©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

Phyton (Horn, Austria)	**Vol. 33**	Fasc. 1	41–49	6. 8. 1993

Pyrrolizidinalkaloide dreier *Onosma*-Sippen *(Boraginaceae-Lithospermeae)*

Von

Erhard RÖDER*), Helmut WIEDENFELD, Roland KRÖGER und Herwig TEPPNER**)

Mit 2 Abbildungen

Eingelangt am 21. April 1992

Key words: *Boraginaceae, Lithospermeae, Onosma alborosea, Onosma arenaria.* – Pyrrolizidine alkaloids, intermedine, lycopsamine, 0^7-acetylintermedine, 0^7-acetyllycopsamine, phytochemistry.

Summary

RÖDER E., WIEDENFELD H., KRÖGER R. & TEPPNER H. 1993. Pyrrolizidine alkaloids of three taxa of *Onosma (Boraginaceae-Lithospermeae).* – Phyton (Horn, Austria) 33 (1): 41–49, 2 figures. – German with English summary.

Four pyrrolizidine alkaloids (intermedine, lycopsamine, 0^7-acetylintermedine, 0^7-acetyllycopsamine) have been detected by DC- and GC-methods in *Onosma alborosea, O. alborosea* × *sanguinolenta* and *O. arenaria* subsp. *pennina.* The four alkaloids are present in all the three taxa but in different amounts. The importance of the alkaloid pattern in the *Lithospermeae* genera *Onosma, Cerinthe, Lithospermum, Echium* and *Alkanna* and its systematic relevance is discussed.

Zusammenfassung

RÖDER E., WIEDENFELD H., KRÖGER R. & TEPPNER H. 1993. Pyrrolizidinalkaloide dreier *Onosma*-Sippen *(Boraginaceae-Lithospermeae).* – Phyton (Horn, Austria) 33 (1): 41–49, mit 2 Abbildungen. – Deutsch mit englischer Zusammenfassung.

Vier Pyrrolizidinalkaloide (Intermedin, Lycopsamin, 0^7-Acetylintermedin, 0^7-Acetyllycopsamin) wurden in *Onosma alborosea, O. alborosea* × *sanguinolenta* und *O. arenaria* subsp. *pennina* dünnschicht- und gaschromatographisch bestimmt. Die

*) Prof. Dr. Erhard RÖDER, Pharmazeutisches Institut der Universität Bonn, an der Immenburg 4, D-5300 Bonn 1.

**) Prof. Dr. Herwig TEPPNER, Institut für Botanik, Karl-Franzens-Universität Graz, Holteigase 6, A-8010 Graz.

©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

vier Alkaloide kommen in allen drei Sippen, allerdings in unterschiedlichem Mengenverhältnis, vor. Die Bedeutung der Alkaloidmuster der *Lithospermeae*-Gattungen *Onosma, Cerinthe, Lithospermum, Echium* und *Alkanna* im Hinblick auf die Systematik wird diskutiert.

Einleitung

Pyrrolizidinalkaloide (PAs) als Pflanzeninhaltsstoffe in Heil- und Futterpflanzen sind aufgrund ihrer toxischen Nebenwirkungen von großer Bedeutung. Das Hauptvorkommen dieser Substanzen liegt in Vertretern der Pflanzenfamilien *Asteraceae, Boraginaceae* und *Fabaceae (Sophoreae, Crotalarieae, Genisteae).* In der Familie *Boraginaceae* ist schon eine Vielzahl von toxischen PAs gefunden worden (BULL 1968, CULVENOR 1978, MATTOCKS 1986, WHO 1988, RIZK 1991); PAs sind aus den Unterfamilien (oft als eigene Familien betrachtet) *Cordioideae, Ehretioideae, Heliotropioideae* und *Boraginoideae* bekannt. Unter den *Boraginoideae-Lithospermeae* sind bisher Vertreter der Gattungen *Alkanna* (z. T. zu den *Boragineae* gestellt), *Arnebia, Buglossoides, Cerinthe, Echium* (z. T. in einer eigenen Tribus *Echieae*), *Lithospermum, Macrotomia, Moltkiopsis, Onosma* und *Ulugbekia* untersucht worden. Es lag nun nahe, in die laufenden phytochemischen Untersuchungen zur PA-Führung Vertreter der bisher völlig unzureichend berücksichtigten *Lithospermeae*-Gattung *Onosma* einzubeziehen.

