

advanced that the more toxic nitro-bearing *Astragalus* spp. are those in which miserotoxin and 3-NPOH account for nearly half or more of the total nitro content [2].

REFERENCES

1. Williams, M. C. and Parker, R. (1974) *Weed Sci.* **22**, 259.
2. Williams, M. C. and James, L. F. (1975) *J. Range Manage.* **28**, 260.
3. Williams, M. C., James, L. F. and Bleak, A. T. (1975) *J. Range Manage.* In press.
4. Stermitz, F. R., Norris, F. A., and Williams, M. C. (1969) *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4599.
5. Stermitz, F. R., Lowry, W. T., Norris, F. A., Buckeridge, F. A., and Williams, M. C. (1972) *Phytochemistry* **11**, 1117.
6. Stermitz, F. R., Lowry, W. T., Ubben, E., and Sharifi, I. (1972) *Phytochemistry* **11**, 3525.
7. Harlow, M. C., Stermitz, F. R., and Thomas, R. D. (1975) *Phytochemistry* **14**, 1421.
8. Stermitz, F. R., Hnatyszyn, O., Bandoni, A. L., Rondina, R. V. D., and Coussio, J. D. (1975) *Phytochemistry* **14**, 1341.

J. phytochemistry, 1975, Vol. 14, pp. 2308-2309. Pergamon Press. Printed in England.

CRATAEGOLSÄURE UND STEROIDGLUKOSIDE AUS BLÜTENKNOSPEN VON *SYZYGIUM AROMATICUM*

CARL HEINZ BRIESKORN, KLAUS MÜNZHUBER und GERHARD UNGER

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität D 8700 Würzburg

(Eingegangen 19 Februar 1975)

Key Word Index—*Syzygium aromaticum*; Myrtaceae; Cloves; 2 α -hydroxyoleanolic acid; sitosterol; stigmasterol; campesterol.

Bekannt ist, daß Nelken—die schon vollständig entwickelten, aber noch nicht aufgeblühten Blütenknospen des Gewürznelkenbaumes (*Syzygium aromaticum* L.)—Oleanolsäure (2%) enthalten [1]. Äther löst aus Nelken, wie das DC zeigt, noch zwei weitere Verbindungen heraus, die mit Vanillin-Schwefelsäure gleichfalls blaue bis blauviolette Farbflecken ergeben. Beide Verbindungen verhalten sich polarer als Oleanolsäure ($R_f = 0.32$). Durch Säulenchromatographie an SiO_2 [Petrol-Et₂O-MeOH (12:7:1)] werden alle drei Substanzen präparativ getrennt. Die Substanz mit dem $R_f = 0.21$ schmilzt, umkristallisiert aus MeOH, bei 265–267°. Nach dem Methylieren ist sie lt. IR, NMR und MS mit 2 α -Hydroxyoleanolsäuremethylester (Crataegolsäure-methylester, Fp 217–219°) identisch [2]. Ihre Menge in den Nelken beträgt 0.006%. In den Blättern von *Psidium guajava* L. [3] und in den Blüten von *Eugenia jambolana* [4], beides Myrtaceen, ist Crataegolsäure bereits nachgewiesen worden.

Die Substanz mit dem $R_f = 0.1$ schmilzt nach Umkristallisieren aus Dioxan bei 290°. Ihr Verhalten bei den Farbreaktionen nach Liebermann-

Burchard [5] und Molisch-Udránzki [6] wies auf Steroidglykoside hin. Nach saurer Hydrolyse und Abtrennen der Aglyka werden durch GC und MS Sitosterol, Stigmasterol und Campesterol nachgewiesen. Der Zuckeranteil wird als Glucose identifiziert. Nach den von uns ermittelten Molekulargewichten liegt jedes der drei Steroide an eine Molekel Glukose gebunden vor. Das β -D-Glukosid von Sitosterol stellt den Hauptanteil dar.

Angaben zum Vorkommen von Steroidglukosiden in Myrtaceen konnten wir in der Literatur nicht ermitteln. Freie Steroide werden beschrieben [7–9].

EXPERIMENTELLES

2 α -Hydroxyoleanolsäuremethylester (Crataegolsäuremethylester). NMR (CDCl₃): δ 5.26 (t, 1H, C-12); 3.59 (s, 3H, -OMe C-17); 2.97 (d, 1H, J 9.8 Hz, C-3); 2.65 (s, 2H, 2 OH, C-2, C-3); 1.11; 0.98; 0.96; 0.90 (2); 0.82; 0.71 (7 $\times$ -Me) ppm MS (70 eV); m/e 486 M⁺, 468, 450, 426, 408, 391, 343, 262, 249, 223, 203 (Basispeak), 189, 187, 133, IR (KBr) cm⁻¹: 3400 (OH), 1725 (C=O), 1250 (C-O-C).

