

Phylogenie der Verbenaceae :
Kladistische Untersuchungen
mit morphologischen und chemischen
Merkmale

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Albert-Ludwigs-Universität
Freiburg im Breisgau

vorgelegt von
Ursula von Mulert
aus Bad Cannstatt

2001

Dekan : Prof. Dr. H. Vahrenkamp

Leiter der Arbeit : Prof. Dr. H. Rimpler

Referent : Prof. Dr. H. Rimpler

Korreferent : Prof. Dr. D. Vogellehner

Bekanntgabe des Prüfungsergebnisses : 20.12.2001

Diese Arbeit wurde am Institut für Pharmazeutische Biologie der Albert-Ludwigs-Universität unter Leitung von Prof. Dr. H. Rimpler durchgeführt.

dem besten Vadd'r von Welt

„Wenn nichts mehr hilft, dann nur noch der Gaschromatograph !!!“
(Dr. Quincy)

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG	1
2. LITERATURTEIL	5
2.1. Kladistische Analyse	5
2.1.1. Einführung und Begriffe.....	5
2.1.2. Polarisierung der Merkmale durch die Außengruppe.....	7
2.1.3. Methoden	7
2.2. Definition und botanische Beschreibung der Verbenaceae	14
2.2.1. Definition der Verbenaceae s. str.....	14
2.2.2. Botanische Beschreibung der Verbenaceae s. str.....	15
2.3. Bisherige Gliederungsvorschläge für die Verbenaceae.....	17
2.3.1. Gliederung der Verbenaceae in Tribus	17
2.3.2. Gliederung der Gattung <i>Verbena</i> L.	22
2.4. Botanische Beschreibungen der wichtigsten Gattungen der Verbenaceae	24
2.5. Iridoide.....	35
2.5.1. Strukturen und Eigenschaften	35
2.5.2. Biosynthese der Iridoide	37
2.5.3. Vorkommen und taxonomische Bedeutung	44
3. ERGEBNISSE	47
3.1. Phytochemische Untersuchungen.....	47
3.1.1. Methodik	48
3.1.1.A. Nachweis der Iridoide durch GC/MS	48
3.1.1.B. Nachweis der Iridoide durch Isolierung.....	53

3.1.2.	Strukturaufklärung einzelner Iridoide.....	55
3.1.2.A.	Bekannte Iridoide.....	55
3.1.2.B.	Bisher noch nicht bekannte Iridoide.....	94
3.1.3.	Ergebnisse	101
3.1.3.A.	Acanthaceae JUSS.....	103
3.1.3.B.	Bignoniaceae JUSS.....	110
3.1.3.C.	Martyniaceae HORAN.....	118
3.1.3.D.	Myoporaceae R. BR.....	120
3.1.3.E.	Orobanchaceae	122
3.1.3.F.	Pedaliaceae R. BR.....	123
3.1.3.G.	Scrophulariaceae JUSS.	125
3.1.3.H.	Verbenaceae s. str.....	132
3.1.3.I.	Zusammenfassung der chemischen Daten	169
3.1.4.	Kodierung der Iridoide.....	185
3.2.	Morphologische Untersuchungen.....	186
3.2.1.	Habitus.....	186
3.2.2.	Infloreszenz.....	186
3.2.3.	Kelch	190
3.2.4.	Krone.....	194
3.2.5.	Antheren	197
3.2.6.	Pollen	198
3.2.7.	Narbe	200
3.2.8.	Gynoezeum	201
3.2.9.	Früchte	203
3.2.10.	Sonstige Merkmale.....	204
3.3.	Merkmalsliste	205
3.4.	Kladistische Analyse	225
3.4.1.	Auswertung der chemischen Merkmale	225
3.4.2.	Auswertung der morphologischen Merkmale.....	228
3.4.3.	Auswertung der gesamten Datenmatrix	231

4. DISKUSSION	243
5. ZUSAMMENFASSUNG	249
6. EXPERIMENTELLER TEIL	251
6.1. Phytochemie	251
6.1.1. Material	251
6.1.2. Methoden	252
6.1.2.A. Methoden zum Nachweis der Iridoide durch GC/MS	252
6.1.2.B. Methoden zum Nachweis der Iridoide durch Isolierung	258
6.1.3. Eigenschaften der Verbindungen	267
6.2. Morphologie	305
6.2.1. Material	305
6.2.2. Methoden	305
6.3. Kladistische Analyse	309
6.3.1. Taxa	309
6.3.2. Merkmale	310
6.3.3. Methoden	310
7. ABKÜRZUNGEN	313
8. LITERATUR	315
9. ANHANG	335
9.1. Datenmatrix	335
9.2. Liste Herbarbelege	340
9.3. NMR-Spektren	348

1. Einleitung und Problemstellung

Die Familie Verbenaceae s. str. gehört zu den höchstentwickelten Familien innerhalb der Angiospermen. Von verschiedenen Autoren wurde versucht, diese Familie in einem hierarchisch abgestuften, natürlichen System zu gliedern, das die Entwicklungstendenzen innerhalb der Familie aufzeigt.

Die erste Gliederung der Verbenaceae s. str. geht auf SCHAUER aus dem Jahre 1847 zurück. Die klassische und auch heute noch weitgehend akzeptierte Gliederung der Verbenaceae s. str. stammt von BRIQUET aus den Jahren 1895-1912. Beide Autoren verwendeten Frucht- und Infloreszenzmerkmale zur Gliederung, jedoch mit abweichender Wertung. In einem ersten Schritt werden die Arten mit ährigen Infloreszenzen von denen mit traubigen Infloreszenzen abgetrennt. Hier unterscheiden sich die beiden Autoren nur in der Zuordnung der Gattung *Tamonea*, die bei SCHAUER zu den Sippen mit traubigen Infloreszenzen gestellt wird, während BRIQUET sie zu den Sippen mit ährigen Infloreszenzen rechnet. Innerhalb der Sippen mit ährigen Infloreszenzen unterteilt SCHAUER in Sippen mit zerfallende Früchte (Tribus Verbeneae) und Sippen mit Steinfrüchten (Tribus Lantaneae). So umfaßt die Tribus Verbeneae bei SCHAUER, neben der Gattung *Verbena* auch die meisten anderen Gattungen der Verbenaceae, während die Tribus Lantaneae nur von der Gattung *Lantana* gebildet wird. Im Gegensatz dazu unterteilt BRIQUET die Sippen mit ährigen Infloreszenzen nach der Anzahl der Teilfrüchte bzw. Steine pro Frucht. Die Tribus Verbeneae wird bei BRIQUET aus Arten gebildet, deren Früchte in 4 Teilfrüchte zerfallen oder 4 Fächer enthalten. So umfaßt diese Tribus nur die Gattung *Verbena* und einige kleinere Gattungen wie *Tamonea*. Die Tribus Lantaneae, deren Früchte in 2 einsamige Teilfrüchte zerfallen oder 2 einsamige Steine enthalten, wird bei BRIQUET aus der Gattung *Lantana* und den meisten anderen Gattungen wie *Lippia*, *Bouchea* und *Stachytarpheta* gebildet. Die Früchte der Tribus Priveae enthalten auch 2 Steine, die jedoch zweisamig sind. Diese Tribus umfaßt die Gattungen *Priva* und *Dipyrena*. Innerhalb der Sippen mit traubigen Infloreszenzen unterscheidet SCHAUER die durch wenig fleischigen Steinfrüchte charakterisierte Tribus Casselieae, zu der er auch die Gattung *Tamonea* rechnet, von der durch ausgeprägt fleischige Steinfrüchten charakterisierte Tribus Duranteae, die die Gattungen *Citharexylum* und *Duranta* umfaßt. Bei

BRIQUET werden die Sippen mit traubigen Infloreszenzen nicht weiter unterteilt und zur Tribus Citharexyleae zusammengefaßt. Diese Tribus wird aus den Gattungen *Citharexylum*, *Duranta* und *Rhaphithamnus* gebildet. Sowohl bei der Gliederung nach SCHAUER als auch bei der Gliederung nach BRIQUET beruht die Zuordnung der Gattungen zu den Tribus also jeweils nur auf der Ausprägung zweier Merkmale.

EL-GAZZAR und WATSON veröffentlichten 1970 und 1974 phänetische Analysen des Verbenaceae-Lamiaceae-Komplexes mit morphologischen Merkmalen zu den Blättern, zum Kelch, zu den Antheren, zum Gynoeceum, zur Sprossanatomie und zum Pollen. Die Verbenaceae s. str. bilden eine Gruppe, die sich weiter in drei Untergruppen aufteilt. Eine Untergruppe wird aus den Gattungen *Lantana*, *Lippia* und *Phyla*, eine weitere aus den Gattungen *Verbena* und *Priva* und die dritte aus den Gattungen *Stachytarpheta*, *Bouchea* und *Citharexylum* gebildet. Diese Gliederung der Familie entspricht weder der nach SCHAUER noch der nach BRIQUET. Die Ergebnisse von EL-GAZZAR und WATSON beruhen zwar auf verschiedenen Merkmalen, jedoch wird in der phänetischen Analyse im Gegensatz zur kladistischen Analyse nicht zwischen Apomorphien und Plesiomorphien unterschieden. So sind Aussagen zur Phylogenie nur in begrenztem Umfang möglich.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine kladistische Analyse der Verbenaceae mit morphologischen und chemischen Merkmalen durchzuführen, bei der die Familie mit einer ausreichend großen Anzahl an Arten und Merkmalen repräsentiert war, um eine fundierte Aussage zur Phylogenie der Verbenaceae zu machen. Dazu sollten, ausgehend von der Datenmatrix aus der Dissertation von Dr. Dominica WILLMANN (1997), sowohl die Anzahl der Arten erweitert als auch neue Merkmale definiert werden. Als Außengruppe sollten Arten der Ordnung Lamiales (sensu OLMSTEAD 1993; ANGIOSPERM PHYLOGENY GROUP 1998) aus den Familien der Acanthaceae JUSS., Bignoniaceae JUSS., Buddlejaceae WILHELM, Lamiaceae s. lat., Martyniaceae STAPF, Pedaliaceae R.BR. und Scrophulariaceae s. str. verwendet werden, da die verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen diesen Familien und auch die Stellung der Verbenaceae innerhalb dieser Gruppe noch nicht mit ausreichender Sicherheit bekannt sind (OLMSTEAD 2000, ALBACH 2001). Als chemische Merkmale sollten charakteristische Strukturen von Iridoidglykosiden verwendet werden. Da für viele Arten keine Literatur zur Iridoidglykosidführung vorlag, oder die Iridoidglykoside nur durch Papier- oder

Dünnschichtchromatographie nachgewiesen worden waren, mußte eine große Anzahl an Arten mit genaueren Methoden, vor allem GC/MS, auf Iridoidglykoside untersucht werden.

2. Literaturteil

2.1. Kladistische Analyse

2.1.1. Einführung und Begriffe

Die Phylogenese zeichnet sich durch die Umbildung, die Rückbildung und den Neuerwerb von Merkmalen aus. Dadurch werden im Laufe der Zeit durch Ausbildung von Fortpflanzungsbarrieren neue Arten abgegrenzt. In der Phylogenetik wird versucht, Bildung und Änderung von Merkmalen einzelner Taxa zu rekonstruieren. Ziel ist ein Kladogramm („Stammbaum“), in dem die Veränderungen während der Phylogenese ablesbar sind. Die Rekonstruktion geht gewöhnlich von rezenten Taxa aus, deshalb erfolgt sie entgegen der Evolutionsrichtung.

Die phylogenetische Verwandtschaft ist bis zu einem gewissen Grad mit Ähnlichkeit (Übereinstimmung von Merkmalen) gekoppelt. Ähnlichkeiten können allerdings auch zufällig oder infolge von Anpassung an ähnliche Lebensbedingungen (Analogien) entstehen. Deshalb stellen gute systematische Merkmale die verschiedenen Ausprägungsformen von homologen Merkmalen dar, welche die gleiche entwicklungsgeschichtliche Herkunft besitzen. Es ist sinnvoll, zum einen nur homologe Merkmale und zum anderen möglichst viele Merkmale aus unterschiedlichen Bereichen in die Analyse mit einzubeziehen, da bei zahlreichen Übereinstimmungen oder Unterschieden eine konvergente Entstehung aller Merkmale immer unwahrscheinlicher wird.

Die phylogenetische Systematik, begründet von HENNIG 1965, zeigt die Übergänge von ursprünglichen (plesiomorphen) zu abgeleiteten (apomorphen) Merkmalen entlang der Äste des Kladogramms. Die Äste stellen dabei Zeitachsen dar, an denen sich Merkmalsänderungen vollziehen. Jeder Verzweigungspunkt repräsentiert einen hypothetischen Vorfahren mit plesiomorphen Merkmalen. Die Nachfahren besitzen dagegen

durch Neuerwerb apomorphe Merkmale. Die kladistische Analyse beruht auf der Überlegung, daß nur gemeinsame apomorphe Merkmale (Synapomorphien) Argumente für ein phylogenetisches Verwandtschaftsverhältnis liefern können. Gemeinsame plesiomorphe Merkmale können nicht als Gruppierungskriterium dienen, da sie keinen Hinweis auf die letzte gemeinsame Stammart geben können. Dies ist jedoch für die Rekonstruktion entgegen der Evolutionsrichtung notwendig.

Das Kladogramm als Ganzes soll die genealogischen Verhältnisse der verschiedenen Taxa an den Enden der Äste darstellen. Man unterscheidet folgende Gruppen (Abb. 2.1-1, S. 6) von Taxa :

- monophyletische Gruppe : umfaßt eine Stammart mit sämtlichen von ihr abstammenden Arten (Folgearten)
- paraphyletische Gruppe : umfaßt eine Stammart und nur einen Teil ihrer Folgearten
- polyphyletische Gruppe : umfaßt Abkömmlinge, die keine unmittelbare gemeinsame Stammart besitzen

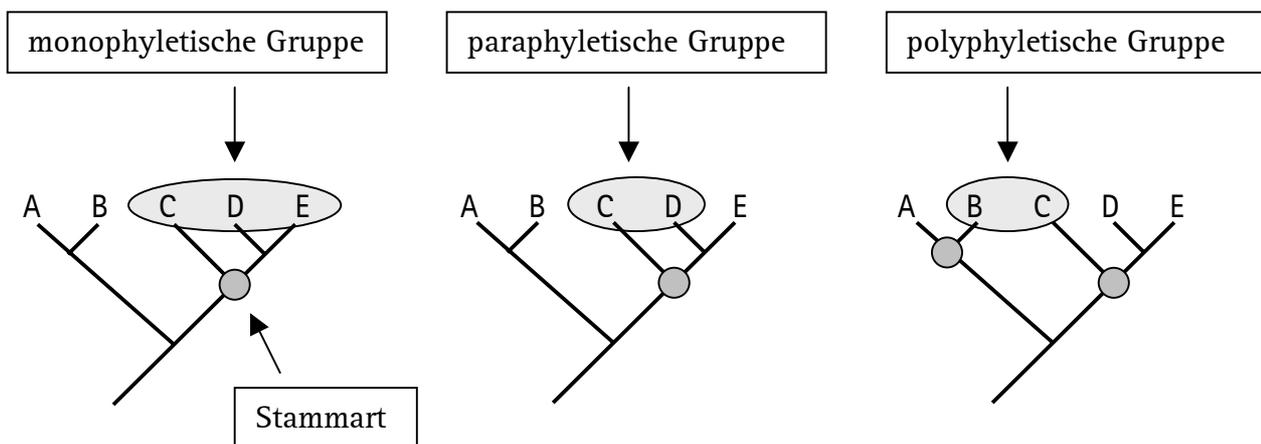


Abb. 2.1-1 : Systematische Gruppierungen

Die Kladistik akzeptiert nur strenge Monophylie, die durch mindestens eine Synapomorphie (abgeleitetes Eigenmerkmal einer Gruppe) begründet wird, für die Abgrenzung eines Taxons.

Die Methode von HENNIG zur Rekonstruktion von Stammbäumen beruht auf der Suche nach Schwestertaxa, somit auf der Suche nach der letzten gemeinsamen Stammart. Das Taxon und sein Schwestertaxon werden durch mindestens eine Synapomorphie (gemeinsames abgeleitetes Merkmal) charakterisiert. Dabei stellt diese Synapomorphie gleichzeitig die Autapomorphie für die Gesamtgruppe dar, die damit monophyletisch ist. Für diese monophyletische Gruppe wird dann wieder ein Schwestertaxon gesucht, und auf diese Weise läßt sich schrittweise entgegen der Evolutionsrichtung der Stammbaum rekonstruieren. Das resultierende Kladogramm stellt somit den durch Apomorphien begründeten Stammbaum dar.

2.1.2. Polarisierung der Merkmale durch die Außengruppe

Kladistische Analysen von Datensätzen ergeben zunächst ein Netzwerk, wie ein Baum ohne Wurzel. Gibt man diesem Baum eine Wurzel, so bekommt das Netzwerk eine Polarität und zeigt Tendenzen von ursprünglichen zu abgeleiteten Merkmalen.

Diese Polarisierung kann durch den Vergleich der interessierenden Taxa (Innengruppe) mit einer Außengruppe erreicht werden (FARRIS 1982; MADDISON 1984). Als Außengruppe wird eine Gruppe von Taxa zusammengestellt, von der man annimmt, daß sie zwar nahe verwandt mit der Innengruppe ist, jedoch nicht zu ihr gehört. Idealerweise handelt es sich um das Schwestertaxon. Alle Merkmale, die ausschließlich in der Innengruppe vorkommen, sind dann apomorph. Merkmale, die auch in der Außengruppe auftreten, gelten als plesiomorph.

2.1.3. Methoden

Computerprogramme der Kladistik rechnen in den meisten Fällen nach dem Parsimonie-Prinzip (Prinzip der sparsamsten Erklärung) (FELSENSTEIN 1983). Von allen Erklärungen, die

in einem Fall denkbar sind - hier die verschiedenen berechneten Kladogramme - wird die einfachste bevorzugt, die mit den wenigsten Zusatzannahmen auskommt. In den Kladogrammen kann für jede Verzweigung angegeben werden, auf welchem Merkmal eine Verzweigung beruht und wie sich das Merkmal in den einzelnen Verästelungen des Baumes ändert. Das Ziel ist es, Kladogramme mit möglichst wenigen Merkmalsänderungen zu finden. Da man annimmt, daß diese Vorgehensweise die Information der Datenmatrix am besten widerspiegelt, sollte man so Kladogramme erhalten, die der Evolution am nächsten kommen.

Aus der Vielzahl der berechneten Kladogramme werden also die sparsamsten ausgewählt. Falls es nicht nur ein sparsamstes Kladogramm gibt, wird ein Strict Consensus Tree berechnet. Dazu werden nur Verzweigungen übernommen, die in allen sparsamsten Kladogrammen auftreten. Die übrigen Verzweigungen werden als Polytomien zusammengefaßt.

Im folgenden Beispiel (Abb. 2.1-2) werden die sparsamsten Kladogramme und der daraus resultierende Strict Consensus Tree einer Datenmatrix aus 4 Arten A-D und 2 Merkmalen dargestellt. Hier kann nicht entschieden werden, welcher Verzweigungstopologie der Arten B, C und D der Vorrang zu geben ist. Deshalb werden alle Verzweigungen der Arten B, C und D im Strict Consensus Tree als gleichrangig eingestuft und als Polytomie dargestellt.

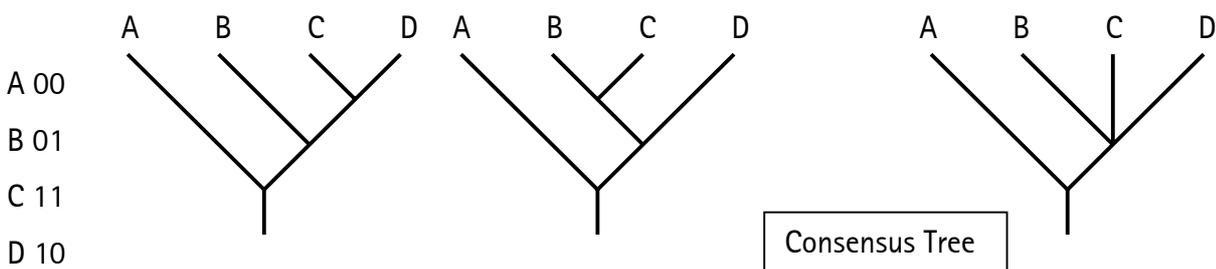


Abb. 2.1-2 : Kladogramme und Strict Consensus Tree einer Datenmatrix aus 4 Arten und 2 Merkmalen

Werden aber 2 weitere Merkmale in die Datenmatrix aufgenommen, wird ein eindeutig sparsamstes Kladogramm (Abb. 2.1-3) gefunden.

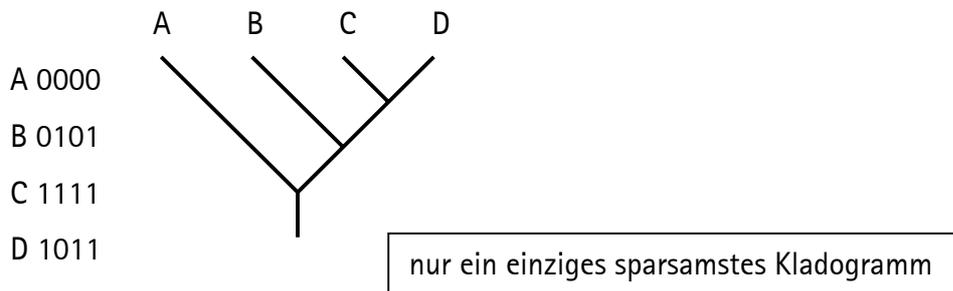


Abb. 2.1-3 : Kladogramm einer Datenmatrix aus 4 Arten und 4 Merkmalen

Die sparsamsten Kladogramme lassen sich prinzipiell nach zwei Verfahren berechnen. Die erste Methode ist ein genaues Verfahren, da alle Kombinationsmöglichkeiten berechnet werden, die mit einem gegebenen Datensatz möglich sind. Dadurch erzielt man tatsächlich das sparsamste Kladogramm. Jedoch ist diese Methode sehr zeitaufwendig, da die Rechenzeit extrem mit der Zahl der Taxa ansteigt. Ein Beispiel für ein solches Rechenprogramm ist PENNY aus dem Programmpaket PHYLIP (FELSENSTEIN 1993) oder HENNIG 86 (FARRIS 1988) mit der Option ie*.

Die zweite, wesentlich schnellere Methode ist das approximative numerische Verfahren. Hierbei werden mit hoher Wahrscheinlichkeit die sparsamsten Kladogramme gefunden. Es ist aber auch möglich, daß man aufgrund des Rechenverfahrens nur einen suboptimalen Baum findet. Beispiele für solche Rechenprogramme sind MIX aus dem Programmpaket PHYLIP, HENNIG 86 (Option mh*) oder NONA (Option mult) (GOLOBOFF 1999), sowie PAUP (Option tbr) (SWOFFORD 1998). MIX hat den Nachteil, daß die Reihenfolge der aus der Datenmatrix eingelesenen Taxa einen Einfluß auf die Topologie der berechneten Kladogramme hat. PAUP ist das am häufigsten verwendete Programm. Es umfaßt neben den Rechenprogrammen sehr viele analytische Funktionen. Es wird bisher noch als Beta-Version und nicht als Vollversion vertrieben, die unter anderem noch keine Windows-Oberfläche enthält. Durch systemnahe Programmierung von HENNIG 86 oder NONA werden kladistische Analysen in wesentlich kürzerer Rechenzeit als mit PAUP durchgeführt. NONA enthält im Gegensatz zu HENNIG 86 keinerlei Beschränkungen bezüglich der Anzahl der Taxa oder Merkmale. Generell besteht das Rechenverfahren darin, daß nach einem

Algorithmus schrittweise einzelne Taxa an ein Startkladogramm aus drei Taxa angehängt werden. Dazu wird das zugefügte Taxon an alle schon bestehende Äste angefügt. Die kürzesten Kladogramme werden gespeichert. Die Prozedur wird mit allen weiteren Taxa mit den jeweils zuletzt gespeicherten, kürzesten Kladogrammen solange wiederholt, bis alle Taxa eingefügt sind (branch and bound : Option mh* in HENNIG 86 oder Option mult in NONA). Mit diesem Verfahren kann man aber nicht sicher sein, wirklich das kürzeste Kladogramm erhalten zu haben. Deshalb werden die Äste der am Schluß gespeicherten Kladogramme in einem weiteren Algorithmus umgestellt und an andere Äste angehängt. Dadurch ist es unter Umständen möglich, ein noch kürzeres Kladogramm zu finden (branch swapping : Option bb* in HENNIG 86 oder Option max in NONA).

Zur komfortablen Bearbeitung der Datenmatrix und der berechneten Kladogramme wurde in dieser Arbeit WINCLADA (NIXON 1999) verwendet, das darüber hinaus verschiedene Rechenoptionen und statistische Auswerteverfahren enthält. Die Windows-Oberfläche des Programms ermöglicht die einfache Eingabe der Optionen für die Rechenoperationen, die dann durch NONA ausgeführt wurden. Die berechneten Kladogramme werden wieder in WINCLADA ausgegeben. Dort kann jedes einzelne Kladogramm bezüglich der Merkmalsänderung ausgewertet, der Strict Consensus Tree gebildet oder weitere statistische Analysen wie die Jackknife-Analyse (s. u.) durchgeführt werden.

Für die hier vorgestellten Analysen wurde das Verfahren Parsimony Ratchet (NIXON 1999) verwendet, das in WINCLADA implementiert ist und die Berechnungen mit NONA durchführt. Dabei wird zuerst ein Kladogramm ermittelt (NONA Option mult). Anschließend werden einige zufällig ausgewählte Merkmale gewichtet und versucht, ausgehend vom ursprünglichen Kladogramm sparsamere Kladogramme zu finden (NONA Option max). Nach Aufhebung der Gewichtung wird erneut versucht für diese „Insel“ (Island) ein sparsameres Kladogramm zu finden (NONA Option max). Durch die Gewichtung und anschließende Aufhebung der Gewichtung können unter Umständen neue und ungewöhnliche Topologien des Kladogramms erzielt werden. Dadurch soll sichergestellt werden, daß die Analyse nicht in einem lokalen Minimum gefangen bleibt, sondern das globale Minimum - das wirklich sparsamste Kladogramm - erreicht wird.

Verschiedene statistische Charakteristika (entnommen aus LIPSCOMB 1998) wurden entwickelt, um zu zeigen wieviel Homoplasie in einem Kladogramm auftritt. Homoplasie ist die Ähnlichkeit, die nicht auf gemeinsamer Abstammung beruht, somit der Sammelbegriff für Parallelismus und Konvergenz von Merkmalen. Die Länge eines Kladogramms gibt die Anzahl der Merkmalsänderungen in diesem Kladogramm wieder. Je besser ein Kladogramm die Datenmatrix widerspiegelt, um so weniger Merkmalsänderungen sind nötig. Dadurch sind auch weniger Homoplasien im Kladogramm enthalten. Ein kürzeres Kladogramm ist also auch ein sparsameres Kladogramm, und somit die bessere Hypothese für die Verwandtschaft der untersuchten Taxa. Mit dem Consistency Index CI kann der relative Anteil an Homoplasien angegeben werden. Er wird berechnet aus der Anzahl der möglichen Merkmalsänderungen zu der tatsächlichen Anzahl an Merkmalsänderungen multipliziert mit 100. Die Anzahl der möglichen Merkmalsänderungen ergibt sich aus der Summe der möglichen abgeleiteten Zustände aller Merkmale in der Datenmatrix. Für die binäre Codierung entspricht diese Anzahl der Gesamtzahl der Merkmale.

$$CI = \frac{\text{Anzahl der möglichen Merkmalsänderungen}}{\text{Anzahl der tatsächlichen Merkmalsänderungen}} \times 100$$

Ein anderes Maß, den relativen Anteil an Homoplasien anzugeben, ist der Retention Index RI. Er setzt die tatsächlich im Kladogramm erhaltenen Synapomorphien mit den aus der Datenmatrix zu erwartenden Synapomorphien ins Verhältnis und wird wie folgt berechnet :

$$RI = \frac{\text{maximale Anzahl der Merkmalsänderungen} - \text{Anzahl der tatsächlichen Merkmalsänderungen}}{\text{maximale Anzahl der Merkmalsänderungen} - \text{Anzahl der möglichen Merkmalsänderungen}} \times 100$$

Die maximale Anzahl der Merkmalsänderungen ergibt sich aus der Anzahl der Taxa mit dem Zustand 1 oder 0 für ein Merkmal, wobei die jeweils kleinere Zahl für die einzelnen Merkmale dann über alle Merkmale summiert wird.

Um die Verzweigungen eines Kladogramms abzusichern und die Zuverlässigkeit der einzelnen Verzweigungen eines Kladogramms abzuschätzen, wird eine Jackknife-Analyse durchgeführt. Dafür kann das Programm LANYON aus dem Programmpaket RANDOM CLADISTICS (SIDDALL 1995; ALLARD 1999) oder die Programmfunktion Jackknife in WINCLADA benutzt werden.

Die Jackknife-Analyse (entnommen aus HILLIS 1996) ist eine Resampling-Technik, bei der die natürliche Varianz in der Phylogenie und die daraus resultierende Varianz simuliert wird. Wäre die Phylogenie wiederholbar, wäre es möglich, viele unabhängige Stichproben für eine gegebene Anzahl von Merkmalen und Taxa zu erstellen. In diesem Fall kann die Varianz der wahren Phylogenie direkt berechnet werden (Abb. 2.1-4).

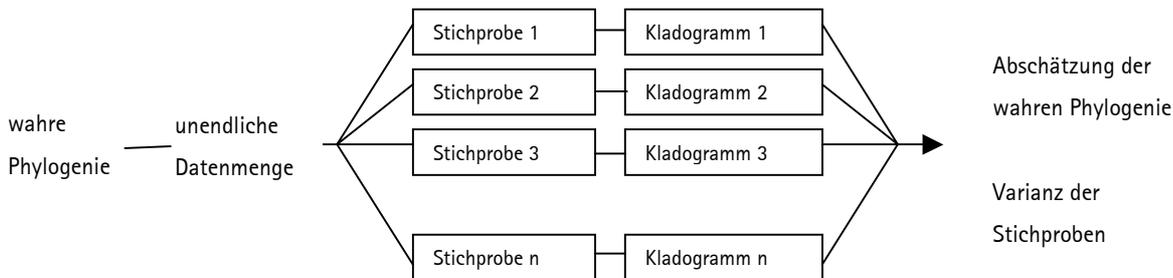


Abb. 2.1-4 : Jackknife-Analyse - Abschätzung der wahren Phylogenie

Weil die Phylogenie aber nicht wiederholbar ist, ist es nicht möglich, mehr als eine Stichprobe für eine gegebene Anzahl von Merkmalen und Taxa zu erstellen. Um die vielen Stichproben der wahren Phylogenie zu simulieren, wurde die Jackknife-Methode entwickelt. Sie ist ein statistisches Verfahren, bei der aus einer gegebenen Datenmatrix eine Anzahl von Pseudostichproben erzeugt wird (Abb. 2.1-5). Dafür erstellt das Programm aus der gegebenen Datenmatrix eine neue, indem Taxa nach einem festgelegten Verfahren inaktiviert werden. Mit den restlichen Daten wird jeweils ein neues Kladogramm berechnet. Aus der Varianz der Ergebnisse versucht man dann die Phylogenie oder die Sicherheit abzuschätzen, mit der die Verzweigungen im Kladogramm unterstützt werden.

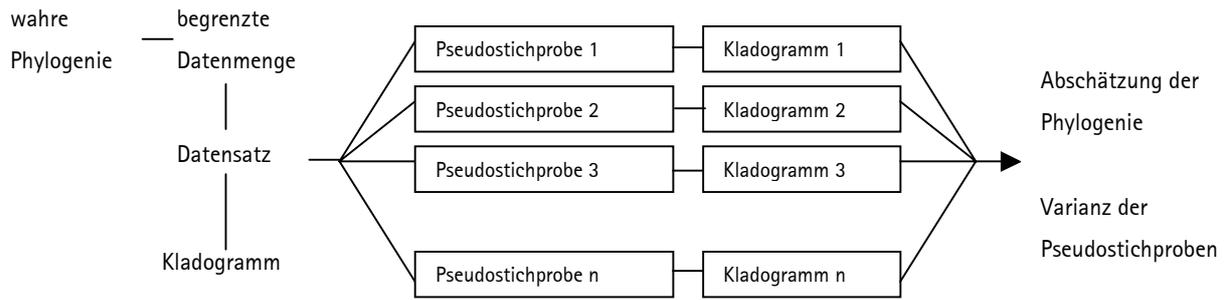


Abb. 2.1-5 : Jackknife-Analyse : Abschätzung der Phylogenie

Die berechneten Monophylie-Werte beziehen sich auf die Verzweigungen in einem Kladogramm und können Werte zwischen 0 und 100 annehmen. Dabei gilt ein Ast im Kladogramm mit einem Wert von über 75 als gut gestützt. Dagegen bedeutet ein Wert unter 50, daß die zusammengefaßte Gruppe nicht gestützt ist.

2.2. Definition und botanische Beschreibung der Verbenaceae

2.2.1. Definition der Verbenaceae s. str.

Der Familienname Verbenaceae geht auf SAINT-HILAIRE (1805) zurück.

Nach BRIQUET (1895-1912), beruhend auf der Einteilung von SCHAUER (1847), bildet die Familie der Verbenaceae ST.-HIL. zusammen mit der Familie der Lamiaceae LINDLEY die Ordnung Lamiales. Dabei wurden die Gattungen mit terminalem Griffel der Familie der Verbenaceae und die Gattungen mit eingesenktem Griffel der Familie Lamiaceae zugeordnet. Beide Familien wurden weiter in Unterfamilien gegliedert. Die Familie Verbenaceae umfaßte neben der Unterfamilie Verbenoideae die Unterfamilien Chloanthoideae, Viticoideae, Caryopteroideae, Stilboideae, Symphoremioideae und Avicennioideae.

Durch die morphologischen Untersuchungen des Gynoeceums von JUNELL (1934) und die kladistische Analyse morphologischer Daten von CANTINO ET AL. (1992) wurden beide Familien neu geordnet. Die Unterfamilie Verbenoideae der Verbenaceae sensu BRIQUET wurde zur Familie Verbenaceae s. str. erhoben. Die Unterfamilien Chloanthoideae, Viticoideae und Caryopteroideae wurden der Familie Lamiaceae zugeordnet, die dann Lamiaceae s. lat. genannt wurde. Die restlichen Unterfamilien der Verbenaceae wurden zu eigenständigen Familien erhoben. Diese neue Gliederung wurde durch die molekularbiologischen, kladistischen Analysen von OLMSTEAD ET AL. 1993 und WAGSTAFF ET AL. 1997 bestätigt.

Aus der Unterfamilie Verbenoideae sensu BRIQUET (Abb. 2.3-2, S. 19) wurde darüber hinaus die Tribus Monochileae zu den Lamiaceae s. lat. (MOLDENKE 1980) gestellt. Dagegen hatte die Tribus Petraeeae mit der Gattung *Petrea* in kladistischen Analysen (WAGSTAFF 1997) eine isolierte Stellung und wurde daher noch keiner Familie zugeordnet.

Die Familie Verbenaceae s. str. umfaßt heute die Tribus Verbeneae, Lantaneae, Priveae und Citharexyleae der Unterfamilie Verbenoideae sensu BRIQUET (Abb. 2.3-2, S. 19) und wird im folgenden als Verbenaceae bezeichnet.

2.2.2. Botanische Beschreibung der Verbenaceae s. str.

Die Familie wird aus etwa 36 Gattungen mit ca. 1000 Arten gebildet, die überwiegend in subtropischen und tropischen Gebieten, besonders in Südamerika, beheimatet sind. Zu den artenreichsten Gattungen gehören *Citharexylum*, *Lantana*, *Lippia*, *Stachytarpheta* und *Verbena*.

Die Familie umfaßt ein- oder mehrjährige Kräuter, aber auch Sträucher und kleinere Bäume. Die Blätter sind meist einfach und kreuzgegenständig angeordnet. Der Blattrand ist ganzrandig, gesägt oder gelappt.

Die Verbenaceae besitzen polytele Synfloreszenzen, wobei teilweise die Hauptfloreszenz fehlt (Trunkation 2. Ordnung). Parakladien 1. Ordnung sind fast immer vorhanden, während Parakladien 2. Ordnung nur bei den Gattungen *Glandularia*, *Verbena*, *Stachytarpheta* und *Lippia* vorkommen. Innerhalb der Familie treten sowohl Kurz- als auch Langparakladien auf. Die Partialfloreszenz besteht aus einer sitzenden oder kurzgestielten Einzelblüte und ist wechselständig angeordnet. Vorblätter sind in der Regel nicht vorhanden. Es kommen köpfchen- oder kolbenförmige, aber auch sich stark verlängernde, ährige oder traubige Hauptfloreszenzen und Cofloreszenzen vor.

Der Kelch wird aus 5 Kelchblättern gebildet, die hochverwachsen sind und eine Röhre bilden. Er ist radiär oder dorsiventral mit einer 3-teiligen Oberlippe und einer 2-teiligen Unterlippe. Der obere Kelchzipfel ist teilweise verkleinert oder ganz reduziert, so daß ein 4-zipfeliger Kelch (*Aloysia*) entsteht. Durch die Verwachsung der seitlichen Zipfel entstehen daraus 2-teilige Kelche (*Lippia*, *Lantana*).

Die Krone wird aus 5 verwachsenen Kronblättern gebildet. Sie ist radiär oder dorsiventral mit einer 2-teiligen Oberlippe und einer 3-teiligen Unterlippe. Die Kronröhre ist trichterförmig, oder die Blüten sind stieltellerförmig.

Das Androezeum wird meist aus 4 fertilen Staubblättern gebildet, da das obere Staubblatt zum Staminodium oder ganz reduziert ist. Bei der Gattung *Stachytarpheta* sind zusätzlich die 2 unteren Staubblätter zu Staminodien reduziert, so daß das Androezeum aus 2 fertilen Staubblättern gebildet wird. Die Staubblätter sind in die Kronröhre eingeschlossen, dabei sind die unteren Staubblätter höher inseriert als die oberen. Die Theken sind eiförmig bis länglich und parallel zum Filament angeordnet, mit Ausnahme der Gattung *Stachytarpheta*, bei der die Theken um 180° divergieren und übereinander stehen. Die Theken öffnen sich mit einem Schlitz und sind intrors. Die Pollen sind 3-colporat, mit Ausnahme der Gattung *Bouchea* mit 3-poratem Pollen und der Gattung *Stachytarpheta* mit 3-colpatem Pollen. Die Skulptur ist psilat, außer bei der Gattung *Stachytarpheta*, deren Pollen eine verrucate Skulptur aufweisen.

Das Gynoeceum wird bei vielen Gattungen aus 2 Fruchtblättern gebildet. Häufig ist durch Reduktion jedoch nur noch 1 Fruchtblatt vorhanden. Je Karpell werden 2 Samenanlagen gebildet, die sich durch das Einrollen der Karpellränder in 2 verschiedenen Kammern befinden. Der Fruchtknoten ist oberständig, synkarp und nicht lobiert. Die Samenanlagen sind marginal angeordnet. Die Narbe besteht aus 2 Griffelästen, die jedoch sehr unterschiedlich geformt sein können und teilweise nicht mit Narbengewebe bedeckt sind.

Als Früchte werden entweder Steinfrüchte mit fleischigem Exokarp oder trockene Zerfallsfrüchte gebildet. Dabei können die Samen aller Karpelle in einem Stein enthalten sein, oder die Frucht enthält 2 oder mehrere Steine, die Samen von verschiedenen Karpellen enthalten. Oft ist die Frucht vom Fruchtkelch umhüllt. Endosperm fehlt.

2.3. Bisherige Gliederungsvorschläge für die Verbenaceae

2.3.1. Gliederung der Verbenaceae in Tribus

Die erste Gliederung der Verbenaceae (als „Verbeneae“) geht auf SCHAUER aus dem Jahre 1847 zurück (Abb. 2.3-1), dabei werden die Gattungen in die 4 Tribus Verbeneae, Lantaneae, Casselieae und Duranteae eingeteilt. Die Aufteilung in die einzelnen Tribus erfolgt nach den Infloreszenzen und anschließend nach den Früchten. Bei den Früchten ist entscheidend, ob es sich um eine Steinfrucht oder um zerfallende Früchte handelt. Dadurch umfaßt die Tribus Verbeneae sensu SCHAUER viele Gattungen mit zerfallenden Früchten, während die Tribus Lantaneae sensu SCHAUER nur aus der Gattung *Lantana* besteht, die Steinfrüchte bildet. Diese Einteilung scheint fragwürdig, da sich z.B. die Gattungen *Lantana* und *Lippia* in anderen morphologischen Merkmalen wie Krone oder Kelch sehr ähnlich sehen, jedoch nach SCHAUER unterschiedlichen Tribus angehören.

Die klassische Einteilung der Verbenaceae (als „Verbenoideae“) durch BRIQUET aus den Jahren 1895 bis 1912 (Abb. 2.3-2) geht auf die von SCHAUER zurück, weist aber bei der Gliederung in die Tribus Unterschiede auf. Außerdem wurden neu beschriebene Gattungen mit einbezogen. Nach BRIQUET wird die Familie in die 4 Tribus Verbeneae, Lantaneae, Priveae und Citharexyleae eingeteilt. Die Aufteilung in die Tribus wird zuerst nach Infloreszenzmerkmalen und dann nach den Früchten vorgenommen. Bei den Früchten ist die Anzahl der Steine oder Merikarprien entscheidend. Dadurch umfaßt die Tribus Verbeneae, charakterisiert durch 4 Merikarprien oder Früchte mit 4 Fächern, die Gattungen *Verbena*, *Tamonea* und einige kleinere Gattungen. Die Tribus Lantaneae wird gegenüber SCHAUER unter anderem um die Gattungen *Lippia*, *Bouchea* und *Stachytarpheta* erweitert und zeichnet sich durch Früchte mit 2 einsamigen Steinen aus. Die Gattung *Priva* wird mit der Gattung *Dipyrena* durch die Früchte mit 2 zweisamigen Steinen zu einer eigenen Tribus Priveae sensu BRIQUET zusammengefaßt.

Verbenaceae

<u>Verbeneae</u>		Frucht zerfallend	Steinfrucht 2 Steine ungefächert	Steinfrucht wenig fleischig	Steinfrucht 2-4 Steine zweifächrig	1 Samen pro Fach	Infloreszenz köpfchenförmig oder ährig	Infloreszenz racemös
Verbena (inkl. Junellia, Glandularia)	Bouchea (inkl. Chascanum)							
Stachytarpheta	Lippia (inkl. Aloysia, Phyla)							
Priva	Dipyrena							
<u>Lantaneae</u>								
Lantana								
<u>Casselieae</u>								
Tamonea								
<u>Duranteae</u>								
Citharexylum								
Duranta								

Abb. 2.3-1 : Gliederung der Verbenaceae nach SCHAUER (1847)

Es wurden die heute gültigen Nomenklaturregeln angewandt (SANDERS 1984)

Verbenaceae

Verbeneae

- Verbena (inkl. Junellia, Glandularia)
- Tamonea
- Hierobotana, Monopyrena, Urbania

Lantaneae

- Lantana
- Lippia (inkl. Aloysia, Phyla)
- Bouchea (inkl. Chascanum)
- Stachytarpheta
- Neosparton
- Tatea, Nashia, Lamapaya,
- Tryothamnus, Baillonia (Dioatea)

Priveae

- Priva (inkl. Castelia)
- Dipyrena

Citharexyleae

- Citharexylum
- Duranta
- Rhaphithamnus
- Coelocarpus

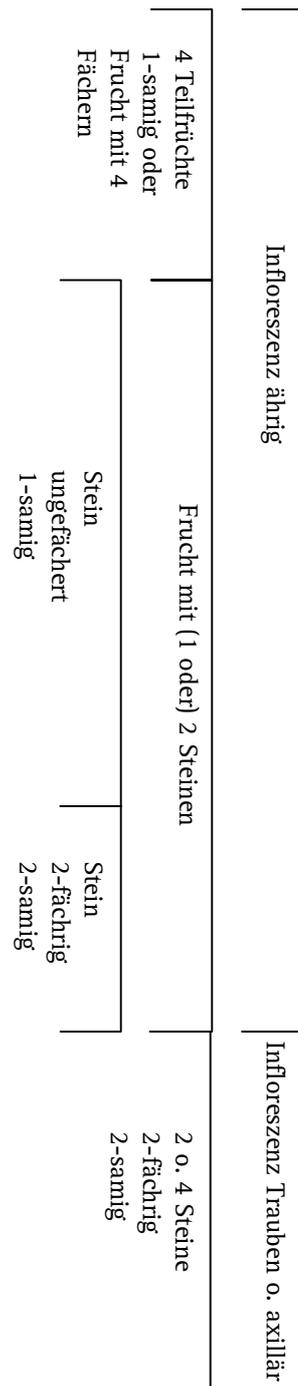


Abb. 2.3-2 : Gliederung der Verbenaceae nach BRIQUET (1895-1912)

Es wurden die heute gültigen Nomenklaturregeln angewandt (SANDERS 1984)

Die Gliederung nach BRIQUET erscheint natürlicher als die von SCHAUER, jedoch werden bei beiden die Tribus immer nur durch die Ausprägung eines Merkmalkomplexes abgetrennt. Dadurch ergeben sich für andere Merkmale weitere denkbare Gliederungen. Durch die Berücksichtigung von vielen Merkmalen aus verschiedenen Merkmalkomplexen, wie bei der kladistischen Analyse, sollte man zu einer natürlicheren Gliederung kommen.

EL-GAZZAR und WATSON führten 1970 und 1974 phänetische Analysen des Verbenaceae-Lamiaceae-Komplex mit morphologischen Merkmalen durch (Abb. 2.3-3). Dabei stellten die Verbenaceae eine Gruppe dar, die sich innerhalb der Familie in drei Untergruppen aufteilte. Eine Untergruppe wurde aus den Gattungen *Lantana*, *Lippia* und *Phyla*, eine weitere aus den Gattungen *Verbena* und *Priva* und die dritte aus den Gattungen *Stachytarpheta*, *Bouchea* und *Citharexylum* gebildet. Diese Einteilung der Verbenaceae stimmt weder mit der von BRIQUET noch mit der von SCHAUER überein. Die Tribus Verbeneae und Priveae sensu BRIQUET, die beide durch eine Gattung dominiert werden, werden hier zu einer Gruppe zusammengefaßt. Aus der Tribus Lantaneae sensu BRIQUET werden die Gattungen *Lippia* und *Lantana* als Gruppe ausgegliedert. Die restlichen Taxa dieser Tribus bilden mit der Tribus Citharexyleae sensu BRIQUET eine Gruppe.

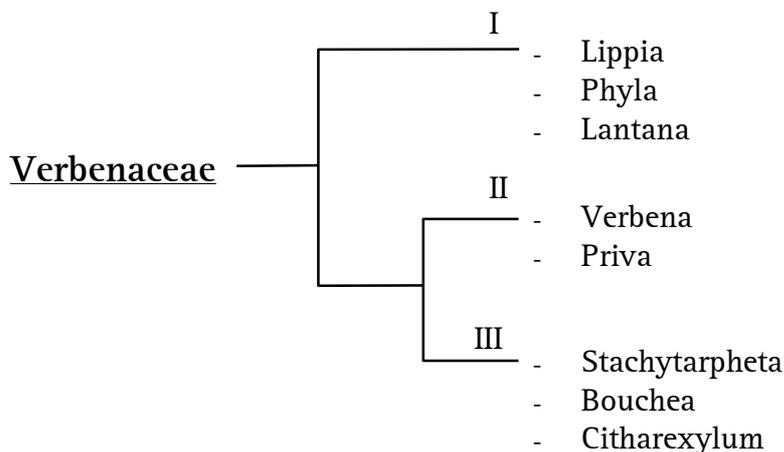


Abb. 2.3-3 : Gliederung der Verbenaceae nach EL-GAZZAR & WATSON (1970, 1974)

Es wurden die heute gültigen Nomenklaturregeln angewandt (SANDERS 1984)

Einen vergleichenden Überblick über die bisherigen Gliederungen der Verbenaceae s. str. gibt Abb. 2.3-4.

SCHAUER
(1847)

Verbeneae
Verbena
(inkl. Junellia,
Glandularia)

Priva
Dipyrena

Lippia
(inkl. Aloysia, Phyla)
Bouchea
(inkl. Chascanum)
Stachytarpheta

Lantanae
Lantana

Duranteae
Citharexylum
Duranta

BRIQUET
(1895-1912)

Verbeneae
Verbena
(inkl. Junellia,
Glandularia)
Urbania
Hierobotana
Tamonea

Priveae
Priva
Dipyrena
Castelia

Lantanae
Lippia
(inkl. Aloysia, Phyla)
Bouchea
(inkl. Chascanum)
Stachytarpheta
Neosparton
Baillonia (Dioatea)
Lamapaya

Lantana

Duranteae
Citharexylum
Duranta
Rhaphithamnus
Coelocarpus

EL-GAZZAR & WATSON
(1970, 1974)

Group II
Verbena

Priva

Group I
Lippia
Group III
Bouchea
Stachytarpheta

Group I
Lantana

Group III
Citharexylum

Abb. 2.3-4 : Vergleich der verschiedenen Gliederungsvorschläge für die Verbenaceae
Es wurden die heute gültigen Nomenklaturregeln angewandt (SANDERS 1984)

2.3.2. Gliederung der Gattung *Verbena* L.

Die Gattung *Verbena* L. , zum ersten Mal von LINNAEUS (1753, 1754) beschrieben, wird von BRIQUET (1895-1912) in zwei Sektionen eingeteilt (Abb. 2.3-5). Die Taxa der Sektion Glandularia besitzen am Konnektiv der oberen Antheren ein drüsiges Anhängsel, das bei den Taxa der Sektion Verbenaca nicht vorhanden ist. Die Sektion Verbenaca wird aufgrund von Infloreszenzmerkmalen und Blattformen in die 8 Serien Leptostachyae, Pachystachyae, Pungentes, Junciformes, Acerosae, Verticilliflorae und Pauciflorae eingeteilt.

Verbena L.

Verbenaca

Pachystachyae
 Leptostachyae
 Pungentes
 Junciformes
 Acerosae
 Verticilliflorae
 Pauciflorae
 Nobiles

Infloreszenzen
Blattform

Konnektiv der
oberen Antheren
ohne Anhängsel

Glandularia

Konnektiv der
oberen Antheren
mit drüsigem
Anhängsel

Abb. 2.3-5 : Gliederung der Gattung *Verbena* L. sensu BRIQUET (1895-1912)

GMELIN beschrieb 1796 zum ersten Mal die Gattung *Glandularia*. Seither wurde sie von einigen Autoren als Sektion (BENTHAM ET HOOKER 1876, SCHAUER 1847, BRIQUET 1895) und von anderen als Subgenus (LEWIS ET OLIVER 1961) der Gattung *Verbena* L. geführt. TRONCOSO (1964) und UMBER (1979) schlugen vor, die Sektion *Glandularia* sensu BRIQUET und die Serie *Nobiles* der Sektion *Verbenaca* sensu BRIQUET als eigene Gattung *Glandularia* GMEL. abzutrennen (Abb. 2.3-6).

Die Gattung *Junellia* wurde zum ersten Mal von MOLDENKE 1940 beschrieben und wurde von anderen Autoren auch als Sektion der Gattung *Verbena* L. (TRONCOSO 1974) geführt. Durch BOTTA (1989) wurden die Serien *Pungentes*, *Pauciflorae*, *Junciformes*, *Acerosae* und *Verticilliflorae* der Sektion *Verbenaca* sensu BRIQUET zur Gattung *Junellia* MOLD. erhoben. Sie unterteilte die Gattung in die zwei Subgenera *Junellia* BOTTA und *Thryothamnus* (PHILIPPI) BOTTA.

Die Gattung *Verbena* s. str. umfaßt dann nur noch die Serien *Leptostachyae* und *Pachystachyae* der Sektion *Verbenaca* sensu BRIQUET.

Verbena L.

Verbenaca

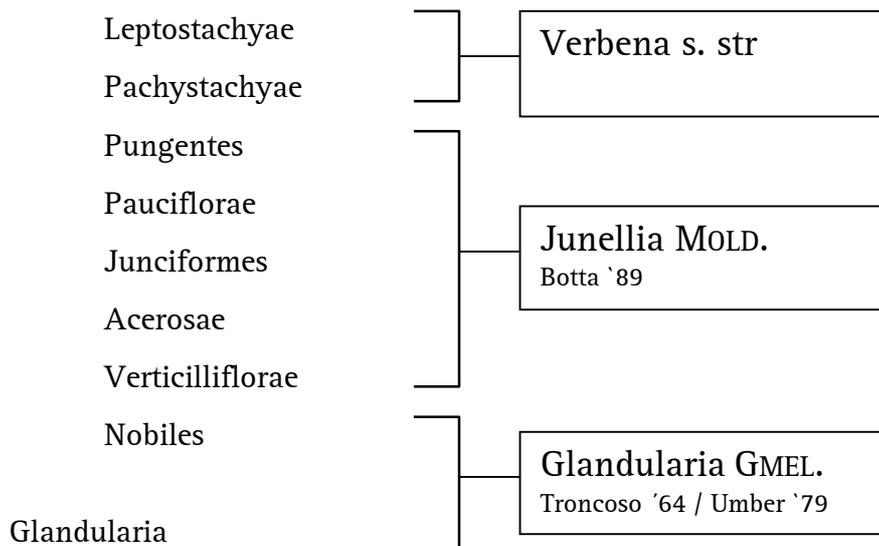


Abb. 2.3-6 : Neuere Gliederung der Gattung *Verbena* L. sensu BRIQUET

2.4. Botanische Beschreibungen der wichtigsten Gattungen der Verbenaceae

Die folgenden Angaben wurden von BRIQUET (1895) und MABBERLEY (1997) übernommen und durch eigene Beobachtungen ergänzt. Die Zeichnungen wurden von Photographien abgepaust, die im Botanischen Garten in Freiburg aufgenommen wurden.

2.4.1. Aloysia PALAU.

Die Gattung umfaßt 37 Arten, die im tropischen und subtropischen Amerika beheimatet sind. Die Sträucher besitzen polytele Synfloreszenzen mit Kurzparakladien 1. Ordnung und meistens auch Trunkation 2. Ordnung. Die Blüte besitzt vier fertile Antheren und keine Staminodien. Die Narbe ist kopfig, wobei das Narbengewebe seitlich plaziert ist (Abb. 3.2-21). Der Fruchtknoten wird aus einem Fruchtblatt gebildet, ist zweifächrig und enthält je einen Samen pro Fach. Die Frucht ist ein Schizokarp und zerfällt in zwei trockene Teilfrüchte.



Abb. 2.4-1 : *Aloysia chamaedryfolia* CHAM.

2.4.2. Bouchea CHAM.

Die Gattung umfaßt 9 Arten, die im tropischen und subtropischen Amerika, sowie den westindischen Inseln beheimatet sind. Die Sträucher oder Kräuter besitzen polytele Synfloreszenzen mit Parakladien 1. Ordnung. Die Blüte besitzt vier fertile Antheren und ein Staminodium. Ein Griffelast ist zu einem spornartigem oder höckerartigem, sterilen Fortsatz reduziert, während der andere Griffelast verlängert ist und das Narbengewebe trägt (Abb. 3.2-21). Der Fruchtknoten wird aus einem Fruchtblatt gebildet, ist zweifächrig und enthält je einen Samen pro Fach. Die Frucht ist ein Schizokarp und zerfällt in zwei trockene Teilfrüchte



Abb. 2.4-2 : *Bouchea fluminensis* (VELL.) MOLD.

2.4.3. Chascanum E. MEYER

Die Gattung umfaßt 30 Arten, die von Afrika, über Madagaskar bis nach Westindien verbreitet sind. Die Sträucher besitzen polytele Synfloreszenzen mit Parakladien 1. Ordnung. Die Blüte besitzt vier fertile Antheren und ein Staminodium. Ein Griffelast ist zu einem

spornartigen oder höckerartigen, sterilen Fortsatz reduziert, während der andere Griffelast verlängert ist und das Narbengewebe trägt (Abb. 3.2-21). Der Fruchtknoten wird aus einem Fruchtblatt gebildet, ist zweifächrig und enthält je einen Samen pro Fach. Die Frucht ist ein Schizokarp und zerfällt in zwei trockene Teilfrüchte

2.4.4. Citharexylum

Die Gattung umfaßt ungefähr 130 Arten, die im tropischen und subtropischen Amerika beheimatet sind. Die Sträucher oder Bäume besitzen polytele Synfloreszenzen mit Kurzparakladien 1. Ordnung. Die Blüte besitzt vier fertile Antheren und ein Staminodium. Die Narbe ist kopfig mit terminal angeordnetem Narbengewebe (Abb. 3.2-21). Der Fruchtknoten wird aus zwei Fruchtblättern gebildet, ist vierfächrig und enthält je einen Samen pro Fach. Die Gattung bildet Steinfrüchte, die zwei Steine enthalten. Der Fruchtkelch ist weniger als halb so lang wie die Frucht.

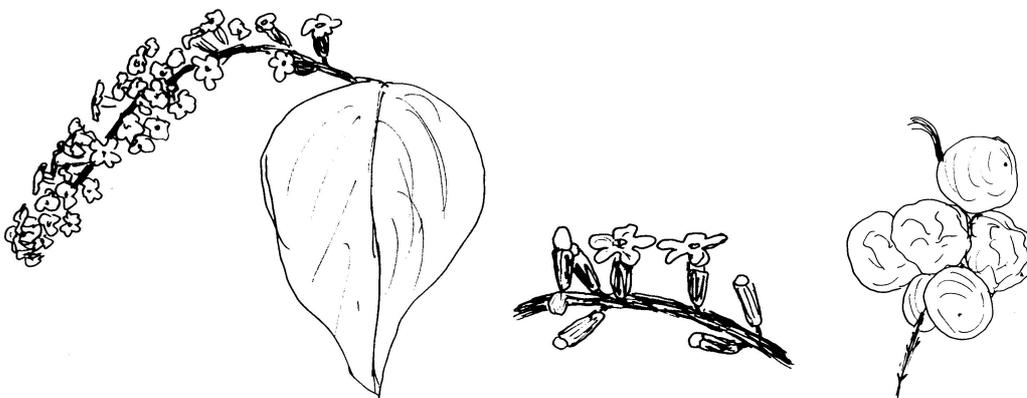


Abb. 2.4-3 : *Citharexylum caudatum* L.

2.4.5. Duranta

Die Gattung umfaßt ungefähr 35 Arten, die im tropischen und subtropischen Amerika beheimatet sind. Die Sträucher oder Bäume besitzen polytele Synfloreszenzen mit

Kurzparakladien 1. Ordnung. Vorblätter sind vorhanden. Die Blüte besitzt vier fertile Antheren und ein Staminodium. Die Narbe ist kopfig mit terminal angeordnetem Narbengewebe (Abb. 3.2-21). Der Fruchtknoten wird aus vier Fruchtblättern gebildet, ist achtfächrig und enthält je einen Samen pro Fach. Die Gattung bildet Steinfrüchte, die vier zweisamige Steine enthalten.



Abb. 2.4-4 : *Duranta erecta* L.

2.4.6. Glandularia GMEL.

Die Gattung umfaßt ungefähr 50 Arten, die im tropischen und gemäßigten Amerika beheimatet sind. Die Kräuter besitzen polytele Synfloreszenzen mit Parakladien 1. und 2. Ordnung. Die Blüten der Infloreszenzen sind dicht gedrängt. Die langgestielten Infloreszenzen sind kopfig, verlängern sich aber stark während der Fruchtentwicklung. Die Blüte besitzt vier fertile Antheren und keine Staminodien. Die oberen Antheren besitzen ein drüsiges Anhängsel am Konnektiv (Abb. 3.2-17). Ein Griffelast ist kugelig und mit Narbengewebe bedeckt, während der andere Griffelast gut entwickelt, aber steril ist (Abb. 3.2-21). Der Fruchtknoten wird aus zwei Fruchtblättern gebildet, ist vierfächrig und enthält

je einen Samen pro Fach. Die Frucht ist ein Schizokarp und zerfällt in vier trockene Teilfrüchte.



Abb. 2.4-5 : *Glandularia elegans* H.B.K.

2.4.7. Junellia MOLD.

Die Gattung umfaßt 47 Arten, die im gemäßigten Amerika beheimatet sind. Die Sträucher besitzen polytele Synfloreszenzen ohne Parakladien. Die Blüten der Infloreszenzen sind dicht gedrängt. Die Blüte besitzt vier fertile Antheren und keine Staminodien. Ein Griffelast ist kugelig und mit Narbengewebe bedeckt, während der andere Griffelast gut entwickelt, aber steril ist (Abb. 3.2-21). Der Fruchtknoten wird aus zwei Fruchtblättern gebildet, ist vierfächrig und enthält je einen Samen pro Fach. Die Frucht ist ein Schizokarp und zerfällt in vier trockene Teilfrüchte.

2.4.8. Lantana L.

Die Gattung umfaßt 150 Arten, die im tropischen und subtropischen Amerika und Afrika beheimatet sind. Die Sträucher, seltener Kräuter, besitzen polytele Synfloreszenzen mit Kurzparakladien 1. Ordnung und Trunkation 2. Ordnung. Die langgestielten Infloreszenzen

sind kopfig. Die Blüte besitzt vier fertile Antheren und keine Staminodien. Die 2 Griffeläste tragen Narbengewebe und sind so gespreizt, daß ein Griffelast seitlich herabhängt, wodurch die Narbe schief erscheint (Abb. 3.2-21). Der Fruchtknoten wird aus einem Fruchtblatt gebildet, ist zweifächrig und enthält je einen Samen pro Fach. Die Früchte sind Steinfrüchte, die zwei Steine enthalten.



Abb. 2.4-6 : *Lantana velutina* MART. & GAL.

2.4.9. Lippia L.

Die Gattung umfaßt etwa 200 Arten, die im tropischen und subtropischen Afrika und Amerika, aber auch in Australien beheimatet sind. Die Sträucher, seltener Kräuter, besitzen polytele Synfloreszenzen mit Kurzparakladien 1. Ordnung, seltener auch 2. Ordnung, und Trunkation 2. Ordnung. Die langgestielten Infloreszenzen sind kopfig. Die Blüte besitzt vier fertile Antheren und keine Staminodien. Die 2 Griffeläste tragen Narbengewebe und sind so gespreizt, daß ein Griffelast seitlich herabhängt, wodurch die Narbe schief erscheint (Abb. 3.2-21). Der Fruchtknoten wird aus einem Fruchtblatt gebildet, ist zweifächrig und enthält je einen Samen pro Fach. Die Frucht ist ein Schizokarp und zerfällt in zwei trockene Teilfrüchte.



Abb. 2.4-7 : *Lippia alba* (MILL.) N. E. BR und *Lippia dulcis* KRÄMER

2.4.10. Phyla LOUR.

Die Gattung umfaßt ungefähr 11 Arten, die im subtropischen und gemäßigten Amerika beheimatet sind. *Phyla nodiflora* ist jedoch kosmopolitisch. Die niederliegenden, kriechenden Kräuter mit T-förmigen Haaren besitzen polytele Synfloreszenzen mit Kurzparakladien 1. Ordnung und Trunkation 2. Ordnung. Die langgestielten Infloreszenzen sind kopfig. Die Blüte besitzt vier fertile Antheren und keine Staminodien. Die 2 Griffeläste tragen Narbengewebe und sind so gespreizt, daß ein Griffelast seitlich herabhängt, wodurch die Narbe schief erscheint (Abb. 3.2-21). Der Fruchtknoten wird aus einem Fruchtblatt gebildet, ist zweifächrig und enthält je einen Samen pro Fach. Die Frucht ist ein Schizokarp und zerfällt in zwei trockene Teilfrüchte.

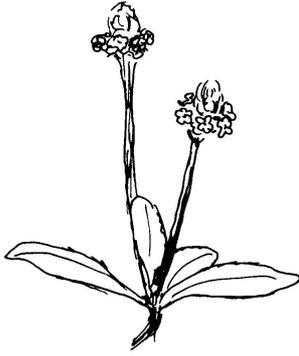


Abb. 2.4-8 : *Phyla nodiflora* (L.) GREENE

2.4.11. Priva ADANS.

Die Gattung umfaßt 20 Arten, die im tropischen und subtropischen Amerika und Afrika, aber auch in Ostindien beheimatet sind. Die Kräuter besitzen polytele Synfloreszenzen mit Parakladien 1. Ordnung. Die Infloreszenzen sind lang und schmal. Die Blüte besitzt vier fertile Antheren und ein Staminodium. Das Konnektiv überragt die Theken (Abb. 3.2-17). Ein Griffelast ist zu einem spornartigen oder höckerartigen, sterilen Fortsatz reduziert, während der andere Griffelast verlängert ist und das Narbengewebe trägt (Abb. 3.2-21). Der Fruchtknoten wird aus zwei Fruchtblättern gebildet, ist vierfächrig und enthält je einen Samen pro Fach. Die Frucht ist ein Schizokarp und zerfällt in zwei trockene, zweisamige Teilfrüchte.



Abb. 2.4-9 : *Priva aspera* H.B.K.

2.4.12. Rhaphithamnus MIERS.

Die Gattung umfaßt 2 Arten, die in Chile und Argentinien beheimatet sind. Die Sträucher oder Bäume besitzen polytele Synfloreszenzen ohne Parakladien. Vorblätter sind vorhanden. Die Blüte besitzt vier fertile Antheren und ein Staminodium. Die Narbe ist kopfig mit terminal angeordnetem Narbengewebe (Abb. 3.2-21). Der Fruchtknoten wird aus zwei Fruchtblättern gebildet, ist vierfächrig und enthält je einen Samen pro Fach. Die Gattung bildet Steinfrüchte, die zwei, zweisamige Steine enthalten.



Abb. 2.4-10 : *Rhaphithamnus spinosus* (JUSS.) MOLDENKE

2.4.13. Stachytarpheta VAHL.

Die Gattung umfaßt 65 Arten, die überwiegend im tropischen und subtropischen Amerika beheimatet sind. Die Kräuter oder Sträucher besitzen polytele Synfloreszenzen mit Parakladien 1. und 2. Ordnung. Die langen und schmalen Infloreszenzen sind kurzgestielt. Die Blüte besitzt nur zwei fertile Antheren; die oberen zwei Staubblätter sind zu Staminodien reduziert. Die Antheren selbst sind besonders gestaltet, da die Theken um 180° divergieren und um 90° gedreht sind, so daß sie in einer Linie übereinander stehen (Abb. 3.2-17). Der Pollen ist 3-colpat, und zeichnet sich durch eine verrucate Skulptur aus. Die Narbe ist kopfig mit terminal angeordnetem Narbengewebe (Abb. 3.2-21). Der Fruchtknoten wird aus einem Fruchtblatt gebildet, ist zweifächrig und enthält je einen Samen pro Fach. Die Frucht zerfällt in zwei trockene, einsamige Steine.



Abb. 2.4-11 : *Stachytarpheta indica* (L.) VAHL

2.4.14. Verbena L.

Die Gattung umfaßt 200 Arten, die im tropischen und gemäßigten Amerika beheimatet sind. Nur *Verbena officinalis* L. kommt in Europa vor. Die Kräuter besitzen polytele Synfloreszenzen mit Kurzparakladien 1. und 2. Ordnung. Die Blüten der Infloreszenzen sind dicht gedrängt. Die Serie Leptostachyae besitzt lange schmale, sich bei der Fruchtentwicklung stark verlängernde Infloreszenzen, während die Serie Pachystachyae

kolbenförmige Infloreszenzen bildet. Die Blüte besitzt vier fertile Antheren und keine Staminodien. Ein Griffelast ist kugelig und mit Narbengewebe bedeckt, während der andere Griffelast gut entwickelt, aber steril ist (Abb. 3.2-21). Der Fruchtknoten wird aus zwei Fruchtblättern gebildet, ist vierfächrig und enthält je einen Samen pro Fach. Die Frucht ist ein Schizokarp und zerfällt in vier trockene Teilfrüchte.



Abb. 2.4-12 : *Verbena hastata* L. (Serie Leptostachyae) und *Verbena hispida* RUIZ. & PAV.
(Serie Pachystachyae)

2.5. Iridoide

2.5.1. Strukturen und Eigenschaften

Iridoide sind Produkte des Sekundärstoffwechsels und gehören zu der Gruppe der Monoterpene. Sie leiten sich formal vom Dialdehyd Iridodial ab. Erstmalig wurden Iridodial und das Iridoid Iridomyrmecin (Abb. 2.5-1) aus dem Abwehrsekret der australischen Armeisenart *Iridomyrmex detectus* isoliert, die dadurch namensgebend für diese Stoffgruppe wurde.

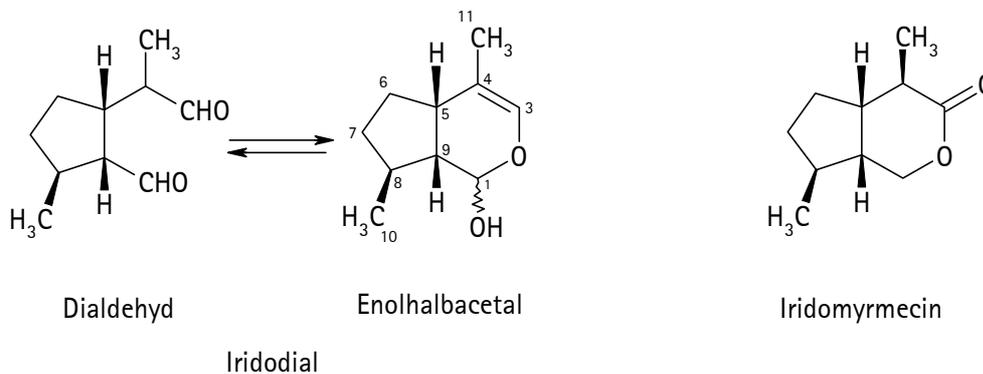


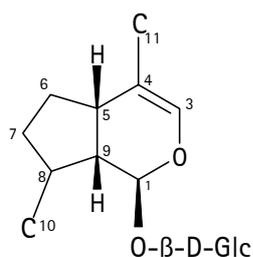
Abb. 2.5-1 : Iridodial und Iridomyrmecin

Ursprünglich wurde diese Stoffgruppe als Pseudoindikane (nach MOLISCH 1899) bezeichnet. Durch Hydrolyse, besonders unter Säureeinwirkung, oder durch Enzyme kondensieren die Verbindungen zu braunschwarzen Massen oder bilden farbige Verbindungen (HEGNAUER 1973). BRIGGS et al. schlugen 1963 die Bezeichnung iridoide Stoffe vor, um die chemische Verwandtschaft zum Iridodial zum Ausdruck zu bringen. Einen Hinweis auf das mögliche Vorkommen von Pseudoindikanen bzw. Iridoiden lieferte damals wie heute die Schwarzfärbung von Herbarbelegen.

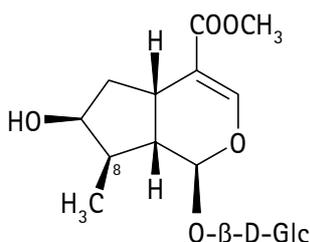
Iridoide leiten sich vom Enolhalbacetal des Iridodials (Abb. 2.5-1) ab. Dadurch daß die acetalische Hydroxygruppe glykosyliert, in den meisten Fällen glucosyliert, oder verestert vorliegt, ist die Rückreaktion zum Dialdehyd unterbunden. Die glykosidische Bindung läßt

sich aber durch Einwirkung von Säure oder durch Glucosidasen spalten. Der entstehende Dialdehyd reagiert dann weiter zu meist braungefärbten polymeren Produkten, die auch beim Trocknen der Pflanzen und nach Verletzung durch herbivore Tiere entstehen.

Nach der Anzahl der C-Atome des Grundgerüsts (Abb. 2.5-2) können Iridoide in C₁₀-Iridoide, C₉-Iridoide (Verlust von C-11 oder C-10) und C₈-Iridoide (Verlust von C-11 und C-10) eingeteilt werden. Ein weiteres Unterteilungsmerkmal ist die Konfiguration am C-8. Man unterscheidet die Normalreihe der 8-β-C-Iridoide von der 8-*epi*-Reihe der 8-α-C-Iridoide. Dabei kann C-10 in beiden Fällen in verschiedenen Oxidationsstufen vorliegen, von der Methylgruppe über die Hydroxymethylgruppe und Formylgruppe bis zur Carboxylgruppe. Dagegen liegt das C-11 in den meisten Fällen als Carboxyl- oder Methoxycarbonylgruppe vor. Weitere Variationsmöglichkeiten des Grundgerüsts betreffen den Cyclopentanring, der an den Positionen 5, 6, 7 und 8 hydroxyliert sein kann. Darüber hinaus können Doppelbindungen, vorwiegend zwischen C-7 und C-8, eingeführt werden, die teilweise zu Epoxidringen oxidiert werden. In der Regel ist an C-1 eine Glucose gebunden. Es können aber weitere Zucker wie Glucose, Rhamnose oder Apiose über Hydroxylgruppen mit Grundgerüst verknüpft sein. Des weiteren können Hydroxylgruppen des Grundgerüsts oder der Zuckerkomponenten mit Benzoesäure- oder Zimtsäure-Derivaten verestert sein.



Iridoid - Grundgerüst



Loganin

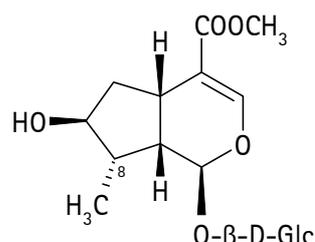
8-*epi*-Loganin

Abb. 2.5-2 : Iridoid-Grundgerüst; Vertreter der Normalreihe (8-β-C-Iridoide) und der *epi*-Reihe (8-α-C-Iridoide)

Secoiridoide (Abb. 2.5-6) leiten sich von den Iridoiden im engeren Sinne ab. Ebenfalls ausgehend vom Loganin (Abb. 2.5-1) kommt es hier zu einer Öffnung des Cyclopentanringes zwischen C-7 und C-8. Durch Sekundärreaktionen, wie den Ringschluß zwischen C-7 und C-11, entstehen bicyclische Secoiridoide (z.B. Gentiopikrosid aus *Gentiana lutea* L.).

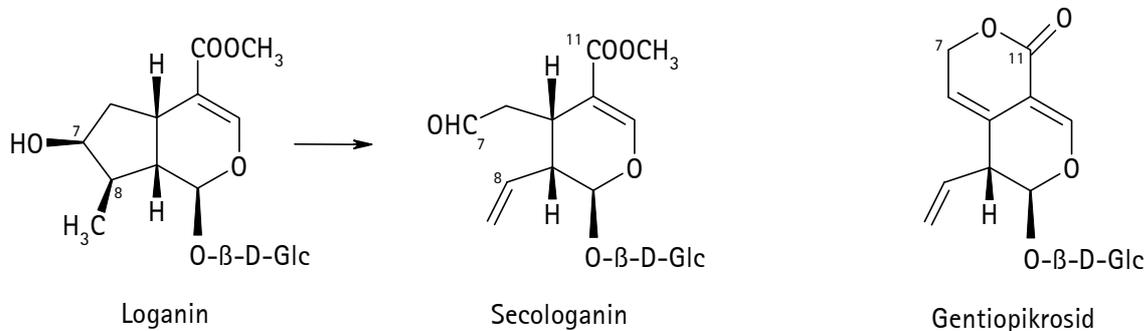


Abb. 2.5-3 : Secoiridoide

Iridoide dienen Pflanzen als Fraßschutz gegenüber herbivoren Tieren, da sie sowohl bitter schmecken, als auch giftig für Pflanzenfresser sein können. Iridoide sind auch wichtige Signalstoffe für verschiedene Insekten species (HEGNAUER 1978).

Etwa 800 verschiedene Iridoide einschließlich der Secoiridoide wurden in 3 ausführlichen Review-Artikeln beschrieben (EL-NAGGAR 1980, BOROS 1990 + 1991).

2.5.2. Biosynthese der Iridoide

Bis vor einigen Jahren galt der Acetat-Mevalonat-Weg als der einzige Biosyntheseweg für das Hemiterpen Isopentylidiphosphat IPDP, aus dem höhere Terpene gebildet werden. ROHMER et al. entdeckten 1993 in Bakterien den Glycerinaldehydphosphat-Pyruvat-Weg als alternativen Biosyntheseweg, der auch als 1-Deoxy-xylose-5-phosphat-Weg (DOX-P-Weg) bezeichnet wird. Dieser alternative Weg konnte auch in Grünalgen und in höheren Pflanzen nachgewiesen werden (LICHTENTHALER 1997). Die bisherigen Untersuchungen sprechen dafür, daß in höheren Pflanzen IPDP als Vorstufe für Monoterpene, Diterpene, Tetraterpene und Isopren, deren Biosynthese in den Plastiden erfolgt, auf dem DOX-P-Weg gebildet wird.

Dagegen stammt in höheren Pflanzen, Tieren und Pilzen IPDP als Vorstufe für Sesquiterpene, Triterpene, Steroide und Polyterpene, deren Biosynthese im Cytosol erfolgt, aus dem Acetat-Mevalonat-Weg.

Der DOX-P-Weg (Abb. 2.5-4) ist noch nicht in allen Einzelheiten geklärt. Nachgewiesen werden konnte die Bildung von 1-Deoxy-D-xylose-5-phosphat aus Pyruvat und D-Glycerinaldehyd-3-phosphat. Aus 1-Deoxy-D-xylose-5-phosphat entsteht nach intramolekularer Umlagerung und anschließender Reduktion (2S)-2-C-Methyl-D-erythritol-4-phosphat, aus dem nach weiterer Reduktion und Wasserabspaltung IPDP hervorgeht (LICHTENTHALER 1999).

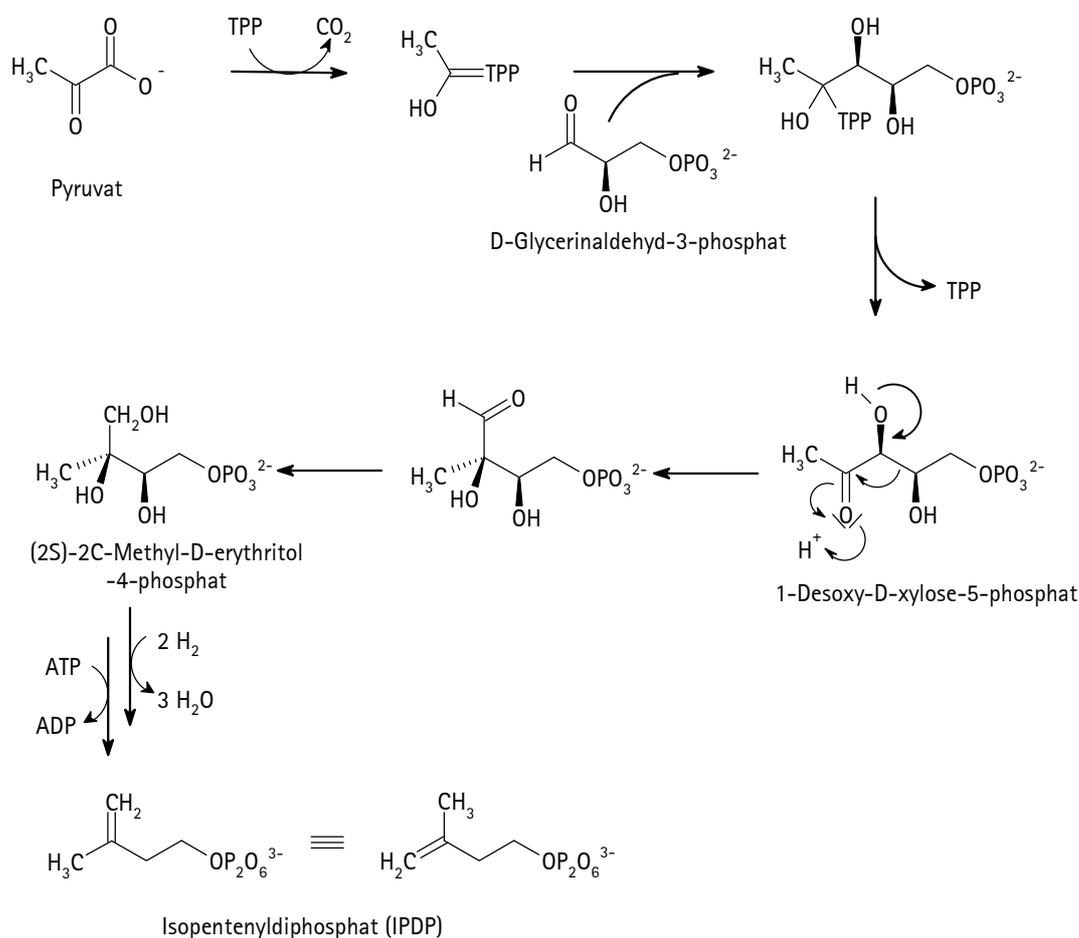


Abb. 2.5-4 : Biosynthese des IPDP auf dem DOX-P-Weg

TPP = Thiamindiphosphat

Für die Biosynthese von Secologanin in Zellkulturen von *Catharanthus roseus* (CONTIN 1998) und von Loganin in Zellkulturen von *Rauwolfia serpentina* (EICHINGER 1999) konnte der

bevorzugte Einbau von 1-Deoxy-D-xylose-5-phosphat nachgewiesen werden. Es wurde aber auch ein geringer Einbau von Mevalonat gefunden. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen von JENSEN et al. (1989a) und von DAMTOFT et al. (1992a) zur Iridoidbiosynthese in *Verbena officinalis* und *Hebenstretia dentata*. Hier konnte auch nur ein geringer Einbau von [2-¹⁴C]-Mevalonat festgestellt werden. Unter welchen Bedingungen IPDP für die Iridoidbiosynthese auf dem einen oder dem anderen Biosyntheseweg gebildet wird, ist derzeit noch nicht geklärt. Die bisherigen Versuche weisen aber darauf hin, daß der Acetat-Mevalonat-Weg von geringerer Bedeutung ist.

Die eigentliche Iridoidbiosynthese beginnt mit der Reaktion der Hemiterpene Isopentenylidiphosphat und Dimethylallyldiphosphat zu Geranyldiphosphat, aus dem Geraniol entsteht (Abb. 2.5-5). Die Oxidation von Geraniol führt über 8-Hydroxygeraniol zu 8-Oxogeraniol. Bei der anschließenden reduktiven Cyclisierung trennen sich die Wege der Iridoidbiosynthese in die 8- β -C-Reihe mit Iridodial und in die 8- α -C-Reihe mit 8-*epi*-Iridodial, aus denen durch weitere Oxidation Iridotrial und 8-*epi*-Iridotrial entstehen (INOUE 1986; JENSEN 1991).

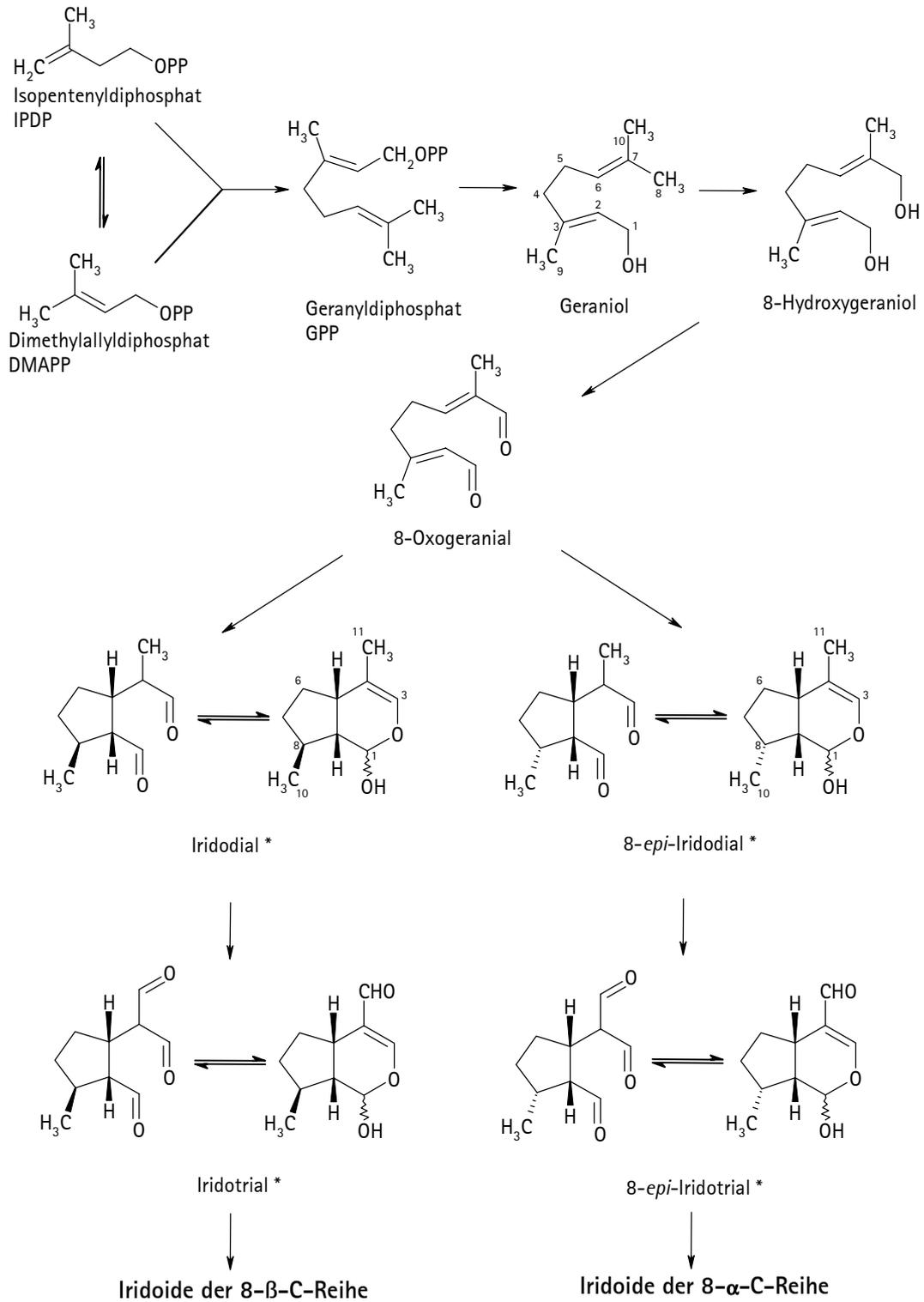


Abb. 2.5-5 : Biosynthese von Iridotrial und 8-*epi*-Iridotrial

*) Gemisch der epimeren Halbacetale

Aus Iridotrial entsteht durch Oxidation und Glucosidierung Deoxyloganinsäure, aus der durch Methylierung und Hydroxylierung Loganin gebildet wird (Abb. 2.5-6). Aus diesen Verbindungen entstehen dann die übrigen Iridoide der 8- β -C-Reihe. Des Weiteren ergibt sich durch die Bildung von Secologanin aus Loganin der Übergang zu der Gruppe der Secoiridoide.

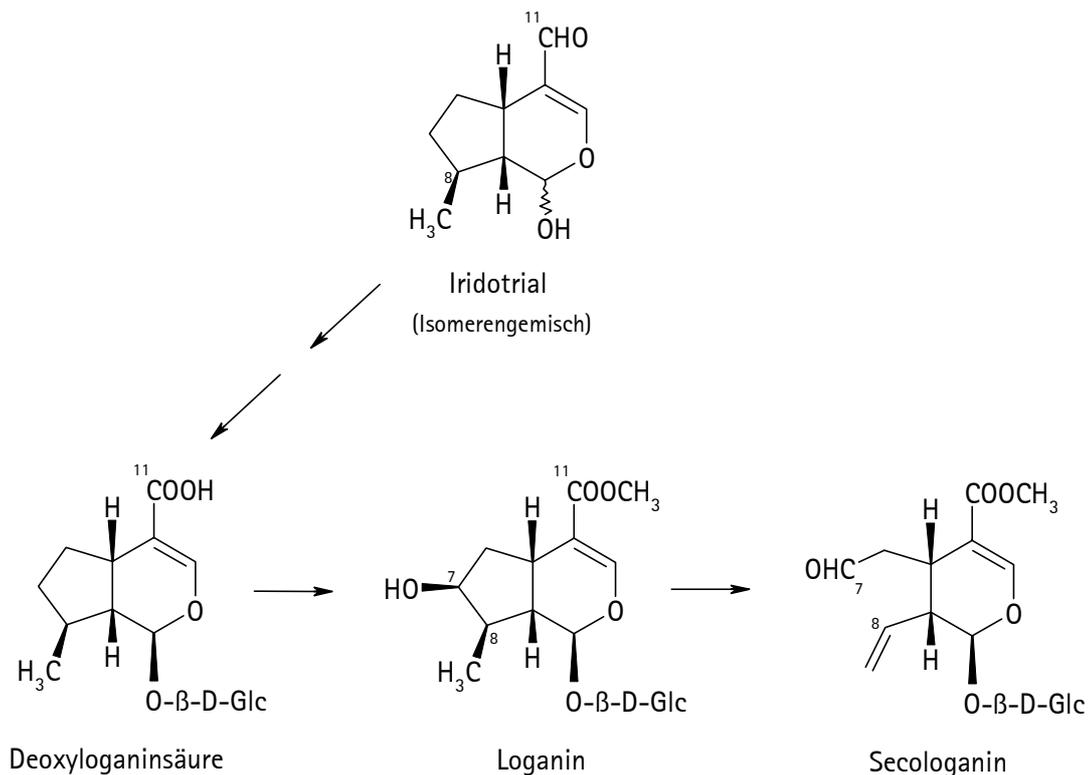


Abb. 2.5-6 : Biosynthese der 8- β -C-Iridoide und der Secoiridoide

Für die 8- α -C-Iridoide (Abb. 2.5-7) wurde in *Plantago major*, *Scrophularia racemosa*, *Antirrhinum majus*, *Buddleja davidii* (JENSEN 1991) und in *Hebenstretia dentata* (DAMTOFT 1992a) die Bildung von 8-*epi*-Deoxyloganinsäure aus 8-*epi*-Iridotrial nachgewiesen. Durch 8-Hydroxylierung wird Mussaenosidsäure gebildet, aus der zuerst durch Abspaltung von Wasser 10-Deoxygeniposidsäure (BREINHOLT 1992; DAMTOFT 1993a) und dann durch 10-Hydroxylierung Geniposidsäure (DAMTOFT 1993b) entsteht.

Im nächsten Schritt der Iridoidbiosynthese wird die Carboxylgruppe an C-11 entweder durch Decarboxylierung entfernt, wodurch C₉-Iridoide entstehen, oder durch Überführung in den Methylester konserviert. So bildet sich aus Mussaenosidsäure durch Methylierung

Mussenosid (DAMTOFT 1992a), während 10-Deoxygeniposidsäure und Geniposidsäure zu 6,10-Dideoxyaucubin und 6-Deoxyaucubin decarboxylieren. Die Bildung des C₉-Iridoids Harpagid aus 8-*epi*-Loganinsäure, die vermutlich über die Mussaenosidsäure verläuft (DAMTOFT 1993b), wurde von DAMTOFT (1994a) nachgewiesen

Im weiteren Fortgang der Biosynthese werden Hydroxylgruppen eingeführt und Doppelbindungen zu Epoxygruppen oxidiert. So leiten sich aus Mussaenosid durch 5-Hydroxylierung Ipolamiid und durch anschließende 7-Hydroxylierung Lamiid ab (DAMTOFT 1992a). Auf der anderen Seite wird aus Mussaenosid durch 7-Hydroxylierung Caryoptosid und durch anschließende 6-Hydroxylierung Lamalbid gebildet (DAMTOFT 1992b). In *Antirrhinum majus* (DAMTOFT 1993a; DAMTOFT 1995) wird aus dem durch Decarboxylierung aus 10-Deoxygeniposidsäure entstandenen 6,10-Dideoxyaucubin durch 7-Hydroxylierung 10-Deoxyaucubin gebildet, das durch die Einführung der 7,8-Epoxygruppe in 10-Deoxycatalpol übergeht. Durch anschließende 5-Hydroxylierung entsteht Antirrhinosid. 10-Hydroxyantirrhinosid wird in *Antirrhinum majus* vermutlich durch Hydroxylierung von Antirrhinosid gebildet, da Catalpol nicht als Vorstufe nachgewiesen werden konnte. Diese späte 10-Hydroxylierung ist wahrscheinlich eine Ausnahme, denn in *Scrophularia umbrosa* und *Scrophularia racemosa* erfolgt die 10-Hydroxylierung schon auf der Stufe der 10-Desoxygeniposidsäure und bleibt im weiteren Verlauf der Biosynthese erhalten (DAMTOFT 1993). Aus dem durch Decarboxylierung aus Geniposidsäure entstandenen 6-Deoxyaucubin wird durch 6-Hydroxylierung Aucubin gebildet (DAMTOFT 1993b; DAMTOFT 1994a). Catalpol wird in *Scutellaria albida* und *Paulownia tomentosa* durch die Einführung der 7,8-Epoxygruppe aus Aucubin gebildet (DAMTOFT 1994b).

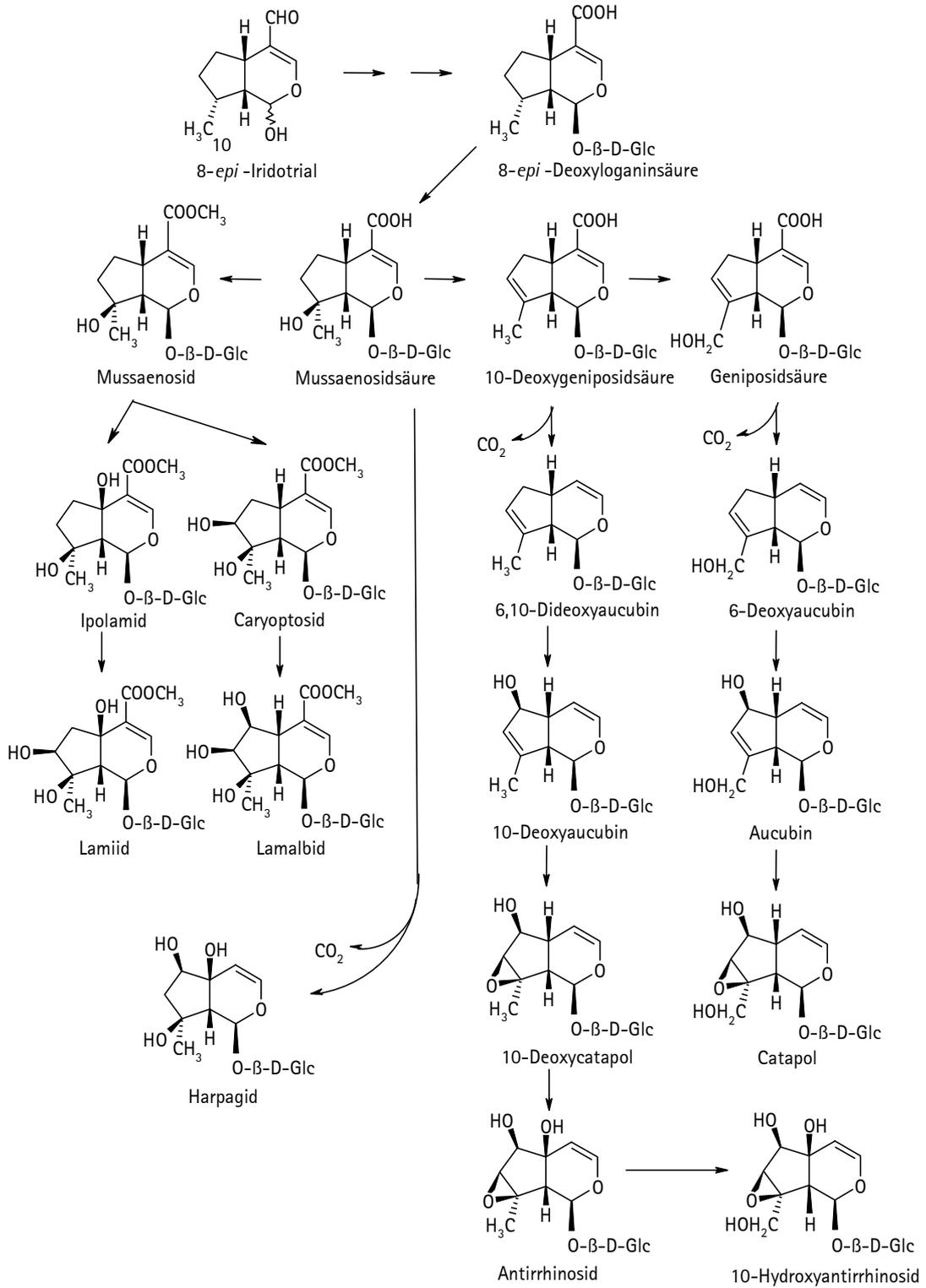


Abb. 2.5-7 : Biosynthese der 8- α -C-Iridoide

*) Gemisch der epimeren Halbacetale

2.5.3. Vorkommen und taxonomische Bedeutung

Zur Klärung taxonomischer Fragestellungen können auch chemische Daten ausgewertet werden. Dabei haben Verbindungen des pflanzlichen Sekundärstoffwechsels für die Systematik an Bedeutung gewonnen. DAHLGREN (1981) benutzte erstmals Inhaltsstoffe als systematisches Merkmal zum Aufbau eines zusammenfassenden System der Angiospermen. Es ist jedoch schwierig, ein System allein auf chemischen Merkmalen aufzubauen, da häufig Daten für einzelne Taxa fehlen oder eine große Variabilität innerhalb der Stoffgruppe herrscht (JENSEN 1992). Zudem treten Homoplasien, also parallele Entwicklungen in nicht näher verwandten Arten, für chemische Merkmale häufig auf. Daher ist es sinnvoll, chemische Daten mit morphologischen zu kombinieren.

Schon Anfang der 60er Jahre hat HEGNAUER (1964; 1966) darauf hingewiesen, daß die Akkumulation von Iridoiden mit bestimmten Strukturelementen für taxonomische Untersuchungen auf verschiedenen Hierarchieebenen geeignet ist. Fast alle Arten, in denen man Iridoide nachweisen konnte, gehören in dem System der ANGIOSPERM PHYLOGENY GROUP (1998) zur Unterklasse der Asteridae. Für die Ordnung Lamiales (sensu OLMSTEAD 1993; ANGIOSPERM PHYLOGENY GROUP 1998) stellen Iridoide ein gutes taxonomisches Merkmal dar (DAHLGREN 1981, JACKE 1983, RIMPLER 1986), auch wenn für einige Familien, Unterfamilien, Gattungen und Arten die Fähigkeit zur Iridoidbildung unabhängig voneinander verloren gegangen ist.

Innerhalb der Verbenaceae konnten sowohl Iridoide der 8- α -C-Reihe als auch der 8- β -C-Reihe nachgewiesen werden, genauso wie C₁₀- und C₉-Iridoide. Ist C-11 vorhanden, so liegt es entweder als Carboxyl- oder als Methoxycarbonylgruppe vor. Die Positionen 5, 6, 7 und 8 können unabhängig voneinander hydroxyliert sein. Zwischen C-7 und C-8 kann eine Doppelbindung eingeführt sein, die sehr selten zur Epoxidgruppe oxidiert wird. C-1 ist glucosyliert, während bisher in den Verbenaceae noch keine Iridoide mit weiteren Zuckerresten nachgewiesen werden konnten. Dagegen findet man Iridoide, die mit Benzoessäure- oder Zimtsäure-Derivaten verestert sind.

Eine genaue Auflistung der bisher in den Verbenaceae und in verwandten Familien nachgewiesenen Iridoide einschließlich der eigenen Untersuchungen befindet sich in Kap. 3.1.3.I „Zusammenfassung der chemischen Daten“ (S. 169).

3. Ergebnisse

3.1. Phytochemische Untersuchungen

Ziel der phytochemischen Untersuchungen war es Iridoidglykoside nachzuweisen, da für die kladistischen Analyse neben morphologischen auch chemische Merkmale erhoben werden sollten. Da für einige Arten in der Datenmatrix keine Literatur zur Iridoidglykosidführung vorlag, oder die Iridoidglykoside nur durch Papier- oder Dünnschichtchromatographie nachgewiesen worden waren, wurde eine große Anzahl an Arten mit genaueren Methoden, vor allem GC/MS, untersucht.

Insgesamt wurden 66 Arten untersucht, dabei stammten 40 Arten aus der Familie der Verbenaceae s. str. Zu diesen Arten lag zum größten Teil Literatur zur Iridoidführung vor, jedoch sollten diese Ergebnisse besonders auf das Vorkommen von Iridoidsäuren überprüft werden. Die restlichen Arten waren Vertreter der Acanthaceae, Bignoniaceae, Martyniaceae, Myoporaceae, Orobanchaceae, Pedaliaceae und Scrophulariaceae, da die Außengruppe der kladistischen Analyse vergrößert werden sollte.

Bei den nachgewiesenen Iridoidglykosiden handelte es sich durchweg um Iridoidglucoside, die im folgenden als Iridoide bezeichnet werden. Es wurden auch Iridoide nachgewiesen, die mit Zimtsäure- oder Benzoessäure-Derivaten verestert (Iridoid-Ester), oder die mit einem weiteren Zucker verknüpft waren (Glykosyl-Iridoide). Bei den Glykosyl-Iridoiden war teilweise der Zuckerrest mit Zimtsäure- oder Benzoessäure-Derivaten oder auch mit Essigsäure verestert (Glykosyl-Iridoid-Ester). Ein besonderes Interesse galt den Iridoidsäuren, Iridoiden mit einer Carboxylgruppe an C-11, da diese in früheren Untersuchungen häufig übersehen worden waren.

3.1.1. Methodik

Die phytochemische Untersuchung war darauf angelegt, möglichst viele Iridoide durch GC/MS zu identifizieren. Dies war für den Bereich der Verbenaceae zu weiten Teilen möglich, da die entsprechenden Referenzsubstanzen vorhanden waren. Für die restlichen Familien mußten jedoch einige Iridoide isoliert werden.

3.1.1.A. Nachweis der Iridoide durch GC/MS

Die allgemeine Vorgehensweise ist im Isolierungsschema (Abb. 3.1-1) dargestellt. Die Droge wurde mit unterschiedlichen Ethanol-Konzentrationen extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden gegen Chloroform ausgeschüttelt. Der so erhaltene hydrophile Rohextrakt wurde über RP-18 Material mittels Vakuumflüssigkeitschromatographie mit unterschiedlichen Methanol-Konzentrationen in 5 Fraktionen (I - V) aufgeteilt, die anschließend dünnschichtchromatographisch auf Iridoide untersucht wurden. Die Fraktionen II (10 % MeOH) und III (30 % MeOH) wurden immer mittels GC und GC/MS untersucht, da in diesen beiden Fraktionen Iridoide und Glykosyl-Iridoide zu finden waren. Die Fraktionen IV (50 % MeOH) und V (100 % MeOH) wurden nur bei einem Hinweis durch die dünnschichtchromatographische Untersuchung auf Iridoide - Iridoid-Ester oder Glykosyl-Iridoid-Ester - weiter mit GC und GC/MS untersucht. Teilweise war eine weitere Aufarbeitung der Fraktionen II - V nötig, um die Iridoide für die GC/MS-Analyse anzureichern oder um störende Begleitsubstanzen, wie Flavonoide, zu entfernen. Hierzu wurde überwiegend eine Auftrennung über MCI®-Gel durchgeführt.

Iridoidsäuren können auch in ihrer deprotonierten Form in der Pflanze akkumuliert werden. Jedoch war der direkte Nachweis der Salze der Iridoidsäuren in der Fraktion I (0 % MeOH) aufgrund ihres geringen Anteiles neben den Zuckern und sonstigen hydrophilen Verbindungen nicht möglich. Deshalb wurde die Fraktion I (0 % MeOH) mit Trifluoressigsäure auf pH = 2,8 angesäuert und erneut über RP-18 Material aufgetrennt, um so die protonierten Iridoidsäuren von den restlichen Bestandteilen der Fraktion I

abzutrennen. Bei der Auftrennung in die Fraktionen I-V hatte sich gezeigt, daß Iridoidsäuren sowohl in der 10%-MeOH- als auch in der 30%-MeOH-Fraktion auftraten. Deshalb wurden diese beiden Fraktionen hier generell vereinigt (Fraktion I.2), da nur geringe Ausbeuten erwartet wurden, und sich so auch der analytische Aufwand verringern ließ. Die erhaltenen 4 Fraktionen (I.1 - I.4) wurden dünnschichtchromatographisch untersucht. Ergab sich ein Hinweis auf Iridoidsäuren in Fraktion I.2, wurde diese weiter mit GC und GC/MS untersucht.

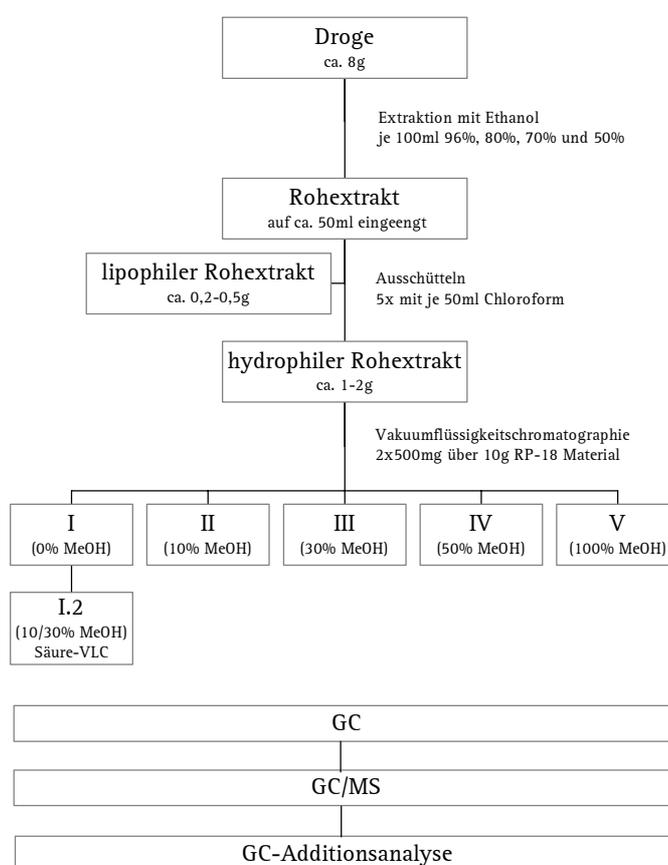


Abb. 3.1-1 : Isolierungsschema : Nachweis der Iridoide durch GC/MS

Waren im Gaschromatogramm deutliche Peaks ab einer Retentionszeit von 10 Minuten mit dem Temperaturprogramm TP I zu sehen, wurde diese Fraktion auch mit GC/MS untersucht. Für jeden Peak des GC-Chromatogrammes wurde die MS-Datenbank nach bekannten Verbindungen durchsucht. Wurde von der MS-Datenbank für einen Peak ein Iridoid vorgeschlagen, so wurde das Massenspektrum dieser Verbindung ausgewertet. Dazu wurde das Massenspektrum abzüglich der Signale des Glucoserestes betrachtet. Die wichtigsten Fragmente beim Zerfall der silylierten Glucose sind in Abb. 3.1-2 dargestellt. Unter den

verbleibenden Fragmenten wurde dann versucht, die Fragmente des Aglykons (Abb. 3.1-3) zu zuordnen. Um eine Aussage über die Anzahl an Hydroxylgruppen machen zu können, wurde nach den charakteristischen Übergängen mit der Masse m/z 90 für die Abspaltung von TMSOH gesucht. Weitere mögliche Fragmente, die beim Zerfall des Aglykons entstehen können, sind in Abb. 3.1-4 dargestellt. Das Vorkommen dieser Fragmente kann entscheidende Hinweise auf die Substitution an den Positionen 4, 5 und 6 liefern. Iridoid-Ester ließen sich durch die sehr großen Signale der Fragmente der Benzoesäure- oder Zimtsäure-Derivate im unteren Massenbereich erkennen. Eine Übersicht dieser Fragmente gibt Tab. 3.1-1.

Fragmente	m/z
Benzoyl-Rest	105
Hydroxybenzoyl-Rest	193
Veratroyl-Rest	165
Vanilloyl-Rest	223
Cinnamoyl-Rest	131
Cumaroyl-Rest	219
Caffeoyl-Rest	307
Feruloyl-Rest	249
p-Methoxycinnamoyl-Rest	161
3,4-Dimethoxycinnamoyl-Rest	191

Tab. 3.1-1 : Übersicht über die Fragmente der Benzoesäure- und Zimtsäure-Derivate

Waren die charakteristischen Fragmente des durch die MS-Datenbank vorgeschlagenen Iridoids ebenfalls im Massenspektrum der Verbindung zu finden, und lag auch die GC-Retentionszeit im gesuchten Bereich, so wurde eine GC-Additionsanalyse durchgeführt, und die Identität der Verbindung belegt.

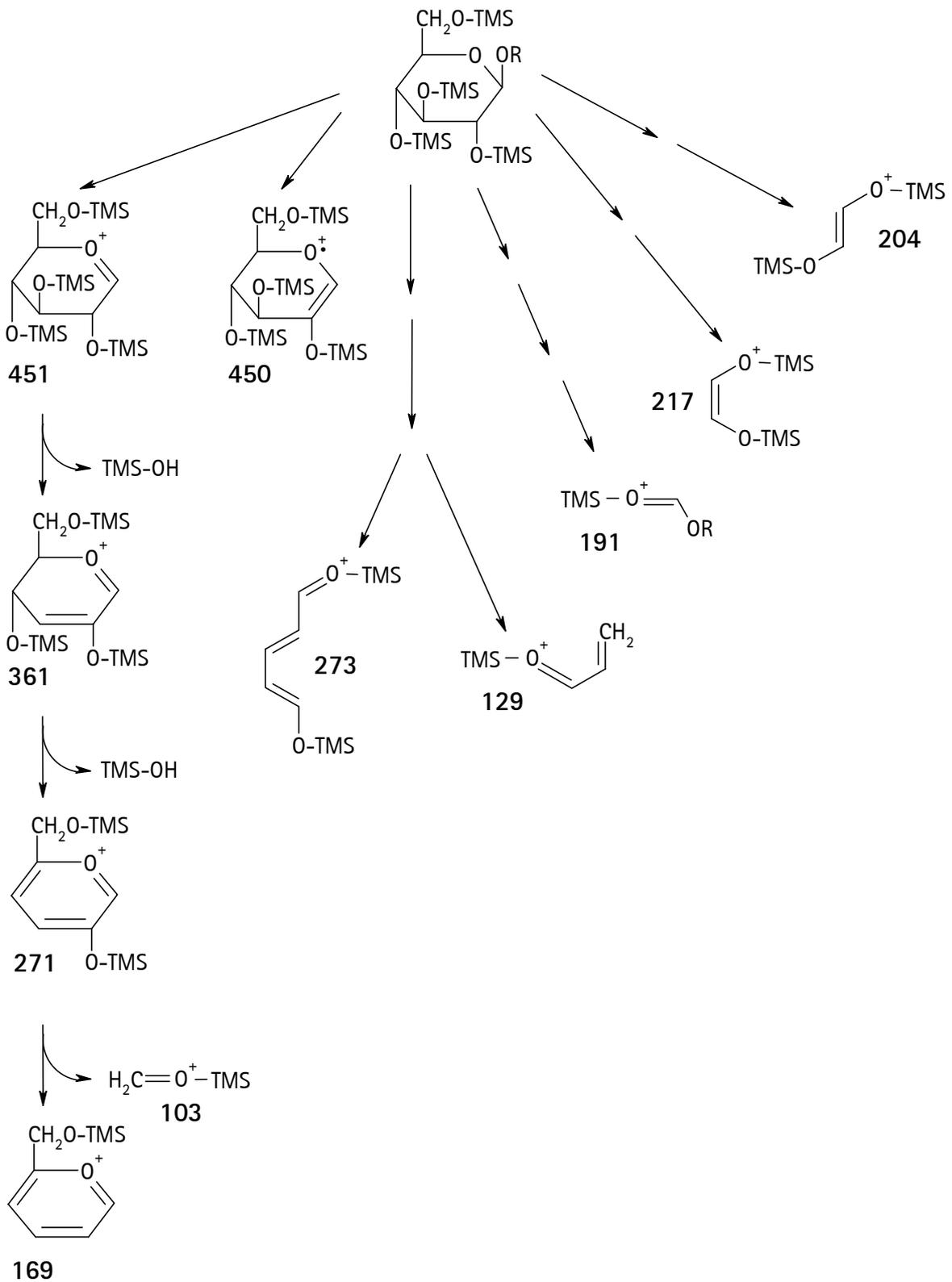


Abb. 3.1-2 : Die wichtigsten MS-Fragmente der silylierten Glucose

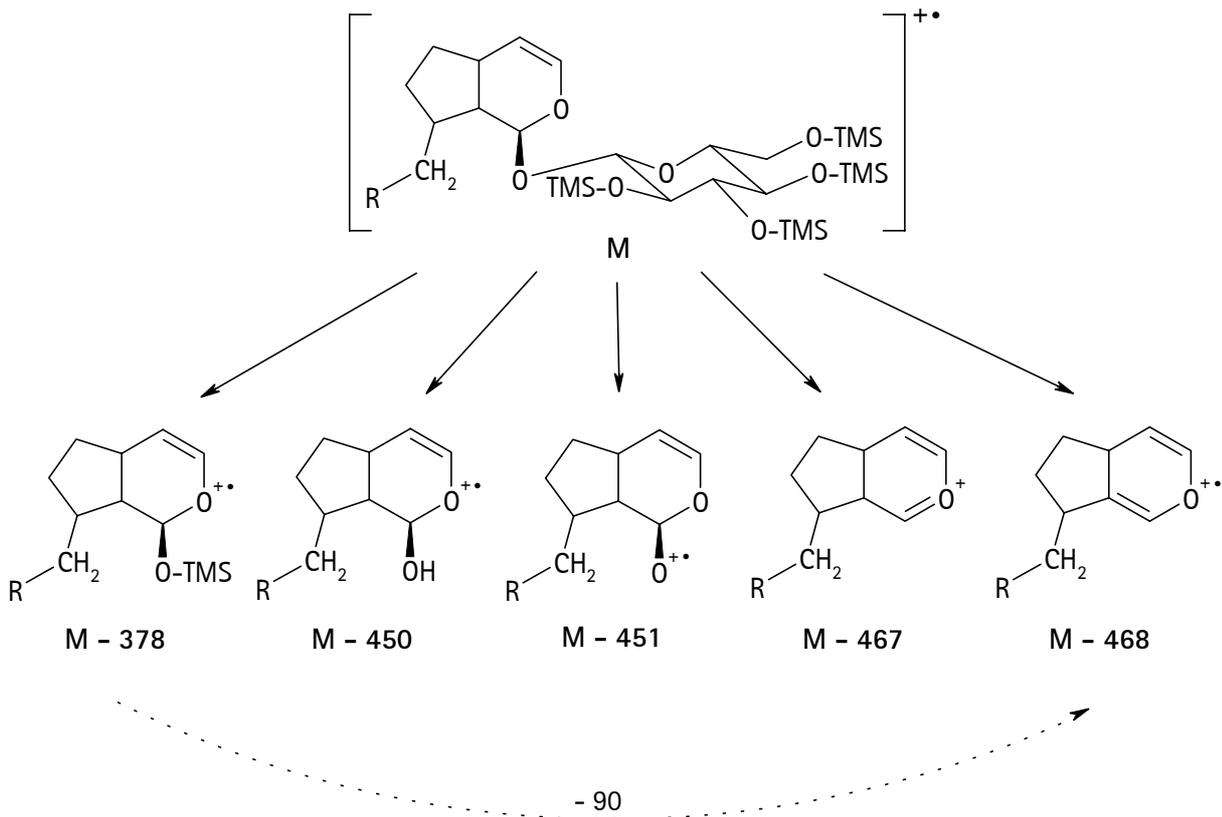


Abb. 3.1-3 : MS-Zerfallsschema von silylierten Iridoiden zum Aglykon

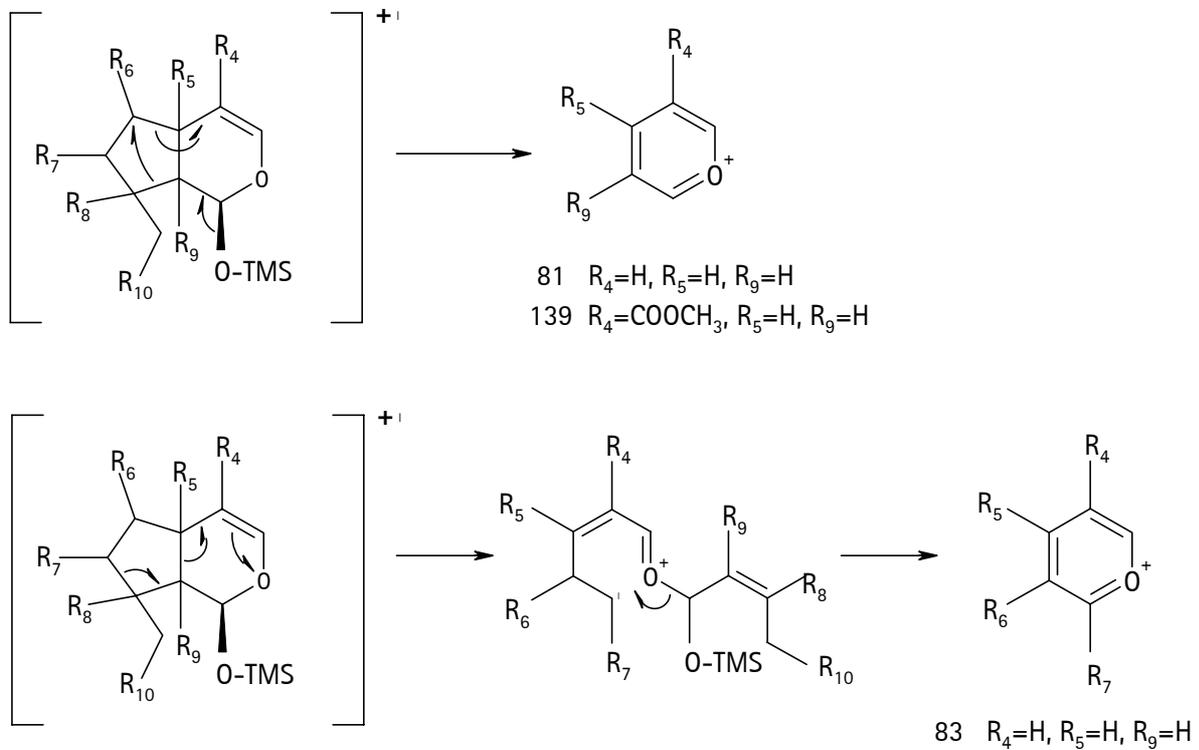


Abb. 3.1-4 : mögliche Fragmente beim Zerfall des Aglykons von silylierten Iridoiden

3.1.1.B. Nachweis der Iridoide durch Isolierung

Ergab sich durch die GC/MS-Untersuchung für einen Peak im GC-Chromatogramm zwar ein Hinweis auf ein Iridoid, konnte aber keine der vorhandenen Referenzsubstanzen zugeordnet werden, so wurde die Verbindung isoliert, wenn sie in genügend großer Menge in der Fraktion vorlag. Eine Übersicht über die Vorgehensweise gibt Abb. 3.1-5.

Die entsprechende Fraktion wurde gemäß den Erfordernissen säulenchromatographisch weiter aufgearbeitet. Bei dem verwendeten MCI[®]-Gel (Elutionsmittel : MeOH/H₂O-Gemische) handelte es sich um ein stark poröses Styrol-Divinylbenzol-Copolymer mit einer sehr großen Oberfläche (500 - 700 m²/g). Besonders die Iridoide aus Fraktion III (30 % MeOH) zeigten im Vergleich zum RP-18-Material ein anderes Trennverhalten. Zudem konnten die in Fraktion III vorhandene Flavonoide abgetrennt werden, da sie erst mit höherer MeOH-Konzentration als die Iridoide eluiert wurden. Die Trennungen über Sephadex[®] LH-20 mit 100 % MeOH dienten dazu, einen großen Teil der Flavonoide von den Iridoid-Estern abzutrennen, die durch ihre geringere Adsorption vor den Flavonoiden eluiert wurden. Für die Kieselgel-Trennungen wurde das Elutionsmittel durch Dünnschichtchromatographie (MP_{DC}1, MP_{DC}2 oder MP_{DC}3) so optimiert, daß der Rf-Wert der zu isolierenden Verbindung im Bereich von 0,3 - 0,6 lag. Der Fleck sollte zudem eine Rf-Wert-Differenz zu den Nachbarflecken von mindestens 0,1 aufweisen.

In den meisten Fällen wurden durch die säulenchromatographischen Trennungen keine Reinsubstanzen erhalten, deshalb wurden die Verbindungen aus den angereicherten Fraktionen durch präparative HPLC über RP18-Material isoliert. Bei einer Fraktionsgröße über 50 mg wurden die Verbindungen durch MPLC, ebenfalls über RP18-Material, gewonnen.

Abschließend wurden von den Reinsubstanzen ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren in CD₃OD aufgenommen und über den Vergleich mit Literaturdaten identifiziert. Teilweise waren die Literaturdaten in anderen Lösungsmittel erstellt worden, deshalb wurden weitere Spektren in den entsprechenden Lösungsmitteln (D₂O, Pyridin-d₅) aufgenommen. Für neue Naturstoffe waren zudem weitere Spektren zur Strukturaufklärung nötig (HMQC, HMBC, NOESY).

