

**Untersuchungen zur Zusammensetzung
der flüchtigen Bestandteile der Species
der Gattung Smyrnum (Apiaceae)**

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Ulrike Mölleken
aus Berlin

Hamburg 2000

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Karl-Heinz Kubeczka am Institut für Pharmazie der Universität Hamburg in der Zeit von Juni 1992 bis Juni 2000 durchgeführt.

1. Gutachter: Prof. Dr. K.-H. Kubeczka
2. Gutachter: Prof. Dr. W. König

Danksagungen

Ganz besonders möchte ich Herrn Prof. Dr. Karl-Heinz Kubeczka für die Überlassung des Themas sowie die Ermöglichung und Förderung der Arbeit durch zahlreiche Diskussionen und wertvolle Anregungen sehr herzlich danken.

Außerdem richte ich meinen Dank an:

Herrn Dr. V. Sinnwell (Institut für Organische Chemie, Hamburg) für die Aufnahme der NMR-Spektren, seine ständige Gesprächsbereitschaft sowie für seine freundliche Unterstützung bei der Interpretation der Spektren,

Herrn Dr. W. Schultze (Institut für Pharmazie, Abt. Pharmazeutische Biologie) für die Durchführung der GC-MS-Messungen,

Herrn Prof. Dr. W. König und seinen Arbeitskreis (Institut für Organische Chemie, Hamburg) für die Durchführung einiger GC und GC-MS-Analysen sowie für die Ermöglichung von Arbeiten in seinem Labor,

Dr. I. Hedge (Royal Botanic Garden, Edinburgh) und Dr. K. Alpınar (Farmasötik Botanik Anabilim Dalı, Istanbul Üniversitesi) für die Bestimmung der zweifelhaften Smyrnium-Arten,

alle Universitäten, die mir Zugang zu ihren Herbarien gewährten (Istanbul Üniversitesi, Ege Üniversitesi, Izmir, Gazı Üniversitesi, Ankara, Anadolu Üniversitesi, Eskişehir)

die Hanseatische Universitätsstiftung für die finanzielle Förderung bei der Pflanzensuche und

Herrn Dr. A. Pauli für die Auffindung der Literaturstelle von Crocaton.

Mein besonderer Dank gilt meiner Mutter, Herrn Vedat Akkuş und Familie, Prof. Meriçli (Universität Istanbul) mit Frau und zahlreichen hilfsbereiten Menschen in der Türkei, die mir bei der Pflanzensuche mit großem persönlichen Einsatz geholfen haben,

meinem Vater für die Unterstützung des Studiums und die hilfreichen Ratschläge bei der Fertigstellung der Arbeit,

meinen Chefs und Kollegen in der Apotheke am Hauptbahnhof, die mir durch eine flexible Arbeitszeitgestaltung die Promotion neben der Tätigkeit in der Apotheke ermöglicht haben,

Michael, der durch seine Geduld und sein Verständnis sehr zum Abschluss dieser Arbeit beigetragen hat

sowie allen, die mir außer den Genannten ihre Unterstützung zukommen ließen.

Inhaltsverzeichnis

1.	<i>Einleitung und Zielsetzung</i>	1
2.	<i>Systematische Stellung und Gliederung der Gattung Smyrnum</i>	6
3.	<i>S. olusatrum</i>	8
3.1.	Morphologie und geographische Verbreitung	8
3.2.	Zusammenstellung der in der Literatur beschriebenen Inhaltsstoffe	9
3.3.	Das ätherische Öl der Früchte	12
3.3.1.	Reife Früchte	12
3.3.1.1.	Struktur von 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen (1)	18
3.3.1.2.	Struktur von Glechomafuran (2)	25
3.3.2.	Grüne Früchte	31
3.3.3.	Fruchtölzusammensetzung verschiedener Fundpunkte	33
3.3.4.	Diskussion der Fruchttöle	37
3.4.	Die ätherischen Öle aus Blüten und Kraut	38
3.5.	Das ätherische Öl der Wurzel	43
3.5.1.	Struktur von Furanoremonophil-1-on (3).....	46
3.6.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	52
4.	<i>S. perfoliatum</i>	56
4.1.	Morphologie und geographische Verbreitung	56
4.2.	Zusammenstellung der in der Literatur beschriebenen Inhaltsstoffe	57
4.3.	Das ätherische Öl der Früchte	60
4.3.1.	Reife Früchte	60
4.3.1.1.	Struktur von 1 β -Acetoxymurano-3-eudesmen (4).....	63
4.3.1.2.	Struktur von Linderazulen (5).....	69
4.3.2.	Grüne Früchte	74
4.3.3.	Fruchttöle verschiedener Fundpunkte	76
4.3.4.	Diskussion der Fruchttöle	81
4.4.	Die ätherischen Öle aus Blüten, Kraut und Wurzeln	83
4.5.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	90
5.	<i>S. rotundifolium</i>	92
5.1.	Morphologie und geographische Verbreitung	92
5.2.	Zusammenstellung der in der Literatur beschriebenen Inhaltsstoffe	93
5.3.	Das ätherische Öl der Früchte	95
5.3.1.	Struktur von Furanogermacren (6).....	99
5.3.2.	Struktur von (Z)-2-Acetoxymuranoelemen (9).....	106
5.3.3.	Struktur von Komponente 10 (4-Hydroxymurano-1(10)-guajen?).....	111
5.3.4.	Fruchtölzusammensetzung verschiedener Fundpunkte.....	116
5.4.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	119
6.	<i>S. connatum</i>	122
6.1.	Morphologie und geographische Verbreitung	122
6.2.	Zusammenstellung der in der Literatur beschriebenen Inhaltsstoffe	123

6.3.	Das ätherische Öl der Früchte.....	124
6.3.1.	Reife Früchte	124
6.3.1.1.	Struktur von 1 α -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen (11)	126
6.3.2.	Grüne Früchte	132
6.3.3.	Fruchtölzusammensetzung verschiedener Fundpunkte	134
6.3.4.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.....	137
7.	<i>S. creticum</i>.....	140
7.1.	Morphologie und geographische Verbreitung	140
7.2.	Zusammenstellung der in der Literatur beschriebenen Inhaltsstoffe	142
7.3.	Das ätherische Öl der Früchte.....	144
7.3.1.	Grüne Früchte	144
7.3.2.	Reife Früchte.....	146
7.3.3.	Fruchtölzusammensetzung verschiedener Fundpunkte	148
7.3.4.	<i>S. creticum</i> var.....	151
7.3.4.1.	Struktur von Furano-4(15)-eudesmen-1-on (15).....	157
7.3.5.	<i>S. orphanidis</i>	164
7.3.6.	<i>S. apiifolium</i>	167
7.3.7.	Diskussion der Fruchttöle von <i>S. creticum</i> s.l.	170
7.4.	Das ätherische Öl des Krautes von <i>S. creticum</i> s.l.	175
7.5.	Das ätherische Öl der Wurzeln von <i>S. creticum</i> s.l.....	178
7.6.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.....	185
8.	<i>S. cordifolium</i>.....	188
8.1.	Morphologie und geographische Verbreitung	188
8.2.	Zusammenstellung der in der Literatur beschriebenen Inhaltsstoffe	189
8.3.	Das ätherische Öl der Früchte.....	191
8.3.1.	Struktur von (E)-3-Acetoxyfuranoelemen (16).....	195
8.3.2.	Struktur von (Z)-3-Acetoxyfuranoelemen (17).....	201
8.4.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.....	207
9.	<i>S. galaticum</i>.....	209
9.1.	Morphologie und geographische Verbreitung	209
9.2.	Zusammenstellung der in der Literatur beschriebenen Inhaltsstoffe	209
9.3.	Das ätherische Öl der Früchte.....	211
9.3.1.	Struktur von Smyrnicordifuran (19).....	214
9.4.	Das ätherische Öl der Wurzel.....	220
9.5.	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse.....	224
10.	<i>Diskussion der Ergebnisse aller untersuchten Smyrniium-Arten</i>	227
11.	<i>Zusammenfassung/Summary</i>.....	243
12.	<i>Material und Methoden</i>	247
12.1.	Pflanzenmaterial.....	247
12.2.	Gewinnung der ätherischen Öle	250
12.3.	Lösungsmittlextraktion	250

12.4.	Dünnschichtchromatographie	250
12.5.	Vortrennung durch Trockensäulenchromatographie	251
12.6.	Analytische Gaschromatographie	251
12.7.	Präparative Gaschromatographie.....	252
12.8.	Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS-Kopplung).....	253
12.9.	Kernresonanzspektroskopie	254
12.10.	Verzeichnis der verwendeten Gefahrstoffe	255
13.	<i>Spektrenanhang</i>	256
14.	<i>Literatur</i>	271

1. Einleitung und Zielsetzung

Die Familie der Apiaceen ist in Europa durch 110 Gattungen mit 424 Arten vertreten¹ und umfasst eine Reihe bekannter und bedeutender Arznei-, Gewürz- und Gemüsepflanzen, wie zum Beispiel Anis, Fenchel, Karotte, Kümmel, Koriander, Petersilie und Sellerie. Auch die Gattung *Smyrniium*, die in dieser Hinsicht heute so gut wie unbekannt ist, weist zwei Vertreter auf, die ehemals als wichtige Arznei- und Gemüsepflanzen galten. Ihre Verwendung lässt sich bis ins griechische Altertum zurückverfolgen und wurde zum Teil bis ins 17. Jahrhundert fortgesetzt.

Smyrniium olusatrum wird unter den altgriechischen Namen $\eta\pi\pi\omega\sigma\epsilon\lambda\iota\nu\omicron\nu$ oder $\alpha\gamma\rho\iota\sigma\epsilon\lambda\iota\nu\omicron\nu$ zuerst bei Theophrast (371-287 n.Chr.) und in den hippokratischen Schriften als Arzneipflanze beschrieben^{2,3,4}. Ab dem 1. nachchristlichen Jh. gibt es auch Hinweise auf eine Nutzung als Gemüsepflanze, vor allem durch die Römer^{5,6}. Diese nannten sie entsprechend „olus atrum“ = schwarzes Gemüse, wobei sich der Zusatz „schwarz“ auf die bei der Reife auffallend schwarzen Früchte bezieht. Verwendet wurde die Wurzel sowohl roh als auch gekocht sowie die Blätter und Stängel gekocht oder in Salzlake eingelegt. Die recht umfangreichen Beschreibungen der Pflanze und ihrer Wirkungen aus dieser Zeit lassen darauf schließen, dass *S. olusatrum* als Arzneipflanze damals eine große Rolle gespielt hat. Namhafte Beispiele sind vor allem die „Materia medica“ von Dioskurides (ca. 60 n. Chr.) sowie die „Naturalis historia“ von Plinius (23-79 n. Chr.)^{7,8}. Später berichtete auch Galen (130-210 n. Chr.) über diese Pflanze, wobei eine große inhaltliche Übereinstimmung mit den früheren Quellen zu erkennen ist⁹. Für die medizinische Anwendung wurden meist die Wurzeln und Früchte, seltener auch das Kraut eingesetzt. Die am häufigsten erwähnten Indikationen sind Harnwegsinfektionen sowie Nieren- und Blasensteine, was auf eine diuretische Wirkung schließen lässt. In der Gynäkologie wurde die Pflanze auch als Emmenagogum und Laktagogum eingesetzt und diente in Form von vaginalen Zäpfchen zudem als Abortivum. Darüber hinaus wurde *S. olusatrum* als Karminativum, Stomachikum und Antidiarrhoikum verwendet. Schließlich wird eine äußerliche und innerliche Anwendung bei Fieber, Skorpionstichen und Verletzungen durch tollwütige Hunde beschrieben.

Durch die Römer gelangte das ursprünglich aus Südeuropa stammende „olus atrum“ schließlich nach Mitteleuropa, wo es als Gemüsepflanze kultiviert wurde. Für eine entsprechende Verbreitung sorgte das Capitulare de Villis von Karl dem Großen, das den Anbau der dort als „olisatrum“ bezeichneten Pflanze anordnete. In Deutschland, England und Frankreich wurde sie noch bis ins 17. Jh. kultiviert und als Gemüse ähnlich wie Sellerie verwendet, später jedoch von dieser verdrängt^{10,11,12}. Bedingt durch die frühere Kultivierung kommt die Pflanze jedoch bis heute an

den Küsten Englands und Irlands verwildert vor. Als Heilpflanze konnte sich *S. olusatrum* in Mitteleuropa dagegen kaum durchsetzen¹³.

Im Laufe der Jahrhunderte nahm die Pflanze eine Vielzahl unterschiedlicher Namen an. Diese leiten sich einerseits von der altgriechischen Bezeichnung „hipposelinon“ (= Pferde-Sellerie) ab, wie z. B. das deutsche „Pferdeppich“, bzw. deuten auf eine nahe Verwandtschaft zu Sellerie (*Apium graveolens*), wie z. B. die Bezeichnung „*Apium alexandrinum*“. Andererseits begegnet man Namen, die aus dem altrömischen „olus atrum“ entstanden sind, z. B. das deutsche „Schwarzkohl“ sowie die unterschiedlichsten Variationen des römischen Originals wie „holisatrum“, „olixatrum“, „oleratum“, „olisarus“ etc. Eine Reihe von Namen, so z. B. „*Petroselinum alexandrinum*“ und das englische „horse parsley“ sind ein Hinweis auf eine gewisse Ähnlichkeit mit der bis heute sehr beliebten Gewürzpflanze Petersilie (*Petroselinum crispum*). Hieraus scheint offenbar auch die heute in England übliche Bezeichnung „alexanders“ entstanden zu sein und nicht, wie bei Hegi vermutet, aus dem römischen „olus atrum“. Daneben wurde die Pflanze bereits in älteren Quellen „smyrnion“ bzw. „smyrnium“ und später entsprechend „gemeines Myrrhenkraut“¹⁴ genannt. Diese Bezeichnungen, die sich – ebenso wie der lateinische Gattungsname – vom altgriechischen $\sigma\mu\psi\rho\nu\alpha$ = Myrrhe ableiten und auf einen intensiven, an Myrrhe erinnernden Geruch und Geschmack hinweisen, werden jedoch hauptsächlich für das verwandte *S. perfoliatum* verwendet. Später wurden die beiden Pflanzen trotz großer morphologischer Unterschiede auch zu einer Art zusammengefasst¹⁵. Heute nennen die Franzosen und Italiener die Pflanze maceron bzw. macerone, während sie in Deutschland den Namen Gespenst-Gelbdolde trägt. Letztere Bezeichnung bezieht sich sowohl auf die gelbe Blütenfarbe als auch auf das „gespensterhafte Aussehen“ der Pflanze nach dem Verblühen¹⁶.

Die zweite Smyrnium-Art, die in früheren Zeiten eine Bedeutung als Arznei- und Gemüsepflanze besaß, ist das bereits erwähnte *S. perfoliatum*. Diese wurde bei den Römern als „smyrnion“ oder „petroselinon“ und im Altdeutschen entsprechend als „Smyrnenkraut“ oder „Myrrhenkraut“ bezeichnet. Heute heißt sie in Deutschland „Stengelumfassende“ bzw. „Durchwachsenblättrige Gelbdolde“. Auf den Britischen Inseln wird sie „Cretan alexanders“ oder „perfoliate alexanders“ und in Frankreich „macerone de Crète“ genannt.

Wie das Synonym *S. dioskuridis* erkennen lässt, findet man in der „Materia medica“ des Dioskurides⁷, aber auch bei Plinius und Galen ausführliche Beschreibungen dieser Pflanze, so dass man davon ausgehen kann, dass sie ein wichtiger Bestandteil des altrömischen Arzneischatzes war^{8,9}. Im Vergleich zu ihrer Verwandten wurde das Kraut von *S. perfoliatum* seltener verwendet. Arzneilich genutzt wurden dagegen vor allem die Wurzeln und die Früchte, wobei ähnliche Indika-

tionen wie bei *S. olusatrum* angegeben werden. Dies gilt vor allem für die Anwendung bei Beschwerden des Uro-Genital- sowie des Magen-Darm-Traktes. Darüber hinaus wurde *S. perfoliatum* bei Lungenerkrankungen sowie Asthma und äußerlich als Kataplasma bei Ödemen, Geschwüren und Wunden eingesetzt. Zudem galt sie als gutes schweiß- und fiebertreibendes Mittel. Schließlich wurde sie, ähnlich wie *S. olusatrum*, auch bei Ischias sowie bei Spinnen- und Schlangenbissen verwendet. Als Gemüse diente nur das Kraut, das zu diesem Zweck zuvor in Salzlake eingelegt wurde⁷.

In Mitteleuropa konnte sich *S. perfoliatum* im Gegensatz zu *S. olusatrum* weder als Arznei- noch als Gemüsepflanze durchsetzen¹⁰. Statt dessen wurde *S. perfoliatum* wegen seiner attraktiven Blattform vor allem in Deutschland, Österreich und der Schweiz in botanischen Gärten und Lustgärten als Zierpflanze angebaut^{12,16}. Hier konnte sie sich vorübergehend an einzelnen Orten durch Selbstaussaat verbreiten. Eine Besonderheit stellt in diesem Zusammenhang der Schlossgarten von Schwetzingen dar, der bis heute der einzige Standort dieser Pflanze in Deutschland ist.

Neben den beiden bereits genannten Smyrniium-Arten gibt es eine Reihe weiterer Vertreter dieser Gattung, über die man in der allgemein zugänglichen Literatur jedoch keine Hinweise auf eine Verwendung als Arznei- oder Gemüsepflanzen findet. Von diesen kommen einige auch in Gebieten vor, in denen der altgriechische bzw. -römische Arzneischatz Verwendung fand. In Anbetracht der Tatsache, dass in älteren Quellen, wie zuvor beschrieben, die verwendeten Smyrniium-Arten teilweise mit Vertretern anderer Gattungen wie *Apium* und *Petroselinum* gleichgesetzt wurden, kann allerdings vermutet werden, dass aufgrund mangelnder Differenzierung auch die übrigen Smyrniium-Arten entsprechend genutzt wurden.

Im Hinblick auf Inhaltsstoffe einzelner Smyrniium-Arten existieren bereits zahlreiche Untersuchungen. Von den gefundenen Verbindungen gehören die meisten zur Gruppe der Sesquiterpene, während Flavonoide und andere Stoffgruppen seltener genannt werden.

Betrachtet man zunächst die Gruppe der Sesquiterpene, so fällt auf, dass in allen untersuchten Smyrniium-Arten Verbindungen mit einer Furan-Teilstruktur vorkommen, was in der Familie der Apiaceae eine Besonderheit darstellt. Bei den beschriebenen Furanosesquiterpenen, von denen einige für die Gattung Smyrniium spezifisch sind, handelt es sich hauptsächlich um Germacran- und Eudesman-Derivate sowie um eine Komponente mit Eremophilan-Struktur. Die meisten dieser Verbindungen sind mehr oder weniger instabil und oxidieren unter Luft- und Sauerstoffeinwirkung zu verschiedenen Sesquiterpenlactonen. Dementsprechend sind Sesquiterpenlactone

ebenfalls in allen Smyrniun-Arten enthalten, wobei sie die Furanosesquiterpene zahlenmäßig bei weitem übersteigen. Das Vorkommen von Sesquiterpenlactonen ist für Apiaceen typisch, jedoch sind die meisten der gefundenen Verbindungen für die Gattung Smyrniun spezifisch. Als Besonderheit weisen einige das für Apiaceen untypische Eremophilan-Grundgerüst auf, während Eudesman- und Germacran-Derivate weitaus häufiger anzutreffen sind.

Flavonoide, die ebenfalls in der Familie der Apiaceen sehr verbreitet sind, sind in der Gattung Smyrniun vor allem durch Flavonole, insbesondere Quercetin- und Kämpferolglykoside, vertreten.

Darüber hinaus findet man in Apiaceen häufig auch Polyacetylene, die in der Mehrzahl mehr oder weniger toxisch sind. Diese Substanzklasse wurde in der Gattung Smyrniun jedoch bisher nur in der Wurzel von *S. olusatrum* nachgewiesen. Es handelte sich dabei um ein C₁₈-Polyin¹⁷. Dies ist insofern bemerkenswert, als in der Familie der Apiaceen mit wenigen Ausnahmen fast nur C₁₇-Acetylene vorkommen.

Weitere, für Apiaceen charakteristische Inhaltsstoffe sind Cumarine, die innerhalb dieser Familie neben einfachen Cumarinen auch durch eine große Anzahl Furanocumarine vertreten sind. In der Gattung Smyrniun wurde das Vorkommen dieser Substanzklasse jedoch bislang nur für *S. perfoliatum*¹⁸ und *S. olusatrum*¹⁹ beschrieben.

Phenylpropane, die in Apiaceen vor allem als Bestandteile der ätherischen Öle auftreten, wurden innerhalb der Gattung Smyrniun bisher nur in den Wurzeln von *S. galaticum* gefunden. Weitere Phenylpropan-Derivate sind die in Apiaceen verbreitet vorkommenden Phenolcarbonsäuren, von denen einige, wie z. B. Kaffee- und Chlorogensäure sowie Ferulasäure auch als Inhaltsstoffe von *S. olusatrum* beschrieben wurden²⁰. Abgesehen davon scheinen Phenylpropane in Vertretern der Gattung Smyrniun nur vereinzelt vorzukommen.

Das in den Früchten enthaltene fette Öl einiger Smyrniun-Arten ist durch einen hohen Gehalt an Petroselinensäure (cis-6-Octadecensäure) charakterisiert, die vor allem in Apiaceen und verwandten Familien häufig auftritt²¹. Daneben werden pflanzliche Steroide wie β -Sitosterol, Campesterol und Stigmasterol als verhältnismäßig unspezifische Inhaltsstoffe der Gattung Smyrniun beschrieben²². Demgegenüber ist die Isolierung eines Alkaloids aus *S. rotundifolium* vergleichsweise spektakulär, da diese Substanzgruppe in Apiaceen ausgesprochen selten vorkommt. Das beschriebene Alkaloid war jedoch nur in Spuren vorhanden und wurde strukturell nicht aufgeklärt, was diesen Befund eher relativiert²².

Für Apiaceen überaus charakteristisch ist außerdem das Vorkommen von ätherischem Öl. Aufgrund seiner geruchlichen und geschmacklichen Qualitäten ist es vor allem für Gewürz- und Gemüsepflanzen von großer Bedeutung und zudem auch für die Wirkung vieler Heilpflanzen verantwortlich. Ein Hinweis auf das Vorhandensein von ätherischem Öl in der Gattung *Smyrni-um* ist der häufig beschriebene, gewürzhafte Geruch, dessen an Myrrhe erinnernder Charakter für den Gattungsnamen ausschlaggebend war. Im Allgemeinen sind die ätherischen Öle der Apiaceen aus Mono- und Sesquiterpenen, Phenylpropanen bzw. aliphatischen Verbindungen zusammengesetzt. Fast alle bisherigen Untersuchungen, die sich mit Inhaltsstoffen der Gattung *Smyrni-um* befassen, gehen von Lösungsmittel-extrakten aus, womit vorwiegend nicht flüchtige Inhaltsstoffe erfasst werden. Es liegen lediglich zwei Studien vor, die das ätherische Öl einer *Smyrni-um*-Art zum Thema haben. Der ersten Studie zufolge sollen in dem aus den Früchten von *S. perfoliatum* gewonnenen ätherischen Öl ein Monoterpen- und ein Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff sowie ein oxygeniertes Sesquiterpen enthalten sein²³. Keine dieser Verbindungen wurde jedoch identifiziert. Die zweite Studie unterteilt die Pflanze in eine ober- und in eine unterirdische Hälfte und vergleicht die Zusammensetzung der jeweiligen ätherischen Öle. Die Hauptbestandteile im ätherischen Öl der oberirdischen Teile sind demnach Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe und oxygenierte Monoterpene, während die unterirdischen Teile der Studie zufolge hauptsächlich Monoterpene enthalten²⁴.

Die ätherischen Öle der übrigen *Smyrni-um*-Arten sind hingegen noch nicht untersucht worden. Da man davon ausgehen kann, dass die Bestandteile der jeweiligen ätherischen Öle bei den in der Literatur beschriebenen Extraktionen nur teilweise erfasst wurden, ist anzunehmen, dass ein beträchtlicher Teil der ätherischen Öle der Gattung *Smyrni-um* bisher unerforscht geblieben ist. Ziel dieser Arbeit ist es, diese Lücke zu schließen und möglichst viele *Smyrni-um*-Arten im Hinblick auf die enthaltenen ätherischen Öle zu untersuchen.

Die Studie sollte zunächst mit dem ätherischen Öl von *S. olusatrum* begonnen werden, da diese Pflanze, abgesehen von dem hier nur sehr selten vorkommenden *S. perfoliatum*, als einzige *Smyrni-um*-Art in Mitteleuropa und insbesondere auf den Britischen Inseln in größeren Beständen vertreten ist. Anschließend sollten die übrigen *Smyrni-um*-Arten, die ausnahmslos in der Türkei und im östlichen Teil von Griechenland, also in einem recht überschaubaren Gebiet, vorkommen, an ihren natürlichen Standorten gesammelt und in die Untersuchung mit einbezogen werden.

Schließlich sollte geprüft werden, ob die auf morphologischen Merkmalen basierende Untergliederung der Gattung *Smyrni-um* mit den chemisch-analytischen Befunden in Einklang zu bringen

ist. Darüber hinaus sollte geprüft werden, ob sich strittige, taxonomische Fragen innerhalb der Gattung *Smyrnum* und bei ihrer Abgrenzung anhand der chemischen Zusammensetzungen der einzelnen ätherischen Öle klären lassen.

2. Systematische Stellung und Gliederung der Gattung *Smyrnum*

Innerhalb der Familie der Apiaceen gehört die Gattung *Smyrnum* zur Unterfamilie der Apioideae und wird entsprechend der Einteilung nach Drude zur Tribus Smyrnieae gerechnet²⁵.

Von den zahlreichen beschriebenen *Smyrnum*-Arten werden laut Index Kewensis die nachfolgenden 10 als zur Gattung *Smyrnum* gehörig betrachtet und als eigene Art anerkannt^{26,27,28,29}.

- | | |
|-----------------------------|----------------------------------|
| 1. <i>S. aegopodioides</i> | = <i>Arracacia aegopodioides</i> |
| 2. <i>S. aeolicum</i> | (= <i>S. creticum</i> s.l.) |
| 3. <i>S. apiifolium</i> | (= <i>S. creticum</i> s.l.) |
| 4. <i>S. connatum</i> | |
| 5. <i>S. cordifolium</i> | (= <i>S. creticum</i> s.l.) |
| 6. <i>S. galaticum</i> | |
| 7. <i>S. olusatrum</i> | |
| 8. <i>S. orphanidis</i> | (= <i>S. creticum</i> s.l.) |
| 9. <i>S. perfoliatum</i> | |
| 10. <i>S. rotundifolium</i> | |

Sechs der aufgeführten Arten sind in Europa und Südwestasien, davon zwei auch in Mitteleuropa verbreitet, während drei nur in Südwestasien vorkommen^{1,30}. Das von Humboldt und Bonpland in Mexiko entdeckte *S. aegopodioides*³¹ wird inzwischen in die Gattung *Arracacia* eingeordnet und ist dementsprechend in der North American Flora unter dem Namen *Arracacia aegopodioides* zu finden³².

Alle *Smyrnum*-Arten sind 2-jährig und fast unbehaart. Sie besitzen 2-3-zählige Laubblätter, von denen die oberen meistens ungeteilt sind. Charakteristisch ist für fast alle Arten eine gelblich grüne Farbe der gesamten Pflanze. Die Blüten sind zwittrig und didynamisch und zumeist ohne Hüll- oder Kelchblätter. Die Kronblätter zeichnen sich durch eine grünlich gelbe Farbe aus und unterscheiden sich hierin kaum von den übrigen Pflanzenteilen. Die Frucht besteht aus 2 zusammenhängenden, ei- oder nahezu kugelförmigen, bei der Reife fast schwarzen Teilfrüchten

mit 5 mehr oder weniger hervortretenden Hauptrippen, von denen 3 auf dem Rücken und 2 seitlich gelegen sind.

Die systematische Aufgliederung der Gattung *Smyrniium* beginnt in den meisten Floren übereinstimmend mit *Smyrniium olusatrum*, dessen obere Laubblätter dreizählig sind, während alle übrigen Arten ungeteilte Blätter besitzen. Auch bei der anschließenden Unterteilung in eine Gruppe mit wechsel- und eine zweite mit gegenständigen Blättern sind sich die Autoren einig. Erste Unklarheiten ergeben sich innerhalb der ersten Gruppe. In der Regel erfolgt hier eine Untergliederung in zwei Arten, nämlich in *S. perfoliatum* mit geflügeltem Stängel und gekerbten bis gezähnten Laubblättern und *S. rotundifolium* mit ungeflügeltem Stängel und ganzrandigen, höchstens schwach gezähnten Laubblättern. Andererseits wird aber auch bezweifelt, ob es sich hier wirklich um zwei getrennte Arten handelt, denn die beiden Unterscheidungsmerkmale treten in einigen Fällen voneinander unabhängig auf und scheinen zudem sehr zu variieren, so dass eine eindeutige Zuordnung nicht immer möglich ist¹⁶. So werden die beiden Arten in der Literatur an anderer Stelle auch als zwei Unterarten ein und derselben Art beschrieben³³.

Die gleiche Schwierigkeit zeigt sich bei der Abgrenzung zwischen *S. orphanidis* und *S. apiifolium*, die in den griechischen Floren anhand ihrer Blattformen unterschieden werden, in der „Flora of Turkey“ dagegen unter dem Namen *S. creticum* zu einer Art zusammengefasst werden, da ebenfalls eine große Variationsbreite hinsichtlich des Unterscheidungsmerkmals beobachtet wurde³⁰. Auch *S. aeolicum*, das sich von *S. orphanidis* und *S. apiifolium* durch zurückgebogene Stylopodien unterscheiden soll³⁴, wird dort nicht als eigene Art betrachtet, sondern in *S. creticum* integriert.

S. galaticum ist eine noch nicht ausreichend untersuchte Art Mittel-Anatoliens, die wegen ihrer stark abweichenden Früchte von dem nahe verwandten *S. cordifolium* abgegrenzt wird³⁰.

In der „Flora of Turkey“ werden somit sieben *Smyrniium*-Arten (in der obigen Auflistung durch Fettdruck gekennzeichnet) als gesichert angesehen. Da diese Einteilung alle beschriebenen Arten berücksichtigt, wurde sie auch für die vorliegende Arbeit übernommen.

3. *S. olusatrum*

3.1. Morphologie und geographische Verbreitung

S. olusatrum L. ist eine 50-150 cm hohe Pflanze mit einem kräftigen, gefurchten und ungeflügelten Stängel sowie dunkelgrünen, durchscheinenden Laubblättern. Im Gegensatz zu allen an-



deren *Smyrnia*-Arten sind auch die oberen Laubblätter geteilt. Im Einzelnen sind diese oben einfach 3-zählig, unten mehrfach zerschnitten und gestielt und besitzen eine 10-60 mm breite, zottig bewimperte, weißlich häutige Scheide. Die einzelnen Abschnitte sind schief länglich oder eiförmig mit herz- oder keilförmigem Grund und am Rande tief gekerbt oder gesägt. Die Blüten bilden Dolden mit 7-17 Strahlen und besitzen gewöhnlich keine Deckblätter. Die bei der Reife auffällig schwarzen, rundlichen Früchte bestehen aus zwei bis zu 8 mm großen Teilfrüchten mit stark hervortretenden Rückenrippen.

Beheimatet ist die Pflanze hauptsächlich im westlichen und östlichen Mittelmeerraum sowie auf den Kanarischen Inseln. Ihr Verbreitungsgebiet erstreckt sich in

Richtung Norden in den Nordwesten Frankreichs und reicht im Osten über Griechenland und die westliche Türkei bis nach Syrien. Darüber hinaus findet sich die Pflanze aufgrund ihres früheren Anbaus verwildert auf den gesamten Britischen Inseln, wo sie vor allem in den Küstenregionen verbreitet ist. Vereinzelt wurde auch über ein Vorkommen in Belgien, Holland sowie sehr selten in Deutschland und der Schweiz berichtet. Diese Standorte haben sich jedoch nicht bis heute halten können^{35,36,37}.

3.2. Zusammenstellung der in der Literatur beschriebenen Inhaltsstoffe

Die bisher veröffentlichten Studien zu den Inhaltsstoffen von *S. olusatrum* beschäftigen sich ausschließlich mit der Untersuchung von Lösungsmittel-extrakten der einzelnen Pflanzenteile.

Eine Analyse der Flavonoid-Zusammensetzung in *S. olusatrum* ergab für die reifen Früchte neben Quercetinglucosid als Hauptkomponente ein Di-C-Glycosylderivat des in Apiaceen recht selten vorkommenden Aglykons Apigenin³⁸, dessen genaue Struktur jedoch nicht aufgeklärt wurde. Die übrigen in den Früchten gefundenen Verbindungen sind größtenteils Sesquiterpene. Aus einem Petrolether-Diethylether-Extrakt wurde als Hauptkomponente das erstmals in der Lamiacee *Glechoma hederacea* aufgefundene Glechomafuran isoliert, das durch Licht- und Sauerstoffeinwirkung leicht zu verschiedenen Lactonen oxidiert^{39,40} (Abb. 1). In einer weiteren Studie, die die Autoxidation von Glechomafuran aus *S. olusatrum* zum Thema hatte, wurden fünf Oxidationsprodukte ermittelt und als Glechomanolide 1-5 bezeichnet⁴¹. Dass Furanosesquiterpene mehr oder weniger oxidationsempfindlich sind, ist in der Literatur bereits hinreichend bekannt⁴². Ein weiterer Inhaltsstoff ist Furanodien, das durch Cope-Umlagerung in Isofuranogermacren übergeht (Abb. 1). Da die in der Literatur üblichen Bezeichnungen dieser beiden Verbindungen nicht die tatsächliche Struktur wiedergeben, sondern im Falle des Elemen-Derivats Isofuranogermacren sogar eine andere Struktur vorgetäuscht wird, wurde in dieser Arbeit eine abweichende Namensgebung favorisiert. So wird im Folgenden für den Germacren-Abkömmling Furanodien der Name Furanogermacren verwendet und entsprechend für das Elemen-Derivat die Bezeichnung Furanoelemen.

Daneben wurde ein weiteres, zuvor unbekanntes Furanderivat als Inhaltsstoff von *S. olusatrum* beschrieben und als 1 β -Acetoxylfurano-4(15)-eudesmen identifiziert⁴³. Auch hier konnte eine rasche Oxidation beobachtet werden, wobei zwei unterschiedliche Lactone entstanden (vgl. Abb. 1).

In Veröffentlichungen zu Inhaltsstoffen von Stängeln und Blättern wurde neben dem Vorkommen von Chlorogen-, Kaffee- und Ferulasäure auch über Flavonoide berichtet, die zunächst als Quercetin- sowie Kämpferol-3,7-diglucosid identifiziert wurden²⁰. Im Zusammenhang mit einem umfangreichen Screening der Flavonoidmuster innerhalb der Familie der Apiaceen wurde dies jedoch widerlegt³⁸. Demnach sollen anstelle dessen Quercetin- sowie Isorhamnetin-3-glucosid enthalten sein. Im Hinblick auf Inhaltsstoffe, die auch als Bestandteile des ätherischen Öls in Betracht kommen, existieren jedoch keine Studien.

Blüten und grüne Früchte sind bisher noch nicht als gesonderte Pflanzenteile auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden.

Schließlich wurden aus dem Chloroform-Extrakt der Wurzel zwei Sesquiterpenlactone mit dem für Apiaceen ungewöhnlichen Eremophilan-Grundgerüst isoliert und als Istanbulin A und B bezeichnet⁴⁴. Wie in einer späteren Untersuchung gezeigt wurde, sind diese vorwiegend nicht genuin in der Pflanze enthalten, sondern aus dem entsprechenden Furanderivat durch Oxidation entstanden. Als entscheidende Faktoren für die Umsetzung zum Lacton erwiesen sich nicht nur Licht- und Sauerstoffeinwirkung, sondern auch Lösungsmiteleinflüsse, z. B. durch die in Chloroform in Spuren enthaltene Salzsäure. Auch das Trocknen der Wurzel erhöhte den Gehalt an Sesquiterpenlactonen erheblich. Wurden diese Faktoren ausgeschaltet, was durch Extraktion der frischen Wurzel mit einer Diethylether/Petrolether-Mischung erreicht wurde, konnte anstelle der Sesquiterpenlactone das entsprechende Furanderivat gefunden werden, in diesem Fall Furanoremophil-1-on¹⁷. Darüber hinaus wurden Furanodien (im Folgenden als Furanogermacren bezeichnet) sowie Germacron und 1(10)-Epoxygermacron als Inhaltsstoffe identifiziert. Schließlich enthielt der Extrakt auch 2 Polyacetylene, davon ein C₁₈-diol-acetat sowie ein Diin-en, dessen Struktur nicht weiter aufgeklärt worden ist.

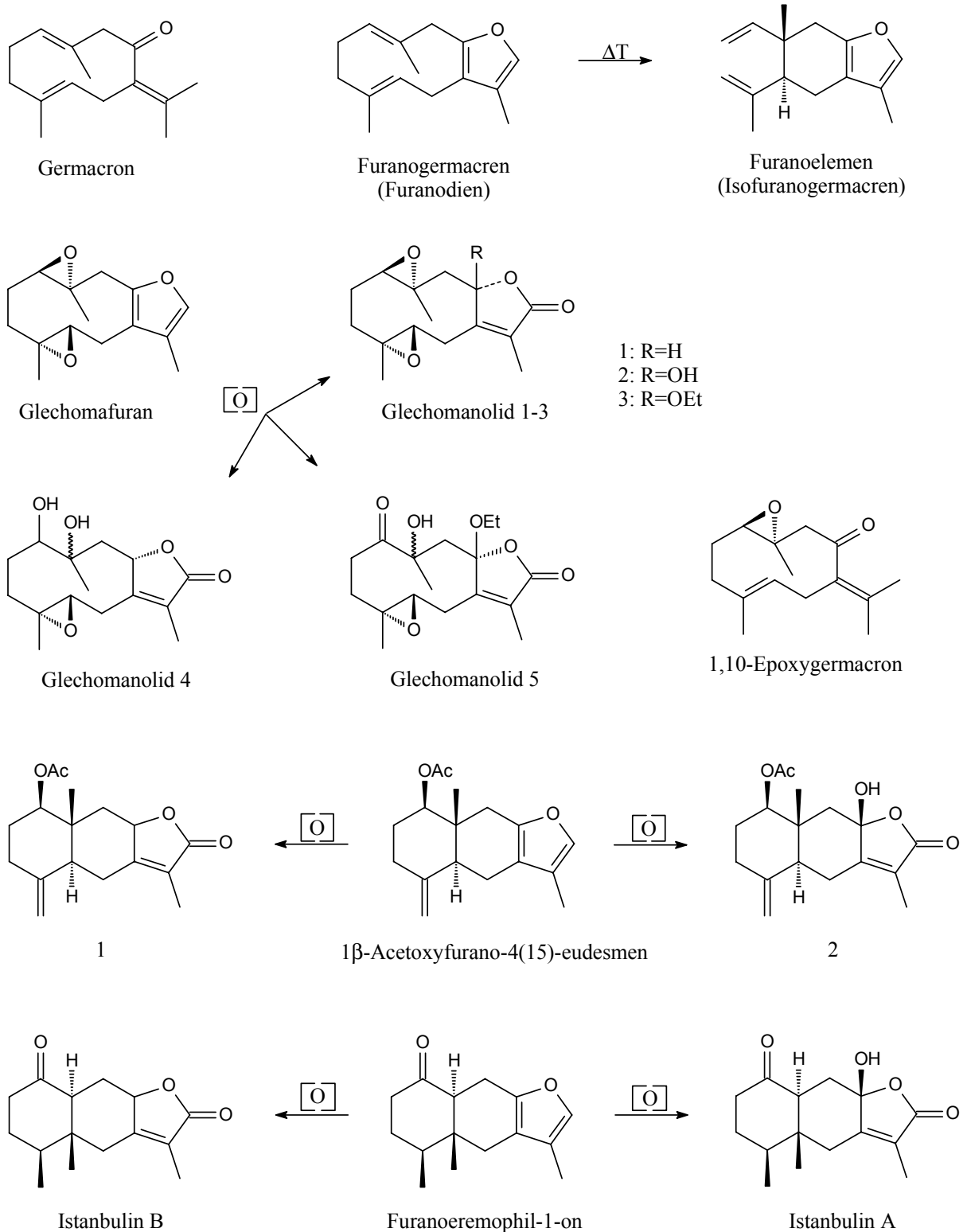


Abb. 1: In der Literatur angegebene Inhaltsstoffe von *S. olusatrum* und ihre chemischen Zusammenhänge

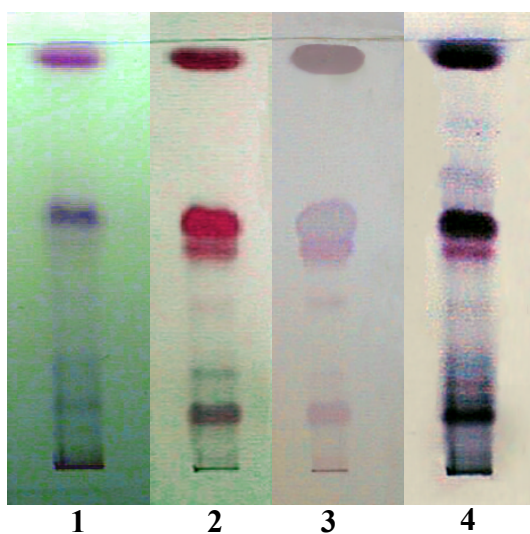
3.3. Das ätherische Öl der Früchte

3.3.1. Reife Früchte

Als Ausgangsmaterial für die eigene Untersuchung dienten reife Früchte von *S. olusatrum* aus England (Lewes). Die Gewinnung des ätherischen Öls erfolgte mit einer Wasserdampfdestillationsapparatur wie bei Sprecher beschrieben⁴⁵.

Um erste Informationen über die Zusammensetzung zu erhalten, wurde das ätherische Öl zunächst dünnschichtchromatographisch getrennt. Als stationäre Phase dienten Kieselgel 60 F₂₅₄ Fertigplatten, die mit Hexan/Diethylether (8+2) entwickelt wurden. Die Detektion erfolgte durch Betrachten unter UV bei 254 und 366 nm sowie nach Besprühen mit Vanillin/H₂SO₄-Reagenz und anschließendes Erhitzen auf 120 °C.

Bei UV-Bestrahlung (254 nm) waren nahe der Front und im mittleren R_f-Bereich mehrere fluoreszenzmindernde Zonen sichtbar (*Abb. 2-1*), während bei 366 nm lediglich eine hellblau fluoreszierende Bande am Start zu erkennen war. Dagegen erschienen auf dem Dünnschichtchromatogramm sofort nach dem Besprühen mit H₂SO₄-Reagenz mehrere intensiv rot bis violett gefärbte Zonen, die sich über den gesamten R_f-Bereich verteilten (*Abb. 2-2*). Da eine Farbreaktion mit dem verwendeten Reagenz in der Regel nur nach Erhitzen auftritt, deuten die Zonen auf das Vorhandensein von Substanzen mit einer besonderen Struktur. Eine derartige Reaktion ist bei Furanderivaten beobachtet worden⁴⁶; einige Vertreter dieser Substanzklasse wurden als Inhaltsstoffe von Smyrnium-Arten bereits beschrieben (vgl. Kapitel 3.2). Nach dem Erhitzen wechselte die rotviolette Farbe in ein dunkles Blauviolett (*Abb. 2-4*). Zusätzlich zeigten sich auf der Dünnschicht-



Stationäre Phase: Kieselgel 60 F₂₅₄
 Fließmittel: Hexan/Diethylether 8+2 (V/V)
 Detektion:

- 1 UV bei 254 nm
- 2 Vanillin-H₂SO₄-Reagenz ohne Erhitzen
- 3 EP-Reagenz nach Stahl
- 4 Vanillin-H₂SO₄-Reagenz, Erhitzen auf 120 °C

Abb. 2: Dünnschichtchromatographische Trennung des ätherischen Öls aus Früchten von *S. olusatrum*

schichtplatte weitere Flecken, die zuvor nicht erkennbar gewesen waren. Um zu überprüfen, ob für die ungewöhnliche Farbreaktion tatsächlich Furanderivate verantwortlich sind, wurde eine DC unter den selben Bedingungen entwickelt, aber mit EP-Reagenz nach Stahl besprüht, das als ein relativ spezifisches Reagenz für Furanderivate beschrieben wird³⁹. Direkt nach dem Besprühen wurden einige violette bis blaue Flecken sichtbar, deren Muster genau mit dem der ersten Platte vor dem Erhitzen übereinstimmte, was als ein weiteres Indiz dafür angesehen werden kann, dass es sich bei den detektierten Verbindungen um Furanderivate handelt.

Eine der Furan-Zonen konnte auch im oberen Rf-Bereich beobachtet werden, in dem unter den gegebenen Bedingungen apolare Verbindungen wie Kohlenwasserstoffe zu erwarten sind. Um festzustellen, ob eine Auftrennung der genannten Verbindungen möglich ist, wurde eine weitere Dünnschichtplatte mit Hexan als Fließmittel entwickelt. Die Furan-Zone wurde diesmal im mittleren Rf-Bereich detektiert (*Abb. 3-1*), während weitere Flecken nahe der LM-Front zu erkennen waren (*Abb. 3-3*). Neben dem ätherischen Öl wurde zusätzlich ein Hexan-Extrakt der Früchte aufgetragen, womit überprüft werden sollte, ob die detektierten Furanosesquiterpene nativ in den Früchten enthalten sind oder erst während der Destillation entstehen. Wie in *Abb. 3* erkennbar, zeigten die entsprechenden Zonen jedoch nur geringfügige Unterschiede (vgl. Kapitel 5.3).

Im Anschluss an die dünnschichtchromatographischen Vorversuche wurde das ätherische Öl mit Hilfe der Trockensäulenchromatographie (TSC) nach Kubeczka in 5 Fraktionen unterschiedlicher Polarität getrennt⁴⁷. Diese wurden zunächst dünnschichtchromatographisch überprüft und

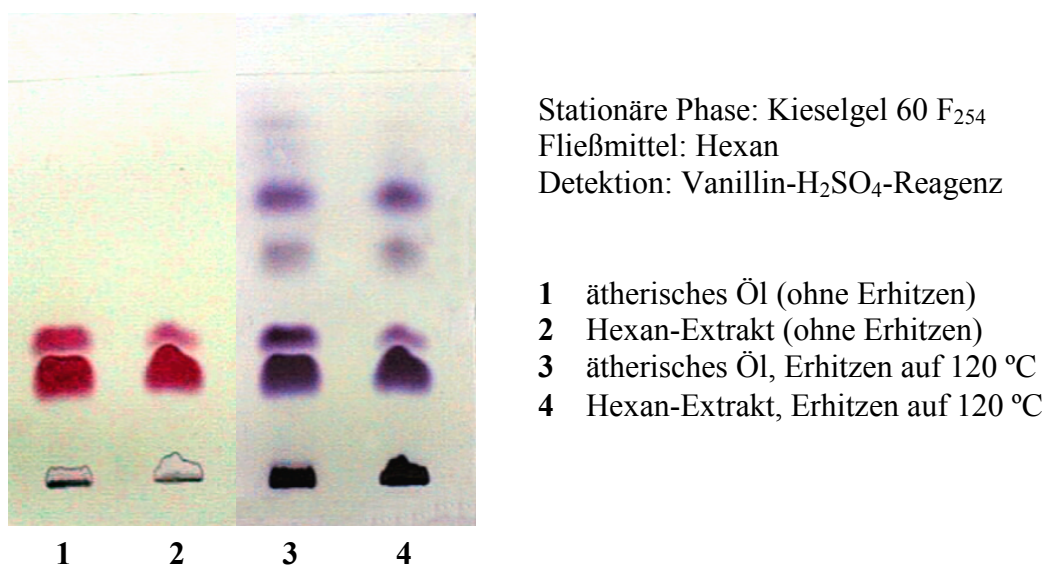


Abb. 3: Dünnschichtchromatogramm des ätherischen Öls und des Hexan-Extrakts aus Früchten von *S. olusatrum*

schließlich gaschromatographisch unter Verwendung einer Carbowax-Trennkapillare analysiert.

Der Hauptanteil des ätherischen Öls wurde in der TSC-Fraktion 1 gefunden, die sich in der Regel aus Mono- und Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen zusammensetzt (*Abb. 4*). Mengenmäßig konzentrierten sich die Bestandteile dieser Fraktion auf einen Retentionsbereich zwischen 0 und 15 min, in dem unter den gegebenen Bedingungen vor allem Monoterpen-Kohlenwasserstoffe erfasst werden. Da es sich bei diesen in der Hauptsache um ubiquitär vorkommende Verbindungen handelte, ließ sich in den meisten Fällen bereits eine Zuordnung anhand der Retentionszeiten vornehmen. Als dominierende Bestandteile wurden auf diese Weise β -Phellandren mit einem Gehalt von fast 30% und jeweils etwa 10% α -Pinen und Myrcen ermittelt. Im anschließenden Retentionsbereich zwischen 25 und 40 min sind zahlreiche Peaks erkennbar, von denen die meisten Werte von 2% nicht überschreiten und die aufgrund ihrer Retentionszeiten überwiegend als Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe anzusehen sind. Bei ca. 40 min folgen zwei größere Peaks mit etwa 11% und fast 6%, von denen der zweite durch eine breitgezogene Peakform gekennzeichnet ist. Im GC des Gesamtöls (*Abb. 5*) entsprechen diese den Peaks 62 (**6**) und 63 (**7**).

Fraktion 2, in der schwach polare Verbindungen wie Ester (z. B. Acetate) zu finden sind, besteht zu fast 80% aus Komponente **1**, die im GC des Gesamtöls (*Abb. 5*) durch Peak-Nr. 71 mit einer Retentionszeit von etwa 70 min repräsentiert ist. Auch in Fraktion 3, in der üblicherweise Aldehyde und Ketone erfasst werden, ist Komponente **1** noch zu 40% enthalten. Daneben sind in dieser Fraktion eine Reihe kleinerer Peaks mit Retentionszeiten zwischen 25 und 40 min sowie ein Peak mit 11% bei etwa 65 min zu erkennen (Komponente **15**, im Gesamtöl Peak 69). In der Fraktion 4, die sich meist aus Alkoholen zusammensetzt, konnten zahlreiche Peaks detektiert werden, die sich auf einen Retentionsbereich zwischen 25 und 60 min verteilen. Weiterhin erscheint bei ca. 75 min abgesetzt ein stärkerer Peak mit einem Gehalt von 11%, der in Fraktion 5 mit einem Gehalt von mehr als 40% die dominierende Komponente darstellt und im GC des Gesamtöls die Peak-Nr. 73 besitzt (Komponente **2**).

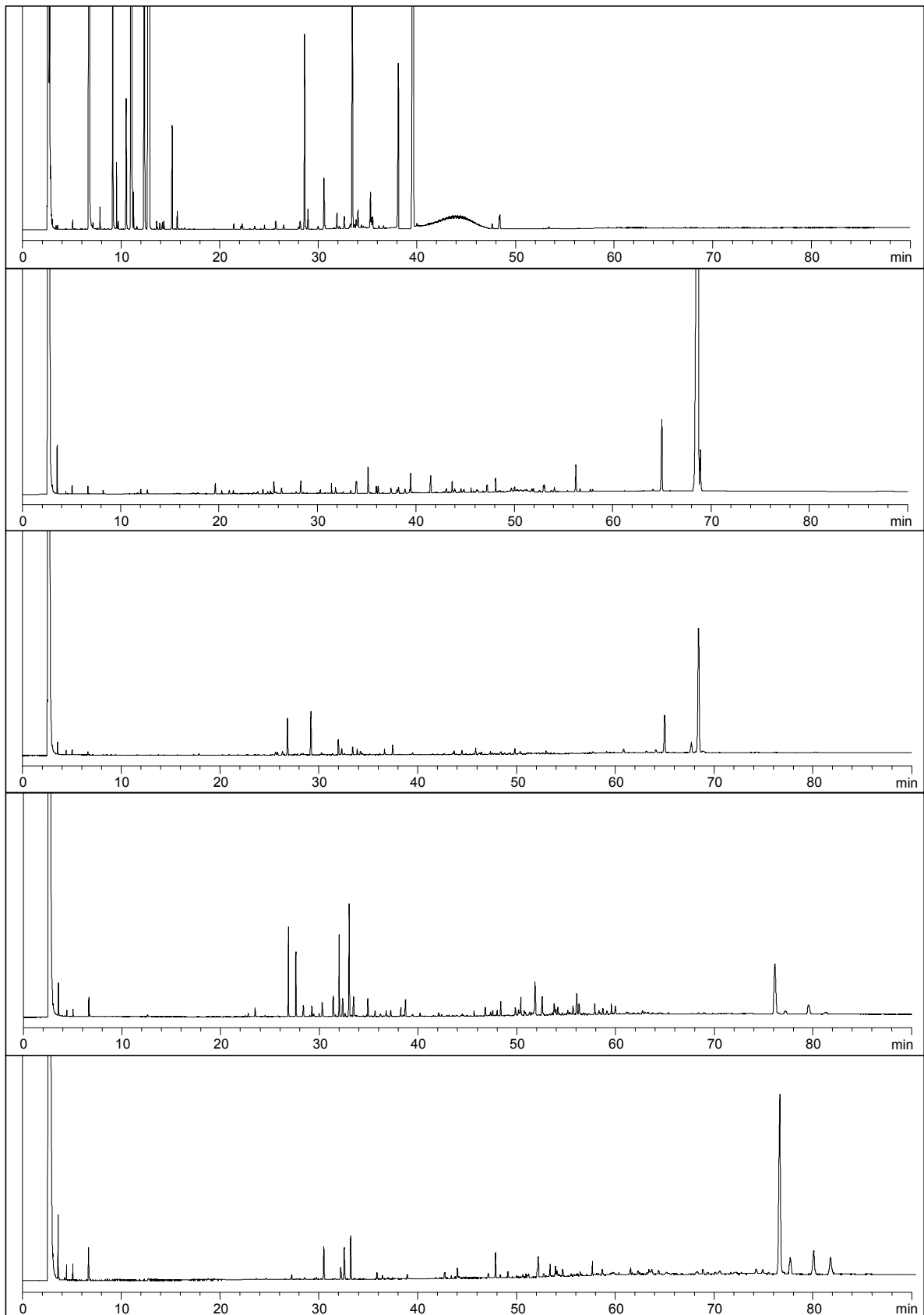


Abb. 4: Gaschromatogramme (DB-Wax) der Fraktionen 1-5 aus dem ätherischen Öl der Früchte von *S. olusatrum*

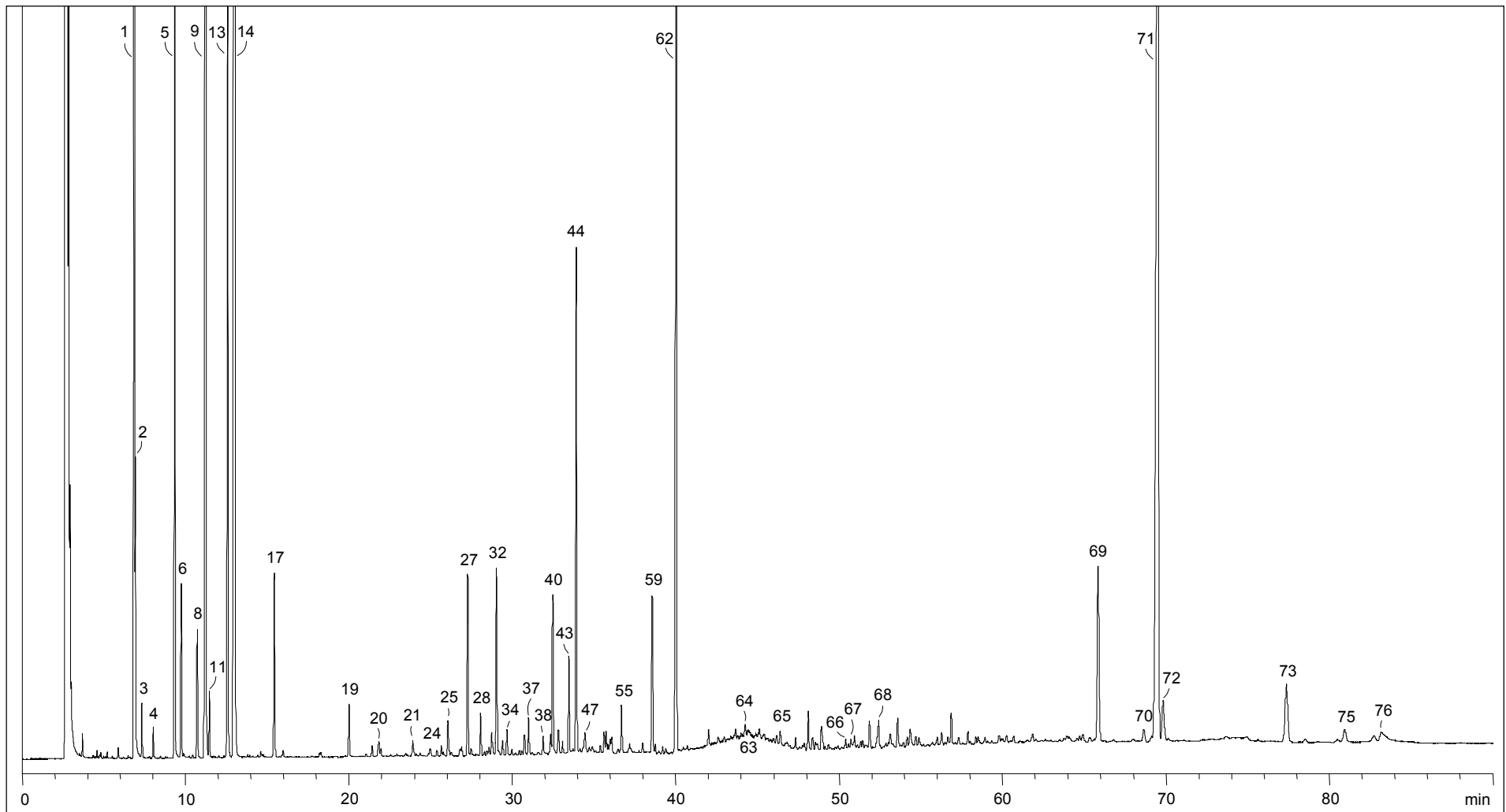


Abb. 5: Gaschromatogramm (DB-Wax) des ätherischen Fruchttöls von *S. olusatrum* (Lewes/England 1992)

Um detailliertere Informationen über die Identität der detektierten Inhaltsstoffe zu erhalten, wurde das ätherische Öl einer GC-MS-Analyse unterzogen. Ergänzend zu den Retentionszeiten konnte anhand der Massenspektren unter Verwendung einer im Arbeitskreis Kubeczka erstellten Datenbank ein großer Teil der detektierten Komponenten bekannten Substanzen zugeordnet werden (siehe *Tabelle 5*). Auf diese Weise ließen sich 51 der insgesamt 103 gaschromatographisch detektierten Verbindungen identifizieren. Die Identität der Monoterpene, die bereits anhand ihrer Retentionszeiten zugeordnet worden waren, konnte zudem massenspektrometrisch abgesichert werden. β -Phellandren (27,2%), α -Pinen (12,6%) und Myrcen (10,9%) bilden demnach die Hauptkomponenten des ätherischen Öls. Darüber hinaus wurden 4,2% β -Pinen, 3,5% Limonen sowie 2,6% Germacren D detektiert.

Bei einigen Substanzen konnte jedoch das Massenspektrum aufgrund fehlender oder unzureichender Literaturdaten nicht für eine Bestimmung der Identität herangezogen werden. Zu diesen gehörte neben **6**, **7**, **15** und **2** auch Komponente **1**, die mit einem Gehalt von 12,4% eine der Hauptkomponenten des ätherischen Öls darstellt. Für eine Strukturermittlung bzw. Identifizierung mussten diese Verbindungen daher isoliert werden. Für die Komponente **1** bot sich eine Vortrennung mit Hilfe der Trockensäulenchromatographie an, da sich in der vorangegangenen Untersuchung gezeigt hatte, dass sich die Substanz in der TSC-Fraktion 2 anreichern ließ. Um ausreichende Mengen zu erhalten, wurden insgesamt 8 ml einer 10%igen Lösung des ätherischen Öls trocken säulenchromatographisch getrennt und die jeweiligen Fraktionen nach gaschromatographischer Überprüfung unter Stickstoff vorsichtig eingeengt. Auf diese Weise wurde eine Fraktion erhalten, in der die gesuchte Substanz bereits zu 78% angereichert vorlag. Aus dieser ließen sich durch präparative Gaschromatographie 119 mg der Komponente **1** in einer Reinheit von 98% gewinnen. Die Ermittlung der Struktur wird in Kapitel 3.3.1.1 beschrieben.

Die Isolierung der Komponenten **6** und **7** (Furanoelemen und Furanogermacren), die zusammen einen Gehalt von 10,4% ergeben, erfolgte – wie in Kapitel 5.3 näher ausgeführt – aus dem ätherischen Öl von *S. rotundifolium*, da sie in Letzterem mit einem Gesamtgehalt von mehr als 50% enthalten sind. Die Strukturermittlung wird daher in Kapitel 5.3.1 beschrieben. Die Isolierung und Strukturaufklärung von Komponente **15** (Furano-4(15)-eudesmen-1-on), die im ätherischen Öl von *S. creticum* stärker vertreten ist, folgt entsprechend in Kapitel 7.3.4.1.

Die Komponente **2**, die den Hauptbestandteil der TSC-Fraktion 5 bildet und daher als relativ polar angesehen werden kann, ist im Gesamtöl von *S. olusatrum* mit 0,7% enthalten. Auch in diesem Fall ergab das Massenspektrum bei einem Vergleich mit den Literaturdaten bekannter Verbindungen keine Hinweise auf die Identität der Verbindung. Um weitere spektroskopische

Untersuchungen durchführen zu können, musste die Komponente **2** deshalb ebenfalls isoliert werden. Da aus den vorangehenden Untersuchungen ersichtlich war, dass sich die Substanz in der TSC-Fraktion 5 recht gut anreichern und von den übrigen, meist unpolaren Bestandteilen abtrennen ließ, wurde auch in diesem Fall zur Substanzanreicherung eine trockensäulenchromatographische Vortrennung durchgeführt, wobei insgesamt 10 ml einer 10%-igen Lösung des Öls eingesetzt wurden. Durch anschließende präparative Gaschromatographie konnten schließlich 4 mg der Substanz **2** in einer Reinheit von 98% gewonnen werden. Ihre Strukturermittlung wird in Kap. 3.3.1.2 beschrieben.

3.3.1.1. Struktur von 1 β -Acetoxymurono-4(15)-eudesmen (**1**)

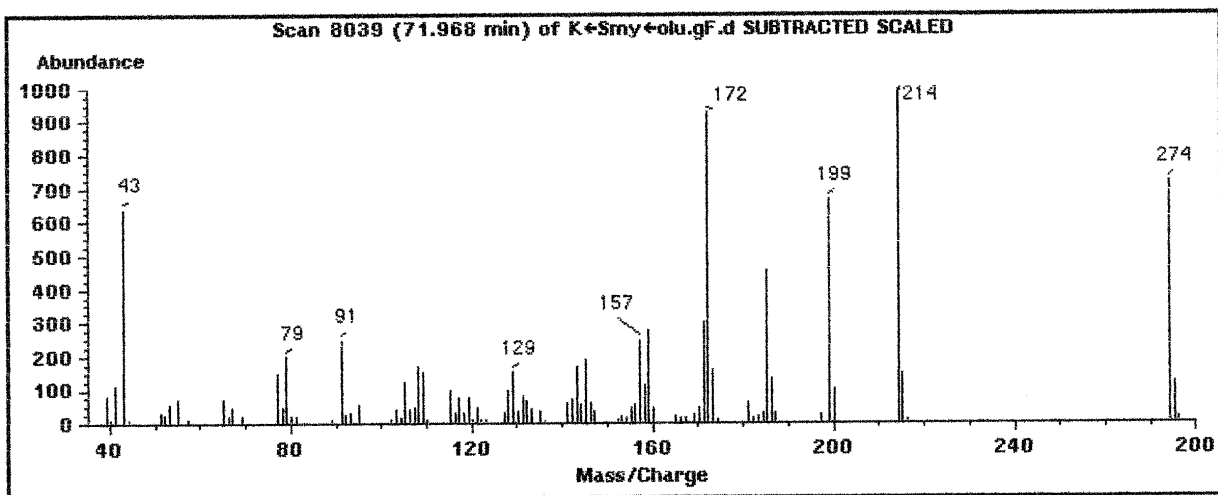


Abb. 6: Massenspektrum von Komponente **1** (1 β -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen)

Vergleicht man das oben abgebildete Massenspektrum der Komponente **1** mit den Spektren der bisher bekannten Inhaltsstoffe von *S. olusatrum*, so findet man eine gewisse Übereinstimmung mit den von 1 β -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen veröffentlichten, digitalisierten Daten. Da jedoch nur die 5 stärksten Fragmente publiziert wurden, kann hieraus lediglich ein Hinweis für die Bestimmung der Identität der Verbindung abgeleitet werden. Zudem können bei der Verwendung unterschiedlicher Geräte oft stark abweichende Fragmentierungsintensitäten beobachtet werden, weshalb ein Vergleich der gemessenen Werte mit den aus der Literatur erhaltenen ohnehin nur sehr eingeschränkt möglich ist. Darüber hinaus ist eine Identitätsbestimmung allein auf der Basis von MS-Daten nicht ausreichend, da die Massenspektren von verschiedenen Sesquiter-

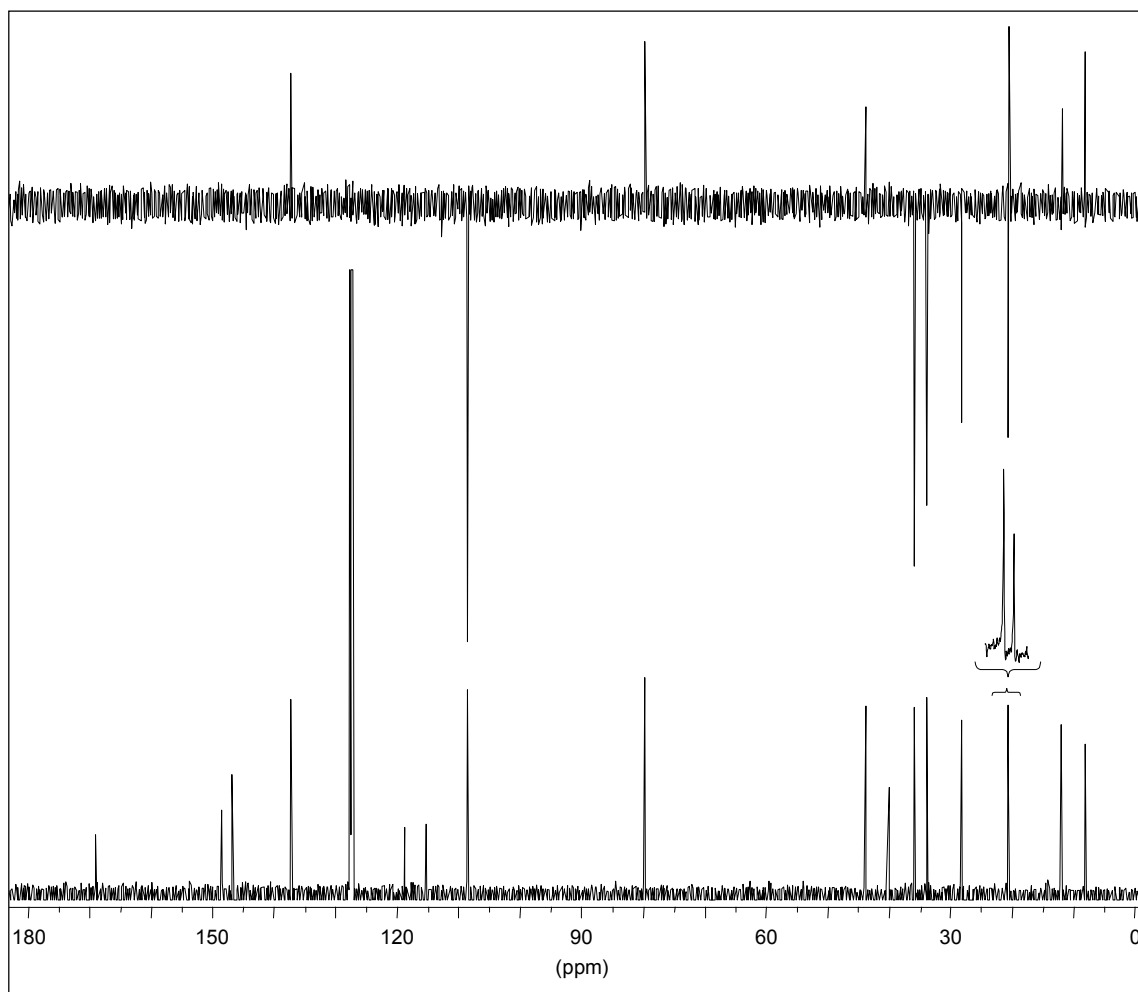


Abb. 7: ^{13}C -NMR- und DEPT-135-Spektrum von Komponente **1** (1 β -Acetyoxyfurano-4(15)-eudesmen) in Benzol- d_6

penen oft große Ähnlichkeiten aufweisen, so dass zur eindeutigen Identifizierung mindestens eine weitere Information, wie z. B. die GC-Retentionszeit erforderlich ist.

In diesem Fall wurde zur sicheren Bestimmung der Struktur das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum sowie zusätzlich das HMQC und HMBC aufgenommen. Mit den hierdurch erhaltenen Informationen ließ sich die Annahme bestätigen, dass es sich bei Komponente **1** um 1 β -Acetyoxyfurano-4(15)-eudesmen handelt. Aus der Literatur stehen von dieser Verbindung lediglich die ^1H -NMR-Spektraldaten mit Deuteriochloroform als Lösungsmittel zur Verfügung, während die ^{13}C -NMR-Daten bisher fehlen⁴³. Den Autoren der betreffenden Publikation zufolge erwies sich die Substanz als äußerst instabil und war bereits innerhalb von 1 Std. zu verschiedenen Lactonen oxidiert, so dass infolgedessen lediglich die ^{13}C -NMR-Daten eines der Oxidationsprodukte publiziert wurden⁴⁸. Da diese Reaktion möglicherweise durch die im Chloroform-d in Spuren enthaltene Salzsäure beschleunigt wird, wurden die NMR-Messungen der vorliegenden Untersuchung in Deuterobenzol sowie in Deuteroaceton durchgeführt, in denen das Molekül über längere Zeit

stabil blieb. Das bei einer weiteren Messung verwendete Deuteriochloroform wurde zuvor mit Hilfe von basischem Al_2O_3 gereinigt, wodurch die zuvor beschriebene Reaktion ebenfalls verhindert werden konnte.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Komponente **1** (Abb. 7) erkennt man deutlich 17 Signale, von denen sich 10 im aliphatischen und 7 im olefinischen Bereich befinden. Die beiden tieffeldverschobenen Signale bei δ 169,8 und 80,1 können dem Estercarbonyl- bzw. dem mit der Acetylgruppe verknüpften C-Atom zugeordnet werden⁴⁹. Mit Hilfe des DEPT-135-Spektrums lassen sich die Signale im aliphatischen Bereich als 3 Methyl- und 4 Methylengruppen, eine Methingruppe sowie ein quartärer Kohlenstoff interpretieren. Von den Signalen im olefinischen Bereich sind im DEPT-135-Spektrum eine Methylengruppe und ein einfach protoniertes C-Atom erkennbar, während die übrigen 5 Signale kein DEPT-135-Signal ergeben und somit von unprotonierten Kohlenstoffen stammen. Die Zuordnung der Signale zu den einzelnen C-Atomen wurde mittels HMBC und HMQC vorgenommen (Tabelle 1).

Tabelle 1: ^{13}C -NMR Daten von **1** (1 β -Acetoxifyfurano-4(15)-eudesmen)

C	δ -Werte in Benzol- d_6	δ -Werte in Aceton- d_6	δ -Werte in Chloroform- d	HMBC
1	80,1	80,6	80,3	H-2, H-3, H-14
2	28,3	28,9	27,9	H-1, H-3
3	34,0	34,6	33,8	H-1, H-2, H-15
4	147,4	148,4	147,0	H-2, H-3, H-6, H-15
5	44,0	44,8	44,0	H-1, H-3, H-6, H-9, H-14, H-15
6	20,7	21,2	20,4	–
7	115,7	116,4	115,5	H-6, H-9, H-12, H-13
8	149,1	149,5	148,7	H-6, H-9, H-12
9	36,0	36,4	35,5	H-1, H-14
10	40,2	40,9	40,0	H-1, H-2, H-5, H-6, H-9, H-14
11	119,3	120,2	119,3	H-6, H-13
12	137,8	138,4	137,3	H-13
13	8,1	8,2	8,1	–
14	12,0	12,3	11,9	H-1, H-5, H-9
15	109,0	109,6	109,1	H-3
1ac	169,8	170,8	170,8	H-1, H-2ac
2ac	20,6	21,2	21,2	–

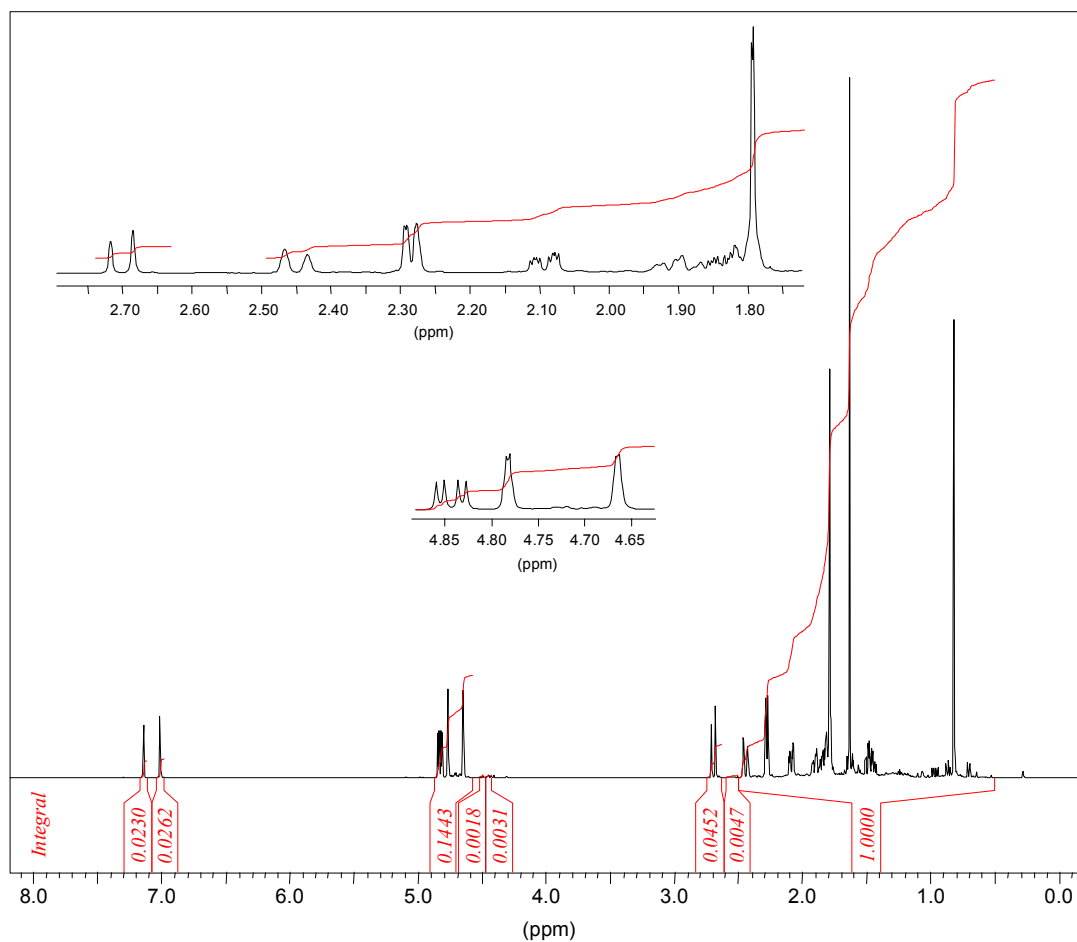


Abb. 8: ¹H-NMR Spektrum von Komponente 1 (1 β -Acetoxyfuran-4(15)-eudesmen) in Benzol-d₆

Im ¹H-NMR-Spektrum von Komponente 1 erscheint das α -Furanproton bei einer typischen Verschiebung von δ 7,02 als verbreitertes Singulett (Abb. 8). Die beiden Protonen der exocyclischen Doppelbindung ergeben 2 Dubletts bei 4,65 und 4,77 ppm, während der an C-1 gebundene Wasserstoff eine durch den Acetyl-Sauerstoff bedingte Verschiebung von 4,83 ppm aufweist. Um nachzuweisen, dass das Molekül auch bezüglich der Konfiguration mit der in der Literatur angegebenen Struktur übereinstimmt, wurde zunächst die Ausrichtung der Wasserstoffe im Verhältnis zum Ringsystem mit Hilfe der jeweiligen Kopplungskonstanten festgestellt. Für H-1 findet man eine Kopplungskonstante von 11,9 Hz, die in diesem Fall auf eine vicinale Kopplung zwischen zwei trans-diaxialen Protonen zurückgeführt werden kann, woraus sich schließen lässt, dass H-1 eine axiale Position einnimmt. Das zweifache Dublett eines Triplets bei δ 1,47 muss zu dem axialen Wasserstoff an C-2 gehören, denn neben der geminalen Kopplungskonstante von 13,8 Hz weist das Triplett eine Kopplungskonstante von 12 Hz auf, was durch Kopplung eines axialen Protons mit zwei axialen Nachbarn zustande kommt. Für H-5, das durch seine Lage am

Brückenkopf für die Stereochemie eine zentrale Rolle spielt, konnte jedoch keine Kopplungskonstante bestimmt werden, da das entsprechende Signal in Benzol-d₆ von zwei weiteren Protonen überlagert wird und zudem die beiden Wasserstoffe der benachbarten Methylengruppe als ein unauflösbares Multiplett vorliegen. Auch in Chloroform-d und Aceton-d₆ als Lösungsmittel ergaben sich hinsichtlich der Überlagerung von Signalen kaum Verbesserungen. Immerhin wurde aber in Chloroform-d das Signal von H-5 an einer Flanke von dem überlagernden Proton abgetrennt, so dass eine Bestimmung der Struktur mit Hilfe des NOESY-Spektrums möglich wurde (*Abb. 10, Tabelle 2*).

Tabelle 2: ¹H-NMR Daten* von Komponente 1 (1β-Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen)

H	δ-Werte in Benzol-d ₆	δ-Werte in Aceton-d ₆	δ-Werte in Chloroform-d	NOE
1	4,83 <i>dd</i> (1a, 2e = 4,4, 1a, 2a = 11,9)	4,80 <i>dd</i> (1a, 2e = 4,4, 1a, 2a = 11,6)	4,81 <i>dd</i> (1a, 2e = 4,4, 1a, 2a = 12,0)	H-3a, H-5, H-9a
2	1,47 <i>ddt</i> (2a, 3e = 4,4, 2a, 3a = 12,0, 2a, 2e = 13,8)	1,53 <i>ddt</i> (2a, 3e = 4,4, 2a, 2e = 12,0, 2a, 3a = 13,8)	1,57 <i>ddt</i> (2a, 3e = 4,4, 2a, 2e = 12,0, 2a, 3a = 13,9)	H-14
2'	1,81-1,86 <i>m</i>	1,81 <i>ddt</i> (2e, 3e = 2,5, 2e, 3a = 4,4)	1,88 <i>ddt</i> (2e, 3e = 2,6, 2e, 3a = 4,4)	–
3	1,91 <i>dt</i> (3a, 3e = 13,2, 3a, 2e = 4,4)	2,14-2,22 <i>m</i>	2,14-2,22 <i>m</i>	H-1
3'	2,09 <i>ddd</i> (3e, 2e = 2,5)	2,35-2,41 <i>m</i>	2,35-2,42 <i>m</i>	H-15
5	1,77-1,83 <i>m</i>	2,19-2,22 <i>m</i>	2,14-2,17 <i>m</i>	H-1
6	2,27-2,29 <i>m</i>	2,30-2,44 <i>m</i>	2,29-2,35 <i>m</i>	H-15'
6'	"	"	2,40-2,45 <i>m</i>	"
9	2,45 <i>d</i> (9a, 9e = 16,4)	2,30-2,36 <i>m</i>	2,35-2,42 <i>m</i>	H-6/6', H-1
9'	2,70 <i>d</i>	2,48 <i>d</i> (9e, 9a = 14,8)	2,54 <i>d</i> (9e, 9a = 16,6)	H-6/6'
12	7,02 <i>br s</i>	7,08 <i>br s</i>	7,03 <i>br s</i>	–
13	1,79 <i>d</i> (13, 12 = 1,2)	1,89 <i>d</i> (13, 12 = 1,2)	1,92 <i>d</i> (13, 12 = 1,1)	H-6/6'
14	0,82 <i>s</i>	0,75 <i>s</i>	0,79 <i>s</i>	H-2a, H-6/6', H-9e
15	4,65 <i>d</i> (15, 15' = 1,9)	4,78 <i>m</i>	4,77 <i>d</i> (15, 15' = 1,6)	H-5, H-6/6'
15'	4,77 <i>d</i>	4,90 <i>d</i> (15, 15' = 1,9)	4,91 <i>d</i>	H-3e
2ac	1,64 <i>s</i>	2,02 <i>s</i>	2,07 <i>s</i>	–

*in Klammern: koppelnde Protonen und ihre Kopplungskonstante J in Hz

Im NOESY-Spektrum (*Abb. 10*) zeigen sich Cross-Peaks zwischen H-1, dem axialen H-3 sowie H-5 und H-9, woraus geschlossen werden kann, dass sich alle genannten Wasserstoffe auf der gleichen Seite des Moleküls befinden müssen. Weitere NOESY-Cross-Peaks wurden zwischen H-14, dem axialen H-2 und dem zweiten Proton an C-9, jedoch nicht zwischen H-14 und H-1 beobachtet. Diese Wasserstoffe müssen sich also auf der von H-1 aus betrachtet gegenüberliegenden Seite befinden. Hieraus ergibt sich die in *Abb. 9* dargestellte Struktur, die mit der in der Literatur angegebenen auch hinsichtlich der Stereochemie identisch ist.

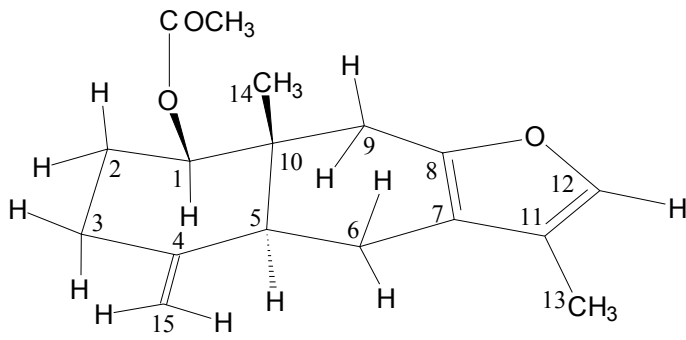


Abb. 9: Struktur von Komponente 1
(1 β -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen)

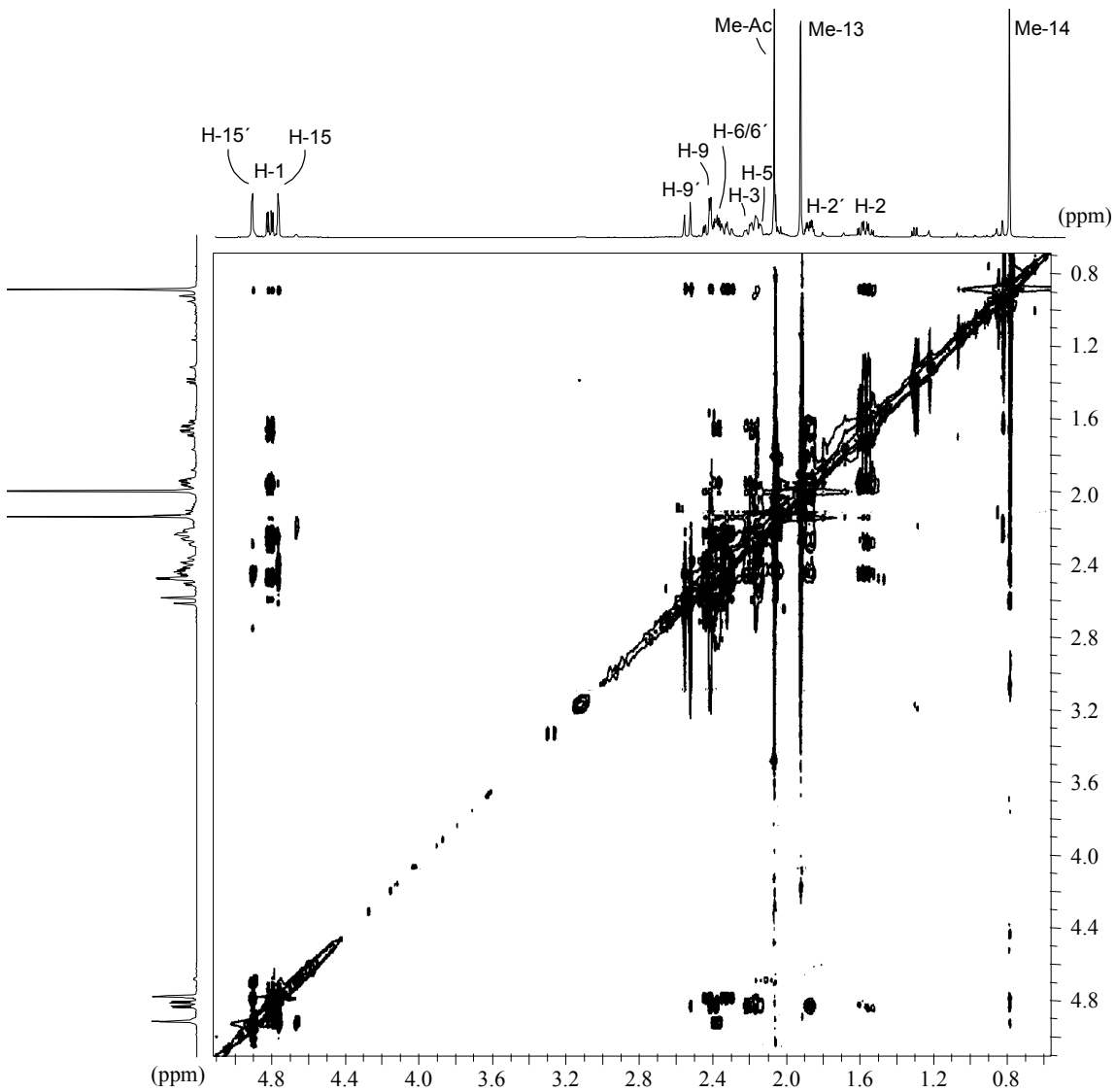


Abb. 10: Ausschnitt aus dem NOESY-Spektrum der Komponente 1 (1 β -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen in Chloroform-d

3.3.1.2. Struktur von Glechomafuran (2)

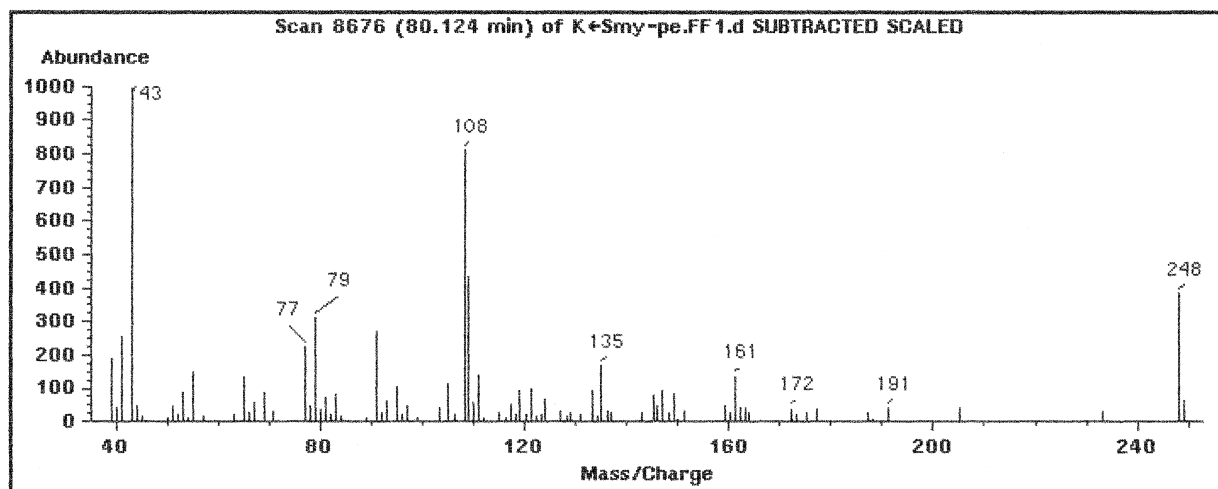


Abb. 11: Massenspektrum der Komponente 73 (Glechomafuran)

Das Massenspektrum der untersuchten Substanz **2** (Abb. 11) zeigt einen Molekülpeak der Masse $m/e = 248$ sowie einen Basispeak von $m/e = 43$. Das zweitstärkste Fragment besitzt eine Masse von $m/e = 108$ und tritt häufig als charakteristischer Peak in Massenspektren von α',β' -unsubstituierten Furanderivaten auf; bei diesen ist er auf das in Abb. 12 dargestellte Fragment zurückzuführen, das unter den MS-Bedingungen durch Retro-Diels-Alder-Reaktion abgespalten wird⁵⁰. Bei Komponente 73 lässt sich demnach das Fragment bei m/z 108 als ein Indiz dafür werten, dass die Teilstruktur eines Furans vorliegt.

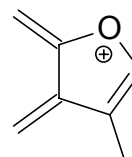


Abb. 12: Fragment der Masse $m/z = 108$

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Komponente **2** (Abb. 13) erkennt man, abgesehen von den Lösungsmittelsignalen bei δ 128, insgesamt 20 Signale, von denen 5 aufgrund fehlender Korrelation mit den übrigen Signalen im HMBC- und HMQC-Spektrum als Verunreinigung interpretiert werden konnten. Von den 15 verbleibenden Signalen befinden sich 4 im olefinischen und 11 im aliphatischen Bereich. Hiervon weisen 4 Signale eine Verschiebung zwischen 50 und 70 ppm auf (58,9, 60,3, 60,9 und 67,5 ppm). Die 4 olefinischen Kohlenstoffe lassen sich anhand des DEPT-135-Spektrums als 1 tertiärer und 3 quartäre Kohlenstoffe interpretieren. Bei einem Vergleich ihrer δ -Werte mit den Werten der zuvor untersuchten Komponente **1** (1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen) findet man eine gute Übereinstimmung mit den Signalen der vier Furan-Kohlenstoffe (vgl. Tabelle 1), womit ein weiterer Hinweis für das Vorliegen eines Furanderivates gegeben ist. Die Verschiebung der 4 Signale im Bereich zwischen 50 und 70 ppm lässt eine Bindung an Sau-

erstoff vermuten, wobei aus dem DEPT-135-Spektrum hervorgeht, dass zwei der Signale durch quartäre und die beiden anderen durch Methin-Kohlenstoffe verursacht sind. Die übrigen Signale im aliphatischen Bereich können mit Hilfe des DEPT-135-Spektrums 4 Methylen- sowie 3 Methylgruppen zugeordnet werden. Rechnet man die Molmassen der 15 Kohlenstoffe und 20 Wasserstoffe zusammen, so verbleibt bei einem Molekulargewicht von 248 eine Differenz von 48, die der Masse von 3 Sauerstoff-Atomen entspricht. Da einer von diesen bereits im Furan-Ring gebunden ist und insgesamt 4 Signale mit entsprechenden Verschiebungen vorliegen, kann gefolgert werden, dass die übrigen 2 Sauerstoffe mit jeweils 2 Kohlenstoffen verknüpft sein müssen.

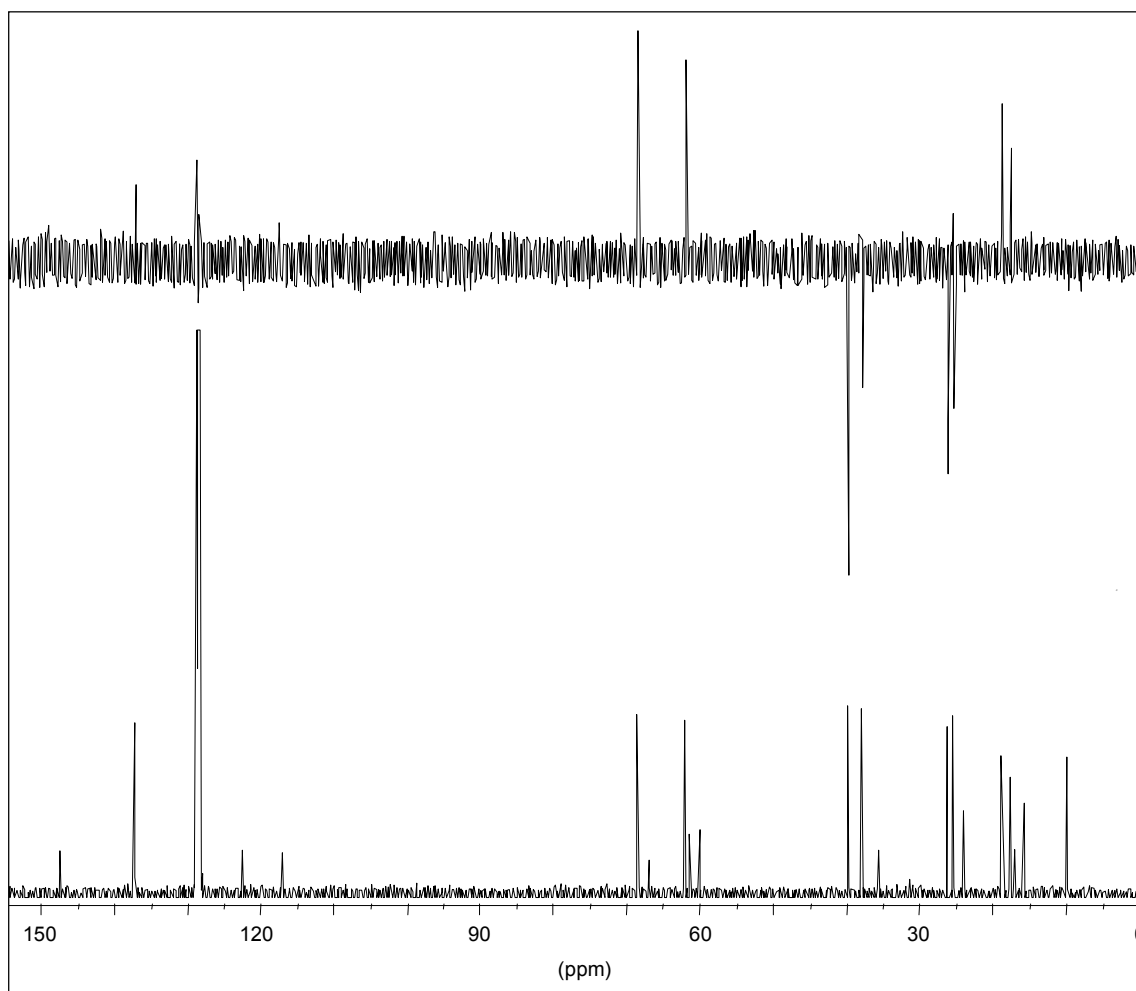


Abb. 13: ^{13}C -NMR- und DEPT-135-Spektrum der Komponente **2** (Glechomafuran) in Benzol- d_6

Tabelle 3: ^{13}C -NMR-Daten der Komponente **2** (Glechomafuran)

C	δ -Werte in Benzol- d_6	Literatur ⁴⁰ : δ -Werte in Chloroform- d	HMBC
1	67,5	68,1	H-2, H-9, H-14
2	24,1	23,9	H-1, H-3
3	36,6	36,5	H-1, H-2, H-5, H-15
4	58,9	61,1	H-2, H-3, H-5, H-15
5	60,9	61,5	H-3, H-6, H-15
6	24,8	24,6	H-5
7	116,2	121,9*	H-5, H-6, H-9, H-12
8	147,0	146,5	H-6, H-9, H-12
9	38,5	38,2	H-14
10	60,3	59,7	H-1, H-14
11	121,9	116,0*	H-6, H-13
12	136,7	136,8	H-13
13	8,4	8,6	–
14	17,4	17,3	H-9
15	16,2	16,3	H-3

*die Zuordnung des Signals ist nicht korrekt (vgl. Erläuterungen im Text)

Im ^1H -NMR-Spektrum der Komponente **2** (Abb. 14) erscheint ein verbreitertes Singulett bei 6,83 ppm, das dem Signal des α -Furan-Protons entspricht, wodurch die Vermutung bestätigt wird, dass es sich bei Komponente **2** um ein Furanderivat handelt. Des Weiteren erkennt man bei δ 3,45 ein zu einer isolierten Methylengruppe gehörendes Dublett, dessen Kopplungskonstante von 15,8 Hz für eine Geminalkopplung auffallend hoch ist. Dies lässt sich nur durch die direkte Nachbarschaft zur Furangruppierung erklären. Neben einer Reihe von unaufgelösten Signalen sieht man weiterhin bei ca. 1 ppm die Singuletts zweier Methylgruppen, die folglich jeweils an quartäre Kohlenstoffe gebunden sein müssen. Eine weitere Methylgruppe erscheint als Dublett bei δ 1,59. Die Kopplungskonstante von 1,3 Hz spricht für eine Fernkopplung zu einer benachbarten olefinischen Methingruppe, woraus erkennbar wird, dass es sich hier um das Signal der β -Furan-Methylgruppe handelt.

Eine detailliertere Auswertung der Ergebnisse aus den ^{13}C - und ^1H -NMR-Untersuchungen erfolgte mit Hilfe der zweidimensionalen NMR-Spektren (HMQC und HMBC), wodurch sich die jeweiligen ^{13}C - und ^1H -NMR-Signale eindeutig einander zuordnen ließen (siehe Tabelle 3). Auf

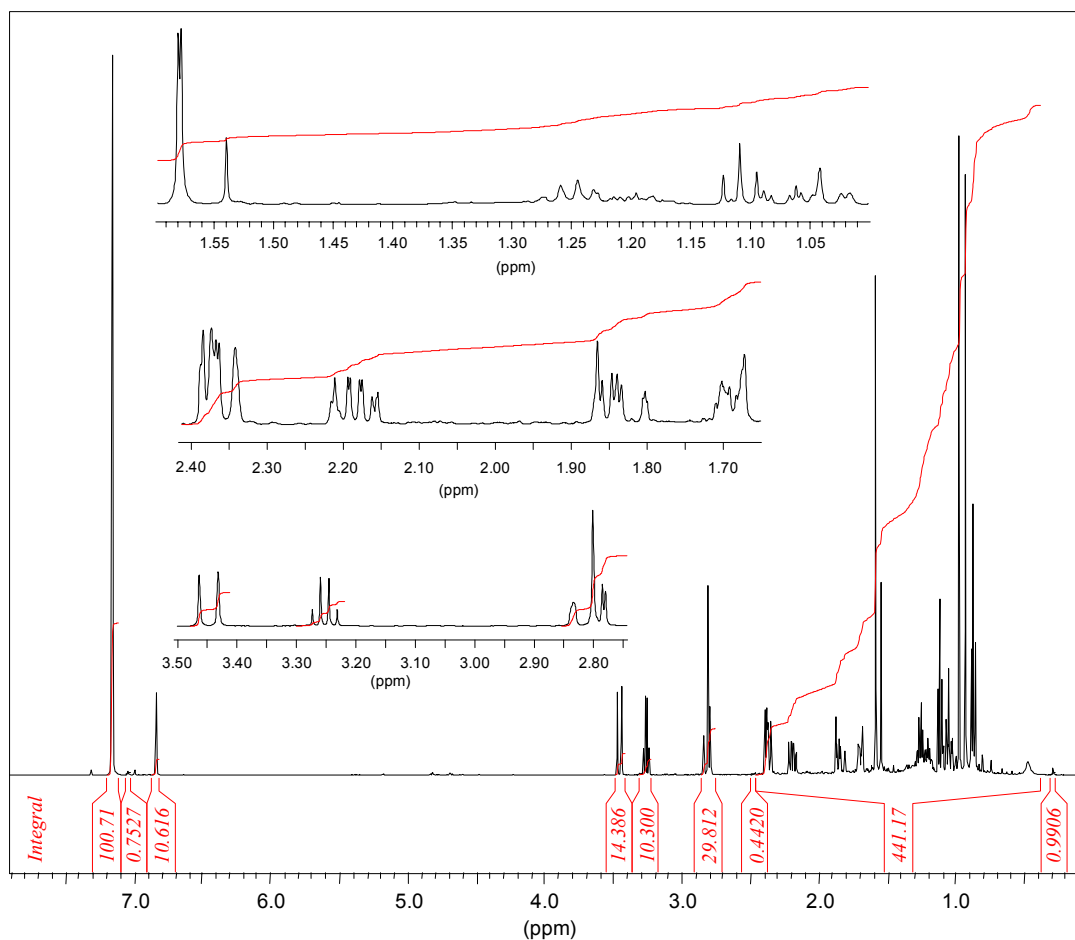


Abb. 14: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Komponente **2** (Glechomafuran) in Benzol-d_6

diese Weise konnte bestätigt werden, dass es sich bei Komponente **2** um ein Furanosquiterpen mit zwei Epoxid-Gruppierungen handelt. Die Verbindung erwies sich schließlich als identisch mit Glechomafuran, dessen Vorkommen in Früchten von *S. olusatrum* bereits beschrieben wurde^{40,43}. Die in der Literatur angegebenen NMR-Daten basierten auf Messungen in Chloroform-d, während die vorliegenden Untersuchungen in Benzol-d_6 als Lösungsmittel durchgeführt wurden, so dass bei einem Vergleich der δ -Werte lösungsmittelbedingte Unterschiede zu erwarten sind. Wie aus *Tabelle 3* und *Tabelle 4* zu ersehen ist, sind die Unterschiede zwischen den $^1\text{H-NMR}$ -Werten besonders groß, während die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten recht gut vergleichbar sind. Allerdings ist auch zu erkennen, dass bei Letzteren eine falsche Zuordnung der Furan-Kohlenstoffe C-7 und C-11 angegeben wurde, die genau vertauscht sind.

Tabelle 4: $^1\text{H-NMR}$ -Werte* der Komponente **2** (Glechomafuran) im Vergleich mit den Literaturdaten

H	δ -Werte in Benzol- d_6	Literatur 1 ³⁹ : δ -Werte in Chloroform- d	Literatur 2 ⁴¹ : δ -Werte in Chloroform- d	NOE
1	2,37 <i>dd</i> (1a, 2a = 10,3, 1a, 2e = 1,9)	2,86 <i>d</i> (11)	2,86 <i>dd</i> (10,5, 2)	H-5
2	1,66-1,72 <i>m</i>	1,5-2,2 <i>m</i>	2,14 <i>m</i> (1, 2a = 2)	–
2'	0,98-1,07 <i>m</i>	1,5-2,2 <i>m</i>	1,49 <i>m</i> (1, 2b = 10,5)	H-5
3	1,85 <i>m</i>	1,5-2,2 <i>m</i>	2,31 <i>m</i>	H-15
3'	0,98-1,07 <i>m</i>	1,5-2,2 <i>m</i>	1,38 <i>m</i>	–
5	2,77-2,85 <i>m</i>	3,16 <i>q</i> (9,5, 2,5)	3,20 <i>dd</i> (10, 2,5)	H-1, H-2'/3'
6	2,18 <i>m</i>	2,56 <i>d</i> (17)	2,36 <i>ddd</i> (18, 10, 1,5)	H-9', H-13
6'	2,77-2,85 <i>m</i>	3,03 <i>d</i> (17)	3,03 <i>br d</i> (18)	H-9', H-13, H-15
9	2,36 <i>d</i> (9a, 9e = 15,8)	2,30 <i>m</i>	2,57 <i>br d</i> (17)	H-14
9'	3,45 <i>d</i>	3,45 <i>d</i> (15)	3,41 <i>d</i> (17)	H-5/6, H-6'
12	6,83 <i>br s</i>	7,06 <i>br s</i>	7,08 <i>br s</i>	–
13	1,59 <i>d</i> (13, 12 = 1,3)	1,81 <i>d</i> (1,5)	1,93 <i>d</i> (1,5)	H-6, H-6'
14	0,97 <i>s</i>	1,30 <i>s</i>	1,29 <i>s</i>	H-1/9', H-6'
15	0,92 <i>s</i>	1,25 <i>s</i>	1,18 <i>s</i>	H-3, H-6'

*in Klammern: koppelnde Protonen und ihre Kopplungskonstante J in Hz

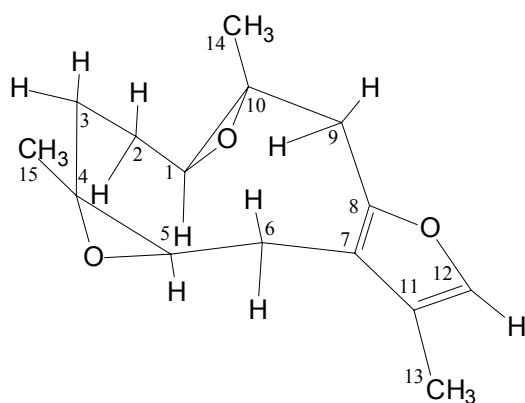


Abb. 15: Struktur von Komponente **2** (Glechomafuran)

Aus der Interpretation der NOESY- und H,H-COSY-Spektren ging schließlich hervor, dass auch die sterische Anordnung des Moleküls mit der in der Literatur beschriebenen Struktur übereinstimmt (Abb. 15). Dies ließ sich insbesondere aus dem NOESY-Cross-Peak zwischen H-1 und H-5 ableiten, der zeigte, dass sich die genannten Wasserstoffe auf der gleichen Seite des Moleküls befinden müssen (Abb. 16). Hieraus folgt die in Abb. 15 dargestellte räumliche Struktur von Glechomafuran.

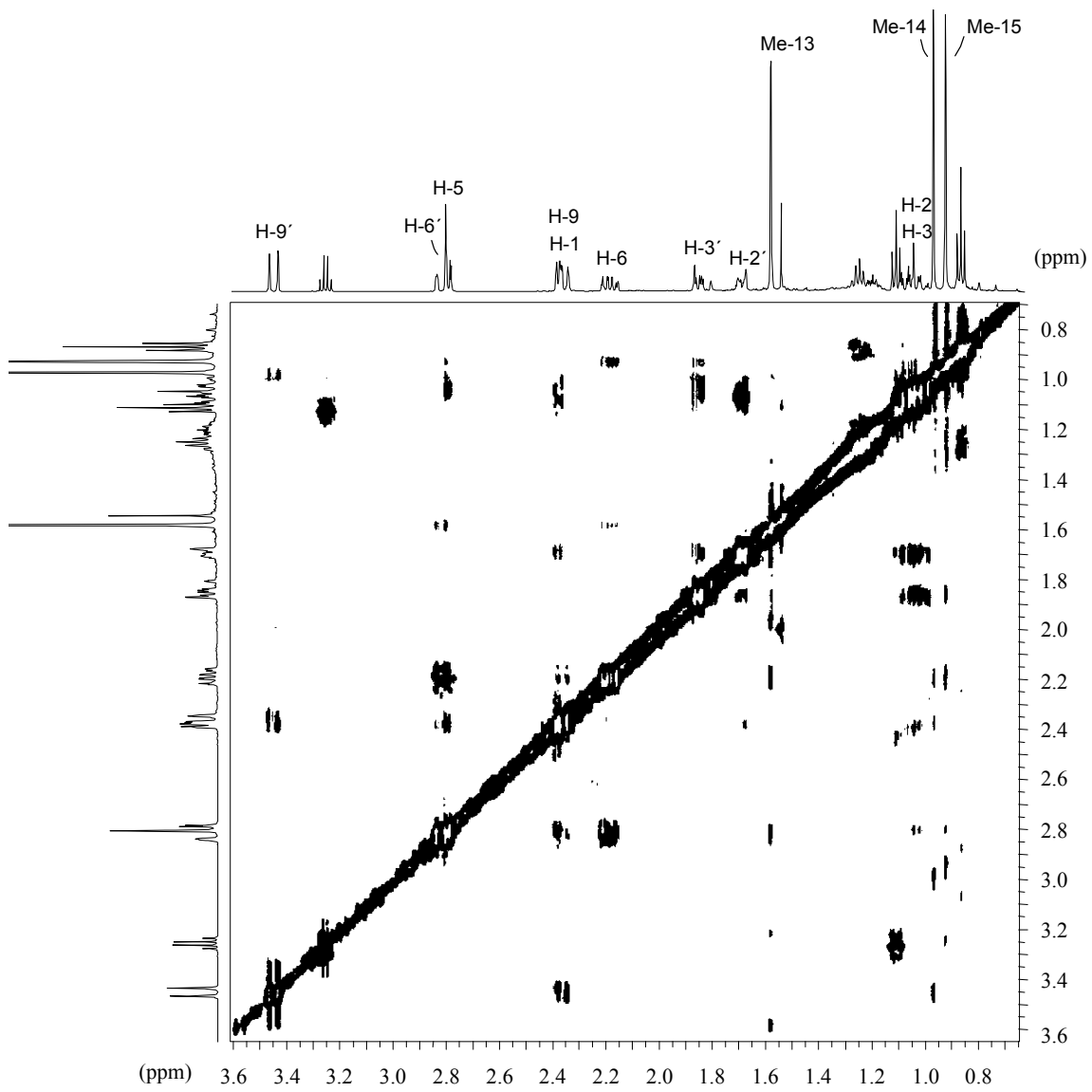


Abb. 16: Ausschnitt aus dem NOESY-Spektrum der Komponente 2 (Glechomafuran) in Benzol-d₆

3.3.2. Grüne Früchte

Um Veränderungen während des Reifeprozesses zu untersuchen, wurden auch grüne Früchte von *S. olusatrum* als Vergleich herangezogen. Das Pflanzenmaterial stammt von zum Teil noch blühenden Pflanzen, die im April 1993 am gleichen Fundpunkt wie die reifen Früchte (Lewes/England) gesammelt wurden. Die 3-4 mm großen, noch grünen Früchte wurden von den übrigen Pflanzenteilen abgetrennt und der Wasserdampfdestillation unter den zuvor beschriebenen Bedingungen unterzogen.