Steroidglukoside. MS (70 eV); m/e 576 M⁺ (Sitosterol-glukosid), 574 M⁺ (Stigmasterolglukosid), 562 M⁺ (Campesterolglukosid). Molekülpeaks der Aglyka: 414 (Sitosterol), 412 (Stigmasterol), 400 (Campesterol), 73, 60 (typ. Fragmente für Glukose).

LITERATUR

1. Ruzicka, L. und Hoffman, K. (1936) *Helv. Chim. Acta* **19**, 114.
2. Tschesche, R., Heesch, A. und Fugmann R. (1953) *Chem. Ber.* **86**, 626; Tschesche, R. und Poppel G. (1959) *Chem. Ber.* **92**, 320.
3. Arthur, H. R. und Hui W. H. (1954) *J. Chem. Soc. (London)* 1403.
4. Sengupta, P. und Das, P. B. (1969) *J. Indian Chem. Soc.* **42**, 539; ref. (1966). *Chem. Abstr.* **64**, 5354.
5. Liebermann, C. (1885) *Ber. Deut. Chem. Ges.* **18**, 1803 und Burchard, H. (1890) ref. *Ber. Deut. Chem. Ges.* **23**, R 752.
6. Molisch, H. (1886) *Monatsh. Chem.* **7**, 198; Udránsky, L. v. (1910) *Z. Physiol. Chem.* **68**, 88.
7. Soliman, G. und Farid, M. K. (1952) *J. Chem. Soc. (London)* 134.
8. Briggs, L. H. und Cambie, R. C. (1961) *J. Chem. Soc. (London)* 4684.
9. Sengupta, P. und Das, P. B. (1965) *J. Indian Chem. Soc.* **42**, 255.

Phytochemistry, 1975, Vol. 14, pp. 2309-2310. Pergamon Press. Printed in England.

ALKALOIDS AND COUMARINS FROM *ZANTHOXYLUM BELIZENSE*

SALEM NAJJAR, GEOFFREY A. CORDELL and NORMAN R. FARNSWORTH

Department of Pharmacognosy and Pharmacology, University of Illinois at the Medical Center,
Chicago, IL 60612 U.S.A.

(Received 26 March 1975)

Key Word Index—*Zanthoxylum belizense*; Rutaceae; alkaloids; coumarins; skimmianine; dictamnine; platydesmine; canthin-6-one; citropten; marmesin; isopimpinellin.

Plant. Zanthoxylum belizense (Lundell). A herbarium specimen is deposited at the Herbarium of the National Arboretum, Agricultural Research Service, U.S. Department of Agriculture, Washington, D.C., Beltsville, MD. *Source*. Panama, Material collected in 1972. *Previous work*. No phytochemical or pharmacological work has been reported on this species.

Present work. Dried, ground twig and leaf material (5 kg) was extracted with petrol (bp 40–60°) and subsequently with MeOH. The MeOH extract (462 g) was partitioned between CHCl₃ (5 × 900 ml) and H₂O (1 × 1). The CHCl₃ soln was extracted with 5% HCl (600 ml), dried (Na₂SO₄) and evaporated to afford fraction A (87 g). The acid solution was basified (pH 9) and extracted with EtOAc (3 × 400 ml). Evaporation of the dried EtOAc soln afforded fraction B (14.6 g). *Fraction A*. The CHCl₃ extract (2 g) was dissolved in MeOH, charcoal added, and the mixture filtered hot through Celite. Cooling produced crystals of citropten (70 mg), mp 146° (lit. [1] 147°). Citropten has not previously been reported from any *Zanthoxylum* sp. Chromatography of fraction A (2 g) on Florisil (25 g), and elution

with CHCl₃, afforded citropten (95 mg) and isopimpinellin (60 mg), mp 150° (lit. [1] 151°). Isopimpinellin was previously isolated from *Z. ovalifolium* [2] *Fraction B*. The total fraction (14.6 g) was chromatographed on Florisil (200 g), eluting with CHCl₃. Extensive preparative TLC of the resulting fractions afforded seven compounds. Citropten (57 mg) and isopimpinellin (60 mg) were again isolated. In addition, platydesmine (73 mg), mp 137° (lit. [3] 139°); marmesin (5 mg), mp 185° (lit. [4] 189°); dictamnine (10 mg), mp 131° (lit. [5] 134°); skimmianine (54 mg), mp 174° (lit. [5] 177°) and canthin-6-one (5 mg), mp 158° (lit. [6] 159°) were isolated. All compounds isolated were identified by their UV, IR, NMR, Mass spectral and TLC data, by comparison with those of authentic samples. Platydesmine has not previously been isolated from any *Zanthoxylum* sp. Marmesin was previously isolated from *Z. arnotianum*. [7, 8] Dictamnine was previously isolated from *Z. cuspidatum* [9] and *Z. decaryi*. [5] Skimmianine was previously obtained from *Z. decaryi*, [5] *Z. pluviale*, [10] *Z. piperitum*, [11] *Z. cuspidatum* [9], and *Z. schinifolium* [12]. Canthin-6-one was previously isolated from *Z. ovalifolium*