

## 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 Monoglucosid 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 Chelle<sup>1</sup> für *Taxus baccata* L. (Taxaceae) beschrieben. Da die Toxizität dieser Art jedoch nicht auf den meist geringen abspaltbaren Mengen Blausäure sondern auf Diterpenalkaloiden der Taxingruppe beruht, wurde dieser Befund wenig beachtet. Erst viel später<sup>2</sup> 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 Blausäure pro kg frische Nadeln erhalten. Die intensivste Blausäureabgabe 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.*<sup>3</sup> 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.<sup>4</sup>) 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 Blausäureabgabe 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).

<sup>1</sup> CHELLE, L. (1919) *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux* **57**, 249.

<sup>2</sup> HEGNAUER, R. (1959) *Pharm. Weekbl.* **94**, 241.

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

<sup>4</sup> 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 gepruften Eigenschaften mit authentischem Taxiphyllin uberein. Damit ist gezeigt, dass alle bekannten cyanogenen Gymnospermen den Taxiphyllin-Typus der Cyanogenese besitzen. Bei dieser Aussage bleiben allerdings zwei Literaturangaben unberucksichtigt. Nach Razafimakey (ex<sup>5</sup>) liefern Samen von *Cycas thouarsii* R. Br. nach Mazeration mit Wasser 0,018–0,025% Blausaure und nach K. Hatano (ex Nakanishi<sup>6</sup>) enthalten Samen von *Ginkgo biloba* L. cyanogene Glykoside, in beiden Fallen muss die Herkunft der Blausaure noch ermittelt werden. Berucksichtigen wir vorlaufig nur die Sippen, fur 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. Dhurrin kann deshalb nicht ausgeschlossen werden.

#### EXPERIMENTELLES

*Pflanzenmaterial.* *Metasequoia glyptostroboides*: Beblatterte Zweige von einigen Exemplaren aus dem Botanischen Garten der Universitat Leiden wurden fur 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 Istan, Prov. Malaga gepruft, LEP 224478. 3 hatten cyanogene Nadeln (alte starker 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 gepruft, LEP 22476, alle waren cyanogen. Zweige der cyanogenen Straucher von b und c wurden an der Sonne getrocknet und spater die Nadeln fur die Untersuchungen verwendet.

*Nachweis von Cyanogenese:* Feigl-Anger-Mirande-Test<sup>7</sup>

*Nachweis der cyanogenen Verbindungen:* Warmextraktion mit AtOH, Reinigung der Extrakte durch Kohlebehandlung (BDH activated charcoal) nach Trim-Hill<sup>8</sup>, Papierchromatographische Analyse der mit Emulsin Blausaure abgebenden Fraktionen nach bereits beschriebenen<sup>9,10</sup> Verfahren.

*Identifikation des einzigen nachweisbaren cyanogenen Glucosides:*  $R_f$ -Werte: Schiffsche Base nach Glucosidsplaltung mit Emulsin. Vergleich mit authentischem Taxiphyllin.

*Gewinnung von Taxiphyllin:* Isolation aus *Taxus × media* var. *hicksii* (Hort. Botan. Leiden) F 174 (Koffler) [ $n_D^{20}$  = 72,97 (EtOH,  $c$  0,37),  $n_{max}$  233 nm,  $n_{min}$  257 nm (Zeiss PQM II),  $R_f$  = Werte direkte Bildung einer gelben (Tageslicht, in UV 365 nm) zitronengelben Schiffschen Base nach Glucosidsplaltung durch Emulsin beim Bespruhem mit dem Benzidin-Trichloressigsaurig-Reagenz (*m*-Hydroxybenzaldehyd [aus Holocalm und Zierin] reagiert trager und mit deutlich abweichendem Farbton).

<sup>5</sup> HIGNAUER, R. (1962) *Chemotaxonomie der Pflanzen*, Bd. 1, S. 322, Birkhauser, Basel.

<sup>6</sup> 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.

<sup>7</sup> TANTISWAN, B., RUIJGROK, W. H. I. und HIGNAUER, R. (1969) *Pharm. Weekbl.* **104**, 1341.

<sup>8</sup> TRIM, A. R. und HILL, R. (1951) *Biochem. J.* **50**, 310.

<sup>9</sup> HIGNAUER, R. und RUIJGROK, H. W. L. (1971) *Pharm. Weekbl.* **106**, 263.

<sup>10</sup> HIGNAUER, R. und RUIJGROK, H. W. L. (1971) *Phytochemistry* **10**, 2121.