Das so erhaltene ätherische Öl wurde zunächst durch Trockensäulenchromatographie, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, in 5 Fraktionen zerlegt, um die Bestandteile bezüglich ihrer Polarität charakterisieren zu können. Die Fraktionen sowie das Gesamtöl wurden anschließend gaschromatographisch und massenspektrometrisch analysiert. Auf diese Weise ließen sich insgesamt 52 Bestandteile identifizieren.

Das GC des Gesamtöls lässt im Vergleich mit dem entsprechenden GC des ätherischen Öls der reifen Früchte (Abb. 5) ein in qualitativer und quantitativer Hinsicht ähnliches Inhaltsstoffspektrum erkennen (Abb. 17, Tabelle 5). Die vorherrschenden Komponenten sind β -Phellandren, das einen Gehalt von mehr als 30% aufweist, sowie jeweils etwa 8% α -Pinen und Myrcen. Daneben wurden Limonen und β -Pinen mit 2,1% bzw. 1,5% detektiert. Als weitere wichtige Bestandteile konnten Furanogermacren (Furanodien, Peak 62) und Furanoelemen (Isofuranogermacren, Peak 63) mit zusammen fast 30% ermittelt werden. 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen (**1**) ist im Öl der grünen Früchte mit einem Anteil von 7,3% enthalten.

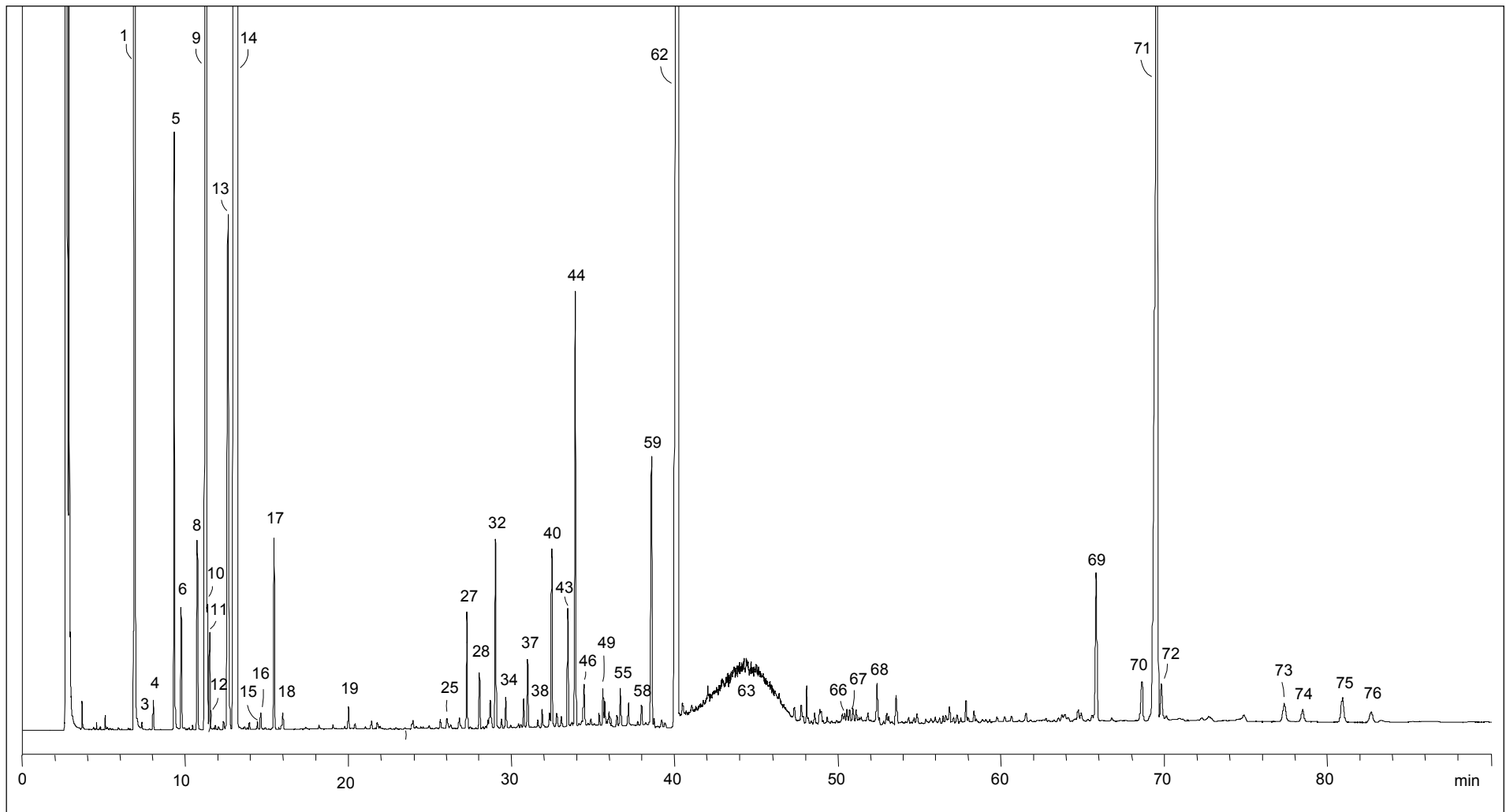


Abb. 17: Gaschromatogramm des ätherischen Öls aus grünen Früchten von *S. olusatrum* (Lewes/England 1992)

3.3.3. *Fruchtölzusammensetzung verschiedener Fundpunkte*

Da die Zusammensetzung eines ätherischen Öls je nach Standort und Erntezeitpunkt stark variieren kann, wurden zum Vergleich auch Früchte anderer Herkünfte untersucht. Das Vergleichsmaterial stammte aus reifen Früchten von *S. olusatrum*, die in den Jahren 1992 und 1995 in der Türkei (Fethiye) sowie 1997 auf Mallorca und den griechischen Inseln (Lesvos) gesammelt wurden. Die ätherischen Öle wurden, wie zuvor beschrieben, mittels Wasserdampfdestillation gewonnen und gaschromatographisch sowie massenspektrometrisch untersucht.

Das ätherische Öl der 1992 in der Türkei geernteten Früchte zeigt ein im Vergleich zu dem zuvor untersuchten ätherischen Öl der aus England stammenden Früchte ein sehr ähnliches Inhaltsstoffspektrum (*Tabelle 5*). Die dominierenden Bestandteile sind ebenfalls β -Phellandren und α -Pinen, die jeweils fast 20% erreichen. Es folgen Myrcen und β -Pinen mit 5,7 bzw. 4,3%. Weiterhin wurden 2,3% Germacren D sowie jeweils 1,3% β -Elemen und Germacren B detektiert. Furanoelemen (Isofuranogermacren, Peak 62) und Furanogermacren (Furanodien, Peak 63) sind mit zusammen ca. 16% im Öl vertreten, während 1 β -Acetoxifyrano-4(15)-eudesmen (Komponente 1) einen Gehalt von 14,3% aufweist.

Im ätherischen Öl der 1995 in der Türkei gesammelten reifen Früchte konnten insgesamt 46 Bestandteile identifiziert werden (vgl. *Tabelle 5*). Die Hauptkomponenten sind Furanogermacren (6) und Furanoelemen (7), die sich zusammen auf 25,6% belaufen, sowie 1 β -Acetoxifyrano-4(15)-eudesmen (1) mit einem Gehalt von 12,9%. Unter den Monoterpen-Kohlenwasserstoffen dominieren β -Phellandren und α -Pinen mit 14,1 bzw. 11,5%, gefolgt von 6% β -Pinen, 4,9% 3-Caren und 1% Limonen. Weitere Komponenten gehören vor allem zur Gruppe der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe. Die wichtigsten sind Germacren D mit 6,5% sowie 3,9% β -Elemen und 2,9% γ -Elemen.

Das ätherische Öl der auf Mallorca geernteten Früchte ergab im Vergleich zu den zuvor analysierten Ölen eine quantitativ unterschiedliche Verteilung der Inhaltsstoffe. Insgesamt ließen sich 34 Bestandteile identifizieren. Die Hauptkomponenten sind 1 β -Acetoxifyrano-4(15)-eudesmen (1) mit einem Gehalt von 35,3% sowie Furanoelemen (Isofuranogermacren) und Furanogermacren (Furanodien), die zusammen 32% ergeben. Glechomafuran (2) ist mit einem Anteil von 2,3% vertreten. Monoterpen-Kohlenwasserstoffe ließen sich dagegen in verhältnismäßig geringen Mengen nachweisen. Während 3-Caren und Myrcen Gehalte von jeweils etwa 3% aufweisen, wurden β -Phellandren und α -Pinen, die dominierenden Bestandteile im ätherischen Öl der

in der Türkei und in England geernteten Früchte, nur in geringen Mengen von rund 1% detektiert. Darüber hinaus sind 3,8% Germacren D, 3,5% Germacren B und 2,4% β -Elemen enthalten.

Im ätherischen Öl der aus Griechenland stammenden Früchte ist 1 β -Acetoxymuran-4(15)-eudesmen (**1**) die vorherrschende Komponente, die in diesem Öl einen Gehalt von über 45,1% aufweist, während Furanogermacren (Furanodien, **6**) und Furanoelemen (Isosulfuranogermacren, **7**) mit zusammen 28,8% vertreten sind. Demgegenüber ließen sich Monoterpen-Kohlenwasserstoffe, ähnlich wie im ätherischen Öl der von Mallorca stammenden Früchte, nur in geringen Mengen nachweisen. α -Pinen, Myrcen und 3-Caren erreichen jeweils nur Werte um 2%. Die Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe bestehen im Wesentlichen aus Germacren B mit 4,3% und jeweils etwa 1% β -Elemen und Germacren D.

Tabelle 5: Prozentuale Zusammensetzung der ätherischen Fruchttöle von *S. olusatrum* verschiedener Fundpunkte

Peak Nr	Komponente	1	2	3	4	5	6	KI _{DB-Wax}
1	α -Pinen	12,60	8,61	19,89	11,35	1,20	2,34	1026,7
2	α -Thujen	0,97	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,12	1029,5
3	Toluol	0,16	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1043,8
4	Camphen	0,11	0,07	0,10	0,04	0,01	<0,01	1070,7
5	β -Pinen	4,22	1,46	4,30	6,01	0,38	0,48	1114,3
6	Sabinen	0,63	0,30	0,28	0,31	0,10	0,08	1126,0
7	Verbenen	<0,01	<0,01	0,04	<0,01	<0,01	<0,01	1131,6
8	3-Caren	0,53	0,55	0,66	4,86	3,31	1,97	1153,6
9	Myrcen	10,93	7,44	5,72	2,44	3,04	2,14	1168,0
10	α -Phellandren	<0,01	0,31	0,31	<0,01	<0,01	<0,01	1172,1
11	p-Mentha-1(7),8-dien	0,23	0,21	0,15	0,07	0,32	0,10	1175,1
12	α -Terpinen	<0,01	0,01	<0,01	0,15	0,11	0,16	1182,8
13	Limonen	3,55	2,15	2,36	1,04	0,54	<0,01	1206,0
14	β -Phellandren	27,20	33,20	19,73	14,10	0,65	0,07	1217,1
15	γ -Terpinen	<0,01	0,02	0,03	0,17	0,01	0,06	1252,4
16	(E)- β -Ocimen	<0,01	0,04	0,03	0,10	0,12	<0,01	1257,1
17	p-Cymen	0,81	0,53	0,50	0,06	0,02	<0,01	1276,4
18	Terpinolen	<0,01	0,05	0,10	0,96	0,67	0,40	1290,6
19	1-Octen-3-ylacetat	0,23	0,06	0,06	0,03	<0,01	<0,01	1384,7
20	p-Cymenen	0,07	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1427,6
21	(E)-Sabinenhydrat	0,09	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	0,07	1475,9
22	δ -Elemen	<0,01	0,03	0,03	0,14	<0,01	<0,01	1476,2
23	α -Campholenaldehyd	<0,01	<0,01	<0,01	0,04	<0,01	<0,01	1484,4
24	α -Copaen	0,05	<0,01	<0,01	0,03	<0,01	<0,01	1500,6
25	β -Bourbonen	0,23	0,05	0,12	<0,01	<0,01	<0,01	1526,9

26	β -Cubeben	0,04	<0,01	<0,01	0,03	<0,01	<0,01	1547,5	
27	Linalool	0,80	0,31	0,41	0,21	<0,01	<0,01	1556,5	
28	(E)-p-Menth-2-en-1-ol	0,19	0,15	0,21	0,02	<0,01	<0,01	1575,3	
29	β -Ylangen	<0,01	<0,01	<0,01	0,30	<0,01	<0,01	1578,0	
30	β -Elemen-Isomer	0,04	<0,01	0,05	0,24	<0,01	0,03	1587,8	
31	Bornylacetat	0,13	0,13	0,06	<0,01	<0,01	<0,01	1591,8	
32	β -Elemen	0,98	0,62	1,29	3,91	2,43	1,04	1598,7	
33	β -Caryophyllen	0,08	0,03	0,16	0,14	0,16	0,09	1607,6	
34	Terpinen-4-ol	0,12	0,09	0,20	0,08	0,02	<0,01	1614,5	
35	Myrtenal	}	0,10	0,09	0,14	<0,01	<0,01	<0,01	1641,2
36	(Z)-p-Menth-2-en-1-ol								
37	γ -Elemen	0,17	0,22	0,32	2,87	0,55	0,21	1647,8	
38	Citronellylacetat	0,09	0,06	0,13	<0,01	<0,01	<0,01	1669,5	
39	α -Humulen	0,11	0,05	0,15	0,17	0,20	0,13	1681,1	
40	Furfurylalkohol	0,88	0,59	0,41	<0,01	<0,01	<0,01	1684,6	
41	(E)-Verbenol	0,14	0,05	0,16	<0,01	<0,01	<0,01	1692,9	
42	γ -Muurolen	0,06	0,03	0,12	0,16	0,06	<0,01	1699,6	
43	α -Terpineol	0,45	0,37	0,38	<0,01	0,06	<0,01	1709,7	
44	Germacren D	2,64	1,42	2,27	6,53	3,82	1,60	1721,4	
45	α -Muurolen	<0,01	<0,01	0,26	0,08	<0,01	0,04	1735,2	
46	Bicyclogermacren	<0,01	0,04	<0,01	0,20	0,13	0,05	1722,9	
47	Geranial	0,16	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,04	1734,9	
48	(E)-Piperitol	0,03	<0,01	0,05	<0,01	<0,01	<0,01	1759,5	
49	Geranylacetat	0,09	0,12	0,10	0,20	0,81	0,70	1765,4	
50	δ -Cadinen	0,10	0,08	0,23	<0,01	0,31	0,11	1768,7	
51	γ -Cadinen	<0,01	<0,01	0,04	0,06	<0,01	<0,01	1772,8	
52	Germacren A	0,08	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1775,2	
53	Citronellol	0,07	0,06	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1777,4	
54	Methylsalicylat	<0,01	<0,01	0,04	<0,01	<0,01	<0,01	1788,6	
55	Cadina-1,4-dien	0,22	0,11	0,09	<0,01	<0,01	<0,01	1793,1	
56	Myrtenol	}	0,07	<0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	1805,9
57	α -Cadinen								
58	2-Phenylethylacetat	0,04	0,06	0,07	<0,01	<0,01	<0,01	1827,8	
59	Germacren B	0,83	0,90	1,34	0,80	3,53	4,35	1843,7	
60	(E)-Carveol	0,04	0,03	0,05	<0,01	<0,01	<0,01	1848,5	
61	p-Cymen-8-ol	0,03	0,03	0,05	<0,01	<0,01	<0,01	1860,7	
62	Furanoelemen	6,05	16,24	9,98	24,46	15,82	5,79	1883,6	
	(Isofuranogermacren, 7)								
63	Furanogermacren (Furanodien, 6)	4,38	11,14	6,35	1,16	16,23	22,98	–	
64	Caryophyllenoxid	0,08	<0,01	0,10	<0,01	<0,01	<0,01	2003,4	
65	Germacra-1(10),5-dien-4 β -ol	0,08	<0,01	0,08	0,17	<0,01	1,21	2065,9	
66	T-Cadinol	0,05	0,03	0,08	0,03	<0,01	0,07	2187,1	
67	T-Muurolol	0,07	0,05	0,10	<0,01	<0,01	0,04	2203,7	
68	α -Cadinol	0,17	0,13	0,28	0,04	0,28	0,19	2250,7	
69	Furano-4(15)-eudesmen-1-on (15)	1,49	0,77	1,03	0,55	1,53	0,92	2651,0	
70	Furanoeremophil-1-on (3)	0,11	0,25	0,14	0,03	0,03	0,18	2711,8	
71	1 β -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen (1)	12,40	7,27	14,34	12,87	35,28	45,15	2727,6	
72	1 β -Acetoxyfurano-3-eudesmen (4)	0,37	0,21	0,39	0,25	0,96	1,67	2733,6	
73	Glechomafuran (2)	0,73	0,15	1,16	0,81	2,33	1,26	2855,7	

74	$C_{15}H_{20}O_2$ (20)	<0,01	0,10	0,16	0,11	0,44	0,94	2949,3
75	$C_{15}H_{20}O_2$ (21)	0,16	0,22	0,31	0,11	0,47	1,18	2905,2
76	$C_{15}H_{20}O_2$ (22)	0,07	0,10	0,12	0,07	0,28	0,55	2929,9
Gesamt		97,64	97,29	97,79	98,47	96,20	98,52	
Monoterpen-Kohlenwasserstoffe		61,81	54,98	54,19	41,74	10,48	7,92	
Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe		5,61	3,55	6,36	15,86	11,18	7,65	
Monoterpene, oxygeniert		2,51	1,69	1,77	0,99	0,89	0,81	
Sesquiterpene, oxygeniert		26,07	36,35	36,61	40,65	73,65	82,14	
Furanosesquiterpene		25,70	36,04	33,91	40,41	73,37	80,63	

1: reife Früchte, England 1992

2: grüne Früchte, England 1993

3: reife Früchte, Türkei 1992

4: reife Früchte, Türkei 1995

5: reife Früchte, Mallorca 1997

6: reife Früchte, Griechenland 1997

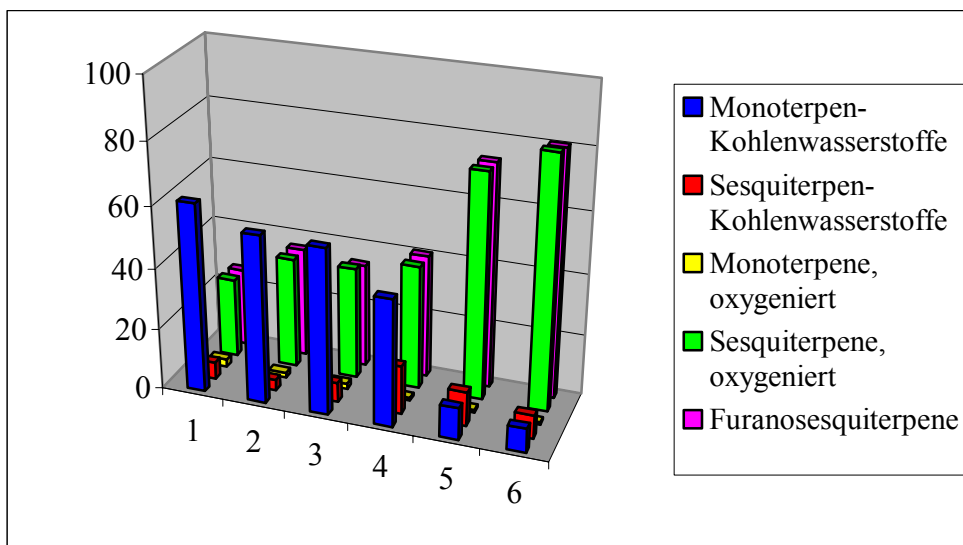


Abb. 18: Verteilung der Inhaltsstoffe der ätherischen Fruchttöle von *S. olusatrum* verschiedener Herkünfte (1-6) auf die einzelnen Inhaltsstoffgruppen

1: reife Früchte, England 1992

2: grüne Früchte, England 1993

3: reife Früchte, Türkei 1992

4: reife Früchte, Türkei 1995

5: reife Früchte, Mallorca 1997

6: reife Früchte, Griechenland 1997

3.3.4. *Diskussion der Fruchttöle*

Alle Fruchttöle von *S. olusatrum* sind vorwiegend aus Monoterpen-Kohlenwasserstoffen und Furanosesquiterpenen zusammengesetzt. Betrachtet man jedoch die quantitative Verteilung zwischen den beiden Inhaltsstoffgruppen, so lassen sich bedeutende Unterschiede feststellen. Die insgesamt 6 untersuchten Öle können anhand ihrer Zusammensetzungen in 2 Gruppen eingeteilt werden. In der ersten Gruppe befinden sich die ätherischen Öle der aus England stammenden grünen und reifen Früchte sowie die ätherischen Öle der 1992 und 1995 in der Türkei gesammelten Früchte, die alle zu mindestens 40% aus Monoterpen-Kohlenwasserstoffen bestehen, dagegen aber einen vergleichsweise geringen Gehalt an Furanosesquiterpenen aufweisen (ca. 30-40%). Abgesehen von quantitativen Abweichungen gleichen sich die 4 genannten Öle auch hinsichtlich der qualitativen Zusammensetzung der Inhaltsstoffe. Unter den Monoterpenen dominieren β -Phellandren, α -Pinen, Myrcen, β -Pinen und Limonen. Hierin unterscheidet sich lediglich das ätherische Öl der 1995 in der Türkei gesammelten Früchte, das neben den genannten Monoterpen-Kohlenwasserstoffen auch einen höheren Gehalt an 3-Caren aufweist. Die Gruppe der oxygenierten Sesquiterpene ist in dieser Gruppe vorwiegend durch 1 β -Acetoxifurano-4(15)-eudesmen sowie Furanoelemen und Furanogermacren repräsentiert.

Eine zweite Gruppe bilden die ätherischen Öle der 1997 geernteten Früchte aus Mallorca und Griechenland, die durch einen sehr hohen Anteil an Furanosesquiterpenen charakterisiert sind (mehr als 70%), während der Gehalt an Monoterpen-Kohlenwasserstoffen nur etwa 10% beträgt. Auch innerhalb dieser Gruppe ist ein sehr einheitliches Inhaltsstoffspektrum zu verzeichnen. Bei den Monoterpenen dominieren Myrcen, 3-Caren und α -Pinen, während 1 β -Acetoxifurano-4(15)-eudesmen sowie Furanoelemen und Furanogermacren die Hauptbestandteile in der Gruppe der Sesquiterpene sind. Sieht man von den quantitativen Unterschieden ab, so gleichen sich jedoch beide Gruppen in ihrer qualitativen Zusammensetzung und insbesondere auch in der Zusammensetzung der Furanosesquiterpene.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Angaben der Literatur, so lässt sich feststellen, dass von den in den Lösungsmittelextrakten der Früchte gefundenen Verbindungen die beiden Furanosesquiterpene Glechomafuran (**2**) und 1 β -Acetoxifurano-4(15)-eudesmen (**1**) auch im ätherischen Öl enthalten sind. Die beschriebenen Lactone (*Abb. 1*) ließen sich dagegen nicht in den ätherischen Ölen nachweisen. Dies könnte einerseits damit zusammenhängen, dass die Lactone nicht ausreichend wasserdampflich sind, andererseits aber auch damit, dass sie erst bei Aufarbeitung der Lösungsmittelextrakte aus den entsprechenden Furanosesquiterpenen durch Oxidation entstehen.

3.4. Die ätherischen Öle aus Blüten und Kraut

Da verschiedene Pflanzenteile bezüglich der Zusammensetzung der ätherischen Öle große Unterschiede aufweisen können, wurden neben den Früchten auch die Blüten und das Kraut (Blätter und Stängel) von *S. olusatrum* untersucht. Das für die vorliegende Studie verwendete Material stammt von blühenden Pflanzen, die am gleichen Fundpunkt wie die aus England stammenden Früchte (*Tabelle 5-1*) gesammelt wurden. Stängel und Blätter wurden von den Blüten getrennt, grob zerkleinert und anschließend, wie zuvor beschrieben, der Wasserdampfdestillation unterzogen. Die Analyse der ätherischen Öle erfolgte entsprechend der Untersuchung der ätherischen Öle der Früchte zunächst mittels Trockensäulenchromatographie, um Informationen über die Polarität der Inhaltsstoffe zu erhalten. Die jeweils 5 Fraktionen sowie die Gesamtöle wurden daraufhin mittels GC und GC-MS analysiert (*Abb. 19, Abb. 20*).

Wie aus *Tabelle 6* zu entnehmen ist, wurden im ätherischen Öl der Blüten insgesamt 49 verschiedene Komponenten identifiziert. Auffallend ist ein recht hoher Gehalt an Furanoelemen (Isofuranogermacren, Peak-Nr. 45) und Furanogermacren (Furanodien, Peak-Nr. 46), die zusammen einen Anteil von fast 50% ergeben. Weitere wichtige Bestandteile sind β -Phellandren und Myrcen mit Gehalten von 16,3 bzw. 12,4%, gefolgt von 5% α -Phellandren, das von Myrcen wegen der relativ hohen Konzentrationen des Letzteren nur als Schulter abgetrennt wurde (*Abb. 19*). Daneben wurde 2,4% Tricosan neben geringeren Mengen Docosan, Tetracosan und Pentacosan im Öl nachgewiesen, die jedoch vermutlich aus dem Kutikularwachs der Blüte stammen. Zu den Komponenten, die sich mangels geeigneter Referenzdaten anhand ihres Massenspektrums nicht bestimmen ließen, gehörte unter anderem Komponente **3** (Peak-Nr. 57). Diese Verbindung ist, wie sich später ergab, im Wurzelöl in wesentlich höheren Konzentrationen enthalten und wurde entsprechend aus dieser isoliert. Aus der in Kapitel 3.5.1 beschriebenen Strukturbestimmung mittels NMR-Spektroskopie geht hervor, dass es sich bei Komponente **3** um Furanoremphil-1-on handelt.

Das gemeinsam aus Stängeln und Blättern gewonnene ätherische Krautöl ist in qualitativer Hinsicht ähnlich wie das zuvor untersuchte ätherische Öl der Blüten zusammengesetzt. Insgesamt ließen sich 44 Verbindungen identifizieren (*Tabelle 6*). Unter den Monoterpen-Kohlenwasserstoffen dominieren β -Phellandren mit 24,9% sowie jeweils rund 6% Limonen und Myrcen. Furanoelemen (Isofuranogermacren, **7**) und Furanogermacren (Furanodien, **6**) sind mit einem Gehalt von zusammen 34,9% weniger stark als im entsprechenden Blütenöl vertreten. Darüber hinaus wurden aus der Gruppe der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe, die prozentual in diesem Öl jedoch kaum eine Rolle spielen, etwa 4% Germacren D und 1% Germacren B nach-

gewiesen. Die bereits zuvor erwähnte Komponente **15** (Peak-Nr. 57, Furanoeremophil-1-on, vgl. Kapitel 3.5.1), weist einen Gehalt von 9,5% auf.

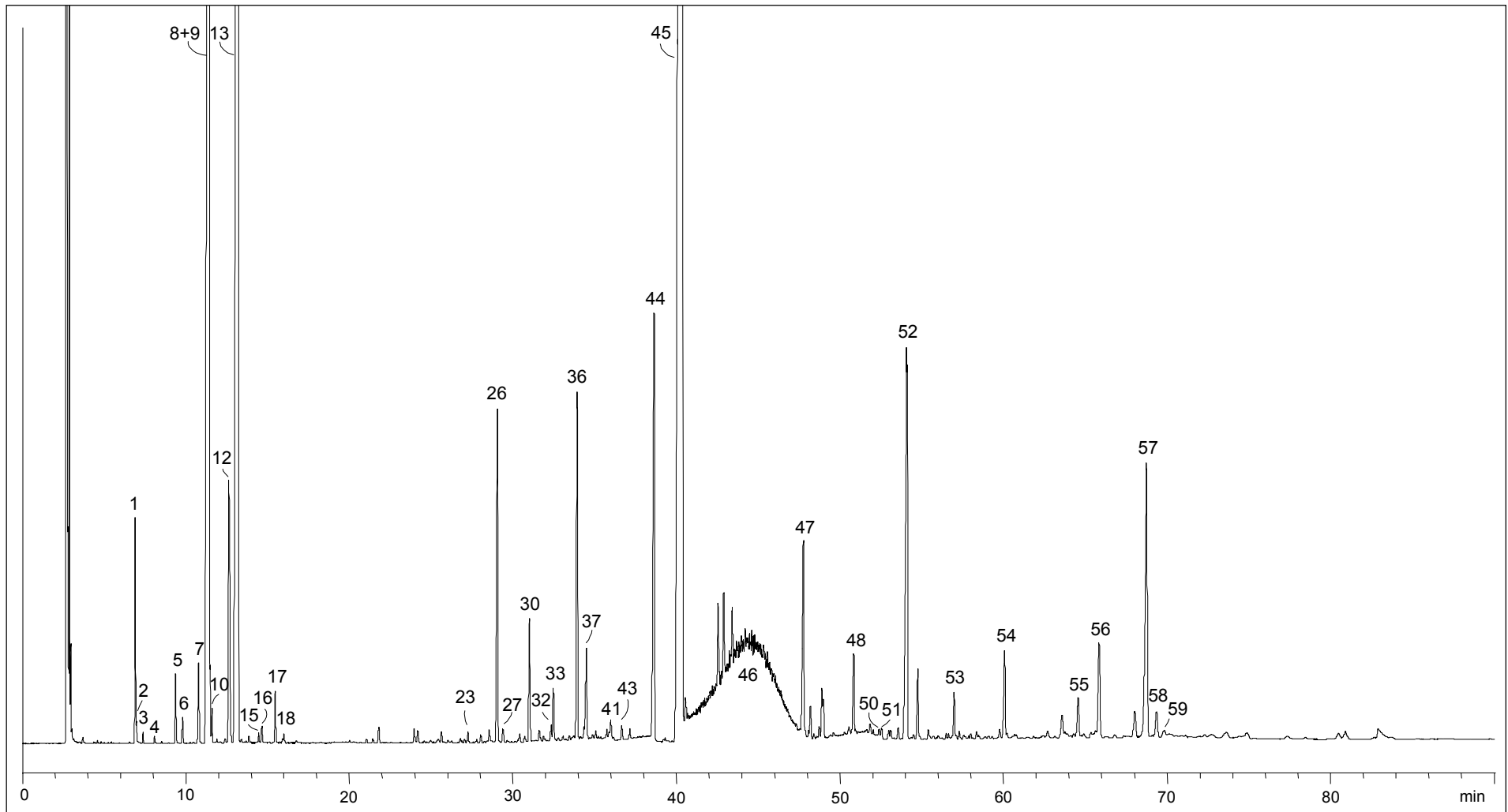


Abb. 19: Gaschromatogramm (DB-Wax) des ätherischen Blütenöls von *S. olusatrum* (Lewes/England 1992)

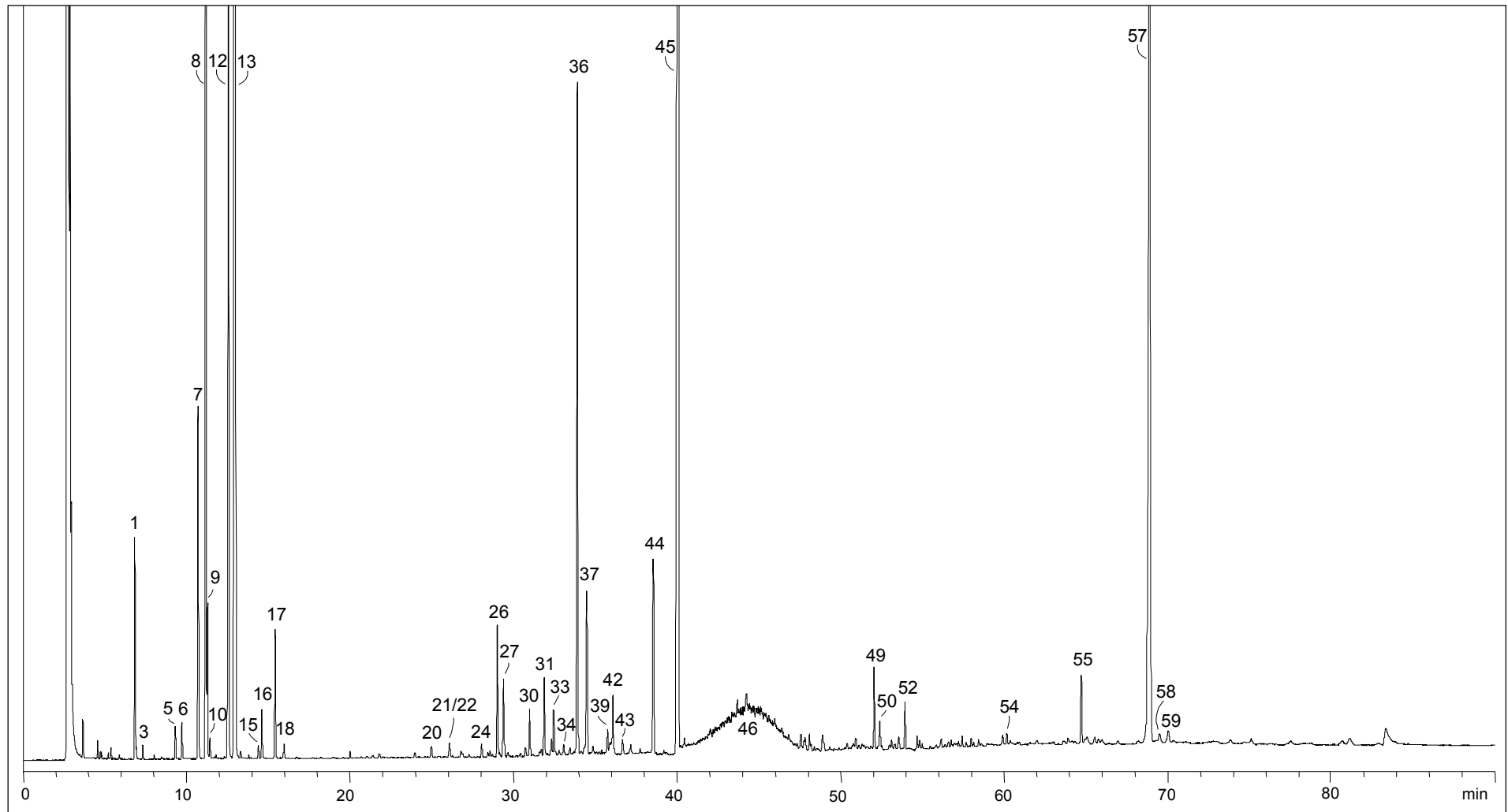


Abb. 20: Gaschromatogramm (DB-Wax) des ätherischen Krautöls von *S. olusatrum* (Lewes/England 1992)

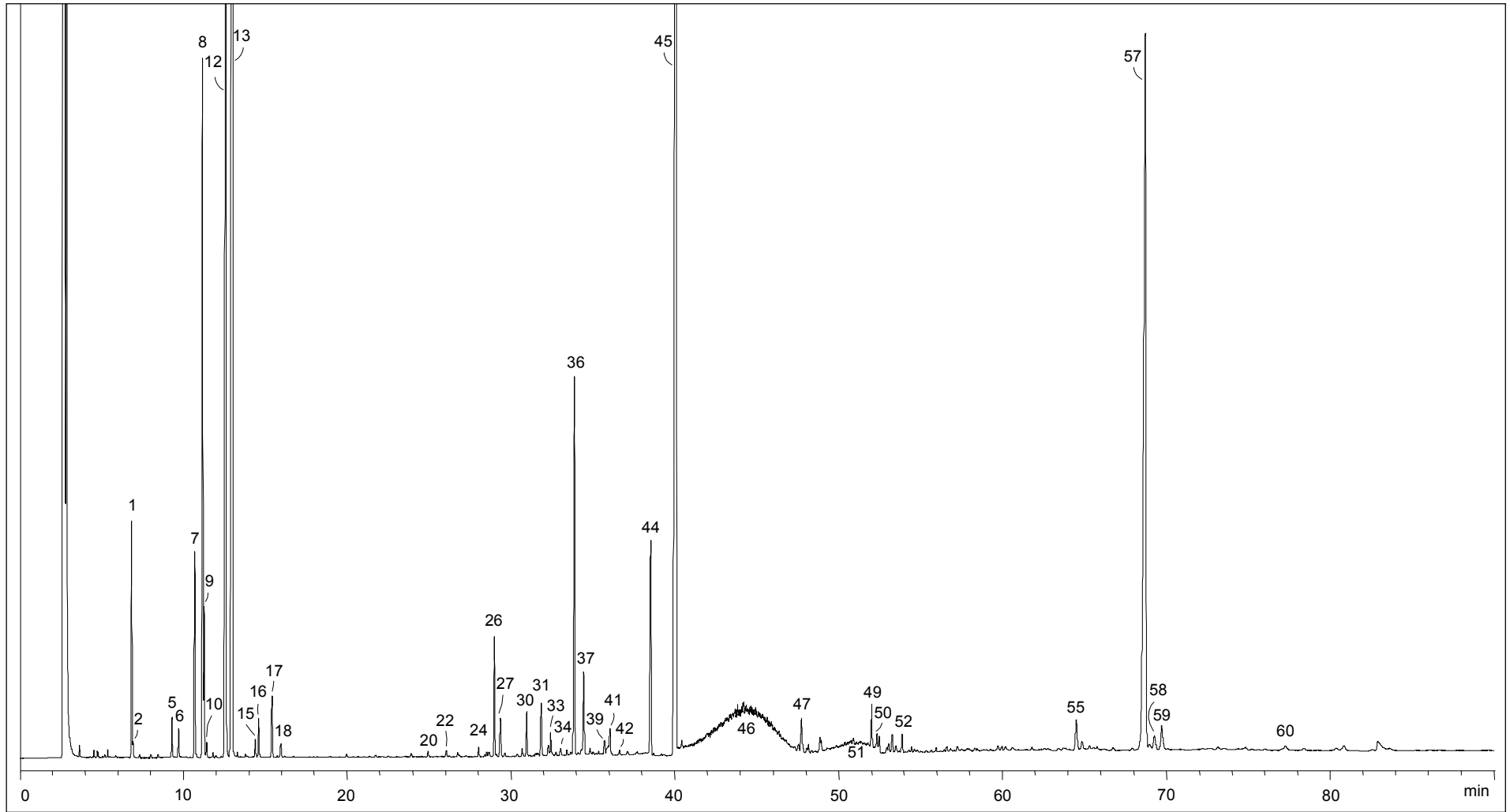


Abb. 21: Gaschromatogramm (DB-Wax) des ätherischen Wurzelöls von *S. olusatrum* (Lewes/England 1992)

3.5. Das ätherische Öl der Wurzel

Die für die vorliegende Untersuchung verwendeten Wurzeln stammten von denselben, aus England stammenden Pflanzen, deren oberirdische Pflanzenteile zuvor diskutiert worden sind. Auf diese Weise sollten unterschiedliche Einflüsse, wie Klima, Standort, Erntezeitpunkt sowie möglicherweise ein Vorliegen verschiedener chemischer Rassen weitgehend ausgeschlossen werden. Entsprechend erfolgte auch die Gewinnung sowie die anschließende Untersuchung des ätherischen Öls in Übereinstimmung mit den in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Untersuchungen der anderen Pflanzenteile.

Das GC des Wurzelöls ließ in Bezug auf das Inhaltsstoffspektrum große Ähnlichkeiten mit den zuvor untersuchten ätherischen Ölen der anderen Pflanzenteile erkennen (*Abb. 21*).

Insgesamt wurden 48 Bestandteile identifiziert (*Tabelle 6*). Danach setzt sich das ätherische Öl zu fast 40% aus Monoterpen-Kohlenwasserstoffen zusammen, von denen β -Phellandren mit über 20% neben Limonen (12%) und Myrcen (4%) die dominierenden Verbindungen darstellen. Aus der Gruppe der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe ließen sich lediglich Germacren D und Germacren B in erwähnenswerten Konzentrationen nachweisen (3 bzw. 1,5%). Dagegen erreichen Furanoelemen (Isofuranogermacren, Peak-Nr. 45) und Furanogermacren (Furanodien, Peak-Nr. 46) einen Gehalt von zusammen fast 40%. Ein weiterer wichtiger Bestandteil mit einem Gehalt von 10,8% ist Komponente **3**, die bereits in den ätherischen Ölen der Blüten und des Krauts nachgewiesen wurde. Das Massenspektrum dieser Komponente erwies sich bei einem Vergleich mit den eigenen, zur Verfügung stehenden Spektraldaten bekannter Verbindungen als nicht ausreichend für eine Identifizierung. Für weitere Spektraluntersuchungen war somit eine Isolierung der Substanz notwendig.

Hierfür wurde das ätherische Öl zunächst durch Trockensäulenchromatographie vorfraktioniert, da aus den vorangegangenen Untersuchungen zu ersehen war, dass sich die gesuchte Verbindung mit dieser Methode recht gut von den übrigen Ölbestandteilen abtrennen lässt. Die gesuchte Komponente, die auf diese Weise in der TSC-Fraktion 3 angereichert wurde, konnte hieraus anschließend mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie in einer Reinheit von 99% isoliert werden. Insgesamt wurden 4 ml einer 10%igen Lösung des ätherischen Öls eingesetzt, woraus schließlich 40 mg der Komponente **3** gewonnen wurden. Die Strukturaufklärung mittels NMR-Spektroskopie wird in Kapitel 3.5.1 beschrieben.

Tabelle 6: Prozentuale Zusammensetzung der ätherischen Öle verschiedener Pflanzenteile von *S. olusatrum* (Lewes/England)

Peak Nr.	Komponente	Blüten	Kraut	Wurzel	KI _{DB-Wax}
1	α -Pinen	0,52	0,86	1,07	1026,7
2	α -Thujen	0,04	0,05	0,07	1029,5
3	Toluol	0,02	0,05	<0,01	1043,8
4	Camphen	0,02	<0,01	<0,01	1070,7
5	β -Pinen	0,20	0,14	0,20	1114,3
6	Sabinen	0,07	0,18	0,15	1126,0
7	3-Caren	0,27	1,74	1,20	1153,6
8	Myrcen	12,39	5,80	3,69	1168,0
9	α -Phellandren	5,01	0,72	0,85	1172,1
10	p-Mentha-1(7),8-dien	0,07	0,09	0,08	1175,1
11	α -Terpinen	0,01	<0,01	0,03	1182,8
12	Limonen	1,15	6,62	11,81	1206,0
13	β -Phellandren	16,34	24,92	20,35	1217,1
14	(Z)- β -Ocimen	0,02	<0,01	<0,01	1235,7
15	γ -Terpinen	0,03	0,07	0,09	1252,4
16	(E)- β -Ocimen	0,04	0,23	0,20	1257,1
17	p-Cymen	0,13	0,67	0,33	1276,4
18	Terpinolen	0,02	0,09	0,09	1290,6
19	(E)-Sabinenhydrat	<0,01	<0,01	0,03	1475,9
20	α -Copaen	<0,01	0,07	0,04	1500,6
21	Benzaldehyd	} <0,01	0,10	0,06	1526,9
22	β -Bourbonen				
23	Linalool	0,03	<0,01	<0,01	1556,5
24	(E)-p-Menth-2-en-1-ol	0,02	0,07	0,06	1575,3
25	Bornylacetat	<0,01	<0,01	0,04	1591,8
26	β -Elemen	1,06	0,79	0,73	1598,7
27	β -Caryophyllen	0,05	0,47	0,26	1607,6
28	Myrtenal	} 0,02	0,05	0,04	1641,2
29	(Z)-p-Menth-2-en-1-ol				
30	γ -Elemen	0,44	0,27	0,31	1647,8
31	Citronellylacetat	0,01	0,46	0,32	1669,5
32	α -Humulen	0,05	0,11	0,08	1681,1
33	Furfurylalkohol	0,20	0,31	0,15	1684,6
34	γ -Muurolen	0,02	0,07	0,05	1699,6
35	α -Terpineol	0,01	<0,01	0,02	1709,7
36	Germacren D	1,34	4,43	2,85	1721,4
37	Nerylacetat	0,37	1,12	0,63	1736,8
38	Bicyclogermacren	<0,01	0,06	0,04	1722,9
39	δ -Cadinen	0,03	0,17	0,10	1768,7
40	γ -Cadinen	<0,01	0,09	<0,01	1772,8
41	Germacren A	0,09	<0,01	0,11	1775,2
42	Citronellol	<0,01	0,38	0,19	1777,4
43	Cadina-1,4-dien	0,05	0,09	0,04	1793,1
44	Germacren B	1,92	1,24	1,49	1843,7

45	Furanoelemen (Isofuranogermacren, 7)	28,31	18,87	20,51	1883,6
46	Furanogermacren (Furanodien, 6)	19,38	16,02	17,13	–
47	β -Elemenon	0,79	<0,01	0,27	2107,5
48	Docosan	0,31	<0,01	<0,01	2200,0
49	Elemicin	<0,01	0,44	0,34	2238,6
50	α -Cadinol	0,03	0,06	0,15	2250,7
51	Germacron	0,04	<0,01	0,13	2253,9
52	Tricosan	2,40	0,26	0,14	2300,0
53	Tetracosan	0,17	<0,01	<0,01	2400,0
54	Pentacosan	0,38	0,06	<0,01	2500,0
55	(E)-Phytol	0,19	0,55	0,30	2615,2
56	Furano-4(15)-eudesmen-1-on (15)	0,56	<0,01	<0,01	2651,0
57	Furanoeremophil-1-on (3)	1,81	9,52	10,83	2711,8
58	1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen (1)	0,16	0,13	0,19	2727,6
59	1 β -Acetoxymurano-3-eudesmen (4)	0,04	0,14	0,33	2733,6
60	Glechomafuran (2)	<0,01	<0,01	0,10	2855,7
Gesamt		96,66	98,63	98,74	
Monoterpen-Kohlenwasserstoffe		36,34	42,19	40,46	
Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe		7,17	7,96	6,16	
Monoterpene, oxygeniert		0,47	2,08	1,24	
Sesquiterpene, oxygeniert		51,13	44,74	49,94	
Furanosesquiterpene		50,26	44,69	49,39	

3.5.1. Struktur von Furanoeremophil-1-on (3)

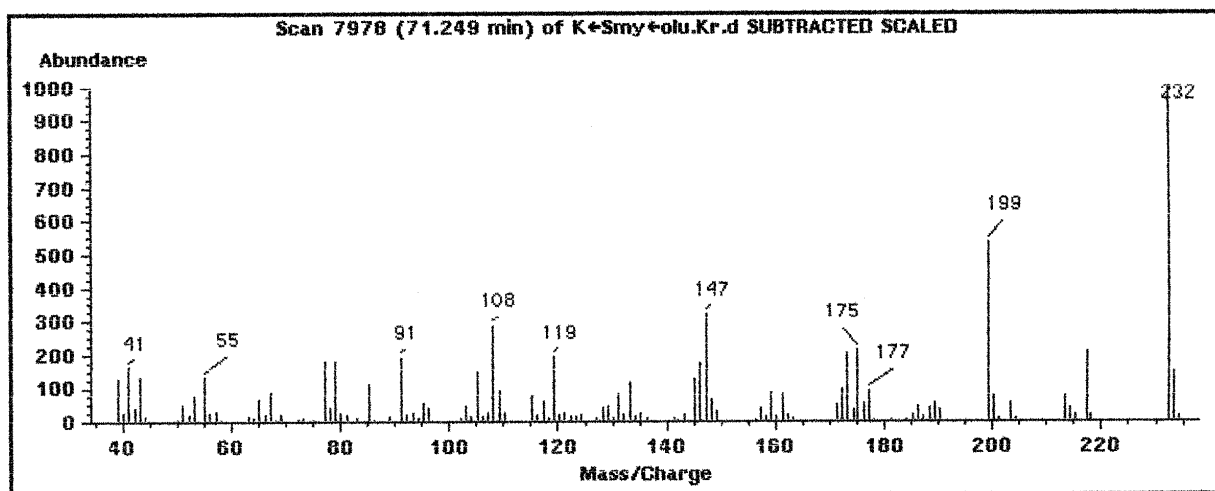


Abb. 22: Massenspektrum der Komponente 3 (Furanoeremophil-1-on)

Ein Vergleich des oben abgebildeten Massenspektrums der Komponente 3 mit den Literaturdaten der bisher in *S. olusatrum* gefundenen Inhaltsstoffe ergab eine gewisse Übereinstimmung mit den publizierten MS-Daten von Furanoeremophil-1-on. Diese sind jedoch nur in stark gekürzter, digitalisierter Form verfügbar und können daher lediglich als erster Anhaltspunkt für eine Identifizierung dienen.

Zur Ermittlung bzw. Absicherung der Struktur von Komponente 3 wurde daher die NMR-Spektroskopie eingesetzt. Zunächst wurde das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum vermessen. Die Multiplizitäten der einzelnen Signale ließen sich mit Hilfe des DEPT-135-Spektrums feststellen. Um allen Protonen die zugehörigen Kohlenstoffe zweifelsfrei zuordnen zu können, wurde außerdem ein HMQC-Spektrum vermessen. Ergänzend lieferte ein HMBC-Spektrum die Informationen zu den Kohlenstoffen, die über 2 und 3 Bindungen mit dem jeweiligen Proton verknüpft sind, womit auch solche erfasst werden, die selbst keinen Wasserstoff tragen. Da erkennbar war, dass sich einige Protonen in dem in Deuterobenzol gemessenen ^1H -NMR-Spektrum sehr stark überlagern, wurde die Substanz zusätzlich auch in anderen Lösungsmitteln vermessen, um durch die lösungsmittelbedingte Verschiebung der Signale unter Umständen auch die fehlenden Kopplungsinformationen zu erhalten. Als eine ideale Ergänzung zu Deuterobenzol erwies sich hierbei Aceton- d_6 , da hier zwei Signale sichtbar wurden, die sich in Deuterobenzol hinter einem unauflösbaren Multipllett verbargen. Andererseits verschoben und überlagerten sich andere Signale, die in Benzol- d_6 gut getrennt vorlagen.

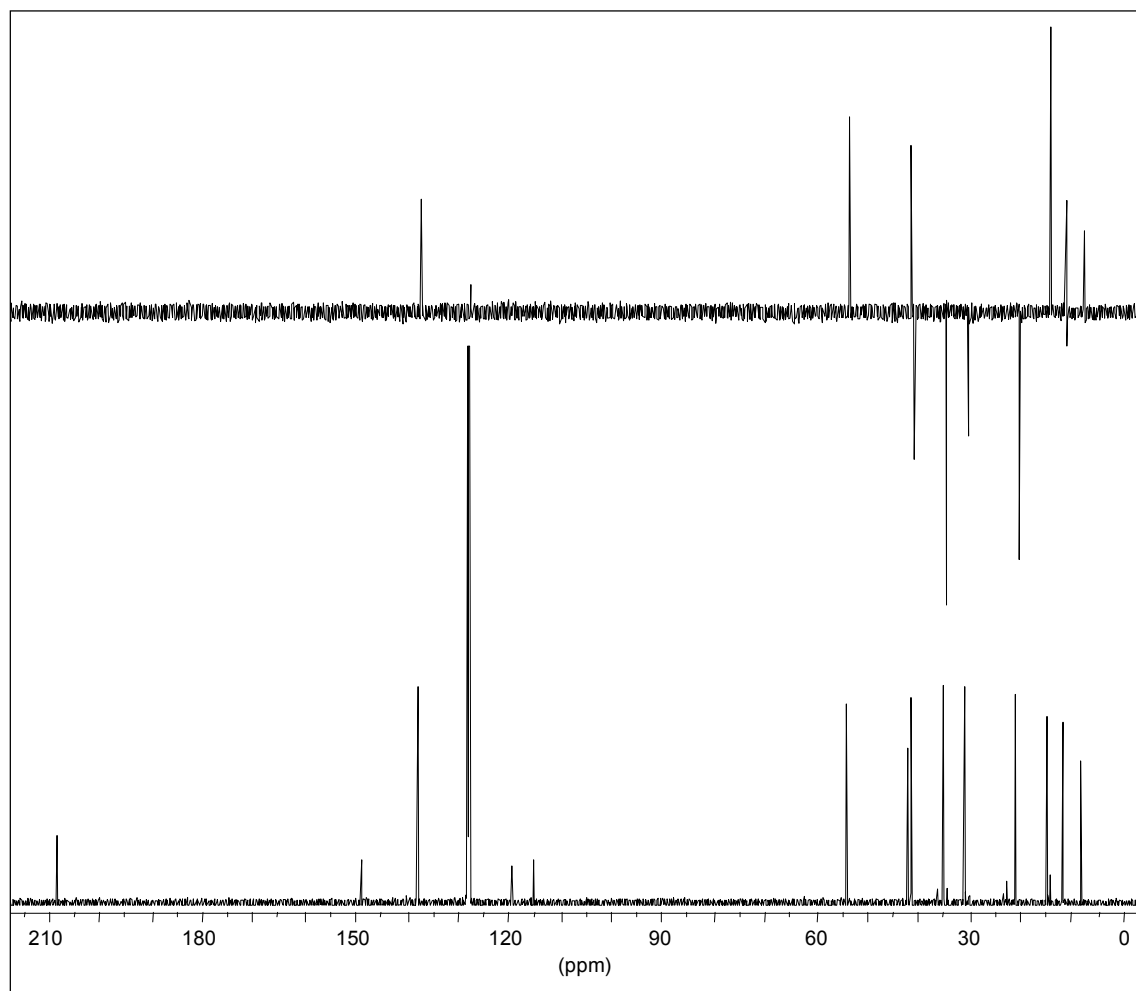


Abb. 23: ^{13}C -NMR und DEPT-135- Spektrum der Komponente **3** (Furanoeremophil-1-on) in Benzol- d_6

Durch die schließlich gewonnenen Informationen konnte die zuvor geäußerte Vermutung bestätigt werden, dass es sich bei dem untersuchten Molekül um das bereits früher in Wurzeln von *S. olusatrum* entdeckte Furanoeremophil-1-on handelt. In der Literatur, die aus dem Jahre 1973 stammt, sind jedoch nur sehr lückenhafte Spektraldaten angegeben: neben den 5 stärksten Fragmenten des Massenspektrums wurden die τ -Werte eines 100 MHz ^1H -NMR-Spektrums publiziert, bei dem lediglich die 3 Methylprotonen und das Furan-Proton als aufgelöste Signale vorlagen¹⁷. Die ^{13}C -NMR-Daten von dieser Verbindung sind dagegen bisher noch nicht veröffentlicht worden, so dass sie im Folgenden wiedergegeben und diskutiert werden.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Komponente **3** (Abb. 23) zeigt 15 Signale, von denen sich 5 im Tieffeldbereich ($\delta > 100$) und die restlichen 10 im aliphatischen Bereich ($\delta < 100$) befinden. Das Signal bei δ 208,5 ist anhand seiner chemischen Verschiebung einer Ketogruppe zuzuordnen, während sich die übrigen 4 Signale im Tieffeldbereich auf zwei C=C-Doppelbindungen zurück-

führen lassen. Im DEPT-135-Spektrum (*Abb. 23*) ist deutlich erkennbar, dass einer der olefinischen Kohlenstoffe an ein Wasserstoffatom gebunden ist und die übrigen 3 unprotoniert sind. Ferner können die Signale im aliphatischen Bereich 3 Methylgruppen, 4 Methylengruppen, 2 Methingruppen sowie 1 quartären C-Atom zugeordnet werden. Aus diesen Informationen lässt sich bei einem Molekulargewicht von 232 (vgl. MS) die Summenformel $C_{15}H_{20}O_2$ ableiten.

Tabelle 7: ^{13}C -NMR-Daten der Komponente **3** (Furanoeremophil-1-on)

C	δ -Werte in Benzol- d_6	δ -Werte in Aceton- d_6	HMBC
1	208,5	210,1	H-2, H-3, H-6, H-10, H-9
2	41,4	41,8	H-3/4
3	30,9	31,6	H-2, H-4, H-15
4	41,4	42,6	H-2, H-3, H-10, H-14, H-15
5	41,2	41,9	H-6, H-9, H-10, H-14, H-15
6	35,1	35,4	H-4, H-10
7	115,3	116,1	H-6, H-9, H-13
8	148,9	149,0	H-6, H-9, H-10
9	20,9	20,9	H-10
10	54,02	54,4	H-2, H-4, H-6, H-9
11	119,5	120,4	H-6, H-13
12	137,9	138,2	H-13
13	8,1	8,0	–
14	11,7	12,0	H-4, H-6, H-10
15	14,8	15,0	H-3, H-4

In dem in Deuterobenzol gemessenen 1H -NMR-Spektrum (*Abb. 24*) erkennt man das für ein α -Furan-Proton typische, durch Fernkopplung mit der β -Methylgruppe verbreiterte Singulett bei δ 6,96. Ferner erscheinen bei δ 3,01 und 2,73 die Signale einer Methylengruppe, die durch Homoallylkopplung mit der gegenüberliegenden, isolierten Methylengruppe nochmals aufgespalten sind. Dies spricht dafür, dass die beiden Methylengruppen über eine der Furandoppelbindungen miteinander verknüpft sind. Durch Bestimmung der Kopplungskonstanten ist es weiterhin möglich, die sterische Ausrichtung der beiden Wasserstoffe festzulegen und diese den Signalen eindeutig zuzuordnen. Der mit 17,3 Hz ungewöhnlich hohe Wert der Geminalkopplung des Signals bei δ 3,01 lässt sich nur dadurch erklären, dass die entsprechende Methylengruppe tatsächlich in

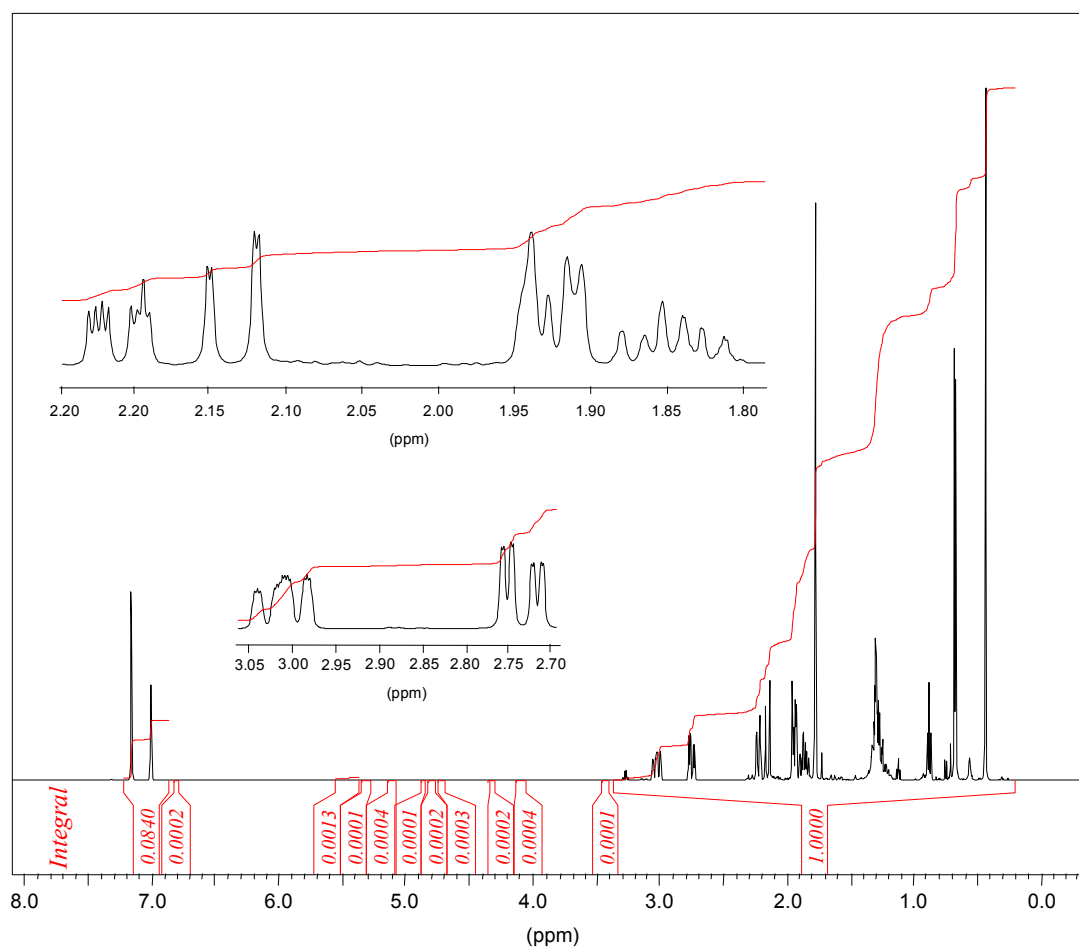


Abb. 24: $^1\text{H-NMR}$ Spektrum der Komponente 3 (Furanoeremophil-1-on) in Benzol-d_6

direkter Nachbarschaft zur Furan-Doppelbindung positioniert sein muss. Die zweite Kopplungskonstante hat einen Wert von 11,3 Hz und entspricht somit einer trans-diaxial-Kopplung. Entsprechend lässt sich für das Signal bei δ 2,73 eine Kopplungskonstante von 5,4 Hz ermitteln, was darauf hindeutet, dass sich der dazugehörige Wasserstoff in einer äquatorialen Position befindet. Daraus muss geschlossen werden, dass das benachbarte Proton an C-10, dessen Signal in beiden Lösungsmitteln von anderen Signalen überlagert wird, axial angeordnet ist. Auf die gleiche Weise lassen sich auch die beiden benachbarten Methylengruppen C-2 und C-3 in Bezug zueinander setzen. Von den beiden Protonen an C-2 ist das erste als ein dreifaches Dublett bei δ 2,21 erkennbar, das nur eine große Kopplung von 13,5 Hz aufweist, während das zweite bei δ 1,85 aufgrund von zwei großen Kopplungen mit je 13,5 Hz in ein Triplet aufspaltet und somit eindeutig als axial interpretiert werden kann. Bei den beiden an C-3 gelegenen Wasserstoffen findet man bei einem ($\delta = 1,64$ in Aceton-d_6) die Aufspaltung in ein Quartett, das durch 3 Kopplungen mit jeweils 13,5 Hz zustande kommt. Da eine von ihnen auf die geminale Kopplung zurückgeführt werden muss, gibt es in diesem Fall 2 trans-diaxial-Kopplungen. Hieraus muss gefolgert werden,

dass nicht nur das dazugehörige Proton axial angeordnet ist, sondern auch der zweite Nachbar, der dem Wasserstoff an C-4 entspricht. Auch hier ist man auf diesen Umweg angewiesen, da das entsprechende Signal von H-4 in beiden Lösungsmitteln als Multipllett vorliegt.

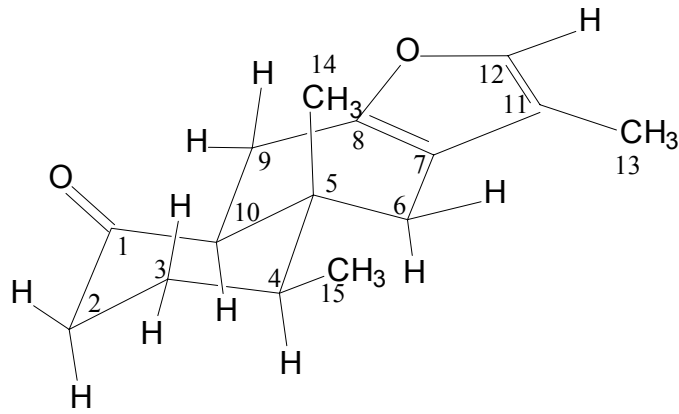
Tabelle 8: $^1\text{H-NMR}$ -Daten* der Komponente **3** (Furanoeremophil-1-on)

H	δ -Werte in Benzol- d_6	δ -Werte in Aceton- d_6	NOE
2	1,85 <i>dt</i> (2a, 2e = 13,5, 2a, 3a = 13,5, 2a, 3e = 7,0)	2,49-2,56 <i>m</i>	(H-4)
2'	2,21 <i>ddd</i> (2e, 3a = 4,1, 2e, 3e = 2,0)	2,27 <i>ddd</i> (2e, 2a = 13,5, 2e, 3a = 4,7, 2e, 3e = 2,0)	–
3	1,16-1,33 <i>m</i>	1,64 <i>dq</i> (3a, 3e = 13,5, 3a, 4a = 13,3, 3a, 2a = 13,5)	H-14, H-15
3'	"	1,91-1,86 <i>m</i>	(H-15)
4	"	2,07-1,99 <i>m</i>	(H-2/H-6)
6	1,91-1,94 <i>m</i>	2,30-2,25 <i>m</i>	–
6'	2,13 <i>dd</i> (6e, 6a = 15,4, 6e, 9a = 1,6)	2,40 <i>br d</i> (6e, 6a = 15,8)	H-14, H-15, H-13
9	2,73 <i>ddd</i> (9e, 9a = 17,3, 9e, 10a = 5,4, 9e, 6e = 1,3)	2,45-2,49 <i>m</i>	(H-6)
9'	3,01 <i>ddt</i> (9a, 10a = 11,3, 9a, 6e = 1,6)	2,60-2,67 <i>m</i>	H-14, (H-6)
10	1,91-1,94 <i>m</i>	2,5 <i>m</i>	(H-4/H-3)
12	6,99 <i>br s</i>	7,11 <i>br s</i>	H-13
13	1,76 <i>d</i> (13, 12 = 0,9)	1,88 <i>d</i> (13, 12 = 1,2)	H-6
14	0,42 <i>s</i>	0,59 <i>s</i>	H-9, H-6; H-3'
15	0,66 <i>d</i> (15, 4 = 6,3)	1,04 <i>d</i> (15, 4 = 6,6)	H-6, H-3/3'

*in Klammern: koppelnde Protonen und ihre Kopplungskonstante J in Hz

Da 3 Stereozentren vorhanden sind, wurde zur Überprüfung der relativen Konfiguration auch das H,H-COSY- und das NOESY-Spektrum herangezogen.

Im NOESY-Spektrum (Abb. 26) erkennt man einen Cross-Peak zwischen den Methylprotonen an C-14 und C-15 und von beiden zum axialen H-3 sowie zum äquatorialen H-6. Hieraus folgt eindeutig, dass sich alle genannten Protonen auf derselben Seite des Moleküls befinden müssen. Andererseits sieht man auf der Spur von H-10 einen Cross-Peak zu H-4, jedoch nicht zu H-15, woraus man schließen kann, dass H-4 und H-10 auf der, von den Methylgruppen aus betrachtet, gegenüberliegenden Seite positioniert sein müssen. Damit ist die Komponente **3** auch in Bezug



auf die relative Konfiguration identisch mit der in der Literatur¹⁷ angegebenen Verbindung Furano-4 α (H),5 β ,10 α (H)-eremophil-1-on (Abb. 25).

Abb. 25: Struktur der Komponente **3**
(Furanoeremophil-1-on)

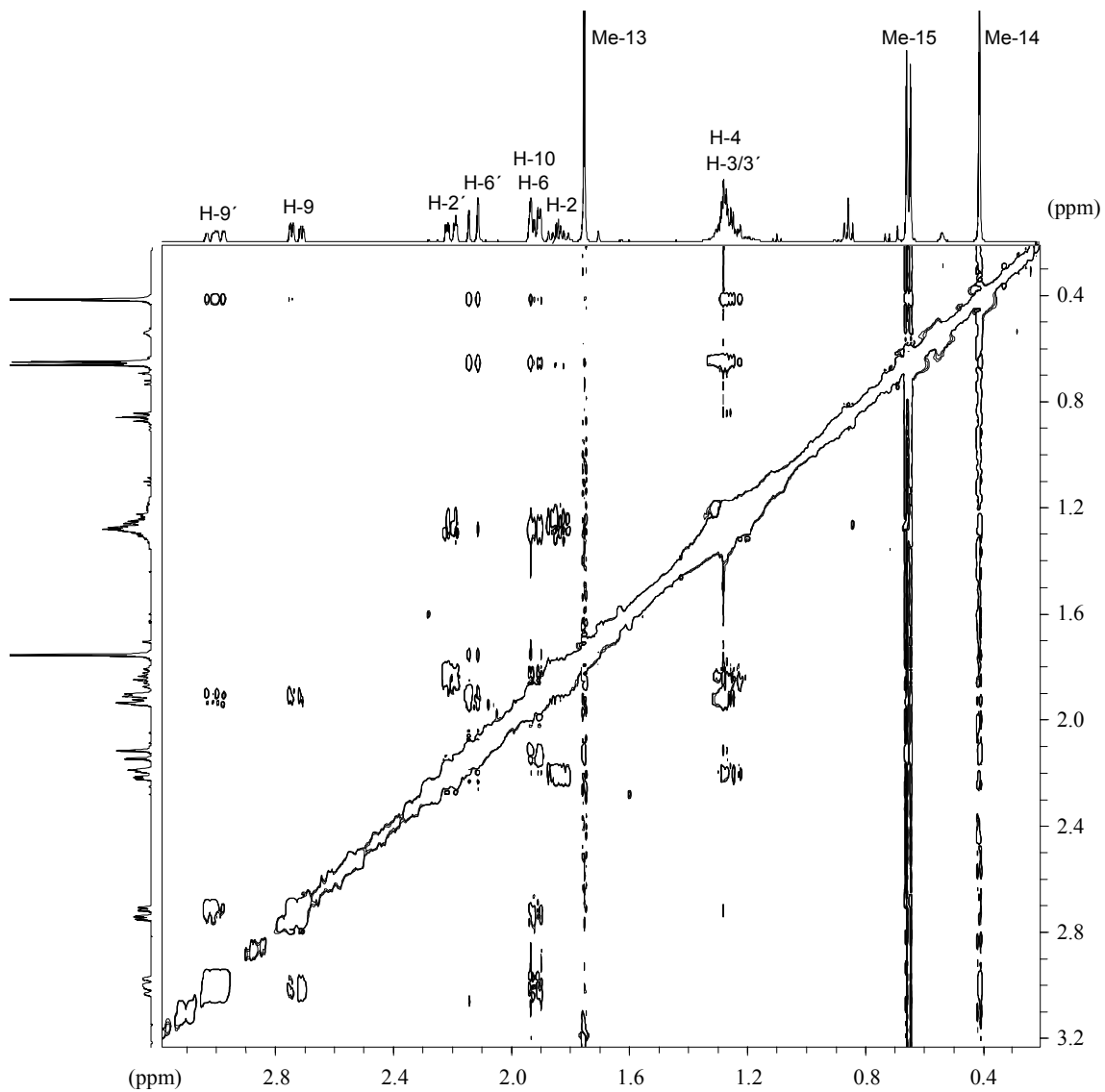


Abb. 26: Ausschnitt aus dem NOESY-Spektrum der Komponente **3** (Furanoeremophil-1-on) in Benzol- d_6

3.6. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Bei einem Vergleich der ätherischen Öle verschiedener Pflanzenteile (Früchte, Blüten, Kraut, Wurzel) von *S. olusatrum* ist zunächst festzustellen, dass sich alle vorwiegend aus Monoterpen-Kohlenwasserstoffen und Furanosesquiterpenen zusammensetzen, während nur geringe Mengen an Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen und Spuren an sauerstoffhaltigen Monoterpenen vertreten sind (Tabelle 6, Abb. 27). Betrachtet man die Zusammensetzungen der einzelnen Öle im Detail, so fällt auf, dass sich die Öle aus Wurzel, Kraut und Blüten sehr ähneln, aber im Vergleich zum ätherischen Öl der Früchte große Unterschiede aufweisen (Abb. 28). So findet man im ätherischen Öl der Früchte einen besonders hohen Gehalt an Monoterpen-Kohlenwasserstoffen mit einem höheren Anteil von α - und β -Pinen. Das ätherische Blütenöl weist dagegen einen vergleichsweise geringen Gehalt an Monoterpenen auf, wobei im Vergleich zu den anderen Ölen α -Phellandren etwas in den Vordergrund tritt. Das ätherische Wurzel- sowie das Krautöl zeichnen sich durch etwas höhere Limonen-Gehalte aus.

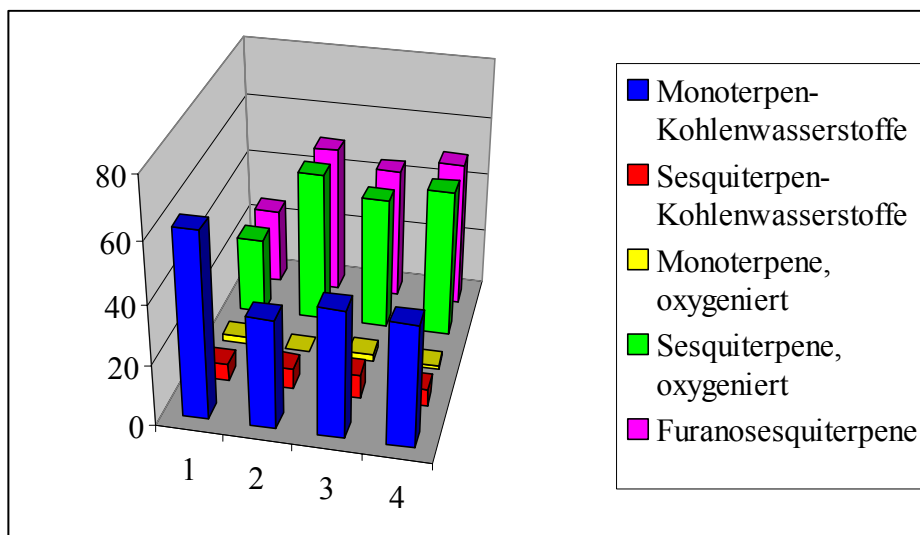


Abb. 27: Verteilung der Inhaltsstoffe der ätherischen Öle verschiedener Pflanzenteile (1-4) von *S. olusatrum* auf die einzelnen Inhaltsstoffgruppen

1: Früchte

2: Blüten

3: Kraut

4: Wurzel

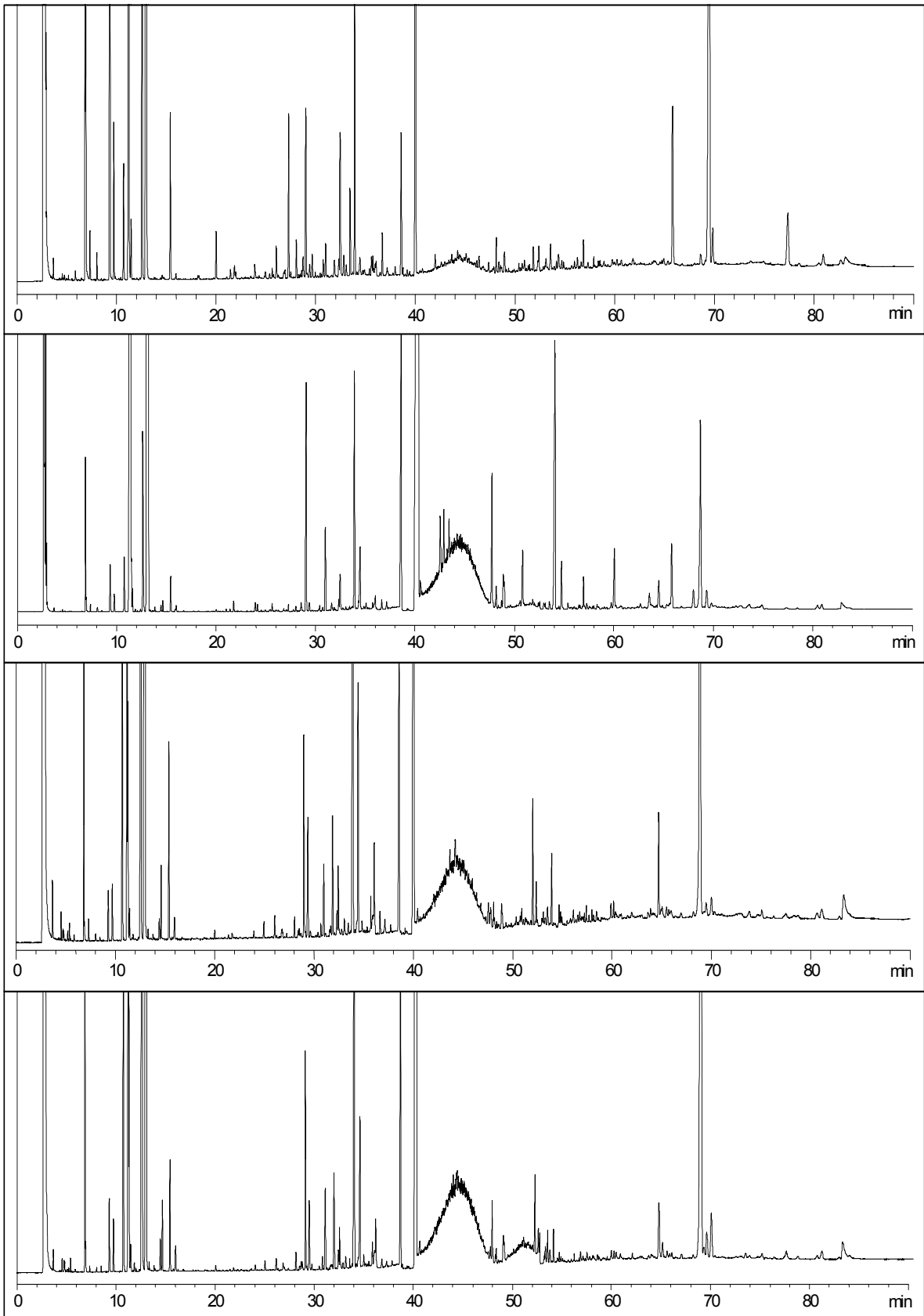


Abb. 28: Gaschromatogramme (DB-Wax) der ätherischen Öle aus verschiedenen Pflanzenteilen von *S. olusatrum* (Lewes/England)

In Bezug auf den Gehalt an Furanosesquiterpenen sind deutliche Unterschiede zwischen den ätherischen Ölen der verschiedenen Pflanzenteile erkennbar: quantitativ betrachtet sind die Gesamtgehalte im Blütenöl am höchsten und im Fruchtlöl vergleichsweise gering (vgl. *Abb. 27*). Das Gleiche gilt für den Gesamtgehalt an Furanoelemen (**7**) und Furanogermacren (**6**), der im Blütenöl fast 50%, im Fruchtlöl dagegen lediglich 1,3% beträgt. Die ätherischen Öle aus Kraut und Wurzeln liegen mit einem Gesamtgehalt von rund 35% an Furanogermacren und Furanoelemen zwischen den beiden anderen Ölen. Ein auffälliger Unterschied zwischen den untersuchten Ölen besteht darin, dass sowohl das Wurzel- als auch das Krautöl rund 10% Furanoeremophil-1-on (**3**) enthalten, während diese Verbindung im Fruchtlöl nur in Spuren nachgewiesen wurde. Der Anteil dieser Verbindung im ätherischen Blütenöl liegt mit 1,8% zwischen den genannten Ölen. Demgegenüber enthält das Fruchtlöl etwa 12% 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen (**1**), das wiederum in Wurzeln, Kraut und Blüten nur als Spurenkomponente vorkommt. Der höhere Gehalt an Furanosesquiterpenen im Blütenöl kommt allein durch einen größeren Anteil an Furanoelemen und Furanogermacren zustande.

Wie in *Abb. 29* dargestellt, wäre es denkbar, dass sowohl Furanoeremophil-1-on als auch 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen aus Furanogermacren gebildet werden. Demnach wären unterschiedliche Bedingungen bzw. eine andere Ausstattung mit Enzymen in den verschiedenen Pflanzenteilen dafür verantwortlich, dass ein jeweils anderer Reaktionsweg beschritten oder aber im Fall der Blüten keine dieser Reaktionen begünstigt wird und so das Ausgangsprodukt erhalten bleibt.

Im Vergleich zu den Literaturangaben zu Inhaltsstoffen von *S. olusatrum* wurde das in der Wurzel beschriebene Furanoeremophil-1-on auch im ätherischen Wurzelöl gefunden, während Germacron nur in geringen Mengen enthalten ist. Die beiden Sesquiterpenlactone Istanbulin A und B (*Abb. 1*) ließen sich dagegen, analog zu den für die Früchte beschriebenen Lactonen, in keinem ätherischen Öl nachweisen. Zu Inhaltsstoffen von Blüten und Kraut liegen in der Literatur bisher keine Angaben vor.

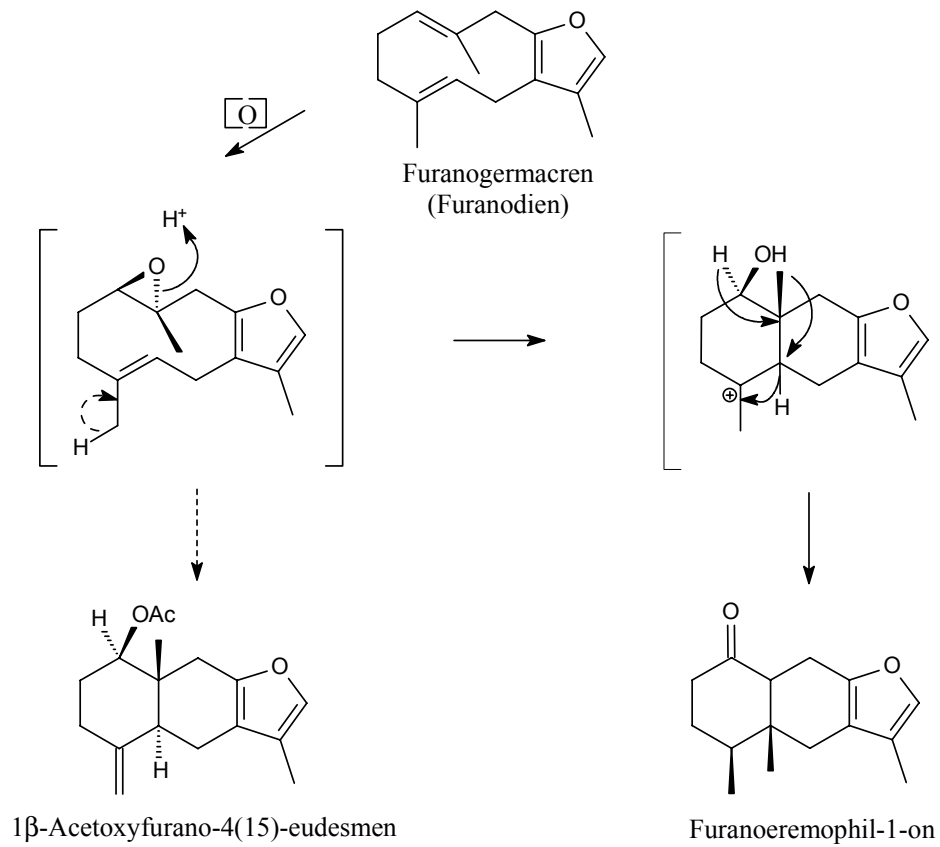


Abb. 29: Mögliche Entstehung der in *S. olusatrum* gefundenen Furanosesquiterpene aus Furanogermacren (Furanodien)

4. *S. perfoliatum*

4.1. Morphologie und geographische Verbreitung

S. perfoliatum ist eine fast unbehaarte Pflanze mit einem gefurchten, nach oben hin kantigen und mehr oder weniger häutig geflügelten Stängel. Letzteres Merkmal gilt als charakteristisch für *S. perfoliatum* und wird unter anderem zur Unterscheidung von *S. rotundifolium* herangezogen¹⁶



(vgl. Kapitel 5.1). Die 2-4 Längsflügel sind insbesondere nahe der Verzweigungen büschelweise mit zottigen Wimperhaaren ausgestattet. Die unteren Laubblätter sind ein- bis mehrfach 3-zählig zerschnitten. Die einzelnen Abschnitte sind gestielt, gekerbt bis gezähnt und stumpf oder spitz eiförmig bis rundlich, oft auch keil- oder herzförmig. Die oberen Laubblätter sind ungeteilt, ohne deutliche Scheide sitzend, und haben eine breit ovale oder fast dreieckige Form mit einer stumpfen Spitze. An der Basis sind sie tief herzförmig verbreitert und umfassen den Stängel beiderseits überlappend. Hierdurch erscheint das gesamte Blatt wie mit dem Stängel durchwachsen, woraus sich auch der Name der Pflanze ableitet. Auch im oberen

Bereich weist die Pflanze eine wechselständige Verzweigung auf. Die oberen Laubblätter sind ebenfalls gekerbt bis gezähnt und nur selten fast ganzrandig. Die grünlich gelben Blüten haben keine Hüll- oder Kelchblätter und erscheinen je nach Standort von April bis Juni. Die Dolden sind aus 7-14 Strahlen zusammengesetzt. Die Griffel sind wenig länger als die Griffelpolster und nach außen gebogen. Die 5 mm breite und 3-3,5 mm lange Frucht ist mit kaum erhabenen Rückenrippen versehen und erhält bei der Reife eine glänzend schwarzbraune Farbe.

In den verschiedenen Floren findet man weitgehend übereinstimmende Pflanzenbeschreibungen, jedoch sind die Angaben zur Größe von *S. perfoliatum* recht unterschiedlich. Die Werte bewegen sich, möglicherweise standortbedingt, zwischen 20-25 cm³⁰, 30-60 cm⁵¹ und 40-100 cm³³. Anderen Autoren zufolge soll die Pflanze sogar eine Höhe von 150 cm⁵² erreichen können. An den in

dieser Arbeit beschriebenen Fundpunkten wurde dagegen eine maximale Größe von 100 cm beobachtet. Bevorzugt werden leicht schattige Plätze zwischen Gebüsch und lichtem Gehölz.

Das Verbreitungsgebiet befindet sich im Süden Europas und reicht von Portugal über Spanien und Südfrankreich bis zum Kaukasus und im Norden bis nach Südungarn. Darüber hinaus soll die Pflanze in den Küstenregionen von Algerien und Marokko zu finden sein. In der Türkei beschränkt sich ihr Vorkommen auf den europäischen Teil sowie die unmittelbar angrenzenden Regionen Zentralanatoliens. Darüber hinaus wurde die Pflanze auch in Großbritannien, Österreich und Deutschland eingebürgert, wo sie auch heute noch vereinzelt anzutreffen ist. Das einzig bekannte Vorkommen von *S. perfoliatum* in Deutschland ist im Schlossgarten von Schwetzingen, nahe Heidelberg.

4.2. Zusammenstellung der in der Literatur beschriebenen Inhaltsstoffe

Die erste Veröffentlichung über das ätherische Öl der Früchte von *S. perfoliatum* stammt aus dem Jahre 1928²³. Mit Hilfe der fraktionierten Destillation wurden ein Monoterpen- und ein Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff abgetrennt. Ein weiterer Bestandteil, der sich aus dem Öl auskristallisieren ließ, wurde als ein oxygeniertes Sesquiterpen der Summenformel $C_{15}H_{20}O$ charakterisiert. Keine dieser Substanzen wurde jedoch näher identifiziert. Erwähnt wurde weiterhin eine dunkellila Farbe des ätherischen Öls.

Eine spätere Untersuchung der Pflanze befasst sich mit den Bestandteilen eines Diethylether-Petrolether-Extraktes der Früchte sowie der Wurzeln⁵³. Aus den Früchten wurden insgesamt 9 Sesquiterpenlactone isoliert, davon 5 Eudesmanolide, 3 Germacranolide und 1 Eremophilanolid. Von diesen waren Glechomanolid 2 und 1 β -Acetoxy-8 β -hydroxyfurano-4(15),7(11)-dien-8 α ,12-olid (1 bzw. 6, *Abb. 30*) sowie Istanbulin A bereits als Komponenten von *S. olusatrum* bekannt, während die übrigen Verbindungen neu waren. Bei Letzteren handelt es sich um zwei iso-Butyl-Derivate von Glechomanolid 2 (2, 3, *Abb. 30*) sowie zwei 1 β -Acetoxyeudesmenolide (5, 6) und zwei 1,4-Dihydroxy-2,3-epoxyeudesmenolide (7, 8). Daneben war auch Germacron enthalten. Im Wurzelextrakt wurden Stigmasterol, Furanogermacren (Furanodien) und Glechomanolid 2 gefunden.

In einer weiteren Studie wurde die Zusammensetzung des ätherischen Öls von *S. perfoliatum* untersucht, das jeweils aus den oberirdischen bzw. unterirdischen Teilen der blühenden Pflanze gewonnen wurde²⁴. Das ätherische Öl der oberirdischen Teile, in dem insgesamt 22 Komponen-

ten detektiert wurden, besteht demzufolge zu fast 50% aus Aromadendren. Als weitere Bestandteile werden 10,5% Nerylisovalerat sowie jeweils 4,9% γ -Muurolen und α -Santalen genannt. Darüber hinaus sollen jeweils rund 4% Germacron, α -Terpinylvalerat und Myrcen enthalten sein, während für Linalylisovalerat, Citronellylvalerat, Myrcen und cis-Carvylacetat Gehalte von rund 2% angegeben werden.

In dem aus den unterirdischen Teilen gewonnenen Öl wurden dagegen lediglich 9 Bestandteile, entsprechend 99,96% des Gesamtöls, detektiert. Die Hauptkomponenten sind demnach α -Pinen mit fast 40%, gefolgt von 13% Aromadendren, 10% α -Terpinylvalerat sowie jeweils 8,3% γ -Muurolen und δ -Pinen (gemeint ist höchstwahrscheinlich β -Pinen). Bemerkenswert ist der Gehalt von 5,6% Butylphthalid, da ein Vorkommen dieser Substanzgruppe in der Gattung *Smyrni-um* bisher nicht beschrieben wurde. Schließlich werden drei nicht identifizierte Komponenten genannt, deren Molekulargewichte mit 262, 269 und 272 angegeben werden.

Eine weitere Veröffentlichung befasst sich mit den in *S. perfoliatum* enthaltenen Cumarinen und insbesondere mit deren Lokalisation in den verschiedenen Pflanzenteilen¹⁸. Die gefundenen Cumarine, die vorwiegend in den Wurzeln und den Früchten enthalten waren, bestanden hauptsächlich aus Xanthotoxol und 4-Methyl-Umbelliferon. Darüber hinaus wurden sehr geringe Mengen Xanthotoxin, Scoparon und Fraxidin detektiert.

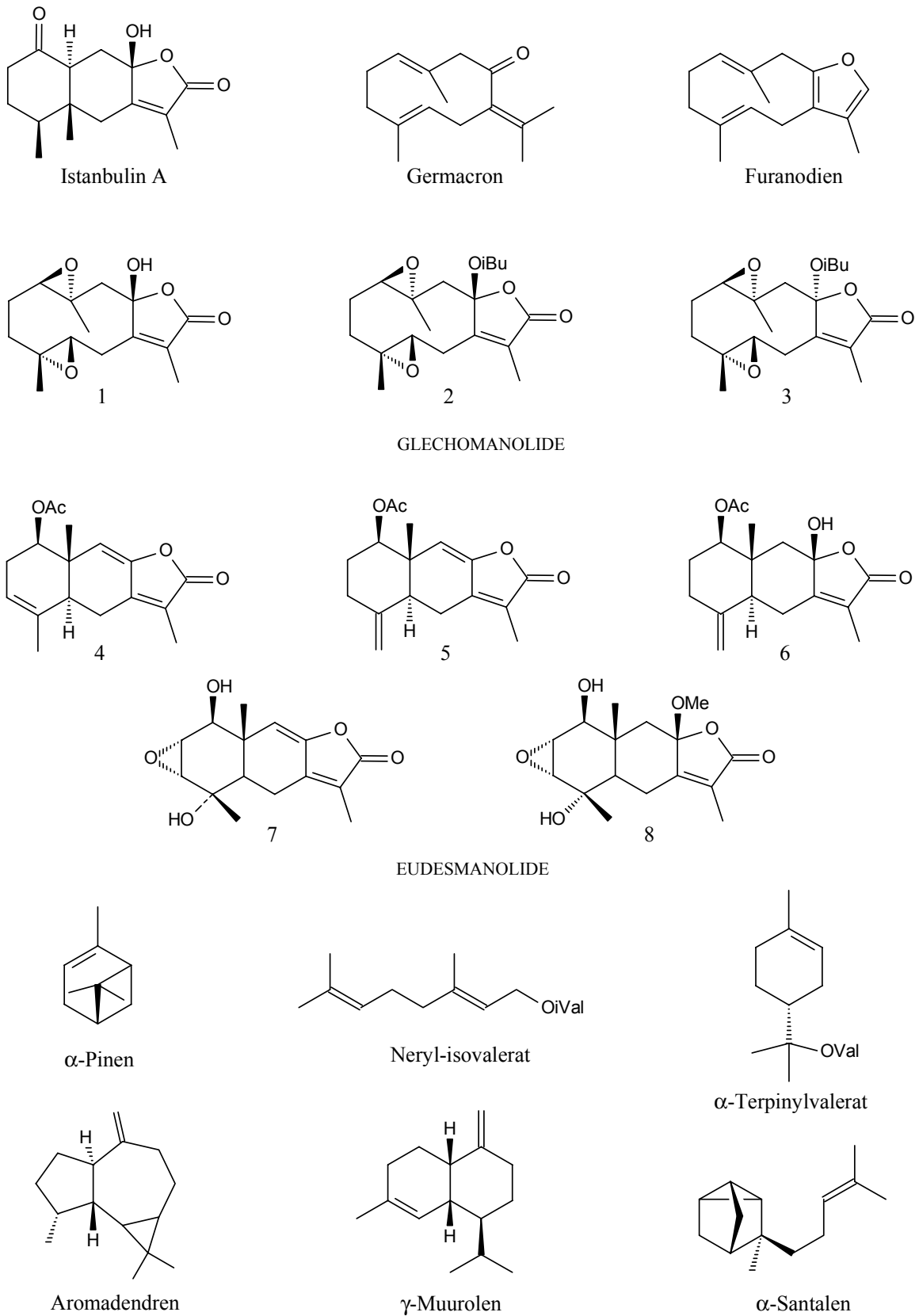


Abb. 30: In der Literatur angegebene Inhaltsstoffe von *S. perfoliatum*

4.3. Das ätherische Öl der Früchte

4.3.1. Reife Früchte

Das Material für die vorliegende Untersuchung wurde im August 1992 in der Nähe von Kirklareli (europäische Türkei) gesammelt. Das ätherische Öl, das, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, aus den zerkleinerten Früchten durch Wasserdampfdestillation gewonnen wurde, war übereinstimmend mit den Angaben in der Literatur dunkellila gefärbt. Die Analyse erfolgte entsprechend wie bei der Untersuchung der ätherischen Öle von *S. olusatrum* zunächst mittels GC und GC-MS.

Das in *Abb. 31* dargestellte Gaschromatogramm zeigt bei Retentionszeiten zwischen 0 und 15 min, der dem Bereich der Monoterpen-Kohlenwasserstoffe entspricht, lediglich einen größeren Peak (Peak-Nr. 5). Im Bereich zwischen 25 und 60 min sind dagegen zahlreiche Peaks erkennbar, von denen Peak 24 mit einem Anteil von 47,3% stark dominiert. Weitere Peaks sind ab ca. 65 min zu sehen. Auffällig ist eine Gruppe von 3 dicht aufeinander folgenden Peaks um 70 min (Peak-Nr. 55-57), deren Gehalte von 1%, 4,8% und 9,4% in der Reihenfolge ihrer Retentionszeiten ansteigen.

Von den insgesamt 83 gaschromatographisch detektierten Substanzen ließen sich 53 anhand ihrer Massenspektren in Verbindung mit den Retentionszeiten identifizieren (*Tabelle 13*). Als Hauptkomponente konnte Germacren D (Peak-Nr. 24) mit einem Gehalt von annähernd 50% ermittelt werden. Andere Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe sind dagegen in vergleichsweise geringen Mengen enthalten. Die wichtigsten sind Germacren B (3,2%), β -Elemen (2%), δ -Cadinen (1,9%), Bicyclgermacren (1,6%) und β -Caryophyllen (1,2%). Monoterpen-Kohlenwasserstoffe kommen mit Ausnahme von β -Pinen (Peak-Nr. 5), dessen Anteil 4,6% beträgt, nur in Spuren vor. Weiterhin konnte eine Reihe oxygenierter Sesquiterpene, darunter 1,7% α -Cadinol und 1,1% T-Muurolol, detektiert werden, von denen einige als Oxidationsprodukte von Germacren D anzusehen sind.

Von den Peaks im Retentionsbereich ab 65 min erwiesen sich Nr. 56 und 59 (4,8 bzw. 1,3%) als identisch mit den aus dem ätherischen Fruchtöl von *S. olusatrum* isolierten Verbindungen 1 β -Acetoxifurano-4(15)-eudesmen (**1**) und Glechomafuran (**2**).

Dagegen ließen sich die Komponenten **25** (Peak-Nr. 55) und **4** (Peak-Nr. 57), die zu den drei auffälligen Peaks um 70 min gehören, anhand ihres Massenspektrums nicht identifizieren und mussten demzufolge isoliert werden, um eine Bestimmung der Struktur durch NMR-Spektroskopie zu ermöglichen. Zu diesem Zweck wurden diese zunächst trockensäulenchroma-

tographisch angereichert (vgl. Kapitel 3.3.1). Beide Verbindungen zeigten neben einer ähnlichen Retentionszeit auch Gemeinsamkeiten bezüglich ihrer Polarität und gingen zusammen mit 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen (**1**) in Fraktion 2 über. Aus dieser konnte Komponente **4** anschließend durch präparative Gaschromatographie gewonnen werden. Die Strukturaufklärung wird in Kapitel 4.3.1.1 beschrieben.

Komponente **25** ließ sich jedoch wegen der nur wenig unterschiedlichen Retentionszeit nicht von den Komponenten **1** und **4** abtrennen, zumal sie im Vergleich zu Komponente **4** einen um den Faktor 10 geringeren Gehalt aufwies, und konnte somit nicht identifiziert werden. Die Spektraldaten dieser Verbindung werden in Kapitel 13 angegeben.

Weiterhin wurde während der trockensäulenchromatographischen Trennung des ätherischen Öls in der Säule eine lila gefärbte Zone beobachtet, mit Hilfe derer sich die für die Färbung des Öls verantwortliche Komponente **5** genau lokalisieren ließ. Diese wurde mit n-Pentan eluiert und die erhaltene Fraktion unter Stickstoff vorsichtig eingeengt. Auffallend war die Intensität der lila Farbe schon bei geringen Konzentrationen. Durch präparative Gaschromatographie konnten schließlich 20 mg der Komponente **5** in einer Reinheit von 98% gewonnen werden. Bei der gaschromatographischen Überprüfung erwies sich diese Verbindung als identisch mit der Peak-Nr. 63 entsprechenden Komponente, die im Öl zu 0,36% enthalten ist. Die Ermittlung ihrer Struktur durch NMR-Spektroskopie wird in Kapitel 4.3.1.1 beschrieben.

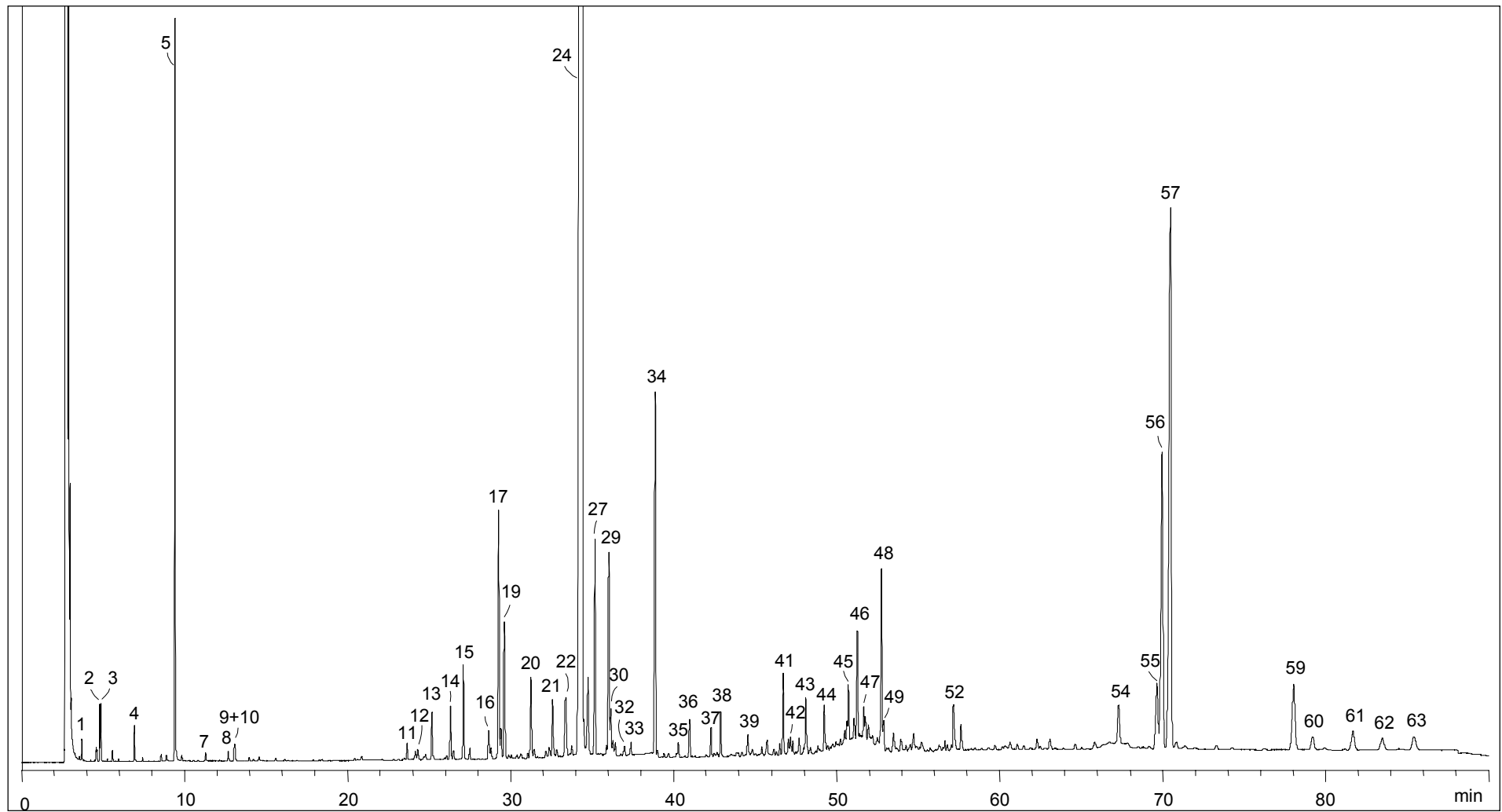


Abb. 31: Gaschromatogramm (DB-Wax) des ätherischen Fruchtöls von *S. perfoliatum* (Kırklareli 1992)

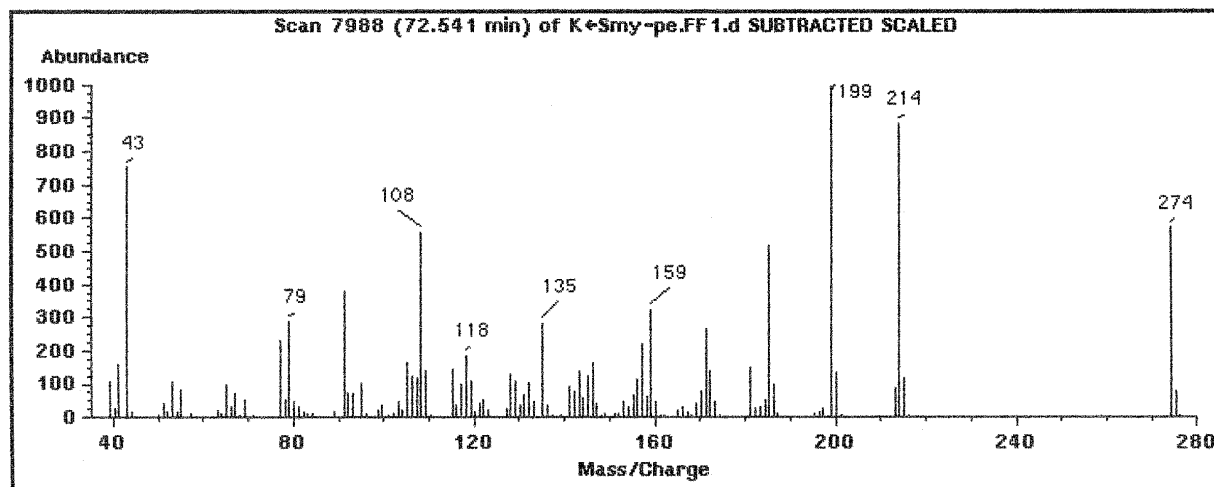
4.3.1.1. Struktur von 1 β -Acetoxymurano-3-epudesmen (**4**)

Abb. 32: Massenspektrum von Komponente **4** (1 β -Acetoxymurano-3-epudesmen)

Das Massenspektrum der Komponente **4** zeigt neben dem Molekülpeak der Masse $m/z = 274$ die Hauptfragmente $m/z = 214, 199, 172, 43$ und 185 (Abb. 32). Diese sind mit teilweise abweichenden Intensitäten auch im Spektrum von 1 β -Acetoxymurano-4(15)-epudesmen (**1**) zu finden, was auf ähnliche Strukturen der beiden Verbindungen schließen lässt (vgl. Abb. 6).

Um detailliertere Informationen zu erhalten, wurde zunächst das ^{13}C -NMR- und DEPT-135 sowie das ^1H -NMR-Spektrum der Komponente **4** gemessen.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Abb. 33) zeigt insgesamt 17 Signale, von denen 10 im aliphatischen und 7 im olefinischen Bereich zu erkennen sind. Die Signale bei $\delta 169,8$ und $77,1$ lassen sich einem Estercarbonyl- bzw. einem mit Sauerstoff substituierten C-Atom zuordnen und sind ein Hinweis darauf, dass das Molekül eine Acetylgruppe besitzt. Die übrigen 6 olefinischen Signale lassen darauf schließen, dass 3 Doppelbindungen vorhanden sind. Von diesen entsprechen 4 Signale in Bezug auf den Wert ihrer chemischen Verschiebung den Kohlenstoffen einer Furan-Gruppierung ($\delta 116,6, \delta 150,1$ und $\delta 119,4, \delta 137,8$). Mit Hilfe des DEPT-135-Spektrums (Abb. 33) ließen sich die 9 aliphatischen Signale 4 Methylgruppen, 3 Methylengruppen, einer Methin-Gruppe sowie einem quartären Kohlenstoff zuordnen. Ferner ist erkennbar, dass der mit der Acetylgruppe verknüpfte Kohlenstoff tertiär ist. Im olefinischen Bereich zeigt das DEPT-135-Spektrum zwei positive Signale, von denen eines dem C-12 der Furan-Gruppierung entspricht, während das zweite darauf hindeutet, dass die dritte Doppelbindung einfach protoniert ist. Im Vergleich zum ^{13}C -NMR-Spektrum von 1 β -Acetoxy-4(15)-epudesmen (**1**) ist das der exocy-

clischen Doppelbindung entsprechende negative Signal bei δ 147 in dem vorliegenden Spektrum nicht vorhanden. Hieraus folgt, dass sich die beiden Moleküle hinsichtlich der Lage ihrer Doppelbindung unterscheiden müssen.

