

CYANOGENESE BEI DEN GYMNOSPERMEN*

BERTIE BIJL-VAN DIJK, ANNET C VAN DER PLAS-DE WIJS und HARRY W L RUIJGROK

Laboratorium voor Experimentele Plantensystematiek, Universiteit Leiden, The Netherlands

(Eingegangen 27 Juni 1973 Angenommen 14 Juli 1973)

Key Word Index—*Metasequoia glyptostroboides*, *Juniperus oxycedrus*, Gymnospermae, taxiphyllin, cyanogenesis taxiphyllin, cyanogenesis

Abstract—*Juniperus oxycedrus* L. is a cyanogenic plant, thus the Cupressaceae is another family of gymnosperms in which the occurrence of cyanogenic glucosides has been conclusively demonstrated. The only cyanogenic glucoside present in leaves of *Metasequoia glyptostroboides* Hu et Cheng and *Juniperus oxycedrus* was shown to be taxiphyllin (absolute configuration not determined, dhurrin cannot be excluded). These results indicate that gymnosperms produce only tyrosine-derived cyanogenic glucosides and that cyanogenic plants occur with the same frequency (1–2% of all species) as in the angiosperms.

Zusammenfassung—*Metasequoia glyptostroboides* Hu et Cheng und *Juniperus oxycedrus* L. enthalten in den Nadeln ein Monoglycosid des p-Hydroxybenzaldehydcyanhydrins (mutmasslich Taxiphyllin). Damit scheint für die Gymnospermen Einheitlichkeit der Cyanogenese und gleichzeitig eine den Angiospermen entsprechende Frequenz (1–2% der Arten) des Vorkommens von cyanogenen Glykosiden nachgewiesen zu sein.

BLAUSAUREABGABE wurde im Jahre 1919 durch Chelle¹ für *Taxus baccata* L. (Taxaceae) beschrieben. Da die Toxizität dieser Art jedoch nicht auf den meist geringen abspaltbaren Mengen Blausaure sondern auf Diterpenalkaloïden der Taxingruppe beruht, wurde dieser Befund wenig beachtet. Erst viel später² wurde über stark wechselnde Intensität der Cyanogenese bei *Taxus baccata*, *T. cuspidata* S. et Z., *T. canadensis* Marsh und *T. × media* Rehder (= *T. baccata* × *T. cuspidata*) berichtet. Nach Mazeration zerkleinerter Nadeln mit Wasser während 16–40 Stunden wurden 20–1030 mg Blausaure pro kg frische Nadeln erhalten. Die intensivste Blausaureabgabe wurde bei dem als var. *hicksii* Rehder bezeichneten Cultivar von *T. × media* beobachtet. Als Ursache der Cyanogenese in der Gymnospermen-Gattung *Taxus* beschrieben Towers et al.³ das Taxiphyllin genannte Glucosid des (*R*)-p-hydroxybenzaldehydcyanhydrins Taxiphyllin, das gleich dem Prunasin zur (*R*)-Reihe von Derivaten des Benzaldehydcyanhydrins gehört, wurde aus *T. canadensis*, *T. cuspidata* var. *nana* Rehder und *T. × media* var. *hicksii* isoliert. Eine weitere cyanogene Gymnosperme, *Metasequoia glyptostroboides* Hu et Cheng (Taxodiaceae), wurde im Jahre 1958 durch Gibbs (vgl.⁴) entdeckt. Nachdem Hegnauer (persönliche Mitteilung) im Vorjahr 1973 Cyanogenese bei *Juniperus oxycedrus* L. (Cupressaceae), und damit gleichzeitig für eine weitere Familie der Gymnospermen, nachgewiesen hatte, stellten wir uns die Aufgabe zu prüfen, ob Blausaureabgabe bei allen Gymnospermen die gleiche Ursache hat. Dies scheint tatsächlich der Fall zu sein. Sowohl in beblätterten grünen Zweigen von *Meta-*

* Mitt VIII Cyanogenese bei den Cormophyten" Mitt VII vgl. *Phytochemistry* **10**, 2121 (1971).

¹ CHELLE, L. (1919) *Bull Soc Pharm Bordeaux* **57**, 249.

² HEGNAUER, R. (1959) *Pharm Weekbl* **94**, 241.

³ TOWERS, G. H. N., MCINNES, A. G. und NEISH, A. C. (1964) *Tetrahedron* **20**, 71.

