

# Zum Vorkommen von $\delta$ -Amyrenon in *Alnus*-Arten

On the Occurrence of  $\delta$ -Amyrenone in *Alnus*-Species

Eckhard Wollenweber

Fachbereich Biologie, Botanik, Technische Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. 29 c, 362–363 [1974]; eingegangen am 1. April 1974)

*Alnus*, Bud Excretion,  $\delta$ -Amyrenon

$\delta$ -Amyrenon, known previously as constituent of leaves in the genus *Alnus*, is shown to form an important part of the triterpenoid excretions on buds of various alder-trees.

Die Betulaceen sind als ausgesprochene Triterpenpflanzen bekannt<sup>1</sup>. Die Blätter enthalten Triterpene und vor allem in der Rinde werden sie akkumuliert (bei *Betula platyphylla* bis 35% Betulin). Die von den Knospendrüsen excernierten Lipide haben bei *Alnus* überwiegend Triterpen-Natur; bei *Betula* sind es mehr ätherische Öle. Die Feinstruktur dieser Drüsen ist bereits dargestellt worden<sup>2</sup> und die mit dem lipophilen Exkret ausgeschiedenen Flavonoide sind von *Alnus glutinosa*<sup>3</sup> und *Betula ermanni*<sup>4</sup> beschrieben worden. Bei der Analyse weiterer *Alnus*-Arten konnte eines dieser Triterpene in Substanz gefaßt und aufgeklärt werden. Über seine Isolierung aus zwei und den Nachweis in weiteren Arten soll hier berichtet werden.

## Material und Methode

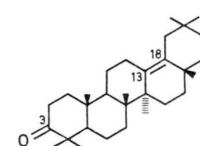
Im Frühjahr kurz vor dem Austreiben geerntete Knospen von *Alnus japonica* wurden zur Gewinnung des Exkretmaterials 2-mal je 10 min in Aceton eingelegt. Der Extrakt wurde eingeeigt und auf Kieselgel aufgetrocknet. Die Chromatographie an einer Kieselgelsäule lieferte verschiedene Lipoidanteile schon während der Elution mit Benzol. Aus einer dieser Fraktionen erhielt man nach längerem Stehen ein farbloses kristallines Material<sup>5</sup>. Dieses konnte nach nochmaliger Passage einer kurzen Kieselgelsäule und Umkristallisieren aus Äthanol in reiner Form erhalten werden. Knospen von *Alnus koehnei* wurden in gleicher Weise behandelt und lieferten identisches Material. Zu Dünnschichtchromatographie wurden Kieselgel-Fertigplatten verwendet mit dem Laufmittel Hexan/Äthylacetat 4:1. Als Nachweisreagenz diente eine Lösung von 20 g Antimontrichlorid in 60 ml Chloroform und 20 ml Eisessig.

Sonderdruckanforderungen an Dr. E. Wollenweber, Fachbereich Biologie (10), Botanik, Technische Hochschule, D-6100 Darmstadt, Schnittspahnstr. 3–5.

## Ergebnis

Die Substanz kristallisiert aus Äthanol in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 197 °C. Das chromatografische Verhalten, die Reaktionen mit  $H_2SO_4$ ,  $SbCl_3$  und  $HClO_4$  und das NMR-Spektrum weisen auf ein Triterpen. Stigmasterin,  $\beta$ -Sitosterin,  $\beta$ -Amyrin und Betulin sind durch chromatographischen Vergleich auszuschließen. Die Behandlung mit Acetanhydrid in Gegenwart von Pyridin liefert kein Acetat, die Substanz trägt also keine Hydroxylgruppe. Damit ist der gegenüber den genannten Vergleichssubstanzen erheblich höhere  $R_F$ -Wert erklärt. Das IR-Spektrum zeigt, daß eine Keto-Funktion vorliegt (Carbonylbande bei  $1708\text{ cm}^{-1}$ ); die Verbindung bildet ein Diphenylhydrazon. Im Massenspektrum erscheint der Molpeak bei  $m/e=424$ , entsprechend der Summenformel  $C_{30}H_{48}O$ . Das Auftreten des Base-peaks bei  $m/e=205$  sowie der „Satelliten“ bei 218 und 189 spricht für ein  $^{13}(^{18})$ -Oleanen<sup>6</sup>.