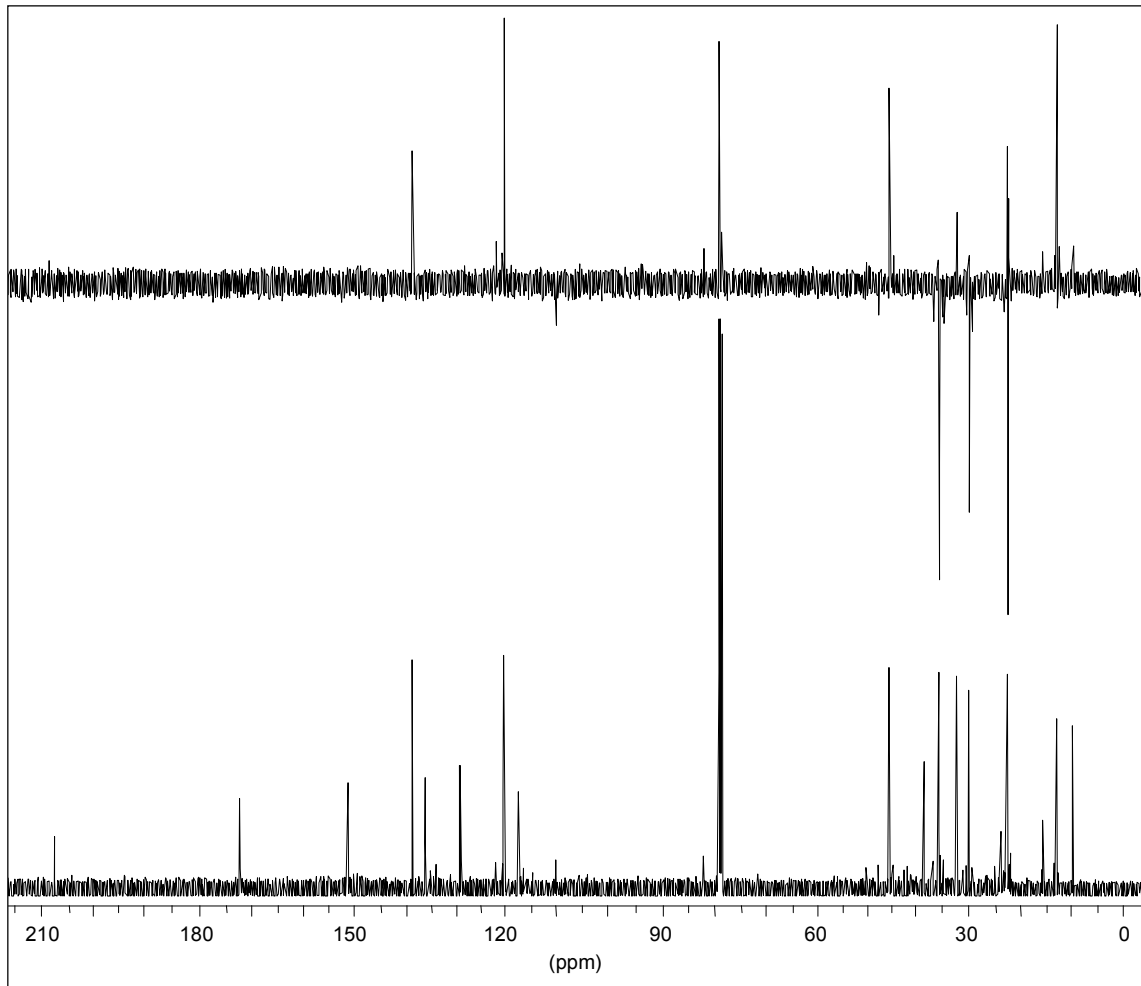


Abb. 33: ^{13}C -NMR- und DEPT-135-Spektrum der Komponente **4** (1 β -Acetoxyfurano-3-eudesmen) in Chloroform-d

Tabelle 9: ^{13}C -NMR-Daten der Komponente 4 (1 β -Acetoxymurano-3-epudesmen)

C	δ -Werte in Benzol- d_6	δ -Werte in Chloroform- d	HMBC
1	77,1	77,4	H-2, H-14
2	29,0	28,6	H-1
3	119,7	119,3	H-15
4	134,6	134,6	H-2/H-6, H-15
5	44,2	44,1	H-1, H-6/H-9', H-9, H-14, H-15
6	21,2	21,2	–
7	116,6	116,5	H-6, H-9, H-13
8	150,1	149,7	H-6, H-9
9	35,0	34,5	H-1, H-14
10	37,5	37,3	H-1, H-6, H-9, H-14
11	119,4	119,4	H-6, H-13
12	137,8	137,3	H-13
13	8,1	8,1	–
14	11,4	11,3	H-1, H-9
15	20,8	20,9	–
1ac	169,8	170,9	H-1, H-2ac
2ac	20,6	20,9	–

Im ^1H -NMR-Spektrum der Komponente 4 (Abb. 34) erscheint das α -Furanproton (H-12) als verbreitertes Singulett bei einer typischen Verschiebung von δ 7,02. Das doppelte Dublett bei δ 4,98 lässt anhand der chemischen Verschiebung erkennen, dass es sich hier um den zur Acetylgruppe geminalen Wasserstoff handelt. Die vicinalen Kopplungskonstanten von 6,1 und 10,4 Hz können einer axial-äquatorial- und einer trans-diaxial-Kopplung zugeordnet werden, woraus hervorgeht, dass der betreffende Wasserstoff axial angeordnet ist. Bei δ 2,67 ist eines der beiden Dubletts einer isolierten Methylengruppe zu erkennen, während das zweite bei 2,4 ppm liegt, jedoch von einem weiteren Signal überlagert wird. Zusätzlich wurden für die Aufklärung der Struktur bzw. der Stereochemie auch die zweidimensionalen Spektren herangezogen (HMBC, HMQC, H,H-COSY, NOESY). Durch das HMBC ließ sich bestätigen, dass sich die isolierte Methylengruppe in unmittelbarer Nachbarschaft zur Furangruppierung befindet, durch deren Einfluss die Tieffeldverschiebung der Signale zu erklären ist (vgl. Tabelle 9). Darüber hinaus zeigen sich die Signale von 4 Methylgruppen, von denen zwei mit der für eine allylische Kopplung typischen Kopplungskonstanten (ca. 1 Hz) in ein Dublett aufspalten, während die anderen isoliert sind. Die übrigen Protonen bilden dagegen infolge gegenseitiger Überlagerung unauflösbare Multipletts.

Durch das HMQC-Spektrum ließ sich jedoch die Lage der betreffenden Protonen genau lokalisieren. Um gegebenenfalls überlagernde Signale aufzulösen, wurde die Substanz zusätzlich in Chloroform-d vermessen. Dieses Lösungsmittel ergab jedoch im Vergleich zu Benzol-d₆ nur geringfügige Verbesserungen. Allerdings ergänzten sich die beiden Messungen bei der Interpretation der zweidimensionalen Spektren. Hieraus folgte die Struktur eines 1-Acetoxyfurano-3-eudesmens.

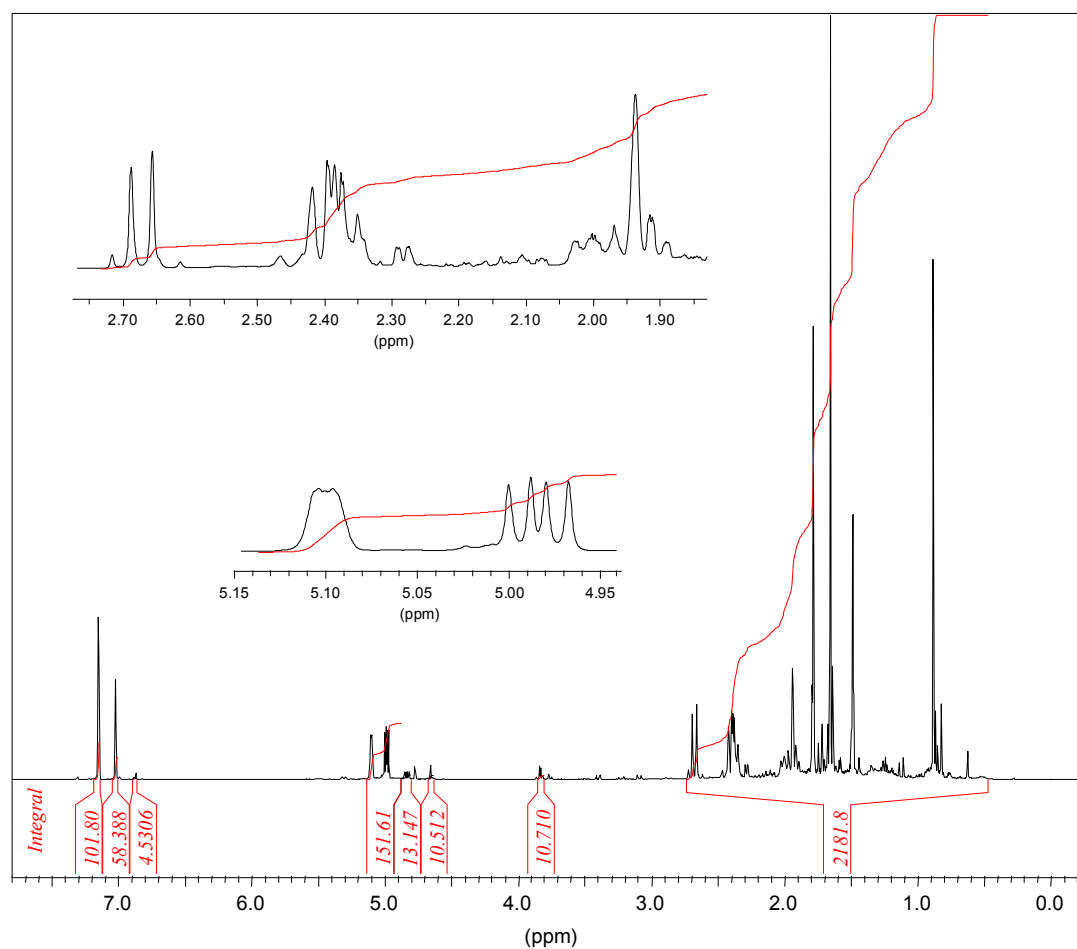


Abb. 34: ¹H-NMR-Spektrum von Komponente 4 (1β-Acetoxyfurano-3-eudesmen) in Chloroform-d

Tabelle 10: $^1\text{H-NMR}$ -Daten* von Komponente 4 (1 β -Acetoxifyrano-3-eudesmen)

H	δ -Werte in Benzol- d_6	δ -Werte in Chloroform- d	δ -Werte laut Literatur ^{54**}	NOE
1	4,98 <i>dd</i> (1a, 2a = 10,2, 1a, 2e = 6,0)	4,88 <i>dd</i> (1a, 2a = 10,3, 1a, 2e = 6,1)	4,92 <i>dd</i> (1a, 2a = 11, 1a, 2e = 4)	H-5, H-9'
2	1,89-2,02 <i>m</i>	2,26-2,43 <i>m</i>	k. A.	–
2'	2,34-2,42 <i>m</i>	2,02-2,11 <i>m</i>	k. A.	H-14
3	5,10 <i>br s</i>	5,34 <i>br s</i>	k. A.	H-15
5	1,89-2,02 <i>m</i>	2,28-2,42 <i>m</i>	k. A.	H-1
6	1,89-2,02 <i>m</i>	2,56-2,60 <i>m</i>	k. A.	H-13, H-15
6'	2,34-2,42 <i>m</i>	"	k. A.	H-13, H-14, H-15
9	"	2,26-2,39 <i>m</i>	2,08 <i>d</i> (12)	H-14
9'	2,67 <i>d</i> (9a, 9e = 16,0)	2,51 <i>br d</i> (9e, 9a = 16,1)	2,27 <i>d</i>	–
12	7,02 <i>br s</i>	7,04 <i>br s</i>	7,08 <i>s</i> (br)	H-13
13	1,78 <i>d</i> (13, 12 = 1,0)	1,93 <i>d</i> (13, 12 = 1,0)	1,94 <i>d</i> (1)	H-12
14	0,88 <i>s</i>	0,86 <i>s</i>	1,34 <i>s</i>	H-2', H-6', H-9
15	1,49 <i>br s</i>	1,69 <i>d</i> (15, 3 = 1,1)	1,70 <i>s</i>	H-3, H-5, H-6/6'
2ac	1,65 <i>s</i>	2,07 <i>s</i>	2,14	–

* in Klammern: koppelnde Protonen und ihre Kopplungskonstante J in Hz

** keine Angaben zum verwendeten Lösungsmittel

Da das Molekül drei Stereozentren besitzt, wurde schließlich auch die Stereochemie mit Hilfe der H,H-COSY- und NOESY-Spektren ermittelt. Wie in *Abb. 36* wiedergegeben, zeigten sich NOE-Cross-Peaks zwischen H-5 und H-9', jedoch nicht zwischen H-5 und H-14. Auf der anderen Seite ließ sich ein NOE-Cross-Peak zwischen H-14 und dem zweiten Wasserstoff an C-9 beobachten, während zu H-5 kein entsprechender Cross-Peak sichtbar wurde.

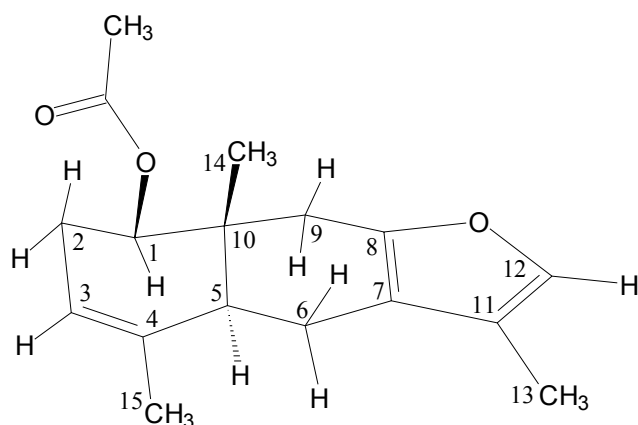


Abb. 35: Struktur von Komponente 4 (1 β -Acetoxifyrano-3-eudesmen)

Hieraus geht eindeutig hervor, dass sich H-1 und H-5 auf der gleichen und die Methylprotonen von C-14 auf der entgegengesetzten Seite befinden müssen. Demzufolge handelt es sich bei Komponente 4 um 1 β ,5 α ,10 β -Acetoxifyrano-3-eudesmen (*Abb. 35*). Diese Verbindung wurde auch als Inhaltsstoff von

S. galaticum beschrieben und als 1 β -Acetoxifyrano-3,7,11-trien bezeichnet, jedoch in

seiner Stereochemie an C-5 und C-10 nicht aufgeklärt⁵⁴. Die in der betreffenden Publikation angegebenen MS-Fragmente stimmen jedoch bis auf den Molekülpeak bei $m/z = 274$ nicht mit den im MS-Spektrum der Komponente **4** gefundenen Fragmenten überein. Abgesehen davon wurde der Basispeak nicht angegeben. Wie aus *Tabelle 10* zu entnehmen ist, lassen sich auch bei einem Vergleich der publizierten $^1\text{H-NMR}$ -Spektraldaten mit den $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komponente **4** erhebliche Abweichungen feststellen. Eine Erklärung hierfür wäre möglicherweise das verwendete Lösungsmittel, zu dem in der betreffenden Publikation allerdings keine Angaben gemacht wurden. Da die δ -Werte für H-2/2', H-3, H-5 und H-6/6' ebenfalls nicht genannt werden, ist ein Vergleich der Spektraldaten nur sehr eingeschränkt möglich.

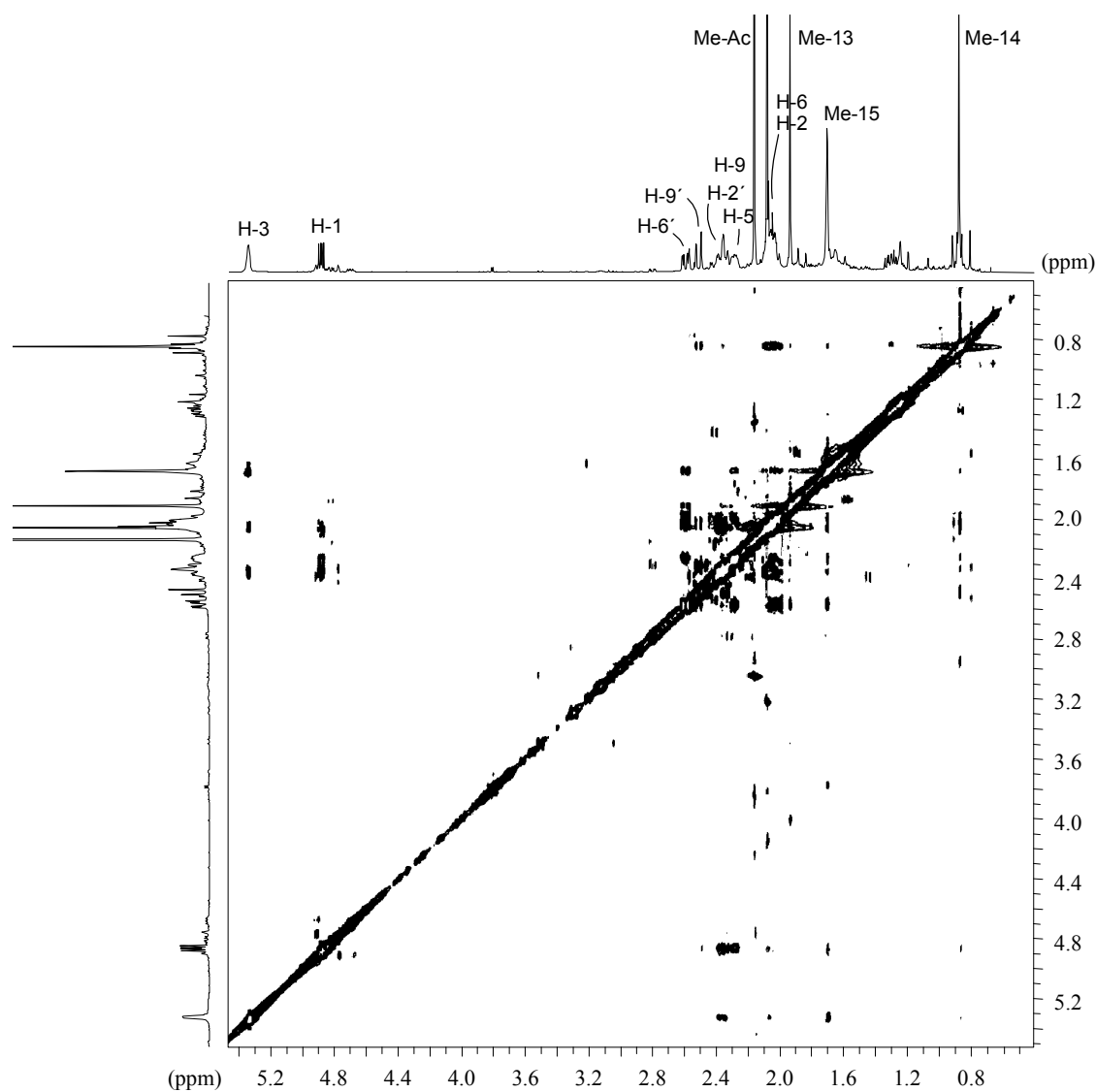


Abb. 36: Ausschnitt aus dem NOESY-Spektrum der Komponente **4** (1 β -Acetoxifurano-3-eudesmen) in Chloroform-d

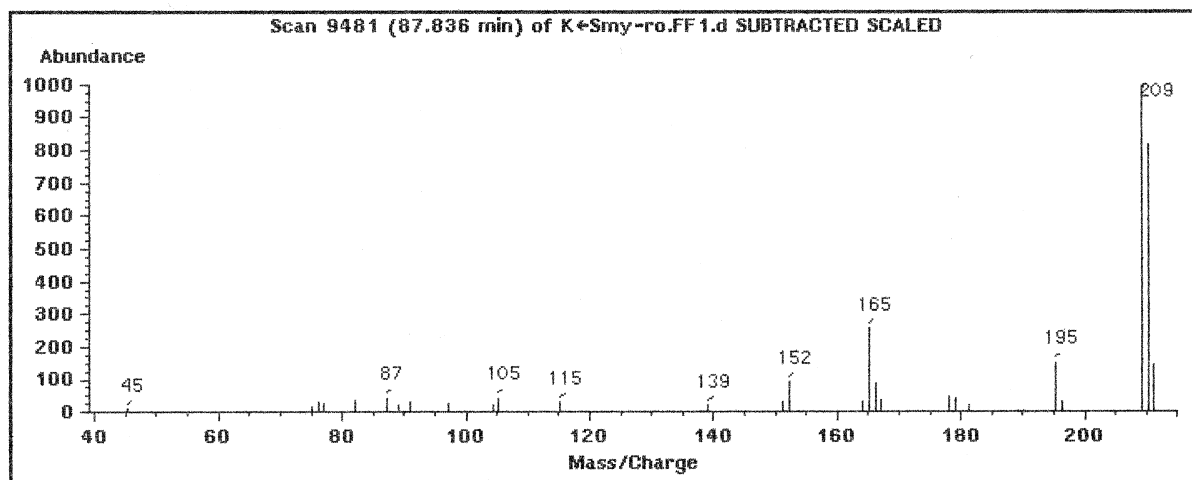
4.3.1.2. Struktur von Linderazulen (**5**)

Abb. 37: Massenspektrum der Komponente **5** (Linderazulen)

Das Massenspektrum der Komponente **5** (Abb. 37) zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 210$ sowie einen intensiven Basispeak bei $m/z = 209$, woraus erkennbar wird, dass der Verlust eines Wasserstoffs zu einer Stabilisierung des Moleküls führt.

Zur Ermittlung der Struktur der Komponente **5** wurden zunächst die ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektren sowie das DEPT-135-Spektrum in Benzol- d_6 aufgenommen. Da sich in diesem Lösungsmittel 2 der insgesamt 8 ^1H -NMR-Signale (H-2, H-9, vgl. Tabelle 12) überlagerten, wurde die Substanz zusätzlich in Aceton- d_6 vermessen, in dem keine Überlagerungen auftraten. Darüber hinaus wurden die H_2H -COSY-, HMBC- und HMQC-Spektren aufgenommen und für die Interpretation der eindimensionalen Spektren hinzugezogen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Komponente **5** (Abb. 38) sieht man, abgesehen von den Lösungsmittelsignalen, 19 Signale, von denen 4 im HMQC keine Korrelation mit den Protonensignalen der Substanz zeigten und daher als Verunreinigung interpretiert werden konnten. Von den verbleibenden 15 Signalen befinden sich 3 im aliphatischen und die übrigen 12 im olefinischen Bereich. Hieraus kann geschlossen werden, dass das Molekül insgesamt 6 Doppelbindungen aufweist. Aus dem DEPT-135-Spektrum lässt sich ableiten, dass von den olefinischen C-Atomen 5 protoniert und die übrigen 7 quartär sind. Darüber hinaus fällt auf, dass die 5 Signale einer β -Methylfurangruppierung vorhanden sind (vgl. Tabelle 1). Im aliphatischen Bereich geben 2 der 3 Signale ein positives Signal im DEPT-135-Spektrum und lassen sich anhand ihrer chemischen Verschiebung als Methylgruppen interpretieren. Dies gilt auch für das dritte Signal, das trotz Fehlen eines entsprechenden Signals im DEPT-135-Spektrum ebenfalls zu einer Methylgruppe

gehören muss. Aus diesen Informationen ergibt sich demnach, in Verbindung mit dem durch das Massenspektrum bekannten Molekulargewicht von 210, eine Summenformel von $C_{15}H_{14}O$.

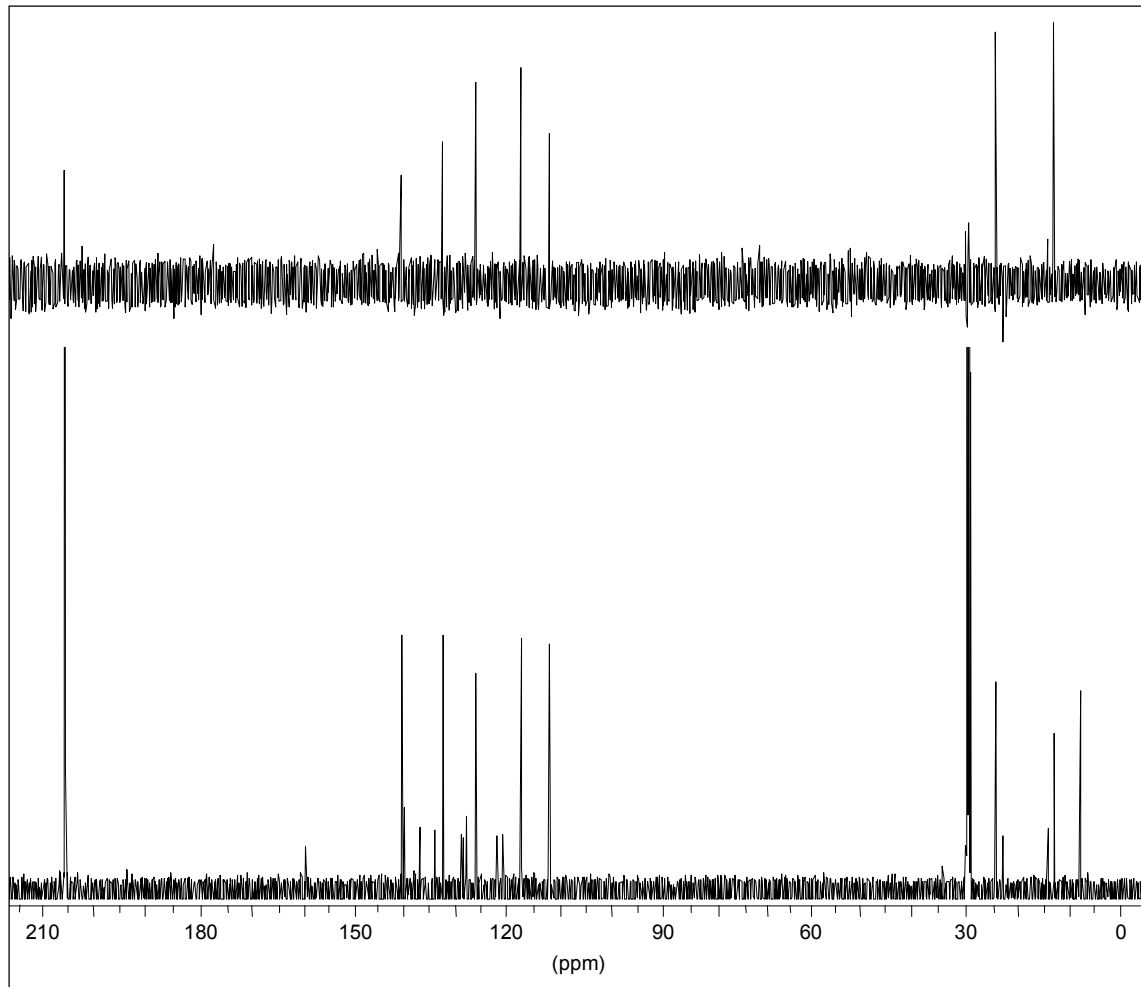


Abb. 38: ^{13}C -NMR- und DEPT-135-Spektrum von Komponente **5** (Linderazulen) in Aceton- d_6

Tabelle 11: ^{13}C -NMR-Daten von Komponente 5 (Linderazulen)

C	δ -Werte in Benzol- d_6	δ -Werte in Aceton- d_6	HMBC
1	133,7	133,1	H-6, H-14
2	116,9	116,3	–
3	132,2	131,6	H-2, H-15
4	*132,6	*136,0	H-15
5	*127,1	*127,0	H-6, H-15
6	124,9	125,1	–
7	121,2	121,0	H-9, H-12
8	158,8	158,3	H-6, H-9
9	111,4	110,7	H-14
10	139,5	139,1	H-2, H-9, H-14
11	119,7	119,9	H-6, H-13
12	139,1	139,6	H-13
13	7,6	7,1	–
14	24,3	23,6	H-9
15	13,2	12,3	–

*keine sichere Zuordnung möglich

Das ^1H -NMR-Spektrum von Komponente 5 (Abb. 39) zeigt die Signale von 5 Protonen, die mit Werten zwischen 7 und 8 ppm eine auffallende Tieffeldverschiebung aufweisen. Dieser Bereich entspricht der Verschiebung von aromatischen Protonen und deutet somit auf das Vorliegen eines cyclisch konjugierten Systems. Für das Vorhandensein von konjugierten Doppelbindungen spricht im Übrigen auch die Färbung des Moleküls sowie der intensive Molekülpeak im MS. Ferner sind im Bereich zwischen 2 und 3 ppm neben dem Lösungsmittelpeak 4 intensive Signale zu erkennen, von denen das Singulett bei 2,83 ppm als Verunreinigung interpretiert werden konnte, während sich die übrigen den Protonen von 3 Methylgruppen zuordnen lassen. Betrachtet man die Kopplungen der vorhandenen Signale, so lässt sich lediglich eine vicinale Kopplung zwischen 2 olefinischen Protonen feststellen. Weiterhin belegt das H,H-COSY-Spektrum, dass bei allen Methylprotonen allylische Fernkopplungen auftreten. Von diesen spaltet das Signal bei 7,65 ppm in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante von 1,2 Hz auf, die der Kopplung zwischen dem α -Furanproton und den Protonen der β -Methylgruppe entspricht, während die übrigen Methylsignale lediglich als verbreiterte Singuletts in Erscheinung treten.

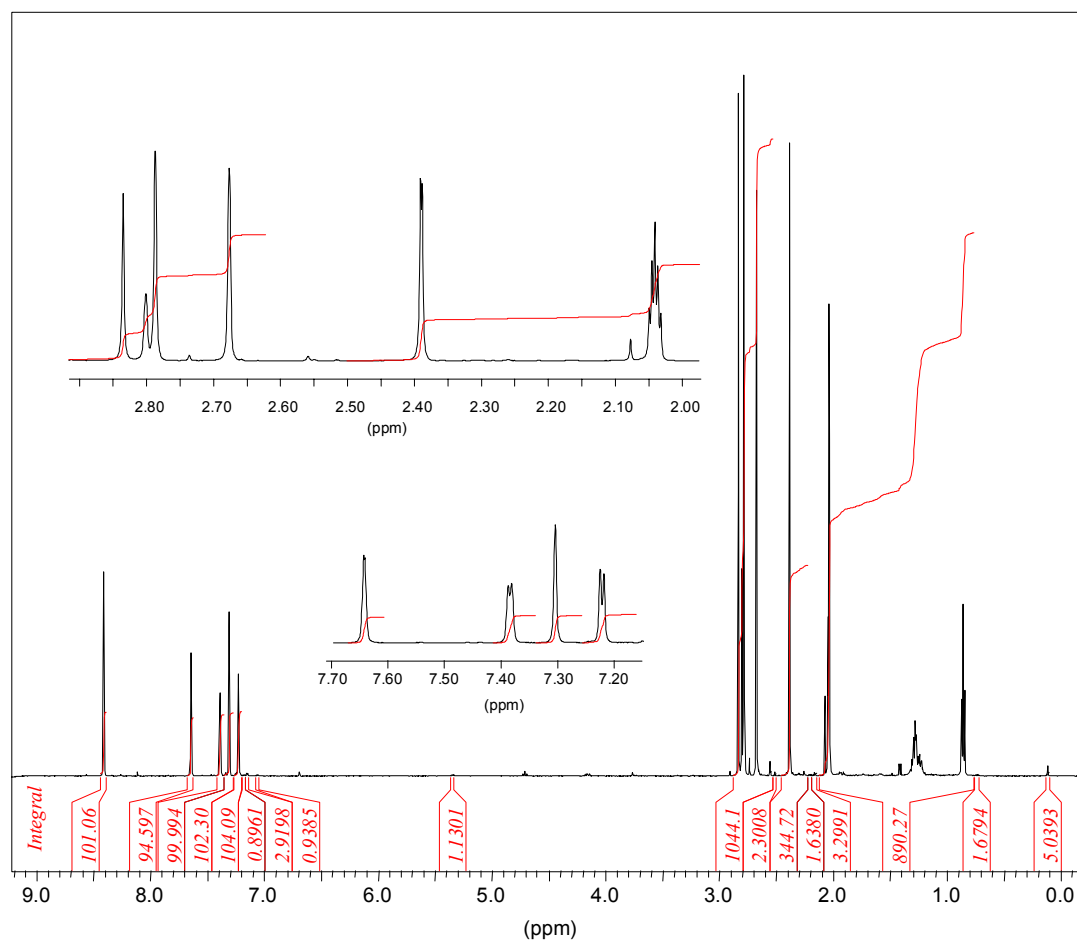


Abb. 39: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Komponente 5 (Linderazulen) in Aceton-d_6

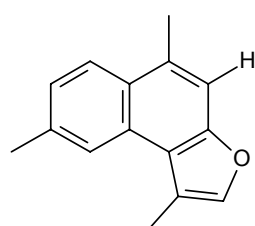
Tabelle 12: $^1\text{H-NMR}$ -Daten* von Komponente 5 (Linderazulen)

H	δ -Werte in Benzol- d_6	δ -Werte in Aceton- d_6	NOE
2	7,35 <i>m</i>	7,23 <i>d</i> (2, 3 = 3,5)	H-14
3	7,56 <i>d</i> (3, 2 = 3,6)	7,39 <i>d</i>	H-15
6	8,28 <i>s</i>	8,42 <i>s</i>	H-13, H-15
9	7,35 <i>m</i>	7,31 <i>s</i>	H-14
12	6,99 <i>d</i> (12, 13 = 1,2)	7,65 <i>d</i> (12, 13 = 1,1)	–
13	1,92 <i>d</i>	2,39 <i>d</i>	H-6
14	2,61 <i>br s</i>	2,79 <i>br s</i>	H-2, H-9
15	2,71 <i>br s</i>	2,68 <i>br s</i>	H-6

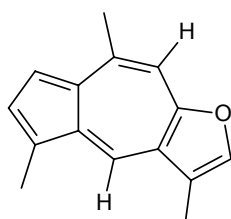
*in Klammern: koppelnde Protonen und ihre Kopplungskonstante J in Hz

Aus diesen Informationen geht hervor, dass die Komponente **5** ein Sesquiterpen mit insgesamt 6 cyclisch-konjugierten Doppelbindungen ist und vermutlich eine Furan-Teilstruktur besitzt. Ferner lässt die Tatsache, dass nur zwischen 2 olefinischen Protonen eine vicinale Kopplung auftritt, weitere Schlüsse in Bezug auf die Sesquiterpen-Grundstruktur zu. Von der Annahme ausgehend, dass es sich bei Komponente **5** um ein Furanosesquiterpen handelt, kann sowohl das Eremophilan- als auch das Eudesman-Skelett von vornherein ausgeschlossen werden, da in beiden Fällen aufgrund einer am Brückenkopf positionierten Methylgruppe keine vollständige Konjugation möglich ist. Denkbar wären dagegen sowohl ein Guajan- als auch ein Cadinan-Skelett (*Abb. 40*).

Durch die Auswertung der zweidimensionalen Spektren (HMQC, HMBC) ließ sich bestätigen,



Furanocadinin



Furanoguajen

Abb. 40: Mögliche Strukturen von Komponente **5**

dass es sich bei Komponente **5** um ein Furanosesquiterpen handelt. Ein Cadinan-Skelett ließ sich ebenfalls ausschließen, da im HMBC eindeutig ersichtlich ist, dass der Furanring in direkter Nachbarschaft zu 2 olefinischen Protonen positioniert sein muss (HMBC von C-8 zu H-6 und H-9). Dagegen sind alle erhaltenen Spektraldaten mit der in

Abb. 40 angegebenen Struktur des Guajanderivats Furanoazulen vereinbar. Eine Literaturrecherche ergab, dass diese Verbindung erstmals als Reaktionsprodukt des Furanogermacrens Linderen beschrieben wurde und dementsprechend den Namen Linderazulen erhielt⁵⁵. Später stellte sich bei einer Untersuchung des Farbstoff der Koralle *Paramuricea chamaeleon* heraus, dass es sich bei diesem ebenfalls um Linderazulen handelt⁵⁶. In einer höheren Pflanze wurde diese Verbindung jedoch bisher noch nicht gefunden.

4.3.2. Grüne Früchte

Um festzustellen, ob sich die durch den Reifevorgang bedingten Veränderungen auf die Zusammensetzung des ätherischen Öls auswirken, wurden auch die grünen Früchte von *S. perfoliatum* untersucht. Als Ausgangsmaterial dienten zum Teil noch blühende Exemplare von *S. perfoliatum*, die im Mai 1997 in Schwetzingen/Deutschland gesammelt wurden. Hierbei wurde möglichst wenig Pflanzenmaterial entnommen, um diesen einzigen Standort von Deutschland nicht zu gefährden. Die 1-2 mm großen Fruchtansätze wurden abgetrennt und zur Gewinnung des ätherischen Öls der Wasserdampfdestillation unterzogen. Die Analyse des ätherischen Öls erfolgte mit Hilfe der Gaschromatographie. Hierdurch konnten insgesamt 26 Substanzen identifiziert werden (*Tabelle 13*).

Demnach ist Germacren D in diesem Öl mit einem Gehalt von fast 30% vertreten. Daneben wurden 3,5% β -Caryophyllen und 1,5% Germacren B als weitere Vertreter der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe detektiert. Im GC, das in *Abb. 41* wiedergegeben ist, erkennt man außerdem die Gruppe der drei auffälligen Peaks, bestehend aus den Komponenten **25** (Peak-Nr. 55), **1** (1β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen, Peak-Nr. 56) und **4** (1β -Acetoxymurano-3-eudesmen, Peak-Nr. 57), die in diesem Öl besonders hohe Anteile von 3, 13 und 28% erreichen. Die Komponenten **20**, **21** und **22** (Peak-Nrn. 60-62, die bereits im ätherischen Öl der reifen Früchte in wesentlich geringeren Konzentrationen detektiert wurden, sind ebenfalls vorhanden, konnten jedoch in Ermangelung einer ausreichenden Menge ätherischen Öls nicht identifiziert werden. Ihre Massenspektren, die in Kapitel 13 abgebildet sind, zeigen untereinander große Übereinstimmungen, insbesondere einen Molekülpeak von $m/z = 232$, und lassen aufgrund des charakteristischen Fragments der Masse $m/z = 108$ vermuten, dass es sich hier ebenfalls um Furanosesquiterpene handelt (vgl. Kapitel 3.3.1.2).

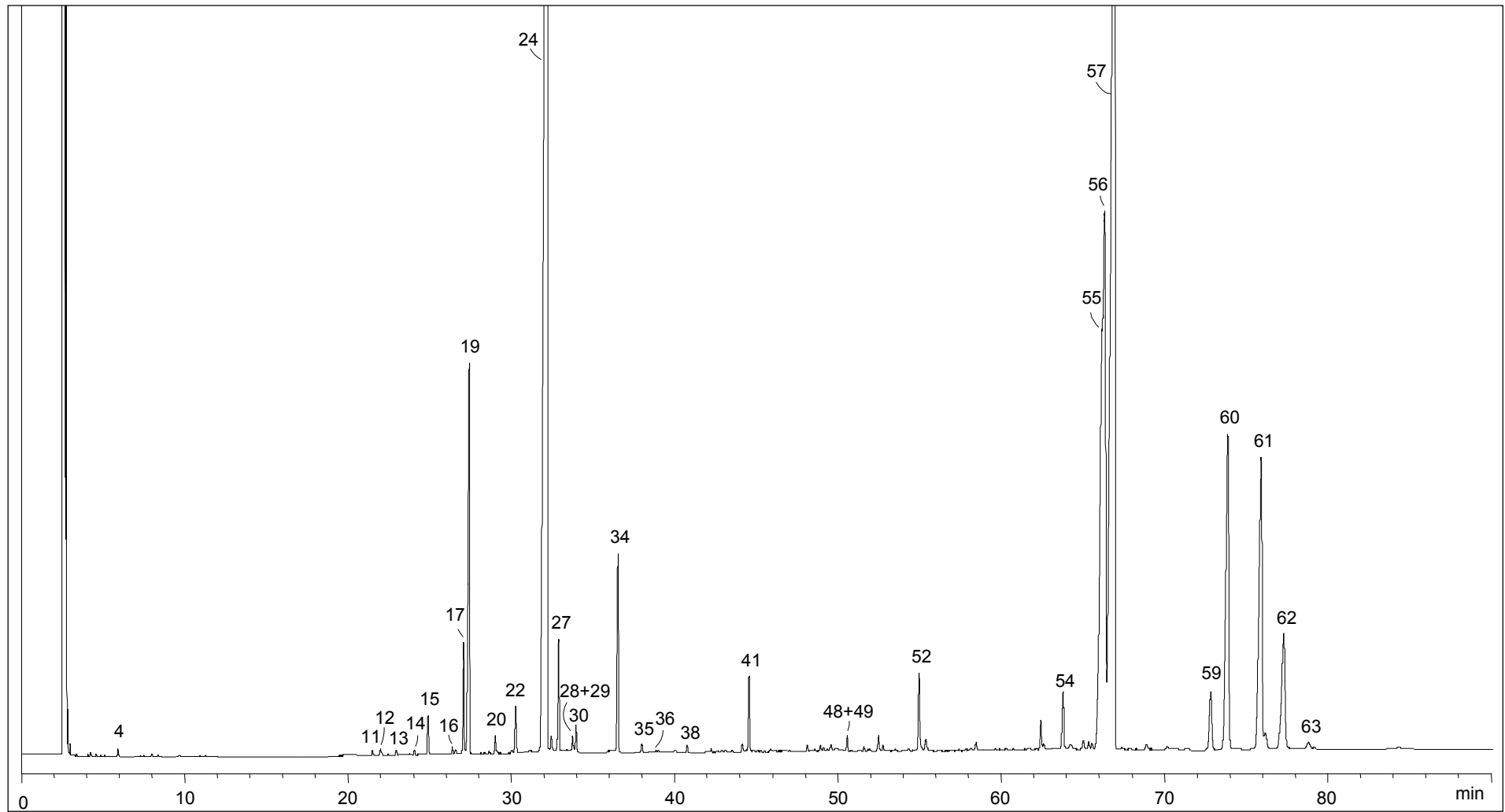


Abb. 41: Gaschromatogramm (DB-Wax) des ätherischen Öls der grünen Früchte von *S. perfoliatum*, (Schwetzingen 1997)

4.3.3. Fruchttöle verschiedener Fundpunkte

Da die Zusammensetzung ätherischer Öle je nach Standort und Erntezeitpunkt sehr variieren kann, wurden zum Vergleich auch Früchte von *S. perfoliatum* anderer Fundpunkte herangezogen. Als erste Vergleichsprobe dienten reife Früchte, die 1994 im Schlossgarten von Schwetzingen (Heidelberg/Deutschland) gesammelt wurden. Aus den zuvor genannten Gründen (einziger Standort in Deutschland) wurden nur sehr geringe Mengen an Pflanzenmaterial entnommen. Eine zweite Probe stammte von reifen Früchten, die 1996 bei Eskişehir (Zentralanatolien) geerntet wurden. Die ätherischen Öle wurden durch Wasserdampfdestillation gewonnen⁴⁵. Hierbei fiel sogleich auf, dass das Öl aus den in Eskişehir gesammelten Früchten im Gegensatz zu dem zuvor untersuchten, intensiv lila gefärbten Öl aus Früchten von Kırklareli, lediglich eine leichte Färbung aufwies. Die Analyse der Öle erfolgte entsprechend den vorangegangenen Untersuchungen durch GC sowie GC-MS (vgl. Kapitel 3.3.1). Abweichend wurde bei der GC-Analyse des ätherischen Öls der 1996 gesammelten Früchte aus Eskişehir eine Supelco-Wax-Kapillare verwendet.

Im ätherischen Öl aus den in Schwetzingen gesammelten Früchten konnten insgesamt 40 Bestandteile identifiziert werden, was einem Anteil von 82,96% entspricht (*Tabelle 13*). Von diesen ist Germacren D mit einem Gehalt von fast 40% die dominierende Komponente. β -Caryophyllen erreicht in diesem Öl einen Anteil von 11,3%, während weitere Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe, bis auf Germacren B, das zu 1,7% enthalten ist, nur in Spuren vorkommen. Aus der Gruppe der Monoterpen-Kohlenwasserstoffe ist nur α -Pinen mit 1,1% in nennenswerten Mengen im Öl enthalten. Im Bereich der höheren Retentionszeiten ab 60 min wurde eine Reihe stärkerer Peaks detektiert. Von diesen konnten 1 β -Acetoxymurano-3-enedien (**4**) mit 13,9% sowie dessen 4(15)-Isomer (**1**) mit 6,8% anhand ihrer Retentionszeiten zugeordnet werden. Die meisten der übrigen Verbindungen ließen sich auf diese Weise jedoch nicht identifizieren. Die in Frage kommenden Komponenten konnten jedoch in diesem Fall nicht weiter untersucht werden, da nur geringe Mengen des ätherischen Öls zur Verfügung standen und eine Isolierung daher nicht in Frage kam. Zu diesen gehören vor allem die Komponenten **20**, **21** und **22** (Peak-Nrn. 60-62) sowie **23**, **24**, **24** (Peak-Nrn. 52, 54 und 55), deren Massenspektren in Kapitel 13 abgebildet sind.

Betrachtet man das in *Abb. 42-3* wiedergegebene GC des ätherischen Öls der in Eskişehir gesammelten Früchte, so lässt sich im Vergleich zu den GCs der zuvor untersuchten Öle eine Verschiebung der Retentionszeiten zu insgesamt kleineren Werten beobachten, was durch die unterschiedlichen GC-Bedingungen zu erklären ist (anderes Temperaturprogramm und andere Trennkapillare). Abgesehen davon zeigt das GC des ätherischen Öls der in Eskişehir gesammelten

Früchte im Vergleich zu den zuvor untersuchten Ölen von *S. perfoliatum* ein abweichendes Inhaltsstoffspektrum. Insbesondere sind im Bereich zwischen 30 und 40 min zwei größere Peaks erkennbar, die in den GCs der beiden anderen Fruchttöle nicht vorhanden sind, während im Retentionsbereich um 70 min die auffallende Gruppe von drei Peaks fast vollständig fehlt (Abb. 42).

Aus der GC-MS-Analyse ging hervor, dass das ätherische Öl der Früchte aus Eskişehir, wie bereits anhand des GCs erkennbar, große Unterschiede zu den zuvor untersuchten Fruchttölen von *S. perfoliatum* aufweist. Als Hauptkomponente wurde α -Selinen mit einem Anteil von 32,6% ermittelt, während Germacren D, die Hauptkomponente in den anderen Fruchttölen von *S. perfoliatum*, lediglich einen Gehalt von 7,8% aufweist. Weitere Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe sind β - und γ -Elemen mit 3,1 bzw. 2%. Im Bereich der Monoterpen-Kohlenwasserstoffe wurden β - und α -Pinen mit Gehalten von 12 bzw. 2,7% detektiert. Andere Vertreter dieser Substanzklasse sind dagegen nur in Spuren vorhanden. Der zweite große Peak, der bei einer Retentionszeit von etwa 35 min zu erkennen ist, erwies sich als Furanoelemen (7), das mit einem Gehalt von fast 30% im Öl enthalten ist. Die zugehörige Cope-Ausgangsverbindung Furanogermacren (6), die in den GCs der zuvor analysierten Öle von *S. olusatrum* durch einen auffallend breit gezogenen Peak repräsentiert ist (z.B. Abb. 17), wurde in dem vorliegenden Öl dagegen nicht detektiert. Der Grund hierfür liegt in den unterschiedlichen GC-Bedingungen. Insbesondere führte die höhere Injektortemperatur bei der Verwendung der Supelco-Wax-Kapillare zu einem fast vollständigen Verschwinden des Furanogermacren-Peaks, da unter diesen Bedingungen die temperaturabhängige Cope-Umlagerung bereits weitgehend im Einspritzblock vor der GC-Trennung stattgefunden hat.

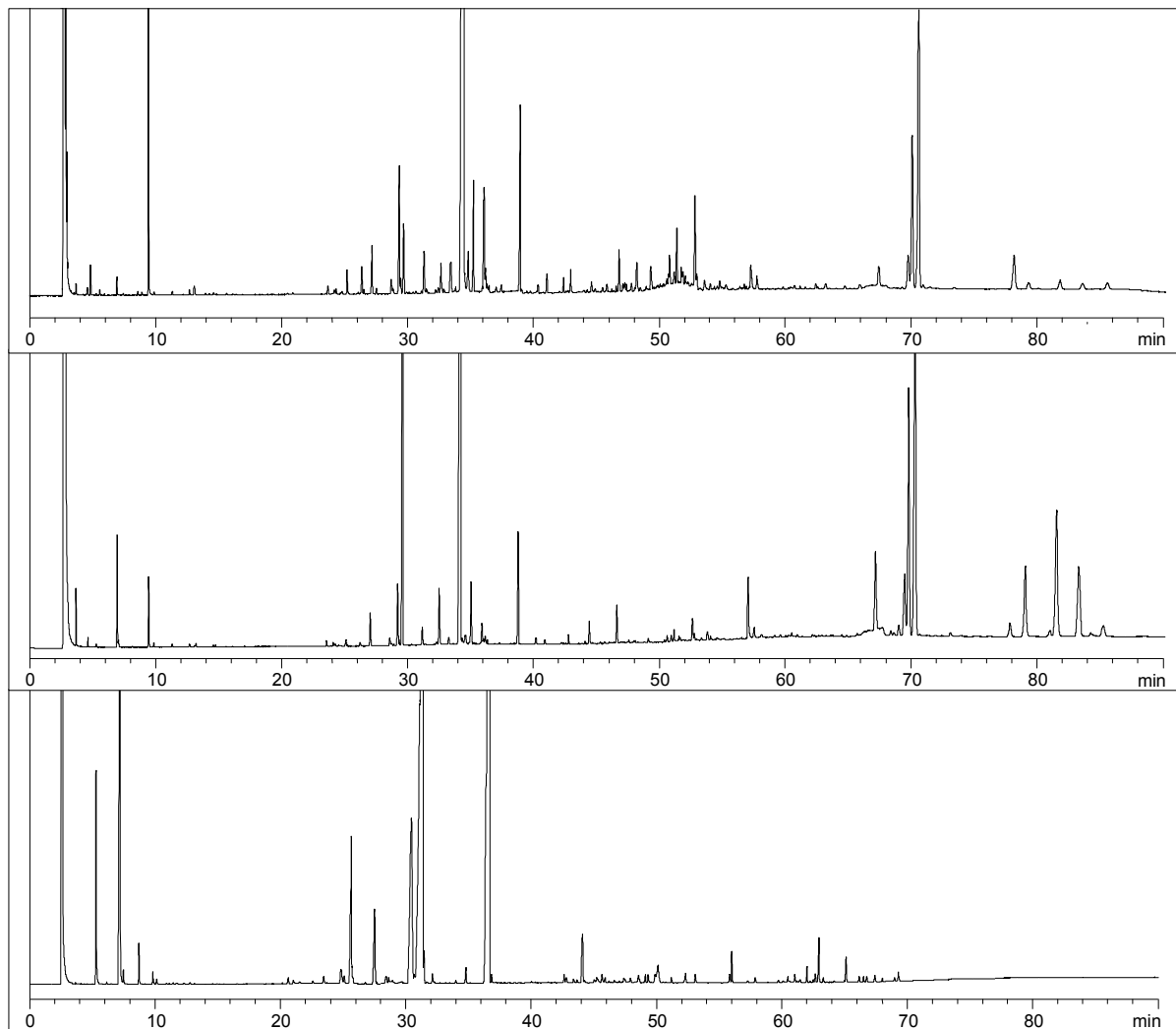


Abb. 42: Gaschromatogramme der ätherischen Fruchttöle von *S. perfoliatum* verschiedener Standorte:

- 1: Kırklareli 1992 (DB-Wax)
- 2: Schwetzingen 1994 (DB-Wax)
- 3: Eskişehir 1996 (Supelco-Wax)

Tabelle 13: Prozentuale Zusammensetzung der ätherischen Fruchttöle verschiedener Fundpunkte von *S. perfoliatum*

Peak Nr.	Komponente	1	2	3	4	KI _{DB-Wax}	
1	2-Butanon	0,12	<0,01	0,31	<0,01	853,5	
2	Pentan-2-on	0,10	<0,01	0,06	<0,01	906,4	
3	n-Pentanal	0,23	<0,01	<0,01	<0,01	918,2	
4	α-Pinen	0,20	0,03	1,07	2,72	1026,5	
5	β-Pinen	4,63	<0,01	0,67	11,96	1114,9	
6	Sabinen	<0,01	<0,01	0,05	0,18	1126,3	
7	Myrcen	0,05	<0,01	<0,01	0,56	1165,4	
8	Limonen	0,06	<0,01	<0,01	0,18	1203,8	
9	2-Methyl-1-butanol	}	0,18	<0,01	0,05	<0,01	1213,1
10	Isoamylalkohol						
11	α-Cubeben	0,13	0,03	0,08	<0,01	1463,6	
12	δ-Elementen	0,09	0,06	0,05	0,13	1475,5	
13	α-Copaen	0,46	0,04	0,10	<0,01	1499,0	
14	β-Bourbonen	0,44	0,03	<0,01	<0,01	1525,9	
15	β-Cubeben	0,72	0,28	0,45	0,17	1545,2	
16	β-Ylangen	0,26	0,06	0,10	0,49	1582,3	
17	β-Elementen	1,96	0,79	0,83	3,15	1596,9	
18	Calaren	0,25	<0,01	0,09	<0,01	1600,0	
19	β-Caryophyllen	1,18	3,50	11,29	0,35	1606,8	
20	γ-Elementen	0,73	0,12	0,29	1,96	1645,5	
21	α-Elementen?	0,08	<0,01	<0,01	0,18	1650,2	
22	α-Humulen	0,51	0,39	0,83	0,08	1678,8	
23	γ-Muurolen	0,74	<0,01	0,12	<0,01	1697,6	
24	Germacren D	47,32	29,22	39,43	7,77	1722,5	
25	Selina-1,4-dien	<0,01	<0,01	0,10	0,25	1726,0	
26	α-Selinen	0,80	0,12	0,22	32,58	1733,3	
27	Bicyclogermacren	1,60	0,79	0,87	0,42	1744,5	
28	Geranylacetat	0,09	}	0,11	0,28	0,21	1763,6
29	δ-Cadinen	1,88					
30	γ-Cadinen	0,33	0,20	0,09	<0,01	1773,0	
31	Citronellol	0,12	<0,01	<0,01	<0,01	1777,2	
32	Cadina-1,4-dien	0,10	<0,01	<0,01	<0,01	1792,2	
33	α-Cadinen	0,11	<0,01	<0,01	<0,01	1802,7	
34	Germacren B	3,16	1,52	1,70	0,40	1841,8	
35	Furanoelemen	0,18	0,07	0,11	28,09	1880,8	
36	Epi-Cubebol	0,30	<0,01	0,07	<0,01	1899,8	
37	1,5-Epoxysalvial-4(14)-en?	0,26	<0,01	<0,01	<0,01	1937,2	
38	Cubebol	0,34	0,05	0,13	<0,01	1953,4	
39	Caryophyllenoxid	0,20	0,03	0,33	<0,01	2000,5	
40	Salvial-1(14)-en-1-on?	0,09	<0,01	<0,01	<0,01	2026,3	
41	Germacra-1(10),5-dien-4β-ol	0,69	0,54	0,56	0,12	2064,0	
42	Epi-Cubenol	0,12	<0,01	<0,01	<0,01	2081,5	
43	β-Elementenon	0,57	<0,01	<0,01	1,14	2105,0	

44	Spathulenol	0,48	<0,01	0,07	<0,01	2138,9
45	T-Cadinol	0,64	<0,01	0,08	<0,01	2184,5
46	T-Muurolol	1,12	<0,01	0,17	<0,01	2201,4
47	δ -Cadinol	0,55	<0,01	0,03	0,14	2213,3
48	α -Cadinol	1,73	} 0,11	0,36	0,07	2248,5
49	Germacron	0,26		0,10	<0,01	2252,8
50	C ₁₅ H ₁₈ O (26)	<0,01	<0,01	<0,01	} 0,86	2290,3
51	C ₁₅ H ₁₈ O (27)	<0,01	<0,01	<0,01		
52	C ₁₅ H ₁₈ O ₂ (23)	0,59	0,67	1,20		
53	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (28)	<0,01	<0,01	<0,01	0,57	2492,5
54	C ₁₅ H ₁₈ O ₂ (24)	0,58	0,62	1,97	0,14	2671,5
55	C ₁₅ H ₂₂ O ₃ (25)	1,04	3,30	1,70	<0,01	2719,2
56	1 β -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen (1)	4,82	13,00	6,85	0,17	2724,9
57	1 β -Acetoxyfurano-3-eudesmen (4)	9,37	27,98	13,91	0,89	2734,0
58	4-Hydroxyfurano-1(10)-guajen? (10)	<0,01	<0,01	<0,01	0,48	2820,6
59	Glechomafuran (2)	1,34	0,89	0,52	0,11	2854,6
60	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (20)	0,29	5,59	2,66	0,11	2871,4
61	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (21)	0,44	5,60	5,21	0,13	2905,0
62	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (22)	0,29	2,45	2,97	<0,01	2924,4
63	Linderazulen (5)	0,36	0,12	0,52	0,18	2945,7
Total		94,74	98,35	98,67	97,18	
Monoterpen-Kohlenwasserstoffe		4,94	0,03	1,79	15,60	
Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe		62,85	37,19	56,92	44,88	
Monoterpene, oxygeniert		0,21	0,05	<0,01	0,11	
Sesquiterpene, oxygeniert		26,10	61,02	39,52	33,41	
Furanosesquiterpene		19,30	60,29	37,62	31,94	

1: reife Früchte, Kırklareli 1992

2: grüne Früchte, Schwetzingen 1994

3: reife Früchte, Schwetzingen 1994

4: reife Früchte, Eskişehir 1996

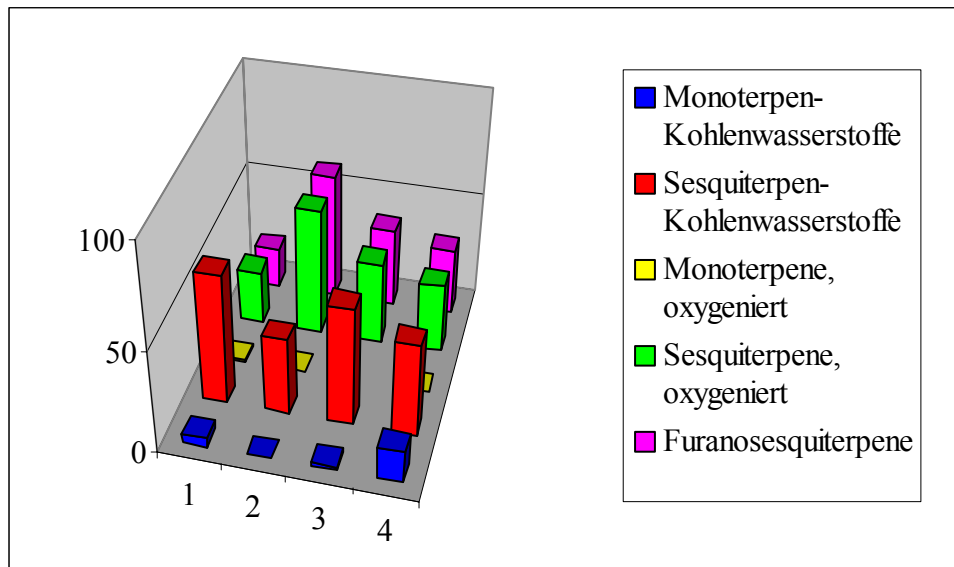


Abb. 43: Prozentuale Verteilung der Inhaltsstoffe der ätherischen Fruchttöle von *S. perfoliatum* verschiedener Herkünfte (1-4) auf die einzelnen Inhaltsstoffgruppen

1: reife Früchte, Kırklareli 1992

2: grüne Früchte, Schwetzingen 1994

3: reife Früchte, Schwetzingen 1997

4: reife Früchte, Eskişehir 1996

4.3.4. Diskussion der Fruchttöle

Alle untersuchten Fruchttöle von *S. perfoliatum* sind vorwiegend aus Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen und Furanosesquiterpenen zusammengesetzt (Abb. 43). Bei einem Vergleich der qualitativen und quantitativen Zusammensetzungen der einzelnen Öle lassen sich 2 Typen unterscheiden. Die Fruchttöle aus Kırklareli und Schwetzingen, die zusammen den ersten Typus bilden, sind durch einen hohen Gehalt an Germacren D charakterisiert, der in beiden Fällen rund 40% beträgt. In der Gruppe der Furanosesquiterpene sind 1 β -Acetoxymurano-3-eudesmen (4) und 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen (1) die vorherrschenden Komponenten, die jeweils im Mengenverhältnis 2:1 auftreten. Das ätherische Öl der aus Eskişehir stammenden Früchte, das den zweiten Typus darstellt, weist hinsichtlich der Zusammensetzung sowohl der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe als auch der Furanosesquiterpene im Vergleich zum ersten Typus auffallende qualitative und quantitative Unterschiede auf. In der Gruppe der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe ist α -Selinen mit fast 33% die Hauptkomponente, während Germacren D, die dominierende Komponente in den Ölen vom ersten Typus, im zweiten Typ mit 7,8% nur in vergleichsweise geringen Konzentrationen enthalten ist. Unter den Furanosesquiterpenen dominiert dagegen Furanoelemen (7) mit 28,1%, das in den Ölen des ersten Typus zu den Spuren-

komponenten zählt, während die im ersten Typus stark vertretenen Acetoxifyfuranoeudesmene (Komponenten **4**, **1**) nur in vergleichsweise geringen Mengen enthalten sind (<1%). Der Gehalt an Monoterpen-Kohlenwasserstoffen, die bei allen Fruchttölen vorwiegend aus β - und α -Pinen zusammengesetzt sind, liegt im ätherischen Öl des ersten Typus unter 5%, während er im Fruchtol des zweiten Typus mit 15,6% vergleichsweise hoch ist. Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das ätherische Öl der aus Eskişehir stammenden Früchte hinsichtlich seiner chemischen Zusammensetzung in einem Ausmaß von den anderen Fruchttölen von *S. perfoliatum* abweicht, das sich nicht durch standortbedingte Schwankungen erklären lässt. Auf die Frage, ob es sich hier möglicherweise um unterschiedliche chemische Rassen handelt, wird bei der abschließenden Diskussion aller Smyrnum-Öle in Kapitel 10 näher eingegangen.

Eine Gegenüberstellung der Untersuchungsergebnisse dieser Arbeit mit den in der Literatur angegebenen Inhaltsstoffen der Lösungsmittlextrakte aus *S. perfoliatum*-Früchten lässt nur teilweise Übereinstimmungen erkennen. Insbesondere ist im ätherischen Öl der Früchte, analog zu den ätherischen Ölen von *S. olusatrum*, keines der in der Literatur beschriebenen Sesquiterpenlactone enthalten (vgl. Kapitel 4.2). Auch das in der Literatur als Inhaltsstoff angegebene Germacron wurde in dieser Untersuchung nur in geringen Konzentrationen unter 1% gefunden. Lediglich im ätherischen Öl der grünen Früchte wurden 1,1% des Cope-Umlagerungsproduktes β -Elemenon detektiert.

Andererseits wurde Germacren D, das in allen Ölen des ersten Typus mit Gehalten von 30-50% vertreten ist, bisher noch nicht als Inhaltsstoff von *S. perfoliatum* beschrieben.

1 β -Acetoxifyfurano-3-eudesmen (**4**), das in den Früchten des ersten Typs zwischen 10 und 30% enthalten ist, wurde bisher nur aus *S. galaticum* isoliert. Unter den bisher publizierten Inhaltsstoffen von *S. perfoliatum* findet man dagegen ein bezüglich der Sesquiterpen-Grundstruktur identisches Eudesmenolid (Abb. 30, 4), das in Anbetracht der leichten Oxidierbarkeit der Furanosesquiterpene als Oxidationsprodukt von 1 β -Acetoxifyfurano-3-eudesmen angesehen werden kann. Dies ging unter anderem aus einer Untersuchung der Inhaltsstoffe von *S. olusatrum* hervor, in der nachgewiesen wurde, dass es sich bei den in dieser Pflanze gefundenen Lactonen offensichtlich um Artefakte handelt, die erst während der Isolierung aus den entsprechenden Furanosesquiterpenen entstehen (vgl. Kapitel 3.6)⁴².

4.4. Die ätherischen Öle aus Blüten, Kraut und Wurzeln

Da die ätherischen Öle verschiedener Teile einer Pflanze bekanntlich große Unterschiede aufweisen können, wurden neben den Früchten auch die Blüten, das Kraut (Stängel und Blätter) sowie die Wurzeln gesondert auf ihre flüchtigen Bestandteile untersucht. Das Material für diese Untersuchung stammt von Pflanzen, die im Mai 1997 in Schwetzingen gesammelt wurden. Die Blüten, das Kraut (Stängel und Blätter) und die Wurzeln wurden voneinander getrennt, grob zerkleinert und die ätherischen Öle durch Wasserdampfdestillation des frischen Materials gewonnen, wobei die gleiche Apparatur wie bei den zuvor untersuchten Ölen verwendet wurde⁴⁵. Die Analyse der ätherischen Öle erfolgte gaschromatographisch, wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben.

Das in *Abb. 44* wiedergegebene Gaschromatogramm des ätherischen Blütenöls lässt eine große Ähnlichkeit mit den GCs der Fruchttöle des ersten Typs (s. Kapitel 4.3.4) erkennen (vgl. *Abb. 31, 41* und *42-1,2*). Die Hauptkomponenten liegen bei etwa 30 min sowie zwischen 60 und 70 min und weisen jeweils Gehalte von mehr als 30% auf. Der Peak um 70 min gehört zu einer Gruppe von drei dicht aufeinander folgenden Peaks, die bereits in den GCs der ätherischen Fruchttöle aufgefallen waren. Im Retentionsbereich zwischen 0 und 20 min, in dem üblicherweise Monoterpen-Kohlenwasserstoffe zu finden sind, konnten dagegen kaum Peaks detektiert werden. Durch Retentionsdatenvergleich mit den zuvor analysierten Fruchttölen von *S. perfoliatum* ließen sich insgesamt 30 Bestandteile identifizieren, was einem Anteil am Gesamtöl von 91,88% entspricht (*Tabelle 14*).

Demnach enthält das ätherische Öl der Blüten 33% Germacren D neben geringen Konzentrationen anderer Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe, deren Gehalte mit Ausnahme von Germacren B (1,7%) Werte von 1% nicht überschreiten. Des weiteren konnten 1 β -Acetoxifyrano-3-eudesmen (**4**) sowie dessen 4(15)-Isomer (**1**) mit 36 bzw. 16% detektiert werden. Die nicht identifizierten Komponenten **20-25** der zuvor untersuchten Öle von *S. perfoliatum* sind zum größten Teil auch in dem vorliegenden Öl enthalten (Peak-Nrn. 33, 35, 37 und 41-43, *Tabelle 14*), ihre Identität konnte jedoch aus Mangel an Material nicht aufgeklärt werden. Schließlich wurde eine weitere Komponente in einer Konzentration von 1% detektiert, die in den Fruchttölen nicht enthalten ist und hinsichtlich ihrer Retentionszeit mit (E)-Phytol übereinstimmt.

Das in *Abb. 45* dargestellte Gaschromatogramm des ätherischen Krautöls zeigt, von quantitativen Unterschieden abgesehen, eine große Übereinstimmung mit dem GC des Blütenöls. Insgesamt konnten durch Vergleich der Retentionszeiten 27 Komponenten identifiziert werden, was einem Anteil von 88,38% entspricht (*Tabelle 14*). Germacren D ist in diesem Öl mit 37,1% enthalten,

Germacren B wurde mit 1,4% in einer vergleichbaren Konzentration wie im Blütenöl detektiert, während andere Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe, ebenso wie im Blütenöl, nur in Spuren vorkommen. Das Gleiche gilt für die Monoterpen-Kohlenwasserstoffe, die im Krautöl ebenfalls nur in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen wurden. 1 β -Acetoxyfurano-3-udesmen (**4**) und das entsprechende 4(15)-Isomer (**1**) sind mit 28,3 bzw. 12,3% vertreten. Die nicht identifizierte Komponente **25** (Peak-Nr. 37) erreicht einen Anteil von 5,7%, konnte jedoch aus diesem Öl ebenfalls aus Mangel einer ausreichenden Menge ätherischen Öls nicht isoliert werden. Ihr Massenspektrum, das in Kapitel 13 wiedergegeben ist, deutet aufgrund des charakteristischen Fragments von $m/z = 108$ darauf hin, dass es sich hier ebenfalls um ein Furanosesquiterpen handelt. Schließlich ließ sich (E)-Phytol mit einem Anteil von 2,5% nachweisen.

Das ätherische Wurzelöl zeigt im Vergleich zu den Ölen aus Blüten und Kraut ein deutlich abweichendes GC (*Abb. 46*). Besonders auffallend ist der breitgezogene Peak zwischen 40 und 50 min, der hinsichtlich seiner Retentionszeit mit Furanogermacren (Furanodien, **6**) übereinstimmt und mit 62,3% den größten Anteil des Öls ausmacht. Dementsprechend ist auch das Cope-Umlagerungsprodukt Furanoelemen (Isofuranogermacren, **7**) enthalten und erreicht einen gleichfalls hohen Anteil von 24%, woraus sich ein Gesamtanteil von 86,6% Furanogermacren/Furanoelemen ergibt.

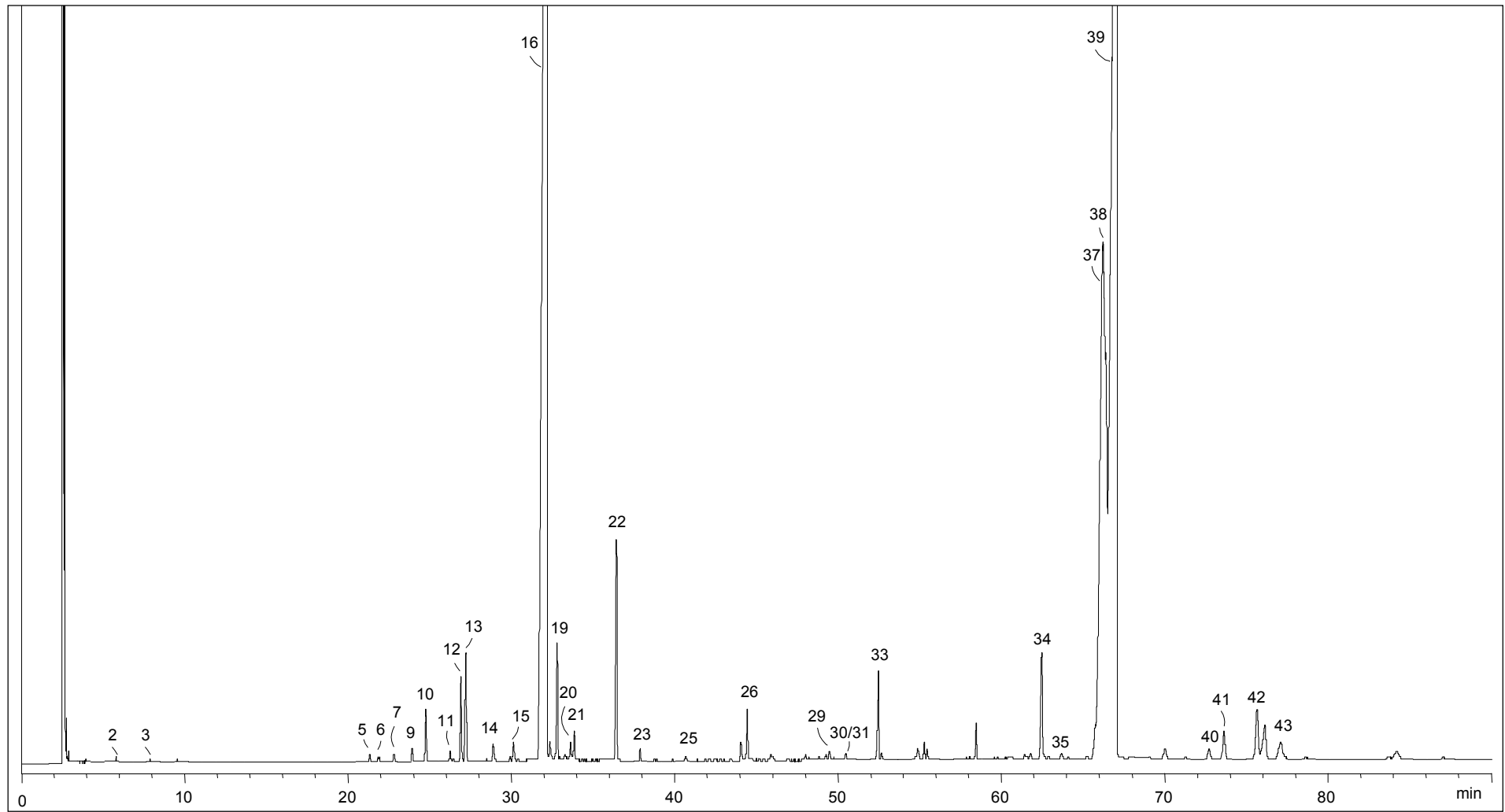


Abb. 44: Gaschromatogramm (DB-Wax) des ätherischen Blütenöls von *S. perfoliatum* (Schwetzingen 1997)

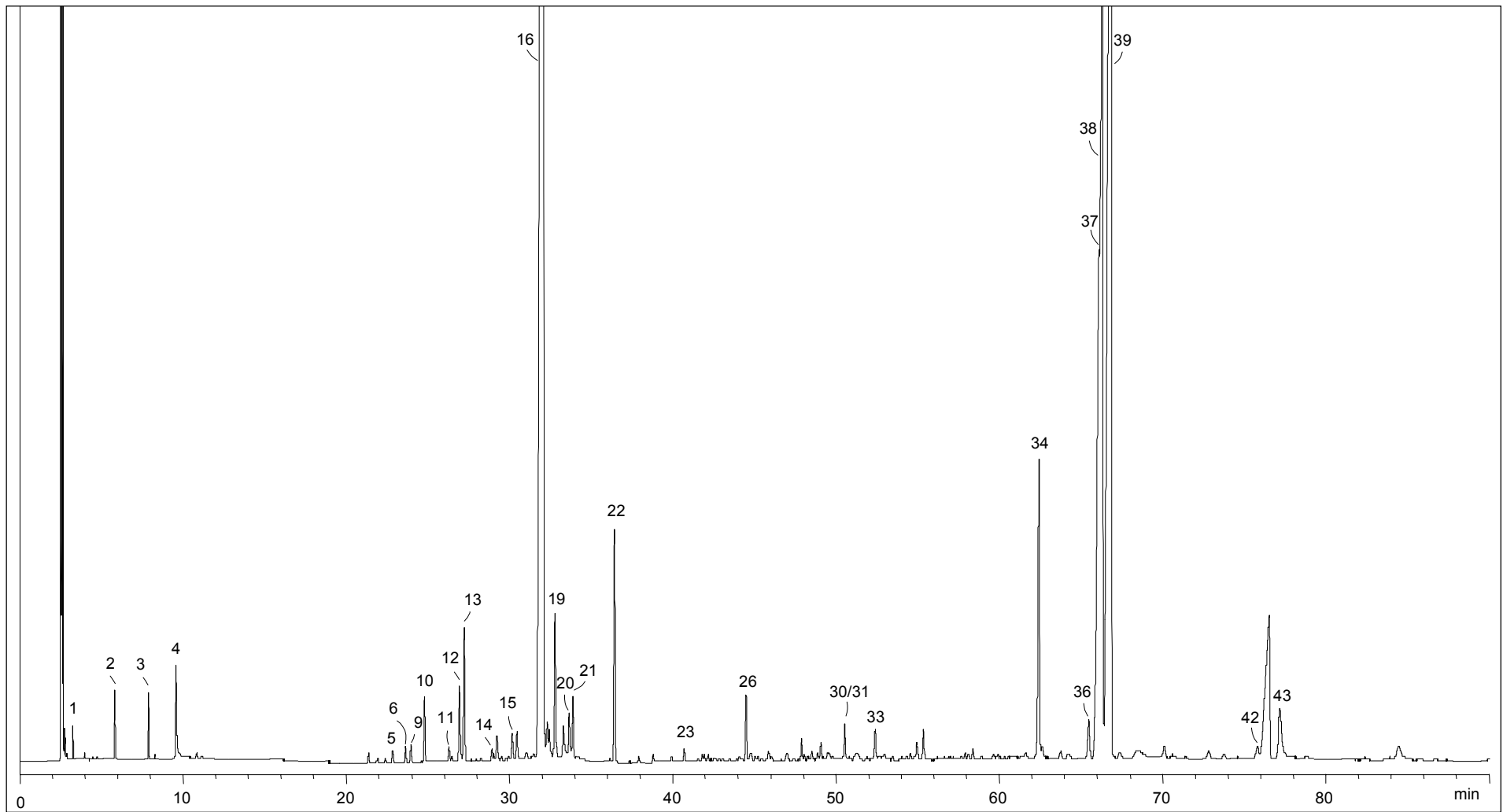


Abb. 45: Gaschromatogramm (DB-Wax) des ätherischen Krautöls von *S. perfoliatum* (Schwetzigen 1997)

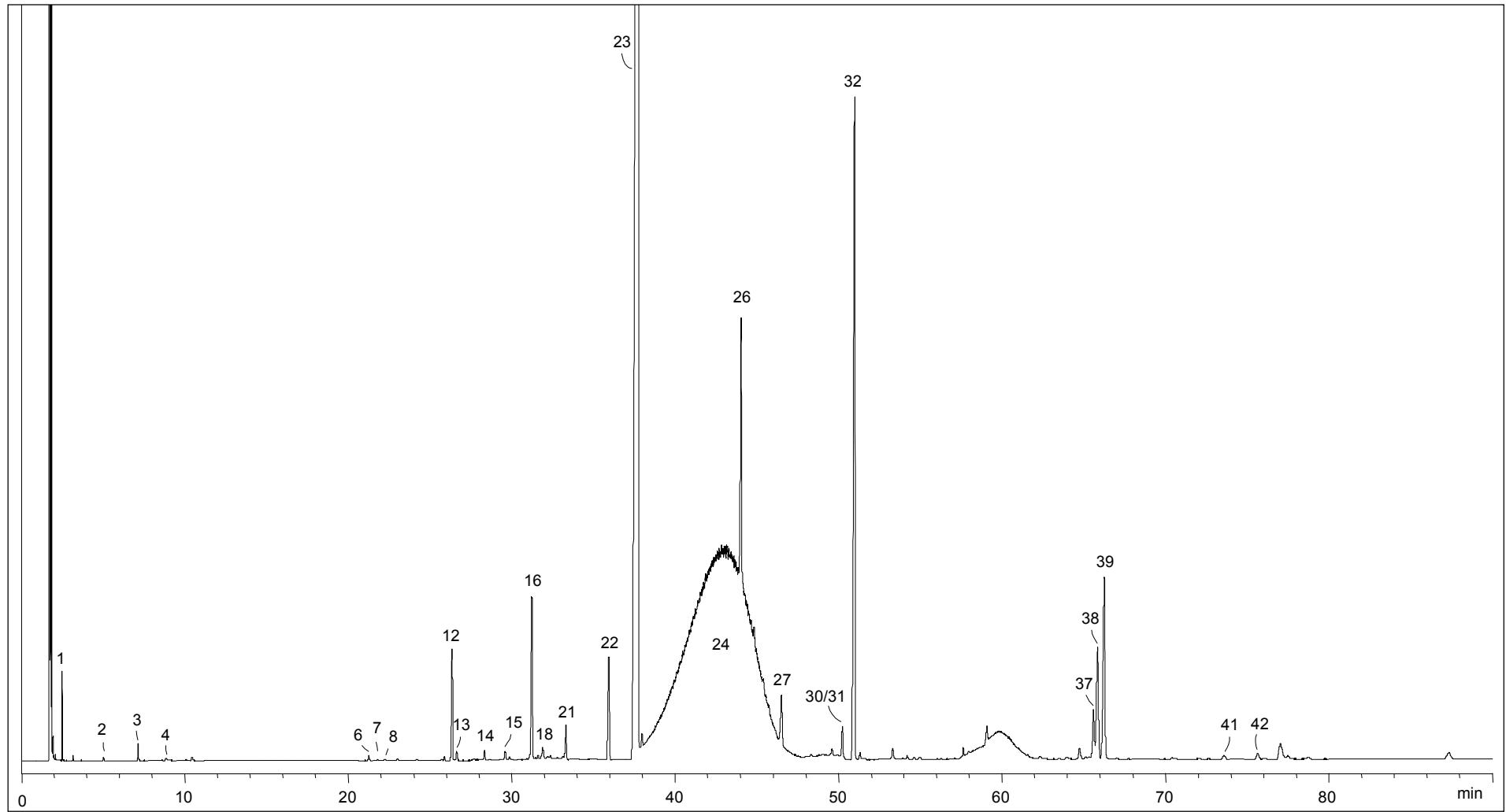


Abb. 46: Gaschromatogramm (DB-Wax) des ätherischen Wurzelöls von *S. perfoliatum* (Schwetzungen 1997)

Tabelle 14: Prozentuale Zusammensetzung der ätherischen Öle aus verschiedenen Pflanzenteilen von *S. perfoliatum* (Schwetzingen/Deutschland 1994)

Peak Nr.	Komponente	Blüten	Kraut	Wurzel	KI _{DB-Wax}
1	2-Butanon	<0,01	0,06	0,14	853,5
2	α -Pinen	0,02	0,21	0,01	1026,5
3	β -Pinen	0,01	0,25	0,06	1114,9
4	Myrcen	<0,01	0,54	0,02	1165,4
5	α -Cubeben	0,05	<0,01	<0,01	1463,6
6	δ -Elemen	0,04	<0,01	0,03	1475,5
7	α -Copaen	0,06	0,09	0,01	1499,0
8	Benzaldehyd?	<0,01	0,09	0,01	<0,01
9	β -Bourbonen	0,09	0,11	<0,01	1525,9
10	β -Cubeben	0,35	0,39	<0,01	1545,2
11	β -Ylangen	0,08	0,09	<0,01	1582,3
12	β -Elemen	0,60	0,52	0,58	1596,9
13	β -Caryophyllen	0,79	0,83	0,05	1606,8
14	γ -Elemen	0,16	<0,01	0,05	1645,5
15	α -Humulen	0,15	0,18	0,05	1678,8
16	Germacren D	32,65	37,13	0,92	1722,5
17	Selina-1,4-dien	<0,01	0,29	<0,01	1726,0
18	α -Selenen	0,13	0,23	0,09	1733,3
19	Bicyclogermacren	0,76	0,93	0,02	1744,5
20	δ -Cadinen	0,12	0,32	0,02	1766,5
21	γ -Cadinen	0,20	0,45	0,20	1773,0
22	Germacren B	1,72	1,43	0,61	1841,8
23	Furanoelemen (Isofuranogermacren, 7)	0,08	<0,01	24,33	1880,8
24	Furanogermacren (Furanodien, 6)	<0,01	<0,01	62,29	–
25	Cubebol	0,03	0,08	<0,01	1953,4
26	Germacra-1(10),5-dien-4 β -ol	0,36	0,38	1,50	2064,0
27	Spathulenol	<0,01	<0,01	0,34	2138,9
28	T-Muurolol	<0,01	0,10	<0,01	2201,4
29	δ -Cadinol	0,07	<0,01	<0,01	2213,3
30	α -Cadinol	0,05	} 0,24	0,23	2248,5
31	Germacron (12)				2252,8
32	Smyrnicordifuran (19)	<0,01	<0,01	4,34	2281,6
33	C ₁₅ H ₁₈ O ₂ (23)	0,73	0,21	<0,01	2393,7
34	(E)-Phytol	1,03	2,46	<0,01	–
35	C ₁₅ H ₁₈ O ₂ (24)	0,06	<0,01	<0,01	2671,5
36	Furanoeremophil-1-on (3)	<0,01	0,39	<0,01	2713,2
37	C ₁₅ H ₂₂ O ₃ (25)	3,66	5,72	0,43	2719,2
38	1 β -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen (1)	16,03	12,27	0,99	2724,9
39	1 β -Acetoxyfurano-3-eudesmen (4)	36,11	28,31	1,63	2734,0
40	Glechomafuran (2)	0,14	<0,01	<0,01	2854,6
41	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (20)	0,41	<0,01	0,01	2871,4
42	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (21)	0,80	0,19	0,07	2905,0
43	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (22)	0,39	0,89	<0,01	2924,4

Gesamt	97,93	95,39	99,03
Monoterpen-Kohlenwasserstoffe	0,03	1,01	0,09
Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe	37,95	42,70	2,63
Monoterpene, oxygeniert	–	–	–
Sesquiterpene, oxygeniert	58,92	48,78	96,16
Furanosesquiterpene	58,33	47,98	94,09

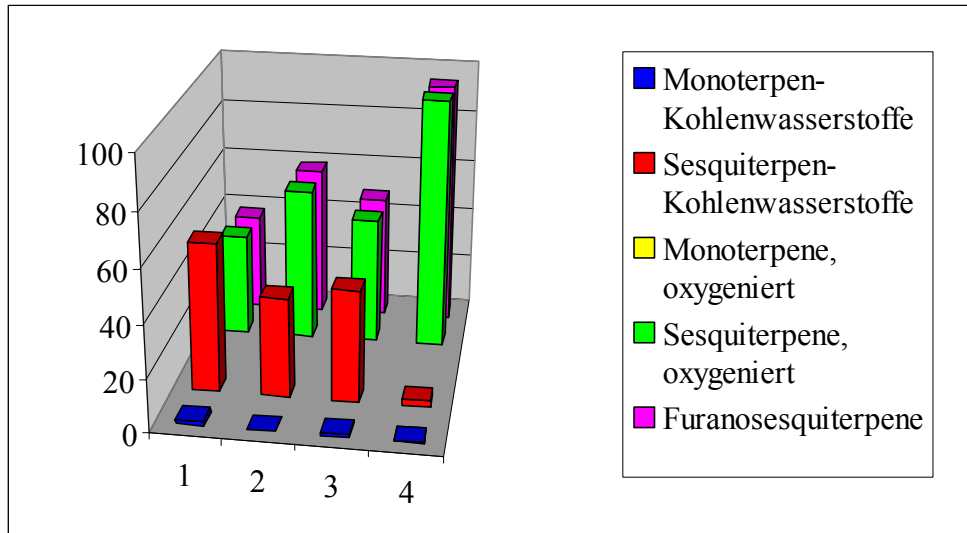


Abb. 47: Prozentuale Verteilung der Inhaltsstoffe der ätherischen Öle aus verschiedenen Pflanzenteilen von *S. perfoliatum* auf die einzelnen Inhaltsstoffgruppen

1: Früchte
2: Blüten

3: Kraut
4: Wurzel

4.5. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Vergleicht man die Zusammensetzungen der ätherischen Öle der verschiedenen Pflanzenteile von *S. perfoliatum*, so lässt sich einerseits eine große Ähnlichkeit zwischen den Ölen aus Früchten, Blüten und Kraut (Stängeln und Blättern) sowie andererseits eine abweichende Zusammensetzung des ätherischen Wurzelöls feststellen (Tabelle 14, Abb. 47).

Die ätherischen Öle der oberirdischen Pflanzenteile (Früchte, Blüten und Kraut) sind vorwiegend aus Furanosesquiterpenen und Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen, insbesondere Germacren D, zusammengesetzt. Das ätherische Fruchtöl weicht von den ätherischen Ölen aus Kraut und Blüten lediglich durch seinen höheren Gehalt an β -Caryophyllen ab. Die Gruppe der Furanosesquiterpene ist bei den drei genannten Ölen hauptsächlich durch 1 β -Acetoxymurano-3-eudesmen (**4**) und dessen 4(15)-Isomer (**1**) repräsentiert, die in den ätherischen Ölen aller untersuchten Pflanzenteile etwa im gleichen Verhältnis von etwa 2:1 auftreten. Demgegenüber ist das ätherische Wurzelöl durch einen außergewöhnlich hohen Gehalt an Furanosesquiterpenen charakterisiert, der hier über 90% beträgt. Die Hauptbestandteile sind Furanogermacren (**6**) und dessen Cope-Umlagerungsprodukt Furanoelemen (**7**), die zusammen 86,6% des Gesamtöls ausmachen.

Im Vergleich zu den bisher veröffentlichten Studien zu Inhaltsstoffen der Lösungsmittlextrakte von *S. perfoliatum* sind nur wenige der beschriebenen Komponenten auch in den untersuchten Ölen der verschiedenen Pflanzenteile enthalten. Zu diesen gehören vor allem Furanogermacren (Furanodien), das bereits als Bestandteil der Wurzeln beschrieben wurde⁵³ und Germacron (**12**), das allerdings in dieser Untersuchung lediglich in Konzentrationen unter 1% gefunden wurde. Dagegen konnte keines der in der Literatur als Inhaltsstoffe von *S. perfoliatum* angegebenen Sesquiterpenlactone in den untersuchten Ölen nachgewiesen werden, was im Einklang mit den Ergebnissen der bisher untersuchten ätherischen Öle steht und die Annahme bestätigt, dass die in der Gattung *Smyrniium* gefundenen Sesquiterpenlactone möglicherweise erst bei der Aufarbeitung der Extrakte aus den Furanosesquiterpenen durch Oxidation gebildet werden.

Die in der Literatur angegebenen Zusammensetzungen der ätherischen Öle der oberirdischen wie auch der unterirdischen Teile von *S. perfoliatum*²⁴ stehen im auffallenden Gegensatz zu den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung. Betrachtet man zunächst die Zusammensetzung des ätherischen Öls der oberirdischen Teile der Pflanze, so konnte der mit einem Gehalt von fast 50% angegebene Hauptbestandteil Aromadendren in der vorliegenden Untersuchung in keinem der analysierten ätherischen Öle gefunden werden. Die übrigen, in der gleichen Publikation angegebenen Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe wurden in der vorliegenden Untersuchung entweder überhaupt nicht (α -Santalol, Longifolol, α -Guajol, Calamenol) oder nur in geringen Kon-

zentrationen (δ -Elemen, β -Bourbonen, α -Humulen, γ -Muurolen) nachgewiesen. Auch das Vorkommen einer ganzen Reihe von oxygenierten Monoterpenen (insbesondere Nerylisovalerat), die den Angaben der betreffenden Publikation zufolge immerhin 25% des Öls ausmachen²⁴, erscheint zweifelhaft und konnte durch die vorliegende Untersuchung nicht bestätigt werden. Das Gleiche gilt für die Zusammensetzung des ätherischen Wurzelöls, das sich entsprechend den Angaben der oben genannten Publikation zu fast 50% aus Monoterpen-Kohlenwasserstoffen (α - und β -Pinen) und zu über 20% aus Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen (Aromadendren und γ -Muurolen) zusammensetzen soll, während die angegebenen Bestandteile in der vorliegenden Untersuchung höchstens in Spuren vertreten waren. Umgekehrt findet man Furanogermacren und Furanoelemen, die in den eigenen Untersuchungen mit einer außerordentlich hohen Konzentration von zusammen fast 87% im Wurzelöl gefunden wurden, nicht unter den in der Publikation aufgeführten flüchtigen Inhaltsstoffen der unterirdischen Pflanzenteile.

5. *S. rotundifolium*

5.1. Morphologie und geographische Verbreitung

Hinsichtlich seiner morphologischen Kennzeichen weist *S. rotundifolium* Miller große Ähnlichkeiten mit dem zuvor beschriebenen *S. perfoliatum* auf. Zur Unterscheidung der beiden Arten werden im Wesentlichen zwei Merkmale herangezogen. So besitzt *S. rotundifolium* im Gegen-



satz zu *S. perfoliatum* einen ungeflügelten Stängel. Das zweite Kennzeichen sind die oberen Laubblätter, die bei *S. rotundifolium* typischerweise ganzrandig und höchstens schwach gekerbt oder gezähnt, bei *S. perfoliatum* aber deutlich gekerbt bis gezähnt sind. Hinsichtlich der Form sind die Laubblätter von *S. rotundifolium* im Vergleich zu *S. perfoliatum* kürzer und stumpfer und ohne ausgeprägte Spitze. Sie umgeben den Stängel gleichmäßig und wirken dadurch fast kreisrund, wodurch die Pflanze ihren Namen erhalten hat. Die Blüten erscheinen zwischen April und Juni und sind denen von *S. perfoliatum* sehr ähnlich. Im Gegensatz zu Letzterem sollen jedoch bei *S. rotundifolium* die Griffel kürzer als die Griffelpolster sein¹. Die bei der Reife braun-

schwarzen Früchte erreichen meist eine Größe von 2-2,5 mm × 3-3,5 mm. Die bevorzugten Standorte sind im Unterschied zu *S. perfoliatum* eher unbeschattet und trocken und überschreiten eine Höhe von 600 m nicht.

Obwohl sich die beiden genannten Arten in den meisten Fällen klar voneinander abgrenzen lassen, treten teilweise auch Überschneidungen auf. So wurden zum Beispiel Exemplare beschrieben, die sowohl mehr oder weniger geflügelte Stängel als auch kreisrunde, fast ganzrandige Blätter aufwiesen und somit keiner der beiden Arten eindeutig zugeordnet werden konnten. Da das Vorliegen von zwei tatsächlich getrennten Arten durch derartige Fälle sehr in Frage gestellt

wird, kommen die Autoren der „Mountain Flora of Greece“ zu einer abweichenden taxonomischen Einteilung, bei der *S. rotundifolium* als Unterart von *S. perfoliatum* angegeben wird³³.

Das Verbreitungsgebiet von *S. rotundifolium* liegt vorwiegend im Mittelmeerraum. Es reicht von Sardinien und Korsika bis nach Griechenland und den Westen der Türkei. Darüber hinaus wird auch über ein Vorkommen im westlichen Nordafrika berichtet^{16, 51}.

5.2. Zusammenstellung der in der Literatur beschriebenen Inhaltsstoffe

Bisher liegen zwei Studien vor, die sich mit den Inhaltsstoffen von *S. rotundifolium* befassen. Untersucht wurden jeweils die Ether-Petrolether-Extrakte der Früchte und der Wurzeln.

Bei den aus den Früchten isolierten Komponenten handelt es sich um verschiedene Sesquiterpene, von denen α -Selinene, Germacron und Furanogermacren als Bestandteile von ätherischen Ölen bekannt sind und demnach vermutlich aus dem ätherischen Öl stammen⁵⁷. Darüber hinaus wurde ein neues Germacranolid (4), dessen Anhydrid (5) sowie 2 Glechomanolide (2, 3) gefunden (*Abb. 48*).

Für die Wurzel werden ausschließlich Sesquiterpenlactone als Inhaltsstoffe angegeben⁵⁸. Im Einzelnen handelt es sich hierbei um 1 β -Acetoxy-8 β -hydroxyeudesma-4(15),7(11)-dien-8 α ,12-olid (1) sowie die in *Abb. 48* wiedergegebenen Oxepin-Derivate 6-9. Von diesen wurden 8 und 9 erstmals als Naturstoffe beschrieben, während die übrigen bereits als Bestandteile anderer Smyrniun-Arten bekannt waren. Wie in *Abb. 48* dargestellt, wird zudem vermutet, dass es sich bei diesen Verbindungen zum größten Teil um Oxidationsprodukte handelt, die nicht nativ in der Pflanze enthalten sind, sondern erst während der Isolierung aus Furanogermacren (Furanodien) entstehen⁵⁷.

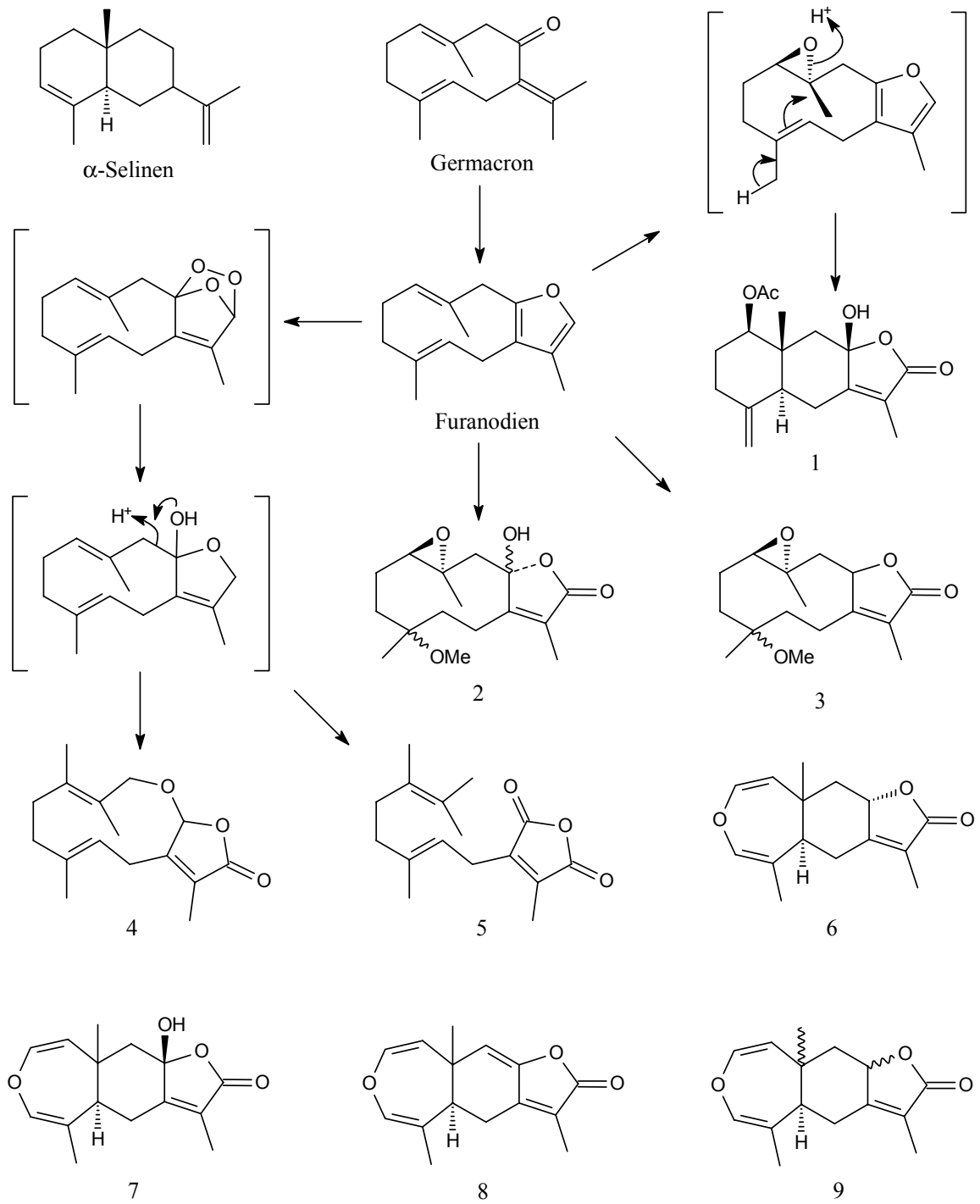


Abb. 48: In der Literatur beschriebene Inhaltsstoffe von *S. rotundifolium* und ihre chemischen Zusammenhänge

5.3. Das ätherische Öl der Früchte

Für die vorliegende Untersuchung wurden die reifen Früchte von *S. rotundifolium* im Juni 1992 bei Kemalpaşa (Türkei) gesammelt. Das ätherische Öl wurde aus den zuvor zerkleinerten Früchten durch Wasserdampfdestillation entsprechend wie in den vorangegangenen Untersuchungen gewonnen (s. Kapitel 3.3.1)⁴⁵. Das erhaltene ätherische Öl war durch eine schwach lila Färbung gekennzeichnet. Weiterhin bildeten sich während der Lagerung zwischen 4 und 8°C farblose, nadelförmige Kristalle, die schließlich über die Hälfte des Volumens einnahmen und bei Raumtemperatur wieder in Lösung gingen.

Die Analyse des ätherischen Öls erfolgte durch GC und GC-MS wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben. Das in *Abb. 49* wiedergegebene Gaschromatogramm zeigt bei ca. 40 min die beiden Hauptkomponenten mit den Peak-Nrn. 22 und 23, wobei letztere durch eine auffällige, breit gezogene Peakform charakterisiert ist. Darüber hinaus ist eine Vielzahl kleinerer Peaks zwischen 0 und etwa 17 min sowie ab 25 bis etwa 80 min zu erkennen.

Aus der GC-MS-Analyse (*Tabelle 21*) ging hervor, dass der zuvor erwähnte, breit gezogene Peak Furanogermacren (Furanodien, **6**) entspricht, während es sich bei der Hauptkomponente um das entsprechende Cope-Umlagerungsprodukt Furanoelemen (Isofuranogermacren, **7**) handelt. Die Gehalte betragen 28 bzw. 44,8%, woraus sich ein Gesamtgehalt von 72,8% ergibt. Aus der Gruppe der Monoterpen-Kohlenwasserstoffe dominieren α - und β -Pinen mit 5 bzw. 2,4%, während die Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe vorwiegend aus Germacren B und β -Elemen (jeweils 1,5%) sowie β -Caryophyllen (1,1%) zusammengesetzt sind. Weiterhin wurde 4,9% Germacron (**12**) detektiert, das wie Furanogermacren infolge der während der Gaschromatographie stattfindenden Cope-Umlagerung an einer breit gezogenen Peakform erkennbar ist (Peak-Nr. 26, *Abb. 49*). Entsprechend ist auch das Cope-Umlagerungsprodukt β -Elemenon (**13**, Peak-Nr. 24) vorhanden, jedoch lediglich mit einem Gehalt von 0,5%. Die im Retentionsbereich ab 50 bis 80 min detektierten Komponenten ließen sich dagegen anhand ihrer Massenspektren nicht identifizieren. Zu diesen gehörten insbesondere die Komponenten **8-10**, **20-22** und **26-29** (Peak-Nrn. 27-36), die für eine Identitätsbestimmung daher isoliert werden mussten. Hierfür war es zunächst notwendig, die mit einem Anteil von über 70% stark dominierende Hauptkomponente Furanogermacren von den übrigen Bestandteilen abzutrennen. Dies geschah durch trocken säulen chromatographische Vortrennung in 5 Fraktionen wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben. Die Komponenten **26** und **27** wurden zusammen mit Furanogermacren in der Pentan-Fraktion (Fraktion 1) eluiert, während Komponenten **28** und **29** in Fraktion 3, Komponenten **8** und **9** in Fraktion 2 und die Komponenten **10** sowie **20-22** in der Fraktion 5 gefunden wurden. Eine weitere Trennung der er-

haltenen Fraktionen erfolgte durch präparative Gaschromatographie. Dabei erwiesen sich die Komponenten **26** und **27** aufgrund sehr ähnlicher Retentionszeiten als nicht trennbar und wurden entsprechend als Gemisch gewonnen, das anschließend NMR-spektroskopisch untersucht wurde. Die Spektralinformationen des Gemisches waren jedoch für eine Identifizierung nicht geeignet und werden daher in Kapitel 13 abgebildet. Bei Komponente **28** handelte es sich offensichtlich um eine besonders instabile Verbindung, die sich aufgrund dessen nicht in ausreichender Menge gewinnen ließ, so dass in diesem Fall lediglich das in Kapitel 13 dargestellte Massenspektrum zur Verfügung steht. Komponente **9** erwies sich als Umlagerungsprodukt der Komponente **8**, welche analog zu Furanogermacren im GC des ätherischen Öls durch einen breit gezogenen Peak repräsentiert ist (*Abb. 49*). Sie ließ sich, ebenso wie die Komponenten **10** und **29** aus der jeweiligen TSC-Fraktion isolieren. Anschließend wurden die isolierten Substanzen NMR-spektroskopisch untersucht. In allen drei Fällen genügte die isolierte Menge jedoch nicht, um ein aussagekräftiges ^{13}C -NMR-Spektrum zu erhalten, so dass die Strukturen nicht endgültig aufgeklärt werden konnten. Die Spektraldaten der Komponente **9** und **10** erlauben jedoch Spekulationen über mögliche Strukturen und werden in Kapitel 5.3.1. bzw. Kapitel 5.3.3 erläutert. Demgegenüber ließ sich die Komponente **29** nicht in ausreichender Menge gewinnen, so dass hiervon lediglich das Massenspektrum vorliegt (Kapitel 13). Da im ätherischen Öl von *S. rotundifolium* ein hoher Anteil von Furanogermacren/Furanoelemen enthalten ist, lässt sich vermuten, dass es sich bei den zuvor erwähnten Kristallen um Furanogermacren handelt. Um diese Annahme zu überprüfen, wurden die Kristalle von den flüssigen Anteilen des ätherischen Öls abgetrennt, in *n*-Pentan gelöst und durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigt. Das GC dieser Substanz (**6**) zeigte erwartungsgemäß zwei Peaks, deren Retentionszeiten mit denen von Furanogermacren und Furanoelemen übereinstimmten, wobei letzteres offensichtlich erst unter dem thermischen Einfluss im GC entsteht. Anschließend wurden die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Substanz aufgenommen. Hieraus ging eindeutig hervor, dass es sich, wie vermutet, bei Komponente **6** um Furanogermacren handelt. Die Strukturermittlung wird in Kapitel 5.3.1 beschrieben.

Um der Frage nachzugehen, ob Furanoelemen (**7**) genuin in der Pflanze enthalten ist oder erst während der Destillation aus Furanogermacren entsteht, wurde ein Hexan-Extrakt der Früchte hergestellt und im Vergleich zum dem entsprechenden ätherischen Öl dünnschichtchromatographisch untersucht (siehe Kapitel 3.3.1, *Abb. 3*). Sowohl die Zone von Furanogermacren (Rf 2,9) als auch die des Furanoelemens (Rf 3,7) zeigte sich in beiden Proben. Da bei der Herstellung und Aufarbeitung des Hexan-Extraktes eine für eine Cope-Umlagerung ausreichende Temperatureinwirkung nicht stattgefunden hatte, ist davon auszugehen, dass es sich bei Furanoelemen um

einen genuinen Inhaltsstoff handelt. In der Literatur ist Furanoelemen neben Furanogermacren ebenfalls als genuiner Inhaltsstoff von *Curcuma zedoaria*⁵⁰ beschrieben worden.

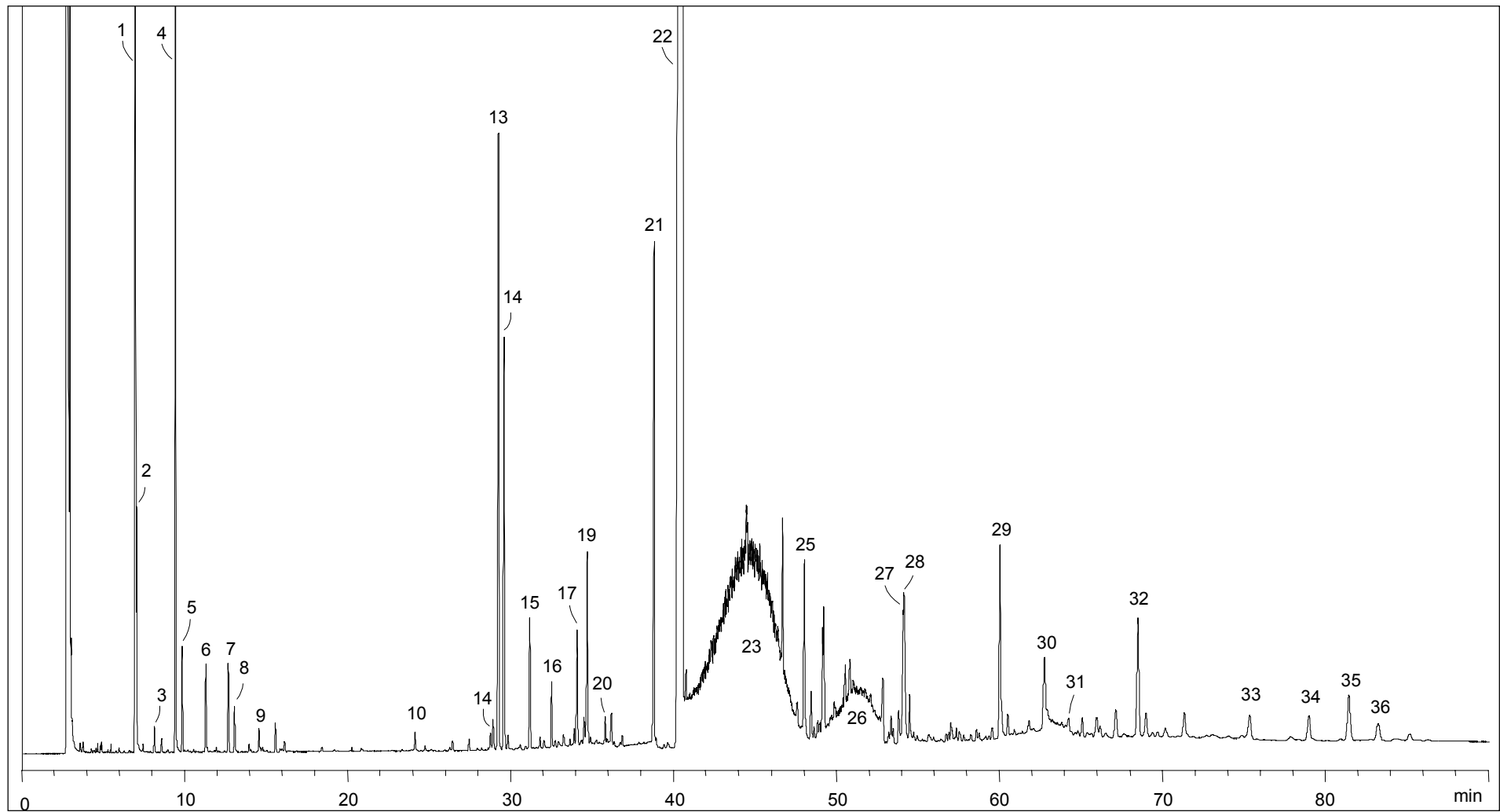


Abb. 49: Gaschromatogramm (DB-Wax) des ätherischen Fruchtöls von *S. rotundifolium* (Kemalpaşa 1992)

5.3.1. Struktur von Furanogermacren (6)

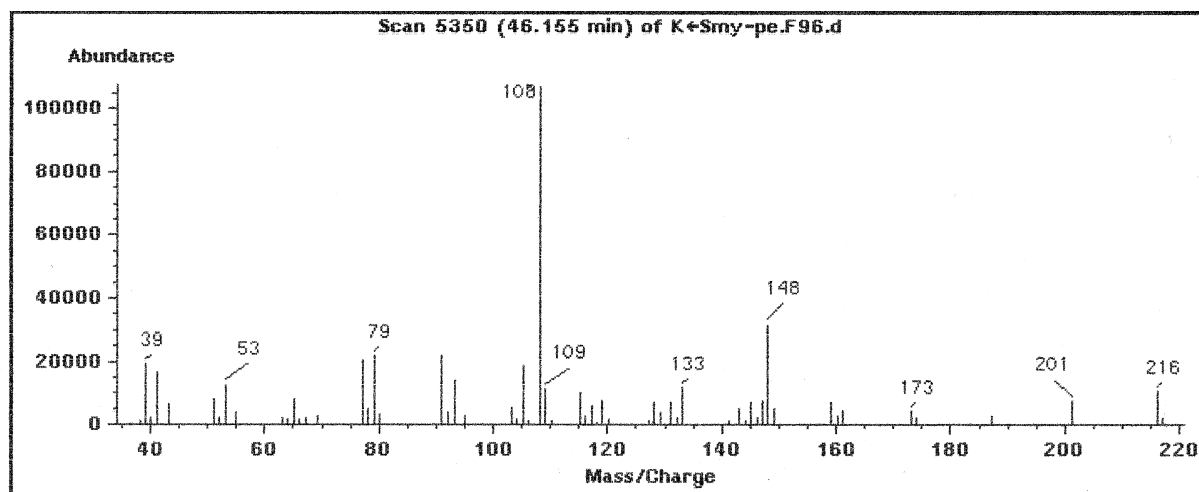


Abb. 50: Massenspektrum der Komponente 6 (Furanogermacren)

Furanogermacren wurde erstmals 1968 aus der Zittwerwurzel (*Curcuma zedoaria*) isoliert und als Furanodien bezeichnet⁵⁹. Die Strukturaufklärung, die auf dem ¹H-NMR-Spektrum (100 MHz) sowie dem Massenspektrum basierte, wurde 1970 beschrieben⁵⁰. Das ¹³C-NMR-Spektrum dieser Substanz wurde dagegen bisher noch nicht publiziert.