⁴ HEGNAUER, R. (1959) *Pharm Weekbl* **94**, 248.

sequoia glyptostroboides als in getrockneten Nadeln von *Juniperus oxycedrus* ließ sich nur ein einziges cyanogenes Glucosid nachweisen. Dieses stimmte in allen geprüften Eigenschaften mit authentischem Taxiphyllin überein. Damit ist gezeigt, dass alle bekannten cyanogenen Gymnospermen den Taxiphyllin-Typus der Cyanogenese besitzen. Bei dieser Aussage bleiben allerdings zwei Literaturangaben unberücksichtigt. Nach Razafimakery (ex⁵) liefern Samen von *Cycas thouarsii* R Br. nach Mazeration mit Wasser 0,018–0,025% Blausäure und nach K. Hatano (ex Nakanishi⁶) enthalten Samen von *Ginkgo biloba* L. cyanogene Glykoside. In beiden Fällen muss die Herkunft der Blausäure noch ermittelt werden. Berücksichtigten wir vorläufig nur die Sippen für welche cyanogene Glucoside nachgewiesen und charakterisiert wurden (4 *Taxus*-Arten, *Metasequoia glyptostroboides*, *Juniperus oxycedrus*) dann kommen wir zum Schlusse, dass Cyanogenese bei den Gymnospermen (etwa 500 Arten) kaum seltener ist als bei den Angiospermen von welchen 1–2% der Arten als cyanogen bekannt sind.

Im Falle von *Metasequoia* und *Juniperus* steht Ermittlung der absoluten Konfiguration des cyanogenen Glucosides noch aus. Daher kann deshalb nicht ausgeschlossen werden

EXPERIMENTELLES

Pflanzenmaterial *Metasequoia glyptostroboides*. Blätterte Zwiege von einigen Exemplaren aus dem Botanischen Garten der Universität Leiden wurden für die Untersuchungen verwendet.

Juniperus oxycedrus (a) Cyanogenese am 6. April 1973 bei einem Exemplar aus der Sierra de Ronda, Prov. Malaga festgestellt, LEP 22477 (b) Am 13. April 1973 4 Exemplare aus dem Tal von Istán, Prov. Malaga geprüft LEP 224478 3 hatten cyanogene Nadeln (alte stärker als junge), Rinde und Holz waren nicht cyanogen, bei einem Exemplar waren ebenfalls die Nadeln nicht cyanogen, anscheinend kommen innerhalb dieser Art ebenfalls acyanogene Individuen vor (c) Am 15. April 1973 3 Exemplare aus dem Tal von Benahavis, Prov. Malaga geprüft LEP 22476 alle waren cyanogen. Zweige der cyanogenen Sträucher von b und c wurden an der Sonne getrocknet und später die Nadeln für die Untersuchungen verwendet.

Nachweis von Cyanogenese Feigl-Anger-Mirande-Test⁷

Nachweis der cyanogenen Verbindungen: Warmextraktion mit EtOH, Reinigung der Extrakte durch Kohlebehandlung (BDH activated charcoal) nach Trim-Hill⁸. Papierchromatographische Analyse der mit Emulsion Blausäure abgebenden Fraktionen nach bereits beschriebenen^{9,10} Verfahren.

Identifikation des einzigen nachweisbaren cyanogenen Glucosids: *R*_f-Werte Schiffsche Base nach Glucosidspaltung mit Emulsion Vergleich mit authentischem Taxiphyllin

Gewinnung von Taxiphyllin Isolation aus *Taxus × media var. hicksii* (Hort Botan Leiden) F 174 (Kofler) [α]_D²⁴ = -72,97 (EtOH, c 0,37), λ_{max} 233 nm, λ_{min} 257 nm (Zeiss PqM II). *R*_f - Werte direkte Bildung einer gelben (Tageslicht, in UV 365 nm zitronengelb) Schiffschen Base nach Glucosidspaltung durch Emulsion beim Besprühen mit dem Benzidin-Trichloressigsäure-Reagenz (*m*-Hydioxbenzaldehyd [aus Holocalm und Zierin] reagiert trager und mit deutlich abweichendem Farbton)

⁵ HIGNAUR R (1962) *Chemotaxonomie der Pflanzen* Bd 1 S 322, Birkhäuser, Basel

⁶ NAKANISHI K (1967) in *The Chemistry of Natural Products* 4, 4th IUPAC Symposium on the Chemistry of Natural Products Stockholm 1966, s 89–113 Butterworths London

⁷ TANTISFWII B, RIJGROK H W L und HIGNAUR R (1969) *Pharm Weekbl* **104**, 1341

⁸ TRIM A R und HILL R (1951) *Biochem J* **50**, 310

⁹ HIGNAUR R und RIJGROK H W L (1971) *Pharm Weekbl* **106**, 263

¹⁰ HIGNAUR R und RIJGROK H W L (1971) *Phytochemistry* **10**, 2121