

## 11. Zusammenfassung/Summary

### Zusammenfassung

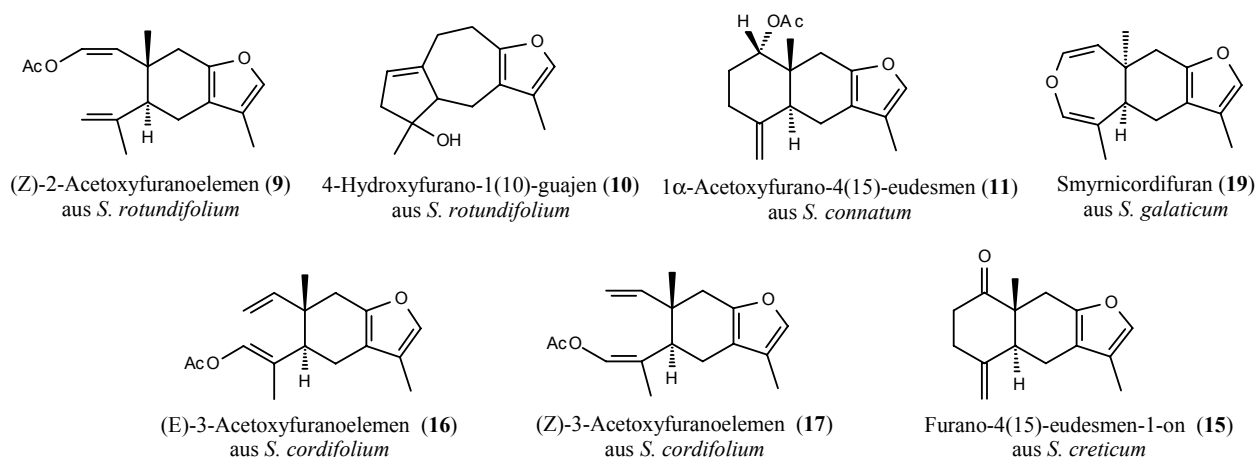
Die ätherischen Öle der Species der Gattung *Smyrniium* sind mit Ausnahme des Fruchttöls von *S. perfoliatum* bisher noch nicht auf ihre Inhaltsstoffe untersucht worden. In der vorliegenden Arbeit wurden die durch Wasserdampfdestillation gewonnenen ätherischen Fruchttöle von allen 7 in der „Flora of Turkey“ beschriebenen *Smyrniium*-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 *Smyrniium*-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 *Smyrniium*-Arten (*S. olusatrum*, *S. perfoliatum*, *S. connatum*, *S. creticum*, *S. apiifolium*) auch die ätherischen Öle der grünen Früchte analysiert. Darüber hinaus wurden bei einigen *Smyrniium*-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 ( $^{13}\text{C}$ -,  $^1\text{H}$ -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 *Smyrniium* 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 Smyrnium-Arten bekannte Verbindungen wurden Linderazulen in *S. perfoliatum* und  $\beta$ -Elemenon in *S. creticum* gefunden.

Darüber hinaus ergaben sich für die einzelnen Smyrnium-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 Smyrnium-Arten bzw. Pflanzenteile typischen Inhaltsstoffe sind:

<i>S. olusatrum</i>	Früchte	1 $\beta$ -Acetoxyfuran-4(15)-eudesmen
	Kraut, Wurzel	Furanoeremophil-1-on
<i>S. perfoliatum</i>	Früchte	Germacren D, 1 $\beta$ -Acetoxyfuran-3-eudesmen
	Wurzel	Furanogermacren, Smyrnicordifuran
<i>S. rotundifolium</i>	Früchte	Furanogermacren
<i>S. connatum</i>	Früchte	Germacren D, 1 $\alpha$ -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

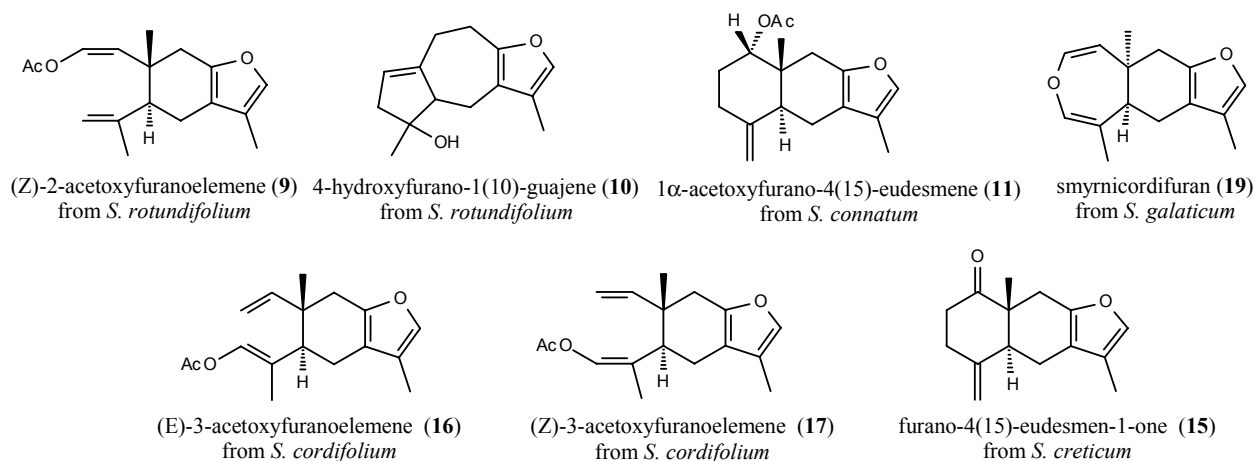
The essential oils from the different species of the genus *Smyrniium* have not yet been investigated, except for the essential fruit oil of *S. perfoliatum*. Therefore, in this study the essential fruit oils of all the 7 *smyrniium* species described in the “Flora of Turkey”, and additionally a hitherto 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 ( $^{13}\text{C}$ - and  $^1\text{H}$ -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 *Smyrnia* are linderazulene, which was isolated from *S. perfoliatum* and  $\beta$ -elemenone, which was detected in *S. creticum*. Moreover, the composition of furanosesquiterpenoids was found to be typical for the individual *Smyrnia* 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 *Smyrnia* species and the respective parts of the plant are:

<i>S. olusatrum</i>	fruits	1 $\beta$ -acetoxymurphyene
	herb, root	furanogeremophil-1-one
<i>S. perfoliatum</i>	fruits	germacrene D, 1 $\beta$ -acetoxymurphyene
	root	furanogeremophil-1-one, smyrnicordifuran
<i>S. rotundifolium</i>	fruits	furanogeremophil-1-one
<i>S. connatum</i>	fruits	germacrene D, 1 $\alpha$ -acetoxymurphyene
<i>S. creticum</i>	fruits	germacrene, furanogeremophil-1-one, furano-4(15)-eudesmen-1-one
	root	furanogeremophil-1-one, smyrnicordifuran
<i>S. cordifolium</i>	fruits	furanogeremophil-1-one
<i>S. galaticum</i>	fruits, root	furanogeremophil-1-one, smyrnicordifuran