieren in der Familie außerordentlich. Sie sind genotyp-, cultivar- und taxon-abhängig und können taxonomisch brauchbare Merkmale darstellen. Man kann eine Reihe von aktiven Stoffklassen in den oberflächlichen Solanaceenharzen (vgl. auch Abb. 506) unterscheiden:

Insektizide Alkanone: Undecan-2-on und Tridecan-2-on bei *Lycopersicon*-Sippen (304, 305, 305 a).

Mono- und Sesquiterpene: Bei *Nicotiana* (147)-, *Lycopersicon* (305–307)- und *Solanum* (308, 309)-Taxa.

Diterpene mit fungitoxischer Wirkung: *Nicotiana* (145, 147).

Polyphenole + Phenoloxidasen und Peroxidasen: Nach Mischung von Substrat (Kaffee- und Chlorogensäuren, Flavonoide) und Enzymen erhärten die Exudate der zwei Drüsenhaartypen; das Oberflächenharz erhält gegenüber Aphiden und anderen kleinen Insekten Fliegenfängereigenschaften (309, 310).

Insektenwehrende und insektentötende Glykolipide: Sind Multiester von Glucose oder Saccharose und werden in den einzelligen Köpfchen der langgestielten Drüsenhaare gebildet. Bisher für viele *Nicotiana* (146, 157, 158)-, *Lycopersicon* (311–313)- und *Solanum* (314–317)-Arten und für *Datura metel* (318), *Petunia*-Taxa (317) und *Salpiglossis sinuata* (338) nachgewiesen; dürften recht verbreitet sein, und sind auch in klebrigen Exudaten anderer Familien zu erwarten. Vgl. auch Ref. [319].

N-Acyl-Nornicotin- und -Anatabin-Derivate: Kommen im Exudat einiger *Nicotiana*-Arten vor und verleihen ihnen Resistenz gegen gewisse herbivore Nicotinspezialisten, z. B. *Manduca sexta* (152–153 a). Vgl. zur Bedeutung von Acylierung auch die acetylierten Solanine.

*Induzierte Schutzstoffe*; zu ihnen rechnen in erster Linie die Phytoalexine im engen Sinne. Recht charakteristisch für die Familie ist Beantwortung von Infektionen mit der Bildung von fungitoxischen Sesquiterpenen (z. B. XXI–XXIII von Abb. 506) und Norsesquiterpenen (z. B. Rishitin und Rishitinol: Bd. VI, S. 438). Die Literatur über Solanaceen-Phytoalexine ist reichhaltig (303, 322, 323). In Kartoffeln

(*Solanum tuberosum*)- oder Tabak (*Nicotiana tabacum*)-Zellkulturen wird nach Infektion oder anderweitigem Streß das verfügbare Farnesylpyrophosphat bevorzugt zur Synthese der sesquiterpenoiden Phytoalexine verwendet und die Triterpen (Squalen)-Synthese gedrosselt (324). Die Schutzwirkung der gebildeten Alexine hängt von der Natur der infizierenden Mikroorganismen ab; unempfindliche Taxa und Stämme metabolisieren die fungitoxischen Sesquiterpene zu nicht mehr toxischen Verbindungen (325; vgl. dazu auch Bd. VI, S. 789–790). Sesquiterpenoide Phytoalexine sind gegenwärtig aus den Gattungen *Capsicum*, *Datura*, *Lycopersicon*, *Nicotiana* und *Solanum* bekannt. Außer bei Kartoffeln und Tomaten wurden Induktion (Mikroorganismen, Vira, andere Elicitoren), Chemismus, Fungitoxizität und Metabolismus der sesquiterpenoiden Phytoalexine auch bei *Nicotiana*-Arten intensiv untersucht (326–331). Da in jüngster Zeit auch Glykoside von Sesquiterpenphytoalexinen bekannt geworden sind, bleibt die Frage offen, ob nicht ein Teil der nach Infektion nachgewiesenen fungitoxischen Sesquiterpene bereits vor der Infektion in inaktiver (332) glykosidischer Form vorlagen. Damit kommen wir auf das Grenzgebiet zwischen gespeicherten und induzierten Schutzstoffen. Bei *Solanum*-Arten gelten auch Solanum-Alkaloide und Phenole (z. B. Chlorogensäuren; Scopoletin, Scopolin) als Phytoalexine (303, 323); in ihrem Falle handelt es sich eindeutig um streßbedingte Intensivierung der Synthese und keineswegs um Neubildung von vorher nicht vorhandenen antibiotisch aktiven Sekundärstoffen. Neben Sesquiterpenen und Sesquiterpenglykosiden kommen in der Familie jedoch mit Sicherheit auch andersartige Phytoalexine vor. Mit *Phoma exigua* f. *foveata* oder mit *Fusarium coeruleum* infizierte Kartoffeln lieferten außer vielen Sesquiterpenphytoalexinen, worunter neuen Di- und Trihydroxysolavetivonderivaten und dem neuen 11,13-Dihydro-11,12-dihydroxysolavetivon-12-glucosid, auch die in gesunden Knollen (cv. Bintje) nicht (oder nur spurenweise) nachweisbaren Cumarine Scopolin, Scopoletin, Isofraxidinglucosid und Umbelliferon (333) und N-Feruloylputrescin (334). Infektion von Tomatenpflanzen und grünen Tomaten (*Lycopersicon esculentum*) mit *Cladosporium fulvum* induzierte Bildung von drei Polyacetylenen, den C<sub>17</sub>-Diindienen Falcarindiol und Falcarinol und dem Tetradeca-6-en-1,3-diin-5,8-diol; für die beiden Diole wurde fungistatische Wirkung nachgewiesen (335). *Cyphomandra betacea* bildet keine sesquiterpenoiden Phytoalexine; durch *Colleotrichum gloesporoides* infizierte Früchte beantworten die Infektion mit der Bildung von Benzoesäure (TAEF2); cv. ‚Common‘ bildet außerdem TAEF1, ein Monohydroxychromon, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (336).

Wurzeln und Stolonen von *Solanum tuberosum* bilden nach Befall durch den Nematoden *Globodera (Heterodera) rostochiensis* Lariciresinol-9-glucosid (337); hier handelt es sich definitionsgemäß nicht um ein Phytoalexin, sondern um einen Streß-Metaboliten im weiten Sinne.

#### Chemotaxonomische Betrachtungen

Dem in Bd. VI, S. 450–452, Gesagten ist kaum Wesentliches zuzufügen. Sekundärstoffwechselfähig stehen Convolvulaceen (hier auch sesquiterpenoide Phy-

toalexine) und Solanaceen einander sehr nahe. Ferner sind im Lichte der Stoffwechselmerkmale jene Klassifikationsvorschläge zu bevorzugen, die keine engen Beziehungen zwischen Solanaceen und Scrophulariaceen annehmen, i.e. die beiden Familien nicht zur gleichen Ordnung rechnen. Vorläufig ist kaum zu entscheiden, welches der neuesten Systeme (CRONQUIST 1981; DAHLGREN 1983; TAKHTAJAN 1986; THORNE 1983) in diesem Bereich der Angiospermen den Vorzug verdient.

### Literatur

- (1) J. G. HAWKES et al. (eds), *The biology and taxonomy of the Solanaceae*, Linn. Soc. Symposium Series No. 7, publ. by Acad. Press, London 1979: Mit Liste aller anerkannten Gattungen (und der Synonyme), 19–31. ● (2) W. G. D'ARCY (ed.), *Solanaceae. Biology and systematics*, Columbia University Press, New York 1986. ● (3) CH. B. HEISER, Jr., *The fascinating world of the nightshades*, corrected republication of *Nightshades: The paradoxical plants* (1969), Dover Publ., Mineola N.Y. 11 501 (1987). ● (4) S. 1179–1223, 1873, 1886 von *Rudolf Mansfelds Kulturpflanzen-Verzeichnis*, vide Bd. VIII, S. 372, ref. [1]. ● (5) S. 377–402 von H. BRÜCHER, l. c. Bd. VII, S. 67: *Cyphomandra*, *Lycopersicon*, *Physalis*, *Solanum* (Beerenfrüchte liefernde Arten); S. 265–283 von N. W. SIMMONDS (ed.), l. c. Bd. VII, S. 71: *Peppers, Tomato, Tobacco, Eggplant, Potatoes*. ● (6) CH. B. HEISER, *The ethnobotany of neotropical Solanaceae*, S. 48–52 in: G. T. PRANCE and J. A. KALLUNKI (eds), *Ethnobotany in the Neotropics*, Adv. Econ. Bot. 1 (1983), New York Bot. Garden, Bronx, N.Y. ● (7) R. E. SCHULTES, *Solanaceous hallucinogens and their role in the development of New World cultures*, S. 137–160 von Ref. [1]. ● (8) K. L. MEHRA, *Ethnobotany of Old World Solanaceae*, S. 161–170 von Ref. [1]. ● (9) N. PETERSON, *Aboriginal uses of Australian Solanaceae*, S. 171–189 von Ref. [1]. ● (10) W. G. D'ARCY, *Origin and distinctions of domesticates*, Part VI, S. 379–502 von Ref. [2]; mit Beiträgen über *Solanum tuberosum* und seine subsp. *andigena*, *faltomata procumbens*, *Solanum lasiocarpum*, *Physalis philadelphica*, *Solanum aethiopicum* s.l. und *anguivi*, *Solanum* subgen. *Leptostemonum*, *Lycopersicon peruvianum* s.l., *Solanum marginatum*. ● (11) A.-M. LU, *Solanaceae in China*, S. 79–85 von Ref. [2]: Auch medizinale Verwendung. ● (12) S. K. JAIN and S. K. BORTHAKUR, *Solanaceae in Indian tradition, folklore, and medicine*, S. 577–583 von Ref. [2]. ● (13) A. SEITHE, *Hair types as taxonomic characters in Solanum*, S. 307–319 von Ref. [1]. ● (14) E. RODRIGUEZ et al. (eds), l. c. Bd. VII, S. 128; speziell Beitrag von R. G. KELSEY et al., *The chemistry of biologically active constituents secreted and stored in plant glandular trichomes*, S. 187–241. ● (15) P. TÉTÉNYI, *A chemotaxonomic classification of the Solanaceae*, Ann. Missouri Bot. Garden 74, 600–608 (1987). ● (16) W. G. D'ARCY, *The classification of the Solanaceae*, S. 3–47 von Ref. [1]. ● (17) A. T. HUNZIKER, *South American Solanaceae: a synoptic survey*, S. 49–85 von Ref. [1]. ● (18) S. CARLQUIST, *Wood anatomy and relationships of Duceodendraceae and Goetzeaceae*, IAWA Bull. n.s. 9, 3–12 (1988): Von Goetzeaceen *Espadaea amoena* und *Henoonia myrtifolia* untersucht. ● (19) *The tropane alkaloids*, The Alkaloids 9, 269–303 (1967): G. FODOR; 13, 351–396 (1971): G. FODOR; 16, 84–180 (1977): R. L. CLARKE. ● (20) ANNELIESE ROMEIKE, *Tropane alkaloids – occurrence and systematic importance in angiosperms*, Bot. Notiser 131, 85–96 (1978). ● (21) W. C. EVANS, *Tropane alkaloids of the Solanaceae*, S. 241–254 von Ref. [1]. ● (22) W. C. EVANS and K. P. ANNE RAMSEY, *Tropane alkaloids from Anthocercis and Anthotroche; Alkaloids of the Solanaceae tribe Anthocercideae*, Phytochemistry 20, 497, 499 (1981); 22, 2219–2225 (1983): Vertreter der Gattungen *Anthocercis*, *Anthotroche*, *Cyphanthera*, *Duboisia* und *Crenidium spinescens*, *Grammosolen dixonii* und *Symphonanthus aromaticus* untersucht. ● (23) Y. M. A. EL IMAM and W. C. EVANS, *Tropane alkaloids of species of Anthocercis, Cyphanthera and Crenidium*, Planta Medica 50, 86–87 (1984): 5 Arten untersucht; bei 4 waren Tropanalkaloide Hauptalkaloide; bei *Cyphanthera tasmanica* Nicotin Hauptalkaloid in oberirdischen Teilen und Wurzelrinde, und bei *Crenidium spinescens* Anabasin als Nebenalkaloid in oberirdischen Teilen. ● (23a) E. LEETE, *Biosynthesis and metabolism of the tobacco alkaloids*, Alkaloids: Chem. Biol. Perspectives 1, 85–152 (1983): Nicotin und verwandte Basen auch in den Gattungen *Anthocercis*,

*Atropa*, *Cestrum*, *Datura*, *Lycopersicon*, *Petunia*, *Salpiglossis* und *Solanum* beobachtet; oft allerdings nur spurenweise. ● (24) PEI-KEN HSIAO et al., *The occurrence of some important tropane alkaloids in Chinese solanaceous plants*, Acta Bot. Sinica 15, 187–194 (1973): Chinesisch + Abstract auf S. 194; 54 Arten aus 19 Gattungen untersucht auf Tropanalkaloide (Hyoscyamin, Scopolamin, Anisodamin, Anisodin) und Hygrine (Cuscohygrin); sie fehlten bei (vgl. Bd. VI, S. 403–404) den *Nicandreae*, *Solaneae-Lyciinae* (5 *Lycium*-Arten), *-Solaninae* und *Cestreae*, und waren charakteristisch für die *Solaneae-Hyoscyaminae* (3 *Scopolia*-Arten, *Physochlaina physaloides* und *infundibulum*, *Atrophanthe chinensis*, *Przewalskia shebbearei* und *tangutica* und 3 *Hyoscyamus*-Arten) und *-Mandragorinae* (*Mandragora caulescens*) und die *Datureae* (7 *Datura*-Taxa). ● (25) XIAO PEIGEN (HSIAO, PEI-KEN) and HE LIYI, *Ethnopharmacologic investigation of tropane-containing drugs in Chinese solanaceous plants*, J. Ethnopharmacol. 8, 1–18 (1983): Anisodamin = 6 $\beta$ -Hydroxyhyoscyamin; Anisodin = Daturamin; Alkaloidspektren von durch 15 Arten gelieferten chinesischen Drogen; Anisodamin recht verbreitet; in Gattungen *Hyoscyamus* und *Datura* nicht beobachtet; Anisodin nur bei *Scopolia tangutica* und *Przewalskia tangutica* beobachtet. ● (26) XIAO PEIGEN and HE LIYI, *Przewalskia tangutica – a tropane alkaloid-containing plant*, Planta Medica 45, 112–115 (1982): Vergleichen Alkaloid-spektren und -gehalte von *P. tangutica* Maxim. (inkl. *P. shebbearei* [Fisch.] Kuang) und *Scopolia tangutica*; große innerartliche Variation der Alkaloidspektren. ● (27) K. ISHIMURA and K. SHIMOMURA, *Phytochemistry* 28, 3507 (1989). ● (27 a) K. MOTHES et al., *Biochemistry of alkaloids*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985, 108–115. ● (28) M. S. ALSAID et al., *Phytochemistry* 28, 3211 (1989); Art von Mauritius; aus Blättern isoliert; auch Essig- und Phenylelessigsäure-ester von 6 $\beta$ -Hydroxytropin. ● (28 a) E. LEETE and S. H. KIM, *Biomimetic synthesis of tropinone by the oxidation of hygrine with mercury(II) acetate*, J. C. S. Chem. Commun. 1989, 1889–1890. ● (29) T. HASHIMOTO and Y. YAMADA, *Species-dependent biosynthesis of hyoscyamine*, J. Amer. Chem. Soc. 111, 1141–1142 (1989). ● (30) BRIGIT DRÄGER et al., *Agric. Biol. Chem.* 52, 2663 (1988): Und hier zitierte Literatur. ● (31) J. D. PHILLIPSON and S. S. HANDA, *Phytochemistry* 14, 999 (1975). ● (32) W. C. EVANS, *Hybridization and secondary metabolites in the Solanaceae*, S. 179–186 von Ref. [2]. ● (33) W. C. EVANS and A. SOMANABANDHU, *Nitrogen-containing non-steroidal secondary metabolites of Solanum, Cyphomandra, Lycianthes and Margarantbus*, *Phytochemistry* 19, 2351–2356 (1980): Cuscohygrin bei 25 von 49 untersuchten *Solanum* spec., bei *Cyphomandra crassifolia* (= *C. betacea*: vgl. Bd. VI, S. 788) und aus Wurzeln von *Lycianthes ratonnetii* und *Margarantbus solanaceus*; Solamin und Solaminamide bei 17 *Solanum*- und 5 *Cyphomandra*-Arten. ● (34) P. K. MACNICOL, *Biochem. J.* 107, 473 (1968). ● (35) IB KRISTENSEN and P. O. LARSEN, *Phytochemistry* 13, 2791 (1974). ● (36) E. LEETE, *ibid.* 14, 1983 (1975). ● (37) K. SCHREIBER, *Isolation, structural elucidation, and function of the "normalizing factor" for the tomato mutant "chloronerva"*, S. 223–231 von Ref. [2]: Ist Nicotianamin. ● (37 a) M. NOMA and M. NOGUCHI, *Phytochemistry* 15, 1701 (1976): Nicotianamin auch in Blättern von *Datura metel*, *Lycium chinense*, *Lycopersicon esculentum*, 7 *Nicotiana*-Arten und *Solanum melongena* nachgewiesen; wenig auch bei *Zea mays*. ● (38) J. WILDMAN et al., *Occurrence of pharmacologically active benzodiazepines in trace amounts in wheat and potato*, *Biochem. Pharmacol.* 37, 3549–3559 (1988): Arbeit aus den Hoffmann-La Roche-Laboratorien; doch Substanzspuren als Verunreinigung? ● (39) C. A. ELLIGER, *Phytochemistry* 20, 1133 (1981). ● (40) L. NAGELS et al., *ibid.* 21, 743 (1982); für botanische Identifikation des verwendeten Gewächshausmaterials vgl. J. C. LINDMAN and D. K. FERGUSON, *Taxon* 27, 197 (1978). ● (41) J. B. HARBORNE, *Flavonoids of the Solanaceae*, S. 257–268 von Ref. [1]: Auch Anthocyane und Ester der Kaffeesäure. ● (42) F. PARMENTIER, *The biosynthesis of chlorogenic acid in Solanaceae*, S. 269–271 von Ref. [1]: Phenylalanin  $\rightarrow$  Zimtsäure  $\rightarrow$  *p*-Cumarsäure  $\rightarrow$  *p*-Cumaroylchinasäure  $\rightarrow$  Chlorogensäuren. ● (43) K. SCHREIBER, *The steroidal alkaloids of Solanum*, S. 193–202 von Ref. [1]. ● (44) V. BRADLEY, *Distribution of steroidal alkaloids in Australian species of Solanum*, S. 203–209 von Ref. [1]. ● (45) I. MATHÉ, Jr., and I. MATHÉ, Sr., *Variation in alkaloids in Solanum dulcamara*, S. 211–222 von Ref. [1]: Viele Chemodeme. ● (46) J. G. RODDICK, *Distribution of steroidal glycoalkaloids in cells of Solanum and Lycopersicon*, S. 223–229 von Ref. [1]. ● (47) J. G. RODDICK, *Steroidal alkaloids of Solanaceae*, S. 201–222 von Ref. [2]: *Cestrum*, *Lycopersicon*, *Solanum*; biologische Wirkungen, ökologische und ökonomische Bedeutung. ● (48) E. HEFTMANN, *Biogenesis of steroids in Solanaceae. Review*, *Phytochemistry* 22,

- 1843–1860 (1983): PS, Cycloartanol, Cholecalciferol, C<sub>27</sub>-Sapogenine und Saponine, C<sub>27</sub>-Alkaloide und Glykoalkaloide. ● (49) I. KIRSON and E. GLOTTER, *Recent developments in naturally occurring ergostane-type steroids. A review*, J. Nat. Prod. 44, 633–647 (1981): Withanolide und verwandte Körper. ● (50) D. LAVIE, *The withanolides as a model in plant genetics: Chemistry, biosynthesis, and distribution*, S. 187–200 von Ref. [2]: *Acnistus, Datura, Lycium, Jaborosa, Nicandra, Physalis, Withania*; Chemodeme von *Withania somnifera*. ● (51) P. CHRISTEN, *Les withanolides, stéroïdes végétaux à structure originale*, Pharm. Acta Helv. 61, 242–246 (1986). ● (52) C. A. ELLIGER et al., J. Nat. Prod. 52, 1345 (1989): Petuniasteron-O. ● (53) S. S. NITTALA and D. LAVIE, *Chemistry and genetics of withanolides in Withania somnifera hybrids*, Phytochemistry 20, 2741–2748 (1981). ● (54) S. S. NITTALA et al., Phytochemistry 20, 2547 (1981): Aus *Withania somnifera* und *Acnistus breviflorus*; 20, 2735 (1981): Weitere Withanolide aus *A. breviflorus*. ● (55) R. DUPERON et al., Phytochemistry 23, 743 (1984). ● (56) D. H. WILLIAMS et al., J. Nat. Prod. 52, 1189–1208 (1989): Dihydroxycholecalciferol auf S. 1199–1201. ● (57) T. ITOH et al., Phytochemistry 16, 1723 (1977). ● (58) MARIAN KOKOR et al., J. Org. Chem. 38, 3685 (1973). ● (59) S. D. SHARMA and V. GEORGE, Fitoterapia 57, 378 (1986). ● (59a) M. AHMAD et al., Indian J. Chem. 14B, 1007 (1976): Das frühere Daturanonon aus *Datura metel* var. *fastuosa* ist identisch mit Daturaolon. ● (60) JONES-EARLE 1966 und BARCLAY-EARLE 1974, l. c. S. 17 und 18 von Bd. VII. ● (61) S. M. ASLANOV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1985, 835. ● (62) A. KORWAI et al., Phytochemistry 22, 1409 (1983). ● (63) G. J. BUKOVITS and E. G. GROS, Phytochemistry 18, 1237 (1979): U. a. Acnistoferin. ● (64) A. USUBILLAGA et al., J. C. S. Chem. Commun. 1980, 855: Acnistin-A und -E. ● (65) I. R. C. BICK et al., Austral. J. Chem. 27, 2515 (1974). ● (66) W. C. EVANS and K. P. ANNE RAMSEY, J. Pharm. Pharmacol. 33 (1981), Suppl., 14 P. ● (67) H. HELTMANN, *Morphologische und phytochemische Untersuchungen an Sippen der Gattung Atropa*, Herba Hungarica 18, No. 3, 101–110 (1979); Planta Medica 36, 230 (1979). ● (68) V. A. NOSULJCHAK and N. M. MINAKOV, Rast. Resur. 12, 549 (1976). ● (69) J. D. PHILLIPSON and S. S. HANDA, Phytochemistry 15, 605 (1976). ● (70) HELEN A. LLOYD et al., Tetrahedron Letters 26, 2623 (1985). ● (71) R. MAGADAN et al., Pharmazie 41, 746 (1986). ● (72) JEAN ANDREWS, *Peppers, the domesticated Capsicums*, Univ. of Texas Press, Austin 1984. ● (73) W. H. ESHBAUGH, R. J. JENSEN, M. J. MCLEOD et al., *The taxonomy of the genus Capsicum*, Phytologia 47, 153–166 (1980); *Numerical taxonomic analysis of allozymic variation in Capsicum*, Taxon 28, 315–327 (1979); *Early evolution of chili peppers (Capsicum)*, Econ. Bot. 36, 361–368 (1982); *An electrophoretic study of evolution in Capsicum*, Evolution 37, 562–574 (1983). ● (74) J. JURENITSCH et al., Planta Medica 33, 285 (1978); 35, 174 (1979); 36, 54, 61 (1979); Sci. Pharm. (Wien) 49, 321 (1981); 50, 111 (1982): Neue Capsicinoide und ihre Verteilung in verschiedenen *Capsicum*-Taxa. ● (75) B. KOPP, J. JURENITSCH et al., Planta Medica 43, 272 (1981); Sci. Pharm. (Wien) 50, 150 (1982); 51, 274 (1983). ● (76) T. SUZUKI and K. IWAI, *Constituents of red pepper species: Chemistry, biochemistry, pharmacology, and food science of the pungent principle of Capsicum species*, The Alkaloids 23, 227–299 (1984): Mit 505 Literaturangaben. ● (77) R. TSCHESCHE und H. GUTWINSKI, Chem. Ber. 108, 265 (1975). ● (78) E. V. GUTSU et al., Khim. Prirod. Soedin. 1986, 708; 1987, 242, 307; 1989, 582. ● (79) M. TAKAHASHI et al., J. Pharm. Soc. Japan 97, 758, 1372 (1977); 100, 221 (1980). ● (80) T. YOSHIHARA et al., Agric. Biol. Chem. 45, 2593 (1981). ● (81) S. YAHARA et al., Tetrahedron Letters 29, 1943 (1988). ● (82) T. K. BHATTACHARYA et al., Current Sci. 46, 244 (1977). ● (83) J. E. AVERETT, *Biosystematic study of Chamaesaracha*, Rhodora 75, 325–365 (1973). ● (84) L. BOHS, *Ethnobotany of the genus Cyphomandra (Solanaceae)*, Econ. Bot. 43, 143–163 (1989): 3 Seiten Literaturhinweise. ● (85) K. HERRMANN, *Exotische Lebensmittel*, 64, 185, Springer-Verlag, Berlin etc. 1983. ● (86) R. E. WROLSTAD and D. A. HEATHERBELL, J. Sci. Food Agric. 25, 1221 (1974). ● (87) W. D. PATE and J. E. AVERETT, Biochem. Syst. Ecol. 14, 647 (1986). ● (88) W. C. EVANS et al., Phytochemistry 23, 1717 (1984). ● (89) A. K. KALLA et al., Phytochemistry 18, 637 (1979): Revision Struktur Daturalacton. ● (90) R. N. TURSUNOVA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1978, 91: Withastramonolid. ● (91) S. SIDDIQUI et al., Phytochemistry 26, 2641 (1987). ● (92) K. SHINGU et al., Chem. Pharm. Bull. 35, 4359 (1987); 37, 2132 (1989); Y. OSHIMA et al., Tetrahedron Letters 28, 2025 (1987). ● (93) T. MAHMOOD et al., Planta Medica 54, 468 (1988): Datumetelin aus Frischblättern; S. KUNDU, S. C. SINHA et al., Phytochemistry 28, 1769 (1989); Tetrahedron 45, 2165 (1989): Withametelin, Isowitha-

- metelin und Secowithametelin aus getrockneten Blättern; T. MAHMOOD et al., *Heterocycles* 27, 101 (1988); Daturinolinol; J. Indian Chem. Soc. 65, 526 (1988); Datometelin. ● (94) PAMELA J. BERESFORD and J. G. WOOLLEY, *Phytochemistry* 13, 2511 (1974). ● (95) W. C. EVANS and AIM-ON SOMANABANDHU, *Phytochemistry* 13, 304 (1974); Wurzeln, Kraut; u. a. Cuscocygrin, Tropin, Pseudotropin, Littorin, Scopolamin. ● (96) L. WITTE et al., *Planta Medica* 53, 192 (1987). ● (97) S. SIDDIQUI et al., *J. Nat. Prod.* 49, 511 (1986). ● (98) W. C. EVANS and P. G. TREAGUST, *Phytochemistry* 12, 2077 (1973); Kraut, Wurzeln; Hyoscyamin, Tropin, Pseudotropin, Meteloidin, 3 $\alpha$ -Tigloyloxytropin u. a. ● (99) M. A. I. AL-YAHYA and W. C. EVANS, *Quart. J. Drug Res.* 15, 131 (1977); Blatt, Wurzel; Atropin, Hyoscyamin u. a. Basen. ● (100) INGEBORG MAIER et al., *Monatshefte für Chem.* 112, 1425 (1981); J. JURENITSCH et al., *Sci. Pharm.* (Wien) 52, 301 (1984); W. ROBIEN et al., *ibid.* 56, 133 (1988). ● (101) T. E. LOCKWOOD, *The ethnobotany of Brugmansia*, *J. Ethnopharmacol.* 1, 147–164 (1979). ● (102) W. J. GRIFFIN, *Agronomic evaluation of Datura candida – A new source of hyoscyne*, *Econ. Bot.* 30, 361–369 (1976). ● (103) W. J. GRIFFIN, *Austral. J. Chem.* 29, 2329 (1976). ● (104) F. ECHEVERRI et al., *Spectros. Int. J.* 6, 137 (1988). ● (105) R. S. THAKUR and Y. N. SHUKLA, *Chemical studies on Duboisia: A review*, *CROMAP* 3, 265–270 (1981); Mit 57 Ref. ● (106) W. J. GRIFFIN, *Duboisia of Australia*, *Pharmacy International* 6, 305–308 (1985). ● (107) P. BACHMANN et al., *Duboisia R. Br., Portrait einer Arzneipflanze*, *Z. für Phytotherapie* 11, 30–34 (1990). ● (108) K. KAGEI et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 100, 216, 574 (1980). ● (109) P. BACHMANN et al., *Planta Medica* 55, 231 (1989). ● (110) N. Y. SHUKLA and R. S. THAKUR, *Phytochemistry* 23, 1516 (1984). ● (111) T. ENDO and Y. YAMADA, *Phytochemistry* 24, 1233 (1985). ● (112) P. L. WATSON et al., *The ethnopharmacology of pituri*, *J. Ethnopharmacol.* 8, 303–311 (1983). ● (113) G. ADAM et al., *Naturwissensch.* 68, 425 (1981); *Phytochemistry* 23, 2293 (1984). ● (114) N. K. RIGHTMYER, *Carbohydrate Res.* 12, 233–239 (1970). ● (115) U. MAHMOOD et al., *Phytochemistry* 24, 1618 (1985); Hyoscyamin, Scopolamin; auch 2,3-Dimethylnonacosan isoliert. ● (116) S. F. ARIPOVA, *Khim. Prirod. Soedin.* 1985, 274. ● (117) EDITH S. MONTEAGUDO et al., *Phytochemistry* 27, 3925 (1988); Jaborosalactol-N und -M, Jaborosalacton-M. ● (118) D. LAVIE et al., *ibid.* 25, 1765 (1986); EDITH S. MONTEAGUDO et al., *ibid.* 28, 2514 (1989); Jaborosalacton-L und -O. ● (119) V. FAJARDO et al., *Tetrahedron* 43, 3875 (1987); M. PARVEZ et al., *Acta Crystallogr., Sect. C*, 44, 553, 556 (1988); Jaborosalacton-M und Jaborol. ● (120) T. DAVIS IV and R. A. BYE, Jr., *Ethnobotany and progressive domestication of Jaltomata in Mexico and Central America*, *Econ. Bot.* 36, 225–241 (1982). ● (121) J. F. VERBIST et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 9, 79 (1975); *Lycium tenue* von Madagaskar. ● (122) P. CHRISTEN and I. KAPETANIDIS, *Pharm. Acta Helv.* 62, 154 (1987). ● (123) P. CHRISTEN, *Etude phytochimique des feuilles de Lycium halimifolium Miller (Solanaceae)*, Thèse No. 2208, *Fac. Sci. Univ. Genève* 1986. ● (124) B. E. MALDONI, *Rev. Latinoamer. Quim.* 15, 83 (1984); *Lycium chilense* und *tenuispinosum*. ● (125) P. CHRISTEN and I. KAPETANIDIS, *Pharm. Acta Helv.* 63, 263 (1988); Ausbeute aus getrockneten Blättern etwa 2 ppm. ● (126) P. CHRISTEN and I. KAPETANIDIS, *Planta Medica* 53, 571 (1987). ● (127) *Eid.*, *Pharm. Acta Helv.* 62, 158 (1987). ● (128) M. L. HARSH and T. N. NAG, *Current Sci.* 50, 235 (1981). ● (129) M. L. HARSH et al., *ibid.* 58, 817 (1989). ● (129a) C. A. CHIALE et al., *Phytochemistry* 29, 688 (1990). ● (130) R. HÄNSEL et al., *Arch. Pharm.* 308, 653 (1975); Ausbeuten je etwa 100 ppm. ● (131) M. NOGUCHI et al., *J. Nat. Prod.* 48, 342 (1985). ● (132) M. NOGUCHI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 32, 3584 (1984). ● (133) S. FUNAYAMA et al., *Tetrahedron Letters* 21, 1355 (1980). ● (134) S. YAHARA et al., *ibid.* 30, 6041 (1989). ● (135) A. SANNAI et al., *Agric. Biol. Chem.* 47, 2397 (1983). ● (136) *Eid.*, *ibid.* 48, 1629 (1984). ● (137) A. M. JOUBERT and H. J. T. VENTER, *A new species of Lycium from Namibia*, *S. Afr. J. Bot.* 55, 516–519 (1989); *L. grandicalyx* und seine Beziehungen zu andern afrikanischen *Lycium*-Arten. ● (138) J. G. RODDICK, *The steroidal glycoalkaloid  $\alpha$ -tomatine. – Review*, *Phytochemistry* 13, 9–25 (1974). ● (139) T. NAGAOKA et al., *Phytochemistry* 26, 2113 (1987); T. YOSHIHARA et al., *ibid.* 27, 3982 (1988). ● (140) BETTY P. JACKSON and M. I. BERRY, *Phytochemistry* 12, 1165 (1973); ferner S. 505–512 von Ref. [1]. ● (141) M. I. BERRY and BETTY P. JACKSON, *Planta Medica* 30, 281 (1976); Anatomie von Wurzeln und Rhizomen. ● (142) J. E. AVERETT and J. W. JUDD, *Biochem. Syst. Ecol.* 5, 279 (1977). ● (143) M. J. BEGLEY et al., *J. C. S. Perkin I* 1976, 296, 304. ● (144) E. GLOTTER et al., *J. C. S. Perkin I* 1976, 669; *Phytochemistry* 15,



- 1317 (1976). ● (144 a) A. BAGCHI et al., *Phytochemistry* 23, 853 (1984). ● (145) W. W. REID, *The diterpenes of Nicotiana species and N. tabacum cultivars*, S. 273–278 von Ref. [1]. ● (146) D. A. DANEHOWER et al., *Identification of the chromosome carrying the gene for production of  $\beta$ -methylvaleryl sucrose esters in Nicotiana tabacum*, *Agric. Biol. Chem.* 53, 2813–2815 (1989): Und hier zitierte Literatur. ● (147) C. R. ENZELL et al., *Isoprenoids and alkaloids of tobacco*, *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe* 34, 1–79 (1977): Mit 307 Literaturhinweisen; I. WAHLBERG and C. R. ENZELL, *Tobacco isoprenoids*, *Nat. Prod. Reports* 4, 237–276 (1987): Über 2600 Naturstoffe aus Tabak isoliert; hiervon 476 Isoprenoide; Literatur 1975–1984; 218 Hinweise. ● (148) E. LEETE, *J. C. S. Chem. Commun.* 1975, 9: Vgl. auch Ref. [150]. ● (149) F. SAITOH et al., *Phytochemistry* 24, 477 (1985). ● (150) *Nicotine and structurally related alkaloids*, S. 173–181 in: K. MOTHES et al. (eds), *Biochemistry of alkaloids*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985. ● (51) Sz. NYIREDY, G. A. GROSS and O. STICHER, *J. Nat. Prod.* 49, 1156 (1986): Neue Dipyrindyle; vgl. auch eid., *J. High Resolution Chromatogr. and Chromatography Commun.* 10, 208 (1987): Bestimmung von 12 Tabaksalkaloiden. ● (152) J. E. HUESING and D. JONES, *A new form of antibiosis in Nicotiana*, *Phytochemistry* 26, 1381–1384 (1987). ● (153) T. MATSUZAKI et al., *Germination and growth inhibition of acylornicotines from section Repandae of genus Nicotiana and synthetic acylornicotines*, *Agric. Biol. Chem.* 52, 1899 (1988): Gemische von acht N-Acylornicotinen und einem N-Acylanatabin; acylierende Säuren = Dodecan-, 3-Hydroxydodecan-, 3-Hydroxytetradecan- und 3-Hydroxypentadecansäuren und die entsprechenden iso-Fettsäuren. ● (153 a) E. ZADOR and D. JONES, *Biosynthesis of a novel nicotine alkaloid in the trichomes of Nicotiana stocktonii*, *Plant Physiol.* 82, 479–484 (1986): N-Hydroxyacylornicotin. ● (154) S. SINGH et al., *Phytochemistry* 13, 2020 (1974). ● (155) K. GAMON and N. KAWASHIMA, *Agric. Biol. Chem.* 45, 645 (1981): n-Alkane C<sub>27</sub>–C<sub>34</sub>, iso-Alkane C<sub>27</sub>, C<sub>29</sub>, C<sub>31</sub>, C<sub>33</sub> und anteiso-Alkane C<sub>28</sub>, C<sub>30</sub>, C<sub>32</sub> und C<sub>34</sub>; taxonomische Bedeutung der Alkanmuster. ● (156) V. HEEMANN et al., *Phytochemistry* 22, 133 (1983): Alkane, iso-Alkane, anteiso-Alkane, Sesquiterpene, Diterpene und Triterpene (Cycloartenol) in taxon-charakteristischen Kombinationen. ● (157) T. MATSUZAKI et al., *Germination and growth inhibition of surface lipids from Nicotiana species and identification of sucrose esters*, *Agric. Biol. Chem.* 52, 1889–1897 (1988). ● (158) Eid., *Isolation of glycolipids from the surface lipids of Nicotiana bigelovii and their distribution in Nicotiana species*, *ibid.* 53, 3079–3082 (1989). ● (159) D. R. LAWSON and D. A. DANEHOWER, *J. Chromatogr.* 463, 429 (1989). ● (160) H. SUZUKI et al., *Phytochemistry* 22, 1294 (1983). ● (161) INGRID WALLIN et al., *Acta Chem. Scand.* 34B, 391 (1980). ● (162) R. UEGAKI et al., *Phytochemistry* 26, 3029 (1987). ● (163) H. KODAMA et al., *Agric. Biol. Chem.* 46, 1409 (1982); *Phytochemistry* 23, 583 (1984). ● (164) T. FUJIMORI et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1978, 563: Solanascon; H. KODAMA et al., *Agric. Biol. Chem.* 49, 2537 (1985); H. TAZAKI et al., *ibid.* 50, 2231 (1986); 53, 3037 (1989): Glykoside von Hydroxysolanascon, Solavetivon und Rishitin. ● (165) H. MERXMÜLLER and K. P. BUTTLER, *Nicotiana in der afrikanischen Namib – Ein pflanzengeographisches und phylogenetisches Rätsel*, *Mitt. Bot. München* 12, 91–104 (1975). ● (166) DOROTHY KAMEN-KAYE, *Chimó – Why not? A primitive form of tobacco still in use in Venezuela*, *Econ. Bot.* 29, 47–68 (1975): Orale Verwendung eines aromatisierten Spissum-Extrakt aus Tabaksblättern. ● (167) S. J. FEINHANDLER et al., *Pre-Columbian tobaccos in the Pacific*, *Econ. Bot.* 33, 213–226 (1979): Kauen der Blätter von *Nicotiana gossei* und *N. suaveolens* durch Eingeborene Australiens. ● (167 a) J. G. R. ELFERINK, *The narcotic and hallucinogenic use of tobacco in Pre-Columbian Central America*, *J. Ethnopharmacol.* 7, 111–122 (1983). ● (167 b) M. J. PLOTKIN et al., *Psychomimetic use of tobacco in Surinam and French Guiana*, *J. Ethnopharmacol.* 2, 295–297 (1980): „The drug is taken as a liquid snuf.“ ● (168) ALICIA B. PUMILIO and E. G. GROSS, *Phytochemistry* 18, 1410 (1979); M. D. GONZALEZ et al., *ibid.* 20, 1174 (1981); 21, 757 (1982). ● (169) H. RIPPERGER, *Phytochemistry* 20, 1557 (1981). ● (170) M. D. GONZALEZ et al., *An. Assoc. Quim. Argentina* 69, 297 (1981). ● (171) C. A. BUSCHI and ALICIA B. PUMILIO, *Phytochemistry* 26, 863 (1987). ● (172) J. E. AVERETT and W. G. D'ARCY, *Phytochemistry* 22, 2325 (1983): Drei Populationen untersucht; keine Variation der Flavonoidmuster beobachtet. ● (172 a) C. A. ELLIGER et al., *J. C. S. Perkin I* 1988, 711; *Phytochemistry* 27, 3597 (1988); 28, 3443 (1989); *J. Nat. Prod.* 52, 576 (1989). ● (172 b) R. HASSAN et al., *Pharmazie* 44, 484 (1989). ● (172 c) R. ZERBACK et al., *Phytochemistry* 28, 897 (1989). ● (172 d) K. F. F. KHO et al., *Planta (Berlin)* 127, 271 (1975);

- Phytochemistry 15, 348 (1976); 17, 245 (1978). ● (172 e) E. GUERREIRO et al., Phytochemistry 23, 2871 (1984). ● (173) E. G. BUTLER et al., *Petunia violacea: Hallucinogen or not?*, J. Ethnopharmacol. 4, 111–114 (1981). ● (174) V. GAMBARO et al., Phytochemistry 25, 739 (1986). ● (175) O. E. VASINA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1986, 263–277: Übersichtsbericht mit 61 Literaturangaben. ● (176) M. KAWAI et al., Bull. Chem. Soc. Japan 61, 2696 (1988): Physalin-M. ● (177) L. R. ROW et al., Phytochemistry 17, 1641, 1647 (1978): Physalin-E, -F, -H und -J. ● (178) O. E. VASINA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1987, 856: Withasteroid Wamonolid. ● (179) E. GLOTTER et al., J. C. S. Perkin I 1975, 1370: Withaphysalin-A und -B; I. KIRSON et al., *ibid.* 1976, 1244: Withaphysalin-C; R. R. ALLURI et al., J. Nat. Prod. 39, 405 (1976): Dihydroxyphysalin-B; H. E. GOTTLIEB et al., Phytochemistry 26, 1801 (1987): Withaminimin. ● (180) N. D. ABDULLAEV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1986, 326; Ixocarpanolacton + Ixocarpanolid. ● (181) K. SAKURAI et al., Chem. Pharm. Bull. 24, 1403 (1976): Withanolid-E und 4-Hydroxywithanolid-E. ● (182) P. NEOGI et al., Phytochemistry 26, 243 (1987): Withaperuvine-B bis -G; Y. OSHIMA et al., J. C. S. Chem. Commun. 1989, 628: Withaperuvine-H aus Wurzeln. ● (183) H. E. GOTTLIEB et al., J. C. S. Perkin I 1980, 2700: 0,02% Perulacton aus Blatt. ● (184) T. EGUCHI et al., Chem. Pharm. Bull. 36, 2897 (1988): 23-Hydroxyphysalolacton aus Blättern. ● (185) L. R. ROW et al., Phytochemistry 23, 427 (1984): Physalin-E und Pubescenol; K. S. REDDY et al., J. C. S. Perkin I 1985, 419: Pubescenol. ● (186) E. GLOTTER et al., J. C. S. Perkin I 1985, 2241: Physapubenolid und Pubescenin aus Blättern. ● (187) N. K. SHARMA et al., Phytochemistry 13, 2239 (1974). ● (188) S. C. SINHA et al., Planta Medica 53, 55 (1987). ● (189) S. SEO et al., J. C. S. Perkin I 1989, 261. ● (190) H. YAMAGUCHI et al., J. Pharm. Soc. Japan 94, 1115 (1974). ● (191) A. T. MCPHAIL and A. R. PINDER, Tetrahedron 40, 1661 (1984). ● (192) J. A. LOPEZ and P. L. SCHIFF, Phytochemistry 15, 2028 (1976). ● (193) R. T. MIRSAMATOV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1974, 415, 416; 1985, 128: Atropin, Apohyoscyamin, Aposcopolamin, 6-Hydroxyatropin und Physochlain. ● (194) A. SAN-MARTIN et al., Phytochemistry 26, 819 (1987): Tropin, Hygrolin, Pseudohygrolin, 3 $\alpha$ -Seneciolyxytropan und Schizanthin-C bis -E. ● (195) A. SAN-MARTIN et al., Phytochemistry 19, 2007 (1980); V. GAMBARO et al., *ibid.* 22, 1838 (1983): Zwei diastereomere Hygroline, Tropin, 3 $\alpha$ -Seneciolyxytropan-6 $\beta$ -ol, 6 $\beta$ -Tigloyloxy(Angeloyloxy)tropan aus Wurzeln und Kraut. ● (196) H. RIPPERGER, Phytochemistry 18, 171 (1979): Schizanthin-A und -B aus Kraut. ● (197) G. DE LA FUENTE et al., Heterocycles 27, 1887 (1988): Schizanthine-F bis -M, 6 $\beta$ -Hydroxy-3-seneciolyxytropan, 6 $\beta$ -Angeloyloxytropan, 6 $\beta$ -Tigloyloxytropan. ● (198) M. SZYMÁNSKA, Pol. J. Pharmacol. Pharm. 25, 201 (1973); Herba Polon. 32, 155 (1986). ● (199) S. A. MININA and L. P. MASHKOVA, Rast. Resur. 12, 546 (1976): Alkaloidgehalte von Kraut von *Scopolia lurida* (= *S. stramonifolia*), *tangutica* und Hybriden. ● (200) C.-S. YANG et al., C. A. 95, 86 197 (1981): Tropanalkaloide aus Wurzeln von *Scopolia tangutica* (= *Anisodus tanguticus*); B. GUANGHONG et al., Kexue Tongbao (Foreign Language Ed.) 33, 1397 (1988); ex Nat. Prod. Updates No. 5014 (1988). ● (201) JONG MAN LEE and SYLVIA O. ANDRADE; SYLVIA O. ANDRADE et al., *Studies on Sessea brasiliensis* Toledo. I. *Hepatotoxic action; II. Isolation of hepatotoxic components from the fruits*, An. Acad. Bras. Cienc. 42 (1970), Suplemento 217–221, 223–233. ● (202) T. KNAB, *Notes concerning Solandra among the Huichol*, Econ. Bot. 31, 80–86 (1977). ● (203) W. C. EVANS et al., Phytochemistry 11, 470 (1972). ● (204) A. GHANI et al., Planta Medica 38, 356 (1980). ● (205) F. S. OSMAN et al., *Glycoalkaloid composition of wild and cultivated tuber-bearing Solanum species of potential value in potato breeding programs*, J. Agric. Food Chem. 26, 1246–1248 (1978). ● (206) D. T. COXON and P. G. JONES, *A rapid screening method for the estimation of total glycoalkaloids in potato tubers; the glycoalkaloid content of potato berries*, J. Sci. Food Agric. 32, 366–370; 412–414 (1981). ● (207) P. G. JONES and G. R. FENWICK, *The glycoalkaloid content of some edible solanaceous fruits and potato products*, *ibid.* 32, 419–421 (1981): Aubergine, Paprikas. ● (208) T. JOHNS and S. F. OSMAN, *Glycoalkaloids of Solanum series Megistacrolobum and related potato cultigens*, Biochem. Syst. Ecol. 14, 651–655 (1986): Cultigene Taxa von Bolivia. ● (209) R. F. KEELER, *Teratology of steroidal alkaloids*, Alkaloids: Chem. Biol. Perspectives 4, 389–425 (1986): *Veratrum*, *Solanum*. ● (210) S. A. VICHKANOVA et al., *Antimicrobial activity of certain Solanum species*, Rast. Resur. 10, 88–93 (1974); G. KUSANO et al., *Antifungal properties of Solanum alkaloids*, Chem. Pharm. Bull. 35, 4862–4867 (1987): Testorganismen waren humanpathogene Fungi; gut aktiv waren

Solacongestin und Solafloridin. ● (211) I. I. GERASIMENKO, *On the plant raw materials for the production of solanine*, Rast. Resur. 10, 42–53 (1974); Tabellarische Übersicht. ● (212) V. BRADLEY et al., *A survey of Australian Solanum plants for the potentially useful sources of solasodine*, Austral. J. Bot. 26, 723–754 (1978); 85 Species geprüft; hohe Solasodin-Gehalte bei *S. aviculare*, *laciniatum* und *simile*; Tomatidin aus *S. dimorphospinum*; Solacallininidin und 25-Isosolafloridin aus *S. callium*; Soladunalininidin und wenig Tomatidin aus *S. dumalianum*. ● (213) M. P. GUPTA et al., Rev. Latinoamer. Quim. 11, 133 (1980); Solasodingehalte der unreifen Früchte von 11 Arten von Panama. ● (214) U. MAHMOOD and R. S. THAKUR, *Glycoalkaloids of Solanum: A review*, CROMAP 2, 142–151 (1980); Mit 141 Ref. ● (215) H. RIPPERGER and K. SCHREIBER, *Solanum steroid alkaloids*, The Alkaloids 19, 81–192 (1981). ● (216) W. C. EVANS et al., Planta Medica 41, 166 (1981); Isonuatigenin aus Hydrolysaten unreifer Früchte. ● (217) F. COLL et al., Phytochemistry 22, 2099 (1983); 23, 883 (1984); 3-Desamino-3-hydroxysolanocapsin und dessen 23-Methylether, Aculeamin, aus Wurzeln. ● (218) J. F. VERBIST et R. MONNET, Plantes Méd. Phytothérapie 8, 263, 269 (1974); 9, 59, 69 (1975); 10, 54 (1976); Solasodingehalte von Früchten von Pflanzen von Nepal und von aus ihren Samen kultivierten Pflanzen; im letzten Artikel Präzisierung der Stammpflanze (war *S. aculeatissimum*, nicht *S. xanthocarpum*). ● (219) R. SAIJO et al., Phytochemistry 22, 733 (1983); T. IKENAGA et al., Chem. Pharm. Bull. 36, 416 (1988); Aculeatisid-A und -B, Nuatigenin-3,26-bisglykoside aus Wurzeln. ● (220) M. SALEH, Planta Medica 23, 377 (1973); Solamargin, Solasonin, Solanin, Sarsasapogenin aus unreifen Früchten. ● (221) K. KANEKO et al., Phytochemistry 19, 299 (1980); D. D. ROWAN et al., ibid. 22, 2102 (1983); Solanaviol und Solamargin aus Blättern; nach Stress auch Aglykon Solasodin und zwei Derivate (Solasodenon, 5 $\beta$ -Solasodan-3-on) vorhanden. ● (222) F. COLLA et al., Phytochemistry 22, 287 (1983); Aus roten Früchten nach Hydrolyse Sapogenine Bahamagenin, Chlorogenin, Diosgenin und Isochiapagenin. ● (223) G. J. BIRD et al., Tetrahedron Letters 1976, 3653; Austral. J. Chem. 32, 597 (1979); 25-Isosolafloridin und Solacallininidin aus beblätterten Zweigen. ● (224) A. K. CHAKRAVARTI and S. C. PAKRASHI, Indian J. Chem. 27B, 311 (1988); Strukturen von Solacapsin, Episolacapsin, Isosolacapsin, Solanocapsin, Solanogantamin und Solanogantamin. ● (225) C.-N. LIU et al., Phytochemistry 26, 305 (1987); Capsicastrin, Etiolin (Formel Bd. VII, S. 712) und Isoteineamin aus Wurzeln. ● (226) S. F. OSMAN et al., Phytochemistry 15, 1065 (1976); Blätter von *S. chacoense* und Tubera von *S. commersonii* können hauptsächlich Demissin und Commersonin enthalten; innerartliche Variation. ● (227) C. COUNE et A. DENOËL, Planta Medica 28, 168 (1975); Tomatidenolglykoside in allen Pflanzenteilen mit Ausnahme der Wurzeln. ● (228) S. F. OSMAN and S. L. SINDEN, Phytochemistry 21, 2763 (1982); Aus Blättern außer Tomatin und Demissin auch Commersonin und Neotomatin. ● (229) G. J. BIRD et al., Tetrahedron Letters 1978, 159; Austral. J. Chem. 32, 611 (1979); Tomatidin und Soladunalidin aus beblätterten Zweigen. ● (230) A. USUBILLAGA et al., Planta Medica 23, 286 (1973); Solaphyllidin und Desacetylsolaphyllidin aus Beeren. ● (231) M. R. MULKARNI and G. S. PENDSE, Planta Medica 25, 249 (1974); Glykoalkaloide von Blatt, Stengeln und Wurzeln; Solasodin. ● (232) S. C. PAKRASHI et al., Tetrahedron Letters 1977, 645; Solanogantamin. ● (233) A. K. CHAKRAVARTY et al., J. C. S. Perkin I 1984, 467; Solanogantamin und Isosolanogantamin aus *S. giganteum* und Solacapsin, Episolacapsin, Isosolacapsin und Solanocapsin-23-methylether aus *S. pseudocapsicum*. ● (234) J. M. O'DONNELL and M. W. SMITH, Nature 244, 357 (1973); R. A. CORRADINO and R. H. WASSERMAN, ibid. 252, 716 (1974); Symptome der Viehvergiftung durch diese Art erinnern an D-Hypervitaminose. ● (235) K. A. OKUDA et al., *Solanum malacoxylon Sendtner: A toxic plant of Argentina*, Econ. Bot. 31, 225–236 (1977). ● (236) M. R. HAUSSLER et al., Life Sciences 18, 1049 (1976); R. H. WASSERMAN et al., Science 194, 853 (1976); M. WEISSENBERG et al., Phytochemistry 28, 795 (1989); Identifikation von Glykosiden von Vitamin-D<sub>3</sub>, 25-Hydroxy-D<sub>3</sub> und 1,25-Dihydroxy-D<sub>3</sub> (= Calcitriol) als toxische Prinzipien von Blatt, Beeren, Stengeln und Wurzeln. ● (237) G. ADAM et al., Phytochemistry 17, 1070 (1978); Solasodenon aus Wurzeln. ● (238) M. BASTERECHEA et al., ibid. 23, 2057 (1984); Tomatidenol, Etiolin, Havanin. ● (239) A. K. CHAKRAVARTY et al., Tetrahedron Letters 1978, 3875; Phytochemistry 18, 902 (1979); 19, 1249 (1980); 22, 2843 (1983); Steroid-saponine mit Hispigenin, Paniculogenin, Solaspigenin, Neochlorogenin und Neosolaspigenin aus Blättern und Hispinin-A bis -C mit Solagenin und Neochlorogenin als Sapogeninen

aus Samen. ● (239a) A. K. CHAKRAVARTY et al., *Phytochemistry* 22, 2843 (1983): Zwei 3-Aminospirostane, Juripidin und Jurubidin aus Wurzeln. ● (240) E. K. JANAKI AMAL and T. V. VISWANATHAN, *Current Sci.* 43, 378 (1974): Weißfrüchtiges Chemoderm mit hohem Steroidalkaloidgehalt in reifen Früchten. ● (241) K. MURAKAMI et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 101, 275 (1981); *Chem. Pharm. Bull.* 33, 67 (1985): Furostanolbisglykoside (SL-0), Spirostanol-3-glykoside (SL-1) und Glykoalkaloide SL-c und SL-d aus Kraut. ● (242) S. YAHARA et al., *Phytochemistry* 24, 2748 (1985): SL-0, Aspidistrin und ein Furostanol-3-glucuronid-26-glucosid aus unreifen Früchten. ● (242a) S. YAHARA et al., *Planta Medica* 52, 496 (1986); *Chem. Pharm. Bull.* 37, 1802 (1989): Aus Kraut Diosgenin (+ Yamogenin) liefernde Spirostanol-3-Rhamnoglucuronide und entsprechende Furostanol-26-glucoside, und das 3-Rhamnoglucuronid des 3,16,22,26-Tetrahydroxy-5-cholestens (Vorstufe der Furostanole und Spirostanole). ● (243) L. TELEK et al., *Solanum mammosum* as a source of solasodine in the lowland tropics, *Econ. Bot.* 31, 120–128 (1977). ● (244) P. K. KINTIA and A. S. SHVETS, *Khim. Prirod. Soedin.* 1984, 610, 668; *Phytochemistry* 24, 197, 1567 (1985): Samensaponine Melongoside-A bis -P; liefern u. a. Tigogenin und Diosgenin. ● (245) BRIGITA DE VALERI and A. USUBILLAGA, *Phytochemistry* 28, 2509 (1989): Chlorogenin, Chlorogenon, Diosgenin, 3 $\beta$ -Acetoxy-5 $\alpha$ -spirostan-6-on und PS aus getrockneten Früchten. ● (246) I. MATHÉ, Jr., et al., *Herba Hungarica* 18, Nr. 3, 143 (1979): Glykoalkaloidgehalte der grünen Beeren von unter verschiedenen Bedingungen kultivierten Pflanzen. ● (247) R. SAIJO et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 102, 300 (1982): Furostanol- und Spirostanolsaponine und Solamargin und Solasonin aus reifen Früchten. ● (248) S. C. SHARMA et al., *Phytochemistry* 22, 1241 (1983): Aus Kraut und Wurzeln Spirostanol- und Furostanolsaponine (Uttronin-A, Uttrösid-A und -B) und Solasonin, Solamargine und Solanigrine. ● (249) W. DÖPKE et al., *Z. Chem.* 28, 185 (1988): Steroidlysate von getrockneten Früchten aus Moçambique lieferten die Steroidalkaloide Solasodin, Tomatidenol, Solanocapsin, N-Methylsolasodin, 12-Hydroxysolasodin und 23-Acetoxy-12-hydroxysolasodin und das Steroidsapogenin Tigogenin. ● (250) J. EDMONDS, *A proposed black nightshade survey*, *Watsonia* 12, 279–280 (1979): Einheimische und adventive Sippen des Polyploidkomplexes *S. nigrum* s. l. mit den hexaploiden *S. nigrum* s. str. und *S. scarbrum* (Garden Huckleberry), dem tetraploiden *S. villosum* und den diploiden *S. sarracoides*, *nitidibaccatum*, *sublobatum* und *nodiflorum*. ● (251) A. USUBILLAGA, *Rev. Latinoamer. Quim.* 4, 32 (1973); *J. Nat. Prod.* 47, 52 (1984); A. G. GONZALEZ et al., *Phytochemistry* 14, 2483 (1975): Steroidalkaloide Solaphyllidin, Desacetylsolaphyllidin und Desacetoxyolaphyllidin und Solamaladin aus grünen Früchten; Steroidsapogenin Andesgenin aus hydrolysiertem Saft grüner Beeren. ● (252) E. LOPEZ CUEVA and A. N. USUBILLAGA, *Fitoterapia* 59, 339 (1988): Isoquercitrin, Isosakuranetin, Solaphyllidin, Desacetyl- und Desacetoxyolaphyllidin aus getrockneten Blättern; das in Ref. [251] *S. hypomalacophyllum* genannte Taxon war *S. oblongifolium*. ● (253) A. URZUA and B. K. CASSELS, *Phytochemistry* 11, 3548 (1972): Steroidalkaloide und Steroidsapogenin Diosgenin aus Blättern. ● (254) R. K. PURI and J. K. BHATTANAGAR, *ibid.* 14, 2096 (1975): Solasonin in allen Pflanzenteilen, Solamargin nur in Früchten und Samen. ● (255) L. A. MITSCHER et al., *Experientia* 32, 415 (1976): Solanocapsin und Solanocasin. ● (256) A. USUBILLAGA et al., *Phytochemistry* 16, 1861 (1977); *J. Nat. Prod.* 50, 642 (1987): Solaquidin aus frischen grünen Beeren; Struktur. ● (257) R. A. G. DE OLIVEIRA et al., *J. Ethnopharmacol.* 24, 155 (1988): 0,006 % Isosolafloridin aus Rinde; ist tonisierendes Prinzip der brasilianischen Droge. ● (258) G. N. KRISHNA KUMARI et al., *Phytochemistry* 25, 2003 (1986): Solanopubamin und Solanopubamide aus Kraut. ● (259) C. COUNE et A. DENOËL, *Plantes Méd. Phytothérapie* 9, 14 (1975): Nachweis von Solamarin und Solamargin. ● (260) A. USUBILLAGA et al., *J. Nat. Prod.* 50, 636 (1987): Steroidsapogenine aus grünen Beeren. ● (261) E. ALI et al., *Tetrahedron* 33, 1371 (1977); *Tetrahedron Letters* 1978, 3871: Steroidalkaloide Solanoforthin, Solanocapsin, Solaseaforthin und Isosolaseaforthin aus Rinde. ● (262) G. KUSANO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 24, 661 (1976): Revision der Strukturen von Tomatillidin und Dihydratomatillidin. ● (263) K. KANEKO et al., *Phytochemistry* 16, 791 (1977): Barogenin, das 25-Epimer des Kryptogenins aus sprossenden Knollen. ● (264) G. ADAM et al., *ibid.* 19, 1002 (1980): Material aus Vietnam untersucht; Solasodin, Tomatidin und Solaverbascin nach Hydrolyse von Blattextrakten isoliert. ● (265) A. G. GONZALEZ et al., *An. Quim. (Madrid)* 69, 131 (1973): Steroidsapogenine Anosmagenin und 15-Dehy-

dro-14 $\beta$ -anosmagenin aus Früchten. ● (266) Eid., *Tetrahedron* 29, 1731 (1973): Diosgenin, Solasodin,  $\Delta$ 3,5-Solasodin, Tomatidenol und Pregnanderivate 16-Dehydropregnenolon, Vespertilin und 20-Hydroxyvespertilin aus beblätterten Zweigen; Pregnanderivate auch aus Früchten. ● (266a) A. G. GONZALEZ, *Natural products isolated from plants of the Canary Islands*, S. 297–326 von: G. KUNKEL (ed.), *Biogeography and ecology in the Canary Islands*, Dr. W. Junk Publ., The Hague 1976; *Solanaceae* S. 309–310. ● (267) S. PATIL and M. M. LALORAYA, *Indian J. Chem.* 23B, 685 (1984): Wurzeln und Beeren lieferten freies Solasodin und Solasodin- und Diosgeninglykoside. ● (268) G. KUSANO et al., *Phytochemistry* 12, 397 (1973): PS, Cycloartenol und Solamargine aus Beeren. ● (269) G. ADAM et al., *Phytochemistry* 17, 1802 (1978). ● (270) A. K. CHAKRAVARTY et al., *Phytochemistry* 21, 2083 (1982): Nach Hydrolyse von Blattextrakten isoliert und als C<sub>22</sub>-Sapogenin bezeichnet. ● (271) J. KÖSTENS und G. WILLUHN, *Planta Medica* 24, 278 (1973); 25, 115 (1974). ● (271a) S. K. BANERJEE et al., *Planta Medica* 25, 216 (1974). ● (272) J. B. BREMER et al., *Austral. J. Chem.* 26, 2559 (1973). ● (273) W. C. EVANS and A. SOMANABANDHU, *Phytochemistry* 16, 1859 (1977). ● (274) H. REZNIK and G. WIETSCHEL, *Flavonoid-Muster der knollentragenden Solanum-Arten*. I, II und III, *Z. Pflanzenphysiol.* 95, 239–253 (1979); 97, 79–88 (1980); 99, 149–158 (1980). ● (275) R. D. SCHMID and J. B. HARBORNE, *Phytochemistry* 12, 2269 (1973). ● (276) E. E. SCHILLING, *Biochem. Syst. Ecol.* 12, 53 (1984): Auch biosystematische Diskussion; z. B. Polyploid-Komplex *S. nigrum* s.l. ● (277) M. D. WHALEN and T. J. MABRY, *Phytochemistry* 18, 263 (1979). ● (278) T. S. STEINHARTER et al., *Biochem. Syst. Ecol.* 14, 299 (1986): Gesamthaft 64 Flavonoide isoliert; davon 40 identifiziert. ● (279) C. C. G. BARNABAS and S. NAGARAJAN, *Fitoterapia* 60, 77 (1989): Quercitrin, K-3-rutinosid. ● (280) A. A. M. NAWWAR et al., *Phytochemistry* 28, 1755 (1989): Q-3-mono-, -di- und -trioside. ● (281) J.-F. BIARD et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 8, 63 (1974): K- und Q-3-glykoside. ● (282) G. N. KRISHNA KUMARI et al., *J. Nat. Prod.* 48, 149 (1985): K-3-rutinosid, K-3-gluc, K, Q und K-, Q- und M-di- und -trimethylether aus Kraut; eid., *Phytochemistry* 23, 2701 (1984): M-3,7,3'-tri- und -3,7,3',5'-tetramethylether. ● (282a) P. DUBEY and P. C. GUPTA, *ibid.* 17, 2138 (1978). ● (283) I. RAPPAPORT et al., *ibid.* 16, 1115 (1977). ● (284) T. YOSHIHARA et al., *Agric. Biol. Chem.* 42, 623 (1978). ● (285) C. MYTHIRAYEE et al., *Current Sci.* 44, 461 (1975). ● (286) W. BRANDL and K. HERRMANN, *Z. Lebensm.-Untersuch. und -Forsch.* 178, 192 (1984). ● (287) J. MOEDE, *Planta Medica* 51, 312 (1985). ● (288) T. YOSHIHARA et al., *Agric. Biol. Chem.* 53, 2835 (1989). ● (289) H. SHIRO et al., *Volatile aroma constituents of pepino fruit*, *J. Sci. Food Agric.* 43, 343–355 (1988): 3 Cvs analysiert; nur 3-Methyl-3-buten-1-yl-acetat gehörte bei allen drei zu den Hauptaromaträgern. ● (290) A. C. DE MELLO and E. RODRIGUEZ DE ALMEIDA, *Rev. Farm. Bioquim. Univ. Sao Paulo* 22, 1–8 (1986): „Berinjela branca“; Früchte in Brasilien wie Aubergines konsumiert; enthalten Acetylcholin. ● (291) Ch. B. HEISER, Jr., *Ethnobotany of the Naranjilla (Solanum quitoense) and its relatives*, *Econ. Bot.* 39, 4–11 (1985): „Lulo“ von Columbia, „Naranjilla“ von Ecuador (3). ● (292) P. J. MILNE, *Verhand. Mag. Sci., Potchefstroomse Univ. CHO, Potchefstroom (Süd-Afrika)* 1987. ● (293) J. M. EDMONDS, *Nomenclatural notes on some species of Solanum L. found in Europe*, *Bot. J. Linn. Soc.* 78, 213–233 (1979); *id.*, *ibid.*, *Numerical taxonomic studies in Solanum sectio Solanum*, 76, 27–71 (1978): Auch phylogenetische Hypothese für hexaploides *S. nigrum*-Aggregat; *S. sarracoides* (2 $\times$ ) + *S. sublobatum* (2 $\times$ )  $\rightarrow$  *S. villosum* (4 $\times$ ) + *S. americanum* (2 $\times$ )  $\rightarrow$  *S. nigrum* (6); wird in Ref. [276] wegen abweichender Blattflavonoidmuster von *S. sarracoides* abgelehnt. ● (294) D. LAVIE et al., *Phytochemistry* 26, 1791 (1987). ● (295) K. YOSHIDA et al., *Tetrahedron Letters* 29, 673 (1988). ● (296) F. FAINI et al., *Phytochemistry* 17, 338 (1978); 23, 1301 (1984); *Planta Medica* 38, 128 (1980). ● (297) A. ABRAHAM et al., *Phytochemistry* 14, 189 (1975); E. GLOTTER et al., *Tetrahedron* 29, 1353 (1973). ● (298) S. K. CHAKRABORTI et al., *Experientia* 30, 852 (1974): Chemodeme von „West-Bengal“ und „Tamil Nadu“. ● (299) I. KIRSON et al., *J. C. S. Perkin I* 1975, 2136; S. S. NITTALA et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1981, 178; R. BESSALLE et al., *Phytochemistry* 26, 1797 (1987). ● (300) A. B. KUNDU et al., *Indian J. Chem.* 14B, 434 (1976). ● (301) A. G. GONZALEZ et al., *An. Quim. (Madrid)* 70, 64, 69 (1974): Isolationen; *Fitoterapia* 53, 85 (1982): Zytostatische Wirkung. ● (302) M. D. ANTOUN et al., *J. Nat. Prod.* 44, 579 (1981). ● (303) J. B. HARBORNE, *Systematic significance of variations in defense chemistry in the Solanaceae*, S. 328–344 von Ref. [2]. ● (304) W. G. WILLIAMS

et al., 2-Tridecanone: A naturally occurring insecticide from the wild tomato *Lycopersicon hirsutum* f. *glabratum*, *Science* 207, 888–889 (1980). ● (305) SARAH Y. H. LIN et al., Activity of volatile compounds in glandular trichomes of *Lycopersicon* species against two insect herbivores, *J. Chem. Ecol.* 13, 837–850 (1987): Undecanon, Tridecanon und Sesquiterpene von *L. hirsutum* und ihrer f. *glabratum* sind toxisch für Lepidopteren-Raupen (*Keiferia lycopersicella*, *Spodoptera exigua*); Drüsenhaarexudaten der Kulturtomate, *L. esculentum*, fehlten insektizide Komponenten. ● (305a) W. C. KAUFFMAN and G. G. KENNEDY, Toxicity of allelochemicals from wild insect-resistant tomato *Lycopersicon hirsutum* f. *glabratum* to *Campoletis sonorensis*, a parasitoid of *Heliothis zea*, *J. Chem. Ecol.* 15, 2051–2060 (1989): Hohe Tridecanongehalte verleihen *Lycopersicon*-Taxa Schutz gegen *Manduca sexta* und *Leptinotarsa decemlineata*, sind aber gegen *Heliothis zea* kaum wirksam; sie schädigen jedoch den *H. zea*-Parasiten *Campoletis sonorensis* stark. ● (306) IRENE URBASCH, Vergleichende Analyse der ätherischen Öle in Blattdrüsenhaaren verschiedener Kultur- und Wildtomatenpflanzen, *Lycopersicon* spp.; Defence mechanisms of tomato plants (*Lycopersicon* spp.) against *Botrytis cinerea* involving volatiles with morphogenetic activity, *Planta Medica* 52, 58–60, 508–590 (1986): *L. esculentum*, *peruvianum*, *pimpinellifolium*; Hemmung durch verschiedene Mono- und Sesquiterpene und 2-Undecanon. ● (307) J. A. JUVIK et al., Influence of trichome exudates from species of *Lycopersicon* on oviposition behaviour of *Heliothis zea* (Boddie), *J. Chem. Ecol.* 14, 1261–1278 (1988): Zahl der deponierten Eier bei Bevorzugungsversuchen *L. pennellii* < *chmielewskii* ≤ *pimpinellifolium* < *esculentum* < *hirsutum* var. *glabratum* < *hirsutum*; Ovipositionsstimulatoren sind zwei Sesquiterpene, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. ● (308) W. R. GIBSON and J. A. PICKETT, Wild potato repels aphids by release of alarm pheromone, *Nature* 302, 608–609 (1983): *Solanum berthaultii*; (E)-β-Farnesen. ● (309) P. GREGORY et al., Potato glandular trichomes: A physicochemical defense mechanism against insects, S. 160–167 in: M. B. GREEN and P. A. HEDIN (eds), *Natural resistance of plants to pests. Roles of allelochemicals*, ACS Symposium Series 296, Amer. Chem. Soc., Washington, DC, 1986: *Solanum berthaultii*; Glykolipide (visköses Exudat) + Alarmpheromon + Polyphenole + Oxidasen. ● (310) P.-Y. BOUTHYETTE et al., *Solanum berthaultii* trichomes contain unique polyphenoloxidases and a peroxidase, *Phytochemistry* 26, 2949–2954 (1987): Besitzen große Spezifität für Kaffee- und Chlorogensäuren. ● (311) J. F. FOBES et al., Epicuticular lipid accumulation on the leaves of *Lycopersicon pennellii* (Corr.) D'Arcy and *L. esculentum*, *Plant Physiol.* 77, 567–570 (1985): Alkane, Sterine, Flavonoide und Glykolipide. ● (312) B. A. BURKE et al., Polar epicuticular lipids of *Lycopersicon pennellii*, *Phytochemistry* 26, 2567–2571 (1987): Xerophyt der Anden Perus; polare, visköse Lipide sind Glucose-2,3,4-triester mit 2-Methylpropion-, 2-Methylbutter-, Butter-, 8-Methylnonan-, Decan-, Laurinsäure und zwei weiteren Säuren; doppelte Funktion wird angenommen; Wasserretention; klebriges Exkret wehrt kleine Insekten. ● (313) J. C. GOFFREDA et al., Aphid deterrence by glucose esters in glandular trichome exudate of the wild tomato, *Lycopersicon pennellii*, *J. Chem. Ecol.* 15, 2135–2147 (1989): 2,3,4-Triacylglucosen mit veresterten C<sub>4</sub>–C<sub>12</sub>-Säuren. ● (314) R. R. KING et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1986, 1078; Carbohydrate Res. 166, 113–121 (1987): 3,4-Diisobutyryl-6-caprylsucrose und 3,3',4'-Triisobutyryl-6-caprylsucrose aus den Drüsenexudaten verschiedener Herkünfte von *Solanum berthaultii*. ● (315) R. R. KING et al., Elucidation of structures for a unique class of 2,3,4,3'-tetra-O-acylated sucrose esters from the type B glandular trichomes of *Solanum cardenasii* Hawkes et Hjerting (*PI* 498 129), *Carbohydrate Res.* 173, 235–241 (1988): C<sub>2</sub>–C<sub>12</sub>-Säuren. ● (316) R. R. KING et al., 3,4-Di-O- and 2,3,4-Tri-O-acylated glucose esters from the glandular trichomes of nontuberosus *Solanum* species, *Phytochemistry* 27, 3765–3768 (1988): Hauptkomponente war 2-Acetyl-3-isobutyryl-4-isocaprylglucopyranose. ● (317) R. R. KING et al., Variation in sucrose esters from type B glandular trichomes of certain wild potato species, *American Potato J.* 64, 529–534 (1987): *S. berthaultii*, *neocardenasii*, *polyadenium*, *tarjense*; auch für *Petunia multiflora* cv. „nana“ Sucroseester und für *Datura metel* Glucoseester nachgewiesen. ● (318) R. R. KING and L. A. CALHOUN, 2,3-Di-O- and 1,2,3-tri-O-acylated glucose esters from the glandular trichomes of *Datura metel*, *Phytochemistry* 27, 3761–3763 (1988): Hauptkomponenten des Exudats sind 2,3-Di- und 1,2,3-Trihexanoylglucose. ● (319) CATHERINE E. JAMES and R. KHAN, Sucrose and its derivatives, *Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe* 55, 117–184 (1989): *Solanum* und *Nicotiana*, 173–175. ● (320) S. L. SINDEN et al., Bioassays of segregating plants. A strategy for studying chemical defenses, *J. Chem. Ecol.* 14, 1941–1950 (1988): Leptine (23-Acetoxyolanidin-3-glykoside) wirken im

Laboratorium für Käfer und Larven von *Leptinotarsa decemlineata* fraßabschreckend; im Feld sind *Solanum*-Genotypen, welche Leptine bilden und speichern, gleichfalls resistent. ● (321) C. A. ELLIGER et al.,  *$\alpha$ -Tomatin and resistance of tomato cultivars toward the nematode, *Meloidogyne incognita**, J. Chem. Ecol. 14, 1253–1259 (1988). ● (322) J. KUĆ, *Phytoalexins from Solanaceae*, S. 81–105 von: J. A. BAILEY and J. W. MANSFIELD (eds), *Phytoalexins*, Blackie, Glasgow-London 1982. ● (323) A. STOESSL et al., *Sesquiterpenoid stress compounds of the Solanaceae*, Phytochemistry 15, 855–872 (1976). ● (324) P. A. BRINDLE et al., *Biosynthesis and metabolism of sesquiterpenoid phytoalexins and triterpenoids in potato cell suspension cultures*, Phytochemistry 27, 133–150 (1988); D. R. THRELFALL and I. M. WHITEHEAD, *Coordinated inhibition of squalene synthetase and induction of enzymes of sesquiterpenoid phytoalexin biosynthesis in cell suspension cultures of Nicotiana tabacum*, ibid. 27, 2567–2580 (1988): Verwendete Elicitoren waren Cellulase aus *Trichoderma viride* (induziert auch Acetosyringon-Akkumulation) und *Phytophthora megasperma* f. sp. *glycinea*-Präparat (induziert Capsidiol-, aber nicht Debneyol- und Acetosyringonbildung). ● (325) A. É. DESJARDIN et al., Phytochemistry 28, 431 (1989). ● (326) R. UEGAKI et al., Phytochemistry 20, 1567 (1981): *Nicotiana clevelandii*, *glutinosa* und *tabacum*; A. FUCHS et al., ibid. 22, 1197 (1983): *Nicotiana clevelandii*, *glutinosa*, *rustica*, *sylvestris*, *tabacum* und Hybriden. ● (327) R. S. BURDEN et al., Phytochemistry 24, 2191 (1985); 25, 1607 (1986): Debneyol und Cyclodebneyol nach Virus-Infektion von *Nicotiana debneyi*. ● (328) A. MURAI et al., Bull. Chem. Soc. Japan 53, 1045 (1980): Glutinoson und Oxoglutinoson aus *Nicotiana glutinosa*. ● (329) R. UEGAKI et al., Phytochemistry 22, 1193 (1983): Phytuberin, Occidol, Occidolacetat und zwei Occidolisomere aus *Nicotiana rustica*. ● (330) I. M. WHITEHEAD et al., Phytochemistry 27, 1365 (1988): Capsidiol, Debneyol und drei neue Debneyolderivate aus elicitierten Zellkulturen von *Nicotiana tabacum*. ● (331) R. UEGAKI et al., ibid. 27, 365 (1988): 19 Sesquiterpenoide Phytoalexine aus virus-infizierten Blättern von *Nicotiana undulata*; Eudesmane, Eremophilane, Solavetivane, Occidol, Occidenol, Phytuberin u. a. ● (332) H. KODAMA et al., Agric. Biol. Chem. 49, 1527 (1985): Glykoside von Hydroxysolanascenen, Rishitin und 3-Hydroxysolavetivon. ● (333) A. G. MALMBERG and O. THEANDER, Phytochemistry 19, 1739 (1980); 21, 1818 (1982). ● (334) A. MALMBERG, Acta Chem. Scand. B 38, 153 (1984). ● (335) P. J. G. M. DE WIT and E. KODDE, Physiol. Plant Pathology 18, 143 (1981). ● (336) F. ECHEVERRI et al., Spectros. Int. J. 6, 151 (1988). ● (337) T. YOSHIHARA et al., Agric. Biol. Chem. 46, 853 (1982). ● (338) M. CASTILLO et al., *Two partially acylated glucose and sucrose derivatives from Salpiglossis sinuata*, J. Chem. Res., Synop., 1989, 398–399: Hauptkomponenten sind 3',6-Diacetyl-2,3,4-tri-(3-methylpentanoyl)saccharose und 2,3,4-Tri-(3-methylpentanoyl)- $\alpha$ -glucopyranose.

#### Nachtrag (Juli 1990)

Viele biologische Eigenschaften der Solanumglykoalkaloide (= basische Saponine) der Familie, insbesondere der Riesengattung *Solanum*, beruhen auf membranzerstörenden Eigenschaften; vergleichende Untersuchungen mit Solasonin und Solamargin (1). Interessant ist die Tatasache, daß C<sub>28</sub>-Steroide der Withanolidklasse auch im Tierreich gefunden wurden; die Minabeolide-1 bis -4 aus einer *Minabea*-Art (Weichkorallen) sind derartige C<sub>28</sub>-Steroide und die Minabeolide-5 bis -8 sind 24,25-Dihydro-28-nor-withanolide (2).

*Capsicum* – Flavonoidmuster und Abstammung der vier cultigenen Taxa *C. annuum* var. *annuum*, *C. chinense*, *C. baccatum* var. *pendulum* und *C. pubescens* (3).

*Jaborosa* – Jaborosalacton-P ist ein stark modifiziertes Withanolid aus *J. odonelliana* (4).

*Lycopersicon* – Das Drüsenhaarexudat von *L. hirsutum* enthält 2,3,4-Tri- und 2,3,4,1'-Tetraacylsaccharose und dasjenige von *L. peruvianum* 2,3,1'-Triacylsaccha-

rose; acylierende Säuren sind 2-Methyl- und 3-Methylbuttersäure (*L. hirsutum*) und Essig-, 2-Methylbutter- und Laurinsäure (*L. peruvianum*); die Tetraester von *L. hirsutum* dürften zu den bittersten bekannten Saccharoseestern gehören (5).

*Nicotiana* – Arten der Sektion *Repandae* synthetisieren in Drüsenhaaren N-Acyl- und N-Hydroxyacylnornicotine; es handelt sich um C-12- bis C-15-Fettsäuren, welche für *Manduca sexta* sehr toxisch sind; die für diese Acylierung verantwortlichen N-Acyl-Transferasen werden bei Kreuzungen mit *N. tabacum* und *N. sylvestris* dominant vererbt (6). Blattverletzungen induzieren bei *N. sylvestris* starke Anreicherung von Alkaloiden in allen Blättern; dies dürfte erhöhte Resistenz gegen Herbivorie bedingen; der Mechanismus dieser induzierten Abwehr ist noch nicht restlos geklärt (7).

*Petunia* – Die Eltern von *Petunia hybrida*, *P. integrifolia* (= *P. violacea*) und *P. parodii*, bilden in Blättern die gegen Insekten sehr wirksamen Petunolide-A bis -D (8).

*Solanum* – Kraut von *S. toxicarium* und *verbascifolium* lieferte die Glykoalkaloide Solaverin-I bis -III mit den C<sub>27</sub>-Aminosterinen Solaverol-A und -B als Aglyka; Zucker sind Solatriose und Chacotriose (9). Aus Beeren von *S. incanum* wurden PS, Ursolsäure und die Steroidalkaloide Solasodin, Solamargin, Solasonin, Khasianin und Incanumin isoliert (10). In den Anden Perus (3600–3850 m) werden süßknollige *Solanum*-Taxa kultiviert; die Bauern klassifizieren die kultivierten Pflanzen ausschließlich nach Merkmalen der Knollen; pro Feld wurden 8–43 „Sorten“ beobachtet; es zeigte sich, daß die kultivierten Varianten für 13% zu den diploiden Taxa *S. goniocalyx*, *phureja* und *stenotomum*, zu 14% zum triploiden *S. × chaucha* und zu 67% zum tetraploiden *Solanum tuberosum* subsp. *andigenum* gehörten, und daß die Klassifikation der Varianten innerhalb der angebauten Taxa durch die Bauern überraschend genau ist (11).

*Tubocapsicum* – Die Tubocapside-A und -B aus Früchten von *T. anomalum* wurden in Tubocapside-A und -B und ihr Aglykon entsprechend in Tubocapsigenin umbenannt; gleichzeitig wurden aus dem frischen Kraut dieses Taxons zwei neue Withanolidderivate mit geöffnetem Lactonring und von C-13 nach C-17 migrierter C-18-Methylgruppe isoliert; die Verbindungen wurden nach saurer Hydrolyse (2N HCl in MeOH) erhalten, als Steroidsapogenine bezeichnet, und als TH-6 und TH-12 angedeutet; TH-6 ist chlorhaltig; in beiden ist die aus dem Lactonring entstandene Carboxylgruppe methyliert (12).

## Literatur

- (1) J. G. RODDICK et al., *Membrane-disrupting properties of the steroidal glycoalkaloids solasonine and solamargine*, *Phytochemistry* 29, 1513–1518 (1990). ● (2) M. B. KSEBATT and F. J. SCHMITZ, *Minabiolides: A group of withanolides from a soft coral, Minabea sp.*, *J. Org. Chem.* 53, 3926–3929 (1988). ● (3) W. H. ESHBAUGH, *Genetic and biochemical systematic studies of chili peppers (Capsicum-Solanaceae)*, *Bull. Torrey Bot. Club.* 102, 396–403 (1976). ● (4) EDITH MONTEAGUDO et al., *Phytochemistry* 29, 933 (1990). ● (5) R. R. KING et al., *Phytochemistry* 29, 2115 (1990). ● (6) J. HUESING et al., *Biochemical investigations of antibiosis material in leaf exudate of wild Nicotiana species and interspecific hybrids*, *J. Chem. Ecol.* 15, 1203–1217 (1989). ● (7) I. T. BALDWIN, *Mechanism of damage-induced alkaloid production in wild tobacco*, *J. Chem. Ecol.* 15, 1661–1680 (1989). ● (8) C. A. ELLIGER et al., *Petunolides. Unusual ergostanoid lactones*



from *Petunia* species that inhibit insect development, J. C. S. Perkin I 1990, 525–531. ● (9) T. YAMASHITA et al., Chem. Pharm. Bull. 38, 827 (1990). ● (10) Ch.-N. LIN et al., J. Nat. Prod. 53, 513 (1990). ● (11) C. F. QUIROS et al., Biochemical and folk assessment of variability of Andean cultivated potatoes, Econ. Bot. 44, 254–266 (1990). Verwendetes biochemisches Kriterium: Isozymmuster. ● (12) K. SHINGU et al., Chem. Pharm. Bull. 38, 1107 (1990): Die isolierten Verbindungen sind mutmaßlich nicht die genuinen Aglyka.

### Sonneratiaceae (Bd. VI, S. 452–454, 755, 790)

Heute oft als *Sonneratioideae* und *Duabangoideae* zu den *Lythraceae* gerechnet (vgl. Ref. [68] auf S. 260 von Bd. VIII). Rinde von *Duabanga sonneratioides* lieferte Ellagsäure und ihren Tetramethylether, Genkwanin-4'-galaktosid und 3-Epioleanolsäure: S. C. SHARMA et al., Phytochemistry 13, 527 (1974). Blätter von *Sonneratia caseolaris* von Neuguinea enthielten etwa 0,07% Alkaloide: T. G. HARTLEY et al., J. Nat. Prod. 36, 217 (1973); ihre Identifizierung wäre taxonomisch interessant (Lythracenalkaloide?).

### Stachyuraceae (Bd. VI, S. 454–455, 796)

Neu sind Untersuchungen über Ellagitannine der Blätter von *Stachyurus praecox*; es wurden die gleichen sieben Gerbstoffe wie aus *Casuarina stricta* (Abb. 316, S. 221 von Bd. VIII) erhalten (1); dazu kommen die valoneasäurehaltigen, monomeren, sauren Ellagitannine Praecoxin-A und Rugosin-C (Name von *Rosa rugosa*) (2) und die valoneasäurehaltigen dimeren Ellagitannine Praecoxin-C bis -D und Rugosin-F, sowie das Tellimagrandin-Isomer Praecoxin-B (3). In neuen Systemen (ТАКХТАЈАН 1986; THORNE 1983; DAHLGREN 1983) ist die Familie zu den *Theales* gestellt, und CRONQUIST (1981) rechnet sie zu den *Violales*. Aufgrund der Natur ihrer Ellagitannine wäre auch Klassifikation in den *Rosiflorae* sensu DAHLGREN zu erwägen, obwohl Ellagsäure, Methylellagsäuren und valoneasäurehaltige Ellagitannine auch von den Theaceen bekannt geworden sind. Vgl. auch Nachtrag Sterculiaceae.

#### Literatur

- (1) T. OKUDA et al., Chem. Pharm. Bull. 30, 766 (1982); Phytochemistry 21, 2871 (1982). ● (2) Eid., Chem. Pharm. Bull. 30, 4230 (1982). ● (3) Eid., ibid. 31, 333 (1983).

### Stackhousiaceae (Bd. VI, S. 455–456)

*Wood anatomy and relationships of Stackhousiaceae*: S. CARLQUIST, Bot. Jahrb. Syst. 108, 473–480 (1987). Untersucht *Stackhousia brunonis*, *huegelii*, *monogyna*, *pubescens* und *viminea*; Ergebnisse sprechen zugunsten der Annahme von Celastraceen-Verwandtschaft.

**Staphyleaceae** (Bd. VI, S. 456–458, 500)

Aus der Wand der Kapsel Früchte von *Euscaphis japonica* wurden die Triterpene Oleanol-, Pomol-, Tormentill- und Euscaphissäure isoliert; letztere ist 3-Epi-tormentillsäure (Formel Bd. VI, S. 97) (1). Im Samenöl von *Staphylea trifolia* fehlen Cyanolipide (2). Entfettetes Samenmehl von *S. pinnata* lieferte zwei 8-Hydroxyglutaminamide,  $C_{10}H_{16}N_2O_5$  und  $C_{10}H_{16}N_2O_6$ , welche Pinnatanin und Oxy-pinnatanin genannt wurden (3). Die gleichen zwei nichtproteinogenen Aminosäuren wurden übrigens auch aus Samen von *Hemerocallis fulva* (vgl. Bd. VII, S. 714) erhalten.

Diese neuen phytochemischen Ergebnisse tragen kaum Wesentliches zur Lösung des schwierigen Problems einer natürlichen Klassifikation der Familie bei. Vgl. ferner Bd. VI, S. 457.

## Literatur

(1) K. TAKAHASHI et al., Chem. Pharm. Bull. 22, 650 (1974). ● (2) D. SEIGLER, Phytochemistry 13, 841 (1974): Samen von 12 Sapindaceen und einer Staphyleacee geprüft; Cyanolipide nur bei 6 Sapindaceen nachweisbar. ● (3) M. D. GROVE et al., Tetrahedron 29, 2715 (1973): Über 3% Pinnatanin und gegen 3% Oxy-pinnatanin erhalten.

**Sterculiaceae** (Bd. VI, S. 458–470, 755–757, 796)

Blütenbiologische Untersuchungen berücksichtigten die Anthocyane (1) und die öligen Duftstoffgemische der nektararmen Arten *Herrania cuatrecasana* und *Theobroma cacao*, *mamosum* und *simiarum* (2). Die Anthocyane von 11 Arten von 6 Gattungen aus 5 Tribus waren einheitlich; überall Cy-3-gluc, zuweilen auch D-3-gluc, Cy-3-arab und bei *Brachychiton acerifolium* auch Pg-3-gluc. Die Duftstoff-Spektren der Blüten sind tageszeitlichen Schwankungen unterworfen und den jeweiligen Bestäubern (Dipteren, Hymenopteren) angepaßt; Hauptkomponenten waren 1-Pentadecen und *n*-Pentadecan (*Tb. cacao*), Linalooloxide, Isoeugenol und Alkane (*Tb. mamosum*), Citral, Geraniol, Nerol und Citronellol (*Tb. simiarum*), azulenogene Guajolderivate und, bemerkenswerterweise, 2,3-Dihydro-1,2-dimethylindol und die iridoide Verbindung Iridomyrmecin (*H. cuatrecasana*).

Alkaloide, Flavonoide, Triterpene und Samenöle sind die weiterhin am intensivsten bearbeiteten Stoffklassen der Sterculiaceen.

*Abroma* – PS und Friedelin aus Rinde von *A. angustata* (3).

*Cola* – Die ökonomisch wichtigen Arten tropisch Westafrikas sind *C. acuminata* und *nitida* (4). Frische Samen von *C. nitida* enthalten 90% ihres Coffeins nicht frei, sondern an Catechin gebunden (5).

*Dombeya* – Frische und getrocknete Petalen von *D. calantha* enthalten Isoquercitrin und Diosmetin-7-glucuronid (6).

*Eriolaena* – K-3-gal aus Blättern von *E. hookeriana* (7). Taraxerol aus Rinde von *E. quinquelocularis* (8).

*Fremontia* – *F. californica* und *mexicana* haben intensiv blau fluoreszierenden Nektar; fluoreszierende Komponenten beider Arten und ihres Hybriden (cv's ‚San Gabriel‘ und ‚California Glory‘) sind die Isoflavone Genistein-5,7-dimethylether und sein 4'-Glucosid (9).

*Guazuma* – Blätter (10) und Rinde (11, 16) von *G. tomentosa* enthalten PS, Friedelin, Friedelan-3 $\beta$ -ol (= Epifriedelanol), Friedelan-3 $\alpha$ -ol-acetat (= Acetylfriedelinol), Taraxerol und Betulin, und das Kernholz (12) lieferte PS, Friedelin, Taraxerylacetat, Acetyloleanolsäure, Hexacosanol, das Lignan Syringaresinol und die Cumarine 6,7,8-Trimethoxy- und 6-Methoxy-7,8-methylendioxy-cumarin.

*Helicteres* – Triterpene, u. a. Betulin- und Oleanolsäure (13), Heliclacton, ein gossypolähnliches Sesquiterpen (14), und die sesquiterpenoiden Chinone Mansonon-H (= Helicchinon [15]), -E, -F und -M aus Wurzeln von *H. angustifolia* (54). Wurzeln von *H. isora* enthalten Spuren von Cucurbitacin-B und Isocucurbitacin-B (16), und ihre Samen freies und gebundenes Diosgenin (17), und aus Früchten (18) wurden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin, Lupeol, Friedelin, Epifriedelanol, Taraxerol, Acetate von Lupeol und Bauerenol und PS gewonnen. *H. ovata* hat tiefroste, über Tag durch Kolibris besuchte Blüten; die Bestäubung findet jedoch in der Nacht durch die Fledermaus *Glossophaga soricina* statt (19).

*Heritiera* – Wurzeln von *H. littoralis*, einer Mangrove-Pflanze der Philippinen, lieferten die ichthyotoxischen Sesquiterpenlactone Heritol (20) und Heritonin (21). Blätter von *H. minor*, eine andere Mangrove-Art, enthielten PS, Triacontanol, Friedelin, Taraxerol und  $\beta$ -Amyrin (22).

*Hildegardia* – In Westafrika werden die Samen von *H. barteri* gegessen; sie enthalten 16% Protein und 29% Halphen-positives Samenöl mit einem geringen Gehalt an cyclopropanoiden Fettsäuren (23).

*Kleinbovia* – Samen von *K. hospita* enthalten ein Öl mit 2,5% cyclopropanoiden Fettsäuren, und aus der Wand der Kapsel Früchte wurden K, Q, Scopoletin,  $\beta$ -Amyrin, Lupeol, Betulin, Bauerenol und sein Acetat und PS isoliert (18).

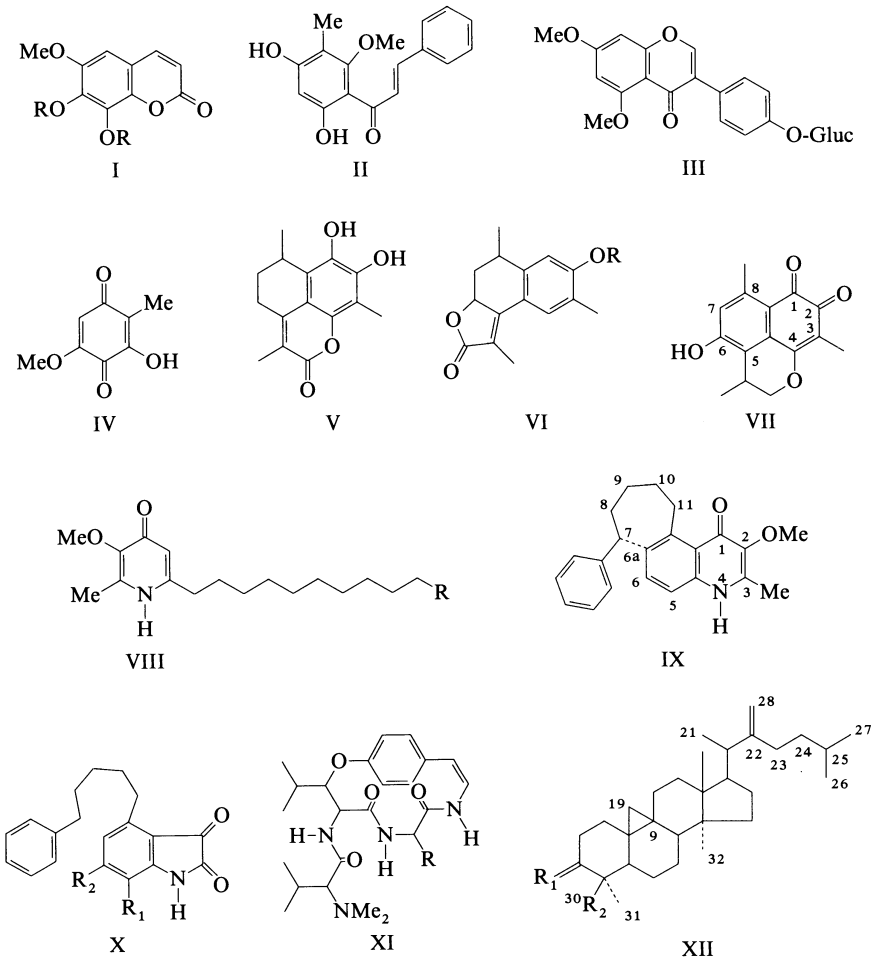
*Melochia* – Blätter von *M. corchorifolia* lieferten Melocorin (= Herbacetin-8-glucuronid), Hibifolin (= Gossypetin-8-glucuronid), Trifolin (24), Robinin und Viteixin (25), und beblätterte Zweige enthielten PS, Friedelin, Friedelanol,  $\beta$ -Amyrin, Ethylstearat, Tetratriacontanol, 27-Methyloctacosan-1,3-diol, 2-Methyl-24-ethyltritetracont-1-en-3,23-diol und einen Wachsester von 4-Nonensäure mit *n*-Nonacosanol (25) und weitere Cyclopeptidalkaloide (26) und ein Pyridin-Alkaloid (27). *M. pyramidata* ist in Mittelamerika als „Escobilla colorada“ bekannt und verursacht die Viehvergiftung „Derrenge“ (Rinderlähmung), welche durch die Pyridon-Alkaloide Melochinin, Melochinon und Melochininglucosid bedingt wird (28, 29); ferner lieferten Blätter Cholinchlorid, 1-Methyluracin und die Cyclopeptidalkaloide Frangufolin, Adouetin-Z und Integerrenin (29); beblätterte Zweige enthielten PS, ein 32-Norlanostadien-3-ol und den Methylester der 27-Hydroxyoleanolsäure (30). Aus den mutmaßlich cancerogenen Wurzeln von *M. tomentosa* wurden drei Alkaloid-Typen, die 4-Chinolonderivate Melochinon und Melovinon (31, 32), die Phenylpentylisatine Melosatin-A bis -C (33) und die Cyclopeptidalkaloide Scutianin-B und Melonovin-A und -B (34), und 6-Methoxy-7,8-methylendioxy-cumarin (35) erhalten. Blätter von *M. umbellata* enthalten Trifoline, aber keine 8-Hydroxyflavonolenderivate (7).

*Pterospermum* – Rinde von *P. acerifolium* lieferte etwa 3% sauren Schleim mit Galakturonsäure, Galaktose und Rhamnose als Bausteinen (36), und aus Blättern wurden Trifolin, Lu, Lu-7-gluc und Lu-7-glucuronid und Friedelin, Lupeol, Betulin, Bauerenol und PS (18) erhalten. Holz von *P. beyneanum* (= *P. xylocarpum*) lieferten PS, *n*-Octacosanol, 3-Hydroxy-4-methoxy-2-methylbenzochinon und die 9,19-Cyclo-22-methylenlanostanderivate 30-Norcyclopterospermon, Cyclopterospermol und 30-Norcyclopterospermol (37), und aus Blättern wurden Trifolin, Hyperin,  $\alpha$ -Amyrin, Lupeol, Betulin, Taraxeron, Friedelin, Bauerenol und PS erhalten und im Samenöl 14% cyclopropenoide Fettsäuren nachgewiesen (18). Blätter und Blüten von *P. lanceaeifolium* enthielten viel K und Q und ferner PS und Friedelin; Blätter lieferten außerdem Scopoletin und Blüten  $\alpha$ -Amyrin, Lupeol, Betulin, Taraxeron, Epifriedelanol, Bauerenol und sein Acetat (18). Samenöl von *P. semisagittatum* enthielt 16% cyclopropenoide Fettsäuren, und aus Blättern und Blüten wurden PS, K, Taraxeron und Bauerenol erhalten; Blätter lieferten zusätzlich 0,11% Lu, 0,1% Q, Scopoletin,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin und Bauerenolacetat (18). Das rötlichbraune *P. suberifolium* (= *P. canescens*)-Gummi enthält einen sauren Schleim mit etwa 24% Rhamnose, 6% Glucose, 32% Galakturonsäure und 20% Glucuronsäure als Bausteinen (38); das Samenöl enthielt 17% cyclopropenoide Fettsäuren; ferner lieferten Samen Bauerenolacetat,  $\beta$ -Amyrin und Betulin und Blätter K- und Q-3-glykoside, PS,  $\beta$ -Amyrin, Lupeol, Betulin, Taraxeron und Friedelin (18).

*Sterculia* – Frischblätter von *S. colorata* (= *Firmiana colorata*) enthielten 6-Hydroxyluteolin-6-glucuronid als Hauptflavon; ferner wurden Lu-7-glucuronid und, nach Hydrolyse, Ap, Scutellarein und Vitexin erhalten (39). Frische Petalen von *S. foetida* enthalten Cy-3-gluc, und aus frischen Blättern wurden ein PCy-glucuronid, Isoscutellarin (6-OH-Ap-6-glucuronid) und wenig 6-OH-Lu-6-glucuronid erhalten (40), und Rinde lieferte Lupeol, Lupenon, Betulin, PS und zwei Q-tetramethylether (3,7,3',4'-[= Retusin] und 5,7,3',4'-), und aus Blattpulver konnten *n*-Octacosanol, Taraxerol und PS gewonnen werden (41). Blätter von *S. pallens* enthielten nur Q, Isoquercitrin und Meratin (42), und in ihren Samen wurden 20% Protein und 30% Öl mit 21% 16:0, 40% 18:1, 22% 18:2 und 4% Malval- und 7% Sterculsäure beobachtet (43). Früchte von *S. scaphigera* enthalten viel Histamin (200 ppm) (44). Für *S. urens* wurde die Bildung traumatischer Gummigänge im Xylem beschrieben (45); die Blätter lieferten das neue Chalkon Stercurensin (46), aus Rinde wurden Scopoletin, PS, Cycloartenon, Cycloartenol, Lupeol, Betulin und *n*-Hexacosanol erhalten, und Kernholz lieferte zusätzlich Farrerol (Formel Bd. I, S. 286), Dammadienol und Cycloartenylacetat (47). Für Blätter von *S. diversifolia*, *lurida* und *rupestris* wurden kondensierte Gerbstoffe, PA und für *S. diversifolia* auch Ellagsäure nachgewiesen (48).

*Theobroma* – Der Bitterstoff von Kakaobohnen entsteht während dem Rösten (49); frische grüne Bohnen aus Sri Lanka lieferten mit oder ohne Zufügung von Myrosinase Benzylisothiocyanat und Spuren von Benzylcyanid und Benzylthiocyanat; dies wurde für genuines Vorliegen von Glucosinolaten beweisend geachtet (50). Nachprüfung konnte diese Befunde nicht bestätigen (51).

*Triplochiton* – *T. scleroxylon* liefert das als „Abachi“ bekannte Holz von tropisch Westafrika; im Holz wurden Saccharose (Hauptzucker), Gluc, Fructose, Rham und

Abb. 507. Einige Inhaltsstoffe der *Sterculiaceae*

I = Holzcumarine von *Guaizuma tomentosa* und *Melochia tomentosa* (R = Me und R = -CH<sub>2</sub>-) ● II = Chalkon Stercurensin, C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, aus Blatt von *Sterculia urens* ● III = Isoflavon Genistein-5,7-dimethylether-4'-glucosid aus *Fremontia*-Blüten ● IV = Benzochinon, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>, aus Holz von *Pterospermum beyneanum* ● V = Heliclidon, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>, aus Wurzeln von *Helicteres angustifolia* ● VI = Heritol, C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, mit R = H und Heritonin, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, mit R = Me aus Wurzeln von *Heritiera littoralis* ● VII = Helicichinon, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, aus Wurzeln von *Helicteres angustifolia* ● VIII = Melochinon, C<sub>19</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>3</sub> (R = CH[OH]-Me), *pyramidata*-Melochinon, C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>3</sub> (R = CO-Me) und Melochinylglucosid, C<sub>25</sub>H<sub>43</sub>NO<sub>8</sub> (R = CH[O-gluc]-Me) ● IX = *tomentosa*-Melochinon, C<sub>22</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (Δ<sup>7,8</sup> und Bindung von 6a nach 7) und Melovinon, C<sub>24</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub> (je ein OMe in 5- und 6-Stellung) ● X = Melosatin-A, C<sub>19</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H), -B, C<sub>21</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub> (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = OMe) und -C, C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>3</sub> (R<sub>1</sub> = OMe, R<sub>2</sub> = H) ● XI = Melonovin-A, C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (R = CH<sub>2</sub>-CHMe<sub>2</sub>) und -B, C<sub>30</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> (R = CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>[OH]) ● XII = 30-Norcyclopterospermon, C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O (R<sub>1</sub> = O, R<sub>2</sub> = H), Cyclopterospermon, C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>O (R<sub>1</sub> = βOH, αH, R<sub>2</sub> = Me) und 30-Norcyclopterospermol, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O (R<sub>1</sub> = βOH, αH, R<sub>2</sub> = H) aus *Pterospermum beyneanum*  
N. B. Helicichinon = Mansonon-H (54)

Gal nachgewiesen; Stärke ist ebenfalls vorhanden; folgende Phenole wurden im Weich- und Kernholz nachgewiesen: Epicatechin, Chlorogensäure und Kaempferid; Kernholz enthielt zusätzlich Kaempferid-3-glucosid (52).

*Samenöle* — Vgl. Bd. VIII, S. 145. Halphen-positive Samenöle wurden auch bei *Pentapetes phoenicea* (mit 3,4% Sterculsäure) und *Eriolaena hookeriana* (mit 25,8% Malvalsäure und 6% Sterculsäure) beobachtet (53). Vide ferner bei *Hildegardia*, *Kleinbovia* und *Pterospermum*.

Über Nutzpflanzen aus den Gattungen *Cola* und *Theobroma* vgl. auch S. 468–480 in BRÜCHER, l. c. Bd. VII, S. 67, und S. 284–289 in SIMMONDS (ed.), l. c. Bd. VII, S. 71, und über weitere Nutzpflanzen der Familie S. 875–884 von *Rudolf Mansfelds Kulturpflanzenverzeichnis*, l. c. Ref. [1] auf S. 372 von Bd. VIII.

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Herbacetin- und Gossypetin-Glykosidbildung erinnert an die *Malvaceae*; sie könnte ein Tendenzmerkmal der *Malvales* darstellen. Gleiches gilt wohl auch für die Sesquiterpenphenole und -chinone mit Cadinan- und Eudesman-Skelett; möglicherweise handelt es sich bei ihnen in manchen Fällen um induzierte Schutzstoffe (Phytoalexine); dafür würden die äußerst niedrigen Ausbeuten solcher bisher von Sterculiaceen bekannt gewordenen Verbindungen (V–VII von Abb. 507) sprechen. Interessant ist der Alkaloidstoffwechsel. In den Cyclopeptiden erinnert die Familie an die *Rhamnaceae*. Die Melochinin-Melovinon-Melosatin-Gruppe von Basen (VIII–X von Abb. 507) ist bisher nur von der Gattung *Melochia* bekannt geworden; es dürfte sich um biogenetisch verknüpfte Alkaloid-Typen handeln, die möglicherweise reine Polyketide sind (vgl. auch Cryptophorin auf Abb. 472 bei den *Rhamnaceae*). Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß für die Familie auch Isoflavone und eine iridoide Verbindung (Iridomyrmecin als Duftstoff von *Herrania cuatrecasana*) angegeben wurden; die taxonomische Bedeutung dieser Befunde ist vorläufig nicht zu beurteilen.

