

ÜBER DIE VERBREITUNG DER AEQUILIBRIEREND WIRKENDEN VALEPOTRIATE IN DER FAMILIE DER VALERIANACEEN*

EGON STAHL und W. SCHILD

Institut für Pharmakognosie und Analytische Phytochemie der Universität des Saarlandes,
66 Saarbrücken, Germany

(Received 2 April 1970)

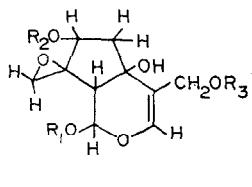
Abstract—The microanalytical investigation of the roots and rhizomes of more than 40 species of different genera of Valerianaceae showed that the valepotriates (iridoids) (valtrate, didrovaltrate, acevaltrate and IVHD-valtrate) are characteristic for the tribe Valerianeae. Valtrate is in general the main compound among the valepotriates. In the tribe Patriniaeae, no valepotriate could be identified.

Zusammenfassung—Die mikroanalytische Untersuchung der unterirdischen Organe von mehr als 40 Valerianaceen ergab, daß in den Gattungen des Tribus Valerianeae die Valepotriate (Valtrat, Didrovaltrat, Acevaltrat und IVHD-Valtrat) ein spezifisches Merkmal sind. Mengenmäßig überwiegt zumeist das Valtrat. In dem Tribus Patriniaeae konnten keine Valepotriate nachgewiesen werden.

EINLEITUNG

IN JÜNGSTER Zeit wurden aus arzneilich verwendeten *Valeriana*-Arten einschließlich *Centranthus ruber* DC eine neue Klasse von Naturstoffen, die *Valeriana-Epoxy-triester*, die *Valepotriate* von Thies¹⁻⁵ isoliert und deren Struktur aufgeklärt. Die Valepotriate sind Triester eines Alkohols, der vom terpenoiden 4,7-Dimethylcyclopenta(c)pyran abgeleitet werden kann. Die hauptsächlichsten Vertreter dieser neuen Stoffklasse in den bisher von Thies¹⁻⁵ untersuchten Valerianaceen sind: Valtrat (I), Didrovaltrat (II) und Acevaltrat (III).

Als charakteristische weitere Verbindung dieser neuen Naturstoffklasse wurde von uns^{6,7} aus *Valeriana officinalis* L. und aus *Valerianella olitoria* Poll. das Isovaleroxy-hydroxydandrovaltrat (IVHD-Valtrat) (IV) kristallin isoliert und dessen Struktur aufgeklärt.



ISOVALEROXY - HYDROXY-
DIDROVALTRAT (..IVHD-VALTRAT..) (IV)
 $R_1 \left\{ \begin{array}{l} \cdot CO \cdot CH_3 \\ \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 \end{array} \right.$
 $R_2 \left\{ \begin{array}{l} \cdot CO \cdot CH \cdot CH(CH_3)_2 \\ \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2 \end{array} \right.$

SCHEME 1.

* Herrn Dr. O. Isler, Basel, zum 60. Geburtstag in Freundschaft gewidmet.

¹ P. W. THIES und S. FUNKE, *Tetrahedron Letters* 1155 (1966).

² P. W. THIES, *Tetrahedron Letters* 1163 (1966).

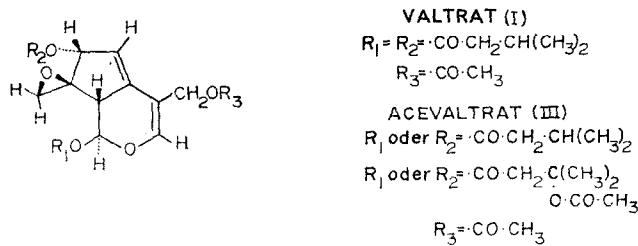
³ P. W. THIES, *Dtsch. Apotheker Ztg.* 107, 1411 (1967).

⁴ P. W. THIES, *Tetrahedron* 24, 313 (1968).

