

Stapfia

LINZ, 15. März 1989

Publikation der
Botanischen Arbeitsgemeinschaft am O.Ö.
Landesmuseum Linz

VERGLEICHENDE PHYTOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN IN DER GATTUNG *PEUCEDANUM* (*APIACEAE* - *APIOIDEAE*)

von Franz Hadaček, Wien

VERGLEICHENDE PHYTOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN
IN DER GATTUNG *PEUCEDANUM*
(*APIACEAE* - *APIOIDEAE*)

von Franz Hadaček, Wien

**Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet**

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	1
2. SYSTEMATISCHER ÜBERBLICK	5
3. MATERIAL UND METHODE	25
3.1. Pflanzenmaterial	25
3.2. Morphologische und Anatomische Untersuchungen	28
3.3. Phytochemische Untersuchungen	28
3.3.1. Extraktion	28
3.3.2. Vergleichende HPLC-Analyse	29
3.3.3. Präparative Auftrennung der Extrakte	32
3.3.4. Schmelzpunktbestimmung	35
3.3.5. UV-Spektroskopie	36
3.3.6. IR-Spektroskopie	37
3.3.7. NMR-Spektroskopie	37
3.3.8. Polarimetrie	37
3.3.9. Circular dichroismus (CD)	37
3.3.10. Massenspektroskopie	38
4. POLYACETYLENE	39
4.1. Vorkommen im Pflanzenreich	39
4.2. Biosynthese	41
4.3. Biologische Aktivität	45
4.4. Spektraldatenkatalog	46
4.5. Vergleichende Spektralanalyse	56
4.5.1. UV-Spektroskopie	56
4.5.2. IR-Spektroskopie	56
4.5.3. ¹ H-NMR Spektroskopie und Strukturaufklärung	57
5. ACETYLENISCHE UND OLEFINISCHE BUTENOLIDE	58
5.1. Vorkommen im Pflanzenreich	58
5.2. Biosynthese	59
5.3. Biologische Aktivität	60
5.4. Spektraldatenkatalog	60
5.5. Vergleichende Spektralanalyse	66
5.5.1. UV-Spektroskopie	66
5.5.2. IR-Spektroskopie	66
5.5.3. ¹ H-NMR Spektroskopie und Strukturaufklärung	66

6. CUMARINE	68
6.1. Vorkommen im Pflanzenreich	68
6.2. Biosynthese	72
6.3. Biologische Aktivität	79
6.4. Spektraldatenkatalog	82
6.5. Vergleichende Spektralanalyse	112
6.5.1. UV-Spektroskopie	112
6.5.2. IR-Spektroskopie	113
6.5.3. ^1H -NMR Spektroskopie und Strukturaufklärung	114
7. CHROMONE	122
7.1. Vorkommen im Pflanzenreich	122
7.2. Biosynthese	123
7.3. Biologische Aktivität	124
7.4. Spektraldatenkatalog	125
7.5. Vergleichende Spektralanalyse	133
7.5.1. UV-Spektroskopie	133
7.5.2. IR-Spektroskopie	134
7.5.3. ^1H -NMR Spektroskopie und Strukturaufklärung	134
8. ERGEBNISSE	138
8.1. <i>P. officinale</i>	139
8.2. <i>P. ostruthium</i>	140
8.3. <i>P. palustre</i>	141
8.4. <i>P. oreoselinum</i>	143
8.5. <i>P. cervaria</i>	145
8.6. <i>P. austriacum</i>	146
8.7. <i>P. rablense</i>	147
8.8. <i>P. verticillare</i>	148
8.9. <i>P. arenarium</i>	149
8.10. <i>P. carvifolia</i>	150
8.11. <i>P. schottii</i>	151
8.12. <i>P. alsaticum</i>	152
8.13. <i>P. venetum</i>	153
8.14. Organspezifische Untersuchungen	153
9. DISKUSSION	159
10. ZUSAMMENFASSUNG	171
11. LITERATUR	173
12. DANKSAGUNG	186

1. EINLEITUNG

Die Gattung *Peucedanum* L. gehört mit etwas mehr als 100 Arten zu den artenreichsten Gattungen der *Apiaceae*. Früher zählten nicht nur europäische, asiatische und afrikanische Arten dazu, sondern auch ca. 80 nordamerikanische (vgl. DRUDE 1898), die aber bereits schon von COULTER & ROSE (1900) in eine eigene Gattung *Lomatium* Rafin. gestellt wurden.

Die Familie der *Apiaceae* umfaßt neben wenigen, leicht verholzten Arten meist ein- bis mehrjährige, krautige und heliophile Arten in den temperaten Gebieten der alten und neuen Welt (MELCHIOR 1964). Während die Familienzugehörigkeit der verschiedenen Arten bereits im 16. Jahrhundert erkannt worden ist (vgl. CONSTANCE 1971), erwies sich jedoch eine weitere, taxonomische Gliederung innerhalb der Familie wegen der häufig auftretenden, morphologischen Konvergenzen als sehr problematisch (RECHINGER 1987). Die derzeit übliche Klassifikation innerhalb der Familie beruht vor allem auf anatomischen und morphologischen Merkmalen der Teilfrüchte (DRUDE 1898). Wie jedoch aus verschiedenen, systematischen Bearbeitungen [z.B. DE CANDOLLE (1830), BENTHAM & HOOKER (1867), BOISSIER (1872), DRUDE (1898) und KOSO-POLJANSKY (1916, 1917)] deutlich hervorgeht, gibt es dabei aber eine Fülle von divergierenden Ansichten über die inter- und infragenerischen Beziehungen (vgl. HEDGE & LAMOND 1987).

Auch *Peucedanum* wird im wesentlichen nur durch fruchtmorphologische Übereinstimmungen charakterisiert. Darüberhinaus gibt es aber eine große Anzahl von anderen, divergierenden Merkmalsbereichen, die eher auf eine heterogene Zusammensetzung dieser Gattung hinweisen. Dies wird auch durch die Autoren neuerer Florenwerke von Europa und Südwestasien zum Ausdruck gebracht (vgl. SOLOV'eva 1985, HEDGE & LAMOND 1987). Im enggesteckten, lokalen und regionalen Rahmen der verschiedenen Florenwerke wird jedoch von taxonomischen Revisionen meist abgesehen. Nach neueren Vorstellungen (PIMENOV 1987) umfaßt die Gattung *Peucedanum* selbst nur mehr einige nahe verwandte Sippen von *P. officinale*, der Typusart. Alle anderen Arten werden dagegen auf mehrere, kleinere Gattungen aufgeteilt.

Wie viele andere *Apiaceae* haben auch verschiedene *Peucedanum*-Arten in der Volksmedizin eine wichtige Bedeutung erlangt (vgl. FRENCH 1971). Am bekanntesten ist dabei *P. ostruthium*, das früher unter dem Namen "Meisterwurz" häufig auch in Gärten kultiviert wurde (THELLUNG 1925-26). Neben einer breiten Palette von Anwendungsmöglichkeiten wurde diese Droge vor allem als Mittel gegen Zahnweh, Wassersucht und zur Verhütung von Schlaganfällen eingesetzt. Der aus den unterirdischen Teilen gebrannte Schnaps war ein beliebtes Magenstärkungsmittel. Sowohl Kraut als auch Rhizome dienten zum Vertreiben der Hexen und zum Ausräuchern der Stuben. Außerdem verwendete man die Rhizom- und Ausläuferstücke dieser Pflanze als Gewürz bei der Bereitung von Kräuterkäse. Die Wurzel von *P. officinale* hingegen, enthält einen "gummiharzhaltigen,

unangenehm nach Schwefelbalsam riechenden Saft", welcher harn und schweißtreibend wirkt. Von großer Bedeutung war vor allem aber die Wirkung als Expectorans, als Mittel gegen Stockungen im Unterleib sowie als Antiskorbuticum. Ebenso wurden auch die Wurzeln von *P. oreoselinum* und *P. cervaria* in der Heilkunde gegen Gicht, Fieber, Gelbsucht, Magen- und Unterleibsleiden eingesetzt. Die unterirdischen Teile von *P. alsaticum* hingegen, wurden bei Epilepsie verwendet. *P. palustre* wurde als "Oelsenichwurzel" wegen ihres aromatischen Geruchs und bitterscharfen Geschmacks in Osteuropa als Ingwerersatz geschätzt. In Nordamerika nutzten die Indianer die knollig verdickten Wurzeln verschiedenster *Lomatium*-Arten sowohl als Nahrungsmittel, als auch als Medizin und zum Parfümieren von Wildleder (FRENCH 1971). Alle diese genannten Eigenschaften regten bereits im vorigen Jahrhundert zu ersten phytochemischen Untersuchungen in dieser Verwandtschaftsgruppe an (z.B. SCHLATTER 1833, SCHNEDERMANN & WINCKLER 1844).

Wegen der großen praktischen Bedeutung vieler Vertreter der *Apiaceae* als Gewürz-, Gemüse- und Arzneipflanzen wurde später die Untersuchung dieser Familie intensiviert (HEGNAUER 1973, 1977). Allein innerhalb der Gattung *Peucedanum* sind bis 1977 bereits 43 von über 100 Arten auf eine oder mehrere Stoffklassen hin untersucht worden. Von der nordamerikanischen Gattung *Lomatium* wurden dagegen im gleichen Zeitraum nur 7 von etwa 80 Arten chemisch analysiert (CARBONNIER et al. 1977). Es muß allerdings betont werden, daß dabei vor allem die Suche nach pharmazeutischen Wirkstoffen oder das naturstoffchemische Interesse an neuen Pflanzenstoffen im Vordergrund der Betrachtungen standen. Eine umfassendere, phytochemische Inventarisierung der verschiedenen Stoffklassen innerhalb bestimmter Verwandtschaftsgruppen sowie ihre mögliche, biologische Funktion wurde dagegen nur selten ins Auge gefaßt.

Die enorme Mannigfaltigkeit der Pflanzenstoffe ist vor allem auf die unterschiedliche Ausbildung "sekundärer Inhaltsstoffe" zurückzuführen. Diese Stoffe sind zwar für Wachstum und Entwicklung der Pflanzen entbehrlich, sie erweisen sich aber für ihre Existenz und für ihren Fortbestand im Ökosystem als unentbehrlich (HARTMANN 1985). Zahlreiche Untersuchungen auf dem Gebiet der biochemischen Ökologie lassen die Bedeutung dieser Stoffe im Rahmen von Attraktiv- und Verteidigungsmechanismen immer deutlicher erkennen (vgl. TEUSCHER 1984, SCHLEE 1986). Da sowohl die Akkumulation als auch die unterschiedliche Verbreitung sekundärer Inhaltsstoffe im Pflanzenreich weitgehend genetisch verankert sind, können vergleichende, phytochemische Befunde wichtige Hinweise auf die verwandtschaftlichen Beziehungen der untersuchten Sippen ergeben. Zu dieser Überzeugung kam bereits DE CANDOLLE in seiner 1816 in Buchform publizierten Dissertation, wonach Formverwandtschaft meist auch von "Wirkstoffverwandtschaft" begleitet wird. Auch ROCHLEDER (1854) hob bereits die Bedeutung der Pflanzeninhaltsstoffe als chemische Merkmale hervor. In neuerer Zeit war es dann vor allem HEGNAUER (1962-86), der in seinem siebenbändigen Standardwerk "Chemotaxonomie der Pflanzen" einen umfassenden Überblick über die Fülle der bisher vorliegenden phytochemischen Befunde gegeben hat.

Die Voraussetzung für eine richtige Beurteilung der verwandtschaftlichen Aussagekraft ist zunächst die Untersuchung einer möglichst großen Anzahl verschiedener Sippen. Erst ein derartig breiter Überblick kann Hinweise auf charakteristische, für die Verwandtschaftsgruppe spezifische Stoffe bzw. Stoffmuster erbringen (GREGER 1985). Dies wurde in letzter Zeit vor allem durch vergleichende Untersuchungen innerhalb der *Asteraceae*-Tribus *Anthemideae* gezeigt. Dabei konnten verschiedene Stoffklassen mit ihrer ganzen Derivatenvielfalt eingehender erfaßt werden. Innerhalb der ca. 400 Arten umfassenden Gattung *Artemisia* ergaben dabei neben charakteristischen Cumarinderivaten (GREGER et al. 1982, SZABÓ et al. 1985) vor allem Polyacetylene (GREGER 1979a, 1979b)) wichtige Hinweise auf eine natürlichere Gliederung innerhalb der Gattung. Die genaue Strukturkenntnis vieler nahe verwandter Derivate trug darüber hinaus auch zu einem besseren Biosyntheseverständnis der jeweiligen Stoffklasse bei.

cariniol

In Hinblick auf die große verwandtschaftliche Aussagekraft von charakteristischen C17- Polyacetylenen (Dehydrofalcarinol-Derivate) innerhalb der Gattung *Artemisia* (GREGER 1979a), erweckte auch die weite Verbreitung der entsprechenden Dihydroverbindungen (Falcarinol-Derivate) bei den *Apiaceae* systematisches Interesse. Aufgrund dieser und anderer stofflichen Gemeinsamkeiten hat bereits HEGNAUER (1978) auf eine mögliche, nähere verwandtschaftliche Beziehung zwischen den *Apiaceae* und *Asteraceae* aufmerksam gemacht.

Innerhalb der artenreiche Gattung *Peucedanum* sind bereits zahlreiche Polyacetylene (BOHLMANN 1971) und Cumarine (MURRAY et al. 1982) beschrieben worden. Demnach scheinen verschiedene *Peucedanum*-Arten entweder durch C17-(Falcarinol-Typ) oder C13-(Aethusin-Typ) Acetylene gekennzeichnet zu sein. Die Cumarine lassen in dieser Gattung unterschiedliche Akkumulationstendenzen zu verschiedenen linearen und angularen Furano- und Pyranocumarinen (vgl. MURRAY et al. 1982) erkennen. Abgesehen von einem orientierenden dünnschichtchromatographischen Vergleich über Flavonoide und Cumarine aus einigen nahe verwandten Arten von *P. officinale* und *P. carvifolia* (KUZMANOV et al. 1981), liegen bisher noch keine breiter angelegten Stoffanalysen aus dieser Gattung vor.

Durch eingehende, phytochemische Analysen bei 13 verschiedenen, europäischen *Peucedanum*-Arten wird in der vorliegenden Arbeit ein Überblick über die Biogenesekapazität der genannten Stoffklassen gegeben. Darüberhinaus soll aber auch über die Verbreitung der bisher nur wenig bekannten Butenolide (BOHLMANN & GRENZ 1971, HADAČEK et al. 1987) und Pyranochromone (STEFANOVIĆ et al. 1984) berichtet werden.

In diesem Zusammenhang ergeben sich folgende Fragestellungen:

- 1) Werden die, bereits aus *P. alsaticum* und *P. venetum* bekannten Butenolide auch noch in anderen *Peucedanum*-Arten gebildet? Wenn ja, welchen systematischen Aussagewert besitzen sie?
- 2) Wie weit erweist sich der unterschiedliche Trend zu von C13- und C17-Acetylenen für die einzelnen *Peucedanum*-Arten als charakteristisch? Gibt es darüberhinaus innerhalb der Gattung auch noch andere typische Acetylenverbindungen?
- 3) Lassen sich die einzelnen Arten durch bestimmte Cumarintypen charakterisieren? Gibt es artspezifische Derivatisierungsmuster?
- 4) Welcher verwandtschaftliche Stellenwert kommt der unterschiedlichen Verbreitung der Chromone zu? Welche Chromonstrukturen tragen dazu bei?
- 5) Können die Ergebnisse dieser vergleichend phytochemischen Untersuchung mit den derzeitigen systematischen Vorstellungen der untersuchten *Peucedanum*-Arten in Einklang gebracht werden? Welche Beiträge ergeben sich aus den vorliegenden Befunden für eine natürliche Gliederung?

2. SYSTEMATISCHER ÜBERBLICK

Die klassische taxonomische Gliederung innerhalb der *Apiaceae* beruht im wesentlichen auf anatomischen und morphologischen Merkmalen der Teilfrüchte (Merikarprien). Dabei spielt vor allem die nur bei reifen Früchten gut erkennbare Anzahl und Position der Ölstriemen (Vittae) eine besondere Rolle (Abb. 2.1). Darüberhinaus stellen auch die Gestalt der Parenchymzellen sowie die Dicke der Exokarp-, Mesokarp- und Endokarpzellschichten weitere wichtige systematische Kriterien dar.

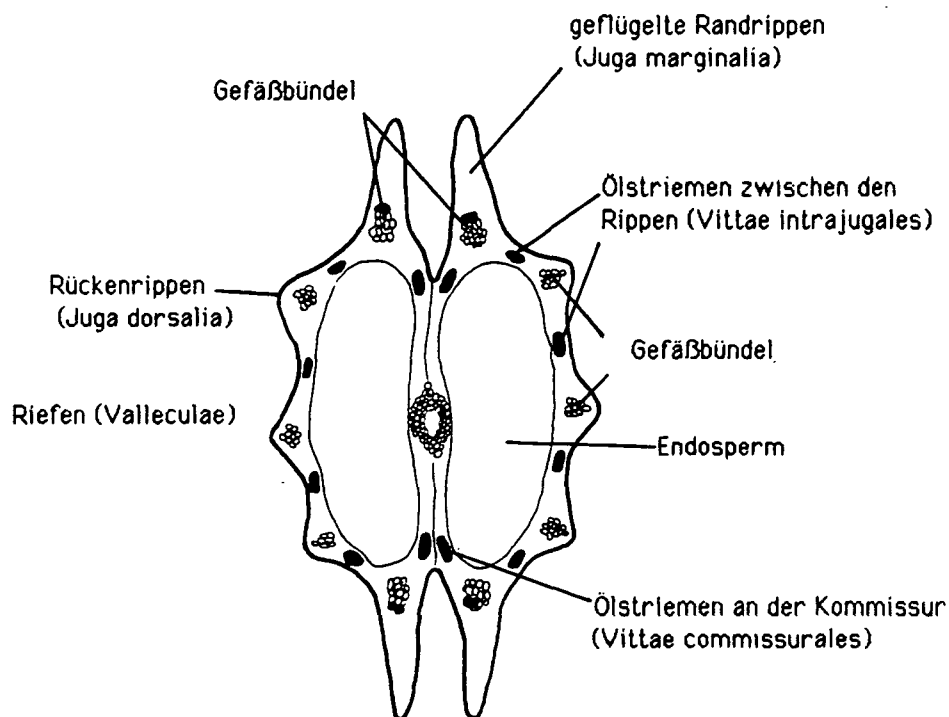


Abb. 2.1: Fruchtquerschnitt (schematisch)

In neuerer Zeit wird außerdem auch noch palynologischen Merkmalen systematische Bedeutung beigemessen (vgl. CERCEAU-LARRIVAL & HEYDACKER 1977). Vor allem soll dabei die Feinstruktur der Endexine wichtige Hinweise ergeben. Auch embryologische (vgl. KORDYUM 1977) und karyologische Befunde (vgl. MOORE 1971) sowie unterschiedlichen Spaltöffnungstypen (vgl. GUYOT 1971) lassen weitere Beiträge zur taxonomischen Gliederung innerhalb der *Apiaceae* erwarten. In diesem Zusammenhang wies HEYWOOD (1977) darauf hin, daß es im Rahmen von multidisziplinären Untersuchungen zukünftig möglich sein sollte, mehr Erkenntnisse über die natürlichen Verwandtschaftsbeziehungen der *Apiaceae* zu erhalten.