### Literatur

- (1) R. SCOGIN, *Biochem. Syst. Ecol.* 7, 35–36 (1979). ● (2) BARBARA J. ERICKSON et al., *Pollination biology of Theobroma and Herrania (Sterculiaceae)*, *Insect Sci. Applic.* 8, 301–310 (1987). ● (3) K. S. MUKERJEE and S. BADRUDDOJA, *J. Indian Chem. Soc.* 54, 647 (1977). ● (4) T. OYEBADE, *Some aspects of developmental physiology of the Nigerian Kola fruit*, *Econ. Bot.* 27, 417–422 (1973). ● (5) C. MAILLARD et al., *Planta Medica* 51, 515 (1985). ● (6) S. S. SUBRAMANIAN, *Current Sci.* 42, 438 (1973). ● (7) R. GUNASEGARAN et al., *Indian J. Chem.* 19B, 821 (1980). ● (8) H. K. DESAI et al., *ibid.* 14B, 474 (1976). ● (9) R. SCOGIN, *Aliso* 9, 479 (1979). ● (10) A. S. R. ANJANEYULU et al., *Current Sci.* 46, 777 (1977); *Phytochemical Reports, Phytochemistry* 14, 2728 (1975). ● (11) A. S. R. ANJANEYULU and V. S. MURTHI, *Planta Medica* 32, 247 (1977). ● (12) A. S. R. ANJANEYULU et al., *Indian J. Chem.* 20B, 85 (1981). ● (13) W. LIU and M. WANG, *C. A.* 105, 3522 (1986): Auch Triterpene „Helicteric“ und „Helicterilic acid“ und ihre Methylester. ● (14) M. WANG et al., *Huaxue Xuebao* 46, 768

(1988), ex Nat. Prod. Updates No. 5258 (1989). ● (15) M. WANG and W. LIU, *Phytochemistry* 26, 578 (1987): 25 ppm. ● (16) M. F. BEAU et al., *J. Nat. Prod.* 48, 500 (1985): Ausbeuten weniger als 1 ppm. ● (17) B. R. BARIK et al., *Indian J. Chem.* 20B, 938 (1981): Totaldiosgeninausbeute etwa 0,33%. ● (18) Mrs. S. DAN and S. S. DAN, *Fitoterapia* 59, 348 (1988). ● (19) M. SAZIMA and I. SAZIMA, *Helicteres ovata pollinated by bats in southeastern Brazil*, *Acta Bot. (Ber. Deutsch. Bot. Ges.)* 101, 269–271 (1988). ● (20) D. H. MILES et al., *J. Org. Chem.* 52, 2930 (1987): Ausbeute nicht erwähnt. ● (21) Eid., *J. Nat. Prod.* 52, 896 (1989): Ausbeute ca. 1 ppm. ● (22) S. G. MAJUMDAR and G. PATRA, *J. Indian Chem. Soc.* 55, 414 (1978). ● (23) G. E. INGLETT et al., *Econ. Bot.* 27, 128 (1973). ● (24) A. G. R. NAIR et al., *Indian J. Chem.* 15B, 1045 (1977). ● (25) R. S. BHAKUNI et al., *Indian J. Chem.* 26B, 1161 (1987). ● (26) Eid., *Phytochemistry* 26, 324 (1987): Adouetin-Y' und Melofolin. ● (27) R. S. BHAKUNI et al., *Chemistry and Industry* 1986, 464: Wenig 6-Methoxy-3-propenylpyridin-2-carboxysäure. ● (28) E. MEDINA and G. SPITELLER, *Chem. Ber.* 112, 376 (1979). ● (29) Eid., *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 538. ● (30) J. BORGES-DEL-CASTILLO et al., *J. Chem. Res. (S.)* 1983, 130. ● (31) G. J. KAPADIA et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 97, 6814 (1975). ● (32) Eid., *Phytochemistry* 17, 1444 (1978). ● (33) Eid., *J. C. S. Chem. Commun.* 1977, 535; *J. Nat. Prod.* 40, 617 (1977); Eid., *The melosatinins, a novel class of alkaloids from Melochia tomentosa*, *Tetrahedron* 36, 2441–2447 (1980). ● (34) Eid., *Phytochemistry* 16, 1431 (1977). ● (35) Y. N. SHUKLA et al., *ibid.* 15, 1788 (1976). ● (36) P. BISHNOI and P. C. GUPTA, *J. C. S. Perkin I* 1979, 1680. ● (37) A. S. R. ANJANEYULU and S. N. RAJU, *Phytochemistry* 26, 2805 (1987): Aus Holz waren früher bereits K, K-3-gluc, Kaempferid-7-gluc und PS isoliert worden. ● (38) N. PAL et al., *Carbohydrate Res.* 132, 307 (1984). ● (39) A. G. R. NAIR et al., *Phytochemistry* 15, 839 (1976). ● (40) Eid., *Current Sci.* 46, 14 (1977). ● (41) A. S. R. ANJANEYULU et al., *Indian J. Chem.* 20B, 87 (1981). ● (42) R. M. RANGANATHAN and S. NAGARAJAN, *Current Sci.* 49, 309 (1980): Für Meratin vgl. auf S. 338 von T. A. GEISSMAN (ed.) 1962, l. c. Bd. III, S. 40. ● (43) J. MUSTAFA et al., *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 63, 1191 (1986). ● (44) A. R. HAYMAN et al., *Fitoterapia* 59, 338 (1988). ● (45) R. C. SETIN, *Traumatic gum duct formation in Sterculia urens in response to injury*, *Phyton (Austria)* 24, 253–255 (1984). ● (46) A. S. R. ANJANEYULU and S. N. RAJU, *Indian J. Chem.* 23B, 1010 (1984). ● (47) Eid., *J. Indian Chem. Soc.* 64, 323 (1987). ● (48) A. E. A. EL SHERBEINY et al., *Qual. Plant. Mat. Veget.* 20, 311 (1972). ● (49) W. PICKENHAGEN et al., *Helv. Chim. Acta* 58, 1078 (1975). ● (50) M. S. GILL et al., *Volatile components of cocoa with particular reference to glucosinolate products*, *Phytochemistry* 23, 1937–1942 (1984). ● (51) BIRTHE BJERG et al., *Failure to detect glucosinolates in cocoa*, *ibid.* 26, 567–568 (1987). ● (52) P. K. TABIRIH and G. SEEHANN, *Holzforschung* 35, 207 (1981). ● (53) S. M. OSMAN and F. AHMAD, *Forest seed oils*, S. 109–127 in: E. H. PRIDE et al. (eds), *New sources of fats and oils*, AOCs Monograph 9, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, Champaign, IL 1981; M. S. AHMAD et al., *Chem. Phys. Lipids* 25, 29 (1979). ● (54) C.-M. CHEN et al., *Phytochemistry* 29, 980 (1990): Aus Wurzeln Mansonone-E, -F, -H und -M; Revision der Struktur des Helicchinons (ist Mansonon-H); Mansonon-M ist der Methylether von Mansonon-H.

#### Nachtrag (August 1990)

Kernholz von *Heritiera ornithocephala* von Fji lieferte außer den tetracyclischen TRI Cycloartenon und 24-Methylencycloartanon 7-Hydroxycalamenen (Formel Bd. VI, 550), ein 7-Hydroxycalamenen-Dimer, C<sub>30</sub>H<sub>42</sub>O<sub>2</sub>, ein *seco*-Derivat, C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, und ein Tetranorderivat, C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub>; Vorkommen derartiger Cadalinderivate im Holz ist charakteristisch für Vertreter der *Malvales* und *Ulmaceae*: R. C. CAMBIE et al., *Phytochemistry* 29, 2329 (1990).

V. PLOUVIER suchte in drei weiteren Arbeiten, *Compt. Rend.* 274D, 1735–1738 (1972); 275D, 2993–2996 (1972); 277D, 1945–1948 (1973), mit empfindlicheren

Methoden (Isolierung nach Acetylierung der Extrakte) bei vielen weiteren Taxa nach Polyolen (Cyclite, Pentitole, Hexitole). Dabei konnte er für die MALVALES ein neues Tendenzmerkmal, nämlich Speicherung von, meist geringen Mengen, Scyllit (Scyllo-Inositol), in Blättern nachweisen; von 60 untersuchten Arten (Taxa) lieferten 40 Scyllit (+ = Scyllithexaacetat isoliert; – = Scyllit nicht nachweisbar):

*Bombacaceae*: + *Bombax malabaricum* (0,16%), *Ceiba pentandra* und *Chorisia speciosa*.

*Malvaceae*: + *Abutilon arboreum* (0,03%), *venosum* (p.p.; 2 cvs), *Althaea cannabina*, *officinalis* (0,08%), *pallida*, *Anoda hastata*, *parviflora*, *Gossypium hirsutum*, *Hibiscus bamabo*, *manihot*, *moscheutos*, *syriacus* (p.p.; verschiedene cvs), *Kitaibelia vitifolia* (0,04–0,07%), *Malope trifida*, *Modiola caroliniana*, *Napaea dioica*, *Pavonia hastata*, *praemorsa* und *Urena ricinocarpa* (0,19%); – bei 14 Taxa aus 10 Genera, worunter *Malva*.

*Sterculiaceae*: + bei *Brachyhiton diversifolium*, *Corchoropsis crenata* (0,11%), *Hermannia denudata*, *Melochia corchorifolia*, *Sterculia acerifolia* (0,035%), *bidwillii*, *nobilis*, *platanifolia*, *tragacantha*, *trichosiphon* und *Theobroma cacao* (0,37%); – bei 4 Arten aus 4 Gattungen.

*Tiliaceae* — *Elaeocarpoideae*: – bei *Aristotelia macqui*. — *Tilioideae* (vgl. Bd. VI, 527): + bei *Entelea arborescens*, *Grewia occidentalis*, *Sparmannia africana*.

Im Zuge dieser Untersuchungen wurden aus weiteren Taxa Polyole (meistens als Hexa- oder Pentaacetate) isoliert.

MONOCOTYLEDONEAE – *Palmae* (vgl. Bd. II, 400): + bei 10 *Chamaedorea*-Arten, *Dictyosperma album* var. *aureum* (0,51%), *Elaeis guineensis*, *Jubaea spectabilis* (= *chilensis*), *Kentia* (*Howea*) *fosteriana*, *Mascarena* (*Hyophorbe*) *verschaffeltii*, *Neodypsis decaryi*, *Ptychosperma macarthurii* und *Opsianandra maya* (0,18%); – bei 8 Arten aus 8 Gattungen der *Caryotileae*, *Coryphoideae* und *Phoenicoideae* (vide am Schluß).

#### DICOTYLEDONEAE

*Anacardiaceae*: Myo-inositol (Mesoinosit) aus *Rhus trilobata*.

*Apocynaceae* + *Asclepiadaceae*: 23 Arten aus 23 Gattungen untersucht; wenig D-Bornesit aus Blatt, Stengeln und (oder) Früchten von *Catharanthus longifolius*, *Cerberiopsis candelabra*, *Gonocrypta grevei* (0,01%), *Kopsia longiflora*, *Landolphia crassipes* (auch D-Pinit), *Ochrosia balansae* und *Pleiocarpa mutica* (0,18%); Dambonit aus *Cabucala erythrocarpa*; L-Quebrachit aus *Ancylobotrys petersiana* (0,11%) und *Stephanostegia capuroni* (0,25%); L-Viburnit aus *Gymnema sylvestre*; wenig Mannit aus *Alafia fuscata* und *Folotsia sarcostemmoides*.

*Campanulaceae*: Myoinosit-monoacetat aus *Campanula glomerata* (vgl. Bd. VIII, 186).

*Celastraceae*: 0,54% Dulcit aus *Brexiella cymosa*; fehlte bei den übrigen geprüften *Celastrales*, und ist demnach für diese Familie (inkl. *Hippocrateaceae*) charakteristisch.

CENTROSPERMAE: 27 Arten geprüft; nur aus *Chenopodium anthelminticum*, *bonus-henicus* (0,04%) und *Iresine herbstii* (0,15%) Scyllit isoliert.

*Compositae*: Scyllit aus *Brachylaena ramiflora*, *Conyza lineariloba*, *Flaveria repanda*, *Gynura crepidioides*, *Melampodium perfoliatum* (0,21%), *Olearia baastii*, *Pertya sinensis* und *Scolymus hispanicus* und D-Quercit aus Anthodien von *Chrysanthemum leucanthemum*, wo er den Leucanthemit begleitet, erhalten.



*Cornaceae*: Myo-inosit aus *Cornus macrophylla*.

*Flacourtiaceae*: Myo-inosit aus *Idesia polycarpa* und *Poliothyrsis sinensis*.

*Lardizabalaceae*: Myo-inosit aus *Decaisnea fargesii*.

*Magnoliaceae*: D-Pinit aus *Michelia alba* (0,7%).

*Myrtaceae*: Von 19 untersuchten Arten lieferten nur *Angophora subvelutina* (0,09%) und drei *Eucalyptus*-Arten Scyllithexaacetat.

*Oleaceae*: Wenig Myo-inosit aus *Fontanesia fortunei*.

PARIETALES (vgl. Bd. VIII, 141): Von 15 untersuchten Arten aus 7 Familien lieferten nur die *Stachyuraceae* Scyllit; *Stachyurus chinensis* und *S. praecox* (0,21%).

*Polygonaceae*: Vorkommen von Dulcit (vgl. Bd. V, 372) konnte nicht bestätigt werden; dagegen konnte bei der Überprüfung der Blätter von 12 Arten aus zwei D-Pinithexaacetat isoliert werden; *Coccoloba grandifolia* (0,08%) und *Erigonum flavum* (0,2%).

*Rhamnaceae*: Scyllithexaacetat aus Blättern von *Ceanothus americanus* (0,42%), *Emmenosperma alphonoides*, *Phyllica nitida*, *Trevoa trinervia* und *Ziziphus vulgaris*; bei drei *Rhamnus*-Arten nicht gefunden.

*Scrophulariaceae*: Mannit aus *Veronica austriaca*.

*Umbelliferae*: Mannit aus Kraut von *Petroselinum sativum*, *Peucedanum gallicum* und *Seseli gummiferum*.

*Vitaceae*: Scyllithexaacetat aus *Vitis kaempferi*; bei 7 Arten aus den Gattungen *Ampelopsis*, *Cissus*, *Leea*, *Parthenocissus* und *Vitis* nicht gefunden; Myo-inosit aus *Ampelopsis brevipedunculata* und *Vitis vulpina*.

*Ergänzungen zu den Palmae*: Dattel-Cultivars (*Phoenix dactylifera*) lassen sich aufgrund der Flavonoid- und PCy-Gehalte der Blätter gruppieren; in Hydrolysaten sind stets vorhanden, aber in wechselndem Verhältnis, Cy (aus PCy), Q, IRh, Lu, Tricin, Chrysoeriol und Taxifolin: SAÏDA OUAFI et al., Compt. Rend. 306, Série III, 399–404 (1988).

### Stilbaceae (= Stilbeaceae) (Bd. VI, S. 470, 792)

Nach genauer Bewertung aller bekannten Merkmale kam R. DAHLGREN (1) zum Schlusse, daß die Sippe Familienrang verdient und den ebenfalls südafrikanischen *Retziaceae* nahe steht; beide nehmen innerhalb der *Scrophulariales-Lamiales* eine ursprüngliche Stellung ein. Die C<sub>8</sub>-Iridoide Unedosid und Stilbericosid (= 5-Hydroxyunedosid) wurden aus blühendem Kraut von *Stilbe ericoides* isoliert (2). Auch *Xeroplana gymnoharyngia* enthält reichlich Stilbericosid (3).

Für nahe Verwandtschaft zwischen Stilbaceen und Retziaceen sprechen eindeutig die Iridoidmuster (seltene C<sub>8</sub>-Iridoide; Formeln VII und VIII auf S. 682 von Bd. VIII). In der letzten Version von DAHLGRENS Stammbaum (Ref. [8] bei *Styracaceae*) sind *Retziaceae* und *Stilbaceae* die ersten zwei Familien der *Lamianae-Lamiales* (= *Scrophulariales*).

## Literatur

- (1) R. DAHLGREN, *Monographs Syst. Bot. Missouri Bot. Garden* 25, 69–71 (1988). ● (2) H. RIMPLER und HELGA PRIOR, *Z. Naturforsch.* 29c, 368 (1974). ● (3) R. DAHLGREN et al., Ref. [42] auf S. 684 von Bd. VIII.

**Strasburgeriaceae** (Bd. VI, S. 470)

Genaueres Studium von Morphologie und Anatomie aller Pflanzenteile von *Strasburgeria ovata* bestätigten Theaceen-Verwandtschaft und Status einer monogenerischen Familie. In unserem Zusammenhang erwähnenswerte Beobachtungen betreffen Vorkommen von Calciumoxalatdrusen, von großen Schleimzellen in Blatt und Blütenteilen, ölhaltigem Endosperm im reifen Samen und von „hesperidinartigen“ Sphaerokristallen in der Blattepidermis und -hypodermis: W. C. DICKISON, *Contribution to the morphology and anatomy of Strasburgeria and a discussion of the taxonomic position of the Strasburgeriaceae*, *Brittonia* 33, 564–580 (1981).

**Stylidiaceae** (Bd. VI, S. 471–472)

POLLARD und AMUTI (1) beobachteten Isokestose (1-Kestose), die Basistriose der Inulin-Reihe von Fructanen, und entsprechende Oligo- und Polymere in Stengeln oder Zweigen von *Menyanthaceae* (3 Arten), *Boraginaceae* (19 Species), *Goodeniaceae* (5 *Scaevola*-Arten), *Campanulaceae* (inkl. *Lobeliaceae*; 26 Species), *Stylidiaceae* (*Forstera sediflora*, *tenella*, *Phyllachne colensoi*, *Stylidium adnatum* und *graminifolium*), *Brunoniaceae* (*Brunonia australis*), *Calyceraceae* (*Acicarpa spatulata*, *tribuloides*) und *Compositae* (34 Arten aus 12 Tribus). Allen andern geprüften Dikotylen-Sippen fehlten inulinartige Oligo- und Polysaccharide mit Ausnahme weniger Familien, bei welchen Oligomere der Levan- und Inulin-Reihe gemeinsam nachweisbar waren (*Clethraceae*, *Monotropaceae*, *Pyrolaceae*, *Polemoniaceae*), oder ausschließlich Tri- und Tetramere der Isokestose-Reihe (*Hippocastanaceae*, *Limnanthaceae*) beobachtet wurden. Das Inulinmerkmal spricht zugunsten der herkömmlichen Klassifizierung der Calyceraceen, Campanulaceen, Goodeniaceen und Stylidiaceen an der Seite der *Compositae*. Andererseits indiziert Vorkommen von iridoiden und secoiridoiden Glykosiden bei den Calyceraceen, Goodeniaceen und Stylidiaceen andere Verwandtschaftsverhältnisse.

*Stylidium adnatum* enthält iridoide Verbindungen, bei welchen es sich mutmaßlich um esterartige Bisiridoidglykoside (monotropeinähnliches Glucosid verestert mit einem Iridoid oder Secoiridoid) handelt (2). Tatsächlich wurden in der Familie monotropeinartige Verbindungen (C-10 mit Hydroxylgruppe) und secologanin-ähnliche Stoffe nachgewiesen (3).

DAHLGREN (1983) reihte die eingangs erwähnten Taxa mit Kestose- oder Isokestose-Oligofructanen wie folgt in sein System ein:

<i>Ericales</i> (hier auch Clethraceae)	}	<i>Corniflorae</i>
<i>Cornales</i> ( <i>Stylidiaceae</i> )		
<i>Dipsacales</i> ( <i>Calyceraceae</i> )		
<i>Goodeniales</i> ( <i>Goodeniaceae</i> [inkl. Brunoniaceae])	}	<i>Gentianiflorae</i>
<i>Gentianales</i> ( <i>Menyanthaceae</i> )		
Campanulales (Campanulaceae [inkl. Lobeliaceae])	}	Asteriflorae
Asterales (Compositae)		
Solanales (Polemoniaceae)	}	Solaniflorae
Boraginales (Boraginaceae)		

(Iridoide Verbindungen im weitesten Sinne bisher für die kursiv gedruckten Taxa nachgewiesen).

THORNE (1983) verteilte die hier besprochenen Fructan- und Iridoid-Taxa wie folgt über Superordnungen:

Theiflorae	– Theales ( <i>Clethraceae</i> )
	– <i>Ericales</i> ( <i>Monotropaceae</i> , <i>Pyrolaceae</i> )
Rosiflorae	– <i>Rosales</i> ( <i>Stylidiaceae</i> )
Gentianiflorae	– <i>Gentianales</i> ( <i>Menyanthaceae</i> )
Solaniflorae	– <i>Solanales</i> ( <i>Boraginaceae</i> , <i>Polemoniaceae</i> )
	– <i>Campanulales</i> ( <i>Campanulaceae</i> , <i>Goodeniaceae</i> [inkl. <i>Brunoniaceae</i> ])
Corniflorae	– <i>Dipsacales</i> ( <i>Calyceraceae</i> )
Asteriflorae	– <i>Asterales</i> ( <i>Compositae</i> )

Bei TAKHTAJAN (1986) treten die typischen Inulin-Taxa unabhängig vom gleichzeitigen Fehlen oder Vorkommen von Iridoiden alle in der gleichen Überordnung auf:

Asteranae	– <i>Campanulales</i> ( <i>Campanulaceae</i> , <i>Lobeliaceae</i> , <i>Stylidiaceae</i> )
	– <i>Goodeniales</i> ( <i>Goodeniaceae</i> )
	– <i>Calycerales</i> ( <i>Calyceraceae</i> )
	– <i>Asterales</i> ( <i>Compositae</i> ).

Ähnlich klassifizierte CRONQUIST (1981).

Es würde sich lohnen die skizzierten Vorschläge für die Klassifikation der Stylidiaceen gründlich zu prüfen. Dabei sollten alle taxonomisch oft relevanten Merkmalstypen berücksichtigt werden. In dieser Beziehung wäre noch auf die letzte Version von DAHLGREN'S System hinzuweisen (Ref. [8] sub *Styracaceae*). Hier wurde für die *Stylidiaceae* die monotypische Ordnung *Stylidiales* geschaffen, und diese von den *Corniflorae* (jetzt *Cornanae*) nach den *Ericanae* versetzt; die *Menyanthaceae* mit zellulärer Endospermabildung werden nun zu den *Cornanae*, nicht mehr zu den *Gentiananae*, gerechnet.

## Literatur

(1) C. J. POLLARD and K. S. AMUTI 1981, l. c. Bd. VII, S. 16–17. ● (2) S. R. JENSEN et al. 1975 (speziell S. 171, 173, 175), l. c. Bd. VII, S. 343. ● (3) R. M. T. DAHLGREN et al., *A revised classification of the angiosperms with comments on correlations between chemical and other characters*, S. 149–204 (Iridoide 153–166) von: D. A. YOUNG and D. S. SEIGLER (eds), *Phytochemistry and angiosperm phylogeny*, Praeger Publishers, New York 1981.

**Styracaceae** (Bd. VI, S. 473–477, 790)(inkl. *Lissocarpaceae* [Bd. IV, S. 401])

Neue Untersuchungen liegen vorzüglich für Flavonoide, lignanoide Körper und Triterpen-Sapogenine und -Saponine vor. Es ist aber zu betonen, daß noch stets nur wenige Arten der Familie phytochemisch bearbeitet wurden; demnach lassen sich noch kaum Tendenzen im Sekundärstoffwechsel angeben, welche für die ganze Familie typisch sind.

*Styrax japonicum*: Das Jegosaponin aus dem Perikarp liefert bei Totalhydrolyse je ein Rham, Gal, Gluc, Glucuronsäure, Tiglinsäure und Barringtogenin-C; genuines Jegosapogenin ist 21-Tigloylbarringtogenol-C (1).

*S. obassia*: Unreife Samen lieferten Egonol und fünf Egonolderivate, worunter zwei Ester von 2-Methylbuttersäure (2).

*S. officinale*: Beblätterte Zweige enthalten Alkane, Alkanole, die Alkanketone Myriston (Heptacosan-14-on) und Ginnon (Nonacosan-10-on), PS, Styracit und das Lignan Styraxin (3). Aus Samen wurden drei Norlignanoide vom Egonol-Typ und vier neue glykosidische Egonolderivate erhalten (4). Perikarp lieferte 1,2% Saponin mit 21-Benzoylbarringtogenol-C als Sapogenin und Rham, Gal, Gluc und Glucuronsäure als Bausteine des Zuckeranteils (5).

*Styrax-Harze* (Benzoë; „Benzoin“): Benzoë wird in Südostasien noch stets oft von wildwachsenden und verwilderten Bäumen gewonnen; da Artgrenzen oft unscharf sind und Belegexemplare meist fehlen, ist die botanische Abstammung von Handelsprodukten oft unsicher; zudem werden *Styrax*-Harze nicht selten mit andern Harzen gemischt (6); auf Sumatra unter Kontrolle gewonnene und *S. paralleloneurum* zugeschriebene Benzoë war nicht einheitlich: Drei Muster mit 3–4% Benzoesäure, 0,4–0,6% Vanillin und 21–29% Zimtsäure und ein Muster ohne Zimtsäure, mit 0,6% Vanillin und 31% Benzoesäure (6); möglicherweise stammte das letzterwähnte Muster von *S. benzoin*.

Für Samenöle vide S. 143 und (4).

N. B.: In der botanischen Literatur wird *Styrax* als Neutrum (z. B. VAN STEENIS in Flora Malesiana), als Femininum (z. B. OHWI in Flora of Japan) oder als Masculinum (z. B. [7]) verwendet. Ich habe wie in Bd. VI Neutrum gewählt.

Auch die Anatomie hat Wertvolles zur Klassifikation der Familie beigetragen (7); bei holzanatomischen Arbeiten wurden Vertreter der Gattungen *Alniphyllum*, *Bruinsmia*, *Halesia*, *Huodendron*, *Meliiodendron*, *Parastyrax*, *Pterostyrax*, *Rebderodendron*, *Sinojackia* und *Styrax*, sowie *Lissocarpa guianensis* untersucht; Calciumoxalat-kristalle wurden nur in Holzparenchymzellen von *Bruinsmia styracoides*, *Halesia*

*carolina* und *diptera* und 24 von den 29 untersuchten *Styrax*-Arten beobachtet; zuweilen kommen solche Kristalle auch in Markstrahlen vor; 9 neotropische *Styrax*-Arten hatten außerdem kleine (4–9 µm), rundliche, solitäre Kieselskörperchen in Zellen der Markstrahlen.

Nach Ausgliederung der *Symplocaceae* (vide diese) bilden die *Styracaceae* zusammen mit den *Lissocarpaceae*, *Sapotaceae* und *Ebenaceae* die *Ebenales* in der Überordnung *Primuliflorae* (DAHLGREN 1983) oder die *Ebenales* + *Sapindales* in der Überordnung *Ericanae*, welche gleichzeitig *Ericales* und *Primulales* umfaßt (TAKHTAJAN 1986). Vgl. auch GERTRUD DAHLGREN (8).

#### Literatur

- (1) I. KITAGAWA et al., Chem. Pharm. Bull. 22, 1675, 3009 (1974); 23, 1520 (1975). ● (2) M. TAKANASHI et al., Chemistry Letters 1974, 869; Phytochemistry 27, 1224 (1988). ● (3) AYHAN ULUBELEN et al., Planta Medica 24, 290 (1973); 30, 221 (1976); 34, 403 (1978). ● (4) AYHAN ULUBELEN et al., Acta Chim. Turcica 4, 53–62 (1976): Egonol und 2 Egonolderivate aus dem Unverseifbaren des Samenöls; 33% Öl mit etwa 70% Triglyceriden; Öl- und Linolsäure sind Hauptfettsäuren; H. ANIL, Phytochemistry 19, 2784 (1980): Egonolglykoside aus entfetteten Samen. ● (5) H. ANIL, Phytochemistry 18, 1760 (1979). ● (6) AYA NITTA et al., On source and evaluation of benzoin, J. Pharm. Soc. Japan 104, 592–600 (1984). ● (7) W. E. SCHADEL and W. C. DICKISON, Leaf anatomy and venation patterns of the *Styracaceae*, J. Arnold Arboretum 60, 8–37 (1979); W. C. DICKISON and K. D. PHEND, Wood anatomy of the *Styracaceae: Evolutionary and ecological considerations*, IAWA Bull. n.s. 6, 3–22 (1985). ● (8) GERTRUD DAHLGREN, The last Dahlgrenogram. System of classification of the dicotyledons, S. 249–260 von: K. TAN (ed.), The Davis and Hedge Festschrift, Edinburgh Univ. Press, Edinburgh 1989: Auf Notizen ROLF DAHLGRENS basierte letzte, posthume Revision seines Systems; u. a. Änderung der Bezeichnung von Überordnungen von . . . *florae* in . . . *anae* (wie TAKHTAJAN 1986); Versetzung der *Stylidiaceae* von *Cornanae* nach *Ericanae* (*Stylidiales*); *Ebenales* (*Sapotaceae*, *Styracaceae*, *Lissocarpaceae*, *Ebenaceae*) und *Primulales* (*Myrsinaceae*, *Agicerataceae*, *Theophrastaceae*, *Primulaceae*, *Coridiaceae*) bilden *Primulanae*.

#### Symplocaceae (Bd. VI, S. 478–482, 504, 757, 796)

Es kann nur über wenige, z. T. aber taxonomisch interessante, neue phytochemische Ergebnisse berichtet werden.

*Polyphenole* – TANAKA (1, 2) untersuchte die für den süßen Geschmack der Blätter einiger *Symplocos*-Arten verantwortlichen Inhaltstoffe; es handelt sich um die Dihydrochalkonglucoside Phloridzin (0,6% *S. lancifolia* und 0,7% *S. spicata*), 0,6% Trilobatin (*S. microcalyx*) und 0,5% Confusosid (*S. confusa*); Confusosid ist ein Positionsisomer von Davidiosid aus *Viburnum davidii* (Formeln vgl. Bd. VI, S. 91; VIII, S. 209); das Aglykon, Davidigenin, entspricht im Prinzip einem 5-Desoxyflavonoid. Blätter von *S. chinensis* var. *leucocarpa*, *cochinchinensis*, *lukezuensis*, *myrtaea*, *prunifolia* und *theophrastaeifolia* enthielten keine Glykoside (2), solche von *S. lucida* lieferten Lignanglykoside (Bd. VI, S. 796) und solche von *S. glauca* 0,4% Cornin

(= Verbenalin [2]). Blätter von *S. spicata* lieferten auch Rhamnetindigalaktosid (3). Aus Stammrinde der brasilianischen *S. uniflora* (= *Stemmatosiphum uniflorum*) wurde ein Symplocosid genanntes Epicatechin-Derivat erhalten (4).

*Saponine* – Die Saponine der im Süden Indiens „Lodhra“-Rinde liefernden *S. spicata* wurden strukturell geklärt; es handelt sich um 3,28-Bisglucoside; Sapogenine sind das Oleanolsäurederivat 19-Hydroxyarjunolsäure und das Ursolsäurederivat 19 $\alpha$ -Hydroxyasiatsäure (5); das 28-Glucosid der 19 $\alpha$ -Hydroxyarjunolsäure, das Arjunglucosid-I, war bereits aus der Combretaceae *Terminalia arjuna* bekannt.

*Blattschleime* – Aus Blättern von *S. spicata* wurde 1% Arabinogalaktan isoliert (6).

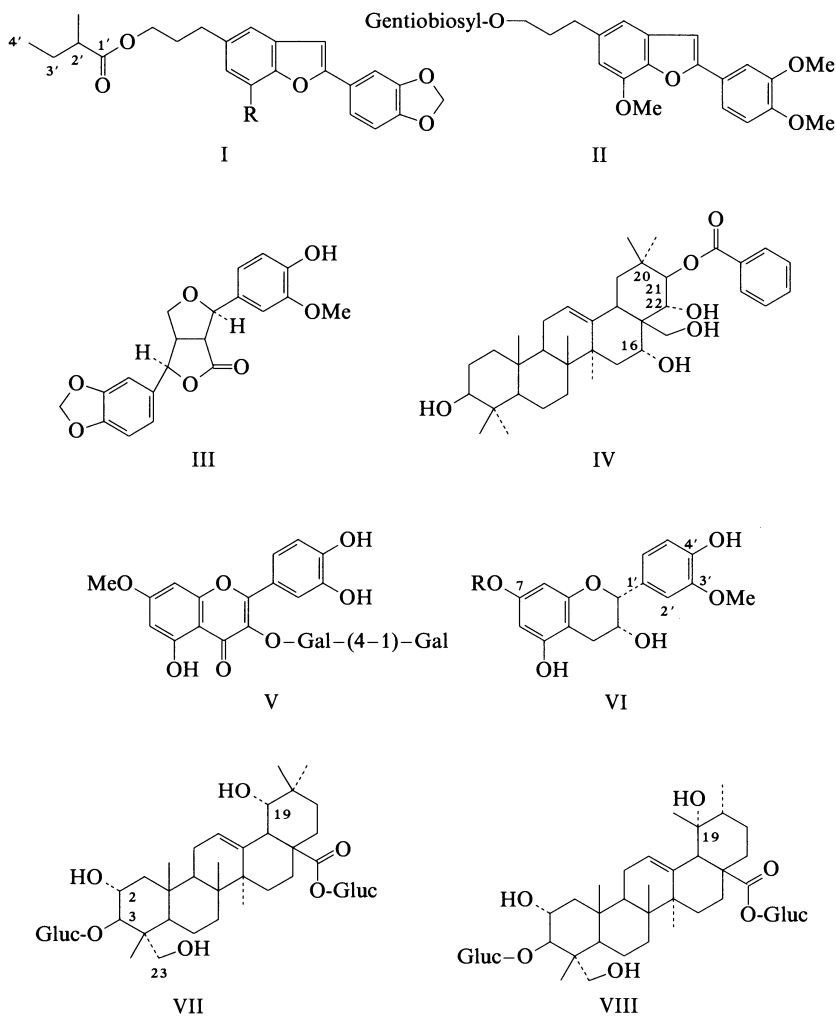
*Iridoide Verbindungen* – Der Nachweis von Cornin (= Verbenalin) in der Familie (2, 7) ist bemerkenswert. Dieser Typ von Iridoidglucosiden ist bisher nur von den *Cornales* und den *Verbenaceae* bekannt geworden (10).

*Holz-anatomie* – Eine Reihe von Holzmerkmalen weist auf Verwandtschaft der Symplocaceen mit den *Cornaceae* s.l. einerseits und den *Theaceae* andererseits (9). Calciumoxalatkristalle sind in der Regel, wenn überhaupt vorhanden, auf Markstrahlzellen beschränkt und treten als Einzelkristalle oder Kristallsand auf; Kieselskörper fehlen (9). Aluminium-Akkumulation im Holz von *Symplocos* und von Vertretern der *Cornanae* sensu (8) und *Theaceae* (vgl. bei *Peridiscaceae*) sprechen ebenfalls für Cornaceen s.l. – Theaceen-Verwandtschaft der Symplocaceen.

Iridoide, Aluminium-Speicherung, reichliches Vorkommen von PA und Ellagitanninen (vgl. Bd. VI, S. 757) und von Derivaten der pentazyklischen TRI Oleanol- und Ursolsäure ergeben eine Kombination von chemischen Merkmalen, welche auf nahe Verwandtschaft mit den *Cornales* s. HUBER (vgl. Bd. VI, S. 301) hinweist, und eine Klassifikation, wie sie durch DAHLGREN (1983; vgl. auch Ref. [8]) vorgeschlagen wurde, befürwortet. Die Bemerkung von DAHLGREN ([1983], p. 137), daß den *Cornales* Ellagitannine fehlen, trifft keineswegs zu (vgl. bei *Cornaceae* in Bd. VIII und bei *Nyssaceae* in diesem Band). Abschließend sei betont, daß Eingliederung der Symplocaceen in eine Ordnung *Cornales* (DAHLGREN 1983; [8]) natürlicher erscheint als Einreihung in die *Theales* (THORNE 1983; TAKHTAJAN 1986) oder in die *Ebenales* (Syllabus; CRONQUIST 1981).

#### Literatur

- (1) T. TANAKA et al., *Planta Medica*, Suppl. 1980, 81–83 (1980). ● (2) Eid., *Chem. Pharm. Bull.* 30, 2421 (1982). ● (3) R. D. TIWARI and H. L. TRIPATHI, *Phytochemistry* 15, 833 (1976). ● (4) R. TSCHESCHE et al., *ibid.* 19, 1825 (1980). ● (5) R. HIGUCHI et al., *ibid.* 21, 907 (1982). ● (6) R. D. TIWARI and H. L. TRIPATHI, *Planta Medica* 29, 376 (1976). ● (7) Y. UMEHATA and T. MIWA, *Tetrahedron Letters* 1975, 3175: Synthese Verbenalin und 5-Hydroxyverbenalin (= Hastatosid); in „note“ 2: Verbenalin aus *Symplocos glauca* isoliert. ● (8) GERTRUD DAHLGREN 1989, vide Ref. [8] sub *Styracaceae*. ● (9) L. VAN DEN OEVER et al., *Comparative wood anatomy of Symplocos and latitude and altitude of provenance*, IAWA Bull., n.s. 2, 3–24 (1981). ● (10) R. M. T. DAHLGREN et al., S. 149–199 in: YOUNG-SEIGLER (1981), l.c. Bd. VII, 204.

Abb. 508. Einige Inhaltsstoffe der *Styracaceae* und *Symplocaceae*

*Styracaceae*: I = Norneolignane aus unreifen Samen von *Styrax obassia*, R = OMe = Egonol-2'-methylbutanoat und R = H = Demethoxyegonol-2'-methylbutanoat • II = Glykosidisches Egonolderivat aus Samen von *S. officinale* • III = Styrylchroman,  $C_{20}H_{18}O_7$ , aus Blättern von *S. officinale* • IV = Saponin des Fruchtwandsaponins von *S. officinale* (21-Benzoylbarringtogenol-C)

*Symplocaceae*: V = Rhamnetin-3-galaktogalaktosid aus Blättern von *Symplocos spicata* • VI = Symplocosidin (= [-]-Epicatechin-3'-methylether, R = H) und Symplocosidin (R = Gluc),  $C_{22}H_{26}O_{11}$ , aus Rinde von *S. uniflora* • VII = Saponin SYB-1A-O, mit  $19\alpha$ -Hydroxyarjunolsäure als Sapogenin • VIII = Saponin SYB-1A-U mit  $19\alpha$ -Hydroxyasiatsäure als Sapogenin

VII und VIII aus Rinde von indischer *S. spicata*

## Nachtrag (Juli 1990)

Stammrinde von *Symplocos racemosa* lieferte  $\alpha$ -Amyrin, Sitosterin, (–)-Epiafzelechin und sein 7-Glucosid (= Symposid,  $C_{21}H_{24}O_{10}$ ): R. DHAON et al., Indian J. Chem. 28B, 982 (1989).

**Tamaricaceae** (Bd. VI, S. 482–486, 758, 781; VIII, S. 140)

Für 6 Arten stehen neue Angaben zur Verfügung; sie betreffen Gallo- und Ellagitannine, phenylpropanoide Körper, Flavonole und Flavonolsulfate und Triterpene.

*Myricaria* – Gallussäure, Methylgallat und ihr 3-Methylether und Dehydrodi- und Dehydrotrigallussäure aus *M. germanica* var. *bracteosa* (= *M. alopecuroides*) (1).

*Reaumuria* – K-3-sulfat und K-3,7-disulfat aus Blättern von *R. vermiculata* (= *R. mucronata*) (2).

*Tamarix* – Monographie der Gattung (3). Kaliumsalz des Rhamnetin-3,5,4'-trisulfat-3'-glucuronids aus Blättern von *T. aphylla* (4); Blütenstände dieser Art lieferten Rhamnocitrin, Q-4',7-dimethylether, Rhamnocitrin-3-gluc und -3-rham und Quercitrin (5) und K-4',7-dimethylether-3-sulfat und ein durch Isoferulasäure acyliertes Q-3-glucuronid (6). Isorhamnetin und *o*-Hydroxy-*p*-methoxyzimtsäure aus frischen Blättern von *T. dioica* (7). Blätter von *T. troupii* (= *T. indica*) lieferten PS, Lupeol,  $\beta$ -Amyrin, Ursolsäure, Tamarixetin und das neue 4-Methylcumarin Troupin (8). Von *T. nilotica* wurden Blätter (9), Blüten (10), Wurzeln (11) und Wurzelholz (12) untersucht; Blätter lieferten Astragalin, Isoquercitrin, Tamarixin, K-4',7-dimethylether und sein 3-Glucosid und mutmaßlich Rhamnocitrin; aus Blüten wurden das neue Gallotannin Niloticin, die Methylester von Gallussäure und Gallussäure-4-methylether, Ellagsäure und ein neues Ellagsäurederivat,  $C_{13}H_8O_7$ , und die Flavonoide K, Q, Q-4',7-dimethylether und sein 3-Sulfat, die 3-Glucuronide von K und Q und ihre Methyl- und Ethylester gewonnen; Wurzeln (11) lieferten Isoferulasäure, Gallussäure, Dehydrodigallussäure, Ellagsäure, Ellagsäure-3,3'-dimethylether-4-glucosid und das Lignan Syringaresinol, und aus Wurzelholz (12) wurden Isoferulaldehyd, Ferulaldehyd (= Coniferylaldehyd) und das aromatische Diglycerid Niloticol gewonnen.

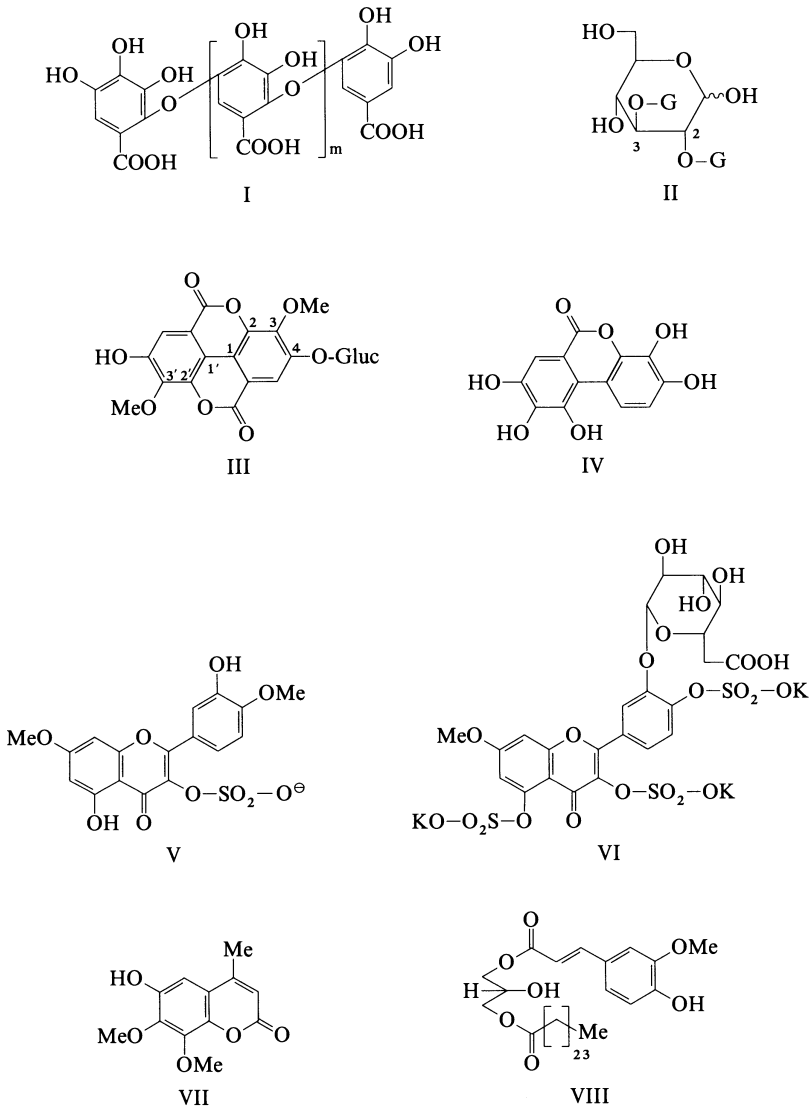
## Chemotaxonomische Betrachtungen

Vgl. Bd. VI, S. 486 und Bd. VIII, S. 139–142.

## Literatur

- (1) T. K. CHUMBALOV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1974, 421; 1976, 131. ● (2) M. A. M. NAWWAR et al., Phytochemistry 16, 1319 (1977). ● (3) B. R. BAUM, *The genus Tamarix*, The



Abb. 509. Einige phenolische Inhaltstoffe der *Tamaricaceae*

I = Dehydrodigallussäure,  $C_{14}H_{10}O_{10}$  ( $m = 0$ ) und Dehydrotrigallussäure,  $C_{21}H_{14}O_{15}$  ( $m = 1$ ) ● II = Gallotannin Niloticin (2,3-Digalloylglucopyranose: 2:1-Gemisch der  $\alpha$ - und  $\beta$ -Anomere) ● III = Ellagsäure-3,3'-dimethylether-4-glucosid ● IV = Pentahydroxydibenzopyran-6-on (decarboxyliertes Ellagsäurederivat) ● V = Quercetin-7,4'-dimethylether-3-sulfat ● VI = Rhamnetin-tris-Kaliumbisulfatglucuronid aus *Tamarix aphylla* ● VII = Troupin, ein 4-Methylcumarin,  $C_{12}H_{12}O_5$  ● VIII = Aromatisches Diglycerid Niloticol,  $C_{38}H_{64}O_7$ , aus Holz von *Tamarix nilotica*

Israel Acad. Sci. and Humanities, Jerusalem 1978. ● (4) N. A. M. SALEH et al., *Phytochemistry* 14, 312 (1975). ● (5) M. A. M. NAWWAR et al., *Experientia* 31, 1118 (1975). ● (6) M. A. EL ANSARI et al., *Phytochemistry* 15, 231 (1976). ● (7) N. A. KHAN et al., *Indian J. Chem.* 18B, 390 (1979). ● (8) V. S. PARMAR et al., *Phytochemistry* 24, 871 (1985). ● (9) H. I. EL SISSI et al., *Experientia* 29, 1064 (1973). ● (10) M. A. M. NAWWAR et al., *Tetrahedron Letters* 25, 49 (1984); *Phytochemistry* 23, 2347, 2966 (1984). ● (11) Eid., *ibid.* 21, 1755 (1982). ● (12) H. H. BARAKAT et al., *Phytochemistry* 26, 1837 (1987).

### Theaceae (Bd. VI, S. 487–505, 758, 790)

Viele neue Untersuchungen waren den Polyphenolen und den Triterpensaponinen gewidmet; dabei wurde verständlicherweise der ökonomisch sehr wichtigen Tee-Gruppe die größte Beachtung geschenkt. Die Frage, wie die *Thea*-Gruppe von Sippen taxonomisch behandelt werden soll, wird noch stets verschieden beantwortet. Die meisten modernen Autoren geben einer großen Gattung *Camellia* mit annähernd 80 Arten in verschiedenen Sektionen den Vorzug. Der Teestrauch wird bei G. KRÜSSMANN, *Handbuch der Laubgehölze*, I, 284–289 (1976), in HORTUS THIRD, *L. H. Bailey Hortorium*, 208–210 (1976), und auf S. 284–251 von *Rudolf Mansfelds Kulturpflanzen-Verzeichnis* (l. c. Ref. [1] auf S. 372 von Bd. VIII) als *Camellia sinensis* (L.) Kuntze aufgeführt. Andere Autoren haben sich für die Beibehaltung von zwei Gattungen, *Camellia* (Kelchblätter früh abfallend, Blüten ungestielt; z. B. *Camellia japonica* L.) und *Thea* (Kelchblätter bleibend, Blüten gestielt; z. B. *Thea sinensis* L.) entschieden (z. B. J. OHWI, *Flora of Japan*, 627–628 [1965]). Beide Klassifikationen lassen sich durch gewisse Eigenarten der Sekundärstoffspektren befürworten. Die Purinalkaloide Theobromin und Coffein wurden beispielsweise nur bei Vertretern von *Camellia* sect. *Thea* (*C. sinensis*, *C. taliensis*, *C. irrawadiensis*) beobachtet; in Blättern der Arten von anderen Sektionen (*C. japonica*, *sasanqua* und *vernalis*) fehlten diese Körper (1). Eugenolglykoside fehlen *Camellia sinensis*, kommen aber bei *C. sasanqua* (hier Sasanquin) und *C. japonica* (hier bisher nur Spaltprodukt Eugenol nachgewiesen) vor (2). Das Theanin, das als charakteristisch für *C. sinensis* galt, kommt andererseits auch bei *C. japonica* und *sasanqua* vor (Wurzeln, Kotylen, Sproß von Keimpflanzen, Samen); in Samen von *Cleyera japonica*, *Eurya japonica* und *Ternstroemia gymnanthera* war es nicht nachweisbar (3). Im grünen Tee (*C. sinensis*) wird Theanin vom höheren Homologen, der 2-Amino-5-(N-ethylcarboxamido)pentansäure (= 2-Amino-adipinsäure-6-N-ethylamid, begleitet (4).

Für folgende Gattungen liegen neue phytochemische Arbeiten vor.

*Adinandra* – Stammholz von *A. brasii* von Neuguinea enthielt große Mengen von Ablagerungen von komplexen Salzen von  $Al^{+++}$  und  $Mg^{++}$  mit Citronensäure (5); aluminiumreiches Holz hatten auch Vertreter der Gattungen *Camellia*, *Laplacea* und *Pyrenaria* (vide sub *Peridiscaceae*).

*Camellia* – Die gerbstoffartigen *Polyphenole* der Blätter von *C. sinensis* var. *sinensis* und von aus ihnen bereiteten Teearten (Grüner Tee, Schwarzer Tee, Oolong Tee) wurden genau untersucht. Aus frischen (6,7) und getrockneten (8) Blättern wurden zahlreiche bekannte und neue Catechine (Flavan-3-ole) und Catechin-mono- und

-diester mit Gallussäure, Gallussäure-3-methylether und *p*-Cumarsäure, und bekannte und neue PA, wie beispielsweise PCy-B2 und sein Mono- und Digallat, PD-B2-monogallat, PCy-B4 und sein Monogallat, [–]-Epigallocatechin-(4-8)-[–]-Epicatechin-3-gallat und die B-ringverknüpften Flavan-3-ol-(2-2)-Dimeren Theasinensin-A und -B isoliert. Aus Schwarztee wurden die gelben Theaflavine und Theaflavinsäuren (9) und die roten Theaflagalline (10) isoliert. Aus chinesischem, aus der var. *assamica* bereitetem, Oolong-Tee (nur kurze Fermentation) wurden weitere Phenole, worunter [–]-Epigallocatechin-3-cinnamat, die [–]-Epicatechin-3-ester mit Gallussäure-4-methylether und mit 4-Hydroxybenzoesäure, [–]-Epiafzelechin-3-gallat und die dimeren Theasinensine-C bis -G erhalten (11); auch mit Ascorbinsäure verknüpftes Epigallocatechin-3-gallat, die über eine Methylenbrücke verknüpften Oolonghomobisflavane-A und -B, viele neue dimere PA, worunter ein zum A-Typ gehörendes dimeres Epigallocatechin und die bekannten Gallo- und Ellagitannine Theogallin,  $\beta$ -Glucogallin und Strictinin wurden aus Oolong-Tee erhalten (11 a). Frische Blätter der var. *assamica* lieferten viele Catechine, worunter [–]-Epiafzelechin und [–]-Epigallocatechin-3-kaffeat, viele PA, drei Theasinensine, die neuen gambiriinartigen Chalkan-Flavan-Dimeren Asamicain-A bis -C, sowie zwei hydrolysierbare Gerbstoffe, 1,4,6-Trigalloylglucose und 4,6-HHDP-1-galloylglucose (Strictinin, vgl. Bd. VIII, S. 221) (12). Die Ellagitannine Tellimagrandin-II, Pedunculagin, Gemin-D und das makrozyklische Camelliin-B wurden aus Blütenknospen von *C. japonica* isoliert (13). Die Catechine und Catechinderivate sind an den verschiedenen Wirkungen von Tee beteiligt (14–17). ● Auch die *Flavonoide* und *Anthocyane* von Blättern und Blüten wurden weiterbearbeitet: 6-C-Glykoflavone und 6,8-C-Bisglykoflavone kommen als Nebenflavonoide in Blättern von *C. sinensis* (18) und ihrer var. *macrophyllum* vor (19). Bei *C. chrysantha* enthielten die Blüten Q-7-gluc, Q-3-gluc und Rutin und die Blätter C-Glykoflavone als Hauptflavonoide (20). Bei *C. hiemalis*, *japonica* und *sasanqua* waren Cy-3-gluc und sein 6''-*p*-Cumarat (= Hyacinthin) Hauptanthocyane der Petalen (21). ● *Triterpene* und Triterpenglykoside (= *Saponine*) scheinen in der Gattung allgemein vorzukommen. Das Blattsaponin von *C. sinensis* (Theafoilsaponin) ist ein Gemisch der in 3-Stellung glykosidierten (Arab, Xyl, Gal, Glucuronsäure) und in x-Stellung acylierten (Zimt-, Angelica- und Tiglinsäure) Sapogenine Barringtogenol-C und R1-Barrigenol (22). Faktoren, welche Resistenz von *C. japonica* gegen Infektion durch *Gloeosporium theae-sinensis* und *Pestalotzia longiseta* mitbedingen, sind die Blattsaponine Camellidin-I und -II, welche *C. sinensis* und *C. sasanqua* fehlen (23); ein Gemisch der Na- und K-Salze von Camellidin-II stellt gleichzeitig einen Antifeedant-Faktor der Blätter von *C. japonica* gegen Raupen von *Eurema becabe mandarina* dar (24); auch Früchte und Blüten von *C. japonica* enthalten Saponine; Sapogenine in Früchten sind die Camelliagenine-A bis -C, und aus Blüten wurden die 28-Noroleanensapogenine Maragenin-II, Camellenodiol und Camelledionol erhalten (25); weitere Bestandteile der Blüten von *C. japonica* sind PS, 3 $\beta$ -Hydroxy-28-noroleanan-17-en-16-on-12,13-epoxid, 4-Hydroxybenzoe-, Protocatechu- und Gallussäure und die Flavonole K, Q und Sexangularetin (= 8-OMe-K) (26). Auch aus *C. oleifera* und *sasanqua* wurden gleichartige Triterpensaponine mit durch Tiglinsäure acylierten Sapogeninen der Barringtogenol-C

und A1-Barrigenol-Gruppe isoliert (27). ● *Chinasäure* ist in Tee in Mengen von etwa 0,3% vorhanden (28). Wichtiger Bestandteil von grünem japanischem Tee ist das *Cyclitglykosid* Myoinosit-2-arabinosid (ca. 0,8%); es kommt auch im Schwarztee und in jungen Sprossen von *C. sinensis* und *sasanqua* vor (29). ● Das *etherische Öl* frischer, chinesischer Teeblätter (*C. sinensis*) enthält Linalool, Linalooloxide, Geraniol, Hexenol, Hexenal, Benzylalkohol,  $\beta$ -Ionon und *cis*-Jasmon als Hauptkomponenten (30), und in der wasserdampfflüchtigen Fraktion von Ceylontee wurden 57 Komponenten identifiziert (31). ● *Coffein* kommt auch in Blüten von *C. sinensis* vor und wird von wenig Theobromin begleitet (32); in Früchten und Samen ist der Großteil des vorhandenen Caffeins im Perikarp resp. in der Testa lokalisiert und soll Schutzfunktion haben (33).

*Eurya* – Blätter von *E. emarginata* und *japonica* enthalten Chrysoeriol, Hyperin und Quercitrin (34), und aus Rinde von *E. japonica* wurde Betulinsäure erhalten (34, 35). Blüten von *E. japonica* lieferten Euryanosid, ein Apigenin-5-biosid, Cornus-chinolglucosid („Cornosid“) und Halleridon (= Rengyolon) (36), und aus ihren Früchten wurde 4'''-Acetyl-Cy-3-rutinosid isoliert (37).

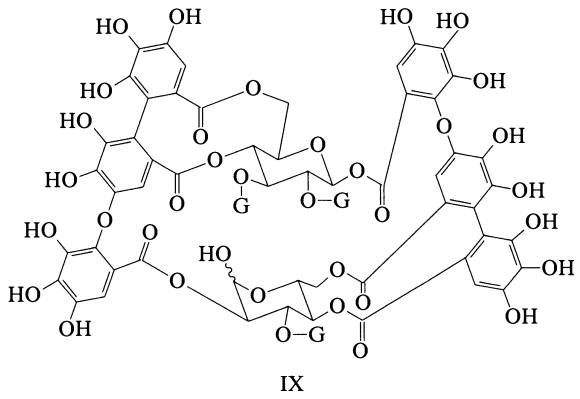
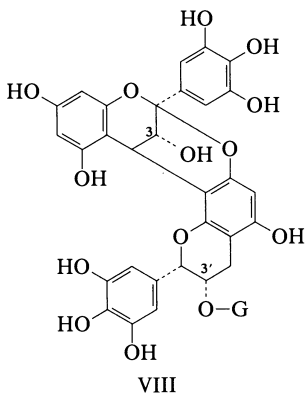
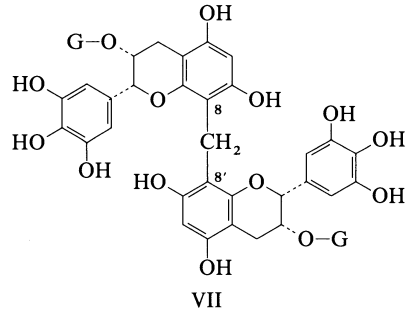
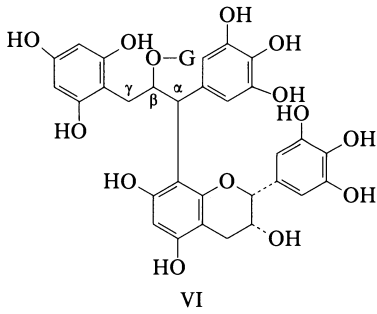
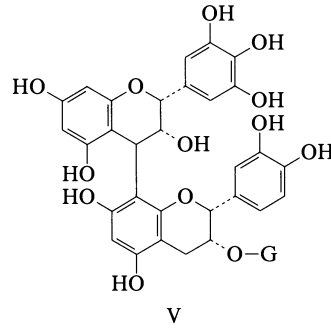
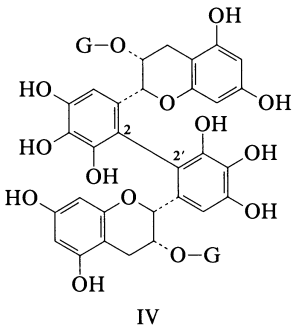
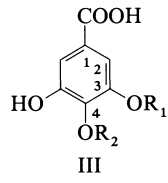
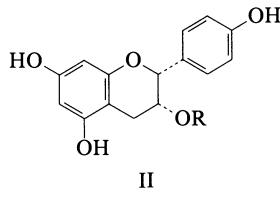
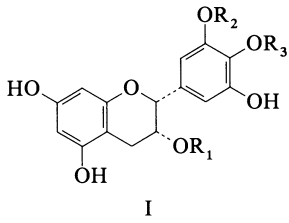
*Gordonia* – Ellagsäure aus Rinde von *G. obtusa* isoliert (38).

*Schima* – *Sch. mertensiana* (= *Sch. boninensis*) enthält in der Rinde piscizide Saponine mit A1-Barrigenol und R1-Barrigenol als mengenmäßig überwiegender Desacylsapogeninen; daneben kommen Primulagenin-A, Dihydropriverogenin-A und Barringtogenol-C vor; Hauptsaponin ist Boninsaponin-A, das als Desacylsaponin untersucht wurde; es ist A1-Barrigenol-3-tetraosid; interessanterweise ist die Tetrose identisch mit derjenigen des Jegosaponins aus *Styrax japonica*, welches das Positionsisomer Barringtogenol-C als Desacylsapogenin hat (39). Rinde von *Sch. wallichii* enthält ein gegen Dermatophyten aktives Saponingemisch (= Schiwallin), in welchem Primulagenin-A, Barrigenol-A1-28-angelat und Angelate von Dihydropriverogenin, Barrigenol-R1 und Barringtogenin-C als Sapogenine, und Glucuronsäure, Glucose und Galaktose als Zuckerpartner nachgewiesen wurden (40).

*Mineralische Ablagerungen im Holz* — Aluminium ist im Holz von Arten aus den Gattungen *Camellia*, *Goupia*, *Laplacea* und *Pyrenaria* reichlich vorhanden (vgl. sub *Peridiscaceae*). Kieselskörper sind keineswegs allgemein; sie wurden im Holz von *Cleyera*-, *Laplacea*- und *Pelliciera*-Arten nicht beobachtet; bei *Ternstroemia dentata* und *punctata* kommen Kieselskörper in den Markstrahlzellen vor, während solche fünf andern *Ternstroemia*-Arten fehlten; bei den *Bonnetioideae* (*Bonnetiaceae*) kommen Kieselskörper in den Markstrahlen von *Archytea multiflora* und von den zu diesen gerechneten (42) Guttiferen-Gattungen *Haploclathra* und *Kielmeyera* vor.

#### Chemotaxonomische Betrachtungen

Äußerst interessant sind häufiges Vorkommen von methylierten Ellagsäuren und der eindeutige Nachweis von Ellagitanninen einfacher und komplexer Bauart. Dadurch scharen sich die Theaceen zu den Familien der *Dilleniidae* und *Rosidae*,



welche im System der Dikotylen zentral stehen, und Speicherung von methylierten Ellagsäuren und Gallo- und Ellagitanninen als hervorragendes Merkmal aufweisen. *Asteropeia*, ein Genus *incertae sedis* von Madagaskar (vgl. AIRY SHAW in WILLIS; *Asteropeiaceae* in *Theales*: TAKHTAJAN [1986]), besitzt blattanatomische Merkmale, z. B. allgemeines Vorkommen von Mesophyllsklereiden, welche ausgezeichnet zu der durch TAKHTAJAN vorgeschlagenen Klassifikation dieses Taxons passen (41).

## Literatur

- (1) T. NAGATA and S. SAKAI, *Phytochemistry* 24, 2271 (1985). ● (2) Y. FUJITA et al., *Nippon Nogeikagaku Kaishi* 47, 645 (1973). ● (3) T. TSUSHIDA and T. TAKEO, *Agric. Biol. Chem.* 48, 2861 (1984). ● (4) M. AFZAL et al., *Planta Medica* 53, 109 (1987). ● (5) M. J. PRICE and G. K. WORTH, *Phytochemistry* 14, 847 (1975). ● (6) R. SAIJO, *Agric. Biol. Chem.* 46, 1969 (1982): cv. „Benihomare“; 3-(3-Methyl)gallate von Epicatechin und Epigallocatechin. ● (7) G.-I. NONAKA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 31, 3906 (1983). ● (8) Eid. et al., *Phytochemistry* 23, 1753 (1984). ● (9) P. D. COLLIER et al., *Tetrahedron* 29, 125 (1973): Definitive Strukturen; sind Benzotropolone. ● (10) G.-I. NONAKA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 34, 61 (1986). ● (11) F. HASHIMOTO et al., *ibid.* 35, 611 (1987); 36, 1676 (1988). ● (11 a) Eid., *ibid.* 37, 3255 (1989). ● (12) Eid., *ibid.* 37, 77 (1989). ● (13) T. YOSHIDA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 30, 4245 (1982); *Phytochemistry* 24, 1041 (1985); *Chem. Pharm. Bull.* 37, 3174 (1989): Camelliin-B; gleichartige Ellagitannine sind das Oenothetin-B (*Oenotheraceae*) und das Woodfordin-C (*Lythraceae*). ● (14) G. V. STAGG and D. J. MILLIN, *The nutritional and therapeutic value of tea. - A review*, *J. Sci. Food Agric.* 26, 1439-1459 (1975). ● (15) G. BOST, *Kleines Teelexikon von „Anbau“ bis „Ziegeltee“*, *Dragoco Bericht* 22, 43-50 (1977). ● (16) H. TANIZAWA et al., *Natural antioxidants. I. Antioxidative compounds in tea leaf*, *Chem. Pharm. Bull.* 32, 2011-2014 (1984): Gemessen an der Geschwindigkeit der Luftoxidation von Linolensäure ist Epicatechin wirksamer als Catechin und Coffein; mit andern Methoden gemessen war Epigallocatechin wirksamer als Catechin. ● (17) T. CHISAKA et al., *The effect of crude drugs on experimental hypercholesteremia: Mode of action of (-)-epigallocatechin gallate in tea leaves*, *Chem. Pharm. Bull.* 36, 227-233 (1988): Beschleunigt Ausscheidung von Cholesterin aus Serum, und hemmt dessen Aufnahme aus dem Darm. ● (18) I. D. CHKHIKISHVILY et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1985, 118. ● (19) A. CHABOUD et al., *Pharmazie* 41, 745 (1986); *J. Nat. Prod.* 49, 1145 (1986); *Pharm. Acta Helv.* 64, 16 (1989). ● (20) R. SCOGIN, *Aliso* 12, 59 (1988): Vermutlich Corymbosid und Isocorymbosid. ● (21) N. SAITO et al., *Phytochemistry* 26, 2761 (1987). ● (22) A. HASHIZUME, *Nippon Nogeikagaku Kaishi* 47, 237-240 (1973). ● (23) T. NAGATA et al., *Agric. Biol. Chem.* 49, 1181 (1985); CH. NISHINO et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1986, 720. ● (24) A. NUMATA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 35, 3948 (1987): Gleichzeitig inaktive Verbindungen 3β,20-Dihydroxylupan, Ellagsäure-3,3',4-trimethylether und Chinasäure isoliert. ●

Abb. 510. Einige Theaceen-Polyphenole und -Gerbstoffe

I = Epigallocatechinester von *Camellia sinensis*:  $R_1 = \text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R_2 = R_3 = \text{H}$ ,  $R_1 = R_2 = \text{Galloyl}$ ,  $R_3 = \text{H}$ , und  $R_1 = R_3 = \text{Galloyl}$ ,  $R_2 = \text{H}$  ● II = Epiafzelechin ( $R = \text{H}$ ) und Epiafzelechin-3-gallat ( $R = \text{Galloyl}$ ) ● III = Gallussäuremonomethylether,  $R_1 = \text{Me}$ ,  $R_2 = \text{H}$  und  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{Me}$  ● IV = Theasinensin-A,  $\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{O}_{22}$  ● V = PA Epigallocatechin-(4-8)-epicatechin-3-gallat ● VI = Assamicain-A und -B (sind epimer an  $\alpha\text{-C}$ ) ● VII = Oolonghomobisflavan-A,  $\text{C}_{45}\text{H}_{36}\text{O}_{22}$ , aus Oolong Tee ● VIII = A-Typ PD aus Oolong Tee: 3'-Gallat von PD-A2,  $\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{O}_{18}$  ● IX = Camelliin-B,  $\text{C}_{75}\text{H}_{52}\text{O}_{48}$ , durch zwei Valoneasäurereste verknüpft, dimeres makrozyklisches Ellagitannin aus Blütenknospen von *Camellia japonica*

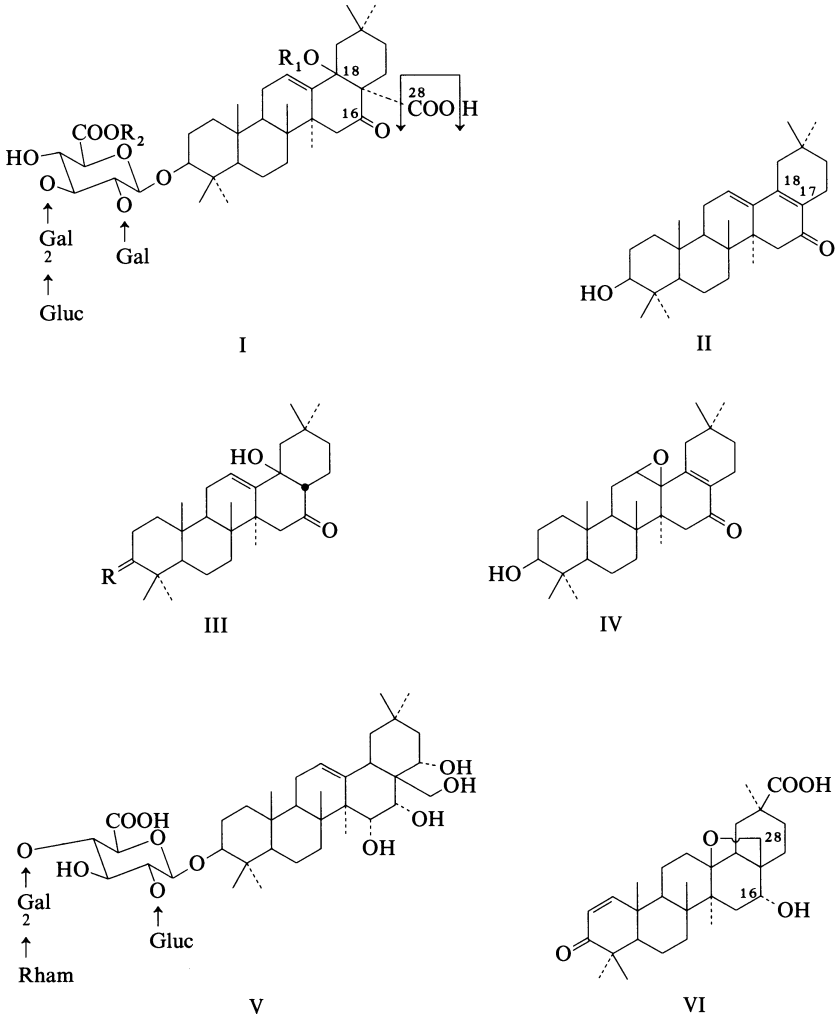


Abb. 511. Einige Saponine und Triterpene der *Theaceae* und *Theophrastaceae*

*Theaceae*: I = Camellidin-I,  $C_{55}H_{86}O_{25}$ , mit  $R_1 = \text{COME}$  und  $R_2 = \text{H}$ , und Camellidin-II,  $C_{53}H_{84}O_{24}$ , mit  $R_1 = R_2 = \text{H}$  und Antifeedant-Faktor mit  $R_1 = \text{H}$  und  $R_2 = \text{Na}^+$  oder  $\text{K}^+$   
 ● II = 28-Noroleadienolon Maragenin-II,  $C_{29}H_{44}O_2$  ● III = Camellenodiol,  $C_{29}H_{46}O_3$ , das Sapogenin von Camellidin-II ( $R = \beta\text{OH}$ ,  $\alpha\text{H}$ ) und Camelledionol,  $C_{29}H_{44}O_3$  ( $R = \text{O}$ )  
 ● IV = Maragenin-II-12,13-epoxid aus Blüten von *Camellia japonica* ● V = Desacylbonin-saponin-A aus *Schima mertensiana*

*Theophrastaceae*: VI = Jacquinonsäure,  $C_{30}H_{44}O_5$

N.B.: Das Genin von I ist ein 28-Noroleanenderivat; II ist mutmaßlich ein Artefakt (entsteht bei saurer Hydrolyse von I). Camellidin-III ist der Methylester ( $R_2 = \text{Me}$ ) von Camellidin-II (24).

(25) H. ITOKAWA et al., *Phytochemistry* 20, 2539 (1981). ● (26) H. NAKAJIMA et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 104, 157 (1984). ● (27) I. N. SOKOLSKII et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1975, 102: Als Desacylsapogenine Barringtonenol-C, Dihydropriverogenin-A, Theasapogenol-A und Camelliagenine nachgewiesen. ● (28) K. SAKATA et al., *Agric. Biol. Chem.* 50, 1919 (1986). ● (29) *Eid.*, *ibid.* 51, 1737 (1987); 53, 2539, 2975 (1989). ● (30) Z.-K. LIN et al., *Acta Bot. Sinica* 24, 440 (1982): Abstract auf S. 450. ● (31) T. YAMANISHI et al., *Agric. Biol. Chem.* 36, 1153 (1972): U. a. Nonanol, Nonal, Terpinolen,  $\alpha$ -Terpinylacetat, Nerylacetat und Hexenylbutyrat und -capronat. ● (32) T. SUZUKI, *ibid.* 49, 2803 (1985). ● (33) T. SUZUKI and G. R. WALLER, *Allelopathy due to purine alkaloids in tea seeds during germination*, *Plant and Soil* 98, 131–136 (1987). ● (34) N. MORITA et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 94, 872 (1974). ● (35) H. K. DESAI et al., *Indian J. Chem.* 14B, 474 (1976). ● (36) A. INADA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 37, 2819 (1989). ● (37) N. TERAHARA et al., *Phytochemistry* 27, 3701 (1988). ● (38) H. K. DESAI et al., *Indian J. Chem.* 11, 840 (1973). ● (39) I. KITAGAWA et al., *Phytochemistry* 14, 314 (1975); *Chem. Pharm. Bull.* 24, 1260 (1976). ● (40) R. S. CHANDEL and R. P. RASTOGI, *Indian J. Chem.* 19B, 283 (1980). ● (41) T. A. RAO et al., *On foliar sclereids in Asteropeia*, *Current Sci.* 53, 45–48 (1984): Untersucht Blätter von *A. amblyocarpa*, *densiflora*, *micraster*, *multiflora* und *rhopaloides*. ● (42) B. J. H. TER WELLE, *Silica grains in woody plants of the Neotropics, especially Surinam*, S. 107–142 in: P. BAAS et al. (eds), *Wood structure in biological and technological research*, Leiden Botanical Series No. 3, Leiden Univ. Press 1976.

### Nachtrag (Juli 1990)

*Thea* – Epigallocatechingallat ist das die Agglomeration von Thrombozyten hemmende Prinzip von Tee-Aufgüssen: Y. SAGESAKA-MITANE et al., *Platelet aggregation inhibition in hot water extract of green tea*, *Chem. Pharm. Bull.* 38, 790 (1990). In grünen Tee-Blättern wurden  $\beta$ -Glucoside oder  $\beta$ -Glykoside von 3-Hexenol, Linalooloxid, Linalool, Methylsalicylat, Geraniol, Benzylalkohol und 2-Phenylethanol nachgewiesen: M. YANO et al., *Agric. Biol. Chem.* 54, 1023 (1990).

*Bonnetia*: Noch stets Genus *incertae sedis*. Vgl. dazu Bd. VIII, 532. Inzwischen wurde eine zweite Art, *B. dinzii*, auf Vorkommen von für die *Guttiferae* charakteristischen Sekundärstoffen geprüft; ihr Holz lieferte PS, Betulinsäure und Sakuranetin und ihre Rinde zusätzlich Euxanthon, 1,7-Dihydroxy-8-methoxyxanthon, annähernd 0,1% 1,6-Dihydroxy-7,8-dimethoxyxanthon, 1,3-Dihydroxy-2,5-dimethoxyxanthon und 1,3,5-Trihydroxy-2-methoxyxanthon; Bildung und Speicherung von Betulinsäure und Xanthonen sprechen zugunsten von Verwandtschaft der Gattung mit den *Kielmeyeroideae*: W. G. DE OLIVEIRA et al., *Phytochemistry* 29, 1893 (1990).

Vide auch Nachtrag *Trapaceae*.

### Theophrastaceae (Bd. VI, S. 506–508)

Blätter von *Jacquinia pungens* enthalten Jacquinonsäure (Abb. 511); sie soll eine gewisse Bedeutung als Schutzstoff gegen Blattschneiderameisen haben: A. L. OKUNADE and D. F. WIEMER, *Phytochemistry* 24, 1203 (1985). Markstrahlzellen von *Clavija lancifolia* und *parviflora* enthalten je einen, in der Regel rundlichen, Kieselskörper (B. J. H. TER WELLE, Ref. [42] sub *Theaceae*).



**Thymelaeaceae** (Bd. VI, S. 508–518, 759, 790; Bd. VIII, S. 145)

Wegen der giftigen, z. T. stark irritierend wirkenden Diterpene (vgl. Bd. VI, S. 513; Bd. VIII, S. 444) in den vergangenen Jahren intensiv bearbeitete Familie. Auch die Cumarine und Flavonoide erweckten großes Interesse. Es muß weitgehend auf Übersichtsberichte neueren Datums zurückgegriffen werden:

ALLE SEKUNDÄRSTOFF-TYPEN (1–3)

IRRITIERENDE DITERPENE (1, 2; 4–6)

MONO-, SESQUI- UND TRITERPENE (1, 2)

CUMARINE UND BICUMARINE (1, 2; 7–9)

FLAVONOIDE, ANTHOCYANE UND PROANTHOCYANIDINE (1, 2, 10, 11)

FETTE SAMENÖLE: Halphenpositive Samenöle bei *Pimelea decora* und *linifolia* vide Bd. VIII, S. 145. Hohe Öl- und Proteingehalte in Samenkernen von *Daphne mezereum* und *D. odora* (vgl. JONES-EARLE und BARCLAY-EARLE, l. c. Bd. VII, S. 17, 18).

Ergebnisse neuer phytochemischer Arbeiten (vgl. Abb. 512–514) sollen nach Gattungen geordnet besprochen werden. Taxonomisch interessant sind die Cumarine, die Cumarin-Di- und -Trimere mit C–C-Bindungen oder mit Etherbrücken oder mit Dibenzofuranstruktur (viele Genera), die Cumarinlignane (*Aquilaria*, *Daphne*), die irritierenden und z. T. sehr toxischen (u. a. ichtyotoxische und zytotoxische Wirkungen) Diterpenester der Tiglan-, Daphnan- und  $\alpha$ -Alkyldaphnan-Reihen (viele Genera). Bei den Thymelaeaceen überwiegen Toxine der Daphnan- und Alkyldaphnan-Reihen; typische Euphorbiaceengifte (Tiglanderivate), wie beispielsweise das mancinellinähnliche Subtoxin B aus *Pimelea simplex*, fehlen aber keineswegs. Die Vielförmigkeit des Flavonoidstoffwechsels (Flavone, Flavonole, Flavanone, C-Glykoflavone, Biflavonoide) fällt auf. Speziell erwähnenswert sind Vorkommen von O-arnen und von methylierten, lipophilen Flavonen (Flavon, Monohydroxyflavone; Mono- und Dimethylether von Tri- bis Pentahydroxyflavonen) und von verschiedenen Typen von biflavonoiden Verbindungen. Die ursprünglich als Gymnospermenmerkmal aufgefaßten Biflavonoide haben heute als chemisches Tendenzmerkmal der grünen Landpflanzen zu gelten; selbst von den Bryophyten sind gegenwärtig außer dem 5',8''-Biluteolin-Typ (Bd. VII, S. 384) auch Amentoflavon- und Robustaflavon-Derivate bekannt (98). Auch Lignane scheinen in der Familie allgemein verbreitet zu sein; zu ihnen rechnen vielleicht auch die 1,5-Diarylpentane vom Typus des Torviscols (= Daphneolon) (*Daphne*, *Thymelaea*), welche durch PANIZO et al. (33) als Norlignane aufgefaßt wurden.

*Aquilaria* – Die meisten Arbeiten waren der Analyse des Riechholzes von *A. agallocha* und *A. malaccensis* (sind nach vielen modernen Autoren conspezifisch; dürften jedoch zum mindesten geographische Rassen einer weiträumigen Art sein) gewidmet. Nur kranke, alte Bäume liefern die zum Räuchern und zur Fabrikation von Parfum („Attar“) und Riechstäbchen geeigneten harz- und ölreichen braunen bis schwarzen, verharzten Kernholzstücke, welche in den Produktionszentren und Handelshäfen (z. B. Singapore, Hongkong) nach Farbe und Geruchsqualitäten sortiert und preislich eingestuft werden. Hauptproduzenten von solchem Agarholz (in Japan auch „Agalwood“ genannt) sind Indien und Pakistan (*A. agallocha*), Indonesien (*A. malaccensis*) und Indochina (*A. crassna* Pierre); die Frage, ob die

erwähnten Sippen tatsächlich Artrang verdienen, möchte ich offen lassen. Die Zahl der für *Aquilaria*-Riechholz neben „Agar“ verwendeten Namen ist sehr groß; einige in der Literatur öfters auftauchende sollen erwähnt werden: „Aloewood“, „Eaglewood“, „Bois d'Aigle“, „Bois d'Aloès“, „Adlerholz“, „Aloeholz“, „Jinkoh“ (Japan), „Kanankoh“ (Japan), „Gaharu“ (Malaysia), „Agaru“ (Indien, Pakistan), „Crassna“ oder „Krassna“ (Kambodscha) und „Kyara“ oder „Kynam“ (Vietnam). Die Qualität der verhandelten Agarhölzer ist sehr unterschiedlich; sie hängt möglicherweise von den holzliefernden Taxa (17, 19) und sicher weitgehend vom Baumalter und dem Stadium der pathologischen Kernholzbildung ab; je mehr Harz und aromatisches Öl im kranken Holz vorhanden sind, desto wertvoller ist es. Vielleicht haben auch die die Agarholzbildung induzierenden, pathogenen Pilze Einfluß auf die Agarholzqualität; in Pakistan wurde *Cytosphaera mangiferae* als ein Agarholzbildung induzierender Pilz identifiziert (12). Da die Bestandteile des Agarholzes einen pathologischen Ursprung haben, sind sie als taxonomische Merkmale schwierig zu verwerten; man kann sie etwa mit den Phytoalexinen vergleichen, welche einerseits taxoncharakteristische Züge aufweisen, andererseits aber auch die weite bis allgemeine Verbreitung von vielen Sektoren des Sekundärstoffwechsels illustrieren; unter Streß werden manche Stoffe gebildet und gespeichert, welche normalerweise nicht in den betreffenden Geweben eines Taxons in nachweisbaren Mengen vorhanden sind. Bezüglich Abstammung, Gewinnung, Handelsqualitäten, Verwendung und Bestandteile von Agarholz vgl. Bd. VI, S. 514 und Ref. (13–17) und Abb. 512. Die Sesquiterpenfraktionen von Aloehölzern (18, 19) und die erst beim Erwärmen oder bei Verseifung Riechstoffe (Benzaldehyd, *p*-Methoxybenzaldehyd, Dihydrozimtsäure, Benzylacetone u. a.) liefernden 2-(2-Phenylethyl)chromone und 2-(2-Phenylethyl)-5,6,7,8-tetrahydrochromone (17, 20–25) wurden intensiv untersucht; mutmaßlich bestehen Beziehungen zwischen der Zusammensetzung dieser Harzbestandteile und der botanischen und geographischen Herkunft der Agarhölzer; zur endgültigen Abklärung der Verhältnisse bedarf es aber noch vieler Arbeit. Gesunde Stämme von *A. agallocha* von Indien lieferten Agarol (sensu PANT und RASTOGI = 8βH-Dihydrogmelofuran), Gmelofuran (26, 28) und Aquillochin (= Cleomiscosin-C [27]); aus in Thailand gesammelter Rinde von *A. malaccensis* wurden ein aromatisches Triglycerid und der 12-Ester von Phorbol-13-acetat mit *n*-Deca-2,4,6-triensäure isoliert (28).

*Daphne* – PS, Saccharose, Daphnetin-7-glucosid (= Daphnin) und Daphnetin-8-glucosid aus Ganzpflanzen von *D. acuminata* (29). ● Aus getrockneten Blüten von *D. genkwa* PS, Benzoesäure, Ap, Genkwanin, Daphnanderivat Genkwadaphnin, C<sub>34</sub>H<sub>54</sub>O<sub>10</sub> ([30]: Ist 12-Benzoyloxydaphnetoxin [Formel Bd. VI, S. 513]), und Lu und Lu-7-methylether (31); aus Wurzeln Umbelliferon, Daphnoretin, Syringin, Yuenk(w)anin und neues Spirobiflavonoid Genkwanol-A (31 a). ● Aus beblätterten Zweigen von *D. gnidoides* Ap- und Lu-7-gluc, Lu-4'-gluc, Isovitexin, Vicenin-2, Q-3-gluc, β-Amyrin, PS, Daphnetoxin und 7 Cumarine, worunter Acetylbambiferon und Demethyl-daphnoretin (32). ● Aus Wurzeln von *D. gnidium* (Spanisch = „Torvisco“) PS, Hexacosanol, Daphnoretin und das 1,5-diphenylpentanoide Norneolignan Torviscol (33), und 0,1% 5-Primverosylgenkwanin (34). ● Daphnanderivat Mezerein aus Samen von *D. mezereum* (35), aus ihren Blättern

Diosmin (36), und aus ihren beblätterten Zweigen Saccharose, PS, Daphnetin-7- und -8-glucosid, Daphnosid und ein nichtidentifiziertes Flavonoid,  $C_{15}H_{12}O_5$  (37). ● Blüten von *D. odora* lieferten einen komplexen Hexanextrakt mit Alkanen, Estern, Aldehyden, worunter Farnesal, Ketonen, Alkoholen, worunter Linalool, Citronellol und Farnesol, Phenolen, Säuren u. a. (38), und aus Wurzeln wurde das Norneolignan Daphneolon ([39]: Ist identisch mit Torviscol) erhalten; Wurzeln und Rinde lieferten die biflavonoiden Daphnodorine-A bis -D, die Cumarine Umbelliferon, Daphnetin, Daphnoretin und das Cumarinolignan Daphneticin (40). ● Beblätterte Zweige von *D. oleoides* lieferten Daphnetin, Tectochrysin und die Lignane Sesamin und Pinoresinol (41). ● Daphnetin und sein 8-Glucosid aus Wurzeln (42) und PS, Daphnetin, Genkwanin, Taraxeron, Taraxerol und sein Acetat, und Taraxerensäure,  $C_{30}H_{48}O_2$ , aus oberirdischen Teilen (43) von *D. papyracea*. ● Oberirdische Teile von *D. sericea* lieferten PS, Daphnin, Daphnoretin, Ap und sein 7-Gluc, Lu-7-methylether, die 5-Glucoside von Lu-7-methylether und Lu-7,3'-dimethylether und Isovitexin (44). ● Daphnin,  $\alpha$ -Amyrin, Uvaol und *n*-Nonacosan aus Ganzpflanzen von *D. stapfii* (45). ● Wurzeln + Stämmchen von *D. tangutica* lieferten die Lignane Dihydrosesamin, Pinoresinol, Syringaresinol, Lariciresinol, die Cumarine Daphnetin-8-methylether, Daphnetin und Daphnoretin, das Cumarinolignan Daphneticin, Daphneolon und das Daphnanderivat Gniditrin (46).

*Daphnopsis* – Irritierende Daphnan- und Tiglanester aus Wurzeln von *D. racemosa* (47). Blätter von *D. sellowiana* lieferten Daphnoretin, Dicumol,  $C_{18}H_{10}O_6$  (= 8,6'-Bi-umbelliferon), und 2'-Hydroxyflavon,  $C_{15}H_{10}O_3$  (48).

*Diarthron* – Daphnanorthoester Excoecariatoxin und Simplexin, die Daphnanmonoester Vesiculosin und Isovesiculosin und Daphnoretin aus Samen von *D. vesiculosum* (49).

*Edgeworthia* – Wurzeln + Stamm von *E. chrysantha* lieferten die Cumarine Umbelliferon und Limettin und die Bicumarine Daphnoretin, Edgeworin, die Bicumaringlykoside Edgeworosid-A bis -C und Rutarensin, das in 6''-Stellung durch 3-Hydroxy-3-methylglutarsäure acylierte Daphnorin (50). Stammrinde von *E. gardneri* (= *E. tomentosa*) lieferte die Bicumarine Daphnoretin, Edgeworthin, Daphnoretin-7-acetat und zwei neue 4-Methylcumarine (51).

*Enkleia* – Daphnoretin und die prenylierten Cumarine Clausarin und Nordentatin aus Wurzeln von *E. siamensis* (52).

*Gnidia* – Daphnanorthoester Gnidiglaucin (= 12 $\beta$ -Acetoxysimplexin) aus *G. glauca* (ex Ref. [69]). Im Tschad gesammelte Wurzeln von *G. kraussiana* lieferten die Daphnanorthoester Gnidilatin, Gnidilatidin, Kraussianin, Excoecariatoxin und Pimelea Faktor-P2 (53). Gnidicumarin, ein bibenzofuranoides Bicumarin aus Wurzeln von *G. lamprantha* von Kenya (54). Bibenzylbutyrolactonoides Lignan Gnidifolin (55) und Furanosesquiterpendion Gnididion aus Stammholz und -rinde von *G. latifolia* von Kenya (56).

*Gyrinops* – 1–20 ppm Wallenon (Tirucallan-Typ  $C_{32}$ -Triterpen), Cucurbitacin-I und Mangiferin aus Blättern, und 0,2–80 ppm Friedelin, Friedelan-3 $\beta$ -ol und sein Acetat, Ap-7,4'-dimethylether, Lu-7,3',4'-trimethylether, Syringaresinol, 2,6-Dimethoxybenzochinon, Velutin, Pilloin, Genkwanin und Cucurbitacin-I aus Zweigen von *G. walla* (57).

*Lasiosiphon* – In *L. eriocephalus* wurden keine toxischen Daphnan- und Tiglan-ester beobachtet (58); bibenzofuranoide Bicumarine (Lasioerin, Eriocephalosid), Bicumarine mit Etherbrücke (Lasiocephalin) und das 6,7,8-Trihydroxycumarin-7-glucosid Eriosid wurden isoliert (58, 59).

*Ovidia* – Weitere Flavone aus *O. pillo-pillo* isoliert (60). Daphnetin und sein 8-Glucosid, Ap-4',7-dimethylether, Lu-4',7-dimethylether (Pilloin) und 5-Xylosylglucoside (Primveroside?) von Ap-7-methylether und Ap-4',7-dimethylether aus *O. andina* (61).

*Passerina* – Lignane Syringaresinol und Nortrachelogenin aus Zweigen der südafrikanischen *P. vulgaris* (Ausbeuten < 1 ppm [62]).

*Peddiea* – Toxische Daphnanorthoester aus *P. africana* und *volkensii* (63), und Umbelliferon, Daphnoretin und 2,6-Dimethoxybenzochinon aus Wurzeln von *P. fischeri* (64).

*Pimelea* – Schwer toxische, antineoplastische und piscizide Daphnan- und Tiglan-Ester aus *P. ligustrina* (65, 66), *linifolia* (65, 66), *prostrata* (66–68), *simplex* (65, 67–70) und *trichostachya* (69). Flavon und Mono-, Di- und Trihydroxy(methoxy)-flavone aus *P. decora* und *simplex* (71).

*Stellera* – In China gesammelte Wurzeln von *S. chamaejasme* lieferten die pisciziden Diterpene Huratoxin, Subtoxin-A, Simplexin und Pimelea Faktor-P2 (72), die pisciziden Lignane Pinoresinol und Lirioresinol-B, sowie ein weiteres Lignan, das Matairesinol (73), und eine Reihe von 3,3''-Bisnaringenininen, die stereoisomeren Chamaejasmine, Isochamaejasmine und Neochamaejasmine (74), und ihre Dimethylether Chamaejasmenin-A und -B, C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>O<sub>10</sub>, und einen Trimethylether, das Chamaejasmenin-C, C<sub>33</sub>H<sub>28</sub>O<sub>10</sub> (75), sowie ein Chamaejasmin-Umlagerungsprodukt, das Chamaechromon (76); aus russischen Pflanzen von *S. chamaejasme* wurden die Furocumarine Sphondin, Pimpinellin, Isobergapten und Isopimpinellin isoliert (77), und aus Wurzeln wurde Dihydrokaempferol erhalten (77a).

*Synaptolepis*: Aus Wurzeln der ostafrikanischen *S. kirkii* und der westafrikanischen *S. retusa* wurden je 8–11 Daphnan-Derivate (Ester, Orthoester, 1 $\alpha$ -Alkyldaphnane) isoliert; sie sind auf 5 $\beta$ -Hydroxyresiniferonol-6 $\alpha$ ,7 $\alpha$ -oxid und dessen 12 $\beta$ -Hydroxyderivat basiert (78).

*Thymelaea* – Beblätterte Zweige von *Th. hirsuta* lieferten die Cumarine Umbelliferon, Aesculetin, Scopoletin, Daphnetin und Daphnin, die Bicumarine Daphnoretin und Daphnorin (79), das Glykoflavon Vicenin-2 (79a), zwei Ester von 5,12-Dihydroxy-6,7-epoxy-resiniferonol-9,13,14-orthobenzoat (80), Phytol,  $\beta$ -Amyrin, Lupeol, Betulin, Erythrodiol, Lanosterol und PS (81). Beblätterte Zweige von *Th. tartonraira* enthielten Genkwanin-5-primverosid, Orientin, Isoorientin, Vitecin, Vicenin-2, Kaempferol und Daphnoretin (82).

*Wikstroemia* – Blätter von *W. chamaedaphne* enthielten Alkane, 29-Hydroxynonacosan-3-on, Chrysoeriol-4'-gluc, K-3-gluc, Isoquercitrin und Orientin (83). Stammrinde und -holz von *W. elliptica* von Hawaii lieferten Umbelliferon, Daphnoretin und die zytotoxischen Lignane Syringaresinol, Lariciresinol und 5'-Methoxylariciresinol (84). *W. foetida* und *W. wu-ursi* lieferten das zytotoxische Lignan Wikstromol, sowie Pinoresinol, Syringaresinol und Daphnoretin (85). Oberirdische Teile von *W. indica* von Taiwan enthielten Daphnoretin, Wikstromol (86, 87),

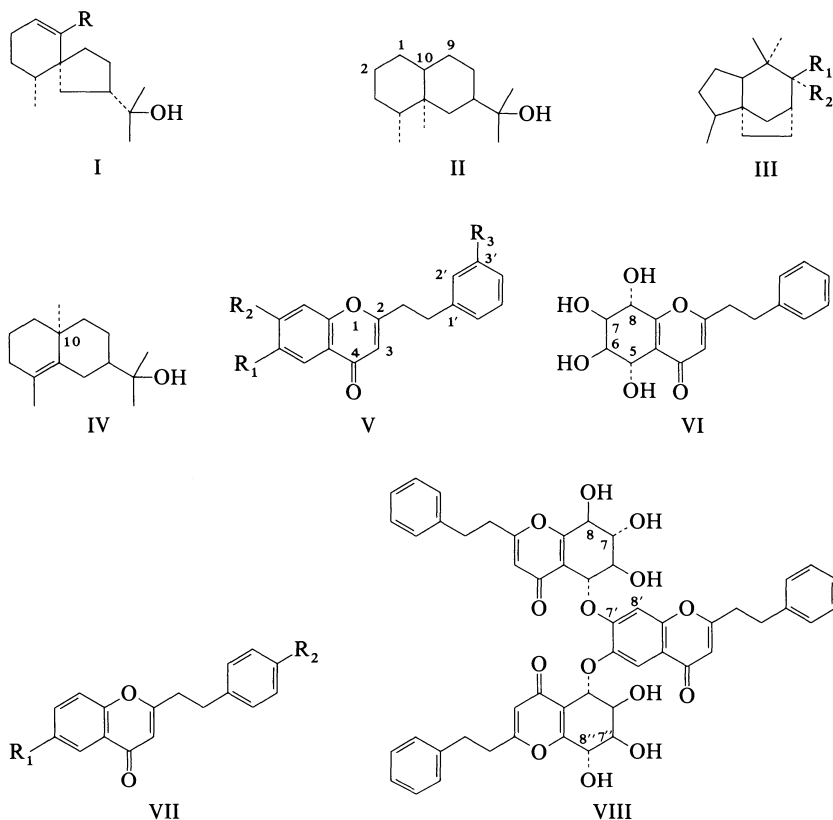


Abb. 512. Einige Inhaltsstoffe von Agarholz (nach Pilzinfektion gebildetes, verharztes Kernholz von *Aquilaria*-Taxa), *Thymelaeaceae*

I = Agarospirol (R = Me) und Oxoagarospirol (R = CHO) ● II = Kusunol ( $\Delta^1$  [10]) und Jinkoh-eremol ( $\Delta^9$  [10]) ● III = Jinkohol (R<sub>1</sub> = OH, R<sub>2</sub> = Me) und Jinkohol-II (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>OH) ● IV = 10-Epi- $\gamma$ -eudesmol ● V = 2-(2-Phenylethyl)chromone aus Agarholz von Borneo:

Stoff	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
AH3	OH	H	H
AH4	OMe	H	H
AH5	OMe	H	OMe
AH6	OMe	OMe	H

VI = 5,6,7,8-Tetrahydrophenylethylchromon-Derivat Agarotretol (AH1), C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, und Isomere, z. B. AH2 (Isoagarotretol) und AH16 ● VII = 2-(2-Phenylethyl)chromone aus Agarholz aus Vietnam (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H; R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = OMe; R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = OMe) ● VIII = Phenylethylchromon-Trimere AH19a und AH19b (Epimer in Stellungen 8,7 und 8'',7'')

I–IV = Sesquiterpene aus Agarhölzern

I = Spirovetivan-Typ

II = Nootkatan(= Ereman)-Typ

III = Prezizan-Typ

IV = Eudesman-Typ (hierher auch Agarol und Agarofurane: Bd. VI, S. 515)

Tricin und K-3-gluc (87), und Wurzeln lieferten (+)-Arctigenin (88). Holzige Zweige von *W. monticola* von Hawaii enthielten Wikstroemin-A bis -D, Huratoxin und Excoecariatoxin, alles Orthoester der Daphnan-reihe (89). Frische Wurzeln von *W. sikokiana* lieferten Sikokianin-A und -B,  $C_{31}H_{24}O_{10}$ , zwei epimere Monomethylether von Neochamaejasmin (90), Chamaejasminin-B und (-)-erythro-1,5-Diphenylpentan-1,3-diol (91), Syringin und Glucoconiferin (= Coniferinosid) und Glucosyringin (= Syringinosid) (92). *W. viridiflora* (= *W. indica* var. *viridiflora*) lieferte Arctigenin, Matairesinol, Pinoresinol und Wikstromol (93), Daphnoretin und das neue Tricumarin Wikstrosin,  $C_{27}H_{14}O_9$  (94).

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Diterpenester der Daphnan- und Tiglanreihe, mono-, di- und trimere Cumarine und Lignane sind in der Familie weitverbreitet. Ebenso fällt die Vielseitigkeit der Flavonoid- und Triterpenführung auf. Gesamthaft erinnert die Familie im Sekundärstoffwechsel stark an die Euphorbiaceen, obwohl ihr Gallo- und Ellagitannine zu fehlen scheinen. Aus taxonomischer Sicht interessieren möglicherweise ebenfalls das Vorkommen des bei Pflanzen eher seltenen Lanosterins und von Cucurbitacinen; ersteres ist auch aus Euphorbiaceenmilchsäften bekannt und für letztere vgl. Abb. 287 (Bd. VIII, S. 104).

Der Besprechung der Verwandtschaftsverhältnisse in Bd. VI, S. 517–518, soll beigefügt werden, daß auch DAHLGREN (1983) die Euphorbiaceen zu den MALVIFLORAE (mit Malvales, Urticales, Euphorbiales, Thymelaeales, Rhamnales und Elaeagnales) rechnet. CRONQUIST (1981) andererseits reiht die Thymelaeaceen den *Myrtales* in der Unterklasse *Rosidae* ein: Interpretation der Blütenröhre als Hypanthium und allgemeines Vorkommen von intraxylärem Phloem spielen bei dieser Klassifikation eine wichtige Rolle. Man sollte aber nicht vergessen, daß intraxyläres Phloem den Euphorbiaceen keineswegs fehlt, und daß die Blütenröhre auch anders interpretiert werden kann (vgl. Syllabus). Auch die in der Familie häufigen Mesophyllklereiden (95) kommen sowohl bei Vertretern der *Myrtales* als bei solchen der Euphorbiales vor. In den faserreichen Rinden (Tau- und Papier-Fabrikation!; vgl. dazu auch [2, 96]) erinnert die Familie am ehesten an die *Malvaceae* und *Urticaceae*. Molekularbiologische Daten sprechen im Gegensatz zu den Merkmalen des Sekundärstoffwechsels zugunsten von Verwandtschaft der Thymelaeaceen mit den *Myrtales*; Ähnlichkeiten mit den Euphorbiales waren mit den verwendeten Methoden nicht nachweisbar (97). Die Zukunft wird offenbaren, welches Gebiet der modernen systematischen Forschung für die Thymelaeaceen die überzeugendsten Verwandtschaftsindikatoren liefert.

Bei der taxonomischen Beurteilung der bisher aus der Familie bekannt gewordenen Sekundärstoffe sollte nicht übersehen werden, daß viele Verbindungen (z. B. Cucurbitacin-I, gewisse Lignane, Cumarine und Flavonoide) aus zytotoxischen Fraktionen der untersuchten Pflanzen erhalten wurden; dabei wurden große Materialmengen extrahiert; aus den toxischen Fraktionen konnten darum auch nur spurenweise vorhandene Metaboliten rein isoliert und strukturell geklärt werden.

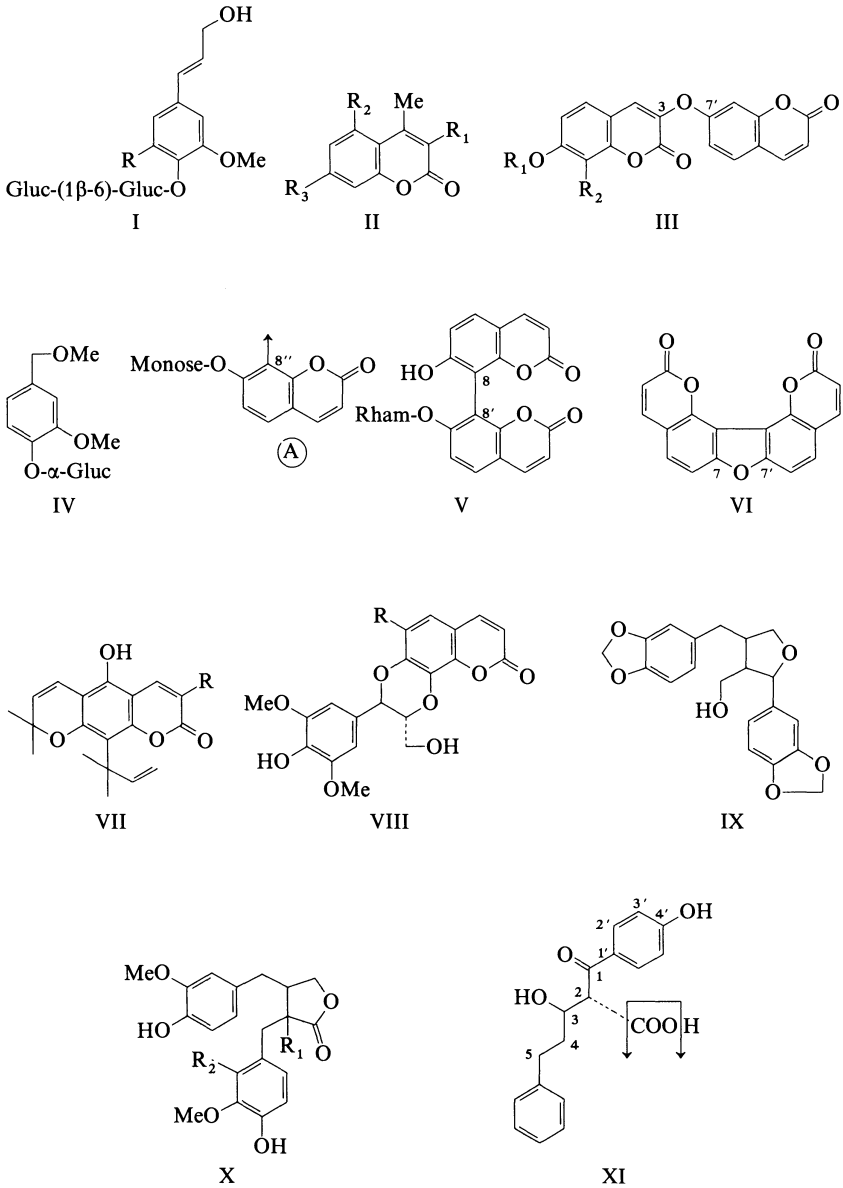
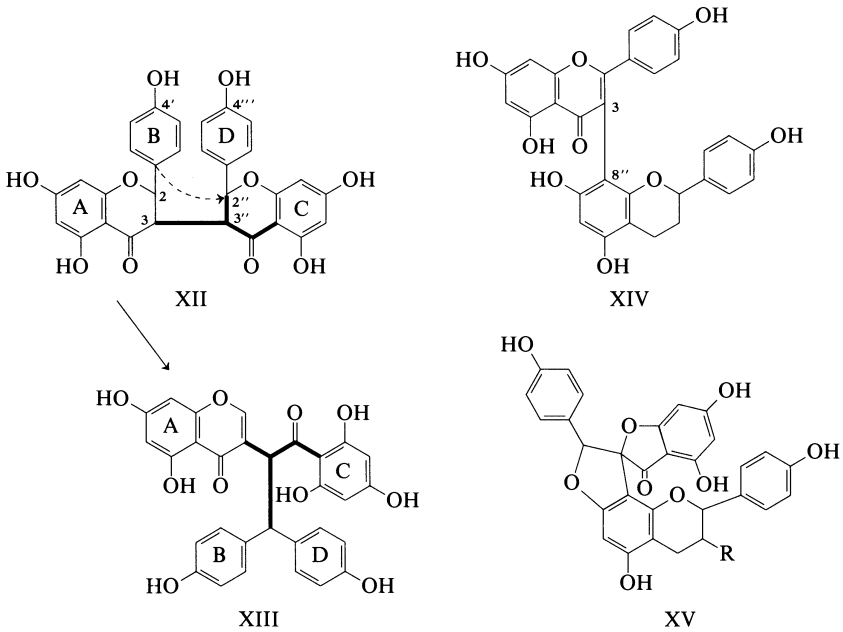


Abb. 513. Einige phenolische Inhaltstoffe der *Thymelaeaceae*: Phenylpropane, Cumarine, Lignane und Biflavonoide

I = Coniferinosid (= Coniferylalkoholgentiobiosid = Glucoconiferin,  $\text{R} = \text{H}$ ) und Syringinosid (= Sinapylalkoholgentiobiosid = Glucosyringin,  $\text{R} = \text{OMe}$ ) aus *Wikstroemia sikkiana* • II = *Edgeworthia gardneri*-Cumarin-A,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_3$  ( $\text{R}_1 = \text{Me}$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ ,  $\text{R}_3 = \text{OC}_2\text{H}_5$ )



und -B,  $C_{11}H_{10}O_3$  ( $R_1 = R_3 = H, R_2 = OMe$ ) ● III = *Edgeworthia chrysantha*-Cumarine Edgeworin ( $R_1 = R_2 = H$ ), Rutarensin ( $R_1 =$  in 6-Stellung durch 3-Hydroxy-3-methylglutarsäure acylierter Glucopyranosyl-Rest,  $R_2 = H$ ) und Umbelliferon-Trimere Edgeworosid-A ( $R_1 = H, R_2 = A$  mit Rhamnosyl als Monose) und -B ( $R_1 = H, R_2 = A$  mit Apiosyl als Monose) ● IV = Daphnosid,  $C_{15}H_{22}O_8$ , aus *Daphne mezereum*: Strukturvorschlag [37]; Name unglücklich gewählt, da leicht mit Daphnin (französisch daphnoside) zu verwechseln ● V = Edgeworosid-C,  $C_{24}H_{26}O_{10}$  ● VI = Gnidicumarin,  $C_{18}H_8O_5$ , aus *Gnidia lamprantha* ● VII = Prenylierte Cumarine Nordentatin ( $R = H$ ) und Clausarin ( $R = -C[Me]_2-CH=CH_2$ ) aus *Enkleia siamensis* ● VIII = Aquillochin,  $C_{21}H_{20}O_9$  ( $R = OMe$ ), aus *Aquilaria agallocha* und Daphneticin,  $C_{20}H_{18}O_8$  ( $R = H$ ), aus *Daphne*-Arten ● IX = Dihydrosesamin,  $C_{20}H_{20}O_6$ , aus *Daphne tangutica* ● X = Wikstromol,  $C_{20}H_{22}O_7$  ( $R_1 = OH, R_2 = H$ ), aus *Wikstroemia*-Arten, Matairesinol,  $C_{20}H_{22}O_6$  ( $R_1 = R_2 = H$ ), aus *Stellera chamaejasme*, und Gnidifolin,  $C_{20}H_{22}O_7$  ( $R_1 = H, R_2 = OH$ ), aus *Gnidia latifolia* ● XI = Torviscol,  $C_{17}H_{18}O_3$ , aus *Daphne gnidium* (= Daphneol aus *Daphne odora*): Mögliche Biogenese aus zwei  $C_6-C_3$ -Bausteinen angedeutet ● XII = Chamaejasmine, Isochamaejasmine und Neochamaejasmine, stereoisomere 3,3'-Bisnaringene  $C_{30}H_{22}O_{10}$ ; die Chamaejasmine sind Dimethylether ( $C-4', -4''$ ) oder Trimethylether ( $C-7, -4', -4''$ ) ● XIII = Chamaechromon,  $C_{30}H_{22}O_{10}$  ● XIV = Daphnorin-A,  $C_{30}H_{22}O_9$  ● XV = Daphnorin-C,  $C_{30}H_{22}O_9$  ( $R = H$ ), und Genkwanol-A,  $C_{30}H_{22}O_{10}$  ( $R = OH$ ), zwei Spirobiflavonoide.

