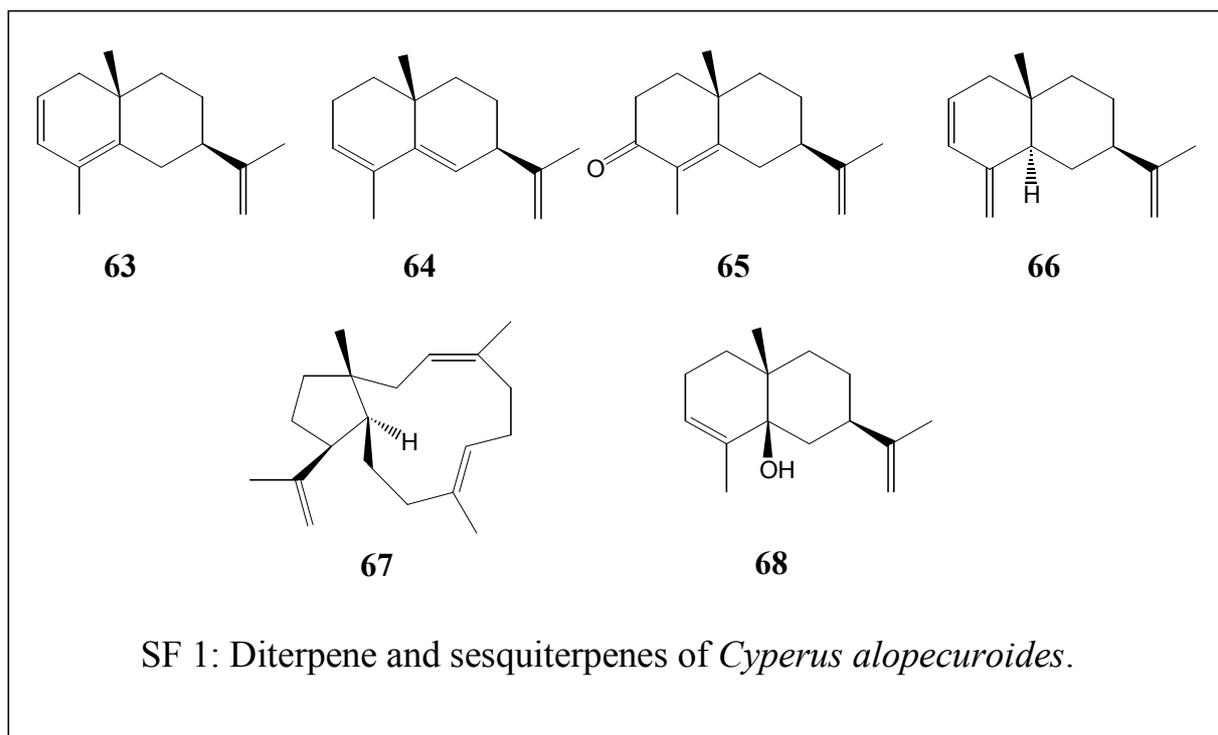


## Summary.

The present dissertation is dealing with the chemical composition of the essential oil of the *Cyperaceae*. Many species of this plant family have economical importance and some are cultivated for utilisation, although their use is often localised in the region where they grow. Their use against various disorders such as migraine or abdominal pains or as fumigant and to flavour food is well-known. The chemical composition of the three species *Cyperus alopecuroides*, *Cyperus papyrus* and *Cyperus rotundus* have been investigated, resulting in the isolation of several new sesquiterpene derivatives of eudesmane, patchoulane and rotundane type.