Darüber hinaus wurden mit den Reinsubstanzen ESI-MS-Untersuchungen zur Ermittlung der Molekülmasse und der Summenformel durchgeführt. Für 6-O-(2''-O-Acetyl-, 3''-O-cinnamoyl-)- α -L-rhamnopyranosyl-aucubin wurde zusätzlich eine ESI-MS/MS-Analyse durchgeführt.

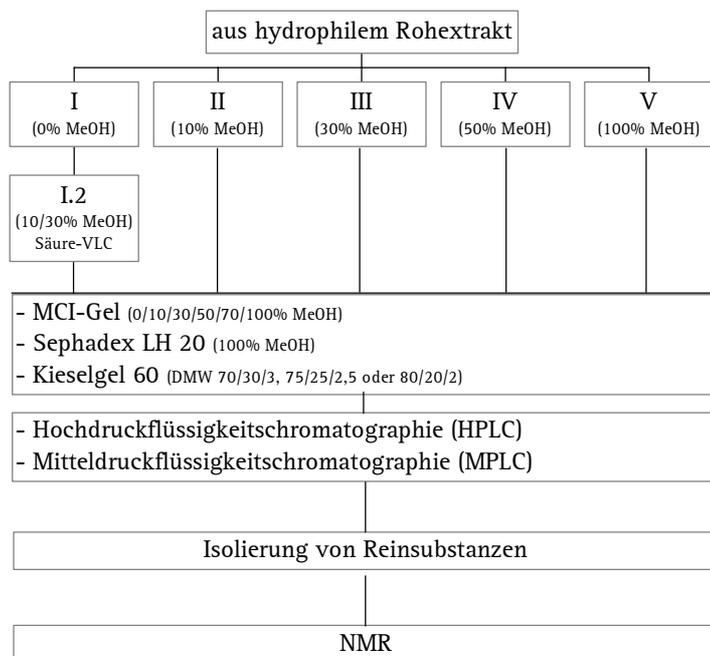


Abb. 3.1-5 : Isolierungsschema : Nachweis der Iridoide durch Isolierung

3.1.2. Strukturaufklärung einzelner Iridoide

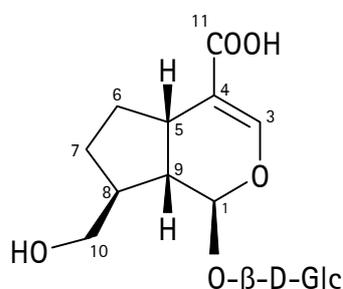
Durch die Angabe der Fraktion (I-V), aus der das Iridoid isoliert wurde, konnte eine erste Abschätzung der Struktur vorgenommen werden. In den Fraktionen II und III waren einfache Iridoideglykoside und mit einer höheren GC-Retentionszeit auch Iridoiddiglykoside zu finden. Zimtsäure- und Benzoessäureester von Iridoideglykosiden und Iridoiddiglykosiden wiesen die Fraktionen IV und V auf. Dagegen enthielt die Fraktion I.2. überwiegend Iridoidsäuren, die in der Pflanze in Form ihrer Salze akkumuliert worden waren.

Aus den Massenspektren konnte entnommen werden, ob eine Substitution mit einem Benzoessäure- oder Zimtsäure-Derivat vorlag. Für einen Cinnamoyl-Rest war ein deutliches Signal bei m/z 131 zu erkennen, für einen Cumaroyl-Rest bei m/z 219 und für einen Benzoyl-Rest bei m/z 105. Die weitere Auswertung des Massenspektrums und der Vergleich mit Spektren der Referenzsubstanzen aus der MS-Datenbank ergab für einige Verbindungen einen Hinweis auf ein mögliches Aglykon oder aber auf ein ähnliches Grundgerüst.

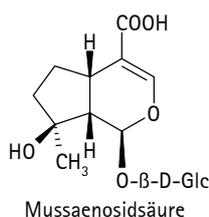
Die NMR-Spektren der im folgenden besprochenen Iridoide befinden sich zusammen mit einer Übersicht der aufgenommenen Spektren im Anhang (Kap. 9.3, S. 348).

3.1.2.A. Bekannte Iridoide

Adoxosidsäure



Adoxosidsäure wurde aus *Priva flabelliformis* isoliert und lag in der Fraktion II.1.3 aufgereinigt vor.



Das Massenspektrum war dem der Mussaenosidsäure ähnlich, jedoch wich die GC-Retentionszeit mit 21.60 Min. deutlich von der der Mussaenosidsäure mit 20.25 Min. ab. Das ESI-Massenspektrum aber zeigte die Signale der Quasimolekülonen $[M+Na]^+$ mit m/z 399 und $[M+K]^+$ mit m/z 415, die mit der Summenformel $C_{16}H_{24}O_{10}$ der Mussaenosidsäure übereinstimmten. Daraus ergab sich die Vermutung, daß es sich hier um ein Iridoid mit den gleichen Strukturelementen wie Mussaenosidsäure handeln müsse, aber mit unterschiedlichem Substitutionsmuster.

Die Strukturaufklärung erfolgte durch die in CD_3OD gemessenen NMR-Daten (Werte siehe Kap. 6.1.3, S. 270). Im Gegensatz zur Mussaenosidsäure lag für die isolierte Verbindung im 1H -NMR-Spektrum ein Signal bei 2.16 ppm (m) für H-8 vor. Dagegen zeigte H-10 kein Signal für eine Methylgruppe, sondern zwei Dubletts vom Dublett bei 3.58 ppm (dd, $J = 6$; 11 Hz) und 3.50 ppm (dd, $J = 7$; 11 Hz) für zwei geminale Protonen. C-10 wurde dem Signal bei 66.8 ppm für ein sekundäres C-Atom zugeordnet und lag damit im Bereich für Hydroxymethylengruppen. Somit sollte die isolierte Verbindung mit Adoxosidsäure übereinstimmen.

Zur Bestätigung der Struktur wurden weitere Spektren in D_2O aufgenommen und mit den publizierten 1H -NMR-Daten (Tab. 3.1-2) und ^{13}C -NMR-Daten (Tab. 3.1-3) verglichen. So konnte die Identität der Verbindung mit Adoxosidsäure bestätigt werden.

	Priva flabelliformis II.1.3			Adoxosidsäure GARDNER 1987		
H	in D_2O (300 MHz) ^a			in D_2O (360 MHz)		
1	5.25	d	$J = 5$	5.24	d	$J = 5.0$
3	7.08	d	$J = 1$	7.15	d	$J = 1.2$
5	2.85	br q	$J = 7$	2.85	br q	
6A	1.97	m	(1 H)	1.96	m	(1 H)
6B	1.44	m	(1 H)	1.44	m	(1 H)
7A	1.78	m	(1 H)	1.77	m	(1 H)
7B	1.32	m	(1 H)	1.32	m	(1 H)

Ergebnisse

8	2.08	m	(1 H)	2.07	m	(1 H)
9	1.97	m	(1 H)	1.96	m	(1 H)
10A	3.58	dd	J = 6; 11	3.57	dd	J = 6.5; 10.0
10B	3.52	dd	J = 7; 11	3.51	dd	J = 7.2; 10.0
1'	4.76	d	J = 8	4.75	d	J = 8.0
2'	3.27	dd	J = 8; 9	3.26	dd	J = 8.0; 9.1
3'/4'/5'	3.32 3.49	- m	(3 H)	3.30 3.45	- m	(3 H)
6'A	3.89	dd	J = 2; 12	3.87	dd	J = 2.1; 12.4
6'B	3.70	dd	J = 6; 12	3.69	dd	J = 5.6; 12.4

Tab. 3.1-2 : ¹H-NMR-Daten von *Priva flabelliformis* II.1.3 (Adoxosidsäure)

Chemische Verschiebung δ in ppm. Kopplungskonstanten J in Hz.

^{a)} Von den gemessenen Werten wurde zum einfacheren Vergleich mit den Literaturwerten 0.08 ppm subtrahiert.

	Priva flabelliformis II.1.3	Adoxosidsäure
		CUENDET 1997
C	in D ₂ O (75 MHz) ^a	in D ₂ O (50 MHz)
1	97.5	97.5
3	147.6	147.6
4	117.6	117.7
5	35.3	35.4
6	31.7	31.7
7	27.5	27.5
8	42.8	42.8
9	44.3	44.3
10	65.0	66.1
11	176.4	176.6
1'	99.5	99.4
2'	73.5	73.5
3'	76.4	76.4
4'	70.4	70.4
5'	77.0	77.0
6'	61.4	61.4

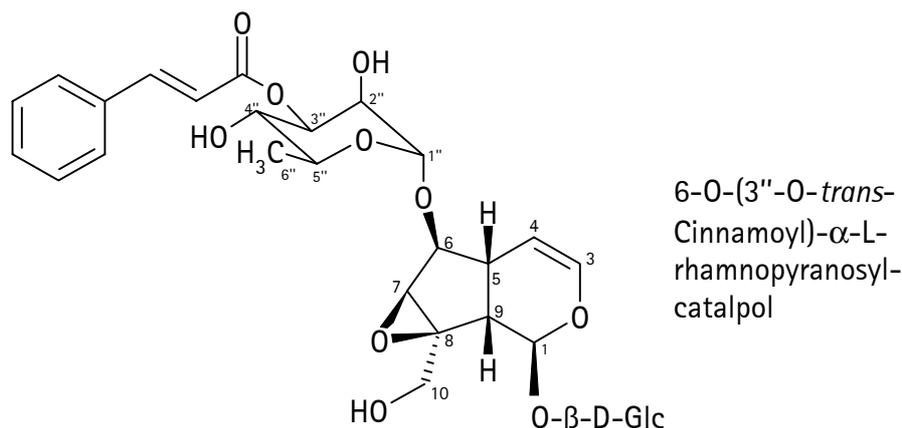
Tab. 3.1-3 : ¹³C-NMR-Daten von *Priva flabelliformis* II.1.3 (Adoxosidsäure)

Chemische Verschiebung δ in ppm.

^{a)} Zu den gemessenen Werten wurde zum Vergleich mit den Literaturwerten 0.8 ppm addiert.

Die Spektren der in CD₃OD gemessenen Verbindung sind im Anhang (Kap. 9.3, Abb. 9.3-1 bis Abb. 9.3-4, S. 350 - 353) abgebildet.

Gemisch aus 6-O-(2''-O-*trans*-Cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol, 6-O-(3''-O-*trans*-Cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol und 6-O-(4''-O-*trans*-Cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol



6-O-(2''-O-*trans*-Cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol, 6-O-(3''-O-*trans*-Cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol und 6-O-(4''-O-*trans*-Cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol wurden aus *Russelia sarmentosa* isoliert und lagen in der Fraktion IV.5.1.2 aufgereinigt vor. Die drei Verbindungen konnten nicht getrennt werden, da es während der Aufarbeitung zu Umlagerungen und zur Zersetzung zu 6-O- α -L-Rhamnopyranosyl-catalpol kam. Als Hauptverbindung des Gemisches lag 6-O-(3''-O-*trans*-Cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol vor. Das Verhältnis der Verbindungen zueinander betrug ungefähr 8 : 4 : 2 : 1 für die Verbindung mit der Substitution an 3'', an 2'', die zersetzte Verbindung und die Verbindung mit der Substitution an 4''.

Das Massenspektrum wies Ähnlichkeit zu dem des 6-O- α -L-Rhamnopyranosyl-catalpols auf, zeigte jedoch ein zusätzliches Fragment mit m/z 131, das typisch für Cinnamoyl-Ester ist. Das ESI-Massenspektrum zeigte die Signale der Quasimolekülonen $[M+Na]^+$ mit m/z 661 und $[M+K]^+$ mit m/z 677, die mit der Summenformel C₃₀H₃₈O₁₅ in Übereinstimmung standen. Die Differenz zur Summenformel C₂₁H₃₂O₁₄ des 6-O- α -L-Rhamnopyranosyl-catalpols

entsprach einer Cinnamoyl-Gruppe. So war zu vermuten, daß es sich bei den Verbindungen um Zimtsäure-Derivate des 6-O- α -L-Rhamnopyranosyl-catalpols handeln müsse.

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bestätigten das Grundgerüst und die Substitution mit einer *trans*-Cinnamoyl-Gruppe. Die Position der Substitution wurde über den Vergleich mit der unsubstituierten Verbindung belegt (Tab. 3.1-4, Tab. 3.1-5). Die Unterschiede betrafen nur die Rhamnopyranosyl-Gruppe der Verbindungen, so daß die Substitution mit der *trans*-Cinnamoyl-Gruppe dort erfolgen mußte. Die Signale der Protonen an den C-Atomen mit der *trans*-Cinnamoyloxy-Gruppe wurden in den Bereich größer als 5 ppm verschoben. So ist die Verbindung A mit H-3'' bei 5.11 ppm an der Position 3'' und die Verbindung B mit H-2'' bei 5.16 ppm an der Position 2'' substituiert. H-4'' der an Position 4'' substituierten Verbindung C lag in einem Multipllett und konnte nicht zugeordnet werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte das C-Atom, das mit der *trans*-Cinnamoyloxy-Gruppe substituiert war, eine deutliche Tieffeldverschiebung gegenüber der unsubstituierten Verbindung, während die benachbarten C-Atome ins Hochfeld verschoben waren. So ist die Verbindung A mit der Tieffeldverschiebung von H-3'' um 3.3 ppm an Position 3'' substituiert, während die Verbindung B mit der Tieffeldverschiebung von H-2'' um 2.0 ppm an Position 2'' und die Verbindung C mit der Tieffeldverschiebung von H-4'' um 1.7 ppm an der Position 4'' substituiert ist. Die isolierten Verbindungen A, B und C sollten somit mit 6-O-(3''-O-*trans*-Cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol, 6-O-(2''-O-*trans*-Cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol und 6-O-(4''-O-*trans*-Cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol übereinstimmen.

Die Identität der Verbindung mit 6-O-(2''-O-Cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol, 6-O-(3''-O-Cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol und 6-O-(4''-O-Cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol wurde durch den Vergleich mit publizierten ^1H -NMR-Daten (Tab. 3.1-4) und ^{13}C -NMR-Daten (Tab. 3.1-5) bestätigt.

Ergebnisse

H	Russelia sar. IV.5.1.2 Verbindung A in CD ₃ OD (500 MHz)	3''-Cinn.- rha.-catalpol HELFRICH 2000 in CD ₃ OD (400 MHz)	Russelia sar. IV.5.1.2 Verbindung B in CD ₃ OD (500 MHz)	2''-Cinn.- rha.-catalpol HELFRICH 2000 in CD ₃ OD (400 MHz)	Russelia sar. IV.5.1.2 Verbindung C in CD ₃ OD (500 MHz)	4''-Cinn.- rha.-catalpol HELFRICH 2000 in CD ₃ OD (400 MHz)
1	5.10 d (10)	5.10 d (10)	5.08 d (10)	5.08 d (10)	-	5.08 d (10)
3	6.38 dd (2; 6)	6.38 dd (2, 6)	6.37 dd (2; 6)	6.37 dd (2; 6)	6.37 m	6.38 dd (2; 6)
4	5.12 dd (5; 6)	5.13 dd (5; 6)		5.07 dd (5; 6)	-	5.05 dd (5; 6)
5	2.46 m	2.45 m	2.43 m	2.45 m	-	2.42 m
6	4.05 dd (1; 8)	4.05 dd (2; 8)	4.03 dd (1; 8)	4.03 dd (2;8)	4.03 dd (1; 8)	4.04 dd (2; 8)
7	3.65 br s	3.66 br s	3.65 br s	3.65 br s	-	3.65 d (2)
9	2.59 dd (8;10)	2.57 dd (8;10)	2.56 dd (8;10)	2.56 dd (8;10)	-	2.56 dd (8;10)
10A	4.15 d (13)	4.15 d (13)	4.15 d (13)	4.15 d (13)	4.13 d (13)	4.13 d (13)
10B	3.82 d (13)	3.83 d (13)	3.80 d (13)	3.81 d (13)	-	3.81 d (13)
1'	4.78 d (8)	4.78 d (8)	4.76 d (8)	4.77 d (8)	4.77 d (8)	4.77 d (8)
2'	3.22 - m 3.33	3.22 - m 3.29	3.22 - m 3.33	3.22 - m 3.29	-	3.25 dd (8; 9)
3'	3.39 t (9)	3.39 t (9)	3.39 t (9)	3.38 t (9)	-	3.40 dd (9;8)
4'	3.22 - m 3.33	3.22 - m 3.29	3.22 - m 3.33	3.22 - m 3.29	-	3.24 dd (8;10)
5'		3.30		3.30	-	3.30
6'A	3.88 - m 3.93	3.91 dd (2;12)	3.88 - m 3.93	3.89 dd (2;12)	-	3.91 dd (2;12)
6'B	3.59 - m 3.69	3.64 dd (6; 12)	3.59 - m 3.69	3.63 dd (6; 12)	-	3.64 dd (6;12)
1''	4.97 d (2)	4.98 d (2)	5.03 d (2)	5.04 d (2)	4.99 d (2)	4.99 d (2)
2''	4.09 d (2; 4)	4.09 dd (2; 4)	5.16 dd (2; 4)	5.16 dd (2; 4)	-	3.88 - m 3.95
3''	5.11 dd (4; 9)	5.12 dd (4; 9)	3.93 dd (4; 9)	3.92 dd (4; 9)	-	3.88 - m 3.95
4''	3.69 t (10)	3.69 t (9)	3.48 t (10)	3.48 t (9)	-	5.09 t (10)

Ergebnisse

5''	3.73 - m 3.93	3.73 - m 3.86	3.73 - m 3.93	3.73 - m 3.86	-	3.88 - m 3.95
6'' (3H)	1.31 d (6)	1.32 d (6)	1.30 d (6)	1.30 d (6)	1.17 d (6)	1.17 d (6)
2'''/6'''	7.58 - m 7.63	7.63 m	7.58 - m 7.63	7.63 m	7.58 - m 7.63	7.62 m
3'''/4'''/ 5'''	7.39 m	7.41 m	7.39 m	7.41 m	7.39 m	7.41 m
α	6.61 d (16)	6.61 d (16)	6.60 d (16)	6.60 d (16)	6.58 d (16)	6.58 d (16)
β	7.78 d (16)	7.78 d (16)	7.74 d (16)	7.75 d (16)	7.73 d (16)	7.73 d (16)

Tab. 3.1-4 : ¹H-NMR-Daten von *Russelia sarmentosa* IV.5.1.2 (6-O-(3''-O-*trans*-Cinnamoyl)-α-L-rhamnopyranosyl-catalpol, 6-O-(2''-O-*trans*-Cinnamoyl)-α-L-rhamnopyranosyl-catalpol und 6-O-(4''-O-*trans*-Cinnamoyl)-α-L-rhamnopyranosyl-catalpol)

Chemische Verschiebung δ in ppm. Die Werte in Klammern geben die Kopplungskonstanten J in Hz an. Die Zuordnung wurde durch ¹H¹H-COSY bestätigt.

Cinn.-rha.-catalpol = 6-O-α-L-(x''-O-*trans*-Cinnamoyl)-rhamnopyranosyl-catalpol

Russelia sar. = *Russelia sarmentosa*

C	6-O-α-L-Rhamnopyranosyl-catalpol (<i>Russelia sarmentosa</i> II.1.2) in CD ₃ OD (75 MHz)	<i>Russelia sarmentosa</i> IV.5.1.2 Verbindung A in CD ₃ OD (125 MHz)	<i>Russelia sarmentosa</i> IV.5.1.2 Verbindung B in CD ₃ OD (125 MHz)	<i>Russelia sarmentosa</i> IV.5.1.2 Verbindung C in CD ₃ OD (125 MHz)	6-O-α-L-(4''-O- <i>trans</i> -Cinnamoyl)-rhamnopyranosyl-catalpol HELFRICH 2000 in CD ₃ OD (100 MHz)
1	95.2	95.2	95.2	95.2	95.2
3	142.2	142.3	142.2	-	142.3
4	103.6	103.6	103.6	-	103.5
5	37.4	37.3	37.3	-	37.4
6	83.7	83.8	84.3	-	84.2
7	59.4	59.3	59.3	59.5	59.5
8	66.6	66.6	66.5	-	66.6
9	43.3	43.3	43.3	43.3	43.4
10	61.5	61.5	61.5	61.5	61.5
1'	99.7	99.7	99.7	99.7	99.8

Ergebnisse

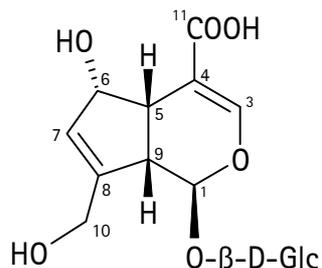
2'	74.9	74.9	74.9	74.9	74.9
3'	77.7	77.7	77.7	77.7	77.7
4'	71.8	71.8	71.8	71.8	71.8
5'	78.7	78.7	78.7	78.7	78.6
6'	63.0	63.0	63.0	63.0	63.0
1''	100.4	100.3	97.7	100.4	100.4
2''	72.4	70.4	74.4	72.5	72.5
3''	72.3	75.6	70.5	70.3	70.3
4''	73.9	71.3	74.2	75.6	75.6
5''	70.2	70.2	70.2	68.2	68.3
6''	18.0	18.0	18.0	17.9	17.9
1'''		135.9	135,8	-	135.8
2'''/6'''		129.2	129.3	-	129.3
3'''/5'''		130.0	130.0	-	130.0
4'''		131.5	131.6	-	131.6
α		119.1	119.1	-	118.9
β		146.5	146.9	-	146.7
C=O		168.2	168.1	-	168.3

Tab. 3.1-5 : ¹³C-NMR-Daten von *Russelia sarmentosa* IV.5.1.2 (6-O-(3''-O-*trans*-Cinnamoyl)-α-L-rhamnopyranosyl-catalpol, 6-O-(2''-O-*trans*-Cinnamoyl)-α-L-rhamnopyranosyl-catalpol und 6-O-(4''-O-*trans*-Cinnamoyl)-α-L-rhamnopyranosyl-catalpol)

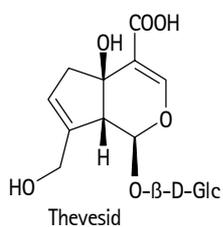
Chemische Verschiebung δ in ppm.

Die Zuordnung wurde durch HMQC bestätigt.

Die Spektren der in CD₃OD gemessenen Verbindung sind im Anhang (Kap. 9.3, Abb. 9.3-5 bis Abb. 9.3-8, S. 354 - 357) abgebildet.

10-Desacetyl-asperulosidsäure

10-Desacetyl-asperulosidsäure wurde aus *Junellia echeagarayii* isoliert. Die Verbindung lag aufgereinigt in Fraktion I.2.2. vor, deshalb war davon auszugehen, daß es sich hier um ein Iridoidsäure handeln müßte.



Das Massenspektrum war dem des Thevesids sehr ähnlich, jedoch wich die GC-Retentionszeit mit 21.98 Min. von der des Thevesids mit 21.66 Min ab. Die Signale der Quasimolekülen $[M+Na]^+$ m/z 413 und $[M+K]^+$ m/z 429 im ESI-Massenspektrum standen aber in Übereinstimmung mit der Summenformel $C_{16}H_{22}O_{11}$ des Thevesids. Daraus ergab sich die Vermutung, daß das isolierte Iridoid, im Gegensatz zu Thevesid nicht an der Position 5, sondern an der Position 6 hydroxyliert sei.

Die Strukturaufklärung erfolgte durch die in CD_3OD gemessenen NMR-Daten (1H -Daten : Kap. 6.1.3, 10-Desacetyl-asperulosidsäure, S. 277; ^{13}C -Daten : Tab. 3.1-6). Im Gegensatz zu Thevesid lag für die isolierte Verbindung im 1H -NMR-Spektrum ein Signal bei 3.01 ppm (dt, $J = 2; 8$ Hz) für H-5 vor. Die Integralhöhe des Signals bei 4.81 ppm (d, $J = 2$ Hz) für H-6 entsprach nur einem Proton, somit mußte C-6 hydroxyliert sein. C-6 wurde über das HMQC-Spektrum dem Signal bei 75.4 ppm zugeordnet und lag damit im Bereich von hydroxylierten Kohlenstoffatomen, im Gegensatz zu C-5 mit dem Signal bei 42.8 ppm. Somit sollte die isolierte Verbindung mit 10-Desacetyl-asperulosidsäure übereinstimmen.

Die Identität der Verbindung mit 10-Desacetyl-asperulosidsäure wurde durch den Vergleich mit publizierten ^{13}C -NMR-Daten (Tab. 3.1-6) bestätigt.

C	Junellia ehegarayii I.2.2.	10-Desacetyl-asperulosidsäure CHAUDHURI 1980
	in CD ₃ OD (75 MHz)	in CD ₃ OD (25 MHz)
1	101,5	101,5
3	155,4	155,6
4	108,5	108,3
5	42,8	42,6
6	75,4	75,3
7	129,9	129,9
8	151,5	151,3
9	45,9	45,7
10	61,7	61,6
11	170,8	170,9
1'	100,5	100,4
2'	75,0	74,8
3'	77,9	78,2 ^a
4'	71,7	71,5
5'	78,5	77,6 ^a
6'	62,9	62,7

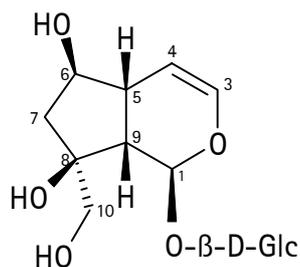
Tab. 3.1-6 : ¹³C-NMR-Daten von *Junellia ehegarayii* I.2.2 (10-Desacetyl-asperulosidsäure)

Chemische Verschiebung δ in ppm.

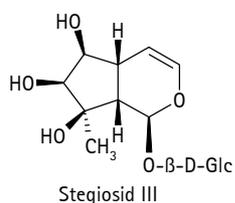
Die Zuordnung wurde durch HMQC bestätigt.

^a) Angegebenen Werte müssen getauscht werden.

Die Spektren der in CD₃OD gemessenen Verbindung sind im Anhang (Kap. 9.3, Abb. 9.3-9 bis Abb. 9.3-13, S. 358 - 362) abgebildet.

5,7-Dideoxy-cynanchosid

5,7-Dideoxy-cynanchosid wurde aus den Blättern von *Catalpa bignonioides* isoliert und lag in der Fraktion II.1.3.1 aufgereinigt vor. IWAGAWA (1991) hatte die Verbindung in der Wurzel von *Catalpa bignonioides* nachgewiesen.



Das Massenspektrum war dem des Stegiosids III ähnlich, jedoch wich die GC-Retentionszeit mit 14.55 Min. deutlich von der des Stegiosids III mit 17.41 Min. ab. Das ESI-Massenspektrum aber zeigte die Signale der Quasimolekülonen $[M+Na]^+$ mit m/z 387 und $[M+K]^+$ mit m/z 403, die mit der Summenformel $C_{15}H_{24}O_{10}$ des Stegiosids III übereinstimmten. Daraus ergab sich die Vermutung, daß es sich hier um ein Iridoid mit den gleichen Strukturelementen wie Stegiosid III handeln müsse, aber mit unterschiedlichem Substitutionsmuster.

Die Strukturaufklärung erfolgte durch die in CD_3OD gemessenen NMR-Daten (Kap. 6.1.3, 5,7-Dideoxy-cynanchosid, S. 278). Im Gegensatz zur Stegiosid III lagen für die isolierte Verbindung im 1H -NMR-Spektrum zwei Signale bei 2.19 ppm (dd, $J = 6; 14$ Hz) und bei 1.68 ppm (dd, $J = 4; 14$ Hz) für H-7 vor. Dagegen zeigte H-10 kein Signal für eine Methylgruppe, sondern zwei Dubletts bei 3.68 ppm (d, $J = 11$ Hz) und 3.58 ppm (d, $J = 11$ Hz) für zwei geminale Protonen. C-10 wurde dem Signal bei 67.6 ppm für ein sekundäres C-Atom zugeordnet und lag damit im Bereich für Hydroxymethylengruppen. Somit sollte die isolierte Verbindung mit 5,7-Dideoxy-cynanchosid übereinstimmen.

Zur Bestätigung der Struktur wurden weitere Spektren in D_2O aufgenommen und mit den publizierten 1H -NMR-Daten (Tab. 3.1-7) und ^{13}C -NMR-Daten (Tab. 3.1-8) verglichen. So konnte die Identität der Verbindung mit 5,7-Dideoxy-cynanchosid bestätigt werden.

	Catalpa bignonioides II.1.3.1	5,7-Dideoxy-cynanchosid
H	in D ₂ O (300 MHz) ^a	ADRIANI 1982 in D ₂ O (90 MHz)
1	5.61 d J = 2	5.60 d J = 2.5
3	6.23 dd J = 2; 6	6.24 dd J = 2.0; 6.3
4	4.94 dd J = 3; 6	4.93 dd J = 3.0; 6.3
5	2.81 dd J = 3; 9	2.82 br d J = 10.0
6	4.07 m	4.02 m
7A	2.18 dd J = 6; 15	1.95 o ABX J = 3.3; 6.0; 15.0
7B	1.71 dd J = 3; 15	
9	2.64 dd 2; 9	2.62 br d J = 10.0
10	3.69 3.57 d AB J = 12	3.68 5.56 d AB J = 12.5
1'	4.78 d J = 8	-
2'	3.28 dd J = 8; 9	-
3'	3.43 - 3.51 m	-
4'	3.37 dd J = 9; 10	-
5'	3.43 - 3.51 m	-
6'A	3.91 dd J = 2; 12	-
6'B	3.70 dd J = 6; 12	-

Tab. 3.1-7 : ¹H-NMR-Daten von *Catalpa bignonioides* II.1.3.1 (5,7-Dideoxy-cynanchosid)
Chemische Verschiebung δ in ppm. Kopplungskonstanten J in Hz.

^a) Von den gemessenen Werten wurde zum einfacheren Vergleich mit den Literaturwerten 0.07 ppm subtrahiert.

	Catalpa bignonioides II.1.3.1	5,7-Dideoxy-cynanchosid
C	in D ₂ O (75 MHz) ^a	ADRIANI 1982 in D ₂ O (22.6 MHz)
1	93.3	93.3
3	140.1	140.1
4	105.2	105.3
5	40.7	40.8
6	76.6	76.6

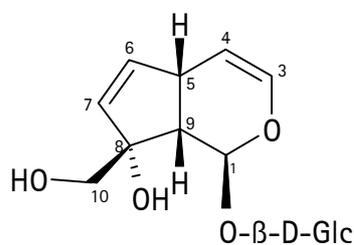
7	44.1	44.2
8	82.1	82.1
9	50.3	50.4
10	67.0	67.0
1'	98.9	98.9
2'	73.5	73.5
3'	76.4	76.6
4'	70.5	70.5
5'	77.0	77.0
6'	61.6	61.6

Tab. 3.1-8 : ^{13}C -NMR-Daten von *Catalpa bignonioides* II.1.3.1 (5,7-Dideoxy-cynanchosid)
Chemische Verschiebung δ in ppm.

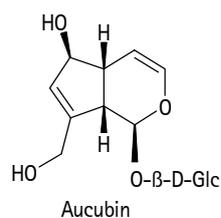
^{a)} Zu den gemessenen Werten wurde zum Vergleich mit den Literaturwerten 0.8 ppm addiert.

Die Spektren der in CD_3OD gemessenen Verbindung sind im Anhang (Kap. 9.3, Abb. 9.3-14 bis Abb. 9.3-16, S. 363 - 365) abgebildet.

Eranthemosid



Eranthemosid wurde aus *Barleria cristata* isoliert und lag in der Fraktion II.1.2 aufgereinigt vor.



Das Massenspektrum war dem des Aucubins ähnlich, jedoch wich die GC-Retentionszeit mit 11.86 Min. deutlich von der des Aucubins mit 13.85 Min. ab. Das ESI-Massenspektrum aber zeigte die Signale der Quasimolekülonen $[\text{M}+\text{Na}]^+$ mit m/z 369 und $[\text{M}+\text{K}]^+$ mit m/z 385, die mit der Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_9$ des Aucubins übereinstimmten. Daraus ergab

sich die Vermutung, daß es sich hier um ein Iridoid mit den gleichen Strukturelementen wie Aucubin handeln müsse, aber mit unterschiedlichem Substitutionsmuster.

Die Strukturaufklärung erfolgte durch die in CD₃OD gemessenen NMR-Daten (Kap. 6.1.3, Eranthemosid, S. 280). Im Gegensatz zu Aucubin lag nicht das Signal für C-8, sondern das für C-6 mit 137.9 ppm im Bereich für Doppelbindungen, ebenso wie das Signal für C-7 bei 133.1 ppm. Dagegen wurde das Signal für ein quartäres C-Atom bei 86.8 ppm C-8 zugeordnet, das somit hydroxyliert vorliegen mußte. Somit sollte die isolierte Verbindung mit Eranthemosid übereinstimmen.

Zur Bestätigung der Struktur wurden weitere Spektren in D₂O aufgenommen und mit den publizierten ¹H-NMR-Daten (Tab. 3.1-9) und ¹³C-NMR-Daten (Tab. 3.1-10) verglichen. So konnte die Identität der Verbindung mit Eranthemosid bestätigt werden.

	Barleria cristata II.1.2	Eranthemosid
H	in D ₂ O (300 MHz)	JENSEN 1987 in D ₂ O (90 MHz)
1	5.55 br s	5.52 d J = 1.7
3	6.24 dd J = 2; 6	6.20 dd J = 2; 6
4	5.16 dd J = 3; 6	5.13 dd J = 3; 6
5	3.32 - m überlappend mit 3.62 H-2' - H-5'	~ 3.30 m
6	6.14 dd J = 3; 6	6.11 dd J = 3; 5.5
7	5.72 dd J = 2; 6	5.69 dd J = 2; 5.5
9	2.63 dd J = 2; 8	2.59 dd J = 1.7; 8.5
10	3.73 s (2 H)	3.68 s (2 H)
1'	^a	4.84 d J = 7
2' - 5'	3.32 - m überlappend mit H-5 3.62	
6'A	3.98 dd J = 2; 12	
6'B	3.78 dd J = 6; 12	

Tab. 3.1-9 : ¹H-NMR-Daten von *Barleria cristata* II.1.2 (Eranthemosid)

Chemische Verschiebung δ in ppm. Kopplungskonstanten J in Hz.

^a) unter D₂O-Peak

C	Barleria cristata II.1.2	Eranthemosid
	in D ₂ O (75 MHz) ^a	JENSEN 1987 in D ₂ O (22,6 MHz)
1	94.3	94.3
3	138.8	138.8 ^b
4	106.5	106.5
5	38.0	38.0
6	138.3	131.6 ^c
7	131.6	138.3 ^{bc}
8	85.9	85.9
9	44.6	44.7
10	67.4	67.3
1'	98.8	98.8
2'	73.6	73.6
3'	76.5	76.5
4'	70.4	70.4
5'	77.0	77.0
6'	61.5	61.5

Tab. 3.1-10 : ¹³C-NMR-Daten von *Barleria cristata* II.1.2 (Eranthemosid)

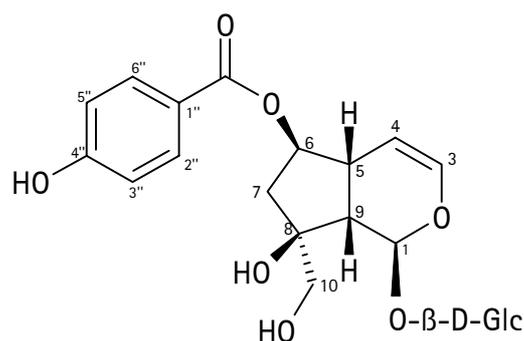
Chemische Verschiebung δ in ppm.

^a) Zu den gemessenen Werten wurde zum einfacheren Vergleich mit den Literaturwerten 0.8 ppm addiert.

^b) Werte sind austauschbar

^c) Werte müssen getauscht werden.

Die Spektren der in CD₃OD gemessenen Verbindung sind im Anhang (Kap. 9.3, Abb. 9.3-17 bis Abb. 9.3-20 , S. 366 - 369) abgebildet.

6-O-p-Hydroxy-benzoyl-5,7-dideoxy-cynanchosid

6-O-p-Hydroxy-benzoyl-5,7-dideoxy-cynanchosid wurde aus den Blättern von *Catalpa bignonioides* isoliert und lag in der Fraktion IV.3.2.1.2 aufgereinigt vor. IWAGAWA (1991) hatte die Verbindung in der Wurzel von *Catalpa bignonioides* bereits nachgewiesen.

Das Massenspektrum wies Ähnlichkeit zu dem des 5,7-Dideoxy-cynanchosids auf, zeigte jedoch ein zusätzliches Fragment mit m/z 193, das typisch für Hydroxybenzoyl-Ester ist. Das ESI-Massenspektrum zeigte die Signale der Quasimolekülonen $[M+Na]^+$ mit m/z 507 und $[M+K]^+$ mit m/z 523, die mit der Summenformel $C_{22}H_{28}O_{12}$ in Übereinstimmung standen. Die Differenz zur Summenformel $C_{15}H_{24}O_{10}$ des 5,7-Dideoxy-cynanchosids entsprach einer Hydroxybenzoyl-Gruppe. So war zu vermuten, daß es sich bei der Verbindung um ein Hydroxybenzoesäure-Derivat des 5,7-Dideoxy-cynanchosids handeln müsse.

Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bestätigten das Grundgerüst und die Substitution mit einer p-Hydroxybenzoyl-Gruppe. Die Position der Substitution wurde über den Vergleich mit der unsubstituierten Verbindung belegt. Das Signal für H-6 zeigte eine deutliche Tieffeldverschiebung um 1.11 ppm, während die Signale für H-10 und die Protonen der Glucose nur minimal verschoben waren. Die Substitution an Position 6 wurde zusätzlich durch die Tieffeldverschiebung von C-6 um 2.7 ppm belegt, während die benachbarten Kohlenstoffatome C-5 um 1.8 ppm und C-7 um 2.1 ppm ins Hochfeld verschoben waren. Somit sollte die isolierte Verbindung mit 6-O-p-Hydroxy-benzoyl-5,7-dideoxy-cynanchosid übereinstimmen.

Die Identität der Verbindung mit 6-O-p-Hydroxy-benzoyl-5,7-dideoxy-cynanchosid wurde durch den Vergleich mit publizierten ^{13}C -NMR-Daten (Tab. 3.1-11) bestätigt.

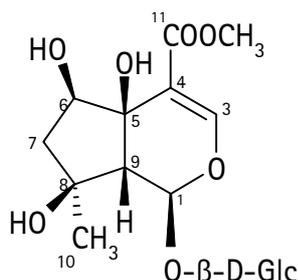
C	5,7-Dideoxy-cynanchosid (<i>Catalpa bignonioides</i> II.1.3.1) in CD ₃ OD (125 MHz)	<i>Catalpa bignonioides</i> IV.3.2.1.2 in CD ₃ OD (125 MHz)	6-O-p-Hydroxy-benzoyl- 5,7-dideoxy-cynanchosid IWAGAWA 1991 in CD ₃ OD (100 MHz)
1	93.5	93.3	93.4
3	140.9	141.7	141.7
4	105.5	104.3	104.4
5	42.6	40.8	40.8
6	77.9	80.6	80.7
7	44.9	42.8	42.8
8	82.6	82.5	82.5
9	51.6	51.5	51.6
10	67.6	68.0	68.1
1'	99.5	99.5	99.6
2'	74.8	74.8	74.8
3'	77.9	77.9	78.0
4'	71.7	71.7	71.7
5'	78.3	78.3	78.4
6'	62.8	62.9	62.9
1''	-	122.4	122.6
2''/6''	-	132.9	133.0
3''/5''	-	116.2	116.2
4''	-	163.8	163.7
C=O	-	168.0	168.0

Tab. 3.1-11 : ¹³C-NMR-Daten von *Catalpa bignonioides* IV.3.2.1.2 (6-O-p-Hydroxy-benzoyl-5,7-dideoxy-cynanchosid)

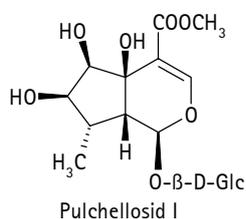
Chemische Verschiebung δ in ppm.

Die Zuordnung wurde durch HMQC bestätigt.

Die Spektren der in CD₃OD gemessenen Verbindung sind im Anhang (Kap. 9.3, Abb. 9.3-21 bis Abb. 9.3-23, S. 353 - 372) abgebildet.

6 β -Hydroxy-Ipolamiid

6 β -Hydroxy-Ipolamiid wurde aus *Barleria cristata* isoliert und lag in der Fraktion III.1.3.1 aufgereinigt vor.



Das Massenspektrum zeigte Ähnlichkeit zu dem des Pulchellosids I, jedoch wich die GC-Retentionszeit mit 21.96 Min. von der des Pulchellosids I mit 22.69 Min. ab. Das ESI-Massenspektrum aber zeigte die Signale der Quasimolekülonen $[M+Na]^+$ mit m/z 445 und $[M+K]^+$ mit m/z 461, die mit der Summenformel $C_{17}H_{28}O_{12}$ des Pulchellosids I übereinstimmten. Daraus ergab sich die Vermutung, daß es sich hier um ein Iridoid mit den gleichen Strukturelementen wie Pulchellosid I handeln müsse, aber mit unterschiedlichem Substitutionsmuster.

Die Strukturaufklärung erfolgte durch die in CD_3OD gemessenen NMR-Daten (Kap. 6.1.3, 6 β -Hydroxy-Ipolamiid, S. 285). Im Gegensatz zu Pulchellosid I lagen für die isolierte Verbindung im 1H -NMR-Spektrum zwei Signale bei 1.99 ppm (dd, $J = 6;12$ Hz) und bei 1.88 ppm (dd, $J = 8; 12$ Hz) für H-7 vor. Dagegen wurde C-8 das Signal bei 74.5 ppm eines quartären C-Atoms zugeordnet, das im Bereich für hydroxylierte C-Atome lag. Somit sollte die isolierte Verbindung mit 6 β -Hydroxy-Ipolamiid übereinstimmen.

Zur Bestätigung der Struktur wurden weitere Spektren in D_2O aufgenommen und mit den publizierten 1H -NMR-Daten (Tab. 3.1-12) und ^{13}C -NMR-Daten (Tab. 3.1-13) verglichen. So konnte die Identität der Verbindung mit 6 β -Hydroxy-Ipolamiid bestätigt werden.

	Barleria cristata III.1.3.1			6 β -Hydroxy-Ipolamiid		
H	in D ₃ O (300 MHz) ^a			DE LUCA 1983 in D ₂ O (90 MHz)		
1	5.86	d	J = 1	5.86	s	
3	7.58	s		7.60	s	
6	4.18	dd	J = 6; 8	4.15	pt	X part of ABX-System
7A	2.12	dd	J = 6; 13	2.16	dd	AB J = 8.0; 13.5
7B	1.90	dd	J = 8; 13	1.90	dd	AB J = 6.4; 13.5
9	2.63	s		2.63	s	
10	1.17	s	(3 H)	1.18	s	(3 H)
COOCH ₃	3.77	s	(3 H)	3.77	s	(3 H)
1'	4.80	d	J = 8			
2'	3.32	dd	J = 8; 9			
3'	3.52	m				
4'	3.41	dd	J = 9; 10			
5'	3.52	m				
6'A	3.94	dd	J = 2; 12			
6'B	3.74	dd	J = 6; 12			

Tab. 3.1-12 : ¹H-NMR-Daten von *Barleria cristata* III.1.3.1 (6 β -Hydroxy-Ipolamiid)
Chemische Verschiebung δ in ppm. Kopplungskonstanten J in Hz.

^a) Von den gemessenen Werten wurde zum einfacheren Vergleich mit den Literaturwerten 0.04 ppm subtrahiert.

	Barleria cristata III.1.3.1		6 β -Hydroxy-Ipolamiid	
C	in D ₂ O (75 MHz) ^a		DE LUCA 1983 in D ₂ O (20 MHz)	
1	94.2		94.2	
3	154.5		154.5	
4	112.7		112.8	
5	70.3		70.4	
6	74.4		74.5	
7	46.9		47.0	
8	74.8		74.7	
9	59.1		59.1	
10	23.5		23.5	

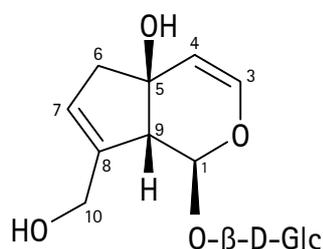
11	169.1	169.1
OCH ₃	52.7	52.7
1'	99.3	99.3
2'	73.2	73.2
3'	76.1	76.1
4'	70.4	70.4
5'	77.1	77.1
6'	61.5	61.5

Tab. 3.1-13 : ¹³C-NMR-Daten von *Barleria cristata* III.1.3.1 (6β-Hydroxy-Ipolamiid)
Chemische Verschiebung δ in ppm.

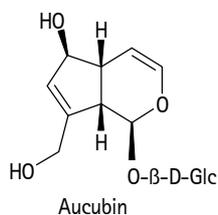
a) Zu den gemessenen Werten wurde zum einfacheren Vergleich mit den Literaturwerten 0.8 ppm addiert.

Die Spektren der in CD₃OD gemessenen Verbindung sind im Anhang (Kap. 9.3, Abb. 9.3-24 bis Abb. 9.3-27, S. 373 - 376) abgebildet.

Isoaucubin



Isoaucubin wurde aus *Aeginetia indica* isoliert und lag in der Fraktion III.2 aufgereinigt vor. ENDO (1979) hatte die Verbindung bereits aus *Aeginetia indica* isoliert und identifiziert.



Das Massenspektrum war dem des Aucubins sehr ähnlich, jedoch fehlte das Fragment mit m/z 81, das typisch ist für die in Position 4 und 5 unsubstituierte Iridoide. Außerdem wich die GC-Retentionszeit mit 12.34 Min. von der des Aucubins mit 13.85 Min. ab. Das ESI-Massenspektrum zeigte die Signale der Quasimolekülen $[M+Na]^+$ mit m/z 369 und $[M+K]^+$ mit m/z 385, die jedoch mit der Summenformel C₁₅H₂₂O₉ des Aucubins übereinstimmten. Daraus ergab sich die Vermutung, daß das isolierte Iridoid, im Gegensatz zum Aucubin nicht an der Position 6, sondern an der Position 5 hydroxyliert sei.

Die Strukturaufklärung erfolgte durch die in CD₃OD gemessenen NMR-Daten (Kap. 6.1.3, Isoaucubin, S. 286). Im Gegensatz zu Aucubin lag für die isolierte Verbindung im ¹H-NMR-Spektrum kein Signal für H-5 vor, somit sollte C-5 hydroxyliert sein. Zudem wurde C-5 dem Signal bei 75.1 ppm zugeordnet, und lag damit im Bereich für hydroxylierte C-Atome. Dagegen zeigte H-6 zwei Signale bei 2.63 ppm (d, J = 16.5 Hz) und bei 2.42 (d, J = 16.5 Hz) für zwei geminale Protonen. Somit sollte die isolierte Verbindung mit Isoaucubin übereinstimmen.

Zur Bestätigung der Struktur wurden weitere Spektren in D₂O aufgenommen und mit den publizierten ¹H-NMR-Daten (Tab. 3.1-14) und ¹³C-NMR-Daten (Tab. 3.1-15) verglichen. So konnte die Identität der Verbindung mit Isoaucubin bestätigt werden.

H	Aeginetia indica III.2 in D ₂ O (300 MHz)	Isoaucubin ENDO 1979 in D ₂ O (60 MHz) ^b	Isoaucubin JENSEN 1988 in D ₂ O (500 MHz) ^c
1	5.64 d J = 3.5	5.63 d J = 4	5.64 d J = 3.7
3	6.40 d J = 6	6.43 d J = 6	6.42 d J = 6.1
4	5.17 d J = 6	5.18 d J = 6	5.18 d J = 6.1
6	2.73 2.58 br AB J = 16	2.67 m (2H)	2.73 2.60 br AB J = 16.5
7	5.79 br s	5.80 m	5.80 br s
9	3.16 br s	3.18 m	3.17 br s
10	4.24 br s (2H)	4.25 br s (2H)	4.26 4.22 br AB J = 14
1'	^a		
2' - 5'	3.35 - 3.60 m		
6'A	3.97 dd J = 2, 12		
6'B	3.77 dd J = 6, 12		

Tab. 3.1-14 : ¹H-NMR-Daten von *Aeginetia indica* III.2 (Isoaucubin)

Chemische Verschiebung δ in ppm. Kopplungskonstanten J in Hz.

Die Zuordnung wurde durch ¹H¹H-COSY (CD₃OD) bestätigt.

^a) unter D₂O-Peak

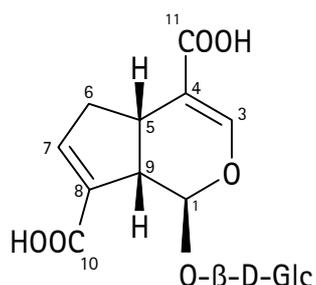
^b) Zu den Literaturwerten wurde zum einfacheren Vergleich 0.10 ppm addiert.

^c) Zu den Literaturwerten wurde zum einfacheren Vergleich 0.05 ppm addiert.

C	Aeginetia indica III.2	Isoaucubin
	in D ₂ O (75 MHz) ^a	JENSEN 1988 in D ₂ O (125 MHz)
1	94.8	94.7
3	141.0	141.0
4	110.0	110.0
5	74.7	74.7
6	46.8	46.8
7	127.4	127.4
8	140.7	140.7
9	55.3	55.2
10	60.3	60.2
1'	99.2	99.1
2'	73.4	73.4
3'	76.3	76.3
4'	70.5	70.5
5'	77.1	77.1
6'	61.5	61.5

Tab. 3.1-15 : ¹³C-NMR-Daten von *Aeginetia indica* III.2 (Isoaucubin)Chemische Verschiebung δ in ppm.^a) Zu den gemessenen Werten wurde zum einfacheren Vergleich mit den Literaturwerten 0.8 ppm addiert.

Die Spektren der in CD₃OD gemessenen Verbindung sind im Anhang (Kap. 9.3, Abb. 9.3-28 bis Abb. 9.3-31, S. 377 - 379) abgebildet.

Ixosid

Ixosid wurde bereits von WILLMANN 1997 aus *Rhaphithamnus spinosus* isoliert. Es ergab sich für C-8 aber eine deutliche Abweichung von 7.0 ppm von den in D₂O gemessenen ¹³C-NMR-Daten zu den in D₂O gemessenen Literaturdaten, die nicht erklärt werden konnte (Tab. 3.1-16). Weitere Messungen waren damals nicht möglich, da zu wenig Substanz zur Verfügung stand.

Deshalb sollte die Pflanze erneut, aber mit einer größeren Drogenmenge, extrahiert und Ixosid isoliert werden. Ixosid lag in der Fraktion I.2.3 (1. Aufarbeitung) und II.3 (2. Aufarbeitung) aufgereinigt vor.

C	Ixosid WILLMANN 1997 in D ₂ O/CD ₃ OD (100 MHz)	Ixosid WILLMANN in D ₂ O ^a (100 MHz)	Ixosid NICOLETTI 1984 in D ₂ O (25 MHz)	Ixosid-11- methylester NICOLETTI 1984 in D ₂ O (25 MHz)	Rhaphithamnus spinosus II.3 (Ixosid) in CD ₃ OD (125 MHz)
1	96.8	96.9	97.3	97.3	96.3
3	153.6	152.5	152.3	153.3	153.6
4	122.9 ^b	113.5	-	118.8	112.6
5	34.6	34.3	34.4	34.5	35.1
6	39.8	39.5	39.5	39.6	40.2
7	146.7 ^c	145.7	145.2 ^c	146.6 ^c	147.6 ^c
8	136.8 ^c	137.3	129.8 ^c	129.5 ^c	136.3 ^c
9	47.0	46.8	47.0	46.3	47.4
10	170.1	171.6	-	170.1	168.0
11	171.9	172.8	-	175.5	170.5
1'	99.9	99.7	99.6	99.7	100.4

Ergebnisse

2'	73.9	73.4	73.5	73.4	74.6
3'	76.9	76.9	76.8	76.8	77.8
4'	70.8	70.4	70.3	70.2	71.4
5'	77.3	76.4	76.3	76.3	78.2
6'	61.9	61.5	61.5	61.5	62.7

Tab. 3.1-16 : ^{13}C -NMR-Daten von Ixosid und Ixosid-methylester, sowie *Rhaphithamnus spinosus* II.3

Chemische Verschiebung δ in ppm.

a) Zu den gemessenen Werten wurde zum einfacheren Vergleich mit den Literaturwerten 0.9 ppm addiert, unpublizierte Daten.

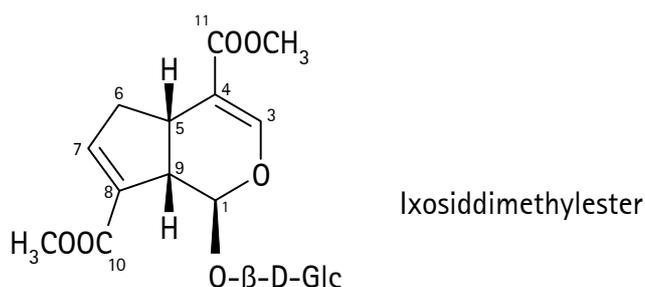
b) Schreibfehler : 112.9 ppm

c) Angegebene Literaturwerte wurden getauscht aufgrund der Zuordnung der in Pyridin- d_5 gemessenen Werte

Das Massenspektrum von Fraktion I.2.3 zeigte große Ähnlichkeit zu dem von WILLMANN (1997) isolierten Ixosid und auch die GC-Retentionszeit stimmte überein. Das ESI-Massenspektrum zeigte die Signale der Quasimolekülonen $[\text{M}+\text{Na}]^+$ mit m/z 411 und $[\text{M}+\text{K}]^+$ mit m/z 427, die mit der Summenformel $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ des Ixosids übereinstimmten.

Die Strukturaufklärung der Fraktion I.2.3 erfolgte durch die in Pyridin- d_5 gemessenen NMR-Daten (^1H -Daten : Kap. 6.1.3, Ixosid, S. 287, ^{13}C -Daten : Tab. 3.1-18) und unabhängig von publizierten Literaturdaten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte Signale für 4 C-Atome an zwei Doppelbindungen bei 152.3 ppm und 112.8 ppm sowie bei 145.5 ppm und 136.6 ppm. Jedoch konnten nur für die weiter im Tieffeld liegenden Signale im HMQC-Spektrum Korrelationen zu Signalen von Protonen bei 8.02 ppm (s) bzw. bei 7.07 ppm (d, $J = 2$ Hz) detektiert werden. Somit mußten die beiden C-Atome, deren Signale weiter im Hochfeld lagen, vollsubstituiert sein. Im ^{13}C -NMR-Spektrum waren Signale bei 167.6 ppm und 169.4 ppm zu sehen, die im Bereich für Carboxylgruppen lagen. Das HMBC-Spektrum zeigte eine Korrelation vom Signal des Protons bei 8.02 ppm der einen Doppelbindung zum Carboxyl-C-Atom bei 167.6 ppm sowie eine Korrelation vom Signal des Protons bei 7.07 ppm der anderen Doppelbindung zum Carboxyl-C-Atom bei 169.4 ppm. Innerhalb des Iridoidgrundgerüsts können Signale für Carboxyl-C-Atome nur C-10 oder C-11 zugeordnet werden; mit diesen Carboxylgruppen konjugierte Doppelbindungen befinden sich dann zwischen C-7 und C-8 bzw. C-3 und C-4. C-3 ist im Gegensatz zu C-7 an ein Sauerstoffatom gebunden. Deshalb würde man für C-3 eine Tieffeldverschiebung gegenüber C-7 und für C-4 eine Hochfeldverschiebung gegenüber C-8 erwarten. C-3 wurde daher das Signal bei 152.3

ppm und C-4 das Signal bei 112.8 ppm zugeordnet. Das Signal für C-11 liegt dann bei 169.4 ppm. C-7 muß dementsprechend das Signal bei 145.5 ppm, C-8 das Signal bei 136.6 ppm und C-10 das Signal bei 167.6 ppm zugeordnet werden. Diese Zuordnungen wurden durch die Kopplungen von H-3 zu C-1, sowie H-7 zu C-9 und H-1 zu C-8 bestätigt. Die restlichen Protonen im ^1H -NMR-Spektrum wurden aufgrund ihrer Korrelationen im $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-Spektrum zugeordnet. Das Signal bei 6.76 ppm (d, $J = 3$ Hz) für H-1 zeigte eine Korrelation zu dem Signal bei 3.77 ppm (m) für H-9, für das eine weitere Korrelation zu dem Signal bei 3.71 ppm (dt, $J = 3; 8$ Hz) des H-5 detektiert wurde. H-5 zeigt Korrelationen zu den Signalen bei 2.97 ppm (dddd, $J = 2; 2; 8; 19$ Hz) und 2.81 ppm (dddd, $J = 2; 2; 2; 19$ Hz) der geminalen Protonen an C-6, dem über das HMQC-Spektrum das Signal bei 39.4 ppm für ein sekundäres C-Atom zugeordnet wurde. Somit sollte die isolierte Verbindung mit Ixosid übereinstimmen.



Zur Bestätigung der Struktur wurde die Fraktion II.3.1 (2. Aufarbeitung), die Ixosid enthielt, mit Diazomethan methyliert und der Ixosiddimethylester (Fraktion II.3.1.1) isoliert. Das ESI-Massenspektrum des Dimethylesters zeigte die Signale der Quasimolekülonen $[\text{M}+\text{Na}]^+$ mit m/z 439 und $[\text{M}+\text{K}]^+$ mit m/z 455, die mit der Summenformel $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_{11}$ übereinstimmten. Die Differenz zur Summenformel $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ des Ixosids entsprach zwei zusätzlichen Methylgruppen.

Auch im ^1H - und im ^{13}C -NMR-Spektrum waren Signale für 2 Methylgruppen sichtbar. Durch die HMQC- und HMBC-Spektren konnten die Signale der Methylgruppen eindeutig zugeordnet werden. Das Signal bei 7.70 ppm (br s) für H-3 zeigte eine Korrelation zu dem Signal bei 167.3 ppm für C-11, für das wiederum eine Korrelation zu dem Signal bei 3.55 ppm (s, 3 H) für eine Methoxygruppe detektiert wurde. Auf der anderen Seite zeigte das Signal bei 6.85 ppm (br t, 2 Hz) für H-7 eine Korrelation zu dem Signal bei 165.2 ppm für

C-10, für das eine Korrelation zu dem Signal bei 3.60 ppm (s, 3 H) für die andere Methoxygruppe detektiert wurde.

Die Zuordnung der Signale für die beiden Protonen an C-6 wurde über das NOESY-Spektrum bestimmt. Durch die Korrelation von H-5 mit H-6A im NOESY-Spektrum wurde die β -Stellung von H-6A belegt, während H-6B keine Korrelation zu H-5 zeigte und somit α -ständig war.

Aufgrund dieser Ergebnisse konnte die Struktur des Ixosids bestätigt werden. Gründe für die Abweichung der Werte für C-8 von den Literaturwerten sind nicht erkennbar.

Abschließend wurden die gemessenen Daten mit denen des von SATI (1986) aus *Randia dumetorum* (Rubiaceae) isolierten Ixosid-10-methylester verglichen (Tab. 3.1-18). Die Daten dieses Monomethylesters zeigen eine große Übereinstimmung mit den Werten des Dimethylester bis auf die Signale für C-8 und C-10, die mit den Werten der unmethylierten Verbindung übereinstimmen. Somit sollte es sich bei der aus *Randia dumetorum* isolierten Verbindung nicht um Ixosid-10-methylester, sondern um Ixosid-11-methylester handeln. Die Stellung der Methylestergruppe wurde von SATI aus dem NOESY-Spektrum abgeleitet. Allerdings ist in dem in der Arbeit abgebildeten NOESY-Spektrum keine deutliche Korrelation der Methylgruppe zu H-7 zu erkennen. Dagegen zeigt die Abbildung einen NOE zwischen H-3 und der Methylgruppe, was im Einklang mit unseren Beobachtungen für die Stellung der Methoxygruppe an C-11 spricht.

	Rhaphithamnus spinosus I.2.3 (Ixosid) in Pyridin-d ₅ (500 MHz)	Rhaphithamnus spinosus II.3.1.1 (Ixosiddimethylester) in Pyridin-d ₅ (500 MHz)	Ixosid 10-methylester ^a SATI 1986 in Pyridin-d ₅ (400 MHz)
H			
1	6.76 d J = 3	6.24 d J = 3	6.74 d J = 3.5
3	8.02 s	7.70 br s	7.87 br s
5	3.71 dt J = 3; 8	3.43 m	3.55 ddd J = 8.0; 8.0; 2.5
6A	2.97 tdd J = 2; 2; 8; 19	2.82 dddd J = 2; 2; 8; 19	2.87 dddd J = 18.5; 8.0; 2.5; 2.5
6B	2.81 dd J = 2; 2; 2; 19	2.43 dddd J = 2; 2; 2; 19	2.59 dddd J = 18.5; 2.5; 2.5; 2.5

Ergebnisse

7	7.07 d J = 2	6.85 br t J = 2	7.05 ddd J = 4.5; 2.5; 2.5
9	3.77 m (1 H)	3.50 m	3.74 ddddd J = 8.0; 3.5; 2.5; 2.5; 2.5
1'	5.36 d J = 8	5.26 dd J = 2; 8	5.33 d J = 8.0
2'	4.06 t J = 8.5	3.99 br t J = 8	4.04 dd J = 9.2; 8.0
3'	4.24 t J = 9	4.21 t J = 9	4.23 dd J = 9.2; 9.2
4'	4.29 t J = 9	4.25 t J = 9	4.29 dd J = 9.2; 9.2
5'	3.90 ddd J = 2; 5; 9	3.88 m	3.90 ddd J = 9.2; 4.6; 2.5
6'A	4.45 dd J = 2; 12	4.44 br d J = 12	4.45 dd J = 12.0; 2.5
6'B	4.36 dd J = 5; 12	4.33 dd J = 5; 12	4.36 dd J = 12.0; 4.6
C ₍₁₀₎ OOCH ₃		3.60 s (3 H)	3.60 s (3 H)
C ₍₁₁₎ OOCH ₃		3.55 s (3 H)	

Tab. 3.1-17 : ¹H-NMR-Daten von *Rhaphithamnus spinosus* I.2.3 und II.3.1.1 (Ixosid und Ixosiddimethylester)

Chemische Verschiebung δ in ppm. Kopplungskonstanten J in Hz.

Die Zuordnung wurde durch ¹H¹H-COSY bestätigt.

^{a)} Im Vergleich mit den hier vorgelegten Werten müßte es sich um den 11-Methylester des Ixosids handeln.

C	Rhaphithamnus spinosus I.2.3 (Ixosid) in Pyridin-d ₅ (125 MHz)	Rhaphithamnus spinosus II.3.1.1 (Ixosiddimethylester) in Pyridin-d ₅ (125 MHz)	Ixosid 10-methylester ^b SATI 1986 in Pyridin-d ₅ (25 MHz)
1	95.7	96.1	95.7
3	152.3	152.8	152.9
4	112.8	111.4	111.7
5	33.5	33.7	33.2
6	39.4	39.4	39.2
7	145.5	146.6	145.4
8	136.6	134.8	136.3
9	48.1	47.3	47.9
10	167.6	165.2	167.4
11	169.4	167.3	167.3
1'	101.7	101.7	101.6
2'	74.7	74.7	-
3'	78.5	78.4	78.5
4'	71.2	71.3	71.2

5'	78.5	78.5	78.4
6'	62.4	62.5	62.4
C ₁₀ OOC ₃	-	51.4	51.0
C ₁₁ OOC ₃	-	51.0	

Tab. 3.1-18 : ¹³C-NMR-Daten von *Rhaphithamnus spinosus* I.2.3 und II.3.1.1 (Ixosid und Ixosiddimethylester)

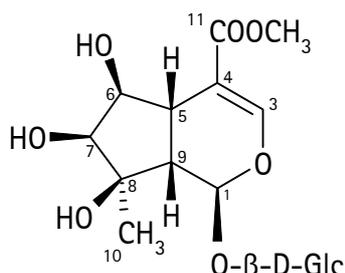
Chemische Verschiebung δ in ppm.

Die Zuordnung wurde durch HMQC und HMBC bestätigt.

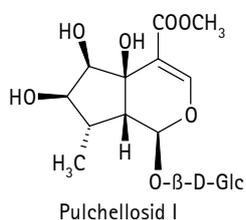
b) Im Vergleich mit den hier vorgelegten Werten müßte es sich um den 11-Methylester des Ixosids handeln.

Die Spektren der in CD₃OD gemessenen Verbindungen sind im Anhang (Kap. 9.3, Ixosid Abb. 9.3-32 bis Abb. 9.3-36, S. 380 - 385 und Ixosiddimethylester Abb. 9.3-37 bis Abb. 9.3-42, S. 386 - 391) abgebildet.

Lamalbid



Lamalbid wurde aus *Ceratotheca sesamoides* isoliert und lag in der Fraktion III.1.2.2 aufgereinigt vor.



Das Massenspektrum zeigte Ähnlichkeit zu dem des Pulchellosids I, auch wenn das charakteristische Fragment mit m/z 191 fehlte. Zudem wich die GC-Retentionszeit mit 22.57 Min. von der des Pulchellosids I mit 22.69 Min. ab. Das ESI-Massenspektrum aber zeigte die Signale der

Quasimolekülonen $[M+Na]^+$ mit m/z 445 und $[M+K]^+$ mit m/z 461, die mit der Summenformel C₁₇H₂₈O₁₂ des Pulchellosids I übereinstimmten. Daraus ergab sich die Vermutung, daß es sich hier um ein Iridoid mit den gleichen Strukturelementen wie Pulchellosid I handeln müsse, aber mit unterschiedlichem Substitutionsmuster

Die Strukturaufklärung erfolgte durch die in CD₃OD gemessenen NMR-Daten (¹H-Daten : Tab. 3.1-19, ¹³C-Daten : Tab. 3.1-20). Im Gegensatz zu Pulchellosid I lag für die isolierte Verbindung im ¹H-NMR-Spektrum ein Signal bei 2.92 ppm (ddd, J = 1; 4; 11 Hz) für H-5 vor. Dagegen zeigte H-8 kein Signal, so daß C-8 zusätzlich zur Methylgruppe hydroxyliert sein mußte. C-8 wurde dem Signal bei 78.6 ppm für ein quartäres C-Atom zugeordnet, und lag damit im Bereich für hydroxylierte C-Atome, während C-5 das Signal bei 37.7 ppm zugeordnet wurde. Somit sollte die isolierte Verbindung mit Lamalbid übereinstimmen.

Die Struktur wurde durch den Vergleich mit publizierten ¹H-NMR-Daten (Tab. 3.1-19) und ¹³C-NMR-Daten (Tab. 3.1-20) bestätigt. So konnte die Identität der Verbindung mit Lamalbid bestätigt werden.

H	Ceratotheca sesamoides III.1.2.2 in CD ₃ OD (500 MHz)	Lamalbid FALK 1992 in CD ₃ OD (400 MHz)	Lamalbid KOBAYASHI 1986 in CD ₃ OD (200 MHz)
1	5.61 d J = 2	5.52 ^a d J = 1.8	5.62 d J = 1.7
3	7.39 d J = 1	7.40 d J = 1.2	7.40 d J = 0.5
5	2.92 ddd J = 1; 4; 11	2.92 ddd J = 1.2; 3.75; 10.5	2.93 ddd J = 0.5; 3.0; 10.0
6	3.94 t J = 4	3.93 t J = 3.75	3.94 dd J = 3.0; 4.6
7	3.53 d J = 4	3.52 d J = 4.5	3.54 d J = 4.6
9	2.79 dd J = 2; 11	2.79 dd J = 1.8; 10.5	2.78 dd J = 1.7; 10.0
10	1.20 s (3 H)	1.20 s (3 H)	1.20 s (3 H)
COOCH ₃	3.72 s (3 H)	3.71 s (3 H)	3.72 s (3 H)
1'	4.59 d J = 8	4.60 d J = 8.25	4.60 d J = 7.8
2'	3.15 dd J = 8; 9	3.23 ^b dd J = 8.25; 9.0	
3'	3.34 t J = 9	3.32 t J = 9.0	
4'	3.25 dd J = 8; 9	3.13 ^b dd J = 8.25; 9.0	
5'	3.30 m	~ 3.30 m	
6'A	3.88 dd J = 2; 12	3.88 dd J = 2.25; 12.0	

Ergebnisse

6'B	3.65	dd	J = 6; 12	3.64	dd	J = 6.0; 12.0
-----	------	----	-----------	------	----	---------------

Tab. 3.1-19 : ¹H-NMR-Daten von *Ceratotheca sesamoides* III.1.2.2 (Lamalbid)

Chemische Verschiebung δ in ppm. Kopplungskonstanten J in Hz.

Die Zuordnung wurde durch ¹H¹H-COSY bestätigt.

a) Schreibfehler : 5.62 ppm

b) Werte müssen getauscht werden

	Ceratotheca sesamoides III.1.2.2	Lamalbid
C	in CD ₃ OD (125 MHz)	KOBAYASHI 1986 in CD ₃ OD (50 MHz)
1	94.9	95.0
3	152.8	153.0
4	111.8	111.5
5	37.7	37.8
6	78.0	76.5
7	79.0	78.9
8	78.6	78.7
9	^a	49.4
10	22.1	22.3
11	169.5	169.5
COOCH ₃	51.9	52.0
1'	99.8	99.8
2'	74.6	74.6
3'	77.9	78.0
4'	71.6	71.6
5'	78.4	78.3
6'	62.8	62.8

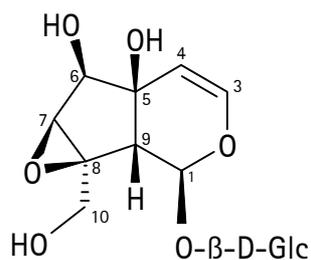
Tab. 3.1-20 : ¹³C-NMR-Daten von *Ceratotheca sesamoides* III.1.2.2 (Lamalbid)

Chemische Verschiebung δ in ppm.

a) Signal liegt unter dem CD₃OD-Peak, ~ 49 ppm

Die Zuordnung wurde durch HMQC bestätigt.

Die Spektren der in CD₃OD gemessenen Verbindung sind im Anhang (Kap. 9.3, Abb. 9.3-43 bis Abb. 9.3-46, S. 392 - 395) abgebildet.

Macfadyenosid

Macfadyenosid wurde aus *Rhaphithamnus spinosus* isoliert und lag in der Fraktion I.2.2 aufgereinigt vor.

Das Massenspektrum wies keine große Ähnlichkeit zu den vorhandenen Referenzspektren auf. Das ESI-Massenspektrum zeigte die Signale der Quasimolekülonen $[M+Na]^+$ mit m/z 401 und $[M+K]^+$ mit m/z 417, die mit der Summenformel $C_{15}H_{22}O_{11}$ übereinstimmten.

Die Strukturaufklärung erfolgte durch die in CD_3OD gemessenen NMR-Daten (Kap. 6.1.3, Macfadyenosid, S. 290). Das Signal bei 6.38 ppm (d, $J = 6$ Hz) wurde dem Proton H-3 zugeordnet, für das im $^1H^1H$ -COSY-Spektrum eine Korrelation zum H-4 bei 4.93 ppm (d, $J = 6$ Hz) detektiert wurde. Das Signal bei 5.40 ppm (d, $J = 8$ Hz) wurde H-1 zugeordnet und zeigte eine Korrelation zu H-9 bei 2.54 ppm (d, $J = 8$ Hz). Aufgrund der Signalmultiplizitäten von H-4 und H-9 jeweils als Dublett wurde die quartäre Struktur von C-5 und C-8 belegt. Die Signale bei 4.03 ppm (d, $J = 1$ Hz) und 3.55 ppm (br s) zeigten im $^1H^1H$ -COSY-Spektrum eine Korrelation und wurden H-6 und H-7 zugeordnet. Den geminalen Protonen an C-10 wurden die Signale des AB-Systems bei 4.11 ppm (d, $J = 13$ Hz) und 3.69 ppm (d, $J = 13$ Hz) zugeordnet. Aufgrund der Summenformel $C_{15}H_{22}O_{11}$ konnte zwischen C-7 und C-8 nur eine Epoxygruppe vorliegen. Dies wurde durch die Signale bei 63.4 ppm für C-7 und 66.8 ppm für C-8 belegt. Somit sollte die isolierte Verbindung mit Macfadyenosid übereinstimmen.

Zur Bestätigung der Struktur wurden weitere Spektren in D_2O aufgenommen und mit den publizierten 1H -NMR-Daten (Tab. 3.1-21) und ^{13}C -NMR-Daten (Tab. 3.1-22) verglichen. So konnte die Identität der Verbindung mit Macfadyenosid bestätigt werden.

	Rhaphithamnus spinosus I.2.2	Macfadyenosid
H	in D ₂ O (300 MHz)	BIANCO 1974 in D ₂ O (100 MHz) ^a
1	5.49 d J = 8	5.45 d J = 8.5
3	6.52 d J = 6	6.51 d J = 6
4	5.06 d J = 6	5.06 d J = 6
6	4.23 d J = 2	4.25 d J = 1.5
7	3.77 br s	3.68 d J = 1.5
9	2.69 d J = 8	2.76 d J = 8.5
10A	4.26 d J = 13	4.28 d J = 12.5 (2 H)
10B	3.76 d J = 13	
1'	4.88 d J = 8	
2' - 5'	3.39 - m (4 H) 3.60	
6'A	3.96 dd J = 2; 12	
6'B	3.78 dd J = 6; 12	

Tab. 3.1-21 : ¹H-NMR-Daten von *Rhaphithamnus spinosus* I.2.2 (Macfadyenosid)Chemische Verschiebung δ in ppm. Kopplungskonstanten J in Hz.^a) Zu den Literaturwerten wurde zum einfacheren Vergleich 0.03 ppm addiert.

	Rhaphithamnus spinosus I.2.2	Macfadyenosid
C	in D ₂ O (75 MHz) ^a	BIANCO 1981 in D ₂ O (20 MHz)
1	95.2	95.1
3	142.9	142.8
4	107.0	107.1
5	74.1	74.1
6	77.0	77.1
7	63.3	63.3
8	66.5	66.5
9	50.1	50.1
10	60.6	60.6
1'	99.3	99.3
2'	73.4	73.5
3'	76.3	76.4

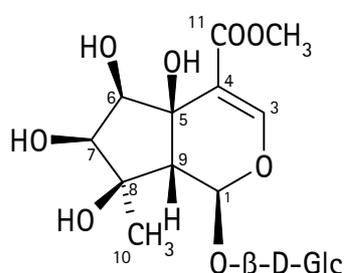
4'	70.4	70.4
5'	77.0	77.1
6'	61.5	61.6

Tab. 3.1-22 : ^{13}C -NMR-Daten von *Rhaphithamnus spinosus* I.2.2 (Macfadyenosid)Chemische Verschiebung δ in ppm.

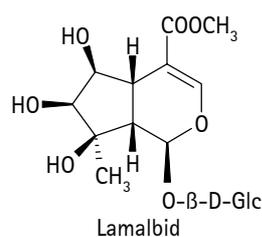
a) Zu den gemessenen Werten wurde zum einfacheren Vergleich mit den Literaturwerten 0.8 ppm addiert.

Die Spektren der in CD_3OD gemessenen Verbindung sind im Anhang (Kap. 9.3, Abb. 9.3-47 bis , S. 396 - 398) abgebildet.

Phlomiol



Phlomiol wurde aus *Ceratotheca sesamoides* isoliert und lag in der Fraktion III.1.2.1 aufgereinigt vor.



Aus der Fraktion III.1.2 wurde auch Lamalbid isoliert, wobei sich die beiden Verbindungen weder über MCI-Gel[®] noch über Kieselgel, sondern erst durch präparative HPLC über RP-18-Material trennen ließen. So lag die Vermutung nahe, daß es sich hier um ähnliche Verbindungen handeln müßte, auch wenn die GC-Retentionszeiten

sich mit 22.57 Min. für Lamalbid und 25.63 Min für das isolierte Iridoid deutlich unterschieden. Das ESI-Massenspektrum zeigte die Signale der Quasimolekülonen $[\text{M}+\text{Na}]^+$ mit m/z 461 und $[\text{M}+\text{K}]^+$ mit m/z 477, die mit der Summenformel $\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{O}_{13}$ übereinstimmten. Somit enthielt das isolierte Iridoid ein Sauerstoffatom mehr als Lamalbid, was einer zusätzlichen Hydroxygruppe entsprach.

Die Strukturaufklärung erfolgte durch die in CD₃OD gemessenen NMR-Daten (¹H-Daten : Tab. 3.1-23, ¹³C-Daten : Kap. 6.1.3, Phlomiol, S. 293). Im Gegensatz zu Lamalbid lag für die isolierte Verbindung im ¹H-NMR-Spektrum kein Signal für H-5 vor. Zudem wurde C-5 das Signal bei 68.8 ppm für ein quartäres C-Atom zugeordnet und lag damit im Bereich für hydroxylierte C-Atome. Somit sollte die isolierte Verbindung mit Phlomiol übereinstimmen.

Die Struktur wurde durch den Vergleich mit publizierten ¹H-NMR-Daten (Tab. 3.1-23) bestätigt. So konnte die Identität der Verbindung mit Phlomiol bestätigt werden.

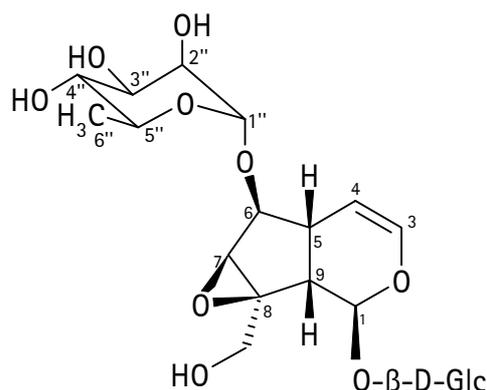
	Ceratotheca sesamoides III.1.2.1	Phlomiol
H	in CD ₃ OD (500 MHz)	FALK 1992 in CD ₃ OD (400 MHz)
1	5.83 br s	5.82 s
3	7.49 s	7.50 s
6	4.03 d J = 4	4.02 d J = 4.5
7	3.55 d J = 4	3.55 d J = 4.5
9	2.78 s	2.79 s
10	1.09 s (3 H)	1.08 s (3 H)
COOCH ₃	3.73 s (3 H)	3.72 s (3 H)
1'	4.68 d J = 8	4.60 d J = 7.8
2'	3.18 dd J = 8; 9	3.20 dd J = 7.8; 9.0
3'	3.37 t J = 9	3.39 t J = 9.0
4'	3.27 dd J = 8; 9	3.25 - m (2 H) 3.35
5'	3.31 m	
6'A	3.88 dd J = 2; 12	3.89 dd J = 2.25; 12.0
6'B	3.66 dd J = 6; 12	3.65 dd J = 6.0; 12.0

Tab. 3.1-23 : ¹H-NMR-Daten von *Ceratotheca sesamoides* III.1.2.1 (Phlomiol)

Chemische Verschiebung δ in ppm. Kopplungskonstanten J in Hz.

Die Zuordnung wurde durch ¹H¹H-COSY bestätigt.

Die Spektren der in CD₃OD gemessenen Verbindung sind im Anhang (Kap. 9.3, Abb. 9.3-50 bis Abb. 9.3-53, S. 399 - 402) abgebildet.

6-O- α -L-Rhamnopyranosyl-catalpol

6-O- α -L-Rhamnopyranosyl-catalpol wurde aus *Russelia sarmentosa* isoliert und lag in der Fraktion II.1.2 aufgereinigt vor.

Das Massenspektrum wies Ähnlichkeit zu dem des Catalpols auf, zeigte jedoch zusätzliche Fragmente, die nicht typisch für Benzoessäure- oder Kaffeesäurereste waren. Die GC-Retentionszeit mit 31.82 Min. wich deutlich von der des Catalpols mit 18.68 Min. ab. Das ESI-Massenspektrum zeigte die Signale der Quasimolekülonen $[M+Na]^+$ mit m/z 531 und $[M+K]^+$ mit m/z 547, die mit der Summenformel $C_{21}H_{32}O_{14}$ in Übereinstimmung standen. Die Differenz zur Summenformel $C_{15}H_{22}O_{10}$ des Catalpols entsprach einer Desoxyhexose. So war zu vermuten, daß es sich bei der Verbindung um ein Rhamnosyl-Derivat des Catalpols handeln müsse.

Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bestätigten das Grundgerüst und die Substitution mit dem 6-Desoxyzucker α -L-Rhamnose. Die Position der Substitution wurde über den Vergleich mit der unsubstituierten Verbindung belegt. C-6 zeigte eine deutliche Tieffeldverschiebung um 4.1 ppm, während die benachbarten Kohlenstoffatome C-5 um 1.7 ppm und C-7 um 3.1 ppm ins Hochfeld verschoben waren. Da die Signale für C-10 und die C-Atome der Glucose nahezu unverändert vorlagen, sollte die isolierte Verbindung mit 6-O- α -L-Rhamnopyranosyl-catalpol übereinstimmen.

Die Identität der Verbindung mit 6-O-p-Hydroxy-benzoyl-5,7-dideoxy-cynanchosid wurde durch den Vergleich mit publizierten 1H -NMR-Daten (Tab. 3.1-24) und ^{13}C -NMR-Daten (Tab. 3.1-25) bestätigt.

Ergebnisse

H	Russelia sarmentosa II.1.2			6-O- α -L-Rhamnopyranosyl-catalpol HELFRICH 2000			6-O- α -L-Rhamnopyranosyl-catalpol MIYASE 1991		
	in CD ₃ OD (300 MHz)			in CD ₃ OD (400 MHz)			in CD ₃ OD (500 MHz)		
1	5.08	d	J = 10	5.07	d	J = 10	5.08	d	J = 9.5
3	6.36	dd	J = 2; 6	6.35	dd	J = 2; 6	6.36	dd	J = 1.5; 6
4	5.06	t	J = 5.5	5.05	dd	J = 5; 6	5.06	dd	J = 4.5; 6
5	2.39	ddt	J = 2; 5; 8	2.38	m		2.39	m	
6	4.01	dd	J = 2; 8	3.99	dd	J = 2; 8	4.00	br d	J = 8
7	3.63	br s		3.62	d	J = 2	3.62	br s	
9	2.55	dd	J = 8; 10	2.54	dd	J = 8; 10	2.54	dd	J = 8; 9.5
10A	4.14	d	J = 13	4.13	d	J = 13	4.13	d	J = 13
10B	3.81	d	J = 13	3.81	d	J = 13	3.80	d	J = 13
1'	4.78	d	J = 8	4.77	d	J = 8	4.77	d	J = 8
2'	3.21 3.32	- m		3.25	dd	J = 8; 9	3.25	t	J = 8
3'	3.40	t	J = 9	3.38	t	J = 9	3.39	t	J = 9
4'	3.21 3.32	- m		3.24	dd	J = 8; 10	3.24	t	J = 8.5
5'	3.21 3.32	-		3.30	ddd	J = 2; 6; 10	-		
6'A	3.92	dd	J = 2; 12	3.91	dd	J = 6; 12	3.91	dd	J = 2; 12
6'B	3.60 3.70	- m		3.61	dd	J = 2; 12	3.62	dd	J = 6; 12
1''	4.93	d	J = 2	4.92	d	J = 2	4.93	d	J = 1.5
2''	3.86	dd	J = 2; 4	3.84	dd	J = 2; 3	3.85	dd	J = 1.5; 3.5
3''	3.60 3.70	- m		3.67	dd	J = 3; 9	3.67	dd	J = 3.5; 9.5
4''	3.40	t	J = 9	3.38	dd	J = 9; 10	3.39	t	J = 9.5
5''	3.60 3.70	- m		3.63 3.69	- m		-		
6''	1.25	d	J = 6 (3 H)	1.25	d	J = 6	1.25	d	J = 6

Tab. 3.1-24 : ¹H-NMR-Daten von *Russelia sarmentosa* II.1.2 (6-O- α -L-Rhamnopyranosyl-catalpol)

Chemische Verschiebung δ in ppm. Kopplungskonstanten J in Hz.
Die Zuordnung wurde durch ¹H¹H-COSY bestätigt.

C	Russelia sarmentosa II.1.2 in CD ₃ OD (75 MHz)	6-O- α -L- Rhamnopyranosyl- catalpol HELFRICH 2000 in CD ₃ OD (100 MHz)	6-O- α -L- Rhamnopyranosyl- catalpol MIYASE 1991 in CD ₃ OD (67.5 MHz)	Catalpol OTSUKA 1989 in CD ₃ OD (25 MHz)
1	95.2	95.2	95.2	95.3
3	142.2	142.2	142.2	141.8
4	103.6	103.6	103.7	104.0
5	37.4	37.4	37.4	39.1
6	83.7	83.7	83.6	79.6
7	59.4	59.4	59.4	62.5
8	66.6	-	66.6	66.2
9	43.3	43.4	43.3	43.6
10	61.5	61.5	61.5	61.6
1'	99.7	99.8	99.8	99.7
2'	74.9	74.9	74.9	74.9
3'	77.7	77.8	78.7 ^b	77.7
4'	71.8	71.8	71.8	71.7
5'	78.7	78.7	77.7 ^b	78.6
6'	63.0	63.0	63.0	62.9
1''	100.4	100.4	100.4	
2''	72.4	72.3 ^a	72.3 ^c	
3''	72.3	72.4 ^a	72.4 ^c	
4''	73.9	73.9	73.9	
5''	70.2	70.2	70.2	
6''	18.0	18.0	18.0	

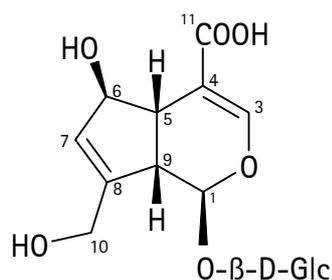
Tab. 3.1-25 : ¹³C-NMR-Daten von *Russelia sarmentosa* II.1.2 (6-O- α -L-Rhamnopyranosyl-catalpol)

Chemische Verschiebung δ in ppm.

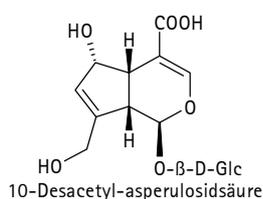
Die Zuordnung wurde durch HMQC bestätigt.

^{a)} ^{b)} ^{c)} Angegebenen Werte müssen getauscht werden.

Die Spektren der in CD₃OD gemessenen Verbindung sind im Anhang (Kap. 9.3, Abb. 9.3-54 bis Abb. 9.3-57, S. 403 - 406) abgebildet.

Scandosid

Scandosid wurde aus *Junellia echeagarayii* isoliert. Die Verbindung lag aufgereinigt in Fraktion I.2.7 vor, deshalb war davon auszugehen, daß es sich hier um eine Iridoidsäure handeln müßte.



Aus der Fraktion I.2 wurde bereits 10-Desacetyl-asperulosidsäure isoliert, wobei sich die beiden Verbindung durch Dünnschichtchromatographie nicht trennen ließen, aber unterschiedliche GC-Retentionszeiten aufwiesen. Deshalb lag die Vermutung nahe, daß es sich bei der isolierten Verbindung um das 6-Epimere der 10-Desacetyl-asperulosidsäure handeln könnte. Dafür sprach auch das ähnliche Massenspektrum und die identischen Signale der Quasimolekülonen $[M+Na]^+$ m/z 413 und $[M+K]^+$ m/z 429 im ESI-Massenspektrum, die der Summenformel $C_{16}H_{22}O_{11}$ entsprachen.

Die Strukturaufklärung erfolgte durch die in CD_3OD gemessenen NMR-Daten (1H -Daten : Kap. 6.1.3, Scandosid, S.296; ^{13}C -Daten : Tab. 3.1-26). Das Substitutionsmuster entsprach dem der 10-Desacetyl-asperulosidsäure, jedoch waren die Signale verschoben. Im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte das Signal bei 82.6 ppm für C-6 mit 7.2 ppm die größte Verschiebung ins Tieffeld. Somit sollte die isolierte Verbindung mit Scandosid, dem 6-Epimer der 10-Desacetyl-asperulosidsäure, übereinstimmen.

Die Identität der Verbindung mit Scandosid wurde durch den Vergleich mit publizierten ^{13}C -NMR-Daten (Tab. 3.1-26) bestätigt.

C	Junellia echeagarayii I.2.7	Scandosid
	in CD ₃ OD (75 MHz)	CHAUDHURI 1980 in CD ₃ OD (25 MHz)
1	98.9	98.8
3	153.8	154.0
4	111.4	111.0
5	47.2	47.0
6	82.6	82.4
7	130.0	129.9
8	147.5	147.3
9	46.3	45.9
10	61.2	61.1
11	172.1	172.1
1'	100.3	100.2
2'	74.8	74.6
3'	77.9	78.1 ^a
4'	71.5	71.3
5'	78.4	77.6 ^a
6'	62.7	62.5

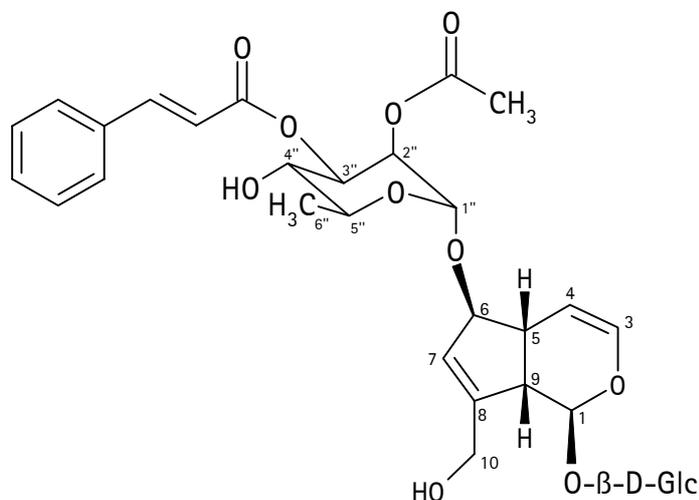
Tab. 3.1-26 : ¹³C-NMR-Daten von *Junellia echeagarayii* I.2.7 (Scandosid)

Chemische Verschiebung δ in ppm.

Die Zuordnung wurde durch HMQC bestätigt.

^a) Angegebenen Werte müssen getauscht werden.

Die Spektren der in CD₃OD gemessenen Verbindung sind im Anhang (Kap. 9.3, Abb. 9.3-58 bis Abb. 9.3-62, S. 407 - 411) abgebildet.

3.1.2.B. Bisher noch nicht bekannte Iridoide6-O-(2''-O-Acetyl-,3''-O-cinnamoyl-)- α -L-rhamnopyranosyl-aucubin

6-O-(2''-O-Acetyl-,3''-O-cinnamoyl-)- α -L-rhamnopyranosyl-aucubin wurde aus *Phygelius capensis* isoliert und lag in der Fraktion V.5.1 aufgereinigt vor.

Das Massenspektrum wies Ähnlichkeit zu dem des Aucubins auf, zeigte jedoch ein deutliches Fragment mit m/z 131, das typisch für Cinnamoyl-Ester ist. Das ESI-Massenspektrum zeigte die Signale der Quasimolekülonen $[M+Na]^+$ mit m/z 687 und $[M+K]^+$ mit m/z 703, die mit der Summenformel $C_{32}H_{40}O_{15}$ in Übereinstimmung standen. Abzüglich der Summenformel $C_{22}H_{28}O_{12}$ des Aucubins und einer Cinnamoyl-Gruppe ergab sich die Summenformel $C_8H_{12}O_5$, die für die zusätzliche Substitution mit einer Desoxyhexose und einer Acetyl-Gruppe sprach. So war zu vermuten, daß es sich bei der Verbindung um ein Rhamnosyl-Derivat des Aucubins handeln müsse, das zusätzlich mit einer Cinnamoyl- und einer Acetyl-Gruppe substituiert sei.

Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bestätigten das Grundgerüst des Aucubins und die Substitution mit einer Acetyl-, einer *trans*-Cinnamoyl- und α -L-Rhamnopyranosyl-Gruppe. Die Position der Substitution wurde über den Vergleich mit Aucubin und Sinuatol belegt (Tab. 3.1-27). Gegenüber Aucubin zeigte das Signal für C-6 der isolierten Verbindung eine deutliche Tieffeldverschiebung um 6.7 ppm, während die Signale der benachbarten C-Atome C-5 und C-7 um 1.9 ppm bzw. 3.4 ppm ins Hochfeld verschoben waren. Die Substitution mit

α -L-Rhamnose an Position 6 wurde durch den Vergleich der ^{13}C -NMR-Daten mit denen von Sinuatol bestätigt. Die C-Atome C-1'' und 4'' zeigten deutliche Verschiebungen ins Hochfeld um 2.9 ppm bzw. 2.4 ppm. Dagegen trat für C-2'' nur eine geringe Hochfeldverschiebung um 0.8 ppm und für C-3'' eine geringe Tieffeldverschiebung um 0.9 ppm auf. So sollten die Positionen 2'' und 3'' der α -L-Rhamnose substituiert sein. Durch das HMBC-Spektrum konnte der Position 2'' die Acetyl-Gruppe und der Position 3'' die Cinnamoyl-Gruppe zugeordnet werden. Die ^{13}C -NMR-Daten (Tab. 3.1-27) wurden abschließend noch mit denen des 6-O-2'',3''-di-O-acyl-(acetyl-,p-methoxy-trans-cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-aucubins verglichen, das aus *Verbascum laxum* von AGABABYAN (1987) isoliert worden war. Jedoch wurden dort die Substituenten der α -L-Rhamnose nicht eindeutig zugeordnet. Die Substitution entspricht aber der hier isolierten Verbindung, da die Verschiebung C-Atome der Rhamosyl-Gruppe eine hohe Übereinstimmung zeigt. Die Identität der Verbindung mit 6-O-(2''-O-Acetyl-,3''-O-cinnamoyl-)- α -L-rhamnopyranosyl-aucubin wurde so zusätzlich bestätigt.

	Aucubin CHAUDHURI 1980	Sinuatol (Rhamnosyl-aucubin) VESPER 1994	Phygelius capensis V.5.1	6-O-2'',3''-di-O-acyl-(acetyl-, p-methoxy-trans-cinnamoyl-)-α-L-rhamnopyranosyl-aucubin AGABABYAN 1987
C	in CD ₃ OD (25 MHz)	in CD ₃ OD (75 MHz)	in CD ₃ OD (125 MHz)	in CD ₃ OD (50 MHz)
1	97.7	98.1	97.9	98.1
3	141.5	141.9	142.1	142.0
4	105.7	105.6	105.4	105.4
5	46.1	44.4	44.2	44.1
6	82.7	89.0	89.4	89.4
7	130.3	127.2	126.9	127.1
8	148.0	149.4	150.0	149.9
9	47.9	48.3	48.2	48.2
10	61.3	61.5	61.4	61.4
1'	99.9	99.9	100.0	100.1
2'	74.8	74.9	74.9	74.9

Ergebnisse

3'	78.1	77.9	78.3	78.2
4'	71.4	71.5	71.6	72.6
5'	77.8	78.3	77.9	77.9
6'	62.6	62.6	62.7	62.7
1''		101.2	98.3	98.5
2''		72.6	71.8	71.6
3''		72.3	73.2	73.3
4''		74.0	71.6	71.6
5''		70.2	70.3	70.3
6''		18.0	18.0	18.1
1'''			135.7	128.2
2'''/6'''			129.3	131.1
3'''/5'''			130.0	115.5
4'''			131.6	163.3
α			118.6	115.5
β			146.7	147.0
C=O			167.8	167.9
CH ₃ CO			20.7/171.8	20.9/172.2
OCH ₃			-	55.9

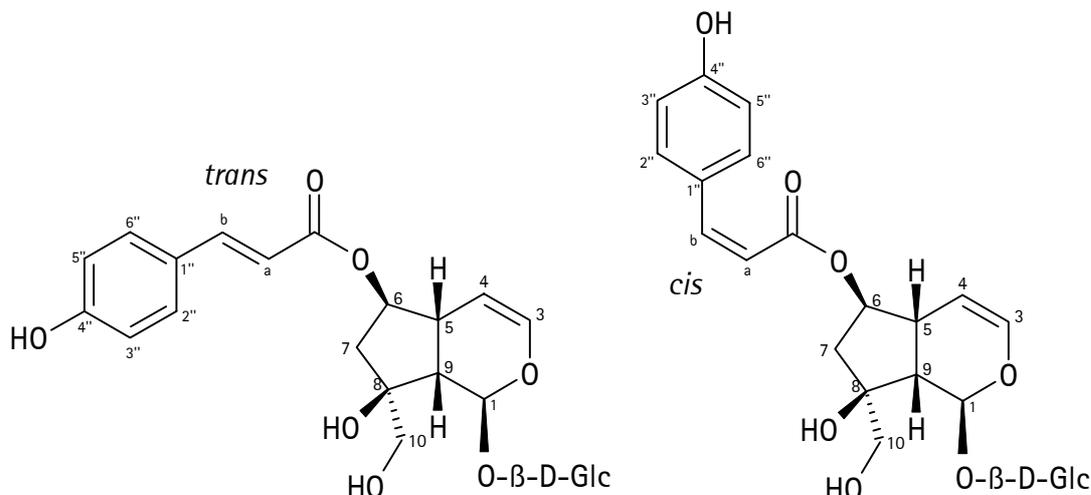
Tab. 3.1-27 : ¹³C-NMR-Daten von *Phygелиus capensis* V.5.1 (6-O-(2''-O-Acetyl, 3''-O-cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-aucubin

Chemische Verschiebung δ in ppm.

Die Zuordnung wurde durch HMQC und HMBC bestätigt.

Die Spektren der in CD₃OD gemessenen Verbindung sind im Anhang (Kap. 9.3, Abb. 9.3-63 bis Abb. 9.3-67, S. 412 - 416) abgebildet.

6-O-*trans*-p-Cumaroyl-5,7-dideoxy-cynanchosid und 6-O-*cis*-p-Cumaroyl-5,7-dideoxy-cynanchosid



Beide Verbindungen wurden aus *Catalpa bignonioides* isoliert, wobei davon auszugehen ist, daß es sich bei der *cis*-Verbindung um ein Artefakt aus der Aufarbeitung handelt. In der Fraktion IV.3.2.1.8 lagen die Verbindungen im Verhältnis 3 : 1 *trans* zu *cis* vor, in Fraktion IV.3.2.1.6 im Verhältnis 1 : 1. Beide Verbindungen sind bisher in der Literatur noch nicht beschrieben.

Die Massenspektren wiesen Ähnlichkeit zu dem des 5,7-Dideoxy-cynanchosids auf, mit dem zusätzlichen Fragment m/z 219, das typisch für Cumaroyl-Ester ist. Beide ESI-Massenspektren zeigten die Signale der Quasimolekülonen $[M+Na]^+$ mit m/z 533 und $[M+K]^+$ mit m/z 549, die mit der Summenformel $C_{24}H_{30}O_{12}$ in Übereinstimmung standen. Die Differenz zur Summenformel $C_{15}H_{24}O_{10}$ des 5,7-Dideoxy-cynanchosids entsprach einer Cumaroyl-Gruppe. Daraus ergab sich die Vermutung, daß es sich hier um die *cis*- und *trans*-Form eines Cumaroyl-5,7-dideoxy-cynanchosids handeln könnte.

Die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren bestätigten das Grundgerüst und die Substitution mit einer p-Cumaroyl-Gruppe, als Gemisch der *cis*- und *trans*-Form. Die Position der Substitution wurde über den Vergleich mit der unsubstituierten Verbindung belegt. Das Signal für H-6 der *trans*-Form zeigte eine deutliche Tieffeldverschiebung um 1.02 ppm, während die Signale für H-10 und die Protonen der Glucose nur minimal verschoben waren. Die Substitution an Position 6 wurde zusätzlich durch die Tieffeldverschiebung von C-6 um 2.5

ppm belegt, während die benachbarten Kohlenstoffatome C-5 um 1.8 ppm und C-7 um 2.2 ppm ins Hochfeld verschoben waren. Entsprechende Verschiebungen wurden für die *cis*-Form beobachtet. Die ¹H- und ¹³C-NMR-Daten wurden abschließend noch mit denen des 6-O-*p*-Hydroxy-benzoyl-5,7-dideoxy-cynanchosids verglichen, das ebenfalls aus *Catalpa bignonioides* isoliert worden war. Die Identität der Verbindungen mit 6-O-*cis*-*p*-Cumaroyl-5,7-dideoxy-cynanchosid und 6-O-*trans*-*p*-Cumaroyl-5,7-dideoxy-cynanchosid wurde so zusätzlich bestätigt.

	5,7-Dideoxy- cynanchosid (<i>Catalpa bignonioides</i> II.1.3.1)	<i>Catalpa bignonioides</i> IV.3.2.1.6 (<i>cis</i> -Verbindung)	<i>Catalpa bignonioides</i> IV.3.2.1.8 (<i>trans</i> -Verbindung)	6-O- <i>p</i> -Hydroxy- benzoyl-5,7-dideoxy- cynanchosid (<i>Catalpa bignonioides</i> IV.3.2.1.2)
H	in CD ₃ OD (500 MHz)	in CD ₃ OD (500 MHz)	in CD ₃ OD (500 MHz)	in CD ₃ OD (500 MHz)
1	5.51 d J = 4	5.51 d J = 4	5.54 d J = 4	5.57 d J = 4
3	6.20 dd J = 2; 6	6.25 dd J = 2; 6	6.26 dd J = 2; 6	6.27 dd J = 2; 6
4	4.89 dd J = 3; 6	4.97 m	4.97 m	4.99 dd J = 3; 6
5	2.80 m (1 H)	2.97 m	3.02 m	3.07 m
6	3.95 m (1 H)	4.90 m	4.97 m	5.06 m
7A	2.19 dd J = 6; 14	2.36 dd J = 7; 15	2.36 dd J = 7; 15	2.39 dd J = 7; 15
7B	1.68 dd J = 4; 14	1.82 dd J = 3; 15	1.87 dd J = 2; 15	1.92 dd J = 2; 15
9	2.56 dd J = 4; 9	2.53 dd J = 4; 8	2.59 dd J = 4; 8	2.63 dd J = 4; 9
10A	3.68 d J = 11	3.71 d J = 11	3.73 d J = 11	3.74 d J = 12
10B	3.58 d J = 11	3.59 d J = 11	3.61 d J = 11	3.62 d J = 12
1'	4.65 d J = 8	4.66 d J = 8	4.66 d J = 8	4.67 d J = 8
2'	3.20 dd J = 8; 9	3.20 dd J = 8; 9	3.20 dd J = 8; 9	3.19 dd J = 8; 9
3'	3.37 t J = 9	3.36 t J = 9	3.36 t J = 9	3.36 t J = 9
4'	3.24	3.24	3.23	3.26 dd J = 8; 9
5'	- m (2 H) 3.31	- m (2 H) 3.31	- m (2 H) 3.32	3.30 m
6'A	3.88 dd J = 2; 12	3.88 dd J = 2, 12	3.88 dd J = 2, 12	3.88 dd J = 2; 12
6'B	3.65 dd J = 6; 12	3.65 dd J = 6; 12	3.66 dd J = 6; 12	3.65 dd J = 6; 12
2''/6''		7.63 d J = 9	7.43 d J = 9	7.90 d J = 9
3''/5''		6.74 d J = 9	6.77 d J = 9	6.81 d J = 9
α		5.79 d J = 13	6.32 d J = 16	-

Ergebnisse

β		6.85 d J = 13	7.63 d J = 16	-
---------	--	---------------	---------------	---

Tab. 3.1-28 : ^1H -Daten von *Catalpa bignonioides* IV.3.2.1.6/8 (6-O-*cis/trans*-p-Cumaroyl-5,7-dideoxy-cynanchosid)

Chemische Verschiebung δ in ppm. Kopplungskonstanten J in Hz.

Die Zuordnung wurde durch $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY (CD_3OD) bestätigt.

	5,7-Dideoxy- cynanchosid (<i>Catalpa bignonioides</i> II.1.3.1)	<i>Catalpa bignonioides</i> IV.3.2.1.6 (<i>cis</i> -Verbindung)	<i>Catalpa bignonioides</i> IV.3.2.1.8 (<i>trans</i> -Verbindung)	6-O-p-Hydroxy- benzoyl-5,7-dideoxy- cynanchosid (<i>Catalpa bignonioides</i> IV.3.2.1.2)
C	in CD_3OD (125 MHz)	in CD_3OD (125 MHz)	in CD_3OD (125 MHz)	in CD_3OD (125 MHz)
1	93.5	93.3	93.3	93.3
3	140.9	141.5	141.6	141.7
4	105.5	104.5	104.4	104.3
5	42.6	40.5	40.8	40.8
6	77.9	80.4	80.4	80.6
7	44.9	42.6	42.7	42.8
8	82.6	82.4	82.5	82.5
9	51.6	51.4	51.5	51.5
10	67.6	67.8	67.9	68.0
1'	99.5	99.5	99.5	99.5
2'	74.8	74.8	74.8	74.8
3'	77.9	77.9	77.9	77.9
4'	71.7	71.7	71.7	71.7
5'	78.3	78.4	78.4	78.3
6'	62.8	62.9	62.9	62.9
1''	-	127.5	126.5	122.4
2''/6''	-	133.7	131.2	132.9
3''/5''	-	116.0	117.3	116.2
4''	-	160.6	162.7	163.8
C=O	-	168.1	169.2	168.0
α	-	116.7	114.8	-
β	-	145.1	146.9	-

Tab. 3.1-29 : ^{13}C -Daten von *Catalpa bignonioides* IV.3.2.1.6/8 (6-O-*cis/trans*-p-Cumaroyl-5,7-dideoxy-cynanchosid)

Chemische Verschiebung δ in ppm.

Die Spektren der in CD₃OD gemessenen Verbindungen sind im Anhang (Kap. 9.3, *cis*-Form Abb. 9.3-71 bis Abb. 9.3-73 , S. 420 -422 und *trans*-Form Abb. 9.3-68 bis Abb. 9.3-70, S. 417 - 419) abgebildet.

3.1.3. Ergebnisse

Die Ergebnisse der untersuchten Pflanzen sind im folgenden mit den eingesetzten Drogenmengen, den Trennschritten und den dabei erzielten Ausbeuten sowie den nachgewiesenen bzw. isolierten Iridoiden aufgelistet. Die Pflanzen sind zu Familien gruppiert und dann jeweils alphabetisch sortiert.

Jeder Trennungsschritt ist in einer Tabelle (Beispieltabelle Tab. 3.1-30, S. 102) zusammengefaßt. Diese beinhaltet neben dem Trennmaterial und der Methode auch das verwendete Elutionsmittel. Die eingesetzte Fraktion mit der Ausgangsmenge ist, abgesetzt von den daraus hervorgehenden Fraktionen, in einer eigenen Spalte dargestellt. Die Ausbeuten sind sowohl als Absolutwerte (in mg) als auch als relative Werte zur Ausgangsmenge (in %) angegeben. Für die Fraktion I.1 ergab sich in den meisten Fällen eine relative Ausbeute über 100 %, da die Fraktion überwiegend Zucker und weitere stark hygroskopische Verbindungen enthielt. Die Prüfung auf Iridoide (positiv = +; negativ = -) erfolgte zuerst durch Dünnschichtchromatographie (MP_{DC}1), wobei die Platten sowohl unter UV als auch nach dem Besprühen mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz ausgewertet wurden. Für Fraktion I war keine eindeutige Bewertung möglich (gekennzeichnet durch ?), da auch Zucker iridoidartige Färbungen mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz hervorrufen können. Außerdem lagen die evtl. vorhandenen Salze von Iridoidsäuren in so geringen Konzentrationen vor, daß sie weder durch Dünnschichtchromatographie noch durch GC-Analyse eindeutig nachgewiesen werden konnten. Deshalb wurde nicht die Fraktion I, sondern die durch „Säure-VLC“ erhaltene Fraktion I.2 auf Iridoide geprüft. Mit den Fraktionen II und III wurde immer eine GC-Analyse sowie eine GC/MS-Analyse durchgeführt, dagegen mit den Fraktionen IV, V und I.2 nur bei positivem Ergebnis der Dünnschichtchromatographie. Die weitere Aufreinigung der gesuchten Iridoide wurde durch Dünnschichtchromatographie und GC-Analysen kontrolliert. Die erhaltenen Reinsubstanzen wurden durch NMR (gekennzeichnet mit „NMR“) identifiziert.

Ergebnisse

		Trennmateriale und Trennmethode			Fraktionsbezeichnung		verwendetes Elutionsmittel	
	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen					0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH	
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V		
Ausbeuten	1096 mg 100 %	737 mg 67 %	17 mg 2 %	76 mg 7 %	128 mg 12 %	22 mg 2 %		
Iridoide		?	+	-	-	-		
		Nachweis der Iridoide durch DC, GC und GC/MS			? : nicht möglich + : positiv - : negativ		Ausbeute : absolut in mg relativ in %	

Tab. 3.1-30 : Beispieltabelle eines Trennungsschrittes

Die nachgewiesenen Iridoide einer Pflanze sind ebenfalls in einer Tabelle (Beispieltabelle Tab. 3.1-31, S. 102) zusammengefasst. Neben der Auflistung der gefundenen Iridoide enthält die Tabelle auch Informationen darüber, ob dieses Iridoid bereits in dieser Art nachgewiesen wurde (abgekürzt mit b.n.), und ob es sich bei diesem Iridoid um einen neuen Naturstoff (abgekürzt mit n.N.) handelt. Die Angabe der Fraktion für die mit GC/MS bzw. mit GC-Additionsanalyse identifizierten Iridoide beschränkt sich auf die Grobfraktionen II-V und I.2 für die Salze der Iridoidsäuren. Dagegen ist für die durch Isolierung gewonnenen Iridoide die Fraktion des aufgereinigten Iridoids angegeben. Der Iridoidgehalt ist als relativer Wert zur Drogenmenge in % angegeben. In der letzten Spalte wird den Iridoiden die jeweilige Nachweismethode zugeordnet.

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Aucubin	b.n.	II	0,022 %	GC-Addition, MS
Eranthemosid		II.1.2, (II.1.3.1)	0,60 %	NMR
Gardosid		II	0,022 %	GC-Addition, MS
Ipolamiid		III	0,019 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Tab. 3.1-31 : Beispieltabelle für die nachgewiesenen Iridoide

Ergaben sich von dem allgemeinen Vorgehen Abweichungen, ist dies bei den einzelnen Pflanzen vermerkt.

3.1.3.A. Acanthaceae Juss.

Acanthus dioscorides L.

8,61 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2686, 17.7.1993)

2,22 g hydrophiler Rohextrakt

0,70 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1096 mg 100 %	737 mg 67 %	17 mg 2 %	76 mg 7 %	128 mg 12 %	22 mg 2 %
Iridoide		?	-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	705 mg 100 %	754 mg 107 %	21 mg 3 %	1 mg 0 %	1 g 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Es konnten keine Iridoide nachgewiesen werden.

Barleria cristata L.

7,81 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2586, 13.1.00)

1,42 g hydrophiler Rohextrakt

0,43 g lipophiler Rohextrakt

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
	hydrophiler Rohextrakt	0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
		I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1002 mg 100 %	357 mg 36 %	79 mg 8 %	119 mg 12 %	390 mg 39 %	45 mg 5 %
Iridoide		?	+	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen				
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH				
		I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	336 mg 100 %		373 mg 111 %	39 mg 12 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide			-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen						
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH						
		II	II.1	II.2	II.3	II.4	II.5	II.6
Ausbeuten	67 mg 100 %		50 mg 75 %	10 mg 15 %	3 mg 5 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide			+	+	-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	Kieselgel- Fraktionen				
		DMW 70/30/3				
		II.1	II.1.1	II.1.2	II.1.3	II.1.4
Ausbeuten	47 mg 100 %		1 mg 2%	13 mg 28 %	20 mg 12 %	8 mg 17 %
Iridoide			-	NMR	+	-

	eingesetzte Fraktion	präparative HPLC - Fraktionen			
		7 % MeOH			
		II.1.3	II.1.3.1	II.1.3.2	II.1.3.3
Ausbeuten	17 mg 100 %		4 mg 26 %	3 mg 21 %	7 mg 42 %
Iridoide			+	NMR	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen						
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH						
		III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Ausbeuten	105 mg 100 %		46 mg 44 %	18 mg 17 %	32 mg 31 %	5 mg 5 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide			+	(+)	+	-	-	-

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	Kieselgel- Fraktionen			
		DMW 70/30/3			
	III.1	III.1.1	III.1.2	III.1.3	III.1.4
Ausbeuten	43 mg 100 %	1 mg 3 %	1 mg 2 %	10 mg 23 %	17 mg 39 %
Iridoide		-	-	+	(+)

	eingesetzte Fraktion	präparative HPLC - Fraktionen	
		27 % MeOH	
	III.1.3	III.1.3.1	III.1.3.2
Ausbeuten	9 mg 100 %	5 mg 56 %	1 mg 10 %
Iridoide		NMR	-

	eingesetzte Fraktion	Kieselgel- Fraktionen						
		DMW 70/30/3						
	III.3	III.3.1	III.3.2	III.3.3	III.3.4	III.3.5	III.3.6	III.3.7
Ausbeuten	31 mg 100 %	1 mg 5 %	1,5 mg 5 %	7 mg 22 %	3 mg 10 %	3 mg 9 %	4 mg 14 %	3 mg 11 %
Iridoide		-	-	-	NMR	+	(+)	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid	Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Aucubin	II	0,022 %	GC-Addition, MS
Eranthemosid	II.1.2, (II.1.3.1)	0,60 %	NMR
Gardosid	II	0,022 %	GC-Addition, MS
Ipolamiid	III	0,019 %	GC-Addition, MS
6 β -Hydroxy-Ipolamiid	III.1.3.1	0,62 %	NMR
8-epi-Loganinsäure	II, III	0,030 %	GC-Addition, MS
Monomelittosid	II.1.3.2	0,29 %	NMR

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Crabbea velutina S. MOORE

7,92 g luftgetrocknetes Kraut (Tansania, FB 2919, 26.5.98)

1,45 g hydrophiler Rohextrakt

0,36 g lipophiler Rohextrakt

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen 0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	737 mg 100 %	398 mg 54 %	19 mg 3 %	47 mg 6 %	207 mg 28 %	25 mg 3 %
Iridoide		?	+	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen 0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	367 mg 100 %	406 mg 111 %	23 mg 6 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid	Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Aucubin	II	0,0029%	GC-Addition, MS
Harpagid	III	0,010 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Justicia brandegeana WASSH. ET L.B.SM. (Beloperone guttata BRANDEGEE)

9,19 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2921, 14.2.00)

1,53 g hydrophiler Rohextrakt

0,43 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen 0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	969 mg 100 %	780 mg 81 %	47 mg 5 %	56 mg 6 %	50 mg 5 %	9 mg 1 %
Iridoide		?	-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen 0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	760 mg 100 %	636 mg 84 %	211 mg 28 %	3 mg 0 %	1 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Es konnten keine Iridoide nachgewiesen werden.

Justicia engleriana LINDAU

7,98 g luftgetrocknete Blätter (Tansania, FB 2915, 4/98)

1,40 g hydrophiler Rohextrakt

0,96 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1003 mg 100 %	722 mg 72 %	37 mg 4 %	62 mg 6 %	119 mg 12 %	24 mg 2 %
Iridoide		?	-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	697 mg 100 %	769 mg 110 %	36 mg 5 %	3 mg 0 %	1 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Es konnten keine Iridoide nachgewiesen werden.

Justicia heterocarpa T. ANDERS.

8,04 g luftgetrocknetes Kraut (Tansania, FB 2916, 12.6.98)

1,08 g hydrophiler Rohextrakt

0,91 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1001 mg 100 %	777 mg 78 %	57 mg 6 %	39 mg 4 %	61 mg 6 %	29 mg 3%
Iridoide		?	-	-	-	-

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	749 mg 100 %	841 mg 112 %	47 mg 6 %	7 mg 1 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Es konnten keine Iridoide nachgewiesen werden.

Peristrophe speciosa (ROXB. EX WALL.) NEES

7,96 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2913, 28.10.99)

1,04 g hydrophiler Rohextrakt

0,53 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	833 mg 100 %	739 mg 89 %	46 mg 6 %	30 mg 4 %	59 mg 7 %	9 mg 1 %
Iridoide		?	-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	713 mg 100 %	693 mg 97 %	49 mg 7 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Es konnten keine Iridoide nachgewiesen werden.

Thunbergia erecta (BENTH.) T. ANDERSON

3,81 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2920, 2.3.2000)

0,63 g hydrophiler Rohextrakt

0,25 g lipophiler Rohextrakt

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	616 mg 100 %	522 mg 85 %	46 mg 8 %	19 mg 3 %	24 mg 4 %	10 mg 2 %
Iridoide		?	+	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	500 mg 100 %	485 mg 97 %	57 mg 11 %	1 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	Kieselgel- Fraktionen				
	II	II.1	II.2	II.3	II.4	II.5
Ausbeuten	44 mg 100 %	3 mg 8 %	18 mg 40 %	8 mg 18 %	21 mg 48 %	4 mg 8 %
Iridoide		-	NMR	+	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid	Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Adoxosidsäure	III	0,48 %	GC-Addition, MS
Unedosid	II.2, (I.2, II)	2,4 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Thunbergia mysorensis (WIGHT) T. ANDERSON EX BEDD.

8,29 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2887, 2.3.2000)

0,95 g hydrophiler Rohextrakt

0,46 g lipophiler Rohextrakt

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen 0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	931 mg 100 %	676 mg 73 %	59 mg 6 %	61 mg 7 %	78 mg 8 %	15 mg 2 %
Iridoide		?	+	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen 0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	635 mg 100 %	575 mg 91 %	113 mg 18 %	1 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	+	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Stegiosid II		II	0,016 %	GC-Addition, MS
Stilbericosid	b.n.	I.2, II	0,98 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

3.1.3.B. Bignoniaceae JUSS.

Catalpa bignonioides WALTER

6,83 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2658, 6.10.99)

2,58 g hydrophiler Rohextrakt

0,65 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen 0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	996 mg 100 %	421 mg 41 %	52 mg 5 %	85 mg 9 %	374 mg 38 %	60 mg 6 %
Iridoide		?	+	-	+	-

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen 0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	393 mg 100 %	427 mg 109 %	25 mg 6 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen 0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	II	II.1	II.2	II.3	II.4	II.5	II.6
Ausbeuten	41 mg 100 %	32 mg 78 %	10 mg 24 %	1 mg 2 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		+	-	-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	Kieselgel- Fraktionen DMW 70/30/3			
	II.1	II.1.1	II.1.2	II.1.3	II.1.4
Ausbeuten	30 mg 100 %	3 mg 8 %	9 mg 32 %	7 mg 24 %	4 mg 14 %
Iridoide		-	-	+	-

	eingesetzte Fraktion	präparative HPLC - Fraktionen 7 % MeOH			
	II.1.3	II.1.3.1	II.1.3.2	II.1.3.3	II.1.3.4
Ausbeuten	6 mg 100 %	2 mg 30 %	1 mg 11 %	1 mg 11 %	2 mg 36 %
Iridoide		NMR	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen 0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Ausbeuten	72 mg 100 %	23 mg 32 %	16 mg 22 %	32 mg 44 %	7 mg 10 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen 0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	IV	IV.1	IV.2	IV.3	IV.4	IV.5	IV.6
Ausbeuten	360 mg 100 %	2 mg 1 %	3 mg 1 %	111 mg 31 %	240 mg 67 %	48 mg 13 %	1 mg 0 %
Iridoide		-	-	+	+	+	-

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	Kieselgel- Fraktionen			
		DMW 70/30/3			
	IV.3	IV.3.1	IV.3.2	IV.3.3	IV.3.4
Ausbeuten	106 mg 100 %	0 mg 0 %	75 mg 71 %	6 mg 6 %	3 mg 3 %
Iridoide		-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	Kieselgel- Fraktionen	
		DMW 75/25/2,5	
	IV.3.2	IV.3.2.1	IV.3.2.2
Ausbeuten	66 mg 100 %	47 mg 71 %	7 mg 11 %
Iridoide		+	-

	eingesetzte Fraktion	MPLC - Fraktionen								
		MeOH/MeCN/H ₂ O 30/7/63								
	IV.3.2.1	IV.3.2 .1.1	IV.3.2 .1.2	IV.3.2 .1.3	IV.3.2 .1.4	IV.3.2 .1.5	IV.3.2 .1.6	IV.3.2 .1.7	IV.3.2 .1.8	IV.3.2 .1.9
Ausbeuten	43 mg 100 %	3 mg 7 %	4 mg 9 %	3 mg 7 %	1 mg 3 %	2 mg 4 %	3 mg 6 %	3 mg 7 %	8 mg 20 %	3 mg 8 %
Iridoide		+	NMR	+	+	+	NMR	+	NMR	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	V	V.1	V.2	V.3	V.4	V.5	V.6
Ausbeuten	48 mg 100 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	27 mg 56 %	23 mg 48 %	2 mg 4 %
Iridoide		-	-	-	+	+	-

	eingesetzte Fraktion	Kieselgel- Fraktionen		
		DMW 75/25/2,5		
	V.4	V.4.1	V.4.2	V.4.3
Ausbeuten	26 mg 100 %	7 mg 28 %	6 mg 21 %	2 mg 9 %
Iridoide		+	+	-

	eingesetzte Fraktion	Kieselgel- Fraktionen			
		DMW 80/20/2			
	V.5	V.5.1	V.5.2	V.5.3	V.5.4
Ausbeuten	20 mg 100 %	3 mg 12 %	3 mg 13 %	4 mg 20 %	1 mg 7 %
Iridoide		+	+	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Catalpol		I.2, II	0,25 %	GC-Addition, MS
Catalposid		IV	0,79 %	GC-Addition, MS
6-O-p-cis-Cumaroyl-5,7-dideoxycynanchosid	n.N.	IV.3.2.1.6	0,95 %	NMR
6-O-p-trans-Cumaroyl-5,7-dideoxycynanchosid	n.N.	IV.3.2.1.8	7,9 %	NMR
5,7-Dideoxy-cynanchosid		II.1.3.1	0,39 %	NMR
Geniposidsäure		II	0,0054 %	GC-Addition, MS
6-O-p-Hydroxybenzoyl-5,7-dideoxycynanchosid		IV.3.2.1.2	0,59 %	NMR
Myoporosid		II	0,021 %	GC-Addition, MS
Speciosid		IV	0,41 %	GC-Addition, MS
Verminosid		IV	0,35 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Die Fraktionen IV und V dürften weitere Iridoide enthalten, jedoch lagen die Verbindungen in den aufgereinigten Fraktionen immer noch als Gemische vor und konnten aufgrund der geringen Menge der Fraktionen nicht isoliert werden.

