

Aus dem Laboratorium für Allgemeine und Technische Biologie
der Technischen Universität Delft

Ein phytochemischer Beitrag zur Lösung des Verwandtschaftsproblems der Theligionaceae

Von

P. Kooiman, Delft

(Eingegangen am 16. April 1971)

Die kleine, nur aus drei *Theligionum*-Arten bestehende Familie Theligionaceae hat bisher, wie aus der Arbeit WUNDERLICH'S (1971) hervorgeht, keine befriedigende Stellung im System der Dikotyledonen gefunden. Die Auffassungen der diversen Autoren wechselten im Laufe der Jahre, schwankten aber hauptsächlich zwischen einer Zugehörigkeit der Familie zu den Centrospermae oder den Myrtiflorae. Mehrere nicht zu diesen Ordnungen gehörende Familien sind außerdem als nahe Verwandte der Theligionaceae angesehen worden: Euphorbiaceae, Urticaceae (siehe KAPIL und MOHANA RAO, 1966), Garryaceae, Elatinaceae und Solanaceae (siehe ULBRICH, 1934).

Die Theligionaceae zeigen einige Merkmale (unitegmische, tenuinuzellate Samenanlage) die sehr häufig vorkommen in Familien, welche iridoide Glycoside enthalten. Als ich während einer langfristigen Untersuchung über das Vorkommen von iridoiden Glycosiden bei den Dikotyledonen die Gattung *Theligionum* auf die Anwesenheit dieser Stoffe prüfte, war ich deshalb nicht allzu überrascht zu finden, daß *Theligionum cynocrambe* L. im Samen sowie in den vegetativen Teilen zwei Stoffe enthält, die sich papierchromatographisch identisch mit den iridoiden Glucosiden Asperulosid und Galiumglucosid verhalten. Mit aus den vegetativen Teilen gewonnenen kristallinen Präparaten dieser beiden Glucoside wurde mittels Bestimmung der Schmelzpunkte und der spezifischen optischen Rotationen erhärtet, daß es sich tatsächlich um diese iridoiden Glucoside handelt¹.

¹ Die Glucoside wurden extrahiert mit siedendem 50%igem Äthanol; aus dem eingeeigneten Extrakt wurden sie an Aktivkohle (Darco — G 60) adsor-

Papierchromatographisch wurde in einem Extrakt aus Herbarmaterial von *Theligonum japonicum* MAKINO et AKABA ein Fleck nachgewiesen, der identisch war mit dem von Galiumglucosid².

Asperulosid und Galiumglucosid kommen nur in wenigen Pflanzenfamilien vor. Bisher wurden sie gefunden in vielen Arten der Rubiaceae, und zwar ausschließlich in der Unterfamilie Rubioideae (KOOIMAN, 1969); weiter kommt Asperulosid vor in *Daphniphyllum macropodum* (Daphniphyllaceae) (TRIM und HILL, 1952), *Escallonia*-Arten (Saxifragaceae-Escallonioideae) (PLOUVIER, 1956) und *Globularia*-Arten (WIEFFERING, 1966; papierchromatographische Indikation). Im Laufe meiner Untersuchungen habe ich Asperulosid gefunden in *Eucommia ulmoides* (Eucommiaceae) (neben dem in dieser Art schon längst bekannten Aucubosid), in *Orobanche* cf. *rapum* und *O.* cf. *gracilis* (Orobanchaceae) (statt Aucubosid, dessen Vorkommen schon seit Jahrzehnten als sicher galt), und in *Globularia elongata* (neben Aucubosid und Catalpol). Papierchromatographische Indikationen sind vorhanden für das Vorkommen von Asperulosid in *Apodytes dimidiata* (Icacinaceae), *Daphniphyllum laurinum*, zwei *Polyosma*-Arten (Saxifragaceae-Escallonioideae), und von Galiumglucosid in *Eucommia ulmoides*, *Fendlera wrightii* (Saxifragaceae-Hydrangeoideae), *Apodytes dimidiata*, *Daphniphyllum macropodum*, *Davidia involucrata* (Davidiaceae), *Orobanche* cf. *rapum* und *O. caryophyllacea*, und *Globularia elongata* (von WIEFFERING als Monotropeosid angesehen, das sich papierchromatographisch identisch verhält).