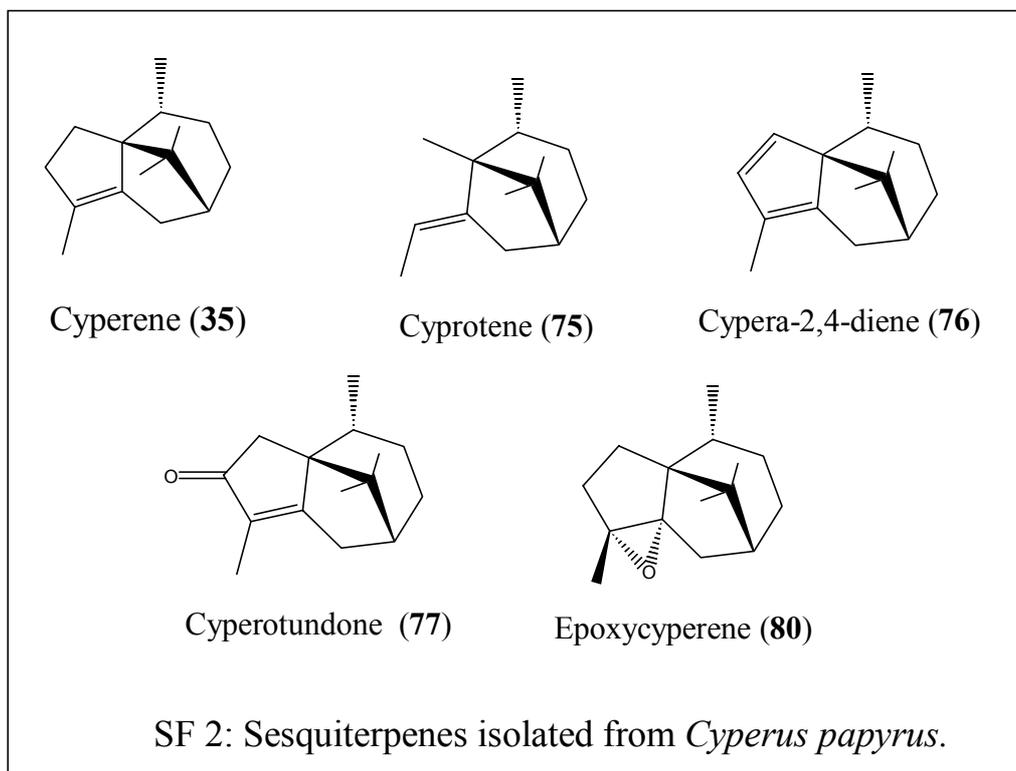
The investigation of the hydrodistillation products of the rhizomes of *C. alopecuroides* led to the isolation of the three eudesmane hydrocarbons **63**, **64** and **66** essentially by preparative gas chromatography. Their structures were determined by spectroscopic methods and partial synthesis from  $\alpha$ -cyperone (**65**). From the hydrocarbon part of the oil the diterpene **67**, whose structure was established only on the basis of NMR- and mass spectral data was isolated. Its absolute configuration was not investigated. In order to study the oxygenated part of the essential oil, a combination of many chromatographic techniques including column chromatography at low temperature, preparative thin layer chromatography and preparative GC was necessary. The oxygenated fraction contained many alcohols and ketones which were isolated and identified. One of the alcohols, the eudesmane sesquiterpene **68** is a new compound and its structure was determined by combining mass spectrometry, NMR techniques and chemical transformations (SF. 1). In addition to these new compounds, many other known sesquiterpenoids were identified.



Nevertheless some minor compounds were present which could neither be identified by GC-MS nor be isolated. Fortunately, these compounds were also present in relative greater amount in the essential oil of *C. papyrus*.