Catalpa ovata G. DON

6,90 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2785, 6.10.99)

2,19 g hydrophiler Rohextrakt

0,77 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1003 mg 100 %	415 mg 41 %	53 mg 5 %	90 mg 9 %	353 mg 35 %	55 mg 6 %
Iridoide		?	+	-	+	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	400 mg 100 %	435 mg 109 %	18 mg 5 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	+	-	-

Ergebnisse

Da nach dünnschichtchromatographischen Untersuchungen und GC/MS-Analysen das gleiche Iridoidspektrum wie in *Catalpa bignonioides* vorlag, wurde auf die weitere Aufarbeitung verzichtet und die aus *Catalpa bignonioides* isolierten Iridoide durch GC-Additionsanalyse nachgewiesen.

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Catalpol		I,2, II	0,13 %	GC-Addition, MS
Catalposid		IV	4,8 %	GC-Addition, MS
6-O-p-cis-Cumaroyl-5,7-dideoxycynanchosid	n.N.	IV	0,47 %	GC-Addition, MS
6-O-p-trans-Cumaroyl-5,7-dideoxycynanchosid	n.N.	IV	3,8 %	GC-Addition, MS
5,7-Dideoxy-cynanchosid		II	0,17 %	GC-Addition, MS
Geniposidsäure		II	0,0044 %	GC-Addition, MS
6-O-p-Hydroxybenzoyl-5,7-dideoxycynanchosid		IV	0,98 %	GC-Addition, MS
Myoporosid		II	0,021 %	GC-Addition, MS
Speciosid		IV	0,38 %	GC-Addition, MS
Verminosid		IV	0,10 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Markhamia acuminata (KLOTZSCH) K. SCHUM.

8,01 g luftgetrocknetes Kraut (Tansania, FB 2917, 29.5.98)

1,72 g hydrophiler Rohextrakt

0,44 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1005 mg 100 %	418 mg 42 %	33 mg 3 %	96 mg 10 %	402 mg 40 %	65 mg 7 %
Iridoide		?	+	+	?	?

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	391 mg 100 %	416 mg 106 %	49 mg 13 %	0 mg 0 %	1 mg 0 %
Iridoide		-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	IV	IV.1	IV.2	IV.3	IV.4	IV.5	IV.6
Ausbeuten	386 mg 100 %	2 mg 1 %	4 mg 1 %	107 mg 28 %	234 mg 61 %	47 mg 12 %	1 mg 0 %
Iridoide		-	-	?	?	?	-

	eingesetzte Fraktion	Sephadex® LH-20- Fraktionen					
		100 % MeOH					
	IV.4	IV.4.1	IV.4.2	IV.4.3	IV.4.4	IV.4.5	IV.4.6
Ausbeuten	226 mg 100 %	1 mg 0 %	27 mg 12 %	21 mg 9 %	44 mg 20 %	104 mg 46 %	9 mg 4 %
Iridoide		-	?	?	?	?	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	V	V.1	V.2	V.3	V.4	V.5	V.6
Ausbeuten	52 mg 100 %	1 mg 2 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	23 mg 44 %	27 mg 52 %	2 mg 4 %
Iridoide		-	-	-	?	+	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid	Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Ixosid	I.2, II, III	1,5 %	GC-Addition, MS
Stegiosid		0,21 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Die Fraktionen IV und V könnten weitere Iridoide enthalten, die jedoch nicht GC-gängig sind. Da die Verbindungen in den Fraktionen im Gemisch mit Flavonoiden vorlagen und von diesen nicht abgetrennt werden konnten, wurden keine Reinsubstanzen isoliert.

Ergebnisse

Markhamia obtusifolia (BAKER) SPRAGUE

7,95 g luftgetrocknetes Kraut (Tansania, FB 2918, 11.5.98)

1,62 g hydrophiler Rohextrakt

1,99 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	986 mg 100 %	427 mg 43 %	92 mg 9 %	101 mg 10 %	328 mg 33 %	29 mg 3 %
Iridoide		?	+	+	?	?

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	393 mg 100 %	371 mg 94 %	67 mg 17 %	1 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	IV	IV.1	IV.2	IV.3	IV.4	IV.5	IV.6
Ausbeuten	315 mg 100 %	5 mg 2 %	2 mg 1 %	68 mg 22 %	191 mg 61 %	53 mg 17 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	?	?	-	-

	eingesetzte Fraktion	Sephadex® LH-20- Fraktionen					
		100 % MeOH					
	IV.4	IV.4.1	IV.4.2	IV.4.3	IV.4.4	IV.4.5	IV.4.6
Ausbeuten	188 mg 100 %	4 mg 2 %	29 mg 15 %	94 mg 50 %	41 mg 22 %	11 mg 6 %	2 mg 1 %
Iridoide		-	-	?	?	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	V	V.1	V.2	V.3	V.4	V.5	V.6
Ausbeuten	19 mg 100 %	18 mg 95 %	6 mg 32 %	1 mg 5 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		?	-	-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid	Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Gardosid	I.2, II	0,37 %	GC-Addition, MS
Geniposidsäure	II	0,045 %	GC-Addition, MS
Ixosid	I.2, II	0,28 %	GC-Addition, MS
8- <i>epi</i> -Loganinsäure	II, III	0,68 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Die Fraktionen IV und V könnten weitere Iridoide enthalten, die jedoch nicht GC-gängig sind. Da die Verbindungen in den Fraktionen im Gemisch mit Flavonoiden vorlagen und von diesen nicht abgetrennt werden konnten, wurden keine Reinsubstanzen isoliert.

Spathodea campanulata P. BEAUV.

8,08 g luftgetrocknetes Kraut (Tansania, FB 2886, 25.6.98)

2,20 g hydrophiler Rohextrakt

0,65 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	997 mg 100 %	531 mg 53 %	25 mg 3 %	67 mg 7 %	350 mg 35 %	50 mg 5 %
Iridoide		?	+	+	+	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	496 mg 100 %	497 mg 100 %	43 mg 9 %	2 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	IV	IV.1	IV.2	IV.3	IV.4	IV.5	IV.6
Ausbeuten	337 mg 100 %	2 mg 1 %	3 mg 1 %	108 mg 32 %	201 mg 60 %	36 mg 11 %	1 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	+	-	-

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	Sephadex® LH-20- Fraktionen			
		100 % MeOH			
	IV.4	IV.4.1	IV.4.2	IV.4.3	IV.4.4
Ausbeuten	198 mg 100 %	0 mg 0 %	17 mg 9 %	166 mg 84 %	3 mg 2 %
Iridoide		-	-	+	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid	Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Catalpol	II, III	0,17 %	GC-Addition, MS
Gardosid	I.2	0,22 %	GC-Addition, MS
8- <i>epi</i> -Loganinsäure	I.2, II, III	0,35 %	GC-Addition, MS
Mussaenosidsäure	I.2	0,0092 %	GC-Addition, MS
Verminosid	IV	8,5 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

3.1.3.C. Martyniaceae HORAN.

Ibicella lutea (LINDL.) VAN ESELT.

7,87 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2628, 19.4.94)

1,69 g hydrophiler Rohextrakt

0,70 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1000 mg 100 %	721 mg 72 %	28 mg 3 %	66 mg 7 %	149 mg 15 %	25 mg 3 %
Iridoide		?	+	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	698 mg 100 %	805 mg 115 %	17 mg 2 %	1 mg 0 %	1 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Ergebnisse

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Acetylharpagid		II	0,014 %	GC-Addition, MS
Ajugol		III	0,53 %	GC-Addition, MS
Catalpol	b.n.	II	0,12 %	GC-Addition, MS
Geniposidsäure		II	0,020 %	GC-Addition, MS
8-epi-Loganinsäure		II	0,048%	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Proboscidea louisianica (LINDL.) VAN ESELT.

8,18 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2688, Sept. 1993)

2,06 g hydrophiler Rohextrakt

1,00 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	999 mg 100 %	674 mg 68 %	42 mg 4 %	47 mg 5 %	161 mg 16 %	27 mg 3%
Iridoide		?	+	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	658 mg 100 %	720 mg 109 %	16 mg 2 %	1 mg 0 %	3 mg 1 %
Iridoide		-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	II	II.1	II.2	II.3	II.4	II.5	II.6
Ausbeuten	31 mg 100 %	24 mg 77 %	3 mg 10 %	1 mg 3 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		+	-	-	-	-	-

Ergebnisse

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Ajugol	b.n.	III	0,11 %	GC-Addition, MS
Catalpol	b.n.	II	0,024%	GC-Addition, MS
8- <i>epi</i> -Loganinsäure		II	0,12 %	GC-Addition, MS
Myoporosid	b.n.	II	0,19 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

3.1.3.D. Myoporaceae R. BR.

Eremophila maculata (K. Gawler) F. Mueller

7,93 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2138, 6.10.99)

3,50 g hydrophiler Rohextrakt

1,21 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1000 mg 100 %	402 mg 40 %	47 mg 5 %	128 mg 13 %	366 mg 37 %	28 mg 3 %
Iridoide		?	+	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	383 mg 100 %	426 mg 111 %	23 mg 6 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	+	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Ajugol		II	0,087 %	GC-Addition, MS
Aucubin		II	0,031 %	GC-Addition, MS
Catalpol	b.n.	I.2, II	1,2 %	GC-Addition, MS
Gardosid		II	0,028 %	GC-Addition, MS
8- <i>epi</i> -Loganinsäure		II	0,094 %	GC-Addition, MS

Ergebnisse

Macfadyenosid		II	0,26 %	GC-Addition, MS
Myoporosid		II	0,0072 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Myoporum laetum G. FORST.

8,67 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2225, 8.8.2000)

2,48 g hydrophiler Rohextrakt

0,52 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1028 mg 100 %	511 mg 50 %	39 mg 4 %	104 mg 10 %	331 mg 32 %	17 mg 2 %
Iridoide		?	+	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	495 mg 100 %	511 mg 103 %	26 mg 5 %	1 mg 0 %	2 mg 0 %
Iridoide		-	+	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid	Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
8-O-Acetyl-harpagid	III	0,15 %	GC-Addition, MS
Aucubin	II	0,030 %	GC-Addition, MS
Catalpol	I.2, II	0,13 %	GC-Addition, MS
Gardosid	II	0,031 %	GC-Addition, MS
Harpagid	II, III	0,098 %	GC-Addition, MS
8- <i>epi</i> -Loganinsäure	III	0,043 %	GC-Addition, MS
Macfadyenosid	I.2, II	0,66 %	GC-Addition, MS
Myoporosid	II	0,038 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

3.1.3.E. Orobanchaceae

Aeginetia indica L.

1,62 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2927, 8.8.2000)

0,53 g hydrophiler Rohextrakt

0,12 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	532 mg 100 %	245 mg 46 %	17 mg 3 %	46 mg 9 %	169 mg 32 %	41 mg 8 %
Iridoide		?	+	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	236 mg 100 %	292 mg 124 %	10 mg 4 %	1 mg 0 %	1 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Ausbeuten	41 mg 100 %	9 mg 22 %	5 mg 11 %	5 mg 13 %	14 mg 33 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		+	NMR	-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid	Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Gardosid	II	0,023 %	GC-Addition, MS
Geniposidsäure	II	0,013 %	GC-Addition, MS
Isoaucubin	b.n. III.2, (II)	1,9 %	NMR
8- <i>epi</i> -Loganinsäure	II, III	0,055 %	GC-Addition, MS
Monomelittosid	II	0,0091 %	GC-Addition, MS
Mussaenosidsäure	II, III	0,23 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Orobanche hederæ (LINDL.) VAN ESELT.

8,50 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2926, 23.6.2000)

3,70 g hydrophiler Rohextrakt

0,30 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1019 mg 100 %	534 mg 52 %	15 mg 2 %	62 mg 6 %	353 mg 35 %	12 mg 1 %
Iridoide		?	-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	511 mg 100 %	528 mg 103 %	11 mg 2 %	1 mg 0 %	1 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Es konnten keine Iridoide nachgewiesen werden.

3.1.3.F. Pedaliaceae R. BR.

Ceratotheca sesamoides ENDL.

8,15 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2631, 09/93)

1,85 g hydrophiler Rohextrakt

0,24 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1023 mg 100 %	683 mg 67 %	35 mg 3 %	84 mg 8 %	143 mg 14 %	40 mg 4 %
Iridoide		?	+	+	-	-

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen 0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	651 mg 100 %	745 mg 114 %	20 mg 3 %	0mg 0 %	0mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen 0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Ausbeuten	71 mg 100 %	45 mg 63 %	12 mg 17 %	10 mg 14 %	3 mg 4 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		+	+	+	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	Kieselgel- Fraktionen DMW 70/30/3		
	III.1	III.1.1	III.1.2	III.1.3
Ausbeuten	43 mg 100 %	3 mg 8 %	29 mg 68 %	1 mg 3 %
Iridoide		+	+	-

	eingesetzte Fraktion	präparative HPLC - Fraktionen 12 % MeOH		
	III.1.2	III.1.2.1	III.1.2.2	III.1.2.3
Ausbeuten	27 mg 100 %	14 mg 53 %	5 mg 20 %	2 mg 6 %
Iridoide		NMR	NMR	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid	Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Lamalbid	III.1.2.2, (II)	0,59 %	NMR
Phlomiol	III.1.2.1, (II)	1,16 %	NMR
Shanzisidmethylester	III	0,059 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Sesamum indicum L.

7,81 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2923, 27.3.2000)

1,72 g hydrophiler Rohextrakt

0,60 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1007 mg 100 %	775 mg 77 %	23 mg 2 %	70 mg 7 %	84 mg 8 %	8 mg 1 %
Iridoide		?	+	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	756 mg 100 %	834 mg 110 %	10 mg 1 %	1 mg 0 %	1 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid	Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Lamalbid	(II), III	0,62 %	GC-Addition, MS
Shanzisidmethylester	(II), III	0,36 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

3.1.3.G. Scrophulariaceae JUSS.

Hebenstretia dentata L.

8,09 g gefriergetrocknetes Kraut (Delft, FB 33, 9/74)

1,25 g hydrophiler Rohextrakt

0,43g lipophiler Rohextrakt

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1003 mg 100 %	624 mg 62 %	41 mg 4 %	111 mg 11 %	176 mg 18 %	64 mg 6 %
Iridoide		?	-	+	-	+

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	593 mg 100 %	649 mg 109 %	20 mg 3 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
	V	V.1	V.2	V.3	V.4	V.5	V.6
Ausbeuten	31 mg 100 %	2 mg 7 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	6 mg 19 %	13 mg 42 %	3 mg 10 %
Iridoide		-	-	-	+	+	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Durantosid I (<i>trans</i>)		V	0,027 %	GC-Addition, MS
Durantosid II (<i>cis</i>)		V	0,030 %	GC-Addition, MS
Durantosid II (<i>trans</i>)		V	0,16 %	GC-Addition, MS
Ipolamiid	b.n.	III	0,33 %	GC-Addition, MS
Lamiid	b.n.	III	1,3 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Phygelius capensis E. MEY EX BENTH.

7,92 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2668, 5.10.1994)

2,27 g hydrophiler Rohextrakt

1,04 g lipophiler Rohextrakt

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
	hydrophiler Rohextrakt	0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
		I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1000 mg 100 %	503 mg 50 %	82 mg 8 %	55 mg 6 %	223 mg 22 %	81 mg 8 %
Iridoide		?	+	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen				
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH				
		I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	484 mg 100 %	567 mg 117 %	25 mg 5 %	1 mg 0 %	0 mg 0 %	
Iridoide		-	+	-	-	

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen						
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH						
		III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Ausbeuten	51 mg 100 %	14 mg 28 %	13 mg 26 %	18 mg 35 %	4 mg 8 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	
Iridoide		+	+	-	-	-	-	

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen						
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH						
		IV	IV.1	IV.2	IV.3	IV.4	IV.5	IV.6
Ausbeuten	208 mg 100 %	1 mg 1 %	1 mg 1 %	10 mg 5 %	153 mg 74 %	48 mg 23 %	0 mg 0 %	
Iridoide		-	-	-	+	+	-	

	eingesetzte Fraktion	Sephadex® LH-20- Fraktionen				
		100 % MeOH				
		IV.4	IV.4.1	IV.4.2	IV.4.3	IV.4.4
Ausbeuten	144 mg 100 %	5 mg 4 %	51 mg 35 %	8 mg 6 %	1 mg 1 %	
Iridoide		-	+	-	-	

	eingesetzte Fraktion	Kieselgel- Fraktionen		
		DMW 75/25/2,5		
		IV.4.2	IV.4.2.1	IV.4.2.2
Ausbeuten	49 mg 100 %	24 mg 49 %	10 mg 20 %	
Iridoide		+	-	

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	präparative HPLC - Fraktionen					
		45 % MeOH					
	IV.4.2.1	IV.4.2.1.1	IV.4.2.1.2	IV.4.2.1.3	IV.4.2.1.4	IV.4.2.1.5	IV.4.2.1.6
Ausbeuten	19 mg 100 %	1 mg 6 %	2 mg 12 %	2 mg 10 %	2 mg 8 %	1 mg 4 %	4 mg 19 %
Iridoide		+	+	+	+	+	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	V	V.1	V.2	V.3	V.4	V.5	V.6
Ausbeuten	78 mg 100 %	1 mg 1 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	33 mg 42 %	32 mg 41 %	2 mg 3 %
Iridoide		-	-	-	+	+	-

	eingesetzte Fraktion	Kieselgel- Fraktionen	
		DMW 75/25/2,5	
	V.4	V.4.1	V.4.2
Ausbeuten	32 mg 100 %	21 mg 65 %	2 mg 5 %
Iridoide		+	-

	eingesetzte Fraktion	präparative HPLC - Fraktionen				
		MeOH/MeCN/H ₂ O 42/8,7/49,3				
	V.4.1	V.4.1.1	V.4.1.2	V.4.1.3	V.4.1.4	V.4.1.5
Ausbeuten	14 mg 100 %	4 mg 29 %	3 mg 19 %	2 mg 11 %	1 mg 4 %	5 mg 37 %
Iridoide		+	-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	Kieselgel- Fraktionen		
		DMW 80/20/2		
	V.5	V.5.1	V.5.2	V.5.3
Ausbeuten	31 mg 100 %	10 mg 32 %	6 mg 20 %	4 mg 14 %
Iridoide		NMR	+	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
6-O-(2''-O-Acetyl-, 3''-O-cinnamoyl-)- α -L-rhamnopyranosyl-aucubin	n.N.	V.5.1	1,27 %	GC-Addition, MS
Ajugol		III	0,099 %	GC-Addition, MS
Aucubin		II, III	1,6 %	GC-Addition, MS

Ergebnisse

Gardosid		I.2, II	0,094 %	GC-Addition, MS
8- <i>epi</i> -Loganinsäure		II, III	0,82 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Die Fraktionen IV und V dürften weitere Iridoide enthalten, jedoch lagen die Verbindungen in den aufgereinigten Fraktionen immer noch als Gemische vor und konnten aufgrund der geringen Menge der Fraktionen nicht isoliert werden.

Russelia equisetiformis SCHLTDL. ET CHAM.

Für die RP 18 - VLC wurde eine neue Charge an Säulen verwendet, die ein geändertes Trennverhalten zeigte. Da Fraktion III jetzt auch Flavonoide mit sehr großer Retentionszeit - größer als 75 Min. - enthielt, mußten diese vor der Durchführung der GC/MS-Analysen über MCI-Gel[®] entfernt werden.

9,26 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2651, 20.7.2000)

2,22 g hydrophiler Rohextrakt

0,18 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1004 mg 100 %	458 mg 46 %	39 mg 4 %	110 mg 11 %	364 mg 36 %	21 mg 2 %
Iridoide		?	+	+	?	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	440 mg 100 %	413 mg 94 %	58 mg 13 %	2 mg 1 %	1 mg 0 %
Iridoide		-	+	-	-

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Ausbeuten	107 mg 100 %	31 mg 29 %	12 mg 11 %	43 mg 40 %	18 mg 17 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		+	+	-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	Sephadex® LH-20- Fraktionen			
		100 % MeOH			
	IV	IV.1	IV.2	IV.3	IV.4
Ausbeuten	358 mg 100 %	2 mg 1 %	17 mg 5 %	241 mg 67 %	68 mg 19 %
Iridoide		-	-	+	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid	Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Aucubin	II	0,075 %	GC-Addition, MS
Catalpol	I.2, II	1,8 %	GC-Addition, MS
Gardosid	I.2, II	0,095 %	GC-Addition, MS
Geniposidsäure	II	0,015 %	GC-Addition, MS
8- <i>epi</i> -Loganinsäure	III.1	0,19 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Die Fraktion IV könnte weitere Iridoide enthalten, die jedoch nicht GC-gängig sind. Da die Verbindungen in den Fraktionen im Gemisch mit Flavonoiden vorlagen und von diesen nicht abgetrennt werden konnten, wurden keine Reinsubstanzen isoliert.

Russelia sarmentosa JACO.

7,78g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 1428, 15.9.1999)

1,90 g hydrophiler Rohextrakt

0,49 g lipophiler Rohextrakt

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen 0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1000 mg 100 %	241 mg 24 %	37 mg 4 %	88 mg 9 %	584 mg 58 %	49 mg 5 %
Iridoide		?	+	+	?	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen 0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	216 mg 100 %	251 mg 116 %	21 mg 10 %	1 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen 0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	II	II.1	II.2	II.3	II.4	II.5	II.6
Ausbeuten	26 mg 100 %	26 mg 100 %	5 mg 19 %	1 mg 4 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		+	-	-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	präparative HPLC - Fraktionen 9 % MeOH			
	II.1	II.1.1	II.1.2	II.1.3	II.1.4
Ausbeuten	32 mg 100 %	1 mg 4 %	4 mg 13 %	2 mg 7 %	11 mg 35%
Iridoide		-	NMR	+	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen 0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Ausbeuten	75 mg 100 %	18 mg 24 %	14 mg 19 %	31 mg 41 %	9 mg 12 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		+	-	-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen 0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	IV	IV.1	IV.2	IV.3	IV.4	IV.5	IV.6
Ausbeuten	566 mg 100 %	31 mg 6 %	43 mg 8 %	237 mg 42 %	210 mg 37 %	48 mg 9 %	1 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	+	+	-

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	Kieselgel- Fraktionen	
			DMW 70/30/3
	IV.5	IV.5.1	IV.5.2
Ausbeuten	45 mg 100 %	21 mg 48 %	4 mg 8 %
Iridoide		+	-

	eingesetzte Fraktion	präparative HPLC - Fraktionen		
				45 % MeOH
	IV.5.1	IV.5.1.1	IV.5.1.2	IV.5.1.3
Ausbeuten	19 mg 100 %	5 mg 26 %	7 mg 36 %	3 mg 13 %
Iridoide		NMR (zersetzt)	NMR	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid	Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Aucubin	II	0,14 %	GC-Addition, MS
6-O-(2''/3''/4''-O-Cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol	IV.5.1.2	3,9 %	GC-Addition, MS
Gardosid	II	0,0059 %	GC-Addition, MS
Geniposidsäure	II	0,0032 %	GC-Addition, MS
Catalpol	II	0,19 %	GC-Addition, MS
8- <i>epi</i> -Loganinsäure	III	0,00062%	GC-Addition, MS
6-O- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol	II	0,13 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Die Fraktion IV könnte weitere Iridoide enthalten, die jedoch nicht GC-gängig sind. Da die Verbindungen in den Fraktionen im Gemisch mit Flavonoiden vorlagen und von diesen nicht abgetrennt werden konnten, wurden keine Reinsubstanzen isoliert.

3.1.3.H. Verbenaceae s. str.

Aloysia oblanceolata MOLD.

8,31 g luftgetrocknetes Kraut (Paraná, Brasilien, FB 43202, 22.1.1981)

1,23 g hydrophiler Rohextrakt

0,40 g lipophiler Rohextrakt

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
	hydrophiler Rohextrakt	0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
		I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1010 mg 100 %	402 mg 40 %	56 mg 6 %	107 mg 11 %	361 mg 36 %	51 mg 5 %
Iridoide		?	-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen				
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH				
		I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	384 mg 100 %	416 mg 108 %	17 mg 4 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	
Iridoide		-	-	-	-	

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen						
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH						
		II	II.1	II.2	II.3	II.4	II.5	II.6
Ausbeuten	43 mg 100 %	35 mg 81 %	4 mg 9 %	2 mg 5 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	
Iridoide		-	-	-	-	-	-	

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen						
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH						
		III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Ausbeuten	95 mg 100 %	42 mg 44 %	16 mg 17 %	36 mg 38 %	7 mg 7 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	
Iridoide		-	-	-	-	-	-	

Es konnten trotz weitere Aufreinigung keine Iridoide nachgewiesen werden.

Aloysia triphylla (L'HÉR.) BRITTON

8,31 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 1132, 4.10.1994)

1,15 g hydrophiler Rohextrakt

0,38 g lipophiler Rohextrakt

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1026 mg 100 %	483 mg 47 %	66 mg 6 %	82 mg 8 %	334 mg 33 %	48 mg 5 %
Iridoide		?	+	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	463 mg 100 %	474 mg 102 %	43 mg 9 %	9 mg 2 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
	III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Ausbeuten	69 mg 100 %	26 mg 38 %	15 mg 22 %	22 mg 32 %	8 mg 12 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Geniposidsäure	b.n.	I.2, II	0,54 %	GC-Addition, MS
8- <i>epi</i> -Loganinsäure		II	0,032 %	GC-Addition, MS
Mussaenosidsäure		I.2, II	0,058 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Aloysia wrightii (A. GRAY) HELL.

7,86 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2173, 12.9.1991)

0,89 g hydrophiler Rohextrakt

0,77 g lipophiler Rohextrakt

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
	hydrophiler Rohextrakt	0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
		I	II	III	IV	V
Ausbeuten	661 mg 100 %	416mg 63 %	34 mg 5 %	56 mg 9 %	94 mg 14 %	44 mg 7 %
Iridoide		?	-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen				
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH				
		I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	398 mg 100 %	393 mg 99 %	32 mg 8 %	5 mg 1 %	0 mg 0 %	
Iridoide		-	-	-	-	

	eingesetzte Fraktion	Kieselgel- Fraktionen				
		DMW 70/30/3				
		I.2	I.2.1	I.2.2	I.2.3	I.2.4
Ausbeuten	30 mg 100 %	2 mg 7 %	4 mg 15 %	4 mg 12 %	5 mg 17 %	
Iridoide		-	-	-	-	

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen						
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH						
		III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Ausbeuten	45 mg 100 %	17 mg 38 %	15 mg 33 %	16 mg 36 %	3 mg 7 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	
Iridoide		-	-	-	-	-	-	

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen						
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH						
		IV	IV.1	IV.2	IV.3	IV.4	IV.5	IV.6
Ausbeuten	89 mg 100 %	8 mg 9 %	8 mg 9 %	26 mg 29 %	33 mg 37 %	10 mg 11 %	0 mg 0 %	
Iridoide		-	-	-	-	-	-	

Es konnten trotz weiterer Aufreinigung keine Iridoide nachgewiesen werden.

Ergebnisse

Bouchea pseudochascanum (WALP.) GRENZ.

7,79 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 1143, 20.6.1995)

1,60 g hydrophiler Rohextrakt

1,03 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1001 mg 100 %	367 mg 57 %	113 mg 11 %	116 mg 12 %	41 mg 4 %	15 mg 2 %
Iridoide		?	-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	540 mg 100 %	669 mg 124 %	40 mg 7 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	II	II.1	II.2	II.3	II.4	II.5	II.6
Ausbeuten	99 mg 100 %	86 mg 87 %	11 mg 11 %	6 mg 6 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Ausbeuten	97 mg 100 %	72 mg 74 %	11 mg 11 %	16 mg 17 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		+	+	-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Lamiid	b.n.	III	1,5 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Ergebnisse

Duranta vestita CHAM.

8,70 g luftgetrocknetes Kraut (Curcutiba, Brasilien, FB 1753, 30.7.1986)

2,84 g hydrophiler Rohextrakt

0,36 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	999 mg 100 %	228 mg 23 %	22 mg 2 %	107 mg 11 %	368 mg 37 %	168 mg 17 %
Iridoide		?	-	+	?	?

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	216 mg 100 %	245 mg 113 %	19 mg 9 %	0 mg 0 %	1 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Ausbeuten	101 mg 100 %	37 mg 37 %	20 mg 20 %	33 mg 33 %	14 mg 14 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		+	+	-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	IV	IV.1	IV.2	IV.3	IV.4	IV.5	IV.6
Ausbeuten	362 mg 100 %	5 mg 1 %	8 mg 2 %	89 mg 25 %	216 mg 60 %	59 mg 16 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	?	?	-

	eingesetzte Fraktion	Sephadex® LH-20- Fraktionen			
		100 % MeOH			
	IV.4	IV.4.1	IV.4.2	IV.4.3	IV.4.4
Ausbeuten	199 mg 100 %	4 mg 2 %	78 mg 39 %	114 mg 57 %	1 mg 1 %
Iridoide		-	-	?	-

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	V	V.1	V.2	V.3	V.4	V.5	V.6
Ausbeuten	164 mg 100 %	5 mg 3 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	5 mg 3 %	109 mg 67 %	12 mg 7 %
Iridoide		-	-	-	-	?	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Geniposidsäure		II	0,023 %	GC-Addition, MS
Lamiid	b.n.	III	0,056 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

In den Fraktionen IV und V konnten trotz weiterer Aufarbeitung keine Durantoside nachgewiesen werden.

Glandularia bipinnatifida (NUTT.) NUTT.

8,50 g luftgetrocknetes Kraut (BG Berlin, FB 146, 9/1975)

0,81 g hydrophiler Rohextrakt

0,42 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	781 mg 100 %	473 mg 61 %	73 mg 9 %	69 mg 9 %	113 mg 15 %	35 mg 5 %
Iridoide		?	-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	448 mg 100 %	507 mg 113 %	33 mg 7 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Ergebnisse

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Lamiid	b.n.	III	0,36 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Glandularia canadensis (L.) NUTT.

7,66 g luftgetrocknetes Kraut (BG Berlin, FB 46, 24.10.1973)

0,90 g hydrophiler Rohextrakt

0,38 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	730 mg 100 %	456 mg 63 %	36 mg 5 %	44 mg 6 %	119 mg 16 %	91 mg 13 %
Iridoide		?	-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	434 mg 100 %	464 mg 107 %	20 mg 5 %	1 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Lamiid	b.n.	III	0,27 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Glandularia elegans (H. B. K.) UMBER

2,24 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2903, 28.9.99)

0,56 g hydrophiler Rohextrakt

0,27 g lipophiler Rohextrakt

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	561 mg 100 %	235 mg 42 %	27 mg 5 %	63 mg 11 %	102 mg 18 %	133 mg 24 %
Iridoide		?	-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	222 mg 100 %	261 mg 118 %	13 mg 6 %	0 mg 0 %	1 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Lamiid	b.n.	III	1,2 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Glandularia laciniata (L.) SCHNACK & COVAS

8,33 g luftgetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 1064, 7.9.1976)

1,69 g hydrophiler Rohextrakt

0,31 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1001 mg 100 %	558 mg 56 %	38 mg 4 %	98 mg 10 %	200 mg 20 %	mg %
Iridoide		?	-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	529 mg 100 %	603 mg 114 %	37 mg 7 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Ergebnisse

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Lamiid		III	1,3 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Glandularia pulchella (SWEET) TRONC.

8,12 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 79.28.02, 23.7.1979)

1,01 g hydrophiler Rohextrakt

0,46 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	924 mg 100 %	620 mg 67 %	34 mg 4 %	168 mg 18 %	51 mg 5 %	23 mg 3 %
Iridoide		?	+	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	613 mg 100 %	672 mg 110 %	26 mg 4 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Pulchellosid I	b.n.	II, III	2,4 %	GC-Addition, MS
Pulchellosid II	b.n.	III	0,063 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Glandularia tenera (SPRENG.) CABRERA

8,79 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 77.09.11, 21.7.1977)

1,61 g hydrophiler Rohextrakt

1,22 g lipophiler Rohextrakt

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen 0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	834 mg 100 %	537 mg 64 %	48 mg 6 %	71 mg 9 %	97 mg 12 %	74 mg 9 %
Iridoide		?	-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen 0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	486 mg 100 %	571 mg 118 %	20 mg 4 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Ipolamiid		III	0,034 %	GC-Addition, MS
Lamiid	b.n.	III	1,1 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Glandularia tenuisecta BRIO.

8,00 g luftgetrocknetes Kraut (Brasilien, FB 43206, 22.1.1981)

1,42 g hydrophiler Rohextrakt

0,85 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen 0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1003 mg 100 %	6,19 mg 62 %	38 mg 4 %	99 mg 10 %	151 mg 15 %	38 mg 4 %
Iridoide		?	-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen 0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	595 mg 100 %	668 mg 112 %	15 mg 3 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	II	II.1	II.2	II.3	II.4	II.5	II.6
Ausbeuten	28 mg 100 %	24 mg 86 %	5 mg 18 %	3 mg 11 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Ausbeuten	88 mg 100 %	54 mg 61 %	16 mg 18 %	19 mg 22 %	7 mg 8 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		+	+	+	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Ipolamiid		III	0,015 %	GC-Addition, MS
Lamiid	b.n.	III	1,0 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Junellia echegarayii (HIERON.) MOLD.

Die Gattung *Junellia* wurde aus Herbarmaterial aufgearbeitet. Die Aufarbeitung wurde verkürzt, indem der hydrophile Rohextrakt nicht lyophilisiert wurde, sondern nur zur Trockene einrotiert und gewogen wurde. Entsprechend wurde bei der „Säure-VLC“ verfahren, auch hier wurde die einrotierte und nicht lyophilisierte Fraktion I aufgearbeitet. Für die RP 18 - VLC wurde eine neue Charge an Säulen verwendet, die ein geändertes Trennverhalten zeigte. Da Fraktion III jetzt auch Flavonoide mit sehr großer Retentionszeit - größer als 75 Min. - enthielt, mußten diese vor der Durchführung der GC/MS-Analysen über MCI-Gel® entfernt werden.

8,51 g luftgetrocknetes Kraut (Argentinien, FB 2942, ehemals SI 11135 Hunziker)

~ 1,64 g hydrophiler Rohextrakt

0,25 g lipophiler Rohextrakt

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	RP 18 - VLC - Fraktionen				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	? mg 100 %	? mg	129 mg	180 mg	176 mg	9 mg
Iridoide		?	+	+	-	-

0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	? mg 100 %	653 mg	105 mg	0 mg	0 mg
Iridoide		-	+	-	-

0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH

	eingesetzte Fraktion	präparative MPLC- Fraktionen								
	I.2	I.2.1	I.2.2	I.2.3	I.2.4	I.2.5	I.2.6	I.2.7	I.2.8	I.2.9
Ausbeuten	86 mg 100 %	18 mg 20 %	15 mg 17 %	5 mg 6 %	6 mg 7 %	14 mg 16 %	4 mg 4 %	12 mg 14 %	5 mg 5 %	2 mg 2 %
Iridoide		-	NMR	-	-	-	-	NMR	-	-

8 % MeOH

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
	III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Ausbeuten	176 mg 100 %	3 mg 1 %	5 mg 3 %	104 mg 59 %	57 mg 33 %	2 mg 1 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	+	-	-	-

0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid	Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
10-Desacetyl-asperulosidsäure	I.2.2	0,53 %	NMR
Gardosid	I.2, II	0,054 %	GC-Addition, MS
Geniposidsäure	II	0,43 %	GC-Addition, MS
Mussaenosid	III.3	1,0 %	GC-Addition, MS
Mussaenosidsäure	II	0,088 %	GC-Addition, MS
Scandosid	I.2.7 (II)	0,85 %	NMR
Theviridosid	II, III.3	0,19 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Junellia juniperina (LAGASCA) MOLD.

Zur geänderten Aufarbeitung siehe *Junellia echeagarayii*.

14,0 g luftgetrocknetes Kraut (Argentinien, FB 2943, ehemals SI 30801 Cabrera)

~1,81g hydrophiler Rohextrakt

0,61 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	? mg 100 %	? mg	162 mg	182 mg	124 mg	9 mg
Iridoide		?	-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	? mg 100 %	911 mg	43 mg	0 mg	0 mg
Iridoide		-	-	-	-

Es konnten keine Iridoide nachgewiesen werden.

Junellia ligustrina (LAGASCA) MOLD.

Zur geänderten Aufarbeitung siehe *Junellia echeagarayii*.

20,76 g luftgetrocknetes Kraut (Argentinien, FB 2944, ehemals SI 2443 Soriano)

~11,43 g hydrophiler Rohextrakt

0,76 g lipophiler Rohextrakt

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen 0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	? mg 100 %	? mg	145 mg	232mg	189 mg	10 mg
Iridoide		?	+	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen 0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	? mg 100 %	594 mg	111 mg	1 mg	0 mg
Iridoide		-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen 0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Ausbeuten	230 mg 100 %	4 mg 2 %	9 mg 4 %	88 mg 38 %	117 mg 51 %	8 mg 3 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	+	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid	Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
10-Desacetyl-asperulosidsäure	I.2	0,16 %	GC-Addition, MS
Gardosid	I.2	0,018 %	GC-Addition, MS
Geniposidsäure	I.2, II	1,5 %	GC-Addition, MS
8- <i>epi</i> -Loganinsäure	II, III.3	0,11 %	GC-Addition, MS
Mussaenosid	III.3	0,14 %	GC-Addition, MS
Mussaenosidsäure	II	0,58 %	GC-Addition, MS
Scandosid	I.2	0,13 %	GC-Addition, MS
Shanzisidmethylester	II, III.3	0,21 %	GC-Addition, MS
Theviridosid	II, III.3	0,19 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Lantana balansae BRIO.

8,21 g luftgetrocknetes Kraut (Paraguay, FB 48)

1,67 g hydrophiler Rohextrakt

0,33 g lipophiler Rohextrakt

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1001 mg 100 %	440 mg 44 %	33 mg 3 %	142 mg 14 %	345 mg 35 %	29 mg 3 %
Iridoide		?	-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	426 mg 100 %	458 mg 108 %	29 mg 7 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	Sephadex® LH-20- Fraktionen				
		100 % MeOH				
	III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5
Ausbeuten	132 mg 100 %	9 mg 7 %	23 mg 18 %	48 mg 36 %	45 mg 34 %	1 mg 1 %
Iridoide		-	-	-	-	-

Es konnten keine Iridoide trotz weiterer Aufarbeitung nachgewiesen werden.

Lantana involucrata L. Blatt

8,14 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 1291, 8.8.1988)

1,24 g hydrophiler Rohextrakt

0,51 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	954 mg 100 %	449 mg 47 %	21 mg 2 %	79 mg 8 %	293 mg 31 %	74 mg 8 %
Iridoide		?	-	+	-	-

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen 0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	436 mg 100 %	476 mg 109 %	41 mg 9 %	3 mg 1 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen 0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Ausbeuten	75 mg 100 %	23 mg 31 %	16 mg 21 %	28 mg 37 %	7 mg 9 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		+	-	-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid	Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Lamiid	III	0,031 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Trotz gleicher Aufarbeitung wie bei der Wurzel Droge konnten keine weiteren Iridoide nachgewiesen werden.

Lantana involucrata L. Wurzel

7,95 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 1291, 8.8.1988)

0,70 g hydrophiler Rohextrakt

0,16 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen 0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	537 mg 100 %	297 mg 55 %	8 mg 2 %	60 mg 11 %	138 mg 26 %	18 mg 3 %
Iridoide		?	-	+	-	+

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	280 mg 100 %	312 mg 111 %	20 mg 7 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Ausbeuten	55 mg 100 %	20 mg 36 %	14 mg 26 %	16 mg 29 %	5 mg 9 %	0 mg 0 %	2 mg 4 %
Iridoide		+	+	+	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid	Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Durantosid I	V	0,067 %	GC-Addition, MS
Durantosid II	V	0,024 %	GC-Addition, MS
Ipolamiid	III	0,028 %	GC-Addition, MS
Lamiid	III	0,21 %	GC-Addition, MS
Mussaenosid	III	0,0099 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Lantana montevidensis (SPRENG.) BRIO.

8,27 g luftgetrocknetes Kraut (Brasilien, FB 65, 7.9.1969)

1,82 g hydrophiler Rohextrakt

0,35 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1009 mg 100 %	449 mg 45 %	31 mg 3 %	194 mg 19 %	285 mg 28 %	40 mg 4 %
Iridoide		?	-	-	-	-

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen 0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	431 mg 100 %	393 mg 91 %	40 mg 9 %	1 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	Sephadex® LH-20- Fraktionen 100 % MeOH				
	III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.4
Ausbeuten	164 mg 100 %	8 mg 5 %	34 mg 20 %	44 mg 27 %	49 mg 30 %	6 mg 4 %
Iridoide						

Es konnten trotz weiterer Aufarbeitung keine Iridoide nachgewiesen werden.

Lippia dulcis TREVIR.

8,34 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 1015, 25.8.1986)

1,70 g hydrophiler Rohextrakt

0,34 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen 0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	995 mg 100 %	535 mg 34 %	29 mg 3 %	68 mg 7 %	298 mg 30 %	24 mg 2 %
Iridoide		?	-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen 0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	515 mg 100 %	522 mg 101 %	36 mg 7 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Ausbeuten	63 mg 100 %	17 mg 26 %	14 mg 22 %	27 mg 43 %	6 mg 9 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-	-	-

Es konnten trotz weiterer Aufarbeitung keine Iridoide nachgewiesen werden.

Phyla nodiflora (L.) GREENE

8,18 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 1343, 22.9.1994)

2,11 g hydrophiler Rohextrakt

0,18 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1001 mg 100 %	788 mg 79 %	67 mg 7 %	36 mg 4 %	100 mg 10 %	13 mg 1 %
Iridoide		?	+	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	762 mg 100 %	837 mg 110 %	9 mg 1 %	0 mg 0 %	1 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Nachgewiesene Verbindungen :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Cornosid	b.n.	II	1,3 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Ergebnisse

Priva flabelliformis MOLD.

7,82 g luftgetrocknetes Kraut (Tansania, FB 2890, 3/1998)

1,99 g hydrophiler Rohextrakt

0,52 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1004 mg 100 %	518 mg 52 %	43 mg 4 %	112 mg 11 %	258 mg 26 %	38 mg 4 %
Iridoide		?	+	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	500 mg 100 %	554 mg 111 %	29 mg 6 %	4 mg 1 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	II	II.1	II.2	II.3	II.4	II.5	II.6
Ausbeuten	33 mg 100 %	33 mg 100 %	4 mg 12 %	1 mg 3 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		+	-	-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	präparative HPLC - Fraktionen					
		MeOH/MeCN/H ₂ O 12/1,8/86,2					
	II.1	II.1.1	II.1.2	II.1.3	II.1.4	II.1.5	II.1.6
Ausbeuten	29 mg 100 %	3 mg 10 %	4 mg 13 %	7 mg 24 %	2 mg 6 %	2 mg 6 %	3 mg 9 %
Iridoide		-	-	NMR	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Ausbeuten	101 mg 100 %	59 mg 58 %	21 mg 21 %	20 mg 20 %	5 mg 5 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid	Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Adoxosidsäure	II	0,37 %	GC-Addition, MS
Stegiosid II	II	0,43 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Rhaphithamnus spinosus (JUSS.) MOLDENKE

Die Art wurde schon von WILLMANN (1997) untersucht, wobei 6-Desoxy-cynanchosid und Ixosid nachgewiesen wurde. Da aber nur geringe Mengen isoliert werden konnten und für Ixosid sich Widersprüche zur publizierten Literatur ergaben, sollte die Art erneut mit größerer Drogenmenge extrahiert werden. In einer ersten Aufarbeitung des hydrophilen Rohextraktes wurde etwa 1 g untersucht, entsprechend allen anderen untersuchten Arten. Danach wurde der restliche hydrophile Rohextrakt zur Isolierung von Ixosid weiter aufgearbeitet.

39,90 g gefriergetrocknetes Kraut (Palmengarten, BG Frankfurt, FB 2910, 10.6.1999)

6,37 g hydrophiler Rohextrakt

3,99 g lipophiler Rohextrakt

1. Aufarbeitung

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1008 mg 100 %	431 mg 43 %	33 mg 3 %	131 mg 13 %	345 mg 34 %	37 mg 4 %
Iridoide		?	+	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	399 mg 100 %	436 mg 109 %	29 mg 7 %	1 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	+	-	-

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	präparative HPLC - Fraktionen			
	I.2	I.2.1	I.2.2	I.2.3	I.2.4
Ausbeuten	27 mg 100 %	4 mg 13 %	3 mg 11 %	6 mg 24 %	5 mg 20 %
Iridoide		-	NMR	NMR	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen								
	III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6	III.7	III.8	III.9
Ausbeuten	98 mg 100 %	51 mg 52 %	16 mg 16 %	14 mg 14 %	13 mg 13 %	4 mg 4 %	1 mg 1 %	0 mg 0 %	1 mg 1 %	0 mg 0 %
Iridoide		+	+	-	-	-	-	-	-	-

2. Aufarbeitung

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	4877 mg 100 %	1997 mg 41 %	210 mg 4 %	735 mg 15 %	1336 mg 27 %	136 mg 3 %
Iridoide		?	+	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
	II	II.1	II.2	II.3	II.4	II.5	II.6
Ausbeuten	203 mg 100 %	69 mg 34 %	88 mg 43 %	38 mg 19 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		+	+	+	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	Kieselgel- Fraktionen		
	II.1	II.1.1	II.1.2	II.1.3
Ausbeuten	63 mg 100 %	1 mg 1 %	29 mg 46 %	3 mg 4 %
Iridoide		-	+	-

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	präparative HPLC - Fraktionen						
		9 % MeOH						
	II.1.2	II.1.2.1	II.1.2.2	II.1.2.3	II.1.2.4	II.1.2.5	II.1.2.6	II.1.2.7
Ausbeuten	24 mg 100 %	1 mg 3 %	1 mg 2 %	1 mg 6 %	2 mg 10 %	1 mg 4 %	5 mg 19 %	7 mg 28 %
Iridoide		+	-	-	+	+	+	-

Methylierung mit Diazomethan :

Aus 28 mg Fraktion II.3 wurden 30 mg Methylierungsprodukt (Fraktion II.3.1) erhalten.

	eingesetzte Fraktion	präparative HPLC - Fraktionen	
		48 % MeOH	
	II.3.1	II.3.1.1	II.3.1.2
Ausbeuten	29 mg 100 %	7 mg 24 %	17 mg 57 %
Iridoide		NMR	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Aucubin		II	0,0051 %	GC-Addition, MS
6-Desoxy-cynanchosid	b.n.	II	0,013 %	GC-Addition, MS
Geniposidsäure		III	0,20 %	GC-Addition, MS
Ixosid	b.n.	I.2, II, III	1,12 %	GC-Addition, MS
Derivat : Ixosiddimethylester		II.3.1.1	-	NMR
Macfadyenosid		I.2.2, (II)	0,31 %	NMR
Lamalbid		III	0,54 %	GC-Addition, MS
Monomelittosid		II	0,080 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Im Gegensatz zu Ixosid konnte 6-Desoxy-cynanchosid nicht als Reinsubstanz isoliert werden. Die Verbindung war in dem hier verwendeten Drogenmaterial nur in sehr geringer Konzentration vorhanden und lag in der Fraktion II.1.2.4 immer noch im Gemisch mit 6 - 7 Komponenten vor.

Ergebnisse

Stachytarpheta australis MOLD.

8,59 g luftgetrocknetes Kraut (Paranagua, Brasilien, FB 1461, 10.4.1986)

3,00 g hydrophiler Rohextrakt

1,16 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1006 mg 100 %	222 mg 22 %	26 mg 3 %	204 mg 20 %	338 mg 34 %	77 mg 8 %
Iridoide		?	-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	203 mg 100 %	245 mg 121 %	24 mg 12 %	1 mg 1 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Ipolamiid	b.n.	III	6,3 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Stachytarpheta cayennensis L.

7,72 g luftgetrocknetes Kraut (Mexiko, FB 1902, 16.10.90)

1,85 g hydrophiler Rohextrakt

0,64 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1027 mg 100 %	413 mg 40 %	32 mg 3 %	291 mg 28 %	240 mg 23 %	26 mg 3 %
Iridoide		?	-	+	-	-

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	392 mg 100 %	464 mg 118 %	27 mg 7 %	2 mg 1 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	II	II.1	II.2	II.3	II.4	II.5	II.6
Ausbeuten	20 mg 100 %	14 mg 70 %	4 mg 20 %	2 mg 10 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	Sephadex® LH-20- Fraktionen					
		100 % MeOH					
	IV	IV.1	IV.2	IV.3	IV.4	IV.5	IV.6
Ausbeuten	223 mg 100 %	4 mg 2 %	41 mg 18 %	168 mg 75 %	2 mg 1 %	2 mg 1 %	1 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Ipolamiid	b.n.	III	6,1 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Trotz weiterer Aufarbeitung konnten keine Iridoide außer Ipolamiid nachgewiesen werden.

Stachytarpheta indica (MILL.) VAHL.

8,14 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 1467, 20.6.1995)

1,70 g hydrophiler Rohextrakt

0,62 g lipophiler Rohextrakt

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1010 mg 100 %	530 mg 53 %	29 mg 3 %	275 mg 27 %	169 mg 17 %	51 mg 5 %
Iridoide		?	-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	493 mg 100 %	574 mg 116 %	17 mg 3 %	0 mg 0 %	1 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Ipolamiid	b.n.	III	4,9 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Stachytarpheta jamaicensis L.

8,20 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 86.039.09, 8.9.1986)

1,94 g hydrophiler Rohextrakt

0,42 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1022 mg 100 %	692 mg 68 %	29 mg 3 %	130 mg 13 %	120 mg 12 %	27 mg 3 %
Iridoide		?	-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	661 mg 100 %	845 mg 128 %	16 mg 2 %	1 mg 0 %	1 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	Sephadex® LH-20- Fraktionen				
		100 % MeOH				
	IV	IV.1	IV.2	IV.3	IV.4	IV.5
Ausbeuten	107 mg 100 %	1 mg 1 %	34 mg 32 %	64 mg 60 %	5 mg 5 %	1 mg 1 %
Iridoide		-	-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Ipolamiid	b.n.	III	3,9 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Stachytarpheta mutabilis (JACO.) VAHL

8,59 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 1478, 28.9.1989)

1,59 g hydrophiler Rohextrakt

0,78 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1019 mg 100 %	549 mg 54 %	31 mg 3 %	139 mg 14 %	209 mg 21 %	100 mg 10 %
Iridoide		?	-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	514 mg 100 %	556 mg 108 %	15 mg 3 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Ipolamiid	b.n.	III	2,3 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Ergebnisse

Verbena bonariensis L.

8,63 g luftgetrocknetes Kraut (BG Berlin, FB 62 (neu unter 42), 2.9.1972)

1,54 g hydrophiler Rohextrakt

0,41 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1020 mg 100 %	416 mg 41 %	41 mg 4 %	182 mg 18 %	352 mg 35 %	48 mg 5 %
Iridoide		?	-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	398 mg 100 %	445 mg 112 %	14 mg 4 %	0 mg 0 %	1 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	II	II.1	II.2	II.3	II.4	II.5	II.6
Ausbeuten	32 mg 100 %	21 mg 66 %	7 mg 22 %	3 mg 9 %	6 mg 19 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Ausbeuten	176 mg 100 %	8 mg 5 %	10 mg 6 %	112 mg 64 %	35 mg 20 %	1 mg 1 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	+	+	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Aralidiosid		III	0,020 %	GC-Addition, MS
Griselinosid	b.n.	III	1,3 %	GC-Addition, MS
Hastatosid		III	0,046 %	GC-Addition, MS
Cornin		III	1,3 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Ergebnisse

Verbena bracteata LAG. & RODS.

7,86 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 77.09.20, 21.7.1977)

1,38 g hydrophiler Rohextrakt

0,31 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1008 mg 100 %	605 mg 60 %	45 mg 5 %	233 mg 23 %	104 mg 10 %	117 mg 12 %
Iridoide		?	-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	579 mg 100 %	587 mg 101 %	28 mg 5 %	1 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Brasosid	b.n.	III	0,10 %	GC-Addition, MS
Cornin	b.n.	III	3,3 %	GC-Addition, MS
Hastatosid	b.n.	III	0,20 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Verbena carolina L.

8,00 g luftgetrocknetes Kraut (Mexiko, FB 1906, 3/1988)

1,55 g hydrophiler Rohextrakt

0,55 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1006 mg 100 %	601 mg 60 %	30 mg 3 %	172 mg 17 %	176 mg 18 %	29 mg 3 %
Iridoide		?	-	+	-	-

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	572 mg 100 %	617 mg 108 %	19 mg 3 %	0 mg 0 %	1 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Cornin	b.n.	III	2,3 %	GC-Addition, MS
Hastatosid	b.n.	III	0,099 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Verbena hastata L.

7,41 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2904, 28.9.1999)

1,34 g hydrophiler Rohextrakt

0,53 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1002 mg 100 %	511 mg 51 %	22 mg 2 %	175 mg 18 %	248 mg 25 %	29 mg 3 %
Iridoide		?	-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	484 mg 100 %	498 mg 103 %	17 mg 4 %	1 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Cornin	b.n.	III	2,5 %	GC-Addition, MS
Hastatosid	b.n.	III	0,089 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Ergebnisse

Verbena hispida RUIZ. & PAV.

7,99 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2905, 28.9.1999)

0,95 g hydrophiler Rohextrakt

0,42 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	944 mg 100 %	440 mg 47 %	35 mg 4 %	155 mg 16 %	266 mg 28 %	34 mg 4 %
Iridoide		?	-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	415 mg 100 %	489 mg 118 %	24 mg 6 %	3 mg 1 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Ausbeuten	141 mg 100 %	5 mg 4 %	10 mg 7 %	109 mg 77 %	24 mg 17 %	1 mg 1 %	1 mg 1 %
Iridoide		-	-	+	+	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Aralidiosid	b.n.	III	0,016 %	GC-Addition, MS
Brasosid	b.n.	III	0,080 %	GC-Addition, MS
Griselinosid	b.n.	III	1,70 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Verbena lasiostachys LINK.

8,11 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 77.09.14, 21.7.77)

1,62 g hydrophiler Rohextrakt

0,36 g lipophiler Rohextrakt

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1018 mg 100 %	607 mg 60 %	42 mg 4 %	194 mg 19 %	100 mg 10 %	22 mg 2 %
Iridoide		?	-	+	-	-

0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	589 mg 100 %	587 mg 100 %	52 mg 9 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid	Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Cornin	III	1,1 %	GC-Addition, MS
Hastatosid	III	1,4 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Verbena litoralis HUMB., BONPL. ET KUNTH

7,98 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 1635, 30.8.1984)

1,21 g hydrophiler Rohextrakt

0,42 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1003 mg 100 %	611 mg 61 %	80 mg 8 %	114 mg 11 %	145 mg 15 %	28 mg 3 %
Iridoide		?	+	+	-	-

0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	579 mg 100 %	621 mg 107 %	28 mg 5 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	MCI®-Gel- Fraktionen					
		0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 %, 100 % MeOH					
	III	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6
Ausbeuten	101 mg 100 %	62 mg 62 %	14 mg 14 %	27 mg 27 %	5 mg 5 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		+	-	+	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Cornin	b.n.	III	0,0095 %	GC-Addition, MS
Vebrasid		III	1,5 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Verbena macdougallii HELLER

8,79 g luftgetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 1637, 8.8.1977)

2,17 g hydrophiler Rohextrakt

0,61 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1005 mg 100 %	513 mg 51 %	38 mg 4 %	244 mg 24 %	182 mg 18 %	14 mg 1 %
Iridoide		?	-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	492 mg 100 %	534 mg 109 %	52 mg 11 %	4 mg 1 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Cornin	b.n.	III	4,2 %	GC-Addition, MS
Hastatosid	b.n.	III	0,62 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Ergebnisse

Verbena officinalis L.

8,34 g luftgetrocknetes Kraut (BG Berlin, FB 107, 23.10.1973)

1,60 g hydrophiler Rohextrakt

0,16 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	999 mg 100 %	804 mg 81 %	21 mg 2 %	61 mg 6 %	61 mg 6 %	16 mg 2 %
Iridoide		?	-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	771 mg 100 %	772 mg 100 %	10 mg 1 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Cornin	b.n.	III	0,80 %	GC-Addition, MS
Hastatosid	b.n.	III	0,047 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Verbena rigida SPRENG.

7,80 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2906, 28.9.1999)

1,04 g hydrophiler Rohextrakt

0,82 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1003 mg 100 %	420 mg 42 %	34 mg 3 %	158 mg 16 %	312 mg 31 %	36 mg 4 %
Iridoide		?	-	+	-	-

Ergebnisse

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	393 mg 100 %	432 mg 110 %	37 mg 9 %	10 mg 3 %	1 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Aralidiosid	b.n.	III	0,0050 %	GC-Addition, MS
Griselinosid	b.n.	III	0,59 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Verbena supina L.

8,44 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 1668, 3.8.1977)

1,31 g hydrophiler Rohextrakt

0,90 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	794 mg 100 %	587 mg 74 %	24 mg 3 %	79 mg 10 %	68 mg 9 %	16 mg 2 %
Iridoide		?	-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	571 mg 100 %	635 mg 111 %	20 mg 4 %	0 mg 0 %	0 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Cornin	b.n.	III	1,0 %	GC-Addition, MS
Hastatosid	b.n.	III	0,086 %	GC-Addition, MS
Lamiid		III	0,058 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

Ergebnisse

Verbena urticifolia L.

8,00 g gefriergetrocknetes Kraut (BG Freiburg, FB 2908, 28.9.1999)

1,38 g hydrophiler Rohextrakt

1,47 g lipophiler Rohextrakt

	eingesetzte Fraktion	RP 18 -VLC - Fraktionen				
		0 %, 10 %, 30%, 50%, 100 % MeOH				
	hydrophiler Rohextrakt	I	II	III	IV	V
Ausbeuten	1003 mg 100 %	385 mg 38 %	41 mg 4 %	176 mg 18 %	283 mg 28 %	63 mg 6 %
Iridoide		?	-	+	-	-

	eingesetzte Fraktion	„Säure-VLC“ - Fraktionen			
		0 %, 10 % + 30%, 50 %, 100 % MeOH			
	I	I.1	I.2	I.3	I.4
Ausbeuten	369 mg 100 %	402 mg 109 %	28 mg 8 %	2 mg 1 %	1 mg 0 %
Iridoide		-	-	-	-

Nachgewiesene Iridoide :

Iridoid		Fraktion	Gehalt in Droge	Nachweismethode
Cornin	b.n.	III	0,28 %	GC-Addition, MS
Hastatosid	b.n.	III	0,80 %	GC-Addition, MS

b.n. = bereits nachgewiesen; n.N. = neuer Naturstoff

3.1.3.l. Zusammenfassung der chemischen Daten

Die Ergebnisse der eigenen Untersuchungen und die chemischen Daten zur Iridoidführung aus der Literatur sind nach Familien geordnet in der folgenden Tabelle aufgeführt. Dabei sind für jede Art die Literaturstellen, die nachgewiesenen Iridoide sowie - falls bekannt - der verwendete Pflanzenteil angegeben. Ist eine Literaturstelle mit * gekennzeichnet, so wurden die Iridoide nur chromatographisch nachgewiesen. Bei mehrfacher Untersuchung der gleichen Art wurden nur die für die jeweilige Art und für den jeweils verwendeten Pflanzenteil neu nachgewiesenen Iridoide angegeben. Wenn der Nachweis bisher nur chromatographisch erfolgte, wurde auch die erste Isolierung aus dieser Art und dem verwendeten Pflanzenteil erwähnt. Häufig konnte, wenn in einer Art keine Iridoide enthalten waren, Cornosid nachgewiesen werden. Deshalb wurde diese Verbindung in die Tabelle mit aufgenommen. Die Angabe "Verbenalin" in der Literatur wurde durch den heute gebräuchlichen Namen "Cornin" ersetzt.

Taxon	Literatur	Iridoide	Planzenteil
Acanthaceae			
<i>Acanthus dioscorides</i> L.	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	---	oberird. T.
<i>Barleria cristata</i> L.	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Aucubin, Eranthemosid, Gardosid, Ipolamiid, 6 β -Hydroxy-Ipolamiid, 8-epi-Loganinsäure, Monomelittosid	oberird. T.
<i>Barleria prionitis</i> L.	TANEJA 1975	Barlerin, Acetylbarlerin	Blätter, Stengel
	DAMTOFT 1982	Shanzisidmethylester	oberird. T.
<i>Crabbea velutina</i> S. MOORE	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Aucubin, Harpagid	oberird. T:
<i>Justicia brandegeana</i> WASSH. ET L. B. SM. (<i>Beloperone guttata</i> BRANDEGEE)	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	---	oberird. T.
<i>Justicia engleriana</i> LINDAU	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	---	oberird. T.
<i>Justicia heterocarpa</i> T. ANDERS.	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	---	oberird. T.

Ergebnisse

<i>Peristrophe speciosa</i> (ROXB. EX WALL.) NEES	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	---	oberird. T.
<i>Thunbergia alata</i> SIMS.	JENSEN 1988	Stilbericosid, 6- <i>epi</i> -Stilbericosid	oberird. T.
	DAMTOFT 1994c	Thunbergiosid, Alatosid, Thunalosid	Blätter
	ISMAIL 1996	Grandiflorasäure	oberird. T.
<i>Thunbergia erecta</i> (BENTH.) T. ANDERS.	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Adoxosidsäure, Unedosid	oberird. T.
<i>Thunbergia grandiflora</i> (Roxb. ex Rottler) Roxb.	JENSEN 1988	Stilbericosid	oberird. T.
	ISMAIL 1996	Thunalosid, Alatosid, Isounedosid, Grandiflorasäure; kein Stilbericosid	Blüten, Blätter
<i>Thunbergia mysorensis</i> (WRIGHT) T. ANDERS.	JENSEN 1988/1989b	Stilbericosid	oberird. T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Stegiosid II	oberird. T.
Bignoniaceae			
<i>Catalpa bignonioides</i> WALT.	CLASSEN 1888*	Catalpin (= Catalposid)	Rinde
	COLIN 1943*	Catalpin (= Catalposid)	Früchte
	CHOLLET 1946*/1954*/1957*	Catalpin (= Catalposid)	überall, außer Samen
	BOBBIT 1961	Catalpin (= Catalposid)	Früchte
	PLOUVIER 1971*	Catalpol	Blätter, Rinde
	IWAGAWA 1991	6'-O-p-Hydroxybenzoyl-catalpol, 10-Descinnamoyl-globularimin, 5,7-Dideoxycynanchosid, 6-O-p-Hydroxy-benzoyl-5,7-Dideoxy-cynanchosid, Catalposid, Amphicosid, 6-O-Veratroyl-Catalposid, Minecosid	Wurzel
	NORO 1992	Catalpol	Früchte
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	5,7-Dideoxy-cynanchosid, 6-O-p-Hydroxybenzoyl-5,7-dideoxycynanchosid, 6-O- <i>cis/trans</i> -cumaroyl-5,7-dideoxycynanchosid, Catalpol, Catalposid, Speciosid, Verminosid, Geniposidsäure, Myoporosid	Blätter

Ergebnisse

<i>Catalpa ovata</i> G. DON	PLOUVIER 1947*	Catalpin (= Catalposid)	Früchte
	BOBBIT 1961	Catalpin (= Catalposid)	Früchte
	PLOUVIER 1971*	Catalpol, Catalposid	Rinde, Blätter
	NORO 1992	Catalpol	Früchte
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	5,7-Dideoxy-cynanchosid, 6-O-p-Hydroxybenzoyl-5,7-dideoxycynanchosid, 6-O-cis/trans-cumaroyl-5,7-dideoxycynanchosid, Catalpol, Catalposid, Speciosid, Verminosid, Geniposidsäure, Myoporosid	Blätter
<i>Markhamia acuminata</i> (KLOTZSCH) K. SCHUM.	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Ixosid, Stegiosid III	oberird. T.
<i>Markhamia obtusifolia</i> (BAKER) SPRAGUE	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Gardosid, Geniposidsäure, Ixosid, 8-epi-Loganinsäure	oberird. T.
<i>Spathodea campanulata</i> P. BEAUV.	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Catalpol, Gardosid, 8-epi-Loganinsäure, Mussaenosidsäure, Myoporosid, Verminosid	oberird. T.
Buddlejaceae			
<i>Buddleja davidii</i> FRANCHET	CHASLOT 1955*	Aucubin	Blätter
	DUFF 1965*	Catalpol, Methylcatalpol	Blätter
	HEGNAUER 1978*	Aucubin Ester, Catalpol Ester	Blätter
	JENSEN 1992	Aucubin, Ajugol, Catalpol, Methylcatalpol	oberird. T.
	YAMAMOTO 1993	6-O-Feruloyl-ajugol	Wurzel
<i>Buddleja globosa</i> LAM.	TRIM 1952*	Aucubin	Blätter
	DUFF 1965*	Catalpol, Methylcatalpol	Blätter
	HOUGHTON 1989	6-O-Methoxycinnamoyl-aucubin, 6-O-Methoxycinnamoyl-catalpol, Aucubin, Catalpol, Catalposid	Blätter
Lamiaceae			
<i>Ajuga chamaepitys</i> (L.) SCHREB.	LITVINENKO 1970*	8-O-Acetylharpagid	
	KOOIMAN 1972*	8-O-Acetylharpagid	oberird. T., Früchte
	RUHDORFER 1981b	8-O-Acetylharpagid, Harpagid, Ajugosid, Reptosid	oberird. T.

Ergebnisse

<i>Ajuga decumbens</i> THUNB.	SHIMOMURA 1986	Reptosid, 8-O-Acetylharpagid, Harpagid	oberird. T.
	TAKEDA 1986	Decumbesid A-D	ganze Pfl.
<i>Ajuga reptans</i> L.	KOOIMAN 1972*	Harpagid	oberird. T.
	GUIISO 1974	Ajugosid, Ajugol, Harpagid, 8-O-Acetylharpagid	oberird. T.
	SHOJI 1992	Ajureptosid, Reptosid	ganze Pfl.
<i>Hyptis pectinata</i> (L.) POIT.	KOOIMAN 1972*	---	oberird. T.
<i>Hyptis verticillata</i> JACQ.	KOOIMAN 1972*	---	oberird. T.
<i>Lamium amplexicaule</i> L.	ADEMA 1968*	Lamiosid	Blätter
	KOOIMAN 1972*	Lamiosid, Lamiol	Früchte
	INOUE 1977	Ipolamiid, Lamiid, Lamiosid, 10-Desacetyl-asperulosidsäure	ganze Pfl.
	AGOSTINI 1982	5-Desoxylamiosid	oberird. T.
	GUIISO 1983	Asperulosid, Ipolamiidosid, 6-Desoxylamiosid	oberird. T.
	KOBAYASHI 1986	Lamalbid, Shanzisidmethylester, Barlerin	ganze Pfl.
<i>Lavandula angustifolia</i> MILL.	KOOIMAN 1972*	---	oberird. T.
<i>Leonurus cardiaca</i> L.	WEINGES 1973	Ajugol	oberird. T.
	GUIISO 1974	Ajugosid, Galiridosid	oberird. T.
<i>Leonurus japonicus</i> HOUTT.	SCHMIDT 1997	Ajugol	oberird. T.
<i>Melittis melissophyllum</i> L.	SCARPATI 1967a	Melittosid	oberird. T.
	SCARPATI 1967b	Monomelittosid	oberird. T.
	KOOIMAN 1972*	Melittosid, Monomelittosid, Harpagid, 8-O-Acetyl-harpagid	Früchte
	GUIISO 1974	Harpagid, Ajugol, 8-O-Acetylharpagid, Ajugosid	oberird. T.

Ergebnisse

<i>Nepeta cataria</i> L.	MC ELVAIN 1941*	4 α ,7 α ,7 α -Nepetalacton	ganze Pfl.
	BATES 1958	4 α ,7 α ,7 α -Nepetalacton, 4 α ,7 α ,7 β -Nepetalacton	äther. Öl
	SAKAN 1965	4 α ,7 α ,7 α -Nepetalacton, 4 α ,7 α ,7 β -Nepetalacton, Dihydronepetalacton, Isodihydronepetalacton	Blätter
	TAGAWA 1980/1983	1,5,9- <i>epi</i> -Desoxyloganinsäure	Blätter
	MURAI 1987	Nepetariasid	oberird. T.
	XIE 1988	Nepetasid	oberird. T.
<i>Nepeta nuda</i> L.	DE POOTER 1987	4 α ,7 α ,7 α -Nepetalacton, 4 α ,7 α ,7 β -Nepetalacton, 4 β ,7 α ,7 α -Nepetalacton, 4 β ,7 α ,7 β -Nepetalacton	oberird. T.
	TAKEDA 1995b	Nepetanudosid A	oberird. T.
	TAKEDA 1996	Nepetanudosid B-D, Velpetin	oberird. T.
<i>Ocimum basilicum</i> L.	KOOIMAN 1972*	---	oberird. T.
<i>Ocimum sanctum</i> L.	KOOIMAN 1972*	---	oberird. T.
<i>Orthosiphon aristatus</i> (BLUME) MIQ.	KOOIMAN 1972*	---	oberird. T.
<i>Phlomis fruticosa</i> L.	BIANCO 1975	Phlomiol, Lamiid	oberird. T.
	BIANCO 1977	Phlomiol, Lamiid, Lamiidosid	Samen
<i>Physostegia virginiana</i> (L.) BENTH.	JENSEN 1989c	Physosid, Virginosid, 5-O-Glucosyl-antirrhinosid, 8-O-Acetyl-harpagid, Myoporosid, Antirrhinosid, Galiridosid, 8-O-Acetyl-Myoporosid, Ajugosid, 8- <i>epi</i> -Loganinsäure	oberird. T.
	NASS 1996 (verschiedene Varietäten)	Daunosid, Myoporosid, Gardosid, Geniposidsäure	oberird. T.
<i>Plectranthus kameba</i> (OKUYAMA) OHWI	KOOIMAN 1972*	---	oberird. T.
<i>Plectranthus longitubus</i> (MIQ.) KUDO	KOOIMAN 1972*	---	oberird. T.
<i>Prostanthera lasianthos</i> LABILL.	SCHMIDT 1997	Ajugol, Geniposidsäure, Harpagid	oberird. T.
<i>Prostanthera nivea</i> A. CUNN. EX BENTH.	SCHMIDT 1997	Antirrhinosid	oberird. T.

Ergebnisse

<i>Scutellaria albida</i> L.	KOOIMAN 1972*	Catalpol	oberird. T., Früchte
	COLE 1991*	Catalpol	Samen
	CALIS 1993	Catalpol, Scalbidosid, Albidosid, Scutellariosid I+II, Mussaenosidsäure	oberird. T.
	SCHMIDT 1997	Catalpol	oberird. T.
<i>Scutellaria altissima</i> L.	KOOIMAN 1972*	Catalpol	oberird. T., Früchte
	WEINGES 1975	Scutellariosid I+II	oberird. T.
	SCHMIDT 1997	Harpagid, 8-O-Acetyl-harpagid	oberird. T.
<i>Sideritis leucantha</i> CAV.	SCHMIDT 1997	Myoporosid, Melittosid	oberird. T.
<i>Teucrium chamaedrys</i> L.	FIKENSCHER 1969*	Harpagid, 8-O-Acetyl-harpagid	oberird. T.
<i>Teucrium fruticans</i> L.	FIKENSCHER 1969*	Harpagid, 8-O-Acetyl-harpagid	oberird. T.
<i>Teucrium hircanicum</i> L.	KOOIMAN 1972*	Harpagid, 8-O-Acetyl-harpagid	oberird. T.
	RUHDORFER 1981a	Teucardosid	oberird. T.
	RUHDORFER 1981b	8-O-Acetyl-harpagid, Teuhircosid	oberird. T.
<i>Tinnea aethiopica</i> KOTSCHNY & PEYR.	LINDER 2001	Catalpol, Speciosid, Mussaenosidsäure	oberird. T.
<i>Tinnea vesiculosa</i> GÜRKE	LINDER 2001	Catalpol, Speciosid, Verminosid	oberird. T.
<i>Westringia eremicola</i> A. CUNN. EX BENTH.	SCHMIDT 1997	Ajugol, Catalpol	oberird. T.
Martyniaceae			
<i>Ibicella lutea</i> (LINDL.) VAN ESELT.	HEGNAUER 1978*	Catalpol	Blätter, Samen
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	8-Acetyl-harpagid, Ajugol, Catalpol, Geniposidsäure, 8-epi-Loganinsäure	oberird. T.
<i>Proboscidea louisianica</i> (MILL.) THELL.	HEGNAUER 1978*	Catalpol	Blätter
	SASAKI 1978	Catalpol, Ajugol, Myoporosid, Cornosid	oberird. T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	8-epi-Loganinsäure, kein Cornosid	oberird. T.

Ergebnisse

Myoporaceae			
<i>Eremophila maculata</i> (K. GAWLER) F. MUELLER	SYAH 1996 <u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Catalpol Ajugol, Aucubin, Catalpol, Gardosid, 8-epi-Loganinsäure, Macfadyenosid, Myoporosid	Früchte oberird. T.
<i>Myoporum laetum</i> FORST FIL.	JENSEN 1975 <u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	--- 8-Acetyl-harpagid, Aucubin, Catalpol, Gardosid, Harpagid, 8-epi-Loganinsäure, Macfadyenosid, Myoporosid	oberird. T.
Orobanchaceae			
<i>Aeginetia indica</i> L.	ENDO 1979 <u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Isoaucubin Gardosid, Geniposidsäure, 8-epi-Loganinsäure, Monomellitoid, Mussaenosidsäure	oberird. T. oberird. T.
<i>Orobanche hedereae</i> (LINDL.) VAN ESELT.	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	---	oberird. T.
Pedaliaceae			
<i>Ceratotheca sesamoides</i> ENDL.	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Lamalbid, Phlomiol, Shanzisidmethylester	oberird. T.
<i>Ceratotheca triloba</i> (BERNH.) HOOK. F..	HEGNAUER 1978* WILLMANN 1997	--- Sesamosid, Shanzisidmethylester, 7-O-Cinnamoyl-lamalbid, 6-O-Cinnamoyl-lamalbid, 6-O-p-cumaroyl-sesamosid, 6-O-p-cumaroyl-shanzisidmethylester	Blätter, Samen oberird. T.
<i>Harpagophytum procumbens</i> DC	TUNMANN 1962* TUNMANN 1964* LICHTI 1964/1966 TUNMANN 1968 BIANCO 1971 CZYGAN 1977 KIKUCHI 1983 & BURGER 1987	Harpagid, Harpagosid Procumbid Harpagid, Harpagosid Procumbid Procumbid --- 8-O-Cumaroyl-harpagid, 6'-O-cumaroyl-procumbid, Procumbosid	Wurzel Wurzel Wurzel Wurzel Wurzel Blätter, Blüten, Früchte Wurzel
<i>Sesamum indicum</i> L.	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Lamalbid, Shanzisidmethylester	oberird. T.

Ergebnisse

Scrophulariaceae			
<i>Hebenstretia dentata</i> L.	KOOIMAN 1970	Hebenstreitiaglykosid A-C	oberird. T.
	DAMTOFT 1981	Lamiid, Ipolamiid	oberird. T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Durantosid I + II	oberird. T.
<i>Phygelius capensis</i> E. MEY EX BENTH.	KOOIMAN 1970*	Aucubin, Catalpol	oberird. T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Ajugol, Aucubin, Gardosid, 8-epi-Loganinsäure, 6-O-(2''-O-Acetyl-, 3''-O-cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-aucubin, kein Catalpol	oberird. T.
<i>Russelia equisetiformis</i> SCHLTDL. ET CHAM.	KOOIMAN 1970*	Aucubin, Catalpol	oberird. T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Aucubin, Catalpol, Gardosid, Geniposidsäure, 8-epi-Loganinsäure	oberird. T.
<i>Russelia sarmentosa</i> JACQ.	KOOIMAN 1970*	Aucubin, Catalpol	oberird. T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Aucubin, Catalpol, Gardosid, Geniposidsäure, 8-epi-Loganinsäure, 6-O-Rhamnopyranosyl-catalpol, 6-O-(3'-O-Cinnamoyl)-rhamnopyranosyl-catalpol	oberird. T.
<i>Scrophularia ningpoensis</i> HEMSL.	KAJIMATO 1989	Harpagid, Harpagosid, Cinnamoyl- und Acetyl-rhamnosyl-Catalpolderivate	Wurzel
	QIAN 1992	Aucubin, 6-O-Methylcatalpol, Ningpogenin, Ningpogosid A-B	Wurzel
	ZHANG 1994	Scropoliosid A	Wurzel
<i>Scrophularia nodosa</i> L.	SWANN 1972*	Aucubin, Harpagid, Acetylharpagid, Cinnamoyl-aucubin	
	GRAYER-BARKMEIJER 1973*	Catalpol	Blätter
	WEINGES 1978	Aucubin, Harpagid, 6-O-Rhamnopyranosyl-catalpol	oberird. T.
<i>Verbascum lychnitis</i> L.	SWIATEK 1973*	Aucubin, Catalpol	oberird. T.
	DE PASCUAL 1982	Aucubin, Catalpol, Lychnitoid	oberird. T.
	SEIFERT 1985	Isocatalpol, Methylcatalpol, Catalposid, 10-O-Glucosyl-aucubin, Harpagosid, Lateriosid	Sproß
	GRABIAS 1987*	6-O-Glucosyl-aucubin, 6-O-Xylosyl-aucubin, 6-O-Xylosyl-catalpol, Ajugol, Ajugolacetat, Harpagid, Harpagosid	oberird. T.

Ergebnisse

<i>Verbascum nigrum</i> L.	HÉRISSEY 1956*	Aucubin	Blüten
	GRAYEY- BARKMEIJER 1973*	Aucubin, Catalpol	Blätter
	SEIFERT 1982	Harpagosid	Wurzel
	SEIFERT 1982	Lateriosid, Nigrosid I-II	Stengel
	SEIFERT 1985	Aucubin, Catalpol, Isocatalpol, Methylcatalpol, Aucubinacetat, Odontosid, Harpagosid, Lateriosid, Sinuatol, Nigrosid I-II	oberird. T.
	GRABIAS 1987*	6-O-Glucosyl-aucubin, 6-O-Xylosyl-aucubin, Ajugol, Ajugolacetat, Harpagid, Acetylharpagid, Harpagosid	oberird. T.
	VESPER 1994	6-O-(3''-O-E-p-Cumaroyl)-rhamnosyl- aucubin, Nigrosid III-V	oberird. T.
Verbenaceae			
<i>Aloysia chamaedryfolia</i> CHAM.	KOOIMAN 1975*	---	Samen
	RIMPLER 1986	Pulchellosid I	Blätter
	RIMPLER 1986	---	Wurzeln
<i>Aloysia oblanceolata</i> MOLD.	RIMPLER 1986	---	Blätter
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	keine Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren	oberird. T.
<i>Aloysia triphylla</i> (L'HÉR.) BRITTON	KOOIMAN 1975*	---	Samen
	RIMPLER 1986	Geniposidsäure-Na	Blätter
	RIMPLER 1986	Geniposidsäure-Na, Geniposidsäure, Mussaenosid	Wurzeln
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Geniposidsäure, 8-epi-Loganinsäure, Mussaenosidsäure	oberird. T.
<i>Aloysia wrightii</i> (A. GRAY) HELL.	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	keine Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren	oberird. T.

Ergebnisse

<i>Bouchea fluminensis</i> (VELL.) MOLD.	HENI 1987	Lamiid	oberird. T.
	HENI 1987	Lamiid	Wurzeln
	SCHUQUEL 1998	Lamiidosid, Durantosid II, Duranterectosid C, Boucheosid	oberird. T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	kein Lamiidosid, Durantosid II, Duranterectosid C und Boucheosid; keine weiteren Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren	oberird. T.
<i>Bouchea prismatica</i> (L.) KUNTZE	HENI 1987	Lamiid	Kraut
<i>Bouchea pseudochascanum</i> (WALP.) GRENZ.	KOOIMAN 1975*	2 Glykoside	oberird. T.
	HENI 1987	Lamiid	Kraut
<i>Chascanum cernuum</i> (L.) E. MEY	RIMPLER 1972	Lamiid	Blätter & Stengel
<i>Citharexylum caudatum</i> L.	WILLMANN 1997	Lamiid, 5-Desoxy-pulchellosid I	oberird. T.
<i>Citharexylum fruticosum</i> L.	GANAPATY 1983/1988	Phlomiol, Lamiid, Lamiidosid, Durantosid I & II, 5-Desoxy-pulchellosid I	Blätter
<i>Citharexylum myrianthum</i> CHAM.	HENI 1987	5-Desoxy-pulchellosid I	Zweige
	VON POSER 1997	kein 5-Desoxy-pulchellosid I	oberird. T.
	WILLMANN 1997	Lamiid	oberird. T.
<i>Duranta erecta</i> L.	KOOIMAN 1970*	Hebenstreitiaglykosid C	
	RIMPLER 1974	Lamiid, Durantosid I-III	oberird. T.
	KOOIMAN 1975*	Lamiid, Durantoside	Samen
	RAO 1978	Durantosid IV	Früchte
	TAKEDA 1995a	Lamiidosid, Duranterectosid A-D	Blätter & Stengel
	KUO 1996	Durantosid IV-V	Blätter
<i>Duranta serratifolia</i> (GRIESEB.) KUNTZE	KOOIMAN 1975*	Lamiid, Durantoside	oberird. T.
<i>Duranta vestita</i> CHAM.	HENI 1987	Lamiid, Durantosid I-II	Zweige
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Geniposidsäure	oberird. T.

Ergebnisse

<i>Glandularia bipinnatifida</i> NUTT.	KOOIMAN 1975*	Lamiid	Samen
	KOOIMAN 1975*	Lamiid, Verbenalosid (= Cornin)	oberird. T.
	MILZ 1979	Lamiid, kein Cornin	oberird. T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	keine weiteren Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren	oberird. T.
<i>Glandularia canadensis</i> (L.) BRITTON	KOOIMAN 1975*	Lamiid	Samen
	DAMTOFT 1979	---	blühende T.
	MILZ 1979	Lamiid, Ipolamiid	oberird. T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	keine weiteren Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren	oberird. T.
<i>Glandularia elegans</i> H.B.K.	KOOIMAN 1975*	---	Samen
	MILZ 1979	Lamiid, Ipolamiid	oberird. T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	keine weiteren Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren	oberird. T.
<i>Glandularia laciniata</i> (L.) SCHNACK ET COVAS	KOOIMAN 1975*	---	Samen
	DAMTOFT 1979	---	blühende T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Lamiid	oberird. T.
<i>Glandularia pulchella</i> (SWEET) TRONC.	MILZ 1978	Pulchellosid I	oberird. T.
	MILZ 1979	Pulchellosid II	oberird. T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	keine weiteren Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren	oberird. T.
<i>Glandularia tenera</i> SPRENG.	KOOIMAN 1975*	Lamiid	Samen
	MILZ 1979	Lamiid	oberird. T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Ipolamiid	oberird. T.
<i>Glandularia tenuisecta</i> BRIQ.	KOOIMAN 1975*	Lamiid, Verbenalosid (= Cornin)	oberird. T.
	HENI 1987	Lamiid, kein Cornin	Blätter
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Ipolamiid	oberird. T:
<i>Junellia echegarayii</i> (HIERON.) MOLD.	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	10-Desacetyl-asperulosidsäure, Gardosid, Geniposidsäure, Mussaenosid, Mussaenosidsäure, Scandosid, Theviridosid	oberird. T.
<i>Junellia juniperina</i> (LAGASCA) MOLD.	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	---	oberird. T.

Ergebnisse

<i>Junellia ligustrina</i> (LAGASCA) MOLD.	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	10-Desacetyl-asperulosidsäure, Gardosid, Geniposidsäure, 8-epi-Loganinsäure, Mussaenosid, Mussaenosidsäure, Scandosid, Shanzisidmethylester, Theviridosid	oberird. T.
<i>Lantana balansae</i> BRIQ.	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	---	oberird. T.
<i>Lantana camara</i> L.	KOOIMAN 1975*	1 Glykosid	oberird. T., Früchte
	FORD 1980	Thevesid-Na	Blätter & Stengel
	RIMPLER 1986	Thevesid-Na, Theviridosid	Wurzeln
	PAN 1992	8-epi-Loganin, Shanzhisid methylester, Lamiridosid, Geniposidsäure	Wurzeln
<i>Lantana involucrata</i> L.	HENI 1987	---	Zweige
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Lamiid	Blätter
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Durantosid I + II, Ipolamiid, Lamiid, Mussaenosid	Wurzel
<i>Lantana montevidensis</i> (SPRENG.) BRIQ.	KOOIMAN 1975*	---	Früchte
	HENI 1987	---	Zweige
	VON POSER 1997	Theviridosid	
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	---	oberird. T.
<i>Lantana trifolia</i> L.	KOOIMAN 1975*	---	Samen
	RIMPLER 1986	---	Blätter
	RIMPLER 1986	---	Wurzeln
	WILLMANN 1997	---	oberird. T.
<i>Lantana viburnoides</i> (FORSK.) VAHL.	RIMPLER 1986	---	Blätter
	RIMPLER 1986	Lamiid, Durantosid I	Wurzeln
<i>Lippia alba</i> (MILL.) N. E. BR.	HEINI 1987	Geniposidsäure	Zweige
	VON POSER 1997	Thevesid, Theviridosid	oberird. T.
<i>Lippia dulcis</i> TREVIR.	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	keine Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren	oberird. T.
<i>Lippia hirsuta</i> L. F.	WILLMANN 1997	Thevesid	oberird. T.

Ergebnisse

<i>Lippia javanica</i> (BURM. F.) SPRENG.	RIMPLER 1986	Thevesid-Na	Blätter
	RIMPLER 1986	Thevesid-Na, Theviridosid	Wurzeln
<i>Lippia turbinata</i> GRISEB.	RIMPLER 1986	Thevesid-Na	Blätter
	RIMPLER 1986	Thevesid-Na, Theviridosid	Wurzeln
<i>Lippia umbellata</i> CAV.	WILLMANN 1997	Thevesid	oberird. T.
<i>Phyla nodiflora</i> (L.) GREENE	RIMPLER 1986	--- (Cornosid)	Blätter
	RIMPLER 1986	--- (Cornosid)	Wurzeln
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	keine weiteren Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren, (Cornosid)	oberird. T.
<i>Priva aspera</i> H. B. K.	KOOIMAN 1975*	---	Samen
	KOOIMAN 1975*	1 Glucosid	oberird. T.
	HENI 1987	---	Kraut
	WILLMANN 1997	--- (Cornosid)	oberird. T.
<i>Priva flabelliformis</i> MOLD.	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Adoxosidsäure, Stegiosid II	oberird. T.
<i>Priva lappulacea</i> (L.) PERS.	HENI 1987	---	Kraut
	WILLMANN 1997	Catalpol, Ipolamiid	oberird. T.
<i>Priva mexicana</i> (L.) PERS.	HENI 1987	---	Kraut
	WILLMANN 1997	--- (Cornosid)	oberird. T.
<i>Rhaphithamnus spinosus</i> (JUSS.) MOLDENKE	WILLMANN 1997	Ixosid, 6-Desoxy-cynanchosid	oberird. T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Aucubin, Geniposidsäure, Macfadyenosid, Monomelittosid, Lamalbid	oberird. T.
<i>Stachytarpheta australis</i> MOLD.	AKISUE 1981	Ipolamiid	Kraut
	HENI 1987	Ipolamiid	Blätter, Wurzel, Sproß
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	keine weiteren Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren	oberird. T.
<i>Stachytarpheta cayennensis</i> (L. C. RICH.) VAHL	KOOIMAN 1975*	Ipolamiid	oberird. T., Samen
	GARNIER 1977	Ipolamiid	oberird. T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	keine weiteren Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren	oberird. T.

Ergebnisse

<i>Stachytarpheta indica</i> (MILL.) VAHL	KOOIMAN 1975*	Ipolamiid	oberird. T.
	TANTISEWIE 1975	Ipolamiid	oberird. T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	keine weiteren Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren	oberird. T:
<i>Stachytarpheta jamaicensis</i> (L.) VAHL	KOOIMAN 1975*	Ipolamiid	oberird. T.
	JAWAD 1977	Tarphetalin = Ipolamiid	Blätter
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	keine weiteren Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren	oberird. T.
<i>Stachytarpheta mutabilis</i> (JACQ.) VAHL.	GARNIER 1977	Ipolamiid	oberird. T.
	DE LUCA 1980	Ipolamiid	Blätter
	DE LUCA 1983	6 β -Hydroxy-ipolamiid	Blätter
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	keine weiteren Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren	oberird. T.
<i>Stachytarpheta urticifolia</i> (SALISB.) SIMS.	KOOIMAN 1975*	Ipolamiid	oberird. T.
<i>Verbena bonariensis</i> L.	KOOIMAN 1975*	Verbenalosid (= Cornin)	oberird. T.
	DAMTOFT 1979	Griselinosid, kein Cornin	blühende T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Aralidiosid, Hastatosid, Cornin	oberird. T.
<i>Verbena bracteata</i> LAG. & RODR.	KOOIMAN 1975*	---	Samen
	MILZ 1979	Cornin, Hastatosid, Brasosid	oberird. T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	keine weiteren Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren	oberird. T.
<i>Verbena brasiliensis</i> PELLOZO	MILZ 1979	Brasosid	oberird. T.
	FRANKE 1987a	Vebrasid	oberird. T.
	FRANKE 1987b	6-(R)-Dihydro-griselinosid	oberird. T.
	WILLMANN 1997	Griselinosid	oberird. T.
<i>Verbena carolina</i> L.	MILZ 1979	Cornin, Hastatosid	oberird. T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	keine weiteren Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren	oberird. T.

Ergebnisse

<i>Verbena hastata</i> L.	ZUFALL 1944*	Cornin	
	RIMPLER 1973	Hastatosid, Cornin	oberird. T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	keine weiteren Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren	oberird. T.
<i>Verbena hispida</i> RUIZ. & PAV.	KOOIMAN 1975*	Verbenaloid (= Cornin)	oberird. T.
	KOOIMAN 1975*	---	Samen
	MILZ 1979	Griselinoid, kein Cornin	oberird. T.
	MOREIRA 1981	Aralidiosid	oberird. T.
	WILLMANN 1997	Brasosid	oberird. T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	keine weiteren Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren	oberird. T.
<i>Verbena lasiostachys</i>	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Hastatosid, Cornin	oberird. T.
<i>Verbena litoralis</i> H. B. K.	KOOIMAN 1975*	Verbenaloid (= Cornin)	oberird. T.
	KOOIMAN 1975*	---	Samen
	DAMTOFT 1979	---	blühende T.
	CASTRO 1990	Cornin, Brasosid	oberird. T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Vebrasid keine weiteren Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren	oberird. T:
<i>Verbena macdougallii</i> HELLER	KOOIMAN 1975*	Verbenaloid (= Cornin)	oberird. T.
	MILZ 1979	Cornin, Hastatosid	oberird. T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	keine weiteren Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren	oberird. T.
<i>Verbena minutiflora</i> BRIQ.	CAVAZZANI 1985	Brasosid, Griselinoid	oberird. T.
<i>Verbena officinalis</i> L.	BOURDIER 1908*	Verbenalin (= Cornin)	
	REICHERT 1935*	Cornin	
	BÜCHI 1960/1962	Cornin	
	RIMPLER 1973	Hastatosid	oberird. T.
	DAMTOFT 1983	6-(R)-Dihydro-cornin	blühende T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	keine weiteren Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren	oberird. T:

Ergebnisse

<i>Verbena rigida</i> SPRENG.	KOOIMAN 1975*	Verbenalosid (= Cornin)	oberird. T.
	KOOIMAN 1975*	---	Samen
	MILZ 1979	Griselinosid, kein Cornin	oberird. T.
	DORTUNÇ 1982	Aralidiosid	oberird. T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	keine weiteren Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren	oberird. T.
<i>Verbena supina</i> L.	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	Hastatosid, Lamiid, Cornin	oberird. T.
<i>Verbena urticifolia</i> L.	ZUFALL 1944*	Cornin	
	KOOIMAN 1975*	Verbenalosid (= Cornin)	oberird. T.
	KOOIMAN 1975*	---	Samen
	DAMTOFT 1979	Cornin, Hastatosid	blühende T.
	<u>EIGENE ERGEBNISSE</u>	keine weiteren Iridoide, insbesondere keine Iridoidsäuren	oberird. T.

Tab. 3.1-32 : Zusammenfassung der chemischen Daten

*) Iridoide wurden nur chromatographisch nachgewiesen

Bei mehrfacher Untersuchung der gleichen Art wurden nur die für die jeweilige Art und für den jeweils verwendeten Pflanzenteil neu nachgewiesenen Iridoide angegeben. Wenn der Nachweis bisher nur chromatographisch erfolgte, wurde auch die erste Isolierung aus dieser Art und dem verwendeten Pflanzenteil erwähnt.

Häufig konnte, wenn in einer Art keine Iridoide enthalten waren, Cornosid nachgewiesen werden; deshalb wurde diese Verbindung in die Tabelle aufgenommen.

Die Angabe "Verbenalin" in der Literatur wurde durch den heute gebräuchlichen Namen "Cornin" ersetzt.

3.1.4. Kodierung der Iridoide

Die Merkmale zur Iridoidführung wurden weitestgehend aus der Datenmatrix von Dr. Dominica WILLMANN (Dissertation 1997) übernommen. In der Merkmalsliste (Kap. 3.3, S. 205) sind die redefinierten Merkmale mit ° und die neuen Merkmale mit * gekennzeichnet. Im folgenden werden die Änderung näher erläutert.

Zusammengefaßt wurde das Vorkommen von 8-Hydroxyiridoiden, unabhängig von der Konfiguration der Hydroxygruppe (Merkmal 167°). Neu aufgenommen wurden die Merkmale für 5-*epi*-Iridoide (Merkmal 171*), 1,5,9-*epi*-Iridoide (Merkmal 172*) und 10-Noriridoide (Merkmal 185*). Jeweils zu einem Merkmal zusammengefaßt wurde das Vorkommen von 6-Hydroxy- oder 6-Oxoiridoiden (Merkmal 173°), Iridoid-10-säuren oder Iridoid-10-alkylester (Merkmal 184°), 7-Hydroxy- oder 7-Oxosecoiridoiden (Merkmal 188°) und 8-Hydroxy- oder 8-Oxosecoiridoiden (Merkmal 191°). Die Verknüpfung von Benzoyl- oder Cinnamoylgruppen wurde genauer gefaßt, indem unterschieden wurde, ob die Gruppen mit dem Aglykanteil oder mit dem Zuckerteil des Iridoides verbunden sind (Merkmal 175° - 176°). Entsprechend wurden die Merkmale für Monoterpenoylgruppen geändert (Merkmal 177° - 178°). Bei der Substitution mit einem weiteren Zuckerrest wurde nun zwischen einem Rhamnosylrest (Merkmal 179*) und einem Glucosylrest (Merkmal 180°) unterschieden.

3.2. Morphologische Untersuchungen

Ausgehend von der Datenmatrix aus der Dissertation von Dr. Dominica WILLMANN (1997) wurden einige Merkmale überarbeitet und andere neu aufgenommen. Die Merkmale zum Kelch und zur Krone wurden gemeinsam mit Frau Linder (Dissertation 2001) erarbeitet. In der Merkmalsliste (Kap. 3.3, S. 205) sind die redefinierten Merkmale mit ° und die neuen Merkmale mit * gekennzeichnet. Im folgenden werden die Änderung näher erläutert.

Die Ergebnisse der morphologischen Untersuchungen aller verwendeten Arten sind in kodierter Form in der Datenmatrix im Anhang (Kap. 9.1, S. 335) aufgeführt.

3.2.1. Habitus

Zur Charakterisierung des Habitus wurden Merkmale für krautige Pflanzen (Merkmal 0*) und für Lianen (Merkmal 1*) neu eingeführt.

3.2.2. Infloreszenz

Um die unterschiedlichen Infloreszenztypen vergleichen zu können, wurde die Nomenklatur nach TROLL (1950) und WEBERLING (1989) verwendet.

Unter einer Synfloreszenz versteht man die gesamte blühende Region, während die Hauptfloreszenz nur die die Hauptachse abschließende Blütenaggregation umfaßt. Wiederholungstriebe, die das Verhalten der Hauptachse nachahmen, werden als Bereicherungstriebe (Parakladien) und deren abschließende Blütenaggregation als Cofloreszenz bezeichnet. Man unterscheidet Bereicherungstriebe verschiedener Ordnung (Merkmale 2 - 3). Bereicherungstriebe 1. Ordnung wiederholen das Verhalten der

Hauptachse; Bereicherungstriebe 2. Ordnung wiederholen das Verhalten der Hauptachse innerhalb der Bereicherungstriebe 1. Ordnung. Für alle Gattungen der Verbenaceae, mit Ausnahme von *Junellia* und *Rhaphithamnus*, sind Bereicherungstriebe 1. Ordnung vorhanden. Bereicherungstriebe 2. Ordnung bilden nur die Gattungen *Glandularia*, *Verbena*, *Stachytarpheta* und *Lippia* aus. Langparakladien besitzen unterhalb der blütentragenden, endständigen Region einen vegetativen Unterbau (Hypotagma), der bei den Kurzparakladien vollständig fehlt (Merkmal 4). Kurzparakladien liegen bei den Gattungen *Aloysia*, *Citharexylum*, *Duranta*, *Lantana*, *Lippia*, *Phyla* und *Verbena* vor.

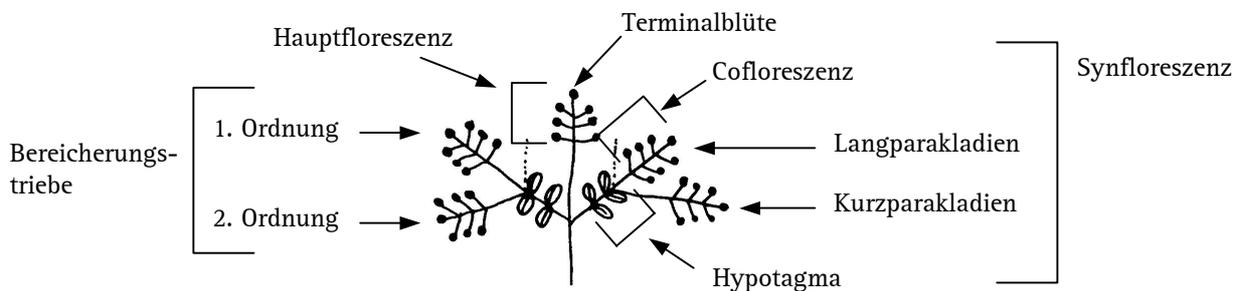


Abb. 3.2-1 : Nomenklatur der Infloreszenzen

Die kleinste Einheit einer Infloreszenz ist die Partialfloreszenz (Abb. 3.2-2), die hier entweder aus einer Cyme oder durch Reduktion aus einer Einzelblüte gebildet wird (Merkmal 5). Die Vorblätter der Partialfloreszenz können vorhanden sein oder fehlen (Merkmal 6). Darüber hinaus können die Partialfloreszenzen sowohl gegenständig oder quirlig, als auch wechselständig angeordnet sein (Merkmal 7). Die Partialfloreszenzen der Verbenaceae bestehen aus wechselständig angeordneten, meistens sitzenden Einzelblüten und besitzen, mit Ausnahme der Gattungen *Duranta* und *Rhaphithamnus*, keine Vorblätter.

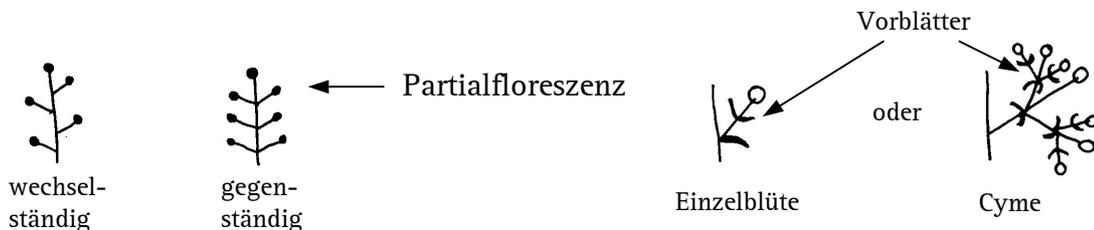


Abb. 3.2-2 : Partialfloreszenzen

Unter Trunkation versteht man den Wegfall von endständigen Teilen der Infloreszenz (Abb. 3.2-3). Bei monotelen Synfloreszenzen ist die Terminalblüte vorhanden, während sie bei polytelen Synfloreszenzen fehlt. Hier spricht man von Trunkation 1. Ordnung (Merkmal 8). Fehlt darüber hinaus die Hauptfloreszenz liegt eine Trunkation 2. Ordnung (polytele Rumpfsynfloreszenz) vor (Merkmal 9). Die Verbenaceae besitzen polytele Synfloreszenzen. Bei den Gattungen *Aloysia*, *Lantana*, *Lippia* und *Phyla* fehlt zudem die Hauptfloreszenz, wodurch eine Trunkation 2. Ordnung vorliegt.

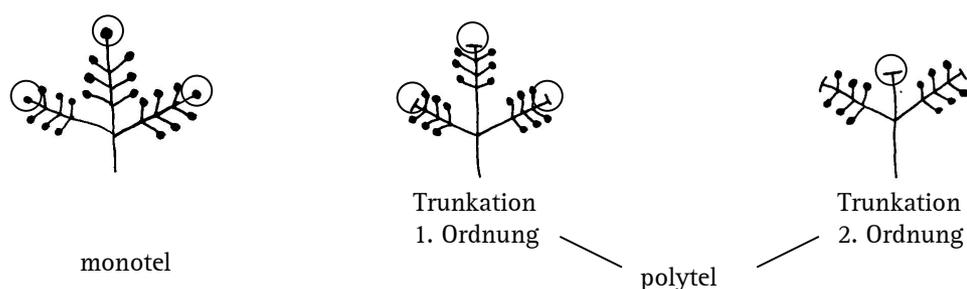


Abb. 3.2-3 : Trunkation von Infloreszenzen

Neue Merkmale wurden zur Länge der Internodien der Partialfloreszenz aufgenommen (Abb. 3.2-4). Dabei wurde unterschieden, ob das Grundinternodium der Partialfloreszenz sehr kurz (≤ 1 mm) ist (Merkmal 10*), oder ob alle Internodien der Partialfloreszenz, außer dem Grundinternodium, sehr kurz (≤ 2 mm) sind (Merkmal 11*). In einem weiteren Merkmal wurde erfaßt, ob der scheinbare Blütenstiel der Partialfloreszenz sehr kurz (Gesamtlänge ≤ 1 mm) ist (Merkmal 12*). Für die Verbenaceae ist sowohl das Grundinternodium als auch der scheinbare Blütenstiel der Partialfloreszenz sehr kurz.

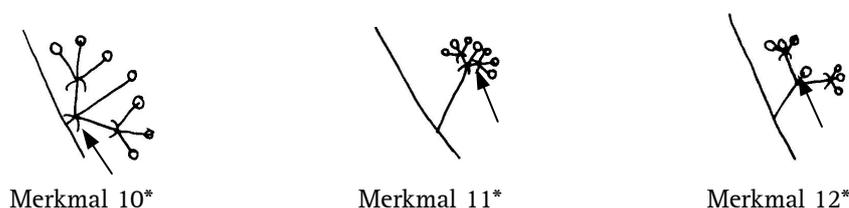


Abb. 3.2-4 : Merkmale zur Partialfloreszenz

Zu den Längen der Internodien der Hauptfloreszenz wurden ebenfalls neue Merkmale aufgenommen (Abb. 3.2-5). Um dichte Blütenstände wie bei den Gattungen *Junellia*, *Glandularia*, *Lantana*, *Lippia*, *Phyla* und *Verbena* von lockeren Blütenständen zu unterscheiden, wurde die Internodienlänge innerhalb der Hauptfloreszenz im blühenden

Zustand (< 2 mm) als neues Merkmal eingeführt (Merkmal 13*). Über das Verhältnis der Längen der Internodien des fruchtenden und des blühenden Zustandes (≥ 10) wurden sich während der Fruchtentwicklung stark verlängernde Infloreszenzen erfaßt (Merkmal 14*). Dies charakterisiert die Gattung *Glandularia* und die Serie Leptostachyae der Gattung *Verbena*. Ein weiteres Merkmal wurde für langgestielte Infloreszenzen definiert, charakteristisch für die Gattungen *Glandularia*, *Lantana* und *Lippia*, bei denen das Verhältnis der Gesamtlänge der Hauptfloreszenz zu ihrem Grundinternodium kleiner als 1 ist (Merkmal 15*). Dagegen ist das Verhältnis bei kurzgestielten Infloreszenzen größer als 9 (Merkmal 16*), wie für die Gattung *Stachytarpheta* oder die Serie Leptostachyae der Gattung *Verbena*. Kopfige Infloreszenzen, die bei den Gattungen *Glandularia*, *Lantana*, *Lippia* und *Phyla* zu finden sind, wurden über das Verhältnis der Länge der Hauptfloreszenz zu ihrer Breite (≤ 2) erfaßt (Merkmal 17*). Für lange schmale Infloreszenzen, die für die Gattungen *Priva*, *Stachytarpheta* oder *Verbena* (Serie Leptostachyae) charakteristisch sind, ist das Verhältnis dagegen größer als 10 (Merkmal 18*).

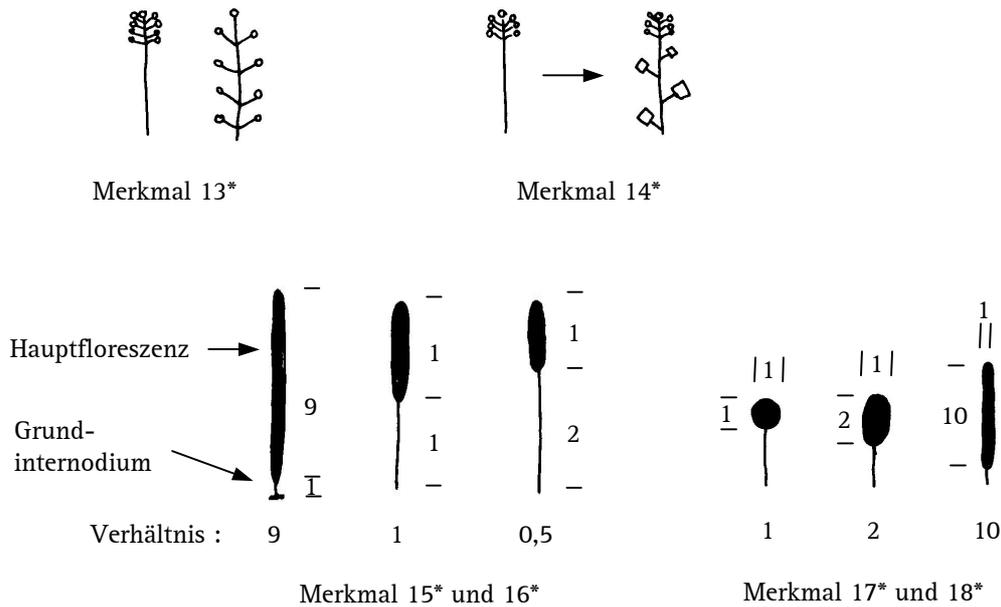


Abb. 3.2-5 : Merkmale zur Hauptfloreszenz

3.2.3. Kelch

Die Kelchmerkmale wurden vollständig überarbeitet und neu definiert (Merkmale 19* - 36*), außer den Merkmalen für vollständige Verwachsung des Kelches in der Knospe (Merkmal 31) und für sechs oder mehr Kelchzipfel (Merkmal 20).

Die Kelche der Verbenaceae sind in Abb. 3.2-7 dargestellt.

Der Kelch besitzt normalerweise 5 Kelchzipfel (Abb. 3.2-6), jedoch kann der obere Zipfel kleiner oder schmaler (Merkmal 28*) sein. Dies trifft für die Gattungen *Bouchea*, *Chascanum*, *Duranta*, *Glandularia*, *Junellia*, *Priva* und *Rhaphithamnus* zu. Bei den Gattungen *Aloysia*, *Lantana*, *Lippia*, *Phyla* und *Stachytarpheta* ist dagegen der obere Kelchzipfel vollständig reduziert (Merkmal 19*). Dadurch entstehen 4-zählige Kelche (*Aloysia*, *Stachytarpheta*) oder 2-zählige Kelche (*Lantana*, *Lippia*), wenn zusätzlich jeweils ein seitlicher und ein benachbarter, unterer Kelchzipfel vollständig miteinander verwachsen (Merkmal 23*).

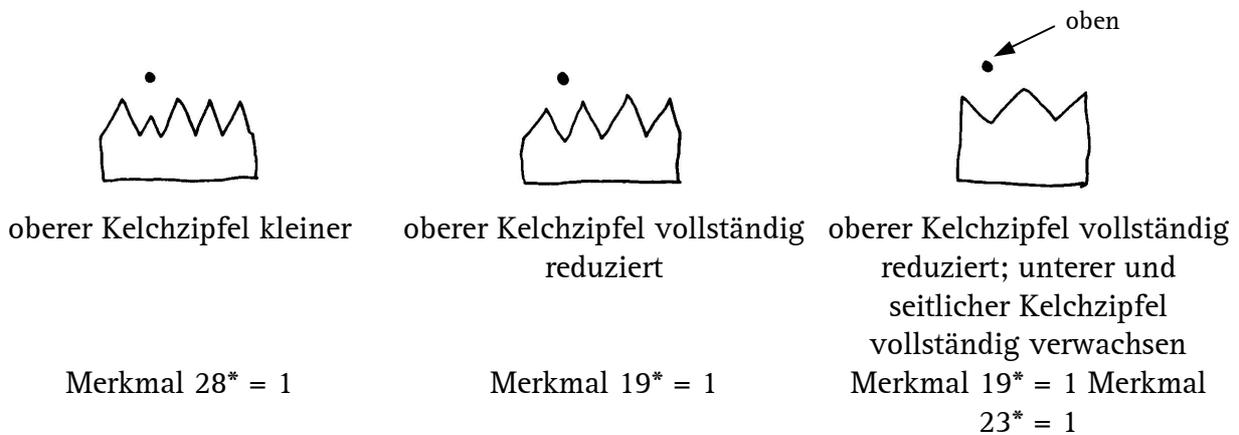
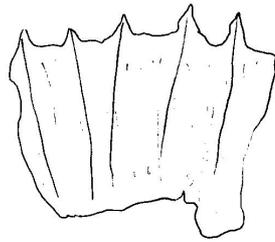
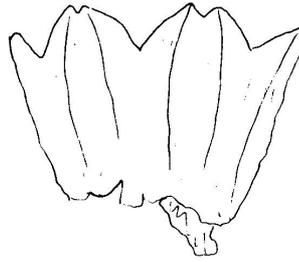


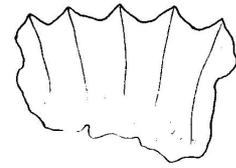
Abb. 3.2-6 : Unterschiedliche Anzahl an Kelchzipfeln



Duranta erecta

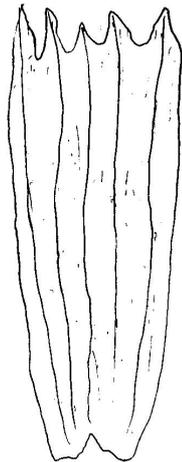


Citharexylum caudatum

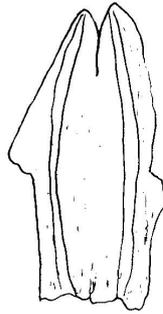


Raphithamnus spinosus

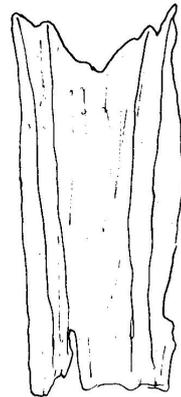
1 mm



Bouchea pseudochascanum



Stachytarpheta angustifolia



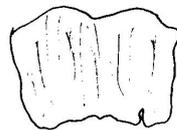
Stachytarpheta jamaicensis



Priva aspera



Lippia alba



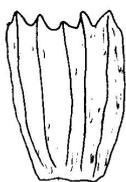
Lantana camara



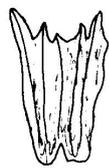
Phyla nodiflora



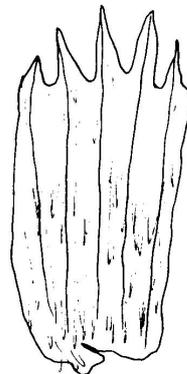
Aloysia chamaedryfolia



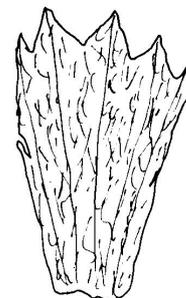
Verbena bonariensis
(Pachystachyae)



Verbena hastata
(Leptostachyae)



Glandularia canadensis



Junellia ligustrina

Abb. 3.2-7 : Kelche der Verbenaceae

Die Merkmale zum Verhältnis der Länge der Kelchzipfel zur Kelchröhre wurden neu aufgenommen (Abb. 3.2-8). Dabei wurden die Grenzen so festgesetzt, daß bei wenig verwachsenen Kelchen die Kelchzipfel mehr als 3 mal so lang sind wie die Kelchröhre (Merkmal 21*), während bei hoch verwachsenen Kelchen die Kelchzipfel weniger als 0,3 mal so lang sind wie die Kelchröhre (Merkmal 22*). Innerhalb der Verbenaceae sind alle Kelche hochverwachsen.

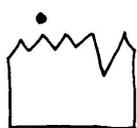


wenig verwachsene Kelche
(Merkmal 21*)

hoch verwachsene Kelche
(Merkmal 22*)

Abb. 3.2-8 : Unterschiedliche Verwachsung der Kelche

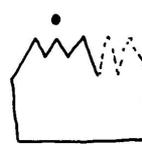
Die Kelchsymmetrie wurde über die Einschnitte zwischen den Kelchzipfeln definiert (Abb. 3.2-9). Bei der 5 : 0 - Symmetrie ist ein Einschnitt tiefer als alle anderen Einschnitte. Dies kann der Fall sein, wenn der Einschnitt zwischen den beiden unteren Kelchzipfeln tiefer oder breiter ist als die Einschnitte jeweils zwischen einem unteren Kelchzipfel und einem benachbarten, seitlichen Kelchzipfel (Merkmal 27*). Sind dagegen die Einschnitte zwischen dem oberen Kelchzipfel und den benachbarten, seitlichen Kelchzipfeln tiefer oder breiter als alle anderen Einschnitte, liegt eine 4 : 1 - Symmetrie vor (Merkmal 24*). Zur genaueren Charakterisierung der 3 : 2 - Symmetrie wurden zwei Merkmale definiert, die sowohl einzeln als auch gemeinsam auftreten können. Eine 3 : 2 - Symmetrie liegt vor, wenn die Einschnitte zwischen den seitlichen Kelchzipfeln und den benachbarten, unteren Kelchzipfeln tiefer oder breiter sind als die Einschnitte zwischen den drei oberen Kelchzipfeln (Merkmal 25*) oder der Einschnitt zwischen den zwei unteren Kelchzipfeln (Merkmal 26*). Bei den Verbenaceae ist der Einschnitt zwischen den beiden unteren Kelchzipfeln häufig verbreitert oder tiefer (*Aloysia*, *Citharexylum*, *Junellia*, *Lantana*, *Lippia*, *Phyla*, *Priva*, *Rhaphithamnus*, *Stachytarpheta*). Eine 3 : 2 - Symmetrie mit hoch verwachsenen, oberen Kelchzipfeln liegt bei den Gattungen *Duranta*, *Junellia* und *Rhaphithamnus* vor, während bei den Gattungen *Verbena* (Sektion *Pachystachyae*) und *Glandularia* die unteren Kelchzipfel hoch verwachsen sind.



5 : 0 - Symmetrie
(Merkmal 27*)



4 : 1 - Symmetrie
(Merkmal 24*)



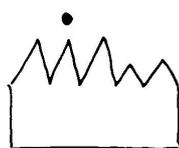
3 : 2 - Symmetrie
(Merkmal 25*)



(Merkmal 26*)

Abb. 3.2-9 : Kelchsymmetrien

Zur relativen Größe der drei oberen Kelchzipfel zu den zwei unteren Kelchzipfeln wurden zwei neue Merkmale aufgenommen (Abb. 3.2-10). Dabei wird unterschieden, ob die unteren Kelchzipfel im Vergleich zu den seitlichen Kelchzipfeln kürzer oder schmaler (Merkmal 29*) oder ob sie länger oder breiter sind (Merkmal 30*). Bei den Kelchen der Gattung *Stachytarpheta* sind die unteren Kelchzipfel kürzer, während sie bei den Gattungen *Aloysia*, *Bouchea*, *Chascanum*, *Duranta*, *Junellia*, *Glandularia* und *Verbena* (Pachystachyae) länger sind.



untere Kelchzipfel kürzer
oder schmaler
(Merkmal 29*)



untere Kelchzipfel länger
oder breiter
(Merkmal 30*)

Abb. 3.2-10 : Relative Längen der unteren zu den oberen Kelchzipfeln

Neben der normalen röhrenförmig Gestalt der Kelche wurden zwei neue Merkmale für krugförmige Kelche (Merkmale 32*) und becherförmige Kelche (Merkmale 33*) aufgenommen, die jedoch nicht innerhalb der Verbenaceae vorkommen.



röhrenförmiger Kelch



krugförmiger Kelch
(Merkmal 32*)



becherförmiger Kelch
(Merkmal 33*)

Abb. 3.2-11 : Kelchgestalt

Um die Form der Kelchzipfel (Abb. 3.2-12) genauer zu charakterisieren, wurden drei neue Merkmale definiert. Es wird neben den normalen spitzen Kelchzipfeln zwischen den aufgesetzten Grannenspitzen (Merkmal 34*), den zugespitzten (Merkmale 35*) und den abgerundeten Kelchzipfeln (Merkmal 36*) unterschieden. Die Kelche der Gattungen *Bouchea*, *Duranta*, *Junellia*, *Glandularia*, *Stachytarpheta* und *Verbena* besitzen aufgesetzte Grannenspitzen.

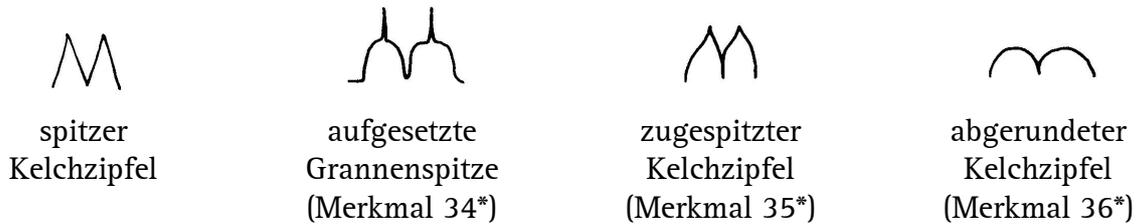


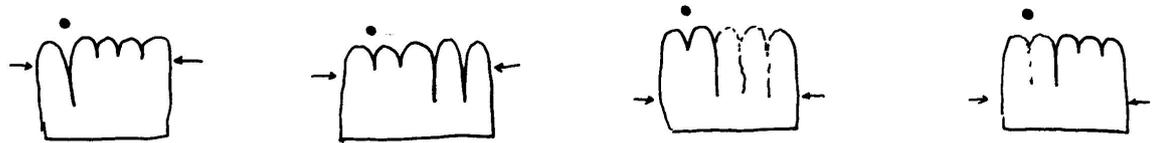
Abb. 3.2-12 : Kelchzipfelformen

3.2.4. Krone

Übernommen wurden die Merkmale zur Anzahl der Kronzipfel (Merkmale 37 - 38), zur Gestalt der Unterlippe (Merkmale 48 - 49) und zur Orientierung der Krone (Merkmal 50).

Die Symmetrie der Krone (Abb. 3.2-13) wurde über die Einschnitte zwischen den Kronzipfeln definiert. Bei der 5 : 0 - Symmetrie ist der Einschnitt zwischen den beiden oberen Kronzipfeln tiefer oder breiter als alle andern Einschnitte (Merkmal 42*). In einem weiteren Merkmal wurde erfaßt, ob alle Kronzipfel zur gleichen Seite gerichtet sind (Merkmal 43*). Sind die Einschnitte zwischen dem unteren Kronzipfel und den benachbarten, seitlichen Kronzipfel tiefer oder breiter als alle anderen Einschnitte, so liegt eine 4 : 1 - Symmetrie vor (Merkmal 39*). Zur genauen Charakterisierung der 3 : 2 - Symmetrie wurden zwei Merkmale definiert, die einzeln oder auch zusammen auftreten können. Eine 3 : 2 - Symmetrie liegt vor, wenn die Einschnitte zwischen den seitlichen Kronzipfeln und den benachbarten, unteren Kronzipfeln tiefer oder breiter sind als die Einschnitte zwischen den zwei oberen Kronzipfeln (Merkmal 40*) oder der Einschnitt zwischen den drei unteren Kronzipfeln (Merkmal 41*). 3 : 2 - Symmetrie tritt bei den

Gattungen *Aloysia*, *Phyla* und *Verbena* (Sektion *Leptostachyae*) (hoch verwachsene obere Kronzipfel) und bei den Gattungen *Lantana* und *Lippia* (zusätzlich auch die unteren Kronzipfel hoch verwachsen) auf.