Besonders interessant sind auch die zahlreichen, bereits vorliegenden chemischen Befunde. Hier weist HEGNAUER (1969) auf die große systematische Bedeutung verschiedener Naturstoffklassen

hin. Dabei lassen sich nicht nur Zusammenhänge innerhalb einer Familie, sondern vor allem auf Verwandtschaftsbeziehungen zu anderen Familien bzw. Ordnungen erkennen (Abb. 2.2). Zu diesen bedeutungsvollen Stoffklassen zählen unter anderem Cumarine, Chromone, Polyacetylene und Sesquiterpenlactone.

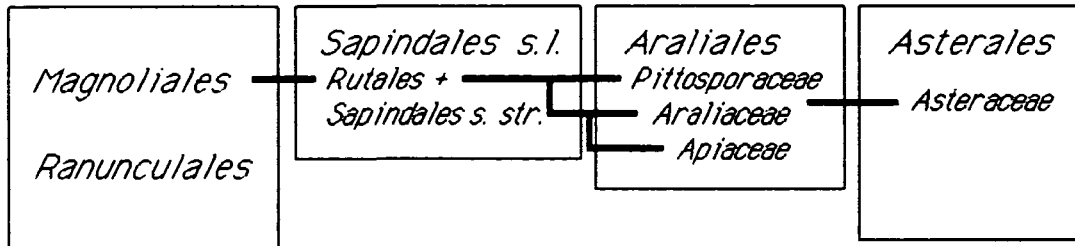


Abb. 2.2: Hypothetische Verwandtschaftsbeziehungen der *Apiaceae* basierend auf chemischen Merkmalen (nach HEGNAUER 1969)

Die bisherigen unterschiedlichen Auffassungen in der systematischen Gliederung innerhalb der Familie und bei den einzelnen Gattungen sollen in der Folge anhand eines historischen Überblicks veranschaulicht werden. Dabei wird vor allem die Tribus *Peucedaneae* im Mittelpunkt der Betrachtungen stehen.

DE CANDOLLE (1830) teilte in seinem "Prodomus Systematis Naturalis Regni Vegetabilis" die *Apiaceae* nach der Gestalt des Endosperms in die Unterordnungen *Orthospermae* und *Campylospermae* ein. Die weitere Gliederung erfolgte dann nach Fruchtmerkmalen. Zur ersten Unterordnung zählte er auch die Tribus *Peucedaneae* (Tab. 2.1). Die in der vorliegenden Arbeit 13 untersuchten *Peucedanum*-Arten wurden nach dieser Gruppierung in drei verschiedene Gattungen gestellt werden (Tab. 2.2).

Tab. 2.1: Tribus *Peucedaneae* sensu DE CANDOLLE

<i>Opopanax</i>	<i>Ferula</i>	<i>Palimbia</i>	<i>Peucedanum</i>
<i>Imperatoria</i>	<i>Callisace</i>	<i>Bubon</i>	<i>Anethum</i>
<i>Cortia</i>	<i>Capnophyllum</i>	<i>Tiedemannia</i>	<i>Archemora</i>
<i>Pastinaca</i>	<i>Astydamia</i>	<i>Heracleum</i>	<i>Zosimia</i>
<i>Polytaenia</i>	<i>Johrenia</i>		

Tab. 2.2: Einteilung von *Peucedanum* sensu DE CANDOLLE

Sekt. *EUPEUCEDANUM* (*P. officinale*, *P. arenarium*, *P. schottii*)
 Sekt. *THYSSELINUM* (*P. palustre*)
 Sekt. *CERVARIA* (*P. alsaticum*, *P. cervaria*, *P. oreoselinum*)
 Sekt. *SELINOIDES* (*P. austriacum*, *P. rablense*)
 Sekt. *ANGELICOIDES* (*P. verticillare*)

P. venetum = *P. alsaticum* var. *albiflorum*
P. carvifolia = *Palimbia chabraei*
P. ostruthium = *Imperatoria ostruthium*

Im Gegensatz zu DE CANDOLLE erfolgte bei BENTHAM & HOOKER (1867) die Hauptgliederung der Familie aufgrund des Infloreszenzbaus. Weiters zogen die Autoren die beiden Triben *Peucedaneae* und *Tordyliinae* sensu DE CANDOLLE zu einer Tribus zusammen und stellten einen Großteil der Gattungen der *Peucedaneae* sensu DE CANDOLLE als Sektionen zu *Peucedanum*. Dadurch kamen auch die Gattungen *Palimbria* Bess. und *Imperatoria* L. als Sektionen zur Sammelgattung *Peucedanum*.

Ähnlich wie BENTHAM & HOOKER verfuhr REICHENBACH fil. (1867) bei der Abgrenzung der *Peucedaneae*. Außerdem gab der Autor noch einen detaillierten Überblick über die mitteleuropäischen Arten, wobei er ebenfalls *Imperatoria* und *Palimbria* zur Gattung *Peucedanum*, *P. verticillare* jedoch in die eigene Gattung *Tommasinia* Bertol. stellte. BOISSIER (1872) erweiterte die *Peucedaneae* zusätzlich um die Tribus *Angeliceae* sensu DE CANDOLLE.

Im Standardwerk von ENGLER & PRANTL "Die natürlichen Pflanzenfamilien" gliederte DRUDE (1898) die *Apiaceae* in drei Unterfamilien: *Hydrocotyloideae*, *Saniculoideae* und *Apiodeae*. Diese Einteilung wird auch heute noch allgemein verwendet. Basierend auf Fruchtmerkmalen teilte der Autor die stark angewachsene *Apiodeae*-Tribus *Peucedaneae* in drei Subtriben auf: *Angelicinae* (Randflügel klaffend), *Ferulinae* (Randflügel fest aneinandergefügt) und *Tordyliinae* (Flügelränder gemeinsam verhärtet und verdickt) (Tab. 2.3). An diesem System orientieren sich auch die meisten Florenwerke der Gegenwart. Dennoch wird seine Einteilung in Anbetracht des derzeitigen Kenntnisstandes allgemein als nicht zufriedenstellend angesehen (HEDGE & LAMOND 1987).

Tab. 2.3: Tribus *Peucedaneae* sensu DRUDE

<u>ANGELICINAE</u>	<u>FERULINAE</u>	<u>TORDYLIINAE</u>
<i>Conioselinum</i>	<i>Diplotaenia</i>	<i>Dorema</i>
<i>Angelica</i>	<i>Palimbria</i>	<i>Hausknechtia</i>
<i>Levisticum</i>	<i>Bonnania</i>	<i>Tiedemannia</i>
<i>Agasyllis</i>	<i>Johrenia</i>	<i>Cymbocarpum</i>
<i>Phellopterus</i>	<i>Ducrosia</i>	<i>Ferula</i>
<i>Cymopterus</i>	<i>Polytaenia</i>	<i>Ferulago</i>
<i>Coloptera</i>	<i>Capnophyllum</i>	<i>Opopanax</i>
<i>Pseudocymopterus</i>	<i>Lophosciadium</i>	<i>Leptotaenia</i>
<i>Prionosciadium</i>	<i>Astydamia</i>	<i>Peucedanum</i>
<i>Rhodosciadium</i>	<i>Myrrhidendron</i>	<i>Pastinaca</i>
		<i>Symphyoloma</i>

Schließlich veröffentlichte der russische Botaniker KOSO-POLJANSKY (1916, 1917) ein System für die *Apiaceae*, welches gegenüber der Version von DRUDE deutliche Unterschiede aufwies. Dieses System besteht nur aus zwei Unterfamilien, den *Hydrocotyloideae* und den *Ligusticoideae*. Letztere vereinigt die *Saniculoideae* und *Apiodeae* sensu DRUDE. Die *Peucedaneae* sensu DRUDE wurden dagegen auf die beiden Triben *Peucedaneae* und *Pastinaceae* aufgeteilt (Tab. 2.4). CAR-

BONNIER et al. (1977) stellten in ihrer "Phytochimie comparée des taxons rattachés à la tribu des *Peucedaneae*" eine größere Übereinstimmung der phytochemischen Ergebnisse mit der Einteilung von KOSO-POLJANSKY (1916, 1917) fest. Ebenfalls in Einklang mit naturstoffchemischen Daten revidierte MANDENOVA (1959, 1977) die Tribus *Pastinaceae* K.-Pol. (Tab 2.5).

Tab 2.4: Tribus *Peucedaneae* sensu KOSO-POLJANSKY

Grex *Peucedani*:

Arpitium
Hyalolaena
Cymopterus
Thaspium
Rumia
Levisticum
Peucedanum
Calestania
Oedibasis
Angelica
Cogswellia
Euryptera
Pteryxia
Prionosciadium

Grex *Pleurospermi*:

Pleurospermum
Eremodaucus
Ostericum
Callisace
Conioselinum
Oxypolis
Pseudotaenidia
Coultterophyllum
Cynomarathrum
Trachydium
Rhodosciadium
Panulia

Tribus *Pastinaceae* Adans. em. K.-Pol.

Subtr. *Doreminae* K.-Pol.

Dorema
Hausknechtia

Subtr. *Pastinacinae* K.-Pol.

Ferula
Pastinaca
 (incl. *Stenotaenia*, *Malabaila*,
Lophotaenia, *Heracleum*, *Trigonosciadium*,
Wendia, *Tordylium*,
Condylocarpus, *Zosimia*)

Tab. 2.5: Tribus *Pastinaceae* sensu MANDENOVA

<i>Vanasushava</i>	<i>Tordylium</i>
<i>Tetrataenium</i>	<i>Malabaila</i>
<i>Semenovia</i>	<i>Zosimia</i>
<i>Heracleum</i>	<i>Pastinaca</i>
<i>Tordyliopsis</i>	<i>Platytaenia</i>

Wie schon bereits früher darauf hingewiesen worden ist, gibt es auch bei der Abgrenzung der Gattung *Peucedanum* selbst unterschiedliche Auffassungen. Dabei umfaßt nach DRUDE (1898) *Peucedanum* etwa 160 Arten, deren Entfaltungscentren im eurasiatischen Raum, in den tropischen Gebirgen Ost- und Südafrikas sowie in Nordamerika von British Columbia bis nach Kalifornien liegen. COULTER & ROSE (1900) stellten jedoch bald darauf alle nordamerikanischen Arten in die Gattung *Lomatium* Rafin.. Die Ausgliederung der etwa 80 Arten wird heute noch immer beibe-

halten (SCHLESSMANN 1984)

THELLUNG (1925-26) übernahm in seiner Bearbeitung für die "Illustrierte Flora von Mitteleuropa" (Tab. 2.6) größtenteils die Gattungseinteilungen von DRUDE (1898) und CALESTANI (1905a, b). Im Gegensatz dazu vereinigte er aber *P. verticillare* und *P. palustre* wieder mit den restlichen *Peucedanum*-Arten. Erstere wurde von DRUDE zu *Angelica* L. gezählt, während letztere von CALESTANI in die Gattung *Thysselinum* Hoffm. gestellt wurde. Zum ersten Mal werden in dieser Bearbeitung die nahe verwandten Arten *P. carvifolia* und *P. schottii* gemeinsam in einer Sektion (*Palimboidea*) vereint. Diese beiden Sippen wurden von früheren Autoren in verschiedene Sektionen oder Gattungen gestellt.

Tab. 2.6: Einteilung von *Peucedanum* sensu THELLUNG

Subgen. **PEUCEDANUM**

Sekt. **PEUCEDANUM**: *P. officinale*
P. longifolium
P. rochelianum
P. coriaceum
P. gallicum

Sekt. **XANTHOSELINUM**: *P. alsaticum*
P. venetum

Sekt. **PTEROSELINUM**: *P. austriacum*
P. rablense

Sekt. **PALIMBOIDEA**: *P. carvifolia*
P. schottii

Sekt. **OREOSELINUM**: *P. cervaria*
P. oreoselinum

Subgen. **TAENIOPETALUM**: *P. arenarium*

Subgen. **THYSSELINUM**: *P. palustre*

Subgen. **IMPERATORIA**: *P. ostruthium*

Subgen. **TOMMASINIA**: *P. verticillare*

Aufgrund neuerer fruchtanatomischer Studien vereinigte LEUTE (1966) *P. verticillare* und *P. ostruthium* in der Gattung *Imperatoria* L.. Im Bestreben, *Peucedanum* in kleinere, natürlichere Gattungen aufzuteilen, regte dann PIMENOV (1987) an, nur *P. officinale* und die nächstverwandten Sippen in der Gattung *Peucedanum* zu belassen.

Im Folgenden soll ein Bestimmungsschlüssel eine Identifizierung der dreizehn, hier untersuchten Arten nach leicht erkennbaren Merkmalen ermöglichen.

BESTIMMUNGSSCHLÜSSEL

- 1 Laubblätter ein-mehrfach dreizählig od. einfach gefiedert; Kelchzähne undeutlich ausgebildet oder fehlend 2
- 1* Laubblätter mehrfach gefiedert; Kelchzähne deutlich ausgebildet 3

- 2 Stengel hohl; Pflanze mit Ausläufern; Kronblätter weiß, eingeschlagenes Lappchen zugespitzt; Laubblätter dreiteilig mit tief dreilappigen, gestielten Teilblättern; Pflanze 30-100 cm 1. *P. ostruthium*
- 2* Stengel markig; Pflanze ohne Ausläufer; Kronblätter weiß oder blaßgelb, eingeschlagenes Lappchen riemenförmig 4

- 4 Laubblätter mehrfach dreizählig, Zipfel lanzettlich, (20-)30-70(-100) mm lang, 1-4 mm breit; Hauptdolde mit Bereicherungstrieben; Hüllchenblätter zahlreich, Kelchzähne deutlich dreieckig, Kronblätter blaßgelb; Primärwurzel verdickt, stark verholzt; Pflanze 60-200 cm 2. *P. officinale*
- 4* Laubblätter einfach gefiedert, Zipfel lanzettlich, (5-)10-30(-40) mm lang, 1-2 mm breit; Hauptdolde mit 1-4 Bereicherungsdolden; Hüllchenblätter 0-1, Kelchzähne undeutlich ausgebildet; Pleiokorm, Wurzeln schlank rübenförmig, schwach verholzt 5

- 5 Döldchenstrahlen kurz rauhaarig; Kronblätter blaßgelb; Pflanze 30-90 cm 3. *P. carvifolia*
- 5* Döldchenstrahlen kahl; Kronblätter weiß; Pflanze 30-90 cm 4. *P. schottii*

- 3 Teilblätter letzter Ordnung einfach-dreiteilig eiförmig, (20-)30-60(-70) mm lang, (10-)20-50(-70) mm breit; Stengel hohl, zur Gänze purpurn, ohne Faserschopf; Bereicherungsdolden zwittrig oder eingeschlechtlich männlich; Kronblätter blaßgelb; Pflanze 150 - 250 cm 5. *P. verticillare*
- 3* Teilblätter letzter Ordnung länglich-lanzettlich oder rhombisch, unter 30 mm lang, weniger als 20 mm breit; Stengel hohl oder markig, höchstens an der Basis purpurn; Bereicherungsdolden zwittrig 6

- 6 Zipfel der Laubblätter ei-rautenförmig, wenn lanzettlich dann Blattspindel herabgeknickt 7
- 6* Zipfel der Laubblätter länglich-lanzettlich; Blattspindel nicht geknickt 8

- 7 Blattspindel herabgeknickt mit recht-stumpfwinkligen Verästelungen, Zipfel ganzrandig; Stengel an der Basis mit wenigen faserförmigen Blattscheiden; Kronblätter weiß; Pflanze 30 - 100 cm 6. *P. oreoselinum*
- 7* Blattspindel gerade mit spitzwinkligen Verästelungen, Zipfel unregelmäßig gezähnt; Stengel an der Basis mit Faserschopf; Kronblätter weiß; Pflanze 30 - 100 cm 7. *P. cervaria*

- 8 Stengelbasis stark purpurn, kein Faserschopf oder faserförmige Blattscheiden, Stengel hohl; Kronblätter weiß; Pflanze 50 - 150(-200) cm 8. *P. palustre*
- 8* Stengelbasis nicht andersfärbig, mit Faserschopf oder faserförmigen Blattscheiden .. 9

- 9 Hauptdolde meist mit 0-2 Bereicherungsdolden; Pleiokorm mit faserförmigen Blatt-

