

**50. Holger Erdtman und Zvi Pelchowicz: Die Chemie der Ordnung Cupressales, XII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Inhaltsstoffe des Kernholzes von *Biota orientalis* Endl.**

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Königl. Technischen Hochschule Stockholm]

(Eingegangen am 5. September 1955)

*Diese Arbeit wird Professor K. Freudenberg gewidmet, der einen großen Teil seines Lebens dem Studium der Chemie des Holzes gewidmet hat*

Aus dem Kernholz von *Biota orientalis* wurden Aromadendrin, Taxifolin, Widdren und Cedrol isoliert.

Die Coniferenordnung Cupressales wird von den Botanikern in die recht unnatürliche Sammelfamilie Taxodiaceae (z. B. *Sequoia* und *Taxodium*) und die einheitlichere Familie Cupressaceae eingeteilt<sup>2)</sup>. Die Cupressaceen, im Gegensatz beispielsweise zu den Pinaceen und Podocarpaceen, sind über die ganze Erdoberfläche verbreitet, was auf ein hohes Alter hindeuten könnte. Die sehr formenreiche Familie ist in viele Gattungen aufgespalten, von denen die meisten sehr klein oder sogar monotypisch sind. Nur *Chamaecyparis*, *Cupressus*, *Callitris* und *Juniperus* sind einigermaßen artenreich.

Die Beurteilung der systematischen Stellung kleiner Gattungen ist natürlich schwieriger als die großer, weil der systematische Wert der einzelnen Charakteristika unsicher wird. In solchen Fällen muß man besonders vorsichtig vorgehen und so viele und so verschiedenartige Charakteristika wie möglich mit solchen anderer Gattungen vergleichen.

Die monotypische Gattung *Biota* stellt einen solchen Fall dar. Sie wurde, wie die ebenfalls monotypische Gattung *Thujopsis* (aus Japan), früher in die Gattung *Thuja* mit einbezogen.

Linné hat *Biota orientalis* „*Thuja orientalis*“ und *Thujopsis dolabrata* „*Thuja dolabrata*“ genannt. Die Gattungen weichen aber morphologisch und anatomisch erheblich von den echten Thujen ab.

Die sauren Kernholzstoffe von drei der etwa fünf rezenten *Thuja*-Arten sowie die von *Thujopsis* sind jetzt einigermaßen genau untersucht worden; über die Chemie der neutralen Bestandteile ist aber wenig bekannt.

Wir haben jetzt die Inhaltsstoffe des chinesischen Lebensbaumes, *Biota orientalis*, untersucht; unsere Resultate, zusammen mit den bekannten Inhaltsstoffen des Kernholzes von *Thuja* und *Thujopsis*, zeigt die Tafel. Das untersuchte Material stammte von einem schweren, toten Ast eines Baumes aus dem Garten von Magdalene College, Oxford. Der Baum war von normalem Habitus und stellte augenscheinlich keine der vielen bekannten hortikulturellen Varietäten dar. Wir beabsichtigen aber, auch Holzproben anderer Herkunft zu untersuchen, um zu erfahren, ob unsere Befunde für *Biota* allgemein gültig sind.

<sup>1)</sup> XI. Mitteil.: S. R. Duff, H. Erdtman u. W. E. Harvey, Acta chem. scand. 8, 1073 [1954].

<sup>2)</sup> Vergl. H. Erdtman in Progress of Organic Chemistry (Editor J. W. Cook), Vol. I [1952] S. 22.

Inhaltsstoffe des Kernholzes von *Thuja*, *Thujaopsis* und *Biota*

|  | (-)-Citronellensäure | Carvacrol | $\alpha$ -Thujaplicin | $\beta$ -Thujaplicin | $\gamma$ -Thujaplicin | Thujasäure | Cedrol | Widdren | Aromadendrin | Taxifolin |
|--|----------------------|-----------|-----------------------|----------------------|-----------------------|------------|--------|---------|--------------|-----------|
| <i>Thuja plicata</i> D. Don <sup>3)</sup> .....                  |                      |           | +                     | +                    | +                     |            |        |         |              |           |
| <i>T. occidentalis</i> L. <sup>4)</sup> .....                    |                      |           | +                     |                      | +                     | +          | ?      |         |              |           |
| <i>T. Standishii</i> (Gord.) Carr. <sup>5)</sup> .....           |                      |           |                       | +                    |                       |            |        |         |              |           |
| <i>Thujaopsis dolabrata</i> (L., f) S. et Z. <sup>6)</sup> ..... | +                    | +         | +                     | +                    |                       |            |        |         |              |           |
| <i>Biota orientalis</i> Endl. ....                               |                      |           |                       |                      |                       |            | +      | +       | +            | -         |

Wie aus der Tafel hervorgeht, zeigt jede Gattung eine gewisse chemische Individualität, die Chemie bestätigt somit die Schlußfolgerungen der botanischen Systematiker. Chemisch scheint *Biota* den Thujen offenbar nicht näher zu stehen als *Thujaopsis*.

