

100 mesh, or 3.5% OV-225 on Varaport 30, 100-120 mesh. Standard injector temp. was 250° and detector temp. 300°. The column temp. was kept isothermal at 170° (OV-17 and OV-225) and 190° (OV-17).

GC-MS of the methyl esters. Apparatus and conditions used have been described by Pettersen and Stokke [10]. For our purpose a column containing OV-17 (10%) was selected.

Acknowledgements—The authors are indebted to Dr. F. Wold, University of Illinois, Urbana, U.S.A., for supplying erythronolactone, and to Dr. P. M. Boll, Odense Universitet, Odense, Denmark, for homocitric acid lactone and hibiscus acid. Our thanks are also due to Dr. L. Eldjarn, Dr. E. Jellum, and P. Helland, Institute for Clinical Biochemistry, University of Oslo, for the MS-spectra. The investigation was supported by grants from Norges Almenvitenskapelige Forskningsråd and Norsk Farmaceutisk Selskap.

REFERENCES

1. Pucher, G. W. (1942) *J. Biol. Chem.* **145**, 511.
2. Nordal, A. (1943) *Medd. Nor. Farm. Selsk.* **7**, 1.
3. Bernatek, E., Nordal, A. and Ogner, G. (1963) *Acta Chem. Scand.* **17**, 2375.
4. Nordal, A., Krogh, A. and Ogner, G. (1965) *Acta Chem. Scand.* **19**, 1705.
5. Bøe, J. E., Winsnes, R., Nordal, A. and Bernatek, E. (1969) *Acta Chem. Scand.* **23**, 3609.
6. Winsnes, R. and Andrew, M. (1970) *Acta Chem. Scand.* **24**, 3428.
7. Kringstad, R. and Nordal, A. (1973) *Acta Chem. Scand.* **27**, 1432.
8. Krogh, A. (1967) *Acta Chem. Scand.* **21**, 1372.
9. De Boer, Th. J. and Backer, H. J. (1954) *Rec. Trav. Chim.* **73**, 229.
10. Pettersen, J. E. and Stokke, O. (1973) *Biochim. Biophys. Acta* **304**, 316.
11. Söderström, T. R. (1962) *Am. J. Botany* **49**, 850.
12. Engler, A. (1936) *Syllabus der Pflanzenfamilien* Gebrüder Borntraeger, Berlin.

Phytochemistry, 1975, Vol. 14, pp. 1870-1871, Pergamon Press. Printed in England.

TRIGLOCHININ IN *ARUM MACULATUM**

ADOLF NAHRSTEDT

Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität Freiburg im Brsg., Germany

(Eingegangen 1 Januar 1975)

Key Word Index—*Arum maculatum*; Araceae; cyanogenic glycoside; triglochinin.

Arum maculatum ist schon lange als Blausäureproduzierende Pflanze bekannt. 1884 zum ersten Mal von Jorissen erwähnt [1] vermutete Greshoff in der Cyanogenese eine Schutzfunktion gegen Insekten in der Spatha nach erfolgter Befruchtung [2]. 1921 berichtete Brunswik [3] über die Cyanogenese einer Reihe von Arten aus der Unterfamilie der Aroideae; zuletzt beschäftigte sich Dillemann mit der cyanogenen Substanz dieser Pflanze und fand, daß ein Glykosid vorliegen muß [1].

Unser Untersuchungsmaterial stammt aus den Auwäldern der Rheinebene (Vergleichsexemplar im Bot. Garten der Universität). Die oberirdischen, jungen Teile wurden in flüssigem Stickstoff gesammelt, gefriergetrocknet, pulverisiert und mit siedendem Wasser extrahiert. Die Aufreinigung erfolgte im wesentlichen nach [4]. Kontrolle der einzelnen Schritte auf CN-Gehalt und pc-Überprüfung zeigten, daß nur eine cyanogene Verbin-

dung vorlag. Das nach Lyophilisation erhaltene, gelbliche, nicht kristalline hygroskopische Pulver besitzt gleiches Laufverhalten wie Triglochinin [4,9] mit einer Reihe von Fließmitteln an Kieselgel, Cellulose und Papier [4,5] und schließt Triglochininmonomethylester [5] aus. Das UV-Spektrum in Wasser weist ein $\lambda_{\max}$ bei 275 nm auf, das IR-Spektrum ist identisch mit dem von Triglochinin [4,6]. Säurehydrolyse in 0.5 N HCl liefert nach GC-Untersuchung [7] als einzigen Zuckerpartner Glucose. β -Glucosidase aus *Alocasia macrorrhiza* [8], die für Triglochinin eine hohe Spezifität aufweist, hydrolysiert das vorliegende Glucosid ebenso schnell wie Triglochinin. Das 60-MHz-NMR Spektrum des trimethylsilylierten Glucosides ist mit dem von TMS-Triglochinin identisch [4,6]; es zeigt, daß auch hier geringe Mengen an Isotriglochinin [9,6] vorliegen, wobei ungeklärt ist, ob Isotriglochinin genuin vorliegt.

