

Bruno Wallnöfer

**Die Polyacetylene in der
Artemisia-*"Vulgares"*-Gruppe
(*Anthemideae-Compositae*)**

OÖLM LINZ



+XOM4136305

herausgegeben von

Wilfried Morawetz



Österreichische Akademie der Wissenschaften

Wien 1994

Das Titelbild zeigt einen Mönch aus Ladakh beim morgendlichen Ritual des Teezubereitens und der Meditation in der Nähe des Zanskar-Tales inmitten einer *Artemisia*-Steppe. Die zahlreichen im Himalaya vorkommenden *Artemisia*-Arten prägen insbesondere die trockeneren Landstriche und werden von der Bevölkerung vielfach genutzt. Wegen der heilkräftigen Inhaltsstoffe werden Medikamente aus Artemisien zubereitet, man benützt sie um Insekten zu vertreiben und die häufig mächtigen holzigen Wurzelstöcke sind ein begehrtes Brennmaterial.

Photo: W.MORAWETZ

Die vorliegende Arbeit beruht auf einer Dissertation, die unter der Anleitung von Prof. Dr. H. GREGER/Wien durchgeführt wurde. Ihm und Prof. Dr. O. HOFER/Wien sei herzlich für die konstruktive Hilfe während der Untersuchungen gedankt. Nach dem Abschluß der Arbeiten (1987) wurde keine weitere Literatur mehr einbezogen.

Layout & technische Bearbeitung: Karin WINDSTEIG

Bruno Wallnöfer: The polyacetylenes within the *Artemisia*-*"Vulgares"*-group (*Anthemideae-Compositae*)

ISBN N 3-7001-2171-7, Biosystematics and Ecology Series No.7, Austrian Academy of Sciences Press; edited by Wilfried MORAWETZ, Research Centre for Biosystematics and Ecology, A-1030 Wien, Kegelgasse 27/2, Austria.

Bruno Wallnöfer: Die Polyacetylene in der *Artemisia*-*"Vulgares"*-Gruppe (*Anthemideae-Compositae*)

ISBN N 3-7001-2171-7, Biosystematics and Ecology Series No.7, Verlag der Österreichischen Akademie der Wissenschaften; herausgegeben von Wilfried MORAWETZ, Forschungsstelle für Biosystematik und Ökologie, A-1030 Wien, Kegelgasse 27/2, Austria.

Anschrift des Verfassers: Naturhistorisches Museum, Botanische Abteilung, Postfach 417, A-1014 Wien, Österreich.

I 93125/7

B.
Nov 14 1996

© 1994 Austrian Academy of Sciences

Printed in Austria by A. Riegeltnik

Einleitung	1
Die Biosynthese der Polyacetylene	3
Verbreitung und Akkumulation der Polyacetylene	17
Überblick über die allgemeine Verbreitung im Pflanzenreich	17
Die Verbreitung in den <i>Compositae</i>	20
Die Verbreitung in den <i>Anthemideae</i>	22
Die Verbreitung in der Gattung <i>Artemisia</i>	22
Biologische Aktivität	23
Allgemeines über die "Vulgares"-Gruppe	25
Material und Methode	47
Pflanzenmaterial und Herkunftsliste	47
Extraktion	54
Säulenchromatographie	54
Vergleichende Dünnschichtchromatographie	55
Dünnschichtchromatographische Isolierung der Polyacetylene	55
Schmelzpunktbestimmung	56
UV-Spektroskopie	56
IR-Spektroskopie	56
¹ H-NMR-Spektroskopie	56
Vergleichende Spektralanalysen	57
UV-Spektralanalyse	57

IR-Spektralanalyse	72
¹ H-NMR - Spektralanalyse	84
Ergebnisse	97
Die <i>A. princeps</i> - <i>montana</i> - Gruppe (Tabelle IV)	100
Die <i>A. stolonifera</i> - <i>integrifolia</i> - Gruppe (Tabelle V)	102
Die übrigen, vorwiegend ostasiatischen Arten (Tabelle VI)	104
Die amerikanischen Arten (Tabelle VII)	107
Diskussion	109
Zusammenfassung	114
Summary	115
Literaturverzeichnis	116

Die Gattung *Artemisia* gehört mit ca. 400 Arten zu den größten Gattungen der *Asteraceae*-Tribus *Anthemideae*. Sie ist hauptsächlich nordhemisphärisch verbreitet und besitzt ihr Mannigfaltigkeitszentrum in Ostasien. Aufgrund der letzten Bearbeitungen (POLJAKOV 1961, McARTHUR & al. 1981) wird sie in vier Untergattungen aufgeteilt: *Artemisia*, *Dracunculus* (BESS.) RYDB., *Seriphidium* (BESS.) ROUY. und *Tridentatae* (RYDB.) E. D. McARTHUR. Diese infragenerische Gliederung, die auf blütenmorphologischen Eigenheiten basiert, ist nicht ganz zufriedenstellend, da mehrere Arten bzw. Verwandtschaftsgruppen sich offensichtlich aufgrund dieser Merkmale nicht eindeutig zuordnen lassen.

Die als heterogen und ursprünglich (HALL & CLEMENTS 1923, EHRENDORFER 1964) geltende Untergattung *Artemisia* wurde bisher in drei Sektionen aufgeteilt: *Artemisia*, *Abrotanum* und *Absinthium*. Die *Artemisia*-„Vulgares“-Gruppe ist mit der erstgenannten Sektion weitgehend gleichzusetzen und zeichnet sich durch die typischen bifazialen, unterseits mehr oder weniger stark graufilzigen Blätter, sowie durch die charakteristischen, spindelförmigen Achänen und die stark reduzierten, halbkugeligen bis zylindrischen Blütenköpfchen aus. Diese Verwandtschaftsgruppe besteht aus zahlreichen, morphologisch sehr ähnlichen Arten, die durch Polyploidie und Dysploidie entstanden und teilweise durch fließende Übergänge miteinander verbunden sind. Das Verbreitungszentrum der „Vulgares“-Gruppe liegt in Ostasien. Ein weiteres, allerdings kleineres Entwicklungszentrum befindet sich in Nordamerika. Die Nomenklatur bietet wegen der zahlreichen Synonyme große Schwierigkeiten. Die taxonomische Abgrenzung ist daher vielfach sehr problematisch und bedarf weiterer klärender Studien, wobei den Ergebnissen der modernen Forschungsrichtungen (Phytochemie, Elektronenmikroskopie, Pollenanalyse, Zytologie etc.) eine große Bedeutung zukommt.

Da in der Gattung *Artemisia* zahlreiche Vertreter als Heil- und Gewürzpflanzen genutzt werden (*A. absinthium* [Wermut], *A. dracunculus* [Estragon], sowie *A. cina*, ein früher sehr gefragtes wurmtreibendes Mittel), war diese Gattung schon früh ein Ansatzpunkt für phytochemische Untersuchungen. Die verschiedenen Stoffausstattungen sind daher teilweise recht gut untersucht worden. Davon sind vor allem die Monoterpene (BANTHORPE & al. 1971, STANGL & GREGER 1980, STANGL 1984, BICCHI & al. 1985),

Sesquiterpene (GREGER & BOHLMANN unveröff.), Sesquiterpenlaktone (SEAMAN 1982, GREGER & al. 1986, JAKUPOVIC & al. 1986), Flavonoide (vgl. GREGER 1977, SALEH & al. 1987), Cumarine (SZABO 1986), Cumarin-sesquiterpen-Ether (GREGER 1982) und Polyacetylene (BOHLMANN & al. 1973) eingehender untersucht worden. Vergleicht man die bisher vorliegenden Ergebnisse, so kommt bei der infragenerischen Betrachtung der Gattung *Artemisia* vor allem den verschiedenen Polyacetylenausstattungen eine große Bedeutung zu (GREGER 1977, 1982; siehe auch Kapitel über die Verbreitung der Polyacetylene).

Die aus dem Fettsäurestoffwechsel stammenden Polyacetylene sind, abgesehen von einigen wenigen Ausnahmen bei den primitiveren Angiospermen (*Annonaceae*, *Lauraceae*; siehe Kapitel über die Verbreitung), sowie bei den *Rosidae* und *Dilleniidae* (dort aber meist nur als Fettsäureanteil der Samen-fette), fast ausschließlich in den am stärksten abgeleiteten Dycotylen-Familien der *Apiaceae* und *Compositae* verbreitet. Aber auch schon bei den *Pittosporales* (BOHLMANN & al. 1973; GREGER unveröff.) und *Araliales* (HANSEN & BOLL 1986) kann es zu einer Akkumulation verschiedener Polyacetylene kommen. Dazu gehören vor allem die C₁₇-Falcarinon-Derivate bzw. nahe verwandte C₁₅-Derivate. Diese beide Ordnungen, die eine vergleichsweise noch recht bescheidene Polyacetylenausstattung besitzen, leiten möglicherweise zu den *Asteridae* über.

Durch die Akkumulation der Polyacetylene ergibt sich darüber hinaus auch eine deutliche Unterscheidung von der ebenfalls abgeleiteten *Tubiflorae*-Unterklasse der *Lamiidae*, aus der bisher überhaupt keine Polyacetylene isoliert wurden (BOHLMANN & al. 1973). Dagegen kommt es hier zu einer sehr charakteristischen Ausbildung von Iridoiden, die sich aus dem Terpenstoffwechsel ableiten lassen. Diese konnten wiederum in der Unterklasse der *Asteridae* nicht nachgewiesen werden (HEGNAUER 1962-1992).

Innerhalb der *Asteridae*, ist es vor allem bei den *Compositae* zu einer großen strukturellen Mannigfaltigkeit und zu einem starken Akkumulations-trend in der Polyacetylenausstattung gekommen. In den *Campanulaceae* ist diese Stoffklasse vergleichsweise nur durch sehr wenige Derivate vertreten (vgl. Kapitel über die Verbreitung der Polyacetylene).

Innerhalb der Familie der *Compositae* zeichnet sich besonders die Tribus *Anthemideae* durch ihren Polyacetylen-Reichtum aus. Im Rahmen laufender phytochemischer Vergleiche innerhalb der Gattung *Artemisia* zeigten be-

reits orientierende Voruntersuchungen (GREGER unveröff.), daß die "Vulgares"-Gruppe sowohl qualitativ als auch quantitativ, reichhaltige Polyacetylenmuster besitzt. Besonders in den meist gut entwickelten Ausläufersystemen werden hier große Polyacetylenmengen akkumuliert.

In Anbetracht dieser Biogenesekapazität und der umfangreichen, bereits vorhandenen Sammlung an lebenden Pflanzen im hiesigen Botanischen Garten (HBV), bot sich daher für die *Artemisia*-"vulgares"-Gruppe, auch im Hinblick auf die bereits vorliegenden, vielversprechenden Daten (GREGER 1977, 1982; unveröff.), eine eingehendere, vergleichende phytochemische Analyse an. Dabei soll sowohl die strukturelle Vielfalt, als auch das unterschiedliche Akkumulationsverhalten der Polyacetylene in dieser Gruppe erfaßt und der mögliche verwandtschaftliche Aussagewert dieser Stoffausstattungen überprüft werden.

Die Biosynthese der Polyacetylene

Es wird allgemein angenommen, daß die Ölsäure der biogenetische Vorläufer der natürlich vorkommenden Polyacetylene ist. Diese Annahme wurde bisher durch die Ergebnisse zahlreicher Fütterungsversuche mit radioaktiv markierten Vorläufern an lebenden Pflanzen erhärtet und belegt (BOHLMANN et al. 1973). Die wichtigsten darüber vorliegenden Arbeiten wurden von HANSEN & BOLL (1986) zusammengefaßt. Aufgrund der bisher vorliegenden Befunde (BOHLMANN & al. 1973) wird die Biosynthese der wichtigsten Polyacetylene vereinfacht in der Abb. 1 zusammengestellt. Dabei werden die einzelnen Biosynthesewege besonders gekennzeichnet und anschließend dieser Einteilung folgend eingehend besprochen.

Die Ölsäure ist eine Monocarbonsäure und entsteht durch Dehydrierung aus der Stearinsäure, die ihrerseits aus dem Fettsäurestoffwechsel hervorgeht. Während des Biosyntheseablaufes liegt sie in aktivierter Form (an Acetyl-CoA gebunden) vor. Sie besteht aus 18 Kohlenstoffatomen und wird durch die zentrale Position der einzigen Doppelbindung in zwei annähernd symmetrische Hälften geteilt. Zur besseren Orientierung werden drei generelle Biosynthesetrends hervorgehoben (Abb. 2).

Durch schrittweise erfolgende Dehydrierungen entstehen in der einen Molekülhälfte, die von der Carboxylgruppe abgewandt ist, nacheinander mehrere Doppelbindungen, die durch weitere Dehydrierung in Dreifachbin-



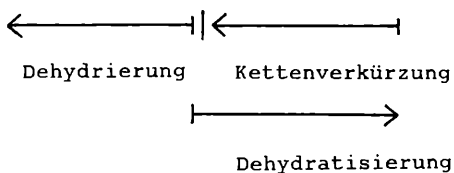
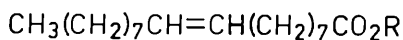
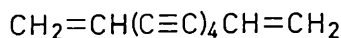
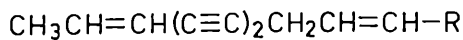
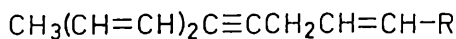


Abb. 2: Drei wichtige Biosynthesetrends der Ölsäure



(En-tetrain-en)

Abb. 3: Polyacetylene mit Dien-in- (oben), En-diin- (mitte) und En-tetrain-en-Gruppierungen (unten)

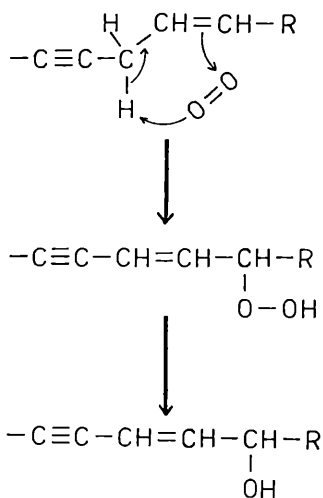


Abb. 4: Allylumlagerung

dungen umgewandelt werden. Auf diese Art und Weise entsteht im Biosyntheseweg I und II ein System mit drei konjugierten Dreifachbindungen (siehe Abb. 6 und 8).

In einigen etwas modifizierten Biosynthesewegen wird die Dehydrierung in dieser Molekülhälfte vorzeitig beendet. Dadurch entstehen Polyacetylene mit Dien-in-, En-diin- oder davon abgeleitet mit En-tetrain-en-Gruppierungen (Abb. 3).

Der zweite Teil der Ölsäure (mit der endständigen Carboxylgruppe) wird durch α - und β -Oxydationen zunehmend verkürzt. Die isolierte Doppelbindung, die noch von der Ölsäure stammt, kann durch eine charakteristische oxydative Umlagerung gegen die Dreifachbindung hin verschoben werden (BOHLMANN & al. 1973). Dabei entsteht vermutlich über die Stufe des Hydroperoxyds eine Hydroxylgruppe. Diese führt nach einer Dehydratisierung zur Bildung einer weiteren Doppelbindung. Auf diese Weise entsteht während des Biosyntheseablaufes I und II ein Triin-en-Chromophor (Abb. 4).

Bei der Biosynthese der in *Artemisia* nicht nachgewiesenen Penta-in-ene und En-tetra-in-ene (siehe Abb. 3 bzw. 5) entstehen dadurch neben den zusätzlichen Doppelbindungen auch Dreifachbindungen.

Im Biosyntheseweg II und III erfolgt bereits auf der Stufe der C₁₈-Kette eine β -Oxydation, in deren Folge es dann zu einer Decarboxylierung kommt. Durch eine anschließende Dehydratisierung entsteht die charakteristische, endständige Vinylgruppe. Im Biosyntheseweg II (Abb. 6) entsteht nach der oxydativen Umlagerung und einer Dehydratisierung das sogenannte Centaur X₃, das eine C₁₇-Kette besitzt und in zwei isomeren Formen (E, E bzw. Z, E) vorliegt.

Der Biosyntheseweg III ist hingegen dadurch gekennzeichnet, daß keine Allylumlagerung erfolgt und daß außerdem nur zwei acetylenische Bindungen entstehen. Die dabei gebildeten C₁₇-Dehyrofalcarinol-Derivate (Abb. 7) unterscheiden sich von den nächst verwandten Falcarinolen (Abb. 18: D) nur durch die charakteristische endständige Vinylgruppe.

Über den Biosyntheseweg I entstehen die meisten der natürlich vorkommenden Polyacetylene. Durch zunehmende Dehydrierung (Abb. 8) entsteht über die Linolsäure, Crepissäure und Dehydrocrepissäure die biogenetisch wichtige Zwischenstufe (1 in Abb. 9). Je nach Anzahl und Art der nun folgenden Oxydationen lassen sich die drei wichtigen Biosynthesewege A, B und C (siehe Abb. 9) ableiten.

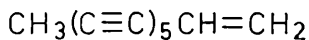


Abb. 5: Pentain-en

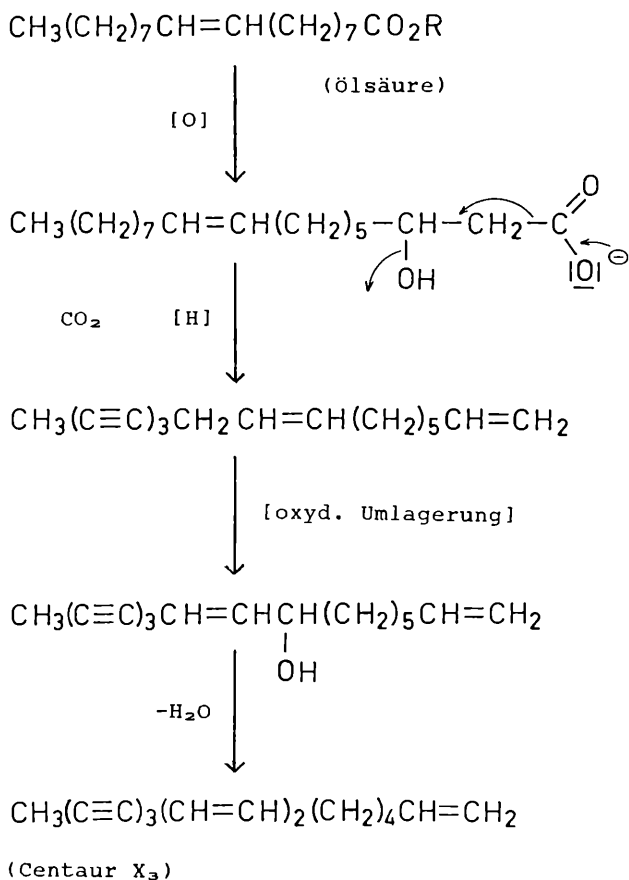


Abb. 6: Biosyntheseweg II

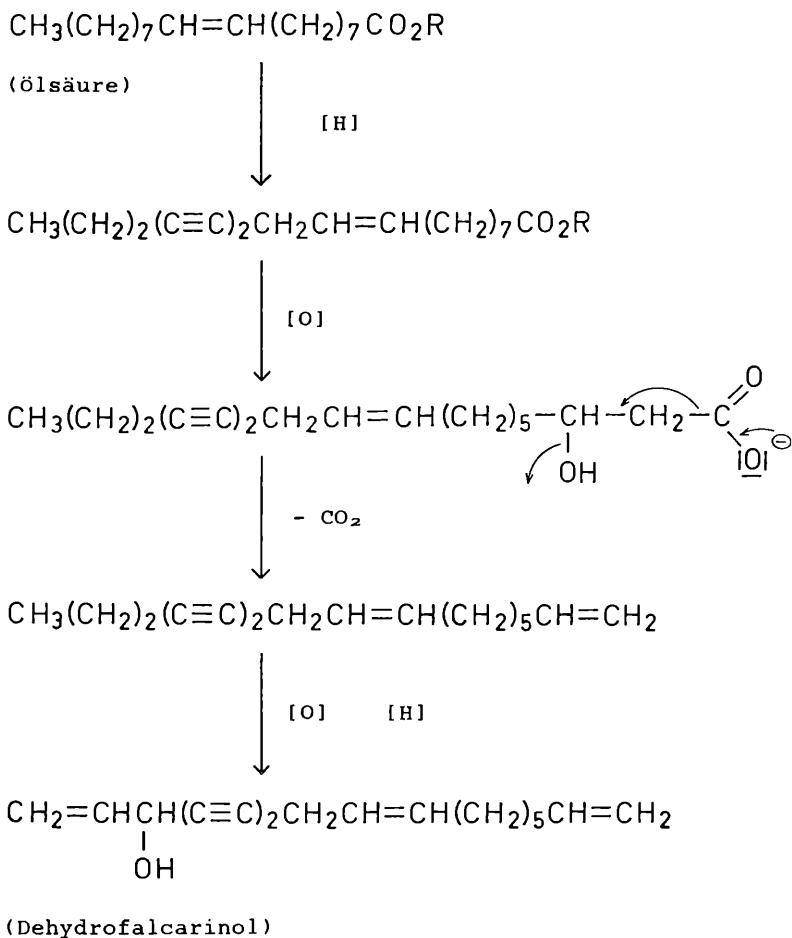


Abb. 7: Biosynthese des Dehydrofalconols

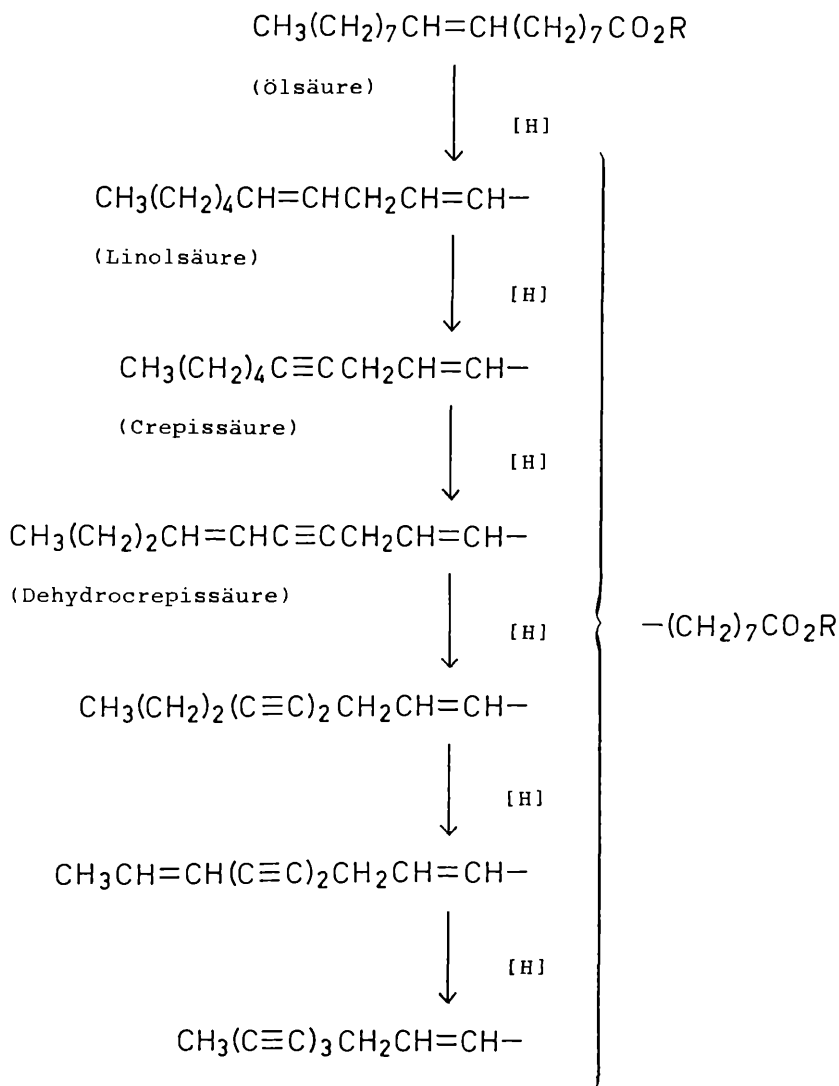


Abb. 8: Dehydrierung der Ölsäure

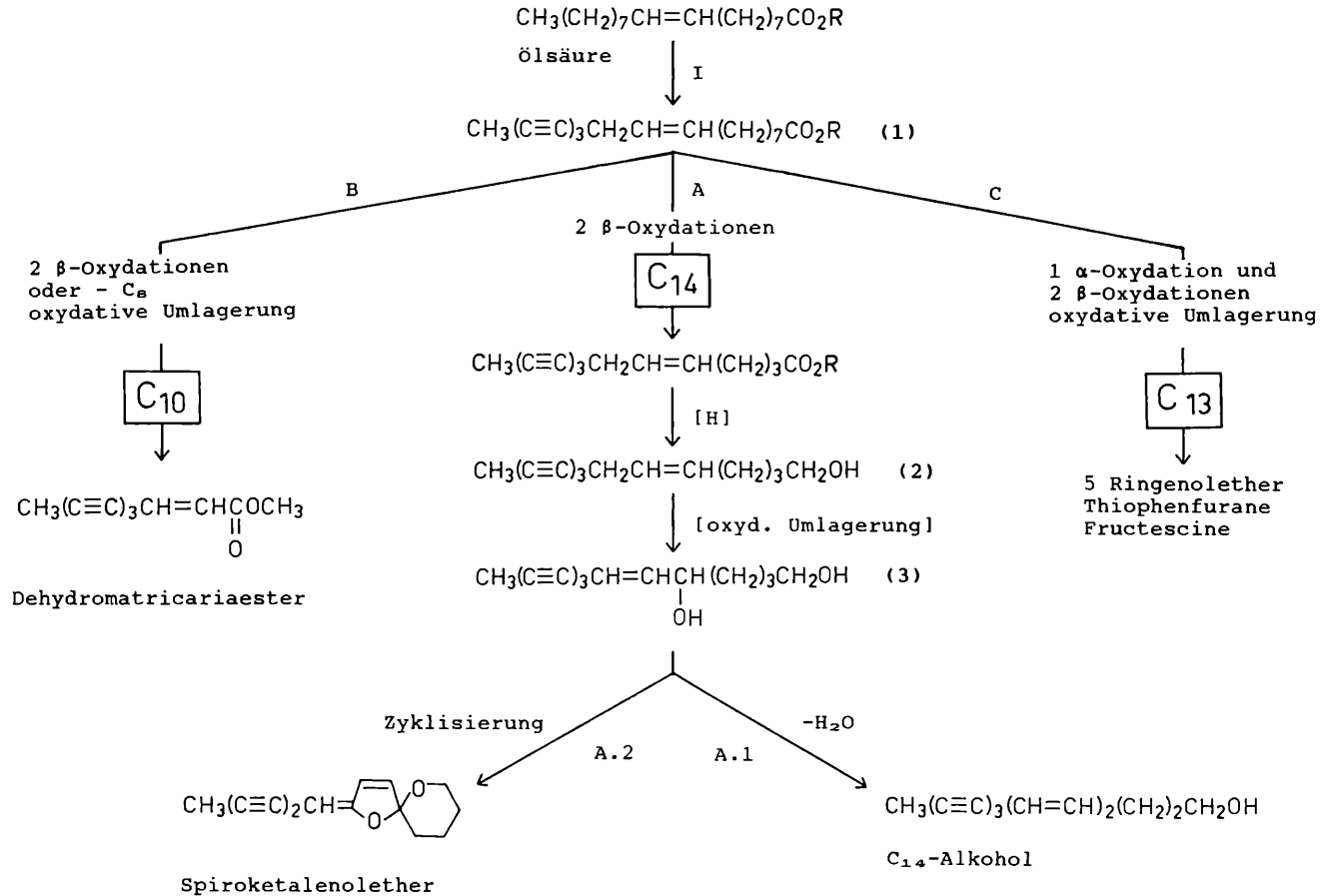


Abb. 9: Biosynthese des Dehydromatricariaesters, C₁₄-Alkoholes und der Spiroketalenolether

Der **Biosyntheseweg B** ist gekennzeichnet durch die Abspaltung von acht Kohlenstoffatomen. Es ist noch unklar, ob dies in einem Schritt (BOHLMANN & al. 1973) oder in mehreren Teilreaktionen (β -Oxydationen) erfolgt (JENTE & al. 1976). Der Dehydromatricariaester liegt in zwei isomeren Formen (Z und E) vor, die allerdings auch unter der Einwirkung des UV-Lichtes ineinander übergehen können. Durch eine intramolekulare Laktombildung entsteht das Butyrolakton (Abb. 10).

Im **Biosyntheseweg C** entsteht durch eine α -Oxydation (Abspaltung eines C-Atoms) und zwei β -Oxydationen (Abspaltung von **zwei** C-Atomen) eine C_{13} -Kette. Wie im folgenden Biosyntheseweg A erfolgt auch hier eine Reduktion zum Alkohol und eine Allylumlagerung. Die entsprechenden Derivate (siehe Abb. 1), wurden aber bisher in der hier untersuchten Verwandtschaftsgruppe nicht nachgewiesen.

Im **Biosyntheseweg A** werden mehrere wichtige Polyacetylene gebildet, die in der *Artemisia*-*"vulgares"*-Gruppe eine sehr große Rolle spielen. Aus der Zwischenstufe (1 in Abb. 9) entsteht nach der Abspaltung von **vier** Kohlenstoffatomen (2 β -Oxydationen) ein Molekül mit einer C_{14} -Kette. Nach BOHLMANN & al. (1973) entsteht dann aus dem Alkohol (2 in Abb. 9) nach erfolgter Allylumlagerung die biogenetisch bedeutsame Zwischenstufe (3 in Abb. 9). Von dieser zweigt durch Zyklisierung die Gruppe der Spiroketalenolether (= Spiroether, Ringenolether; **Biosyntheseweg A.2** in Abb. 11) ab, die ein besonderes Charakteristikum der Tribus *Anthemideae* darstellen. Der 6-Spiroketalenolether liegt sowohl in der Z- als auch in der E-Konfiguration vor. Durch Veresterung, Epoxydierung und Schwefelanlagerung entsteht eine breite Palette von Derivaten.

Vom 6-Epoxy-Spiroketalenolether konnten während dieser Untersuchung erstmals zwei isomere Grundstrukturen (Abb. 12) isoliert und aufgeklärt werden (BIRNECKER & al. 1988). Bisher war nur eine dieser isomeren Verbindungen bekannt, von der man jedoch nur die relative Konfiguration kannte (BOHLMANN et al. 1973).

Die Schwefelanlagerung erfolgt nach der Abspaltung der entständigen CH_3 -Gruppe. Genau genommen ist der hierbei entstandene Thiophen- Spiroketalenolether kein Polyacetylen mehr, weil die Dreifachbindungen verbraucht wurden. Er wird hier aber weiterhin wegen seiner engen biogenetischen Verwandtschaft zusammen mit den Polyacetylen berücksichtigt (Abb. 13).

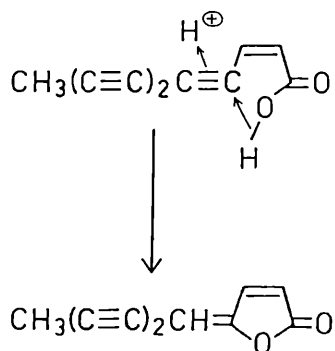


Abb. 10: Entstehung des Butyrolaktone

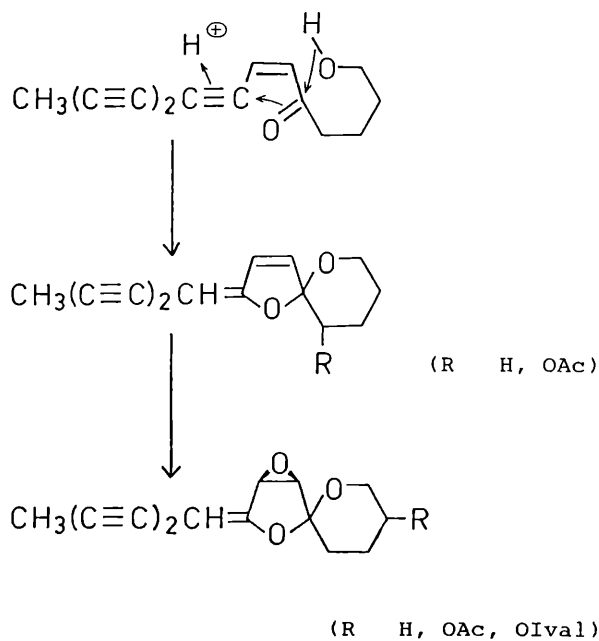
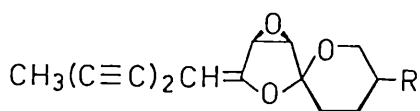
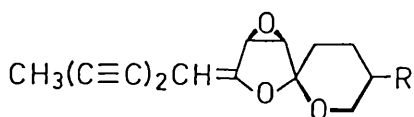


Abb. 11: Entstehung der Spiroketalenolether



(R H, OAc)



(R H, OAc, OIval)

Abb. 12: Isomere Grundstrukturen der Epoxy-Spiroketalenolether

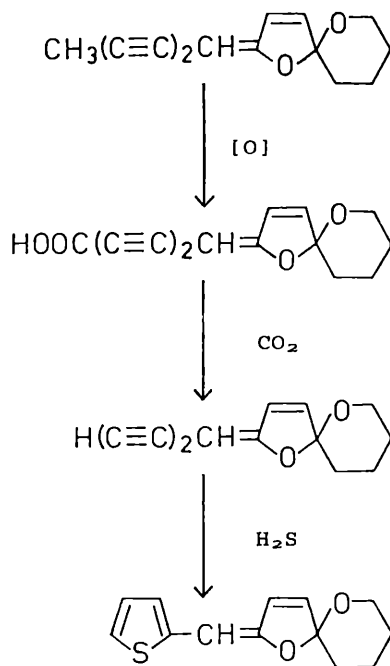


Abb. 13: Biosynthese des Thiophen-Spiroketalenolethers

In vielen der hier untersuchten Pflanzen, in denen der Thiophen-Spiroketalenolether akkumuliert wird konnte auch gleichzeitig ein polares Derivat beobachtet werden (Abb. 14). Im Rahmen dieser Arbeit konnte diese Verbindung erstmals isoliert und aufgeklärt werden (HOFER & al. 1988). Es ist noch unklar, ob es sich hierbei um eine native Substanz handelt, oder ob diese erst sekundär bei der Verletzung des Pflanzengewebes bzw. bei der Weiterverarbeitung des Extraktes entsteht. Diese Verbindung ist gegen oxydative Vorgänge (z.B. Luftsauerstoff) sehr empfindlich und wandelt sich rasch in rotbraune Abbauprodukte um.

Im **Biosyntheseschritt A.1** wird die Vorstufe (3 in Abb. 9) durch eine Dehydratisierung in den C₁₄-Alkohol umgewandelt. Dieser stellt eine biogenetische Drehscheibe für viele wichtige Polyacetylene dar. In der vorliegenden Untersuchung konnte er in geringeren Mengen zusammen mit dem entsprechenden Acetat isoliert werden. Durch Epoxydierung und anschließende Zyklisierung (**Biosyntheseschritt A.1.b** in Abb. 15 und 16) entstehen aus diesem Alkohol die Tetrahydropyrane.

Die Hydroxylierung des C₁₄-Alkohols führt im **Biosyntheseschritt A.1.a** (siehe Abb. 1 bzw. 16) zur Zwischenstufe (1 in Abb. 16). Durch Oxydation entsteht daraus das Keton (2 in Abb. 16: **Teilschritt A.1.a.α**), das durch Dehydratisierung in die Verbindung (3 in Abb. 16) übergeht. Als besonderes Charakteristikum dieses Biosyntheseablaufes kommt es hier zur Hydrierung von zwei Doppelbindungen und damit zur Ausbildung des für die *Anthemideae* bedeutsamen Artemisiaketons (Abb. 16). Von dieser Verbindung konnten im Laufe dieser Untersuchungen zwei neue Derivate (Abb. 69 und 70) isoliert und aufgeklärt werden (WALLNÖFER & al. 1989). Da für diese beiden Polyacetylene keine Trivialnamen bestehen, werden hier aus praktischen Gründen die informellen Namen Artemisia-Acetat und Artemisiaketon-Isovalerat verwendet.