Die Cumarine Clausarin, Nordentatin und Rutarensin waren bereits aus Rutaceen bekannt; gleiches gilt für die Furocumarine aus *Stellera chamaejasme*

X: Wikstromol ist das Enantiomer des Nortrachelogenins aus der Apocynaceae *Trachelospermum asiaticum*

XI kommt in *Wikstroemia sikokiana* auch als 1-Dihydro-4'-desoxy-derivat vor, welches mit dem Diphenylpentan-II (Bd. VI, S. 220) aus *Flindersia laeviscarpa* identisch ist.

XII und XIII aus *Stellera chamaejasme*

XIV und XV aus *Daphne*-Arten



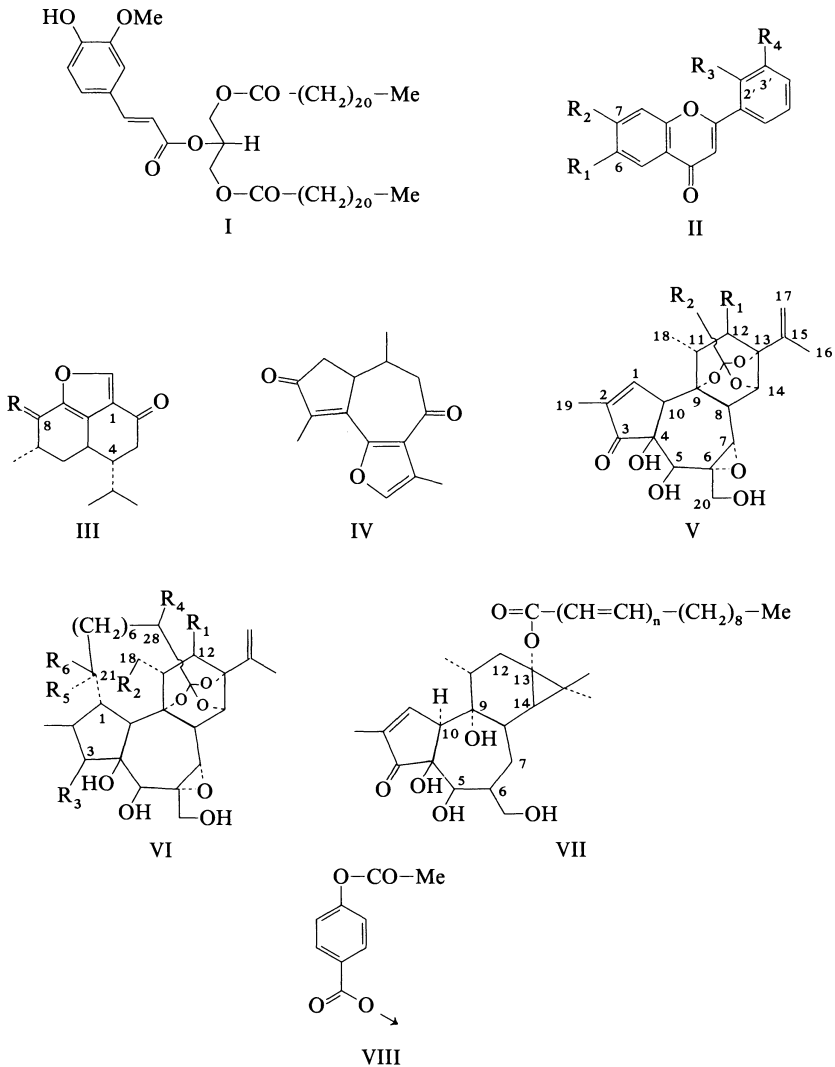


Abb. 514. Einige Triglyceride, lipophile Flavone und terpenoide Inhaltstoffe der *Thymelaeaceae*

I = Aromatisches Triglycerid aus Rinde von *Aquilaria malaccensis* • II = *Pimelea*-Flavone:  $R_1-R_4 = H$  (Flavon),  $R_1 = OMe$ ,  $R_2$  bis  $R_4 = H$  (6-Methoxyflavon),  $R_2 = OMe$ ,  $R_1 = R_3 = R_4 = H$  (7-Methoxyflavon),  $R_3 = OMe$ ,  $R_1 = R_2 = R_4 = H$  (2'-Methoxyflavon [auch aus *Daphnopsis sellowiana* bekannt]),  $R_4 = OMe$ ,  $R_1$  bis  $R_3 = H$  (3'-Methoxyflavon) • III = Gmelofuran ( $R = O$ ),  $C_{15}H_{18}O_5$ , und 8 $\beta$ H-Dihydrogmelofuran (= Agarol sensu PANT-RASTOGI;  $R = \alpha OH, \beta H$ ),  $C_{15}H_{20}O_5$  • IV = Furanoguaianolide Gnididion,  $C_{15}H_{16}O_3$ , aus *Gnidia latifolia* • V = Einige toxische Daphnan-orthoester-Derivate mit 5 $\beta$ -Hydroxy-resiniferonol-6 $\alpha,7\alpha$ -oxid oder seinem 12 $\beta$ -Hydroxyderivat ( $R_1 = OH$ ) als  $C_{20}$ -Polyalkohol:

## Literatur

- (1) F. J. EVANS (ed.), *Naturally occurring phorbol esters*, CRS Press, Boca Raton, Florida 1986: Mit Beiträgen von R. J. SCHMIDT, *Biosynthetic and chemosystematic aspects of Euphorbiaceae and Thymelaeaceae*, 87–104; *The daphnane polyol esters*, 217–243; F. J. EVANS, *Phorbol: its esters and derivatives*, 171–215; A.-F. M. RIZK and M. M. EL-MISSIRI, *Non-diterpenoid constituents of Euphorbiaceae and Thymelaeaceae*, 107–138 (für *Thymelaeaceae*: Cumarine, Flavonoide, TRI, PS, und verwandte Körper). ● (2) R. P. BORRIS et al., *Ethnopharmacologic and phytochemical studies of the Thymelaeaceae*, *J. Ethnopharmacol.* 24, 41–91 (1988): Toxizität; nicht-medizinale Verwendungen; medizinale Anwendungen; phytochemische Ergebnisse per Taxon und per Stoffklasse, i.e. Alkaloide, Cumarine, Flavonoide, Anthocyane, Chromone,  $\gamma$ -Pyrone, Chitone, Lignane, Mono-, Sesqui-, Di- und Triterpene, Sterine, Lipide, Fettsäuren, organische Säuren, Aminosäuren, Zucker; 438 Literaturhinweise. ● (3) P. D. SOKOLOV (ed.), *Plant resources of USSR*, vol. 2, 220–226, Akad. Nauk. SSSR, Bot. Inst. V. L. Komarov, „Nauka“, Leningrad Section 1986: Russische Thymelaeaceen der Gattung *Daphne* und *Dendrostellera arenaria*, *Diarrhron vesiculosum*, *Stellera chamaejasme*, *Stelleropsis tianschanica* und *Thymelaea passerina*. ● (4) F. J. EVANS and C. J. SOPER, *The tiglans, daphnane and ingenane diterpenes, their chemistry, distribution and biological activities. A review*, *J. Nat. Prod.* 41, 193–233 (1978): 277 Literaturhinweise. ● (5) S. ZAYED et al., *On the active principles of Thymelaeaceae*. I. *The irritants*

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Simplexin (= Pimelea Faktor-P1), C <sub>30</sub> H <sub>44</sub> O <sub>8</sub>	H	(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> – Me
Huratoxin, C <sub>34</sub> H <sub>48</sub> O <sub>8</sub>	H	(CH=CH) <sub>2</sub> – (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> – Me
Subtoxin-A, C <sub>36</sub> H <sub>50</sub> O <sub>10</sub>	OAc	(CH=CH) <sub>2</sub> – (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> – Me

VI = Einige toxische 1 $\alpha$ -Alkyldaphnan-orthoester-Derivate aus *Gnidia*- und *Pimelea*-Arten [65]:

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
Gnidimacrin	H	OBz	OBz	OH	Me	H
Simpleximacrin	H	OBz	VIII	OH	Me	H
Linimacrin-d	OAc	H	OBz	H	Me	H
Pimelea Faktor-P3	H	H	OBz	H	Me	H
Linimacrin-c	H	H	OBz	OH	H	Me
Linimacrin-a (= Linifolin-a)	OAc	H	OBz	H	H	Me
Pimelea Faktor-P2 (= Linifolin-b)	H	H	OBz	H	H	Me
Kraussianin	H	H	OBz	OH	Me	H

VII = Ein toxisches, bei Thymelaeaceen vorkommendes Tiglan(Phorbol)-Derivat Subtoxin-B, C<sub>34</sub>H<sub>48</sub>O<sub>8</sub>, aus *Pimelea simplex* (n = 2 und 6,7 $\alpha$ -Epoxy); Mancinellin aus der Euphorbiacee *Hippomane mancinella* hat n = 3; Prostratin aus *Pimelea prostrata* ist 12-Desoxyphorbol-13-monoacetat: kein OH an C-5;  $\Delta$ 6,7; OH-13 mit Essigsäure verestert ● VIII = *p*-Acetoxybenzoesäure-Rest von Simpleximacrin

V = Toxische Bestandteile aus verschiedenen Thymelaeaceen-Gattungen, z. B. *Diarrhron*, *Stellera*, *Pimelea*. N. B. Huratoxin wurde ursprünglich aus der Euphorbiacee *Hura crepitans* isoliert.

and cocarcinogens of *Pimelea prostrata*, *Planta Medica* 45, 67–77 (1982): Gleichzeitig Besprechung der diesbezüglichen Thymelaeaceen-Literatur. ● (6) M. FELLHAUER and E. HECKER, *Screening of Thymelaeaceae species for irritant, cocarcinogenic and antineoplastic activity*, *Planta Medica* 52, 553–554 (1986). ● (7) R. D. H. MURRAY et al. 1982, l.c. Bd. VII, S. 26. ● (8) G. A. CORDELL, *Studies in the Thymelaeaceae. I. NMR Spectral assignments of daphnoretin*, *J. Nat. Prod.* 47, 84–88 (1984). ● (9) S. C. BASA, *Natural biconmarins: Review*, *Phytochemistry* 27, 1933–1941 (1988): Daphnoretin, Edgeworthin und Lasioccephalin in den Gattungen *Daphne*, *Daphnopsis*, *Edgeworthia*, *Gnidia*, *Lasiociphon*, *Peddiea*, *Thymelaea* und *Wickstroemia* und außerhalb der Thymelaeaceen. ● (10) J. B. HARBORNE (ed.), *The flavonoids. Advances in research since 1980*, Chapman and Hall, London 1988. ● (11) PH. LEBRETON et D. TOUATI, *Profil biochimique de végétaux frutescents méditerranéens: essai d'interprétation écologique*, *Acta Oecologica, Oecol. Gener.* 9, 197–209 (1988): Blätter von *Daphne gnidium* und *laureola* ohne PA; Blätter von *Thymelaea hirsuta* mit PD und PCy. ● (12) M. JALALUDDIN, *A useful pathological condition of wood*, *Econ. Bot.* 31, 222–224 (1977). ● (13) A. PETELOT, l.c. Bd. I, S. 38: *Thymelaeaceae* in No. 22 (1954), 65–66. ● (14) MARIE A. MARTIN, *Les rites de cueillette au Cambodge*, *J. Agric. Trop. Bot. Appl.* 23, 205–220 (1976): Wilde Kardamomen; Agarholz. ● (15) T. C. WHITMORE, *Thymelaeaceae*, S. 383–391 in: *Tree Flora of Malaya*, vol. 2, Longman Group Ltd., London 1973. ● (16) *The Wealth of India*, Vol. I (revised ed.), 328–329, Publication and Information Directorate, CSIR, New Delhi 1985. ● (17) Y. SHIMADA et al., *Studies on Agarwood (Jinko). IV. Correlation between the grading of agarwood on the market and the chromone derivatives*, *J. Pharm. Soc. Japan* 106, 391–397 (1986). ● (18) T. NAKANISHI et al., *Phytochemistry* 20, 1597 (1981); 23, 2066 (1984); *J. C. S. Perkin I 1983*, 601: Indonesisches Holz mit Jinkohol und Jinkohol-II als Hauptsesquiterpenoiden und einer Reihe von Begleitesquiterpenen. ● (19) K. YONEDA et al., *Sesquiterpenoids in two different kinds of agarwood*, *Phytochemistry* 23, 2068–2069 (1984): Vietnam; Indien; dritter Typ, „Kanankoh“ mit abweichenden Sesquiterpenen ([+]-Karanon, [+]-Dihydrokaranon, Oxoagarospirol) erwähnt. ● (20) E. YOSHII et al., *Tetrahedron Letters* 1978, 3921; Y. SHIMADA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 30, 3791 (1982); 34, 2766 (1986): 2-Phenylethylchromon und Derivate AH1–AH6 aus Holz aus Indonesien (Borneo = Kalimantan). ● (21) T. KONISHI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 37, 1428 (1989): AH16, ein weiteres Epimer von Agarotretol (AH1) aus gleichem Holz. ● (22) K. IWAGOE et al., *ibid.* 34, 4889 (1986): Aus gleichem Holz AH10 und AH11, zwei neue Bichromone. ● (23) Eid., *ibid.* 35, 4680 (1987): AH15 und AH18, ein Bichromon und ein Trichromon aus gleichem Holz. ● (24) T. KONISHI et al., *Phytochemistry* 28, 3548 (1989): Aus gleichem Holz zwei neue, epimere Chromon-Trimere, AH19a und AH19b. ● (25) K. HASHIMOTO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 33, 5088 (1985); T. NAKANISHI et al., *J. Nat. Prod.* 49, 1106 (1986): Aus Agarholz aus Vietnam („Kyara“) 3 neue 2-(2-Phenylethyl)chromonderivate. ● (26) P. PANT and R. P. RASTOGI, *Phytochemistry* 19, 1869 (1980). ● (27) P. BHANDARI et al., *ibid.* 21, 2147 (1982): Isolation; H. TANAKA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 36, 3833 (1988): Strukturbeweis durch Synthese; A. B. RAY et al., *Tetrahedron* 41, 209 (1985): Isolation Cleomiscosin-C und Identität mit Aquillochin. ● (28) S. P. GUNASEKERA et al., *J. Nat. Prod.* 44, 569 (1981). ● (29) K. JEWERS and K. A. ZIRVI, *Planta Medica* 31, 119 (1977); 33, 403 (1978). ● (30) R. KASAI et al., *Phytochemistry* 20, 2592 (1981). ● (31) T. NORO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 31, 3984 (1983). ● (31 a) K. BABA et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 107, 525 (1987). ● (32) AYHAN ULUBELEN et al., *J. Nat. Prod.* 49, 692 (1986). ● (33) F. M. PANIZO et al., *Ann. Quim. (Madrid)* 68, 489 (1972): Torviscol ist mit dem späteren Daphneolon identisch, gültiger Name darum Torviscol. ● (34) J. RAGOT et al., *Fitoterapia* 59, 336 (1988). ● (35) S. M. KUPCHAN and R. L. BAXTER, *Science* 187, 653 (1975): Mezerein, das antileukämische Prinzip von *D. mezereum*; J. NYBERG and T. LA COUR, *Nature* 257, 824 (1975): Struktur und biologische Eigenschaften von Mezerein, ein 12-Ester des wenig aktiven 12-Hydroxydaphnetoxins. ● (36) V. PLOUVIER, *Compt. Rend.* 281D, 751 (1975). ● (37) L. I. KOSHELEVA and G. K. NIKONOV, *Farmatsiya (Moscow)* 17, No. 6, 40 (1968). ● (38) I. WATANABE et al., *Agric. Biol. Chem.* 47, 483 (1983). ● (39) S. KOGISO et al., *Phytochemistry* 13, 2332 (1974): Alle mitgeteilten Konstanten beweisen Identität mit Torviscol; übrigens waren Diphenylpentanderivate bereits von *Flindersia laevis* (Bd. VI, S. 220) bekannt. ● (40) K. BABA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 33, 416 (1985); 34, 595, 1540, 2680 (1986); 35, 1853 (1987); *J. Pharm. Soc. Japan* 107, 863 (1987). ● (41)

- A. THUSOO et al., *Indian J. Chem.* 20B, 937 (1981). ● (42) R. NASIPURI and E. RAMSTAD, *J. Pharm. Sci.* 62, 1359 (1973). ● (43) S. P. KATTI and J. S. TANDON, *Indian J. Chem.* 18B, 189 (1979). ● (44) AYHAN ULUBELEN et al., *Phytochemistry* 21, 801 (1982). ● (45) M. IKRAM and F. W. BACHELOR, *Phytochemistry* 15, 2028 (1976). ● (46) L.-G. ZHUNG et al., *Planta Medica* 45, 172, 617 (1982); *Phytochemistry* 22, 265 (1983): Isolationen; Strukturen; L.-J. LIN and G. A. CORDELL, *J. C. S. Chem. Commun.* 1986, 377: Revision der Daphneticin-Struktur. ● (47) W. ADOLF and E. HECKER, *Planta Medica* 45, 177 (1982). ● (48) G. BLASKO et al., *J. Nat. Prod.* 51, 60 (1988). ● (49) R. G. POWELL et al., *J. Nat. Prod.* 48, 102 (1985). ● (50) K. BABA et al., *Phytochemistry* 28, 221 (1989); 29, 247 (1990): Rutarensin ursprünglich aus Zellkulturen von *Ruta chalepensis* erhalten; vide H. FISCHER et al., *Planta Medica* 54, 398 (1988). ● (51) P. L. MAJUMDER et al., *Phytochemistry* 13, 1929 (1974); P. CHAKRABARTI et al., *ibid.* 25, 557 (1986); A. CHATTERJEE et al., *Indian J. Chem.* 26B, 81 (1987). ● (52) Z. LUO et al., *J. Nat. Prod.* 49, 1161 (1986). ● (53) R. P. BORRIS and G. A. CORDELL, *ibid.* 47, 270 (1984): Gleichzeitig phytochem. Übersicht über *Gnidia glauca*, *krassiana*, *lamprantha*, *latifolia*, *polycephala* und *subcordata*. ● (54) S. M. KUPCHAN et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1975, 94. ● (55) R. F. BRYAN and M.-S. SHEN, *Acta Crystallogr.* 34B, 327 (1978). ● (56) S. M. KUPCHAN et al., *J. Org. Chem.* 42, 348 (1977): Isolation, Struktur (auch antileukämische 20-Palmitate von Gnidilatin und Gnidilatidin isoliert); C. P. DELL and D. W. KNIGHT, *J. C. S. Chem. Commun.* 1987, 349: Synthese. ● (57) Y. SHUN et al., *J. Nat. Prod.* 48, 684 (1985); *Phytochemistry* 25, 753 (1986): Ausbeuten nach freundlicher Mitteilung von G. A. CORDELL. ● (58) P. BHANDARI et al., *Phytochemistry* 19, 1554 (1980); 20, 2045 (1981). ● (59) S. SENGUPTA and S. C. DAS, *Chemistry and Industry* 1978, 954. ● (60) JUANA NÚÑEZ-ALCARCÓN et al., *Phytochemistry* 12, 1451 (1973): 5-Xylosylglucoside von Ap-7-methylether, Ap-7,4'-dimethylether, Lu-7-methylether und Lu-7,4'-dimethylether. ● (61) JUANA NÚÑEZ-ALCARCÓN, *Rev. Latinoamer. Quim.* 8, 98 (1977). ● (62) J.-X. GUO et al., *Planta Medica* 50, 264 (1984). ● (63) W. ADOLF et al., *Phytochemistry* 24, 2047 (1985). ● (64) S. S. HANDA et al., *J. Nat. Prod.* 46, 248 (1983). ● (65) MARGARET I. TAYLOR and M. E. H. HOWDEN, *Tetrahedron Letters* 22, 689 (1981); *J. Nat. Prod.* 48, 440 (1985): Linimacrin-a (= Linifolin-a), Pimelea Faktor-P2 (= Linifolin-b), Gnidimacrin und Simpleximacrin. ● (66) I. R. N. McCORMICK et al., *Tetrahedron Letters* 1976, 1735: Prostratin = 12-Desoxyphorbol-13-acetat. ● (67) S. ZAYED et al., *Experientia* 33, 1554 (1977). ● (68) G. R. PETTIT et al., *J. Nat. Prod.* 46, 563 (1983): Simplexin und Pimelea Faktor-P2. ● (69) P. W. FREEMAN et al., *Austral. J. Chem.* 32, 2495 (1979): „St. George Disease“ des Viehs wird durch Simplexin (aus *Pimelea simplex* und *trichostachya* isoliert) verursacht; aus *P. simplex* auch Huratoxin, 12-Acetoxyhuratoxin (= Subtoxin-A) und ein Tiglanester (Subtoxin-B) und Loliolid isoliert. ● (70) A. HAFEZ et al., *Planta Medica* 49, 3 (1983). ● (71) P. W. FREEMAN et al., *Austral. J. Chem.* 34, 1779 (1981). ● (72) M. NIWA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 30, 4518 (1982). ● (73) H. TATEMATSU et al., *ibid.* 32, 1612 (1984). ● (74) M. NIWA et al., *Chemistry Letters* 1984, 539, 1587; *Chem. Pharm. Bull.* 34, 3249 (1986). ● (75) G.-Q. LIU et al., *ibid.* 32, 362 (1984). ● (76) M. NIWA et al., *Tetrahedron Letters* 25, 3735 (1984). ● (77) L. I. TICHOMIROVA et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1974, 402. ● (77 a) O. I. REZANOVA and L. I. BUBEEVA, *Rast. Resur.* 12, 389 (1976); auch *C. A.* 85, 17 453 (1976). ● (78) W. ADOLF et al., *J. Nat. Prod.* 51, 662 (1988). ● (79) A. M. RIZK et al., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 85, 107 (1975). ● (79 a) M. A. M. NAWWAR et al., *Phytochemistry* 16, 1319 (1977). ● (80) A. M. RIZK et al., *Experientia* 40, 808 (1984). ● (81) A. GARCIA-GRANADOS y A. SAENZ DE BURUAGA, *An. Quim. (Madrid)* 76, 94 (1980). ● (82) *Eid.*, *ibid.* 76, 96 (1980). ● (83) Y.-QI QIN et al., *Acta Bot. Sinica* 24, 558 (1982): Abstract auf S. 563. ● (84) CH.-Y. DUH et al., *J. Nat. Prod.* 49, 706 (1986). ● (85) S. J. TORRANCE et al., *J. Pharm. Sci.* 68, 664 (1979). ● (86) A. KATO et al., *J. Nat. Prod.* 42, 159 (1979). ● (87) K.-H. LEE et al., *ibid.* 44, 530 (1981). ● (88) H. SUZUKI et al., *Phytochemistry* 21, 1824 (1982). ● (89) R. B. BATES et al., *J. Nat. Prod.* 46, 675 (1983). ● (90) M. NIWA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 34, 3631 (1986). ● (91) *Eid.*, *ibid.* 35, 108 (1987). ● (92) *Eid.*, *ibid.* 36, 1158 (1988). ● (93) S. TANDON and R. P. RASTOGI, *Phytochemistry* 15, 1789 (1976): Erste Isolation von Wikstromol. ● (94) *Eid.*, *ibid.* 16, 1991 (1977). ● (95) T. A. RAO et al., *Typology of foliar sclereids in a few taxa of the Thymelaeaceae*, *Current Sci.* 41, 884–886 (1972). ● (96) JOYCE SCHMIDT and NELLIE STAVISKY, *Uses of Thymelaea hirsuta (Mitnan) with emphasis on hand paper making*, *Econ. Bot.* 37, 310–321

(1983). ● (97) P. G. MARTIN and J. M. DOWD, *Phylogenetic studies using protein sequences within the order Myrtales*, Ann. Missouri Bot. Garden 73, 442–448 (1986): Vgl. auch *Myrtales*, Bd. VIII, S. 256–257. ● (98) H. GEIGER et al., *Biflavones from some mosses*, Z. Naturforsch. 43c, 1–4 (1988): *Antitrichia curtispindula*, *Plagiomnium elatum*, *Racomitrium lanuginosum* (*Bryophyta*).

#### Nachtrag (August 1990)

*Thymelaea* – *T. hirsuta* ist eine durch Wild und Vieh gemiedene Wüstenpflanze Ägyptens; die toxischen Daphnanderivate Gnidicin, Gniditrin, Genkwadaphnin, sowie zwei weitere 12-Ester von 12-Hydroxydaphnetoxin wurden isoliert: G. BROOKS et al., *Phytochemistry* 29, 2235 (1990).

Die Triterpene Ursol-, Oleanol- und Virgatsäure (vgl. Bd. VIII, *Salvia virgata* S. 599 und Ref. [318], S. 622) und  $\alpha$ -Amyrin, die Flavonoide Caryatin, Pachypodol (= Q-3,7,3'-trimethylether; erstmalig aus der Annonacee *Pachypodanthium confine* erhalten), Lu-7,3'-dimethylether-5-glucosid und Ap, die Cumarine Umbelliferon und Daphnoretin, sowie *p*-Methoxybenzoe- und Vanillinsäure, wurden aus türkischer *Daphne mucronata* isoliert: AYHAN ULUBELEN et al., *Fitoterapia* 61, 281 (1990). Die Struktur des Gnididions (vgl. Abb. 514) wurde durch Synthese bewiesen: C. D. BUTTERY et al., *J. C. S. Perkin I* 1990, 1601.

V. PLOUVIER, *Compt. Rend.* 301, Sér. III, 117–120 (1985), suchte mit dünn-schichtchromatographischen Methoden in Blatt- und (oder) Zweigextrakten nach Coniferin, Syringin und den Cumarinen Calycanthosid, Fraxin, Isofraxin, Aesculin, Daphnin und Isodaphnin (Isodaphnosid = Daphnetin-8-glucosid) (für Formeln vgl. Bd. III, 340; V, 238; VI, 510). Er konnte Syringin bei 10 *Daphne*-Arten und *Thymelaea dioica* und *birta* nachweisen. Daphnin und Isodaphnosid wurden nur bei *D. alpina*,  $\times$  *burkwoodii* (= *caucasica*  $\times$  *cneorum*), *caucasica*, *cneorum*, *gnidium*, *laureola*, *mezereum*, *odora*, *retusa* und *sericea*, nicht aber bei den zwei *Thymelaea*-Arten, beobachtet; *Th. hirsuta* enthält aber mutmaßlich Calycanthosid. In der gleichen Arbeit untersuchte PLOUVIER auch Vertreter von weiteren Taxa. Die wichtigsten Ergebnisse seien hier nachgetragen:

CHLAMYDOSPERMAE: Syringin bei *Ephedra distachya*, *equisetina*, *fragilis*, *nebrodensis* und *viridis*, nicht aber bei *E. altissima*, *ciliata*, *Gnetum gnemon* und *Welwitschia mirabilis* beobachtet.

#### DICOTYLEDONEAE

*Bignoniaceae*: Syringin war bei 11 Arten aus 5 Gattungen nicht nachweisbar.

*Calycanthaceae*: Aesculin und Isofraxidin zusätzlich in Blättern von *Calycanthus fertilis*, *florida*, *occidentalis* und *Chimonanthus fragrans* nachgewiesen; Fraxin bei *Chimonanthus fragrans*.

*Caprifoliaceae*: Syringin bei *Lonicera chrysantha*, Coniferin bei *Lonicera chrysantha*, *fragrantissima*, *maackii*, *thibetica* und *xylosteum* und Calycanthosid bei *Diervilla coraënsis* (= *Weigela coraënsis*), *decora*, *floribunda*, *florida*, *japonica* und *lonicera*, *Lonicera spinosa* var. *alberti* und *L. thibetica* (neben viel Isofraxidin) und *Symphoricarpos occidentalis*, *orbiculatus* und *racemosus* (= *albus*) nachgewiesen.

*Compositae*: Syringin bei 20 Arten der *Anthemideae* und *Cardueae* und Calycanthosid bei 22 Arten der *Anthemideae* und bei *Centaurea scabiosa*, *Carduncellus monspeliensis* und *Volutaria muricata* (= *Cyanopsis muricata*) (*Cardueae*) und *Helichrysum italicum* subsp. *serotinum* (*Inuleae*) nachgewiesen; bei 40 Arten keines der zwei Glucoside beobachtet; Fraxin konnte bei keiner der untersuchten Compositen nachgewiesen werden, dagegen war Aesculin bei den *Anthemideae* häufig.

*Hippocastanaceae*: Calycanthosid bei *Aesculus californica*, × *carnea* (= *hippocastanum* × *pavia*), *flava* und *hippocastanum* nachgewiesen.

*Magnoliaceae*: Syringin bei *Magnolia macrophylla* und *Michelia alba*, Coniferin bei *Magnolia soulangeana* var. *lennei* und *Michelia alba* und Calycanthosid bei *Magnolia kobus* und *salicifolia* nachgewiesen.

*Oleaceae*: Syringin bei *Forestiera porulosa*, Coniferin bei *Fontanesia fortunei*, *Ligustrum ovalifolium*, *Osmanthus armatus*, *ilicifolius* (= *heterophyllus*), *Phillyrea angustifolia* und × *Osmarea burkwoodii* (= *Osmanthus delavayi* × *Phillyrea vilmoriniana*) und Calycanthosid bei *Fraxinus angustifolia*, *biltmoreana*, *excelsior* (2 cvs) und *oxycarpa* und *Olea europaea* nachgewiesen.

*Sapindaceae*: Fraxin bei *Alectryon coriaceum* und *subcinereum*, *Dodonaea megarzyga*, *triquetra* (vermutlich auch Calycanthosid) und *viscosa* (wie vorige), *Hippobromus alatus*, *Nephelium leiocarpum*, *longana* (= *Euphoria longan*) und *tomentosum* und *Ungnadia speciosa* nachgewiesen; in den Gattungen *Allophylus*, *Harpullia*, *Koelreuteria*, *Paullinia* und *Sapindus* Cumarine nicht beobachtet.

*Tiliaceae*: Calycanthosid bei *Grewia occidentalis* und *orientalis* und *Tilia cordata*, *dasystyla*, *mandshurica*, *platyphylla* und *tomentosa* nachgewiesen. Früher Fraxin bei *Tilia*-Arten, nicht aber bei *Grewia*-Arten, beobachtet.

**Tiliaceae** s.l. (Bd. VI, S. 518–530, 759–761, 796)  
(= *Tiliaceae* + *Elaeocarpaceae*)

Im bereits zitierten Rhizophoraceen-Symposium (1988; vgl. S. 368) widmeten DAHLGREN und BEHNKE ihre Aufmerksamkeit auch den *Elaeocarpaceae*. Beide Autoren kamen zum Schlusse, daß dieses Taxon überhaupt nicht zu den *Malvales* gehört. In der letzten Version von DAHLGRENS System (1989: Vgl. Ref. [8] sub *Styracaceae*) werden die in unserem Zusammenhange interessierenden Familien wie folgt gegliedert:

MALVANAE mit Malvales (ohne *Elaeocarpaceae*), Urticales, Euphorbiales, Thymelaeales und Rhamnales.

MYRTANAE mit Myrtales (ohne *Rhizophoraceae* s.l. und *Thymelaeaceae*) und Haloragidales.

RUTANAE mit Sapindales, Fabales, Rurales, Polygalales, Geraniales, Linales, Celastrales, Rhizophorales (*Rhizophoraceae* s. str. [*Anisophylleaceae* in Rosanae – Rosales] und *Elaeocarpaceae*) und Balsaminales.

Da Vorkommen von Tropan- und Pyrrolizidinalkaloiden bei den *Elaeocarpaceen* nicht bestätigt werden konnten (vgl. bei *Aristotelia* und *Peripentadenia*), fällt

eines der durch DAHLGREN (1988: S. 1267–1268 in RAVEN-TOMLINSON, l. c. S. 368) bei der Beurteilung der Verwandtschaftsbeziehungen dieses Taxons und der Rhizophoraceen verwendeten Argumente weg. Trotzdem lassen die vielen Hinweise für Ausschluß der Elaeocarpaceen aus den MALVALES es erwünscht erscheinen, im folgenden Tiliaceen und Elaeocarpaceen getrennt zu besprechen, obwohl andere Autoren (z. B. HUTCHINSON, vide Bd. VI, S. 530) nahe Verwandtschaft von *Tiliaceae* s. str. und *Elaeocarpaceae* s. str. betonen.

#### TILIACEAE s. str. (Abb. 515)

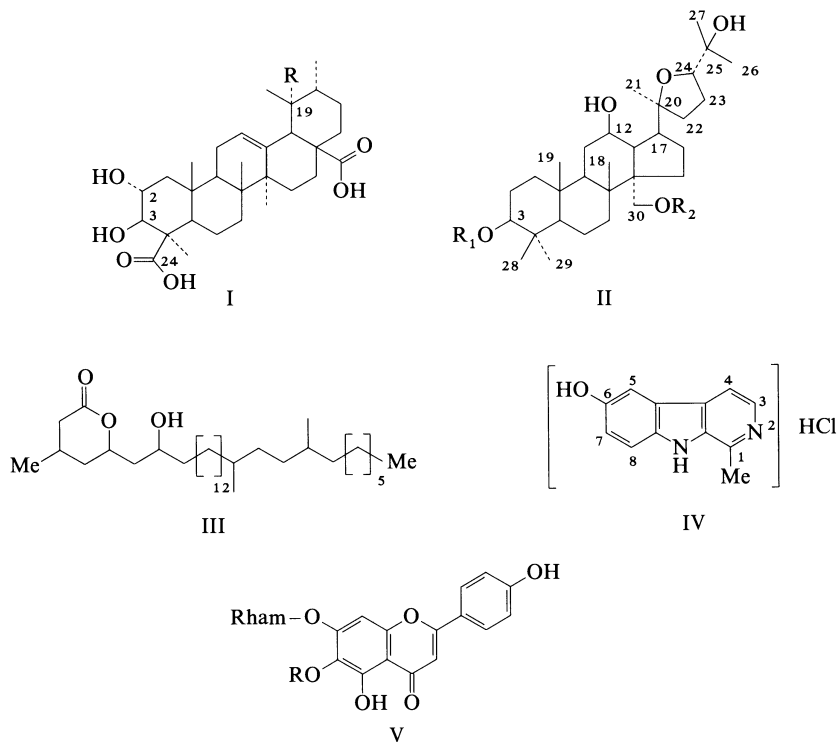
Jute ist eine wichtige Tiliaceenfaser; sie wird durch *Corchorus capsularis* und *C. olitorius* geliefert (vgl. S. 239–242 in BRÜCHER, 131–202 in DEMPSEY und 290–291 in SIMMONDS (ed.): l. c. Bd. VII, S. 67, 68, 71). Als Faser-, Gemüse-, Medizinal- und Zierpflanzen sind auch Vertreter der Gattungen *Berrya*, *Clappertonia*, *Glyphaea*, *Grewia*, *Heliocarpus* und *Triumfetta* dem Menschen nützlich: Vide S. 842–846, 1883 von Rudolf Mansfelds *Kulturpflanzen-Verzeichnis*, l. c. Bd. VIII, Ref. [1] auf S. 372.

Neue phytochemische Arbeiten sind relativ spärlich.

*Corchorus* – Blätter von *C. aestuans* L. (= *C. acutangulus* Lam.) enthalten die saikosaponinähnlichen Glykoside Corchorusin-A, -B, -C, -C<sub>1</sub>, -D, -D<sub>1</sub>, -D<sub>2</sub> und -D<sub>3</sub>; Sapogenine sind Longispinogenin (Bd. III, S. 330), 23-Hydroxylongispinogenin, Saikogenin-E und -F (Bd. VI, S. 582) (1). Die Jutepflanzen, *C. capsularis* und *C. olitorius*, wurden recht intensiv bearbeitet: Phenolische Säuren (2) und lösliche Kohlenhydrate (3) aus Stengeln; PS und 0,13% bitteres Capsin aus Blättern; es liefert bei Hydrolyse Glucose und das Dammaranderivat Capsugenin (4); ein Nebenglucosid des Capsins ist das Capsugenin-30-glucosid (5); Triterpendisäure Corosin (6) und Ursolsäure und Corosolsäure (7) aus frischen Wurzeln; bekannte und neue Cardenolide aus Samen beider Arten; alle haben Strophanthidin als Aglykon (8, 9). Auch aus *C. depressus* wurde eine Triterpendisäure isoliert und als Diacetat pharmakologisch geprüft (10). Stengel von *C. fascicularis* lieferten ein spasmolytisch wirkendes, nicht identifiziertes Flavonoidglykosid (11).

*Grewia* – *G. asiatica*: Rinde lieferte Friedelin, Lupeol, Lupenon und Betulin (12); in Blättern PA und Gallussäure nachgewiesen (13); aus Blüten PS, Q, Isoquercitrin und Naringenin-7-gluc (14), Grewinol (Tetratriacontan-22-ol-13-on, C<sub>34</sub>H<sub>68</sub>O<sub>2</sub> [15]) und ein Lacton (16) isoliert. *G. bicolor* enthielt in Wurzeln PS, Lupeol, Betulin und ihre Acetate, Harman, 6-Hydroxy- und 6-Methoxyharman (17). PS,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin und Erythrodiol aus Rinde von *G. flavescens* (18). Wurzeln von *G. mollis* (Kenya) lieferten annähernd 0,01% 6-Hydroxyharmanhydrochlorid (19). Triacontanol, Lupenon, Betulin, Erythrodiol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin und PS aus Rinde von *G. tenax* (18). Aus Wurzeln der im Sudan verbreiteten *G. villosa* Alkane, PS, TRI und wenig Harman und 7-Hydroxyderivate Harmol, Harmin, Harmalol, Harmalin (20).

*Tilia* – Taxonomische Schlüsse aufgrund von vergleichend papierchromatographischen Untersuchungen der Blattphenolmuster von europäischen Sippen (*T. cor-*

Abb. 515. Einige Metaboliten der *Tiliaceae* s. str.

I = Corosin,  $C_{30}H_{46}O_7$  (R = OH), und Corossolsäure,  $C_{30}H_{48}O_4$  (R = H und 24-COOH durch Me ersetzt; ist also 2 $\alpha$ -Hydroxyursolsäure), aus *Corchorus*-Arten • II = Capsugenin,  $C_{30}H_{52}O_5$  (R<sub>1</sub> = R<sub>2</sub> = H), Bitterstoffe Capsin (R<sub>1</sub> = Gluc, R<sub>2</sub> = H) und Begleitglucosid (R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = Gluc) aus *Corchorus capsularis* • III = *Grewia asiatica*-Lacton,  $C_{34}H_{66}O_3$  • IV = 6-Hydroxyharmanhydrochlorid,  $C_{12}H_{11}N_2OCl$ , aus *Grewia mollis* • V = Sorbarin (= Sorbariosid; R = H) und Triumboidin (R = Xyl) aus *Triumfetta rhomboidea*

*data*, *platyphyllos*, *tomentosa*,  $\times$  *euchlora*,  $\times$  *petiolaris* und  $\times$  *varsaviensis*) und den amerikanischen Taxa *T. americana* und *neglecta* (= *T. stellata*) (21); da die europäischen Arten *T. cordata*, *T. platyphyllos*, *T. dasystyla* (inkl. *rubra* und *caucasica*) miteinander hybridisieren und auch alte Kulturformen (z. B. *T. petiolaris*?) umfassen, ist die Linden-Taxonomie schwierig (vgl. Flora Europaea II, S. 247–248; KRÜSSMANN, III, S. 416–423); nach (21) ist *T. varsaviensis* nur eine Form von *T. tomentosa*, *T. petiolaris* ein *tomentosa*-Hybride und *T.  $\times$  euchlora* ein *cordata*-Hybride (mit der nicht untersuchten *T. dasystyla*?). *T.  $\times$  europaea* (*cordata*  $\times$  *platyphyllos*) bildet in erkranktem Holz Phytoalexine; Hauptkomponente des frischen kranken Holzes war (–)-7-Hydroxycalamenen (ca. 1% isoliert [22]); vgl. dazu bei *Ulmaceae* in Bd. VI. Pharmakologische Testung von Extrakten aus Samen, Holz, Blüten und Tragblatt



des Blütenstandes von *T. cordata* (23). Das epicuticulare Blattwachs von *T. tomentosa* und *T. × europaea* enthielt 33–40% Alkane, Alkanole und Alkanol-acetate und -fettsäureester; freie Fettsäuren und Spuren Alkanale und 34%  $\beta$ -Amyrinacetat, weitere  $\beta$ -Amyrinderivate und 0,5–1% PS (24). Ein Decoct aus Blütenständen von *T. tomentosa* enthielt zusätzlich (vgl. Bd. VI, S. 524) Hyperin, Aesculin und Kaffee- und Chlorogensäure (24a). Lindenblüten (TILIAE FLOS: Blütenstände + Tragblatt) stammen von europäischen Linden (bevorzugt *T. cordata*, *platyphyllos* und *× europaea* (= *T. × vulgaris* sensu Flora Europaea); aus Handelsdroge wurden 2 PCy (PCy-B1 und PCy-B2: vgl. Bd. VIII, S. 663) als Peracetate isoliert (25); nach (26) enthalten Lindenblüten von *T. cordata* und *T. platyphyllos* dieselben PCy. Lindenblüten enthalten etwa 3% eines komplexen Heteropolysaccharidgemisches; dieser Schleim besteht aus neutralen (Arab, Gal und Gluc als Hauptbausteine) und mehreren sauren (Arab oder Rham, Gal und 15–60% Uronsäuren als Hauptbausteine) Komponenten; demnach enthalten die Tiliaceen ebenfalls die für die Malvales charakteristischen neutralen (Arabinogalaktane) und sauren (vorwiegend Galakturonogalaktorhamnane) Schleimb Bestandteile (27). Nektar und Pollen von europäischen Linden können in sehr trockenen Jahren für Bienen und Hummeln toxisch sein; Ursache davon ist ein unter solchen Bedingungen stark erhöhter Mannosegehalt; Mannose, Galaktose und Rhamnose sind für Bienen giftig, da sie mit dem Glucose-Fructose-Metabolismus interferieren (28).

*Triumfetta* – Blätter von *T. rhomboidea* enthalten Sorbarin (= Sorbariosid; auch aus *Sorbaria*-Arten [Bd. VI, S. 103] bekannt) und Triumboidin (= Sorbarin-6-xylosid) (29, 30).

In ihren Schleimen und Phytoalexinen (Hydroxycalamenen-Cadalin-Mansonon-Gruppe) sind die Tiliaceen typische Vertreter der Malvales; Samenöle vgl. bei *Elaeocarpaceae*.

#### Literatur

- (1) S. B. MAHATO and B. C. PAL, J. C. S. Perkin I 1987, 629; Phytochemistry 27, 1433 (1988). ● (2) M. MOSIHUZZAMAN et al., J. Sci. Food Agric. 37, 955 (1986). ● (3) Eid., ibid. 33, 1207 (1982): Cyclite Scyllit und Mesoinosit, 6 Zuckeralkohole (Glycerin bis Mannit), Saccharose, Gluc, Fructose. ● (4) C. M. HASAN et al., Phytochemistry 23, 2583 (1984): Auch Corosolsäure (= Capsularon); *Corchorus capsularis*; in dieser Publikation werden Corosin und Corosolsäure verwechselt; ferner fehlt in der Formel des Corosins ein COOH. ● (5) M. A. QUADER et al., J. Nat. Prod. 50, 479 (1987). ● (6) M. MANZOOR-I-KHUDA and G. HABERMEHL, Z. Naturforsch. 29c, 209 (1974). ● (7) Eid., ibid. 34b, 1320 (1979). ● (8) D. V. RAO and E. V. RAO, Indian J. Chem. 10, 479 (1972): *C. capsularis*. ● (9) S. B. MAHATO et al., J. C. S. Perkin I 1989, 2065: *C. olitorius*; Olitorisid, Olitoriusin, Glucoolitorisid, Erysimosid. ● (10) S. B. VOHORA et al., J. Ethnopharmacol. 4, 223 (1981): Mutmaßlich wurde Corosin als Diacetat isoliert und untersucht. ● (11) M. TARIQ et al., Indian J. Exptl. Biol. 11, 248 (1973). ● (12) S. CHATTOPADHYAY and S. C. PAKRASHI, J. Indian Chem. Soc. 52, 553 (1975). ● (13) A. E. A. EL SHERBEINY et al., Qual. Plant. Mat. Veget. 20, 311 (1972). ● (14) V. LAKSHMI and J. S. CHAUHAN, J. Indian Chem. Soc. 53, 632 (1976). ● (15) Eid., J. Nat. Prod. 39, 372 (1976). ● (16) V. LAKSHMI et al., Phytochemistry 15, 1397 (1976). ● (17) M. J. W. M. JASPERS et al., J. Ethnopharmacol. 17, 205 (1986): Wurzeln im Sudan therapeutisch verwendet. ● (18) L. PRAKASH et al., Indian J. Chem. 17B, 537 (1979). ● (19) H. ROSLER et al., J. Nat. Prod. 41,

383 (1978). ● (20) A. K. BASHIR et al., *Fitoterapia* 53, 67, 71 (1982); 57, 190 (1986); 58, 141 (1987). ● (21) J. BOROWSKI and MARIA SOLECKA, *Chemotaxonomy of selected species in the genus Tilia*, *Rozniki Dendrologiczny* (Warszawa) 32, 29–36 (1980); Summary auf S. 36. ● (22) R. S. BURDEN and M. S. KEMP, *Phytochemistry* 22, 1039 (1983); Infektion des untersuchten kranken Baums durch *Ganoderma applanatum*. ● (23) J. P. LANZA et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 16, 129 (1982). ● (24) P.-G. GÜLZ et al., *Z. Naturforsch.* 43c, 173 (1988); *Planta Medica* 55, 219 (1989). ● (24a) O. TZAKOU et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 21, 305 (1987). ● (25) LISELOTTE LANGHAMMER et al. *Planta Medica* 39, 222 (1980); *Arch. Pharm.* 314, 424 (1981); Entsprechen PCy-B2 und -B4 von WEINGES. ● (26) MARIA OŚWIECIMSKA et al., *Herba Polon.* 22, 17 (1976). ● (27) G. KRAM und G. FRANZ, *Sci. Pharm.* (Wien) 50, 287 (1982); *Planta Medica* 49, 149 (1983). ● (28) EVA CRANE, *Dead bees under lime trees*, *BSBI News*, No. 16, 22–23 (1977); Referat eines in „Bee World“ Nr. 3 (1977) publizierten Artikels. ● (29) K. K. SRINIVASAN et al., *Fitoterapia* 52, 284 (1981). ● (30) A. G. R. NAIR et al., *Phytochemistry* 25, 768 (1986).

#### ELAEOCARPACEAE (Abb. 516)

Die Samenöle scheinen wie bei den Tiliaceen s. str. vorwiegend frei von Halphen-positiven Säuren zu sein; gleichzeitig variieren Ölgehalte und Fettsäurespektren in großen Gattungen offensichtlich beträchtlich; für *Elaeocarpus*-Samen wurden beispielsweise die in Tabelle 206 wiedergegebenen Verhältnisse beobachtet.

Es würde sich lohnen, in der Familie nach Halphen-positiven Samenölen zu suchen; bisher ist als solches nur das Öl von *Elaeocarpus reticulatus* bekannt geworden. Cyclopropanoide Säuren (DHS, DHM) wurden allerdings bei allen auf sie geprüften Arten (Tabelle 206) beobachtet. Leider wurden vorläufig von den annähernd 220 Arten und 11 Genera der Familie nur die in Tabelle 206 erwähnten Taxa bezüglich der Samenöle genauer geprüft. Vgl. auch Bd. VIII, 144–146.

*Alkaloide* — In den Gattungen *Aceratium*, *Sericolea* und *Sloanea* wurden Alkaloide nicht beobachtet (5). Aus den Gattungen *Aristotelia* (4), *Elaeocarpus* (5) und *Peripentadenia* (13–15) ist andererseits eine große Zahl von biogenetisch interessanten Alkaloiden bekannt geworden. Die Gattung *Aristotelia* ist in den Küstenländern des südlichen Pazifiks verbreitet: *A. australasiaca* in Ostaustralien, *A. peduncularis* in Tasmanien, *A. fruticosa* und *serrata* in Neuseeland und *A. chilensis* in Chile und Argentinien. Alle Arten enthalten zahlreiche Alkaloide, welche biogenetisch miteinander verwandt sind: Ein Molekül Tryptamin wird mit einem Molekül Monoterpen (Geraniol, *p*-Menthen) kombiniert, und anschließend mehr oder weniger stark umgebaut (4, 6). Von den komplexen Indolbasen der *Gentianales* unterscheiden sich die *Aristotelia*-Alkaloide dadurch, daß ihre Biogenese nicht über Secologanin, sondern über ein gewöhnliches aliphatisches oder monozyklisches Monoterpen läuft. Die ursprünglich für Peduncularin angenommene Pyrrolizidin-Struktur ([6a]; Bd. VI, S. 760) mußte später etwas abgeändert werden (4, 6b). Gegenwärtig sind mehrere bis viele C<sub>20</sub>N<sub>2</sub>-Alkaloide aus allen 5 Arten der Gattung bekannt: *A. australasiaca* (7, 8), *A. chilensis* (4, 9), *A. fruticosa* (4, 10, 11), *A. peduncularis* (4, 10) und *A. serrata* (4, 10); einige dieser Alkaloide wurden in Abb. 516 illustriert. Isopeduncularin ist Hauptalkaloid von *A. fruticosa* und *A. serrata* und Peduncularin ist Hauptalkaloid von *A. peduncularis*. Aus *A. neoaustralasiaca* wurden die isome-

Tabelle 206. Fettsäurespektren von *Elaeocarpus*-Samenölen

Taxon	% Öl	% Fettsäuren							Halphen-Reaktion	Ref.
		% Fettsäuren								
		16:0	18:0	16:1	18:1	18:2	S + M	DHS		
<i>E. alaternoides</i>	34	4	8	33	34	0	1,6	0,3	0	[1]
<i>E. persicifolius</i>	23	6	2	52	17	0	0	0,2	0	[1]
<i>E. reticulatus</i>	3	6	4	47	27	0,9	0	0,5	+	[1]
<i>E. rotundifolius</i>	28	6	14	30	25	0	0,5	0,1	0	[1]
<i>E. dentatus</i> (a)	5	3	10	32	31	-	-	-	-	[2]
<i>E. ganitrus</i>	0,7	42	-	6	0	-	-	-	-	[3]

0 = nicht nachweisbar

- = nicht berücksichtigt

S + M = Stercul- und Malvalsäure; DHS = Dihydrosterculsäure; DHM = Dihydromalvalsäure; Halphen-Reaktion = Öle Halphen-positiv, +, oder -negativ, 0

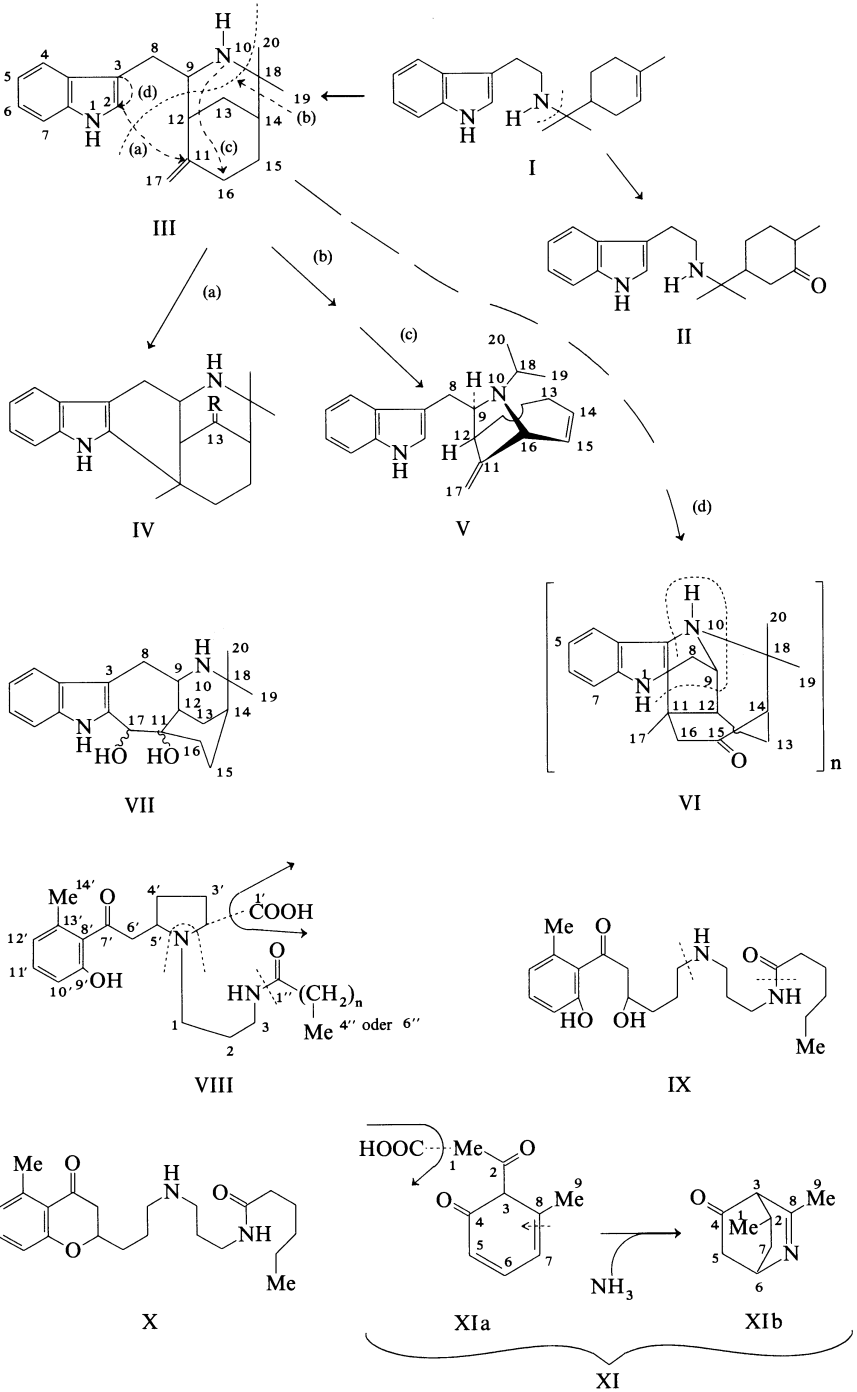
(a) Auch Pericarpöl (0,8%) untersucht; enthielt viel weniger Palmitölsäure aber 4,5% Linolen- und 1,1%  $\gamma$ -Linolensäure (gegenüber 0,3% Totallinolensäure im Samenöl)

ren Bisaristone-A und -B, die ersten dimeren *Aristotelia*-Alkaloide, erhalten (8); ferner lieferte diese Art außer den bekannten Basen Aristotelin, Aristotelinon und Aristoserratenin die neuen Alkaloide 3-Epiaristoserratenin, 11-Epiaristolotin, Aristolascion, Aristolasciol, Aristocarinol, Aristolasciolon, Aristolasol und Aristolasen (7, 8). Die *Elaeocarpus*-Alkaloide wurden einige Jahre früher intensiv bearbeitet (vgl. Bd. VI, S. 524, 760); sie wurden in einem Übersichtsbericht behandelt, der auch biogenetische Hypothesen enthält (5); C<sub>16</sub>-Alkaloide (z. B. Elaeocarpin, Elaeocarpilin): Ornithin → Δ<sup>1</sup>-Pyrrolin + Hexaketid; C<sub>12</sub>-Alkaloide (z. B. Elaeokanin): Ornithin → Δ<sup>1</sup>-Pyrrolin + Tetraketid; C<sub>17</sub>-Alkaloide (z. B. Elaeocarpidin): 1 Tryptamin + 1 Δ<sup>1</sup>-Pyrrolin + C<sub>3</sub>-Fragment; Hydrierung von Elaeocarpidin liefert das Rubiaceen-Alkaloid Tarennin (Bd. VI, S. 140) von *Tarenna bipindensis*. Meines Wissens wurden keine nicht bereits im Bd. VI besprochenen Arten untersucht. Die Alkaloide von *Peripentadenia mearsii* sind genauer bekannt geworden; Tropanalkaloide (Bd. VI, S. 760) konnten nicht bestätigt werden (12); es wird angenommen, daß früher das Blattmaterial oder Extrakte verwechselt worden waren (12); als Hauptalkaloide von Rinde und Blatt von botanisch eindeutigen Material wurden Peripentadenin (13) und als Nebenalkaloide Dinorperipentadenin, Peripentamin, Anhydroperipentamin (14) und die Isochinclidinbase Mearsin (15) isoliert. Die *Peripentadenia*-Alkaloide stehen biogenetisch den *Elaeocarpus*-Alkaloiden vom Typus des Elaeocarpins und Elaeokanins nahe; *Peripentadenia mearsii* kombiniert ein 1,3-Diaminopropan (aus γ-Aminobuttersäure?) mit zwei Polyketidresten (Hep-taketid + Tri- oder Diketid).

#### *Inhaltstoffe einzelner Gattungen —*

*Crinodendron* – Gattung mit zwei Arten in Argentinien und Chile. Beblätterte Zweige von *C. hookerianum* lieferten viel Cucurbitacin-D und wenig Cucurbitacine-F und -H und 23,24-Dihydrocucurbitacin-F und Gallus- und Ellagsäure, den Methylester der 3-Methylgallussäure und ein Ellagitannin, welches bei Hydrolyse G, E, 3,4-Dimethylellagsäure und Glucose lieferte (16). Beblätterte Zweige von *C. patagona* lieferten den Methylester der 3-Methylgallussäure, Ethylgallat, Gallussäure, Quercetin, Furfurol (= 2-Furaldehyd) und 5-Hydroxymethylfurfurol und dessen Diether und Bernsteinsäure (17). Alkaloide waren in *C. hookerianum* nicht nachweisbar (18).

*Elaeocarpus* – Blätter verschiedener Arten von Indien wurden untersucht: *E. floribundus* (Myricetin, Myricitrin, M-4'-methylether [= Mearnsetin] [19, 20]), *ganitrus* (Alkaloide Elaeocarpin, Isoelaeocarpin und Rudrakin [21–23], Quercetin, Gallus- und Ellagsäure [20, 23]), *lanceaeifolia* (gleiche Flavonole wie *E. floribundus* [24]), *oblongus* (Myricetin und Mearnsetin [20]), *serratus* (Myricetin, Mearnsetin, Myricitrin, Ellagsäure [20]), *sikkimensis* (Quercetin, Gallus- und Ellagsäure [25]) und *tuberculatus* (K, Q, Gallussäure und Ethylgallat [20]). Früchte von *E. ganitrus* enthalten centralsedative und anticonvulsive Verbindungen (26). Aus Stammrinde von *Elaeocarpus dolichostylus* von Neuguinea wurden 8,5 ppm Cucurbitacin-F und weniger als 1 ppm 22,23-Dihydrocucurbitacin-F und Hexanorcucurbitacin-F erhalten (27). Aus frischen Blättern von *E. sylvestris* var. *ellipticus* von Japan wurden wenig β-Glucogallin, 6-Galloyl-β-methylglucopyranosid und je annähernd 2%



Geraniin und Elaeocarpusin (Formel Bd. VIII, S. 514) erhalten; es wird angenommen, daß die Biogenese von Geraniin über Elaeocarpusin läuft (1-Galloyl-2,4;3,6-bis-HHDP- $\beta$ -glucopyranose + Dehydroascorbinsäure  $\rightarrow$  Elaeocarpusin  $\rightarrow$  Geraniin + Ascorbinsäure) (28). Eine andere Arbeitsgruppe (29) vergleicht Elaeocarpusin mit Ascorbigen, und sieht in ihm eine wasserlösliche Form des Geraniins, die in den Vacuolen spontan entstehen kann; diese Autoren isolierten aus getrockneten Blättern von *Geranium thumbergii* ca. 2,4% Geraniin und 0,04% Geraniumsäure und 0,05% Elaeocarpusin und aus getrockneten Blättern von *Acer nikoense* 3,25% Geraniin und 0,34% Elaeocarpusin; mittels HPLC wurde Elaeocarpusin bei weiteren geraniinhaltigen Taxa nachgewiesen (vgl. *Geraniaceae*, Bd. VIII, S. 512).

*Sloanea* – In Indonesien gesammelte, getrocknete beblätterte Zweige von *S. signata* waren cyanogen (Blatt, Rinde); das Blattglykosid wurde isoliert und mit Sambunigrin identifiziert (30); damit wurden GRESHOFF's Beobachtungen bestätigt.

Eindeutig steht heute fest, daß bei den Elaeocarpaceen Ellagitannine verbreitet sind und methylierte Ellagsäuren öfters vorkommen.

Einige Elaeocarpaceen sind als Ziergehölze beliebt; außerdem werden gewisse Arten der eßbaren Früchte wegen kultiviert, z. B. *Elaeocarpus floribundus*, *oppositifolius* und *Muntingia calabura* („Panama berry“, „Chinese cherry“, „Strawberry tree“ usw.) (vgl. z. B. S. 841–842 von *Rudolf Mansfelds Kulturpflanzen-Verzeichnis* [hier *Muntingia* noch sub *Tiliaceae*], l. c. Ref. [1] auf S. 372 von Bd. VIII).

#### Literatur

- (1) J. R. VICKERY, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 57, 87 (1980); 58, 731 (1981). ● (2) I. M. MORICE, *Phytochemistry* 14, 765 (1975). ● (3) T. K. CHATTERJEE et al., J. Indian Chem. Soc. 58, 823 (1981). ● (4) I. R. C. BICK and M. A. HAI, *Aristolelia alkaloids*, *The Alkaloids* 25, 113–151 (1985). ● (5) S. R. JOHNS and J. A. LAMBERTON, *Elaeocarpus alkaloids*, *The Alkaloids* 14, 327–346 (1973). ● (6) I. R. C. BICK et al., *Biogenesis of the Aristolelia alkaloids*, *Heterocycles* 12, 1563–1565 (1979). ● (6a) I. R. C. BICK et al., *Peduncularine, an indole-pyrrolizidine alkaloid*, J. C. S. Chem. Commun. 1977, 1155–1156. ● (6b) H.-P. Ros et al., *The structure of the alkaloid*

Abb. 516. Einige Metaboliten der *Elaeocarpaceae*

I–VII = *Aristolelia*-Alkaloide: I = Allgemeine, hypothetische Vorstufe (Tryptamin + *p*-Menthen) ● II = Fruticosonin,  $C_{20}H_{28}N_2O$  ● III = Makomakin,  $C_{20}H_{26}N_2$  („Makomako“ = Maori Name für *Aristolelia serrata*) ● IV = Aristotelin (R = H<sub>2</sub>),  $C_{20}H_{26}N_2$ , und Aristoserratin (R = O),  $C_{20}H_{24}N_2O$  ● V = Peduncularin und Isopeduncularin (= 9-Epipeduncularin),  $C_{20}H_{24}N_2$  ● VI = Ariston (n = 1),  $C_{20}H_{24}N_2O$ , und Bisariston-A (n = 2; Verknüpfung N<sub>1</sub>–C<sub>7</sub>) und Bisariston-B (n = 2; Verknüpfung N<sub>1</sub>–C<sub>5</sub>), beide  $C_{40}H_{46}N_4O_2$  ● VII = Aristolasol,  $C_{20}H_{26}N_2O_2$  ● VIII–XI = *Peripentadenia mearsii*-Alkaloide: VIII = Peripentadenin (n = 4),  $C_{22}H_{34}N_2O_3$ , und Dinorperipentadenin (n = 2),  $C_{20}H_{30}N_2O_3$  ● IX = Peripentamin,  $C_{22}H_{36}N_2O_4$  ● X = Anhydroperipentamin,  $C_{22}H_{34}N_2O_3$  ● XI = Mögliche acetogene Abstammung von Mearsin (XIb) aus einem Pentaketid (XIa; vgl. linke Hälfte von VIII)

VIII und XI: Numeriert nach mutmaßlicher Biogenese

*peduncularine*, Helv. Chim. Acta 62, 481–487 (1979): In verschiedenen rezenten Publikationen wird noch die 1971 publizierte Struktur beibehalten, obwohl die 1979 korrigierte Struktur von Peduncularin auch in Ref. [4] ausführlich besprochen wird. ● (7) C. KAN-FAN et al., Tetrahedron 44, 1651 (1988). ● (8) J. QUIRION et al., J. Org. Chem. 52, 4527 (1987): Bisaristone; Phytochemistry 27, 3337 (1988): Aristolasol und Aristolasen. ● (9) W. H. WATSON et al., Acta Cryst. C 45, 1322 (1989). ● (10) I. R. C. BICK et al., Tetrahedron 41, 3127 (1985): Isopeduncularin. ● (11) I. R. C. BICK et al., Tetrahedron Letters 29, 3355 (1988): Aristofructosin. ● (12) S. R. JOHNS et al., Corrigenda to vol. 24, number 11, Austral. J. Chem. 25, 1600 (1972). ● (13) J. A. LAMBERTON et al., J. Nat. Prod. 46, 235 (1983). ● (14) I. R. C. BICK et al., Tetrahedron 41, 5627 (1985). ● (15) G. B. ROBERTSON et al., Tetrahedron Letters 25, 2695 (1984): Isolation, Struktur; J. R. CROUSE and A. R. PINDER, J. Nat. Prod. 52, 1227 (1989): Synthese; G. B. ROBERTSON and U. TOOPTAKONG, Acta Cryst., C 41, 1332 (1985): Struktur des Pikrats. ● (16) H. BITTNER et al., Phytochemistry 12, 1427 (1973). ● (17) F. PARDO et al., An. Quim. (Madrid) 75, 948 (1979). ● (18) V. ZABEL et al., Structure of aristone, a unique indole alkaloid from *Aristolotelia chilensis* by x-ray crystallographic analysis, J. C. S. Perkin I 1980, 2842–2844. ● (19) S. DASGUPTA et al., Indian J. Chem. 15B, 197 (1977). ● (20) L. CHAND et al., Planta Medica 32, 197 (1977). ● (21) A. K. BARUA et al., J. Indian Chem. Soc. 53, 531 (1976). ● (22) A. B. RAY et al., Phytochemistry 18, 700 (1979). ● (23) L. CHAND, Phytochemistry 14, 2727 (1975). ● (24) A. B. RAY et al., Phytochemistry 15, 1797 (1976). ● (25) M. SAHAI, Phytochemistry 14, 2727 (1975). ● (26) S. K. BHATTACHARYA et al., Planta Medica 28, 174 (1975). ● (27) X. FANG et al., J. Nat. Prod. 47, 988 (1984). ● (28) T. TANAKA et al., J. C. S. Perkin I 1986, 369. ● (29) T. OKUDA et al., Biomimetic synthesis of elaeocarpusin, Heterocycles 24, 1841–1843 (1986); eid., Chem. Pharm. Bull. 34, 4075 (1986): Isolation Elaeocarpusin aus *Geranium thunbergii* und *Acer nikoense*. ● (30) R. HEGNAUER und LUCIE H. FIKENSCHER, nicht publizierte Untersuchungen in Jahr 1983.

#### Chemotaxonomische Betrachtungen zu den Tiliaceen s. l.

Die chemischen Merkmale lassen sich zur Unterstützung beider in der Einleitung erwähnten Auffassungen, i.e. eine Familie mit zwei Unterfamilien oder zwei selbständige Familien in der Ordnung *Malvales*, versus zwei wenig verwandte, zu verschiedenen Ordnungen zu rechnende Familien, verwenden.

Einmal kommen Halphen-positive, cyclopropenoide Fettsäuren bei Tiliaceen und Elaeocarpaceen sporadisch vor. Gleiches gilt für cyanogene Verbindungen (auch, wenn die zweifelhaften Ergebnisse auf den Philippinen [Bd. VI, S. 527; VII, S. 351] nicht berücksichtigt werden); leider ist die chemische Natur der Cyanogene der Zweige von *Grewia repanda* noch unbekannt. In beiden Taxa sind PA weitverbreitet und z. T. in beträchtlichen Mengen vorhanden; es handelt sich vorwiegend um PCy. Daneben kommen bei vielen Elaeocarpaceen reichlich G, E und Gallo- und Ellagitannine vor, wobei hervorzuheben ist, daß auch Methylellagsäuren nicht fehlen. Man sollte aber nicht vergessen, daß G und E und davon abgeleitete Gerbstoffe auch bei *Grewia* und *Tilia* beobachtet wurden. In der Alkaloidsynthese und -speicherung unterscheiden sich die Gattungen der Tiliaceae s. l.: *Grewia* mit von Tryptamin abstammenden  $\beta$ -Carbolinbasen, *Aristolotelia* mit den von Tryptamin + *p*-Menthen ableitbaren Basen und *Elaeocarpus* und *Peripentadenia* mit auf 1,3-Diaminopropan oder Putrescin oder Tryptamin + Polyketidbausteinen basiereten Alkaloiden; im Alkaloidstoffwechsel sind *Aristolotelia*, *Peripentadenia* und *Elaeocarpus* eigene Wege gegangen. Die für die *Malvales* charakteristischen Streßmetabo-

liten vom Typus des 7-Hydroxycalamenens, 7-Hydroxycadalins und der Mansonone sind bisher von den *Elaeocarpaceae* nicht bekannt geworden. Interessant sind die Cucurbitacine; vgl. dazu Abb. 287 sub *Begoniaceae* in Bd. VIII, S. 104 (hier *Crinodendron* irrtümlicherweise zu den Sterculiaceen gerechnet).

Nach meinem Ermessen rechtfertigt die Gesamtheit der bisher bekannt gewordenen chemischen Merkmale Ausschluß der Elaeocarpaceen aus den *Malvales* vorläufig nicht. Sollten zukünftige Untersuchungen beweisen, daß den *Tiliaceae* s. str. und den andern Familien der *Malvales* Gerbstoffe vom Typus des Geraniins und Elaeocarpusins gänzlich fehlen, dann würde dieses Ergebnis ein ernstzunehmendes Argument zugunsten der Ansichten von DAHLGREN bilden.

#### Nachtrag (August 1990)

*Tiliaceae* s. str. — Blätter von *Corchorus capsularis* lieferten noch ein bisdesmosidisches Saponin, das Capsugenin-25,30-bisglucosid: M. A. QUADER et al., J. Nat. Prod. 53, 527 (1990). ● Aus Blättern von *Microcos philippinensis* wurden 0,26% Rohalkaloide gewonnen; das Hauptalkaloid, das Micropin,  $C_{17}H_{29}NO_2$ , ist ein an Cryptophorin (Abb. 472) erinnerndes 2,5,6-trisubstituiertes N-Methylpiperidin: ALICIA M. AGUINALDO and R. W. READ, Phytochemistry 29, 2309 (1990). ● Die heute oft zu den Capparidaceen gerechnete (vgl. Bd. VIII, 198: Auch in diesem Falle war *P. brazzeana* untersucht worden), mono- bis oligotypische Gattung *Pentadiplandra* von tropisch Westafrika wurde ursprünglich zu den *Tiliaceae* gerechnet; darum soll an dieser Stelle ergänzt werden, daß die Samen von *P. brazzeana* in eine intensiv süß schmeckende Masse eingebettet sind, aus welcher das monellin- und thaumatinähnliche süße Protein Pentadin (500 mal süßer als Saccharose) isoliert wurde; derartige süße Proteine scheinen eine verbreitungsökologische Funktion zu haben; sie schmecken wie für den Menschen auch für Affen süß; in den Urwäldern Gabons gehören Schimpansen zu den wichtigsten Verbreitern von Samen von süß-schmeckenden Früchten: H. VAN DER WEL et al., Chemical Senses 14, 75–79 (1989); in dieser Arbeit wird darauf hingewiesen, daß vor kurzem auch aus Früchten von *Capparis masakai* Léveillé („Mabinlin“, Yunnan, China) süße Proteine isoliert wurden; es wird von Geschmacks-Mimikry gesprochen; süße Proteine imitieren hohe Saccharosegehalte; derartige Geschmackstäuschungen oder Geschmacksnachahmungen sollen vor allem in tropischen und subtropischen Regenwäldern mit großen Populationen von frugivoren Tieren (z. B. Primaten) vorkommen.

*Elaeocarpaceae* — Aus Zweigen und Blättern von *Aristotelia chilensis* wurden Aristotelinon, Makonin und die neuen Alkaloide 8-Oxo-9-dehydrohobartin und 8-Oxo-9-dehydromakomakin isoliert: C. CESPEDES et al., Phytochemistry 29, 1354 (1990). ● *Muntingia calabura* enthält in Blättern und Zweigen hydrolysierbare Gerbstoffe; in Blatt- und Rindenhydrolysaten wurden G und E nachgewiesen; Blatthydrolysate enthielten zusätzlich K und Q: N. A. M. SALEH et al., Qual. Plant. Mat. Veget. 17, 387, 391 (1969). Vorkommen von Gallo- und Ellagitanninen bei *Mun-*



*tingia* spricht zugunsten von Klassifikation in den Elaeocarpaceen und gegen Einreihung in *Flacourtiaceae* (vgl. D. J. MABBERLEY, *The Plant-Book*, 1987).

Zwei neue Alkaloide aus *Aristolelia australasiaca* von N. S. WALES, Australien, sind 17-Hydroxyhobartin und Hobartidiol: J. C. QUIRION et al., *J. Nat. Prod.* 53, 713 (1990).

Vide auch Nachträge zu den Steruliaceen und Thymelaeaceen.

### **Tovariaceae** (Bd. VI, S. 530–531)

W. RÖSSLER, *Myrosinzellen bei Tovaria*, *Phyton (Austria)* 16, 231–238 (1974): Myrosinzellen sind vor allem zahlreich in den Früchten (= „kugelige, grüne Saftbeeren von Kirschengröße, jung reich an Schleim“), wenig zahlreich im Sproß und Blatt und fehlen in der Wurzel gänzlich; unreife Früchte lieferten beim Quetschen viel Senföl mit „an Rettig erinnerndem Geschmack“. Die Tovariaceen sollten wohl endgültig in den *Capparales (Brassicales)* untergebracht werden (vgl. z. B. TAKHTAJAN [1986]; DAHLGREN [1989]).

### **Trapaceae** (Bd. VI, S. 532, 761, 796)

Nur vielförmige Sammelart *Trapa natans* mit mehreren Varietäten, oder aber bis 30 Kleinarten umfassende Familie. Samenkerne von *T. natans* mit 12% Protein, 1% Öl und viel Stärke (BARCLAY-EARLE, l.c. Bd. VII, S. 17; für Samenkern- und Samenschalen-Analysen vgl. auch *The Wealth of India*, Vol. X [1976]). Fruchtschalen aller Sippen sind reich an Gallo- und Ellagitanninen; aus japanischem (*T. japonica* Flerov. = *T. natans* var. *bispinosa* Makino) und aus chinesischem (*T. bicornis* L. f. [oder Osbeck]) Material wurden Tri- und Tetragalloylglucosen, Eugeniin und Trapain (= Isoterchebin = Cornus-Tannin-I) (1), viel Tellimagrandin-I und -II (monomere Ellagitannine) und Cornusiin-A und Camptothin-B (dimere Ellagitannine mit Valoneasäure-Rest), sowie geringere Mengen von weiteren Gerbstoffen, worunter Bicornin (Abb. 517) mit einem monolactonisiertem Tergallussäure-Rest und Rugosin-D mit einem Valoneasäure-Rest (2) isoliert. Gallussäure wurde als zytotoxische Verbindung chinesischer Früchte (angeblich *T. bispinosa* Roxb.) erkannt (3). Getrocknetes Kraut von *T. bispinosa* Roxb. (Bangladesh) lieferte etwa 7% Rohschleim mit neutralen (Xylan) und sauren (galakturonsäurehaltiges Arabinogalaktan) Anteilen (4). *T. natans* var. *rubeola* Makino (= *T. japonica* var. *rubeola*) und *T. natans* var. *bispinosa* Makino (= *Trapa japonica* var. *japonica*) lieferten geringe Mengen etherisches Öl mit Hexenol, Decylacetat, Dodecylacetat, Dodecanol, Benzylalkohol, Eugenol, Isoeugenol und Chavicol als Hauptbestandteilen (5).

In der Gerbstoff-Führung erinnert die Familie stark an die *Myrtales*.

## Literatur

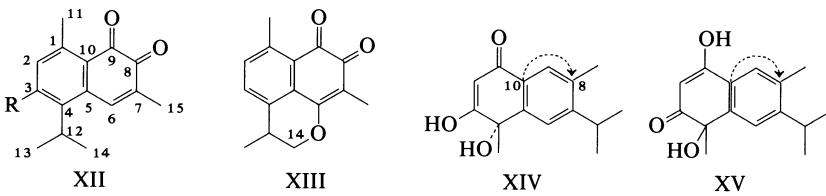
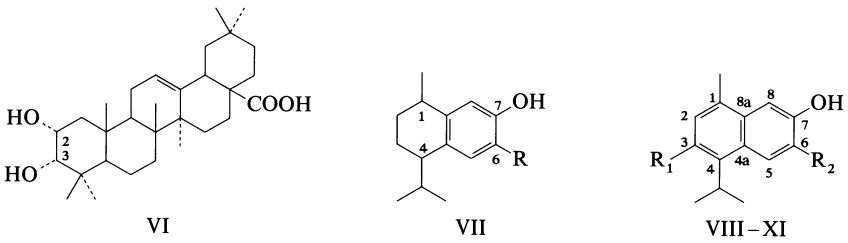
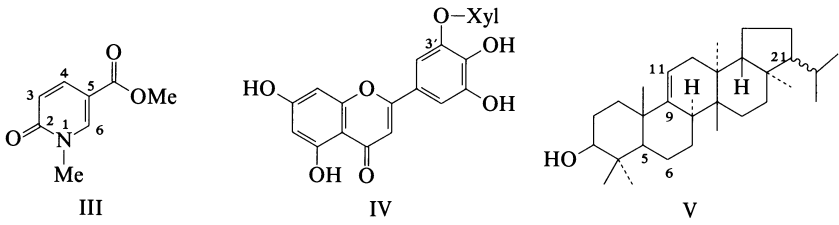
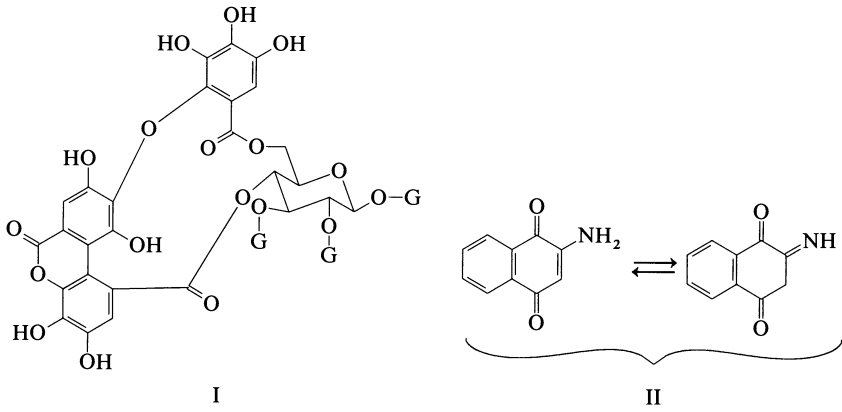
(1) G. NONAKA et al., Chem. Pharm. Bull. 29, 1184 (1981). ● (2) T. YOSHIDA et al., Heterocycles 29, 861 (1989); Chem. Pharm. Bull. 37, 2655 (1989): Gleichzeitig Revision der Alnusiin-Struktur; enthält wie Bicornin einen monolactonisierten Tergallussäure-Rest. ● (3) T. KOSUGE et al., J. Pharm. Soc. Japan 106, 183 (1986). ● (4) A. HANNAN et al., Bangladesh J. Sci. Ind. Res. 14, 373 (1979). ● (5) H. KAMEOKA and H. KISHI, Nippon Nogeikagaku Kaishi 53, 57 (1979); J. Pharm. Soc. Japan 100, 114 (1980).

## Nachtrag (Juli 1990)

T. OKUDA et al. publizierten einen Übersichtsbericht über di-, tri- und tetramere Ellagitannine vom Typus des Agrimoniins, Cornusiins-C und Sanguiins-H-11; Verbreitung bei *Betulaceae*, *Coriariaceae*, *Cornaceae*, *Euphorbiaceae*, *Fagaceae* (u. a. Alienanin-A und -B aus *Quercus aliena* und Phillyraeoidine-A bis -D aus *Q. phillyraeoides*), *Lythraceae*, *Melastomataceae*, *Nyssaceae*, *Onagraceae* und *Trapaceae* (Rugosin-D und Cornusiin-C aus *Trapa bicornis*). Auch Beschreibung von Camellianin-D aus Blättern von *Camellia japonica*; ist ein 8-C-Glykosid von (-)-Epicatechin, bei welchem die „Glykosid“-Komponente dem dimeren Ellagitannin Camelliin-A entspricht: T. OKUDA et al., *Oligomeric hydrolyzable tannins, a new class of plant polyphenols*, Heterocycles 30, 1195–1218 (1990).

## Trigoniaceae (Bd. VI, S. 534)

F. D. BOESEWINKEL, *Ovules and seeds of Trigoniaceae*, Acta Bot. Neerl. 36, 81–91 (1987): Bau der Ovula und Entwicklung und Bau der Samen und Samenschale wurden mit Hilfe von *Trigonia*-Arten (*Trigonia cipoënsis*, *rugosa* und *villosa*) und *Trigoniastrum hypoleucum* untersucht; im reifen Samen sind ein mächtiges, relativ dünnwandiges, stärkearmes aber ölfreiches Endosperm und ein verhältnismäßig kleiner Embryo vorhanden; die voll entwickelte Samenschale hat eine dicht mit baumwollartigen, einzelligen, stark verholzten Haaren besetzte Epidermis und eine aus dem innern Integument entstehende Pigmentschicht („tanniferous, pigmented layer“). Alle untersuchten Merkmale weisen auf enge Verwandtschaft mit *Linum*, *Erythroxylum* und *Humiria* (*Linales*) und mit den *Polygalales* sensu CRONQUIST (1981) hin, wenn aus den letzteren drei Familien (*Polygalaceae*, *Xanthophyllaceae* und *Krameriaceae*) entfernt, und nur *Malpighiaceae*, *Vochysiaceae*, *Tremandraceae* und *Trigoniaceae* in der Ordnung belassen werden; auch an die *Zygophyllaceae* erinnern viele der durch BOESEWINKEL studierten Merkmale. Würde diese Auffassung über verwandtschaftliche Beziehungen der Trigoniaceen zutreffen, dann hätten wir eine ähnliche Situation wie bei den früheren *Rhoeadales* (z. B. sensu WETTSTEIN), d. h. die Ordnung ist natürlich, wenn die namgebende Familie ausgegliedert wird (vgl. dazu Bd. V, S. 291–293). In andern modernen Systemen (z. B. DAHLGREN 1983, 1989; TAKHTAJAN 1986; THORNE 1983) umfassen die *Polygalales* die gleichen 7 Familien,



wie bei CRONQUIST. Mit Hilfe der chemischen Merkmale sollte geprüft werden, ob es sich in diesem Falle um wechselseitige Beeinflussung der Phylogenetiker, oder aber um Konvergenz bei den Merkmalen von Ovula, Samen und Samenschale handelt. LLERAS behandelte die Trigoniceen für die Flora Neotropica (Monograph 19 [1978]); auch dieser Autor nimmt enge Beziehungen zwischen Trigoniceen, Vochysiaceen und Polygalaceen an; die Gattung *Lightia* (= *Euphronia*) gehört nach LLERAS zu den Vochysiaceen, nicht zu den Trigoniceen.

**Trochodendraceae** s. l. (Bd. VI, S. 535–537, 761, 790)  
 (= *Eupteleaceae* [vgl. auch Bd. VIII, S. 476] + *Tetracentraceae*  
 + *Trochodendraceae* s. str.)

Nach GIANNASI (Ref. [12a], Bd. VIII, S. 127) sind Q und K Hauptflavonoide in Blatt-Hydrolysaten von *Euptelea pleiosperma*, *polyandra*, *Tetracentron sinense* und *Trochodendron aralioides*; bei allen fehlen M, E, G und Flavone; bei *T. sinense* wurde zusätzlich Dihydroquercetin beobachtet. *T. aralioides* hat Samen mit kleinem Embryo und stark entwickeltem, dünnwandigem, stärkereichem Endosperm; in der Testa kommt subepidermal eine Schicht von kristallhaltigen Zellen vor: P. R. M. RAO, *Seed and fruit anatomy of Trochodendron aralioides*, *Phytomorphology* 31, 18–23 (1981).

Abb. 517. Inhaltstoffe der *Trapaceae* und *Ulmaceae*

*Trapaceae*: I = Bicornin, Ellagitannin mit Tergallussäuremonolacton-Rest

*Ulmaceae*: II = 2-Aminonaphthochinon aus Rinde von *Holoptelea integrifolia* ● III = 1-Methyl-5-carbomethoxy-2-pyridon aus Blatt von *Ampelocera Ruizii* ● IV = Tricetin-3'-xylosid aus *Trema bumbertii* ● V = Tremetol ( $\Delta 9,11$ ; 21 $\beta$ ), Fernelol ( $\Delta 9,11$ ; 21 $\alpha$ ) und Simiarenol ( $\Delta 5,6$ ; 21 $\alpha$ ) aus Rinde von *Trema guineensis* (*T. orientalis*) ● VI = 2 $\alpha$ -Hydroxy-3-epioleanol-säure aus Holz von *Holoptelea integrifolia* ● VII = 1,2,3,4-Tetrahydrocadalenal (R = CHO) und 7-Hydroxycalamenen (R = Me) ● VIII–XI = Cadalinderivate (Naphthalinnumerierung):

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	Stoff
VIII	H	CHO	= 7-Hydroxycadalenal
IX	OMe	CHO	= 3-Methoxy-7-hydroxycadalenal
X	H	Me	= 7-Hydroxycadalin
XI	H	H	= Lacinilen-A

XII = Mansonon-C (R = H), Mansonon-G (R = OH) und Mansonon-G-methylether (R = OMe) (= 3-Methoxymansonon-C): Sesquiterpennumerierung ● XIII = Mansonon-E und Mansonon-F ( $\Delta 12,14$ ) ● XIV = Lacinilen-B ● XV = Lacinilen-C

II und III = Alkaloidartige Verbindungen

VII–XV = Kernholzbestandteile und Phytoalexine von *Ulmus*- und *Zelkova*-Arten

XIV und XV: Mögliche Abstammung von Eudesmanen angegeben

Solange umfassende phytochemische Arbeiten fehlen, erübrigen sich neue chemotaxonomische Betrachtungen. Vgl. Bd. VI, S. 537. Für *Euptelea* vgl. auch Bd. VIII, S. 476.

### Tropaeolaceae (Bd. VI, S. 538–542, 761)

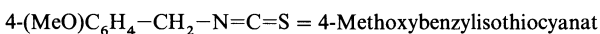
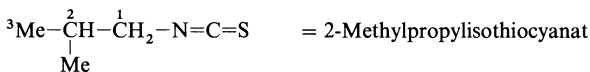
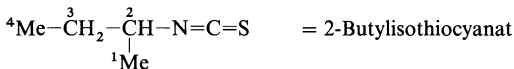
Wichtige neue Untersuchungen wurden publiziert. Die Glucosinolatmuster sind taxonomisch interessant (1, 2). Die flüchtigen Samensenföle (Isothiocyanate) lassen bei den 8 in Peru gesammelten Wildarten drei Kombinationen unterscheiden (1):

A) Mit 2-Propyl-, 2-Butyl- und Benzylisothiocyanat: *Tropaeolum boliviense*, *cochabambae*, *longiflorum*, *seemannii* und *tuberosum* (war nach [2] subsp. *silvestre*).

B) Mit nur Benzylisothiocyanat: *T. hjertingii*, *T. minus*; zur gleichen Gruppe gehörten die drei untersuchten *T. majus* Cultivars.

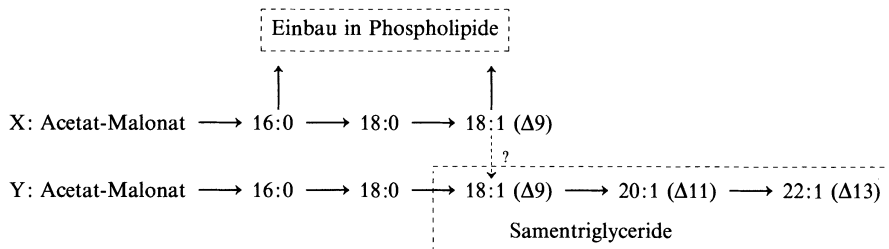
C) Wie A, aber bei allen untersuchten 8 Samenmustern zusätzlich Ethylisothiocyanat: *T. peregrinum*.

Mit andern Methoden (GLC) konnte in Samen von *T. cochabambae* und *peregrinum* außerdem Vorkommen von Glucosinolaten, welche 2-Methylpropylisothiocyanat liefern, nachgewiesen werden; auch Vorliegen von 4-Methoxyglucotropaeolin konnte für beide Arten aufgrund der Abbauprodukte Anisaldehyd und *p*-Methoxybenzylalkohol wahrscheinlich gemacht werden (1). *p*-Methoxyglucotropaeolin ist Hauptglucosinolat von *Tubera*, Blättern, Blüten und Samen aller untersuchten Cultivars von *T. tuberosum* subsp. *tuberosum*; die Wildform (subsp. *silvestre*) wies andererseits in allen untersuchten Pflanzenteilen der einzigen verfügbaren Herkunft das bereits in [1] ermittelte Glucosinolat-Spektrum auf; aus Knollen der Kulturform wurde auch N,N-Di(4-methoxybenzyl)thiourea isoliert; diese Verbindung könnte Isolierungsartefakt sein (2). Die kultivierten *T. tuberosum* subsp. *tuberosum*-Knollen sind stärke- und ascorbinsäurereich; sie werden in den Andenländern außer als Nahrung auch für medizinale Zwecke verwendet (3).



Unreife Früchte von *T. majus* enthalten die Cucurbitacine-B, -D und -E (Hauptkomponente); in reifen Früchten fehlte -D; -B und -E waren Hauptkomponenten und wurden von drei nicht identifizierten cucurbitacinähnlichen Stoffen begleitet (4); vgl. Abb. 287, Bd. VIII, S. 104.

Hauptfettsäuren des Samenöls von *T. majus* sind *cis*-11-Eicosensäure und 13-*cis*-Docosensäure (= Erucasäure); sie werden durch Kettenverlängerung von Ölsäure mit Acetat-Einheiten gebildet; die Ergebnisse der ausgeführten Experimente machen während der Samenentwicklung zwei verschiedene Biosynthesewege für Ölsäure wahrscheinlich (5):



### Chemotaxonomische Betrachtungen

Bei TAKHTAJAN (1986) bilden *Balsaminales*, *Tropaeolales*, *Limnanthales* und *Polygales* die letzten Ordnungen der zu den *Rosidae* gerechneten Überordnung *Rutanae*. Einen ähnlichen Platz nimmt die Familie in CRONQUISTS (1981) und THORNES (1983) Klassifikationen ein. In der letzten Version von DAHLGRENS System (1989) werden die *Tropaeolales* (*Tropaeolaceae* + *Limnanthaceae*) zu den *VIOLANAE* (= *Violiflorae* = ± *Parietales* [vgl. Bd. VIII, S. 141]) gerechnet; die *Violanae* umfassen hier 7 Ordnungen: *Violales*, *Cucurbitales*, *Salicales*, *Tamaricales*, *Capparales*, *Tropaeolales*, *Salvadorales*. Die gegenwärtig von der Familie bekannten chemischen Merkmale (Glucosinolate, Cucurbitacine, erucasäurehaltige Samenöle) passen ausgezeichnet zu diesem Klassifikationsvorschlag.

### Literatur

- (1) A. KJAER et al., *Phytochemistry* 17, 1285 (1978): Auch Diskussion der mutmaßlich hybridogenen Herkunft des Cultigens *Tropaeolum majus*. ● (2) T. JOHNS und G. H. N. TOWERS, *ibid.* 20, 2687 (1981): Auch Hypothesen über Abstammung der cultigenen subsp. *tuberosum* von *T. tuberosum*. ● (3) T. JOHNS et al., *Anti-reproductive and other medicinal effects of Tropaeolum tuberosum*, *J. Ethnopharmacol.* 5, 149–161 (1982). ● (4) B. WOJCIECHOWSKA und L. WIZNER, *Herba Polon.* 29, 97 (1983): Abstract auf S. 101. ● (5) M. R. POLLARD and P. K. STUMPF, *Long chain (C<sub>20</sub> und C<sub>22</sub>) fatty acid biosynthesis in developing seeds of Tropaeolum majus. An in vivo study*, *Plant Physiol.* 66, 641–648 (1980).

**Turneraceae** (Bd. VI, S. 542–544, 791)

Neue phytochemische Ergebnisse sind taxonomisch bedeutungsvoll. Die Arbeitsgruppe SEIGLER berichtete über Isolation von Deidaclin aus beblätterten Stengeln von *Turnera ulmifolia* (1) und über orientierende Cyanogenese-Arbeiten mit 62 Arten der Familie (2). Im polyploiden und polytypischen Aggregat (3) *T. ulmifolia* ist Cyanogenese sehr variabel (2), was den morphologischen und zytologischen Verhältnissen dieses Taxons entspricht. Blätter von 108 Herbariumexemplaren (= 62 Arten) wurden mit Hilfe des Feigl-Anger-Tests unter Verwendung von für cyclopentenoide Cyanglykoside spezifischen Enzymen geprüft; cyanogen waren Exemplare von *Erblichia odorata*, *xylocarpa*, *Loewia glutinosa*, *tanaensis*, *Mathurina penduliflora*, 12 *Piriqueta*-Arten, *Stapfiella caloxyloides*, *usambarica*, *Streptopetalum serratum*, *hildebrandtii*, 18 von 30 *Turnera*-Arten und 8 von 10 *Wormskioldia*-Arten (2); 17 Arten wurden mit Hilfe von PC und HPLC und enzymatischen und spektrometrischen Methoden geprüft; es waren ausschließlich Glucoside der Deidaclin- und Barterin-Gruppe (vgl. dazu *Flacourtiaceae*, Bd. VIII, S. 488) nachweisbar (2); folgende Resultate wurden erhalten (2):

<i>Erblichia odorata</i>	B (a), D (b)
<i>E. xylocarpa</i>	B, D
<i>Loewia glutinosa</i>	B, D
<i>Mathurina penduliflora</i>	B, D
<i>Piriqueta assurensis</i>	B, D
<i>P. caroliniana</i>	B
<i>P. cistoides</i>	B, D
<i>P. viscosa</i>	B, D
<i>Streptopetalum hildebrandtii</i>	B, D
<i>Turnera cuneifolia</i>	B, D
<i>T. diffusa</i>	B
<i>T. genistoides</i>	B, D
<i>T. glaziovii</i>	B
<i>T. palmeri</i>	B, D
<i>T. pumilea</i>	B, D
<i>T. ulmifolia</i>	B, D
<i>Wormskioldia longepedunculata</i>	B, D

(a) B = Glucoside der Barterin-Gruppe nachweisbar

(b) D = Glucoside der Deidaclin-Gruppe nachweisbar

Soweit Samen geprüft wurden, waren diese stets acyanogen (2).

Auch die Flavonoid-Führung wurde etwas besser bekannt; in Blättern fehlten Flavonoidsulfate; Lu, Q und nicht identifizierte Flavonoide waren je nach Taxon vorhanden (vide bei *Parietales*, Bd. VIII, S. 140). Aus beblätterten Zweigen von *Turnera diffusa* („Damiana“; „Hierba del Venado“) wurden Lu-7,3',4'-trimethylether,  $C_{18}H_{16}O_6$  (war bereits aus Früchten von *Piper peepuloides* bekannt), PS, Triacontan, 1-Hexacosanol und gegen 0,5% etherisches Öl ohne Cineol und *p*-Cymol erhalten (4). Da „Damiana“ öfters mit der Composite *Chrysactinia mexicana* („Falsa

Damiana“, „Damianita“) verwechselt wird, und letztere ein etherisches Öl mit viel Cineol bildet (5), bleibt die Frage, ob *Turnera diffusa* tatsächlich ein Öl mit hohem Cineol-Gehalt bildet (vgl. Bd. VI, S. 543), vorläufig offen.

Vorkommen von reichlich Coffein in Blättern und Samen von *Turnera ulmifolia* wurde bestätigt (6).

#### Chemotaxonomische Betrachtungen

Vorkommen von cyanogenen Verbindungen der Barterin- und Deidaclin-Gruppe bestätigt für die Familie die Annahme von enger Flacourtiaceen-, Malesherbiaceen-, Passifloraceen-Verwandtschaft.

#### Literatur

(1) K. C. SPENCER and D. S. SEIGLER, *Phytochemistry* 19, 1862 (1980). ● (2) K. C. SPENCER et al., *Biochem. Syst. Ecol.* 13, 433 (1985). ● (3) S. C. H. BARRETT and J. S. SHORE, *Variation and evolution of breeding systems in the Turnera ulmifolia L. complex (Turneraceae)*, *Evolution* 41, 340–354 (1987): Polyploides Aggregat von Mittel- und Südamerika mit diploiden, tetraploiden und hexaploiden Varietäten und Cytotypen; krautige, perennierende Unkräuter. ● (4) X. A. DOMINGUEZ and MARIANELA HINOJOSA, *Planta Medica* 30, 68 (1976): Der Luteolintrimethylether wird Gonzalitosin genannt. ● (5) X. A. DOMINGUEZ and E. PIERANTOZZI, *Phytochemistry* 11, 2629 (1972). ● (6) J. L. TARAR and K. J. PATIL, *Indian J. Bot.* 2, 118 (1979).

#### Ulmaceae (Bd. VI, S. 545–554, 762–763, 791, 796)

Viele neue Flavonoid- und Triterpen-Untersuchungen. Auch die von 7-Hydroxycalamenen ableitbaren Phytoalexine, in welchen die Ulmaceen biochemisch stark an die *Malvales* erinnern, fanden weiterhin Beachtung. Eine zusammenfassende Besprechung und Bewertung der chemischen Merkmale der Familie liegt vor (1). Nach einleitenden Bemerkungen zu den Flavonoiden und Phytoalexinen sollen neue phytochemische Ergebnisse nach Gattungen geordnet besprochen werden.

*Flavonoid-Spektren* — Mehrere chemotaxonomische Arbeiten waren der Bedeutung der Flavonoidmuster für eine natürliche Klassifikation der Ulmaceen gewidmet; dabei wurden bei orientierenden Untersuchungen von Hydrolysaten und MeOH-Extrakten von Blättern von Herbarium-Material und in botanischen Gärten gesammelten und getrockneten Blättern Flavonoid-Aglyka, C-Glykoflavone und PA berücksichtigt. Bei fossilen Blättern von *Ulmus* spec. und *Celtis* spec. und Blättern der rezenten *C. occidentalis* wurde beobachtet, daß für *Ulmus* Q-3-glykoside und für *Celtis* Ap-, Lu- und Chrysoeriol-6- und -8-C-glykoside (identifiziert Isovitexin, Orientin und Iso-orientin) charakteristisch sind (3). Eine umfassende Flavonoid-Arbeit zeigte, daß diese Zweiteilung für die ganze Familie gilt (4). Bereits früher war erkannt worden, daß PCy in der Familie oft und PD ausnahmsweise



auftreten, daß *Zelkova* sich flavonoidchemisch wie *Ulmus* verhält, und daß von den Flavonolaglyka Q und K allgemein und M bei wenigen *Ulmus*- und *Zelkova*-Arten vorkommen (2). Die Resultate dieser Untersuchungen wurden in Tabelle 207 zusammengefaßt.

Die Blatt-Flavonoid-Dichotomie ist in der Familie auffällig und dürfte zweifellos eine gewisse taxonomische Bedeutung haben. Man sollte sich allerdings realisieren, daß die verfügbaren Daten keineswegs definitiv sind. Außer Flavonolen und C-Glykoflavonen kommen beispielsweise in gewissen Taxa (*Phyllostylon* [2], *Trema* [23]) auch Flavon-O-glykoside vor. Auch auf Gattungsebene dürften die Flavonoidmuster zuweilen taxonomisch nützlich sein; Myricitrin und ein zweites M-3-glykosid wurden beispielsweise nur bei *Ulmus alata*, *crassifolia*, *serotina* und *thomasii* beobachtet; *U. americana* und *rubra* fehlten M-glykoside vollständig (5).

*Sesquiterpenoide Holzbestandteile und Phytoalexine* — Cadalin- und 1,2,3,4-Tetrahydrocadalinderivate und Mansonone sind Kernholzbestandteile von Ulmen (vgl. Bd. VI, S. 548, 762); gleichzeitig sind derartige Sesquiterpene Phytoalexine des Saffholzes. Nach Pilzinfektion treten im Saffholz von *Ulmus glabra* u. a. 7-Hydroxycalamenen, 7-Hydroxycadalin und die Mansonone-C, -E und -F auf; die Mengen der gebildeten Sesquiterpene und ihre fungistatische Wirkungen stehen in einer gewissen Beziehung zu den infektionsverursachenden Fungi (Experimente mit *Ophiostoma* [= *Ceratocystis* = *Ceratostomella*] *ulmi*, *Coriulus versicolor*, *Chondrostereum purpureum*) (6). Auch Zweige und vierwöchige Keimpflanzen von *U. americana* bilden nach Infektion (*Ophiostoma ulmi*) Mansonon-A und -C bis -G; alle diese fungistatischen Stoffe waren in vergleichbaren gesunden Pflanzenteilen nicht nachweisbar (7). Bei *Ulmus* herrschen demnach ähnliche Verhältnisse, wie wir sie bei verschiedenen Vertretern der *Malvales* kennen lernten: Normalerweise vorhandene Wurzel- und (oder) Kernholz-Sesquiterpenoide treten im Jungholz und in jungen Pflanzen nach Infektionen als Streß-Substanzen auf; sie haben fungistatische Eigenschaften und können ohne weiteres als Phytoalexine betrachtet werden; vgl. dazu auch (8). Die Holzbestandteile von *U. laciniata* sind besser bekannt geworden (9); aus Kernholz wurden 7-Hydroxycadalin, die Mansonone-C, -E und -F und die Lacinilene-A bis -C und Lignocerylferulat erhalten, und Saffholz lieferte 7-Hydroxycadalin, Lacinilen-A, Scopoletin und Vanillinsäure; Lacinilen-A ist Nor-7-hydroxycadalin (Me-Gruppe an C-6 fehlt), und die Lacinilene-B und -C sind mutmaßlich keine Cadalanderivate, sondern methylmigrierte Eudesmane (9). Holz von *Zelkova serrata* enthält 7-Hydroxycalamenen, 7-Hydroxycadalin, 3-Methoxy-7-hydroxycadalin und 3-Methoxymansonon-C (= Mansonon-G-methylether); bei *Celtis occidentalis* waren solche Sesquiterpene nicht nachweisbar (vgl. Bd. VI, S. 762–763 und Ref. [10]). Es war bereits bekannt, daß 7-Hydroxycalamenen leicht zum Naphthalinderivat 7-Hydroxycadalin oxidiert wird (vgl. Bd. VI, S. 762); vor kurzem wurde gezeigt, daß auch spontane Oxidation von 7-Hydroxycadalin zum Mansonon-C leicht möglich ist (11). Verwundete *Ulmus*-Rinde enthält auch  $\alpha$ -Cubeben; es ist Bestandteil des Aggregations-Pheromons der Ulmenkäfer, *Scolytus scolytus* und *S. multistriatus*; dieses Pheromon wird durch Ulmen besiedelnde Käfer abgegeben und stellt ein Gemisch von durch den Käfer und durch die Wirtspflanze produzierten Stoffen dar (12).

*Inhaltstoffe einzelner Genera —*

*Ampelocera* – Aus getrockneten Blättern von *A. ruizii* 4 ppm eines alkaloidähnlichen, von Trigonellin ableitbaren Körpers, 1-Methyl-5-carbomethoxy- $\alpha$ -pyridon (13), isoliert.

*Celtis* – *C. sinensis* var. *japonica* lieferte 13% Samenöl mit Linolsäure als Hauptfettsäure (80% [14]). Aus Blättern von *C. laevigata* wurden PS, Alkane, langkettige Fettsäuren und 3-Hydroxyhop-28-en (Moretenol; aus Blättern von *Ficus macrophylla* bekannt) erhalten (15).

*Holoptelea* – Blatt von *H. integrifolia* lieferte PS, Alkanole und  $\beta$ -Amyrin (16), und aus ihrer Rinde wurden Friedelin (16–18), Friedelan-3- $\beta$ -ol (16, 18) und Oleanolsäure und Hederagenin (19) isoliert; aus Kernholz wurde 2 $\alpha$ -Hydroxy-3-epioleanolsäure erhalten (20); Rinde lieferte auch 0,0013% 2-Aminonaphthochinon (18).

*Trema* – Rinde von *T. orientalis* von Nigeria (also mutmaßlich *T. guineensis*) lieferte zusätzlich (vgl. Bd. VI, S. 763, 791, 796) Trematol (= 21-Epiferonenol) und Fernenol (21, 22). *T. humbertii* von Madagaskar enthält in Blättern Tricetin-3'-O-xylosid (23).

*Ulmus* – Friedelin und PS aus Rinde von *U. campestris* (24). Catechin-7-xylosid wurde auch (vgl. Bd. VI, S. 796) aus *U. laevis* isoliert (25). Beschreibung der Schleimzellen der Blüten von *U. glabra* und *U. laevis* (26). Die Gattung *Ulmus* ist systematisch schwierig und in nomenklatorischer Hinsicht hoffnungslos verpfuscht (26a, b).

*Zelkova* – In fossilen Resten von *Z. oregoniana* wurden Kaempferol, Dihydrokaempferol, Alkane, Fettsäuren, Steroide und Triterpenoide nachgewiesen (27). Samen von *Z. serrata* lieferten 22% Öl mit Caprinsäure (10:0; 77%) als Hauptfettsäure (14).

## Chemotaxonomische Betrachtungen

*Zelkova* erinnert im Chemismus der Blattflavonoide, Samenöle und Kernholzes-sesquiterpenoide stark an *Ulmus*; die Phytochemie bestätigt in diesem Fall eindeutig die Klassifikation von GRUDZINSKAYA. Im übrigen erinnert die Familie in der Natur und Vielfalt der vorhandenen Triterpene (n. b.: Inzwischen sind auch mehrere Triterpensäuren bekannt geworden [19, 20]) an die Moraceen und in den sesquiterpenoiden Kernholzbestandteilen und den mit ihnen identischen oder verwandten, z. T. orthochinoiden (Mansonone) Phytoalexinen an die *Malvales*. Demnach bestätigen die chemischen Merkmale jene Autoren, welche Beziehungen zwischen *Urticales* und *Malvales* annehmen (vgl. Bd. VI, S. 517, 554, 637; ferner DAHLGREN 1989: *Urticales* nach *Malvales* in MALVANAЕ).