Dem Vorkommen von iridoiden Stoffen kommt sicher systematische Bedeutung zu (siehe z. B. HEGNAUER, 1966). Am häufigsten kommen diese Stoffe vor bei den Tubiflorae und Plantaginales, weiters bei den Oleales, Gentianales, Dipsacales und Cornales, weniger allgemein bei den Ericales und Rosales und vereinzelt bei noch einigen Ordnungen, wo sie meist in kleinen Taxa auftreten, deren Stellung im System umstritten ist (wie *Eucommia*, *Daphniphyllum*, *Hippuris*, *Callitriche*, und auch *Theligonum*). Phytochemische Hinweise (Vorkommen von iridoiden Glycosiden) haben eine Umstellung von *Callitriche* zu den Tubiflorae auf Grund von anderen, zumal embryologischen Merkmalen untermauert.

biert und nach Auswaschen der Kohle mit Wasser daraus wieder mit 50%igem Äthanol eluiert. Das so gereinigte Glucosidgemisch wurde auf Bogen Whatman Nr. 3 MM (Solvent n. Butanol — Eisessig — Wasser (4:1:5 V/V)) getrennt (Farbreagenz: saures p. Anisidin, KOOIMAN, 1970). Die Glucoside wurden nach Extraktionen der glucosidhaltigen Streifen kristallisiert erhalten. Fräulein D. C. REUVERS sei hier für ihren Anteil an der experimentellen Arbeit gedankt.

² Für die Überlassung einiger Blätter dieser Art sei Herrn Prof. Dr. C. G. G. J. VAN STEENIS, Rijksherbarium, Leiden, mein bester Dank ausgesprochen.

Was nun *Theligonum* anbelangt soll betont werden, daß in den Centrospermae bisher keine iridoidhaltigen Arten gefunden worden sind. Ich habe 55 Arten aus 47 Gattungen (aus elf Familien) auf dem Vorkommen von iridoiden Glycosiden geprüft und keine iridoidhaltige Art gefunden. In dieser Ordnung wäre *Theligonum* bisher die einzige Ausnahme. Für die andere Ordnung, in welche *Theligonum* öfters gestellt wird, die Myrtiflorae, gilt dasselbe: in keiner der 37 Arten aus 32 Gattungen (aus neun Familien) konnte das Vorkommen von iridoiden Glycosiden nachgewiesen werden. Dies gilt für die Myrtiflorae nach Entfernung von *Hippuris*. Im Zusammenhang zu den letzten Absätzen dieses Beitrages ist es nicht so erstaunlich, daß die Verwandtschaft von *Theligonum* mit den Myrtiflorae zumal als eine Verwandtschaft mit *Hippuris* gesehen wurde. Dessen Umstellung zu den Tubiflorae von PULLE (1952) auf Grund von morphologischen (s. l.) Merkmalen wird kräftig unterstützt von chemischen Charakteren, besonders dem Vorkommen der iridoiden Glucoside Aucubosid und Catalpol (HEGNAUER, 1969). Damit aber verliert die Zugehörigkeit von *Theligonum* zu den Myrtiflorae jede Basis.

Von den Familien Euphorbiaceae (15 Arten aus 15 Gattungen untersucht), Elatinaceae (eine Art untersucht), Urticaceae (fünf Arten aus fünf Gattungen untersucht) und Solanaceae (33 Arten aus 26 Gattungen untersucht), die als nahe Verwandte von *Theligonum* vorgeschlagen worden sind, sind ebenfalls keine iridoidhaltigen Arten bekannt geworden. Dagegen führen die Garryaceae ein iridoides Glycosid (Aucubosid). Obwohl Asperulosid und Galiumglucosid in der unitegmischen, crassinuzellaten Ordnung Cornales, zu der die Garryaceae gerechnet werden, bisher nicht nachgewiesen worden sind, wäre eine nähere Verwandtschaft von *Theligonum* zu den Cornales nicht im voraus abzulehnen. Wendet man sich jetzt zu den Asperulosid- und Galiumglucosidhaltigen Taxa, die nicht zuvor im Zusammenhang mit *Theligonum* gebracht worden sind, so sind das die Eucommiaceae, Daphniphyllaceae, Saxifragaceae-Escallonioidae, Saxifragaceae-Hydrangeoideae, Icacinaceae, Davidiaceae, Rubiaceae-Rubioideae, Orobanchaceae und Globulariaceae. Ohne weitere Angaben könnte *Theligonum* vom phytochemischen Standpunkt mit jedem dieser Taxa verwandt sein.