5 : 0 - Symmetrie
(Merkmal 42*)

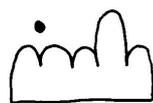
4 : 1 - Symmetrie
(Merkmal 39*)

3 : 2 - Symmetrie
(Merkmal 40*)

3 : 2 - Symmetrie
(Merkmal 41*)

Abb. 3.2-13 : Kronensymmetrie

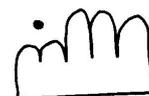
Zur relativen Größe der Kronzipfel zueinander wurden drei neue Merkmale aufgenommen (Abb. 3.2-14). In einem Merkmal wurde erfaßt, ob der untere Kronzipfel länger oder breiter als die benachbarten, seitlichen Kronzipfel ist (Merkmale 44*). Dies ist für die Gattungen *Bouchea*, *Chascanum*, *Lantana*, *Lippia*, *Phyla* und *Priva* der Fall. Darüber hinaus wurde das Größenverhältnis der oberen zwei Kronzipfel zu ihren beiden benachbarten, seitlichen Kronzipfeln näher charakterisiert. Bei der Gattung *Stachytarpheta* sind die oberen zwei Kronzipfel länger oder breiter (Merkmal 45*), dagegen sind sie bei den Gattungen *Bouchea*, *Chascanum*, *Junellia*, *Glandularia*, *Phyla*, *Priva*, *Rhaphithamnus* und *Verbena* (Serie *Pachystachyae*) kürzer oder schmaler als die benachbarten, seitlichen Kronzipfel (Merkmal 46*).



unterer Kronzipfel länger
oder breiter
(Merkmal 44*)



obere Kronzipfel länger
oder breiter
(Merkmal 45*)

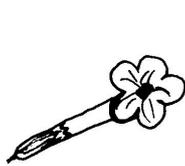


obere Kronzipfel kürzer
oder schmaler
(Merkmal 46*)

Abb. 3.2-14 : Relative Längen der oberen zu den unteren Kronzipfeln

Kronen mit schmaler, zylindrischer Kronröhre (Abb. 3.2-15) werden über die Länge und Breite der Kronröhre definiert, wobei das Verhältnis größer als 6 sein muß (Merkmal 47*). Dies ist für die Gattungen *Bouchea*, *Chascanum*, *Junellia*, *Glandularia*, *Lantana*, *Stachytarpheta* und *Verbena* (Sektion *Pachystachyae*) gegeben. Darüber hinaus wurden

Merkmale für Kronen mit Sporn (Merkmal 51*) und für Kronen, bei denen die oberen zwei Kronzipfel aufrecht stehen (Merkmal 52*), neu aufgenommen.



Kronen mit schmaler, zylindrischer Kronröhre (Merkmal 47*)



Kronen mit Sporn (Merkmal 51*)



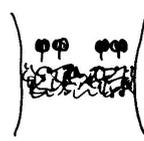
Kronen mit aufrecht stehenden, oberen Kronzipfeln (Merkmal 52*)

Abb. 3.2-15 : Unterschiedliche Kronengestalt

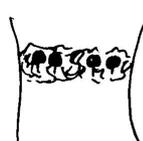
Die Behaarung innerhalb der Kronröhre (Abb. 3.2-16) wurde mit mehreren neuen Merkmalen charakterisiert. Der Haarring unterhalb der Ansatzstelle der Antheren kann entweder aus 2 - 3 Haarreihen bestehen (Merkmal 53*) oder breit sein, wobei die Haare dann nicht in Reihen angeordnet sind (Merkmal 54*). Den breiten Haarring findet man bei den Gattungen *Bouchea* und *Chascanum*. Der durchgehende oder unterbrochene Haarring auf der Höhe der Ansatzstelle der Antheren wurde in einem weiteren Merkmal (Merkmal 55*) erfaßt und ist für die Gattung *Glandularia*, *Rhaphithamnus* und *Verbena* charakteristisch. Bei den Gattungen *Aloysia*, *Citharexylum*, *Duranta*, *Lantana*, *Priva* und *Stachytarpheta* findet man einen breiten Haarring vom Schlund der Kronröhre bis unter die Ansatzstelle der Antheren (Merkmal 56). Die Kronröhren der Gattungen *Glandularia* und *Verbena* besitzen am Schlund einen Ring aus moniliformen Haaren (Merkmal 57*). Zusätzlich wurde die Behaarung auf der Innenseite der Unterlippe oder aller Kronblättter, die bei der Gattung *Stachytarpheta* vorkommt, als Merkmal (Merkmal 58*) aufgenommen.



Merkmal 53*



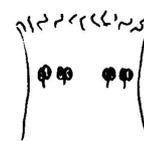
Merkmal 54*



Merkmal 55*



Merkmal 56*



Merkmal 57*

Abb. 3.2-16 : Behaarung auf der Innenseite der Kronröhre

3.2.5. Antheren

Die Merkmale zur Anzahl der fertilen Stamina (Merkmale 59 - 62) wurden übernommen, während die Merkmale zu den Staminodien zu einem zusammengefaßt wurden (Merkmal 63°). Die Verbenaceae besitzen 4 fertile Stamina (Abb. 3.2-17), mit Ausnahme der Gattung *Stachytarpheta* mit nur 2 fertilen Stamina. Staminodien sind bei den Gattungen *Bouchea*, *Chascanum*, *Citharexylum*, *Duranta*, *Priva*, *Rhaphithamnus* und *Stachytarpheta* vorhanden. Die Merkmale für weit aus der Kronröhre herausragende (Merkmal 67) oder wie bei den Verbenaceae in die Kronröhre eingeschlossene Stamina (Merkmal 68) wurden übernommen. Die unterschiedliche Länge der Filamente der oberen und unteren Stamina wurde genauer definiert (Merkmale 69° - 70°), genauso wie die unterschiedliche Insertionshöhe (Merkmale 71° - 71°). Mit Ausnahme der Gattungen *Aloysia*, *Lippia*, *Lantana* und *Phyla*, bei denen alle Filamente gleich lang sind, sind die Filamente der oberen Stamina innerhalb der Verbenaceae kürzer als die der unteren. Bei allen Gattungen sind die oberen Stamina unterhalb der unteren Stamina in der Kronröhre inseriert. Die Merkmale zu der Anzahl (Merkmal 75), zur Öffnung (Merkmal 73), sowie zur Verwachsung der Theken (Merkmal 76) wurden übernommen, genauso wie das Merkmal zur Orientierung der Antheren im Bezug auf das Filament (Merkmal 74). Dagegen wurde die Divergenz der Theken in zwei Merkmale aufgeteilt, zum einen die Divergenz bis maximal 160° (Merkmal 79°) und zum anderen größer als 160° (Merkmal 80°). Die Merkmale zum Konnektiv wurden vollständig übernommen (Merkmale 81 -83). Bei der Gattung *Priva* überragt das Konnektiv die Theken (Merkmal 81), und bei der Gattung *Glandularia* besitzt das Konnektiv ein drüsiges Anhängsel (Merkmal 83). Die Antheren der Gattung *Stachytarpheta* sind besonders gestaltet, da die Theken um 180° divergieren und übereinander stehen.



schematische Anordnung der
Antheren



Stachytarpheta



Priva



Glandularia

Abb. 3.2-17 : Antheren der Verbenaceae

Neu aufgenommen wurden die Merkmale (Abb. 3.2-18) für synthetische Stamina (Merkmal 64*), sowie für einseitwendige (Merkmal 65*) oder zusammenneigende Stamina (Merkmal 66*). Zusätzlich wurden neue Merkmale für Theken mit Anhängsel (Merkmal 77*) und für unterschiedlich hoch inserierte Theken (Merkmal 78*) eingeführt. Alle Merkmale kommen ausschließlich in den Familien der Außengruppe vor.



synthetische
Stamina

(Merkmal 64*)



Stamina
einseitwendig

(Merkmal 65*)



Stamina
zusammenneigend

(Merkmal 66*)



Theken mit
Anhängsel

(Merkmal 77*)



unterschiedlich
hoch inserierte
Theken

(Merkmal 78*)

Abb. 3.2-18 : Neue Antherenmerkmale

3.2.6. Pollen

Die Merkmale zur Anzahl der Aperturen (Merkmale 84 - 89) sowie zur Gestalt der Aperturen (Merkmale 90 - 92) wurden aus der Merkmalsliste von WILLMANN (1997) übernommen.

Neue Merkmale (Merkmale 93* - 97*) wurden zur Skulptur der Exine aufgenommen. Die Exine (Abb. 3.2-19) stellt die äußerste Schicht des Pollenkorns dar. Nach ERDTMAN (1966) wird sie in die Sexine und die Nexine unterteilt. Dagegen wird sie von FAEGRI (1956) und FAEGRI & IVERSEN (1964) in die Ektexine und die Endexine gegliedert. Die Ektexine wird weiter in Tectum, Columellae und Fußschicht unterteilt. Unter Skulptur werden Elemente verstanden, die der Exine aufgesetzt sind. Bei tectaten Pollen sind die Elemente auf das Tectum aufgesetzt. Wenn das Tectum fehlt (intectate Pollen) sitzen die Elemente auf der Endexine.

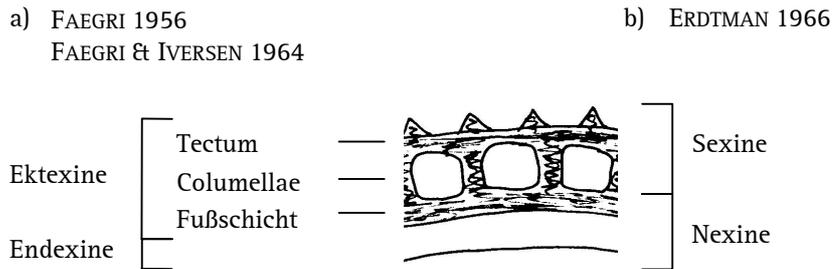


Abb. 3.2-19 : Exine von Pollenkörnern (aus MOORE ET AL. (1991)

a) - Nomenklatur nach FAEGRI 1956, FAEGRI & IVERSEN 1964

b) - Nomenklatur nach ERDTMAN 1966

Die Definition der Skulpturen der Exine (Abb. 3.2-20) wurde aus MOORE ET AL. (1991) und FAEGRI & IVERSEN (1993) übernommen.

		psilat oder scabrat	Oberfläche glatt oder Skulpturelement < 1µm (Merkmale 93* - 97* = 0)
		gemmat	kugeliges Skulpturelement mit schmaler Basis (Merkmal 93*, gekörnt)
		verrucat	Skulpturelement mit zylindrischer Basis und abgerundetem Kopf (Merkmal 94*, warzig)
		echinat	konisches, spitzes Skulpturelement (Merkmal 95*, stachelig)
		rugulat	verlängerte Skulpturelemente (Länge > 2fache Breite), unregelmäßig verteilt (Merkmal 96*, faltig)
		(supra-)reticulat	Skulpturelemente bilden ein netzartiges Muster (Merkmal 97*, netzartig)

Abb. 3.2-20 : Skulpturen der Pollenexine

Die Merkmale wurden nach Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop aus der Literatur kodiert. Es wurden folgende Literaturstellen ausgewertet : ABU-ASAB 1989/1993A/B/1994, AGABABYAN 1988, AZIZIAN 1982, BIR 1981, BRETTING 1988, CARRION 1988, CHADWELL 1992, CHANDRA 1988, D'ALMEIDA 1985, DANIEL 1997/1998, DE LA LUZ ARREGUÍN-SÁNCHEZ 1996, DEL MAR TRIGO 1991, EL-GAZZAR 1970, ERDTMAN 1945, FERNANDEZ PERALTA 1986, FURNESS 1996, GRAHAM 1988, HALBRITTER 1995, HARLEY 1992, IMMELMAN 1989, KARIM 1989, LÉON-ARENCEBIA 1992, LAN 1995, LIU 1985, MARIOTTI LIPPI 1999, MATHEW 1988, MUKHERJEE 1978, ORTEGA 1992, PFAHLER 1991, RAJ 1983, RISCH 1940/1957, SAHAY 1979, SCOTLAND 1990/1992/1993, SHETA 1984, TRUDEL 1991, WASSHAUSEN 1997, WUNDERLICH 1967

Die Pollen der Verbenaceae besitzen eine psilate Skulptur, mit Ausnahme der Gattung *Stachytarpheta* mit verrucater Skulptur. Dagegen finden sich im Bereich der Außengruppe Pollen mit verschieden gestalteter Skulptur. Gekörnte Skulptur findet man bei den Pedaliaceae, während die stachelige Skulptur für die Gattung *Prostanthera* (Lamiaceae) charakteristisch ist. Netzartige Skulpturen treten innerhalb der Acanthaceae, Bignoniaceae, Lamiaceae, Martyniaceae und Scrophulariaceae auf.

3.2.7. Narbe

Narbenmerkmale waren in der Merkmalsliste von WILLMANN (1997) vorhanden, sie wurden jedoch überarbeitet und vollständig neu definiert (Merkmale 98* - 102*).

Innerhalb der Verbenaceae besitzt der Griffel 2 Griffeläste, die jedoch sehr unterschiedlich geformt sein können und teilweise nicht mit Narbengewebe bedeckt sind (Abb. 3.2-22). Sie lassen sich in Typen (Abb. 3.2-21) einteilen, die innerhalb der Gattungen konstant sind. Die Arten der Gattung *Verbena* besitzt einen kugeligen Griffelast mit Narbengewebe, während der andere Griffelast gut entwickelt, aber steril ist (Merkmal 99*). Die Griffeläste der Gattungen *Lantana*, *Lippia* und *Phyla* tragen Narbengewebe und sind so gespreizt, daß ein Griffelast seitlich herabhängt, wodurch die Narbe schief erscheint (Merkmal 102*). Bei den Arten der Gattungen *Bouchea*, *Chascanum* und *Priva* ist ein Griffelast zu einem

spornartigem oder höckerartigem, sterilen Fortsatz reduziert, während der andere Griffelast verlängert ist und das Narbengewebe trägt (Merkmal 98). Die kopfigen Narben lassen sich in 2 Gruppen einteilen. Bei der einen Gruppe ist das Narbengewebe seitlich plaziert (Merkmal 100*) wie bei der Gattung *Aloysia*, bei der anderen terminal (Merkmal 101*) wie bei den Gattungen *Citharexylum*, *Duranta*, *Rhaphithamnus* und *Stachytarpheta*.



Abb. 3.2-21 : Narbentypen der Verbenaceae

3.2.8. Gynoezeum

Die Merkmale zum Fruchtknoten wurden zum einen Teil aus der Merkmalsliste der Dissertation von Dr. Dominica WILLMANN (1997) übernommen (Merkmale 103, 114 - 117), zum anderen Teil stammen sie aus der Dissertation von Ulrike LINDER (2001) (Merkmale 104* - 113*).

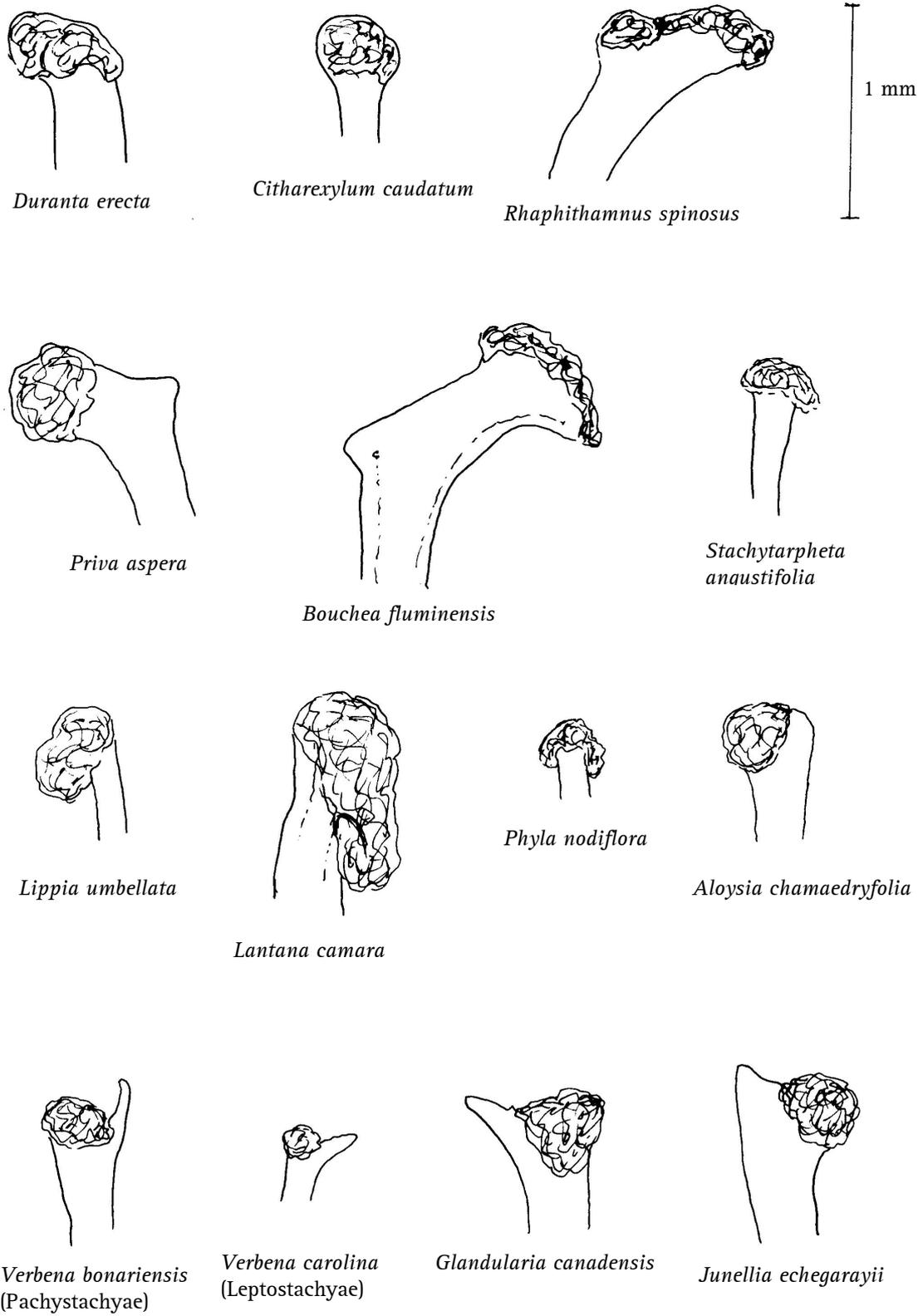


Abb. 3.2-22 : Narben der Verbenaceae

3.2.9. Früchte

Bei den Merkmalen zu den Fruchttypen wurden die Kapselmerkmale genauer gefaßt (Merkmale 118° - 121°), dabei wurde in fach- und wandspaltige Spaltkapseln, Deckel- und Porenkapseln unterscheiden. Die Merkmale für die steinfruchtartigen Früchte und die Zerfallsfrüchte (Merkmale 122 - 123) wurden übernommen. Die Früchte der Gattungen *Citharexylum*, *Duranta*, *Lantana* und *Rhaphithamnus* sind steinfruchtartig, während alle übrigen Gattungen Zerfallsfrüchte bilden. Das Verhältnis der Länge der Verwachsungsstelle zur Gesamtlänge der Teilfrucht (Merikarpium) wurde neu festgelegt, zum einen auf den Bereich kleiner als 0,3 (Merkmal 124°) und zum anderen auf den Bereich zwischen 0,3 und 0,7 (Merkmal 125°). Für die Merikarprien der Verbenaceae ist das Verhältnis größer als 0,7. Die Merkmale zur Gestalt der Merikarprien (Merkmale 126* - 127*) wurden aus der Merkmalsliste von LINDER (2001) übernommen.

In einem neuen Merkmal wurde erfaßt, ob die Samen aller Karpelle in einem Stein enthalten sind (Merkmal 128*), wie bei der Gattung *Lantana*. Während mit Merkmal 129* die Früchte mit 2 oder mehreren Steinen charakterisiert wurden, deren Steine die Samen von verschiedenen Karpellen enthalten. Dies ist für die Früchte der Gattungen *Citharexylum*, *Duranta*, *Priva* und *Rhaphithamnus* der Fall. Das Merkmal zum Endosperm (Merkmal 132°) wurde neu gefaßt, indem zwischen deutlich entwickeltem Endosperm und nur spärlich entwickeltem oder fehlendem Endosperm, wie bei den Verbenaceae, unterschieden wurde. Die weiteren Fruchtmerkmale 130 - 131 wurden übernommen.

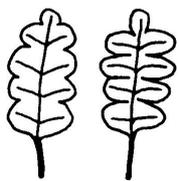
Die anatomischen Fruchtmerkmale 139* - 144* wurden aus der Merkmalsliste von SCHMIDT (1997) entnommen. Die Merkmale zu den sklerenchymatischen Fasern sowohl im Endokarp (Merkmal 133*) als auch im Mesokarp (Merkmal 138*) wurden neu aufgenommen, während die Merkmale zu Sklereiden im Mesokarp bezüglich ihrer Ausformung präzisiert wurden. Bei einreihigen Sklerenchym im Mesokarp wurde zwischen U-förmiger und O-förmiger Verdickung der Zellen unterschieden (Merkmal 134° - 135°). Bei mehrreihigem Sklerenchym konnte unterschieden werden, ob es sich um gleichförmige Sklereiden handelt, oder ob die Wandstärke von den inneren zu den äußeren Zellen abnimmt (Merkmale 136° - 137°). Das Sklerenchym der Verbenaceae ist mehrreihig und aus gleichförmigen Sklereiden aufgebaut.

Die Merkmale zum Fruchtkelch wurden aus der Merkmalsliste von WILLMANN (1997) übernommen (Merkmale 145 -147); neu aufgenommen wurde ein Merkmal zur Länge des Fruchtkelchs im Vergleich zur Frucht (Merkmal 148*). Die Früchte der Verbenaceae werden vom Fruchtkelch eingeschlossen mit Ausnahme der Gattung *Citharexylum*, bei der der Kelch nicht einmal halb so lang wie die Frucht ist.

3.2.10. Sonstige Merkmale

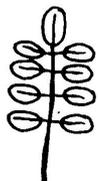
Neu aufgenommen wurden die Merkmale zum Vorkommen von Retinacula (Merkmal 149*) und Cystolithen in den Blättern (Merkmal 150*).

Die Merkmale zur Stellung der Blätter (Merkmale 156 - 157) wurden übernommen, dagegen wurden die Merkmale zur Blattform (Abb. 3.2-23) konkretisiert (Merkmale 151° - 154°) oder neu aufgenommen (Merkmal 155*). Die Blätter der Verbenaceae sind mit Ausnahme der fiederförmig gelappten Blätter der Gattung *Glandularia* ungeteilt. Die Blattstellung ist gegenständig, nur bei der Gattung *Chascanum* ist sie quirlig.



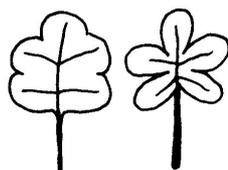
fiederförmig
gelappt oder
gespalten

(Merkmal 151°)



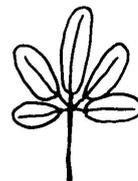
gefiedert

(Merkmal 152°)



fingerförmig
gelappt oder
gespalten

(Merkmal 153°)



gefingert

(Merkmal 154°)



dreizählig
gefingert

(Merkmal 155*)

Abb. 3.2-23 : Blattformen

Die Merkmale zu den peltaten Drüsenhaaren und extranuptialen Nektarien wurden übernommen (Merkmale 158 - 159). Alle Verbenaceae besitzen peltate Drüsenhaare.

3.3. Merkmalsliste

In der folgenden Merkmalsliste sind die redefinierten Merkmale mit ° und die neuen Merkmale mit * gekennzeichnet. Die Merkmale sind nach Merkmalskomplexen gegliedert.

Habitus

Strauch oder Baum : 0* - 1* = 0

0* Krautige Pflanze

0, nein

1, ja

1* Liane

0, nein

1, ja

Infloreszenzen

2 Infloreszenz mit Bereicherungstrieben (Parakladien)

1. Ordnung

0, nein

1, ja

3 Infloreszenz mit Bereicherungstrieben (Parakladien)

2. Ordnung

0, nein

1, ja

4° Infloreszenz - wenigstens teilweise - mit Bereicherungstrieben ohne Unterbau (Hypotagma) (Kurzparakladien)

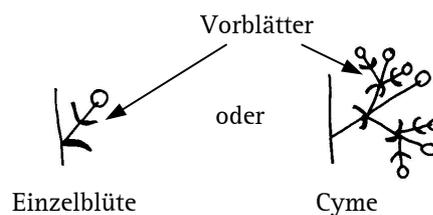
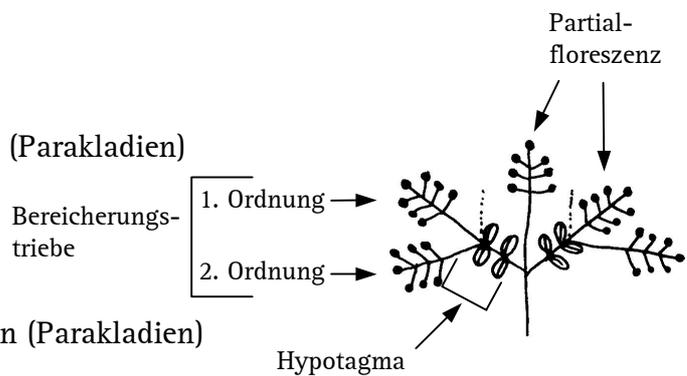
0, nein

1, ja

5 Bau der Partialfloreszenz

0, Cyme

1, Einzelblüte



6 Partialfloreszenz

0, mit Vorblättern

1, ohne Vorblätter

7 Anordnung der Partialfloreszenzen

0, gegenständig oder quirlig

1, wechselständig



wechselständig

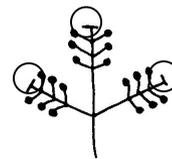


gegenständig

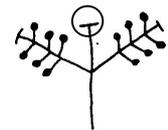
8 Trunkation 1. Ordnung (polytele Synfloreszenz)

0, nicht vorhanden (= Terminalblüte vorhanden)

1, vorhanden (= Terminalblüte fehlt)



Trunkation 1. Ordnung



Trunkation 2. Ordnung

9 Trunkation 2. Ordnung (polytele Rumpfsynfloreszenz)

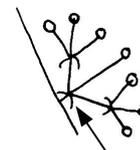
0, nicht vorhanden (= Hauptfloreszenz vorhanden)

1, vorhanden (= Hauptfloreszenz fehlt)

10* Grundinternodium der Partialfloreszenz sehr kurz (≤ 1 mm)

0, nein

1, ja

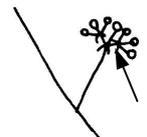


Merkmal 10*

11* Alle Internodien der Partialfloreszenz mit Ausnahme des Grundinternodiums sehr kurz (≤ 2 mm)

0, nein oder Partialfloreszenz bestehend aus einer Einzelblüte

1, ja

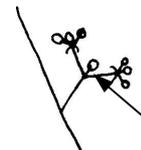


Merkmal 11*

12* Scheinbarer Blütenstiel der Partialfloreszenz sehr kurz (≤ 1 mm)

0, nein

1, ja

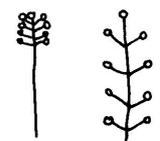


Merkmal 12*

13* Länge der Internodien im blühenden Zustand der Hauptfloreszenz (oder der Cofloreszenz für trunkierte Infloreszenzen) < 2 mm

0, nein

1, ja

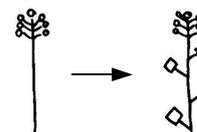


Merkmal 13*

14* Starke Verlängerung der Infloreszenzen während der Fruchtentwicklung : Verhältnis der Längen der Internodien der Hauptfloreszenz (oder der Cofloreszenz für trunkierte Infloreszenzen) im fruchtenden zum blühenden Zustand ≥ 10

0, nein

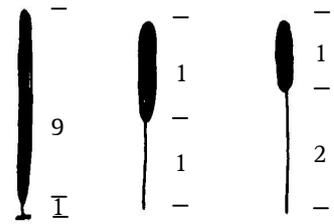
1, ja



Merkmal 14*

15* Langgestielte Infloreszenzen : Verhältnis der Länge der Hauptfloreszenz (oder der Cofloreszenz für trunkierte Infloreszenzen) im blühenden Zustand zur Länge ihres Grundinternodiums ≤ 1

0, nein
1, ja



Verhältnis : 9 1 0,5

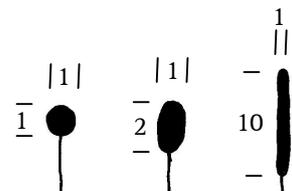
16* Kurzgestielte Infloreszenzen : Verhältnis der Länge der Hauptfloreszenz (oder der Cofloreszenz für trunkierte Infloreszenzen) im blühenden Zustand zur Länge ihres Grundinternodiums ≥ 9

0, nein
1, ja

Merkmal 15* und 16*

17* Kopfige Infloreszenzen : Verhältnis der Länge der Hauptfloreszenz (oder der Cofloreszenz für trunkierte Infloreszenzen) zu ihrer Breite ≤ 2

0, nein
1, ja



Verhältnis : 1 2 10

18* Lange und schmale Infloreszenzen : Verhältnis der Länge der Hauptfloreszenz (oder der Cofloreszenz für trunkierte Infloreszenzen) zu ihrer Breite ≥ 10

0, nein
1, ja

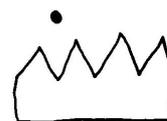
Merkmal 17* und 18*

Kelch

5 Kelchzipfel : 19* - 20 = 0

19* Oberer Kelchzipfel vollständig reduziert

0, nein
1, ja



20 6 oder mehr Kelchzipfel

0, nein
1, ja

21* Kelchzipfel

0, 0,3 - 3 mal so lang wie Kelchröhre
1, mehr als 3 mal so lang wie Kelchröhre



22* Kelchzipfel

0, 0,3 - 3 mal so lang wie Kelchröhre
1, weniger als 0,3 mal so lang wie Kelchröhre



23* Jeweils ein unterer Kelchzipfel vollständig mit einem benachbarten, seitlichen Kelchzipfel verwachsen

0, nein

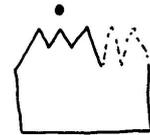
1, ja



24* Einschnitte zwischen dem oberen Kelchzipfel und den beiden benachbarten Kelchzipfeln tiefer oder breiter als alle anderen Einschnitte

0, nein

1, ja



25* Einschnitte zwischen den seitlichen Kelchzipfeln und den benachbarten unteren Kelchzipfeln tiefer oder breiter als die Einschnitte zwischen den 3 oberen Kelchzipfeln

0, nein

1, ja



26* Einschnitte zwischen den seitlichen Kelchzipfeln und den benachbarten unteren Kelchzipfeln tiefer oder breiter als die Einschnitte zwischen den 2 unteren Kelchzipfeln

0, nein

1, ja



27* Einschnitt zwischen den 2 unteren Kelchzipfeln tiefer oder breiter als die Einschnitte zwischen jeweils einem unteren Kelchzipfel und dem benachbarten, seitlichen Kelchzipfel

0, nein

1, ja



28* Der obere Kelchzipfel kleiner oder schmaler als die benachbarten Kelchzipfel

0, nein

1, ja



29* Die 2 unteren Kelchzipfel kleiner oder schmaler als die benachbarten Kelchzipfel

0, nein

1, ja



30* Die 2 unteren Kelchzipfel länger oder breiter als die benachbarten Kelchzipfel

0, nein

1, ja

31 Kelchzipfel in der Knospe vollständig verwachsen

0, nein

1, ja

Kelch röhrenförmig : 32* - 33* = 0

32* Kelch krugförmig

0, nein

1, ja



33* Kelch becherförmig

0, nein

1, ja

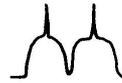


Kelchzipfel spitz : 34* - 36* = 0

34* Kelchzipfel mit Grannenspitze

0, nein

1, ja



35* Kelchzipfel zugespitzt

0, nein

1, ja



36* Kelchzipfel abgerundet

0, nein

1, ja



Krone

5 Kronzipfel : 37 - 38 = 0

37 4 Kronzipfel

0, nein

1, ja

38 6 oder mehr Kronzipfel

0, nein

1, ja

39* Einschnitte zwischen dem unteren Kronzipfel und den benachbarten, seitlichen Kronzipfeln tiefer oder breiter als alle anderen Einschnitte

0, nein

1, ja

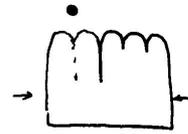


40* Einschnitte zwischen den seitlichen Kronzipfeln und den benachbarten oberen Kronzipfeln tiefer oder breiter als der Einschnitt zwischen den zwei oberen Kronzipfeln



0, nein
1, ja

41* Einschnitte zwischen den seitlichen Kronzipfeln und den benachbarten oberen Kronzipfeln tiefer oder breiter als die Einschnitte zwischen den drei unteren Kronzipfeln



0, nein
1, ja

42* Einschnitt zwischen den zwei oberen Kronzipfeln tiefer oder breiter als alle anderen Einschnitte



0, nein
1, ja

43* Alle Kronzipfel zur gleichen Seite gerichtet

0, nein
1, ja

44* Der untere Kronzipfel länger oder breiter als die benachbarten Kronzipfel



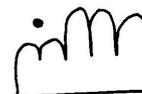
0, nein
1, ja

45* Die oberen zwei Kronzipfel länger oder breiter als die benachbarten Kronzipfel



0, nein
1, ja

46* Die oberen zwei Kronzipfel kürzer oder schmaler als die benachbarten Kronzipfel



0, nein
1, ja

47* Kronröhre schmal zylindrisch (Länge zu Breite > 6)



0, nein
1, ja

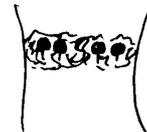
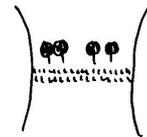
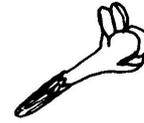
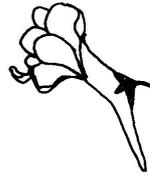
48 Form der Unterlippe

0, flach oder konvex
1, konkav

49 Unterlippe gelappt

0, nein
1, ja

- 50 Orientierung der Kronzipfel
 0, zwei diagonale obere Zipfel
 1, ein vertikaler oberer Zipfel (Blüte resupinat)
- 51* Krone mit Sporn
 0, nein
 1, ja
- 52* Obere zwei Kronzipfel
 0, ausgebreitet oder zurückgeschlagen
 1, aufrecht
- 53* 2-3-reihiger Haarring im unteren Teil der Kronröhre (unterhalb der Ansatzstelle der Antheren)
 0, nein
 1, ja
- 54* Breiter Haarring (Haare nicht in Reihen angeordnet) im unteren Teil der Kronröhre (unterhalb der Ansatzstelle der Antheren)
 0, nein
 1, ja
- 55* Durchgehender oder unterbrochener Haarring in der Kronröhre auf der Höhe der Ansatzstelle der Antheren
 0, nein
 1, ja
- 56* Breiter Haarring vom Schlund der Kronröhre bis unterhalb der Ansatzstelle der Antheren
 0, nein
 1, ja
- 57* Haarring aus moniliformen Haaren am Schlund der Kronröhre
 0, nein
 1, ja
- 58* Haare auf der Innenseite der Unterlippe oder aller Kronblätter
 0, nein
 1, ja



Antheren

5 fertile Stamina : $59 - 62 = 0$

59 4 fertile Stamina

0, nein

1, ja

60 2 fertile, obere Stamina

0, nein

1, ja

61 2 fertile, untere Stamina

0, nein

1, ja

62 6 oder mehr fertile Stamina

0, nein

1, ja

63° Staminodien

0, nicht vorhanden

1, vorhanden

64* Stamina synthezisch, sich öffnend durch eine apikale Spalte

0, nein

1, ja



65* Stamina einseitwendig, der adaxialen Seite der Krone genähert

0, nein

1, ja



66* Stamina zusammenneigend

0, nein

1, ja



67 Stamina weit aus der Kronröhre herausragend (herausragender Teil länger als 10 mm)

0, nein

1, ja

68 Stamina in die Kronröhre eingeschlossen

0, nein

1, ja

- 69° Stamina didynamisch : Filamente der oberen zwei
Stamina länger
0, nein
1, ja
- 70° Stamina didynamisch : Filamente der oberen zwei
Stamina kürzer
0, nein
1, ja
- 71° Obere zwei Stamina oberhalb der unteren inseriert
0, nein
1, ja
- 72° Obere zwei Stamina unterhalb der unteren inseriert
0, nein
1, ja
- 73 Antheren mit apikalen Poren
0, nein
1, ja
- 74 Orientierung der Antheren im Bezug auf das Filament
0, nicht gedreht
1, um etwa 90 ° gedreht
- 75 Anzahl der Theken
0, zwei
1, eins
- 76 Theken zusammenfließend
0, nein
1, ja
- 77* Theken mit Anhängsel
0, nein
1, ja
- 78* Theken auf unterschiedlichen Höhen inseriert, Anthere
schief
0, nein
1, ja
- 79° Theken divergierend bis maximal 160°
0, nein
1, ja



80° Theken divergierend um mehr als 160°

0, nein

1, ja

81 Konnektiv überragt den oberen Teil der Theken

0, nein

1, ja



82 Konnektiv in Querrichtung verlängert

0, nein

1, ja

83 Konnektiv mit drüsigem Anhängsel

0, nein

1, ja



Pollen

Pollen mit 3 Aperturen : $84^\circ - 89 = 0$

84° Pollen ohne Aperturen

0, nein

1, ja

85° Pollen mit 8 oder mehr Aperturen

0, nein

1, ja

86 Pollen mit 6 Aperturen

0, nein

1, ja

87 Pollen mit 5 Aperturen

0, nein

1, ja

88 Pollen mit 4 Aperturen

0, nein

1, ja

89 Pollen mit 1 Apertur

0, nein

1, ja

Pollen colpat : 90 - 92 = 0

90 Pollen colporat

0, nein

1, ja

91 Pollen porat

0, nein

1, ja

92 Pollen spiraperturat

0, nein

1, ja

Exine : Skulptur psilat oder scabrat : 93* - 97*

93* Exine : Skulptur gemmat (gekörnt)

0, nein

1, ja



94* Exine : Skulptur verrucata (warzig)

0, nein

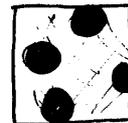
1, ja



95* Exine : Skulptur echinata (stachelig)

0, nein

1, ja



96* Exine : Skulptur rugulata (faltig)

0, nein

1, ja



97* Exine : Skulptur suprareticulata oder bireticulata (netzartig)

0, nein

1, ja



Narbe

98* Ein Griffelast zu einem sterilen spornartigem oder höckerartigem Fortsatz reduziert

0, nein

1, ja



99* Ein Griffelast mit kugelförmigem Narbengewebe, der andere steril, aber gut entwickelt

0, nein

1, ja



100* Narbe kopfig, Narbengewebe seitlich

0, nein

1, ja



101* Narbe kopfig, Narbengewebe terminal

0, nein

1, ja



102* Ein Narbenschkel seitlich herabhängend, Narbe schief

0, nein

1, ja



Gynoezeum

103 Plazentation

0, marginal

1, laminal

104* Die Ränder verschiedener Karpelle

0, vom Rand bis zur Mitte des Fruchtknotens
verwachsen (oder Fruchtknoten aus 1 Karpell
gebildet)

1, nur in der Nähe des Fruchtknotenrandes verwachsen;
ein tiefe Fruche trennt die Fruchtblätter in der Mitte
des Fruchtknotens

105* Jedes Karpell bildet 2 vollständig oder unvollständig
getrennte Fächer durch Einrollen der Karpellränder

0, nein

1, ja

106* Fruchtknoten mit Placentarwand (ingerollte
Karpellränder desselben Karpells miteinander
verwachsen)

0, nein

1, ja

107* Fruchtblattmitten zu falschen Scheidewänden verdickt

0, nein

1, ja

- 108* Fruchtblattmitten mit den äußersten Teilen der Fruchtblatträndern verwachsen
0, nein
1, ja
- 109* Griffelkanal öffnet sich in die Fruchtknotenfächer
0, oberhalb der Insertionsstelle der Samenanlagen
1, in oder unterhalb der Insertionsstelle der Samenanlagen
- 110* Innere Epidermis mit Drüsenschuppen
0, nein
1, ja
- 111* Fruchtknotenscheidewand mit zusätzlichem leitenden Gewebe
0, nein
1, ja
- 112* Samenanlagen an der Basis des Fruchtknotens inseriert
0, nein
1, ja
- 113* Samenanlagen im oberen Bereich des Fruchtknotens inseriert, Samenanlagen hängend
0, nein
1, ja
- 114 Anzahl der Samenanlagen je Karpell = 2
0, nein
1, ja
- 115 Anzahl der Samenanlagen je Karpell = 1
0, nein
1, ja
- 116 Fruchtknoten aus mehr als 2 Karpellen gebildet
0, nein
1, ja
- 117 Fruchtknoten aus 1 Karpell gebildet
0, nein
1, ja

Früchte

118° Loculicide Spaltkapsel (fachspaltig)

0, nein

1, ja

119° Septicide Spaltkapsel (wandspaltig)

0, nein

1, ja

120° Deckelkapsel

0, nein

1, ja

121° Porenkapsel

0, nein

1, ja

122 Frucht steinfruchtartig

0, nein

1, ja

123 Zerfallsfrucht

0, nein

1, ja

124° Verhältnis der Länge der Ansatzstelle der Teilfrüchte zur Gesamtlänge der Teilfrüchte

0, > 0,3 oder Frucht keine Zerfallsfrucht

1, < 0,3

125° Verhältnis der Länge der Ansatzstelle der Teilfrüchte zur Gesamtlänge der Teilfrüchte

0, < 0,3 oder > 0,7 oder Frucht keine Zerfallsfrucht

1, 0,3 - 0,7

126* Merikarprien abgeschnitten (mit einer flachen, oberen Oberfläche)

0, nein

1, ja

127* Merikarprien mit herzförmiger Ansatzstelle

0, nein

1, ja

128* Samen aller Karpelle sind in einem Stein enthalten

0, nein

1, ja

- 129* Frucht mit 2 oder mehreren Steinen, die die Samen von verschiedenen Karpellen enthalten
0, nein
1, ja
- 130 Samen geflügelt
0, nein
1, ja
- 131 Arillus
0, nicht vorhanden
1, vorhanden
- 132° Endosperm
0, deutlich entwickelt
1, spärlich entwickelt oder fehlend
- 133* Endokarp besteht aus sclerenchymatischen Fasern
0, nein
1, ja
- 134° Mesokarp mit einer Schicht Sklereiden mit U-förmiger Verdickung
0, nein
1, ja
- 135° Mesokarp mit einer Schicht Sklereiden mit O-förmiger Verdickung
0, nein
1, ja
- 136° Mesokarp mit mehreren, verbundenen Schichten aus gleichförmigen Sklereiden
0, nein
1, ja
- 137° Mesokarp mit mehreren, verbundenen Schichten aus Sklereiden, wobei die Wandstärke von den inneren zu den äußeren Zellen abnimmt
0, nein
1, ja
- 138* Mesokarp mit sclerenchymatischen Fasern
0, nein
1, ja
- 139* Einige Exokarpzellen verdickt und getüpfelt
0, nein
1, ja

140* Exokarpzellen konisch

0, nein

1, ja

141* Myxokarpie

0, nicht vorhanden

1, vorhanden

142* Die innerste Mesokarpschicht besteht aus vertikal verlängerten, parenchymatischen Zellen

0, nein

1, ja

143* Die innerste Mesokarpschicht besteht aus ballonartigen, parenchymatischen Zellen

0, nein

1, ja

144* Hohlräume im Mesokarp

0, nein

1, ja

145 Fruchtkelch umschließt die Frucht ganz

0, nein

1, ja

146 Fruchtkelch unterhalb der Frucht ausgebreitet oder zurückgeschlagen

0, nein

1, ja

147 Fruchtkelch der Frucht eng anliegend

0, nein

1, ja

148* Fruchtkelch weniger als halb so lang wie die Frucht

0, nein

1, ja

Sonstige Merkmale

149* Retinacula

0, nicht vorhanden

1, vorhanden

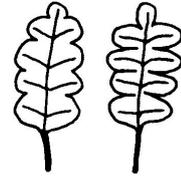
150* Cystolithen in den Blättern

- 0, nicht vorhanden
- 1, vorhanden

Blatt ungeteilt : 151° - 155* = 0

151° Blatt fiederförmig gelappt oder gespalten

- 0, nein
- 1, ja



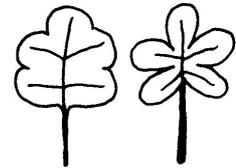
152° Blatt gefiedert

- 0, nein
- 1, ja



153° Blatt fingerförmig gelappt oder gespalten

- 0, nein
- 1, ja



154° Blatt gefingert

- 0, nein
- 1, ja



155* Blatt dreizählig gefingert

- 0, nein
- 1, ja



Blätter gegenständig : 156 - 157 = 0

156 Blätter wechselständig

- 0, nein
- 1, ja

157 Blätter quirlig

- 0, nein
- 1, ja

158 peltate Drüsenhaare

- 0, nicht vorhanden
- 1, vorhanden

159 Extranuptiale Nektarien

- 0, nicht vorhanden
- 1, vorhanden

Chemische Merkmale

160 Ecdysteroide

0, nicht vorhanden
1, vorhanden

161 11-Oxoiridoide

0, nicht vorhanden
1, vorhanden

162 Iridoid-11-säuren

0, nicht vorhanden
1, vorhanden

163 Iridoid-11-alkylester

0, nicht vorhanden
1, vorhanden

164 11-Noriridoide

0, nicht vorhanden
1, vorhanden

165 7,8-Dehydroiridoide

0, nicht vorhanden
1, vorhanden

166 7,8-Oxidoiridoide

0, nicht vorhanden
1, vorhanden

167° 8-Hydroxyiridoide

0, nicht vorhanden
1, vorhanden

168 Iridoide mit 8 β -Kohlenstoff

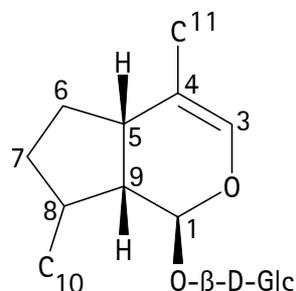
0, nicht vorhanden
1, vorhanden

169 Iridoide mit 8 α -Kohlenstoff

0, nicht vorhanden
1, vorhanden

170 5-Hydroxyiridoide

0, nicht vorhanden
1, vorhanden



171* 5-*epi*-Iridoide

0, nicht vorhanden

1, vorhanden

172* 1,5,9-*epi*-Iridoide

0, nicht vorhanden

1, vorhanden

173° 6-Hydroxyiridoide oder 6-Oxoiridoide

0, nicht vorhanden

1, vorhanden

174 7 β -Hydroxyiridoide

0, nicht vorhanden

1, vorhanden

175° Benzoyl- oder Cinnamoylgruppen am Aglykenteil des Iridoids

0, nicht vorhanden

1, vorhanden

176° Benzoyl- oder Cinnamoylgruppen am Zuckerteil des Iridoids

0, nicht vorhanden

1, vorhanden

177° Monoterpenoylgruppen am Aglykenteil des Iridoids

0, nicht vorhanden

1, vorhanden

178° Monoterpenoylgruppen am Zuckerteil des Iridoids

0, nicht vorhanden

1, vorhanden

179* O-Rhamnosyliridoide

0, nicht vorhanden

1, vorhanden

180° O-Glucosyliridoide

0, nicht vorhanden

1, vorhanden

181 8,9-Dehydroiridoide

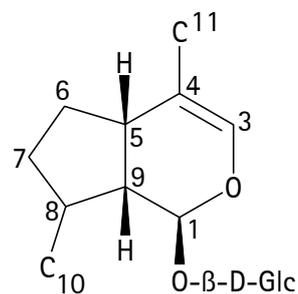
0, nicht vorhanden

1, vorhanden

182 5,6-Dehydroiridoide

0, nicht vorhanden

1, vorhanden



183 10-Hydroxyiridoide

0, nicht vorhanden
1, vorhanden

184° Iridoid-10-säuren oder Iridoid-10-alkylester

0, nicht vorhanden
1, vorhanden

185* 10-Noriridoide

0, nicht vorhanden
1, vorhanden

186 Secoiridoid-7-säuren

0, nicht vorhanden
1, vorhanden

187 Secoiridoid-7-alkylester

0, nicht vorhanden
1, vorhanden

188° 7-Hydroxysecoiridoide oder 7-Oxosecoiridoide

0, nicht vorhanden
1, vorhanden

189 8,9-Dehydrosecoiridoide

0, nicht vorhanden
1, vorhanden

190 8,10-Dehydrosecoiridoide

0, nicht vorhanden
1, vorhanden

191° 8-Hydroxysecoiridoide oder 8-Oxosecoiridoide

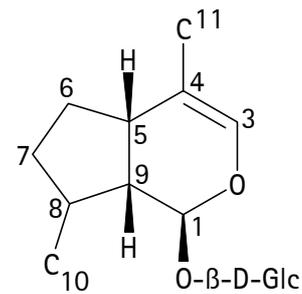
0, nicht vorhanden
1, vorhanden

192 Iridoidphenylethylester

0, nicht vorhanden
1, vorhanden

193 Cornosid

0, nicht vorhanden
1, vorhanden



Die vollständige Datenmatrix ist im Anhang (Kap. 9.1, S. 335) aufgeführt.

3.4. Kladistische Analyse

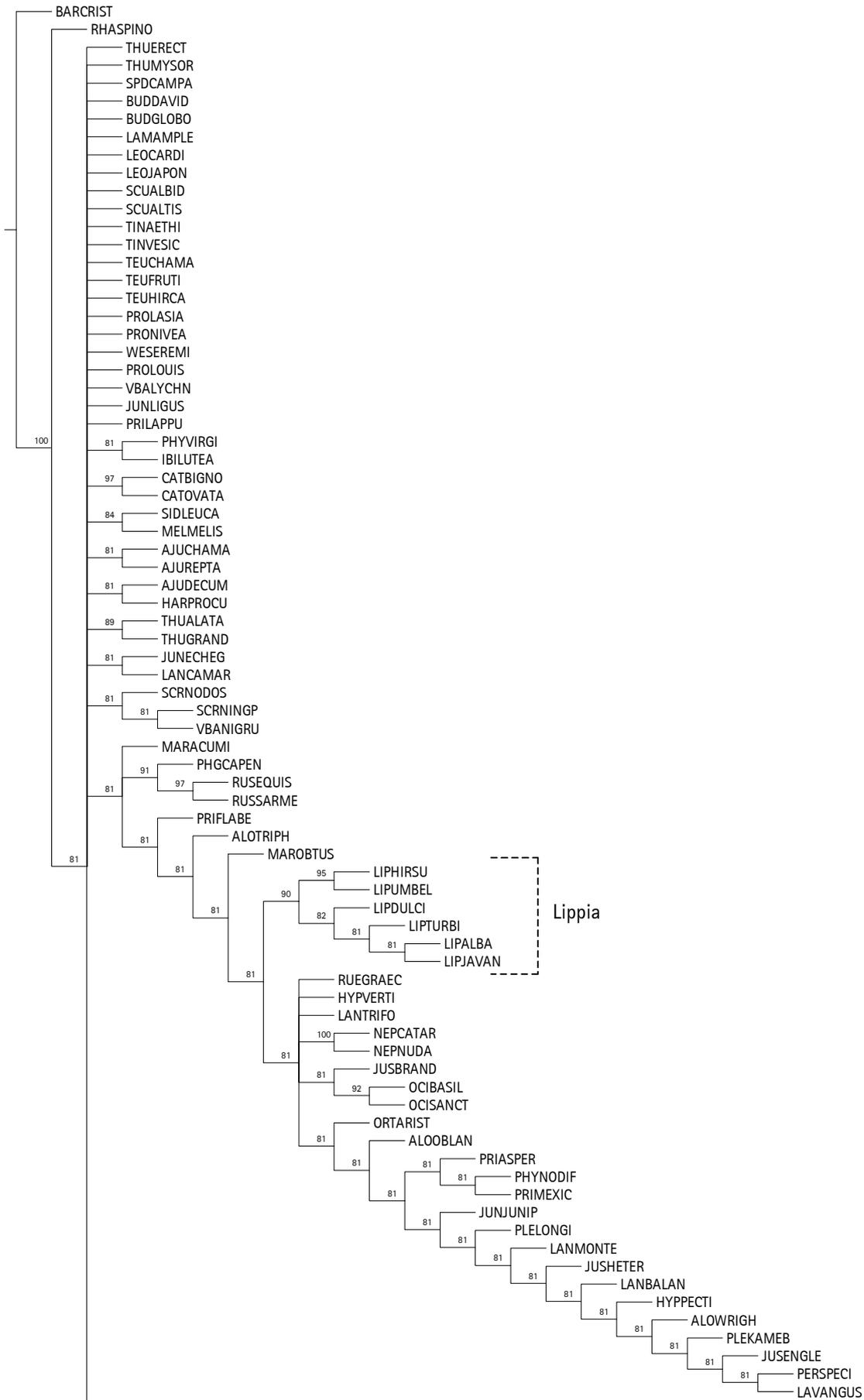
Die Außengruppe umfaßte Arten der Familien Acanthaceae JUSS., Bignoniaceae JUSS., Buddlejaceae WILHELM, Lamiaceae s. lat., Martyniaceae STAPF, Pedaliaceae R.BR. und Scrophulariaceae s. str., die alle zur Ordnung Lamiales (sensu OLMSTEAD 1993; ANGIOSPERM PHYLOGENY GROUP 1998) gehören. Die verwandtschaftlichen Beziehungen zwischen diesen Familien und auch die Stellung der Verbenaceae s. str. ist noch nicht abschließend geklärt. Deshalb wurde für die hier vorgestellten Untersuchungen ein möglichst breites Spektrum an Familien verwendet.

Die Merkmalsliste umfaßt sowohl morphologische als auch chemische Merkmale. Deshalb wurden beide Merkmalsgruppen getrennt voneinander und dann gemeinsam analysiert. Dadurch sollte zum einen der Einfluß der Merkmalsgruppen gezeigt werden, und zum anderen geklärt werden, ob durch die gemeinsame Analyse der Merkmalsgruppen eine verbesserte Auflösung erreicht werden kann.

3.4.1. Auswertung der chemischen Merkmale

Die kladistische Analyse der chemischen Merkmale lieferte 435 sparsamste Kladogramme mit einer Länge von 100. Der Consistency Index (CI) betrug 22, der Retention Index (RI) 85. Aus den erhaltenen Kladogrammen wurde der Strict Consensus Tree ermittelt (Abb. 3.4-1, S. 227). Die Jackknife-Werte sind an den Ästen des Kladogramms angegeben. Für den Strict Consensus Tree ergab sich eine deutliche Verschlechterung der Auflösung und der statistischen Charakteristika (Länge 182, CI 12, RI 70). Vereinzelt sind Gattungen - z.B. *Lippia*, *Stachytarpheta* oder *Verbena* s. str. - als monophyletische Gruppen erkennbar, aber es ergeben sich auch unsinnige Kombinationen wie der Ast mit *Ajuga decumbens* (Lamiaceae) und *Harpagophytum procumbens* (Pedaliaceae).

Ergebnisse



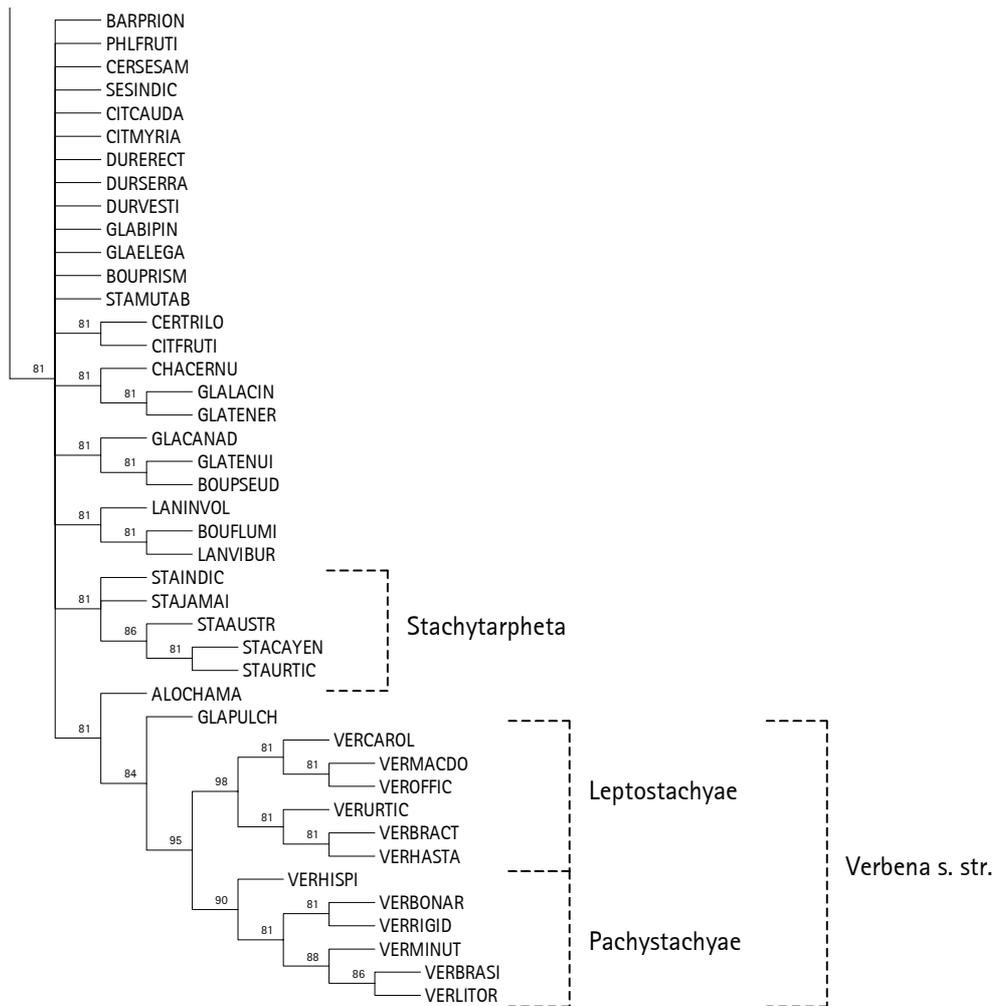


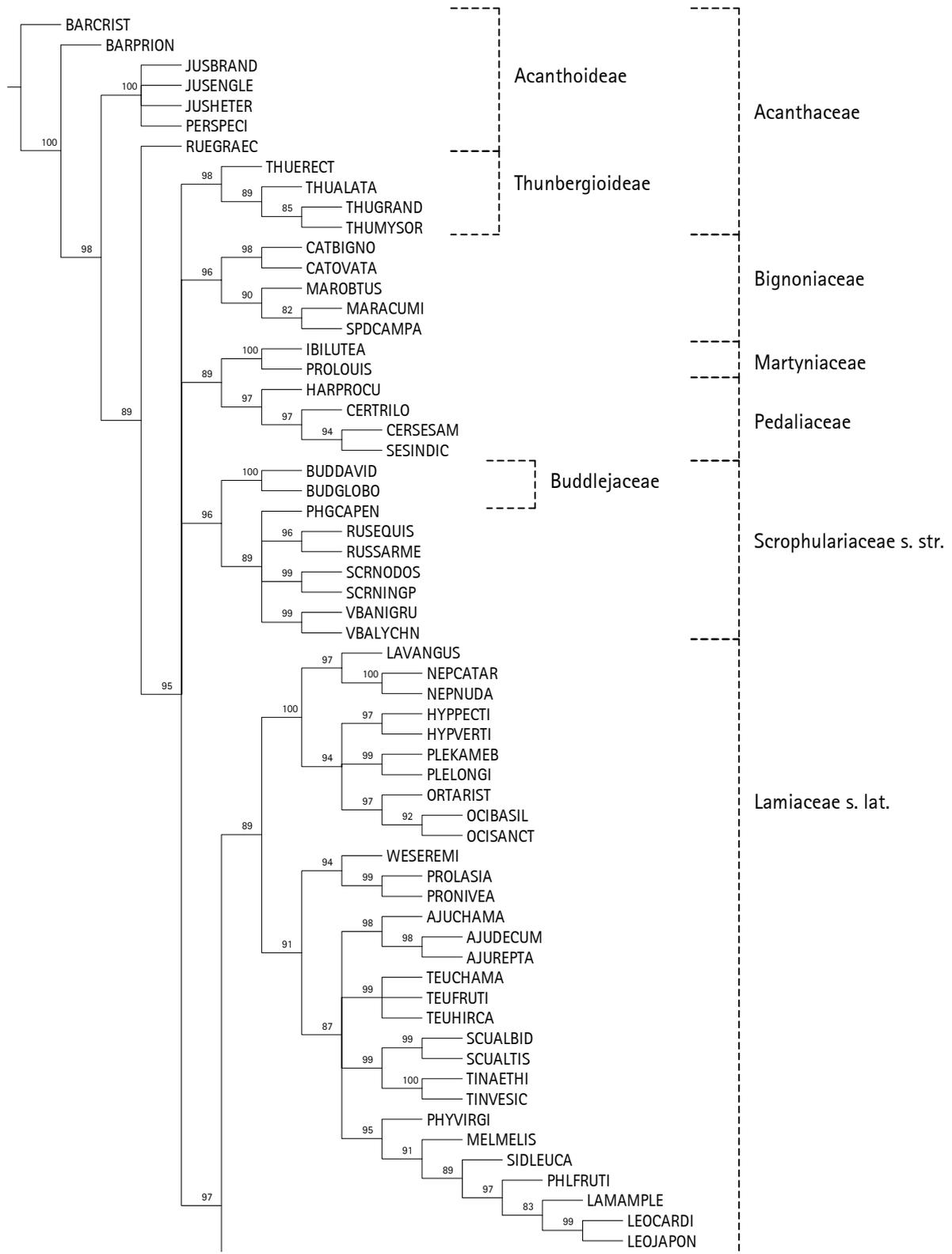
Abb. 3.4-1 : Strict Consensus Tree aus der Analyse der chemischen Merkmale berechnet aus 435 sparsamsten Kladogrammen. ; primäre Außengruppe : Acanthaceae (*Barleria cristata*). Die Zahlen an den Ästen des Kladogramms geben die Jackknife-Werte an.

3.4.2. Auswertung der morphologischen Merkmale

Die kladistische Analyse der morphologischen Merkmale lieferte 474 sparsamste Kladogramme mit einer Länge von 539. Der Consistency Index (CI) betrug 25, der Retention Index (RI) 84. Aus den erhaltenen Kladogrammen wurde der Strict Consensus Tree ermittelt (Abb. 3.4-2, S. 230). Die Jackknife-Werte sind an den Ästen des Kladogramms angegeben. Zwar ergab sich auch hier für den Strict Consensus Tree eine Verschlechterung der statistischen Charakteristika (Länge 566, CI 24, RI 83), wenn auch nicht so stark wie für die Analyse der chemischen Merkmale.

Das Kladogramm der morphologischen Merkmale liefert im Vergleich zu dem der chemischen Merkmale eine weitaus bessere Auflösung. Die Familien der Außengruppe, mit Ausnahme der Acanthaceae, erscheinen als monophyletische Gruppen. Die Lamiaceae s. lat. bilden die Schwestergruppe zu den Verbenaceae, die eine gut gestützte monophyletische Gruppe darstellen (Jackknife-Wert JW 98). Innerhalb der Verbenaceae ist eine Auftrennung in Tribus erkennbar, und viele Gattungen bilden monophyletische Gruppen.

Ergebnisse



Ergebnisse

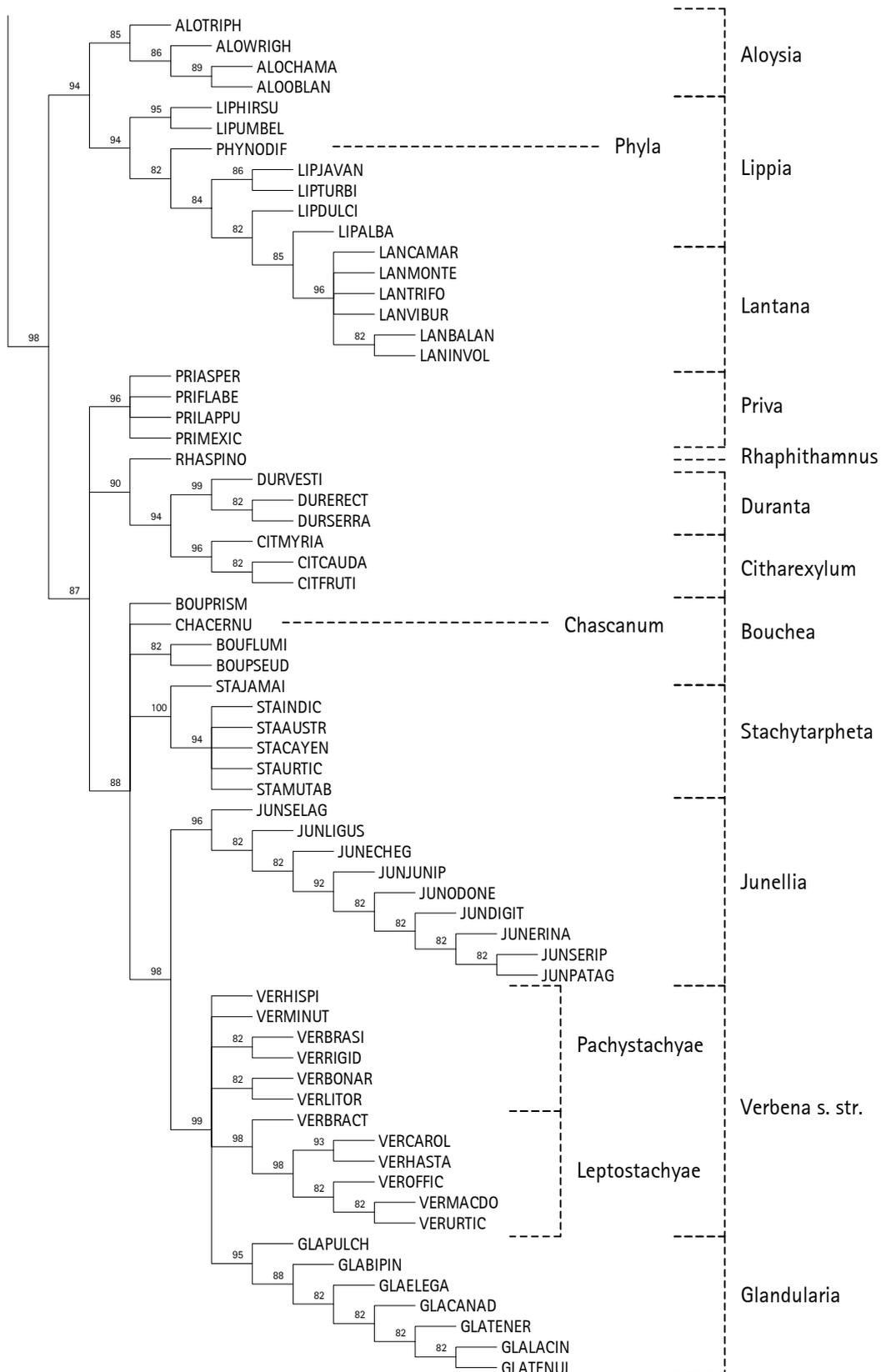


Abb. 3.4-2 : Strict Consensus Tree aus der Analyse der morphologischen Merkmale berechnet aus 474 sparsamsten Kladogrammen. ; primäre Außengruppe : Acanthaceae (*Barleria cristata*). Die Zahlen an den Ästen des Kladogramms geben die Jackknife-Werte an.

3.4.3. Auswertung der gesamten Datenmatrix

Die kladistische Analyse der gesamten Datenmatrix mit Acanthaceae (*Barleria cristata*) als primärer Außengruppe lieferte 125 sparsamste Kladogramme mit einer Länge von 746. Der Consistency Index (CI) betrug 21, der Retention Index (RI) 81. Aus den erhaltenen Kladogrammen wurde der Strict Consensus Tree (Abb. 3.4-3, S. 234) berechnet. Die Jackknife-Werte sind an den Ästen des Kladogramms angegeben.

Die Auflösung des Kladogramms der gesamten Datenmatrix war gegenüber dem Kladogramm der morphologischen Merkmale nochmals verbessert. Die Familien der Außengruppen, mit Ausnahme der Acanthaceae, erscheinen als monophyletische Gruppen. Teilweise ist die Stellung der einzelnen Familien zueinander aufgelöst. So sind die Buddlejaceae in die Scrophulariaceae eingebettet, welche die Schwestergruppe zu den Bignoniaceae bilden. Die Lamiaceae s. lat. erscheinen als Schwestergruppe zu den Verbenaceae, die auch hier eine gut gestützte monophyletische Gruppe mit einem Jackknife-Wert von 97 bilden. Auch innerhalb der Verbenaceae war die Auflösung verbessert. Dies gilt besonders für die Gattungen *Glandularia* GMEL. sensu TRONCOSO (1964) und UMBER (1979), *Junellia* MOLD. sensu BOTTA (1989) und *Verbena* s. str.

Um die Gattung *Junellia* besser zu repräsentieren, wurden ausnahmsweise auch Arten aufgenommen, für die die Iridoidführung nicht bekannt war und die chemischen Merkmale mit „?“ kodiert werden mußten. Die Arten sind in Abb. 3.4-4 (S. 235) mit * markiert.

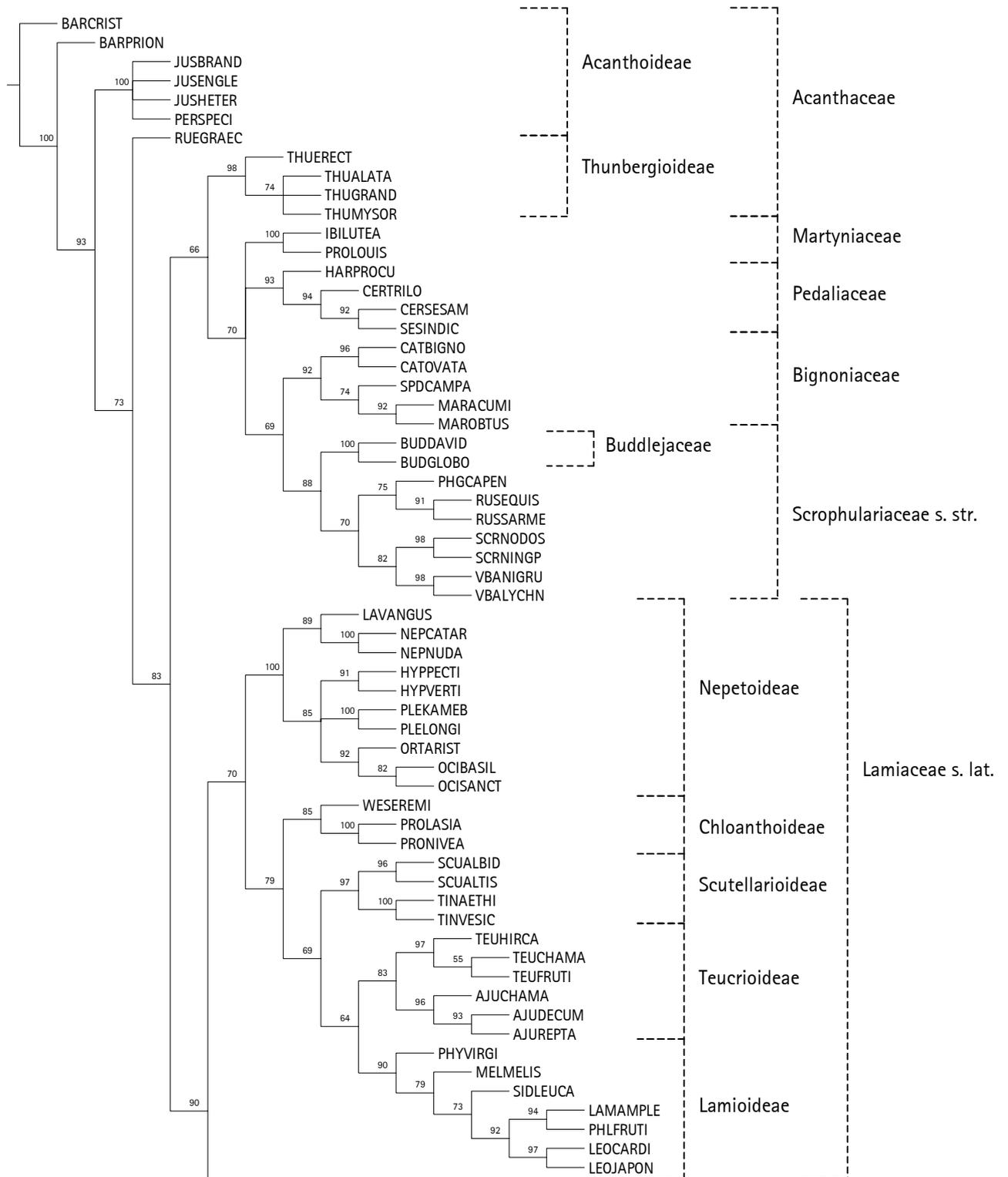
In Abb. 3.4-4 (S. 235) sind die Merkmalsänderungen in einem der 125 sparsamsten Kladogramme aus der Analyse der gesamten Datenmatrix abgebildet.

Unabhängig von der Wahl der primären Außengruppe blieb die Topologie des Baumes innerhalb der Verbenaceae konstant. Auch die Stellung der einzelnen Familien zueinander änderte sich nicht. Als primäre Außengruppe wurden die Familien Acanthaceae (*Barleria cristata*, *Thunbergia erecta*), Bignoniaceae (*Catalpa bignonioides*), Buddlejaceae (*Buddleja davidii*), Lamiaceae (*Lavandula angustifolia*) und Martyniaceae (*Ibicella lutea*) verwendet.

Stellvertretend ist das Kladogramm mit Bignoniaceae (*Catalpa bignonioides*) als primäre Außengruppe Abb. 3.4-5 (S. 240) abgebildet.

Abschließend wurde mit der gesamten Datenmatrix eine kladistische Analyse nach dem heuristischen Verfahren durchgeführt, die 1536 sparsamste Kladogramme mit der Länge von 746 lieferte. Der Consistency Index (CI) betrug 21, der Retention Index (RI) 81. Aus den erhaltenen Kladogrammen wurde der Strict Consensus Tree (Abb. 3.4-6, S. 242) berechnet. Die Jackknife-Werte sind an den Ästen des Kladogramms angegeben. Sowohl die statistischen Werte als auch die Topologie des Kladogramms stimmen mit dem Kladogramm überein, das mit dem Verfahren Parsimony Ratchet erhalten wurde.

Ergebnisse



Ergebnisse

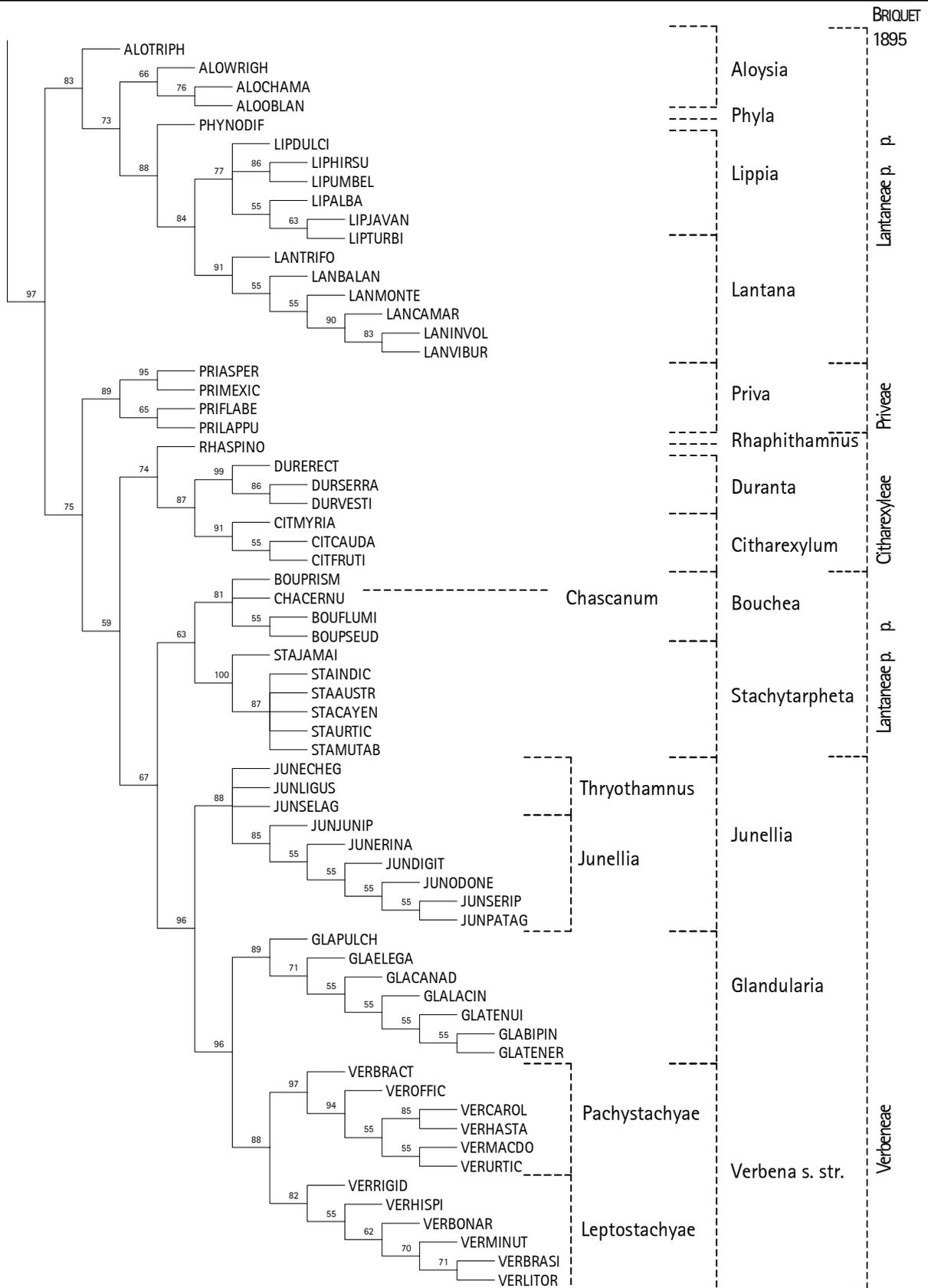
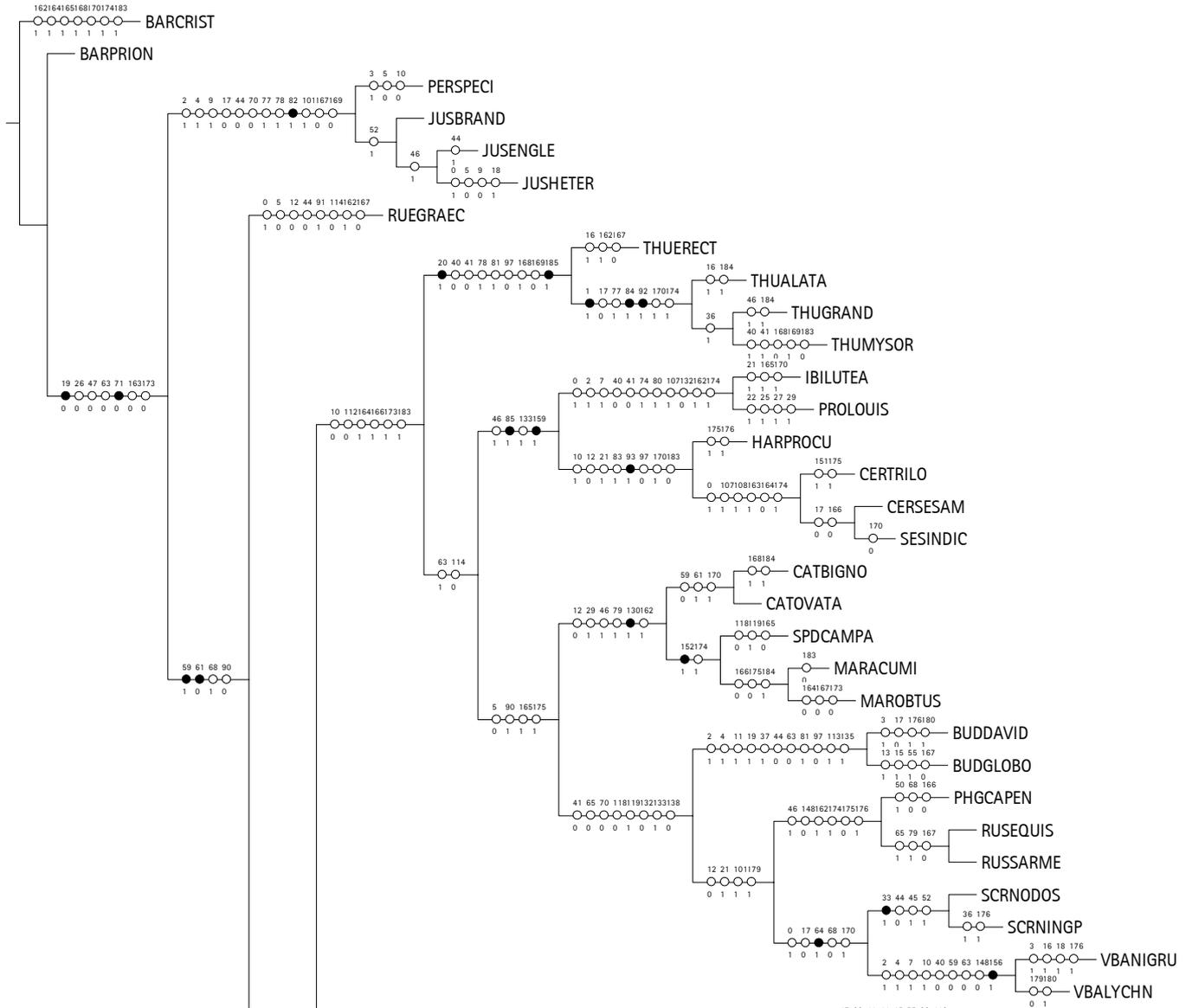
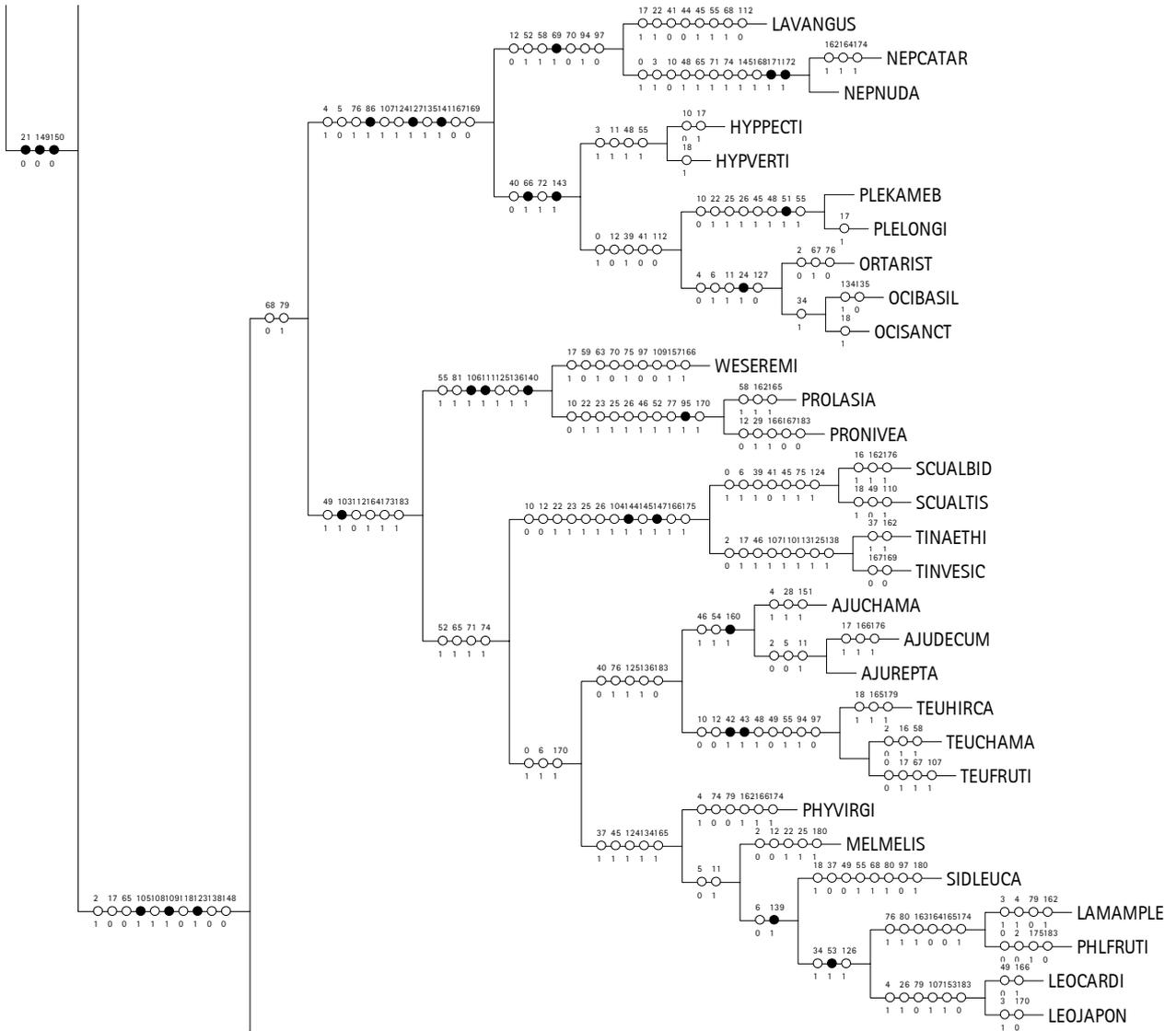


Abb. 3.4-3 : Strict Consensus Tree aus der Analyse der gesamten Datenmatrix berechnet aus 125 sparsamsten Kladogrammen. ; primäre Außengruppe : Acanthaceae (*Barleria cristata*). Die Zahlen an den Ästen des Kladogramms geben die Jackknife-Werte an.

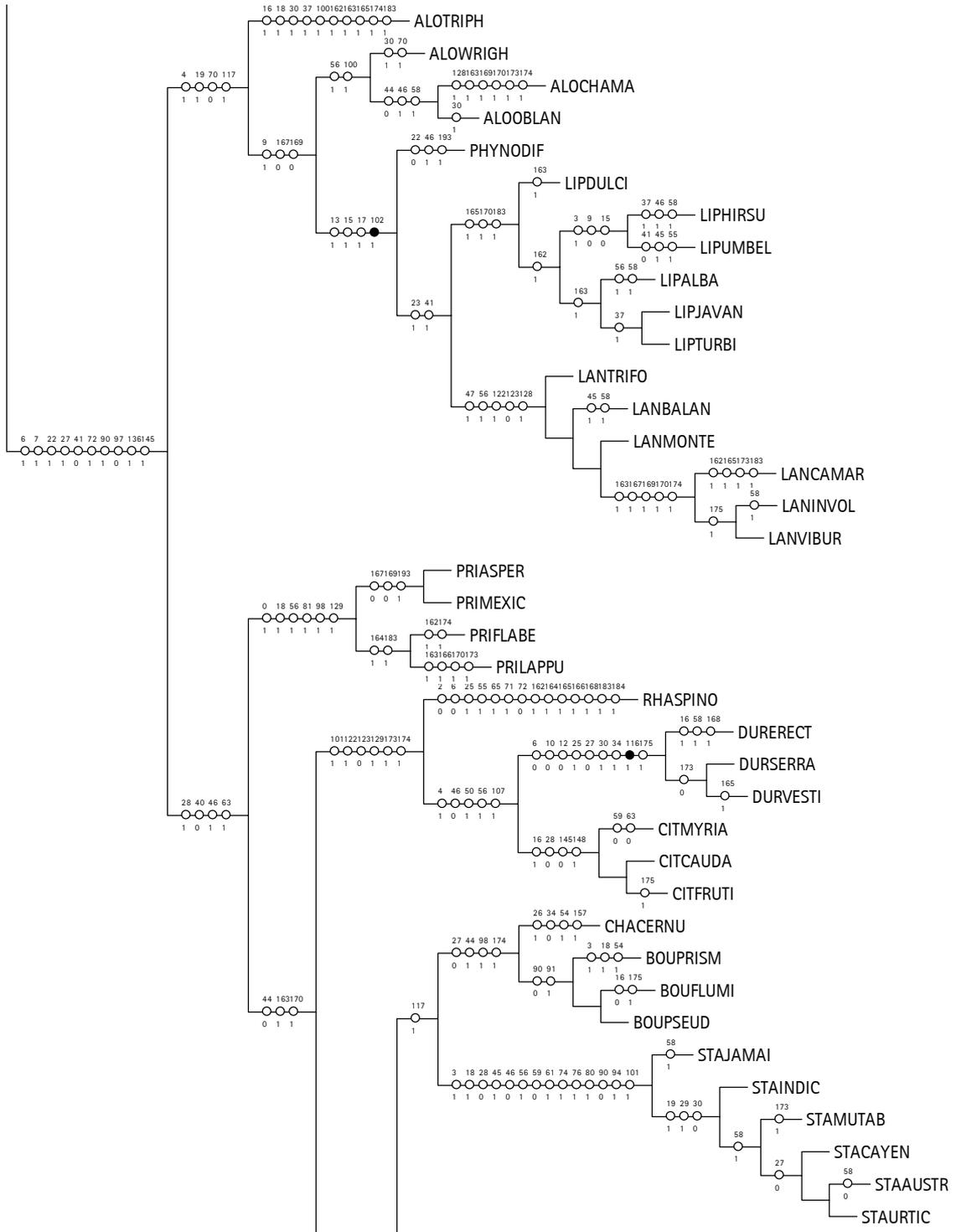
Ergebnisse



Ergebnisse



Ergebnisse



Ergebnisse

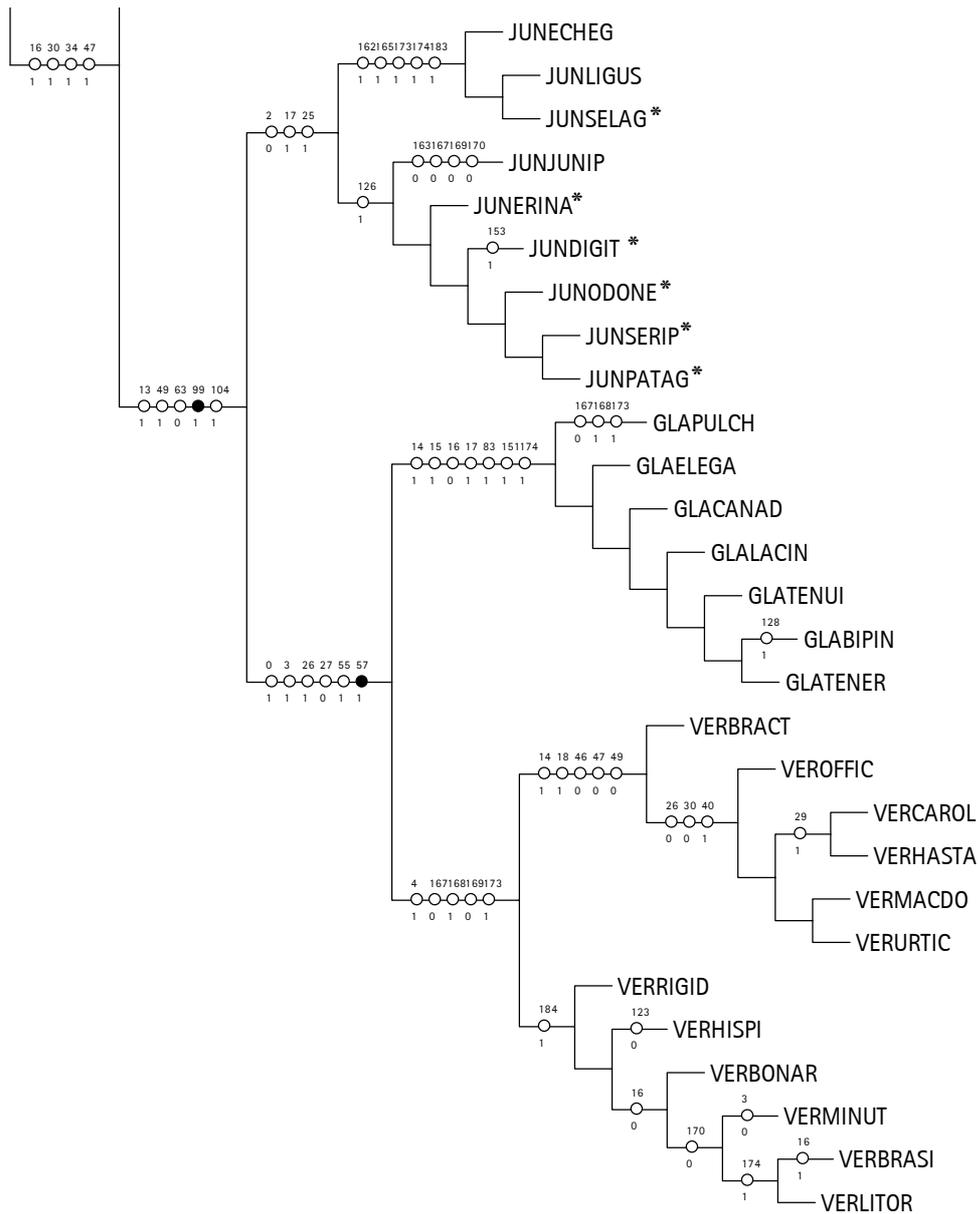


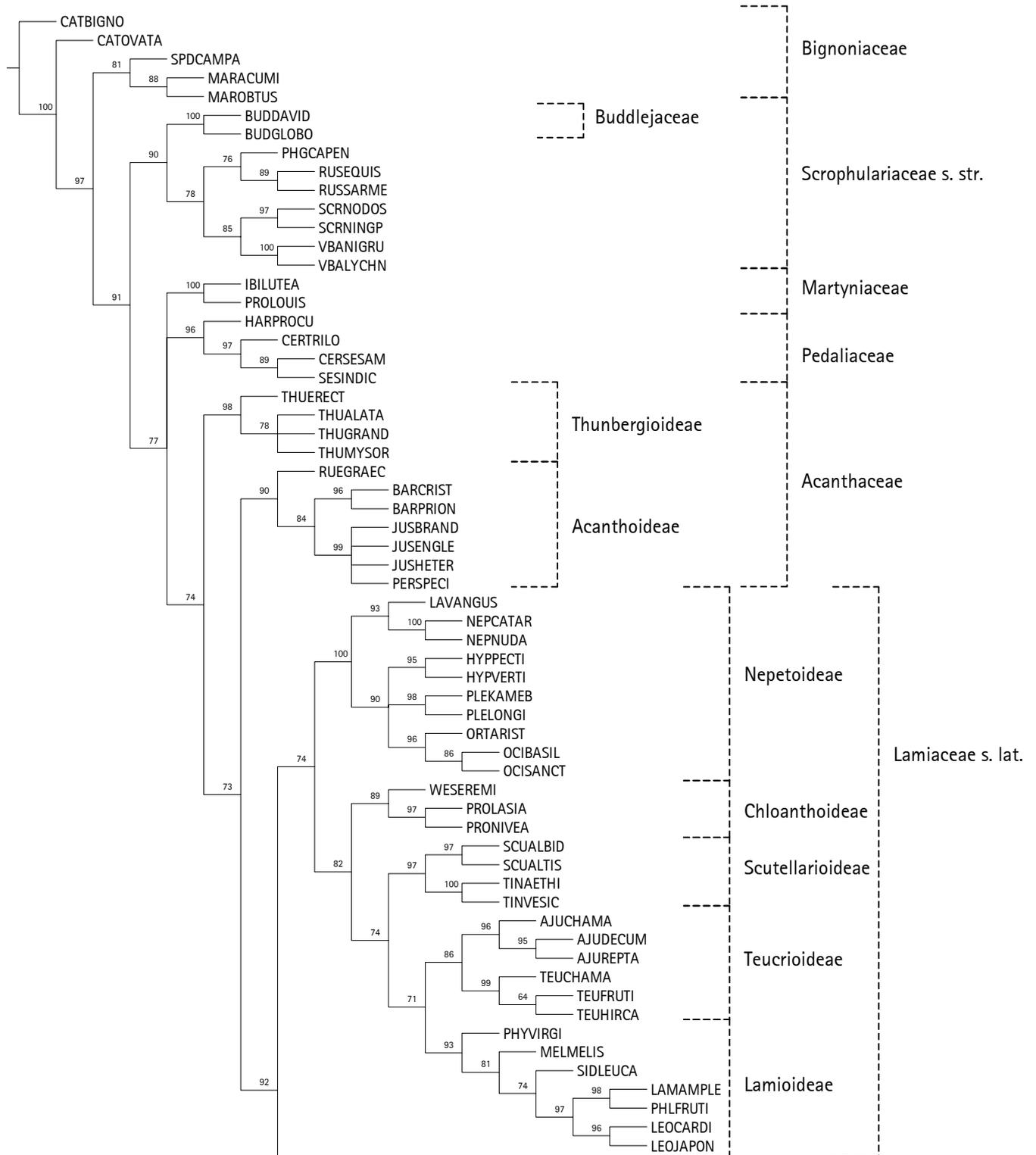
Abb. 3.4-4 : Merkmalsänderungen an einem der 125 sparsamsten Kladogramme berechnet aus der gesamten Datenmatrix; primäre Außengruppe : Acanthaceae (*Barleria cistata*). Die Zahlen oberhalb der Äste geben die Merkmalsnummer und die Zahlen unterhalb der Äste den Merkmalszustand an.

○ : Homoplasie (Parallelismus oder Merkmalsrückbildung)

● : einmalige Apomorphie (Non-Homoplasie)

*) Iridoidführung nicht bekannt, deshalb wurden die Chemiemerkmale mit „?“ kodiert

Ergebnisse



Ergebnisse

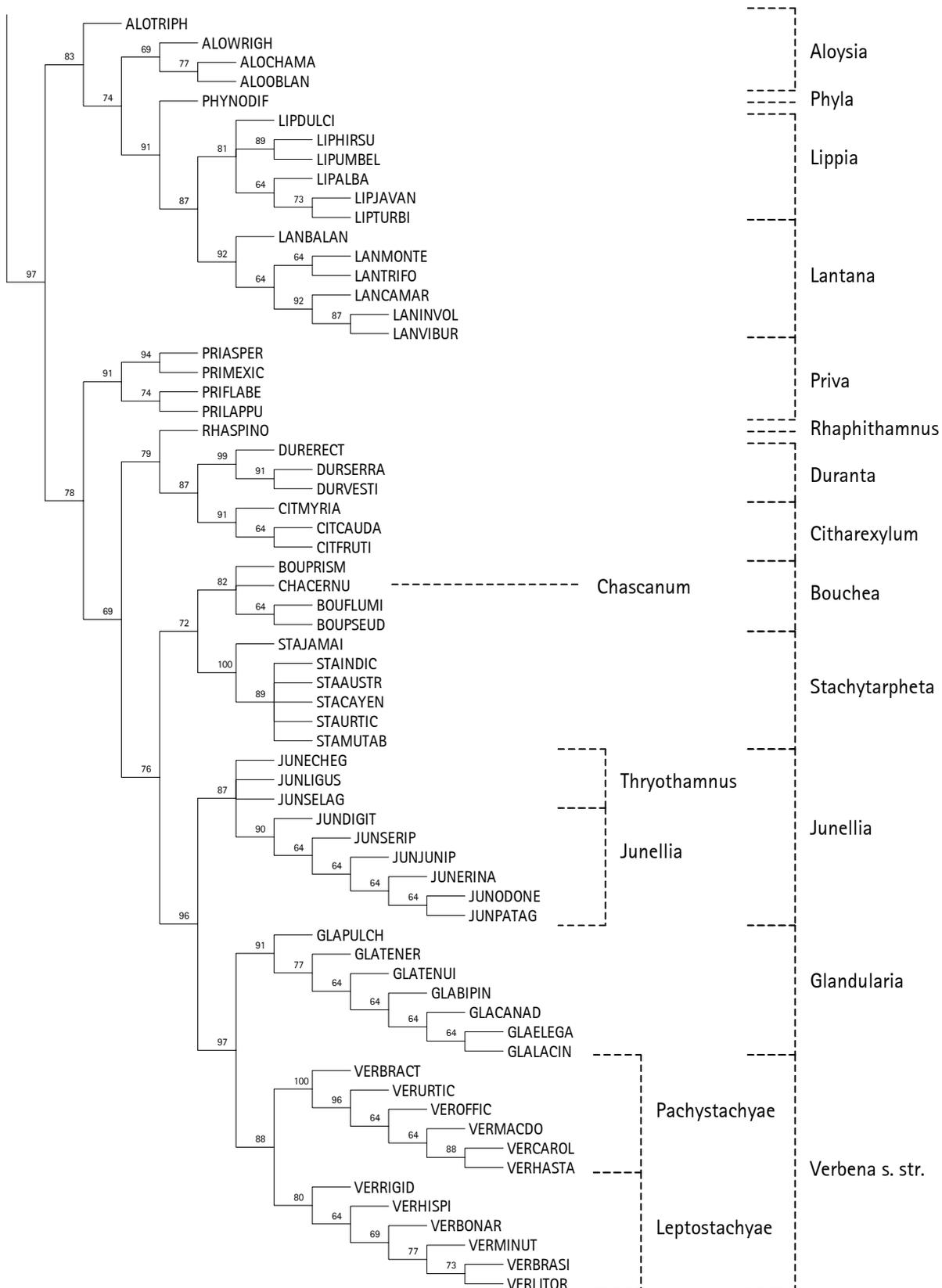
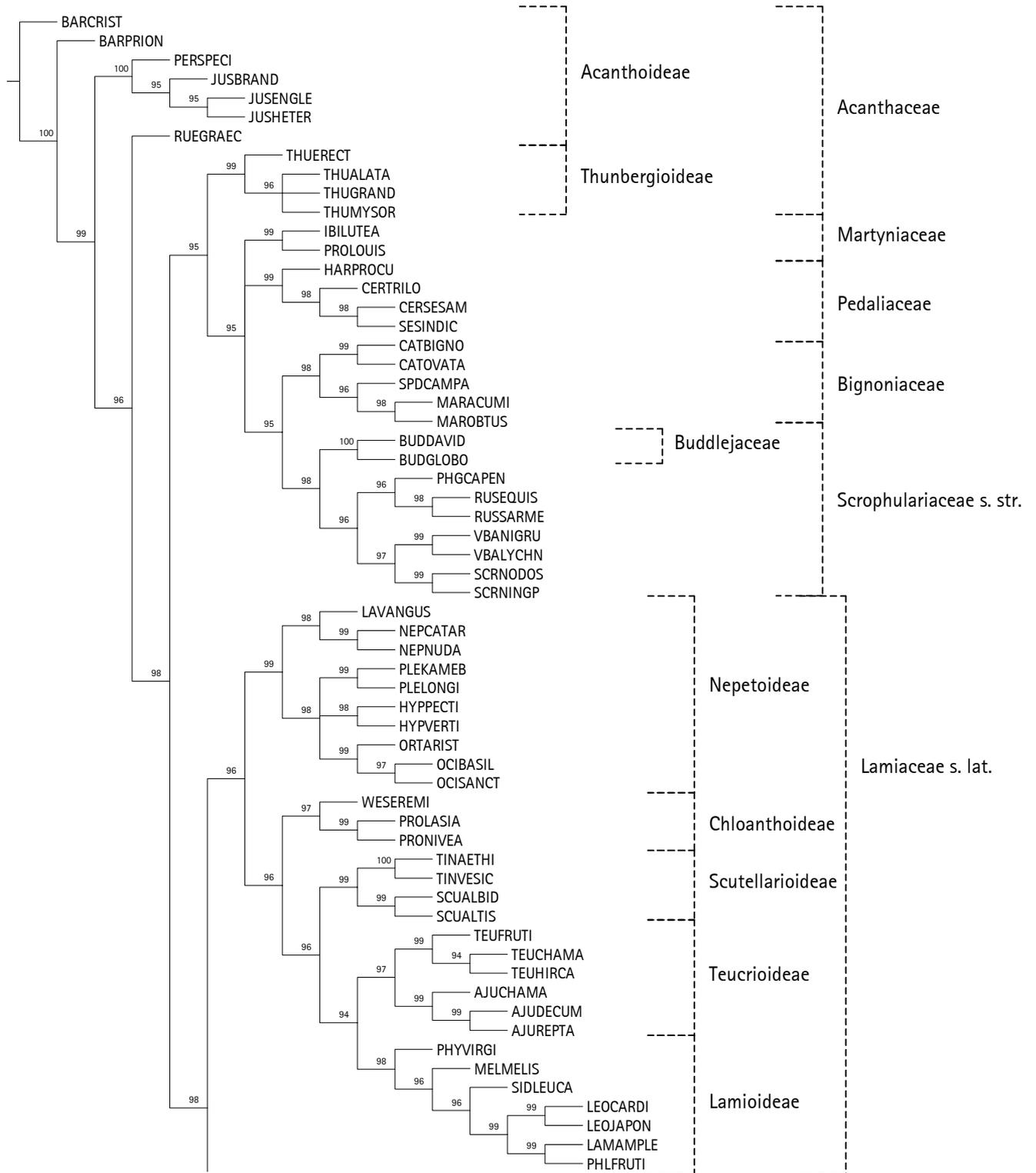


Abb. 3.4-5 : Strict Consensus Tree aus der Analyse der gesamten Datenmatrix berechnet aus 179 sparsamsten Kladogrammen. ; primäre Außengruppe : Bignoniaceae (*Catalpa bignonioides*). Die Zahlen an den Ästen des Kladogramms geben die Jackknife-Werte an

Ergebnisse



Ergebnisse

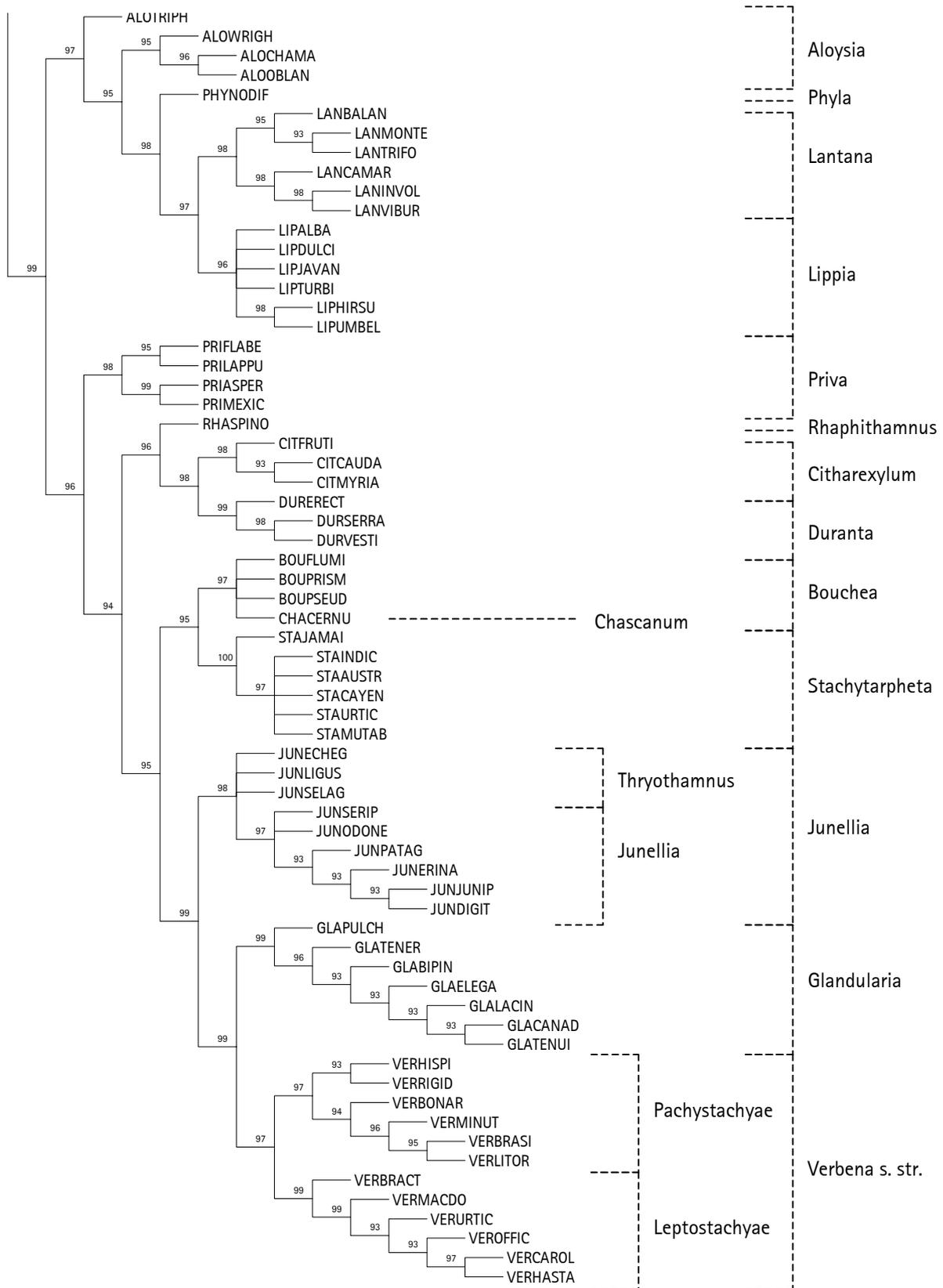


Abb. 3.4-6 : Strict Consensus Tree aus der heuristischen Analyse der gesamten Datenmatrix berechnet aus 1536 sparsamsten Kladogrammen. ; primäre Außengruppe : Acanthaceae (*Barleria cristata*). Die Zahlen an den Ästen des Kladogramms geben die Jackknife-Werte an

4. Diskussion

Die Ergebnisse der kladistischen Analyse der chemischen Merkmale (Abb. 3.4-1, S. 227) lassen aufgrund der schlechten Auflösung keine Aussage über verwandtschaftliche Beziehungen von Familien untereinander oder über die Gliederung innerhalb von Familien zu. Jedoch leisten chemische Merkmale einen wertvollen Beitrag zur Gliederung auf Gattungsebene, wie z. B. für die Gattungen *Verbena* s. str. oder *Lippia*.

Dagegen liefert die kladistische Analyse der morphologischen Merkmale (Abb. 3.4-2, S. 230) eine deutlich bessere Auflösung. Die Familien im Bereich der Außengruppe, mit Ausnahme der Acanthaceae, erscheinen als monophyletische Gruppen und sollten zur Polarisierung der Merkmale in der Innengruppe genügen. Die Lamiaceae s. lat. bilden die Schwestergruppe zu den Verbenaceae, die mit einem Jackknife-Wert (JW) von 98 eine gut gesicherte monophyletische Gruppe darstellen. Innerhalb der Verbenaceae ist eine Auftrennung in zwei Hauptäste erkennbar, und viele Gattungen bilden monophyletische Gruppen.

Die kladistische Analyse der gesamten Datenmatrix liefert einen Strict Consensus Tree mit besserer Auflösung verglichen mit dem der morphologischen Merkmale, besonders für die Innengruppe (Abb. 3.4-3, S. 234, Merkmalsänderungen an einem Kladogramm, Abb. 3.4-4, S. 235).

Im Bereich der Außengruppe erscheinen die Familien der Bignoniaceae (JW 92), Lamiaceae s. lat. (JW 70), Martyniaceae (JW 100), Pedaliaceae (JW 93) und Scrophulariaceae s. str. (JW 88) als gut gestützte, monophyletische Gruppen. Nur die Familie der Acanthaceae bildet keine monophyletische Gruppe, sondern ist in zwei Gruppen geteilt. Der eine Ast repräsentiert die Thunbergioideae (JW 98), der andere die restlichen Acanthaceae (Acanthoideae) (JW 83). Dieses Ergebnis stimmt nicht mit den molekularbiologischen Analysen der Familie (HEDRÉN 1995; SCOTLAND 1995; MCDADE 2000) überein, in denen die Thunbergioideae die Schwestergruppe zu den übrigen Acanthaceae bilden. Diese Diskrepanz könnte zum einen daran liegen, daß in der vorliegenden Analyse Arten fehlen, die den

Übergang zwischen den beiden Gruppen vermitteln. Zum anderen fehlt eine primäre Außengruppe, die eindeutig außerhalb der hier repräsentierten Familien liegt.

Teilweise ist der Bereich der Außengruppe im Kladogramm so gut aufgelöst, daß eine Aussage über verwandtschaftliche Beziehungen möglich ist. So sind die Buddlejaceae in die Scrophulariaceae s. str. eingebettet. Verschiedene molekularbiologische Arbeiten haben gezeigt, daß es sich bei den traditionellen Scrophulariaceae JUSS. um eine polyphyletische Gruppe handelt (OLMSTEAD 1992; OLMSTEAD 1993; OLMSTEAD 1995, OLMSTEAD 2000). Deshalb wurde die Familie zusammen mit der Familie der Orobanchaceae VENT. neu klassifiziert (OLMSTEAD 1995, OLMSTEAD 2001). Die daraus hervorgegangene Familie Scrophulariaceae s. str. enthält unter anderem die Gattungen der ehemaligen Familie Buddlejaceae (OXELMAN 1999). Diese Zuordnung wird durch die hier vorgestellten Ergebnisse gestützt. Die Scrophulariaceae s. str. bilden die Schwestergruppe zu den Bignoniaceae, und auch die Monophylie dieser Gruppe ist mit einem Jackknife-Wert von 69 gut gestützt. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Arbeiten von OLMSTEAD 1995 und 2000, jedoch ist dort die Gruppe nur sehr schwach gestützt (Bootstrap-Werte 15 bzw. 5).

Die Lamiaceae s. lat. bilden die Schwestergruppe der Verbenaceae, wobei beide Familien zusammen eine gut gestützte Gruppe (JW 90) darstellen. Dieses Ergebnis stimmt weder mit den molekularbiologischen Arbeiten von WAGSTAFF (1997) noch mit denen von OLMSTEAD (2000) überein. Im Kladogramm von WAGSTAFF ist die Schwestergruppe der Verbenaceae nicht aufgelöst, jedoch umfaßt der Ast neben den Verbenaceae die Familien Acanthaceae, Avicenniaceae, Pedaliaceae und Veronicaceae. Bei OLMSTEAD wird die Schwestergruppe der Verbenaceae aus den Acanthaceae und Pedaliaceae gebildet, wobei dieser Ast mit einem Bootstrap-Wert 14 nur sehr schwach gestützt ist. Auch in der neusten molekularbiologischen, kladistischen Arbeit zu den Asteridae von ALBACH (2001) ist die Schwestergruppe der Verbenaceae nicht sicher identifiziert. Der Strict Consensus Tree aus der Analyse der 18SrDNA und des *rbcL*-Gens zeigt die Lamiaceae s. lat. zwar als Schwestergruppe zu den Verbenaceae, jedoch ist der Ast mit einem Bootstrap-Wert von unter 50 nur schwach gestützt. Dagegen erscheinen die Veronicaceae als Schwestergruppe zu den Verbenaceae, wenn die Analyse die vier Gene 18SrDNA, *rbcL*, *ndhF* und *atpB*

umfaßte. Aber auch dieser Ast ist mit einem Bootstrap-Wert von unter 50 nur schwach gestützt.

Für die hier aufgenommenen Arten der Lamiaceae s. lat. ist die Monophylie der Familie (JW 70) gut gestützt. Auch die Auftrennung in die Unterfamilien Nepetoideae (JW 100), Chloanthoideae (JW 85), Scutellarioideae (JW 97), Teucroioideae (JW 83) und Lamioideae (JW 90) ist erkennbar.

Die klare Abtrennung der Verbenaceae (JW 97), insbesondere von den Lamiaceae s. lat., stützt die Ergebnisse von JUNELL (1934), EL-GAZZAR & WATSON (1970, 1974) sowie CANTINO (1992) und damit die Erhebung der Verbenoideae sensu BRIQUET zur eigenständigen Familie. Charakterisiert werden die Verbenaceae im Bereich der Infloreszenz durch das Fehlen der Vorblätter (Merkmal 6) und die wechselständige Anordnung der Partialfloreszenzen (Merkmal 7), zudem durch die hochverwachsenen Kelche (Merkmal 22), den für viele Verbenaceae typischen tieferen oder breiteren Einschnitt zwischen den beiden unteren Kelchzipfeln (Merkmal 27), die Insertion der oberen Antheren unterhalb der unteren (Merkmal 72), die colporaten Pollen (Merkmal 90), die gleichförmigen Sklereiden im mehrreihigen Sklerenchym des Mesokarps (Merkmal 136) und den die Frucht vollständig einschließenden Fruchtkelch (Merkmal 145).

Innerhalb der Verbenaceae ist genau wie im Kladogramm der morphologischen Merkmale die Auftrennung in zwei Äste erkennbar. Der erste Ast umfaßt die Gattungen *Aloysia*, *Lantana*, *Lippia* und *Phyla* und ist mit einem Jackknife-Wert von 83 gut gestützt. Die Gruppe wird unter anderem durch den fehlenden, oberen Kelchzipfel (Merkmal 19) und den aus einem Karpell gebildeten Fruchtknoten (Merkmal 117) charakterisiert. Der zweite Ast (JW 60) setzt sich aus allen übrigen Gattungen der Verbenaceae zusammen, die meist einen kleineren, oberen Kelchzipfel (Merkmal 28) und, bezogen auf die Einschnitte zwischen den Kronzipfeln, keine 2:3 - Symmetrie (Merkmale 40 = 0) besitzen. Somit entspricht für die hier untersuchten Gattungen, verglichen mit der Gliederung von BRIQUET, der erste Ast einer um die Gattungen *Bouchea* und *Stachytarpheta* reduzierten Tribus Lantaneae. Dagegen umfaßt der zweite Ast, als basale und abgetrennte Äste im Kladogramm erkennbar, die

Tribus Priveae und Citharexyleae, sowie die um die Gattungen *Bouchea* und *Stachytarpheta* erweiterte Tribus Verbenae.

Die Gattungen der Verbenaceae stellen, mit Ausnahme der Gattung *Aloysia*, gut gestützte Gruppen dar (JW 80 - 100). Die Gattung *Aloysia* umfaßt etwa 40 Arten und ist hier durch vier unterschiedliche Vertreter repräsentiert. Die Unterschiede betreffen sowohl das Vorkommen von Iridoiden, als auch die Anzahl der Kronzipfel und den Blütenstand. Die kopfige Narbe mit seitlichem Narbengewebe bildet für die Gattung eine einmalige Synapomorphie (Merkmal 100), die aber nicht für den Zusammenhalt der Arten ausreichend ist. Um abzuklären, ob es sich bei der Gattung *Aloysia* um eine monophyletische Gruppe handelt, müßte eine größere Anzahl von Arten untersucht werden.

Die Auflösung des Astes der Gattung *Verbena* s. lat. konnte im Kladogramm der gesamten Datenmatrix gegenüber der im Kladogramm der morphologischen Merkmale verbessert werden. Der basale Ast mit einem Jackknife-Wert von 88 umfaßt die Arten, die von BOTTA 1989 zur Gattung *Junellia* MOLD. erhoben wurden. Charakterisiert wird der Ast durch die höher verwachsenen, oberen Kelchzipfel (Merkmal 25) und den strauchigen Habitus (Merkmal 2 = 0). Die zwei Subgenera *Thryothamnus* und *Junellia* sind nicht deutlich getrennt. Das Subgenus *Thryothamnus* ist nicht aufgelöst, und das Subgenus *Junellia* wird nur durch die abgeschnittenen Merikarprien (Merkmal 126) charakterisiert. Zur Bestätigung der vorgeschlagenen Gliederung müßten weitere, für die Subgenera charakteristische Merkmale aufgenommen werden, sowie die Iridoidführung für weitere Arten untersucht werden (Abb. 3.4-4, S. 238).

Die Arten, die von TRONCOSO 1964 und UMBER 1979 zur Gattung *Glandularia* GMEL. zusammengefaßt wurden, bilden den zweiten Ast innerhalb der Gattung *Verbena* s. lat. mit einem Jackknife-Wert von 89 und stellen die Schwestergruppe zu den verbleibenden Arten dar. Charakterisiert wird der Ast durch die langgestielten Infloreszenzen (Merkmal 15), die fiederförmig gespaltenen Blätter (Merkmal 151), das drüsige Anhängsel am Konnektiv (Merkmal 83), sowie das Vorkommen von 7 β -Hydroxyiridoiden (Merkmal 174).

Die verbleibenden Arten stellen die Gattung *Verbena* s. str. dar und sind mit einem Jackknife-Wert von 88 ebenfalls gut gestützt. Das Vorkommen von Parakladien ohne Hypotagma (Merkmal 4), Iridoiden mit 8 β -Kohlenstoff (Merkmal 168) und 6-Hydroxy- oder 6-Oxoiridoiden (Merkmal 173), sowie das Fehlen von 8-Hydroxyiridoiden (Merkmal 167) und Iridoiden mit 8 α -Kohlenstoff (Merkmal 169) verbindet diese Arten. Die weitere Gliederung dieser Gattung in die Serien Leptostachyae und Pachystachyae ist deutlich erkennbar und gut gestützt (Jackknife-Werte 97 bzw. 82). Die Leptostachyae werden durch lange und schmale Infloreszenzen (Merkmal 18) charakterisiert, die sich während der Fruchtentwicklung stark verlängern (Merkmal 14). Die Pachystachyae unterscheiden sich von den Leptostachyae durch das Vorkommen von Iridoid-10-alkylestern (Merkmal 184).