Material und Methodik

Kultur: Die Onosmen wurden im Botanischen Garten der Universität Graz im Freiland in einem gedeckten Kasten kultiviert.

Untersuchte Sippen: Von folgenden Sippen gelang es, soviel Phytomasse heranzuziehen, daß an die Untersuchung von Alkaloiden gedacht werden konnte:

Onosma alborosea FISCHER & MEYER (= Probe A).

Turkey, Icel, SSE of Arslankoy, 500–1000 m; limestone fissures; 24. 6. 1985; leg J. & J. ARCHIBALD; seed catalogue 1985. No 720.501.-Kultur Nr. BOR 894/5, Anbau 18. 4. 1986; Keimung 1. 5. 1986. – Material von 1 Individuum.

Onosma alborosea × *sanguinolenta* (= Probe B).

Künstliche Hybride aus *O. alborosea* (Gartenmaterial vom Bot. Garten Karlsruhe, Kultur Nr. BOR 140/2/1) × *O. sanguinolenta* VATKE var. *sanguinolenta* (Mardin, 1974, leg. C. ALLAF; Kultur Nr. BOR 385/1), gekreuzt 1976. – Kultur Nr. BOR 576/1, Anbau 23. 2. 1977, Keimung 25. 3. 1977. – Material von 1 Individuum.

Onosma arenaria W. & K. subsp. *pennina* BR.-BL. (= Probe C).

Schweiz, Valais, 700 m; Früchte erhalten vom Bot. Garten „Flore-Alpe" Champex 1988 p. 8. – Kultur Nr. BOR 952, Anbau 12. 5. 1989, Keimung April 1990.

Detto, 1989 p. 8. – Kultur Nr. BOR 985, Anbau 5. 4. 1990, Keimung Mai 1990.

Mischprobe aus einer Anzahl von Individuen beider Nummern.

Ernte: Das Kraut wurde zur Zeit der späten Anthese (Wickel z. T. noch mit letzten Blüten) geschnitten (A und B 1989, C 1991) und, in dünner Lage ausgebreitet, luftgetrocknet.

©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

Extraktion: Das pulverisierte, luftgetrocknete Pflanzenmaterial wurde in einer Soxhlet-Apparatur mit Methanol 48 h lang extrahiert. Der eingeengte methanolische Rückstand wurde in 2,5%iger Salzsäure aufgenommen. Säuren und Neutralstoffe wurden zunächst mit Methylenchlorid, dann mit Diethylether entfernt. Nach Ammoniakalisieren der wäßrigen Phase wurde mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach erneuter Reinigung durch Flüssig-Flüssig-Verteilung wurde die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und zur Trockene eingeengt (Rohextrakt). Die wäßrige Phase wurde mit Salzsäure angesäuert und nach Zn-Staub-Reduktion der N-Oxide ebenfalls wie vorher aufgearbeitet (Reduzierter Rohextrakt).

Dünnschichtchromatographie: Als Fließmittelsystem wurde ein ternäres Gemisch aus Methylenchlorid, Methanol und Ammoniak (25%) im Verhältnis 85 : 14 : 1 gewählt (Kieselgel-Fertigplatten, Kieselgel 60, F254, Schichtdicke 0,25 mm, Fa. Merck, Darmstadt). Die Detektion erfolgte mit dem Sprühreagenz nach DANN (DANN 1960, MATTOCKS 1967).

Gaschromatograph: Shimadzu GC-917 mit FID und Autosampler AOC-9; Integrator: Shimadzu Chromatopac CR-R3A; Säule: Macherey + Nagel Quarzkapillarsäule 50 m, (FS/SE) 54 CB 0,25) Innendurchmesser 0,32 mm, Injektor/Detektortemperatur: 280° C; Trägergas: Helium; Split: 40 ml/min; Injektionsvolumen: 1 µl einer 0,1% Lösung in Methylenchlorid; Interner Standard (IT): Coffein; Temperaturprogramm: 214° C, 15 min isotherm, 10° C/min auf 250° C, 7 min isotherm, 10° C/min auf 280 ° C, 8 min isotherm.