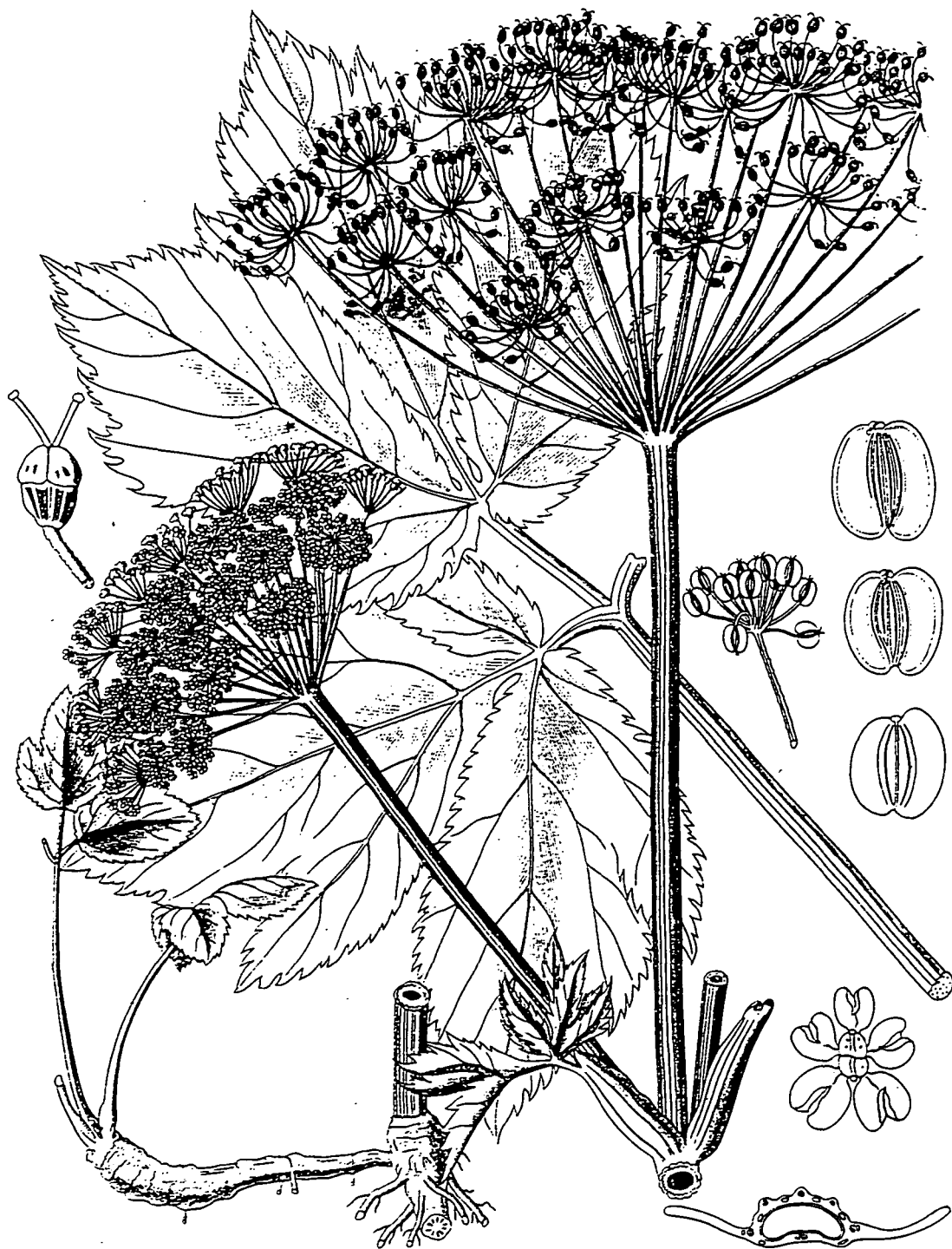
- scheiden 10
- 9* Hauptdolde mit mit mehr als 5 Bereicherungsdolden oder mehreren Bereicherungstrieben;
Rübe mit dichtem Faserschopf 11
- 10 Laubblattzipfel lanzettlich, (1-)2-4(-5)mal so lang wie breit; Kronblätter weiß, ellip-
tisch; Pflanze 60-120 cm 9. *P. austriacum*
- 10* Laubblattzipfel linealisch, (5-)10-20(-30)mal so lang wie breit; Kronblätter weiß,
auf der Außenseite rosa angehaucht, herzförmig; Pflanze 60-120 cm
10. *P. rablense*
- 11 Stengel markig; Blätter kahl, Blattzipfel an der Basis zusammengeschnürt; Hauptdolde
deutlich erkennbar, Bereicherungstriebe; Kronblätter blaßgelb; Pflanze 150-200(-250) cm
11. *P. arenarium*
- 11* Stengel hohl; Blätter am Rand und auf den Adern behaart, Blattzipfel mit breiter Basis,
nicht zusammengeschnürt; Hauptdolde nicht deutlich erkennbar 12
- 12 Kronblätter weiß; Griffel deutlich länger als Griffelpolster; meist nur Bereicherungsdol-
den zur Terminaldoldengruppe vorhanden; Doldenstrahlen meist kurz rauhaarig; Pflanze 30-
180 (-200) cm 12. *P. venetum*
- 12* Kronblätter blaßgelb; Griffel etwa so lang oder wenig länger als Griffelpolster; Be-
reicherungstriebe zur Terminaldoldengruppe vorhanden; Doldenstrahlen meist kahl;
Pflanze 30-180 cm 13. *P. alsaticum*

Die folgenden Abbildungen sind aus den "Icones Florae Germanicae, Vol. XXI" (REICHENBACH fil. 1867) entnommen. Ergänzend werden außerdem noch Standort und Verbreitung angegeben. Die Chromosomenzahlen aller untersuchten Arten wurden im Rahmen des Forschungsprojektes "Kritische Flora von Österreich" (Österreichischer Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung Nr. P 6367 B) festgestellt und stehen nicht in Widerspruch zu Literaturangaben (vgl. HESS et al. 1970).

1. Peucedanum ostruthium L.

stickstoffreiche, humose, feuchte, meist subalpine Hochstaudenfluren oder Erlengebüsche;
innerhalb der Alpen weit verbreitet, vielerorts anthropogen als Heilpflanze

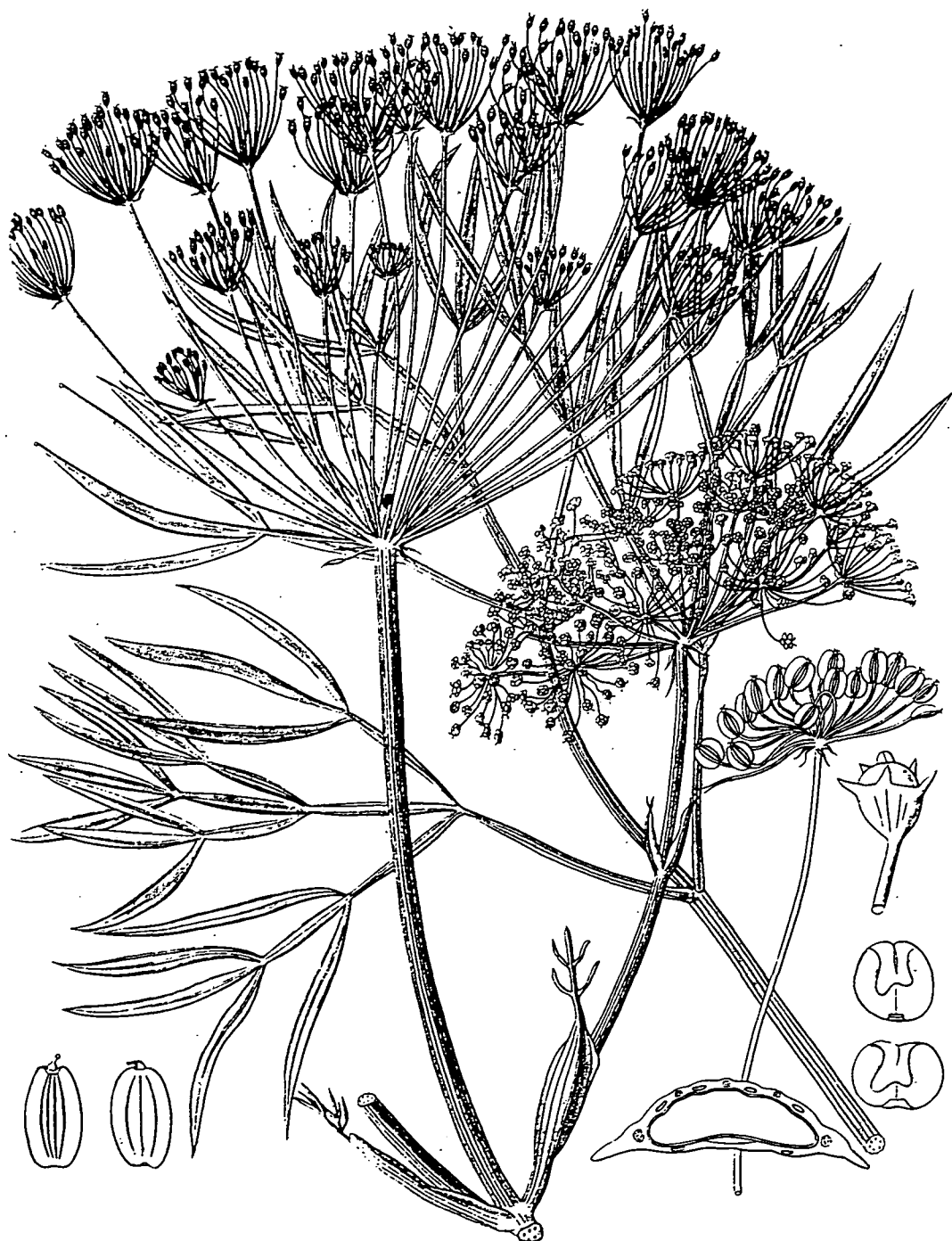
2n = 22 (PEU20)



2. *Peucedanum officinale* L.

sommertrockene Tonböden in der kollinen und montanen Stufe;
von Südeuropa bis Bulgarien und Nordafrika verbreitet

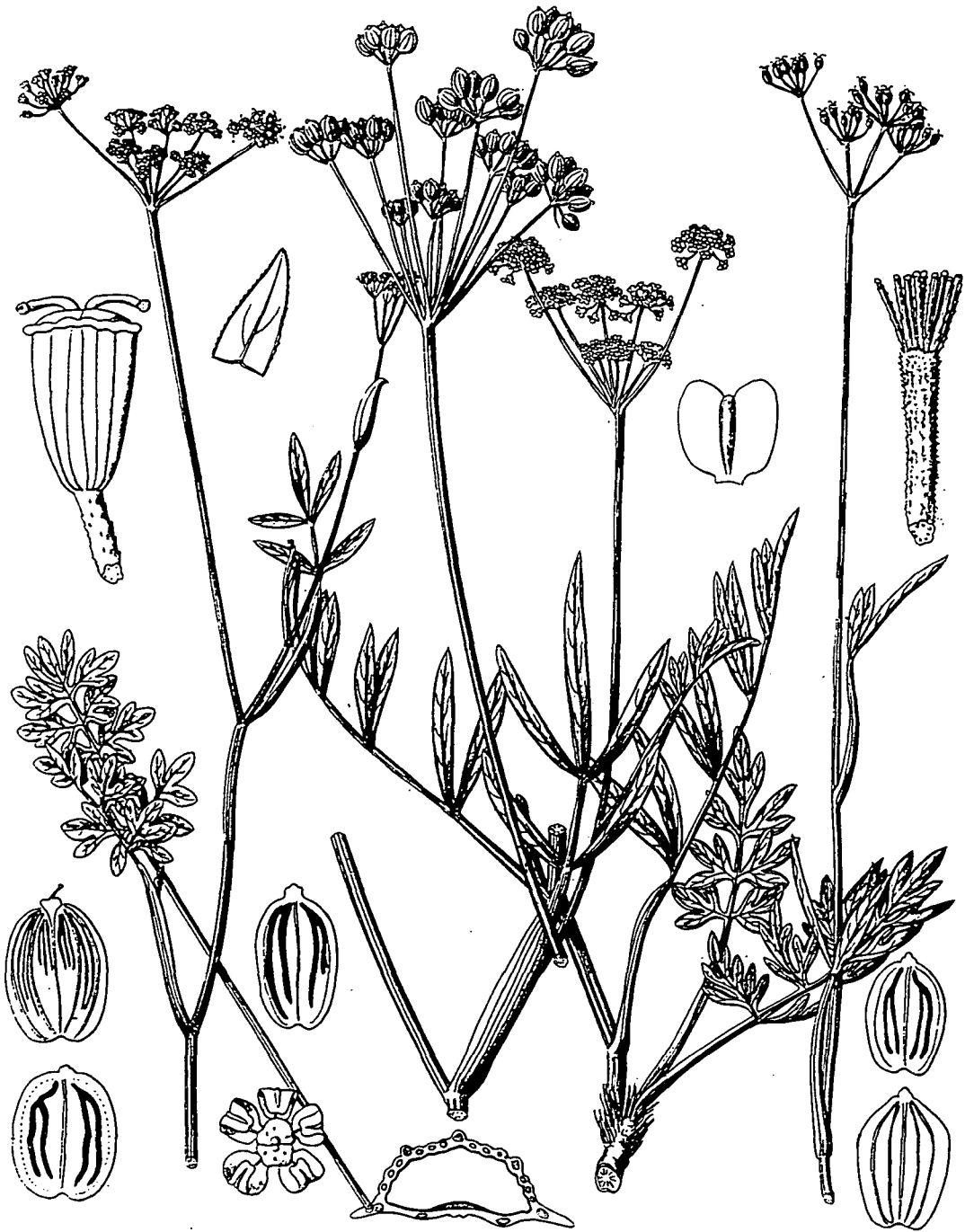
2n = 66 (PEU13)



3. *Peucedanum carviifolia* Vill.

wechselfeuchte Wiesen und Säume, meist kollin;
von Südholland bis in den Kaukasus verbreitet

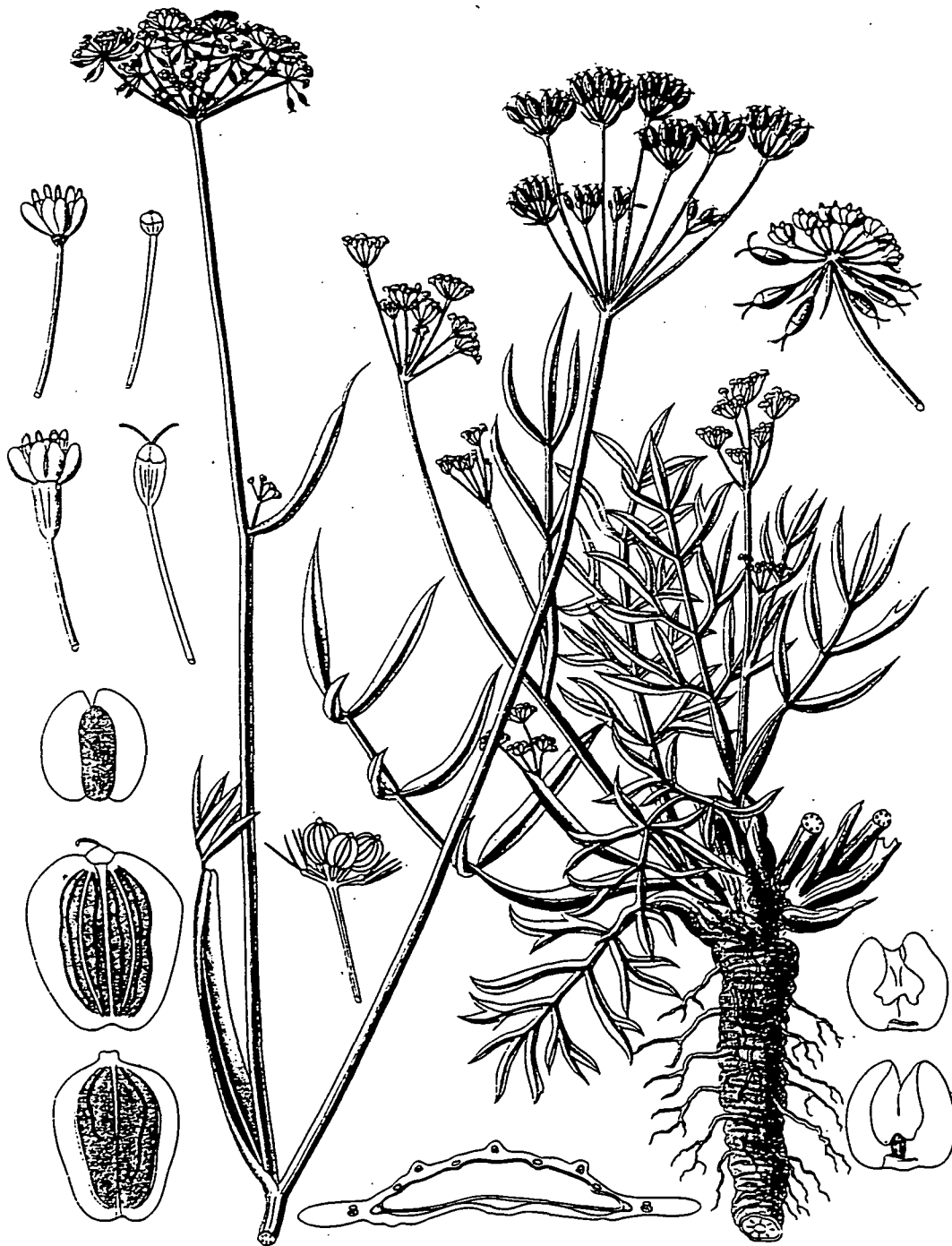
2n = 22 (PEU10)



4. *Peucedanum schottii* Besser

trockene, warme, kalkhaltige Wiesen, meist montan;
von den Ostpyrenäen bis in die Ukraine verbreitet

2n = 22 (PEU24)

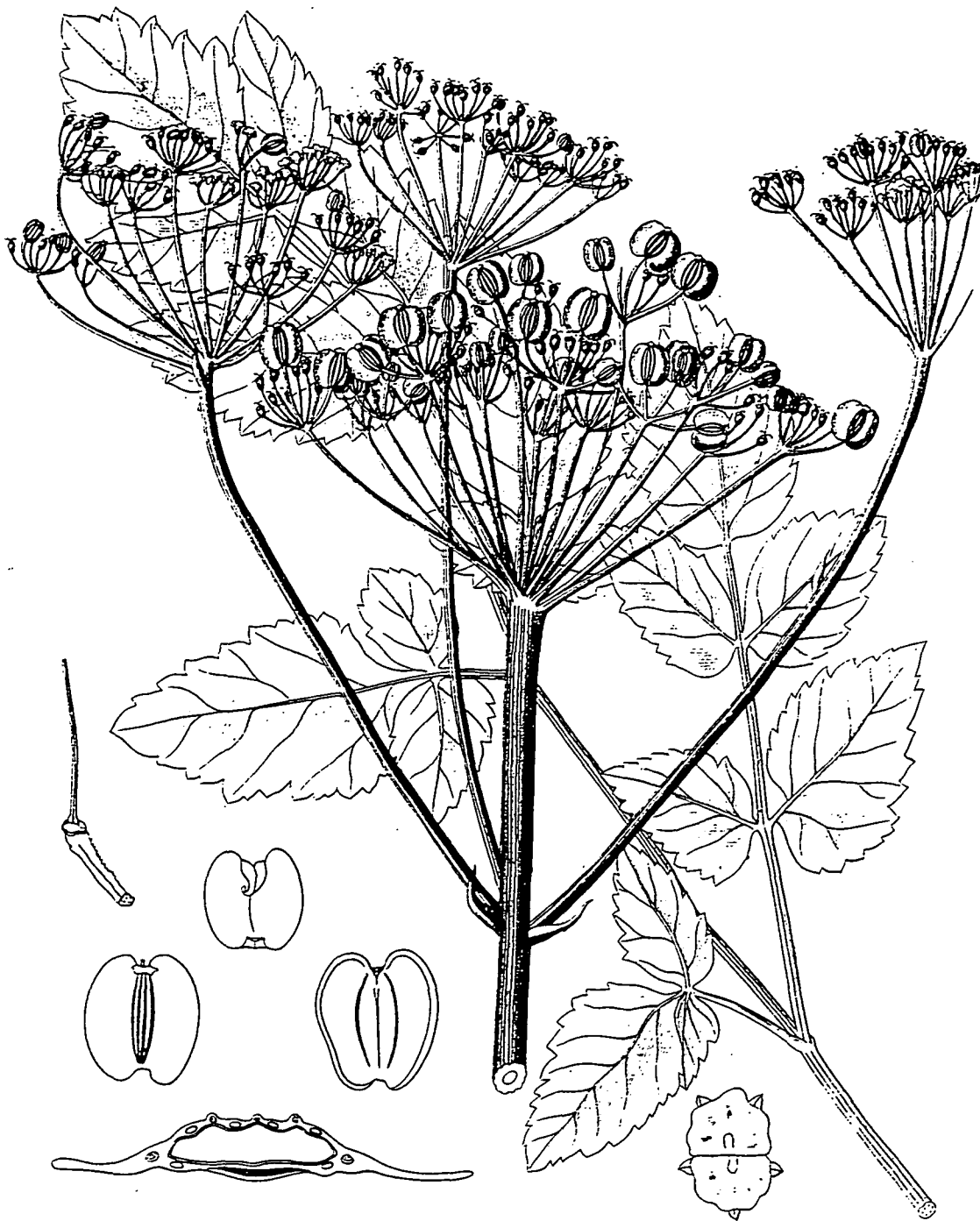


5. *Peucedanum verticillare* (L.) Koch

(= *Angelica verticillaris* L., = *Tommasinia verticillaris* (L.) Bertol.)