Die Ergebnisse unserer kladistischen Analysen stützen die Abtrennung der Gattung *Glandularia* GMEL. durch TRONCOSO (1964) und UMBER (1979) von der Gattung *Verbena* s. lat. Dies gilt auch für die Gattung *Junellia* MOLD., die durch BOTTA (1989) abgetrennt wurde. Für die verbleibenden Arten der Gattung *Verbena* s. str. ist die Gliederung in die Serien Leptostachyae und Pachystachyae gut gestützt.

Die hier vorgestellten Ergebnisse stellen die erste kladistische Analyse der Familie der Verbenaceae, sowie der Gattung *Verbena* s. lat. dar. Die vorgeschlagene Gliederung wird durch statistische Verfahren (Jackknife-Werte) gut gestützt. Darüber hinaus sind die einzelnen Gruppen durch morphologische und chemische Autapomorphien charakterisiert. Trotzdem wäre es interessant, diese Ergebnisse durch kladistische Analysen mit molekularbiologischen Daten zu überprüfen.

5. Zusammenfassung

Ausgehend von den bisherigen taxonomischen Arbeiten unserer Arbeitsgruppe zum Lamiaceae-Verbenaceae-Komplex wurden für 66 Arten der Verbenaceae s. str. morphologische und chemische Merkmale erhoben. Die Außengruppe bildeten die Familien Acanthaceae JUSS., Bignoniaceae JUSS., Buddlejaceae WILHELM, Lamiaceae s. lat., Martyniaceae STAPF, Pedaliaceae R.BR. und Scrophulariaceae s. str. der Ordnung Lamiales (sensu OLMSTEAD 1993; ANGIOSPERM PHYLOGENY GROUP 1998) mit insgesamt 61 Arten.

Innerhalb der 160 morphologischen Merkmale wurden neue Merkmale zur Infloreszenz, zum Kelch, zur Krone, zum Pollen und zur Narbe erhoben. Zur Erhebung der 34 chemischen Merkmale wurden insgesamt 66 Arten auf ihre Iridoidführung untersucht. Die meisten Iridoide konnten mittels GC/MS und GC-Additionsanalyse nachgewiesen werden. Darüber hinaus wurden 16 Iridoide isoliert und ihre Struktur mittels GC/MS, ESI-MS und NMR aufgeklärt. Darunter waren auch die neuen Iridoide 6-O-(2''-O-Acetyl,3''-O-cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-aucubin aus *Phygелиus capensis* (Scrophulariaceae) sowie 6-O-cis-p-Cumaroyl-5,7-dideoxy-cynanchosid und 6-O-trans-p-Cumaroyl-5,7-dideoxy-cynanchosid aus *Catalpa bignonioides* (Bignoniaceae).

Kladistische Analysen wurden sowohl nur mit den morphologischen Merkmalen, als auch nur mit den chemischen Merkmalen, sowie mit der gesamten Datenmatrix durchgeführt. In den Kladogrammen der gesamten Datenmatrix bildeten die Lamiaceae s. lat. die Schwestergruppe zu den Verbenaceae s. str., die eine gut gestützte, monophyletische Gruppe darstellten. Innerhalb der Verbenaceae waren für die hier untersuchten Gattungen zwei Äste zu erkennen. Verglichen mit der klassischen Gliederung nach BRIQUET (1895) entspricht der eine Ast einer um die Gattungen *Bouchea* und *Stachytarpheta* reduzierten Tribus Lantaneae. Dagegen stellt der andere Ast eine um Citharexyleae und Priveae, sowie die Gattungen *Bouchea* und *Stachytarpheta* erweiterte Tribus Verbeneae dar. Die Ergebnisse stützen darüber hinaus die Abtrennung der Gattungen *Glandularia* GMEL. (TRONCOSO 1964, UMBER 1979) und *Junellia* MOLD. (BOTTA 1989) von der Gattung *Verbena* s. lat. Für die verbleibende

Gattung *Verbena* s. str. ist die Gliederung in die Serien *Leptostachyae* und *Pachystachyae* gut gestützt.

6. Experimenteller Teil

6.1. Phytochemie

6.1.1. Material

Zum überwiegenden Teil wurde das verwendete Pflanzenmaterial im Botanischen Garten in Freiburg angezogen. Nach der Ernte wurde es sofort eingefroren (-18°C) und dann lyophilisiert. Das Material von *Rhaphithamnus spinosus* stammte aus dem Palmengarten (Botanischer Garten) in Frankfurt und wurde ebenfalls lyophilisiert. Im Bereich der Verbenaceae wurde auch luftgetrocknetes Material bearbeitet, angezogen im Botanischen Garten Berlin-Dahlem oder in Brasilien von Herrn H. Hatschbach gesammelt und identifiziert. Zusätzlich wurde luftgetrocknetes Material aus Tansania untersucht, das von Frau Christina Schlage gesammelt und identifiziert wurde. Darüber hinaus wurden Herbarbelege der Gattung *Junellia* verwendet, die vom Instituto de Bótanica Darwinion (San Isidro, Argentinien) zur Verfügung gestellt wurden.

An dieser Stelle möchte ich besonders Herrn Harald Bunz für die Anzucht der Pflanzen im Botanischen Garten danken. Darüber hinaus möchte ich mich bei Frau Dr. H. Steinecke vom Palmengarten (Botanischer Garten) in Frankfurt, bei Herrn Hatschbach, bei Frau Christina Schlage und bei Frau Prof. María E. Múlgura de Romero vom Instituto de Bótanica Darwinion, Argentinien, für ihre Hilfe bei der Beschaffung des Pflanzenmaterial bedanken.

Herbarbelege und Belegdrogen sind im Institut für Pharmazeutische Biologie in Freiburg hinterlegt.

6.1.2. Methoden

6.1.2.A. Methoden zum Nachweis der Iridoide durch GC/MS

Extraktion

8g Droge (genau gewogen) wurden pulverisiert und jeweils für 25 Min. nacheinander mit je 100 ml 96 %, 80 %, 70 % und 50 % Ethanol unter Rückfluß extrahiert. Die Extrakte wurden heiß filtriert (schnelllaufender black ribbon-Filter) und am Vakuumrotationsverdampfer auf 50 ml eingengt. Bei zu starkem Aufschäumen der Extrakte beim Einengen wurde ein Tropfen Silikon-Antischaumemulsion zugesetzt. Anschließend wurde der Extrakt 5x gegen je 50 ml Chloroform ausgeschüttelt, um lipophile Bestandteile und das Chlorophyll zu entfernen. Nach dem Ablassen der letzten Chloroformphase wurde die wässrige Phase bei 3800 U/min für 7 Min zentrifugiert. Dabei wurde in der wässrigen Phase emulgiertes Chloroform abgetrennt, und der hydrophile Rohextrakt konnte als Oberphase mit einer Pipette abgenommen werden. Abschließend wurde der hydrophile Rohextrakt am Vakuumrotationsverdampfer eingengt, in ein tariertes Schnappdeckelglas überführt und lyophilisiert (= Auswaage hydrophiler Rohextrakt). Die Chloroformphasen wurden vereinigt, am Vakuumrotationsverdampfer eingengt, in ein tariertes Schnappdeckelglas überführt und im Luftstrom vom restlichen Chloroform befreit (= Auswaage lipophiler Rohextrakt).

Dünnschichtchromatographie (DC)

Stationäre Phase : Kieselgel 60 F₂₅₄ (Alufolie, Schichtdicke 0.2 mm, MERCK)

Laufstrecke : 7,5 cm; mit Kammersättigung

Mobile Phase : MP_{DC}1: CH₂Cl₂-MeOH-H₂O (70:30:3) (Standardmethode)

MP_{DC}2: CH₂Cl₂-MeOH-H₂O (75:25:2,5)

MP_{DC}3: CH₂Cl₂-MeOH-H₂O (80:20:2)

Detektion : UV-Licht (254 nm und 365 nm)
Besprühen mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz (3 g Vanillin, 100 ml EtOH, 1 ml Schwefelsäure konz.) und anschließend bei 110 °C für 5-10 Min. erhitzen

Probe : 10 µl (bandenförmig, 1 cm) der auf ca. 4 ml eingeeengten wässrigen Fraktion

Einige Iridoide weisen unter UV-Licht bei 254 nm eine Fluoreszenzlöschung auf. Dies gilt besonders für Iridoid-Ester, die als Zimtsäure- oder Benzoessäure-Derivate teilweise auch eine Eigenfluoreszenz bei 365 nm zeigen. Mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz besprüht und erhitzt färben sich Iridoide braun, braunviolett bis rotviolett aber auch blau an.

Vakuumflüssigkeitschromatographie (VLC)

Stationäre Phase : Varian Mega Bond Elut[®] RP-18 (VARIAN) (Fertigsäule)
für max. 500 mg Fraktion 10 g RP-18-Material
(= 60 ml Säulenvolumen)
minimales Elutionsvolumen : 24 ml
Die Säule wurde mit MeOH benetzt und dann auf H₂O konditioniert

Mobile Phase : MeOH/H₂O-Gemische in folgenden Konzentrationen :
0 %, 10 %, 30 %, 50 % (jeweils 50 ml) (= Fraktion I - IV)
und 100 % (100 ml) (=Fraktion V)
Unterdruck : 600 - 700 mbar

Probe : Etwa 500 mg Fraktion (genau gewogen) wurde in möglichst wenig H₂O gelöst und auf die Säule aufgegeben. Der Vorgang wurde noch einmal wiederholt, um etwa 1 g Fraktion aufzutrennen.

Detektion : Die Eluate der unterschiedlichen MeOH-Konzentrationen wurde getrennt als Fraktionen gesammelt. Für die einzelnen MeOH-Konzentrationen wurden die Eluate der beiden Durchgänge vereinigt. Die Fraktionen wurden am Vakuumrotationsverdampfer eingengt, mittels Dünnschichtchromatographie (MP_{DC1}) auf Iridoide untersucht und anschließend lyophilisiert.

Die Säule wurde mit 50 ml Chloroform, 50 ml Aceton, 50 ml MeOH und abschließend mit 50 ml H₂O regeneriert.

„Säure-Vakuumflüssigkeitschromatographie“ („Säure-VLC“)

Durch das Ansäuern der Fraktion I wurden die als Salze vorliegenden Iridoidsäuren in die Säureform überführt und konnten so abgetrennt und nachgewiesen werden.

Stationäre Phase : Varian Mega Bond Elut[®] RP-18 (VARIAN) (Fertigsäule)
für max. 500 mg Fraktion 10 g RP-18-Material
(= 60 ml Säulenvolumen)
minimales Elutionsvolumen : 24 ml
Die Säule wurde mit MeOH benetzt und dann auf H₂O konditioniert

Mobile Phase : MeOH/H₂O-Gemische in folgenden Konzentrationen :
0 %, 10 %, 30 %, 50 % und 100 % (jeweils 50 ml)
Unterdruck : 600 - 700 mbar

Probe : Die komplette Fraktion I wurde in möglichst wenig H₂O gelöst, mit Trifluoressigsäure auf pH = 2,8 (pH-Stäbchen, pH = 1,7-3,8; MACHEREY-NAGEL) eingestellt und anschließend auf die Säule aufgegeben.

Detektion : Die Eluate der unterschiedlichen MeOH-Konzentrationen wurde getrennt als Fraktionen gesammelt, wobei die 10 %- und 30 % - Eluate generell zu einer Fraktion vereinigt (Fraktion I.2) wurden. Die Fraktionen wurden am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt, mittels Dünnschichtchromatographie (MP_{DC}1) auf Iridoide untersucht und anschließend lyophilisiert.

Da es sich durchweg um Fraktionen aus vorangegangenen Trennungen über RP-Material handelte, war eine Regeneration der Säule nicht nötig. Sie wurde lediglich wieder auf H₂O konditioniert.

Gaschromatographie (GC)

Gerät : VARIAN 3700

Stationäre Phase : WCOT Rtx®200 (RESTECK); 30 x 0.32 mm; Belegung 0.25 µm
Trifluorpolysiloxan
Vorsäule : 5 m x 0.32 mm

Mobile Phase : Helium; u = 24 cm/sec (bei 220°C)
Fluß = 1.16 ml/min, Druck = 1 bar
Gas-Peak (Totzeit) : 2.42 min (bei 220°C)
Catalpol-TMS : RT = 18.80 min (TP I)

Split-Verhältnis : 1:85 (bei 220°C), Splitfluß = 99 ml/min

Make-up Gas : Stickstoff, 30 ml/min

Detektor : FID; Wasserstoff, 30 ml/min; Preßluft, 300 ml/min

Integrator :	HEWLETT PACKARD HP 394
Temperatur- Programme (TP) :	TP I : 220 °C, 10 min; 3°/min auf 290 °C TP II : 270°C, 5 min; 1°/min auf 290°C TP III : 290°C isotherm
Probe :	Die Fraktion wurde mit TMS-Reagenz (Supelco-Sylon BTZ, BSA-TMCS-TMSI 3:2:3) versetzt. Reaktionszeit : mind. 30 Min. Fraktionen I - V : 2 % ige Lösungen in TMS-Reagenz, 0,5 µl sonstige Fraktionen : 1 % ige Lösungen in TMS-Reagenz, 0,5 µl Reinsubstanzen : 1 % ige Lösungen in TMS-Reagenz, 0,5 µl

Die Lineargeschwindigkeit (u) wurde durch die Bestimmung der Totzeit (Gas-Peak = Injektion von Feuerzeuggas, 5 µl) ermittelt. Die Parameter der Lineargeschwindigkeit, des Gasflusses und des Splitflusses wurden so eingestellt, daß sie im optimalen Bereich für Helium lagen, d.h. $u \cong 20$ cm/sec, Gasfluß $\cong 1$ ml/min und Split-Verhältnis $\cong 85:1$.

Bei den angegebenen GC-Retentionszeiten handelt es sich um relative Werte, die bei gleichbleibenden sonstigen Bedingungen von der Säulenlänge abhängen. Deshalb wurde Catalpol als Bezugssubstanz verwendet, um die Änderungen der Retentionszeiten zu erfassen, die sich durch die notwendigen Kürzungen der Säule aufgrund von Ablagerungen ergaben.

Für die GC-Additionsanalysen wurden Gaschromatogramme sowohl von der Referenzsubstanz als auch von der Fraktion erstellt. Anschließend wurde zuerst die Referenzsubstanz und dann die Fraktion in dieselbe Spritze aufgezogen und eingespritzt. Idealerweise beträgt das Mengenverhältnis Referenzsubstanz zur gesuchten Verbindung 1:1, und der gemeinsame Peak sollte unterhalb des maximalen Ausschlages bleiben. Handelte es sich bei der gesuchten Verbindung um die Referenzsubstanz, ergab sich nur ein gemeinsamer Peak mit doppelt so großer Fläche. Ansonsten waren zwei deutliche Peaks im GC-Chromatogramm zu sehen.

Zur Quantifizierung wurden die Peakflächen (angegeben in Prozent zur Gesamtfläche aller Peaks) der GC-Chromatogramme herangezogen. Dabei wurde zuerst die Peakfläche des TMS-Reagenz ermittelt und dieses von der Gesamtfläche (100 %) abgezogen. Die Peakfläche des Iridoides wurde zu dieser verbleibenden Peakfläche in Relation gesetzt. Der erhaltene prozentuale Anteil wurde mit der Auswaage der Fraktion verrechnet. Dadurch wurde die Menge an Iridoid (in mg) in dieser Fraktion ermittelt. Weiter wurde auf die im hydrophilen Rohextrakt enthaltene Menge zurückgerechnet, die dann zur eingesetzten Drogenmenge in Relation gesetzt wurde (= prozentualer Anteil in der Droge).

Beispiel : Aucubin in Fraktion II von *Phygelius capensis*

TMS-Reagenz Peakfläche = 92,321 %

Peakfläche ohne TMS-Reagenz = 100 % - 92,321 % = 7,679 %

Aucubin Peakfläche = 4,831 %

⇒ 4,831 : 7,679 = 62,91 %

⇒ 62,91 % von 82 mg Fraktion II = 51,58 mg Aucubin in Fraktion II

⇒ 51,58 mg auf 1000 mg eingesetzter hydrophiler Rohextrakt = 5,158 %

⇒ 5,158 % von 2,27 g hydrophiler Rohextrakt = 117,1 mg Aucubin insgesamt

⇒ 117,1 mg auf 7,92 g Droge = 1,5 % (1,478 %)

Die Berechnungsmethode wurde über den Vergleich mit den tatsächlich isolierten Mengen an Iridoiden bestätigt. Jedoch ist sie immer abhängig von der GC-Gängigkeit der Substanzen und der Umsetzung des Detektorsignals in die Peakfläche. Probleme traten bei den Iridoid-Estern auf, die Retentionszeiten über 40 Minuten haben und dadurch eine deutliche Peakverbreiterung im Chromatogramm zeigten.

Massenspektrometrie (MS)

El-MS (GC/MS-Kopplung)

Gerät : FINNIGAN GC/MS (GC : FINNIGAN 9610 / MS : FINNIGAN 4000)

Ionisierungsenergie (EI) : 70 eV

Ionenquelle : 140 °C

Elektromultiplier : -2 kV

Stationäre Phase : siehe Gaschromatographie (GC)

Mobile Phase : Helium, $u \cong 33,8$ cm/sec (bei 220°C)

Fluß = 1.63 ml/min, Druck 2 psi

Gas-Peak (Totzeit) : 88 sec (bei 220°C)

Split-Verhältnis : 9:1 (bei 220°C), Splitfluß 15 ml/min

Temperatur-
programme : siehe Gaschromatographie (GC)

Probe : siehe Gaschromatographie (GC)

MS-Datenbank NIST 1998, Mass Spectral Library
main library und user library mit Iridoidreferenzspektren

6.1.2.B. Methoden zum Nachweis der Iridoide durch Isolierung

Für die Isolierung der Iridoide wurden die Fraktionen II - V und I.2 aufgearbeitet, die aus der Auftrennung zum Nachweis der Iridoide durch GC/MS erhalten wurden. Neben den oben angeführten Methoden wurden für die Isolierung der Iridoide die folgenden Methoden verwendet.

Säulenchromatographie (SC)

MCI[®]-Gel

Stationäre Phase : MCI[®]-Gel CHP 20P, 75 – 150 µm
(MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES)
für max. 100 mg Fraktion 1 g MCI[®]-Gel
für max. 500 mg Fraktion 5 g MCI[®]-Gel
Die gewünschte Menge wurde für mind. 30 Min. in MeOH (für 1g MCI[®]-Gel ca. 40 ml) gequollen, anschließend aufgerührt und in die Säule eingefüllt (Durchmesser 1,2 cm bzw. 2,5 cm). Nach dem Spülen mit MeOH wurde auf H₂O konditioniert.

Mobile Phase : MeOH/H₂O-Gemische in folgenden Konzentrationen
0 %, 10 %, 30 %, 50 %, 70 % und 100 %
für 1 g MCI[®]-Gel jeweils 20 ml
für 5 g MCI[®]-Gel jeweils 50 ml

Probe : Die komplette Fraktion wurde in möglichst wenig H₂O gelöst und auf die Säule aufgegeben.

Detektion : Die Eluate der unterschiedlichen MeOH-Konzentrationen wurde getrennt als Fraktionen gesammelt. Die Fraktionen wurden am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt, mittels Dünnschichtchromatographie (MP_{DC}1) auf Iridoide untersucht und anschließend lyophilisiert.

Da es sich durchweg um Fraktionen aus vorangegangenen Trennungen über RP-Material handelte, war eine Regeneration der Säule nicht nötig. Sie wurde lediglich wieder auf H₂O konditioniert.

Sephadex® LH-20

Stationäre Phase : Sephadex® LH-20 (PHARMACIA)
für 150-400 mg Fraktion
5 g Sephadex® LH-20, entspricht 20 ml Säulenvolumen, wurde über Nacht in MeOH gequollen, anschließend aufgerührt und in die Säule (\varnothing 1 cm, Füllhöhe 25 cm) eingefüllt. Danach wurde solange mit MeOH gespült, bis sich das Säulenbett nicht mehr weiter senkte.

Mobile Phase : 100 % MeOH
Der Fraktionsammler wurde auf eine Tropfgeschwindigkeit von 1 ml/Min. eingestellt, wobei 2 ml Eluat pro Reagenzglas aufgefangen wurden.

Probe : Die komplette Fraktion wurde in möglichst wenig H₂O gelöst und auf die Säule aufgegeben.

Detektion : Das in den einzelnen Reagenzgläsern erhaltene Eluat wurde mittels Dünnschichtchromatographie (jeweils 25 μ l, bandenförmig 1 cm, MP_{DC}1) auf Iridoide untersucht, danach zu Fraktionen vereinigt, die am Vakuumrotationsverdampfer eingengt und anschließend lyophilisiert wurden.

Die Säule wurde, wenn nötig, mit H₂O gereinigt und wieder auf MeOH konditioniert.

Kieselgel 60

Stationäre Phase : Kieselgel 60 (63-200 μm , MERCK)
Für max. 500 mg Fraktion wurde 20 g Kieselgel 60 im Elutionsmittel aufgeschlämmt und in die Säule (\varnothing 3 cm, Füllhöhe 6,5 cm) eingefüllt. Danach wurde solange mit dem Elutionsmittel gespült, bis sich das Säulenbett nicht mehr weiter senkte.

Mobile Phase : Das optimale Elutionsmittel wurde durch Dünnschichtchromatographie ermittelt :

MP_{sc}1: CH₂Cl₂-MeOH-H₂O (70:30:3),

MP_{sc}2: CH₂Cl₂-MeOH-H₂O (75:25:2,5) oder

MP_{sc}3: CH₂Cl₂-MeOH-H₂O (80:20:2).

Der Fraktionsammler wurde auf eine Tropfgeschwindigkeit von 2 ml/Min. eingestellt, wobei 6 ml Eluat pro Reagenzglas aufgefangen wurden.

Probe : Die komplette Fraktion wurde in möglichst wenig MeOH (teilweise MeOH/H₂O-Gemisch) gelöst und auf die Säule aufgegeben.

Detektion : Das in den einzelnen Reagenzgläsern erhaltene Eluat wurde mittels Dünnschichtchromatographie (jeweils 10 μl , punktförmig, MP_{dc}1) auf Iridoide untersucht, danach zu Fraktionen vereinigt, die am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt und anschließend lyophilisiert wurden.

Das Säulenmaterial wurde nach der Trennung verworfen.

Mitteldruckflüssigkeitschromatographie (MPLC)

Stationäre Phase : LiChroprep[®] C-18, 15-25 µm (MERCK)
in Labochrom-FPGC-Säule (Flexible Pressure Glass Columns, Ø18,5 x 480 mm, Säulenvolumen = 102,5 ml)
Die Säule wurde mit MeOH gespült und dann mit dem gewünschten Elutionsmittel konditioniert

Mobile Phase : Das optimale Elutionsmittel wurde durch HPLC-Vorversuche ermittelt.
Vor der Verwendung wurde das Elutionsmittel filtriert und im Ultraschallbad entgast.
Der Fraktionsammler wurde auf eine Tropfgeschwindigkeit von 3 ml/Min. eingestellt, wobei 3 ml Eluat pro Reagenzglas aufgefangen wurden.

Probe : Die komplette Fraktion (50 - 150 mg) wurde in möglichst wenig Elutionsmittel gelöst und anschließend über die Probenschleife (MERCK, Lobar[®]-System, 0,5 ml) auf die Säule aufgegeben.

Pumpe : Modifizierte HPLC-Pumpe (WATERS, Modell 510; größere Pumpenköpfe, maximales Durchflußvolumen: 22.5 ml/min) gekoppelt mit Pulsationsdämpfer (KRONLAB, 0 - 20 bar) und Druckwächter (LABOMATIC, 0 - 25 bar)
Durchflußvolumen für die Trennung : 3 ml/min (ca. 4 - 5 bar)

Detektor : Uvicord VW 2251 (PHARMACIA LKB, variable Wellenlänge)

Schreiber : BBC SE 120 (GOERZ METRAVATT)
Papiervorschub : 12 cm/h (somit 5 Reagenzgläser/cm)

Detektion : Das in den einzelnen Reagenzgläsern erhaltene Eluat wurde gemäß dem Chromatogramm in Fraktionen aufgeteilt. Diese wurden am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt, mittels Dünnschichtchromatographie (MP_{DC}1) auf Iridoide untersucht und anschließend lyophilisiert.

Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Stationäre Phase : LiChrospher® 100 C-18, 10 µm, 8 x 250 mm (KNAUER)
LiChrospher® 100 C-18 endc, 10 µm, 8 x 250 mm (KNAUER)
Die Säulen wurde mit MeOH gespült und dann mit dem gewünschten Elutionsmittel konditioniert.

Vorsäule : Guard-Pak-Holder mit µBondapak™ C-18 Inserts (WATERS)

Mobile Phase : Es wurden MeOH/H₂O- oder MeOH/MeCN/H₂O-Gemische verwendet, die vor der Verwendung filtriert und im Ultraschallbad entgast wurden.
Das optimale Elutionsmittel für die präparativen Trennungen wurde durch analytische HPLC-Vorversuche ermittelt.

Probe : analytische Trennung : 1%ige Lösung, 10 µl
präparative Trennung : 10%ige Lösung, 10-60 µl
Die Proben wurden jeweils im Elutionsmittel gelöst.

Injektor : Einspritzblock U6K-Injector (WATERS)

Pumpe : Modell 6000A bzw. Modell 501 (WATERS)
Durchflußvolumen : 1,5 ml/min

Detektor / Software : Tunable Absorbance Detektor - WATERS 486 / Maxima 820
Photodiodearray Detektor - WATERS 996 / Millennium Vers. 2.15

Detektion : Das Eluat wurde gemäß dem Chromatogramm in einzelnen Fraktionen aufgefangen. Diese wurden am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt, mittels Dünnschichtchromatographie (MP_{DC}1) auf Iridoide untersucht und anschließend lyophilisiert.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Geräte : BRUKER Avance : ¹H-NMR (500 MHz), ¹³C-NMR (125 MHz)
VARIAN Unity 300 : ¹H-NMR (300 MHz), ¹³C-NMR (75 MHz)

Solvens : CD₃OD (Standardsolvens)
Pyridin-d₅
D₂O

Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm, die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben.

Die Kalibrierung erfolgte für CD₃OD auf CD₂HOD mit den Signalen bei 3.30 ppm (¹H) bzw. 49.0 ppm (¹³C), für Pyridin-d₅ auf die Signale bei 7.19 ppm und 7.55 ppm (¹H) bzw. 123.5 ppm und 135.5 ppm, (¹³C) und für D₂O auf HDO mit dem Signal bei 4.78 ppm (¹H) bzw. über Dioxan als externen Standard mit dem Signal bei 66.6 ppm (¹³C).

Probe : Vor jeder Messung wurde zweimal ein D₂O-Austausch durchgeführt. Dazu wurde die Substanz mit 1 ml D₂O versetzt und anschließend lyophilisiert. Die im deuterierten Solvens gelöste Substanz wurde durch einen Millex-HV₁₃ Filter (0,45 μ m, MILLIPORE) in das NMR-Meßröhrchen (ID 0,4 mm) überführt (Füllhöhe 4 cm).

Massenspektrometrie (MS)

ESI-MS

Gerät : FINNIGAN TSQ 7000
FIA-ESI (Flußinjektionsanalyse)
Flußrate 200 µl/min, MeOH
positiver Ionisierungsmodus
Sprayspannung : 4,0 kV
Sheath gas : Stickstoff, 40 psi

Probe : Substanzen wurden in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel (MeOH) gelöst.

ESI-MS/MS

Gerät : FINNIGAN TSQ 7000
FIA-ESI (Flußinjektionsanalyse)
Flußrate 200 µl/min, MeOH
positiver Ionisierungsmodus
Sprayspannung : 4,0 kV
Sheath gas : Stickstoff, 40 psi
Stoßgas : Xenon
Kollisionsenergie : 30 eV

Probe : Substanzen wurden in einem leichtflüchtigen Lösungsmittel (MeOH) gelöst.

Methylierung mit Diazomethan

Diazomethan wurde aus Diazald[®] mit dem Diazald[®]-Kit (ALDRICH) nach der empfohlenen Anleitung (DE BOER T.J. 1954, ALDRICH TECHNISCHES MERKBLATT 1973) hergestellt :

„In den Destillationskolben gibt man zu 25 ml Ethanol eine Lösung von 5 g Kaliumhydroxid in 8 ml Wasser und heizt im Wasserbad auf 65°C. Nun tropft man eine Lösung von 21,5 g (0,1 Mol) Diazald[®] in ca. 200ml Ether innerhalb von 25 Minuten so zu, daß die Destillationsgeschwindigkeit etwa derjenigen der Zugabe entspricht. Die Vorlagekolben werden im Eisbad gekühlt. Ist der Tropftrichter leer, fügt man weitere 40 ml Ether langsam zu und destilliert so lange, bis der kondensierte Ether farblos abläuft. Die vereinigten Etherdestillate enthalten ca. 3 g Diazomethan.“

Es wurde 1/10 der vorgeschriebenen Menge hergestellt und zu der in Methanol gelösten Fraktion gegeben. Anschließend wurde überschüssiges Diazomethan im Diazald[®]-Kit abdestilliert. Der Rückstand wurde am Vakuumrotationsverdampfer zur Trockene eingengt und wieder in H₂O aufgenommen. Vor der Lyophilisation des Produktes wurde eine dünnschichtchromatographische Kontrolle (MP_{DC}1) der Reaktion durchgeführt.

6.1.3. Eigenschaften der Verbindungen

Die Eigenschaften der nachgewiesenen sowie der isolierten Iridoide sind tabellarisch zusammengefaßt. Dabei sind die Iridoide alphabetisch geordnet.

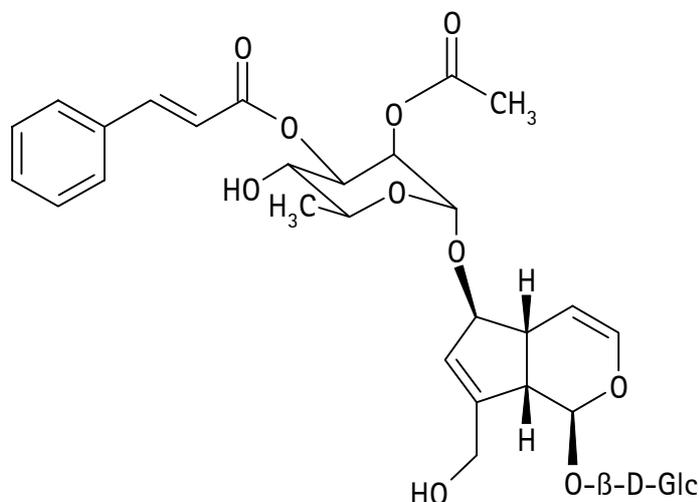
Die Tabelle (Beispieltabelle Tab. 6.1-1, S. 268) enthält die Summenformel und die Molekülmasse für das einzelne Iridoid, aber auch die entsprechenden Angaben für das silylierte Derivat. Für die Dünnschichtchromatographie ist der Rf-Wert im Laufmittel MP_{DC}1 angegeben, sowie die Farbe nach dem Besprühen mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz und die Angabe über die Fluoreszenzlöschung (Löschung = (+), keine Löschung = (-)). Zur Ermittlung der UV-Maxima wurden die Spektren ausgewertet, die während eines HPLC-Laufes mit dem Photodiodenarray Detector aufgenommen wurden. Die GC-Retentionszeit bezieht sich auf das Temperaturprogramm TP I (220 °C, 10 min; 3°/min auf 290 °C) für die silylierten Derivate. Die MS-Angaben beziehen sich ebenfalls auf die silylierten Derivate, im Gegensatz zu den ESI-MS- bzw. ESI-MS/MS-Angaben. Bei der Auflistung der *m/z*-Werte der MS-Analysen wurde auf die Glucose-Fragmente verzichtet. Abschließend sind die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Werte, im allgemeinen gemessen in CD₃OD, angegeben.

Summenformel (silyliert)	C ₁₆ H ₂₂ O ₁₁ (C ₃₇ H ₇₈ O ₁₁ Si ₇)
Molekülmasse (silyliert)	390 (894)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,21 blauviolett (+)
UV λ _{max}	229 nm (HPLC-Laufmittel : 5 % MeOH/H ₂ O)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	21,98 min
MS <i>m/z</i> (Intensität in %) (silyliert)	516 (0,9), 427 (5,9), 426 (11,2), 398 (3,4), 337 (13,8), 308 (6,8), 247 (8,7), 231 (1,8), 218 (4,5), 197 (2,1), 73 (100,0)
ESI-MS <i>m/z</i> (Intensität in %)	803 [M+M+Na] ⁺ (1,9), 429 [M+K] ⁺ (5,4), 413 [M+Na] ⁺ (100,0)

¹ H-NMR (CD ₃ OD, 500 MHz) δ in ppm; J in Hz	δ7.70 (1 H, d, J = 1.5, H-3), 6.07 (1 H, d, J = 2.5, H-7), 5.07 (1 H, d, J = 9, H-1), 4.81 (1 H, d, J = 2.5, H-6), 4.73 (1 H, d, J = 8, H-1'), 4.46 (1 H, dd, J = 1.5; 16, H-10A), 4.22 (1 H, br d, J = 16, H-10B), 3.86 (1 H, dd, J = 1.5; 12, H-6'a), 3.62 (1 H, dd, J = 6; 12, H-6'b), 3.40 (1 H, t, J = 9, H-3'), 3.21 - 3.32 (3 H, m, H-2'; H-4'; H-5'), 3.01 (1 H, dt, J = 1.5; 7.5, H-5), 2.56 (1 H, dd, J = 7.5; 9, H-9)
¹³ C-NMR (CD ₃ OD, 500 MHz)	Tab. 3.1-6, S. 64

Tab. 6.1-1 : Beispieltabelle für die Eigenschaften der Verbindungen

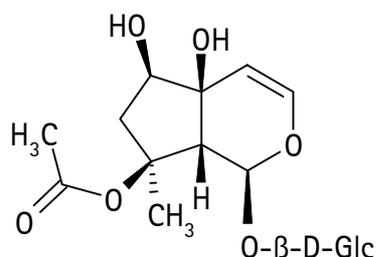
6-O-(2''-O-Acetyl-,3''-O-cinnamoyl-)-α-L-rhamnopyranosyl-aucubin



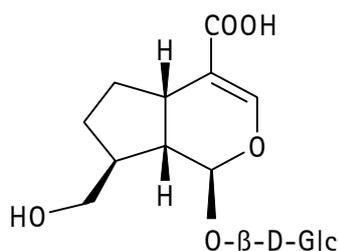
Summenformel (silyliert)	C ₃₂ H ₄₀ O ₁₅ (C ₅₀ H ₈₈ O ₁₅ Si ₆)
Molekülmasse (silyliert)	664 (1096)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,73 braunviolett (+)
UV λ _{max} .	281 nm (HPLC-Laufmittel : 46,0/8,1/45,9 MeOH/MeCN/H ₂ O)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	68.43 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	629 (0,9), 539 (0,7), 479 (4,4), 391 (29,1), 331 (5,0), 310 (26,4), 243 (37,7), 221 (18,4), 183 (7,4), 131 (50,4) 73 (100,0)
ESI-MS m/z (Intensität in %)	703 [M+K] ⁺ (9,0), 687 [M+Na] ⁺ (100,0)
ESI-MS/MS m/z (Intensität in %)	687 (100,0), 627 (2,4), 539 (15,4), 525 (20,6), 508 (11,9), 507 (18,2), 479 (4,8), 465 (1,4), 369 (8,0), 360 (10,7), 359 (50,5), 351 (15,7), 317 (1,5), 299 (4,5), 211 (2,1), 190 (1,0), 189 (3,9), 170 (1,9)

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz) δ in ppm; J in Hz	δ 7.68 (1 H, d, J = 16, H- β), 7.60 (2 H, m, H-2'''/6'''), 7.40 (3 H, m, H-3'''/4'''/5'''), 6.50 (1 H, d, J = 16, H- α), 6.35 (1 H, dd, J = 2; 6, H-3), 5.89 (1 H, br t, J = 1), 5.22 (1 H, dd, J = 2; 4, H-2''), 5.18 (1 H, dd, J = 4; 10, H-3''), 5.14 (1 H, dd, J = 4; 6, H-4), 4.94 (1 H, d, J = 7, H-1), 4.89 (1 H, d, J = 2, H-1''), 4.68 (1 H, d, J = 8, H-1'), 4.51 (1 H, m, H-6), 4.37 (1 H, d, J = 15, H-10A), 4.18 (1 H, d, J = 15, H-10B), 3.88 (1 H, dd, J = 6; 10, H-5''), 3.85 (1 H, dd, J = 2; 12, H-6'a), 3.64 (1 H, dd, J = 6; 12, H-6'b), 3.62 (1 H, t, J = 9, H-4''), 3.38 (1 H, br t, J = 9, H-3'), 3.20 - 3.31 (3 H, m, H-2'/4'/5'), 2.94 (1 H, br t, J = 7, H-9), 2.90 (1 H, m, H-5), 2.10 (3 H, s, COCH_3), 1.33 (3 H, d, J = 6, H-6'')
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 125 MHz)	Tab. 3.1-27, S. 96

8-O-Acetyl-harpagid

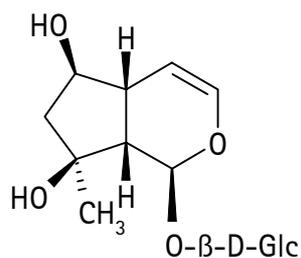


Summenformel (silyliert)	$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_{11}$ ($\text{C}_{35}\text{H}_{74}\text{O}_{11}\text{Si}_6$)
Molekülmasse (silyliert)	406 (838)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,59 rotviolett (-)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	19.76 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	460 (1,6), 431 (7,7), 401 (1,6), 371 (3,6), 311 (19,5), 281 (7,9), 221 (19,3), 73 (100,0)

Adoxosidsäure


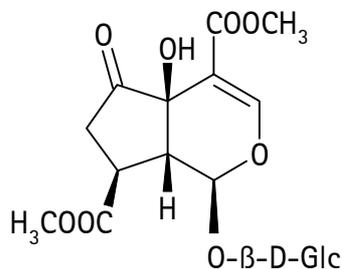
Summenformel (silyliert)	$C_{16}H_{24}O_{10}$ ($C_{34}H_{72}O_{10}Si_6$)
Molekülmasse (silyliert)	376 (808)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,45 rotviolett (+)
UV λ_{max}	229 nm (HPLC-Laufmittel : 12 % MeOH/H ₂ O)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	21.60 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	430 (1,0), 415 (3,9), 341 (11,8), 340 (32,0), 251 (41,7), 161 (17,4), 73 (100,0)
ESI-MS m/z (Intensität in %)	415 [M+K] ⁺ (46,2), 399 [M+Na] ⁺ (100,0)
¹ H-NMR (CD ₃ OD, 500 MHz) δ in ppm; J in Hz	δ 7.25 (1 H, br s, H-3), 5.14 (1 H, d, J = 6, H-1), 4.67 (1 H, d, J = 8, H-1'), 3.88 (1 H, br d, J = 12, H-6'a), 3.68 (1 H, dd, J = 6; 12, H-6'b), 3.58 (1 H, dd, J = 6; 11, H-10A), 3.50 (1 H, dd, J = 7; 11, H-10B), 3.39 (1 H, t, J = 9, H-3'), 3.26 - 3.34 (2 H, m, H-4'; H-5'), 3.21 (1 H, dd, J = 8; 9, H-2'), 2.87 (1 H, q, J = 7, H-5), 2.16 (2 H, m, H-6A; H-8), 1.90 (2 H, m, H-7A; H-9), 1.38 (2 H, m, H-6B; H-7B)
¹³ C-NMR (CD ₃ OD, 125 MHz) δ in ppm	δ 174.4 (C-11), 149.8 (C-3), 116.4 (C-4), 100.4 (C-1'), 98.0 (C-1), 78.2 (C-5'), 77.9 (C-3'), 74.8 (C-2'), 71.6 (C-4'), 66.8 (C-10), 62.7 (C-6'), 44.72 (C-9), 44.3 (C-8), 37.0 (C-5), 33.4 (C-6), 28.65 (C-7)
¹ H-NMR (D ₂ O, 300 MHz)	Tab. 3.1-2, S. 57
¹³ C-NMR (D ₂ O, 75 MHz)	Tab. 3.1-3, S. 57

Ajugol



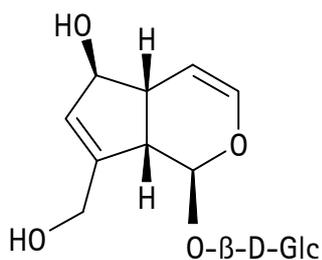
Summenformel (silyliert)	C ₁₅ H ₂₄ O ₉ (C ₃₃ H ₇₂ O ₉ Si ₆)
Molekülmasse (silyliert)	348 (780)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,36 violett (-)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	12.87 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	402 (1,7), 313 (10,9), 312 (31,2), 231 (5,0), 223 (16,3), 183 (21,8), 133 (10,9), 81 (16,5), 73 (100,0)

Araldiosid



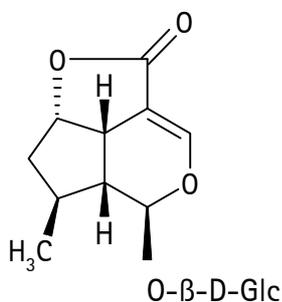
Summenformel (silyliert)	C ₁₈ H ₂₄ O ₁₃ (C ₃₃ H ₆₄ O ₁₃ Si ₆)
Molekülmasse (silyliert)	448 (808)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	Nachweis war aufgrund der geringen Konzentration nur durch GC/MS möglich
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	29.15 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	430 (4,8), 414 (6,7), 363 (10,6), 341 (4,3), 313 (19,4), 309 (4,7), 251 (20,7), 243 (7,4), 227 (13,4), 73 (100,0)

Aucubin



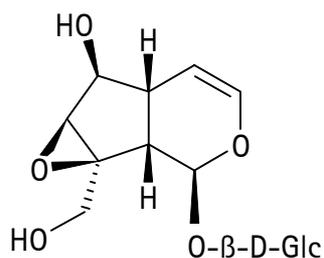
Summenformel (silyliert)	$C_{15}H_{22}O_9$ ($C_{33}H_{70}O_9Si_6$)
Molekülmasse (silyliert)	346 (778)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,41 braun (-)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	13.85 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	400 (7,4), 311 (12,2), 310 (19,4), 282 (14,7), 221 (24,1), 131 (10,1), 81 (15,2), 73 (100,0)

Brasosid



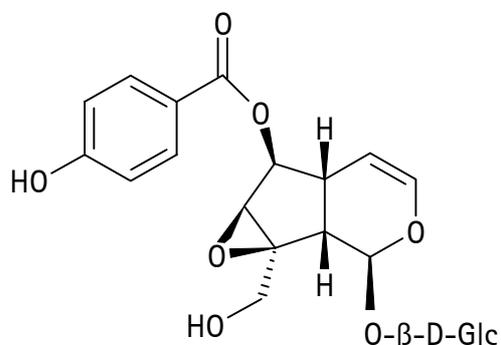
Summenformel (silyliert)	$C_{16}H_{22}O_9$ ($C_{28}H_{64}O_9Si_4$)
Molekülmasse (silyliert)	358 (646)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,57 violett (-)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	31.56 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	269 (3,0), 268 (1,3), 252 (4,9), 179 (6,5), 137 (11,5), 73 (100,0)

Catalpol



Summenformel (silyliert)	$C_{15}H_{22}O_{10}$ ($C_{33}H_{70}O_{10}Si_6$)
Molekülmasse (silyliert)	362 (794)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,40 braunviolett (-)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	18.68 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	416 (5,2), 327 (2,4), 326 (3,4), 296 (7,0), 237 (2,1), 195 (12,8), 81 (18,3), 73 (100,0)

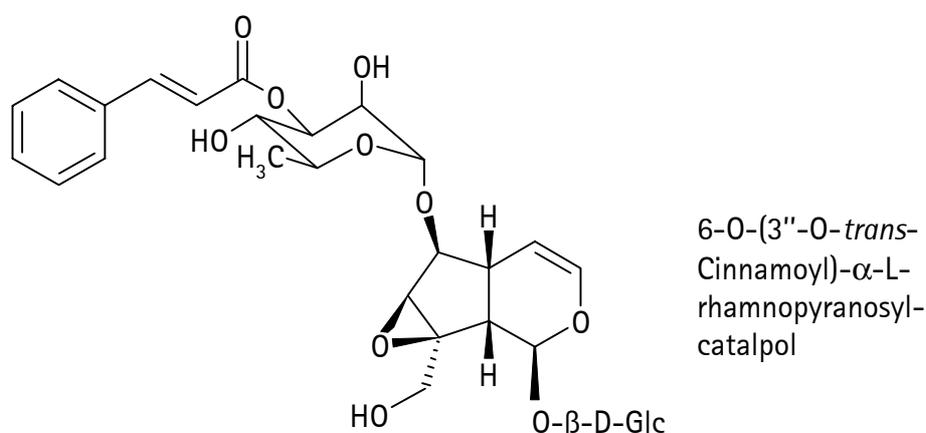
Catalposid



Summenformel (silyliert)	$C_{22}H_{26}O_{12}$ ($C_{40}H_{74}O_{12}Si_6$)
Molekülmasse (silyliert)	482 (914)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,50 beige (+)
UV λ_{max}	257 nm (HPLC-Laufmittel : 30/7/63 MeOH/MeCN/H ₂ O)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	43.42 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	536 (1,0), 447 (1,3), 429 (3,4), 326 (7,7), 296 (48,2), 283 (4,5), 237 (3,6), 195 (22,7), 193 (81,7), 81 (23,2), 73 (100,0)

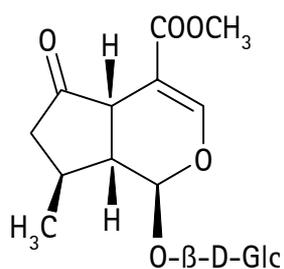
Gemisch aus 6-O-(2''-O-*trans*-Cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol, 6-O-(3'''-O-*trans*-Cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol und 6-O-(4''-O-*trans*-Cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol

Die drei Verbindungen konnten nicht getrennt werden, da es während der Aufarbeitung zu Umlagerungen zwischen den Verbindungen und zur Zersetzung zu α -L-Rhamnopyranosyl-catalpol kam. Als Hauptverbindung des Gemisches lag 6-O-(3''-O-*trans*-Cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol vor.



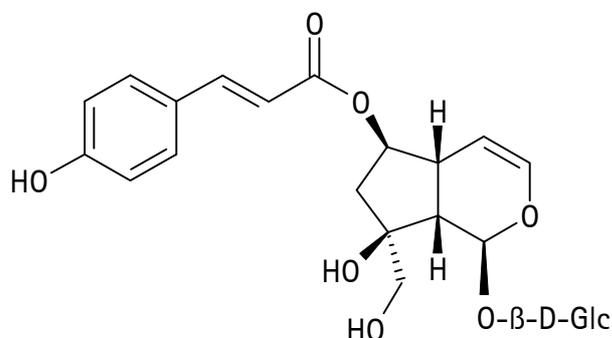
Summenformel (silyliert)	C ₃₀ H ₃₈ O ₁₅ (C ₅₁ H ₉₄ O ₁₅ Si ₇)
Molekülmasse (silyliert)	638 (1142)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,63 braunviolett (+)
UV λ_{\max}	281 nm (HPLC-Laufmittel : 45 % MeOH/H ₂ O)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	68.64 min und 68.95 min (größerer Peak)
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	511 (13,7), 445 (9,9), 421 (18,5), 296 (20,4), 217 (61,1), 131 (99,6), 81 (47,5), 73 (100,0)
ESI-MS m/z (Intensität in %)	677 [M+K] ⁺ (6,9), 661 [M+Na] ⁺ (100,0)
¹ H-NMR (CD ₃ OD)	Tab. 3.1-4, S. 61
¹³ C-NMR (CD ₃ OD)	Tab. 3.1-5, S. 62

Cornin (Verbenalin)



Summenformel (silyliert)	C ₁₇ H ₂₄ O ₁₀ (C ₂₉ H ₅₆ O ₁₀ Si ₄)
Molekülmasse (silyliert)	388 (676)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,76 braun (+)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	23.81 min
MS <i>m/z</i> (Intensität in %) (silyliert)	370 (33,4), 342 (6,2), 298 (3,6), 281 (21,7), 197 (22,9), 149 (5,1), 73 (100,0)

6-O-*trans*-*p*-Cumaroyl-5,7-dideoxy-cynanchosid

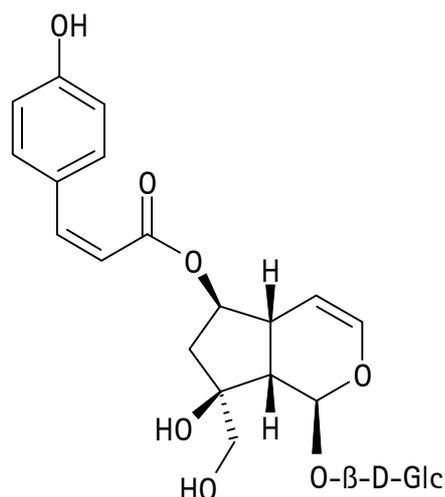


Summenformel (silyliert)	C ₂₄ H ₃₀ O ₁₂ (C ₄₅ H ₈₆ O ₁₂ Si ₇)
Molekülmasse (silyliert)	510 (1014)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,44 braunviolett (+)
UV λ_{max}	314 nm (HPLC-Laufmittel : 30/7/63 MeOH/MeCN/H ₂ O)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	47.60 min
MS <i>m/z</i> (Intensität in %) (silyliert)	636 (0,6), 547 (1,5), 457 (0,7), 400 (12,0), 311 (24,9), 310 (45,0), 297 (8,3), 221 (38,9), 219 (37,0), 81 (9,1), 73 (100,0)

Experimenteller Teil

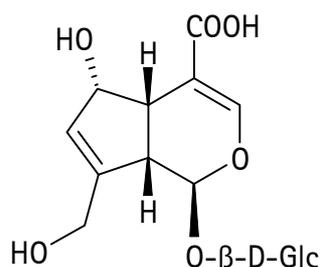
ESI-MS <i>m/z</i> (Intensität in %)	549 [M+K] ⁺ (13,4), 533 [M+Na] ⁺ (100,0)
¹ H-NMR (CD ₃ OD, 500 MHz)	Tab. 3.1-28, S. 99
¹³ C-NMR (CD ₃ OD, 125 MHz)	Tab. 3.1-29, S. 99

6-O-*cis*-*p*-Cumaroyl-5,7-didesoxy-cynanchosid



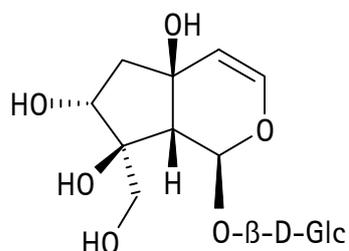
Summenformel (silyliert)	C ₂₄ H ₃₀ O ₁₂ (C ₄₅ H ₈₆ O ₁₂ Si ₇)
Molekülmasse (silyliert)	510 (1014)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,44 braunviolett (+)
UV λ_{max}	309 nm (HPLC-Laufmittel : 30/7/63 MeOH/MeCN/H ₂ O)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	39,34 min
MS <i>m/z</i> (Intensität in %) (silyliert)	636 (0,9), 547 (1,2), 458 (0,6), 400 (12,8), 311 (23,4), 210 (45,0), 297 (13,4), 221 (36,9), 219 (43,8), 207 (14,1), 81 (9,1), 73 (100,0)
ESI-MS <i>m/z</i> (Intensität in %)	549 [M+K] ⁺ (3,6), 533 [M+Na] ⁺ (100,0)
¹ H-NMR (CD ₃ OD, 500 MHz)	Tab. 3.1-28, S. 99
¹³ C-NMR (CD ₃ OD, 125 MHz)	Tab. 3.1-29, S. 99

10-Desacetyl-asperulosidsäure



Summenformel (silyliert)	$C_{16}H_{22}O_{11}$ ($C_{37}H_{78}O_{11}Si_7$)
Molekülmasse (silyliert)	390 (894)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,21 blauviolett (+)
UV λ_{max}	229 nm (HPLC-Laufmittel : 5 % MeOH/H ₂ O)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	21.98 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	516 (0,9), 427 (5,9), 426 (11,2), 398 (3,4), 337 (13,8), 309 (2,9), 308 (6,8), 247 (8,7), 231 (1,8), 219 (6,2), 218 (4,5), 197 (2,1), 73 (100,0)
ESI-MS m/z (Intensität in %)	803 [M+M+Na] ⁺ (1,9), 429 [M+K] ⁺ (5,4), 413 [M+Na] ⁺ (100,0)
¹ H-NMR (CD ₃ OD) δ in ppm; J in Hz	δ 7.70 (1 H, d, J = 1.5, H-3), 6.07 (1 H, d, J = 2.5, H-7), 5.07 (1 H, d, J = 9, H-1), 4.81 (1 H, d, J = 2.5, H-6), 4.73 (1 H, d, J = 8, H-1'), 4.46 (1 H, dd, J = 1.5; 16, H-10A), 4.22 (1 H, br d, J = 16, H-10B), 3.86 (1 H, dd, J = 1.5; 12, H-6'a), 3.62 (1 H, dd, J = 6; 12, H-6'b), 3.40 (1 H, t, J = 9, H-3'), 3.21 - 3.32 (3 H, m, H-2'; H-4'; H-5'), 3.01 (1 H, dt, J = 1.5; 7.5, H-5), 2.56 (1 H, dd, J = 7.5; 9, H-9)
¹³ C-NMR (CD ₃ OD)	Tab. 3.1-6, S. 64

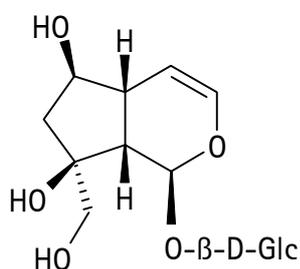
6-Desoxy-cynanchosid



Summenformel (silyliert)	$C_{15}H_{24}O_{11}$ ($C_{39}H_{88}O_{11}Si_8$)
--------------------------	---------------------------------------------------

Molekülmasse (silyliert)	380 (956)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,45 rotviolett (-)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	16.07 min
MS <i>m/z</i> (Intensität in %) (silyliert)	401 (1,9), 400 (1,6), 313 (13,1), 267 (13,4), 237 (17,2), 230 (9,6), 73 (100,0)

5,7-Dideoxy-cynanchosid

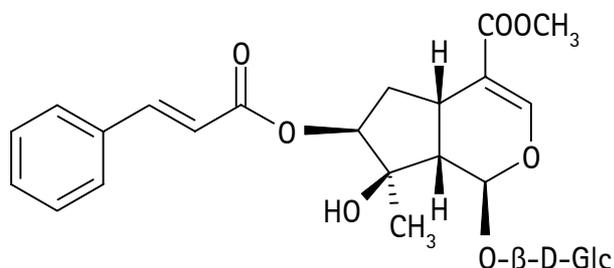


Summenformel (silyliert)	$C_{15}H_{24}O_{10}$ ($C_{36}H_{80}O_{10}Si_7$)
Molekülmasse (silyliert)	364 (868)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,32 braunviolett (-)
UV λ_{max}	kein Maximum (HPLC-Laufmittel : 7 % MeOH/H ₂ O)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	14.55 min
MS <i>m/z</i> (Intensität in %) (silyliert)	490 (0,6), 401 (7,3), 387 (13,9), 311 (19,0), 297 (20,4), 256 (7,9), 221 (9,2), 183 (16,4), 81 (11,8), 73 (100,0)
ESI-MS <i>m/z</i> (Intensität in %)	751 [M+M+Na] ⁺ (2,5), 403 [M+K] ⁺ (2,6), 387 [M+Na] ⁺ (100,0)
¹ H-NMR (CD ₃ OD, 500 MHz) δ in ppm; J in Hz	δ 6.20 (1 H, dd, J = 2; 6, H-3), 5.51 (1 H, d, J = 4, H-1), 4.89 (1 H, dd, J = 3; 6, H-4), 4.65 (1 H, d, J = 8, H-1'), 3.95 (1 H, m, H-6), 3.88 (1 H, dd, J = 2; 12, H-6'A), 3.68 (1 H, d, J = 11, H-10A), 3.65 (1 H, dd, J = 6; 12, H-6'B), 3.58 (1 H, d, J = 11, H-10B), 3.37 (1 H, t, J = 9, H-3'), 3.24 - 3.31 (2 H, m, H-4'; H-5'), 3.20 (1 H, dd, J = 8; 9, H-2'), 2.80 (1 H, m, H-5), 2.56 (1 H, dd, J = 4; 9, H-9), 2.19 (1 H, dd, J = 6; 14, H-7A), 1.68 (1 H, dd, J = 4; 14, H-7B)
¹³ C-NMR (CD ₃ OD, 125 MHz) δ in ppm	δ 140.9 (C-3), 105.5 (C-4), 99.5 (C-1'), 93.5 (C-1), 82.6 (C-8), 78.3 (H-5'), 77.9 (C-6; C-3'), 74.8 (C-2'), 71.7 (C-5'), 67.6 (C-10), 62.8 (C-6'), 51.6 (C-9), 44.9 (C-7), 42.6 (C-5)
¹ H-NMR (D ₂ O, 300 MHz)	Tab. 3.1-7, S. 66

¹³C-NMR (D₂O, 75 MHz)

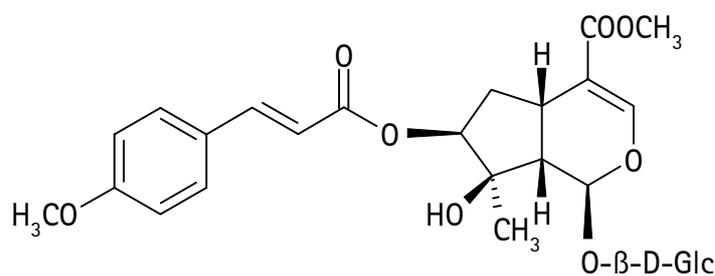
Tab. 3.1–8, S. 67

Durantosid I



Summenformel (silyliert)	C ₂₆ H ₃₂ O ₁₂ (C ₄₁ H ₇₂ O ₁₂ Si ₅)
Molekülmasse (silyliert)	536 (896)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,89 braunviolett (+)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	46.40 min (<i>trans</i>), 41.94 min (<i>cis</i>)
MS <i>m/z</i> (Intensität in %) (silyliert)	(<i>trans</i>) 517 (5,4), 429 (17,1), 370 (26,2), 369 (74,5), 281 (19,7), 279 (27,8), 231 (16,8), 227 (17,0), 131 (31,7), 73 (100,0) (<i>cis</i>) 429 (13,0), 371 (11,6), 369 (60,5), 281 (12,9), 279 (21,7), 231 (26,6), 227 (23,4), 131 (47,2), 73 (100,0)

Durantosid II

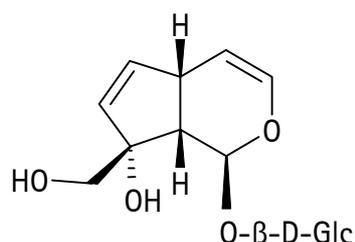


Summenformel (silyliert)	C ₂₇ H ₃₄ O ₁₃ (C ₄₂ H ₇₄ O ₁₃ Si ₅)
Molekülmasse (silyliert)	566 (926)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,89 braunviolett (+)

Experimenteller Teil

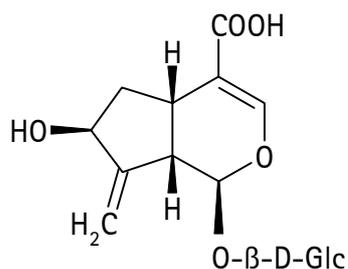
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	61.75 min (<i>trans</i>), 52.82 min (<i>cis</i>)
MS <i>m/z</i> (Intensität in %) (silyliert)	(<i>trans</i>) 548 (2,3), 547 (4,3), 458 (2,5), 457 (3,7), 429 (15,7), 369 (94,3), 281 (9,7), 279 (19,9), 231 (20,9), 227 (25,8), 161 (52,1), 73 (100,0) (<i>cis</i>) 547 (3,7), 459 (2,8), 457 (5,2), 429 (18,0), 371 (13,1), 369 (65,2), 281 (13,4), 279 (13,5), 231 (25,3), 227 (21,1), 161 (54,4), 73 (100,0)

Eranthemosid



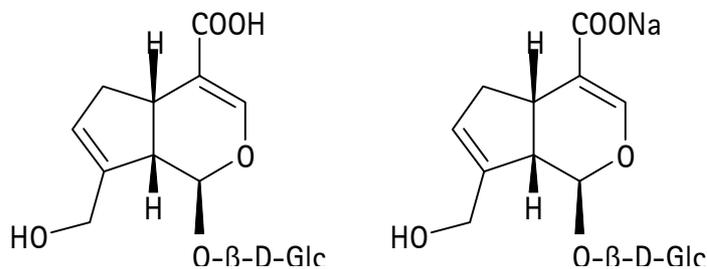
Summenformel (silyliert)	C ₁₅ H ₂₂ O ₉ (C ₃₃ H ₇₀ O ₉ Si ₆)
Molekülmasse (silyliert)	346 (778)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,50 braunviolett (-)
UV λ _{max}	kein Maximum (HPLC-Laufmittel : 7 % MeOH/H ₂ O)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	11.86 min
MS <i>m/z</i> (Intensität in %) (silyliert)	400 (3,7), 311 (9,8), 310 (21,2), 297 (10,3), 221 (22,5), 207 (27,7), 179 (4,7), 73 (100,0)
ESI-MS <i>m/z</i> (Intensität in %)	385 [M+K] ⁺ (1,7), 369 [M+Na] ⁺ (100,0)
¹ H-NMR (CD ₃ OD, 500 MHz) δ in ppm; J in Hz	δ 6.20 (1 H, dd, J = 2; 6, H-3), 5.92 (1 H, dd, J = 3; 6, H-6), 5.59 (1 H, dd, J = 2; 6, H-7), 5.35 (1 H, d, J = 4, H-1), 4.98 (1 H, dd, J = 4; 6, H-4), 4.68 (1 H, d, J = 7.5, H-1'), 3.85 (1 H, dd, J = 2; 12, H-6'a), 3.66 (1 H, dd, J = 6; 12, H-6B), 3.53 (2 H, s, H-10), 3.38 (1 H, br t, J = 10, H-3'), 3.25 - 3.32 (3 H, m, H-5; H-4'; H-5'), 3.23 (1 H, dd, J = 8; 10, H-2'), 2.59 (1 H, dd, J = 4; 8, H-9)
¹³ C-NMR (CD ₃ OD, 125 MHz) δ in ppm	δ 140.0 (C-3), 137.9 (C-6), 133.1 (C-7), 106.2 (C-4), 99.9 (C-1'), 94.8 (C-1), 86.8 (C-8), 78,3 (C-5'), 78.0 (C-3'), 74.8 (C-2'), 71.5 (C-4'), 68.7 (C-10), 62.6 (C-6'), 46.3 (C-9), 40.2 (C-5)
¹ H-NMR (D ₂ O, 300 MHz)	Tab. 3.1-9, S. 68
¹³ C-NMR (D ₂ O, 75 MHz)	Tab. 3.1-10, S. 69

Gardosid



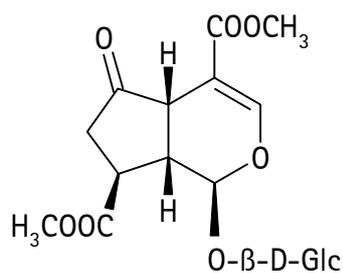
Summenformel (silyliert)	C ₁₆ H ₂₂ O ₉ (C ₃₄ H ₇₀ O ₉ Si ₆)
Molekülmasse (silyliert)	358 (790)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,20 rotviolett (-)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	21.19 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	428 (3,7), 400 (4,7), 339 (3,7), 338 (5,9), 310 (2,1), 249 (8,3), 221 (2,6), 179 (4,6), 73 (100,0)

Geniposidsäure / Geniposidsäure-Na



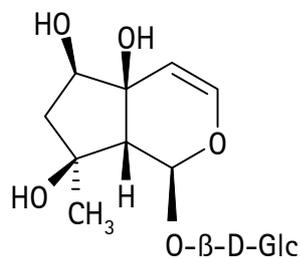
Summenformel (silyliert)	C ₁₆ H ₂₂ O ₁₀ (C ₃₄ H ₇₀ O ₁₀ Si ₆)
Molekülmasse (silyliert)	374 (806)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,22 rotviolett (-)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	21.80 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	428 (5,8), 400 (3,2), 338 (16,3), 310 (9,3), 249 (11,7), 221 (8,0), 197 (4,1), 159 (7,9), 131 (7,0), 73 (100,0)

Griselinosid



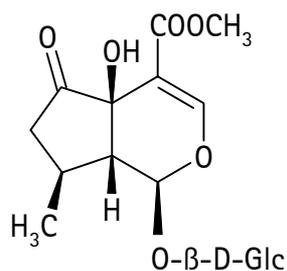
Summenformel (silyliert)	$C_{18}H_{24}O_{12}$ ($C_{30}H_{56}O_{12}Si_4$)
Molekülmasse (silyliert)	432 (720)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,72 braunviolett (+)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	29.31 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	414 (27,2), 342 (1,6), 325 (17,4), 324 (14,0), 293 (5,9), 221 (13,7), 73 (100,0)

Harpagid



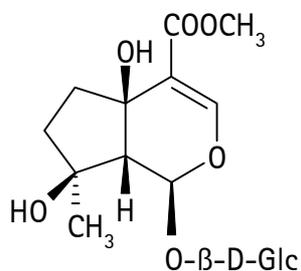
Summenformel (silyliert)	$C_{15}H_{24}O_{10}$ ($C_{36}H_{80}O_{10}Si_7$)
Molekülmasse (silyliert)	364 (868)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,46 rotviolett (-)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	15.59 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	401 (10,2), 311 (28,1), 271 (11,5), 257 (20,3), 231 (12,1), 211 (15,5), 169 (32,7), 73 (100,0)

Hastatosid

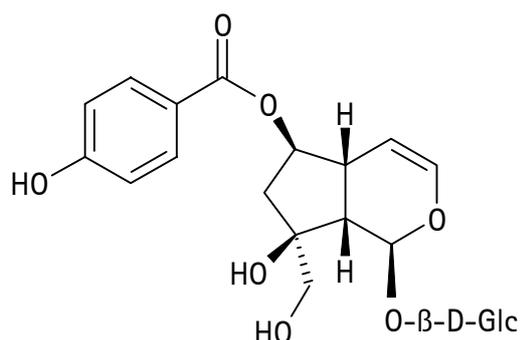


Summenformel (silyliert)	$C_{17}H_{24}O_{11}$ ($C_{32}H_{64}O_{11}Si_6$)
Molekülmasse (silyliert)	404 (764)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,58 blau (+)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	25.01 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	386 (1,7), 371 (9,7), 331 (8,6), 269 (22,6), 227 (23,4), 143 (6,5), 123 (12,2), 73 (100,0)

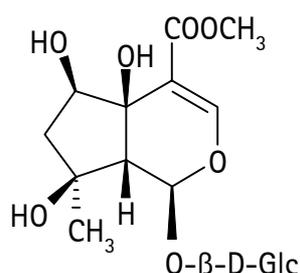
Ipolamiid



Summenformel (silyliert)	$C_{16}H_{26}O_{11}$ ($C_{34}H_{74}O_{11}Si_6$)
Molekülmasse (silyliert)	394 (838)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,46 rotviolett (-)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	20.47 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	460 (0,9), 401 (1,3), 371 (5,0), 302 (5,6), 281 (82,0), 249 (7,8), 231 (9,2), 229 (3,8), 227 (15,1), 191 (59,3), 73 (100,0)

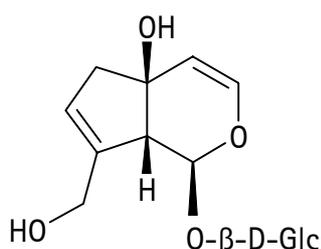
6-O-p-Hydroxy-benzoyl-5,7-dideoxy-cynanchosid


Summenformel (silyliert)	$C_{22}H_{28}O_{12}$ ($C_{43}H_{84}O_{12}Si_7$)
Molekülmasse (silyliert)	484 (988)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,41 braun (+)
UV λ_{max} .	257 nm (HPLC-Laufmittel : 30/7/63 MeOH/MeCN/H ₂ O)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	36.85 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	610 (1,1), 521 (2,4), 400 (20,0), 311 (30,8), 310 (61,3), 297 (13,7), 221 (39,4), 207 (16,6), 193 (32,3), 81 (11,2), 73 (100,0)
ESI-MS m/z (Intensität in %)	523 [M+K] ⁺ (4,7), 507 [M+Na] ⁺ (51,2) (Probe verunreinigt)
¹ H-NMR (CD ₃ OD) δ in ppm; J in Hz	δ 7.90 (2 H, d, J = 9, H-2''/6''), 6.81 (2 H, d, J = 9; H-3''/5''), 6.27 (1 H, dd, J = 2; 6, H-3), 5.57 (1 H, d, J = 4, H-1), 5.06 (1 H, m, H-6), 4.99 (1 h, dd, J = 3; 6, H-4), 4.67 (1 H, d, J = 8, H-1'), 3.88 (1 H, dd, J = 2; 12, H-6'A), 3.74 (1 H, d, J = 12; H-10A), 3.65 (1 H, dd, J = 6; 12, H-6'B), 3.62 (1 H, d, J = 12, H-10B), 3.36 (1 H, t, J = 9, H-3'), 3.30 (1 H, m, H-5'), 3.26 (1 H, dd, J = 8; 10, H-4'), 3.19 (1 H, dd, J = 8; 9, H-2'), 3.07 (1 H, m, H-5), 2.63 (1 H, dd, J = 4, 9, H-9), 2.39 (1 H, dd, J = 7, 15, H-7A), 1.92 (1 H, br dd, J = 2; 15, H-7B)
¹³ C-NMR (CD ₃ OD)	Tab. 3.1-11, S. 71

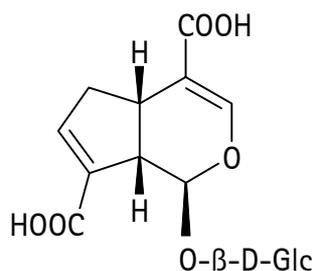
6β-Hydroxy-Ipolamiid


Summenformel (silyliert)	$C_{17}H_{26}O_{12}$ ($C_{38}H_{82}O_{12}Si_7$)
Molekülmasse (silyliert)	422 (926)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,53 braunviolett (+)
UV λ_{max}	229 nm (HPLC-Laufmittel : 27 % MeOH/H ₂ O)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	21.96 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	548 (0,5), 459 (5,4), 389 (12,4), 369 (40,3), 329 (2,9), 315 (3,5), 279 (5,1), 269 (7,5), 231 (10,2), 227 (19,3), 191 (72,8), 73 (100,0)
ESI-MS m/z (Intensität in %)	461 [M+K] ⁺ (1,6), 445 [M+Na] ⁺ (100,0)
¹ H-NMR (CD ₃ OD, 500 MHz) δ in ppm; J in Hz	δ 7.48 (1 H, s, H-3), 5.83 (1 H, d, J = 1, H-1), 4.58 (1 H, d, J = 8, H-1'), 4.04 (1 H, dd, J = 6; 8, H-6), 3.89 (1 H, dd, J = 2; 12, H-6'a), 3.73 (3 H, s, COOCH ₃), 3.65 (1 H, dd, J = 6; 12, H-6'b); 3.36 (1 H, t, J = 9, H-3'), 3.30 (1 H, m, H-5'), 3.26 (1 H, dd, J = 8; 9, H-4'), 3.18 (1 H, dd, J = 8; 9, H-2'), 2.56 (1 H, s, H-9), 1.99 (1 H, dd, J = 6; 12, H-7A), 1.88 (1 H, br dd, J = 8; 12, H-7B), 1.12 (3 H, s, H-10)
¹³ C-NMR (CD ₃ OD, 125 MHz) δ in ppm	δ 168.3 (C-11), 154.0 (C-3), 114.4 (C-4), 99.7 (C-1'), 93.9 (C-1), 78.4 (C-5'), 77.4 (C-3'), 75.4 (C-6), 74.5 (C-8), 74.4 (C-2'), 71,7 (C-4'), 70.3 (C-5), 62.9 (C-6'), 60.7 (C-9), 51.8 (COOCH ₃), 48.1 (C-7), 23.9 (C-10)
¹ H-NMR (D ₂ O, 300 MHz)	Tab. 3.1-12, S. 73
¹³ C-NMR (D ₂ O, 75 MHz)	Tab. 3.1-13, S. 74

Isoaucubin

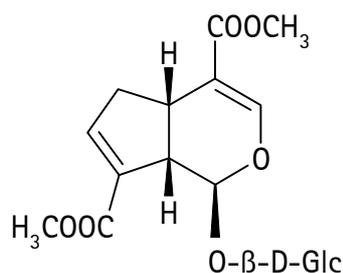


Summenformel (silyliert)	$C_{15}H_{22}O_9$ ($C_{33}H_{70}O_9Si_6$)
Molekülmasse (silyliert)	346 (778)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,63 braunviolett (-)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	12.34 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	400 (6,1), 311 (9,6), 310 (12,9), 221 (17,6), 169 (9,3), 131 (6,2), 73 (100,0)
ESI-MS m/z (Intensität in %)	385 $[M+K]^+$ (3,1), 369 $[M+Na]^+$ (100,0)
1H -NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ in ppm; J in Hz	δ 6.25 (1 H, d, J = 7, H-3), 5.61 (1 H, br s, H-7), 5.60 (1 H, d, J = 4, H-1), 4.96 (1 H, dd, J = 1; 7, H-4), 4.57 (1 H, d, J = 8, H-1'), 4.15 und 4.08 (2 H, br AB, J = 14, H-10), 3.88 (1 H, dd, J = 2; 12, H-6'a), 3.65 (1 H, dd, J = 6; 12, H-6'b), 3.37 (1 H, t, J = 9, H-3'), 3.30 (1 H, m, H-5'), 3.28 (1 H, dd, J = 5; 8, H-4'), 3.21 (1 H, dd, J = 8; 9, H-2'), 3.05 (1 H, br s, H-9), 2.63 und 2.42 (2 H, br AB, J = 16.5, H-6)
^{13}C -NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ in ppm	δ 142.9 (C-8), 141.3 (C-3), 125.9 (C-7), 110.7 (C-4), 99.5 (C-1'), 94.1 (C-1), 78.4 (C-5'), 77.7 (C-3'), 75.1 (C-5), 74.6 (C-2'), 71.7 (C-4'), 62.8 (C-6'), 61.0 (C-10), 56.1 (C-9), 47.6 (C-6)
1H -NMR (D_2O , 300 MHz)	Tab. 3.1-14, S. 75
^{13}C -NMR (D_2O , 75 MHz)	Tab. 3.1-15, S. 76

Ixosid


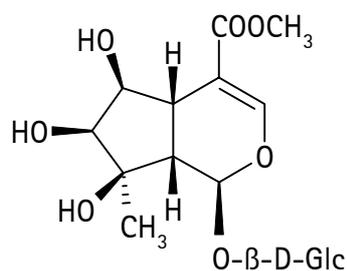
Summenformel (silyliert)	$C_{16}H_{20}O_{11}$ ($C_{34}H_{68}O_{11}Si_6$)
Molekülmasse (silyliert)	388 (820)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlösung	0,17 rotviolett (+)
UV λ_{max}	kein Maximum (HPLC-Laufmittel : 3 % MeOH/H ₂ O)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	23.74 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	442 (14,5), 361 (100,0), 353 (37,5), 324 (7,8), 263 (19,3), 235 (4,5), 173 (5,3), 73 (89,1)
ESI-MS m/z (Intensität in %)	427 [M+K] ⁺ (2,9), 411 [M+Na] ⁺ (100,0)
¹ H-NMR (CD ₃ OD, 500 MHz) δ in ppm; J in Hz	δ 7.47 (1 H, br s, H-3), 6.87 (1 H, br s, H-7), 5.65 (1 H, d, J = 3, H-1), 4.60 (1 H, d, J = 8, H-1'), 3.82 (1 H, dd, J = 2; 12, H-6'a), 3.65 (1 H, dd, J = 6, 12, H-6'b), 3.25 - 3.38 (4 H, m, H-5; H-3'/4'/5'), 3.20 (2 H, m, H-9; H-2'), 2.90 (1 H, dd, J = 9; 19, H-6A), 2.43 (1 H, br d, J = 19, H-6B)
¹³ C-NMR (CD ₃ OD, 125 MHz) δ in ppm; J in Hz	Tab. 3.1-16, S. 78
¹ H-NMR (Pyridin-D ₅ , 500 MHz) δ in ppm; J in Hz	Tab. 3.1-17, S. 81
¹³ C-NMR (Pyridin-D ₅ , 125 MHz)	Tab. 3.1-18, S. 82

Ixosiddimethylester



Summenformel (silyliert)	C ₁₈ H ₂₄ O ₁₁ (C ₃₀ H ₅₆ O ₁₁ Si ₄)
Molekülmasse (silyliert)	416 (704)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,84 rotviolett (+)
UV λ _{max} .	220 nm (HPLC-Laufmittel : 50 % MeOH/H ₂ O)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	23.94 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	326 (3,8), 295 (1,2), 266 (3,6), 237 (27,7), 206 (5,9), 205 (32,2), 177 (10,4), 139 (1,4), 117 (5,3), 73 (100,0)
ESI-MS m/z (Intensität in %)	455 [M+K] ⁺ (2,2), 439 [M+Na] ⁺ (100,0)
¹ H-NMR (Pyridin-D ₅ , 500 MHz) δ in ppm; J in Hz	Tab. 3.1-17, S. 81
¹³ C-NMR (Pyridin-D ₅ , 125 MHz)	Tab. 3.1-18, S. 82

Lamalbid

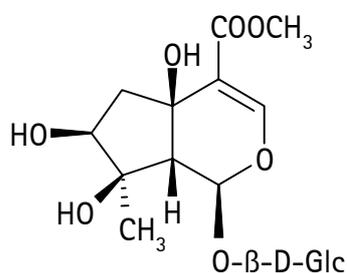


Summenformel (silyliert)	C ₁₇ H ₂₆ O ₁₂ (C ₃₈ H ₈₂ O ₁₂ Si ₇)
Molekülmasse (silyliert)	422 (926)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,49 beige (+)

Experimenteller Teil

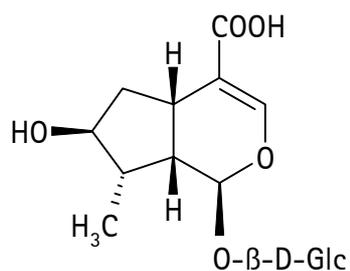
UV λ_{\max}	234 nm (HPLC-Laufmittel : 15 % MeOH/H ₂ O)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	22.57 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	548 (0,7), 458 (2,1), 390 (2,9), 369 (6,4), 340 (4,5), 241 (29,5), 231 (5,1), 218 (13,0), 209 (7,3), 139 (13,6), 73 (100,0)
ESI-MS m/z (Intensität in %)	461 [M+K] ⁺ (2,7), 445 [M+Na] ⁺ (100,0)
¹ H-NMR (CD ₃ OD, 500 MHz)	Tab. 3.1-19, S. 84
¹³ C-NMR (CD ₃ OD, 125 MHz)	Tab. 3.1-20, S. 84

Lamiid



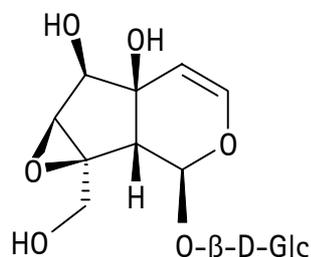
Summenformel (silyliert)	C ₁₇ H ₂₆ O ₁₂ (C ₃₈ H ₈₂ O ₁₂ Si ₇)
Molekülmasse (silyliert)	422 (926)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,33 blau (+)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	21.60 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	548 (0,3), 459 (1,2), 416 (1,8), 390 (1,6), 389 (2,1), 369 (35,2), 300 (7,7), 279 (2,6), 231 (19,8), 227 (11,6), 191 (58,2), 73 (100,0)

8-*epi*-Loganinsäure



Summenformel (silyliert)	$C_{16}H_{24}O_{10}$ ($C_{34}H_{72}O_{10}Si_6$)
Molekülmasse (silyliert)	376 (808)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,20 rotviolett (-)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	20.59 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	430 (9,1), 415 (5,2), 340 (9,6), 312 (1,4), 251 (8,6), 223 (2,9), 197 (8,5), 181 (7,8), 161 (3,5), 143 (3,8), 133 (6,2), 73 (100,0)

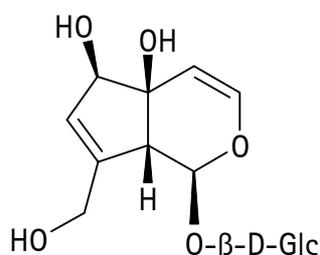
Macfadyenosid



Summenformel (silyliert)	$C_{15}H_{22}O_{11}$ ($C_{36}H_{78}O_{11}Si_7$)
Molekülmasse (silyliert)	378 (882)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,33 braun (-)
UV λ_{max} .	kein Maximum (HPLC-Laufmittel : 3 % MeOH/H ₂ O)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	17.89 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	415 (2,8), 401 (59,5), 361 (100,0), 331 (28,3), 325 (5,3), 311 (37,5), 259 (3,4), 235 (9,0), 169 (41,2), 73 (93,4)
ESI-MS m/z (Intensität in %)	779 [M+M+Na] ⁺ (1,2), 417 [M+K] ⁺ (6,0), 401 [M+Na] ⁺ (100,0)

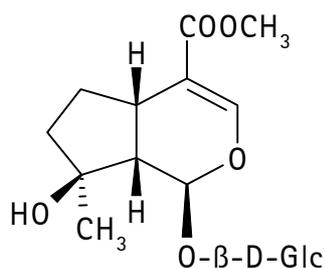
¹ H-NMR (CD ₃ OD, 500 MHz) δ in ppm; J in Hz	δ 6.38 (1 H, d, J = 6, H-3), 5.40 (1 H, d, J = 8, H-1), 4.93 (1 H, d, J = 6, H-4), 4.70 (1 H, d, J = 8, H-1'), 4.11 (1 H, d, J = 13, H-10A), 4.03 (1 H, d, J = 1, H-6), 3.90 (1 H, dd, J = 2; 12, H-6'a), 3.69 (1 H, d, J = 13, H-10B), 3.62 (1 H, d, J = 6; 12, H-6B), 3.55 (1 H, br s, H-7), 3.38 (1 H, t, J = 9, H-3'), 3.30 (1 H, m, H-5'), 3.25 (1 H, dd, J = 8; 9, H-4'), 3.23 (1 H, dd, J = 8; 9, H-2'), 2.54 (1 H, d, J = 8, H-9)
¹³ C-NMR (CD ₃ OD, 125 MHz) δ in ppm	δ 142.8 (C-3), 107.9 (C-4), 99.7 (C-1'), 95.1 (C-1), 78.6 (C-5'), 78.4 (C-6), 77.6 (C-3), 74.7 (C-2'; C-5), 71.7 (C-4'), 66.8 (C-8), 63.4 (C-7), 62.9 (C-6'), 61.3 (C-10), 51.0 (C-9)
¹ H-NMR (D ₂ O, 300 MHz)	Tab. 3.1-21, S. 86
¹³ C-NMR (D ₂ O, 75 MHz)	Tab. 3.1-22, S. 87

Monomelittosid



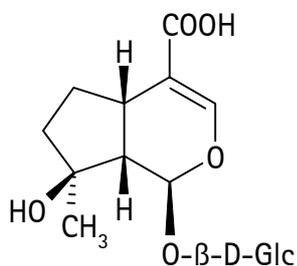
Summenformel (silyliert)	C ₁₅ H ₂₂ O ₁₀ (C ₃₆ H ₇₈ O ₁₀ Si ₇)
Molekülmasse (silyliert)	362 (866)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,35 braunviolett (-)
UV λ _{max}	kein Maximum (HPLC-Laufmittel : 7 % MeOH/H ₂ O)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	15.09 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	488 (0,8), 459 (1,9), 399 (7,4), 398 (10,9), 325 (7,1), 309 (7,4), 283 (10,9), 219 (3,6), 169 (7,6), 73 (100,0)
¹ H-NMR (CD ₃ OD, 500 MHz) δ in ppm; J in Hz	δ 6.24 (1 H, d, J = 7, H-3), 5.75 (1 H, m, H-7), 5.66 (1 H, d, J = 3, H-1), 4.88 (1 H, dd, J = 2; 7, H-4), 4.56 (1 H, d, J = 8, H-1'), 4.16 (2 H, m, H-10), 4.07 (1 H, m, H-6), 3.89 (1 H, dd, J = 2; 12, H-6'a), 3.64 (1 H, dd, J = 6; 12, H-6'b), 3.37 (1 H, t, J = 9, H-3'), 3.25 - 3.31 (2 H, m, H-4', H-5'), 3.21 (1 H, dd, J = 8; 9, H-2'), 3.11 (1 H, m, H-9)
¹³ C-NMR (CD ₃ OD, 125 MHz) δ in ppm	δ 148.3 (C-8), 142.3 (C-3), 127.7 (C-7), 108.7 (C-4), 99.6 (C-1'), 93.7 (C-1), 80.5 (C-6), 78.4 (C-5'), 77.5 (C-3'), 74.5 (C-2'), 72.7 (C-5), 71.8 (C-4'), 62.8 (C-6'), 61.0 (C-10), 53.8 (C-9)

Mussaenosid



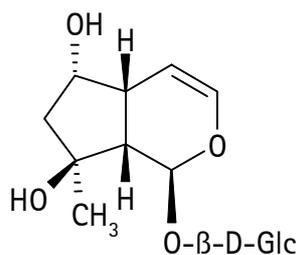
Summenformel (silyliert)	$C_{17}H_{26}O_{10}$ ($C_{32}H_{66}O_{10}Si_5$)
Molekülmasse (silyliert)	390 (750)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,56 violett (+)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	20.10 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	372 (1,0), 283 (3,0), 282 (4,3), 253 (8,4), 193 (31,0), 161 (16,4), 143 (7,5), 73 (100,0)

Mussaenosidsäure



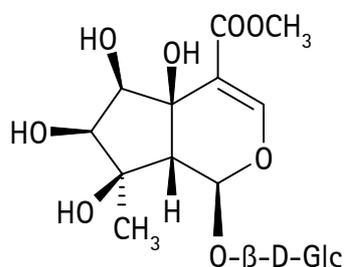
Summenformel (silyliert)	$C_{16}H_{24}O_{10}$ ($C_{34}H_{72}O_{10}Si_6$)
Molekülmasse (silyliert)	376 (808)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,19 rotviolett
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	20.25 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	430 (1,7), 341 (6,1), 340 (7,9), 312 (10,9), 311 (12,0), 251 (24,4), 223 (2,1), 197 (3,72), 161 (14,3), 133 (7,9), 73 (100,0)

Myoporosid



Summenformel (silyliert)	C ₁₅ H ₂₄ O ₉ (C ₃₃ H ₇₂ O ₉ Si ₆)
Molekülmasse (silyliert)	348 (780)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,47 braun (-)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	12.51 min
MS <i>m/z</i> (Intensität in %) (silyliert)	402 (5,5), 312 (44,3), 284 (4,5), 231 (7,1), 223 (23,8), 183 (26,3), 133 (15,1), 81 (20,7), 73 (100,0)

Phlomiol

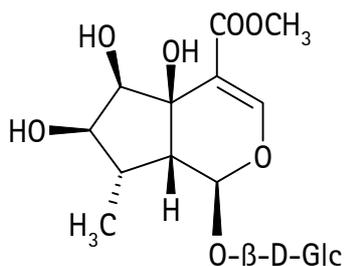


Summenformel (silyliert)	C ₁₇ H ₂₆ O ₁₃ (C ₄₁ H ₉₀ O ₁₃ Si ₆)
Molekülmasse (silyliert)	438 (1014)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,33 blau, dann braun (+)
UV λ_{max}	229 nm (HPLC-Laufmittel : 15 % MeOH/H ₂ O)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	25.63 min
MS <i>m/z</i> (Intensität in %) (silyliert)	636 (0,1), 547 (3,6), 457 (1,5), 429 (2,9), 403 (2,3), 389 (7,1), 367 (1,5), 329 (8,5), 307 (12,5), 269 (9,1), 231 (8,5), 227 (13,6), 191 (70,2), 73 (100,0)
ESI-MS <i>m/z</i> (Intensität in %)	477 [M+K] ⁺ (2,2), 461 [M+Na] ⁺ (100,0)

Experimenteller Teil

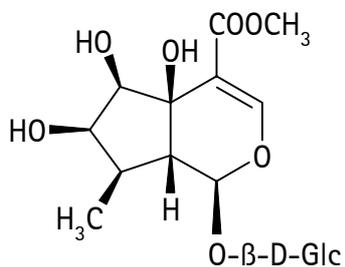
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz)	Tab. 3.1-23, S. 88
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 125 MHz) δ in ppm	δ 168.2 (C-11), 154,1 (C-3), 114.3 (C-4), 99.7 (C-1'), 94.1 (C-1), 78.6 (C-7), 78.4 (C-5'), 77.4 (C-3'), 76.3 (C-6), 76.1 (C-8), 74.4 (C-2'), 71.7 (C-4'), 68.8 (C-5), 62.8 (C-6'), 58.0 (C-9), 51.9 (COOCH_3), 21.3 (C-10)

Pulchellosid I



Summenformel (silyliert)	$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ ($\text{C}_{38}\text{H}_{82}\text{O}_{12}\text{Si}_7$)
Molekülmasse (silyliert)	422 (926)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,47 blauviolett (+)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	22.69 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	548 (0,7), 459 (12,3), 369 (15,5), 279 (4,5), 231 (14,3), 227 (15,0), 191 (81,1), 143 (7,8), 73 (100,0)

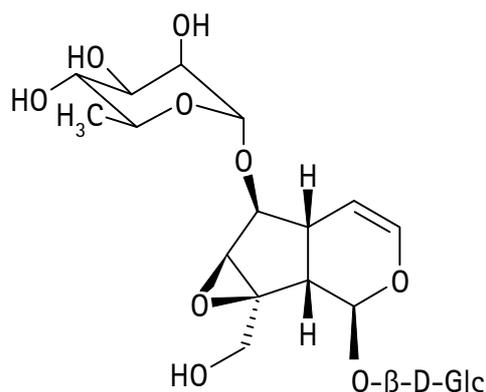
Pulchellosid II



Summenformel (silyliert)	$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_{12}$ ($\text{C}_{38}\text{H}_{82}\text{O}_{12}\text{Si}_7$)
Molekülmasse (silyliert)	422 (926)

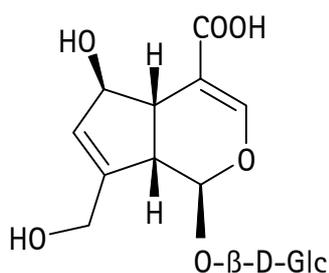
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,47 blauviolett (+)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	22.57 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	548 (0,3), 459 (9,9), 369 (12,6), 279 (3,4), 231 (14,6), 227 (14,2), 191 (78,9), 143 (7,6), 73 (100,0)

6-O- α -L-Rhamnopyranosyl-catalpol



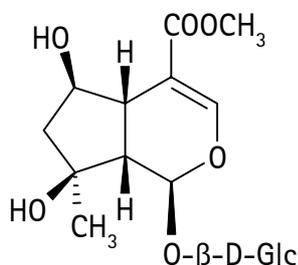
Summenformel (silyliert)	$C_{21}H_{32}O_{14}$ ($C_{45}H_{96}O_{14}Si_8$)
Molekülmasse (silyliert)	508 (1084)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,26 braun (-)
UV λ_{max}	kein Maximum (HPLC-Laufmittel : 9 % MeOH/H ₂ O)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	31,82 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	617 (0,2), 458 (1,8), 445 (1,6), 379 (1,5), 326 (2,2), 297 (2,5), 204 (51,0), 81 (18,1), 73 (100,0)
ESI-MS m/z (Intensität in %)	547 [M+K] ⁺ (5,5), 531 [M+Na] ⁺ (100,0)
¹ H-NMR (CD ₃ OD)	Tab. 3.1-24, S. 90
¹³ C-NMR (CD ₃ OD)	Tab. 3.1-25, S. 91

Scandosid



Summenformel (silyliert)	$C_{16}H_{22}O_{11}$ ($C_{37}H_{78}O_{11}Si_7$)
Molekülmasse (silyliert)	390 (894)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,16 blaug violett (+)
UV λ_{max} .	239 nm (HPLC-Laufmittel : 5 % MeOH/H ₂ O)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	20.53 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	516 (0,7), 427 (8,0), 426 (9,6), 398 (2,9), 337 (7,2), 336 (9,8), 309 (3,2), 308 (5,1), 247 (5,8), 219 (5,9), 73 (100,0)
ESI-MS m/z (Intensität in %)	803 [M+M+Na] ⁺ (1,4), 429 [M+K] ⁺ (4,4), 413 [M+Na] ⁺ (100,0)
¹ H-NMR (CD ₃ OD, 300 MHz) δ in ppm; J in Hz	δ 7.53 (1 H, br s, H-3), 5.82 (1 H, br s, H-7), 5.09 (1 H, d, J = 7, H-1), 4.70 (1 H, d, J = 8, H-1'), 4.58 (1 H, m, H-6), 4.36 und 4.19 (2 H, br AB, J = 15, H-10), 3.86 (1 H, br d, J = 12, H-6'a), 3.64 (1 H, dd, J = 6; 12, H-6'b), 3.19 - 3.41 (4 H, m, H-2' - H-5'), 2.96 (2 H, m, H-5; H-9)
¹³ C-NMR (CD ₃ OD, 75 MHz)	Tab. 3.1-26, S. 93

Shanzisidmethylester

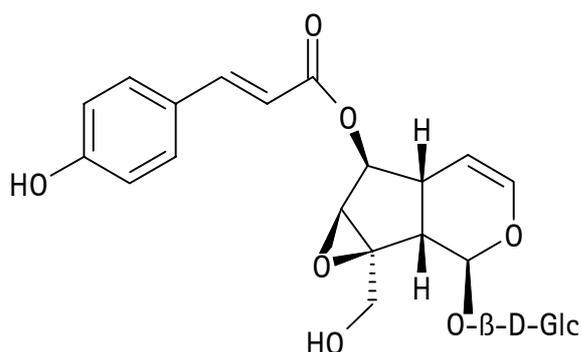


Summenformel (silyliert)	$C_{17}H_{26}O_{11}$ ($C_{35}H_{74}O_{11}Si_6$)
Molekülmasse (silyliert)	406 (838)

Experimenteller Teil

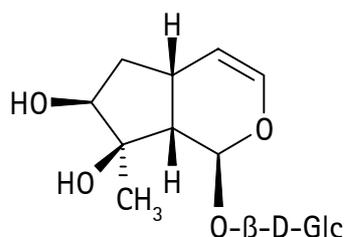
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,47 rotviolett (-)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	19.96 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	460 (1,1), 371 (1,8), 370 (6,2), 302 (3,8), 281 (29,9), 254 (6,7), 241 (14,0), 231 (7,8), 191 (28,5), 151 (6,8), 139 (9,3), 73 (100,0)

Speciosid



Summenformel (silyliert)	$C_{24}H_{28}O_{12}$ ($C_{42}H_{76}O_{12}Si_6$)
Molekülmasse (silyliert)	508 (940)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,82 braun (+) [weiß bei 365 nm]
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	63.10 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	562 (5,9), 473 (4,7), 455 (8,2), 361 (100,0), 327 (5,9), 326 (10,3), 310 (26,4), 296 (49,5), 237 (8,8), 236 (7,3), 219 (71,7), 81 (23,1), 73 (80,0)

Stegiosid II

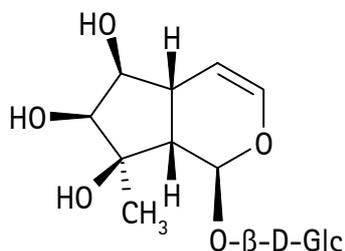


Summenformel (silyliert)	$C_{15}H_{24}O_9$ ($C_{33}H_{72}O_9Si_6$)
--------------------------	---------------------------------------------

Experimenteller Teil

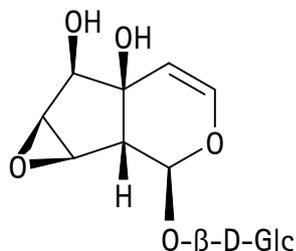
Molekülmasse (silyliert)	348 (780)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,54 braunviolett (-)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	13.53min
MS <i>m/z</i> (Intensität in %) (silyliert)	402 (2,1), 312 (36,4), 223 (38,8), 133 (12,2), 81 (8,5), 73 (100,0)

Stegiosid III



Summenformel (silyliert)	$C_{15}H_{24}O_{10}$ ($C_{36}H_{80}O_{10}Si_7$)
Molekülmasse (silyliert)	364 (868)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,20 braun (-)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	17.41 min
MS <i>m/z</i> (Intensität in %) (silyliert)	490 (3,0), 400 (6,4), 311 (15,6), 183 (23,1), 81 (13,0), 73 (100,0)

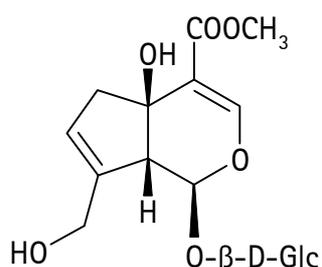
Stilbericosid



Summenformel (silyliert)	$C_{14}H_{20}O_{10}$ ($C_{32}H_{68}O_{10}Si_6$)
Molekülmasse (silyliert)	348 (780)

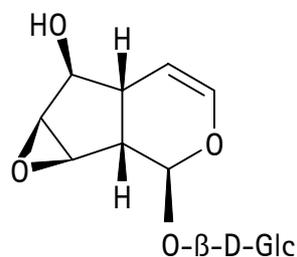
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,40 violett (-)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	19.42 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	313 (1,7), 258 (12,2), 223 (14,8), 169 (26,9), 133 (3,3), 73 (100,0)

Theviridosid



Summenformel (silyliert)	$C_{17}H_{24}O_{11}$ ($C_{35}H_{72}O_{11}Si_6$)
Molekülmasse (silyliert)	404 (836)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,53 rotviolett (-)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	21.52 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	458 (3,3), 368 (8,9), 297 (3,9), 279 (13,7), 247 (4,1), 189 (4,2), 175 (6,3), 73 (100,0)

Unedosid



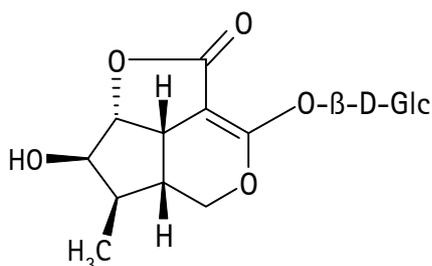
Summenformel (silyliert)	$C_{14}H_{20}O_9$ ($C_{29}H_{60}O_9Si_6$)
Molekülmasse (silyliert)	332 (692)

Experimenteller Teil

Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,59 braunviolett (-)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	18.89 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	314 (1,5), 225 (15,6), 135 (3,8), 81 (9,8), 73 (100,0)
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ in ppm; J in Hz	δ 6.32 (1 H, dd, J = 6; 1.5, H-3), 5.15 (1 H, dd, J = 6; 4.5, H-4), 4.86 (1 H, s, H-1), 4.70 (1 H, d, J = 8, H-1'), 3.90 (1 H, dd, J = 8; 1.5, H-6), 3.87 (1 H, dd, J = 12; 1.5, H-6'a), 3.65 (1 H, dd, J = 12; 6, H-6'b), 3.58 (1 H, d, J = 3, H-8), 3.42 (1 H, dd, J = 3; 1.5, H-7), 3.23 - 3.31 (4 H, m, H-2'; H-3'; H-4'; H-5'), 2.44 (1 H, dd, J = 10; 7, H-9), 2.14 (1 H, ddt, J = 8; 4.5; 1.5, H-5)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD) δ in ppm	δ 142.1 (C-3), 103.9 (C-4), 100.4 (C-1'), 96.4 (C-1), 80.2 (C-6), 78.3 (C-5') ^a , 77.9 (C-3') ^a , 74.8 (C-2'), 71.6 (C-4'), 62.7 (C-6'), 58.8 (C-7), 55.6 (C-8), 43.7 (C-9), 38.0 (C-5)

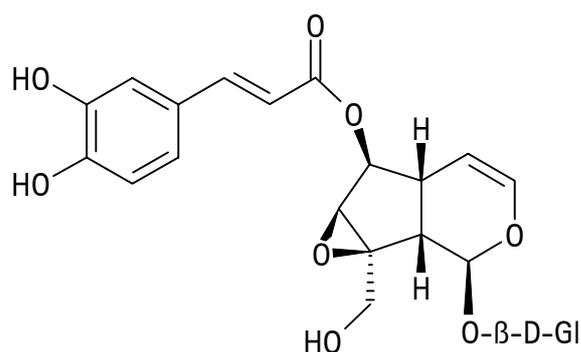
^a): Werte sind austauschbar

Vebrasid



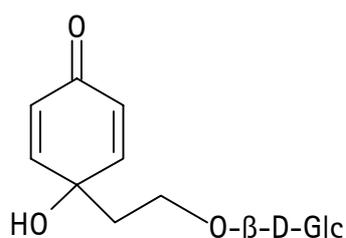
Summenformel (silyliert)	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_{16}$ ($\text{C}_{31}\text{H}_{62}\text{O}_{10}\text{Si}_5$)
Molekülmasse (silyliert)	374 (734)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,47 braun (+)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	30.52 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	363 (2,0), 341 (39,0), 331 (15,1), 269 (9,1), 263 (7,1), 259 (5,6), 217 (42,0), 181 (6,8), 73 (100,0)

Verminosid



Summenformel (silyliert)	$C_{24}H_{28}O_{13}$ ($C_{45}H_{74}O_{13}Si_7$)
Molekülmasse (silyliert)	524 (1028)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,65 braun (+)
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	73.87 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	651 (6,8), 397 (10,6), 396 (10,3), 327 (9,3), 326 (17,2), 325 (14,5), 324 (42,2), 307 (37,0), 296 (36,9), 250 (25,8), 237 (9,9), 236 (5,6), 81 (34,0), 73 (100)

Cornosid



Summenformel (silyliert)	$C_{14}H_{20}O_8$ ($C_{29}H_{60}O_8Si_5$)
Molekülmasse (silyliert)	316 (676)
Rf-Wert MPDC1, Farbe mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung	0,40 rotbraun (+) [violett bei 365 nm]
GC-Retentionszeit (TP I) (silyliert)	20.05 min
MS m/z (Intensität in %) (silyliert)	327 (13,5), 298 (1,3), 281 (6,0), 209 (3,1), 204 (100,0), 179 (5,8), 73 (86,7)

Übersicht über die GC-Retentionszeiten

In der folgenden Tabelle (Tab. 6.1-2) sind die GC-Retentionszeiten der verwendeten Referenzsubstanzen sortiert nach den GC-Retentionszeiten aufgelistet.

Iridoid	Retentionszeit in min. (TP I)
Eranthemosid	11.86
Isoaucubin	12.34
Myoporosid	12.51
Ajugol	12.87
Stegiosid II	13.53
Aucubin	13.85
5,7-Didesoxy-cynanchosid	14.55
Monomellitoid	15.09
Harpagid	15.59
6-Desoxy-cynanchosid	16.07
Stegiosid III	17.41
Macfadyenosid	17.89
Catalpol	18.68
Unedosid	18.89
Stilbericosid	19.42
8-O-Acetyl-harpagid	19.76
Shanzisidmethylester	19.96
Cornosid	20.05
Mussaenosid	20.10
Mussaenosidsäure	20.25
Ipolamiid	20.47
Scandosid	20.53
8- <i>epi</i> -Loganinsäure	20.59
Gardosid	21.19
Theviridosid	21.52
Adoxosidsäure	21.60
Lamiid	21.60
Geniposidsäure	21.80
6 β -Hydroxy-Ipolamiid	21.96
10-Desacetyl-asperulosidsäure	21.98
Lamalbid	22.57
Pulchellosid II	22.57

Pulchellosid I	22.69
Ixosid	23.74
Cornin (Verbenalin)	23.81
Ixosid dimethylester	23.94
Hastatosid	25.01
Phlomiol	25.63
Aralidiosid	29.15
Griselinosid	29.31
Vebrasid	30.52
Brasosid	31.56
6-O- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol	31.82
6-O-p-Hydroxy-benzoyl-5,7-didesoxy-cynanchosid	36.85
Catalposid	43.57
Durantosid I	46.40 (<i>trans</i>), 41.94 (<i>cis</i>)
6-O- <i>trans/cis</i> -p-Cumaroyl-5,7-didesoxy-cynanchosid	47.60 (<i>trans</i>) 39.34 (<i>cis</i>)
Durantosid II	61.75 (<i>trans</i>), 52.82 (<i>cis</i>)
Speciosid	63.10
6-O-(2''-O-Acetyl-, 3''-O-cinnamoyl-)- α -L-rhamnopyranosyl-aucubin	68.43
6-O-(2''/3''/4''-O-cinnamoyl-)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol	68.64 68.95
Verminosid	73.87

Tab. 6.1-2 : GC-Retentionszeiten der Iridoide (TP I) sortiert nach Retentionszeiten

Übersicht über die DC-Rf-Wert

In der folgenden Tabelle (Tab. 6.1-3) sind die DC-Rf-Werte der verwendeten Referenzsubstanzen sortiert nach den DC-Rf-Werten aufgelistet.

Iridoid	DC-Rf-Werte	
	Farbe	mit Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz, Fluoreszenzlöschung
Scandosid	0,16	blauviolett (+)
Ixosid	0,17	rotviolett (+)
Mussaenosidsäure	0,19	rotviolett (-)
Stegiosid III	0,20	braun (-)
8- <i>epi</i> -Loganinsäure	0,20	rotviolett (-)
Gardosid	0,20	rotviolett (-)
10-Desacetyl-asperulosidsäure	0,21	blauviolett (+)
Geniposidsäure	0,22	rotviolett (-)
6-O- α -L-Rhamnopyranosyl-catalpol	0,26	braun (-)
5,7-Didesoxy-cynanchosid	0,32	braunviolett (-)
Lamiid	0,33	blau (+)
Phlomiol	0,33	blau, dann braun (+)
Macfadyenosid	0,33	braun (-)
Monomellitosid	0,35	braunviolett (-)
Ajugol	0,36	violett (-)
Catalpol	0,40	braunviolett (-)
Cornosid	0,40	rotbraun (+) [violett bei 365 nm]
Stilbericosid	0,40	rotviolett (-)
Aucubin	0,41	braun (-)
6-O-p-Hydroxy-benzoyl-5,7-didesoxy-cynanchosid	0,41	braun (+)
6-O- <i>trans/cis</i> -p-Cumaroyl-5,7-didesoxy-cynanchosid	0,44	braunviolett (+)
6-Desoxy-cynanchosid	0,45	rotviolett (-)
Adoxosidsäure	0,45	rotviolett (+)
Harpagid	0,46	rotviolett (-)
Ipolamiid	0,46	rotviolett (-)
Pulchellosid I	0,47	blauviolett (+)
Pulchellosid II	0,47	blauviolett (+)
Myoporosid	0,47	braun (-)
Vebrasid	0,47	braun (+)
Shanzisidmethylester	0,47	rotviolett (-)
Lamalbid	0,49	beige (+)
Catalposid	0,50	beige (+)
Eranthemosid	0,50	braunviolett (-)
6 β -Hydroxy-Ipolamiid	0,53	braunviolett (+)
Theviridosid	0,53	rotviolett (-)

Stegiosid II	0,54 braunviolett (-)
Mussaenosid	0,56 violett (+)
Brasosid	0,57 violett (-)
Hastatosid	0,58 blau (+)
Unedosid	0,59 braunviolett (-)
Acetyl-harpagid	0,59 rotviolett (-)
Isoaucubin	0,63 braunviolett (-)
6-O-(2"/3"/4"-O-cinnamoyl-)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol	0,63 braunviolett (+)
Verminosid	0,65 braun (+)
Griselinosid	0,72 braunviolett (+)
6-O-(2"-O-Acetyl-, 3"-O-cinnamoyl-)- α -L-rhamnopyranosyl-aucubin	0,73 braunviolett (+)
Cornin (Verbenalin)	0,76 braun (+)
Speciosid	0,82 braun (+) [weiß bei 365 nm]
Ixosid dimethylester	0,84 rotviolett (+)
Durantosid I	0,89 braunviolett (+)
Durantosid II	0,89 braunviolett (+)

Tab. 6.1-3 : DC-Rf-Werte der Iridoide ($MP_{DC} 1$)

mit Anfärbung durch Vanillin-Schwefelsäure-Reagenz und Angabe der Fluoreszenzlöschung bei 254nm; sortiert nach DC-Rf-Werten

6.2. Morphologie

6.2.1. Material

Für die morphologischen Untersuchungen wurden sowohl frische Pflanzen aus dem Botanischen Garten Freiburg als auch herbarisiertes Pflanzenmaterial verwendet. Neben den Herbarbelegen aus dem Herbar Freiburg (FB) wurden auch Belege aus den Herbarien Berlin-Dahlem (B), Kew (K), München (M), Mexiko (MEXU) und Argentinien (San Isidro, SI) verwendet (Liste der Herbarbelege siehe Anhang, S. 340).

An dieser Stelle möchte ich bei Herrn Dr. Manfred Bäßler (Botanisches Museum, Berlin), bei Prof. Simon J. Owens und Dr. Sandy Atkins (Royal Botanic Gardens, Kew), bei Dr. Franz Schuhwerk (Botanische Sammlung, München), bei Dr. Mario Sousa S. (Herbario Nacional de México) sowie bei Prof. María Ema Múlgura de Romero und Dra. Noma Deginani (Instituto de Bótanica Darwinion, Argentinien) für die Leihgabe des Herbarmaterial bedanken.

6.2.2. Methoden

Sowohl die makroskopischen Zeichnungen mit dem Binokular als auch die mikroskopischen Zeichnungen wurden mit Hilfe eines Zeichenspiegels angefertigt, um die genaue Wiedergabe der Größenverhältnisse zu gewährleisten.

Grundsätzlich wurden die gewonnenen Daten mit der Literatur verglichen und gegebenenfalls ergänzt.

6.2.2.A. Makroskopische Untersuchungen

Geräte : Binokular : Stereomikroskop WILD M3 mit Zeichenspiegel

Frisches Pflanzenmaterial konnte direkt makroskopisch untersucht werden.

Bei der Verwendung von Herbarbelegen wurden die Blüten vorsichtig unter dem Binokular aus dem Herbarbeleg entfernt und in Schnappdeckelgläschen überführt. Sie wurden mit heißem Wasser übergossen und für einige Minuten eingeweicht. Anschließend wurden die Blüten auf Objektträger übertragen und mit einem Tropfen FPA-Lösung fixiert und präpariert.

Nachdem Zeichnungen von der ganzen Blüte angefertigt worden waren, wurde zuerst der Kelch entfernt und präpariert; dann die Blüte mit einem Längsschnitt geöffnet und ebenfalls präpariert. Auch hiervon wurden Zeichnungen angefertigt.

6.2.2.B. Mikroskopische Untersuchungen

Geräte : Mikroskop : Mikroskop Universal (Zeiss) mit Zeichenspiegel

Für die mikroskopische Untersuchung wurden die Präparate der makroskopischen Untersuchungen mit einem Tropfen Chloralhydratlösung versetzt und kurz erhitzt. Während der mikroskopischen Untersuchung wurden Detailzeichnungen angefertigt.

Die Fruchtschnitte wurden von Hand mit einer Rasierklinge angefertigt, während zur Untersuchung des Gynoeceums Mikrotomschnitte erforderlich waren (LINDER 2001).

Abschließend wurden Dauerpräparate hergestellt. Dazu wurde Wasser unter dem Deckglas durchgezogen, um die Chloralhydratlösung zu entfernen. Nachdem das Deckglas abgenommen und das überschüssige Wasser abgetropft war, wurden die Präparate

arrangiert. Anschließend wurden sie vorsichtig trockengetupft, mit einigen Tropfen PVA-Einschlußmedium versehen und mit einem Deckglas abgedeckt.

6.2.2.C. Für die morphologischen Untersuchungen verwendete Lösungen

FPA-Lösung zur Aufbewahrung und Fixierung von Pflanzenmaterial

50 ml Formaldehyd, 50 ml Propionsäure, 630 ml Ethanol 96 % und 270 ml H₂O dest. wurden gemischt (GERLACH 1977).

Chloralhydratlösung zur Aufhellung mikroskopischer Präparate

160 g Chloralhydrat wurden in 100 ml H₂O dest. und 20 ml Glycerin gelöst (GERLACH 1977).

Phloroglucin-Salzsäure-Färbung

1 - 5 g Phloroglucin werden in 100ml 92 % Ethanol gelöst.

Die Lösung läßt man 15 Sek. bis 5 Min. lang auf den Schnitt einwirken. Anschließend wird ein Tropfen Salzsäure unter dem Deckglas hindurch gezogen. Dabei färben sich die verholzten Zellwände rot an.

Zur Überprüfung der Brauchbarkeit der Lösung wird die Reaktion an einem Stück Zeitungspapier durchgeführt. Hier ist die Färbung schon mit dem bloßen Auge gut sichtbar.

PVA-Einschlußmedium für mikroskopische Präparate

6 g PVA (Polyvinylalkohol) wurden mit 21 ml Aceton auf einem beheizbaren Magnetrührer zu einer Suspension verrührt. 30 ml H₂O dest., 15 ml Glycerin 85% und 15 ml Milchsäure wurden gemischt und zugegeben. Die Mischung wurde nun solange erhitzt, bis sie klar war und sich alle Flocken aufgelöst hatten. Abschließend wurde sie in eine Tube mit Nasensalbenapplikator abgefüllt (GERLACH 1977).

Die Präparate konnten nach einem Tag senkrecht gelagert werden.

6.3. Kladistische Analyse

6.3.1. Taxa

Die Analyse umfaßte insgesamt 126 Arten, von denen 66 aus den Verbenaceae stammten und 60 die Außengruppe bildeten. Grundlage für die Auswahl der Taxa war die Dissertation von Dr. Dominica WILLMANN (1997), die unter der Leitung von Prof. Dr. H. RIMPLER angefertigt wurde. Hieraus wurden 11 Arten aus dem Bereich der Außengruppe und 32 Arten aus der Familie der Verbenaceae übernommen.

Neu aufgenommen wurden im Bereich der Außengruppe für die Familie der Acanthaceae JUSS. *Barleria cristata*, *Barleria prionitis*, *Justicia brandegeana* (*Beloperone guttata*), *Justicia engleriana*, *Justicia heterocarpa*, *Peristrophe speciosa*, *Ruellia graecizans*, *Thunbergia erecta* und *Thunbergia mysorensis*.; für die Familie der Bignoniaceae JUSS. *Catalpa ovata*, *Markhamia acuminata*, *Markhamia obtusifolia* und *Spathodea campanulata*; für die Familie der Pedaliaceae R.BR. *Ceratotheca sesamoides* und *Harpagophytum procumbens*; für die Familie der Scrophulariaceae s. str. *Russelia equisetiformis*, *Russelia sarmentosa*, *Scrophularia ningpoensis*, *Scrophularia nodosa*, *Verbascum lychnitis* und *Verbascum nigrum*. Die Daten der Arten der Lamiaceae s. lat. wurden aus der Dissertation von Ulrike LINDER (2001) übernommen.

Für die Familie der Verbenaceae wurden die Arten *Aloysia oblanceolata*, *Aloysia wrightii*, *Bouchea pseudochascanum*, *Citharexylum fruticosum*, *Duranta serratifolia*, *Duranta vestita*, *Junellia digitata*, *Junellia echegarayii*, *Junellia erinacea*, *Junellia seriphioides*, *Junellia o'donellii*, *Junellia ligustrina*, *Junellia selaginoides*, *Glandularia bipinnatifida*, *Glandularia elegans*, *Glandularia laciniata*, *Glandularia tenera*, *Lantana balansae*, *Lantana involucrata*, *Lantana montevidensis*, *Lippia hirsuta*, *Lippia umbellata*, *Priva flabelliformis*, *Stachytarpheta australis*, *Stachytarpheta indica*, *Stachytarpheta jamaicensis*, *Verbena bracteata*, *Verbena hastata*, *Verbena hispida*, *Verbena litoralis*, *Verbena macdougallii*, *Verbena minutiflora*, *Verbena rigida* und *Verbena urticifolia* neu aufgenommen.

Die neu aufgenommenen Arten sind in der Datenmatrix (Kap 9.1 , S. 335) mit Sternchen (*) gekennzeichnet.

6.3.2. Merkmale

Die Merkmalsliste wurde in ihren Grundzügen aus der Dissertation von Dr. Dominica WILLMANN (1997) übernommen. Sie beruht auf den Arbeiten von FALK (Dissertation 1992), WINTERHALTER (Dissertation 1991), SCHMIDT (Dissertation 1997) und WILLMANN (Dissertation 1997) und wurde von RIMPLER ET AL. 1992 in einer frühen Fassung veröffentlicht.

In der Merkmalsliste (Kap. 3.3, S. 205) sind die redefinierten Merkmale mit ° und die neuen Merkmale mit * gekennzeichnet. Neu aufgenommen wurden die Merkmal 0 - 1 zum Habitus, 10 - 18 zur Infloreszenz, 19, 21 - 30 und 32 - 36 zum Kelch, 39 - 47 und 51 - 58 zur Krone, 64 - 66 und 77 - 78 zu den Antheren, 93 - 97 zu den Pollen, 98 - 102 zur Narbe, 104 - 113 zum Gynoeceum, 118-122, 126-129, 139-144 und 148 zur Frucht, sowie 149 - 150 und 155 - 157 zu sonstigen Merkmalskomplexen. Zur Kodierung der Iridoide wurden die Merkmale 171, 172, 179 und 185 neu erhoben.

Die anatomischen Fruchtmerkmale 139 - 144 wurden aus der Merkmalsliste von SCHMIDT (Dissertation 1997) und die Gynoeceummerkmale 104 - 113 aus der Merkmalsliste von LINDER (Dissertation 2001) entnommen.

6.3.3. Methoden

WINCLADA (NIXON 1999) wurde zur Bearbeitung der Datenmatrix und zur Durchführung der Rechenoperationen sowie der statistischen Auswerteverfahren (Jackknife-Analyse) verwendet. Die kladistischen Analysen wurden von WINCLADA aus mit dem Rechenprogramm NONA (GOLOBOFF 1999) durchgeführt, dabei wurde das Verfahren

Parsimony Ratchet (NIXON 1999) angewandt. Es wurden 200 Iterationen eingestellt, bei denen jeweils fünf Kladogramme gespeichert wurden (Option hold/5). Für die Anzahl der zu wichtenden Merkmale wurde der Vorschlag des Programms übernommen und auf 10 % aller Merkmale festgesetzt (Option random constraint level 10%). Den empfohlenen Voreinstellungen folgend, wurden nur kollabierte Kladogramme verglichen (Option poly=), wobei ein Ast auch als kollabiert behandelt wurde, wenn die Stammart oder der Nachfahre ein „?“ als Merkmal aufwies (Option amb-). Die Kladogramme wurden generell mit nicht-additiven Merkmalen berechnet.

Für die gesamte Datenmatrix wurde zusätzlich eine kladistische Analyse nach dem heuristischen Verfahren durchgeführt. Die maximale Anzahl der im Speicher gehaltenen Bäume wurde auf 5000 festgesetzt (Option hold 5000). Die Rechenoperationen, aus denen jeweils ein Kladogramm gespeichert wurde (Option hold/1), wurden zehnmal gestartet (mult*10). Die Zufallsfunktion zur Bestimmung des Ausgangspunktes der Rechenoperationen wurde über die Zeit ermittelt (random seed = time). Anschließend wurde branch swapping (Option max*) durchgeführt.

Alle nicht-informativen Merkmale wurden vor der Analyse deaktiviert. Für die Analyse der gesamten Datenmatrix wurden 34 Merkmale deaktiviert (8, 31, 32, 35, 38, 60, 62, 73, 87, 87, 87 - 89, 96, 115, 120, 121, 131, 137, 142, 146, 154, 155, 158, 161, 177, 178, 181, 182, 186 - 192). Zusätzlich wurden die Merkmale 160 und größer für die Analyse der morphologischen Merkmale deaktiviert, entsprechend alle Merkmal kleiner 160 für die Analyse der chemischen Merkmale. Darüber hinaus wurden für die Analyse der chemischen Merkmale alle Arten entfernt, für die die Iridoidführung nicht bekannt war, und die chemischen Merkmale mit „?“ kodiert worden waren. Aus diesem Grund wurden die Arten *Junellia digitata*, *Junellia erinacea*, *Junellia seriphioides*, *Junellia o'donellii*, *Junellia patagonica*, *Junellia selaginoides* nicht bei der Analyse der chemischen Merkmale berücksichtigt. Aus den gefundenen Kladogrammen wurde der Strict Consensus Tree gebildet.