Ergebnisse und Diskussion

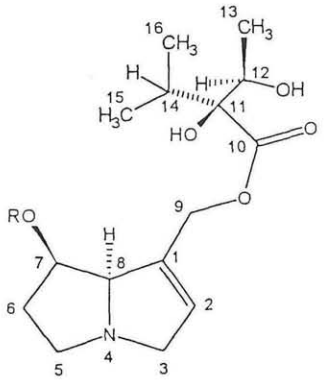
Die ursprüngliche Intention, möglichst nahe verwandte Arten und Hybriden mit ihren Eltern für die Untersuchungen heranzuziehen, um außer über das Alkaloidmuster einzelner Sippen auch etwas über den Erbgang des Alkaloidmerkmals aussagen zu können, konnte nicht realisiert werden; es gelang nämlich, trotz der geschützten Kultur, nicht, unter unseren mitteleuropäischen Klimabedingungen zum gegebenen Zeitpunkt die relativ großen, benötigten Mengen von irgendeiner geeigneten Sippengruppe komplett zu produzieren. So müssen sich die Aussagen im wesentlichen auf die Alkaloidzusammensetzung beschränken.

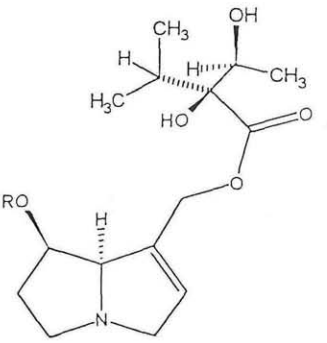
Nach Extraktion der Pflanzen wurden folgende Extraktmengen erhalten: Probe A (600 g), 900 mg Gesamtextrakt; Probe B (800 g), 1130 mg Gesamtextrakt; Probe C (150 g), 185 mg Gesamtextrakt.

In allen drei Proben wurden die Diastereomerenpaare Intermedin **1**, Lycopsamin **2** und 0^7-Acetylintermedin **3**, 0^7-Acetyllycopsamin **4** (Abb. 1) nachgewiesen. Die einzelnen *Onosma*-Sippen zeigten ein identisches Alkaloidmuster, es ergaben sich lediglich Unterschiede in Bezug auf die prozentuale Verteilung. Aufgrund von Struktur-Toxizitäts-Beziehungen sind vorliegende PAs als toxisch anzusehen (STENGL & al. 1982, WIEDENFELD & RÖDER 1984).

Die DC-Untersuchung ergab für **1** und **2** Rf-Werte zwischen 0,1 und 0,15, für **3** und **4** Rf-Werte zwischen 0,4 und 0,5.

©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at





R = H Intermedin **(1)**
R = Ac 7-Acetylintermedin **(3)**

R = H Lycopsamin **(2)**
R = Ac 7-Acetyllycopsamin **(4)**

Abb. 1. Formeln der vier in *Onosma* gefundenen Pyrrolizidinalkaloide.

Gaschromatographisch konnte den vier Peaks (Abb. 2) durch Vergleich mit authentischem Material (gewonnen aus *Symphytum*-Arten (RÖDER & al. 1982)) die Struktur der vier Alkaloide zugeordnet werden. Als mittlere