## Literatur

- (1) R. HEGNAUER, Flora Malesiana, Ser. I, Vol. 8<sup>2</sup> (1977): *Chemotaxonomy*, pp. 35–36 in E. SOEPADMO, *Ulmaceae*. ● (2) E. C. BATE-SMITH and R. H. RICHENS, *Flavonoid chemistry and taxonomy of Ulmus*, *Biochem. Syst.* 1, 141–146 (1973): Auch weitere Genera berücksichtigt

Tabelle 207. Blatt-Flavonoidmuster und Klassifikation der *Ulmaceae* (2, 4)

Taxon (a)	Flavonole (b)	PA (c)	Glykoflavone (d)	Bemerkungen
CELTIDACEAE				
<i>Celtis</i> : 22 Species	—	—	+	[4]
<i>C. biondii</i>	—	PCy	+	[4]
<i>C. occidentalis</i>	—	PCy	+	[4]
<i>Chaetachme cristata</i>	—	—	+	[4]
<i>Loanzella enantiophylla</i>	—	—	+	[4]
<i>Parasponia</i> : 3 Arten	—	—	+	[4]
<i>Plagioceltis dichotoma</i>	—	—	+	[4]
<i>Pteroceltis tatarinowii</i>	—	—	+	[4]
<i>Trema</i> : 12 Arten	—	—	+	[4]; auch Flavon- O-glyk. [23]
ULMACEAE s. str.				
<i>Chaetoptelea mexicana</i>	M, Q, K	PCy	—	[4]
<i>Hemiptelea davidii</i>	Q, K	(Cy)	—	[2, 4]
<i>Holoptelea integrifolia</i>	Q, K	—	—	[2]
<i>Planera aquatica</i>	Q, K	PCy	—	[2]; [4: kein PCy]
<i>Phyllostylon brasiliensis</i>	Q, K	(PCy)	—	[2, 4]
<i>Pb. rhamnoides</i>	Q, K	PCy	—	[2, 4]
<i>Ulmus</i> : 22 Arten (e)	M (4), Q, K	PD (7), PCy	—	[2]
<i>Ulmus</i> : 10 Arten	M (4), Q, K	—	—	[4]
<i>Zelkova carpinifolia</i> (f)	M, Q, K	PD, (PCy)	—	[2, 4]; PA nur in [2]
<i>Z. crenata</i>	M, Q, K	—	—	[4]
<i>Z. schneideriana</i>	M, Q, K	(PCy)	—	[2]
<i>Z. serrata</i>	Q, K	PCy	—	[2, 4]; PA nur in [2]
<i>Z. sinica</i>	M, Q, K	PD, PCy	—	[2, 4]; PA nur in [2]

<i>Z. verscheckellii</i>	Q, K	—	—	[4]
INCERTAE SEDIS				
<i>Ampelocera</i> : 4 Arten (g)	M (2), Q (3), K (1)	—	—	[4]
<i>Aphananthe</i> (h) <i>aspera</i>	M, Q, K	PCy	—	[4]
<i>A. monoica</i> (i)	Q, K	PCy	—	[4]
<i>A. philippinensis</i>	M, Q, K	—	—	[4]
<i>Giromiera</i> (k)				
subgen. <i>Galumpita</i> :				
<i>G. cuspidata</i>	Q, K	PCy	—	[4]
<i>G. glabra</i>	K	PCy	—	[4]
<i>G. nitida</i>	Q, K	PCy	—	[4]
subgen. <i>Gitronniera</i> :				
<i>G. celiidifolia</i>	—	—	+	[4]
<i>G. birta</i>	—	PCy	+	[4]
<i>G. nervosa</i>	—	PCy	+	[4]
<i>G. parviflora</i>	—	—	+	[4]
<i>G. subaequalis</i>	—	PCy	+	[4]
<i>Barbeya oleoides</i> (l)	Q, K	—	—	[4]: Ellagsäure vorhanden

- a) System I. A. GRUDZINSKAYA (1965, 1968); ex [2, 4].  
 b) Im Blatt als 3-Glykoside, 3-Glucuronide und 7-Glykoside vorhanden [2, 6]; bei *Ulmus* auch einige K- und Q-7-monomethylether-3-glykoside nachgewiesen [6]; Ziffern zwischen Klammern = Zahl der positiven Arten, wenn Merkmal im betreffenden Taxon variabel.  
 c) Zwischen Klammern = Spuren; Ziffern zwischen Klammern = Zahl der positiven Arten.  
 d) Auf AP, Lu und Chrysoeriol basiert (4).  
 e) Von *U. laevis*, *macrocarpa* und *minor* viele Herkünfte geprüft; Variation bezüglich PD, und bei *U. macrocarpa* M, beobachtet.  
 f) *Zelkova* in allen herkömmlichen Systemen im gleichen Taxon (Tribus oder Unterfamilie [vgl. Bd. VI, S. 545]) wie *Celtis*.  
 g) *Celtidaceae* nach GRUDZINSKAYA.  
 h) *Celtidaceae* nach GRUDZINSKAYA.  
 i) Als *Mirandaceltis monoica*; *Mirandaceltis* gehört nach Flora Malesiana, Ser. I, Vol. 82 (1977) zu *Aphananthe*.  
 k) Klassifikation der Gattung von [4] übernommen; selbst keine diesbezügliche taxonomische Literatur studiert.  
 l) Gegenwärtig meistens in monotypischer Familie, *Barbeyeaceae*, behandelt.

und verwandtschaftliche Beziehungen der Familie besprochen. ● (3) D. E. GIANNASI and K. J. NIKLAS, *Flavonoids and other chemical constituents of fossil miocene Celtis and Ulmus (Succor Creek Flora)*, Science 197, 765–767 (1977). ● (4) D. E. GIANNASI, *Generic relationships in the Ulmaceae based on flavonoid chemistry*, Taxon 27, 331–344 (1978). ● (5) SUSAN L. SHERMAN and D. E. GIANNASI, *Foliar flavonoids of Ulmus in eastern North America*, Biochem. Syst. Ecol. 16, 51–56 (1988). ● (6) R. S. BURDEN and M. S. KEMP, *Sesquiterpene phytoalexins of Ulmus glabra*, Phytochemistry 23, 383–385 (1984). ● (7) M. T. DUMAS et al., *Isolation and identification of six mansonones from Ulmus americana infected with Ceratocystis ulmi*, Experientia 39, 1089–1090 (1983). ● (8) M. S. KEMP and R. S. BURDEN, *Phytoalexin and stress metabolites in the sapwood of trees. Review*, Phytochemistry 25, 1261–1269 (1986). ● (9) H. SUZUKI et al., Mokuzaï Gakkaishi 18, 37, 617 (1972); K. NISHIKAWA et al., ibid. 18, 471, 623 (1972); ex C. A. 77, 149 681 (1972) und Kariyone Index [l. c. Bd. VII, S. 14], Reports for 1972, 79–80 (Tokyo 1976). ● (10) Y. HAYASHI et al., ibid. 18, 41 (1972); ex C. A. 76, 138 179 (1972). ● (11) G. M. STRUNZ et al., Phytochemistry 28, 2861 (1989). ● (12) MARGARET M. BLIGHT et al., Experientia 33, 845 (1977); 34, 1119 (1978):  $\alpha$ -Cubeben wird sowohl durch *Ulmus americana* als auch durch *U. procera* produziert. ● (13) R. H. BURNELL et al., J. Nat. Prod. 38, 444 (1975). ● (14) S. IHARA and T. TANAKA, J. Amer. Oil Chemists' Soc. 55, 471 (1978). ● (15) L. H. SANTACRUZ et al., Phytochemistry 14, 2532 (1975). ● (16) G. MISRA et al., Planta Medica 26, 394 (1974). ● (17) H. K. DESAI et al., Indian J. Chem. 11, 840 (1973). ● (18) K. M. BISWAS and H. MALLIK, J. Indian Chem. Soc. 63, 448 (1986). ● (19) G. MISRA et al., Planta Medica 31, 232 (1977). ● (20) Eid., ibid. 27, 290 (1975). ● (21) L. OGUNKOYA et al., Phytochemistry 16, 1606 (1977). ● (22) C. A. OBAFEMI et al., Phytochemistry 18, 496 (1979). ● (23) MARCELLE RAKOTOVAO et al., Phytochemistry 27, 2655 (1988). ● (24) H. WALTHER et al., Pharmazie 31, 578 (1976). ● (25) G. M. NURGALIEVA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1983, 787. ● (26) V. V. CHERNIK, Rast. Resur. 11, 184–193 (1975): Mit Abb. ● (26a) R. MELVILLE, *On the discrimination of species in hybrid swarms with special reference to Ulmus and the nomenclature of U. minor Mill. and U. carpinifolia Gled.*, Taxon 27, 345–351 (1978). ● (26b) R. H. RICHENS, *On fine distinctions in Ulmus*, Taxon 29, 305–312 (1980). ● (27) K. J. NIKLAS and D. E. GIANNASI, *Flavonoids and other chemical constituents of fossil miocene Zelkova (Ulmaceae)*, Science 196, 877–878 (1977).

#### Nachtrag (Juli 1990)

*Ulmus laciniata* (= „Ohyonire“): Inzwischen wurde Konsultation von Originalpublikationen (vgl. Ref. [9] im Haupttext; ferner M. NAGAOKA et al., Mokuzaï Gakkaishi 18, 509 [1972]) möglich; anhand von ihnen können folgende Ergänzungen und Korrekturen angebracht werden; Lignocerylferulat wurde auch aus dem Saffholz erhalten; Lacinilen-A ist 6-Demethyl-7-hydroxycadalin und die Lacinilene-B bis -D haben das neue Lacinan-Skelett (= zweimal Methyl-migriertes Eudesman; Me-Gruppe von C-10 nach C-8 migriert [Cadinan-Numerierung; vgl. XII–XV von Abb. 517]); Lacinilen-B und -C sind isomer, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, und Lacinilen-D, C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>, ist Norlacinilen-C (Me-Gruppe an C-8 fehlt, also Rishitan-Skelett [Formel Rishitin Bd. VI, 438]).

*Zelkova serrata* („Keyaki“): Auch in diesem Falle konnte nachträglich die Originalpublikation (vgl. Ref. [10] im Haupttext) eingesehen werden. Nur 3-Methoxy-7-hydroxycadalin und Mansonon-G-methylether, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, aus Kernholz isoliert; für Nachweis von 7-Hydroxycadalin und 7-Hydroxycalamenen vgl. J. W. ROWE et al., Phytochemistry 11, 2516 (1972).

*Celtis australis*: Blätter wurden durch McBARRON (Ref. [69] auf S. 349 in Bd. VIII) auf Cyanogenese getestet; ein Muster reagierte negativ und eines positiv.

N. B. Bei den Cadinan- und Eudesman-Derivaten sind verschiedene Numerierungssysteme im Gebrauch, z. B. (a) Sesquiterpennumerierung, abgeleitet vom Germacren; vgl. Cadinan- oder Eudesmannumerierung (Abb. 517, XII–XV); (b) Naphthalinnumerierung (vgl. Bd. VI, 550 und Abb. 517, VII–XI); (c) Naphtholnumerierung (durch NAGAOKA et al. für Lacinilen-A verwendet: 3-Hydroxy-8-isopropyl-5-methylnaphthalin).

## Umbelliferae (Bd. VI, S. 554–629, 763–773, 791–792, 796)

### Einleitung

Umfassende Übersichtsberichte mit außerordentlich vielen phytochemischen Daten stehen zur Verfügung (1–4). Die Familie findet, wie seit jeher (5), ununterbrochen viel Beachtung durch den Menschen. Seit dem Erscheinen des VI. Bandes (1973) sind zahllose phytochemische und biologische Publikationen über Umbelliferen erschienen; dies erfordert außerordentlich straffe Stoffbehandlung. Es soll wie folgt vorgegangen werden: Nach allgemeinen Bemerkungen zu einigen Stoffklassen, wobei oft auf die bereits erwähnten (1–4) Sammelberichte zurückgegriffen wird, folgt die Besprechung einer Auswahl von phytochemischen Arbeiten; diese werden systematisch geordnet (*Hydrocotyloideae*, *Saniculoideae*, *Apioideae*; Gattungen innerhalb der Unterfamilien in alphabetischer Reihenfolge).

Da die Gattungsgrenzen bei den Umbelliferen oft unscharf und kontrovers sind (1, 2), ist die Synonymie bei manchen Taxa unübersichtlich; bei Kulturpflanzen (z. B. [6–9]) sowie bei der Benützung von phytochemischen Übersichtsberichten (1–4) kann dies dem Nichtspezialisten beträchtliche Schwierigkeiten bereiten (z. B. *Angelica* versus *Archangelica*, *Anethum* versus *Peucedanum*, *Carum* versus *Bunium* und *Trachyspermum*). Eine Notiz von PIMENOV (10) illustriert die Schwierigkeiten, welche die Familie bei der Klassifikation (und Nomenklatur) selbst den Taxonomen bietet: *Transcaucasica* Hiroe (1979) ist ein synonym von *Astrantia*, und *T. armenia* (*T. armnia* Hiroe) ist *Astrantia maxima* Pall. Die Grenze zwischen Umbelliferen (= *Apiaceae*) und Araliaceen ist ebenfalls unscharf, wenn die überwiegend im Südlichen Halbrund verbreiteten *Hydrocotyloideae* und Araliaceen-Gattungen, wie *Mackinlaya* und *Myodocarpus*, gebührend berücksichtigt werden; nach THORNE (11) sollten darum die zwei Familien vereinigt und anschließend wie folgt unterteilt werden:

- |  |   |
|--|---|
| UMBELLIFERAE Juss. (1789), emend. Thorne                     |   |
| subfam. <i>Aralioideae</i> (= Araliaceae Juss. [1789])       |   |
| subfam. <i>Hydrocotyloideae</i> (= Hydrocotylaceae Hylander) | } = Umbelliferae Jussieu<br>(1789) = Apiaceae<br>Lindley (1836) |
| subfam. <i>Saniculoideae</i>                                 |   |
| subfam. <i>Apioideae</i>                                     |   |

Wird für das Umbelliferen-Aggregat der Modernismus Apiaceen bevorzugt, dann muß für die erweiterte Familie aus nomenklatorischen Gründen der Name *Araliaceae* s.l. verwendet werden, da JUSSIEU's Name *Araliaceae* älter ist als LINDLEY's Name *Apiaceae*.

Auch Predatoren (Pflanzenfresser; phytopathogene Organismen; Parasiten) können für die Systematik von Bedeutung sein; es sei auf Kapitel B6 und B8 in Bd. VII, DURRIEU in Ref. [2] und einige wenige weitere Arbeiten (12–16) hingewiesen. Alle bekannten toxischen Umbelliferen wurden durch FRENCH (in Ref. [1]) aufgeführt, und eine ausgezeichnete Besprechung der giftigen Umbelliferen Europas (+ amerikanischer *Cicuta*-Arten) findet sich in Ref. [17].

#### Chemische Merkmale (Abb. 518–526)

Ich habe die chemischen Merkmale der Familie verschiedentlich (in Ref. [1–3]) zusammengefaßt. Man kann familiencharakteristische und eher erratische (nach gegenwärtigen Kenntnissen) Merkmale unterscheiden (vgl. in [3]). Zu den letzteren gehört auch eine Reihe von Sekundärstoffklassen, welche als Tendenzmerkmale der Umbelliferen aufgefaßt werden können, weil sie in der Familie oder gewissen intrafamiliären Taxa relativ häufig vorkommen, und recht charakteristisch zu sein scheinen. Ich beginne mit einigen Ausführungen zu diesen chemischen Umbelliferenmerkmalen.

*Etherische Öle, Balsame oder Gummibalsame in schizogenen Gängen und Behältern* (Bd. VI, S. 561–567) — Es ist hervorzuheben, daß einerseits flüchtige Acetylene und Cumarine in etherischen Ölen auftreten können, und andererseits schwer bis nichtflüchtige Phenylpropane (z. B. Crocaton [Bd. VI, S. 579]) und Sesquiterpenlactone in der Familie häufig sind. Recht charakteristische monoterpenoide Ölbestandteile sind Formyl-trimethyl-cyclohexadienole vom Typus des Ferulols (Bd. VI, 621; HEGNAUER in Ref. [1, 2]; CARBONNIER et al. in Ref. [2]; vgl. zum Ferulol und Isoferulol Abb. 521). Unter den flüchtigen Sesquiterpenen verdienen die Daucanderivate (Bd. VI, 563, 620; HARBORNE in Ref. [1]; HEGNAUER in Ref. [1, 2]; CARBONNIER et al. in Ref. [2]) spezielle Beachtung; sie waren nur von Umbelliferen und Compositen (Bd. VIII, 274, 276) bekannt, sind aber vor kurzem auch aus *Rosa rugosa* (Rugosal-A, Rugosinsäure, Carota-1,4-dienaldehyd [19]) bekannt geworden. Von den Phenylpropanen fand das Myristin am meisten Beachtung (HARBORNE in Ref. [1]; [20]), doch sind tetrahydroxylierte Phenylpropene, wie Apiol und Dillapiol (Bd. VI, 562) eher charakteristisch für die *Apioideae*. Bei der Analyse der etherischen Öle der Früchte von 22 Arten aus 7 Gattungen der *Laserpitieae* wurde Myristicin nur bei *Melanoselinum decipiens* und *edulis* beobachtet (20a). Vide ferner sub *Hydrocotyloideae*, *Saniculoideae*, *Apioideae* und Abb. 521, 522, 524–526.

*Cumarine, speziell prenylierte, geranylierte und farnesylierte Umbelliferonderivate, einschließlich Furano- und Pyranocumarine* — Sind aus allen drei Unterfamilien bekannt geworden und stellen äußerst charakteristische Umbelliferen-Sekundärstoffe dar

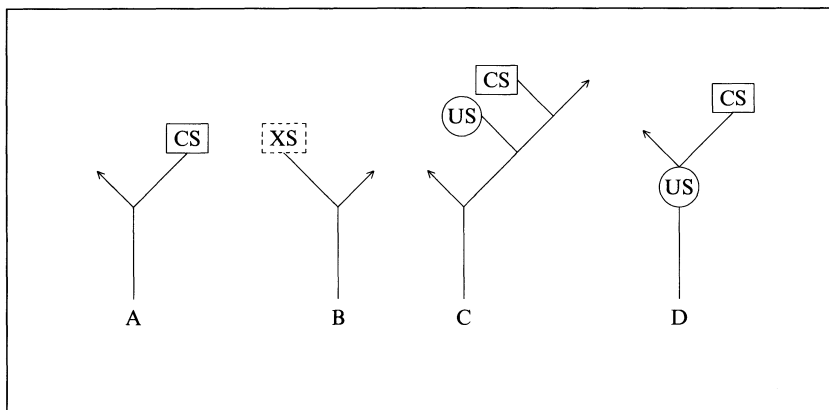


Abb. 518. Convergente (A und B), parallele (C) und monophyletische (D) Evolution, illustriert am Beispiel des Merkmals Compositen- und Umbelliferen-Sesquiterpenlactone (mit Carboxyl an C-11 und OH an C-6 oder [und] C-8)

A, B, C, D = Ursprung der entsprechenden Entwicklungslinien.

CS = Typische Compositen-Sesquiterpenlactone.

US = Typische Umbelliferen-Sesquiterpenlactone.

XS = Sesquiterpenlactone in anderen Taxa, z. B. *Bryophyta* (Bd. VII, 383, 388), *Abutilon indicum* (*Malvaceae* [54]), *Asphodeline*-Arten (*Liliaceae* [55]).

(1–4). Wenn Mono- oder Sesquiterpene mit Umbelliferon kombiniert sind, ist der isoprenoide Baustein nicht selten zyklisiert; Beispiele dafür liefert uns die Gattung *Ferula* mit zahlreichen Ethern von Umbelliferon mit Sesquiterpenalkoholen (z. T. mit Drimanskelett); die 2-Isopropyl(dihydro)furano-, Furano- und 2,2-Dimethyl(dihydro)pyranocumarine entstehen über in 6- oder 8-Stellung prenyliertes Umbelliferon. Oft weisen die einzelnen Teile einer Pflanze unterschiedliche Cumarin-Gehalte und -Spektra auf (z. B. [21]). Meistens liegen die Cumarine in der Pflanze als freie Phenole, Ether, Ester oder Alkohole vor, und sind in den Exkretgängen und -behältern lokalisiert; einzelne Cumarine sind allerdings als hydrophile Glykoside weitverbreitet; ein Beispiel ist das Vaginidiolglucosid Apterin ([22]; FISCHER et al. in [2]). Die Umbelliferen-Cumarine sind biologisch vielseitig aktive Metaboliten (vgl. Bd. VII, 142); auf die gute fungi- und bakteriostatische Wirkung von Umbelliferon und Apterin ([23]; FISCHER et al. in [2]) und auf die Phototoxizität der Furocumarine (24) sei speziell hingewiesen. Einzelheiten im Bau der Cumarine lassen sich taxonomisch auf Gattungsebene vielfach auswerten (z. B. [25]). Im Cumarinstoffwechsel erinnern die Umbelliferen stark an die *Rutaceae* und an gewisse Gattungen der Compositen-Tribus *Astereae* und *Anthemideae* (Bd. VIII, 286). Vide ferner sub *Hydrocotyloideae*, *Saniculoideae*, *Apioideae* und Abb. 519, 521–524.

*Acetylene und Polyene* (Bd. VI, 567–573) — Viele neue Angaben über Vorkommen, Struktur, Biogenese über Öl-, Linol- und Crepissäure, und über biologische Aktivität wurden publiziert (BOHLMANN in Ref. [1] und S. 1–19 von Ref. [26];



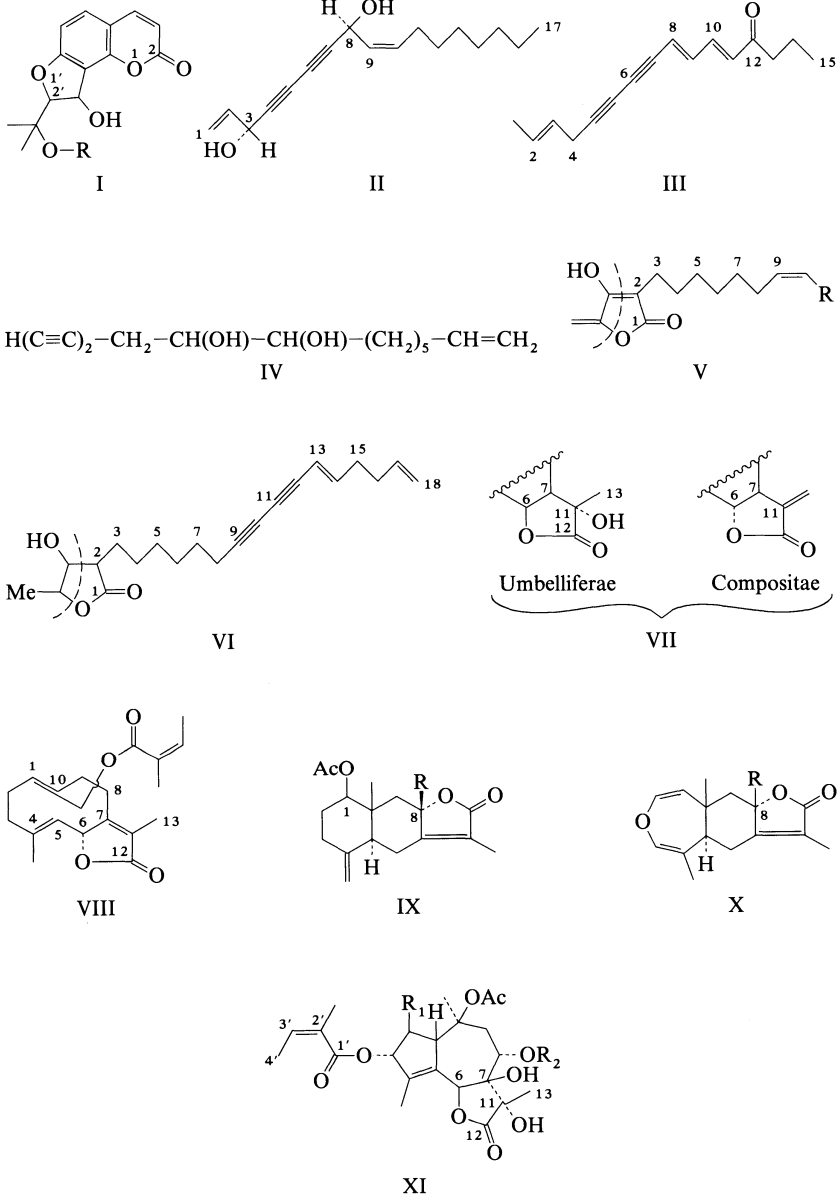


Abb. 519. Einige chemische Umbelliferen- und Apioideen-Merkmale

I = Vaginidiol (R = H) und Apterin (R = Gluc), zwei fungi- und bakteriostatische, angulare 2'-Isopropylidihydrofuranocumarine • II–III = Umbelliferen-Araliaceen-Acetylene: II = Falcariindiol • III = all-*trans*-Pentadeca-2,8,10-trien-4,6-diin-12-on aus *Oenanthe aquatica* •

HADAČEK et al., S. 107–114 von Ref. [26]; HADAČEK [27]; BARCLAY et al., S. 85–91 von Ref. [26]; GARROD et al. [28]). Die  $C_{17}$ -Diin-diene der Falcarinolgruppe sind bei Umbelliferen und Araliaceen am häufigsten. Daneben kommen aber auch  $C_{13}$ -,  $C_{14}$ - und  $C_{15}$ -Acetylene vor. Aus Früchten von *Oenanthe aquatica* wurden dreizehn  $C_{15}$ -Diene isoliert (29).  $C_{13}$ -Acetylene der Aethusin-Aethusanol-Gruppe kommen außer bei *Aethusa cynapium* und *Laserpitium archangelica* auch bei *Peucedanum venetum*, *austriacum*, *rablense*, *carvifolia*, *schottii* und *verticillare* vor, und werden in einigen dieser Taxa von Falcarinolon und Falcarindion und in *P. schottii* von drei  $C_{14}$ -Acetylenen begleitet; bei *P. cervaria* und *oreoselinum* wurden nur  $C_{17}$ -Acetylene, und bei *P. alsaticum*, *arenarium*, *palustre*, *ostruthium* und *officinale* überhaupt keine Diene beobachtet (27). Die absolute Konfiguration von (+)-Falcarindiol wurde mit einem aus *P. oreoselinum* gewonnenen Substanzmuster ermittelt (30). Neue zytotoxische  $C_{17}$ -1-En-4,6-diin-3-ol-Derivate, worunter Panaxydol, wurden vor kurzem aus koreanischen Ginsengwurzeln (*Panax ginseng*, *Araliaceae*) isoliert (31); die gleiche Droge enthält auch das ebenfalls zytotoxische Panaxin, das  $C_{14}$ -1-En-11,13-diin-8,9-diol (31 a). Neu sind olefinische und acetylenische  $C_{21}$ -Aliphaten mit endständiger  $\gamma$ -Methylenbutenolidgruppe. Diese Verbindungen dürften biogenetisch durch Anlagerung von Pyruvat an die Carboxylgruppe von Öl-, Linol- oder Dehydrocrepissäure entstehen (27, 32, 33); sie erinnern übrigens an die von Fettsäuren ableitbaren Polyketide, welche bei den *Polycarpicae* verbreitet zu sein scheinen (vgl. Bd. VIII, 45, 48 [Sapranthin], 50, 109, 117: *Annonaceae*, *Myristicaceae*, *Lauraceae*). Vide ferner sub *Hydrocotyloideae*, *Saniculoideae*, *Apioideae* und Abb. 519, 523, 525.

*Samenreserven* — Hauptreserven der stärkefreien Umbelliferensamen sind Reservellulose in den Zellwänden des Endosperms, Proteine in Aleuronkörnern („protein bodies“) und fettes Öl. Die Reservellulose des Endosperms von *Carum*

IV = Panaxin, ein  $C_{14}$ -Diin-en-diol aus Wurzeln von *Panax ginseng* ● V = Polyketide mit endständiger  $\alpha$ -Methylenbutenolidgruppe aus *Peucedanum*-Arten: R =  $-(CH_2)_7-Me$ ,  $-CH_2-CH=CH-(CH_2)_4-Me$ ,  $-(CH=CH)_2-(CH_2)_3-Me$ ,  $-(CH=CH)_2-CH_2-CH_2-CH=CH_2$  oder  $-C\equiv C-CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-Me$  ● VI = Sapranthin,  $C_{21}H_{28}O_3$ , aus *Sapranthus palanga* (*Annonaceae*) ● VII = Für Umbelliferen und Compositen charakteristische Lactonstereochemie ● VIII–XI = Einige aus Umbelliferen bekannt gewordene  $C_{15}$ -Lactone mit abweichender Stereochemie: VIII = Torilolid,  $C_{20}H_{26}O_4$ , und Oxytorilolid (= 1,10-Epoxy-),  $C_{20}H_{26}O_5$ , aus *Torilis japonica*-Früchten ● IX = 1-Acetoxyeudesmadienolid (R = H),  $C_{17}H_{22}O_4$ , und sein 8 $\beta$ -Hydroxyderivat (R = OH),  $C_{17}H_{22}O_5$ , aus *Smyrniun cordifolium*-Früchten und *Asphodelus*-Arten ● X = Smyrnicordiolid (R = H),  $C_{15}H_{18}O_3$ , und 8 $\beta$ -Hydroxysmyrnicordiolid (R = OH) aus Wurzeln von *Smyrniun cordifolium* ● XI = Penta- und Hexahydroxyguaianolidtri- und -tetraester aus *Laser*- und *Thapsia*-Arten:

Stoff	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Trilobolid	H	Me-CH[Et]-CO
Thapsivillosin-F	H	Me-CH[Me]-CO
Thapsigargin	<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> -CO	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CO
Thapsigargin	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> -CO	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> -CO

*carvi* wurde als  $\beta$ -Mannan charakterisiert (34); es unterscheidet sich nur wenig von den Mannanen der Palmen. Nach HOPF und KANDLER (34) ist die als Mannan identifizierte Reservezellulose Hauptkohlenhydrat-Speicherprodukt von Umbelliferensamen; daneben enthalten die Samen relativ wenig Umbelliferose und Saccharose (35):

<i>Umbelliferose</i>	
Hydrocotyloideae: <i>Hydrocotyle dissecta</i>	0,06 %
Saniculoideae: 2 Arten	0,4–1,0 %
Apioideae: 33 Arten	0,1–2,7 %
<i>Saccharose</i>	
Hydrocotyloideae: <i>Hydrocotyle dissecta</i>	0,4 %
Saniculoideae: 2 Arten	1,9–3,9 %
Apioideae: 33 Arten	0,1–3,1 %

Die Aleuronkörner, nun Proteinkörner („protein bodies“) genannt, im Endosperm und Embryo von 9 Vertretern der *Apioideae* wurden genau untersucht (36, 37). Die Endospermzellen enthalten zwei Typen von Aleuronkörnern, solche mit einer Druse oder einem Einzelkristall von Calciumoxalat (familiencharakteristisches Merkmal, das in der pharmakognostischen Literatur seit jeher bekannt war, z. B.: A. TSCHIRCH, *Handbuch der Pharmakognosie* [1909–1927]; A. TSCHIRCH und O. OESTERLE, *Anatomischer Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde* [1900]; W. BRANDT und R. WASICKY, *Umbelliferae* in H. THOMS, *Handbuch der praktischen und wissenschaftlichen Pharmazie*, V, 1373–1421 [1931]; F. NETOLITZKY, *Anatomie der Angiospermen-Samen* [1926]) und solche mit globoiden Kristallen, in welchen P, K und Mg gespeichert sind (waren in der pharmakognostisch-anatomischen Literatur ebenfalls bereits bekannt [vgl. oben]); im Embryo kommen nur Eiweißkörperchen mit globoiden Kristallen vor. Das Calcium der Oxalatdrusen im Endosperm ist als Exkret zu betrachten; es wird während der Keimung nur in unbedeutendem Maße mobilisiert (36a). Die dritte Samenreserve, das fette Öl, wurde ebenfalls weiterbearbeitet (38). Wir wissen heute mit Sicherheit, daß hohe Petroselinäuregehalte die Samenöle von Araliaceen, Umbelliferen-*Hydrocotyloideae*, *-Saniculoideae* und *-Apioideae* auszeichnen.

*Kohlenhydrate der vegetativen Teile* — Typischer Zucker der Familie ist die Isoraffinose Umbelliferose; sie wird von Saccharose begleitet und ist verglichen mit letzterer relativ stoffwechselträge. Je nach Sippe und Pflanzenteil überwiegt mengenmäßig erstere oder letztere:

Für Centellose, Kestose, Zuckeralkohole und Cyclite vgl. HEGNAUER und PLOUVIER (beide in Ref. [2]) und HILLER in Ref. [1 und 2]. Vide ferner Ref. [176, 178].

*Phenolische Benzoe- und Zimtsäuren* — Hauptphenole der Umbelliferen sind Ester der Kaffeesäure (Chlorogensäuren, Isochlorogensäuren, Rosmarinsäure bei gewissen *Saniculoideae*); Gerbstoffe und Gerbstoffbausteine (PA, Catechine, G, E) wurden bisher nur ganz ausnahmsweise (PCy in *Apiastrum angustifolium* [43]) beobachtet (HARBORNE in Ref. [1]; HEGNAUER in Ref. [1–3]; HILLER in Ref. [1, 2]). Gleiches galt bis vor kurzem für die Araliaceen. KHAC et al. (39) beschrieben nun

Tabelle 208. Umbelliferose- und Saccharosegehalte von Umbelliferen-Blättern und Wurzelstöcken (% des Frischgewichtes [35])

Taxon	Umbelliferose			Saccharose		
	Blatt		Speicherorgan	Blatt		Speicherorgan
	N			N		
<i>Hydrocotyloideae</i> (a)	2	0,15–2,72	0,21–0,31	2	0,74–1,46	1,28–1,90
<i>Saniculoideae</i> (b)	3	0,08–0,13	0,07–0,14	3	4,41–5,29	0,7–3,42
<i>Apioideae</i>	29	0,07–2,56	0,06–1,14	25	0,6–5,5	0,56–4,24

N = Zahl der für dieses Merkmal geprüften Sippen

(a) *Bowlesia incana*, *Azorella trifurcata*(b) *Haquetia epipactis*, *Astrantia major*, *Eryngium giganteum*

aber Isolation von 3,3',4'-Trimethylellagsäure und ihrem 4-Glucosid, 3,3'-Dimethylellagsäure-4-xylosid und Loganin aus Stammrinde von *Diplopanax stachyanthus* von Vietnam. Iridoide und Ellagitannine sind Fremdkörper im Araliaceen-Umbelliferenaggregat. Diese Befunde lassen drei Interpretationen zu:

(a) Fehlidentifikation des Materials; es stammte von einer *Cornaceae* (im weiten Sinne).

(b) *Diplopanax* gehört nicht zu den *Araliaceae*, sondern zu den *Cornaceae* s.l. Tatsächlich rechnet MABBERLEY (*The plant-book*, Cambridge 1987) die Gattung zu den *Cornaceae*; bei TAKHTAJAN (1986) in *Araliaceae* (monotypisch, China).

(c) Gewisse Ansichten (CRONQUIST, DAHLGREN, HEGNAUER) über Verwandtschaften und Umgrenzung der früheren *Umbelliflorae* (vgl. WETTSTEIN 1935; Sylabus) sind revisionsbedürftig; vgl. dazu Bd. VIII, 70–71.

Welche dieser Möglichkeiten am zutreffendsten ist, werden zukünftige Ermittlungen dartun müssen. Vgl. Nachtrag.

Neue Beiträge zur Verbreitung von Hydroxybenzoe- und Hydroxyzimtsäuren stammen von DIRKS und HERRMANN (40, 41). Weitverbreitet, speziell in Früchten, ist 4-Glucosyloxybenzoesäure (4); von den Hydroxyzimtsäuren ist 3-Kaffeoylchinasäure (= Chlorogensäure) in Umbelliferenfrüchten Hauptphenol (0,04–0,18%); sie wird vom 4- und 5-Isomer und in gewissen Früchten von entsprechenden Estern von *p*-Cumar- und Ferulasäure begleitet (41). Im Kraut von *Berula erecta* (= *Sium erectum*), *Cicuta virosa* und *Sium latifolium* wurden freie und (oder) gebundene Kaffee-, Protocatechu-, Gentisin-, *p*-Hydroxybenzoe- und Ferulasäure und bei *B. erecta* und *S. latifolium* zusätzlich Sinapinsäure beobachtet (42). Vide auch sub *Hydrocotyloideae*, *Saniculoideae* und *Apioideae*.

*Flavonoide Verbindungen* — Vgl. HARBORNE in Ref. [1]; HEGNAUER in Ref. [1–3]; CARBONNIER in Ref. [2]; HILLER in Ref. [1, 2]; HARBORNE ([ed.], Ref. [10] sub *Thymelaeaceae*). Als Aglyka sind in der Familie K, Q, Ap und Lu verbreitet; zuweilen wurden auch die Methylether IRh, Diosmetin und Chrysoeriol beobachtet; die Frucht- und Blattflavonoidmuster sind mit der Klassifikation (Genera, Tribus) korreliert; i. d. R. kommen in einem Taxon nur Flavonol- oder nur Flavonglykoside vor; M scheint in der Familie gänzlich zu fehlen (43). Bemerkenswerte neue Glykosid-Untersuchungen wurden den Apioideen von Ägypten (44), den Flavonoidsulfaten (45), und einigen Umbelliferen von Polen (46) und Frankreich (47) gewidmet. Die Krautflavonoide von 36 Arten aus 27 in Ägypten vertretenen Gattungen waren K-, Q-, IRh-3-glykoside und -glucuronide oder Ap- und Lu-7- oder -5-glucoside oder -glucuronide; Flavone überherrschten bei den *Scandiceae*, *Danceae* und *Smyrnieae* und Flavonole bei den *Coriandreae*, *Ammieae* und *Peucedaneae* (44). Flavonoidsulfate sind in der Familie eher selten; sie wurden nur bei *Ammi visnaga*, gewissen Herkünften von *Daucus carota* und bei *Oenanthe crocata*, *fistulosa*, *lachenalii*, *pimpinelloides*, *pteridifolia* und *virgata* beobachtet, und konnten bei *O. aquatica* und *fluviatilis* nicht nachgewiesen werden (45). Kraut von *Berula erecta*, *Cicuta virosa* und *Sium latifolium* lieferte mehrere Glykoside von K, Q und IRh (46). *Cnidium silaifolium* (Bd. VI, 575) lieferte noch Diosmin, und *Seseli libanotis* und *montanum* (Bd. VI, 577) lieferten noch Hesperidin (47). Es muß nochmals betont

werden, daß eine sinnvolle taxonomische Auswertung der Flavonoidmuster in der Familie erst nach Erklärung und Beseitigung der Diskrepanzen in der phytochemischen Literatur (Isolationen versus vergleichend-chromatographische Untersuchungen; vgl. Bd. VI, 574–577) möglich sein wird. Vide ferner sub *Hydrocotyloideae*, *Saniculoideae* und *Apioideae*. Hauptflavonoide einiger Taxa, z. B. *Astrantia*, sind C-Glykoflavone.

*Häufige Veresterung von alkoholischen und phenolischen Hydroxylgruppen mit aus dem Aminosäurestoffwechsel stammenden Säuren* — In der Familie sind Ester von Benzoe- und Zimtsäuren und von Angelica-, Tiglin-, Isobutter-,  $\gamma,\gamma$ -Dimethylacryl (= Senecio)- und Isovaleriansäure mit Mono- und Sesquiterpenalkoholen, Cumarinderivaten, Triterpensapogeninen der Oleanenreihe, 2-Methylchromonderivaten, Phenylpropenepoxiden und Propiophenonen (Phenylethylketonen) häufig. Außerdem kommen, wie überall, Acetate vielfach vor. BOHLMANN (S. 115–116 in Ref. [26]) hat darauf hingewiesen, daß die Compositen Aminosäuren bevorzugt zu N-freien Säuren (Angelica-, Tiglin-, Isovalerian-, Zimtsäuren) abbauen; er nimmt an, daß darum in den meisten Triben Alkaloide fast gänzlich fehlen. Ähnliches könnte für die Umbelliferen, bei welchen Tiglin- und Angelicasäure sehr häufig sind (1–3), zutreffen. Vgl. Abb. 519–526.

*Tendenzmerkmale* — Als solche möchte ich die Neigung zur Bildung und Speicherung von Sesquiterpenlactonen, von Diterpenen, von Triterpensaponinen, von acetogenen Phthaliden und 2-Methylchromonen, von charakteristischen, nicht- oder wenigflüchtigen Phenylpropanderivaten (Propiophenone [= Phenylethylketone], Isoeugenolepoxidester, Lignane), von triterpenfreien Blatt-, Stengel- und Fruchtwachsen und von überdurchschnittlichen Malonsäuremengen bezeichnen. Diese Verbindungsklassen sind nach gegenwärtigen Kenntnissen in der Familie oder in gewissen infrafamiliären Taxa dermaßen häufig, daß sie Wesentliches zur Charakterisierung des Taxons *Umbelliferae* beitragen.

a) *Sesquiterpenlactone* — Ref. [1–4]; weitere Übersichtsberichte (48–51); Abb. 519, 523, 525. Bisher nur von den *Apioideae* bekanntgeworden; nachgewiesen für die Taxa *Ferula* (viele Arten), *Guillonea scabra*, *Laser trilobum*, *Laserpitium* (6 Arten), *Melanoselinum decipiens*, *Smyrnum* (mehrere Arten), *Talassia transiliensis*, *Thapsia* (mehrere Arten) (50) und *Torilis japonica* (52). In der Familie wurden Sesquiterpenlactone der Germacranolid-, Eudesmanolid-, Elemanolid-, und Guaianolid-, Pseudoguaianolid(= Ambrosanolid: Decipienin aus *Melanoselinum decipiens*)- und Eremophilanolid-Klassen beobachtet. Diese Tatsache wurde als Indizium für nähere Beziehungen zwischen Umbelliferen und Compositen aufgefaßt (HEGNAUER in [1–3]). Vor kurzem wurde darauf hingewiesen (51), daß die Umbelliferensesquiterpenlactone stereochemisch von den meisten Compositensesquiterpenlactonen abweichen; diese Eigenarten indizieren nach Ref. [51] Parallelevolution des Merkmals und dementsprechend nur entfernte Verwandtschaft der zwei Sippen; sie sollten, wie dies TAKHTAJAN vorschlug, in zwei verschiedene Unterklassen eingereiht werden. Doch wirkt die Argumentation von HOLUB, TOMAN und HEROUT (51) aus verschiedenen Gründen wenig überzeugend (vgl. Abb. 518):

(1) Die Umbelliferen-Stereochemie kommt in Ausnahmefällen auch bei den Compositen vor (51), und Guaianolide mit atypischer Stereochemie kommen auch bei Umbelliferen (z. B. Trilobolid, Thapsigargin) vor.

(2) Bei den Compositen kommen auch Daucanderivate, etherische Öle, C<sub>17</sub>-Acetylene (z. B. Falcarinon) und isoprenylierte Cumarine vielfach vor.

(3) Parallelismus eignet sich nicht zur Abgrenzung von Taxa auf der Ebene von Subklassen; TAKHTAJAN's *Rosidae* und *Asteridae* sind keineswegs monophyletische (natürliche) Taxa.

Wurzeln von *Thapsia garganica*, *maxima*, *transtagana*, *villosa* enthalten stark hautirritierende Guaianolidtetraester, Thapsigargin, Thapsigargin, Thapsitranstagin und die Thapsivillosine; als Säurekomponenten wurden Essig-, Angelica-, Tiglin-, Senecio-, Butter-, Hexan-, Octan-, 6-Methyloctan-, 2-Methylbutan- und Isovaleriansäure nachgewiesen (53).

b) *Diterpene* – Sind inzwischen von den Umbelliferen ebenfalls bekannt geworden. Die Familie unterscheidet sich demnach auch in diesem Tendenzmerkmal nicht von den Araliaceen (Bd. VIII, S. 68). Neben Atisan-, Beyeran-, Kauran- und Pimaranderivaten wurden bisher aus der Familie auch einige monozyklische und azyklische Diterpene isoliert. Bei folgenden Taxa wurden Diterpene beobachtet: *Alepidea amatymbica* (*Saniculoideae*; Natal; ent-Kaurenderivate; auch *Wedelia-seco*-kaurenolid) (56), *Bonannia graeca* (monozyklisches Bonandiol [57]), *Elaeoselinum asclepium* und *E. asclepium* subsp. *meoides* (58), *E. foetidum* (59), *E. tenuifolium* (60), *Magydaris panacifolia* (61), *Margotia gummifera* (= *Elaeoselinum gummiferum* [62]), *Peucedanum candicans* (63) und *P. oreoselinum* (neben viel Falcarindiol, aliphatisches Diterpendiol Peucelinendiol [64]). Es ist anzunehmen, daß die Familie noch zahlreiche weitere Diterpene liefern wird. Vide ferner sub *Hydrocotyloideae* (*Hermas*) und *Apioideae* und Abb. 520.

c) *Triterpene und Triterpensaponine* – Vgl. HILLER in Ref. [1, 2]; HILLER-VOGT, Pharmazie 32, 379–380 (1977); HILLER-ADLER, *ibid.* 37, 627 (1982); BADER-HILLER, *ibid.* 42, 581 (1987). Saponine sind aus allen drei Unterfamilien bekannt; sie kommen als stark hämolysierende 3-Glykoside, als schwach oder überhaupt nicht hämolysierende bisdesmosidische Saponine und als Pseudosaponine (Zucker nur an 28-Carboxyl) vor. Als Sapogenine treten mono- bis polyacylierte Polyalkohole vom Typus des A 1- und R 1-Barrigenols, Barringtogenols-C, Erynginols-A und Primulagenins-A, Oleadienole und 13,28-Epoxyoleanenole vom Typus der Saikogenine, oder aber Triterpensäuren, wie Oleanolsäure, Hederagenin und Betulinsäure auf. Ladyginosid-C aus *Ladyginia bucharica* ist Oleanolsäure-3-triosid (Gluc-Arab-Glucuronsäure [65]), und Blätter von *Bupleurum rotundifolium* (66, 67) lieferten die Rotundioside-A bis -G mit Primulagenin-A und den saikogeninähnlichen Di- und Triolen Rotundigenin-A, -C und -F und Oleanol- und Echinocystsäure als Sapogeninen; interessant sind die Rotundioside-A bis -C; bei ihnen ist der Zucker mit Carboxyl-28 verknüpft und OH-3 mit Schwefelsäure verestert (67). Kraut von *Bupleurum chinense* enthält Saponin S 1, C<sub>47</sub>H<sub>74</sub>O<sub>18</sub>, ein bisdesmosidisches Oleanolsäurederivat mit Gluc an COOH-28 und Arab → Gluc → an OH-3 (68). Die neuen Saponinarbeiten haben gezeigt, daß die Umbelliferen in diesem Stoffwechselbereich gut an die Araliaceen anschließen. Für neue Übersicht über Araliaceensaponi-

ne vgl. CHIRVA et al. (69). Über freie Triterpene ist kaum etwas bekannt; jedenfalls scheinen freie Triterpensäuren in den Cuticularwachsen zu fehlen. Vide ferner sub *Hydrocotyloideae*, *Saniculoideae*, *Apioideae*: *Bupleurum* und Abb. 520.

d) *Acetogene Phthalide und 2-Methylchromone* – Vgl. CARBONNIER in Ref. [2]; HEGNAUER in Ref. [1–3]; neue Übersichtsberichte über Chemie und Verbreitung der Phthalide (70, 71). Nach (71) fehlen Phthalide den Hydrocotyloideen und Saniculoideen und drei Triben der *Apioideae* (*Scandiceae* [inkl. *Dauceae*], *Smyrnieae*, *Laserpitieae*) gänzlich, sind andererseits bei den *Coriandreae*, *Ammieae* und *Peucedaneae* recht verbreitet. Phthalidhaltige Taxa sind außer den bereits bekannten *Cenolopbium denuatum*, *Coriandrum sativum*, *Anethum sowa*, *Silaum silaus*, *Anethum graveolens* und *Todaroa montana* (72), *Bifora testiculata*, *Capnophyllum peregrinum*, *Opopanax chironium*, *Petroselinum crispum* und *Peucedanum ostruthium* (71). Aus Rhizomen von *Angelica sinensis* wurde vor kurzem ein Ligustilid-Dimer isoliert (73); vgl. auch *A. acutiloba* (149) und *glauca* (153). Interessant ist die Tatsache, daß Propylphthalide (vgl. Butylphthalid in Bd. VI, 565) auch aus *Gentiana pedicellata* (*Gentianaceae*: Bd. VIII, 506) und *G. pyrenaica* (74) bekannt sind; in dieser Familie kommen die Phthalide als Ester und als Glykoside vor. 2-Methylchromone wurden vorläufig ebenfalls nur bei den *Apioideae* beobachtet; solche sind aus den Gattungen *Ammi*, *Angelica*, *Ledebouriella*, *Libanotis*, *Lomatium*, *Peucedanum*, *Seseli* und *Xanthogalum* bekannt geworden (CARBONNIER in Ref. [2]; HEGNAUER in Ref. [1–3]; ferner Ref. [4, 27]). Vide auch Abb. 522, 524.

e) *Charakteristische Phenylpropane (außer gewöhnlichen Allyl- und Propenylbenzolen und Zimtsäuren)* – Kaum flüchtige Verbindungen vom Typus des Crocatons (= Latifolons) und Laserins (Bd. VI, 579) scheinen bei den *Apioideae* recht verbreitet und auf Wurzeln beschränkt zu sein; sie sind gegenwärtig aus den Gattungen *Anthriscus*, *Ferula*, *Laser*, *Laserpitium*, *Oenanthe*, *Siler* und *Thapsia* bekannt (75). Auch flüchtige und nichtflüchtige Ester von Propenylphenolepoxiden wurden verschiedentlich beobachtet; sie besitzen aber nicht die ursprünglich angenommene, auf Isoeugenol basierte Struktur (Bd. VI, 624), sondern leiten sich vom 1-Propenyl-2-hydroxy-5-methoxybenzol (Pseudoisoeugenol [76]) ab (76–78); sie werden von entsprechenden, nicht epoxidierten Pseudoisoeugenolen (79, 80) und von Diestern (78) und Isochavicolangelat und dessen Epoxid (81) begleitet, und scheinen speziell in Wurzeln, Kraut und Früchten von Vertretern der Gattung *Pimpinella* (vgl. dort) häufig zu sein. Vgl. auch Abb. 521–523.

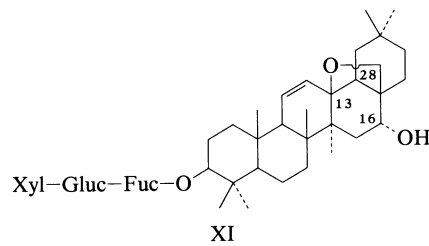
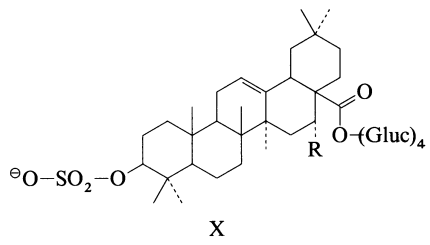
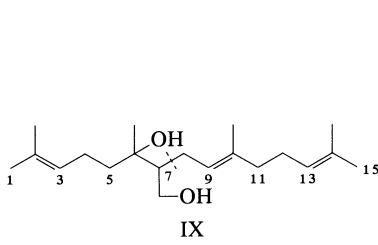
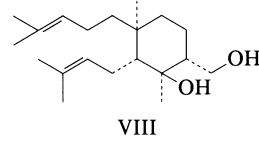
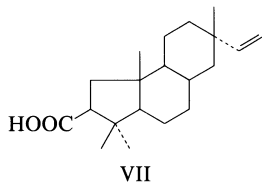
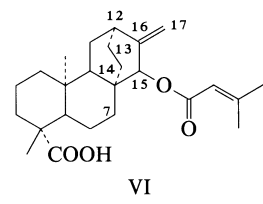
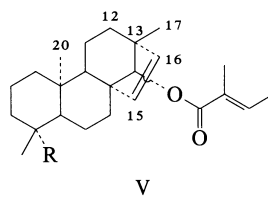
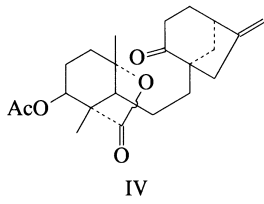
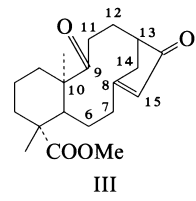
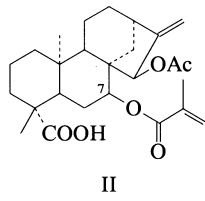
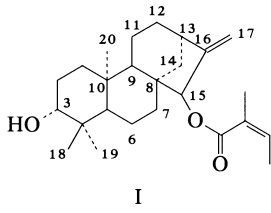
f) *Lignane* – Scheinen in der Familie recht häufig und durch viele Typen vertreten zu sein (Abb. 522, 524, 525). Sie wurden in jüngster Zeit auch bei den Hydrocotyloideen (vgl. dort) beobachtet.

g) *Neigung zur Malonsäurespeicherung* – Scheint in der Familie tatsächlich weitverbreitet zu sein; auch für *Eryngium* und *Sanicula* nachgewiesen (HILLER in Ref. [1]).

*Nur erratisch beobachtete Sekundärstoffe —*

*Alkaloide und alkaloidähnliche Stoffe* (Abb. 521): Die Biogenese der *Conium*-Alkaloide (Bd. VI, 586) ist weitgehend geklärt (82, 83); sie sind Acetogenine, welche über 5-Ketooctanal und  $\gamma$ -Conicein gebildet werden; die  $\gamma$ -Conicein-Reductase wurde in Blättern und jungen Früchten von *Conium maculatum* nachgewiesen (82).





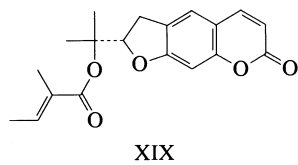
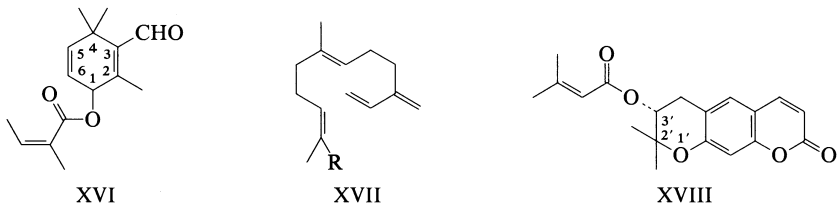
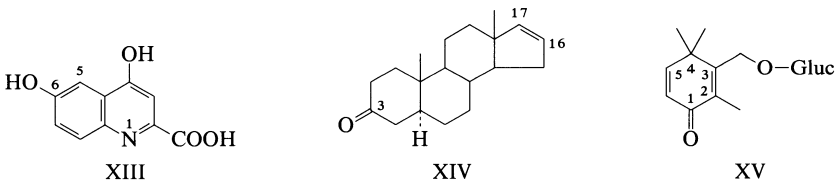
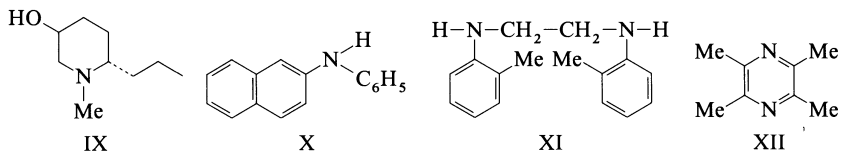
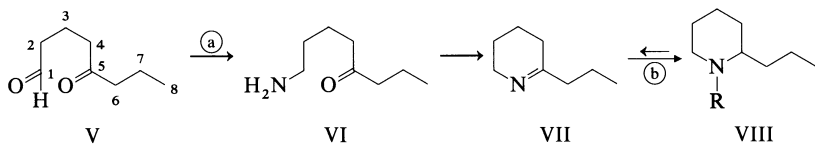
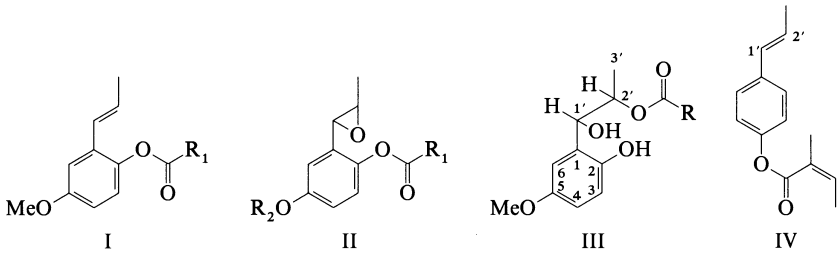
Südafrikanische Pflanzen (*Conium chaerophylloides* s.l.) enthielten verhältnismäßig viel etherisches Öl mit Myrcen als Hauptbestandteil und wechselnde Mengen von Alkaloiden (Coniin, N-Methylconiin,  $\gamma$ -Conicein, Conhydrin und neue Base N-Methylpseudoconhydrin [84]); die Alkaloidmenge ist stark standortsabhängig und die Alkaloidspektren wechseln mit dem Pflanzenteil (Wurzel, Stengel, Blatt, Blüte, Frucht [84]). Aus *Bupleurum aureum* wurde N-Phenyl-naphthylamin isoliert (85). Getrocknete Pflanzen von *Cachrys sicula* (*Hippomarathrum pteroclaenum*) lieferten 0,01 % N,N'-Di-*o*-tolylethylendiamin (86). Aus Wurzeln von *Heracleum wallichii* wurden angeblich die Bisbenzylisochinolinbasen Cycleanin und Isochondrodendrion isoliert (87); da Präzisierung des untersuchten Materials fehlt, kann Wurzelverwechslung nicht ausgeschlossen werden. Das vasodilatatorische Prinzip von *Ligusticum wallichii* ist Tetramethylpyrazin (88). Früchte und frische Blütenstände von *Thapsia villosa* lieferten 6-Hydroxykynurensäure; in Blättern und Wurzeln fehlte diese Substanz (89). Offensichtlich sind echte Alkaloide bei den Umbelliferen, wie bei den *Araliaceae* (z. B. bei *Mackinlaya* vorhanden), äußerst selten. Erwähnenswert ist die Tatsache, daß vor kurzem die *Lolium*- $\beta$ -Carbolinbase Perlolyrin (Bd. VII, 629) aus Wurzeln von *Codonopsis pilosula* und *C. tangshan* (*Campanulaceae*) und von *Panax ginseng* (*Araliaceae*) isoliert, oder darin nachgewiesen wurde (90). Die von *C. pilosula* stammende chinesische Wurzeldroge „Dangshen“ enthielt außerdem Spuren bis 0,01 % 8 $\beta$ -Hydroxyasterolid (90), ein bereits aus den Compositen *Aster umbellatus* (91), *Atractylodes japonica* (92) und *A. macrocephala* (93) zusammen mit Asterolid und 8,9-Dehydroasterolid (= Atractylenolid-I bis -III) isoliertes Eudesmanolid; solche Eudesmanolide können leicht durch Autoxidation aus entsprechenden Eudesmafuranotrienen, z. B. Atractylon bei *A. japonica*, entstehen (92); bei *Atractylodes* liegen sie jedoch neben Atractylon genuin vor (92, 93). Das dürfte z. T. auch für gleichartige Eudesmanolide (IX auf Abb. 519) aus *Smyrniun*-Arten

Abb. 520. Einige neue Umbelliferen-Di- und -Triterpene

I–IV = *ent*-Kauranderivate: I = 15-Angeloyloxy-*ent*-kaurenderivat, C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub>, aus Wurzeln von *Elaeoselinum tenuifolium* ● II = Isomargotiasäure, C<sub>27</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub>, aus Wurzeln von *Margotia gummifera* ● III = Foetidin, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>, aus Kraut von *Elaeoselinum foetidum* (= 8,9-*seco*-17-Nor-*ent*-kauren-19-säuremethylester) ● IV = 3 $\beta$ -Acetoxy-wedelia-*seco*-kaurenolid, C<sub>22</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>, aus *Alepidea amatymbica* ● V = *ent*-Beyerene Elasclepiol, C<sub>25</sub>H<sub>38</sub>O<sub>3</sub> (R = CH<sub>2</sub>OH), und Elasclepinsäure, C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub> (R = COOH), aus *Elaeoselinum asclepium* ● VI = Seneciosäureester von 15-Hydroxy-*ent*-atisen-19-säure, C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub>, aus Wurzeln von *Elaeoselinum foetidum* ● VII = Candicopimarsäure, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, aus Wurzeln von *Peucedanum candicans* ● VIII = Bonandiol, C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>, aus *Bonannia graeca* ● IX = Peucelinendiol, C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>, aus *Peucedanum oreoselinum* ● X = Rotundosid-A (R = H: Sapogenin = Oleanolsäure) und -B (R = OH: Sapogenin = Echinocystsäure) aus Blättern von *Bupleurum rotundifolium* ● XI = Rotundosid-G, C<sub>47</sub>H<sub>76</sub>O<sub>16</sub> · 2 H<sub>2</sub>O (genuines Sapogenin = Rotundigenin-A)

N.B.: Mit VI nächst verwandt sind der 7-Seneciosäureester von 7,15-Dihydroxy-*ent*-atisen-19-säure, C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub>, aus demselben Material, und die *Margotia gummifera*-Diterpene Gummiferolsäure, C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>4</sub> (Angeloyloxygruppe an C-7, kein Substituent an C-15) und Margotianin, C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>6</sub> (= 15-Acetoxygummiferolsäuremethylester)

VIII würde besser Bonandiol genannt, da *Bonania* eine Gattung der *Euphorbiaceae* ist.



gelten. Da Verwandtschaft Umbelliferen-Araliaceen als sichergestellt angesehen werden darf, stellen die eben besprochenen Befunde neue biochemische Beziehungen zwischen *Umbelliflorae* (s. str.) und *Asteranae* (sensu DAHLGREN 1989) her.

*Sterine*: Als Kuriosum sei erwähnt, daß das flüchtige Androstenon, das Pheromon des Eberschweins, in Spuren auch in Wurzelknollen von Sellerie (*Apium graveolens*) und Pastinak (*Pastinaca sativa*) vorkommt; bei Rüben, Gemüsefenchel, Petersilie, Kartoffeln, Schwarzwurzeln und Radieschen war dieses „männliche Parfum“ nicht nachweisbar (94). Auch Pregnenolone fehlen in der Familie nicht (Abb. 524).

*Phytoalexine*: Vgl. Ref. [2] und ferner sub *Ammi*, *Apium*, *Daucus*, *Pastinaca*, *Petroselinum*.

Für *Cyanogene Verbindungen*, *Schleime* und *Mineralstoffe* vgl. Ref. [1–3]. Eines von zwei geprüften Mustern von *Hydrocotyle bonariensis* lieferte einen positiven GUIGNARD-Test (KAPLAN et al., l. c. Bd. VII, 369).

Abb. 521. Einige aus Umbelliferen bekannt gewordene Phenylpropanoide, Alkaloide, alkaloidähnliche Stoffe und Steroide, und einige Inhaltsstoffe der *Saniculoideae*

I = Pseudoisoeugenolderivate aus *Pimpinella*-Arten ( $R_1 = -CHMe_2$ ,  $-CH[Me]-CH_2Me$  und  $-C[Me]=CHMe$  [Angelicat, Tiglat]) ● II = Pseudoisoeugenolepoxidderivate ( $R_1$  wie bei I,  $R_2 = Me$  oder Isopropyl oder Angeloyl) ● III = 2'-Linolsäureester des 1',2'-Dihydro-1',2'-dihydroxypseudoisoeugenols ( $R = Acyl$ ) ● IV = Isochavicolangelat aus *Pimpinella major* (auch entsprechendes 1',2'-Epoxid isoliert) ● V–VIII = Biogenese der *Conium*-Alkaloide: V = 5-Keto-octanal (4 Acetat) ● VI = 5-Keto-octylamin ( $a =$  Aminotransferase; verwendet Alanin) ● VII =  $\gamma$ -Conicein ● VIII = Coniin ( $R = H$ ;  $b = \gamma$ -Conicein-Reductase) und N-Methylconiin ( $R = Me$ ) ● IX = N-Methylpseudoconhydrin aus *Conium* cf. *chaerophylloides* ● X = N-Phenyl-naphthylamin,  $C_{16}H_{13}N$ , aus *Bupleurum aureum* ● XI = N,N'-Di-*o*-tolylethyldiamin,  $C_{16}H_{20}N_2$ , aus *Cacabrys sicula* ● XII = Tetramethylpyrazin aus *Ligusticum wallichii* ● XIII = 6-Hydroxykynurensäure aus *Thapsia villosa* ● XIV = 5 $\alpha$ -Androsta-16-en-3-on,  $C_{19}H_{28}O$  (libido-stimulierendes Pheromon des Eberschweins; kommt als Spurenstoff auch beim Menschen und bei Pastinak und Sellerie vor) ● XV und XVI = Isoferulol-Typ Monoterpene (Derivate des [–]-2,4,4-Trimethyl-3-formyl-cyclohexadienols): XV = Monoterpenglucoside-A und -D ( $\Delta^5$  hydrogeniert) aus Wurzeln von *Eryngium campestre* ● XVI = Blastokolin aus *Eryngium paniculatum* ([–]-2,4,4-Trimethyl-3-formylcyclohexa-2,5-dien-1-yl-angelicat); ist auch aus Wurzeln von *Bupleurum gibraltarium* bekannt [124] ● XVII = Sinensal ( $R = CHO$ ) und Sinensol ( $R = CH_2OH$ ), *Citrus*-Sesquiterpene, die auch bei *Astrantia major* vorkommen ● XVIII = Aegelinolsenecioat aus *Eryngium campestre* (= Grandivittin; wird von Agasyllin, dem entsprechenden Angelicat, begleitet) ● XIX = (+)-Marmesintiglat aus *Eryngium ilicifolium*

N. B.: Die ursprünglich von BOHLMANN et al. (vgl. Bd. VI, 563 und Ref. [114]) eingeführten Bezeichnungen Ferulol (3-Formyl-4,4,6-trimethylcyclohexa-2,5-dienol) und Isoferulol (3-Formyl-2,4,4-trimethylcyclohexa-2,5-dienol), beides cyclohexadienoide Monoterpenalkohole mit vier  $C_1$ -Substituenten, werden in späteren Publikationen (z. B. [124]) nicht mehr verwendet; vermutlich wegen der leicht möglichen Verwechslung mit Ferulasäurederivaten. Das Ferulol-Isoferulol-Skelett ist übrigens isomer mit dem bei Umbelliferen ebenfalls vorkommenden Cyclolavandulol-Skelett (Abb. 522, III).

*Ergänzungen nach Taxa geordnet* —

## HYDROCOTYLOIDEAE (1–3) —

*Centella*: 8-Acetoxyfalcariol und entsprechendes C<sub>15</sub>-Acetylen aus Wurzeln der südafrikanischen *C. difformis*, *eriantha*, *glabrata*, *sessilis* und *virgata* (95). Weitere Untersuchungen der Triterpensäure-Zuckerester (Pseudosaponine) von *C. asiatica* bestätigten Asiaticosid als Hauptkomponente und klärten die Zuckerverknüpfung mit Carboxyl-28: Rham-(1-4)-Gluc-(1-6)-Gluc → (96); das frühere Madecassosid (Bd. VI, 596) erwies sich als Gemisch von zwei Komponenten mit 6-Hydroxyasiatsäure und Terminolsäure (= der 6-Hydroxyasiatsäure entsprechendes Oleanenderivat) als Aglyka (96 [1989]); frische Pflanzen lieferten in Indien 1% KCl und 0,1% Asiaticosid (97), und aus getrockneten Blättern wurden Isoquercitrin und K-3-gluc isoliert (98); Furocumarine kommen im Kraut nicht vor (99); Hauptsesquiterpene von Pflanzen in Japan waren  $\beta$ -Caryophyllen,  $\beta$ -Farnesen, Germacren-D und  $\beta$ -Elemen, und Monoterpene, worunter Bornylacetat, waren nur in kleinen Mengen vorhanden (100).

*Gymnophyton*: Kraut von *G. isatidicarpum* von Chile lieferte Zimtsäure und die Cumarine Scopoletin, Aesculetin und 6-Methoxy-7-geranyloxycumarin (101).

*Hermas*: Wurzeln von *H. villosa* von Südafrika enthielten vier stereoisomere labdanoide Säuren (*cis*- und *trans*-[+]-Ozidsäure und *cis*- und *trans*-Communsäure [Bd. VII, 480]), aber keine Acetylenverbindungen (102). In Blättern von *H. quinquentata* wurden Cumarine, Q, Rutin, Isochlorogensäure und Stigmasterin nachgewiesen (183, 184). Die Gattung *Hermas* gilt als der Gattung *Bupleurum* nahestehend (183); sie vermittelt in gewisser Hinsicht zwischen Hydrocotyloideen und Apioideen (DRUDE in *Natürliche Pflanzenfamilien* III/8, 135 [1898]).

*Hydrocotyle*: Etherextrakte von *H. sibthorpioides* enthielten reichlich *trans*- $\beta$ -Farnesen und gegen 10%  $\alpha$ - +  $\beta$ -Pinen und solche von *H. maritima* viel  $\alpha$ -Terpinen, Thymolmethylether, Pinene und *trans*- $\beta$ -Farnesen (100); von diesen Arten Japans wurde *H. sibthorpioides* genauer untersucht ([103, 104]; Q, Hyperin, 6''-Kaffeoylhyperin, IRh, Methylkaffeat; Lignan Sesamin). Bei vergleichenden GLC-Untersuchungen der derivatisierten Triterpene von Hydrolysaten von italienischer *H. ranunculoides* und *H. vulgaris* wurde nur bei *H. vulgaris* eine Substanz beobachtet, welche als Madecassinsäurederivat interpretiert wurde (104a). *H. vulgaris* enthält als Sapogenine R1-Barrigenolester, die Hydrocotylegenine-A bis -F; acylierende Säuren sind Essig-, Angelica- und 2-Methyl-2-acetoxybuttersäure; die letztere kommt in den Hydrocotylegeninen-C und -F vor (105); das Kraut enthält ferner 3-Glykoside von K und Q, worunter Hyperin (106, 107); Hyperin wurde auch aus *H. umbellata* der Karibik isoliert (108).

*Laretia*: Umbelliferon bei *L. nivalis* vgl. [4].

*Mulinum*: *M. crassifolium* von Chile lieferte Scopoletin, Anis-, Veratrum- und Ferulasäure (109). Aesculetin bei *M. nivale* vgl. [4].

SANICULOIDEAE (HILLER in Ref. [1, 2]; HEGNAUER in Ref. [2]) — Nur die Gattungen *Alepidea* ([56] sub Diterpene), *Astrantia*, *Eryngium* und *Sanicula* weiterbearbeitet; ihre Triterpenester-3-glykosid-Saponine wirken z. T. kräftig fungistatisch; dem bisdesmosidischen *Astrantia*-Hauptsaponin fehlt diese Wirkung (110).

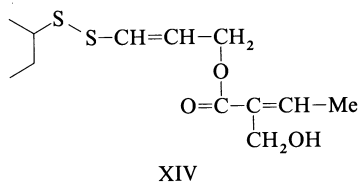
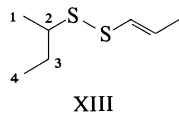
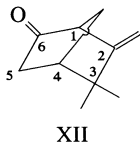
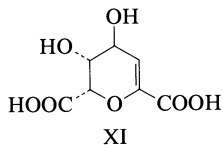
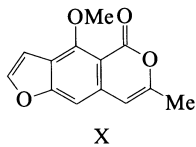
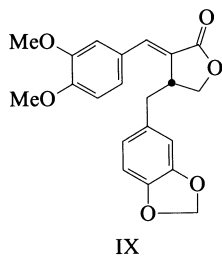
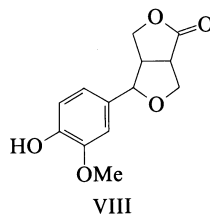
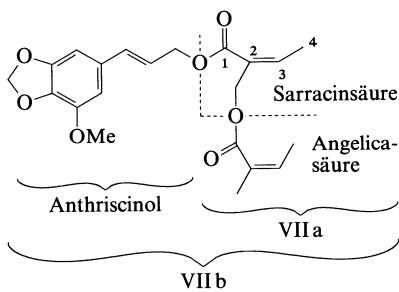
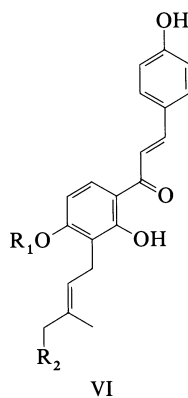
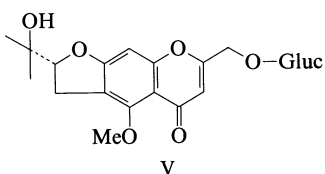
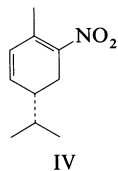
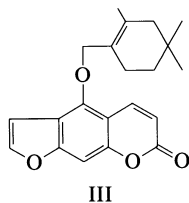
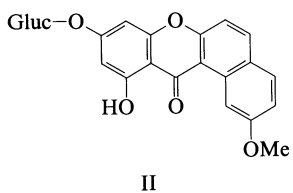
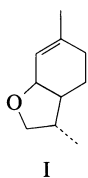
*Astrantia*: Auf Oleanolsäure, Hederagenin, Gypsogenin und Gypsogensäure basierte mono- und bisdesmosidische Saponine in Blättern und unterirdischen

Teilen von *A. major* (111); Identifizierung von  $\alpha$ -Hederin,  $\beta$ -Hederin, Hederasaponin-C, Dipsacosid-B und Gypsogensäure-3-diglucosid (111 a); außer dem Haupt-Blattflavonoid Iso-orientin konnten weitere C-Glykoflavone (Isovitexin, Schaftosid, Isoschaftosid, Carlinosid und Isocarlinosid) isoliert werden (112); Früchte lieferten 3,4% etherisches Öl mit u. a. den Sesquiterpenen  $\beta$ -Sinensal,  $\beta$ -Sinensol und dessen Acetat (113).

*Eryngium*: Ferulol- und Isoferulolester wurden aus Wurzeln von *E. amethystinum* und *serbicum* isoliert; 8 andere Arten enthielten an ihrer Stelle Falcarinon und verwandte Acetylene (114); Ferulol-Derivate konnten auch bei *Hacquetia epipactis* und nicht näher genannten *Astrantia*-Arten nachgewiesen werden (114). Für Saponine von *E. amethystinum*, *bougartii*, *bromeliifolium*, *campestre*, *giganteum*, *maritimum* und *planum* vgl. HILLER (in Ref. [2]); bemerkenswert ist die Tatsache, daß nur bei *E. bromeliifolium* Oleanol- und Betulinsäure (115) als Sapogenine beobachtet wurden; alle andern Arten hatten acylierte (oft Angelica- und Tiglinsäure) Polyalkohole der Barrigenol-Barringtogenol-Gruppe als Sapogenine; bei *E. maritimum* wurde auch 22 $\alpha$ -Hydroxyerythrodiol beobachtet (115 a). Aus Wurzeln von *E. campestre* wurden zwei Monoterpenglucoside mit Aglyka vom Tetramethylcyclohexanon (Isoferulol)-Typ isoliert (116, 117). Das Angelat eines entsprechenden Trimethylcyclohexadienolals ist das Blastokolin der Früchte von *E. paniculatum* (118). Auch Furano- und Pyranocumarine sind inzwischen bekannt geworden; *E. campestre* (116, 119) lieferte Aegelinol, Agasyllin und Grandivittin und Aegelinolbenzoat, und aus ganzen Pflanzen des annualen *E. ilicifolium* wurden (+)-Marmesinangelat, -tiglat und -senecioat erhalten (120); außerdem lieferten *E. amethystinum* Aesculetin (4 a), *E. campestre* Umbelliferon (116) und Scopoletin (4 a), *E. creticum* Scoparon (4 a) und *E. virens* Aesculetin (4 a). Die Flavonoidspektren von Blatt und Kraut scheinen durch die Flavonole K und Q beherrscht zu werden; sie kommen als 3-Glykoside und als 3,7-Bisglykoside vor: *E. giganteum* (121), *E. maritimum* (122), *E. planum* (123). Wäßrige Wurzelextrakte von *E. creticum* werden in Jordanien zur Behandlung von Skorpionstichen verwendet; antitoxische Bestandteile scheinen tatsächlich vorhanden zu sein (125).

Die vielen seit dem Erscheinen des VI. Bandes publizierten phytochemischen Arbeiten haben eindeutig gezeigt, daß die für die Familie charakteristischen Merkmale, etherische Öle, isoprenylierte Cumarine, Acetylene, Flavonole (K, Q, IRh) und Kaffeesäureester und Ester von Angelica-, Tiglin- und Seneciosäure, auch bei den Hydrocotyloideen und Saniculoideen mehr oder weniger häufig vorkommen; andererseits sind die für diese zwei Taxa charakteristischen Triterpensaponine auch bei den Apioideen öfters nachgewiesen worden. Die in jüngster Zeit bei den Apioideen öfters beobachteten Diterpene fehlen ebenfalls den Hydrocotyloideen und Saniculoideen nicht. Die Umbelliferen erweisen sich auch im Lichte des Sekundärstoffwechsels als eine durchaus natürliche Einheit, welche lückenlos an die Araliaceen anschließt.

APIOIDEAE – Sehr intensiv weiterbearbeitete Sippe (1–95); wenn Vertreter der Hydrocotyloideen und Saniculoideen unberücksichtigt bleiben, enthält Ref. [3 a] phytochemische Angaben zu Arten aus 114 Gattungen, worunter 26 *Angelica*-, 22 *Bupleurum*-, 51 *Ferula*-, 35 *Heracleum*-, 10 *Peucedanum*-, 16 *Prangos*- und 23 *Seseli*-Taxa. In Ref. [4] wurden die Cumarine von 89 Umbelliferen-Gattungen, von welchen



86 zu den Apioideen gehören, katalogisiert. Es folgen ergänzende Angaben zu einigen Gattungen.

*Aegopodium*: Die fungistatischen Komponenten von *Ae. podagraria* wurden mit Falcarinon und Falcarindiol identifiziert (126).

*Ammi*: Mit Zellkulturen von *A. majus* wurde nachgewiesen, daß Furocumarine wie Marmesin und Ammirin Stress-Metaboliten (Phytoalexine) sein können; eine Umbelliferon-6-prenyltransferase und eine Umbelliferon-7-O-prenyltransferase wurden nach Zufügung von Pilz-Elicitoren nachweisbar (127). Die Fruchtumarine von *A. majus*, speziell Xanthotoxin, sind nicht nur Photosensibilisatoren; sie sind auch Blastokoline, die langsam in die Umgebung diffundieren; in der Natur erhöhen sie die Konkurrenzfähigkeit des Taxons, da auf allelopatischem Wege die Keimung von andern Pflanzenarten gehemmt wird (127 a). *A. visnaga* vide sub *Visnaga*.

*Anethum*: Das etherische Öl der Dillpflanze (*A. graveolens* s. str.) enthält monoterpenoide Dihydrobenzofurane (Cumarane), worunter 1% 3,7-Dimethyl-4,5,6,9-tetrahydrocumarin (128); aus Früchten wurde das Benzoxanthonderivat Dillanosid gewonnen (129). Früchte der indischen Variante (*A. sowa*) von *A. graveolens* s. l. enthalten als neues Phenylpropen Dillapional (130); ferner wurde aus einem Handelsmuster dieser Früchte 29 ppm Piperin isoliert (131); *A. sowa* ist in Indien in morphologischer und chemischer Hinsicht polytypisch; Merkmale zur Gruppierung liefern in erster Linie die Früchte; von der Rasse „Variyali“ wurden zwei Chemodeme, welche sich deutlich in den Limonen-, Dihydrocarvon- und Carvongehalten unterscheiden, beschrieben; der Rasse „Vizag“ fehlt Dillapiol gänzlich (132). Eine umfassende *Anethum*-Monographie stammt von BADC (133); sie berücksichtigt morphologische, geographische, agrarische und sehr ausführlich chemische Merkmale und die mit *A. graveolens* nächst verwandten Taxa *A. foeniculoides*, *Ridolfia segetum* und *Foeniculum vulgare*; im eurasiatischen Taxon *A. graveolens* s. l. wurden viele Chemodeme (etherische Öle, Flavonoide) beobachtet (133).

*Angelica* (inkl. *Archangelica*, aber exkl. *Conioselinum* und *Ostericum*): Auf Cumarine basierte chemotaxonomische und merkmalsphylogenetische Arbeiten mit ost-

Abb. 522. Sekundärstoffe von einigen Apioideen-Gattungen (*Anethum* bis *Ferula*)

I = Ein Tetrahydrocumaranderivat aus Dillöl (*Anethum graveolens*; kann auch als Menthofuranderivat aufgefaßt werden) ● II = Dillanosid,  $C_{24}H_{22}O_{10}$  ● III = 5- $\beta$ -Cyclolavandulyloxyproporalen (= Archangelin) ● IV = Ein 2-Nitro-*p*-menthadien aus Wurzelöl von *Angelica archangelica* ● V = Cimifuginglucosid aus Wurzeln von *Angelica japonica* ● VI = Chalkon Xanthoangelol ( $R_1 = H$ ,  $R_2 = -CH_2-CH=CHMe_2$ ) und 4-Hydroxyderricin ( $R_1 = Me$ ,  $R_2 = H$ ) aus Wurzeln von *Angelica keiskei* ● VII a = 2-Angeloyloxymethyl-but-2-en-säure und VII b = Anthriscusin aus *Anthriscus silvestris* ● VIII = Salicifoliol,  $C_{13}H_{14}O_5$ , aus *Bupleurum salicifolium*-Zweigen ● IX = Kaerophyllin,  $C_{21}H_{10}O_6$ , aus *Chaerophyllum maculatum* und *Bupleurum salicifolium*-Blättern ● X = Coriandrin,  $C_{13}H_{10}O_4$ , aus *Coriandrum sativum* ● XI = Daucinsäure („daucic acid“),  $C_7H_8O_7$  ● XII = 6-Camphenon aus dem etherischen Wurzelöl von *Diplotaenia cabrydifolia* ● XIII = Ein 2-Butyl-propenyl-disulfid aus afghanischer ASA FOETIDA (stammt von *Ferula fukanensis* und *sinkiangensis*) ● XIV = Asadisulfid aus Rhizomen von *Ferula assa-foetida*



asiatischen Arten (134). Definitive Struktur und mögliche taxonomische Bedeutung von 5- $\beta$ -Cyclolavandulyloxypsoralen (= Archangelin = Iselin [aus *Seseli iliense*]) (135). Ontogenese der Cumarinspektren in Blüten- und Fruchstständen von *A. silvestris*; die Biogenese aller ihrer Furanocumarine läuft über Marmesin; es kommt in reifen Früchten nur noch in Spuren vor (136). ● In Europa kommen nur *A. archangelica* (= *Archangelica officinalis*) und *A. silvestris* vor; erstere ist polytypisch und wird in die Unterarten *littoralis* und *archangelica* unterteilt; zu subsp. *archangelica* gehören Kulturformen (var. *sativa*) und Wildformen, welche auch als var. *norvegica* bezeichnet werden (137); die in Indien (Kashmir) wachsenden Populationen dieser Art werden als selbständiges Taxon, var. *himalaica*, behandelt (137, 144). Subsp. *littoralis* und *archangelica* bilden deutlich verschiedene Wurzelöle; andererseits enthielten die untersuchten nordischen Herkünfte der var. *norvegica* und *sativa* in den Wurzeln prinzipiell gleich zusammengesetzte Öle (137). ● Erwartungsgemäß wurde kultiviertes Material von subsp. *archangelica* am intensivsten bearbeitet. In Früchten wurde reichliches Vorkommen von Glykosiden von Sesquiterpenalkoholen wahrscheinlich gemacht (138). In Wurzelölen des Handels wurden zahlreiche neue Komponenten nachgewiesen (139); zu ihnen gehören  $\alpha$ -Copaen-11-ol und  $\alpha$ -Copaen-8-ol (139) und drei 2-Nitro-*p*-mentadiene (140). Kraut lieferte 200 ppm eines neuen Chromonglucosides, das auch im Kraut der subsp. *littoralis* (150 ppm) vorhanden ist (141). ● Wurzeln der zwei europäischen Taxa *A. archangelica* subspecies *littoralis* und *A. silvestris* bilden reichlich gut wasserlösliche Cumarine; es handelt sich bei subsp. *littoralis* um die blau fluoreszierenden Cumaringlykoside Apterin, Marmesinin und Hydroxymarmesinglucosid (142); zusätzlich lieferte dieses Taxon gelb fluoreszierende Furocumarine mit Heraclenol, Byakangelicin und Isobyakangelicin als Aglyka (143); aus *A. silvestris* konnte bisher nur ein Hydroxymarmesinin rein isoliert werden (142). ● Untersuchungen in Indien (var. *himalaica* [144]) lieferten aus Wurzeln u. a. 4'-Prenylnaringenin ([143]; Archangelenon oder Selinon: vgl. Bd. VI, 575, 576), ein Pregnenolon, C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, Peucenin-7-methylether, Osthol und 18 Furocumarine, worunter Archangelin (144). Früchte lieferten neben 5 Furocumarinen 30–40 ppm  $\alpha$ -Amyrin- und Lupeolacetat (145). Angelicain (Bd. VI, 580) ist nicht ein Isocumarin, sondern das entsprechende 2-Hydroxymethyl-dihydrofuranochromon (147). ● Schlußendlich sei auf einige Arbeiten mit fernöstlichen Arten hingewiesen: *A. acutiloba* (Wurzelschleim [148]; neue Ligustilide [149]), *A. daburica* (aus Wurzeln lactonoide Geruchsstoffe [150, 151] und Cumarine Sen-byak-angelicol und 7-Demethylsuberosin [152]), *A. glauca* (aus Wurzeln dimere Ligustilide, Angeolid und Angelicolid [153], und Furocumarine, worunter Archangelin [154]), *A. japonica* (9 Chromone, worunter Cimifuginglucosid, und 14 Cumarine aus Wurzeln [155]), *A. keiskei* (Lu-7-gluc und Isoquercitrin aus Blättern und gelbe Chalkone, Xanthoangelol und 4-Hydroxyderricin, aus Wurzeln [156]), *A. komarovii* (Cumarine aus Früchten [157]), *A. pubescens* (Cumarine aus Wurzeln; „Angelol“ ist Gemisch von Monoestern [Angelica-, Tiglin-, 2-Methylbutter- und Isovaleriansäuren] von isomeren 6-Trihydroxydihydroprenylherniarinen: Angelicol-A bis -H [158]) und *A. ursina* (Cumarine aus Wurzeln und Früchten; aus Wurzeln „Angelol“-Gemisch [159]). *A. decursiva* vide bei *Peucedanum*.

*Anthriscus*: Viele neue Untersuchungen über biologisch aktive Phenylpropanoide und Lignane aus japanischen *Anthriscus silvestris*(*silvestris*)-Wurzeln (160); Lipide, Flavone, Kaffeesäure, etherische Öle und Lignane von Blatt, Blüten und Wurzeln (161); Wirkungsweise des äußerst wirksamen Insektizides Desoxyphyllotoxin (= Anthricin) (162).

*Apium*: Furocumarine und Myristicin aus Kraut von *A. australe* (163). Viele Untersuchungen mit der Selleriepflanze, *A. graveolens*: Etherische Öle von Knollensellerie (var. *rapaceum*; „Celeriac“) und Bleich- oder Stielsellerie (var. *dulce*; „Celery“) (163a); Furocumarine aus Bleichsellerie (164) und Psoralen als Phytoalexin in Bleichsellerie (165); ganz allgemein ist die Furocumarinsynthese im Kraut stark streßabhängig (165); Cholinascorbat aus Blättern (166); viele neue Cumarine aus Früchten, worunter Celerin (167), Apigravin (168), Apiumetin (169), Umbelliferon und 8-Hydroxy-5-methoxypsoralen (170) und die dihydrofuranoiden Cumarin-glucoside Celereosid (171), Apiumosid (172), Nodakenin, Apiumetin-8-glucosid und Isorutarin-6''-sinapat (173) und das Glucosid des 8-Hydroxy-5-methoxypsoralens (173); auch in Sellerieknollen sind hohe Furocumarin-Gehalte streßbedingt; Angelicin, Psoralen, 5-Methoxypsoralen und 8-Methoxypsoralen kommen in gesunden Knollen nur spurenweise vor, und sind bevorzugt in deren Rinde lokalisiert; Infektion gelagerter Knollen kann dermaßen intensive Furocumarinsynthese induzieren, daß diese Körper an der Knollenoberfläche auskristallisieren (174); Sellerieknollen enthalten cultivar-abhängige Mengen von Glucose, Mannit (bis 29% der Trockensubstanz), Saccharose, Butylidenphthalid, Kaffeoylchinasäure, *p*-Cumaroylchinasäure und Feruloylchinasäure (175). Früchte von *A. leptophyllum* lieferten Mannit, 8 Cumarine und die Cumarin-glucoside Leptophyllosid, Maresinin und Skimmin (176).

*Arracacia*: *A. nelsonii* von Mexico lieferte die angularen Pyranocumarine Suksdorfing, Isosamidin und 3'-Angeloyl-*cis*-khellacton (177). Kraut von *A. vaginata*, einem Xerophyt von Mexico, lieferte Mannit, Scyllit, Anethol und Esdragol (Methylchavicol), Fenchon, Limonen und Pinen (178). *A. xanthorrhiza* liefert in Südamerika ein Wurzelgemüse; der Provitamin-A-Gehalt (vorwiegend  $\beta$ -Carotin) von in Sao Paulo verkauften Wurzelknollen wurde ermittelt (179).

*Astydamia*: *A. canariensis* (= *A. latifolia*) enthält Myristicin (95%) und Scoparon (0,5%) im etherischen Öl der Früchte (180).

*Bonannia*: Kraut von *B. graeca* lieferte in 6-Stellung geranylierte Naringenin- und Aromadendrinderivate (181); Diterpene vide (57).

*Bunium*: Etherisches Öl der Früchte von *B. cylindricum* enthält u. a. Dillapiol, Myristicin, Bornylacetat,  $\beta$ -Selenin und 4-Hydroxy-4-methylpent-2-en-säure (182).

*Bupleurum*: Eine prächtige, in drei Teilen erschienene Dissertation (183) behandelt alle systematisch wichtigen Aspekte der Riesengattung; sie enthält eine vollständige biochemische Übersicht, in welcher auch Ergebnisse eigener vergleichend-chromatographischer Untersuchungen aufgenommen sind (fasc. II, *Données chimiques*, 61–144); im Laufe dieser Untersuchungen wurden auch einige Substanzen isoliert (vgl. fasc. I, 4.3 *Apport de la phytochimie à la connaissance du genre Bupleurum*, 159–185): Q und Rutin aus Blättern von *B. atlanticum* und *B. spinosum*, IRh und Narcissin aus *B. fruticosum* und *B. gibraltarium*; *o*-Cumar-, Ferula- und Chloro-

gensäure aus Blättern von *B. atlanticum*, Ginnon (10-Nonacosanon) aus Früchten von *B. fruticosum* und Ribitol (Adonit) aus Blättern von *B. atlanticum* subsp. *aiouense*. Die Arbeit ([183], fasc. I, p. 139–140) enthält auch Angaben über die verwandten holzigen Gattungen *Heteromorpha* (*H. glauca* und *trifoliata*: beide mit Cumارين, Q, Rutin, IRh, Narcissin, *o*-Cumar- und Chlorogensäuren in Blättern), *Nirarathamnus asarifolius* von Socotra (Cumarin, Q, Rutin, Ferula- und Chlorogensäuren in Blättern) und *Rhyticarpus* (*Rb. difformis* und *ecklonis*; beide mit Cumارين, Q, Rutin, Narcissin, Ferula- und Chlorogensäure in Blättern). Zur Ethnobotanik der Gattung vgl. fasc. II, 145–155 von [183]; speziell erwähnenswert scheinen mir folgende Tatsachen: *Bupleurum*-Arten gelten im allgemeinen als giftig; auf Corsica wurden die Wurzeln von *B. fruticosum* früher zur Betäubung von Fischen verwendet; im fernen Osten haben viele *Bupleurum*-Taxa medizinische Bedeutung. Ein Teil der in (183) erwähnten Literaturstudien und eigenen Beobachtungen wurde auch separat publiziert (184–186). Wurzeln von *B. gibraltarium* lieferten Falcarinon, und aus Kraut wurden ein C<sub>15</sub>-Dien-in-dien-aldehyd und der entsprechende Alkohol, welche beide bisher nur von Compositen bekannt waren, und reichlich Ocimen und Angelicate von 1-Hydroxy-3-formyl-2,4,4-trimethyl-2,5-cyclohexadien und 1-Hydroxy-3-formyl-4,4,6-trimethyl-2,5-hexadien isoliert (124). Kraut von spanischem *B. fruticosum* lieferte ein etherisches Öl mit viel  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pinen, wenig Limonen, Cineol, Carvacrol und weiteren Bestandteilen (187). Lignane scheinen in der Gattung öfters vorzukommen. *B. frutescens* (Spanien) lieferte Isodiphyllin (Formel in Bd. III, 250, ist Isodiphyllin; im Diphyllin sind die Substituenten an den beiden aromatischen Ringen ausgetauscht) und Desoxyisodiphyllin (188), und *B. salicifolium* der Kanarischen Inseln enthält in holzigen überirdischen Teilen (189) die furofuranoiden Lignane Eudesmin, Pinoresinol, Medioresinol und Salicifoliol, und in Blättern (190) Kaerophyllin und Isokaerophyllin. *B. falcatum* lieferte in Indien das angulare Pyranocumarin Anomalin, ein Khellactondiangelicat (191). Ausführlich wurden die Triterpensaponine (Saikosaponine, Chikusaikoside) der fernöstlichen Arten *B. falcatum* (192), *B. kunningense* (193), *B. longiradiatum* (194), *B. marginatum* (195) und seiner var. *stenophyllum* (195), *B. polyclonum* (195a) und *B. rockii* (195) bearbeitet; einzelne der isolierten und pharmakologisch geprüften Saponine stellen die aktiven Bestandteile der chinesischen und japanischen *Bupleurum*-Wurzeldrogen dar. Bestimmung der Hauptsaponine Saikosaponin-a, -c und -d in BUPLEURI RADIX (*B. falcatum*), chinesischer Droge und *B. longiradiatum* (Eigenkultur) (196).

*Cachrys* (in Flora Europaea wurden *Hippomarathrum* und *Prangos* in *Cachrys* einbezogen): Cumarine von Früchten und Wurzeln von Populationen von Sardinien von *C. ferulacea* (= *Prangos ferulacea*); Besprechung chemischer Variation (197). Furocumarine aus Kraut von *C. libanotis* (= *Hippomarathrum bocconii*) und *C. sicula* (= *H. pterochlaenum*) (197a) und (+)-Peucedanolmethylether aus *C. cristata* (= *H. cristatum*) (197b).

*Chaerophyllum*: Geographisch- und ökosozioologisch-bedingte Variation der Blattflavonoid-Spektren von *Ch. aureum* (198). Kaerophyllin (IX, Abb. 522) und Isokaerophyllin aus Wurzeln von *Chaerophyllum maculatum* (nach Flora Europaea gehört die Sippe zu *Ch. aureum*) (199).

*Cicuta*: Aus getrockneten Pflanzen von *C. maculata* 0,12% Cicutoxin erhalten (200). Q, IRh, K, Rutin, Isoquercitrin und IRh-3-gluc und -3-rhamnoglucosid aus Früchten von *C. virosa* isoliert (200 a).

*Cnidium*: Angulare Dihydrofurocumarine, worunter Cnidianin, aus Kraut und Wurzeln von *C. japonicum* und aus der chinesischen Frucht Droge „She Huangzi“ („She Ch’uang“), welche aufgrund der Morphologie und ihrer Cumarine von einer *Cnidium*-Art abstammen dürfte (201). CNIDIUM MONNIERI FRUCTUS (*C. monnieri*) wird als Antiallergicum verwendet; Osthol, Isopimpinellin und Imperatorin isoliert (202). CNIDIUM RHIZOMA („Senkyu“) von *C. officinale* (= *Ligusticum officinale*; angeblich Variante von *C. wallichii* [vide sub *Ligusticum*]) enthalten Pregnenolon, Coniferylferulat, Falcarindiol, Ferulasäure und viel Ligustilid und Senkyunolid-A, aus welchem beim Bereiten und Bewahren der Droge neun weitere Phthalide entstehen (203); spasmolytisch aktive Komponenten dieser Droge sind die Phthalide Ligustilid, Cnidilid und Senkyunolid (204). Wurzeln von *C. silaifolium* (= *C. apioides*) lieferten Falcarinon, 1-Hydroxy-3-formyl-4,4,6-trimethylcyclohexa-2,5-dien und drei Ester dieses Monoterpenalkohols und 3'-(Benzoyloxy)columbianetinacetat (204 a).

*Coelopleurum* (auch zu *Angelica* gerechnet): *C. lucidum* (= *Angelica lucida*) lieferte ein Fruchttöl mit über 40% Acorennon-B, 16% Phellandren, geringen Mengen Bornylacetat und Benzyl- und Phenethylisovalerianat u. a. (205). Früchte von *C. gmelinii* (= *C. lucidum* var. *gmelinii* = *Angelica gmelinii*) enthalten die Cumarine Isoimperatorin, Prangolarin und (+)-Oxypeucedaninhydrat (206) und Eleutherosid-B1 (207). In Blättern und Früchten von *C. saxatile* waren Flavonoide mit den verwendeten Methoden nicht nachweisbar; das Taxon verhielt sich in dieser Beziehung wie 8 der 9 geprüften *Angelica*-Arten (208).

*Conioselinum*: Nach vergleichend-morphologisch-anatomischen Untersuchungen der Früchte von *Angelica genuflexa* und *polymorpha*, *Conioselinum filicinum* und *kamtschaticum*, *Dystaenia ibukiensis* und *takesimana*, *Ligusticum hultenii* (= *L. scoticum* auct. Japon.), *Ostericum grosseserratum* und *sieboldii*, *Tilingia ajanensis* und *holopetala* und *Cnidium officinale* kam man (209) zum Schlusse, daß die in Japan zur Gewinnung der Wurzel Droge „Chuanxiong“ („Ch’uan-hsiung“) oder „Senkyu“ kultivierten Pflanzen zur Gattung *Conioselinum* gehören, obwohl die japanische Pharmacopoe *Cnidium officinale* vorschreibt.

*Coriandrum*: Junge Pflanzen (ohne Wurzeln) von *C. sativum* lieferten zwei photoaktive, mutmaßlich acetogene, Benzopyrone, die Furanisocumarine Coriandrin und 7,8-Dihydrocoriandrin (210). Aus Früchten eines indischen Koriander-Cultivars wurde das neue Triterpen Coriandrinondiol, C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>, gewonnen (211).

*Crithmum*: Kraut von *C. maritimum* wird als Salat gegessen oder aber eingesäuert; der Vitamin-C-Gehalt ist hoch (212).

*Cymopterus*: Phototoxische Cumarine aus Früchten von *C. longipes* (213) und aus Kraut von *C. watsonii* (214).

*Daucus*: Viele Untersuchungen mit *D. carota*: Carota-1,4-oxid, ein neues Dau-canderivat, aus Fruchttöl (215); Lu-7-gluc, Lu-7-glucuronid, Lu-7-(6"-malonyl)glucosid und *trans*-Chlorogensäure aus Blättern; Gemisch der zwei letzterwähnten Stoffe mit nicht identifizierten Basen und Cycliten stimuliert Oviposition bei *Papi-*

*lio polyxenes* (*Lepidoptera*), dessen Raupen hauptsächlich auf Umbelliferen leben, zuweilen aber auch auf Rutaceen vorkommen (216); Analyse des etherischen Öles von frischem Kraut ergab 40% *trans*-Asaron, 20%  $\beta$ -Bisabolen und 6% Asaronaldehyd als Hauptbestandteile (217); frische Rüben lieferten 0,0074% Daucinsäure („daucic acid“ [definitive Struktur]) (218); Streß-Metaboliten und Phytoalexine von Rüben sind 6-Hydroxy- und 6-Methoxymellein, 2-Methyl-5,7-dihydroxychromon und sein 7-Methylether (Eugenin), sowie Scopoletin (219–221). Chemotaxonomische Untersuchungen mit *Daucus*-Arten und möglicherweise verwandten Gattungen (221 a).

*Diplolophium*: 2,4% Scoparon aus Wurzeln von *D. africanum* (222).

*Diplotaenia*: Das etherische Wurzelöl von *D. cabrydifolia* aus dem Iran enthält 43% 6-Camphenon, 6% Lavandulol und 4% Ester von 6-Camphenol (= Nojigikalkohol) (223); im Fruchtlöl wurden über 40 Komponenten identifiziert (224).

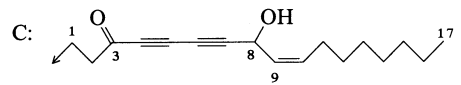
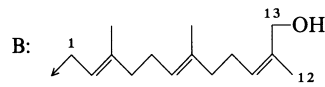
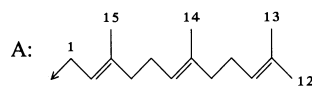
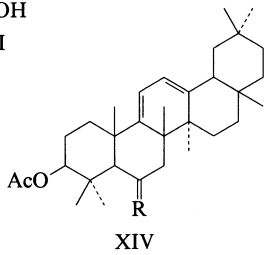
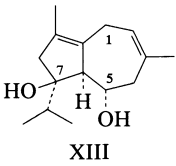
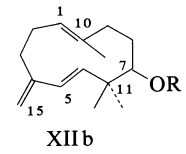
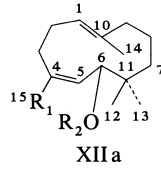
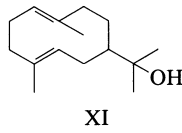
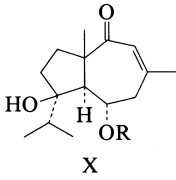
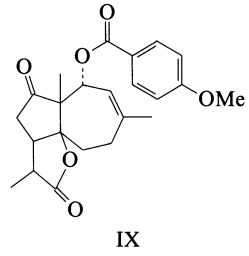
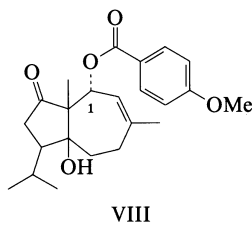
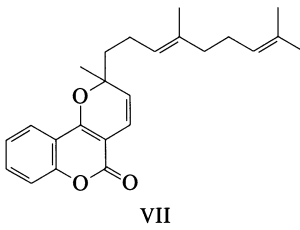
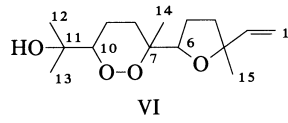
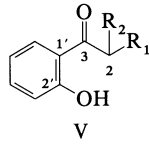
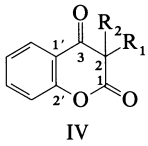
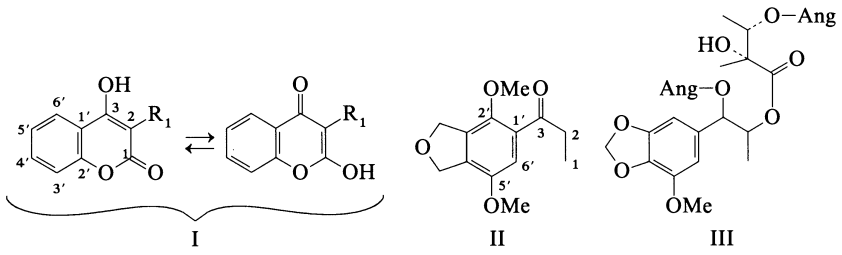
*Dorema*: Aus *D. hyrcanum* wurden zwei Phloracetophenon-4-methyletherglykoside, das 2-Glucosid (= Pleosid; bekannt aus dem Farn *Pleopeltis thunbergiana* [*Polypodiaceae* s.l.]) und das 2-Gentiobiosid (= Hyrcanosid) isoliert (224 a).

*Elaeoselinum*: das etherische Fruchtlöl von *E. asclepium* subsp. *millefolium* riecht nach Terpentingöl und enthält über 90% Pinene (225).

*Falcaria*: Das etherische Öl des frischen Krautes von *F. vulgaris* enthielt 62% Germacren-D (226).

*Ferula*: Sehr intensiv weiterbearbeitete, z.T. taxonomisch außerordentlich schwierige Gattung (226 a). Spezielle Beachtung fanden Daucan-Derivate (z. B. Jaeschkeadiolester), Sesquiterpenlactone und Cumarine der Gruppe der Umbelliferonether mit Sesquiterpenalkoholen (1–4, 50, 51, 226 a), sowie einige Gummiharze des Handels (1–4). Die bei Umbelliferen nicht seltenen Monoterpenalkohole der 3-Formyl-trimethyl-cyclohexadienklasse („Ferulol“, „Isoferulol“ und ihre Ester: XVI, Abb. 521) wurden erstmalig aus *Ferula*-Arten erhalten (227). Das Gummiharz GALBANUM wird vorzüglich im Iran von *F. galbaniflua* und *F. rubricaulis* (230) gewonnen; zu den charakteristischen Geruchsstoffen gehören Undecatriene (228) und Macrolide (229), worunter (–)-15-Hexadecanolid (230); auch Ether von Umbelliferon mit Sesquiterpenalkoholen der Drimanklasse wurden aus der Droge isoliert (231). ASA FOETIDA, eine disulfidreiche Umbelliferen-Harzdroge mit knoblauchähnlichem Geruch, stammt je nach Gewinnungsgebiet von *F. assa-foetida* (= *F. assa-foetida*), *F. alliacea*, *F. conocaula*, *F. foetida*, *F. krylovii*, *F. sinkiangensis*, *F. fukanensis* (232, 232 a, 235), aber sicher nicht von *F. narthex* mit schwefelfreiem etherischem Öl (232 a); neue Untersuchungen über flüchtige Disulfide (233–235); Asadisulfid kommt zusammen mit den Asacumarinen-A und -B (Umbelliferon-Sesquiterpenether) in unterirdischen Teilen von *F. assa-foetida* vor (236); weitere Umbelliferonether aus dieser Sippe sind Foetidin (237), Assafoetidin und Ferocolicin (war bereits aus *F. conocaula* bekannt) (238) und Kamolonol (239). Auch die Blatt-Flavonoid-Spektren sind im *Ferula*-Aggregat taxonomisch interessant (232): Bei *Ferula* s. str. i. d. R. nur K- und Q-3-glykoside oder Flavonoide überhaupt nicht nachweisbar; nur Lu-7-diglucosid bei den ausgegliederten Taxa *Soranthus meyeri* und *Schumannia karelinii*; Q- und Lu-glykoside bei *Talassia transiliensis* und der

atypischen *Ferula conocaula* (232). Was für die Gattung gilt, trifft auch für einzelne Arten zu; sie sind hochgradig polytypisch und schwierig gegeneinander abzugrenzen; ein vortreffliches Beispiel liefert uns *F. communis* aus dem Mittelmeerraum (240). Die Art umfaßt die Unterarten *communis* und *glauca* mit verschiedenen Varietäten und eine Reihe von Chemodemen, von welchen das für Vieh hochtoxische, ferulenolhaltige erstmals von Sardinien bekannt wurde. Die toxische Rasse von Sardinien enthält im Latex viel Ferulenol und  $\omega$ -Hydroxyferulenol (241), Ferprenin (242), ein prenyliertes Acetophenon (243) und weitere oxidierte (OH, OAc, OOH oder CHO im Farnesylrest) Ferulenol- und Ferprenin-Derivate (244); in der nicht-toxischen Rasse fehlen diese Körper; sie sind durch Allohedycariol und Ester mit Daucan-Skelett mit Jaeschkeanadiol-Stereochemie (verschiedene Ester) oder mit Carotolstereochemie (Siol-*p*-hydroxybenzoat und -anisat) ersetzt (241). In Früchten aller Populationen fehlen Ferulenol und Derivate; sie enthalten allgemein Laserin und Siolanisat und, in gewissen Populationen, zusätzlich 1-Oxojaeschkeanadiolester (245). Giftige Pflanzen von Marokko enthielten in Wurzeln und Blättern Ferulenol und  $\omega$ -Hydroxyferulenol und in Blättern und Früchten Jaeschkeanadiolester (246). Wurzeln von türkischen Pflanzen lieferten O-Demethylcrocaton, Jaeschkeanadiolester, Fercomin und Fercolid und Fercoferol (247). Auch in Spanien wurde *F. communis* untersucht; hier wurden aus Wurzeln Ferulenol, Ferulinolon, Decarboxyferulinolon, die Propiophenone Latifolon und Helmanticin und die Umbelliferonether Coladin und Col(l)adonin erhalten (248). Auf einige weitere Ergebnisse mit *Ferula*-Arten sei kurz hingewiesen: *F. elaeochytris* ([249]; Jaeschkeanadiolester und O-Demethylcrocaton), *F. haussknechtii* ([250]; Ester von C<sub>15</sub>-Alkoholen mit Apien-Skelett), *F. jaeschkeana* (nach Ref. [3a] in Rußland oft mit *F. kubistanica* verwechselt; [251–253]; neues Daucanolid Feruginin, zahlreiche Jaeschkeanadiolester, das Isocarotanderivat Ferjaesenol; Epoxyfarnochrol und Drimartol-B, zwei bisher nur von Compositen bekannte Isofraxidinether [vgl. Bd. VIII, 286]), *F. karatavica* ([253 a]; u. a. Umbelliferonether Karatavicin und Karatavinsäure), *F. kirialovii* (= *F. pseudoreoselinum* auct.) ([254; 254 a]; Crocaton und Samarkandin; Reoselin, das Sophorosid des Umbelliferonethers Karavaticinol), *F. kopetagensis* ([255]; Phenylpropanoide Glucoside Felosid, C<sub>23</sub>H<sub>36</sub>O<sub>14</sub>, und das neolignanartige Dimer Feligosid, C<sub>28</sub>H<sub>40</sub>O<sub>11</sub>), *F. korschinskyi* ([255 a]; Umbelliferonetherglykoside Ferosid und Reoselin-A), *F. lancerottensis* ([256]; Carotan-Sesquiterpene), *F. lapidosa* ([256 a]; Carotan-Sesquiterpene Lapidin, Lapidolin und Lapidolinin), *F. latipinna* ([257]; Propiophenone, wie Crocaton, und reduzierte Derivate, wie Laserin und Helmanticin; 3,5,4'-Trimethoxystilben und 2,4-Dimethoxy-6-hydroxyphenanthren; Diosmetin u. a.), *F. lehmannii* ([257 a]; mit Umbelliferonethern, worunter Lemferin und Lemferidin), *F. linkii* ([258]; Daucol, Carotdiol, Laserin, Helmanticin, Jaeschkeanadiolester, weitere Carotan-Sesquiterpene und [259] zwei Oleadienolacetate aus Früchten), *F. loscosii* ([260]; Endemit Spaniens; 0,8% C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>, [= Gluc-O-C(Me)<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>] und Umbelliferonether Col[l]adonin und sein 3'-Isovalerat und Col[l]adin), *F. orientalis* ([261]; Jaeschkeanadiolderivate), *F. pallida* ([262]; Pallidin; [262 a]; Palliferin und Palliferinin, Daucanester mit 3,4,5-Trimethoxybenzoesäure und 3-Methoxy-4,5-methylendioxybenzoesäure als acylierende Säuren), *F. penninervis* ([263]; Sesquiterpenlactone Ferulid und Fego-



lid), *F. rigidula* ([264]; 2-Epihelmantacin und Ester der Daucan-Sesquiterpene Torosol, Jaeschkeanadiol, Lancerodiol und Lancerotriol), *F. sinica* ([265]; Crocaton, Jaeschkeanadiolderivate und neuer Umbelliferonether,  $C_{29}H_{36}O_6$ ), *F. szowitziana* (= *F. microloba*) ([265 a]; neuer Umbelliferonether Microlobin und ferner Aurapten, Isosamarkandin und sein Angelat), *F. tenuisecta* ([266]; Daucanderivat Fertitsin), *F. tingitana* ([267]; Art der Türkei und mutmaßlich eine der Stammpflanzen des Gummiharzes AMMONIACUM; Wurzeln von drei Populationen mit gleichem Ergebnis untersucht; verschiedene Daucanester; Umbelliferonether Feselol, Isosamarkandinangelat und Col[1]adonin; Latifolon) und *F. tschatskalensis* (= *F. czatkalensis*) ([268];  $\alpha$ -Humulenderivate Fexerol, Fexerin, Juniferol, Juniferin u. a.). Angaben über zahlreiche weitere *Ferula*-Arten in Ref. [3 a, 4, 50].