Die Jackknife-Analyse wurde ebenfalls mit WINCLADA durchgeführt. Die zuvor erhaltenen Kladogramme einschließlich des Strict Consensus Trees wurden im Speicher belassen, da so die berechneten Jackknife-Werte direkt an die Äste des Consensus Trees geschrieben werden

konnten. Es wurden 100 Iterationen durchgeführt, bei denen jeweils ein Kladogramm gespeichert wurde (Option hold/1), wobei für jede Iteration die Suchroutine zehnmal gestartet wurde (Option mult*10). Es wurde kein branch swapping (Option don't do max*) durchgeführt. Die Zufallsfunktion zur Gewichtung der Merkmale wurde über die Zeit ermittelt (random = time).

7. Abkürzungen

Abb.	Abbildung
B	Herbarium des Botanischen Museums, Berlin
br d	breites Dublett
br s	breites Singulett
CD ₃ OD	deuteriertes Methanol
CHCl ₃	Chloroform
COSY	Correlation Spectroscopy
δ	chemische Verschiebung
d	Dublett
D ₂ O	deuteriertes Wasser
DC	Dünnschichtchromatographie / Dünnschichtchromatogramm
dd	Dublett vom Dublett
DMW	Dichlormethan/Methanol/Wasser
ESI	Electrospray Ionization
EtOH	Ethanol
eV	Elektronenvolt
FB	Herbarium des Instituts für Pharmazeutische Biologie, Freiburg
FID	Flammenionisationsdetektor
FPA	Formol-Propionsäure-Alkohol-Gemisch
GC	Gaschromatographie / Gaschromatogramm
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektroskopie
H ₂ O	Wasser
HMBC	Hetero Nuclear Multiple Bond Coherence (Correlation)
HMQC	Hetero Nuclear Multiple Quantum Coherence (Correlation)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
Hz	Hertz
J	Kopplungskonstante
JW	Jackknife-Wert

Abkürzungen

K	Herbarium des Royal Botanic Gardens, Kew (U.K.)
M	Herbarium der Botanischen Sammlung, München
m	Multipllett
m/z	Masse pro Ladungseinheit
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
MEXU	Herbario Nacional de México (Mexico)
MHz	Megahertz
MPLC	Medium Pressure Liquid Chromatography
MS	Massenspektroskopie / Massenspektrum
N ₂	Stickstoff
NMR	Nuclear Magnetic Resonanz Spectroscopy
NOESY	Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy
ppm	parts per million
Rf	Retentionsfaktor
RP	Reversed Phase
s	Singulett
s. lat.	sensu lato
s. str.	sensu stricto
Säure-VLC	Vakuumflüssigkeitschromatographie mit angesäuerter Probe (pH = 2.8)
SC	Säulenchromatographie
SI	Herbarium des Instituto de Bótanica Darwinion, San Isidro (Argentinien)
t	Tripllett
Tab.	Tabelle
TMS	Trimethylsilan
U/Min.	Umdrehungen/Minute
VLC	Vakuumflüssigkeitschromatographie

8. Literatur

- ABU-ASAB M.S., CANTINO P.D. (1989)
Pollen Morphology of *Trichostema* (Labiatae) and its systematic implications. Syst. Bot. 14(3), 359-369.
- ABU-ASAB M.S., CANTINO P.D. (1993a)
Systematic implications of Pollen Morphology in Tribe Prostanthereae (Labiatae). Syst. Bot. 18(4), 563-574.
- ABU-ASAB M.S., CANTINO P.D. (1993b)
Systematic implications of Pollen Morphology in Tribe Ajugeae (Labiatae). Syst. Bot. 18(1), 100-122.
- ABU-ASAB M.S., CANTINO P.D. (1994)
Systematic implications of Pollen Morphology in Subfamilies Lamioideae and Pogosemonoideae. Ann. Missouri Bot. Gard. 81, 653-686.
- ADEMA F. (1968)
Iridoid glucosides of species of *Lamium* and some related genera. Acta Bot. Neerl. 17(5), 423-430.
- ADRIANI C., IAVARONE C., TROGOLO C. (1982)
5,7-Disdeoxycynanchosid, an iridoide glycoside from *Macfadyena cynanchoides*. Phytochemistry 21(1), 231-233.
- AGABABYAN V.S. ET AL. (1988)
Materials for a palynological and morphological study of some genera of the family Scrophulariaceae. Biologiceskii Zurnal Armenii 41(10), 828-830.
- AGABAGYAN E.Y., ARUTYUNYAN L.S., MNATSAKANYAN V.A. (1987)
Iridoid glycosides from *Verbascum laxum*. Khimiya Prirodnykh Soedinenii (Tashkent), 90-96.
- AGOSTINI A., GUISO M., MARINI-BETTOLO R., MARTINAZZO G. (1982)
5-Deoxylamiosid, a new iridoid glucoside from *Lamium amplexicaule* L. and reassignment of OH-6 configuration of Ajugol. Gazz. Chim. Ital. 112, 9-12.
- AKISUE G. ET AL. (1981)
An. Farm. Quim. Sao Paulo 21, 57. EX CROMAP 4, A82-08-609 (1982).
- ALBACH D.C., SOLTIS P.S., SOLTIS D.E., OLMSTEAD R.G. (2001)
Phylogenetic analysis of Asterids based on sequences of four genes. Ann. Missouri Bot. Gard. 88(2), 163-212.
- ALDRICH TECHNISCHES MERKBLATT (1973)
Aldrich Technisches Merkblatt für Diazald[®], Produkt Nr. D 2800-0.
- ALLARD M.W., KEARNEY M., KIVIMAKI L., MEISNER A.D., STRONG E.E. (1999)
The random Cladist : A review of the Software Package RANDOM CLADISTICS. Cladistics 15, 183-189.

- ANGIOSPERM PHYLOGENY GROUP APG - BREMER ET AL. (1998)
 Classification of Flowering Plants. Ann. Missouri Bot. Gard. 80(3), 531-553.
 (<http://www.systbot.uu.se/classification/APGclassification.html>)
- AZIZIAN D., MOORE D.M. (1982)
 Morphological and palynological studies in *Phlomis* L., *Eremostachys* BUNGE
 and *Paraphlomis* PRAIN (Labiatae). Bot. J. Linn. Soc. 85, 225-248.
- BATES R.B., EISENBRAUN E.J., MCELVAIN S.M. (1958)
 The configurations of the nepetalactones and related compounds. J. Am.
 Chem. Soc. 80, 3420-3424.
- BENTHAM G., HOOKER G. S. (1876)
 Verbenaceae. In : *Genera plantarum* 2(2), 1131-1160.
- BIANCO A., ESPOSITO P., GUIZO M., SCARPATI M. (1971)
 Iridoidi. X. Sul procumbide, diastereoisomero dell'antirrhinoside. Gazz. Chim.
 Ital. 101, 764-773.
- BIANCO A., GUIZO M., IAVARONE C., TROGOLO C. (1974)
 Gazz. Chim. Ital. 104, 731.
- BIANCO A., GUIZO M., IAVARONE C., TROGOLO C. (1975)
 Iridoids. XVII. Phlomiol : Structure and configuration. Gazz. Chim. Ital. 105,
 185-193.
- BIANCO A., BONINI C., GUIZO M., IAVARONE C., TROGOLO C. (1977)
 Iridoids. XXII. Lamiidosid : Structure and configuration. Gazz. Chim. Ital.
 107, 67-69.
- BIANCO A., GUIZO M., IAVARONE C., PASSACANTILLI P., TROGOLO C. (1978)
 Iridoids. XXV. New Iridoid glucosides from Rubiaceae. Gazz. Chim. Ital., 108,
 13-16.
- BIANCO A., CACIOLA P., GUIZO M., IAVARONE C., TROGOLO C. (1981)
 Iridoids. XXXI. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of free
 iridoid glucosides in D₂O solution. Gazz. Chim. Ital. 111(5-6), 201-206.
- BIR S.S., SAGGOO M.I.S. (1981)
 Cytopalynology of certain Acanthaceae and Labiatae. J. Palynol. 17(1-2), 93-
 102.
- BOBBIT J.M. ET AL. (1961)
 J. Org. Chem. 26, 3090.
- BOROS C.A., STERMITZ F.R. (1990)
 Iridoids - an updated review Part I. J. Nat. Prod. 53(5), 1055-1147.
- BOROS C.A., STERMITZ F.R. (1991)
 Iridoids - an updated review Part II. J. Nat. Prod. 54(5), 1173-1246.
- BOTTA S.M. (1989)
 Estudios en el genero sudamericano *Junellia* (Verbenaceae, Verbenoideae). I.
 Delimitacion y tratamiento infragenerico. Darwiniana 29, 371-396.

- BOURDIER L. (1908)
 J. Pharm Chim. [6] 27,49, 101.
- BREINHOLT J., DAMTOFT S., DEMUTH H., JENSEN S.R., NIELSEN B.J. (1992)
 Biosynthesis of antirrhinosid in *Antirrhinum majus*. Phytochemistry 31(3), 795-797.
- BRETTING P.K., NILSSON S. (1988)
 Pollen Morphology of the Martyniaceae and its systematic implications. Syst. Bot. 13(1), 51-59.
- BRIGGS L.H., CAIN B.F., LE QUESNE P.W., SHOOLERY J.N. (1963)
 Structure of Asperuloside. Tetrahedron Lett. 2, 69.
- BRIQUET J. (1895)
 Verbenaceae. In : ENGLER A., PRANTL K. (Hrsg.), Die natürlichen Pflanzenfamilien. Band IV, Abt. 3a, W. Engelmann, Leipzig, 132-182. und alle Nachträge bis 1912
- BRIQUET J. (1895)
 Labiatae. In : ENGLER A., PRANTL K. (Hrsg.), Die natürlichen Pflanzenfamilien. Band IV, Abt. 3a, W. Engelmann, Leipzig, 183-375. und alle Nachträge bis 1912
- BÜCHI G., MANNING R.E. (1960 UND 1962)
 Tetrahedron Lett. 26, 5 und Tetrahedron 18, 1049.
- BURGER J.F.W., BRANDT E.V., FERREIRA D. (1987)
 Iridoid and phenolic glycosides from *Harpagophytum procumbens* DC. Phytochemistry 26(5), 1453-1458.
- CALIS I., ERSÖZ T., SARACOGLU I., STICHER O. (1993)
 Scalbodoside and albidoside, two iridoid glycosides from *Scutellaria albida* subsp. *Colchica*. Phytochemistry 32(5), 1213-1217.
- CANTINO P.D. (1992)
 Evidence for a polyphyletic origin of the Labiatae. Ann. Missouri Bot. Gard. 79, 361-379.
- CARRION J., ALCARAZ F. (1988)
 Some pollen anomalies in *Sideritis* from the southeastern Iberian Peninsula. Acta Bot. Malac. 13, 179-188.
- CASTRO O., UMANA E., HERRERA M.L. (1990)
 Potential biologico y quimico de *verbena littoralis*, una planta medicinal usada en Costa Rica como agente antidiarreico. Quim. nova 13(4), 310-311.
- CAVAZZANI J. R. (1985)
 Phytochemische Untersuchungen einer brasilianischen Arzneipflanze : *Verbena minutiflora* BRIQ. Fakultät für Chemie und Pharmazie (Hrsg.), Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg.
- CHADWELL T.B., WAGSTAFF S.J., CANTINO P.D. (1992)
 Pollen Morphology of *Phryma* and some putative relatives. Syst. Bot. 17(2), 210-219.

- CHANDRA S. (1988)
 Development of male gametophyte in some Scrophulariaceae. *Geophytology* 17(2), 199-203.
- CHASLOT M. (1955)
 Sur l'aucuboside chromogène glucosidique, Thèse (Paris), Université de Paris.
- CHAUDHURI R.K., AFIFI-YAZAR F.Ü., STICHER O. (1980)
¹³C NMR Spectroscopy of naturally occurring iridoid glucosides and their acylated derivatives. *Tetrahedron* 36, 2317-2326.
- CHOLLET M.-M. (1946)
 Compt. Rend. 222, 242.
- CHOLLET M.-M. (1954)
 Bull. Soc. Bot. France 101, 390.
- CHOLLET M.-M. (1957)
 Compt. Rend. 245, 1820.
- CLASSEN E. (1888)
 Pharm. Rundschau (New York) 6, 155.
- COLE M.D., PATON A.J., HARLEY R.M., FELLOWS L.E. (1991)
 The significance of the iridoid glycoside catalpol in *Scutellaria*. *Biochem. Syst. Ecol.* 19(4), 333-335.
- COLIN H., TANRET G., CHOLLET M.-M. (1943)
 Compt. Rend. 216, 6777.
- CONTIN A., VAN DER HEIJDEN R., LEFEBER A.W.M., VERPOORTE R. (1998)
 The iridoid glucoside secologanin is derived from the novel triose phosphate/pyruvate pathway in a *Catharanthus roseus* cell culture. *FEBS Letters* 434, 413-416.
- CUENDET M., HOSTETTMANN K., POTTERAT O., DYATMIKO W. (1997)
 Iridoid Glucosides with free radical scavenging properties from *Fagraea blumei*. *Helv. Chim. Acta* 80, 1144-1152.
- CZYGAN F.-C., KRÜGER A. (1977)
 Pl. Med. 31, 305.
- D'ALMEIDA C., ROLAND-HEYDACKER F. (1985)
 Etude comparative du pollen de *Lantana camara* L. (Verbenaceae) originaire du Bénin et de Martinique. *Pollen et Spores* 27(3-4), 321-334.
- DAHLGREN R., JENSEN S.R., NIELSEN B.J. (1981)
 A revised classification of the Angiosperms with comments on the correlation between chemical and other characters. In : YOUNG D.A., SEIGLER D.S. (Hrsg.), *Phytochemistry and Angiosperm phylogeny*. Praeger, New York, 149-204.
- DAMTOFT S., JENSEN S R., NIELSEN B J. (1979)
 Iridoids in *Verbena*. *Taxon* 28(5-6), 525-528.

- DAMTOFT S., JENSEN S.R., NIELSEN B.J. (1980)
Application of ^2H NMR spectroscopy to a study of the biosynthesis of the iridoid glucoside cornin in *Verbena officinalis*. J. Chem. Soc. Chem. Comm., 42-43.
- DAMTOFT S. (1981)
Biosynthesis of lamiide and ipolamiide from 8-epi-deoxyloganin. J. Chem. Soc. Chem. Comm., 228-229.
- DAMTOFT S., JENSEN S.R., NIELSEN B.J. (1982)
Structural revision of Barlerin and Acetylbarlerin. Tetrahedron Lett. 23(40), 4155-4156.
- DAMTOFT S., GODTHJAELPSEN L., JENSEN S.R., NIELSEN B.J. (1983)
Age-dependent variations of the efficiency of iridoid biosynthesis in *Verbena officinalis*. Phytochemistry 22(11), 2614-2615.
- DAMTOFT S., JENSEN S.R., NIELSEN B.J. (1983)
Biosynthesis of the iridoid glucosides, cornin, hastatoside and griselinoside in *Verbena* spp. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 10(9), 1943-1948.
- DAMTOFT S., JENSEN S.R., NIELSEN B.J., THORSEN J. (1992a)
Biosynthesis of iridoid glucosides in *Hebenstretia dentata*. Phytochemistry 31(11), 3839-3843.
- DAMTOFT S., JENSEN S.R., NIELSEN B.J. (1992b)
Biosynthesis of Iridoid glucosides in *Lamium album*. Phytochemistry 31(1), 135-137.
- DAMTOFT S., JENSEN S.R., JESSEN C.U. (1993a)
Intermediates between 8-epi-deoxyloganic acid and 6,10-dideoxy-aucubin in the biosynthesis of antirrhinosid. Phytochemistry 33(5), 1087-1088.
- DAMTOFT S., JENSEN S.R., JESSEN C.U., KNUDSEN T.B. (1993b)
Last stages in the biosynthesis of aucubin in *Scrophularia*. Phytochemistry 33(5), 1089-1093.
- DAMTOFT S., JENSEN S.R., WEIERGANG I. (1994a)
Early studies in the biosynthesis of aucubin and harpagide. Deuterium labelling studies. Phytochemistry 35(3), 621-622.
- DAMTOFT S. (1994b)
Biosynthesis of catalpol. Phytochemistry 35(5), 1187-1189.
- DAMTOFT S., FREDERIKSEN L.B., JENSEN S.R. (1994c)
Alatoside and thunaloside, two new iridoide glucosides from *Thunbergia alata*. Phytochemistry 35(5), 1259-1261.
- DAMTOFT S., JENSEN S.R., SCHACHT M. (1995)
Last stages in the biosynthesis of antirrhinosid. Phytochemistry 39(3), 549-551.
- DANIEL T.F. (1997)
The Acanthaceae of California and the Peninsula of Baja California. Proc. Calif. Acad. Sci. 49(10), 309-403.

- DANIEL T.F. (1998)
 Pollen morphology of Mexican Acanthaceae : Diversity and systematic significance. Proc. Calif. Acad. Sci. 50(8), 217-256.
- DE BOER T.J. (1954)
 Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 73, 229.
- DE LA LUZ ARREGUIN-SANCHEZ M., PALACIOS-CHAVEZ R., QUIROZ-GARCIA D.L. (1996)
 Morfología de los granos de polen de la familia Verbenaceae del valle de Mexico. Phytologia 80(5), 329-342.
- DE LUCA C. (1980)
 Isolation of ipolamiide from *Stachytarpheta mutabilis*. Fitoterapia 51, 279-280.
- DE LUCA C., GUISO M., MARTINO C. (1983)
 6-beta-hydroxyipolamiide, an iridoid glucoside from *Stachytarpheta mutabilis*. Phytochemistry 22(5), 1185-1188.
- DE PASCUAL T.J. ET AL. (1982)
 An. Quim. Serie C 78, 108.
- DE POOTER H.L., NICOLAI B., DE BUYCK L.F., GOETGHEBEUR P., SCHAMP N.M. (1987)
 The essential oil of *Nepeta nuda*. Identification of a new nepetalactone diastereomer. Phytochemistry 26(8), 2311-2314.
- DEL MAR TRIGO M. (1991)
 Contribution to the study of Pollen of ornamental species Bignoniaceae. Acta Bot. Malac. 16(2), 455-466.
- DORTUNÇ TANER (1982)
 unveröffentlichte Ergebnisse, Inst. Pharm. Biologie, Freiburg.
- DUFF R.B. ET AL. (1965)
 Biochem. J. 96, 1.
- EICHINGER D., BACHER A., ZENK M.H., EISENREICH W. (1999)
 Analysis of metabolic pathways via quantitative prediction of isotope labelling patterns : A retrobiosynthetic ¹³C NMR study on the monoterpene loganin. Phytochemistry 52(1), 223-236.
- EL-GAZZAR A., WATSON L. (1970)
 A taxonomic study of Labiatae and related genera. New Phytol. 69, 451-486.
- EL-GAZZAR A. (1974)
 Numerical Taxonomy of the Verbenaceae : A Re-Assessment. Egypt. J. Bot. 17(1), 69-83.
- EL-NAGGAR L.J., BEAL J.L. (1980)
 Iridoids - a review. J. Nat. Prod. 43(5), 649-707.
- ENDO T., TAGUCHI H., SASAKI H., YOSIOKA I. (1979)
 Studies on the constituents of *Aeginetia indica* L. var. *gracilis* Nakai. Chem. Pharm. Bull. 27(11), 2807-2814.

- ERDTMAN G. (1945)
 Pollen Morphology and Plant Taxonomy. IV. Labiatae, Verbenaceae and Avicenniaceae. *Svensk Bot. Tidsk.* 39(3), 279-285.
- ERDTMAN G. (1966)
 Pollen Morphology and Plant Taxonomy. Angiosperms. Corrected reprint of the edition of 1952 with a new addendum. Hafner Publishing Company, New York, London.
- FAEGRI K. (1956)
 Recent trends in palynology. *Bot. Rev. (Lancaster)* 22, 639-664.
- FAEGRI K., IVERSEN J. (1964)
 Textbook of Pollen Analysis. Ed.2, revised. Hafner Publishing Company, New York.
- FAEGRI K., IVERSEN J. (1993)
 Bestimmungsschlüssel für die nordwesteuropäische Pollenflora. Gustav Fischer Verlag, Jena, Stuttgart, New York.
- FALK U. (1992)
 Kladistische und chemotaxonomische Beiträge zur Stellung der Unterfamilie Caryopteroideae BRIQ. innerhalb des Verbenaceae-Lamiaceae-Komplexes. Fakultät für Chemie und Pharmazie (Hrsg.), Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg.
- FARRIS J.S. (1982)
 Outgroups and parsimony. *Syst. Zool.* 36, 328-334.
- FARRIS J.F. (1988/1989)
 Hennig86 Version 1.5.
 Hennig86 : a PC-DOS program for phylogenetic analysis. *Cladistics* 5, 163.
- FELSENSTEIN J. (1983)
 Parsimony in systematics : Biological and statistical issues. *Ann. Rev. Ecol. Syst.* 14, 313-333.
- FELSENSTEIN J. (1993)
 PHYLIP (Phylogeny Interference Package) Version 3.5.c.
 Department of Genetics, University of Washington, Seattle.
- FERNANDEZ PERALTA A.M., GONZALEZ AGUILERA J.J. (1986)
 Phylogenetic relationship in the *Sideritis leucantha* group (Lamiaceae). *Pl. Syst. Evol.* 152, 167-184.
- FIKENSCHER L.H., HEGNAUER R. (1969)
 Sur les hétérosides iridoïdes du genre *Teucrium*. *Pl. méd. Phytothér.* 3, 183-188.
- FORD C W., BENDALL M R. (1980)
 Identification of the iridoid glucoside theveside in *Lantana camara* (Verbenaceae) and determination of its structure and stereochemistry by means of NMR. *Austr. J. Chem.* 33(3), 509-518.

- FRANKE A., RIMPLER H. (1987a)
 Vebraside, an iridoid glucoside from *Verbena brasiliensis*. *Phytochemistry* 26(1), 3015-3020.
- FRANKE A. (1987b)
 unveröffentlichte Ergebnisse, Inst. Pharm. Biol. Freiburg.
- FURNESS C.A., GRANT M.C. (1996)
 Pollen morphology of some *Ruellia* species (Acanthaceae) from Africa and Madagascar. *Grana* 35, 231-239.
- GANAPATY S., VENVATA RAO D. (1983)
Fitoterapia 54(1), 13-15.
- GANAPATY S., HENI J., RAO D. V., RIMPLER H. (1988)
 Iridoid glucosides from the leaves of *Citharexylum fruticosum*. *Pl. Med.* 54 (1), 42-43.
- GARDNER D.R., NARUM J., ZOOK D., STERMITZ F.R. (1987)
 New iridoid glucosides from *Castilleja* and *Besseyia* : 6-Hydroxyadoxoside and 6-isovanilloylcatalpol. *J. Nat. Prod.* 50(3), 485-489.
- GARNIER J. (1977)
 Étude chimique de deux Verbénacées de Guyane : *Stachytarpheta guyanensis* VAHL. et *Stachytarpheta mutabilis* VAHL. *Pl. Méd. Phytothér.* 11(4), 303-305.
- GERLACH D. (1977)
 Botanische Mikrotechnik - Eine Einführung. Thieme Verlag, Stuttgart. 2. Auflage, 145 ff., 242 ff.
- GMELIN J.F. (1796)
 Linn. *Systema Naturae*, ed.13, 2(2), 920.
- GOLOBOFF P.A. (1999)
 NONA Version 2.0.
 INSUE Fundación e Instituto Miguel Lillo, S.M. de Tucumán, Argentina.
- GRABIAS B., SWIATEK L. (1987)
 Iridoid glucosides in the genus *Verbascum*. *Herba Polonica* 33(4), 225-232.
- GRAHAM V.A.W. (1988)
 Delimitation and infra-generic classification of *Justicia* Acanthaceae. *Kew Bull.* 43(4), 551-624.
- GRAYER-BARKMEIJER R.J. (1973)
 A chemosystematic study of *Veronica* : Iridoid glycosides. *Biochem. Syst.* 1, 101-110.
- GUIO M., MARINI-BETTOLO R., AGOSTINI A. (1974)
 Iridoids. XIII. Ajugoside and ajugol : structure and configuration. *Gazz. Chim. Ital.* 104, 25-33.
- GUIO M., MARTINO C. (1983)
 6-Deoxylamioside, a new iridoid glucoside from *Lamium amplexicaule*. *J. Nat. Prod.* 46(2), 157-160.

- HALBRITTER H., HESSE M. (1995)
The convergent evolution of exine shields in angiosperm pollen. *Grana* 34, 108-119.
- HARLEY M.M., PATON A., HARLEY R.M., CADE P.G. (1992)
Pollen Morphology studies in tribe Ocimeae (Nepetoideae, Labiatae) : *Ocimum* L. *Grana* 31, 161-176.
- HEDRÉN M., CHASE M.W., OLMSTEAD R.G. (1995)
Relationships in the Acanthaceae and related families as suggested by cladistic analysis of *rbcL* nucleotide sequences. *Pl. Syst. Evol.* 194, 93-109.
- HEGNAUER R. (1964)
Chemotaxonomie der Pflanzen. Birkhäuser Verlag, Basel, Stuttgart, Band 3, 544.
- HEGNAUER R. (1966)
Aucubinartige Glucoside. Über die Verbreitung und Bedeutung als systematisches Merkmal. *Pharm. Acta Helv.* 41, 577-587.
- HEGNAUER R. (1973 UND 1990)
Chemotaxonomie der Pflanzen. Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart.
- HEGNAUER R., KOOIMAN P. (1978)
Die systematische Bedeutung von iridoiden Inhaltsstoffen im Rahmen von WETTSTEIN's Tubiflorae. *Pl. Med.* 33(1), 1-33.
- HELFRICH E. (2000)
Iridoidglykoside aus *Holmskioldia sanguinea* und *Gmelina philippensis* und deren Bedeutung als taxonomische Merkmale innerhalb der Lamiaceae. Fakultät für Chemie und Pharmazie (Hrsg.), Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg.
- HENI J. (1987)
Phenetische und chemotaxonomische Beiträge zur Gliederung der Unterfamilie Verbenoideae (Verbenaceae). Fakultät für Chemie und Pharmazie (Hrsg.), Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg.
- HENNIG W. (1965)
Phylogenetic Systematics. *Annu. Rev. Entomol.* 10, 97-116.
- HERISSEY H. ET AL. (1956)
Ann. Pharm. Franç. 14, 409.
- HILLIS D.M., MORITZ C., MABEL B.K. (1996)
Molecular systematics. Sinauer Associates, Inc., Sunderland.
- HOUGHTON P.J., HIKINO H. (1989)
Anti-hepatotoxic activity of extracts and constituents of *Buddleja* ssp. *Pl. Med.* 55(2), 123-126.
- IMMELMAN K.L. (1989)
Studies in the southern Africa species of *Justicia* and *Siphonoglossa* Acanthaceae *Palynology. Bothalia* 19(2), 151-156.

- INOUE H., UEDA S., UESATO S. (1977)
 Intermediacy of Iridodial in the biosynthesis of some iridoid glucosides. *Phytochemistry* 16, 1669-1675.
- INOUE H., UESATO S. (1986)
 Biosynthesis of iridoids and secoriridoids. *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* 50, 169-236.
 (und dort zitierte Literatur)
- ISMAIL L.D., EL AZIZI M.E.; KHALIFA T.I., STERMITZ F.(1996)
 Iridoid glycosides from *Thunbergia grandiflora*. *Phytochemistry* 42(4), 1223-1225.
- IWAGAWA T., HAMADA T., KUROGI S., HASE T. OKUBO T., KIM M. (1991)
 Iridoids from *Catalpa bignonioides*. *Phytochemistry* 30(12), 4057-4060.
- JACKE G., RIMPLER H. (1983)
 Distribution of iridoids in *Clerodendrum* species. *Phytochemistry* 22(8), 1729-1734.
- JAWAD F.H., DOORENBOSX N.J., CHENG P.C. (1977)
 Tarphetalin : A novel iridoid glucoside from *Stachytarpheta jamaicensis* (L.)VAHL. *Egypt. J. Pharm. Sci.* 18(3), 511-514.
- JENSEN H.F.W., JENSEN S.R., NIELSEN B.J. (1987)
 Eranthemosid a new iridoide glycoside from *Eranthemum pulchellum* Acanthaceae. *Phytochemistry* 26(12), 3353-3354.
- JENSEN H.F.W., JENSEN S.R., NIELSEN B.J. (1988)
 Chemotaxonomy of the Acanthaceae iridoids and quaternary amines. *Phytochemistry* 27(8), 2581-2590.
- JENSEN S.R., NIELSEN B.J., DAHLGREN R. (1975)
 Iridoid compounds, their occurrence and systematic importance in the Angiosperms. *Bot. Notiser* 128, 148-180.
- JENSEN S. R., KIRK O., NIELSEN B J. (1989a)
 Biosynthesis of the iridoid glucosid Cornin in *Verbena officinalis*. *Phytochemistry* 28(1), 97-106.
- JENSEN S.R., NIELSEN B.J. (1989b)
 Iridoids in *Thunbergia* species. *Phytochemistry* 28(11), 3059-3062.
- JENSEN S.R., NIELSEN B.J., RICKELT L. F. (1989c)
 Iridoids in *Physostegia virginiana*. *Phytochemistry* 28(11), 3055-3057.
- JENSEN S.R. (1991)
 Plant iridoids, their biosynthesis and distribution in angiosperms. In HARBORNE J.B. & TOMAS-BARBERAN F.A., *Ecological Chemistry and Biochemistry of Plant Terpenoids*, Clarendon Press, Oxford, 133-158.
 (und dort zitierte Literatur)

- JENSEN S.R. (1992)
Systematic implications of the distribution of iridoids and other chemical compounds in Loganiaceae and other families of the Asteridae. *Ann. Missouri Bot. Gard.* 79(2), 284-292.
- JUNELL S. (1934)
Zur Gynoeceummorphologie und Systematik der Verbenaceen und Labiatae. *Symb. Bot. Upsal.* 1(4), 1-219.
- KAJIMATO T., HIDAKA M., SHOYAMA K., NOHARA T. (1989)
Iridoids from *Scrophularia ningpoensis*. *Phytochemistry* 28(10), 2701-2704.
- KARIM F.M., EL-OQLAH A.A. (1989)
Palynological studies in the family Scrophulariaceae from Jordan and Iraq. *Pollen et Spores* 31(3-4), 203-214.
- KIKUCHI T., MATSUDA S., KUBO Y., NAMBA T. (1983)
New Iridoid glucosides from *Harpagophytum procumbens* DC. *Chem. Pharm. Bull.* 31(7), 2296-2301.
- KOBAYASHI S., MIMA A., KIHARA M., IMAKURA Y. (1986)
Iridoid glucosides from *Lamium amplexicaule*. *Chem. Pharm. Bull.* 34(2), 876-880.
- KOOIMAN P. (1970)
The occurrence of iridoid glycosides in the Scrophulariaceae. *Acta Bot. Neerl.* 19, 329-338.
- KOOIMAN P. (1972)
The occurrence of iridoid glycosides in the Labiatae. *Acta Bot. Neerl.* 21, 417-427.
- KOOIMAN P. (1975)
The occurrence of iridoid glycosides in the Verbenaceae. *Acta Bot. Neerl.* 24(5-6), 459-468.
- KUO Y.H., CHEN Z.S., LIN Y.L. (1996)
Chemical components of the leaves of *Duranta repens* LINN. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* 44(2), 429-436.
- LAN S., XU Z., FU T., HENEEN W.K. (1995)
Pollen wall structure using a new stripping-sputtering device for scanning electron microscopy. *Grana* 34(5), 325-331.
- LÉON-ARENCIBIA M.C., LA-SERRA RAMOS I.E. (1992)
Palynological study of *Lavandula* (sect. *Pterostoechas*, Labiatae). *Grana* 31, 187-195.
- LEWIS W.H., OLIVER R.L. (1961)
Cytogeography and phylogeny of the North American species of *Verbena*. *Am. J. Bot.* 48(7), 638-643.
- LICHTENTHALER H.K., ROHMER M., SCHWENDER J. (1997)
Two independent biochemical pathways for isopentenyl diphosphat and isoprenoid biosynthesis in higher plants. *Phys. Pl.* 101, 643-652.

- LICHTENTHALER H.K. (1999)
 The 1-Deoxy-D-xylose-5-phosphate pathway of isoprenoids biosynthesis in plants. *Ann. Rev. Pl. Phys. Pl. Mol. Bio.* 50, 47-65.
- LICHTI H., VON WARTBURG A. (1964)
 Zur Konstitution von Harpagosid. *Tetrahedron Lett.*, 835-843.
- LICHTI H., VON WARTBURG A. (1966)
 Die Struktur des Harpagosids. *Helv. Chim. Acta* 49(5), 1552-1563.
- LINDAU G. (1895)
 Acanthaceae. In : ENGLER A., PRANTL K. (Hrsg.), *Die natürlichen Pflanzenfamilien. Band IV, Abt. 3b*, W. Engelmann, Leipzig, 274-354. und alle Nachträge bis 1912
- LINDER U. (2001)
 Kladistische Untersuchungen mit morphologischen und chemischen Merkmalen zur Gliederung der Lamiaceae. Fakultät für Chemie und Pharmazie (Hrsg.), Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg.
- LINNAEUS C. (1753, 1754)
 1753 : *Sp. Pl. Edic. I.* und 1754 : *Gen. Pl. Edic. I.*
- LIPSCOMB D. (1998)
 Basics of Cladistic Analysis.
<http://www.gwu.edu/~clade/faculty/lipscomb/Cladistics.pdf>
- LITVINENKO V.I. ET AL. (1970)
Pl. Med. 18, 243ff.
- LIU B.-I. (1985)
 Pollen morphology of the family Verbenaceae in China. *Bull. Bot. Res. North-East Forest. Inst.* 5(4), 23-62.
- MABBERLEY D. J. (1997)
The Plant-Book. 2nd edition. Cambridge University Press.
- MADDISON W.P., DONOGHE M.J., MADDISON D.R. (1984)
 Outgroup analysis and parsimony. *Syst. Zool.* 33(1), 83-103.
- MARIOTTI LIPPI M., ROSSI W. (1999)
 Pollen morphology of some Acanthaceae from West Africa. *Pl. Biosyst.* 133 (1), 73-82.
- MATHEW L., SHAH G.L. (1988)
 Pollen morphology and their taxonomic significance in some Verbenaceae. *Geophytology* 18(1), 89-101.
- MCDADE L.A., MASTA S.E., MOODY M.L., WATERS E. (2000)
 Phylogenetic Relationships among Acanthaceae : Evidence from two genomes. *Syst. Bot.* 25(1), 106-121.
- MC ELVAIN S.M., BRIGHT R.D., JOHNSON P.R. (1941)
 The constituents of the volatile oil of catnip. I. Nepetalic acid, Nepetalactone and related compounds. *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1558-1563.

- MILZ S., RIMPLER H. (1978)
 Pulchellosid I, ein neues Iridoid aus *Verbena pulchella* SWEET. Tetrahedron Lett. 19(10), 895-898.
- MILZ S., RIMPLER H. (1979)
 Iridoids in *Verbena* and some other Verbenoideae. Z. Nat. 34(5-6)c, 319-329.
- MIYASE T., AKAHORI C., KOHSAKA H., UENO A. (1991)
 Acylated iridoid glycosides from *Buddleja japonica* HEMSL. Chem. Pharm. Bull. 39(11), 2944-2951.
- MOLDENKE H. (1940)
 Contribution to the Flora of Extratropical South America. Lilloa 5, 392-403.
- MOLDENKE H.N. (1980)
 A sixth summary of the Verbenaceae, Stilbaceae, Dicrastylidaceae, Symphoremaceae, Nyctanthaceae und Eriocaulaceae of the world as to valid taxa, geographic distribution and synonymy. Phytol. mem. II.
- MOLISCH H. (1899)
 Über Pseudoindikan, ein neues Chromogen in den Cystolithenzellen von Acanthaceen. Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math.-naturw. Kl., Abt. 1, 108, 479.
- MOORE P.D., WEBB J.A., COLLINSON M.E. (1991)
 Pollen Analysis. 2nd edition, Blackwell Scientific Publications, Oxford.
- MOREIRA EDUARDO (1981)
 unveröffentlichte Ergebnisse, Inst. Pharm. Biol. Freiburg.
- MUKHERJEE J. (1978)
 Pollen morphological studies of the tri-colporate Verbenaceae with reference to their taxonomic status and synonymy. J. Palynol. 14(2), 109-120.
- MURAI F., TAGAWA M., INOUE H., ISHIDA T., INOUE M. (1987)
 A new iridoid glucoside, Nepetariasid, from *Nepeta cataria*. Chem. Pharm. Bull. 35(6), 2533-2537.
- NASS R., RIMPLER H. (1996)
 Distribution of iridoids in different populations of *Physostegia virginiana* and some remarks on iridoids from *Avicennia officinalis* and *Scrophularia ningpoensis*. Phytochemistry 41(2), 489-498.
- NICOLETTI M., CHAPAYA W.A., MESSANA I., GALEFFI C., SPERANDEI M., MARINI-BETTOLO G.B. (1984)
 Research on African medicinal plants. VII. New iridoid glucosides from two Rubiaceae : *Mussaenda arcuata* LAM. und *Tarenna graveolens* (S. MOORE) BERMEK. Gazz. Chim. Ital. 114, 49-53.
- NIXON K.C. (1999)
 WINCLADA (beta) Version 0.9.99
 L.H. Bailey Hortorium at Cornell University, Ithaca, NY.
- NIXON K.C. (1999)
 The Parsimony Ratchet, a new method for rapid parsimony analysis. Cladistics 15(4), 407-414.

- NORO Y., HISATA Y., OKUDA K., KAWAMURA T., HIGUCHI Y., TANAKA T. (1992)
 Pharmacognostical studies of *Catalpae fructus*. 1. Relation between the growth of fruit and the iridoid glycoside contents. *Shoyakugaku Zasshi* 46(1), 14-18.
- OLMSTEAD R.G., MICHAELS H.J., SCOTT K.M., PALMER J.D. (1992)
 Monophyly of the Asteridae and identification of their major lineages inferred from DNA sequences of *rbcL*. *Ann. Missouri Bot. Gard.* 79(2), 249-265.
- OLMSTEAD R.G., BERMER B., SCOTT K.M., PALMER J.D. (1993)
 A parsimony analysis of the Asteridae sensu lato based on *rbcL* sequences. *Ann. Missouri Bot. Gard.* 80(3), 700-722.
- OLMSTEAD R.G., REEVES P.A. (1995)
 Evidence for the polyphyly of the Scrophulariaceae based on chloroplast *rbcL* and *ndhF* sequences. *Ann. Missouri Bot. Gard.* 82(2), 176-193.
- OLMSTEAD R.G., KIM K.-J., JANSEN R.K., WAGSTAFF S.J. (2000)
 The Phylogeny of the Asteridae sensu lato based on chloroplast *ndhF* gene sequences. *Mol. Phylogen. Evol.* 16(1), 96-112.
- OLMSTEAD R.G., DEPHAMPHILIS C.W., WOLFE A.D., YOUNG N.D., ELISONS W.J., REEVES P.A. (2001)
 Disintegration of the Scrophulariaceae. *Am. J. Bot.* 88(2), 348-361.
- ORTEGA OLIVENCIA A., DEVESA ALCARAZ J. (1992)
 A palynological study of the genus *Scrophularia* L. in the Iberian Peninsula and the Balearic Islands. *Acta Bot. Malac.* 17, 195-207.
- OXELMAN B., BACKLUND M., BREMER B. (1999)
 Relationship of the Buddlejaceae s. lat. investigated using Parsimony Jackknife and Branch Support Analysis of chloroplast *ndhF* and *rbcL* sequence data. *Syst. Bot.* 24(2), 164-182.
- PAN W.D., LI Y.J., MAI L.T., OHTANI K., KASAI R., TANAKA O. (1992)
 Studies on chemical constituents of the root of *Lantana camara*. *Acta Pharm. Sinica* 27 (7), 515-521.
- PFAHLER P.L., PFAHLER E.K. (1991)
 Genotypic effects on pollen morphology in sesame (*Sesamum indicum* L.). *Sex. Pl. Reprod.* 4(1), 44-47.
- PLOUVIER V. (1947)
Compt. Rend. 224, 670.
- PLOUVIER V. (1971)
 Recherche d'heterosides. Le catalpol des *Paulownia* et *Catalpa*, l'arbutoside des *Sorbaria*, le knautioside du *Knautia arvensis*. *Compt. Rend.* 272D, 1443.
- POSER G.L. VON, TOFFOLI M.E., SOBRAL M., HENRIQUES A.T. (1997)
 Iridoid glucoside substitution patterns in Verbenaceae and their taxonomic implication. *Pl. Syst. Evol.* 205(3-4), 265-287.

- QIAN J., HUNKLER D., RIMPLER H. (1992)
Iridoid-related aglycone and its glycosides from *Scrophularia ningpoensis*.
Phytochemistry 31(3), 905-911.
- RAJ B. (1983)
A contribution to the pollen morphology of Verbenaceae. Rev. Palaeobot.
Palyn. 39, 393-422.
- RAO C.B., RAO T.N., VIJAYAKUMAR E.K.S. (1978)
Chemical examination of the fruits of *Duranta plumeri* JACQ. Indian J. Chem.
16b, 844-845.
- REICHERT B. (1935)
Arch. Pharm. 273, 357.
- REVEAL J.L., JUDD W.S., OLMSTEAD R.G. (1999)
Proposal to conserve the name Antirrhinaceae against Plantaginaceae
(Magnoliophyta). Taxon 48, 182.
- RIMPLER H. (1972)
Lamiide from *Chascanum cernuum*. Phytochemistry 11, 3094-3095.
- RIMPLER H., SCHÄFER B. (1973)
Hastatosid, ein neues Iridoid aus *Verbena officinalis* und *Verbena hastata*
(Verbenaceae). Tetrahedron Lett. 14(17), 1463-1464.
- RIMPLER H., TIMM H. (1974)
Iridoide aus *Duranta repens* L. Z. Nat. 29 C, 111-115.
- RIMPLER H., SAUERBIER H. (1986)
Iridoid glucosides as taxonomic markers in the genera *Lantana*, *Lippia*,
Aloysia and *Phyla*. Biochem. Syst. Ecol. 14(3), 307-310.
- RIMPLER H., WINTERHALTER C., FALK U. (1992)
Cladistic analysis of the subfamily Caryopteroideae BRIQ. and related taxa of
Verbenaceae and Lamiaceae using morphological and chemical characters.
In : HARLEY R.M., REYNOLDS T. (Hrsg.), Advances in Labiatae Science. Royal
Botanical Gardens, Kew, 39-54.
- RISCH C. (1940)
Die Pollenkörner der in Deutschland vorkommenden Labiatae.
Verhandlungen des Botanischen Vereins der Provinz Brandenburg 80, 21-36.
- RISCH C. (1957)
Die Pollenkörner der Labiatae. Willdenowia Band I, 617-641.
- ROHMER M., KNANI M., SIMONIN P., SUTTER B., SAHM H. (1993)
Isoprenoid biosynthesis in bacteria : a novel pathway for the early steps
leading to isopentenyl diphosphat. Biochem. J. 295, 517-524.
- RUHDORFER J., RIMPLER H. (1981a)
Teucardosid, ein neues Iridoid aus *Teucrium arduini* L. und *Teucrium*
hircanicum L. Tetrahedron Lett. 22, 839-842.
- RUHDORFER J., RIMPLER H. (1981b)
Iridoide aus einigen *Teucrium*- und *Ajuga*-Arten. Z. Nat. 36c, 697-707.

- SAHAY S.K. (1979)
 Palynotaxonomy of Boraginaceae and some other families of Tubiflorae.
 Biol. Mem. 4(1-2), 117-205.
- SAINT-HILAIRE J. (1805)
 Expositions des familles naturelles et de la germination des plantes. Treuttel
 und Würtz, Paris.
- SAKAN T., ISOE S., HYEON S.B., KATSUMURA R. (1965)
 The exact nature of matatabilacton and the terpenes of *Nepeta cataria*.
 Tetrahedron Lett. 46, 4097-4102.
- SANDERS R.W., CANTINO P.D. (1984)
 Nomenclature of the subdivisions of the Lamiaceae. Taxon 33, 64-72.
- SASAKI H. ET AL. (1978)
 Chem. Pharm. Bull. 26, 2111.
- SATI O.P., CHAUKIYAL D.C., NISHI M., MIYAHARA K., KAWASAKI T. (1986)
 An iridoid from *Randia dumetorum*. Phytochemistry 25(11), 2658-2660.
- SCARPATI M.L., ESPOSITO P. (1967a)
 Iridoidi. III. Structura e configurazione del Melittoside. Gazz. Chim. Ital.,
 1209-1230.
- SCARPATI M.L., ESPOSITO P. (1967b)
 Iridoidi. IV. Monomelittoside. La Ricerca Scientifica 37(10), 840-845.
- SCHAUER J.C. (1847)
 Verbenaceae. In : DE CANDOLLE A. (Hrsg.), Prodrum Syst. Nat. Regni Veg.
 Victor Masson, Paris, 658-676.
- SCHMIDT E.-M. (1997)
 Verwandtschaftsbeziehungen bei Lamiaceae : Eine kladistische Analyse der
 Verbreitung von Iridoiden und von morphologischen Merkmalen. Fakultät
 für Chemie und Pharmazie (Hrsg.), Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität,
 Freiburg.
- SCHUMANN K. (1894)
 Bignoniaceae. In : ENGLER A., PRANTL K. (Hrsg.), Die natürlichen
 Pflanzenfamilien. Band IV, Abt. 3b, W. Engelmann, Leipzig, 189-252.
 und alle Nachträge bis 1912
- SCHUQUEL I.T.A., MAHHEIROS A., SARRAGIOTTO M.H., VIDOTTI G.J. (1998)
 Iridoid glucoside from *Bouchea fluminensis*. Phytochemistry 49(8), 2409-
 2411.
- SCOTLAND R.W., BARNES S.H., BLACKMORE S. (1990)
 Harmomegathy in the Acanthaceae. Grana 29, 37-45.
- SCOTLAND R.W. (1992)
 Systematics, similarity and Acanthaceae pollen morphology. Bot. J. Linn.
 Soc. 109, 529-541.

- SCOTLAND R.W. (1993)
 Pollen morphology of Contortae (Acanthaceae). Bot. J. Linn. Soc. 111, 471-504.
- SCOTLAND R.W., SWEERE J.A., REEVES P.A., OLMSTEAD R.G. (1995)
 Higher-level systematics of Acanthaceae determined by chloroplast DNA sequences. Am. J. Bot. 82(2), 266-275.
- SEIFERT K., SCHOEPP E., JOHNE S., HESSE M. (1982)
 Iridoids from *Verbascum nigrum*. Helv. Chim. Acta 65(5), 1678-1684.
- SEIFERT K., SCHMIDT J., LIEN N.T., JOHNE S. (1985)
 Iridoids from *Verbascum* ssp. Pl. Med. 51(5), 409-411.
- SHETA M.H., BRACK-HANES S.D. (1984)
 Development of spiraperturate pollen in *Thunbergia alata*. Pollen et Spores 26(2), 181-186.
- SHIMOMURA H., SASHIDA Y., OGAWA K. (1986)
 Iridoid glucosides and phenylpropanoid glucosides in *Ajuga* species of Japan. Phytochemistry. 26(7), 1981-1983.
- SHOJI N., UMEYAMA A., SUNAHARA N., ARIHARA S. (1992)
 Ajureptoside, a novel C₉ iridoid glucoside from *Ajuga reptans*. J. Nat. Prod. 55(7), 1004-1006.
- SIDDALL (1995)
 LANYON - ein Programm aus Random Cladistics Version 4.0.3
 American Museum of Natural History, New York.
- SOLEREDER H. (1892)
 Loganinaceae. In : ENGLER A., PRANTL K. (Hrsg.), Die natürlichen Pflanzenfamilien. Band IV, Abt. 2, W. Engelmann, Leipzig, 19-50.
 und alle Nachträge bis 1912
- STAPF O. (1895)
 Martyniaceae. In : ENGLER A., PRANTL K. (Hrsg.), Die natürlichen Pflanzenfamilien. Band IV, Abt. 3b, W. Engelmann, Leipzig, 265-269.
 und alle Nachträge bis 1912
- STAPF O. (1895)
 Pedaliaceae. In : ENGLER A., PRANTL K. (Hrsg.), Die natürlichen Pflanzenfamilien. Band IV, Abt. 3b, W. Engelmann, Leipzig, 253-265.
 und alle Nachträge bis 1912
- SWANN K., MELVILLE C. (1972)
 J. Pharm. Pharmacol. 24 (Suppl.) 170 P.
- SWIATEK L. (1973)
 Glukozydy iridoidowe Wrodziny Scrophuariaceae. Acta Polon. Pharm. 30(2), 203-212.

- SWOFFORD D. (1998)
 PAUP* 4.0 beta 8. Phylogenetic Analysis Using Parsimony (* and other methods).
 Sinauer, Sunderland, MA.
- SYAH Y.M., GHISALBERTI E.L. (1996)
 Biologically active cyanogenetic, iridoid and lignan glycosides from *Eremophila maculata*. *Fitoterapia* 67(5), 447-451.
- TAGAWA M., MURAI F. (1980)
 A new iridoid glucoside, nepetolglucosylester from *Nepeta cataria*. *Pl. Med.* 39, 144-147.
- TAGAWA M., MURAI F. (1983)
 5-Epideoxyloganic acid from *Nepeta cataria*. *Pl. Med.* 47, 109-111.
- TAKEDA Y., TSUCHIDA S., FUJITA T. (1986)
 Four new iridoid glucoside p-cumaroyl-esters from *Ajuga decumbens*. *Phytochemistry* 26(8), 2303-2306.
- TAKEDA Y., MORIMOTO Y., MATSUMOTO T., OGIMI C., HIRATA E., TAKUSHI A., OTSUKA H. (1995a)
 Iridoid glucosides from the leaves and stems of *Duranta erecta*. *Phytochemistry* 39(4), 829-833.
- TAKEDA Y., MORIMOTO Y., MATSUMOTO T. (1995b)
 Nepetanudosid, an iridoid glucoside with an unusual stereostructure from *Nepeta nuda* ssp. *albiflora*. *J. Nat. Prod.* 58(8), 1217-1221.
- TAKEDA Y., YAGI T., MATSUMOTO T., HONDA G., TABATA M., FUJITA T., SHINGU T., OTSUKA H., SEZIK E., YESILADA E. (1996)
 Nepetanudosides and iridoid glucosides having novel stereochemistry from *Nepeta nuda* ssp. *albiflora*. *Phytochemistry* 42(4), 1085-1088.
- TANEJA S.C., TIWARI H.P. (1975)
 Structures of two iridoids from *Barleria prionitis* L. *Tetrahedron Lett.*, 1995-1998.
- TANTISEWIE B., STICHER O. (1975)
 Isolation of Ipolamiide from *Stachytarpheta indica*. *Phytochemistry* 14, 1462-1463.
- TRIM A.R., HILL R. (1952)
 The preparation and properties of aucubin, asperuloside and some related glycosides. *Biochem. J.* 50, 310-319.
- TROLL W. (1950)
 Abh. Akad. Wiss. Lit. Mainz., mathematische-naturwissenschaftliche Klasse 15, 377-415.
- TRONCOSO N.S. (1964)
 Dilucidación de las especies platenses de *Glandularia* (Verbenáceas) de hojas disectas. *Darwiniana* 13, 468-485.

- TRONCOSO N.S. (1974)
 Los géneros de Verbenáceas de Sudamérica Extratropical. *Darwiniana* 18(3-4), 295-412.
- TRUDEL M.C.G., MORTON J.K. (1991)
 Pollen Morphology and Taxonomy in North American Labiatae. *Can. J. Bot.* 70, 975-995.
- TUNMANN P., LUX R. (1962)
 Zur Kenntnis der Inhaltsstoffe aus der Wurzel von *Harpagophytum procumbens* DC. 1. Mitt. : Isolierung und Eigenschaften der Glukoside Harpagosid und Harpagid. *Deutsche Apothekerzeitung* 102, 1274-1275.
- TUNMANN P., STIERSTORFER N. (1964)
Tetrahedron Lett., 1697.
- TUNMANN P., HAMMER H.-E. (1968)
Liebigs Ann. Chem. 712, 138.
- UMBER R. E. (1979)
 The genus *Glandularia* in North America. *Syst. Bot.* 4, 72-102.
- VESPER T., SEIFERT K. (1994)
 Iridoids from *Verbascum nigrum*. *Liebigs Ann. Chem.*, 751-753.
- WAGSTAFF S.J., OLMSTEAD R.G. (1997)
 Phylogeny of Labiatae and Verbenaceae inferred from *rbcL* Sequences. *Syst. Bot.* 22(1), 165-177.
- WAGSTAFF S.J., HICKERSON L., SPANGLER R., REEVES P.A., OLMSTEAD R.G. (1998)
 Phylogeny in Labiatae s. lat., inferred from cpDNA sequences. *Pl. Syst. Evol.* 209, 265-274.
- WASSHAUSEN D.C., EZCURRA C. (1997)
 New names and new combinations in *Justicia* sects. *Simonisia*, *Plagiacanthus* and *Orthotacta* (Acanthaceae) from southern South America. *Candollea* 52(1), 171-179.
- WEBERLING (1989)
 Morphology of flowers and inflorescences. Cambridge University Press.
- WEINGES K., KLOSS T., HENKELS W.-D. (1973)
 Isolierung und Konstitutionsaufklärung eines neuen C₁₅-Iridoidglucosids aus *Leonurus cardiaca* L. *Liebigs Ann. Chem.*, 566-572.
- WEINGES K., KÜNSTLER K., SCHILLING G. (1975)
 Scutellariosid I und II, ein 10-Cinnamoyl- und 10-(4-OH-cinnamoyl)-catalpol aus *Scutellaria altissima* L. *Liebigs Ann. Chem.*, 2190-2194.
- WEINGES K., VON DER ELTZ H. (1978)
 Iridoidglykosid aus *Scrophularia nodosa* L. *Liebigs Ann. Chem.*, 1968-1973.
- WETTSTEIN R. VON (1891)
 Scrophulariaceae. In : ENGLER A., PRANTL K. (Hrsg.), *Die natürlichen Pflanzenfamilien*. Band IV, Abt. 3b, W. Engelmann, Leipzig, 39-107. und alle Nachträge bis 1912

- WILLMANN D. (1997)
Chemische und morphologische Untersuchungen zur Gliederung des Verbenaceae-Lamiaceae-Komplexes unter besonderer Berücksichtigung der Verbenaceae s. str. Fakultät für Biologie (Hrsg.), Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg.
- WINTERHALTER C. (1991)
Kladistische Untersuchungen zur Gliederung der Clerodendreae und Viticeae (Verbenaceae). Fakultät für Chemie und Pharmazie (Hrsg.), Dissertation, Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg.
- WUNDERLICH R. (1967)
Ein Vorschlag zu einer natürlichen Gliederung der Labiaten aufgrund der Pollenkörner, der Samenentwicklung und des reifen Samens. Österr. Bot. Z. 114, 383-483.
- XIE S., UESATO S., INOUE H., FUJITA T., MURAI F., TAGAWA M., SHINGU T. (1988)
Absolute structure of nepetaside, a new iridoid glucoside from *Nepeta cataria*. Phytochemistry 27(2), 469-472.
- YAMAMOTO A., NITTA S., MIYASE T., UENO A., WU L.J. (1993)
Phenylethanoid and Lignan-Iridoid complex glykosides from roots of *Buddleja davidii*. Phytochemistry 32(2), 421-425.
- ZHANG W.J., LIU Y.Q., LI X.C., PU X.Y., JIN Y.Q., YANG C.R. (1994)
Chemical constituents from *Scrophularia ningpoensis*. Acta Bot. Yunn. 16(4), 407-412.
- ZUFALL C.J., RITCHMAN W.O. (1943 UND 1944)
Pharm. Arch. 14, 60,65 und 15,1. Ex Pharm. Abstr. 10, 296.

9. Anhang

9.1. Datenmatrix

Die Merkmale der Arten werden in einer Matrix (Abb. 9.1-1) erfaßt. Sämtliche Merkmale einer Art stehen in einer Zeile. Dagegen stellt jede Spalte ein Merkmal dar, mit der Ausprägung dieses Merkmals über alle Arten. Sämtliche Merkmale sind binär codiert. Dabei wurden die Merkmale so definiert, daß sich aus dem Fehlen von Apomorphien der „Normalzustand“ ergibt. Besitzt eine Art weder 4 noch 6 oder mehr Kronzipfel, so ergibt sich daraus die Anzahl von 5 Kronzipfeln, die für dieses Spektrum an Arten zu erwarten wäre. War für eine Art ein Merkmal aufgrund von fehlenden Daten nicht zu erheben, wurde dieses in der Matrix mit ? kodiert. Die Bezeichnung der Arten setzt sich aus 3 Buchstaben für den Gattungsnamen und 5 Buchstaben für den Artnamen zusammen, also für *Verbena officinalis* L. VEROFFIC. Die Numerierung der Arten und der Merkmale beginnt immer mit 0. Die vollständige Merkmalsliste ist im Ergebnisteil (Kap. 3.3, S. 205) aufgeführt. Die Liste der Herbarbelege den Abkürzungen der Arten befindet sich im Anhang (Kap. 9.2, S. 340).

Bezeichnung einer Art, hier <i>Verbena officinalis</i>		ein Merkmal für alle Arten	
eine Art mit allen Merkmalen			
VERCAROL	10110111100101110000010010010100000000000000	1000010100000010101000000000001000000001000...	
VERHASTA	10110111100101110000010010010100000000000000	1000010100000010101000000000001000000001000...	
VERMACDO	1011111100101100000100100101000000000000000	1000010100000010101000000000001000000001000...	
VEROFFIC	10110111100101110000010010010100000000000000	1000010100000010101000000000001000000001000...	
VERUR TIC	1011111100101100000100100101000000000000000	1000010100000010101000000000001000000001000...	
ALOHAMA	0010011111101000100100001001000001000000000	000010100000010001000000000001000000000000...	
ALOOBLAN	0010011111101000100100001001000000000000000	000010100000010001000000000001000000000000...	
ALOTRIPH	0010011100101000100100001001000101000000000	000010100000010001000000000001000000000000...	
ALOWRIGH	0010011111101000100100001001000001000000000	000010100000010001000000000001000000000000...	
BOUFLUMI	0010011100101010000100101101000001000100100	00001010100001010100000000000100000011000...	
BOUPRISM	0010011100101000000100101101000001000100100	00001010100001010100000000000100000011000...	
BOUPSEUD	0010011100101010000100101101000001000100100	00001010100001010100000000000100000011000...	

Abb. 9.1-1 : Ausschnitt aus der Datenmatrix

9.2. Liste der Herbarbelege

Art	Abkürzung in der Datenmatrix	Herbarium und Herbarnr.	Sammler	bestimmt von
Acanthaceae				
<i>Barleria cristata</i> L.	BARCRIST	FB 2586	Bunz	von Mulert
<i>Barleria prionitis</i> L.	BARPRION	FB 2929	Bunz	von Mulert
<i>Justicia brandegeana</i> WASSH. & L. B. SM. (<i>Beloperone guttata</i> BRANDEGEE)	JUSBRAND	FB 2921	Bunz	von Mulert
<i>Justicia engleriana</i> LINDAU	JUSENGLE	FB 2915	Schlage (74)	Schlage, Mabula, Sigara
<i>Justicia heterocarpa</i> T. ANDERS.	JUSHETER	FB 2916	Schlage (340)	Schlage, Mabula, Sigara
<i>Peristrophe speciosa</i> (ROXB. & WALL.) NEES	PERSPECTI	FB 2913	Bunz	von Mulert
<i>Ruellia graecizans</i> BACKER	RUEGRAEC	FB 2947	Bunz	von Mulert
<i>Thunbergia alata</i> SIMS.	THUALATA	FB 2648	Bunz	Willmann
<i>Thunbergia erecta</i> (BENTH.) T. ANDERSON	THUERECT	FB 2920	Bunz	von Mulert
<i>Thunbergia grandiflora</i> (ROXB. EX ROTLER) ROXB.	THUGRAND	FB 2534	Bunz	Willmann
<i>Thunbergia mysorensis</i> (WRIGHT) T. ANDERSON	THUMYSOR	FB 2887	Bunz	von Mulert
Bignoniaceae				
<i>Catalpa bignonioides</i> WALT.	CATBIGNO	FB 2882	Bunz	von Mulert
<i>Catalpa ovata</i> G. DON.	CATOVATA	FB 2785	Bunz	von Mulert
<i>Markhamia acuminata</i> (KLOTZSCH) K. SCHUM.	MARACUMI	FB 2917	Schlage (223)	Schlage, Mabula, Sigara
<i>Markhamia obtusifolia</i> (BAKER) SPRAGUE	MAROBTUS	FB 2918	Schlage (338)	Schlage, Mabula, Sigara
<i>Spathodea campanulata</i> P. BEAUV.	SPDCAMPA	FB 2886	Schlage	Schlage

Anhang

Buddlejaceae				
<i>Buddleja davidii</i> FRANCH.	BUDDAVID	FB 2645	Bunz	Willmann
<i>Buddleja globosa</i> LAM.	BUDGLOBO	FB 2681	Bunz	Willmann
Lamiaceae				
<i>Ajuga chamaepitys</i> (L.) SCHREB.	AJUCHAMA	FB 1123	Tenge	Ruhdorfer
<i>Ajuga decumbens</i> THUNB.	AJUDECUM	FB 2242	Bunz	Falk
<i>Ajuga reptans</i> L.	AJUREPTA	FB 2246	Falk	Falk
<i>Hyptis pectinata</i> (L.) POIT.	HYPPECTI	FB 1901	Bunz	Heinrich
<i>Hyptis verticillata</i> JACQ.	HYPVERTI	FB 1277	Tenge	Heinrich
<i>Lamium amplexicaule</i> L.	LAMAMPLE	M 84-96,5	Renner	Renner
<i>Lavandula angustifolia</i> MILL.	LAVANGUS	FB 2650	Schmidt	Schmidt
<i>Leonurus cardiaca</i> L.	LEOCARDI	FB 2735	Heinrich	Heinrich
<i>Leonurus japonicus</i> HOUTT..	LEOJAPON	FB 1874	Bunz	Rimpler, Linder
<i>Melittis melissophyllum</i> L.	MELMELIS	FB 1322	Tenge	Tenge
<i>Nepeta cataria</i> L.	NEPCATAR	FB 2699	Bunz	Schmidt
<i>Nepeta nuda</i> L.	NEPNUDA	FB 2639	Schmidt	Schmidt
<i>Ocimum basilicum</i> L.	OCIBASIL	FB 19	Heinrich	Heinrich
<i>Ocimum sanctum</i> L.	OCISANCT	FB 2595	Bunz	Schmidt
<i>Orthosiphon aristatus</i> (BLUME) MIQ.	ORTARIST	FB 1327	Bunz	Schmidt
<i>Phlomis fruticosa</i> L.	PHLFRUTI	FB 2527	Bunz	Schmidt
<i>Physostegia virginiana</i> (L.) BENTHAM	PHYVIRGI	FB 2148	Bunz	Schmidt, Naß, Rimpler
<i>Plectranthus kameba</i> (OKUYAMA) OHWI	PLEKAMEB	FB 2626	Bunz	Schmidt
<i>Plectranthus longitubus</i> (MIQ.) KUDO	PLELONGI	FB 2630	Bunz	Schmidt
<i>Prostanthera lasianthos</i> LABILL.	PROLASIA	FB 1051	Tenge	Falk
<i>Prostanthera nivea</i> A. CUNN. EX BENTH.	PRONIVEA	FB 1403	Tenge	Tenge
<i>Scutellaria albida</i> L.	SCUALBID	FB 2638	Bunz	Schmidt

Anhang

<i>Scutellaria altissima</i> L.	SCUALTIS	FB 2654	Bunz	Schmidt
<i>Sideritis leucantha</i> CAV.	SIDLEUCA	FB 2619	Rimpler	Rimpler
<i>Teucrium chamaedrys</i> L.	TEUCHAMA	FB 1535	Falk	Falk
<i>Teucrium fruticans</i> ssp. <i>latifolium</i> (L.) P. SILVAS & TELES	TEUFRUTI	FB 1514	Bunz	Falk
<i>Teucrium hircanicum</i> L.	TEUHIRCA	FB 1523	Bunz	Falk
<i>Tinnea aethiopica</i> KOTSCHNY & PEYR.	TINAETHI	FB 2895	Bunz	Linder
<i>Tinnea vesiculosa</i> GÜRKE	TINVESIC	FB 2922	Bunz	Linder
<i>Westringia eremicola</i> A. CUNN. EX BENTH.	WESEREMI	FB 1708	Tenge	Rimpler
Martyniaceae				
<i>Ibicella lutea</i> (LINDL.) VAN ESELTINE	IBILUTEA	FB 2682	Bunz	Willmann
<i>Proboscidea lousiana</i> (MILL.) THELL.	PROLOUIS	FB 2688	Bunz	Willmann
Pedaliaceae				
<i>Ceratotheca sesamoides</i> ENDL.	CERSESAM	FB 2631	Bunz	Willmann
<i>Ceratotheca triloba</i> (BERNH.) HOOK. F.	CERTRILO	FB 2627	Bunz	Willmann
<i>Harpagophytum procumbens</i> DC.	HARPROCU	M 14835	Siess	Schreiber
<i>Sesamum indicum</i> L.	SESINDIC	FB 2577	Bunz	Willmann
Scrophulariaceae				
<i>Phygелиus capensis</i> E. MEY. EX BENTH.	PHGCAPEN	FB 2668	Bunz	Willmann
<i>Russelia equisetifomis</i> SCHLIDL. & CHAM.	RUSEQUIS	FB 2651	Bunz	Willmann
<i>Russelia sarmentosa</i> JACQ.	RUSSARME	FB 2948	Bunz	von Mulert
<i>Scrophularia ningpoensis</i> HEMSL.	SCRNINGP	FB 1122	Bunz	Qian
<i>Scrophularia nodosa</i> L.	SCRNODOS	FB 2582	Bunz	Willmann
<i>Verbascum lychnitis</i> L.	VBALYCHN	FB 2810	Linder	von Mulert
<i>Verbascum nigrum</i> L.	VBANIGRU	FB 2730	Willmann	Willmann
Verbenaceae				
<i>Aloysia chamaedrifolia</i> CHAM.	ALOHAMA	FB 1131	Tenge	Tenge

Anhang

<i>Aloysia oblanceolata</i> MOLD.	ALOOBLAN	FB 43202	Hatschbach	Hatschbach
<i>Aloysia triphylla</i> (L'HER.) BRITTON	ALOTRIPH	FB 1132	Bunz	von Mulert
<i>Aloysia wrightii</i> (A. GRAY) HELL.	ALOWRIGH	FB 2173	Bunz	von Mulert
<i>Bouchea fluminensis</i> (VELL.) MOLD.	BOUFLUMI	FB 1774	Hatschbach	Hatschbach
<i>Bouchea prismatica</i> (L.) KUNTZE	BOUPRISM	FB 1002	Heinrich	Heni
<i>Bouchea prismatica</i> var. <i>brevirosta</i> GRENZ.	BOUPRISM	MEXU 520637	Salinas (5887)	Salinas
<i>Bouchea pseudochascanum</i> (WALP.) GRENZ.	BOUPSEUD	FB 1143	Bunz	Teusch
<i>Chascanum cernuum</i> (L.) E. MEY.	CHACERNU	FB 1163	Taylor	Taylor
<i>Citharexylum caudatum</i> L.	CITCAUDA	FB 1023	Bunz	von Mulert
<i>Citharexylum fruticosum</i> L.	CITFRUTI	FB 1023	Bunz	von Mulert
<i>Citharexylum myrianthum</i> CHAM.	CITMYRIA	FB 1799	Hatschbach	Hatschbach
<i>Duranta erecta</i> L.	DURERECT	FB 1007	Heinrich	Heni
<i>Duranta serratifolia</i> (GRIESB.) KUNTZE	DURSERRA	FB 1235	Bunz	von Mulert
<i>Duranta vestita</i> CHAM.	DURVESTI	FB 1753	Hatschbach	Hatschbach
<i>Glandularia bipinnatifida</i> (NUTT.) NUTT.	GLABIPIN	FB 146	Bartscht	Rimpler
<i>Glandularia bipinnatifida</i> (NUTT.) NUTT.	GLABIPIN	MEXU 498228	Salinas (4741)	Schmidt
<i>Glandularia bipinnatifida</i> (NUTT.) NUTT.	GLABIPIN	MEXU 560214	Ventura (8032)	Rzedowski
<i>Glandularia canadensis</i> (L.) NUTT.	GLACANAD	FB 46	Bartscht	Rimpler
<i>Glandularia elegans</i> (H. B. K.) UMBER	GLAELEGA	FB1613	Tenge	Rimpler
<i>Glandularia laciniata</i> (L.) SCHNACK ET COVAS	GLALACIN	FB 28	Bartscht	Rimpler
<i>Glandularia pulchella</i> (SWEET) TRONC.	GLAPULCH	FB 44	Bartscht	Rimpler
<i>Glandularia tenera</i> (SPENG.) CABRERA	GLATENER	FB 147	Bartscht	Rimpler
<i>Glandularia tenuisecta</i> (BRIQ.) SMALL	GLATENUI	FB 43206	Hatschbach	Hatschbach
<i>Junellia digitata</i> (PHILIPPI) MOLD.	JUNDIGIT	FB 2930 (ehemals SI 31769)	Cabrera	Botta

Anhang

<i>Junellia digitata</i> (PHILIPPI) MOLD.	JUNDIGIT	SI 31856	Cabrera	Botta
<i>Junellia digitata</i> (PHILIPPI) MOLD.	JUNDIGIT	K	Ball (Aug. 1890)	Botta
<i>Junellia echegarayii</i> (HIERON.) MOLD.	JUNECHEG	SI 428	Rotman	Botta
<i>Junellia echegarayii</i> (HIERON.) MOLD.	JUNECHEG	K	Moldenke (96)	Botta
<i>Junellia erinacea</i> (GILLES & HOOK.) MOLD.	JUNERINA	FB 2936 (ehemals SI 7936)	Kiesling	Botta
<i>Junellia erinacea</i> (GILLES & HOOK.) MOLD.	JUNERINA	SI 7936	Kiesling	Botta
<i>Junellia erinacea</i> (GILLES & HOOK.) MOLD.	JUNERINA	B 644	Sleumer	Arroyo, Leuenberger
<i>Junellia erinacea</i> (GILLES & HOOK.) MOLD.	JUNERINA	K H-586- 83-19	Gilles (Jan. 1824)	Botta
<i>Junellia juniperina</i> (LAGASCA) MOLD.	JUNJUNIP	SI 27141	Cabrera	Botta
<i>Junellia juniperina</i> (LAGASCA) MOLD.	JUNJUNIP	B 515	Sleumer	Moldenke
<i>Junellia juniperina</i> (LAGASCA) MOLD.	JUNJUNIP	K	Hakes (3141)	Botta
<i>Junellia ligustrina</i> (LAGASCA) MOLD.	JUNLIGUS	FB 2941 (ehemals SI 25628)	Schajorskoy	Botta
<i>Junellia ligustrina</i> (LAGASCA) MOLD.	JUNLIGUS	SI 10161	Botta	Botta
<i>Junellia ligustrina</i> (LAGASCA) MOLD.	JUNLIGUS	K	Kreibohm (139)	Botta
<i>Junellia o'donellii</i> MOLD.	JUNODONE	SI 507	Botta	Botta
<i>Junellia o'donellii</i> MOLD.	JUNODONE	K	O'Donell (4000)	Botta
<i>Junellia patagonica</i> (SPEG.) MOLD.	JUNPATAG	SI 14184	Boelcke	Botta
<i>Junellia patagonica</i> (SPEG.) MOLD.	JUNPATAG	K	Donat (221)	Botta
<i>Junellia selaginoides</i> (KUNTH EX WALP.) MOLD.	JUNSELAG	FB 2939 (ehemals SI 848)	Werdermann	Botta
<i>Junellia selaginoides</i> (KUNTH EX WALP.) MOLD.	JUNSELAG	SI 4456a	Grandjot	Botta
<i>Junellia selaginoides</i> (KUNTH EX WALP.) MOLD.	JUNSELAG	K	Elliott (76)	Botta

Anhang

<i>Junellia seriphioides</i> (GILLES & HOOK.) MOLD.	JUNSERIP	FB 2940 (ehemals SI 8624)	Nicora	Botta
<i>Junellia seriphioides</i> (GILLES & HOOK.) MOLD.	JUNSERIP	SI 10184	Boelcke	Botta
<i>Junellia seriphioides</i> (GILLES & HOOK.) MOLD.	JUNSERIP	B 2929	Troll	Moldenke
<i>Junellia seriphioides</i> (GILLES & HOOK.) MOLD.	JUNSERIP	K H-586- 85-2	Gilles (Nov. 1824)	Botta
<i>Lantana balansae</i> BRIQ.	LANBALAN	FB 122	Bartscht	Rimpler
<i>Lantana camara</i> L.	LANCAMAR	FB 2083	Heinrich	Heinrich
<i>Lantana camara</i> L.	LANCAMAR	MEXU 575862	Valiente (185)	Medina
<i>Lantana involucrata</i> L.	LANINVOL	FB 1104	Bunz	Heinrich
<i>Lantana montevidensis</i> (SPRENG.) BRIQ.	LANMONTE	FB 1295	Bunz	Teutsch
<i>Lantana trifolia</i> L.	LANTRIFO	FB 1012	Bunz	Heinrich
<i>Lantana viburnoides</i> (FORSK.) VAHL	LANVIBUR	FB 1309	Tenge	Teutsch
<i>Lippia alba</i> (MILL.) N. E. BR.	LIPALBA	FB 1888	Tenge	Teutsch
<i>Lippia dulcis</i> TREVIR.	LIPDULCI	FB 1015	Heinrich	Teutsch
<i>Lippia hirsuta</i> L. F.	LIPHIRSU	FB 2950	Meier	Meier
<i>Lippia javanica</i> (BURM. F.) SPRENG.	LIPJAVAN	FB 1315	Lourenço	Teutsch
<i>Lippia turbinata</i> GRIESEB.	LIPTURBI	FB 1316	Bunz	Teutsch
<i>Lippia umbellata</i> CAV.	LIPUMBEL	FB 2872	Calzada	Segura
<i>Lippia umbellata</i> CAV.	LIPUMBEL	MEXU 550937	Salinas (6659)	Willmann
<i>Lippia umbellata</i> CAV.	LIPUMBEL	MEXU 27296	Pringle (3948)	Moldenke
<i>Phyla nodiflora</i> (L.) GREENE	PHYNODI	FB 1343	Tenge	Teutsch
<i>Phyla nodiflora</i> (L.) GREENE	PHYNODI	MEXU 509664	Salinas (4506)	Salinas
<i>Priva aspera</i> H. B. K.	PRIASPER	FB 1397	Tenge	von Mulert
<i>Priva aspera</i> H. B. K.	PRIASPER	MEXU 581390	Salinas (5792)	Medina

Anhang

<i>Priva flabelliformis</i> MOLD.	PRIFLABE	FB 2794	Bunz	Schlage
<i>Priva lappulacea</i> (L.) PERS.	PRILAPPU	FB 1003	Bunz	Heinrich
<i>Priva mexicana</i> (L.) PERS.	PRIMEXIC	FB 1398	Tenge	Heinrich
<i>Priva mexicana</i> (L.) PERS.	PRIMEXIC	MEXU 509665	Tenorio (4017)	Schmidt
<i>Rhaphithamnus spinosus</i> (JUSS.) MOLD.	RHASPINO	FB 2910	von Mulert	von Mulert
<i>Rhaphithamnus spinosus</i> (JUSS.) MOLD. (als <i>R. cyanocarpus</i> MIERS.)	RHASPINO	B 725	Walter	Troncoso
<i>Stachytarpheta australis</i> MOLD.	STAAUSTR	FB 1461	Tenge	Rimpler
<i>Stachytarpheta cayennensis</i> (RICH.) VAHL.	STACAYEN	FB1902	Heinrich	Teutsch
<i>Stachytarpheta indica</i> (MILL.) VAHL.	STAINDIC	FB 1455	Tenge	Rimpler
<i>Stachytarpheta jamaicensis</i> (L.) VAHL	STAJAMAI	FB 1729	Tenge	Teutsch
<i>Stachytarpheta mutabilis</i> (JACQ.) VAHL.	STAMUTAB	FB 1066	Bunz	von Mulert
<i>Stachytarpheta urticifolia</i> (SALISB.) SIMS.	STAURTIC	FB 2221	Bunz	Rimpler
<i>Verbena bonariensis</i> L.	VERBONAR	FB 42	Bartscht	Rimpler
<i>Verbena bracteata</i> LAG. & RODS.	VERBRACT	FB1606	Tenge	Milz, Rimpler
<i>Verbena brasiliensis</i> VELL.	VERBRASI	FB 18	Rimpler	Rimpler
<i>Verbena carolina</i> L.	VERCAROL	FB 1906	Heinrich	Heinrich
<i>Verbena carolina</i> L.	VERCAROL	MEXU 438548	Tenorio (9304)	Torres
<i>Verbena hastata</i> L.	VERHASTA	FB 1624	Tenge	Rimpler
<i>Verbena hispida</i> RUIZ. & PAV.	VERHISPI	FB 1621	Tenge	Rimpler
<i>Verbena litoralis</i> H. B. K.	VERLITOR	FB 1635	Tenge	Rimpler
<i>Verbena macdougallii</i> HELLER	VERMACDO	FB 1638	Tenge	Milz, Rimpler
<i>Verbena minutiflora</i> BRIQ.	VERMINUT	FB 1642	Hatschbach	Hatschbach
<i>Verbena officinalis</i> L.	VEROFFIC	FB 2712	Bunz	Rimpler
<i>Verbena rigida</i> SPRENG.	VERRIGID	FB 48	Bartscht	Rimpler

<i>Verbena urticifolia</i> L.	VERURTIC	FB1676	Tenge	Rimpler
-------------------------------	----------	--------	-------	---------

Tab. 9.2-1 : Liste der Herbarbelege mit den Abkürzungen der Arten

B = Herbarium des Botanischen Museums, Berlin

FB = Herbarium des Instituts für Pharmazeutische Biologie, Freiburg

K = Herbarium des Royal Botanic Gardens, Kew (U.K.)

M = Herbarium der Botanischen Sammlung, München

MEXU = Herbario Nacional de México (Mexico)

SI = Herbarium des Instituto de Bótanica Darwinion, San Isidro (Argentinien)

9.3. NMR-Spektren

Die folgenden Abbildungen zeigen die NMR-Spektren der in Kap. 3.1.2 „Strukturaufklärung einzelner Iridoide“ (S. 55) besprochenen Iridoide.

Bekannte Iridoide

Iridoid	MHz / Solvent	¹ H-NMR-Spektrum	¹ H ¹ H-COSY-Spektrum	HMQC-Spektrum	HMBC-Spektrum	NOESY-Spektrum
Adoxosidsäure (Priva flabelliformis II.1.3)	300 MHz, CD ₃ OD	Abb. 9.3-1, Abb. 9.3-2	Abb. 9.3-3	Abb. 9.3-4		
6-O-(2''/3''/4''-O-Cinnamoyl)- α-L-rhamnopyranosyl- catalpol (Russelia sarmentosa IV.5.1.2)	500 MHz, CD ₃ OD	Abb. 9.3-5, Abb. 9.3-6	Abb. 9.3-7	Abb. 9.3-8		
10-Desacetyl-asperulosidsäure (Junellia ehegarayii I.2.2)	300 MHz, CD ₃ OD	Abb. 9.3-9, Abb. 9.3-10	Abb. 9.3-11	Abb. 9.3-12	Abb. 9.3-13	
5,7-Dideoxy-cynanchosid (Catalpa bignonioides II.1.3.1)	500 MHz, CD ₃ OD	Abb. 9.3-14, Abb. 9.3-15	Abb. 9.3-16			
Eranthemosid (Barleria cristata II.1.2)	500 MHz, CD ₃ OD	Abb. 9.3-17, Abb. 9.3-18	Abb. 9.3-19	Abb. 9.3-20		
6-p-Hydroxybenzoyl-5,7- dideoxycynanchosid (Catalpa bignonioides IV.3.2.1.2)	500 MHz, CD ₃ OD	Abb. 9.3-21, Abb. 9.3-22	Abb. 9.3-23			
6β-Hydroxy-Ipolamiid (Barleria cristata III.1.3.1)	500 MHz, CD ₃ OD	Abb. 9.3-24, Abb. 9.3-25	Abb. 9.3-26	Abb. 9.3-27		
Isoaucubin (Aeginetia indica III.2)	500 MHz, CD ₃ OD	Abb. 9.3-28, Abb. 9.3-29	Abb. 9.3-30	Abb. 9.3-31		
Ixosid (Rhaphithamnus spinosus I.2.3)	500 MHz, Pyridin-d ₅	Abb. 9.3-32, Abb. 9.3-33	Abb. 9.3-34	Abb. 9.3-35	Abb. 9.3-36	
Ixosid-dimethylester (Rhaphithamnus spinosus II.3.1.1, 2. Aufarbeitung)	500 MHz, Pyridin-d ₅	Abb. 9.3-37, Abb. 9.3-38	Abb. 9.3-39	Abb. 9.3-40	Abb. 9.3-41	Abb. 9.3-42

Anhang

Iridoid	MHz / Solvent	¹ H-NMR-Spektrum	¹ H ¹ H-COSY-Spektrum	HMQC-Spektrum	HMBC-Spektrum	NOESY-Spektrum
Lamalbid (<i>Ceratotheca sesamoides</i> III.1.2.2)	500 MHz, CD ₃ OD	Abb. 9.3-43, Abb. 9.3-44	Abb. 9.3-45	Abb. 9.3-46		
Macfadyenosid (<i>Rhaphithamnus spinosus</i> I.2.2)	500 MHz, CD ₃ OD	Abb. 9.3-47, Abb. 9.3-48	Abb. 9.3-49			
Phlomiol (<i>Ceratotheca sesamoides</i> III.1.2.1)	500 MHz, CD ₃ OD	Abb. 9.3-50, Abb. 9.3-51	Abb. 9.3-52	Abb. 9.3-53		
6-O- α -L-Rhamnopyranosyl- catalpol (<i>Russelia sarmentosa</i> II.1.2)	300 MHz, CD ₃ OD	Abb. 9.3-54, Abb. 9.3-55	Abb. 9.3-56	Abb. 9.3-57		
Scandosid (<i>Junellia echegarayii</i> I.2.7)	300 MHz, CD ₃ OD	Abb. 9.3-58, Abb. 9.3-59	Abb. 9.3-60	Abb. 9.3-61	Abb. 9.3-62	

Bisher noch nicht bekannte Iridoide

Iridoid	MHz / Solvent	¹ H-NMR-Spektrum	¹ H ¹ H-COSY-Spektrum	HMQC-Spektrum	HMBC-Spektrum	NOESY-Spektrum
6-O-(2''-O-Acetyl-, 3''-O-cinnamoyl-)- α -L-rhamnopyranosyl-aucubin (<i>Phygelius capensis</i> V.5.1)	500 MHz, CD ₃ OD	Abb. 9.3-63, Abb. 9.3-64	Abb. 9.3-65	Abb. 9.3-66	Abb. 9.3-67	
6-O- <i>trans</i> -p-Cumaroyl-5,7-dideoxycynanchosid (in CD ₃ OD) (<i>Catalpa bignonioides</i> IV.3.2.1.8)	500 MHz, CD ₃ OD	Abb. 9.3-68, Abb. 9.3-69	Abb. 9.3-70			
6-O- <i>cis</i> -p-Cumaroyl-5,7-dideoxycynanchosid (in CD ₃ OD) (<i>Catalpa bignonioides</i> IV.3.2.1.6)	500 MHz, CD ₃ OD	Abb. 9.3-71, Abb. 9.3-72	Abb. 9.3-73			

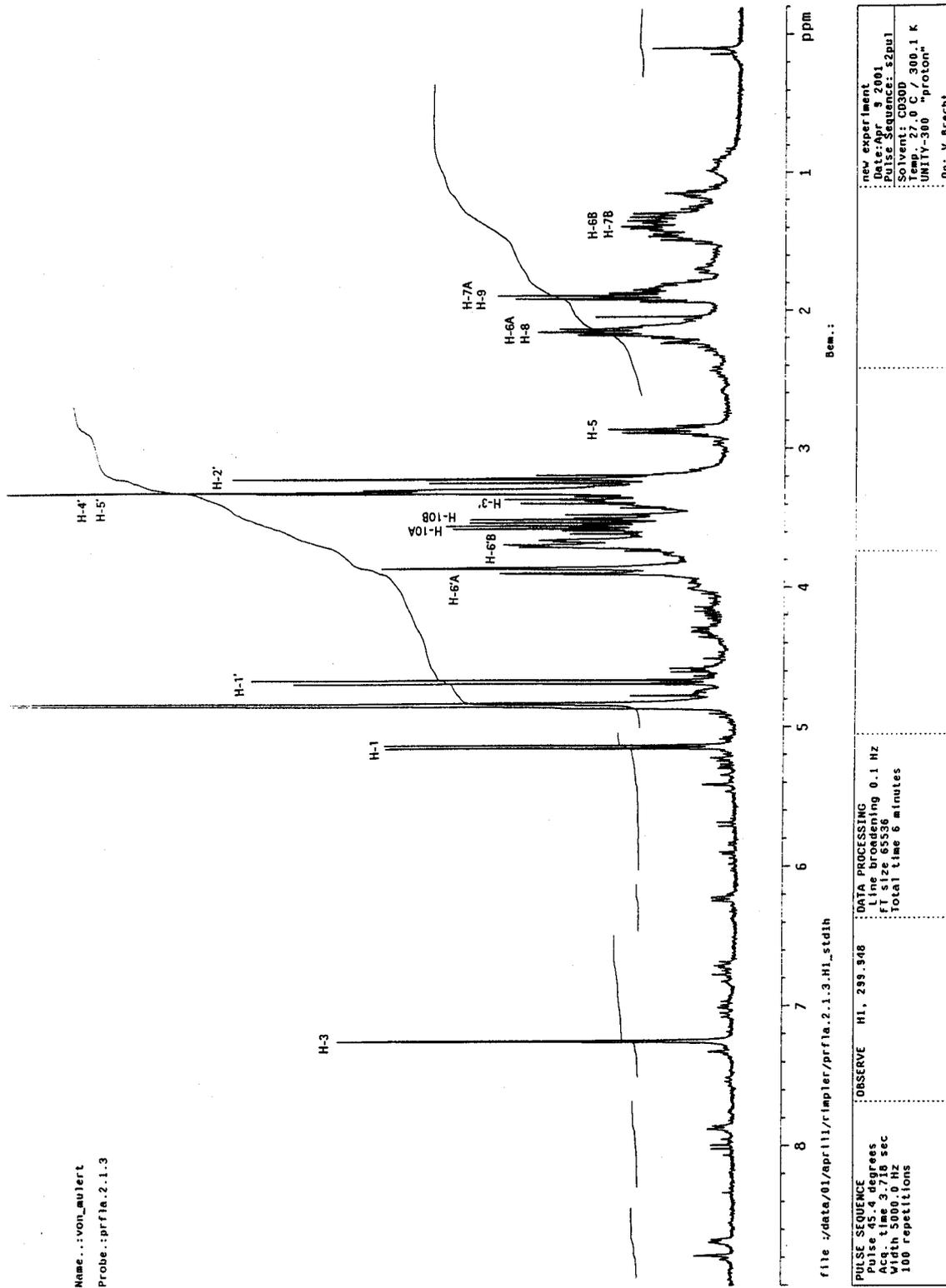


Abb. 9.3-1 : ¹H-NMR-Spektrum von Adoxosidsäure (300 MHz, in CD₃OD)
(Priva flabelliformis II.1.3)

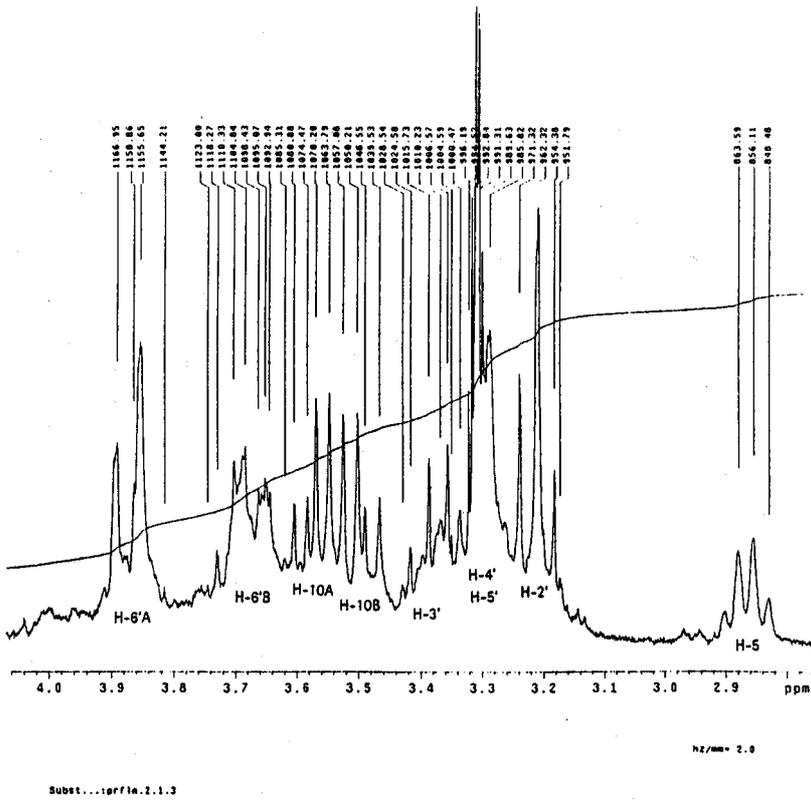
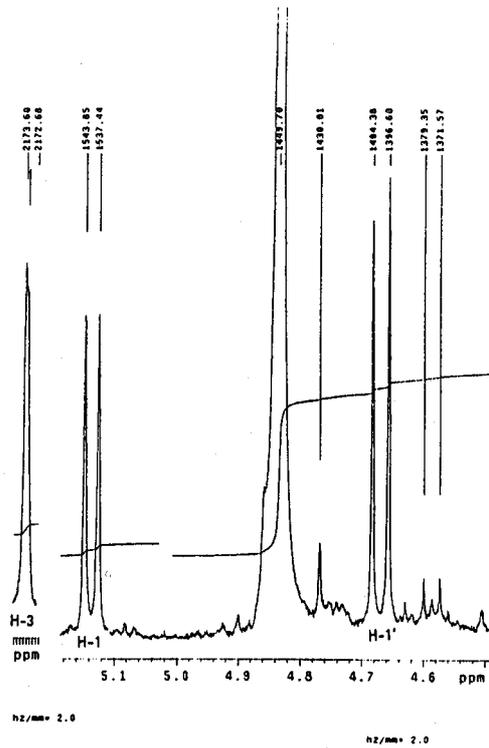
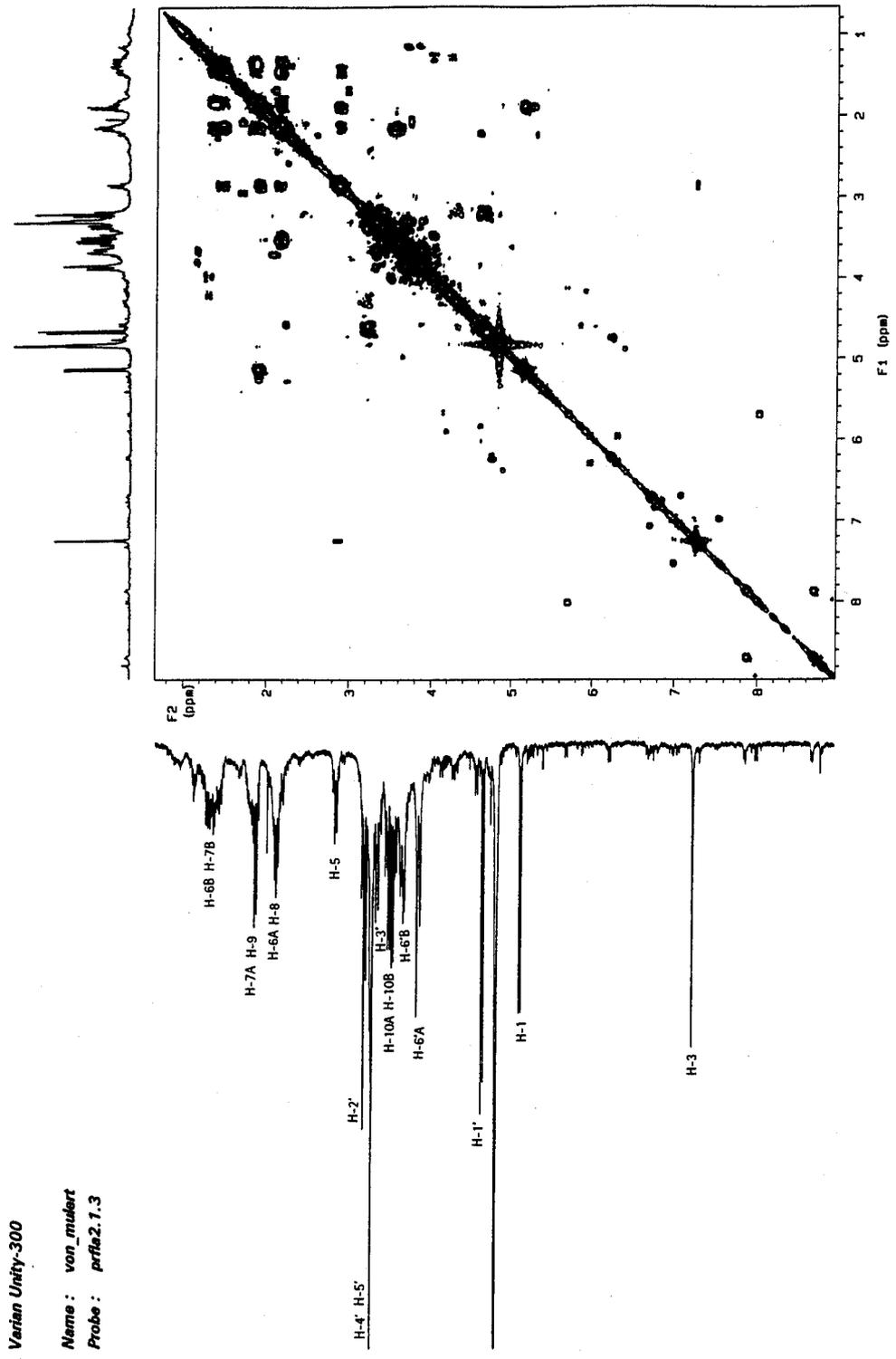


Abb. 9.3-2 : ^1H -NMR-Spektrum von Adoxosidsäure, gespreizt (300 MHz, in CD_3OD) (Priva flabelliformis II.1.3)



Varian Unity-300

Name : von_mulert
 Probe : prfla2.1.3

file : /data/01/ep111/cuplar/prfla2.1.3.H1_gcovy

PULSE SOURCE: gcovy Pulse program: 000 sec Date_Time: 2709.8 Hz 20 MHz 2709.8 Hz 9 repetitions 256 increments	OBSERVE: H1, 299.949	DATA PROCESSING Size: 1011.0, 004 sec Date_Time: 2709.8 Hz 20 MHz 2709.8 Hz 9 repetitions Total time: 42 minutes	Test experiment Date: Apr 10 2001 Pulse program: gcovy Solvent: CD3OD Temp: 27.0 C / 300.1 K UNITY-300 "prfla" Dr: v. mulert
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Abb. 9.3-3 : ¹H¹H-COSY-Spektrum von Adoxosidsäure (in CD₃OD) (Priva flabelliformis II.1.3)

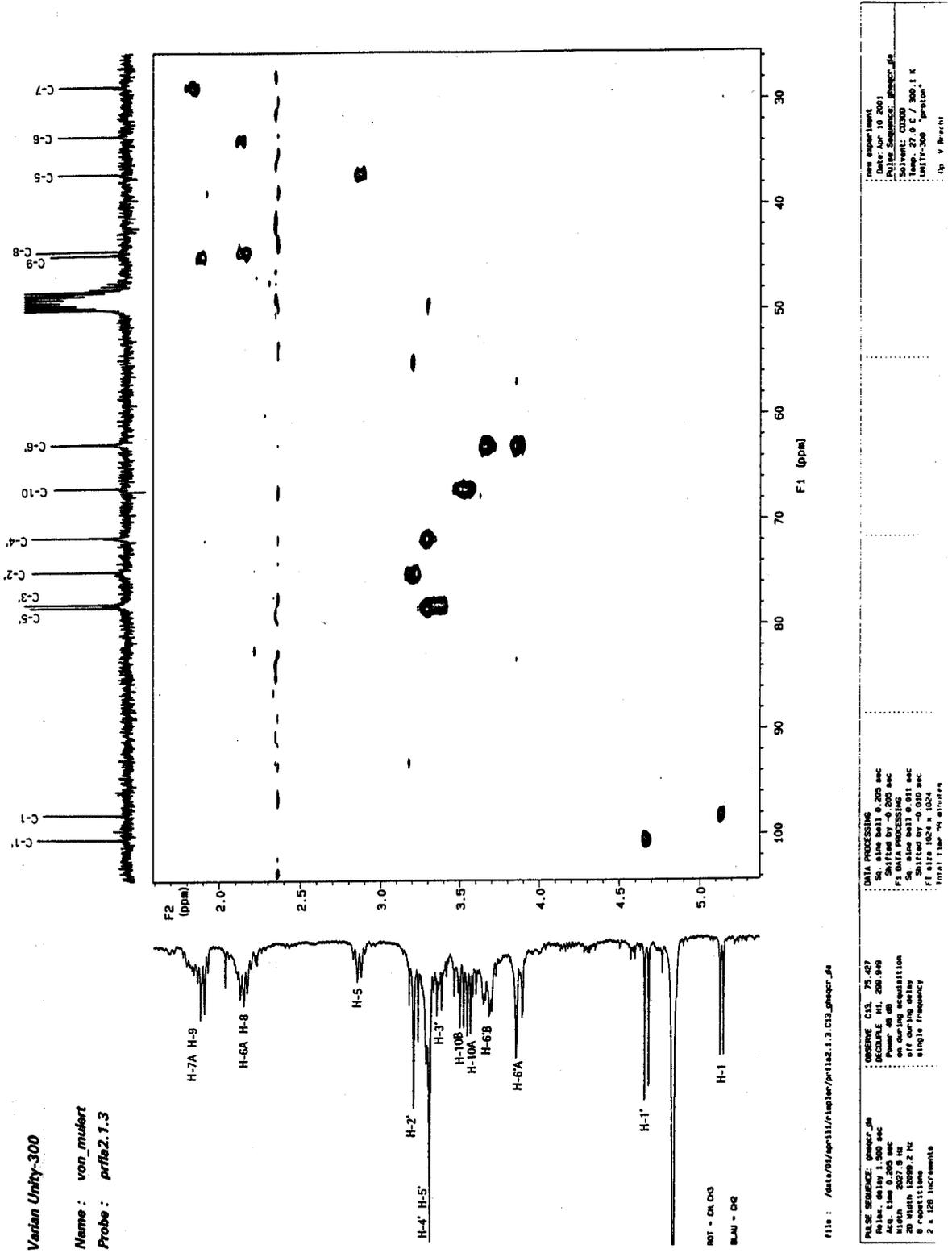


Abb. 9.3-4 : HMQC-Spektrum von Adoxosidsäure (in CD₃OD)
 (Priva flabelliformis II.1.3)

132165, MÜLERTHER, RUSARIV, 5, 1, 2, CD3OD-CD2HOD=3, 3000

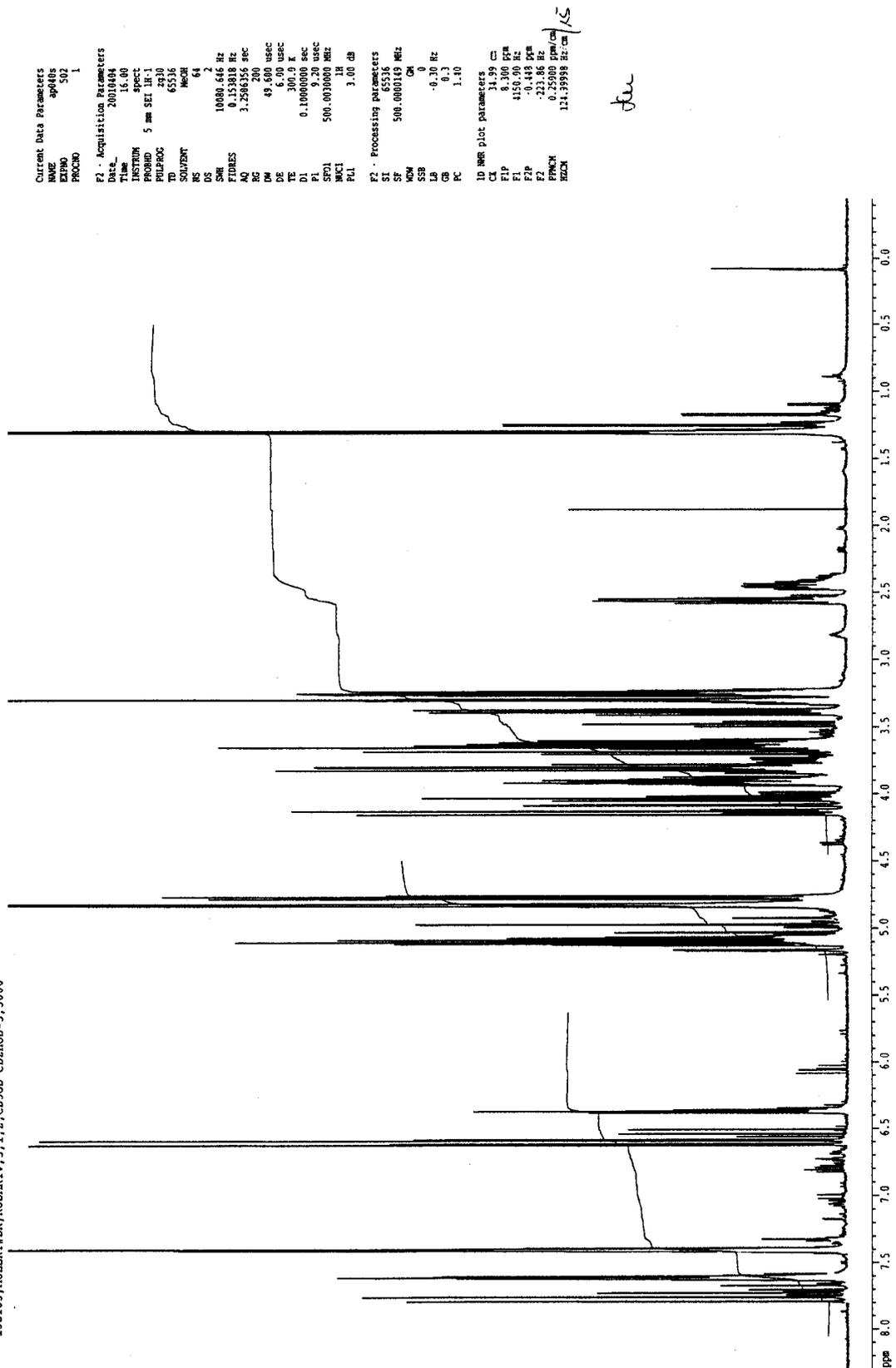


Abb. 9.3-5 : ^1H -NMR-Spektrum des Gemisches aus 6-O-(2''-O-*trans*-Cinnamoyl)- (B), 6-O-(3''-O-*trans*-Cinnamoyl)- (A) und 6-O-(4''-O-*trans*-Cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol (C) (500 MHz, in CD_3OD) (Russelia sarmentosa IV.5.1.2)

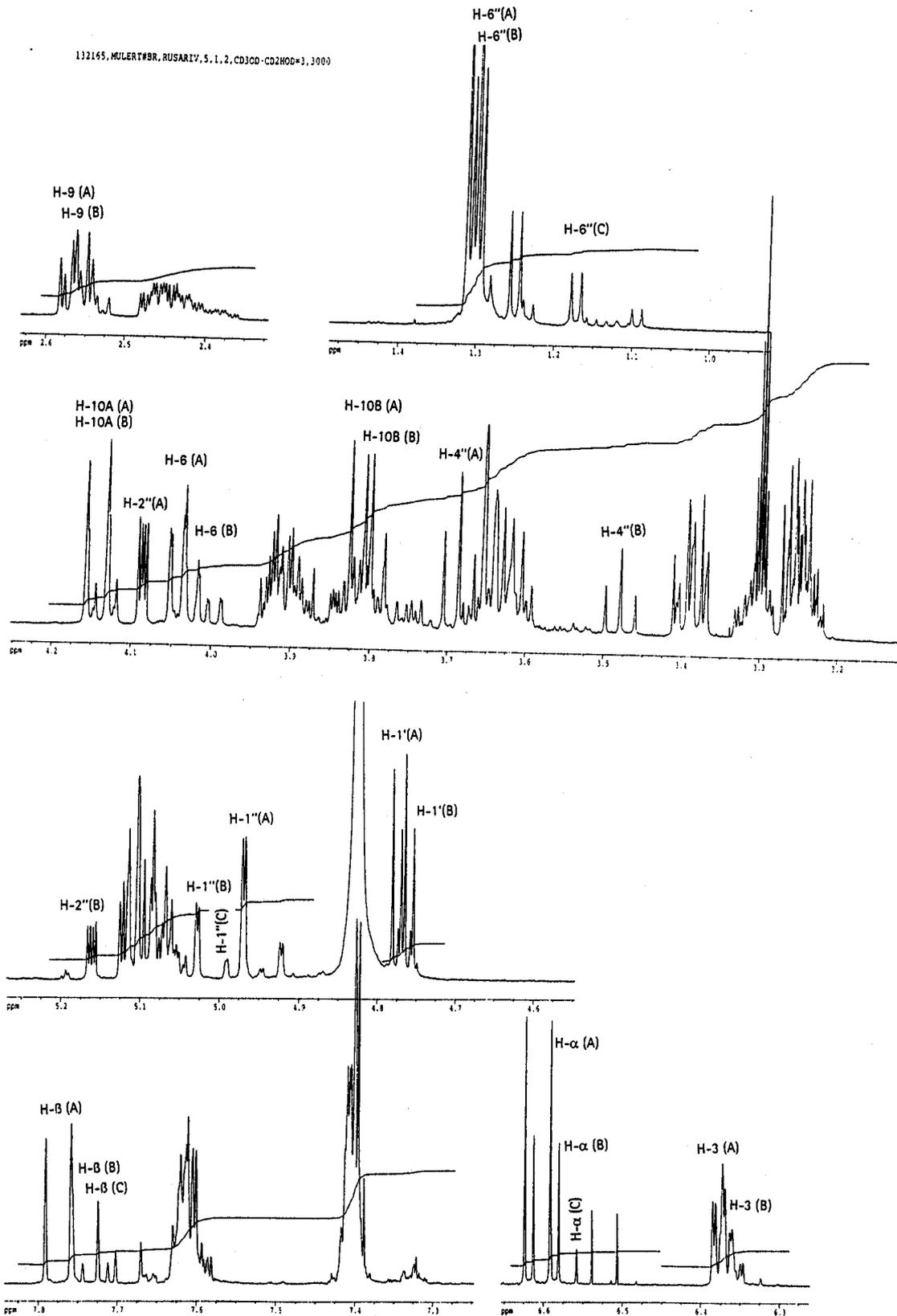


Abb. 9.3-6 : ^1H -NMR-Spektrum des Gemisches aus 6-O-(2''-O-*trans*-Cinnamoyl)- (B), 6-O-(3''-O-*trans*-Cinnamoyl)- (A) und 6-O-(4''-O-*trans*-Cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol (C), gespreizt (500 MHz, in CD_3OD) (Russelia sarmentosa IV.5.1.2)

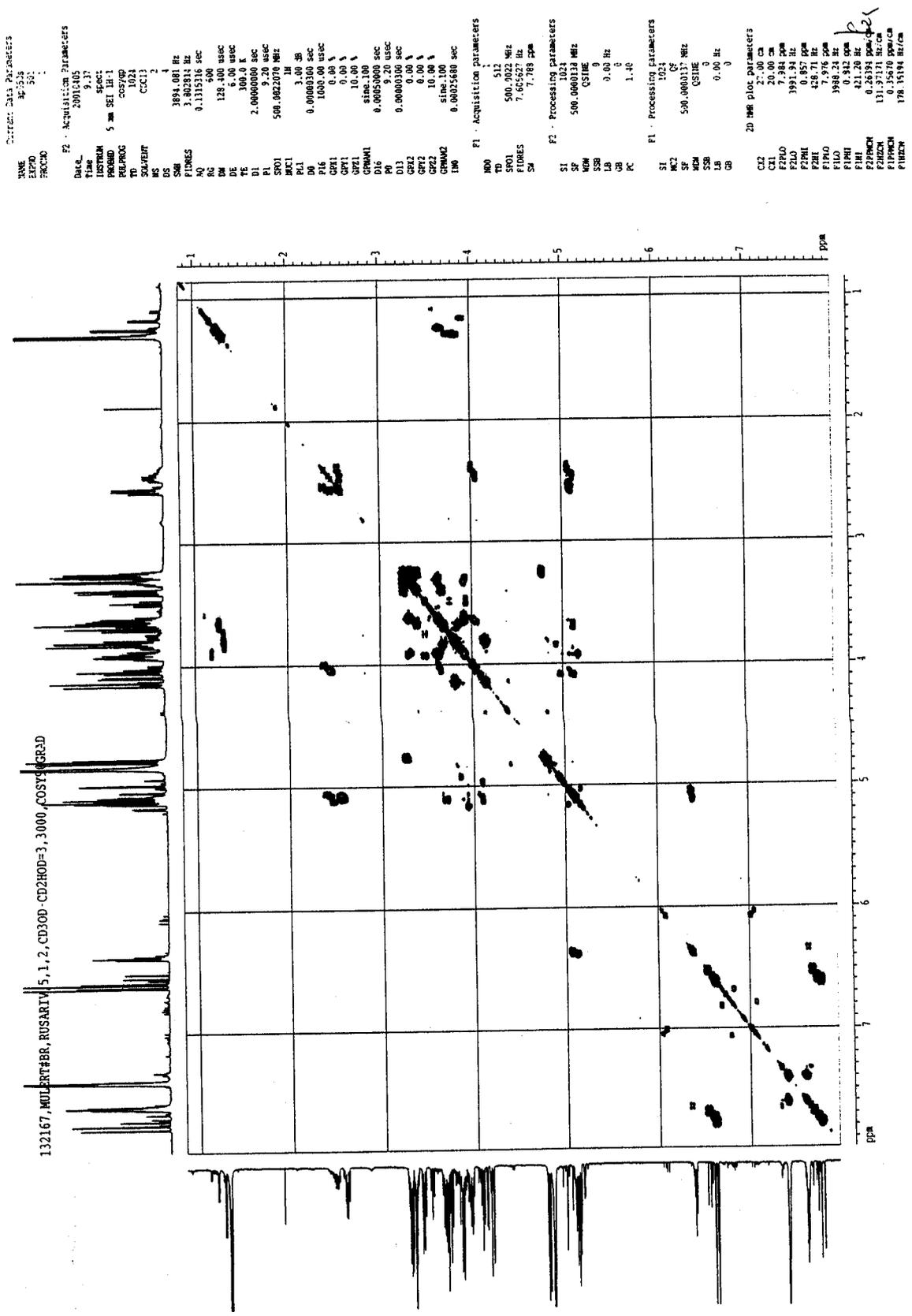


Abb. 9.3-7 : ¹H¹H-COSY-Spektrum des Gemisches aus 6-O-(2''-O-*trans*-Cinnamoyl)- (B), 6-O-(3''-O-*trans*-Cinnamoyl)- (A) und 6-O-(4''-O-*trans*-Cinnamoyl)-α-L-rhamno-pyranosyl-catalpol (C) (in CD₃OD) (Russelia sarmentosa IV.5.1.2)

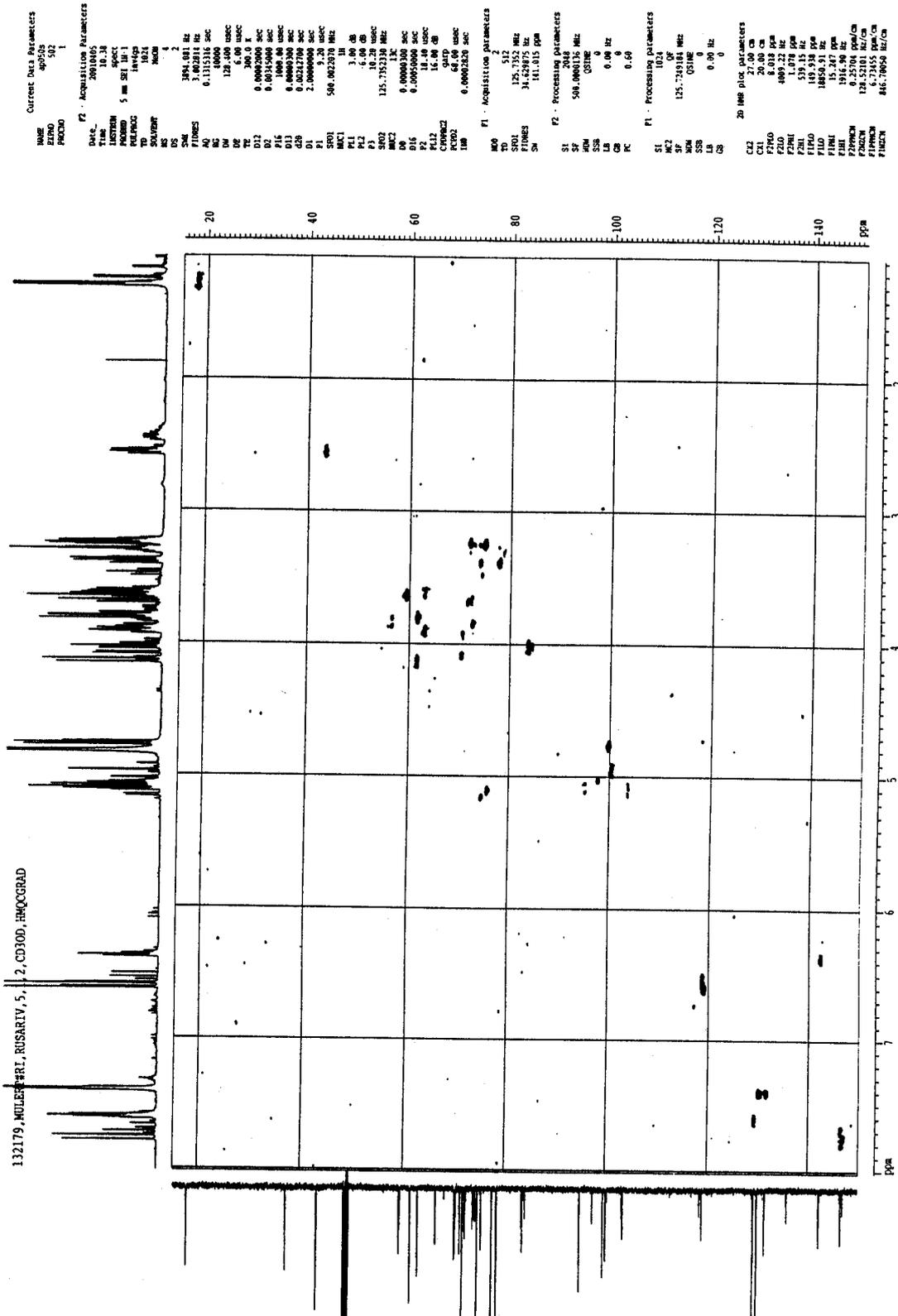


Abb. 9.3-8 : HMQC-Spektrum von 6-O-(2''/3''/4''-O-Cinnamoyl)- α -L-rhamnopyranosyl-catalpol (in CD₃OD) (Russelia sarmentosa IV.5.1.2)

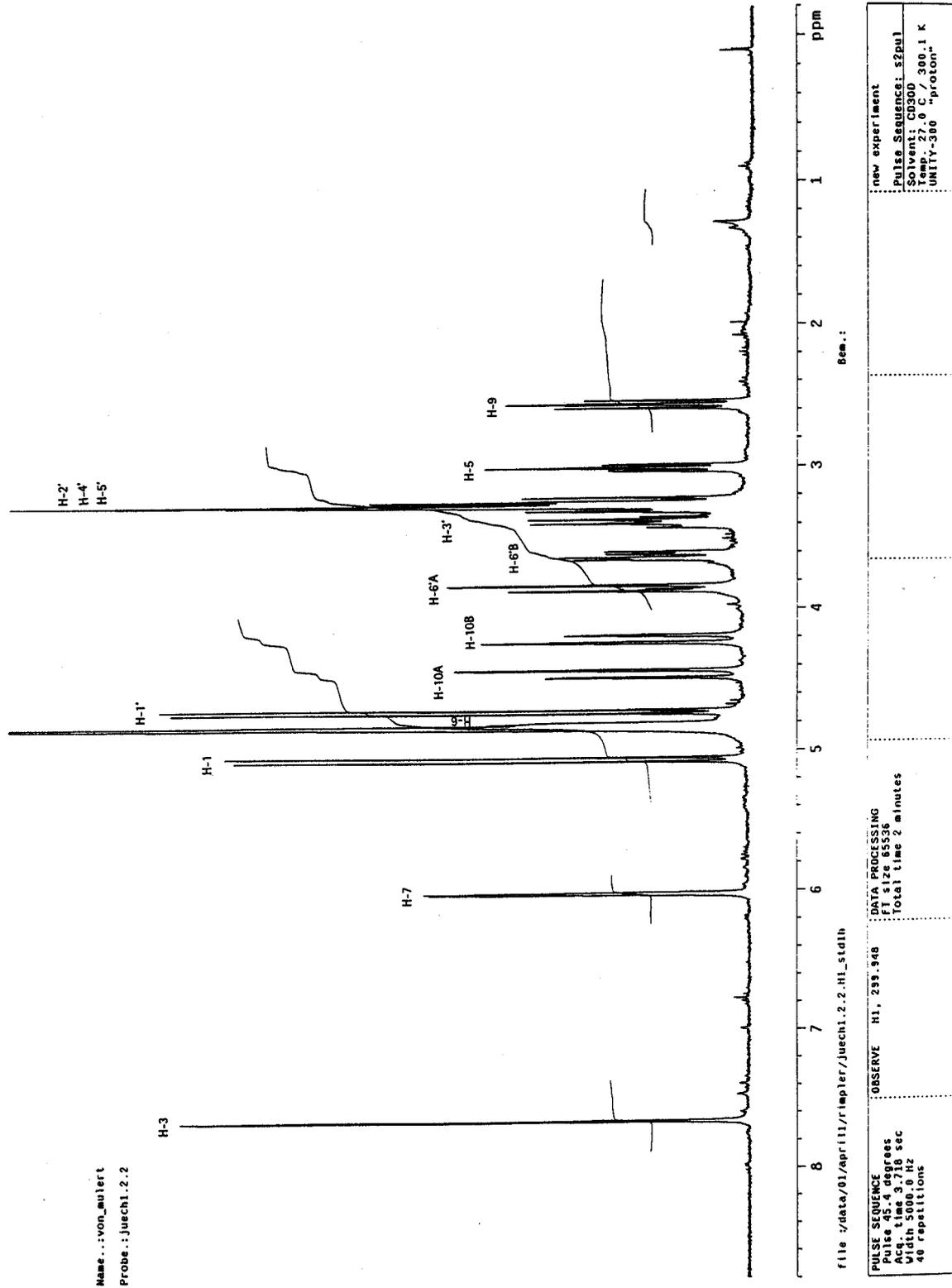


Abb. 9.3-9 : ¹H-NMR-Spektrum von 10-Desacetyl-asperulosidsäure (300 MHz, in CD₃OD) (Junellia echegarayii I.2.2)