kalkhaltige, steinige Hänge, auch Straßenböschungen, meist montan;
vom Aostatal bis nach Ungarn in den Voralpen verbreitet

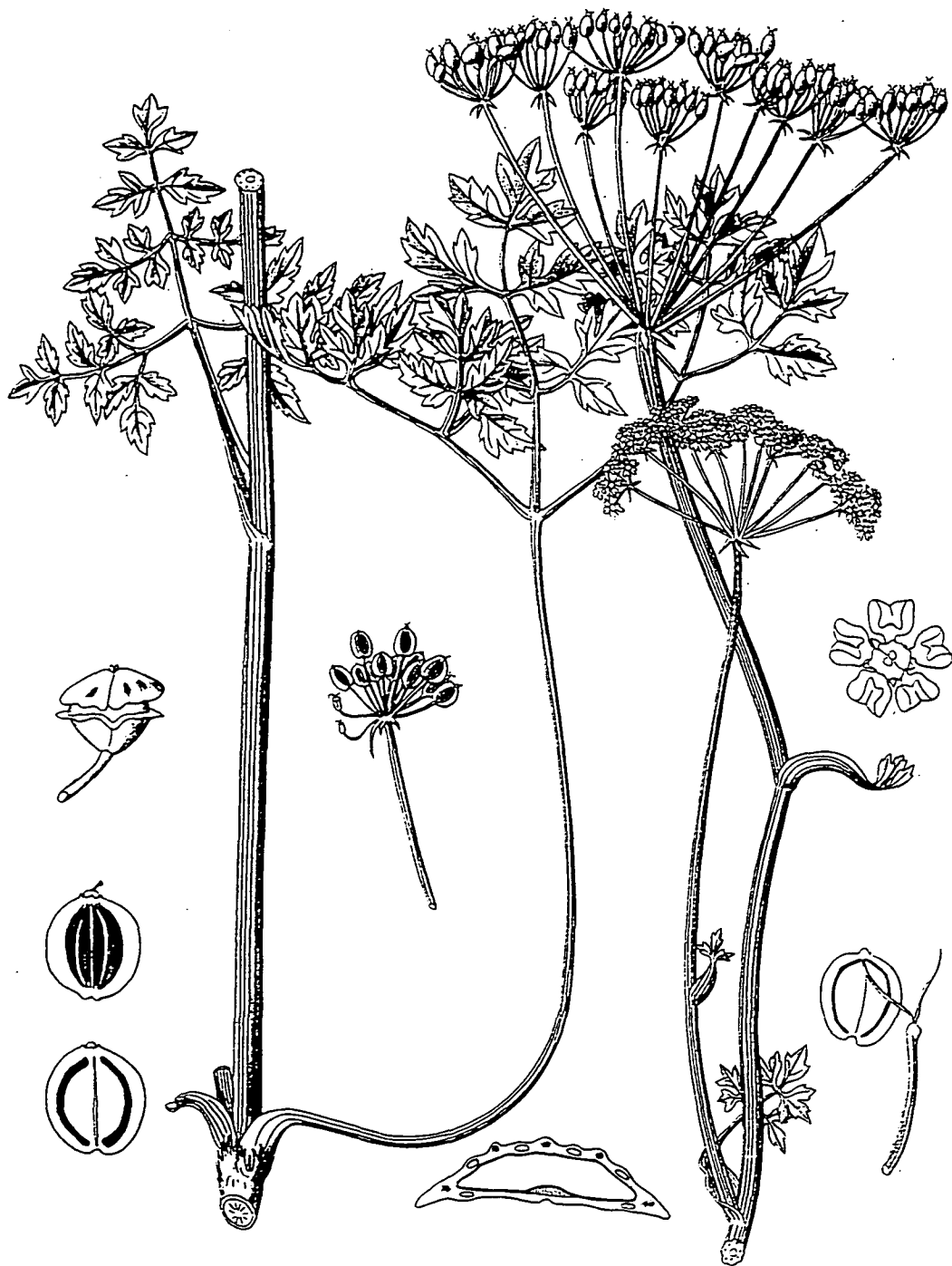
2n = 22 (PEU28)



6. *Peucedanum oreoselinum* (L.) Moench

trockene, meist kalkhaltige Böden in sonniger Lage, Trockenrasen und lichte Wälder, kollin bis montan; von Spanien bis nach Südkandinavien und dem Kaukasus verbreitet

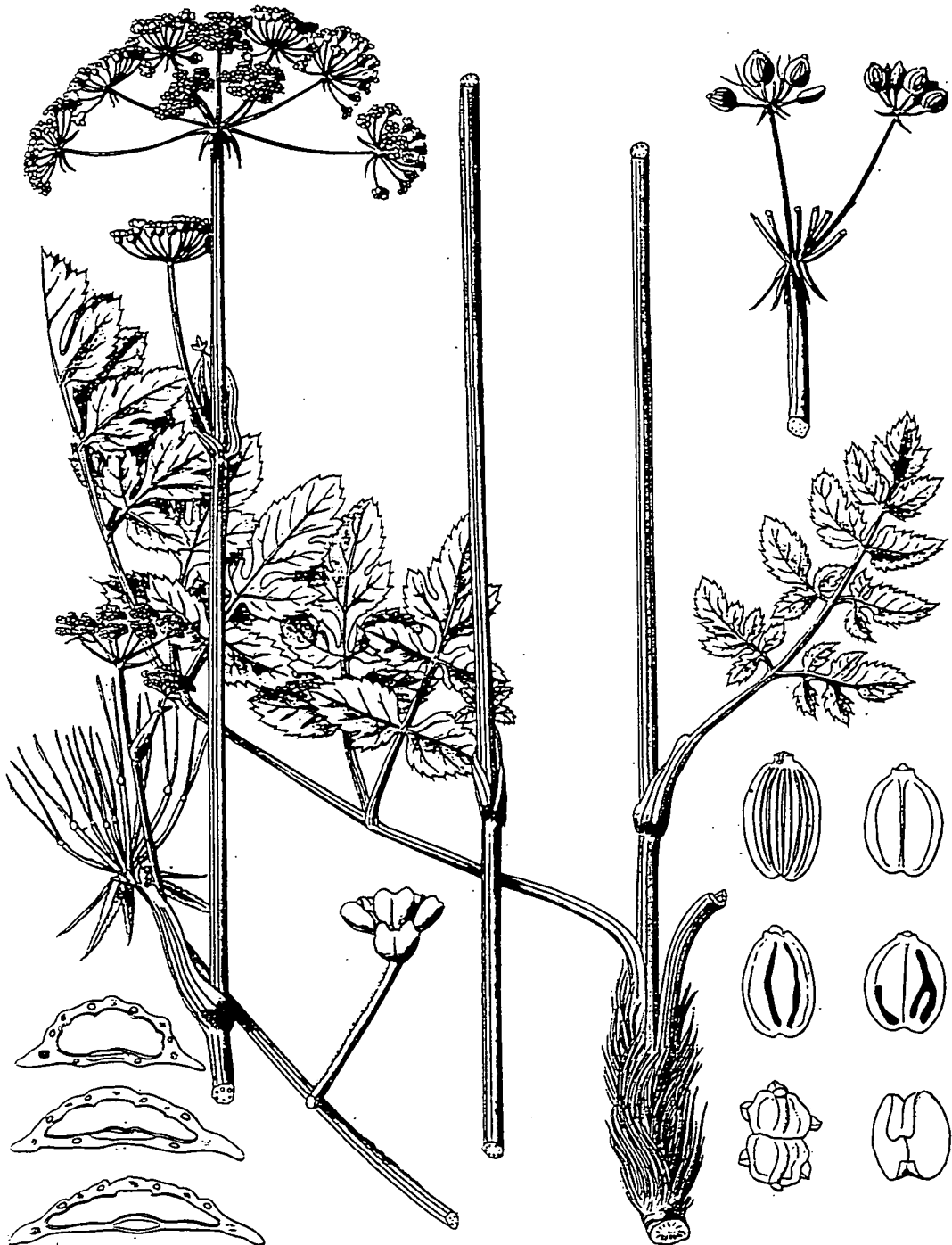
2n = 22 (PEU15)



7. *Peucedanum cervaria* (L.) Lapeyr.

trockene, warme meist kalkhaltige Böden, Trockenrasen und Säume, kollin bis montan;
von Mittelfrankreich bis in den Ural verbreitet

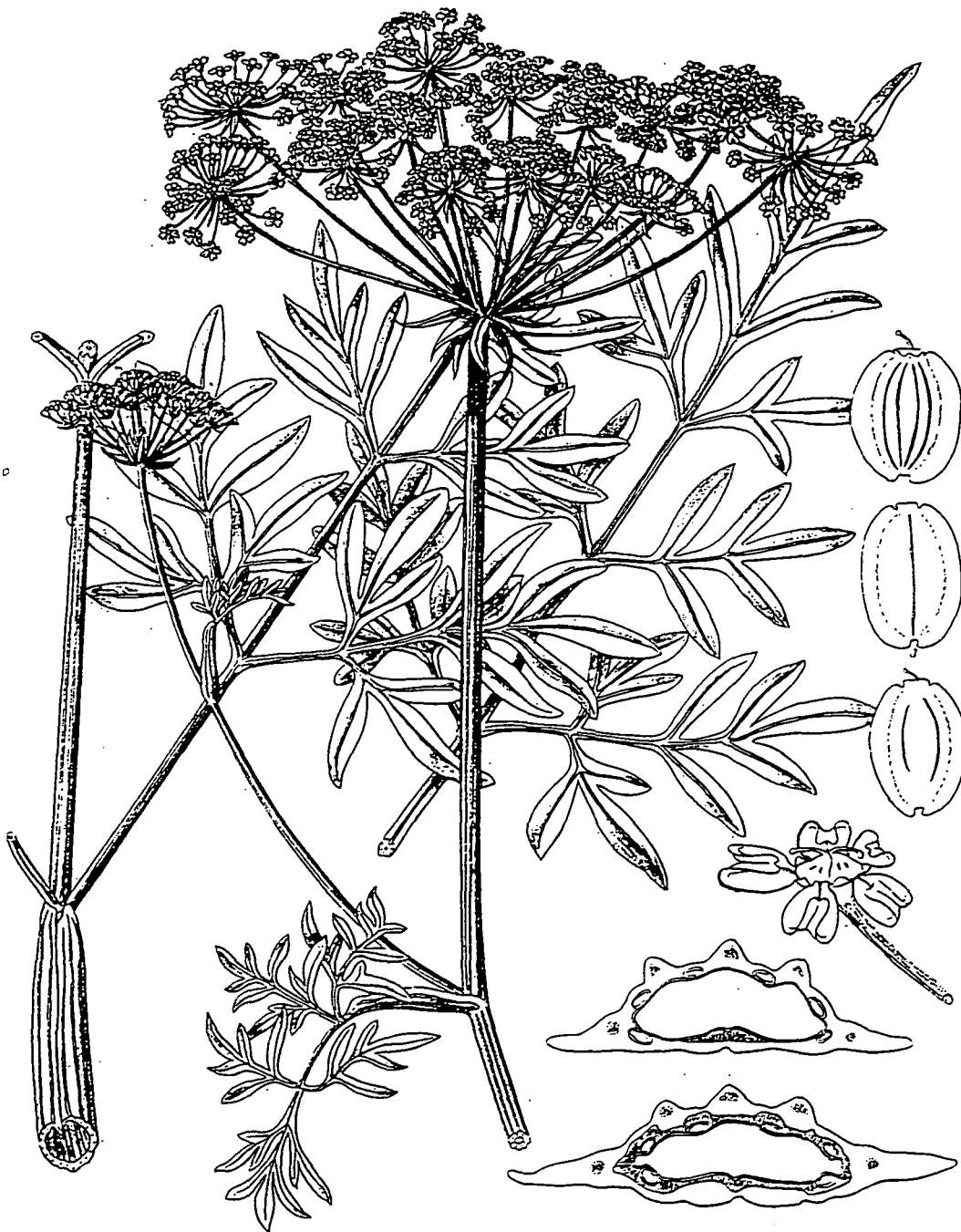
2n = 22 (PEU12)



8. *Peucedanum palustre* (L.) Moench

zeitweise, überschwemmte, nasse Böden, Verlandungsgesellschaften, kollin und montan;
von Europa bis nach Sibirien verbreitet

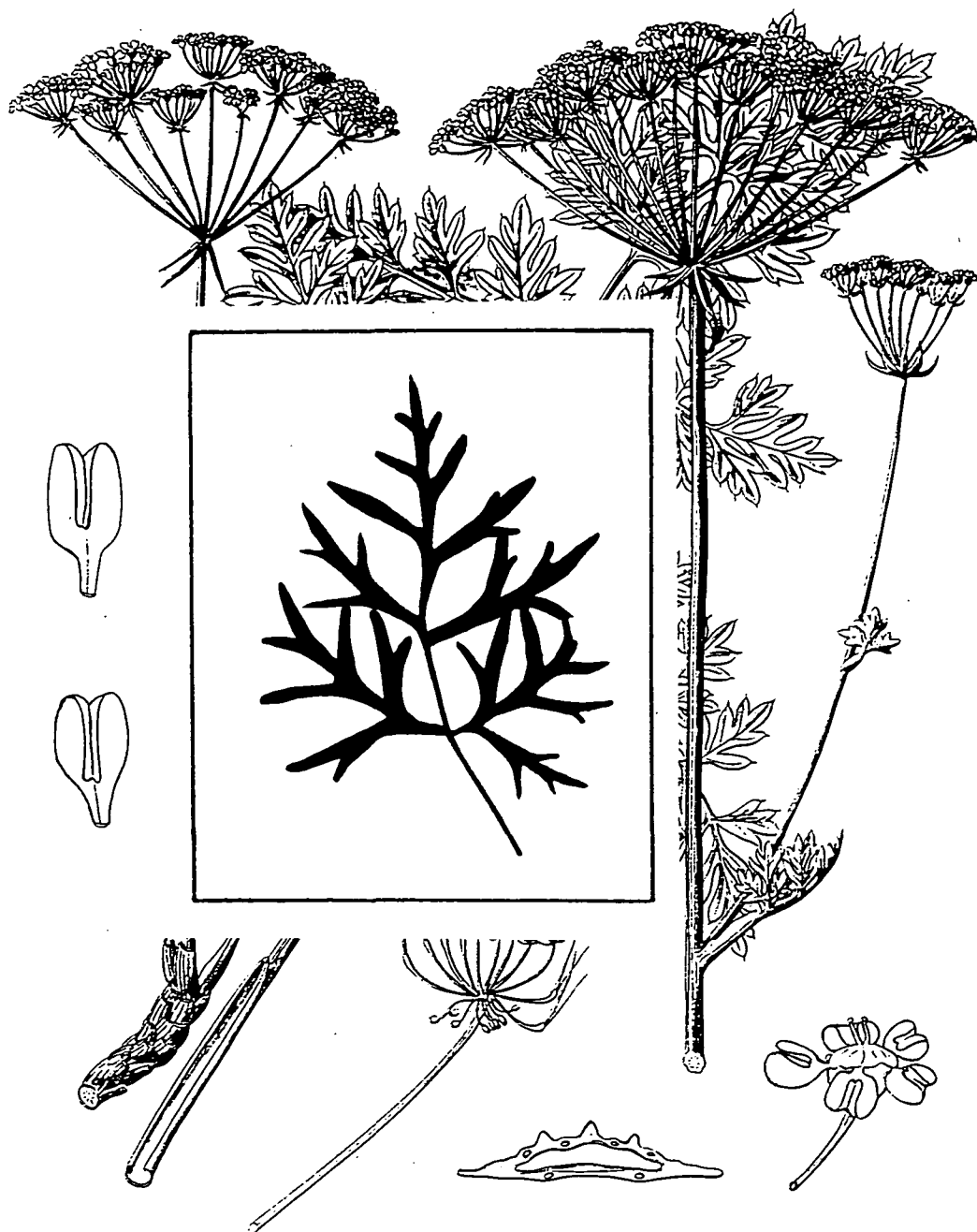
2n = 22 (PEU22)



9. *Peucedanum austriacum* (Jacq.) Koch

felsige, steinige Hänge in sonniger Lage, Säume und lichte Wälder, kollin bis montan;
von den Alpen bis auf die Balkanhalbinsel verbreitet

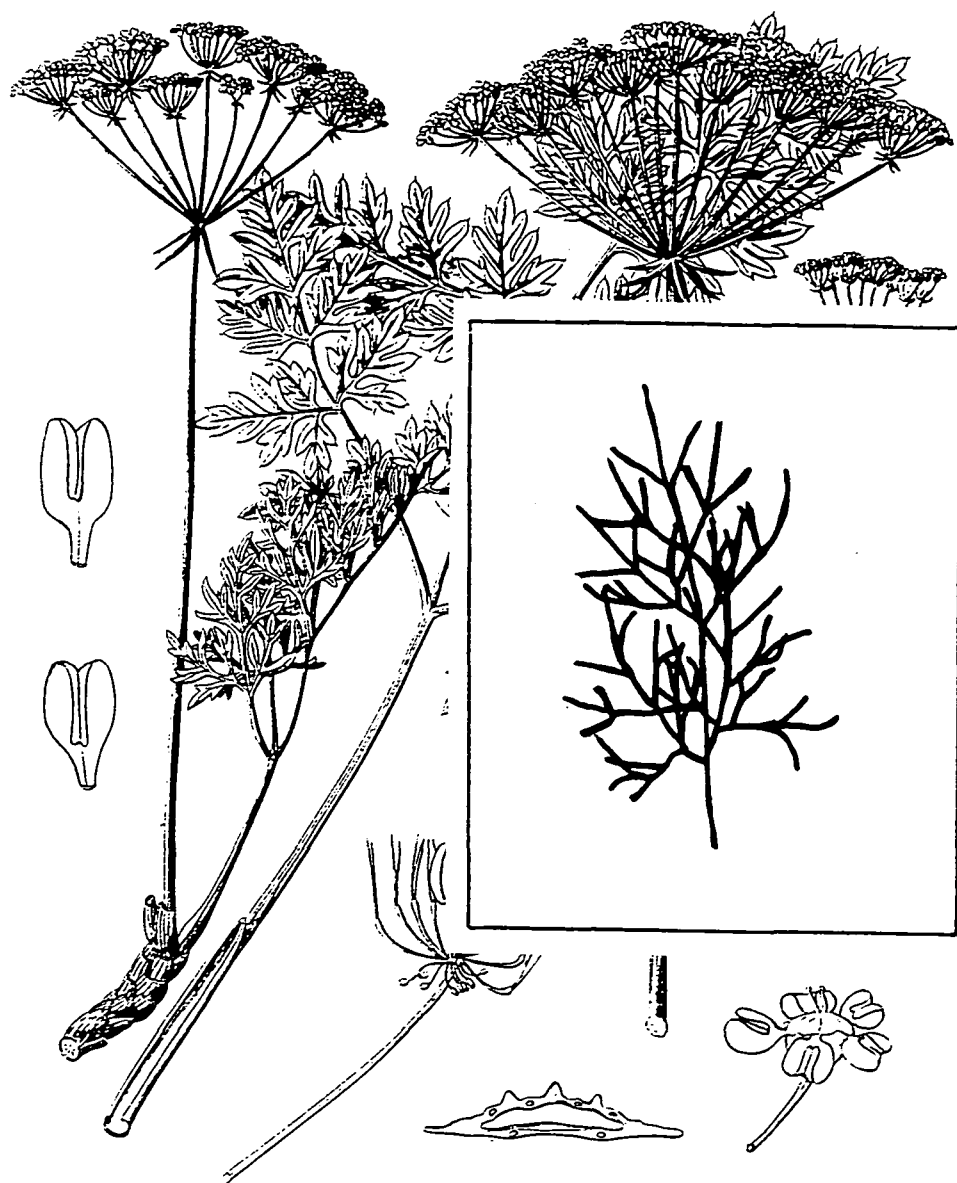
2n = 22 (PEU7)