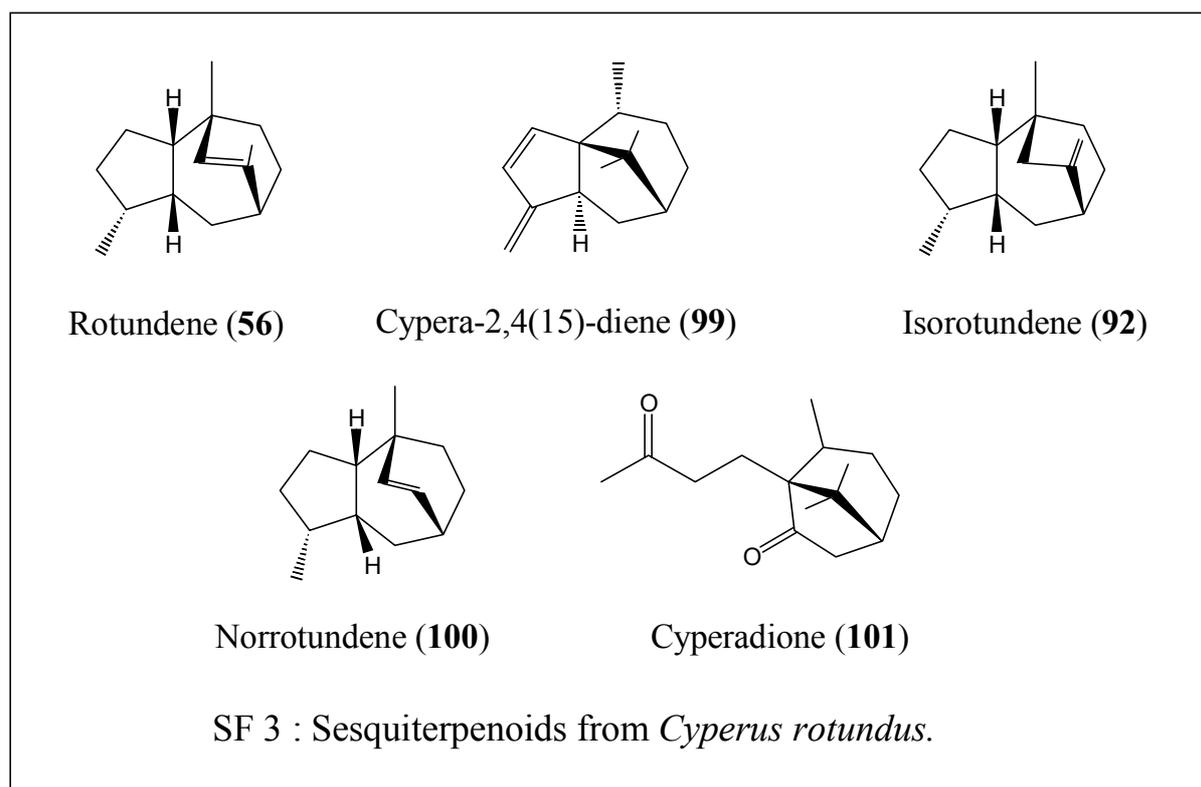
The hydrodistillation products of the dried rhizomes of *C. papyrus* was submitted to preparative gas chromatography, yielding fifteen fractions. The purification of the first fraction afforded a norsesquiterpene **75** whose structure was determined by one- and two-dimensional NMR techniques. Cyprotene (**75**) is probably a biogenetical degradation product of cyperene (**35**) and therefore both should have the same absolute configuration. Gaschromatographic treatment of the second fraction gave a hydrocarbon which was characterised by NMR methods as cypera-2,4-diene (**76**). This structure was confirmed by chemical correlation with cyperotundone (**77**). The eighth fraction also contained an unknown compound and was purified by preparative GC, yielding an oxygenated sesquiterpene which was characterised as epoxycyperene (**80**) by

NMR spectroscopy and preparation by epoxydation of cyperene (**35**) (SF. 2).



GC-MS analysis of the essential oil of *C. rotundus* revealed many known sesquiterpenoids. A members of minors hydrocarbons could not be identified. A preliminary fractionation of the oil was perormed to separate hydrocarbons from oxygenated compounds and also to eliminate fatty acids. Separation of the hydrocarbon fraction of the oil was achieved by a combination of column chromatography and thin layer chromatography over silica impregnated with silver nitrate and preparative GC. The first unknown isolated compound was characterised as isorotundene (**92**). Its constitution and relative configuration was established by NMR techniques as well as chemical transformation of rotundene (**56**) to **92**. The preparation of isorotundene from rotundene proved the identity of their relative configurations, and thus opening the way to a study of their absolute configuration. For this purpose, rotundene was submitted to a series of chemical transformations (ozonolysis of the double-bond,

decarboxylation of the resulting keto-acid, olefination of the ketone and finally hydrogenation of the alkene) in order to convert it into a guaiane-type hydrocarbon. The resulting alkane was then correlated with a fully hydrogenated product of (-)- $\gamma$ -gurjunene (**98**) by enantioselective gas chromatography.