Im **Biosyntheseweg A.1.a.β** entsteht hingegen aus der Vorstufe (1 in Abb. 16) nach einer β-Oxydation und einer Decarboxylierung eine C₁₃-Verbindung. Durch eine Dehydratisierung entsteht dann das weit verbreitete Triinrien, aus dem dann durch Epoxidierung das Ponticaepoxid hervorgeht (Abb. 16).

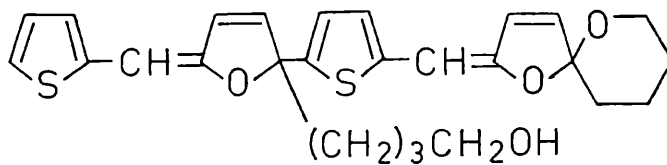


Abb. 14: Thiophen-Spiroketalenolether-Derivat

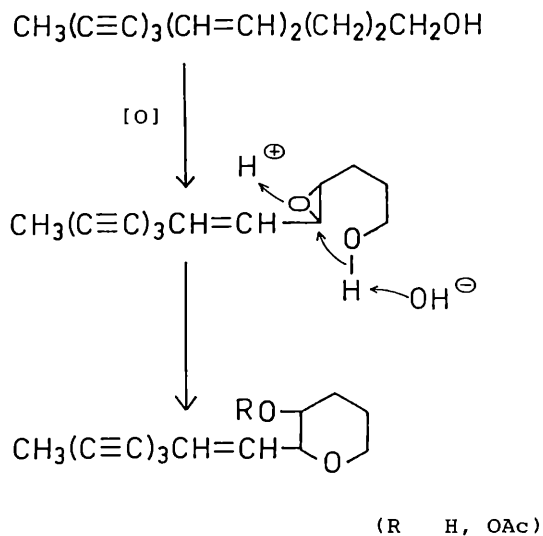


Abb. 15: Entstehung der Tetrahydropyran- (Ichthyothereol-) Derivate

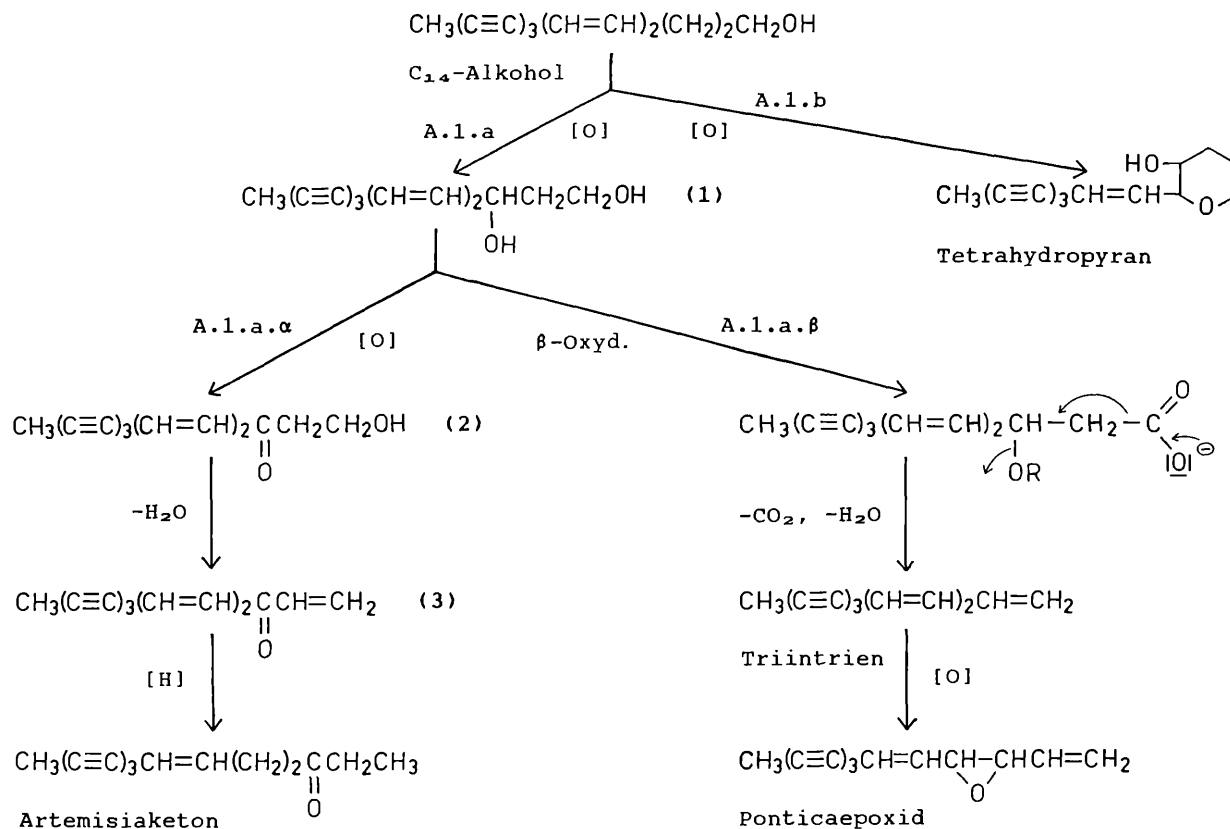


Abb. 16: Biosynthese des Artemisiaketons, Triinatriens, Ponticaepoxids und der Tetrahydropyran-Derivate

Verbreitung und Akkumulation der Polyacetylene

Überblick über die allgemeine Verbreitung im Pflanzenreich.

Die Polyacetylene gehören zu jenen Inhaltsstoffen, die im Pflanzenreich nicht allgemein verbreitet sind. Zur Zeit sind ungefähr 700-800 verschiedene Derivate bekannt. Die Verbreitung wird im Rahmen dieser Arbeit nur grob skizziert, über weitere Details informiert die Polyacetylen-Monographie von BOHLMANN & al. (1973). Die Stoffausstattung von zahlreichen Verwandtschaftsgruppen ist noch immer unzureichend bekannt bzw. unerforscht. Daher sind die Kenntnisse über das Vorkommen der Polyacetylene noch immer recht lückenhaft.

Nicht alle Substanzen mit acetylenischen Bindungen, die bisher isoliert wurden, leiten sich von der Ölsäure ab (siehe Biosynthese-Kapitel). Dazu gehören z.B. einige Substanzen mit acetylenischen Bindungen, die in verschiedenen Mikroorganismen (siehe Abb. 17: A, B) und Algen (Abb. 17: C, D) gefunden wurden. Aus den *Cupressaceae* (siehe Abb. 17: E) und aus den *Myoporaceae* (Abb. 17: F) wurden einige sesquiterpenoide Substanzen isoliert, die sehr wahrscheinlich aus dem Isoprenstoffwechsel stammen (BOHLMANN & al. 1973).

Bei den Pilzen konnten verschiedene Polyacetylene vor allem aus den Basidiomyceten bzw. aus den entsprechenden Kulturmedien isoliert werden (siehe Abb. 17: G, H, I). Die Polyacetylene der Pilze zeichnen sich durch Kohlenstoffketten aus, die in der Regel nur aus acht bis zehn Kohlenstoffatomen bestehen und meist stark oxydiert sind (BOHLMANN & al. 1973; HARBORNE & TURNER 1984).

Innerhalb der höheren Pflanzen konnten die Polyacetylene bisher nur bei den Dicotylen gefunden werden, wo sie in ca. 20 Familien nachgewiesen wurden. Die *Annonaceae* (BOHLMANN & al. 1973, GOPINATH & al. 1976, ETSE & WATERMAN 1986) und die *Lauraceae* (BOHLMANN & al. 1973) sind die einzigen beiden Familien der *Magnoliidae* in denen bisher Polyacetylene nachgewiesen wurden (siehe Abb. 17: J und 18: A).

In 6 Familien der *Dilleniideae* und *Rosideae* (*Simaroubaceae*, *Santalaceae*, *Olacaceae*, *Loranthaceae*, *Opiliaceae* und *Sterculiaceae*) wurden bisher nur acetylenische Fettsäuren isoliert (siehe Abb. 18: B) und zwar als Bestandteile der Samenfette (BOHLMANN & al. 1973). In den *Solanaceae* und *Fabaceae*, die üblicherweise keine Polyacetylene akkumulieren, wurden

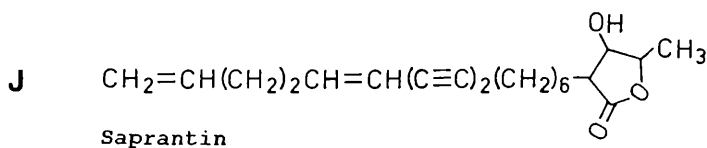
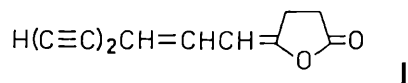
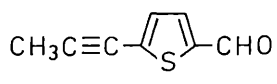
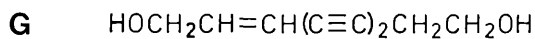
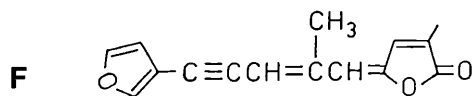
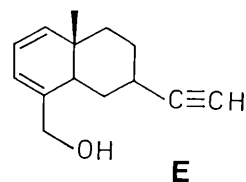
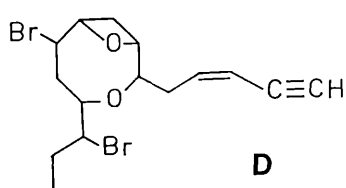
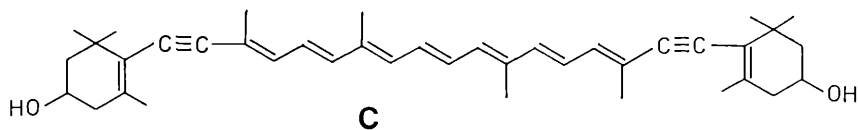
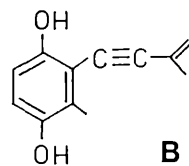
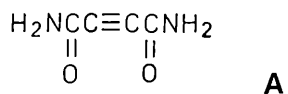


Abb. 17: Substanzen mit acetylenischen Bindungen

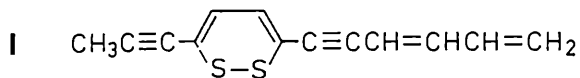
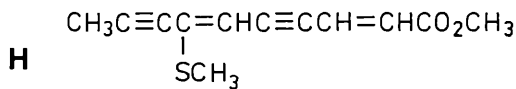
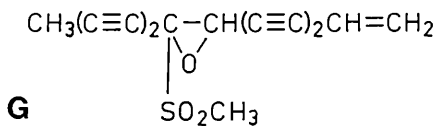
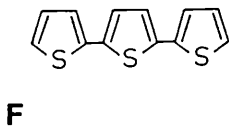
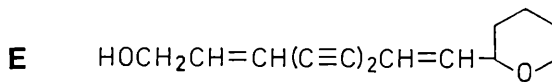
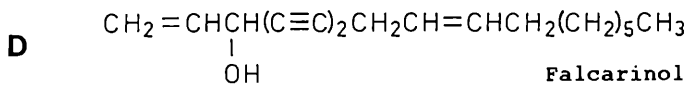
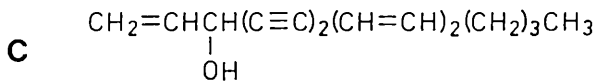
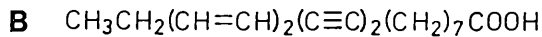
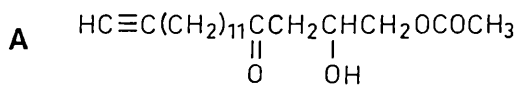


Abb. 18: Substanzen mit acetylenischen Bindungen

neuerdings Polyacetylene als Phytoalexine festgestellt (siehe Kapitel über die Biologische Aktivität).

Regelmäßig und in größeren Mengen werden die Polyacetylene nur in den 5 folgenden Familien akkumuliert: *Araliaceae*, *Apiaceae*, *Campanulaceae*, *Asteraceae* und offenbar auch in den *Pittosporaceae* (BOHLMANN & al. 1973). In der zuletzt genannten Familie werden einige Polyacetylene mit verschieden langen Kohlenstoffketten (C₁₃, C₁₅ und das Falcarinol mit C₁₇) gebildet (bezüglich C₁₅ siehe Abb. 18: C). Das Falcarinol (Abb. 18: D) gehört zusammen mit seinen Derivaten zu den charakteristischen Inhaltsstoffen der *Araliaceae* und *Apiaceae* (siehe auch HANSEN & BOLL 1986). In allen bisher untersuchten Arten der *Campanulaceae* herrschen dagegen sehr einheitlich die Tetrahydropyranylether vor (Abb. 18: E). Die größte Mannigfaltigkeit erreichen die Polyacetylene jedoch in den *Compositae*.

Die Verbreitung in den *Compositae*.

Die Polyacetylene gehören zusammen mit den Sesquiterpenlactonen zur charakteristischen Stoffausstattung der *Asteraceae*. Sie konnten bisher in allen Triben und in fast allen Gattungen nachgewiesen werden. Besonders reich an Polyacetylenen sind die Triben der *Heliantheae*, *Cynareae* und *Anthemideae*. Bei den *Lactuceae* (= *Cichorieae*) und *Senecioneae* treten sie dagegen deutlich zurück. Ein besonderes Charakteristikum der *Senecioneae* ist die Akkumulation der Pyrrolizidinalkaloide (ROBINS 1977).

Einige *Asteraceae*-Gattungen sind durch das Auftreten von charakteristischen Polyacetylenen besonders gekennzeichnet: so werden z.B. in *Tagetes* (Abb. 18: F), *Gaillardia*, *Helenium* (Abb. 18: G), *Anthemis* (Abb. 18: H) und *Rudbeckia* (Abb. 18: I) verschiedene schwefelhaltige Polyacetylene akkumuliert. Auffällig ist auch das massierte Vorkommen der Chlor-Enolether in drei Gattungen der *Inuleae* (*Anaphalis*, *Gnaphalium* und *Helichrysum*) (Abb. 19: A) oder der 5- und 6-Spiroketalenolether in *Chrysanthemum* (Abb. 1) (BOHLMANN & al. 1973).

Bei den *Compositae* gehören die Pentaen-ene, En-tetraen-ene (Abb. 3 bzw. 5) und die entsprechenden, durch Schwefelanlagerung entstandenen Thio-phen-derivate (Abb. 18: F), zu den häufigsten und am weitesten verbreiteten Polyacetylenen. Diese Verbindungen konnten bisher in den *Astereae* und *Anthemideae* nicht nachgewiesen werden. Sie werden hier durch andere, zum Teil gattungs- bzw. tribusspezifische Polyacetylene ersetzt (BOHL-

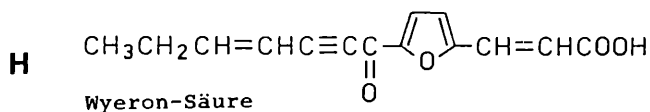
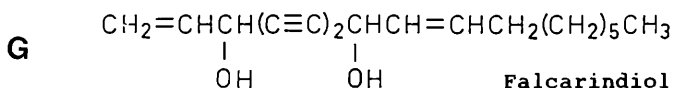
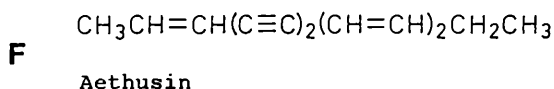
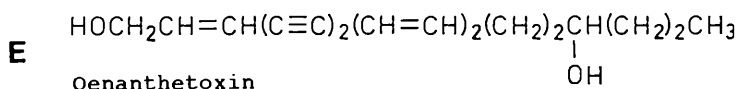
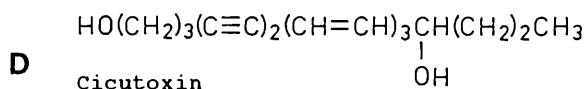
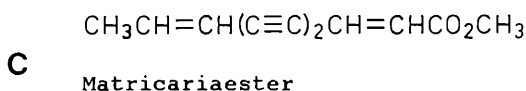
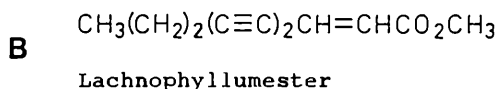
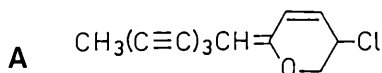


Abb. 19: Substanzen mit acetylenischen Bindungen

MANN & al. 1973). Bei den *Astereae* treten dabei vor allem die C₁₀-Acetylene (Lachnophyllumester und Matricariaester; siehe Abb. 19: B und C) in den Vordergrund.

Die Verbreitung in den *Anthemideae*.

Die Tribus der *Anthemideae* weicht in der Polyacetylenausstattung sehr stark von den anderen Triben der *Asteraceae* ab. Zu den typischen Polyacetylenen dieser Tribus zählen die Spiroketalenolether, das Artemisiaketone und der Dehydromatricariaester (Abb. 1, 9, 16).

Innerhalb dieser Tribus lassen sich bezüglich der Polyacetylenausstattung mehrere biochemische Trends ausmachen (BOHLMANN & al. 1973 und GREGER 1977; siehe aber auch das Review von CHRISTENSEN [1992], welches erst nach Abschluß der vorliegenden Arbeit erschienen ist). Die C₁₄-Acetylene dominieren in der Verwandtschaftsgruppe um *Tanacetum*, *Dendranthema* und *Artemisia* und sind vielfach mit der als ursprünglich angesehenen C₁₇-Verbindung Centaur X₃ vergesellschaftet. Innerhalb der *Anthemideae* scheint die Kombination dieser Stoffe ursprünglich zu sein und wird in einigen stärker abgeleiteten Gattungen offenbar durch C₁₃-Acetylene (*Leucanthemum*-Chrysanthemum-Komplex, *Matricaria*, *Santolina* etc.), C₁₀-Acetylene (Verwandtschaft um *Anthemis*) und Alkamide (*Achillea* etc.; GREGER 1984) ersetzt. Einige südhemisphärisch verbreitete Gattungen (*Cotula* und *Eriocephalus*) zeichnen sich dagegen durch das Auftreten charakteristischer C₁₇-Verbindungen, den Derivaten des Dehydrofalcinarins aus. In einer anderen Gattungsgruppe, zu der *Lasiospermum* und *Ursinia* gehören, konnten bisher keine Polyacetylene festgestellt werden. Statt dessen kommt es hier zur Akkumulation der charakteristischen Furanosesquiterpene (ROBINSON & al. 1979).

Die Verbreitung in der Gattung *Artemisia*.

Aufgrund der bisher vorliegenden vergleichenden phytochemischen Analysen innerhalb der Gattung sind die unterschiedlichen Polyacetylenausstattungen weitgehend nach verwandtschaftlichen Gesichtspunkten ausgerichtet (GREGER 1982). Die Untergattung *Dracunculus* läßt sich von den anderen Untergattungen durch die Akkumulation von C₁₇-Verbindungen und den entsprechenden Derivaten leicht abgrenzen. Eine Ausnahme bildet allerdings die zur Sektion *Abrotanum* gerechnete Artengruppe der "Hetero-

phyllae", die zwar ähnliche Polyacetylene ausbildet, aber keine morphologischen Ähnlichkeiten zeigt.

Alle anderen Gruppen der Untergattung *Artemisia* werden durch Derivate von Artemisiaketon, Dehydromatricariaester, Triinrien und der Spiroketalenolether charakterisiert. Diese Stoffe kommen auch in anderen Gattungen der *Anthemideae* vor und zählen zur Polyacetylen-Grundausrüstung innerhalb des Tribus. Die Spiroketalenolether stellen dabei einen besonders typischen Biogenesetrend der *Anthemideae* dar, der bisher in keiner anderen Tribus der *Compositae* festgestellt wurde. Innerhalb von *Artemisia* erwies sich das unterschiedliche Auftreten der Spiroketalenolether als systematisch bedeutsam: Während es innerhalb der Sektionen *Artemisia* und *Absinthium* häufig zu einer Akkumulation der Spiroketalenolether kommt, wurde dieser Verbindungstyp in der Sektion *Abrotanum* bisher nicht gefunden. Hier kommt es dagegen zur bevorzugten Ausbildung des offenkettigen Ponticaepoxids.

Die Untergattung *Seriphidium* mit ihren meist xerischen Vertretern fällt durch das weitgehende Zurücktreten der Polyacetylenakkumulation auf. Hier konnte nur in kleinen Mengen Dehydromatricariaester, Centaur X₃ und Ponticaepoxid gefunden werden.

Die früher in die Untergattung *Seriphidium* miteinbezogenen nordamerikanischen Vertreter aus der Verwandtschaft der *Artemisia tridentata* wurden von McARTHUR & al. (1981) als eigene Untergattung *Tridentatae* abgetrennt. Durch ihre zum Teil sehr vielfältigen Polyacetylenausrüstungen, in denen manchmal auch Spiroketalenolether dominieren, weichen sie von den eurasiatisch verbreiteten Arten von *Seriphidium* deutlich ab. Damit wird die systematische Abtrennung der *Tridentatae* von der Untergattung *Seriphidium* auch chemisch unterstrichen.

Biologische Aktivität

Die bekannte Giftigkeit von einigen Gattungen der *Apiaceae* (*Cicuta*, *Oenanthe* und *Aethusa*) ist auf die Akkumulation charakteristischer Polyacetylene zurückzuführen (ANET & al. 1953, BOHLMANN & al. 1973). Für die toxische Wirkung sind vor allem C₁₇-Verbindungen wie das Cicutoxin, Oenanthetoxin und möglicherweise auch das Aethusin (ein C₁₃-Derivat) verantwortlich (siehe Abb. 19: D, E, F). Auch die toxische Wirkung von

Ichthyothere terminalis (SPRENG.) MALME (*Compositae*, *Heliantheae*) gegenüber Fischen, wird durch die Akkumulation des Polyacetylen Ichthyothereol und seines Acetates (siehe Abb. 15) verursacht. Die Eingeborenen des Amazonasbeckens verwenden daher die Blätter dieser Pflanze für die Herstellung verschiedener Fischköder (CASCON & al. 1965).

Von vielen Polyacetylenen weiß man inzwischen durch Laborversuche, daß sie auch antibiotische und phototoxische Eigenschaften besitzen (siehe Zusammenfassung in TOWERS 1984). Vor allem ihre fungizide Wirkung ist bisher in zahlreichen Untersuchungen festgestellt worden (CAMM & al. 1975, TOWERS 1984). Dabei hat sich gezeigt, daß verschiedene Polyacetylene erst nach Pilzinfektionen gebildet werden und demnach als Phytoalexine zu werten sind. So entsteht in *Carthamus tinctorius* (*Asteraceae*, *Cynareae*) nach Infektion durch den phytopathogenen Pilz *Phytophthora drechsleri* das Phytoalexin Dehyrosafynol und damit verbunden eine Mengenzunahme, des bereits schon vorher vorhandenen Safynols (THOMAS & ALLEN 1970, ALLEN & THOMAS 1971). Sogar aus Tomaten (*Lycopersicum esculentum*) konnten nach einer Infektion durch den Pilz *Cladosporium fulvum* das Polyacetylen Falcarindiol zusammen mit nahe verwandten Derivaten als Phytoalexin festgestellt werden (Abb. 19: G). Dies ist um so bemerkenswerter, da bisher aus der Familie der *Solanaceae* keine Polyacetylene bekannt waren (DE WIT & KODDE 1981). Auch aus den *Fabaceae* (*Vicia faba*) ist ein acetylenisches Phytoalexin bekannt (FAWCETT & al. 1969, HARGREAVES & al. 1977). Hier entsteht durch die Infektion der Pilze *Alternaria brassicola* bzw. *Botrytis cinerea* die Wyeron-Säure (siehe Abb. 19: H). Darüber hinaus wird in letzter Zeit immer häufiger die Defensiv-Wirkung der Polyacetylene aufgrund ihrer phototoxischen Reaktionen diskutiert. In diesem Zusammenhang wird vor allem auf ihre Wirkung gegen Viren (siehe TOWERS 1984), Nematoden (GOMMERS & GEERLIGS 1973, WAT & al. 1981) und Insekten (WAT & al. 1981, ARNASON & al. 1981) hingewiesen.

Wie GARROD & al. (1979) nachweisen konnten, beruht die fungizide Wirkung, zumindest des Falcarindiols darauf, daß es sich mit dem lipophilen Molekülteil in die Pilzmembran einbaut und dadurch zur Lysis führt. Im Fall des Phenylheptatriins wiesen ARNASON & al. (1986) darauf hin, daß diese membran-zerstörende Wirkung durch Lichteinstrahlung im nahen UV-Bereich verstärkt wird.

Aufgrund der Untersuchungen von KOBAYASHI & al. (1980) kommt den Polyacetylenen auch noch eine andere wichtige ökologische Bedeutung zu.

Es wurde nämlich festgestellt, daß Z-Dehydromatricariaester in *Solidago altissima*, sowie Z- bzw. E-Matricariaester (Abb. 19: C) und Z-Lachnophylumester (Abb. 19: B) in mehreren *Erigeron*-Arten deutliche wachstumshemmende Effekte auf andere Pflanzen zeigen. Die Isomere des Dehydromatricariaesters wurden im Bereich der *S. altissima*-Bestände auch im Boden festgestellt, und zwar in Konzentrationen, die auf Test-Pflanzen bereits keimungs- und wachstumshemmend wirken.

Diese Untersuchungen lassen vermuten, daß die Akkumulation der Polyacetylene zu den wichtigen Abwehrstrategien mancher Pflanzen gehört. Da sie vorwiegend in den unterirdischen Organen akkumuliert werden, scheint sich ihre abschreckende Wirkung vorwiegend auf Mikroorganismen, Nematoden und pathogene Pilze zu erstrecken. Ferner dienen sie aber offenbar auch dazu, die Konkurrenz durch andere Pflanzen am jeweiligen Wuchsort zu verringern. Bei den Gattungen *Cicuta* und *Oenanthe* (*Apiaceae*) könnte auch eine molluskizide Wirkung vermutet werden. Darüber hinaus ist bei diesen beiden Gattungen nicht auszuschließen, daß dadurch die nährstoffreichen, unterirdischen Organe vor größeren Tieren geschützt werden sollen.

Allgemeines über die "Vulgares"-Gruppe

Die "Vulgares"-Gruppe gehört zu den artenreichsten und systematisch schwierigsten Verwandtschaftsgruppen innerhalb der Gattung *Artemisia*. Durch Polyploidie und Dysploidie ist es bei einigen Arten sowohl in Ostasien (MENDELAK-LAMBROU M., unveröff.; AMBROS P., unveröff.; GREILHUBER J., unveröff.), als auch in Nordamerika (KECK 1946; MENDELAK-LAMBROU M., unveröff.) zum Entstehen von verschiedenartigen Chromosomensätzen gekommen. Dadurch sind innerhalb der "Vulgares" mehrere systematisch komplizierte Formenkreise entstanden, die oft zahlreiche, morphologisch nur sehr schwer unterscheidbare Sippen umfassen. Die bisher bekannten Chromosomenzahlen der hier untersuchten Herkünfte werden in der Tabelle I präsentiert.

Tab. I Chromosomenzahlen von Arten bzw. Herkunftsn, deren Polyacetylenausstattungen im Rahmen dieser Untersuchung analysiert wurden. Die Zählungen stammen von: a = M. Mendelak-Lambrou, b = P. Ambros; c = J. Greilhuber; d = Berg (alle: Inst. f. Botanik d. Univ. Wien); e = NOGUCHI & al. (1983); Lit. = Literaturangaben.

Kulturnummer	Taxon	Chromosomenzahl	Bearbeiter	Ploidiestufe
	<i>A. vulgaris</i>	2n = 16	Lit.	2x
AR-635	<i>A. lavandulifolia</i>	2n = 16	a	
AR-1186	<i>A. lavandulifolia</i>	2n = 16	a	
AR-1272	<i>A. rubripes</i>	2n = 16	e	
AR-629	<i>A. anomala</i>	2n = 18	b	2x
AR-1229	<i>A. anomala</i>	2n = 18	a	
AR-1104	<i>A. cf. saitoana</i>	2n = 18	a	
AR-532	<i>A. michauxiana</i>	2n = 18	a	
AR-926	<i>A. carruthii</i>	2n = 18	a	
AR-685	<i>A. stelleriana</i>	2n = 18	a	
AR-808	<i>A. stelleriana</i>	2n = 18	a	
AR-804	<i>A. princeps</i>	2n = 34	b	4x
AR-873/B	<i>A. cf. opulenta</i>	2n = 36	a	
AR-832	<i>A. integrifolia</i>	2n = 36	a	
AR-800	<i>A. koidzumii</i>	2n = 36	a	
AR-873/A	<i>A. koidzumii</i>	2n = 36	a	
AR-1317	<i>A. cf. brachyphylla</i>	2n = 36	a	
AR-1185	<i>A. selengensis</i>	2n = 36	a	
AR-1184	<i>A. argyi</i>	2n = 36	a	
AR-747	<i>A. cf. igniaria</i>	2n = 34 (35)	b	
"	"	2n = 36	a	
AR-949	<i>A. ludoviciana</i>	2n = 36	a	
AR-1304	<i>A. mexicana</i>	2n = 36	a	
AR-324	<i>A. cf. douglasiana</i>	2n = 36	a	
AR-809	<i>A. montana</i>	2n = 54	a	6x
AR-820	<i>A. montana</i>	2n = ca. 54	a	

Kulturnummer	Taxon	Chromosomenzahl	Bearbeiter	Ploidiestufe
AR-982	<i>A. verlotiorum</i>	2n = ca. 54	a	6x
AR-1203	<i>A. dubia</i>	2n = 54	c	
AR-812	<i>A. cf. douglasiana</i>	2n = 54	a	
AR-699	<i>A. douglasiana</i>	2n = 54	a	
AR-892	<i>A. douglasiana</i>	2n = ca. 50	d	

Die vermutlich ursprünglichen Formen (z.B. *A. moorcroftiana* Wall. etc.) besitzen noch relativ große, gelb gefärbte Köpfchen, was möglicherweise auch als Hinweis auf Insektenbestäubung zu werten ist. Ähnliches gilt auch für die, im Vergleich mit den anderen Arten, ebenfalls recht urtümliche *A. anomala* (Abb. 20), die eine auffällige (weißlich gefärbte Hüllblätter der Blütenköpfchen) und vom vegetativen Bereich abgehobene Infloreszenz besitzt. Die übrigen ostasiatischen Arten aus der "Vulgares"-Gruppe zeichnen sich durch ihre kleinen, unscheinbaren Blütenköpfchen aus. Dies deutet entweder auf Windbestäubung oder möglicherweise auch auf Selbstbestäubung hin. Für die zuletzt genannte Annahme spricht die Tatsache, daß der Pollen nicht in ausreichend großen Mengen gebildet wird. Allgemein kann auch eine verstärkte Tendenz zur Ausbildung von Ausläufern beobachtet werden. Die hexaploiden (2n = 54) Arten *A. verlotiorum* (AR-982) und *A. dubia* (AR-1203; Abb. 29) bilden, eigenen Beobachtungen zufolge keine Achänen aus, und zwar auch dann nicht, wenn diese spät blühenden Arten im Glashaus vor Frost geschützt werden. Bei der ersten Art erfolgt die Vermehrung durch die reichlich gebildeten Ausläufer, daher kommt sie im südlichen Mittel-Europa nur an anthropogen beeinflussten Stellen (Erdbewegungen!) vor. Die andere Art (AR-1203) stammt aus Ceylon und besitzt keine Ausläufer. Sie gehört dort wahrscheinlich nicht zu den einheimischen Pflanzen und wurde vermutlich aus N-Indien importiert. Auf Ceylon wird sie als Hecke angepflanzt und durch Stecklinge vermehrt (Prof. S. Balasubramaniam [†], ehemals Universität Peradeniya, Ceylon; verb.). Da diese Art ihre Erneuerungsknospen, nicht wie die meisten anderen Vertreter aus der "Vulgares"-Gruppe im Boden ausbildet, sondern im mittleren bis unteren Bereich des Stengels, ergibt sich ein Hinweis auf ihr ursprüngliches Vorkommen in wärmeren Klimaten.

Für die amerikanischen Vertreter der "Vulgares"-Gruppe liegen zwei grundlegende monographischen Bearbeitungen durch HALL & CLEMENTS (1923) und KECK (1946) vor. Während die "Vulgares" in HALL & CLEMENTS (1923) weitgehend als Unterarten von *A. vulgaris* eingestuft werden, wird diese Gruppe bei KECK (1946) als eigenständige, von den eurasiatischen Vertretern unabhängige Verwandtschaftsgruppe behandelt. Dabei wurde den damals bereits vorliegenden zytologischen Befunden Rechnung getragen. Demnach gehören die nahe verwandten *A. ludoviciana* (Abb. 37) und *A. douglasiana* (Abb. 24-28) zusammen mit einigen anderen Arten zu einem Polyploidie-Komplex, während *A. michauxiana* (Abb. 38) und *A. caruthii* (Abb. 23) eine etwas isoliertere und vermutlich auch ursprünglichere Stellung einnehmen. Die amerikanischen Vertreter der "Vulgares" sind daher systematisch, taxonomisch und auch in ihrer Verbreitung sehr gut überschaubar.

Wesentlich verworrener sind die derzeitigen Kenntnisse über die ostasiatischen Vertreter aus der "Vulgares"-Gruppe. Dies ist in erster Linie auf die große Formen-Vielfalt, auf die zum Teil beachtliche morphologische Variabilität und auf das riesige Verbreitungsgebiet (von Südsibirien über China bis nach Indien) zurückzuführen. In den verschiedenen Lokalfloren (ANONYM 1975, KITAMURA 1940, NAKAI 1911, OHWI 1965, POLJAKOW 1961) wird diese Verwandtschaftsgruppe nur kleinräumig und unbefriedigend behandelt. Die letzte eingehende Bearbeitung der ostasiatischen Arten erfolgte in den dreißiger Jahren dieses Jahrhunderts durch den italienischen Botaniker Pampanini (siehe Gesamtregister seiner zahlreichen Publikationen und aller bearbeiteten Taxa in PAMPANINI 1939). Unglücklicherweise war es damals vielfach üblich, jede etwas abweichende Pflanze taxonomisch zu erfassen. Deswegen wurden zahlreiche Varietäten, Formen und Subformen beschrieben, von denen man heute nicht weiß, ob sie nur Modifikationen oder gar eigenständige Sippen darstellen. Erschwerend kommt noch hinzu, daß diese Studien nicht im Gelände, sondern vorwiegend anhand von Herbarmaterial durchgeführt wurden. Wegen der Größe der meisten Arten wurden von den meisten Sammlern nur kleinere Pflanzenteile herbarisiert. Auch die Typusbelege bestehen deshalb oft nur aus mehr oder weniger kleinen Fragmenten, die nicht alle Merkmale und habituellen Eigenheiten der betreffenden Sippen zeigen. Die Zahl der bereits vergebenen Namen und deren Zuordnung ist mittlerweile nahezu unüberschaubar geworden. Zu den systematischen Schwierigkeiten bei der Artabgrenzung kommen daher

auch noch große taxonomische und vor allem schwerwiegende nomenklaturbedingte Probleme hinzu.