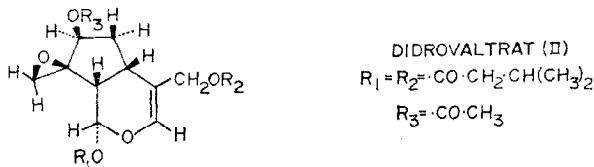
⁵ P. W. THIES, *Arzneimittel Forsch.* 19, 319 (1969).

⁶ W. SCHILD, Dissertation, Saarbrücken (1969).

⁷ E. STAHL und W. SCHILD, *Tetrahedron Letters* 1053 (1969).



SCHEME 2.



SCHEME 3.

Da bisher noch keine systematische Untersuchung über die Verbreitung der Valepotriate in nicht arzneilich verwendeten Valerianaceen vorlag, schien eine solche sowohl im Hinblick auf die Chemotaxonomie als auch die Frage nach dem Vorkommen weiterer chemischer Rassen⁴ von Interesse. Unsere Untersuchungen, die sich hauptsächlich auf die genannten Valepotriate bezogen, konnten sich auf die unterirdischen Organe beschränken, da die Valepotriate ausschließlich in diesen vorkommen.¹⁻⁶

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Der Nachweis der Verbindungen I-IV erfolgte durch die Dünnschicht-Chromatographie der Extrakte aus den Wurzeln der einzelnen Pflanzen. Das Vorliegen der Verbindungen I, III und IV im Extrakt wurde zuvor mit einer einfach durchgeföhrten Farbreaktion festgestellt (s. Exper. Teil).

Die quantitative Bestimmung der Einzelverbindungen erfolgte nach den in⁶ beschriebenen Verfahren. Die Angaben in den folgenden Tabellen sind als Vergleichswerte zu betrachten. Die Bestimmung von Valtrat und Acevaltrat läßt sich durch Remissionsmessung im U.V.-Bereich mit dem Chromatogramm-Spektralphotometer* mit einem Fehler von etwa 5 Prozent bestimmen,⁸ jedoch variiert der Gehalt an Valepotriaten in den verschiedenen Pflanzen einer Art bis zu 100 Prozent. Ob diese Unterschiede genetisch fixiert sind, wurde noch nicht untersucht, da uns von den meisten untersuchten Pflanzen nur getrocknete Wurzeln zur Verfügung standen, und über deren Trocknung und Lagerung keine Angaben vorlagen. Aber auch bei den von uns kultivierten Pflanzen traten innerhalb einer Art Unterschiede bis zu 100 Prozent auf. Es ist anzunehmen, daß es auch hier chemische Rassen gibt. Da die Valepotriate nicht gleichmäßig über die gesamten unterirdischen Organe verteilt sind, ergibt sich eine weitere Unsicherheit bei quantitativen Aussagen. Bei der Bestimmung von IVHD-Valtrat (IV) und insbesondere von Didrovaltrat (II) müssen noch zusätzliche methodische Fehler in Kauf genommen werden, da deren Bestimmung nicht

* Hersteller: Fa Carl ZEISS, Oberkochen.

⁸ H. JORK, Habilitationsschrift, Saarbrücken (1969).

direkt durchgeführt werden kann. Die Bestimmung von IVHD-Valtrat (IV) erfolgte nämlich durch Remissionsmessung des blauen Farbsalzes nach dem Besprühen mit Salzsäure-Essigsäure und anschließendem Erhitzen im sichtbaren Bereich direkt auf der DC-Platte mit dem Chromatogramm-Spektralphotometer an Hand einer vorher aufgestellten Eichkurve. Die Ermittlung der meist geringen Konzentration an Didrovalrat (II) erfolgte nach der Bildung des Umsetzungsprodukts mit Benzidin-Trichloressigsäure,⁵ Ausschaben der Zone, Eluieren und anschließender Messung der Fluoreszenzintensität in der Küvette. Als weitere methodische Fehlerquelle ist zu erwähnen, daß die Eichgerade nicht auf derselben DC-Platte ermittelt werden konnte, auf der die Gehalte der einzelnen Extrakte bestimmt wurden. Auf diese Weise konnte also nur eine annähernde Didrovalrat-Konzentration bestimmt werden. Größere Mengen an Didrovalrat wurden durch visuellen Vergleich der Fluoreszenzintensitäten des Reaktionsprodukts bekannter mitchromatographierter Didrovalrat-Mengen abgeschätzt. Trotz dieser Einschränkungen ergeben sich, wie die nachstehenden Resultate zeigen, neue Erkenntnisse und Anregungen.