10. *Peucedanum rablense* (Wulfen) Koch

trockene, felsige, verbuschte Hänge in sonniger Lage, Säume und lichte Wälder, meist montan;
vom Aostatal bis nach Kärnten verbreitet

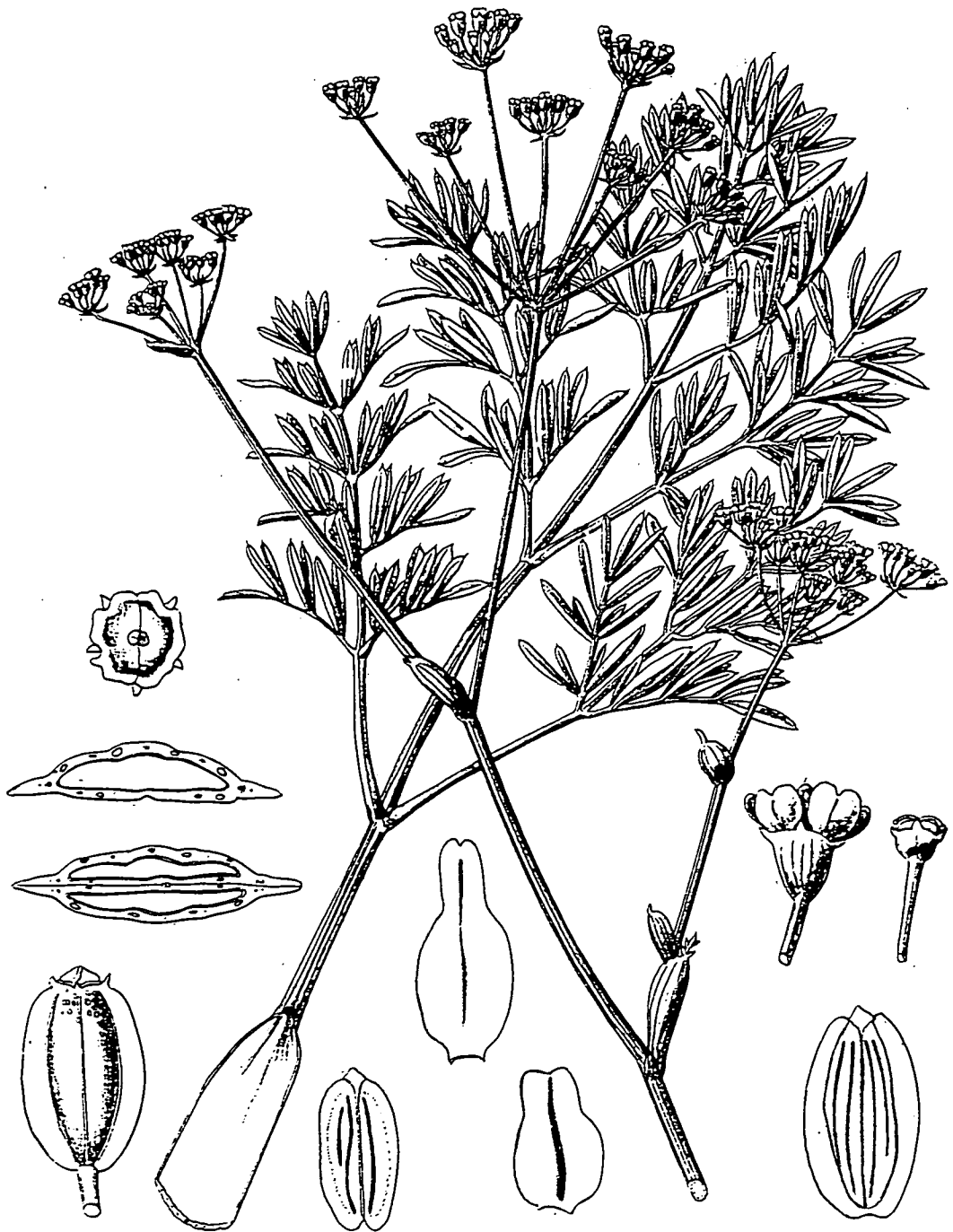
2n = 22 (PEU23)



11. *Peucedanum arenarium* W.&K.

offene, sandige Trockenrasen, kollin;
von Ungarn bis nach Südrussland verbreitet

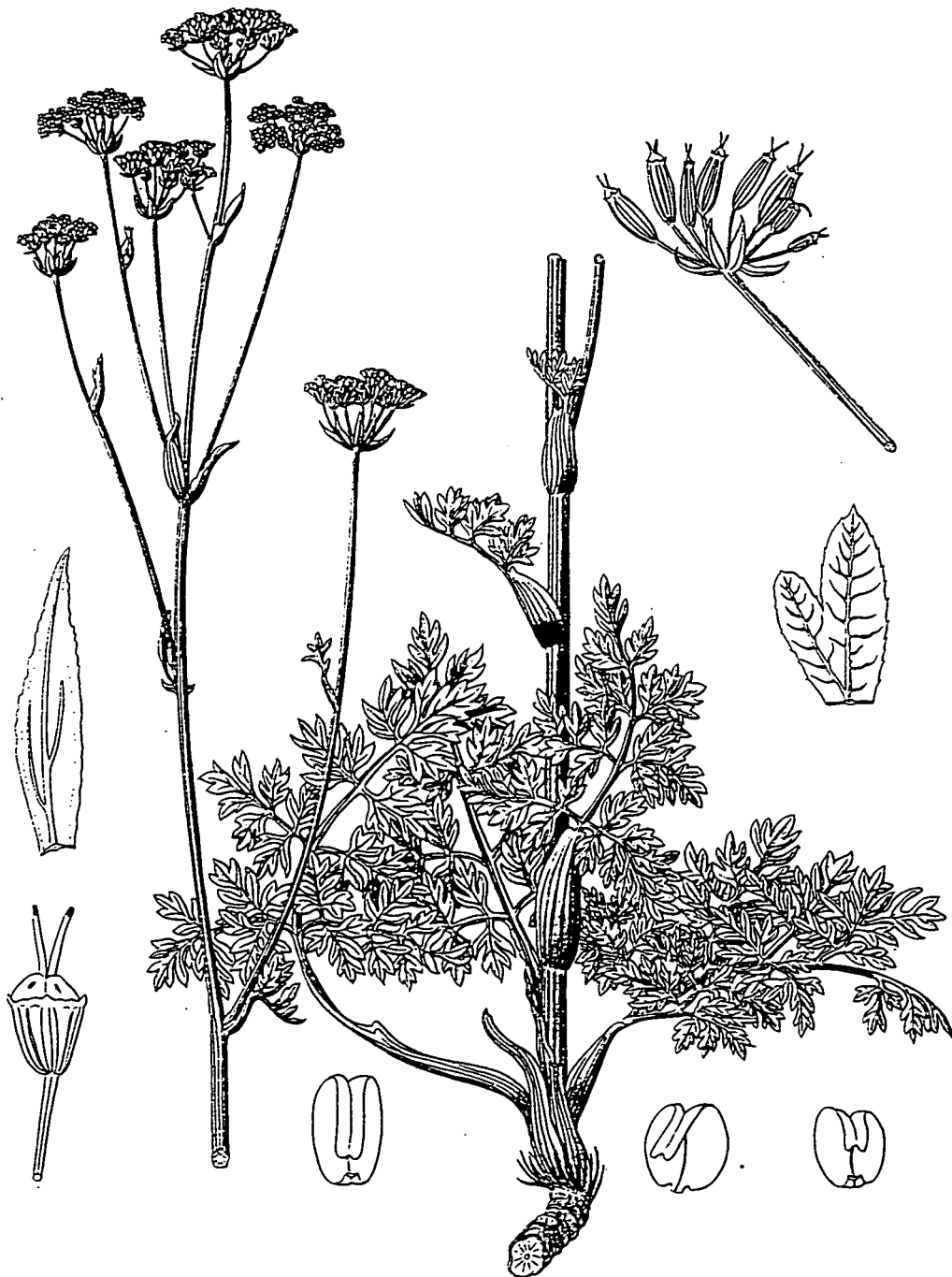
2n = 22 (PEU5)



12. *Peucedanum venetum* (Sprengel) Koch

trockene, steinige und felsige Hänge in sonniger Lage, Säume, lichte Wälder, kollin;
von Nordspanien bis nach Jugoslawien verbreitet

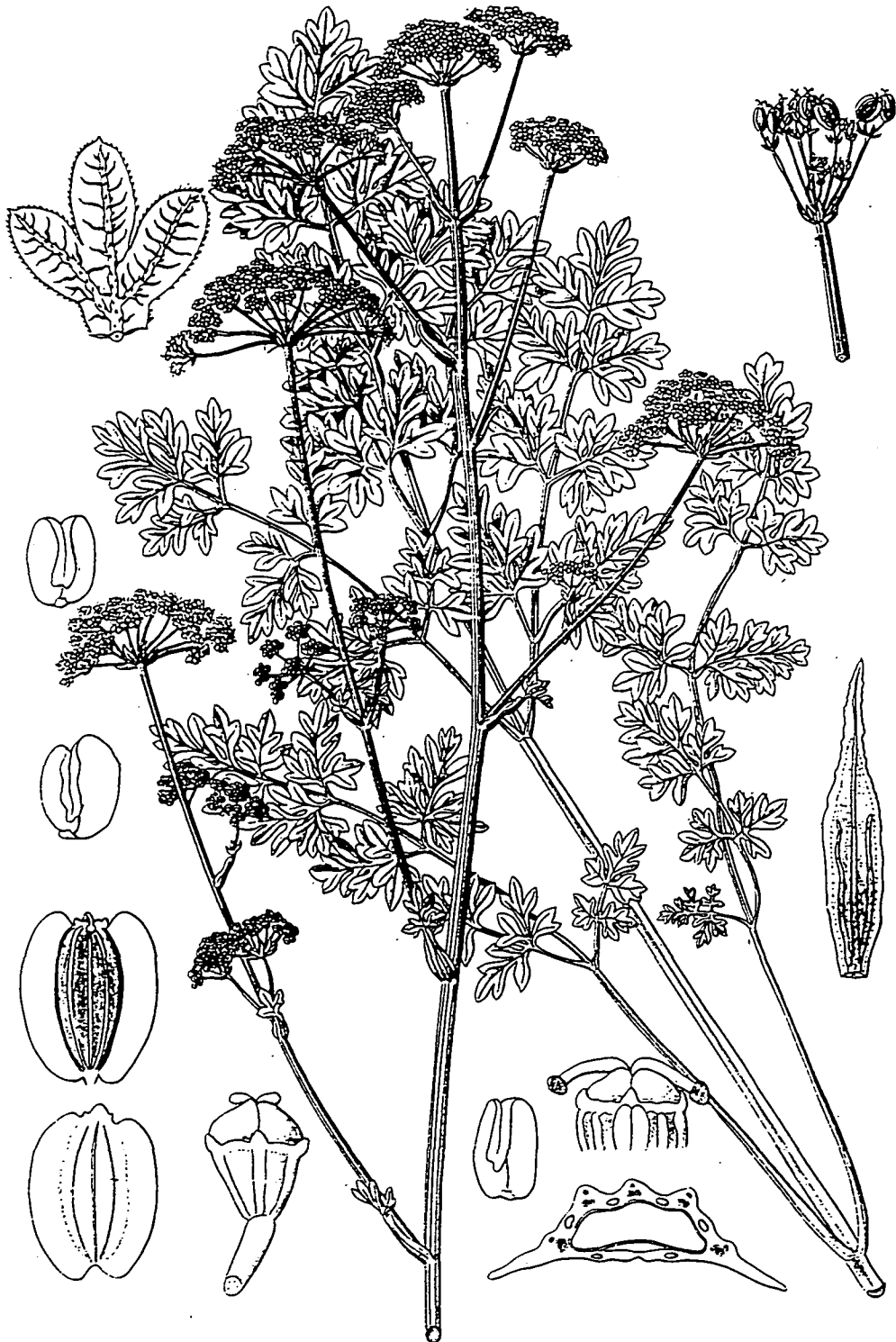
2n = 22 (PEU26)



13. *Peucedanum alsaticum* L.

Trockenrasen auf Kalk, Weinberge, kollin;
von den Westalpen bis nach Westsibirien verbreitet

2n = 22 (PEU3)



3. MATERIAL UND METHODE

3.1. PFLANZENMATERIAL

Die verschiedenen Aufsammlungen (**PEU1-PEU27**) der hier untersuchten Pflanzen sind im folgenden Herkunftsverzeichnis aufgelistet. Zur Dokumentation wurde von jeder Herkunft ein Herbarbeleg angefertigt und im Herbar des Instituts für Botanik der Universität Wien (WU) deponiert.

HERKUNFTSVERZEICHNIS

Neben den üblichen Herkunftsangaben werden bei den verschiedenen Aufsammlungen Quadranten- bzw. Grundfeldnummer angegeben, wie sie im Rahmen der Kartierung der Flora Mitteleuropas üblich sind (NIKLFELD 1971). Dadurch soll eine eindeutige, geographische Zuordnung im zukünftigen Verbreitungsatlas der Flora Österreichs sowie in den bereits erschienen oder in Vorbereitung befindlichen der Nachbarländer ermöglicht werden.

Die jeweils untersuchten Pflanzenteile sind in der Folge durch Buchstabenkombinationen abgekürzt (UT = Wurzeln, Wurzelkopf und Ausläufer; ST = Stamm; BL = Blatt; FR = Frucht; P = Kronblätter [Petale]).

- | | |
|--|--|
| PEU1: <i>P. alsaticum</i> L. | Niederösterreich, Weinberge NW von Gumpoldskirchen, 300 m
Quadrant: 7963/4
UT (27.7.1985) |
| PEU2: <i>P. alsaticum</i> L. | Niederösterreich, Ostabhang des Eichkogels bei Mödling nördlich des Friedhofs, Trockenrasen, 250 m
Quadrant: 7963/2
UT, P (9.8.1986) |
| PEU3: <i>P. alsaticum</i> L. | Niederösterreich, Straßenböschung mit Trockenrasen gegenüber der Donaubrücke 2,5 km westl. von Hainburg, 150 m
Quadrant: 7867/3
FR (20.9.1986) |
| PEU4: <i>P. arenarium</i> W.&K. | Ungarn, Comitat Veszprém, Északi Bakony, Fenyőfő, Sandtrockenrasen, 300 m
Grundfeld: 8672
leg.: Imre Rimozi
UT (3.11.1986) |
| PEU5: <i>P. arenarium</i> W.&K. | Ungarn, Comitat Veszprém, Északi Bakony, Bahnböschung 0,5 km SO von Bakonyszentlászló, Sandtrockenrasen, 300 m
Quadrant: 8672/2
UT,FR,ST,BL (8.9.1987) |

- PEU6:** *P. arenarium* W.&K. Ungarn, "In arenosis loci "Fácános" dicti adversus pag. Budafok. Altit. ca 106 m",
Grundfeld: in der Gegend von 8660
leg.: J.B. Kummerle, J. Szurák et G. Timkó,
Flora Hungarica exsiccata, Cent. I.,
Angiospermae 35. (WU)
P (25. 7. 1911)
- PEU7:** *P. austriacum* (Jacq.)Koch Kärnten, Nordhänge an der Straße vom Loiblpaß
nach Windisch-Bleiberg 1km westl. von Sapotnica,
steinige Straßenböschung, 800 m
Quadrant: 9551/1
UT (27.9.1986); FR (1.8.1986)
- PEU8:** *P. austriacum* (Jacq.)Koch Niederösterreich, Hengsttal beim Schneeberg,
Lichtungen und steinige Stellen im montanen Buchen-
Tannen-Fichten-Wald, 700 m
Quadrant: 8261/1
P (22.8.1986)
- PEU9:** *P. austriacum* (Jacq.)Koch Niederösterreich, Trockenrasensäume, Südabhang des
Weinberges bei Dornbach im südlichen Kalkwiener-
wald, 250 m
Quadrant: 7962/2
UT,FR,ST,BL (23.8.1987)
- PEU10:** *P. carvifolia* Vill. Südburgenland, Wiesen und Säume 2 km SO von
Luising, 200 m
Quadrant: 8965/3
UT, P (21.7.1986); FR (4.9.86)
- PEU11:** *P. cervaria* (L.)Lapeyr. Niederösterreich, Ostabhang des Eichkogels bei
Mödling nördlich des Friedhofs, Trockenrasen, 250 m
Quadrant: 7963/2
UT, P (9.8.1986)
- PEU12:** *P. cervaria* (L.)Lapeyr. Niederösterreich, Fischawiesen südl. der Bahnlinie
Grammatneusiedl – Götzendorf, Trockenrasen, 170 m
Quadrant: 7965/3
UT (4.8.1985); FR (20.9.1986)
- PEU13:** *P. officinale* L. Niederösterreich, Trockenrasen reichlich mit *Aster*
canum 500 m südl. der Galgenhöhe SW von Baumgar-
ten, 140 m
Quadrant: 7767/1
UT, P (9.8.1986); FR (20.9.1986)
- PEU14:** *P. oreoselinum* (L.)Moench Niederösterreich, 500 m westl. der Gassammelsta-
tion Baumgarten, Sandtrockenrasen, 140 m
Quadrant: 7667/3
UT (16.7.1986)
- PEU15:** *P. oreoselinum* (L.)Moench Niederösterreich, Sandberge 5 km westl. von
Marchegg, Sandtrockenrasen, 150 m
Quadrant: 7767/1
FR (21.8.1986)