Innerhalb der "Vulgares" lassen sich offensichtlich keine zuverlässigen, selektionsneutralen Einzelmerkmale finden, die für eine befriedigende Artabgrenzung herangezogen werden können. Die in der Literatur vielfach verwendeten Blattmerkmale (z.B. POLJAKOW 1961) sind gerade wegen der großen Variabilität dieser Organe (siehe z.B. Abb. 43) für eine systematische Bewertung nur mit Vorbehalt und nur in Ausnahmefällen (z.B. *A. anomala*, *A. selengensis*; Abb. 20 bzw. 45) zu verwenden. Eine befriedigende Abgrenzung der Arten ist erst nach einer eingehenden Sippen- und Merkmals-Inventarisierung im Gelände zu erwarten. Bei der Artabgrenzung dürfen neben den bisher üblichen morphologischen Merkmalen, vor allem auch die Wuchsformen, die chromosomalen Differenzierungen, die ökologischen Ansprüche und die geographische Verbreitung der verschiedenen Sippen eine große Rolle spielen.

Eine umfassende Neubearbeitung der "Vulgares"-Gruppe, insbesondere aber der ostasiatischen Vertreter ist deshalb unter Berücksichtigung der modernen Methoden (Phytochemie, Zytologie, Pollenanalyse, Elektronenmikroskopie, etc.) dringend notwendig.

In den folgenden Abbildungen (20-48) werden die Fotos von mehreren Arten bzw. Herkunftsn, deren Polyacetylenausstattungen im Rahmen dieser Untersuchung analysiert wurden, in alphabetischer Reihenfolge präsentiert. Die Blattoberseiten der meisten Arten sind kahl und erscheinen auf den Fotos schwarz. Die graufilzigen Unterseiten sehen dagegen grau aus.

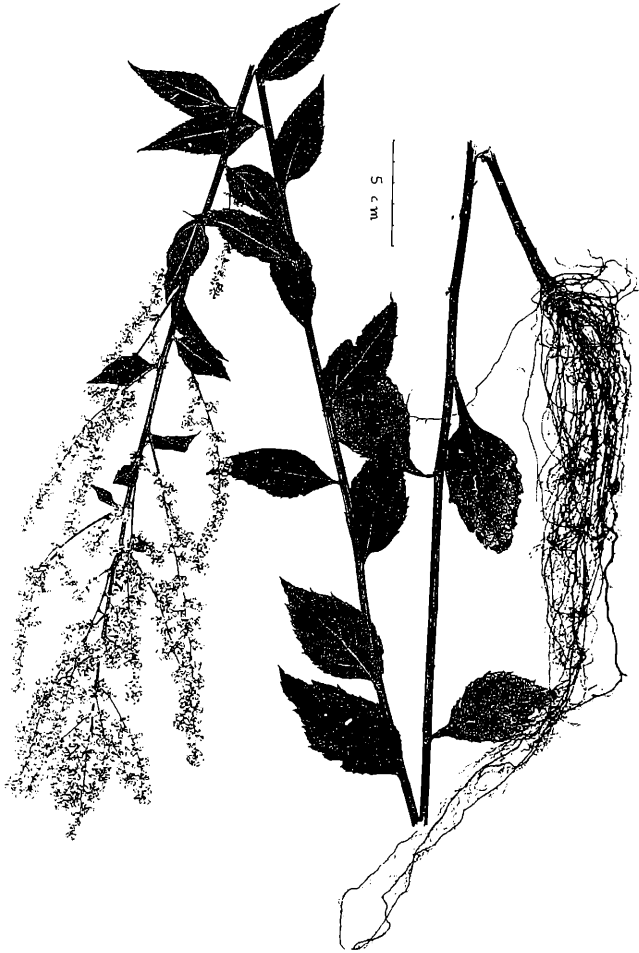


Abb. 20: *A. anomala* S. MOORE (AR-1102)



Abb. 21: *A. argyi* LEV. & VAN. (AR-1184)



Abb. 22: *A. cf. brachyphylla* KITAMURA (AR-1317)

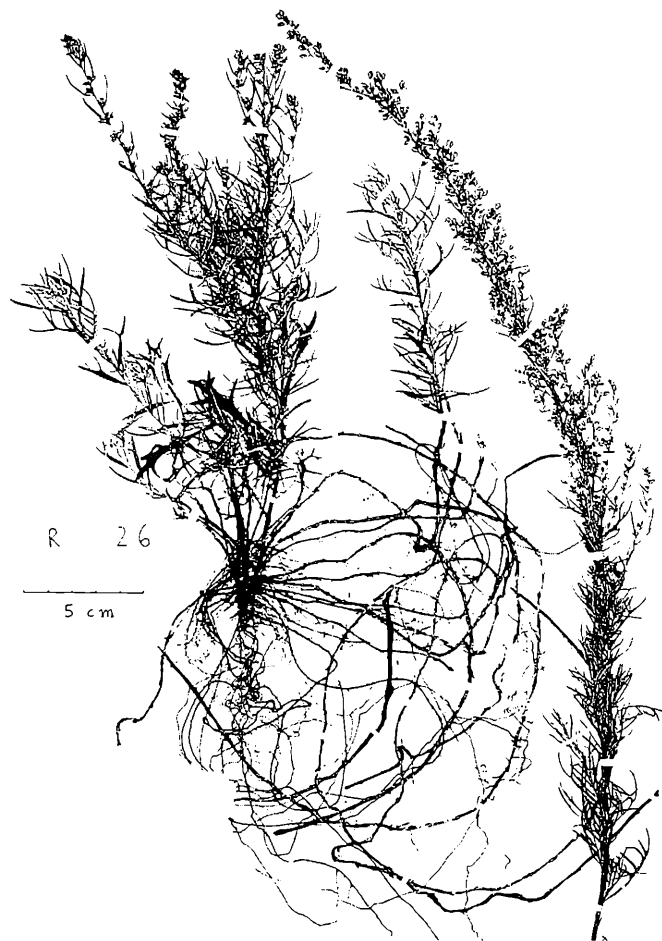


Abb. 23: *A. carruthii* WOOD ex CARRUTH (AR-926)



Abb. 24: *A. douglasiana* BESS. (AR-324)



Abb. 25: *A. douglasiana* BESS. (AR-699)



Abb. 26 : *A. douglasiana* BESS. (AR-891)



Abb. 27: *A. douglasiana* BESS. (AR-892)



Abb. 28 a + b: *A. douglasiana* BESS. agg. (AR- 812)



Abb. 29: *A. dubia* WALL. (AR-1203), Beleg vom Naturstandort!



Abb. 30 a: *A. cf. igniaria* MAXIM. (AR-747)

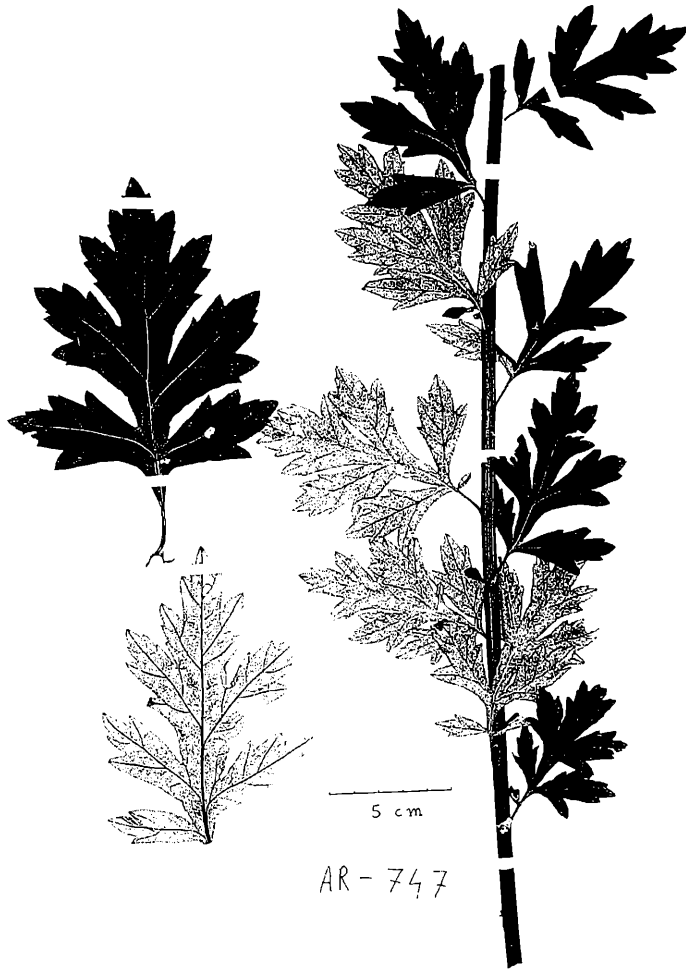


Abb. 30 b: *A. cf. igniaria* MAXIM. (AR-747)



Abb. 31: *A. incisa* PAMP., Beleg vom Naturstandort!



Abb. 32: *A. integrifolia* L. (AR-547)



Abb. 33: *A. koidzumii* NAKAI (AR-800)



Abb. 34: *A. koidzumii* NAKAI (AR-874)

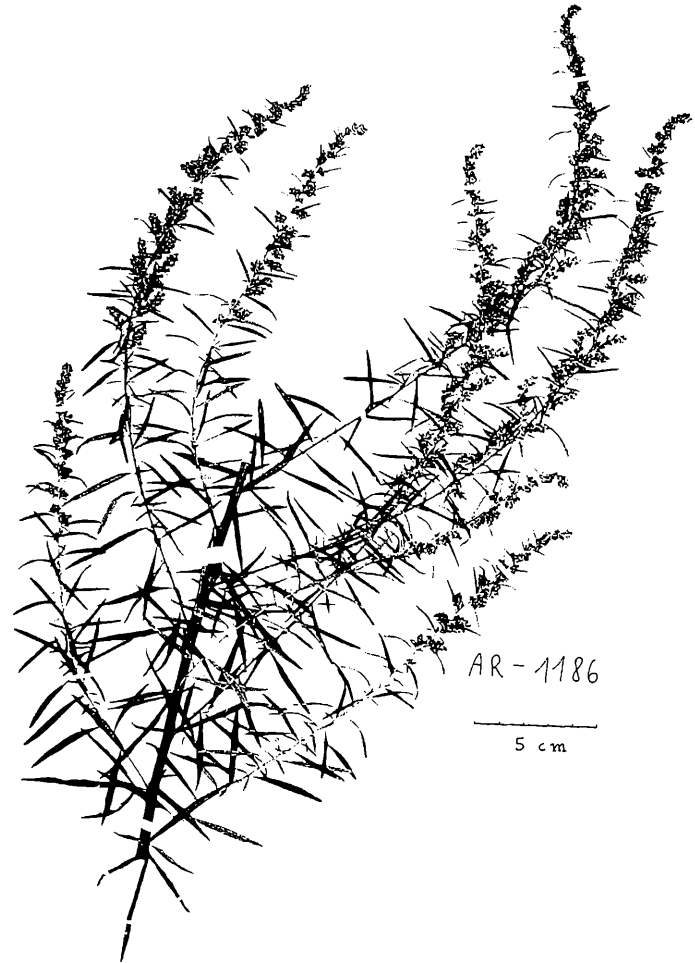


Abb. 35: *A. lavandulifolia* DC. (AR-1186)



Abb. 36 a + b: *A. lavandulifolia* DC. (AR-635), mastiges Exemplar (links), Kümmerformen (rechts)



Abb. 37 a: *A. ludoviciana* NUTT. (AR-947)

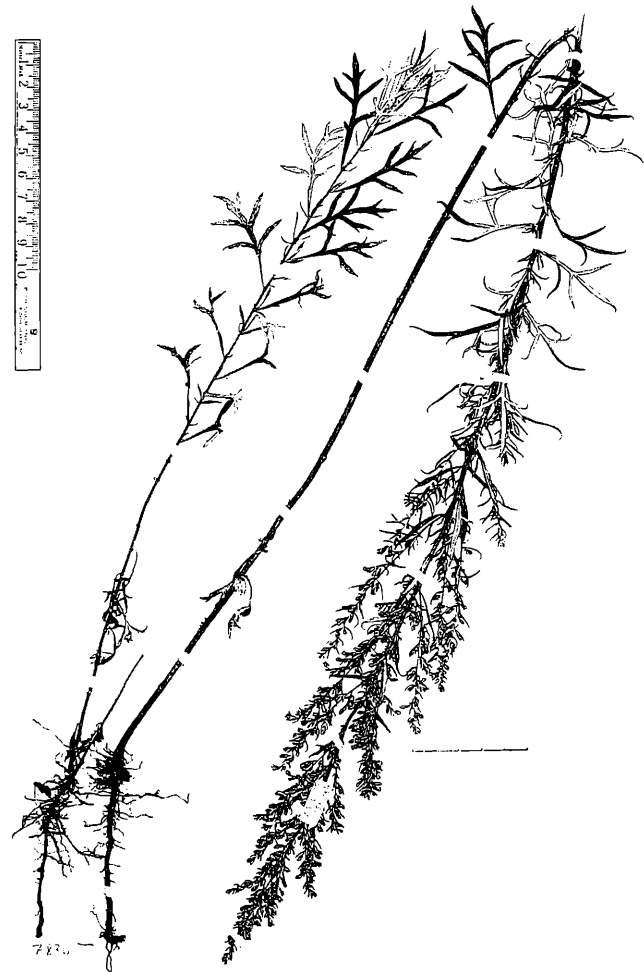


Abb. 37 b: *A. mexicana* WILLD. (AR-1304)

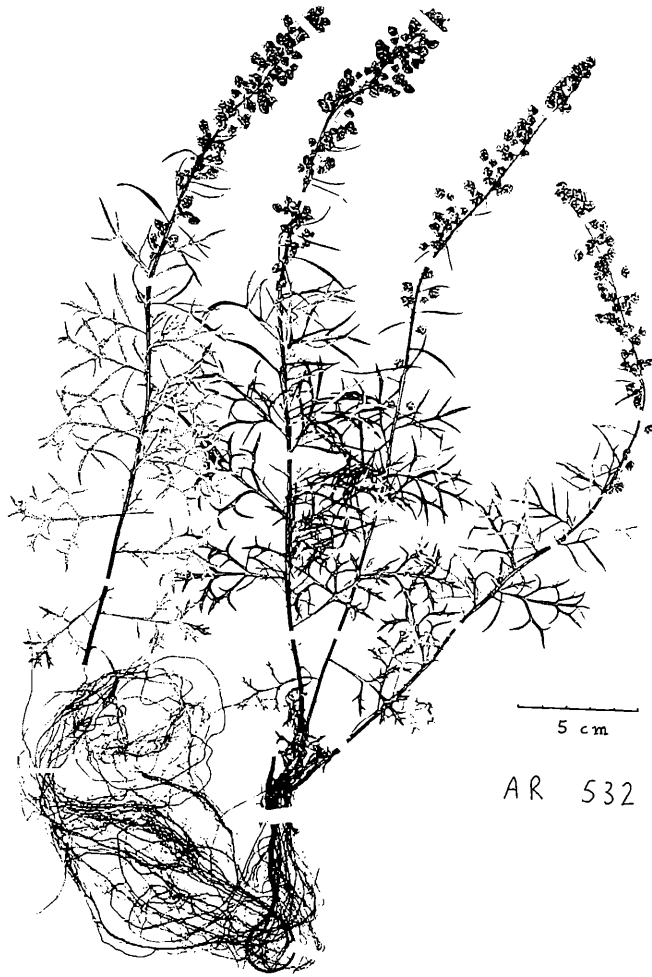


Abb. 38: *A. michauxiana* BESS. in HOOK (AR-532)



Abb. 39: *A. mongolica* FISCH. ex NAKAI (AR-962)



Abb. 40: *A. monophylla* KITAMURA (AR-803)



Abb. 41: *A. montana* PAMP. (AR-809)



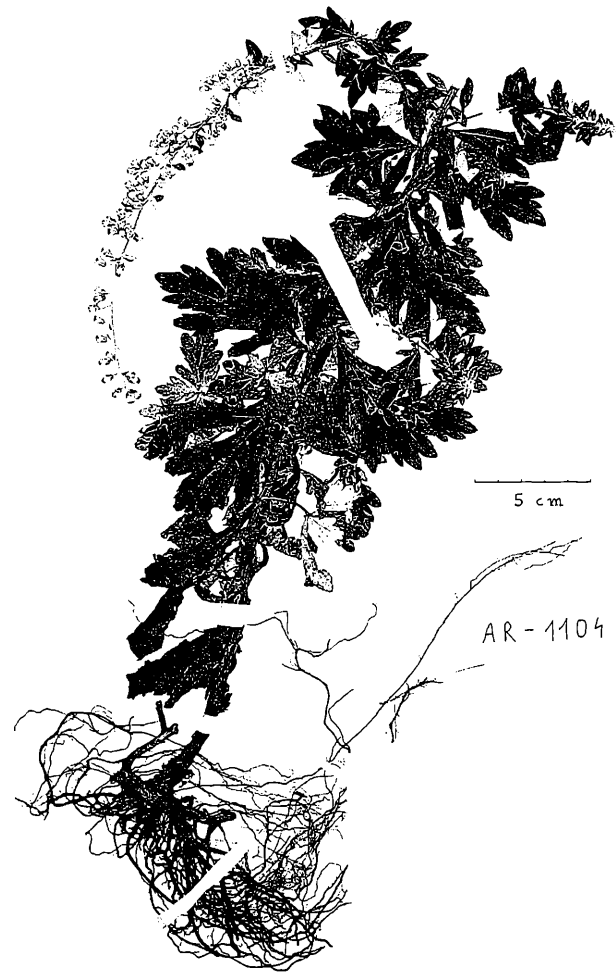
Abb. 42: *A. princeps* PAMP. (AR-810)



Abb. 43: *A. rubripes* NAKAI (AR-1272)

AR-1104

5 cm



AR-1104

Abb. 44 a + b: *A. cf. saitoana* KITAMURA (AR-1104)



Abb. 45: *A. selengensis* TURCZ. (AR-1185)



Abb. 46: *A. stelleriana* BESS. (AR-685)



Abb. 47: *A. cf. stolonifera* (MAXIM.) KOM. (AR-817)



Abb. 48: *A. tilesii* LEDEB. ssp. *unalaskensis* (BESS.) HULT. (AR-950)

Material und Methode

Pflanzenmaterial und Herkunftsliste

Das für die Untersuchungen verwendete Pflanzenmaterial wurde, abgesehen von wenigen Ausnahmen, im Botanischen Garten der Universität Wien (HBV) kultiviert und mit einer Anbaunummer (z.B. AR-1185) versehen. Die entsprechenden Achänen wurden entweder am Naturstandort gesammelt (N) oder durch den internationalen Samenaustausch aus verschiedenen Botanischen Gärten (HB) bezogen. Im letzteren Falle wurden neben den Gartenherkünften (cult.) vor allem die Naturaufsammlungen (N) bevorzugt. Die unterirdischen Organe von einigen wenigen Arten wurden direkt am natürlichen Standort (N!) gesammelt und zu Extrakten verarbeitet. In einigen wenigen Fällen wurden auch Naturaufsammlungen transplantiert und im Botanischen Garten der Universität Wien kultiviert (transpl.). Von allen untersuchten Arten wurden Herbarbelege angefertigt und am Institut für Botanik der Universität Wien (WU) und einige wenige auch am Naturhistorischen Museum Wien (W) deponiert.

A. anomala S. MOORE: AR-629 (cult.): erhalten aus: HB Lushan (China), [Belege der kultivierten Pflanzen: Greger s.n., 20.9.1976 (WU 3x: 1 Trieb auf 3 Bögen)]; -- AR-787 (cult.): erhalten aus: HB Lushan (China), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 9.8.1977 (WU 1x); - Wallnöfer 7756, 29.4.1983 (W 1x, WU 1x); 7757, 27.4.1984 (W 1x); 7758, 18.9.1984 (W 1x)]; -- AR-1102 (N): China, Prov. Zhe-Jiang (= Chekiang), Pref. Li-Shui, Long-Quan und Quing-Yuan, 500 m, erhalten aus: HB Long Wu Lu (Shanghai), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7810, 18.9.1984 (W 1x, WU 1x)]; -- AR-1167 (N): China, Jianxi, Jiu-Lian Berg, 500 m, erhalten aus: HB Long Wu Lu (Shanghai), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7812, 12.10.1984 (WU 1x)]; AR-1229 (N): China, Hunan, Nanyue Berg, 640 m, erhalten aus: HB Long Wu Lu (Shanghai), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7826, 12.10.1984 (WU 1x)].

A. cf. argyi LEV. & VAN.: AR-1184 (cult.): erhalten als *A. asiatica* NAKAI aus: HB Kim Il Sungis (Pyongyang, Nordkorea), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7738, 30.9.1984 (WU 4x: 1 Trieb auf 4 Bögen); 7815, 22.4.1985 (WU 1x)].

A. cf. brachyphylla KITAMURA: AR-1317 (cult.): erhalten aus: HB Kim Il Sungis (Pyongyang, Nordkorea), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7837, 7.10.1986 (W 2x: 1 Trieb auf 2 Bögen, WU 2x: 1 Trieb auf 2 Bögen)].

A. carruthii WOOD ex CARRUTH: AR-926 (cult.): erhalten als *A. ludoviciana* NUTT. aus: HB Provo (Utah), (Achänen ursprünglich aus: USA, Utah, Clear Creek Canyon, Sevier County, 1800 m, leg. E.D. McArthur), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 14.9.1978 (WU 2x); - Wallnöfer 7801, 29.4.1983 (W 1x, WU 1x); 7800, 6.4.1984 (W 1x, WU 1x); 7802, 10.9.1984 (W 1x)].

A. douglasiana BESS.: AR-324 (N): USA, Washington, erhalten aus: HB Vancouver (Kanada), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7747, 6.4.1984 (W 1x); 7746, 3.6.1985 (W 1x, WU 1x)]; -- AR-699 (cult.): erhalten aus: HB Champepex-Lac (Frankreich), (Achänen ursprünglich aus: USA, Washington State), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 14.3.1977 (WU 1x), 22.5.1977 (WU 3x)]; -- AR-891 (transpl.): USA, Oregon, Cascade Range E of Corvallis, 3800 feet, (leg. K.L. Chambers 1977), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 20.8.1979 (WU 3x)]; AR-892 (N): USA, Oregon, Linn County bei Corvallis, (leg. K.L. Chambers 1977), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 28.8.1979 (WU 6x); - Wallnöfer 7798, 29.4.1983 (W 1x); 7807, 27.4.1984 (W 1x); 7799, 10.9.1984 (W 2x: 1 Trieb auf 2 Bögen)].

A. douglasiana BESS. agg.: AR-812 (N): USA, Kalifornien, Santa Cruz Mts., erhalten als *A. vulgaris* L. var. *heterophylla* JEPS. aus: HB Red Wood City, [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 16.8.1978 (WU 6x: 2 Triebe auf je 3 Bögen); 25.9.1978 (WU 4x: 1 Trieb auf 3 Bögen); 10.10.1978 (WU 1x); - Wallnöfer 7774, 29.4.1983 (WU 1x); 7775, 5.4.1984 (WU 1x); 7776, 26.4.1984 (WU 1x)].

A. dubia WALL.: AR-1203 (N! + transpl.): Sri Lanka (Ceylon), Umgebung von Nuwara-Eliya, [Belege vom Naturstandort: Greger s.n., Feb. 1984 (W 1x, WU 4x)].

A. cf. igniaria MAXIM.: AR-747 (cult.): erhalten als *A. argyi* LEV. & VAN. aus: HB Peking (China), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 13.9.1976 (WU 3x: 1 Trieb auf 3 Bögen); 18.10.1976 (WU 1x), 14.3.1977 (WU 1x); 10.5.1977 (WU 1x); 7.9.1977 (WU 2x: 1 Trieb auf 2 Bögen); Wallnöfer 7754, 29.4.1983 (W 1x); 7752, 6.4.1984 (W 1x, WU 1x); 7753, 27.4.1984 (WU 1x); 7751, 5.9.1985 (W 5x: 1 Trieb auf 4 Bögen)].

A. incisa PAMP.: ohne Nummer (N!): Indlen, Kashmir, Himalaya, Distr. Udampur, im dichten Wald zwischen Arthal und Galhar im Chenab-Tal (33°22' N, 76°00' E), 1500-1900 m, [Belege vom Naturstandort: Morawetz no. 15-5877, 5.8.1977 (WU 2x)].

A. cf. indica WILLD.: AR-533 (N): Nepal, Manaslu-Region, 3100 m, (leg. J.F. Dombremez 1971), erhalten aus: HB Grenoble (Frankreich), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 26.10.1976 (WU 2x); 14.3.1977 (WU 1x); 6.5.1977 (WU 1x)].

A. integrifolia L.: AR-547 (cult.): erhalten aus: HB Gatersleben (Deutschland), (Achänen ursprünglich aus: China), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 15.6.1976 (WU 1x)]; AR-832 (cult.): erhalten aus: HB Gatersleben (Deutschland), (Achänen ursprünglich aus: China), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 16.8.1977 (WU 3x: 1 Trieb auf 3 Bögen); 26.6.1978 (WU 4x: 1 Trieb auf 3 Bögen); - Wallnöfer 7780, 18.6.1984 (W 1x, WU 1x)].

A. koidzumii NAKAI: AR-800 (cult.): erhalten aus: HB Wladiwostok (Rußland), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 20.9.1976 (WU 2x: 1 Trieb auf 2 Bögen); 14.3.1977 (WU 1x); 2.5.1977 (WU 1x); 18.8.1977 (WU 3x: 1 Trieb auf 3 Bögen); - Wallnöfer 7761, 29.4.1983 (W 1x, WU 1x); 7760, 6.4.1984 (W 1x, WU 1x); 7763, 27.4.1984 (W 1x, WU 1x); 7759, 30.9.1984 (W 2x: 1 Trieb auf 2 Bögen)]; -- AR-874 (N): Rußland, erhalten als *A. integrifolia* L. aus: HB Wladiwostok, [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 12.9.1977 (WU 2x: 1 Trieb auf 2 Bögen); Wallnöfer 7795, 29.4.1983 (WU 1x); 7796, 5.4.1984 (WU 1x); 7797, 26.4.1984 (WU 1x)]; -- AR-878 (N): Rußland, erhalten aus: HB Wladiwostok (Rußland), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 13.9.1977 (WU 3x: 1 Trieb auf 3 Bögen)].

A. cf. koidzumii NAKAI: AR-873/A (cult.): erhalten aus: HB Wladiwostok (Rußland), (Achänenengemisch: zusammen mit *A. cf. opulenta*, siehe AR-873/B), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 7.9.1977 (WU 3x: 1 Trieb auf 3 Bögen); - Wallnöfer 7791, 5.4.1984 (WU 1x); 7792, 26.4.1984 (WU 1x)].

A. lavandulifolia DC.: AR-635 (cult.): erhalten als *A. sacrorum* LEDEB. aus: HB Peking (China), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 20.9.1976 (WU 3x: 1 Trieb auf 3 Bögen); 14.9.1977 (WU 4x: 1 Trieb auf 4 Bögen); 13.10.1977 (WU 3x: 1 Trieb auf 3 Bögen); - Wallnöfer 7749, 29.4.1983 (W 1x, WU 1x); 7750, 19.10.1983 (W 1x); 7748, 5.4.1984 (W 1x, WU 1x)]; -- AR-1186 (cult.): erhalten als *A. messerschmidtiana* BESSER aus: HB Kim Il Sungis (Pyongyang, Nordkorea), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7739, 18.9.1984 (W 5x: 1 Trieb auf 5 Bögen, WU 8x: 1 Trieb auf 6 Bögen); 7818, 22.4.1985 (W 1x, WU 1x)].

A. ludoviciana NUTT. ssp. *ludoviciana*: AR-947 (N): Kanada, British Columbia, Osoyoos (49°02' N, 119°30' W), erhalten aus: HB Vancouver (Kanada),

[Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 20.8.1979 (WU 3x: 1 Trieb auf 2 Bögen); Wallnöfer 7740, 14.9.1984 (W 2x: 1 Trieb auf 2 Bögen, WU 3x: 1 Trieb auf 3 Bögen)].

A. ludoviciana NUTT. ssp. *candicans* (RYDB.) KECK: AR-949 (N): Kanada, British Columbia, Osooyos (49°02' N, 119°30' W), erhalten aus: HB Vancouver (Kanada), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7741, 14.9.1984 (W 1x, WU 1x); 7803, 29.4.1983 (W 1x, WU 1x); 7804, 6.4.1984 (W 1x, WU 1x)].

A. mexicana WILLD.: AR-1304 (transpl. durch M.A. Fischer 1.11.1984): Mexiko, Mexiko Stadt (D.F.) Cuicuilco, Gebüschvegetation auf vulkanischem Gestein bei der Pyramide von Cuicuilco, ca. 2200 m, [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7836, 30.9.1987 (W 1x, WU 3x)].

A. michauxiana BESS. in HOOK.: AR-532 (N): Kanada, erhalten als *A. campestris* L. aus: HB Vancouver, [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 9.5.1977 (WU 1x)].

A. mongolica FISCH. ex NAKAI: AR-962 (N): Rußland, Zentral-Jakutien, erhalten aus: HB Jakutsk, [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 16.9.1980 (WU 4x: 1 Trieb auf 4 Bögen); - Wallnöfer 7805, 10.4.1984 (W 1x); 7806, 18.6.1984 (W 2x: 1 Trieb auf 2 Bögen, WU 1x)].

A. monophylla KITAM.: AR-803 (cult.): erhalten aus: HB Sendai (Japan), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 26.9.1977 (WU 1x)]; -- AR-821 (N): Japan, Nord-Honshu, Pref. Niigata, Iide-Fluß, Akadani bei Shibata City, 500 m, (leg. T. Ozaki 1976), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 17.10.1978 (WU 5x: 2 Triebe auf je 2 Bögen)].

A. montana PAMP.: AR-192 (cult.): erhalten aus: Hokkaido Experiment. Station Nayoro (Japan), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 6.9.1976 (WU 3x: 1 Trieb auf 3 Bögen); 14.3.1977 (WU 1x); - Wallnöfer 7755, 6.4.1984 (WU 1x); 7745, 27.4.1984 (WU 2x)]; -- AR-809 (N): Japan, Hokkaido, Prov. Hiya-ma, Kitahiyama, 150 m, (leg. K. Ito 1976), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 14.9.1977 (WU 5x: 1 Trieb auf 3 Bögen); 10.10.1978 (WU 1x); - Wallnöfer 7768, 29.4.1983 (W 1x, WU 1x); 7769, 6.4.1984 (WU 1x); 7770, 27.4.1984 (WU 1x)]; -- AR-820 (N): Japan, Honshu, Pref. Fukushima, Distr. Yama, Oku-Fluß bei Tokusawa, 640 m, (leg. T. Ozaki 1976), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 13.10.1977 (WU 3x: 1 Trieb auf 2 Bögen); Wallnöfer 7779, 5.4.1984 (WU 1x)].

A. cf. opulenta PAMP.: AR-873/B (cult.): erhalten aus: HB Wladiwostok, (Achänengemisch: zusammen mit *A. cf. koidzumii*, siehe AR-873/A), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 19.9.1978 (WU 9x: 1 Trieb auf 6 Bögen, 1 weiterer Trieb auf 3 Bögen); - Wallnöfer 7793, 6.4.1984 (WU 1x); 7794, 26.4.1984 (WU 1x)].

A. princeps PAMP.: AR-804 (cult.): erhalten aus: HB Sendai (Japan), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 18.10.1976 (WU 4x: 1 Trieb auf 4 Bögen); 14.3.1977 (WU 1x); 3.5.1977 (WU 1x); 26.9.1977 (WU 4x: 1 Trieb auf 4 Bögen); 10.10.1978 (WU 1x); Wallnöfer 7765, 29.4.1983 (W 1x, WU 2x); 7764, 5.4.1984 (W 1x, WU 1x); 7762, 27.4.1984 (W 1x, WU 1x)]; -- AR-810 (N): Japan, Honshu, Pref. Nara, Nara City, (leg. T. Suganuma 1977), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 17.10.1977 (WU 7x: 2 Triebe auf je 3 Bögen); - Wallnöfer 7771, 6.4.1984 (WU 1x); 7772, 26.4.1984 (WU 1x)]; -- AR-811 (N): Japan, Honshu, Pref. Nagano, Sugadaira, (leg. Numata 1973) [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 3.10.1977 (WU 5x: 1 Trieb auf 5 Bögen); 10.10.1978 (WU 1x); - Wallnöfer 7773, 5.4.1984 (WU 1x)]; -- AR-839 (N): Japan, Kyushu, Pref. Kumamoto, Mt. Aso, (leg. K. Kaneko 1976), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 25.10.1977 (WU 5x: 1 Trieb auf 5 Bögen); 10.10.1978 (WU 1x); Wallnöfer 7781, 6.4.1984 (WU 1x)]; -- AR-840 (N): Japan, Kyushu, Pref.

Kumamoto, Mt. Aso, (leg. K. Kaneko 1976), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 17.10.1977 (WU 4x: 1 Trieb auf 3 Bögen); 10.10.1978 (WU 1x); - Wallnöfer 7782, 6.4.1984 (W 1x, WU 1x); 7783, 27.4.1984 (W 1x, WU 1x); 7784, 7.10.1986 (W 3x: 1 Trieb auf 3 Bögen, breitblättriger Typ); 7785, 7.10.1986 (W 3x: 1 Trieb auf 3 Bögen, schmalblättriger Typ)]; -- AR-841 (N): Japan, Kyushu, Pref. Kumamoto, Kumamoto, (leg. K. Kaneko 1976), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 25.10.1977 (WU 4x: 1 Trieb auf 4 Bögen); Wallnöfer 7786, 5.4.1984 (WU 1x); 7787, 26.4.1984 (WU 1x)]; -- AR-842 (N): Japan, Kyushu, Pref. Fukuoka, Munakata, (leg. K. Kaneko 1976), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 21.10.1977 (WU 3x: 1 Trieb auf 3 Bögen); 10.10.1978 (WU 1x);

Wallnöfer 7788, 6.4.1984 (WU 1x); 7789, 26.4.1984 (WU 2x)]; -- AR-844 (N): Japan, Honshu, Pref. Niigata, Niigata City, 20 m, (leg. T. Ozaki 1976), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 17.10.1977 (WU 3x: 1 Trieb auf 3 Bögen); 10.10.1978 (WU 4x: 2 Triebe auf je 2 Bögen); - Wallnöfer 7790, 5.4.1984 (WU 1x)]; -- AR-1271 (N): Japan, Honshu, Kanagawa, Yokohama, (leg. S. Kawano 1983), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7742, 21.10.1984 (WU 2x: 1 Trieb auf 2 Bögen)].

A. rubripes NAKAI: AR-1272 (N): Japan, Hokkaido, Tokachi, Obihiro, (leg. S. Kawano 1983), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7834, 19.9.1984 (herbarisiert im Jahr der Aussaat!; W 3x: 1 Trieb auf 3 Bögen, WU 5x: 1 Trieb auf 3 Bögen); 7835, Juni 1985 (herbarisiert im ersten Jahr nach der Aussaat!; W 4x: 1 Trieb auf 3 Bögen, WU 6x: 1 Trieb auf 4 Bögen)].

A. cf. saitoana KITAMURA: AR-1104 (cult.): erhalten als *A. pannosa* KASCHM. var. *volgensis* WOROBI EW aus: HB Champex-Lac (Frankreich), (Achänen ursprünglich aus: Wladiwostok (Rußland), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7811, 10.4.1984 (W 1x); 7743, 11.9.1984 (W 2x: 1 Trieb auf 2 Bögen, WU 2x: 1 Trieb auf 2 Bögen)]).

A. selengensis TURCZ.: AR-1185 (cult.): erhalten aus: HB Kim Il Sungis (Pyongyang, Nordkorea), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7817, 30.9.1984 (LI 2x: 1 Trieb auf 2 Bögen, W 3x: 1 Trieb auf 3 Bögen, WU 2x: 1 Trieb auf 2 Bögen); 7816, 22.4.1985 (W 1x)].