Das Vorkommen von Raphiden (ULBRICH, 1934), das wohl als Stütze für die Zugehörigkeit von *Theligonum* zu den Centrospermae (und auch zu den Myrtiflorae) benützt worden ist, kann eine Wahl aus den genannten Taxa erleichtern, da Raphiden die Unterfamilie Rubioideae der Rubiaceae kennzeichnen (BREMEKAMP, 1966). Im Einklang damit könnte das einzige chemische Merkmal, das ich weiter in der Literatur finden konnte, sein, nämlich das Vorkommen von Gerbstoffen in *Theligonum* (HALLIER, 1912): bei den Rubiaceae kommen auch Gerbstoffe vor (WEHMER, 1931). Da aber über die chemische Beschaffenheit dieser Gerbstoffe nichts

Näheres bekannt ist, ist diesem gemeinschaftlichen, aber unscharf definierten Merkmal nur geringe Bedeutung beizumessen.

Praktisch alle untersuchten Arten der Reihen Spermaceae, Anthospermeae, Rubieae, Paederieae und Morindeae enthalten Asperulosid und (oder) Galiumglucosid, während diese Stoffe auch in den meisten übrigen Tribus der Subfamilie Rubioideae häufig vorkommen (KOOIMAN, 1969). Wenn nun WUNDERLICH eine Anzahl morphologischer und anatomischer (s. l.) Argumente hervorbringt, die für eine nähere Verwandtschaft von *Theligonum* mit gerade jenem Teil der Rubiaceae, der allgemein Asperulosid und (oder) Galiumglucosid enthält, sprechen, so ist der Befund, daß diese Glucoside in *Theligonum* vorkommen, eine wesentliche Unterstützung für die Ansicht, daß die Theligonaceae zu den Gentianales, und zwar neben den Rubiaceae gestellt werden sollten.

Literaturverzeichnis

- BREMEKAMP, C. E. B. (1966): Remarks on the position, the delimitation and the subdivision of the *Rubiaceae*. Acta Bot. Neerl. **15**, 1—33.
- HALLIER, H. (1912): L'origine et le système phylétique des angiospermes. Arch. néerl. sci., sér. III B, **1**, 146—234.
- HEGNAUER, R. (1966): Aucubinartige Glucoside. Über ihre Verbreitung und Bedeutung als systematisches Merkmal. Pharm. Acta Helv. **41**, 577—587; — (1969): Chemical evidence for the classification of some plant taxa. In: J. B. HARBORNE and T. SWAIN, Perspectives in Phytochemistry (Academic Press, New York and London).
- KAPIL, R. N., and P. R. MOHANA RAO (1966): Embryology and systematic position of *Theligonum* Linn. Proc. Natl. Inst. Sci. India **32**, B, 218—232.
- KOOIMAN, P. (1969): The occurrence of asperulosidic glycosides in the *Rubiaceae*. Acta Bot. Neerl. **18**, 124—137.
- (1970): The occurrence of iridoid glycosides in the *Scrophulariaceae*. Acta Bot. Neerl. **19**, 329—340.
- PLOUVIER, V. (1956): Sur la présence d'asperuloside chez les *Escallonia* et de dulcitol chez le *Brexia madagascariensis* Thou. (Saxifragacées). Compt. rend. **242**, 1643—1645.
- PULLE, A. A. (1952): Compendium van de terminologie, nomenclatuur en systematiek der zaadplanten. 3. Aufl. (Oosthoek, Utrecht).
- TRIM, A. R., and R. HILL (1952): The preparation and properties of aucubin, asperulosid and some related glycosides. Biochem. J. **50**, 310—319.
- ULBRICH, E. (1934): Über die Gattung *Thelygonum* SAUV. ex L. 1753. Notizbl. Bot. Gart. Mus. Berlin-Dahlem **11**, 889—902.
- WEHMER, C. (1931): Die Pflanzenstoffe. II. Bd. (G. Fischer, Jena).
- WIEFFERING, J. H. (1966): Aucubinartige Glucoside (Pseudoidinkane) und verwandte Heteroside als systematische Merkmale. Phytochem. **5**, 1053 bis 1064.
- WUNDERLICH, R. (1971): Die systematische Stellung von *Theligonum*. Österr. Bot. Z. **119**, 329—394.

Anschrift des Verfassers: Dr. P. KOOIMAN, Technische Hogeschool Delft, Laboratorium voor Algemene en Technische Biologie, Delft, Holland.