Das Massenspektrum der aus dem ätherischen Öl von *S. rotundifolium* isolierten Komponente 6 (Abb. 50) zeigt eine gute Übereinstimmung mit den in der Literatur für Furanogermacren (Furanodien) angegebenen MS-Daten⁵⁰.

Das ¹³C-NMR-Spektrum der Komponente 6 wurde zunächst in Benzol-d₆ aufgenommen. Da jedoch eines der ¹³C-NMR-Signale durch die Signale des Lösungsmittels teilweise überlagert wurde, wurde die Substanz nochmals in Chloroform-d vermessen, dessen Signale bei 77 ppm keine Überlagerung verursachten (Abb. 51). Von den insgesamt 15 Signalen befinden sich 8 im olefinischen und 7 im aliphatischen Bereich, womit bestätigt wird, dass im Molekül 4 Doppelbindungen vorhanden sind. Das DEPT-135-Spektrum zeigt 4 Methylengruppen, 3 Methylgruppen und 3 einfach protonierte olefinische C-Atome, während die übrigen 5 ¹³C-NMR-Signale kein DEPT-135-Signal ergeben und demnach zu unprotonierten Kohlenstoffen gehören. Dies steht im Einklang mit der Struktur von Furanogermacren.

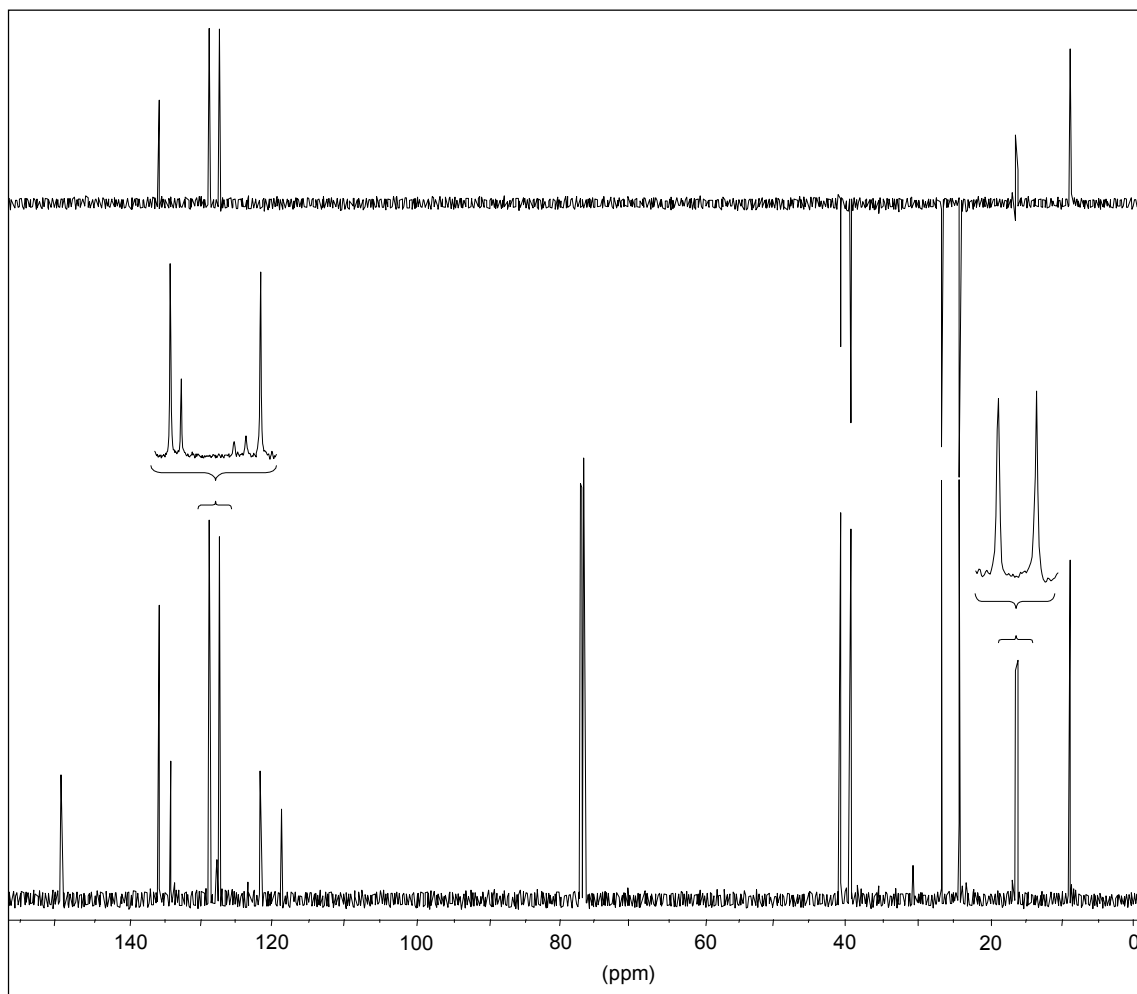


Abb. 51: ¹³C-NMR- und DEPT-135-Spektrum von Komponente 6 (Furanogermacren) in Chloroform-d

Tabelle 15: ^{13}C -NMR-Daten von Komponente **6** (Furanogermacren)

C	δ -Werte in Benzol- d_6	δ -Werte in Chloroform- d	HMBC
1	129,2	129,0	H-2/2', H-3/3', H-9/9', H-14
2	27,1	26,8	H-1, H-3/3',
3	39,7	39,4	H-2/2', H-15
4	128,6	128,8	H-2/2', H-3/3', H-15
5	128,1	127,5	H-3/3', H-6/6', H-15
6	24,7	24,3	H-5
7	119,0	118,8	H-5, H-6/6', H-9/9', H-12, H-13
8	150,0	149,7	H-6/6', H-9/9', H-12
9	41,3	40,9	H-1, H-14
10	134,4	134,3	H-2/2', H-9/9', H-14
11	121,9	121,8	H-6/6', H-13
12	136,4	135,9	H-13
13	8,9	8,9	–
14	16,2	16,2	H-1, H-9/9'
15	16,4	16,4	H-3/3', H-5

Im ^1H -NMR-Spektrum von Komponente **6** (Abb. 52) sind die Signale von 3 olefinischen Protonen zu erkennen, von denen eines mit 7,06 ppm die für ein α -Furan-Proton typische Verschiebung aufweist. Anhand der Aufspaltung in ein Tripletts bzw. doppeltes Dublett wird deutlich, dass sich zwei der olefinischen Protonen jeweils in Nachbarschaft zu einer Methylengruppe befinden müssen. Weiterhin zeigen sich bei 3,43 und 3,53 ppm die beiden zu einem AB-Spin-System gehörenden Dubletts einer Methylengruppe. Die Kopplungskonstante von 15,7 Hz sowie die Tieffeldverschiebung deuten darauf hin, dass es sich um eine in α' -Position zum Furanring befindliche Methylengruppe handeln muss (CH_2 -9). Die beiden sich überlagernden Protonen einer weiteren Methylengruppe erscheinen bei 3,07 ppm und lassen sich der gegenüberliegenden Methylengruppe CH_2 -6 zuordnen. Bei 1,26 sowie 1,59 und 1,91 ppm sind die Signale von 3 Methylgruppen zu sehen, die durch Fernkopplung mit je einem olefinischen Proton verbreitert sind bzw. in ein Dublett aufspalten. Die beiden Tripletts von Dubletts bei 1,78 und 2,23 ppm gehören zu einer Methylengruppe, die durch ihr Kopplungsmuster die Nachbarschaft zu einer weiteren Methylengruppe anzeigt. Diese zeigt sich als Multiplett zwischen 2,04 und 2,13 ppm. Bei einer Gegenüberstellung der gemessenen ^1H -NMR-Werte der Komponente **6** mit den entsprechenden Literaturdaten von Furanogermacren (Furanodien) ist eine gute Übereinstimmung zu

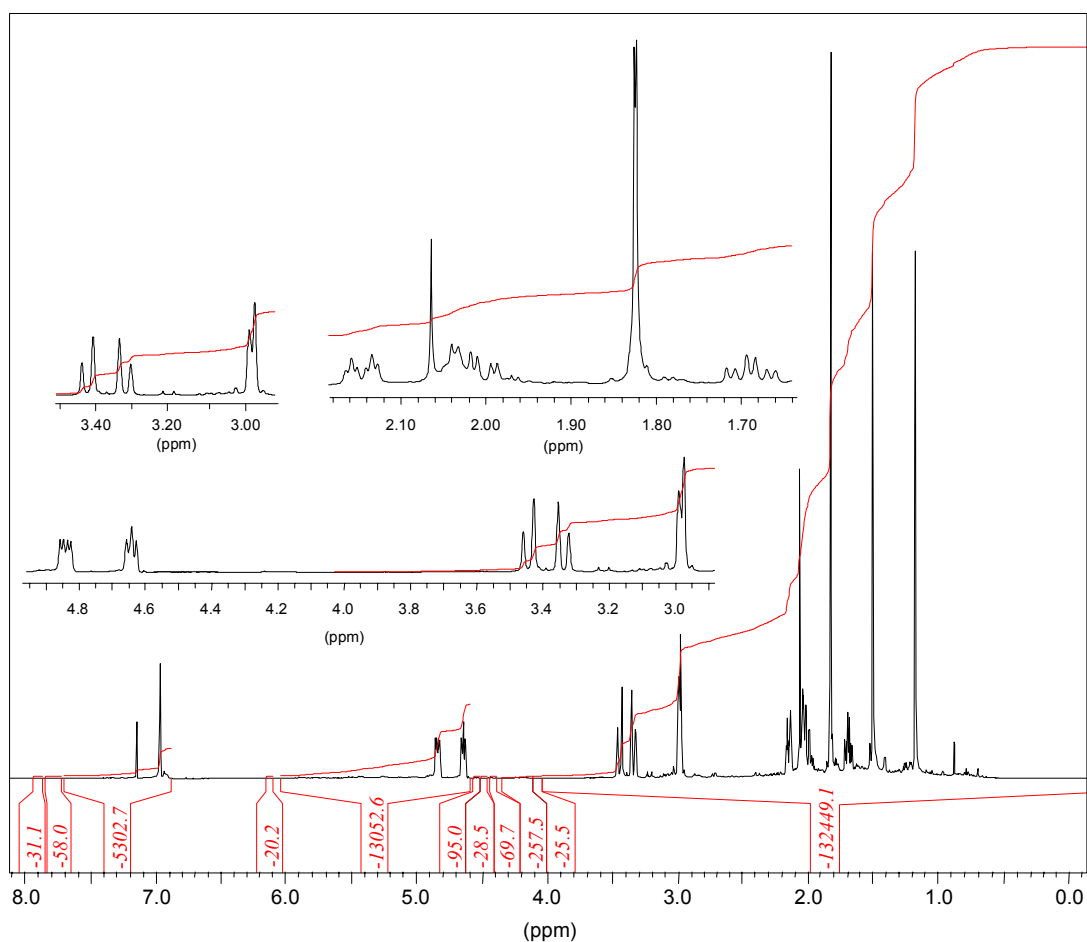


Abb. 52: ^1H -NMR-Spektrum von Komponente **6** (Furanogermacren) in Chloroform- d

erkennen (vgl. *Tabelle 16*), woraus sich schließen lässt, dass die beiden Moleküle bezüglich ihrer Struktur identisch sind.

Weiterhin wurden zur Absicherung der Zuordnung die HMQC- und HMBC-Spektren aufgenommen (*Tabelle 15*). Da bei den beiden Doppelbindungen im Cyclodecadien-Ring jeweils eine cis- und eine trans-Verknüpfung möglich ist, wurden darüber hinaus auch die NOESY- und H,H-COSY-Spektren zur Bestimmung der räumlichen Struktur hinzugezogen. Denkbar wäre eine trans-trans-, eine trans-cis-, eine cis-trans- oder eine cis-cis-Verknüpfung, woraus sich, zusammen mit den entsprechenden Enantiomeren, insgesamt 8 mögliche Stereoisomere ergeben. Von diesen wurde in der Natur bisher nur die trans-trans-verknüpfte Variante beobachtet. Dies gilt sowohl für das aus *Curcuma zedoaria* isolierte Furanogermacren (Furanodien) als auch für einen als Isofuranodien bezeichneten Inhaltsstoff von *Stenocalyx michelii*, der im Wesentlichen aufgrund seines höheren Schmelzpunktes von Furanodien unterschieden wurde^{60,61}. Ob es sich tatsächlich um zwei unterschiedliche Verbindungen handelt, wird jedoch von anderen Autoren be-

zweifelt, zumal ein abweichender Schmelzpunkt auch durch unterschiedliche Reinheitsgrade bedingt sein könnte⁶².

Tabelle 16: ¹H-NMR-Daten von Komponente 6 (Furanogermacren)

H	δ-Werte in Benzol-d ₆	δ-Werte in Chloroform-d	Literatur 1 ⁵⁰ : δ-Werte in Chloroform-d	Literatur 2 ⁶¹ : δ-Werte in Chloroform-d	NOE
1	4,78 <i>t</i> (1,2 = 8,1, 1,2' = 8,1)	4,93 <i>dd</i> (1,2a = 11,0, 1,2e = 5,0)	4,96 <i>br t</i> (1, 2/2' = 7)	4,97 <i>t</i> (8)	H-3', H-5, H-9'
2	1,92-1,98 <i>m</i>	2,04-2,13 <i>m</i>	k. A.	1,95-2,27 <i>m</i>	H-14
2'	"	"	k. A.	"	"
3	1,74 <i>dt</i> (3a, 2a = 11,7, 3a, 3e = 11,7, 3a, 2e = 8,5)	1,78 <i>dt</i> (3a, 2a = 12,0, 3a, 3e = 12,0, 3a, 2e = 5,0)	k. A.	"	H-15
3'	2,06 <i>dt</i> (3e, 3a = 11,7, 3e, 2e = 3,6, 3e, 2a = 3,6)	2,23 <i>dt</i> (3e, 2a = 12,0, 3e, 2e = 3,1)	k. A.	"	H-5
5	4,68 <i>t</i> (5,6 = 8,1, 5,6' = 8,1)	4,73 <i>br t</i>	4,76 <i>br t</i> (5, 6/6' = 8)	4,75 <i>t</i> (7)	H-1, H-3'
6	3,01-3,03 <i>m</i>	3,08-3,06 <i>m</i>	3,08 <i>br d</i>	3,08 <i>d</i> (7)	H-13, H-14, H-15
6'	"	"	"	"	"
9	3,44 <i>d</i> (9,9' = 15,8)	3,43 <i>d</i> (9,9' = 15,7)	3,44 <i>d</i> (9, 9' = 17)	3,48 <i>s</i>	H-14
9'	3,68 <i>d</i>	3,53 <i>d</i>	3,52 <i>d</i>	"	H-1, H6/6'
12	6,99 <i>br s</i>	7,06 <i>br s</i>	7,05 <i>m</i>	7,05 <i>s</i>	H-13
13	1,73 <i>d</i> (13, 12 = 1,0)	1,91 <i>d</i> (13, 12 = 1,2)	1,91 <i>d</i> (13, 12 = 1,3)	1,91 <i>d</i> (1,5)	H-6/6', H-12
14	1,20 <i>br s</i>	1,26 <i>br s</i>	1,28	1,23 <i>s</i>	H-2/2', H-6/6', H-9
15	1,45 <i>br s</i>	1,59 <i>br s</i>	1,59		H-3, H-6/6'

*in Klammern: koppelnde Protonen und ihre Kopplungskonstante J in Hz

Im NOESY-Spektrum von Furanogermacren der vorliegenden Untersuchung (Abb. 54) wurden Cross-Peaks zwischen H-1, H-3', H-5 und H-9' beobachtet, jedoch nicht zwischen den genannten Protonen und den Protonen der beiden Methylgruppen CH₃-14 und CH₃-15. Dagegen zeigten sich NOE-Cross-Peaks zwischen H-3 und H-15 sowie zwischen H-14 und H-9, woraus gefolgert

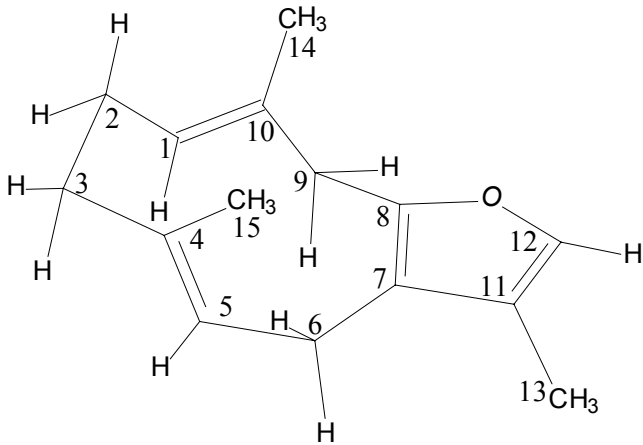


Abb. 53: Struktur von Komponente 6
(trans-trans-Furanogermacren)

werden kann, dass sich beide Methylgruppen auf derselben Seite und die beiden olefinischen Protonen H-1 und H-5 auf der gegenüber liegenden Seite des Moleküls befinden müssen. Hieraus lässt sich eindeutig die in Abb. 53 dargestellte räumliche Struktur ableiten, die eine trans-trans-Verknüpfung aufweist und diesbezüglich mit dem in der Literatur angegebenen Furanodien übereinstimmt^{50,62}. Jedoch findet man in der Literatur neben der Festlegung auf die trans-trans-Verknüpfung keine weiteren Angaben zur

räumlichen Struktur von Furanodien. Dagegen wird für Isofuranodien eine räumliche Struktur angegeben, die mit der oben abgebildeten Struktur identisch ist⁶⁰.

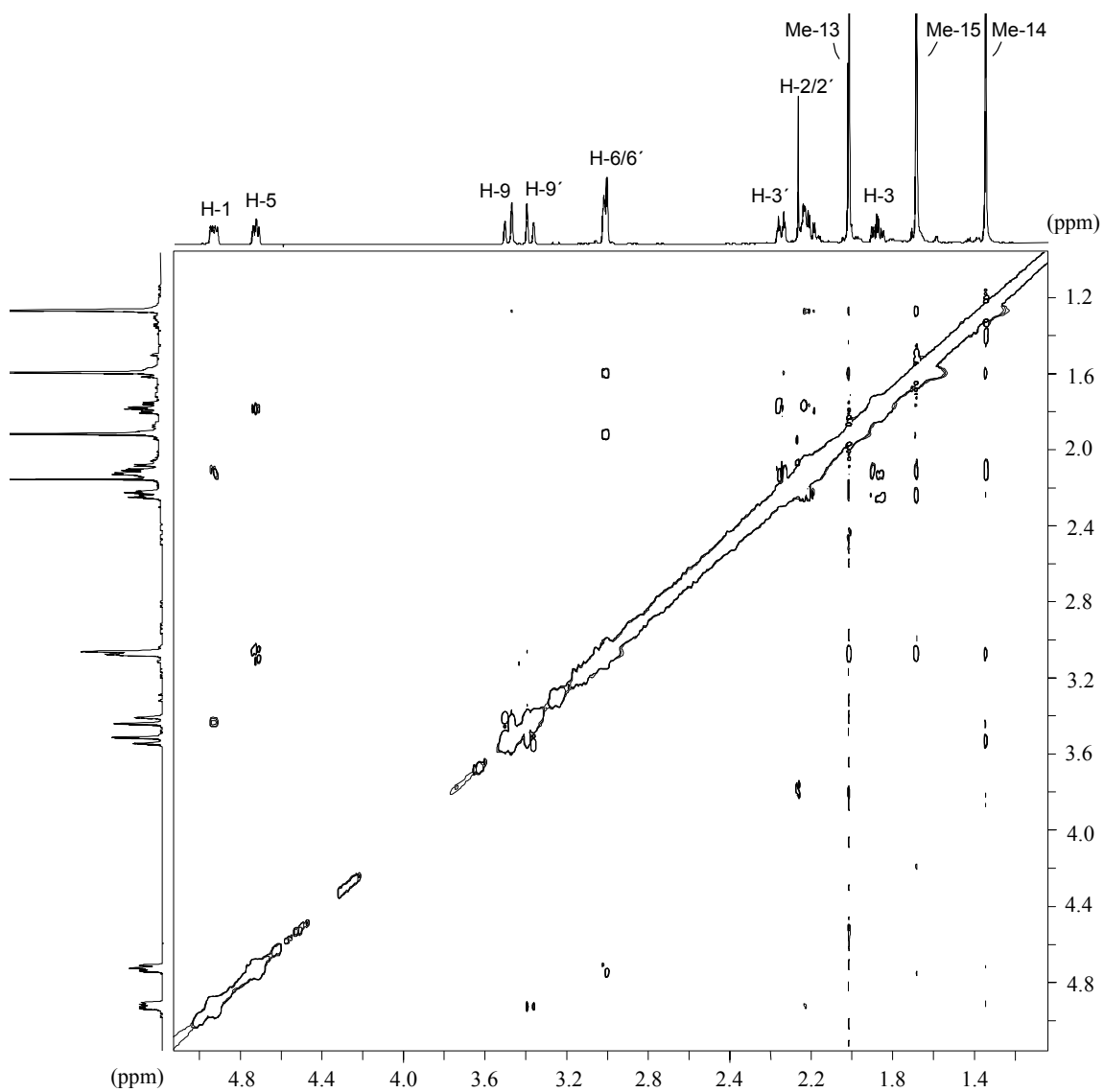


Abb. 54: Ausschnitt aus dem NOESY-Spektrum von Komponente 6 (Furanogermacren) in Chloroform-d

5.3.2. Struktur von (Z)-2-Acetoxyfuranoelemen (9)

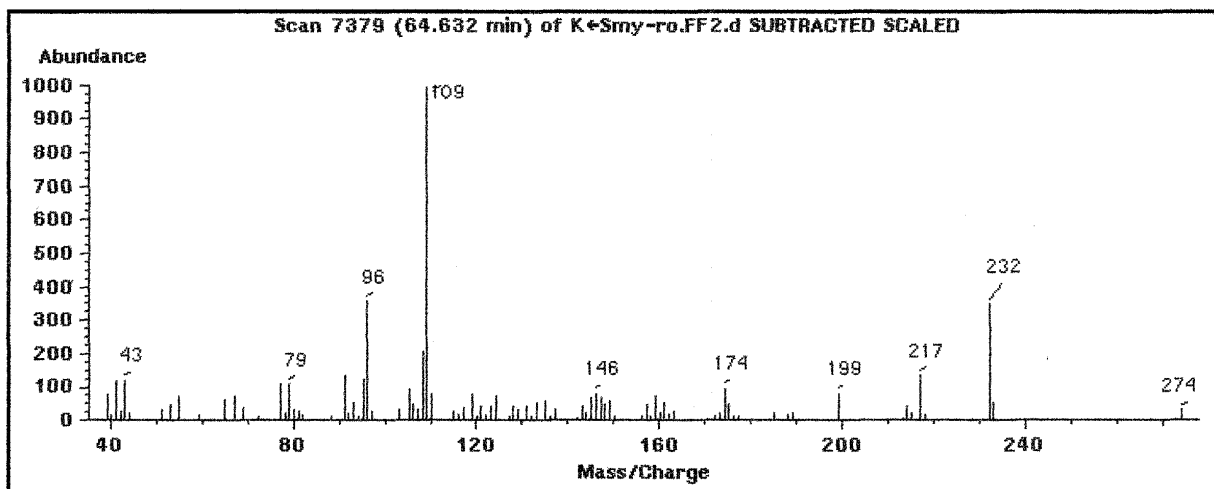


Abb. 55: Massenspektrum von Komponente 9 ((Z)-2-Acetoxyfuranoelemen) in Benzol-d₆

Das Massenspektrum der Komponente 9 (Abb. 55) zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 274$, einen intensiven Basispeak bei $m/z = 109$ sowie ein Fragment der Masse $[M-42]^+$ ($m/z = 232$), das als Hinweis auf die Anwesenheit einer Acetylgruppe gewertet werden kann⁶³.

Um detailliertere Informationen zu erhalten, wurden die ¹H- und ¹³C-NMR- sowie DEPT-135-Spektren der Substanz aufgenommen. Dagegen ließen sich keine aussagekräftigen zweidimensionalen Spektren erstellen, da hierfür eine ausreichende Menge Substanz nicht zur Verfügung stand.

Im ¹³C-NMR-Spektrum der Komponente 9 (Abb. 56) sind von den insgesamt 16 Signalen 9 im olefinischen und 7 im aliphatischen Bereich zu erkennen. Das tieffeldverschobene Signal bei 167,5 ppm entspricht dem Signal eines Carbonyl-Kohlenstoffs, was die Annahme bestätigt, dass das Molekül eine Acetylgruppe besitzt. Weiterhin können die Signale bei 149,3 ppm, 137,8 ppm, 119,3 ppm, 116,6 sowie 8,1 ppm anhand ihrer chemischen Verschiebung einer Furanogruppe zugeordnet werden (vgl. Tabelle 1). Aus dem DEPT-135-Spektrums wird ersichtlich, dass die übrigen 4 olefinischen Signale zu einer Methylengruppe sowie einem einfach protonierten und einem unprotonierten Kohlenstoff gehören. Im aliphatischen Bereich sind im DEPT-135-Spektrum, abgesehen von der Acetyl-Methylgruppe, zwei weitere Methylgruppen sowie 1 Methylgruppe als positive Signale erkennbar, während die beiden negativen Signale 2 Methylengruppen entsprechen. Darüber hinaus liegt ein quartärer Kohlenstoff vor. Aus den genannten Strukturelementen lässt sich die Summenformel C₁₆H₁₆O₃ ableiten, was einem Molekularge-

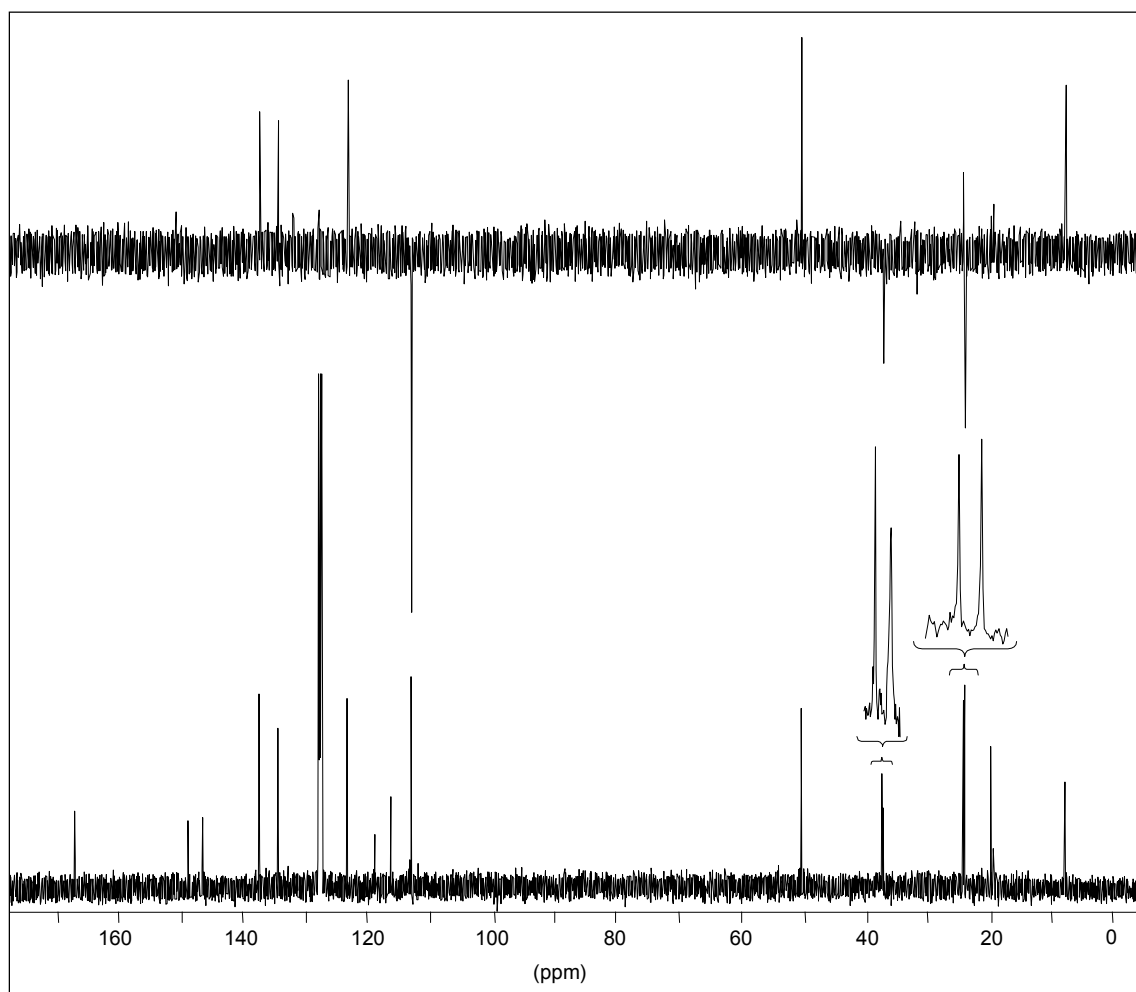


Abb. 56: ^{13}C -NMR- und DEPT-135-Spektrum der Komponente **9** ((Z)-2-Acetoxyfuranoelemen in Benzol- d_6)

wicht von 259 entspricht. Da das Massenspektrum einen Molekülpeak von $m/z = 274$ zeigt, kann davon ausgegangen werden, dass ein Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum fehlt, zumal bei einem acetylierten Sesquiterpen 17 Signale zu erwarten wären. Die Massendifferenz von 15 entspricht genau einer Methylgruppe, deren Signal möglicherweise von einem weiteren Signal überlagert wird und daher im ^{13}C -NMR-Spektrum nicht zu erkennen ist. Hier könnte es sich zum Beispiel um das Signal bei 19,6 ppm handeln, das dicht neben dem Methylsignal bei 20,0 zu sehen ist (vgl. *Tabelle 17*).

Tabelle 17: ^{13}C -NMR-Daten von Komponente **9** ((Z)-2-Acetoxyfuranoelemen)

C	δ -Werte in Benzol- d_6
1	123,6
2	134,8
3	113,3
4	147,0
5	50,5
6	24,2
7	116,6
8	149,3
9	37,4
10	37,6
11	119,3
12	137,8
13	8,1
14	19,6?
15	24,4
1ac	167,5
2ac	20,0

Im ^1H -NMR-Spektrum der Komponente **9** (Abb. 57) lässt sich das verbreiterte Singulett bei 6,99 ppm einem α -Furanproton zuordnen. Entsprechend findet man bei 1,74 ppm das Dublett der benachbarten β -Methylgruppe, deren Kopplungskonstante von 1,2 Hz typisch für die Kopplung einer allylständigen Methylgruppe ist. Weiterhin sieht man bei 7,32 und 5,47 ppm die beiden Dubletts von zwei benachbarten olefinischen Protonen, von denen das erste durch seine Tieffeldverschiebung seine geminale Position zur Acetylgruppe zu erkennen gibt. Die beiden Protonen der olefinischen Methylengruppe zeigen sich bei 4,83 und 4,70 ppm. Die Aufspaltung des Ersteren in ein Triplett mit der Kopplungskonstante von 1,6 Hz deutet darauf hin, dass neben der geminalen Kopplung auch eine allylische Kopplung mit einer benachbarten Methylgruppe auftritt, die als verbreitertes Singulett bei 1,60 ppm zu erkennen ist. Ferner sieht man bei 2,39 und 2,54 ppm die beiden Dubletts einer isolierten aliphatischen Methylengruppe, die sich anhand ihrer Verschiebung sowie ihrer Kopplungskonstanten von 16,2 Hz einer α -Furan-Methylengruppe zuordnen lässt. Bei 2,29 ppm erscheinen die beiden sich gegenseitig überlagernden Protonen einer weiteren Methylengruppe als verbreitertes Dublett. Das Triplett bei 2,04 ppm gehört zu dem benachbarten Proton einer Methylengruppe. Schließlich zeigt das Spektrum die Signale von zwei iso-

lierten Methylgruppen, von denen das Singulett bei 1,54 ppm die Methylprotonen der Acetoxygruppe repräsentiert.

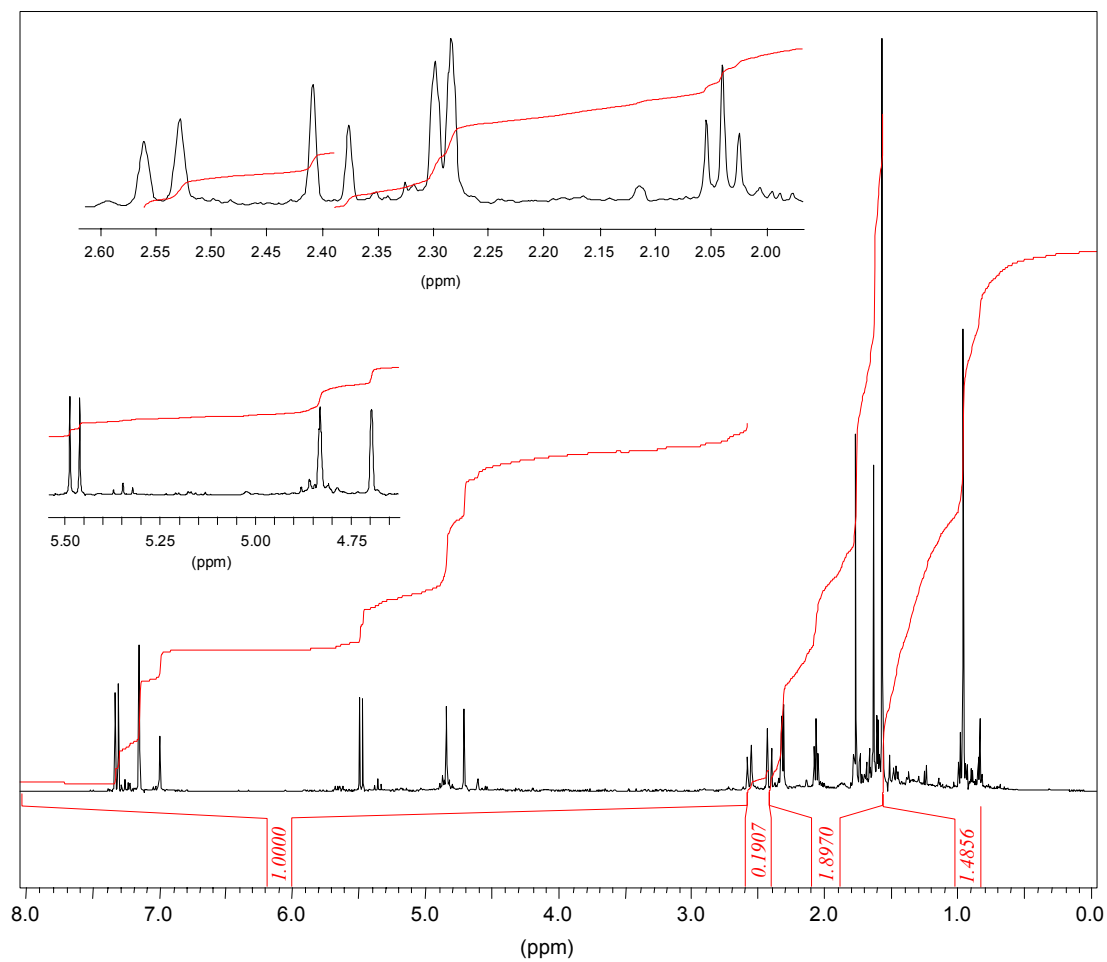


Abb. 57: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Komponente **9** ((Z)-2-Acetoxyfuranolemon) in Benzol- d_6

Tabelle 18: $^1\text{H-NMR}$ -Spektraldaten der Komponente **9** ((*Z*)-2-Acetoxyfuranoelemen)

H	δ -Werte in Benzol- d_6
1	5,47 <i>d</i> (1, 2 = 12,6)
2	7,32 <i>d</i>
3	4,70 <i>br s</i>
3'	4,83 <i>t</i> (3', 3 = 1,6, 3', 15 = 1,6)
5	2,04 <i>t</i> (5, 6 = 7,2, 5, 6' = 7,2)
6	2,29 <i>m</i>
6'	2,29 <i>m</i>
9	2,39 <i>d</i> (9, 9' = 16,2)
9'	2,54 <i>d</i>
12	6,99 <i>br s</i>
13	1,74 <i>d</i> (13, 12 = 1,2)
14	0,93 <i>s</i>
15	1,60 <i>br s</i>
1ac	1,54 <i>s</i>

*in Klammern: koppelnde Protonen und ihre Kopplungskonstante J in Hz

Fügt man diese Strukturelemente zusammen, so ergibt sich die Struktur eines Acetoxyfuranoelemens, bei dem die Acetoxygruppe mit einer der olefinischen Methylengruppen verknüpft ist. Das Vorliegen von zwei benachbarten vinylischen Protonen sowie einer olefinischen Methylengruppe ist nur möglich, wenn die Acetylgruppe an C-2 positioniert ist. Die Kopplungskonstante der beiden Protonen an dieser Doppelbindung entspricht mit 12,6 Hz der Kopplung von zwei cis-konfigurierten Protonen. Es handelt sich demnach bei Komponente **9** um (*Z*)-2-Acetoxyfuranoelemen (Abb. 58). Das entsprechende Germacren-Derivat 2-Acetoxyfuranogermacren (2-Acetylfuranodien, **8**), aus dem diese Verbindung höchstwahrscheinlich durch Cope-

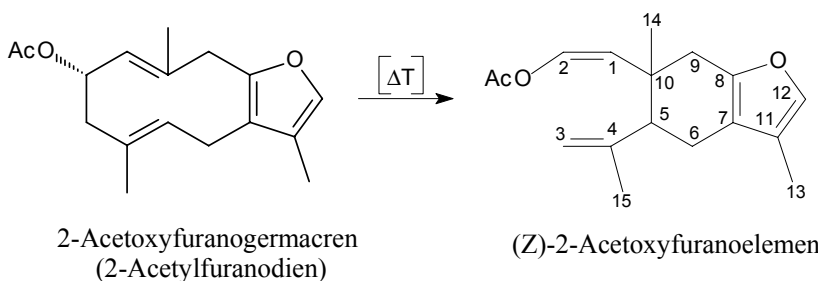


Abb. 58: Struktur von Komponente **9** ((*Z*)-2-Acetoxyfuranoelemen) und ihre Entstehung durch Cope-Umlagerung

Umlagerung entstanden ist, wurde bereits als Inhaltsstoff von *S. cordifolium* beschrieben (vgl. Kapitel 8.2, Abb. 90)⁶⁴ und ist im untersuchten Fruchttöl von *S. rotundifolium* mit 0,5% vertreten (vgl. Tabelle 21).

5.3.3. Struktur von Komponente 10 (4-Hydroxyfurano-1(10)-guajen?)

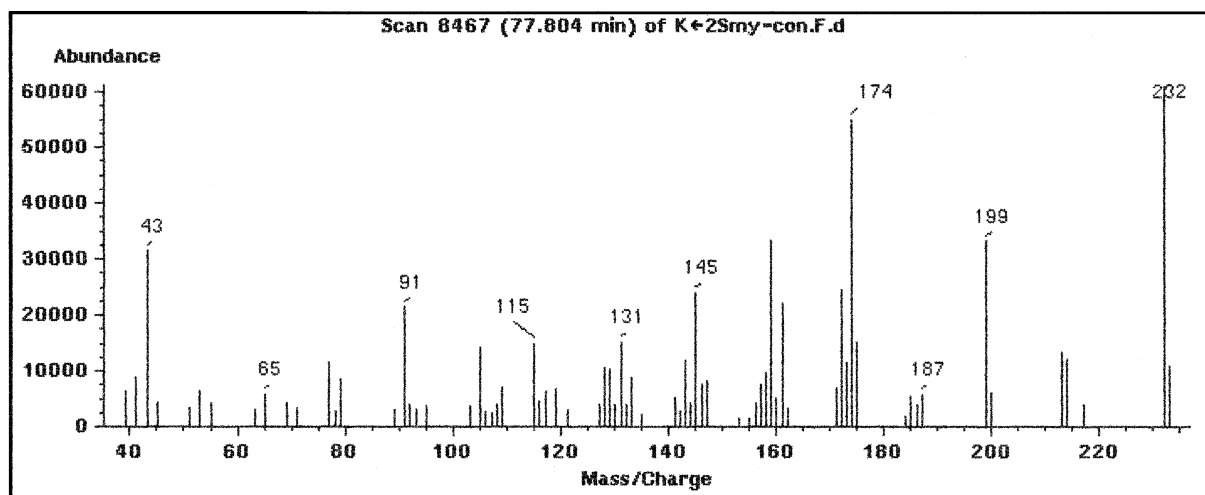


Abb. 59: Massenspektrum der Komponente 10 (4-Hydroxyfurano-1(10)-guajen?)

Das Massenspektrum der Komponente 10 (Abb. 59) zeigt den Molekülpeak bei $m/z = 232$ sowie einen Basispeak der Masse $m/z = 174$. Weiterhin sieht man ein Fragment der Masse $[M-18]^+$ ($m/z = 214$), das als erster Hinweis auf das Vorliegen eines Alkohols gewertet werden kann.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Komponente 10 (Abb. 60) sind insgesamt 18 Signale zu erkennen. Da man bei dem bekannten Molekulargewicht von 232 davon ausgehen kann, dass es sich bei Komponente 10 um ein Sesquiterpen handelt, sind vermutlich 3 Signale durch Verunreinigungen verursacht. 6 Signale weisen eine Verschiebung von >100 ppm auf und gehören demnach zu olefinischen Kohlenstoffen. Von diesen ließen sich anhand des Wertes der Verschiebung 4 Signale den Kohlenstoffen eines Furanrings zuordnen, während die beiden übrigen zu einer weiteren Doppelbindung gehören. Das DEPT-135-Spektrum zeigt im olefinischen Bereich lediglich das C-12 der Furangruppe als positives Signal, so dass davon auszugehen ist, dass die übrigen Kohlenstoffe in diesem Bereich unprotoniert sind. Weiterhin erkennt man im Bereich unter 100 ppm insgesamt 12 Signale, die sich mit Hilfe des DEPT-135-Spektrums 4 Methyl-, 6 Methylen-, einer Methingruppe sowie einem quartären Kohlenstoff zuordnen lassen. Bei Letzterem deutet die Tieffeldverschiebung von 80,7 ppm auf die Verknüpfung mit einem Sauerstoffatom, so dass es sich hier vermutlich um einen hydroxylierten Kohlenstoff handelt. Mit Hilfe eines zweidimensionalen C,H-korrelierten NMR-Spektrums ließen sich die Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums den entsprechenden Protonensignalen im ^1H -NMR-Spektrum zuordnen, wobei die Signale bei 21,4 ppm, 22,7 ppm und 34,4 ppm mit Signalen korrelierten, die höchstwahrscheinlich zu einer Ver-

unreinigung gehören. Demnach ist das Molekül ein Furanosesquiterpenalkohol, dem bei einem Molekulargewicht von 232 die Summenformel $C_{15}H_{20}O_2$ zukommt.

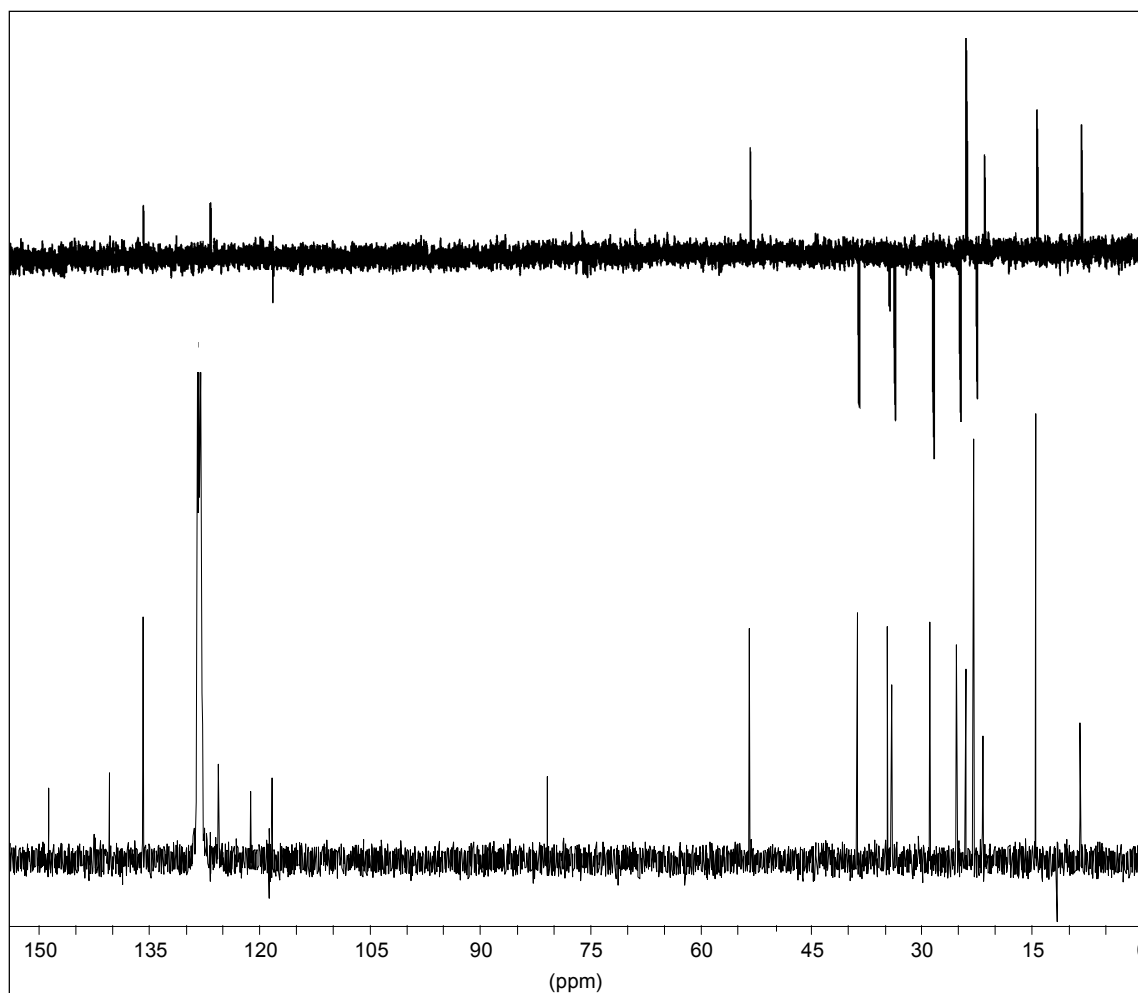


Abb. 60: ^{13}C -NMR- und DEPT-135-Spektrum der Komponente **10** (4-Hydroxyfuran-1(10)-guajen?) in Benzol- d_6

Tabelle 19: ^{13}C -NMR-Daten der Komponente **10** (4-Hydroxyfurano-1(10)-guajen?)

C	δ -Werte in Benzol- d_6
1	140,2
2	23,8
3	38,5
4	80,7
5	53,2
6	28,6
7	118,0
8	148,4
9	34,4
10	125,4
11	121,0
12	135,6
13	8,2
14	14,2
15	22,7

Das ^1H -NMR-Spektrum der Komponente **10** (Abb. 61) zeigt bei δ 6,95 das breite Singulett eines α -Furanprotons, womit die Teilstruktur eines Furans bestätigt wird. Bei 3,02 und 3,62 ppm sind die Dubletts von zwei Methylenprotonen zu erkennen, deren geminale Kopplungskonstante von 18,0 Hz auf die Nachbarschaft zur Furangruppierung hindeutet. Ein Proton einer weiteren Methylengruppe erscheint bei 2,16 Hz als doppeltes Dublett, das durch eine Geminal- sowie eine Vicinalkopplung hervorgerufen wird. Durch die vicinale Kopplungskonstante von 7,9 Hz wird deutlich, dass das zugehörige Proton axial angeordnet ist, während die auffallend hohe geminale Kopplungskonstante von 15,2 Hz durch den Einfluss der Furandoppelbindung erklärt werden kann. Darüber hinaus sieht man die Singuletts von 2 Methylgruppen bei 0,87 und 1,08 ppm sowie das Dublett der β -Furanmethylgruppe bei 1,75 ppm mit der für die allylische Fernkopplung typischen Kopplungskonstanten von 1 Hz. An der Flanke eines Multipletts bei ca. 2,4 ppm erkennt man das Dublett eines Tripletts, das aufgrund seines Kopplungsmusters als das Signal eines Methylenprotons interpretiert werden kann, welches vicinal zu einer weiteren Methylengruppe positioniert ist. Bei den übrigen Multipletts sind keine Kopplungsinformationen zu erhalten, da sich hier die Signale von mehreren Protonen überlagern. Die Lage der Signale der einzelnen Protonen konnte jedoch mit Hilfe des C,H-korrelierten NMR-Spektrums bestimmt werden. Darüber hinaus wurde ein H,H-COSY-Spektrum aufgenommen, durch welches ergänzend

die Nachbarschaftsverhältnisse im Molekül aufgeklärt werden konnten. Beim Vermessen eines NOESY-Spektrums war die Substanz jedoch bereits zersetzt, so dass sich die räumliche Struktur dieser Komponente nicht ermitteln ließ.

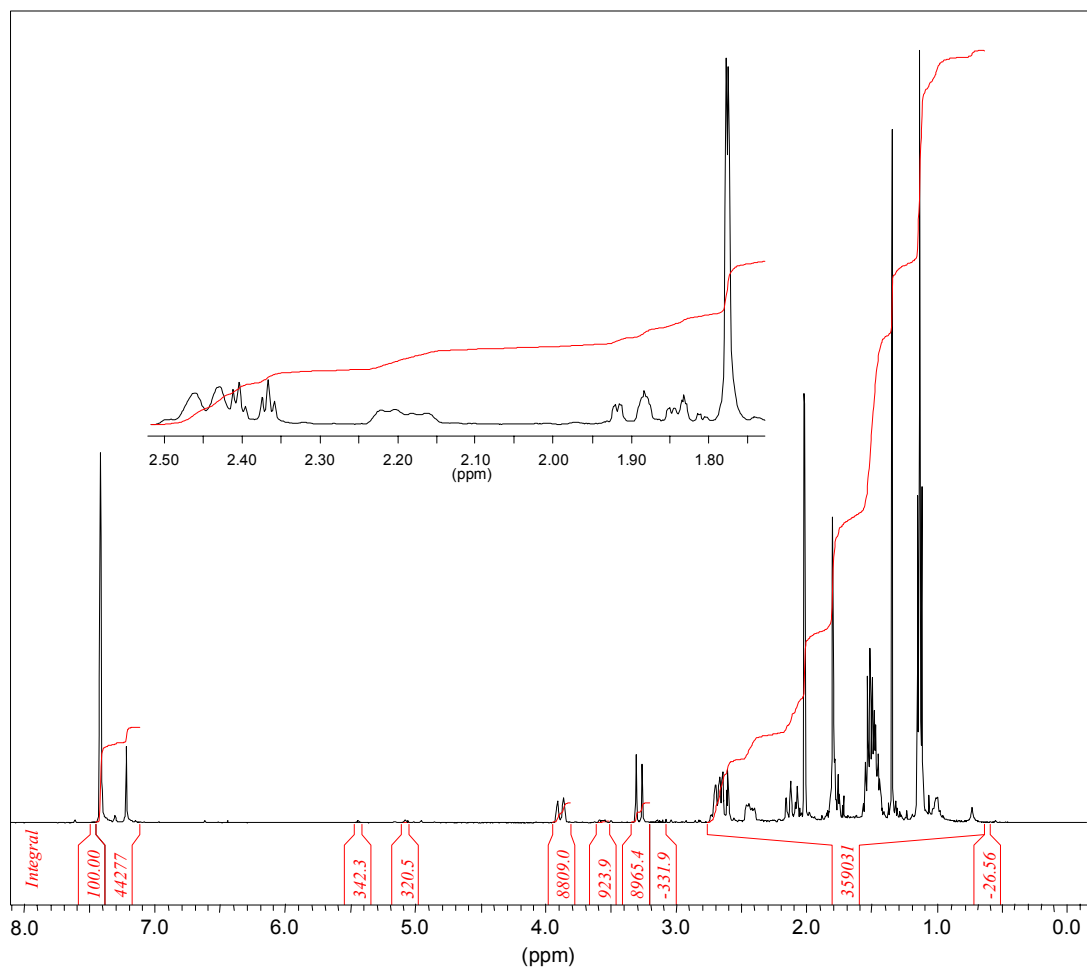


Abb. 61: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400 MHz) der Komponente **10** (4-Hydroxyfurano-1(10)-guajen?) in Benzol-d_6

Tabelle 20: ¹H-NMR-Daten* der Komponente **10** (4-Hydroxyfurano-1(10)-guajen?)

H	δ-Werte in Benzol-d ₆
2	1,46-1,55 <i>m</i>
2'	2,35 <i>dt</i> (2e, 2a = 15,2, 2e, 3a = 3,3, 2e, 3e = 3,3)
3	1,46-1,55 <i>m</i>
3'	1,80-1,89 <i>m</i>
5	2,43-2,40 <i>m</i>
6	2,16 <i>dd</i> (6a, 6e = 15,2, 6a, 5a = 7,9)
6'	1,46-1,55 <i>m</i>
9	3,02 <i>d</i> (9, 9' = 18,0)
9'	3,62 <i>br d</i>
12	6,95 <i>br s</i>
13	1,75 <i>d</i> (13, 12 = 1,0)
14	0,87 <i>s</i>
15	1,08 <i>s</i>

*in Klammern: koppelnde Protonen und ihre Kopplungskonstante J in Hz

Geht man davon aus, dass die Komponente **10** eines der üblichen Furanosquiterpengrundgerüste aufweist, lässt sich ein Eremophilan-, Eudesman oder Eleman-Skeletts ausschließen, da bei diesen ein (unsubstituierter) quartärer aliphatischer Kohlenstoff auftreten würde und zudem die Konstellation einer quartären Hydroxylgruppe in Verbindung mit einem quartären olefinischen Kohlenstoff nicht möglich wäre. Ein Germacran-Skelett kommt ebenfalls nicht in Betracht, weil sich bei diesem zwei quartäre olefinische Kohlenstoffe nicht mit einer quartären Hydroxylgruppe vereinbaren ließen. Da das ¹H-NMR-Spektrum dafür spricht, dass 2 zur Furangruppierung vicinale Methylengruppen vorliegen, ist auch eine Cadinan-Struktur eher unwahrscheinlich, so dass es sich bei Komponente **10** vermutlich um ein Furanoguajan-Derivat handelt. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich die Struktur von 4-Hydroxyfurano-1(10)-guajen (*Abb. 62-1*), das als Abkömmling von Furanogermacren (**6**), der Hauptkomponente des ätherischen Öls, angesehen werden kann. In der Literatur wurde ein Lacton mit einer entsprechenden Grundstruktur beschrieben und als Pseudoivalin bezeichnet (*Abb. 62*)⁶⁵. Die auf diese Weise ermittelte Struktur von Komponente **10** bedarf jedoch der Absicherung durch weitere Spektraldaten (z. B. HMBC). Ebenso wäre ein NOESY-Spektrum für die Bestimmung der Konfiguration an C-4 erforderlich.

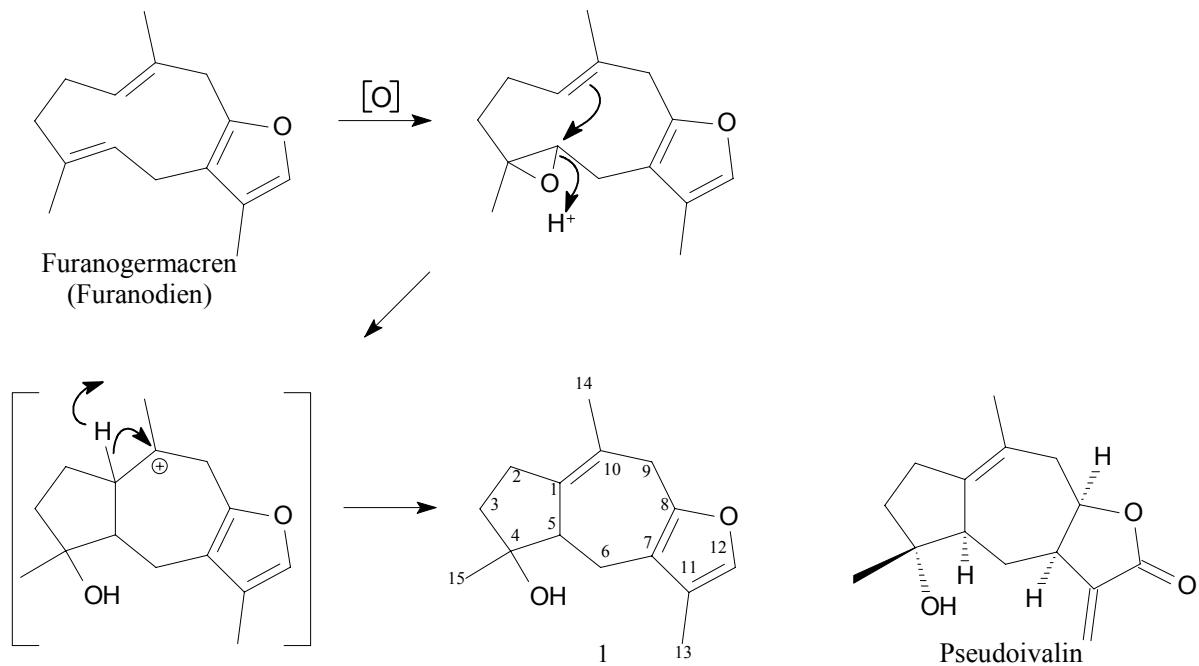


Abb. 62: Strukturen von Pseudoivalin und 4-Hydroxyfurano-1(10)-guajen (1) sowie mögliche Entstehung des Letzteren aus Furanogermacren

5.3.4. Fruchtlözzusammensetzung verschiedener Fundpunkte

Da, wie die Ergebnisse der vorangegangenen Untersuchungen gezeigt hatten, die Zusammensetzung von ätherischen Ölen je nach Standort oder Erntezeitpunkt beträchtlich variieren kann, wurden auch die Fruchtlöle von *S. rotundifolium* anderer Fundpunkte bzw. Jahrgänge untersucht. Die erste Vergleichsprobe wurde 1996 am gleichen Fundpunkt gesammelt, von dem auch die zuvor untersuchten Früchte stammten (Kemalpaşa, Türkei). Weiterhin wurden Früchte aus Griechenland untersucht, die 1997 in Karies (Chios) bzw. Agiassos (Lesvos) geerntet wurden. Nach dem Zerkleinern der Früchte wurden die ätherischen Öle durch Wasserdampfdestillation gewonnen, wie bereits zuvor beschrieben (Kapitel 3.3.1)⁴⁵. Die Analyse der ätherischen Öle erfolgte durch GC und Vergleich der Retentionszeiten mit denen der vorangegangenen Untersuchungen, wobei auch die Ergebnisse der GC-MS-Analysen herangezogen wurden.

Das ätherische Öl der 1996 geernteten Früchte unterscheidet sich nur unwesentlich von dem zuvor analysierten Fruchtlöl von 1992. Insgesamt wurden 64 Komponenten detektiert, von denen sich 31 entsprechend 92,51% bestimmen ließen (Tabelle 21). Für die beiden Hauptkomponenten Furanoelemen (7) und Furanogermacren (6) wurde ein Gehalt von zusammen 73,7% ermittelt, der mit dem zuvor analysierten Öl von 1992 vergleichbar ist. Dagegen sind Monoterpen-

Kohlenwasserstoffe, die wie im Fruchtl von 1992 im Wesentlichen aus α - und β -Pinen bestehen, in deutlich geringeren Konzentrationen vertreten (1,4 bzw. 0,6%). Unter den Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen dominieren Germacren B und β -Elemen mit 3,7 bzw. 2,2%, gefolgt von 1,6% β -Caryophyllen und 1,2% α -Selinen. Darüber hinaus sind auch Germacron (**12**) und β -Elemenon (**13**) enthalten und ergeben zusammen einen Anteil von 4,5%. Im Übrigen wurden, von geringen quantitativen Unterschieden abgesehen, die gleichen Verbindungen detektiert, die bereits im Fruchtl von 1992 gefunden, aber nicht identifiziert wurden.

Im ätherischen Öl der bei Agiassos gesammelten Früchte wurden insgesamt 64 Komponenten detektiert und von diesen 29 identifiziert, was einem Anteil von 88,69% entspricht (*Tabelle 21*). Wie bei den beiden zuvor untersuchten Fruchtlölen von *S. rotundifolium* ergeben die beiden Hauptkomponenten Furanoelemen und Furanogermacren einen Gesamtgehalt von rund 72%. Ebenfalls vergleichbar ist das Vorherrschen von α - und β -Pinen in der Gruppe der Monoterpen-Kohlenwasserstoffe, die jedoch insgesamt mit 2 bzw. 0,9% wie im zuvor untersuchten Öl in relativ geringen Konzentrationen vertreten sind. Aus der Gruppe der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe sind in diesem Öl α -Selinen, Germacren B und β -Elemen mit 4,4%, 1,5% und 2,1% die vorherrschenden Verbindungen. Germacron und β -Elemenon wurden lediglich in sehr geringen Konzentrationen unter 1% nachgewiesen. Schließlich sind auch die meisten der in den Fruchtlölen aus Kemalpaşa enthaltenen, nicht identifizierten Verbindungen enthalten, jedoch mit etwas höheren Gehalten.

Das ätherische Öl der in Karies gesammelten Früchte weist im Vergleich zu den zuvor untersuchten Ölen etwas deutlichere Unterschiede auf. Wie aus *Tabelle 21* zu ersehen ist, erreichen Furanoelemen und Furanogermacren zusammen einen Gehalt von 64,8%, der somit um fast 10% geringer ist als in den zuvor untersuchten Fruchtlölen von *S. rotundifolium*. Monoterpen-Kohlenwasserstoffe wurden nur in sehr geringen Mengen detektiert. Ebenso ließen sich Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe, die mit insgesamt 4,8% im Öl vertreten sind, lediglich in Konzentrationen unter 1% nachweisen. Germacron und β -Elemenon sind ebenfalls mit einem Gehalt von zusammen 2,5% enthalten, was mit den zuvor untersuchten Ölen vergleichbar ist. In verhältnismäßig hohen Konzentrationen wurden schließlich Komponente **10** (4-Hydroxyfurano-1(10)-guajen?) mit 7,1% sowie die nicht identifizierten Komponenten der zuvor untersuchten Fruchtlöle **26-29** (Peak-Nrn. 27-29 und 32) detektiert.

Tabelle 21: Prozentuale Zusammensetzung der ätherischen Fruchttöle verschiedener Fundpunkte von *S. rotundifolium*

Peak Nr.	Komponente	1	2	3	4	KI _{DB-Wax}
1	α -Pinen	5,01	1,39	2,03	0,39	1021,0
2	α -Thujen	0,38	0,09	0,13	0,03	1023,6
3	Camphen	0,05	0,02	0,02	<0,01	1062,9
4	β -Pinen	2,39	0,60	0,90	0,23	1107,2
5	Sabinen	0,19	0,06	0,07	0,02	1118,4
6	Myrcen	0,16	0,08	0,03	<0,01	1158,5
7	Limonen	0,18	0,06	0,03	<0,01	1196,7
8	β -Phellandren	0,10	0,04	0,02	<0,01	1206,1
9	γ -Terpinen	0,05	0,01	0,11	<0,01	1242,7
10	δ -Elemen	0,05	0,16	<0,01	0,09	1466,0
11	β -Ylangen	<0,01	0,10	0,08	0,04	1574,9
12	β -Elemen Isomer?	0,05	0,04	0,03	0,01	1577,8
13	β -Elemen	1,48	2,20	1,53	0,98	1588,0
14	β -Caryophyllen	1,13	1,57	0,22	0,07	1594,0
15	γ -Elemen	0,33	0,47	0,18	0,12	1633,7
16	α -Humulen	0,16	0,24	0,11	0,10	1663,9
17	Germacren D	0,31	0,80	0,85	0,50	1704,0
18	β -Selinen?	0,06	0,06	0,07	0,01	1713,4
19	α -Selinen	0,50	1,25	4,43	0,49	1720,0
20	Geranylacetat	0,07	0,58	0,61	0,69	1758,4
21	Germacren B	1,55	3,70	2,10	2,40	1828,2
22	Furanoelemen (Isofuranogermacren, 7)	44,82	34,99	24,97	13,18	1876,4
23	Furanogermacren (Furanodien, 6)	27,97	38,67	47,47	51,61	–
24	Caryophyllenoxid	<0,01	0,41	0,25	0,29	2046,5
25	β -Elemenon (13)	0,51	0,24	0,17	0,06	2087,7
26	Germacron (12)	4,92	4,29	0,67	2,48	2233,5
27	C ₁₅ H ₁₈ O (26)	0,45	} 1,40	1,90	2,26	2274,2
28	C ₁₅ H ₁₈ O (27)	0,47				
29	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (28)	0,69	0,81	1,83	3,55	2476,4
30	(Z)-2-Acetoxyfuranoelemen (9)	0,46	0,15	0,35	1,99	2539,7
31	2-Acetoxyfuranogermacren (2-Acetylfuranodien, 8)	0,50	0,10	1,13	0,36	2604,3
32	C ₁₇ H ₂₂ O ₃ (29)	0,55	0,59	1,54	3,70	2681,7
33	4-Hydroxyfurano-1(10)-guajen? (10)	0,15	1,02	1,90	7,11	2804,5
34	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (20)	0,18	0,18	0,28	0,93	2856,5
35	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (21)	0,32	0,13	0,04	0,07	2883,3
36	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (22)	0,13	0,08	0,05	0,11	2905,5
37	Linderazulen (5)	<0,01	0,10	0,15	0,71	2935,0
Gesamt		95,82	96,37	96,45	94,29	

Monoterpen-Kohlenwasserstoffe	8,51	2,35	3,34	0,62
Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe	5,62	10,59	10,21	4,81
Monoterpene, oxygeniert	0,07	0,58	0,61	0,69
Sesquiterpene, oxygeniert	81,15	82,85	82,38	87,41
Furanosesquiterpene	75,72	77,91	81,29	84,58

1: reife Früchte, Kemalpaşa 1992

2: reife Früchte, Kemalpaşa 1996

3: reife Früchte, Agiassos (Lesvos) 1997

4: reife Früchte, Karies (Chios) 1997

5.4. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Ein erster Vergleich lässt sich aus den ätherischen Ölen der 1992 und der 1996 geernteten Früchte aus der Türkei ziehen, da sich bei diesen lediglich der Erntezeitpunkt, nicht aber der Fundpunkt unterscheidet. In der Zusammensetzung sind hier nur geringe quantitative Unterschiede zu beobachten: beide Öle sind zu über 80% aus oxygenierten Sesquiterpenen zusammengesetzt und weisen einen Anteil von mehr als 75% an Furanosesquiterpenen auf (*Tabelle 21, Abb. 63*). Der Gesamtgehalt der beiden Hauptkomponenten Furanogermacren und Furanoelemen beträgt bei beiden Ölen rund 73% und erweist sich somit als bemerkenswert konstant. Unterschiede zwischen den beiden Ölen findet man insbesondere bei den Gehalten der Mono- und Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe. Im Öl der 1992 geernteten Früchte sind Monoterpen-Kohlenwasserstoffe stärker und Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe schwächer vertreten als im Öl

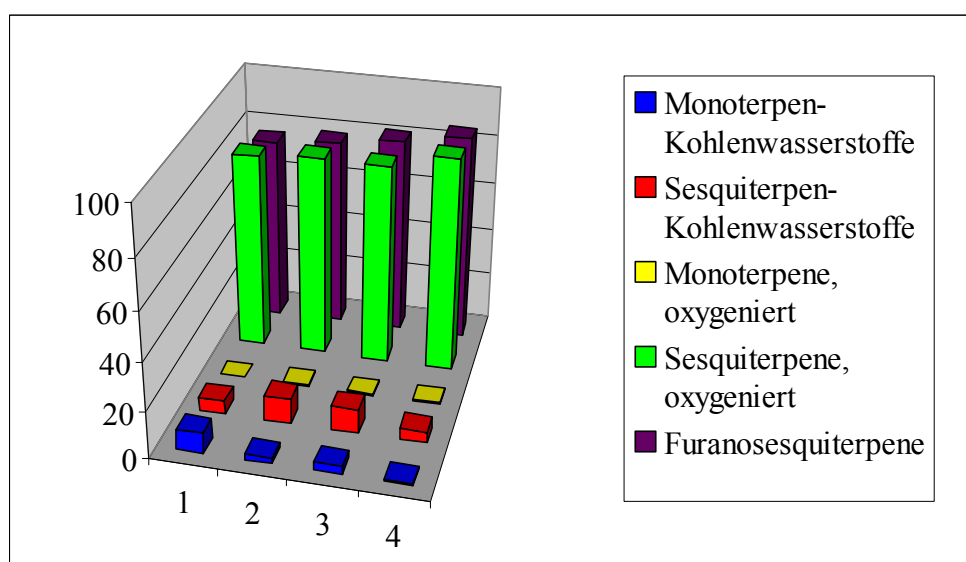


Abb. 63: Prozentuale Verteilung der Inhaltsstoffe der ätherischen Fruchttöle von *S. rotundifolium* verschiedener Herkünfte (1-4) auf die einzelnen Inhaltsstoffgruppen

1: reife Früchte, Kemalpaşa 1992

2: reife Früchte, Kemalpaşa 1996

3: reife Früchte, Agiassos (Lesvos) 1997

4: reife Früchte, Karies (Chios) 1997

von 1996. Dagegen stimmt die qualitative und quantitative Zusammensetzung innerhalb der beiden Substanzklassen gut überein. So bestehen die Monoterpen-Kohlenwasserstoffe im Wesentlichen aus α - und β -Pinen, die in beiden Ölen etwa im Verhältnis 2:1 auftreten. Auch die Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe, die vorwiegend aus Germacren B, β -Elemen und β -Caryophyllen bestehen, weisen in beiden Ölen sehr ähnliche Konzentrationsverhältnisse zwischen den einzelnen Substanzen auf, wobei die jeweiligen Gehalte im Fruchtöl von 1996 im Vergleich zum Öl von 1992 in etwa doppelt so hoch sind.

Darüber hinaus stand für einen Vergleich der ätherischen Fruchtolle Pflanzenmaterial von 3 verschiedenen Fundpunkten zur Verfügung, von denen sich einer in der Türkei und zwei auf den griechischen Inseln (Chios und Lesbos) befanden. Die ätherischen Öle der 3 Fundpunkte lassen bezüglich ihrer Zusammensetzung nur geringfügige Unterschiede erkennen. Kennzeichnend ist in allen 3 Fällen ein hoher Gehalt von mehr als 80% an oxygenierten Sesquiterpenen, die im Wesentlichen aus Furanogermacren (**6**) bzw. dessen Cope-Umlagerungsprodukt Furanoelemen (**7**) zusammengesetzt sind. Diese beiden Verbindungen erreichen in den Ölen der in der Türkei und auf Lesbos gesammelten Früchte zusammen rund 72%, während der Gehalt im ätherischen Öl der von Chios stammenden Früchte mit 65% etwas geringer ist. Demgegenüber enthält das letztgenannte Öl vergleichsweise hohe Konzentrationen der größtenteils nicht identifizierten Furanosesquiterpene, die bereits in den anderen untersuchten Ölen in geringen Mengen nachgewiesen wurden, und weist dadurch den höchsten Gesamtgehalt an Furanosesquiterpenen auf (*Tabelle 21*). Den größten Beitrag hierzu leistet mit über 7% die Komponente **10**, bei der es sich vermutlich um 4-Hydroxyfurano-1(10)-guajen handelt (Kapitel 5.3.3). In qualitativer Hinsicht lässt sich bei allen Fruchtölen ein nahezu identisches Muster an Furanosesquiterpenen feststellen. Unter den übrigen oxygenierten Sesquiterpenen sind vor allem Germacron (**12**) und dessen Cope-Umlagerungsprodukt β -Elemenon (**13**) zu nennen, die in den Ölen aus der Türkei und Lesbos mit Gesamtgehalten von 5,4 bzw. 2,5% vertreten sind, in dem Öl aus Früchten von Chios dagegen nur in Konzentrationen unter 1% nachgewiesen werden konnten. Die Gruppe der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe erreicht in allen 3 Ölen einen Gehalt von 5-10% und ist bei einem Vergleich der 3 Öle durch eine qualitativ und quantitativ ähnliche Zusammensetzung charakterisiert. Zu den Hauptbestandteilen innerhalb dieser Substanzklasse gehören vor allem β -Elemen und Germacren B mit rund 1 bzw. 2%. Das Öl der aus Chios stammenden Früchte enthält darüber hinaus 4,4% α -Selinen, und unterscheidet sich hierdurch von den beiden anderen Ölen, die diese Komponente nur in Spuren enthalten. Ein weiterer Unterschied ist in Bezug auf den Gehalt an Monoterpen-Kohlenwasserstoffen zu erkennen. Dieser ist bei dem Öl der in der Türkei geernt-

ten Früchte mit 8,5% vergleichsweise hoch, während er im Öl der aus Chios stammenden Früchte weniger als 1% beträgt.

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Literaturangaben zu den in den Lösungsmittelextrakten gefundenen Inhaltsstoffen von *S. rotundifolium*, so lässt sich zunächst die Beobachtung der bisherigen Untersuchungen bestätigen, wonach keines der angegebenen Sesquiterpenlactone im ätherischen Öl gefunden wurde (vgl. Kapitel 3.6 und 4.5). Alle übrigen in der Literatur beschriebenen Inhaltsstoffe von *S. rotundifolium*, bei denen es sich im Einzelnen um α -Selinen, Germacron und Furanogermacren (Furanodien) handelt, sind jedoch auch in den untersuchten ätherischen Ölen enthalten. Von diesen ist die Hauptkomponente Furanogermacren nicht nur als Prekursor für die Biosynthese vieler Furanosesquiterpene anzusehen⁵⁹, so zum Beispiel der Komponenten **9** ((Z)-2-Acetoxyfuranoelemen, Kapitel 5.3.2) und **10** (4-Hydroxyfurano-1(10)-guajen?, Kapitel 5.3.3), sondern bildet, wie in *Abb. 48* dargestellt, höchstwahrscheinlich auch die Vorstufe der meisten für *S. rotundifolium* beschriebenen Sesquiterpenlactone.

6. *S. connatum*

6.1. Morphologie und geographische Verbreitung



S. connatum Boiss. & Kotschy ist eine 70-150 cm hohe Pflanze mit einem kräftigen, unbehaarten und gefurchten Stängel. Ihre Grundblätter sind 3fach gefiedert bis dreizählig mit eiförmigen Abschnitten und einem stumpf gesägten Rand. Die oberen Laubblätter sind gegenständig und so mit dem jeweils gegenüberliegenden verwachsen, dass sie wie ein großes, den Stängel umgebendes Laubblatt erscheinen. Sie sind mehr oder weniger länglich, fast ganzrandig oder undeutlich fein gezackt und erreichen jeweils eine Länge von bis zu 10 cm. Die Dolden sind aus 10-17 Strahlen zusammengesetzt und tragen von März bis Mai Blüten. Die 0,9-1,3 mm großen, gebogenen Griffel sind kürzer als die Griffelpolster. Die schwarzen, fast kugeligen Teilfrüchte erreichen eine Größe von ca.

2,8 × 2,3 mm und besitzen nur wenig erhabene Rückenrippen. Die Pflanze ist an felsigen Berghängen, Böschungen und Klippen bis in Höhen von 860-1800 m zu finden.

Das Verbreitungsgebiet befindet sich im östlichen Mittelmeerraum und erstreckt sich vom Süden der Türkei über Westsyrien und den Libanon bis nach Israel. *S. connatum* kommt, von Zypern abgesehen, in Europa dagegen nicht vor.

6.2. Zusammenstellung der in der Literatur beschriebenen Inhaltsstoffe

Bei einer Durchsicht der Literatur findet man drei Veröffentlichungen zu Inhaltsstoffen von *S. connatum*. Der ersten Untersuchung zufolge war in einem Petrolether-Extrakt der ganzen Pflanze eine Mischung pflanzlicher Steroide enthalten, die als Campesterol, Stigmasterol und β -Sitosterol identifiziert wurden⁶⁶. In der zweiten Studie wurde der Chloroform-Extrakt der ganzen Pflanze untersucht. Dieser enthielt ein Eremophilenolid, das als Istanbulin C bezeichnet wurde (*Abb. 64*)⁶⁷. Im Ether-Petrolether-Extrakt der Früchte wurden insgesamt 7 Bestandteile gefunden, darunter Furanogermacren (Furanodien) sowie 2 Eudesmenolide, 2 Germacranolide und 2 Eremophilenolide⁶⁸. Von diesen wurden die beiden in *Abb. 64* dargestellten Eudesmenolide (1, 2) bereits als Bestandteile von *S. olusatrum* beschrieben (vgl. Kapitel 3.2). Die Germacranolide 3 und 4 sind auch als Inhaltsstoffe von *S. rotundifolium* bekannt (Kapitel 5.2). Dagegen wurden die beiden Eremophilenolide erstmals in der Natur gefunden und als Istanbulin E und F bezeichnet. Wie aus *Abb. 64* ersichtlich ist, wurde nicht in allen Fällen die genaue Stereochemie der Moleküle ermittelt.

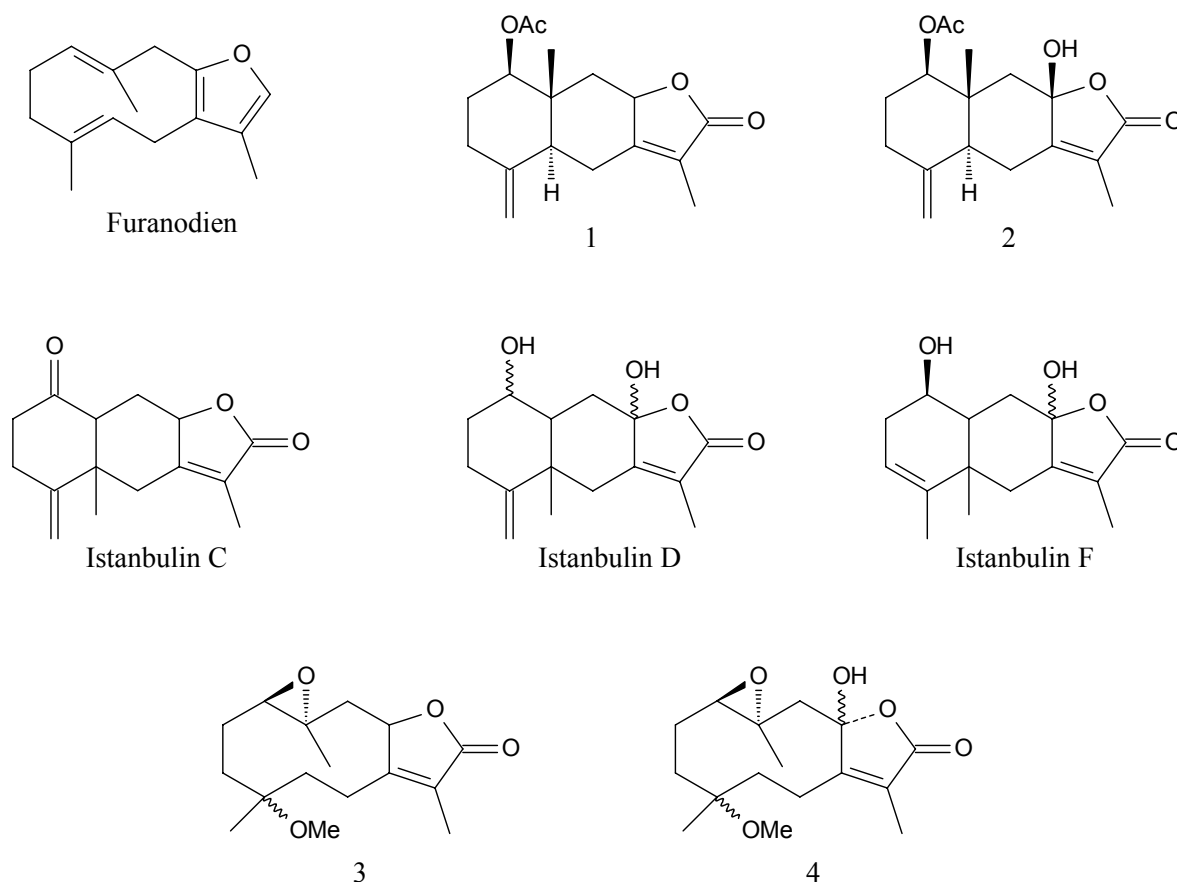


Abb. 64: In der Literatur angegebene Inhaltsstoffe von *S. connatum*

6.3. Das ätherische Öl der Früchte

6.3.1. Reife Früchte

Für die vorliegende Untersuchung wurden reife Früchte von *S. connatum* im August 1994 auf der Insel Gemile (Fethiye, Türkei) gesammelt. Das ätherische Öl wurde, wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, aus den zerkleinerten Früchten durch Wasserdampfdestillation gewonnen⁴⁵. Das farblose Öl wurde anschließend mittels GC und GC-MS analysiert.

Das auf diese Weise erhaltene GC ist in *Abb. 65* wiedergegeben und zeigt eine Hauptkomponente (Peak-Nr. 23) bei 35 min. Zahlreiche weitere Peaks sind zwischen 30 und 40 min zu erkennen, während im Bereich der Monoterpen-Kohlenwasserstoffe zwischen 0 und 15 min lediglich zwei größere Peaks auftreten. Bei etwa 69 min ist ein einzelner Peak zu sehen, dessen Gehalt 11% beträgt.

Die GC-MS-Analyse ermöglichte die Identifizierung von insgesamt 48 Komponenten. Germacren D wurde mit einem Gehalt von 56,2% als Hauptkomponente ermittelt (*Tabelle 24*). Daneben wurde ganze Reihe weiterer Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe gefunden, von denen vor allem Germacren B, β -Elemen, Bicyclogermacren und β -Cubeben zu nennen sind. Unter den Monoterpen-Kohlenwasserstoffen sind α - und β -Pinen mit 2,8 bzw. 1% die vorherrschenden Komponenten. Die bei 69 min detektierte Komponente **11** (Peak-Nr. 46) ergab ein Massenspektrum, das eine große Ähnlichkeit mit dem Spektrum von 1 β -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen zeigt (vgl. Kapitel 6.3.1.1). Die geringfügig unterschiedlichen Retentionszeiten weisen jedoch darauf hin, dass die beiden Verbindungen nicht identisch sind. Andererseits lässt die große Übereinstimmung der beiden Spektren vermuten, dass es sich bei Komponente **11** möglicherweise um ein Isomer von 1 β -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen handelt. Um weitere Untersuchungen durchführen zu können, war es zunächst notwendig, die Komponente **11** zu isolieren. Dies geschah nach vorheriger trockensäulenchromatographischer Auftrennung, wie in Kapitel 3.3.1 beschrieben, wobei die gesuchte Substanz in Fraktion 2 angereichert wurde. Aus dieser konnte die Komponente **11** anschließend durch präparative Gaschromatographie isoliert werden. Die Strukturklärung mittels NMR-Spektroskopie wird in Kapitel 6.3.1.1 beschrieben.

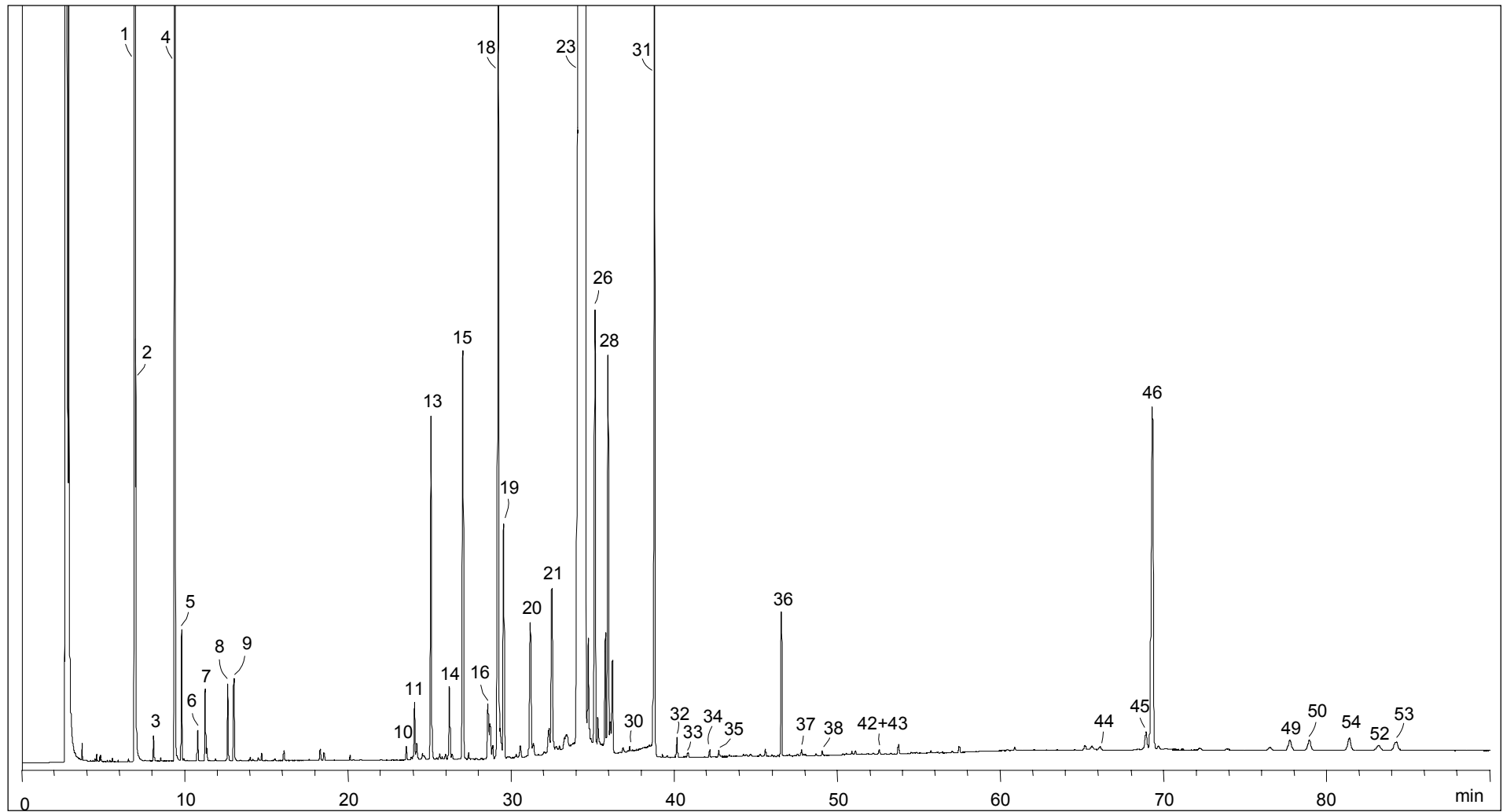


Abb. 65: Gaschromatogramm (DB-Wax) des ätherischen Fruchttöls von *S. connatum* (Gemile adası/Türkei 1994)

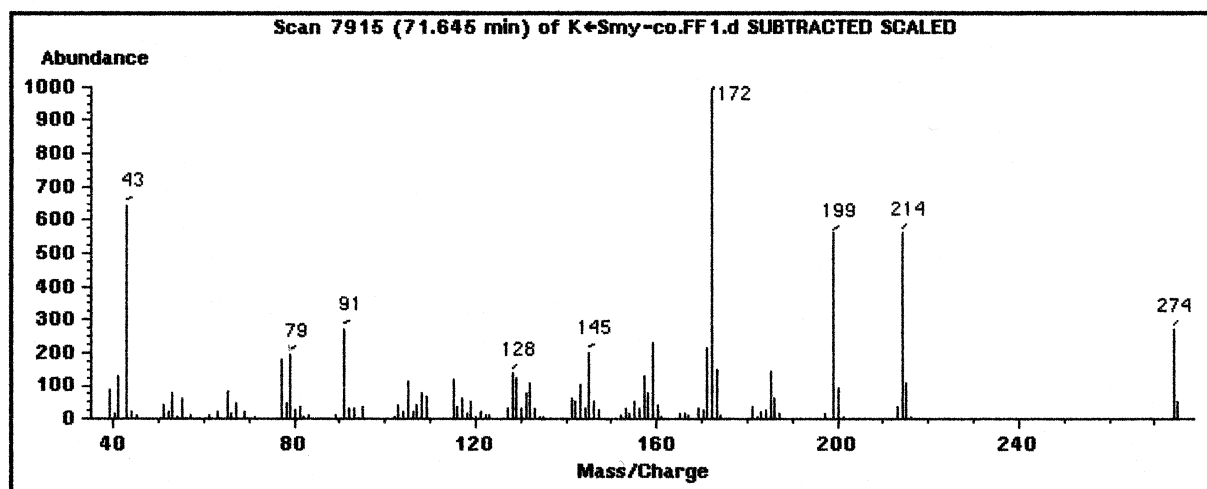
6.3.1.1. Struktur von 1 α -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen (**11**)

Abb. 66: Massenspektrum der Komponente **11** (1 α -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen)

Das Massenspektrum der Komponente **11** (Abb. 66) zeigt im Vergleich mit dem Spektrum von 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen (**1**, vgl. Abb. 6) ein auffallend ähnliches Fragmentierungsmuster. Unterschiede sind lediglich in den Intensitäten der einzelnen Fragmentensignale zu erkennen. Der Molekülpeak besitzt in beiden Fällen die Masse $m/z = 274$, jedoch stellt das Fragment $m/z = 172$ bei Komponente **11** den Basispeak dar. Wie im Spektrum von 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen ist auch in diesem Spektrum das Fragment der Masse $[M - 60]^+$ ($m/z = 214$) vorhanden, was darauf hindeutet, dass es sich bei Komponente **11** gleichfalls um ein Acetoxyderivat handelt⁶³.

Für die Ermittlung der Struktur von Komponente **11** wurden das ¹³C-NMR- und DEPT-135- sowie das ¹H-NMR-Spektrum vermessen. Um eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Signale zu ermöglichen, wurden zusätzlich die HMQC-, HMBC- und H,H-COSY-Spektren aufgenommen.

Im ¹³C-NMR-Spektrum von Komponente **11** (Abb. 67) sind insgesamt 20 Signale zu erkennen, von denen die Signale bei 14,2 ppm, 22,7 und 34,4 ppm aufgrund fehlender Korrelation im HMQC als Verunreinigung anzusehen sind. Es verbleiben 17 Signale, von denen sich 7 Signale auf den olefinischen und 10 Signale auf den aliphatischen Bereich verteilen. Eine Auswertung des DEPT-135-Spektrums ergibt im Vergleich mit den ¹³C-NMR-Daten von 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen (Tabelle 1) die gleichen Strukturelemente, woraus geschlossen werden kann, dass es sich bei den beiden Verbindungen um Isomere handelt, die sich lediglich in ihrer Konfiguration unterscheiden.

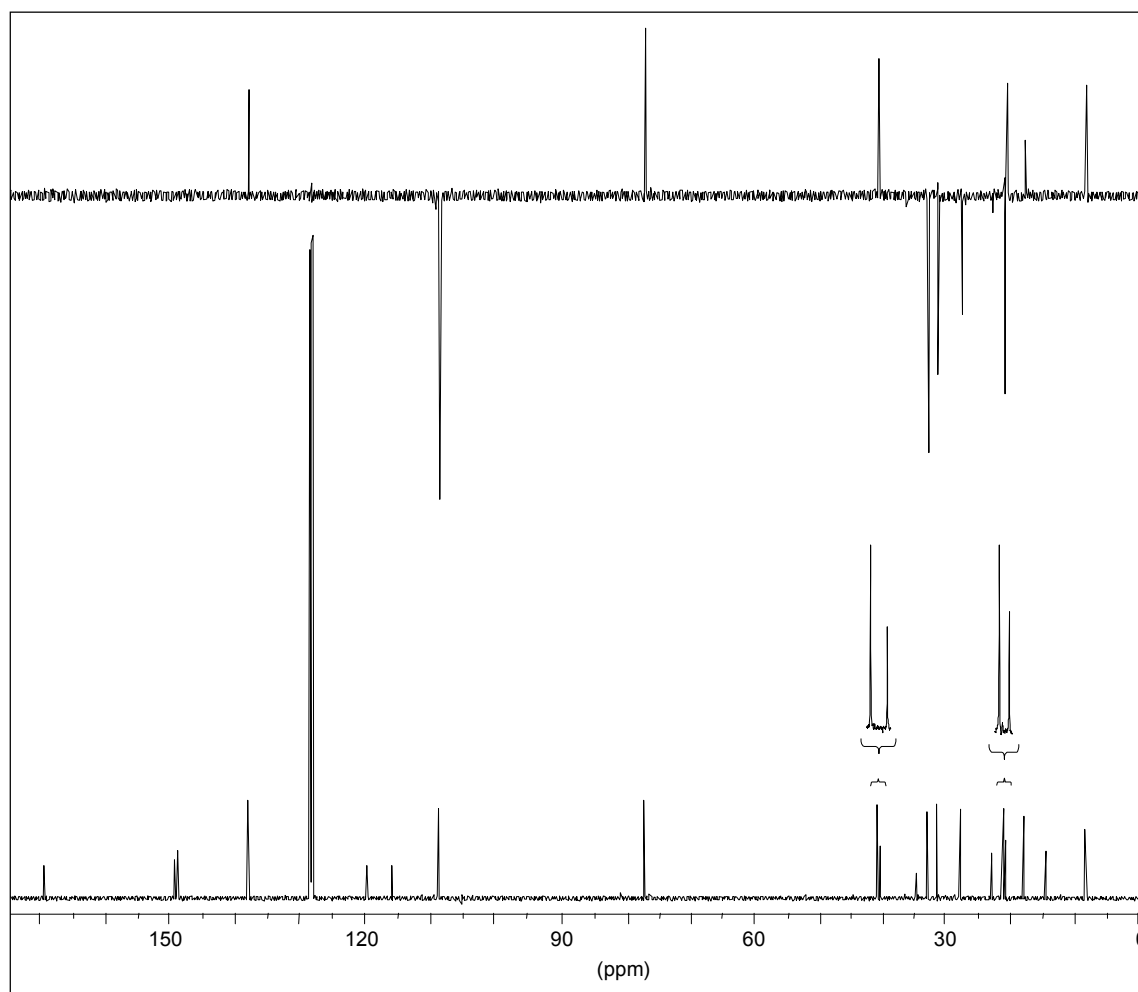


Abb. 67: ^{13}C -NMR- und DEPT-135-Spektrum der Komponente **11** (1 α -Acetoxifyrano-4(15)-eudesmen) in Benzol- d_6

Tabelle 22: ^{13}C -NMR-Daten der Komponente **11** (1 α -Acetoxypurano-4(15)-eudesmen)

C	δ -Werte in Benzol- d_6	HMBC
1	76,4	H-2, H-3, H-9, H-14
2	27,5	H-1, H-3
3	31,2	H-1, H-2, H-15
4	148,7	H-2, H-3, H-5, H-6, H-15
5	40,3	H-1, H-3, H-6, H-14, H-15
6	20,8	H-5
7	115,5	H-6, H-9, H-12, H-13
8	149,2	H-6, H-9
9	32,7	H-1, H-14
10	39,9	H-1, H-2, H-5, H-6, H-9, H-14
11	119,4	H-6, H-13
12	137,9	H-13
13	8,1	–
14	17,7	H-1, H-5, H-9
15	108,4	H-3, H-5
1ac	169,4	H-1, H-2ac
2ac	20,6	–

Aus dem ^1H -NMR-Spektrum der Komponente **11** (Abb. 68) ergeben sich weitere Hinweise in Bezug auf die Konfiguration. Bei 4,82 ppm erscheint das zur Acetoxygruppe geminale Proton H-1 als breites Singulett, womit eine axiale Position ausgeschlossen werden kann. Das benachbarte, axiale Proton an C-2 ist als doppeltes Dublett eines Triplets bei 1,55 ppm zu erkennen. Die Kopplungskonstanten von 2,2 bzw. 4,7 Hz für die Dubletts sowie von 13,8 Hz für das Triplet bestätigen die äquatoriale Position von H-1, da im Falle einer axialen Position 3 große Kopplungen zu erwarten wären (1 Geminalkopplung und 2 trans-diaxial-Kopplungen). Da H-1 in 1 β -Acetoxypurano-4(15)-eudesmen axial angeordnet ist, zeigt sich somit, dass sich die beiden Verbindungen in ihrer Konfiguration an C-1 unterscheiden.

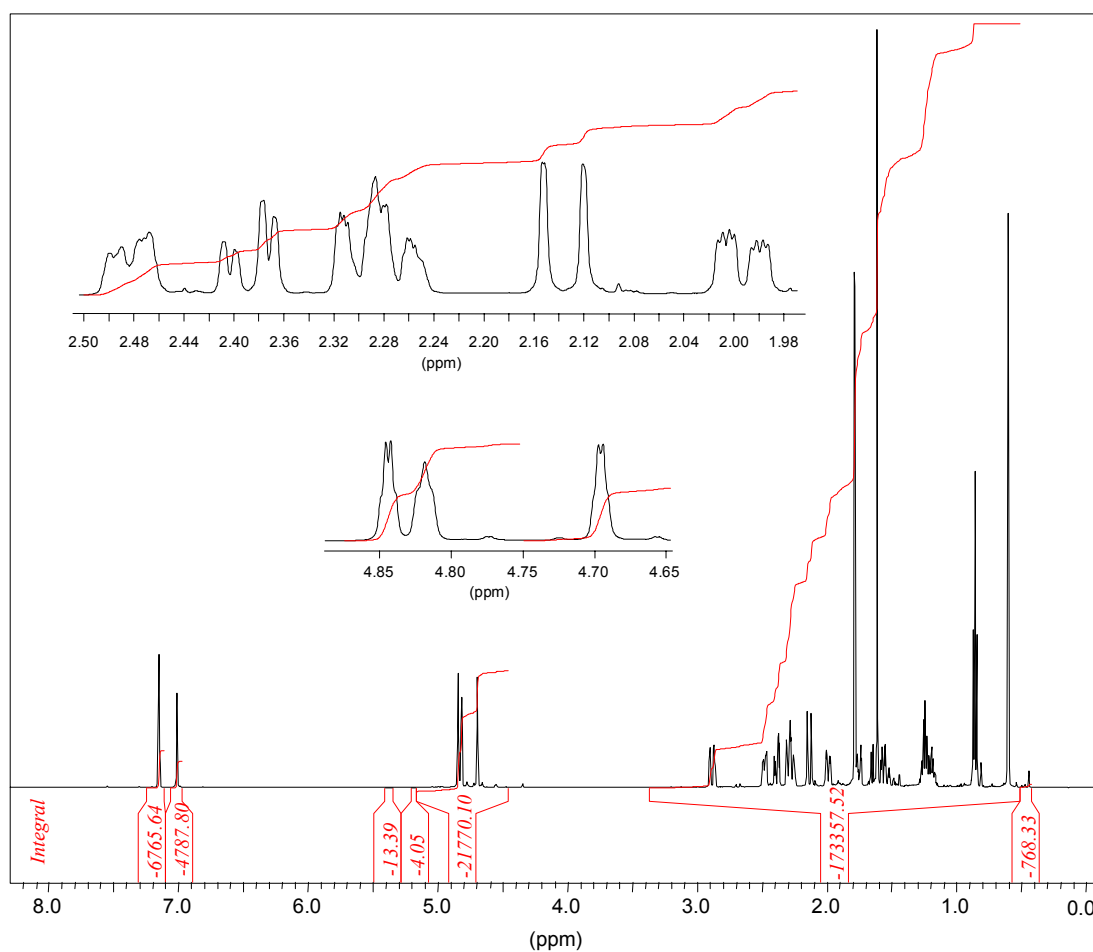


Abb. 68: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Komponente **11** (1α -Acetoxifurano-4(15)-eudesmen) in Benzol-d_6

Tabelle 23: $^1\text{H-NMR}$ -Daten* der Komponente **11** (1α -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen)

H	δ -Werte in Benzol- d_6	NOE
1	4,82 br s	H-9, H-9', H-14
2	1,55 ddt (2a, 2e = 13,8; 2a, 3a = 13,8; 2a, 1e = 2,2; 2a, 3e = 4,7)	H-14
2'	1,73-1,77 m	–
3	1,99 ddd (3e, 3a = 13,2; 3e, 2e = 2,3)	H-15
3'	2,25-2,31 m	H-5
5	2,47-2,50 m	H-3a, H-9'
6	2,25-2,31 m	H-13, H-14, H-15'
6'	2,39 ddd (6e, 6a = 15,7; 6e, 5a = 4,2; 6e, 9e = 1,6)	H-13, H-15'
9	2,14 dd (9, 9', = 16,1; 9, 6 = 1,6)	H-1, H-14
9'	2,89 dd	H-1, H-5
12	7,01 s (br)	–
13	1,79 d (13, 12 = 0,9)	H-6a, H-6e
14	0,60 s	H-1, H-2a, H-6a, H-9
15	4,70 d (15, 15' = 1,6)	H-3e
15'	4,85 d	H-6a, H-6e
2ac	1,61 s	–

*in Klammern: koppelnde Protonen und ihre Kopplungskonstante J in Hz

Um die relative Konfiguration der Komponente **11** zu ermitteln, wurde zusätzlich das NOESY-Spektrum herangezogen (Abb. 70). NOE-Cross-Peaks wurden zwischen H-1 und H-14 sowie zwischen Letzterem und dem axialen H-2, dem axialen H-6 und H-9 beobachtet. Demnach befindet sich H-1 im Unterschied zu 1β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen auf der gleichen Seite wie H-14. Außerdem traten NOE-Cross-Peaks zwischen H-5 und dem axialen H-3 sowie H-9' auf, woraus geschlossen werden kann, dass H-5 und H-14 wie in 1β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen

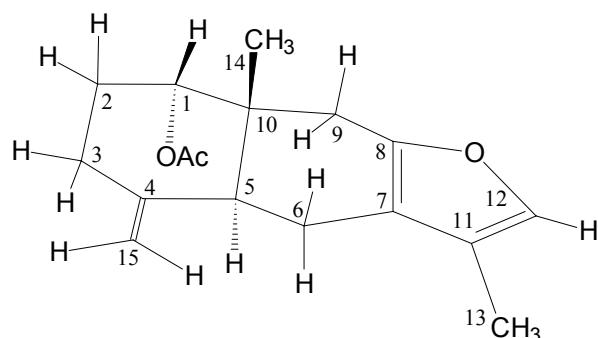


Abb. 69: Struktur von Komponente **11**
(1α -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen)

trans-verknüpft sind. Dies zeigt ebenfalls, dass der Unterschied zu Komponente **11** in einer abweichenden Konfiguration an C-1 liegt. Hieraus lässt sich, wie in Abb. 69 dargestellt, eine α -Position der Acetoxygruppe ableiten. Eine Literaturrecherche ergab, dass diese Verbindung bisher noch nicht beschrieben worden ist.

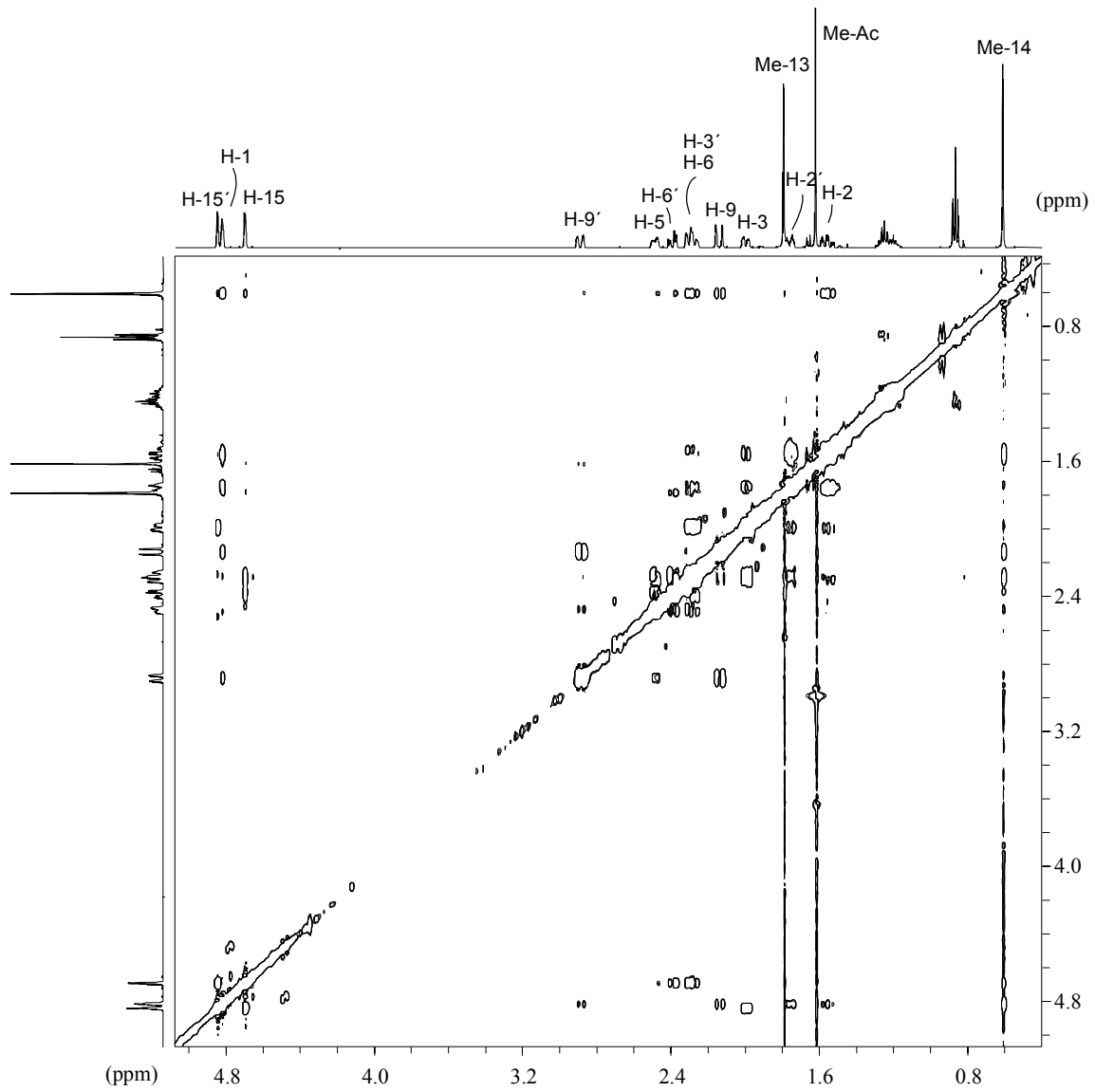


Abbildung 70: Ausschnitt aus dem NOESY-Spektrum der Komponente **11** (1 α -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen) in Benzol-d₆

6.3.2. Grüne Früchte

Um nachzuprüfen, ob die Zusammensetzung des ätherischen Öls durch den Reifezustand der Früchte beeinflusst wird, wurden zusätzlich auch grüne Früchte von *S. connatum* untersucht. Das Material wurde im Mai 1996 bei Girmeler (Fethiye/Türkei) gesammelt. Die ca. 2-4 mm großen, noch grünen Früchte wurden von den Doldenstrahlen getrennt, grob zerkleinert und anschließend der Wasserdampfdestillation unterzogen, wie in Kapitel 3.3.1 angegeben⁴⁵. Die Analyse des auf diese Weise gewonnenen ätherischen Öls erfolgte mittels GC und durch Retentionsdatenvergleich wie bereits zuvor beschrieben (Kapitel 3.3.1).