Die Angabe, daß *Thuja occidentalis* Cedrol enthält, muß noch als unsicher gelten. Diese stammt aus Guenther's „The Essential Oils“ (Vol. VI, 1952, S. 330) und ist dort nicht weiter belegt. Das „Widdren“ ist identisch mit einem Sesquiterpen  $C_{15}H_{24}$ , welches im hiesigen Institut von B. Thomas aus den südafrikanischen Cupressaceen *Widdringtonia juniperoides* (L.) Endl. und *W. whytei* Rendle isoliert worden ist. Von Selendioxyd wird es in einen charakteristischen, schön kristallisierenden Aldehyd (Schmp. 75°,  $[\alpha]_D$ : -30°, in Chloroform) übergeführt, was die Identifizierung des Kohlenwasserstoffes sehr erleichtert. Aus den Widdringtonien wurde übrigens auch Cedrol, ferner ein neuer Sesquiterpenalkohol „Widdrol“ und ein Sesquiterpen gewonnen, welches etwas höher siedet als Widdren und wahrscheinlich mit einer entsprechenden Fraktion aus *Biota* identisch ist. Die neuen Verbindungen sind vielleicht mit Cedrol und Cedren verwandt.

Die Flavanole Aromadendrin<sup>7)</sup> ((+)-2,3-Dihydro-kämpferol) und Taxifolin<sup>8)</sup> ((+)-2,3-Dihydro-quercetin) sind neuerdings in mehreren, miteinander nicht näher verwandten Gattungen gefunden worden und sollen daher für chemisch-taxonomische Zwecke mit Vorsicht herangezogen werden. Taxifolin gibt einen Borsäurekomplex und kann dadurch von Aromadendrin leicht abgetrennt werden. Beide Verbindungen werden auf Grund ihrer Eigenschaften (Löslichkeit, Farblosigkeit usw.) leicht übersehen.

## Beschreibung der Versuche

4.5 kg des Kernholzes wurden pulverisiert und mit Aceton erschöpfend extrahiert. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der sirupöse Rückstand (600 g) mit Äther behandelt. Aus dem ätherunlöslichen bzw. schwerlöslichen Anteil konnte durch Extraktion mit siedendem Wasser nur eine kleine Menge eines kristallinen Substanzgemisches gewonnen werden, welches aus Aromadendrin und Taxifolin bestand. (Papierchromatographischer Nachweis.) Eine Lösung von Natriumhydrogencarbonat entzog der Ätherlösung etwa 25 g und eine 5-proz. Kaliumhydroxydlösung weitere 115 g Substanz. Die Neutralfraktion wog 360 g.

<sup>3)</sup> H. Erdtman u. J. Gripenberg, Nature [London] 161, 719 [1948]; J. Gripenberg, Acta chem. scand. 3, 1137 [1949]; H. Erdtman u. J. Gripenberg, Nature [London] 164, 316 [1949]; Acta chem. scand. 2, 625 [1948].

<sup>4)</sup> J. Gripenberg, Acta chem. scand. 3, 782 [1949].

<sup>5)</sup> T. Nakatsuka, J. Japan. Forest Soc. 35, 291 [1953]; C. A. 48, 9687 [1954].

<sup>6)</sup> T. Nozoe, A. Yasue u. K. Yamane, Proc. Jap. Acad. Sci. 27, 15 [1951].

<sup>7)</sup> J. Gripenberg, Acta chem. scand. 6, 1152 [1952].

<sup>8)</sup> J. Pew, J. Amer. chem. Soc. 70, 3031 [1948].