A. stelleriana BESS.: AR-685 (cult.): erhalten aus: HB Wuppertal (Deutschland), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 26.5.1977 (WU 2x: 1 Trieb auf 2 Bögen)]; -- AR-808 (N): Japan, Hokkaido, Prov. Hiyama, Setana, Sanddünen, 10 m, (leg. K. Ito 1976), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 13.9.1978 (WU 4x); - Wallnöfer 7767, 1983 (W 2x, WU 2x); 7766, 10.4.1984 (W 1x)].

A. cf. stolonifera (MAXIM.) KOM.: AR-817 (N): Japan, Hokkaido, Prov. Tokachi, O-gigahara, Shikaribetsu, Wiesen, 800 m, (leg. S. Nakayam 1976; erhalten als *A. koidzumii* NAKAI), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 12.9.1977 (WU 4x); - Wallnöfer 7777, 5.4.1984 (WU 1x); 7778, 26.4.1984 (WU 1x)].

A. tilesii LEDEB. ssp. *unalaskensis* (BESS.) HULT.: AR-950 (N): Kanada, British Columbia, Cassiar Distr., Stikine River, (59°00' N, 130°07' W), erhalten aus: HB Vancouver, [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 14.6.1980 (WU 2x)].

A. verlotiorum LAM.: AR-982 (transpl. durch K. Valant 1979): Italien, Südtirol, Weingartenränder in Algund bei Meran, [Belege vom Naturstandort: Valant s.n., 13.8.1979 (WU 2x); - Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7809, 29.4.1983 (WU 1x); 7808, 5.4.1984 (WU 1x)].

A. vulgaris L.: AR-669 (N): Deutschland, Kreis Leipzig, Dölzig, erhalten aus: HB Mühlhausen, [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 27.8.1976 (WU 3x: 1 Trieb auf 3 Bögen); 14.3.1977 (WU 1x?); 3.5.1977 (WU 2x: 1 Trieb auf 3 Bögen)]; AR-796 (N): Finnland, Tenhola, Skarpulla, erhalten aus: HB Helsinki (leg. A. Palmern 1975), [Belege kult. Pfl.: Greger s.n., 29.6.1977

(WU 4x: 1 Trieb auf 3 Bögen)]; -- **AR-946** (N): Finnland, Etelä-Häme, Hattula Tenhola, erhalten aus: HB Helsinki (leg. M. Miettinen 1977), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7838, Frühjahr 1984 (LI 1x, W 1x, WU 2x: 1 Pflanze auf 2 Bögen)]; -- **AR-1175** (N): Belgien, Liège, Alleur, erhalten aus: HB Liège, [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7813, 18.9.1984 (WU 2x: 1 Trieb auf 2 Bögen)]; -- **AR-1182** (transpl. durch B. Wallnöfer 1983): Italien, Südtirol, Vinschgau, Rand eines Feldweges 1,3 km NNW Kirche von Prad am Stilfserjoch, 895 m, (Kartierungsquadrant: 9329/4), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7744, 14.9.1984 (W 5x: 1 Trieb auf 5 Bögen, WU 6x: 1 Trieb auf 6 Bögen)]; -- **AR-1183** (N): Österreich, Niederösterreich, Heiligenkreuz im Wienerwald, (leg. H. Greger 1983), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7814, 24.9.1984 (WU 1x)]; -- **AR-1187** (N): Italien, erhalten aus: HB Turin, [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7819, 24.9.1984 (WU 1x)]; -- **AR-1215** (cult.): erhalten aus: HB Kishinev (Moldavien), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7820, 18.9.1984 (WU 2x: 1 Trieb auf 2 Bögen)]; -- **AR-1217** (cult.): erhalten aus: HB Aachen Deutschland, [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7821, 24.9.1984 (WU 1x)]; -- **AR-1218** (cult.): erhalten aus: HB Nymphenburg (München, Deutschland), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7822, 24.9.1984 (WU 1x)]; -- **AR-1219** (N): Italien, Toscana, Le Macie (Chianti), erhalten aus: HB Siena, (leg. A. Silvietti & F. Romi 1983), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7823, 24.9.1984 (WU 1x)]; -- **AR-1222** (N): Schweiz, Valais, 700 m, erhalten aus: HB Genf, [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7824, 24.9.1984 (WU 2x: 1 Trieb auf 2 Bögen)]; -- **AR-1223** (N): Schweiz, Valais, 1620 m, erhalten aus: HB Genf, [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7825, 18.9.1984 (WU 2x: 1 Trieb auf 2 Bögen)]; -- **AR-1224** (cult.): erhalten aus: HB Ringve Botanical Garden (Trondheim, Norwegen); -- **AR-1233** (cult.): erhalten aus: HB Århus (Dänemark); -- **AR-1235** (N): Deutschland, Saalkreis, Holleben, erhalten aus: HB Martin Luther (Halle), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7828, 9.10.1984 (WU 1x)]; -- **AR-1236** (N): Deutschland, Halle-Neustadt, erhalten aus: HB Martin Luther (Halle), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7829, 24.9.1984 (WU 1x)]; -- **AR-1237** (N): Deutschland, Halle, Saale, erhalten aus: HB Martin Luther (Halle), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7830, 9.10.1984 (WU 1x)]; -- **AR-1239** (N): Deutschland, Süßer See bei Eisleben, erhalten aus: HB Martin Luther (Halle), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7831, 9.10.1984 (WU 1x)]; -- **AR-1240** (N): Deutschland, Berlin, Kreuzberg, erhalten aus: HB Martin Luther (Halle); -- **AR-1251** (cult.): erhalten aus: HB Krefeld (Deutschland), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7832, 9.10.1984 (WU 1x)];

AR-1252 (N): Deutschland, Niederrhein, erhalten aus: HB Krefeld, [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7833, 9.10.1984 (WU 1x)].

A. vulgaris L. ssp. *coarctata* FORS.: **AR-1259 (cult.):** erhalten aus: HB Hillesjö (Landskrona, Schweden).

A. vulgaris L. ssp. *vulgaris*: **AR-1234 (N):** Deutschland, Saalkreis, Steuden, erhalten aus: HB Martin Luther (Halle), [Belege kult. Pfl.: Wallnöfer 7827, 9.10.1984 (WU 1x)]; **AR-1263 (N):** Deutschland, Oberhammelwarden, Unterweser, erhalten aus: HB Oldenburg.

Extraktion

Die unterirdischen Teile (Wurzeln und Ausläufer) der blühenden Pflanzen wurden von der Erde gesäubert und ca. zwei Tage an der Luft bei Zimmertemperatur getrocknet. Anschließend wurden sie mit einer Rosenschere in kleine Stücke geschnitten, abgewogen und in einem gut abschließbaren Glasgefäß mit dem Extraktionsmittel (Petrolether [60°-80°] : Diethylether = 2 : 1) übergossen. Nach 48 Stunden wurde das Eluat abfiltriert, auf ca. 10 ml eingengt und auf eine Chromatographie-Säule aufgebracht.

Säulenchromatographie

Die Glassäule mit einem Innendurchmesser von 18 mm und einer Länge von 70 cm wurde mit 60 g Kieselgel für Säulenchromatographie (Merck: Korngröße 0,2-0,5 mm bzw. 35-70 mesh ASTM) gefüllt. Durch leichtes Klopfen wurde das Kieselgel in der Säule etwas verdichtet und um ein Aufwirbeln des Kieselgels beim Eingießen des Laufmittels zu verhindern, anschließend mit ca. 1 cm Seesand überschichtet.

Eluiert wurde mit zunehmend polaren Petrolether/Diethylether-Gemischen. Begonnen wurde mit reinem Petrolether (60-80°), dem dann jeweils in steigender Menge Diethylether beigemischt wurde, und zwar 5 Vol%, 10%, 25% und 50%. Anschließend wurde noch mit reinem Diethylether nachgespült. Von diesen Fließmitteln wurden jeweils 100 ml verwendet.

Das Eluat wurde in 50 ml Fraktionen gesammelt. Davon wurden jeweils 100 µl (kalkuliert auf 100 g angetrocknetes, unterirdisches Pflanzenmaterial) mit 3 ml Diethylether in einer Quarzküvette verdünnt und gegen reinen Diethylether als Referenz in einem Ultraviolett-spektralphotometer (Beckmann DB-GT) vermessen. Auf diese Weise entstanden jeweils 14 UV-Spek-

tren, die über das Auftreten charakteristischer Verbindungen mit chromophoren Gruppen informierten und gleichzeitig einen ersten Einblick in die Stoffausstattung der untersuchten Arten ergaben.

Vergleichende Dünnschichtchromatographie

Die 50 ml-Fractionen wurden anschließend in einem Rotavapor bis zur Trockene eingengt, in Diethylether aufgenommen und auf Kieselgel-Dünnschicht-Fertigplatten mit Fluoreszenzindikator (Merck: DC-Dünnschichtplatten, Kieselgel 60 F-254, Schichtdicke 0,25 mm) punktförmig aufgetragen. Diese Platten wurden mit einem Petrolether/Diethylethergemisch (Volumsprozent 7:3) entwickelt. Dieses Laufmittelgemisch wurde wegen der guten Trenneigenschaften, sowohl im polaren als auch im unpolaren Bereich, für die Entwicklung der Übersichtschromatogramme verwendet.

Durch Fluoreszenzlöschung auf den Dünnschichtplatten mit Fluoreszenzindikator, erscheinen dann die verschiedenen Polyacetylene im kurzwelligen Licht (254 nm) als dunkle Flecken.

Dünnschichtchromatographische Isolierung der Polyacetylene

Für die quantitative und qualitative Aufarbeitung der Extrakte wurden 1 mm dicke, selbstgestrichene Kieselgelplatten (Merck: Kieselgel 60 PF 254, gipshaltig) verwendet. Verschiedene Fließmittelgemische wurden nach den Eluotropen Reihen von STAHL (1967) und RANDERATH (1965) zusammengestellt und erprobt. Die geeignetsten davon wurden dann für die Trennungen der Substanzen verwendet. Für die unpolaren Verbindungen, wie Centaur X₃ und Dehydromatricariaester haben sich Petrolether/Diethylether-Gemische (Diethyletherzusatz 3-10 Vol%) bewährt. Für die polaren Verbindungen (z.B. Artemisiaketon und Z-Spiroketalenoether), die zum Teil sehr ähnliche R_f-Werte in Petrolether/Diethylether-Fließmittelsystemen besitzen, wurden hingegen Benzol/Diethylether-Gemische (Diethyletherzusatz 0-5 Vol%) verwendet. Benzol besitzt zwar als Fließmittel lange Laufzeiten, zeichnet sich aber durch seine besonders guten chromatographischen Trenneigenschaften aus. So kommt es hier z.B. zu wesentlich geringeren Diffusionserscheinungen während des Trennvorganges, als bei Petrolether/Diethylether-Fließmittelsystemen.

Durch mehrmalige Chromatographie der linienförmig aufgetragenen Substanzgemische wurden dann die einzelnen Polyacetylene getrennt. Die reinen Stoffe wurden anschließend in Diethylether aufgenommen und bei -20°C im Gefrierschrank aufbewahrt. Für die später durchzuführenden Spektralanalysen erwies es sich als notwendig, die von den Herstellern zugesetzten Stabilisatoren des Ethers durch Destillation zu entfernen.

Schmelzpunktbestimmung

Bisher kristallisierte aus Diethylether bei den vorherrschenden Versuchsbedingungen nur eine Verbindungen aus: Z-Dehydromatricariaester. In Petrolether hingegen kristallisierten E-Dehydromatricariaester und Ponticaepoxid aus. Ihre Schmelzpunkte (Fp) wurden mit einem Kofler Heizblock (Reichert Termovar) ermittelt. Alle anderen Derivate konnten nur in ölgiger Form erhalten werden.

UV-Spektroskopie

Die mittels Dünnschichtchromatographie isolierten und in destilliertem Diethylether aufgenommenen Substanzen wurden im UV-Spektralphotometer (Perkin Elmer Lambda 5) im Wellenbereich 380-210 nm gegen einen entsprechenden Leerwert (destillierter Diethylether) vermessen. Die UV-Absorptionsspektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit in einer elektronischen Datenbank gespeichert.

IR-Spektroskopie

Die Infrarot-Absorption der untersuchten Polyacetylene wurde in einem Perkin Elmer 398 IR-Spektralphotometer im Bereich von $4000-400\text{ cm}^{-1}$ vermessen. Dazu wurden die Substanzen in CCl_4 gelöst und in einem Natriumchloridfenster gegen einen entsprechenden Leerwert vermessen. Auch hier wurden die Infrarot-Transmissionsspektren elektronisch gespeichert.

^1H -NMR-Spektroskopie

Die Kernresonanzuntersuchungen wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Wien von Prof. Dr. O. Hofer und seinen Mitarbeitern durchgeführt.

Die Spektren wurden mit einem Bruker WM 250 MHz Gerät mit einem 80 K Aspekt Computer in deuteriertem Chloroform (CDCl_3) aufgenommen. Als Innerer Standart wurde Tetramethylsilan (TMS) verwendet.

Vergleichende Spektralanalysen

UV-Spektralanalyse

Die Polyacetylene zeichnen sich im Gegensatz zu vielen anderen Substanzen durch sehr ausgeprägte und charakteristische UV-Absorptionsspektren aus, die im Bereich zwischen 380 und 220 nm vermessen wurden. Dies ist auf die hier häufig auftretenden konjugierten Doppel- und Dreifachbindungen (chromophore Gruppen) zurückzuführen. Die UV-Spektren der offenkettigen Derivate sind dabei besonders reich strukturiert und besitzen meist zahlreiche kammartig angeordnete Maxima mit eher geringeren Extinktionen im längerwelligen Bereich und nur wenige Peaks mit höheren Extinktionen im kurzwelligen Teil des UV-Spektrums. Diese Verbindungen sind dadurch in den Gesamtextrakten bereits in geringen Konzentrationen nachweisbar. Die Spiroketalenolether (Abb. 53, 54, 55) und das Butyrolakton (Abb. 52) heben sich dagegen durch wenig strukturierte UV-Absorptionsspektren deutlich ab: Sie besitzen breite Peaks mit geringeren Extinktionswerten und können daher bei sehr kleinen Substanzmengen in Rohextrakten leichter übersehen werden. Da sich die diversen UV-Spektren immer nur auf die chromophoren Gruppen beziehen, ergeben sich hier keine Rückschlüsse auf die übrigen Molekülanteile. So erweisen sich etwa die Spektraldaten der C_{17} -Verbindung Centaur X_3 (Abb. 49) und die des C_{14} -Alkohols (Abb. 64) bzw. des entsprechenden Acetats (Abb. 63) mit allen charakteristischen Peaks und Schultern als weitgehend identisch. Ähnlich verhält es sich beim Artemisiaketon (Abb. 67) und den nächst verwandten Derivaten Artemisia-Acetat (Abb. 70), Artemisiaketon-Isovalerat (Abb. 69) und den beiden Tetrahydropyran-Derivaten (Abb. 65, 66). Während die beiden E- und Z-isomeren Spiroketalenolether bereits durch ihre unterschiedlichen UV-Spektren leicht zu erkennen sind (vgl. Abb. 53, 54), sind die Unterschiede zwischen den offenkettigen E- und Z-Dehydromatricariaester nur geringfügig (vgl. Abb. 50, 51). Innerhalb der Spiroketalenolether weichen die UV-Absorptionsspektren von allen Epoxy-Derivaten deutlich durch drei markante Maxima bei 293, 278 und 265 nm, sowie durch ein auffälliges Maximum mit hoher Extinktion bei 224 nm (Abb. 58-62) ab.

Auffallend ist auch das Spektrum des Thiophen-Spiroketalenolethers (Abb. 56) mit einem ausgeprägten Maximum im langwelligen (328 nm) und eine nur schwache Absorption im kurzwelligen Bereich (219 nm).

Diese sehr unterschiedlichen UV-Spektren ergeben zusammen mit den chromatographischen Laufwerten wichtige Hinweise für eine erste orientierende Identifizierung der Acetylene in den Gesamtextrakten (vgl. Kapitel Material und Methode). Im Folgenden werden von allen hier isolierten Polyacetylenen die entsprechenden UV-Absorptionsspektren präsentiert. Außerdem werden in Tabelle II die chromatographischen Laufwerte und so weit als möglich auch die Schmelzpunkte der rein erhaltenen Verbindungen angegeben.

Tab. II Chromatographische Laufwerte (=Referenzwerte; in Petrolether Diethylether = 7 : 3) und Schmelzpunkte (in °C; siehe Schmelzpunktbestimmung) von allen hier isolierten Verbindungen.

	Rf-Wert	Schmelzpunkt
Centaur X ₃	0.85	
E-Dehydromatricariaester	0.63	103-105
Z-Dehydromatricariaester	0.50	117-119
Z-Butyrolakton	0.14	
E-Spiroketalenolether	0.59	
Z-Spiroketalenolether	0.43	
E-Spiroketalenolether-Acetat	0.41	
Z-Thiophen-Spiroketalenolether	0.54	
Z-Thiophen-Spiroketalenolether-Derivat	0.02	
E-(anti-) Epoxy-Spiroketalenolether	0.58	
E-(anti-) Epoxy-Spiroketalenolether-Acetat	0.23	
E-(syn-) Epoxy-Spiroketalenolether	0.29	
E-(syn-) Epoxy-Spiroketalenolether-Acetat	0.12	
E-(syn-) Epoxy-Spiroketalenolether-Isovalerat	0.18	
E-,E-C ₁₄ -Acetat	0.36	
E-,E-C ₁₄ -Alkohol	0.02	
E-Tetrahydropyran-Acetat	0.35	
E-Tetrahydropyran-Alkohol	0.02	
E-Artemisiaketon	0.41	
E-Artemisiaketon-Isovalerat	0.30	
E-Artemisia-Acetat	0.54	
Triinrien	0.78	
E-Ponticaepoxid	0.70	64-66

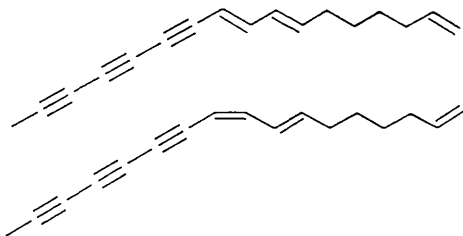
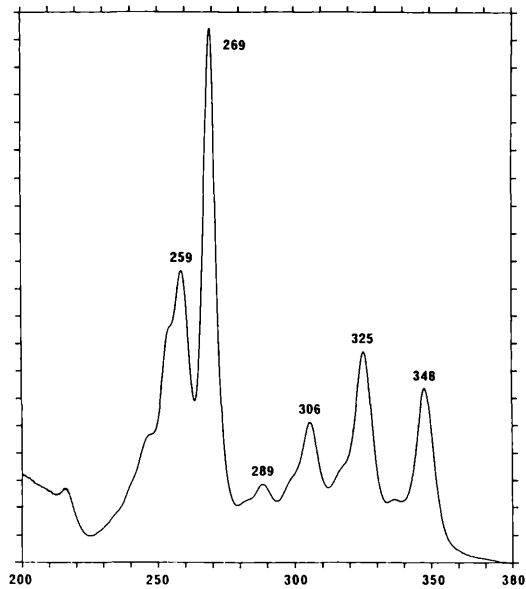


Abb. 49: Centaur X3
(Isomerengemisch E, E : Z, E = 3 : 1)

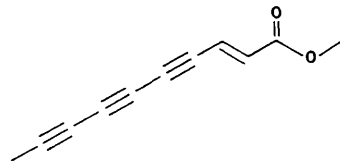
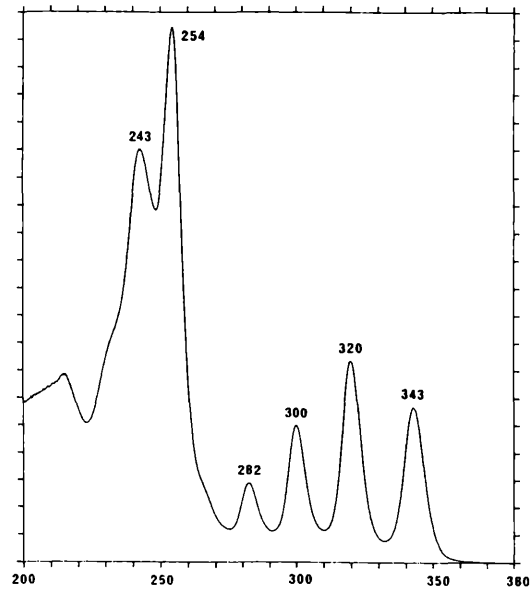


Abb. 50: E-Dehydromatricariaester

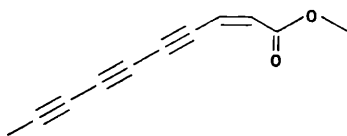
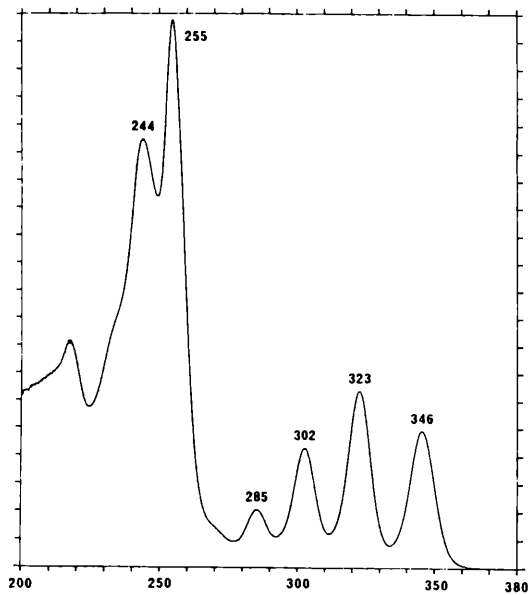


Abb. 51: Z-Dehydromatricariaester

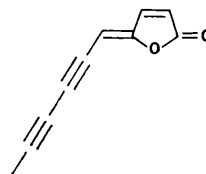
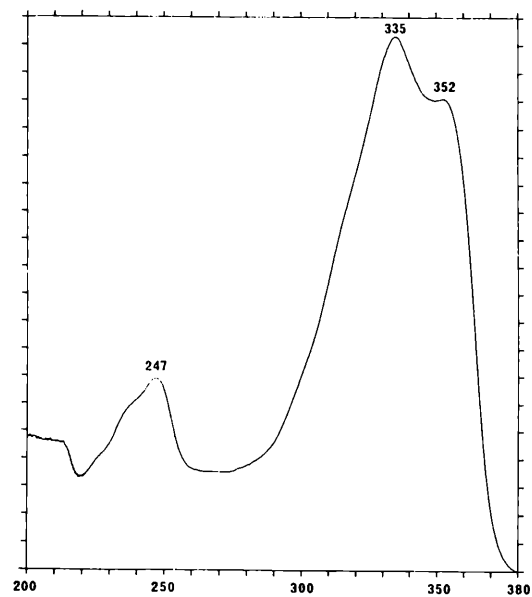


Abb. 52: Z-Butyrolakton

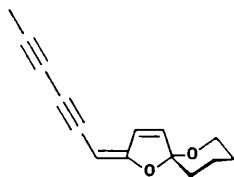
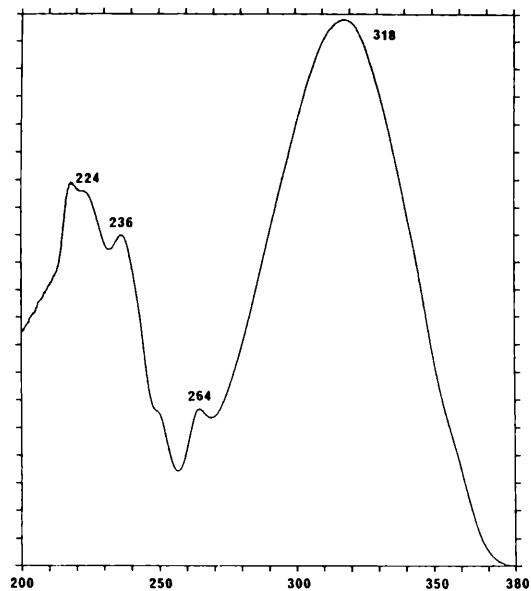


Abb. 53: E-Spiroketalenoether

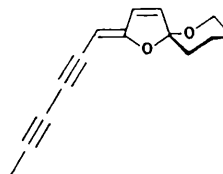
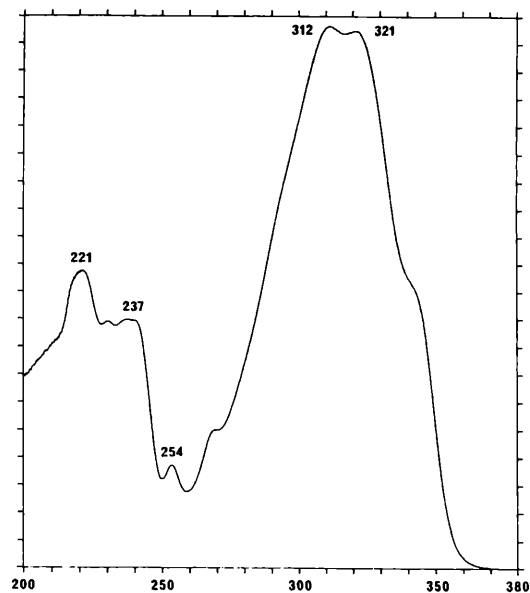


Abb. 54: Z-Spiroketalenoether

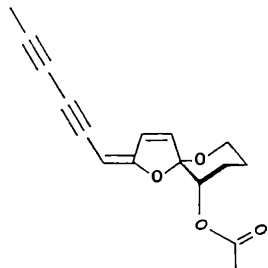
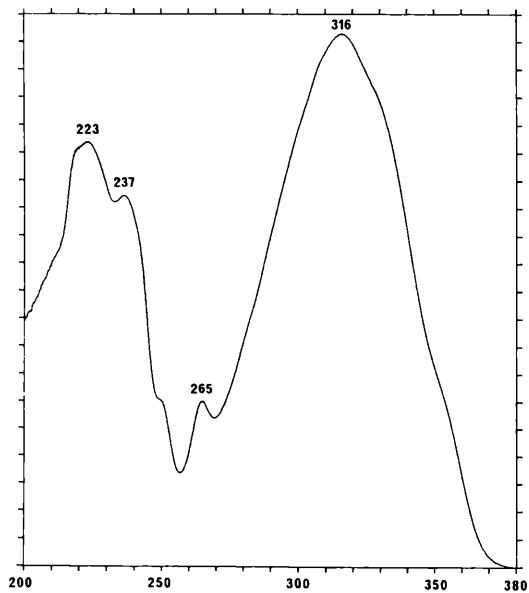


Abb. 55: E-Spiroketalenoether-Acetat

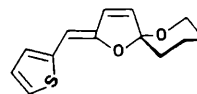
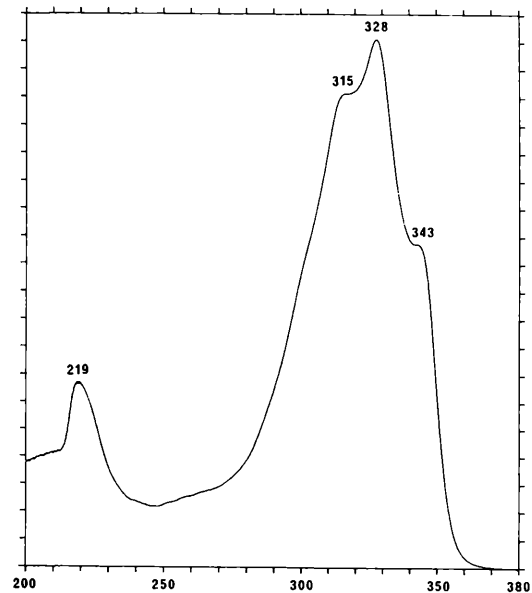


Abb. 56: Z-Thiophen-Spiroketalenoether

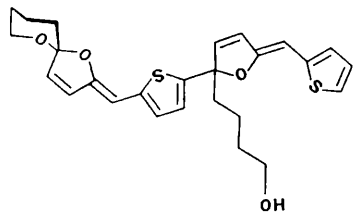
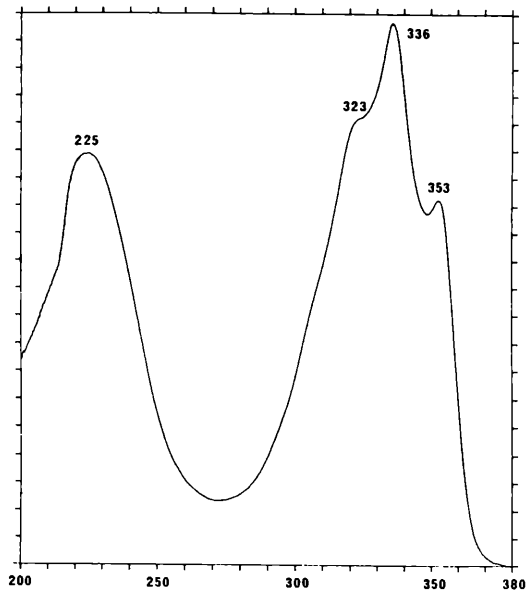


Abb. 57: Z-Thiophen-Spiroketalenolether-Derivat

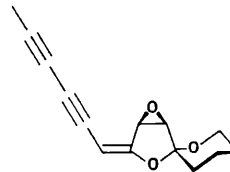
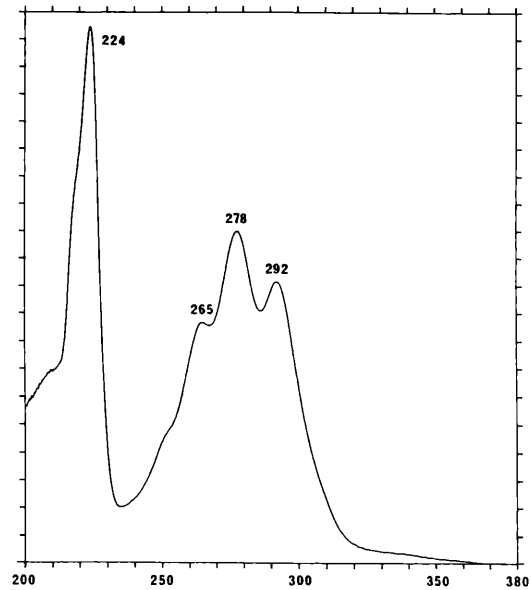


Abb. 58: E-(anti-) Epoxy-Spiroketalenolether

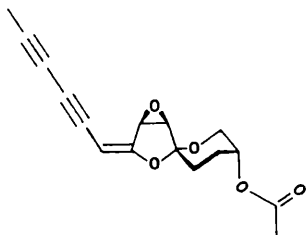
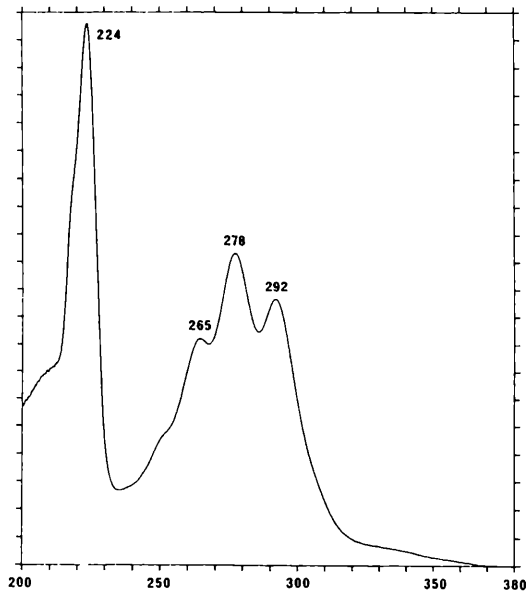


Abb. 59: E-(anti-) Epoxy-Spiroketalenoether-Acetat

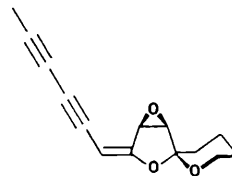
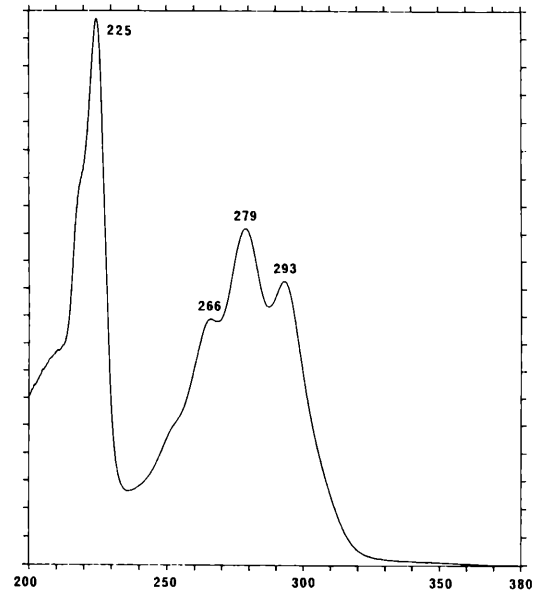


Abb. 60: E-(syn-) Epoxy-Spiroketalenoether

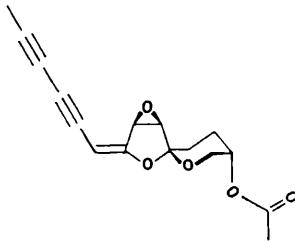
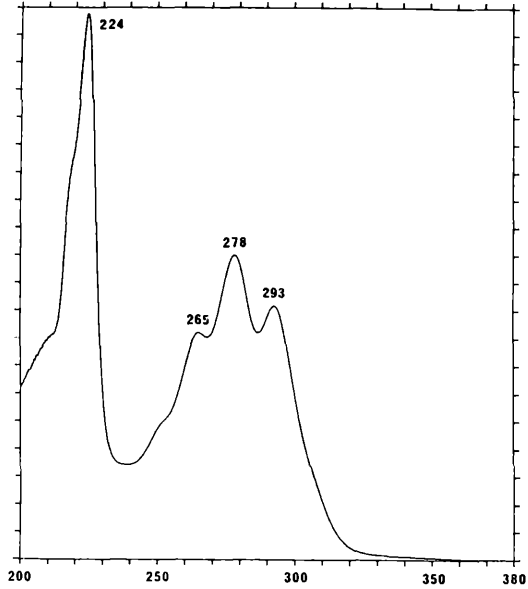


Abb. 61: E-(syn-) Epoxy-Spiroketalenoether-Acetat

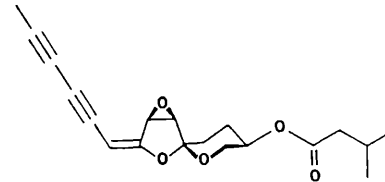
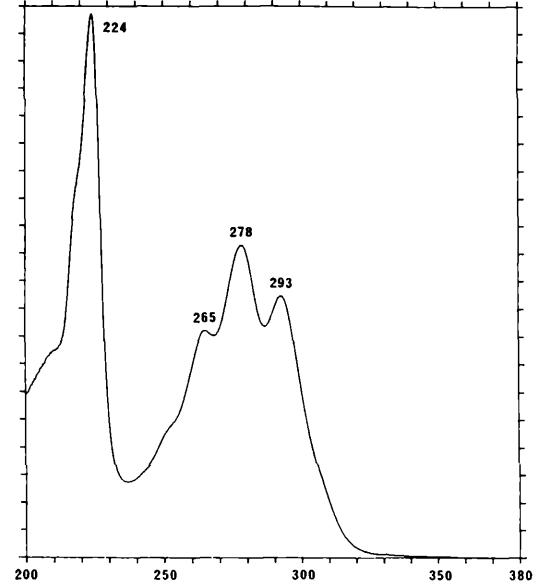