Das in *Abb. 71* wiedergegebene GC zeigt im vorderen Bereich zwischen 0 und 20 min kaum nennenswerte Peaks, was darauf schließen lässt, dass Monoterpen-Kohlenwasserstoffe nur in Spuren vorhanden sind. Im Bereich zwischen 20 und 60 min sind dagegen zahlreiche Peaks zu erkennen, von denen lediglich ein Peak (Nr. 23) bei ca. 31 min mit fast 6 Flächenprozenten stark in den Vordergrund tritt. Zwischen 60 und 70 min erscheint eine Reihe weiterer Peaks, unter ihnen die Hauptkomponente mit fast 66 Flächenprozenten.

Durch Retentionsdatenvergleich mit dem zuvor analysierten Öl der reifen Früchte von *S. connatum* ließen sich insgesamt 32 Komponenten identifizieren. Hieraus ging hervor, dass es sich bei der Komponente **11**, die mit fast 66% enthalten ist, um die bereits aus den reifen Früchten isolierte Verbindung 1 α -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen handelt. Darüber hinaus sind 2,3% 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen (**1**) und 1,3% Glechomafuran (**2**) enthalten. Die Komponenten **20-22**, bei denen es sich höchstwahrscheinlich ebenfalls um Furanosesquiterpene handelt und die im Laufe dieser Untersuchung bereits in anderen Ölen gefunden wurden, jedoch nicht identifiziert werden konnten, sind ebenfalls vertreten. Da nur geringe Mengen des ätherischen Öls zur Verfügung standen, konnten sie jedoch nicht in einer für eine Strukturaufklärung ausreichenden Menge isoliert werden. Ihre Massenspektren werden daher in Kapitel 13 abgebildet.

In der Gruppe der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe ist Germacren D die vorherrschende Verbindung, erreicht jedoch lediglich einen Gehalt von ca. 6%, während weitere Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe lediglich in Konzentrationen unter 1% gefunden wurden. Das Gleiche gilt für Monoterpen-Kohlenwasserstoffe und oxygenierte Monoterpene, die sich ebenfalls nur in Spuren nachweisen ließen.

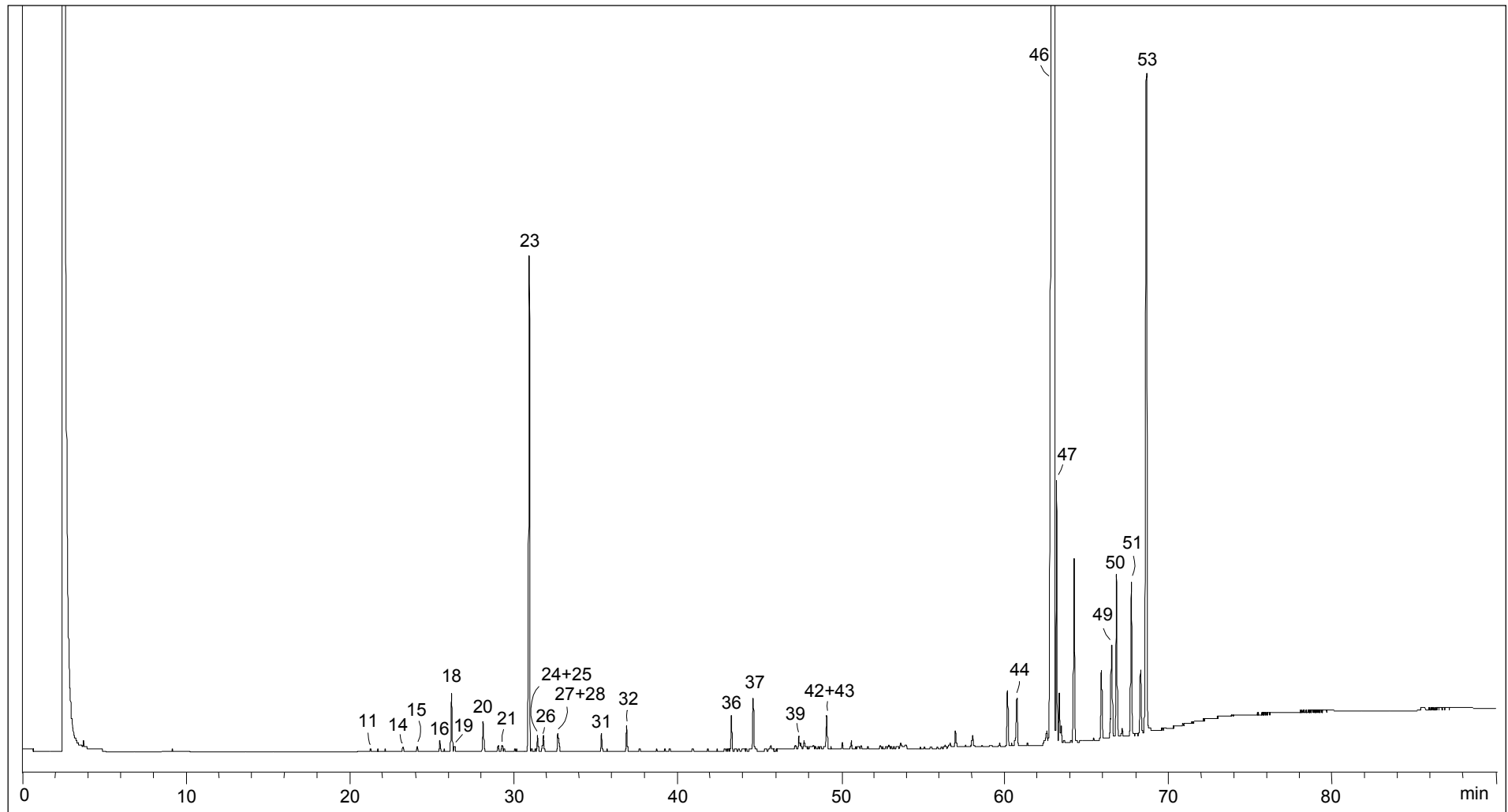


Abb. 71: Gaschromatogramm (DB-Wax) des ätherischen Öls aus grünen Früchten von *S. connatum* (Girmeler/Türkei Mai 1994)

6.3.3. Fruchtlözzusammensetzung verschiedener Fundpunkte

In einer weiteren Untersuchung sollte geprüft werden, inwieweit die Zusammensetzung des ätherischen Fruchtlöls in Abhängigkeit vom Erntezeitpunkt bzw. Sammelort konstant bleibt oder variiert. Eine Vergleichsprobe wurde im August 1995 von der Insel Gemile (Fethiye, Türkei) gesammelt, wo auch das Material für die erste Untersuchung der reifen Früchte geerntet wurde (Kapitel 6.3). Eine weitere Probe wurde im August 1996 bei Girmeler (Fethiye, Türkei) geerntet. Zusätzlich wurde ein Teil der vom selben Fundpunkt stammenden grünen Früchte der vorangegangenen Untersuchung (Kapitel 6.3.2) nach Reifung bei Lagerung (optisch erkennbar an der Schwarzfärbung der Früchte) ebenfalls als Vergleich herangezogen.

Die jeweiligen ätherischen Öle wurden, wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, durch Wasserdampfdestillation gewonnen und mittels GC und GC-MS untersucht.

Das ätherische Öl der 1995 geernteten Früchte von *S. connatum* zeigt im GC ein ähnliches Inhaltsstoffmuster wie das entsprechende Öl von 1994 (vgl. Abb. 71). Von den insgesamt 43 identifizierten Komponenten ist auch in diesem Öl Germacren D die Hauptkomponente und erreicht hier einen Gehalt von 47,6% (Tabelle 24). Daneben wurden jeweils fast 4% β -Elemen und γ -Elemen sowie rund 2% β -Ylangen detektiert. Außerdem ist 1α -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen (**11**) mit einem Gehalt von fast 22% relativ stark vertreten. Aus der Gruppe der Monoterpen-Kohlenwasserstoffe ist lediglich α -Pinen (2,5%) in nennenswerten Mengen im Öl enthalten.

Auch im ätherischen Öl der im August 1996 bei Girmeler geernteten Früchte zählt Germacren D zu den dominierenden Komponenten, jedoch ist ihr Anteil in diesem Öl mit 38,3% vergleichsweise gering (Tabelle 24). Als weitere Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe sind β -Elemen (5,6%), γ -Elemen (3,8%), Bicyclgermacren (1,6%) sowie δ -Cadinen (1,3%) enthalten. Unter den Furanosesquiterpenen dominiert 1α -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen (**11**) mit 28,2% neben 1,8% Murano-4(15)-eudesmen-1-on (**15**) sowie 1,2% 1β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen (**1**). Monoterpen-Kohlenwasserstoffen wurden in diesem Öl dagegen nur in Spuren detektiert.

Im ätherischen Öl der im Mai 1996 bei Girmeler geernteten und durch Lagerung gereiften Früchte konnten insgesamt 36 Komponenten identifiziert werden. Auffallend ist ein sehr hoher Anteil von 1α -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen, das in diesem Öl einen Gehalt von über 60% aufweist. Die Komponente **22** (Peak-Nr. 53), die auch in den grünen Früchten nachgewiesen wurde (vgl. Kapitel 6.3.2) wurde mit einem Anteil von 8,7% detektiert und gehört vermutlich ebenfalls zur Gruppe der Furanosesquiterpene. Sie konnte jedoch, ebenso wie die Komponenten

20 und **21** (Peak-Nrn. 50, 51) in Ermangelung einer für eine Strukturaufklärung ausreichenden Menge an Untersuchungsmaterial nicht identifiziert werden.

Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe sind im Gegensatz zu den zuvor untersuchten Ölen von *S. connatum* vergleichsweise spärlich vertreten. Germacren D, die Hauptkomponente der zuvor untersuchten Fruchttöle von *S. connatum*, erreicht in diesem Öl nur einen Gehalt von 11,7%. Weitere Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe sind, abgesehen von β -Elemen mit 1,1%, lediglich mit Anteilen unter 1% enthalten. Monoterpen-Kohlenwasserstoffe ließen sich auch in diesem Öl nur in Spuren nachweisen.

Tabelle 24: Prozentuale Zusammensetzung der ätherischen Fruchttöle von *S. connatum* verschiedener Fundpunkte bzw. Jahrgänge

Peak Nr.	Komponente	1	2	3	4	5	KI _{DB-Wax}
1	α -Pinen	2,79	<0,01	<0,01	2,53	<0,01	1022,8
2	α -Thujen	0,25	<0,01	<0,01	0,26	<0,01	1026,5
3	Camphen	0,02	<0,01	<0,01	0,02	<0,01	1066,7
4	β -Pinen	1,02	<0,01	<0,01	0,90	<0,01	1110,7
5	Sabinen	0,08	<0,01	<0,01	0,08	<0,01	1123,2
6	3-Caren	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1149,9
7	Myrcen	0,07	<0,01	<0,01	0,07	0,01	1165,8
8	Limonen	0,06	<0,01	<0,01	0,05	<0,01	1202,3
9	β -Phellandren	0,07	<0,01	<0,01	0,04	<0,01	1211,6
10	α -Cubeben	0,09	<0,01	<0,01	0,06	0,07	1461,6
11	δ -Elemen	0,25	0,03	0,06	0,18	0,23	1473,9
12	Bicycloelemen	0,27	<0,01	0,04	0,23	0,29	1485,8
13	α -Copaen	0,67	<0,01	0,06	0,76	0,28	1496,4
14	β -Bourbonen	0,17	0,08	0,06	0,16	0,42	1523,4
15	β -Cubeben	0,87	0,07	0,14	1,05	0,44	1544,2
16	β -Ylangen	2,14	0,16	0,28	1,92	2,37	1580,7
17	β -Elemen Isomer?	0,24	0,04	0,06	0,19	0,23	1585,6
18	β -Elemen	5,23	0,67	1,13	3,81	5,63	1598,2
19	β -Caryophyllen	0,59	0,08	0,13	0,45	<0,01	1604,0
20	γ -Elemen	4,42	0,36	0,65	3,90	3,18	1647,4
21	α -Humulen	0,68	0,07	0,13	0,66	0,83	1677,5
22	γ -Muurolen	0,27	0,02	0,04	<0,01	0,13	1699,5
23	Germacren D	56,18	5,97	11,66	47,57	38,29	1728,5
24	α -Selinen	} 0,68	0,16	0,06	0,39	0,84	1733,8
25	α -Muurolen						
26	Bicyclogermacren	1,77	0,21	0,35	1,51	1,56	1743,6
27	Geranylacetat	} 2,59	0,28	0,29	1,87	1,26	1766,7
28	δ -Cadinen						
29	Cadina-1,4-dien						
		0,04	<0,01	<0,01	0,02	0,02	1790,2

30	α -Cadinen	0,07	<0,01	<0,01	0,03	0,04	1800,2
31	Germacren B	1,45	0,20	0,38	1,15	0,48	1838,8
32	Furanoelemen (Isofuranogermacren)	0,32	0,27	0,33	0,31	0,68	1879,2
33	Epi-Cubebol	0,07	<0,01	0,02	0,06	0,05	1893,0
34	1,5-Epoxysalvial-4(14)-en?	0,08	0,04	<0,01	0,08	0,10	1928,3
35	Cubebol	0,05	0,03	0,03	0,06	0,05	1945,0
36	Germacra-1(10)E, 5E-dien-4 β -ol	0,40	0,38	0,44	0,71	0,37	2057,5
37	β -Elemenon	0,08	0,61	0,78	0,10	0,26	2098,4
38	Spathulenol	0,07	<0,01	0,03	0,08	0,13	2130,5
39	T-Cadinol	0,11	0,12	0,07	0,07	0,09	2178,0
40	T-Muurolol	0,18	0,07	0,07	0,12	0,15	2193,5
41	δ -Cadinol	0,07	0,05	0,02	0,05	<0,01	2205,1
42	α -Cadinol	} 0,30	0,45	0,42	0,03	0,38	2238,9
43	Germacron (12)						
44	Furano-4(15)-eudesmen-1-on (15)	0,07	0,59	0,51	0,12	1,78	2643,1
45	Furanoeremophil-1-on (3)	0,10	0,26	0,26	0,20	0,20	2706,2
46	1 α -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen (11)	11,05	65,83	60,56	21,88	28,21	2718,3
47	1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen (1)	0,13	2,33	0,44	0,15	1,18	2724,0
48	1 β -Acetoxymurano-3-eudesmen (4)	0,05	0,55	0,28	0,09	0,25	2731,3
49	Glechomafuran (2)	0,21	1,30	1,54	0,39	0,93	2860,8
50	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (20)	0,32	1,86	1,83	0,63	0,67	2873,5
51	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (21)	0,36	1,80	2,13	0,67	0,79	2908,3
52	Isomer von 22	0,16	0,76	1,28	0,31	0,38	2931,9
53	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (22)	0,32	8,97	8,72	0,81	1,02	2945,5
Gesamt		97,55	94,67	95,42	96,78	94,27	
Monoterpen-Kohlenwasserstoffe		4,38	<0,01	<0,01	3,95	0,01	
Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe		77,37	7,80	15,47	64,47	55,94	
Monoterpene, oxygeniert		1,30	0,14	0,15	1,45	0,65	
Sesquiterpene, oxygeniert		111,7	86,27	79,76	26,92	37,67	
		30					
Furanosesquiterpene		110,2	84,52	77,87	25,56	36,09	
		5					

1: reife Früchte, Gemile adası 1994
 2: grüne Früchte, Girmeler Mai 1996
 3: reife Früchte, Girmeler Mai 1996

4: reife Früchte, Gemile adası 1995
 5: reife Früchte, Girmeler August 1996

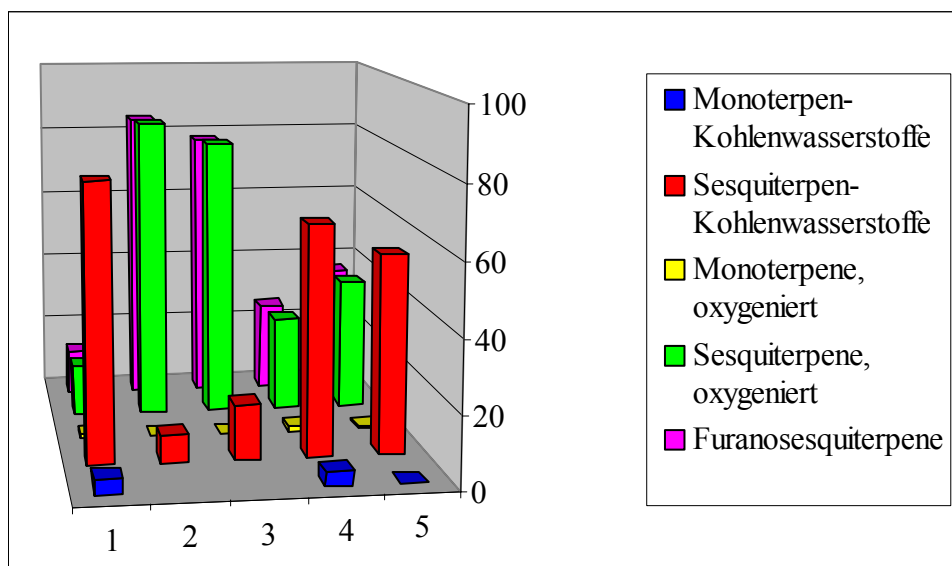


Abb. 72: Prozentuale Verteilung der Inhaltsstoffe der ätherischen Fruchttöle von *S. connatum* verschiedener Herkünfte (1-5) auf die einzelnen Inhaltsstoffgruppen

1: reife Früchte, Gemile Adası 1994
 2: grüne Früchte, Girmeler Mai 1996
 3: reife Früchte, Girmeler Mai 1996

4: reife Früchte, Gemile Adası 1995
 5: reife Früchte, Girmeler August 1996

6.3.4. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Das bei Untersuchung der Fruchttöle von *S. connatum* verwendete Pflanzenmaterial stammt von 2 verschiedenen Fundpunkten, die sich beide im Südwesten der Türkei befinden (vgl. Abb. 113).

Betrachtet man zunächst die ätherischen Öle des ersten Fundpunktes (Gemile adası) aus den Jahren 1994 und 1995, so fällt auf, dass sich beide überwiegend aus Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen zusammensetzen und durch einen hohen Gehalt an Germacren D (50-60%) gekennzeichnet sind (Tabelle 24, Abb. 72). Monoterpen-Kohlenwasserstoffe sind in beiden Ölen mit rund 4% vertreten. Allerdings sind bei einem Vergleich der Zusammensetzungen der beiden Öle geringe quantitative Unterschiede festzustellen. Insgesamt lässt sich für das ätherische Öl von 1995 im Vergleich zum Öl von 1994 innerhalb der Sesquiterpene ein höherer Anteil an oxygenierten Verbindungen, insbesondere der Furanosesquiterpene, beobachten, wobei dies auf Kosten des Gehalts an Kohlenwasserstoffen geschieht. Abgesehen davon gleichen sich die beiden Öle jedoch in qualitativer Hinsicht: unter den Monoterpen-Kohlenwasserstoffen sind α -Pinen und β -Pinen die vorherrschenden Komponenten, während 1 α -Acetoxifurano-4(15)-eudesmen (**11**) das bedeutendste Furanosesquiterpen darstellt. Auch die Sesquiterpen-

Kohlenwasserstoffe sind ähnlich zusammengesetzt: neben der Hauptkomponente Germacren D enthalten beide Öle β -Elemen, γ -Elemen, β -Ylangen, Bicyclogermacren und Germacren B.

Das ätherische Fruchtlöl des zweiten Fundpunktes (Girmeler/Türkei) lässt bezüglich seiner Zusammensetzung in qualitativer Hinsicht mit den beiden zuvor diskutierten Fruchtlölen des ersten Fundpunktes eine recht gute Übereinstimmung erkennen. Jedoch ist auch hier im Vergleich zu Letzteren ein höherer Anteil an oxygenierten Sesquiterpene in Verbindung mit einem geringeren Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff-Gehalt zu verzeichnen. Darüber hinaus fällt auf, dass Monoterpen-Kohlenwasserstoffe, die in den beiden Ölen des ersten Fundpunktes immerhin mit 4% enthalten sind, im Fruchtlöl des zweiten Fundpunktes nur in Spuren nachgewiesen werden konnten.

Eine deutlich abweichende Zusammensetzung findet man dagegen bei den Fruchtlölen der im Mai 1996 geernteten grünen und nachgereiften Früchte von Girmeler. Kennzeichnend ist hier ein hoher Anteil an oxygenierten Sesquiterpenen, der etwa 80-90% beträgt. Die Hauptkomponente ist mit 60-65% in beiden Ölen 1α -Acetoxymuran-4(15)-eudesmen. Daneben sind geringere Mengen weiterer Furanos Sesquiterpene enthalten, die sich jedoch bis auf Glechomafuran (**2**) nicht identifizieren ließen. Germacren D, die dominierende Komponente in den zuvor diskutierten Fruchtlölen, ist dagegen lediglich mit 5- 12% vertreten. Allerdings findet man in allen untersuchten Fruchtlölen von *S. connatum* eine qualitativ übereinstimmende Zusammensetzung sowohl der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe als auch der oxygenierten Sesquiterpene. Der Unterschied zwischen den untersuchten Ölen besteht demnach in einer erheblich abweichenden prozentualen Gewichtung der beiden enthaltenen Stoffgruppen. Dies könnte möglicherweise zum Teil damit zusammenhängen, dass die abweichenden Öle von grün geernteten Früchten stammen, da die Abweichungen im ätherischen Öl der nachgereiften Früchte geringer sind. Für eine abschließende Beurteilung bedarf es jedoch weiterer Untersuchungen.

Bei einer Gegenüberstellung dieser Ergebnisse mit den in der Literatur beschriebenen Inhaltsstoffen, die aus Lösungsmittelextrakten der Früchte isoliert wurden (*Abb. 64*), sind keine Übereinstimmungen zu erkennen. Bei den meisten der angegebenen Inhaltsstoffe handelt es sich um Sesquiterpenlactone, die allerdings in dieser Arbeit in keinem der untersuchten Öle der Gattung *Smyrnum* gefunden wurden.

Das Vorkommen von Furanogermacren (Furanodien), das entsprechend den Angaben der Literatur in verhältnismäßig hohen Konzentrationen in den Früchten enthalten sein soll⁵³ und im Gegensatz zu den beschriebenen Sesquiterpenlactonen bereits in anderen ätherischen Ölen der Gattung *Smyrnum* nachgewiesen wurde (vgl. z. B. Kapitel 5.3), ließ sich jedoch in der vorliegenden Untersuchung nicht bestätigen. Andererseits wurden Germacren D und 1α -

Acetoxymurano-4(15)-eudesmen, die Hauptbestandteile der ätherischen Fruchtöle von *S. connatum*, in der Literatur bisher nicht als Inhaltsstoffe dieser Pflanze beschrieben. Eine Erklärung hierfür könnte möglicherweise im verwendeten Pflanzenmaterial zu suchen sein. Während das Material der vorliegenden Untersuchung von zwei Fundpunkten in der Nähe von Fethiye/Türkei stammte, wird in der Literatur ausschließlich Egridir bei Isparta/Türkei als Fundpunkt angegeben. Ebenfalls bei Egridir wurde im Rahmen dieser Studie eine Variante von *S. creticum* gefunden, die durch das für *S. connatum* typische Merkmal der zusammengewachsenen Blätter gekennzeichnet war (vgl. Kapitel 7.1). Da das ätherische Fruchtöl dieser Smyrniurn-Art wie das in der Literatur beschriebene *S. connatum* hohe Anteile an Furanogermacren (Furanodien) enthält (vgl. Kapitel 7.3.4), liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei dem angegebenen Pflanzenmaterial möglicherweise um die *S. creticum*-Variante gehandelt hat.

7. *S. creticum*

7.1. Morphologie und geographische Verbreitung

S. creticum Miller ist eine 50-130 cm hohe Pflanze mit einem kräftigen, unbehaarten und gefurchten Stängel. Die Grundblätter sind 3-fach geteilt. Die einzelnen Abschnitte können länglich-



keilförmig, tief und spitz gezähnt bis herzförmig und gezähnt oder flach gelappt sein. Die oberen Laubblätter sind gegenständig. Die Variationsbreite der Blattform reicht von eiförmig und gekerbt-gezähnt bis länglich-herzförmig und scharf gezähnt. Die Blütezeit ist zwischen April und Mai. Die Dolden sind meist 12-16-strahlig, können aber auch bis zu 19 Strahlen besitzen. Die fast schwarzen, nahezu eiförmigen Teilfrüchte erreichen eine Größe von $3,7 \times 3$ mm und sind durch nur wenig erhabene Rückenrippen gekennzeichnet. Man findet die Pflanze besonders auf Seeklippen und felsigen Plätzen, in Flussbetten und auf Feldern bis zu Höhen von 1000 m. Das Vorkommen dieser Art beschränkt sich auf den Westen und den Süden der Türkei und die türkischen Mittelmeerinseln.

Darüber hinaus werden in der „Flora of Turkey“ auch die in Griechenland vorkommenden Arten *S. orphanidis* und *S. apiifolium*, die sich im Wesentlichen in der Form ihrer Laubblätter voneinander unterscheiden, als *S. creticum* zusammengefasst³⁰. Den Ausführungen der „Flora of Turkey“ zufolge wurde eine lückenlose Überschneidung zwischen den beiden beschriebenen Arten beobachtet, die dementsprechend als Extremformen zu betrachten sind, zwischen denen *S. creticum* variieren kann. Da jedoch *S. orphanidis* und *S. apiifolium* in den betreffenden europäischen Floren^{52,69} und hiervon abgeleitet auch in der „Flora Europaea“⁴¹ als zwei voneinander getrennte Arten angesehen werden, wird in den Kapiteln 7.3.5 und 7.3.6 auf diese gesondert eingegangen.

Im Einzelnen werden *S. orphanidis* und *S. apiifolium* in den oben genannten Floren durch folgende Merkmale voneinander unterschieden:

S. orphanidis Boiss. besitzt dreiteilige Grundblätter mit herz- bis eiförmigen, gezähnten oder flach gelappten Abschnitten. Die unteren Laubblätter sind ungeteilt und eiförmig bis fast herzförmig mit grob gelappten und scharf gezähnten Kanten und besitzen einen kurzen, aufgeblasenen Stiel. Die oberen Laubblätter sind sitzend und amplexicaul, herz- bis eiförmig und am Rande gesägt-gezähnt. Das Verbreitungsgebiet dieser Pflanze liegt im östlichen Mittelmeerraum, wo sie in Griechenland, besonders in der Ägäis und in der Türkei zu finden ist.

S. apiifolium Willd. besitzt im Vergleich zu *S. orphanidis* etwas kleinere Grundblätter, die durch länglich-keilförmige einzelne Abschnitte und eine tief und scharf gezähnte Kante gekennzeichnet sind. Die unteren Laubblätter sind ebenfalls dreigeteilt, die oberen Laubblätter dagegen ungeteilt, länglich herzförmig und scharf gezähnt. Diese Art kommt insbesondere auf den zu Griechenland gehörenden Inseln in der östlichen Ägäis und auf Kreta vor.

Außerdem wurde im Verlauf der Arbeit eine Smyrniun-Art mit den charakteristischen Merkmalen von *S. creticum* gefunden, die zusätzlich deutlich zusammengewachsene Laubblätter aufwies. Dieses für *S. connatum* typische Kennzeichen wurde für *S. creticum* jedoch bisher noch nicht beschrieben. Da die Variante von *S. creticum* an zwei verschiedenen Fundpunkten (Denizli, Isparta) angetroffen wurde, handelt es sich hierbei offensichtlich nicht um einen Einzelfall. Bemerkenswerterweise werden die beiden Fundorte der *S. creticum*-Variante in der „Flora of Turkey“ unter den Standorten von *S. connatum* aufgeführt. Dies könnte ein Hinweis dafür sein, dass die fragliche Variante möglicherweise schon in der Vergangenheit entdeckt, aber aufgrund ihrer zusammengewachsenen Laubblätter als *S. connatum* interpretiert wurde. Einige Exemplare der abweichenden Smyrniun-Art wurden daher Spezialisten auf diesem Gebiet zur Bestimmung vorgelegt (Herbarium/Universität Istanbul, „Royal Botanic Garden“/Edinburgh), die übereinstimmend zu dem Ergebnis kamen, dass es sich bei den untersuchten Pflanzen um *S. creticum* handelt. Da das Merkmal der zusammengewachsenen Laubblätter eine deutliche morphologische Abweichung darstellt, wurde das ätherische Öl dieser Variante von *S. creticum* separat untersucht und wird in Kapitel 7.3.4 behandelt.

7.2. Zusammenstellung der in der Literatur beschriebenen Inhaltsstoffe

Bisher wurden das Kraut und die Früchte von *S. creticum* auf ihre Inhaltsstoffe untersucht, wobei verschiedene Lösungsmittelextrakte als Grundlage dienten. Aus dem Benzol-Extrakt des Krautes wurde ein bis dahin unbekanntes Eremophilenolid isoliert und als Istanbulin D bezeichnet⁷⁰ (Abb. 73). Der Chloroform-Extrakt enthielt Sitosterol und dessen 3- β -D-glucosid neben einem weiteren Eremophilenolid, das ebenfalls neu war und den Namen Istanbulin E erhielt⁷⁰ (Abb. 73).

Der Petrolether-Diethylether-Extrakt der Früchte lieferte dagegen ausschließlich Germacran-Derivate⁷¹. Die Hauptbestandteile waren Furanogermacren (Furanodien) und Germacron, die in einer beachtlichen Ausbeute gewonnen wurden. Daneben wurden 1(10)-Epoxy- sowie 1(10),4(5)-Diepoxygermacron gefunden, die auch als Bestandteile der Wurzel von *S. olusatrum* beschrieben wurden (Kapitel 3.2). Darüber hinaus wurde aus *S. creticum* 4(5)-Epoxygermacron isoliert, das dort erstmals in der Natur aufgefunden wurde, so dass alle drei denkbaren Epoxide des Germacrons vorhanden waren. Während der Untersuchung wurde von den Autoren eine Autoxidation von Germacron zu den genannten Verbindungen beobachtet. Schließlich war im untersuchten Extrakt auch das Diepoxy-Derivat von Furanogermacren, Glechomafuran, enthalten sowie zwei Glechomanolide, von denen eines neu war.

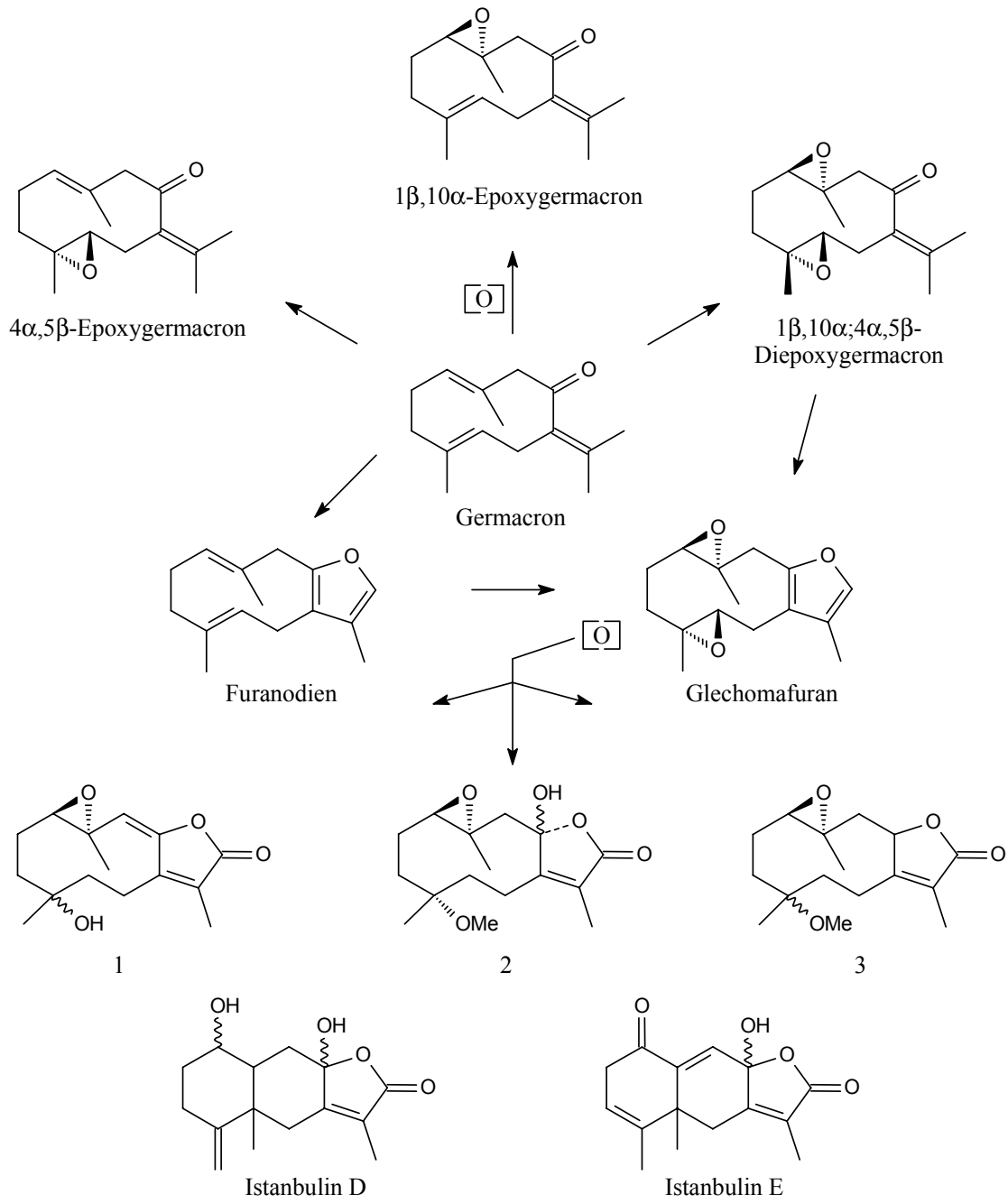


Abb. 73: In der Literatur beschriebene Inhaltsstoffe von *S. creticum* und ihre biogenetischen Zusammenhänge

7.3. Das ätherische Öl der Früchte

7.3.1. Grüne Früchte

Als Ausgangsmaterial für die eigene Untersuchung dienten die im Juni 1992 auf dem Nif Berg (Izmir/Türkei) noch grün geernteten Früchte von *S. creticum*. Das ätherische Öl wurde aus den zerkleinerten Früchten durch Wasserdampfdestillation gewonnen und durch GC und GC-MS untersucht, wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben.

Das GC zeigt bei einer Retentionszeit von etwa 50 min einen breit gezogenen Peak (Peak-Nr. 41), der mit einem Anteil von 34% eine der Hauptkomponenten repräsentiert (*Abb. 74*). Weiterhin ist ein stärkerer Peak bei 40 min sowie ein zweiter, breit gezogener Peak zwischen 40 und 48 min zu erkennen (Peak-Nr. 34 + 35). Im Retentionsbereich der Monoterpen-Kohlenwasserstoffe zwischen 0 und 17 min sieht man 3 Peaks mit Anteilen über 1% sowie zahlreiche Peaks mit geringen Flächenanteilen im Bereich ab 55 bis etwa 80 min.

Wie aus *Tabelle 25* zu ersehen ist, sind Furanogermacren (Furanodien, Peak 35) und Furanoelemen (Isofuranogermacren, Peak 34) sowie Germacron (Peak 41), die mit zusammen 44 bzw. 34% vertreten sind, die dominierenden Bestandteile des ätherischen Öls. β -Elemenon, das Cope-Umlagerungsprodukt von Germacron, wurde in einer Konzentration von 4,7% detektiert. Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe sind ebenso wie Monoterpen-Kohlenwasserstoffe nur in geringen Mengen vertreten. Konzentrationen über 1% erreichen Germacren B (1,9%), β -Phellandren (2,4%), β -Pinen (1,2%) sowie Limonen (1,1%).

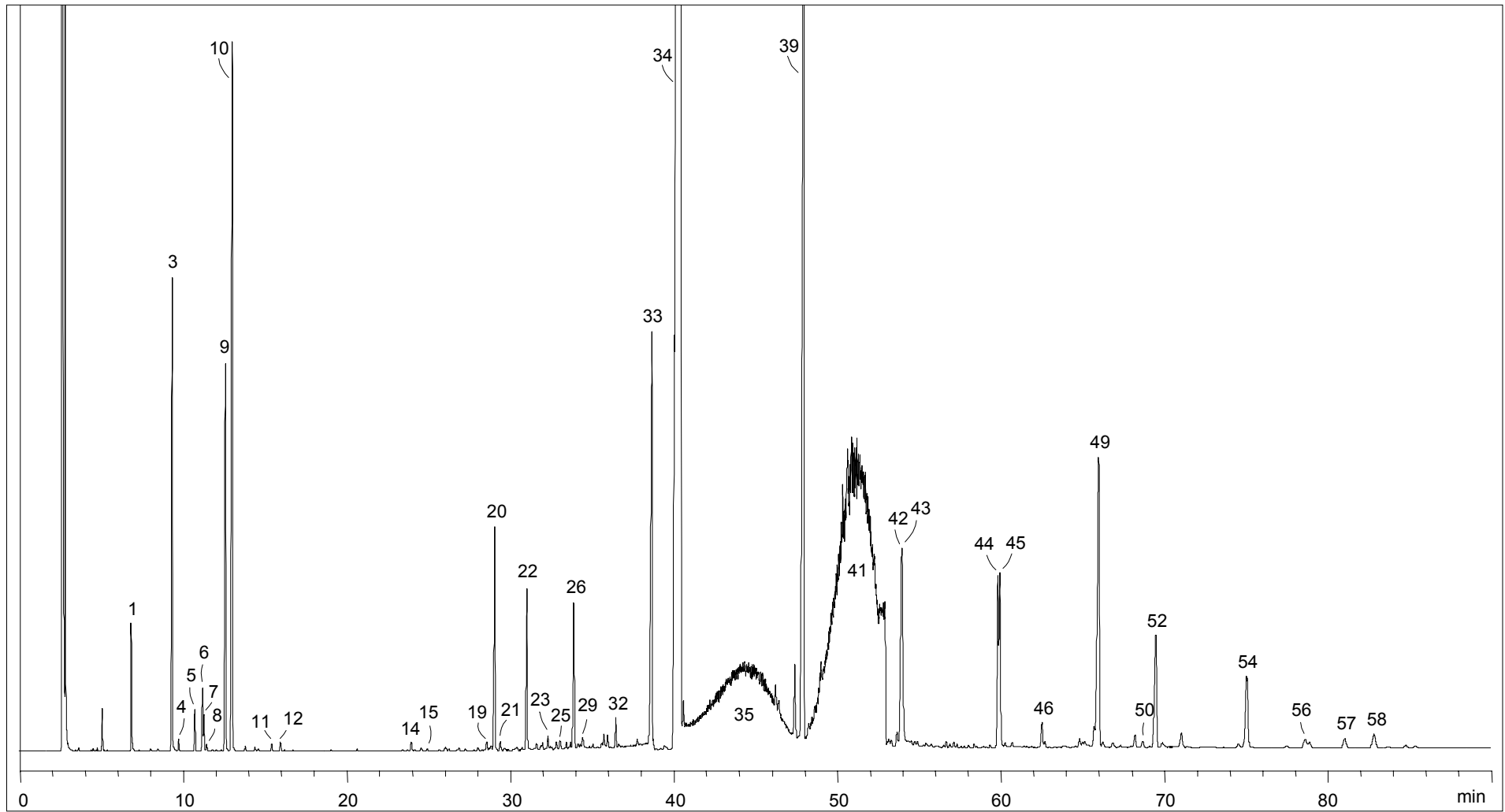


Abb. 74: Gaschromatogramm (DB-Wax) des ätherischen Öls der grünen Früchte von *S. creticum* (Nif Dağ 1992)

7.3.2. Reife Früchte

Um festzustellen, ob durch die Reifung der Früchte Veränderungen hinsichtlich der Zusammensetzung des ätherischen Öls auftreten, wurden die auf dem Berg Nif gesammelten Früchte der zuvor beschriebenen Untersuchung auch in reifem Zustand untersucht. Die Reifung erfolgte nach ca. 2-wöchiger Lagerung und war an einer Schwarzfärbung erkennbar. Das ätherische Öl wurde wie in den vorangegangenen Untersuchungen durch Wasserdampfdestillation aus dem zerkleinerten Pflanzenmaterial gewonnen und anschließend durch GC und GC-MS analysiert.

Das in *Abb. 75* wiedergegebene GC lässt eine große Ähnlichkeit mit dem GC des ätherischen Öls der grünen Früchte erkennen.

Aus der GC-MS-Analyse ging hervor, dass auch in diesem Öl Germacron (**12**) sowie Furanogermacren/Furanoelemen (**6/7**) die Hauptkomponenten sind und Gehalte von 36% bzw. zusammen 36% aufweisen. β -Elemenon (**13**) erreicht, ähnlich wie im zuvor untersuchten Öl der grünen Früchte, einen Anteil von 4,4%. Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe ließen sich ebenfalls nur in geringen Mengen nachweisen. Die wichtigsten sind β -Elemen (1,5%) und Germacren B (3,3%); ebenso gehören Monoterpen-Kohlenwasserstoffe, abgesehen von β -Phellandren, das mit 8,6% enthalten ist, zu den weniger bedeutenden Komponenten, die Gehalte von 1% nicht überschreiten.

Da Germacron einen der Hauptbestandteile des ätherischen Öls von *S. creticum* darstellt, wurde es zur Ermittlung seiner Spektralinformationen isoliert. Dies erfolgte nach vorheriger trocken-säulenchromatographischer Anreicherung durch mehrfaches Umkristallisieren in Pentan. Darüber hinaus sind Komponenten, die durch GC-MS nicht identifiziert werden konnten, in diesem Öl nicht in größeren Mengen vertreten, bzw. konnten bereits aus anderen Ölen isoliert werden, so dass in diesem Fall von weiteren Substanzisolierungen abgesehen werden konnte.

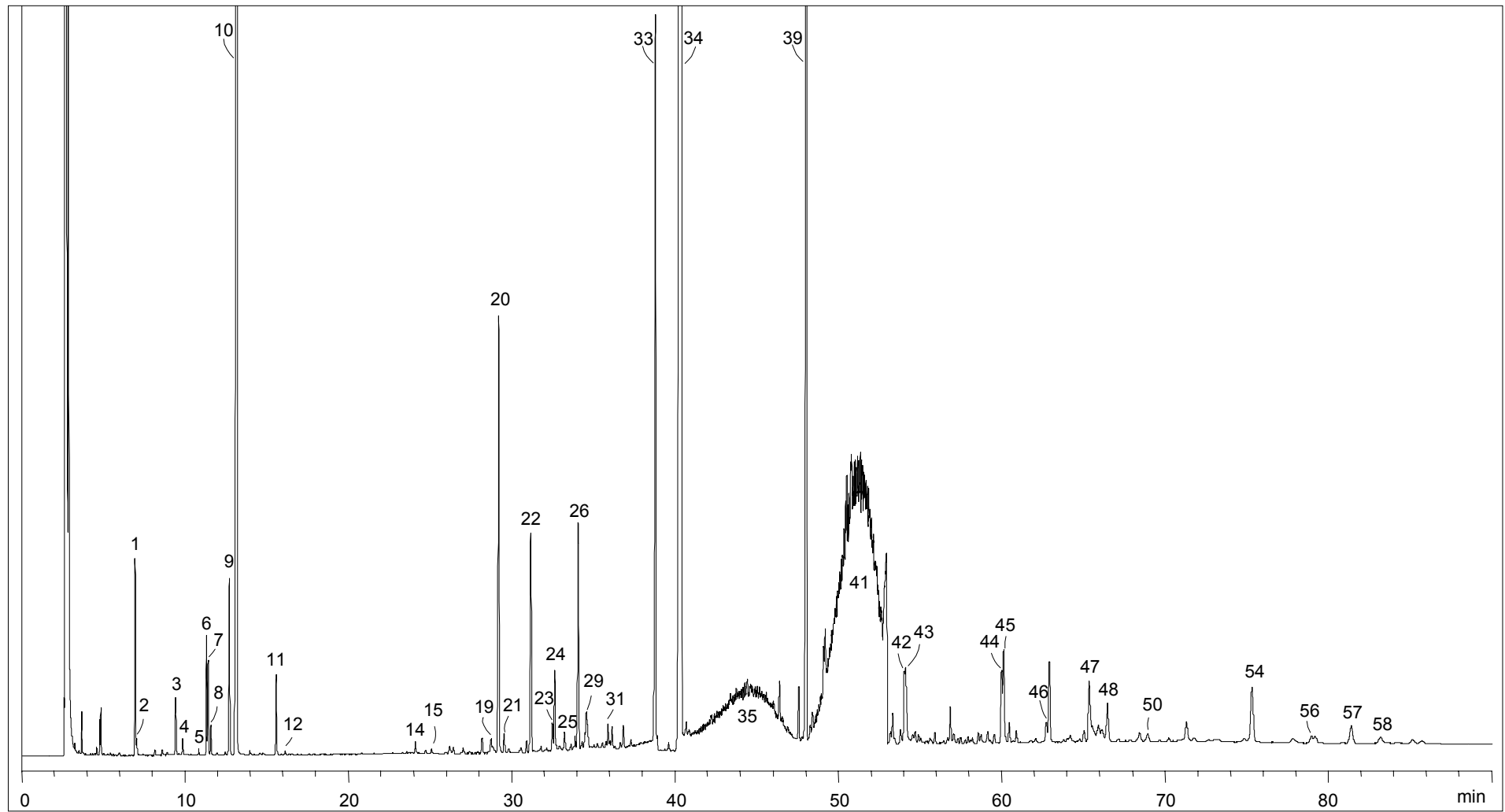


Abb. 75: Gaschromatogramm (DB-Wax) des ätherischen Fruchtöls von *S. creticum* (Nif Dağ/Türkei 1992)

7.3.3. Fruchtlözzusammensetzung verschiedener Fundpunkte

Um zu überprüfen, inwieweit die Zusammensetzungen der ätherischen Fruchtlöe von *S. creticum* je nach Herkunft variieren, wurden auch die ätherischen Öle von Früchten anderer Fundpunkte untersucht. Das Vergleichsmaterial wurde im August 1996 in der Nähe der Orte Köyceğiz (Muğla), Güzelçamlı (Aydın) und Azap köy (Aydın) gesammelt, die an der Südwestküste der Türkei liegen und etwa 30 - 50 km voneinander entfernt sind (vgl. Abb. 113). Die jeweiligen ätherischen Öle wurden aus den grob zerkleinerten Früchten durch Wasserdampfdestillation gewonnen⁴⁵ und anschließend mittels GC bzw. GC-MS analysiert.

Im ätherischen Öl der bei Köyceğiz gesammelten Früchte konnten insgesamt 35 Komponenten identifiziert werden, was einem Anteil von 93,34% entspricht (Tabelle 25). Demnach setzt sich das Öl vorwiegend aus Furanogermacren (6) und Furanoelemen (7) zusammen, die zusammen einen Anteil von fast 55% ergeben. Demgegenüber ist Germacron (12), der Hauptbestandteil in den zuvor untersuchten Ölen von *S. creticum*, nur mit 13,5% enthalten. Ferner ließen sich 6,7% Germacren D sowie 6,5% Germacren B neben geringeren Mengen weiterer Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe nachweisen, von denen vor allem β -Elemen (2,3%), α -Selinen (1,9%) und β -Cubeben zu erwähnen sind. Monoterpen-Kohlenwasserstoffe wurden dagegen nur in Spuren detektiert.

Im ätherischen Öl der aus Güzelçamlı stammenden Früchte wurde Germacron mit einem Gehalt von fast 33% als Hauptkomponente ermittelt, während Furanogermacren und Furanoelemen lediglich mit einem Gesamtgehalt von 6,5% vertreten sind. Statt dessen wurden eine Reihe weiterer oxygenierter Sesquiterpene detektiert, von denen neben 3,8% 1β -Acetoxifyrano-4(15)-eudesmen (1), 2% β -Elemenon (13) und 2,1% α -Cadinol insbesondere die mit 12,5% enthaltene Komponente 15 (Peak-Nr. 49) in den Vordergrund tritt. Diese wurde auch in den Fruchtlöen der *S. creticum*-Variante in hohen Konzentrationen bis zu 18% gefunden und dementsprechend hieraus isoliert. Aus der Strukturaufklärung dieser Verbindung, die in Kapitel 7.3.4.1 beschrieben wird, geht hervor, dass es bei Komponente 15 um Furano-4(15)-eudesmen-1-on handelt. Weitere wichtige Bestandteile des ätherischen Öls der Früchte aus Güzelçamlı gehören vorwiegend zu den Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen. Von diesen sind vor allem Germacren D und Germacren B mit 9,5 bzw. 6,5%, sowie β -Cubeben mit 6,1% zu erwähnen. Daneben konnten 3,1% α -Cubeben, 1,6% β -Elemen sowie 1,5% δ -Cadinen nachgewiesen werden. Monoterpen-Kohlenwasserstoffe sind dagegen nur in Konzentrationen unter 1% vorhanden.

Bei der Analyse des ätherischen Öls der bei Azap köy gesammelten Früchte konnte als Hauptkomponente Germacren D mit einem Gehalt von fast 24% gefunden werden. Außerdem sind

mehr als 12% Germacren B sowie etwa 2% β -Elemen und jeweils rund 1% δ -Cadinen und γ -Elemen enthalten. Germacron, eine der Hauptkomponenten in den anderen untersuchten Fruchttölen von *S. creticum* s.s., konnte jedoch lediglich mit einem Gehalt ca. 10% nachgewiesen werden. Des Weiteren sind einige Furanosesquiterpene im Öl vertreten: so ließen sich über 16% 1α -Acetoxifurano-4(15)-eudesmen (**11**), eine vor allem für die Fruchttöle von *S. connatum* charakteristischen Verbindung (vgl. Kapitel 6.3.1) sowie 6,8% 1β -Acetoxifurano-4(15)-eudesmen (**1**) und 6,5% Furano-4(15)-eudesmen-1-on (**15**) nachweisen.

Tabelle 25: Prozentuale Zusammensetzung der ätherischen Fruchttöle von *S. creticum* s.s. verschiedener Fundpunkte

Peak Nr.	Komponente	1	2	3	4	5	KI _{DB-Wax}
1	α -Pinen	0,32	0,43	<0,01	0,05	0,20	1021,1
2	α -Thujen	<0,01	0,04	<0,01	<0,01	0,01	1024,6
3	β -Pinen	1,23	0,16	0,30	0,99	0,32	1107,5
4	Sabinen	0,03	0,05	<0,01	0,01	<0,01	1119,9
5	3-Caren	0,11	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	1149,0
6	Myrcen	0,17	0,30	<0,01	0,04	<0,01	1160,3
7	α -Phellandren	0,11	0,26	<0,01	<0,01	<0,01	1170,4
8	p-Mentha-1(7),8-dien	0,02	0,09	<0,01	<0,01	<0,01	1175,0
9	Limonen	1,12	0,56	<0,01	0,01	<0,01	1198,8
10	β -Phellandren	2,40	8,60	<0,01	<0,01	<0,01	1210,7
11	p-Cymen	0,02	0,23	<0,01	<0,01	<0,01	1275,9
12	Terpinolen	0,03	0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1286,4
13	α -Cubeben	<0,01	<0,01	0,48	3,13	0,09	1456,4
14	δ -Elemen	0,03	0,04	0,12	0,12	0,15	1467,9
15	α -Copaen	<0,01	0,02	0,16	0,65	0,36	1490,6
16	β -Bourbonen	<0,01	0,04	0,09	0,07	0,53	1517,0
17	β -Cubeben	<0,01	0,01	1,08	6,06	0,40	1537,1
18	β -Ylangen	<0,01	<0,01	<0,01	0,04	0,12	1573,5
19	β -Elemen-Isomer	0,03	0,02	0,10	0,07	0,09	1576,8
20	β -Elemen	0,75	1,49	2,28	1,65	2,25	1587,9
21	β -Caryophyllen	0,03	0,07	0,30	0,66	0,58	1594,6
22	γ -Elemen	0,53	0,86	0,42	0,73	1,12	1635,8
23	α -Humulen	0,04	0,10	0,24	0,25	0,40	1666,7
24	Furfurylalkohol	<0,01	0,27	<0,01	<0,01	<0,01	1682,7
25	γ -Muurolen	0,04	0,07	<0,01	0,11	0,26	1689,9
26	Germacren D	0,51	0,82	6,68	9,46	23,65	1707,9
27	Bicyclosesquiphellandren	<0,01	0,03	0,05	0,09	<0,01	1713,1
28	β -Selinen?	<0,01	0,04	0,10	0,11	0,18	1716,9
29	α -Selinen	0,05	0,20	1,89	0,18	0,27	1722,3
30	Bicyclogermacren	<0,01	<0,01	0,22	0,45	0,65	1731,7

31	δ -Cadinen	<0,01	0,10	0,37	1,51	1,16	1755,2
32	Geranylacetat	0,08	0,02	1,20	0,42	0,73	1760,7
33	Germacren B	1,92	3,29	6,45	6,51	12,38	1829,0
34	Furanoelemen (Isofuranogermacren)	29,31	23,72	15,42	3,25	0,02	1870,3
35	Furanogermacren (Furanodien)	15,25	12,77	39,50	3,27	0,10	2127,1
36	Epi-Cubebol	<0,01	<0,01	<0,01	0,25	<0,01	1893,0
37	Cubebol	<0,01	<0,01	<0,01	0,29	<0,01	1945,8
38	Germacra-1(10),5-dien-4 β -ol	0,07	0,12	0,22	0,34	0,10	2051,8
39	β -Elemenon (13)	4,75	4,44	0,48	1,98	0,45	2090,8
40	α -Cadinol	<0,01	<0,01	<0,01	2,15	1,19	2237,8
41	Germacron (12)	33,71	36,04	13,46	32,69	9,95	2237,4
42	C ₁₅ H ₁₈ O (26)	} 1,39	0,37	0,38	<0,01	<0,01	2276,5
43	C ₁₅ H ₁₈ O (27)		0,28	1,23	<0,01	<0,01	2280,0
44	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (28)	0,70	0,32	0,83	0,31	<0,01	2472,8
45	C ₁₅ H ₂₂ O ₂ (30)	0,71	0,44	<0,01	<0,01	<0,01	2494,8
46	(Z)-2-Acetoxyfuranoelemen (9)	0,11	0,11	<0,01	<0,01	<0,01	2546,4
47	4,5-Epoxyelemenon	<0,01	0,54	<0,01	<0,01	<0,01	2632,8
48	4,5-Epoxygermacron (14)	<0,01	0,24	<0,01	<0,01	<0,01	2658,0
49	Furano-4(15)-eudesmen-1-on (15)	1,73	<0,01	1,73	12,50	6,50	2636,0
50	Furanoeremophil-1-on (3)	0,04	0,07	<0,01	0,09	0,44	2712,9
51	1 α -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen (11)	<0,01	<0,01	<0,01	0,43	16,28	2736,4
52	1 β -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen (1)	0,70	<0,01	<0,01	3,81	6,84	2738,2
53	1 β -Acetoxyfurano-3-eudesmen (4)	<0,01	<0,01	<0,01	0,14	0,28	2745,8
54	4-Hydroxyfurano-1(10)-guajen? (10)	0,58	0,46	0,79	0,26	<0,01	2879,7
55	Glechomafuran (2)	<0,01	<0,01	<0,01	0,03	0,14	2943,4
56	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (20)	0,04	0,07	<0,01	0,76	1,49	2972,7
57	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (21)	0,09	0,18	<0,01	0,76	1,80	3035,8
58	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (22)	0,13	0,07	0,50	0,50	0,79	3082,8
Gesamt		98,89	98,60	97,07	97,18	92,27	
Monoterpen-Kohlenwasserstoffe		5,56	10,75	0,30	1,10	0,53	
Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe		3,93	7,47	21,03	31,85	44,64	
Monoterpene, oxygeniert		0,08	0,02	1,20	0,42	0,73	
Sesquiterpene, oxygeniert		89,27	80,24	74,47	63,81	46,36	
Furanosesquiterpene		50,82	38,86	60,45	26,25	34,69	

1: grüne Früchte, Nif dağ 1992

2: reife Früchte, Nif dağ 1992

3: reife Früchte, Köyceğiz 1996

4: reife Früchte, Güzelçamlı 1996

5: reife Früchte. Azap köy 1996

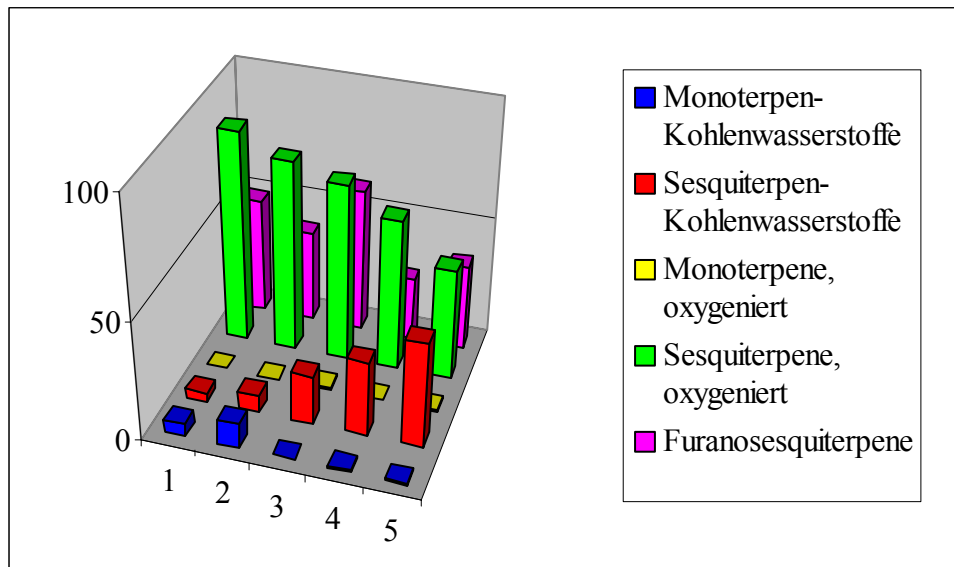


Abb. 76: Prozentuale Verteilung der Inhaltsstoffe der ätherischen Fruchttöle von *S. creticum* verschiedener Herkünfte (1-5) auf die einzelnen Inhaltsstoffgruppen

1: grüne Früchte, Nif dağ 1992
 2: reife Früchte, Nif dağ 1992
 3: reife Früchte, Köyceğiz 1996

4: reife Früchte, Güzelçamlı 1996
 5: reife Früchte, Azap köy, 1996

7.3.4. *S. creticum* var.

Für die Untersuchung der in Kapitel 7.1 beschriebenen Variante von *S. creticum* ließen sich die



Früchte von insgesamt 3 verschiedenen Herkünften bzw. Jahrgängen als Vergleich heranziehen. Die ersten beiden Proben wurden in den Jahren 1992 und 1995 auf dem Berg Honaz (Denizli/Türkei) gesammelt. Eine dritte Probe stammte von Isparta (Türkei) aus dem Jahre 1996. Die jeweiligen ätherischen Öle wurden aus den grob zerkleinerten Früchten durch Wasserdampfdestillation gewonnen, wie bereits zuvor beschrieben⁴⁵. Die Analyse der ätherischen Öle erfolgte wiederum mittels

GC und GC-MS.

Im GC der im Jahre 1992 bei Honaz geernteten Früchte (*Abb. 77*) erkennt man bei 38,9 min den stärksten Peak (Nr. 29) mit fast 32 Flächenprozenten, dessen Retentionszeit der von Furanoelemen (**7**) entspricht, gefolgt von einem charakteristischen breit gezogenen Peak, der einen Gehalt von etwa 21% aufweist und anhand seiner Retentionszeit Furanogermacren (**6**) zugeordnet werden kann. Im Retentionsbereich ab ca. 45 min zeigt sich eine Vielzahl an Peaks, zwischen denen ein Peak bei 64 min (Peak-Nr. 40) mit über 13 Flächenprozenten herausragt. Dieser wird begleitet von einem zweiten Peak bei 67 min (Peak-Nr. 42), dessen Gehalt 4% beträgt. Im vorderen Bereich des GCs von 0-15 min, in dem üblicherweise Monoterpen-Kohlenwasserstoffe detektiert werden, sieht man eine Reihe von Peaks, deren Flächenprozentage 1% nicht übersteigen. Auch im Bereich zwischen 15 und 35 min ist eine große Anzahl kleinerer Peaks zu erkennen, von denen nur wenige (Peak-Nr. 22, 24 und 28) mehr als 1 Flächenprozent aufweisen.

Durch die GC-MS-Analyse ließen sich im untersuchten Fruchttöl von 1992 insgesamt 28 Komponenten identifizieren, was einem Anteil von 92,48% entspricht (*Tabelle 26*). Demzufolge sind über die Hälfte des Öls (52,62%) aus Furanogermacren und Furanoelemen zusammengesetzt. Weitere bedeutende Komponenten sind Germacron (**12**), dessen Gehalt fast 11% beträgt, sowie 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen (**1**) mit einem Anteil von ca. 4%. Weiterhin konnte Komponente **15** (Peak-Nr. 40) mit einem Anteil von über 13% detektiert werden, jedoch erlaubte das Massenspektrum keinen Aufschluss über die Identität der Verbindung. Die betreffende Verbindung musste daher isoliert werden, um weitere Spektralinformationen zur Strukturaufklärung zu erhalten. Dies erfolgte durch präparative Gaschromatographie nach vorangegangener Trockensäulenchromatographischer Anreicherung, wie in Kapitel 3.3.1 angegeben. Wie die im folgenden Kapitel beschriebene Strukturaufklärung durch NMR-Spektroskopie ergab, handelt es sich bei dieser Komponente um Furano-4(15)-eudesmen-1-on. Im Übrigen enthält das Öl nur geringe Mengen an Monoterpen-Kohlenwasserstoffen. Auch Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe sind, abgesehen von Germacren B (2,8%), α -Selinen (1,9%) und Germacren D (1,4%) lediglich in Konzentrationen unter 1% vertreten.

Im ätherischen Öl der 1995 bei Honaz geernteten Früchte wurde im Gegensatz zum zuvor beschriebenen Öl von 1992 ein Anteil von über 50% Furanoelemen, jedoch kein Furanogermacren detektiert. Da hier jedoch andere GC-Bedingungen, insbesondere eine höhere Injektortemperatur, angewandt wurden, ist aufgrund der thermischen Abhängigkeit der Cope-Umlagerung (vgl. Kapitel 4.3.3) davon auszugehen, dass das Öl ursprünglich auch einen gewissen Anteil von Furanogermacren enthält. Die Tatsache, dass vergleichsweise hohe prozentuale Anteile an γ -

Elemen und β -Elemen im Öl festgestellt wurden, könnte gleichfalls hiermit zusammenhängen. Als weitere Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe sind 8,7% Germacren D sowie geringere Mengen an α -Selinen, Germacren B und δ -Cadinen (2,4%, 1,7% und 1%) enthalten. Monoterpen-Kohlenwasserstoffe wurden auch in diesem Öl nur in geringen Mengen unter 1% nachgewiesen. Aus der Gruppe der oxygenierten Sesquiterpene sind, abgesehen von der Hauptkomponente Furanoelemen, auch Komponente **15** (Furano-4(15)-eudesmen-1-on, s. folgendes Kapitel) sowie 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen vertreten, allerdings in vergleichsweise geringen Mengen von 3,7 bzw. 1,5%. Auch Germacron, eine bedeutende Komponente im Öl von 1992, wurde nur mit einem Gehalt unter 1% detektiert.

Das ätherische Öl der aus Isparta stammenden Früchte wurde ebenfalls gaschromatographisch analysiert. Auch dieses Öl ist durch einen hohen Gehalt an Furanogermacren/Furanoelemen charakterisiert, der hier rund 48% beträgt. Komponente **15** (Furano-4(15)-eudesmen-1-on) und 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen sind wie in den beiden zuvor untersuchten Ölen von Honaz ebenfalls enthalten und erreichen hier 18 bzw. 4%. Der Gehalt an Germacron ist dagegen mit 0,22% vernachlässigbar gering. Das Gleiche gilt für die Monoterpen-Kohlenwasserstoffe, die sich ebenfalls nur in geringen Mengen nachweisen ließen. Unter den Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen dominiert Germacren D mit über 9%. Daneben sind ca. 5% Germacren B sowie 2% α -Selinen und jeweils rund 1% β -Elemen und β -Cubeben enthalten.

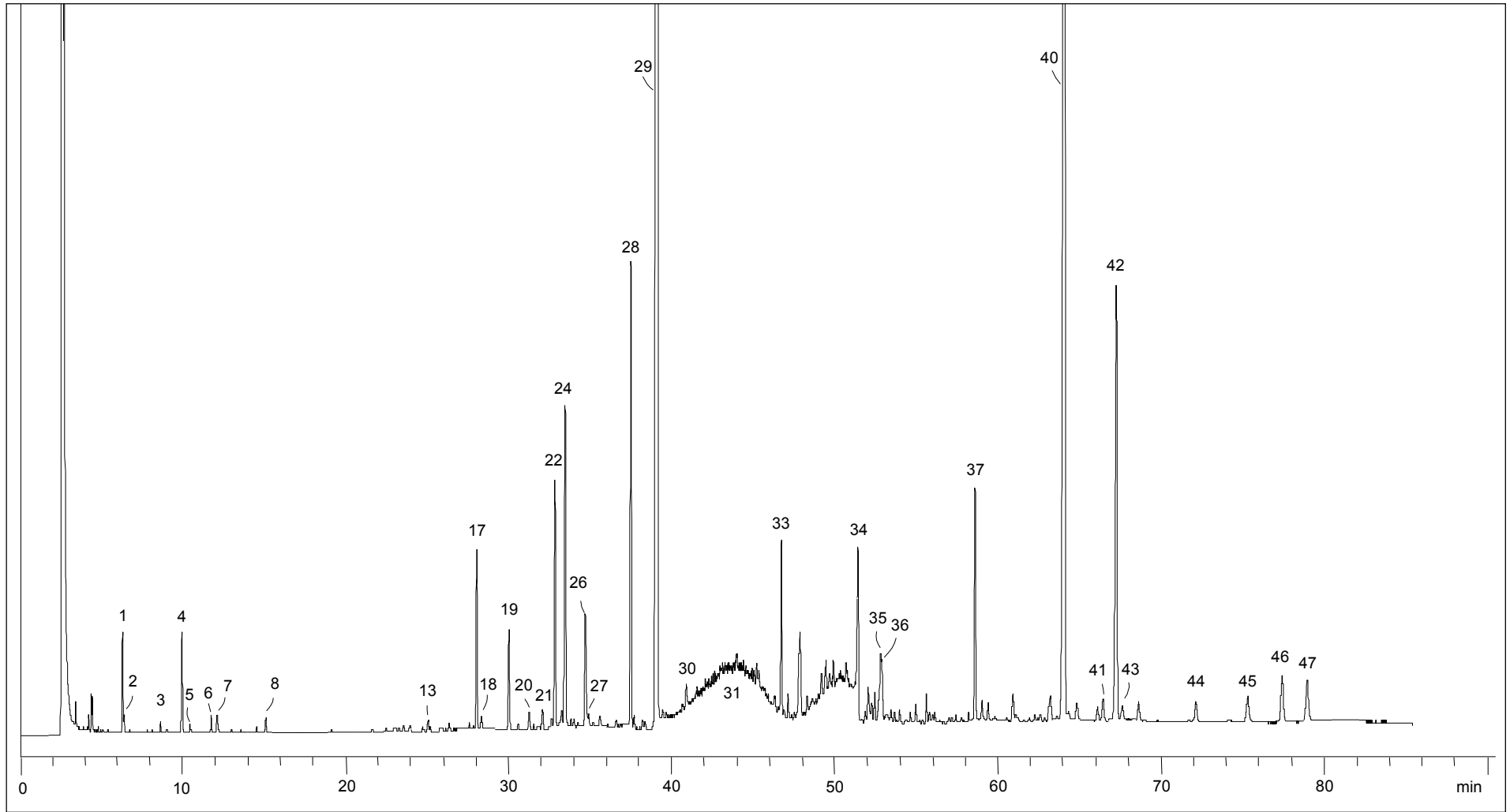


Abb. 77: Gaschromatogramm (DB-Wax) des ätherischen Fruchtöls von *S. creticum* var. (Honaz Dağ 1992)

Tabelle 26: Prozentuale Zusammensetzung der ätherischen Fruchttöle von *S. creticum* var. verschiedener Fundpunkte bzw. Jahrgänge

Peak Nr.	Komponente	1	2	3	KI _{DB-Wax}
1	α -Pinen	0,36	0,04	0,05	1019,4
2	α -Thujen	0,07	<0,01	<0,01	1023,0
3	β -Pinen	0,04	0,02	<0,01	1106,0
4	3-Caren	0,44	0,07	<0,01	1143,5
5	Myrcen	<0,01	0,03	<0,01	1159,4
6	Limonen	0,06	<0,01	<0,01	1195,0
7	β -Phellandren	0,11	<0,01	<0,01	1204,6
8	Terpinolen	0,06	0,02	<0,01	1273,4
9	α -Cubeben	<0,01	0,25	0,38	1453,2
10	δ -Elemen	<0,01	0,18	0,09	1466,8
11	Bicycloelemen	<0,01	0,07	<0,01	1474,9
12	α -Copaen	<0,01	0,14	<0,01	1485,9
13	β -Bourbonen	<0,01	0,12	0,27	1512,0
14	β -Cubeben	<0,01	0,61	1,08	1533,3
15	β -Ylangen	<0,01	0,60	<0,01	1570,4
16	β -Elemen-Isomer	<0,01	0,29	<0,01	1574,0
17	β -Elemen	0,97	5,23	1,26	1586,3
18	β -Caryophyllen	0,08	0,09	0,27	1590,0
19	γ -Elemen	0,53	9,79	0,44	1634,2
20	α -Humulen	0,10	0,36	0,22	1661,5
21	γ -Muurolen	0,11	0,09	<0,01	1687,0
22	Germacren D	1,36	8,74	9,21	1702,7
23	β -Selinen	0,12	0,11	0,09	1712,0
24	α -Selinen	1,92	2,39	2,10	1718,9
25	Bicyclogermacren	<0,01	<0,01	0,24	1724,7
26	Geranylacetat	0,86	0,42	0,55	1749,5
27	δ -Cadinen	0,07	1,02	0,35	1749,5
28	Germacren B	2,82	1,73	4,92	1818,9
29	Furanoelemen (Isofuranogermacren, 7)	31,96	51,99	15,46	1874,6
30	1,5-Epoxysalvial-4(14)-en?	0,15	0,04	<0,01	1909,9
31	Furanogermacren (Furanodien, 6)	20,66	<0,01	32,23	2116,0
32	Germacra-1(10),5-dien-4 β -ol	<0,01	0,12	0,20	2036,1
33	β -Elemenon (13)	0,91	0,32	<0,01	2076,9
34	Germacron (12)	10,75	0,11	0,22	2211,9
35	C ₁₅ H ₁₈ O (26)	0,19	} 1,17	0,30	2257,7
36	C ₁₅ H ₁₈ O (27)	0,28		0,79	2257,7
37	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (28)	1,40		0,60	0,94
38	C ₁₅ H ₂₂ O ₂ (30)	<0,01	0,55	<0,01	2447,7
39	(Z)-2-Acetoxyfuranoelemen (9)	<0,01	<0,01	0,41	2512,2
40	Furano-4(15)-eudesmen-1-on (15)	13,43	3,68	18,15	2600,3
41	Furanoeremophil-1-on (3)	0,21	0,12	0,22	2661,7
42	1 β -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen (1)	4,06	1,50	4,32	2686,9
43	1 β -Acetoxyfurano-3-eudesmen (4)	0,14	0,06	0,19	2691,7
44	4-Hydroxyfurano-1(10)-guajen? (10)	0,20	0,48	1,12	2812,6

45	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (20)	0,35	0,69	0,77	2824,0
46	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (21)	0,60	0,76	1,17	2857,5
47	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (22)	0,59	0,42	0,81	2885,9
48	Linderazulen (5)	<0,01	0,08	<0,01	2921,9
Gesamt		96,04	95,15	98,82	
Monoterpen-Kohlenwasserstoffe		1,14	0,18	0,05	
Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe		8,00	31,76	20,91	
Monoterpene, oxygeniert		0,94	0,47	0,55	
Sesquiterpene, oxygeniert		85,88	62,69	77,30	
Furanosesquiterpene		74,07	62,10	76,88	

1: Honaz dağ/Türkei 1992

3: Isparta/Türkei 1996

2: Honaz dağ/Türkei 1995

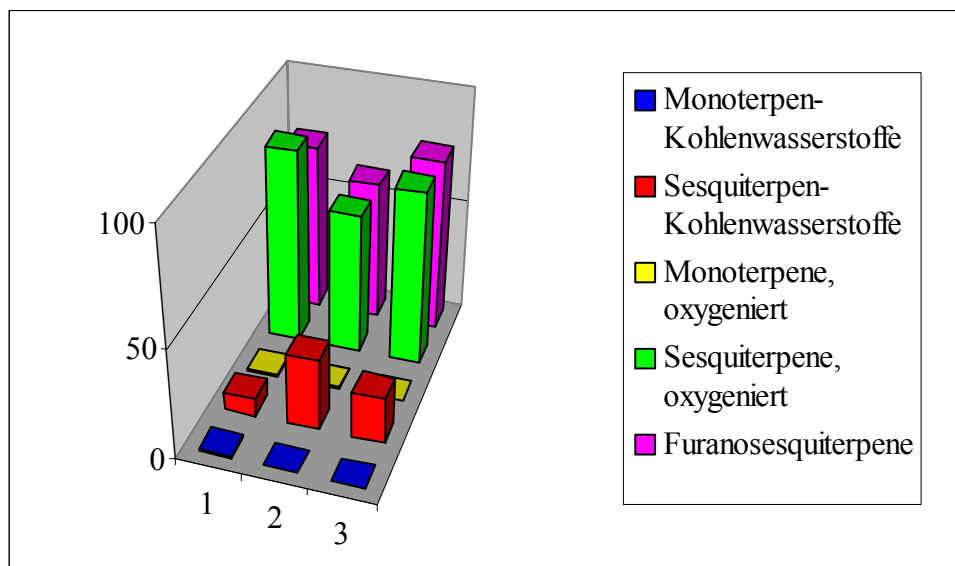


Abb. 78: Prozentuale Verteilung der Inhaltsstoffe der ätherischen Fruchttöle von *S. creticum* var. verschiedener Herkünfte (1-3) auf die einzelnen Inhaltsstoffgruppen

1: Honaz dağ 1992

3: Isparta 1996

2: Honaz dağ 1995

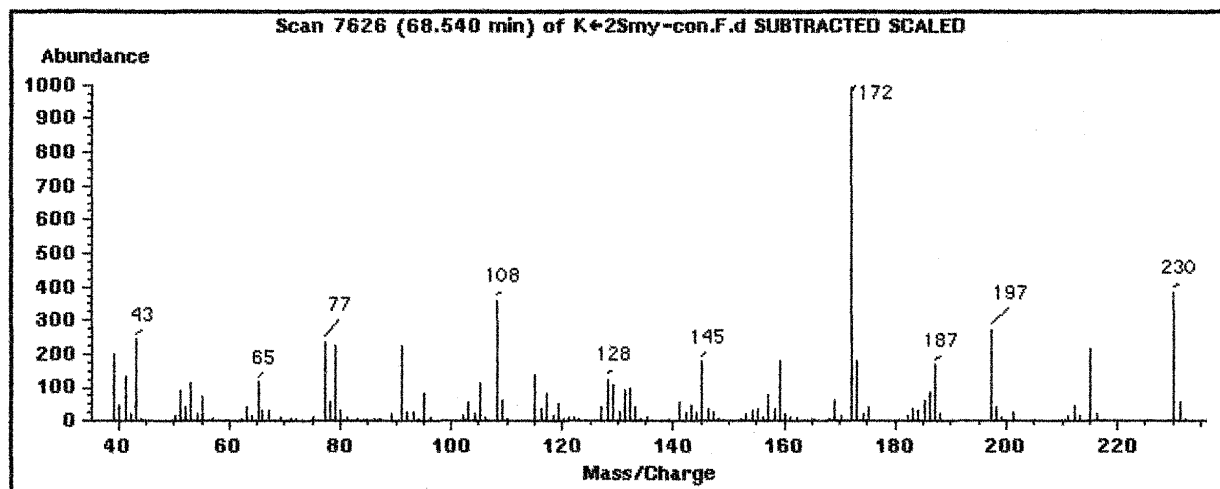
7.3.4.1. Struktur von Furano-4(15)-eudesmen-1-on (**15**)

Abb. 79: Massenspektrum der Komponente **15** (Furano-4(15)-eudesmen-1-on)

Im Massenspektrum der Komponente **15** (Abb. 79) erkennt man neben dem Molekülpeak bei $m/z = 230$ und dem Basispeak bei $m/z = 172$ auch das Fragment der Masse $m/z = 108$, das auf einen α',β' -unsubstituierten Furanring im Molekül hindeutet.

Detailliertere Strukturinformationen ließen sich den NMR-Spektraldaten entnehmen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Komponente **15** (Abb. 80) zeigt insgesamt 15 Signale, von denen 7 eine Verschiebung aufweisen, die der von olefinischen Kohlenstoffen entspricht. Das Signal bei 210,8 ppm lässt darauf schließen, dass es sich bei der untersuchten Verbindung um ein Keton handelt. Darüber hinaus können anhand ihrer Verschiebung 4 Signale den Kohlenstoffen eines Furanringes zugeordnet werden. Wie anhand des DEPT-135-Spektrums zu erkennen ist, werden die beiden übrigen Signale im olefinischen Bereich durch eine Methylengruppe und einen unprotonierten Kohlenstoff verursacht (Abb. 80). Im aliphatischen Bereich sind 8 Signale zu sehen, die mit Hilfe des DEPT-135-Spektrums als 2 Methylgruppen, 4 Methylengruppen, 1 Methin-Gruppe sowie 1 quartärer Kohlenstoff interpretiert werden können. Somit handelt es sich bei Komponente **15** um ein Furanosesquiterpenketon der Summenformel $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_2$.

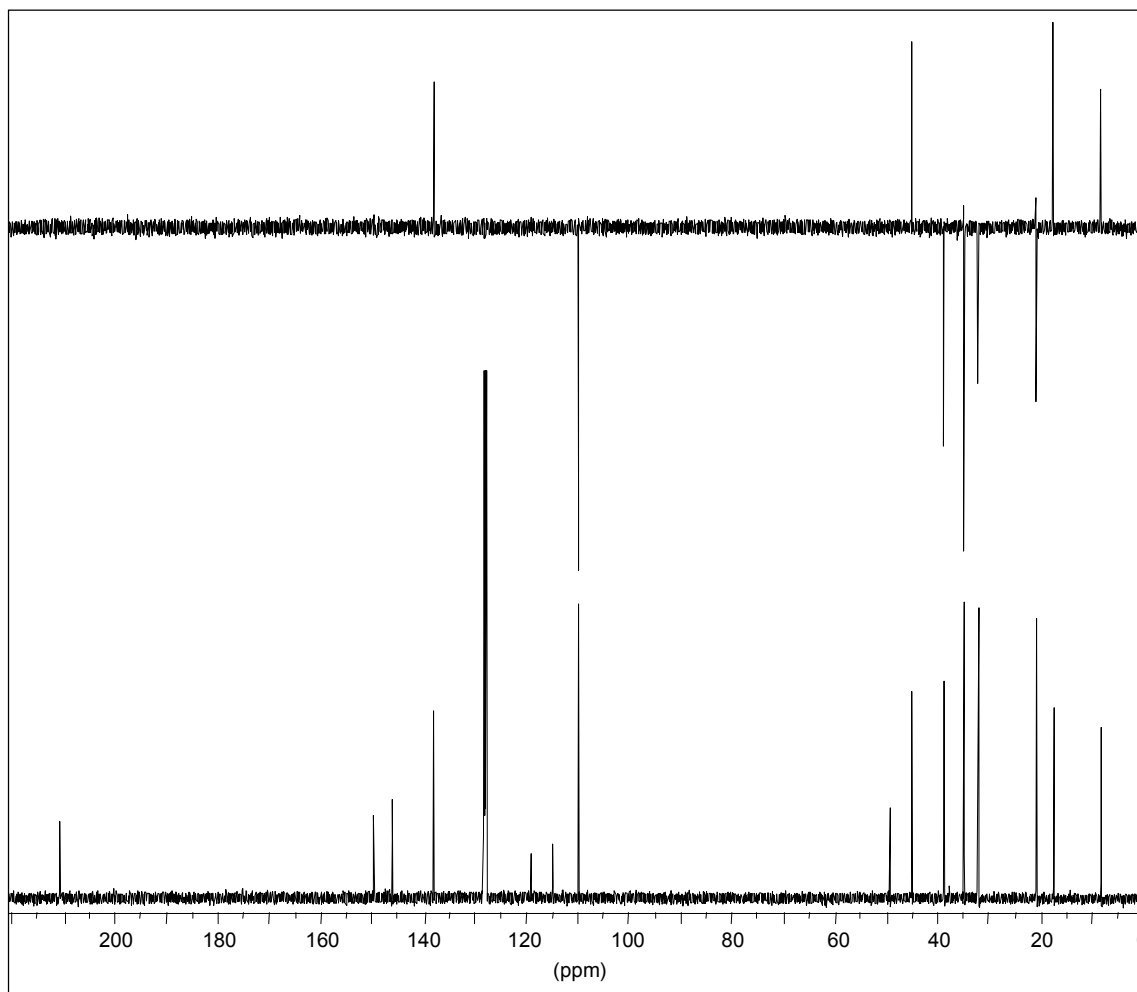


Abb. 80: ^{13}C -NMR- und DEPT-135-Spektrum der Komponente **15** (Furano-4(15)-eudesmen-1-on) in Benzol- d_6

Tabelle 27: ^{13}C -NMR-Daten der Komponente **15** (Furano-4(15)-eudesmen-1-on)

C	δ -Werte in Benzol- d_6	HMBC
1	210,8	H-2, H-3
2	38,7	H-3
3	34,7	H-2, H-15
4	146,1	H-2, H-3, H-15
5	44,9	H-3, H-6, H-9, H-15
6	20,7	H-5
7	114,9	H-6, H-9, H-13
8	149,7	H-6, H-9
9	32,0	H-14
10	49,2	H-2, H-6, H-9, H-14
11	119,1	H-6, H-13
12	138,1	H-13
13	8,1	–
14	17,3	H-9
15	109,9	H-3

Im ^1H -NMR-Spektrum der Komponente **15** (Abb. 81) ist das Signal eines α -Furanprotons bei einer typischen Verschiebung von 6,99 ppm zu erkennen. Weiterhin sieht man die beiden Protonen einer exocyclischen Methylengruppe in Form von zwei breiten Dubletts bei 4,70 und 4,79 ppm, deren Verschiebung mit den entsprechenden Werten der in anderen Smyrnium-Arten gefundenen Furano-4(15)-eudesmene **1** und **11** (Tabelle 2, Tabelle 23) vergleichbar ist. Die beiden Dubletts der Furan- α -Methylengruppe mit der typischen Kopplungskonstante von 17 Hz sind ebenfalls vorhanden und bestätigen das Vorliegen eines Furanderivates. Darüber hinaus zeigt das Spektrum ein dreifaches Dublett bei 2,17 ppm sowie das Dublett eines Triplets bei 1,91 ppm, die jeweils einem Proton von zwei benachbarten Methylengruppen zugeordnet werden können. Die Kopplungskonstanten von 2,8, 5,7 und 14,2 Hz deuten darauf hin, dass das erste der beiden eine äquatoriale Position einnimmt, während das zweite zwei Kopplungen von 13,5 Hz aufweist und demnach als axial interpretiert werden kann. Das kaum getrennte doppelte Dublett bei 2,01 ppm gehört zu einem Methinproton, das aufgrund des Kopplungsmusters als vicinal zu einer Methylengruppe aufgefasst werden kann. Schließlich zeigt das Spektrum die Signale von 2 Methylgruppen, von denen sich das Dublett bei 1,77 ppm der Furan- β -Methylgruppe zuordnen lässt.

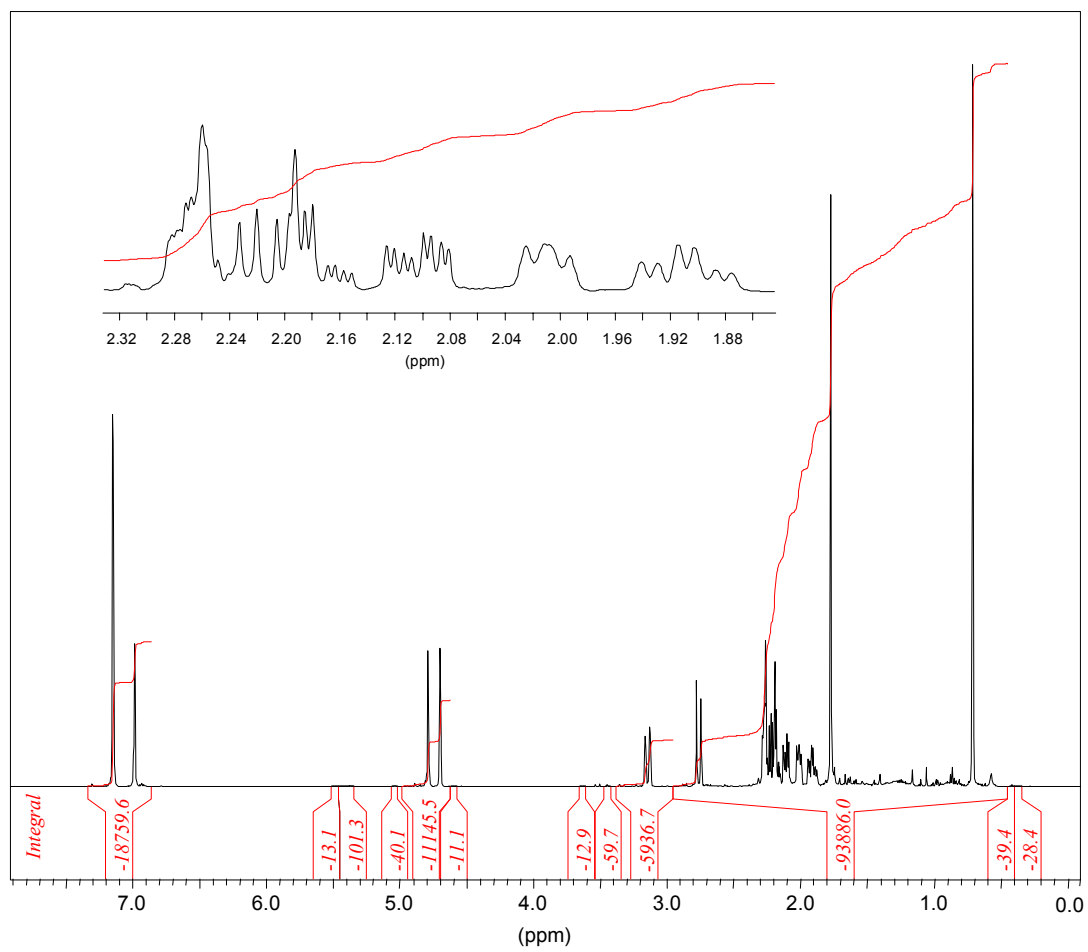


Abb. 81: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Komponente **15** (Furano-4(15)-eudesmen-1-on) in Benzol- d_6

Tabelle 28: ^1H -NMR-Daten* der Komponente **15** (Furano-4(15)-eudesmen-1-on)

H	δ -Werte in Benzol- d_6	NOE
2	2,17 <i>ddd</i> (2e, 3e = 2,8, 2e, 3a = 5,7, 2e, 2a = 14,2)	–
2'	2,21 <i>m</i>	–
3	1,91 <i>dt</i> (3a, 3e = 13,5, 3a, 2a = 13,5)	H-5
3'	2,10 <i>ddd</i> (3e, 2a = 6,3)	H-15'
5	2,01 <i>dd</i> (5a, 6a = 9,1, 5a, 6e = 6,6)	H-3a, H-9a
6	2,29-2,24 <i>m</i>	H-13, H-14, H-15
6'	"	"
9	2,76 <i>d</i> (9e, 9a = 17,0)	H-14
9'	3,14 <i>br d</i>	H-5
12	6,99 <i>br s</i>	H-13
13	1,77 <i>d</i> (13, 12 = 0,6)	H-6/6', H-12
14	0,71 <i>s</i>	H-6/6', H-9e, H-15
15	4,70 <i>d</i> (15, 15' = 0,9)	H-6/6', H-14
15'	4,79 <i>d</i>	H-3e

*in Klammern: koppelnde Protonen und ihre Kopplungskonstante J in Hz

Hieraus folgt für Komponente **15** die Struktur eines Furanosesquiterpenketons mit einer exocyclischen Doppelbindung. Eine sichere Zuordnung der einzelnen ^{13}C - und ^1H -NMR-Signale war durch das HMQC-Spektrum möglich. Zusätzlich wurde das HMBC-Spektrum herangezogen, um die Positionen der bekannten Strukturelemente im Molekül festzulegen. Hieraus ging eindeutig hervor, dass ein Eudesman-Skelett vorliegt, wobei sich die exocyclische Doppelbindung nur zwischen C-4 und C-15 befinden kann. Ein HMBC-Cross-Peak zwischen C-1 und zu H-2 und H-3 zeigte außerdem die Position der Ketofunktion an C-1 (Tabelle 27). Somit handelt es sich bei Komponente **15** um Furano-4(15)-eudesmen-1-on.

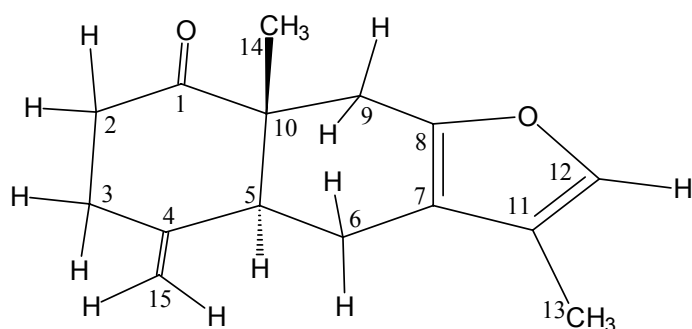


Abb. 82: Struktur von Komponente **15**
(Furano-4(15)-eudesmen-1-on)

Da zwei Stereozentren vorhanden sind, wurde darüber hinaus auch das NOESY-Spektrum vermessen, um die relative Konfiguration des Moleküls zu ermitteln (Abb. 83). Hierbei zeigten sich NOE-Cross-Peaks zwischen den Methylprotonen an C-14 und einem der beiden Methylenprotonen an C-9. Weitere NOE-

Cross-Peaks waren zwischen dem zweiten Proton an C-9 und H-5 sowie zwischen H-5 und dem axialen H-3 zu erkennen, während das äquatoriale H-3 mit H-15 koppelte. Hieraus lässt sich eindeutig die in *Abb. 82* dargestellte Struktur herleiten, bei der H-5 und die Methylgruppe an C-10 trans-verknüpft sind.

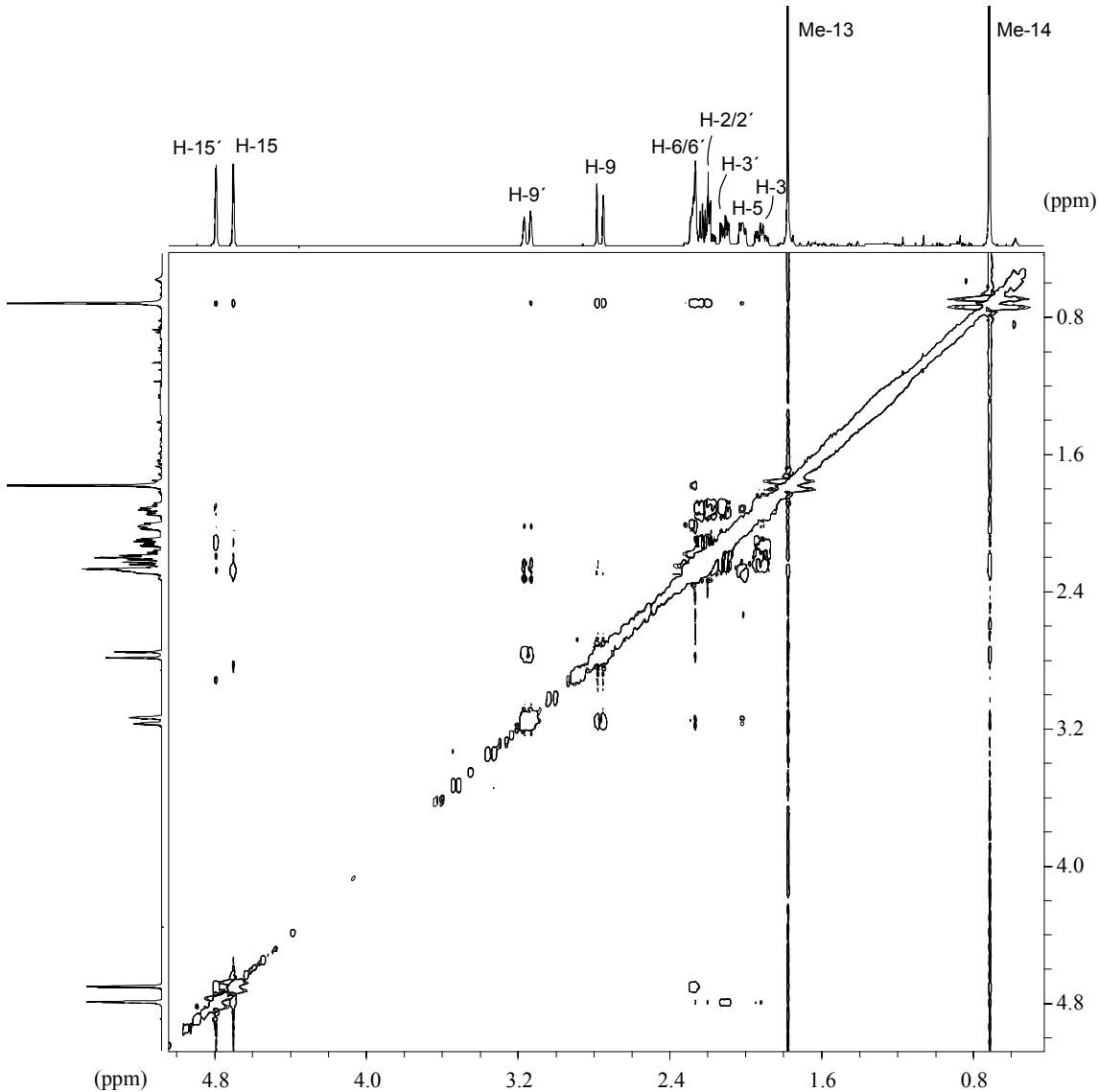


Abb. 83: Ausschnitt aus dem NOESY-Spektrum der Komponente **15** (Furano-4(15)-eudesmen-1-on) in Benzol- d_6

Diese Verbindung ist in der Literatur bisher noch nicht beschrieben worden. Allerdings weist sie eine auffallende Ähnlichkeit zu dem aus *S. connatum* isolierten Lacton Istanbulin C auf⁶⁷, für das jedoch ein Eremophilan-Grundgerüst angegeben wurde (vgl. Abb. 64). Da bereits mehrfach beschrieben wurde, dass in der Gattung *Smyrniium* vorkommende Sesquiterpenlactone, insbesondere bei der Extraktion mit Chloroform, aus den entsprechenden Furanderivaten entstehen^{17,42,43,64}, könnte es sich auch in diesem Fall möglicherweise um das Oxidationsprodukt von Furano-4(15)-eudesmen-1-on gehandelt haben. In der Publikation wurde im Zusammenhang mit der Ermittlung der Struktur von Istanbulin C auf zwei weitere Eremophilenolide (Istanbulin A und B) Bezug genommen. Abgesehen davon geht aus den dort angegebenen Spektraldaten (¹³C- und ¹H-NMR) nicht hervor, dass tatsächlich von einem Eremophilan-Skelett auszugehen ist, bzw. kann das Vorliegen eines Eudesman-Skeletts nicht ausgeschlossen werden. Da bei der Eudesman- im Vergleich zur Eremophilan-Grundstruktur nur eine Methylgruppe mit einem Wasserstoff vertauscht ist, ist eine Unterscheidung der beiden Strukturen allein auf der Basis der ¹³C-NMR-Spektraldaten kaum möglich. Dagegen sollten im ¹H-NMR-Spektrum der Substanz wichtige Hinweise zur Bestimmung der richtigen Struktur enthalten sein. Die in diesem Fall möglicherweise aufschlussreichen Signale der beiden Methylengruppen in Ring 2 werden jedoch in der zitierten Publikation an keiner Stelle erwähnt. Somit kann vermutet werden, dass Istanbulin C im Wesentlichen aufgrund eines Vergleiches mit den beiden Eremophilenoliden Istanbulin A und B für ein Eremophilan-Derivat gehalten wurde, zumal den Autoren der Publikation die für eine zweifelsfreie Festlegung erforderlichen zweidimensionalen Spektren nicht zur Verfügung standen. Ein weiterer Hinweis darauf, dass es sich bei dem aus *S. connatum* isolierten Lacton um das Oxidationsprodukt von Furano-4(15)-eudesmen-1-on handelt, ist die Tatsache, dass das in der Publikation angegebene Pflanzenmaterial aus Isparta stammt, wo auch das Material für die vorliegende Untersuchung gesammelt wurde. Aufgrund der zusammengewachsenen Blätter könnte *S. creticum* var. leicht für *S. connatum* gehalten werden, so dass der Untersuchung möglicherweise eine Verwechslung zugrunde liegt.

7.3.5. *S. orphanidis*

Die Früchte von *S. orphanidis* (vgl. Kapitel 7.1) wurden an insgesamt 5 verschiedenen Fundpunkten gesammelt, um hierdurch feststellen, inwieweit die Zusammensetzung des ätherischen Öls innerhalb dieser Smyrnum-Art konstant bleibt bzw. durch verschiedene u.a. standortbedingte Einflüsse variiert. Die im August 1997 geernteten Früchte stammen im Einzelnen von Agios Markou auf der Insel Chios sowie von 5 verschiedenen Orten auf der Insel Lesvos: Taxiarches, Agiassos, Skala Eressou und Plomari. Die jeweiligen ätherischen Öle wurden, wie bereits beschrieben (Kapitel 3.3.1) durch Wasserdampfdestillation der zerkleinerten Früchte gewonnen⁴⁵. Die Analyse der ätherischen Öle erfolgte durch GC sowie Retentionsdatenvergleich mit den zuvor untersuchten Ölen, wobei auch die Ergebnisse der GC-MS-Analysen hinzugezogen wurden.

Da zwischen den einzelnen Ölen nur geringe Unterschiede auftraten, wird im Folgenden die Zusammensetzung der untersuchten Öle von *S. orphanidis* als Gesamtheit beschrieben. Wie aus *Tabelle 29* zu entnehmen ist, setzen sich alle untersuchten Öle von *S. orphanidis* im Wesentlichen aus jeweils 30-40% Furanoelemen/Furanogermacren und Germacron/ β -Elemenon zusammen, so dass die genannten Bestandteile insgesamt einen Anteil von etwa 74-77% ergeben. Daneben sind geringere Konzentrationen weiterer Furanosesquiterpene enthalten, die sich bereits in anderen untersuchten Ölen der Gattung Smyrnum nachweisen ließen, jedoch überwiegend nicht identifiziert werden konnten. Bei diesen handelt es sich im Einzelnen um die Komponenten **26-28** und **10** (4-Hydroxyfurano-1(10)-guajen?, Kapitel 5.3.3), die in allen *S. orphanidis*-Ölen mit jeweils ca. 1-3% vertreten sind. Das ätherische Öl der auf Chios gesammelten Früchte enthält darüber hinaus etwa 3% 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen (**1**) und weicht hierin von den Ölen der von Lesvos stammenden Früchte ab, bei denen sich diese Komponente nur in Spuren nachweisen ließ. Die Gruppe der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe ist in allen analysierten Ölen von *S. orphanidis* im Wesentlichen aus Germacren B (3-9%), Germacren D (1-2%) sowie β -Elemen (1-2%) zusammengesetzt. Unterschiede zeigen sich dagegen bei den Monoterpen-Kohlenwasserstoffen: während diese im ätherischen Öl der von Chios stammenden Früchte nur in Spuren vertreten sind, enthalten alle ätherischen Ölen der von Lesvos stammenden Früchte deutlich höhere Anteile dieser Substanzgruppe, wobei β -Phellandren mit Gehalten zwischen 1 und 6% dominiert.

Tabelle 29: Prozentuale Zusammensetzung der ätherischen Öle von *S. orphanidis* von verschiedenen Fundpunkten

Peak Nr.	Komponente	1	2	3	4	5	KI _{DB-Wax}
1	α -Pinen	<0,01	0,08	1,65	0,07	0,07	1021,7
2	α -Thujen	<0,01	<0,01	0,11	<0,01	<0,01	1024,0
3	β -Pinen	<0,01	0,03	0,58	0,03	0,04	1107,8
4	Sabinen	<0,01	0,02	0,07	<0,01	<0,01	1119,2
5	Myrcen	<0,01	0,07	0,17	0,04	0,09	1159,5
6	α -Phellandren	<0,01	0,17	0,30	0,06	0,15	1162,0
7	p-Menth-1(7),8-dien	<0,01	0,03	0,04	<0,01	<0,01	1166,4
8	Limonen	<0,01	0,13	0,26	0,05	0,11	1198,2
9	β -Phellandren	<0,01	3,23	5,99	1,20	2,85	1208,7
10	δ -Elemen	0,04	0,08	0,13	0,13	0,13	1469,2
11	β -Bourbonen	0,04	<0,01	0,03	<0,01	<0,01	1518,4
12	wie β -Elemen	<0,01	0,04	0,07	0,10	0,06	1579,3
13	β -Elemen	0,79	0,99	1,43	1,99	1,55	1589,8
14	β -Caryophyllen	0,07	0,09	0,10	0,10	0,12	1596,2
15	γ -Elemen	0,38	0,45	0,59	0,92	0,60	1637,7
16	α -Humulen	0,10	0,11	0,11	0,13	0,15	1667,4
17	γ -Muurolen	<0,01	0,02	0,03	0,03	<0,01	1688,2
18	Germacren D	1,07	1,57	2,07	1,70	2,37	1700,7
19	α -Selinen?	0,40	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1723,9
20	Bicyclogermacren?	<0,01	0,05	0,05	0,05	0,06	1737,8
21	δ -Cadinen	0,09	0,07	0,09	<0,01	0,05	1757,1
22	Geranylacetat	0,35	0,57	0,50	0,34	0,66	1762,5
23	Germacren B	5,29	7,86	6,17	4,41	8,71	1834,1
24	Furanoelemen (Isofuranogermacren, 7)	11,69	11,65	11,46	24,12	13,48	1876,3
25	Furanogermacren (Furanodien, 6)	28,22	33,90	18,73	15,41	29,02	–
26	β -Elemenon (13)	0,84	0,57	1,69	3,42	0,87	2093,7
27	Germacron (12)	32,08	28,60	41,13	34,17	32,32	2253,4
28	C ₁₅ H ₁₈ O (26)	}	1,11	1,29	1,19	0,02	0,95
29	C ₁₅ H ₁₈ O (27)						
30	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (28)						
31	(Z)-2-Acetoxyfuranoelemen (9)	0,26	0,22	0,14	0,27	0,10	2547,8
32	(E)-Phytol	0,22	0,14	<0,01	0,16	<0,01	2615,3
33	Furano-4(15)-eudesmen-1-on (15)	0,90	0,41	0,20	0,51	0,16	2639,5
34	C ₁₅ H ₁₈ O ₂ (24)	0,14	<0,01	<0,01	0,07	<0,01	2656,5
35	C ₁₇ H ₂₂ O ₃ (29)	0,21	0,24	0,19	0,40	0,09	2704,4
36	Furanoeremophil-1-on (3)	0,20	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	2712,3
37	1 β -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen (1)	3,26	0,03	<0,01	0,09	0,13	2730,5
38	1 β -Acetoxyfurano-3-eudesmen (4)	0,14	<0,01	<0,01	<0,01	0,15	2735,7
39	4-Hydroxyfurano-1(10)-guajen? (10)	2,72	2,25	1,48	2,97	2,42	2825,6
40	Glechomafuran (2)	0,09	0,05	0,03	0,06	<0,01	2857,5
41	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (20)	0,63	0,05	<0,01	<0,01	<0,01	2874,0
42	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (21)	0,92	0,08	<0,01	0,06	<0,01	2906,8
43	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (22)	0,66	0,08	0,02	0,13	<0,01	2925,8
44	Linderazulen (5)	0,23	0,21	0,14	0,27	<0,01	2955,8

Gesamt	94,77	97,60	98,53	96,17	98,68
Monoterpen-Kohlenwasserstoffe	<0,01	3,76	9,17	1,45	3,31
Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe	8,27	11,33	10,87	9,56	13,80
Monoterpene, oxygeniert	0,35	0,57	0,50	0,34	0,66
Sesquiterpene, oxygeniert	85,55	81,94	78,09	84,82	80,91
Furanosesquiterpene	53,01	52,63	35,17	47,07	47,72
Germacron/Furane	73,94	76,01	74,2	77,14	76,64

1: Agios Markou (Chios)

2: Taxiarches (Lesvos)

3: Agiassos (Lesvos)

4: Skala Eressou (Lesvos)

5: Plomari (Lesvos)

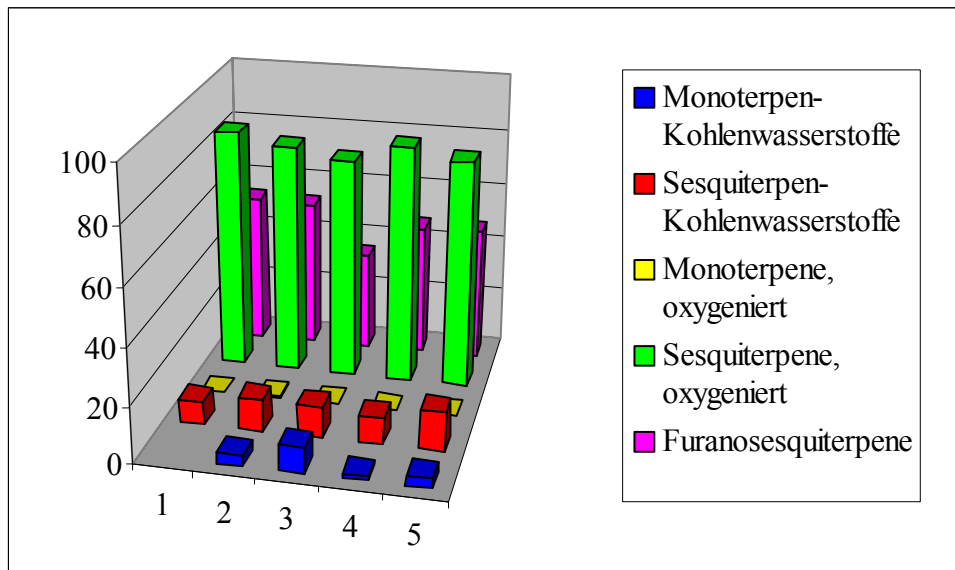


Abb. 84: Prozentuale Verteilung der Inhaltsstoffe der ätherischen Fruchttöle von *S. orphanidis* verschiedener Herkünfte (1-5) auf die einzelnen Inhaltsstoffgruppen

1: Agios Markou (Chios)

2: Taxiarches (Lesvos)

3: Agiassos (Lesvos)

4: Skala Eressou (Lesvos)

5: Plomari (Lesvos)

7.3.6. *S. apiifolium*

Die Früchte von *S. apiifolium* wurden an zwei verschiedenen Fundpunkten gesammelt. Der erste befand sich bei Eressos auf Lesbos, der zweite auf Kreta bei Kato Zakros. Während die von Lesbos stammenden Früchte reif waren, handelte es sich bei dem auf Kreta im März 1998 gesammelten Material um grüne Früchte. Zusätzlich wurde ein Teil der letztgenannten Früchte auch nach Reifung durch Lagerung (Schwarzfärbung der Früchte) als Vergleichsmaterial herangezogen, um feststellen, ob hierdurch Unterschiede hinsichtlich der Zusammensetzung der betreffenden ätherischen Öle erkennbar werden. Auf diese Weise ließen sich zusätzlich die Öle der beiden Fundpunkte miteinander vergleichen, da die auf Lesbos gesammelten Früchte zum Zeitpunkt der Untersuchung bereits reif waren. Die jeweiligen ätherischen Öle wurden, wie mehrfach beschrieben, durch Wasserdampfdestillation gewonnen und anschließend gaschromatographisch analysiert.

