

VALEPOTRIATE IN OBERIRDISCHEN ORGANEN EINIGER ARTEN DER VALERIANACEEN

ERNST-DIETMAR FUNKE und HILMAR FRIEDRICH

Institut für pharmazeutische Biologie und Phytochemie, Westfälische Wilhelmsuniversität Münster,
D-44 Münster, BRD

(Eingegangen 3 Februar 1974)

Key Word Index—*Valeriana* sp.; Valerianaceae; Valepotriates.

In oberirdischen Organen von *Valeriana officinalis* L. s.l. und *Valerianella olitoria* Poll. konnte Schild¹ keine Valepotriate nachweisen. Ein Hinweis auf das Vorkommen von Valepotriaten im Kraut von Valerianaceen findet sich bei Paris und Moury.²

In eigenen Untersuchungen wurden nun zum ersten Mal in Stengeln, Blattstielen und Blattspreiten der in der Tabelle aufgeführten Valerianaceen Valepotriate gefunden. Das Pflanzenmaterial wurde auf dem Versuchsfeld des Institutes herangezogen.

Arten	Herkunft des Saatgutes
<i>Centranthus ruber</i> D.C.	Leipzig
<i>C. angustifolius</i> D.C.	Vacratot
<i>C. calcitrapa</i> D.C.	Halle
<i>C. calcitrapa</i> D.C.	Uppsala
<i>C. macrosiphon</i> Boiss.	Coimbra
<i>C. macrosiphon</i> Boiss.	Uppsala
<i>Fedia sulcata</i> Pomet	Coimbra
<i>V. alliariaefolia</i> Vahl	Berlin-Dahlem
<i>V. tiliaefolia</i> Troitzky	eigener Bestand

phisch durch Co-Chromatographie und zweidimensionale Chromatographie Valtrat, Didrovaltrat, Acevaltrat und Isovaleroxy-hydroxy-didrovaltrat nachgewiesen werden. Die beiden *Valeriana*-Arten enthalten neben weiteren Valepotriaten Valtrat, Didrovaltrat und Isovaleroxy-hydroxy-didrovaltrat. Nach Isolierung der entsprechenden Verbindungen erfolgte die nähere Charakterisierung durch UV-Spektren. Der Valepotriatgehalt ist in den oberirdischen Organen geringer als in den Wurzeln bzw. Rhizomen.

In den oberirdischen Teilen folgender Valerianaceen ließen sich keine Valepotriate nachweisen:

Arten	Herkunft des Saatgutes
<i>V. officinalis</i> L.	Münster
<i>V. palustris</i> Gars.	Leuwen
<i>V. excelsa</i> Poir.	Paris
<i>V. sambucifolia</i> Mik.	Oulu
<i>V. phu</i> L.	München

¹ SCHILD, W. (1969) Dissertation, Saarbrücken.

² PARIS, R. und MOURY, J. (1967) *Ann. pharmac. franç.* **25**, 755.

EXPERIMENTELLES

Blattspreiten, Blattstiele und Stengel der einzelnen Arten wurden nach der Ernte sofort gefriergetrocknet. Von dem fein gepulvertem Material wurden mit einem Turrax-Rührer CH_2Cl_2 -Extrakte hergestellt. Die Zentrifugate wurden unter verminderndem Druck im Wasserbad von 35° eingeeengt und auf DC-Plastikfolien Kieselgel F_{254} Merck® entwickelt. Als Fließmittel bewährten sich *n*-Hexan/MeCOEt (4:1) und vor allem *n*-Hexan/Me₂CO (7:3). Als Testsubstanzen standen Valtrat, Didrovaltrat und Acevaltrat zur Verfügung. Außerdem dienten ein CH_2Cl_2 -Extrakt einer Handelsmischung der Valepotriate (Valmane® Drg. Fa. Kali Chemie AG, Hannover) und Vanillin, das nach Schild¹ in dem Fließmittel *n*-Hexan/MeCOEt (4:1) im R_f -Bereich des Isovaleroxy-hydroxy-didrovaltrats liegt, als Vergleich. Die entwickelten Folien, die bei Betrachtung im kurzweligen UV-Bereich mehrere fluoreszenzlöschende Zonen im R_f -Bereich von 0.6-0.3 zeigten, wurden mit dem Benzidin-Salzsäure-Reagenz nach Schild besprüht und anschließend kurze Zeit bei 120° getrocknet. Es bildeten sich mehrere für Valepotriate typische blaue bzw. gelborange Zonen. Die einzelnen Verbindungen wurden mit Hilfe präparativer DC (Fließmittel: *n*-Hexan/MeCOEt, 4:1) isoliert und durch UV-Spektren näher charakterisiert (siehe Tabelle).

	Valtrat	Didrovaltrat	Acevaltrat
Substanz x	R_f 0.6	R_f 0.6	
UV λ_{max}	204, 256 nm	204, 256 nm	
Substanz y	R_f 0.5		R_f 0.5
UV λ_{max}	208 nm		208 nm
Substanz z	R_f 0.45		R_f 0.45
UV λ_{max}	204, 256 nm		204, 256 nm

Die Untersuchung der oberirdischen Organe weiterer Arten der Valerianaceen sowie die genauere chemische Charakterisierung der Substanzen sind in Vorbereitung. Ferner soll auf die Verteilung der Valepotriate in den einzelnen Pflanzenorganen sowohl in qualitativer als auch quantitativer Hinsicht näher eingegangen werden.

Phytochemistry, 1974, Vol. 13, pp. 2024 to 2025. Pergamon Press. Printed in England.

TERPENES AND OTHER COMPONENTS FROM *BUNIUM CYLINDRICUM* SEEDS

S. G. AGARWAL, V. N. VASHIST and C. K. ATAL

Regional Research Laboratory, Canal Road, Jammu-Tawi-180001, India

(Received 15 January 1974)

Key Word Index—*Bunium cylindricum*; Umbelliferae; mono- and sesqui-terpenes; alkanes.

Plant. *Bunium cylindricum* Grossheim (Umbelliferae) (Voucher specimen no. 12712, deposited at Survey & Herbarium Division, RRL, Jammu); obtained through the courtesy of local drug dealer. The seeds of this plant are used as adulterant to *Carum gracile* Lindl. (kalazeera) used in Ayurvedic system of medicine. *Previous work.* On seeds.¹ *Present work.* In a recent publication we reported the isolation of a new acid¹ from the seeds of *Bunium cylindricum*. We now wish to report the further work on the plant. Steam volatile oil was analysed by combination of fractional distillation, alumina column chromatography, preparative AgNO_3 -Silica gel TLC and GLC. The 10 main components isolated and identified are dillapiole, myristicin, 1(–)-bornyl acetate, α -, β - and γ -elemene, β -selinene, 7(II)-

¹ AGARWAL, S. G. and ATAL, C. K. (1972) *Indian J. Chem.* **10**, 675.