Einteilung der Valerianaceae nach Wagenitz⁹

Tribus:	Valerianeae	Patriniaeae	Triplostegieae
Gattung:	<i>Valeriana</i>	<i>Patrinia</i>	
	<i>Valerianella</i>	<i>Nardostachys</i>	
	<i>Centranthus</i>		
	<i>Fedia</i>		
		

Valepotriate in dem Tribus: Valerianeae

Zunächst wurden weitere Arten der Gattung *Valeriana* untersucht. In der Sammelart *Valeriana officinalis* L. wurde noch geprüft, ob sich Chromosomen-Rassen (diploid, tetraploid und octoploid) in ihrer Valepotriat-Zusammensetzung unterscheiden. Es konnten bei den untersuchten diploiden und octoploiden *V. officinalis*-Pflanzen keine qualitativen und nur geringfügige quantitative Unterschiede festgestellt werden. Ein typisches Chromatogramm aus diesen Versuchsreihen zeigt die Abb. 1.

Die Ergebnisse der untersuchten *Valeriana*-Arten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Bei *V. celtica* L. kann über das Vorkommen von Acevalrat und Didrovalrat keine definitive Aussage gemacht werden, da auf dem Chromatogramm zahlreiche andersartige Verbindungen auftreten. So liegt z.B. in Höhe des Acevalrats auf dem Chromatogramm eine fluoreszenzmindernde Zone, die sich aber im Gegensatz zu Acevalrat mit dem Benzidin-Salzsäure-Reagenz nicht graugrün, sondern violett-rot anfärbt.

Es konnte somit in allen untersuchten Arten der Gattung *Valeriana* das Vorkommen von Valepotriaten festgestellt werden. Die Hauptverbindung in den *Valeriana*-Arten ist das Valtrat mit einem Gehalt bis zu 2,5 Prozent in den Wurzeln von *V. alliariaefolia* Vahl. Thies⁴ wies in *V. wallichii* DC indischer Provenienz einen gleich hohen Gehalt nach, er fand einen wesentlich höheren Gehalt (bis zu 5 %) in einer als *V. mexicana* gehandelten Droge. In einer chemischen Rasse von *V. wallichii* DC., pakistanischer Provenienz fand Thies⁴ das Didrovalrat (II) als Hauptkomponente mit einem Gehalt bis zu 3 Prozent.

Als weitere Gattung des Tribus Valerianeae boten sich die leicht zugänglichen *Valerianella*-Arten an, deren bekanntester Vertreter die in Kulturen als Salatpflanze gezüchtete Art

⁹ A. ENGLER, *Syllabus der Pflanzenfamilien*, S. 475. Borntraeger, Berlin (1964).