Abb. 62: E-(syn-) Epoxy-Spiroketalenoether-Isovalerat

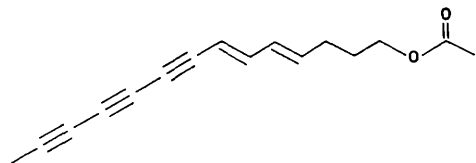
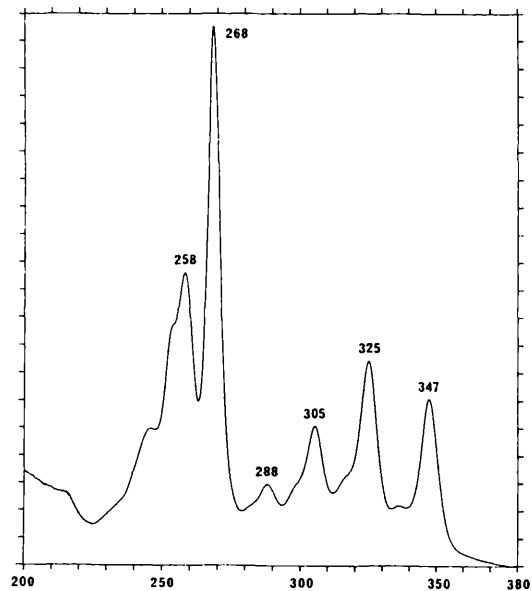


Abb. 63: E-,E-C₁₄-Acetat

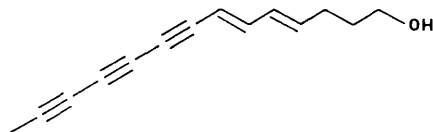
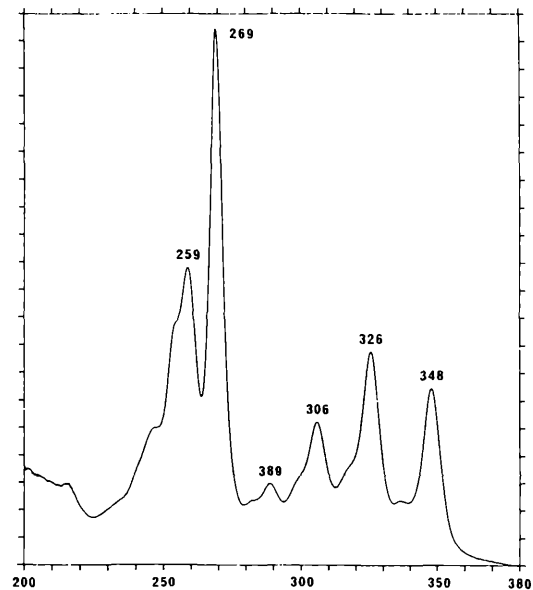


Abb. 64: E-,E-C₁₄-Alkohol

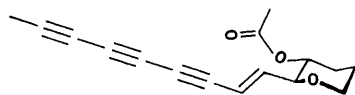
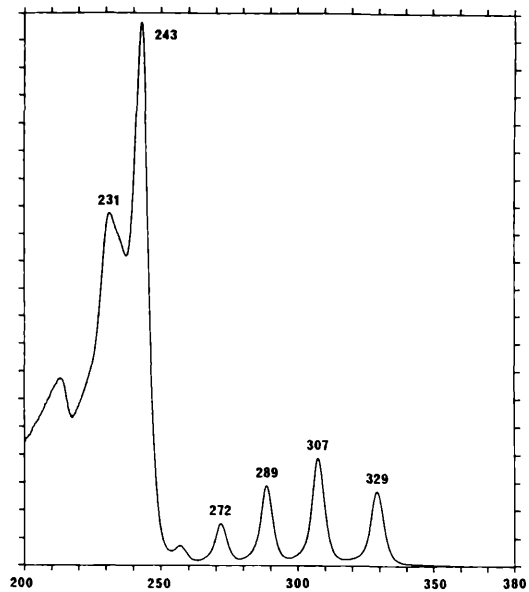


Abb. 65: E-Tetrahydropyran-Acetat

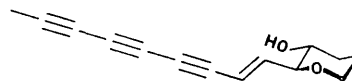
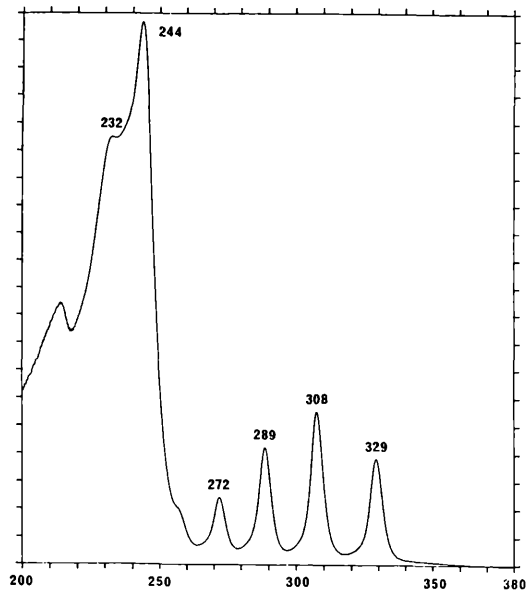


Abb. 66: E-Tetrahydropyran-Alkohol

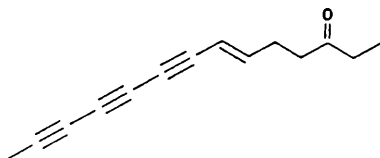
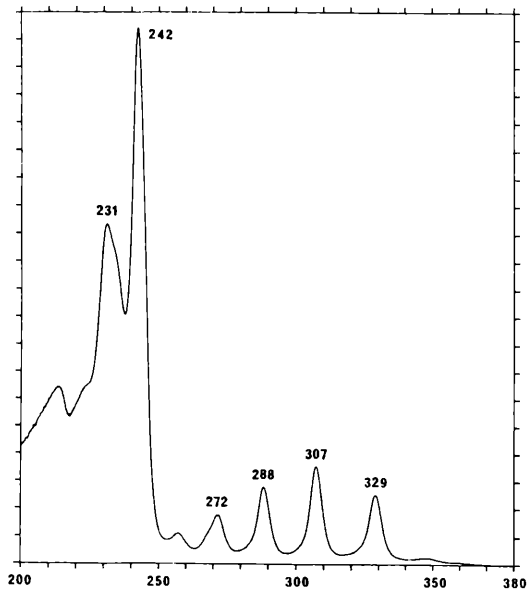


Abb. 67: E-Artemisiaketone

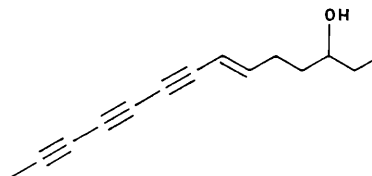
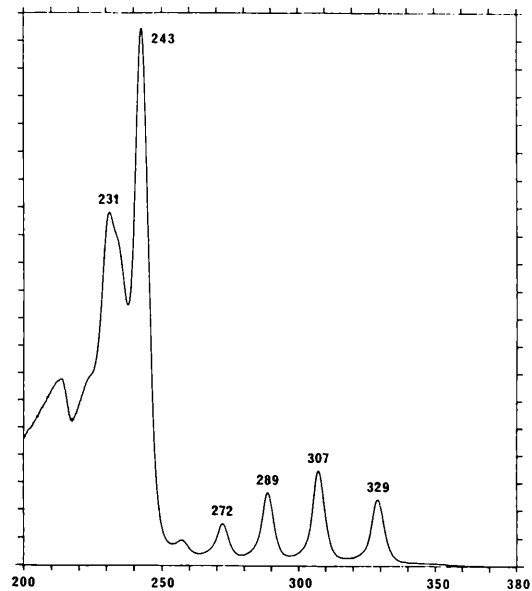


Abb. 68: E-Artemisia-Alkohol

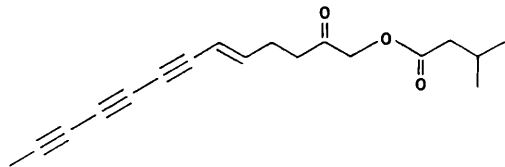
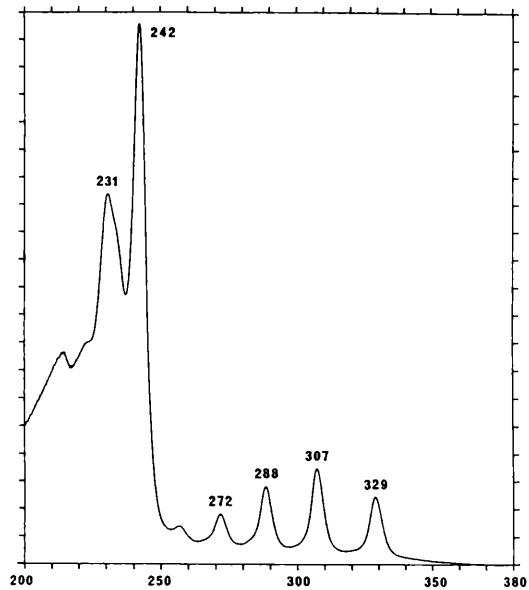


Abb. 69: E-Artemisiaketon-Isovalerat

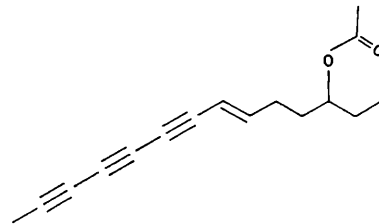
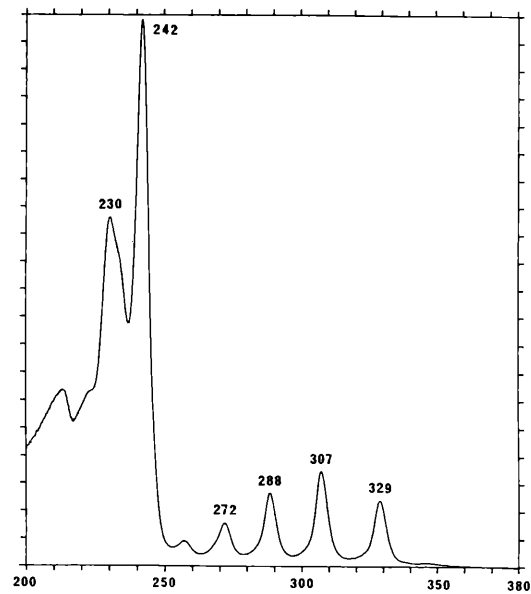


Abb. 70: E-Artemisia-Acetat

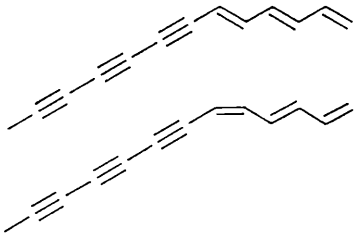
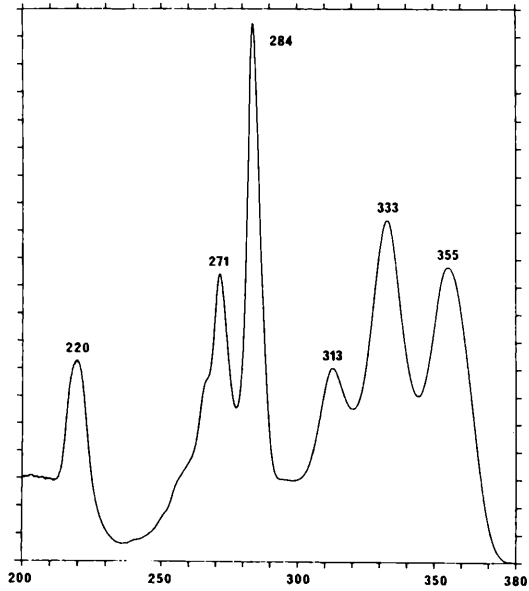


Abb. 71: Triintrien (Isomerengemisch E, E : Z, E = 3 : 2)

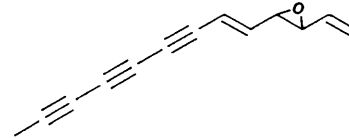
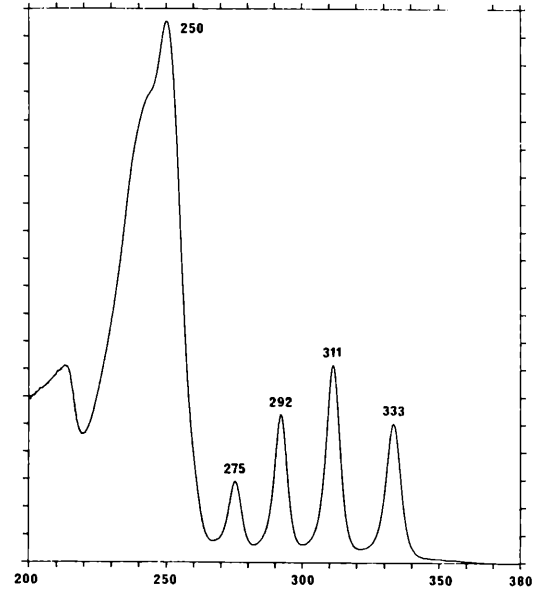


Abb. 72: E-Ponticaepoxid

IR-Spektralanalyse

Durch eine genaue Analyse der IR-Transmissionsspektren konnten bei dieser Untersuchung weitere wichtige Hinweise auf die Struktur der isolierten Substanzen gewonnen werden. Vor allem die verschiedenen funktionellen Gruppen konnten dadurch rasch ermittelt werden. So ergeben die Hydroxylgruppen (Abb. 73: B, 76: B) eine deutliche Absorptionsbande zwischen 3610 und 3630 cm^{-1} . Die Carbonylgruppe ist bei 1710 cm^{-1} (Abb. 76: A) bzw. im Zusammenhang mit einer Estergruppe bei 1740 cm^{-1} (Abb. 73: C, 74: A, B) vorzufinden. Die Ester haben darüber hinaus noch eine deutliche Absorptionsbande bei 1230 cm^{-1} . Die Deformationsschwingung der Sauerstoffbrücke bei den Tetrahydropyran-Derivaten ergibt eine Absorption knapp ober 1000 cm^{-1} (vgl. Abb. 77: B, C).

Abgesehen von diesen funktionellen Gruppen geben die IR-Daten auch wichtige Hinweise auf die Konfiguration der Doppelbindungen, wobei sowohl die Valenzschwingungen bei 1600 cm^{-1} , als auch die Deformationsschwingungen knapp unter 1000 cm^{-1} vor allem auf das Vorliegen von E-konfigurierten Doppelbindungen hinweisen (Abb. 73: A, B, C). Endständige Vinylgruppen können durch Resonanzen bei 900 cm^{-1} erkannt werden (Abb. 73: A, 75: A, B). Auch mehrere konjugierte Acetylen-Bindungen ergeben, besonders wenn sie sich in Nachbarschaft von Doppelbindungen befinden, deutliche Absorptionsbanden bei 2200 cm^{-1} (Valenzschwingungen; Abb. 75: A, B).

Bei den völlig durchkonjugierten Verbindungen Dehydromatricariaester (Abb. 74: A, B), Triintriin und Ponticaepoxid (Abb. 75) treten dementsprechend die charakteristischen Valenzschwingungen der aliphatischen C-H-Bindungen zwischen 2820 und 3100 cm^{-1} deutlich zurück, was auch als Hinweis für die Reinheit der vermessenen Verbindungen zu werten ist. Der "Fingerprint- Bereich" ist bei den Spiroketalenolethern, insbesondere aber beim Thiophen-Spiroketalenolether (Abb. 79) äußerst reich strukturiert und kann daher nur schwer interpretiert werden. Beim letzteren können aber die Signale des Thiophenringes bei 855 und 690 cm^{-1} festgestellt werden.

Von allen hier isolierten Derivaten werden die IR-Transmissionsspektren abgebildet, wobei die genauen Werte der einzelnen Absorptionsbanden anschließend aufgelistet werden.

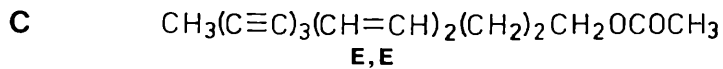
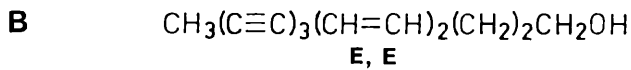
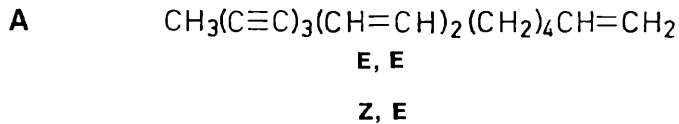
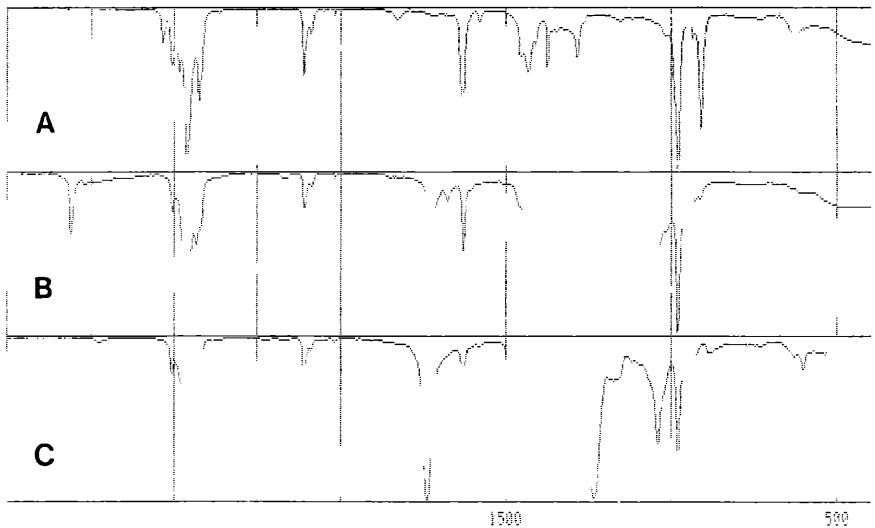
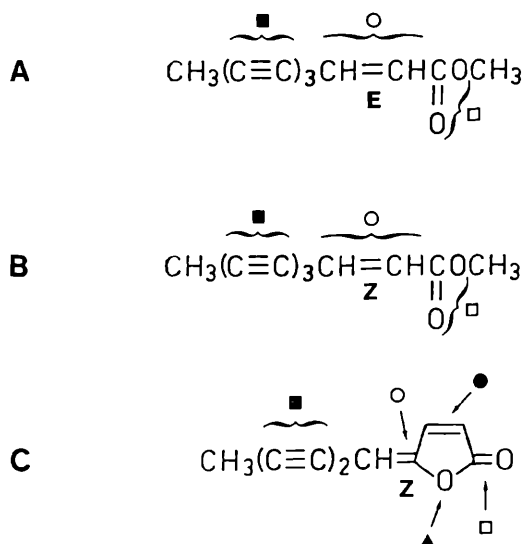


Abb. 73: **A:** Centaur X₃ (Isomerengemisch E, E : Z, E = 3 : 1)

B: E,E-C₁₄-Alkohol

C: E,E-C₁₄-Acetat



**Abb. 74: A: E-Dehydromatricariaester
B: Z-Dehydromatricariaester
C: Z-Butyrolakton**

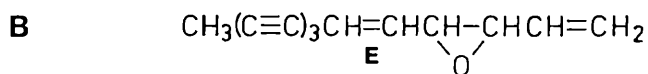
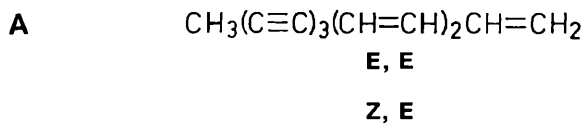
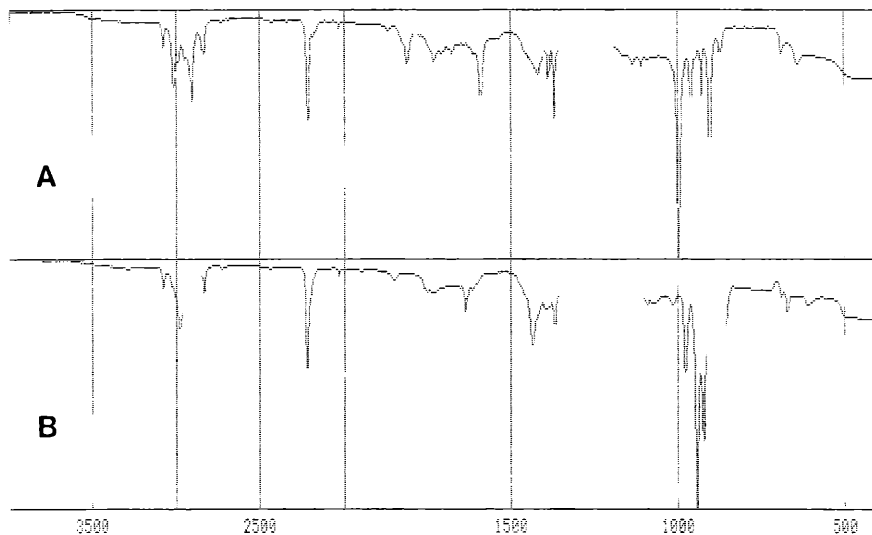


Abb. 75: **A:** Triinatrien (Isomerengemisch E, E : Z, E = 3 : 2)
B: E-Ponticaepoxid

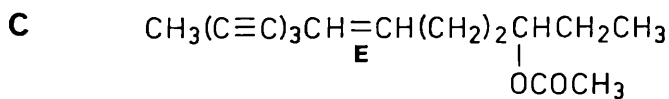
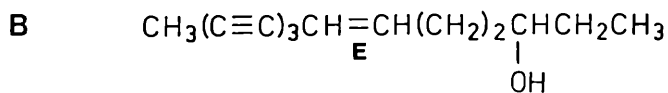
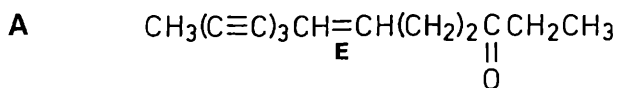
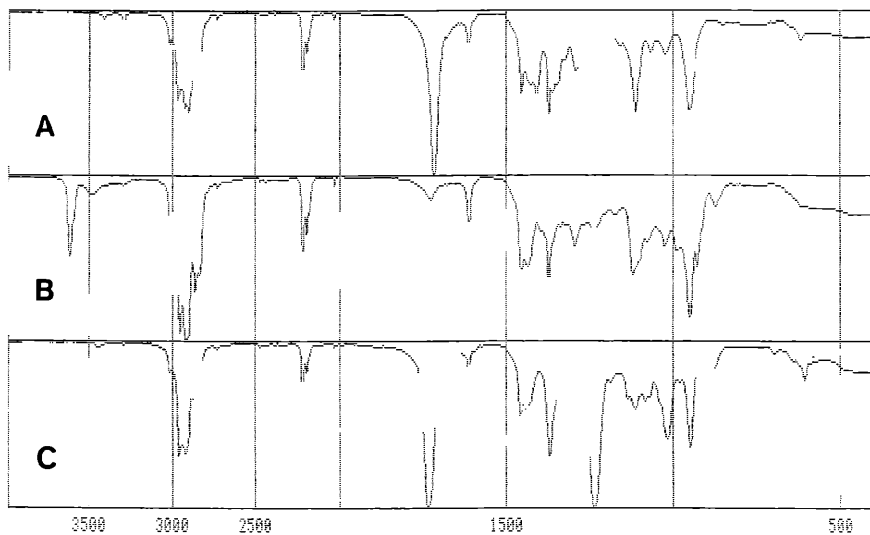
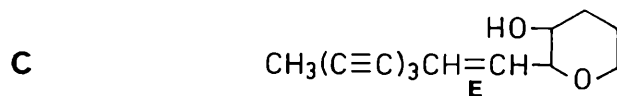
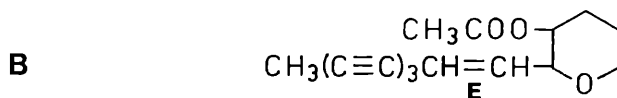
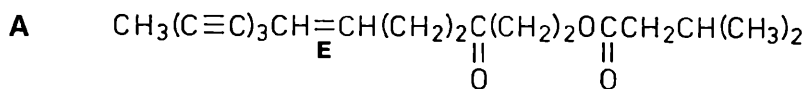
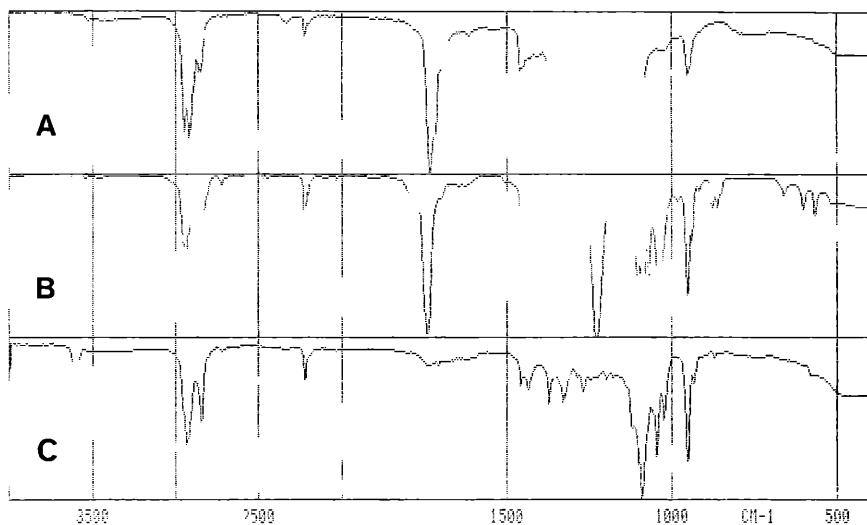


Abb. 76: **A:** E-Artemisiaketon
B: E-Artemisia-Alkohol
C: E-Artemisia-Acetat



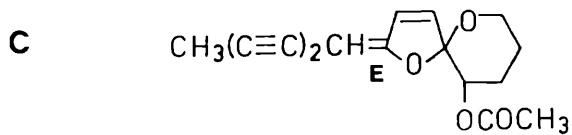
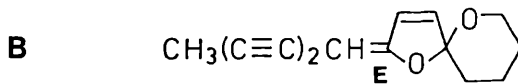
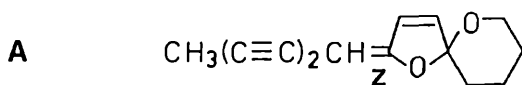
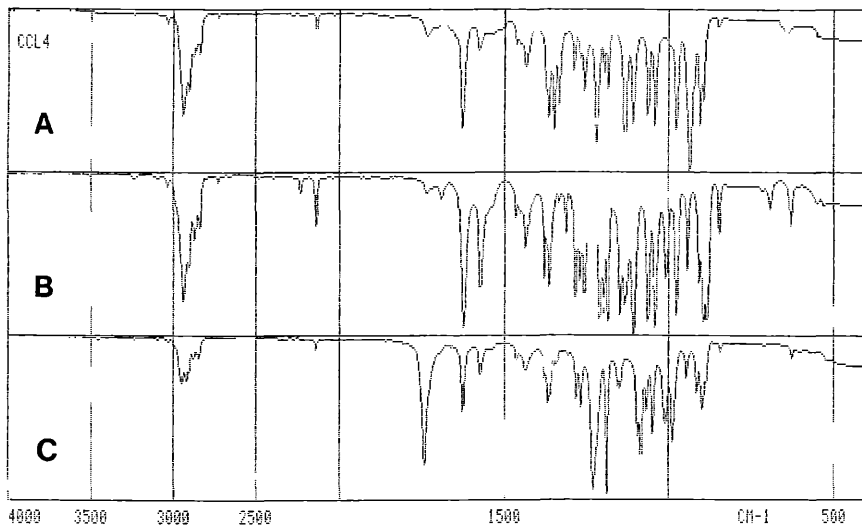
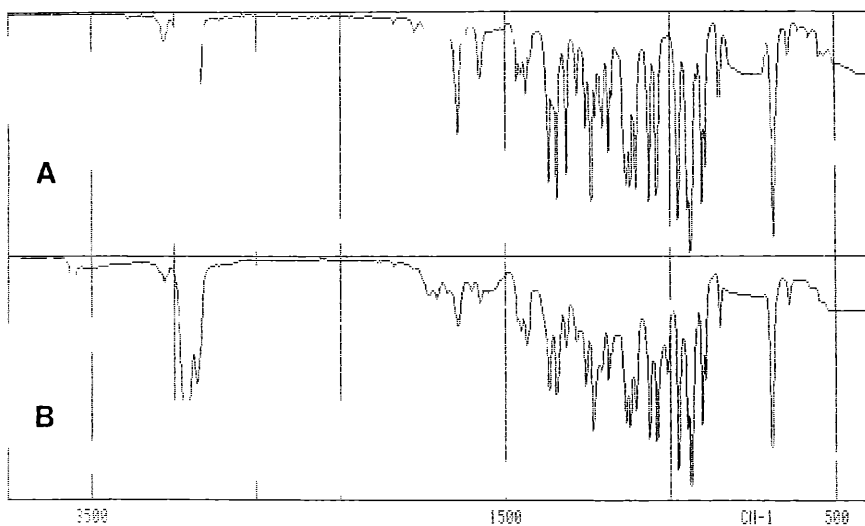
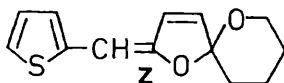


Abb. 78: **A:** Z-Spiroketalenoether
B: E-Spiroketalenoether
C: E-Spiroketalenoether-Acetat



A



B

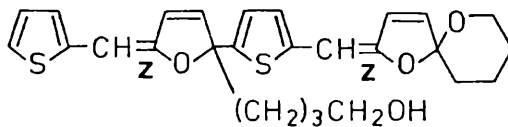


Abb. 79: A: Z-Thiophen-Spiroketalenolether
B: Z-Thiophen-Spiroketalenolether-Derivat

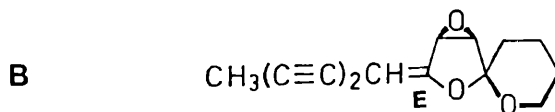
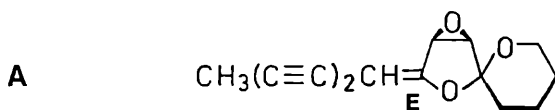
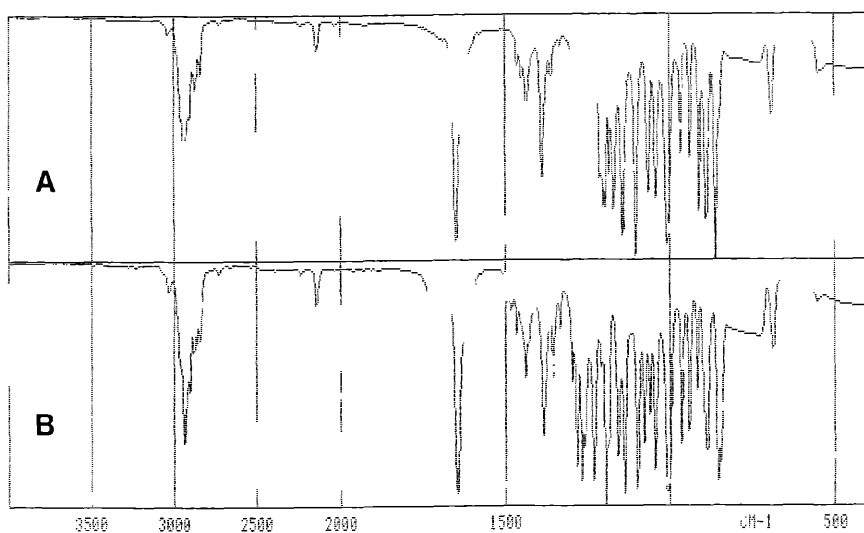


Abb. 80: A: E-(anti-) Epoxy-Spiroketalenoether
B: E-(syn-) Epoxy-Spiroketalenoether

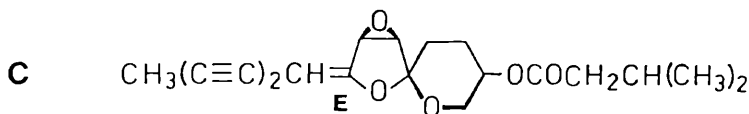
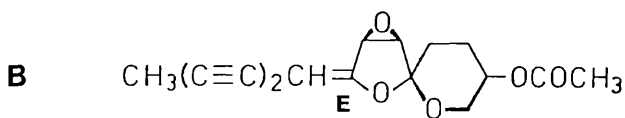
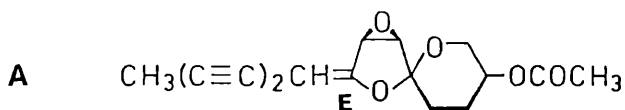
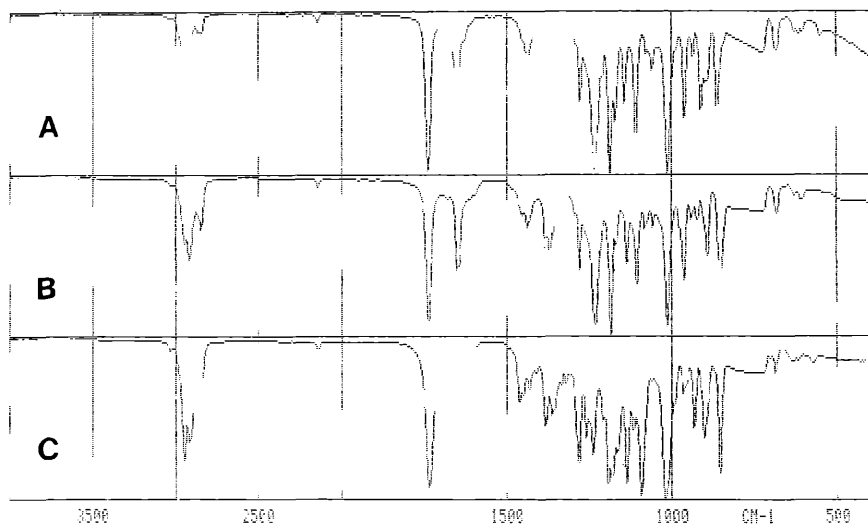


Abb. 81: **A:** E-(anti-) Epoxy-Spiroketalenolether-Acetat
B: E-(syn-) Epoxy-Spiroketalenolether-Acetat
C: E-(syn-) Epoxy-Spiroketalenolether-Isovalerat

Centaur X₃ (Abb. 73 A)

3635, 3073, 3019, 2992, 2973, 2926, 2852, 2726, 2221, 2173, 2097, 2032, 1825, 1630, 1580, 1457, 1433, 1412, 1375, 1285, 1153, 981, 938, 913, 722, 629.

E-,E-C₁₄-Alkohol (Abb. 73 B)

3627, 3542, 3019, 2927, 2868, 2348, 2220, 2173, 2030, 1732, 1677, 1629, 1430, 1374, 1346, 1283, 1147, 1119, 1055, 981, 930.

E-,E-C₁₄-Acetat (Abb. 73 C)

3453, 3019, 2950, 2910, 2840, 2318, 2221, 2171, 2030, 1738, 1629, 1577, 1498, 1485, 1441, 1383, 1374, 1362, 1284, 1232, 1172, 1041, 981, 939, 885, 631, 604.

E-Dehydromatricariaester (Abb. 74 A)

2989, 2945, 2909, 2836, 2223, 2176, 2106, 2032, 1724, 1607, 1434, 1374, 1350, 1294, 1268, 1235, 1193, 1170, 1099, 1038, 1008, 956, 933, 860, 712.

Z-Dehydromatricariaester (Abb. 74 B)

2989, 2946, 2911, 2836, 2218, 2180, 2102, 2031, 1729, 1716, 1600, 1435, 1407, 1394, 1373, 1322, 1282, 1216, 1187, 1174, 1069, 1021, 997, 932, 721, 580.

