

Chromatographiesäulen deutlich höhere Verluste erlitten. Für 1-Propyl-, 1-Alkyl-, 1-Benzyl-, 1-Hydroxymethyl-, 2-Brom- und 6-Ethyl-6-nor-elymoclavin konnte eine Umsetzung zu den entsprechenden Lysergsäuren/Isolysergsäuren wahrscheinlich gemacht werden. Durch Analogieschlüsse ergaben sich Belege: die Umsetzungsprodukte bestanden in diesen Fällen aus zwei Stoffen, die reversibel ineinander umwandelbar waren, sie waren nur mit n-Butanol extrahierbar, die Rf-Werte lagen im Lysergsäure- bzw. Isolysergsäure-Bereich des DC, die Färbung, Farbtönung bzw. Nichtfärbung (2-Brom-Derivat) mit van Urk-Reagenz im Vergleich mit dem Verhalten der Substrate gab Hinweise. Erstaunlicherweise konnte jedoch in keinem Fall die Bildung eines entsprechend substituierten Säureamids **3** nachgewiesen werden, obgleich der verwendete

Stamm Lysergsäuremethylcarbinolamid und Lysergsäureamid sowie die entsprechenden Isolysergsäureamide zu produzieren vermag (Gesamtalkaloide: 200 µg/ml). Dieser Befund sollte für die Abklärung der Biosynthese von Lysergsäureamiden von Bedeutung sein: Entweder verläuft die Bildung von (unsubstituierter) Lysergsäure/Isolysergsäure bei *Claviceps paspali* unabhängig von der der Säureamide, was für einen ergotaminbildenden Stamm von *Claviceps purpurea* aufgrund enzymatischer Studien vermutet wurde (2), oder *Claviceps paspali* kann Lysergsäure nur dann amidieren, wenn sie unsubstituiert ist. Unsere bisherigen Ergebnisse lassen uns zu der Annahme neigen, daß Lysergsäure/Isolysergsäure bei unserem Stamm auf einem Nebenweg gebildet wird und dieser Stamm substituierte Elymoclavine nur auf diesem Nebenweg verwerten kann.

Das auf dem Hauptweg für die Bildung der Lysergsäureamide zuständige Enzymsystem ist hierzu entweder nicht in der Lage oder wird vom Substrat in vivo nicht erreicht. Die Arbeit wird fortgesetzt. Die Partialsynthese der eingesetzten Elymoclavine wurde an anderer Stelle beschrieben (1).

Literatur

- (1) Sieben, R., Philippi, U., Eich, E. (1984) J. Nat. Prod., 47, 433-438.
- (2) Kim, S.-U., Cho, Y. J., Floss, H. G., Anderson, J. A. (1983) Planta Med. 48, 145-148.
- (3) Gröger, D. (1959) Arch. Pharm. (Weinheim) 292, 389-397.
- (4) Kobel, H., Schreier, E., Rutschmann, J. (1964) Helv. Chim. Acta 47, 1052-1064.
- (5) Stoll, A., Petrzilka, Th. (1953) Helv. Chim. Acta 36, 1125-1137.

Dolichantoside, Main Alkaloid from Stem Bark of *Strychnos tricalysioides*

J. Leclercq¹ and L. Angenot^{1,2}

Received: May 7, 1984; Accepted: June 24, 1984

Strychnos tricalysioides Hutch. and M. B. Moss (*Loganiaceae*) is a climbing shrub or a liane occurring in the rain forests of West Africa: S. E. Nigeria, Fernando Po, Cameroun, Gabon and Congo (Brazzaville) (1).

Apart from two papers (2, 3) on alkaloids from the seeds and constituents of leaves, no publication has been made to our knowledge on the composition of other parts of this plant. We received a batch of bark of *S. tricalysioides* coming from Cameroun and decided to study it.

In fact, a first extraction indicated the presence of alkaloids in small amounts (less than 0.03 %) and an extract showed a muscle relaxant effect on mice and rat diaphragm (4).