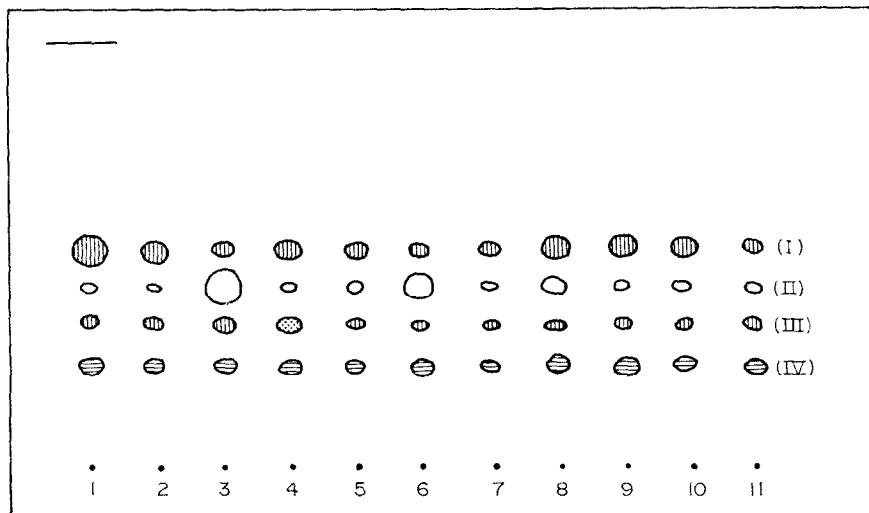


ABB. 1. DÜNNSCHICHT-CHROMATOGRAMM VON WURZELEXTRAKTEN VERSCHIEDENER *Valeriana*-ARTEN.
 (1) *V. officinalis* (octoploid); (2) *V. officinalis* var. *sambucifolia*; (3) *V. wallichii* (Didrovalrat-Rasse);
 (4) *V. celtica*; (5) *V. montana*; (6) *V. dioscoridis*; (7) *V. supina*; (8) *V. alliariaefolia*; (9) *V. dioica*;
 (10) *V. tuberosa*; (11) Gemisch aus Valrat (I), Didrovalrat (II), Acevalrat (III) und IVHD-
 Valrat (IV).

Schicht: Kieselgel HF₂₅₄ (MERCK); Fließmittel: *n*-Hexan-Äthylmethylketon (80 + 20);
 Laufstrecke: 2 × 10 cm; Sichtbarmachung: Benzidin-Salzsäure-Reagenz⁶ und anschließendes
 Erhitzen auf 110° (10 min).

⊕: graugrün ○: gelbbraun (bei 365 nm stark fluoreszierend) ☐: blau ☃: violett.

TABELLE 1. VERTEILUNG DER VALEPOTRIATE IN DEN UNTERIRDISCHEN ORGANEN
 VERSCHIEDENER *Valeriana*-ARTEN

<i>Valeriana</i> -Art	Verbindung*			
	Valrat	Didro- Valrat	Ace- Valrat	IVHD- Valrat
<i>V. officinalis</i> L. (2n)†	0,8–1,0	0,01	0,01	0,1–0,2
<i>var. exaltata</i>				
<i>V. officinalis</i> L. (8n)†	0,8–1,0	0,01	0,01	0,1–0,2
<i>var. procurrens</i>				
<i>V. officinalis</i> L.	0,5–0,8	0,01	0,01	0,1–0,2
<i>var. sambucifolia</i>				
<i>V. officinalis</i> L.				
<i>var. latifolia</i> (Kesso-Wurzel)	0,05	?	Spuren	0,1
<i>V. dioica</i> L.	0,2–0,4	Spuren	Spuren	0,05
<i>V. montana</i> L.	0,2–0,5	Spuren	0,01	0,05
<i>V. celtica</i> L.	0,2–0,4	?	?	0,05–0,1
<i>V. supina</i> Ard.	0,3	Spuren	Spuren	0,05
<i>V. flacidissima</i> Maxim.	0,3	Spuren	Spuren	0,08
<i>V. phu</i> L.	0,4	Spuren	0,01	0,05
<i>V. dioscoridis</i> Sibth.	0,3–0,5	0,5–0,8	0,01	0,03–0,05
<i>V. alliariifolia</i> Vahl	2,5	0,3	—	0,1
<i>V. tuberosa</i> L.	0,3–0,5	Spuren	Spuren	0,05–0,1

* Angaben in %, bezogen auf das Trockengewicht; ? = nicht eindeutig feststellbar; Spuren = weniger als 0,01 %.

