

- H. C. (1974) *Tetrahedron Letters* 3203; McPhail A. T. and Onan, K. D. (1976), *J. Chem. Soc. Perkin II*, 578.
3. Geran, R. I., Greenberg, N. H., MacDonald, M. M., Schumacher, A. M. and Abbott, B. J. (1972) *Cancer Chemother. Rep.* (part 3) 3, 1.
4. Germain, G., Main, P. and Woolfson, M. M. (1971) *Acta Cryst. A* 27, 368.
5. Nishikawa, N., Kamiya, K., Takabatake, A., Oshio, H., Tomiie, Y. and Nitta, I. (1966) *Tetrahedron* 22, 3601.

Phytochemistry, 1977, Vol. 16, pp. 1070–1071. Pergamon Press. Printed in England.

VALERANON-GEHALT IN DEN UNTERIRDISCHEN TEILEN VON *NARDOSTACHYS JATAMANSI* UND *VALERIANA OFFICINALIS*

HEINZ HÖRSTER*, GERHARD RÜCKER† und JOACHIM TAUTGES†

*Institut für Pharmazeutische Biologie und Phytochemie;

†Institut für Pharmazeutische Chemie der Westfälischen Wilhelms-Universität, Münster, BRD

(Received 24 September 1976)

Key Word Index—*Nardostachys jatamansi*; *Valeriana officinalis*; valeranone.

Aus den unterirdischen Teilen von *Valeriana officinalis*, *V. wallichii* DC., *Nardostachys jatamansi* DC. und *N. chinensis* Batalin sind Verbindungen mit unterschiedlichen pharmakologischen Wirkungsprofilen isoliert worden [1–4] welche die Wirkung der Gesamtextrakte nicht vollständig widerspiegeln. Es gibt Hinweise, daß auch dem Sesquiterpen-Keton Valeranon (1) in dieser Hinsicht Bedeutung zukommt [3, 5], für das tranquillierende und antiulzerogene Eigenschaften beobachtet wurden [3, 6]. Es war deshalb interessant, den Gehalt von 1 in *N. jatamansi* und *V. officinalis* zu ermitteln.

Die Verbindung wurde gc-rein aus einer Probe *N. jatamansi* isoliert [5, 6], die einen Gehalt von ca 25% (bezogen auf den Ätherextrakt; ca 1.1% in der luftgetrockneten Droge) aufwies. Zur Klärung, ob dieser hohe Gehalt typisch für *N. jatamansi* ist und welche Ergebnisse aus einem statistischen Vergleich mit dem Gehalt in *V. officinalis* resultieren, wurde 1 in je 15 Proben *N. jatamansi* und *V. officinalis* nach der Methode des inneren Standards bestimmt. Die Werte zeigten eine Abweichung von der Normalverteilung, so daß für die statistische Bearbeitung der verteilungsfreie Homogenitätstest nach Kolmogoroff [7] und Smirnow [8] (Zit. in Sachs [9], verwendet wurde (Tab. 1).

Da mit $D = 6/15$ die kritische Prüfgröße $D_{\max 0,05} = 8/15$ nicht erreicht wurde, kann nicht verallgemeinert werden, daß bezüglich 1 die Proben von *N. jatamansi* sich bedeutsam von Proben aus *V. officinalis* unterscheiden. Die Verteilungskurve der Gehalte von 1 in *N. jatamansi* zeigt neben der auffallend großen Variabilität der Werte (0,3–33% bezogen auf den Ätherextrakt: 0,01–1,2% in der luftgetrockneten Droge), zwei deutliche Maxima, die anzeigen, daß die Proben von mindestens

zwei sehr verschiedenen Kollektiven stammen. Ob diese Variabilität durch äußere Faktoren (Erntepezodur, Lagerung der Droge usw.) oder durch physiologische bzw. genetische Faktoren verursacht wird, kann z. Zt. nicht geklärt werden. Die Gehalte an 1 in *V. officinalis* sind einheitlich sehr niedrig und übersteigen in keinem Fall den Wert von 1,5% (bezogen auf den Äther-Extrakt; ca 0,004% in der luftgetrockneten Droge).

EXPERIMENTELLES

50 g grob gepulverte unterirdische Teile wurden 24 hr in einer Soxhlet-Apparatur mit Äther extrahiert und das Lösungsmittel

Tabelle 1. Durchführung und Ergebnis des Homogenitätstests nach Kolmogoroff und Smirnow [7–9]

$$D = \max \left(\frac{F_1}{n_1} - \frac{F_2}{n_2} \right)$$

F_1 = Summenhäufigkeit d. Merkmals

n_1 = Anzahl der Stichproben der verschiedenen Kollektive

Klasseneinteilung: Valeranongehalt im Äther-Extrakt												
	3,5	7,0	10,5	14,0	17,5	21,0	24,5	28,0	31,5	35,0	%	
<i>V. officinalis</i> n	15	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
<i>N. jatamansi</i> n	9	1	0	0	0	0	2	1	1	1		
F_1/n_1 V off	$\frac{15}{15}$	$\frac{15}{15}$	$\frac{15}{15}$	$\frac{15}{15}$	$\frac{15}{15}$	$\frac{15}{15}$	$\frac{15}{15}$	$\frac{15}{15}$	$\frac{15}{15}$	$\frac{15}{15}$		
F_1/n_1 N. jat.	$\frac{9}{15}$	$\frac{10}{15}$	$\frac{10}{15}$	$\frac{10}{15}$	$\frac{10}{15}$	$\frac{10}{15}$	$\frac{12}{15}$	$\frac{13}{15}$	$\frac{14}{15}$	$\frac{15}{15}$		
F_1/n_1	$\frac{6}{15}$	$\frac{1}{15}$	$\frac{0}{15}$	$\frac{0}{15}$	$\frac{0}{15}$	$\frac{0}{15}$	$\frac{2}{15}$	$\frac{1}{15}$	$\frac{1}{15}$	$\frac{1}{15}$		