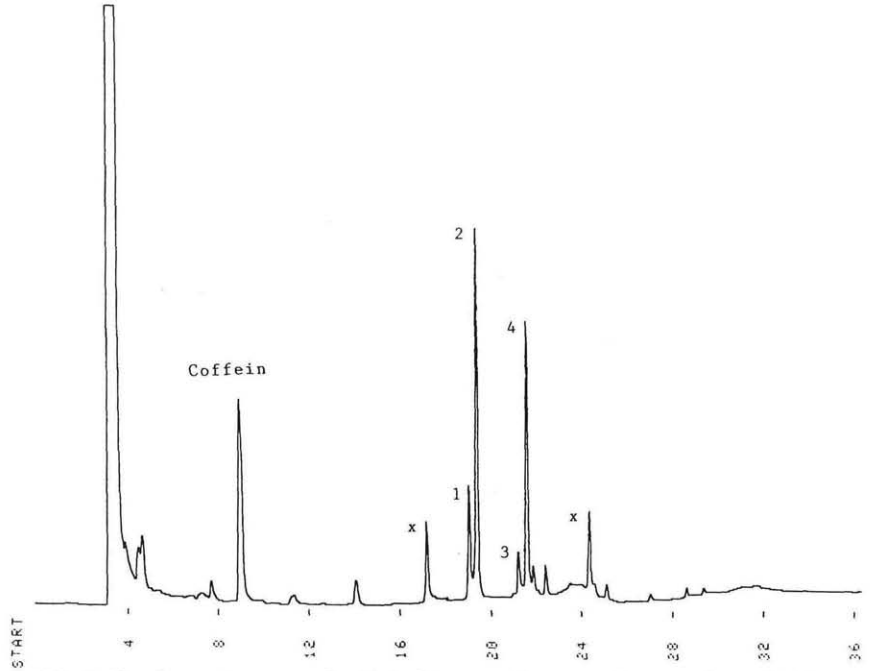


Abb. 2. Gaschromatogramm des Extraktes von *Onosma alborosea* (x: nichtalkaloidische Verunreinigung).

©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

Rt-Werte (min) wurden erhalten: Coffein (IT): 9, 13; **1:** 19, 29; **2:** 19, 46; **3:** 21, 31; **4:** 21, 68.

Die prozentuale Verteilung der Alkaloide in den einzelnen Proben zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1. Alkaloidgehalt (%-Gehalt bezogen auf Gesamtrohextrakt)

	O. alborosea Probe A	*O- alborosea* × *sanguinolenta* Probe B	*O. arenaria* Probe C
Intermedin **(1)**	14%	55%	32%
Lycopsamin **(2)**	45%	22%	51%
0^7-Acetylintermedin **(3)**	6%	15%	6%
0^7-Acetyllycopsamin **(4)**	35%	8%	11%

Die untersuchten *Onosma*-Sippen fügen sich damit zwanglos in den Rahmen der übrigen *Lithospermeae* ein. Innerhalb der großen Gattung (schätzungsweise 150 Arten) bilden die sternhaarigen Onosmen mit den Chromosomengrundzahlen x = 7 und x = 8 sowie mit dem mitotischen Formwechsel der Chromosomen nach dem *Buglossoides*-Typ (spät kondensierendes Euchromatin; vgl. TEPPNER 1972, 1974) wohl eine geschlossene Verwandtschaftsgruppe; sie macht einen Großteil dessen aus, was BOISSIER 1875: 180 als sect. *Asterotricha* bezeichnet hat. Hierher gehört auch die *O. alborosea*-Gruppe inkl. *O. sanguinolenta* (TEPPNER 1980). Die wohl allohexploide, also drei verschiedene Genome enthaltende *O. alborosea* enthält mengenmäßig hauptsächlich Lycopsamin und 0^7-Acetyllycopsamin (zusammen 80% bezogen auf den Gesamtrohextrakt). In der Hybride mit *O. sanguinolenta* dominiert dagegen Intermedin (zusammen mit 0^7-Acetylintermedin 70%); außerdem fällt die verminderte Azetatbildung auf. Hier macht sich wohl der genetische Einfluß von *O. sanguinolenta* bemerkbar, doch steht einer näheren Interpretation das Fehlen dieser Art entgegen (die empfindliche *O. sanguinolenta* aus Kurdistan ging in der Kultur leider bald verloren und konnte bisher nicht wiederbeschafft werden). Im übrigen überrascht das qualitativ übereinstimmende Alkaloidmuster nicht, da *O. sanguinolenta*-artige Pflanzen an der Entstehung von *O. alborosea* beteiligt gewesen sein dürften.