*Ferulago*: *F. granatense* enthält Furocumarine, worunter Isovalerylmarmesin (269).

*Foeniculum*: Monotypische Gattung mit dem zahlreiche Wildformen und Kultursorten (Fenchel, Gemüsefenchel) umfassenden *F. vulgare*, über welches A. BADOC eine prächtige Monographie publizierte (270); Analyse von 113 Fruchtmustern brachte eine große innerartliche Variation ans Licht, z. B. die Chemodeme ‚Myristicin‘ (2 Muster), ‚Estragol‘, ‚Anethol‘ (270). Fenchel Früchte enthalten bis 21 % petroselinensäurehaltiges fettes Öl mit einem Gehalt von 500–600 ppm Gesamt-tocopherolen, wovon 75 %  $\gamma$ -Tocotrienol (271). Das Fruchtwachs von Fenchel bestand zur Hauptsache aus  $C_{20}$ – $C_{30}$ -Alkanolestern mit Arachinsäure (272). Aus spanischen Fenchel Früchten wurden die Cumarine Umbelliferon, Scopoletin, Scoparon, Bergapten, Psoralen, Columbianetin, Osthenol und Seselin isoliert

Abb. 523. Weitere Inhaltstoffe der Gattung *Ferula* (vgl. auch Abb. 522)

I–XI = Inhaltstoffe von *Ferula communis*: I = Ferulenol (zwei tautomere Formen; nummeriert nach mutmaßlicher Biogenese aus *o*-Hydroxyzimtsäure) mit  $R_1 = A$  und  $\omega$ -Hydroxyferulenol mit  $R_1 = B$ ; beide sind toxisch • II = Propiophenon Methoxycrocaton (= Methoxylatifolon) • III = Propiophenonderivat Helmantacin • IV = Ferulinolon mit  $R_1 = A$  und  $R_2 = C$  aus Pflanzen von Spanien • V = Decarboxyferulinolon mit  $R_1 = A$  und  $R_2 = C$  aus Pflanzen von Spanien und prenyliertes Acetophenon mit  $R_1 = A$  und  $R_2 = H$  aus Pflanzen von Sardinien • VI = Fercoperol,  $C_{15}H_{26}O_4$ , ein zyklisches Endoperoxynerylidol • VII = Ferprenin,  $C_{24}H_{28}O_3$  • VIII = Siolanisat (= Fercomin), ein Daucanderivat mit Carotol-Stereochemie • IX = Fercolid, ein Daucanolid (vgl. Fastigiolid, Bd. VIII, Abb. 325 auf S. 263) • X = 1-Oxojaeschkeanadiolester, Daucanderivat mit Jaeschkeanadiol-Stereochemie ( $R =$  Angelat, Isovalerat oder Anisat) • XI = Allohedycaryol • XII a =  $\alpha$ -Apien (4-*cis*,1[10]-*trans*-Humuladien)-Derivate Kurubaschsäureester ( $R_1 = COOH$ ,  $R_2 = Bz$  oder Ang) und Kurubaschaldehydester ( $R_1 = CHO$ ,  $R_2 = Bz$  oder Vanillat) aus *Ferula haussknechtii* • XII b = Fervanolester aus *F. haussknechtii* ( $R = Bz$ , Vanilloyl oder *p*-OH-Bz) mit dem von  $\alpha$ -Apien-6-ol-Derivaten abgeleiteten Skelett von  $\gamma$ -Apien (= 4[15],5-*trans*-Humulatrien) • XIII = Isocarotanderivat Ferjaesenol,  $C_{15}H_{24}O_2$  • XIV = Frucht-Triterpene von *Ferula linkii*,  $C_{32}H_{50}O_2$  mit  $R = H_2$ , und  $C_{32}H_{50}O_3$  mit  $R = \alpha H$ ,  $\beta OH$

Beachte verschiedene Stereochemie von VIII und X.

In VIII und XIII eine der für Daucanskelett verwendeten Numerierungen angegeben.  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Apien-Derivate sind bisher nur von Umbelliferen bekannt geworden (250); vgl. auch Caucaloldiacetat, Bd. VI, 563.



(273). Anethol war Hauptkomponente des frischen Krautöls, und Wurzelöl enthielt 87% Dillapiol, 3% Myristicin und nur 2% Anethol (274). Limonen und Anethol waren Hauptkomponenten der etherischen Öle von Blatt, Stengeln und unreifen Fruchtständen (hier auch 12% Fenchon) von in Israel kultivierten Pflanzen, und reife Fruchtstände lieferten ein Öl mit 6–9% Fenchon und 84% Anethol (275).

*Guillonea*: Sesquiterpenlactone Badkhyisin, Malaphilin (= Malaffilin), Desangeloylshairidin, Shairidin und Guillonein (276, 277), Myristicin, Guaiol, Scoparon und die Propiophenonderivate Latifolon und Laserinoxid aus *G. scabra* (276).

*Heracleum*: Sehr viele neue Cumarin-Untersuchungen (MOLHO et al. in Ref. [1]; CARBONNIER et al. in Ref. [2]; vide hier ebenfalls für Flavonoide und Polyacetylene). Hinsichtlich der Cumarine sei ergänzend mitgeteilt, daß zahlreiche moderne Analysemethoden (278), Untersuchungen und Beobachtungen über Phototoxizität (279), chemotaxonomische Arbeiten (280), sowie biologisch orientierte Arbeiten über Lokalisation (281), jahreszeitliche Gehaltsschwankungen (282), Ontogenese der Cumarinspektren (283) und Einfluß von Hybridisation (284) publiziert wurden. *H. persicum*, eine Medizinalpflanze Persiens, enthält in Blättern und Früchten zahlreiche Furo- und Dihydrofurocumarine (285). Aus Wurzeln von *H. lanatum* var. *nipponicum* wurden O-Prenylumbelliferon und *p*-Hydroxyphenylferulat, beide mit Hemmwirkungen auf das Pflanzenwachstum, isoliert (286). Wurzeln von *H. sphondylium* enthalten die Cumaringlucoside Scopolin, Calycanthosid (= Eleutherosid-B 1: Vgl. Bd. III, 340; VIII, 68), 3-Hydroxymarmesinin und die angularen Isopropylidihydrofurocumarinderivate Apterin und Hs-2, sowie Vanillinsäureglucosid (287).

*Heteromorpha*: Falcarindiol und Sarisan (= Asaricin) aus Blatt von *H. trifoliata* (288).

*Komarovia*: Furocumarine aus Wurzeln von *K. anisosperma* (289).

*Laser*: C<sub>15</sub>-Lactone aus *L. trilobum* (290).

*Laserpitium*: Crocaton, Laserin und C<sub>15</sub>-Lacton Archangelolid aus *L. archangelica* (291). Laserin und C<sub>15</sub>-Lactone aus *L. garganicum* (292). C<sub>15</sub>-Lactone und -Lactole, worunter Hallerin, aus Wurzeln und Daucanderivate aus Früchten von *L. halleri* (293). Daucanderivate aus *L. latifolium* (294). Viele Sesquiterpenlactone (50, 295), Latifolon, Angeloyloxylatifolon und Artemetin (295) aus *L. siler*; Früchte dieser Art lieferten Sesquiterpenlactone und 42% etherisches Öl mit Limonen, Perillaaldehyd, Calamenen und Calacoren (296).

*Ledebouriella*: 9 Chromone und 5 Furocumarine aus unterirdischen Teilen von *L. seseloides*; neu sind Ledebouriellol (Abb. 524) und das 4'-Glucosid des Visamminal-5-methylethers (297).

*Levisticum*: Nur *L. officinale*. Etherische Öle von Wurzel, Stengel, Blatt und Früchten mit wechselnden Mengen  $\beta$ -Phellandren, Phthaliden und  $\alpha$ -Terpenylacetat (298, 299); in Wurzeldroge 0,08–0,17% Ligustilid (300). Die antibiotisch aktive Substanz der Wurzeln ist (+)-Falcarindiol; es kommt in Mengen von 0,06% des Frischgewichtes vor (301); neben Ligustilid wurden aus Wurzeln auch die Ligustilid-Dimere Angeolid und Levistolid-A und -B erhalten (301).

*Libanotis*: Früchte von *L. buchtormensis* lieferten 7 Furocumarine und Nerolidol, Bisabolol und Eudesmol (302). Angulares Dihydrofurocumarin Edultin und etherisches Öl mit viel Monoterpenkohlenwasserstoffen, wenig  $\beta$ -Elemen und Terpinen-4-ol aus Früchten von *L. intermedia* (303).

*Ligusticum*: Phthalide, Pregnenolon, Coniferylferulat und Falcarindiol aus Wurzelstöcken von *L. wallichii*; neu waren Senkyunolid-K, -L und -M (304, 305).

*Lomatium*: Gemisch von zwei homologen 2-Alkenyl-3-hydroxy-4-methylenbutenoliden (vgl. V, Abb. 519) stellt die antibiotisch und piscizid wirksame Komponente von *L. dissectum* dar; auch Lu-7-gluc und drei Columbianetinglykoside isoliert (306). Wurzeln und Kraut von *L. macrocarpum* lieferten Peucenin-7-methylether und Cumarine, worunter Macrocarpin (307).

*Magydaris*: Aus Blütenständen, Stengeln und Wurzeln von *M. panacifolia* Xanthotoxin, Heraclenol und Bykangelicol und aus Stengeln und Wurzeln zusätzlich Imperatorin (197a). Diterpene (61).

*Melanoselinum*: Sesquiterpenlactone, die Decipienine-A bis -H, aus *M. decipiens* ([308, 309]; GONZALEZ-GALINDO in Ref. [2]; [50]); auch Scopoletin aus Stengel und Blatt (308).

*Meum*: Nur *M. athamanticum*. In Blättern Glykoside von K, Q, IRh und Lu nachgewiesen (310), und aus Extrakten von Rhizomen Methylester von 1-Kaffeoylchina-, 1-Feruloylchina-, Kaffee- und Ferulasäure, sowie Malonsäure und freie Ferulasäure isoliert (310), und aus Rhizomen sieben Phthalide (311) erhalten.

*Molopospermum*: Nur *M. peloponnesiacum*. Über 3% etherisches Öl aus Wurzeln; 46% 3-Caren und gegen 30% von zwei Trimethylbenzaldehyden, welche während der Destillation aus Ferulol- und Isoferulolestern entstehen (312).

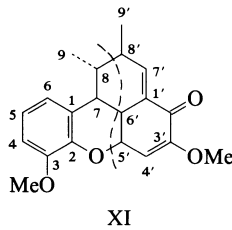
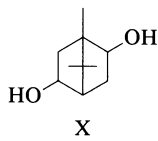
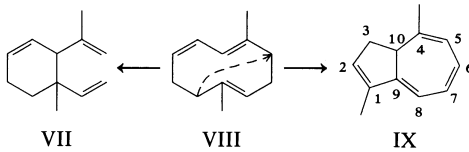
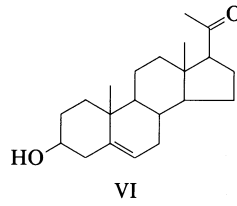
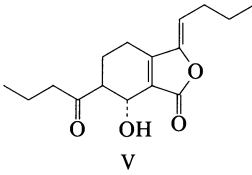
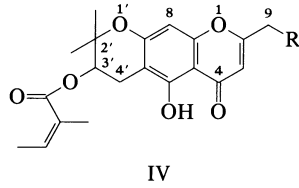
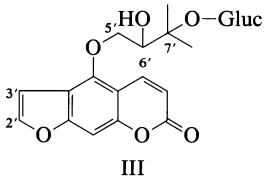
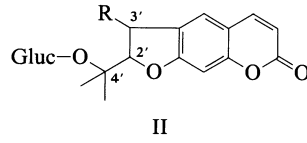
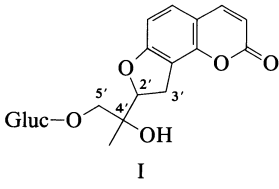
*Musineon*: Wurzel und Kraut von *M. divaricatum* lieferten 19 Cumarine, zur Hauptsache Khellactonester; wichtige Nahrungspflanze der Halbnomaden von Montana, USA (313).

*Myrrhis*: Nur *M. odorata*. Ap- und Lu-7-gluc aus Blättern und Früchten (314).

*Notopterygium*: Wurzeln von *N. forbesii*, *franchetii* und *incisum* liefern in China die diaphoretische Droge „Quiang-Huo“ (314a). Aus der Droge wurden zahlreiche Furocumarine, worunter Notoptol und Notoptol, Falcarindiol, *p*-Hydroxyphenethylanisat, Phenethylferulat u. a. isoliert (314a).

*Oenanthe* (vide auch bei *Acetylene und Polyene*): Früchte von *O. aquatica* lieferten ein etherisches Öl mit u. a. Dillapiol, Androl (= 1-Nonen-3-ol) und Androlformiat und drei flüchtigen Acetylenen, und drei acetylenische C<sub>15</sub>-Alkohole und 5-acetylenische C<sub>15</sub>-Ketone (315). *O. foucaudii* hat in der Gegend von Bordeaux schwere Vergiftungen verursacht (316) und dürfte oenanthetoxin-haltig sein. Cumarin und Umbelliferon, Carvacrol und Eugenol in *O. javanica* nachgewiesen, und IRh, Camphen und  $\beta$ -Pinen isoliert (317). Fettsäuren, PS, Aminosäuren und Glucosamin und Galaktosamin in Wurzeln von *O. stolonifera* nachgewiesen (318).

*Osmorbiza*: *trans*-Propenyl(*p*-Anol, Isochavibetol, Anethol, Nothosmyrrol)- und Allyl(Chavicol, Chavibetol, Estragol, 1-Allyl-2,4-dimethoxybenzol)-benzolderivate im etherischen Öl von Blatt und Rhizomen von *O. aristata* (319). Falcarindiol und seinen 3-Methylether aus frischen Rhizomen von *O. occidentalis*; der Methylet-



her möglicherweise durch Methanolyse eines entsprechenden Glykosides während der MeOH-Extraktion entstanden (320).

*Ostericum*: Von *Angelica* abgespalten; Sippe weicht durch reichliches Vorkommen von Flavonoiden in Blatt und Früchten von *Angelica* s. str. ab (208); jede untersuchte Art hatte ihr charakteristisches Spektrum:

- O. grosseserratum* mit K- und Q-3-glyk
- O. maximowiczii* mit K- und Q-3-glyk und Ap-7-glyc
- O. viridiflorum* mit Lu-7-glyk
- O. sieboldii* mit Ap- und Lu-7-glyk und Vicenin-2
- O. citriodorum* mit K- und Q-3-glyk und Vicenin-2

*Pastinaca*: *P. sativa* ist polytypische Art, von welcher die cultigenen Formen (Wurzelmüse) in der subsp. *sativa* und die Wildformen in den subsp. *sylvestris*, *urens* und *divaricata* untergebracht werden (Flora Europaea, II, 364). Viel Beachtung fanden die biologisch aktiven Furocumarine der rübenförmigen Wurzeln (331, 332), sowie die etherischen Öle von Wurzeln, Kraut und Früchten von zahlreichen Typen und Herkünften von Pastinak; im Wurzelöl variieren die Myristicingehalte und im Fruchtöl die Gehalte an Acetaten von Octanol, Octenol und Decanol auffällig stark (333).

*Petroselinum*: *Petroselinum crispum*, die Petersilie, wird als Blatt- oder Schnittpetersilie (var. *crispum*) und als Wurzelpetersilie (var. *radicosum* [= var. *vulgare*?]) angepflanzt. Neue phytochemische Arbeiten waren den biologisch aktiven (Phytoalexine; Phototoxizität; Hemmung des Pflanzenwachstums) Furocumarinen (334, 335), etherisch-Öl-Komponenten des Krautes (336), und der Ontogenese der Myristicin- und Apiolgehalte von Wurzeln, Blatt und Frucht (337) gewidmet.

*Peucedanum*: Bei vergleichenden Untersuchungen der Wurzelstöcke von 13 Arten von Österreich, Ungarn und Italien wurden Acetylene, Alkylbutenolide, Chromone, Pyranochromone, einfache Cumarine (Osthol, Ostruthin), lineare und angulare Furocumarine und Dihydropyranocumarine berücksichtigt; dabei wurde gezeigt,

Abb. 524. Weitere Metaboliten von einigen Apioideen-Gattungen  
(*Heracleum* bis *Polemanna*)

I = Cumarinylglucosid Hs-2,  $C_{20}H_{24}O_{10}$ , aus Wurzeln von *Heracleum sphondylium* [287] ●  
 II = Xanthoarnolglucosid (R = OH; ist 3'-Hydroxymarmesinin,  $C_{20}H_{24}O_{10}$  = Hs-3 = Po-65 [287]) und Marmesinin (R = H),  $C_{20}H_{24}O_9$  ● III = Oxypeucedaninhydrat-7'-glucosid,  $C_{22}H_{26}O_{11}$  (= Po-85 [287]) ● IV = Ledebouriellol (R = OH),  $C_{20}H_{22}O_7$ , aus *Ledebouria seseloides*, und Hamaudol-3'-angelicat,  $C_{20}H_{22}O_6$  (R = H) ● V = Senkyunolid-M ● VI = Pregnenolon ● VII = Geijeren,  $C_{12}H_{18}$  ● VIII = Pregeijeren,  $C_{12}H_{18}$  ● IX = 1,4-Dimethyl-3,10-dihydroazulen,  $C_{12}H_{14}$ ; das blaue Azulen hat  $\Delta 3$  (10) ● X = Angelicoidenol,  $C_{10}H_{28}O_2$  (= 5-*exo*-Hydroxyborneol) aus *Pleurospermum angelicoides* (ein Glucosid ist aus der Rhamnacee *Berberchia racemosa* bekannt [Abb. 473, S. 361]) ● XI = Polemannion, Skelett der Lignane von *Polemanna montana* (in Pflanze u. a. 4,5,4',5'-Tetramethoxy-Derivat und 4,5,4',5'-Bismethylendioxy-Derivat)

I–III = Cumarinylglucoside  
 V und VI aus *Ligusticum wallichii*  
 VII–IX aus *Pimpinella*-Arten

daß die einzelnen Arten sich im Sekundärstoffwechsel wesentlich unterscheiden (HADAČEK et al. in Ref. [26]; HADAČEK [Ref. 27]); die hauptsächlichsten Ergebnisse sind in Tabelle 209 zusammengefaßt. Im Falle von *P. arenarium*, *austriacum*, *oreoselinum* und *palustre* wurden auch Stengel, Blatt und Früchte analysiert; dabei ergaben sich in erster Linie quantitative Unterschiede. Zwischen einzelnen Herkünften einer Art (*P. oreoselinum*) wurden keine nennenswerten Unterschiede beobachtet.

Bezüglich des Sekundärstoffwechsels der unterirdischen Teile lassen sich die geprüften europäischen Arten in zwei Hauptgruppen unterbringen:

- A) *Akkumulatoren von Acetogeninen (= Polyketiden)*
  - a) Alkylbutenolide: *P. alsaticum*, *arenarium*, *austriacum*, *rablense*, *venetum*.
  - b) Acetylene: *P. austriacum*, *carvifolia*, *cervaria*, *rablense*, *scottii*, *verticillare*.
  - c) Chromone: *P. austriacum*, *rablense*.
- B) *Akkumulatoren von Cumarinen (von Phenylalanin abstammende Aromaten)*:
  - a) Cumarine (alle Typen; eventuell in verschiedene Cumarinklassen [vgl. Tabelle 209] unterteilbar): *P. arenarium*, *austriacum*, *officinale*, *oreoselinum*, *ostruthium*, *palustre*, *rablense*, *verticillare*.

(Kursiv gedruckt: Arten, welche in Wurzelstöcken nur Stoffe einer der erwähnten Verbindungsklassen in beträchtlichen Mengen speichern)

Die taxonomische Relevanz dieses Verhaltens der einzelnen Arten ist bisher nur teilweise deutlich geworden.

Auf einige weitere Untersuchungen sei kurz hingewiesen. *P. decursivum* (= *Angelica decursiva*) ist eine der Stammpflanzen der chinesischen Wurzel Droge „Qian-Hu“ (196, 338, 349); Cumarine und Cumarinykoside (Decuroside-I bis -V) der Nodakenetin-Gruppe aus Wurzeln (196, 338); auch mono- und bisdesmosidische Triterpensaponine mit Hederagenin als Sapogenin (Pd-Saponin-I bis -V [196]). Furocumarine aus Früchten von *P. dhana* (339). (+)-Samidin aus Wurzeln von *P. japonicum* (340). *P. lancifolium* bildet ein etherisches Wurzelöl mit *trans*-Sesquilandulol als Hauptkomponente; das nächst verwandte Taxon *P. palustre* bildet ein sehr ähnliches Wurzelöl, während Sesquilandulol bei *P. alsaticum*, *austriacum*, *cervaria*, *hispanicum*, *longifolium*, *officinale*, *oreoselinum*, *venetum* und *verticillare* nicht nachweisbar waren (341). Wurzeln von *P. luxurians* bilden reichlich Ester von Ferulol und Ferulol-Isomeren (342). Q, IRh, Rutin und IRh-3-rutinosid aus *P. morrisonii* (343). Verschiedene Typen von Furocumarinen aus Wurzeln von *P. ostruthium* (287, 344); ferner Hesperidin (344) und neue Chromone vom Peuceenin- und Hamaudol-Typ aus Wurzeln (345) und Cumarine und Chromone aus Früchten (346). Verschiedene Typen von Furocumarinen aus Wurzeln von *P. palustre* (347) und genaue Analyse der etherischen Öle aus Frucht, Stengel, Blatt und Wurzeln (nur hier viel Sesquilandulol) (348). *P. praeruptorum* ist eine weitere Stammpflanze der chinesischen Wurzel Droge „Qian-Hu“ (196, 338, 349); Praeruptorin-A (= [+]-Anomalin aus *P. formosanum*) und -B und weitere 3',4'-Dihydroselesinester (349) und die Cumarinykoside Skimmin, Scopolin, Marmesinin, Rutarin, Isorutarin und Praerosid-I bis -IV aus Wurzeln; Praerosid-I ist das 6''-Vanillat von 3'-Hydroxymarmesinin (196). Flavonoide des Krautes von polnischen Pflan-

Tabelle 209. Sekundärstoff-Spektren der unterirdischen Teile europäischer *Peucedanum*-Arten (27)

Art	N (a)	Acetylene (b)	Butenolide (c)	Chromone (d)	Cumarine (e)			
					C	fC	fCiPr	pC
<i>P. alsaticum</i>	3	-	+	(+)	-	-	-	-
<i>P. arenarium</i>	3	-	+	-	-	-	-	+
<i>P. austriacum</i>	3	+	+	+	-	-	-	+
<i>P. carvifolia</i>	1	+	-	-	-	-	-	-
<i>P. cernua</i>	2	+	-	-	-	-	-	-
<i>P. officinale</i>	1	+	-	-	-	+	-	-
<i>P. oreoselinum</i>	5	(+)	-	-	-	-	+	-
<i>P. ostruthium</i>	2	-	-	(Peucenin)	+	+	-	-
<i>P. palustre</i>	2	-	-	-	-	+	+	-
<i>P. rablense</i>	1	+	+	+	-	-	-	+
<i>P. scottii</i>	1	+	-	-	-	-	-	-
<i>P. venetum</i>	2	(+)	+	(+)	-	-	-	-
<i>P. verticillare</i>	2	+	-	-	-	-	-	+

+ = reichlich vorhanden, (+) = geringe Mengen, - = nicht nachweisbar

a) Anzahl untersuchte Herkünfte.

b) C<sub>17</sub>, C<sub>14</sub> und C<sub>13</sub>-Acetylene.

c) Mit ungesättigter mono-, di-, tri- oder tetraen- oder dien-in-C<sub>6</sub>-Seitenkette.

d) Hamaudol-Typus mit Ausnahme von Peucenin.

e) C = einfache Cumarine, fC = lineare Furocumarine, fCiPr = angulare Dihydro-2'-isopropylfurocumarine, pC = lineare und angulare Dihydro-pyranocumarine.

zen (*P. alsaticum*, *cervaria*, *lancifolium*, *oreoselinum*, *ostruthium* und *palustre*) isoliert; gesamthaft Glykoside von K, Q, Ap und Lu erhalten; Flavone (Ap- und Lu-7-gluc) nur bei *P. cervaria* und *oreoselinum* beobachtet; Isoquercitrin-6''-acetat aus *P. ostruthium* (350).

*Phlojodicarpus* (= *Phloiodicarpus*): Apiosylglucosid von Umbelliferon, ein weiteres Cumarinylglucosid und Diosmetin-7-glucosid aus *Ph. sibiricus* und *villosus* und Khellacton-Derivate und Isoimperatorin aus *Ph. sibiricus* (350 a).

*Pilopleura*: Pilopleurin, ein Hamaudolester, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, aus *P. kozo-poljanskii* (351).

*Pimpinella*: Lu und sein 7-Glucosid und 7-Xylosid aus Anis (Früchte von *P. anisum*) (352); Anisöl unterscheidet sich von Sternanisöl (*Illicium verum*) durch Fehlen des für letzteres charakteristischen Isocineols (1,4-Cineol) (353); neue Anisöl-Komponenten sind β-Farnesen, γ-Himachalen und α-Curcumen (354) und Pseudoisoeugenolester und deren Epoxide (355); fungistatische Komponente von Anisöl ist Anethol (356). Pharmakognostische Untersuchungen in Zusammenhang mit der Droge PIMPINELLAE RADIX (*P. major* und *P. saxifraga*) und deren Verfälschungen (357–360). Cumarine des Krautes von *P. diversifolia* (361). Etherisches Öl der Früchte von *P. serbica* (362). Chemotaxonomische Arbeit mit Wurzelölen von 66 Umbelliferen-Arten (39 Gattungen) zeigten, daß beträchtliche Mengen (3–48% des Öls) von Pregeijeren (+ Geijeren) nur bei *P.*-Arten vorkommen (geprüft *P. alpina*, *anagodendron*, *anisum*, *anisoides*, *cumbræ*, *junionae*, *major*, *nigra*, *peregrina*, *saxifraga* und *tragicum*); Speicherung von Pregeijeren in Wurzeln ist demnach ein Merkmal der Gattung *Pimpinella* (363). Wurzelöle haben auch im polytypischen Aggregat *P. saxifraga* s.l. (inkl. *P. alpestris* und *P. nigra*) systematische Bedeutung; subsp. *saxifraga* bildet Öle mit über 50% *trans*-Epoxypseudoisoeugenol-2-methylbutyrat (= EPB), wenig C<sub>12</sub>-Kohlenwasserstoffen (vgl. Abb. 524) und je nach Chemodem viel Germacron oder viel β-Farnesen; bei subsp. *alpestris* sind EPB, β-Bisabolen und Pregeijeren und verwandte C<sub>12</sub>-Kohlenwasserstoffe Hauptbestandteile, und subsp. *nigra* bildet ein blaues Öl mit wenig (< 10%) EPB, 8–16% 1,4-Dimethylazulen und über 50% von weiteren C<sub>12</sub>-Kohlenwasserstoffen, worunter Pregeijeren, Geijeren und 3,10-Dihydro-1,4-dimethylazulen (364).

*Pituranthos*: *P. triradiatus*, eine Wüstenpflanze, wurde in der Negev-Wüste auf intraspezifische Differenzierung (morphologisch; Cumarin-Spektren der überirdischen Teile) untersucht (365); 4 Chemodeme wurden nachgewiesen (365) und die Bedeutung der Furocumarine als Schutzstoffe gegen kleine Pflanzenfresser (Hydrax) aus der Säugetier-Gruppe der *Procaviidea* wahrscheinlich gemacht (366). Eine andere Wüstenpflanze, *P. tortuosus*, lieferte aus unterirdischen Teilen 11 C<sub>17</sub>-Polyacetylene, worunter Falcarinol und Falcarinon (367).

*Pleurospermum*: Das etherische Öl der Früchte von *P. angelicoides* enthält beträchtliche Mengen Angelicoidenol (368).

*Polemannia*: Wurzeln von *P. montana* (Natal, Südafrika) lieferten Isoapiol und zwei C<sub>17</sub>-Acetylene, Sesquiterpene und ein neues Lignan vom Carpanon-Typ (vgl. Bd. VIII, 644, 648); Kraut lieferte Sesquiterpene, Squalen, ein Acetylen und drei Lignane vom Carpanon-Typ; der Grundkörper dieser tetracyclischen Lignane wurde Polemannion genannt (369).

*Portenschlagia*: *P. ramosissima* (= *Portenschlagiella ramosissima*) bildet in allen Teilen viel etherisches Öl; halbreife Früchte enthielten selbst 11,3%; das Öl bestand zur Hauptsache aus Sesquiterpenen, worunter Farnesol (370); bei einer andern Untersuchung wurde im Fruchttöl viel Myristicin nachgewiesen ([371]: 15% Eth. Öl mit 70% Myristicin, 1,5% Elemicin und wenig Methyleugenol u. a.).

*Prangos* (vide auch bei *Cachrys*): Alloimperatorinmethylether,  $C_{17}H_{16}O_4$ , und zwei Cumarinlucoside (Heraclenol-3'-glucosid und ein  $[\pm]$ -Oxypeucedaninhydrat [= Prangol = Aviprin]glucosid) aus Rhizomen von *P. pabularia* (372).

*Saposhnikovia*: Wurzeln von *S. divaricata* (= *Ledebouriella seseloides*) lieferten ein pektinartiges Schleimgemisch, aus welchem die Galakturonane Sapshnikovan-A, -B, -C isoliert, und genau untersucht wurden (373).

*Selinum*: 0,17% Etherisches Öl aus frischen Wurzeln von *S. tenuiflorum*; 84% dieses bei  $-20^\circ$  mit Petrolether extrahierten Öls war 3,5-Nonadiin (374). Vaginat, ein Sesquiterpenester der Daucan-Klasse, aus Wurzeln von *S. vaginatum* (375). Bestätigung der Selinon-Struktur durch Synthese (376).

*Seseli*: Ein Norplastochinon, das 5-Farnesyl-2-methyl-*p*-benzochinon, aus Wurzeln von *S. annuum*, *elatum* und *leucospermum* isoliert (höchste Gehalte bei *S. annuum*: 200 ppm); alle lieferten gleichzeitig Falcarinon und weitere  $C_{17}$ -en-ine (377). Biosystematische Untersuchungen im *S. elatum*-Aggregat in Nordostitalien berücksichtigten die Unterarten *elatum*, *gouanii* und *austriacum*, die Morphologie und Anatomie der Früchte und die etherischen Öle und Cumarine der ganzen Pflanzen und einzelner Pflanzenteile; in den Cumarin-Spektren weicht die subsp. *gouanii* deutlich von den zwei andern Unterarten ab (378). *S. iliense* lieferte zwei Furocumarinether, Iselin und Iliensin; ersterer wurde mit Cyclolavandulylbergaptylether (= Archangelin) und letzterer mit Cyclolavandulylxanthoxylether identifiziert (378a); für Formel Cyclolavandulal vide Bd. VI, 624. *S. libanotis* enthält Kalisalze der mit Schwefelsäure veresterten Dihydrofuro- und Dihydropyranocumarine Rutaretin, Khellacton und Lomatin (379), und aus Wurzeln von *S. montanum* wurden drei (+)-Peucedanolglucoside, Apterin und (-)-3-Hydroxy-3,4-dihydroxyxanthyletin isoliert (380). *S. mucronatum* und *S. asperulum* lieferten Borneol-*p*-cumarat (381). Aus Wurzeln von *S. sessiliflorum* wurde der Ester von 3-Methylthioacrylsäure mit Deca-8-en-4,6-diin-1-ol isoliert (382). Cumarine von Wurzeln, Kraut und Fruchtständen von *S. sibiricum* (383); Kraut lieferte auch ein biprenyliertes Derivat von 2,4,6-Trihydroxyzimtsäure (284). Cumarine (285) und Cumarinlucosid Tortuosid (386) aus *S. tortuosum*.

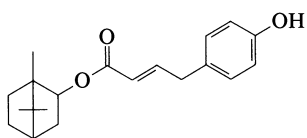
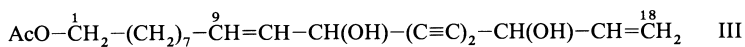
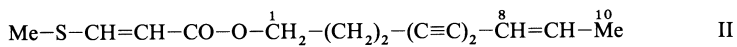
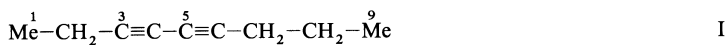
*Silaum*: Hyperin, Rutin und K-glykoside aus Kraut von *S. flavescens* (387); gehört nach Flora Europaea zu *Silaum silaus*.

*Sium*: Siolacetat aus Früchten von *S. latifolium* (388); gleiches Daucanderivat aus Früchten von *S. latijugum* (389).

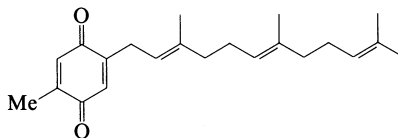
*Smyrniopsis*: Cumarine vide [4]; neues Cumarin,  $C_{14}H_{12}O_4$  (Nachsmyrin), aus *S. aucheri* (= *S. armena*) (390).

*Smyrnum*: Zahlreiche Untersuchungen über Sesquiterpene, Furanosesquiterpene, Sesquiterpenlactone und phenylpropanoide Verbindungen aus Wurzeln, Kraut und Früchten (392–398); K, Q und Glykoside dieser zwei Flavonole aus *S. creticum*, *perfoliatum* und *rotundifolium* (391); die typischen Umbelliferencumarine schei-

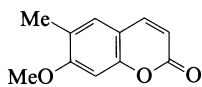




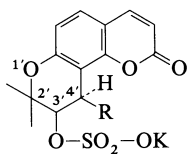
IV



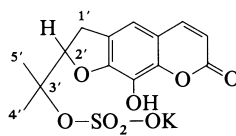
V



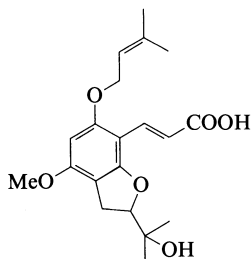
VI



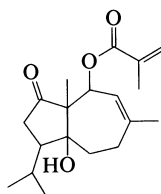
VII



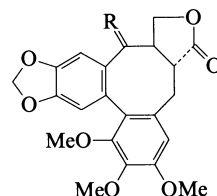
VIII



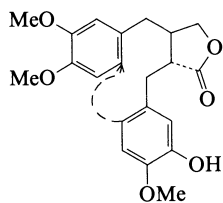
IX



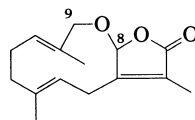
X



XI



XII



XIII

nen in der Gattung zu fehlen. *S. connatum* (392), *cordifolium* (393), *creticum* (394), *galaticum* ([395]: Eng mit *S. cordifolium* verwandtes Taxon), *olusatrum* (396), *perfoliatum* (397) und *rotundifolium* (398).

*Steganotaenia*: Mutmaßlich nur holzige *S. araliacea* in Afrika. Intensiv bearbeitete Sippe nachdem KUPCHAN (399) die antileukämischen Lactone Steganacin und Steganangin aus ostafrikanischen Pflanzen isoliert hatte; auch zahlreiche Lactone vom Steganol-Typ und deren mutmaßliche Vorstufen, die Prestegane-A und -B aus westafrikanischem Pflanzenmaterial (400); vgl. auch (400 a); Konfiguration und Synthese von Steganon und neue Steganolide (401); Saponine sind mutmaßlich in Blättern von Pflanzen von Zaire reichlich vorhanden; in der Wurzelrinde scheinen sie nur in geringen Mengen oder überhaupt nicht vorzukommen (402).

*Thapsia*: Mediterrane Gattung mit 3–6, z. T. polytypischen Arten, von welchen einige Taxa biologisch stark aktive Polyhydroxyguaianolidester enthalten (403); reichlich vertreten, aber offensichtlich nicht in allen Taxa in nachweisbaren Mengen vorhanden, sind ferner Cumarine, Propiophenonderivate (Crocaton und Helmanticin) und Sesquiterpenalkoholester mit Germacran(Tovarol- und Shiromodiol [vide bei *Lauraceae*, Bd. VIII, 636])- und Thapsan(= Octahydroinden)-Skelett, und Falcarindiol (402–405). Am ausführlichsten wurden *T. garganica* (406) und *T. villosa* (Cumarine der Früchte [407]) und ihre var. *villosa* (405, 408) und var. *minor* (409, 410) untersucht; nur Taxa mit den Guaianolidestern der Thapsigargin-Gruppe sind toxisch und besitzen die charakteristische blasenziehende Wirkung des Thapsiaharizes (vgl. zu diesem TSCHIRCH III, 878, l. c. Bd. I, 36). Vgl. Abb. 519 und 526.

*Todaroa*: Vorkommen von PS,  $\beta$ -Amyrin, Lu, Scopoletin, der 1-Allylbenzolderivate Myristicin, Methyl Eugenol, Elemicin und Apiol und der Propiophenonderivate Crocaton, Todadiol und Todatriol in Wurzeln und Kraut von *T. aurea* subsp. *aurea* und subsp. *suaveolens* nachgewiesen (411).

*Torilis*: Aus Früchten von *T. scabra*, welche in Japan u. a. als Insektizidum verwendet werden, Humulen, (–)-Germacren, Germacra-4,5,10-trien-1 $\beta$ -ol und dessen Acetat und 5 neue *cis*-Humulenoide (=  $\alpha$ -Apiene) der Caucalol-Gruppe isoliert (412).

Abb. 525. Weitere Metaboliten von einigen Apioideen-Gattungen  
(*Selinum* bis *Trachyspermum*)

I = 3,5-Nona-diin aus etherischem Wurzelöl von *Selinum tenuiflorum* ● II = 3-Methylthioacrylsäureester von Deca-8-en-4,6-diin-1-ol aus *Seseli sessiliflorum* ● III = C<sub>18</sub>-Dien-diin-triolmonoacetat aus *Smyrniolum olusatrum* ● IV = *p*-Cumarat von Borneol aus *Seseli asperulum* und *S. mucronatum* ● V = 5-Farnesyl-2-methyl-*p*-benzochinon aus *Seseli*-Arten ● VI = 6-Methylherniarin aus *Trachyspermum roxburghianum* ● VII = Khellacton-3'-kaliumsulfat (R = OH) und Lomatin-3'-kaliumsulfat (R = H) ● VIII = Rutaretin-3'-kaliumsulfat ● IX = Derivat einer diprenylierten 2,4,6-Trihydroxyzimtsäure aus *Seseli sibiricum* ● X = Carotanderivat Vaginatol, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, aus *Selinum vaginatum* ● XI = Steganol (R = H, OH), Steganacin (R = H, OAc) und Steganon (R = O), drei Bisbenzocyclooctadien-Lignane ● XII = Prestegane-A, ein Bisbenzylbutanolid-Lignan (Vorstufe von XI?) ● XIII = 8,9-Secoglechomanolidderivat aus *Smyrniolum cordifolium*

VII und VIII aus *Seseli libanotis*  
XI und XII aus *Steganotaenia araliacea*

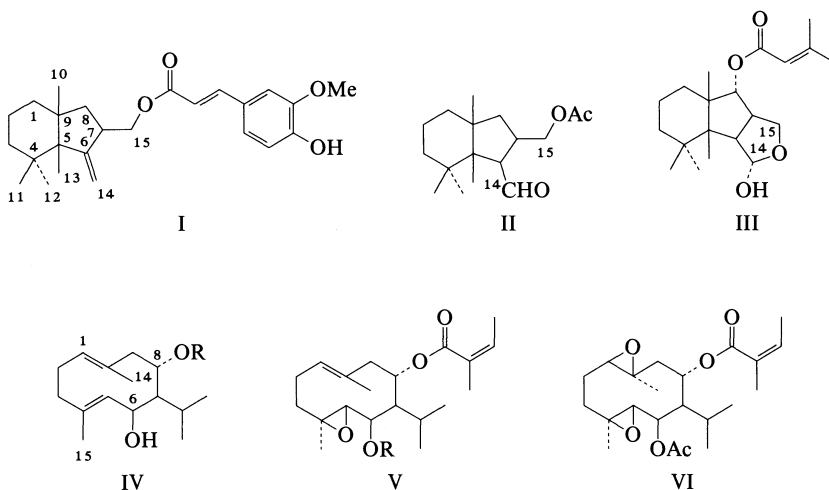


Abb. 526. Einige weitere Inhaltstoffe der Gattung *Thapsia* (vgl. auch Abb. 519, XI)

I–III = Thapsan-Derivate aus *Thapsia villosa* var. *minor*: I = Thapsanolferrat,  $C_{25}H_{34}O_4$  ● II = 15-Acetoxythapsan-14-al ● III = Internes Thapsanhalbacetal,  $C_{20}H_{32}O_4$  ● IV–VI = Germacran-6,8-diol-Derivate aus *Thapsia villosa* var. *minor* und var. *villosa*: IV = Tovarol (R = H) und Tovarol-8-ester (R = Angeloyl, Senecieryl, *p*-Cumaroyl oder Feruloyl-Reste) ● V = Epoxytavarol (= Shiromodiol)-mono- und -diester (R = H und R = Ac) ● VI = Diepoxytavaroldiester

*Trachyspermum*: *T. ammi* (= *Ammi copticum* = *Carum copticum*) wird in verschiedenen Ländern für die thymolreichen Früchte kultiviert; beim neuen Fruchtglucosid,  $C_{16}H_{24}O_7$ , handelt es sich um 3-Isopropyl-6-methyl-5-glucosyloxyphenol, also um ein Hydroxycarvacrolmonoglucosid (413). *T. roxburghianum* wird in asiatischen Ländern für verschiedene Zwecke kultiviert; die Früchte enthalten ein etherisches Öl mit u. a. neun Monoterpenkohlenwasserstoffen, Linalool, Bornylacetat,  $\alpha$ -Terpineol, Campher, Carvacrol und Thymol (414) und Angelicin, Psoralen, Bergapten, Umbelliferon und zwei neue 6-Methylcumarine, 6-Methylumbelliferon und 6-Methylherniarin (415). Früchte („Makara“) früher mit denjenigen von *Apium leptophyllum* („Ajmod“) verwechselt; darum ältere phytochemische Literatur in botanischer Hinsicht unzuverlässig (415).

*Trochiscanthes*: Nur die südalpine Art *T. nodiflora* (= *Ligusticum nodiflorum*); Ligustilid ist Hauptbestandteil des etherischen Wurzelöls; Blattöl enthält viel  $\alpha$ -Bergamotten, weniger Myrcen,  $\beta$ -Caryophyllen,  $\beta$ -Farnesen, Germacren-D und nur Spuren Phthalide, und im Fruchtol kommen  $\beta$ -Pinen, Ligustilid und  $\beta$ -Bisabolen reichlich vor (416).

*Turgenia*: *T. latifolia* (= *Caucalis latifolia*) enthält Lu und Lu-7-glykoside im Kraut (417).

*Visnaga*: Die Gattung ist nach PIMENOV und POGORELEVA von *Ammi* deutlich verschieden (418); darum sollte *Ammi visnaga*, das im Gegensatz zu *Ammi majus* zu *Visnaga* gehört, *V. daucooides* (= *Daucus visnaga* = *Ammi visnaga*) genannt werden. Khellin und Visnagin sind in den Früchten in den Exkretgängen der Rippen, nicht in den Vittae vorhanden (419).

*Zizia*: Das bittere Vaginolglucosid Apterin wurde ursprünglich aus *Z. aptera* erhalten; lufttrockenes Kraut lieferte über 1% Rutin, etwa 0,3% Apterin und geringe Mengen Edultin, Isosamidin und 9-Seneciocylcolumbianetinacetat (420).

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Vide auch Bd. VI, 626–629, Bd. VIII, 70 und bei den *Rutaceae*, S. 456.

Nach meinem Empfinden sind die neuen Erkenntnisse über den Sekundärstoff-Metabolismus der *Polycarpiceae*, *Rutales*, *Araliales* und *Asterales* mit der Annahme einer Entwicklungslinie *Magnoliales* → *Rutales* → *Umbellales* → *Asterales* in guter Übereinstimmung. Von den Umbelliferen und Compositen sind gegenwärtig derartig viele Sekundärstoff-Gemeinsamkeiten bekannt, daß an näheren Beziehungen zwischen diesen beiden Taxa kaum mehr zu zweifeln ist.

### Literatur

(1) V. H. HEYWOOD (ed.), *The biology and chemistry of the Umbelliferae*, Suppl. 1 to Bot. J. Linn. Soc. 64 (1971), publ. for the Linnean Soc. by Academic Press, London, Dec. 1971: Mit Beiträgen zur Klassifikation (4 Artikel), Anatomie (1 Beitrag), Morphologie und Biologie von Blütenständen, Blüten und Früchten (6 Beitr.), Karyosystematik (2 Beitr.) und Phytochemie (generelle Übersicht [HEGNAUER, 267–277]; Polyacetylene [BOHLMANN, 279–291]; Flavonoide, Zimtsäuren, Phenylpropene und flüchtige Mono- und Sesquiterpenoide [HARBORNE, 293–314]; Serologie [PICKERING and FAIRBROTHERS, 315–324]; Cumarine [ganze Familie: EICHSTEDT-NIELSEN, 325–336; *Heracleum*: MOLHO et al., 337–360]; *Cönium*-Alkaloide [FAIRBAIRN, 361–368], *Saniculoideae* [HILLER, 369–384]) und Ethnobotanik (L. D. H. FRENCH, 369–412). ● (2) ANNE-MARIE CAUWET-MARC et J. CARBONNIER (eds.), *Les Umbellifères. Contributions pluridisciplinaires à la systématique*, Actes 2ème symposium international, Perpignan, Mai 1977, CNRS, Centre Universitaire Perpignan 1978: Mit Kapiteln LES OMBELLIFÈRES DANS LE MONDE (Biogeographie, Klassifikation; 6 Beiträge). – APPROCHE À LA SYSTÉMATIQUE DES OMBELLIFÈRES (Taxonomie [allgemein], Morphologie, Anatomie, Palynologie, Embryologie und Karyologie [18 Beitr.], Chimiotaxonomie [generelle phytochem. Übersicht: HEGNAUER, 335–363; Sesquiterpenlactone: GONZALES y GALINDO, 365–377; *Saniculoideae*: HILLER, 379–386; *Peucedaneae*: CARBONNIER et al., 379–386, 36 Genera; 447 Stoffe; Cumarine russischer Umbelliferen: KUZNETSOVA, 515–524; Biosynthese der Cumarine von *Peucedanum* und *Seseli*: GONZALEZ et al., 525–533; und Chemotaxonomie: PLOUVIER, 535–548], Parasitismus [G. DURRIEU, *Les champignons parasites et leur apport à la systématique des Umbellifères*, 549–561], Numerische Analyse [2 Beiträge, 563–592] und Pluridisciplinäre Untersuchungen mit Arbeiten über fernöstliche Umbelliferen, *Bowlesiinae*, *Bupleurum*, *Tilingia*, *Vanasushava*, *Tetrataenium* und *Caucalideae*, 593–736). – LES OMBELLIFÈRES: BIOLOGIE ET PHYSIOLOGIE (BIOLOGIE FLORALE, DÉVELOPPEMENT, PHYTOALÉXINE) (mit 5 Beiträgen über *Apiaceae*, *Actinotus*, *Heracleum* der USSR, *Heracleum* des U.K.; Resistenzstoffe von *Heracleum mantegazzianum* gegen phytopathogene Organismen: 739–792). – LES RAPP-

ORTS ENTRE LES OMBELLIFÈRES ET LES HOMMES (mit drei ethnobotanisch-ethnomedizinischen Beiträgen: 795–832). ● (3) R. HEGNAUER, *Chemotaxonomie der Pflanzen*, VI, 554, 763, 791, 796. ● (3a) P. D. SOKOLOV (ed.), *Plant resources of USSR*, Vol. 4, *Rutaceae-Elaeagnaceae*, 68–117 (russisch), Akademii Nauk. SSSR, Bot. Inst. V. L. Komarov, „Nauka“, Leningrad Section 1988. ● (4) R. D. H. MURRAY et al., 1982, l. c. Bd. VII, 26. ● (5) F. A. STAFLEU, *The glory of the Umbelliferae*, *Taxon* 21, 362–363 (1972): Besprechung von [1]. ● (6) Vgl. S. 992–1030, 1885 von *Rudolf Mansfelds Kulturpflanzen-Verzeichnis*, ref. [1] auf S. 372 von Bd. VIII. ● (7) A. HORE, *Improvement of minor (umbelliferous) spices of India*, *Econ. Bot.* 33, 290–297 (1979). ● (8) M. ILYAS, *Spices in India*. III (Umbelliferen und Sternanis), *Econ. Bot.* 34, 236–259 (1980). ● (9) Vgl. *Angelica*, *Anethum*, *Carum*, *Coriandrum*, *Foeniculum*, *Petroselinum*, *Trachyspermum* u. a. in *The Wealth of India*, l. c. Bd. I, S. 39; ATAL-KAPUR, PURSEGLOVE et al. (1981), l. c. Bd. VII, 67, 70; E. F. HEEGER, *Handbuch des Arznei- und Gewürzpflanzenbaus*, Deutscher Bauernverlag, Berlin 1956. ● (10) M. G. PIMENOV, *Transcaucasica Hiroe, a supposed new genus but clearly an Astrantia (Umbelliferae)*, *Taxon* 34, 274 (1985). ● (11) R. F. THORNE, *Inclusion of the Apiaceae (Umbelliferae) in the Araliaceae*, *Notes Roy. Bot. Garden Edinburgh* 32, 161–165 (1973). ● (12) J. N. THOMPSON, *Variation in preference and specificity in monophagous and oligophagous swallowtail butterflies*, *Evolution* 42, 118–128 (1988): Ovipositions-Untersuchungen im *Papilio machaon*-Aggregat; Wirtspflanzen Umbelliferen, *Citrus*, *Artemisia*. ● (13) A. MAKI und M. F. RYAN, *Root-mediated effects in carrot resistance to the carrot fly, *Psila rosae**, *J. Chem. Ecol.* 15, 1867–1897 (1989): Drei verschiedene Resistenz-Mechanismen bei Wurzeln resistenter Cultivars nachgewiesen; dabei spielen Sekundärstoffe eine Rolle. ● (14) M. R. BERENBAUM, *Evolution of specialization in insect-umbellifer associations*, *Annual Rev. Entomol.* 35, 319–343 (1990): U. a. Besprechung der Rolle der Sekundärstoffspektren bei der Wirtspflanzen-spezialisierung phytophager Insekten am Beispiel der Umbelliferen. In einem Punkt irrt sich BERENBAUM (S. 336), wenn er sagt „*Cronquist proposed an evolutionary sequence from Rutales to Umbellales to Asterales*“, denn CRONQUIST [18] äußerte sich zur Annahme von Beziehungen zwischen Umbelliferen und Compositen wie folgt: „*I must disagree completely, however, with Hegnauer's suggestion (1969 and elsewhere) that the Asterales originated from the Apiales. I would not address myself to the matter in a formal, public way, except for the fact that some people seem to be taking the suggestion seriously*“; für Antwort auf diese Kritik vide in Ref. [3] sub *Rutaceae*. ● (15) M. R. BERENBAUM und A. R. ZANGERL, *Stalemates in the coevolutionary arms race: Syntheses, synergisms, and sundry other sins*, S. 113–132 in K. C. SPENCER (ed.), *Chemical mediation of coevolution*, Acad. Press, San Diego etc. 1988: U. a. Diskussion der ökologischen Rolle der Umbelliferencumarine; Analyse der Bedeutung der Cumarine, speziell Bergapten, für die Resistenz von *Pastinaca sativa* gegen *Depressaria pastinacella* („parsnip webworm“). ● (16) D. O. WIJNANDS, *Gorteria* 6, 108 (dec. 1972): *Orobancha hederace* wurde bisher nur auf Araliaceen (*Hedera*, *Fatsia*, *Tetrapanax*) gefunden, trat nun aber im Bot. Garten Amsterdam auch auf *Silaum silaum* auf. ● (17) D. FROHNE und H. J. PFÄNDER, *Doldengewächse als Giftpflanzen*, *Deutsch. Apoth. Z.* 121, 2269–2275 (1981). ● (18) A. CRONQUIST, *Chemistry in plant taxonomy: an assessment of where we stand*, 1–27 in F. A. BRISBY et al. (eds), l. c. Bd. VII, S. 198. ● (19) Y. HASHIDOKO et al., *Phytochemistry* 29, 867 (1990). ● (20) J. B. HARBORNE et al., *Phytochemistry* 8, 1729 (1969): Myristin nur bei Vertretern der *Apiaceae*, *Caucalideae* und *Pucedaneae* beobachtet; Früchte untersucht. ● (20a) J. W. ADCOCK und T. J. BETTS, *Planta Medica* 26, 52 (1974). ● (21) J. CARBONNIER et D. MOLHO, *Variation selon l'organe du contenu coumarinique de quelques Ombellifères*, *Bull. Mus. Natn. Hist. Nat., Paris*, 3me Sér., No. 522, nov.–déc. 1978, *Sci. Physico-Chim.* 19, 17–21. ● (22) F. C. FISCHER und A. B. SVENDSEN, *Phytochemistry* 15, 1079 (1976). ● (23) F. C. FISCHER et al., *ibid.* 15, 1078 (1976). ● (24) O. CESKA et al., *Phytoactive furocoumarins in fruits of some Umbellifers*, *ibid.* 26, 165–169 (1987): Viel bei *Angelica archangelica*, *Pastinaca sativa* und *Heracleum sphondylium*, wenig bei verschiedenen cvs von *Apium graveolens*, *Foeniculum vulgare*, *Levisticum officinale* und *Petroselinum crispum* und keine oder höchstens Spuren bei *Anethum graveolens*, *Anthriscus cerefolium*, *Carum carvi*, *Coriandrum sativum*, *Cuminum cyminum*, *Daucus carota* und *Pimpinella anisum*. ● (25) J. CARBONNIER et D. MOLHO, *Contribution phytochimique à l'étude de la position systématique de *Vanasushava pedata* (Wight) Mukherjee et Constance (*Heracleum pedatum* Wight)*, *Bull. Mus. Natn. Hist. Nat., 3me sér.* No. 484, sept.–oct. 1977, *Sci. Physico-Chim.* 12, 1–17. ● (26) J. LAM et al. (eds), *Chemi-*

stry and biology of naturally-occurring acetylenes and related compounds (NORAC), Elsevier, Amsterdam etc. (1988): Mit 32 Beiträgen zur Chemie, Biologie und praktischen Bedeutung der NORAC; meiste Arbeiten den Acetylenen der *Compositae* gewidmet. ● (27) F. HADAČEK, *Vergleichende phytochemische Untersuchungen in der Gattung Peucedanum (Apiaceae-Apioideae)*, Stapfia (Linz), Nr. 18, 1–186 (1989): Acetylene, acetylenische und olefinische Butenolide, Cumarine, Chromone. ● (28) B. GARROD et al., *Cis-heptadec-1,9-diene-4,6-diyne-3,8-diol (falcariindiol), and antifungal polyacetylene from carrot root tissue*, *Physiol. Plant Pathol.* 13, 241–246 (1978). ● (29) F. F. VINGIERI et al., *Chem. Ber.* 114, 468 (1981); 119, 2843 (1986); GIULIETTA SMULEVICH et al., *J. C. S. Perkin Trans. II* 1987, 1431. ● (30) ELSE LEMMICH, *Phytochemistry* 20, 1419 (1981). ● (31) B.-Z. AHN et al., *Arch. Pharm.* 322, 223–226 (1989): Und dort zitierte Lit.; 5 cytotoxische C<sub>17</sub>-En-diene, die alle als Derivate des Panaxydols aufgefaßt werden können. ● (31a) S.-I. KIM et al., *Korean J. Pharmacognosy* 20 (2), 71–75 (1989); *ex Nat. Prod. Updates* Nr. 7217 (1989). ● (32) F. BOHLMANN und M. GRENZ, *Tetrahedron Letters* 1971, 3623: *Peucedanum alsaticum* und *venetum*, *Seseli hippomarathrum*. ● (33) F. HADAČEK et al., *Olefinic and acetylenic butenolides from Peucedanum alsaticum*, *Phytochemistry* 26, 1527–1529 (1987): Vier sehr leicht polymerisierende C<sub>21</sub>-Butenolide aus lufttrockenen Wurzeln; gesamthaft annähernd 1%. ● (34) H. HOPF und O. KANDLER, *Phytochemistry* 16, 1715 (1977). ● (35) Eid., *Physiologie der Umbelliferose*, *Biochem. Biophys. Pflanzen* 169, 5–36 (1976). ● (36) E. SPITZER und J. N. A. LOTT, *Protein bodies of umbelliferous seeds*. I. *Structure*; II. *Elemental composition*. III. *Characterization of calcium-rich crystals*, *Canad. J. Bot.* 60, 1381–1391, 1392–1398, 1399–1403 (1982). ● (36a) J. N. A. LOTT et al., *Calcium mobilization in developing seedlings of umbelliferous plants*, *Canad. J. Bot.* 60, 1404–1408 (1982). ● (37) J. N. A. LOTT, *Protein bodies in seeds*, *Nordic J. Bot.* 1, 421–432 (1981): Familiencharakteristische Typen von Aleuronkörnern. ● (38) R. KLEIMAN und G. F. SPENCER, *Seed oils rich in petroselinic acid*, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.* 59, 29–38 (1982). ● (39) D. D. KHAC et al., *Phytochemistry* 29, 251 (1990). ● (40) U. DIRKS und K. HERRMANN, *ibid.* 23, 1811 (1984). ● (41) Eid., *Z. Lebensm. Untersuch. Forsch.* 179, 12 (1984). ● (42) K. KRZEMIŃSKI et al., *Herba Polonica* 28, 215 (1982). ● (43) J. B. HARBORNE und CHRISTINE A. WILLIAMS, *Phytochemistry* 11, 1741 (1972); R. K. CROWDEN et al., *ibid.* 8, 1963 (1969). ● (44) N. A. M. SALEH et al., *Phytochemistry* 22, 1417 (1983). ● (45) J. B. HARBORNE und LINDA KING, *Biochem. Syst. Ecol.* 4, 111 (1976): 250 Umbelliferen untersucht; nur in drei Gattungen Flavonoidsulfate beobachtet. ● (46) K. KRZEMIŃSKI, *Herba Polonica* 21, 253 (1975). ● (47) V. PLOUVIER, *Compt. Rend.* 281D, 751 (1975). ● (48) O. A. KONOVALOVA et al., *Rast. Resur.* 10, 27–42 (1974): *Ferula*, *Laserpitium*, *Smyrniun*, *Talassia*. ● (49) A. G. GONZALEZ et al., *Lactonas sesquiterpenicas en Umbeliferas*, *Rev. Real Acad. Cienc. Exactas, Fys. y Naturales (Madrid)* 69, 647–662 (1975): Auch *Melanoselinum*-Lactone. ● (50) M. HOLUB und M. BUDĚŠIŃSKÝ, *Sesquiterpene lactones of Umbelliferae*, *Phytochemistry* 25, 2015–2026 (1986). ● (51) M. HOLUB et al., *The phylogenetic relationships of the Asteraceae and Apiaceae based on phytochemical characters*, *Biochem. Syst. Ecol.* 15, 321–326 (1987). ● (52) H. ITOKAWA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 34, 4682 (1986): Torilolid und Oxytorilolid aus Früchten. ● (53) S. B. CHRISTENSEN et al., *Tetrahedron Letters* 21, 3829 (1980); 26, 107 (1985); *Phytochemistry* 23, 1659 (1984); ELSEBETH NORUP et al., *Planta Medica* 52, 251 (1986): Biologisch sehr aktive Sesquiterpenlactone ohne  $\alpha$ -Methylengruppe am Lactonring. ● (54) P. V. SHARMA und Z. A. AHMAD, *Phytochemistry* 28, 3525 (1989): Aus getrockneter Pflanze Spuren Alantolacton und 570 ppm Isoalantolacton (= Eudesmanolide). ● (55) AYHAN ULUBELEN und E. TUZLACI, *Phytochemistry* 24, 2923 (1985): 1-Acetoxyeudesmadienolid und sein 8 $\beta$ -Hydroxyderivat aus *Asphodeline damascena* und *globifera*; beide früher aus Früchten von *Smyrniun cordifolium*, dessen Wurzeln die verwandten Smyrnicolid und sein 8 $\beta$ -Hydroxyderivat liefern; AYHAN ULUBELEN et al. *Phytochemistry* 23, 1973 (1984); 24, 1305 (1985); auch Furodien, Glechomafuran, Glechomanolid; biogenetische Hypothese. ● (56) A. RUSTAYAN und A. S. SADJADI, *Phytochemistry* 26, 2106 (1987); *Fitoterapia* 58, 119 (1987). ● (57) M. BRUNO et al., *Tetrahedron Letters* 25, 4287 (1984). ● (58) M. GRANDE et al., *Phytochemistry* 28, 1955 (1989): Beyeran-Diterpene aus Wurzeln. ● (59) M. PINAR et al., *Phytochemistry* 22, 2775 (1983); 23, 195, 2075 (1984): Kauran- und Atisanderivate aus Wurzeln und Kraut. ● (60) M. GRANDE et al., *J. Nat. Prod.* 49, 259 (1986): Kauranoide Diterpene. ● (61) J. DE PASCUAL TERESA et al., *Tetrahedron Letters* 1978, 4563; *Chemistry*

Letters 1984, 247; H. NAGANO et al., Chemistry Letters 1982, 1947; Bull. Chem. Soc. Japan 57, 2971 (1984): Revision Strukturen Magyrdardiendiol und Magydartriolen. ● (62) M. PINAR et al., Phytochemistry 17, 1637 (1978); B. RODRIGUEZ and M. PINAR, ibid. 18, 891 (1979); An. Quim. (Madrid) 75, 936 (1979): Aus Wurzeln und Kraut Atisan- und Kauranderivate. ● (63) S. B. BANDOPADHYAY et al., Indian J. Chem. 11, 1097 (1973): A-Ring-kontrahiertes Pimaranderivat aus Wurzeln. ● (64) ELSE LEMMICH, Phytochemistry 18, 1195 (1979). ● (65) M. PATKHULLAEVA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1973, 36. ● (66) Y. KOBAYASHI et al., Chem. Pharm. Bull. 29, 2222, 2230 (1981). ● (67) E. AKAI et al., ibid. 33, 3715, 4685 (1985). ● (68) H. SETO et al., Agric. Biol. Chem. 50, 939 (1986). ● (69) V. YA. CHIRVA et al., Triterpene glycosides of species of the family Araliaceae, Rast. Resur. 26, 104–123 (1990). ● (70) MARIA J. M. GIJBELS et al., Phthalides in Umbelliferae, Rev. Ital. Profumi, Pianta Officinali etc. 61, 335–341 (1979). ● (71) MARIA J. M. GIJBELS, Phthalides in Umbelliferae. A pharmacognostical study, Diss. Rijksuniversiteit Leiden, 5 Januari 1983, 110 S. ● (72) MARIA J. M. GIJBELS et al., Fitoterapia 53, 17 (1982); Sci. Pharm. (Wien) 50, 158 (1982); 51, 414 (1983). ● (73) P.-M. HON et al., Phytochemistry 29, 1189 (1990). ● (74) J. GARCIA et al., Phytochemistry 28, 1759 (1989): Aus getrocknetem blühendem Kraut etwa 40 ppm Pedigluocosid und 15 ppm 6-Vanilloylpedigluocosid. ● (75) J. MENDEZ, Phytochemistry 19, 1557 (1980). ● (76) R. MARTIN et al., Planta Medica 51, 198 (1985): *Pimpinella major* und *saxifraga*; Strukturkorrektur. ● (77) A. BOTTINI et al., Phytochemistry 25, 207 (1986): *Pimpinella diversifolia*. ● (78) V. DEV and A. T. BOTTINI, J. Nat. Prod. 50, 968 (1987): Synthese von Pseudoisoeugenolepoxidestern von *P. diversifolia*; V. DEV et al., Phytochemistry 28, 1531 (1989): Diester aus *P. diversifolia*. ● (79) K. H. KUBECZKA et al., Z. Naturforsch. 31 b, 283 (1976): 2-Methylbuttersäureester aus etherischem Fruchtlöl von *Pimpinella anisum*; richtige Struktur; biogenetische Hypothesen. ● (80) G. T. CARTER et al., Phytochemistry 16, 615 (1977): Aus Krautöl von *Pimpinella anisum*. ● (81) R. KLEIMAN et al., J. Nat. Prod. 51, 249 (1988): Pseudoisoeugenolderivate auch in Hexanextrakten aus Wurzeln von *Pimpinella peregrina* und *tragiun*; fehlten bei *P. gustavobegiana*, *kotschyana* und *stewartii*. ● (82) MARGARET F. ROBERTS, Phytochemistry 14, 2393 (1975). ● (83) S. 142–144 in: K. MOTHES et al., (eds), *Biochemistry of alkaloids*, VHC Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985. ● (84) MARGARET F. ROBERTS and R. T. BROWN, Phytochemistry 20, 447 (1981): Isolation; Struktur; T. SHONO et al., J. Org. Chem. 53, 4118 (1988): Synthese. ● (85) T. A. ZHANAEVA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1989, 433. ● (86) M. PINAR and A. ALEMANI, Phytochemistry 14, 313 (1975). ● (87) B. D. GUPTA et al., Phytochemistry 15, 576 (1976): Auch Umbelliferencumarine isoliert; Verunreinigung der untersuchten Droge mit Menispermaceenwurzeln ist aber keineswegs ausgeschlossen. ● (88) N. C. KO et al., C. A. 92, 37764 (1980). ● (89) J. MÉNDEZ and A. MASA, Phytochemistry 14, 1136 (1975). ● (90) T. LIU et al., Planta Medica 54, 472 (1988); J. Chromatography 477, 458 (1989): Bei *Codonopsis subglobosa* waren Perlolysin und 8 $\beta$ -Hydroxyasterolid nicht nachweisbar. ● (91) F. BOHLMANN et al., Phytochemistry 19, 433 (1980). ● (92) K. ENDO et al., Chem. Pharm. Bull. 27, 2954 (1979). ● (93) Z.-I. CHEN, Planta Medica 53, 493 (1987). ● (94) R. CLAUS and H. O. HOPPEN, Experientia 35, 1674 (1979). ● (95) F. BOHLMANN und CHRISTA ZDERO, Chem. Ber. 108, 511 (1975). ● (96) S. B. MAHATO et al., J. C. S. Perkin II 1987, 1509: Struktur Asiaticosid; N. P. SAHU et al., Phytochemistry 28, 2852 (1989): „Asiaticosid-A und -B“. ● (97) T. CHAKRABARTY and S. DESHMUKH, Science and Culture 42, 573 (1976). ● (98) N. PRUM et al., Pharmazie 38, 423 (1983). ● (99) O. SCHIMMER et al., Planta Medica 40, 68 (1980). ● (100) Y. ASAKAWA et al., Phytochemistry 21, 2590 (1982). ● (101) R. TORRES et al., J. Nat. Prod. 42, 532 (1979). ● (102) F. BOHLMANN und CHRISTA ZDERO, Chem. Ber. 107, 1416 (1974): Ozidsäure war bereits aus der Leguminose *Daniella ogea* bekannt. ● (103) N. SHIGEMATSU et al., Phytochemistry 21, 2156 (1982). ● (104) H. INA et al., Planta Medica 53, 228 (1987): Erstes Lignan aus Unterfamilie; 75 ppm. ● (104a) P. E. TOMEI et al., Plantes Méd. Phytothérapie 23, 38 (1989). ● (105) M. KEIPERT et al., Pharmazie 30, 619 (1975). ● (106) GABRIELE VOIGT et al., Pharmazie 34, 392 (1979); 36, 377 (1981): Auch Trifolin, Hyperin-6''- $\alpha$ -arabinosid, Trifolin-6''- $\alpha$ -arabinosid und die 3-Robinobioside von K und Q. ● (107) HALINA RZADKOWSKA-BODALSKA und WALERIA OLECHNOWICZ-STEPHEN, Herba Polonica 20, 243 (1974): Q, Hyperin, Q-3-rhamnogalaktosid; K-glykoside vorhanden; Flavone fehlen. ● (108) ALICIA ARIAS ADAMS, Rev. Latinoamer. Quim. 20, 67 (1989). ● (109) R. RIVEROS et al., Fitoterapia

- pia 55, 234 (1984). ● (110) K. HILLER und E. FRIEDRICH, *Zur antimykotischen Wirkung von Atractantia-, Eryngium- und Santicula-Saponinen*, Pharmazie 29, 787–788 (1974). ● (111) K. HILLER et al., Pharmazie 28, 391 (1973). ● (111 a) Eid., *ibid.* 40, 343 (1985). ● (112) K. HILLER et al., Pharmazie 30, 336 (1975); Sci. Pharm. (Wien) 56, 169 (1988). ● (113) H. BUURMA et al., Phytochemistry 17, 2129 (1978). ● (114) F. BOHLMANN und CHRISTA ZDERO, Chem. Ber. 104, 1957 (1971). ● (115) K. HILLER et al., Pharmazie 28, 546 (1973); 29, 148 (1974); 31, 891 (1976); Betulinsäure-3-gluc.; Z. Chemie (DDR) 18, 260 (1978); Betulinsäure-3-gentiobiosid. ● (115 a) K. HILLER et al., Pharmazie 31, 53 (1976). ● (116) C. A. J. ERDELMEIER, *Über Cumarine einiger Umbelliferen*, Diss. Nr. 7294, ETH Zürich 1983: Außer Handelsdroge RADIX ERYNGII CAMPESTRIS auch Wurzeln von *Heracleum sphondylium* untersucht. ● (117) C. A. J. ERDELMEIER und O. STICHER, Phytochemistry 25, 741 (1986). ● (118) G. F. SPENCER, J. Nat. Prod. 49, 924 (1986). ● (119) C. A. J. ERDELMEIER und O. STICHER, Planta Medica 51, 357 (1985). ● (120) M. PINAR und M. P. GALAN, J. Nat. Prod. 48, 853 (1985). ● (121) J. ZARNACK et al., Z. Chemie (DDR) 19, 214 (1979): Viel Kaempferitrin; daneben Isoquercitrin. ● (122) K. HILLER et al., Pharmazie 36, 451 (1981): Astragalin, Isoquercitrin, K-7-rhamnosid-3-glucosid. ● (123) J. ZARNACK et al., Z. Chemie (DDR) 17, 445 (1977): K-3-7-dirhamnosid (Kaempferitrin). ● (124) F. BOHLMANN et al., Chem. Ber. 108, 2822 (1975). ● (125) F. U. AFIFI et al., J. Ethnopharmacol. 29, 43 (1990). ● (126) M. S. KEMP, Phytochemistry 17, 1002 (1978). ● (127) D. HAMERSKI et al., *ibid.* 29, 1131, 1137 (1990): Furocumarinbiogenese läuft über 6-prenyliertes Umbelliferon (= Demethylsuberin). ● (127 a) J. FRIEDMAN et al., *Highly potent germination inhibitors in aqueous eluate of fruit of Bishop's weed (Ammi majus L.) and avoidance of autoinhibition*, J. Chem. Ecol. 8, 55–65 (1982). ● (128) K. BÉLAFI-RÉTHY und E. KERÉNYI, Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 94, 1 (1977). ● (129) M. KOZAWA et al., Chem. Pharm. Bull. 24, 220 (1976). ● (130) S. S. TOMAR und S. K. MUKERJEE, Indian J. Chem. 20B, 723 (1981). ● (131) A. K. JAIN et al., *ibid.* 25B, 979 (1986): Piperin also nun von Piperaceae, Rutaceae, Umbelliferen und Compositen bekannt. ● (132) C. S. SHAH, *Chemical races in variyali sowa*, Current Sci. 44, 445–446 (1975): „Indian dill“. ● (133) A. BADOC, *Contribution à l'étude du genre Anethum*, Mémoire Diplôme supérieur Rech. Biol. et Physiol., Univ. Sci. Techn. Lille Flandres Artois No. 122, Déc. 1986, 104 S.; *Position systématique du genre Anethum dans la classification des Apiaceae*, Thèse, 20 Mai 1986, Univ. de Nancy I, 60 S. ● (134) Y. FUJITA, J. Japanese Bot. 38, 244, 309, 359 (1963); 39, 274, 340, 353 (1964); 40, 282 (1965); 41, 23 (1966); *A problem between species and phyletic line in Angelica, as elucidated by chemical constituents*, Biol. Sci. (Tokyo) 17, 126–136 (1965). ● (135) J. CARBONNIER et D. MOLHO, Planta Medica 44, 162 (1982). ● (136) Eid., Bull. Mus. Natn. Hist. Nat. Paris, 3me série, No. 522, Nov.–Déc. 1978, Sci. Physico-Chim. 19, 29–35. ● (137) K. FORSÉN, *Aroma constituents of Angelica archangelica. Variations in the composition of the essential root oil of strains of var. norvegica and var. sativa*, Rep. Kevo Subarctic Res. Station 15, 1–7 (1979). ● (138) F. KEREK et al., Note Botanice (Tirgu Mures) 15, 1–8 (1979). ● (139) J. TASKINEN und L. NYKÄNEN, Acta Chem. Scand. B 29, 757, 999 (1975). ● (140) S. ESCHER et al., Helv. Chim. Acta 62, 2061 (1979). ● (141) W. CISOWSKI und J. GRIMSHAW, Polish J. Chem. 62, 135 (1988). ● (142) L. LEMMICH et al., Phytochemistry 22, 553 (1983). ● (143) O. THASTRAP and J. LEMMICH, *ibid.* 22, 2035 (1983). ● (144) S. HARKAR et al., *ibid.* 23, 419 (1984). ● (145) A. CHATTERJEE et al., Indian J. Chem. 11, 407 (1973). ● (146) A. PATRA et al., *ibid.* 14B, 816 (1976). ● (147) J. K. KIRTANY et al., *ibid.* 11, 505 (1973); V. K. KAUL et al., Fitoterapia 58, 129 (1987). ● (148) M. TOMODA et al., Chem. Pharm. Bull. 34, 4992 (1986): Wurzel-, „Pektin“ ist Galakturonan mit etwa 1–4 Gluc-, Gal-, Arab- und Rham-Bausteinen per 27 Galakturonsäure-Reste. ● (149) T. TSUCHIDA et al., Chem. Pharm. Bull. 35, 4460 (1987): Auch zwei Ligustiliddimere. ● (150) K. BABA et al., Planta Medica 51, 64 (1985). ● (151) S. TANI et al., J. Nat. Prod. 47, 734 (1984). ● (152) H. FUJIWARA et al., J. Pharm. Soc. Japan 100, 1258 (1980). ● (153) S. K. BANERJEE et al., Liebigs Ann. Chem. 1984, 888. ● (154) S. A. KHAN et al., Indian J. Chem. 28B, 95 (1989). ● (155) K. BABA et al., Chem. Pharm. Bull. 29, 2565 (1981). ● (156) M. KOZAWA et al., Chem. Pharm. Bull. 25, 515 (1977); J. Pharm. Soc. Japan 98, 210 (1978). ● (157) E. B. ZORIN et al., Khim. Prirod. Soedin. 1983, 644. ● (158) K. BABA et al., Chem. Pharm. Bull. 30, 2025, 2036 (1982). ● (159) Eid., J. Pharm. Soc. Japan 103, 1091 (1983). ● (160) M. KOZAWA et al., J. Pharm. Soc. Japan 98, 1486 (1978); Chem. Pharm. Bull. 26, 1338 (1978); 30, 2885 (1982):



Lignane, Crocaton, C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-Ester, worunter Anthriscusin; Wirkungsweise Anthricin als Insektizid: Fortsetzung vide (162). ● (161) T. KURIHARA et al., J. Pharm. Soc. Japan 98, 1586 (1978); 99, 602 (1979): Lu, Ap aus Blättern; Desoxydophrifolotoxin auch aus Blatt und Blüten; etherisches Wurzelöl mit u. a. Fenchylacetat; Anthricinol und 2-Angeloyloxymethylbut-2-en-säure aus Wurzeln. ● (162) Y. INAMORI et al., Chem. Pharm. Bull. 32, 2015 (1984). ● (163) M. SILVA et al., Rev. Latinoamer. Quim. 8, 140 (1977). ● (163a) G. MACLEOD and J. M. AMES, Phytochemistry 28, 1817 (1989): Beide haben Limonen und Sedanenolid (Senkyunolid) als Hauptkomponenten; Sellerie-Geruch wird durch Phthalide bedingt; gesamthaft 16 Phthalide nachgewiesen. ● (164) G. INNOCENTI et al., Planta Medica 29, 165 (1976). ● (165) R. C. BEIER and E. H. OERTLI, Phytochemistry 22, 2595 (1983). ● (166) G. KAVALALI and A. AKCASU, J. Nat. Prod. 48, 495 (1985). ● (167) S. K. GARG et al., Planta Medica 38, 186 (1980): Isolation und Strukturvorschlag; R. D. H. MURRAY and Z. D. JORGE, Tetrahedron Letters 24, 5897 (1983); Tetrahedron 40, 5229 (1984): Strukturrevision Celerin; ist 7-Methoxy-8-hydroxy-5-(1,1-dimethylallyl)cumarin. ● (168) S. K. GARG et al., Phytochemistry 18, 1580 (1979). ● (169) Eid., ibid. 17, 2135 (1978). ● (170) Eid., ibid. 18, 352 (1979): Auch Myristicinsäure isoliert. ● (171) Eid., ibid. 18, 363 (1980): Ebenfalls Isoquercitrin isoliert. ● (172): Ist 6''-p-Cumaroylisorutarin. ● (173) V. K. AHLUWALIA et al., Phytochemistry 27, 1181 (1988). ● (174) O. CESKA et al., Experientia 42, 1302 (1986). ● (175) W. BRANDL et al., Z. Lebensm. Unters. Forsch. 177, 325 (1983). ● (176) P. SHARMA and B. R. SHARMA, Indian J. Chem. 16B, 563 (1978); 17B, 647 (1979): U. a. Leptophyllidin, Leptophyllin und Leptophyllosid; Phytochemistry 19, 1556 (1980): U. a. Marmesinin und Skimmin. ● (177) G. DELGADO and J. GARDUÑO, Phytochemistry 26, 1139 (1987). ● (178) J. CALDERON and T. RIOS, J. Nat. Prod. 38, 174 (1975). ● (179) LIGIA BICUDO DE ALMEIDA y MARILENE DE VUONO CAMARGO PENTEADO, *Carotinoïdes e valor pro-vitâmico a da Mandioquinha (Arracacia xanthorrhiza) consumida em São Paulo*, Rev. Farm. Bioquim. Univ. S. Paulo 23, 52-57 (1987). ● (180) A. G. GONZALEZ et al., An. Quim. (Madrid) 70, 286 (1974). ● (181) M. BRUNO et al., Heterocycles 23, 1147 (1985). ● (182) S. G. AGARWAL et al., Indian J. Chem. 10, 675 (1972); Phytochemistry 13, 2024 (1974). ● (183) ANNE-MARIE CAUWET-MARC, *Biosystématique des espèces vivaces de Bupleurum L. (Umbelliferae) du Bassin Méditerranéen occidental*, Thèse (Sci. Nat.), Univ. Sci. et Techn. du Languedoc, Centre Universitaire de Perpignan 1976, Fasc. I, 426 p.; Fasc. II, 172 p.; Fasc. III, 250 p. ● (184) J. CARBONNIER et ANNE-MARIE CAUWET-MARC, *Constituants du genre Bupleurum L. (Umbelliferae): Mise au point des connaissances actuelles*, Bull. Mus. Natn. Hist. Nat. Paris 4me série 1 (1979), sect. B, No. 3, 213-263. ● (185) Eid., *A comparative phytochemical investigation of the genus Bupleurum L. (Umbelliferae)*, Taxon 30, 617-627 (1981). ● (186) Eid., *Quelques indications sur l'utilisation des espèces rattachées au genre Bupleurum L. (Umbelliferae)*, J. Agric. Trad. Bot. Appl. 25, 51-59 (1978). ● (187) I. LORENTE et al., J. Nat. Prod. 52, 267 (1989). ● (188) A. G. GONZALEZ et al., An. Quim. (Madrid) 71, 109 (1975): Auch Isoscopoletin, Scoparon und 6,7,8-Trimethoxycumarin isoliert. ● (189) A. G. GONZALEZ et al., J. Nat. Prod. 52, 1139 (1989). ● (190) Eid., Phytochemistry 29, 675 (1990). ● (191) J. BANERJI, Indian J. Chem. 15B, 293 (1977). ● (192) H. OTSUKA et al., Planta Medica 33, 152 (1978): Isolation; Gehaltsbestimmung; A. SHIMAOKA et al., J. C. S. Perkin I 1975, 2043: Saikosaponin-b2 und -b4; H. ISHII et al., Chem. Pharm. Bull. 28, 2367 (1980): Monoacetylsaikosaponine, Saikosaponine-e und -f; K. TORI et al., Tetrahedron Letters 1976, 4163, 4167: Sapogenine und Saponine; C-13 NMR-Spektren. ● (193) H. SETO et al., Agric. Biol. Chem. 50, 943, 1613 (1986): Aus Wurzeln Saikosaponin-a und -d, Chikusaikosid-I und Mono- und Diacetylderivate; S.-Q. LUO et al., ibid. 51, 1515 (1987): Aus Kraut Saikosaponine BK1, BK2 und BK3. ● (194) H. KIMATA et al., Chem. Pharm. Bull. 30, 4373 (1982): Aus koreanischer BUPLEURI RADIX Saikosaponine-a, -c, -d und Chikusaikoside-I und -II. ● (195) J.-K. DING et al., ibid. 34, 1158 (1986): Saikosaponine, Chikusaikoside und Monoacetylderivate aus allen Sippen; je ein neues Saponin aus Wurzeln von *Bupleurum marginatum* var. *stenophyllum* und aus Wurzeln von *B. rockii* (Yunnan bis Tibet). ● (195a) H. SETO et al., Agric. Biol. Chem. 50, 1607 (1986): 16 Saponine aus Wurzeln, worunter bisdesmosidisches 30β-Glucosid von 30-Hydroxysaikosaponin-b2. ● (196) T. OKUYAMA et al., J. Chromatography 466, 390 (1989): Drogenanalyse mit Hilfe von HPLC. ● (197) LUISA PISTELLI et al., Planta Medica 55, 203 (1989): Topochemodeme. ● (197a)

- M. PINAR, *An. Quim. (Madrid)* 73, 599 (1977). ● (197b) S. DONGA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 27, 1049 (1979). ● (198) J.-F. GONNET, *Phytochemistry* 22, 1421 (1983): 20 Populationen analysiert; Q-3-gluc und Lu-7-gluc in allen 20, Lu-7-glucuronid und Ap-7-gluc in 17, Diosmetin-7-gluc in 15 und Lu-4'-gluc in 3 Populationen nachweisbar. ● (199) G. A. MIKAYA et al., *Planta Medica* 43, 378 (1981): Wurzeln in Georgien, Transcaucasus, gesammelt. ● (200) T. KONOSHIMA and K.-H. LEE, *J. Nat. Prod.* 49, 1117 (1986). ● (200a) HALINA STRZELECKA and J. MALINOWSKI, *Acta Polon. Pharm.* 29, 422 (1972). ● (201) K. HATA et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 92, 1289 (1972). ● (202) J. YAMAHARA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 33, 1676 (1985). ● (203) M. KOBAYASHI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 32, 3770 (1984); 35, 1427 (1987). ● (204) Y. OZAKI et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 109, 402 (1989). ● (204a) F. BOHLMANN und M. GRENZ, *Chem. Ber.* 106, 1047 (1973). ● (205) B. M. LAWRENCE and J. K. MORTON, *Phytochemistry* 13, 528 (1974). ● (206) K. SANO et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 97, 661 (1977). ● (207) M. KOZAWA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 31, 64 (1983). ● (208) J. B. HARBORNE et al., *Separation of Ostericum from Angelica on the basis of leaf and mericarp flavonoids*, *Biochem. Syst. Ecol.* 14, 81–83 (1986). ● (209) K.-T. SUK et al., *Studies on the origin of Japanese Chuanxiong*, I–VI, *J. Pharm. Soc. Japan* 94, 865, 1246, 1251, 1257, 1265, 1270 (1974). ● (210) C. G. NAIK et al., *Current Sci.* 52, 598 (1983). ● (211) O. CESKA et al., *Phytochemistry* 27, 2083 (1988). ● (212) W. FRANKE, *Vitamin C in sea fennel (Crithmum maritimum), an edible wild plant*, *Econ. Bot.* 36, 163–165 (1982). ● (213) G. S. YOST et al., *Phytochemistry* 16, 1097 (1977): Früchte vergifteten junge Truthühner. ● (214) F. R. STERMITZ et al., *Phytochemistry* 14, 1681 (1975): Heraclenol und Byakangelicin; mutmaßlich aus Kraut. ● (215) R. S. DHILLON et al., *ibid.* 28, 639 (1989). ● (216) P. FEENY et al., *ibid.* 27, 3439 (1988): Vergleichung mit *Papilio xuthus* und *potentor*, welche nur auf Rutaceen leben; auch bei ihnen sind Gemische von bestimmten Flavonoiden, einfachen Basen, Cycliten und Kaffee- und Chinasäure-Derivaten starke Ovipositions-Stimulatoren. ● (217) H. KAMEOKA et al., *Nippon Nogeikagaku Kaishi* 63, 185 (1989). ● (218) D. H. R. BARTON et al., *J. C. S. Perkin I* 1975, 2069: Säure scheint bei Angiospermen verbreitet zu sein. ● (219) D. T. COXTON et al., *Phytochemistry* 12, 1881 (1973). ● (220) F. KUROSAKI and A. NISHI, *ibid.* 22, 669 (1983). ● (221) FLAVIA MARINELLI et al., *ibid.* 29, 849 (1990): Auch Falcarinol und Falcarindiol zählen zu den Rüben-Phytoalexinen. ● (221a) V. H. HEYWOOD, *Chemosystematic studies in Daucus and allied genera*, *Boissiera* 19, 289–295 (1971): U. a. 8 *Daucus*-Arten. ● (222) LUC VAN PUYVELDE, *Contribution to the study of Rwandese medicinal plants*, Diss. Rijksuniversiteit Leiden, November 1988: 141–148 *Diplophium africanum*. ● (223) K. J. HARKISS and M. H. S. SURMAGHY, *J. Nat. Prod.* 50, 991 (1987). ● (224) Eid., *Planta Medica* 54, 342 (1988): Elemicin, Limonen, Ocimen und  $\gamma$ -Terpinen rechnen zu den Hauptkomponenten. ● (224a) M. R. MURHUKAMEDOVA and G. K. NIKONOV, *Khim. Prirod. Soedin.* 1976, 101. ● (225) M. E. CARRETERO et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 22, 88 (1988). ● (226) K.-H. KUBECZKA, *Phytochemistry* 18, 1066 (1979). ● (226a) M. G. PRIMENOV et al., *Chemosystematics of the section Palaeonarthex of the genus Ferula*, *Biochem. Syst. Ecol.* 10, 133–138 (1982). ● (227) F. BOHLMANN und G. WEICKGENANNT, *Chem. Ber.* 107, 1769 (1974): Synthesen von Estern von Ferulol und Isoferulol. ● (228) R. BLOCH et al., *Tetrahedron Letters* 26, 1301 (1985): Synthese von zwei Galbanum-Undecatrienen. ● (229) R. KAISER und D. LAMPARSKY, *Helv. Chim. Acta* 61, 2671 (1978): Neue Macrolide und Sesquiterpenoide. ● (230) S. STANCHEV and M. HESSE, *ibid.* 72, 1052 (1989): Konfiguration. ● (231) E. GRAF und M. ALEXA, *Planta Medica* 51, 428 (1985). ● (232) X. Y. CHEN and Q. X. LIU, *Luteolin glycosides as taxonomic markers in Ferula and related genera*, *Biochem. Syst. Ecol.* 17, 309–310 (1989). ● (232a) M. N. SAMIMI und W. UNGER, *Die Gummiharze afghanischer Asa foetida-liefernden Ferula-Arten. Beobachtungen zur Herkunft und Qualität afghanischer „Asa foetida“*, *Planta Medica* 36, 128–133 (1979). ● (233) A. KJAER et al., *Acta Chem. Scand. B* 30, 137 (1976): Isomere 2-Butylpropenyldisulfide. ● (234) B. RAJANIKANTH et al., *Phytochemistry* 23, 899 (1984): Flüchtige Di-, Tri- und Tetrasulfide. ● (235) Z.-D. MIN et al., *Planta Medica* 53, 300 (1987): *F. sinkiangensis* und *fukanensis*. ● (236) T. KAJIMOTO et al., *Phytochemistry* 28, 1761 (1989). ● (237) J. BUDDRUS et al., *ibid.* 24, 869 (1985). ● (238) A. BANERJEE et al., *Tetrahedron Letters* 29, 1557 (1988). ● (239) O. HOFER et al., *Monatshfte für Chemie* 115, 1207 (1984). ● (240) ANNE-MARIE CAUWET-MARC, *Le complexe Ferula communis L. dans ses populations du Sud de la France et de la Corse*, *Biologie-Ecologie*

Méditerranéenne (Annales de l'Université de Provence) 8, 101–118 (1981); *Le genre Ferula L. sur le partour du bassin méditerranéen*, 106me Congrès Natn. Soc. Savants, Perpignan 1981, Sciences, fasc. II, 77–87: Polytypismus bei *F. communis*. ● (241) MARIA GRAZIA VALLE et al., Phytochemistry 26, 253 (1987). ● (242) G. APPENDINO et al., ibid. 27, 944 (1988). ● (243) G. APPENDINO et al., Gaz. Chim. Ital. 119, 385 (1989). ● (244) Eid., Phytochemistry 27, 3619 (1988). ● (245) Eid., ibid. 29, 1481 (1990). ● (246) D. LAMNOUER et al., Phytochemistry 26, 1613 (1987); 28, 2711 (1989). ● (247) M. MISKI and T. J. MABRY, Phytochemistry 24, 1735 (1985); 25, 1673 (1986); J. Nat. Prod. 49, 916 (1986). ● (248) J. DE PASCUAL TERESA et al., Planta Medica 52, 458 (1986). ● (249) M. MISKI et al., Phytochemistry 22, 2231 (1983). ● (250) M. MISKI et al., Phytochemistry 26, 1733 (1987). ● (251) M. M. SINGH et al., Planta Medica 51, 268 (1985); 54, 492 (1988): Cumarin Ferujol; contrazeptive Eigenschaften einiger Inhaltstoffe der Art. ● (252) S. N. GARG et al., Planta Medica 53, 341 (1987); J. Nat. Prod. 51, 771 (1988); Phytochemistry 26, 449 (1987); 29, 531 (1990). ● (253) T. K. RAZDAN et al., Phytochemistry 28, 3389 (1989). ● (253a) A. A. NABIEV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1983, 526; M. NISHIZAWA et al., Tetrahedron Letters 25, 437 (1984). ● (254) T. V. BUKREEVA, Khim. Prirod. Soedin. 1987, 757. ● (254a) T. V. BUKREEVA, Khim. Prirod. Soedin. 1987, 62. ● (255) K. M. KAMLOV and G. K. NIKONOV, Khim. Prirod. Soedin. 1975, 579; in C. A. 84, 105 985 (1976) werden die Verbindungen Pheligosid und Phelisid genannt, was für *Ferula*-Inhaltstoffe kaum zweckmäßig ist. ● (255a) A. S. KADYROV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1975, 574. ● (256) B. M. FRAGA et al., Phytochemistry 24, 501 (1985). ● (256a) L. A. GOLOVINA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1981, 318; 1982, 787; B. TASHKHODJAEV et al., ibid. 1984, 309. ● (257) A. G. GONZALEZ et al., Planta Medica 54, 184 (1988); J. Nat. Prod. 51, 1141 (1988): Auch *p*-Hydroxyphenylethanolderivat und Humulenolester der  $\alpha$ -Apien(Abb. 523, XII)-Gruppe. ● (257a) G. V. SAGITDINOVA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1983, 709. ● (258) B. M. FRAGA et al., Phytochemistry 28, 1649 (1989); J. G. DIAZ et al., ibid. 23, 2541 (1984); 25, 1161 (1986). ● (259) J. G. DIAZ et al., Phytochemistry 23, 1471 (1984). ● (260) M. PINAR et al., Phytochemistry 16, 281, 1987 (1977). ● (261) M. MISKI et al., J. Nat. Prod. 50, 829 (1987): Auch diese Art ist eine der Quellen des Gummiharzes AMMONIACUM. ● (262) A. YU. KUSHMURADOV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1990, 42. ● (262a) A. YU. KUSHMURADOV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1981, 400, 523. ● (263) M. R. NURMUKHAMEDOVA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1985, 335; B. TASHKHODZHAEV et al., ibid. 1988, 55. ● (264) M. MISKI and J. JAKUPOVIC, Phytochemistry 29, 173 (1990). ● (265) H. M. G. AL-HAZIMI et al., ibid. 25, 2417 (1986). ● (265a) A. A. NABIEV and V. M. MALIKOW, Khim. Prirod. Soedin. 1983, 700. ● (266) M. K. MAKHMUDOV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1989, 68. ● (267) M. MISKI et al., Tetrahedron 40, 5197 (1984); J. Nat. Prod. 48, 326 (1985); 49, 657 (1986). ● (268) G. V. SAGITDINOVA et al., Khim. Prirod. Soedin. 1983, 721; M. K. MAKHMUDOV et al., ibid. 1986, 39. ● (269) J. DE PASCUAL TERESA, An. Quim. (Madrid) 75, 175 (1979). ● (270) A. BADOE, Contribution à l'étude du genre *Foeniculum* Mill., Thèse (Biol. Physiol. Végét.) Université Sci. Techn. Lille Flandres Artois, Juillet 1988, 246 S. ● (271) A. SEHER and St. A. IVANOV, Fette Seifen, Anstrichmittel 78, 224 (1976). ● (272) S. SARKAR, Indian J. Chem. 15B, 583 (1977). ● (273) J. MENDEZ and J. CASTRO-POCEIRO, Rev. Latinoamer. Quim. 12, 91 (1981). ● (274) S. FUJITA et al., Nippon Nogeikagaku Kaishi 54, 765 (1980); ex Agric. Biol. Chem. 44, A 20 (1980). ● (275) U. RAVID et al., J. Nat. Prod. 46, 848 (1983). ● (276) M. PINAR et al., Phytochemistry 21, 735, 1803 (1982). ● (277) J. FAYOS et al., ibid. 22, 1983 (1983). ● (278) G. C. ZOGG et al., J. Liquid Chromatogr. 10, 3605 (1987); J. Planar Chromatogr. 1, 261, 351 (1988); Chromatographia 27, 591 (1989); *Qualitative und quantitative Furanocumarinbestimmung in Apiaceenwurzeln*, Deutsch. Apoth. Z. 129, 717–722 (1989): *Heracleum sphondylium*, *Pastinaca sativa*, *Pimpinella major* und *saxifraga*. ● (279) G. WEIMARCK and ELISABETH NILSSON, Planta Medica 38, 97–111 (1980): 9 Unterarten von *H. sphondylium*, *H. mantegazzianum*; GUDRUN ABEL et al., ibid. 51, 250 (1985); MARY BRIGGS, *Giant hogweed – A poisonous plant*, B. S. B. I. News No. 21, 27–28 (April 1979). ● (280) I. F. SATZYPEROVA and N. F. KOMISSARENKO, Rast. Resur. 14, 333, 482 (1978): Chemotaxonomie der Sektionen *Pubescentia*, *Villosa*, *Wendia*, *Apiifolia*. ● (281) MARIE-CLAIRE CARBONNIER-JARREAU et al., *Localisation des coumarines chez quelques espèces d'Heracleum*, Bull. Mus. Natn. Hist. Nat. Paris, 3me série, No. 522, Nov.–Déc. 1978, Sci. Physico-Chim. 19, 23–28. ● (282) Ead. et al., *Variations saisonnières des quantités*

- totales de coumarines de la racine d'Heracleum lehmmanianum*, *ibid.* 19, 13–16 (1978). ● (283) Ead. et al., *Etude de la composition en coumarines de quelques Heracleum (Pastinaceae; Umbelliferae) au cours de leur développement*, *ibid.* 19, 3–11 (1978). ● (284) G. WEIMARCK et al., *Morphometric and chromatographic variation and male meiosis in the hybrid Heracleum mantegazzianum × H. sphondylium and in its parents*, *Hereditas* 91, 117–127 (1979); F. C. FISCHER et al., *Planta Medica* 33, 272 (1978): Identische Wurzelcoumarine bei allen 3 Taxa. ● (285) A. MERIJANIAN et al., *Rev. Latinoamer. Quim.* 11, 51 (1980). ● (286) H. NAKATA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 30, 4554 (1982). ● (287) MAJA URSULA RIEBEN, *Cumaringlykoside aus Heracleum sphondylium und Peucedanum ostruthium*, Diss. No. 8767, ETH Zürich 1989. ● (288) M. VILLEGAS et al., *Planta Medica* 54, 36 (1988). ● (289) A. I. SOKOLOVA et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1976, 166. ● (290) M. HOLUB et al., *Tetrahedron Letters* 25, 3755 (1984); URZULA RYCHLEVSKA, *Acta Cryst. C* 41, 1118 (1985): Definitive Struktur von Laserolid und Isolaserolid. ● (291) M. HOLUB and Z. SAMEK, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 38, 731 (1973). ● (292) G. A. APPENDINO et al., *Phytochemistry* 25, 1747 (1986). ● (293) Eid., *J. C. S. Perkin I* 1983, 2017, 2027; 1986, 1363; *Phytochemistry* 26, 1755 (1987). ● (294) P. MOLDT et al., *J. Nat. Prod.* 50, 974 (1987). ● (295) ZDEŇKA SMÍTALOVA et al., *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 49, 852 (1984). ● (296) O. MOTL, *ibid.* 38, 3637 (1973). ● (297) H. SASAKI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 30, 3555 (1982). ● (298) D. FEHR, *Planta Medica Supplementum* 1980, 34–40. ● (299) M. J. M. GYBELS et al., *ibid.* 41–47; 44, 207–211 (1982). ● (300) SUSANNE SEGBRECHT and H. SCHILCHER, *Planta Medica*, 55, 572 (1989). ● (301) M. CICHY et al., *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 397. ● (302) G. OČÍR and O. MOTL, *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 51, 1509 (1986). ● (303) O. MOTL and B. DROZDZ, *ibid.* 42, 2815 (1977). ● (304) M. KAOUADJI et al., *J. Nat. Prod.* 49, 872 (1986); *Plantes Méd. Phytothérapie* 17, 147 (1983); M. PUECHBARONNAT et al., *Planta Medica* 50, 105 (1984). ● (305) M. KOBAYASHI and H. MITSUHASHI, *Chem. Pharm. Bull.* 35, 4789 (1987). ● (306) B. C. VAN WAGENEN et al., *Tetrahedron* 42, 1117 (1986); *J. Nat. Prod.* 51, 136 (1988). ● (307) W. STECK, *Phytochemistry* 12, 2283 (1973). ● (308) A. G. GONZALEZ et al., *An. Quim. (Madrid)* 70, 1028 (1974). ● (309) Eid., *Rev. Latinoamer. Quim.* 7, 37 (1976). ● (310) D. BARRON et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 17, 107 (1983); *J. Nat. Prod.* 47, 737 (1984); *Z. Naturforsch.* 39c, 167 (1984). ● (311) M. KAOUADJI and CORINNE POUGET, *J. Nat. Prod.* 49, 184 (1986). ● (312) K.-H. KUBECZKA und ISOLDE ULLMANN, *Phytochemistry* 20, 828 (1981). ● (313) T. M. SWAGER und J. H. CARDELLINA II, *Phytochemistry* 24, 805 (1985). ● (314) W. CISOWSKI, *Herba Polon.* 31, 13 (1985). ● (314a) M. KOZAWA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 31, 2712 (1983). ● (315) F. F. VINCIERI et al., *Planta Medica* 29, 101 (1976); 51, 107 (1985); *Chem. Ber.* 114, 468 (1981). ● (316) H. LAUBIE et G. TEMPÈRE, *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux* 117, 122 (1978). ● (317) M. TAKAHASHI and T. SATO, *C. A.* 93, 110 634 (1980); T. SATO et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 97, 698 (1977). ● (318) T. SATO et al., *ibid.* 92, 1295 (1972). ● (319) T. KURIHARA and M. KIKUCHI, *ibid.* 99, 1116 (1979): Viele weitere ÖlkompONENTEN identifiziert. ● (320) J. R. KERN and J. H. CARDELLINA II, *J. Nat. Prod.* 45, 774 (1982): Medizinale Pflanze der Indianer der USA. ● (321–330): Nicht verwendet. ● (331) C. JOHNSON et al., *Xanthotoxin: A phytoalexin of Pastinaca sativa roots*, *Phytochemistry* 12, 2961–2962 (1973): Starke Gehaltssteigerung nach Infektion. ● (332) G. W. IVIE et al., *Natural toxicants in human food: Psoralens in raw and cooked parsnip roots*, *Science* 213, 909–910 (1981). ● (333) ELISABETH STAHL, *Untersuchungen über das ätherische Öl von Pastinaca sativa L. (Apiaceae)*, Diss. (Biol.), Univ. Hamburg 1975, 95 S.; vgl. auch K.-H. KUBECZKA und ELISABETH STAHL, *Planta Medica* 27, 235 (1975); 31, 173 (1977); 37, 49 (1979). ● (334) S. K. CHAUDHARY et al., *Planta Medica* 52, 462 (1986). ● (335) T. KATO et al., *Phytochemistry* 17, 158 (1978). ● (336) S. NITZ et al., *Phytochemistry* 28, 3051 (1989): Mentatrien und Oxide und Peroxide desselben. ● (337) M. BALOGH et al., *Herba Hungarica* 17, Nr. 3, 39 (1978). ● (338) T. ASAHARA et al., *Planta Medica* 50, 488 (1984). ● (339) S. G. AGARWAL et al., *Indian J. Chem.* 13, 1103 (1975). ● (340) N. SHIGEMATSU et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 102, 392 (1982). ● (341) K.-H. KUBECZKA et al., *Z. Naturforsch.* 44c, 183 (1989). ● (342) F. BOHLMANN und M. GRENZ, *Chem. Ber.* 109, 788 (1976). ● (343) A. G. BALUTSKAYA, *Khim. Prirod. Soedin.* 1974, 671. ● (344) S. A. KHALED et al., *Phytochemistry* 14, 1461 (1975). ● (345) J. REISCH et al., *Phytochemistry* 14, 1137 (1975). ● (346) E. VARGA et al., *Herba Hungarica* 15, Nr. 3, 17 (1976); *Fitoterapia* 50, 259 (1979); V. ERZSÉBÉT et al., *Herba*

- Hungarica 17, Nr. 1, 91 (1978). ● (347) H. VUORELA et al., *Planta Medica* 54, 538 (1988); 55, 181 (1989); *J. Planar Chromatography* 1, 123 (1988). ● (348) G. SCHMAUS et al., *Planta Medica* 55, 482 (1989): Frucht mit viel Limonen; Stengel mit viel  $\alpha$ -Pinen, Myrcen und  $\gamma$ -Terpinen; Blatt mit viel Ocimen, Myrcen, Germacren-D und  $\alpha$ -Farnesen; Wurzel mit 25 % Limonen und 37 % Sesquilavandulol. ● (349) T. OKUYAMA and S. SHIBATA, *Planta Medica* 42, 89 (1981). ● (350) W. CISOWSKI, *Roczniki Chem.* 48, 1417 (1974). ● (350a) D. GANTIMUR et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1986, 36, 108, 109. ● (351) L. G. AVRAMENKO et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1973, 18. ● (352) A. M. EL-MOGHAZI et al., *Herba Polon.* 27, 13 (1981). ● (353) R. KÄMPF und E. STEINEGGER, *Pharm. Acta Helv.* 49, 87 (1974). ● (354) R. TABACCHI et al., *Helv. Chim. Acta* 57, 849 (1974). ● (355) K.-H. KUBECZKA et al., *Z. Naturforsch.* 31b, 283 (1976); *Studies on the biosynthesis of pseudoisoeugenol*, R. MARTIN et al., *ibid.* 43c, 328–336 (1988). ● (356) H. SHUKLA and S. C. TRIPATHI, *Agric. Biol. Chem.* 51, 1991 (1987). ● (357) J. SAUKEL, *Neuere Ergebnisse zur anatomischen Unterscheidung von Radix Pimpinellae und ihren wichtigsten Verfälschungen*, *Sci. Pharm. (Wien)* 53, 62–64 (1985): Verfälschungen sind *Heraclium spondylium* und *Pastinaca sativa*. ● (358) E. STAHL und D. HERTING, *Phytochemistry* 15, 999 (1976): Bisabolangelon und Pseudoisoeugenolepoxidester in Wurzeln und Früchten von *Pimpinella major* und *saxifraga*. ● (359) IRENE BOHN et al., *Planta Medica* 55, 489 (1989): Wurzelöl wild gesammelter *P. saxifraga* mit Pregeijeren, Geijeren, 20–37 % *trans*-Epoxy-pseudoisoeugenolniglat u. a. ● (360) W. CISOWSKI, *Acta Polon. Pharm.* 43, 493 (1986): Aus Kraut von *P. saxifraga* Rutin, Isoquercitrin und K-3-rutinosid isoliert und im Kraut von *P. magna* Isoquercitrin nachgewiesen. ● (361) C. B. BHATIA et al., *J. Indian Chem. Soc.* 55, 198 (1978): Ammirin, Oxypeucedanin. ● (362) R. IVANOVIĆ et al., *Planta Medica* 48, 60 (1983): ca. 50 % Caryophyllen, 35 % Dillapiol und 10 % Nothoapiol. ● (363) K.-H. KUBECZKA and I. ULLMANN, *Biochem. Syst. Ecol.* 8, 39 (1980). ● (364) K.-H. KUBECZKA et al., *Z. Naturforsch.* 44c, 177 (1989). ● (365) D. ASHKENAZY et al., *Biochem. Syst. Ecol.* 15, 453 (1987). ● (366) D. ASHKENAZY et al., *Furocoumarins in shoots of Pituranthos triradiatus as protectants against grazing by hydrax (Procaviidea: Procavia capensis syriaca)*, *J. Chem. Ecol.* 11, 231–239 (1985). ● (367) K. E. SCHULTE und BARBARA PÖTTER, *Arch. Pharm.* 310, 945 (1977). ● (368) U. MAHMOOD et al., *Phytochemistry* 22, 774 (1983). ● (369) J. JAKUPOVIC and F. EID, *Phytochemistry* 26, 2427 (1987). ● (370) L. STJEPANOVIĆ et al., *Acta Pharm. Jugoslav.* 23, 231 (1973). ● (371) M. B. BOHANNON and R. KLEIMAN, *Lipids* 12, 321 (1977). ● (372) S. K. KOUL et al., *Phytochemistry* 18, 1762 (1979). ● (373) N. SHIMIZU et al., *Chem. Pharm. Bull.* 37, 1329, 3054 (1989): In Seitenketten Arab und Gal und z. T. auch Rham. ● (374) VASU DEV et al., *J. Nat. Prod.* 47, 904 (1984). ● (375) K. RAJENDRAN et al., *Indian J. Chem.* 16B, 4 (1978). ● (376) G. AURNHAMMER et al., *Chem. Ber.* 105, 3511 (1972). ● (377) F. BOHLMANN et al., *Chem. Ber.* 108, 2818 (1975). ● (378) LAURA COASSINI-LOKAR, GABRIELLA CORSI et al., *Taxonomical studies on Seseli elatum and allied species*. I. *Systematic implications of some morpho-anatomical characters*, *Studia Geobotanica* 6, 131–143 (1986); II. *Essential oil variation among three populations*, *Webbia* 40, 279–288 (1986); III. *Photoactive furocoumarins in two populations of S. elatum*, *Phytochemistry* 27, 1073 (1988): *S. elatum* subsp. *austriacum*, *elatum* und *gonanii*. ● (378a) S. K. PAKNIKAR et al., *Experientia* 34, 553 (1978). ● (379) J. LEMMICH and M. SHABANA, *Phytochemistry* 23, 863 (1984). ● (380) J. LEMMICH and S. HAVELUND, *Phytochemistry* 17, 139 (1978). ● (381) L. I. DUKHOVLINOVA et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1975, 99. ● (382) A. A. SAVINA and M. E. PERELSON, *Khim. Prirod. Soedin.* 1973, 286. ● (383) S. K. BANERJEE et al., *Phytochemistry* 19, 281 (1980). ● (384) *Eid.*, *ibid.* 26, 1817 (1987). ● (385) A. G. GONZALEZ et al., *ibid.* 18, 1021 (1979). ● (386) P. CECHERELLI et al., *J. Nat. Prod.* 52, 888 (1989). ● (387) T. BODALSKI and Z. BURZANSKA, *Polon. J. Pharmacol. Pharm.* 25, 403 (1973). ● (388) C. G. CASINOVJ et al., *Coll. Czechoslov. Chem. Commun.* 48, 2411 (1983). ● (389) K. PANDITA et al., *Indian J. Chem.* 23B, 956 (1984). ● (390) Z. R. DZHAFAROV et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1988, 754. ● (391) AYHAN ULUBELEN and H. ABDOLMALEKY, *J. Nat. Prod.* 45, 507 (1982). ● (392) N. GÖREN and AYHAN ULUBELEN, *Phytochemistry* 26, 2633 (1987): Furodien, Germacranolide, Eudesmanolide und Eremophilanolide aus Blatt und Früchten. ● (393) AYHAN ULUBELEN et al., *Phytochemistry* 23, 1793 (1984); 24, 1305 (1985): Furanogermacranolide und C<sub>15</sub>-Lactone, worunter Glechomanolidderivate und Smyrnicordiolid. ● (394) AYHAN ULUBELEN and H. ABDOLMALEKY, *Phytochemistry* 21, 2128 (1982): Istanbul

lin-D und -E aus Kraut. ● (395) AYHAN ULUBELEN et al., J. Nat. Prod. 48, 1006 (1985); 49, 1104 (1986): C<sub>15</sub>-Lactone, worunter Smyrnicordiolid, und (nur bei *S. galaticum*, nicht bei *S. cordifolium*, beobachtet) 5-Methoxysafrol und Crocaton. ● (396) F. BOHLMANN und CHRISTA ZDERO, Chem. Ber. 106, 3614 (1973): Acetat eines C<sub>18</sub>-Dien-diiin-triols, Glechomafuran, Furoeremophilon und andere Sesquiterpene aus Wurzeln; AYHAN ULUBELEN et al., J. Nat. Prod. 46, 490 (1983); Phytochemistry 24, 1105 (1985): Viel Glechomafuran aus Früchten + vier weitere Sesquiterpenoide. ● (397) N. GÖREN and AYHAN ULUBELEN, Phytochemistry 26, 2585 (1987): Sesquiterpenoide, worunter Istanbulin-A, aus Wurzeln und Früchten. ● (398) Eid., ibid. 23, 2281 (1984); 24, 3051 (1985): Sesquiterpenoide aus Wurzeln und Früchten, worunter die Secoderivate Smyrnicordiolid und 8,9-Epoxy-8,9-seco-glechomanolid. ● (399) S. M. KUPCHAN et al., J. Amer. Chem. Soc. 95, 1335 (1973). ● (400) M. TAAFROUT et al., Tetrahedron Letters 24, 197, 2983, 3237 (1983); 25, 4127 (1984); 27, 1781 (1986): Steganol-Derivate, worunter Araliangin, und Prestegane-A und -B. ● (400a) R. P. HICKS and T. A. SNEDEN, Tetrahedron Letters 24, 2987 (1983): Neoisostegan aus Wurzel- und Stammrinde von Pflanzen von Ethiopia. ● (401) J. P. ROBIN et al., Tetrahedron Letters 21, 2709 (1980); 27, 2871 (1986); E. R. LARSON and R. A. RAPHAËL, J. C. S. Perkin I 1982, 521. ● (402) C. DELAUDE et R. HULS, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège 43, 681 (1974). ● (403) ULLA RASMUSSEN et al., Phytochemical and pharmacological investigations of the genus *Thapsia*, Planta Medica 33, 301–302 (1978): *Thapsia garganica*, *transtagana* und *villosa*; vgl. auch ead., ibid. 45, 157 (1982). ● (404) Ead. et al., Phytochemistry of the genus *Thapsia*, Planta Medica 43, 336–341 (1981): *T. garganica*, *maxima*, *transtagana* und *villosa* (mit verschiedenen Chemodemen) und *Ronya polygama* (= *Thapsia polygama*); Thapsigargin, Thapsitranstagnin, Thapsivillosine, Trilobolid, 6-Methoxy-7-geranyloxycumarin und Scopoletin. ● (405) J. DE PASCUAL TERESA et al., Phytochemistry 24, 1773, 1779 (1985): *Th. villosa* aus der Gegend von Salamanca (= Helmantica); Helmanticin, Crocaton, Guaianolide Falcarindiol und Tovarol und Shiromodiester aus Wurzeln von var. *villosa*; nur Tovarol-8-ester aus Wurzeln von var. *minor*. ● (406) S. B. CHRISTENSEN et al., Thapsigargin und thapsigargin, two bistamine liberating sesquiterpene lactones from *Thapsia garganica*, J. Org. Chem. 47, 649–652 (1982). ● (407) J. MÉNDEZ and J. RUBIDO, Planta Medica 38, 177 (1980): Sechs Cumarine aus Früchten von *Th. villosa*; Benzoe- und Zimtsäurederivate nachgewiesen. ● (408) J. DE PASCUAL TERESA et al., Phytochemistry 24, 2071 (1985): Aus Wurzeln neue Helmanticin-Derivate und Guaianolide Thapsitranstagnin und Thapsivillosine-C und -K. ● (409) ELSE LEMMICH et al., Phytochemistry 23, 809 (1984); ULLA WAGNER-SMITT et al., ibid. 29, 873 (1990): Ester mit Thapsan-Skelett aus nicht-hautirritierenden Wurzeln aus Portugal. ● (410) J. DE PASCUAL TERESA et al., Chemistry Letters 1985, 865; Phytochemistry 25, 703, 1167, 1171 (1986): Neue Ester der Germacran(Shiromodiol, Tovarol)- und Thapsan-Klassen von Sesquiterpenen. ● (411) A. G. GONZALEZ et al., Biochem. Syst. Ecol. 16, 641 (1988). ● (412) H. ITOKAWA et al., Chemistry Letters 1983, 1581; Chem. Pharm. Bull. 31, 1743 (1983); 33, 2204 (1985). ● (413) S. K. GARG et al., Phytochemistry 19, 2215 (1980). ● (414) J. S. QADRY, Planta Medica 30, 337 (1976); vgl. auch QADRY-ATAL (1967), Bd. VI, 558. ● (415) B. R. SHARMA and P. SHARMA, Indian J. Chem. 19B, 85 (1980). ● (416) R. BOS et al., Planta Medica 55, 212 (1989). ● (417) N. SH. KATTAEV and G. K. NIKONOV, C. A. 78, 108 213 (1973). ● (418) M. G. PIMENOV and O. V. POGORELEVA, Rast. Resur. 10, 215 (1974): *Ammi* und *Visnaga* haben deutlich verschieden gebaute Früchte. ● (419) G. G. FRANCHI et al., Intern. J. Crude Drug Res. 25, 137 (1987). ● (420) W. STECK and L. R. WETTER, Phytochemistry 13, 1925 (1974).

