

CYANOGENESE DER ARACEEN*

ADOLF NAHRSTEDT

Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität Freiburg/Br., Germany

(Eingegangen 1 August 1974)

Key Word Index—*Alocasia macrorrhiza*; Araceae; cyanogenic glucoside; triglochinin; isotriglochinin.

Abstract—A mixture of triglochinin (*O*-[β -D-glucopyranosyl]-1-cyano-1-hydroxy-2-methylcarboxy-4-carboxy- Δ -1,2(E)- Δ -3,4(Z)-butadiene) and isotriglochinin (*O*-[β -D-glucopyranosyl]-1-cyano-1-hydroxy-2-methylcarboxy-4-carboxy- Δ -1,2(E)- Δ -3,4(E)-butadiene) was isolated and identified from young leaves of *Alocasia macrorrhiza*.

Die Natur der cyanogenen Verbindungen einer beträchtlichen Anzahl von Arten der Araceen [1, 2] wurde bisher nicht geklärt. Nach Untersuchungen von Dillemann [3] soll in *Arum maculatum* ein Glykosid vorliegen, aus dem sehr schnell HCN freigesetzt wird. Untersuchungen an einer Reihe uns zugänglicher Araceen zeigten, daß die stärkste Blausäureabgabe bei in flüssigem N₂ gesammelten und gefriergetrockneten Blättern von *Alocasia macrorrhiza* (Schott) zu beobachten war, die im hiesigen Gewächshaus des Botanischen Gartens gezogen wird. Zur Strukturaufklärung des cyanogenen Prinzips schien uns deshalb diese Spezies besonders geeignet.

Im Verlauf von Voruntersuchungen beobachteten wir, daß die cyanogene Substanz mit siedendem Wasser gut extrahierbar ist. Von Polyamid läßt sie sich mit Wasser quantitativ eluieren; an schwach basische Ionenaustauscher wird sie aus wässriger Lösung quantitativ fixiert und ist mit Ameisensäure ohne Verlust eluierbar. DC und PC derartig vorgereinigter Extrakte wiesen auf eine einzige cyanogene Verbindung hoher Polarität. Diese Eigenschaften ließen ein Glykosid vom Typ des kürzlich isolierten Triglochinin [4–6] erwarten.

Kombinierte Chromatographie an Polyamid, Amberlite-IR-45 (Acetat-Form) und Cellulose ergab nach Lyophilisation eine gelblich-weiße nicht kristallisierbare Substanz, die sehr hygrosko-

pisch ist und sich unter Freisetzung von HCN und Glucose zersetzt. Saure Hydrolyse mit Essigsäure und enzymatische mit β -Glucosidase ergaben HCN, Glucose und eine im DC mit verschiedenen Indikatorreagentien als Säure detektierbare Substanz mit einem λ_{max} in Wasser von 209 nm [4]. Das UV-Spektrum des Glykosids in Wasser zeigt eine breite Absorptionsbande bei 276 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von ca 10000. Das IR-Spektrum (KBr-Pressling) ist identisch mit dem für Triglochinin (1) mitgeteilten [4]. Titration des Glykosids mit NaOH deutet auf eine 2-basige Säure. PC und DC an Cellulose und Kieselgel in verschiedenen Fließmitteln [4, 5] zeigen ebenfalls Übereinstimmung mit den bei [4] für Triglochinin (1) angegebenen Rf-Werten und schließen Triglochininmonomethylester [6] aus.

Das NMR-Spektrum des TMS-Glykosids (nach 7) ist identisch mit dem von TMS-Triglochinin [4]. Das Glykosid besitzt (Z)-Konfiguration an der 3,4-Doppelbindung (J_{AB} 12,5 Hz), wofür auch der niedrige Extinktionskoeffizient von ca 10000 im UV spricht. Gleichzeitig zeigt das Spektrum, daß ca 15% Isotriglochinin (2) vorliegen, belegt durch zwei schwache Dupletts bei δ 7,65 (J_{AB} 16 Hz) und δ 6,99 (J_{AB} 16 Hz) [5]. Weiterhin ist ein scharfes Singulett bei δ 2,85 zu beobachten, dessen Zuordnung evtl. zu Zersetzungsprodukten bislang nicht möglich war. Die hohe paramagnetische Verschiebung der Methylenprotonen des Aglykon (δ 3,70) um ca 1 ppm unter den für diese Molekülgruppierung errechenbaren Näherungswert von ca 2,75

* 1. Mittlg. über die Cyanogenese der Araceen.

(z.B. bei 8) scheint durch die räumliche Nähe der Nitrilgruppe bedingt. Den Liganden der 1,2-Doppelbindung käme danach (E)-Konfiguration zu.

Das Vorkommen von Blausäureglykosiden der Taxiphyllingruppe [9] bei den Araceen steht im Einklang mit der These von Hegnauer, daß die Biosynthese der Cyanglykoside der Monokotylen (Liliatae) ausschließlich aus Tyrosin erfolgt [9, 10]. Voruntersuchungen an *Arum maculatum* lassen gleiche Ergebnisse erwarten. Weitere Araceen sind in Arbeit.

EXPERIMENTELLES

HCN-Bestimmungen erfolgten wie in [11] angegeben. Das Blattpulver wurde im Prinzip nach [4] aufgearbeitet. Die Aufbewahrung des Glykosids erfolgte über P_2O_5 im Vakuum bei -20° . Für die Hydrolysen wurden je 10 mg Glykosid eingesetzt; sie wurden mit 5 ml H_2O und 1 ml $AcOH$ in einer Ampulle eingeschmolzen bei 100° 1 hr lang durchgeführt bzw. mit 1,5 mg β -Glucosidase 6 hr lang bei 40° unter N_2 -Durchlüftung (α -Glucosidase zeigte keine Aktivität). Glucose wurde PC und GLC nach Reduktion zum korrespondierenden Alkohol und Acetylierung an ECNSS-M identifiziert.

Anmerkungen—Herrn Dr. W. Hänsel (Pharm. Inst.) danke ich für Aufnahme und Diskussion des NMR-Spektrums. Herrn Prof. Dr. D. Vogellehner (Bot. Garten) für die Bestimmung von *Alocasia macrorrhiza*, Herrn Dr. M. G. Ettlinger (Copenhagen) für die Überlassung des NMR-Spektrums von TMS-Triglochinin aus [4], Frau G. Siudzinski für technische Hilfe.

LITERATUR

1. Hegnauer, R. (1963) *Chemotaxonomie der Pflanzen* Bd. II. Birkhäuser, Basel.
2. Brunswik, H. (1921) *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien, Nat. Math. Kl. Abt. 1*, **130**, 415.
3. Dillemann, G. (1953) These (Sci. Nat) Univ. Paris.
4. Eyjolfsson, R. (1970) *Phytochemistry* **9**, 854.
5. Ettlinger, M. und Eyjolfsson, R. (1972) *J.S.C. Chem. Commun.* 572.
6. Sharples, D., Spring, M. S. und Stoker, J. R. (1972) *Phytochemistry* **11**, 3069.
7. Mabry, T. J., Markham, K. R. und Thomas, M. B. (1969) *The Systematic Identification of Flavonoids*. Springer, New York.
8. Clerk, Th. und Pretsch, E. (1973) *Kernresonanzspektroskopie*, Akad. Verlagsgesellschaft Frankfurt/Main.
9. Hegnauer, R. (1974) *Biochem. Systematics* **1**, 191.
10. Sharples, D., Spring, M. S. und Stoker, J. R. (1972) *Phytochemistry* **11**, 2999.
11. Nahrstedt, A. (1973) *Phytochemistry* **12**, 1539.