Die Angaben von Heliotridin und 1-Methylenpyrrolizidin für die Wurzeln der ebenfalls asterotrichen *O. heterophylla* durch MELLIDIS & PAPAGEORGIOU können nicht in die Diskussion einbezogen werden; es fehlt der Nachweis, der Aufarbeitungsartefakte ausschließt, es wird lediglich die Existenz von PAs bewiesen.

O. arenaria, z. T. in die – aus heutiger Sicht sicher völlig künstliche – sect. *Heterotricha* BOISSIER 1875: 180 (einfache Haare und Sternhaare; z. B.

©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

JÁVORKA 1928: 65), z. T. zu sect. *Haplotricha* BOISSIER 1875: 179 (einfache Haare, z. B. POPOV 1953: 219) gestellt, scheint zunächst einer ganz anderen Verwandtschaftsgruppe anzugehören. Die Art ist aber allotriploid (TEPPNER 1971, 1972) und enthält einen Satz eines Genoms vom *O. echioides*-Typ (7 Chromosomen). *O. echioides* L. gehört ebenfalls in den oben angesprochenen asterotrichen Teil der Gattung, sodaß das qualitativ gleiche Alkaloidmuster aus dieser Sicht zu den obigen Befunden paßt. Der in *O. arenaria* paarig vorhandene Satz (2 × 6 Chromosomen) stellt ein Genom, das aus einer ganz anderen Verwandtschaftsgruppe abstammt, dar: mit der Grundzahl x = 6 und großen Chromosomen mit „normalem" (ähnlich *Vicia faba*) Formwechsel entspricht es dem einfachhaariger (haplotricher) Arten wie z. B. *O. seotsa* LEDEB. oder *O. fastigiata* (BR.-BL.)LACAITA. Aus dieser Verwandschaftsgruppe ist über Alkaloide nichts bekannt, einer Untersuchung entsprechender Vertreter darf mit Spannung entgegengesehen werden.

Für eine weitere Diskussion stellt sich die Frage, welche Gattungen außer den unumstrittenen *Lithospermeae* zu berücksichtigen sind. Ob man die *Echieae* in die *Lithospermeae* einbezieht (vgl. SEIBERT 1978: 192, 193) oder nicht, die nahe Verwandtschaft ist nicht zu bezweifeln. Unklarer erscheint die Position der traditionell zu den *Lithospermeae* gestellten Gattung *Alkanna,* die öfters auch in neueren Beiträgen zu den *Boragineae (= Anchuseae)* gerechnet wird – entweder expressis verbis oder durch Reihung zwischen klaren *Boragineae*-Gattungen (CRÉTÉ 1951, WILLIS/AIRY SHAW 1973, DAVIS 1978, AL-NOWAIHI & al. 1987, MABBERLY 1989); diese Zuordnung bzw. die entsprechende Charakterisierung der Tribus findet sich u. a. schon in GÜRKE 1893: 79, 81, 1894: 112, 117 und beruht hier offenbar auf einer etwas oberflächlichen Betrachtung der Klausen und ihrer Anheftungsstelle. Die stark gekrümmten und über der Basis verengten Klausen von *Alkanna* täuschen einen, manchen *Boragineae* ähnlichen Bau vor. Jedenfalls sind sich POPOV 1953: 232 (der im übrigen für *Alkanna* eine Übergangsstellung zwischen *Lithospermeae* und *Boragineae* annimmt), JOHNSTON 1953: 279 und SEIBERT 1978: 154–155 einig, daß Anheftung bzw. Klausen lithospermoid sind. Die Gattung *Podonosma,* deren Zuordnung zu den *Lithospermeae* nie strittig war, hat übrigens Klausen, die mit denen von *Alkanna* praktisch ident sind (JOHNSTON 1954: 70, SEIBERT 1978: 156–157 und eigene Beobachtungen). Nach dem, was über die palynologischen Verhältnisse der Familie bekannt ist, passen die heteropolaren Pollenkörner von *Alkanna* sehr gut zu denjenigen von *Lithospermum, Onosma* und *Echium* (JOHNSTON 1954, CLARKE 1977, REILLE 1992: 344–350 und eigene Beobachtungen). Nach dem Fettsäuremuster in den Samenölen meint TÉTÉNYI 1974 a, b auch, *Alkanna* aus den *Boragineae* ausschließen zu können. CRÉTÉ 1951 (referiert in BRIECHLE & HILGER 1988: 56) stellte *Alkanna* auf Grund der frühen Embryoentwicklung zu den