#### Nachtrag (August 1990)

Übersichtsberichte über Sesquiterpene und Sesquiterpenlactone (1). Bei Rutaceen (*Dictamnus albus*, *Evodia daniellii*, *Orixa japonica*, *Phellodendron chinense*, *Ruta graveolens*) und Umbelliferen (*Heracleum lanatum* und *mantegazzianum*, *Pencedanum officinale*) ist ein Teil (0,2–56%) der totalen phototoxischen Blattcumarine Bergap-

ten, Psoralen und Xanthotoxin in Form von epicuticularen Ablagerungen vorhanden (2). Auf der Suche nach natürlichen Süß-Stoffen wurden auch frische Wurzeln von *Osmorhiza longistylis* und frische Blätter von *Foeniculum vulgare* und *Myrrhis odorata* als süß schmeckend befunden; süße Verbindung ist bei allen *trans*-Anethol, das in ihren etherischen Ölen (0,2–0,6%) Hauptkomponente (61–95%) ist; *trans*-Anethol schmeckt in den geprüften Konzentrationen (750 ppm Anethol = 10 000 ppm Sucrose) etwa 13 mal süßer als Sucrose (3). Bei der Prüfung auf Cyanogenese gab eines von zwei getesteten Blattmustern von *Hydrocotyle bonariensis* einen positiven GUIGNARD-Test (4). Der im Haupttext (S. 670) besprochene *Diplopanax stachyanthus* (bisher allgemein zu den Araliaceae gerechnet) konnte neulich aufgrund der Fruchtmerkmale der fossilen Gattung *Mastixicarpum* (*Cornaceae-Mastixioidae*) zugerechnet werden; es handelt sich demnach um ein Relikttaxon, das fossil seit langem bekannt war (5); mit dieser Neuklassifikation von *Diplopanax* stimmen die bekannt gewordenen chemischen Merkmale bestens überein.

*Anethum* – Genaue Analyse von indischem Dillöl (*A. sowa*) zeitigte das neue Phenylpropanoid Dillfuran,  $C_{11}H_{12}O_4$ ; ferner u. a. nachgewiesen: Spur Eugenol, 1% Myristicin, 27% Dillapiol, 55% Carvon und 7% Dihydrocarvon (6).

*Bupleurum* – Blatt von *B. salicifolium* (coll.: Barranco de Guayadeque, Gran Canaria) lieferte noch Betulin, die bekannten Lignane Methylpluviatolid, Dimethylmatairesinol und die neuen Lignane Guayadequiol, Guayadequiolacetat und Guayadequien (7); Früchte lieferten die neuen Lignane Bupleurol und Guayarol (21). Malonylsaikosaponin-a und -d aus Wurzeln von *B. falcatum* (18).

*Cachrys* – Umbelliferose aus Früchten von *C. ferulacea* als Peracetat isoliert (8).

*Carum* – Aus Früchten und unterirdischen Teilen von *C. apuanum* Scopoletin isoliert; in Blatt und Stengel Cumarine nicht nachweisbar (9).

*Daucus* – Rüben (cv. Orlando Gold) enthalten bei normalen Verhältnissen 8 Polyacetylene; bei Trockenheit und bei Nässe sinkt der Polyacetylengehalt; Wasserstreß bedingt aber Bildung von drei Acetylenen, welche bei Normalverhältnissen und bei Trockenheit nicht nachweisbar waren (10).

*Ferula* – Weiterbearbeitung des aus der Gegend von Istanbul stammenden Materials von *F. communis* lieferte aus der polaren Fraktion den drimanoiden Umbelliferonether Samarcandin, zwei Crocatonderivate, i.e. 2-Epihelmantacin und 1-Hydroxy(3'-methoxy-4',5'-methylenedioxy)phenylpropan, und Spuren der tricyclischen in 3-Stellung isoprenylierten Cumarin-Derivate Fercoprenol,  $C_{24}H_{30}O_5$  (Farnesylrest) und Fercoprolon,  $C_{18}H_{18}O_5$  (Norgeranylrest), sowie von zwei in 3-Stellung farnesylierten 2-Hydroxychromonderivaten, Ferchromon,  $C_{24}H_{30}O_4$ , und Ferchromonol,  $C_{24}H_{30}O_5$  (11). Aus Wurzeln von *F. sinaica* wurden noch die drimanoiden Umbelliferonether Isosamarcandinangelat, Col(l)adonin und Feselol und mehrere daucanoide Sesquiterpenalkoholester, worunter 14-Hydroxyvaginatin, Ferutiol und Isolancerotriol (12) isoliert. *Ferula uganica* lieferte Ugaferin, einen Ester von Gallussäuretrimethylether mit 4,5-Epoxy-6,8-dihydroxyeudesm-1(10)-en (13).

*Heracleum* – In den Früchten von *H. sphondylium* subsp. *sphondylium* sind Ester (Octylacetat, Decylacetat) und Furocumarine in den Vittae (keine Verbindung mit dem Rest der Pflanze) und die Mono- und Sesquiterpene (etherische Öle) in den die

Gefäßbündel in den Rippen begleitenden Exkretgängen (haben Verbindung mit Exkretgängen von Stielen und Stengeln) lokalisiert; gleichzeitig Analysen der etherischen Öle von Blatt, Stengel und Petalen (14).

*Peucedanum* – *P. praeruptorum* liefert die chinesische Wurzeldroge „Bai-Hua Qian-Hu“ (15, 16); aus dieser Droge wurden noch mehrere Cumaringlykoside, z. B. Skimmin, Apiosylskimmin, Apterin, Nodakenin, Decurosid-IV, Rutarin und Isorutarin, sowie das bisdesmosidische Saponin Hederagenin-3 $\alpha$ -arabinosid-28-gentiobiosid isoliert (15). Wurzeln von *P. decursivum* („Zi-Hua Qian-Hu“ [16]) dürften reichlich lineare Furocumarine (z. B. Imperatorin und Isoimperatorin) enthalten, da diese Droge gleich „Tang-Bai-Zhi“ die Wirkung von Tumorpromotoren vom Typus des 12-Decanoylphorbol-13-acetates stark hemmt; Wirkstoffe sind lineare Furocumarine, speziell Imperatorin und Isoimperatorin; sie wurden aus der Wurzel droge „Tang-Bai-Zhi“, die von *Angelica daburica* var. *pai-chi* stammt, isoliert (16); starke Hemmwirkung gegen Tumorpromotoren zeigten auch Extrakte aus Wurzeln von *Angelica keiskei*; die übrigen geprüften Umbelliferendrogen und -pflanzen waren in dieser Beziehung schwächer oder überhaupt nicht wirksam (16): „Bai-Hua Qian-Hu“ (vide oben; schwächer), „Du-Huo“ (Wurzel droge von *Angelica pubescens*; unwirksam), „Qiang-Huo“ (Wurzel droge von *Angelica silvestris*; unwirksam), „Chuan-Xiong“ (Wurzel droge von *Cnidium officinale*; unwirksam), „Chai-Hu“ (Wurzel droge von *Bupleurum falcatum*; schwach), „Dang-Cui“ (Wurzel droge von *Angelica acutiloba*; gut wirksam), „Fang-Feng“ (Wurzel droge von *Saposhnikovia divaricata*; schwach), „Bang-Fang-Feng“ (Wurzel droge von *Glebnia littoralis*; schwach), *A. keiskei* („Ashita-ba“; Wurzel stark, Stengel und Blätter schwächer wirksam; aus aktiven Wurzelfractionen Psoralen, Bergapten und Xanthotoxin isoliert; von diesen Furocumarinen ist Xanthotoxin am wirksamsten [etwa  $\frac{1}{4}$  der Wirksamkeit von Imperatorin-Isoimperatorin]), *Angelica edulis* („Ama-nyuu“; Wurzeln, Stengel und Früchte gut, Blätter schwächer wirksam) und *Cicuta virosa* („Du-Qin“; von ganzen Pflanzen nur Hexanextrakt schwach wirksam).

*Visnaga* – Hydrolysierte Fruchtextrakte von *V. daucoides* (= *Ammi visnaga*) enthielten neben Khellin und verwandten Chromonen auch Isorhamnetin und Rhamnazin (17).

Zwei interessante Arbeiten betreffen Diterpene. Die Struktur des merkwürdigen Magidardiendiols aus *Magydaris panacifolia* wurde durch Synthese bewiesen (19). Aus überirdischen Teilen von *Mulinum crassifolium* von Chile (*Hydrocotyloideae*) wurden die zwei neuen Diterpene, Mulinin- und Isomulininsäure, C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>, isoliert; die Ausbeuten betragen etwa 0,04 und 0,012%; sie besitzen das neue Mulinan-Skelett, welches von Labdanderivaten ableitbar ist (20).

#### Literatur

- (1) B. M. FRAGA, J. C. S. Nat. Prod. Reports 2, 147–161 (1985); 3, 273–296 (1986); 4, 473–498 (1987); 5, 497–521 (1988); 7, 81–84 (1990). ● (2) ALICJA M. ZOBEL and S. A. BROWN, *Dermatitis-inducing furanocoumarins on leaf surfaces of eight species of rutaceous and umbelliferous plants*, J. Chem. Ecol. 16, 693–700 (1990). ● (3) R. A. HUSSEIN et al., *Sweetening agents*:



*Phenylpropanoid constituents of seven sweet-tasting plants*, Econ. Bot. 44, 174–182 (1990). ● (4) A. KAPLAN et al., l. c. Bd. VII, 369; GIBBS 1974, l. c. Bd. VII, 199, testete 17 Umbelliferen mit negativem Ergebnis auf Cyanogenese. ● (5) R. H. EYDE and XINANG QIUYUN, *Fossil mastixoid (Cornaceae) alive in eastern Asia*, Amer. J. Bot. 77, 689–692 (1990). ● (6) A. AHMAD et al., *Phytochemistry* 29, 2035 (1990). ● (7) A. G. GONZÁLEZ et al., *Phytochemistry* 29, 1981 (1990). ● (8) LUISA PISTELLI et al., *Planta Medica* 56, 230 (1990). ● (9) G. INNOCENTI et al., *Fitoterapia* 61, 190 (1990). ● (10) E. D. LUND and J. M. WHITE, *Polyacetylenes in normal and water-stressed 'Orlando Gold' carrots (Daucus carota)*, J. Sci. Food Agric. 51, 507–516 (1990). ● (11) M. MISKI and J. JAKUPOVIC, *Phytochemistry* 29, 1995 (1990). ● (12) A. A. AHMED et al., *J. Nat. Prod.* 53, 483 (1990). ● (13) M. K. MAKHMUDOV et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1990, 198. ● (14) C. BICCHI et al., *Phytochemistry* 29, 1883 (1990). ● (15) M. TAKATA et al., *Planta Medica* 56, 133 (1990). ● (16) T. OKUYAMA et al., *Inhibition of tumor-promotor-enhanced phospholipid metabolism by umbelliferous materials*, Chem. Pharm. Bull. 38, 1084–1086 (1990). ● (17) E. A. ABOU-MUSTAFA et al., *Planta Medica* 56, 134 (1990). ● (18) N. EBATA et al., *Chem. Pharm. Bull.* 38, 1432 (1990). ● (19) H. NAGANO et al., *J. C. S. Perkin I* 1990, 2153. ● (20) L. A. LOYOLA et al., *Tetrahedron* 46, 5413 (1990). ● (21) A. G. GONZÁLEZ et al., *J. Chem. Res., Synop.* 1990, 220–221.

## Urticaceae (Bd. VI, S. 629–637, 792)

Für die Systematik der Familie liefern Blattstück-Spodogramme wertvolle Merkmale; sie stellen Form und Verteilung der Cystolithen, Calciumoxalatkristalle und Haare (soweit verkieselt und [oder] verkalkt) schön dar; viele Arten aus 48 Gattungen aus allen 5 Unterfamilien untersucht; art- und genuscharakteristische Muster nachgewiesen (1).

### Chemische Merkmale

Noch stets ungenügend bekannt.

*Flavonoide Verbindungen und verwandte Polyphenole* — Da *Moraceae* und *Urticaceae* nicht scharf getrennt sind, und die *Cecropioideae (Cecropiaceae)* je nach Autor zu den Moraceen oder zu den Urticaceen gerechnet werden (vgl. sub *Moraceae*, S. 72), sind hier Ergebnisse einer Polyphenolarbeit von GIANNASI (2) nachzutragen. In Blatt-hydrolysaten wurde nach Flavonoiden und Bausteinen hydrolysierbarer Gerbstoffe (G, E) gesucht. Die Ergebnisse werden in Tabelle 210 wiedergegeben.

Nach BATE-SMITH (3) enthalten Blätter von *Pilea cadierei* mit MeOH nicht extrahierbare PA; Mineralsäurebehandlung lieferte D und wenig Cy.

Die spärlich vorliegenden weiteren Arbeiten sollen nach Tribus geordnet besprochen werden.

*Urticeae (= Urereae)* — *Girardinia diversifolia* liefert in Nepal Fasern (4). ● *Laportea moroides*, eine Art der Regenwälder Nordostaustraliens, verursacht sehr schmerzliche Hautlaesionen; eine der schmerzzerregenden Komponenten wurde aus Blättern isoliert und als bicyclisches Octapeptid charakterisiert; die Verbindung wurde Moroidin genannt (5). ● Verschiedene Arten aus der Gattung *Urtica* werden in Form von Zubereitungen aus den Drogen URTICAE RADIX, HERBA und FRUCTUS

dietätisch und therapeutisch genutzt; zur Drogengewinnung werden je nach Droge und Herkunftsland *U. dioica*, *U. kiovensis* (Balkan) und *U. urens* (nur für Krautdroge) geerntet; am meisten werden gegenwärtig aus URTICAE RADIX hergestellte Präparate therapeutisch verwendet (6, 7). In Zusammenhang mit der Bedeutung der Brennnesseln als Arzneipflanzen wurden in jüngster Zeit vor allem Wurzeldroge und Wurzelextrakte untersucht (und allgemein *U. dioica* zugeschrieben); URTICAE RADIX enthält reichlich Phytosterine (Sitosterin, 7 $\beta$ -Hydroxysitosterin, 24-Ethylcholestan-3,6-diol) und Glucoside und 6'-Palmitoylglucoside derselben (8, 9); außerdem enthält die Droge 0,002–0,01 % Scopoletin (8, 10) und Homovanillylalkohol, Neoolivil und Mono- und Diacetylneoolivil und Glucoside derselben (8); Scopoletin kommt auch in Stengeln und Blättern von selbst kultivierten *U. dioica* und *urens*, sowie in den Wurzeln der letzteren vor (8). In Spuren kommen in Extrakten aus der Droge 18 weitere Phenole, worunter C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub>-, C<sub>6</sub>-C<sub>2</sub>- und C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-Körper, und eine Reihe von Lignan- und Neolignan- vor; Neoolivil und (+)-Isolariciresinol wurden isoliert; die andern Körper wurden mit modernsten analytischen Methoden nachgewiesen und identifiziert (11). Auch pharmakologisch aktive Makromoleküle wurden aus Wasserextrakten von URTICAE RADIX erhalten: Ein Schleimgemisch mit zwei neutralen und zwei sauren Komponenten und ein Lectin, das sogenannte *Urtica dioica*-Agglutinin (UDA) (12). Das UDA, das nur in unterirdischen Teilen vorkommt, und in ihnen peripher lokalisiert ist, bindet sich an Chitin und besitzt eine ausgesprochene fungistatische Aktivität gegen Pilze mit Chitin in den Zellwänden (7 Arten geprüft; UDA ist inaktiv gegen *Phytophthora erythroseptica* ohne Chitin); UDA verstärkt die Wirkung pflanzlicher Chitinase (aus *Nicotiana tabacum* gewonnen); es wird angenommen, daß das System Chitinase + Lectin vom Typus des UDA eine wichtige Infektionsschranke darstellt; für frische Rhizome wurde eine UDA-Konzentration von 500–3000 ppm ermittelt (13). Der Mechanismus der „Nesselstiche“ wurde mit *U. dioica* eingehend untersucht (14). Aus frischen Blütenständen von *U. dioica* wurden K-, IRh- und Q-3-glucoside und -rutinoside (15), und aus getrockneten Infloreszenzen zusätzlich IRh-3-neohesperidosid (16), isoliert. Nesselblätter dienen auch als Gemüse (17); sie enthalten einen proteinhaltigen sauren Schleim, der hauptsächlich aus einem neutralen eiweißhaltigen Arabinogalaktan (= Zellwandglykoprotein), das einem für *Cannabis sativa* beschriebenen Glykoprotein ähnlich ist, und aus einer sauren Komponente mit Galakturonsäure, Rhamnose und Galaktose als Hauptbausteinen, besteht (18). Blätter und Stengel von *U. pilulifera* sind bufoteninhaltig (19), und die Früchte enthalten viel Schleim (20).

*Boehmerieae* — *Boehmeria nivea* liefert die Ramie-Faser (21). Cryptopleurin wurde auch aus *B. caudata* erhalten (22). *B. cylindrica* enthält Cryptopleurin, 3,4-Dimethoxy-(2'-piperidyl)acetophenon (= O-Methylpleurospermin) und eine dritte Base; für Cryptopleurin wurden zytotoxische und antivirale Wirkungen nachgewiesen (23). Rinde von *B. excelsa* lieferte Ursol- und Betulinsäure, sowie zwei Hopanderivate, Boehmerol und Boehmeron (24). Aus Wurzeln von *B. frutescens* wurden Ursol- und Pomolsäure, Fettsäuren, PS, Wachse und wenig Emodin isoliert; gleiche Bestandteile mit Hilfe von TLC bei *B. longispica*, *nivea*, *sieboldiana* und *tricu-*

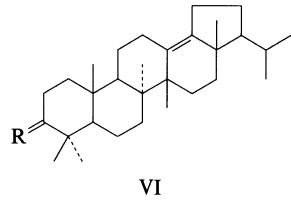
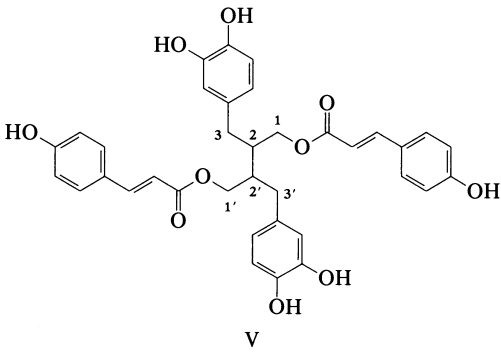
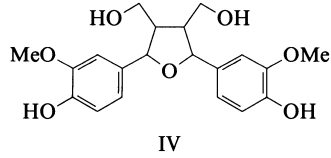
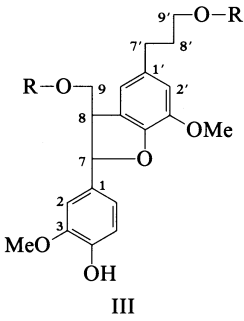
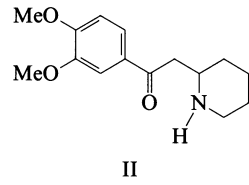
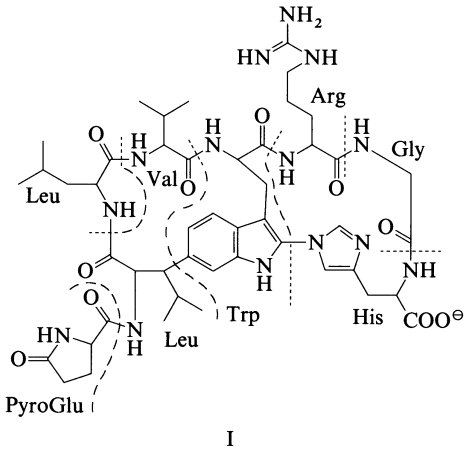


Tabelle 210. Flavonoidmuster der Blätter einiger *Urticales* (a) [2]

Taxon	Flavonole (b)	Flavone (c)	C-Glyko- flavone (d)	Dihydro-Q (e)
MORACEAE s. str.				
<i>Broussonetia papyrifera</i>	—	+	+	—
<i>Cudrania tricuspidata</i>	—	—	+	+
<i>Dorstenia foetida</i>	—	+	+	—
<i>Fatoua villosa</i>	+	—	—	—
<i>Ficus</i> : 12 Species	+ und 0	—	+ und 0	—
<i>F. gemina</i> Ruiz ex Miq.	—	+	+	—
<i>Helicostylis elegans</i>	+	—	+	—
<i>H. scabra</i>	—	—	+	—
<i>Morus alba</i>	+	+	—	—
<i>M. rubra</i>	+	—	—	+
CECROPIACEAE				
<i>Cecropia peltata</i>	—	—	+	—
<i>Pourouma palmata</i>	—	—	+	—
<i>P. phaeotricha</i>	+	—	—	—
URTICACEAE				
<i>Boehmeria cylindrica</i>	+	—	—	—
<i>Laportea canadensis</i>	+	+	—	—
<i>Urtica dioica</i> (2 var.)	+	—	—	—

- a) Gallus- und Ellagsäure und Lu-4'-methylether (Diosmetin) waren in keinem Falle nachweisbar.  
b) Q und K; bei *Laportea canadensis* auch M.  
c) Ap, Lu; bei *Ficus gemina* auch Tricin.  
d) Als Gruppe identifiziert; auf Ap und Lu basiert.  
e) „Taxifolin“.

Abb. 527. Einige Inhaltstoffe der *Urticaceae*

I = Moroidin,  $C_{47}H_{66}O_{10}N_{14}$ , ein bicyclisches Octapeptid (ist einer der beim Nesselstich von *Laportea moroides* langdauernden, heftigen Schmerz verursachenden Bestandteile) ● II = O-Methylpleurospermin aus *Boehmeria cylindrica* ● III = Boehmenan (R = Feruloyl) aus *Boehmeria tricuspis* und Dihydro-dehydrodiconiferylalkohol (R = H),  $C_{20}H_{24}O_6$  ● IV Neoolivil,  $C_{20}H_{24}O_7$ , aus *Urtica dioica* und URTICAE RADIX ● V = Myrianthiphyllin, ein Lignan-*p*-cumarat aus *Myrianthus arboreus*,  $C_{36}H_{34}O_{16}$  (als Hexamethylether,  $C_{42}H_{46}O_{10}$ , isoliert). ● VI = Stereochemisch ungewöhnliche Hopan-Triterpene Boehmeron,  $C_{30}H_{48}O$  (R = O), und Boehmerol (R =  $\beta$ OH, H)

PyroGlu = Pyroglutaminsäure

*spis* nachgewiesen (25). Astragalin, Hyperin, Rutin und K-3-rutinosid aus Blättern von *B. holosericea* und *tricuspis* (26). Fettsäuren, PS, Ursolsäure, Phycion und Emodin aus Wurzeln von *B. platanifolia* isoliert (27). Epicatechin, ein Epicatechin-Dimer und ein Epiafzelechin-Epicatechin-Dimer, Q, Taxifolin, Avicularin und Boehmerin (Q-3-[3'-O-acetyl]- $\alpha$ -arabinofuranosid), Astragalin, Hyperin, K-3-rutinosid, Rutin, Kaffeesäure, Oleanolsäure und PS aus Wurzeln von *B. tricuspis* (26, 28), und aus ihren Blättern Astragalin, Hyperin, K-3-rutinosid, Rutin und Kaffeesäure (26) isoliert; ferner wurde aus Wurzeln 0,001 % des Neolignans Boehmenan gewonnen (29).

*Parietarieae* — Kraut von *Parietaria officinalis* enthält 3-Glucoside, 3-Rutinoside, 3-Sophoroside und 3-Neohesperidoside von K, Q und IRh und Kaffeoylapfelsäure und weitere phenolische Säuren (30). Die im Mittelmeergebiet verbreiteten *Parietaria*-Taxa (*P. officinalis*, *diffusa*, *lusitanica*) sind eine der häufigsten Ursachen von Pollen-Allergien (31).

*Cecropieae* (= *Cecropiaceae*; *Urticaceae* oder *Moraceae*) — Eine durch die Firma Schwabe gelieferte Blattdroge von *Cecropia adenopus* enthielt 0,07 % etherisches Öl mit dem Bisnorsesquiterpen Geranylaceton, den Bisnorditerpenen Farnesylaceton und Hexahydrofarnesylaceton, Limonen,  $\alpha$ -Copaen,  $\delta$ -Cadinen, Calamen, Naphthalin und Methylnaphthalin als Hauptkomponenten; ferner freie Fettsäuren, Alkane, Esterwachs, PS und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin (32). Holz von *Myrianthus arboreus* (vgl. auch *Moraceae*) lieferte 0,004 % Myrianthiphyllin (33).

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Noch stets sind die chemischen Merkmale ungenügend bekannt. Es wird nach Bd. VI, S. 637, verwiesen. Immerhin kann festgehalten werden, daß die bekannt gewordenen chemischen Merkmale der durch BERG vorgeschlagenen Klassifikation (S. 72) nicht widersprechen. Vgl. auch S. 78.

Ein Hinweis auf H. WINKLER sollte berichtet werden. Bei der Besprechung der für kleine Tiere zuweilen gefährlichen Nesselstiche von *Laportea moroides* melden LEUNG et al. (5), unter Verweisung nach WINKLER (1922), daß von der verwandten *L. cordata* von Neuguinea eine letale Interaktion mit dem Menschen bekannt sei. Bei WINKLER (34) finden sich jedoch lediglich folgende Hinweise: Bei *Laportea warburgii* H. WINKLER . . . „unter dem Verdacht einer giftigen, das Rindvieh töten- den Pflanze gesammelt“ . . . „von den Eingeborenen gefürchtet“ . . . und bei *L. cordata* . . . „die getrocknete Rinde soll, ins Essen gerührt, tödlich wirken“ . . . Es kann sich also bei *L. cordata* keineswegs um Nesselwirkungen handeln; zudem wird nicht über eigene Beobachtungen, sondern über unkontrollierte Überlieferungen berichtet.

### Literatur

(1) HILDEGARD BIGALKE, *Die Blattspodogramme der Urticaceae und ihre Verwendbarkeit für die Systematik*, Beitr. Biol. Pflanzen 21 (1) (1933), 58 S. + V Tafeln (Sonderdruck). ● (2)

- D. E. GIANNASI, *Phytochemical aspects of phylogeny of Hamamelidae*, Ann. Missouri Bot. Garden 73, 417–437 (1986). ● (3) E. C. BATE-SMITH, *Phytochemistry* 14, 1107 (1975). ● (4) S. C. SINGH and R. SHRESTHA, *Girardinia diversifolia, a non-conventional fiber resource in Nepal*, Econ. Bot. 42, 445–447 (1988). ● (5) T.-W. C. LEUNG et al., *Tetrahedron* 42, 3333 (1986). ● (6) H. SCHILCHER, *Urtica-Arten – Die Brennessel*, Z. Phytotherapie 9, 160–164 (1988): Mit 26 Literaturangaben. ● (7) P. GOETZ, *Die Behandlung der benignen Prostatyperplasie mit Brennesselwurzeln*, Z. Phytotherapie 10, 175–178 (1989). ● (8) NEERA CHAURASIA und MAX WICHTL, Deut. Apoth. Z. 126, 81, 1559 (1986). ● (9) Eid., J. Nat. Prod. 50, 881 (1987). ● (10) H. SCHILCHER und S. EFFENBERGER, Deut. Apoth. Z. 126, 79 (1986). ● (11) R. KRAUS and G. SPITTELER, *Phytochemistry* 29, 1153 (1990). ● (12) H. WAGNER et al., *Planta Medica* 55, 452 (1989). ● (13) W. F. BROEKAERT, *A chitin-binding lectin from stinging nettle rhizomes with antifungal properties*, *Science* 245, 1100–1102 (1989). ● (14) K. LEUGGENHAGER, *Neues über den Mechanismus der Nesselstiche*, Ber. Schweiz. Bot. Ges. 84, 73–80 (1974): Neue Einzelheiten über Bau der Brennhaare; Selbstversuche; mit vielen Mikrophotographien. ● (15) M. ELLNAIN-WOJTASZEK et al., *Herba Polonica* 32, 131 (1986). ● (16) NEERA CHAURASIA und M. WICHTL, *Planta Medica* 53, 432 (1987). ● (17) R. E. HUGHES et al., *The dietary potential of common nettle*, J. Sci. Food Agric. 31, 1279–1286 (1980). ● (18) S. ANDERSEN and J. K. WOLD, *Phytochemistry* 17, 1875 (1978). ● (19) I. REGULA, *Chromatographic identification of alkaloid bufotenin in the Roman nettle (Urtica pilulifera)*, *Acta Bot. Croat.* 31, 109–112 (1972). ● (20) K. ALPINAR, J. Fac. Pharm. *Istanbul* 23, 85 (1987). ● (21) S. 90–128 von J. M. DEMPSEY, l. c. Bd. VII, 68. ● (22) J. J. HOFFMANN et al., *Phytochemistry* 17, 1448 (1978). ● (23) EVA KRMPOTIC et al., *J. Pharm. Sci.* 61, 1508 (1972). ● (24) M. LUISA OYARZÚN et al., *Phytochemistry* 26, 221 (1987). ● (25) S. MATSUURA and L. T. LEE, *J. Pharm. Soc. Japan* 94, 150 (1974). ● (26) T. TAKEMOTO et al., *Phytochemistry* 14, 2534 (1975). ● (27) S. MATSUURA et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 93, 1682 (1973). ● (28) T. TAKEMOTO and T. MIYASE, *ibid.* 94, 1597 (1974); 95, 180 (1975). ● (29) T. TAKEMOTO et al., *Phytochemistry* 14, 1890 (1975). ● (30) J. BUDZIANOWSKI et al., *J. Nat. Prod.* 48, 336 (1985); *Pharm. Weekblad, Sci. Ed.* 9, 218 (1987). ● (31) A. NOFERI, *Difficoltà e limiti della iposensibilizzazione specifica nei pazienti sensibilizzati alla Parietaria officinalis*, *Folia Allergologica* 17, 256–261 (1970); vgl. auch R. P. WOODHOUSE, *Hayfever plants*, 104–106, Hafner Publ. Comp., New York 1971. ● (32) R. NEIDLEIN und E. KOCH, *Arch. Pharm.* 313, 193, 199, 498 (1980). ● (33) F. N. NGOUNOU et al., *Planta Medica* 56, 227 (1990). ● (34) H. WINKLER, *Die Urticaceen Papuasians*, *Bot. Jahrb. (A. Engler)* 57, 501–509 (1922): *Laportea*.

#### Nachtrag (August 1990)

V. PLOUVIER (Compt. Rend. 287D, 567–570 [1978]) suchte in 10 Arten aus 9 Gattungen vergeblich nach Diosmin (vgl. Bd. VI, 632); alle hatten niedrige Blattflavonoidgehalte; *Elatostema latifolia* lieferte Luteolosid (Lu-7-gluc). In der gleichen Arbeit suchte der Autor in weiteren Familien nach Flavonderivaten:

*Campanulaceae*: Luteolosid aus Blättern von *Codonopsis ovata* und Diosmin aus Blättern von *Specularia falcata* (= *Legousia falcata*).

*Caryophyllaceae*: Schaftosid kommt auch bei *Silene conica*, *nutans* und *saxifraga* vor, ist im übrigen aber in der Familie selten. Ferner wurde gezeigt, daß das für einige Silenoideen-Gattungen charakteristische Maltoglucosid Dianthosid auch in Blättern von *Cercidiphyllum japonicum* (0,7%; *Cercidiphyllaceae*) vorkommt.

*Dipsacaceae*: Swertiajaponin (= Leucanthosid) aus Blättern von *Cephalaria corniculata* (= *C. uralensis*) und Luteolosid aus Blüten von *Pterocephalus parnassii* (= *Scabiosa pterocephala*).

*Rhamnaceae*: Neue Angaben zum „Catharticosid“ aus dem Saft reifer Früchte von *Rhamnus catharticus* und *utilis*; Identifikation mit Alaternosid; vgl. dazu aber S. 349–350 in diesem Band.

*Scrophulariaceae*: Blätter des afrikanischen Strauchs *Halleria lucida* lieferten gegen 1% Galuteolin (Lu-5-gluc); ferner Diosmin aus *Linaria dalmatica* und Linarin aus *Maurandia barclayana*.

*Thymelaeaceae*: Blätter von *Daphne retusa* lieferten Luteolosid und Daphnin.

*Valerianaceae*: Diosmin aus Blättern von *Valerianella carinata* (0,5%), *echinata* und *locusta*, *Centranthus angustifolius*, *calcitrapa* und *trinervis* isoliert; Blätter von *Fedia cornucopiae* lieferten Luteolosid und diejenigen von *Centranthus ruber* und *trinervis* Ursolsäure.

### Valerianaceae (Bd. VI, S. 638–657; 773–775, 792, 796)

Intensiv weiterbearbeitete Familie, da die sedativ und spasmolytisch wirksamen Vertreter, allen vorab der durch das *Valeriana officinalis*-Aggregat gelieferte Arzneibaldrian, unablässig die Arzneipflanzenforscher fesseln. Einleitend soll auf einige biosystematische und taxonomische Arbeiten hingewiesen werden, weil sie eindrucklich zeigen, daß alle gegenwärtig aktiv evoluirenden Taxa Probleme bei der systematischen Einordnung liefern. Ihre Merkmalsmuster sind oft stark vernetzt, was das Ziehen von scharfen Grenzen zwischen den kleineren Einheiten unmöglich macht. Folge ist eine große Willkür bei der taxonomischen Rangbestimmung: Varietät-Unterart-Art. Eine solche Situation erfordert vom Phytochemiker außerordentliche Sorgfalt bei der botanischen Definition des untersuchten Materials. Vorbildliche biosystematische Untersuchungen waren dem *Valeriana officinalis*-Polyploidkomplex in Europa gewidmet. Sie zeigten, daß die verschiedenen morphologisch faßbaren Typen durch zahlreiche Zwischenformen miteinander verknüpft sind. Das Variationsmuster läßt sich genau beschreiben, aber nicht befriedigend in das starre System der taxonomischen Ränge einordnen (1, 2). Das erwähnte vernetzte Variationsmuster beschränkt sich nicht auf morphologische und anatomische Merkmale, sondern erfaßt auch den Sekundärstoffwechsel, wie beispielsweise die Etherisch-Öl- und Valepotriatspektren von Wurzelstöcken (3–5) und Kraut (6). Die Sammelart *V. officinalis* umfaßt viele Chemodeme, und in einzelnen Populationen treten mehrere Chemotypen auf. Ein Versuch der sachgemäßen Erfassung der Vielgestaltigkeit von *V. officinalis* im europäischen Raum wurde vorgelegt ([1: 1982]; Abb. 528). Ähnliche Verhältnisse, wie beim Arzneibaldrian, herrschen in der kleinen Gattung *Nardostachys*, welche die berühmte indische Droge „Jatamansi“ liefert. Nach WEBERLING (7) gehören die vier als Arten beschriebenen Taxa *N. jatamansi*, *grandiflora*, *chinensis* und *gracilis* alle zu einer polytypischen Sammelart, da keine dieser Sippen von den andern scharf getrennt ist. Für *Fedia* vgl. (8).

Ploidie- stufe	Morphologische Grundtypen			
	EXALTATA	COLLINA	PROCURRENS	SAMBUCIFOLIA
8 ×			<i>procurrens</i> ↔ <i>sambucifolia</i>	
4 ×	<i>nitida</i>	<i>collina*</i>	<i>versifolia</i> ↕ <i>valligena</i>	
2 ×	<i>exaltata</i>	<i>vorarlbergensis</i> <i>illyrica</i>		

\* Hierher sind auch *pratensis* und *stolonifera* zu rechnen (vgl. dazu auch Bd. VI, 652)

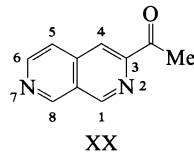
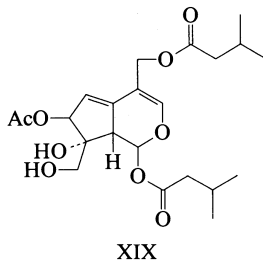
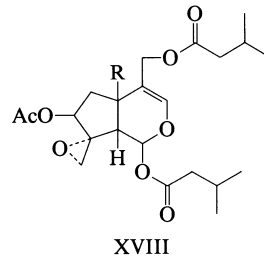
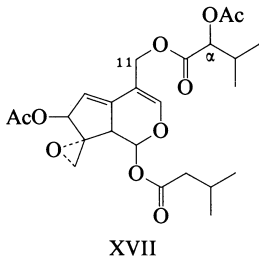
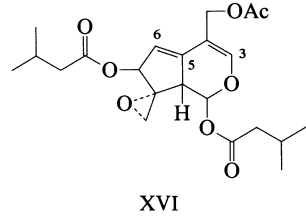
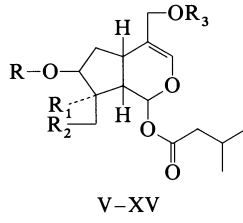
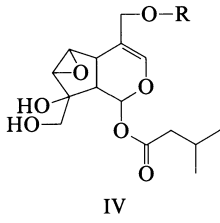
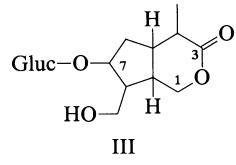
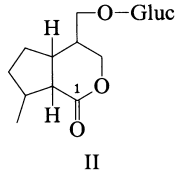
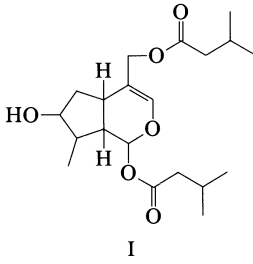
Abb. 528. Die Sammelart *Valeriana officinalis* in Europa und die wahrscheinlichen Beziehungen zwischen ihren morphologischen Grundtypen und Subtypen nach Ref. [1: 1982]

### Chemische Merkmale

Viele neue Erkenntnisse stehen zur Verfügung. Insbesondere wurden die iridoide Verbindungen und die etherischen Öle intensiv bearbeitet. Auch über den Chemismus der Flavonoide, Samenöle, und die Saponine der Gattung *Patrinia* sind wir besser unterrichtet.

*Valepotriate und Iridoidglykoside und -alkaloide* (Abb. 529) — Übersichtsberichte (9–11) beschäftigen sich mit Struktur, Verbreitung, Biogenese und biologisch-pharmakologischen Wirkungen von Esteriridoiden der Valtrat-Didrovaltrat-Valtrathydriin-Valerosidatum-Gruppen und mit nächst verwandten, nicht veresterten Iridoidglykosiden. Zur Illustration neuer Entwicklungen und zur Ergänzung des Bildes von der Verbreitung von Iridoiden in der Familie soll auf einzelne Arbeiten hingewiesen werden. Die bisher für Stengel und Blätter nicht eindeutig nachgewiesenen Valepotriate konnten durch FUNKE und FRIEDRICH im Kraut von *Centranthus angustifolius*, *calcitrapa*, *macrosiphon* und *ruber*, *Fedia cornucopiae* und *sulcata* und *Valeriana alliariifolia*, *dioica*, *simplicifolia*, *tiliifolia*, *tripteris* und *wallichii* (isoliert) nachgewiesen werden; bei der Sammelart *V. officinalis* und bei *V. phu* und bei *Valerianella locusta* (= *olitorea*) wurden Valepotriate im Kraut nicht beobachtet (12). In der Dissertation von FUNKE (13) finden sich auch Angaben über Valepotriatvorkommen in Wurzeln (nicht im Kraut) von *Valerianella carinata*, *dentata*, *discoidea*,





*pumila* und *rimosa*; außerdem wurde Valtrat auch in den bisher als valepotriatfrei betrachteten Wurzeln von *Patrinia gibbosa*, *intermedia*, *scabiosaefolia* und *triloba* und von *Nardostachys jatamansi* beobachtet (Gehalte zwischen 0,02 und 0,4%; bei *P. triloba* auch 0,15% Didrovaltrat) (13); auch HÖLZL und JURČIĆ beobachteten hohe Valepotriatgehalte in Blättern von jungen Pflanzen von *V. wallichii* (= *V. jatamansi*; diploide Didrovaltrat-Rasse) und geringere Gehalte in Blättern von zweijährigen Pflanzen dieser Art und von *Centranthus ruber*, und ihr Fehlen in Blättern von *Valeriana officinalis* (13a). Gewebekulturen von drei *Valeriana*-Arten (aber nicht von *V. officinalis*), *Centranthus ruber*, *Fedia cornucopiae*, *Valerianella coronata* und *locusta* produzierten reichlich Valepotriate (14). Die Strukturen von Valerosidatum (15, 15a), von einigen Valepotriaten (15, 15a, 16) und Valepotriathydrinen (17) wurden endgültig geklärt. Aus bulgarischen Baldrianwurzeln wurden neue

Abb. 529. Iridoid-Ester (Valepotriate und Valtrathydrine) und Iridoid-Glykoside der *Valerianaceae* (und *Caprifoliaceae*)

I = Nardostachin,  $C_{20}H_{32}O_6$  ● II = Villosid,  $C_{16}H_{26}O_8$ , aus *Patrinia villosa* ● III = Gibbosid,  $C_{16}H_{26}O_9$ , aus *Patrinia gibbosa* ● IV = Kanokosid-A (R = Gluc) und -C (R = Gentiobiose) aus *Valeriana fauriei* (Stereochemie nicht gesichert) ● V–XIV = 10 Isovaleriansäure-Ester-Iridoidglucoside aus *Patrinia*-, *Valeriana*- und *Viburnum* (*Caprifoliaceae*)-Arten: V = Valerosidatum (revidierte Struktur [vgl. Bd. VI, 641]) ● VI = Patrinosid ● VII = Kanokosid-B ● VIII = Kanokosid-D ● IX–XIV = Suspensolide-A bis -F aus *Viburnum suspensum* (74) ● XV = Aglykon,  $C_{19}H_{26}O_9$ , von Suspensolid-A bis -C:

Verbindung	R	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
V	H	OH	H	Gluc
VI	H	H	OH	Gluc
VII (a)	H	OH	OH	Gluc
VIII (a)	H	H	OH	Gentiobiose
IX	Ac	OH	OAc	Gluc
X	Ac	OH	OAc	6'-p-Cumaroylgluc
XI	Ac	OH	OAc	3-Ketoglucose
XII	Ac	OH	OH	Gluc
XIII	H	OH	OAc	Gluc
XIV	H	OH	OH	Gluc
XV	Ac	OH	OAc	H

(a) = Stereochemie nicht gesichert

XVI–XIX = Definitive Strukturen von Valepotriaten und Valtrathydrinen: XVI = Valtrat ● XVII =  $\alpha$ -Aceisovaltrat aus *Valeriana microphylla* [16] ● XVIII = Didrovaltrate (R = H [Didrovaltrat] und R = OH [Hydroxydidrovaltrat]; AHD = Acetoxyhydroxydidrovaltrat und IVHD = Isovaleroxyhydroxydidrovaltrat haben teilweise andere Säurereste) ● XIX = Valtrathydrin ● XX = Valeriadipyridon,  $C_{10}H_8N_2O$

IX und XI sind bitter

X und XII–XV sind nicht bitter

N. B. Das 5,6-Dihydrovaltrat entspricht dem Isodidrovaltrat (29) und das 5,6-Dihydroisovaltrat dem Didrovaltrat

Valepotriate, worunter auch ein chlorhaltiges, isoliert (18). Reinigung von Valepotriaten über Aluminiumoxid- oder Kieselsäuregelsäulen liefert auch die Abbauprodukte Baldrinol (in Bd. VI versehentlich Baldrianol genannt), Homobaldrinol und Isovaltral (neu [18a]). Die diploide Rasse von *V. wallichii* (= *V. jatamansi*) speichert in alten Rhizomen hauptsächlich Didrovaltrate (19); der gleiche Autor zeigte, daß die Valepotriatmuster bei diesem Taxon stark vom Alter der Pflanzen und vom Pflanzenteil abhängig sind, und daß *V. alliariifolia* und *tiliaefolia* reichlich Valepotriathydrine produzieren; gleichzeitig berichtete er (19) über erste Versuche zur Klärung der Biogenese der Valepotriate. Über die Biosynthese von Iridoidglucosiden der Familie vgl. (10, 20). Valepotriate und Baldrinol wirken auch zytotoxisch und cancerostatisch (21). Bekannte und neue Valepotriate wurden aus *Centranthus ruber* (22) und *longiflorus* (23), *Plectritis brachystemon*, *ciliosa*, *congesta* und *macrocera* (23), *Phyllactis pulvinata* (Wurzelstöcke und Blätter; Valtrate, Didrovaltrate [24]), *Valeriana alliariifolia* (25), *kilimandscharica* (26), *sitchensis* (23a), *thalictroides* (27), *tiliaefolia* (28) und *vaginata* (29) isoliert. In den Gattungen *Nardostachys* und *Patrinia* kommen an Stelle der Valepotriate (vgl. aber auch Ref. [13]) weniger stark oxidierte Iridoidester- und -glucoside vor; *Nardostachys chinensis* lieferte Nardostachin und Ursolsäure (30), und aus *Patrinia gibbosa* wurden Valerosidat, Gibbosid, Patrinosid und Adoxosid (31), aus *P. scabiosaefolia* Patrinosid und dessen Aglykon (32, 33), und aus *P. villosa* Loganin, Morronosid, Villosid und ein Saponingemisch (34) isoliert; Patrinosid wurde ebenfalls bei *P. triloba* nachgewiesen (32). Auch *Valeriana*-Arten enthalten derartige Glykoside. In Japan zur Drogengewinnung kultivierte Pflanzen (also höchstwahrscheinlich *V. fauriei*: japanischer Name „Kanokoso“) lieferten Valerosidat, Patrinosid und die Kanokoside-A bis -D (35), und aus der zweiten japanischen Art, *V. flaccidissima*, wurden Patrinosid und dessen Aglykon isoliert (32). Die in Europa unter dem Namen „*Valeriana mexicana* DC.“ gehandelte mexikanische („*Valeriana Comercial*“) Ersatzdroge für VALERIANAE RADIX wird durch *V. edulis* subsp. *procera* geliefert (15); diese Droge enthält bis zu 6,5% eines 2:5:3-Gemisches von Valtrat, Isovaltrat und Didrovaltrat (15). Hauptvalepotriat holländischer Baldrianwurzeln (= *V. procurrens*-Typ) ist Isovaltrat; es wird von kleineren Mengen Valtrat und Homovaltrat begleitet; *Centranthus angustifolius*-Wurzeln enthielten viel Valtrat und Homovaltrat und weniger Acevaltrat und Homoacevaltrat (35a). Über Valepotriate der unterirdischen Teile von russischen (36) und türkischen (37) *Valeriana*-Arten wurde berichtet. Meines Wissens erschien nur eine neue strukturchemische Arbeit über *Valeriana*-Alkaloide; aus 80 kg Handelsdroge VALERIANAE RADIX wurden Actinidin und Valeriadipyridon (= Dipyridylmethylketon = 3-Acetylnaphthyridin-2,7) isoliert (38); Naphthyridine könnten einen secoiridoiden Ursprung haben (vgl. Bd. VI, 354); Secoiridoidglucoside fehlen in der Familie nicht gänzlich (34). Bei den Valerianaceen stellen die bisher beschriebenen Iridoidalkaloide Spurenstoffe dar. Hohe Alkaloidgehalte wurden für unterirdische Teile von *Valeriana fedtschenkoi* und *V. ficariifolia* gemeldet (38a).

*Etherische Öle* (Abb. 530) — Untersuchungen mit medizinisch verwendeten Wurzelstöcken von europäischem Baldrian (*V. officinalis*), japanischem Baldrian

(*V. fauriei*) und Jatamansi-Wurzeln (*Nardostachys jatamansi* s.l.; i.e. inkl. *N. chinensis*) sind zahlreich. Analysen weiterer Taxa sind selten, z. B.  $\alpha$ -Humulen, Gurjune, Hexadecan u. a. im etherischen Öl von *Patrinia scabra* (39). Das große Interesse für die etherischen Öle medizinisch verwendeter Valerianaceendrogen beruht auf dem Nachweis spasmolytischer und sedativer Wirkungen für einzelne Ölkomponenten (11, 40–42, 49). Neue Komponenten aus europäischem Baldrian sind u. a.  $\beta$ -Ionon und Patchoulialkohol (43), Eugenolisovalerat und Isoeugenolisovalerat (44), Faurinon (45), (–)-Pacifigorgiol (46); auf das Vorkommen von Chemotypen und Chemodemen wurde öfters hingewiesen (3–5); in Nordholland lieferten 12 Populationen Wurzelöle mit 2–12% Valeranon und 17 Populationen valeranonfreie Öle; Cryptofauronol konnte nur im Öl von zwei der valeranonbildenden Populationen nachgewiesen werden (47). Japanischer Baldrian enthält auch Cyclo-kessylacetat (48); zu seinen sedativen Inhaltsstoffen zählen Kessoglykol und dessen Acetate (49). Ein botanisch nicht näher definierter Wildbaldrian Japans (Tobishima-Insel; westl. von Nord-Honshu) lieferte ein Wurzelöl mit viel Bornylacetat, Terpinylacetat, Nardol und Valeranon; isoliert wurden Valeranon, Nardol, Borneol und Kanokonylacetat (50). Wurzelstöcke von *Nardostachys jatamansi* s.l. lieferten zahlreiche neue Sesquiterpene. Aus indischem Material (*N. jatamansi* s. str.) wurden u. a. Norseychelanon,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Patchoulen und Patchoulialkohol (51) und Valeranon und Spirojatomol (52) isoliert. Chinesische Droge (in Japan „Kanshoko“ genannt; *N. chinensis*) lieferte die Sesquiterpene Kanshon-A bis -E (53). Aus frischen Wurzelstöcken (chinesische Droge „Gansong“; *N. chinensis*) aus der Provinz Sichuan wurden Nardonoxid, Gansongon, 1(10)-Aristolen-9 $\beta$ -ol, Nardosinon, Nardosinondiol, Desoxonarchinol-A, Oleanolsäure und PS isoliert (54). Valeranon-Gehaltsbestimmungen mit je 15 Drogenmustern von VALERIANAE RADIX (*V. officinalis*) und *Nardostachys jatamansi* s.l. ergaben folgendes Resultat: Baldrianwurzeln durchwegs äußerst niedrige Gehalte (max. 0,004%); Jatamansi-Wurzel 2 Gruppen; 5 mit hohen Gehalten (etwa 1%) und 10 mit ähnlich niedrigen Gehalten wie VALERIANAE RADIX (55).

*Triterpene und Triterpensaponine* — Pentacyclische Triterpene scheinen in der Familie nicht selten zu sein; sie treten frei (30, 54) und in der Gattung *Patrinia* auch als Saponine auf. Die neue Literatur über mono- und bisdesmosidische Saponine von *Patrinia intermedia*, *scabiosaefolia* und *sibirica* wurde durch HILLER und Mitarbeiter besprochen (56); Saponine sind überall Oleanolsäure oder Hederagenin. In Korea wurden aus Wurzelstöcken von *P. scabiosaefolia* Oleanolsäure, Hederagenin, Hederagenin-3-arabinosid und sein 2'-Acetat, Oleanolsäure-3-arabinosid und PS (57), und drei bisdesmosidische Saponine mit den gleichen Sapogeninen (58) isoliert; Samen von in Japan kultivierten Pflanzen dieser Art lieferten die Sulfapatriinoside-I und -II, die 28-Gentiobioside von Hederagenin und 23-Hydroxyursolsäure; bei beiden ist OH-23 mit Schwefelsäure verestert (59). Auch Rhizome von *P. villosa* sind saponinhaltig; als Sapogenin wurde Oleanolsäure nachgewiesen (34). In den fernöstlichen USSR wurden bei *P. intermedia* mehrere Saponinchemodeme (Gehalte an Patrinosiden-B bis -E) beobachtet, welche als Chemotopodeme aufgefaßt werden können, da sie eigene Areale haben (60).

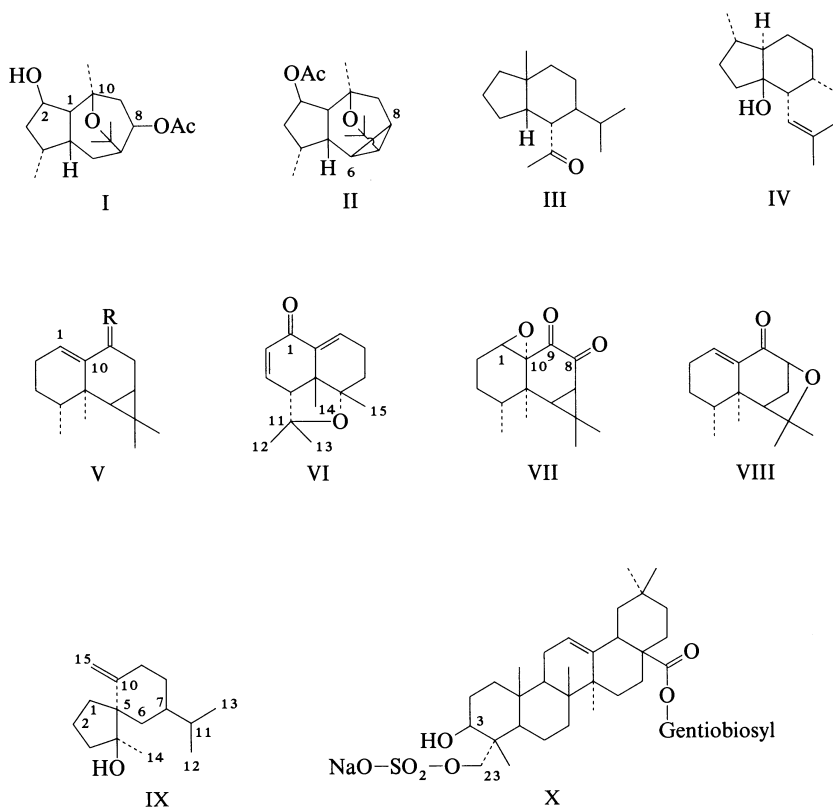


Abb. 530. Einige neue, für *Valeriana*- und *Nardostachys*-Arten charakteristische Sesquiterpene und ein neues *Patrinia*-Triterpenglykosid

I = Kessoglykol-8-acetat,  $C_{17}H_{28}O_4$ , eine der sedativen Komponenten von Baldrian ●  
 II = Cyclokessylacetat,  $C_{17}H_{26}O_3$  ● III = Faurinon (revidierte Struktur [45]),  $C_{15}H_{26}O$  ●  
 IV = (-)-Pacifigorgiol,  $C_{15}H_{26}O$  ● V = Gansongon,  $C_{15}H_{22}O$  (R = O), und 1(10)-Aristololen-9 $\beta$ -ol,  $C_{15}H_{24}O$  (R =  $\beta$ OH,  $\alpha$ H) ● VI = Nardonoxid,  $C_{15}H_{20}O_2$  ● VII = Kanshon-C,  $C_{15}H_{20}O_3$  ● VIII = Nardofuran,  $C_{15}H_{22}O_2$  ● IX = Spirojatamol,  $C_{15}H_{26}O$  ● X = Natriumsalz des Schwefelsäureesters von Hederagenin (= Sulfapatrinosid-II),  $C_{42}H_{67}NaO_{17}S \cdot H_2O$ ;  
 Sulfapatrinosid-I ist das isomere Ursolsäurederivat

I und II aus japanischem Baldrian (*Valeriana* cf. *fauriei*)  
 III und IV aus europäischem Baldrian (*V. officinalis* s. l.)  
 V bis VIII aus chinesischer Narde } *Nardostachys jatamansi* s. l.  
 IX aus indischer Narde }  
 X aus Samen von *Patrinia scabiosaefolia*

*Phenolische Säuren und Flavonoide* — Die Struktur des Linarinisovalerianats von THIES (Bd. VI, 647: Hier steht irrtümlicherweise Acacetin-7-rhamnosid; sollte -7-rutinosid sein) aus *Valeriana wallichii* wurde präzisiert; es handelt sich um Linarin-2-methylbutyrat, wobei die 2-Methylbuttersäure mit OH-2 oder OH-3 der Rhamnose (Gemisch beider) verknüpft ist (61). In der Gattung *Valerianella* kommt der Verteilung der Flavonoidglyka beträchtliche taxonomische Bedeutung zu (62); 6-Hydroxyluteolinderivate kennzeichnen eine Artengruppe, zwei andere Gruppen heben sich durch Überherrschen von Lu und Chrysoeriol oder aber Lu und Diosmetin ab; in zwei weiteren Artengruppen kommen neben Lu und Diosmetin auch Flavonole (K, Q, IRh) als Hauptglyka der Flavonoide vor; Ap und Acacetin wurden in allen Gruppen mit Ausnahme der 6-Hydroxyflavongruppe als Nebenflavonoide beobachtet. Russische Forscher untersuchten die Polyphenolspektren zahlreicher *Valeriana*-Arten der USSR, beispielsweise *V. amurensis* (63), *V. cardamines* und *eriphylla* (64), *chionophila*, *fedtschenkoi* und *ficariifolia* (65), *fasciculata* (66), *palustris* (67), *rossica* (68), *turkestanica* (69), die zum *officinalis*-Aggregat gehörenden Taxa *exaltata* und *nitida* (70), Taxa von Transcarpathia (71) und des Kaukasus (72). Bei diesen Arbeiten wurden fast überall Kaffee- und Chlorogensäuren und als häufigste Flavonoidglyka K, Q, Ap, Lu, Acacetin und Diosmetin beobachtet; die Flavone kommen in den Blättern oft als 7-Glucoside und 7-Glykoside vor.

Die neuen Flavonoid-Arbeiten bestätigen das Bild, das bereits 1971 (Bd. VI, 648) erarbeitet war.

*Die fetten Samenöle* — BARCLAY-EARLE (l. c. Bd. VII, 17) ermittelten Protein- und Ölgehalte für die stärkefreien Früchte von *Valerianella vesicaria* und *Valerianopsis (Valeriana) polystachya*. Ferner berichtete DOLYA (73) über Analysen der Samenöle von *Patrinia gibbosa*, *intermedia*, *rupestris*, *scabiosaefolia* und *sibirica*, 5 *Centranthus*-Arten, *Valerianella carinata*, *coronata*, *dentata*, *locusta*, *olitoria*, *pumila* und *rimosa* und 19 *Valeriana*-Arten; da überall 18:2 als Hauptfettsäure (69–91% bei *Patrinia*; 44–66% bei übrigen Gattungen) gefunden wurde, muß an der Zuverlässigkeit der verwendeten Methode gezweifelt werden (vgl. Bd. VI, 649); bemerkenswert ist die Tatsache, daß bei allen *Centranthus*- und *Valeriana*-Arten hohe Gehalte 20:1 + 20:2 + 22:1 + 22:2 gefunden wurden, was Verwechslung mit Elaeostearinsäure vermuten läßt; bei *Patrinia* und *Valerianella* wurden diese langkettigen Fettsäuren nur spurenweise beobachtet. *Patrinia* bestätigt die Vermutung in Bd. VI, 649, daß bei den Valerianaceen die Fettsäuremuster der Samenöle eher gattungs- als familiencharakteristisch sind.

#### Chemotaxonomische Betrachtungen

Dem in Bd. VI, 656–657, Gesagten ist beizufügen, daß nähere Verwandtschaft mit den *Caprifoliaceae* äußerst wahrscheinlich geworden ist (Ester-Iridoide, Triterpene und Triterpensaponine, Polyphenolmuster). Vgl. Bd. VIII, 203–212, und Abb. 529.

## Literatur

- (1) W. TITZ und EVA TITZ, „*Valeriana versifolia*“ und andere oktaploide Arznei-Baldriane in den Schweizer-Alpen und angrenzenden Regionen, Ber. Schweiz. Bot. Ges. 89, 251–277 (1979); *Die diploiden und tetraploiden Arznei-Baldriane der Schweiz und angrenzender Regionen*, eid., *ibid.* (= Botanica Helvetica) 91, 169–188 (1981); eid., *Die Arzneibaldriane Vorarlbergs und Lichtensteins*, Jahrb. Vorarlberger Landesmuseumvereins – Freunde der Landeskunde 1980/81, 203–213, Bregenz 1982; eid., *Analyse der Formenmannigfaltigkeit der Valeriana officinalis-Gruppe im zentralen und südlichen Europa*, Ber. Deut. Bot. Ges. 95, 155–164 (1982). ● (2) LAURENCE KELLER, *Contribution à la cytogéographie de Valeriana officinalis L. en Suisse*, Bull. Soc. Neuchâtoise Sci. Nat. 96, 67–79 (1973). ● (3) W. TITZ et al., *Valepotriate und ätherisches Öl morphologisch und chromosomal definierter Typen von Valeriana officinalis s. l. I. Vergleich von Valepotriatgehalt und -zusammensetzung. II. Variation charakteristischer Komponenten des ätherischen Öls*, Sci. Pharm. (Wien) 50, 309–324 (1982); 51, 63–86 (1983). ● (4) B. HAZELHOFF et al., *Isolation and analysis of the essential oil of Valeriana officinalis L. s. l.*, Pharm. Weekblad, Sci. Ed. 1, 71–77 (1979); H. HENDRIKS und A. P. BRUINS, J. Chromatography 190, 321–330 (1980): Öl von einer Population und von 12 Einzelpflanzen analysiert; die letzteren ließen sich in drei Chemotypen-Gruppen gliedern. ● (5) GABRIELLA CORSI et al., *Biological and phytochemical aspects of Valeriana officinalis*, Biochem. Syst. Ecol. 12, 57–62 (1984): Karst-Population und Population der Apuanischen Alpen (Toscana) der tetraploiden *collina*-Gruppe untersucht; Unterschiede in Karyotypus, Anatomie und Wurzelstocköl. ● (6) LAURA COASSINI LOKAR und M. MONEGHINI, *Geographical variation in monoterpenes of Valeriana officinalis leaf*, *ibid.* 17, 563–567 (1989): Gleiche Population wie in [5] untersucht; große quantitative Unterschiede in den etherischen Ölen der zwei Standorte; es wird eine Apua- und eine Karst-Rasse angenommen. ● (7) F. WEBERLING, *On the systematics of Nardostachys*, Taxon 24, 443–452 (1975). ● (8) I. B. K. RICHARDSON, *Revision of the genus Centranthus*, Bot. J. Linn. Soc. 71, 211–234 (1975): Circummediterrän-Kleinasatische Gattung mit neun Arten. ● (9) EL-NAGGAR-BEAL 1980, l. c. Bd. VII, 342. ● (10) H. INOUE und S. UESATO, *Biosynthesis of iridoids and secoiridoids*, Fortschr. Chem. Org. Naturstoffe 50, 169–236 (1986). ● (11) P. J. HOUGHTON, *The biological activity of valerian and related plants*, J. Ethnopharmacol. 22, 121–142 (1988): Mit Kapitel *Chemistry of the Valerianaceae* (nur etherisches Öl, Iridoide, Alkaloide); leider nicht in jeder Hinsicht zuverlässig. ● (12) E.-D. FUNKE und H. FRIEDRICH, *Phytochemistry* 13, 2023 (1974); *Planta Medica* 28, 215 (1975). ● (13) E.-D. FUNKE, *Valepotriate in überirdischen Organen von Valerianaceen*, Diss. (Fachbereich Chemie) Westfäl. Wilhelms-Univ. Münster 1976, 135 S.: Möglicherweise wurden in dieser Arbeit bei *Nardostachys* und *Patrinia* Valepotriate mit andern Iridoidestern und -glykosiden (30–35) verwechselt. ● (13a) J. HÖLZL und K. JURČIC, *Planta Medica* 27, 133 (1975). ● (14) H. BECKER und R. SCHRALL, J. Nat. Prod. 43, 721 (1980). ● (15) P. W. THIES et al., *Tetrahedron* 29, 3213 (1973). ● (15a) H. INOUE et al., *ibid.* 30, 2317 (1974). ● (16) P. W. THIES et al., *Planta Medica* 41, 15 (1981). ● (17) E. FINNER et al., *Planta Medica* 50, 4 (1984): Isoliert aus mexikanischer *V. edulis*, aus *V. wallichii* und aus *V. chinensis*. ● (18) S. S. POPOV et al., *Comptes Rend. Acad. Bulgare Sci.* 26, 913 (1973); *Phytochemistry* 13, 2815 (1974). ● (18a) R. DENEE et al., *Planta Medica* 37, 45 (1979). ● (19) J. HÖLZL, *Planta Medica* 28, 301 (1975). ● (20) S. XIE et al., J. Nat. Prod. 52, 701 (1989). ● (21) C. BOUNTHANH et al., *Planta Medica* 41, 21 (1981). ● (22) N. L. MAREKOW, *Planta Medica* 32A, 48 (1977); N. HANDJIEVA et al., *Phytochemistry* 17, 561 (1978); *Planta Medica* 34, 203 (1978). ● (23) B. SENER et al., *Intern. J. Crude Drug Res.* 25, 133 (1987). ● (23a) W. FOERSTER et al., *Planta Medica* 50, 7 (1984): Niedrige Gehalte in Wurzeln und Spuren im Kraut bei *Plectritis*; gegen 1% in Wurzeln und wenig in Stengel, Blatt und Blüten von *Valeriana sitchensis*. ● (24) H. BECKER et al., *Phytochemistry* 25, 1250 (1986). ● (25) J. HÖLZL und U. KOCH, *Planta Medica* 50, 458 (1984). ● (26) S. F. DOSSAJI and H. BECKER, *Planta Medica* 43, 179 (1981). ● (27) H. BECKER et al., *ibid.* 49, 64 (1983). ● (28) J. HÖLZL et al., *Tetrahedron Letters* 1976, 1171: Auch drei neue Valtrahydriene. ● (29) W. KUCABA et al., *Phytochemistry* 19, 575 (1980): Auch neues Isodidrovaltrat isoliert und Valerosidatum nachgewiesen. ● (30) A. BAGCHI et al., *Planta Medica* 54, 87 (1988). ● (31) H. INOUE et al., *Planta Medica* 33, 193 (1978); S. UESATO et al., *Phytochemistry* 26, 561 (1987). ● (32) H. TA-

- GUCHI and T. ENDO, Chem. Pharm. Bull. 22, 1935 (1974). ● (33) H. TAGUCHI et al., ibid. 27, 1276 (1979): Vgl. mit Patrinosid die Opulus-Iridoide, Bd. VIII, 209. ● (34) H. TAGUCHI et al., J. Pharm. Soc. Japan 93, 607 (1973). ● (35) T. ENDO and H. TAGUCHI, Chem. Pharm. Bull. 25, 2140 (1977). ● (35a) J. H. VAN MEER and R. P. LABADIE, J. Chromatography 205, 206–212 (1981). ● (36) YU. N. GORBUNOV and N. T. KONON, Rast. Resur. 16, 55 (1980); S. D. TRSHETSINSKY et al., Khim. Prirod. Soedin. 1984, 111; O. A. KONOVALOVA et al., Rast. Resur. 20, 387 (1984): Auch Etherisch-Öl-Gehalte ermittelt, von 0,03% bei *V. alliarifolia* bis 5,6% bei *V. cardamines*. Untersucht *Valeriana alliarifolia*, *alpestris*, *cardamines*, *eriphylla* und *tiliifolia*; *V. alpestris*, *capitata*, *colchica*, *exaltata*, *grossheimii*, *nitida*, *palustris*, *sambucifolia*, *stolonifera*, *tripteris*, *tuberosa* und *turczianinovi*; *V. alliarifolia*, *alpestris*, *alternifolia*, *armena*, *cardamines*, *dubia*, *eriphylla*, *fauriei*, *grossheimii*, *officinalis* s. str. und *tiliifolia*. ● (37) M. KOYUNCU, Symposium Med. Plants Izmir 1974 (Izmir Uluslararası Tibbi Btkiler Kolloquiumu 1974), S. 98–101 (publ. Birlık Matbaasi, Bornova-Izmir 1975): Untersucht *Valeriana alliarifolia*, *alpestris*, *dioscoridis*, *leucophaea*, *montana*, *officinalis*, *oligantha*, *pbu*, *saxicola*, *sismbrifolia*, *speluncaria* und *tuberosa*; viel Valepotriate bei *V. alliarifolia*, *officinalis*, *saxicola* und *sismbrifolia*. ● (38) M.-M. JANOT et al., Ann. Pharm. Franç. 37, 413 (1979). ● (38a) B. A. SHARIPOVA et al., Rast. Resur. 22, 237 (1986): Auch viel etherisches Öl in beiden Arten. ● (39) Z. TIAN et al., Nat. Prod. Updates Nr. 6263 (1989). ● (40) H. HENDRIKS et al., Planta Medica 42, 62 (1981). ● (41) R. HÄNSEL und J. SCHULZ, *Valerensäuren und Valerenal als Leitstoffe des officinellen Baldrians*, Z. Phytotherapie 3, 333–340 (1982). ● (42) B. HAZELHOFF, *Phytochemical and pharmacological aspects of valerian compounds*, Diss. Rijksuniv. Groningen 1984, 164 S. ● (43) G. RÜCKER und J. TAUTGES, Phytochemistry 15, 824 (1976). ● (44) H. HENDRIKS et al., Phytochemistry 16, 1853 (1977). ● (45) R. BOS et al., Phytochemistry 22, 1505 (1983). ● (46) Eid., ibid. 25, 1234 (1986). ● (47) H. HENDRIKS et al., Pharm. Weekblad, Sci. Ed. 3, 212 (1981). ● (48) Y. OSHIMA et al., Tetrahedron Letters 27, 1829 (1986). ● (49) K. TAKAMURA et al., J. Pharm. Soc. Japan 93, 599 (1973); 95, 1198, 1205 (1975). ● (50) H. HIKINO et al., ibid. 95, 243 (1975). ● (51) G. RÜCKER et al., Phytochemistry 15, 224 (1976). ● (52) A. BAGCHI et al., Tetrahedron 46, 1523 (1990). ● (53) Eid., Planta Medica 54, 87 (1988); Phytochemistry 27, 1199, 3667 (1988). ● (54) S. LUO et al., Planta Medica 53, 332, 556 (1987). ● (55) H. HÖRSTER et al., Phytochemistry 16, 1070 (1977). ● (56) K. HILLER und G. VOGT, Pharmazie 32, 365 (1977); G. BADER und K. HILLER, ibid. 42, 577 (1987); CLAUDIA ADLER und K. HILLER, *Bisdesmosidische Triterpensaponine*, ibid. 40, 676–693 (1985). ● (57) W. S. WOO et al., Phytochemistry 22, 1045 (1983). ● (58) J. S. CHOI und W. S. WOO, Planta Medica 53, 62 (1987). ● (59) A. INADA et al., Chem. Pharm. Bull. 36, 4269 (1988). ● (60) M. E. PIMENOVA et al., *Intraspecific geographical variation of triterpenic glycosides of Patriniia intermedia*, Rast. Resur. 14, 160–169 (1978): 94 Populationen geprüft; Arealkarte für Chemodeme; vgl. E. L. NUKHIMOVSKY, ibid. 12, 3–14 (1976): Ökologisch bedingte Morphodeme; schöne Abb. von Jungpflanzen, blühenden Pflanzen und Wurzelstöcken. ● (61) V. M. CHARI et al., Phytochemistry 16, 1110 (1977). ● (62) H. GREGER und D. ERNET, *Flavonoid-Muster, Systematik und Evolution bei Valerianella*, Phytochemistry 12, 1693–1699 (1973). ● (63) N. S. FURSA, Khim. Prirod. Soedin. 1979, 407. ● (64) N. S. FURSA et al., ibid. 1984, 249. ● (65) S. D. TRZHETSINSKY et al., ibid. 1982, 255. ● (66) Eid., ibid. 1983, 236. ● (67) N. S. FURSA, Rast. Resur. 19, 216 (1983). ● (68) Id., Khim. Prirod. Soedin. 1984, 525. ● (69) N. S. FURSA et al., ibid. 1981, 98. ● (70) A. S. RYBALCHENKO et al., Khim. Prirod. Soedin. 1976, 106; Rast. Resur. 12, 397 (1976). ● (71) N. S. FURSA et al., *Qualitative composition of the flavonoids of Valeriana species of Transcarpathia*, Rast. Resur. 14, 69–72 (1978): *V. ambigua*, *montana*, *transilvanica* und *tripteris* aus der Series *Montanae*; *dioica* und *simplicifolia* aus der Series *Dioicae* und die zum *V. officinalis*-Aggregat gehörenden Taxa *angustifolia*, *exaltata* und *sambucifolia*. ● (72) N. S. FURSA und YU. N. GORBUNOV, *Chemotaxonomical investigation of the Valeriana species in the Caucasus flora*, ibid. 15, 500–506 (1979): *V. leucophaea* und *tuberosa* aus der Sektion *Tuberosae*; aus der Sektion *Rhizophorae* Vertreter von 5 Series: *V. alliarifolia* (= *alliarifolia*) und *tiliifolia* (= *tiliaefolia*) (*Alliarifoliae*), *alpestris*, *jelenevskiy* und *saxicola* (*Alpestris*), *sismbrifolia* (*Sismbrifoliae*), *cardamines*, *daghestanica* und *eriphylla* (*Cardaminoides*) und *colchica* und *grossheimii* (*Officinales*). ● (73) V. S. DOLYA, Rast. Resur. 22, 66 (1986); 23, 440 (1987); 25, 565 (1989). ● (74) T. IWAGAWA et al., Phytochemistry 29, 310 (1990).



## Nachtrag (August 1990)

Aus *Patrinia villosa* wurden in China zusätzlich Villosol und Villosolid, ein Iridoidaglykon und sein an OH-8 glucosyliertes Derivat, isoliert: CHENGJUN XU et al., Yaoxue Xuebao 20, 652 (1985); ex C. A. 104, 65 906 (1986).

V. PLOUVIER untersuchte in zwei Arbeiten, Compt. Rend. 278D, 323–326 (1974); 280D, 653–656 (1975), die Verbreitung von freier Ursolsäure (U) in Blättern (wenn keine anderen Angaben gemacht werden) von Dikotylen; Isolation aus Acetonextrakten; Umkristallisationen aus EtOH; Identifikation mit IR-Spektren. *Valeriana excelsa* und *phu* lieferten keine U; dagegen wurde sie aus Blättern (0,2%) und grünen Stengeln (0,4%) von *Centranthus ruber* erhalten. Vgl. auch Nachtrag Urticaceae.

Weitere 253 Arten aus 18 Familien wurden untersucht und dabei aus folgenden Taxa U erhalten (+ = isoliert; – = nicht erhalten):

*Apocynaceae*: 3/3 + (3 Arten aus 3 Gattungen untersucht; alle lieferten U).

*Aquifoliaceae*: U aus *Ilex othera*, *pernyi*, *wilsonii* (Frucht).

*Bignoniaceae*: 4/3 +; 9/6 –; höchste Gehalte (1,1%) bei *Jacaranda mimosaeifolia* und *Tecoma radicans*.

*Campanulaceae*: 3/1 +; 8/4 –; höchster Gehalt (0,2%) aus Kraut von *Campanula carpatica*.

*Caprifoliaceae*: Reich an U; erhalten aus *Abelia chinensis* (0,25%), *triflora* (0,55%), *Diervilla japonica*, *Dipelta floribunda*, *Leycesteria formosa*, *Lonicera* nur 3 von 15 Arten (*L. iberica* 1,7%), *Sambucus nigra*, *Symphoricarpus* × *chenaultii* (Früchte), *orbiculatus*, *racemosus* (= *albus*; nur Früchte), *rotundifolius* (Früchte), 9 von 10 *Viburnum*-Taxa (*V. lantana* 0,45%) und *Weigela* (*Weigelia*) *coraensis* und *florida*.

*Coriariaceae*: 0,17% U aus *Coriaria japonica*.

*Cornaceae*: U aus *Cornus alba*, *amomum*, *capitata* (1%), *florida* (0,8–1%) und *kousa*.

*Dipsacaceae*: *Knautia silvatica*, *Pteroccephalus parnassi* (= *Scabiosa pteroccephala* 1,5%), *Pycnocomon rutifolium*, *Scabiosa caucasica*, *columbaria*, *graminifolia* und *ucranica*, *Succisa pratensis* (= *Scabiosa succisa*), *Succisella inflexa* (= *Succisa inflexa* = *Scabiosa inflexa*) lieferten U; nicht beobachtet in den Gattungen *Cephalaria*, *Dipsacus* und *Morina*.

*Ebenaceae*: U aus *Royena pallens*.

*Garryaceae*: U aus *Garrya elliptica* (3,2%; Kätzchen 1,3%).

*Labiatae*: *Dracocephalum austriacum*, *ruyschianum*, *Elsboltzia stauntonii* (0,6%), *Majorana hortensis*, *Nepeta mussinii*, *Perowskia atriplicifolia*, *scrophulariifolia* (0,4% aus Blüten) und *Salvia splendens* (Blüten) lieferten U; nicht beobachtet bei *Ballota foetida*.

*Lobeliaceae*: 1,2% U aus Kraut von *Lobelia erinus*.

*Myrtaceae*: 8/11 +; höchster Gehalt, 1,3% bei *Eucalyptus globulus*; in 4 Gattungen nicht beobachtet.

*Nyssaceae*: 0,8% aus *Nyssa silvatica*.

*Oleaceae*: U aus 12 von 13 untersuchten Arten aus den Gattungen *Fontanesia*, *Forsythia*, *Fraxinus*, *Ligustrum* und × *Osmarea*; 1,7% aus *Fraxinus angustifolia*.

*Plantaginaceae*: 0,15% U aus *Plantago cynops* (= *P. sempervirens*).

*Rosaceae* — *Spiroideae*: U aus *Sibiraea laevigata*; 5 species negativ. — *Prunoideae*: *Exochorda racemosa*, *Nuttallia cerasiformis*, *Prunus lusitanica* +; *Prinsepia uniflora* negativ. — *Maloideae*: U aus 8 *Cotoneaster*-Taxa (z. T. nur Früchte), *Crataegus* × *carrierei*, 1,3% aus *Eryobotrya japonica*, *Pyracantha crenulata*, *Raphiolepis umbellata*, *Stranvaesia davidiana*; *Amelanchier botryapium* negativ. — *Rosoideae*: *Alchemilla vulgaria* und *Geum urbanum* negativ.

*Saxifragaceae* s.l.: U aus *Escallonia floribunda* (2%; Zweige 0,6%), cv. *ingramii* (gehört zu *macrantha*), cv. *langleyensis* (gehört zu *virgata* × *rubra*), *macrantha* (= *rubra* var. *macrantha*) und *pteroclada* (= *rosea*); 7 Taxa negativ.

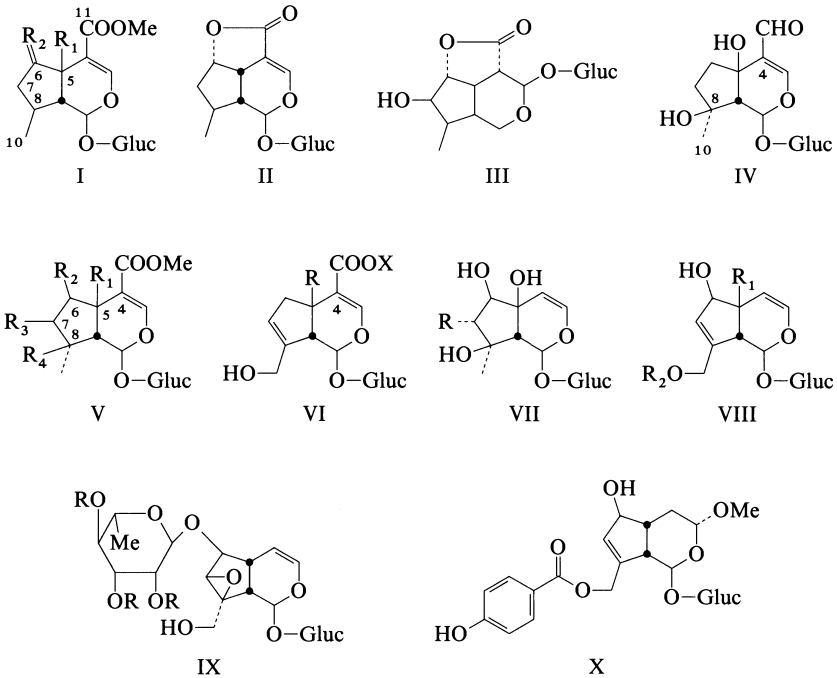
*Verbenaceae*: 0,1% U aus *Verbena officinalis*; 8 Taxa negativ.

**Verbenaceae** (Bd. VI, S. 658–681, 775–779, 792, 797)  
(*Stilbaceae* vide S. 610)

Es stehen viele neue Angaben zur Verbreitung und zum Chemismus von Iridoiden, Polyphenolen, etherischen Ölen, Chinonen, Diterpenen und Triterpenen zur Verfügung.

Die Haartypen der Blätter von *Petrea volubilis*, speziell die stark verkieselten (rauhe Blattoberflächen!), pyramidenförmigen Haare auf der Epidermis beider Blattflächen, wurden genau beschrieben und ihre Ontogenese verfolgt (1); sie scheinen auf diese eine Art beschränkt zu sein (1). Bei den holzigen Verbenaceen (untersucht *Avicennia marina*, *officinalis*, *Callicarpa tomentosa*, *Citharexylum subserratum*, 6 *Clerodendrum*-Arten, *Duranta plumieri*, *Gmelina arborea*, *philippensis*, *Holmskioldia sanguinea*, *Lantana camara*, *Petrea volubilis*, *Premna latifolia*, *Tectona grandis*, *hiltoniana*, *Stachytarpheta indica*, *Vitex negundo* und *trifolia*) kommen in Mark und Rinde der Stämme und Zweige, in Blattstielen und im Mittelnerv der Blätter Kristalle und mineralische Ablagerungen verschiedenster Form vor; z. T. handelt es sich um Calciumoxalat, z. T. um Massen von SiO<sub>2</sub>, meistens aber um Mischaggregate, in welchen die Elemente Si, K, Mg, Al, Ca, Na, Fe, Ti und S in wechselndem Verhältnis nachgewiesen wurden. In den meisten dieser Kristalle oder kristallinen Massen überwiegt Silicium; bei *Gmelina arborea* war das Atom-Verhältnis Al > Fe > Ti > Ca > S und bei *Citharexylum subserratum* Si = Ca > S > Fe > Mg = Al > K; die genaue Zusammensetzung der Ablagerungen wurde nicht ermittelt; es dürfte sich je nach Taxon um Calciumoxalat, Calciumcarbonat, Calciumsulfat und unreines SiO<sub>2</sub> handeln. Im allgemeinen erwiesen sich jedoch nur die Formen, nicht die Zusammensetzung der beobachteten mineralischen Ablagerungen, als taxonomisches Merkmal brauchbar; bei krautigen Arten (untersucht *Phyla nodiflora* und neun *Verbena*-Arten) wurden keine Kristalle beobachtet (2).

Als Nutzpflanzen spielen die Verbenaceen, abgesehen von *Tectona*, eine untergeordnete Rolle. Bei MANSFELD (3) werden Vertreter der Gattungen *Aegiphila*, *Avicennia*, *Clerodendron*, *Duranta*, *Gmelina*, *Lantana*, *Lippia*, *Nyctantbes*, *Premna*, *Stachytarpheta*, *Verbena* und *Vitex* als Nutzpflanzen, vorwiegend als Arznei-, Gewürz-,

Abb. 531. Einige Iridoide der *Verbenaceae*

I = 7-Desoxyloganin ( $R_1 = H, R_2 = H_2$ ), Dihydrocornin ( $R_1 = H, R_2 = \beta OH, \alpha H$ ), Cornin (= Verbenalin;  $R_1 = H, R_2 = O$ ) und Hastatosid ( $R_1 = OH, R_2 = O$ ) ● II = Brasosid ● III = Vebrasil ● IV = Monoenische 4-Formyliridoide, Euphrosid (sein Dehydratisierungsprodukt, das Ugandosid, hat  $\Delta 8$  [10]) ● V = Monoenische 4-Carbomethoxy-Iridoide:

Beispiele	$R_1$	$R_2$	$R_3$	$R_4$	OH an Cn
Mussaenosid	H	H	H	OH	8
8-Epiloganin	H	H	OH	H	7
Ipolamiid	OH	H	H	OH	5, 8
Lamiid	OH	H	OH	OH	5, 7, 8
Pulchellosid-I	OH	OH	OH	H	5, 6, 7
6 $\beta$ -Hydroxyipolamiid	OH	OH	H	OH	5, 6, 8
Durantosid-I	OH	H	O-Cinnamoyl	OH	5, 7, 8

VI = Dienische 4-Carboxy(und 4-Carbomethoxy)-Iridoide:

Beispiele	X	R
Geniposidinsäure	Na	H
Thevesid	Na	OH
Geniposid	Me	H
Theviridoisid	Me	OH

} In Pflanze als Na- oder K-Salz vorhanden

Gemüse- und Zierpflanzen aufgeführt; einige tropische Bäume liefern Holz und Früchte (südamerikanische *Vitex*-Arten). Die tief orangegelben Blüten von *Nyctanthes arbor-tristis* werden in Indien zur Safranverfälschung gebraucht (4); das Pigment ist wie bei Safran Crocetin (Bd. V, 243). Wirkstoffe und Wirkungsweise der berühmten Heilpflanze *Vitex agnus-castus* wurden in einem schönen Übersichtsbericht behandelt (4a).

### Chemische Merkmale

*Iridoide Verbindungen* (Abb. 531) — Bezüglich der zahlreichen neuen Befunde wird auf Übersichtsberichte (5–9) hingewiesen. Angaben zu einzelnen Gattungen folgen.

*Avicennia*: Geniposidinsäure, 2'-Cinnamoylmussaenosidsäure und nach Methylierung Geniposid, Mussaenosid, 2'-Cinnamoylmussaenosid, 7-Juarezat von 8-Epiloganin und 10-Juarezat von Geniposid aus Blättern von *A. marina* (10); Juarezinsäure vide Bd. VIII, 88, sub *Marsdenia pringlei*. Blätter von *A. officinalis* haben ein ähnliches Iridoidspektrum: Natriumsalze der sauren Iridoide Geniposidinsäure, 7-Cinnamoyl-8-epiloganinsäure, 2'-Cinnamoylmussaenosidsäure; als zusätzliches Hauptiridoid wurde das neue Avicennosid erhalten; es ist ein C<sub>9</sub>-Iridoid und kann zur Harpagid-Gruppe gerechnet werden (11).

VII = Monoenische C<sub>9</sub>-Iridoide Avicennosid (R = αOH) und Harpagid (R = βOH) ●  
VIII = Dienische C<sub>9</sub>-Iridoide:

Beispiele	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
Aucubin	H	H
Monomelittosid	OH	H
Melittosid	O-Gluc	H
Agnusid	H	<i>p</i> -CO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH)
Eurostosid	H	<i>p</i> -CO-CH=CH-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH)

IX = Epoxy-C<sub>9</sub>-Iridoide 6-Rhamnosylcatalpol (R = H) und dessen Ester mit *p*-Cumar-, Kaffee- und Ferulasäure (R = Acyl), wie beispielsweise die Premnoside-A bis -D ●  
X = Nishindasid (= 3-Methoxy-3,4-dihydroagnusid)

I–III = C<sub>10</sub>-Iridoide mit β-orientiertem C-10 (Biogenese über Iridodial und 7-Desoxyloganin [A])

IV, V und VII = C<sub>10</sub>- und C<sub>9</sub>-Iridoide mit α-orientiertem C-10 (Biogenese über 8-Epiiridodial und 8-Epidesoxyloganinsäure [B])

Iridoide Gruppen VI und VIII z. T. über Weg A und zum Teil über Weg B gebildet  
II und III aus *Verbena brasiliensis*

IX aus *Premna japonica* und *P. odorata*

X aus *Vitex negundo* (Nisinda = Nishinda: Bengali- und Hindi-Name der Pflanze)

*Caryopteris*: Das durch JENSEN et al. (1975, l.c. Bd. VII, 343) aufgeführte Caryoptosid (= 5-Desoxylamiid) findet sich in der Literatur nur indirekt erwähnt. RIMPLER (11 a) berichtete über Isolation der C<sub>9</sub>-Iridoide Harpagid und Acetylharpagid aus *C. incana* und von mehreren C<sub>10</sub>-Iridoiden, worunter Lamiid und Lamiid-derivate, aus *C. odorata*; eines der letzteren wurde offensichtlich durch JENSEN et al. Caryoptosid genannt. Bei der Abklärung der Stereostruktur des Campsisids aus *Campsis chinensis* (Bignoniaceen) wandelten Y. IMAKURA et al. (Chem. Pharm. Bull. 33, 2220 [1985]) das Campsisid in Caryoptosidhexaacetat um; das erhaltene Produkt war mit einem durch H. INOUE gelieferten Caryoptosidhexaacetat identisch; damit wurde die Stereochemie von Campsisid an C-8 als bewiesen betrachtet.

*Citharexylum*: Lamiid-Typ Iridoide Durantosid-I und -II, Lamiid, Phlomiol, 5-Desoxypulchellosid-I und Lamiidosid aus Blättern von *C. fruticosum* f. *subserratum* (12).

*Clerodendron*: Beblätterte Zweige von *C. incisum* lieferten Euphrosid und einen Mono- und einen Diester von Euphrosid mit der aliphatischen Monoterpensäure Foliamenthinsäure (Formel Bd. V, 456: B), und aus Wurzeln wurde Plantarenaloid erhalten (13). Aus beblätterten Zweigen von *C. thomsonae* wurden Aucubin, Melitotid, Acetylharpagid, Reptosid, Ajugosid und 8-Acetylmyoporosid (14) und Catalpol (15) isoliert. Bei einer chemotaxonomischen Arbeit (16) wurden 12 Arten berücksichtigt; bei *C. buchananii*, *bungei*, *paniculatum* und *splendens* konnten Iridoide nicht nachgewiesen werden; *C. colebrookianum*, *indicum*, *inermis*, *thomsonae*, *tomentosum* und *trichotomum* enthielten Iridoidglucoside der monoenischen Harpagid-Gruppe und der dienischen Aucubin-Gruppe; bei *C. serratum* und *ugandense* lieferten die Blätter andere Iridoide, Euphrosid und Plantarenaloid, resp. Ugandosid und Euphrosid; bei allen drei ist C-11 eine Aldehydgruppe; chemotaxonomische Diskussion.

*Duranta*: Blätter von *D. repens* (inkl. *D. plumieri*) enthalten Lamiid und vier bittere Ester von Zimtsäure und Zimtsäurederivaten mit OH-7 von Lamiid (17, 18). In Früchten kommen die gleichen Iridoide zusammen mit Oleanol- und Ursol-säure und Methyl-*p*-cumarat und Methyl-*p*-methoxycinnamat vor (19).

*Lantana*: Blätter und Stengel der weiß-, violett- und rotblütigen Formen des in Australien eingebürgerten *L. camara*-Komplexes enthalten im Frühling und Sommer viel (bis 4,9%) Lantanaglusosid = Natriumsalz des Thevesids (20).

*Nyctanthes*: Da die Gattung heute meist zu den Verbenaceen gerechnet wird, soll hier nachgetragen werden, daß Samen außer 6-Hydroxyloganin, seinem 6-*p*-Cumarat und Arbortristosid-A, auch die Arbortristoside-B bis -E lieferten (20 a; siehe ferner sub *Oleaceae*, S. 171).

*Premna*: Blätter von *P. japonica* (= *P. microphylla*) lieferten 2''- und 3''-Isoferulat von 6-Rhamnosylcatalpol, ihre 4''-Acetate, sowie weitere Ester (*p*-Cumar- und Kaffeesäure) von 6-Rhamnosylcatalpol; das 2''-*p*-Cumarat ist identisch mit Saccatosid aus *Verbascum saccatum* (21). Stammrinde von *P. latifolia* enthält PS, 7-Desoxyloganinsäure (= Bidesoxydihydroneotropin) und Geniposidinsäure (22). In getrockneten Blättern von *P. lignum-vitae* Aucubin und Agnusid nachgewiesen (15). *P. odorata* bildet in Blättern Diester (*p*-Cumar-, Ferula- und Kaffeesäure) von 6-Rhamnosylcatalpol (aus *Scrophularia nodosa* bekannt), die Premnoside-A bis -D (23).

*Stachytarpheta*: Ipolamiid (= Hypolamiid) aus Kraut von *S. australis* isoliert (24). Ipolamiid aus Kraut von *S. dichotoma* (24 a). Ipolamiid aus Kraut von *S. guayanensis* (= *S. cayennensis*) und *mutabilis* isoliert (25). 1,2% Ipolamiid aus Kraut von *S. indica* ([26]; das Hebenstreitriaglykosid-B von KOOIMAN entspricht dem Ipolamiid). Das Tarphetalin aus *S. jamaicensis* entspricht ebenfalls dem Ipolamiid; 0,5% erhalten (27). *S. mutabilis* lieferte außer Ipolamiid (25) auch 6 $\beta$ -Hydroxyipolamiid (28).

*Verbena* (vgl. auch [7]): Aus *V. brasiliensis* Brasosid und das neuartige Iridoidglucosid Vebrasid isoliert (7, 29). Cornin und 5-Hydroxycornin (= Hastatosid) aus *V. hastata* und *officinalis* (30). Die Biogenese des Hastatosids verläuft in *V. officinalis* über Desoxyloganinsäure, Dihydrocornin (ebenfalls isoliert) und Cornin (31). *V. officinalis* soll in Ägypten Aucubin bilden; außerdem wurden aus Kraut PS, Lupeol, Ursolsäure und 5-Hydroxy-3,6,7,3',4'-pentamethoxyflavon (Artemetin) isoliert (32). Die 8-Epimere Pulchellosid-I und -II aus *V. pulchella* (7, 33).

*Vitex*: Blattdroge von *V. agnus-castus* aus Marokko lieferte neben 0,3% Aucubin und 0,6% Agnusid auch 0,07% Eurostosid (= 10-*p*-Cumaroylaucubin) (34). *V. cannabifolia* hat agnusidhaltige Blätter (35). *V. megapotamica* enthält in Blättern neben den Ecdysteronen (Bd. VI, 672) auch Agnusid (36). Blätter von *V. negundo* enthalten Aucubin, Agnusid und Mussaenosidsäure-2''- und -6''-*p*-hydroxybenzoat (37) und Nishindasid (38); das gleichzeitig isolierte Negundosid ist das 2''-*p*-Hydroxybenzoat der Mussaenosidsäure (38). Blätter von *V. rotundifolia* lieferten Agnusid und Eurostosid (39).

Für weitere Gattungen vide Ref. [5, 7, 8 und 16] und für *Nyctanthes* sub *Oleaceae*.

Man kann die Iridoide auf verschiedene Weise unterteilen (z. B. JENSEN et al., l. c. Bd. VII, 343 und Ref. [8, 16]). Die für Abb. 531 gewählten Kriterien werden in der Legende erklärt.

Für die Familie sind Iridoide der Cornin-, Geniposid-, Lamiid- und Aucubin- und Catalpolgruppe charakteristisch; sie kommen in zahlreichen Varianten und oft verestert mit verschiedenen Benzoe- und Zimtsäuren (Durantoside, Premnoside u. a.) vor. Vgl. auch Ref. [35, 52, 53, 67, 95].

*Polyphenole* (Abb. 532) — Zahlreiche neue Untersuchungen bestätigen und ergänzen das bereits in Bd. VI geschilderte Bild.

*Benzoe- und Zimtsäuren, C<sub>6</sub>-C<sub>4</sub>-Körper und Cumarine* — Auf häufiges Vorkommen von phenolischen Benzoe- und Zimtsäurederivaten wurde bereits im Abschnitt Iridoide hingewiesen (z. B. Durantoside, Premnoside). Frische, beblätterte Zweige von *Clerodendron bungei* lieferten Anis- und Vanillinsäure, Bernsteinsäure, Magnesiumlactat, Maltol und KNO<sub>3</sub> (40); vgl. auch A. E. A. EL SHERBEINY et al., l. c. Bd. VI, 781. Aus Blüten von *Lantana hybrida* wurden 1-Kaffeoylrhamnose und 3-Glucosyloxy-1-*p*-cumaroylglucose (Bisglucosid der Kaffeesäure) (41) isoliert. Phenolische Benzoe- und Zimtsäuren wurden als allelopathisch aktive Komponenten von *Lantana camara* identifiziert (42; vgl. zur Allelopathie auch [164]). Ein Isomer des Myzodendrons (vide *Myzodendraceae*) wurde aus *Vitex rotundifolia* erhalten (39); es handelt sich um das 4'-Glucosid des 4-(3',4'-Dihydroxyphenyl)-butan-2-ons. Cumarine gehören nicht zu den in der Familie oft in größeren Mengen gespeicherten Stoffen. Aus Wurzeln von *Gmelina arborea* wurde 0,3% des Umbelliferonglykosids 6'-Apiosylskimmin erhalten (42 a).