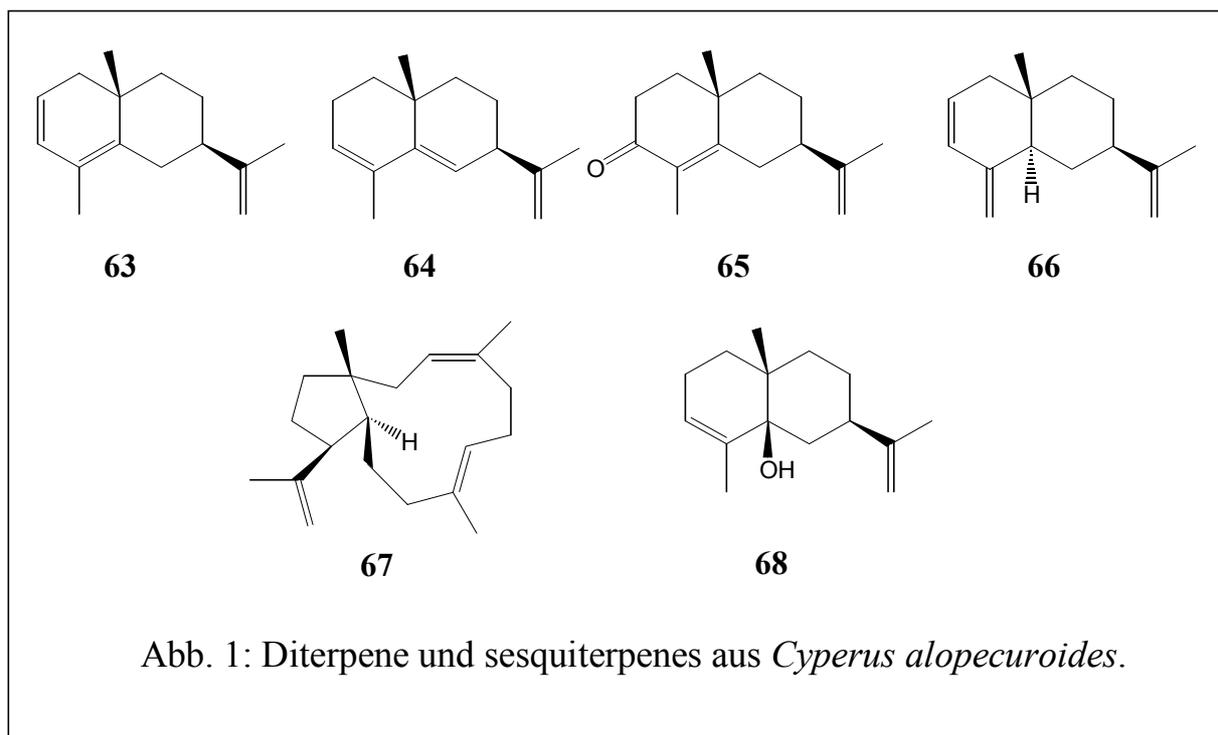
A second sesquiterpene hydrocarbon isolated from the oil of *C. rotundus* was cypera-2,4(15)-diene (**99**). Its structure was determined by NMR techniques and preparation from cyperotundone (**77**). Furthermore, from the hydrocarbon fraction the norsesquiterpene **100** was isolated and its structure determined by NMR spectroscopy. Norrotundene (**100**) is most likely biogenetically related to rotundene (**56**) and thus may have the same absolute configuration. The investigation of the oxygenated part of the molecule led to the isolation and characterisation of cyperadione (**101**). Its structure was determined by NMR

techniques and by its preparation from cyperene (**35**) (SF3). Together with the new compounds, many other sesquiterpenoids were identified in the essential oil of *C. rotundus*.