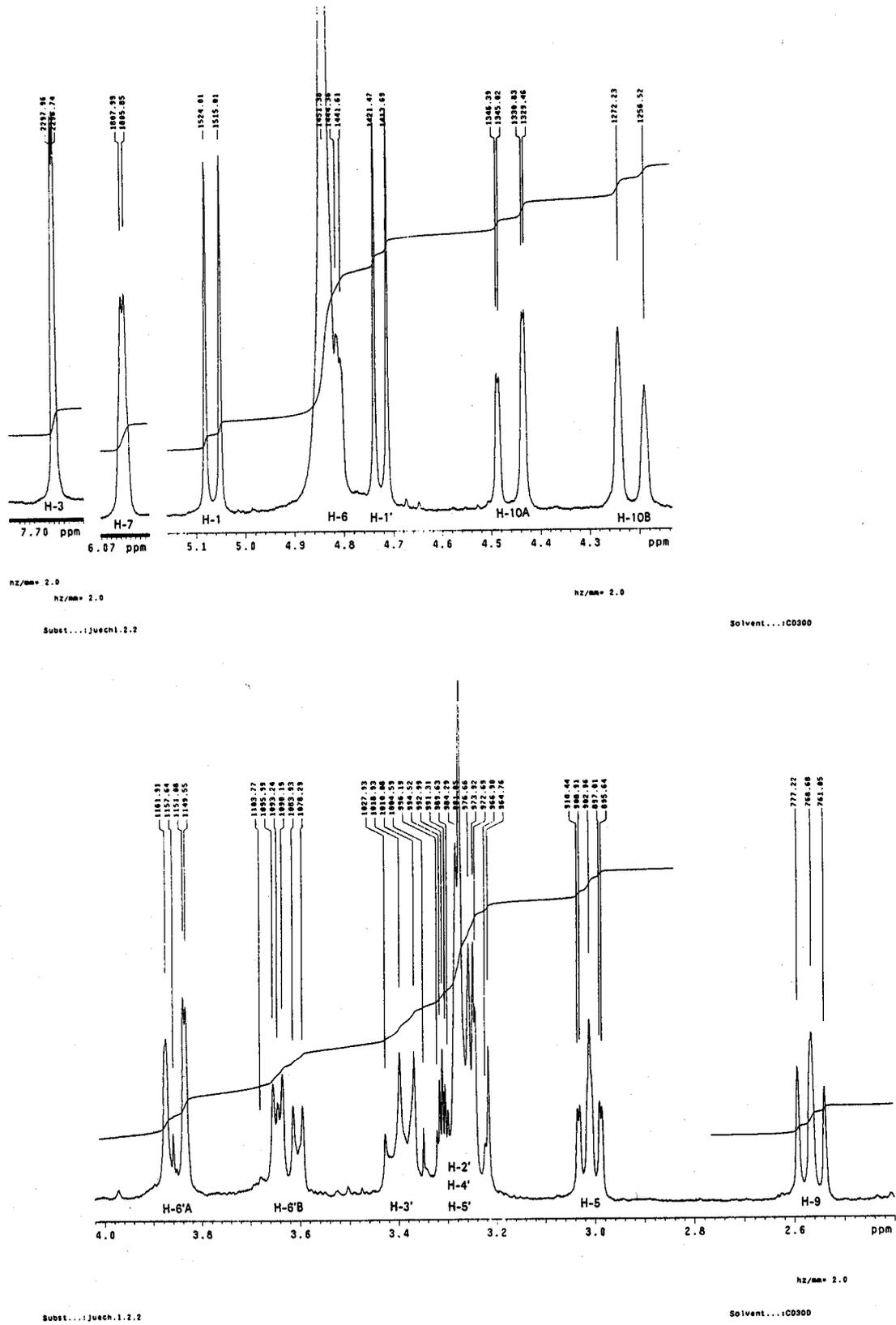
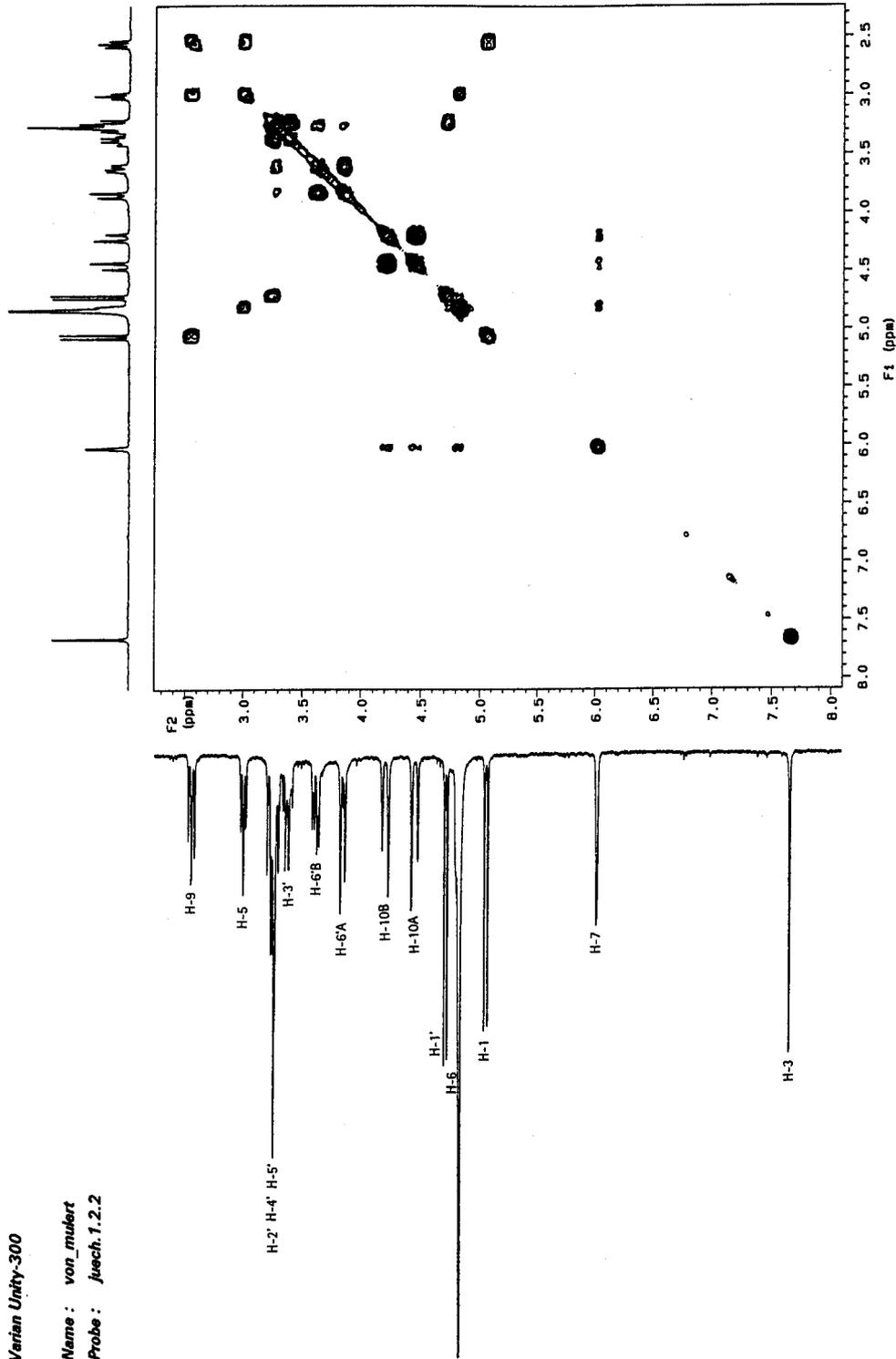


Abb. 9.3-10 : ¹H-NMR-Spektrum von 10-Desacetyl-asperulosidsäure, gespreizt (300 MHz, in CD₃OD) (Junellia echecharayii I.2.2)

Varian Unity-300

Name : von_mulert
 Probe : juech.1.2.2



file : /data/01/apr11/r/mulert/juech.1.2.2.H1_1ayh

PULSE SEQUENCE: rslayh Mix: delay 1.000 sec CRY: 90-90 SFO: 300.136 MHz Width: 0.198 sec High: 1750.7 Hz 20 MHz 1750.7 Hz 8 repetitions	DATA PROCESSING Size: 011 0.073 sec F1: 300.136 MHz F2: 300.136 MHz F1 size: 512 x 512 Total time: 20 minutes	new experiment Pulse Sequence: rslayh Solvent: CD3O Temp: 27.0 C / 300.1 K UNITY-300 *proton
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------

Abb. 9.3-11 : ¹H/¹H-COSY-Spektrum von 10-Desacetyl-asperulosidsäure (in CD₃OD) (Junellia echegaryii I.2.2)

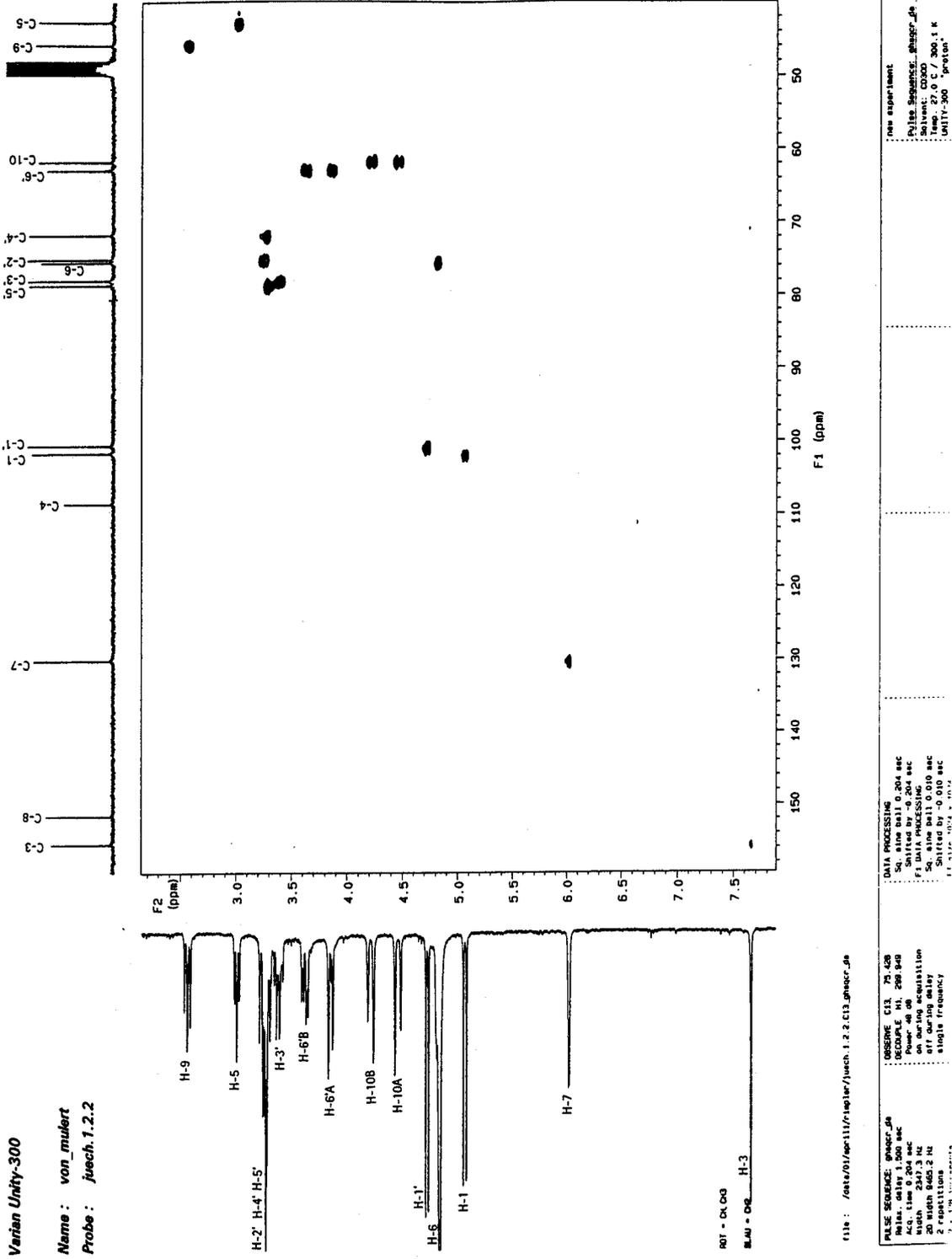


Abb. 9.3-12 : HMQC-Spektrum von 10-Desacetyl-asperulosidsäure (in CD₃OD) (Junellia echegarayii I.2.2)

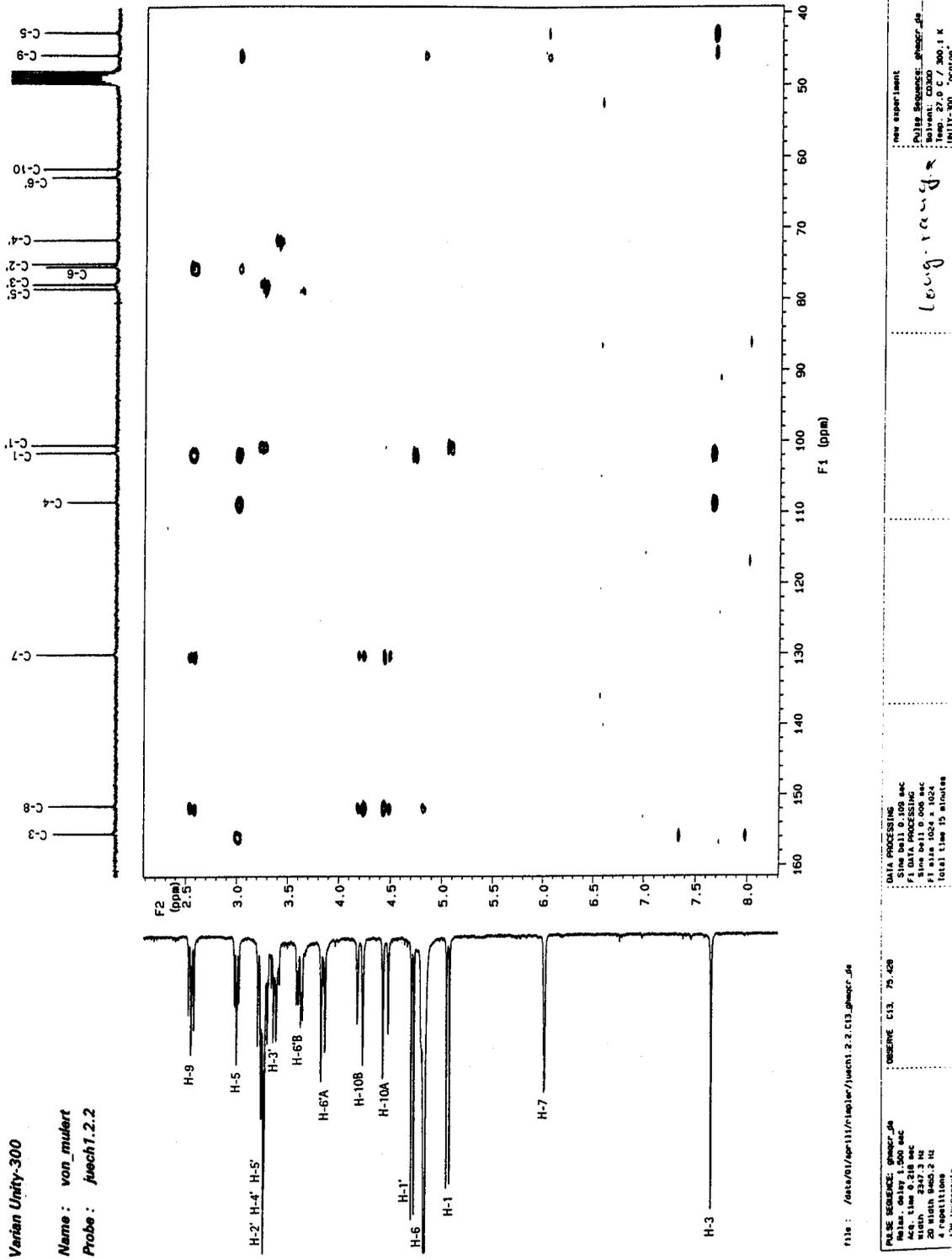


Abb. 9.3-13 : HMBC-Spektrum von 10-Desacetyl-asperulosidsäure (in CD₃OD) (Junellia echegarayii I.2.2)

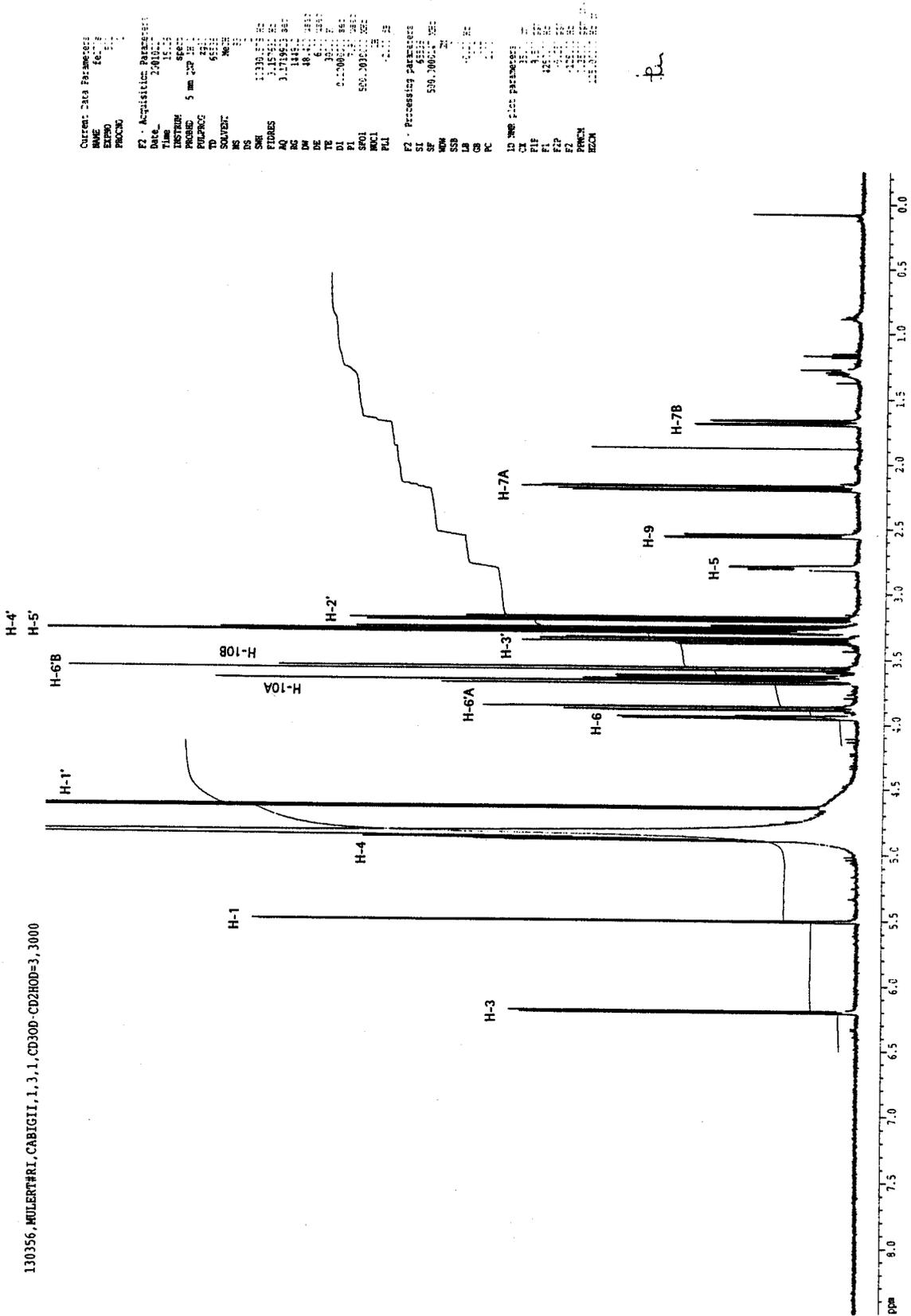


Abb. 9.3-14 : ¹H-NMR-Spektrum von 5,7-Dideoxyl-cynanchosid (500 MHz, in CD₃OD) (Catalpa bignonioides II.1.3.1)

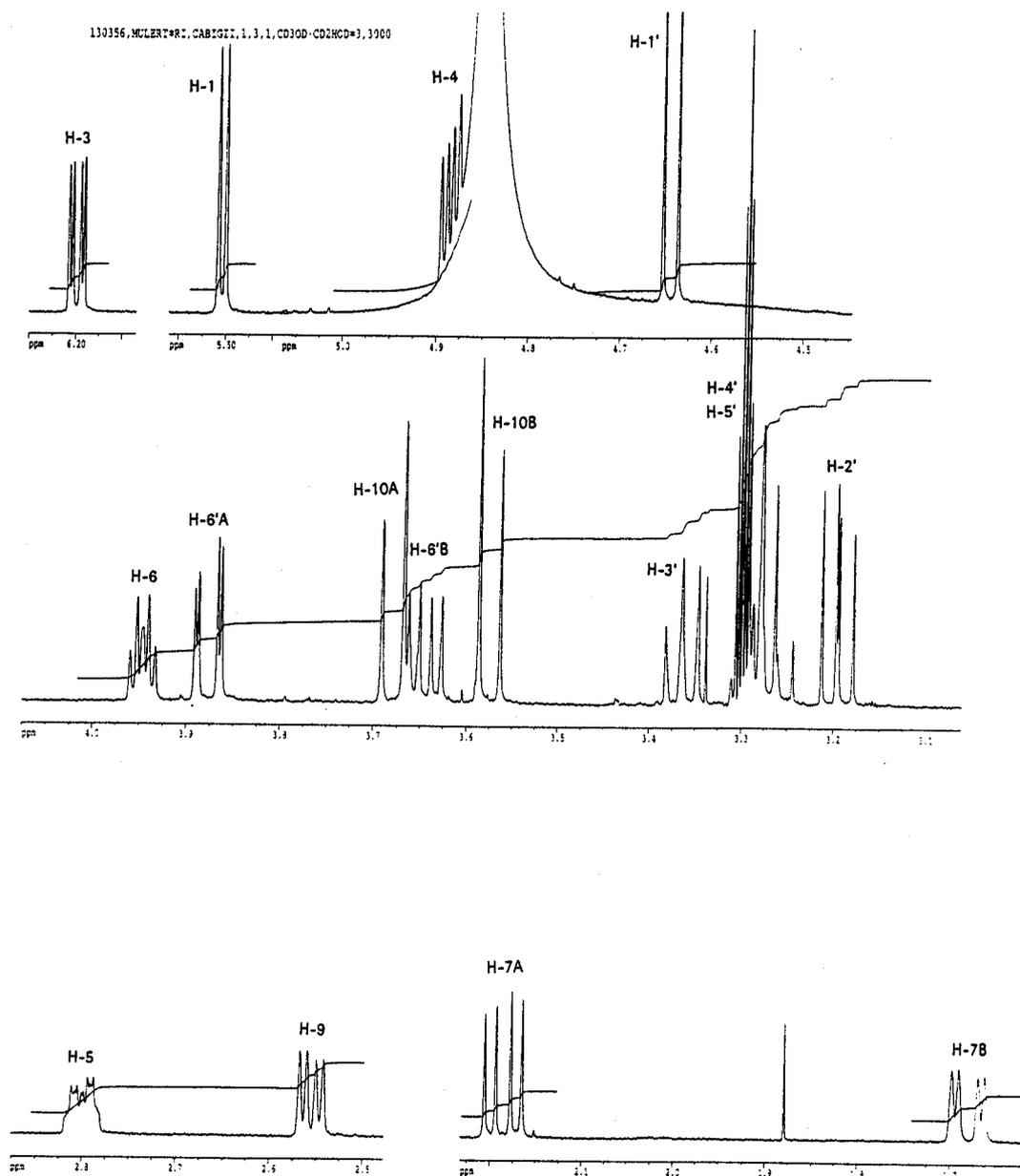
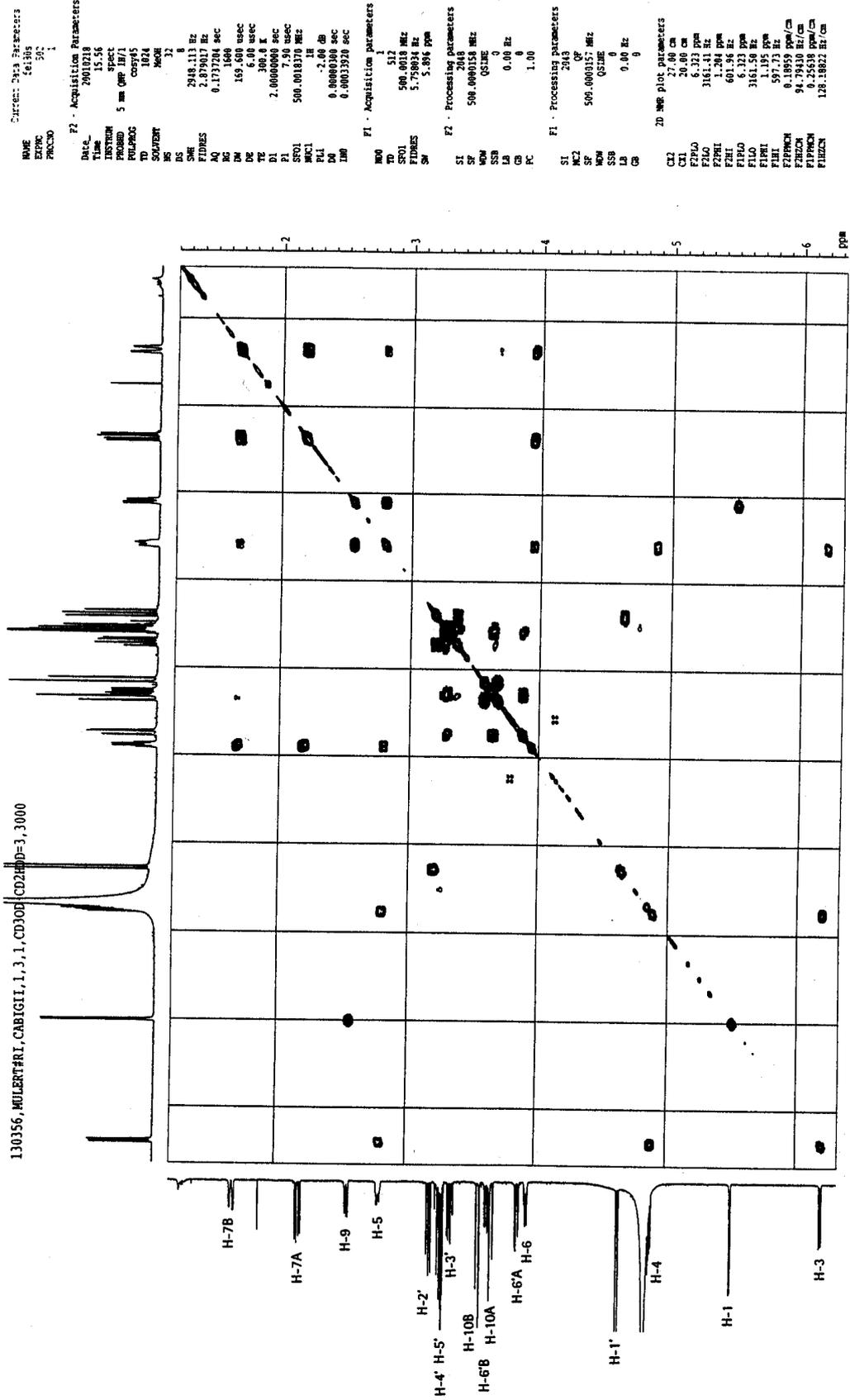


Abb. 9.3-15 : ¹H-NMR-Spektrum von 5,7-Dideoxyl-cyananchosid, gespreizt (500 MHz, in CD₃OD)
(Catalpa bignonioides II.1.3.1)



the

Abb. 9.3-16 : ^1H - ^1H -COSY-Spektrum von 5,7-Dideoxyl-cyanosid (in CD_3OD) (Catalpa bignonioides II.1.3.1)

130028.MULERTFRI, BACRIII, 1.2, CD3OD-CD2HOD=3,3000

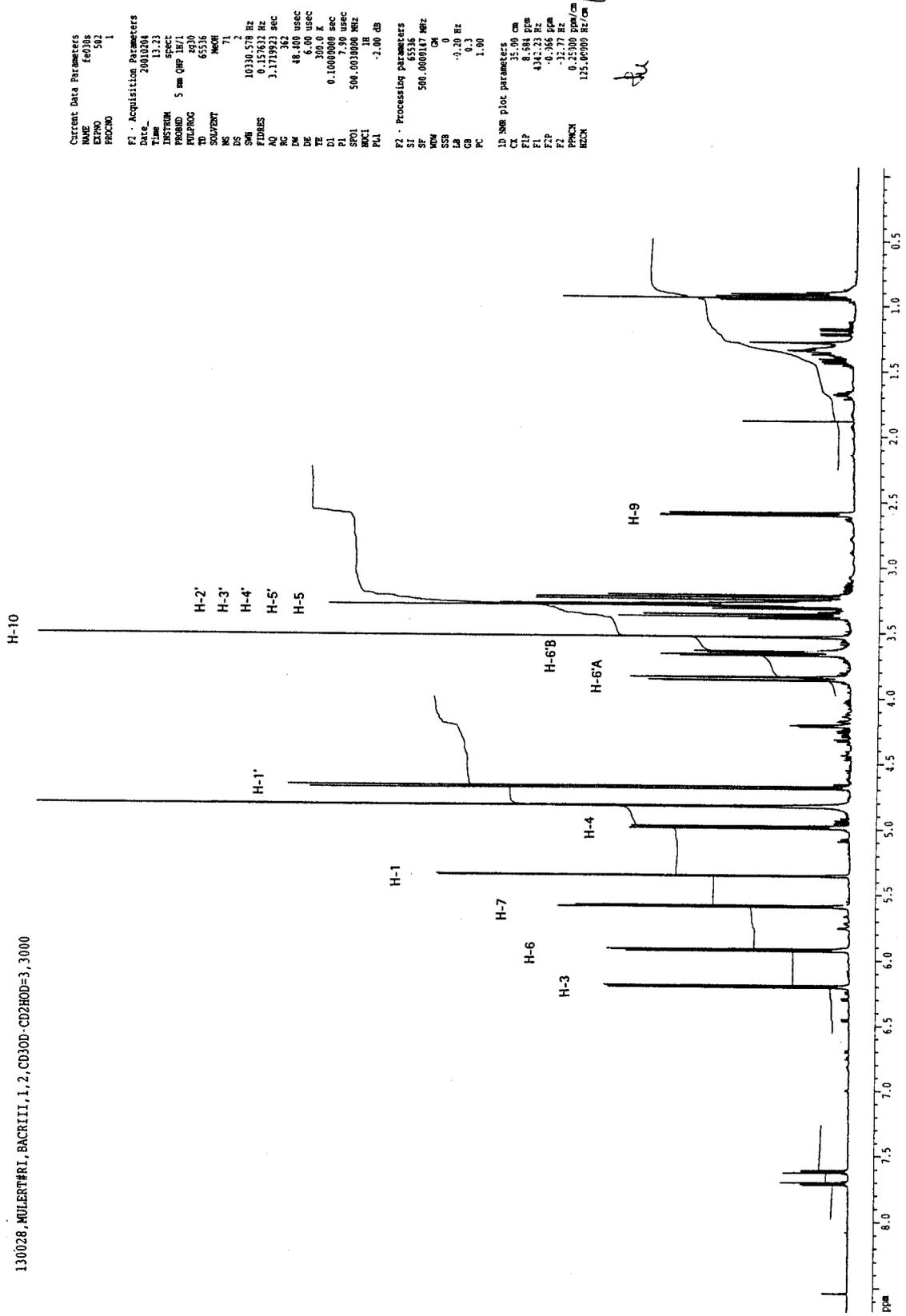


Abb. 9.3-17 : ¹H-NMR-Spektrum von Eranthemosid (500 MHz, in CD₃OD) (Barleria cristata II.1.2)

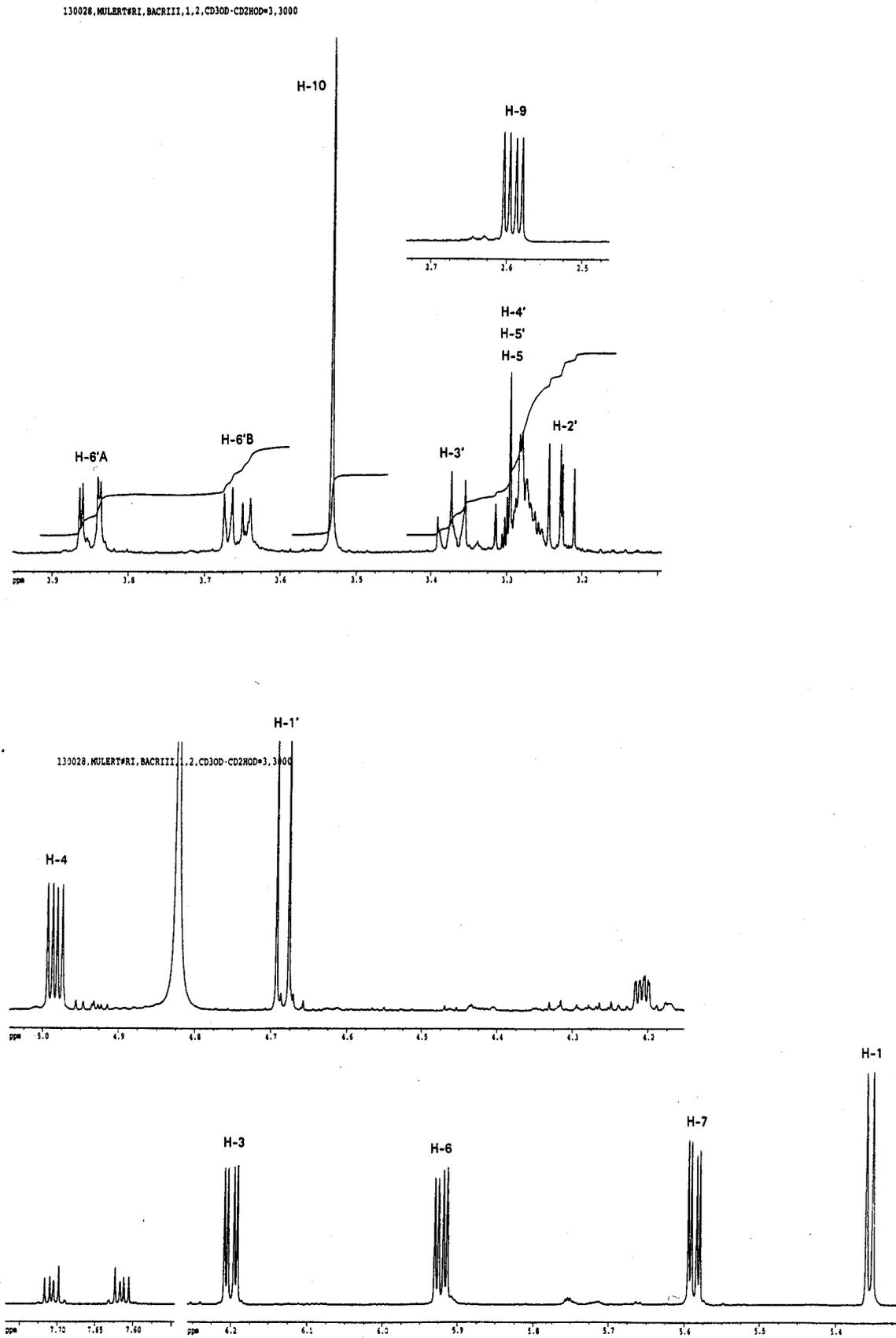


Abb. 9.3-18 : ^1H -NMR-Spektrum von Eranthemisid, gespreizt (500 MHz, in CD_3OD)
(*Barleria cristata* II.1.2)

Current Data Parameters
 NAME 130029_MULERT#RI_BACRII.1.2_CD3OD_COSY45
 EXPNO 502
 PROCNO 1
 Date_ 20010205
 Time 15:05
 INSTRUM spect
 PULPROG zgpg30
 PRORD 5 mm QNP 1H/1
 COSYPRG zgpg30
 SOLVENT H₂O
 NS 8
 DS 4
 SWE 3753.754 Hz
 FIDRES 3.655775 Hz
 AQ 0.136468 sec
 RG 1200
 RW 13.300 usec
 TX 300.0 K
 TE 300.2 K
 D1 0.8000001 sec
 P1 7.90 usec
 SFO1 500.001330 MHz
 MCL1 1H
 PUL1 2.00 usec
 PULPRG 0.8000000 sec
 TAP 1
 ZPG 0.8000000 sec

F1 - Acquisition parameters
 NS 8
 DS 4
 SWE 3753.754 Hz
 FIDRES 3.655775 Hz
 AQ 0.136468 sec
 RG 1200
 RW 13.300 usec
 TX 300.0 K
 TE 300.2 K
 D1 0.8000001 sec
 P1 7.90 usec
 SFO1 500.001330 MHz
 MCL1 1H
 PUL1 2.00 usec
 PULPRG 0.8000000 sec
 TAP 1
 ZPG 0.8000000 sec

F2 - Processing parameters
 SI 2848
 SF 500.000204 MHz
 OS 0
 MS 0
 AS 0.00 Hz
 CB 1.00

F1 - Processing parameters
 SI 2048
 SF 500.000138 MHz
 OS 0
 MS 0
 AS 0.00 Hz
 CB 0

2D NMR Plot parameters
 C1 27.80 cm
 C2 20.00 cm
 F1 3915.830 ppm
 F2 6.697 ppm
 F3 348.53 Hz
 F4 7.838 ppm
 F5 3919.13 Hz
 F6 6.719 ppm
 F7 352.46 Hz
 F8 132.23944 Hz/cm
 F9 0.35555 ppm/cm
 F10 177.97337 Hz/cm

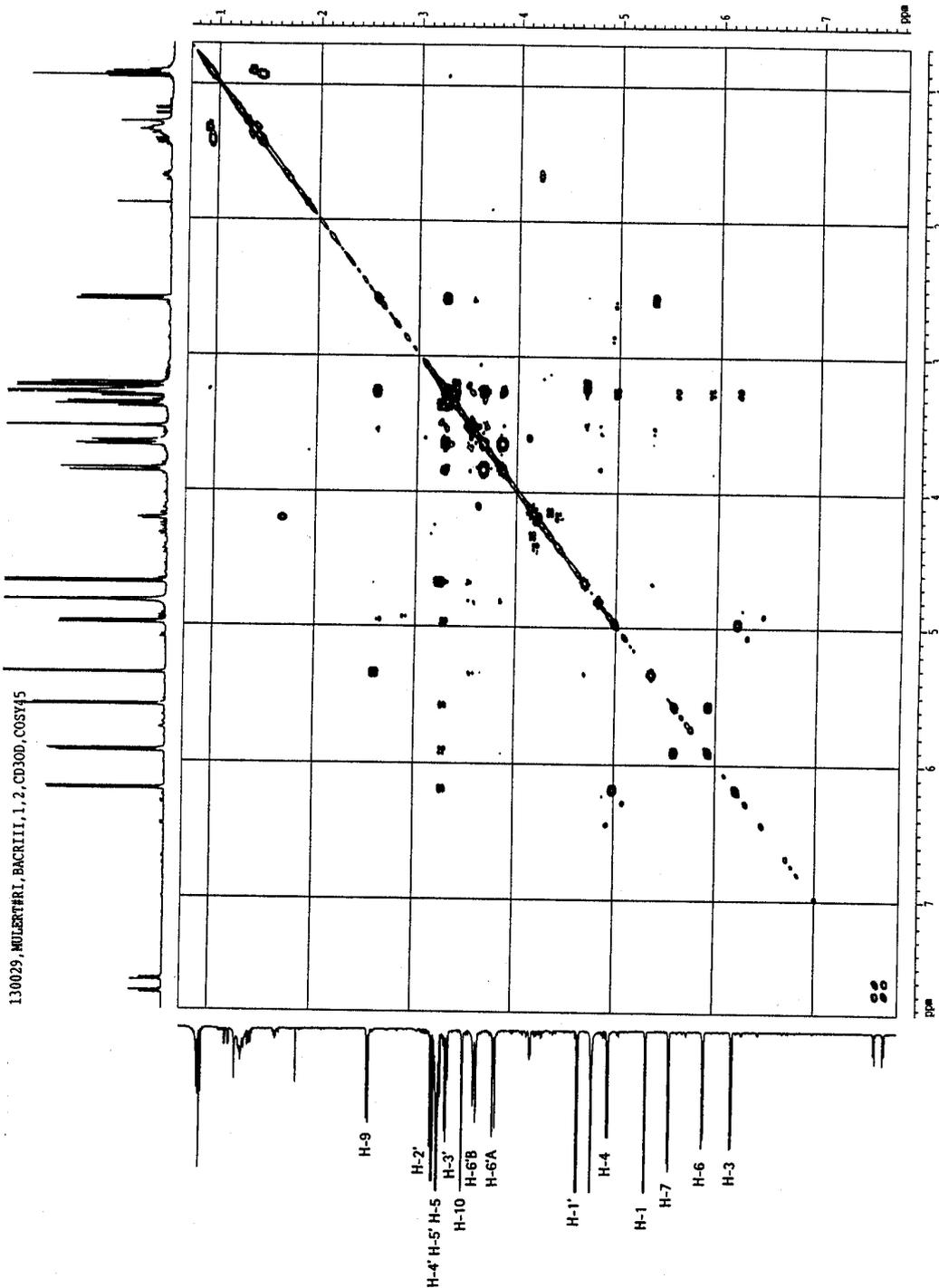


Abb. 9.3-19 : ¹H¹H-COSY-Spektrum von Eranthemisid (in CD₃OD)
 (Barleria cristata II.1.2)

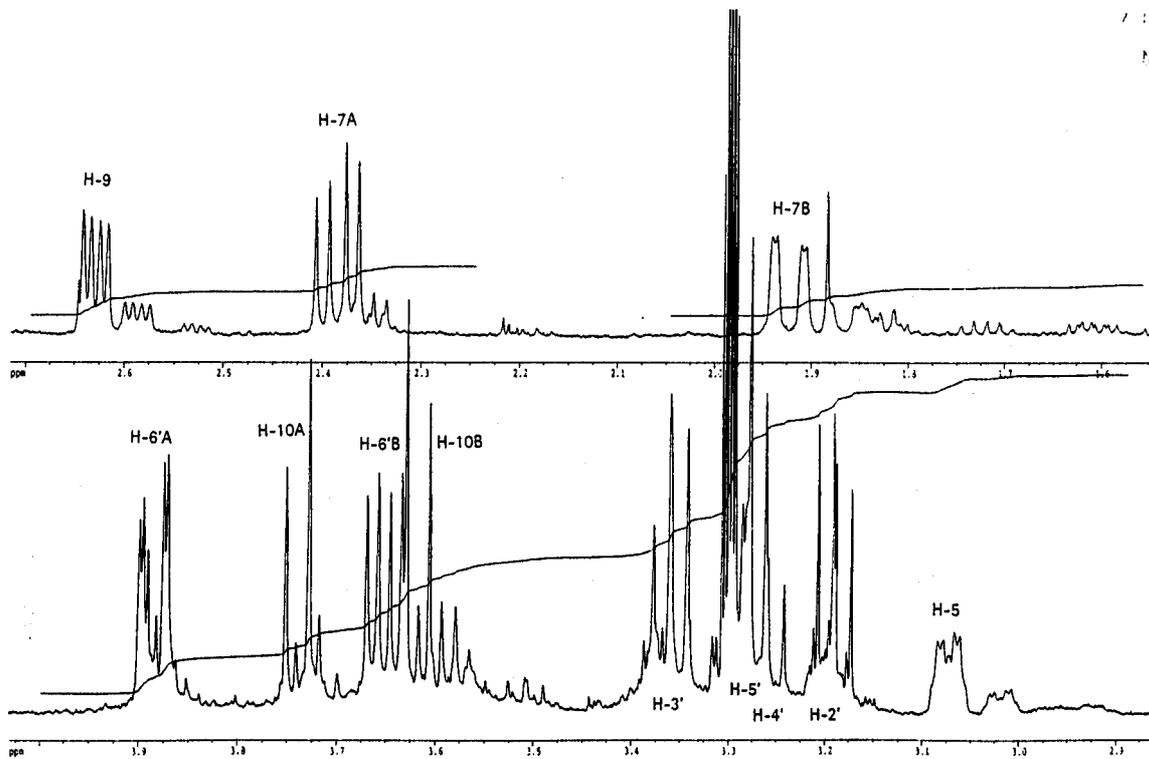
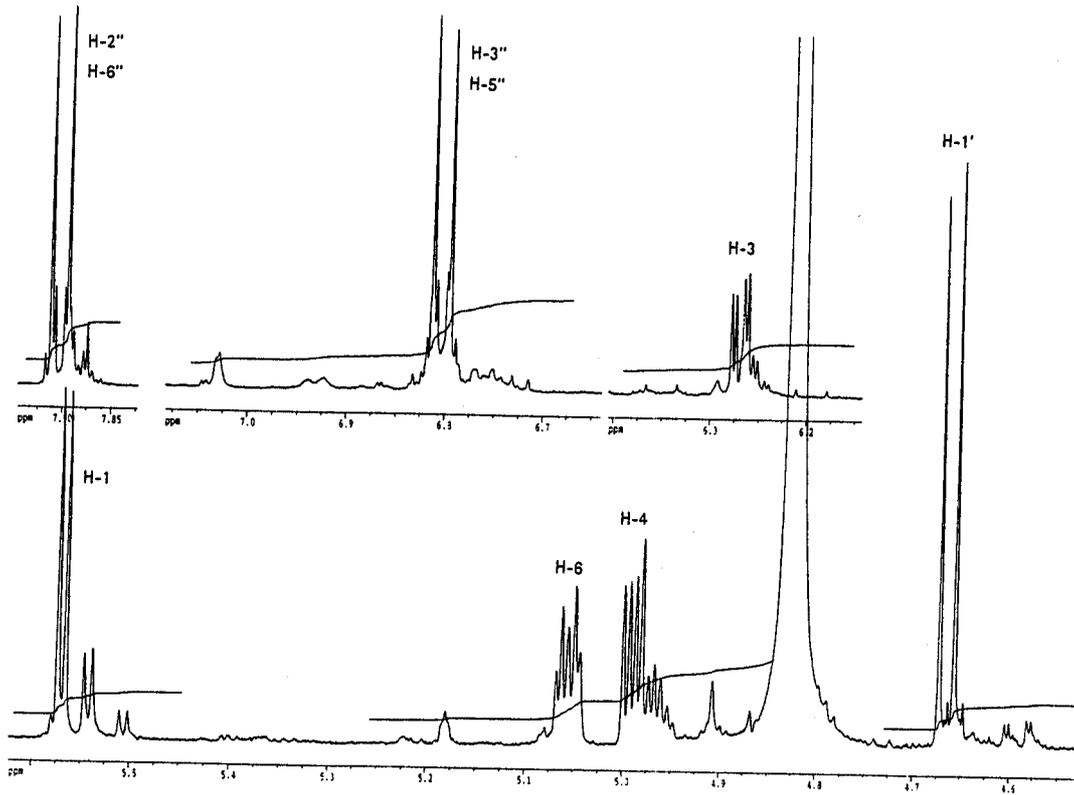


Abb. 9.3-22 : ^1H -NMR-Spektrum von 6-p-Hydroxybenzoyl-5,7-dideoxycyanosid, gespreizt (500 MHz, in CD_3OD) (Catalpa bignonioides IV.3.2.1.2)

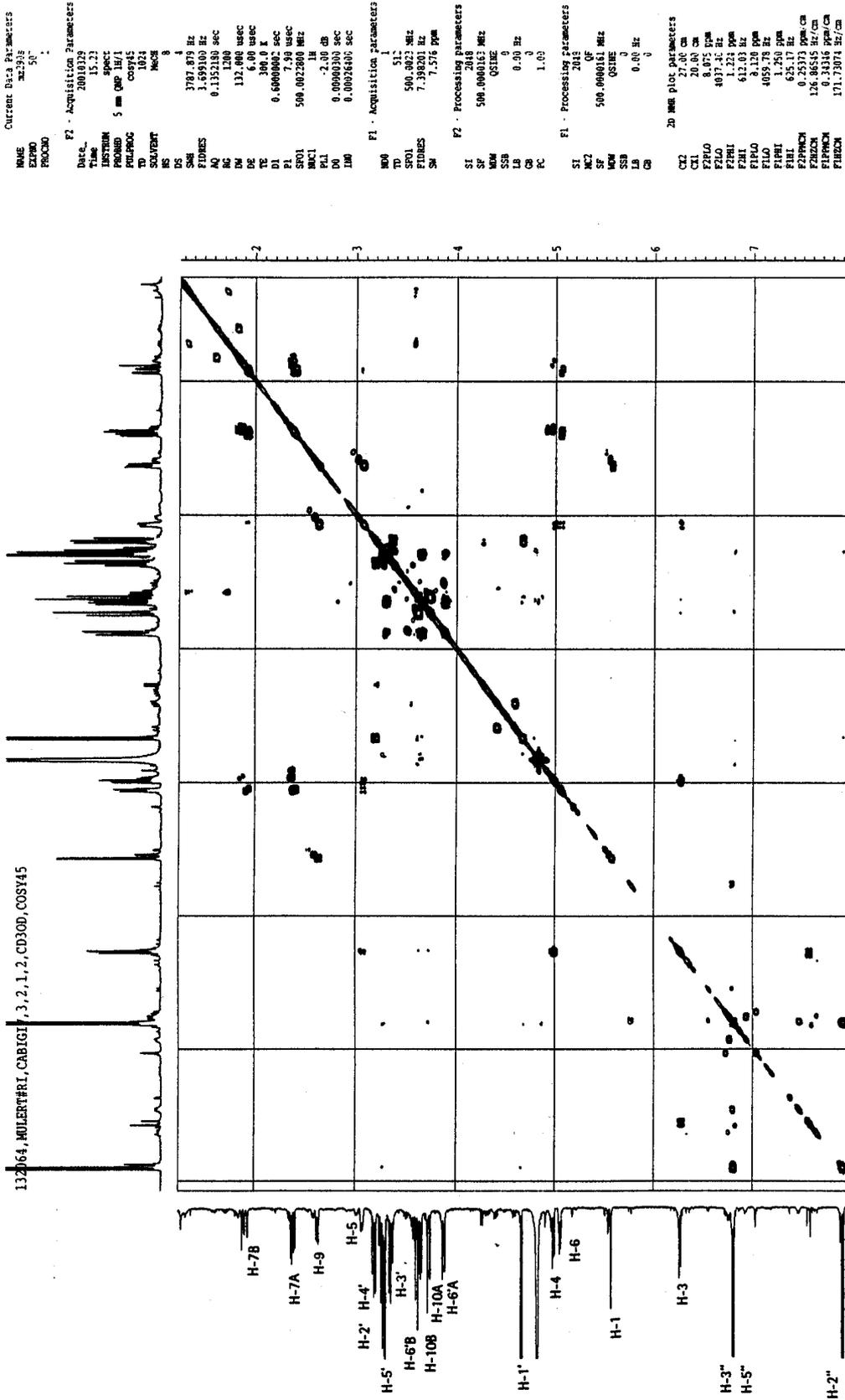


Abb. 9.3-23 : ¹H-¹³C-COSY-Spektrum von 6-p-Hydroxybenzoyl-5,7-dideoxycynanchosid (in CD₃OD) (Catalpa bignonioides IV.3.2.1.2)

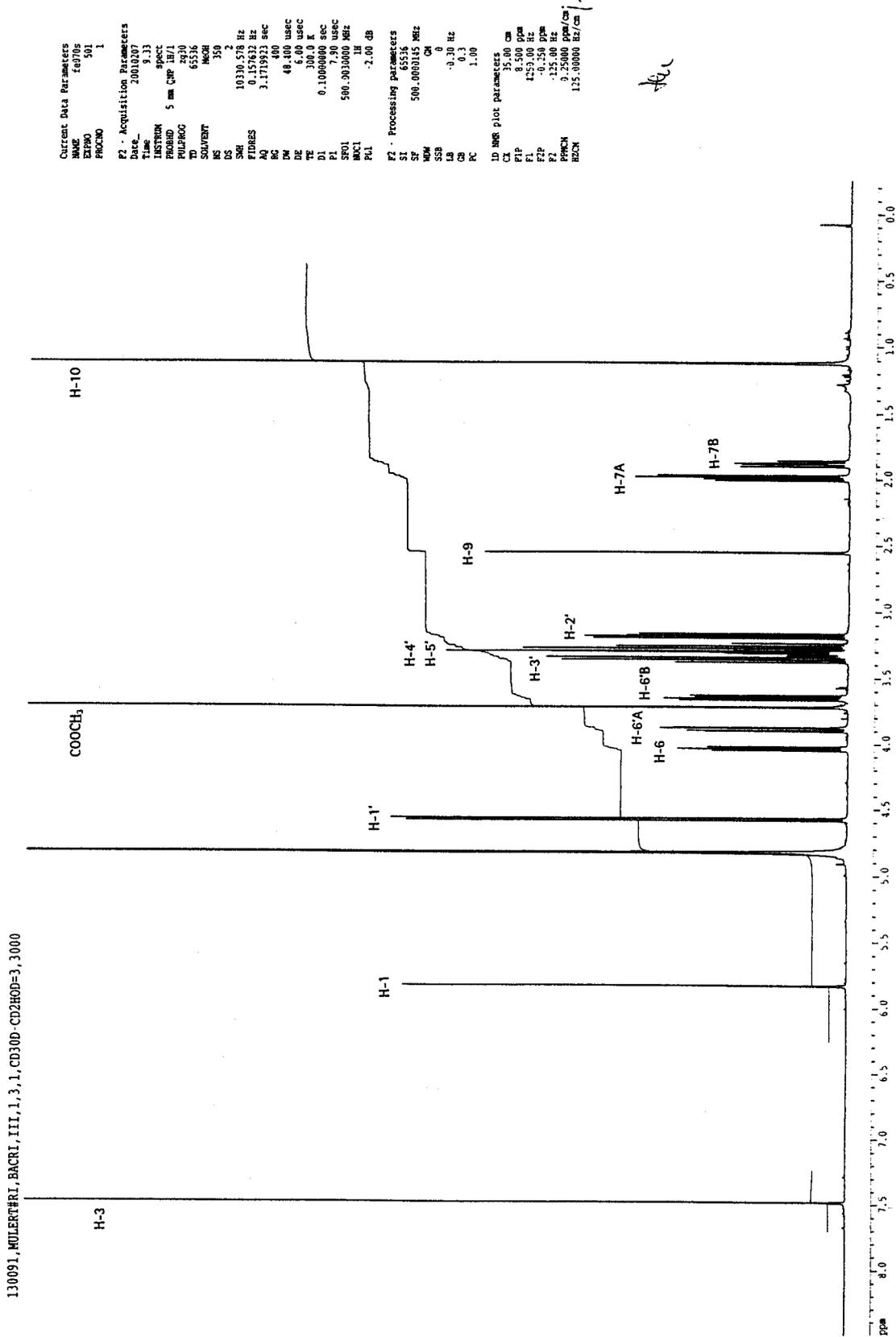


Abb. 9.3-24 : ¹H-NMR-Spektrum von 6β-Hydroxy-ipolamiid (500 MHz, in CD₃OD) (Barleria cristata III.1.3.1)

154/100
7.02.01
ite

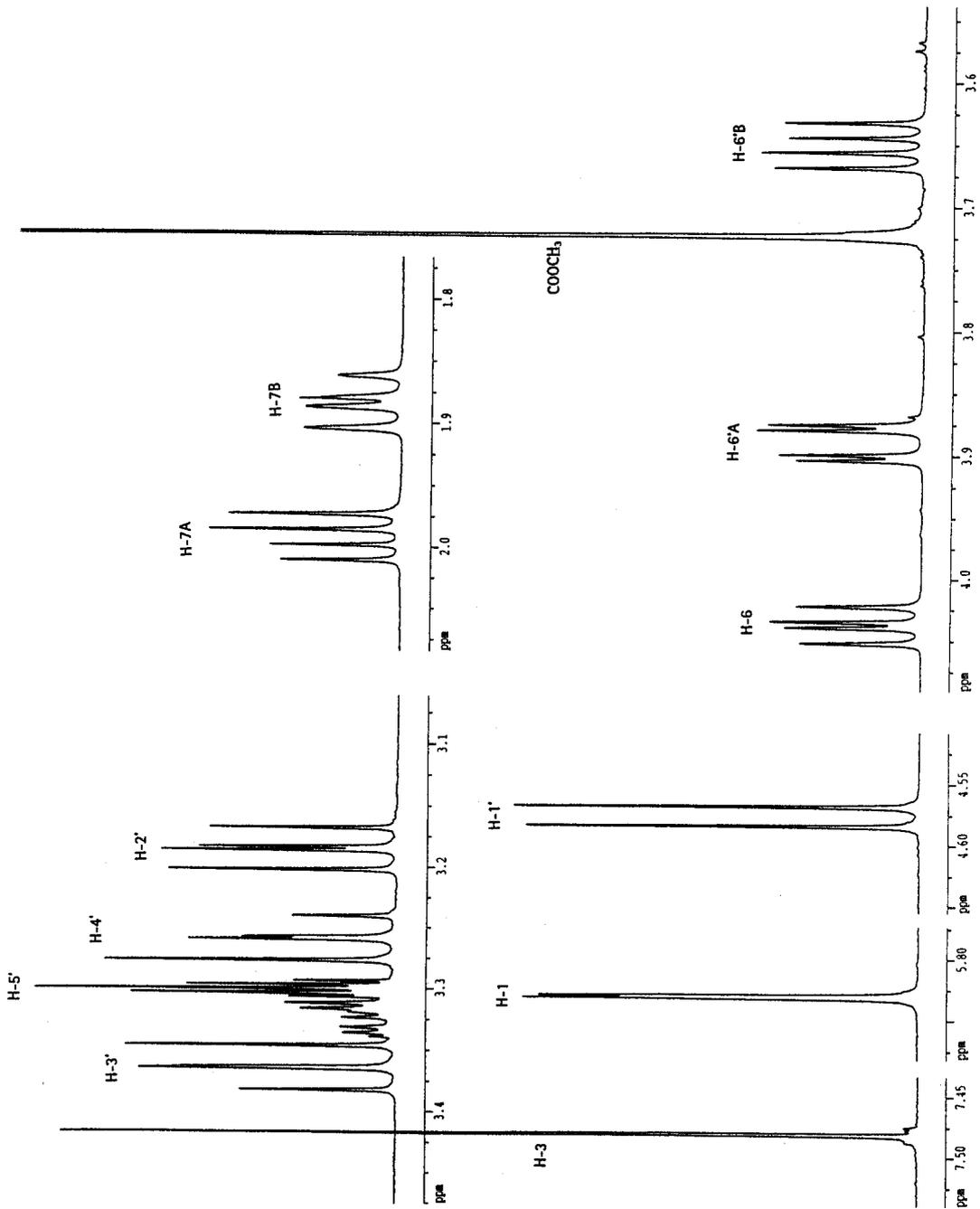


Abb. 9.3-25 : ¹H-NMR-Spektrum von 6β-Hydroxy-ipolamiid, gespreizt (500 MHz, in CD₃OD) (Barleria cristata III.1.3.1)

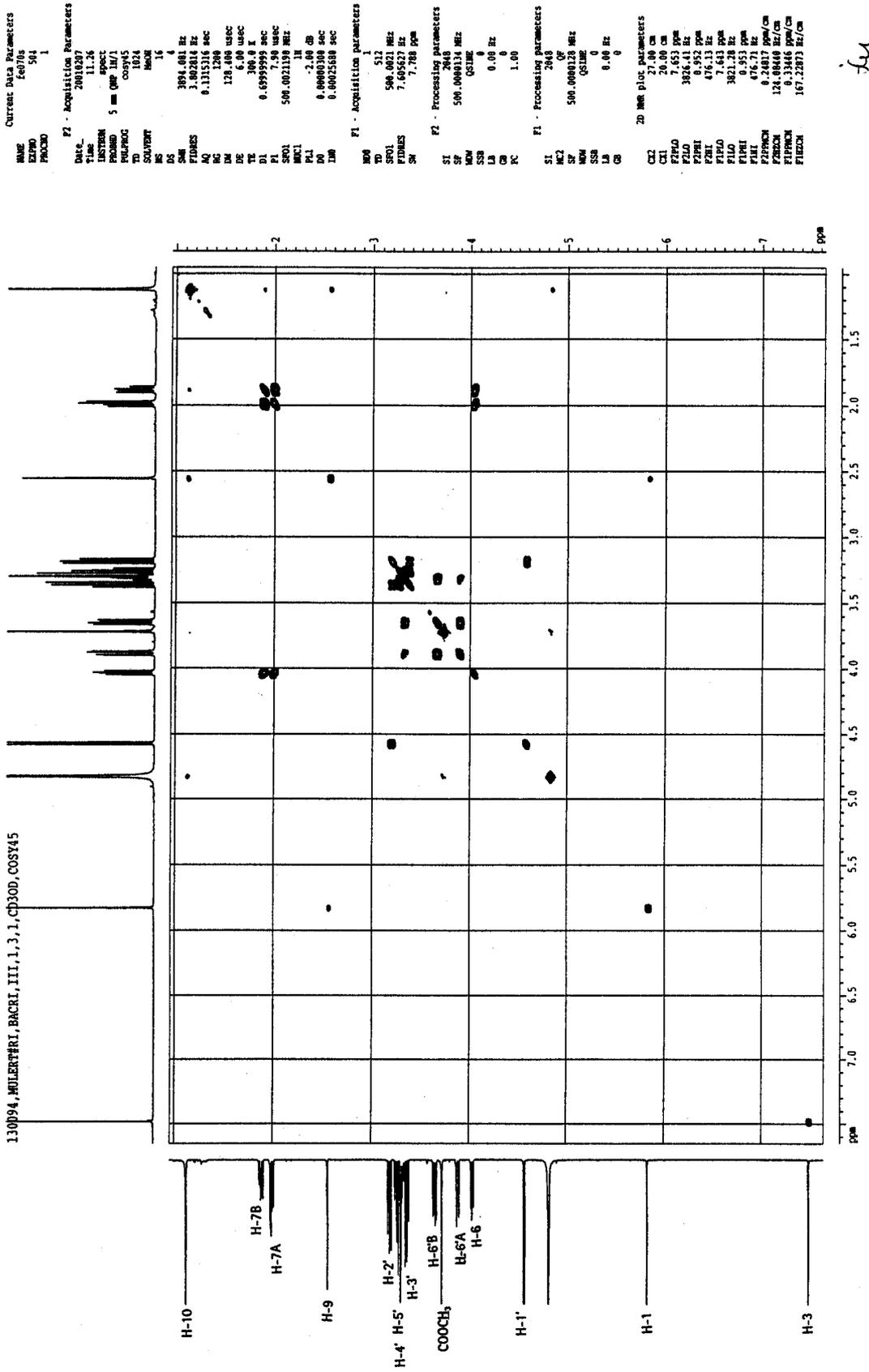
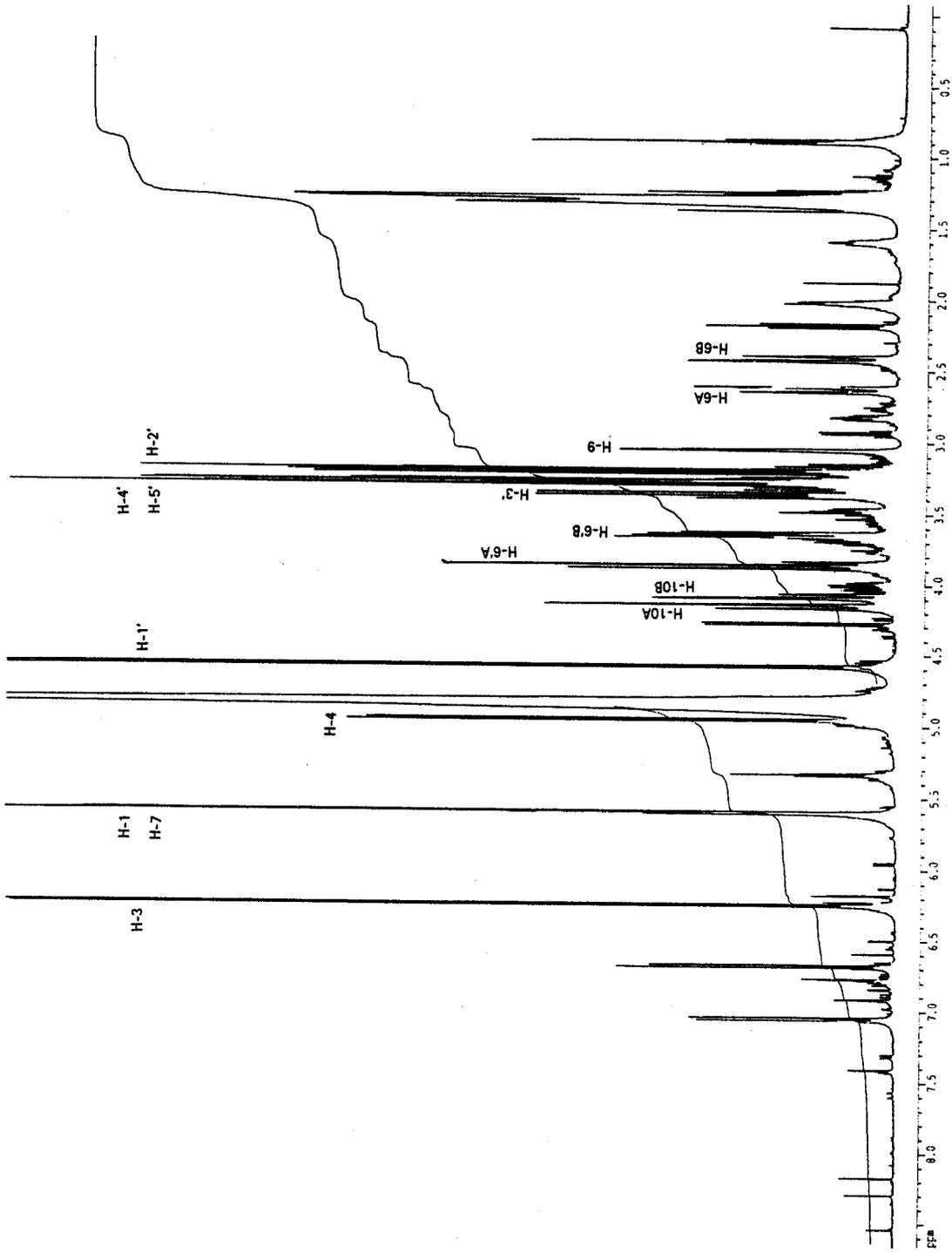


Abb. 9.3-26 : ¹H-¹H-COSY-Spektrum von 6β-Hydroxy-ipolamiid (in CD₃OD) (Barleria cristata III.1.3.1)

129334_MULERT#RI.AEINDIII.2_CD300-CDZHOD=3_3000



Current Data Parameters
 NAME Jai1205
 EXPNO 509
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20011112
 Time 18:36
 INSTRUM spect
 PROBRD 5 mm SEL HX-1
 PULPROG zgpg30
 TO 65316
 SOLVENT Me2H
 NS 255
 DS 2
 SFR 10080.544 Hz
 FIDRES 0.151818 Hz
 AQ 3.250635 sec
 RG 200
 DM 68.500 usec
 DE 6.000 usec
 TE 300.0 K
 D1 0.1000000 sec
 P1 9.23 usec
 SFO1 500.000000 MHz
 NUC1 1H
 P11 3.00 dB

F2 - Processing parameters
 SI 65516
 SF 500.0000149 MHz
 SSM 0
 SSB 0
 LB 0.30 Hz
 GB 0.3 Hz
 PC 1.00

IDNAME plot parameters
 CA 31.99 cm
 CP 0.568 DFCM
 F1 433.381 Hz
 F2 40.53 Hz
 FWHM 0.25500 DFCM/CM
 BZCN 124.99993 Hz/CM

der

Abb. 9.3-28 : ¹H-NMR-Spektrum von Isoaucubin (500 MHz, in CD₃OD) (Aeginetia indica III.2)

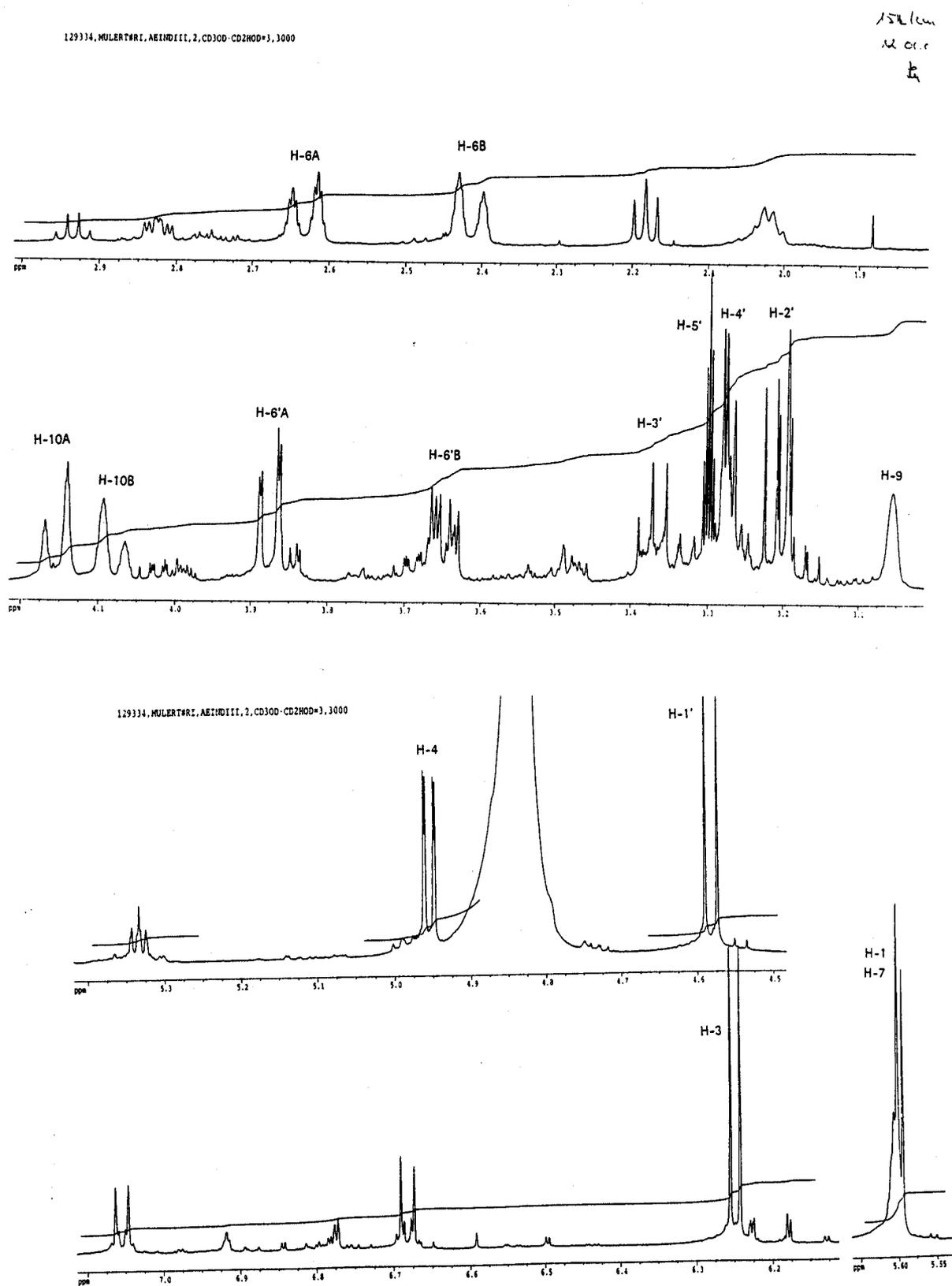


Abb. 9.3-29 : ^1H -NMR-Spektrum von Isoaucubin, gespreizt (500 MHz, in CD_3OD)
 (Aeginetia indica III.2)

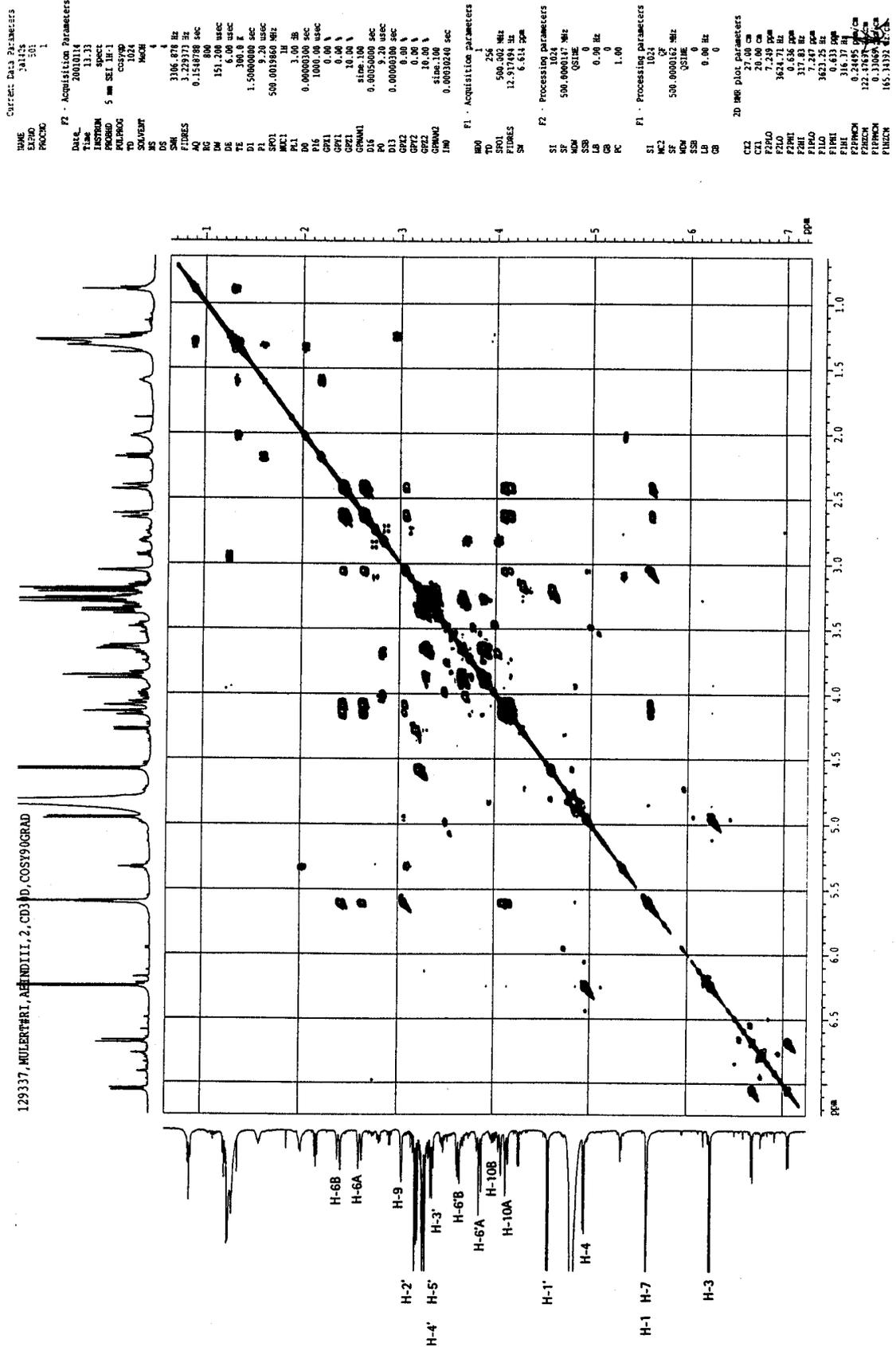
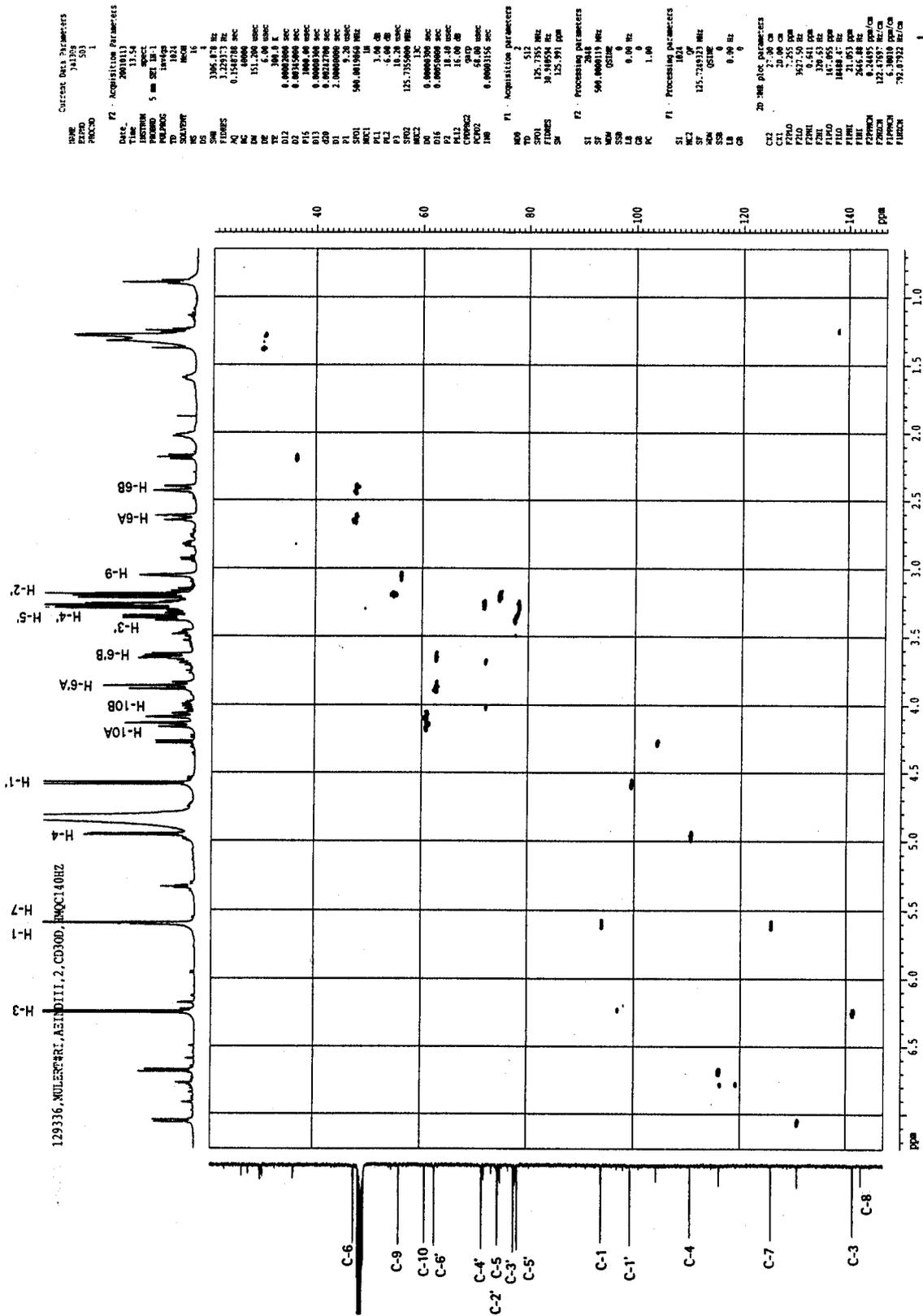


Abb. 9.3-30 : ^1H - ^1H -COSY-Spektrum von Isoaucubin (in CD_3OD) (Aeginetia indica III.2)



(weil crosspeaks für war)

Abb. 9.3-31 : HMQC-Spektrum von Isoaucubin (in CD₃OD) (Raphithamnus spinosus I.2.3)

130566_MULERTHRI_RHSPT_I,2,3_PYD5-PYD4H=7,1900

Current Data Parameters
 NAME fe261s
 EXPNO 511
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20080808
 Time 18:28
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm SECT 1H-1
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLVENT Pyr
 NS 914
 DS 2
 SWE 10000.616 Hz
 FIDRES 0.153818 Hz
 AQ 3.2506358 sec
 RG 68
 DW 49.630 usec
 DE 6.30 usec
 TE 300.2 K
 D1 0.10000000 sec
 F1 9.70 usec
 SFO1 500.6030000 MHz
 NUC1 1H
 P1 3.30 dB

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 499.9999972 MHz
 XH 0
 SSB 0
 LB -0.30 Hz
 GB 3.3
 PC 1.10

ID-NMR plot parameters
 CA 3.179 cm
 CP 3.179 cm
 F1 4703.30 Hz
 F2 -0.153 ppm
 F3 -205.30 Hz
 PPMCK 0.28677 ppm/cm
 REZCN 140.03318 Hz/cm

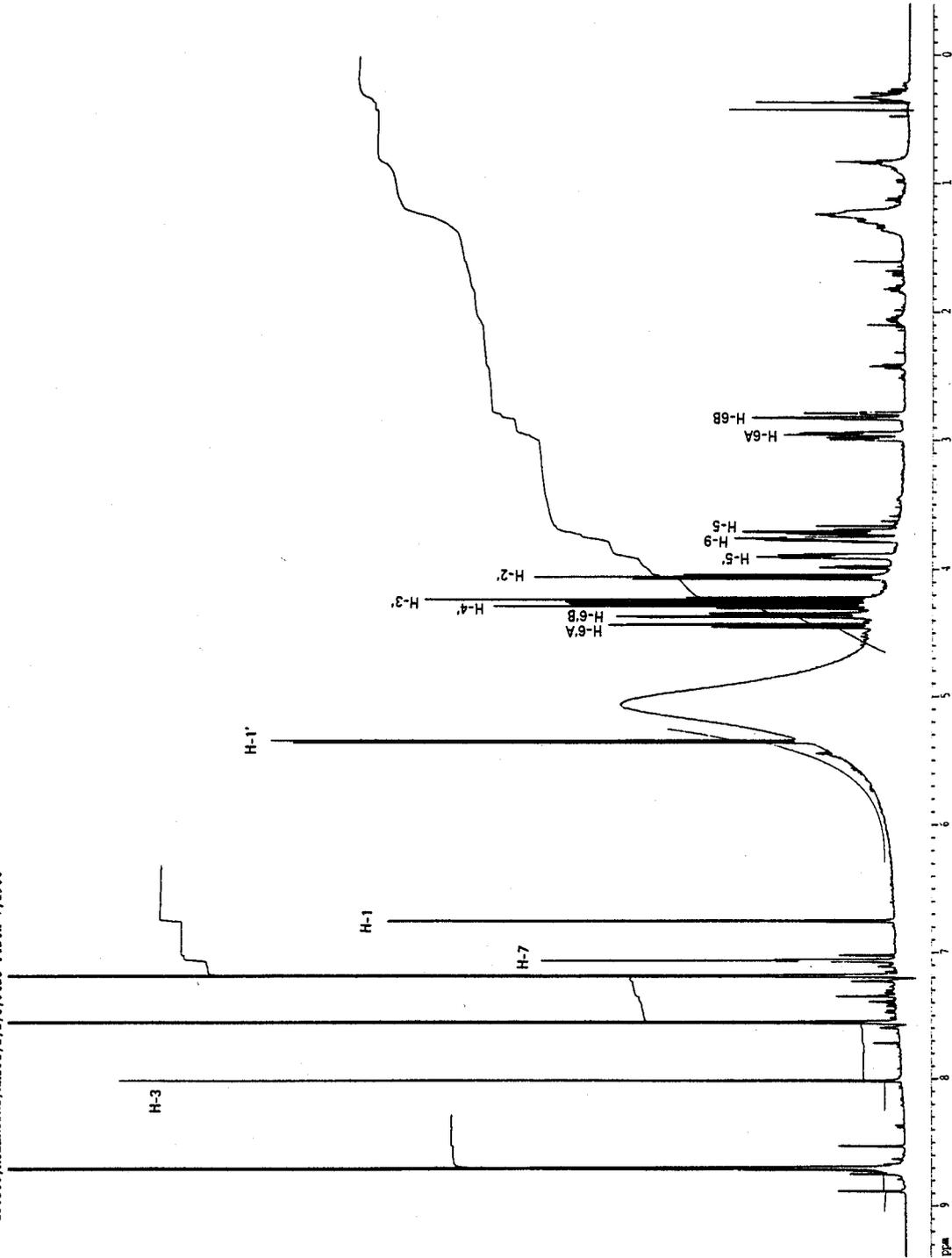


Abb. 9.3-32 : ¹H-NMR-Spektrum von Ixosid (500 MHz, in Pyridin-d₅) (Raphithamnus spinosus I.2.3)

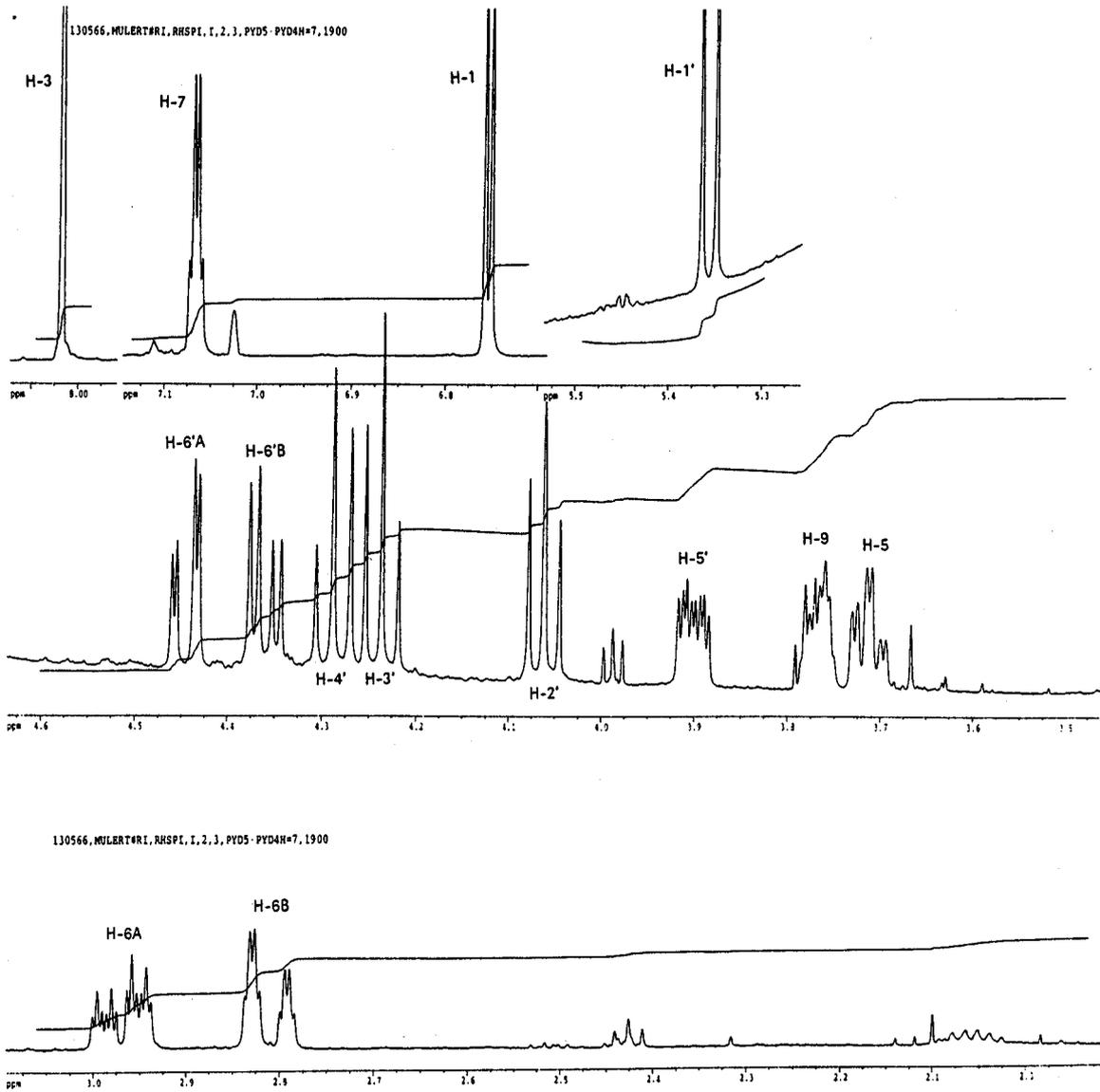


Abb. 9.3-33 : ^1H -NMR-Spektrum von Ixosid, gespreizt (500 MHz, in Pyridin- d_5) (Rhapthamnus spinosus I.2.3)

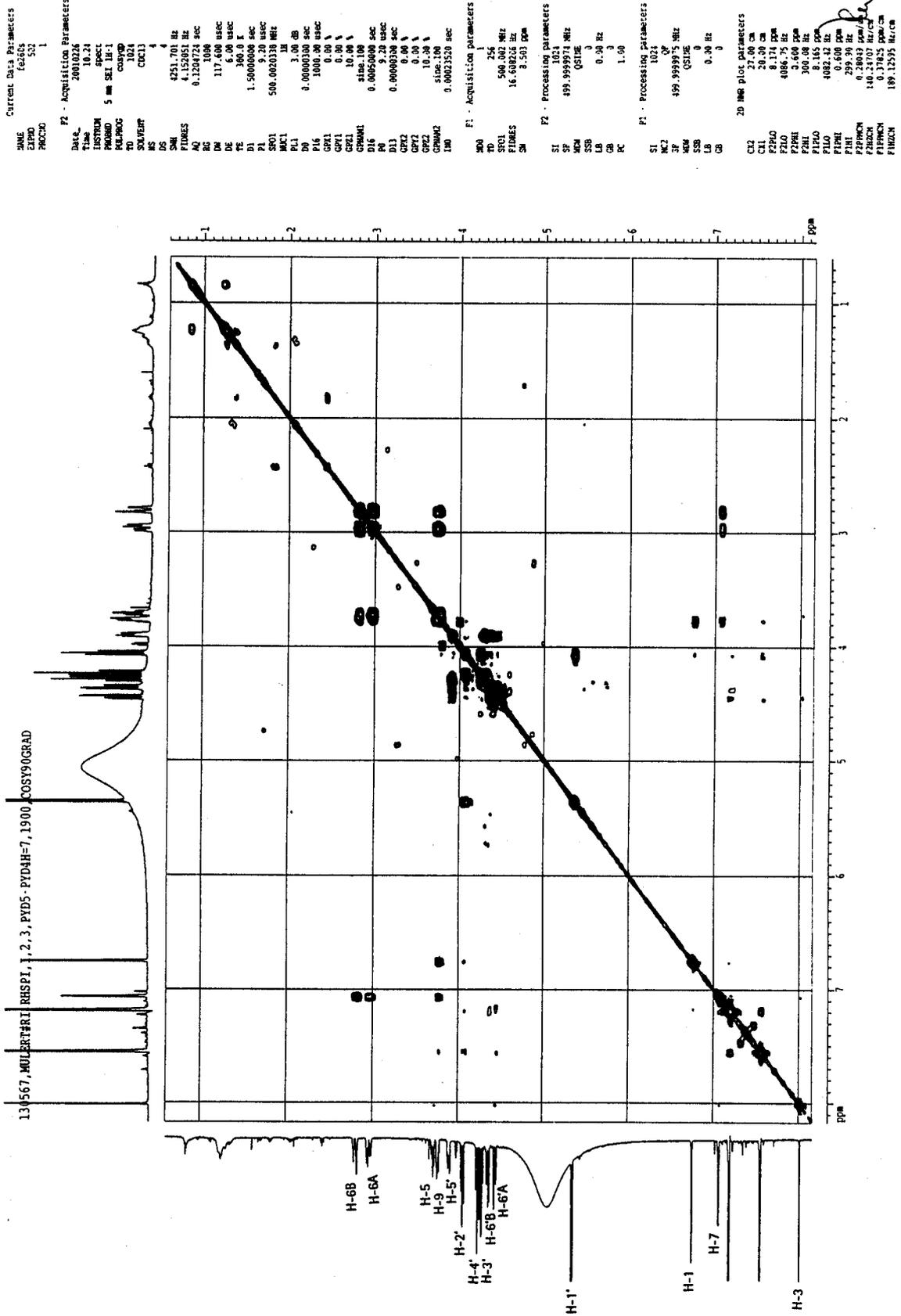


Abb. 9.3-34 : ^1H - ^1H -COSY-Spektrum von Ixosid (in Pyridin- d_5) (Raphithamnus spinosus I.2.3)

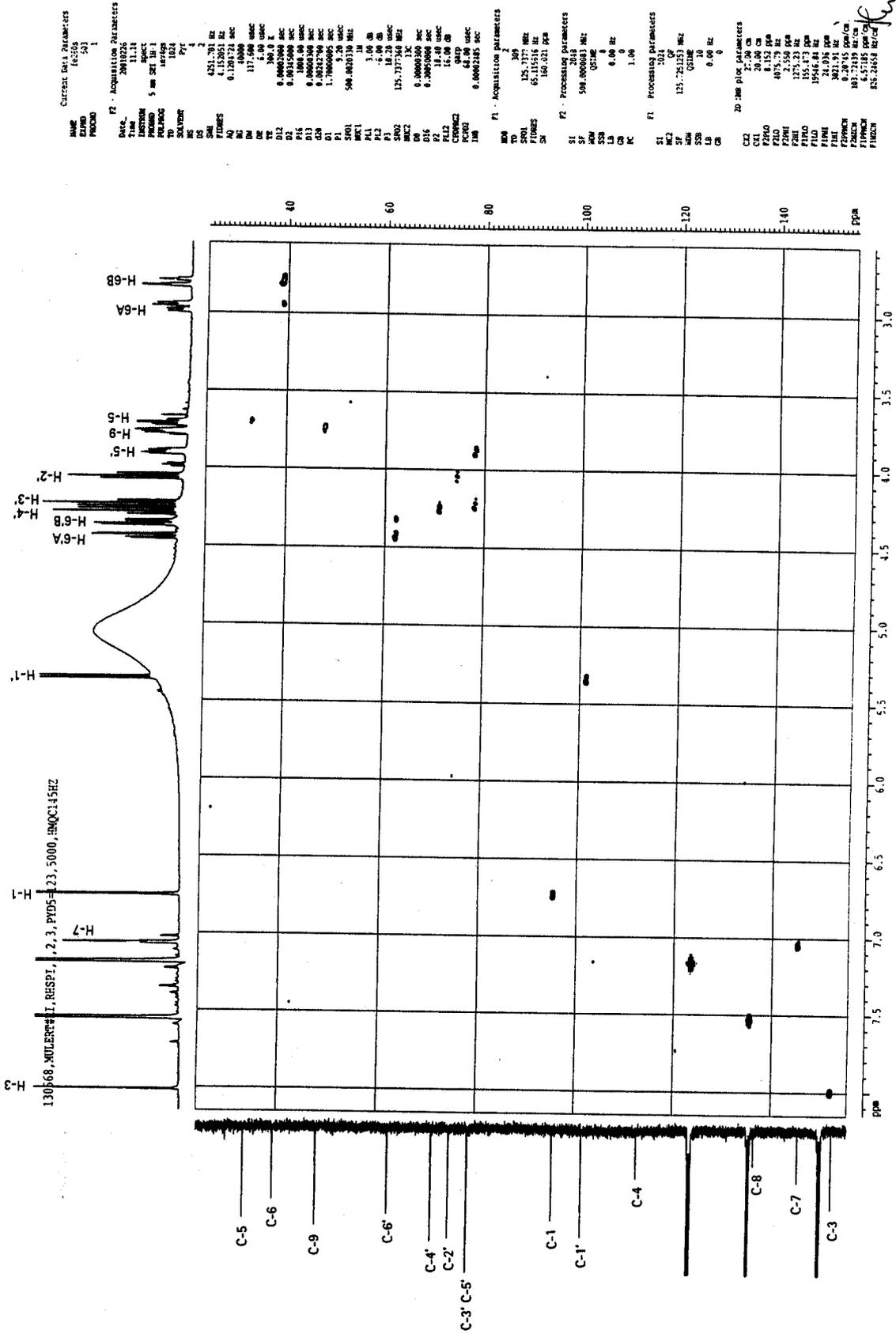


Abb. 9.3-35 : HMQC-Spektrum von Ixosid (in Pyridin-d₅)
 (Rhapthamnus spinosus I.2.3)

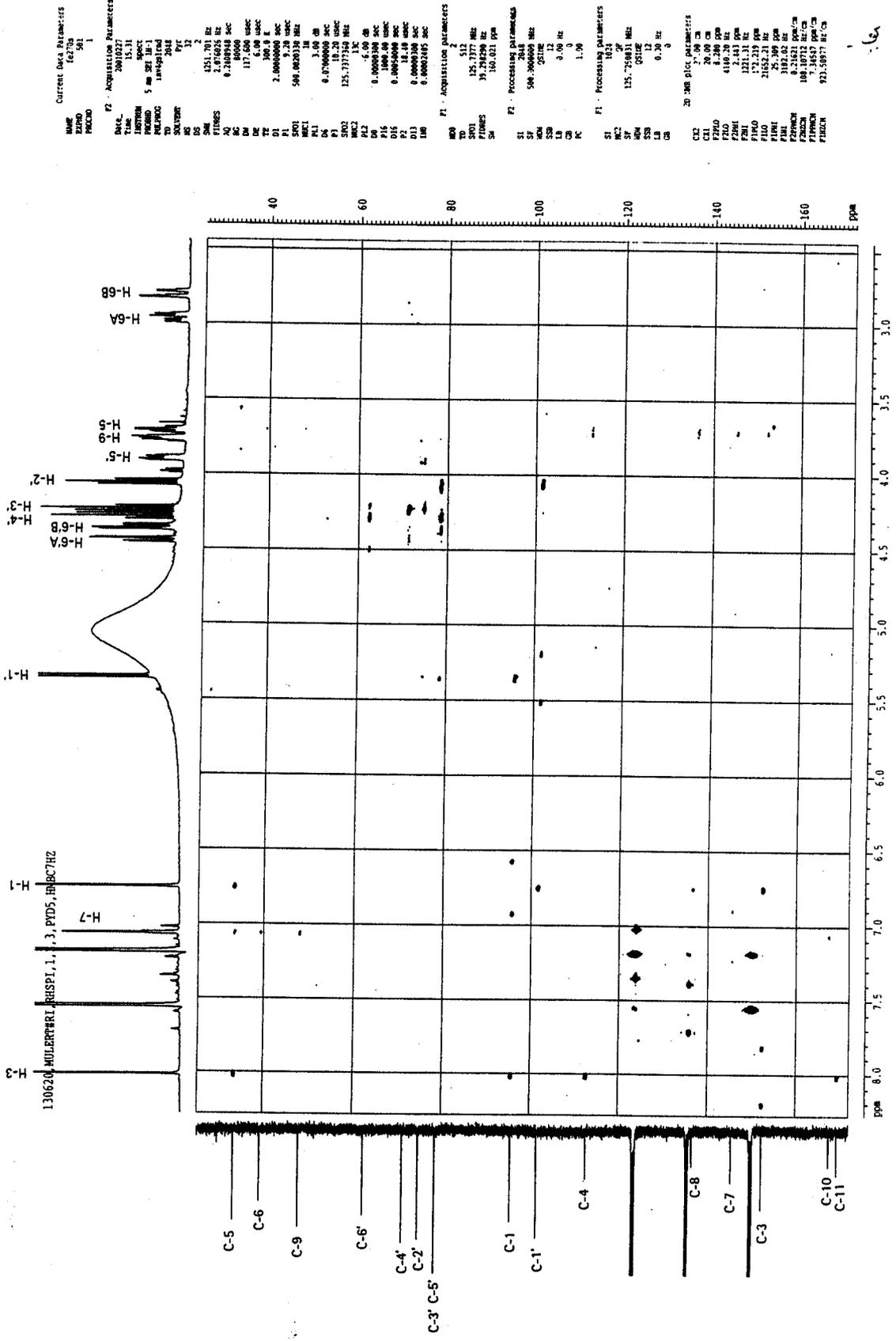


Abb. 9.3-36 : HMBC-Spektrum von Ixosid (in Pyridin-d₅)
(Raphithamnus spinosus I.2.3)

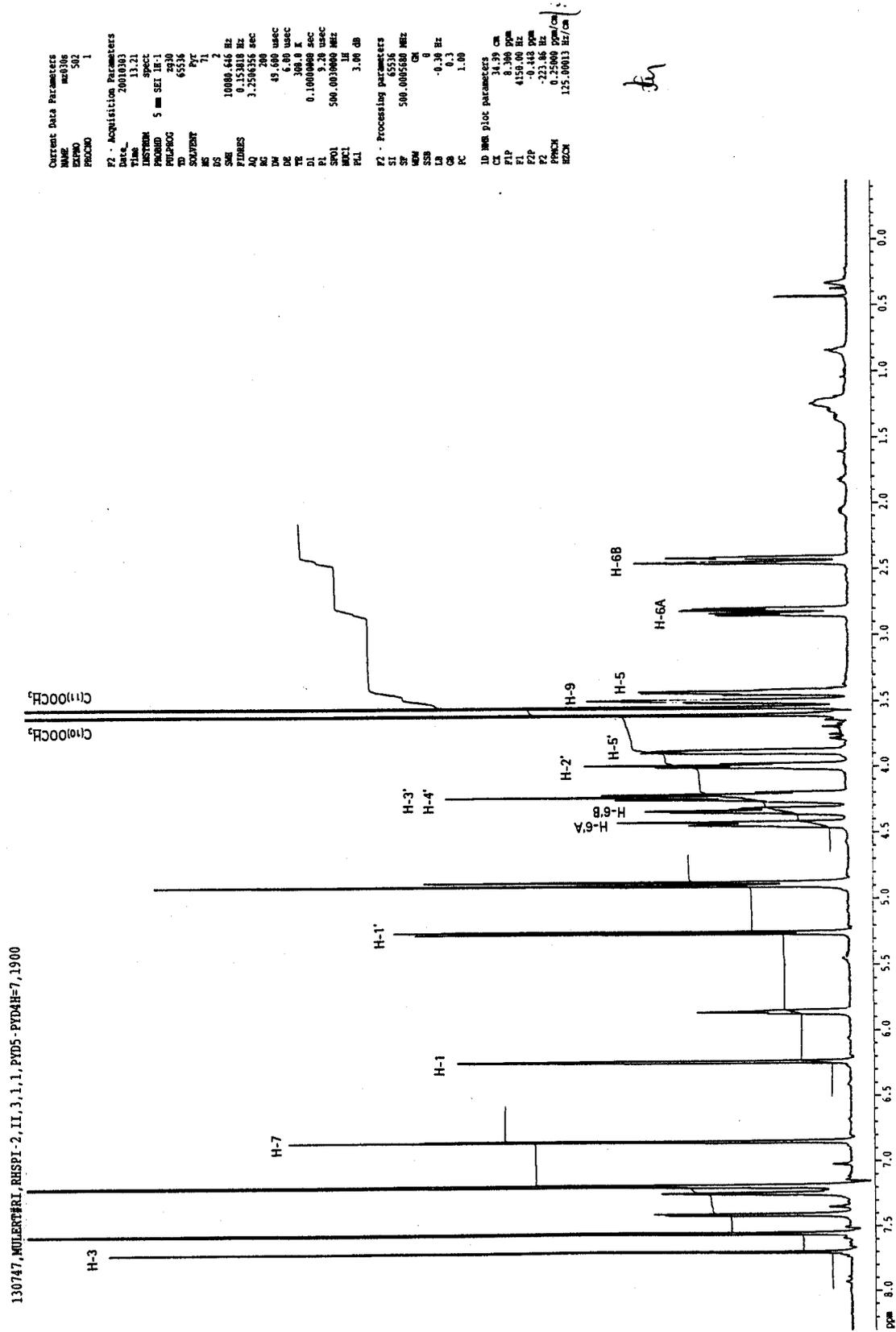


Abb. 9.3-37 : ¹H-NMR-Spektrum von Ixosiddimetyler (500 MHz, in Pyridin-d₅) (Raphithamnus spinosus II.3.1.1 - 2. Aufarbeitung)

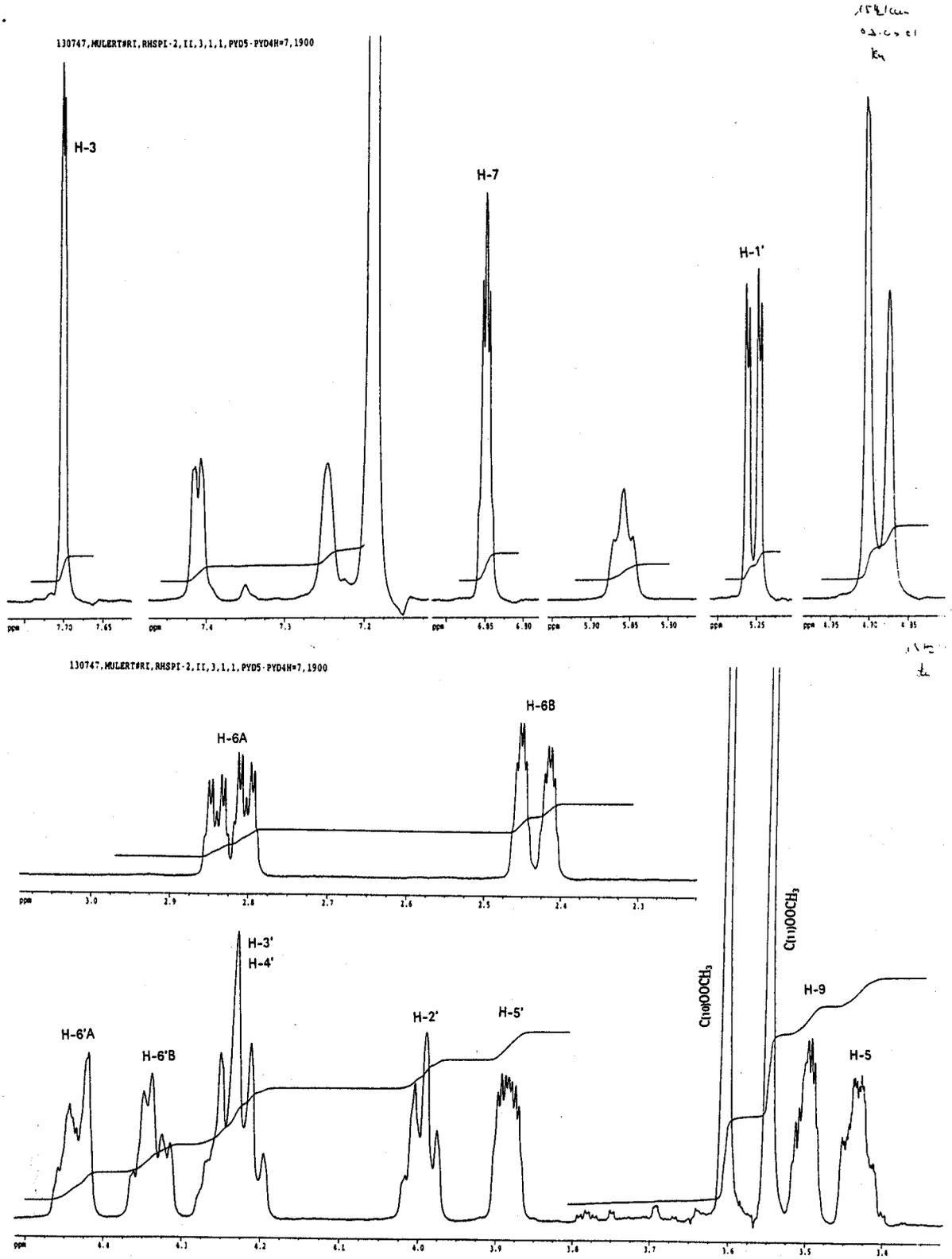


Abb. 9.3-38 : 1H -NMR-Spektrum von Ixosiddimylester, gespreizt (500 MHz, in Pyridin- d_5) (Rhaphtamnus spinosus II.3.1.1 - 2. Aufarbeitung)

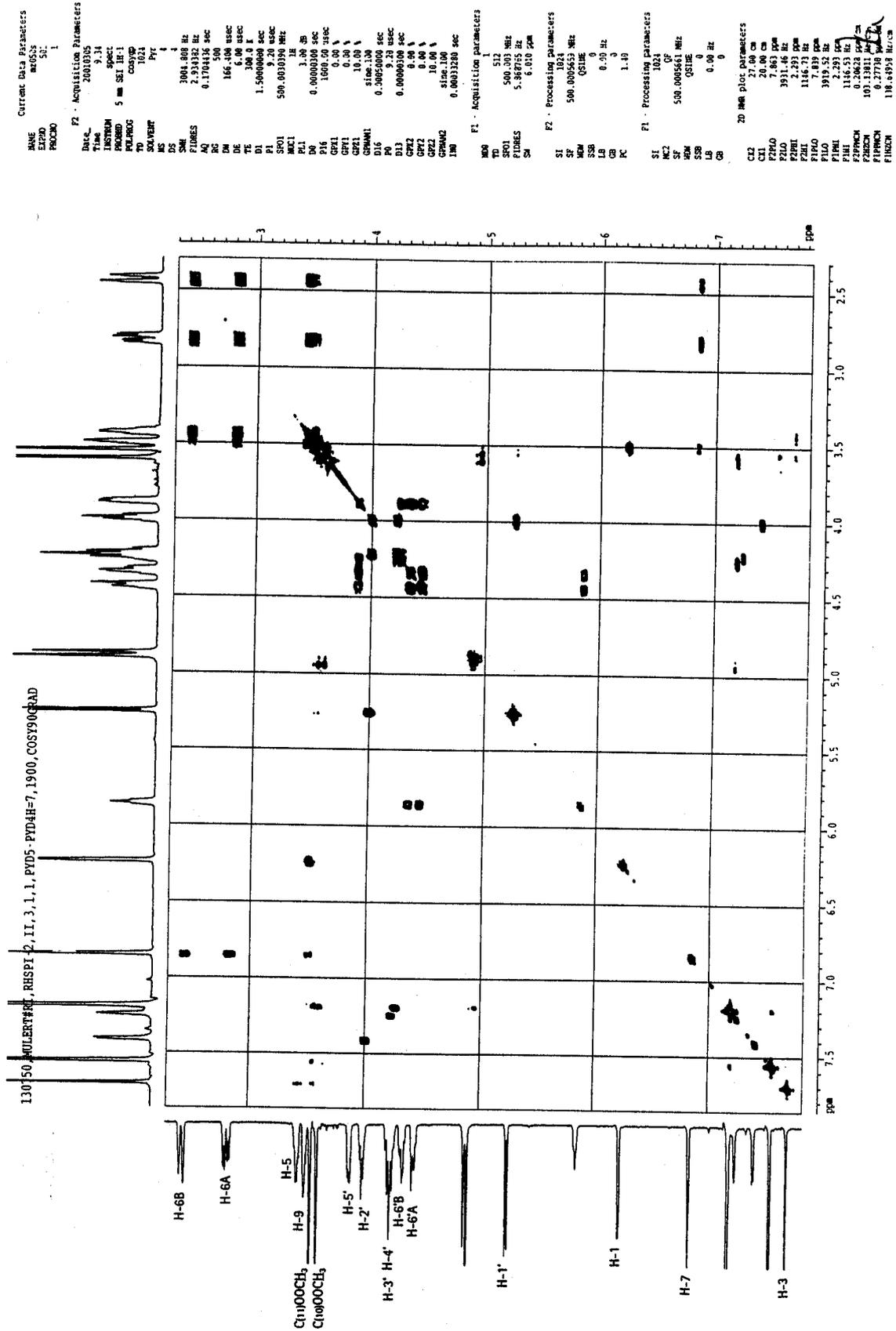


Abb. 9.3-39 : ¹H¹H-COSY-Spektrum von Ixosiddimetyler (in Pyridin-d₅) (Rhapthamnus spinosus II.3.1.1 - 2. Aufarbeitung)

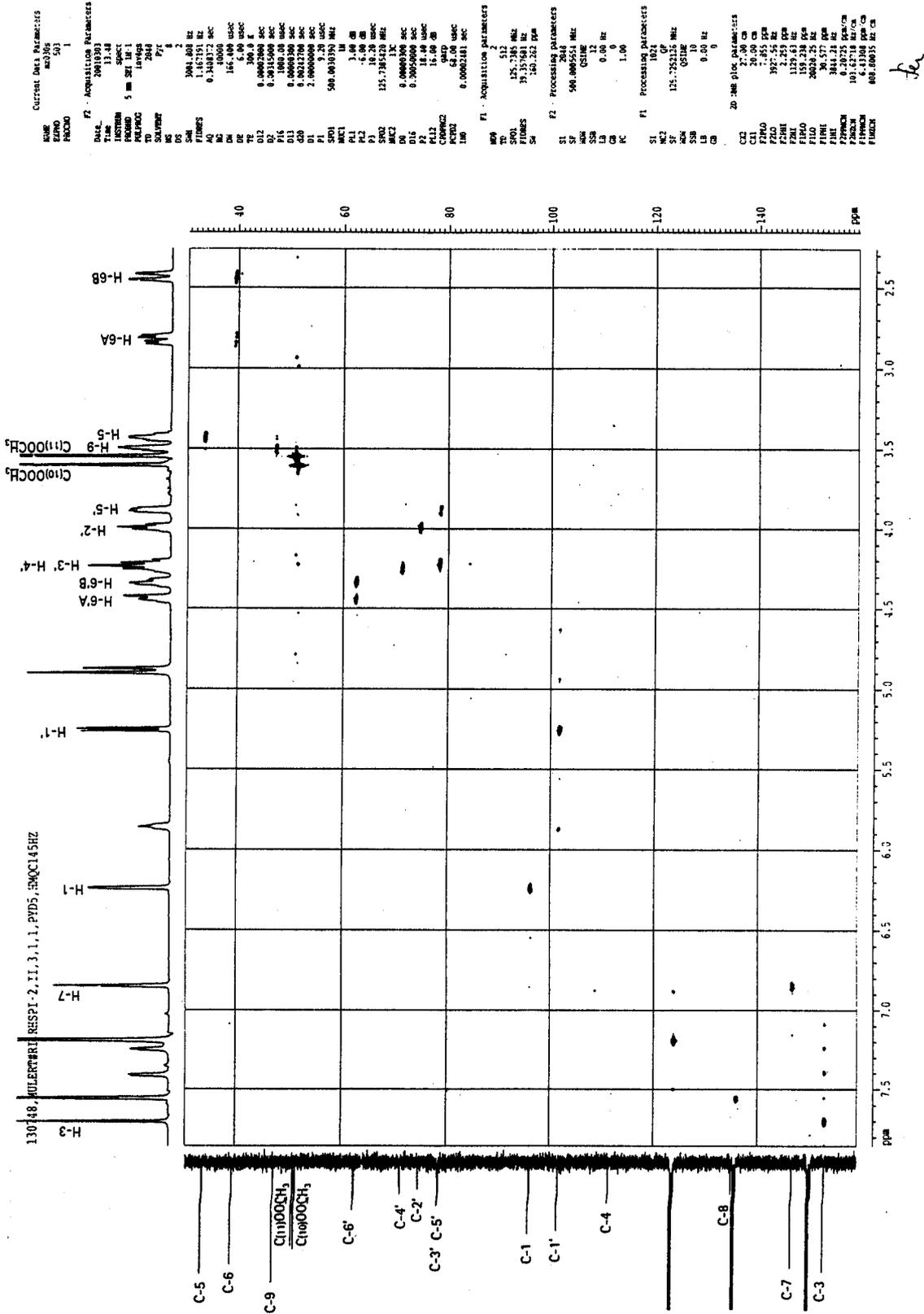


Abb. 9.3-40 : HMQC-Spektrum von Ixosiddimetyler (in Pyridin-d₅)
 (Raphithamnus spinosus II.3.1.1 - 2. Aufarbeitung)

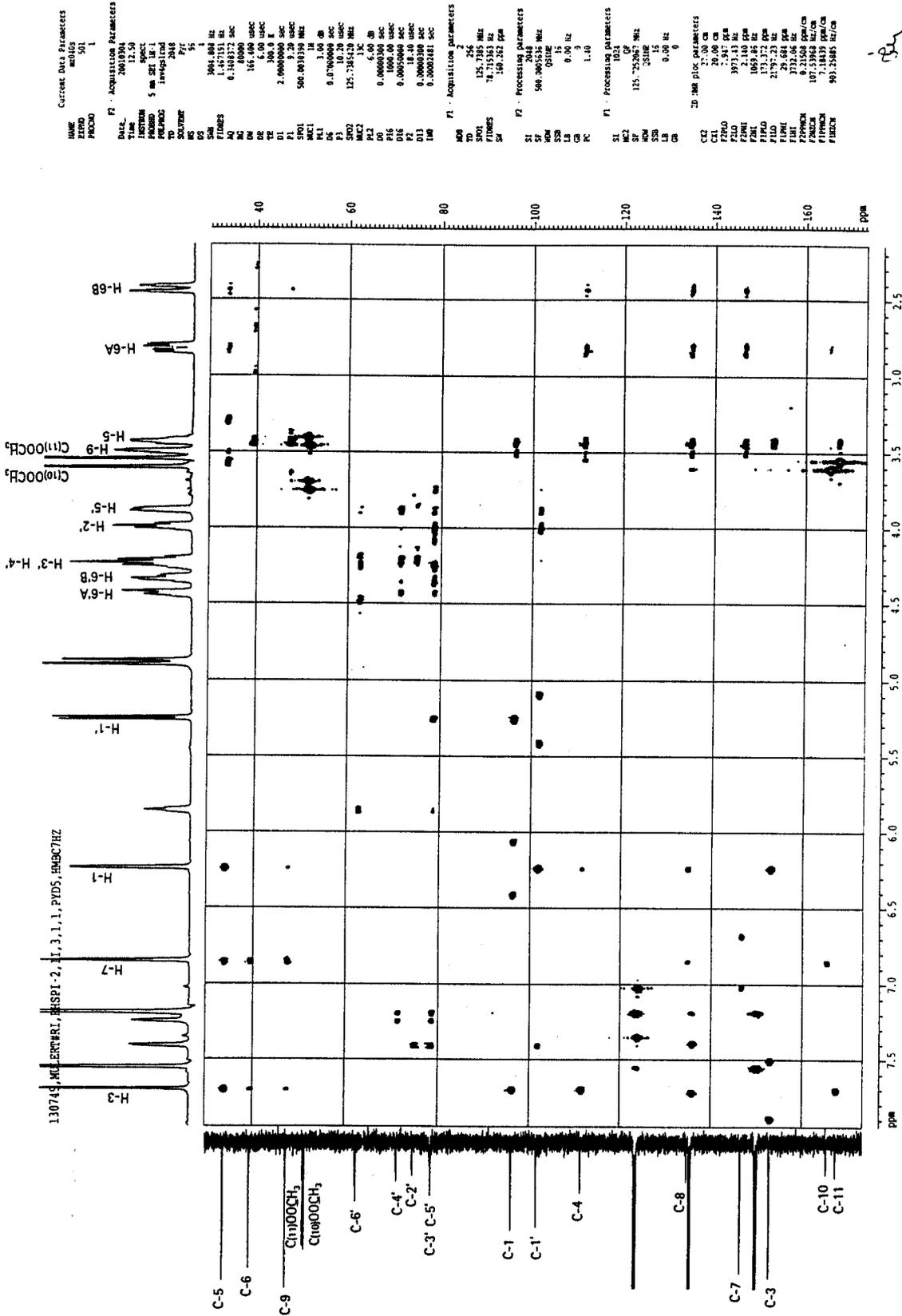


Abb. 9.3-41 : HMBC-Spektrum von Ixosiddimylester (in Pyridin-d₅)
 (Rhaphithamnus spinosus II.3.1.1 - 2. Aufarbeitung)

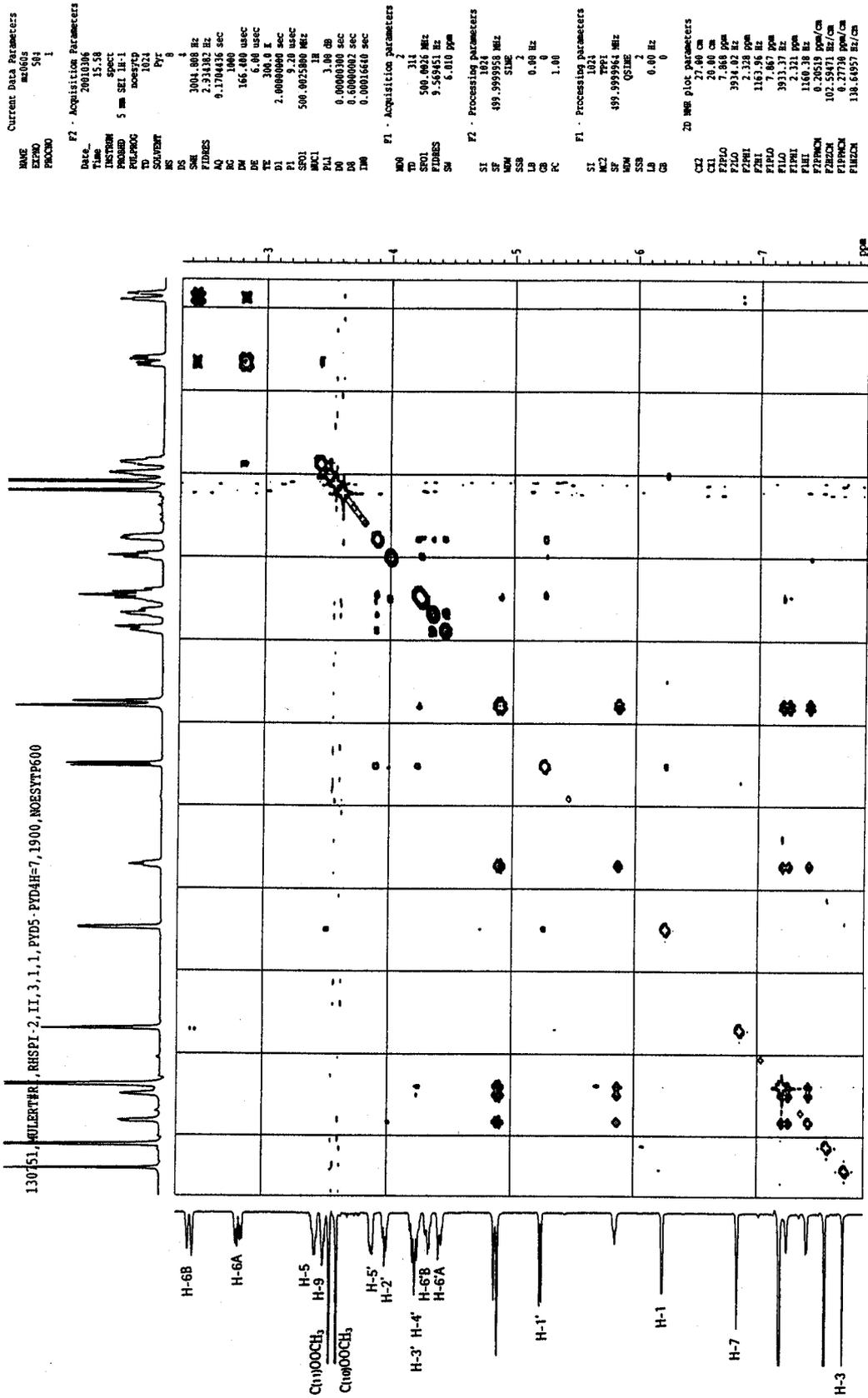


Abb. 9.3-42 : NOESY-Spektrum von Ixosiddimetyler (in Pyridin-d₅) (Raphithamnus spinosus II.3.1.1 - 2. Aufarbeitung)