† Für die Bestimmung der Chromosomenzahlen danken wir Herrn Dr. W. Seitz, Botanisches Institut der Universität des Saarlandes, 66 Saarbrücken.

TABELLE 2. VERTEILUNG DER VALEPOTRIATE IN DEN UNTERIRDISCHEN ORGANEN
VERSCHIEDENER *Valerianella*-ARTEN

<i>Valerianella</i> -Art	Verbindung*			
	Valtrat	Didro-Valtrat	Ace-Valtrat	IVHD-Valtrat
<i>V. locusta</i> (L.) Later-Rade (= <i>V. olitoria</i> Poll.)	0,05	Spuren	Spuren	0,1–0,2
<i>V. rimosa</i> Bast.	0,5–0,7	Spuren	0,05	0,07–0,1
<i>V. dentata</i> (L.) Poll.	0,2–0,6	Spuren	0,05	0,05–0,1
<i>V. vesicaria</i> (L.) Moench	0,2–0,5	Spuren	0,01–0,05	0,01–0,1
<i>V. pumila</i> (L.) DC. (= <i>V. membranacea</i> Loisl.)	0,2–0,6	Spuren	0,01–0,05	0,01–0,02
<i>V. eriocarpa</i> Desv. (I)†	0,05	Spuren	Spuren	0,1
<i>V. eriocarpa</i> Desv. (II)†	0,5	Spuren	0,05	0,06
<i>V. carinata</i> Loisl.	0,01–0,3	Spuren	0,02–0,1	0,02–0,06
<i>V. coronata</i> (L.) DC.	0,5–0,7	Spuren	0,05	0,03–0,05
<i>V. sclerocarpa</i> Fisch. et Meyer	0,5	Spuren	Spuren	0,03
<i>V. radiata</i> (L.) Dufr. <i>var. radiata</i>	0,3–0,5	Spuren	Spuren	0,02
<i>V. dactylophylla</i> Boiss. et Hohenacker	0,01	Spuren	Spuren	Spuren
<i>V. echinata</i> (L.) Lamk. et DC.	Spuren	Spuren	Spuren	0,02
<i>V. discoidea</i> (L.) Loisl.	0,2–0,5	Spuren	Spuren	0,03
<i>V. platyloba</i> Dufr.	0,3	Spuren	Spuren	0,05–0,1
<i>V. microcarpa</i> Loisl.	0,4	Spuren	0,1	0,08

Angaben in %, bezogen auf das Trockengewicht; Spuren = weniger als 0,01 %.

† (I) Botanischer Garten Palermo. (II) Botanischer Garten Berlin-Dahlem.

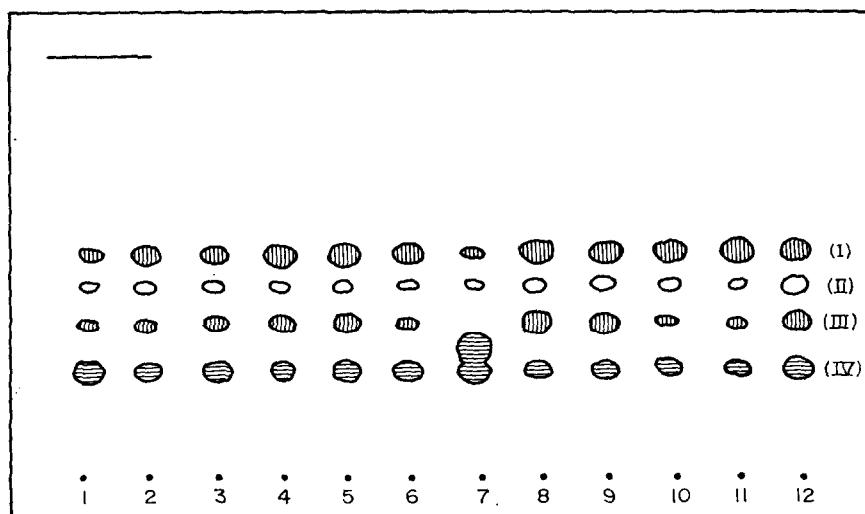


ABB. 2. DÜNNSCHEIT-CHROMATOGRAMME VON WURZELEXTRAKTEN VERSCHIEDENER *Valerianella*-ARTEN UND VON *Fedia cornucopiae*.