Die sauren Anteile wurden in wenig Methanol gelöst und in viel siedendes Wasser gegossen. Die wäßrige Lösung wurde von einer klebrigen Fällung dekantiert und mit Tierkohle behandelt. Nach einiger Zeit kristallisierten etwa 20 g einer Substanz aus, welche sich papierchromatographisch als ein Gemisch von Aromadendrin und Taxifolin erwies. (1. Mit Borsäure imprägniertes Papier. Entwickler: 3 Vol. Benzol, 1 Vol. borsäuregesättigtes Äthanol. 2. Nichtimprägniertes Papier. Entwickler: Hypophase von 8 Vol. Chloroform, 2 Vol. Äthanol und 1 Vol. Wasser.) Durch fraktionierte Kristallisation aus Wasser konnten die Verbindungen kaum voneinander getrennt werden. Es wurde nur eine Anreicherung an dem schwerer löslichen Aromadendrin erreicht. Durch Filtration einer äther. Lösung durch Aluminiumoxyd konnte aber reines Aromadendrin gewonnen werden, weil Taxifolin viel stärker adsorbiert wird.

Aromadendrin: Schmp. und Misch-Schmp. 237–238.5°.  $[\alpha]_D^{25}$ : +27° (Aceton,  $c = 1.01$ ), 47° (Aceton + Wasser 1:1,  $c = 0.99$ ).

Aromadendrin-7.4'-dimethyläther (mit Diazomethan dargestellt): Schmp. und Misch-Schmp. 187.5–188.5°;  $[\alpha]_D^{25}$ : -12.5° (Chloroform,  $c = 1.03$ ), 14.4° (Aceton,  $c = 1.04$ ), 69.3° (Pyridin,  $c = 0.96$ ).

Um reines Taxifolin zu isolieren, wurden 2 g des Flavanolgemisches in 50 ccm Äther gelöst und wiederholt mit einer gesättigten wäßr. Lösung von Borsäure geschüttelt. Durch Zusatz von Natriumcarbonatlösung wurde jedesmal das  $p_H$  auf 5–6 eingestellt. Die wäßr. Extrakte wurden dann mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther extrahiert. Das Roh-Taxifolin wurde mehrmals aus Wasser umkristallisiert. Ausb. 0.4 g. Schmp. und Misch-Schmp. 238.5–240°;  $[\alpha]_D^{25}$ : 46° (Aceton-Wasser 1:1,  $c = 0.93$ ).

Die Neutralfraktion wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei 250 g eines nach Cedernholz riechenden Öles erhalten wurden. Dieses (144 g) wurde i. Vak. an einer Kolonne scharf fraktioniert. So wurden 85 g Widdren, Sdp., 114°, 4 g einer höher siedenden Fraktion, Sdp., 123°, und 35 g Cedrol gewonnen. Die Terpene sollen später genauer beschrieben werden. Die Cedrolfraktion wurde durch Umkristallisation aus Methanol-Wasser sowie durch Sublimation gereinigt. Schmp. und Misch-Schmp. 85–86°;  $[\alpha]_D^{25}$ : 10° (Chloroform,  $c = 1.07$ ).

## 51. Rolf Mecke jr. und Reinhard Mecke sen.: Infrarotspektroskopische Untersuchungen an der Peptid- und Thiopeptidgruppe in Ringen

[Aus dem Institut für physikalische Chemie und dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 30. September 1955)

*K. Freudenberg zum 70. Geburtstag gewidmet*

Die Peptid- und Thiopeptidgruppe  $\begin{smallmatrix} \text{N} & \text{C} \\ | & | \\ \text{H} & \text{X} \end{smallmatrix}$  ist infrarotspektro-

skopisch im Bereich 3–15  $\mu$  durch fünf charakteristische Absorptionsbanden erkennbar. Von diesen lassen sich drei Banden bindungsmäßig als NH-Valenzschwingung ( $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ ), als  $\gamma$ -NH-Deformationsschwingung ( $\sim 800\text{--}700 \text{ cm}^{-1}$ ) und als Carbonylschwingung (C=O  $1680 \text{ cm}^{-1}$ , C=S  $1100 \text{ cm}^{-1}$ ) eindeutig lokalisieren. Auf Grund von Schwingungsanalysen und Deuterierungsversuchen scheint die „Amid-II“-Bande ( $\sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ ) weitgehend  $\delta$ -NH-Charakter, die „Amid-III“-Bande ( $\sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ )  $\nu$ -CN-Charakter zu haben.

Im Rahmen vergleichender Untersuchungen<sup>1)</sup> an Substanzen mit C=O- und C=S-Gruppen stießen wir bei ringförmigen Verbindungen auch auf solche mit Peptid- und Thiopeptidgruppierung. Infrarotspektroskopisch muß sich

<sup>1)</sup> R. Mecke, R. Mecke u. A. Lüttringhaus, Z. Naturforsch. 10b, 367 [1955]; A. Lüttringhaus u. J. Grohmann, ebenda 10b, 365 [1955].