- PEU16:** *P. oreoselinum* (L.) Moench
Italien, Alpi Orobie, Weg von Tremenico in den Talgrund des Valle Varrone, trockene Magerwiese, 600 m
Quadrant: 9922/1
UT, P (26.7.1987)
- PEU17:** *P. oreoselinum* (L.) Moench
Schweden, Südküste, niedere Hügel, Hammars backar östl. von Ystad, vmtl. unter 100m
leg.: E. Lemmich
UT (9.8.1987)
- PEU18:** *P. oreoselinum* (L.) Moench
Ungarn, Comitat Veszprem, Északí Bakony, Sand-trockenrasen westl. Fenyőfő, 300 m
Grundfeld: 8672
UT, FR, ST, BL (24.8.1987)
- PEU19:** *P. ostruthium* (L.) Koch
Kärnten, Heldenfriedhöfe an den Nordabhängen des Angerbachtales östl. der Plöckenpaßstraße, Hochstaudenflur, 1400 m
Quadrant: 9343/4
UT, P (1.8.1986)
- PEU20:** *P. ostruthium* (L.) Koch
Osttirol, Ende des Winkler Tales südlich von Kartitsch-Boden im Gailtal; Hochstaudenflur, 1600 m
Quadrant: 9240/4
FR (8.9.1986)
- PEU21:** *P. palustre* (L.) Moench
Niederösterreich, Westufer des Geißbachteiches NO von Amaliendorf im Waldviertel, ruderales Feuchtwiese, 580 m
Quadrant: 7156/3
UT, P (18.7.1986); UT, FR, ST, BL (29.08.1987)
- PEU22:** *P. palustre* (L.) Moench
Niederösterreich, Nordufer des Althöllteiches 2 km SO von Kleedorf, Waldviertel, ruderales Feuchtwiese, 520 m
Quadrant: 7256/1
FR (2.9.1986)
- PEU23:** *P. rablense* (Wulf.) Koch
Kärnten, Kalkschutthalden östl. der Paßhöhe (Grenzübergang) der Plöckenpaßstraße, 1500 m
Quadrant: 9343/3
UT, P (31.7.1986); FR (27.9.86)
- PEU24:** *P. schottii* Bess. ex DC.
Italien, Val Sugana, Trockenrasen oberhalb der Ortschaft Pieve Tesino, 850 m
Quadrant: 9935/2
UT, P (7.8.1987); FR (29.9.87)
- PEU25:** *P. venetum* (Spreng.) Koch
Italien, Süabhängen des Castello Vezio bei Varenna am Ostufer des Comosees, Wegränder und Saume, 150 m
Quadrant: 9921/4
UT, P (1.8.1987)
- PEU26:** *P. venetum* (Spreng.) Koch
Italien, Parco Doss Trento westl. von Trient oberhalb der Autobahn, Waldsaume, 300 m
Quadrant: 9932/4
FR (29.9.1987)

- PEU27:** *P. verticillare* (L.)Mert.& Koch Kärnten, Nordhänge an der Straße vom Loiblpaß nach Windisch-Bleiberg 1km westl. von Sapotnica, steinige Straßenböschung, 800 m
Quadrant: 9551/1
UT, P (1.8.1986)
- PEU28:** *P. verticillare* (L.)Mert.& Koch Niederösterreich, trockene Straßenböschung 500 m östl. vom Rohrer Sattel oberhalb von Winsecker, 770 m
Quadrant: 8160/2
FR (15.10.1986)

3.2. MORPHOLOGISCHE UND ANATOMISCHE UNTERSUCHUNGEN

3.2.1. MORPHOLOGISCHER VERGLEICH DER KRONBLÄTTER

Die Dolden der frischen, blühenden Pflanzen (bei *P. arenarium* nur von einem Herbarbeleg) wurden zuerst in Methanol (MeOH) fixiert und die Kronblätter bei 20–40-facher Vergrößerung gezeichnet. Die morphologische Beschreibung erfolgte in Anlehnung an SCHMITZ & FROEBE (1986). Die in einem Übersichtsdiagramm zusammengestellten Kronblattstrukturen sollen nur einen Überblick über die unterschiedliche Ausprägung dieses Merkmalsbereichs geben.

3.2.2. MORPHOLOGISCHER VERGLEICH DER FRÜCHTE

Auch die für die Gattungssystematik bedeutungsvollen Fruchtformen wurden ebenfalls für einen orientierenden Überblick graphisch dargestellt. Dabei wurden die Teilfrüchte bei 10-facher Vergrößerung gezeichnet.

3.2.3. ANATOMISCHER VERGLEICH DER FRÜCHTE

Für die überblicksartige Darstellung der Fruchtquerschnitte wurde dann das dafür vorgesehene Material in Sulfobernsteinsäure-bis-ethylhexylester Natriumsalz fixiert wie bei PETERSON et al. (1978) beschrieben. Davon wurden Handschnitte angefertigt und bei 40–100-facher Vergrößerung gezeichnet.

3.3. PHYTOCHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN

3.3.1. EXTRAKTION

Die unterirdischen Teile (Wurzeln, Wurzelköpfe und, falls vorhanden, Ausläufer) der blühenden Pflanzen wurden von Erdresten gesäubert und ca. zwei Tage bei Zimmertemperatur getrocknet.

Nach dem Abwiegen wurde das Material (50–200 g) mit einer Baumschere in kleine Stücke zerschnitten und in ein gut abschließbares Gefäß gefüllt. Als Extraktionsmittel diente Petrolether (60–80°) und Diethylether (Et₂O) im Verhältnis 2:1. Nach etwa zwei Tagen wurde die Flüssigkeit abdekantiert, am Rotavapor auf 10 ml eingengt und im Gefrierschrank bei –20° C zwischengelagert. Um eine weitgehend vollständige Extraktion zu erreichen, wurde jeweils noch ein Nachextrakt mit Diethylether und mit Methanol hergestellt. Die für die organvergleichenden Untersuchungen benötigten, oberirdischen Pflanzenteile (Blätter, Stamm und Früchte) wurden dann genauso behandelt.

Auf längeren Sammelexkursionen konnte diese Routinevorgangsweise nicht eingehalten werden. In solchen Fällen wurde das Pflanzenmaterial gleich am Sammelort zerkleinert und mit dem für den Transport besser geeignetem Methanol extrahiert. Im Labor wurde der eingengte und somit stark wässrige Extrakt mit Petrolether ausgeschüttelt, um die hier nicht weiter untersuchten, stark polaren Anteile abzutrennen. Vergleiche mit herkömmlichen Extrakten (Diethylether, Petrolether) zeigten dabei keine nennenswerten Unterschiede in der Zusammensetzung der Einzelkomponenten.

3.3.2 VERGLEICHENDE HPLC – ANALYSE

Die Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) ist eine Weiterentwicklung der klassischen Flüssigkeitssäulenchromatographie, mit deren Hilfe man hochauflösende Trennungen bei einer Vielzahl von Substanzklassen innerhalb weniger Minuten bis einer Stunde erreichen kann (vgl. SCHWEDT 1986). Durch den Einsatz eines UV-Diodenarraydetektors (Abb. 3.3.a) kann dann von jeder HPLC Fraktion ein UV Spektrum (400–200 nm) erhalten und vom Computer gespeichert werden. Da alle in dieser Arbeit untersuchten Stoffklassen durch chromophore Gruppen (konjugierte Doppel- und/oder Dreifachbindungen) charakterisiert sind, können die unterschiedlichen UV-Spektren bereits zu einer ersten Identifizierung herangezogen werden. Zukünftig wird es dann bei breiten Vergleichen möglich sein, unterstützt durch eine UV-Spektrenbibliothek, binnen kurzer Zeit Informationen über die Einzelkomponenten der verschiedenen Extrakte zu erhalten.

GERÄT: Hewlett Packard 1090 M mit UV – Diodenarraydetektor

Signal A: 230 nm

SÄULE: Spherisorb S5 ODS2 250x4 mm (Hersteller: Österreichisches Forschungszentrum Seibersdorf)

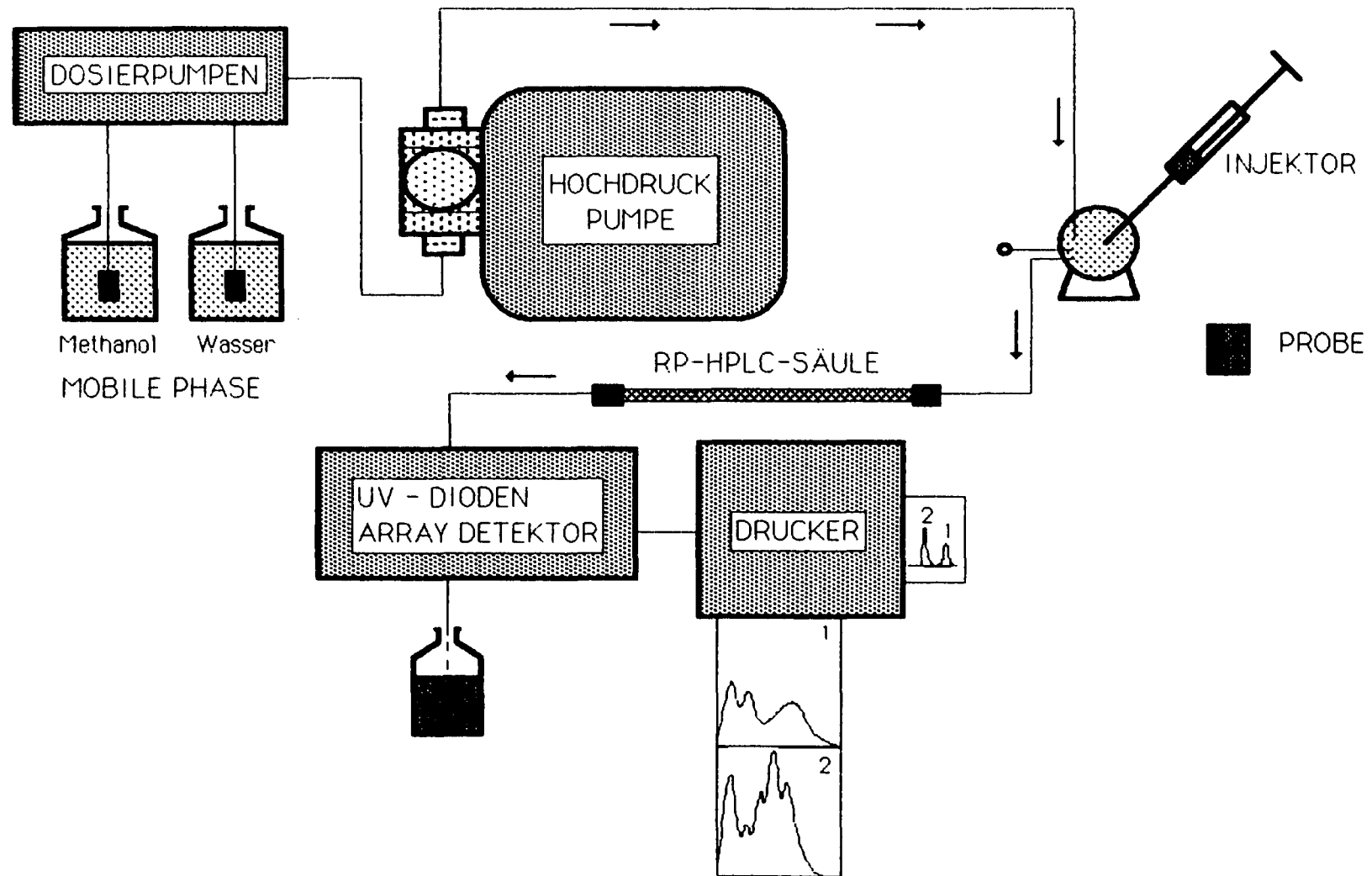


Abb. 3.3.a: Integriertes HPLC System für die vergleichende Analyse von Pflanzenextrakten

GRADIENT: Um im polaren als auch im unpolaren Bereich des Chromatogramms eine optimale Trennung zu bekommen, verändert man die Laufmittelkonzentration in Form eines Zeitgradienten ("SCREEN"). Da sich die Retentionszeiten bei längerer Benutzung der Säule verändern, werden die Retentionschromatogramme der verschiedenen Extrakte nicht mehr vergleichbar. Dabei können Unterschiede bis zu einer Minute auftreten. Durch eine geringfügige Modifikation des Gradienten kann jedoch die Vergleichbarkeit der Retentionszeiten wiederhergestellt werden.

Eine entsprechende Trennung in der Stoffklasse der olefinischen und acetylenischen Butenolide brachte zwar auch eine Auftrennung in einzelne Banden, doch wurde diese von einer starken Peakverbreiterung (fronting) begleitet. Eine mögliche Ursache dafür könnte in starken intermolekularen Wechselwirkungen zu sehen sein (WERNER verb.). Eine optimale Trennung gelang jedoch auch hier durch Umstellung des Fließmittelsystems auf einen sauren pH-Wert (Abb. 3.3.b). Um wieder die Vergleichbarkeit mit den herkömmlichen Retentionschromatogrammen zu erreichen, wurde ein entsprechender Gradient "SCRpH2" entwickelt.

GRADIENT "SCREEN"

Zeit (min)	Flußrate (ml min ⁻¹)	Methanol (Vol%)	Wasser (Vol%)
0.10	1	60.0	40.0
15.00	1	90.0	10.0
20.00	1	100.0	0.0
20.00	1	100.0	0.0
22.00	1	60.0	40.0

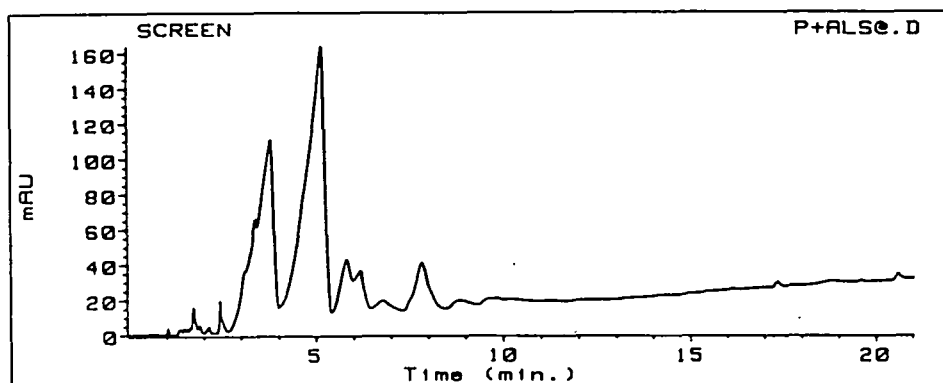
GRADIENT "SCRpH2"

Zeit (min)	Flußrate (ml min ⁻¹)	Methanol (Vol%)	Wasser (Vol%)	
0.10	1	60.9	39.1	pH 2-3 im Wasser mit Phosphorsäure und Natriumdihydrogen- phosphat eingestellt
12.00	1	84.0	16.0	
17.60	1	100.0	0.0	
20.50	1	100.0	0.0	
23.00	1	39.1	60.9	

PROBEN: Etwa 10 mg Extrakt wurden über Merck Kieselgel 60 (Korngröße 0,040-0,060 mm bzw. 230-400 mesh ASTM) von Schwebstoffen befreit und zur Trockene gebracht. Da die meisten Extrakte aber reich an stark lipophilen Substanzen waren und sich deshalb

in reinem Methanol schlecht lösen, wurde die Probe zuerst in 1–3 ml THF (Tetrahydrofuran) aufgenommen und dann mit 7 ml Methanol verdünnt. Davon wurden ungefähr zwischen 10 und 30 µl eingespritzt.

HPLC bei pH=7 (Gradient "SCREEN"):



HPLC bei pH=2–3 (Gradient "SCRpH2"):

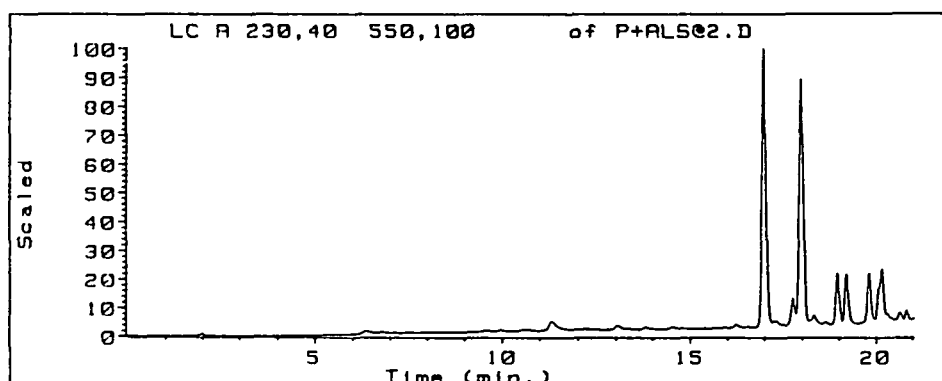


Abb. 3.3.b: HPLC–Trennung von *P. alsaticum* bei neutralem und saurem pH

3.3.3. PRÄPARATIVE AUFTRENNUNG DER EXTRAKTE

Um die einzelnen Komponenten eines Extrakts eindeutig identifizieren zu können, war es notwendig, Substanzmengen von mindestens 5 mg weitgehend rein zu erhalten. In einzelnen Fällen genügten aber bereits 2 mg.

Sowohl für eine Reinigung als auch für eine grobe Vortrennung bewährte sich eine Vorfraktionierung auf Trockensäulen (Glassäule von 70 cm Länge und 18 mm Innendurchmesser gefüllt mit 60 g Merck Kieselgel 60 [Korngröße 0,2–0,5 mm bzw. 35–70 mesh ASTM]). Die durch leichtes Klopfen verdichtete Säulenpackung wurde mit einer etwa 1 cm dicken Schicht Seesand überschich-

tel, um eine Aufwirbelung beim Nachfüllen des Laufmittels zu verhindern. Zum Eluieren wurden folgende Fließmittelgemische (je 100 ml) verwendet:

Diethylether (Vol%)	Petrolether (60-80°) (Vol%)	Methanol (Vol%)
0	100	0
5	95	0
10	90	0
25	75	0
50	50	0
100	0	0
97	0	3
95	0	5

Das Eluat wurde in 50 ml Fraktionen geschnitten, deren UV Spektren in Diethylether vermessen wurden (Gerät Beckman DB-GT). Für eine erste Übersicht wurden alle Fraktionen zusammen mit dem Gesamtextrakt auf einer Dünnschicht-Fertigplatte (Merck: Kieselgel 60 F-254, Schichtdicke 0.25 mm) punktförmig aufgetragen und mit Petrolether-Diethylethergemischen entwickelt.

Da es sich bei den Trockensäulenfraktionen noch um Substanzgemische handelt, mußte anschließend noch eine selektivere Trennmethode angewendet werden. Für diesen Zweck eignet sich hervorragend die Mitteldrucksäulenchromatographie (MPLC) so wie sie von HELMCHEN (1980) in ihren Grundzügen beschrieben worden ist (Abb. 3.3.c).