(1) *V. olitoria* (*locusta*); (2) *V. rimosa*; (3) *V. dentata*; (4) *V. vesicaria*; (5) *V. membranacea* (*pumila*); (6) *V. eriocarpa* (Berlin); (7) *V. eriocarpa* (Palermo); (8) *V. coronata*; (9) *V. carinata*; (10) *Fedia cornucopiae*; (11) *Valeriana officinalis*; (12) Gemisch aus Valtrat (I), Didrovaltrat (II), Acevaltrat (III) und IVHD-Valtrat (IV).

Chromatographiebedingungen und Zeichenerklärungen s. Abb. 1.

V. ella olitoria Poll. (Feldsalat) ist. Die quantitativen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt, ein typisches Chromatogramm aus diesen Versuchsreihen zeigt Abb. 2.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Wurzeln mancher *Valerianella*-Arten fast die gleiche qualitative und quantitative Valepotriat-Zusammensetzung aufweisen wie die offizinelle Droge Radix Valeriana. Ferner gibt es *Valerianella*-Arten, die fast kein Valtrat enthalten, so z.B. *V. olitoria*, sie zeichnet sich jedoch durch einen hohen Gehalt an IVHD-Valtrat aus. Auffallend ist weiterhin, daß es Pflanzen von *Valerianella eriocarpa* gibt, die sich in ihrer qualitativen und quantitativen Valepotriat-Zusammensetzung stark unterscheiden. Pflanzen, die aus Samen vom Botanischen Garten Berlin-Dahlem gezogen wurden, weisen ungefähr die gleiche Valepotriat-Zusammensetzung in den Wurzeln auf, wie die meisten übrigen *Valerianella*-Arten, wohingegen Pflanzen, die aus Samen vom Botanischen Garten Palermo stammten, fast kein Valtrat, kein Didrovaltrat und fast kein Acevaltrat enthalten. IVHD-Valtrat kommt dagegen in den üblichen Mengen vor. Die Hauptkomponente der Valepotriate in diesen Pflanzen stellt jedoch ein bisher unbekanntes Valepotriat dar, das nach der Farbreaktion und dem Fehlen eines U.V.-Absorptionsmaximums in die Gruppe der Hydroxy-didrovaltrate einzuordnen ist. Chromatographisch verhält es sich ähnlich wie das IVHD-Valtrat (vergl. Abb. 2). Ob es sich bei *Valerianella eriocarpa* um chemische Rassen handelt oder um eine Verwechslung wird z. Zt. noch untersucht.

Da bereits *Centranthus ruber* DC. von Thies¹⁻⁵ untersucht worden war, prüften wir noch andere Arten dieser Gattung auf das Vorkommen von Valepotriaten. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

TABELLE 3. VERTEILUNG DER VALEPOTRIATE IN DEN UNTERIRDISCHEN ORGANEN
VERSCHIEDENER *Centranthus*-ARTEN UND VON *Fedia cornucopiae*

<i>Centranthus</i> -Art	Verbindung*			
	Valtrat	Didro-Valtrat	Ace-Valtrat	IVHD-Valtrat
<i>C. calcitrapa</i> Dufr.	0,8	0,05	0,05	0,1
<i>C. macrosiphon</i> Boiss.	0,6	0,05	0,05	0,05
<i>C. angustifolius</i> DC.	0,6	0,05	0,05	0,1
<i>Fedia cornucopiae</i> Gaertn.	0,6	0,01	0,01-0,02	0,06

Angaben in %, bezogen auf das Trockengewicht.