Anmerkung—Herrn Dr. W. Hänsel (Pharm. Inst.) danke ich für die Aufnahme des NMR-Spektrum, Frau G. Siudzinski für technische Hilfe.

* 2. Mittlg. über die Cyanogenese der Araceen.

LITERATUR

1. Dillemann, G. (1953) Theses (Sci. Nat.) Paris.
2. Robinson, M. E. (1930) *Biol. Rev.* **5**, 126.
3. Brunswick, H. (1921) *Sitzungsber. Math. Naturwiss. Kl. Akad. Wiss. Wien Abt. I* **130**, 383.
4. Eyjolfsson, R. (1970) *Phytochemistry* **9**, 854.
5. Sharples, D., Spring, M. S. und Stoker, J. R. (1972) *Phytochemistry* **11**, 3069.
6. Nahrstedt, A. (1975) *Phytochemistry* **14**, 1339 (im Druck).
7. Björndal, H., Hellerquist, C. G., Lindberg, B. und Svensson, S. (1970) *Angew. Chem.* 643.
8. Hösel, W. und Nahrstedt, A. *Hoppe-Seylers Z.* (im Druck).
9. Ettlinger, M. und Eyjolfsson, R. (1972) *J.S.C. Chem. Commun.* 572.

Phytochemistry, 1975, Vol. 14, pp. 1871–1872. Pergamon Press. Printed in England.

TRITERPENOIDS OF *SAMBUCUS NIGRA* AND *S. CANADENSIS**

TAKAO INOUE and KEIKO SATO

Hoshi College of Pharmacy, Ebara 2-4-41, Shinagawa-ku, Tokyo, Japan

(Received 27 January 1975)

Key Word Index—*Sambucus nigra*; *S. canadensis*; Caprifoliaceae; *n*-alkanes; palmitic acid; α - and β -amyrin; ursolic acid; oleanolic acid; sitosterol; stigmasterol; campesterol; quercetin; rutin.

The occurrence of triterpenoids in several *Sambucus* species has been reported [1–8]. It is of chemotaxonomic interest to examine triterpenoid components in the leaves of the following two elders.

Plant. *Sambucus nigra* L., cultivated in Kyoto Herbal Garden, Takeda Chemical Industries, Ltd., Kyoto, Japan and *S. canadensis* L., cultivated in Botanical Garden, Faculty of Science, Osaka City University, Osaka, Japan.

Previous work. Ursolic acid and oleanolic acid from leaves [7] and α -amyrin, betulin, α -amyrone, ursolic acid and oleanolic acid from bark [2, 3] on triterpenoids of *S. nigra*. None on triterpenoids of *S. canadensis*.

Present work. The dried leaves of *S. nigra* and *S. canadensis* were separately extracted with MeOH. The MeOH extracts were concentrated respectively to syrup which was extracted successively with *n*-hexane, Et₂O and hot H₂O.

Constituents of *S. nigra*. The *n*-hexane extract was chromatographed on silica gel, affording a mixture of *n*-alkanes (C₂₅–C₃₁), mp 64–66° (mainly *n*-nonacosane and *n*-hentriacontane, IR and GLC), colourless viscous liquid (*A*), and sitosterol, mp 141–142° (mmp, co-TLC and IR; ace-

tate, mp 125–127°, mmp, co-TLC and IR; containing small amount of stigmasterol and campesterol, GLC). *A* showed the properties similar to a mixture of α -amyrin and β -amyrin palmitates previously isolated from leaves of *S. sieboldiana* var. *miquelli* [8]. Hydrolysis of *A* gave a mixture, mp 182–184°, of α -amyrin and β -amyrin (7:3)(co-TLC, IR and GLC) and palmitic acid, mp 59–60° (mmp and IR; containing small amount of myristic, stearic and arachidic acids, GLC of methyl esters). The above data suggested *A* to be a mixture mainly of α -amyrin and β -amyrin palmitates.

The Et₂O extract was chromatographed on Si gel, yielding ursolic acid, mp 278–280° (mmp, co-TLC and IR; acetate, mp 277–279°, mmp, co-TLC and IR). The crude crystals of ursolic acid was found to contain oleanolic acid (GLC of its methyl ester).

The H₂O extract was chromatographed on polyamide and the MeOH eluate was rechromatographed on Si gel, affording quercetin, mp 307° (decomp.) (mmp, co-TLC, co-PPC, IR and UV) and rutin [9], mp 192° (decomp.) (mmp, co-TLC, co-PPC, IR and UV).

Constituents of *S. canadensis*. The following compounds were identified using chromatographic and identifiable methods similar to the case of *S. nigra*. A mixture of *n*-alkanes (C₂₅–C₃₁ (mainly *n*-nonacosane), colourless viscous

* Part 3 in the series "Studies on the Constituents of *Sambucus* species." For Part 2 see Ref. [8].