Z-Butyrolakton (Abb. 74 C)

3550, 3127, 3034, 2909, 2839, 2228, 2136, 2030, 1850, 1782, 1749, 1733, 1624, 1544, 1427, 1372, 1343, 1331, 1276, 1194, 1097, 1060, 937, 870, 724, 657, 624.

Triinrien (Abb 75 A)

3082, 3019, 2949, 2908, 2835, 2727, 2216, 2030, 1810, 1730, 1675, 1591, 1420, 1389, 1373, 1280, 1135, 1112, 1000, 963, 932, 906, 874, 690, 640.

E-Ponticaepoxid (Abb. 75 B)

3081, 2984, 2908, 2835, 2728, 2222, 2030, 1846, 1722, 1637, 1436, 1399, 1372, 1310, 1287, 1217, 1142, 1090, 1015, 980, 946, 925, 869, 725, 689, 673, 612.

E-Artemisiaketone (Abb. 76 A)

3413, 3296, 3016, 2972, 2931, 2910, 2848, 2731, 2472, 2223, 2200, 2031, 1715, 1616, 1455, 1425, 1409, 1374, 1362, 1346, 1323, 1291, 1155, 1112, 1067, 1021, 951, 849, 615.

E-Artemisia-Alkohol (Abb. 76 B)

3617, 3483, 3297, 3017, 2959, 2925, 2912, 2871, 2841, 2732, 2439, 2223, 2199, 2033, 1723, 1615, 1457, 1434, 1374, 1295, 1237, 1171, 1121, 1026, 990, 950, 928, 871.

E-Artemisia-Acetat (Abb. 76 C)

3442, 3016, 2962, 2927, 2873, 2851, 2731, 2474, 2223, 2199, 2032, 1734, 1616, 1459, 1442, 1373, 1235, 1187, 1134, 1113, 1084, 1017, 980, 949, 891, 874, 694, 606.

E-Artemisiaketone-Isovalerat (Abb. 77 A)

2951, 2920, 2866, 2325, 2222, 1734, 1458, 1366, 1292, 1181, 1165, 1095, 952.

E-Tetrahydropyran-Acetat (Abb. 77 B)

3465, 2941, 2910, 2847, 2725, 2438, 2222, 2200, 2031, 1740, 1645, 1460, 1450, 1436, 1370, 1331, 1306, 1289, 1268, 1229, 1182, 1137, 1104, 1091, 1070, 1040, 981, 954, 942, 917, 878, 863, 661, 603, 568.

E-Tetrahydropyran-Alkohol (Abb. 77 C)

3996, 3613, 3415, 2934, 2846, 2721, 2221, 2031, 1740, 1706, 1677, 1616, 1459, 1435, 1373, 1328, 1268, 1245, 1198, 1179, 1120, 1102, 1092, 1046, 1025, 954, 936, 872.

Z-Spiroketalenolether (Abb. 78 A)

3038, 2942, 2908, 2880, 2863, 2841, 2725, 2222, 2137, 1840, 1732, 1629, 1576, 1465, 1436, 1373, 1366, 1349, 1333, 1288, 1269, 1257, 1221, 1197, 1184, 1133, 1109, 1064, 1043, 977, 937, 907, 896, 850, 644.

E-Spiroketalenolether (Abb. 78 B)

3243, 3094, 3039, 2943, 2910, 2878, 2864, 2843, 2726, 2262, 2230, 2139, 2035, 1855, 1733, 1690, 1626, 1574, 1466, 1452, 1437, 1428, 1380, 1373, 1365, 1332, 1312, 1285, 1271, 1258, 1212, 1199, 1186, 1149, 1134, 1108, 1064, 1043, 1010, 978, 945, 910, 896, 886, 850, 717, 693, 631, 552, 532.

E-Spiroketalenolether-Acetat (Abb. 78 C)

2951, 2924, 2883, 2849, 2139, 1743, 1628, 1574, 1465, 1438, 1380, 1368, 1361, 1348, 1339, 1304, 1282, 1268, 1232, 1189, 1155, 1147, 1095, 1085, 1068, 1050, 1012, 990, 949, 916, 899, 845, 712, 628, 605.

Z-Thiophen-Spiroketalenolether (Abb. 79 A)

3061, 2940, 2876, 2863, 2847, 2726, 2281, 2181, 1835, 1773, 1735, 1644, 1576, 1465, 1451, 1437, 1427, 1369, 1357, 1345, 1315, 1283, 1257, 1241, 1228, 1207, 1189, 1178, 1134, 1121, 1106, 1065, 1042, 978, 949, 942, 922, 907, 896, 855, 730, 690, 644, 613, 579, 550, 535.

Z-Thiophen-Spiroketalenolether-Derivat (Abb. 79 B)

3625, 3527, 3063, 2938, 2863, 1732, 1706, 1640, 1601, 1575, 1465, 1451, 1436, 1367, 1346, 1315, 1284, 1257, 1235, 1209, 1187, 1135, 1122, 1105, 1064, 1042, 1011, 978, 950, 941, 906, 896, 853, 695, 643.

E-(anti-) Epoxy-Spiroketalenolether (Abb. 80 A)

3041, 2942, 2910, 2878, 2844, 2726, 2233, 2139, 2033, 1922, 1649, 1465, 1450, 1437, 1389, 1360, 1333, 1295, 1281, 1266, 1259, 1212, 1204, 1196, 1184, 1170, 1143, 1104, 1065, 1044, 1010, 969, 941, 913, 890, 863, 725, 691, 620, 549.

E-(syn-) Epoxy-Spiroketalenolether (Abb. 80 B)

3036, 2942, 2909, 2882, 2865, 2844, 2729, 2385, 2234, 2146, 2034, 1960, 1722, 1645, 1497, 1483, 1466, 1438, 1384, 1355, 1334, 1297, 1283, 1268, 1259, 1231, 1209, 1195, 1186, 1158, 1138, 1100, 1080, 1063, 1047, 1009, 967, 944, 920, 898, 890, 856, 848, 724, 688, 631, 615, 555.

E-(anti-) Epoxy-Spiroketalenolether-Acetat (Abb. 81 A)

3453, 2954, 2932, 2912, 2852, 2138, 2034, 1738, 1653, 1439, 1390, 1371, 1278, 1235, 1211, 1189, 1173, 1145, 1110, 1078, 1061, 1014, 963, 937, 913, 898, 891, 865, 724, 682, 616, 604, 551.

E-(syn-) Epoxy-Spiroketalenolether-Acetat (Abb. 81 B)

3597, 2948, 2920, 2848, 2148, 1736, 1648, 1451, 1438, 1384, 1370, 1358, 1293, 1279, 1233, 1186, 1169, 1137, 1107, 1082, 1058, 1016, 965, 942, 922, 893, 853, 733, 683, 628, 604.

E-(syn-) Epoxy-Spiroketalenolether-Isovalerat (Abb. 81 C)

3034, 2952, 2920, 2866, 2847, 2147, 1733, 1648, 1462, 1450, 1432, 1411, 1383, 1366, 1357, 1334, 1320, 1308, 1280, 1261, 1239, 1210, 1194, 1181, 1165, 1139, 1118, 1093, 1061, 1020, 992, 967, 958, 934, 904, 857, 724, 702, 688, 634, 574.

^1H -NMR - Spektralanalyse

Die ^1H -NMR-Spektren wurden in deuteriertem Chloroform (CDCl_3) mit Tetramethylsilan (TMS) als Referenzverbindung aufgenommen. Die Lage der Kernresonanz-Absorption ist charakteristisch je nachdem ob sich die Protonen in der Nähe von Einfach-, bzw. Doppel-Bindungen oder von Sauerstoffatomen befinden. Die Feinstrukturierung der Signale, die auf Wechselwirkungen (Spin-Spin-Koppelung) benachbarter Kerne beruht, gibt Auskunft über die Verknüpfung von Atomgruppen. Entkoppelung durch Einstrahlung der entsprechenden Resonanzfrequenz bestimmter Protonen führt zur Vereinfachung der Kopplungsmuster benachbarter Protonen und ergibt somit die Möglichkeit unterschiedlich lange Kohlenstoffketten schrittweise zu analysieren.

In den folgenden Abbildungen werden die ^1H -NMR-Spektren von allen hier isolierten Polyacetylenen dargestellt. Die Zahlen über den Absorptionspeaks beziehen sich auf die Protonen, die sich an den ebenfalls durchnummerierten Kohlenstoffatomen der Strukturformeln befinden.

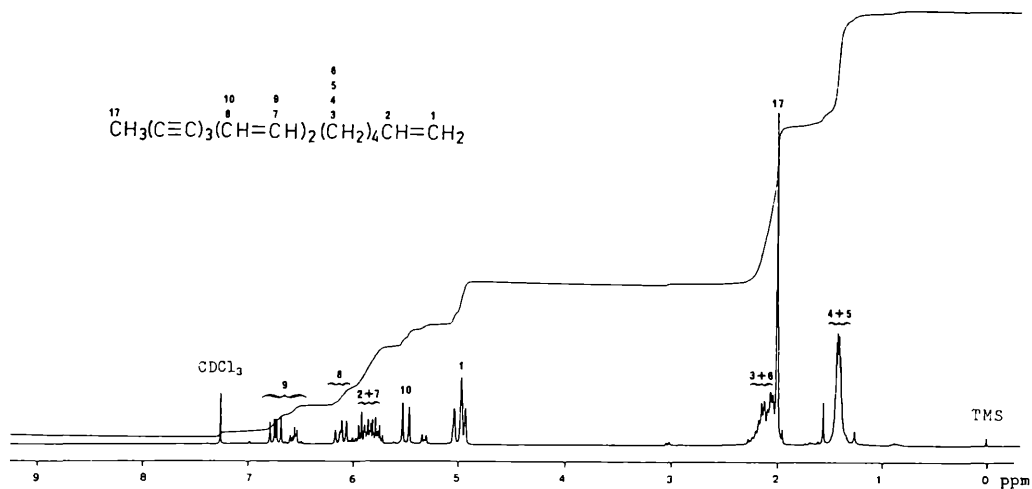


Abb. 82: Centaur X3 (Isomerengemisch E, E : Z, E = 3 : 1)

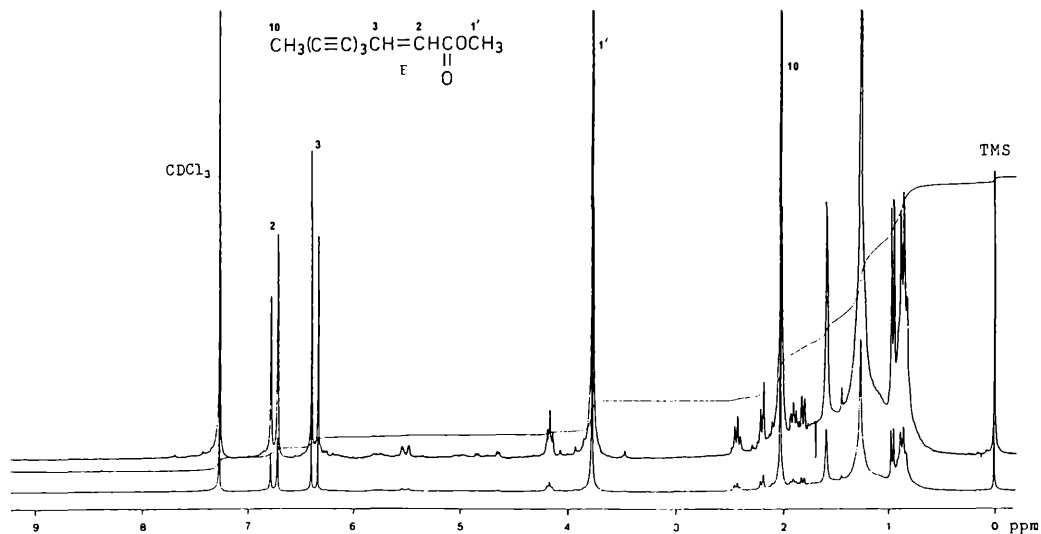


Abb. 83: E-Dehydromatricariaester

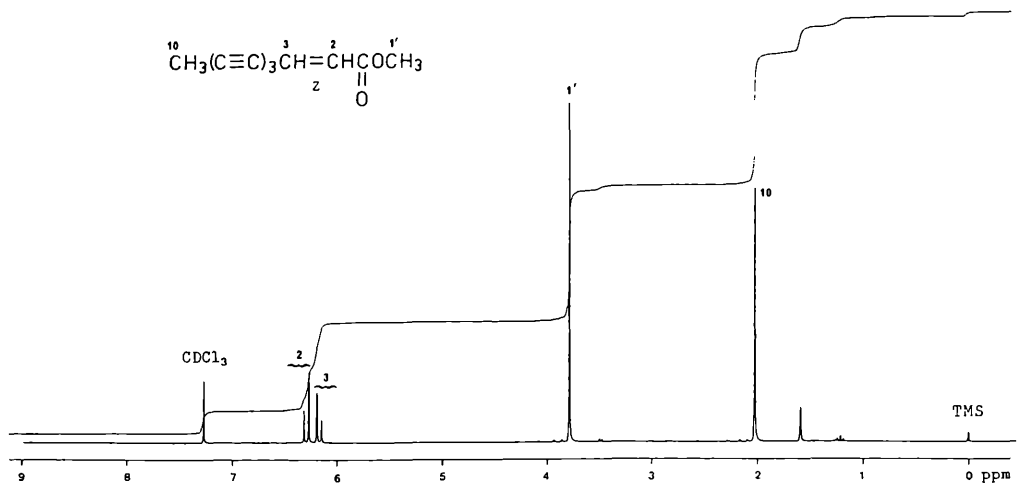


Abb. 84: Z-Dehydromatricariaester

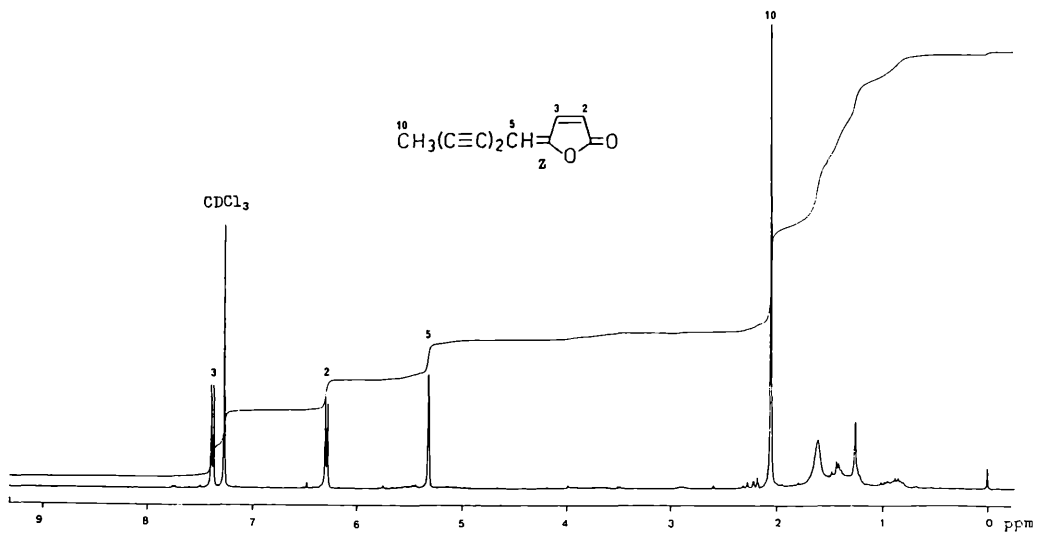


Abb. 85: Z-Butyrolakton

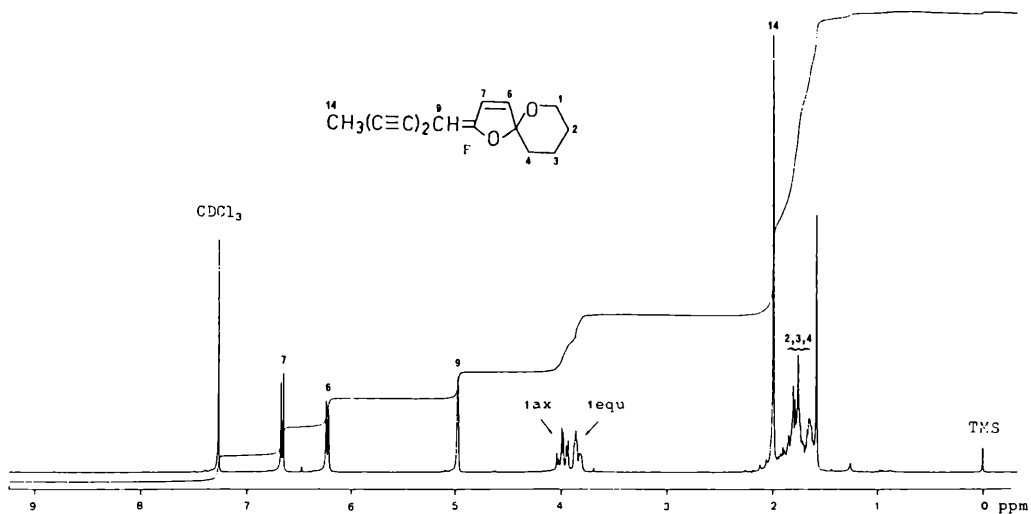


Abb. 86: E-Spiroketalenolether

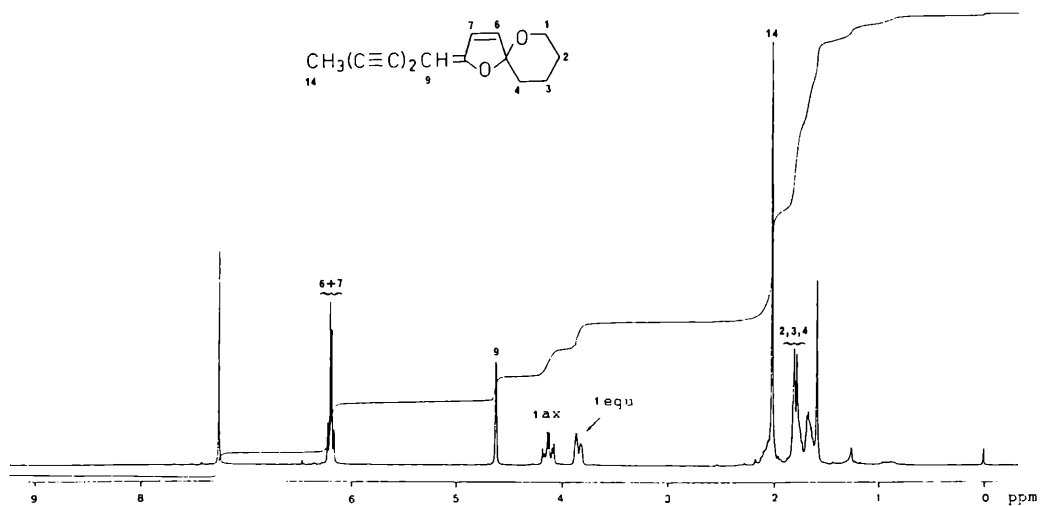


Abb. 87: Z-Spiroketalenolether

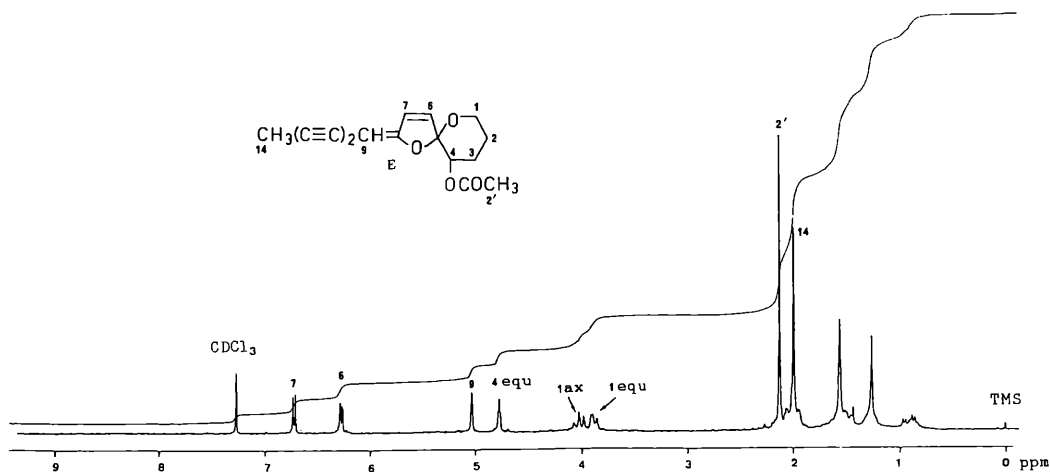


Abb. 88: E-Spiroketalenoether-Acetat

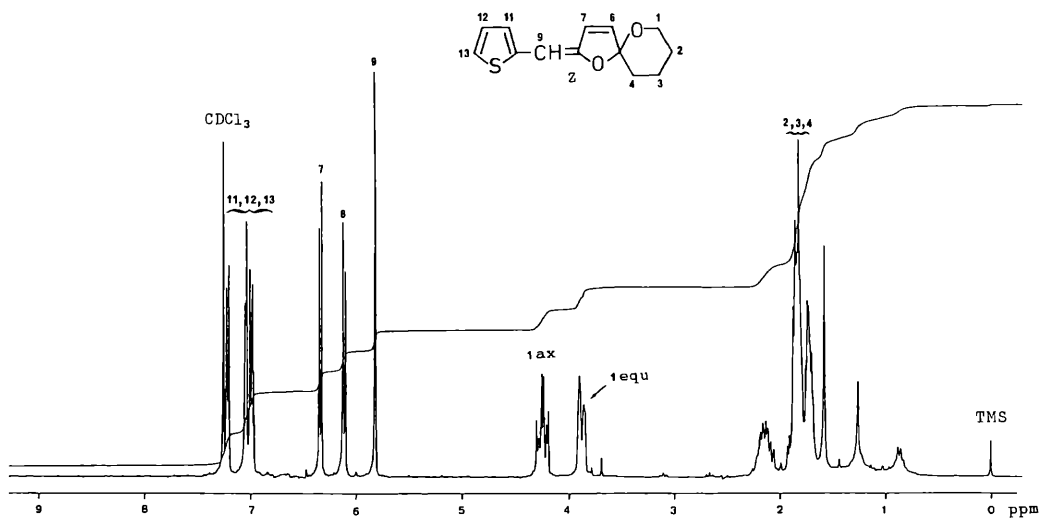


Abb. 89: Z-Thiophen-Spiroketalenoether

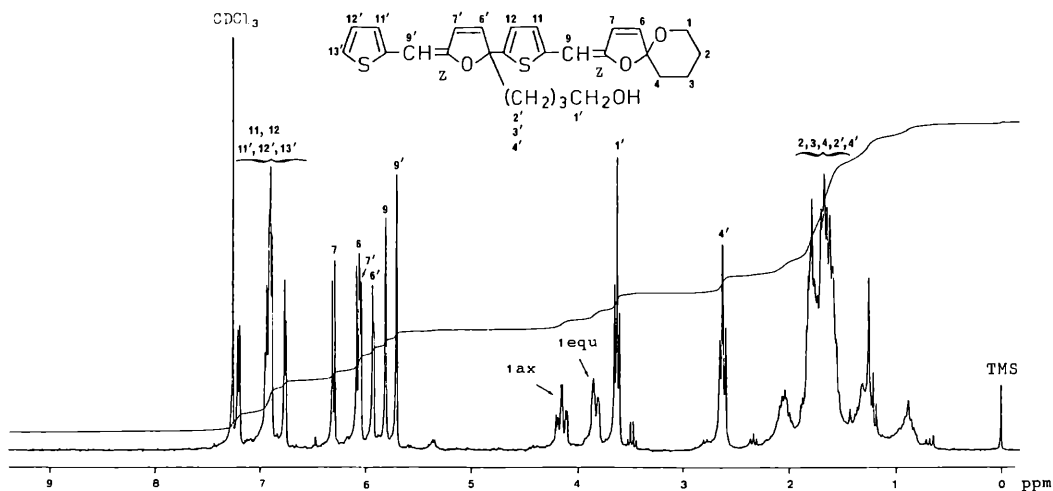
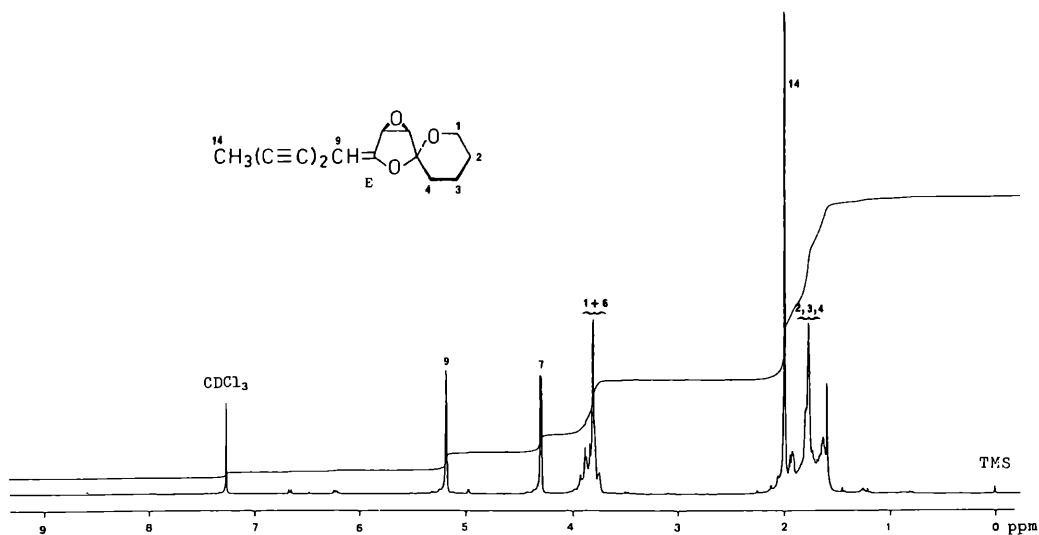