*Verbascosid und verwandte Glykoside* – Scheinen in der Familie, wie bei den ajugoiden *Labiatae*, verbreitet und die hauptsächlichsten gerbstoffähnlichen Verbenaceen-Inhaltstoffe zu sein. Verbascosid (= Acteosid) wurde aus Wurzeln von *Clerodendron inerme* (43), Blüten von *Cl. fortunatum* (44) und frischen Blättern (0,3%) von *Cl. trichotomum* ([45]: Kusagin in genannt; „Kusagi“ = japanischer Name der Pflanzen) isoliert. Myricosid (vgl. auch S. 165) aus Wurzeln von *Cl. myricoides*, ist ein kräftiges Antifeedant gegen Raupen von *Spodoptera exempta*; es ist Verbascosid-3''-apiosid (Ref. [24] auf S. 175). *Cl. aculeatum* und *Petrea kobautiana*, zwei Arten von Guadeloupe, lieferten Verbascosid und Cistanosid-D (vgl. sub *Orobanchaceae*) (46). *Lippia multiflora* enthielt ebenfalls Verbascosid und eine zweite kaffeensäure- und dopaolhaltige Verbindung Li-1, deren Struktur noch nicht geklärt ist (47). Aus Ganzpflanzen von *Verbena officinalis* wurden Verbascosid und Leucosceptosid-A (Eukovosid) isoliert (48). An dieser Stelle sei auch auf die ajugoiden Labiaten *Stachys lavandulifolia* (49) und *Phlomis linearis* (49 a) hingewiesen; sie bilden Lavandulifoliosid, resp. Phlinoisid-A bis -C, das 2''-Arabinosid, 2''-Glucosid, 2''-Xylosid resp. 2''-Rhamnosid des Verbascosids. Vide ferner bei *Lantana camara* (165). Für gerbstoffartige Verbindungen vide auch Ref. [93, 158].

*Lignane und Stilbene* – Zahlreiche neue Lignane wurden für Holz von *Gmelina arborea* beschrieben (50–52); speziell erwähnenswert sind die furofuranoiden Lignane Arboreol, Isoarboreol, Gummadiol, 6''-Bromoisoarboreol, Paulownin, die monofuranoiden Lignane Arboron und 7-Oxodihydrogmelinol, und Gmelanon mit umgelagertem Skelett. Auch Holz von *G. asiatica* lieferte Gmelinol, Paulownin und Cycloolivil zusammen mit PS, Methyl-*p*-cumarat und Methyl-*p*-methoxycinnamat (53). Das Samenöl von *Clerodendron inerme* enthält große Mengen von zwei Neolignanen (54). Blätter von *Premna latifolia* lieferten Spuren von Premnalatin und PS; beim Premnalatin handelt es sich um ein sesamolinähnliches Bisnorlignan (55); ferner Sesamin (84) und Dipiperonoylethan, das durch von BRUCHHAUSEN und LINGER (84 a) beim Versuch Asarinin und Sesamin zu synthetisieren, als Nebenprodukt erhalten worden war. *Vitex negundo* lieferte ein *trans*-Stilben (91).

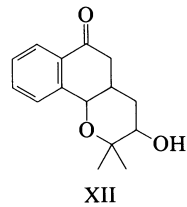
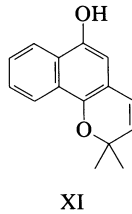
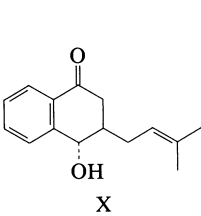
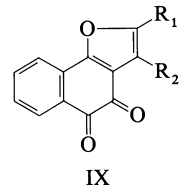
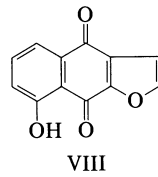
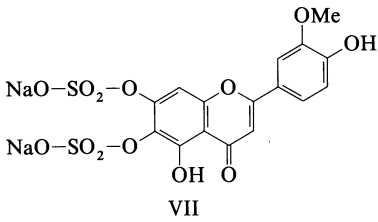
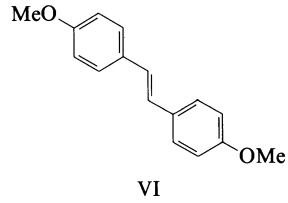
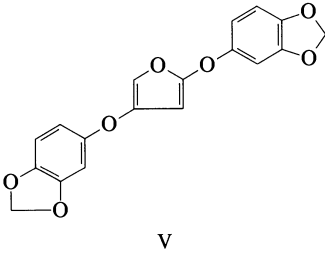
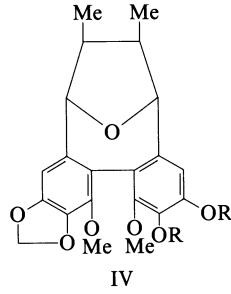
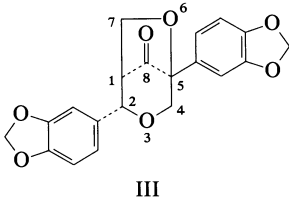
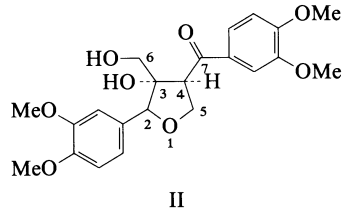
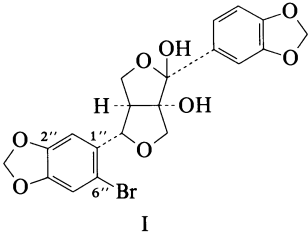
*Flavonoide* – Flavone und Flavonole herrschen vor; sie kommen frei und glykosidiert vor, und sind vorwiegend Derivate von Ap, Lu, 6-OH-Ap, 6-OH-Lu und der bereits in Bd. VI besprochenen 6- und 8-Hydroxyflavonole Penduletin, Quercetacetin und Herbacetin. Sehr häufig sind mono- bis polymethylierte Flavonoide. Neue Beobachtungen liegen beispielsweise für *Avicennia officinalis* ([56]: Velutin), *Callicarpa formosana* ([57]: Polymethylether von K und Q), *C. japonica* ([58]: 6-OH-Ap-tetramethylether), *C. longifolia* und *macrophylla* ([59]: Ap, Lu und ihre 7-Gluc), *Citharexylum subserratum* ([60]: 6-Demethylpenduletin-6-glucosid), *Clerodendrum fragrans* ([61]: 6-OH-Apigeninether Sorbifolin und Cirsimaritin), *Cl. inerme* ([62, 66]: Verschiedene Scutellareinmethylether, Acacetin), *Cl. indicum* und *infortunatum* ([63]: Hispidulin, Scutellarein, Scutellarin und Hispidulin-7-gluc), *Cl. neriifolium* ([64, 65]: Scutellarein-4'-arabinosid; Salvigenin, Cirsimaritin, Acacetin, Pectolarigenin, Ap), *Cl. scandens* ([66]: Salvigenin, Acacetin, Apigenin-7,4'-dimethylether; alle drei auch aus *Cl. inerme*), *Cl. serratum* ([67]: Ap, Lu, Baicalein, Scutellarein, 6-OH-Lu; auch Kaffee- und Ferulasäure), *Cl. sipbonanthus* ([61, 68]: Ap-7,4'-dimethylether, Pectolarigenin [auch von *Cl. inerme* und *phlomis* bekannt], Cirsimari-

tin) und *Cl. trichotomum* ([69]: 7-Glucuronid von Scutellarein-4'-methylether [= Clerodendrosid]), *Duranta plumieri* ([70]: Scutellarein, sein 4'-Methylether und Pectolarigenin), *Gmelina arborea* und *asiatica* ([71]: K, Quercetagetin, Ap, Lu und Glykoside), *Holmskioldia sanguinea* ([72]: Oroxylin-A, Wogonin und sein 7-Glucuronid [Oroxindin] aus Blättern, und Oroxindin, Luteolinidin-4'-glucuronid, Scutellarin und 6-Feruloylscutellarin aus frischen Blüten), *Lantana achyranthifolia* ([98]: Penduletin und Chryso-splenetin aus Blättern), *L. trifolia* ([73]: 6-Methoxytricetin-7,3',4',5'-tetramethylether [Umuhengerin]), *Lippia citriodora* (= *L. triphylla* [74]: 11 Flavonaglyka und Lu-7-gluc), *L. graveolens* ([75]: Flavanone Pino-cembrin und Naringenin aus Kraut und Wurzeln), *L. triphylla* ([76]: 7-Glucuronylglucoside von Ap, Lu und Diosmetin), *L. sidoides* (vgl. [99 a]), *Phyla nodiflora* (= *Lippia nodiflora*: Lu-7-gluc, 6-OH-Lu-7-apiosid, 6-OH-Lu und sein 3'-Methylether [= Batatifolin = Nodifloretin] und 6-OME-Lu [= Nepetin] aus Blüten [78], und Lippiflorin-A und -B [6-OH-Lu-7-arabinosid, resp. -7-arabinosid-4'-rhamnosid] [77], Nodifloretin, Nepetin, Jaceosidin, Hispidulin und Natriumsalz von Mono- und Disulfaten dieser Flavone; Hauptflavon ist Nodifloretin-6,7-di-SO<sub>2</sub>-ONa [76] aus Kraut), *Pityrodia coerulea* ([79]: 7-Rhamnoxylosid von 6-OH-Lu), *Premna foetida* ([80]: Linarin), *P. integrifolia* ([81]: Lu), *P. microphylla* (= *P. japonica* [82]: Acht C-Glykoflavone und ein Flavon-O-glykosid), *P. latifolia* (zwei Acacetin-7-diglykoside, von welchen eines unglücklicherweise Premnosid-A [vide sub Iridoide] genannt wurde, und Vicenin-2 aus Blättern [83, 84]), *P. tomentosa* (Vicenin-3 aus Holz [85]), *Stachytarpheta jamaicensis* (= *S. indica*; ist pantropisches Unkraut; je nach Herkunft Scutellarein und Hispidulin oder 7-Glucuronide von Lu, Ap und 6-OH-Lu [86]), *Verbena hybrida* (je nach Cultivar D- oder Pg-3-[6''-malonyl]glucosid als Hauptanthocyan der Blüten [87]), *Vitex agnus-castus* (neue Flavonoide aus Blättern [88] und Früchten [89]), *V. cannabifolia* (Artemetin und *p*-OH-Benzoesäure [35]), *V. negundo* (Quercetagetintetra- und -pentamethylether und zwei isomere Pentahydroxyflavanontrimethylether aus Blatt [90], und fünf Polymethylether von Penta-, Hexa- und Heptahydroxyflavonen [91]; Stammrinde lieferte interessante Glykoflavone, Quercetagetinpentamethylether-5-rhamnoglucosid, ein Myricetinderivat [92] und zwei methylierte Polyhydroxyflavan-3,4-diole [ein Leucoanthocyan und ein Leucoanthocyanidin] [93]), *V. peduncularis* (5,4'-Di-OH-3,7,3'-tri-OME-flavon [= Pachypodol, bekannt aus *Pachypodanthium confine*, *Annonaceae*] und Peduncularisin, ein Flavonoldimethylether ohne Substituent in 7-Stellung aus Blättern [94]), *V. rotundifolium* (Lu, Artemetin und Vitexicarpin [= Casticin] und *p*-OH-Benzoe- und Vanillinsäure aus Früchten [95]) und *V. trifolia* (Artemetin, Tetramethylquercetagetin, Lu, zwei Lu-glucuronide und Iso-orientin aus Blättern [96]) vor.

Flavanone und C-Glykoflavone sind für die Familie neue Flavonoid-Typen.

*Chinone* (Abb. 532) — In der Familie kommen auch chinoide Sesqui- und Diterpene (Abb. 533) vor. Hier werden nur Naphtho- und Anthrachinone, welche über 2-Succinylbenzoesäure (vgl. Bd. VIII, 518: Verbindung V ist selbstverständlich Succinylbenzoesäure [nicht Succinylbernsteinsäure]) synthetisiert werden, und verwandte Verbindungen besprochen. *Avicennia marina* beantwortet Infektion durch *Phytophthora* mit der Bildung von angularen naphthofuranoiden Phytoalexin-





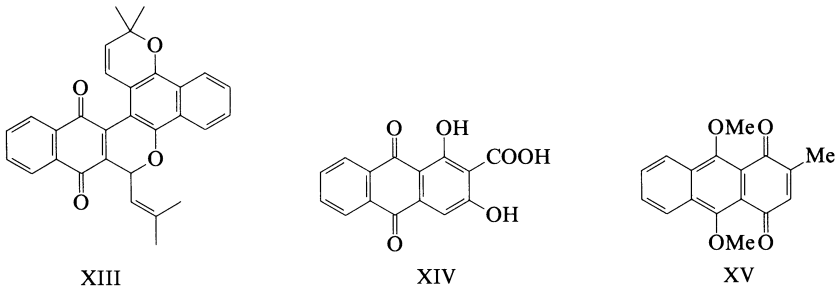


Abb. 532. Einige Lignane, Stilbene, Flavonoide und Chinone der *Verbenaceae*

I = 6''-Bromo-isoarboreol,  $C_{20}H_{17}BrO_8$  ● II = 7-Oxodihydrogmelinol,  $C_{22}H_{26}O_8$  ● III = Gmelanon,  $C_{20}H_{16}O_7$  ● IV = Neolignane,  $C_{22}H_{22}O_7$  (R =  $CH_2$ ) und  $C_{23}H_{26}O_7$  (R = Me), aus *Clerodendrum inerme* ● V = Bisnorlignan Premnalatin,  $C_{18}H_{12}O_7$ , aus *Premna latifolia* ● VI = 4,4'-Dimethoxystilben aus *Vitex negundo* ● VII = Natriumsalz von Nodifloretindisulfat aus *Phyla nodiflora* ● VIII = Diodantunezon,  $C_{12}H_6O_4$ , aus *Lantana achyranthifolia* ● IX = *Avicennia marina*-Phytoalexine,  $R_1 = H$ ,  $R_2 = OH$  und  $R_1 = R_2 = H$  und  $R_1 = -C[OH]Me_2$ ,  $R_2 = H$  ● X = Catalponol-Isomer aus *Lippia organoides*,  $C_{15}H_{18}O_2$  ● XI = Lapachenol ● XII = Neues Tetrahydrodimethylnaphthopyran (= angulares Dihydro-naphthochroman),  $C_{15}H_{18}O_3$  ● XIII = Dehydrotectol (= Tecomachinon-I),  $C_{30}H_{24}O_4$  ● XIV = Munjistin,  $C_{15}H_8O_6$  ● XV = Neues 1,4-Anthrachinon,  $C_{17}H_{14}O_4$

I–III aus *Gmelina arborea*

XI und XII aus *Lippia sidoides*

XIII–XV aus Holz und (oder) Wurzeln von *Tectona grandis*

nen, welche biogenetisch betrachtet zur Lapacholgruppe gehören dürften (97). Entsprechende lineare furanonaphthochinone sind Diodantunezon und Methyl-diodantunezon aus Wurzeln von *Lantana achyranthifolia* (98). Wurzeln von *Lippia organoides* lieferten ein Isomer des Catalponols und Tectoldimethylether (99). Aus beblätterten Zweigen von *L. sidoides* wurden außer Fettsäuren, Thymol, Carvacrol und 6-Methoxyapigenin-7-methylether auch Lapachenol, Isocatalponol und ein neues Dimethylnaphthopyranderivat isoliert (99 a). Holz von *Tectona grandis* lieferte außer bekannten Verbindungen auch ein neues 1,4-Anthrachinon (100); Dehydrotectol und Tecomachinon-I sind identisch ([101]: Definitive Struktur); Wurzeln lieferten Lapachol, Dehydrotectol (= Tecomachinon-I),  $\beta$ -Lapachon, Dehydro- $\alpha$ -lapachon, Tectochinon und Munjistin (102).

*Etherische Öle* (Abb. 533) — In der Familie herrschen ähnliche Verhältnisse wie bei den Labiaten. Viele Sippen produzieren nur wenig etherisches Öl; bei den Gattungen *Aloysia*, *Phyla* und *Lippia* (alle drei nicht selten in einer Gattung, *Lippia*, vereinigt), welche unscharf begrenzt und mit *Verbena* eng verwandt sind, kommen Arten mit hohem Ölgehalt vor; solche spielen in Lateinamerika z. T. eine Rolle als Gewürz- und Arzneipflanzen. Bekannteste Art dieses artenreichen Aggregats ist *Aloysia triphylla* (L'Hérit.) Britton (= *A. citriodora* [Cav.] Ortega = *Lippia citriodora* [Ortega] HBK = *Verbena citriodora* Cav. = *Verbena triphylla* L'Hérit.). Haupt-

komponenten der Verbenaceenöle sind C<sub>10</sub>-Kohlenwasserstoffe, -Alkohole, -Aldehyde, -Ketone und -Phenole und C<sub>15</sub>-Kohlenwasserstoffe und -Alkohole. Phenylpropenoide Körper scheinen in den meisten Verbenaceenölen nicht in leicht nachweisbaren Mengen vorhanden zu sein. Wie bei den Labiäten sind offensichtlich auch bei vielen etherisch-öl-reichen Verbenaceen innerartliche Chemodeme oder gar echte chemische Rassen keineswegs selten (vgl. z. B. 103, 107, 108, 113; Bd. VI, 668). Auf einige neue Etherisch-Öl-Arbeiten sei hingewiesen. *Aloysia-Phylla-Lippia*-Aggregat: *Aloysia gratissima* (103, 104), *lycioides* (103), *polystachya* (103), *triphylla* (103, 105), *Lippia adoënsis* (103, 106), *L. alba* (103, 107, 108), *alnifolia* (103, 108), *americana* (109), *aristata* (103, 108), *dulcis* (108 a–108 c), *fissicalyx* (103), *grata* (103, 108), *graveolens* (109 a), *grisebachiana* (103), *integrifolia* (110–112), *multiflora* (113), *origanoides* (114), *sidoides* (103, 108), *ukambensis* (103, 115) und *wilmsii* (116), *Phylla nodiflora* (117). Ferner *Lantana camara* (118), *Premna integrifolia* (119), *latifolia* (120), *Vitex agnus-castus* (121), *negundo* (122) und *rotundifolia* (123). An dieser Stelle sollen auch einige nichtflüchtige Sesquiterpene kurz besprochen werden. *Gmelina arborea* enthält in Wurzeln das an die chinoiden Malvaceen-Cadalinderivate (vide S. 15) erinnernde Gmelofuran (124). Ein furanoides, aromatisches, methylnigriertes Eremophilanderivat, das (–)-Vitalon, kommt in kriechenden Stämmchen von *Vitex rotundifolium* zusammen mit Taraxerol und Lupeol vor (125). Das Enantiomer des (–)-Vitalons wurde zusammen mit PS und Acetyloleanolsäure aus Wurzeln von *V. negundo* isoliert (122). *Lippia dulcis* („Zonpelic xihuitl“ = süßes Kraut) enthält neben flüchtigen Mono- und Sesquiterpenen den labilen, nicht unzersetzt destillierbaren, sesquiterpenoiden Süß-Stoff Hernandulcin (nach FRANCISCO HERNÁNDEZ benannt: 108 a–108 c).

*Diterpene* (Abb. 533) — Offensichtlich sind biologisch aktive Diterpene in der Familie verbreitet; in dieser Beziehung stehen die Verbenaceen den Labiäten sehr nahe. Bisher sind Vertreter der Diterpenklassen Abietane, Kaurane, Pimarane, Labdane und Clerodane und weitere Diterpene mit methylnigriertem oder umgelagertem Gerüst bekannt geworden. Vorläufig wurden allerdings nur Vertreter von relativ wenigen Gattungen diesbezüglich untersucht.

*Callicarpa*: *Callicarpon* aus *C. candicans* hat auch piscizide Eigenschaften (126). Blätter von *C. longifolia* lieferten Calliterpenon und dessen 17-Acetat, sowie Ursolsäure und Flavonoide (59), und aus Blättern von *C. macrocarpa* wurden außer PS und Flavonoiden auch Calliterpenon und Calliterpenonacetat erhalten (59, 127); Calliterpenon ist ein Kauran-, nicht ein *ent*-Kauranderivat (128). Stereochemie von Maingayinsäure aus *C. maingayi* (129).

*Caryopteris*: Blätter von *C. divaricata* lieferten eine Reihe von clerodanoiden DI mit antifeedant-Wirkung; Clerodin, Caryoptin, Dihydroclerodin, Dihydrocaryoptin, Clerodinhemiacetal, Caryoptinhemiacetal (130) und Caryoptinol und Dihydrocaryoptinol (131).

*Clerodendrum*: Aus dieser Gattung sind verschiedene DI-Typen bekannt geworden. Blätter von *Cl. brachyanthum* lieferten Stigmasta-5,22,25-trien-3-ol, die clerodanoiden DI Clerodin, Clerodiol, Clerodinin-A bis -D und das TRI 3-Epiglutinol (132). Blätter von *Cl. calamitosum* enthielten 0,01 % 3-Epicaryoptin (133). Aus Wurzeln von *Cl. colebrookianum* wurden PS, Alkane,  $\alpha$ -Amyrin, Clerodin und Cle-

rodolon isoliert (134). *Cl. inerme* lieferte die chinoiden Abietanderivate Royleanon und Dehydroroyleanon (Formeln Bd. III, 479) (135) und 3-Epicaryoptin,  $C_{26}H_{36}O_9$ , Clerodin und Clerodendrin-A; Schafe und Kühe meiden die Blätter dieser Art (136). *Cl. phlomoides* bildet in Wurzeln Cerylalkohol, Clerosterin, Clerodin und Clerodendrin-A (134). *Cl. trichotomum* bildet in den Drüsenhaaren der Blätter bittere, antifeedant-aktive clerodanoide DI, die Clerodendrine-A, -B und -D; sie sind mit den Ajugarinen aus *Ajuga*-Arten nächst verwandt; die nicht-flüchtigen Clerodendrine-B und -D sind für die Adulten der Blattwespen (*Tentredinidae*) *Athalia rosae ruficornis*, *A. lugens infumata* und *A. japonica* Fraß-Stimulatoren; sie werden durch das Insekt gespeichert und als gegen Vögel, Eidechsen und Spinnen wirksame Schutzstoffe eingesetzt; die flüchtigen Signalstoffe dieser Pflanze sind noch unbekannt; ebenso die Verbindungen, die den erwähnten Blattwespen-Arten, welche als Raupen nur auf Cruciferen leben, als Aggregations- und Sexualpheromone dienen (137). Insekten mit dieser Verhaltensweise (Verwendung von bitteren, toxischen Pflanzenstoffen als Phagostimulatoren und Schutzstoffe) wurden als pharmakophage Insekten bezeichnet (137). *Cl. siphonanthus* und *Cl. fragrans* (138) enthalten in Wurzeln das erstmalig aus Wurzelrinde von *Cl. uncinatum* (139) isolierte Uncinaton; dieses  $C_{20}$ -*p*-Chinon mit umgelagertem Abietanskelett wirkt fungistatisch und fraßabschreckend für Insekten (138, 139).

*Cyanostegia*: *C. angustifolia* bildet eine clerodanoide Disäure,  $C_{20}H_{30}O_5$  (140).

*Pityrodia*: Blätter von *P. lepidota* lieferten den Methylester einer clerodadienoiden Dihydroxysäure,  $C_{21}H_{34}O_4$  (141).

*Premna*: Wurzeln von *P. integrifolia* lieferten neben Sesquiterpenen und Sandaracopimar-8(14),15-dien drei sauerstoffhaltige Sandaracopimarenderivate, worunter Premnenol und zwei aromatische Abietene, worunter Anhydronellionol (119, 142). Sehr intensiv wurden Wurzeln von *P. latifolia* (var. *cuneata*, *latifolia* und *mollissima*) bearbeitet; sie enthalten zahlreiche DI der Pimaran- und Abietanklasse (119, 143); u. a. wurden auch die aromatischen Abietene Nellionol und Ferruginol, das Chinonmethid Taxodion und das Bisnorditerpen Premnolal (143, 144) isoliert.

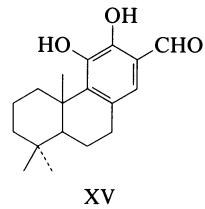
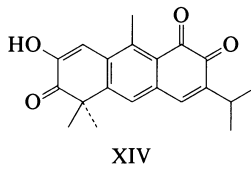
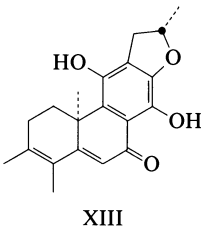
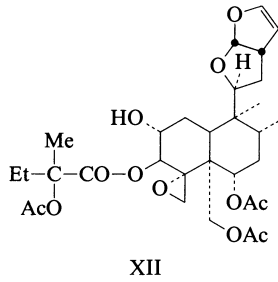
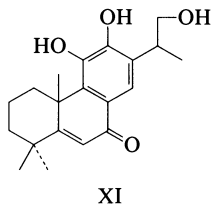
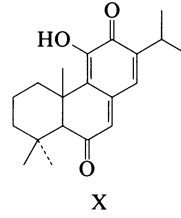
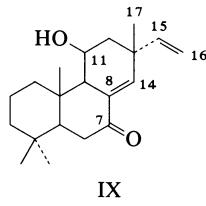
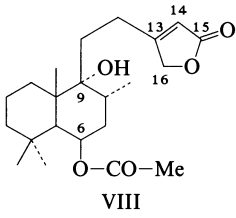
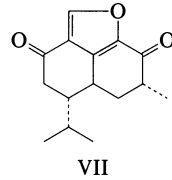
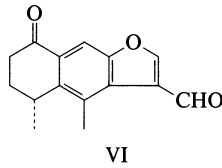
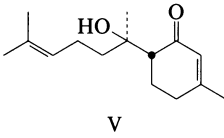
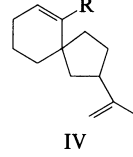
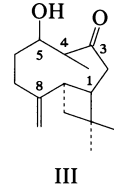
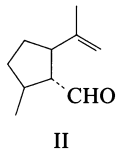
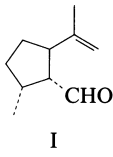
*Pygmaeopremna*: Wurzeln von *P. herbacea* (= *Premna herbacea*) bilden reichlich aromatische und z. T. umgelagerte und mehr oder weniger abgebaute, zuweilen chinoide Abietanderivate, z. B. Ferruginol, Sugiol, Bharanginin,  $C_{18}H_{18}O_4$ , Sirutekkon,  $C_{20}H_{24}O_4$ , Bharangin, Isobharangin, Pygmaeoherin, Pygmaeocin-A, -B, -C und -E (145–147).

*Tectona*: Ent-labdanoides Diterpen Tectograndinol und Triterpene Lupeol und Lupenon aus Blatt von *T. grandis* (148).

*Vitex*: Labdanoides Diterpenlacton Vitexilacton aus Blättern von *V. cannabifolia* (35). Blätter von *V. rotundifolia* lieferten Rotundifuran,  $C_{22}H_{34}O_4$ , und aus seinen Samen (149) und Früchten (95) wurden zusätzlich Prerotundifuran und Previtexilacton und Vitexilacton erhalten.

*Sterine, Triterpene und Saponine* (Abb. 534) — Viele Neuisolationen von pentacyclischen Triterpensäuren und -alkoholen; weitere Bearbeitungen von *Clerodendrum*-Sterinen und *Lantana*-Saponinen. Einige Arbeiten seien aufgeführt.

*Avicennia*: Betulin und Betulinsäure aus Blättern von *A. officinalis* (56).



*Callicarpa*: Oleanol-, Ursol- und Maslinsäure und Lupeol und Epilupeol aus Blättern und PS und Ursolsäure aus Holz von *C. arborea* (150). PS, Ursolsäure und 2 $\alpha$ -Hydroxy-3-*epi*-ursolsäure aus Blättern von *C. formosana* (57). Calliterpenon und sein Monoacetat, PS, Ursol-, 2 $\alpha$ -Hydroxyursol- und Maslin(= Crataegol)säure aus Blättern von *C. macrophylla* (151).

*Citharexylum*: PS, Alkanole und Ursolsäure aus Blättern von *C. subserratum* (152).

*Clerodendrum*: Charakteristisches Blattsterin in der Gattung ist Clerosterol, das 25-Ethylcholesta-5,25-dien-3-ol; es wird von Dehydroclerosterol mit zusätzlicher 22-Doppelbindung und weiteren Nebensterinen begleitet (153, 154); untersucht *Cl. fragrans*, *indicum* (= *siphonanthus*), *inerme*, *infortunatum* (155), *neriifolium*, *phlomidis* und *splendens* (156); auffällig ist die Tatsache, daß die 24-Ethylcholestanderivate als Gemische der 24 $\alpha$ - und 24 $\beta$ -Epimere auftreten.  $\beta$ -Amyrin wurde aus Blättern von *Cl. splendens* (157) und Wurzeln von *Cl. paniculatum* (134), und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin und Betulin aus Zweigen (Stämmen) von *Cl. inerme* (135) isoliert. Wurzeln von *Cl. serratum* lieferten ein gelbes Chinon und Stigmasterin, und aus seinen Blättern wurden  $\alpha$ -Spinasterin, Lu, Lu-7-glucuronid und (+)-Catechin erhalten (158); Mannit wurde nicht gefunden (158).

*Faradaya*: Wurzeln von *F. splendida* sind in Queensland als Fischgift bekannt; sie lieferten 3-Acetylerythrodol, 3-Acetyloleanolaldehyd und 0,05% eines Saponins mit Faradoinsäure („Faradoic acid“), einer Polyhydroxytriterpendisäure, C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>11</sub>, als Sapogenin (159).

*Lantana*: Neue Triterpen- und Saponin-Untersuchungen mit in Indien und Australien eingebürgerten Populationen des *L. camara*-Aggregats. In Indien wurden aus Blättern weitere Triterpensäuren isoliert und (oder) strukturell geklärt; Lantinsäure (160), Lantanolsäure (161), Lantanil- und Lantaninilsäure (162), Lantoinensäure

Abb. 533. Einige Mono-, Sesqui- und Diterpene der *Verbenaceae*

I = Photocitral-A ● II = Photocitral-B ● III = 5-Hydroxy-4,5-dihydrocaryophyllen-3-on, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, aus *Premna integrifolia* ● IV = Premnaspirdien (R = Me), C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>, und Premnaspiral (R = CHO) ● V = Hernandulcin, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, ein süßes Bisabolanderivat aus *Lippia dulcis* ● VI = Viteralon, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>, aus *Vitex negundo* und *rotundifolia* ● VII = Gmelofuran, C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>, aus *Gmelina arborea* ● VIII = Vitexilacton, C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>O<sub>5</sub>, aus *Vitex*-Arten ● IX = 11-Hydroxy-7-keto-sandaracopimar-8(14),15-dien aus *Premna integrifolia* ● X = Taxodion, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>, aus *Premna latifolia* (früher aus *Taxodium distichum* isoliert) ● XI = Anhydronellionol, C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub> ● XII = Clerodendrin-B, C<sub>31</sub>H<sub>45</sub>O<sub>12</sub>, aus *Clerodendrum trichotomum* ● XIII = Uncinaton, C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>, aus *Clerodendrum uncinatum* ● XIV = Pygmaecocin-E, C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>, aus *Pygmaepremna herbacea* ● XV = Premnolal, C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>

VIII = Labdanoides Diterpen

IX = Pimaranoide Diterpen

X, XI = Abietanoide Diterpene

XII = Clerodanoide Diterpen

XIII, XIV = Diterpene mit stark umgelagertem Skelett

XV = Bisnorditerpen

I und II aus *Aloysia triphylla*

IV, XI, XV aus *Premna*-Taxa

Tabelle 211. Triterpen-Verhältnisse in Blättern (Kraut) von 11 ostaustralischen Morphodemen von *Lantana camara* (165)

Morphodem	Triterpene (a)
<b>TOXISCHE TAXA</b>	
(1) „Common Pink-edged Red“	2,2% A + B (Ratio etwa 2:1); 0,04% 3-Dihydro-A und -B; wenig Oleanol- und Oleanonsäure
(2) „Helidon White“	0,7% Betulonsäure; 0,5% A + B; auch etwas Betulinsäure vorhanden
„Helidon White“-Wurzeln	Triterpengemisch mit 72% Oleanolsäure, 24% Oleanonsäure und 4% A + B
(3) „Stafford Red“	Etwa 1% A + B; 0,4% Betulonsäure
(4) „Townsville Red-centred Pink“	Wie (1); aber auch etwas Betulin- und Betulonsäure
(5) „Mackay Red-centred Pink“	A und B
(6) „Brick Red“	A und B und Oleanonsäure
(7) „Proserpine Pale Pink-edged Red“	A und B und Oleanon-, Betulon-, Oleanol- und Betulinsäure
(8) „Large-flowered Orange“	A und B und Betulonsäure
(9) „Rockhampton Large-flowered Orange“	Wie (7)
<b>NICHT TOXISCHE TAXA</b>	
(10) „Townsville Prickly Orange“	Oleanon- und Ursensäure sind Haupt-TRI; wenig A, B, Icterogenin, Oleanol- und 24-Hydroxyoleanonsäure; verhältnismäßig wenig TRI
(11) „Common Pink“	Verhältnismäßig wenig TRI; Hauptkomponenten sind Lantin-, Lantol- und Lantabetulinsäure; ferner wenig Betulin-, Betulon-, Oleanol-, 22-Angeloyloxy- und 22-Seneciolyloxylantolsäure isoliert

(a) A = Lantaden-A; B = Lantaden-B; bei den Formen (5) bis (9) wurden nur die Haupttriterpene isoliert.

Folgende TRI sind erwiesenermaßen toxisch: Lantaden-A und -B, 3-Dihydrolantaden-A, Icterogenin (bei *Lantana camara* nur als Spurenstoff der Form „Townsville Prickly Orange“ beobachtet).

1982 waren von Ostaustralien 29 eingebürgerte *Lantana camara*-Formen beschrieben; von diesen waren 18 toxikologisch geprüft (15 toxisch; 3 nicht giftig) (177).

(„Lantolic acid“ [163]). Ferner wurde gezeigt, daß die toxische Wirkung von *L. camara* auf Farn-Gametophyten (Prothallien), auf schädlichen Wirkungen von Wasserextrakten aus Wurzeln, Stämmchen, Blättern und Blütenständen beruht (164); es handelt sich demnach hier um einen ausgesprochen allelopathischen Effekt; Wirkstoffe dürften gewisse Saponine sein. In Australien wurden bei Zusammenarbeit mit Botanikern und Veterinärtoxikologen 10 Morphodeme, von welchen 8 ausgesprochen toxisch und 2 kaum toxisch waren, untersucht. Dabei fand man, daß deutliche Beziehungen zwischen Blatt-Triterpen-Spektren und -gehalten und Toxizität bestehen (165). Gleichzeitig wurde beim Morphodem „Helidon White“ gezeigt (165), daß Wurzeln ganz andere Triterpen-Verhältnisse als Blätter aufweisen (vide Tabelle 211; Abb. 534). Auch in Indien wurde beobachtet, daß Wurzeln von *L. camara* Oleanolsäure als Haupttriterpen enthalten (165a). Zur Toxizität von *L. camara* für Schafe vgl. (166) und für Kinder (167). *L. camara* liefert uns ein weiteres Beispiel für chemischen Polymorphismus und Polytypismus. Die innerartliche Variation erfaßt übrigens nicht nur die Triterpenspektren. HART et al. (165) beobachteten bei ihren Triterpenuntersuchungen, daß die Blätter auch große Mengen von Polyphenolgemischen enthalten, daß eine Komponente dem Verbascosid sehr ähnlich oder mit diesem identisch ist, und daß die Polyphenolspektren im Aggregat variieren. Da Kaffeesäure, Dopal (3,4-Dihydroxyphenylethanol) und Zucker als Bausteine nachgewiesen wurden, kann es sich nicht um Orobanchosid gehandelt haben; die isolierte Komponente des Esterglykosidgemisches dürfte tatsächlich Verbascosid (= Acteosid) oder ein Isomer desselben gewesen sein.

*Lippia*: Wurzeln von *L. origanoides* lieferten  $\beta$ -Amyrin und zwei neue Triterpene, deren Struktur noch nicht ermittelt wurde (99). Alkane, freie Fettsäuren, Wachs, PS und freie Aminosäuren des Krauts von *L. americana* (168).

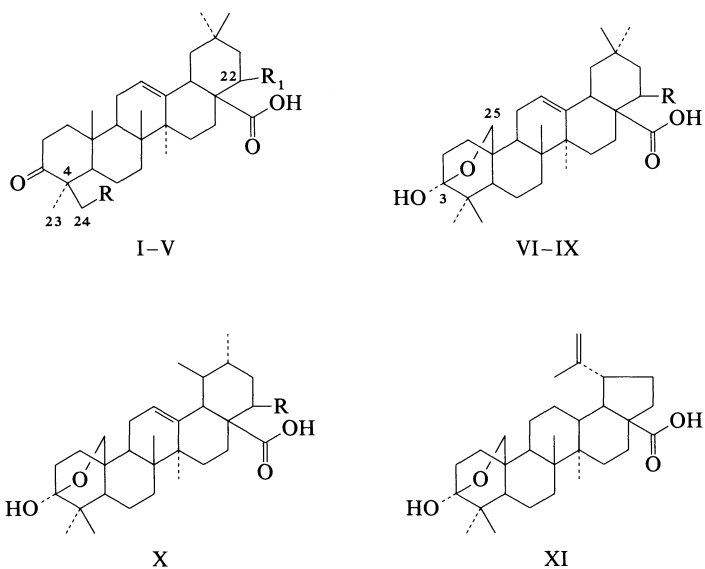
*Premna*:  $\beta$ -Sitosterin aus Blatt von *P. foetida* und *P. integrifolia* (auch Polyisoprenmischung) (80).

*Stachytarpheta*: *S. jamaicensis* von Madagaskar enthielt wenig Saponine in Wurzeln; ferner sind Vorkommen von Friedelin und Ursolsäure bekannt (86).

*Vitex*: Rinde von *V. glabrata* enthält über 1,5% 20-Hydroxyecdysen (= Ecdysteron) und wenig  $11\alpha,20$ -Dihydroxyecdysen (= Turkesteron) (169). Frische Wurzeln von *V. madiensis* lieferten 0,4% Ecdysteron und 0,2% Ajugasteron-C (170). RIMPLER (171) wies Phytecdysone erstmalig in der Gattung nach; er isolierte aus beblätterten Zweigen von *V. megapotamica* viel Ecdysteron und kleinere Mengen von Polygodin, Pterosteron, Inokosteron und Viticosteron-E (neu); gleichzeitig wurde Agnusid erhalten. Wurzeln von *V. negundo* lieferten Oleanolsäure (122). Blätter von *V. peduncularis* lieferten Ursol- und  $2\alpha$ -Hydroxyursolsäure (94). Kriechende Stämmchen von *V. rotundifolia* lieferten Lupeol und Taraxerol (125).

Die Triterpenführung der Verbenaceen ist derjenigen der Labiataen sehr ähnlich; Oleanol-, Ursol- und Betulinsäure kommen oft vor, und dürften, wie bei jenen, i. d. R. Bestandteile von Cuticular- und Korkwachsen sein. Als hydrophilere Triterpenoide sind Saponine vorhanden. Interessant sind die toxischen Triterpenester (Lantaden-A und -B, Icterogenin).



Abb. 534. Einige *Lantana camara*-Triterpene

Stoff	R	R <sub>1</sub>
I = Lantaden-A	H	Angeloyloxy
II = Lantaden-B	H	Senecioyloxy
III = 22-Hydroxyoleanonsäure	H	OH
IV = Icterogenin	OH	Angeloyloxy
V = 24-Hydroxyoleanonsäure (= 4-Epihederagonsäure)	OH	H

Stoff	R
VI = Lantanolsäure	H
VII = I-Analogon mit 3-25-O-Brücke	Angeloyloxy
VIII = II-Analogon mit 3-25-O-Brücke („Lantanilic acid“)	Senecioyloxy
IX = 22-Hydroxylantanolsäure („Lantaninilic acid“)	OH

X = Lantinsäure (R = H) und Lantoinic acid (R = OH; kommt in Blattlipiden als 22-Ester mit Angelica-, Tiglin- und Seneciosäure vor) ● XI = Lantabetulinic acid

Toxisch sind I, II und IV

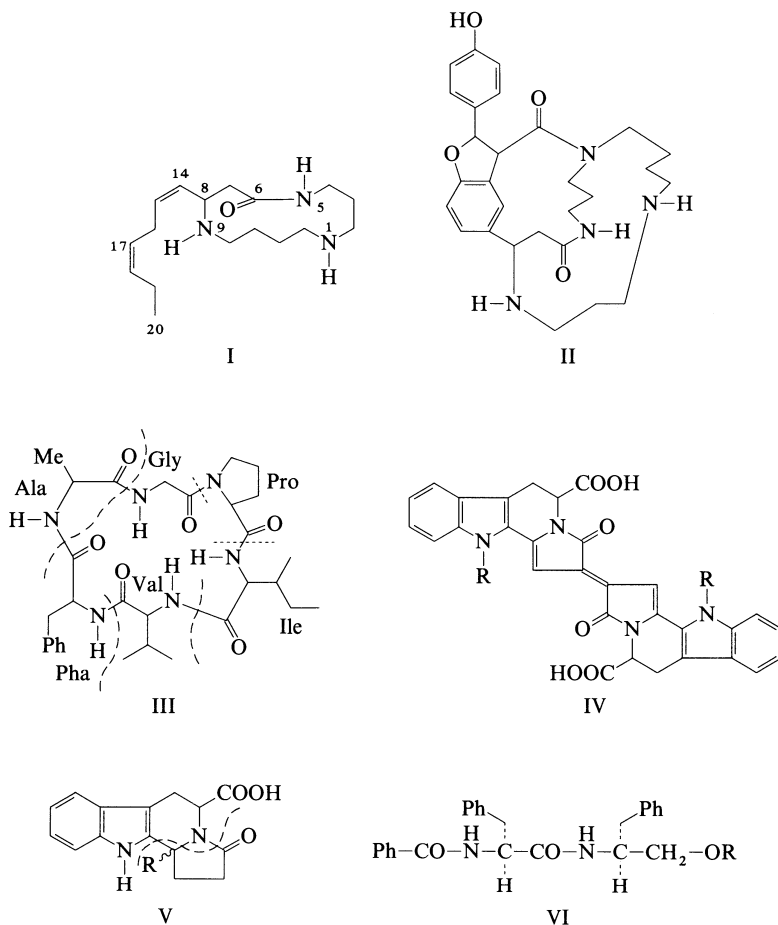


Abb. 535. Einige bei Verbenaceen beobachtete Alkaloide und alkaloidähnliche Stoffe

I = Myricoidin,  $C_{17}H_{31}N_3O$ , und 17,18-Dihydromyricoidin, zwei macrocyclische Spermidin-alkaloide • II = Aphelandrin,  $C_{28}H_{36}N_4O_4$ , ein Sperminalkaloid aus *Premna integrifolia* • III = Cleromyrin-I,  $C_{30}H_{44}N_6O_6$ , ein monocyclisches Hexapeptid • IV = Trichotomin (R = H),  $[C_{15}H_{10}N_2O_3]_2$ , und Trichotomin-G (R = Glucosyl) • V = Trichotomin vorstufen (R = H und R = COOH) • VI = Aurantiamid (R = H) und Aurantiamidacetat (R = CO-Me) aus *Premna latifolia*

I und III aus *Clerodendrum myricoides* (Loesenerin aus *Maytenus loeseneri* [*Celastraceae*] ist  $N_1$ -Acetyldihydromyricoidin)

II war bereits von den *Acanthaceae* bekannt; außer der in Bd. VIII, S. 4, erwähnten *Aphelandra squarrosa* lieferten auch Wurzeln von *A. aurantiaca*, *chamissoniana*, *pepe-parodii*, *sinclairiana* und *tetragona* und von *Encephalospaera lasiandra* 0,03–0,36% Aphelandrin; das Kraut war in allen Fällen alkaloidfrei; bei *A. sinclairiana* war O-Methylorantin (vgl. Abb. 496 und S. 541 sub *Linaria*) als Nebenalkaloid vorhanden (176).

IV = Blaue Fruchtpigmente von *Clerodendrum trichotomum*

*Alkaloide und alkaloidartige Stoffe* (Abb. 535) — Echte Alkaloide sind in der Familie selten. Aus *Clerodendrum myricoides* (ganze Pflanzen) wurden je 10 ppm Myricoidin und Dihyromyricoidin, zwei makrocyclische Spermidinalkaloide, isoliert (172); die gleiche Art lieferte auch die nicht-basischen Hexapeptide Cleromyrin-I und -II (173). Stammrinde von *Premna integrifolia* enthält 0,006% des Sperminalkaloids Aphelandrin, das bereits von *Aphelandra*-Arten (*Acanthaceae*) bekannt war (81). Blätter von *Premna latifolia* var. *cuneata* lieferten auch Aurantiamid und Aurantiamidacetat (84). Aus der blauen Pigmentfraktion der Früchte von *Clerodendrum trichotomum* wurden die Hauptkomponenten Trichotomin und Trichotomin-G isoliert; es handelt sich um dimere Tryptophanderivate (174); als mögliche Vorstufe kommt ein Kondensationsprodukt von Tryptophan mit Glutarsäure oder 2-Oxoglutarsäure in Betracht; vier derartige Hexahydro-3-oxoindolizino-indolcarbon-säuren konnten ebenfalls isoliert werden (175).

*Cyanogene Verbindungen* — Nach ADSERSEN et al. (Ref. [113] auf S. 130) war Herbariummaterial von *Clerodendron molle*, *Phyla nodiflora* und *strigulosa* schwach bis deutlich cyanogen; Frischblätter von *Cl. molle* lieferten etwa 20 ppm HCN. Von 30 mit Blättern einer nicht identifizierten *Stachytarpheta*-Art ausgeführten GUIGNARD-Tests waren 20 positiv (KAPLAN et al. 1983, l. c. Bd. VII, 369). GIBBS (1974, l. c. Bd. VII, 199) prüfte annähernd 60 Arten mit durchwegs negativem Ergebnis.

*Samenöle* — Samen von *Clerodendrum inerme* lieferten 32% Lipide, die aber nur zu etwa 54% aus Triglyceriden bestanden; Hauptfettsäuren des Samenöls sind 16:0, 18:1 und 18:3 (54).

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Dem in Bd. VI auf S. 680 und 777 Gesagten ist wenig zuzufügen. Die Verbenaceen sind im Lichte des Sekundärstoffwechsels ganz eindeutig eine Familie der *Tubiflorae*, und stehen den Labiäten, aber auch den Scrophulariaceen, in vielen Beziehungen sehr nahe. Ein Druckfehler auf S. 777 von Band VI sei hier korrigiert: Da Verbenaceen + Labiäten etwa 7000–8000 Arten umfassen, stellen die 400 durch EL-GAZZAR und WATSON bei der Merkmalsanalyse berücksichtigten Arten nicht 60, sondern nur 5–6% der Arten dieses Aggregates dar.

### Literatur

- (1) CH. PUFF, *The peculiar leaf trichomes of Petrea volubilis*, J. South Afr. Bot. 44, 119–125 (1978). ● (2) L. MATHEW and G. L. SHAH, *Crystals and their taxonomic significance in some Verbenaceae*, Bot. J. Linn. Soc. 88, 279–289 (1984). ● (3) R. Mansfelds Kulturpflanzenverzeichnis (1986), S. 1119–1126, 1872, 1886, vide Ref. [1] in Bd. VIII, 372. ● (4) L. C. LAMBA and ANITA GUPTA, *SEM study of corolla tube and pollen grain of Nyctanthes arbor-tristis*, Current Sci. 58, 685–686 (1989). ● (4a) TH. KARTNIG, *Vitex agnus-castus* – Mönchspfeffer oder Keuschblamm, Z. Phytotherapie 7, 119–122 (1986). ● (5) P. KOOIMAN, *The occurrence of iridoid glycosides in Verbenaceae*, Acta Bot. Neerl. 24, 459–468 (1975); ferner HEGNAUER-KOOIMAN 1978 und

- EL-NAGGAR-BEAL 1980, l. c. Bd. VII, 342, 343. ● (6) S. DAMTOFT et al., *Iridoids in Verbena*, Taxon 28, 525–528 (1979): 9 Arten aus Subgenus *Verbena* und 5 Arten aus Subgenus *Glandularia*; u. a. Griselinosid (Formel Bd. VIII, 339) bei *Verbena bonariensis* und *hispida*; chemotaxonomische Diskussion. ● (7) SABINE MILZ und H. RIMPLER, *Verbreitung von Iridoïden in der Gattung Verbena und einigen andern Verbenoïdeae*, Z. Naturforsch. 34 c, 319–329 (1979): 12 *Verbena*-Arten und *Citharexylum solanaceum* untersucht; Verbenaïn (= Cornin)-Typ (Cornin, Hastatosid, Griselinosid, Brasosid) bei *Verbena*-Arten der Sektion *Verbena* und Lamiïd-Typ (Ipolamiïd, Lamiïd und Lamiïdester [= Durantoseide] und die 8-Epimeren Pulchellosid-I und -II) in Sektion *Glandularia*; Lamiïd-Typ auch in den Gattungen *Bouchea*, *Citharexylum*, *Duranta* und *Stachytarpheta*; chemotaxonomische Diskussion. ● (8) H. RIMPLER und H. SAUERBIER, *Iridoid glucosides as taxonomic markers in the genera Lantana, Lippia, Aloysia and Phyla*, Biochem. Syst. Ecol. 14, 307–310 (1986): 8 Arten aus den Gattungen *Aloysia*, *Lantana* und *Lippia* untersucht und Iridoïde bei *A. chamaedrifolia* und *triphylla*, *L. camara* und *viburnoides* und *Lippia javanica* und *turbinata* nachgewiesen; bei *Phyla nodiflora* keine Iridoïde, sondern das Cornus-Chinolgucosid („Cornosid“ [Formel Bd. VIII, 339]) beobachtet; der dienische Geniposid-Typ (Geniposid, Theviridosid, Na-Salze von Thevesid und von Geniposidinsäure) charakteristisch für *Aloysia*, *Lantana* und *Lippia* und der monoenische Lamiïd-Typ bei *Bouchea*, *Citharexylum*, *Stachytarpheta* und *Verbena* p. p. überherrschend; chemotaxonomische Diskussion. ● (9) Biosynthetische Aspekte vide INOUE-UESATO, Ref. [10] sub *Valerianaceae*, S. 728. ● (10) GABRIELE KÖNIG und H. RIMPLER, *Phytochemistry* 24, 1245 (1985). ● (11) Eid., *ibid.* 26, 423 (1987). ● (11 a) H. RIMPLER, *Deutsch. Apoth. Z.* 113, 1510 (1973). ● (12) S. GANAPATHY and D. V. RAO, *Fitoterapia* 54, 13 (1983): Auch Methylcinnamat und Methyl-*p*-methoxycinnamat isoliert; *Planta Medica* 54, 42 (1988). ● (13) ELISABETH STENZEL et al., *Phytochemistry* 25, 2557 (1986). ● (14) GABRIELE LAMMEL und H. RIMPLER, *Z. Naturforsch.* 36 c, 708 (1981). ● (15) A. FRANKE und H. RIMPLER, *Planta Medica* 52, 89 (1986). ● (16) GABRIELE JACKE und H. RIMPLER, *Phytochemistry* 22, 1729 (1983). ● (17) H. RIMPLER, *Z. Naturforsch.* 29 c, 111 (1974). ● (18) Y. H. KUO and T. KUBOTA, *Experientia* 32, 968 (1976). ● (19) CH. B. RAO et al., *Indian J. Chem.* 16 B, 844 (1978). ● (20) C. W. FORD and M. R. BENDALL, *Austral. J. Chem.* 33, 509 (1980). ● (20 a) ANITA RATHORE et al., *Phytochemistry* 29, 1917 (1990). ● (21) H. OTSUKA et al., *Phytochemistry* 28, 3069 (1989); *Chem. Pharm. Bull.* 38, 426 (1990); *J. Nat. Prod.* 53, 107 (1990). ● (22) CH. B. RAO et al., *Planta Medica* 41, 80 (1981). ● (23) H. OTSUKA et al., *Phytochemistry* 28, 3063 (1989). ● (24) G. AKISU et al., *An. Farm. Quim. Sao Paulo* 27, 57 (1981): Ex CROMAP 4, A 82-08-609 (1982). ● (24 a) N. R. S. BRITO et al., *Bull. Soc. Chim. Belg.* 96, 633 (1987). ● (25) J. GARNIER, *Plantes Méd. Phytothérapie* 11, 303 (1977). ● (26) B. TANTISEWIE and O. STICHER, *Phytochemistry* 14, 1462 (1975). ● (27) S. DAMTOFT et al., *Phytochemistry* 23, 907 (1984). ● (28) C. DE LUCA et al., *Fitoterapia* 51, 279 (1980); *Phytochemistry* 22, 1185 (1983). ● (29) A. FRANKE and H. RIMPLER, *Phytochemistry* 26, 3015 (1987). ● (30) H. RIMPLER und B. SCHÄFER, *Z. Naturforsch.* 34 c, 311 (1979); Y. UMEHATA and T. MIWA, *Tetrahedron Letters* 1975, 3195: Strukturbeweis Hastatosid durch Synthese aus Cornin. ● (31) S. R. JENSEN et al., *Phytochemistry* 22, 2614 (1983); 28, 97 (1989). ● (32) A. M. MAKBOUL, *Fitoterapia* 57, 50 (1986). ● (33) SABINE MILZ und H. RIMPLER, *Tetrahedron Letters* 1978, 895, 3549. ● (34) K. GÖRLER et al., *Planta Medica* 51, 530 (1985). ● (35) H. TAGUCHI et al., *Chem. Pharm. Bull.* 24, 1668 (1976): Ebenfalls Artemetin, *p*-Hydroxybenzoesäure und das Diterpen Vitexilacton isoliert. ● (36) H. RIMPLER, *Arch. Pharm.* 305, 746 (1972). ● (37) C. K. SEHGAL et al., *Phytochemistry* 21, 363 (1982); 22, 1036 (1983). ● (38) P. K. DUTTA et al., *Tetrahedron* 39, 3067 (1983). ● (39) I. KUONO et al., *Phytochemistry* 27, 611 (1988). ● (40) ZHOU PEI-CHUN et al., *Acta Bot. Sinica* 24, 564 (1982): Abstract auf S. 567. ● (41) F. IMPERATO et al., *Phytochemistry* 14, 2725 (1975): 15, 1786 (1976). ● (42) M. SINGH et al., *J. Chem. Ecol.* 15, 81 (1989). ● (42 a) P. SATYANARAYANA et al., *Phytochemistry* 24, 1862 (1985). ● (43) M. T. FAUVEL et al., *Planta Medica* 55, 577 (1989). ● (44) N. K. SINHA et al., *Indian J. Chem.* 22 B, 97 (1983). ● (45) A. SAKURAI and T. KATO, *Bull. Chem. Soc. Japan* 56, 1573 (1983). ● (46) J. GARNIER et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 23, 1–5 (1989). ● (47) P. H. CHANH et al., *Planta Medica* 54, 295 (1988). ● (48) A. BIANCO et al., *J. Nat. Prod.* 47, 901 (1984): Isolation Eukovosid vide O. STICHER et al., *Helv. Chim. Acta* 65, 1538 (1982); Strukturrevision vide G. A. GROSS

- et al., *Phytochemistry* 27, 1459 (1988): Ist identisch mit Leucosceptosid-A [Bd. VIII, 607]. ● (49) A. A. BAŞARAN et al., *Helv. Chim. Acta* 71, 1483 (1988). ● (49a) I. CALIS et al., *Phytochemistry* 29, 1253 (1990). ● (50) L. R. ROW et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1974, 476. ● (51) A. S. R. ANJANEYULU et al., *Tetrahedron Letters* 1975, 1803, 4697; *Tetrahedron* 31, 1277 (1975); 33, 133 (1977). ● (52) P. SATYANARAYANA et al., *J. Nat. Prod.* 49, 1061 (1986). ● (53) A. S. R. ANJANEYULU et al., *Phytochemistry* 14, 824 (1975). ● (54) G. F. SPENCER and JUDITH L. FLIPPEN-ANDERSEN, *Phytochemistry* 20, 2757 (1981). ● (55) CH. B. RAO et al., *Indian J. Chem.* 19B, 240 (1980). ● (56) S. G. MAJUMDAR et al., *Indian J. Chem.* 20B, 632 (1981). ● (57) R.-S. CHEN et al., *J. Chinese Chem. Soc. (Taipei)* 33, 329 (1986). ● (58) M. NAGAI et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 93, 1087 (1973). ● (59) S. S. SUBRAMANIAN et al., *Phytochemistry* 13, 306 (1974). ● (60) S. MATHURAM et al., *Phytochemistry* 15, 838 (1976). ● (61) A. S. BARUA et al., *Indian J. Chem.* 28B, 878 (1989). ● (62) S. S. SUBRAMANIAN and J. B. HARBORNE, *Phytochemistry* 16, 294 (1977). ● (63) S. S. SUBRAMANIAN and A. G. R. NAIR, *Phytochemistry* 12, 1195 (1973). ● (64) S. S. SUBRAMANIAN and A. G. R. NAIR, *J. Indian Chem. Soc.* 49, 1061 (1972). ● (65) S. GANAPATY and D. V. RAO, *Fitoterapia* 60, 381 (1989). ● (66) P. RAHA et al., *Indian J. Chem.* 28B, 874 (1989). ● (67) A. G. R. NAIR et al., *Current Sci.* 48, 440 (1979). ● (68) A. S. BARUA et al., *Indian J. Chem.* 28B, 198 (1989). ● (69) N. MORITA et al., *J. Pharm. Soc. Japan* 97, 976 (1977). ● (70) A. M. MAKBOUL and A. M. ABDEL-BAKI, *Fitoterapia* 52, 219 (1981): Auch PS und  $\alpha$ -Amyrin isoliert. ● (71) A. G. R. NAIR and S. S. SUBRAMANIAN, *Phytochemistry* 14, 1135 (1975): Die gelbe Farbe von Blüten und reifen Früchten wird in erster Linie durch Carotinoide bedingt. ● (72) A. G. R. NAIR et al., *Indian J. Chem.* 24B, 323 (1985); *Current Sci.* 55, 404 (1986). ● (73) P. C. RWANGABO et al., *J. Nat. Prod.* 51, 966 (1988): Nach Namen der Pflanze in Rwanda benannt. ● (74) H. SKALTSIA and G. SHAMMAS, *Planta Medica* 54, 465 (1988): Im Mediterraneum seit dem 18. Jahrhundert eingebürgert; in Griechenland medizinisch verwendet. ● (75) X. A. DOMINGUEZ et al., *Planta Medica* 55, 208 (1989): Medizinische Pflanze Mexikos. ● (76) F. A. THOMÁS-BARBERÁN et al., *Phytochemistry* 26, 2281 (1987): Spanische Pflanzen; gleiches Flavonoidmuster bei *Phylla (Lippia) canescens*; bei *Lippia triphylla* anderes Flavonoidmuster. ● (77) A. G. R. NAIR et al., *Indian J. Chem.* 11, 1316 (1973): Indische Pflanzen. ● (78) C. BARNABAS et al., *Indian J. Chem.* 19B, 822 (1980). ● (79) J. B. HARBORNE and C. I. STACEY, *Phytochemistry* 17, 588 (1978). ● (80) CH. B. RAO et al., *Indian J. Chem.* 23B, 787 (1984). ● (81) B. DASGUPTA et al., *Planta Medica* 50, 281 (1984). ● (82) T. J. DELENDICK, *Taxon* 34, 96 (1985): In Japan kultivierter „Musk-scented maple“ („Jako Kaede“) gehört nicht zu *Acer buergerianum*, sondern zu *Premna microphylla* (= *P. japonica*); *A. buergerianum* hat ein durch Flavonol-O-glykoside dominiertes Flavonoidmuster. ● (83) CH. B. RAO and G. V. S. RAJU, *Current Sci.* 50, 180 (1981). ● (84) CH. B. RAO et al., *Indian J. Chem.* 25B, 100 (1986). ● (84a) F. v. BRUCHHAUSEN und K. LINGER, *Arch. Pharm.* 290, 1–16 (1957). ● (85) D. JYOTSNA et al., *Current Sci.* 53, 573 (1984). ● (86) S. DURET et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 10, 96 (1976). ● (87) N. TERAHARA et al., *Phytochemistry* 28, 1507 (1989). ● (88) C. S. GOMAA et al., *Planta Medica* 33, 277 (1978). ● (89) E. WOLLENWEBER und K. MANN, *Planta Medica* 48, 126 (1983). ● (90) B. ACHARI et al., *Phytochemistry* 23, 703 (1984). ● (91) J. BANERJI et al., *Indian J. Chem.* 27B, 597 (1988). ● (92) P. M. SUBRAMANIAN and G. S. MISRA, *J. Nat. Prod.* 42, 540 (1979); *eid.*, *Planta Medica* 38, 155 (1980): Eines der Glykoflavone war 6"-Kaffeoylvitexin. ● (93) *Eid.*, *Indian J. Chem.* 16B, 615 (1978): 6,8-Dimethoxy-5,7,3',4',5'-pentahydroxyflavan-3,4-diol und 3',4'-Dimethoxy-5,7-dihydroxyflavan-3,4-diol-7-rhamnoglucosid. ● (94) N. P. SAHU et al., *Planta Medica* 50, 527 (1984). ● (95) Y. KONDO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 34, 4829 (1986). ● (96) A. G. R. NAIR et al., *Current Sci.* 44, 214 (1975); P. RAMESH et al., *Fitoterapia* 57, 282 (1986). ● (97) D. C. SUTTON et al., *Phytochemistry* 24, 2877 (1985). ● (98) X. A. DOMINGUEZ et al., *Planta Medica* 49, 63 (1983). ● (99) C. H. BRIESKORN and R. PÖHLMANN, *Arch. Pharm.* 309, 829 (1976). ● (99a) L. M. A. MACAMBIRA et al., *J. Nat. Prod.* 49, 310 (1986). ● (100) P. SINGH et al., *Phytochemistry* 28, 1258 (1989). ● (101) R. N. KHANNA et al., *J. C. S. Perkin I* 1987, 1821. ● (102) K. C. JOSHI et al., *Planta Medica* 32, 71 (1977). ● (103) E. SOLER et al., *Phytochemistry* 25, 1343 (1986): Auch Literaturübersicht und Einteilung der Öle in 4 Gruppen (Aldehyd-, Keton- und Phenol-Typ [alle C<sub>10</sub>] und Kohlenwasserstoff-Typ [C<sub>10</sub> + C<sub>15</sub>]). ● (104) *Eid.*, *Planta Medica* 52, 488 (1986): Blütenöl. ● (105) R. KAISER und

- D. LAMPARSKY, *Helv. Chim. Acta* 59, 1797 (1976): Photocitrale aus „Verbenöl“ des Handels. ● (106) STELLA D. ELAKOVICH and B. O. OGUNTIMEIN, *J. Nat. Prod.* 50, 503 (1987): Viel Linalool. ● (107) C. A. N. CATALÁN et al., *Revista Ital. E. P. P. O. S.* 59, 513 (1977): Neues Chemodemen. ● (108) A. A. CRAVEIRO et al., *J. Nat. Prod.* 44, 598 (1981): 6 Arten von Brasilien. ● (108a) C. M. COMPADRE et al., *Hernandulcin: An intensely sweet compound discovered by review of ancient literature*, *Science* 227, 417 (1985). ● (108b) K. MORI and M. KATO, *Tetrahedron Letters* 27, 981 (1986): Synthese Hernandulcin. ● (108c) C. M. COMPADRE et al., *J. Ethnopharmacol.* 15, 89–106 (1986): Flüchtige Etherisch-Öl-Bestandteile sind 53% Campher, 16% Camphen und ferner Limonen und  $\beta$ -Caryophyllen. ● (109) R. NEIDLEIN and V. DALDRUP, *Arch. Pharm.* 312, 914 (1979): 0,62% Öl mit viel Cadinenol. ● (109a) C. M. COMPADRE et al., *Planta Medica* 53, 495 (1987): Öl mit viel *p*-Cymol, Thymol und Carvacrol. ● (110) C. A. N. CATALÁN, *Phytochemistry* 22, 1507 (1983): C<sub>15</sub>-Diketon, C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>. ● (111) G. H. DARTAY et al., *Phytochemistry* 23, 688 (1984): Gleiches Diketon und Africanon, C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O; beide mutmaßlich aus  $\alpha$ -Humulen entstanden. ● (112) L. A. PAQUETTE and WON HUN HAM, *Tetrahedron Letters* 27, 2341 (1986): Totalsynthese Africanol. ● (113) G. LAMATY et al., *Phytochemistry* 29, 521 (1990): Art von tropischer Afrika mit vielen Chemodemen, z. B. Linalool—*p*-Cymol + Carvacrol + Thymol + Thymylacetat—Tagetone + Ipsenon +  $\beta$ -Caryophyllen. ● (114) A. ALPANDE DE MORAIS et al., *Acta Amazonica* 2, No. 1 (Abril 1972), 45 (1972): Viel *p*-Cymol,  $\alpha$ -Terpinen und Thymol. ● (115) J. CHOGO and G. CRANK, *J. Nat. Prod.* 45, 186 (1982): Viel Cineol, 4-Thujanol und Campher. ● (116) J. W. MWANGI et al., *Rev. Latinoamer. Quim.* 20, 143 (1989): 1,6% Öl aus Blatt; viel Piperiton. ● (117) STELLA D. ELAKOVICH and K. L. STEVENS, *J. Nat. Prod.* 48, 504 (1985): Öl mit u. a. 16% Phenethylalkohol, Linalool, *p*-Cymen-8-ol, 11% Methylsalicylat, 7% Benzaldehyd und Spuren Eugenol; Ölausbeute gering (kaum 0,1% aus getrockneten Pflanzen). ● (118) L. PEYRON et al., *Sur une essence de Lantana camara d'Anjouan* (Insel der Komoren), *Parfums, Cosmét. Savons* 2, 205–212 (1972): Etwa 40 Komponenten im Öl ganzer Pflanzen nachgewiesen; viel Caryophyllen und Humulen; Ölausbeute 0,1%; gute Übersicht über alle bisher mit *Lantana*-Taxa ausgeführten Etherisch-Öl-Untersuchungen. ● (119) CH. B. RAO et al., *Indian J. Chem.* 24B, 403 (1985): Neben Diterpenen auch die Sesquiterpene Premnapirodiol, Caryophyllen-3-on (= Buddledin-C; vide Bd. VIII, 163) und 5-Hydroxy-4,5-dihydrocaryophyllen-3-on aus Wurzelrinde. ● (120) Eid., *ibid.* 21B, 267 (1982): Premnapirodiol, Premnapirodiol, Sandaracopimara-8(14),15-dien. ● (121) I. LAAKSO et al., *Pharm. Weekblad, Sci. Ed.* 9, 238 (1987): Cineol, Pinene und Sabinen sind Hauptbestandteile; D. KUŠTRAC et al., *ibid.* 9, 238 (1987): Antibiotische Wirkung des etherischen Öls, der Iridoide, und von Extrakten aus Blättern, Blüten und Früchten. ● (122) S. P. VISHNOI et al., *Phytochemistry* 22, 597 (1983). ● (123) J.-I. IWAMURA and N. HIRAO, *Nippon Nogeikagaku Kaishi* 52, 45 (1978): 0,03–0,07% aus beblätterten Zweigen, Frischblättern, Blüten und Zweigen; komplexes Gemisch von C<sub>10</sub>-, C<sub>15</sub>- und C<sub>20</sub>-Komponenten. ● (124) K. C. JOSHI et al., *Tetrahedron Letters* 1978, 4719. ● (125) H. TADA and F. YASUDA, *Heterocycles* 22, 2203 (1984). ● (126) T. MATSUMOTO et al., *Chemistry Letters* 1988, 1399: Synthese Callicarpon. ● (127) A. CHATTERJEE et al., *Tetrahedron* 28, 4319 (1972). ● (128) S. A. AHMAD and A. ZAMAN, *Tetrahedron Letters* 1973, 2179; E. FUJITA et al., *Phytochemistry* 14, 2249 (1975). ● (129) K. KAWAZU et al., *Agric. Biol. Chem.* 36, 1245 (1972). ● (130) S. HOSOZAWA et al., *Phytochemistry* 12, 1833 (1973); *Agric. Biol. Chem.* 38, 823 (1974). ● (131) Eid., *Phytochemistry* 13, 1019 (1974). ● (132) Y.-L. LIN et al., *Heterocycles* 29, 1489 (1989); *Chem. Pharm. Bull.* 37, 2191 (1989). ● (133) S. HOSOZAWA et al., *Phytochemistry* 13, 308 (1974). ● (134) K. C. JOSHI et al., *Planta Medica* 37, 64 (1979). ● (135) R. SINGH and L. PRAKASH, *Pharmazie* 38, 565 (1983). ● (136) D. ROGERS et al., *J. C. S. Chem. Commun.* 1979, 97. ● (137) R. NISHIDA et al., *Agric. Biol. Chem.* 53, 1641 (1989); *Sequestration of distasteful compounds by some pharmacobagous insects*, *J. Chem. Ecol.* 16, 151–164 (1990). ● (138) S. PAL et al., *Indian J. Chem.* 27B, 696 (1988). ● (139) ANNE-CHRISTINE DORSAZ et al., *Helv. Chim. Acta* 68, 1605 (1985). ● (140) P. R. JEFFERIES et al., *Austral. J. Chem.* 26, 2199 (1973). ● (141) E. GHISALBERTI et al., *ibid.* 34, 1009 (1981). ● (142) P. V. S. RAO et al., *Indian J. Chem.* 26B, 191 (1987). ● (143) CH. B. RAO et al., *Current Sci.* 47, 455, 498 (1978); *Indian J. Chem.* 18B, 513 (1979); 20B, 175 (1981); 21B, 294 (1982); 23B, 177 (1984). ● (144) T. MATSUMOTO et al., *Bull. Chem.*

Soc. Japan 55, 3836 (1982); 56, 290, 2013, 2981 (1983): Revision der Strukturen von Premnolal, Nellionol, Anhydronellionol und Dehydronellionol. ● (145) G. SANDHYA et al., Phytochemistry 27, 2249 (1988): Sirutekkon. ● (146) A. V. B. SANKARAM et al., Tetrahedron Letters 29, 245, 4881 (1988); 30, 867 (1989): Bharangin, Isobharangin, Bharanginin. ● (147) Q. MENG et al., Planta Medica 54, 48 (1988); Phytochemistry 27, 1151 (1988); Helv. Chim. Acta 73, 455 (1990); W. CHEN, J. Nat. Prod. 52, 581 (1989). ● (148) H. RIMPLER et al., Z. Naturforsch. 32c, 724 (1977). ● (149) Y. ASAKA et al., Chemistry Letters 1973, 937; K. HIROTSU and A. SHIMADA, ibid. 1973, 1035. ● (150) MANJU SEN and USHA SARKAR, J. Indian Chem. Soc. 55, 744 (1978); A. S. R. ANJANEYULU et al., Current Sci. 46, 667 (1977). ● (151) P. SENGUPTA et al., J. Indian Chem. Soc. 53, 218 (1976). ● (152) S. GANAPATY and D. V. RAO, Indian J. Pharm. Sci. 45, 133 (1983). ● (153) S. S. SUBRAMANIAN et al., Phytochemistry 12, 2078 (1973). ● (154) T. AKIHISA et al., Phytochemistry 27, 241, 1169 (1988); 29, 1639 (1990). ● (155) S. THAKUR et al., Indian J. Chem. 27B, 17 (1988). ● (156) W. J. PINTO and W. R. NES, Phytochemistry 24, 1095 (1985). ● (157) F. C. OHIRI, Fitoterapia 58, 61 (1987). ● (158) A. G. R. NAIR et al., Current Sci. 45, 391 (1976). ● (159) R. A. EADE et al., Austral. J. Chem. 27, 2289 (1974). ● (160) A. K. BARUA et al., J. Indian Chem. Soc. 49, 1063 (1972). ● (161) Eid., ibid. 52, 1112 (1975). ● (162) Eid., Phytochemistry 15, 987 (1976). ● (163) S. ROY and A. K. BARUA, Phytochemistry 24, 1607 (1985). ● (164) C. WADHWANI et al., *Growth and morphogenetic responses of fern gametophytes treated with extract of Lantana camara*, Phytomorphology 31, 51–55 (1981): Versuchspflanze war *Christella dentata* = *Cyclosorus dentatus*. ● (165) N. K. HART et al., *Triterpenes of toxic and non-toxic taxa of Lantana camara*, Experientia 32, 412–413 (1976); *New triterpenes of Lantana camara. A comparative study of the constituents of several taxa*, Austral. J. Chem. 29, 655–671 (1976); P. J. BEEBY, *Chemical modifications of triterpenes of Lantana camara*, ibid. 31, 1313–1322 (1978). ● (165a) T. SUNDARARAMAIAH and V. VIMALA BAI, J. Indian Chem. Soc. 50, 620 (1973). ● (166) A. A. SEAWRIGHT, *Toxicity of Lantana spp. in Queensland*, Austral. Veterinary J. 41, 235–238 (1965). ● (167) S. L. WOLFSON and T. W. G. SOLOMONS, *Poisoning by fruit of Lantana camara*, Amer. J. of Diseases of Children 107, 173–176 (1964): Beschreibung von vier Vergiftungsfällen, wovon einer mit tödlichem Ablauf. ● (168) R. NEIDLEIN and V. DALDRUP, Arch. Pharm. 313, 97 (1980). ● (169) K. WERAWATTANAMETIN et al., J. Nat. Prod. 49, 365 (1986). ● (170) I. KUBO et al., Agric. Biol. Chem. 48, 1683 (1984). ● (171) H. RIMPLER, Arch. Pharm. 305, 746 (1972). ● (172) S. BASHWIRA and C. HOOTELE, Tetrahedron 44, 4521 (1988). ● (173) S. BASHWIRA et al., ibid. 45, 5845 (1989). ● (174) S. IWADARE et al., Tetrahedron Letters 1974, 1051; Tetrahedron 30, 4105 (1974). ● (175) H. IRIKAWA et al., Bull. Chem. Soc. Japan 62, 880 (1989). ● (176) H. BOSSHARDT et al., *Über Alkaloide der Genera Aphelandra und Encephalospaera (Acanthaceae)*, Pharm. Acta Helv. 53, 355–357 (1978). ● (177) L. S. SMITH and D. A. SMITH, *The naturalised Lantana camara complex in Eastern Australia*, Queensland Botany Bull. No. 1 (1982), Queensland Dept. Primary Industries, Brisbane 1982, 26 S.

#### Nachtrag (August 1990)

*Clerodendron neriifolium*: Cleroflavin, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>, aus Blättern ist 6-C-Methylapigenin-5,4'-dimethylether: S. GANAPATY and D. V. RAO, Indian J. Chem. 29B, 289 (1990).

*Nyctanthes arbor-tristis*: Aus Blättern wurden die neuen Iridoidglucoside Arborisid-A bis -C erhalten; es handelt sich um 7-Benzoylloganinderivate: V. SRIVASTAVA et al., J. Nat. Prod. 53, 303 (1990).

*Petrea* (= *Petraea*) *racemosa* und *subserrata* lieferten beide Aucubin: N. R. S. BRITO et al., Fitoterapia 61, 284 (1990).

*Premna schimperi* (Äthiopien) enthält in Blättern eine antibiotisch aktive clerodanoide Diterpensäure: S. HABTEMARIAM et al., Planta Medica 56, 187 (1990).

*Vitex leucoxydon* enthält in der Rinde Vitexin, Orientin und 2''-O-Glykosylvitexin: S. P. SARMA et al., *Fitoterapia* 61, 263 (1990).

Zum Nachweis von Ellagsäure in Blatthydrolysaten von *Caryopteris mastacanthus* (vgl. Bd. VI, 781) ist zu bemerken, daß die verwendeten Analysemethoden nicht immer zuverlässige Resultate zeitigten: N. A. M. SALEH et al., *Qual. Plant. Mat. Veget.* 20, 311–328 (1971).

Blätter von *Verbena officinalis* enthalten viele Flavonoide, aber alle nur in geringen Mengen; Sorbifolin, Pedalitin und Nepetin (= Eupafolin), drei Monomethylether von 6-OH-Ap oder 6-OH-Lu wurden identifiziert: J. REYNAUD et al., *J. Plant Physiol.* 135, 380–381 (1989).

Das aus Sapotaceen (vide diese) bekannte Mi-Saponin-A mit Protobassiasäure als Sapogenin ist das bittere, fungistatische und molluscizide Prinzip des afrikanischen *Clerodendron wildii*: M. TOYOTA et al., *Phytochemistry* 29, 2849 (1990).

### Violaceae (Bd. VI, S. 681–689, 779, 793, 797)

Leider liegen nur wenige neue phytochemische Violaceen-Arbeiten vor.

Eine Bearbeitung der Blattpolyphenole der Familie wurde bereits in Bd. VIII, 140, besprochen; PA scheinen nicht selten zu sein.

*Hybanthus*: Getrocknete Pflanzen von *H. enneaspermus* lieferten 40 ppm Isoarborinol, 80 ppm Sitosterin und 30 ppm Aurantiamidacetat (vgl. Abb. 535); diese Art wird in Indien therapeutisch verwendet (1). *H. floribundus* von Westaustralien akkumuliert extrem große Mengen Nickel, i.e. bis über 23% der Blattscheibe und bis über 1% des Blatt-Trockengewichts; Cobalt wird ebenfalls in großen Mengen aufgenommen (2). KAPLAN et al. 1983 (l. c. Bd. VII, 369) prüften 14 Blattmuster von *Hybanthus calceolaria* auf Cyanogenese; zwei reagierten positiv. GIBBS (1974, l. c. Bd. VII, 199) prüfte 17 Violaceen-Arten mit negativem Ergebnis.

*Viola*: Die Struktur des Anthocyans Violanin wurde geklärt; es ist ein Bisglykosid des Delphinidins (Gluc an OH-5; durch *p*-Cumarsäure acylierte Rutinose an OH-3 [3]). Die Saponine von *V. tricolor* enthalten Ursolsäure als Sapogenin und Galaktose und Galakturonsäure als Zuckerbausteine (4). Anatomische Untersuchungen von gegen 60 japanischen *Viola*-Arten; Einteilung in vier Hauptgruppen aufgrund der Wurzelanatomie; Verwendung von Wurzel-, Rhizom-, Blattstiel- und -lamina-Anatomie zur Identifizierung der chinesischen Droge „Diding“ der Märkte von China, Taiwan, Hongkong und Korea; als Stammpflanzen dieser Droge kommen am ehesten *V. mandshurica* und *diffusa* und wahrscheinlich auch *V. confusa*, *japonica*, *verecunda* und *yedoensis* in Frage (5).

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Vgl. Bd. VI, 688, und Bd. VIII, 139–142. Die erwähnten phytochemischen Ergebnisse bringen aus taxonomischer Sicht kaum Neues. Auch ein Übersichtsbe-



richt (6) über die Flavonoid-Führung der *Parietales* (= *Violales*) liefert für die Violaceen keine neuen Gesichtspunkte. In diesem Bericht wurden 19 Familien berücksichtigt; keine Flavonoid-Daten konnten für Achariaceen, Ancistrocladaceen (vgl. aber Bd. VIII, 41), Caricaceen, Lacistemaceen und Malesherbiaceen gefunden werden; für die großen Familien Cucurbitaceen, Flacourtiaceen und Violaceen stehen vorläufig nur wenige Flavonoid-Daten zur Verfügung. Der Bericht gibt eine ziemlich umfassende Literaturzusammenfassung der Flavonoidliteratur über *Begoniaceae*, *Bixaceae*, *Cistaceae*, *Cochlospermaceae*, *Datisceae*, *Fouquieriaceae*, *Frankeniaceae*, *Loasaceae*, *Passifloraceae*, *Tamaricaceae* und *Turneraceae*.

#### Literatur

(1) P. L. MAJUMDER et al., *Indian J. Chem.* 17B, 297 (1979). ● (2) B. C. SEVERNE and R. R. BROOKS, *Planta* (Berlin) 103, 91–94 (1972). ● (3) T. GOTO et al., *Tetrahedron Letters* 1978, 2414. ● (4) M. TAMAS et al., *Farmacica* (Bukarest) 29, 99–103 (1981). ● (5) T. NAMBA and S. NUNOME, *Pharmacognostical studies on the Chinese crude drug „Diding“*. Part I–V. *Histo-anatomical studies of Viola spp. from Japan*. Part VI. *The botanical origin of the commercial Diding derived from Viola spp.*, *Shoyakugaku Zasshi* 36, 17–22, 23–31, 261–268 (1982); 37, 134–148, 149–164, 209–216 (1983); N. B. ROJ (l. c. Bd. I, 39) gibt als Stammpflanze der Droge (Ganzpflanzen) „titing“ *Viola patrinii* DC. an; diese wird gleich *V. mandshurica* in Part V von Ref. [5] behandelt. ● (6) S. MANEZ and A. VILLAR, *Flavonoids of the Violales*, *Pharmazie* 44, 250–258 (1989).

**Vitaceae** (inkl. *Leeaceae*) (Bd. VI, S. 689–699, 779, 793, 797)

Noch stets sind die meisten phytochemischen Arbeiten *Vitis vinifera* und den mit ihr kreuzbaren Wildarten gewidmet. Das ist durchaus verständlich, obwohl aus taxonomischer Sicht bedauerenswert, da Weinbau und Weinbereitung zu den ganz großen Agrar-Industrien gehören (1). Für die züchterische Verbesserung der Weintrauben sind in erster Linie Hybriden mit nordamerikanischen Arten wichtig; vgl. dazu beispielsweise (2–5).

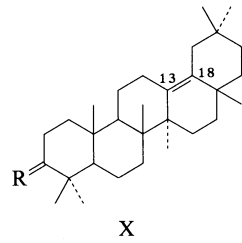
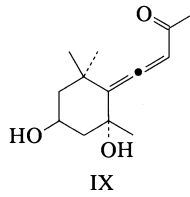
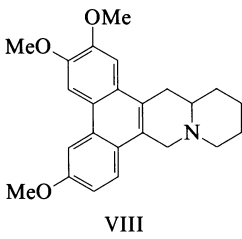
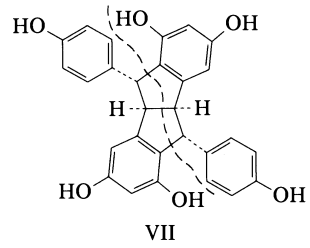
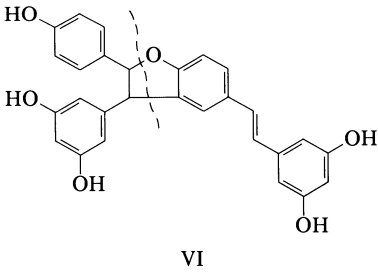
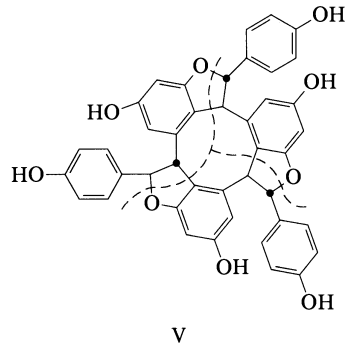
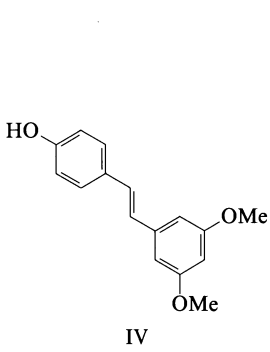
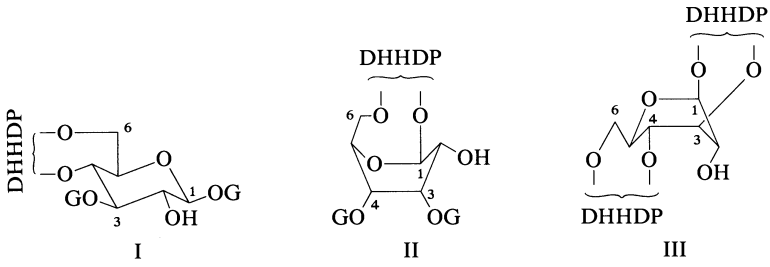
#### Chemische Merkmale (Abb. 536)

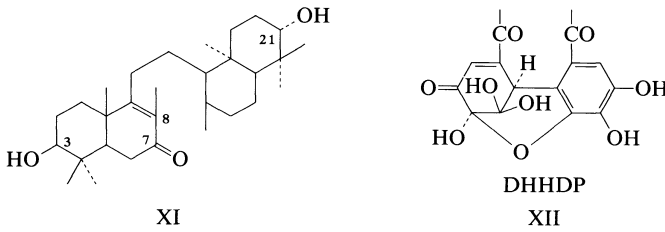
Interessante neue Ergebnisse betreffen die Polyphenole und die phenolischen Phytoalexine der Familie.

*Polyphenole* — Alle Vitaceen scheinen reichlich Polyphenole zu speichern, wobei Ester der Kaffeesäure, flavonoide Verbindungen, Anthocyane und Gerbstoffe die wichtigsten Polyphenolgruppen der Familie darstellen. In Holz kommen dazu, wenigstens in der Gattung *Vitis*, auf Resveratrol basierte Stilbendi- und -oligomere, welche an die Hopeaphenole der Dipterocarpaceen (vgl. Bd. VIII, 397; hier auch Formel ε-Viniferin) erinnern.

*Phenolische Benzoe- und Zimtsäuren, Flavonoide und Anthocyane* – Umfassende Arbeiten beschäftigten sich mit 18 *Vitis*- und 5 *Ampelopsis*-Taxa und berücksichtigten 10 einfache Phenolcarbonsäuren, Monokaffeoyltartrat, Chlorogensäure, sowie 13 Flavonoidaglyka und -glykoside (6, 7). Q-3-gluc und Q-3-glucuronid sind praktisch allgemein vorkommende Blattphenole; häufig, aber nicht allgemein, sind Quercitrin und K-3-gluc; M-3-gluc wurde in der Gattung *Ampelopsis* nicht beobachtet, ist aber regelmäßiger Bestandteil der Blätter vieler *Vitis*-Taxa; Kaffeoyltartrat und Chlorogensäure sind in der Gattung *Vitis* sehr häufig, fehlen aber oft in der Gattung *Ampelopsis* (7). Die Monocinnamoyl-Weinsäuren wurden Kaftar(Kaffee)-, Cutar(*p*-Cumar)- und Fertar(*Ferula*)säure genannt (8); von ihnen herrscht die Kafatarsäure stark vor; sie scheint in der Gattung *Vitis* Sect. *Vitis* in den Früchten die Chlorogensäure zu vertreten, konnte aber in der Sect. *Muscadinia* (= Subgenus oder Genus *Muscadinia*) in Preßsäften der Beeren nicht nachgewiesen werden (8); wie *V. rotundifolia* (= *Muscadinia rotundifolia*) verhielten sich *Ampelopsis brevipedunculata* und *aconitifolia* und *Parthenocissus quinquefolia*, während im Beerensaft von *P. tricuspidata* pro Liter Fruchtsaft 26 mg Kaftar- und 13 mg Cutarsäure beobachtet wurden (8). Die Beerenhaut von einigen französischen *V. vinifera* Cvs enthält Dihydroquercetin-3-rhamnosid (Astilbin) und Dihydrokaempferol-3-rhamnosid (Engelitin) (9). Die ostasiatischen Arten *V. piasezkii* (in China „Fu-Ye-Pu-Taο“) und *V. saccharifera* (in Japan „Ama-Zuru“) haben süße Blätter; erstere enthält 5,1% Trilobatin (4-Hydroxy-2',4',6'-trihydroxydihydrochalkon-4'-glucosid) und letztere 2% Trilobatin (10). Die Blattflavonoidmuster der nordamerikanischen Taxa *Vitis aestivalis*, *V. cinerea* var. *cinerea* und var. *floridana*, *riparia* und *vulpina* sind sippencharakteristisch; K- und Q-glykoside kommen bei allen vor, aber M-3-rham (Myricitrin) ist auf *V. riparia* und *vulpina* beschränkt; Ap- und (oder) Lu-7-gluc sind typisch für *V. aestivalis* und beide Varietäten von *V. cinerea*, und C-Glykoflavone wurden nur bei *V. aestivalis* und *V. cinerea* var. *cinerea* beobachtet (10a). Das mutmaßlich vom Hybriden *V. labrusca* × *V. aestivalis* abstammende cv. Ives produziert Früchte mit viel Anthocyanen; acht 3-(6-*p*-Cumaroyl)glucoside von Cy, D, Paconidin, Malvidin und Petunidin, von welchen fünf zusätzlich ein Glucose mit OH-5 verknüpft haben, wurden isoliert (11). Gleich komplizierte Pigmentgemische enthalten Beeren des *vinifera* – cv. Royalty; in diesem Falle treten auch Essig- und Kaffeesäure als acylierende Säuren auf (12). Früchte von *Cissus sicyoides* („Anil Trepador“ in Brasilien) wurden durch die Indianer zum Färben verwendet; sie enthalten viel D-3-rutinosid, D-3-rhamnosid und Cy-3-rhamnosylarabinosid (13).

*Gerbstoffbausteine und Gerbstoffe* – Preßrückstände von Trauben (= Beeren) von *Vitis vinifera* cv. Albana lieferten K-3-gluc, Isoquercitrin, (+)-Catechin, (–)-Epicatechin, (–)-Epicatechingallat und die PCy B1–B4 (B1 als Decaacetat kristallisiert isoliert; andere chromatographisch nachgewiesen [14]). In Weinranken wurden (–)-Epicatechingallat, PCy-B2-gallat und weitere galloylierte PCy nachgewiesen (15). BACHMANN und BLAICH (16) untersuchten die gleichen Taxa wie bei Ref. [7] und fanden 10–400 ppm kondensierte Gerbstoffe (PA) in frischen Blättern; Taxa mit hohem Gehalt (200–400 ppm) sind hochgradig krankheitsresistent; Extrakte aus solchen Blättern hemmen die Pektinesterase aus *Botrytis cinerea* weitgehend bis vollständig; zu dieser Kategorie gehörten 4 Herkünfte von *V. silve-*



Abb. 536. Einige Inhaltsstoffe der *Vitaceae*

I = Vitolagin,  $C_{34}H_{26}O_{23}$  ● II = Isovitilagin ● III = Brevilagin-1 ● IV = Pterostilben,  $C_{16}H_{16}O_3$  ● V =  $\alpha$ -Viniferin,  $C_{42}H_{30}O_9$  ● VI = Aus Resveratrol mit  $H_2O_2$  und Meerrettich-Peroxidase gebildetes Phytoalexin-Analogon,  $C_{28}H_{22}O_6$  ● VII = Pallidol,  $C_{28}H_{22}O_6$ , aus *Cissus pallida* ● VIII = Kayawongin,  $C_{24}H_{27}NO_3$ , aus *Cissus rheifolia* ● IX = Romalea-Allen (= „grasshopper ketone“),  $C_{13}H_{20}O_3$  ● X =  $\delta$ -Amyrin,  $C_{30}H_{50}O$  (R =  $\alpha$ H,  $\beta$ OH) und  $\delta$ -Amyron,  $C_{30}H_{48}O$  (R = O) ● XI = 7-Oxo-onocer- $\delta$ -en-3 $\beta$ ,21 $\alpha$ -diol,  $C_{30}H_{50}O_3$

G = Galloyl; DHHDP = XII

I–V aus Blättern von *Vitis vinifera*; IV und V = Phytoalexine

VIII und IX aus Blättern von *Cissus rheifolia*; IX auch aus Traubensaft isoliert und vermutlich eine der Vorstufen der Aroma-Komponenten vom Damascenon-Typ (36)

X und XI aus *Cissus quadrangularis* (26)

*stris* (= *V. vinifera* subsp. *silvestris* = Wildform der Rebe), *V. californica*, *labrusca*, *rotundifolia*, *simpsonii* und *Ampelopsis aconitifolia*. Aus getrockneten Blättern von *V. vinifera* cv. Weißer Riesling wurden drei Ellagitannine isoliert und charakterisiert; es handelte sich um Brevilagin-1, Isovitilagin und Vitolagin (resp. 533, 126 und 90 mg pro kg Ausgangsmaterial [17]). Damit sind Ellagitannine für die Familie endgültig nachgewiesen.

*Phytoalexine* — 1976–1979 wurde beobachtet, daß in UV-bestrahlten oder durch *Botrytis cinerea* infizierten gepflückten Weinblättern das Stilben Resveratrol und verschiedene davon abgeleitete Oligomere, die Viniferine- $\alpha$ , - $\beta$ , - $\gamma$  und - $\epsilon$ , auftreten. In nicht gestreßten Blättern waren diese blau fluoreszierenden Verbindungen nicht nachweisbar.  $\alpha$ -Viniferin, ein Resveratrol-Trimer, war Hauptprodukt und wirkte stark fungistatisch, während sich das primär gebildete Resveratrol als in dieser Beziehung unwirksam erwies. Aufgrund ihres Fehlens in gesunden Blättern und ihrer fungitoxischen Wirkung wurden die Viniferine als Phytoalexine der Rebe bezeichnet (18–21). Eine Reihe von Tatsachen ist interessant: (a) Derartige Phytoalexine werden in Blättern von allen geprüften Vitaceen (*Vitis coignetiae*, *Parthenocissus quinquefolia*, *Rhoicissus rhomboidea*, *Cissus antarctica*) gebildet (18); (b) Während gesunde Blätter frei von Resveratrol und Derivaten sind, kommen solche reichlich im Rebholz (*V. vinifera* cv. Müller-Thurgau [ca. 700 ppm Resveratrol in frischem Holz]) vor (18); (c) Während Resveratrol und Viniferine nach Infektion durch *Botrytis cinerea*, *Plasmopara viticola*, *Uncinula necator* und UV-Bestrahlung in Blättern synthetisiert werden (18–20), konnte Bildung des stärker fungitoxischen Pterostil-

bens nur nach Infektion durch *Plasmopara viticola* nachgewiesen werden (21); demnach verfügt die Rebe neben der unspezifischen Streßbeantwortung (Viniferin-Bildung) auch noch über einen gezielteren Resistenzmechanismus; (d) Die Phytoalexine von Vitaceenblättern kommen im Holz der selben Arten als normale Bestandteile vor; ein solches Verhalten ist auch von Leguminosen, Malvaceen und Moraceen bekannt und dürfte für viele Phytoalexinproduzenten zutreffen; (e) Den Vitiferinen sehr ähnliche Hydroxystilbenoligomere sind charakteristisch für Diterocarpaceenhölzer (Hopeaphenole), und dürften außerdem nicht all zu seltene Bestandteile von Spermatophytenhölzern (vgl. z. B. Gnetine, Bd. VII, 552) sein; (f) Phytoalexinbildung wird durch Infektion und UV-Bestrahlung induziert; bloße Verletzung der Blätter (z. B. das Pflücken) veranlaßt keine derartige Reaktion (18–21); (g) Bei Behandlung von *trans*-Resveratrol mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Meerrettich-Peroxidase wurden nicht Viniferine, sondern ein mit ε-Viniferin isomeres Dimer erhalten (22); das zeigt, daß die Oligomerisierung der pflanzlichen Stilbene lenkbar ist; damit dürfte eine spezifische Abwehrreaktion im Bereich der Möglichkeiten liegen.

*Cyanogene Verbindungen* — Frische Blätter von *Cissus sicyoides* lieferten etwa 20 ppm HCN (ADSERSEN et al. 1988, l. c. Ref. [113], S. 130). GIBBS (1974, l. c. Bd. VII, 199) erhielt ausschließlich negative Resultate bei der Prüfung von 11 Arten auf Cyanogenese.

*Inhaltstoffe einzelner Taxa* —

*Cissus* — Die Früchte von *C. dinklagei* sind eine sehr beliebte Nahrung der Primaten Afrikas; sie enthalten über 40% (TG) Zucker (23). Aus *C. glauca* (= *Vitis glauca*) wurden PS, Glucose und ein PPg isoliert (24). Stammholz von *C. pallida* lieferte Pallidol, ein neuartiges Resveratrol-Dimer (25). Aus überirdischen Teilen von *C. quadrangularis* wurden zwei Onoceren-3,21-diol-Derivate isoliert (26). *C. rheifolia*, eine Arzneipflanze Thailands („Ka-ya-wong“), enthält in Blättern Vitexin als Hauptflavon, das Phenanthrochinolizidinalkaloid Kayawongin und seine Vorstufe Cryptopleurin (vgl. Bd. IV, 372), sowie die C<sub>13</sub>-Isoprenoide Vomifoliol und Romalea-Allen (27) und in Wurzeln PS und das Flavanonol Aromadendrin (28).

*Vitis* — Sehr zahlreich sind die der Rebe, *V. vinifera* und ihren Hybriden, gewidmeten phytochemischen Arbeiten. Es muß nach der oenologischen Literatur verwiesen werden. Nur wenige Arbeiten über Polyphenole (29–31 a), Triterpene (32, 33) und Aromastoffe (34–36) seien genannt.

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Vgl. Bd. VI, aber ersetze Leucoanthocyane durch Proanthocyanidine. Es ist darauf hinzuweisen, daß in den letzten Fassungen verschiedener moderner Systeme die Vitaceen aus den *Rhamnales* ausgegliedert wurden, z. B.

DAHLGREN 1989 (vgl. Ref. [8] sub *Styracaceae*): *Vitanae* mit *Vitales* mit *Vitaceae* (neben *Rutanae* [hier *Celastrales*]); *Rhamnales* in *Malvanae*.

TAKHTAJAN 1986: *Vitanae* mit *Vitales* mit *Vitaceae* und *Leeaceae*; neben *Rhamnanae* mit *Rhamnales* mit *Rhamnaceae*; neben *Proteanae* und *Celastranae*.

THORNE 1983: *Corniflorae-Cornales* mit Unterordnung *Vitineae* (nur *Vitaceae*); *Rhamnales* in *Malviflorae*; *Celastrales* in *Santaliflorae*.

Der Sekundärstoffwechsel begünstigt keine dieser phylogenetischen Hypothesen ausgesprochen. Es kann lediglich betont werden, daß nahe Beziehungen mit Taxa, welche Ellagitannine der Geraniin-Gruppe produzieren, äußerst wahrscheinlich sind.

#### Literatur

- (1) *New progress in Vine and wine research*, *Experientia* 42, 857–942 (1986): Übersichtsbericht mit 10 Beiträgen, von welchen in unserem Zusammenhang in erster Linie drei interessieren, i.e. P. RIBÉREAU-GAYON, *The scientific basis of production of quality vine*, 857–860 (u. a. Einkreuzung von Krankheitsresistenz mit *Vitis labrusca* und *riparia*); A. RAPP und H. MANDERY, *Wine aroma*, 873–884 (Monoterpenoide und C<sub>13</sub>- und C<sub>11</sub>-Abbauprodukte von Carotinoiden, Abbauprodukte von Zuckern [Furfural u. a.] und Ester [Acetate, Diethylsuccinat und -malat], und ihre Veränderung während des Alterns von Weinen; charakteristische Aromakomponenten von *Vitis labrusca* und *rotundifolia*); H. P. OLMO, *The potential role of (vinifera × rotundifolia) hybrids in grape variety improvement*, 921–926 (obwohl *V. rotundifolia* [2n = 40] gegenwärtig in Amerika zur Gattung *Muscadinia* mit x = 20 gerechnet wird und *V. vinifera* mit 2n = 38 in *Vitis* [x = 19] verbleibt, sind Hybriden vital und resistent gegen viele Krankheiten; auch kurze Besprechung der Vorteile von gewissen amerikanischen Wildarten und von *vinifera × rupestris* und *vinifera × riparia*-Hybriden als Pfropfunterlagen). ● (2) *Rudolf Mansfelds Kulturpflanzen-Verzeichnis*, 835–841, vide Ref. [1] auf S. 372 von Bd. VIII. ● (3) SIMMONDS, 294–298, l. c. S. 71 von Bd. VII. ● (4) R. A. VINES, *Trees, shrubs and woody vines of the Southwest* (Arkansas, Louisiana, New Mexico, Oklahoma, Texas), 707–731 mit Abb. aller besprochenen Arten, Univ. of Texas Press, Austin 1960. ● (5) T. W. WALTERS et al., *Understanding grape (Vitis, Vitaceae) cultivar phylogenies*, *Econ. Bot.* 44, 129–131 (1990): Kurze Besprechung der Rolle der amerikanischen Wildarten *V. aestivalis*, *berlandieri*, *candicans*, *cinerea*, *cordifolia*, *labrusca*, *lincecumii*, *riparia*, *rotundifolia* und *rupestris* bei der Züchtung der gegenwärtig wichtigsten, über 200 Cultivars. ● (6) A. RAPP und A. ZIEGLER, *Bestimmung der Phenylcarbonsäuren in Rebblättern, Weintrauben und Wein mittels Mikro-Polyamid-Dünnschichtchromatographie*, *Vitis* 12, 226–236 (1973). ● (7) O. BACHMANN, *Verbreitung von Phenylcarbonsäuren und Flavonoiden bei Vitaceen*, *Vitis* 17, 234–257 (1978): Verwendet wurde das System von P. GALET (1967: Thèse Fac. Sci. Montpellier). ● (8) V. L. SINGLETON et al., *The phenolic cinnamates of white grapes and wine* (cv. Müller-Thurgau), *J. Sci. Food Agric.* 29, 403–410 (1978): Isolation Kaftar- und Cutarsäure; *Caftaric and coutaric acids in fruits of Vitis*, *Phytochemistry* 25, 2127–2133 (1986). ● (9) E. K. TROUSDALE und V. L. SINGLETON, *Phytochemistry* 22, 619 (1983). ● (10) T. TANAKA et al., *Agric. Biol. Chem.* 47, 2403 (1983). ● (10a) M. O. MOORE und D. E. GIANNASI *Foliar flavonoids of selected Vitis taxa in the Southeastern United States*, *Biochem. Syst. Ecol.* 15, 79–83 (1987). ● (11) G. HRAZDINA und A. J. FRANZESE, *Phytochemistry* 13, 225 (1974). ● (12) R. A. FONG et al., *ibid.* 13, 1001 (1974). ● (13) M. C. TOLEDO et al., *J. Food Sci.* 48, 1368 (1983). ● (14) K. WEINGES und M. V. PIRETTI, *Liebigs Ann. Chem.* 748, 218 (1971). ● (15) M. BOUKHARTA et al., *J. Chromatogr.* 455, 406 (1988). ● (16) O. BACHMANN und R. BLAICH, *Vorkommen und Eigenschaften kondensierter Tannine in Vitaceen*, *Vitis* 18, 106–116 (1979). ● (17) CH. KARL et al., *Ellagitannine aus den Blättern von Vitis vinifera*, *Z. Naturforsch.* 38c, 13–16 (1983); für Brevilagin-1 und -2 vgl. J. C. JOCHIMS et al., *Liebigs Ann. Chem.* 717, 169–185 (1968). ● (18) P. LANGCAKE and R. J. PRICE, *The production of resveratrol by Vitis vinifera and other members of the Vitaceae as a response to infection or injury*, *Physiological Plant Pathology* 9, 77–86 (1976). ● (19) *Eid.*, *A new class of phytoalexins from grapevines*, *Experientia* 33, 151–152 (1977); *eid.*, *The production of resveratrol*

and the viniferins by grapevines in response to w irradiation, *Phytochemistry* 16, 1193–1196 (1977). ● (20) R. J. PRICE and P. LANGCAKE,  $\alpha$ -Viniferin, an antifungal resveratrol trimer from grapevine, *Phytochemistry* 16, 1452–1454 (1977). ● (21) P. LANGCAKE et al., Identification of pterostilbene as a phytoalexin from *Vitis vinifera* leaves, *Phytochemistry* 18, 1025–1027 (1979). ● (22) P. LANGCAKE and R. J. PRICE, Oxidative dimerisation of 4-hydroxystilbenes in vitro: Production of a grapevine phytoalexin mimic, *J. C. S. Chem. Commun.* 1977, 208–210. ● (23) C. M. HLADIK and ANNETTE HLADIK, Sucres et „faux sucres“ de la forêt équatoriale: Evolution et perception des produits sucrés par les populations forestières d'Afrique, *JATBA* 35, 51–66 (1988). ● (24) N. RAMIAH et al., *J. Indian Chem. Soc.* 53, 1158 (1976). ● (25) M. A. KHAN et al., *Phytochemistry* 25, 1945 (1986). ● (26) K. K. BHUTANI et al., *Phytochemistry* 23, 407 (1984); M. M. GUPTA and R. K. VERMA, *ibid.* 29, 336 (1990). ● (27) E. SAIFAH et al., *J. Nat. Prod.* 46, 353 (1983). ● (28) Eid., *ibid.* 50, 328 (1987). ● (29) S. OKAMURA and M. WATANABE, *Nippon Nogeikagaku Kaishi* 53, 165 (1979); auch *Agric. Biol. Chem.* 43, A 14 (1979): Bestimmung von Kafar-, Cutar-, Kaffee-, *p*-Hydroxybenzoe-, Protocatechu- und Gallussäure und Tyrosol in Traubenpreß-Säften und Wein. ● (30) E. HASLAM, *In vino veritas: Oligomeric procyanidins and the ageing of red wine*, *Phytochemistry* 19, 2577–2582 (1980). ● (31) FRANÇOISE M. ROMÉYER et al., Changes and importance of oligomeric procyanidins during maturation of grape seed, *Phytochemistry* 25, 219–224 (1986): Cultivar-abhängige Verhältnisse; Catechin, Epicatechin, Gallussäure, PCy B1–B4. ● (31a) Z. CZOCHANSKA et al., Compositional changes in lower molecular weight flavans during grape maturation, *Phytochemistry* 18, 1819–1822 (1979): Hauptkomponenten der EtOAc-Fraktion (= Mono- und Dimere) waren Catechin, Epicatechin und (–)-Epicatechin-3-gallat (EG); nur EG nimmt während des Reifens stark ab; diese Fraktion enthält ferner Gallocatechine und die dimeren PCy B1, B2 und B2-3''-gallat; 70% Aceton-Fraktion (= Polymere) bestand in jungen Früchten zu 100% aus PCy; untersucht cv. Gamay Beaujolais (*V. vinifera*) und cv. Siebel („a hybrid grape“). ● (32) C. H. BRIESKORN und G. BLOSCZYK, Neue Triterpensäuren der Weintraubenschale, *Z. Lebensm. Untersuch. Forsch.* 172, 201–205 (1981): 16 $\beta$ -Hydroxyoleanonsäure und ihr  $\Delta$ 1-Derivat. ● (33) T. I. MAYAKOVA et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1984, 798: Blatt-TRI;  $\alpha$ - und  $\beta$ -Amyrin, Taraxerol, Taraxasterol, Cycloartenol, 24-Methylcycloartanol u. a., Oleanol- und Ursolsäure. ● (34) A. TERRIER et al., *Compt. Rend.* 275 D, 495 (1972): Linalool,  $\alpha$ -Terpineol, Nerol, Geraniol und Linalooloxide in Trauben der „Muscat“-Gruppe (9 cvs geprüft); in anderen Gruppen von Cvs fehlen diese Monoterpene oder kommen nur in geringen Mengen vor. ● (35) P. J. WILLIAMS et al., *Phytochemistry* 21, 2013 (1982); 22, 2039 (1983): Rutinoseide und Arabinoglucoside von Geraniol, Nerol, Linalool, Phenylethyl- und Benzylalkohol in Beeren der Muskattraube (cv. Muscat of Alexandria) und in kleineren Mengen in anderen Traubensorten. ● (36) C. R. STRAUSS et al., *Phytochemistry* 26, 1995 (1987); M. A. SEFTON et al., *Austral. J. Chem.* 42, 2071 (1989): C<sub>13</sub>-Norisoprenoide vom Typus des Damascenons und verwandter Aromakomponenten und deren Vorstufen im Traubensaft.

#### Nachtrag (August 1990)

Aus getrockneten Wurzeln von *Ampelopsis brevipedunculata* var. *hancei* von Taiwan wurden drei neue, biologisch aktive Oligostilbene, die Ampelopsine-A bis -C, isoliert; Hauptkomponente (Ausbeute 100 ppm) war A, C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>; es ist das 7-Isomer des von Dipterocarpaceen bekannten Balanocarpols und ein Isomer des aus *Welwitschia mirabilis*-bekannten Gnetins-G; B, C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, ist 8-Dehydroxyampelopsin-A und C, C<sub>42</sub>H<sub>32</sub>O<sub>9</sub>, ist ein Resveratroltrimer, das mit dem Dipterocarpaceen-oligostilben Distichol isomer ist (1). Aus mit Cu<sup>2+</sup> gestreßten Blättern von *Vitis coignetiae* von Japan wurde  $\epsilon$ -Viniferin isoliert und gezeigt, daß es sich um die (+)-Form dieses Resveratroltrimers handelt; konfiguratativ entspricht (+)- $\epsilon$ -Viniferin dem Gnetin-F, in welches es sich durch Hydrierung der Doppelbindung

überführen läßt (2). Für andersartige Resveratroidimere vgl. Pallidol aus *Cissus pallida* (S. 756). OHNISHI et al. (3) untersuchten die Samenlipide von fünf Cultivars der Weintraube (*Vitis vinifera* und Hybriden) und beobachteten Gehalte von 10–16 % mit im Mittel 40 % Triolein, 21 % Oleoyldiolein und 18 % Palmitoyldiolein; 16:0 = 7–9 %, 16:1 = < 0,1 %, 18:0 = 1–5 %, 18:1 = 10–18 %, 18:2 = 69–81 % und 18:3 = < 0,1 %.