PUMPE: Taumelkolbenpumpe RP-D SSY der Firma Fluid Metering, Inc. (1-10 bar)

Die Pumpe kann in beiden Richtungen fördern und wird daher auch zum Ansaugen der Probe verwendet

LAUFMITTEL: Petrolether (60-80°, niedersiedende Fraktion)-Ethylacetatgemische haben sich als vorteilhaft erwiesen, da aufgrund der ähnlichen Siedepunkte (Kp. von Ethylacetat = 77° C) sämtliche Gemische in der gleichen Zusammensetzung zurückdestilliert werden können. Alle für die Chromatographie bestimmten Lösungsmittel wurden vor Verwendung generell durch Destillation gereinigt. Für die Auftrennung der verschiedenen polaren Trockensäulenfraktionen kamen folgende Laufmittelgemische isokratisch zum Einsatz:

- 5 % Ethylacetat in Petrolether
- 15 % Ethylacetat in Petrolether
- 30 % Ethylacetat in Petrolether
- 70 % Ethylacetat in Petrolether

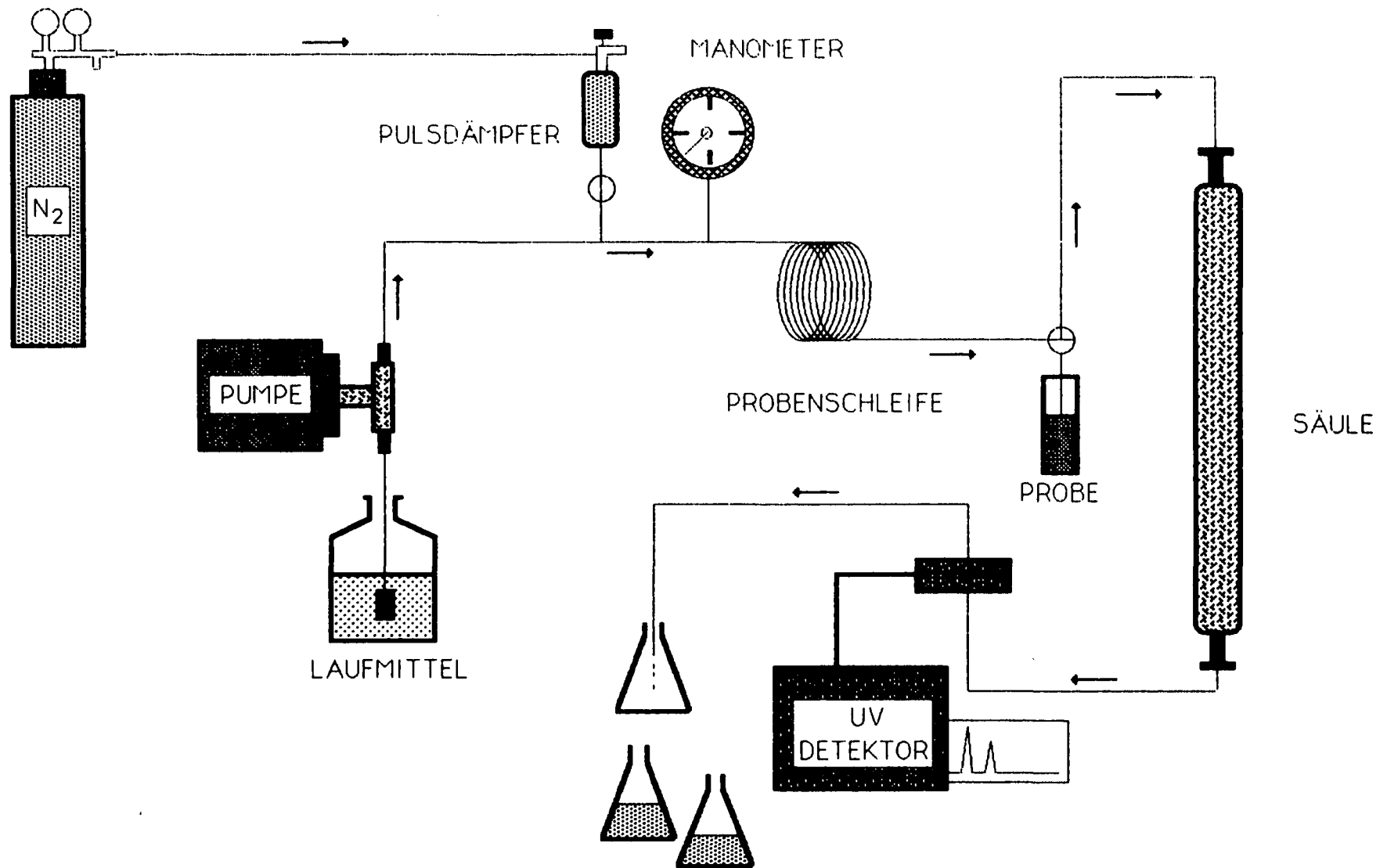


Abb. 3.3.c: Integriertes NP-MPLC System für präparative Trennungen

Zum Reinigen der Säule wurde dann reines Ethylacetat und Methanol verwendet.

FLUSS: um die 30 ml min^{-1}

SÄULE: Glassäule $400 \times 40 \text{ mm}$, naßgepackt mit Merck Lichroprep SI 60 (Korngröße $25\text{--}40 \mu\text{m}$) wie bei HELMCHEN (1980) beschrieben. Die "Zahl der theoretischen Böden" N der selbstgepackten Säulen lag im Bereich von 5000 bis 7000 mit Naphthalin als Testsubstanz und 5 % Ethylacetat in Petrolether als Laufmittel.

DETEKTOR: UV-Detektor UAS der Firma ISCO mit der optischen Einheit Typ 9 mit fixer Wellenlänge; Filter 254 nm oder 280 nm .

Geringfügige Verunreinigungen der MPLC Fraktionen konnten durch wiederholte Trennungen über 2 oder 3 in Serie geschalteten Säulen beseitigt werden. Als Beispiel für die Trennleistung dieses Systems sei auf Abb. 3.3.d verwiesen, wo die Isolierung von drei strukturell sehr ähnlichen Polyacetylenen aus *P. schottii* dargestellt ist.

Während bei den meisten hier untersuchten Stoffklassen mit der vorhin beschriebenen Normalphasenchromatographie (straight phase) eine zufriedenstellende Trennleistung erreicht wurde, war jedoch eine Trennung von Butenoliden aufgrund ihrer großen Empfindlichkeit gegenüber Kieselgel nicht möglich. Daher empfahl sich hier eine Umkehrphasentrennung (reversed phase), wofür aber ein zusätzlicher apparativer Aufwand notwendig ist:

LAUFMITTEL: Methanol-Wassergemische, pH 2–3 eingestellt mit Phosphorsäure/Natriumdihydrogenphosphatpuffer im Wasser, isokratisch:

80 % Methanol in Wasser

90 % Methanol in Wasser

SÄULE: Glassäule $200 \times 30 \text{ mm}$ mit Mantel für Unwurzthermostat (Temperatur 40°C) trockengepackt mit Merck Lichroprep SI 60 ($25\text{--}40 \mu\text{m}$) modifiziert mit Octylmethyldichlorsilanphase (Säulenkollektion Dr. A. WERNER).

3.3.4. SCHMELZPUNKTBESTIMMUNG

Die meist aus Petrolether ausgefallenen Kristalle wurden etwa eine halbe Stunde an der Vakuumpumpe getrocknet. Danach wurden die Schmelzintervalle (in $^\circ\text{C}$) mit einem Kofler Heizblock (Reichert Thermovar) ermittelt.

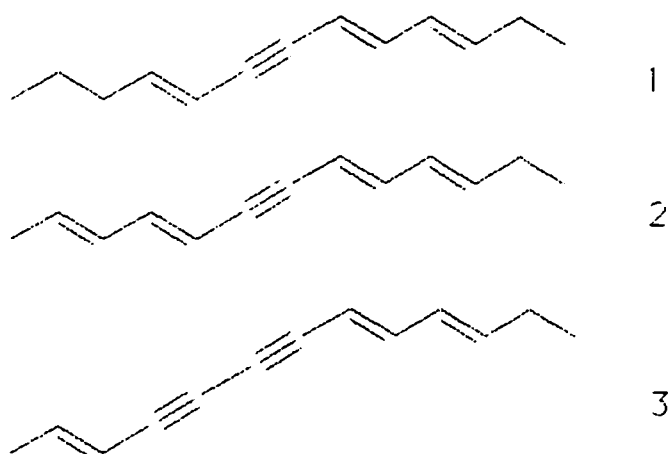
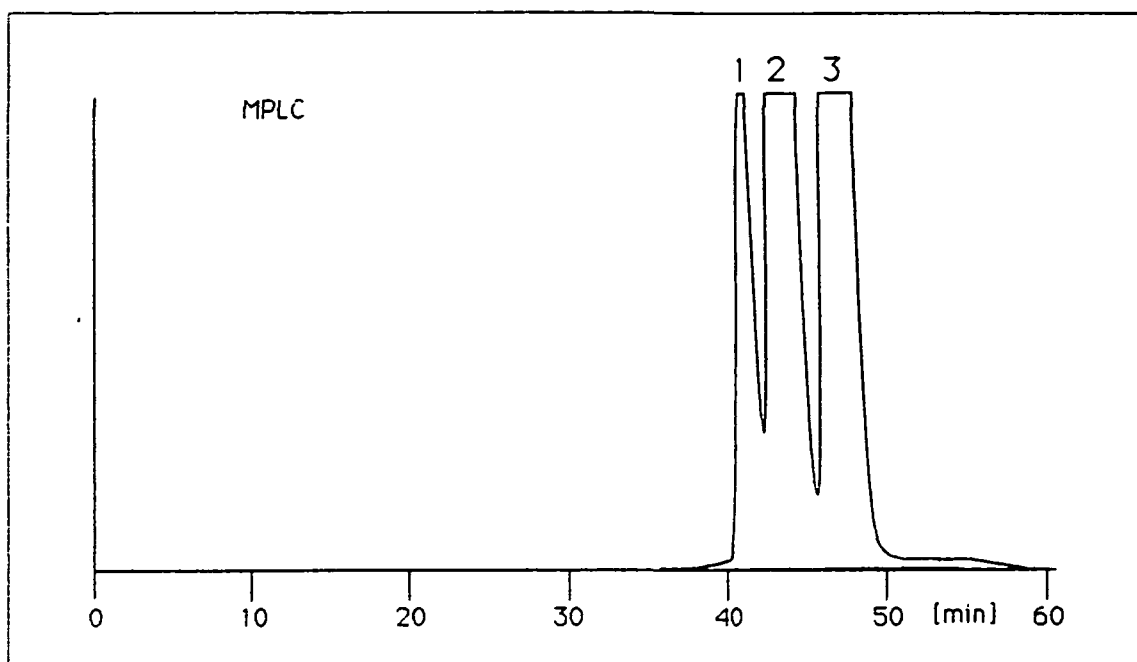


Abb. 3.3.d: MPLC-Trennung von Aethusin (3) und strukturell sehr ähnlichen Polyacetylenen
[3 Säulen in Serie; Druck: 3 bar; Laufmittel: 5% Ethylacetat in Petrolether;
Detektion: 254 nm; Auftrennung (20 mg) : 1 mg (1), 13 mg (2), 4 mg (3)]

3.3.5 UV-SPEKTROSKOPIE

Alle isolierten Substanzen wurden in destilliertem Diethylether (stabilisatorfrei) im Bereich von 380–210 nm vermessen (Gerat: Perkin Elmer Lambda 5) Die entsprechenden Absorptionsspektren in einer Spektrenbibliothek auf Disketten zur besseren Vergleichbarkeit gespeichert. Da besonders Cumarine in Diethylether wesentlich schöner strukturierte Spektren ergeben, wurde nicht, wie meistens üblich, in Ethanol (EtOH) vermessen (SZABÓ 1986).

3.3.6. IR-SPEKTROSKOPIE

Die IR-Transmissionsspektren der öligen Verbindungen (2-10 mg) wurden mit einem Perkin Elmer 398 IR-Spektralphotometer in Tetrachlorkohlenstoff (CCl₄) gelöst in einem Natriumchloridfenster (innere Weite: 0,5 mm) gegen einen entsprechenden Leerwert vermessen. Sämtliche Spektren wurden auf Disketten in einer IR-Spektrenbibliothek gespeichert. Da aber ein Großteil der Cumarine in Tetrachlorkohlenstoff nicht gut löslich sind (SZABÓ 1986), wurden die kristallinen Substanzen als Kaliumbromid-Preßlinge vermessen.

0,4-0,8 mg Kristalle wurden mit 300 mg Kaliumbromid (KBr) mit Hilfe einer Schwingmühle gründlich vermischt und anschließend in einer hydraulischen Presse bei 12 Tonnen unter Vakuum komprimiert. Dabei sintert das Material unter kaltem Fluß zu einer durchsichtigen, einkristall-ähnlichen Tablette, die als KBr-Preßling bezeichnet wird.

Um die Absorptionen von Atomgruppen besser charakterisieren zu können, werden in der vorliegenden Arbeit die Bezeichnungen **s** (stark), **m** (mittel) und **w** (wenig intensiv) verwendet.

3.3.7. NMR-SPEKTROSKOPIE

Die Vermessung der ¹H-Kernresonanzspektren wurde am Institut f. Organische Chemie der Universität Wien von Herrn Dr. A. WERNER an einem Bruker WM 250 MHz Gerät mit einem 80 K Aspekt Computer durchgeführt, wobei als Lösungsmittel deuteriertes Chloroform (CDCl₃) und als interner Standard Tetramethylsilan (TMS) verwendet wurde.

3.3.8. POLARIMETRIE

In einigen Fällen wurde auch die Drehung mit einem Perkin Elmer 241 Polarimeter (Inst. für Organische Chemie der Universität Wien) in Ethanol gemessen. Die Berechnung von $[\alpha]_D^{20}$, des bei 589,3 nm (Natrium-D-Linie) gemessenen Wertes, erfolgte nach der folgenden Formel.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{\alpha_{\text{gemessen}}}{l [\text{dm}] C [\text{g ml}^{-1}]}$$

l = Küvettenlänge

C = Konzentration

Aufgrund der geringen Stoffmengen lag C hauptsächlich im Bereich von 0.001 bis 0.003.

3.3.9. CIRCULARDICHROISMUS (CD)

Um die Absolutkonfiguration von drei Chromonen besser miteinander vergleichen zu können,

wurden die entsprechenden Spektren an einem Dichrograph Mark III der Firma Jobin Yvon (Inst. für Organische Chemie der Universität Wien) von Herrn Dr. Andreas Werner vermessen. Als Lösungsmittel diente Ethanol. Die aus dem Spektrum ermittelten Werte wurden dann in die allgemein üblichen $\Delta\epsilon$ -Werte umgerechnet. Die Konzentration der Proben (C) lag im Bereich von 0.0001–0.0002. Die Berechnung von $\Delta\epsilon$ erfolgte nach folgender Formel:

$$\Delta\epsilon = \frac{[\text{mm}]_{\text{gemessen}} \cdot s}{C [\text{g ml}^{-1}] \cdot l [0.1 \text{ cm}]}$$

l = Küvettenlänge
C = Konzentration
s = Verstärkung

3.3.10. MASSENSPEKTROSKOPIE

Die Massenspektren wurden an einem Varian MAT-CH-7 bei 70 eV erhalten. Die Durchführung erfolgte im Routinebetrieb des Instituts für Organische Chemie der Universität Wien.

4. POLYACETYLENE

4.1 VORKOMMEN IN PFLANZENREICH

Abgesehen von wenigen Ausnahmen (z.B. acetylenischen Terpendervative) lassen sich die meisten Acetylenverbindungen vom Fettsäurestoffwechsel ableiten. Hier empfiehlt sich dann eine weitere Aufteilung in acetylenische Fettsäuren als Bestandteile von Samenfetten und Ölen und frei vorkommende Polyacetylenverbindungen, die meist in schizogenen und lysigen Sekretgängen akkumuliert werden. Über ihre Strukturvielfalt, Biosynthese und Verbreitung im Pflanzenreich informieren in einer umfassenden Bearbeitung BOHLMANN et al. (1973). Demnach lassen sich die bekannten Derivate von der Ölsäure, Linol- und Crepissäure ableiten. Verschiedene Dehydrierungsschritte sowie oxydative Kettenverkürzungen und Umlagerungen führen zu einer großen Derivatenzahl. Bisher sind mehr als 700 Verbindungen isoliert worden. Neben kleineren Mengen von nur wenig differenzierten Derivaten bei den *Pittosporaceae*, *Araliaceae* und *Campanulaceae* kommt es dann vor allem bei den *Apiaceae* und *Asteraceae* zur Ausbildung der größten Strukturmannigfaltigkeit.

Innerhalb der *Apiaceae* lenkten vor allem die stark toxischen C17-Acetylene, Cicutoxin und Oenanthetoxin (Abb. 4.1.a) aus den Knollen von *Cicuta virosa* L. und *Oenanthe crocata* L. das Interesse auf diese Stoffklasse (ANET et al. 1953).

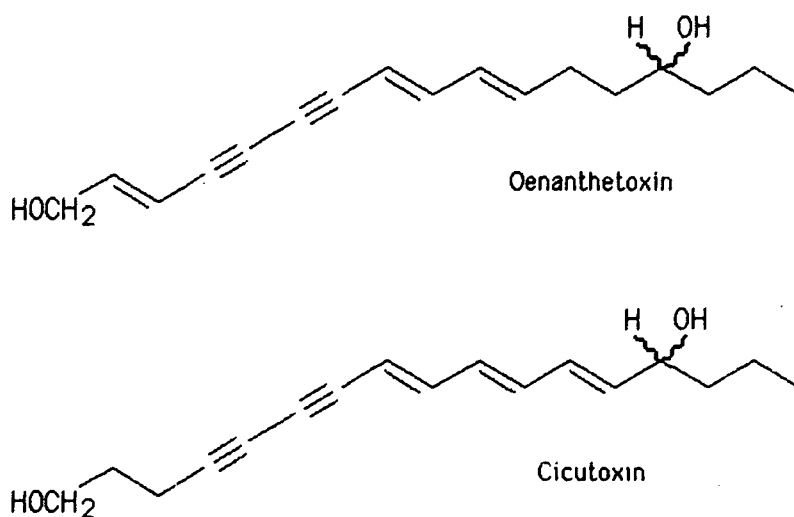


Abb. 4.1.a

Untersuchungen von BOHLMANN et al (1961, 1966) führten dann zur Entdeckung von weiteren, weniger stark ungesättigten C17-Acetylenen. Diese zuerst aus *Falcaria vulgaris* Bernh. isolierten "Falcarinol-Derivate" (Abb. 4.1.b) sind dann auch in allen Unterfamilien der *Apiaceae* ent-

deckt worden. Darüberhinaus scheinen sie auch bei den *Araliaceae* verbreitet zu sein (BOHLMANN et al. 1973). Systematisch besonders interessant ist das Auftreten von strukturell nächst verwandten C17-Acetylenen bei den *Asteraceae*: Diese Dehydrofalcarinolderivate unterscheiden sich gegenüber den Falcarinolderivaten nur durch eine zusätzliche Vinylgruppe (Abb. 4.1.b). Bei zahlreichen vergleichenden Analysen erwies sich diese Doppelbindung tatsächlich als familienspezifisch. Während bei den Compositen keine Falcarinolderivate gefunden worden sind, konnten bei den *Apiaceae* keine Dehydrofalcarinolderivate festgestellt werden.