Abb. 90: Z-Thiophen-Spiroketalenolether-Derivat



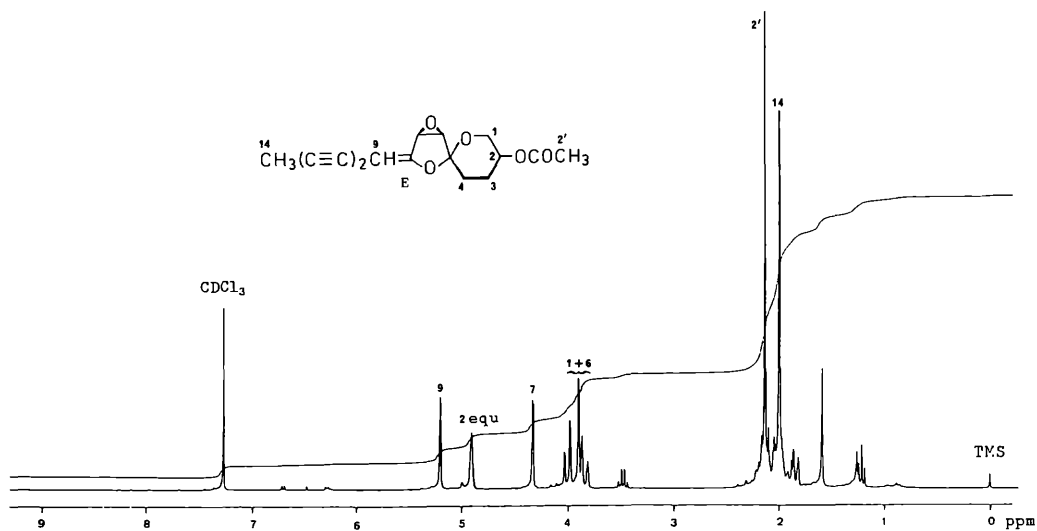


Abb. 92: *E*-(anti-) Epoxy-Spiroketalenoether-Acetat

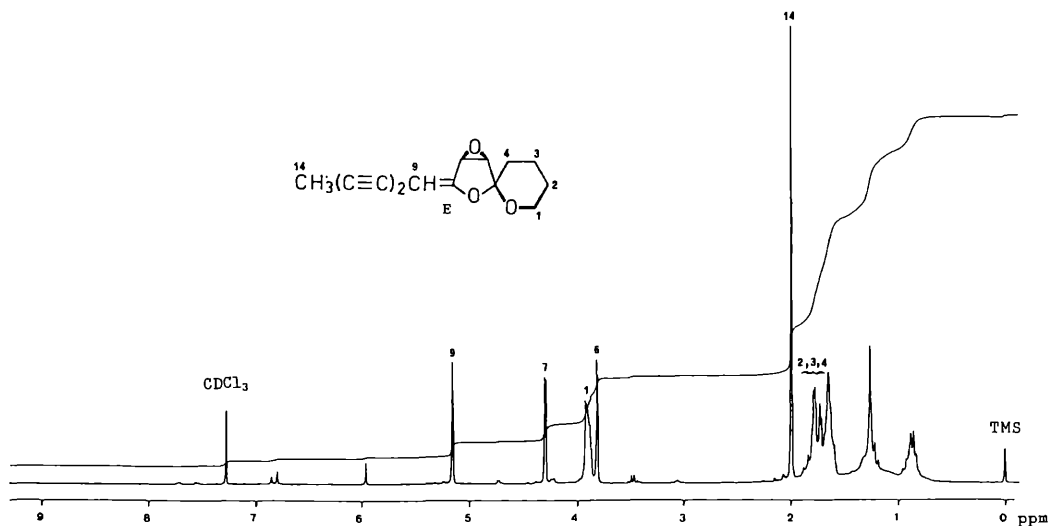


Abb. 93: *E*-(syn-) Epoxy-Spiroketalenoether

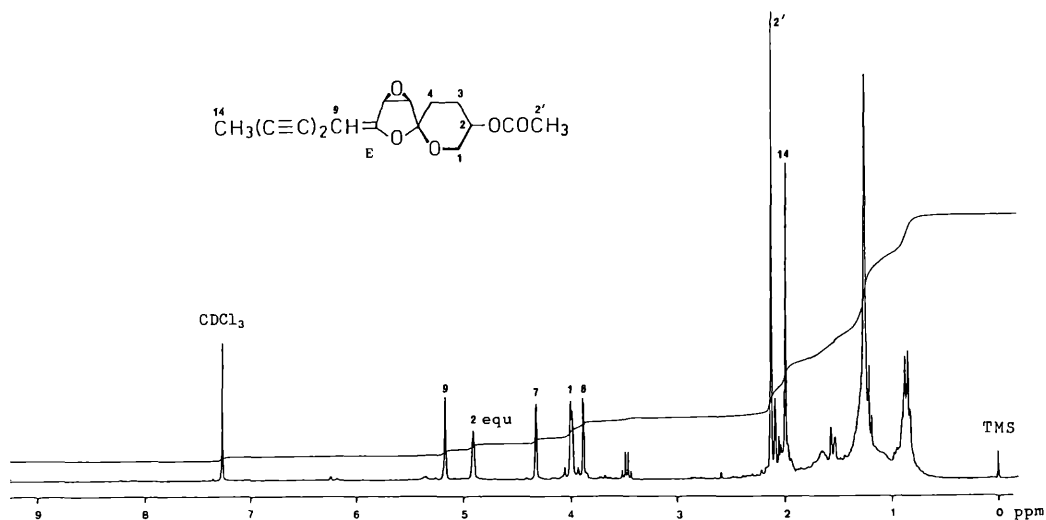


Abb. 94: E-(syn-) Epoxy-Spiroketalenolether-Acetat

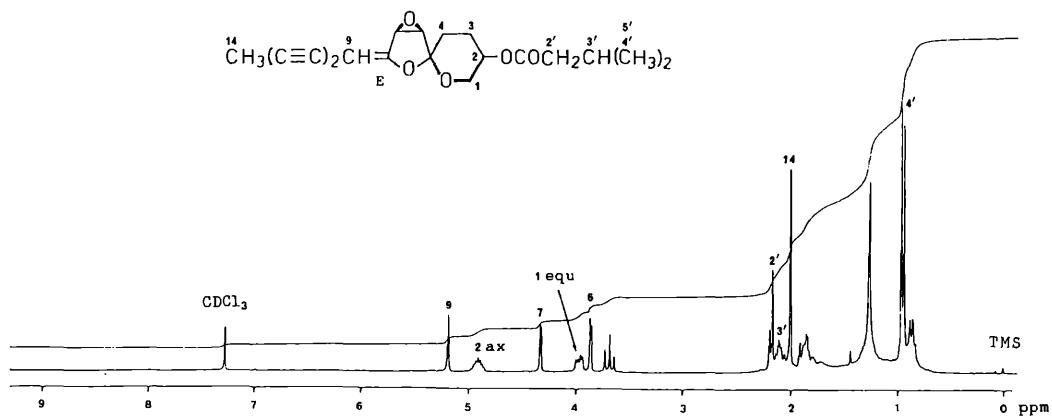


Abb. 95: E-(syn-) Epoxy-Spiroketalenolether-Isovalerat

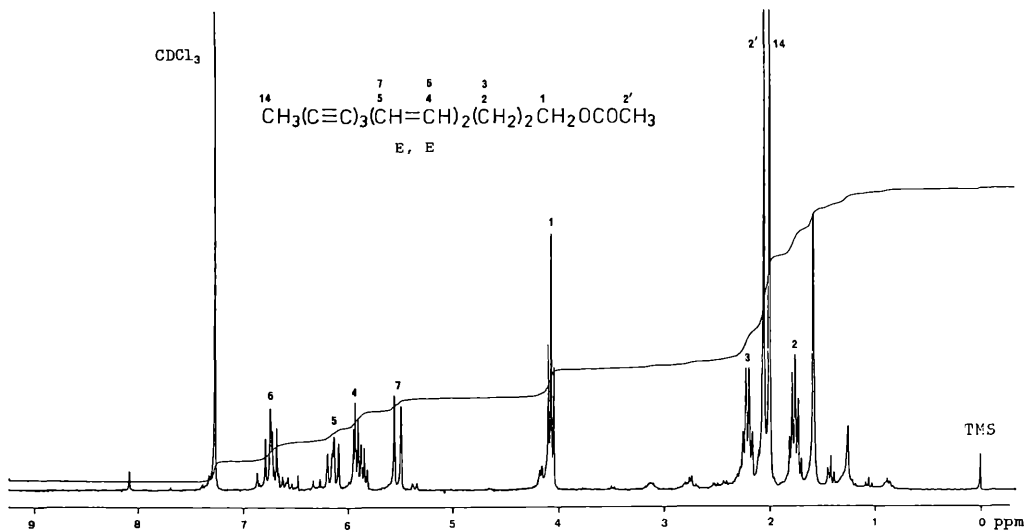


Abb. 96: E-,E-C₁₄-Acetat

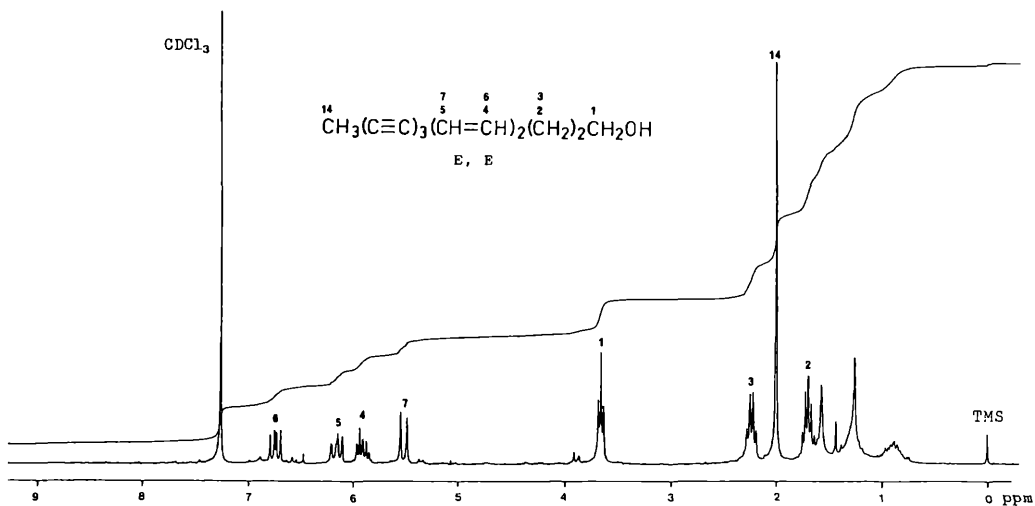


Abb. 97: E-,E-C₁₄-Alkohol

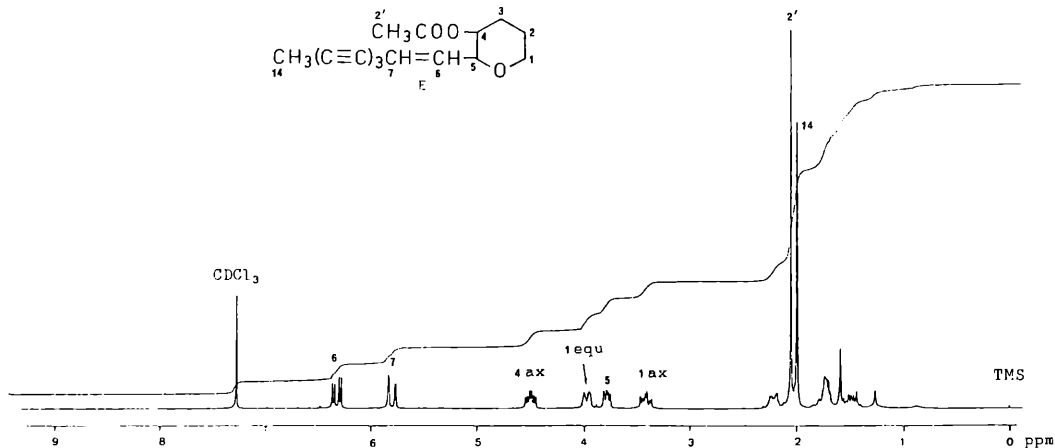


Abb. 98: E-Tetrahydropyran-Acetat

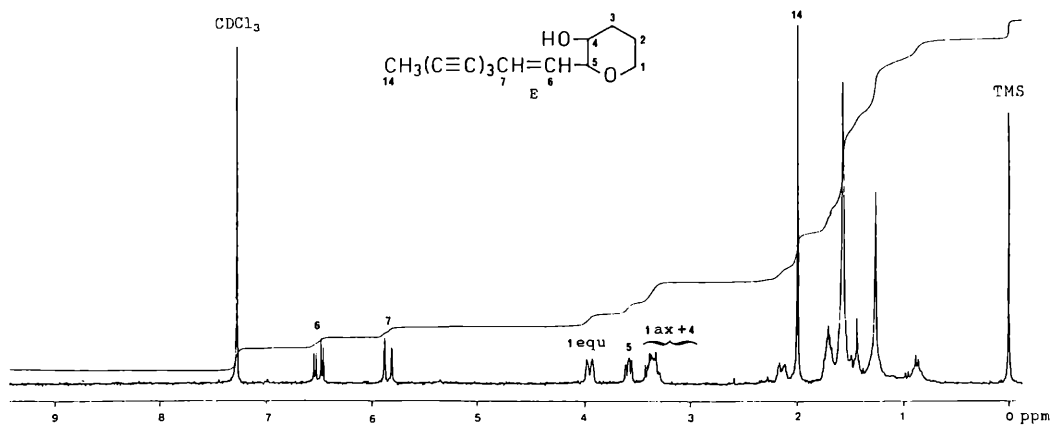


Abb. 99: E-Tetrahydropyran-Alkohol

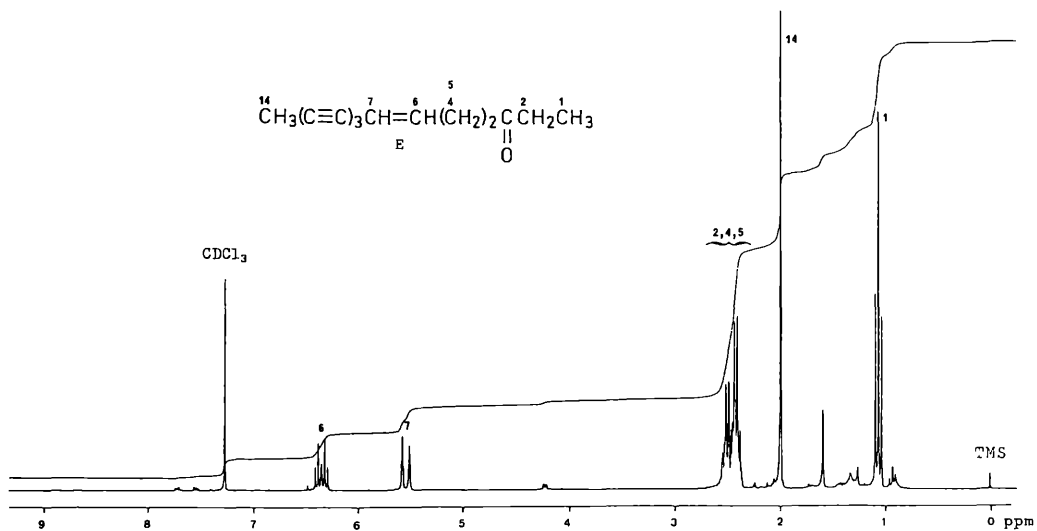


Abb. 100: E-Artemisiaketone

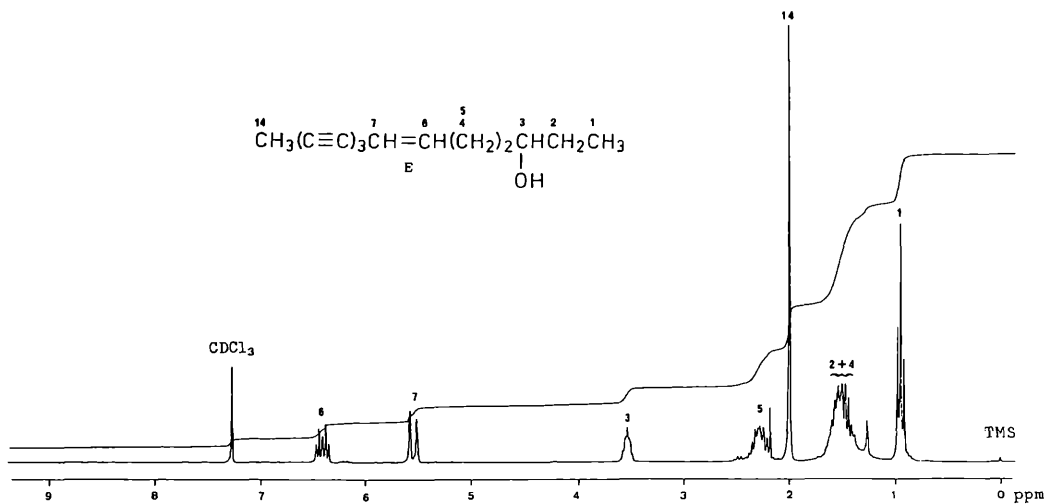


Abb. 101: E-Artemisia-Alkohol

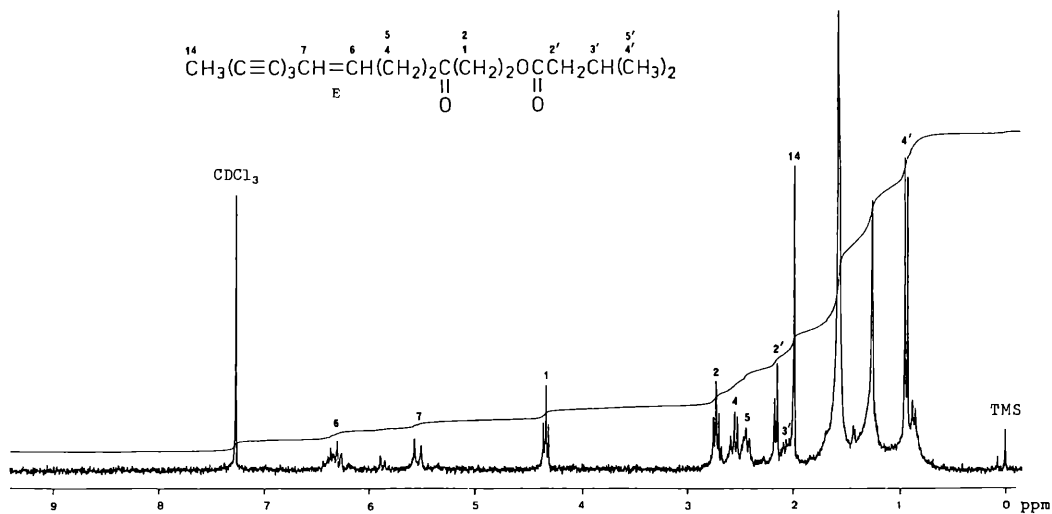


Abb. 102: E-Artemisiaketone-Isovalerat

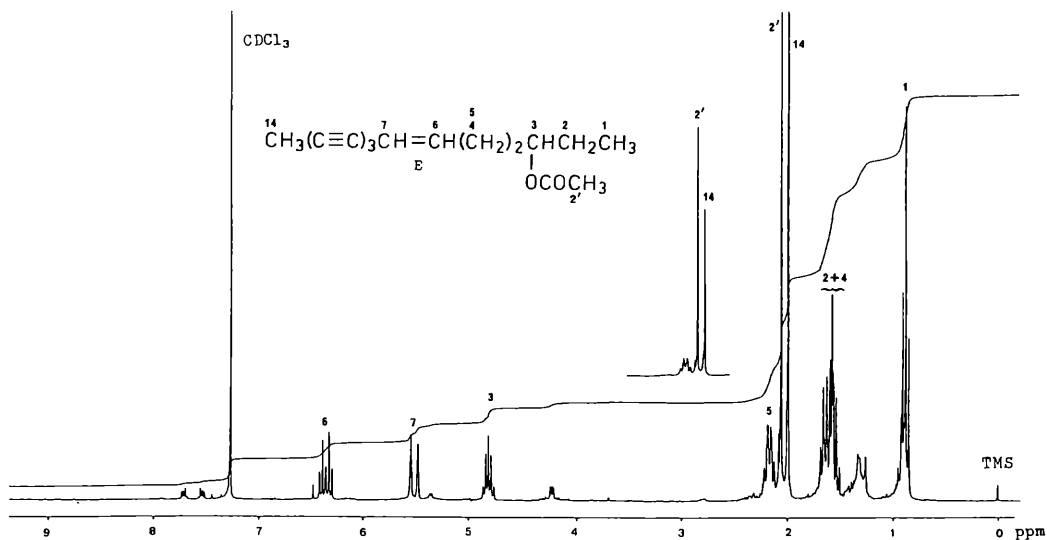


Abb. 103: E-Artemisia-Acetat

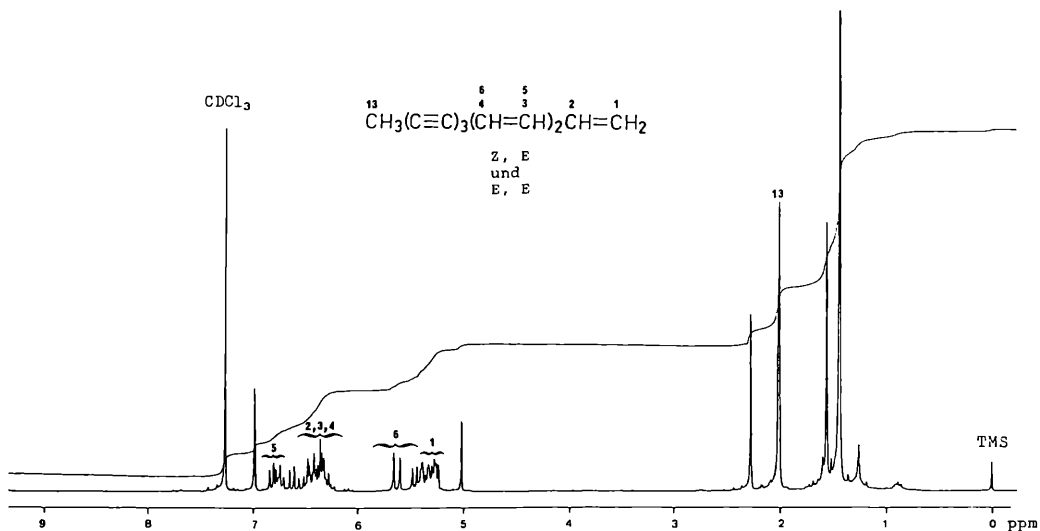


Abb. 104: Triintriene (Isomerengemisch E, E : Z, E = 3 : 2)

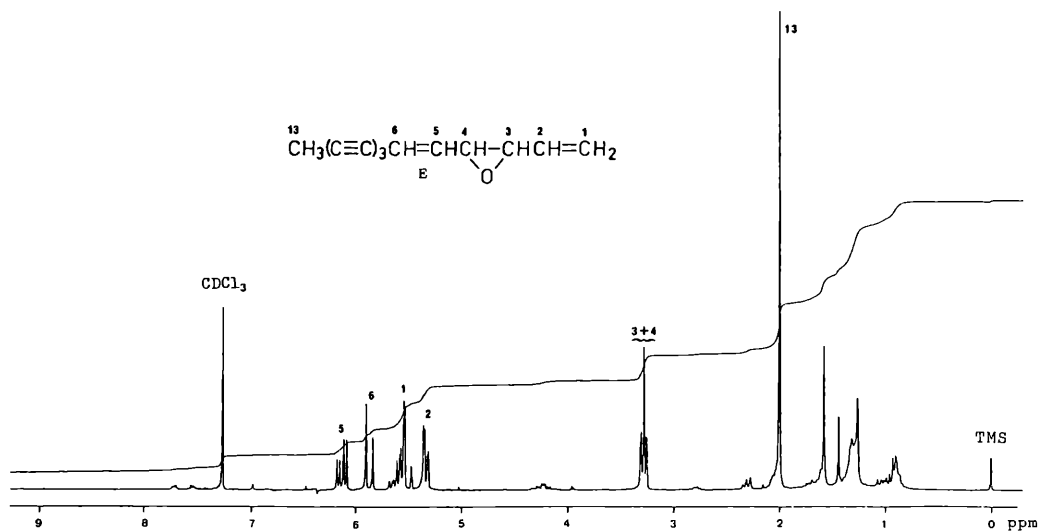


Abb. 105: E-Ponticaepoxid

Ergebnisse

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden 78 verschiedene Herkünfte von 28 Arten aus der Verwandtschaft von *A. vulgaris* ("Vulgares"-Gruppe) auf ihr Polyacetylen-Muster untersucht. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten wurden alle Pflanzen im blühenden Zustand geerntet und extrahiert. Dabei konnten 23 Polyacetylen-Derivate isoliert und mit spektroskopischen Methoden geprüft bzw. identifiziert werden (siehe Spektralanalyse-Kapitel). Ihre unterschiedliche Verbreitung in den verschiedenen Arten bzw. Herkünften konnte dann aber bereits durch den Vergleich ihrer sehr charakteristischen UV-Absorptionsspektren sowie ihrer chromatographischen Laufwerte ermittelt werden. Alle isolierten Derivate wurden in den nachfolgenden Tabellen nach biogenetischen Gesichtspunkten geordnet und in 8 Gruppen zusammengefaßt.

Bei der gesamthaften Betrachtung der vorliegenden Ergebnisse ergibt sich in der "Vulgares"-Gruppe ein unterschiedliches Akkumulationsverhalten zu den oben genannten acht Biogenesegruppen. Bei einigen Arten besteht ein starker Trend zur Ausbildung der C₁₇-Verbindung Centaur X₃ (Biosyntheseweg II; siehe Biosynthese-Kapitel), sowie der beiden C₁₀-Isomere des Dehydromatricariaesters (Biosyntheseweg B). Das mit den letzteren biogenetisch nahe verwandte Butyrolakton konnte dagegen nur in geringeren Mengen in einer einzigen Art festgestellt werden.

Innerhalb der übrigen Acetylene, die aus dem Biosyntheseweg A hervorgehen, kann eine unterschiedliche Betonung zur Akkumulation offenkettiger oder heterocyclischer Verbindungen beobachtet werden. Bei ersteren kommt es, abgesehen vom biogenetisch ursprünglichen C₁₄-Triindien-Alkohol bzw. Acetat (C₁₄-Alkohol bzw. C₁₄-Acetat), zu einer unterschiedlichen Akkumulation von Artemisiaketon oder von Triinrien bzw. des durch Epoxydierung daraus entstandenen Ponticaepoxids. Aus einigen Herkünften konnten dann auch noch einige weitere Derivate isoliert werden, und zwar die dem Artemisiaketon biogenetisch nahestehenden Ester (Artemisia-Acetat und Artemisiaketon-Isovalerat; siehe WALLNÖFER & al. 1989) sowie die beiden Tetrahydropyrane (Ichthyothereol und das entsprechende Acetat). Die Verbreitung dieser Derivate scheint jedoch aufgrund der vorliegenden Befunde eher begrenzt zu sein. Da der entsprechende Artemisia-Alkohol im Gegensatz zu früher publizierten Ergebnissen aus der "Vulgares"-Gruppe (BOHLMANN & al. 1973) hier nicht nachgewiesen wer-

den konnte, wurde er in den Tabellen nicht aufgenommen. Zur Sicherstellung dieses Befundes wurde für einen chromatographischen Vergleich diese Verbindung eigens durch Reduktion mit NaBH₄ aus Artemisiaketon hergestellt.

Bei den für die Tribus *Anthemideae* besonders charakteristischen Spiroketalenolethern (= Spiroether, Ringenolether) kommt es durch die Ausbildung von Thiophenringen und Epoxidbrücken zu einer weiteren, für die "Vulgares"-Verwandtschaft wichtigen Differenzierung. Die Verbreitung der Spiroketalenolether-Epoxide beschränkt sich dabei auf einige wenige Arten, wo sie darüber hinaus auch noch in zwei verschiedenen isomeren Grundstrukturen vorliegen. Die eine davon (syn-Form) konnte im Laufe dieser Untersuchungen erstmals zusammen mit den entsprechenden Estern aus *A. selengensis* isoliert und identifiziert werden (BIRNECKER & al. 1988). Häufiger kommt es in der "Vulgares"-Gruppe zur Ausbildung des Thiophen-Spiroketalenolethers. Dabei fiel wiederholt das Auftreten eines weiteren Thiophenderivates auf. Nach eingehender Analyse konnte die Struktur dieses bisher unbekannten Thiophen-Dimeren (Abb. 57) ermittelt werden (HOFER & al. 1988). Im Gegensatz zu den Epoxy-Spiroketalenolethern, die aufgrund der bisherigen Befunde (BOHLMANN & al. 1973) durchwegs E-konfiguriert vorliegen, zeigen die anderen Spiroketalenolether mit Ausnahme der beiden Thiophenverbindungen eine unterschiedliche Akkumulationstendenz zu den E- oder Z-Isomeren. Ganz allgemein fällt in der "Vulgares"-Gruppe auf, daß die Ester der oben genannten Spiroketalenolether nur sporadisch vorkommen.

Die Acetylmuster von allen Arten und Herkunftsn wurden in vier Tabellen (IV-VII) übersichtlich zusammengefaßt. Dabei beziehen sich die Nummern auf der linken Spalte der Tabellen auf die Experimentalkulturen bzw. Wildaufsammlungen der entsprechenden Sippen (siehe Herkunftsverzeichnis). Da die verschiedenen Acetylenausstattungen kaum zu einer besseren Gruppierung innerhalb der "Vulgares" beitragen, wurde die Gliederung der Arten so weit als möglich nach morphologischen Ähnlichkeiten vorgenommen. Bei den amerikanischen Arten wurde auch auf ihre geographische Herkunft Rücksicht genommen. Sie wurden daher in einer eigenen Tabelle (VII) zusammengefaßt. Die eher heterogenen ostasiatischen Vertreter wurden aus Übersichtsgründen auf drei Tabellen aufgeteilt. Dabei wirken die verschiedenen Herkunftsn der *A. princeps-montana*-Gruppe (Tabelle IV) sowie die verschiedenen Vertreter aus der Verwandtschaft um

A. stolonifera und *A. integrifolia* (Tabelle V) eher einheitlich. Alle übrigen asiatischen Arten, von denen meist nur eine Herkunft untersucht wurde, zeigen dagegen eine größere Heterogenität in ihrer Polyacetylenausstattung (Tabelle VI). Von *A. vulgaris* s.str. wurden in der vorliegenden Untersuchung 25 verschiedene Herkünfte analysiert. Wegen der weitgehenden Uniformität in der Stoffausstattung wurden davon stellvertretend nur zwei Herkünfte in die Tabelle VI aufgenommen und den asiatischen Arten gegenübergestellt. Auch die sehr wahrscheinlich aus Ostasien stammende und über Frankreich in Europa eingeschleppte *A. verlotiorum*, wurde in diese Tabelle aufgenommen. Die von POLJAKOW (1961) in eine eigene Sektion gestellte *A. stelleriana* (Abb. 46) wurde aufgrund habitueller und fruchtmorphologischer Ähnlichkeiten ebenfalls am Schluß dieser Tabelle angeführt.

Im Bestreben einen umfassenden Überblick über die Biosynthesekapazität der gesamten "Vulgares"-Gruppe zu bekommen, wurden möglichst viele Arten und Herkünfte untersucht. In Hinblick auf die sehr material- und zeitaufwendigen Trennmethode konnte nur bei einigen ausgewählten Vertretern die genaue Menge der Derivate ausgewogen werden (siehe Tab. III). Von dieser Erfahrung ausgehend und die unterschiedliche Fluoreszenzlöschung auf DC-Platten (siehe Material und Methode) berücksichtigend, ergaben sich dann dadurch auch bei den anderen Arten und Herkünften Hinweise auf die unterschiedlichen Mengen. Ein weiteres Maß für die Beurteilung der unterschiedlichen Akkumulationstendenzen ergab sich, unter Berücksichtigung der verschiedenen Extinktionen, auch aus dem Vergleich der verschiedenen Intensitäten der UV-Absorptionsspektren. Diese wurden bereits durch die Vortrennung der Rohextrakte auf Kieselgelsäulen (siehe Material und Methode) ermittelt. Für die tabellarische Auswertung schien es nun sinnvoll, die unterschiedlichen Akkumulationstendenzen innerhalb einer Herkunft bzw. Art deutlich herauszustellen. Da aber die Polyacetylen-Gesamtmengen bei den verschiedenen Arten und Herkünften stark variieren, würden bei Sippen mit geringen Polyacetylenmengen die verschiedenen Akkumulationstrends nicht mehr zum Ausdruck kommen. Daher wurden in den vorliegenden Tabellen nur die unterschiedlichen Akkumulationstendenzen innerhalb einer Art bzw. Herkunft mit drei verschiedenen Symbolen graphisch dargestellt. Ein direkter quantitativer Vergleich zwischen den einzelnen Sippen ist daher nicht möglich.

Tab. III Polyacetylen-Gesamtmen gen aus den unterirdischen Organen von vier verschiedenen *Artemisia*-Arten. AR-926: *A. carruthii*; AR-1185: *A. selengensis*; AR-809: *A. montana*; AR- 747: *A. cf. igniaria*. Die angegebenen Zahlen entsprechen den Mengen in mg/100 g angetrocknetem Pflanzenmaterial.

	AR-926	AR-1185	AR-809	AR-747
Centaur X ₃		4		50
E-Dehydromatricariaester		10		11
Z-Dehydromatricariaester		53		424
Z-Butyrolakton				8
E-Spiroketalenolether		11		
Z-Spiroketalenolether	102			
Z-Thiophen-Spiroketalenolether			17	
E-(syn-) Epoxy-Spiroketalenolether		63		
E-(syn-) Epoxy-Spiroketalenolether-Acetat		7		
E-(syn-) Epoxy-Spiroketalenolether-Isovalerat		48		
E-, E-C ₁₄ -Acetat	8	2		
E-, E-C ₁₄ -Alkohol	4	3		
E-Artemisiaketon	58	2	3	
E-Artemisia-Acetat	35			
Triinatrien		6	2	

Die *A. princeps* - *montana* - Gruppe (Tabelle IV)

Beide Arten sind durch kräftige Ausläufersysteme gekennzeichnet und werden vorwiegend für Japan angegeben. Ihre Abgrenzung gegenüber den nahe verwandten Arten auf dem asiatischen Festland erscheint in Hinblick auf die große morphologische Variabilität dieser Sippen äußerst problematisch. *A. princeps* (Abb. 42) selbst ist nach OHWI (1965) vorwiegend auf den drei südlichen Hauptinseln Japans sehr weit verbreitet und besiedelt vor allem die anthropogen beeinflussten Bereiche in den niederen Lagen. Im Gegensatz dazu kommt *A. montana* (Abb. 41) nur auf den beiden nördlichen Inseln (Hokkaido und Honshu) vor und ist ein typischer Bewohner der Bergwälder. Von *A. princeps* unterscheidet sie sich durch den hohen Wuchs und durch die großflächigen, etwas ledrigen Blätter.

Tab. IV Polyacetylenausstattung der *Artemisia princeps-montana*-Gruppe (Akkumulations-tendenz: ◇ = deutlich vorherrschend, O = gut erkennbar, + = schwach).

		Centaur X ₃	E-Dehydromatricariaester	Z-Dehydromatricariaester	Z-Butyrolakton	E-Spiroketalenoether	Z-Spiroketalenoether	E-Spiroketalenoether-Acetat	Z-Thiophen-Spiroketalenoether	Z-Thiophen-Spiroketalenoether-Derivat	E-(anti-) Epoxy-Spiroketalenoether	E-(anti-) Epoxy-Spiroketalenoether-Acetat	E-(syn-) Epoxy-Spiroketalenoether	E-(syn-) Epoxy-Spiroketalenoether-Acetat	E-(syn-) Epoxy-Spiroketalenoether-Isovalerat	E-,E-C ₁₄ -Acetat	E-,E-C ₁₄ -Alkohol	E-Tetrahydropyran-Acetat	E-Tetrahydropyran-Alkohol	E-Artemisiaketone	E-Artemisiaketone-Isovalerat	E-Artemisia-Acetat	Triintriene	E-Ponticaepoxid
804	<i>princeps</i>		O	+					O							+	+			◇			O	O
841	<i>princeps</i>		O	+												+	+			◇			O	◇
842	<i>princeps</i>															+	+			◇			O	◇
1271	<i>princeps</i>		+													O	+			◇			O	
810	<i>princeps</i>		+	+												◇	+			O			O	
844	<i>princeps</i>			+												◇	+			O			O	
811	<i>princeps</i>			+		◇										+	+			O			O	
839	<i>princeps</i>				◇											+	+			O			+	+
840	<i>princeps</i>		+		◇											+	+			+			+	+
192	<i>montana</i>															+				◇			O	
820	<i>montana</i>			+					◇							◇	+			+			O	
809	<i>montana</i>																		+				O	

Bei beiden Arten ist ein gemeinsamer Trend zur Ausbildung offenkettiger Acetylderivate feststellbar. Dabei wird neben den biogenetischen Vorläufern (C₁₄-Alkohol bzw. C₁₄-Acetat) und dem Triintriin, vor allem Artemisiaketon akkumuliert. Das sonst weit verbreitete und häufig dominierende Ponticaepoxid tritt hier jedoch deutlich zurück. Auffällig ist in dieser Verwandtschaftsgruppe, daß die sonst in den "Vulgares" häufig vorkommende C₁₇-Verbindung Centaur X₃ in den hier untersuchten Herkünften nicht nachgewiesen werden konnte. Durch ein deutliches Zurücktreten der gesamten Acetylen-Ausstattung läßt sich *A. montana* gut von *A. princeps* unterscheiden. Innerhalb der verschiedenen *A. princeps*-Herkünfte konnte die Tendenz entweder zur Akkumulation offenkettiger Derivate oder zu Spiroketalenolethern beobachtet werden. Von den Spiroketalenolethern treten hier vorwiegend die nicht substituierten E-Spiroketalenolether auf. Selten kommt es aber auch zur Ausbildung des Z-Isomers und des Thiophen-Spiroketalenolethers. Die sonst weit verbreiteten Dehydromatricariaester-Isomere treten in dieser Gruppe nur sporadisch und dann meist nur in geringeren Mengen auf.

Die *A. stolonifera* - *integrifolia* - Gruppe (Tabelle V)

In dieser Gruppe werden neun Herkünfte zusammengefaßt, die mit einer einzigen Ausnahme (AR-817: Japan) aus China, Korea und Südsibirien stammen. Diese Arten zeichnen sich durch ihren, im Vergleich mit *A. princeps* niedrigen bzw. zierlichen Wuchs und durch die ungeteilten, eher weniger tief fiederschnittigen, stark gezähnten Blätter aus. Charakteristisch sind auch die weitgehend ungeteilten, lanzettlichen Tragblätter im Infloreszenzbereich. Eine genaue Zuordnung zu den jeweiligen Arten erwies sich in dieser Gruppe als äußerst problematisch. Besonders die Unterscheidung zwischen *A. koidzumii* (Abb. 33, 34) und *A. stolonifera* (Abb. 47) scheint aufgrund der meist stark variierenden Blattmerkmale kaum möglich. Erschwerend kommt noch die unterschiedliche Auffassung zur Artabgrenzung in der Sowjetunion (POLJAKOW 1961) und in Japan (KITAMURA 1940; OHWI 1965) hinzu. Eine befriedigende Artabgrenzung wird wohl erst nach einer umfassenden systematisch-taxonomischen Neubearbeitung dieser Gruppe möglich sein.

Im Vergleich zur *A. princeps-montana*-Gruppe zeichnen sich diese Arten durch die deutliche Ausbildung des E-Dehydromatricariaesters und durch die mengenmäßige Dominanz der Spiroketalenolether aus. Die verschiede-

+ = schwach).

[illegible]

nen *A. koidzumii*-Herkünfte heben sich davon durch das Auftreten des Thiophen-Spiroketalenolethers deutlich ab. In *A. cf. brachyphylla* (Abb. 22) und *A. cf. saitoana* (Abb. 44) kommt es dagegen zur Epoxydierung der Spiroketalenolether. Im Gegensatz zur vorher genannten Gruppe treten hier die offenkettigen Derivate des Biosyntheseweges A.1 deutlich zurück, wobei meist nur das Artemisiaketon in etwas größeren Mengen vorkommt. In *A. cf. saitoana* konnten überhaupt keine offenkettigen Derivate aus diesem Biosyntheseweg isoliert werden. Bemerkenswert ist ferner, daß die sonst in der vorliegenden Untersuchung nirgends vorgefundenen Tetrahydropyran-Derivate in den beiden Herkünften von *A. integrifolia* (Abb. 32) gebildet werden. Wie bereits in der *A. princeps-montana*-Gruppe wurde auch hier kein Centaur X₃ nachgewiesen.

Die übrigen, vorwiegend ostasiatischen Arten (Tabelle VI)

In Tabelle VI werden, mit Ausnahme der bereits früher erwähnten *A. vulgaris*, *A. verlotiorum* und *A. stelleriana*, weitere asiatische Vertreter aus der "Vulgares"-Gruppe zusammengestellt. Im Gegensatz zu den Sippen in Tabelle IV und V lassen sich diese Arten aufgrund ihrer morphologischen Merkmalsausstattung jedoch deutlich voneinander unterscheiden. In einigen Fällen konnte jedoch auch hier keine eindeutige Artbestimmung vorgenommen werden. Die entsprechenden Sippen wurden mit cf. gekennzeichnet. Abgesehen von *A. stelleriana* (Abb. 46), die sogar in eine eigene Sektion gestellt wird (POLJAKOW 1961), erweisen sich auch die fünf verschiedenen Herkünfte von *A. anomala* (Abb. 20) morphologisch von den übrigen Arten deutlich abgesetzt durch die hell gefärbten (Hüllblätter der Blütenköpfchen weißlich) und vom vegetativen Bereich gut abgehobenen Infloreszenzen. Die Blätter zeigen unterseits eine weniger starke Behaarung und sind mit Ausnahme der früh abfallenden untersten Stengelblätter meist ganzrandig.

Im Hinblick auf diese, recht unterschiedliche Zusammensetzung der Arten bzw. Herkünfte ist in dieser Tabelle auch kein einheitlicher Trend in der Polyacetylenausstattung erkennbar. Die Gruppierung der einzelnen Arten wurde hier vorwiegend aufgrund der ähnlichen Polyacetylenmuster vorgenommen. Demnach konnte in der Gruppe von *A. cf. igniaria* bis *A. mongolica* ein deutliches Vorherrschen offenkettiger Verbindungen festgestellt werden. Dabei erweist sich vor allem Centaur X₃ und Z-Dehydromatricariaester als mengenmäßig vorherrschend. Darüber hinaus kommt vor allem

[illegible]

in *A. rubripes* (Abb. 43) und in *A. vulgaris* auch Artemisiaketone in größeren Mengen vor. In den restlichen Sippen von AR-1203 bis AR-685 kommt es zu einem deutlichen Dominieren der Spiroketalenolether. In der aus Ceylon stammenden *A. dubia* (Abb. 29), sowie in den beiden japanischen Herkunftstypen von *A. monophylla* (Abb. 40) kommt außerdem Ponticaepoxid in größeren Mengen vor. Sowohl in *A. dubia* als auch in der möglicherweise damit näher verwandten *A. cf. indica* fallen größere Mengen von Epoxy-Spiroketalenolethern auf. In einigen Arten (*A. selengensis*, *A. verlotiorum*) werden außerdem auch Z-Dehydromatricariaester und Centaur X₃ akkumuliert, die aber bei den restlichen Sippen (AR-803 bis AR-685) nicht mehr festgestellt werden konnten. Eine sehr komplexe Stoffausstattung weist die ostasiatische *A. selengensis* (Abb. 45) auf: Neben dem bereits genannten Z-Dehydromatricariaester wird in dieser habituell sehr auffälligen Art vor allem der Z-Spiroketalenolether zusammen mit den hier erstmals isolierten Epoxy-Spiroketalenolether-Isomeren akkumuliert (siehe BIRNECKER & al. 1988, WALLNÖFER & al. 1989). Die offenkettigen Derivate des Biosyntheseweges A.1 hingegen, sind hier nur in Spuren vertreten. Im Gegensatz dazu konnten aus einer Naturaufsammlung von *A. incisa* (Abb. 31) nur der Thiophen-Spiroketalenolether als allein dominierende Verbindung beobachtet werden. Ebenfalls große Mengen von Thiophen-Spiroketalenolether wurden aber auch in *A. verlotiorum* gefunden, die sich aber durch die zusätzliche Akkumulation anderer Derivate z.B. Dehydromatricariaester und Centaur X₃ davon deutlich unterscheidet. Innerhalb der *A. anomala*-Herkünfte werden ebenfalls Spiroketalenolether akkumuliert. Dabei können sowohl der entsprechende Z-Spiroketalenolether als auch der Thiophen-Spiroketalenolether zusammen auftreten. Zwei Herkunftstypen (AR-1167 und AR-1229) fallen dagegen durch die zusätzliche starke Akkumulation von Ponticaepoxid und durch das deutliche Zurücktreten des Z-Spiroketalenolethers auf. Ähnlich wie bei *A. incisa* werden auch die beiden Herkunftstypen von *A. stelleriana* durch das Vorherrschen des Thiophen-Spiroketalenolethers gekennzeichnet. Wie bei anderen Arten, wo der Thiophen-Spiroketalenolether in großen Mengen akkumuliert wird, konnte auch in diesen beiden Herkunftstypen ein weiteres bis dahin unbekanntes Thiophen-Spiroketalenolether-Derivat isoliert werden (siehe HOFER & al. 1988).