Plant material

The bark of *S. tricalysioides* was collected in the Fouban-Nkongsamba-Kumba region of Western Cameroun and identified by Dr A. J. M. Leeuwenberg. It was sliced into pieces, dried and ground to a fine powder.

Extraction of alkaloids

Dry powder was extracted after 24 h of maceration by percolation with a mixture of ethanol - acetic acid - H₂O 80 : 5 : 15. The solution was then concentrated under reduced pressure to a syrup and extracted with CHCl₃ at pH4. The chloroformic layer after evaporation gave fraction A.

The aqueous solution was basified with NaHCO₃ to obtain pH8 and reextracted with CHCl₃ to give fraction B after separation and evaporation of CHCl₃ under reduced pressure.

The aqueous layer was then basified with Na₂CO₃ to reach pH11 and reextracted with CHCl₃.

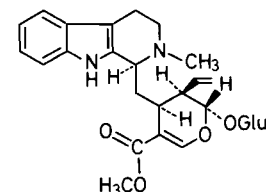
After concentration this layer gave fraction C.

Identification of dolichantoside

Fractions A, B, C were then chromatographed by TLC on silica-gel with different systems. The main alkaloid, present in every fraction and principally in fraction B, was separated by preparative TLC on silica (solvent: acetone - methanol - petroleum ether 100 : 100 : 2).

The grey coloration given with a solution of FeCl₃ 0.2 M in HClO₄ 35 % after heating 5 minutes at 100° C made us think of an indolic structure.

The Rf of this alkaloid in this TLC was similar to dolichantoside (N₄ methyl strictosidine) (Fig. 1) identified for the one and only time in our laboratory by Dr C. Coune in the



Dolichantoside

bark of *S. gossweileri* (5, 6). Indeed, the isolated compound had the same Rf value (0.55) as reference dolichantoside in this TLC system, while reference isodolichantoside (N₄-methyl vincoside) had a lower Rf value (Rf 0.35). UV data (- as well in methanolic solution as in HCl/methanolic solution-) IR and circular dichroism spectra (5, 6) confirmed this identification. The configuration of C-3 (3S) was also deduced from positive CD in the spectral re-

¹ Service de Pharmacognosie, Institut de Pharmacie de l'Université de Liège, Rue Fusch, 5, B-4000 Liège

² Address for correspondence

gion of 270–290 nm (5) while we had found a negative CD in this spectral region for isodolichantoside, which is epimer at C-3 (7).

This result has a chemotaxonomic interest because it shows the presence of the same alkaloid in both *S. tricalysioides* and *S. gossweileri*.

We have to note that this fact confirms the Leeuwenberg's classification of *S. tricalysioides* in the *Dolichanthae* section where *S. gossweileri* is one of its nearest relatives (1).

Acknowledgements

We want to thank Prof. Dr F. Sandberg (Uppsala) who sent us the plant material and Dr A. J. M. Leeuwenberg (Wageningen) who assumed its identification.

References

- (1) Leeuwenberg, A. J. M. (1969) The Loganiaceae of Africa VIII *Strychnos* III, H. Veenman en Zonen N. V., Wageningen.

- (2) Waterman, P. G., Zhong, Sh. (1982) *Planta Med.* 45, 28–30.
- (3) Bisset, N. G., Phillipson, J. D. (1971) *Lloydia* 34, 1.
- (4) Bohlin, L., Ali, Y., Sandberg, F. (1974) *Acta Pharm. Suecica* 11, 233–238.
- (5) Coune, C., Angenot, L. (1978) *Planta Med.* 34, 53–56.
- (6) Coune, C. (1981) Contribution à l'étude du *Strychnos gossweileri* du Zaïre. Isolement et détermination de structure de nouveaux alcaloïdes. Thèse de Doctorat en Sciences pharmaceutiques. Université de Liège.
- (7) Coune, C., Angenot, L. (1980) *Herba Hungarica* 19, 189–193.