©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

Borragineae; dem ist entgegenzuhalten, daß er mit *A. lutea* DC. die von allen übrigen Arten der Gattung am stärksten abgesetzte Art untersucht hat und daß das Spektrum der Möglichkeiten bei den *Lithospermeae* (4 Gattungen untersucht, jede mit einem anderen Entwicklungsgang) wohl noch nicht erfaßt ist. Schließlich verbleibt noch auf einen offenbar sehr vielversprechenden Merkmalskomplex, nämlich auf die Anatomie der Klausenwand, hinzuweisen; nach SEIBERT 1978 sind die *Lithospermeae* ganz besonders durch Calciumkarbonat-Einlagerungen in den Zellumina, durch eine Sklerenchymatisierung der Fruchtknotenwand und durch nicht wellig verzahnte Epidermiszellen ausgezeichnet. Danach gehört *Alkanna,* trotz einiger Eigentümlichkeiten (SEIBERT 1978: 147–155, 191–193), eindeutig zu den *Lithospermeae.*

Die Arbeiten über PAs der in der Einleitung genannten *Lithospermeae*-Gattungen geben vielfach nur ein sehr lückenhaftes Bild. Eine Alkaloidzusammensetzung wie bei den hier behandelten *Onosma*-Arten mit Intermedin, Lycopsamin und ihren 7-Acetylderivaten könnte einem relativ ursprünglichen Muster entsprechen, da diese Verbindungen auch bei Vertretern anderer Tribus vorkommen. Intermedin ist auch das Hauptalkaloid im Kraut von *Cerinthe minor* L. (RÖDER & al. 1990) und in den Wurzeln von *Lithospermum erythrorhizon* SIEB. & ZUCC. (RÖDER & RENGEL 1990).

Intermedin und Lycopsamin sind Monoester [mit (+)-Trachelanthinsäure bzw. (–)-Viridiflorinsäure am C9], deren 0^7-Acetylderivate Diester der Pyrrolizidinbase (+)-Retronecin (RÖDER 1990). Veresterungen mit den verschiedenen Dimethylacrylsäuren sind bei *Onosma* bisher nicht gefunden worden.

Eine Variation ist die Veresterung durch Dimethylacrylsäuren (Angelica-, Tiglin- und Seneciosäure) der Hydroxylgruppe am C7 (anstelle der Azetatbildung). Das führt bei *Lithospermum* zu Myoscorpin und Hydroxymyoscorpin (RÖDER & RENGEL 1990) sowie zu diesen beiden Verbindungen plus Echimidin, Echiupinin und N-Oxiden bei *Echium* (RÖDER & al. 1991, SARG & al. 1992). Das Vorkommen von PAs in Form ihrer N-Oxide ist in der Literatur häufiger beschrieben; sie sind die wasserlösliche Transport- und Speicherform der in der Wurzel synthetisierten PAs (HARTMANN & TOPPEL 1987, EHMKE & al. 1988).

Die vor allem in der Klausenmorphologie eigentümliche Gattung *Alkanna* weicht auch im Chemismus der PAs stärker ab, indem Veresterungen offenbar nur mit Angelicasäure erfolgen, entweder am C7 (7-Angelylretronecin) oder am C9 (9-Angelylretronecin) oder an beiden; im Falle von Diestern erfolgt am Säurerest am C9 noch eine stufenweise Oxydation der α-Methylgruppe und der Doppelbindung (Triangularin und Dihydroxytriangularin) (RÖDER & al. 1984, 1992).

©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

Dank

Unser Dank gilt Frau Mag. U. Brosch (Graz), die palynologische Literatur zur Verfügung stellte und Herrn Dr. E. Klein (Purgstall bei Graz) für die Diskussion chemischer Literatur.