## ZUSAMMENFASSUNG

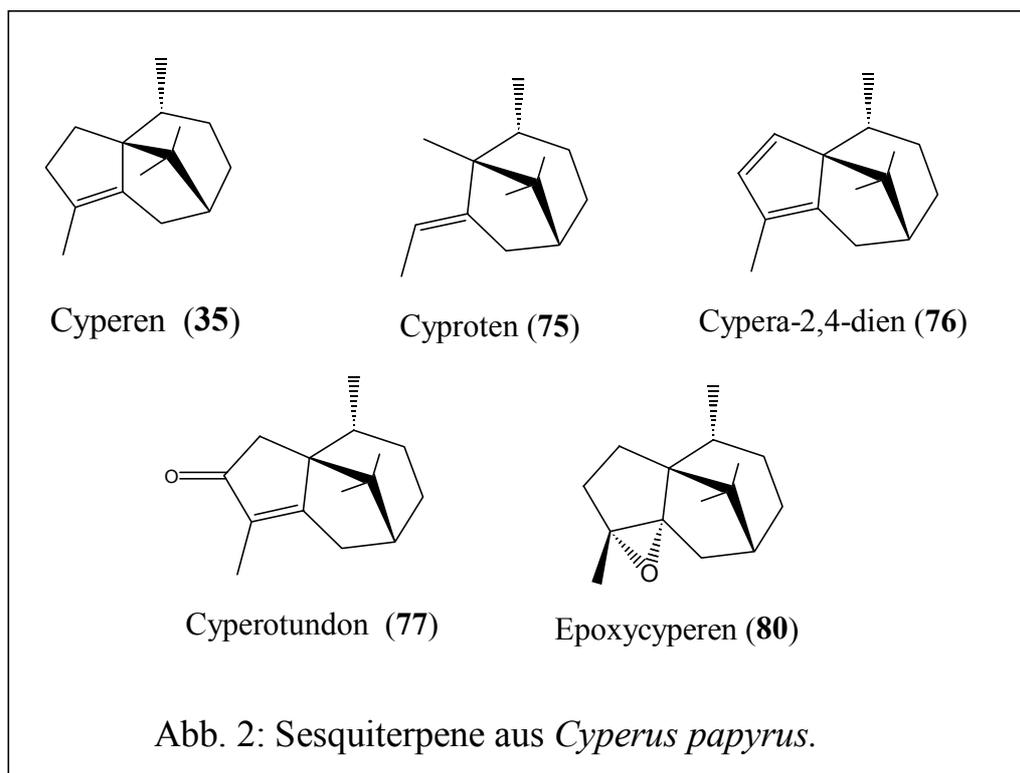
Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, unbekannte Stoffe aus ätherischen Ölen der *Cyperaceen* zu isolieren und ihre Struktur aufzuklären. Die Familie der *Cyperaceen* umfaßt ungefähr 4000 Arten und 90 Gattungen. Die Mehrzahl der Angehörigen dieser Familie sind Kräuter, die meistens in Sumpfgebieten wachsen. Pflanzen der Gattung *Cyperus* sind für die wohlriechende Note ihrer Wurzeln bekannt. Sie werden in der Naturheilkunde eingesetzt, obwohl ihre Anwendung allerdings oft auf das Gebiet beschränkt ist, in dem sie wachsen. Zu der Gattung *Cyperus* gehören Arten wie *C. papyrus* und *C. giganteus*, dessen Stengel eine Länge von 5 m erreichen können. In Rahmen dieser Arbeit wurden drei Arten untersucht: *Cyperus alopecuroides*, *Cyperus papyrus* und *Cyperus rotundus*.

Das ätherische Öl von *Cyperus alopecuroides* wurde durch Wasserdampfdestillation der Wurzeln der Pflanze gewonnen. Die Untersuchung der Kohlenwasserstoff-Anteils des Öls führte zur Isolierung von drei neuen Sesquiterpenen der Eudesman-Serie **63**, **64**, und **66** sowie eines Diterpens **67**. Ihre Strukturen wurden mittels NMR-spektroskopischer Methoden und chemischer Umwandlung von  $\alpha$ -Cyperon (**65**) aufgeklärt. Die absolute Konfiguration des Diterpens wurde nicht untersucht. Es gelang, aus der Gruppe der oxygenierten Verbindungen, den Alkoholen und Ketonen, einen unbekanntes Sesquiterpen-Alkohol zu isolieren. Die Strukturaufklärung erfolgte durch Kombination von Massenspektrometrie, NMR-Spektroskopie sowie chemischen Umwandlungen und führte zur Struktur **68** (Abb. 1). Durch GC-MS-Analytik wurde deutlich, daß eine Reihe von nicht isolierbaren unidentifizierten Nebenkomponenten vorhanden sind, die jedoch in relativ großer Menge im ätherischen Öl von *Cyperus papyrus* zu finden sind.