Hieraus ging hervor, dass das ätherische Öl der auf Lesbos gesammelten Früchte aus fast 35% Furanogermacren/Furanoelemen sowie aus rund 40% Germacron/ β -Elemenon zusammengesetzt ist (*Tabelle 30*). Die genannten Komponenten sind demnach mit insgesamt 75% vertreten. Weiterhin sind jeweils etwa 4% der Komponenten **28** und **10** enthalten, die bereits in den ätherischen Ölen anderer Smyrniun-Arten nachgewiesen wurden, jedoch mangels ausreichender Mengen ätherischen Öls nicht bzw. nicht zweifelsfrei identifiziert werden konnten. Das Massenspektrum der nicht identifizierten Komponente **28** wird in Kapitel 13 abgebildet, während es sich bei Komponente **10**, das aus *S. rotundifolium* isoliert wurde, vermutlich um 4-Hydroxyfurano-1(10)-guajen handelt (vgl. Kapitel 5.3.3). Unter den Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen, die insgesamt mit lediglich 6% vertreten sind, dominieren Germacren B und Germacren D mit 3,5 bzw. 1,2%. Monoterpen-Kohlenwasserstoffe sind dagegen nur in geringen Konzentrationen unter 1% im Öl enthalten.

Wie aus *Tabelle 30* zu entnehmen ist, zeigt das ätherische Öl der auf Kreta gesammelten grünen Früchte eine große Übereinstimmung mit dem zuvor untersuchten Öl der von Lesbos stammenden Früchte. Furanogermacren (**6**) und Furanoelemen (**7**) erreichen hier einen Gehalt von zusammen 51% und ergeben mit Germacron (**12**), das in diesem Öl mit einem Gehalt von etwa 30% nachgewiesen wurde, einen Gesamtanteil von ca. 80%. Daneben wurden etwa 3% der Komponente **30** sowie jeweils ca. 1% der Komponenten **28** und **10** (4-Hydroxyfurano-1(0)-guajen?) detektiert. Unter den Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen, die lediglich mit ca. 4% enthalten sind, ist Germacren B mit rund 3% die vorherrschende Komponente. Monoterpen-

Kohlenwasserstoffe sind ebenfalls mit etwa 4% vertreten und werden im Wesentlichen durch α -Pinen und β -Phellandren (jeweils ca. 1%) repräsentiert.

Das ätherische Öl der von Kreta stammenden, durch Lagerung gereiften Früchte ist durch einen besonders hohen Anteil an Furanogermacren und Furanoelemen von zusammen 76% charakterisiert. Germacron ließ sich dagegen lediglich in geringen Mengen unter 1% nachweisen. Daneben wurden etwa 2% der nicht identifizierten Komponente **30** detektiert. Unter den Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen, die mit einem Anteil von 5% enthalten sind, ist Germacren B mit mehr als 3% die vorherrschende Komponente. Auffallend ist weiterhin ein vergleichsweise hoher Gehalt an β -Phellandren, der fast 8% beträgt, während andere Monoterpen-Kohlenwasserstoffe mit Konzentrationen unter 1% eher in den Hintergrund treten.

Tabelle 30: Prozentuale Zusammensetzung der ätherischen Fruchttöle von *S. apiifolium* verschiedener Fundpunkte

Peak Nr.	Komponente	1	2	3	KI _{DB-Wax}
1	α -Pinen	0,66	1,29	0,40	1021,7
2	α -Thujen	0,05	0,13	0,05	1024,0
3	β -Pinen	0,32	0,45	0,10	1107,8
4	Sabinen	<0,01	0,07	0,05	1119,2
5	3-Caren	<0,01	0,53	0,05	1145,3
6	Myrcen	<0,01	0,06	0,18	1159,5
7	α -Phellandren	<0,01	0,09	0,63	1162,0
8	p-Menth-1(7),8-dien	<0,01	<0,01	0,09	1166,4
9	Limonen	<0,01	0,10	0,41	1198,2
10	β -Phellandren	0,03	1,05	7,92	1208,7
11	δ -Elemen	0,06	<0,01	0,04	1469,2
12	β -Elemen	0,83	0,55	0,63	1589,8
13	β -Caryophyllen	0,08	<0,01	0,06	1596,2
14	γ -Elemen	0,20	0,22	0,22	1637,7
15	α -Humulen	0,10	0,04	0,06	1667,4
16	Germacren D	1,23	0,52	0,87	1700,7
17	Geranylacetat	0,49	0,18	0,43	1762,5
18	Germacren B	3,52	2,59	3,19	1834,1
19	Furanoelemen (Isofuranogermacren, 7)	7,97	17,65	22,30	1876,3
20	β -Elemenon (13)	0,84	0,92	<0,01	2093,7
21	Furanogermacren (Furanodien, 6)	26,70	33,34	53,91	–
22	Germacron (12)	39,79	30,25	0,52	2253,4
23	C ₁₅ H ₁₈ O (26)	} 1,72	0,86	0,68	2282,9
24	C ₁₅ H ₁₈ O (27)				
25	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (28)	3,79	1,41	0,94	2476,2
26	C ₁₅ H ₂₂ O ₂ (30)	<0,01	2,81	1,70	2479,9
27	(Z)-2-Acetoxyfuranoelemen (9)	0,48	<0,01	<0,01	2547,8
28	Furano-4(15)-eudesmen-1-on (15)	0,89	0,72	0,62	2639,5
29	C ₁₇ H ₂₂ O ₃ (29)	0,53	0,69	0,63	2704,4
30	Furanoeremophil-1-on (3)	<0,01	0,18	<0,01	2712,3
31	4-Hydroxyfurano-1(10)-guajen? (10)	4,15	1,24	0,92	2825,6
32	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (21)	0,09	<0,01	<0,01	2906,8
33	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (22)	0,14	<0,01	<0,01	2925,8
34	Linderazulen (5)	0,30	<0,01	<0,01	2955,8
Gesamt		94,96	97,94	97,60	
Monoterpen-Kohlenwasserstoffe		1,06	3,77	9,88	
Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe		6,02	3,94	5,07	
Monoterpene, oxygeniert		0,49	0,18	0,43	
Sesquiterpene, oxygeniert		87,39	90,07	82,22	
Furanosesquiterpene		46,76	58,90	81,70	

1: reife Früchte, Lesvos 1997

2: grüne Früchte, Kreta 1998

3: reife Früchte, Kreta 1998

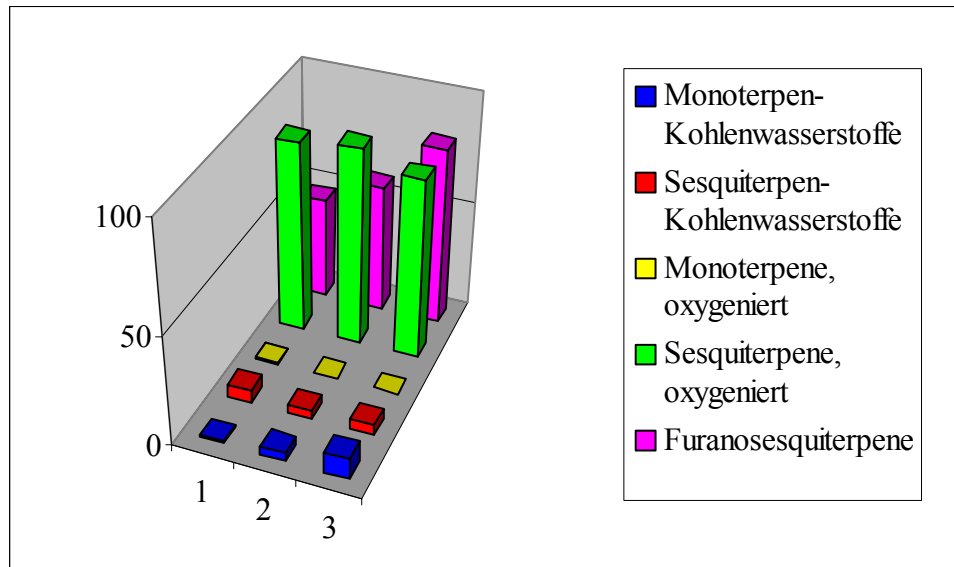


Abb. 85: Prozentuale Verteilung der Inhaltsstoffe der ätherischen Fruchttöle von *S. apiifolium* verschiedener Herkünfte (1-3) auf die einzelnen Inhaltsstoffgruppen:

1: reife Früchte, Lesvos 1997

3: reife Früchte Kreta 1997

2: grüne Früchte, Kreta 1997

7.3.7. Diskussion der Fruchttöle von *S. creticum* s.l.

Bei der Untersuchung der ätherischen Fruchttöle zeigte sich, dass es sich bei *S. creticum* um eine nicht nur morphologisch recht heterogene Art handelt³⁰. Neben der in der Türkei beschriebenen Sammelart wurden auch die beiden in Griechenland als gesonderte Arten angesehenen Species *S. orphanidis* und *S. apiifolium* untersucht. Darüber hinaus stand auch eine in der Literatur bisher noch nicht beschriebene Variante von *S. creticum* zur Verfügung, die erst im Verlauf dieser Arbeit aufgefunden und beschrieben wurde (vgl. Kapitel 7.1).

Betrachtet man zunächst die ätherischen Öle der in der Türkei gesammelten Früchte von *S. creticum* s.s. (Tabelle 25, Abb. 76), so lassen sich bei einem Vergleich der Zusammensetzungen 2 Typen unterscheiden, die aus den bei Nif gesammelten grünen und reifen Früchten auf der einen und aus den von Azap stammenden Früchten auf der anderen Seite gebildet werden, während alle übrigen Öle Kombinationen bzw. Zwischenformen zwischen den beiden Typen darstellen. Kennzeichnend für die ätherischen Öle des ersten Typs (Nif dağ) sind hohe Gehalte sowohl an Furanogermacren/Furanoelemen als auch an Germacron, die 35-45% bzw. rund 35% betragen. Dagegen sind Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe mit Anteilen zwischen 4 und 7% in den Ölen des ersten Typs eher von untergeordneter Bedeutung. Die vorherrschenden Verbindungen inner-

halb dieser Verbindungsklasse sind Germacren B sowie β -Elemen mit 2-3 bzw. ca. 1%. Darüber hinaus sind 5-11% Monoterpen-Kohlenwasserstoffe enthalten, wobei β -Phellandren mit 2-9% dominiert.

Im Öl des zweiten Typs sind die im ersten Öltyp dominierenden Verbindungen Furanogermacren/Furanoelemen und Germacron dagegen kaum bzw. mit vergleichsweise geringen Gehalten von etwa 10% enthalten. Andererseits wurden im ätherischen Öl des zweiten Typs weitere Furanosesquiterpene gefunden, die in den Ölen des ersten Typs nur in Spuren bzw. deutlich geringeren Mengen nachgewiesen wurden. Die wichtigsten sind 1α -Acetoxifurano-4(15)-eudesmen (**11**) mit einem Gehalt von über 16% sowie jeweils 6-7% Furano-4(15)-eudesmen-1-on (**15**) und 1β -Acetoxifurano-4(15)-eudesmen (**1**). Weiterhin setzt sich das ätherische Öl des zweiten Typs aus fast 45% Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen zusammen. Unter diesen dominiert, anders als in den ätherischen Ölen des ersten Typs, Germacren D mit fast 24%, das gleichzeitig auch die Hauptkomponente darstellt. Weiterhin sind, wie in den Ölen des ersten Typs, auch Germacren B und β -Elemen enthalten, jedoch in wesentlich höheren Konzentrationen von rund 12 bzw. 2%. Monoterpen-Kohlenwasserstoffe gehören im ätherischen Öl des zweiten Typs eher zu den Spurenkomponenten.

Das ätherische Öl der von Köyceğiz stammenden Früchte lässt sich bei einem Vergleich mit den zuvor diskutierten Ölen eher dem ersten Typus zuordnen. Bemerkenswert ist ein recht hoher Gehalt an Furanogermacren/Furanoelemen, der fast 55% beträgt und somit den Gehalt des ersten Typs sogar übertrifft. Die für den zweiten Öltyp typischen Furanosesquiterpene sind in diesem Öl nicht enthalten. In der Gruppe der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe, deren Gesamtanteil mit etwa 20% zwischen den beiden zuvor diskutierten Typen liegt, ist Germacren D zwar wie im Öl des zweiten Typs die dominierende Komponente, jedoch ist ihr Gehalt mit ca. 7% weitaus geringer, was eher an die ätherischen Öle des ersten Typs erinnert. Auch der Anteil an Germacren B von rund 6% entspricht eher einer Zwischenstellung zwischen den beiden Typen. Andererseits sind auch Übereinstimmungen mit dem zweiten Öltyp zu erkennen. Hierzu gehört vor allem der verhältnismäßig geringe Gehalt an Germacron von 13,5%. Monoterpen-Kohlenwasserstoffe wurden wie im Öl des zweiten Typs nur in Spuren nachgewiesen.

Das ätherische Öl der von Güzelçamlı stammenden Früchte ist mit einem Gehalt von über 30% Germacron auf den ersten Blick eher vergleichbar mit den Ölen des ersten Typs. Im Vergleich zu dem zuvor beschriebenen Öl aus Köyceğiz zeigt es jedoch eine noch größere Ähnlichkeit mit dem zweiten Öltyp. Das auffallendste Merkmal ist der relativ geringe Gehalt an Furanogermacren/Furanoelemen von rund 6%. Auch der mit 30% verhältnismäßig hohe Gehalt an Sesqui-

terpen-Kohlenwasserstoffen und der höhere Anteil an Germacren D von fast 10% lassen eine größere Ähnlichkeit mit dem zweiten Öltyp erkennen. Darüber hinaus ließen sich die im ätherischen Öl des zweiten Typs gefundenen Furanosesquiterpene **15**, **11** und **1** (Furano-4(15)-eudesmen-1-on, 1 α -Acetoxifyfurano-4(15)-eudesmen und 1 β -Acetoxifyfurano-4(15)-eudesmen) auch in diesem Öl nachweisen, wenn auch mit deutlich abweichenden quantitativen Verhältnissen. Monoterpen-Kohlenwasserstoffe sind in diesem Öl wiederum nur in Spuren enthalten.

Zwischen den untersuchten Fruchttölen der *S. creticum*-Variante (vgl. 7.1) lassen sich im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Ölen von *S. creticum* größere Übereinstimmungen feststellen (vgl. *Tabelle 26*, *Abb. 78*). Dies betrifft insbesondere den Gehalt an Furanogermacren/Furanoelemen, der in allen 3 Ölen rund 50% beträgt. Darüber hinaus ist auch eine ähnliche Zusammensetzung der Furanosesquiterpene zu beobachten, die neben den Hauptkomponenten Furanogermacren und Furanoelemen vorwiegend aus Furano-4(15)-eudesmen-1-on und 1 β -Acetoxifyfurano-4(15)-eudesmen bestehen. Jedoch zeigen sich hier auch beträchtliche quantitative Unterschiede: so variieren die Gehalte der genannten Verbindungen zwischen 4 und 18% bzw. 1 und 4%. Größere Abweichungen lassen sich auch bezüglich des Germacron-Gehaltes feststellen, der im Öl der 1992 bei Honaz geernteten Früchte fast 12% beträgt, während er in den Ölen von 1995 (Honaz) und 1996 (Isparta) jeweils 1% nicht überschreitet. Ebenso deutlich variiert auch der Gehalt an Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen, der zwischen 8 und 32% liegt. Zwar findet man in allen untersuchten Ölen der *S. creticum*-Variante Germacren D, Germacren B und β -Selinen als vorherrschende Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe, jedoch sind diese mit unterschiedlichen Anteilen vertreten. Monoterpen-Kohlenwasserstoffe sind dagegen nur in geringen Mengen enthalten.

Vergleicht man die ätherischen Fruchttöle der *S. creticum*-Variante mit den zuvor diskutierten Ölen von *S. creticum* s.s., so lassen sich diese keinem der beiden beobachteten Öltypen zuordnen. Allerdings sind gewisse Übereinstimmungen mit den Ölen der Mischtypen (Köyceğiz, Güzelçamlı) festzustellen. Der auffallend hohe Gehalt an Furanogermacren/Furanoelemen von rund 50% und der vergleichsweise geringe Gehalt an Germacron (0-11%) erinnern an das Öl der bei Köyceğiz gesammelten Früchte. Hingegen sind Furano-4(15)-eudesmen-1-on und 1 β -Acetoxifyfurano-4(15)-eudesmen, die in allen Fruchttölen der *S. creticum*-Variante mehr oder weniger stark vertreten sind, in diesem Öl nur in vergleichsweise geringen Mengen enthalten. Hierin gleichen die Öle der *S. creticum*-Variante eher dem Öl der bei Güzelçamlı gesammelten Früchte. Bezüglich der Zusammensetzung der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe ist ebenfalls eine gewisse Ähnlichkeit mit dem zuletzt genannten Öl zu erkennen. Allerdings lässt sich hierzu

wegen der qualitativ und quantitativ recht großen Variationsbreite dieser Substanzklasse in allen genannten Ölen nur bedingt eine Aussage treffen.

Bei einer vergleichenden Betrachtung der ätherischen Fruchttöle von *S. orphanidis* fällt zunächst wiederum eine erstaunliche Übereinstimmung zwischen den einzelnen Ölen auf, was ganz im Gegensatz zu den zuvor beschriebenen Ölen von *S. creticum* s.s. steht. Darüber hinaus ist eine auffallende Ähnlichkeit mit den ätherischen Ölen des ersten Typs von *S. creticum* zu erkennen. Dies trifft vor allem auf den Gehalt an Furanogermacren/Furanoelemen und Germacron/ β -Elemenon zu, der bei *S. orphanidis* ebenso wie im ersten Öltyp jeweils zwischen 30-45% beträgt. Addiert man die Gehalte der genannten Komponenten, so erhält man in allen Fällen einen erstaunlich konstanten Anteil von 73-77%. Auch bei den übrigen Bestandteilen sind nur geringe, vorwiegend quantitative Unterschiede zu erkennen. Der Gehalt an Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen liegt bei den Fruchttölen von *S. orphanidis* bei 8-14% und ist somit vergleichbar mit dem im ersten Öltyp vorgefundenen Gehalt von 7,5%. Auch die quantitativen Verhältnisse der einzelnen Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe lassen eine gute Übereinstimmung mit dem ersten Öltyp erkennen: Germacren B ist die vorherrschende Komponente (3-8%), gefolgt von β -Elemen und Germacren D (jeweils 1-2%). Der Anteil an Monoterpen-Kohlenwasserstoffen ist in *S. orphanidis* mit 0-9% ähnlich gering wie im ersten Öltyp (6-11%). In beiden Fällen wurde außerdem β -Phellandren als dominierender Monoterpen-Kohlenwasserstoff gefunden. Dagegen treten die in den Mischtypen beobachteten Abweichungen, wie erhöhte Germacren D-Gehalte oder eine veränderte Zusammensetzung der Furanosesquiterpen, in diesen Ölen nicht auf. Somit lassen sich die ätherischen Fruchttöle von *S. orphanidis* eher dem ersten Typ von *S. creticum* zuordnen.

Die ätherischen Öle der auf Lesbos gesammelten Früchte und der grünen Früchte von *S. apiifolium* zeigen ebenfalls eine große Ähnlichkeit mit den Fruchttölen von *S. orphanidis* bzw. den Ölen des ersten Typs. Die Hauptkomponenten Furanogermacren/Furanoelemen und Germacron/ β -Elemenon sind mit vergleichbaren Anteilen vertreten, jedoch weisen die zuerst genannten Verbindungen in dem Öl der auf Kreta gesammelten grünen Früchte mit 51% etwas höhere Gehalte auf. Das ätherische Öl der von Kreta stammenden, nachträglich gereiften Früchte weicht von den beiden genannten Ölen durch einen wesentlich höheren Anteil an Furanogermacren/Furanoelemen von 76% ab, während Germacron nur in geringen Mengen unter 1% enthalten ist. Auffallend ist jedoch, dass der Gesamtanteil dieser Komponenten in allen Fällen 70-80% beträgt und somit relativ konstant bleibt. Da das Öl der nachträglich gereiften Früchte im Vergleich zu den grünen Früchten (gleiche Herkunft, gleicher Sammelzeitpunkt) kaum noch

Germacron enthält, dafür aber einen entsprechend höheren Furanogermacren/Furanoelemen-Gehalt aufweist, kann gefolgert werden, dass während der Reifung offensichtlich eine Umwandlung von Germacron zu Furanogermacren durch Oxidation und Ringschluss stattgefunden hat. Allerdings war dieses Phänomen bei der Untersuchung der grünen und nachgereiften Früchte aus Nif, wie zuvor beschrieben, nicht zu beobachten und ist somit eher ein Hinweis auf eine spezifische biosynthetische Umwandlung als auf eine rein chemisch bedingte Umwandlung während der Reifung dieser Früchte.

Abschließend lässt sich feststellen, dass die ätherischen Öle der in der Türkei gesammelten Früchte in ihren Zusammensetzungen zwischen zwei sehr unterschiedlichen Typen variieren, während bei den ätherischen Ölen der von den Griechischen Inseln stammenden Früchte ausschließlich ein Öltyp beobachtet wurde. Allerdings ließ sich keine Parallelität zwischen dem Auftreten der Öltypen und den beschriebenen morphologischen Typen erkennen. Auf die Frage, ob und inwieweit sich hieraus taxonomische Konsequenzen ableiten lassen, wird in Kapitel 10 eingegangen.

7.4. Das ätherische Öl des Krautes von *S. creticum* s.l.

Da sich im Laufe dieser Untersuchung bereits gezeigt hatte, dass die ätherischen Öle unterschiedlicher Pflanzenteile deutliche Unterschiede aufweisen können (vgl. Kapitel 3.6), wurde auch das ätherische Krautöl von *S. creticum* untersucht. Als Material für die Untersuchung diente das Kraut (Stängel und Blätter) von *S. creticum*, das im Juni 1992 auf dem Berg Nif (Izmir/Türkei) gesammelt wurde und stammte somit von den gleichen Pflanzen, die auch bei den Untersuchungen der Fruchttöle verwendet wurden (Kapitel 7.3.1). Zum Vergleich wurden zwei weitere, im Mai 1996 gesammelte Proben herangezogen, wobei die Fundpunkte ebenfalls mit denen der Untersuchung der Früchte identisch waren. Der eine befand sich bei Köyceğiz/Türkei, während es sich bei dem zweiten in der Nähe von Honaz/Türkei um einen Fundpunkt der *S. creticum*-Variante handelte. Die Analyse der ätherischen Öle, die durch Wasserdampfdestillation aus dem zerkleinerten Pflanzenmaterial gewonnen wurden (s. Kapitel 3.3.1), erfolgte mittels GC.

Das GC des von Nif stammenden Krautöls (Abb. 86) lässt eine gute Übereinstimmung mit dem GC des entsprechenden Fruchttöls (Abb. 75) erkennen. Lediglich im Retentionsbereich der Monoterpen-Kohlenwasserstoffe zwischen 0 und 15 min ist eine abweichende Zusammensetzung festzustellen sowie bei 66,17 min, wo ein einzelner Peak mit 5,6 Flächenprozenten (Peak-Nr. 53) zu erkennen ist, der im GC des Fruchttöls nicht zu beobachten war.

Insgesamt ließen sich im Krautöl von Nif 30 Komponenten identifizieren, was einem Anteil am Gesamtöl von 96,05% entspricht (Tabelle 31). Die Hauptkomponenten in diesem Öl sind Furanogermacren und Furanoelemen, die mit insgesamt fast 50% vertreten sind, sowie Germacron und dessen Cope-Umlagerungsprodukt β -Elemenon mit zusammen annähernd 30%. Als weitere Furanosesquiterpene ließen sich außerdem 5,6% Furano-4(15)-eudesmen-1-on (**15**) neben fast 2% 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen (**1**) nachweisen. Unter den Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen, deren Gesamtanteil in diesem Öl mit 6% vergleichsweise gering ist, sind Germacren B (etwa 3%) und β -Elemen (ca. 1%) die vorherrschenden Verbindungen. Aus der Gruppe der Monoterpen-Kohlenwasserstoffe ließen sich lediglich 3-Caren (1,1%) und Myrcen (1,8%) in nennenswerten Konzentrationen nachweisen.

Im ätherischen Öl des bei Köyceğiz gesammelten Krautes sind Furanogermacren/Furanoelemen mit zusammen etwa 57% enthalten (Tabelle 31), wobei – höchstwahrscheinlich aufgrund einer höheren Injektortemperatur – ausschließlich das Cope-Umlagerungsprodukt Furanoelemen detektiert wurde (vgl. Kapitel 4.3.3). Darüber hinaus wurden jeweils ca. 9% Germacron und β -Elemenon gefunden. Eine Reihe weiterer Komponenten mit Gehalten um 1%, bei denen es sich

vermutlich um Furanosesquiterpene handelt (**26-31**, Peak-Nrn. 44-47) und die bereits in den ätherischen Ölen der zuvor untersuchten *Smyrniun*-Arten detektiert wurden, ließen sich nicht identifizieren, da eine ausreichende Menge an ätherischem Öl nicht zur Verfügung stand. Die jeweiligen Massenspektren werden in Kapitel 13 wiedergegeben. Dagegen erwies sich Komponente **18** (Peak-Nr. 50), die mit einem Anteil 2% nachgewiesen wurde, als identisch mit 3-Acetoxyfuranogermacren, einer der Hauptkomponenten des Fruchttöls von *S. cordifolium* (vgl. Kapitel 8.3). An Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen sind vor allem γ -Elemen (3,2%), β -Elemen (2,5%), Germacren B (2%) und Germacren D (1,3%) zu nennen. Monoterpen-Kohlenwasserstoffe wurden in diesem Öl dagegen nur in Spuren detektiert.

Im ätherischen Öl des aus Honaz stammenden Krautes der *S. creticum*-Variante konnten insgesamt 32 Komponenten identifiziert werden (95,54% des Gesamtöls, *Tabelle 32*). Die wichtigsten Bestandteile in diesem Öl sind Furano-4(15)-eudesmen-1-on (**15**) mit 30%, gefolgt von jeweils etwa 20% 1 β -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen (**1**) und Furanogermacren/Furanoelemen (**6/7**). Außerdem sind 9,5% der Komponente **19** (Peak-Nr. 43) enthalten, die auch im Fruchttöl von *S. galaticum* gefunden und als Smyrnicordifuran identifiziert wurde (s. Kapitel 9.3.1). Unter den Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen ist Germacren D mit 9,3% die dominierende Komponente. Daneben sind 3,6% γ -Elemen, 2% Germacren B und 1,5% β -Elemen enthalten. Monoterpen-Kohlenwasserstoffe sind wie in den zuvor untersuchten Krautölen von *S. creticum* s.s. nur in geringen Mengen vertreten.

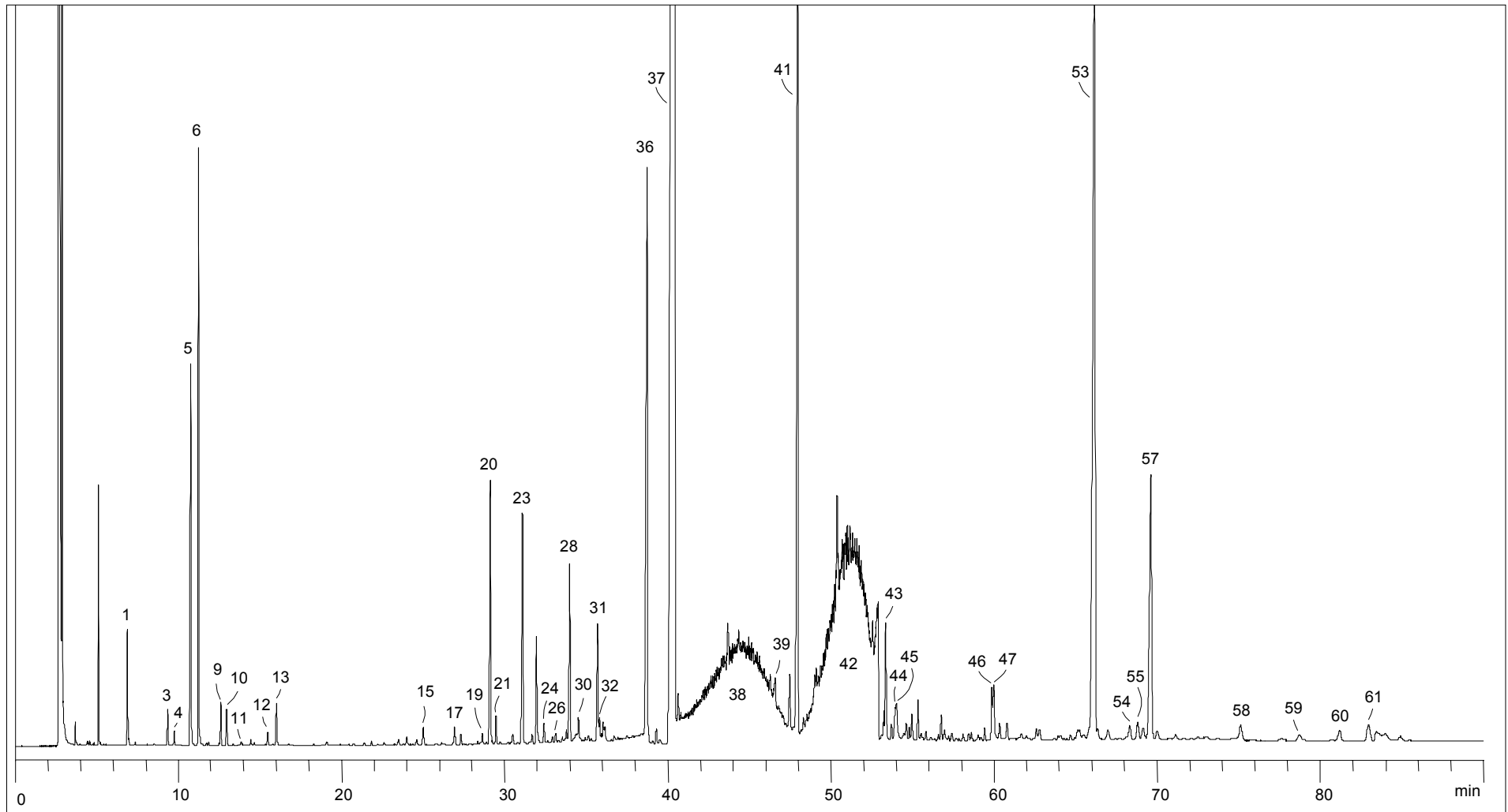


Abb. 86: Gaschromatogramm (DB-Wax) des ätherischen Krautöls von *S. creticum* (Nif dağ/Türkei 1992)

7.5. Das ätherische Öl der Wurzeln von *S. creticum* s.l.

Das Wurzelöl von *S. creticum* s.l. wurde aus den zuvor genannten Gründen ebenfalls in die Untersuchung einbezogen. Hierfür wurde das Pflanzenmaterial der bereits für die Früchte und das Kraut aufgesuchten Fundpunkte verwendet. Im Einzelnen wurden jeweils im Juni 1992 und im Mai 1996 bei Nif die Wurzeln von *S. creticum* und bei Honaz entsprechend von der zuvor beschriebenen *S. creticum*-Variante gesammelt. Allerdings stammten die bei Nif im Mai 1996 geernteten Wurzeln von 1-jährigen Pflanzen, während alle übrigen im 2. Vegetationsjahr, also zur Blütezeit gesammelt wurden. Die jeweiligen ätherischen Öle wurden aus den zerkleinerten Wurzeln durch Wasserdampfdestillation gewonnen und anschließend mittels GC und GC-MS analysiert.

Das ätherische Öl der 1992 bei Nif gesammelten Wurzel zeigt ein Gaschromatogramm (Abb. 87), das eine große Ähnlichkeit mit dem GC des Fruchtöls (Abb. 75) sowie des Krautöls (Abb. 86) erkennen lässt. Insbesondere sieht man zwischen 40 und 55 min die auffälligen, breitgezogenen Peaks von Furanogermacren (Furanodien, Peak 38) und Germacron (Peak 42) sowie die direkt davor liegenden Peaks der entsprechenden Cope-Umlagerungsprodukte Furanoelemen (Peak 37) und β -Elemenon (Peak 41). Im Retentionsbereich der Monoterpen-Kohlenwasserstoffe sind eine ganze Reihe von Peaks zu erkennen, von denen 3-Caren (Peak 5), β -Pinen (Peak 3) und α -Pinen (Peak 1) mit Gehalten zwischen 2 und 3% in den Vordergrund treten. Bei 51,2 min erscheint ein Peak, der in diesem Öl fast 10% erreicht (Peak-Nr. 43) und der im GC des Frucht- und des Krautöls nicht oder kaum zu erkennen war. Die diesem Peak entsprechende Komponente **19** erwies sich als identisch mit dem aus *S. galaticum* isolierten Smyrnicordifuran (Kapitel 9.3.1). Wie aus *Tabelle 31* zu ersehen ist, enthält das ätherische Öl der 1992 gesammelten Wurzeln jeweils rund 30% Furanogermacren/Furanoelemen und Germacron/ β -Elemenon, während Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe lediglich mit Anteilen unter 1% vertreten sind.

Im ätherischen Öl der 1996 bei Nif gesammelten, einjährigen Wurzeln ist, anders als im zuvor diskutierten Wurzelöl 2-jähriger Pflanzen, β -Pinen mit einem Gehalt von über 30% die Hauptkomponente. Weitere Monoterpen-Kohlenwasserstoffe sind Myrcen und α -Pinen, die jedoch mit 3 bzw. 2% vergleichsweise geringe Gehalte aufweisen. Furanogermacren und Furanoelemen erreichen zusammen einen Anteil von 22%, wobei Letzteres aufgrund der im GC vorliegenden Bedingungen (vgl. Kapitel 4.3.3) stark dominiert. Während Germacron und β -Elemenon lediglich mit zusammen etwa 10% enthalten sind, ließen sich 17% der Komponente **19** nachweisen, die auch im Wurzelöl von 1992 gefunden wurde und Smyrnicordifuran, einem Inhaltsstoff von *S. galaticum*, entspricht. Daneben wurden fast 5% der Komponente **31** detektiert, die allerdings

nicht identifiziert werden konnte, da hierfür ausreichende Mengen ätherischen Öls nicht zur Verfügung standen. Das Massenspektrum dieser Verbindung, das in Kapitel 13 abgebildet ist, zeigt einen intensiven Basispeak von $m/z = 108$ sowie einen Molekülpeak von $m/z = 214$ und deutet somit auf die Struktur eines Furanosesquiterpens der Summenformel $C_{15}H_{18}O$. Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe sind abgesehen von γ -Elemen und Germacren D (jeweils rund 1%) nicht in nennenswerten Mengen enthalten.

Im ätherischen Öl, das aus den 1992 gesammelten Wurzeln der *S. creticum*-Variante gewonnen wurde, ließen sich insgesamt 26 Komponenten identifizieren, was einem Anteil des Gesamtöls von 90,29% entspricht (Tabelle 32). Die dominierenden Bestandteile sind Furanogermacren und Furanoelemen mit zusammen 45,5%, gefolgt von 28% Smyrnicordifuran (**19**). Weiterhin wurden 3% der oben erwähnten, nicht identifizierten Komponente **31**, bei der es sich vermutlich ebenfalls um ein Furanosesquiterpen ($C_{15}H_{18}O$) handelt, sowie 3% 1β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen (**1**) und 1% Furano-4(15)-eudesmen-1-on (**15**) detektiert. Monoterpen-Kohlenwasserstoffe sind bis auf β -Pinen (4,9%) in diesem Öl nur in geringen Mengen vertreten. Das Gleiche gilt auch für die Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe, von denen lediglich Germacren B (2%) in nennenswerten Mengen von mehr als 1% enthalten ist.

Bei der Analyse des ätherischen Wurzelöls der *S. creticum*-Variante von 1996 wurden insgesamt 29 Bestandteile, entsprechend 93,68% identifiziert. Die Hauptkomponenten sind wiederum Furanogermacren/Furanoelemen mit zusammen 41% sowie Smyrnicordifuran (**19**), das hier sogar einen Anteil von fast 35% erreicht. Weitere wichtige Bestandteile sind 3-Acetoxymurano-4(15)-eudesmen (**18**) (vgl. Kapitel 8.3) und Komponente **31** mit jeweils 4% sowie 3% 1β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen. Dagegen sind Mono- und Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe, wie in den zuvor untersuchten Wurzelölen von *S. creticum* s.l., nur in geringen Konzentrationen vertreten. Von diesen weisen lediglich β -Pinen und γ -Elemen Gehalte über 1% auf (1,8% bzw. 1,2%).

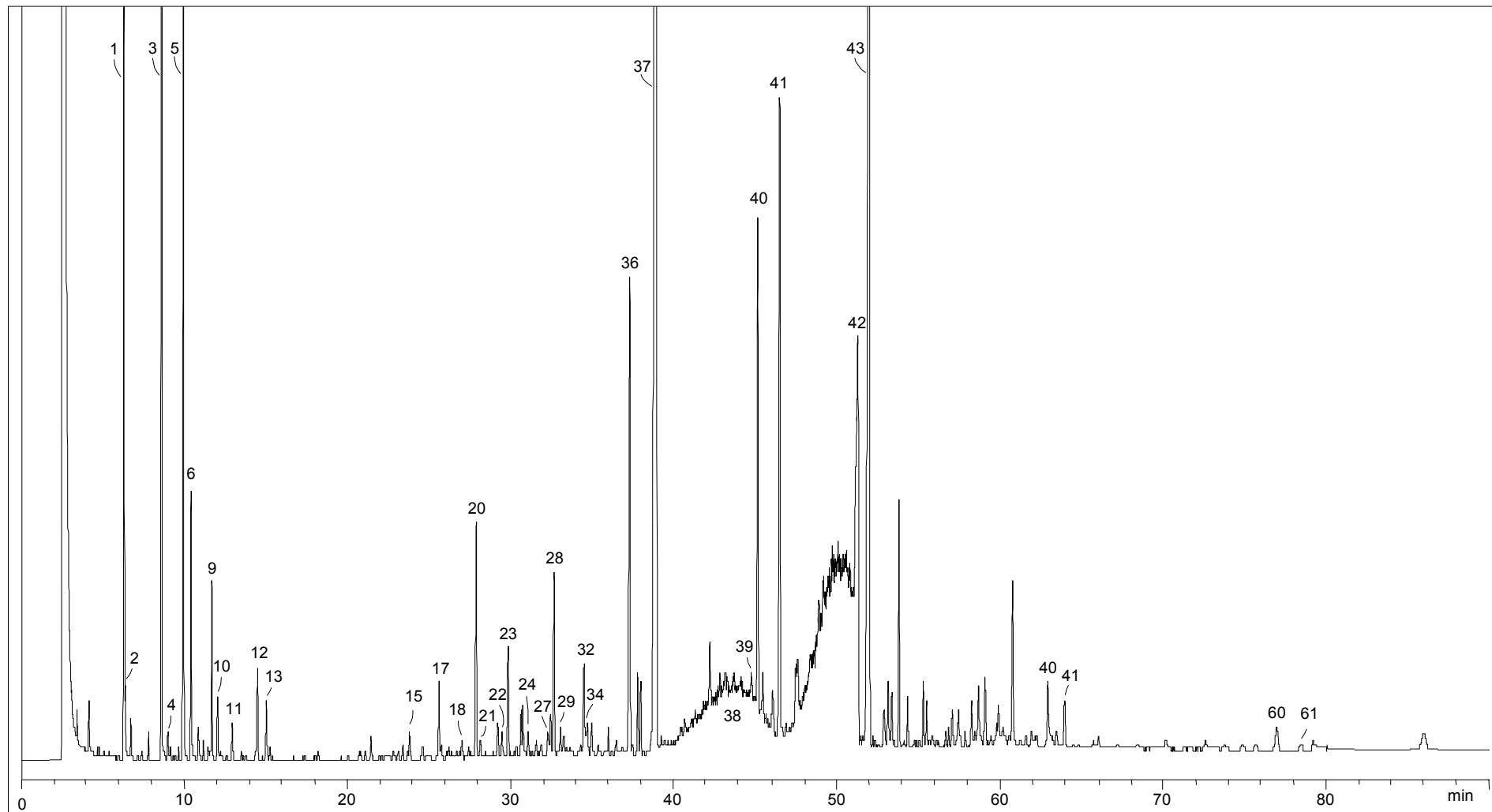


Abb. 87: Gaschromatogramm (DB-Wax) des ätherischen Wurzelöls von *S. creticum* (Nif dağ/Türkei 1992)

Tabelle 31: Prozentuale Zusammensetzung der ätherischen Öle verschiedener Pflanzenteile von *S. creticum* s.s.

Peak Nr.	Komponente	1	2	3	4	KI _{DB-Wax}
1	α -Pinen	0,25	0,04	2,23	1,94	1026,4
2	α -Thujen	<0,01	<0,01	0,19	<0,01	1029,8
3	β -Pinen	0,10	<0,01	3,04	30,31	1114,6
4	Sabinen	0,03	<0,01	<0,01	0,27	1126,3
5	3-Caren	1,11	0,05	3,36	0,35	1153,8
6	Myrcen	1,76	} 0,90	0,81	3,21	1167,4
7	α -Phellandren	<0,01		<0,01	<0,01	1170,4
8	p-Mentha-1(7),8-dien	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1175,0
9	Limonen	0,12	0,02	0,61	0,35	1205,9
10	β -Phellandren	0,11	<0,01	0,19	0,50	1216,9
11	2-Pentylfuran	<0,01	<0,01	0,12	<0,01	1236,5
12	p-Cymen	0,04	<0,01	0,32	<0,01	1275,9
13	Terpinolen	0,12	<0,01	0,19	0,05	1289,2
14	δ -Elemen	<0,01	0,10	<0,01	0,04	1475,9
15	α -Copaen	0,06	0,21	0,11	0,07	1499,1
16	β -Bourbonen	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1525,3
17	β -Cubeben	0,06	0,21	0,29	0,05	1545,3
18	(E)-p-Menth-2-en-1-ol	<0,01	<0,01	0,07	<0,01	1573,1
19	β -Elemen Isomer	0,04	<0,01	<0,01	0,06	1586,0
20	β -Elemen	0,94	2,48	0,95	0,93	1597,1
21	β -Caryophyllen	0,11	0,15	0,08	0,41	1605,9
22	(Z)-p-Menth-2-en-1-ol	<0,01	<0,01	0,13	<0,01	1639,2
23	γ -Elemen	0,76	3,24	0,43	1,23	1646,1
24	α -Humulen	0,07	0,17	0,10	0,18	1679,0
25	Furfurylalkohol	<0,01	<0,01	<0,01	0,06	1682,7
26	γ -Muurolen	0,03	0,05	<0,01	0,15	1697,5
27	α -Terpineol	<0,01	<0,01	0,12	<0,01	1707,9
28	Germacren D	0,73	1,33	0,76	1,01	1719,0
29	β -Selinen	<0,01	<0,01	0,09	<0,01	1730,2
30	α -Selinen	0,11	0,56	0,07	<0,01	1732,4
31	Geranylacetat	0,34	} 0,20	<0,01	0,16	1764,0
32	δ -Cadinen	0,07		0,52	<0,01	1766,8
33	γ -Cadinen	<0,01	0,03	<0,01	0,09	1770,4
34	Germacren A?	<0,01	<0,01	0,13	<0,01	1771,5
35	Selina-3(7),11-dien?	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	1790,8
36	Germacren B	2,93	2,00	2,19	0,73	1844,3
37	Furanoelemen (Isofuranogermacren, 7)	30,82	57,33	18,84	22,33	1886,2
38	Furanogermacren (Furanodien, 6)	18,94	<0,01	14,54	<0,01	–
39	Germacra-1(10),5-dien-4 β -ol	0,24	<0,01	0,22	<0,01	2058,6
40	C ₁₅ H ₁₈ O (31)	<0,01	0,14	2,09	4,78	2061,1
41	β -Elemenon (13)	3,22	8,61	2,74	4,90	2107,2
42	Germacron (12)	24,55	8,82	26,70	5,24	2260,2
43	Smyrnicordifuran (19)	0,43	<0,01	9,53	17,45	2273,9

44	C ₁₅ H ₁₈ O (26)	<0,01	1,19	0,12	<0,01	2295,9
45	C ₁₅ H ₁₈ O (27)	<0,01		0,20	<0,01	2298,2
46	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (28)	0,26	1,02	<0,01	<0,01	2491,1
47	C ₁₅ H ₂₂ O ₂ (30)	0,22	1,30	<0,01	<0,01	2494,8
48	(Z)-3-Acetoxyfuranoelemen (17)	<0,01	0,76	<0,01	0,47	2524,0
49	3-Acetoxyfuranogermacren (18)	<0,01	2,18	<0,01	1,67	–
50	(E)-3-Acetoxyfuranoelemen(16)	<0,01	0,27	<0,01	0,21	2570,3
51	(Z)-2-Acetoxyfuranoelemen (9)	<0,01	0,44	<0,01	<0,01	2567,1
52	4,5-Epoxyelemenon (14)	<0,01	<0,01	0,47	<0,01	2632,8
53	Furano-4(15)-eudesmen-1-on (15)	5,65	0,57	0,25	<0,01	2650,9
54	C ₁₇ H ₂₂ O ₃ (29)	0,10	0,54	<0,01	<0,01	2702,0
55	Furanoteremophil-1-on (3)	0,11	<0,01	<0,01	<0,01	2711,3
56	1 α -Acetoxyfuran-4(15)-eudesmen (11)	0,08	<0,01	<0,01	<0,01	2715,0
57	1 β -Acetoxyfuran-4(15)-eudesmen (1)	1,85	<0,01	<0,01	<0,01	2722,2
58	4-Hydroxyfuran-1(10)-guajen? (10)	0,15	1,06	<0,01	<0,01	2820,4
59	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (20)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	2871,4
60	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (21)	0,12	<0,01	0,26	<0,01	2904,7
61	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (22)	0,16	<0,01	<0,01	0,16	2924,4
62	Linderazulen (5)	<0,01	0,16	<0,01	<0,01	2945,6
Gesamt		96,91	96,13	93,05	96,24	
Monoterpen-Kohlenwasserstoffe		11,09	1,01	10,94	1,09	
Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe		5,91	10,63	5,46	4,95	
Monoterpene, oxygeniert		0,34	0,10	0,58	0,16	
Sesquiterpene, oxygeniert		86,80	84,39	75,95	84,33	
Furanosesquiterpene		58,89	66,96	45,82	47,07	

1: Kraut, Nif dağ Juni 1992
2: Kraut, Köyceğiz Mai 1996

3: Wurzel, Nif dağ (2-jährig) Juni 1992
4: Wurzel, Nif dağ (1-jährig) Mai 1996

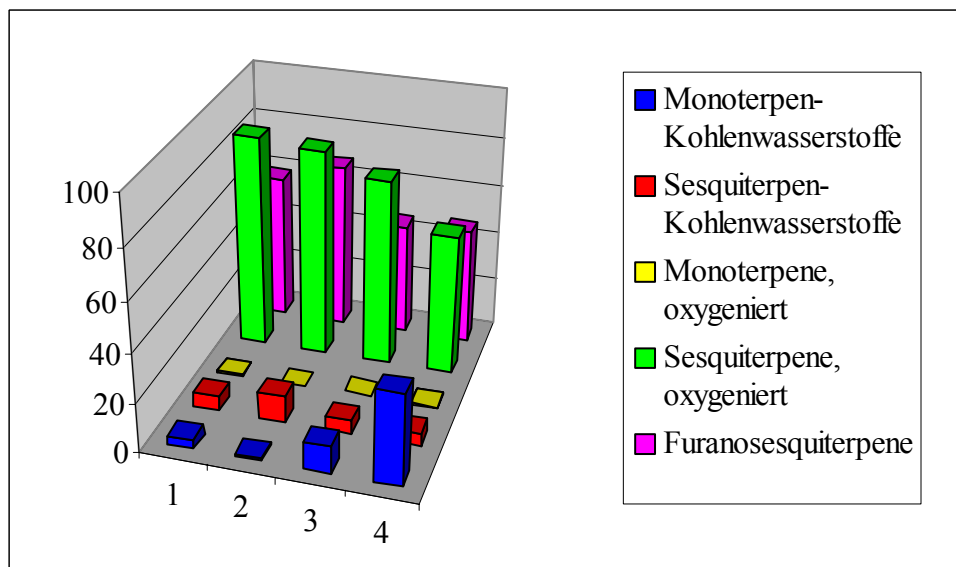


Abb. 88: Prozentuale Verteilung der Inhaltsstoffe der ätherischen Öle verschiedener Pflanzenteile (1-4) von *S. creticum* s.s. auf die einzelnen Inhaltsstoffgruppen

1: Kraut, Nif dağ Mai 1992
2: Kraut, Köyceğiz Mai 1996

3: Wurzel, Nif dağ (2-jährig) 1992
4: Wurzel, Nif dağ (1-jährig) 1996

Tabelle 32: Prozentuale Zusammensetzung der ätherischen Öle verschiedener Pflanzenteile von *S. creticum* var. (Honaz dağ/Türkei)

Peak Nr.	Komponente	1	2	3	KI _{DB-Wax}
1	α -Pinen	0,06	0,44	0,57	1019,4
2	α -Thujen	0,02	0,06	0,10	1023,0
3	β -Pinen	0,06	4,95	1,84	1106,0
4	3-Caren	<0,01	0,29	0,33	1143,5
5	Myrcen	0,09	0,16	0,10	1159,4
6	Limonen	0,03	0,24	0,09	1195,0
7	β -Phellandren	0,04	0,17	0,06	1204,6
8	Terpinolen	<0,01	<0,01	<0,01	1273,4
9	δ -Elemen	0,06	<0,01	0,03	1466,8
10	α -Copaen	0,11	<0,01	<0,01	1485,9
11	β -Bourbonen	<0,01	<0,01	<0,01	1512,0
12	β -Cubeben	0,11	<0,01	<0,01	1533,3
13	β -Ylangen	<0,01	<0,01	0,04	1570,4
14	β -Elemen-Isomer	0,08	<0,01	0,05	1574,0
15	β -Elemen	1,52	0,93	0,95	1586,3
16	β -Caryophyllen	0,11	0,10	0,04	1590,0
17	γ -Elemen	3,56	0,45	1,21	1634,2
18	α -Humulen	0,15	0,07	0,05	1661,5
19	γ -Muurolen	<0,01	<0,01	0,02	1687,0
20	Germacren D	9,26	0,53	0,76	1702,7
21	β -Selinen	0,04	0,06	<0,01	1712,0
22	α -Selinen	0,27	0,29	<0,01	1718,9
23	Geranylacetat	} 0,71	0,31	} 0,08	1749,5
24	δ -Cadinen		0,10		1749,5
25	Germacren B	2,10	2,25	0,66	1818,9
26	Furanoelemen (Isofuranogermacren, 7)	21,10	26,46	40,71	1874,6
27	Furanogermacren (Furanodien, 6)	<0,01	19,03	<0,01	–
28	1,5-Epoxysalvial-4(14)-en?	<0,01	<0,01	<0,01	1909,9
29	Germacra-1(10),5-dien-4 β -ol	0,08	<0,01	<0,01	2036,1
30	C ₁₅ H ₁₈ O (31)	0,26	3,39	4,07	2053,3
31	β -Elemenon (13)	0,55	0,10	0,27	2062,3
32	Germacron (12)	0,28	0,29	0,92	2211,9
33	Smyrnicordifuran (19)	0,44	28,08	34,79	2235,0
34	C ₁₅ H ₁₈ O (26)	<0,01	<0,01	<0,01	2257,7
35	C ₁₅ H ₁₈ O (27)	<0,01	<0,01	<0,01	2257,7
36	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (28)	<0,01	0,09	<0,01	2443,2
37	(Z)-3-Acetoxyfuranoelemen (17)	0,62	<0,01	1,47	2476,9
38	(E)-3-Acetoxyfuranoelemen (16)	0,78	<0,01	0,45	2523,2
39	3-Acetoxyfuranogermacren (18)	1,81	<0,01	4,21	–
40	Furano-4(15)-eudesmen-1-on (15)	31,56	1,23	0,36	2600,3
41	Furanoeremophil-1-on (3)	<0,01	0,55	<0,01	2661,7
42	1 β -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen (1)	19,94	3,00	3,41	2686,9
43	1 β -Acetoxyfurano-3-eudesmen (4)	<0,01	0,15	0,11	2691,7
44	4-Hydroxyfurano-1(10)-guajen? (10)	<0,01	<0,01	<0,01	2812,6

45	$C_{15}H_{20}O_2$ (20)	0,03	<0,01	0,04	2824,0
46	$C_{15}H_{20}O_2$ (21)	0,05	0,47	0,07	2857,5
47	$C_{15}H_{20}O_2$ (22)	1,15	<0,01	0,16	2885,9
Gesamt		97,03	94,24	98,02	
Monoterpen-Kohlenwasserstoffe		0,30	3,09	7850,9	
Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe		17,78	4,78	3,86	
Monoterpene, oxygeniert		0,30	0,31	0,04	
Sesquiterpene, oxygeniert		78,65	82,84	91,04	
Furanosesquiterpene		77,74	82,45	89,85	

1: Kraut, Mai 1996

3: Wurzel, Mai 1996

2: Wurzel, Juni 1992

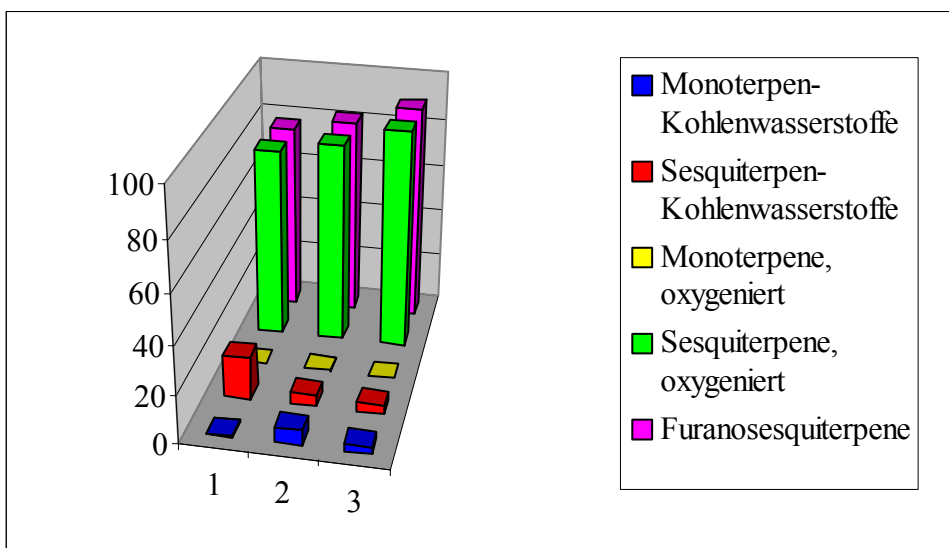


Abb. 89: Prozentuale Verteilung der Inhaltsstoffe der ätherischen Öle verschiedener Pflanzenteile (1-3) von *S. creticum* var. auf die einzelnen Inhaltsstoffgruppen

1: Kraut, Mai 1996

3: Wurzel, Mai 1996

2: Wurzel, Juni 1992

7.6. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Von *S. creticum* s.l. lassen sich zunächst die aus den gleichen Pflanzenteilen gewonnenen Öle unterschiedlicher Fundpunkte bzw. Jahrgänge einander gegenüber stellen. Anschließend lassen sich auch Vergleiche zwischen den aus verschiedenen Pflanzenteilen stammenden Ölen desselben Fundortes bzw. Ausgangsmaterials ziehen.

Vergleicht man die Zusammensetzungen der untersuchten Krautöle von *S. creticum* s.s. (Nif, Köyceğiz) und der *S. creticum*-Variante (Honaz) miteinander, so sind bedeutende qualitative und quantitative Unterschiede zu erkennen, die sich in ähnlicher Weise bereits zwischen den Fruchtölen beobachten ließen und das Vorliegen unterschiedlicher Öltypen nahe legten (vgl. Kapitel 7.3.7). Zwischen den Krautölen von *S. creticum* s.s. aus Nif und Köyceğiz sind die Unterschiede jedoch vergleichsweise geringfügig. Sie betreffen insbesondere die Hauptkomponenten Furanogermacren/Furanoelemen und Germacron/ β -Elemenon (vgl. *Tabelle 31*), die in beiden Ölen mit unterschiedlichen Anteilen vertreten sind, jedoch jeweils einen Gesamtgehalt von 75-77% ergeben. Größere Abweichungen zeigt dagegen das Öl des bei Honaz gesammelten Krautes der *S. creticum*-Variante: als Hauptkomponenten wurden Furano-4(15)-eudesmen-1-on und 1 β -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen (32 bzw. 20%) detektiert, während Furanogermacren/Furanoelemen und Germacron/ β -Elemenon (21 bzw. 1%) mit wesentlich geringeren Anteilen vertreten sind als in den zuvor diskutierten Krautölen von *S. creticum* s.s..

Bei der Untersuchung der Wurzelöle standen Wurzeln von 2 verschiedenen Fundpunkten zur Verfügung, die in jeweils 2 verschiedenen Jahren gesammelt wurden. Die ätherischen Öle der 1992 bzw. 1996 bei Honaz gesammelten Wurzeln der *S. creticum*-Variante weisen vergleichbare Zusammensetzungen auf: beide bestehen vorwiegend aus Furanogermacren/Furanoelemen und Smyrnicordifuran, wobei der Gehalt an Smyrnicordifuran im Wurzelöl von 1996 etwas höher, und der von Furanogermacren/Furanoelemen geringer ist als im Wurzelöl von 1992. Jedoch betragen die Gesamtgehalte der genannten Komponenten in beiden Ölen 73-75% und sind somit vergleichbar. Das im Öl von 1992 detektierte 1 β -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen sowie Komponente **31**, bei dem es sich höchstwahrscheinlich ebenfalls um ein Furanosesquiterpen handelt, wurden auch im Öl von 1996 mit ähnlichen Gehalten von 3-4% gefunden. Abgesehen von den insgesamt übereinstimmenden Zusammensetzungen sind jedoch auch Unterschiede zu erkennen: so konnte 3-Acetoxyfuranogermacren, das zusammen mit den entsprechenden Cope-Umlagerungsprodukten (Z)- und (E)-3-Acetoxyfuranoelemen im Wurzelöl von 1996 mit 6,1% enthalten ist, im Wurzelöl von 1992 nicht nachgewiesen werden.

Demgegenüber unterscheiden sich bei *S. creticum* s.s. die ätherischen Wurzelöle des gleichen Fundpunktes (Nif, 1992, 1996) deutlich voneinander, was möglicherweise dadurch zu erklären ist, dass die Wurzeln von 1996 im 1. Vegetationsjahr, also nicht zur Blütezeit, wie die Wurzeln von 1992 geerntet wurden. Der auffallendste Unterschied besteht in einem erheblich höheren Gehalt an β -Pinen von 30% gegenüber 3% im Öl von 1992. Quantitative Abweichungen sind auch bei den oxygenierten Sesquiterpenen zu beobachten: während die Gehalte an Germacron/ β -Elemenon und Furanogermacren/Furanoelemen um 20 bzw. 10% geringer sind, wurde Smyrnicordifuran mit einem etwa 10% höheren Gehalt gefunden. Vergleicht man die ätherischen Wurzelöle von *S. creticum* s.s. mit denen der *S. creticum*-Variante, so sind ähnliche Unterschiede wie zwischen den entsprechenden Frucht- und Krautölen zu erkennen. Insbesondere ist in den Ölen der *S. creticum*-Variante ein wesentlich geringerer Germacron/ β -Elemenon-Gehalt (0-12%) zu verzeichnen als in den Ölen von *S. creticum* s.s. (30-40%). Andererseits ließ sich Furano-4(15)-eudesmen-1-on, ein wichtiger Bestandteil in den ätherischen Ölen der *S. creticum*-Variante, in den Ölen von *S. creticum* s.s. nicht nachweisen. Unabhängig von diesen typenbedingten Unterschieden ist in allen untersuchten Wurzelölen mindestens 10-30% Smyrnicordifuran enthalten, das in den Ölen der anderen Pflanzenteile höchstens in Spuren vertreten ist. Diese Komponente lässt sich somit als charakteristisch für die Wurzelöle von *S. creticum* s.l. ansehen.

Von den bei Nif im Juni 1992 gesammelten Pflanzen wurden die ätherischen Öle der Früchte, des Krautes (Blätter und Stängel) sowie der Wurzel untersucht. Bei einer Gegenüberstellung der jeweiligen Zusammensetzungen der ätherischen Öle fällt auf, dass alle genannten Öle aus mindestens 75% oxygenierten Sesquiterpenen bestehen, die durch hohe Anteile an Furanogermacren/Furanoelemen und Germacron/ β -Elemenon charakterisiert sind. Während im Fruchtlöl Germacron und β -Elemenon mit zusammen 40,5% vorherrschen, findet man im Krautöl einen höheren Gehalt an Furanogermacren und Furanoelemen von zusammen 49,8%. Jedoch ergeben die genannten Verbindungen in beiden Ölen einen Gesamtanteil von rund 77%. Im Wurzelöl betragen die Gehalte von Furanogermacren/Furanoelemen und Germacron/ β -Elemenon 33 bzw. 29% und sind somit insgesamt geringer. Stattdessen ließen sich hier fast 10% Smyrnicordifuran nachweisen, das im Frucht- und Krautöl höchstens in Spuren vertreten ist. Das Krautöl enthält im Gegensatz zu den beiden anderen Ölen 5,6% Furano-4(15)-eudesmen-1-on und 1,8% β -Acetoxifyrano-4(15)-eudesmen. Weitere Unterschiede zeigen sich in der Zusammensetzung der Monoterpen-Kohlenwasserstoffe. Während das Fruchtlöl durch einen vergleichsweise hohen Anteil an β -Phellandren von fast 9% charakterisiert ist und im Krautöl 3-Caren und Myrcen mit 1,8 bzw. 1,1% die vorherrschenden Monoterpen-Kohlenwasserstoffe sind, dominieren im Wur-

zelöl 3-Caren, β -Pinen und α -Pinen mit 3,4, 3 und 2,2%. Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe sind in allen 3 Ölen lediglich mit einem geringen Anteil von 5-6% vertreten.

Von den ätherischen Ölen der bei Honaz gesammelten *S. creticum*-Variante lassen sich das Frucht- und das Wurzelöl von 1992 sowie das Kraut- und das Wurzelöl von 1996 miteinander vergleichen. Dagegen ist ein Vergleich des Frucht- und des Krautöls der unterschiedlichen Jahrgänge nur mit Einschränkung möglich, da hier unter anderem der Einfluss unterschiedlicher Erntezeitpunkte (Juni 1992, Mai 1996) berücksichtigt werden muss. Beide Öle von 1992 bestehen zu über 80% aus oxygenierten Sesquiterpenen mit einem hohen Anteil an Furanogermacren und Furanoelemen, während Germacron und β -Elemenon in vergleichsweise geringen Mengen vertreten sind. Wie bei den zuvor diskutierten Ölen von *S. creticum* s.s. unterscheidet sich das Wurzel- vom Fruchtöl jedoch durch ca. 10% geringere Gehalte sowohl an Furanogermacren/Furanoelemen (45 gegenüber 53%) als auch an Germacron/ β -Elemenon (0,4 gegenüber 12%) und ist durch vergleichsweise hohe Gehalte an Smyrnicordifuran (fast 28%) und Komponente **31** (3,4%) charakterisiert, die im Fruchtöl nur in Spuren vertreten sind. Demgegenüber ließ sich Furano-4(15)-eudesmen-1-on, das im Fruchtöl mit 13% enthalten ist, im Wurzelöl in wesentlich geringeren Mengen von etwa 1% nachweisen. 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen wurde in beiden Ölen in vergleichbaren Mengen von 3-4% detektiert. In beiden Ölen sind Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe mit 5-8% vertreten und qualitativ ähnlich zusammengesetzt, während Monoterpen-Kohlenwasserstoffe, bis auf β -Pinen mit einem Gehalt von 4,9% im Wurzelöl, prozentual kaum von Bedeutung sind.

Das Krautöl von 1996 enthält im Vergleich zu dem entsprechenden Wurzelöl einen um 20% geringeren Anteil an Furanogermacren/Furanoelemen (21%), während Furano-4(15)-eudesmen-1-on und 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen auffallend hohe Gehalte von 32 bzw. 20% aufweisen. Schließlich sind auch Unterschiede in der Zusammensetzung der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe festzustellen, insbesondere ein verhältnismäßig hoher Anteil an Germacren D im Krautöl (9,3%), der in beiden Wurzelölen unter 1% liegt.

Von den in der Literatur angegebenen Bestandteilen der Lösungsmittelextrakte des Krautes und der Früchte von *S. creticum*, ließen sich Germacron, Furanogermacren und geringe Mengen an Glechomafuran auch in den entsprechenden ätherischen Ölen nachweisen. Dagegen konnte das Vorkommen der in der Literatur beschriebenen Sesquiterpenlactone für die ätherischen Öle nicht bestätigt werden.

8. *S. cordifolium*

8.1. Morphologie und geographische Verbreitung

S. cordifolium Boiss. ist eine kräftige, 50-175 cm hohe Pflanze mit einem gefurchten Stängel. Die Grundblätter und unteren Laubblätter sind 2-3-fach gefiedert mit eiförmigen bis fast kreis-



runden Abschnitten, die am Rand spärlich gesägt bis gezähnt sind. Die oberen Laubblätter sind gegenständig, eiförmig und an der Basis herzförmig, woraus sich der Name der Pflanze ableitet. Sie sind ungestielt, bis zu 8 cm lang und ganzrandig. Die Dolde, die ab Mai Blüten tragen, setzen sich aus 13-18 Strahlen zusammen. Die bei der Reife braun-schwarzen Teilfrüchte erreichen eine

Größe von $3,5 \times 3$ mm und besitzen undeutliche Rückenrippen. Die Griffel sind 1,4-1,8 mm lang und dünn und stehen auch bei der reifen Frucht aufrecht. Man findet *S. cordifolium* bevorzugt an Berghängen und felsigen oder grasbewachsenen Steppen in Höhen zwischen 1400-2000 m. Das Verbreitungsgebiet dieser Pflanze erstreckt sich von Südost-Anatolien über den Norden Iraks und den nördlichen Iran ostwärts bis nach Afghanistan.

8.2. Zusammenstellung der in der Literatur beschriebenen Inhaltsstoffe

In einer ersten Untersuchung der Früchte von *S. cordifolium* wurden aus einem Petrolether-Extrakt insgesamt vier Furanosesquiterpene isoliert, von denen Furanogermacren am stärksten vertreten war⁶⁴. Bei den anderen Furanosesquiterpenen handelte es sich um Glechomafuran, dessen Gehalt jedoch nicht angegeben wurde, sowie um 2 α -Acetoxifyuranogermacren (dort als 2 α -Acetylfuranodien bezeichnet) und 10-Hydroxyfuranogeremophil-3-en-1-on, die beide erstmals in der Natur aufgefunden worden sind (*Abb. 90*).

In einer weiteren Studie, die sich mit den Chloroform-Extrakten der Früchte und der Wurzel befasste, wurden dagegen keine Furanosesquiterpene, sondern ausschließlich Sesquiterpenlactone gefunden⁴⁸. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung, dass Furanosesquiterpene in dem verwendeten Lösungsmittel instabil sind und leicht zu den entsprechenden Lactonen oxidieren⁴². Für die Früchte sind dies im einzelnen 4(5),1(10)-Diepoxygermacranolid, das in einer Untersuchung im Zusammenhang mit der Autoxidation von Glechomafuran aus *S. olusatrum* auch als Glechomanolid 2 bezeichnet wird (Kapitel 3.2) sowie 1 β -Acetoxy-4(15)-eudesmenolid (*Abb. 90-1*) und dessen 8-Hydroxy-Derivat (*Abb. 90-2*). Alle genannten Verbindungen sind auch als Bestandteile der Früchte von *S. olusatrum* beschrieben worden (vgl. Kapitel 3.2). Darüber hinaus war auch das aus Furanogermacren entstandene Lacton in dem Extrakt enthalten und wurde als Glechomanolid bezeichnet. Da in der für diese Verbindung angegebenen Struktur jedoch kein Epoxidring wie in Glechomafuran vorhanden ist, wird in der vorliegenden Arbeit entsprechend der tatsächlichen Struktur der Name Germacratrienolid verwendet.

Aus dem Chloroform-Extrakt der Wurzel von *S. cordifolium* wurden zwei Eudesmadienolide gewonnen, die erstmals in der Natur gefunden wurden und dementsprechend die Namen Smyrnicordiolid und 8-Hydroxysmyrnicordiolid erhielten. Beide Verbindungen dürften – wie in *Abb. 90* dargestellt – aus Germacratrienolid durch Oxidation entstanden sein⁴⁸.

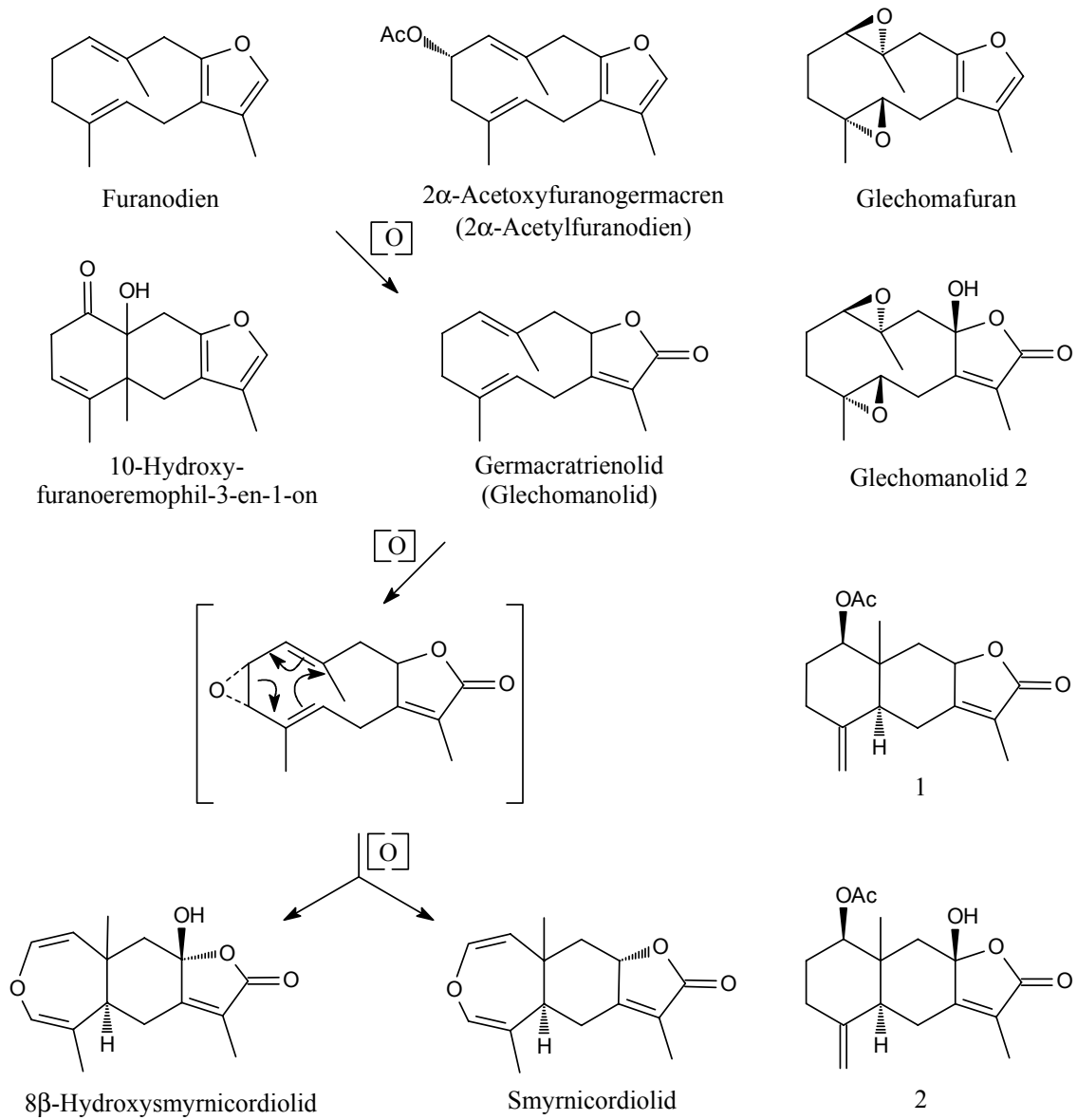


Abb. 90: In der Literatur beschriebene Inhaltsstoffe von *S. cordifolium* und ihre chemischen Zusammenhänge

8.3. Das ätherische Öl der Früchte

Als Ausgangsmaterial dienten Früchte von *S. cordifolium*, die im August 1995 bei Elazığ/Türkei geerntet wurden. Das entsprechende ätherische Öl wurde aus den zerkleinerten Früchten durch Wasserdampfdestillation gewonnen und anschließend mittels GC und GC-MS untersucht, wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben⁴⁵.

Das auf diese Weise erhaltene Gaschromatogramm ist in *Abb. 91* wiedergegeben und zeigt den prozentual größten Teil der Peaks im mittleren Retentionsbereich zwischen 35 und 45 min. Von diesen ist Peak 30 mit 50 Peakflächenprozenten der bedeutendste, gefolgt von den Peaks 23, 20 und 18, die Peakflächenanteile von 11 bzw. jeweils rund 5% aufweisen. Darüber hinaus sind bei etwa 60 min zwei auffallende Peaks zu erkennen (Peak 40 und 41), die jeweils an einer Seite verbreitert und dadurch nicht voneinander getrennt sind.

Die GC-MS-Analyse ermöglichte die Identifizierung von insgesamt 40 Komponenten, was einem Anteil von 80,41% entspricht (*Tabelle 33*). Als Hauptkomponente wurde Furanoelemen (**7**) ermittelt, das zusammen mit Furanogermacren (**6**) in diesem Öl einen Gehalt von insgesamt 51% erreicht. Weitere wichtige Komponenten sind Germacren D mit 10,5% sowie β -Elemen und γ -Elemen mit 5 bzw. 6%. Monoterpen-Kohlenwasserstoffe sind dagegen lediglich in Konzentrationen unter 1% vertreten. Die im Retentionsbereich ab 55 min detektierten Peaks ließen sich, abgesehen von Glechomafuran (**2**, 1,3%), anhand ihres Massenspektrums jedoch nicht identifizieren. Zu diesen gehörten insbesondere die Komponenten **16** und **17** (Peak-Nrn. 40, 41), die im GC als kaum voneinander getrennte Peaks auffielen (s.o.) und einen Anteil von zusammen 14% erreichen. Für eine Strukturermittlung war es daher notwendig, diese zu isolieren. Hierfür wurde das ätherische Öl zunächst trocken säulenchromatographisch vorgetrennt, wobei sich die gesuchten Komponenten in Fraktion 2 anreichern ließen, während die Hauptkomponenten Furano-germacren und Furanoelemen in Fraktion 1 auftraten und dadurch weitgehend abgetrennt werden konnten. Die Isolierung der Komponenten **16** und **17** erfolgte schließlich durch präparative GC. Wie aus einer gaschromatographischen Überprüfung der entsprechenden Fraktionen hervorging, ließen sich die beiden Verbindungen nicht vollständig voneinander trennen, so dass in beiden Fraktionen die jeweils andere Komponente mit bis zu 30% enthalten war. Bei der Strukturaufklärung der beiden Komponenten, die mittels NMR-Spektroskopie erfolgte und in den Kapiteln 8.3.1 (Komponente **16**) und 8.3.2 (Komponente **17**) beschrieben wird, ließen sich jedoch die jeweiligen Signale der verunreinigenden Komponente aufgrund der Konzentrationsunterschiede zuordnen und eliminieren. Komponente **31**, die bereits im Wurzelöl von *S. creticum* s.s. mit 5% detektiert, jedoch nicht identifiziert wurde, ist im untersuchten Öl von *S. cordifolium* mit 1%

enthalten. Eine Isolierung dieser Komponente war jedoch auch aus diesem Öl nicht möglich, da sie sich in ihrer Retentionszeit kaum von Furanogermacren und Furanoelemen unterschied und Letztere mit einem Anteil von 50% zu stark dominierten. Ihr Massenspektrum, das in Kapitel 13 abgebildet ist, zeigt einen Basispeak von $m/z = 108$ und deutet daher auf die Struktur eines Furanosesquiterpens.

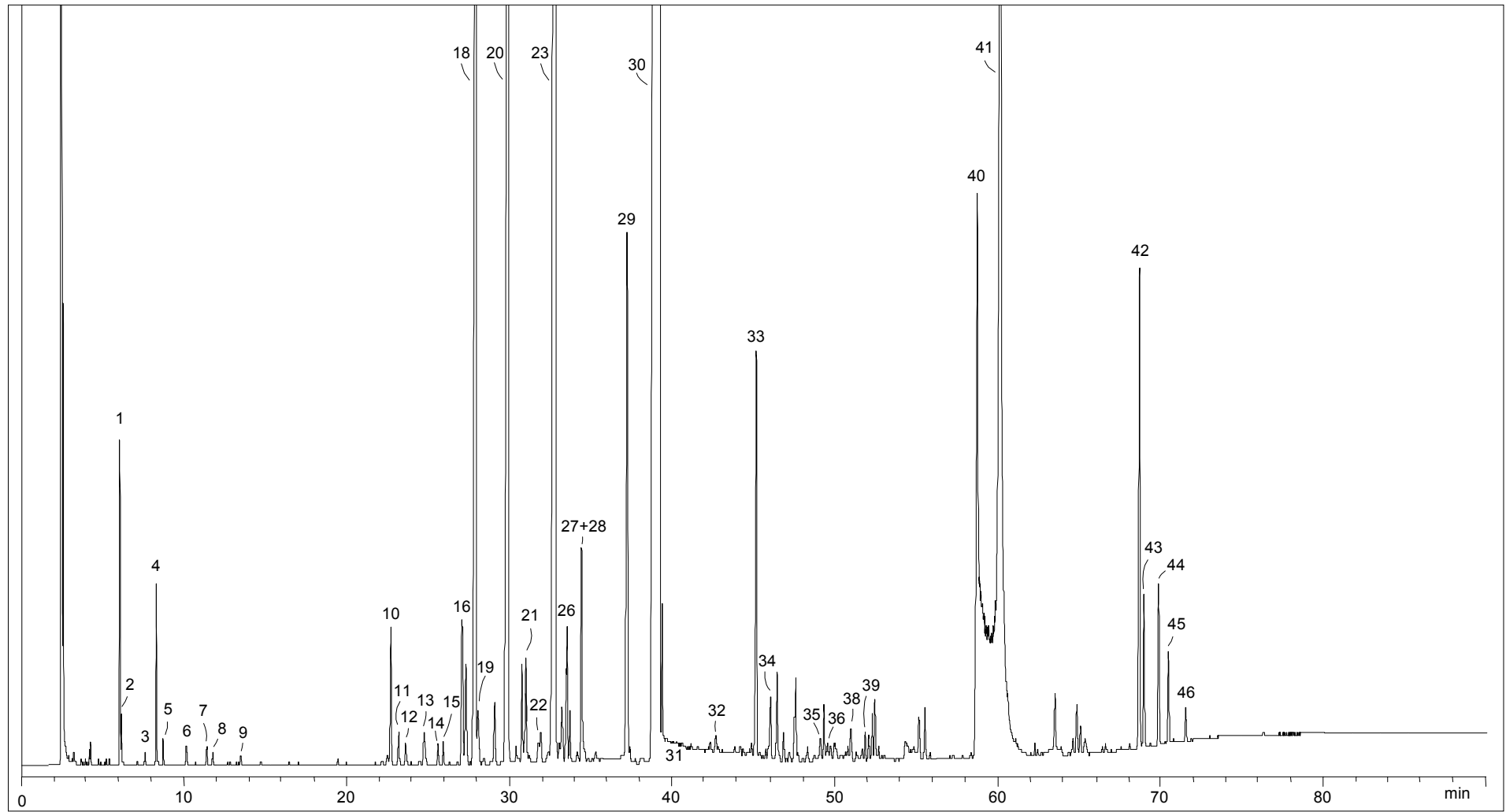


Abb. 91: Gaschromatogramm (DB-Wax) des ätherischen Fruchttöls von *S. cordifolium* (Elaziğ 1995)

Tabelle 33: Zusammensetzung des ätherischen Fruchttöls von *S. cordifolium* (Elazığ/Türkei 1995)

Peak Nr.	Komponente	%	KI _{DB-wax}
1	α -Pinen	0,43	988,8
2	α -Thujen	0,07	994,5
3	n-Hexanal	0,02	1050,2
4	β -Pinen	0,27	1076,5
5	Sabinen	0,04	1092,4
6	Myrcen	0,03	1134,7
7	Limonen	0,03	1169,4
8	β -Phellandren	0,02	1179,6
9	γ -Terpinen	0,02	1224,7
10	δ -Elemen	0,30	1443,1
11	Bicycloelemen	0,08	1454,2
12	α -Copaen	0,05	1464,5
13	β -Bourbonen	0,11	1490,9
14	β -Cubeben	0,05	1511,1
15	Linalool	0,05	1518,6
16	β -Ylangen	0,46	1546,8
17	β -Elemen-Isomer	0,28	1552,4
18	β -Elemen	4,86	1566,6
19	β -Caryophyllen	0,18	1570,3
20	γ -Elemen	5,93	1615,1
21	α -Humulen	0,30	1641,9
22	γ -Muurolen	0,07	1661,4
23	Germacren D	10,47	1687,0
24	Bicyclosesquiphellandren?	0,04	1693,0
25	Nerylacetat	0,19	1697,3
26	Bicyclogermacren	0,27	1705,6
27	δ -Cadinen	} 0,55	1728,6
28	Geranylacetat		
29	Germacren B	1,87	1801,0
30	Furanoelemen (Isofuranogermacren, 7)	49,91	1855,9
31	Furanogermacren (Furanodien, 6)	0,96	–
32	Caryophyllenoxid	0,05	1950,3
33	C ₁₅ H ₁₈ O (31)	1,04	2021,8
34	Elemol	0,18	2047,3
35	T-Cadinol	0,08	2139,5
36	T-Muurolol	0,07	2152,6
37	δ -Cadinol	0,04	2158,1
38	α -Cadinol	0,10	2196,7
39	Smyrnicordifuran (19)	0,07	2224,6
40	(Z)-3-Acetoxyfuranoelemen (17)	6,18	2449,1
41	(E)-3-Acetoxyfuranoelemen (16)	7,87	2494,9
42	Glechomafuran (2)	1,27	2706,0
43	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (20)	1,22	2711,1

44	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (21)	0,35	2727,3
45	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (22)	0,39	2738,2
46	Linderazulen (5)	0,22	2757,4
Gesamt		97,04	
Monoterpen-Kohlenwasserstoffe		0,91	
Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe		25,67	
Monoterpene, oxygeniert		0,44	
Sesquiterpene, oxygeniert		70,00	
Furanosesquiterpene		69,48	

8.3.1. Struktur von (E)-3-Acetoxyfuranoelemen (**16**)

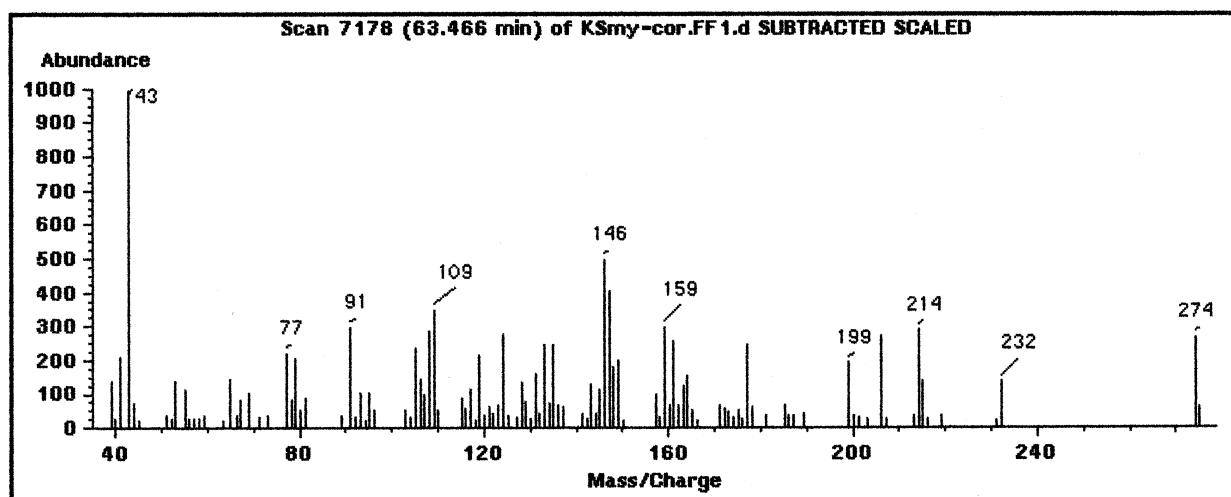


Abb. 92: Massenspektrum der Komponente **16** ((E)-3-Acetoxyfuranoelemen)

Im Massenspektrum der Komponente **16** (Abb. 92) ist der Molekülpeak bei $m/z = 274$ sowie ein Basispeak bei $m/z = 43$ zu erkennen. Letzterer ist zusammen mit dem Fragment bei $[M-60]^+$ ($m/z = 214$) charakteristisch für O-Acetylderivate. Darüber hinaus kann das Fragment der Masse $m/z = 108$, das typischerweise in Spektren von α',β' -unsubstituierten Furanderivaten auftritt, als erster Hinweis für das Vorliegen eines Furanosesquiterpens angesehen werden (vgl. Kapitel 3.3.1.2).

Im ¹³C-NMR-Spektrum der Komponente **16** (Abb. 93) zeigen sich insgesamt 17 stärkere Signale, von denen 9 im olefinischen und 8 im aliphatischen Bereich auftreten. Daneben ist eine ganze Reihe weniger intensiver Signale zu erkennen, die durch einen Vergleich mit dem entsprechenden ¹³C-NMR-Spektrum (Abb. 98) größtenteils Komponente **17** zugeordnet werden konnten.

Dass diese Komponente zu etwa 30% in der gemessenen Probe enthalten ist, wurde bereits bei der gaschromatographischen Überprüfung festgestellt. Das Signal bei 167,3 ppm lässt sich anhand seiner Verschiebung einem Estercarbonyl zuordnen, was im Einklang mit der Interpretation des Massenspektrums steht, das auf das Vorhandensein einer Acetoxygruppe hindeutet. Die übrigen 8 olefinischen Signale lassen darauf schließen, dass 4 C=C-Doppelbindungen im Molekül vorliegen. Von diesen ergibt das Signal bei 111,2 ppm ein negatives Signal im DEPT-135-Spektrum, und lässt sich somit einer olefinischen Methylengruppe zuordnen. Außerdem zeigt das DEPT-135-Spektrum im olefinischen Bereich 3 positive Signale, die demnach zu einfach protonierten Kohlenstoffen gehören, während die übrigen 4 olefinischen Kohlenstoffe kein DEPT-135-Signal ergeben und somit unprotoniert sind. Die Signale im aliphatischen Bereich lassen sich mit Hilfe des DEPT-135-Spektrums 4 Methylgruppen, 2 Methylengruppen, einer Methin-Gruppe sowie einem quartären C-Atom zuordnen. In Verbindung mit dem durch das Massenspektrum bekannten Molekulargewicht von 274 ergibt sich somit die Summenformel $C_{17}H_{22}O_3$.

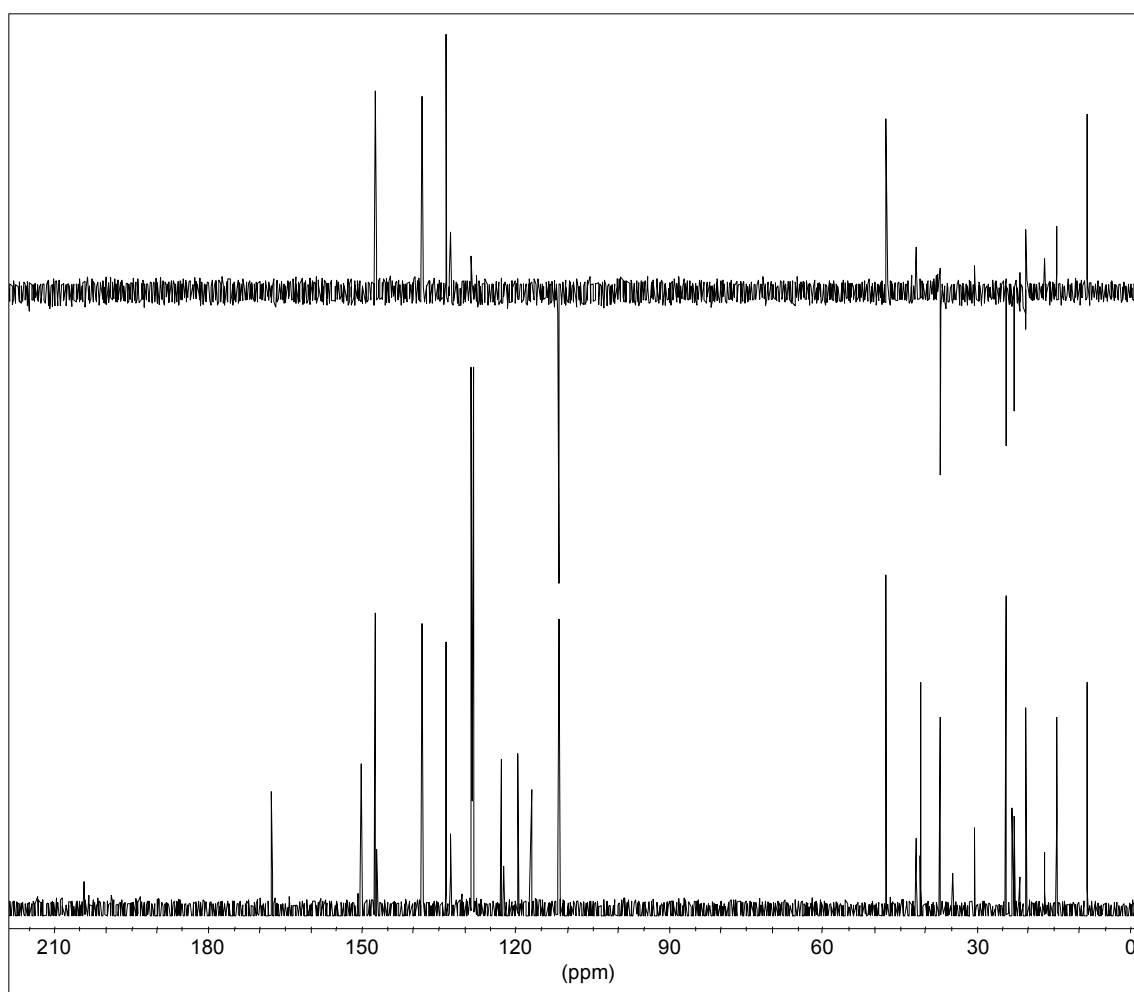


Abb. 93: ^{13}C -NMR- und DEPT-135-Spektrum von Komponente **16** ((E)-3-Acetoxyfuranoelemen) in Benzol- d_6

Tabelle 34: ^{13}C -NMR-Daten von Komponente **16** ((E)-3-Acetoxyfuranoelemen) in Benzol- d_6

C	δ -Werte	HMBC
1	147,0	H-2, H-5, H-9, H-14
2	111,2	–
3	133,2	H-5, H-15
4	122,5	H-5, H-6, H-15
5	47,4	H-1, H-6, H-14, H-15
6	23,9	H-5
7	116,6	H-5, H-6, H-9, H-13
8	149,7	H-6, H-9
9	36,8	H-1, H-5, H-14
10	40,5	H-1, H-2, H-5, H-6, H-14
11	119,2	H-13
12	137,8	H-13
13	8,1	–
14	20,1	H-1, H-9, H-5
15	14,1	H-3, H-5
1ac	167,3	H-3, H-2ac
2ac	20,1	–

Das ^1H -NMR-Spektrum der Komponente **16** (Abb. 94) zeigt die Signale von zwei tieffeldverschobenen (olefinischen) Protonen bei δ 7,20 und δ 6,99, von denen eines durch eine kleine Kopplung von 1,2 Hz zu einem Dublett aufspaltet, während sich das andere als verbreitertes Singulett zu erkennen gibt. Wie aus dem H,H-COSY-Spektrum hervorgeht, tritt in beiden Fällen eine allylische Fernkopplung mit den Protonen der jeweils benachbarten Methylgruppe auf. Das Singulett weist eine chemische Verschiebung auf, die der eines α -Furanprotons entspricht, während die Verschiebung des zweiten Protons von 7,20 ppm darauf schließen lässt, dass dieses geminal zur Acetylgruppe angeordnet ist. Außerdem erkennt man die deutlich schwächeren Signale der in der Probe in geringen Mengen enthaltenen Komponente **17**. Diese ließen sich jedoch durch Vergleich mit dem entsprechenden ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 99) eliminieren, zumal keine Überlagerungen zwischen den Signalen der beiden Komponenten auftreten. Bei 5,65 ppm sieht man das Signal eines weiteren olefinischen Protons, das durch die Kopplung mit den Protonen einer olefinischen Methylengruppe in ein doppeltes Dublett aufspaltet. Die Kopplungskonstanten betragen 10,9 und 17,4 Hz und entsprechen somit vicinalen Kopplungen, die jeweils einem cis- und einem trans-positionierten Protonen zugeordnet werden können. Die Signale der benachbarten Methylenprotonen erscheinen bei 4,85 und 4,86 ppm mit einer geminalen Kopplungskon-

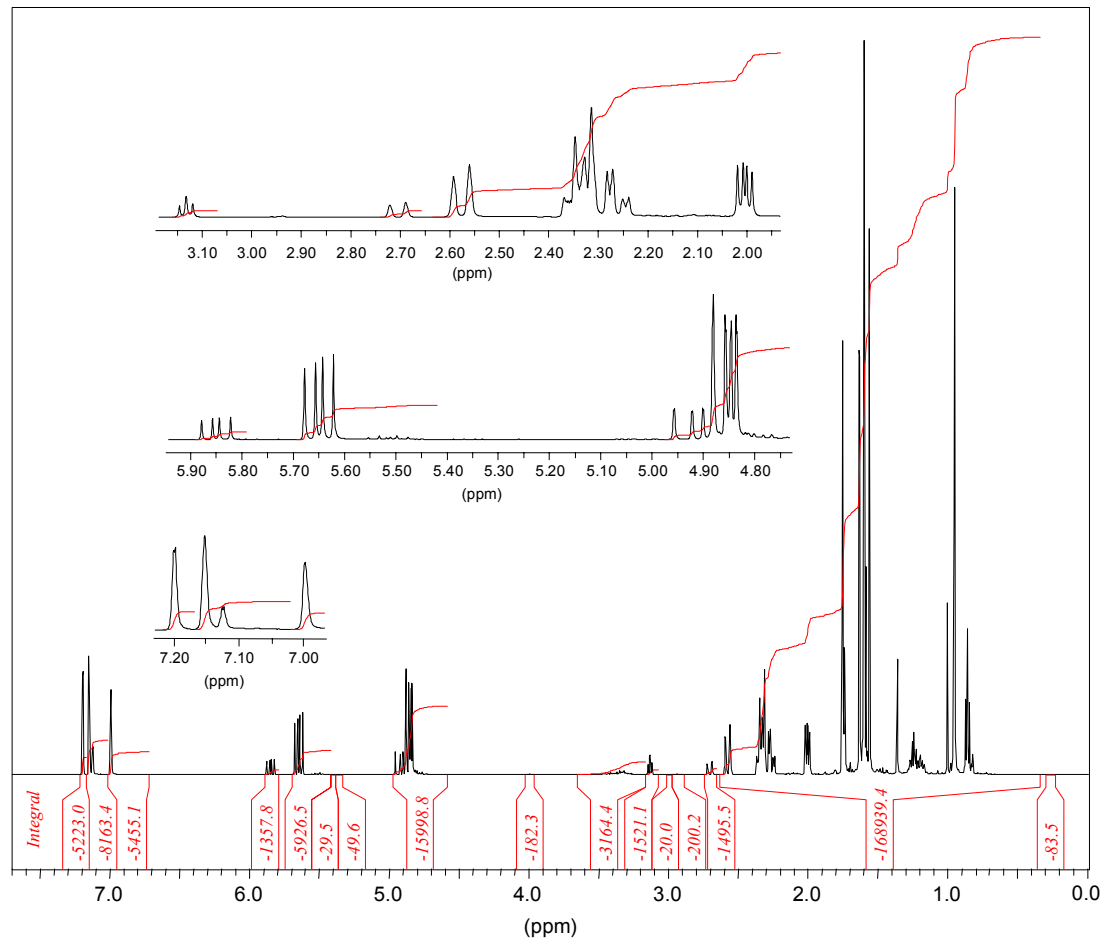


Abb. 94: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Komponente **16** ((E)-3-Acetoxyfuranoelemen) in Benzol-d_6

stanten von 0,9 Hz. Weiterhin sieht man bei 2,58 ppm ein zu einer isolierten Methylengruppe gehörendes Dublett, dessen geminale Kopplungskonstante von 16,4 Hz auffallend hoch ist und somit auf eine Position vicinal zur Furandoppelbindung hindeutet. Das Proton einer weiteren Methylengruppe ist bei 2,26 ppm als doppeltes Dublett zu erkennen.

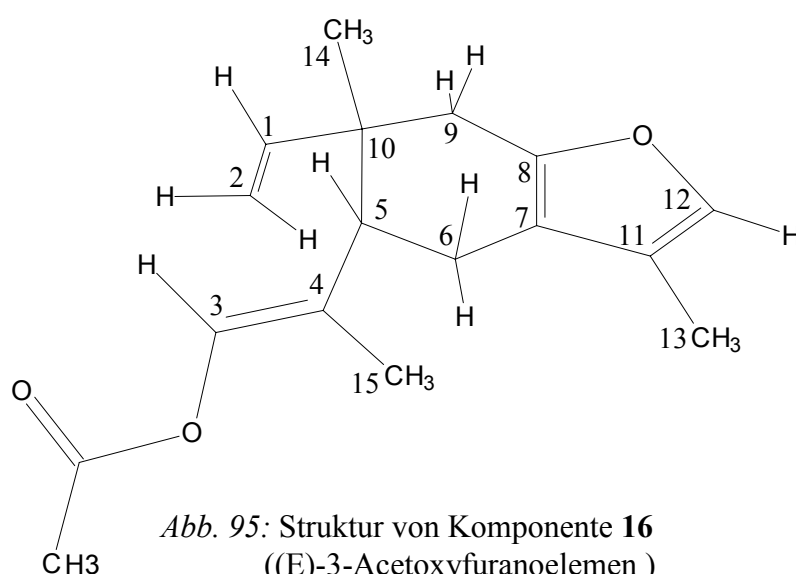
Schließlich zeigen sich bei 1,60 und 0,95 ppm die Signale von zwei Methylgruppen als Singulets, von denen das Erstere anhand der Verschiebung den Methylprotonen einer Acetoxygruppe zugeordnet werden kann. Diese Strukturelemente lassen sich zu einem Acetoxyfuranoelemen zusammenfügen. In diesem Molekül muss die Acetoxygruppe an C-3 positioniert sein, da die Signale der olefinischen Methylenprotonen (δ 4,85 und 4,86) durch ihre Aufspaltung in doppelte Dubletts auf ein benachbartes Proton (C-1) hindeuten, während bei dem zu der Acetylgruppe geminalen Proton keine vicinale Kopplung auftritt. Die Struktur eines 3-Acetoxyfuranoelemens ließ sich durch die Interpretation des HMBC- sowie des HMQC-Spektrums bestätigen.

Tabelle 35: $^1\text{H-NMR}$ -Daten von Komponente **16** ((E)-3-Acetoxyfuranoelemen) in Benzol- d_6

H	δ -Werte	NOE
1	5,65 <i>dd</i> (1, $2_{\text{trans}} = 17,4$, 1, $2_{\text{cis}} = 10,9$)	H-5, H-9', H-14
2	4,85 <i>dd</i> (2, $2' = 0,9$)	H-9', H-14
2'	4,86 <i>br d</i>	"
3	7,20 <i>d</i> (3, $15 = 1,2$)	H-5, H-6/6', H-14
5	2,00 <i>dd</i> (5, $6 = 9,0$, $5,6' = 5,4$)	H-1, H-3, H-9', H-14
6	2,26 <i>dd</i> (6, $6' = 15,9$)	–
6'	2,35-2,31 <i>m</i>	"
9	"	"
9'	2,58 <i>d</i> (9, $9' = 16,4$)	H-1, H-2, H-5, H-14
12	6,99 <i>br s</i>	H-13
13	1,75 <i>d</i> (13, $12 = 0,9$)	H-12
14	0,95 <i>br s</i>	H-1, H-2, H-3, H-5, H-6/6', H-9
15	1,63 <i>d</i>	H-5, H-6/6'
2ac	1,60 <i>s</i>	–

*in Klammern: koppelnde Protonen und ihre Kopplungskonstante J in Hz

Schließlich wurde zur Untersuchung der Stereochemie auch das NOESY-Spektrum vermessen. Analog zu Furanoelemen ist davon auszugehen, dass das Elemenderivat, bedingt durch die bei der Isolierung im präparativen GC auftretenden Temperaturen, aus dem entsprechenden Germacran-Derivat durch Cope-Umlagerung entstanden ist. Bei der Cope-Umlagerung handelt es sich um eine stereoselektiv ablaufende Reaktion, so dass aus der Stereochemie der Ausgangsverbindung auf die Konfiguration des Elemen-Derivates geschlossen werden kann^{72,73,74}. Furano-



germacren, das im untersuchten Fruchtlöl von *S. cordifolium* die Hauptkomponente darstellt und als Prekursor des Elemen-Derivates anzusehen ist, besitzt eine trans-trans-Verknüpfung (vgl. Kapitel 5.3.1). Das entsprechende Elemen-Derivat sollte demnach eine $5\alpha,10\beta$ -Konfiguration und somit bezüglich C-5 und C-10 eine trans-

Verknüpfung aufweisen. Im NOESY-Spektrum der Komponente **16** (Abb. 96) ist überraschenderweise ein NOE-Cross-Peak zwischen H-5 und H-14 zu beobachten, was scheinbar im Widerspruch zu einer trans-Verknüpfung steht. Da jedoch der Cyclohexanring sterisch nicht fixiert ist und dadurch sowohl die Methylgruppe als auch das Proton äquatorial angeordnet sein können, ist auch im Falle einer trans-Verknüpfung ein NOE-Cross-Peak zwischen H-5 und H-14 denkbar. Außerdem stellt sich die Frage, wie die Substituenten an C-3 angeordnet sind, da die Möglichkeit der cis- und der trans-Verknüpfung besteht. Das NOESY-Spektrum zeigt weitere Cross-Peaks zwischen H-3 und H-5, H-14 sowie H-6/6', was nur der Fall sein kann, wenn die Acetylgruppe trans-verknüpft ist. Demnach handelt es sich bei der untersuchten Substanz um (E)-3-Acetoxyfuranoelemen (Abb. 95). Aus einer Literaturrecherche ging hervor, dass diese Verbindung bisher noch nicht beschrieben wurde.

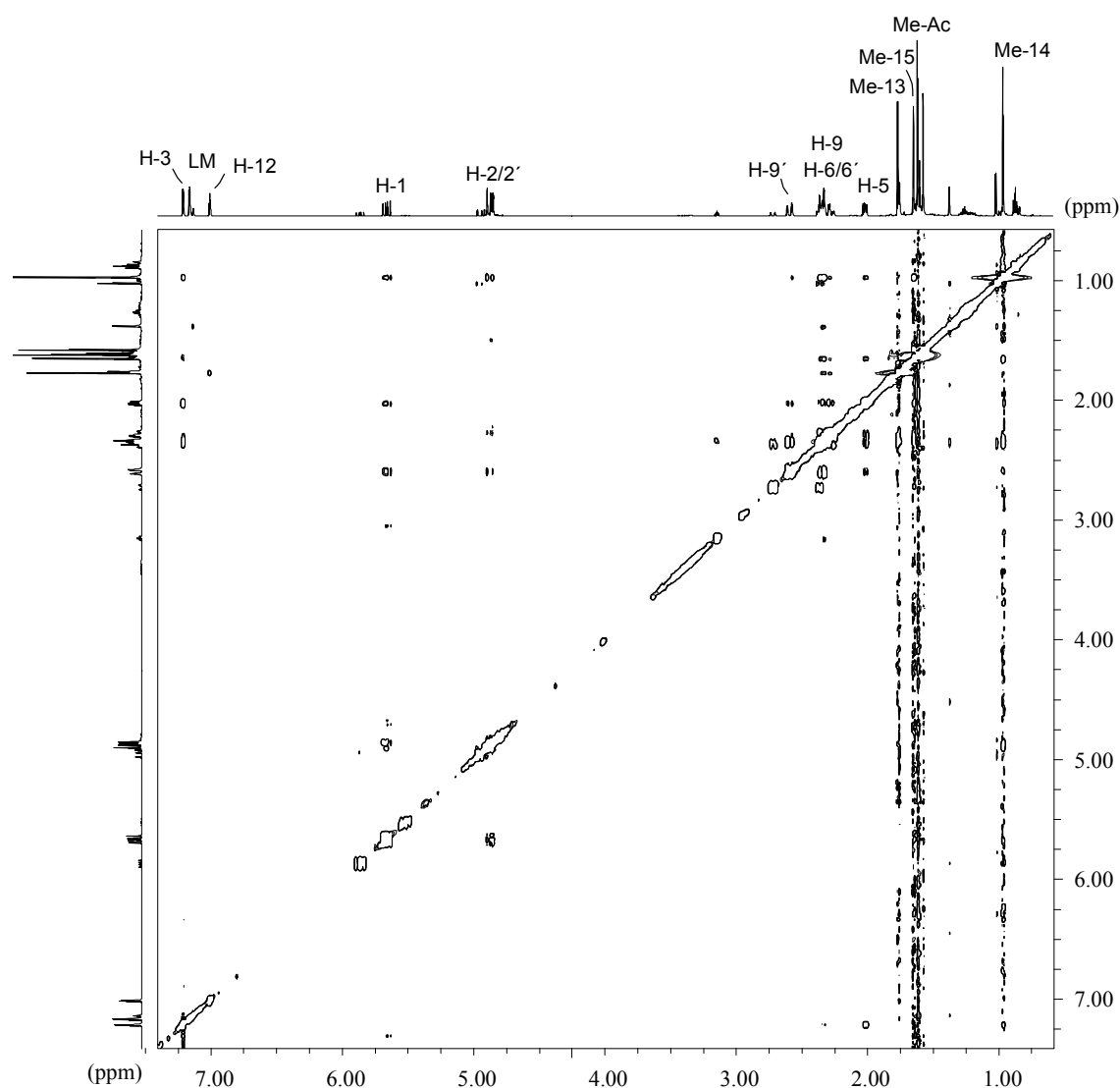


Abb. 96: Ausschnitt aus dem NOESY-Spektrum der Komponente **16** ((E)-3-Acetoxyfuranoelemen) in Benzol-d₆

8.3.2. Struktur von (Z)-3-Acetoxyfuranoelemen (17)

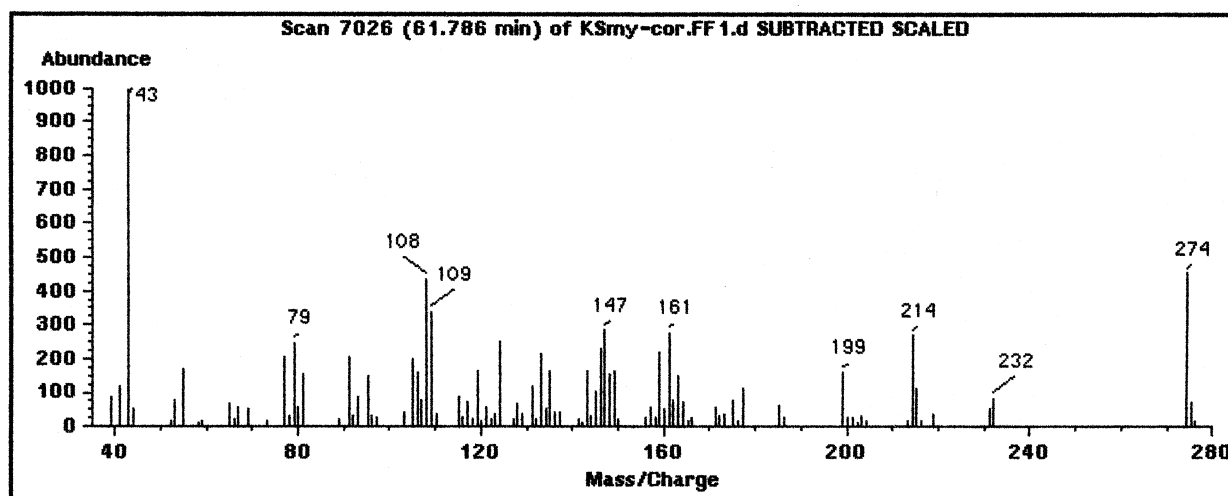


Abb. 97: Massenspektrum der Komponente 17 ((Z)-3-Acetoxyfuranoelemen)

Das Massenspektrum der Komponente 17 (Abb. 97) weist im Vergleich mit dem Spektrum von Komponente 16 weitgehend übereinstimmende Fragmente auf, jedoch mit abweichenden Intensitäten. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei den beiden Verbindungen möglicherweise um Isomere handelt.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum von Komponente 17 (Abb. 98) sind 17 stärkere Signale zu erkennen, die sich in ihrer Verschiebung nur geringfügig von denen der Komponente 16 unterscheiden und auch im DEPT-135-Spektrum übereinstimmende Signale ergeben. Darüber hinaus sind weitere, weniger intensive Signale zu erkennen, die anhand ihrer Verschiebungen den Signalen der Komponente 16 zugeordnet werden konnten. Dies stand im Einklang mit der gaschromatographischen Überprüfung der Probe, die gezeigt hatte, dass geringe Mengen von Komponente 16 in der Probe enthalten sind. Vergleicht man die δ -Werte der beiden Komponenten, so ergeben sich lediglich bei C-5 und C-15 Differenzen von mehr als 2 ppm. Hieraus lässt sich schließen, dass es sich bei den beiden Komponenten, wie bereits das Massenspektrum vermuten ließ, um Isomere handelt, wobei der Unterschied zwischen den beiden Molekülen bei C-5 und C-15 zu suchen ist.