Literatur

Al-Nowaihi A. S., Khalifa S. F. & Hamed K. 1987. A contribution to the taxonomy of *Boraginaceae*. – Phytologia 62 (2): 107–125.

Boissier E. 1875. Flora Orientalis . . . 4 (1). – Genevae et Basileae.

Briechle M. & Hilger H. H. 1988. Die Embryogenese von *Microparacaryum intermedium* und die embryogenetische Klassifizierung der *Boraginaceae* nach Souèges. – Flora 181: 45–59.

Bull L. B., Culvenor C. C. J. & Dick A. T. 1968. The pyrrolizidine alkaloids. – North Holland Company, Amsterdam.

Clarke G. C. S. 1977. *Boraginaceae*. – In: The Northwest European Pollen Flora, 10: 59–101 – In: Rev. Palaeobot. Palyn. 24 (2).

Crété P. 1951. Embryologie végétale. – Embryogénie des Boragacées. Développement de l'embryon chez l'*Alkanna lutea* A. DC. (*Nonnea lutea* DC.) – Compt. rend. hebd. Séances Acad. Sci. (Paris) 232 (14): 1689–1691.

Culvenor C. C. J. 1978. Pyrrolizidine alkaloids – occurrence and systematic importance in angiosperms. – Bot. Notiser 131: 473–486.

Dann A. T. 1960. Detektion of N-oxides of the pyrrolizidine alkaloids. – Nature (London) 186: 1050.

Davis P. H. 1978. Flora of Turkey and the East Aegean Islands, 6. – Edinburgh.

Ehmke A., Borstel K. v. & Hartmann Th. 1988. Alkaloid N-oxides as transport and vacuolar storage compounds of pyrrolizidine alkaloids in *Senecio vulgaris* L. – Planta 176: 83–90.

Gürke M. 1893–1895. *Borraginaceae*. – In: Engler A. & Prantl K., Die natürlichen Pflanzenfamilien, 4 (3a/Lief. 85, 107, 114): 71–131.

Hartmann Th. & Toppel G. 1987. Senecionine N-oxide, the primary product of pyrrolizidine alkaloid biosynthesis in root cultures of *Senecio vulgaris*. – Phytochemistry 26 (6): 1639–1643.

Javorka A. 1928. Hungarian species of *Onosma* (English translation by C. C. Lacaita). – J. Bot. 66: 1–9, 57–75.

Johnston I. M. 1953. Studies in the *Boraginaceae*, XXV. A revaluation of some genera of the *Lithospermeae*. – J. Arnold Arboretum 34: 258–299.

— 1954. Studies in the *Boraginaceae*, XXVI. Further revaluations of the genera of the *Lithospermeae*. – J. Arnold Arboretum 35 (1): 1–81.

Mabberly D. J. 1989. The plant-book. A portable dictionary of the higher plants . . . – Cambridge . . ..

Mattocks A. R. 1967. Detection of pyrrolizidine alkaloids on thin-layer chromatograms. – J. Chromatogr. 27: 505–508.

— 1986. Chemistry and toxicology of pyrrolizidine alkaloids. – Academic Press Inc., London.

Mellidis A. S. & Papageorgiou V. P. 1988. Pyrrolizidine alkaloids of the plant *Onosma heterophylla*. – Chim. Chronika, new Ser., 17: 67–73 (griechisch). – Chem. Abstr. 113 (9): 74935g (1990).

©Verlag Ferdinand Berger & Söhne Ges.m.b.H., Horn, Austria, download unter www.biologiezentrum.at

POPOV M. G. 1953. *Boraginaceae* G. DON. – In: Fl. URSS 19: 97–691. – Mosqua, Leningrad. (Englische Übersetzung: Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem 1974).

REILLE M. 1992. Pollen et spores d'Europe et d'Afrique du Nord. – Marseille.

RIZK A.-F. M. (Ed.) 1991. Naturally occurring pyrrolizidine alkaloids. – CRC Press, Boca Raton . . .

RÖDER E. 1990. Carbon-13 NMR spectroscopy of pyrrolozidine alkaloids. – Phytochemistry 29 (1): 11–29.