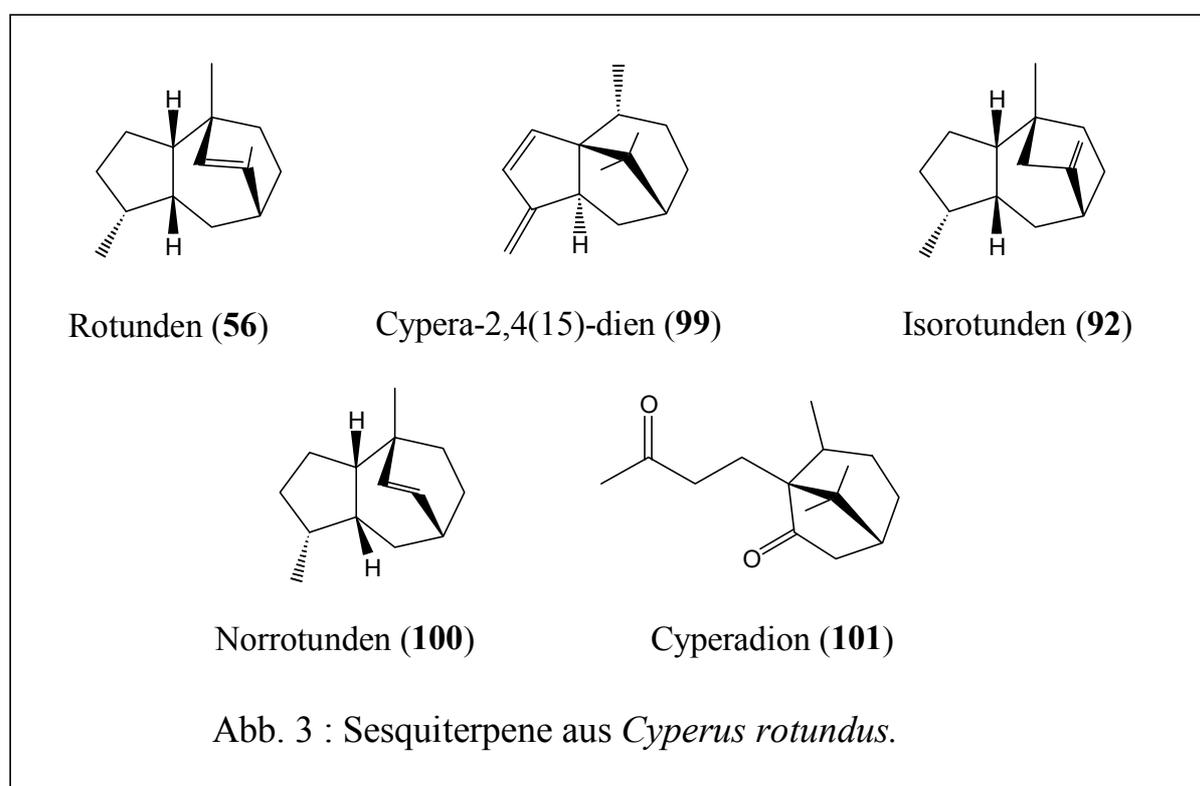
Das durch Wasserdampfdestillation gewonnene Öl von *C. papyrus* wurde mittels präparativer Gaschromatographie aufgetrennt. Drei Sesquiterpene, die anhand ihrer Massenspektren nicht identifiziert werden konnten, wurden isoliert, und ihre Strukturen wurden aufgeklärt: Cyproten (**75**), Cypera-2,4-dien (**76**) und Epoxycyperene (**80**). Die Struktur von Cyproten (**75**) sowie dessen relative Konfiguration wurden mittels NMR-Spektroskopie aufgeklärt. Cyproten (**75**) ist wahrscheinlich ein biogenetisches Abbauprodukt von Cyperen (**35**) und besitzt deswegen die gleiche absolute Konfiguration. Die Strukturaufklärung von Cypera-2,4-dien (**76**) erfolgte durch NMR-Spektroskopie und eine von Cyperotundone (**77**) ausgehende partielle Synthese. Weiterhin wurde Isopatchoula-3,5-dien (**79**) identifiziert. **79** ist in der Literatur als Inhaltsstoff des ätherischen Öls von *C. scariosus* beschrieben. Die dritte unbekannte Verbindung wurde mittels NMR-Spektroskopie als Epoxycyperene (**80**) charakterisiert (Abb. 2). Diese Struktur wurde mittels Vergleich mit dem Epoxydierungsprodukt von