Aus allen beschriebenen Eigenschaften ergibt sich bei Literaturvergleich, daß es sich bei der vorliegenden Verbindung um  $\delta$ -Amyrenon handelt = Olean-13(18)-en-3-on. Nach der Identifizierung der aus



*Alnus japonica* isolierten Substanz wurde sie sicherheitshalber auch aus *Alnus koehnei* isoliert. Der Nachweis in den Knospen anderer Arten und dem Blattexkret von *Alnus glutinosa* erfolgte dann durch Dünnschichtchromatographie.  $\delta$ -Amyrenon ist nach diesen Untersuchungen in den Knospen-Lipoiden folgender Arten vorhanden: *Alnus crispa*, *A. glutinosa*



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

*nosa*, *A. hirsuta*, *A. incana*, *A. japonica*, *A. koehnei*, *A. maritima*, *A. rubra*, *A. rugosa*, *A. subcordata* und *A. viridis*. Bei *Alnus cordata* und *A. sinuata* war sie nicht sicher nachzuweisen.

## Diskussion

Fischer und Seiler<sup>7</sup> beschrieben die Isolierung von  $\delta$ -Amyrenon aus dem „Unverseifbaren“ des Ätherextraktes der Schwarzerle (neben anderen Triterpen-Alkoholen und -Ketonen). Da die Verbindung auch in dem mit Aceton abgespülten klebrigen Material auf den jungen Blättern dieser Art nachzuweisen ist, war zu vermuten, daß die genannten Autoren vielleicht aus dieser Quelle in Wirklichkeit die Substanz erhalten hatten. Das wird jedoch widerlegt durch eine russische Arbeit<sup>8</sup>, wo  $\delta$ -Amyrenon aus dem unverseifbaren Ätherextrakt von *Alnus fruticosa*, *A. hirsuta*, *A. japonica*, *A. kamtschatica* und *A. manschurica* nachgewiesen wird. Diese Arten haben keine klebrigen Blätter. Folglich kommt dieses Triterpen sowohl in den Blättern als auch im lipophilen Exkret vor, und zwar hier offenbar in recht hohen Konzentrationen. Fischer und

Seiler hatten aus 35 kg Blättern 1,8 g  $\delta$ -Amyrenon erhalten; wir gewannen aus 1/2 kg Knospen etwa 0,8 g. — Die Chromatographie zeigt die Gegenwart einer Reihe weiterer Terpene, die jedoch noch nicht näher untersucht wurden. Die Annahme liegt nahe, daß es sich auch hier zumindest zum Teil um bereits aus den Blättern beschriebene Produkte handelt. Immerhin sollte ihre Identität noch geklärt werden, auch im Hinblick auf die Flavonoid-Ausstattung, wo neben einigen so gut wie immer vorhandenen Aglyka von Art zu Art beträchtliche Unterschiede beobachtet werden<sup>9</sup>. Im Knospenexkret von *Betula*-Arten ist  $\delta$ -Amyrenon nicht nachzuweisen. Es ist bisher nur ein weiteres Vorkommen bekannt, und zwar aus *Euphorbia phoradrea*<sup>10</sup>.  $\delta$ -Amyrenon wäre also fast als genus-spezifisch für die Gattung *Alnus* zu bezeichnen.

Ich danke den Leitern der Botanischen Gärten Heidelberg und Darmstadt für reiches Knospenmaterial. Herrn Dr. Yoshinori Asakawa von der Universität Hiroshima, z. Zt. Gast an der Universität Straßburg, bin ich für wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet.

<sup>1</sup> R. Hegnauer, *Chemotaxonomie der Pflanzen*, Bd. 3, Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart 1964.

<sup>2</sup> E. Wollenweber u. E. Schnepp, BPP **162**, 193 [1971].

<sup>3</sup> E. Wollenweber, M.-L. Bouillant u. P. Lebreton, Z. Naturforsch. **26 b**, 1188 [1971].

<sup>4</sup> E. Wollenweber u. K. Egger, Z. Pflanzenphysiol. **65**, 427 [1971].

<sup>5</sup> M. Wassum, Staatsexamensarbeit, Darmstadt 1972.

<sup>6</sup> H. Budzikiewicz, J. M. Wilson u. C. Djerassi, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3688 [1963].

<sup>7</sup> F. G. Fischer u. N. Seiler, J. Liebig's Ann. Chem. **644**, 162 [1961].

<sup>8</sup> G. I. Oshitok, N. I. Uvarova u. G. V. Elyakov, 1970, cit. C. A. **76**, 32239 v [1972].

<sup>9</sup> E. Wollenweber, in Vorbereitung.

<sup>10</sup> E. P. Carrazeni, 1966, cit. C. A. **68**, 36705 b [1968].