— , LIU K. & BOURAUEL T. 1991. Pyrrolizidine alkaloids from *Echium pininana*. – Phytochemistry 30 (9): 3107–3110.

— & NEUBERGER V. 1988. Pyrrolizidinalkaloide aus *Symphytum*-Arten. – Deutsche Apotheker Zeitung 128: 1991–1994.

— & RENGEL B. 1990. Pyrrolizidine alkaloids from *Lithospermum erythrorhizon*. – Phytochemistry 29 (2): 690–693.

— , SARG, T., EL-DAHMY A. & ABDEL GHANI A. 1992. Pyrrolizidine alkaloids from *Alkanna orientalis*. – Fitoterapia 63 (5): 405–408.

— , WIEDENFELD H. & KABUS K.-J. 1990. Das Pyrrolizidinalkaloid Intermedin aus *Cerinthe minor* L. – Sci. Pharm. 58 9–13.

— , — & SCHRAUT R. 1984. Pyrrolizidine alkaloids from *Alkanna tinctoria*. – Phytochemistry 23 (9): 2125–2126.

— , — & STENGL P. 1982. ^{13}C-NMR Daten der stereoisomeren Alkaloide aus *Symphytum officinale* L. – Arch. Pharm. 315: 87–89.

SARG T. EL-DAHMY S., ABDEL AZIZ E., ABDEL GHANI A. & ROEDER E. 1992. Pyrrolizidine alkaloids from *Echium angustifolium*. – Fitoterapia 63 (5): 466–468.

SEIBERT J. 1978. Fruchtanatomische Untersuchungen an *Lithospermeae (Boraginaceae)*. – Diss. bot. (Vaduz) 44.

STENGL P., WIEDENFELD H. & RÖDER E. 1982. Lebertoxische Pyrrolizidinalkaloide in *Symphytum*-Präparaten. – Deutsche Apotheker Zeitung 122: 851–855.

TEPPNER H. 1971. Cytosystematik, bimodale Chromosomensätze und permanente Anorthoploidie bei *Onosma (Boraginaceae)*. – Österr. bot. Z. 119: 196–233.

— 1972 („1971"). Cytosystematische Studien an *Onosma (Boraginaceae)*. Die Formenkreise von *O. echioides, O. helveticum* und *O. arenarium*. – Ber. deutsch. bot. Ges. 84 (11): 691–696.

— 1974.Karyosystematik einiger asiatischer *Onosma*-Arten *(Boraginaceae)*, inkl. *O. inexspectatum* TEPPNER, spec. nov. – Plant Syst. Evol. 123: 61–82.

— 1980. Die *Onosma alboroseum*-Gruppe *(Boraginaceae)*. – Phyton (Horn, Austria) 20 (1–2): 135–157.

TÉTÉNYI P. 1974a. Données chimiotaxinomiques sur les Boraginacées. – Acta bot. Acad. Sci. hung. 20 (1–2): 159–167.

— 1974b. Homology of biosynthetic routes: the base in chemotaxonomy. – In: BENDZ G., SANTESSON J. & RUNNSTRÖM-REIO V., Chemistry in botanical classification, p. 67–78. – In: Nobel Symposium 25. – Stockholm, New York and London.

WHO. 1988. Pyrrolizidine alkaloids. – Environmental Health Crit. 80. – WHO, Genf.

WIEDENFELD H. & RÖDER E. 1984. Pyrrolizidinalkaloide. Struktur und Toxizität. – Deutsche Apotheker Zeitung 124 (43): 2116–2122.

WILLIS J. C. / AIRY SHAW H. K. 1973. A dictionary of the flowering plants and ferns, ed. 8. – Cambridge.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Phyton, Annales Rei Botanicae, Horn

Jahr/Year: 1993

Band/Volume: 33_1

Autor(en)/Author(s): Röder Erhard, Wiedenfeld Helmut, Kröger Roland, Teppner Herwig

Artikel/Article: Pyrrolizidinalkaloide dreier Onosma-Sippen (Boraginaceae-Lithospermae). 41-49