

Das cyanogene Glykosid von *Holcus mollis*

The Cyanogenic Glycoside of *Holcus mollis*

H. D. Zinsmeister

FB 16, Botanik, Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken

N. Erb

Universitätskrankenhaus Eppendorf, Kinderklinik,
Hamburg

A. Nahrstedt

Institut für Pharmazeutische Biologie,
Techn. Univ. Braunschweig

R. Hegnauer und L. Tjon Sie Fat

Laboratorium voor Experimentele Plantensystematiek,
Leiden

Z. Naturforsch. **36 c**, 336–337 (1981);
received December 19, 1980

Holcus, Poaceae, *Liliopsida*, 2- β -D-Glucopyranosyloxy-2S-butyroneitrile, (S)-Heterodendrin

From leaves of *Holcus mollis* L. the structure of the cyanogenic glycoside could be elucidated as 2- β -D-glucopyranosyloxy-2S-butyroneitrile (Heterodendrin) by means of chromatography, hydrolysis and ^1H -NMR-spectroscopy. By that another example for grasses is given where obviously the general assumed biogenetic pathway starting with tyrosine is not used.

Hegnauer [1, 2] nahm an, daß sich die cyanogenen Glykoside der Monocotyledoneae (*Liliopsida*) ausschließlich vom Tyrosin ableiten. Dementsprechend wurden auch in der den *Liliopsida* zugehörigen Familie Poaceae (= Gramineae) zunächst die Epimeren Dhurrin bzw. Taxiphyllin und Triglochinin [3–6] gefunden. Nachdem bei *Avena sativa* das Vorkommen von Linamarin vermutet wird [7], konnten Erb *et al.* [8] unlängst mit der neuen Verbindung (R)-Epiheterodendrin (2- β -D-glucopyranosyloxy-2R-butyroneitril) in Primärblättern von *Hordeum vulgare* erstmals bei Poaceen ein Cyanglykosid eindeutig identifizieren, das einen anderen Biogenesetyp repräsentiert [1].

An dieser Stelle wird nun über das Cyanglykosid von *Holcus mollis* berichtet.

Aus Blättern wurde eine cyanogene Verbindung isoliert, deren Co- und Vergleichschromatographie auf Kieselgel 60 (Fertigplatten) mit authentischem

(S)-Heterodendrin (2- β -D-glucopyranosyloxy-2S-butyroneitril) aus *Heterodendron olaefolium* [9, 10] identisch war. Vom (R)-Epiheterodendrin ließ es sich jedoch in zwei Fließmitteln, mit denen auch Heterodendrin und Epiheterodendrin voneinander zu trennen sind [8] (*n*-PrOH-CHCl₃-H₂O, 85:10:5; EtOAc-MeOH-H₂O, 93:5:2) abtrennen. HPLC an RP 18 zeigte für das „*Holcus*-Glykosid“ eine kleinere Retentionszeit als für (R)-Epiheterodendrin und Coinzidenz mit (S)-Heterodendrin. Die enzymatische Hydrolyse mit Emulsin und Triglochininase ergab Glukose, ein flüchtiges Aglykon, dessen 2,4-Dinitrophenylhydrazon mit dem von Isobutyraldehyd chromatographisch übereinstimmte, und Blausäure.

Das Protonenresonanzspektrum (Tab. I) des „*Holcus*-Glykosids“ in DMSO-*d*₆ zeigt Übereinstimmung mit dem von (S)-Heterodendrin. Die Spektren beider Substanzen unterscheiden sich von dem des (R)-Epiheterodendrins vor allem in der Resonanzlage des Dupletts des C-2-Protons (Cyanhydrinproton), welches um ca. 0.2 ppm zum tieferen Feld verschoben ist.

Damit liegt (S)-Konfiguration am C-2 des „*Holcus*-Glykosides“ vor [11]. Die axial-axial-Kopplungskonstante von 7,5 Hz des anomeren Protons mit dem Glukose-C-2-H belegt die β -Konfiguration der glykosidischen Bindung. Dem Cyanglykosid von *Holcus mollis* kommt somit die Struktur des 2- β -D-glucopyranosyloxy-2S-butyroneitrils (Heterodendrin) zu. Damit ist in Poaceen ein zweites Cyanglykosid nachgewiesen, für das Leucin als biogenetische Vorstufe postuliert werden muß und das damit von dem typischen Biogeneseweg [2], von Tyrosin ausgehend, abweicht. Bisher treten diese Fälle allerdings nur in der Unterfamilie Festucoideae auf, die sich phytochemisch somit möglicherweise von den übrigen unterscheiden.