$$\text{Prüfgröße } D_{\max} = \frac{6}{15} < D_{\max 0,05} = \frac{8}{15}$$

i.V. abgedampft. Dem gewogenen Extrakt wurde eine definierte Menge Phenyläthylalkohol als innerer Standard zugemischt und 1 gaschromatographisch bestimmt [10]. GC-Bedingungen; Siemens L 350 Allglassystem, 3,8 m Säule, 0,15 mm i. d., Dexsil 2% auf Chromosorb G-AW DMCS, N₂, 25 ml/min, FID, Injektor/Detektor-temperatur 220°. Ofentemperatur linear steigend von 80° auf 190°. Anstiegsrate 3°/min. Der experimentell ermittelte Korrekturfaktor Valeranon-Phenyläthylalkohol betrug 1.07 bei einer Standardabweichung von 0,10 ($n = 47$ Messungen). Er wurde nach jeweils drei Analysen überprüft,

LITERATUR

1. Gstirner, F. und Kind, H. (1951) *Pharmazie* 6, 346.
2. Eickstedt v., K. W. und Rahmann, S. (1969) *Arzneim.-Forsch.* 19, 316.
3. Arora, R. B. (1965) *Cardiovascular Pharmacotherapeutics of six medicinal plants, indigenous to India*. Hamdard National Foundation Award Monograph Series No. 1, New Dehli.
4. Rücker, G. und Glauch, G. (1967) *Dtsch. Apoth. Ztg.* 107, 921.
5. Tautges, J. (1976) Dissertation Universität Münster.
6. Rücker, G., Tautges, J., Sieck, A., Wenzl, H. und Graf, E. *Arzneim.-Forsch.* (im Druck).
7. Kolmogoroff, A. N. (1933) *Giornale Inst. Ital. Attuari* 4, 83.
8. Smirnov, N. W. (1939) *Bull. Univ. Moscov. Ser. int. A* 2, 3.
9. Sachs, L. (1971) *Statistische Auswertungsmethoden*. Springer Berlin, Heidelberg.
10. Herkunft der Proben [5]. Für die Überlassung von Baldrian-Proben danken wir den Firmen Paul Mügenberg, Hamburg und A. Nattermann, Köln.

Phytochemistry, 1977, Vol. 16, pp. 1071–1073. Pergamon Press. Printed in England

PACHYDICTYOL-A EPOXIDE, A NEW DITERPENE FROM THE BROWN SEAWEED *DICTYOTA FLABELLATA*

KENNETH J. ROBERTSON and WILLIAM FENICAL

Institute of Marine Resources, Scripps Institution of Oceanography, La Jolla, California 92093, U.S.A.

(Revised received 31 January 1977)

Key Word Index—*Dictyota flabellata*; Dictyotaceae; marine diterpene; perhydroazulene.

INTRODUCTION

Brown seaweeds (Phaeophyta) of the genus *Dictyota* (family Dictyotaceae) are common inhabitants of the shallow water and intertidal communities, particularly in subtropical and tropical areas. Extracts of a variety of *Dictyota* species have been shown to exhibit cytotoxic [1], antibacterial [2–4], and antiviral [5] activities, and herbivores appear to avoid these delicate plants. In initial attempts to isolate the active secondary metabolites from this group, we described the structure of pachydictyol-A, a weakly antibiotic diterpene from the related alga *Pachydictyon coriaceum* [6]. We wish to report here that the exomethylene epoxide isomer of pachydictyol-A occurs naturally in the brown alga *Dictyota flabellata* (Collins) Setchell et Gardner from the Gulf of California.

RESULTS AND DISCUSSION

Silica gel column chromatography of the crude chloroform extract of *D. flabellata* did not separate pachydictyol-A epoxide (1) and fucosterol, which were eluted in

equal amounts. Acetylation (25°) of the mixture, however, and subsequent chromatography gave pure samples of unchanged 1, $[\alpha]_D^{25} + 28.6^\circ$ (c, 3.1, CHCl₃), and fucosterol acetate. MS established compound 1 as a diterpene alcohol of the composition C₂₀H₃₂O₂, M⁺ = 304, M⁺-H₂O = 286. Its IR absorptions confirmed the presence of hydroxyl (3450 cm⁻¹) and discounted the existence of carbonyl functionality. Proton and carbon NMR data were in close agreement with pachydictyol-A (5), [6]. ¹H NMR (CCl₄, 220 MHz): δ 0.98 (3H, d, J = 7 Hz), 1.36–1.91 (multiple bands, 9H), 1.20 (2H, m), 1.57 (3H, s), 1.66 (3H, s), 1.74 (3H, s), 2.34 (1H, d, J = 5 Hz), 2.48 (2H, m), 2.62 (1H, d, J = 5 Hz), 3.84 (1H, dd, J = 8, 3 Hz), 5.07 (1H, dd, J = 7, 7 Hz), 5.18 (1H, bs). ¹³C NMR (CDCl₃, 20 MHz): δ 15.7, 17.5, 17.7, 20.6, 25.9, 25.9, 31.2, 34.9, 35.4, 39.7, 43.9, 48.8, 50.6, 58.0 (t), 62.2 (s), 74.6 (d) 124.2 (d), 125.0 (d), 131.3 (s), 141.2 (s).

The nature of the second oxygen atom in compound 1 was not readily assigned from spectral data. However, the clear absence of the exocyclic methylene function (proton resonance at δ 4.68 in 6; IR bands at 884 and 1600 cm⁻¹), which was not replaced by an additional methyl group,