131856_MULERT#RI_CESESI.1.1.2.2_CD300-CD2HOD=3_3000

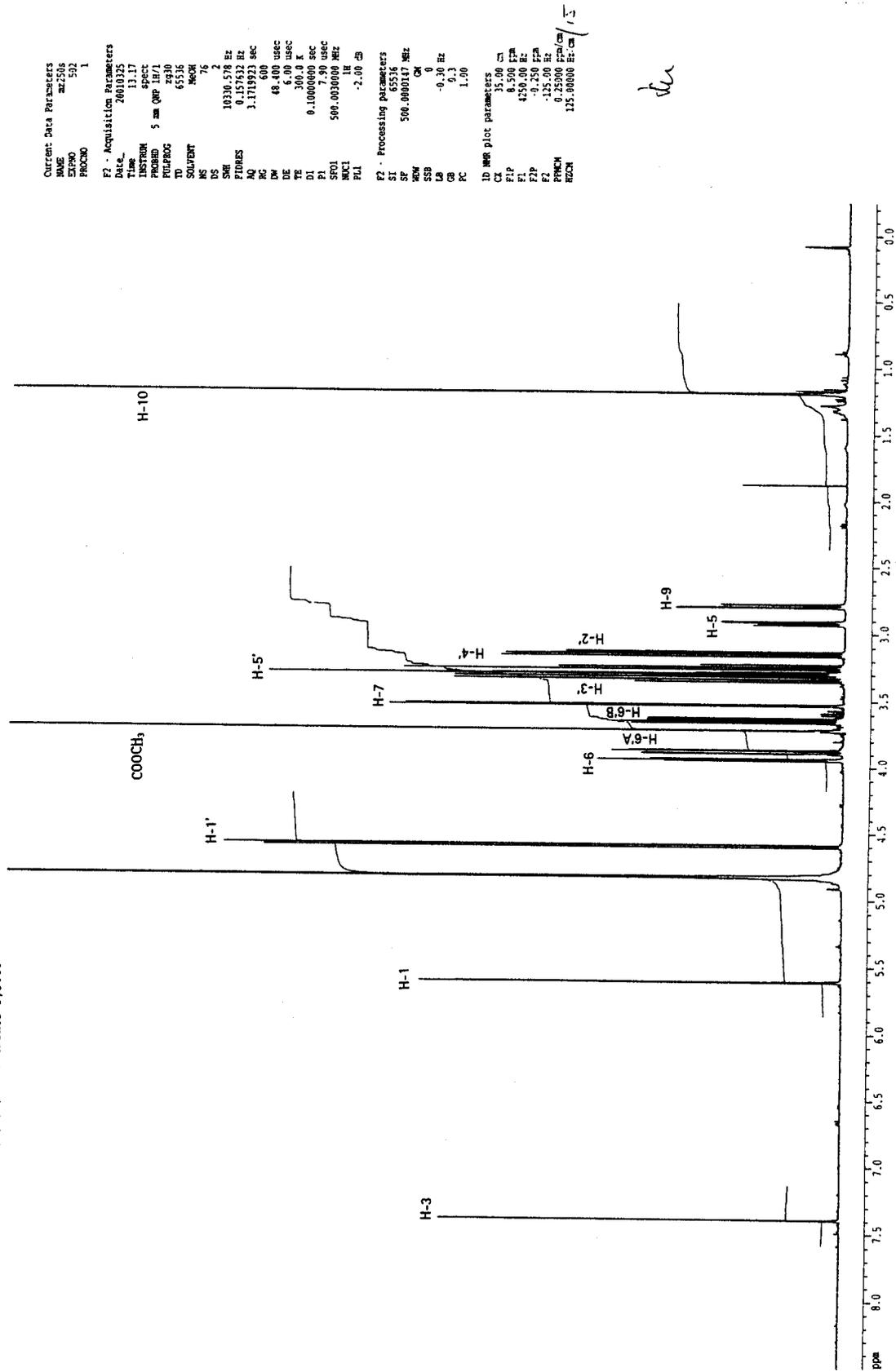


Abb. 9.3-43 : ¹H-NMR-Spektrum von Lamalbid (500 MHz, in CD₃OD)
 (Ceratotheca sesamoides III.1.2.2)

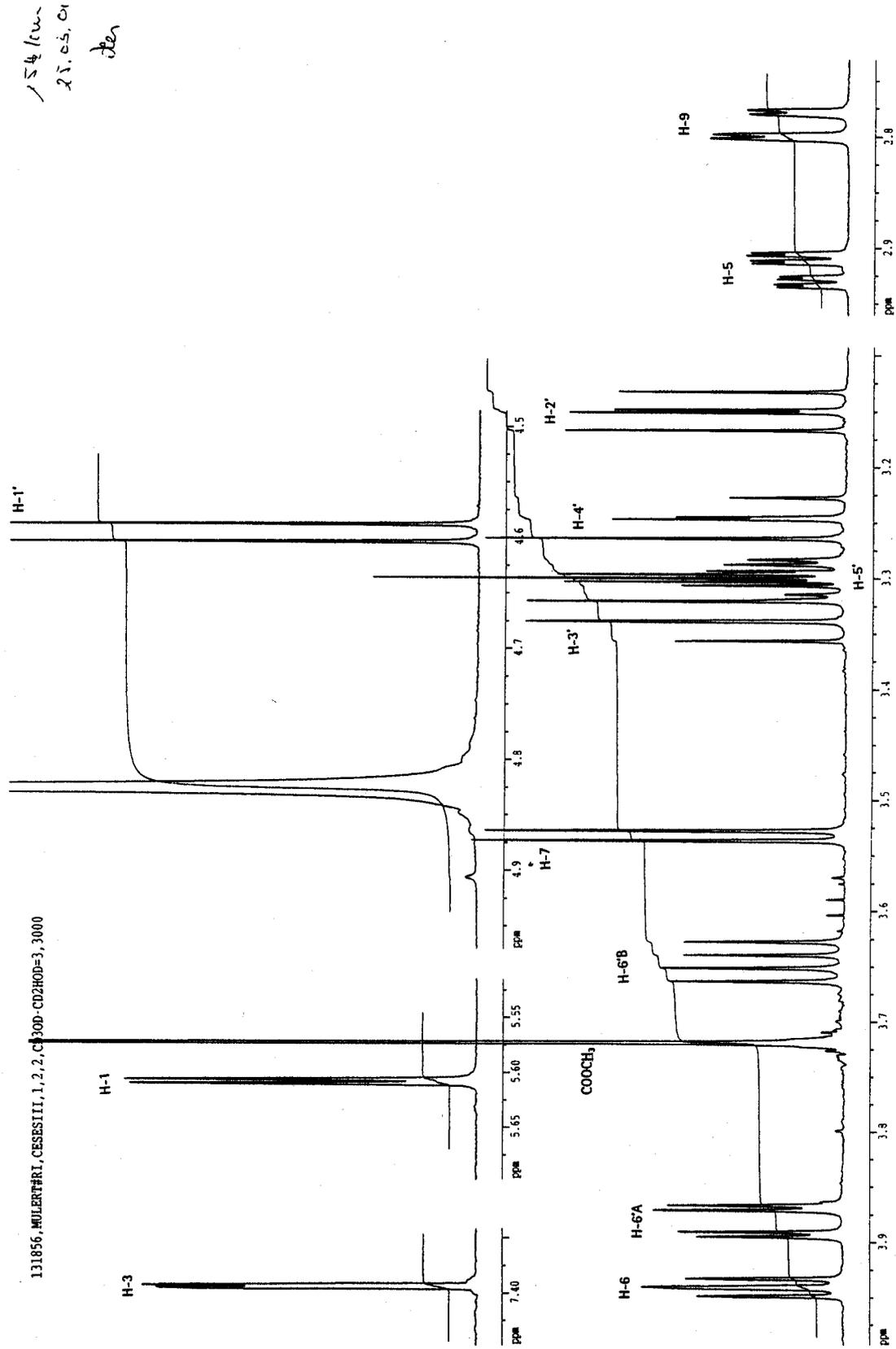


Abb. 9.3-44 : ¹H-NMR-Spektrum von Lamalbid, gespreizt (500 MHz, in CD₃OD) (Ceratotheca sesamoides III.1.2.2)

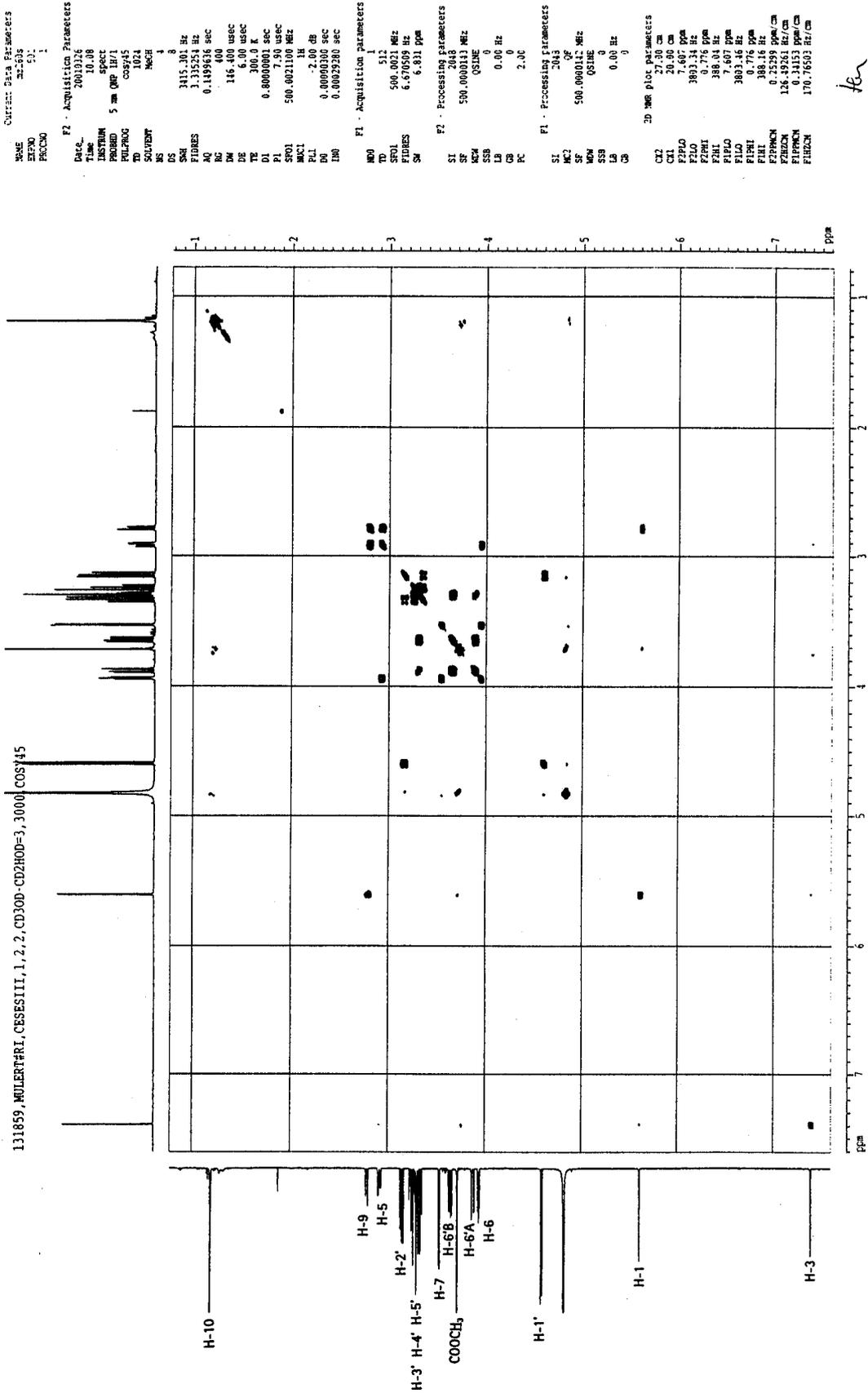


Abb. 9.3-45 : $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-Spektrum von Lamalbid (in CD_3OD)
(*Ceratotheca sesamoides* III.1.2.2)

130180, MULET#RI, RHSP1, I, 2, 2, CD3OD, CD3OD=3, 3000

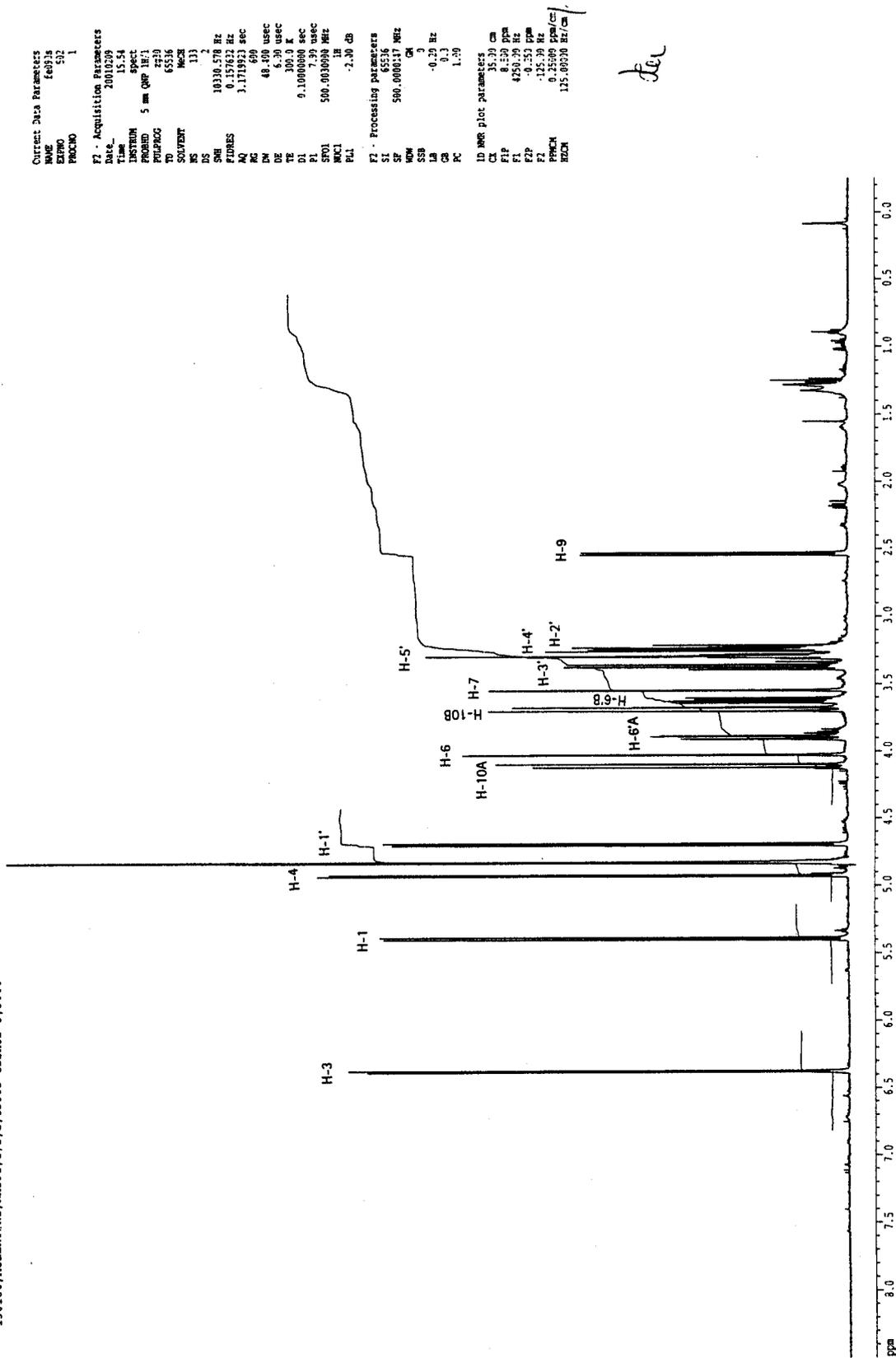


Abb. 9.3-47 : ¹H-NMR-Spektrum von Macfadyenosid (500 MHz, in CD₃OD) (Raphithamnus spinosus I.2.2)

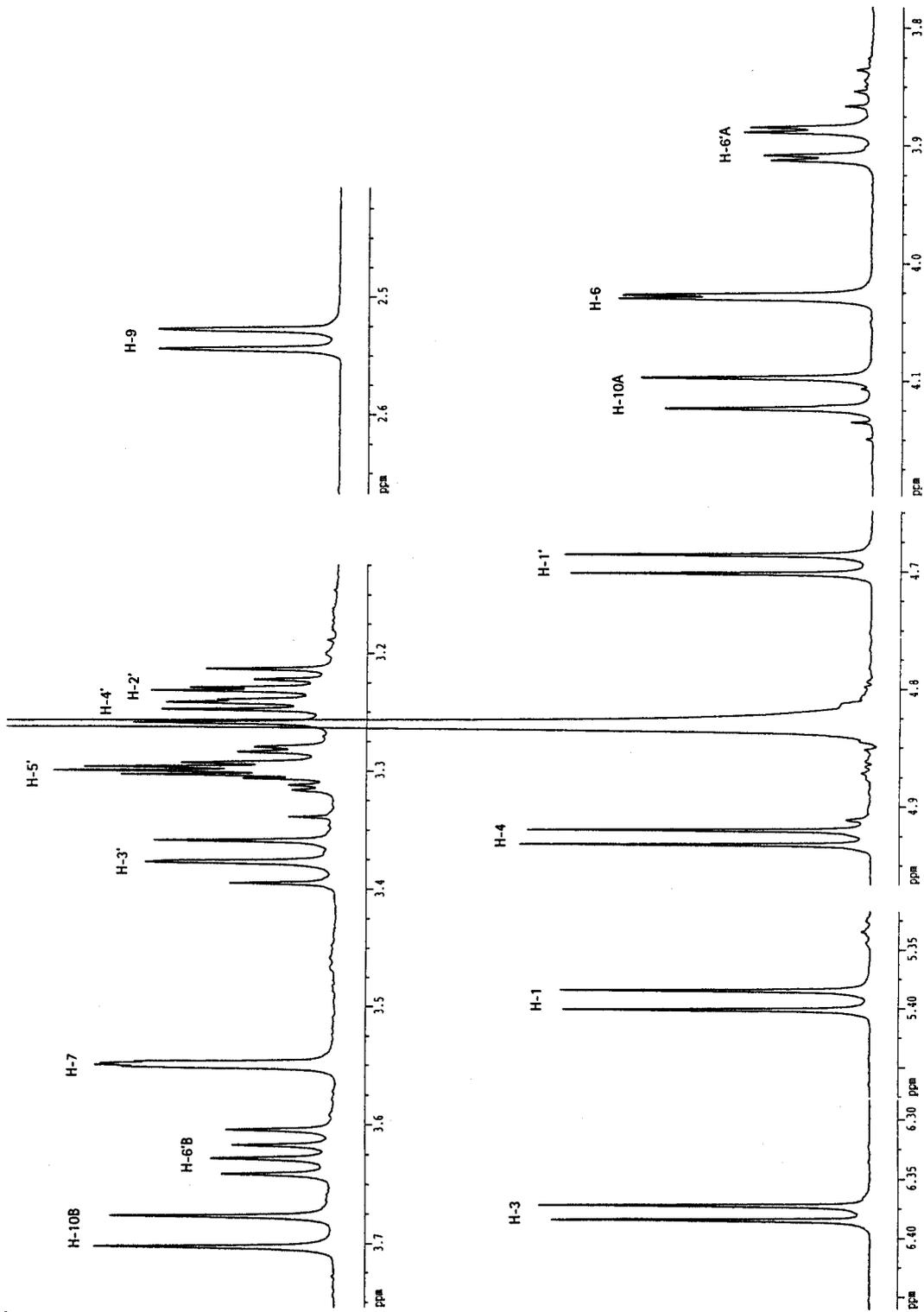
156/044
zu

Abb. 9.3-48 : $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Macfadyenosid, gespreizt (500 MHz, in CD_3OD) (Raphithamnus spinosus I.2.2)

```

Current Data Parameters
NAME      130181
EXPNO    1
PROCNO   1

F2 - Acquisition Parameters
Date_    20010208
Time     17.06
INSTRUM  spect
PROBHD   5 mm QNP 1H/1
PULPROG  zgpg30
TD       1024
SOLVENT  MeOH
NS       4
DS       4
SHE      2500.000 Hz
FIDRES   2.44106 Hz
AQ        0.2949500 sec
RG        320
DM        200.000 usec
DE        6.00 usec
TE        300.2 K
D1        300.000001 sec
P1        7.00 usec
SFO1      500.0021400 MHz
MVK1      1H
PUL1      -2.00 dB
D0        0.00000000 sec
TD0       0.00040000 sec

F1 - Acquisition Parameters
RG      450
SFO1    500.0021 MHz
FIDRES  5.55555 Hz
SOLV    5.000 ppm

F2 - Processing parameters
SI      2048
SF      500.0000122 MHz
AQ       0.2949500 sec
RG       320
DM       200.000 usec
DE       6.00 usec
TE       300.2 K
D1       300.000001 sec
P1       7.00 usec
SFO1     500.0021400 MHz
MVK1     1H
PUL1     -2.00 dB
D0       0.00000000 sec
TD0      0.00040000 sec

F1 - Processing parameters
SI      2048
SF      500.0000122 MHz
AQ       0.2949500 sec
RG       320
DM       200.000 usec
DE       6.00 usec
TE       300.2 K
D1       300.000001 sec
P1       7.00 usec
SFO1     500.0021400 MHz
MVK1     1H
PUL1     -2.00 dB
D0       0.00000000 sec
TD0      0.00040000 sec

2D NMR plot parameters
CX2     27.00 cm
CY1     20.00 cm
F2P1Q0  5.514 ppm
F2P1Q1  3256.91 Hz
F2P1R1  -409 ppm
F2P1R2  1200.02 Hz
F2P1Q2  6.521 ppm
F2P1Q3  3256.91 Hz
F2P1R3  -409 ppm
F2P1R4  1196.51 Hz
F2P1R5  0.15236 ppm/cm
F2P1R6  76.18092 Hz/cm
F2P1R7  0.20642 ppm/cm
F2P1R8  103.21045 Hz/cm
    
```

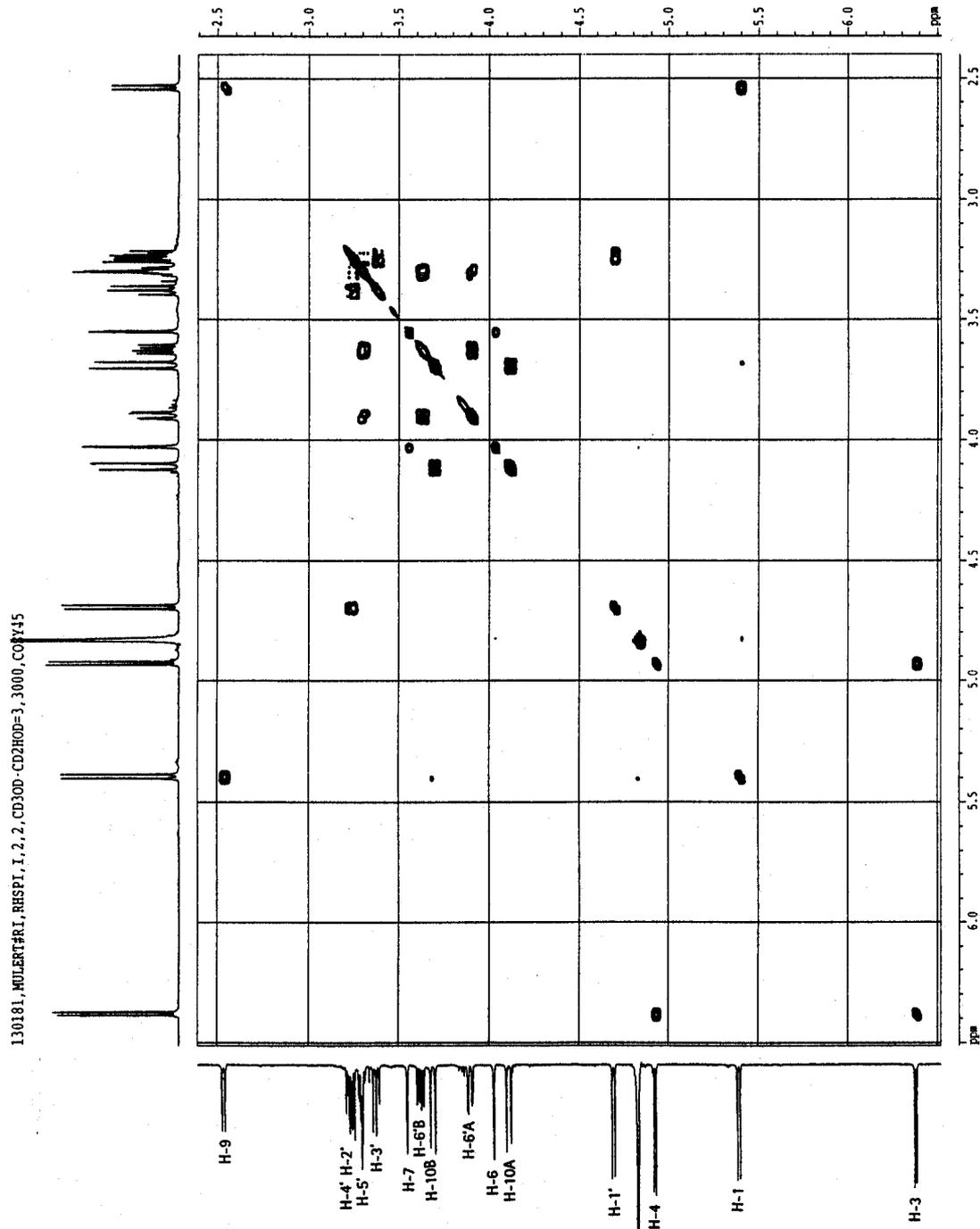
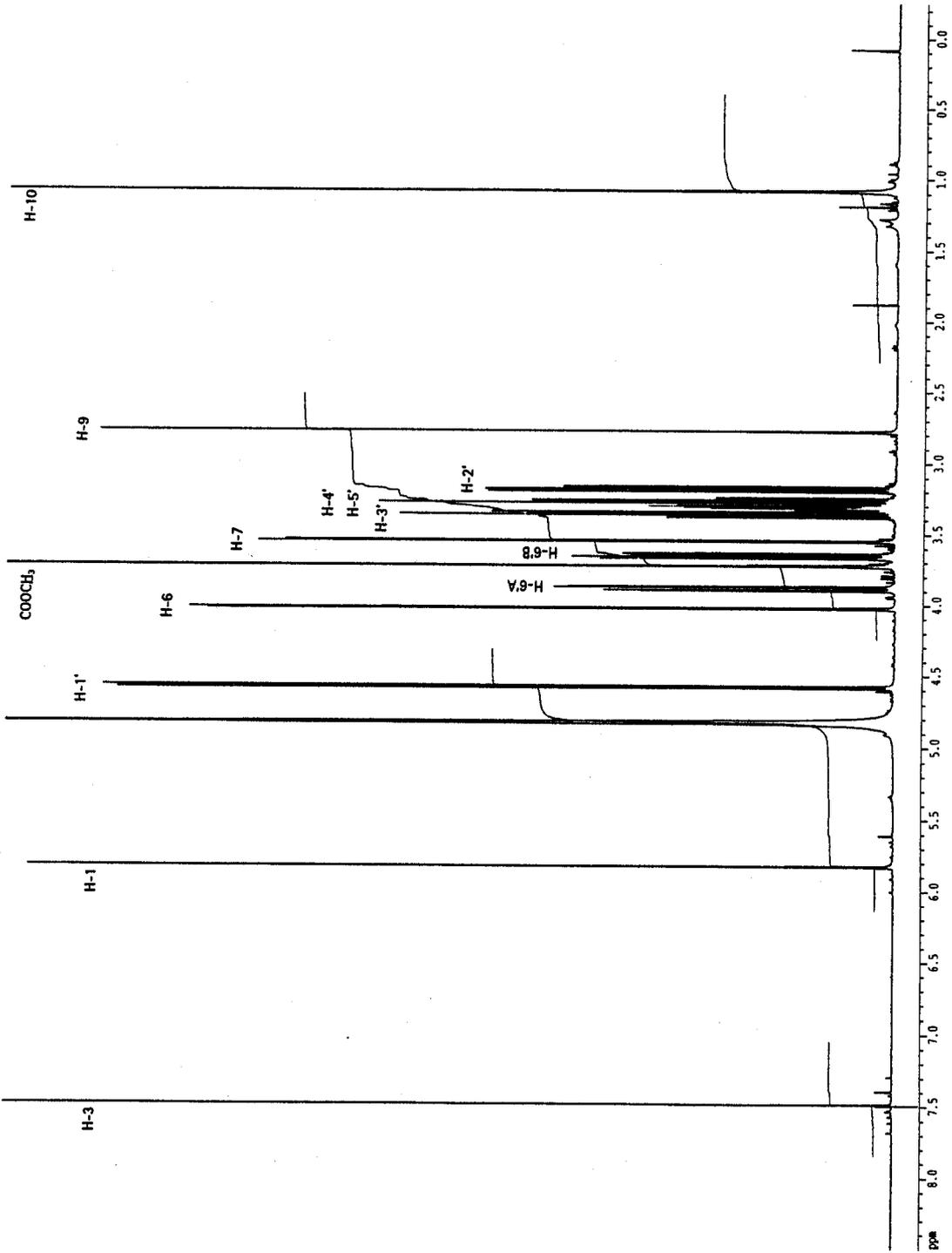


Abb. 9.3-49 : ¹H-¹H-COSY-Spektrum von Macfadyenosid (in CD₃OD) (Rhapthamnus spinosus I.2.2)

131852, MULERTHRI, CESESIII, 1.2.1, CD300-CD2HOD=3, 3000



Current Data Parameters
 NAME m2309
 EXPNO 542
 PROCNO 1
 F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20010324
 Time 11.54
 INSTRUM spect
 PULPROG 5 mm QNP 1H/1
 TD 4930
 FIDRES 0.5536
 SOLVENT MeOH
 NS 207
 DS 4
 SWH 10330.578 Hz
 FIDRES 0.157632 Hz
 AQ 3.1719933 sec
 RG 200
 DW 40.000 usec
 DE 6.00 usec
 TE 300.0 K
 D1 0.10000000 sec
 F1 7.99 usec
 SFO1 500.000000 MHz
 F2 - Processing parameters
 SI 131072
 SF 500.0000148 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB -0.30 Hz
 GB 0.3
 PC 1.00
 ID: NMR plot parameters
 CK 35.00 cm
 F1P 0.540 ppm
 F1 4250.00 Hz
 F2P -0.250 ppm
 F2 -125.00 Hz
 PPMCN 0.22500 ppm/cm
 SIZCN 125.00000 Hz/cm

te

Abb. 9.3-50 : ¹H-NMR-Spektrum von Phlomiol (500 MHz, in CD₃OD)
 (Ceratotheca sesamoides III.1.2.1)

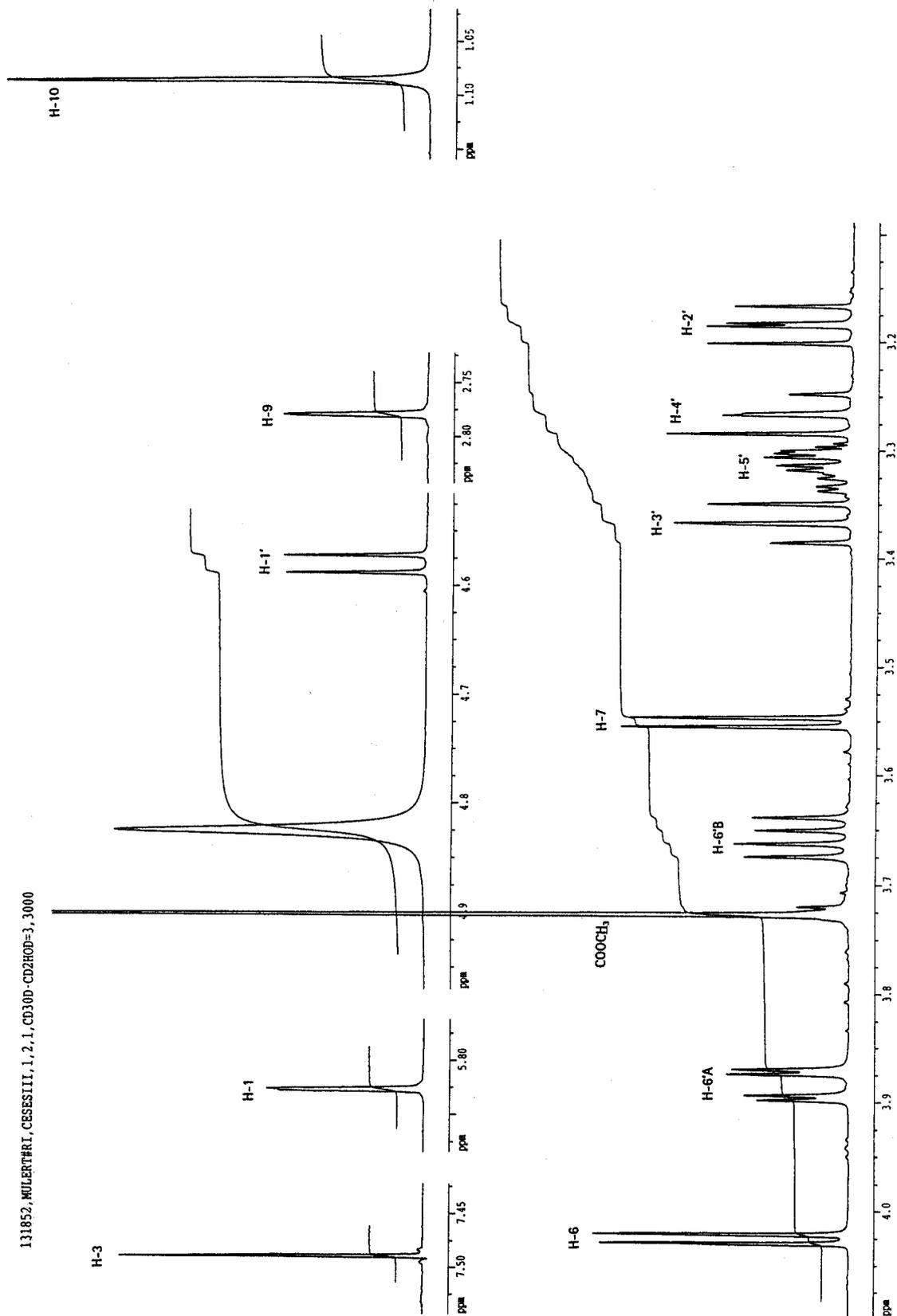


Abb. 9.3-51 : $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Phlomiol, gespreizt (500 MHz, in CD_3OD)
(*Ceratotheca sesamoides* III.1.2.1)

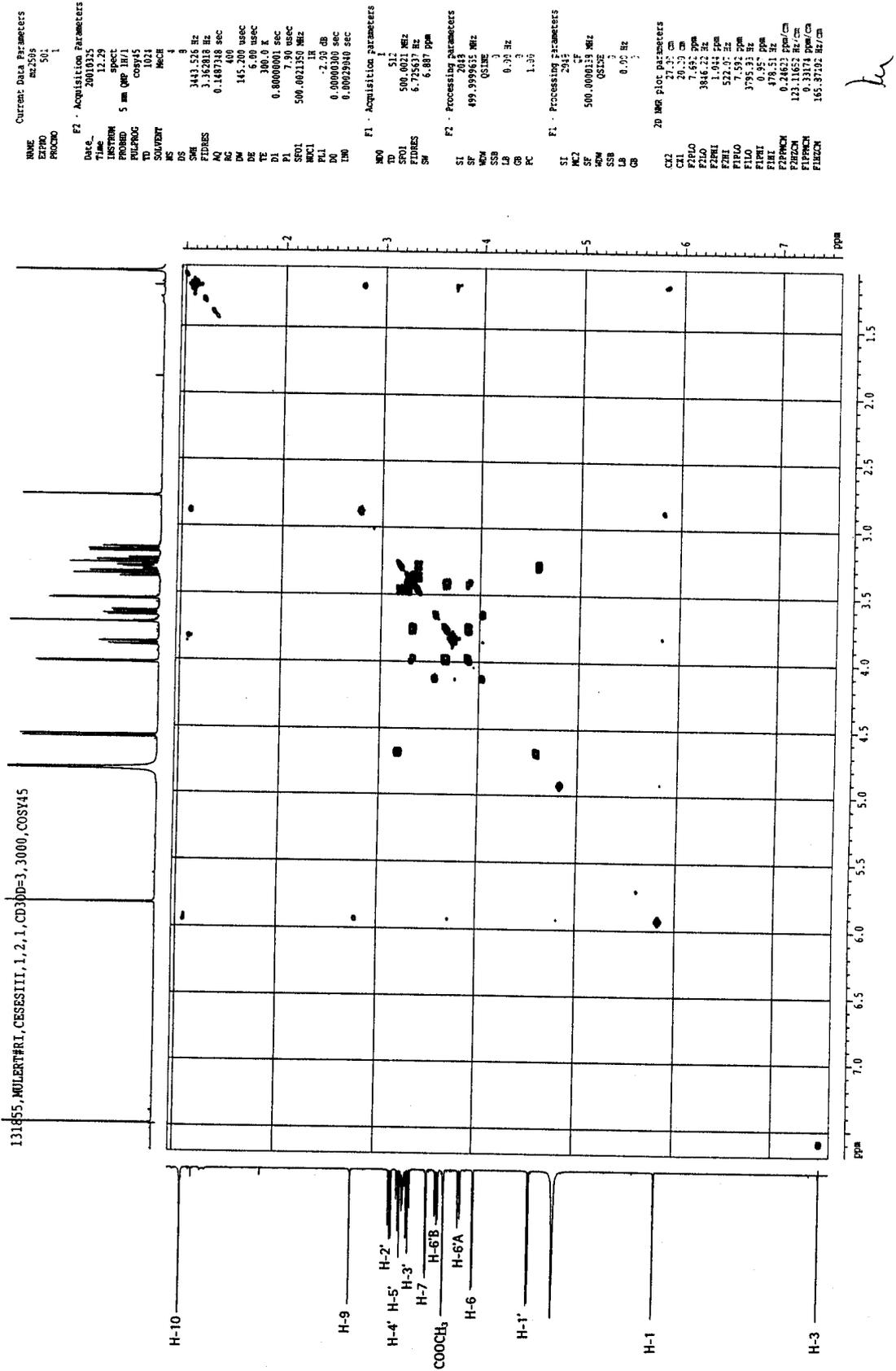
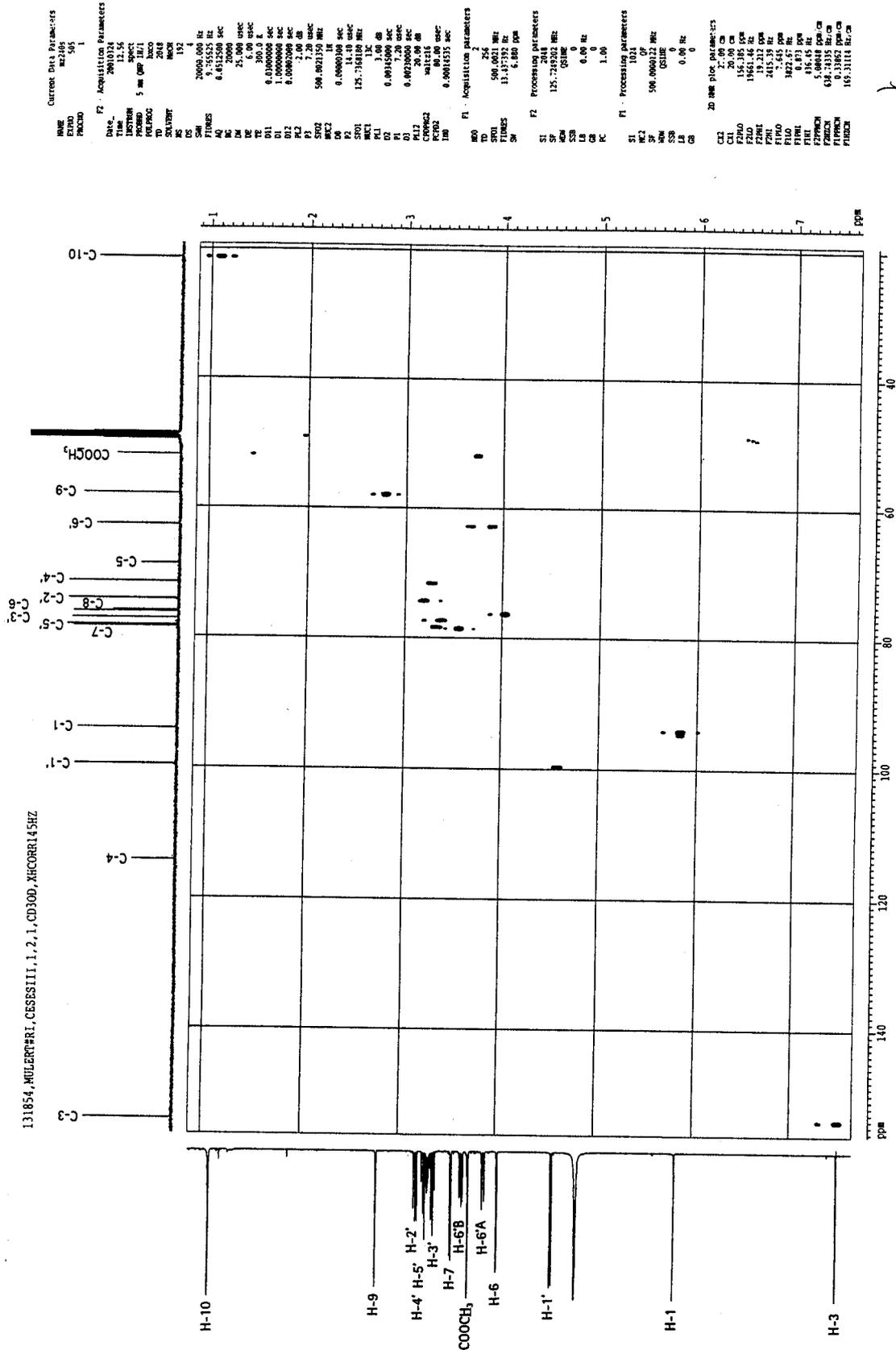


Abb. 9.3-52 : ¹H-¹H-COSY-Spektrum von Phlomiol (in CD₃OD) (Ceratotheca sesamoides III.1.2.1)



lu

Abb. 9.3-53 : HMQC-Spektrum von Phlomiol (in CD₃OD)
 (Ceratotheca sesamoides III.1.2.1)

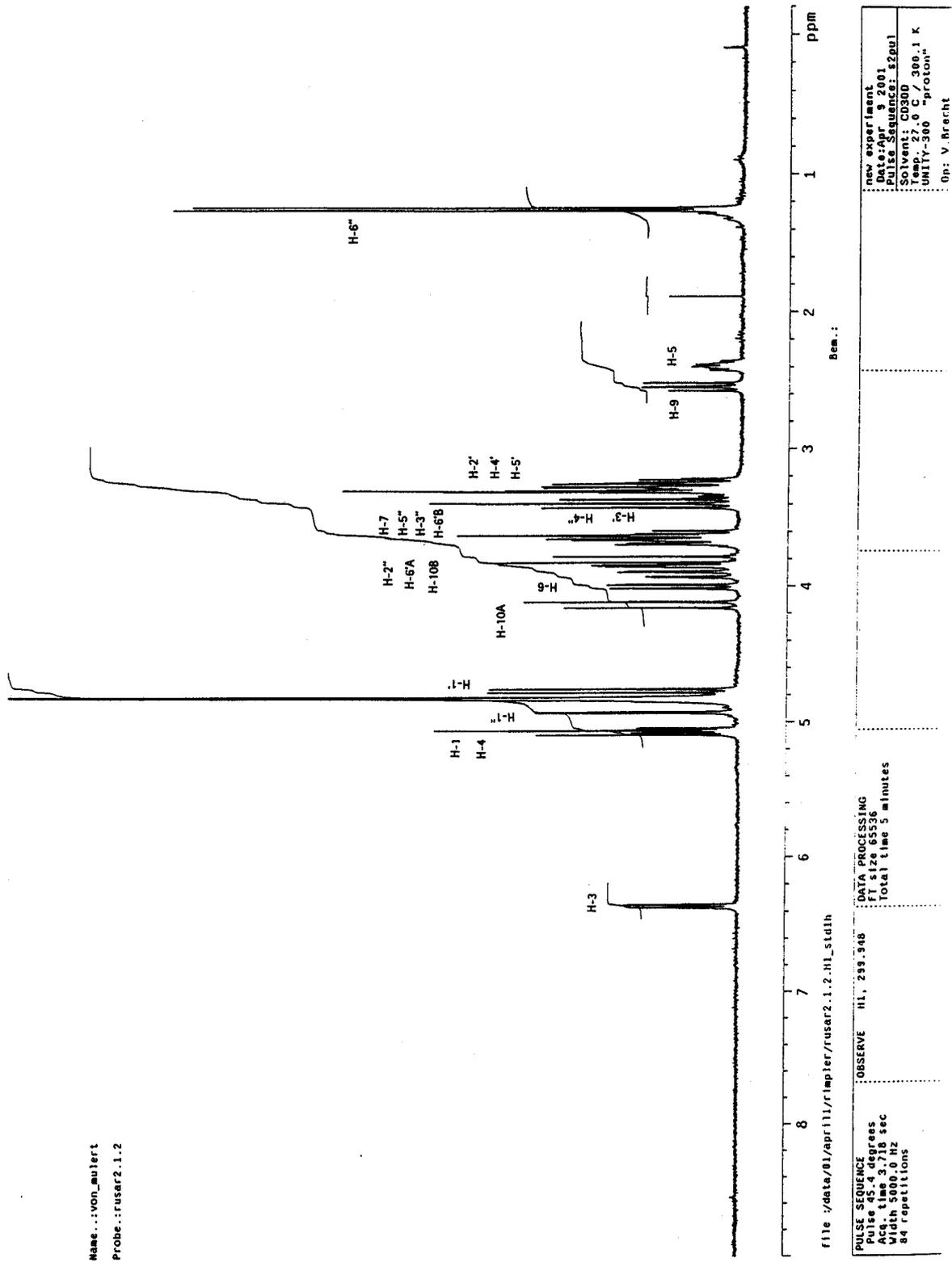


Abb. 9.3-54 : ¹H-NMR-Spektrum von 6-O-α-L-Rhamnopyranosyl-catalpol (300 MHz, in CD₃OD)
(Russelia sarmentosa II.1.2)

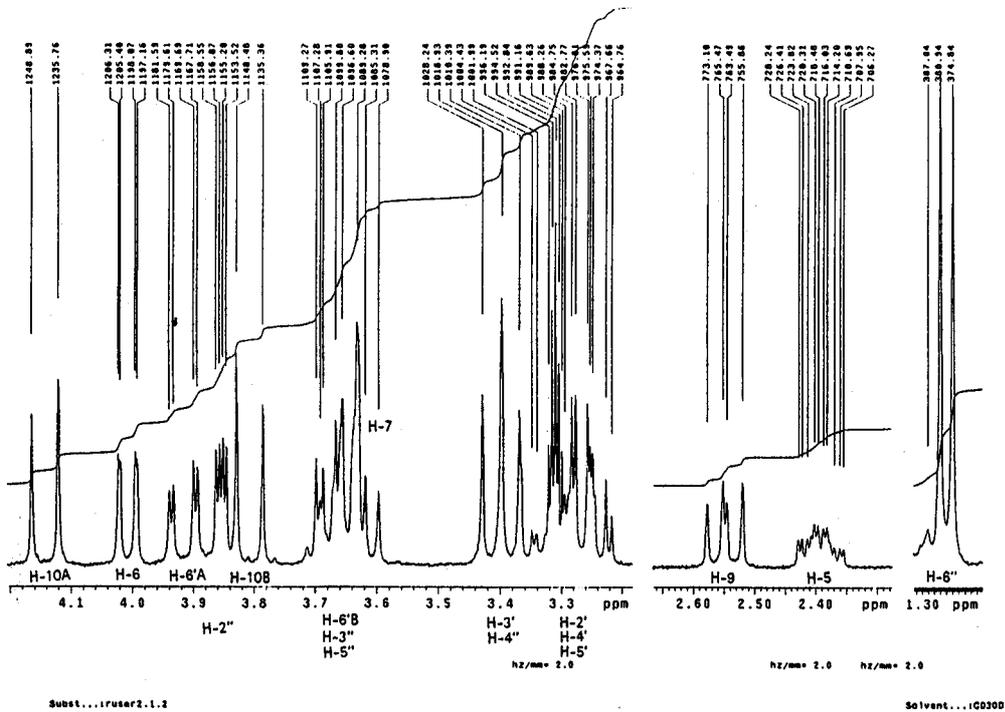
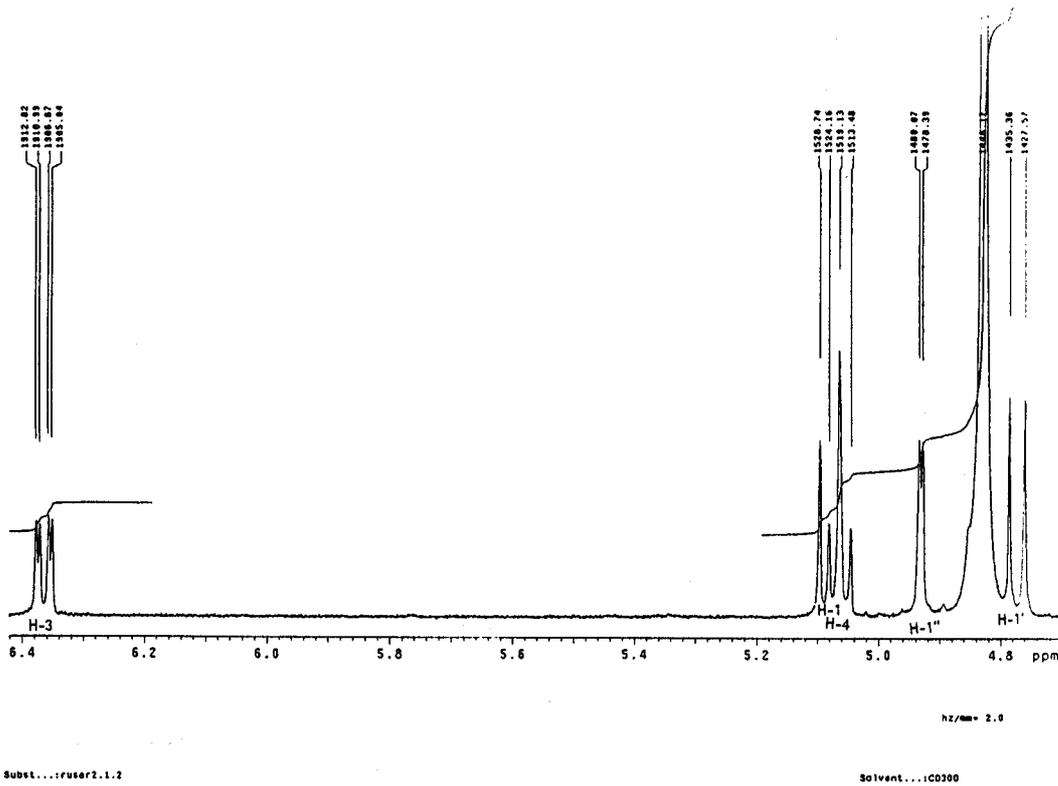
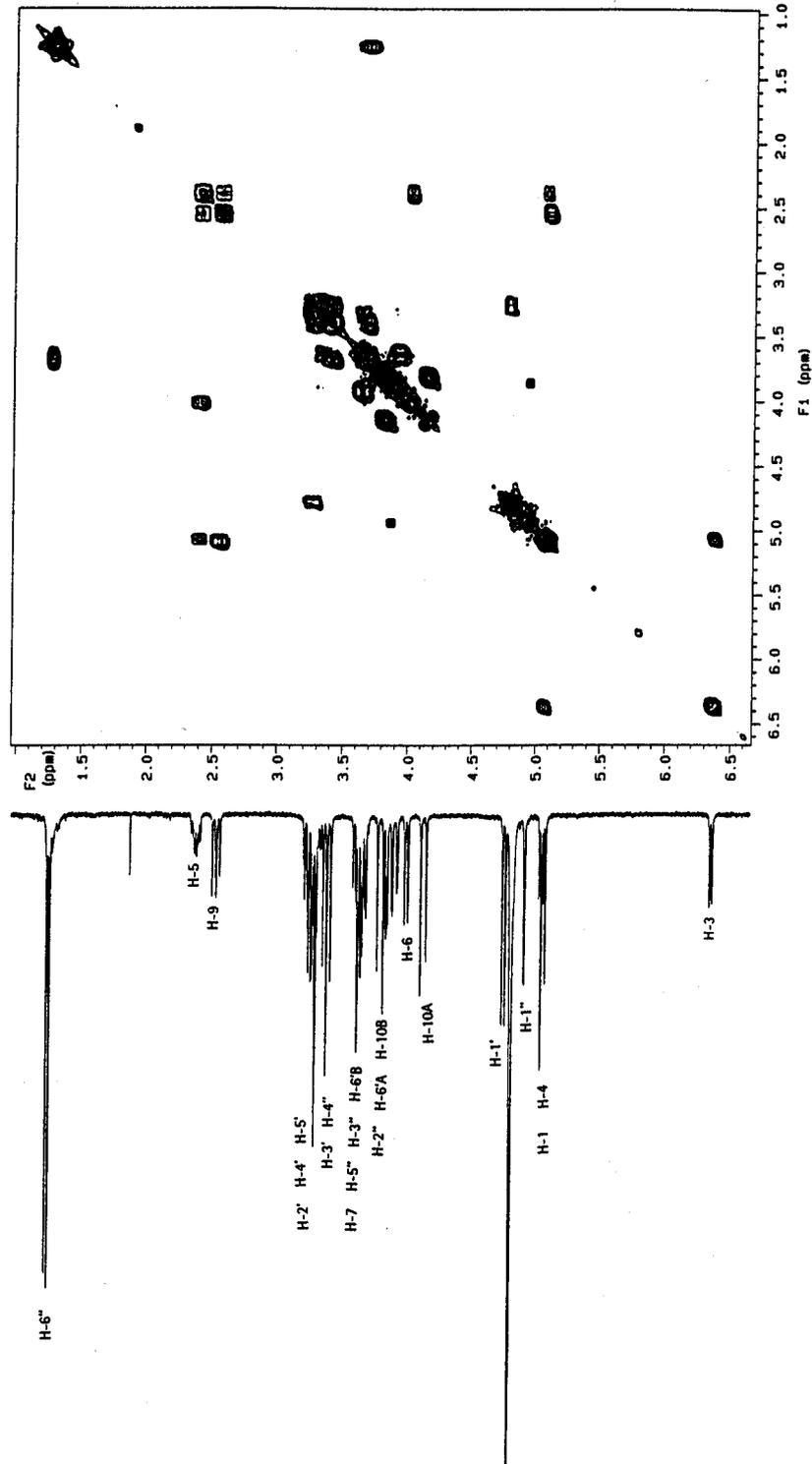


Abb. 9.3-55 : ^1H -NMR-Spektrum von 6-O- α -L-Rhamnopyranosyl-catalpol, gespreizt (300 MHz, in CD_3OD) (Russelia sarmentosa II.1.2)

Varian Unity-300

Name : von_mulert
 Probe : rusar2.1.2



File : /data/01/apr11/7/impler/rusar2.1.2.H1.acq

PULSE SEQUENCE: zgpg30
 Relax. delay: 1.000 sec
 Acq. time: 0.300 sec
 Number of scans: 20
 20 blocks, 1000 Hz
 4 repetitions
 128 increments

DATA PROCESSING
 Size: 6411.0.975 sec
 F1 DATA PROCESSING
 Size: 6411.0.937 sec
 Number of scans: 20
 Total time: 31 minutes

new experiment
 Date: Apr 10 2001
 Pulse Sequence: zgpg30
 Solvent: CD3D
 Temperature: 300.1 K
 Unity-300 "Proton"
 Dr. V. Wray

Abb. 9.3-56 : ^1H - ^1H -COSY-Spektrum von 6-O- α -L-Rhamnopyranosyl-catalpol (in CD_3OD) (Russelia sarmentosa II.1.2)

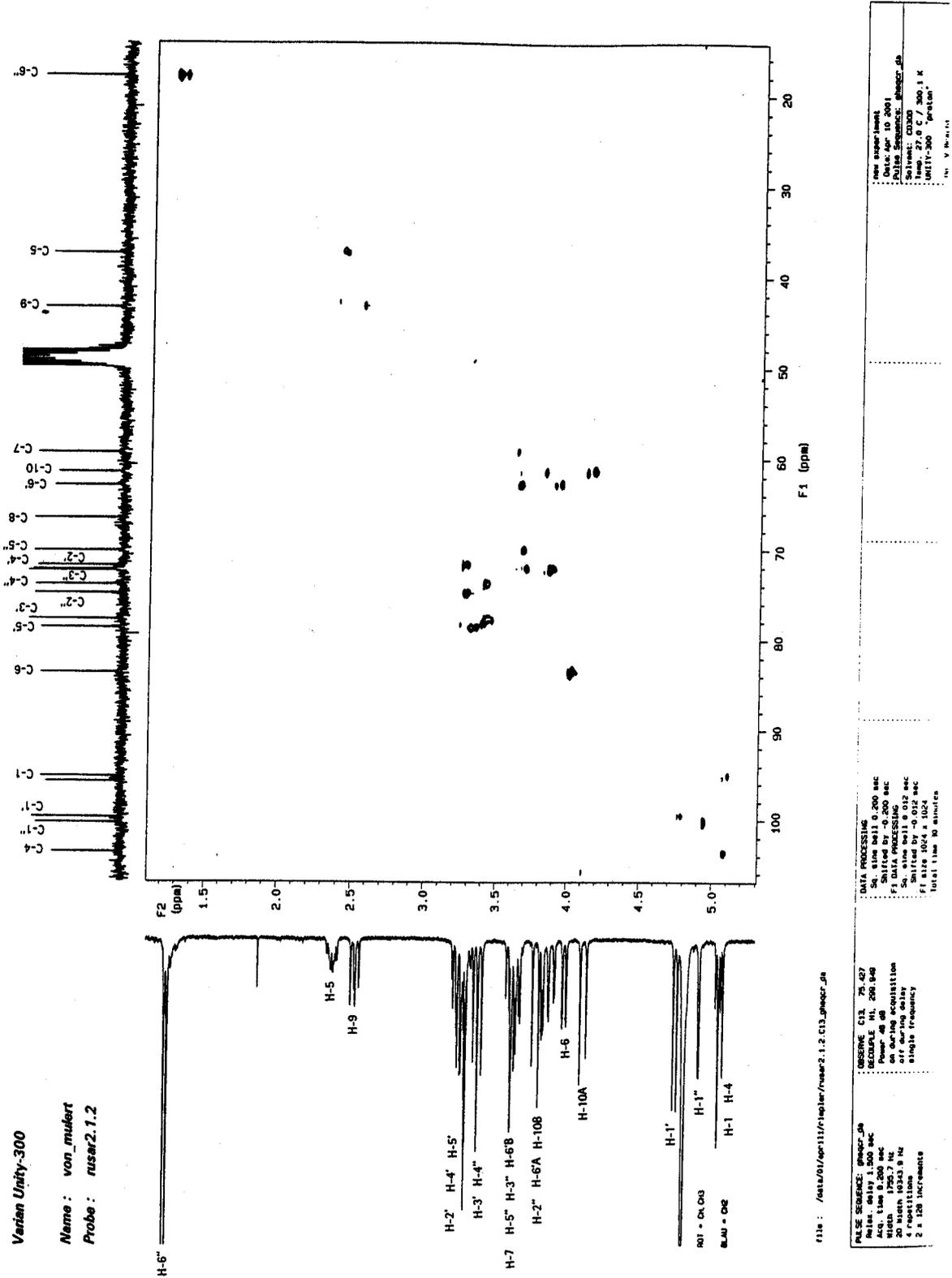


Abb. 9.3-57 : HMQC-Spektrum von 6-O- α -L-Rhamnopyranosyl-catalpol (in CD₃OD) (Russelia sarmentosa II.1.2)

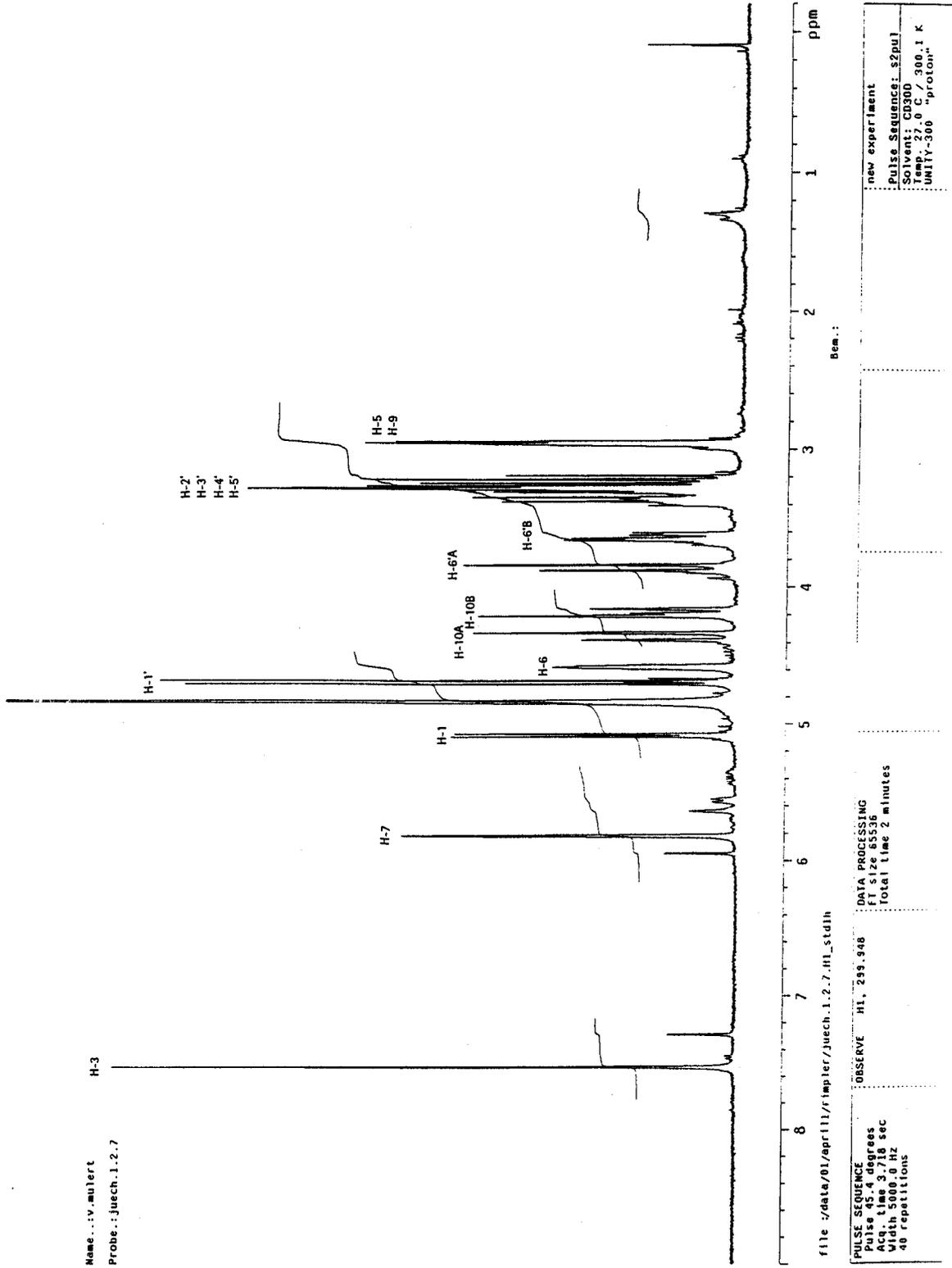


Abb. 9.3-58 : ¹H-NMR-Spektrum von Scandosid (300 MHz, in CD₃OD) (Junellia echegarayii I.2.7)

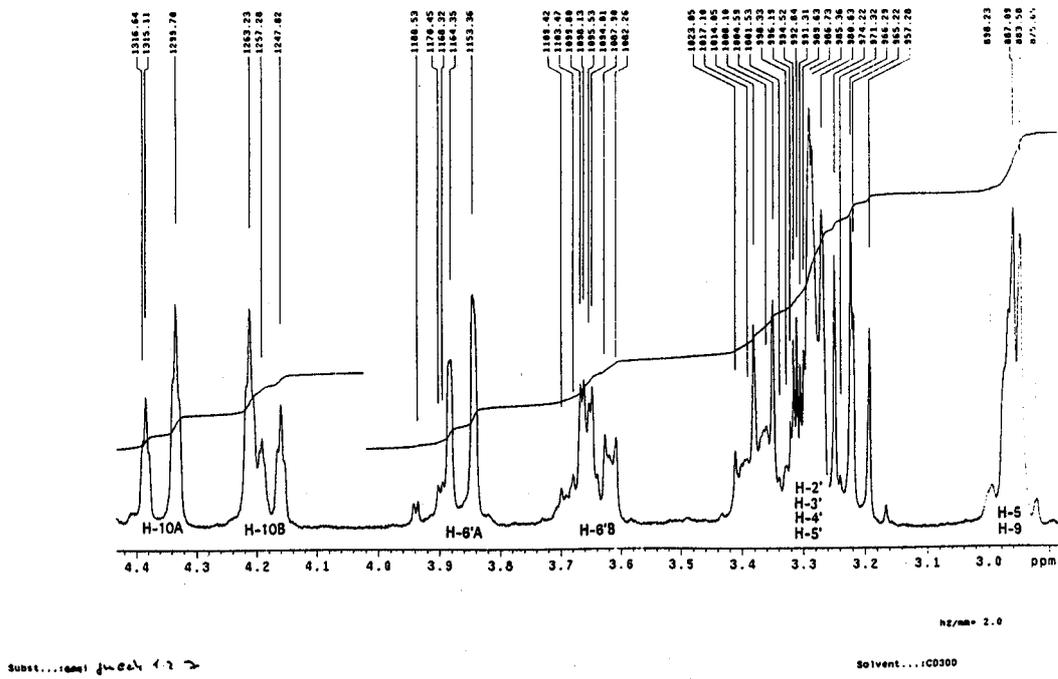
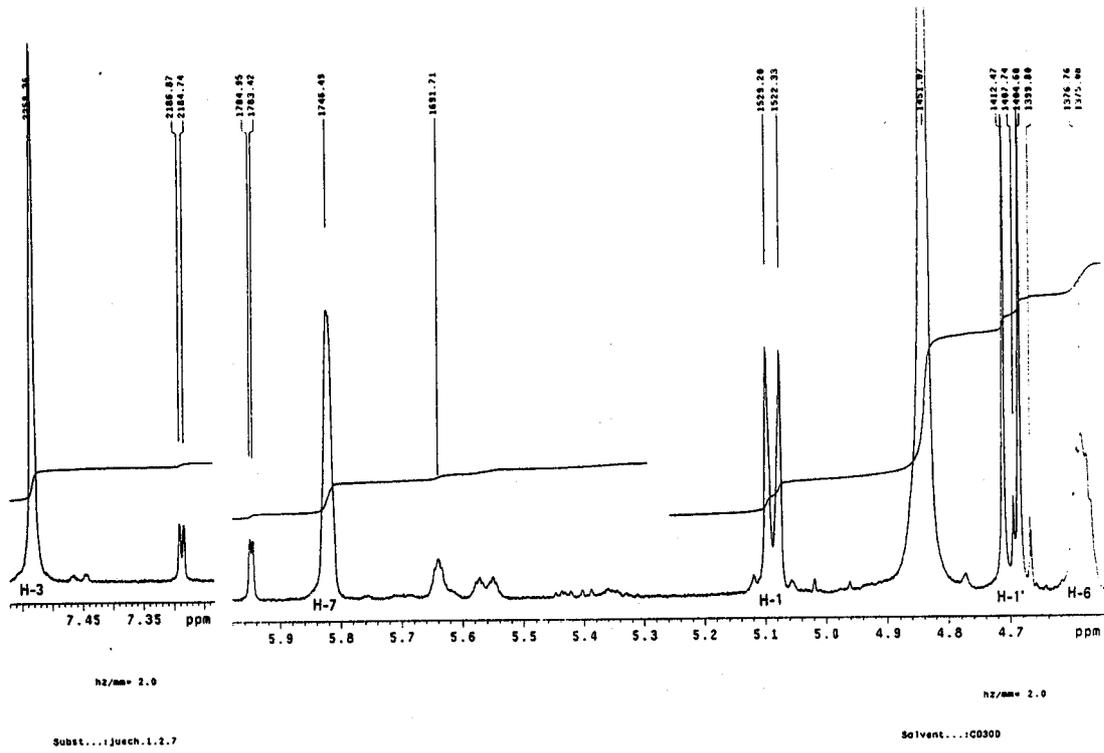


Abb. 9.3-59 : ^1H -NMR-Spektrum von Scandosid, gespreizt (300 MHz, in CD_3OD) (Junellia echegarayii I.2.7)

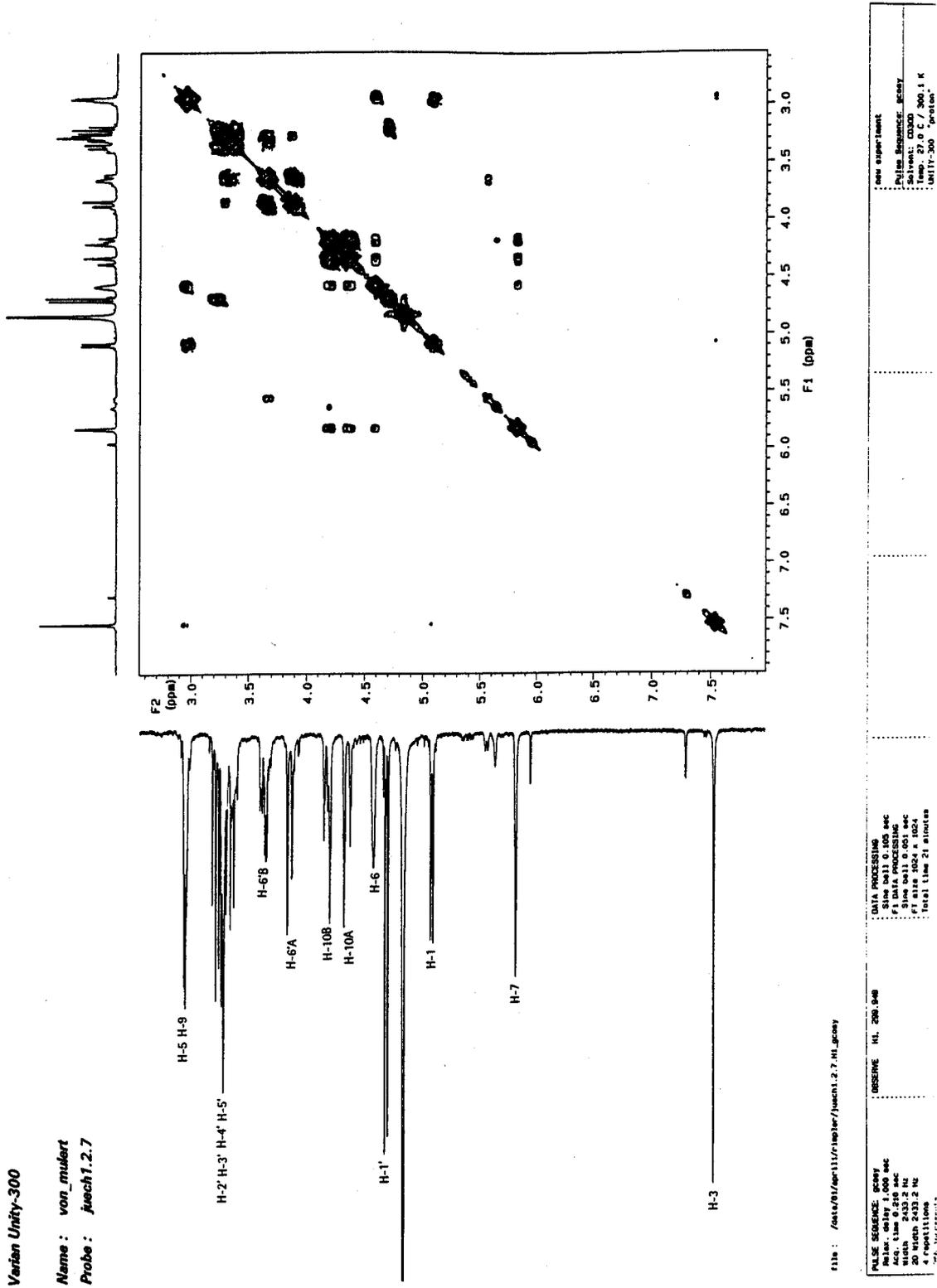


Abb. 9.3-60 : $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-Spektrum von Scandosid (in CD_3OD)
(*Junellia echeagarayii* I.2.7)

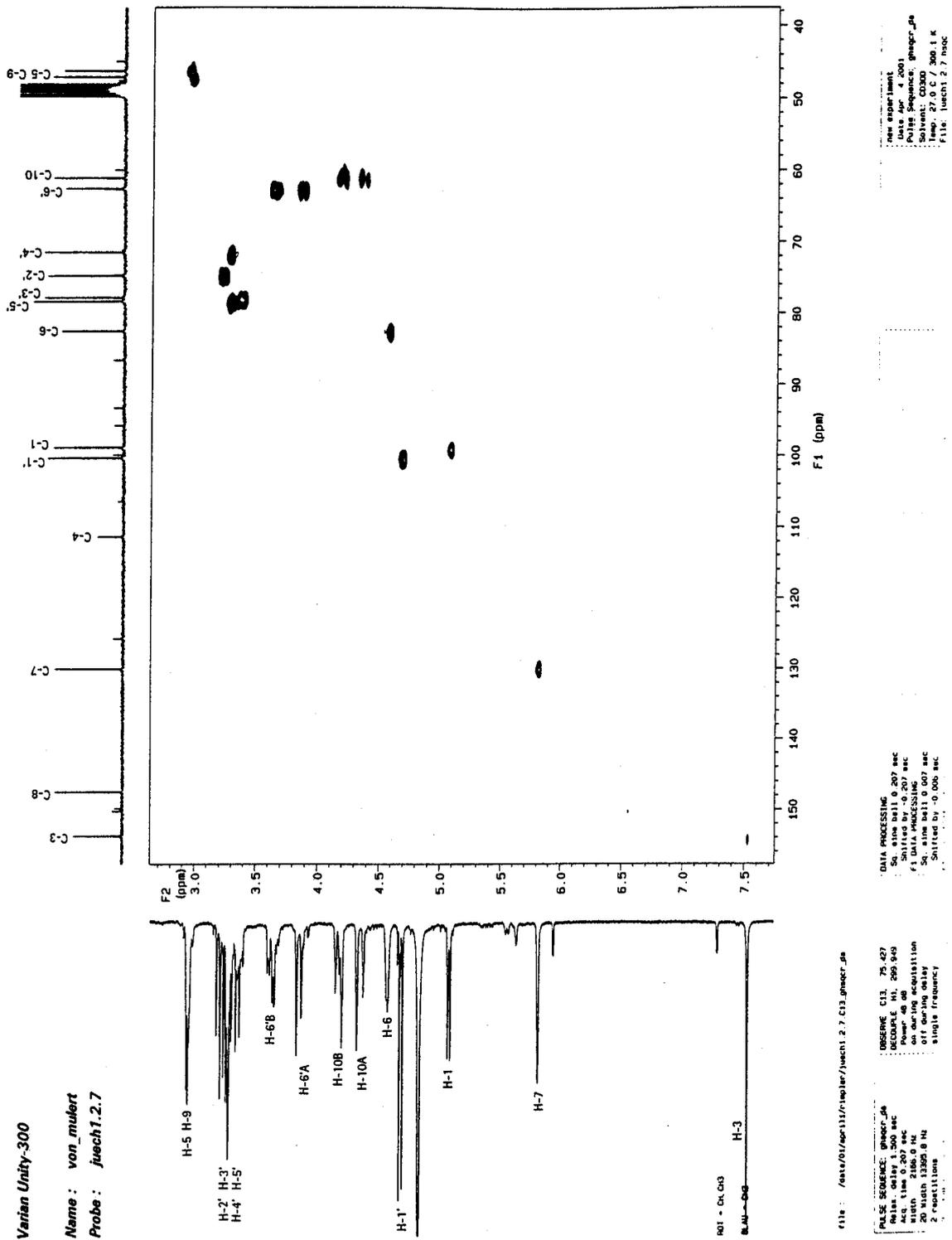


Abb. 9.3-61 : HMQC-Spektrum von Scandosid (in CD₃OD)
(Junellia echegarayii I.2.7)

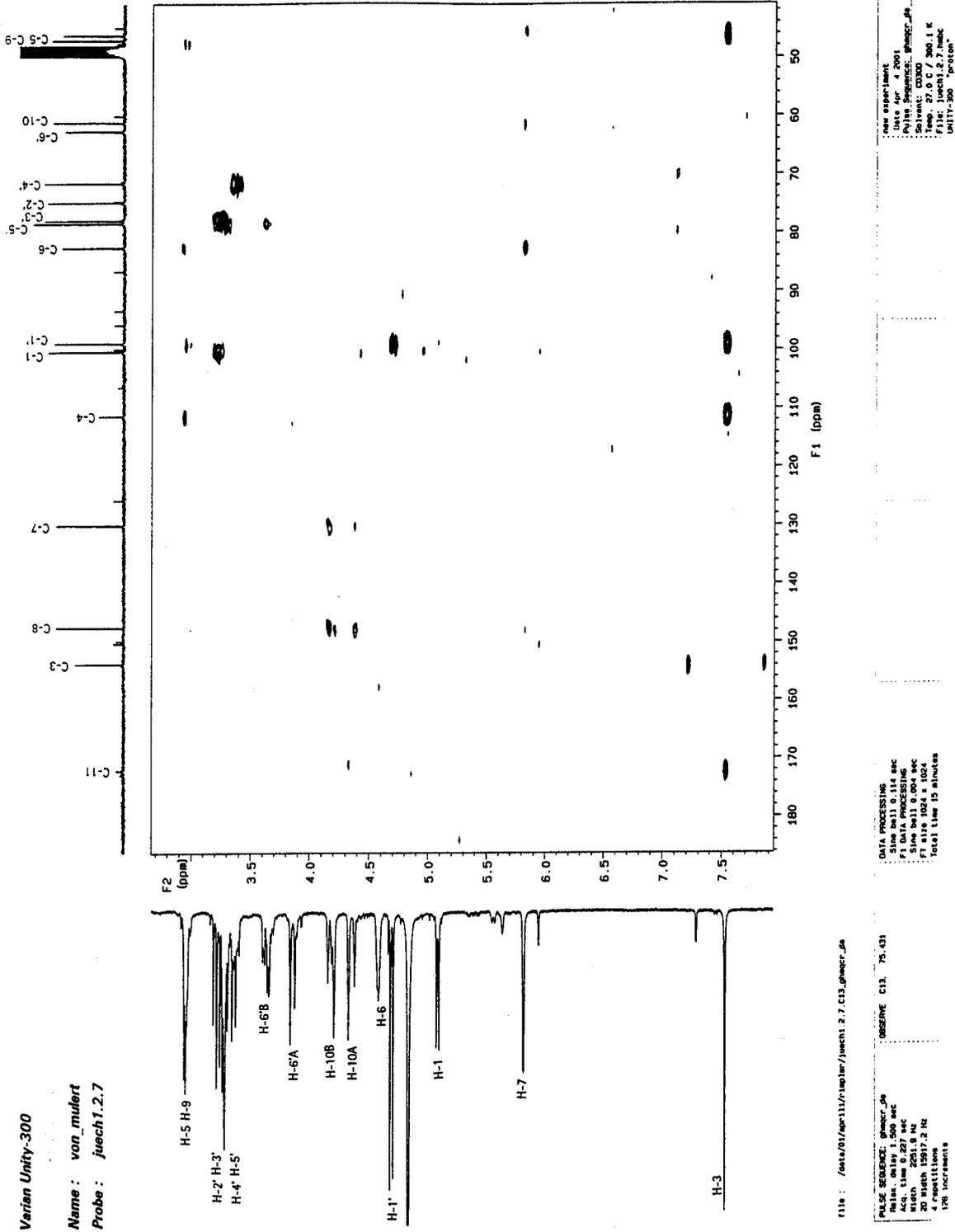


Abb. 9.3-62 : HMBC-Spektrum von Scandosid (in CD₃OD)
 (Junellia echegarayii I.2.7)

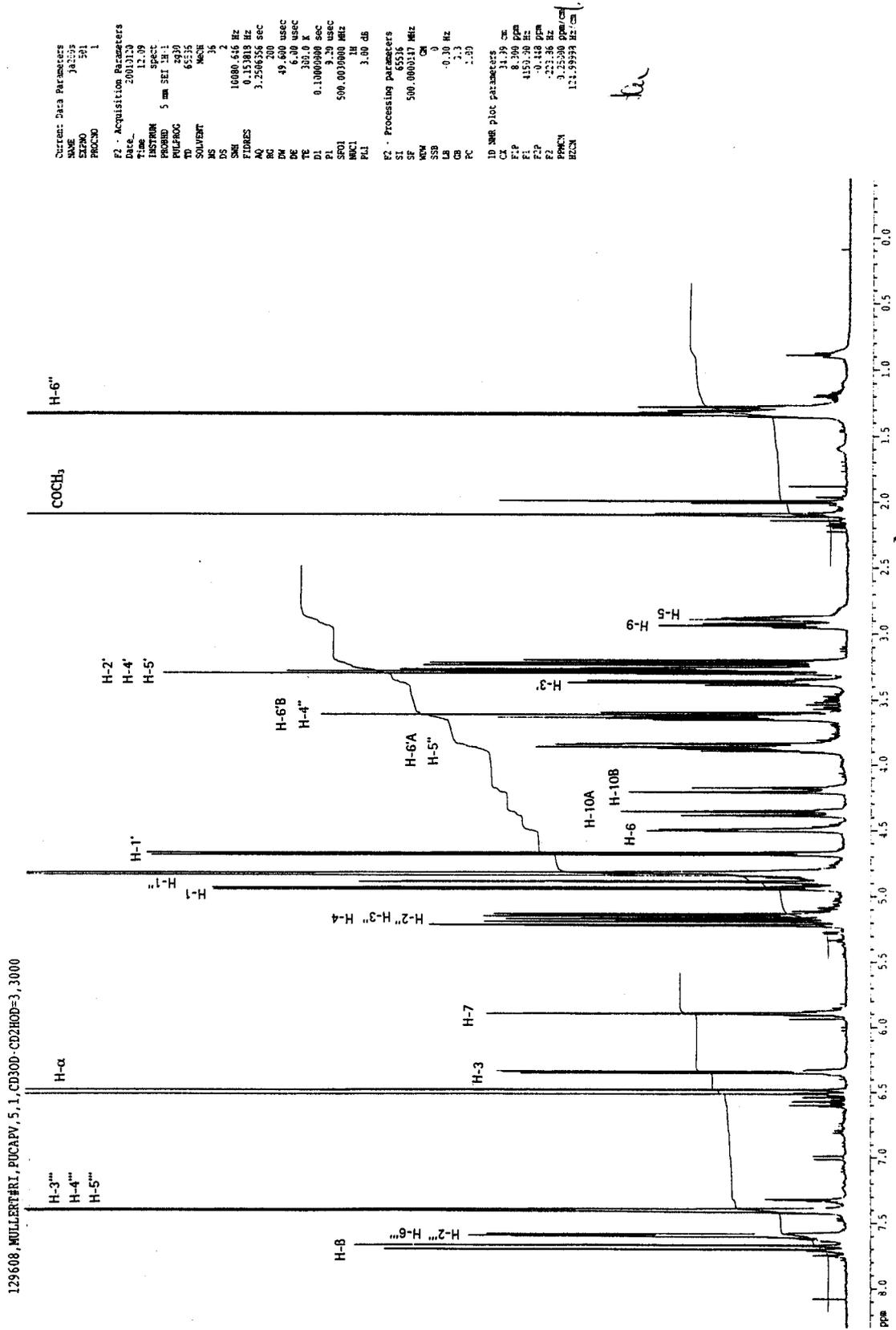


Abb. 9.3-63 : ¹H-NMR-Spektrum von 6-O-(2''-O-Acetyl-, 3''-O-cinnamoyl)-α-L-rhamnopyranosyl-aucubin (500 MHz, in CD₃OD) (Phygelius capensis V.5.1)

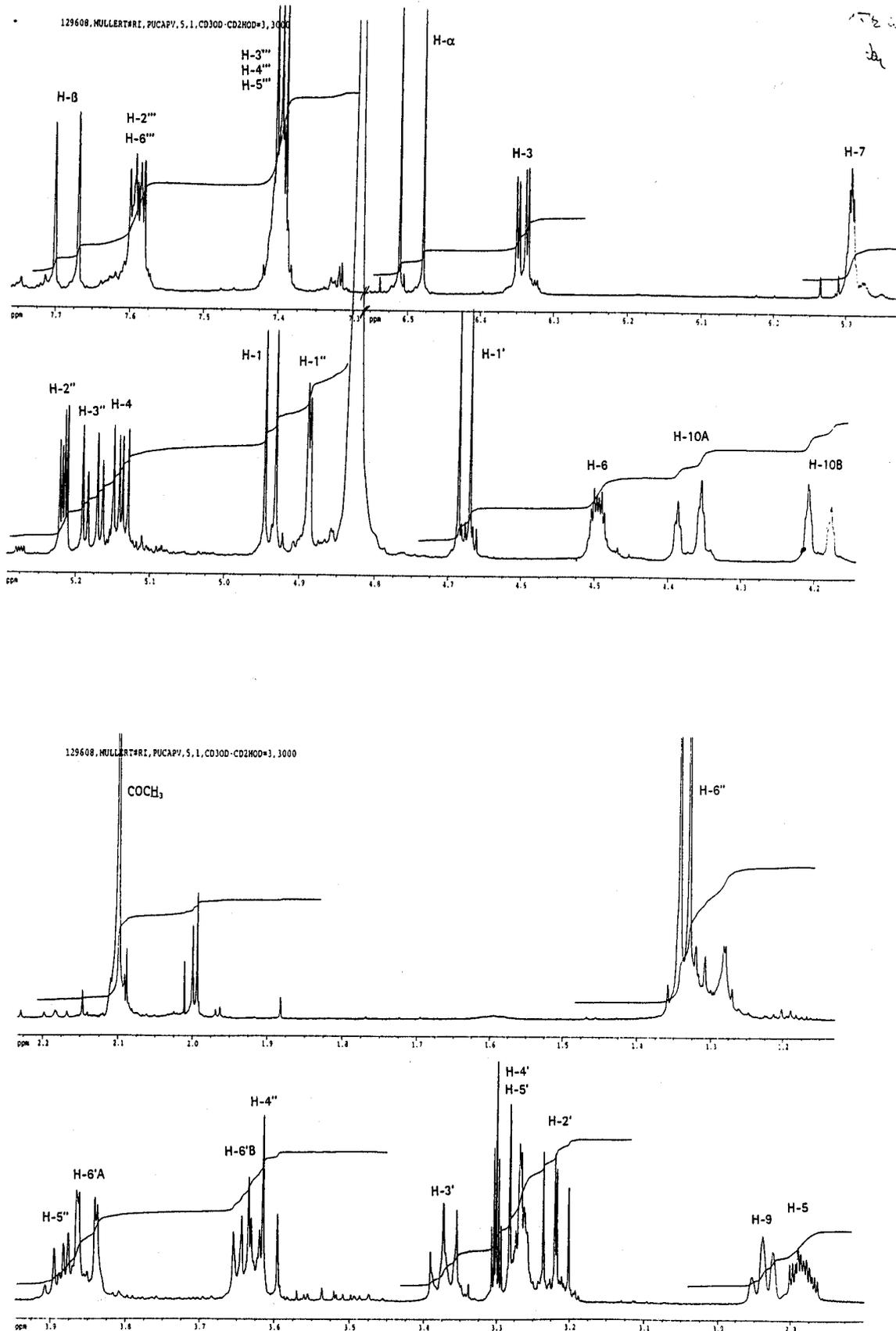


Abb. 9.3-64 : ¹H-NMR-Spektrum von 6-O-(2''-O-Acetyl-, 3''-O-cinnamoyl)-α-L-rhamnopyranosyl-aucubin, gespreizt (500 MHz, in CD₃OD) (Phygelius capensis V.5.1)

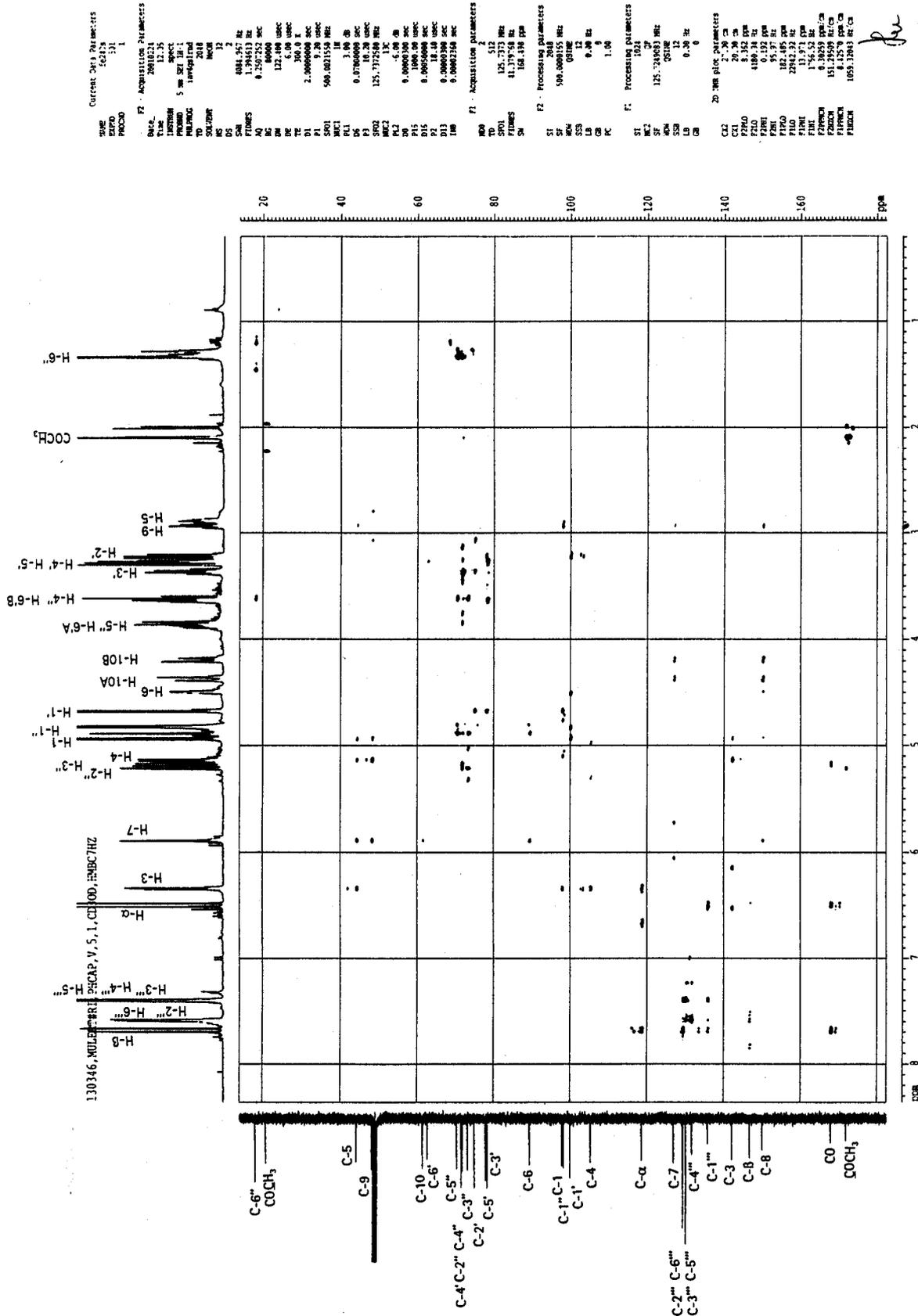


Abb. 9.3-67 : HMBC-Spektrum von 6-O-(2''-O-Acetyl-, 3''-O-cinnamoyl)-α-L-rhamnopyranosyl-aucubin (in CD₃OD) (Phygelius capensis V.5.1)

131992.MULERTERI,CABIGIV.3.2.1.1.8.CD3OD-CD2HOD=3,3000

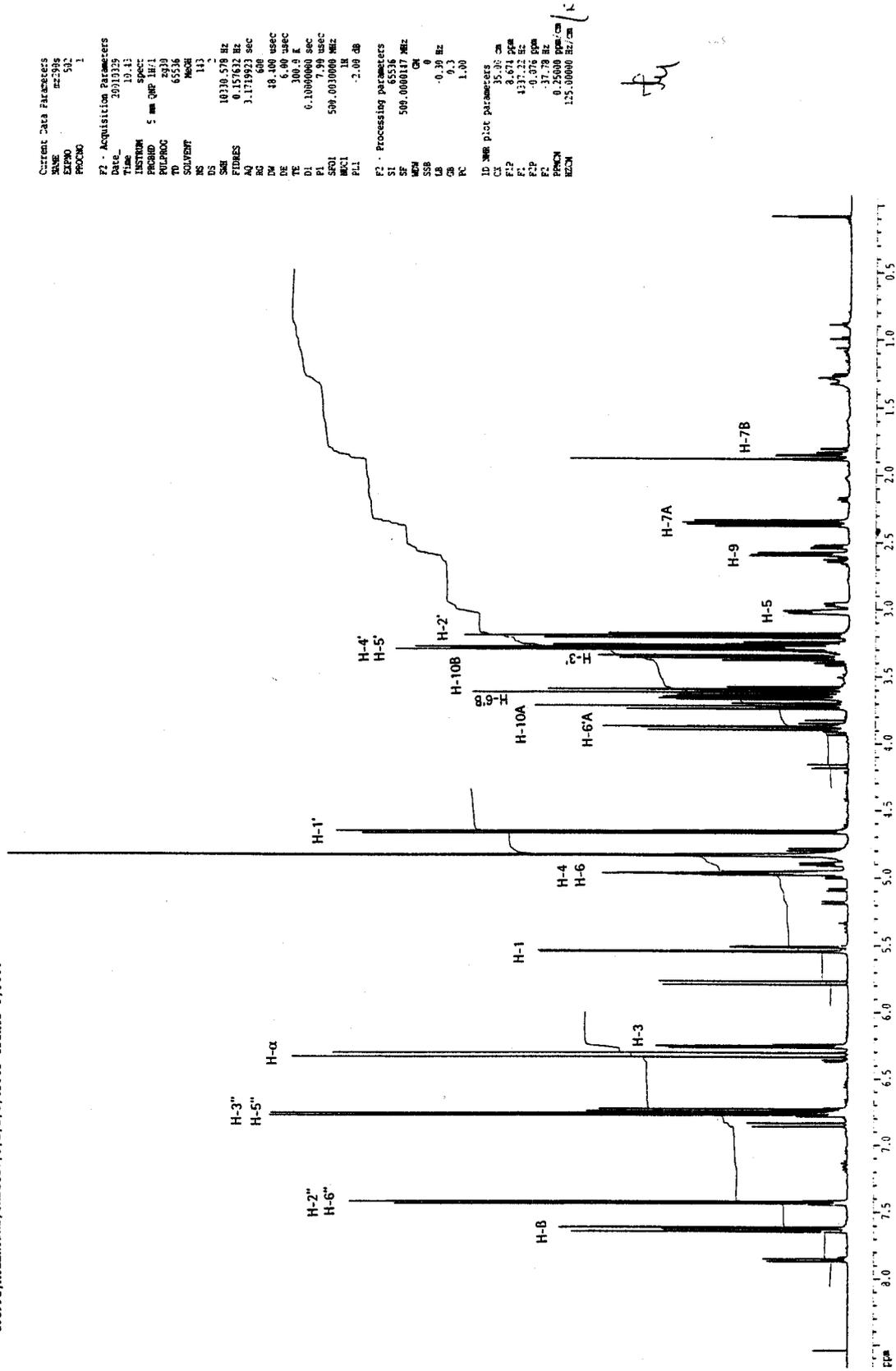


Abb. 9.3-68 : ¹H-NMR-Spektrum von 6-O-*trans*-p-Cumaroyl-5,7-dideoxycynanchosid (500 MHz, in CD₃OD)
 (Catalpa bigonioides IV.3.2.1.8)

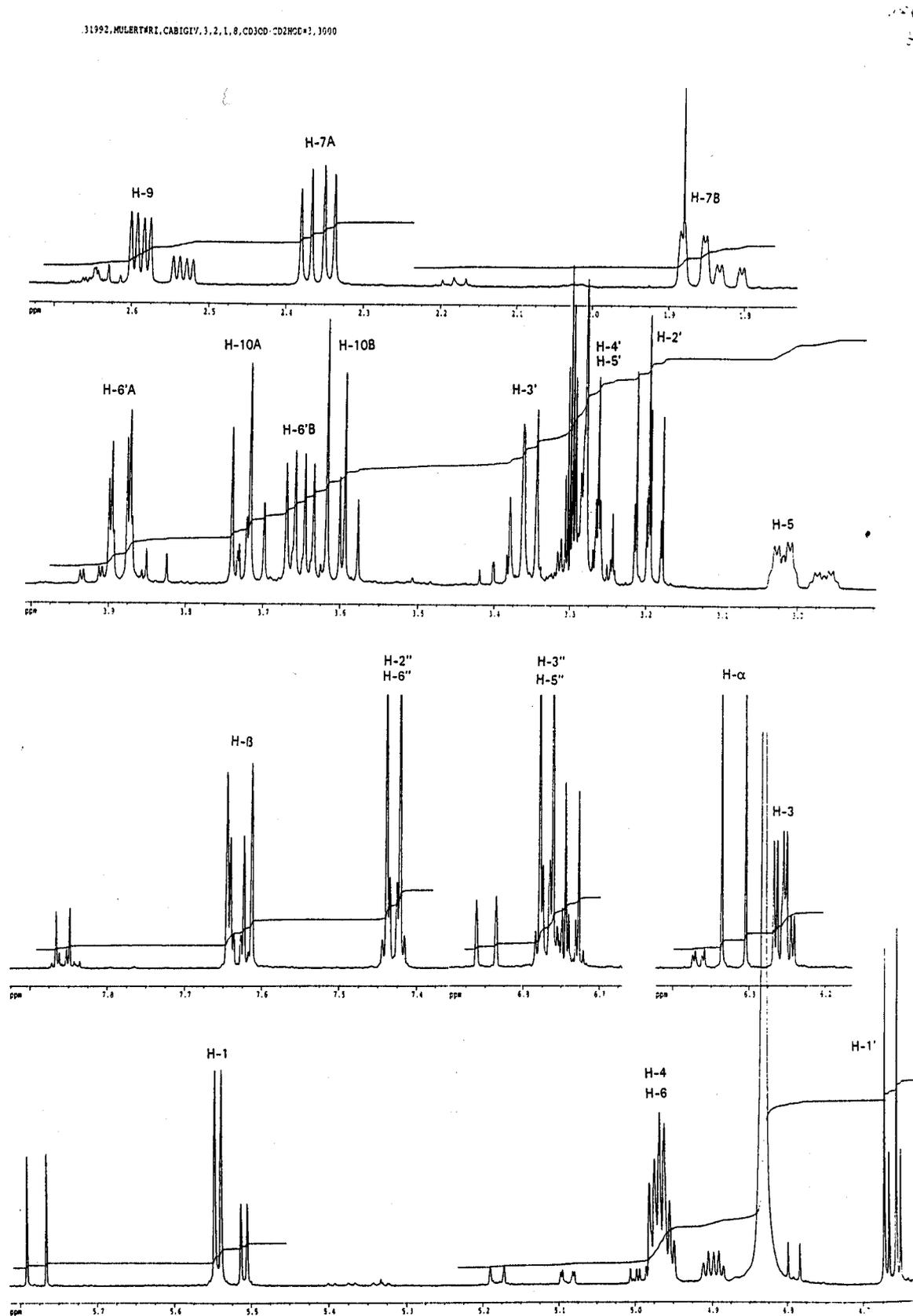


Abb. 9.3-69 : ^1H -NMR-Spektrum von 6-O-*trans*-p-Cumaroyl-5,7-dideoxycynanchosid, gespreizt (500 MHz, in CD_3OD) (Catalpa bignonioides IV.3.2.1.8)

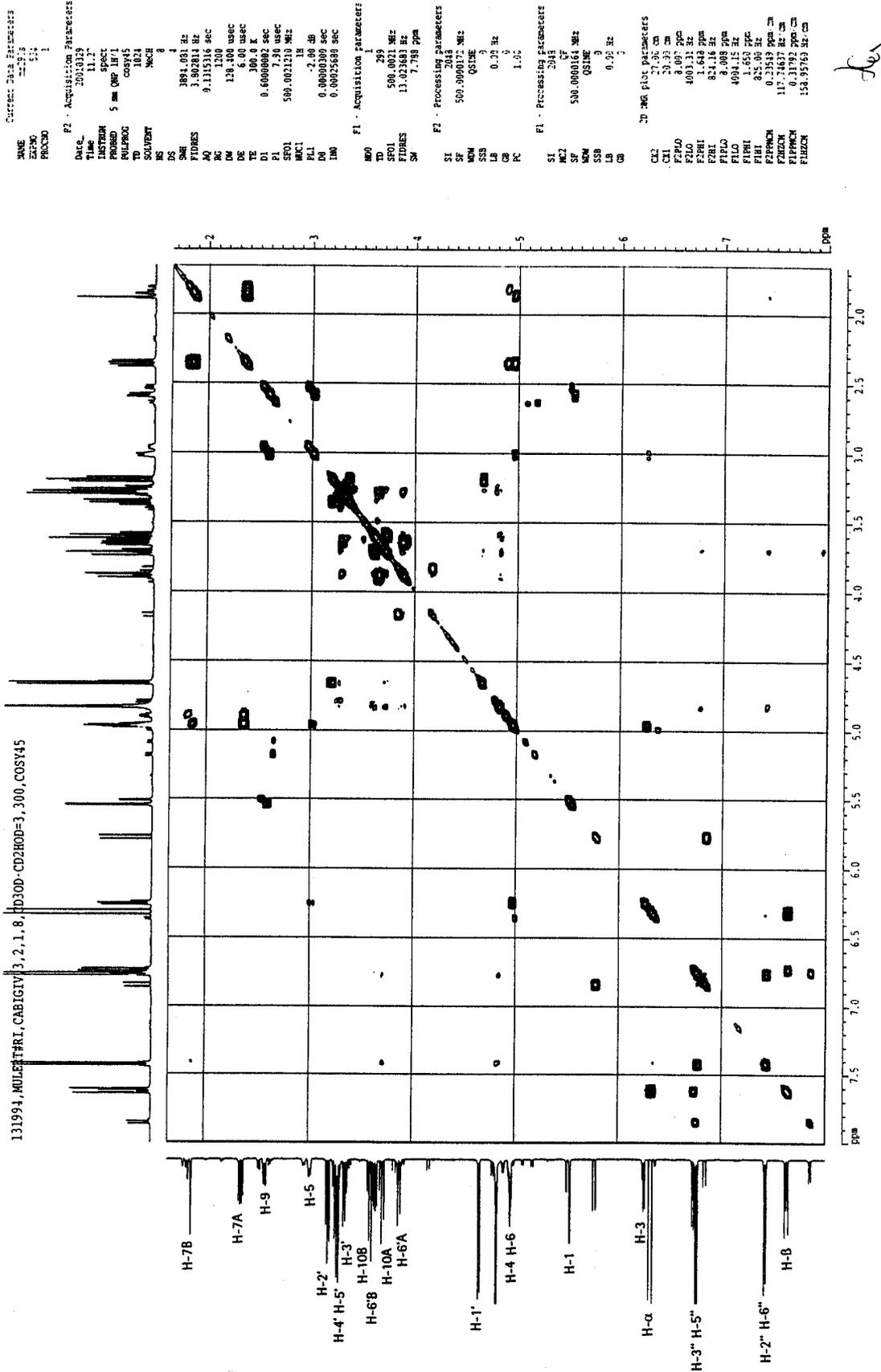


Abb. 9.3-70 : ¹H-¹H-COSY-Spektrum von 6-O-*trans*-p-Cumaroyl-5,7-dideoxycyanchosid (in CD₃OD) (Catalpa bignonioides IV.3.2.1.8)

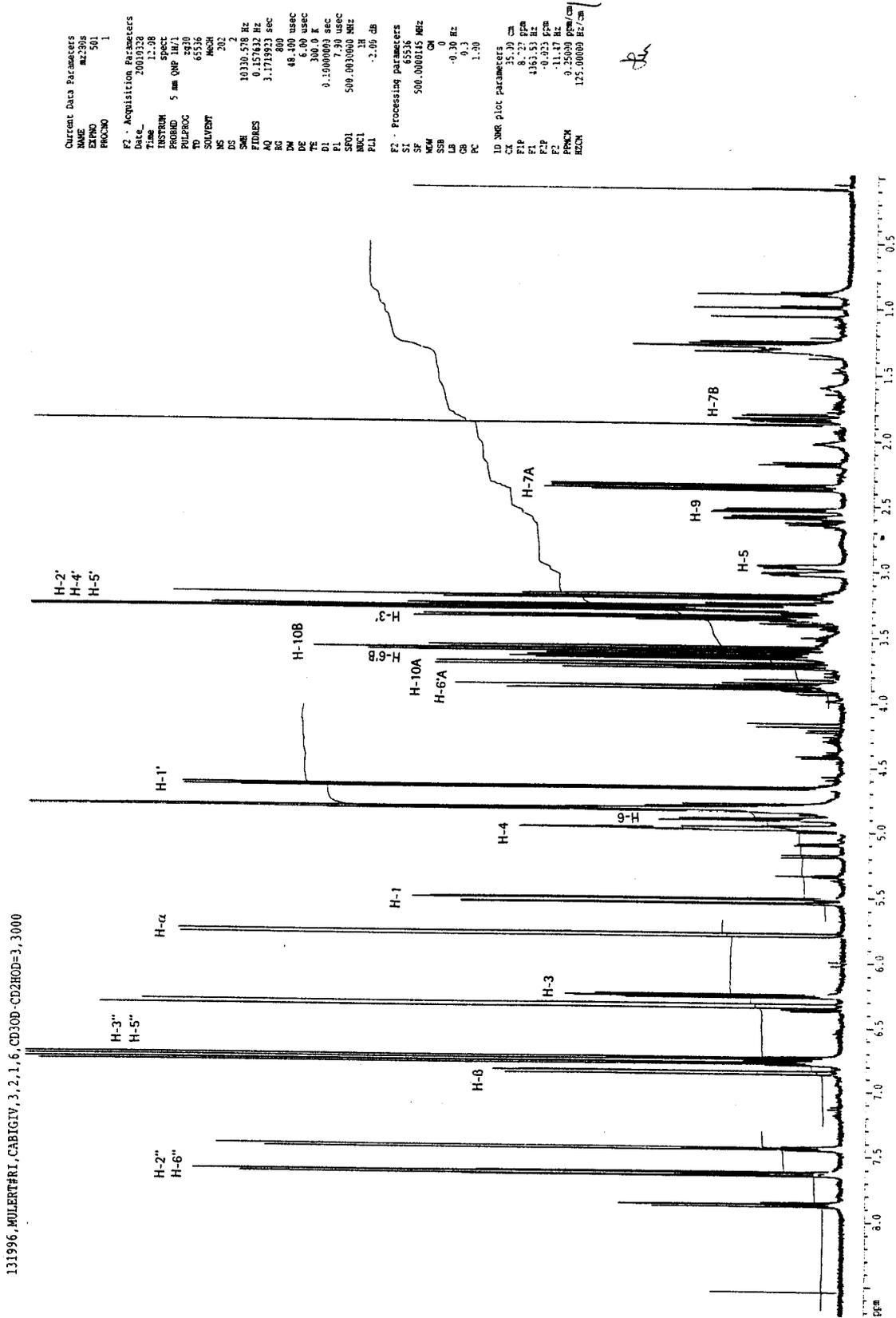


Abb. 9.3-71 : ¹H-NMR-Spektrum von 6-O-cis-p-Cumaroyl-5,7-dideoxycynanchosid (500 MHz, in CD₃OD)
 (Catalpa bignonioides IV.3.2.1.6)

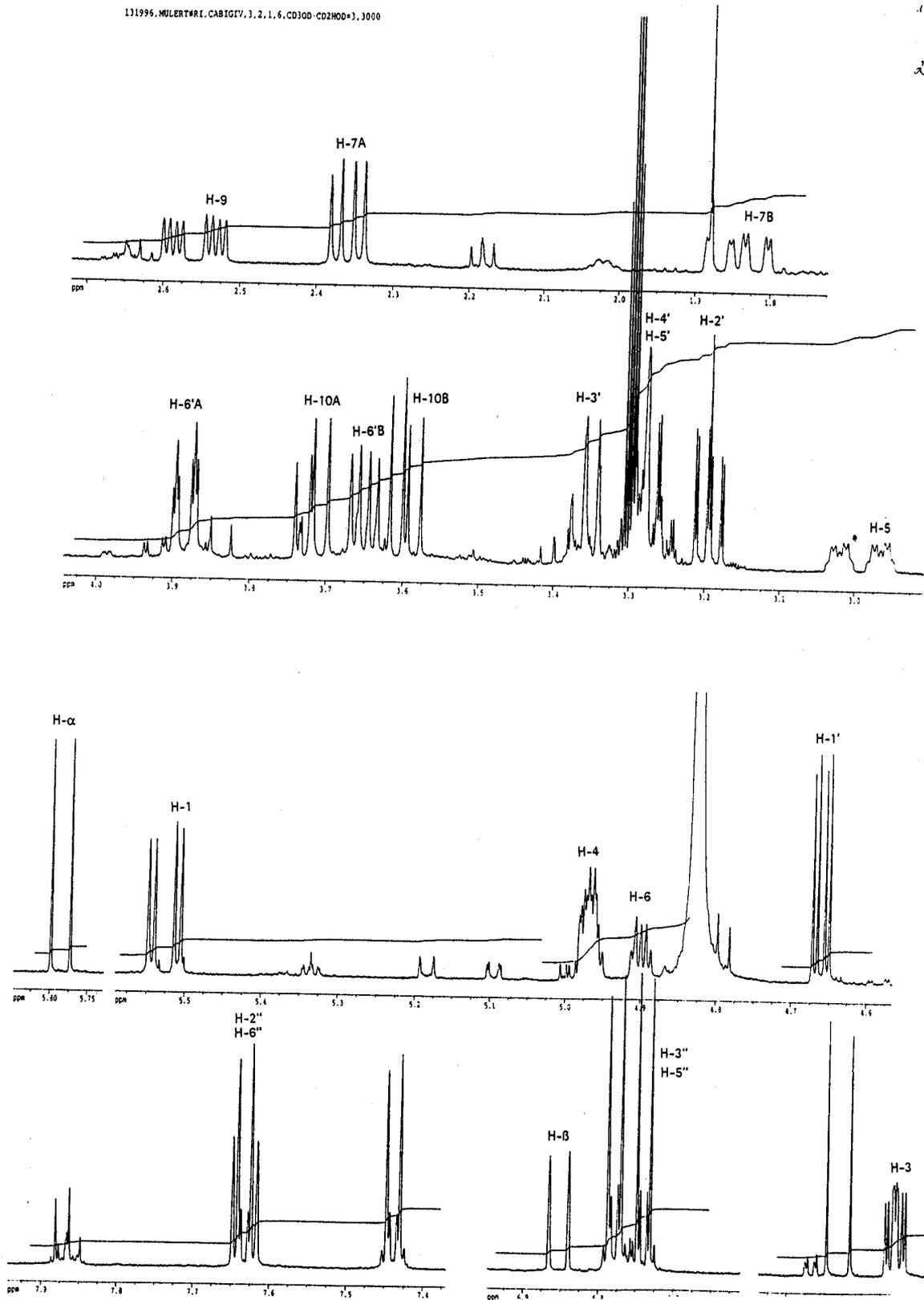
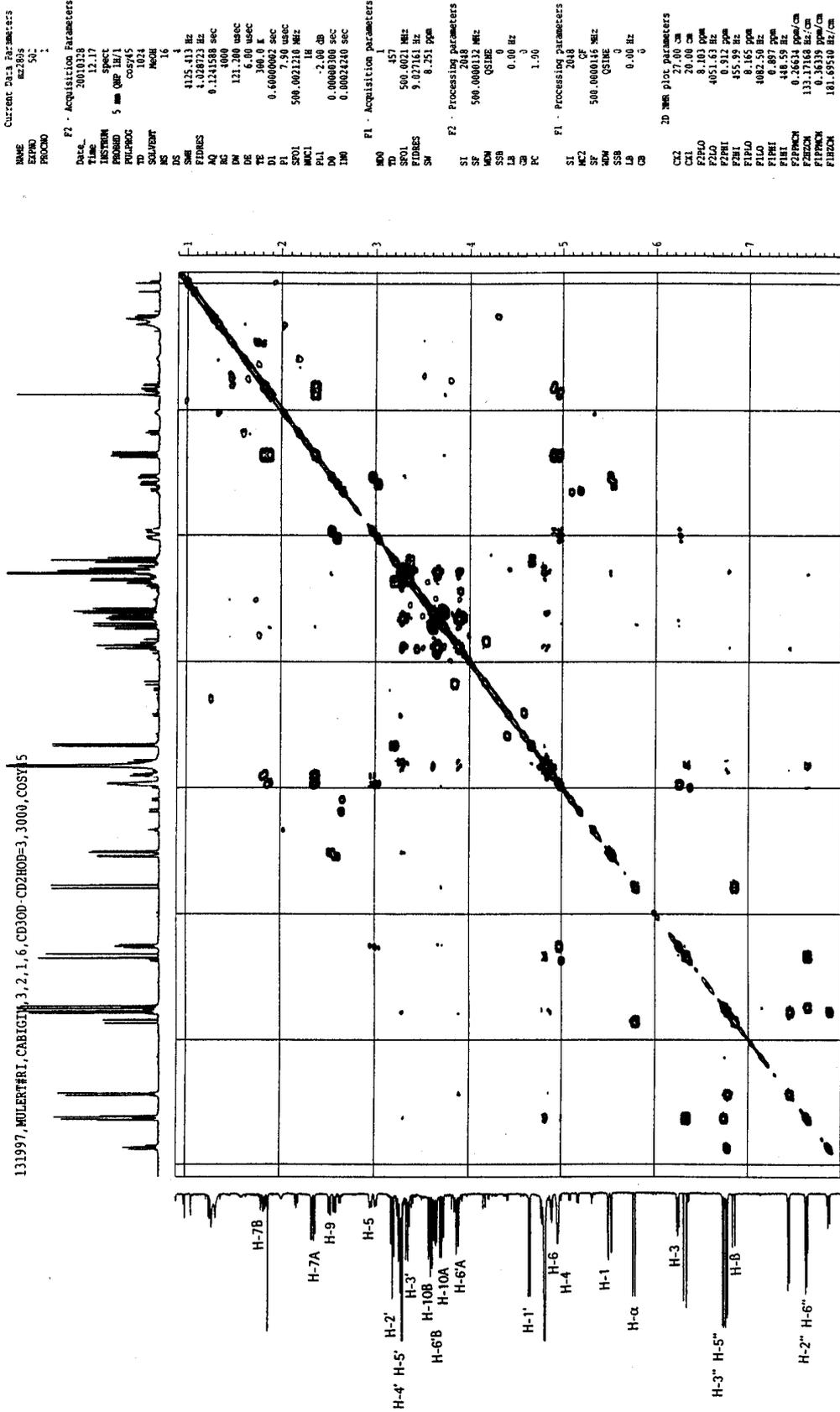


Abb. 9.3-72 : $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 6-O-cis-p-Cumaroyl-5,7-dideoxycyanchosid, gespreizt (500 MHz, in CD_3OD) (Catalpa bignonioides IV.3.2.1.6)



Ben

Abb. 9.3-73 : ^1H - ^1H -COSY-Spektrum von 6-O-cis-p-Cumaroyl-5,7-dideoxycynanchosid (in CD_3OD)
 (Catalpa bignonioides IV.3.2.1.6)

Danksagung

Bedanken möchte ich mich bei

- Herrn Prof. Dr. H. Rimpler, unter dessen Leitung diese Arbeit am Institut für Pharmazeutische Biologie durchgeführt wurde, für seine wissenschaftliche Betreuung und stetige Diskussionsbereitschaft, aber auch für den Freiraum eigene Ideen umzusetzen. Darüber hinaus möchte ich mich für die Durchführung der Methylierung des Ixosids bedanken
- Herrn Prof. Dr. D. Vogellehner für seine Unterstützung und sein Interesse an dieser Arbeit
- Herrn Prof. Dr. R. Schubert für sein Interesse an dieser Arbeit
- Herrn Dr. D. Hunkler (Institut für Organische Chemie und Biochemie, Freiburg) und Herrn V. Brecht (Institut für Pharmazeutische Chemie, Freiburg) für die Aufnahme der zahlreichen NMR-Spektren, auch wenn es nur wenige Milligramm waren
- Herrn Dr. J. Wörth und Herrn C. Warth (Institut für Organische Chemie und Biochemie, Freiburg) für die Aufnahme der ESI/MS- und der ESI/MS-MS-Spektren
- Frau M. Weber für außergewöhnliches Engagement bei der Aufnahme der zahllosen GC/MS-Spektren und ihre Unterstützung in allen Lagen der Promotion
- Herrn Harald Bunz für seinen unerschütterlichen Einsatz bei der Anzucht der Pflanzen und seine Geduld mir die Verbenaceae näher zu bringen
- Frau Grabellus für das Anlegen der Herbarbelege und für das Eindosen der Forschungsdroge
- Frau Dr. H. Steinecke (Palmengarten, Frankfurt), Herrn Hatschbach, Frau Christina Schlage und Frau Prof. María E. Múlgura de Romero (Instituto de Bótanica Darwinion, Argentinien) für ihre Hilfe bei der Beschaffung des Pflanzenmaterial für die phytochemischen Untersuchungen
- Herrn Dr. Manfred Bäßler (Botanisches Museum, Berlin), Herrn Prof. Simon J. Owens und Frau Dr. Sandy Atkins (Royal Botanic Gardens, Kew), Herrn Dr. Franz Schuhwerk (Botanische Sammlung, München), Herrn Dr. Mario Sousa S. (Herbario Nacional de México), sowie bei Frau Prof. María Ema Múlgura de Romero und Frau Dra. Noma

Deginani (Instituto de Bótanica Darwinion, Argentinien) für Leihgabe des Herbarmaterials

- allen jetzigen und ehemaligen Doktoranden und Doktorandinnen des Instituts für Pharmazeutische Biologie für die Hilfsbereitschaft in praktischen Fragen, die nette Atmosphäre und die lustigen Stunden auf dem Sofa. Ganz besonders möchte ich mich bei Frau Dr. Bilkis Heneka, Frau Bettina Siedle und Frau Irina Treede für ihre Unterstützung während der Endphase bedanken.
- Frau Dr. Dominica Willmann, meiner „Vorgängerin“, für ihre Unterstützung und Hilfe vom Anfang bis zum Ende
- Herrn Dr. P. Düll und Herrn Fred Schandelmaier für ihre unkomplizierte Hilfe in allen Bereichen des Laboralltags
- Herrn Ronald Classen und Herrn Heiko Nalenz, die während ihres Mitarbeiterpraktikums zahlreiche Pflanzen extrahiert und grobfraktioniert haben
- Frau Daniela Becherer (Bibliothek des Institutes für Biologie, Freiburg) für die Beschaffung von Unmengen an Literatur
- den Mitarbeitern der Werkstatt für ihre schnelle Hilfe bei Problemen mit unseren teilweise schon recht altersschwachen Geräten

Mein besonderer Dank gilt, neben meinen Freunden, meinem Vater und meiner Schwester, sowie Dominic, die mich und diese Arbeit durch alle Hoch's und Tief's begleitet haben.

Lebenslauf

Name : Ursula von Mulert

Geburtsdatum : 30.8.1971

Geburtsort : Bad Cannstatt

1978 – 1981 Silcherschule (Grundschule), Fellbach

1981 – 1982 Schillerschule (Grundschule), Fellbach-Oeffingen

1982 – 1991 Gustav-Stresemann-Gymnasium, Fellbach-Schmiden

Abschluß : Abitur

1991 – 1996 Pharmaziestudium an der Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg

Abschluß : Erstes und Zweites Staatsexamen

1996 – 1997 Praktisches Jahr

- Institut für Pharmazeutische Biologie; Freiburg
- Rathaus-Apotheke, Fellbach-Schmiden

Abschluß : Drittes Staatsexamen und Approbation

August 1997 Beginn der Dissertation „ Phylogenie der Verbenaceae : Kladistische Untersuchungen mit morphologischen und chemischen Merkmalen„ als wissenschaftliche Angestellte am Institut für Pharmazeutische Biologie