Experimentelles

Die Extraktion des getrockneten Blattmaterials von *Holcus mollis* L. erfolgte so wie bereits an anderer Stelle beschrieben [12]. Ein Belegexemplar ist im Herbarium des Laboratoriums voor Experimentele Plantensystematiek, Rijksuniversiteit Leiden, Holland, hinterlegt. Die Isolierung des Cyanglykosids wurde mit Hilfe kombinierter PC [12], SC (Kieselgel, EtOAc-MeOH-H₂O, 93:5:2) und HPLC (Lichrosorb RP-18, 1,6 $\times$ 25 cm, MeOH 30% 3 ml/min, RI-Detektor) durchgeführt. Die Hydrolyse des

Tab. I. Die FT-¹H-NMR-Daten des Cyanglykosids von *Holcus mollis* (Gly-Ho), Heterodendrin und Epiheterodendrin in DMSO-d₆, δ-Skala in ppm, δ-Werte bezogen auf TMS, d = Duplett, m = Multiplett, Glc = Glukose.

Verbindung	CH ₃ -H	C ₂ -H	Glc-H ₁	C ₃ -H	Restl. Zucker-H
(S)-Heterodendrin [8]	0,95 (d) 3H 1,02 (d) 3H	4,71 (d) 1H <i>J</i> = 5,5 Hz	4,31 (d) 1H <i>J</i> = 7,5 Hz	~ 1,95 (m) 1H	~ 3–4
Gly-Ho	0,93 (d) 3H 1,01 (d) 3H	4,73 (d) 1H <i>J</i> = 5,5 Hz	4,33 (d) 1H <i>J</i> = 7,5 Hz	~ 2,00 (m) 1H	~ 3–4
(R)-Epiheterodendrin [8]	0,94 (d) 3H 1,01 (d) 3H	4,53 (d) 1H <i>J</i> = 5,5 Hz	4,29 (d) 1H <i>J</i> = 7,5 Hz	~ 2,00 (m) 1H	~ 3–4

Glykosids erfolgte nach der Mikrodiffusionstechnik [13] und die dünnsschichtchromatographische Überprüfung des Glykosides, Aglykons und Zuckers nach [8 u. 14]. Die ¹H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian XL-100 registriert.

Danksagung

Für die Aufnahme des ¹H-NMR-Spektrums danken wir Herrn Dr. V. Wray (Braunschweig-Stöckheim).

- [1] R. Hegnauer, *Biochem. Syst.* **1**, 191 (1973).
- [2] R. Hegnauer, *Plant Syst. Evol.*, (ed. K. Kubitzky), Springer, Wien, Suppl. **1**, 191 (1977).
- [3] L. Tjon Sie Fat, Dissertation, Leiden (1979).
- [4] H. J. Gorz, F. A. Haskins, R. Dam, and K. P. Vogel, *Phytochemistry* **18**, 2024 (1979).
- [5] F. A. Haskins, H. J. Gorz, and K. P. Vogel, *Crop. Sci.* **19**, 761 (1979).
- [6] N. Erb, H. D. Zinsmeister und A. Nahrstedt, *Planta medica* **41**, 84 (1981).
- [7] M. Abicht, Dissertation, Saarbrücken (1976).
- [8] N. Erb, H. D. Zinsmeister, G. Lehmann, and A. Nahrstedt, *Phytochemistry* **18**, 1515 (1979).
- [9] W. Hübel and A. Nahrstedt, *Phytochemistry* **14**, 2723 (1975).
- [10] A. Nahrstedt and W. Hübel, *Phytochemistry* **17**, 314 (1978).
- [11] A. Nahrstedt, *Isolation and Structure Elucidation of Cyanogenic Glycosides in: Cyanide in Biology* (B. Vennesland, E. E. Conn, C. J. Knowles, J. Westley, and F. Wissing, eds.), Academic Press, London, im Druck.
- [12] L. Tjon Sie Fat, *Proc. Koninkl. Nederl. Acad. Wetenschappen, Amsterdam, Ser. C* **80**, 227 (1977).
- [13] B. Tantisewi, H. W. L. Ruijgrok, and R. Hegnauer, *Pharm. Weekblad* **104**, 1341 (1969).
- [14] F. Valen van, *Proc. Koninkl. Nederl. Acad. Wetenschappen, Amsterdam, Ser. C* **81**, 132 (1978).