Untersuchung von Pflanzen des Tribus Patrinieae auf das Vorkommen von Valepotriaten
Die unterirdischen Organe folgender Arten wurden untersucht:

Gattung: Patrinia: *P. intermedia* Roem. u. Schult; *P. gibbosa* Maxim; *P. scabiosiaeefolia* Fisch; *P. sibirica* Juss; *P. villosa* Juss.

Gattung: Nardostachys *N. jatamansi* DC.

In den Wurzelextrakten dieser Arten konnten keine Valepotriate festgestellt werden.

Ebenso konnten in den Wurzeln einiger Pflanzen der Familie: Caprifoliaceae (z. B. in *Sambucus nigra* L. und in *Viburnum lantana* L.), die der Familie der Valerianaceen nahesteht, keine Valepotriate festgestellt werden.

Nach den beschriebenen Resultaten hat es den Anschein, als ob die Valepotriate spezifische Inhaltsstoffe des Tribus Valerianeae sind, wobei allerdings eine Untersuchung weiterer Gattungen dieses Tribus noch aussteht. Es wird hierbei an die Gattungen *Plectritis*,

Phuodendron, Aretiastrum, Stangea, Belonanthus und *Astrepbia* gedacht, die in Südamerika beheimatet sind. Leider stand uns kein authentisches Untersuchungsmaterial zur Verfügung.

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Untersuchungsmethode

(a) *Untersuchungslösung*. 0,2 g schonend getrocknete (40°) und gepulverte Wurzeln der entsprechenden Pflanzen wurden mit 5 ml CH_2Cl_2 versetzt und unter mehrmaligem Durchschütteln nach 5 min abfiltriert. Das Filtrat wurde bei 50° bis zu einem Volumen von 0,2 ml eingeengt. Diese eingeengte Extraktlösung diente zu weiteren Untersuchungen.

Bei frischen Wurzeln wurde in der gleiche Weise verfahren, nachdem die Wurzeln unter Zusatz von getrocknetem Na_2SO_4 zerrieben worden waren.

(b) *Schnelltest auf chromogene Valepotriate*. Zur Prüfung auf chromogene Valepotriate (I, III und IV) wurden 0,1 ml der Untersuchungslösung (a) mit 3 ml eines Gemischs aus gleichen Anteilen von Essigsäure und 25% HCl versetzt. Färbte sich die Lösung innerhalb von 5 min blau, so lagen chromogene Valepotriate im Extrakt vor.

(c) *Dünnschicht-Chromatographie*. Als Schicht wurde Kieselgel HF₂₅₄ (Merck) und als Fließmittel *n*-Hexan-Äthylmethylketon (80 + 20) verwendet. Es wurde zweimal bei Kammersättigung 10 cm entwickelt. Zur Sichtbarmachung diente ein Sprühgemisch aus Benzidin-HCl und anschließendes Erhitzen auf 110° (5 min). Die Valepotriate der Gruppe (I) und (III) färben sich dabei graugrün an. Beim Betrachten des Chromatogramms vor dem Besprühen im kurzweligen U.V.-Licht sind die Verbindungen (I) und (III) auch als fluoreszenzmindernde Zonen zu erkennen. Die Gruppe (II) färbt sich gelbbraun an und weist bei der Betrachtung im langwelligen U.V.-Licht stark gelb-orange fluoreszierende Zonen auf. Die Gruppe (IV) färbt sich blau an. Zur Identifizierung wurde ein Gemisch aus Valtrat, Didro- und Acevaltrat und IVHD-Valtrat mitchromatographiert.

2. Quantitative Bestimmungen

(a) *Herstellung des Extraks für quantitative Bestimmungen*. 0,4 g getrocknete und gepulverte Wurzeln wurden mit 10,0 ml CH_2Cl_2 nach 1(a) extrahiert. Der eingeengte Extrakt wurde in einem Meßkolben mit Essigsäureäthylester auf 2,0 ml aufgefüllt. Davon wurden zumeist 5,0 oder 10,0 μl mit einer Mikroliter-Spritze aufgetragen.