Einige Ergänzungen zu den biologisch aktiven, phenolischen Stilbenen und Oligostilbenen sind hier am Platz. Stilbene wie Pinosylvin, Resveratrol und Resveratrollderivate scheinen weitverbreitete Schutzstoffe (4, 5) und Phytoalexinvorstufen (6) der Gefäßpflanzen zu sein. Derartige polyphenolische Stilbenderivate können außer fungi- und bakterio-statischen Eigenschaften weitere, biologisch und pharmakologisch beachtenswerte (1, 8) Wirkungen besitzen. Wichtige neue Befunde betreffen zwei im System weit auseinanderliegende Taxa.

CHLAMYDOSPERMAE: Außer bei *Gnetum*-Arten (Bd. VII, 551–554), welche die Stilbenderivate Gnetin-A bis -D lieferten, konnten solche inzwischen auch aus Holz von *Welwitschia mirabilis* gewonnen werden; sie wurden als Gnetin-F bis -I bezeichnet; Gnetin-F,  $C_{28}H_{24}O_6$ , und -G,  $C_{28}H_{22}O_7$ , sind benzofuranoide Resveratroidimere und Gnetin-H und -I,  $C_{42}H_{32}O_9$ , isomere bi- und monobenzofuranoide Resveratroltrimere (7).

Cyperaceae: Außer den Scirpusinen-A und -B aus Rhizomen von *Scirpus flviatilis* (Bd. VII, 602, 603) sind neue Resveratrol- und 3-Hydroxyresveratrol („Piceatanol“-)Dimere und -Trimere bekannt geworden. Samen von *S. maritimus* von Jugoslawien lieferten ein zytotoxisches EtOH-Extrakt; aus diesem wurden Resveratrol, 3-Hydroxyresveratrol und die bereits bekannten benzofuranoiden Stilbendimeren Scirpusin-A und -B und  $\epsilon$ -Viniferin isoliert (8). Auch in der Gattung *Carex* scheinen solche Stilbenderivate verbreitet zu sein. Wurzelstöcke von *C. fedia* var. *miyabei* lieferten die Resveratrollderivate  $\epsilon$ -Viniferin (dimer), Miyabenol-C (trimer) und die tetrameren Miyabenole-A und -B (9). Die gleichen Stilbenoligomeren konnten aus Rhizomen und Wurzeln von *C. pumila* isoliert werden; dabei wurde nachgewiesen, daß *Carex* und *Vitis* konfigurativer verschiedene  $\epsilon$ -Viniferine bilden; *C. pumila* lieferte (–)- $\epsilon$ -Viniferin; Miyabenol-A war Hauptkomponente (0,23 %) (2). Auch frische Rhizome und Wurzeln von *C. kobomugi* lieferten  $\epsilon$ -Viniferin, Miyabenol-C und als Hauptprodukt (0,18 %) das neue Resveratroltetramer Kobophenol-A,  $C_{56}H_{44}O_{13}$  (10). Im Lichte dieser jüngsten Erfolge phytochemischer Forschung drängt sich Neubearbeitung der früher offizinellen Arzneidroge RHIZOMA seu RADIX CARICIS (*Carex arenaria* L.) und ihrer Paralleldrogen oder Verfälschungen, welche von *C. disticha* Huds. (= *intermedia* Good.) und *C. hirta* L. stammten, auf.

Stilbene als Schutzstoffe in Holzgewächsen (11).

#### Literatur

- (1) Y. OSHIMA et al., *Tetrahedron* 46, 5121 (1990). ● (2) H. KURIHARA et al., *Agric. Biol. Chem.* 54, 1097 (1990). ● (3) M. OHNISHI et al., *ibid.* 54, 1035 (1990). ● (4) T. NORIN, *Stilbenes, conioids, and other polyaryl natural products*, S. 512–533 von Ref. [11]. ● (5) J. H. HART,



*The role of wood exudates and wood extractives in protecting wood from decay*, S. 861–880 von Ref. [11]. ● (6) D. T. COXON, *Phytoalexins from other families*; A. STOESSL, *Biosynthesis of phytoalexins*, S. 106–132; 133–157 in: BAILEY-MANSFIELD (eds), l. c. Bd. VII, 174. ● (7) ARLETE P. LINS et al., *Bull. Soc. Chim. Belg.* 95, 737 (1986). ● (8) R. POWELL et al., *Bioactive stilbenes of Scirpus maritimus*, *J. Nat. Prod.* 50, 293–296 (1987): Geprüft auf antileukämische, anti-crown-gall-tumor- und antifeedant-Wirkung, Toxizität für *Artemia salina* und Wachstumshemmung von *Lemna minor*. ● (9) K. SUZUKI et al., *Agric. Biol. Chem.* 51, 1003 (1987). ● (10) J. KAWABATA et al., *Tetrahedron Letters* 30, 3785 (1989) ● (11) J. W. ROWE (ed.), *Natural products of woody plants*, 2 vols, Springer-Verlag, Berlin etc. 1989.

### Vochysiaceae (Bd. VI, S. 699–700)

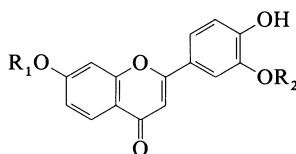
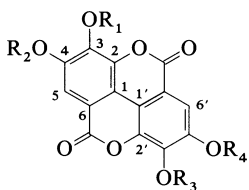
Vertreter von fünf Vochysiaceen-Gattungen von Brasilien und Guyana wurden phytochemisch untersucht. Dabei lieferte Holz zahlreiche Methylellagsäuren und am A-Ring methylierte Flavanone und Flavanonole, Blätter 5-Desoxyflavone (2) und Früchte ein flavanoides Alkaloid, das Vochysin (1). Aus Holz von *Vochysia thyrsoidea* wurden auch je 2–3 ppm Physcion und 2,6-Dimethoxybenzochinon erhalten (3), und Holz von *Qualea labourianana* lieferte ein Benzophenon (4). Holz von *Callisthene major* lieferte 30 ppm Friedelin (5). Die bisher mit Holz und Blatt erzielten Ergebnisse wurden in Tabelle 212 zusammengestellt.

#### Chemotaxonomische Betrachtungen

Das Vorkommen von methylierten Ellagsäuren und von 5-Desoxyflavonoiden dürfte taxonomisch bedeutungsvoll sein. Es erinnert am ehesten an Leguminosen, Anacardiaceen und *Myrtales*. Bei TAKHTAJAN (1986) treten *Rosanae*, *Myrtanae*, *Fa-*

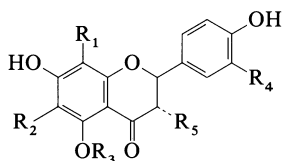
Tabelle 212. Einige aus Holz und Blatt von Vochysiaceen isolierte phenolische Bestandteile (vgl. Abb. 537; [1–5])

Taxon	Pflanzenteil	Methylellagsäuren	Flavone	Flavanone
<i>Callisthene major</i>	Holz	IV, VI	–	–
<i>Erisma calcaratum</i>	Holz	II, III	–	–
<i>Qualea labourianana</i>	Holz	–	–	XII–XIV
<i>Q. paraënsis</i>	Holz	–	–	XII
<i>Salvertia convallariodora</i>	Holz, Blatt	II, V–VII	VIII–XI	–
<i>Vochysia acuminata</i>	Holz	I, II	–	–
<i>V. cinnamomea</i>	Blatt	–	VIII, IX	–
<i>V. tucanorum</i>	Blatt	–	VIII	–
<i>V. thyrsoidea</i>	Holz	II, V	–	–



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>
I	H	H	H	H
II	Me	Me	Me	H
III	Me	Me	Me	Rutinosyl
IV	Me	H	Me	H
V	Me	Me	Me	Me
VI	—CH <sub>2</sub> —		Me	H
VII	—CH <sub>2</sub> —		Me	Me

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
VIII	H	H
IX	Me	Me
X	Glucosyl	H
XI	Glucosyl	Me



	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	
XII	Me	Me	H	OMe	H	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> O <sub>6</sub>
XIII	Me	H	H	H	H	C <sub>16</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub>
XIV	H	Me	Me	H	OH	C <sub>17</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub>

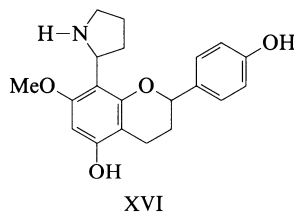
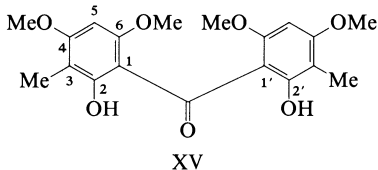


Abb. 537. Einige Inhaltsstoffe der *Vochysiaceae*

I–VII = Methylierte Ellagsäuren aus Holz • VIII–XI = 5-Desoxyflavone aus Blättern (VIII auch von *Trifolium* und Juncaceen bekannt; IX = Geraldon aus *Trifolium subterraneum*)  
 • XII–XIV = Flavanon-Derivate aus Holz • XV = 2,2'-Dihydroxy-4,6,4',6'-tetramethoxy-3,3'-dimethylbenzophenon, C<sub>19</sub>H<sub>22</sub>O<sub>7</sub>, aus Holz • XVI = Flavanoides Alkaloid Vochysin, C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>4</sub>, aus Früchten

*banae* und *Rutanae* (mit u. a. *Rutales*, *Sapindales*, *Geraniales* und *Polygalales* [mit *Vochysiaceae*]) zusammen in den *Rosidae* auf. Die phytochemischen Befunde unterstützen in großen Linien eine solche Anordnung. Vielleicht stimmt die jüngste Klassifikation von DAHLGREN (1989) am besten mit den chemischen Merkmalen überein. In diesem System treten *Rutales*, *Polygalales* (mit *Vochysiaceae*), *Geraniales*, *Fabales* und

*Sapindales* (mit *Anacardiaceae*) gemeinsam in der Überordnung *Rutanae* auf, welche den *Rosanae* einigermaßen nahe steht.

#### Literatur

(1) GENEVIÈVE BAUDOIN et al., J. Nat. Prod. 46, 681 (1983); vgl. auch The Alkaloids 31, 67–100 (1987). ● (2) J. L. C. LOPES et al., Phytochemistry 18, 362 (1979). ● (3) D. DE BARROS CORREA et al., ibid. 14, 1138 (1975). ● (4) Eid., ibid. 20, 305 (1981). ● (5) Eid., ibid. 24, 1860 (1985).

#### Winteraceae (inkl. *Degeneriaceae*) (Bd. VI, S. 700–707)

Diese archaische Angiospermenfamilie, deren Existenz vor etwa 110 Millionen Jahren durch Pollenfunde in Israel belegt wurde (1), fesselt Biologen unablässig. In blütenbiologischer Hinsicht liegen interessante neue Beobachtungen mit *Zygogynum bicolor* und *baillonii* und *Exospermum stipitatum* von Neukaledonien vor; die stark duftenden Blüten locken Käfer und Kleinschmetterlinge an und bedienen sich, je nach ihrem Bau, der einen oder andern (Käfer bei *Exospermum*, Kleinschmetterlinge bei *Zygogynum*) zur Bestäubung; Ethylacetat, 2-Methylpropylacetat und 2-Methylbutylacetat sind Hauptkomponenten des Blütenduftes aller drei Sippen; das Duftbouquet von *Z. bicolor* enthält auch etwa 10% Monoterpene ( $\alpha$ -Pinen, Limonen,  $\beta$ -Phellandren) und dasjenige von *Z. baillonii* 34% des Hemiterpens 6-Methyl-5-hepten-2-ylacetat (Derivat von Acetonyl-Isopren?); die Beobachter (2) bemerken zu ihren Befunden: „*A surprising number of magnolioid flowers exhibit pollination in which the floral odor attracts large numbers of insects to the flowers where they remain for substantial periods of time, using the flowers as sites for mating, feeding and subsequent pollination. Indeed, this mode of pollination may have been common in the early evolution of angiosperms*“. Die Phloem-Anatomie der Familie (neun Arten bearbeitet) wurde gründlich untersucht; dabei konnten auch verschiedene Irrtümer in der Literatur korrigiert werden (3, 4). Von neun bei allen untersuchten Arten lichtmikroskopisch nachweisbaren Phloemmerkmalen wurden fünf als ursprünglich (phylogenetisch alt) bewertet; für die übrigen vier Merkmale, u. a. Vorkommen von Proteinkörperchen im Siebröhrenprotoplasten, bleibt phylogenetische Bewertung unsicher, solange umfangreiche vergleichende Untersuchungen bei den Angiospermen fehlen (3). Auch die Siebröhrenplastiden (in der Familie P- und S-Typ) sind bei den Winteraceen zur phylogenetischen Bewertung nach (4) noch kaum geeignet: „*More extensive comparative electron microscope studies are required before any ultrastructural features are given much weight in phylogenetic studies*“. Die Arbeit (3) enthält auch genaue anatomische Beschreibungen der Rinden von *Bubbia pauciflora*, *semecarpoides*, *Drimys lanceolata* (= *Tasmannia lanceolata* inkl. *T. aromatica*), *winteri*, *Exospermum stipitatum*, *Pseudowintera axillaris* (oder *colorata*), *Zygogynum baillonii*, *bicolor* und *vinkii*, bei welchen auch Ölzellen und Inhalte von Parenchymzellen (Stärke; Polyphenole [also wohl kondensierte Gerbstoffe]) berücksichtigt werden.

## Chemische Merkmale (Abb. 538)

Zu besprechen sind neue Untersuchungen über die Blattflavonoidmuster (5, 6) und über Komponenten der Ölzellen von lateinamerikanischen *Drimys*-Taxa. Zur schwierigen Taxonomie der neuweltlichen Gattung *Drimys* s. str. vgl. EHRENDORFER et al. (6a). Ferner wurden auf Neuguinea *Bubbia argentea* (Rinde), *B. calothyrsa* (Blatt, Rinde) und *Tasmannia buxifolia* (Blatt) auf Alkaloide geprüft; überall waren solche nachweisbar; die Gehalte wurden auf 0,01–0,02% geschätzt (7). Die Resultate der Flavonoiduntersuchungen wurden in Tabelle 213 vereinigt.

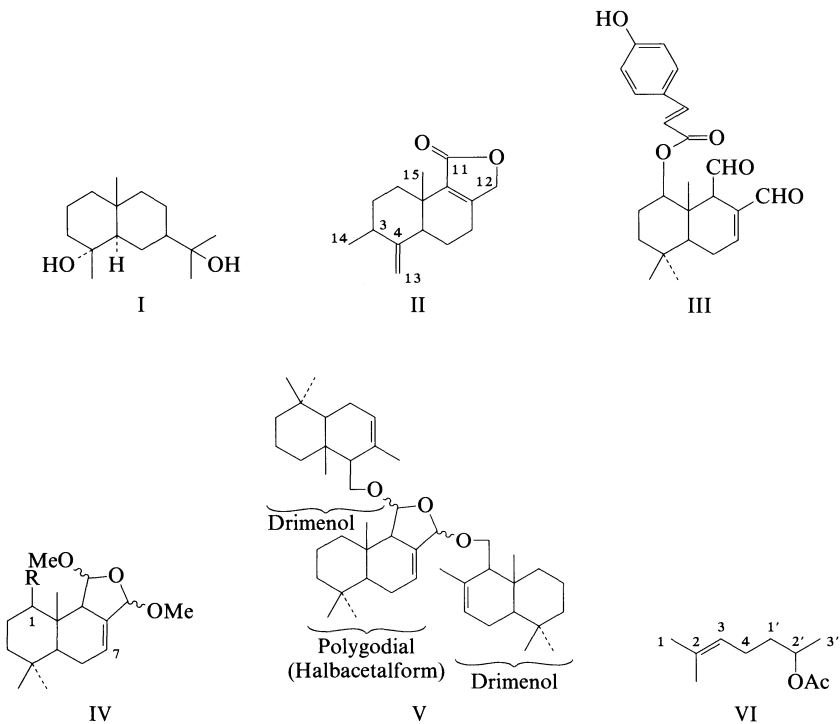


Abb. 538. Einige Sesquiterpene der *Winteraceae* und Blütenduftkomponente von *Zygogynum baillonii*

I = Cryptomeridiol,  $C_{15}H_{28}O_2$ , ein eudesmanoides (= selinanoides) Sesquiterpen aus *Drimys winteri* ● II = Colorata-4(13),8-dien-11,12-olid,  $C_{15}H_{20}O_2$ , aus *Pseudowintera colorata* ● III = 1β-*p*-Cumaroyloxypolygodial,  $C_{24}H_{28}O_5$ , aus *Drimys brasiliensis* und *winteri* ● IV = 11,12-Dimethoxy-11,12-epoxy-7-drimen (R = H),  $C_{17}H_{28}O_3$ , ein Polygodialacetal, und dessen 1β-*p*-Methoxycinnamat (R = CO-CH=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OMe),  $C_{27}H_{36}O_5$ , aus *Drimys granadensis* ● V = Ein trimeres, acetalisches Drimenol-Polygodial-Drimenol-Derivat,  $C_{45}H_{72}O_3$ , aus *Drimys winteri* ● VI = Hemiterpenoide Blütenduft-Komponente von *Zygogynum baillonii*

Tabelle 213. Blattflavonoid-Aglyka und Procyanidine bei den *Winteraceae* (5)

Taxa	N (a)	Flavono- nole (b)	Flavone (c)	Lu-7,3'- Me (d)	Flav-C- glyk (e)	Tf (f)	PCy (g)	Andere (h)
<i>Dringys winteri</i> :								
Cult. Reading	4	K (3), Q	Ap (2), Lu (2)	+ (3)	+ (1)	+	+	-
<i>D. winteri</i> : Chile	1	Q	-	-	-	+	-	(i)
<i>Tasmania lanceolata</i>	2	K (1), Q	Ap, Lu (1)	-	-	-	+	-
<i>T. piperita</i> : Neuguinea	6	K (2), Q	Lu (1), Ap (1)	+ (4)	- (5)	+ (3)	+	Ap-7,4'-Me (2)
Borneo	1	Q	Lu	+	+	+	+	-
Sarawak	1	Q	Ap, Lu	-	-	+	+	-
Philippinen	1	Q	Lu	-	+	+	+	Lu-7,4'-Me
<i>T. spec. indet.</i>	2	-	Ap (1), Lu (1)	+ (1)	-	-	-	Ap-7,4'-Me (1)
<i>Pseudowintera colorata</i>	1	Q	Ap, Lu	+	-	+	+	-
<i>Bubbia argentea</i>	1	K, Q	-	+	-	-	-	-
<i>B. hopeana</i>	1	K, Q	-	+	-	-	-	-
<i>B. semecarpoides</i>	1	K, Q	-	+	-	-	-	-
<i>B. sororia</i>	1	K, Q	-	+	-	-	+	-
<i>B. whiteana</i>	1	K, Q	-	+	-	-	-	-
<i>Bubbia spec. indet.</i>	17	K (9), Q (14)	-	+ (15)	-	+ (3)	+	-
<i>Belliolum gracilis</i>	1	-	-	+	-	-	-	Lu-7,4'-Me

Taxa	N (a)	Flavono- nole (b)	Flavone (c)	Lu-7,3'- Me (d)	Flav-C- glyk (e)	Tf (f)	PCy (g)	Andere (h)
<i>B. haplopus</i>	3	-	-	+	-	+	-	-
<i>B. pancheri</i>	1	K, Q	-	+	-	+	+	-
<i>B. veillardii</i>	1	K, Q	-	+	-	+	+	-
<i>Belliolum</i> spec. indet.	5	K (3), Q	-	+	-	+	+	-
<i>Exospermum stipitatum</i>	2	K	-	+	-	+	-	-
<i>Zygogynum bailonii</i>	1	Q	-	+	-	-	+	-
<i>Zygogynum</i> spec. indet.	3	K, Q	-	+	-	+	+	Ap-7,4'-Me (1) + Lu-7,4'- Me (1)
<i>Degeneria vittensis</i>	1	Q	-	-	-	-	-	-
<i>Illicium manipurense</i>	1	K, Q, IRh	-	-	-	+	+	-

(a) Zahl der geprüften Muster (Bäume; Herbariumexemplare; Herkünfte)

(b) Nur K und Q beobachtet

(c) Nur Ap und Lu als Basisflavone beobachtet

(d) Luteolin-7,3'-dimethylether (= Velutin)

(e) Nicht identifizierte Flavon-C-glykoside nachgewiesen

(f) Dihydroquercetine (Taxifolin oder Isomere)

(g) Procyanidine (dimere und oligomere PCy; kondensierte Gerbstoffe)

(h) Selten wurden andere Ap- und Lu-Methylether beobachtet: Lu-7,4'-dimethylether (= Pilloin); Ap-7,4'-dimethylether (Ap-7,4'-Me); möglicherweise zuweilen auch Ap-4'-methylether; Ap-7-methylether

(i) Cirsimarin (= 6-Methoxyapigenin-7-methylether), Quercitrin, Astilbin (= Taxifolin-3-rhamnosit) (6)

N. B. Um einen Eindruck von der Konstanz der geprüften Merkmale zu vermitteln, wurde überall dort, wo Variation beobachtet wurde, die Zahl der für ein bestimmtes Flavonoid positiven Muster in Klammern angegeben, z. B.: Von 4 geprüften Mustern *Drimys winteri* waren nur Q, Tf und PCy bei allen nachweisbar; ferner K bei 3, Ap bei 2, Lu bei 2, Lu-7,3'-Me bei 3 und Flav-C-glyk nur bei einem Muster.

In Winteraceen-Blättern sind die Flavonole K und Q, Flavanonole, PCy und Lu-dimethylether häufig; nicht methylierte Flavone sind auf die Taxa *Drimys* s. str., *Pseudowintera* und *Tasmannia* beschränkt. Flavon-C-glykoside wurden nur in wenigen Populationsmustern von *Drimys winteri* und *Tasmannia piperita* beobachtet. *Degeneria vitiensis* weist ein stark verarmtes Flavonoidmuster auf.

Hauptsesquiterpenoide der Familie sind Körper mit Drimanskelett. Neue und bekannte Vertreter dieser Sesquiterpenklasse wurden aus beblätterten Zweigen von *Drimys brasiliensis* (Confertifolin, 1 $\beta$ -*p*-Cumaroyloxyvaldiviolid, 1 $\beta$ -*p*-Cumaroyloxypropylpolygodial [8]) isoliert. Rinde von *D. granadensis* von Costa Rica lieferte Polygodial und zwei Ester von 1 $\beta$ -Hydroxypolygodial, Warburganol, zwei Polygodialacetale und eine von Polygodial ableitbare Norsesquiterpensäure (9). Aus Rinde von *D. winteri* wurde ein trimeres Drimanderivat erhalten, das aus 1 Mol Polygodial und 2 Mol Drimenol aufgebaut zu sein scheint (10); diese Hypothese wurde durch Isolation von Polygodial (= Tadeonal) aus Rinde chilenischer Pflanzen bestätigt (11). Blätter von *D. winteri* lieferten das eudesmanoide Sesquiterpendiol Cryptomeridiol (6) und 0,2% Safrol, Drimenol, etwa 0,1% Polygodial und wenig 3 $\beta$ -Acetoxymyricin (12). Ein methylierendes Drimeninderivat, das Colorata-4(3),8-dien-11,12-olid, wurde aus Rinde des neuseeländischen Pfefferbaums, *Pseudowintera colorata*, isoliert (13). Es dürfte jetzt wohl als gesichert gelten, daß die in der Familie verbreiteten Scharfstoffe Polygodial und verwandte Dialdehyde sind.

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Der Sekundärstoffwechsel der Familie erinnert ausgesprochen an die *Canellaceae* (biologisch aktive drimanoide Sesquiterpene; vgl. auch Bd. VIII, 192). Es würde sich zweifellos lohnen, die für Taxa von Neuguinea nachgewiesenen Alkaloide genau zu untersuchen. Vgl. ferner Bd. VI, 706. Auch die cyanogenen Verbindungen der Winteraceen und Canellaceen sind leider noch unbekannt; wenn diese Familien tatsächlich nahe verwandt sind, und zu den *Polycarpiceae* gehören, dann dürfte es sich um vom Tyrosin ableitbare Körper (Glykoside der Taxiphyllin-Triglochinin-Gruppe) handeln. Für *Degeneria* werden aufgrund des Baues der Blattepidermata enge Beziehungen mit den *Schisandraceae* s.l., speziell mit *Illicium*, angenommen (14); mit dieser Auffassung sind wohl auch die Flavonoidmuster der Blätter gut vereinbar.

### Literatur

- (1) J. W. WALKER et al., *Winteraceous pollen in the Lower Cretaceous of Israel: Early evidence of a magnolialean angiosperm family*, Science 220, 1273–1275 (1983). ● (2) L. B. THIEN et al., *The pollination of Zygogynum (Winteraceae) by a moth, Sabatinca (Micropterigidae): An ancient association?*, Science 227, 540–543 (1985). ● (3) KATHERINE ESAU and V. I. CHEADLE, *Anatomy of the secondary phloem in Winteraceae*, IAWA Bulletin n.s. 5, 13–43 (1984). ● (4) JENNIFER THORSCH and KATHERINE ESAU, *An ultrastructural study of the phloem of Drimys (Winteraceae)*, IAWA Bulletin, n.s. 6, 225–268 (1985). ● (5) CHRISTINE A. WILLIAMS and W. J. HARVEY,

*Leaf flavonoid patterns in the Winteraceae*, *Phytochemistry* 21, 329–337 (1982). ● (6) ANTOINETTA CRUZ et al., *Phytochemistry* 12, 2549 (1973). ● (6a) F. EHRENDORFER et al., *Variation on the population, racial, and species level in the primitive relic angiosperm genus Drimys (Winteraceae) in South America*, *Plant Syst. Evol.* 132, 53–83 (1979). ● (7) T. G. HARTLEY et al. *J. Nat. Prod.* 36, 217 (1973). ● (8) W. VICHNEWSKI et al., *Phytochemistry* 25, 1476 (1986). ● (9) LUCIA FERRETO et al., *Spectros. Int. J.* 6, 133 (1988). ● (10) A. J. AASEN et al., *Acta Chem. Scand. B* 31, 51 (1977). ● (11) M. CORTÉS M. and M. LUISA OYARZÚN, *Fitoterapia* 52, 33 (1981): Auch Isotadeonal (Isopolygodial) isoliert und als Isolierungsartefakt charakterisiert. ● (12) J. R. SIERRA et al., *Phytochemistry* 25, 253 (1986). ● (13) R. E. CORBETT and T. L. CHEE, *J. C. S. Perkin I* 1976, 850. ● (14) W. J. HARVEY, *Notes on the epidermal features of Degeneria vitiensis* I. W. Bailey et A. C. Smith, *Bot. J. Linn. Soc.* 90, 201–208 (1985); vgl. zur Verwandtschaft der Winteraceae und von Degeneria auch MARGARITA BARANOVA, *Systematic anatomy of the leaf epidermis in the Magnoliaceae and some related families*, *Taxon* 21, 447–469 (1972); ferner J. M. BOGERS, *Epidermal leaf characters of Winteraceae*, *Blumea* 21, 381–411 (1973): Epidermismerkmale und Klassifikation innerhalb der Winteraceen.

#### Nachtrag (August 1990)

Die drimanoiden Sesquiterpene (+)-Bicycloparnesol, (+)-Winterin, (+)-Isodrimenin und (+)-Confertifolin und (–)-Warburganal können ausgehend vom abietanoiden Royleanon synthetisiert werden: J. A. HUESO-RODRIGUEZ and B. RODRIGUEZ, *Tetrahedron* 45, 1567 (1989).

Da die Winteraceen zu den *Polycarpicae* (= *Magnoliidae* [CRONQUIST 1981] = *Annoniflorae* + *Nymphaeiflorae* [THORNE 1983] = *Magnoliidae* + *Ranunculidae* [TAKHTAJAN 1986] = *Magnolianae* + *Nymphaeanae* + *Ranunculanae* [DAHLGREN 1989]) gehören, sei hier abschließend einiges zu dieser im System der Angiospermen recht zentral stehenden Ordnung, Überordnung oder Subklasse nachgetragen.

**Polycarpicae** (sensu WETTSTEIN, einschl. seiner *Piperales* und *Papaveraceae*; vgl. Bd. VIII, 45, 50, 108–115, 117, 654, 697, 701; Bd. IX, 62, 101, 187). Alkaloide und biologisch aktive Fettsäurederivate (= Acetogenine) werden noch stets intensiv bearbeitet. Auch über phenolische Verbindungen und Terpenoide liegen viele neue Beobachtungen vor. Einige biologisch interessante Ergebnisse jüngster phytochemischer Forschung sollen hier abschließend aufgeführt werden.

BIOLOGISCH AKTIVE ALIPHATISCHE ACETOGENINE — Speziell aus der Familie der *Annonaceae* sind viele neue Acetogenine bekannt geworden. Sie wirken zytotoxisch, insektizid, antibiotisch und z. T. ausgesprochen tumorstatisch. Alle diese Verbindungen sind nach dem Prinzip der Uvaricine und Rollinicine (Bd. VIII, 50: C<sub>34</sub>-Fettsäure + C<sub>3</sub>-Fragment [Brenztraubensäure?]; enthalten zwei Tetrahydrofuranringe) gebaut; neu sind C<sub>35</sub>-Acetogenine mit einem Tetrahydrofuranring (C<sub>32</sub>-Säure + Brenztraubensäure; z. B. Annonacine, Goniiothalamicin, Squamon) und das C<sub>38</sub>-Acetogenin Annonastatin (C<sub>35</sub>-Säure + Brenztraubensäure); sie sind bisher aus Wurzeln, Stammrinden, Früchten und Samen von Vertretern der Gattungen *Annona* (*A. bullata* [2], *cherimola*, *densicoma*, *montana* [3], *reticulata* [6], *squamosa* [4, 4a, 4b, 4c], *Asimina* (*A. triloba*), *Goniiothalamus* (*G. giganteus*), *Rollinia* (*R. mucosa*, *papionella*, *sylvatica* [5], *ulei* [58]) und *Uvaria* (*U. acuminata*) bekannt



geworden; für Übersichtsberichte vgl. [1, 2]; in [1] auch revidierte Rollinacin-Struktur. Gesamthaft sind bisher annähernd 40 derartige Acetogenine aus Annonaceen isoliert worden; sie tragen Namen wie Annomonicin, Annonacine, Annonastatin, Annonine, Asimicin, „Alumnequin“, Bullatacin, Bullatacinon, Bullatalicin, Cherimolin, Gigantecin, Goniotalamicin, Laherradurin, Montanacin, Rollinacin, Rollinistatine, Rollinon, Squamocin, Squamostatine, Sylvaticin, Uvaricin u. a. Zur cancerostatischen Wirkung dieser Annonaceenacetogenine vgl. [6]. Bei den *Lauraceae* kommen andere Acetogenine vor (vgl. Bd. VIII, 117, 652). Majorinolid,  $C_{17}H_{26}O_3$ , und Majorenolid,  $C_{17}H_{28}O_3$ , aus Rinde von *Persea major*, sind wie die Litsenolide aus einer  $C_{14}$ -Fettsäure und einem  $C_3$ -Baustein aufgebaut; ihr Lactonring ist aber 6-gliedrig (7). Der rhizogene Faktor aus *Persea americana* („avocado“) ist ein 16-Heptadecin-1,2,4-triol (8). Vgl. auch *Myristicaceae*, S. 106, 107.

ALKALOIDE — Biogenetische Untersuchungen mit Pflanzen und Zellkulturen von *Argemone hispida*, *Berberis stolonifera*, *Eschscholzia californica*, *Maclaya cordata* und *Peumus boldus* zeigten, daß (*S*)-Norcoclaurin, nicht Norlaudanolin oder Reticulin, zentrale Vorstufe aller Benzylisochinolinalkaloid-Typen ist; Tyrosin ist Vorstufe beider aromatischen Ringe von Norlaudanolin und anderer Benzylisochinoline, aber DOPA wird nur in den Chinolinanteil, nicht in den Benzylanteil eingebaut; das kann nun zwanglos erklärt werden: Tyrosin  $\rightarrow$  *p*-Hydroxyphenylacetaldehyd  $\rightarrow$  Benzylteil der Benzyltetrahydroisochinoline; Tyrosin  $\rightarrow$  DOPA  $\rightarrow$  Dopamin  $\rightarrow$  Isochinolinanteil der Benzyltetrahydroisochinoline (9). Übersichtsberichte über die Benzylisochinolin-Familie von Alkaloiden (10) und über die Bisbenzylisochinolinalkaloide von *Annonaceae*, *Aristolochiaceae*, *Berberidaceae*, *Hernandiaceae*, *Menispermaceae* und *Thalictrum* (11). Blätter von *Cyclea atjehensis* von Thailand lieferten Cycleatjehenin und Cycleatjehin; diese Basen stellen einen neuen Typ von Bisbenzylisochinolin dar; eine der zwei Brücken zwischen den beiden Benzylisochinolin ist eine Oxymethylengruppe (A-O-CH<sub>2</sub>-B) (12). Neue Hasubanan-Alkaloide sind Clolimalongin und Limalongin aus *Limacia oblonga* (*Menispermaceae*) (13). Im weiteren müssen wir uns auf wenige, aus systematischer Sicht interessante, Angaben beschränken.

*Aristolochiaceae*: Aus Kraut von *Aristolochia chinensis* ist neben Aristololactam-I auch das Proaporphin Glaziovin (Formel Bd. IV, 372) bekannt geworden (14). Viele Lepidopteren aus der Familie der *Papilionidae* haben *Aristolochia*-Arten als Futterpflanzen der Raupen. In Japan lebt *Atropaneura alcinous* auf *Aristolochia debilis* und scheint überraschend perfekt an den Sekundärstoffwechsel der Wirtspflanze angepaßt zu sein. Aus Kraut von *A. debilis* wurden die Aristolochiasäuren I–III und B–E isoliert; I und B überwiegen mengenmäßig stark; außerdem lieferte Kraut etwa 40 ppm Sequoyit. Ein Gemisch von Aristolochiasäuren (speziell I und B) mit Sequoyit stimuliert Weibchen zur Eiablage. Aristolochiasäuren + wasserlösliche Bestandteile aus *Aristolochia*-Blättern bestimmen auch das Verhalten der Raupen; sie lösen Fraßaktivität aus; ob bei diesem Signal ebenfalls Sequoyit (wasserlöslich) beteiligt ist, steht noch nicht fest. Letztenendes sind die Aristolochiasäuren Schutzstoffe und werden in großen Mengen durch Raupen und Schmetterlinge gespeichert und auch an die Eier weitergegeben; abschreckende

Wirkung für Vögel wurde für Aristolochiasäure-I nachgewiesen. Die in und auf Eiern vorhandenen Aristolochiasäuren-I und -II können kanibalisches Verhalten der Raupen auslösen. Auch dies dürfte bei einer gut geschützten Art ökologisch sinnvoll sein, da es explosive Zunahme der Population verhüten kann (50, 51).

*Magnoliaceae*: Rinden verschiedener Magnoliaceen werden in China zur Behandlung von gastrointestinalen Krankheiten verwendet; spasmolytische Wirkstoffe sind die Alkaloide Magnocurarin, Magnosprengerin (Phenylethyl-dimethylaminderivat; Nat. Prod. Reports 4, 677 [1987]) und Salicifolin (Bd. V, 15); Rinden von 20 chinesischen Magnoliaceen wurden auf Vorkommen dieser Komponenten geprüft; Salicifolin fehlte nur bei *Manglietia glauca* gänzlich; Magnosprengerin war Hauptalkaloid bei *Magnolia sargentiana* (einem von zwei Mustern), *sprengeri*, *liliflora* und *biondii* und *Michelia champaca*, und viel Magnocurarin wurde bei *Magnolia officinalis*, *biloba*, *rostrata*, *wilsonii*, *sargentiana* (einem von zwei Mustern), *liliflora*, *Manglietia chingii*, *insignis*, *yunnanensis* Y. W. Law, *szechuanica* Hu und *glauca* Blume beobachtet; bei *Michelia martinii* und *Liriodendron chinensis* war nur Salicifolin nachweisbar (59). Samen von *Liriodendron tulipifera* lieferten die N-Acetyl-N-noraporphinbase Tulliferolin, sowie die bekannten Sesquiterpenlactone Lipiferolid, Epitulipinoliddiepoxid, Peroxyferolid und  $\alpha$ - und  $\beta$ -Liriodenolid und die Lignane Eudesmin, Lirioresinol-B-dimethylether,  $\beta$ -O-Dilignol und Liriolignol (60).

*Papaveraceae*: Die Alkaloidspektren von Wurzeln, Blatt, Stengel + Blüten und Kapseln von *Arctomecon californica*, *humilis* und *merriamii* sind einander ähnlich; 30–99% Allocryptopin, 9–50% Protopin, etwas 12-Methoxyalloycryptopin (viel in Kapseln von *A. californica* und Wurzeln von *A. merriamii*) und bei allen Spuren Phenanthridinalkaloide (15). Aus *Ceratocarpus heterocarpus*, der einzigen Art, aus welcher bisher Tetrahydroberberine zusammen mit Alkaloiden vom Cularin-Typ bekannt geworden sind, konnten nun noch die Tetrahydroberberine (–)-Malacitanin und 8-Epimalacitanin isoliert werden; wie das Benzyltetrahydroisochinolinalkaloid Crassifolin, trägt Malacitanin eine OH-Gruppe in 1-Stellung; Crassifolin, Malacitanin und Cularin dürften biogenetisch miteinander verwandt sein ([16]; vgl. auch S. 190); im übrigen trägt Malacitanin, wie das Coralydin, ein Isomer des Corydalins mit Me in 13-Stellung, Corytenchirin (17, 18) und Lienkonin (18) einen C-Substituenten in 8-Stellung (CH<sub>2</sub>OH bei den Malacitaninen, CH<sub>3</sub> bei den übrigen erwähnten 8-substituierten *Corydalis*-Alkaloiden). Hypecoumin ist ein neues Phthalidisochinolinalkaloid aus der tibetischen Heilpflanze *Hypecoum leptocarpum* (19). Die Analyse der Blütendüfte von 7 Taxa der Sektion *Hypecoum* der Gattung *Hypecoum* zeitigte interessante Ergebnisse (19 a): Die Zusammensetzung der Blütendüfte variiert zwischen Taxa, aber auch zwischen Populationen eines Taxons und zwischen Individuen einer Population; Aromaten überwiegen; charakteristisch sind N-haltige Aromaten, wie 2-Aminobenzaldehyd, 2-Nitrophenolmethylether (= 2-Nitroanisol), 2-Aminoanisol und Nicotinaldehyd (= 3-Pyridincarboxaldehyd = 3-Pyridincarboxaldehyd); da Coleopteren die hauptsächlichsten pollensammelnden Blütenbesucher sind, dürfte ein Zusammenhang zwischen den N-haltigen Blütenduftkomponenten und der Cantharophilie der *Hypecoum*-Blüten bestehen; als weitere Blütenbesucher wurden Bienen der Familie *Halictidae* beobachtet. Gesamthaft wurden 7 Taxa im Laufe dieser biosystematisch-reproduktionsbiologischen Arbeit

analysiert; folgenden Duftkomponenten wurde eine gewisse taxonomische Bedeutung zugekannt (19a): Das Sesquiterpen Bisabolol war nur in der Unterart *fragrantissimum* und das Monoterpen  $\alpha$ -Terpineol und Phenylacetaldehyd nur bei den Unterarten *atropunctatum* und *fragrantissimum* von *H. procumbens* nachweisbar; die Ketone 2-Pentadecanon und 2-Heptadecanon wurden nur bei *H. duriaei* beobachtet; Nicotinaldehyd scheint auf *H. imberbe* und *H. pseudograndiflorum* beschränkt zu sein; 2-Nitroanisol wurde bei *H. duriaei*, *imberbe* und *procumbens* subsp. *fragrantissimum* und *procumbens* (nicht bei allen untersuchten Pflanzen und Populationen) beobachtet. 10 Proaporphin-Tryptamin-Dimere (47) und 3 Carbolin-Basen (48) aus türkischer *Roemeria hybrida*.

*Piperaceae*: Die Aristololactame Piperolactam-A bis -D, Cepharanon-B und Aristololactam-AII und die 4,5-Dioxoaporphine Cepharadion, Cepharadion-B, Norcepharadion-B, Piperadion und 2-Hydroxy-1-methoxy-4,5-dioxo-6a,7-didehydroaporphin wurden aus *Piper attenuatum*, *boehmerifolium*, *hamiltonii* und *longum* isoliert (20). Der Alkaloidstoffwechsel der Piperaceen spricht ziemlich eindeutig für enge Beziehungen zu verschiedenen Vertretern der *Polycarpicae*.

*Ranunculaceae*: KATZ (21) machte die interessante Beobachtung, daß die Blattlaus *Brachycaudus napelli* (*Aphidae*) die Alkaloide der Wirtspflanzen speichert; Aconitin aus *Aconitum napellus* s. str. und Talatisamin und sein 14-Acetat aus *A. paniculatum* subsp. *paniculatum*; Gehalte in Blattläusen (TG) 0,67% Aconitin und 0,34% Acetyltalatisamin (nach Acetylierung). In Wurzelstöcken von *Ranunculus serbicus* wurden 30 ppm Magnoflorin, 11 ppm Berberin, 3 ppm Columbamin und 1 ppm Palmatin nachgewiesen (22). Demnach kommen auch in der Gattung *Ranunculus* Spuren von quartären Alkaloiden der Benzylisochinolin-Familie vor; vgl. dazu S. 318 und 335–337. Alkaloide aus Kraut von *Thalictrum flavum* (46).

*Saururaceae*: Aus *Saururus cernuus* wurden die Aristololactame Aristololactam-BII (= Cepharanon-B) und das isomere Sauristolactam (= N-Methyl-2-O-demethylaristololactam-BII) isoliert (23). Auch in diesem Falle bestätigt Vorkommen von Aporphinmetaboliten Zugehörigkeit zu, oder nahe Verwandtschaft mit den *Polycarpicae*.

TERPENOIDE — Interessante neue Sesquiterpenoide sind von den *Annonaceae* bekannt geworden: Yingzhaosu-B,  $C_{15}H_{26}O_3$ , ein prenyliertes *p*-Menthadienatriol aus *Atrabotrys uncinatus* (24); Yingzhaosu-A,  $C_{15}H_{26}O_4$ , aus derselben Art ist ein entsprechendes Peroxid (25). Neue und bekannte Sesquiterpenlactone sind von den *Aristolochiaceae* bekannt geworden: In Süd-Korea gesammelte Stengel von *Aristolochia manshuriensis* lieferten (+)-Isobicyclogermacrenol,  $C_{15}H_{22}O$ , und das neue Sesquiterpenlacton Manshurolid,  $C_{15}H_{20}O_2$ , mit 12-gliedrigem Ring (26). Unterirdische Teile der in Yunnan (China) wachsenden *Aristolochia yunnanensis* enthielten das Germacranolid Costunolid, das Eudesmanolid  $\alpha$ -Cyclocostunolid, das Guaianolid Dehydrocostuslacton und das neue Melampolid 1(10)-*cis*-Costunolid; untersucht wurde Handelsdroge (27). *Chloranthus japonicus* (*Chloranthaceae*) lieferte das dimere Sesquiterpenlacton Shizukaol-A,  $C_{31}H_{34}O_6$  (28). In der Rinde von *Magnolia obovata* (*Magnoliaceae*) kommen die isomeren Eudesobovatole-A und -B,  $C_{33}H_{44}O_4$ , vor; sie sind Ether des Sesquiterpens Eudesman-4,13-diol mit dem Neolignan

Obovatol (29). Auch entsprechende Ether dieses Eudesmandiols mit den Neolignan Magnolol (= Eudesmagnolol) und Honokiol (= Eudeshonokiol) wurden isoliert (68). Wurzeln und Stengel von *Aristolochia triangularis* lieferten Lignane, Nerolidol und verschiedene kauranoide Diterpene, worunter auch *ent*-Kauran (30). (–)-Kaur-16-en-19-säure aus Rinde von *Annona bullata* (2, 31) und *A. squamosa* (4b) isoliert; *A. bullata* lieferte gleichzeitig eine cytotoxische 16 $\alpha$ -Hydroxy-(–)-kauransäure (2). Interessante neue Triterpene sind das Dammara-20,25-dien-3 $\beta$ ,24 $\alpha$ -diol aus Blättern von *Abuta racemosa* (*Menispermaceae*); es wirkt stark abschreckend für Blattschneiderameisen (*Acromyrmex octospinosus*; *Atta cephalotes*) und dürfte dementsprechend Schutzstoff sein (32). Neue Saponine von *Stauntonia chinensis* (*Lardizabalaceae*) sind Yemuosid YM8 und YM9; sie haben Zucker an OH-3 und am Carboxyl-28 und eine 30-Noroleanolsäure, die 30-Noroleana-12,20(29)-dien-28-säure, als Sapogenin (32a). Vgl. auch *Liriodendron tulipifera* (60).

#### VERSCHIEDENES —

*Annonaceae*: Demethoxymatteucinol, Oxymitron und 9a-O-Methyloxymitron aus Rinde von *Oxymitra* (= *Friesodielsia kingii*); die Oxymitrone sind Hexahydroxanthen-Derivate (33). Stamm- und Wurzelrinde von *Uvaria rufas* lieferten die Flavone Tectochrysin, Wogonin-7-methylether und Baicalein-6,7-dimethylether; aus Wurzelrinde wurde gleichzeitig das 2,5-Dihydroxy-7-methoxyflavanon erhalten (34). Melodienon aus *Melodorum fruticosum* (63).

*Berberidaceae*: Neue Anhydroicaritin-3,7-bisglykoside aus Wurzelstöcken von *Vancouveria hexandra* (35). Sempervirenosid-B, C<sub>40</sub>H<sub>50</sub>O<sub>20</sub>, aus Blättern von *Epimedium sempervirens* (49). Drei Isocumarine aus Wurzelstöcken von *Achlys triphylla* (70).

*Lardizabalaceae*: Yemuosid YM2 und YM6 aus *Stauntonia chinensis* sind Lignan-glykoside, (–)-Olivil-9-apsiosylglucosid und Cycloolivil-9'-apsiosylglucosid (36).

*Lauraceae*: Stammrinde von *Persea lingue* lieferte Lingueresinol, ein Positionsisomer von Epilyoniresinol (37); aus Holz einer *Persea*-Art von Kolumbien wurden (–)-Catechin (= Entcatechin) und ein bereits aus *Cinnamomum cassia* bekanntes Epicatechinderivat, das ( $\pm$ )-5,7-Dimethoxy-3',4'-methylendioxyflavan-3-ol, sowie ein aus *Iryanthera grandis* bekanntes Diarylpropan isoliert (38). Junge und erwachsene Blätter von *Laurus nobilis* enthalten D-Gluco-L-glycero-3-actulose als einen der Hauptzucker (39).

*Menispermaceae*: Auf der Insel Ishigaki (Okinawa) gesammelte Blätter von *Cocculus laurifolius* waren alkaloidfrei, lieferten aber etwa 0,06% Hydrochinon, wenig 4-Hydroxybenzoesäure, annähernd 0,013% Coclauril, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>2</sub>, und je etwa 0,02% der zwei Epimeren, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>, Menisdaurilid und Aquilegiolid (für *Aquilegia atrata* beschrieben; auf S. 334 Menisdaurilid genannt); Coclauril ist ein geometrisches Isomer des genuinen Menisdauringlykons (Menisdauringenin), und Aquilegiolid und Menisdaurilid entstehen aus Menisdauringenin durch Verseifung der Nitrilgruppe und anschließende Lactonisierung (61). Für Formeln vide Bd. VIII, S. 67; für richtige Stereostrukturen vide [61]. N. B. Die in [61] für die zwei Epimeren ponierten Stereostrukturen sind nicht mit den durch GUERRIERO und PIETRA (62) vorgeschlagenen identisch, da verschiedene Epimeriezentren angegeben werden.

*Piperaceae*: *Peperomia campyloptropa* A. W. Hill von Mexico enthält in frischen Knollen reichlich Safrol, Myristicin und Bornylacetat (40), und Peperomin-B aus *Peperomia japonica* ist ein neuartiges, phenylmigriertes Lignan (41). Aus Kraut von *Piper schmidtii* von Indien wurden Friedelin, Triacontanol, Galgravin und das neue Neolignan Schmiditin,  $C_{21}H_{26}O_6$ , isoliert (42). Interessante Ergebnisse zeitigten Untersuchungen mit zwei asiatischen *Piper*-Arten; *P. arborescens* der Lan-Yu-Inseln von Taiwan lieferte zwei Lignane (Diayangambin, Epiexcelsin), zwei Dioxoaporphine (1,2-Dimethoxy-4,5-dioxo-6a,7-dehydroaporphin und sein 3-Methoxyderivat) und drei zytotoxische Piperidonamide, worunter Piplartin (66), und *P. sumatranum* var. *andamanicum* lieferte Asarinin, Asaron, Asarylaldehyd und Andamanicin,  $C_{24}H_{32}O_6$ , ein Stereoisomer von Acoradin (VI auf Ab. 226; Bd. VII, 588) (67). Schutzstoffe gegen Blattschneiderameisen aus *P. taboganonum* von Panama (69).

*Schisandraceae*: Inzwischen sind aus *Illicium*-Arten gegen 20 toxische, mäßig toxische und nicht-toxische Sesquiterpenlactone, welche pharmakologisch zum Pikrotoxin rechnen (Krampfgifte), bekannt geworden. Sie gehören zur Anisatin-Gruppe mit  $\beta$ - und  $\delta$ -Lactonring (vgl. Bd. VI, 339) oder zur Majucingruppe mit  $\gamma$ - und  $\delta$ -Lactonring (Abb. 494); Pseudoanisatin hat nur einen  $\epsilon$ -Lactonring (Abb. 494). Es handelt sich außer den bereits erwähnten Perikarpkomponenten von *I. dunnianum*, *majus* und *religiosum* um 2,3-Dehydroneomajucin (52), 2-Oxo-6-dehydroxymajucin (53) und sechs weitere Majucin- und Oxomajucinderivate (54). Sie wurden alle aus Perikarp von *I. majus* isoliert; diese Droge lieferte außerdem wenig Anisatin (52) und Pseudomajucin und sein 7-Glucosid (55). Ein neues Skelett hat das Anislacton-A,  $C_{15}H_{20}O_6$ , aus *I. majus* (56). In der Provinz Shangxi (China) gesammelte Früchte von *Schisandra sphenanthera* lieferten zehn Lignane (57). Neue Dibenzocyclooctadienlignane mit spirobenzofuranoidem Ring aus *Kadsura coccinea* (65).

Interessante biosystematische Arbeiten haben MORAWETZ (43) und EHRENDORFER (44) vorgelegt. Sie betreffen Klassifikation und Verwandtschaft der *Annonaceae* (43, 44) und enthalten Vorschläge für eine natürliche Klassifikation der LAURALES (44) mit *Trimeniaceae*, *Chloranthaceae*, *Amborellaceae*, *Calycanthaceae*, *Lauraceae*, *Hernandiaceae*, *Gomortegaceae*, *Atherospermataceae*, *Siparunaceae* und *Monimiaceae*. Zur Reproduktionsbiologie der *Polycarpicae* vgl. (45).

#### Literatur

- (1) J. K. RUPPRECHT et al., *Annonaceous acetogenins: A review*, J. Nat. Prod. 53, 237–278 (1990): Verbreitung, Isolation, Strukturen, biologische Aktivitäten; 49 Literaturhinweise. ● (2) Y.-H. HUI et al., *Bullatalicin, a novel bioactive acetogenin from Annona bullata*, Tetrahedron 45, 6941–6948 (1989): Gleichzeitig Miniübersicht und Mitteilung über Isolation von Liriodalen und kauranoiden Diterpensäuren. ● (3) A. JOSSANG et al., Tetrahedron Letters 31, 1861 (1990). ● (4) Y. FUJIMOTO et al., ibid. 31, 535 (1990). ● (4a) Y. FUJIMOTO et al., Chem. Pharm. Bull. 36, 4802 (1988): Squamocin,  $C_{37}H_{66}O_7$ , aus Samen; könnte mit der unter dem Namen „Annonin“ bekannten insektiziden Substanzen aus Samen identisch sein [vgl. 4b]. ● (4b) X. H. LI et al., J. Nat. Prod. 53, 81 (1990): Bullatacin, Bullatacinon, Squamocin,  $C_{35}H_{62}O_7$  ( $C_{32}$ -Säure +  $C_3$ -Körper) aus Rinde. Neue Quelle für Bullatacin und Bullatacinon; auch Liriodenin und Diterpene isoliert. ● (4c) MARIA NONFON et al., Phytochemistry 29, 1951

- (1990): Neu aus Samen Annonine-IV, -VIII, -XIV und -XVI. ● (5) K. J. MIKOLAJCZAK et al., *Experientia* 46, 324 (1990). ● (6) J. M. CASSADY et al., *Natural products as a source of potential anticancer chemotherapeutic and chemopreventive agents*, *J. Nat. Prod.* 53, 23–41 (1990): Annonaretin aus Rinde von *Annona reticulata* ist C<sub>37</sub>H<sub>66</sub>O<sub>7</sub>. ● (7) W.-W. MA et al., *J. Nat. Prod.* 52, 1263 (1989); *Phytochemistry* 29, 2698 (1990). ● (8) D. BECKER et al., *Phytochemistry* 29, 2065 (1990). ● (9) R. STADLER et al., *(S)-Norcoclaurine is the central intermediate in benzylisoquinoline alkaloid biosynthesis*, *Phytochemistry* 28, 1083–1086 (1989). ● (10) K. W. BENTLEY, *Nat. Prod. Reports* 6, 405–432 (1989); 7, 245–268 (1990). ● (11) P. PACHALY, *Neue Ergebnisse auf dem Gebiet der Bisbenzylisochinolinalkaloide*, *Planta Medica* 56, 135–151 (1990). ● (12) B. TANTISEWIE et al., *Tetrahedron* 46, 325 (1990). ● (13) SYLVIE BERTHOU et al., *J. Org. Chem.* 54, 3491 (1989). ● (14) A. URZUA and V. ROJAS, *Fitoterapia* 61, 190 (1990). ● (15) D. E. RAYNIE et al., *Biochem. Syst. Ecol.* 18, 45 (1990). ● (16) R. SUAU et al., *Tetrahedron* 46, 4421 (1990). ● (17) P. D. BAIRD et al., *ibid.* 44, 171 (1988): Synthese von 8-Methyltetrahydroberberinen, speziell 8-Methylcanadin. ● (18) S.-T. LU and E.-C. WANG, *Phytochemistry* 21, 809 (1982): 8-Methyltetrahydroberberin Corytenchyrin und Lienkonin aus *Corydalis ochotensis* von Formosa. ● (19) BIZHU CHEN and QICHENG FANG, *Yaoxue Xuebao* 20, 658 (1985); *ex C. A.* 104, 65907 (1986). ● (19a) A. E. DAHL et al., *Floral scents in Hypecoum sect. Hypecoum (Papaveraceae): Chemical composition and relevance to taxonomy and mating systems*, *Biochem. Syst. Ecol.* 18, 157–168 (1990). ● (20) J. S. DESAI et al., *Indian J. Chem.* 28B, 775 (1989); *J. Nat. Prod.* 53, 496 (1990). ● (21) A. KATZ, *J. Nat. Prod.* 53, 204 (1990). ● (22) A. BONORA et al., *Phytochemistry* 29, 2389 (1990). ● (23) K. V. RAO and G. C. S. REDDY, *J. Nat. Prod.* 53, 309 (1990). ● (24) X.-T. LIANG et al., *Acta Chim. Sinica* 37, 231 (1979); Abstract auf S. 240. ● (25) Eid., *ibid.* 37, 215 (1979); Abstract auf S. 230. ● (26) G. RÜCKER et al., *Phytochemistry* 26, 1529 (1987); 29, 983 (1990). ● (27) C. W. MING et al., *Phytochemistry* 28, 3233 (1989). ● (28) J. KAWABATA et al., *Phytochemistry* 29, 2332 (1990). ● (29) Y. FUKUYAMA et al., *Tetrahedron Letters* 30, 5907 (1989). ● (30) LUCIA M. X. LOPES et al., *Phytochemistry* 29, 660 (1990). ● (31) Y.-H. HUI et al., *J. Nat. Prod.* 52, 463 (1989): Acetogenine, Liriodenin und Kaurensäure. ● (32) G. H. HAMMOND et al., *Phytochemistry* 29, 783 (1990). ● (32a) H.-B. WANG et al., *J. Nat. Prod.* 53, 313 (1990). ● (33) P. RICHOMME et al., *J. Nat. Prod.* 53, 294–297 (1990). ● (34) K. CHANTRAPROMMA et al., *Austral. J. Chem.* 42, 2289 (1989). ● (35) M. MIZUNO et al., *Phytochemistry* 29, 1277 (1990): Und hier zitierte Literatur; chemotaxonomische Untersuchungen mit *Epimedium-* und *Vancoveria-*Taxa. ● (36) H.-B. WANG et al., *J. Nat. Prod.* 52, 342 (1989). ● (37) SILVIA SEPULVEDABOZA et al., *Phytochemistry* 29, 2357 (1990). ● (38) MARGOTH SUÁREZ et al., *Rev. Latinoamer. Quim.* 19, 83 (1988). ● (39) K. SAKATA et al., *Agric. Biol. Chem.* 53, 2539 (1989). ● (40) E. GARCIA et al., *Fitoterapia* 61, 90 (1990): Antispasmodische und analgetische Medizinalpflanze Mexikos. ● (41) T.-J. LEE et al., *Acta Crystallogr., Sect. C*, 46, 338 (1990). ● (42) N. JOSHI et al., *J. Nat. Prod.* 53, 479 (1990). ● (43) W. MORAWETZ, *Karyosystematics and evolution of Australian Annonaceae as compared with Eupomatiaceae, Himantandraceae, and Austrobaileyaceae*, *Plant Syst. Evol.* 159, 49–79 (1988). ● (44) F. EHRENDORFER, *Affinities of the African dendroflora: Suggestions from karyo- and chemosystematics*, *Monogr. Syst. Bot. Missouri Bot. Garden* 25, 105–127 (1988). ● (45) P. K. ENDRESS, *Evolution of reproductive structures and functions in primitive angiosperms (Magnoliidae)*, *Mem. New York Bot. Garden* 55, 5–34 (1990). ● (46) H. DÜTSCHESKA and V. VELCHEVA, *Acta Pharm. Nord.* 1, 363 (1989): Berberin ist Hauptalkaloid; ferner Bisbenzylisochinoline Thalidasin, O-Methylthalicberin, Hernandezin und Thalsofetidin isoliert. ● (47) B. GÖZLER et al., *J. Nat. Prod.* 53, 675 (1990): Roehybridin, Roehybramin, Roehymin, Roebramin, Roemeridin, Roembramin u. a. ● (48) B. GÖZLER and M. SHAMMA, *J. Nat. Prod.* 53, 740 (1990): Roeracbolin, ein Benzyltetrahydrocarbolinderivat, sein N-Norderivat, Roeharmin und Tetrahydroroeharmin. ● (49) M. MIZUNO et al., *J. Nat. Prod.* 53, 744 (1990): Ist 8-Prenylkaempferol-4'-methyl-ether-3-monoacetylxyloerhamnosid-7-glucosid. ● (50) R. NISHIDA and H. FUKAMI, *Ecological adaptation of an Aristolochiaceae-feeding swallowtail butterfly, Atrophaneura alcinous, to aristolochic acids*, *J. Chem. Ecol.* 15, 2549–2563 (1989). ● (51) Eid., *Oviposition stimulants of an Aristolochiaceae-feeding swallowtail butterfly, Atrophaneura alcinous*, *ibid.* 15, 2565–2575 (1989). ● (52) I. KOUNO et al., *Chem. Pharm. Bull.* 37, 2448 (1989). ● (53) C.-S. YANG et al., *ibid.* 38, 291 (1990). ● (54) I. KOUNO et al., *ibid.* 38, 422 (1990). ● (55) I. KOUNO et al., *Chem. Pharm. Bull.*

37, 2427 (1989): Zur Struktur von Pseudanisatin vgl. auch *eid.*, J. C. S. Perkin I 1984, 2511. ● (56) I. KOUNO et al., Tetrahedron Letters 30, 7451 (1989). ● (57) Y. IKEYA et al., Chem. Pharm. Bull. 38, 1408 (1990): U. a. Benzoylgomisin-Q und -P. ● (58) O. LAPREVOTE et al., Tetrahedron Letters 31, 2283 (1990): Epoxyrollin-A, C<sub>38</sub>H<sub>70</sub>O<sub>3</sub>, and -B, C<sub>36</sub>H<sub>66</sub>O<sub>3</sub>; C<sub>35</sub>- oder C<sub>33</sub>-Säure + C<sub>3</sub>-Baustein; kein Furanring aber mit einem Oxiranring. ● (59) W.-Z. SONG et al., Fitoterapia 61, 245 (1990). ● (60) I. MUHAMMAD and C. D. HUFFORD, J. Nat. Prod. 52, 1177 (1989). ● (61) M. YOGO et al., Chem. Pharm. Bull. 38, 225 (1990). ● (62) A. GUERRIERO and F. PIETRA, Phytochemistry 23, 2394 (1984). ● (63) J. H. JUNG et al., Tetrahedron 46, 5043 (1990): Melodienon, Isomelodienon und Acetylmelodorinol, Benzoesäureester von ω-Hydroxyheptadiensäurederivaten; möglicherweise leiten sich solche Verbindungen von Arenoxiden vom Typus VII von Abb. 274 (Bd. VIII, 49) ab: Aufspaltung des Rings zwischen C-1 und C-6 in VIII; vgl. auch (64). ● (64) X.-P. FANG et al., Novel bioactive styryl-lactones: *Goniofurone, goniopypyrone and 8-acetylgoniotriol from Goniotalamus giganteus (Annonaceae)*, J. C. S. Perkin I 1990, 1655–1661: Eine C<sub>7</sub>-Säure ist auch am Aufbau dieser Verbindungen (vgl. Bd. VIII, S. 49, Formeln XIII und XIV) beteiligt; bei diesen handelt es sich aber mutmaßlich eher um kettenverlängerte Benzoesäurederivate (C<sub>6</sub>-C<sub>1</sub> + 3 C<sub>2</sub> → C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>). ● (65) L.-N. LI and H. XUE, Phytochemistry 29, 2730 (1990). ● (66) C.-Y. DUH et al., Phytochemistry 29, 2689 (1990). ● (67) S. MALHOTRA et al., Phytochemistry 29, 2733 (1990). ● (68) Y. FUKUYAMA et al., Chemistry Letters 1990, 295: Für Formeln Magnolol und Honokiol vide S. 4. ● (69) V. ROUSSIS et al., Phytochemistry 29, 1787 (1990): Wirksame Blattbestandteile sind zwei isomere Körper, C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, das Methyltaboganat (2,2%) und das 2,2-Dimethyl-6-carboxymethyl-chroman-4-on (0,54%). ● (70) K. MIZUNO et al., Chem. Pharm. Bull. 38, 2075 (1990): Achlisocumarin-I, C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>, und -II, C<sub>27</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>, sind C-geranyliert; Achlisocumarin-III, C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, ist der aus einem Zimtsäurederivat (C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>) und 4 Acetat aufgebaute Grundkörper.

### Zygophyllaceae (Bd. VI, S. 707–720, 780, 794, 797)

Neue phytochemische Arbeiten beschäftigten sich in erster Linie mit *Peganum*, Zygophylloideen-Gattungen, *Nitraria* und *Balanites*. Nach einigen allgemeinen Bemerkungen zur Flavonoid- und Saponinführung der Familie sollen neue Ergebnisse geordnet nach Unterfamilien besprochen werden.

*Flavonoidmuster* — Bei der Analyse von 11 in Ägypten vorkommenden Arten wurden Glykoside von K, Q, IRh und Herbacetin und dessen 8-Methylether als Hauptflavonoide beobachtet. Herbacetin konnte nur in der Gattung *Fagonia* (*F. arabica*) nachgewiesen werden, und K-3-gentiobiosid und K-3-triosid waren auf *Setzenia lanata* und *Tribulus longipetalus* beschränkt. Glykoside von Q und IRh wurden bei *Zygophyllum album*, *berenicense*, *coccineum*, *decumbens* und *simplex* und *Balanites aegyptica* nachgewiesen; *Tribulus terrestris* enthielt nur drei Q-glykoside und *Nitraria retusa* nur fünf IRh-glykoside (1). Später wurden diese Untersuchungen ergänzt und dabei auch das Flavonglykosid Tricin-7-diglucosid aus *Tribulus pentandra* isoliert (2), und weitere *Tribulus*-Arten, *Kelleronia splendens* (Ethiopia) und *quadricornuta* (Somalia), *Kallstroemia canescens* (Mexico), *Tribulopsis bicolor* (Westaustralien) und *Sisyndite sparteae* (Südafrika) untersucht (3); dabei wurden wiederum bei den meisten Arten Glykoside von K, Q und IRh beobachtet; neues Glucosid ist Tricin-5-glucosid (3); es wurde bei einem *Tribulus terrestris*-Hybriden, bei *T. bimucronatus* und *mollis* und in größeren Mengen bei den zwei *Kelleronia*-Taxa nachgewiesen; Hauptglykosid von *Tribulopsis bicolor* war IRh-3-gentiobiosid, und *Sisyndite sparteae* ent-

hielt die 3-Rutinoside von K, Q und IRh (3). Bei einer ausführlichen Bearbeitung von ägyptischen *Fagonia*-Taxa (4) konnten Herbacetin-8-rutinosid und Glykoside von Herbacetin-8-methylether auch für alle Kleinarten der Sammelarten *F. arabica*, *thebaica* und *mollis* nachgewiesen werden. Methylether von Herbacetin und Gossypetin sind auch von *Larrea*-Taxa bekannt geworden (5); hier kommen übrigens auch Flavon-C-glykoside (6) und Flavanonole (Dihydrosyringetin = Dihydromyricetin-3',5'-dimethylether) vor (7). Ein weiteres Flavonglykosid, ein monoacetyliertes Acacetin-7-tetraosid, das Peganetin, wurde aus *Peganum harmala* erhalten (8). Die meisten Zygophyllaceen sind Bewohner arider Standorte; ihr Blattwachs kann zahlreiche lipophile Flavonoide (vgl. [5, 7] und ferner sub *Larrea*) und gleichzeitig auch Lignane enthalten. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß in der Familie die Flavonole K, Q und IRh die Krautflavonoidglykosid-Muster beherrschen, und daß in taxonabhängiger Weise zusätzliche Flavonoidglyka (Flavone Acacetin, Tricin und Flavonole Herbacetin und Gossypetin und ihre Methylether) und C-Glykoflavone auftreten. Es ist zu betonen, daß einzelne Phytochemiker die Neigung haben die phylogenetische Bedeutung der Flavonoidmerkmale zu überschätzen (1, 3, 4).

*Saponine* — Die Saponine einzelner Taxa wurden intensiv weiterbearbeitet. Allgemein gilt wohl für die Familie, daß Saponine keiner einzigen Gattung gänzlich fehlen (9), und daß je nach Genus Steroidsapogenine der Diosgeningruppe ( $\Delta^5$ ) (*Balanites*, *Kallstroemia* p.p. [42], *Tribulus*) oder andersartige Steroid- oder Triterpensapogenine (*Fagonia*, *Guaiaicum*, *Kallstroemia* p.p., *Larrea*, *Peganum*, *Zygophyllum*) überwiegen (9). Für Einzelheiten vide bei den erwähnten Gattungen. Die Beobachtung (1), daß Zygophyllaceen von weidenden Tieren nicht gefressen werden, findet möglicherweise im allgemeinen Vorkommen von Saponinen eine Erklärung.

*Inhaltstoffe der einzelnen Taxa* (Abb. 539, 540) —

*Peganoideae* — Übersichtsbericht über Carbolinalkaloide (10). Neue, einfache  $\beta$ -Carbolinbasen aus *Peganum harmala* sind die Glucoalkaloide Ruin und Dihydroruin (11) und Harmalidin (12), Harmalicin (13), Harmalacidin (14), Norharmin (15), sowie die mit den Canthinonen isomeren Lactame Harmalanin (14) und Harmalacinin (15). Neue Basen der Peganin-Gruppe sind das Desoxypeganidin (16) und das Vasicol (17). Harmin ist die antibiotisch aktive Komponente der Samen von *P. harmala* (18). Neue Samenbestandteile von *P. harmala* sind die Anthrachinone Peganon-1 und -2 (19), Peganon-2-8-glucosid, PS und Lupeol (20). Samen von *P. harmala* lieferten 16% Öl mit 10% 16:0, 2% 18:0, 27% 18:1, 56% 18:2, 1% 18:3 und 3,2% der neuen Fettsäure 9,14-Dihydroxystearinsäure (21).

*Zygophylloideae* — Es stehen vor allem neue Resultate über Flavonoide, Lignane und Saponine zur Verfügung.

*Bulnesia*: Phylogenetische Analyse der kleinen südamerikanischen Gattung *Bulnesia* unter Mitverwertung der elektrophoretisch ermittelten Samenproteinmuster (22).

*Fagonia*: Flavonoidmuster der Sammelarten *F. arabica* (mit u. a. der polytypischen *F. arabica* und *F. acerosa*, *taeckholmiana* und *zilloides* [23]), *F. mollis* (mit *F. mollis* und *tristis* [24]), *F. thebaica* (mit den Kleinarten *boulosii* und *thebaica* [25]), *F. indica*



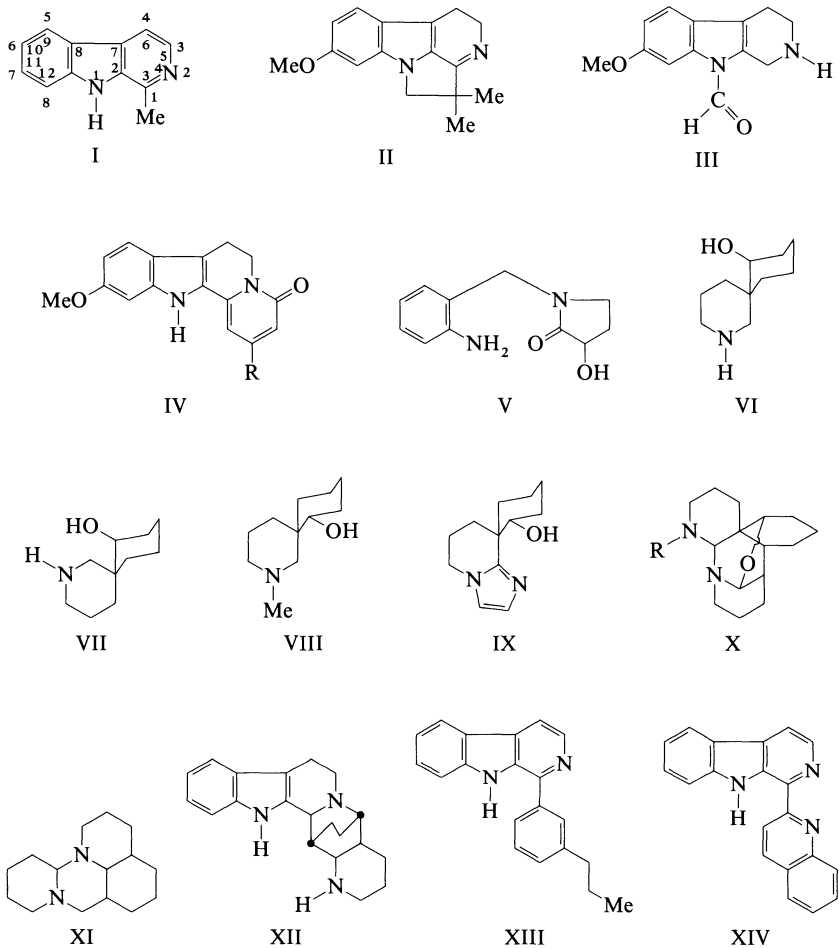


Abb. 539. Einige neue Zygophyllaceen-Alkaloide

I = Harman: Zwei gebräuchliche Nummerierungssysteme des  $\beta$ -Carbolins angegeben: Außerhalb des Rings früher viel verwendet; im Ring in modernen Publikationen oft verwendet. So ist beispielsweise das 8-Glucosyloxyharmin (Bd. VI, 712), das Ruin, nach neuer Nummerierung 12-Glucosyloxyharmin • II = Harmalidin,  $C_{16}H_{18}N_2O$  • III = Harmalinin,  $C_{13}H_{14}N_2O_2$  • IV = Harmalanin mit R = H,  $C_{16}H_{14}N_2O_2$ , und Harmalacinin mit R = Me,  $C_{17}H_{16}N_2O_2$  • V = Vasicol,  $C_{11}H_{14}N_2O_2$  • VI = Nitramin,  $C_{10}H_{19}NO$  • VII = Isonitramin,  $C_{16}H_{19}NO$  • VIII = Sibirin,  $C_{11}H_{21}NO$  • IX = Nitrabirin,  $C_{12}H_{18}N_2O$  • X = Nitramamin,  $C_{15}H_{24}N_2O$  (R = H) und Nitroxin,  $C_{15}H_{24}N_2O_2$  (R = OH) • XI = Schoberin,  $C_{15}H_{26}N_2$  • XII = Nitrrarin,  $C_{20}H_{25}N_3$  • XIII = Komaroin,  $C_{20}H_{18}N_2$  • XIV = Nitramarin,  $C_{20}H_{13}N_3$  (Komarovin, Isokomarovin und Komarovin sind isomer [andere Verknüpfung des Chinolinrings])

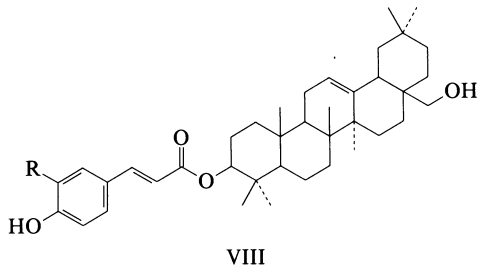
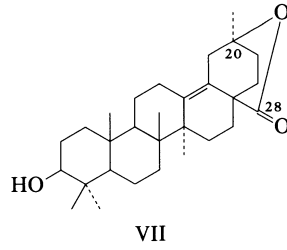
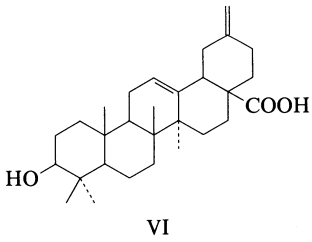
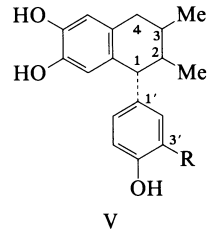
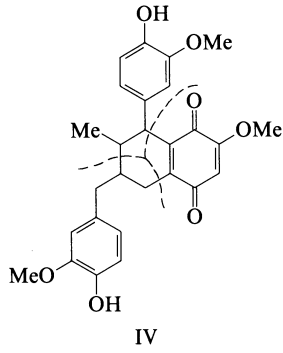
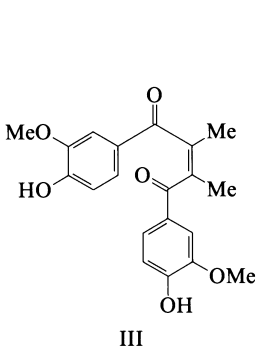
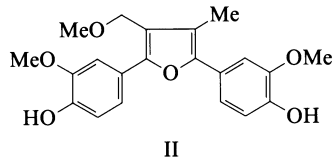
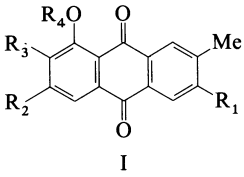
I–V aus Samen von *Peganum harmala*  
VI–XIV aus *Nitraria*-Arten isoliert

(mit den Kleinarten *indica*, *paulayana* und *schweinfurthii* [26]) und *F. sinaica* (mit den Kleinarten *sinaica*, *cretica* und *tenuifolia* [27]); für die Gattung sind außer K-, Q- und IRh-glykosiden auch Glykoside von Herbacetin und Herbacetin-8-methylether charakteristisch (vgl. auch [4]). Aus *F. cretica* wurden Harmin und drei Triterpene der Oleanolsäurereihe isoliert (28). Die Sapogenine und Saponine von *F. indica* s.l. wurden in Pakistan genau untersucht; als Sapogenine wurden Hederagenin und Ursolsäure (29) und Nahagenin (30) nachgewiesen. Letztere entsteht bei saurer Hydrolyse aus der in den Saponinen genuin vorhandenen 3 $\beta$ ,23-Dihydroxytaraxaster-20-en-28-säure; die Saponine mit diesem Sapogenin sind die Saponine-A und -B (31); im Saponin-C kommt das 21,22-Epoxynahagenin als genuines Sapogenin vor (32). Außerdem lieferte *F. indica* Pinit (29). Für Hydrolysate von Wurzeln und Früchten von *F. cretica* wurden Steroidsapogenine (Diosgenin, Kryptogenin) angegeben (33); dieser Befund ist bestätigungsbedürftig, da für die Gattung *Fagonia* eher Triterpensaponine charakteristisch sind.

*Guaiaicum*: Neue Holzlignane von *G. officinale* sind Furoguaiaicidin (34) und Furoguaiaoxidin (35). Die Saponine von Rinde (36, 37), Blatt (38) und Früchten (39) von in Pakistan kultivierten Bäumen von *G. officinale* wurden ausführlich bearbeitet. Aus der Stammrinde wurde außer Oleanolsäure eine Reihe von neuen Sapogeninen, worunter Larreagenin-A und einige weitere Derivate der 30-Noroleanolsäure, von welchen nur die 30-Nor- $\Delta$ 20(29)-oleanolsäure (= Akeboninsäure) genuines Sapogenin ist, und das dimere Officigenin erhalten (36); als Rindensaponine wurden die Guaianine-A bis -E beschrieben (37). Blätter lieferten die bisdesmosidischen Saponine Guaiacin-A und -B ([38]: Namen unglücklich gewählt, da Guaiacin bereits für Lignan vergeben war) und Früchte die bisdesmosidischen Guaianine-F und -G (39). Interessant ist die Tatsache, daß die Yemoside, die Saponine aus *Stauntonia chinensis* (*Lardizabalaceae* [40]), z. T. mit akeboninsäurehaltigen Saponinen von *Guaiaicum officinale* identisch sind.

*Kallstroemia*: Die Gattung gehört zu den Produzenten von Steroidsaponinen: *K. maxima* lieferte Spirosta-4-en-3,12-dion (41); *K. pubescens* lieferte die Kallstroemie-A bis -E, von denen zwei Diosgenin-3-glykoside und zwei entsprechende bisdesmosidische Furostanol-3,26-bisglykoside sind (42); Hydrolysate von *K. tribuloides* enthielten PS, Tigogenin, Gitogenin und Neogitogenin (43).

*Larrea*: Gattung mit 5 xerophytischen Arten, welche eine auffällige Nord-Süd-Disjunktion zeigt: *L. cuneifolia* Cav. (4x) und *L. ameghinoi* Speg. (2x) in Argentinien, *L. nitida* Cav. (2x) in Chile und Argentinien, *L. divaricata* Cav. (2x) in Chile, Argentinien und isolierten Fundorten in Bolivien und Peru und *L. tridentata* (DC.) Coville (2x, 4x, 6x) in Mexico und den angrenzenden USA. Im Rahmen des „International Biological Program“ (IBP) wurden in internationaler Zusammenarbeit viele Aspekte der Biologie und Phytochemie dieser kleinen, aber in vieler Hinsicht äußerst interessanten, Gattung untersucht. Resultat ist eine vorbildliche biosystematische Monographie (44) mit 10 Kapiteln, welche die Vielseitigkeit dieses nachahmenswerten Projekts illustrieren: (I) *The adaptative strategy of Larrea*; (II) *Geographic distribution, morphology, hybridization, cytogenetics, and evolution*; (III) *Growth and development, form and function*; (IV) *Reproductive systems of Larrea*; (V) *The natural products chemistry of Larrea*; (VI) *The antiterbivore chemistry of Larrea*; (VII)



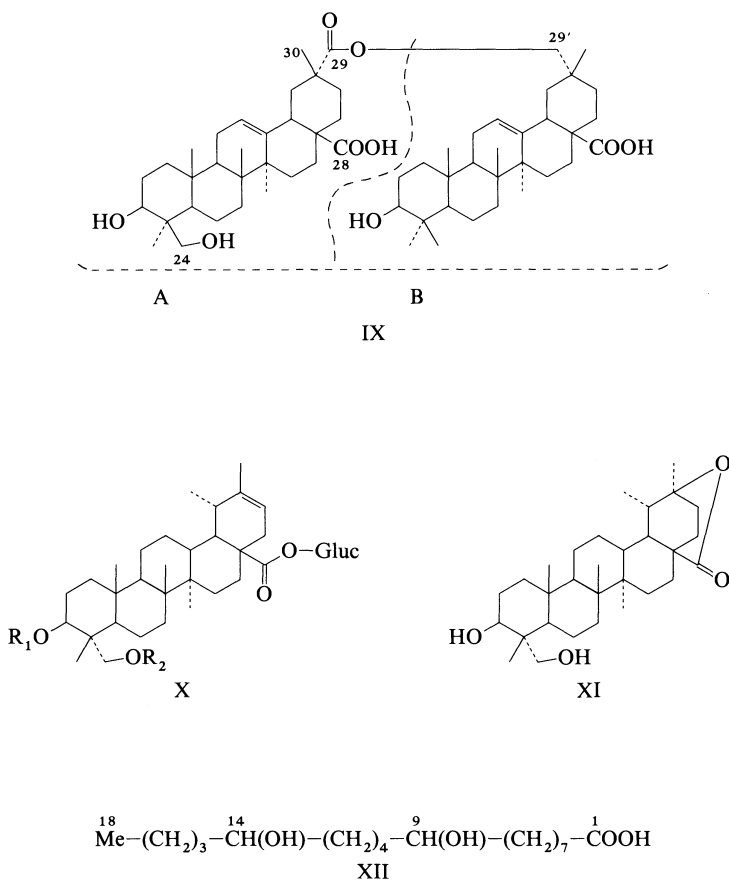


Abb. 540. Einige Zygophyllaceen-Inhaltstoffe: Anthrachinone, Lignane, Naphthochinone, Saponine und Fettsäuren

I = Samenanthrachinone von *Peganum harmala*, Peganon-1,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_5$  ( $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{OH}$ ,  $\text{R}_3 = \text{H}$  und  $\text{R}_4 = \text{Me}$ ), Peganon-2,  $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$  ( $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{R}_4 = \text{H}$ ,  $\text{R}_3 = \text{OMe}$ ) und dessen Glucosid mit  $\text{R}_4 = \text{Gluc}$  ● II = Furoguaiacidin,  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{O}_6$  ● III = Furoguaiaoxidin,  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_6$  ● IV = Larreantin,  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{O}_7$ , aus Wurzeln von *Larrea tridentata* ● V = Zwei neue Lignane aus *Larrea tridentata*, 6,3'-Di-O-demethylisoguaiacin ( $\text{R} = \text{OH}$ ),  $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_4$ , und Didehydro-3'-demethoxy-6-O-demethylguaiacin ( $\Delta 1$  und 3,  $\text{R} = \text{H}$ ),  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3$  ● VI = Noroleanolsäurederivat Akeboninsäure (vgl. Bd. VIII, 636),  $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_3$  ● VII = Larreagenin-A, ein *Larrea*-Sapogenin,  $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_3$  ● VIII = Erythrodiol ester aus *Larrea tridentata*,  $\text{R} = \text{H}$  und  $\text{R} = \text{OH}$  ● IX = Dimeres Estersapogenin Offcigenin,  $\text{C}_{60}\text{H}_{92}\text{O}_9$ : A = 3 $\beta$ ,24-Dihydroxyolean-12-en-28,29-disäure; B = Mesembryanthemoidigensäure (vgl. Bd. VIII, 636) ● X und XI = Bisdesmosidische Saponine-A und -B aus *Fagonia indica*: X ( $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{Gluc}$  und  $\text{R}_1 = \text{Gluc}$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$ ), und ihr Hydrolysenprodukt Nahagenin (XI),  $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$  ● XII = Neue Fettsäure, 9,14-Dihydroxystearinsäure aus Samenöl von *Peganum harmala*

II und III = Lignane aus Holz von *Guaiacum officinale*  
VI und IX = Sapogenine von *Guaiacum officinale*

*Larrea* as a habitat component for desert arthropods; (VIII) Patterns of some vertebrate communities in creosote bush deserts; (IX) The structure and distribution of *Larrea* communities; (X) Practical uses of *Larrea*. Im phytochemischen Kapitel werden die Lignane, die Flavonoid-Aglyka, die flavonoiden O- und C-Glykoside, die Wachsester, Saponine und Sapogenine und etherischen Öle besprochen. Auffällig ist der hohe Gehalt an phenolreichem Oberflächenharz (= externe Harze) bei allen *Larrea*-Taxa und die Zusammensetzung dieses Harzes (Tabelle 214).

Die phytochemischen Ergebnisse sprechen zugunsten der Hypothese (45), daß *L. tridentata* von einem südamerikanischen Taxon, das *L. divaricata* nahestand, abstammt, und daß ihre drei Cytodeme autopolyploiden Ursprungs sind. Ergänzend zu (44) sei auf einige phytochemische Arbeiten jüngerer Datums hingewiesen. Neue Lignane sind 6,3'-Di-O-demethylisoguaiaicin, 6-O-Demethyl-3'-demethoxyisoguaiaicin (= 3'-Demethoxynorisoguaiaicin) und sein Didehydroderivat (46). Auch das cytotoxische Naphthochinon Larreantin aus Wurzeln dürfte biogenetisch betrachtet zur Lignangruppe gehören; in ihm ist ein *p*-Benzochinon mit einem Lignan vom Guaiaretinsäure-Typ kombiniert (47). Da Nordihydroguaiaretinsäure eine der Hauptkomponenten der phenolischen Inhaltstoffe von *Larrea*-Taxa ist, wurde ihre ökologische Bedeutung weiterhin untersucht (48–50; vgl. auch [44] und RHOADES, 1977, l. c. Bd. VII, 141). Neue Flavonoiduntersuchungen (51) und neue Etherisch-Öl-Untersuchungen mit allen Taxa und einigen Hybriden (52). Aus Zweigen von *L. tridentata* wurden PS und Erythrodiol-3-*p*-cumarat und -3-kaffeat isoliert (53). Blätter von *L. aff. divaricata* lieferten ein Saponingemisch; zwei der gewonnenen Sapogenine, das Larreagenin-A und die Larreasäure, konnten strukturell geklärt werden (54). Auch vergleichende chromatographische Analysen der phenolischen Inhaltstoffe und elektrophoretische Untersuchungen der Samenpro-

Tabelle 214. Harz–Wachs-Bestandteile von *Larrea*-Taxa

Taxon	% des Trockengewichts			
	Total-Extrakt	Et <sub>2</sub> O: Extern (a)	Et <sub>2</sub> O: intern	85% MeOH (b)
<i>L. tridentata</i> diploid	38	19	1,4	17
tetraploid	34	15	1,5	18
hexaploid	39	18	1,5	19
<i>L. divaricata</i>	32	16	1,1	15
<i>L. nitida</i>	44	24	1,1	18
<i>L. ameghinoi</i>	31	9	2,4	20
<i>L. cuneifolia</i>	34	13	1,0	20

- (a) 83–91% Phenole (Lignane und Flavonoidaglyka) und 4–11% neutrale Bestandteile (Wachsester) und 0,2–0,5% nicht identifizierte basische Anteile und 2–7% saure Anteile.  
 (b) Kohlenhydrate, Saponine, Flavonoidglykoside, hydrophile Lignane u. a.

teine erwiesen sich als nützlich beim Studium der Gattung *Larrea* und ihres *trifoliata* (3 Cytodeme) – *divaricata* – Aggregats (55–57).

*Porlieria*: Wurzeln von *P. angustifolia* („El Guayacan“) lieferten Guaiacin, Tetrahydroguaiacin-A, Larreagenin, Oleanolsäure und ein Saponin mit Oleanolsäure als Sapogenin und Gluc, Arab und Rham als Zuckerbausteinen (58). Zweige von *P. chilensis* enthielten die Lignane Dihydroguaiaretinsäure und Isopregomisin,  $C_{22}H_{30}O_6$  (59).

*Tribulus*: Aus *T. terrestris* wurden die Saponine (Terrestroside) A–K mit Tigogenin und Diosgenin als Aglyka und Astragalin (K-3-gluc) isoliert (60). Diosgenin ist in der Pflanze auch als Furostanol-3,26-bisglykosid (Protodioscin) vorhanden (61). Tribulosin ist ein Neotigogenin-3-pentaosid; ferner enthält die Art Dioscin und Neohecogenin-3-glucosid (62).

*Zygophyllum*: IRh-3-glucosid aus *Z. cornutum* isoliert (63).

*Nitrarioideae* – Die Gattung *Nitraria*, insbesondere *N. komarovii*, *schoberi* und *sibirica*, wurde in Rußland durch die Arbeitsgruppe YUNUSOV intensiv auf Alkaloide bearbeitet; andere Stoffgruppen wurden nicht berücksichtigt. In der Gattung kommen mindestens drei grundverschiedene Alkaloidtypen vor. Aus *N. sibirica* wurden 0,18% Nitramin, 0,28% Vasicinon und 0,33% Nitraramin isoliert (64); diese Art lieferte auch Isonitramin (65), Sibirin (66), Nitrabirin (67) und Sibirinin (68). Nitramin war bereits in 1973 aus *N. schoberi* isoliert worden (69); diese Art lieferte auch Nitrarin und Isonitrarin, beide  $C_{20}H_{25}N_3$ , und die verwandten Basen Nitramidin,  $C_{20}H_{23}N_3$ , und Schoberidin,  $C_{20}H_{21}N_3$ , (70), sowie Nitraramin und N-Hydroxynitraramin (71), für welche ursprünglich eine an das *Sophora*-Alkaloid Aloperin erinnernde Struktur angenommen worden war (71); N-Hydroxynitraramin wurde später Nitroxin genannt; gleichzeitig wurden die Strukturen beider Alkaloide definitiv geklärt (72). Für ausführliche Beschreibung der Alkaloide von *N. schoberi* und *sibirica* vgl. (73) und für neues Alkaloid Schoberin aus beiden Arten (74). Für die Alkaloide Nitrarin und Dihydroneitrarin aus *N. schoberi* wurde  $\alpha$ -Yohimban-Struktur vorgeschlagen; diese kann jedoch aufgrund von synthetischen Arbeiten von TAKANO et al. (75) nicht richtig sein. Andererseits sind die Strukturen der spirocyclischen Piperidinalkaloide Nitramin, Isonitramin und Sibirin durch verschiedene Synthesen bewiesen (76). Aus *N. komarovii* wurde eine ganze Reihe von  $\beta$ -Carbolinbasen isoliert, beispielsweise Nitramarin, Komarovin, Komarovidin, Isokomarovin, Komarovinin, Komaroin, Tetrahydroneitrarin, Tetrahydrokomarovinin, Dihydroisokomarovin und Tetrahydroisokomarovin (77). Die Struktur des hypnotisch und hypotensiv wirkenden Nitramarins wurde durch Synthese bewiesen (78). In der Gattung kommen demnach wie bei *Peganum* Alkaloide der Vasicin- und der  $\beta$ -Carbolin-Klassen vor. Bei den  $\beta$ -Carbolinen sind auch Di- und Tetrahydrobasen vorhanden, und außerdem ist Kombination von  $\beta$ -Carbolin mit einem zweiten, oft N-haltigen, Baustein Regel (XIII–XIV: Abb. 539). Zu einer weiteren Alkaloidklasse sind die spirocyclischen Piperidine (VI–X) zu rechnen. Möglicherweise vertritt das Schoberin (XI) einen vierten Alkaloid-Typ. Solange biogenetische Untersuchungen fehlen, läßt sich nichts Bestimmtes über mögliche Zusammenhänge zwischen den einzelnen Alkaloidtypen von *Nitraria* sagen.

*Balanitoideae* – Steroidsaponine aus *Balanites aegyptica* (79) und je etwa 5 ppm der Furocumarine Bergapten und (+)-Marmesin aus ihrer Stammrinde (80). Rinde von *B. roxburghii* lieferte das Sesquiterpendiol (+)-Balanitol (1 $\beta$ -Hydroxyeudesmol [81]) und die Steroidsaponine Deltoin, das Furostanolbisglykosid Protodeltoin und ein neues Diosgenin-Yamogenin-3-pentaosid mit deutlicher Antifeedantwirkung gegen das Insekt *Diacresia obliqua* (82), sowie die Diosgeninglykoside Balanitisin-A bis -I aus Fruchtpulpa, Samenkernen, Wurzel- und Stammholz (83).

### Chemotaxonomische Betrachtungen

Den chemotaxonomischen Besprechungen der Zygophyllaceen in Bd. VI, 719–720, und in P. G. WATERMAN and M. F. GRUNDON (1983, l.c. Ref. [2] auf S. 168 von Bd. VIII: Chemotaxonomie *Zygophyllaceae* vide S. 430–432 dieser Publikation) ist kaum etwas zuzufügen. In den chemischen Tendenzenmerkmalen erinnert die Familie am ehesten an manche Vertreter der *Rutales* s.l. (= *Rutales* s. str. + *Sapindales* s. str.) und viel weniger an Vertreter der *Geraniales*.

### Literatur

- (1) N. A. M. SALEH and M. N. EL-HADIDI, *An approach to the chemosystematics of Zygophyllaceae*, Biochem. Syst. Ecol. 5, 121–128 (1977). ● (2) N. A. M. SALEH et al., Phytochemistry 21, 1995 (1982). ● (3) N. A. M. SALEH et al., *The chemosystematics of Tribulaceae*, Biochem. Syst. Ecol. 10, 313–317 (1982): Hier *Zygophylloideae-Tribuleae* als selbständige Familie, *Tribulaceae*, aus den *Zygophyllaceae* ausgegliedert. ● (4) N. A. M. SALEH et al., *Phytochemistry and phylogenetic affinities among Egyptian species of Fagonia*, Biochem. Syst. Ecol. 18, 49–52 (1990). ● (5) M. SAKAKIBARA and T. J. MABRY, Phytochemistry 14, 849, 2097 (1975); H. O. BERNHARD und K. THIELE, *Planta Medica* 41, 100 (1981). ● (6) M. SAKAKIBARA et al., *Phytochemistry* 16, 1113 (1977): Vicenin-2 und 6,8-Di-C-glucopyranosylchrysoeriol. ● (7) M. SAKAKIBARA et al., *Phytochemistry* 15, 727 (1976). ● (8) A. A. AHMED and N. A. M. SALEH, *J. Nat. Prod.* 50, 256 (1987). ● (9) E. A. SOFOWORA and R. HARDMAN, *Application of antimony trichloride reagent in biochemical and chemotaxonomic studies relating to diosgenin and yamogenin in plants*, *Planta Medica* 25, 22–27 (1974). ● (10) K. STUART and R. WO-MING,  $\beta$ -*Carboline alkaloids*, *Heterocycles* 3, 223–264 (1975). ● (11) ELIZABETH MCKENZIE et al., *Phytochemistry* 14, 273 (1975): In Keimpflanzen auch Harmol, 6-Hydroxytryptamin (auch in Samen) und das 2,5-Diglucosid der Gentisinsäure nachgewiesen. ● (12) S. SIDDIQUI et al., *Phytochemistry* 26, 1548 (1987). ● (13) Eid., *Heterocycles* 26, 1563 (1987). ● (14) Eid., *ibid.* 27, 1401 (1988). ● (15) Eid., *ibid.* 29, 521 (1989). ● (16) S. YU. YUNUSOV et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1973, 279. ● (17) M. V. TELEZHENETSKAYA et al., *ibid.* 1989, 18. ● (18) A. AL-SHAMMA et al., *Antimicrobial agents from seeds of Peganum harmala*, *J. Nat. Prod.* 44, 745–747 (1981). ● (19) S. PITRE and S. K. SRIVASTAVA, *Planta Medica* 53, 106 (1987). ● (20) M. L. KHUBCHANDANI and S. K. SRIVASTAVA, *Current Sci.* 58, 137 (1989). ● (21) I. AHMAD et al., *Phytochemistry* 16, 1761 (1977). ● (22) CECILIA I. COMAS, *Species relationships in Bulnesia as shown by seed protein electrophoresis*, *Biochem. Syst. Ecol.* 7, 303–308 (1979); vgl. auch J. V. CRISCI et al., *Amer. J. Bot.* 66, 133 (1979). ● (23) S. I. EL-NEGOUY et al., *Phytochemistry* 25, 2423 (1986): Untersucht ägyptische Vertreter *Fagonia arabica* var. *arabica*, *imamii*, *tilhoana* und *viscidissima* und *F. taechholmiana*. ● (24) S. A. M. EL-WAKEEL et al., *Biochem. Syst. Ecol.* 15, 459 (1987). ● (25) S. A. M. EL-WAKEEL et al., *ibid.* 16, 57 (1988). ● (26) M. N. EL-HADIDI et al., *ibid.* 16, 293 (1988). ● (27) S. A. M. EL-WAKEEL et al., *Plant Syst. Evol.* 161, 87 (1988). ● (28) A. IYER and

- B. C. JOSHI, *Herba Polon.* 21, 420 (1975). ● (29) A. A. ANSARI et al., *Planta Medica* 45, 143 (1982); ATTA-UR-RAHMAN et al., *J. Nat. Prod.* 47, 186 (1984). ● (30) ATTA-UR-RAHMAN et al., *Heterocycles* 19, 217 (1982). ● (31) A. A. ANSARI et al., *Phytochemistry* 26, 1487 (1987). ● (32) Eid., *ibid.* 27, 3979 (1988). ● (33) T. N. NAG and M. L. HARSH, *Arid zone plants of Rajasthan – A source of steroidal saponins*, *Acta Bot. Indica* 10, 8–11 (1982). ● (34) P. L. MAJUMDER and M. BHATTACHARYA, *Chemistry and Industry* 1974, 77. ● (35) Eid., *J. C. S. Chem. Commun.* 1975, 702. ● (36) V. U. AHMAD et al., *Phytochemistry* 23, 2613 (1984); 25, 951 (1986); *J. Nat. Prod.* 47, 977 (1984); 48, 826 (1985). ● (37) V. U. AHMAD et al., *J. Nat. Prod.* 49, 784 (1986); *Fitoterapia* 60, 255 (1989); *Tetrahedron* 44, 247 (1988); *Gaz. Chim. Ital.* 119, 31 (1989). ● (38) V. U. AHMAD et al., *Planta Medica* 55, 307 (1989). ● (39) V. U. AHMAD et al., *Phytochemistry* 28, 2169 (1989). ● (40) H.-B. WANG et al., *Planta Medica* 55, 303 (1989). ● (41) X. A. DOMINGUEZ et al., *Planta Medica* 51, 533 (1985). ● (42) S. P. MAHATO et al., *Indian J. Chem.* 15B, 445 (1977). ● (43) J. M. BARBOSA FILHO et al., *Phytochemistry* 28, 1985 (1989). ● (44) T. J. MABRY, J. H. HUNZIKER and D. R. DiFEO, Jr., (eds), *Creosote bush. Biology and chemistry of Larrea in New World deserts*, Dowdon, Hutchinson and Ross, Inc., Stroudsburg, Pennsylvania 1977 (Distributor: Halsted Press), ISBN 0-87933-282-4. ● (45) P. W. WELLS and J. H. HUNZIKER, *Origin of the creosote bush (Larrea) deserts of southwestern North America*, *Ann. Missouri Bot. Garden* 63, 843–861 (1976); „Long distance transport of seeds across the wet tropics is the only feasible alternative for Larrea“. ● (46) F. R. FRONCZEK et al., *J. Nat. Prod.* 50, 497 (1987); CH. KONNO et al., *ibid.* 52, 1113 (1989). ● (47) Z. LUO et al., *J. Org. Chem.* 53, 2183 (1988). ● (48) AZUCENA GONZALEZ-COLOMA et al., *Ozone impact on the antioxidant nordihydroguaiaretic acid content in the external leaf resin of Larrea tridentata*, *Biochem. Syst. Ecol.* 16, 59–64 (1988). ● (49) K. R. DOWNUM et al., *Nordihydroguaiaretic acid: Inter- and intrapopulational variation in the Sonoran Desert creosote bush (Larrea trifoliata, Zygophyllaceae)*, *ibid.* 16, 551–555 (1988). ● (50) R. F. CHAPMAN et al., *Chemical aspects of host-plant specificity in three Larrea-feeding grasshoppers*, *J. Chem. Ecol.* 14, 561–579 (1988); Nur der monophage Spezialist *Boottettix argentatus* verwendet NDGA als Stimulus zum Beißen; die anderen zwei oligo- bis polyphagen Arten tolerieren NDGA. ● (51) B. M. TIMMERMANN et al., *Flavonoids from Larrea nitida, divaricata and cuneifolia*, *Rev. Latinoamer. Quim.* 10, 81–83 (1979). ● (52) CH. F. BOHNSTEDT and T. J. MABRY, *The volatile constituents of the genus Larrea*, *ibid.* 10, 128–131 (1979): Alle 5 Arten und einige Hybriden untersucht; 0,1–0,2% etherisches Öl; über 400 Komponenten; zu den Hauptkomponenten der Larrea-Öle gehören  $\alpha$ -Pinen, Limonen, Borneol, Campher,  $\gamma$ -Eudesmol, 2-Undecanon, 2-Tridecanon und 1-Hexen-3-on. ● (53) H.-Z. XUE et al., *Phytochemistry* 27, 233 (1988). ● (54) G. HABERMEHL und K. MÖLLER, *Liebigs Ann. Chem.* 1974, 169; N. B. Es dürfte sich um die nordamerikanische *Larrea tridentata*, welche früher mit der südamerikanischen *L. divaricata* verwechselt wurde (vgl. auch [56]), gehandelt haben; nach Ref. [44] konnten die hohen Saponingehalte (10–15%) der Blätter nicht bestätigt werden; neue Untersuchungen sollen die Verhältnisse abklären. ● (55) J. H. HUNZIKER et al., *Species disjunction in Larrea: Evidence from morphology, cytogenetics, phenolic compounds, and seed albumins*, *Ann. Missouri Bot. Garden* 59, 224–333 (1972). ● (56) T. W. YANG et al., *Hybridization between South American Jarilla and North American diploid creosote bush (Larrea, Zygophyllaceae)*, *Plant Syst. Evol.* 126, 331–346 (1977): *L. divaricata*  $\times$  *L. tridentata* (2x Cytoderm)-Hybriden sind semisteril; „... the parental species, therefore, biologically may be considered allopatric semispecies“. ● (57) J. H. HUNZIKER et al., *Hybridization in Larrea (Zygophyllaceae): A morphological, cytogenetic and chemosystematic study*, *Boletín Acad. Nacional Ciencias. Córdoba, Argentina* 52, 281–314 (1978). ● (58) X. A. DOMINGUEZ et al., *Rev. Latinoamer. Quim.* 20, 154 (1989). ● (59) R. TORRES et al., *J. Nat. Prod.* 52, 402 (1989). ● (60) M. P. TOMOWA et al., *Planta Medica* 25, 231 (1974). ● (61) M. TOMOWA and R. GJULEMETOWA, *ibid.* 34, 188 (1978). ● (62) S. B. MAHATO et al., *J. C. S. Perkin I* 1981, 2405. ● (63) P. ACLINOUS et al., *Plantes Méd. Phytothérapie* 22, 212 (1988). ● (64) Z. OSMANOV et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1982, 126 ● (65) A. A. IBRAGIMOV et al., *ibid.* 1981, 623. ● (66) Z. OSMANOV et al., *ibid.* 1982, 225. ● (67) A. A. IBRAGIMOV et al., *ibid.* 1983, 213. ● (68) Eid., *ibid.* 1987, 685. ● (69) S. YU. YUNUSOV et al., *ibid.* 1973, 196. ● (70) A. A. IBRAGIMOV et al., *ibid.* 1975, 273–277; vide auch *The Alkaloids, Specialist Period. Reports* 7, 189 (1977); 8, 155 (1978). ● (71) N. YU. NOVGORODOVA et al., *Khim. Prirod. Soedin.* 1975, 429, 435; vgl.



auch The Alkaloids, Specialist Period. Reports 7, 73 (1977). ● (72) B. TASHKHODZHAEV et al., Khim. Prirod. Soedin. 1985, 692; A. A. IBRAGIMOV et al., ibid. 1986, 655, 731: Definitive Strukturen Nitramin und Nitroxin. ● (73) A. A. IBRAGIMOV and S. YU. YUNUSOV, Khim. Prirod. Soedin. 1988, 82–91. ● (74) B. TASHKHODZHAEV et al., ibid. 1989, 30. ● (75) S. TAKANO et al., Chemistry Letters 1989, 1777; für Isolation Nitramin und Dihydranitramin vide A. A. IBRAGIMOV and S. YU. YUNUSOV, Khim. Prirod. Soedin. 1985, 536, 544. ● (76) A. P. KOZIKOWSKI and P.-W. YUEN, J. C. S. Chem. Commun. 1985, 847; L. H. HELLBERG et al., Tetrahedron Letters 27, 3955 (1986); P. J. McCLOSKEY and A. G. SCHULTZ, Heterocycles 25, 437 (1987); W. CARRUTHERS and R. C. MOSES, J. C. S. Chem. Commun. 1987, 509; J. C. S. Perkin I 1988, 1625; D. TANNER et al., Tetrahedron Letters 29, 6493 (1988); M. J. WANNER and G. J. KOOMEN, ibid. 30, 2301 (1989). ● (77) T. S. TULYAGANOV et al., C. A. 102, 128 811 (1985); Khim. Prirod. Soedin. 1980, 732–733; 1982, 633; 1984, 398; 1990, 61. ● (78) S. HIBINO et al., Chem. Pharm. Bull. 35, 2261 (1987). ● (79) R. HARDMAN and E. A. SOFORORA, A reinvestigation of *Balanites aegyptica* as a source of steroidal sapogenins, Econ. Bot. 26, 169 (1972). ● (80) A. A. SEIDA et al., Planta Medica 43, 92 (1981). ● (81) G. CORDANO et al., J. Indian Chem. Soc. 55, 1148 (1978); T. A. ANGELA and A. R. PINDER, Tetrahedron 43, 5537 (1987): Strukturbeweis durch Synthese. ● (82) D. C. JAIN, Phytochemistry 26, 2223 (1987). ● (83) I. P. VARSHNEY and P. VYAS, Int. J. Crude Drug Res. 20, 3 (1982).

#### Nachtrag (Juli 1990)

*Larrea* – Blätter und Zweige von *L. tridentata* lieferten sechs neue furanoide Lignane, worunter Larreatricin, C<sub>18</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, und Larreatridenticin, C<sub>19</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>: CH. KONO et al., J. Nat. Prod. 53, 396 (1990).

*Nitraria* – Neue Synthese des aus *N. schoberi* bekannten, histrionicotoxinähnlichen (+)-Nitramins, das als 2-Azaspiroundecanol aufgefaßt werden kann: D. TANNER and HUA MING HE, Tetrahedron 45, 4309 (1989).

*Peganum* – Harmin und das neue Alkaloid  $\gamma$ -Harmin mit neuem  $\gamma$ -Carbolin-Skelett aus Samen von *P. harmala* (vgl. Abb. 539, I; Numerierung außerhalb des Rings;  $\gamma$ -Harmin hat N<sup>2</sup> in 3-Stellung, Me in 4-Stellung und OMe in 7-Stellung): G.-w. LI et al., Acta Bot. Sinica 31, 393–397 (1989).