Die amerikanischen Arten (Tabelle VII)

Von den nordamerikanischen Vertretern aus der "Vulgares"-Gruppe wurden im Laufe dieser Untersuchungen 11 verschiedene Arten bzw. Herkunftsorte untersucht. Mit Ausnahme von *A. tilesii* (Abb. 48), die mit mehreren Unterarten in den arktischen Bereichen von Eurasien und Nordamerika zuhause ist, kommen alle übrigen Arten in stärker xerischen Lebensräumen vor und zeigen dementsprechende Anpassungsmerkmale. Die Blätter sind hier nicht nur auf der Unterseite, sondern vielfach auch an der Oberseite von einem dicken Haarfilz überzogen. Auch die Blütenköpfchen und die Stängel sind oft filzig behaart. Bei den vermutlich abgeleiteteren Sippen (*A. ludoviciana*, *A. douglasiana*, vgl. KECK 1946) kann zudem eine deutliche Tendenz zur Reduktion der Blatt-Spreiten und der Fiederung beobachtet werden. Neben den fiederspaltigen Blättern (meist grundständige Frühlingsblätter) kommen auf ein und derselben Pflanze auch ganzrandige, lineal-lanzettliche Blätter vor. Die größte Anpassung an xerische Standorte zeigt *A. carruthii* (Abb. 23), die schmal-linealische, fiederlappige Blätter besitzt.

In der Polyacetylenausstattung fällt in erster Linie das Zurücktreten der, mit Artemisiaketone nahe verwandten Verbindungen (Biosyntheseweg A.1) auf. Mit Ausnahme des vorherrschenden Artemisiaketons in *A. carruthii* und *A. michauxiana* (Abb. 38) und der großen Mengen von Z-Dehydromatricariaester in *A. tilesii*, werden alle anderen Arten und Herkunftsorte vor allem durch die Ausbildung der Spiroketalenolether gekennzeichnet. Innerhalb der Spiroketalenolether kommt es zu einer weiteren wichtigen Differenzierung: Die beiden Herkunftsorte von *A. ludoviciana* (Abb. 37a) werden dabei durch die Biosynthese des Thiophen-Spiroketalenolethers und durch das Vorkommen eines damit nahe verwandten Derivates von allen anderen Arten sehr gut abgehoben. *A. mexicana* (Abb. 37b) und *A. douglasiana* (Abb. 24-28) sind dagegen durch große Mengen von Epoxy-Spiroketalenolether gekennzeichnet. In zwei *A. douglasiana*-Herkunftsorten (AR-891, AR-812) konnten die sonst in den "Vulgares" nur sehr seltenen Acetat-Ester dieser Verbindung nachgewiesen werden. Auffällig ist in den meisten Herkunftsorten das gleichzeitige Auftreten des Z-Spiroketalenolethers und des Epoxy-Spiroketalenolethers. Die C₁₇-Verbindung Centaur X₃ wurde in vier Herkunftsorten von *A. douglasiana* nur in Spuren festgestellt. Die Dehydromatricariaester-Isomere scheinen bei den amerikanischen Vertretern eher sporadisch aufzutreten. Mit Ausnahme der bereits genannten *A. tilesii* konn-

+ = schwach).

[illegible]

ten aber auch in *A. mexicana* und in einer *A. douglasiana*-Herkunft (AR-812) größere Mengen an Z-Dehydromatricariaester festgestellt werden. Der E-Dehydromatricariaester tritt jedoch nirgends in größeren Mengen auf. Die beiden auch habituell abweichenden Arten *A. carruthii* und *A. michauxiana* fallen demgegenüber durch die betonte Akkumulation des Artemisiaketons auf. Die Stoffausstattung von *A. carruthii* wird darüber hinaus noch durch einen neuen, biogenetisch dem Artemisiaketon nahestehenden Ester (Artemisia-Acetat) gekennzeichnet (siehe WALLNÖFER & al. 1989).

Diskussion

Bei der gesamthaften Betrachtung der in Tabelle IV-VII zusammengefaßten Ergebnisse zeichnen sich innerhalb der "Vulgares"-Gruppe unterschiedliche Akkumulationstendenzen bei den verschiedenen Polyacetylderivaten ab. Demnach dominieren hier unter den *Anthemideae*-Polyinen (Abb. 1) neben dem vermutlich ursprünglichen Centaur X₃ (Biosyntheseweg II) vor allem die Derivate aus dem Biosyntheseweg I. Die in der Untergattung *Dracunculus* sehr weit verbreiteten Dehydrofalcarinol-Derivate (Biosyntheseweg III) konnten hier nirgends festgestellt werden. Vom Biosyntheseweg I wiederum kommt es hier nur zur Ausbildung der Richtungen A und B, währenddem die Derivate aus dem Biosyntheseweg C (5-Spiroketalenolether, Thiophenfurane und aromatische Acetylene vom Typ des Frutescin) hier nicht nachgewiesen werden konnten. Deutlich ausgeprägt sind bei den "Vulgares" dagegen vor allem unterschiedliche Trends zu offenkettigen Derivaten der Biosynthesewege II, B bzw. A.1 und zu den zyklischen Derivaten des Biosyntheseweges A.2.

Innerhalb der offenkettigen Verbindungen kommt es dabei zur Ausbildung von drei verschiedenen Biosyntheserichtungen: Zur Akkumulation der C₁₇-Verbindung Centaur X₃ (Biosyntheseweg II), der Ausbildung der Dehydromatricariaester-Isomeren und des damit nahe verwandten Butyrolaktons (C₁₀, Biosyntheseweg B) sowie zur Synthese der Derivate des Artemisiaketons und Triintriens (C₁₄ bzw. C₁₃, Biosyntheseweg A.1). Da die Akkumulation dieser drei Stoffgruppen in den verschiedenen Arten unterschiedlich ist, scheint es sich dabei um getrennte Biogenesewege zu handeln.

Innerhalb der Spiroketalenolether kommt es durch die zusätzliche Ausbildung von Thiophen- und Epoxyderivaten zu einer weiteren Auffächerung

dieser Biogenesetendenz. Da die offenkettigen Derivate durch sehr ausgeprägte und charakteristische UV-Absorptionsspektren gekennzeichnet sind, ist ihr Auftreten bereits in geringsten Konzentrationen feststellbar. Dagegen liegt die Erfassungsgrenze bei den Spiroketalenolethern mit weniger markanten UV-Spektren wesentlich niedriger. Es ist daher denkbar, daß in Gemischen ihr Auftreten in kleineren Mengen nicht immer registriert wurde.

In Hinblick auf die Biosynthese und weitere Verbreitung des Centaur X₃ auch in anderen Triben, scheint es sich hier um einen eher ursprünglichen Vertreter in der Polyacetylenausstattung zu handeln. Aufgrund der vorliegenden Befunde fällt die Verbreitung dieser Verbindung besonders in den eurasiatischen Vertretern in der Tabelle VI auf. Bemerkenswert ist dabei die gemeinsame Akkumulation mit Z-Dehydromatricariaester. Besonders bei den 25, hier untersuchten *A. vulgaris*-Herkünften, dominieren diese beiden Verbindungen zusammen mit dem C₁₄-Acetylen Artemisiaketon. Ähnliche Tendenzen sind auch in *A. rubripes*, *A. mongolica* und in den beiden *A. lavandulifolia*-Herkünften feststellbar. Diese Übereinstimmungen sind umso bemerkenswerter, da *A. rubripes* und *A. lavandulifolia* neben habituellen Ähnlichkeiten auch durch diploide Chromosomensätze ($x = 8$, vergleiche Tabelle I, siehe Seite 26) auffallen. Im Rahmen dieser Betrachtung könnte daher dieser Stoffausstattung eine eher ursprüngliche Stellung zukommen.

Besondere Beachtung verdient hier auch die unterschiedliche Betonung des Z- und E-konfigurierten Dehydromatricariaesters. Obwohl es bereits unter UV-Einwirkung zur Isomerisierung dieser beiden Verbindungen kommen kann, ist aufgrund der vorliegenden Befunde bereits im Rohextrakt eine deutliche Präferenz zu dem einen oder anderen Isomeren gegeben. Diese Differenzierung scheint daher auch in Hinblick auf die gleichbleibenden Extraktionsbedingungen und die schonende Aufarbeitung genetisch fixiert zu sein. Neben dem bereits erwähnten, dominierenden Z-Dehydromatricariaester in den asiatischen Herkünften (Tabelle VI), konnte auch bei den amerikanischen Vertretern (Tabelle VII) ein Vorherrschen dieses Isomeren festgestellt werden. Im Gegensatz dazu akkumulieren die verschiedenen Herkünfte von *A. princeps* (Tabelle IV) und die verschiedenen Vertreter der *A. koidzumii-integrifolia*-Gruppe (Tabelle V) die entsprechenden E-Isomeren. Dabei werden hier nie so große Mengen, wie beim Z-Dehydromatricariaester akkumuliert. *A. igniaria* fällt durch die besonders starke und ausschließliche Akkumulation des Centaur X₃ und der C₁₀-Deri-

vate (Dehydromatricariaester) auf (vgl. Tabelle III, siehe Seite 100). Diese starke Anreicherung des Dehydromatricariaesters scheint auch die Voraussetzung für die Ausbildung des Butyrolaktons zu geben. Dieses Lakton, das bereits in verschiedenen Vertretern der "Vulgares"-Gruppe festgestellt wurde (BOHLMANN & al. 1973; DRAKE & LAM 1974), konnte in der vorliegenden Arbeit nur in dieser Art und da nur in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Erfahrungen mit den Experimentalkulturen haben darüber hinaus gezeigt, daß es bei kultivierten Pflanzen zu einer verstärkten Akkumulation des Dehydromatricariaesters kommen kann (GREGER verb.). In Hinblick auf die bereits bekannte, wachstums- und keimungshemmende Wirkung (KOBAYASHI & al. 1980) des Dehydromatricariaesters, könnte dieser Verbindung auch bei den "Vulgares" eine besondere ökologische Bedeutung zukommen (siehe Ökologie-Kapitel).

Eine zentrale Position unter den Polyacetylenen in der "Vulgares"-Gruppe nimmt auch das Artemisiaketon ein. Zusammen mit dem Triintriin und dem Ponticaepoxid leitet es sich vom C₁₄-Alkohol ab (Biosyntheseweg A.1). Letzterer ist meistens nur in Spuren nachweisbar. In einigen Fällen (*A. princeps*: AR-810, 844; *A. montana*: AR-820; *A. argyi*: AR-1184) wird er aber quantitativ zum Acetat verestert, wodurch der weitere Biogenesefluß in diesen Sippen weitgehend blockiert wird. Das durchgehend ungesättigte Triintriin konnte hier nirgends in großen Mengen festgestellt werden; wohl aber in einigen Fällen das entsprechende Epoxy-Derivat (Tabelle VI). In Hinblick auf das unterschiedliche Vorkommen von Ponticaepoxid in verschiedenen Herkünften von *A. anomala* ist dieser Trend offensichtlich infraspezifischen Schwankungen unterworfen. Interessant ist dabei die vikariierende Akkumulationstendenz zwischen Ponticaepoxid und Z-Spiroketalenoether (vgl. AR-1102, 629, 787 bzw. AR-1229 und 1167). In den amerikanischen Herkünften treten die Derivate des Biosyntheseweges A.1 nur sporadisch auf. Dabei sind die Polyacetylenmuster von *A. carruthii* und *A. michauxiana* durch das nahezu ausschließliche Auftreten von Artemisiaketon charakterisiert. Ähnlich wie bei *A. igniaria*, wo die alleinige Betonung der Dehydromatricariaester-Akkumulation die Grundlage für die Biosynthese des Butyrolaktons gegeben haben könnte, könnte auch bei *A. carruthii* ein ähnlicher Verlauf für Artemisiaketon angenommen werden. Dabei kommt es hier durch eine weitere Derivatisierung zur Akkumulation des entsprechenden Artemisia-Acetats. In einer *A. vulgaris*-Herkunft (AR-1182) konnte darüber hinaus in kleineren Mengen auch das bisher unbekannte

Artemisiaketon-Isovalerat isoliert werden. Sowohl seine Verbreitung als auch Akkumulation scheint aber weitgehend beschränkt zu sein. Die beiden biogenetisch mit Artemisiaketon ebenfalls nächst verwandten Tetrahydropyran- (Ichthyothereol-) Derivate konnten bisher nur aus *A. integrifolia* isoliert werden. Dabei konnte neben kleinen Mengen Ichthyothereol auch das entsprechende Acetat in größeren Mengen festgestellt werden. Auf seine piscide Wirkung wurde bereits im Ökologie-Kapitel hingewiesen.

Bei den Spiroketalenolethern ist das vikariierende Vorkommen von Thiophen- oder Epoxy-Spiroketalenolethern besonders bemerkenswert. Der Z-Spiroketalenolether selbst wird im Gegensatz zum E-Isomer häufig zusammen mit den entsprechenden Thiophen- und Epoxy-Derivaten akkumuliert. Diese Epoxy-Spiroketalenolether sind besonders reichlich in den amerikanischen Herkunftten vertreten; ansonsten sind sie bei den "Vulgares" eher sporadisch verbreitet. In Hinblick auf die auffallend starke und nahezu alleinige Akkumulation, sowohl des Epoxy- als auch des Thiophen-Spiroketalenolethers drängt sich die Vermutung auf, daß gerade diesen Stoffen eine wichtige ökologische Rolle zukommen könnte.

Die hier dargestellten Polyacetylenausstattungen in den einzelnen Arten der "Vulgares" sind durchaus mit den bereits vorliegenden Ergebnissen von BOHLMANN & al. (1973) vergleichbar. Ein direkter Vergleich der Befunde ist aber aufgrund der verworrenen Nomenklatur und Systematik in dieser Verwandtschaftsgruppe nicht immer möglich. Wie eine kritische Durchsicht der vorhandenen Herbarbelege gezeigt hat, sind einige der von BOHLMANN untersuchten Arten unter einem falschen Artnamen publiziert worden (z.B. *A. selengensis*, GREGER verb.). Zusätzlich zu den hier beschriebenen Polyacetylenen konnte BOHLMANN auch noch einige weitere Derivate aus dieser Verwandtschaftsgruppe isolieren und beschreiben. Abgesehen von den unterschiedlichen Arten, sind diese zusätzlichen Befunde wohl auf die Untersuchung von größeren Pflanzenmengen zurückzuführen. Dabei wurden von dieser Arbeitsgruppe oft mehrere Kilogramm unterirdischer Pflanzenteile extrahiert (siehe z.B. BOHLMANN & RODE 1967). Einige dieser Stoffe konnten aber trotz der großen Ausgangsmengen nur in sehr geringen Konzentrationen festgestellt werden. Im Rahmen der hier vorliegenden Untersuchung wurden aber wesentlich geringere Pflanzenmengen (ca. 100 g) extrahiert. Daher ist hier wohl zu erwarten, daß die Konzentration einiger Derivate (z.B. Artemisia-Alkohol) bereits unterhalb der Detektionsgrenze liegt. Entgegen den Beobachtungen von GREGER

(verb.) konnten BOHLMANN & al. (1973) auch einige Polyacetylene in den oberirdischen Pflanzenteilen feststellen. DRAKE & LAM (1974) gelang es drei Polyacetylene (Centaur X₃, Dehydromatricariaester und Artemisiaketone) in den Blütenköpfchen, nicht aber in den übrigen oberirdischen Teilen von *A. vulgaris* nachzuweisen. Möglicherweise stammen auch die von BOHLMANN & al. (1973) angegebenen Acetylene aus diesem Organbereich.

Besondere jahreszeitliche Schwankungen in der Polyacetylenausstattung konnten in der "Vulgares"- Gruppe nicht festgestellt werden. Dies steht auch in Einklang mit den Befunden von YANO & al. (1972) in *A. princeps* und von DRAKE & LAM (1974) bzw. BOHLMANN & HÄNEL (verb.) bei *A. vulgaris*.

Die vorliegenden Befunde lassen darauf schließen, daß die Polyacetylenausstattungen weitgehend genetisch fixiert sind und daher nach verwandtschaftlichen Gesichtspunkten ausgerichtet sind. Dabei spielt nicht so sehr das Auftreten einzelner Derivate eine große Rolle, sondern eher die Ausbildung verschiedener Derivate aus einem bestimmten Biosyntheseweg. So ist möglicherweise der Ausfall der Akkumulation der Spiroketalenolether in 25 verschiedenen *A. vulgaris*-Herkünften zu erklären, stattdessen kommt es hier zu einem allgemeinen Vorherrschen der drei Biosynthesetrends zum Centaur X₃, Dehydromatricariaester bzw. Artemisiaketone (Biosynthesewege II, B und A.1). Bei genauer Betrachtung der übrigen Arten ergibt sich hinsichtlich der Derivate des Biosyntheseweges A.1 eine unterschiedliche Schwerpunktsverteilung zu den Derivaten des Artemisiaketons einerseits und zum Triintriin bzw. Ponticaepoxid andererseits. In jenen Arten hingegen, wo die Spiroketalenolether akkumuliert werden, kommt es zu einem stärkeren Zurücktreten der offenkettigen Polyacetylene, insbesondere aber der Derivate aus dem Biosyntheseweg A.1.

Den systematischen Aussagewert der vorliegenden Ergebnisse richtig zu ermessen, erweist sich aufgrund der oben genannten verworrenen Nomenklatur, der nahen Verwandtschaft der untersuchten Sippen, der unbefriedigenden systematischen Gruppierung derselben, sowie der unterschiedlichen Stoffausstattung als sehr schwierig. In einigen Gruppen zeichnen sich allerdings einige biogenetische Schwerpunkte ab, die bei genauen Populationsstudien wichtige chemotaxonomische Kriterien ergeben könnten.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser vergleichenden, phytochemischen Untersuchung wurden die Petrolether : Diethylether (2 : 1) - Extrakte von 78 verschiedenen Arten bzw. Herkunftsn aus der *Artemisia*- "Vulgares"-Gruppe (*Anthemideae*/*Asteraceae*) auf ihre Polyacetylenmuster untersucht. Alle Gesamtextrakte wurden auf einer Kieselgel-Säule einheitlich vorgetrennt und die unterschiedlich polaren Fraktionen im UV-Spektralphotometer vermessen. Durch die sehr charakteristischen UV-Absorptionsspektren der Polyacetylene ergeben sich dadurch bereits erste wichtige Hinweise auf das Auftreten und das Akkumulationsverhalten dieser Verbindungen. Eine weitere Trennung auf Kieselgelplatten führte zur Isolierung reiner Substanzen. Es wurden 23 verschiedene Polyacetylene isoliert, deren Strukturen zunächst durch vergleichende UV- und IR-Spektralanalysen bestimmt und dann durch ^1H -NMR- und Massenspektroskopie (Institut für Organische Chemie der Universität Wien) geprüft bzw. aufgeklärt wurden. In enger Zusammenarbeit mit Univ.-Prof. O. Hofer (obiges Institut) wurden dabei sieben neue, bisher unbekannte Polyacetylderivate beschrieben. Als besonders bemerkenswert erwiesen sich dabei drei neue Epoxy-Spiroketalenolether-Derivate mit einer bisher unbekannten stereochemischen Grundstruktur (BIRNEK-KER & al. 1988, HOFER & al. 1988, WALLNÖFER & al. 1989). Von allen hier isolierten und gereinigten Acetylderivaten werden UV-, IR- und ^1H -NMR-Spektren graphisch präsentiert und interpretiert.

Aufgrund ihrer biogenetischen Zusammenhänge werden die verschiedenen Polyacetylene der "Vulgares" in acht Gruppen aufgeteilt. Eine tabellari-sche Übersicht zeigt hier ein weitgehend unterschiedliches Akkumulationsverhalten dieser Biogenese-Gruppen: Innerhalb der offenkettigen Polyacetylene kommt es zur unterschiedlichen Betonung der C₁₇-Verbindung Centaur X₃, der C₁₀-Dehydromatricariaester-Isomeren und der C₁₄- bzw. C₁₃-Derivate von Artemisiaketon und Triinrien (Biosynthesewege II, B und A.1). Bei den C₁₄-Spiroketalenolether lassen sich unterschiedliche Präferenzen, entweder zu E- oder Z-konfigurierten Derivaten, aber auch zu entsprechenden Thiophen- oder Epoxy-Spiroketalenolether feststellen. Bei den beiden letztgenannten Verbindungen kann es in manchen Arten zu einer nahezu alleinigen Akkumulation auf Kosten der anderen Derivate kommen. In diesen Fällen wird eine besondere ökologische Bedeutung dieser Acetylene in Erwägung gezogen.

Trotz der allgemein bekannten Photoisomerisierung der Dehydromatricariaester, lassen die vorliegenden Ergebnisse darauf schließen, daß eine deutliche stereospezifische Akkumulation zum E- oder Z-Isomeren in den Pflanzen genetisch gesteuert wird. Ähnliches gilt auch für die E- bzw. Z-konfigurierten Spiroketalenolether und für die hier erstmals beschriebenen syn- und anti-Formen des Epoxy-Spiroketalenolethers. Das früher für die "Vulgares"-Gruppe öfters angegebene Butyrolakton, sowie die Tetrahydropyran-Derivate des Artemisiaketons wurden hier jedoch äußerst selten und dann nur in geringen Mengen festgestellt.

Obwohl in der "Vulgares"-Gruppe deutliche Unterschiede in der Acetylenausstattung auftreten und verschiedene Übereinstimmungen im Akkumulationsverhalten verwandtschaftliche Zusammenhänge errahnen lassen, ist eine chemosystematische Interpretation wegen der äußerst verworrenen Nomenklatur und der unbefriedigenden systematischen Gliederung in dieser Gruppe nur begrenzt möglich.

Summary

Petrol-Et₂O extracts from the underground parts of 78 species respectively different origins of the *Artemisia* "Vulgares" group were investigated to get more information about their polyacetylene patterns. A silicagel column was used for the preseparation of the raw extracts. The very characteristic UV-absorption spectra of the different fractions gave the first hints to occurrence and accumulation tendencies of the different acetylene compounds. Further separations by TLC led to the isolation of pure substances. 23 different polyacetylenes were isolated, whose structures were elucidated by comparison of the UV- and IR- spectra. The final structure was confirmed by ¹H-NMR and MS (Inst. of Organic Chemistry, University of Vienna). The stereochemistry of seven new polyacetylene derivatives could be described (BIRNECKER & al. 1988, HOFER & al. 1988, WALLNÖFER & al. 1989) in close cooperation with Prof. Dr. O. Hofer (Inst. of Organic Chemistry). Especially three new epoxy-spiroketal enolether derivatives with an unknown stereochemical structure type have proven to be very significant. UV-, IR- and ¹H-NMR spectra of all isolated and purified compounds are graphically presented and interpreted.

The different polyacetylenes of the "Vulgares" group are placed into eight divisions according to their biogenetical relationship. A tabellaric review

shows fairly different accumulation tendencies of this biogenetical group. Different formation tendencies to the C₁₇-compound Centaur X₃, the C₁₀-dehydromatricariaester isomers and the C₁₄- respectively C₁₃-derivatives of artemisiaketone and triintrien (biosynthesis routes II, B and A.1) can be observed within open chained polyacetylenes. Also different preferences to E-, Z-configured spiroketal enolethers or to corresponding thiophen and epoxy spiroketal enolethers were eminent within the spiroketal enolethers. The two last mentioned compounds can be accumulated solely, whereas all the others are suppressed. A special ecological relevance of these acetylenes can be taken into consideration in this case.

The comparsion of numerous closely related taxa seems to induce the genetical fixation of the formation of the different stereochemical patterns. In spite of the easy photoisomerisation of the dehydromatricariaester the recent results suggest the existance of a genetical steering mechanism of the stereospecific accumulation of both stereoisomers in the plant. Similar conditions can be assumed for the E-, Z-spiroketal enolethers and for the syn- and anti-configuration of the epoxy spiroketal enolether. Butyrolactone, which has often been reported from the "Vulgares" group (BOHLMANN & al. 1973), and the tetrahydropyran derivatives occur very seldom and then only in small amounts.

Although there are significant differences in the acetylene patterns and although different similarities suggest systematical relationship, a chemosystematical interpretation is only possible in a limited way because of the extremely confused nomenclature and the unsatisfactory systematical grouping of the "Vulgares".

Literaturverzeichnis

- ALLEN, E.H. & THOMAS, C.A. (1971): Trans-trans-3,11,-tridecadiene-5,7,9-triyn-1,2-diol, an antifungal polyacetylene from diseased Safflower (*Carthamus tinctorius*). - Phytochemistry 10, 1579-1582.
- ANET, E.F.L.J., LYTGOE, B., SILK, M.H. & TRIPPETT, S. (1953): Oenanthotoxin and cicutoxin. Isolation and structures. - J.Chem.Soc., 309-322.
- ANONYM, (1975): Iconographia Cormophytorum Sinicorum. Tomus IV.
- ARNASON, J.T., BOURQUE, G.J., MADHOSINGH, C. & ORR, W. (1986): Disruption of membrane functions in *Fusarium culmorum* by an acetylenic allelochemical. - Biochem.Syst.Ecol. 14, 569-574.

- ARNASON, T., SWAIN, T., WAT, C.-K., GRAHAM, E.A., PARTINGTON, S. & TOWERS, G.H.N. (1981): Mosquito larvicidal activity of polyacetylenes from species in the *Asteraceae*. - *Biochem.Syst.Ecol.* **9**, 63-68.
- BANTHORPE, D.V., BAXENDALE, D., GATFORD, C. & WILLIAMS, S.R. (1971): Monoterpenes of some *Artemisia* and *Tanacetum* species grown in England. - *Pl.Med* **20**, 147-152.
- BICCHI, C., FRATTINI, C. & SACCO, T. (1985): Essential oils of three *Artemisia* species. - *Phytochemistry* **24**, 2440-2442.
- BIRNECKER, W., WALLNÖFER, B., HOFER, O. & GREGER, H. (1988): Relative and absolute configurations of two naturally occurring acetylenic spiroketal enol ether epoxides. - *Tetrahedron* **44**, 267-276.
- BOHLMANN, F., BURKHARDT, T. & ZDERO, C. (1973): Naturally occurring acetylenes. - Academic Press, London, New York.
- BOHLMANN, F. & RODE, K.-M. (1967): Die Inhaltsstoffe aus *Artemisia selengensis* auct. - *Chem.Ber.* **100**, 1940-1943.
- CAMM, E.L., TOWERS, G.H.N. & MITCHELL, J.C. (1975): UV-mediated antibiotic activity of some *Compositae* species. - *Phytochemistry* **14**, 2007-2011.
- CASCON, S.C., MORS, W.B., TURSCH, B.M., APLIN, R.T. & DURHAM, L.J. (1965): Ichthyothereol and its acetate, the active polyacetylene constituents of *Ichthyothere terminalis* (SPRENG.) MALME, a fish poison from the lower Amazon. - *J.Chem.Soc.* **87**, 5237-5241.
- CHRISTENSEN, L.P. (1992): Acetylenes and related compounds in *Anthemideae*. - *Phytochemistry* **31**, 7-49.
- DE WIT, P.J.G.M. & KODDE, E. (1981): Induction of polyacetylenic phytoalexins in *Lyopersicon esculentum* after inoculation with *Cladosporium fulvum* (syn. *Fulvia fulva*). - *Physiol.Plant Pathol.* **18**, 143-148.
- DRAKE, D. & LAM, J. (1974): Polyacetylenes of *Artemisia vulgaris*. - *Phytochemistry* **13**, 455-457.
- EHRENDORFER, F. (1964): Notizen zur Cytotaxonomie und Evolution der Gattung *Artemisia*. - *Österr.Bot.Z.* **111**, 84-142.
- ETSE, J.T. & WATERMAN, P.G. (1986): Alkaloids and an acetylenic lactone from the stem bark of *Sapranthus palanga*. - *Phytochemistry* **25**, 1903-1905.
- FAWCETT, C.H., SPENCER, D.M. & WAIN, R.L. (1969): The isolation and properties of a fungicidal compound present in seedlings of *Vicia faba*. - *Neth.J.Plant Pathol.* **75**, 72-81.
- GARROD, B., LEA, E.J.A., & LEWIS, B.G. (1979): Studies on the mechanism of action of the antifungal compound faltarindiol. - *New Phytol.* **83**, 463-471.
- GOMMERS, F.J. & GEERLIGS, J.W.G. (1973): Lethal effect of near ultraviolet light on *Pratylenchus penetrans* from roots of *Tagetes*. - *Nematologica* **19**, 389-393.

- GOPINATH, K.W., MAHANTA, P.K., BOHLMANN, F. & ZDERO, C. (1976): Über die Polylone aus *Alphonsea ventricosa* HOOK f. und TH. - *Tetrahedron* **32**, 737-740.
- GREGER, H. (1977): *Anthemideae* - chemical review. In: HEYWOOD, V.H., HARBORNE, J.B. & TURNER, B.L. (Eds.): *The biology and chemistry of the Compositae*. Vol. **2**, 899-941. - Academic Press, London, New York, San Francisco.
- GREGER, H. (1982): New chemical markers within *Artemisia* (*Compositae-Anthemideae*). In: MARGARIS, N., KOEDAM, A. & VOKOU, D. (Eds.): *Aromatic plants: Basic and applied aspects*. (p. 153-163). - Martinus Nijhoff Publishers, The Hague, Boston, London.
- GREGER, H. (1984): Alkamides: Structural relationships, distribution and biological activity. - *Planta Med.* **50**, 365-458.
- GREGER, H., ZDERO, C. & BOHLMANN, F. (1986): Eudesman-12,8 β -olides and other terpenes from *Artemisia* species. - *Phytochemistry* **25**, 891-897.
- HALL, H.M. & CLEMENTS, F.E. (1923): The phylogenetic method in taxonomy. The north american species of *Artemisia*, *Chrysothamnus*, and *Atriplex*. - *Publ.Carnegie Inst.Wash.* **326**, 1-355.
- HANSEN, L. & BOLL, P.M. (1986): Polyacetylenes in *Araliaceae*: Their chemistry, biosynthesis and biological significance. - *Phytochemistry* **25**, 285-293.
- HARBORNE, J.B. & TURNER, B.L. (1984): *Plant chemosystematics*. - Academic Press, London, New York, San Francisco.
- HARGREAVES, J.A., MANSFIELD, J.W. & ROSSALL, S. (1977): Changes in phytoalexin concentrations in tissues of the broad bean plant (*Vicia faba* L.) following inoculation with species of *Botrytis*. - *Physiol.Plant.Pathol.* **11**, 227-242.
- HEGNAUER, R. (1962-1992): *Chemotaxonomie der Pflanzen*. - Birkhäuser Verlag, Basel, Boston, Berlin.
- HOFER, O., WALLNÖFER, B., WIDHALM, M. & GREGER, H. (1988): Naturally occurring thienyl-substituted spiroacetal enol ethers from *Artemisia ludoviciana*. *Liebigs Ann.Chem* **1988**, 525-529.
- JAKUPOVIK, J., CHAU-THI, T.V., WARNINIG, U., BOHLMANN, F. & GREGER, H. (1986): 11 β ,13-Dihydroguaianolides from *Artemisia douglasiana* and a thiophene acetylene from *A. schmidtiana*. - *Phytochemistry* **25**, 1663-1667.
- JENTE, R. & RICHTER, E. (1976): Zur Biosynthese des Dehydromatricariaesters. - *Phytochemistry* **15**, 1673-1679.
- KECK, D. (1946): A revision of the *Artemisia vulgaris* complex in North America. *Proc.Calif.Acad.Sci.*, ser. IV, **25/17**, 421-468.
- KITAMURA, S. (1940): *Compositae Japonicae* II. - *Mem.Coll.Sci.Kyoto Imp. Univ.*, Ser. B., **15/3/9**: 285-446, mit 11 Tafeln.
- KOBAYASHI, A., MORIMOTO, S., SHIBATA, Y., YAMASHITA, K. & NUMATA, M. (1980): C₁₀-Polyacetylenes as allelopathic substances in dominants in early stages of secondary succession. - *J.Chem.Ecol.* **6**, 119-131.

- McARTHUR, E.D., POPE, C.L. & FREEMAN, D.C. (1981): Chromosomal studies of subgenus *Tridentatae* of *Artemisia*: Evidence for autopolyploidy. - *Amer.J.Bot.* **68**, 589-605.
- NAKAI, T. (1911): *Flora Koreana. Pars secunda.* - *J.Coll.Sci. Imp.Univ., Tokyo* **31**, 1-573, mit 20 Tafeln.
- NOGUCHI, J., NAKAYAMA, S. & KAWANO, S. (1983): Karyotype analysis of *Artemisia rubripes*, an introduced species from the asiatic continent into Hokkaido, Japan, and a european species, *A. vulgaris*. - *J.Phytogeogr.Taxon.* **31**, 78-83.
- OHWI, J. (1965): *Flora of Japan.* - Smithsonian Inst. Washington, D.C.
- PAMPANINI, R. (1939): Materiali per lo studio delle Artemisie asiatiche, IV. - *Nuov.Giorn.Bot.Ital., n.s.*, **46**, 551-599.
- POLJAKOW, P.P. (1961): *Artemisia* L. In: SISKIN, B.K. & BOBROW, E.G. (Red.): *Flora SSSR.* Vol. **26**, 425-631. - Moskwa, Leningrad.
- RANDERATH, K. (1965): *Dünnschicht-Chromatographie.* - Verlag Chemie, Weinheim.
- ROBINS, D.J. (1977): *Senecioneae* - chemical review. In: HEYWOOD, V.H., HARBORNE, J.B. & TURNER, B.L. (Eds.): *The biology and chemistry of the Compositae.* Vol. **2**, 831-850. - Academic Press, London, New York, San Francisco.
- ROBINSON, H., BOHLMANN, F. & KING, R.M. (1979): Chemosystematic notes on the *Asteraceae* II. Acyclic sesquiterpenes. - *Phytologia* **41**, 387-395.
- SALEH, N.A.M., EL-NEGOUMY, S.I. & ABOU-ZAID, M.M. (1987): Flavonoids of *Artemisia judaica*, *A. monosperma* and *A. herba-alba*. - *Phytochemistry* **26**, 3059-3064.
- SEAMAN, F.C. (1982): Sesquiterpene lactones as taxonomic characters in the *Asteraceae*. - *Bot.Rev.* **48**, 121-595.
- STAHL, E. (1967): *Dünnschicht-Chromatographie. Ein Laboratoriumshandbuch.* - Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- STANGL, R. (1984): Vergleichende Analysen ätherischer Blattöle der Gattung *Artemisia* (*Asteraceae* - *Anthemideae*). - Diss. Univ. Wien.
- STANGL, R. & GREGER, H. (1980): Monoterpene und Systematik der Gattung *Artemisia* (*Asteraceae* - *Anthemideae*). - *Pl.Syst.Evol.* **136**, 125-136.
- SZABO, G.J. (1986): Vergleichende Untersuchungen der Laubblattcumarine in der Gattung *Artemisia* (*Asteraceae* - *Anthemideae*). - Diss.Univ.Wien.
- THOMAS, C.A. & ALLEN, E.H. (1970): An antifungal polyacetylene compound from *Phytophthora*-infected Safflower. - *Phytopathology* **60**, 261-263.
- TOWERS, G.H.N. (1984): Interactions of light with phytochemicals in some natural and novel systems. - *Can.J.Bot.* **62**, 2900-2911.
- WALLNÖFER, B., HOFER, O. & GREGER, H. (1989): Polyacetylenes from the *Artemisia* "Vulgares" group. - *Phytochemistry* **28**, 2687-2691.

- WAT, C.-K., PRASAD, S.K., GRAHAM, E.A., PARTINGTON, S., ARNASON, T. & TOWERS, G.H.N. (1981): Photosensitization of invertebrates by natural polyacetylenes. - Biochem. Syst.Ecol. **9**, 59-62.
- YANO, K., TAKAHASHI, S. & FURUKAWA, T. (1972): Polyacetylene compounds from japanese mugwort. - Pytochemistry **11**, 2577-2579.