(b) *Direkte spektralphotometrische Auswertung der Absorptionskurven von Valtrat (I) und Acevaltrat (III) im U.V.-Bereich*. Die Bestimmung erfolgte bei der Wellenlänge des U.V.-Absorptionsmaximums ($\lambda = 256 \text{ nm}$). Dazu wurden die Lösungen so eingestellt, daß die zu bestimmenden Substanzen in messbaren Mengenverhältnissen vorlagen. Durch visuellen Vergleich konnte so mit einem Chromatographievorgang die richtige Konzentration ermittelt werden. Die reinen Vergleichssubstanzen* wurden in Essigsäureäthylester gelöst und in steigenden Mengen aufgetragen. Die Auftragmengen betrugen in der Regel zwischen 0,5 und 8,0 μg . Auf einer DC-Platte (20×20) konnten bis zu 15 Startpunkte aufgetragen werden. Durch vier bis sieben verschiedene bekannte Vergleichsmengen wurde eine Eichgerade ermittelt. Die restlichen Startpunkte standen dann für die zu bestimmenden Untersuchungslösungen zur Verfügung. Für die Bestimmungen wurden folgende Bedingungen gewählt.

Schicht: Kieselgel HF₂₅₄ (Merck), öfter jedoch Aluminiumoxid (Woelm) mit Leuchtstoffzusatz. Fließmittel: *n*-Hexan-Äthylmethylketon (80 + 20). *Laufstrecke*: Bei Kieselgel HF₂₅₄ $2 \times 10 \text{ cm}$ oder $1 \times 15 \text{ cm}$; Bei Aluminiumoxid: $1 \times 12 \text{ cm}$.

(c) *Direkte spektralphotometrische Bestimmung des Reaktionsproduktes von IVHD-Valtrat mit Salzsäure*. Es wurde das gleiche Gerät, das zur Bestimmung von Valtrat und Acevaltrat verwendet wurde, eingesetzt. Gemessen wurde bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums des Cyclopenta(c)pyryliumsalzes bei 635 nm . Nach der Entwicklung wurde das Chromatogramm möglichst gleichmäßig mit dem HCl-Essigsäure-Reagenz besprüht und danach 10 min auf 110° erhitzt. Nach der Abkühlung erfolgte die Auswertung. Mit Hilfe von mitchromatographierten, definierten Substanzmengen wurde eine Eichkurve erstellt, wobei eine unbeladene Schicht in unmittelbarer Nähe der auszuwertenden Zonen als Bezugswert (100%) diente. Für die Bestimmungen wurden folgende chromatographische Bedingungen gewählt: *Schicht*: Aluminiumoxid neutral (Woelm); *Fließmittel*: *n*-Hexan-Äthylmethylketon (80 + 20); *Laufstrecke*: 12 cm.

Anerkennung—Wir danken Herrn Prof. Dr. Ehrendorfer, Graz, Herrn Prof. Dr. T. Baytop, Istanbul, Herrn Prof. Dr. Mitsuhashi, Sapporo, Japan, Herrn Prof. Dr. Fujita, Tokio, Herrn Dr. Ernet, Graz und Herrn Dr. Seitz, Saarbrücken, sowie den Botanischen Gärten Berlin, Lyon, Nancy, Straburg, Saarbrücken und dem Alpengarten im Belvedere, Wien für die Überlassung von Samen und Wurzelproben.

Der Firma Kali-Chemie A. G., Hannover danken wir für das an W. Sch. gewährte Stipendium sowie Herrn Dr. Thies für seine wohlwollende Unterstützung unserer Arbeit.

* Für die Überlassung der Reinsubstanzen (I), (II) und (III) danken wir Herrn Dr. P. W. Thies, Kali-Chemie A. G., Hannover.