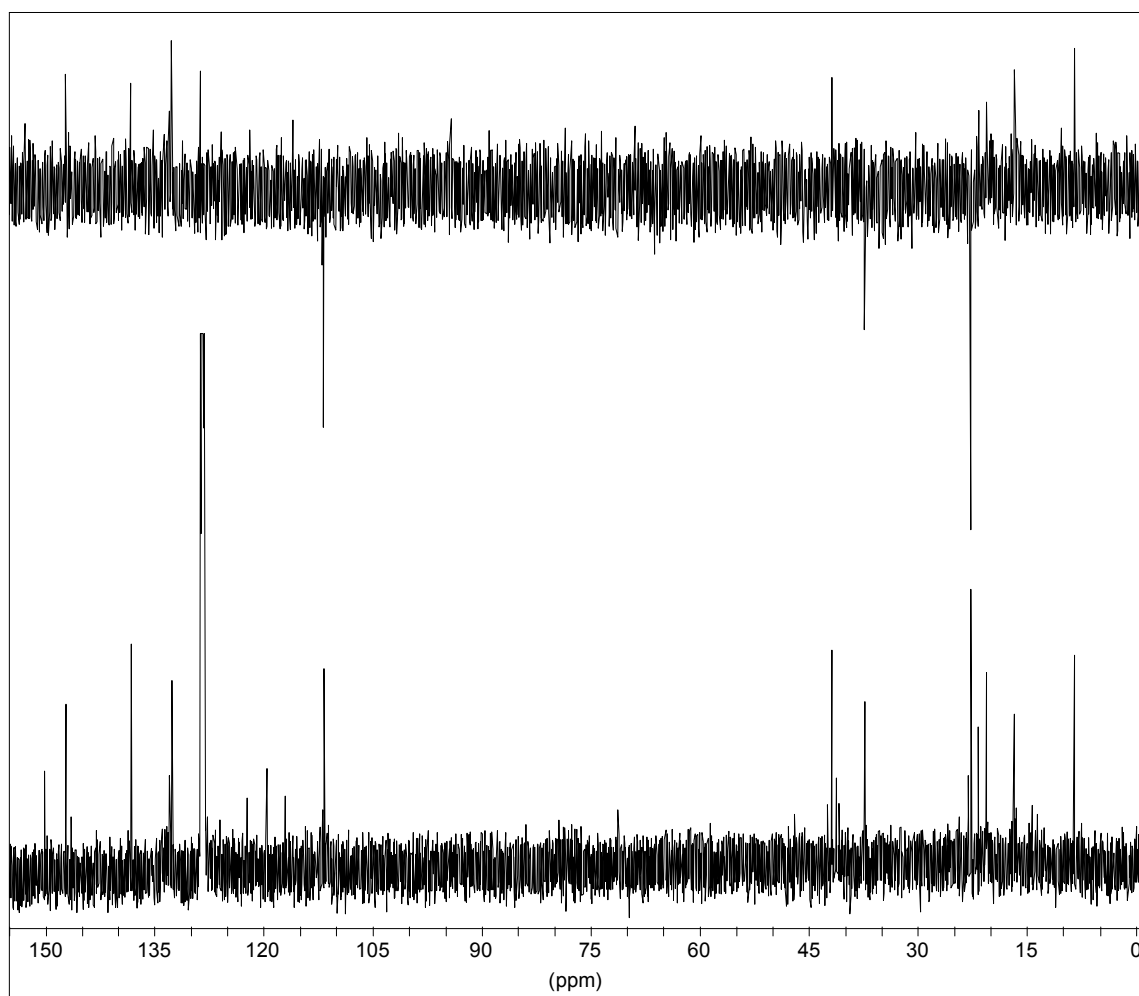


Abb. 98: ^{13}C -NMR- und DEPT-135-Spektrum der Komponente **17** ((Z)-3-Acetoxyfuranoelemen) in Benzol- d_6

Tabelle 36: ^{13}C -NMR-Daten von Komponente **17** ((Z)-3-Acetoxyfuranoelemen) in Benzol- d_6

C	δ -Werte	HMBC
1	146,8	H-14
2	111,3	–
3	132,3	H-15
4	121,9	H-6, H-14, H-15
5	41,4	–
6	22,3	–
7	116,7	H-6, H-13
8	149,8	H-6/9
9	36,9	H-14
10	40,8	H-6/9, H-14, H-15
11	119,2	H-13
12	137,8	H-13
13	8,1	–
14	20,1 ^a	–
15	16,3 ^a	–
1ac	167,1	H-2ac
2ac	21,2 ^a	–

Das ^1H -NMR-Spektren der Komponente **17** (Abb. 99) zeigt ebenfalls eine große Ähnlichkeit mit dem Spektrum der Komponente **16**. Neben den Signalen der Komponente **17** erkennt man zusätzlich, wie bereits im ^{13}C -NMR-Spektrum, die deutlich schwächeren Signale der in geringen Mengen enthaltenen Komponente **16**, die sich jedoch mit Hilfe des ^1H -NMR-Spektrums der Komponente **16** (Abb. 94) genau lokalisieren ließen. Bei einer Gegenüberstellung der jeweiligen ^1H -NMR-Signale der beiden Komponenten sind zwischen den einzelnen Verschiebungen nur geringe Unterschiede festzustellen, die in den meisten Fällen unter 1 ppm liegen. Eine größere Differenz (1,14 ppm) lässt sich bei H-5 beobachten, dessen Signal im Vergleich zu dem entsprechenden Signal von Komponente **16** auch ein abweichendes Kopplungsmuster zeigt: anstelle eines doppelten Dubletts bei Komponente **16** liegt bei Komponente **17** ein Triplett vor (vgl. Tabelle 37).

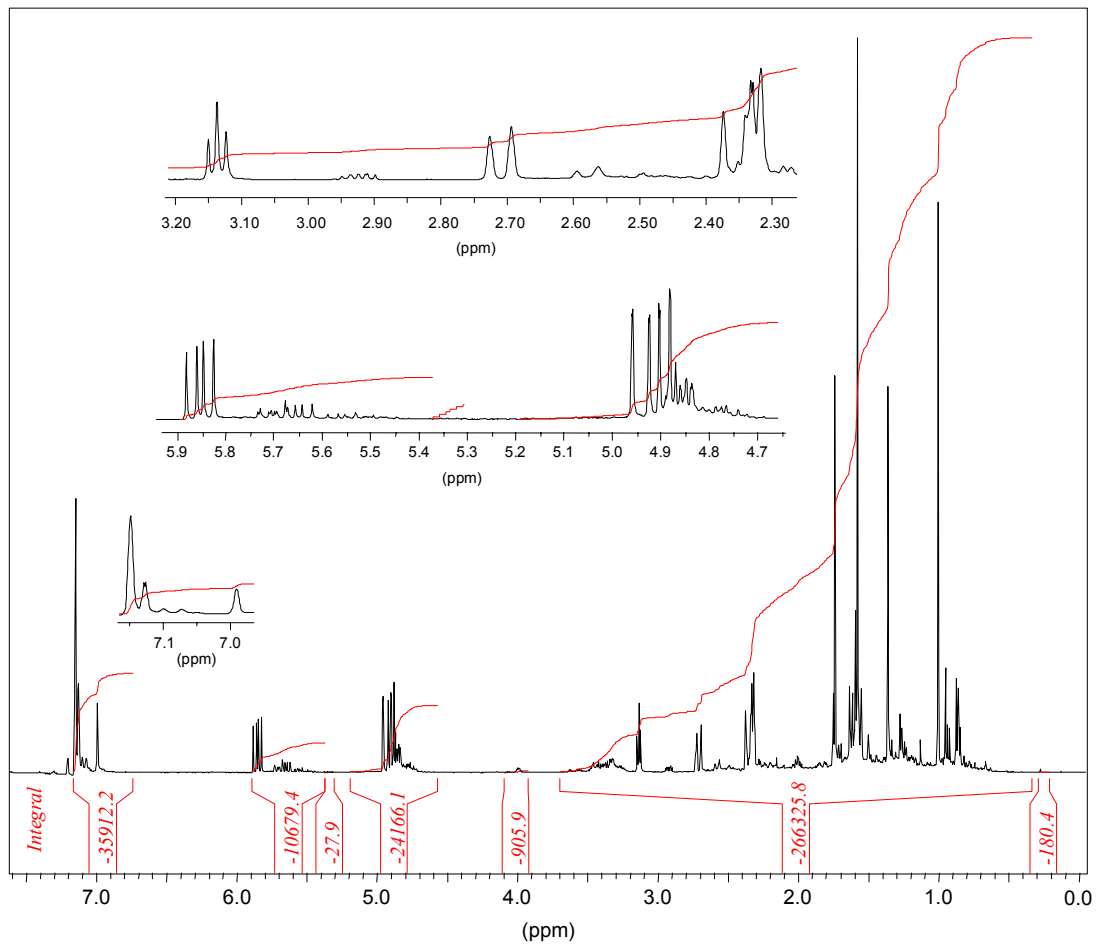


Abb. 99: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Komponente **17** ((Z)-3-Acetoxyfuran) in Benzol-d_6

Tabelle 37: $^1\text{H-NMR}$ -Daten* von Komponente **17** ((Z)-3-Acetoxyfuranoelemen) in Benzol- d_6

H	δ -Werte	NOE
1	5,85 <i>dd</i> (1, 2 _{trans} = 17,4, 1, 2 _{cis} = 0,9)	H-5, H-9', H-14
2	4,89 <i>dd</i> (2, 2' = 0,9)	H-9', H-14
2'	4,94 <i>dd</i>	"
3	7,13 <i>d</i> (3, 15 = 1,3)	–
5	3,14 <i>t</i> (5, 6 = 6,9, 5, 6' = 6,9)	H-1, H-9', H-14
6	2,37-2,32 <i>m</i>	–
6'	"	"
9	"	"
9'	2,71 <i>d</i> (9, 9' = 16,1)	H-1, H-2, H-5, H-14
12	6,99 <i>br s</i>	–
13	1,74 <i>d</i> (13, 12 = 1,2)	H-12
14	1,00 <i>br s</i>	H-1, H-2, H-5, H-6/6', H-9'
15	1,36 <i>d</i>	H-3, H-6/6'
2ac	1,58 <i>s</i>	–

* in Klammern: koppelnde Protonen und ihre Kopplungskonstante J in Hz

Zusätzlich wurden auch die HMQC- und HMBC-Spektren von Komponente **17** vermessen. Diese zeigten im Vergleich zu den entsprechenden Spektren der Komponente **16** keine Unterschiede, womit bestätigt wird, dass es sich bei Komponente **17** ebenfalls um ein 3-Acetoxyfuranoelemen handeln muss. Da sich die beiden Komponenten somit nur in ihrer Stereochemie unterscheiden können, wurde auch das NOESY-Spektrum von Komponente **17** gemessen (Abb. 101). Bei einem Vergleich der NOESY-Spektren der beiden Komponenten fällt

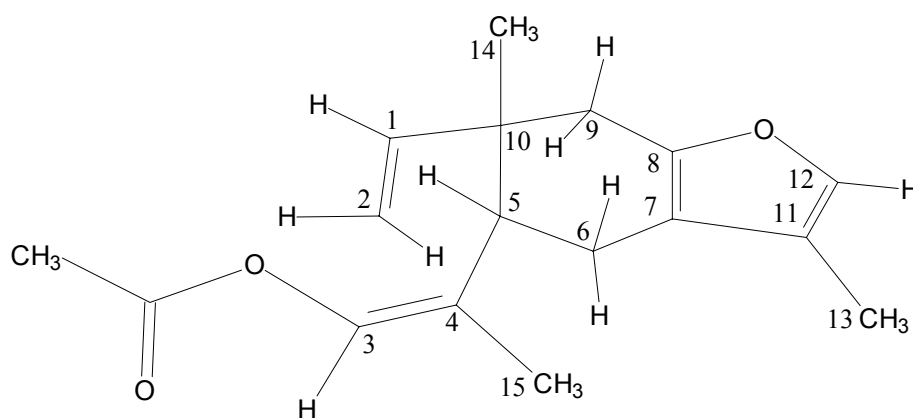


Abb. 100: Struktur von Komponente **17**
((Z)-3-Acetoxyfuranoelemen)

auf, dass alle im Spektrum der Komponente **16** auftretenden Cross-Peaks auch im Spektrum der Komponente **17** zu beobachten sind. Umgekehrt fehlen jedoch die NOE-Cross-Peaks zwischen H-3 und H-5, H-6/6' sowie H-14 aus dem Spek-

trum von Komponente **16**. Obgleich das Fehlen von NOE-Cross-Peaks nur bedingte Aussagekraft besitzt, erscheint es plausibel, dass die oben genannten Cross-Peaks im Falle einer cis-Doppelbindung nicht auftreten. Da aufgrund der bekannten Stereoselektivität der Cope-Umlagerung davon auszugehen ist, dass Komponente **17** mit Komponente **16** in der Konfiguration an C-5 und C-10 übereinstimmt, ist demnach eine unterschiedliche Verknüpfung an C-3 am wahrscheinlichsten. Es deutet daher alles darauf hin, dass es sich bei Komponente **17** um (*Z*)-3-Acetoxyfuranoelemen handelt (*Abb. 100*). Diese Verbindung wurde, wie auch das (*E*)-Isomer, in der Literatur bisher noch nicht beschrieben.

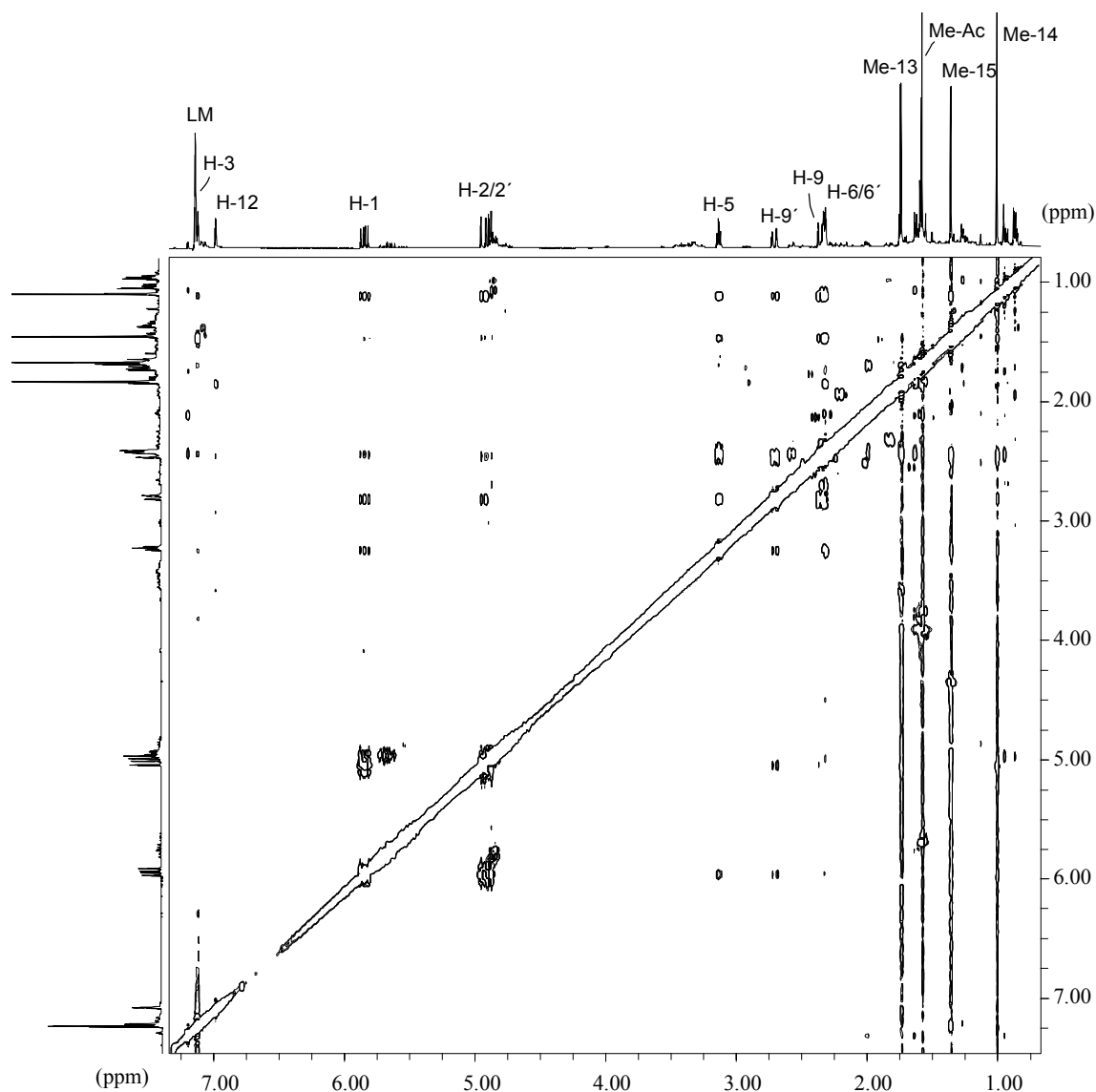


Abb. 101: Ausschnitt aus dem NOESY-Spektrum der Komponente **17** ((*Z*)-3-Acetoxyfuranoelemen) in Benzol- d_6

8.4. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Da das Verbreitungsgebiet von *S. cordifolium* sehr weit im Osten der Türkei gelegen und daher für West-Europäer nur schwer zugänglich ist, konnten von dieser Pflanze lediglich die Früchte eines Standortes (Elazığ/Türkei) gesammelt werden, so dass in diesem Fall nur eine Probe untersucht wurde. Das entsprechende ätherische Fruchtöl besteht überwiegend aus oxygenierten Sesquiterpenen (fast 70%) und geringeren Anteilen an Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen (25%), während Monoterpene nur in Konzentrationen unter 1% vertreten sind. Furanogermacren und Furanoelemen sind mit zusammen 52% die Hauptkomponenten. Daneben enthält das untersuchte Öl von *S. cordifolium* 3-Acetoxyfuranogermacren, bzw. die hieraus durch Cope-Umlagerung entstandenen Elemenderivate (E)- und (Z)-3-Acetoxyfuranoelemen, die zusammen einen Gehalt von 13,7% ergeben, sowie etwa 1% Glechomafuran. Unter den Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen dominieren Germacren D mit etwa 10% sowie γ -Elemen, β -Elemen und Germacren B mit jeweils 5 bzw. 2%.

Von den in der Literatur beschriebenen Inhaltsstoffen der Lösungsmittelextrakte von *S. cordifolium* ließ sich keines der angegebenen Sesquiterpenlactone im ätherischen Öl nachweisen (s. Abb. 90)⁴⁸, was übereinstimmend auch bei den ätherischen Ölen der anderen untersuchten Smyrnum-Arten beobachtet wurde. Dagegen wurde Furanogermacren (Furanodien), das den Literaturangaben zufolge in den Lösungsmittelextrakten der Früchte in verhältnismäßig hohen Konzentrationen enthalten war, auch mit einem hohen Anteil im ätherischen Öl gefunden⁶⁴. Auch Glechomafuran, das in der gleichen Publikation als Inhaltsstoff angegeben wurde, ließ sich im ätherischen Öl nachweisen. Demgegenüber konnte das Vorkommen von 10-Hydroxyfuranoeremophil-3-en-1-on und 2-Acetoxyfuranogermacren (2 α -Acetylfuranodien) für das ätherische Öl nicht bestätigt werden. Andererseits wurden 3-Acetoxyfuranogermacren bzw. die entsprechenden Elemenderivate, die mit einem Gehalt von zusammen fast 14% als bedeutende Bestandteile des ätherischen Öls anzusehen sind, der Publikation zufolge nicht im Extrakt gefunden. Es stellt sich daher die Frage, ob es sich bei dem in dieser Arbeit im Öl identifizierten 3-Acetoxyfuranogermacren und dem in der Publikation beschriebenen 2-Acetoxyfuranogermacren (2 α -Acetylfuranodien) um identische Verbindungen handelt, zumal bei Letzterem die Strukturermittlung im Wesentlichen nur auf der Interpretation eines ¹H-NMR-Spektrum basierte und daher möglicherweise nicht völlig korrekt war. Obwohl die Autoren der betreffenden Publikation davon ausgingen, dass es sich um eine bis dahin unbekannte Substanz handelte, ist diese auch als Inhaltsstoff des ätherischen Öls der Myrrhe beschrieben worden, wobei die Aufklärung der Struktur nicht nur durch ¹H- sondern auch durch ¹³C-NMR-Spektroskopie und Entkopplungsex-

perimente erfolgte⁷⁵. Bei einer Gegenüberstellung der in den jeweiligen Publikationen publizierten ¹H-NMR-Werte zeigen sich auffallende Abweichungen bei H-2 und H-5, während die Werte der übrigen Protonen gut übereinstimmen (*Tabelle 38*).

Tabelle 38: ¹H-NMR-Daten von 2-Acetoxyfuranogermacren (2 α -Acetoxyfuranodien) in Chloroform-d entsprechend den Angaben der Literatur

H	aus Myrrhe (90 MHz)⁷⁵	aus <i>S. cordifolium</i> (200 MHz)⁶⁴
1	5,04 <i>d</i> (10,5 Hz)	5,07 <i>d</i> (br)
2	5,53 <i>dt</i> (4,5 Hz, 10,5 Hz)	4,95 <i>ddd</i> (4, 11, 12 Hz)
3	2,52 <i>dd</i> (10,5 Hz, 4,5 Hz)	2,52 <i>dd</i>
3'	"	2,35 <i>t</i>
5	5,09 <i>t</i> (7,5 Hz)	5,22 <i>d</i> (br)
6	3,08 <i>d</i> (7,5 Hz)	3,08 <i>d</i> (br)
6'	"	3,00 <i>d</i> (br)
9	3,5 <i>s</i> (br)	3,55 <i>d</i>
9'	"	3,42 <i>d</i> (16 Hz)
12	7,07 <i>s</i> (br)	7,06 <i>s</i> (br)
13	1,92 <i>d</i> (1,2 Hz)	1,92 <i>d</i> (1 Hz)
14	1,67 <i>s</i>	1,67 <i>s</i>
15	1,41 <i>s</i>	1,40 <i>s</i>
2ac	2,06 <i>s</i>	2,08 <i>s</i>

Da die beobachteten Abweichungen trotz Verwendung des gleichen Lösungsmittels auftreten und daher nicht erklärbar sind, ist es eher unwahrscheinlich, dass es sich hier um identische Verbindungen handelt. Da die Struktur bei der für *S. cordifolium* beschriebenen Komponente nicht durch weitere Spektraldaten abgesichert wurde, sind somit Zweifel an der ermittelten Struktur berechtigt. Obwohl nicht auszuschließen ist, dass in der betreffenden Publikation die Position der Acetoxygruppe falsch bestimmt wurde und stattdessen das im ätherischen Öl nachgewiesene 3-Acetoxyderivat vorlag, lässt sich diese Vermutung mit den vorhandenen Informationen nicht eindeutig klären, zumal die Kopplungskonstanten in den meisten Fällen nicht angegeben wurden. Darüber hinaus lassen sich aus der vorliegenden Untersuchung keine Vergleichsdaten heranziehen, da aufgrund der Temperaturbelastung im präparativen GC lediglich die entsprechenden Elemenderivate isoliert werden konnten.

9. *S. galaticum*

9.1. Morphologie und geographische Verbreitung



S. galaticum Czechott wird in der „Flora of Turkey“ als eine bisher unvollständig untersuchte, dem *S. cordifolium* sehr ähnliche Art beschrieben³⁰. Es soll von Letzterem jedoch durch seine voneinander abgewinkelten Teilfrüchte abweichen, die im Unterschied zu *S. cordifolium* drei erhabene Rückenrippen besitzen. Darüber hinaus wird angegeben, dass die Griffel in der Blüte kaum länger als die Griffelpolster sind. Die oberen Laubblätter sind wie bei *S. cordifolium* gegenständig, eiförmig mit herzförmigem Grund und ganzrandig.

9.2. Zusammenstellung der in der Literatur beschriebenen Inhaltsstoffe

In einer ersten Veröffentlichung über die Inhaltsstoffe von *S. galaticum* wird ein Diethylether-Petrolether-Extrakt der Wurzel untersucht⁷⁶. Neben Stigmasterol und β -Sitosterol wurden Furanogermacren (Furanodien) sowie 4 Eudesmanolide gefunden. Zu diesen gehörten Smyrnicordiolid und dessen 8-Hydroxyderivat sowie die beiden in *Abb. 102* dargestellten 1-Acetoxyeudesmenolide (2, 3). Weiterhin wurden 2 Phenylpropane isoliert, deren Strukturen als 3-Methoxy-4,5-methylendioxypropiofenon und 5-Methoxysafrol angegeben werden. Bei näherer Betrachtung der Struktur erweist sich 3-Methoxy-4,5-methylendioxypropiofenon als identisch mit dem bereits als Inhaltsstoff von *Oenanthe crocata* beschriebenen Crocaton (3,4-Methylendioxy-5-methoxypropiofenon)⁷⁷, während 5-Methoxysafrol dem Myristicin entspricht.

Eine zweite Studie befasst sich mit den Inhaltsstoffen eines Diethylether-Petrolether-Extraktes der Früchte von *S. galaticum*⁵⁴. Dieser enthielt 1 β -Acetoxifurano-3-eudesmen (1 β -Acetoxifuranoeudesma-3,7,11-trien), das im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch aus dem ätherischen Öl von *S. perfoliatum* isoliert und in diesem Zusammenhang hinsichtlich seiner Stereochemie aufgeklärt wurde (Kapitel 4.3.1.1). Neben dem entsprechenden Lacton dieser Verbindung (Abb. 102-1) wurde außerdem ein neues Eudesmanolid (Abb. 102-4) gefunden, das sich als ein Isomeres des in *S. olusatrum* gefundenen Eremophilanolids Istanbulin B erwies (vgl. Abb. 1).

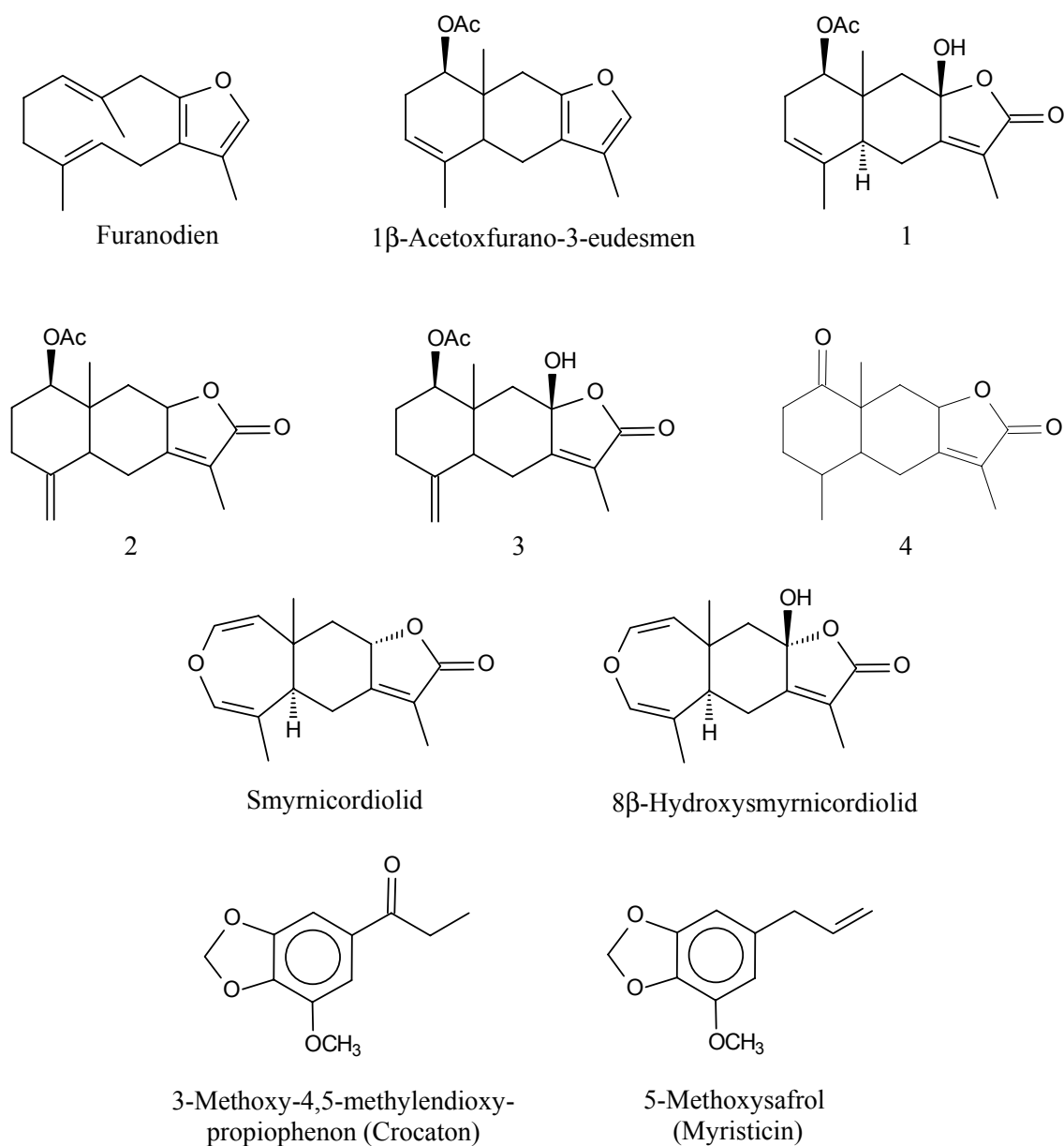


Abb. 102: In der Literatur angegebene Inhaltsstoffe von *S. galaticum*

9.3. Das ätherische Öl der Früchte

Für die vorliegende Untersuchung wurden die Früchte von *S. galaticum* bei Çankırı/Türkei im Juni 1992 noch grün geerntet und anschließend bis zur Reifung gelagert, was sich an der Schwarzfärbung der Früchte zeigte. Eine weitere Probe wurde im bereits reifen Zustand im August 1995 in der Nähe von Ankara gesammelt. Die ätherischen Öle wurden aus den zerkleinerten Früchten durch Wasserdampfdestillation erhalten, wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben⁴⁵. Die Analyse der ätherischen Öle erfolgte durch GC und GC-MS.

Das GC des ätherischen Öls der von Çankırı stammenden Früchte ist in *Abb. 103* wiedergegeben und zeigt den größten Anteil der Peaks im Retentionsbereich zwischen ca. 30 und 55 min. Von diesen sind insbesondere die Peaks mit den Nummern 50 und 52 mit 47 bzw. 19% zu nennen, wobei Letzterer hinsichtlich der breiten Peakform sowie seiner Retentionszeit mit Furanogermacren (Furanodien) übereinstimmt. Entsprechend weist Peak 50 die Retentionszeit von Furanoelemen (Isofuranogermacren) auf. Weitere prozentual bedeutende Peaks sind bei 53,3 (Peak 61, 8,6%) und 34,1 min (Peak 39, 6,1%) zu erkennen.

Durch GC-MS-Analyse ließen sich insgesamt 45 Komponenten entsprechend einem Anteil von 84,50% identifizieren (*Tabelle 41*). Hierdurch ließ sich bestätigen, dass es sich bei den beiden Hauptkomponenten um Furanogermacren (**6**) und Furanoelemen (**7**) handelt, die insgesamt 68,63% des Öls ausmachen. Unter den Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen, die ansonsten Konzentrationen von 1% nicht überschreiten, sind Germacren D und Germacren B mit 6 bzw. 1% die wichtigsten. Monoterpen-Kohlenwasserstoffe sind abgesehen von α -Pinen, das einen Gehalt von 1% aufweist, lediglich in geringen Konzentrationen enthalten. Die dem Peak 61 entsprechende Komponente **19** ließ sich allerdings anhand ihres Massenspektrum nicht identifizieren und musste daher für eine Strukturermittlung isoliert werden. Da ihre Polarität der von Furanogermacren und Furanoelemen entsprach, ließ sich die gesuchte Komponente trockensäulenchromatographisch nicht von diesen abtrennen, so dass die Isolierung durch präparative Gaschromatographie aus dem Gesamtöl erfolgte. Die Strukturaufklärung durch NMR-Spektroskopie wird in Kapitel 9.3.1 beschrieben. Die Komponente **31**, die anhand ihres Massenspektrum gleichfalls nicht identifiziert werden konnte, ließ sich dagegen auf diese Weise nicht isolieren, da Furanogermacren und Furanoelemen mit zusammen fast 70% gegenüber 1% der Komponente **31** mengenmäßig stark dominierten und eine Abtrennung bzw. Anreicherung der gesuchten Komponente durch Absorptions-Säulenchromatographie wegen fehlender Polaritätsunterschiede nicht möglich war. Wie das in Kapitel 13 abgebildete MS zeigt, handelt es sich bei dieser Verbindung, die auch im Fruchtol von *S. cordifolium* und im Wurzelöl von *S. creticum* s.s. detektiert wurde

und eine Summenformel $C_{15}H_{20}O$ besitzt, höchstwahrscheinlich um ein Furanosesquiterpen. Um detaillierte Strukturinformationen zu erhalten, hätte die Substanz aus dem Öl isoliert werden müssen, was neben den zuvor erwähnten Schwierigkeiten vor allem an den geringen zur Verfügung stehenden Mengen an Öl scheiterte.

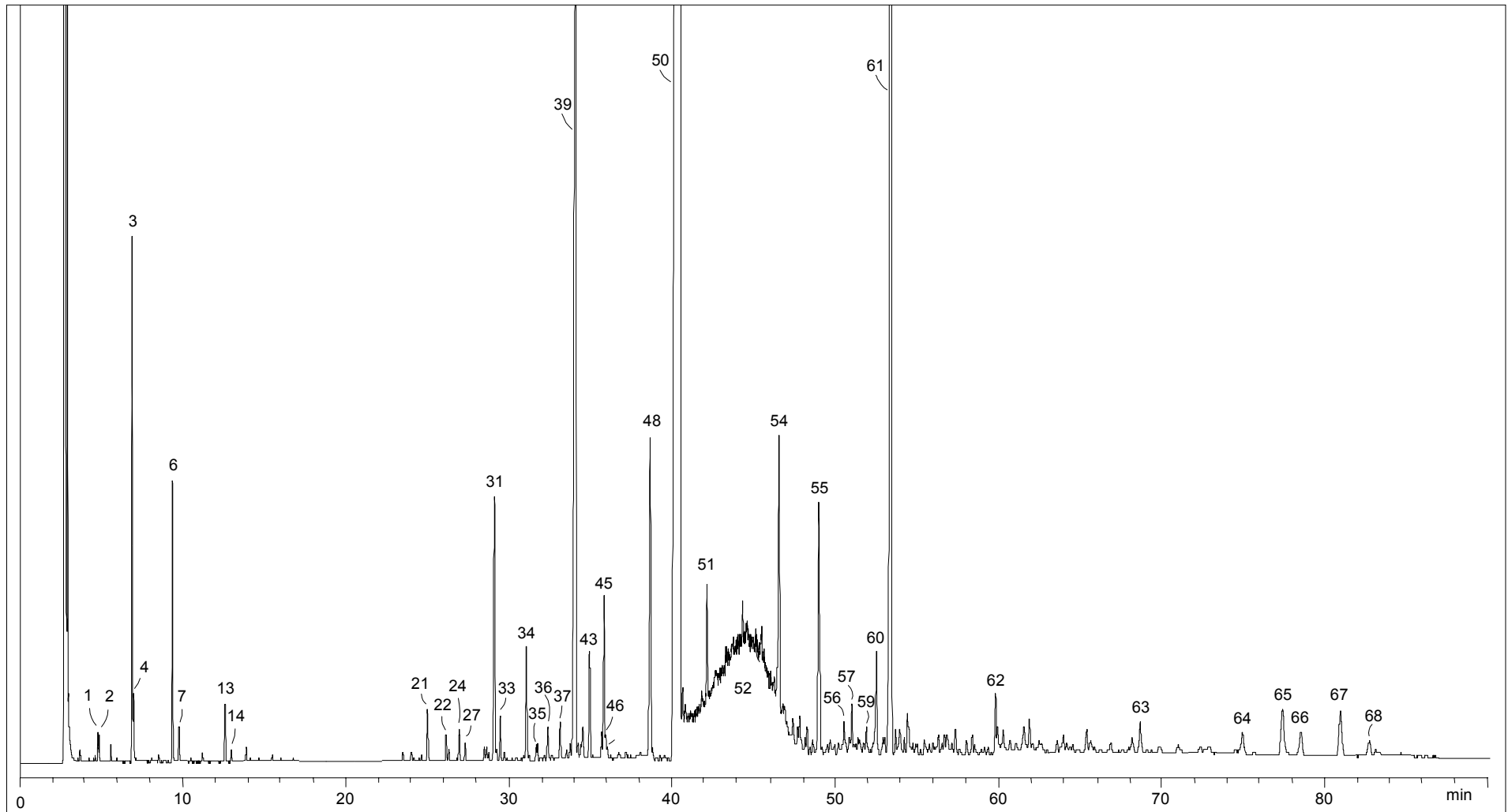


Abb. 103: Gaschromatogramm (DB-Wax) des ätherischen Fruchttöls von *S. galaticum* (Çankırı 1992)

Im ätherischen Öl der Früchte des zweiten Fundpunktes (Ankara, 1995) konnten insgesamt 44 Komponenten identifiziert werden, was einem Anteil von 95,13% des Gesamtöls entspricht. Furanogermacren und Furanoelemen erreichen in diesem Öl einen Anteil von zusammen 57,4%, während Komponente **19**, eine bedeutende Komponente im Öl von 1992, lediglich mit 0,15% enthalten ist. Unter den Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen dominieren Germacren D mit 21% sowie β -Elemen und γ -Elemen mit jeweils rund 3%. Monoterpen-Kohlenwasserstoffe sind wie im Öl von 1992 nur in geringen Mengen vertreten. Von diesen weisen lediglich α -Pinen (2,5%) und β -Pinen (1,5%) Gehalte über 1% auf.

9.3.1. Struktur von Smyrnicordifuran (**19**)

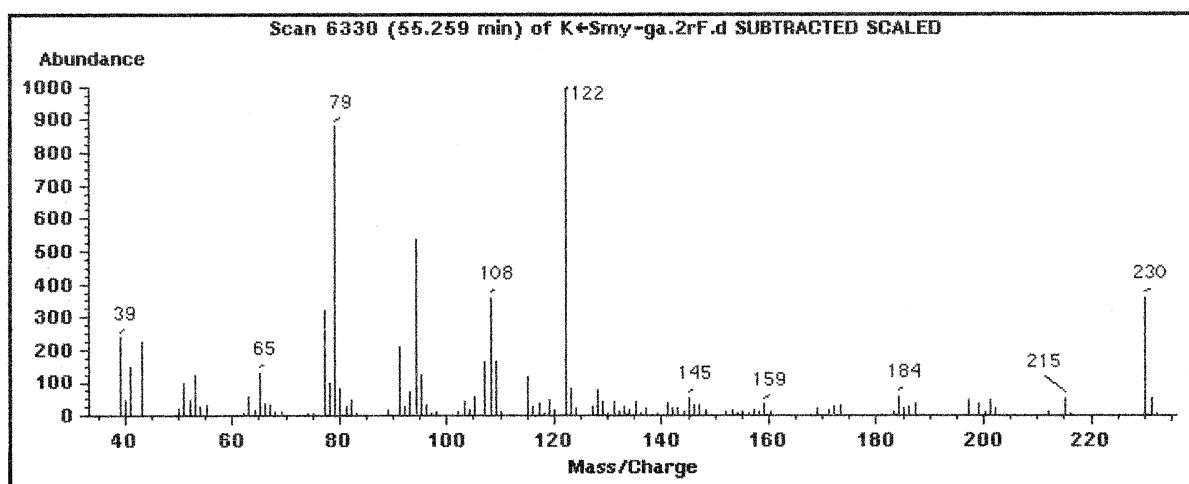


Abb. 104: Massenspektrum der Komponente **19** (Smyrnicordifuran)

Im Massenspektrum der Komponente **19** des Fruchtöls von 1992 aus Çankırı erscheint der Molekülpeak bei $m/z = 230$ (Abb. 104). Das Fragment bei $m/z = 108$ deutet darauf hin, dass es sich bei der untersuchten Verbindung um ein α' , β' -unsubstituiertes Furanderivat handelt (vgl. Kapitel 3.3.1.2). Entsprechend könnte es sich bei dem Basispeak der Masse $m/z = 122$ um das komplementäre Fragment $[M-108]^+$ handeln.

Detailliertere Informationen bezüglich der Struktur wurden durch das ^{13}C -NMR- und DEPT-135-Spektrum sowie das ^1H -NMR-Spektrum erhalten. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Komponente **19** (Abb. 105) zeigt 15 Signale, von denen 8 im olefinischen und 7 im aliphatischen Bereich zu erkennen sind. Dies lässt darauf schließen, dass das Molekül insgesamt 4 Doppelbindungen be-

sitzt. 5 Signale lassen sich anhand ihrer chemischen Verschiebung der β -Methylfurangruppierung zuordnen. Das durch das Massenspektrum bekannte Molekulargewicht von 230 deutet außerdem darauf hin, dass das Molekül einen zweiten Sauerstoff enthält. Aufgrund des Fehlens entsprechender Signale kann es sich bei diesem jedoch nicht um einen doppelt gebundenen Sauerstoff handeln. Da die Komponente **19** bei der TSC in der ersten Fraktion erhalten wird, ist eine Hydroxylgruppe ebenfalls als sehr unwahrscheinlich anzusehen. Es besteht demnach die Möglichkeit, dass es sich bei Komponente **19** um einen Ether handelt.

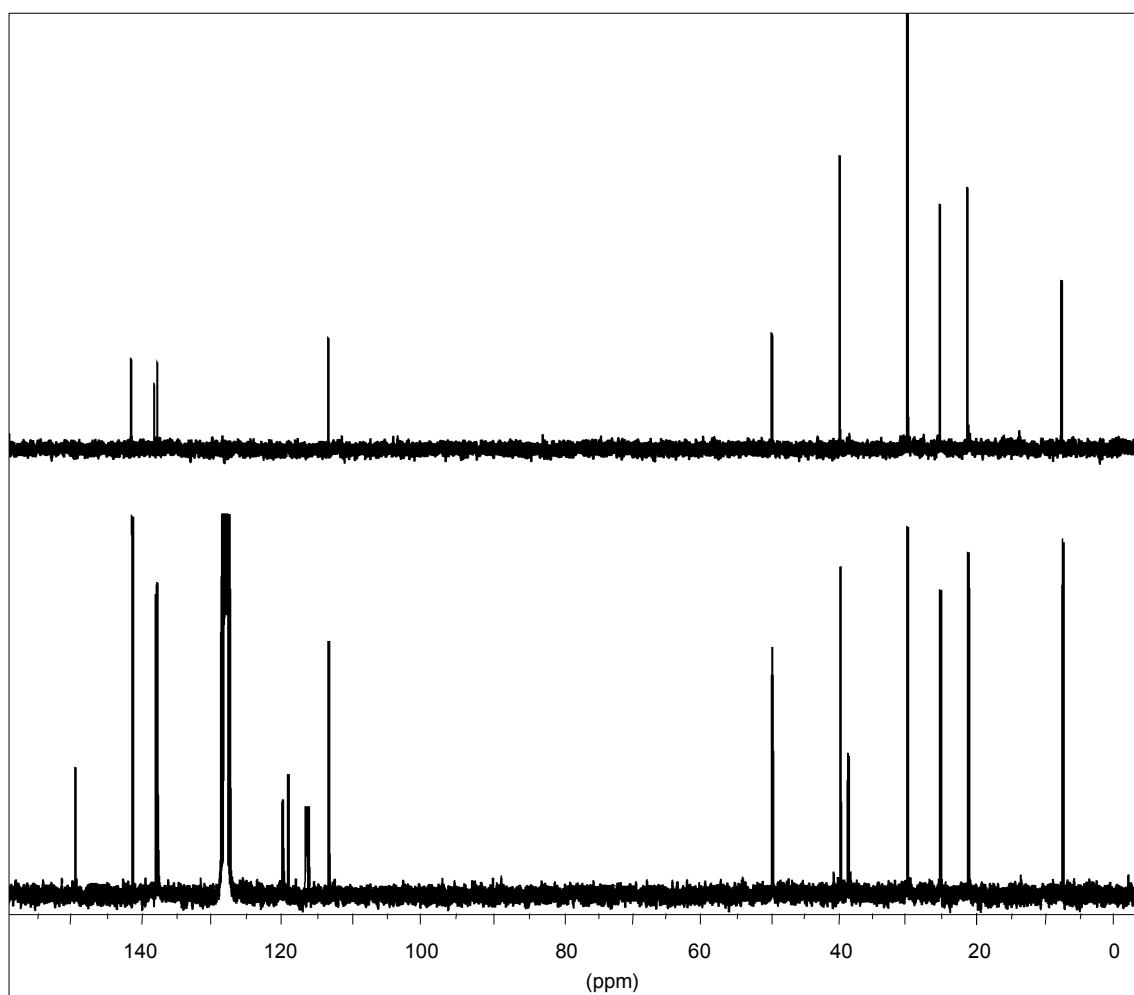


Abb. 105: ^{13}C -NMR- und DEPT-135-Spektrum der Komponente **19** (Smyrnicordifuran) in Benzol- d_6

Tabelle 39: ^{13}C -NMR-Daten der Komponente **19** (Smyrnicordifuran) in Benzol- d_6

C	δ -Werte	HMBC
1	113,0	H-2, H-5, H-9, H-14
2	141,3	H-1, H-3
3	137,6	H-2, H-5, H-15
4	119,0	H-3, H-5, H-6, H-15
5	49,6	H-1, H-3, H-6, H-9, H-14, H-15
6	25,6	H-5
7	116,1	H-6, H-9, H-12, H-13
8	149,4	H-6, H-9, H-12
9	39,9	H-1, H-14
10	38,9	H-1, H-2, H-5, H-6, H-9, H-14
11	119,6	H-6, H-12, H-13
12	137,9	H-13
13	8,1	–
14	30,3 ^a	H-1, H-9
15	21,6	H-5

Im ^1H -NMR-Spektrum der Komponente **19** (Abb. 106) erscheint ein breites Singulett bei 6,99 ppm, das sich anhand seiner Verschiebung einem α -Furanproton zuordnen lässt. Darüber hinaus sind die Signale von 3 weiteren vinyllischen Protonen zu erkennen, von denen zwei (δ 5,97 und 6,06) eine auffallende Tieffeldverschiebung aufweisen, die – wie auch die entsprechenden ^{13}C -NMR-Signale – durch eine Enoetherbrücke zwischen den zugehörigen Kohlenstoffen erklärt werden könnte. Anhand der Kopplungsmuster wird deutlich, dass zwei der vinyllischen Protonen vicinal sind, während das dritte keinen Nachbarn besitzt. Die weitere Aufspaltung der Signale bei 6,06 und 4,22 ppm mit 1,5 bzw. 1,6 Hz zeigt außerdem, dass die zugehörigen Protonen Fernkopplungen eingehen. Bei δ 1,81 sieht man das verbreiterte Dublett eines Dubletts, das sich einem zu einer Methylengruppe vicinalen Proton zuordnen lässt, wobei die Kopplungskonstanten von 5,7 (axial-äquatorial-Kopplung) und 10,7 Hz (trans-diaxial-Kopplung) auf eine axiale Position des genannten Protons schließen lassen. Das Dublett bei δ 2,27 gehört zu einer isolierten Methylengruppe, deren geminale Kopplungskonstante von 16,1 Hz auf die direkte Nachbarschaft zur Furangruppe hindeutet. Schließlich sieht man die Signale von drei Methylgruppen bei 1,14, 1,48 und 1,73 ppm.

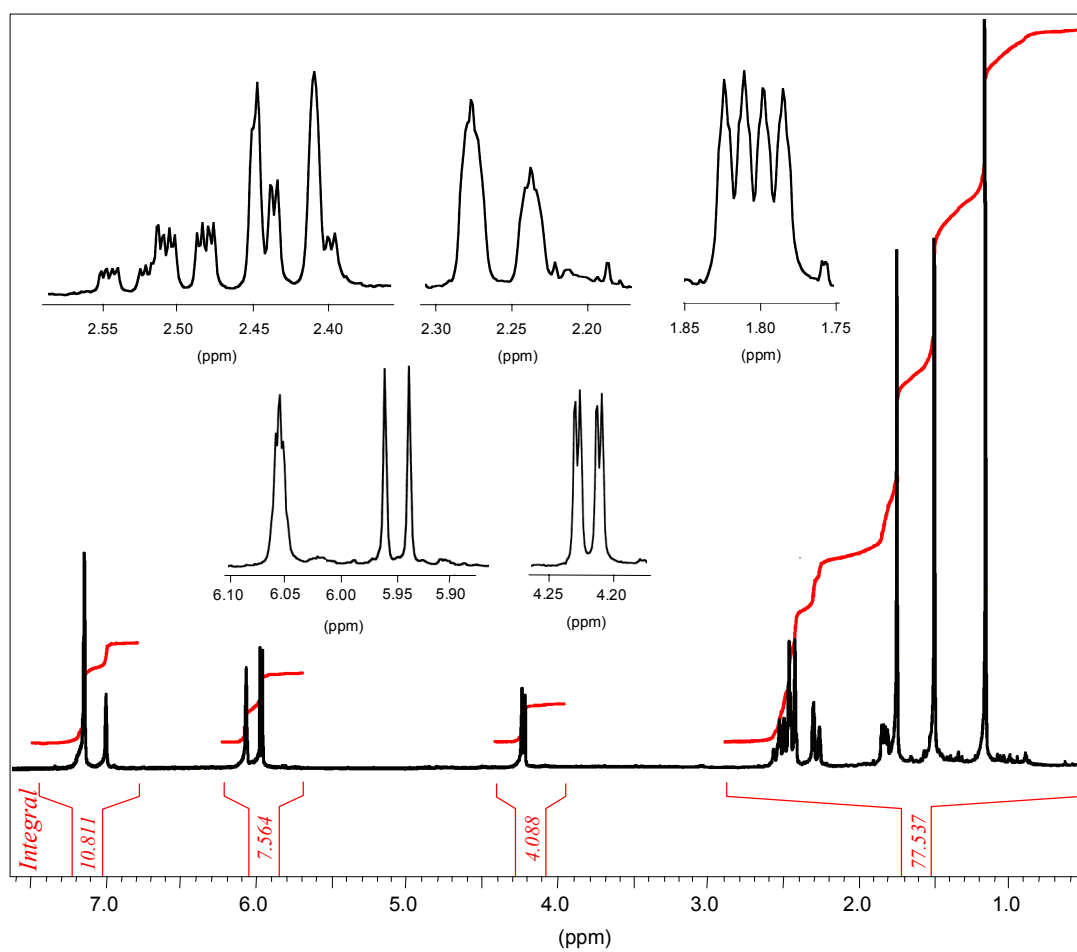


Abb. 106: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Komponente **19** (Smyrnicordifuran) in Benzol- d_6

Tabelle 40: $^1\text{H-NMR}$ -Daten* der Komponente **19** (Smyrnicordifuran) in Benzol- d_6

H	δ -Werte	NOE
1	4,22 <i>dd</i> (1, 2 = 7,6, 1, 5 = 1,6)	H-9, H-9', H-14
2	5,97 <i>d</i>	–
3	6,06 <i>t</i> (3, 5 = 1,5, 3, 15 = 1,5)	–
5	1,81 <i>br dd</i> (5, 6 = 5,7, 5, 6' = 10,7)	H-9', H-14, H-15
6	2,50 <i>m</i>	H-13, H-15
6'	2,41-2,44 <i>m</i>	"
9	"	"
9'	2,27 <i>br d</i> (9, 9' = 16,1)	H-1, H-5, H-14
12	6,99 <i>br s</i>	–
13	1,73 <i>d</i> (13, 12 = 1,0)	H-6
14	1,14 <i>s</i>	H-1, H-2, H-3, H-9, H-9'
15	1,48 <i>d</i>	H-6/6'

* in Klammern: koppelnde Protonen und ihre Kopplungskonstante J in Hz

Mit Hilfe der HMBC- und HMQC-Spektren lassen sich die beobachteten Strukturelemente zu dem in *Abb. 107* dargestellten Molekül zusammenfügen. Die Stereochemie ließ sich anhand des NOESY-Spektrums ermitteln (*Abb. 108*). Da ein NOESY-Cross-Peak zwischen H-5 und den Protonen der Methylgruppe an C-10 auftrat, kann auf eine *cis*-Verknüpfung der beiden Ringe geschlossen werden. Zusätzlich sind die Fernkopplungen zwischen H-5 und H-1 bzw. H-5 und H-3, die im H,H-COSY-Spektrum auftreten, ein Hinweis auf eine W-förmige Bindungsanordnung zwischen den betreffenden Protonen. Diese Verbindung wurde in der Literatur bisher noch nicht

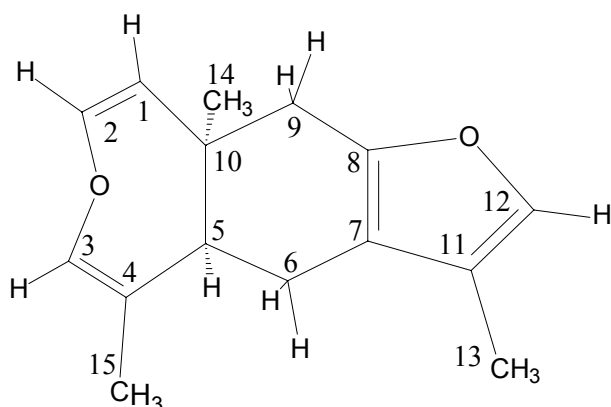


Abb. 107: Struktur von Komponente **19**
(Smyrnicordifuran)

beschrieben. Allerdings wurde aus *S. galaticum* eine Verbindung mit dem Namen Smyrnicordiolid isoliert, die sich durch einen Lactonring anstelle des Furanrings von Komponente **19** unterscheidet (vgl. *Abb. 102*)⁵⁴. Vermutlich handelt es sich bei dem beschriebenen Lacton, analog zu anderen in der Gattung *Smyrnum* gefundenen Sesquiterpenlactonen, um das Oxidationsprodukt von Komponente **19**. Dementsprechend wird für letztere der Trivialname Smyrnicordifuran vorgeschlagen.

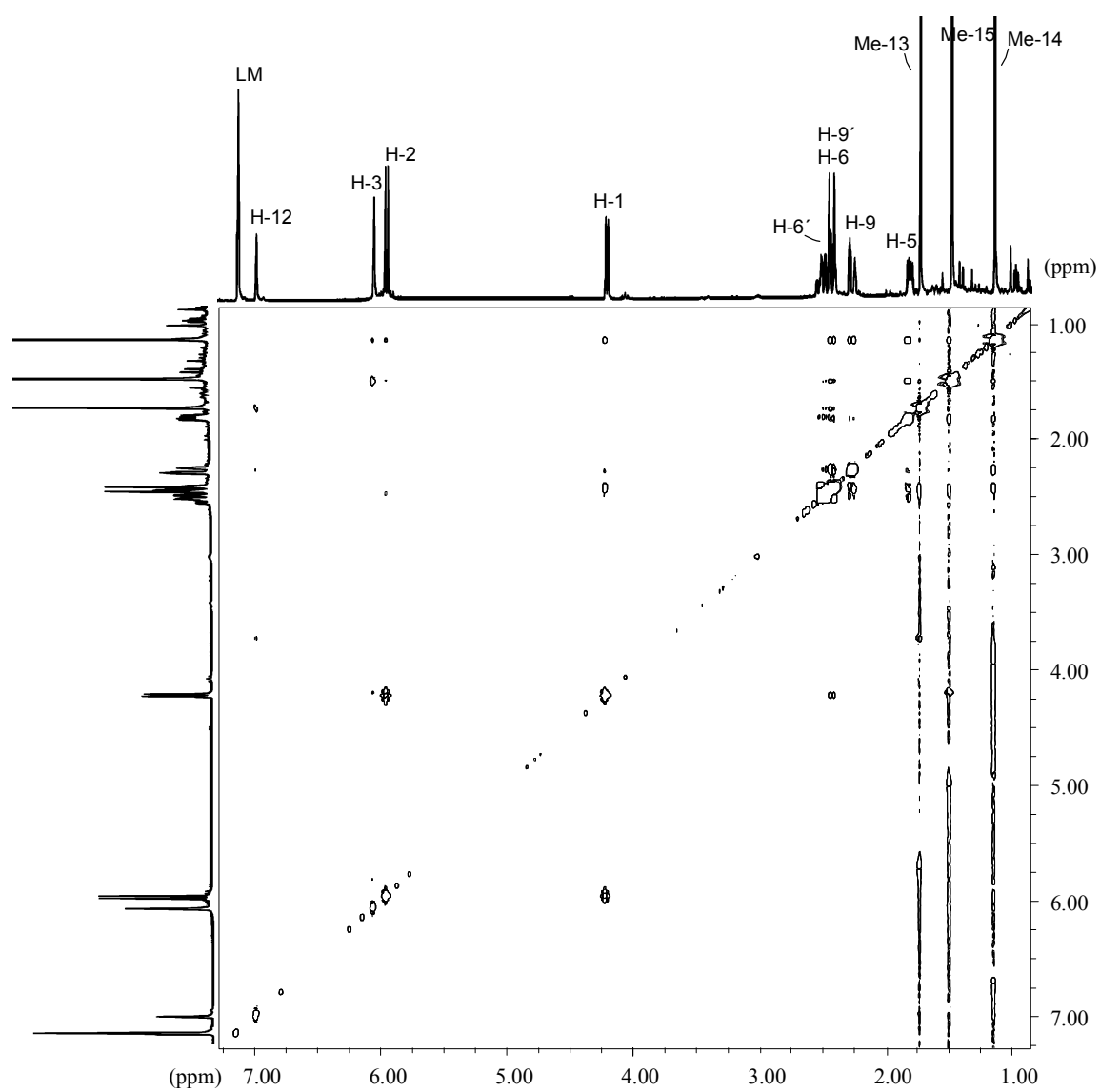


Abb. 108: Ausschnitt aus dem NOESY-Spektrum der Komponente **19** (Smyrnicordifuran) in Benzol-d₆

9.4. Das ätherische Öl der Wurzel

Da sich in den vorangegangenen Untersuchungen gezeigt hatte, dass die ätherischen Öle unterschiedlicher Pflanzenteile abweichende Zusammensetzungen aufweisen können, wurde von *S. galaticum* auch das ätherische Wurzelöl untersucht. Das Pflanzenmaterial stammte von dem im Juni 1992 bei Çankırı aufgesuchten Fundpunkt und somit von der gleichen Pflanzenpopulation wie bei der Untersuchung der Früchte, so dass anschließend gute Vergleichsmöglichkeiten bestanden. Die Gewinnung und Analyse des ätherischen Öls erfolgte, wie in den vorangegangenen Kapiteln beschrieben, durch Wasserdampfdestillation bzw. GC und GC-MS.

Das in *Abb. 109* wiedergegebene GC des Wurzelöls zeigt im Retentionsbereich von 40 - 45 min die gleichen Hauptpeaks wie das GC des Fruchttöls (*Abb. 103*), jedoch mit abweichenden prozentualen Verhältnissen. Die Wichtigsten sind Peak 50, 54 und 61 mit 26, 19 bzw. 10%. Im Gegensatz zum GC des Fruchttöls sind auch im Bereich der Monoterpen-Kohlenwasserstoffe zwischen 0 und 15 min größere Peaks zu erkennen, während der Bereich von 60-80 min durch eine Vielzahl an Peaks mit geringen Flächenprozenten gekennzeichnet ist.

Aus der Auswertung der GC-MS-Analyse ging hervor, dass Smyrnicordifuran (**19**) mit 26,5%, die Hauptkomponente ist, gefolgt von Furanogermacren und Furanoelemen, die zusammen 29% des Öls ausmachen (*Tabelle 41*). Komponente **31**, die bereits im Fruchttöl detektiert wurde, aber nicht identifiziert werden konnte und deren Massenspektrum in Kapitel 13 abgebildet ist, wurde im Wurzelöl ebenfalls nachgewiesen und weist hier einen Gehalt von 2% auf. Abgesehen von Germacren B (1,3%) sind Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe in diesem Öl nur in geringen Konzentrationen vertreten. Dagegen ist das Öl durch einen vergleichsweise hohen Gehalt an Monoterpen-Kohlenwasserstoffen charakterisiert. In dieser Gruppe dominieren β -Phellandren und α -Pinen mit jeweils fast 9%. Als weitere Monoterpene sind β -Pinen mit 6% sowie Limonen und α -Thujen mit jeweils etwa 1% zu nennen.

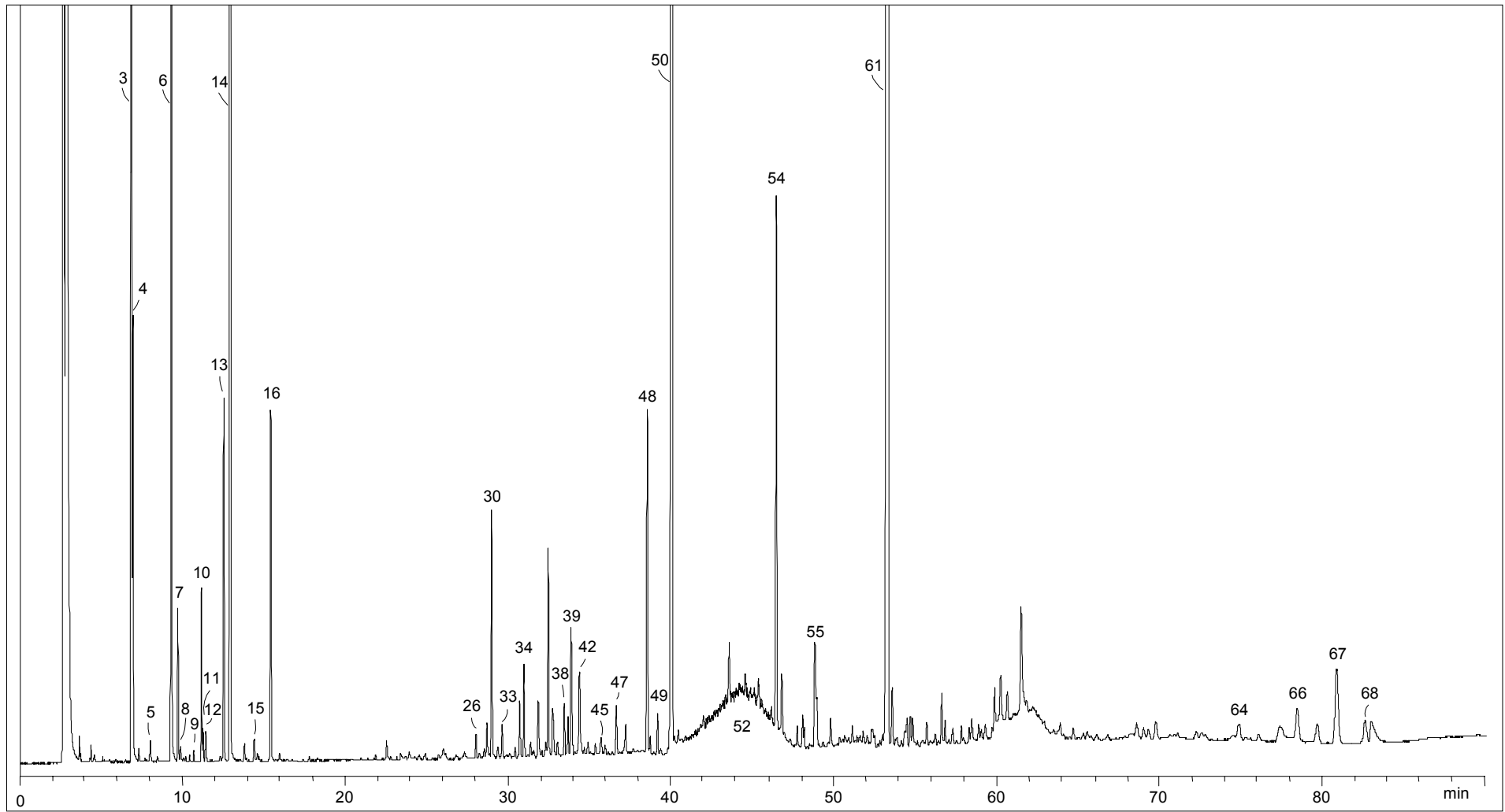


Abb. 109: Gaschromatogramm (DB-Wax) des ätherischen Wurzelöls von *S. galaticum* (Çankırı 1992)

Tabelle 41: Prozentuale Zusammensetzung der ätherischen Öle aus verschiedenen Pflanzenteilen von *S. galaticum*

Peak Nr.	Komponente	1	3	4	KI _{DB-Wax}
1	2-Methyl-1-butanal	0,04	0,01	<0,01	915,5
2	n-Pentanal	0,04	0,01	<0,01	918,9
3	α -Pinen	1,02	2,53	8,59	1024,9
4	α -Thujen	0,13	0,36	1,01	1028,1
5	Camphen	0,01	0,01	0,06	1069,5
6	β -Pinen	0,59	1,49	5,74	1113,2
7	Sabinen	0,08	0,18	0,42	1124,9
8	Verbenen	<0,01	<0,01	0,04	1129,6
9	3-Caren	<0,01	<0,01	0,03	1152,8
10	Myrcen	0,03	0,06	0,46	1166,3
11	α -Phellandren	<0,01	<0,01	0,09	1169,3
12	p-Mentha-1(7),8-dien	<0,01	<0,01	0,08	1174,1
13	Limonen	0,15	0,08	1,11	1204,6
14	β -Phellandren	0,03	0,06	8,80	1213,6
15	γ -Terpinen	0,03	<0,01	0,06	1235,8
16	p-Cymen	0,02	<0,01	1,01	1275,6
17	Terpinolen	0,01	0,01	<0,01	1285,9
18	α -Cubeben	0,02	0,02	<0,01	1461,7
19	δ -Elemen	0,02	0,15	<0,01	1473,9
20	Bicycloelemen	<0,01	0,15	<0,01	1485,3
21	α -Copaen	0,16	0,18	<0,01	1499,8
22	β -Bourbonen	0,08	0,14	<0,01	1527,4
23	Benzaldehyd	0,03	<0,01	<0,01	1531,4
24	β -Cubeben	0,10	0,18	<0,01	1546,7
25	Linalool	0,05	0,02	<0,01	1555,3
26	(E)-p-Menth-2-en-1-ol?	<0,01	<0,01	0,08	1574,5
27	β -Ylangen	0,04	0,92	<0,01	1583,9
28	β -Elemen Isomer?	0,04	0,18	<0,01	1587,1
29	Bornylacetat	0,02	<0,01	0,14	1591,0
30	β -Elemen	0,88	3,25	0,83	1598,6
31	Calaren	0,03	<0,01	<0,01	1601,4
32	β -Caryophyllen	0,14	0,19	0,04	1607,1
33	Terpinen-4-ol	0,02	<0,01	0,11	1613,7
34	γ -Elemen	0,35	2,90	0,34	1647,2
35	α -Terpinylacetat?	0,05	0,22	<0,01	1664,9
36	α -Humulen	0,12	0,28	0,06	1680,0
37	γ -Muurolen	0,15	0,04	0,05	1699,1
38	α -Terpineol	0,03	0,04	0,16	1708,9
39	Germacren D	6,22	20,85	0,55	1723,7
40	Bicyclosesquiphellandren	0,05	<0,01	<0,01	1727,4
41	α -Selinen?	0,04	<0,01	<0,01	1732,3
42	α -Muurolen	0,14	0,18	0,41	1735,1
43	Bicyclogermacren	0,38	0,84	0,05	1745,9
44	Geranylacetat	0,06	0,05	<0,01	1764,8

45	δ -Cadinen	0,47	0,50	0,07	1768,7
46	γ -Cadinen	0,07	<0,01	<0,01	1771,2
47	Cadina-1,4-dien?	<0,01	<0,01	0,17	1792,6
48	Germacren B	1,15	0,59	1,37	1844,2
49	p-Cymen-8-ol	<0,01	<0,01	0,13	1860,5
50	Furanoelemen (Isofuranogermacren, 7)	47,45	55,11	19,02	1892,7
51	1,5-Epoxyalvial-4(14)-en?	0,37	0,03	<0,01	1940,6
52	Furanogermacren (Furanodien, 6)	19,30	2,29	9,96	–
53	Cubebol	<0,01	0,01	<0,01	1941,0
54	C ₁₅ H ₁₈ O (31)	1,03	0,30	2,00	2068,3
55	Spathulenol	1,12	0,09	0,56	2140,9
56	T-Cadinol	0,20	0,01	<0,01	2188,5
57	T-Muurolol	0,21	0,03	<0,01	2203,2
58	δ -Cadinol	0,07	0,06	<0,01	2215,3
59	Curzerenon	0,15	<0,01	<0,01	2231,9
60	α -Cadinol	0,44	0,04	<0,01	2251,9
61	Smyrnicordifuran (19)	8,83	0,15	26,54	2281,6
62	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (28)	0,22	0,49	<0,01	2491,0
63	Furanoeremophil-1-on (3)	0,17	<0,01	<0,01	2712,2
64	4-Hydroxyfuran-1(10)-guajen? (10)	0,18	0,38	0,20	2820,5
65	Glechomafuran (2)	0,39	0,39	<0,01	2855,4
66	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (20)	0,19	0,18	0,81	2871,8
67	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (21)	0,40	0,18	0,24	2904,8
68	C ₁₅ H ₂₀ O ₂ (22)	0,13	0,09	0,32	2924,6
Gesamt		93,94	39318,	91,76	
			78		
Monoterpen-Kohlenwasserstoffe		2,10	4,78	27,56	
Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe		10,20	31,54	3,94	
Monoterpene, oxygeniert		0,23	0,33	0,62	
Sesquiterpene, oxygeniert		80,85	154,64	39102,	
				9	
Furanosesquiterpene		78,44	59,56	59,09	

1: Früchte Eldivan dağ 92

2: Früchte, Ankara 95

3: Wurzel, Eldivan dağ 92

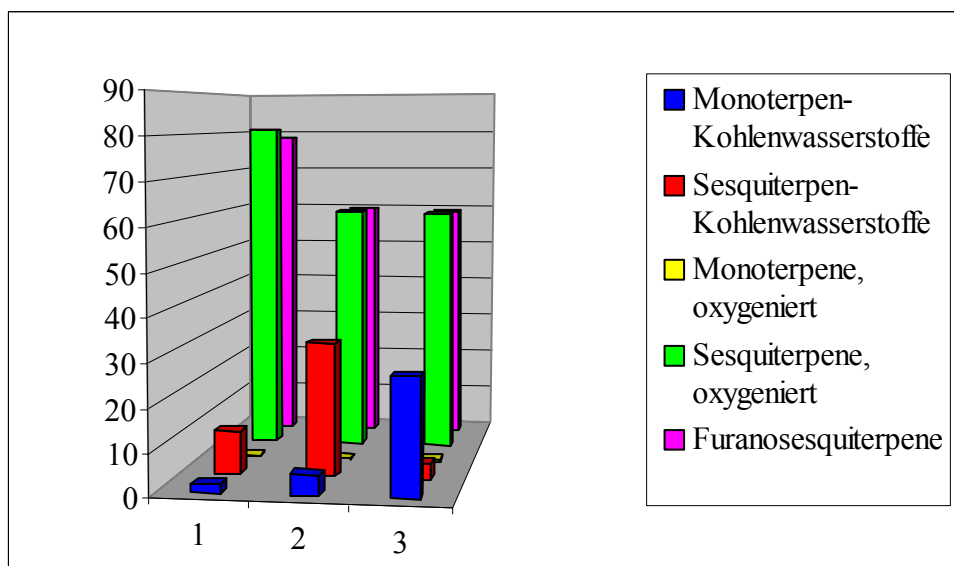


Abb. 110: Prozentuale Verteilung der Bestandteile der untersuchten ätherischen Öle von *S. galaticum* (1-3) auf die einzelnen Inhaltsstoffgruppen:

1: Früchte Çankırı, Juni 1992
2: Früchte, Ankara, August, 1995

3: Wurzel, Çankırı 1992

9.5. Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Insgesamt wurden 3 ätherische Öle von *S. galaticum* untersucht. Von diesen lassen sich einerseits die beiden von zwei verschiedenen Fundpunkten stammenden Fruchttöle sowie andererseits ein Frucht- und ein Wurzelöl des gleichen Fundpunktes miteinander vergleichen (Abb. 110). Betrachtet man zunächst die beiden Fruchttöle, so sind beide durch einen auffallend hohen Gehalt an Furanogermacren und Furanoelemen von zusammen 60 bzw. 70% charakterisiert. Während das ätherische Öl des ersten Fundpunktes (Çankırı) außerdem rund 9% Smyrnicordifuran enthält, wurde diese Komponente im ätherischen Öl des zweiten Fundpunktes (Ankara) nur mit weniger als 1% nachgewiesen. Die Gruppe der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe ist in beiden Fruchttölen qualitativ ähnlich zusammengesetzt, jedoch liegen die Gehalte im Fruchttöl des zweiten Fundpunktes weitaus höher. So erreicht Germacren D, das im Öl des ersten Fundpunktes mit 6% enthalten ist, im Öl des zweiten Fundpunktes einen Gehalt von 21%. Dementsprechend beträgt der Gesamtgehalt an Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen im Öl des zweiten Fundpunktes 32% gegenüber 10% im Öl des ersten Fundpunktes. Monoterpen-Kohlenwasserstoffe spielen mit einem

Anteil von 2 bzw. 5% in beiden Fruchttölen eine untergeordnete Rolle. Die wichtigsten sind bei beiden Ölen α -Pinen und β -Pinen.

Das Wurzelöl weist im Vergleich zum entsprechenden Fruchttöl einen sehr viel geringeren Gehalt an Furanogermacren/Furanoelemen von annähernd 30% auf, während der Gehalt an Smyrnicordifuran fast 30% beträgt und damit um rund 20% höher ist. Der Gesamtgehalt an Furanosesquiterpenen erreicht fast 60% und ist somit im Vergleich zum Fruchttöl, das über 80% Furanosesquiterpene enthält, deutlich geringer. Auffallende Unterschiede zeigen sich auch in der Gruppe der Monoterpen-Kohlenwasserstoffe, die im Wurzelöl mit einem Anteil von fast 30%, im Fruchttöl dagegen nur mit 2% enthalten sind. Von diesen sind α -Pinen und β -Pinen, die wichtigsten Monoterpen-Kohlenwasserstoffe des Fruchttöls (2 bzw. 1,5%), auch im Wurzelöl, jedoch in wesentlich höheren Konzentrationen vertreten (9% bzw. 6%). Darüber hinaus enthält Letzteres jeweils ca. 1% Limonen und α -Thujen, die im Fruchttöl nur in Konzentrationen unter 1% detektiert wurden. Der Gehalt an Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen beträgt im Fruchttöl 10 und im Wurzelöl 4% und ist damit in beiden Ölen vergleichbar gering. Der auffallendste Unterschied zwischen den beiden Ölen besteht darin, dass Germacren D, mit 6% ein wichtiger Bestandteil des Fruchttöls, im Wurzelöl lediglich mit weniger als 1% enthalten ist.

Von den in der Literatur beschriebenen Inhaltsstoffen der Lösungsmittelextrakte sind insbesondere die Sesquiterpenlactone (vgl. *Abb. 102*) nicht in den ätherischen Ölen vertreten, was sich entsprechend auch bei den ätherischen Ölen der anderen untersuchten Smyrnum-Arten beobachten ließ. Die für die Wurzel beschriebenen Phenylpropane 5-Methoxysafrol (Myristicin) und 3-Methoxy-4,5-methylendioxypropiofenon (Crocaton) konnten ebenfalls nicht im ätherischen Wurzelöl gefunden werden. Von den beiden in der Literatur angegebenen Bestandteilen eines Lösungsmittelextraktes ist Furanogermacren (Furanodien) ebenfalls mit einem hohen Anteil im ätherischen Öl enthalten, während das beschriebene 1 β -Acetoxymuran-3-eudesmen (1 β -Acetoxymuranoeudesma-3,7,11-trien) in keinem der untersuchten Öle von *S. galaticum* nachgewiesen werden konnte. Diese Verbindung trat dagegen im ätherischen Fruchttöl von *S. perfoliatum* mit Anteilen bis zu 28% auf (vgl. Kapitel 4.3.1.1). Andererseits sind die in dieser Studie in den ätherischen Ölen gefundenen Verbindungen, abgesehen von Furanogermacren (Furanodien), in der Literatur bisher noch nicht als Bestandteile von *S. galaticum* beschrieben worden. Dies gilt insbesondere für Smyrnicordifuran, das mit bis zu 30% in den untersuchten ätherischen Ölen enthalten ist. Für die Lösungsmittelextrakte wurden in der Literatur stattdessen 2 Lactone, Smyrnicordiolid und 8-Hydroxysmyrnicordiolid (*Abb. 102*), als Inhaltsstoffe angegeben, die mit

großer Wahrscheinlichkeit als Oxidationsprodukte von Smyrnicordifuran angesehen werden können.

10. Diskussion der Ergebnisse aller untersuchten Smyrni-um-Arten

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die ätherischen Fruchttöle von allen 7 in der „Flora of Turkey“ beschriebenen Smyrni-um-Arten (vgl. Kapitel 2) mittels GC und GC-MS untersucht. Die auf diese Weise nicht identifizierbaren Bestandteile wurden, soweit wie möglich, isoliert und ihre Struktur durch ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie aufgeklärt. Zusätzlich wurden von einigen Arten auch die ätherischen Öle der Blüten (*S. olusatrum*, *S. perfoliatum*), der Stängel und Blätter (*S. olusatrum*, *S. perfoliatum*, *S. creticum*) und der Wurzeln (*S. olusatrum*, *S. perfoliatum*, *S. creticum*, *S. galaticum*) in die Untersuchungen mit einbezogen. Ein umfassender Vergleich aller Smyrni-um-Arten ist daher nur anhand der Zusammensetzungen der Fruchttöle möglich.

In *Tabelle 42* sind die wichtigsten Bestandteile (>1%) der ätherischen Fruchttöle der 7 Smyrni-um-Arten und ihre prozentuale Verteilung auf die einzelnen Inhaltsstoffgruppen einander gegenübergestellt. Da in den meisten Fällen die Öle von Früchten verschiedener Fundpunkte zur Verfügung standen, wurden für die Tabelle die jeweils typischen Öle ausgewählt. Vergleicht man die Öle zunächst anhand der quantitativen Verteilung auf die einzelnen Stoffklassen (*Abb. 111*), so lässt sich eine grobe Einteilung in 3 unterschiedlich zusammengesetzte Gruppen vornehmen. Einer ersten Gruppe kann das ätherische Fruchttöl von *S. olusatrum* zugeordnet werden, das zu etwa 60% aus Monoterpen-Kohlenwasserstoffen besteht (MT-Gruppe). Darüber hinaus sind in diesem Öl ca. 30% oxygenierte Sesquiterpene enthalten, die sich vorwiegend aus Furanosesquiterpenen zusammensetzen. Dagegen ist die zweite Gruppe, der sich die Fruchttöle von *S. perfoliatum* und *S. connatum* zuordnen lassen, durch einen Gehalt von 60-80% Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen charakterisiert, die vorwiegend aus Germacren D (ca. 50%) bestehen (ST-Gruppe). Die Fruchttöle der übrigen Smyrni-um-Arten (*S. rotundifolium*, *S. creticum*, *S. galaticum* und *S. cordifolium*) enthalten etwa 70-80% oxygenierte Sesquiterpene sowie wechselnde Anteile an Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffen (5-25%) und bilden somit eine dritte Gruppe (FST-Gruppe). Innerhalb dieser Gruppe findet man unterschiedliche Anteile an Furanosesquiterpenen: während die ätherischen Öle von *S. rotundifolium*, *S. galaticum* und *S. cordifolium* zu 70-80% aus Furanosesquiterpenen bestehen, findet man im Fruchttöl von *S. creticum* einen wesentlich geringeren Anteil von ca. 40%.

Tabelle 42: Prozentuale Zusammensetzung der ätherischen Fruchttöle aller untersuchten Species der Gattung *Smyrniium*

Komponente	1	2	3	4	5	6	7
α -Pinen	12,6	0,2	5,0	2,8	0,4	0,4	1,0
β -Pinen	4,2	4,6	2,4	1,0	0,2	0,3	0,6
Myrcen	10,9	0,1	0,2	0,1	0,3	<0,1	<0,1
Limonen	3,6	0,1	0,2	0,1	0,6	<0,1	0,2
β -Phellandren	27,2	<0,1	0,1	0,1	8,6	<0,1	<0,1
β -Ylangen	<0,1	0,3	<0,1	2,1	<0,1	0,5	<0,1
β -Elemen	1,0	2,0	1,5	5,2	1,5	4,8	0,9
β -Caryophyllen	0,1	1,2	1,1	0,6	0,1	0,2	0,1
γ -Elemen	0,2	0,7	0,3	4,4	0,9	5,9	0,4
Germacren D	2,6	47,3	0,3	56,2	0,8	10,3	6,2
Bicyclogermacren	<0,1	1,6	<0,1	1,8	<0,1	0,3	0,4
δ -Cadinen	0,1	1,9	<0,1	1,3	0,1	0,5	0,5
Germacren B	0,8	3,2	1,6	1,5	3,3	1,9	1,2
Furanoelemen (Isofuranogermacren, 7)	6,1	0,2	44,8	0,3	23,7	49,2	47,5
C ₁₅ H ₁₈ O (31)	<0,1	<0,1	0,4	<0,1	<0,1	1,0	1,0
β -Elemenon (13)	<0,1	0,6	0,5	0,1	4,4	<0,1	<0,1
Furanogermacren (Furanodien, 6)	4,4	<0,1	28,0	<0,1	12,8	2,5	19,3
T-Muurolol	0,1	1,1	<0,1	0,2	<0,1	0,1	0,2
α -Cadinol	0,2	1,7	<0,1	} 0,3	<0,1	} 0,1	0,4
Germacron	<0,1	0,3	4,9		36,0		<0,1
Smyrnicordifuran (19)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	8,8
(Z)-3-Acetoxyfuranoelemen (17)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	1,9	<0,1
3-Acetoxyfuranogermacren (18)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	4,8	<0,1
(E)-3-Acetoxyfuranoelemen (16)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	6,9	<0,1
Furano-4(15)-eudesmen-1-on (15)	1,5	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1 α -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen (11)	<0,1	<0,1	<0,1	11,1	<0,1	<0,1	<0,1
C ₁₅ H ₂₂ O ₃ (25)	<0,1	1,0	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1 β -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen (1)	12,4	4,8	<0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
1 β -Acetoxyfurano-3-eudesmen (4)	0,4	9,4	0,1	0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Glechomafuran (2)	0,7	1,3	<0,1	0,2	<0,1	1,2	0,4
Monoterpen-Kohlenwasserstoffe	5,1	5,0	1,3	10,1	1	0,7	0
Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe	4,8	58,2	4,8	73,1	6,6	24,2	9,6
Monoterpene, oxygeniert	0,1	0,1	0,1	1,3	0,1	0,2	0,1
Sesquiterpene, oxygeniert	25,8	20,5	78,7	12,5	76,9	67,7	77,6
Furanosesquiterpene	25,5	16,8	73,3	11,9	36,5	67,5	77,0

1: *S. olusatrum*, Lewes/England 1992 (Tabelle 5)

2: *S. perfoliatum*, Kırklareli/Türkei 1992 (Tabelle 13)

3: *S. rotundifolium*, Izmir/Türkei 1992 (Tabelle 21)

4: *S. connatum*, Gemile adası/Türkei 1994 (Tabelle 24)

5: *S. creticum*, Nif dağ/Türkei 1992 (Tabelle 25)

6: *S. cordifolium*, Elazığ/Türkei 1995 (Tabelle 33)

7: *S. galaticum*, Çankırı/Türkei 1992 (Tabelle 41)

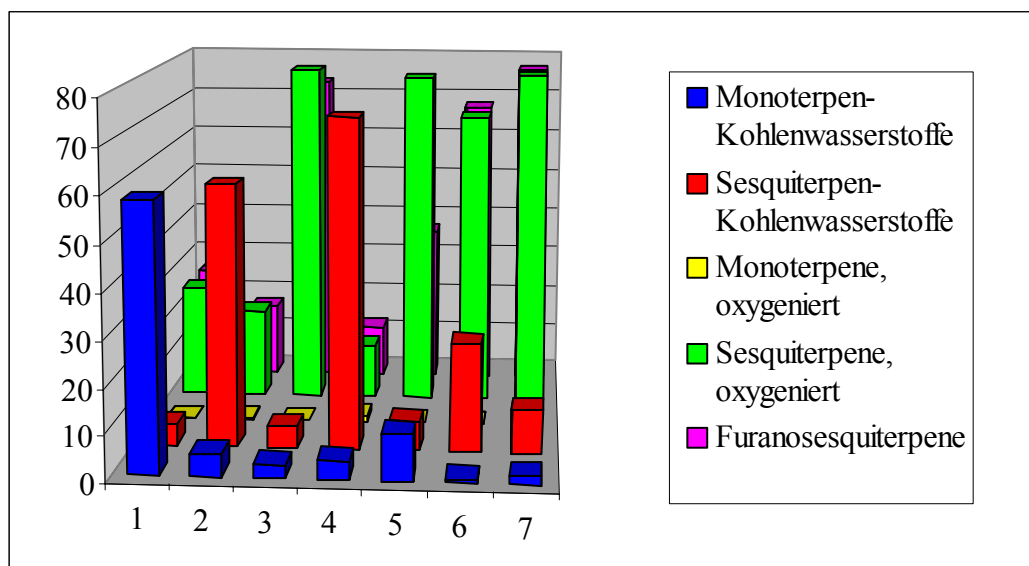


Abb. 111: Prozentuale Verteilung der Bestandteile der Fruchttöle der untersuchten Species der Gattung *Smyrniaceae* auf die einzelnen Inhaltsstoffgruppen:

1: *S. olusatrum*, Lewes/England 1992

2: *S. perfoliatum*, Kırklareli/Türkei 1992

3: *S. rotundifolium*, Izmir/Türkei 1992

4: *S. connatum*, Gemile adası/Türkei 1994

5: *S. creticum*, Nif dağ/Türkei 1992

6: *S. cordifolium*, Elazığ/Türkei 1995

7: *S. galaticum*, Çankırı/Türkei 1992

Berücksichtigt man außerdem die ätherischen Fruchttöle der anderen Fundpunkte, so lassen sich auch innerhalb der MT- und der ST-Gruppe erhebliche Unterschiede feststellen: so zeigen einige der untersuchten Öle von *S. olusatrum* (MT-Gruppe) hinsichtlich der Verteilung auf die verschiedenen Stoffklassen teilweise erheblich abweichende Zusammensetzungen (Mallorca, Griechenland, vgl. Kapitel 3.3.3). Die abweichenden Öle zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an oxygenierten Sesquiterpenen (70-80%) und einen gleichfalls hohen Anteil an Furanosesquiterpenen aus und gleichen in dieser Hinsicht der FST-Gruppe. In der ST-Gruppe sind die untersuchten Fruchttöle von *S. connatum* unterschiedlicher Fundpunkten vergleichsweise einheitlich zusammengesetzt. Eine Ausnahme bilden die Fruchttöle der im Mai gesammelten grünen Früchte, bei denen die ebenfalls im Wesentlichen aus Furanosesquiterpenen bestehenden oxygenierten Sesquiterpene mit 70-80% dominieren. Hieraus ergeben sich innerhalb der untersuchten *Smyrniaceae*-Species auffallende Unterschiede in Hinblick auf die Verteilung der Inhaltsstoffe der ätherischen Fruchttöle auf die verschiedenen Stoffklassen, so dass dieser Aspekt für eine Differenzierung der einzelnen *Smyrniaceae*-Arten nicht geeignet erscheint.

Eine größere Aussagekraft besitzt hingegen die Zusammensetzung der einzelnen Inhaltsstoffgruppen, die innerhalb einer Species verhältnismäßig geringe Schwankungen aufweist. Lediglich

bei *S. perfoliatum* und *S. creticum* treten bei einzelnen Fruchttölen erheblich abweichende Zusammensetzungen auf, die daher unterschiedlichen Öltypen zugeordnet wurden. In den Tabellen 43 und 44 sind die wichtigsten Vertreter der einzelnen Stoffklassen aufgelistet, die in den Fruchttölen der jeweiligen Smyrniurn-Art vorkommen, wobei sich die quantitativen Verhältnisse in der Reihenfolge der aufgeführten Bestandteile widerspiegeln. Vergleicht man zunächst die Zusammensetzung der Monoterpen-Kohlenwasserstoffe (Tabelle 43), so sind zwischen den untersuchten Fruchttölen keine artspezifischen Unterschiede zu erkennen. Ein Vorherrschen von α -Pinen gegenüber β -Pinen lässt sich bei *S. rotundifolium*, *S. connatum*, *S. galaticum* und *S. cordifolium* feststellen, während β -Pinen im Verhältnis zu α -Pinen bei *S. perfoliatum* und *S. creticum* (Typ 2) überwiegt. *S. olusatrum* und *S. creticum* (Typ 1) sind durch ein Vorherrschen von β -Phellandren gekennzeichnet, während die *S. creticum*-Variante vorwiegend 3-Caren enthält. Da es sich bei allen genannten Verbindungen jedoch um relativ unspezifische Inhaltsstoffe handelt, lassen sich hieraus keine Aussagen bezüglich der Verwandtschaftsbeziehungen der einzelnen Arten ableiten, zumal die Gruppe der Monoterpen-Kohlenwasserstoffe in den meisten der untersuchten Fruchttöle nur eine untergeordnete Rolle spielt.

In Bezug auf die qualitative Zusammensetzung der Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe zeigen die Fruchttöle der untersuchten Smyrniurn-Arten große Ähnlichkeiten. In den Fruchttölen der meisten Smyrniurn-Arten bzw. Öltypen wurde Germacren D als vorherrschender Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff gefunden. Weiterhin ließen sich Germacren B/ γ -Elemen und β -Elemen in allen untersuchten Ölen nachweisen. In quantitativer Hinsicht lassen sich dagegen beträchtliche Unterschiede feststellen: so enthalten die Fruchttöle von *S. rotundifolium* und *S. creticum* (Typ 1) überwiegend Germacren B und geringere Anteile an Germacren D; abweichend ist auch das Fruchttöl von *S. perfoliatum* (Typ 2), in dem α -Selinen als dominierender Sesquiterpen-Kohlenwasserstoff gefunden wurde.

Tabelle 43: Dominierende Mono- und Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe in den ätherischen Fruchttölen der untersuchten Species der Gattung *Smyrnum*

Smyrnum-Art	Monoterpen-Kohlenwasserstoffe	Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffe
<i>S. olusatrum</i>	→ β -Phellandren → α -Pinen → Myrcen → β -Pinen	→ Germacren D → β -Elemen → Germacren B/ γ -Elemen
<i>S. perfoliatum</i> Typ 1	→ β -Pinen → α -Pinen	→ Germacren D → β -Caryophyllen → Germacren B → β -Elemen
Typ 2	→ β -Pinen → α -Pinen	→ α -Selinen → Germacren D → β -Elemen
<i>S. rotundifolium</i>	→ α -Pinen → β -Pinen	→ Germacren B → β -Elemen → β -Caryophyllen → α -Selinen
<i>S. connatum</i>	→ α -Pinen → β -Pinen	→ Germacren D → Germacren B/ γ -Elemen → β -Elemen
<i>S. creticum</i> Typ 1	→ β -Phellandren → α -Pinen	→ Germacren B → β -Elemen → Germacren D
Typ 2	→ β -Pinen → α -Pinen	→ Germacren D → Germacren B → β -Elemen
<i>S. creticum</i> var.	→ 3-Caren → α -Pinen	→ Germacren D → Germacren B/ γ -Elemen → α -Selinen → β -Elemen
<i>S. cordifolium</i>	→ α -Pinen → β -Pinen	→ Germacren D → Germacren B/ γ -Elemen → β -Elemen
<i>S. galaticum</i>	→ α -Pinen → β -Pinen	→ Germacren D → Germacren B/ γ -Elemen → β -Elemen

Betrachtet man schließlich die oxygenierten Sesquiterpene (*Tabelle 45*), so fällt auf, dass diese in den meisten untersuchten Ölen der Gattung *Smyrniium* im Wesentlichen aus Furanosesquiterpenen bestehen. Diese Gruppe von Verbindungen konnte in allen untersuchten Ölen mit einem Mindestgehalt von 10% nachgewiesen werden und ist häufig mit auffallend hohen Anteilen bis zu 85% vertreten (*Tabelle 44*). Furanosesquiterpene sind daher als charakteristisch für die Gattung *Smyrniium* anzusehen.

Tabelle 44: Durchschnittlicher Prozentualer Gehalt an Furanosesquiterpenen in den untersuchten Fruchttölen der untersuchten Species der Gattung *Smyrniium*

Pflanze	Gehalt an Furanosequiterpenen
<i>S. olusatrum</i>	25 - 80
<i>S. perfoliatum</i>	
Typ 1	20 - 60
Typ 2	30
<i>S. rotundifolium</i>	75 - 85
<i>S. connatum</i>	15 - 85
<i>S. creticum</i>	
Typ 1	35 - 80
Typ 2	35
<i>S. creticum</i> var.	60 - 75
<i>S. cordifolium</i>	70
<i>S. galaticum</i>	60 - 80

Bei einem Vergleich der Zusammensetzungen der Furanosesquiterpene fällt auf, dass Furanogermacren/Furanoelemen in nahezu allen untersuchten Fruchttölen der Gattung *Smyrniium* zu den dominierenden Bestandteilen zählen. Eine Ausnahme bilden lediglich die Fruchttöle von *S. perfoliatum* (Typ 1), *S. connatum* und *S. creticum* (Typ 2). Hiervon abgesehen sind jedoch signifikante Unterschiede zwischen den einzelnen *Smyrniium*-Arten erkennbar. So ist das Fruchttöl von *S. olusatrum* durch einen hohen Gehalt an 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen (**1**) gekennzeichnet, während im Fruchttöl von *S. connatum* dessen 1 α -Isomer (**11**) und im Fruchttöl von *S. perfoliatum* (Typ 1) das entsprechende 3-en-Derivat (**4**) dominiert. Charakteristische Furanosesquiterpene sind weiterhin 3-Acetoxymurano-germacren (**18**) bzw. die entsprechenden Elementarivate für *S. cordifolium*, Smyrnicordifuran (**19**) für *S. galaticum* sowie Furano-4(15)-eudesmen-1-on

(15) für die *S. creticum*-Variante. Demgegenüber zeichnet sich *S. creticum* (Typ 1) durch hohe Anteile an Germacron/ β -Elemenon aus, während für *S. rotundifolium* ein besonders hoher Gehalt an Furanogermacren/Furanoelemen (65 - 75%) kennzeichnend ist.

Tabelle 45: Dominierende oxygenierte Sesquiterpene in den ätherischen Fruchttölen der untersuchten Species der Gattung Smyrniium

Smyrniium-Art	Name der Verbindung
<i>S. olusatrum</i>	→ 1 β -Acetoxymurano-4-(15)-eudesmen → Furanogermacren/Furanoelemen → Furano-4(15)-eudesmen-1-on
<i>S. perfoliatum</i> Typ 1	→ 1 β -Acetoxymurano-3-eudesmen → 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen → Glechomafuran
Typ 2	→ Furanogermacren/Furanoelemen → Germacron/ β -Elemenon
<i>S. rotundifolium</i>	→ Furanogermacren/Furanoelemen → Germacron/ β -Elemenon
<i>S. connatum</i>	→ 1 α -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen
<i>S. creticum</i> Typ 1	→ Germacron/ β -Elemenon → Furanogermacren/Furanoelemen
Typ 2	→ 1 α -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen → 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen → Furano-4(15)-eudesmen-1-on
<i>S. creticum</i> var.	→ Furanogermacren/Furanoelemen → Furano-4(15)-eudesm-1-on → 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen → (Germacron/ β -Elemenon)
<i>S. cordifolium</i>	→ Furanogermacren/Furanoelemen → 3-Acetoxymurano-germacren/(E)+(Z)-3-Acetoxymuranoelemen
<i>S. galaticum</i>	→ Furanogermacren/Furanoelemen → Smyrnicordifuran

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Zusammensetzung der in den Fruchttölen enthaltenen oxygenierten Sesquiterpene für die jeweilige Art typisch ist und somit auch ein geeig-

netes Kriterium für ihre Unterscheidung darstellen kann. Dies ist insbesondere unter dem taxonomischen Gesichtspunkt von Interesse, da die systematische Gliederung der Gattung *Smyrni-um*, wie in Kapitel 2 aufgezeigt wurde, nicht in allen Fällen eindeutig ist. Im Folgenden werden daher die zweifelhaften Taxa, bei denen es sich im Einzelnen um *S. perfoliatum*, *S. rotundifolium*, *S. creticum* s.l. und *S. galaticum* handelt, mit Hilfe der vorliegenden Ergebnisse unter dem chemotaxonomischen Aspekt diskutiert.

Bei *S. perfoliatum* und *S. rotundifolium* handelt es sich, wie in Kapitel 5.1 bereits dargestellt, um morphologisch recht ähnliche Arten, zwischen denen eine Abgrenzung aufgrund von Überschneidungen nicht immer möglich ist. Zwischenformen wurden allerdings bisher nur in Griechenland und auf den Griechischen Inseln beobachtet, was erklärt, dass die beiden Arten in der „Mountain Flora of Greece“ als Unterarten einer Art betrachtet werden, während sie in anderen Floren als getrennte Arten behandelt werden.

Die in dieser Arbeit untersuchten Fruchttöle von *S. perfoliatum* und *S. rotundifolium* stammten ausschließlich von Pflanzen, die sich in morphologischer Hinsicht eindeutig der jeweiligen Art zuordnen ließen. Dennoch lassen sich bei den Fruchttölen von *S. perfoliatum* zwei deutlich unterschiedliche Zusammensetzungen beobachten. Allerdings zeigen die Fruchttöle des ersten Typs trotz der großen geographischen Entfernung der beiden Fundpunkte (Deutschland, Türkei) eine bemerkenswerte Ähnlichkeit. Die Zusammensetzung der Fruchttöle von *S. rotundifolium* variiert ebenfalls nur geringfügig, obwohl die Fundpunkte verhältnismäßig weit entfernt voneinander sind (Türkei, Chios, Lesbos). Bei einem Vergleich der beiden Arten lassen sich zwischen *S. rotundifolium* und dem ersten Typ von *S. perfoliatum* erhebliche Unterschiede in der Zusammensetzung der Fruchttöle feststellen: während das Fruchttöl von *S. rotundifolium* durch einen hohen Anteil von Furanogermacren/Furanoelemen (65-75%) charakterisiert ist, wurde diese Komponente in den Fruchttölen von *S. perfoliatum* (Typ 1) nur in Spuren gefunden. Andererseits ist Germacren D, mit 30-50% die Hauptkomponente in den Fruchttölen von *S. perfoliatum* (Typ 1), in den Fruchttölen von *S. rotundifolium* nur in Konzentrationen unter 1% enthalten. Der zweite Fruchttölyp von *S. perfoliatum* zeigt dagegen eine auffallende Ähnlichkeit mit beiden zuvor diskutierten Ölen: so sind sowohl Furanogermacren/Furanoelemen als auch Germacren D mit bedeutenden Anteilen (30 bzw. 8%) vertreten. Auffallend ist darüber hinaus ein sehr hoher Gehalt an α -Selininen (über 30%), der weder im 1. Fruchttölyp von *S. perfoliatum* noch im Fruchttöl von *S. rotundifolium* in diesem Maße zu beobachten ist. Jedoch ließ sich diese Komponente auch in Letzterem mit bis zu 4,4% nachweisen, so dass zumindest in qualitativer Hinsicht eine gewisse Übereinstimmung zu erkennen ist. Aus der Zusammensetzung der Furanosesquiterpene lässt sich gleichfalls eine Zwischenstellung des 2. Ölyps zwischen den Fruchttölen von *S. perfoliatum*

(Typ 1) und von *S. rotundifolium* ableiten: einerseits sind im 2. Öltyp, ähnlich wie in den Fruchttölen von *S. rotundifolium*, hohe Anteile an Furanogermacren/Furanoelemen neben geringeren Mengen an 4-Hydroxyfurano-1(10)-guajen sowie der nicht identifizierten Komponenten **26-28**, enthalten, bei denen es sich höchstwahrscheinlich ebenfalls um Furanosesquiterpene handelt. Andererseits ließen sich aber auch geringe Konzentrationen an 1 β -Acetoxypurano-3-eudesmen und 1 β -Acetoxypurano-4(15)-eudesmen nachweisen, die charakteristisch für den 1. Fruchttölyp von *S. perfoliatum* sind. Obgleich weitere Untersuchungen für eine abschließende Beurteilung der Ergebnisse erforderlich sind, lässt sich aufgrund der eindeutigen Unterschiede zwischen den Fruchttölen von *S. perfoliatum* (Typ 1) und den Fruchttölen von *S. rotundifolium* das Vorliegen von zwei getrennten Arten bestätigen.

S. creticum ist, wie in Kapitel 7.1 ausführlich beschrieben, durch einen Polymorphismus der Blattform gekennzeichnet, der in den betreffenden Floren zu unterschiedlichen taxonomischen Bewertungen führte. So werden in den betreffenden europäischen Floren^{1,52,69} zwei Arten, *S. orphanidis* und *S. apiifolium*, beschrieben, während diese in der „Flora of Turkey“ zu *S. creticum* zusammengefasst werden, da eine lückenlose Überschneidung zwischen den beiden Extremformen beobachtet wurde. Außerdem wurde in der vorliegenden Arbeit eine weitere *S. creticum*-Variante untersucht, die das für *S. connatum* typische Merkmal der zusammengewachsenen Blätter aufwies, und in der Literatur bisher noch nicht beschrieben wurde.

Bei der Untersuchung der ätherischen Fruchttöle von *S. creticum* waren zwei deutlich unterschiedlich zusammengesetzte Öltypen sowie die verschiedensten Zwischenformen zwischen den beiden Typen zu beobachten. Der erste Typ ist durch hohe Anteile sowohl an Furanogermacren/Furanoelemen (40-50%) als auch an Germacron/ β -Elemenon charakterisiert und enthält lediglich geringe Mengen weiterer Furanosesquiterpene, zu denen vermutlich auch die nicht identifizierten Komponenten **28** und **30** gehören. Letztere erwiesen sich als charakteristisch für diesen Typ von *S. creticum*. Dagegen enthält der 2. Typ von *S. creticum* nur Spuren an Furanogermacren/Furanoelemen und deutlich geringere Anteile an Germacron/ β -Elemenon (10%). Stattdessen sind 1 α -Acetoxypurano-4(15)-eudesmen (16%), 1 β -Acetoxypurano-4(15)-eudesmen und Furano-4(15)-eudesmen-1-on (jeweils 10%) die dominierenden Furanosesquiterpene, während die für den 1. Typ kennzeichnenden Komponenten **28** und **30** nicht nachgewiesen werden konnten. In Bezug auf die Zusammensetzung der Furanosesquiterpene zeigt sich somit eine auffallende Übereinstimmung mit den ätherischen Fruchttölen von *S. connatum*. Weiterhin ist Germacren D, das mit 40-50% die Hauptkomponente in den Fruchttölen von *S. connatum* darstellt, mit 23% vertreten, womit eine weitere Ähnlichkeit gegeben ist. Unterschiedlich ist dagegen der

Gehalt an Germacren B und Germacron von jeweils ca. 10%, da diese Komponenten in den Fruchttölen von *S. connatum* Konzentrationen von 1% nicht überschreiten. Bemerkenswerterweise trat dieser Öltyp bei einem Fruchttöl auf, dessen Ausgangsmaterial von morphologisch eindeutigen Vertretern der Species *S. creticum* stammte. Andererseits ließen die Fruchttöle der morphologisch dem *S. connatum* ähnlichen *S. creticum*-Variante kaum Ähnlichkeit mit den Fruchttölen von *S. connatum* erkennen und sind anhand ihrer Zusammensetzung, die bei den untersuchten Ölen der verschiedenen Fundpunkte vergleichbar war, als Zwischentyp zwischen den beiden beobachteten Öltypen einzuordnen. Insbesondere ließ sich das für *S. connatum* typische 1 α -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen nicht in den Fruchttölen der *S. creticum*-Variante nachweisen. Stattdessen ist Murano-4(15)-eudesmen-1-on, das nach Furanogermacren/Furanoelemen das dominierende Furanosesquiterpen darstellt, in auffallend hohen Konzentrationen bis zu 18% vertreten. Da dies bei den anderen Fruchttölen in ähnlicher Weise nicht zu beobachten war, kann ein Vorherrschen dieses Furanosesquiterpens somit als typisch für diese Variante von *S. creticum* angesehen werden.

Die übrigen, von den türkischen Fundpunkten stammenden Fruchttöle von *S. creticum* wichen in ihren Zusammensetzungen erheblich voneinander ab und sind ebenfalls überwiegend als Zwischenformen zwischen den beiden Öltypen zu betrachten. Dagegen zeigten die ätherischen Öle der auf den griechischen Inseln (Chios, Lesbos) und auf Kreta gesammelten Früchte von *S. orphanidis* und *S. apiifolium* erstaunlich übereinstimmende Zusammensetzungen und ließen sich ausnahmslos dem 1. Öltyp zuordnen. Dieser Befund unterstützt die in der „Flora of Turkey“ vorgenommene systematische Einteilung, wonach sich *S. orphanidis* und *S. apiifolium* zu einer Species zusammenfassen lassen. Darüber hinaus zeigt das Auftreten des 2. Öltyps, der in seiner Zusammensetzung mit den Fruchttölen von *S. connatum* weitgehend übereinstimmt, eine nahe Verwandtschaft zwischen *S. creticum* und *S. connatum*. Die *S. creticum*-Variante, die in morphologischer Hinsicht ebenfalls eine Zwischenform zwischen den beiden Taxa darstellt, spricht ebenfalls dafür. Ähnlich wie bei *S. rotundifolium* und *S. perfoliatum* traten die abweichenden Öltypen jedoch unabhängig von morphologischen Unterschieden auf. Dass bei den Fruchttölen der griechischen Fundpunkte ausschließlich Vertreter des 1. Öltyps anzutreffen waren, könnte möglicherweise damit zusammenhängen, dass *S. connatum* dort nicht vorkommt. Dies wäre ein Indiz für einen genetischen Einfluss von *S. connatum*, durch den sowohl die abweichenden Fruchttölezusammensetzungen als auch das Vorkommen der *S. creticum*-Variante zu erklären wären.