Über die Inhaltsstoffe von *Valeriana alliariifolia*

(1. Mitteilung) 1- β -Acevaltratum, ein neues Valepotriat

The Compounds of *Valeriana alliariifolia*

(1. Communication) 1- β -Acevaltratum, a new Valepotriate

J. Hölzl¹ und U. Koch¹

Received: May 28, 1984; Accepted: June 9, 1984

Vergleicht man das Spektrum der Valepotriate und verwandten Inhaltsstoffe in *Valeriana alliariifolia* mit dem anderer *Valeriana*-Arten, so zeigen sich erhebliche Unterschiede. Neben zahlreichen Hydrinen (1, 2) konnten wir aus den unterirdischen Teilen der Pflanze auch ein neues Valepotriat isolieren, das in hoher Konzentration enthalten ist, und das wir 1- β -Acevaltratum nennen.

Nach Vortrennung des Dichlormethanextraktes an einer Kieselgelsäule (Petroleumbenzin 40°–60° C – Aceton 95:5) wurde aus den entsprechenden Fraktionen über HPLC die Reinsub-

stanz isoliert (präp. Kieselgelsäule, Petroleumbenzin 40°–60° C – Ethylacetat 70:30).

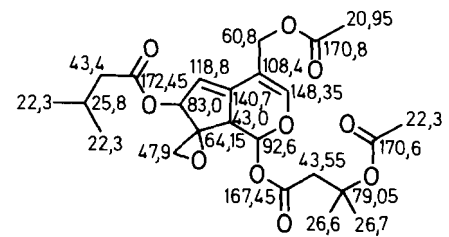
Die Verbindung, ein gelbes dickflüssiges Öl, zeigt im Dünnschichtchromatogramm eine Fluoreszenzlösung bei 254 nm und gibt mit HCl-Eisessig eine blaugraue Färbung. Diese Eigenschaften deuten auf ein Dien hin (3).

Mit NBP-Reagenz* färbt sich die Substanz violett, d. h. sie besitzt eine Epoxygruppe (4).

Ihr UV-Maximum in MeOH liegt bei 256 nm (log ϵ : 4,09). Ausgeprägte IR-Banden, der als Film vermessenen Substanz, treten auf bei 2960, 1740, 1645 und 1615 cm⁻¹.

Im CI-MS erscheint M⁺ bei 480 (< 0,01 %).

Die ¹³C-NMR-Daten (ppm, breitbandenkoppelt, in CDCl₃, Referenzsignal TMS) werden nach (5) wie folgt zugeordnet:



1- β -Acevaltratum

Durch die Behandlung mit Trichloressigsäure/Chloroform entsteht Baldrinol; das bestätigt die Acetoxygruppe an C₁₁ (6). Die von uns isolierte Substanz unterscheidet sich dünnschichtchromatographisch von Acevaltratum, folglich muß sich die β -Acetoxy-Isovaleroxy-Gruppe an C₁ und die Isovaleroxy-Gruppe an C₇ befinden, was mit den Daten der NMR-Spektroskopie übereinstimmt.

Literatur

- (1) Hölzl, J. (1975) *Planta Med.* 28, 301.
- (2) Publikation in Vorbereitung.
- (3) Thies, P. W. (1969) *Arzneim. Forschung/Drug Res.* 19, 319.
- (4) Fink, C. (1982) Analytik, Pharmakokinetik und pharmakologische Wirkung der Valepotriate unter besonderer Berücksichtigung des Valtrats. Dissert. Univ. Marburg/Lahn.
- (5) Thies, P. W., Finner, E., David, S. (1981) *Planta Med.* 41, 15.
- (6) Thies, P. W. (1968) *Tetrahedron* 24, 313.

¹ Institut für Pharmazeutische Biologie der Philipps-Universität Marburg/Lahn, D-3550 Marburg/L.

* NBP-Reagenz: Besprühen mit 2%iger Lösung 4-(4'-Nitrobenzyl)pyridin in Aceton, 5 min. erhitzen bei 120° C, besprühen mit Piperidin