Cyperen (**35**) bestätigt.



Das ätherische Öl von *C. rotundus* wurde zuerst durch GC-MS analysiert. Anschließend wurden mittels chromatographischer Methoden drei unbekannte Sesquiterpene-Kohlenwasserstoffe isoliert: Isorotunden (**92**), Cypera-2,4(15)-dien (**99**) und Norrotunden (**100**). Die Struktur von Isorotunden (**92**) wurde mittels NMR-Spektroskopie aufgeklärt. Nach der Isolierung und vollständigen Strukturaufklärung von Isorotunden (**92**) ist klar geworden, daß dies der Schlüssel sein könnte, die relative Konfiguration von Rotunden (**56**) zu beweisen. Demzufolge wurde Rotunden aus *C. rotundus* Öl isoliert. Da die Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum überlagert sind, ist es unmöglich, mittels der NOESY-Technik Informationen über die relative Konfiguration des Moleküls zu erhalten. Deswegen ist die Umlagerung von Rotunden (**56**) zu Isorotunden (**92**) ein einfacher Weg zur Ermittlung der Stereochemie von Rotunden (**56**). Zuerst wurde eine Hydroxylierung von Rotunden durchgeführt. Anschließend

wurde der Alkohol zu Isorotunden (**92**) dehydratisiert. Das aus Rotunden (**56**) hergestellte Isorotunden (**92**) hat dieselben spektroskopischen Daten ( $^1\text{H}$ - ,  $^{13}\text{C}$ -NMR und Massenspektrometrie) wie die isolierte Probe. Desweiteren wurden beide Proben mittels enantioselektiver GC korreliert, was ihre Identität bestätigte. Rotunden hat demzufolge dieselbe Konfiguration wie Isorotunden an allen chiralen Zentren. Die absolute Konfiguration von Rotunden (und damit auch von Isorotunden) wurde mittels chemischer Umwandlungen und Korrelation mit einer authentischen Probe von (+)- $\gamma$ -Gurjunene bestimmt.



Eine weitere isolierte Substanz wurde mittels NMR-Spektroskopie und chemische Umwandlung von Cyperotunden (**77**) als Cypera-2,4(15)-dien (**99**) charakterisiert. Die dritte unbekannte Substanz mit der Molekülmasse  $m/z = 190$  ist auch in *C. papyrus* vorhanden. Die Auswertung ihrer NMR-Spektren ermöglichte es, diese Substanz als das Rotundan-Norsesquiterpen **100** zu

charakterisieren. Norrotunden (**100**) hat wahrscheinlich eine biogenetische Verwandtschaft zu Rotunden (**56**) und besitzt deswegen dieselbe absolute Konfiguration wie Rotunden (**56**) und Isorotunden (**92**) (Abb. 3).

Bei der Untersuchung der sauerstoffhaltigen Fraktion wurden Mustakon (**41**) und Patchoulenon (**48**) identifiziert. Es konnte auch ein weiterer unbekannter Stoff mit der Molekülmasse  $m/z = 236$  isoliert werden. Seine Struktur ergab sich aus der Auswertung von NMR-Spektren und chemische Korrelation mit Cyperen (**35**). Er wurde Cyperadion (**101**) genannt (Abb. 3).