S. cordifolium und *S. galaticum* werden in der „Flora of Turkey“ als verwandtschaftlich sehr nahestehende Arten beschrieben, wobei Letztere als noch nicht ausreichend untersucht gilt (vgl. Kapitel 9.1). In der vorliegenden Arbeit wurde im untersuchten Fruchttöl von *S. cordifolium* ein

hoher Anteil an Furanogermacren/Furanoelemen von 52% gefunden. Als für *S. cordifolium* charakteristische Furanosesquiterpene waren außerdem 3-Acetoxyfuranogermacren und die entsprechenden Elemenderivate mit einem Gehalt von zusammen 14% enthalten. Kennzeichnend für die Fruchttöle von *S. galaticum* ist ebenfalls ein hoher Gehalt an Furanogermacren/Furanoelemen, der jedoch mit 60-70% etwas höher liegt. Im Gegensatz zum Fruchttöl von *S. cordifolium* ließen sich 3-Acetoxyfuranogermacren bzw. die entsprechenden Elemenderivate in den Fruchttölen von *S. galaticum* nicht nachweisen. Stattdessen enthielt eines der Fruchttöle von *S. galaticum* fast 9% Smyrnicordifuran, das sich allerdings in dem zweiten untersuchten Fruchttöl nicht nachweisen ließ. Insgesamt zeigen die ätherischen Fruchttöle von *S. cordifolium* und *S. galaticum* eine sehr ähnliche Zusammensetzung, was deren nahe Verwandtschaft bestätigt. Andererseits sind jedoch auch deutliche qualitative und quantitative Unterschiede in der Zusammensetzung der Furanosesquiterpene zu erkennen. Der auffallendste Unterschied besteht im Vorkommen von 3-Acetoxyfuranogermacren und dessen Elemenderivaten im Fruchttöl von *S. cordifolium* bzw. im Fehlen dieser Komponenten in den Ölen von *S. galaticum*. Ob aus diesen Ergebnissen allerdings taxonomische Konsequenzen abgeleitet werden können, lässt sich noch nicht beurteilen, da hierfür eine Absicherung durch umfangreicheres Probenmaterial erforderlich wäre.

Bei der Untersuchung der ätherischen Öle verschiedener Pflanzenteile bei *S. olusatrum*, *S. perfoliatum* und *S. creticum* s.l. wurden ebenfalls bedeutende qualitative und quantitative Unterschiede erkennbar, die, wie bei den Fruchttölen, insbesondere die Zusammensetzung der Furanosesquiterpene betreffen.

So ist bei *S. olusatrum* die für das Fruchttöl charakteristische Komponente 1 β -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen (12%) in den Ölen der anderen Pflanzenteile (Blüten, Kraut, Wurzeln) nur in Spuren enthalten. Das Kraut- und das Wurzelöl sind dagegen durch einen Gehalt an jeweils rund 10% Furanoeremophil-1-on gekennzeichnet, während das Blütenöl keine der genannten Komponenten in nennenswerten Konzentrationen enthält. Unterschiedlich ist auch der Gehalt an Furanogermacren/Furanoelemen, der 11% im Fruchttöl, 48% im Blütenöl, 35% im Krautöl und 38% im Wurzelöl beträgt.

Bei *S. perfoliatum* ist das im Fruchttöl mit 14% nachgewiesene Furanosesquiterpen 1 β -Acetoxyfurano-3-eudesmen auch im Blüten- und im Krautöl vertreten und erreicht in diesen deutlich höhere Konzentrationen von 36 bzw. 28%. Auch die Hauptkomponente Germacren D ist in den 3 genannten Ölen in vergleichbaren Mengen von 30-40% enthalten. Das Wurzelöl besteht dagegen aus etwa 87% Furanogermacren/Furanoelemen und zeigt somit eine völlig abweichende Zusammensetzung. Kennzeichnend ist außerdem das Vorkommen von etwa 4% Smyrni-

cordifuran, während Germacren D und 1 β -Acetoxyfurano-3-eudesmen, die Hauptkomponenten in den Ölen der anderen Pflanzenteile, nur in geringen Mengen (1-2%) vertreten sind.

Die Frucht-, Kraut- und Wurzelöle von *S. creticum* (Typ 1) bestehen zum größten Teil aus Germacron/ β -Elemenon und Furanogermacren/Furanoelemen und zeigen somit vergleichbare Zusammensetzungen. Obwohl die Gehalte der genannten Komponenten je nach Öl stark variieren, ist ihre Gesamtkonzentration in den Frucht- und Krautölen mit rund 75% vergleichbar, während sie im Wurzelöl mit 62% etwas niedriger liegt. Eine charakteristische Komponente im Wurzelöl ist außerdem Smyrnicordifuran, das mit etwa 10% nachgewiesen werden konnte und in den Ölen der übrigen Pflanzenteile weitgehend fehlt.

Im Fruchtol von *S. creticum* var. sind Furanogermacren/Furanoelemen mit 53%, gefolgt von 13% Furano-4(15)-eudesmen-1-on und 11% Germacron sowie 4% 1 β -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen die dominierenden oxygenierten Sesquiterpene. Im Gegensatz hierzu ist das Krautöl der *S. creticum*-Variante durch besonders hohe Anteile an Furano-4(15)-eudesmen-1-on (32%) und 1 β -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen (20%) gekennzeichnet, während Furanogermacren/Furanoelemen mit 21% in vergleichsweise Mengen vertreten sind. Bei den Wurzelölen erreichen Furanogermacren/Furanoelemen Gehalte von 40-45%, die damit annähernd so hoch sind wie in den Fruchtölen. Als weitere bedeutende Komponente wurde das in den Ölen der übrigen Pflanzenteile nur in Spuren vorkommende Smyrnicordifuran mit Gehalten zwischen 30 und 36% gefunden.

Bei *S. galaticum* steht für den Vergleich mit dem Fruchtol ein Wurzelöl der gleichen Population zur Verfügung. Während das Fruchtol durch einen besonders hohen Anteil an Furanogermacren/Furanoelemen von annähernd 70% neben etwa 9% Smyrnicordifuran charakterisiert ist, enthält das Wurzelöl lediglich 30% Furanogermacren/Furanoelemen aber einen höheren Anteil an Smyrnicordifuran (27%). Da Smyrnicordifuran in den Wurzelölen der meisten untersuchten Smyrniun-Arten (*S. creticum* s.l., *S. perfoliatum*) in höheren Konzentrationen vertreten ist und, abgesehen von *S. galaticum*, in den Ölen der übrigen Pflanzenteile weitgehend fehlt, scheint diese Verbindung insbesondere für Wurzelöle typisch zu sein.

Die ätherischen Öle der grünen Früchte, die von *S. olusatrum*, *S. perfoliatum*, *S. connatum* und *S. creticum* ebenfalls untersucht wurden, zeigen im Vergleich zu den ätherischen Ölen der reifen Früchte lediglich quantitative Unterschiede.

So sind 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen und Furanogermacren/Furanoelemen im ätherischen Öl der reifen Früchten von *S. olusatrum* mit 12 bzw. 10% enthalten, während die Gehalte im ätherischen Öl der grünen Früchte 7 bzw. 27% betragen.

Die im ätherischen Öl der reifen Früchte von *S. perfoliatum* mit 40, 14 und 7% enthaltenen Komponenten Germacren D, 1 β -Acetoxymurano-3-eudesmen und 1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen sind im ätherischen Öl der grünen Früchte gleichfalls vertreten, jedoch sind die Gehalte der Letzteren jeweils etwa doppelt so hoch (28 bzw. 13%), während Germacren D in den grünen Früchten einen geringeren Anteil (30%) als in den reifen Früchten (40%) aufweist.

Bei *S. connatum* sind die beiden Hauptkomponenten 1 α -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen und Germacren D in den ätherischen Ölen der reifen und grünen Früchte in vergleichbaren Konzentrationen enthalten, jedoch ist der Gehalt an Germacren D im Öl der reifen Früchte mit 11 gegenüber 6% etwas höher, während das Öl der grünen Früchte mehr 1 α -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen enthält als das Öl der reifen Früchte (ca. 61%).

Vergleicht man schließlich die ätherischen Öle der grünen und reifen Früchte von *S. creticum* s.s. miteinander, so lässt sich zunächst feststellen, dass beide vorwiegend aus Furanogermacren/Furanoelemen und Germacren/ β -Elemenon bestehen. Das Öl der grünen Früchte unterscheidet sich geringfügig durch einen höheren Anteil an Furanogermacren/Furanoelemen (45 gegenüber 36% im Öl der reifen Früchte). Entsprechend beträgt der Gesamtanteil der Hauptbestandteile 82% im ätherischen Öl der grünen und 76% im Öl der reifen Früchte. Im ätherischen Öl der aus Kreta stammenden grünen Früchte von *S. apiifolium* sind die genannten Bestandteile mit einem Gesamtanteil von 82% und im entsprechenden Öl der nach Lagerung gereiften Früchte mit 76% enthalten und weisen somit insgesamt die gleichen Gehalte auf wie die entsprechenden Fruchtöle von *S. creticum* s.s.. Auffällig ist jedoch, dass im Öl der durch Lagerung gereiften Früchte von *S. apiifolium* besonders hohe Anteile an Furanogermacren/Furanoelemen und nur noch Spuren an Germacren/ β -Elemen gefunden wurden. Dies deutet auf eine enge biogenetische Beziehung zwischen Germacren und Furanogermacren und lässt vermuten, dass Furanogermacren während der Lagerung aus Germacren durch Oxidation gebildet wurde.

Furanogermacren wird allgemein als Prekursor für die meisten bekannten Furanosesquiterpene angesehen^{50,59}. Die herausragende Bedeutung dieser Verbindung wird durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigt, da sie in fast allen untersuchten Ölen der Gattung *Smyrniium* in teilweise beachtlichen Konzentrationen (bis zu 87%) vertreten ist. Demnach lassen sich auch die im Verlauf der Arbeit in den ätherischen Ölen der untersuchten *Smyrniium*-Arten gefundenen Furanosesquiterpene von Furanogermacren ableiten (*Abb. 112*). In der Literatur werden Furanoses-

quiterpene als äußerst oxidationsempfindliche Verbindungen beschrieben, die schon bei Raumtemperatur und Einwirkung von Licht und Luft innerhalb kurzer Zeit zu den entsprechenden Lactonen autoxidieren^{41,43}, wobei angegeben wird, dass die Reaktion durch verschiedene Lösungsmittel, insbesondere Chloroform, begünstigt wird und ohne Lösungsmittel nicht stattfindet⁴⁰. In der eigenen Arbeit ließ sich die Bedeutung des Lösungsmittels bei der Oxidation der Furanosesquiterpene bestätigen. So blieben die isolierten Furanosesquiterpene in Pentan über längere Zeit stabil, während Methanol und Chloroform zu einer starken Beschleunigung der Reaktion führten. Da bei der Verwendung von zuvor mittels basischem Al_2O_3 gereinigtem Chloroform keine Autoxidation auftrat, lässt sich vermuten, dass die in Spuren enthaltene Salzsäure für die große Instabilität der Furanosesquiterpene speziell in diesem Lösungsmittel verantwortlich ist.

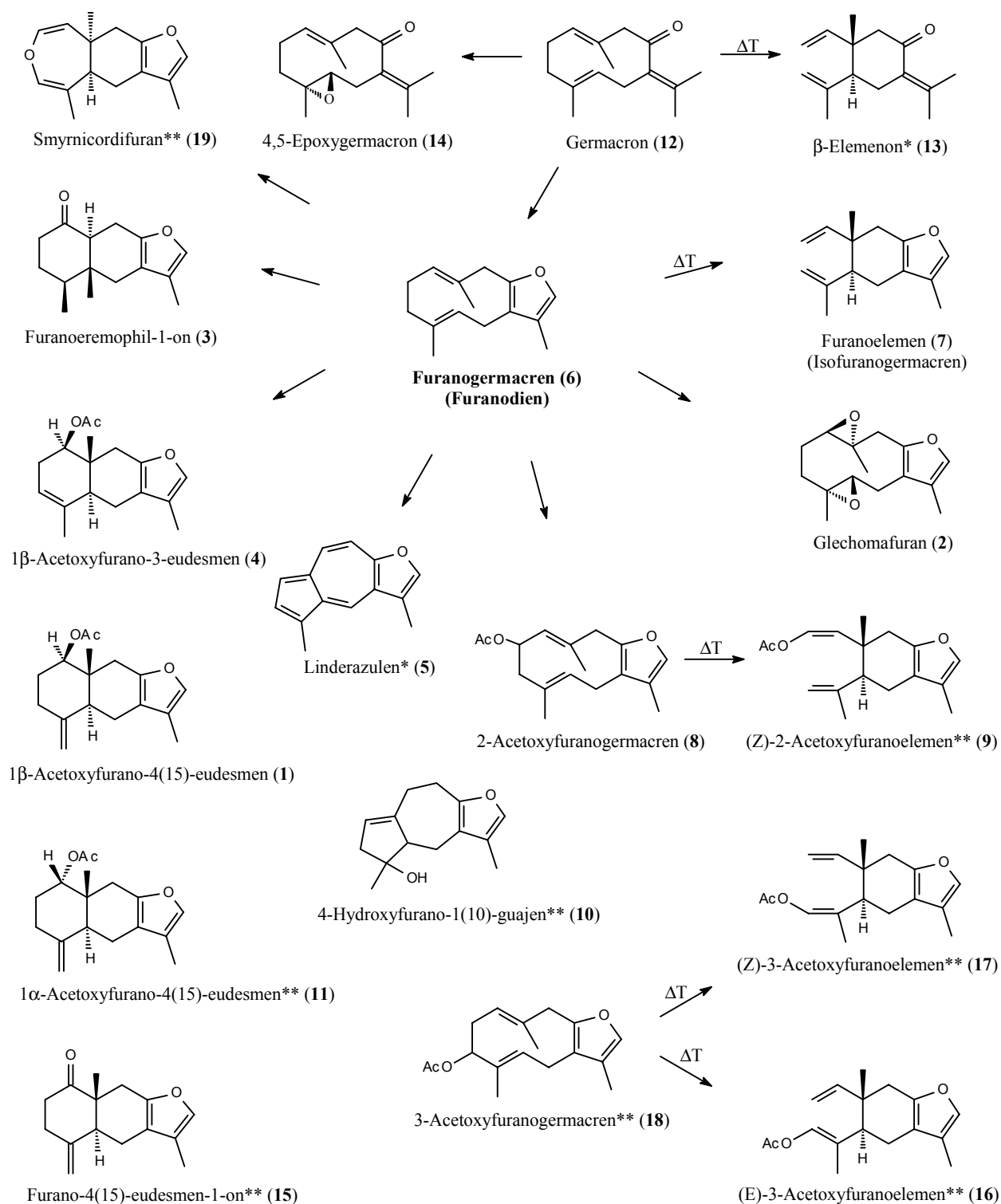


Abb. 112: Zusammenstellung der wichtigsten oxygenierten Sesquiterpene in den ätherischen Ölen der untersuchten Species der Gattung *Smyrnum* und ihre biogenetischen Zusammenhänge

* neu als Inhaltsstoff einer *Smyrnum*-Art

** neue Verbindung

Die in der Literatur beschriebenen Inhaltsstoffe der einzelnen Species der Gattung *Smyrniium*, bei denen es sich größtenteils um Sesquiterpenlactone handelt, wurden überwiegend aus Lösungsmittelextrakten isoliert, wobei Chloroform das am häufigsten verwendete Lösungsmittel war. Darüber hinaus wurden auch einige Furanosesquiterpene gefunden, die entsprechend ihrer Instabilität in Chloroform ausschließlich in Extrakten mit anderen Lösungsmitteln auftraten. Aus einer Studie, die sich mit dem Einfluss des Lösungsmittels auf den Furanosesquiterpengehalt befasste, ging hervor, dass bei der Extraktion der frischen Pflanze (*S. olusatrum*) ohne Verwendung von Chloroform vorwiegend Furanosesquiterpene und nur Spuren an Sesquiterpenlactonen gefunden wurden, während der Chloroformextrakt und der Extrakt aus getrocknetem Pflanzenmaterial ausschließlich Sesquiterpenlactone enthielt⁴². Die Autoren dieser Studie kommen daher zu dem Ergebnis, dass es sich bei den beschriebenen Sesquiterpenlactonen um Artefakte handelt, die aus den natürlich vorkommenden Furanosesquiterpenen durch Oxidation erst während der Aufarbeitung der Extrakte entstanden sind. Dies lässt sich auch durch die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung bestätigen, da keines der in der Literatur angegebenen Sesquiterpenlactone in den ätherischen Ölen der *Smyrniium*-Arten nachgewiesen werden konnte, während sich das Vorkommen der Furanosesquiterpene bestätigen ließ. Zudem stimmen viele der beschriebenen Lactone in ihrer Grundstruktur mit einzelnen in dieser Arbeit gefundenen Furanosesquiterpenen völlig überein und können daher als deren Oxidationsprodukte angesehen werden.

11. Zusammenfassung/Summary

Zusammenfassung

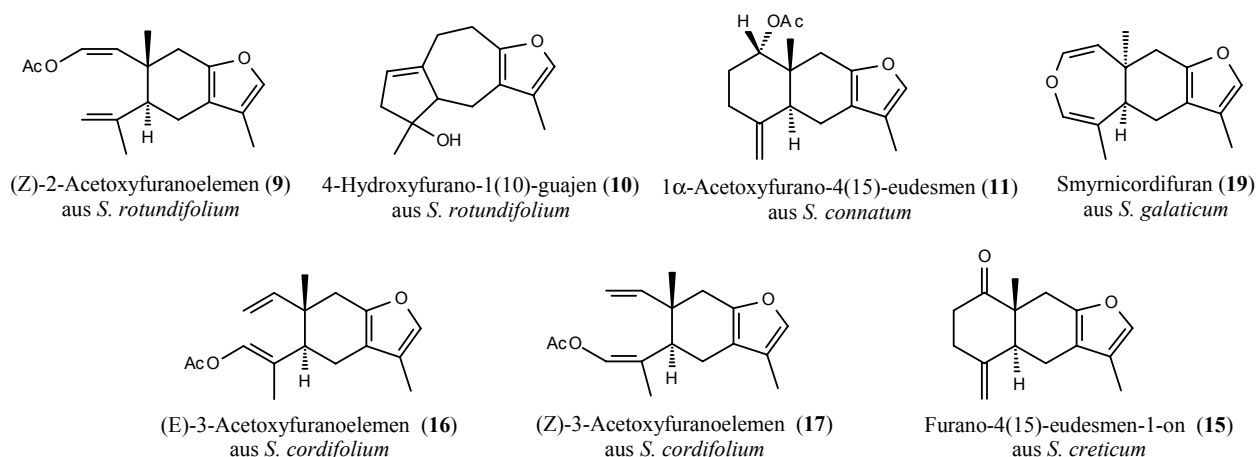
Die ätherischen Öle der Species der Gattung *Smyrnum* sind mit Ausnahme des Fruchttöls von *S. perfoliatum* bisher noch nicht auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. In der vorliegenden Arbeit wurden die durch Wasserdampfdestillation gewonnenen ätherischen Fruchttöle von allen 7 in der „Flora of Turkey“ beschriebenen *Smyrnum*-Arten sowie eine bisher noch nicht beschriebene Variante von *S. creticum* analysiert. Darüber hinaus wurden *S. orphanidis* und *S. apiifolium*, die von der „Flora of Turkey“ abweichend in der „Flora Europaea“ als zwei eigenständige Arten angesehen werden, ebenfalls in die Untersuchungen einbezogen. Die Fruchttöle ließen sich daher für einen umfassenden Vergleich der *Smyrnum*-Arten untereinander heranziehen.

In den meisten Fällen standen außerdem die Früchte verschiedener Standorte bzw. Erntezeitpunkte zur Verfügung, so dass weitere Vergleiche innerhalb der jeweiligen Species gezogen werden konnten. Um einen möglichen Einfluss des Reifungsstadiums auf die Zusammensetzung der ätherischen Fruchttöle zu überprüfen, wurden von einigen *Smyrnum*-Arten (*S. olusatrum*, *S. perfoliatum*, *S. connatum*, *S. creticum*, *S. apiifolium*) auch die ätherischen Öle der grünen Früchte analysiert. Darüber hinaus wurden bei einigen *Smyrnum*-Arten die ätherischen Öle der Wurzeln (*S. olusatrum*, *S. perfoliatum*, *S. creticum*, *S. galaticum*), der Stängel und Blätter (*S. olusatrum*, *S. perfoliatum*, *S. creticum*) und der Blüten (*S. olusatrum*, *S. perfoliatum*) untersucht.

Die Analyse der jeweiligen ätherischen Öle erfolgte überwiegend durch GC und GC-MS. Anschließend wurden die Bestandteile, die sich hierdurch nicht identifizieren ließen, nach Möglichkeit isoliert. Hierfür wurden die betreffenden Substanzen zunächst durch Trockensäulenchromatographie angereichert und schließlich aus der jeweiligen Fraktion durch präparative GC isoliert.

Die Strukturen der isolierten Verbindungen, bei denen es sich ausschließlich um Furanosesquiterpene handelte, wurden mittels ein- und zweidimensionaler NMR-Spektroskopie (^{13}C -, ^1H -NMR, DEPT-135, HMQC, HMBC, H,H-COSY) aufgeklärt; für die Bestimmung der Stereochemie wurden die NOESY-Spektren eingesetzt.

Aus den Untersuchungen geht hervor, dass in allen untersuchten Ölen der Species der Gattung *Smyrnum* Furanosesquiterpene in teilweise beachtlichen Konzentrationen (bis zu 90%) enthalten sind. Im Einzelnen wurden aus den jeweiligen Fruchttölen die folgenden, bisher noch nicht beschriebenen Verbindungen isoliert:



Als bisher noch nicht als Inhaltsstoffe von Smyrniun-Arten bekannte Verbindungen wurden Linderazulen in *S. perfoliatum* und β -Elemenon in *S. creticum* gefunden.

Darüber hinaus ergaben sich für die einzelnen Smyrniun-Arten typische Zusammensetzungen der Furanosesquiterpene, die schließlich auch für chemotaxonomische Betrachtungen herangezogen wurden. Während bei den verschiedenen Herkünften innerhalb der einzelnen Arten überwiegend vergleichbare Fruchtölzusammensetzungen zu beobachten waren, traten bei *S. creticum* und *S. perfoliatum* jeweils 2 unterschiedliche Öltypen auf. Der Literatur zufolge handelt es sich bei den genannten Arten auch in morphologischer Hinsicht um strittige Taxa. Allerdings ließ sich kein direkter Bezug zwischen den jeweiligen Chemotypen und den entsprechenden morphologischen Unterschieden herstellen.

Bei einem Vergleich der ätherischen Öle der verschiedenen Pflanzenteile wurden zum Teil beträchtliche Unterschiede festgestellt, die insbesondere die Zusammensetzung der Furanosesquiterpene betrafen. Für die einzelnen Smyrniun-Arten bzw. Pflanzenteile typischen Inhaltsstoffe sind:

<i>S. olusatrum</i>	Früchte	1 β -Acetoxyfuran-4(15)-eudesmen
	Kraut, Wurzel	Furanoeremophil-1-on
<i>S. perfoliatum</i>	Früchte	Germacren D, 1 β -Acetoxyfuran-3-eudesmen
	Wurzel	Furanogermacren, Smyrnicordifuran
<i>S. rotundifolium</i>	Früchte	Furanogermacren
<i>S. connatum</i>	Früchte	Germacren D, 1 α -Acetoxyfuran-4(15)-eudesmen
<i>S. creticum</i>	Früchte	Germacron, Furanogermacren, Furano-4(15)-eudesmen-1-on,
	Wurzel	Furanogermacren, Smyrnicordifuran
<i>S. cordifolium</i>	Früchte	Furanogermacren
<i>S. galaticum</i>	Früchte, Wurzel	Furanogermacren, Smyrnicordifuran

Summary

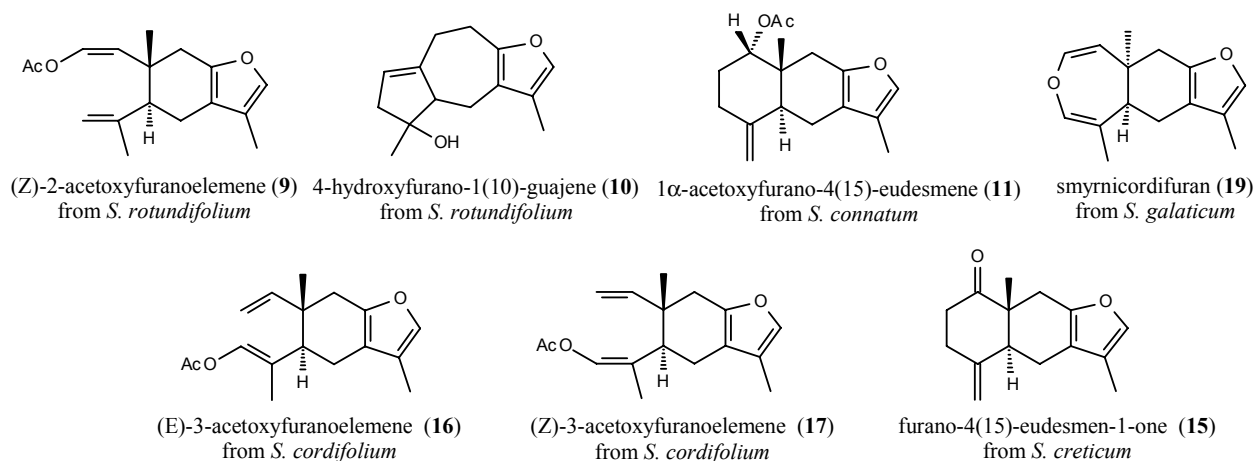
The essential oils from the different species of the genus *Smyrniium* have not yet been investigated, except for the essential fruit oil of *S. perfoliatum*. Therefore, in this study the essential fruit oils of all the 7 *smyrniium* species described in the “Flora of Turkey”, and additionally a hitherto not described variant of *S. creticum*, were analyzed. Moreover, *S. orphanidis* and *S. apiifolium*, which are – contrary to the “Flora of Turkey” – regarded as two individual taxa in the “Flora Europaea”, were included in this study. Basing on the essential fruit oil compositions, a comparison of all investigated *smyrniium* species is performed.

In most cases the fruits of different locations or harvesting times, respectively, were available, so that intraspecific comparisons are possible. In order to find out, if the stage of ripeness influences the composition of the respective fruit oil, the green fruits of some *smyrniium* species (*S. olusatrum*, *S. perfoliatum*, *S. connatum*, *S. creticum*, *S. apiifolium*) were additionally analyzed. In addition, the essential oils of the roots (*S. olusatrum*, *S. perfoliatum*, *S. creticum*, *S. galaticum*), the herb (*S. olusatrum*, *S. perfoliatum*, *S. creticum*) and the flowers (*S. olusatrum*, *S. perfoliatum*) of some *smyrniium* species were investigated.

The analysis of the essential oils was mainly carried out by GC and GC-MS. Components which could not be identified by these methods, were isolated using preparative GC after enriching the respective substances by dry column chromatography.

The structures of the isolated components, which exclusively belonged to furanosesquiterpenoids, were elucidated by one- and two-dimensional NMR-spectroscopy (^{13}C - and ^1H -NMR, DEPT-135, HMQC, HMBC and H,H-COSY). The stereochemistry was determined by means of the respective NOESY spectra.

As a result, all investigated oils of the species of the genus *smyrniium* contained significant amounts of furanosesquiterpenoids (up to 90%). The following substances, which were isolated from the respective fruit oils, have not been described as natural products before:



Not yet known as constituents of the genus *smyrnium* are linderazulene, which was isolated from *S. perfoliatum* and β -elemenone, which was detected in *S. creticum*. Moreover, the composition of furanosesquiterpenoids was found to be typical for the individual *smyrnium* species and was therefore used for a chemotaxonomical consideration of the genus. While in general the fruit oils of different origin exhibited comparable oil compositions within one species, different chemotypes were observed of *S. perfoliatum* and of *S. creticum*. According to literature, the delimitation of both taxa, basing on morphological characters are discussed controversially. However, the occurrence of the divergent chemotypes was not associated with respective differences of morphological characters.

Comparing the oils of the different parts of the plant, considerable differences were observed, especially concerning the composition of furanosesquiterpenoids. Characteristic components of the investigated *smyrnium* species and the respective parts of the plant are:

<i>S. olusatrum</i>	fruits	1 β -acetoxyfuran-4(15)-eudesmene
	herb, root	furanogeremophil-1-one
<i>S. perfoliatum</i>	fruits	germacrene D, 1 β -acetoxyfuran-3-eudesmene
	root	furanogeremacrene, smyrnicordifuran
<i>S. rotundifolium</i>	fruits	furanogeremacrene
<i>S. connatum</i>	fruits	germacrene D, 1 α -acetoxyfuran-4(15)-eudesmene
<i>S. creticum</i>	fruits	germacrone, furanogeremacrene, furano-4(15)-eudesmen-1-one
	root	furanogeremacrene, smyrnicordifuran
<i>S. cordifolium</i>	fruits	furanogeremacrene
<i>S. galaticum</i>	fruits, root	furanogeremacrene, smyrnicordifuran

12. Material und Methoden

12.1. Pflanzenmaterial

Das untersuchte Pflanzenmaterial wurde ausnahmslos an Wildstandorten gesammelt. Die Fundpunkte bzw. Erntezeitpunkte sind im Einzelnen in der folgenden Tabelle aufgeführt; die geographische Lage der Fundpunkte ist in *Abb. 113* dargestellt. Bei *S. connatum*, *S. creticum*, *S. creticum* var. und *S. galaticum* wurden die Früchte grün gesammelt und bis zur Reifung (erkennbar an einer Schwarzfärbung) 2-3 Wochen gelagert.

Tabelle 46: Fundpunkte des in dieser Arbeit verwendeten Pflanzenmaterials

Pflanze	Pflanzenteil	Fundpunkt	Sammel- datum	
<i>S. olusatrum</i>	reife Früchte	Kaya, Fethiye, Muğla, Türkei	Jun. 92	
	"	Lewes, England	Aug. 92	
	"	Alanya, Türkei	Aug. 95	
	"	Mallorca, Spanien	Mai 97	
	"	Mitilini, Lesvos, Griechenland	Aug. 97	
	grüne Früchte Kraut Wurzel	} Lewes, England	Jun. 93	
<i>S. perfoliatum</i>	reife Früchte		Dereköy, Kırklareli, Edirne, Türkei	Jun. 92
	"		Schwetzingen, Heidelberg, Deutschland	Juli 94
	"	Sündiken Dağları, Eskişehir, Türkei	Aug. 96	
	grüne Früchte Blüten Kraut Wurzel	} Schwetzingen, Heidelberg, Deutschland	Mai 97	
	<i>S. rotundifolium</i>		reife Früchte	Kemalpaşa, Izmir, Türkei
"		"	Aug. 96	
"		Karies, Chios, Griechenland	Aug. 97	
<i>S. connatum</i>	reife Früchte	Gemile adası, Fethiye, Türkei	Juli 94	
	"	"	Aug. 95	
	grüne Früchte	Girmeler, Fethiye, Türkei	Mai 96	
	reife Früchte	"	Aug. 96	
<i>S. creticum</i>	grüne Früchte Kraut Wurzel	} Nif dağ, Izmir, Türkei	Jun. 92	
	reife Früchte		Köyceğiz, Muğla, Türkei	Sep. 95
	Kraut	"	Mai 96	
	Wurzel	Nif dağ, Izmir, Türkei	"	

	reife Früchte	Azap köy, Ilbirdağı, Aydın, Türkei	Aug. 96	
	"	Güzelçalmlı, Samsun Dağları, Aydın, Türkei	"	
	"	Köyceğiz, Muğla, Türkei	"	
<i>S. orphanidis</i>	reife Früchte	Agios Markou, Chios, Griechenland	Aug. 97	
	"	Taxiarches, Lesvos, Griechenland	"	
	"	Plomari, Lesvos, Griechenland	"	
	"	Agiasos, Lesvos, Griechenland	"	
	"	Skala Eressou, Lesvos, Griechenland	"	
<i>S. apiifolium</i>	reife Früchte	Agios Ypsilou, Eressos, Lesvos, Griechenland	Aug. 97	
	grüne Früchte	Kato Zakros, Kreta, Griechenland	März 98	
<i>S. creticum</i> var.	reife Früchte	} Honaz dağ, Denizli, Türkei	Jun. 92	
	Wurzel		"	Aug. 95
	reife Früchte		"	Mai 96
	Kraut		"	Aug. 96
	Wurzel		"	Aug. 96
	reife Früchte	Eğirdir, Isparta, Türkei	Aug. 96	
<i>S. cordifolium</i>	reife Früchte	Demirciönü, Mastar dağı, Elazığ, Türkei	Aug. 95	
<i>S. galaticum</i>	grüne Früchte	} Eldivan dağı, Cankırı, Ankara, Türkei	Jun. 92	
	Wurzel		"	Aug. 95
	reife Früchte	Idris dağı, Ankara	Aug. 95	

Abb. 113: Fundpunkte der untersuchten Smyrnium-Arten in der Türkei und auf den Griechischen Inseln



- | | | | |
|---------------------------|---------------------------|------------------------|-------------------------|
| ● <i>S. olusatrum</i> | ⊗ <i>S. connatum.</i> | ★ <i>S. orphanidis</i> | ☾ <i>S. galaticum</i> |
| ▼ <i>S. perfoliatum</i> | ⊙ <i>S. creticum s.s.</i> | ▲ <i>S. apiifolium</i> | ☽ <i>S. cordifolium</i> |
| ✦ <i>S. rotundifolium</i> | ■ <i>S. creticum var.</i> | | |

12.2. Gewinnung der ätherischen Öle

Zur Gewinnung der ätherischen Öle wurde das Pflanzenmaterial zuvor zerkleinert und anschließend in einem zur Hälfte mit Wasser gefüllten 2 l-Rundkolben mit einer modifizierten Karlsruher Apparatur der Wasserdampfdestillation unterzogen⁴⁵. Als Vorlage diente 1 ml destilliertes n-Pentan. Nach 6 Stunden Destillationsdauer wurde das Destillat aufgefangen, 2-mal mit destilliertem n-Pentan nachgespült, die erhaltenen Pentanlösungen des ätherischen Öls vereinigt und in braune Fläschchen gefüllt. Bis zur Untersuchung wurden die Öllösungen im Kühlschrank bei 6 °C gelagert.

12.3. Lösungsmittlextraktion

Um festzustellen, inwieweit die in den ätherischen Ölen enthaltenen Elemenderivate durch thermisch bedingte Cope-Umlagerung erst während der Destillation entstehen bzw. als native Bestandteile anzusehen sind, wurde eine Lösungsmittlextraktion durchgeführt. 10 g der grob zerkleinerten Früchte von *S. olusatrum* wurden mit 100 ml n-Hexan in einem 250 ml Rundkolben für 6 Stunden bei Raumtemperatur unter gelegentlichem Schütteln extrahiert. Die abfiltrierte Lösung wurde anschließend bei 45 °C unter vermindertem Druck im Rotationsverdampfer bis auf 10 ml eingeeengt.

12.4. Dünnschichtchromatographie

Für die dünnschichtchromatographischen Voruntersuchungen wurden 10×10 cm Kieselgel-Fertigplatten 60 F₂₅₄ der Firma Merck eingesetzt (Schichtdicke 0,25 mm). Aufgetragen wurden 2 µl einer 10%igen Lösung des betreffenden ätherischen Öls bzw. des Extraktes. Als Fließmittel diente n-Hexan-Diethylether (8+2). Die Laufmittelstrecke betrug 8 cm.

Die Detektion erfolgte durch:

- 1 UV-Licht bei 254 nm
- 2 Besprühen mit einer frisch zubereiteten Mischung aus 9 ml einer 1%igen Vanillinlösung in Isopropanol und 1 ml 50%iger Schwefelsäure und anschließendes Erhitzen auf 120 °C.
oder:

- 3 Besprühen mit EP-Reagenz nach Stahl zum Nachweis der Furanosesquiterpene:
0,25 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd in einer Mischung aus 50g Eisessig, 50g 85%iger o-Phosphorsäure und 20 g Wasser.

12.5. Vortrennung durch Trockensäulenchromatographie

Die Vorfraktionierung der ätherischen Öle erfolgte durch Trockensäulenchromatographie nach Kubeczka⁴⁷, wobei, wie im Arbeitskreis eingeführt, anstelle des beschriebenen Benzols ein n-Pentan-Diethylether-Gemisch (8+2) verwendet wurde. Die einzelnen Parameter sind im Folgenden aufgelistet:

- **Trennsäule:** 25 cm × 3 cm i. D., unten über Schliff mit abnehmbarer Glasfritte verbunden
- **Sorbens:** Kieselgel ICN Silica TSC 60
- **Füllhöhe:** 10 cm
- **Fraktion 1:** Elution mit 150 ml destilliertem n-Pentan
- **Fraktion 2:** Elution mit 65 ml n-Pentan-Diethylether (8+2)
- **Fraktion 3:** Desorption der unteren 4 cm Säulenfüllung mit Wasser und Lösen in 20 ml n-Pentan, anschließend 2-mal mit je 10 ml n-Pentan spülen
- **Fraktion 4:** mittlere 3 cm Säulenfüllung, wie Fraktion 3
- **Fraktion 5:** Desorption der oberen 3 cm Säulenfüllung mit Wasser, Lösen in 20 ml und 2-mal Spülen mit je 10 ml n-Pentan-Diethylether (8+2)

Die Lösungen der Fraktionen 3-5 wurden abdekantiert, über Na₂SO₄ getrocknet und abfiltriert. Anschließend wurden alle Fraktionen unter Stickstoff und vermindertem Druck eingeeengt, jeweils in braune Fläschchen gefüllt und im Kühlschrank bei 6 °C für weitere Untersuchungen gelagert.

12.6. Analytische Gaschromatographie

Die gaschromatographischen Untersuchungen wurden mit einem Varian 3700-Gaschromatographen und 2 unterschiedlichen Trennkapillaren durchgeführt. Die Trennparameter waren wie folgt:

- **1. Trennkapillare** (1992-1995): DB-Wax (J&W Scientific)
- **2. Trennkapillare** (1995-1997): Supelco-Wax (Supelco)
- **Trennphase:** Polyethylenglykol
- **Abmessungen:** 30 m × 0,25 mm i. D.
- **Filmdicke:** 0,25 µm
- **Trägergas:** Stickstoff, 1 ml/min
- **Injektor:** Splitinjektor
 - Temperatur:** 220 °C (1. Trennkapillare)/260 °C (2. Trennkapillare)
 - Splitverhältnis:** 1:15
- **Detektor:** FID
 - Temperatur:** 220 °C (1. Trennkapillare)/260 °C (2. Trennkapillare)
- **Temperaturprogramm:**
 - Initialtemperatur:** 45 °C (keine isotherme Phase)
 - Heizrate:** 3 °C/min
 - Endtemperatur:** 220 °C (1. Trennkapillare)/260 °C (2. Trennkapillare)
- **Integrator:** HP 3396A mit externer Speichermöglichkeit (Computer)
- **Software:**
 - Integration** HP Peak96
 - Auswertung** HP Chemstation
 - Verarbeitung** Microsoft Excel97

Die in den Tabellen angegebenen prozentualen Gehalte der Einzelkomponenten entsprechen den unkorrigierten Flächenprozenten.

12.7. Präparative Gaschromatographie

Die Isolierung der unbekanntenen Komponenten erfolgte durch präparative Gaschromatographie mit einem Varian Aerograph 1700 mit den folgenden Trennparametern:

- **Trennsäule:** Edelstahlrohr, 1,95 m × ¼" a. D.
- **Stationäre Phase:** 80-100 mesh Volaspher A2 (E. Merck, Darmstadt) belegt mit 20% Silicon GE SE-30
- **Trägergas:** Stickstoff, 190 ml/min
- **Injektor:** 220 °C

- **Detektor:** FID, 220 °C
- **Temperaturprogramm:** 190 °C isotherm

Zur Rückisolierung der einzelnen Substanzen wurde der Trägergasstrom vor dem Detektor im Verhältnis 1:50 gesplittet. Die Auffangvorrichtung bestand aus einem auf das beheizte Auslassrohr passenden, abgewinkeltem Glasrohr, das locker mit Quarzwatte gefüllt war und dessen Ende in ein Reagenzglas mit destilliertem n-Pentan ragte. Letzteres wurde während der Chromatographie mit Eiswasser gekühlt. Nach dem Auffangen der Fraktionen wurde das Glasrohr 3-mal mit destilliertem n-Pentan gespült. Die so gewonnenen Lösungen der GC-Fraktionen bis zur weiteren Untersuchung im Gefrierfach des Kühlschranks bei -8 °C gelagert, da die isolierten Verbindungen in den meisten Fällen höchst instabil waren.

12.8. Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS-Kopplung)

Für die GC-MS-Analysen wurde ein HP 5890A Serie II/MSD 5970 B-GC-MS-System mit einer HP UX Serie 9000 Modell 340-Datenstation verwendet. Die Parameter sind im Folgenden aufgelistet:

- **Trennkapillare:** DB-Wax (J&W Scientific)
- **Trennphase:** Polyethylenglykol
- **Abmessungen:** 60 m × 0,25 mm i. D.
- **Filmdicke:** 0,25 µm
- **Trägergas:** Helium, 0,9 ml/min
- **Injektor:** Splitinjektor
 - Temperatur:** 220 °C
 - Splitverhältnis:** 1:16
- **Detektor:** FID
 - Temperatur:** 220 °C
- **Temperaturprogramm:**
 - Initialtemperatur:** 45 °C (keine isotherme Phase)
 - Heizrata:** 3 °C/min
 - Endtemperatur:** 220 °C
- **Transferline:** 220 °C
- **Ionisationsenergie:** 70 eV

Die Identifizierung der Komponenten wurde durch Vergleich der erhaltenen Massenspektren und den dazugehörigen Retentionsindices mit den Daten einer im Arbeitskreis erstellten Datenbank durchgeführt.

12.9. Kernresonanzspektroskopie

Die Messungen der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sowie der zweidimensionalen Spektren (HMBC, HMQC, H,H-COSY und NOESY) wurden, falls nichts anderes angegeben ist, mit einem DRX-500-Kernresonanzspektrometer der Firma Bruker durchgeführt. Darüber hinaus wurde, soweit angegeben, ein Bruker AMX-400-NMR-Spektroskop verwendet (^1H - und ^{13}C -NMR-Messung, C-H-Korrelation). Die Vorbereitung der Proben erfolgte durch Abdestillieren des Lösungsmittels (n-Pentan) unter vermindertem Druck und N_2 bis zur quantitativen Entfernung des Lösungsmittels. Anschließend wurden die Komponenten in Benzol- d_6 , Chloroform-d bzw. Aceton- d_6 gelöst, in NMR-Röhrchen gefüllt und bis zur Messung im Gefrierfach bei -8°C gelagert. Das für einige Messungen verwendete Chloroform-d wurde wegen der Labilität der isolierten Verbindungen zuvor gereinigt: dieses wurde durch eine unten mit Quarzwatte abgedichtete und mit basischem Al_2O_3 (Merck, Darmstadt) 4 cm hoch gefüllte Pipette laufen gelassen. Die chemischen Verschiebungen der gemessenen Substanzen wurden mit den Signalen des jeweiligen Lösungsmittels kalibriert.

12.10. Verzeichnis der verwendeten Gefahrstoffe

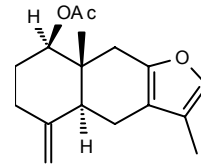
Gefahrstoff	EWG-Nr.	Gefahrenmerkmal	R-Sätze	S-Sätze
Aceton/ Aceton-d ₆	200-662-2	leichtentzündlich	11	(2)-9-16-23-33
Benzol-d ₆	200-753-7	leichtentzündlich, giftig, krebserzeugend (Kat. 1)	45-11-48/23/24/25- 51/53	53-45-61
Chloroform/ Chloroform-d	200-663-8	gesundheitsschädlich, rei- zend, krebserzeugend (Kat. 3)	22-38-40-48/20/22	(2)-36/37
Diethylether	200-467-2	hochentzündlich	12-19	(2)-9-16-29-33
Essigsäure, wasserfrei	200-580-7	entzündlich, ätzend	10-35	(1/2)-23-26-45
Ethanol 96%	200-578-6	leichtentzündlich	11	(2)-7-16
n-Hexan	203-777-6	leichtentzündlich, gesundheitsschädlich	11-48/20	(2)-9-16-24/25- 29-51
n-Pentan	203-692-4	leichtentzündlich	11	(2)-9-16-29-33
Phosphorsäure 85%	231-633-2	ätzend	34	(1/2)-26-45
Salzsäure 36%	231-595-7	ätzend	34-37	(1/2)-26-45
Schwefelsäure 97%	231-639-5	ätzend	35	(1/2)-26-30-45

Weiterhin sind ätherische Öle, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, gesundheitsschädlich beim Einatmen oder Verschlucken und können die Haut reizen. Der Kontakt mit den Augen ist zu vermeiden. Bei einem Unfall oder Unwohlsein ist unverzüglich ein Arzt zu konsultieren. Ätherische Öle sollten daher unter Verschluss aufbewahrt werden.

13. Spektrenanhang

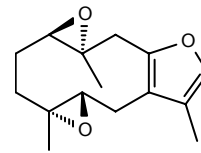
1 β -Acetoxymurano-4(15)-eudesmen (1)

siehe Kapitel 3.3.1.1



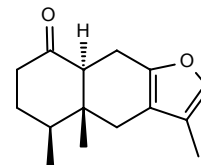
Glechomafuran (2)

siehe Kapitel 3.3.1.2



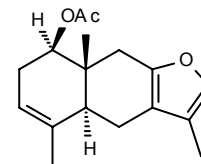
Furanoeremophil-1-on (3)

siehe Kapitel 3.5.1



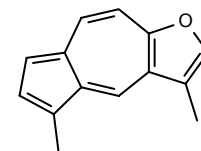
1 β -Acetoxymurano-3-eudesmen (4)

siehe Kapitel 4.3.1.1



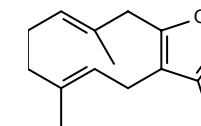
Linderazulen (5)

siehe Kapitel 4.3.1.2



Furanogermacren (Furanodien, 6)

siehe Kapitel 5.3.1



Furanoelemen (Isofuranogermacren, 7)

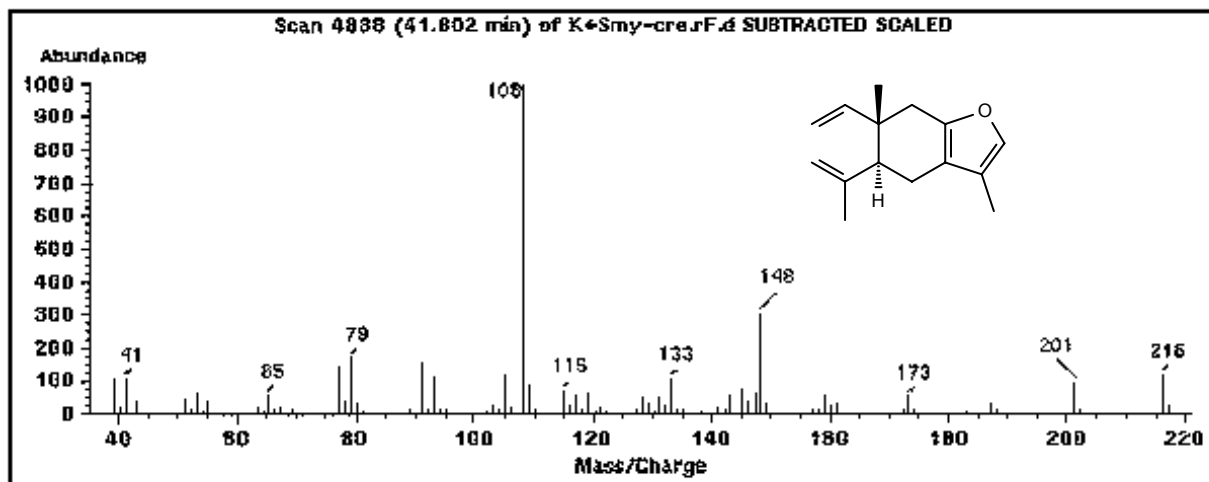
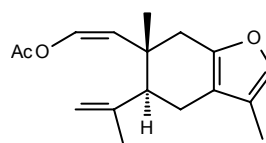


Abb. 114: Massenspektrum von Furanoelemen aus *S. creticum*

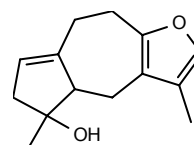
(Z)-2-Acetoxyfuranoelemen (9)

siehe Kapitel 5.3.2



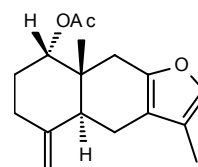
4-Hydroxyfurano-1(10)-guajen (10)

siehe Kapitel 5.3.3



1 α -Acetoxyfurano-4(15)-eudesmen (11)

siehe Kapitel 6.3.1.1



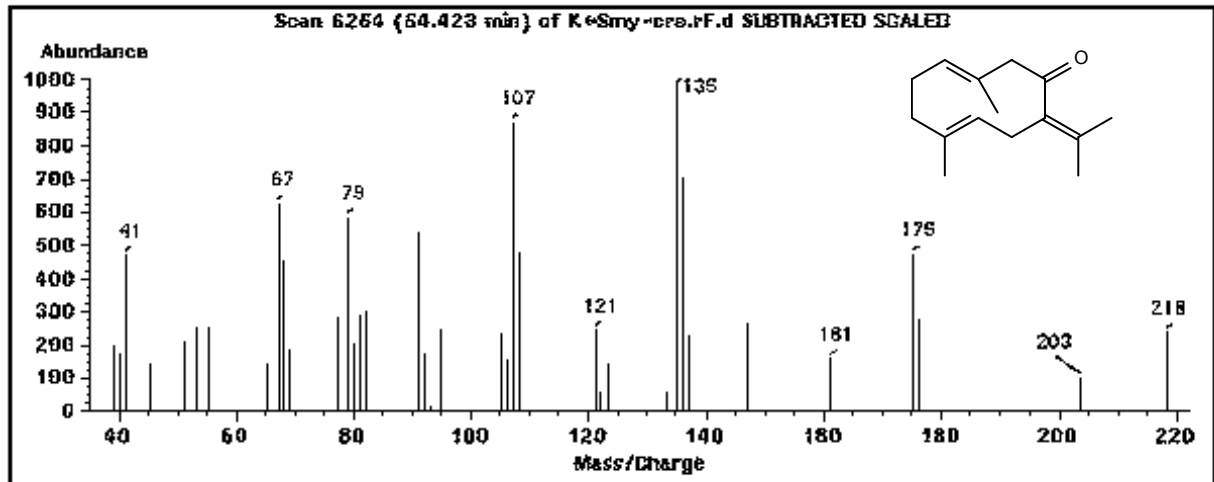
Germacron (12)

Abb. 115: Massenspektrum von Germacron aus *S. creticum*

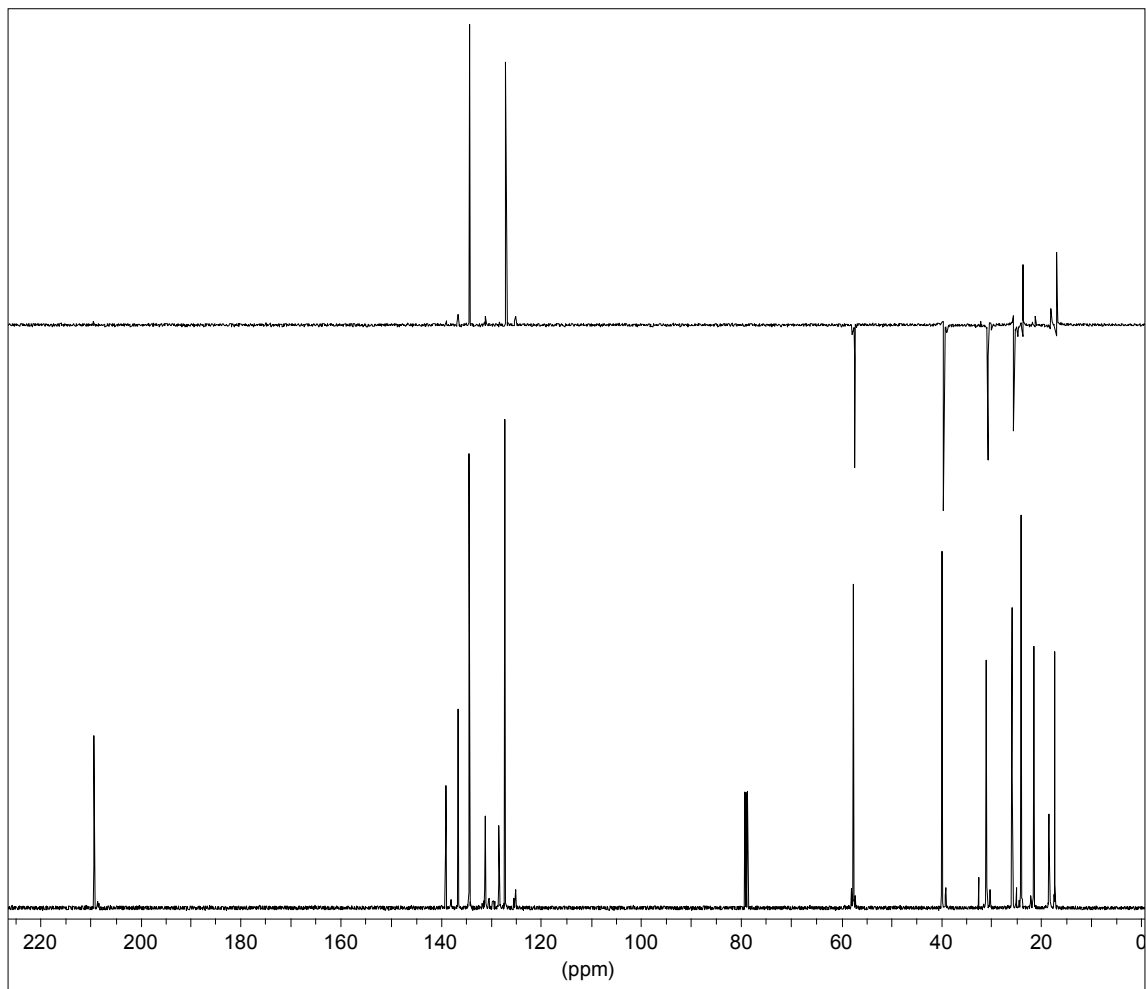


Abb. 116: ^{13}C -NMR- und DEPT-135-Spektrum von Germacron in Chloroform-d

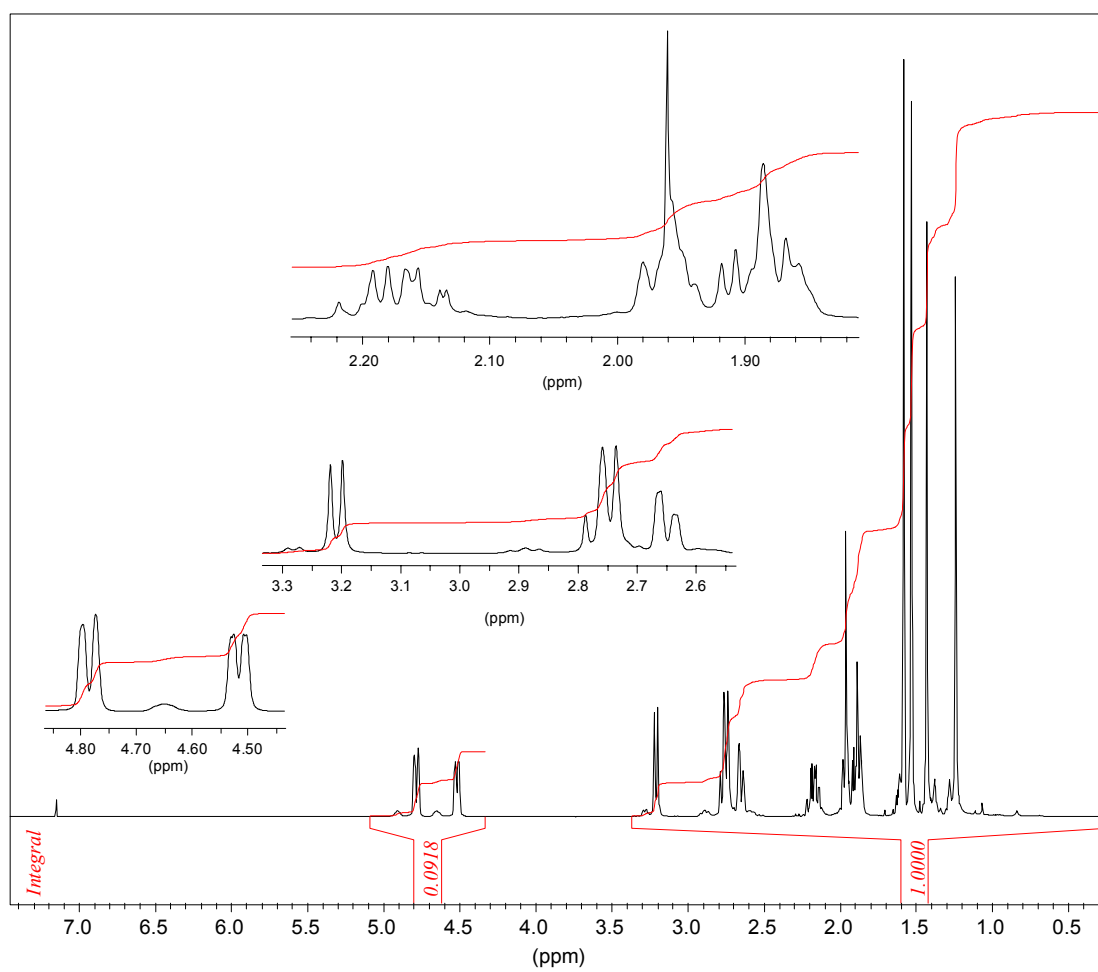


Abb. 117: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Germacron in Chloroform-d

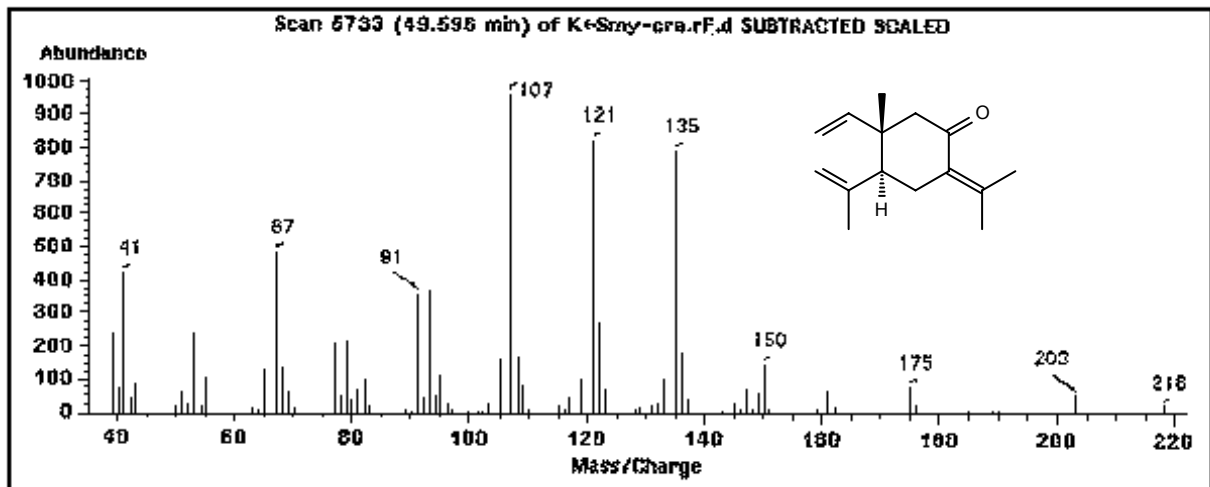
β -Elemenon (13)

Abb. 118: Massenspektrum von β -Elemenon aus *S. creticum*

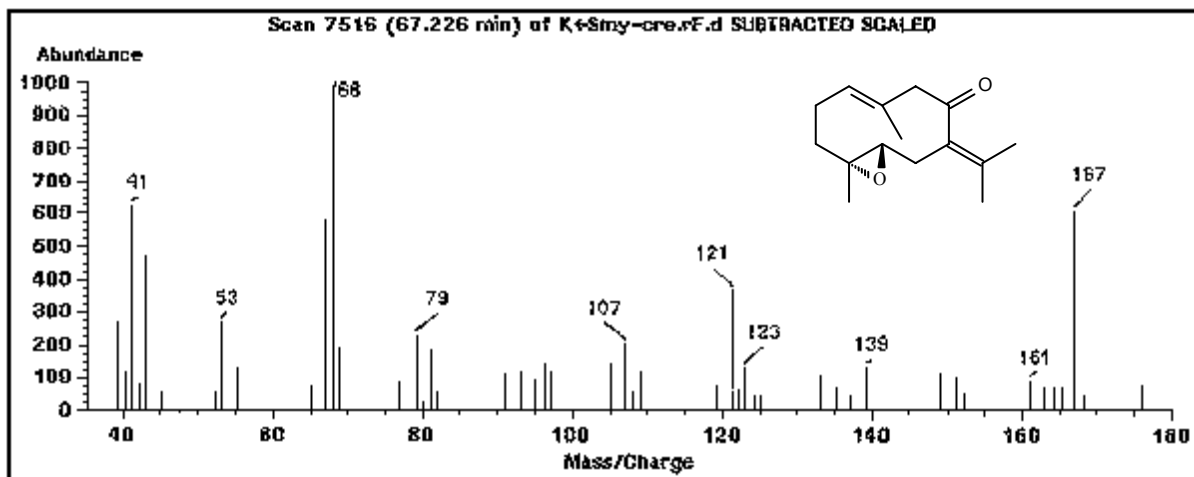
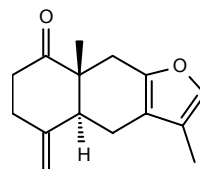
4,5-Epoxygermacron (14)

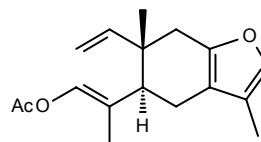
Abb. 119: Massenspektrum von 4,5-Epoxygermacron aus *S. creticum*

Furano-4(15)-eudesmen-1-on (15)

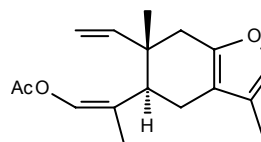
siehe Kapitel 7.3.4.1

**(E)-3-Acetoxyfuranoelemen (16)**

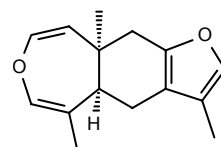
siehe Kapitel 8.3.1

**(Z)-3-Acetoxyfuranoelemen (17)**

siehe Kapitel 8.3.2

**Smyrnicordifuran (19)**

siehe Kapitel 9.3.1



Komponente 20

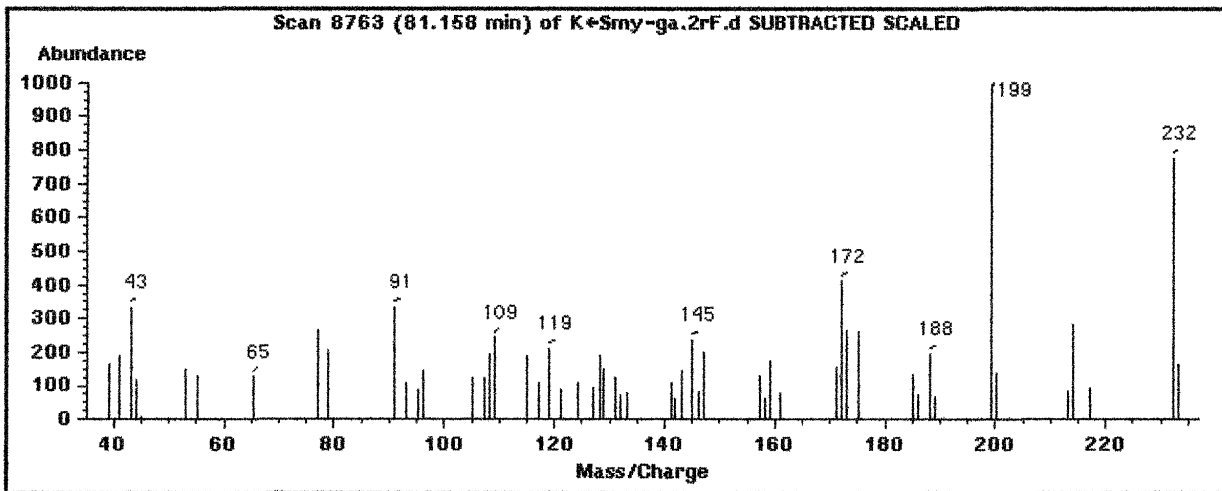
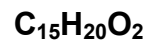


Abb. 120: Massenspektrum der Komponente 20 aus *S. galaticum*

Komponente 21

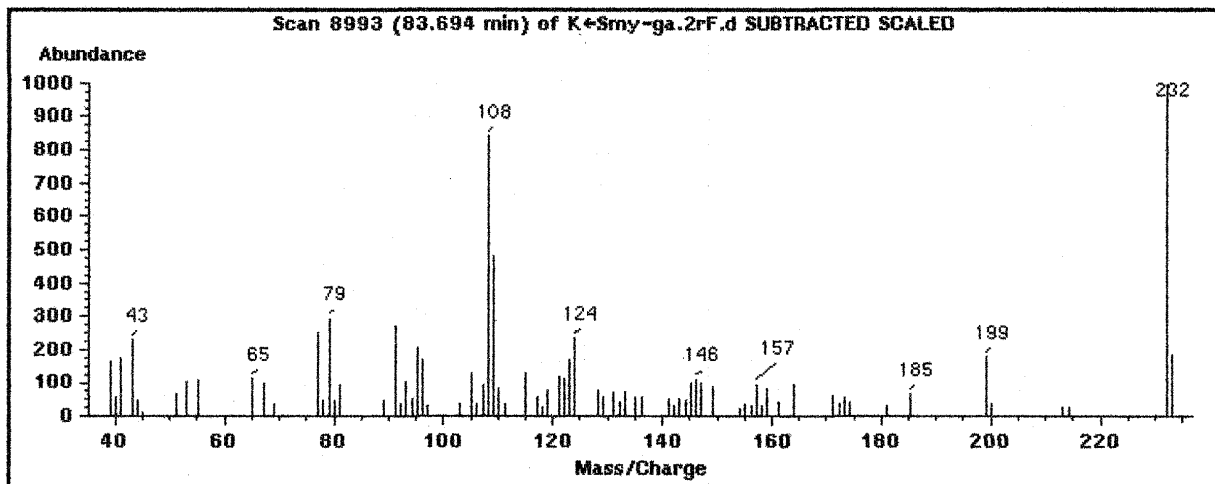
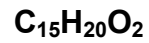


Abb. 121: Massenspektrum der Komponente 21 aus *S. galaticum*

Komponente 22

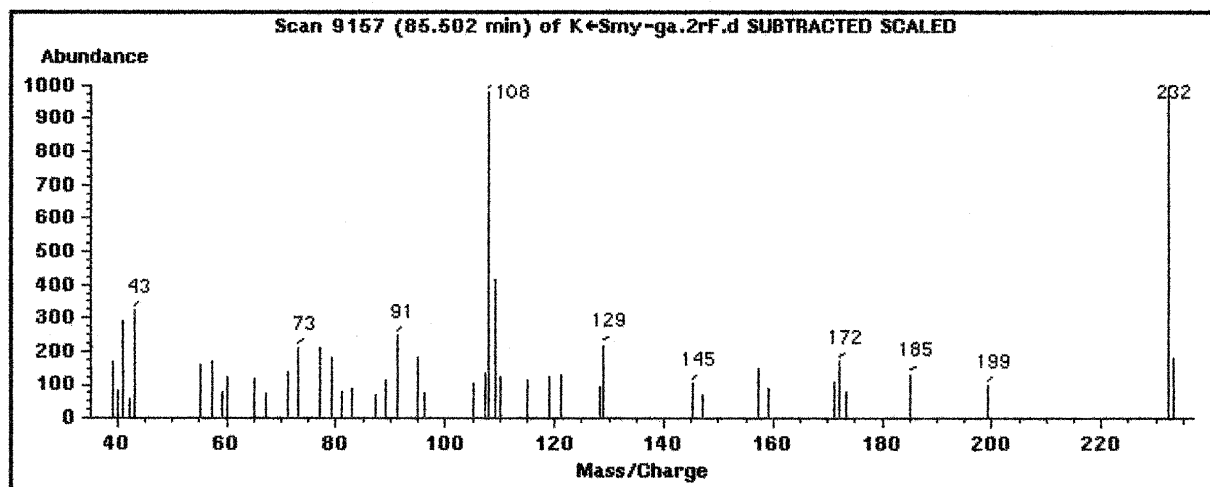
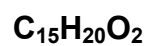


Abb. 122: Massenspektrum der Komponente 22 aus *S. galaticum*

Komponente 23

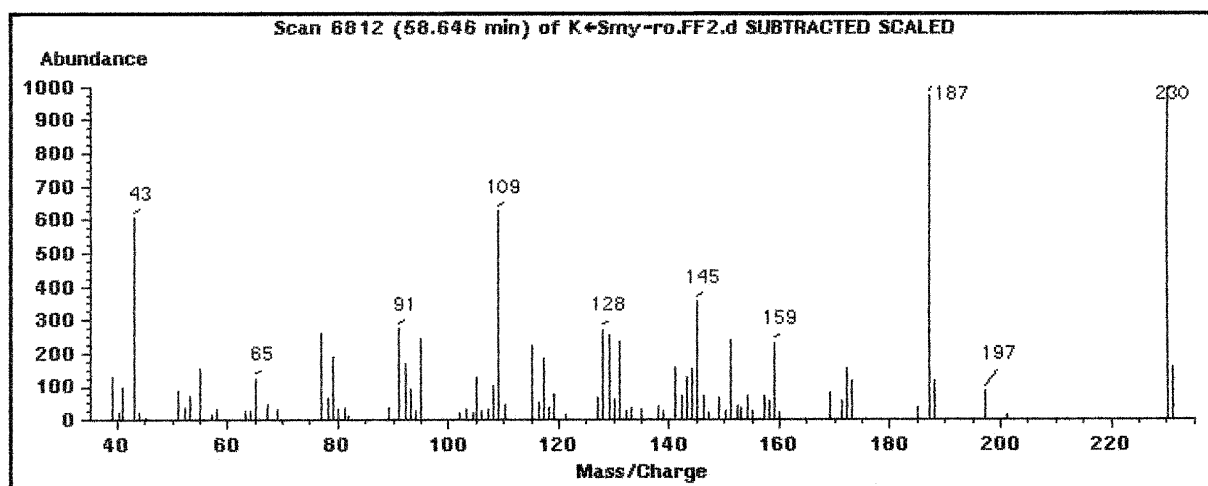
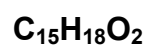


Abb. 123: Massenspektrum der Komponente 23 aus *S. rotundifolium*

Komponente 24

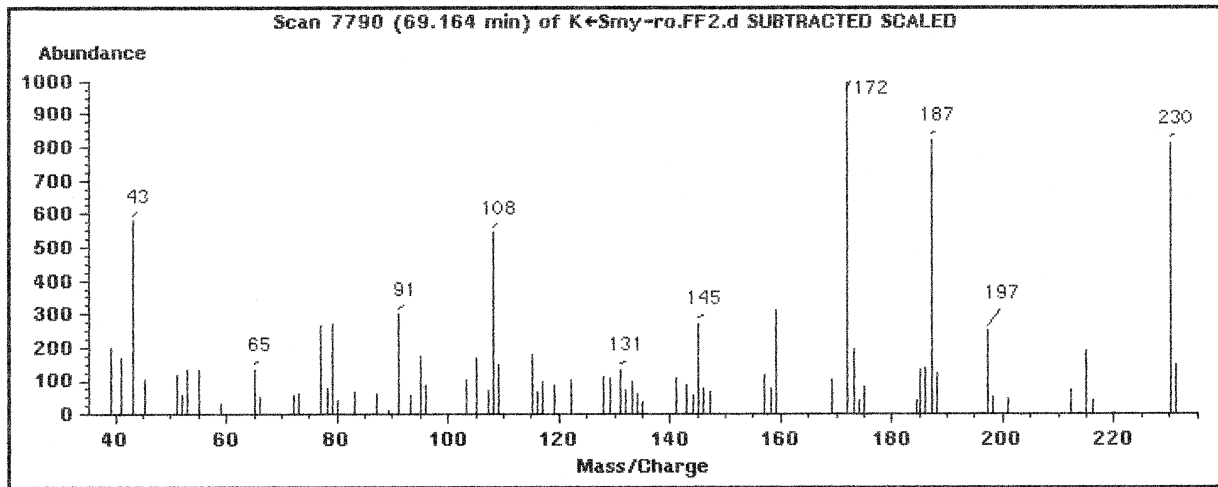
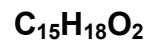


Abb. 124: Massenspektrum der Komponente 24 aus *S. rotundifolium*

Komponente 25

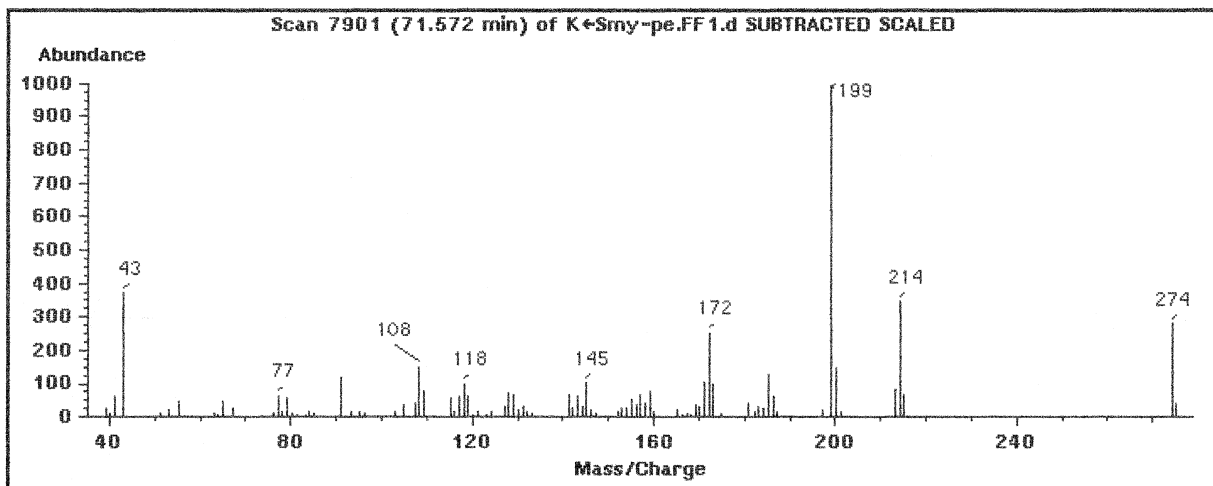
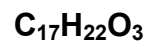


Abb. 125: Massenspektrum der Komponente 25 aus *S. perfoliatum*

Komponente 26

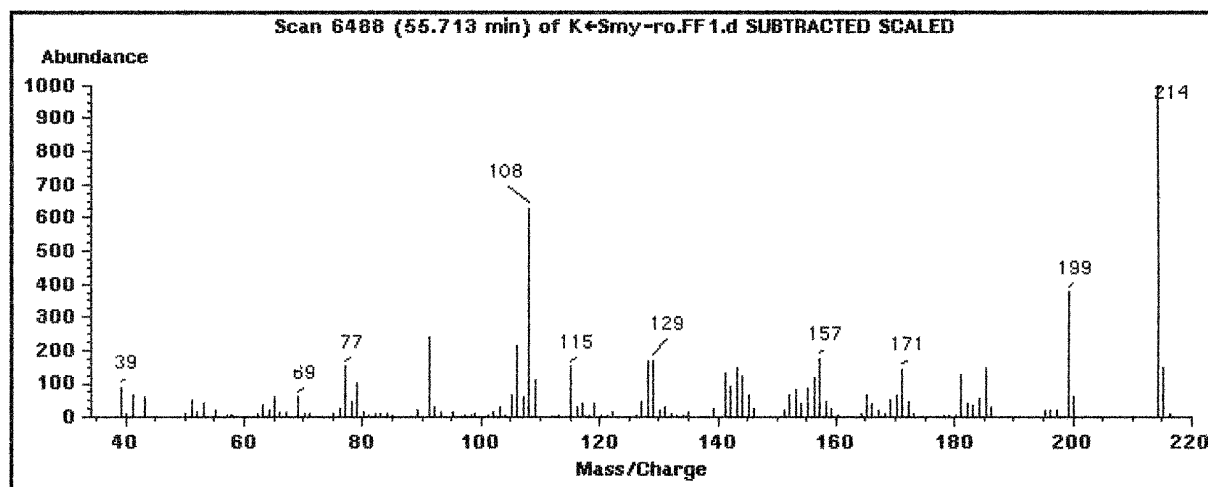
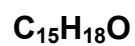


Abb. 126: Massenspektrum der Komponente 26 aus *S. rotundifolium*

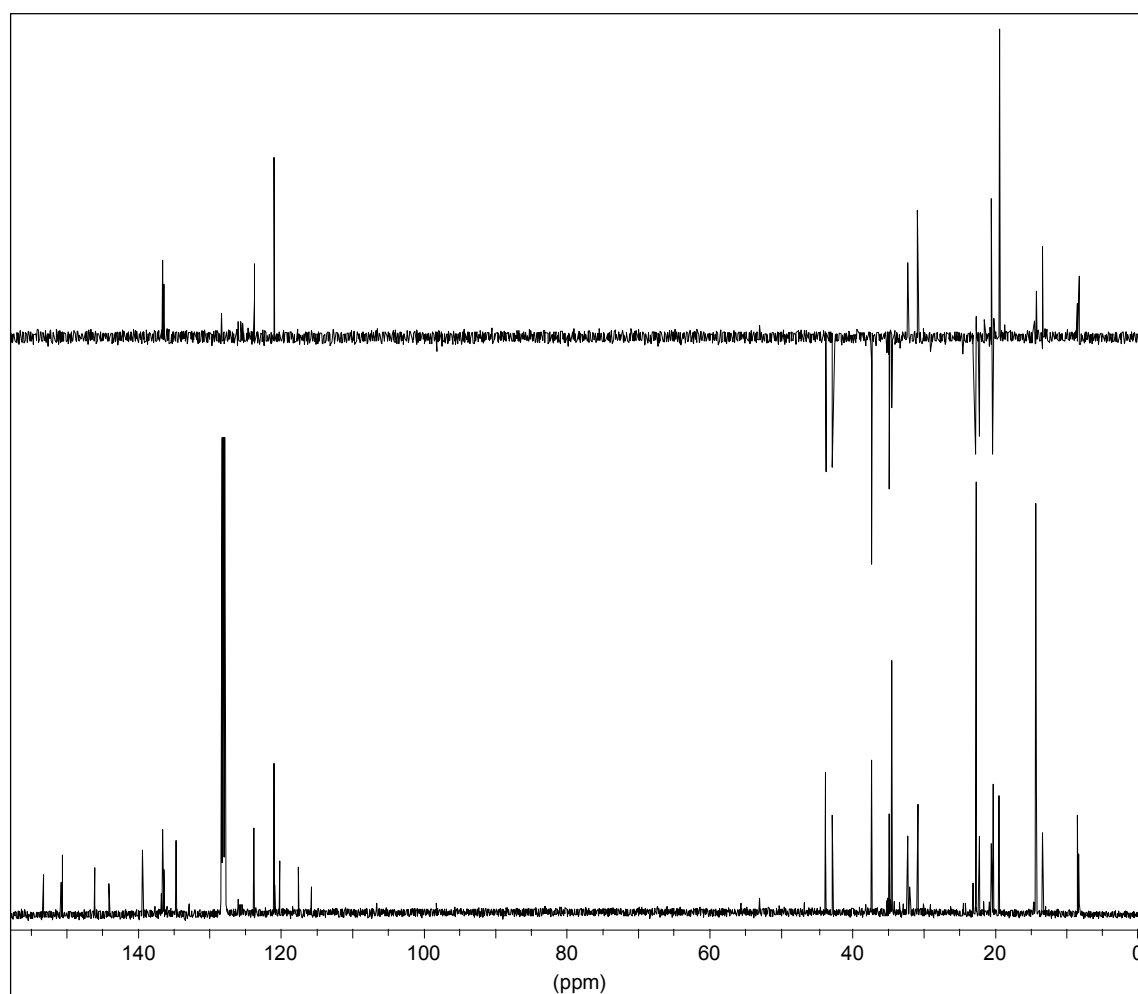


Abb. 127: ¹³C-NMR- und DEPT-135-Spektrum der Komponenten 26 und 27

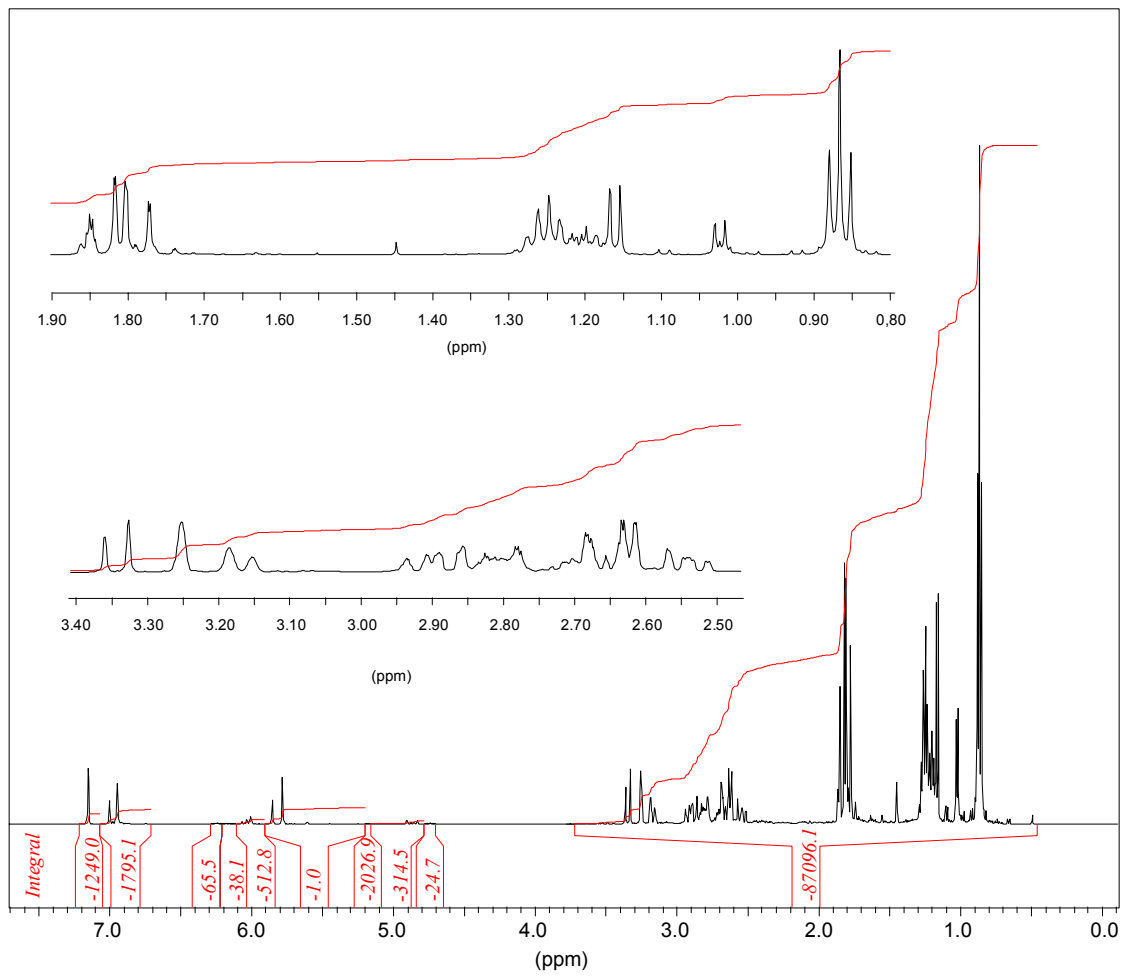


Abb. 128: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Komponenten 26 und 27

Komponente 27

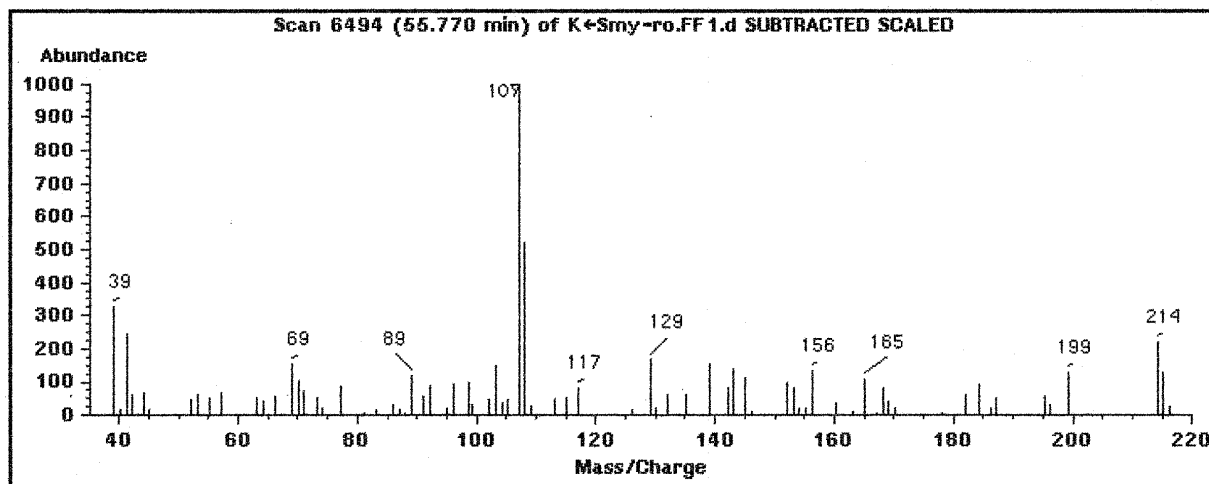
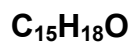


Abb. 129: Massenspektrum der Komponente 27 aus *S. rotundifolium*

 ^{13}C -NMR-Spektrum

siehe Abb. 127

 1H -NMR-Spektrum

siehe Abb. 128

Komponente 28

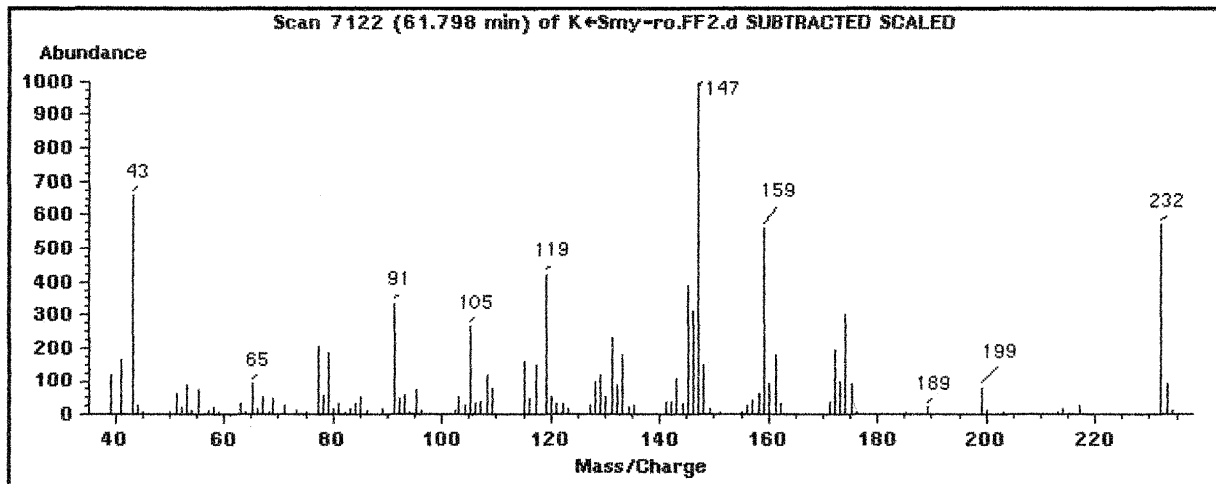
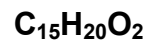


Abb. 130: Massenspektrum der Komponente 28 aus *S. rotundifolium*

Komponente 29

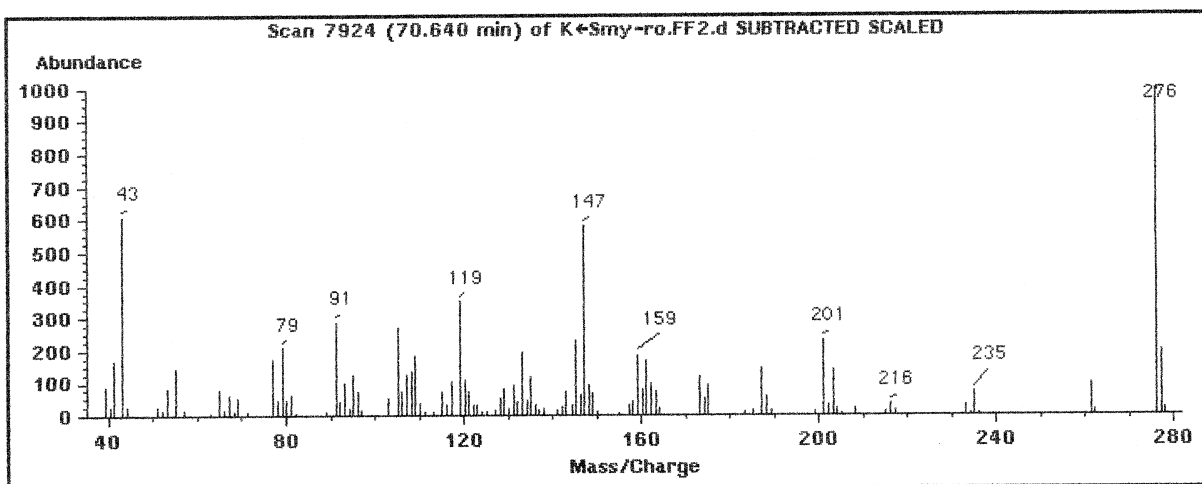
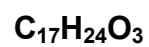


Abb. 131: Massenspektrum der Komponente 29 aus *S. rotundifolium*

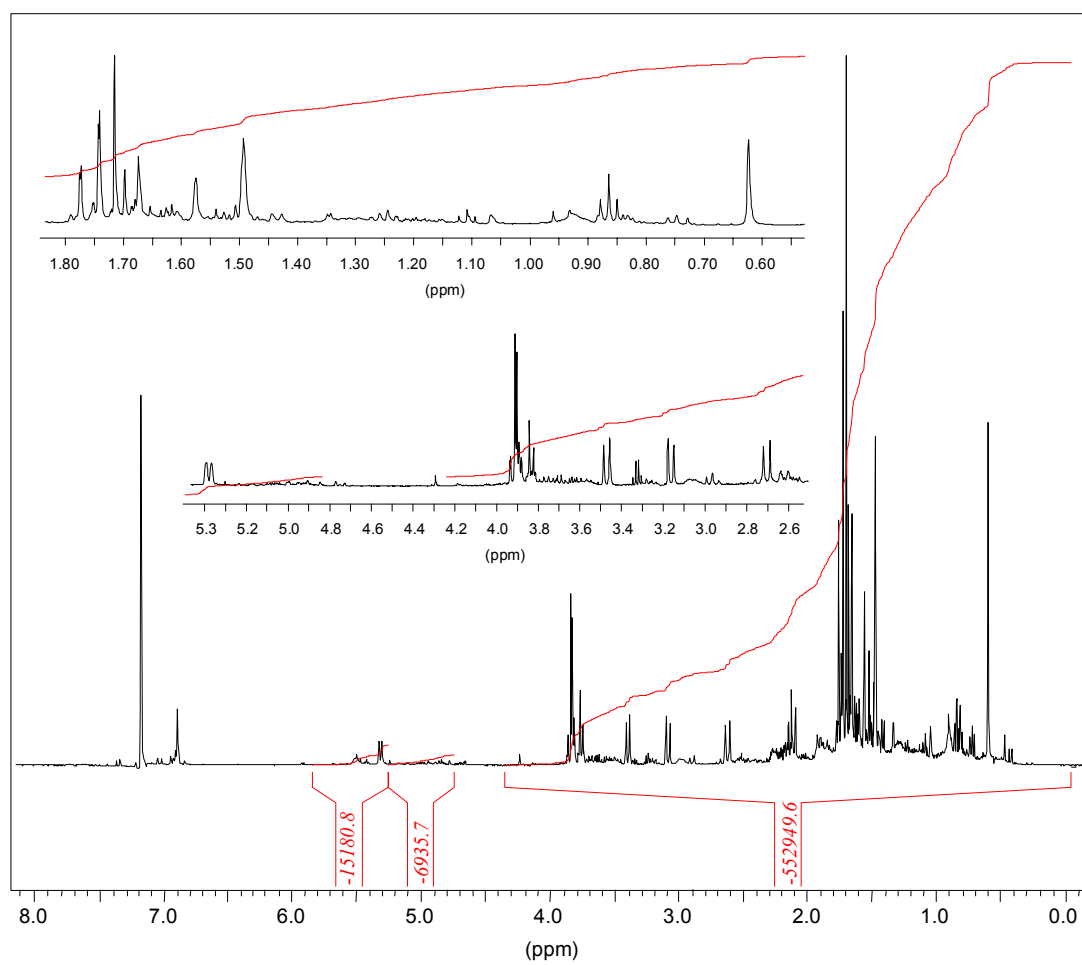


Abb. 132: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Komponente 29

Komponente 30

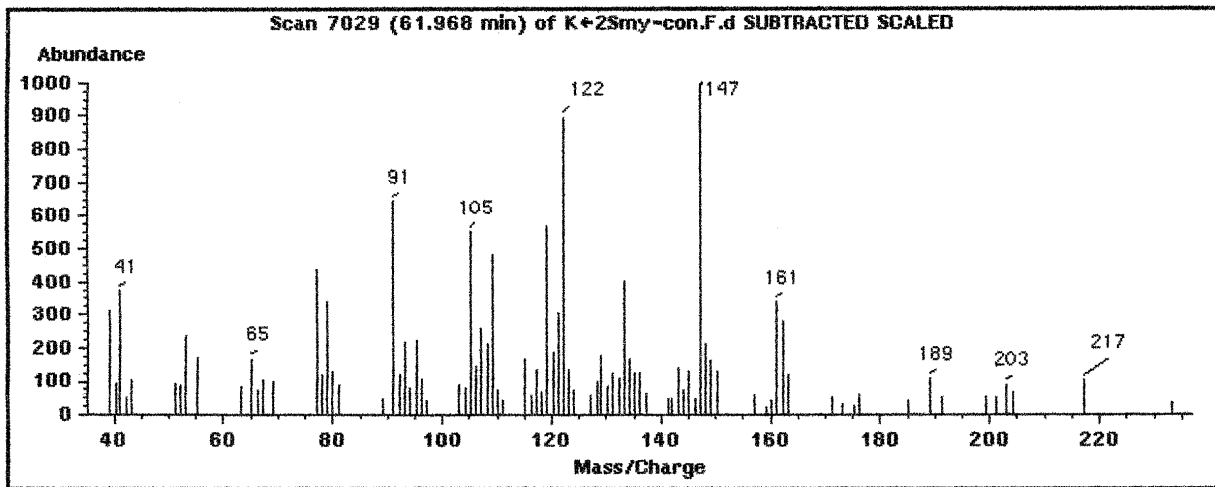
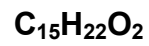


Abb. 133: Massenspektrum der Komponente 30 aus *S. creticum* var.

Komponente 31

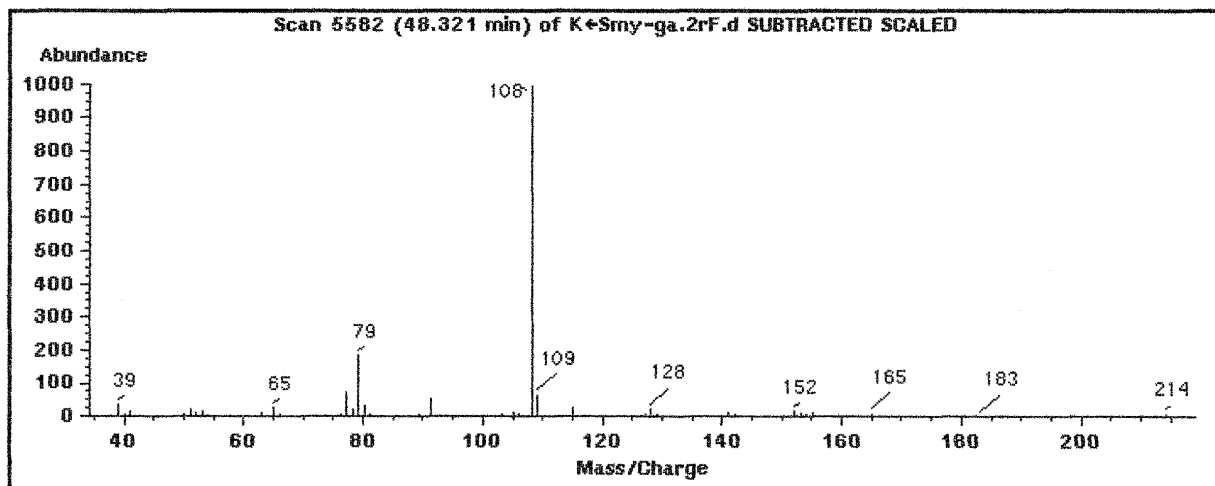
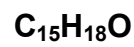


Abbildung 134: Massenspektrum der Komponente 31 aus *S. galaticum*

14. Literatur

- 1 Tutin, T. G., Heywood, V. H., Burges, N. A., Moore, D. M., Valentine, D. H., Walters, S. M. and Webb, D. A.: Flora Europaea Vol. 2, Cambridge 1964
- 2 Murr, J.: Die Pflanzenwelt in der griechischen Mythologie, Innsbruck 1890
- 3 Sprengel, K.: Theophrasts Naturgeschichte der Gewächse, Darmstadt 1971
- 4 Dierbach, J. H.: Die Arzneimittel des Hippokrates, Heidelberg 1824
- 5 Dierbach, J. H.: Flora Apiciana, Ein Beitrag zur näheren Kenntnis der Nahrungsmittel der alten Römer mit besonderer Rücksicht auf die Bücher des Caelius Apicius De Opsoniis et condimentis sive Arte coquinaria, Heidelberg und Leipzig 1831
- 6 Danneil, E.: Apicius Caelius: Altrömische Kochkunst in zehn Büchern, Leipzig 1911
- 7 Berendes, J.: Des Pedanios Dioskurides aus Anazarbos Arzneimittellehre in 5 Büchern, Stuttgart 1902
- 8 König, R.: C. Plinius Secundus d. Ä., Naturkunde, Bücher 26/27, München und Zürich 1974
- 9 Koch, K.: Corpus Medicorum Graecorum: Galeni De Sanitate tuenda libri VI, Leipzig und Berlin 1923
- 10 Bauhin, H.: Jacobi Theodori Tabernaemontani New vollkommen Kräuterbuch, Basel 1664
- 11 Goeze, E.: Der Ursprung der Culturpflanzen von Alphonse de Candolle, Leipzig 1884
- 12 Mansfeld, R.: Verzeichnis landwirtschaftlicher und gärtnerischer Kulturpflanzen, Berlin 1986
- 13 Fischer-Benzon, R. v.: Altdeutsche Gartenflora, Kiel und Leipzig 1894
- 14 Dragendorff, G.: Die Heilpflanzen der verschiedenen Völker und Zeiten, München 1967
- 15 Biewer, K.: Albertus Magnus: De vegetabilibus Buch VI, Traktat 2, Stuttgart 1992
- 16 Hegi, G.: Flora von Mitteleuropa, Bd. V/2, München 1926
- 17 Bohlmann, F. und Zdero, C.: *Chemische Berichte*, **106**, 1973, 3614-3620
- 18 Poli, F., Tirillini, B. Tosi, B., Sacchetti, B. und Bruni, A.: *Phyton*, **35**, 1995, 209-217
- 19 Bate-Smith, E.C.: Journal of the Linnean Society of London Botany, **58**, 1962, 95

- 20 Ulubelen, A. and Öksüz, S.: *Lloydia*, **33**(3), 1970, 397-398
- 21 Kleiman, R. and Spencer, G. F.: *Journal of the A. O. C. S.*, **59**, 1982, 29-37
- 22 Ulubelen, A.: *Phytochemistry*, **11**, 1972, 2652-2653
- 23 Nilow, W.: *Journal of the Russian Physico-Chemical Society*, **60**, 1928, 1579
- 24 Tirillini, B. and Stoppini, A. M.: *Journal of Essential Oil Research*, **8**, 1996, 611-614
- 25 Engler, A.: *Syllabus der Pflanzenfamilien*, Berlin 1964
- 26 Jackson, B.D.: *Index Kewensis*, Vol. 2, Oxford, Nachdruck Königstein 1977, Rev. 1.2., S. 928
- 27 Thiselton-Dyer, W.T. et al.: *Index Kewensis*, Suppl. 2, Oxford University Press, 1958
- 28 Hill, A. W.: *Index Kewensis*, Suppl. 7, Oxford 1962
- 29 Hill, A. W.: *Index Kewensis*, Suppl. 9, Nachdruck Königstein 1978
- 30 Stevens, P.F.: *Flora of Turkey*, Edinburgh 1972
- 31 Humboldt, A. & Bonpland, A.: *Voyage aux régions équinoxiales du nouveau continent botanique, sixième partie-section III, Nova Genera et Species Plantarum*, Tome 5, Amsterdam & New York 1973, S.13
- 32 Mathias, M. E. et Constance, L.: *North American Flora*, Vol. 28B, New York Botanical Garden 1944/45, S. 96-97
- 33 Strid, A.: *Mountain Flora of Greece*, Cambridge 1986
- 34 Rechinger, K. H.: *Flora Aegea*, Wien 1943
- 35 Guinochet, M. und de Vilmoïn, R.: *Flore de France*, Paris 1975
- 36 Fitter, A.: *An Atlas of the Wild Flowers of Britain and Northern Europe*, London 1978
- 37 Mouterde, P.: *Nouvelle Flore du Liban et de la Syrie*, Bd. 2, Beirut 1986
- 38 Harborne, J.B. and Williams, A.: *Phytochemistry*, **11**, 1972, 1741-1750
- 39 Stahl, E. und Datta, S. N.: *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **757**, 1972, 23-27
- 40 Ulubelen, A., Öksüz, S.: *Journal of Natural Products*, **46**, 1983, 490-492

-
- 41 Ulubelen, A., Öksüz, S.: *Journal of Natural Products*, **49**, 1986, 336-339
 - 42 Ulubelen, A., Öksüz, S.: *Journal of Natural Products*, **47**, 1984, 177-178
 - 43 Ulubelen, A., Öksüz, S., Gören, N., Mabry, J. and Bohlmann, F.: *Phytochemistry*, **24**, 1985, 1105-1106
 - 44 Ulubelen, A., Öksüz, S. Samok, Z. and Holub, M.: *Tetrahedron Letters*, **46**, 1971, 4455-4456
 - 45 Sprecher, E.: Rücklaufapparatur ur erschöpfenden Wasserdampfdestillation ätherischen Öls aus voluminösem Destillationsgut, *DAZ*, **103**, 1963, 213
 - 46 Kubeczka, K.-H.: mündliche Erörterung
 - 47 Kubeczka, K.-H.: *Chromatographia*, **6**, 1973, 106-108
 - 48 Ulubelen, A., Gören, N., Bohlmann, F., Jakupovic, J., Grenz, M., and Tanker, N.: *Phytochemistry*, **24**, 1985, 1305-1308
 - 49 Friebolin, H.: Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie, Weinheim 1988
 - 50 Hikino, H. Agatsuma, K., Konno, C., and Takemoto, T.: *Chemical Pharmaceutical Bulletin*, **18**, 1970, 752-755
 - 51 Polunin, O. und Huxley, A.: Blumen am Mittelmeer, Deutsche Ausgabe, München 1968
 - 52 Blamey, M. and Grey-Wilson, C.: Mediterranean Wild Flowers, St. Heliers, Jersey 1993
 - 53 Gören, N., and Ulubelen, A.: *Phytochemistry*, **26**, 1987, 2585-2587
 - 54 Ulubelen, A. and Gören, N.: *Journal of Natural Products*, **49**, 1986, 1104-1105
 - 55 Takeda, K., Minato, H. and Ishikawa, M.: *Journal of the Chemical Society*, 1964, 2591
 - 56 Imre, S., Thomson, R. H. and Yalhi, B.: *Experientia*, **37**, 1981, 442-443
 - 57 Gören, N., Ulubelen, A., Jakupovic, J., Bohlmann, F. and Grenz, M.: *Phytochemistry*, **23**, 1984, 2281-2284
 - 58 Gören, N. and Ulubelen, A.: *Phytochemistry*, **24**, 1985, 3051-3052
 - 59 Hikino, H., Agatsuma, K., und Takemoto, T.: *Tetrahedron Letters*, **8**, 1968, 931-933
 - 60 Rücker, G., De Assis Brasil e Silva, G. A. und Bauer, L.: *Phytochemistry*, **10**, 1971, 221-224

- 61 Schikarski, M.: Über die Inhaltsstoffe von *Stenocalyx Michellii* Berg (Myrtaceae), Dissertation, Münster 1976
- 62 Hikino, H., and Konno, C.: *Heterocycles*, **4**, 1976, 817
- 63 Hesse, M., Meier, H. und Zeeh, B.: *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Stuttgart, New York 1987
- 64 Ulubelen, A., Öksüz, S., and Tanker, N.: *Phytochemistry*, **23**, 1984, 1793-1794
- 65 Herz, W. Romo de Viva, A., Lakshmikantham, M. V.: *Journal of Organic Chemistry*, **30**, 1965, 118
- 66 Ulubelen, A. and Ates, N.: *Planta medica*, **34**, 1978, 215-229
- 67 Ulubelen, A., Ates, N., and Nishida, T.: *Phytochemistry*, **18**, 1979, 338
- 68 Gören, N., and Ulubelen, A.: *Phytochemistry*, **26**, 1987, 2633-2634
- 69 Polunin, Oleg: *Flowers of Greece and the Balkans*, Oxford 1980
- 70 Ulubelen, A. and Abdolmaleky, H.: *Phytochemistry*, **21**, 1982, 2128-2129
- 71 Ulubelen, A., Gören, N., and Jakupovic, J.: *Phytochemistry*, **26**, 1987, 312-313
- 72 Takeda, K., Horibe, I., and Minato, H.: *Journal of the Chemical Society (C) Org.*, **1970**, 1142-1147
- 73 Takeda, K., Tori, K. Horibe, I., Ohtsuru, M., and Minato, H.: *Journal of the Chemical Society (C), Org.*, **1970**, 2697-2703
- 74 Takeda, K.: *Tetrahedron*, **30**, 1974, 1525-1534
- 75 Noble, Pia: Inhaltsstoffe des etherischen Öls der Myrrhe - Neue Furanosesquiterpene vom Eudesman-, Germacran- und Guajantyp, Dissertation, Würzburg 1980
- 76 Ulubelen, A., Gören, N., and Tanker, N.: *Journal of Natural Products*, **48**, 1985, 1006-1007
- 77 Plat, M., Le Men, J. et Janot, M.-M.: *Bulletin de la Société Chimique Biologique*, **45**, 1963, 1119-1123

Liste der Veröffentlichungen

Mölleken, U., Sinnwell, V. and Kubeczka, K.-H.: The essential oil composition of fruits from *Smyrniium perfoliatum*, *Phytochemistry*, **47** (6), 1998, 1079-1083

Mölleken, U., Sinnwell, V. and Kubeczka, K.-H.: Essential oil composition of *Smyrniium olusatrum*, *Phytochemistry*, **49** (6), 1998, 1709-1714

LEBENS LAUF

Persönliche Daten

Name: Ulrike Mölleken
Geburtsdatum: 1.12.1963
Geburtsort: Berlin-Zehlendorf
Eltern: Dr. Reiner Mölleken, Chemiker
Uta Mölleken, geb. Weigel, Hausfrau

Ausbildung

Grundschule: Sept. 1970 - Juli 1974 in Golmbach, Kreis Holzmin-
den
Gymnasium: Sept. 1974 - Mai 1983 im Gymnasium an der Liebigstraße, Holzmin-
den
Abiturprüfung: 8.5.1983
Studium: Pharmaziestudium Nov. 1983 - Okt. 1987 an der Julius-Maximilians-
Universität in Würzburg
1. Staatsexamen: 4.4.1986 in Würzburg
2. Staatsexamen: 21.10.1987 in Würzburg
Pharmaziepraktikum: Okt. 1987 - Sept. 1988 in der Grindelhof-Apotheke, Hamburg
3. Staatsexamen: 29.11.1988 in München
Promotion: seit Juni 1990 unter der Leitung von Prof. Dr. K.-H. Kubeczka, Be-
ginn der vorliegenden Arbeit im Juni 1992

Beruf

Arbeit: seit 1.1.1989 angestellte Apothekerin in der Apotheke am Hauptbahn-
hof, Hamburg
Nebentätigkeiten: seit Aug. 1990 in diversen Apotheken als Vertretung (Fahltapotheke,
Pinneberg, Malteser Apotheke, Hamburg, Hochfeldapotheke,
Schweinfurt etc.)
studentische Hilfskraft an der Universität Hamburg, Institut für Phar-
mazie, Abt. Pharmazeutische Biologie

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne fremde Hilfe verfasst und durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Hamburg, den 20.7.00

Ulrike Mölleken

Ulrike Mölleken