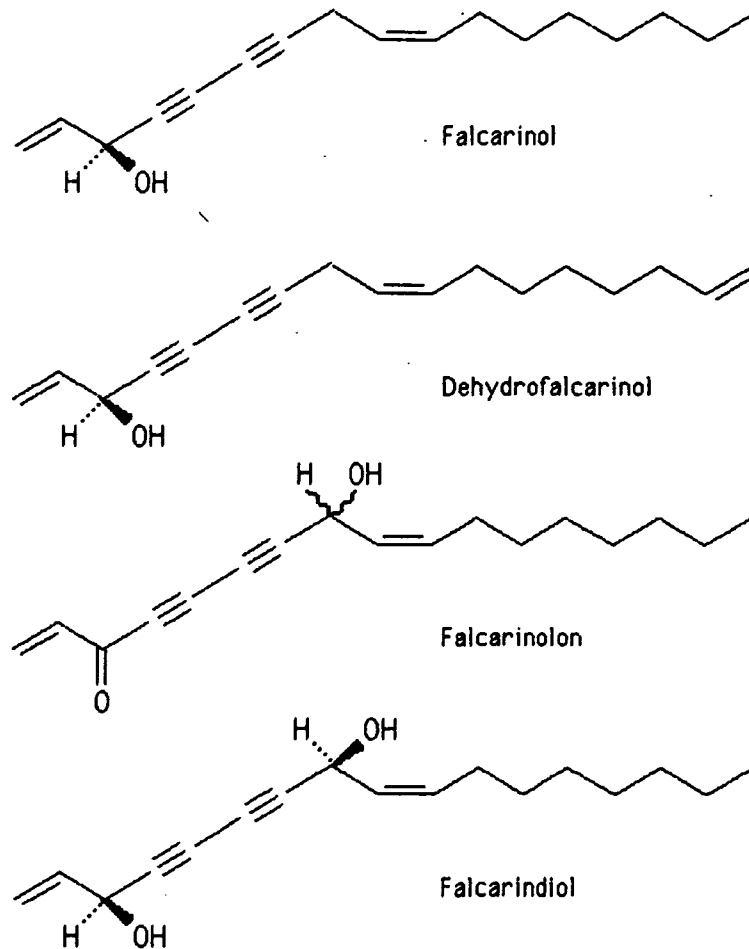


Abb. 4.1.b

Weniger häufig sind bei den *Apiaceae* bisher Acetylenverbindungen mit kürzeren Kettenlängen gefunden worden. Dabei wurde eine Reihe von C15-Acetylenen aus *Oenanthe*- (BOHLMANN & RODE 1968, BOHLMANN et al. 1971b, VINCIERI et al. 1981, 1985) und *Bupleurum*-Arten (BOHLMANN et al. 1971a) beschrieben. Genauere Untersuchungen bei der für ihre vermutliche Giftwirkung bekannten Hundspetersilie (*Aethusa cynapium* L.) führten aber auch zur Entdeckung einer großen Anzahl von C13-Acetylenverbindungen (BOHLMANN et al. 1960, 1964, 1967). Darüberhinaus wurden auch noch C10-, C11- und eine C14-Verbindung identifiziert. Während die meisten dieser

Verbindungen jedoch nur in Spuren festgestellt werden konnten, stellt der Kohlenwasserstoff Aethusin (Abb. 4.1.c) eindeutig die Hauptverbindung dar. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erwies sich dieses C₁₃-Acetylen auch als charakteristischer Bestandteil der Stoffausstattungen einiger *Peucedanum*-Arten.

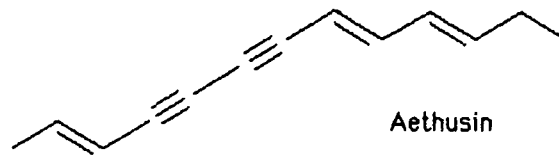


Abb. 4.1.c

4.2 BIOSYNTHESE

Durch radioaktiv markierte Vorstufen konnte gezeigt werden, daß Polyacetylene sich sowohl in Mikroorganismen (BU'LOCK & SMITH 1967) als auch in den höheren Pflanzen (BOHLMANN 1967) von der Ölsäure ableiten lassen. Schon früher war bekannt, daß Polyacetylene mit unverzweigten Ketten aus Acetat- bzw. Malonatbausteinen aufgebaut werden (vgl. BU'LOCK & SMALLEY 1962). Abb 4.2.a. zeigt die ersten wichtigen, von spezifischen Enzymen katalysierten Dehydrierungsschritte.

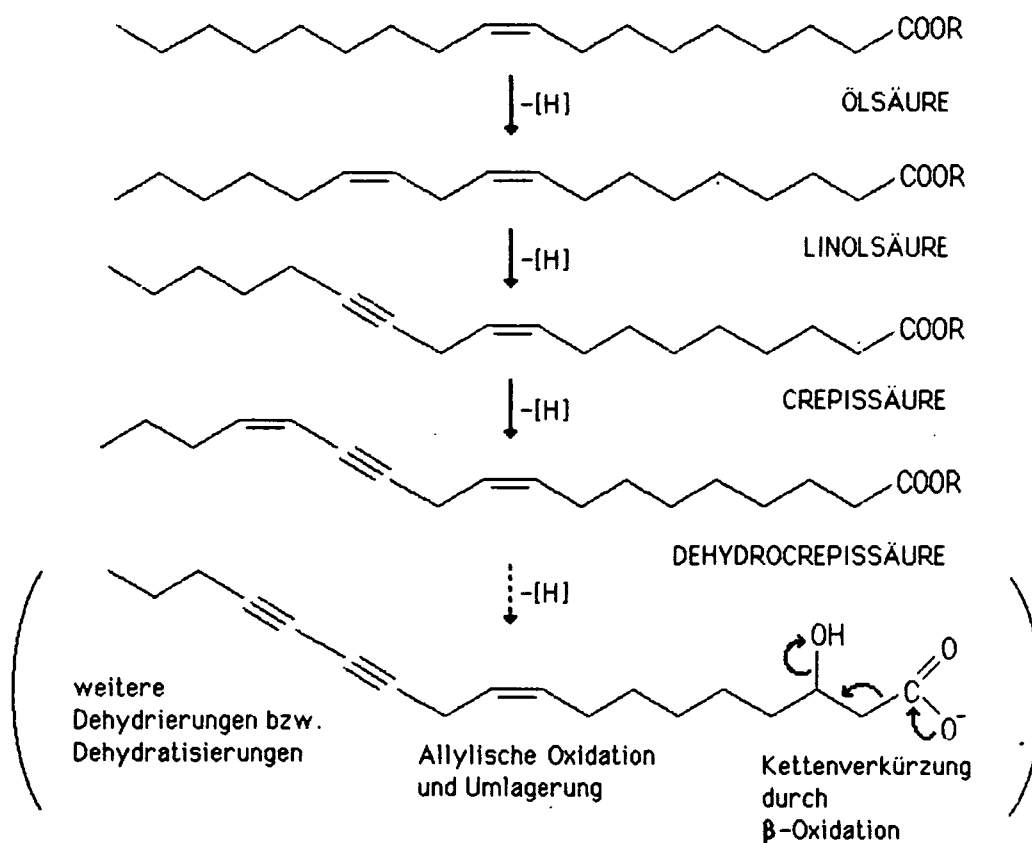


Abb. 4.2.a: Dehydrierung der Ölsäure zu stärker ungesättigten Fettsäurederivaten

Die Falcarinolderivate sind durch eine zentrale *cis*-konfigurierte Doppelbindung gekennzeichnet. Da diese direkt von der Ölsäure abzuleiten ist, wird dieser Polyacetylentyp zu den biogenetisch ursprünglicheren gerechnet. Aufgrund der fehlenden, experimentellen Befunde existiert aber noch keine genaue Vorstellung über den detaillierten Biosyntheseablauf. Nach den Vorstellungen von BOHLMANN & BURKHARDT (1969) verläuft die Biosynthese über eine Zwischenstufe mit einer Vinylgruppe (Abb. 4.2.b). Dafür spricht auch die gute Einbaurate sowohl von Ölsäure als auch von β -Hydroxy-ölsäure.

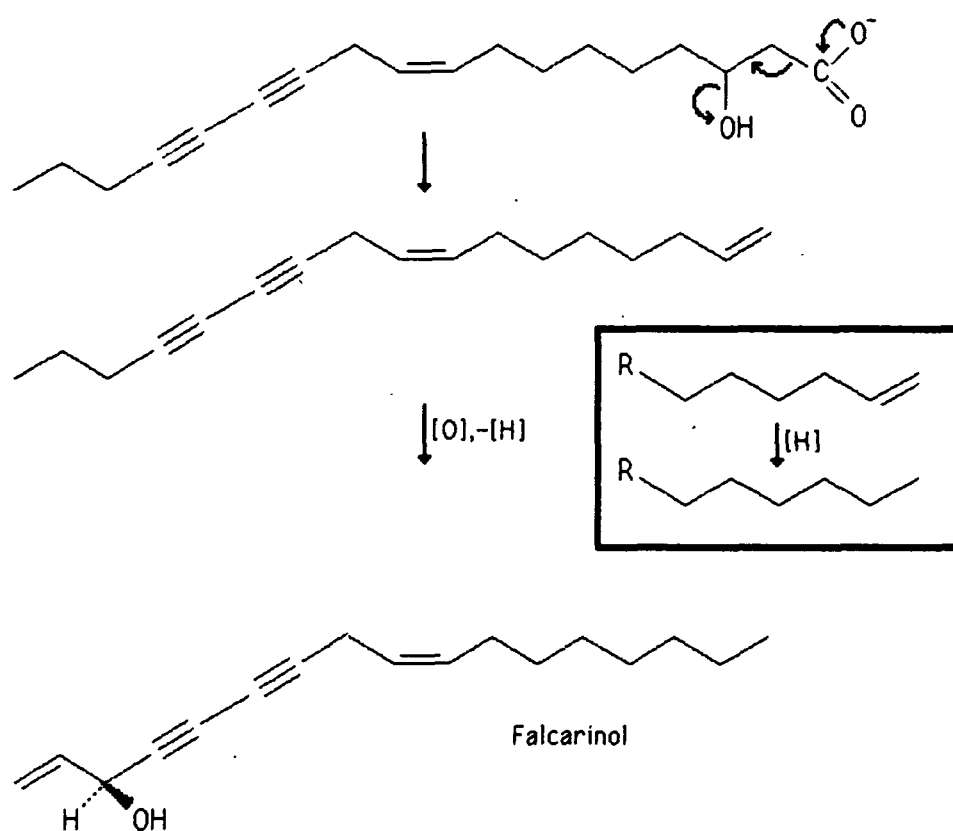


Abb. 4.2.b: vermutliche Biosynthese der Polyacetylene des Falcarinoltyps sensu BOHLMANN

Bei den *Araliaceae* wird dagegen eine C18-Säure (Abb. 4.2.c) als unmittelbare Vorstufe für die Falcarinol-Synthese vermutet (HANSEN & BOLL 1986). Anlaß zu dieser Hypothese ist das Vorkommen einer C18-Acetylsäure in den Blättern von *Dendropanax trifidus* Makino (KAWAZU et al. 1973). Aber auch bei den *Apiaceae* konnte eine C18-Verbindung als mögliche Vorstufe festgestellt werden. Dabei handelt es sich um einen C18-Aldehyd des Falcarinons (Abb. 4.2.d), den JONES et al. (1966) aus den Früchten von *Pastinaca sativa* L. isolierten.

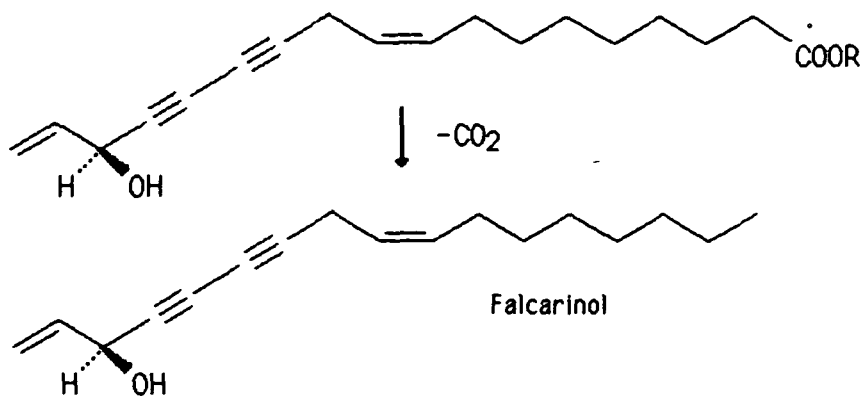


Abb. 4.2.c: Biosynthese des Falcarinols in den *Araliaceae* nach HANSEN & BOLL

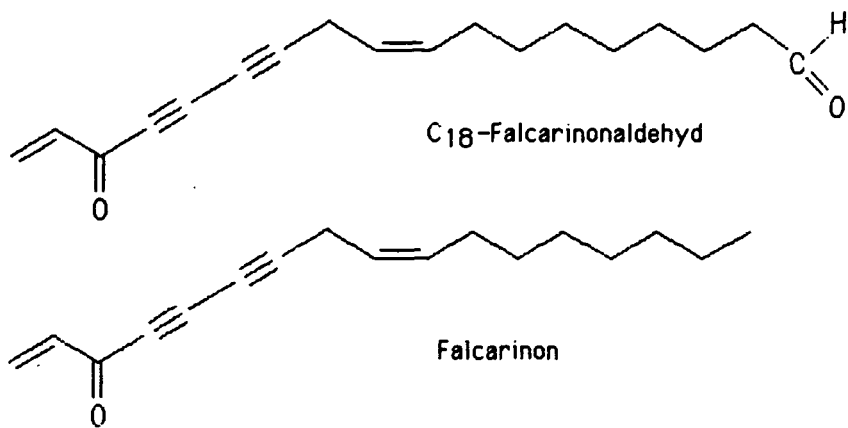


Abb. 4.2.d: C18-Falcarinaldehyd aus *Pastinaca sativa*

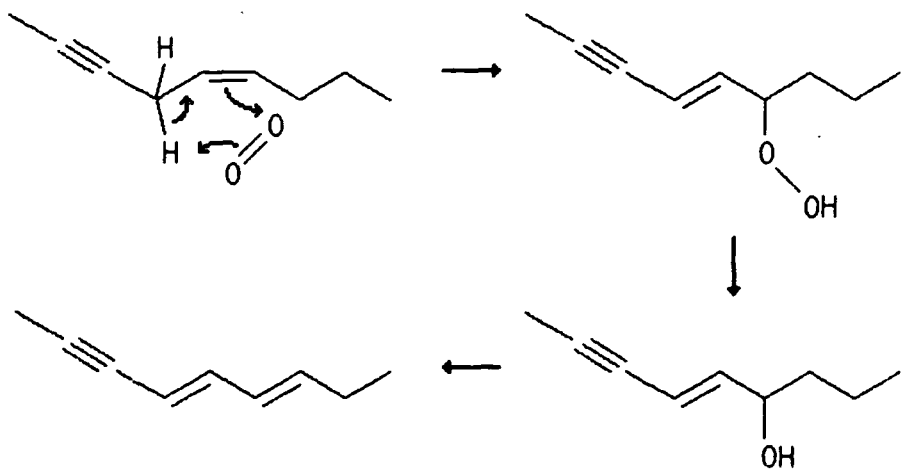


Abb. 4.2.e: Allyloxydation und Umlagerung

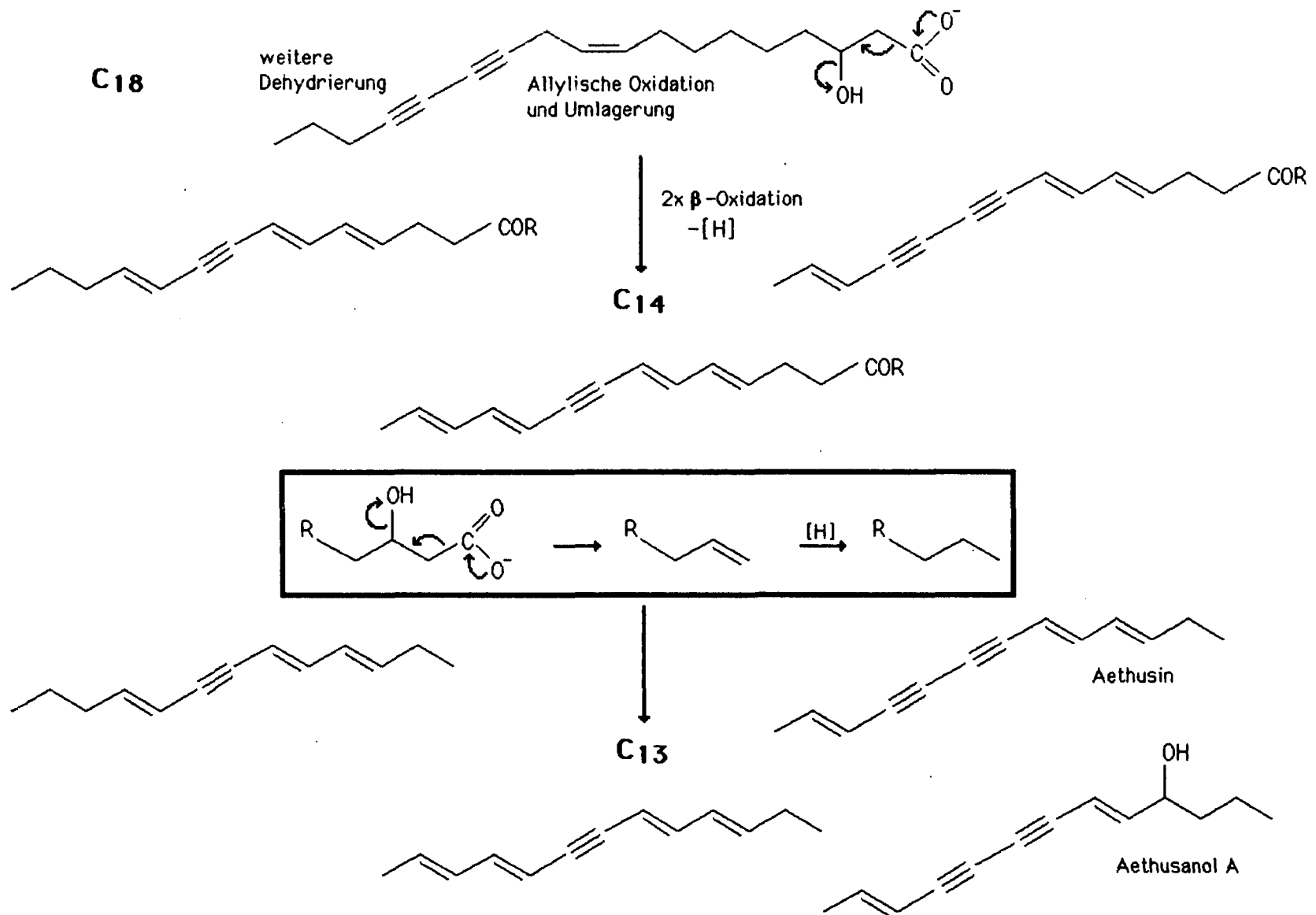


Abb. 4.2.f: Biosynthese der C₁₃- und C₁₄-Polyacetylene aus *Peucedanum*-Arten

Neben den C17-Falcarinolderivaten wurden in der vorliegenden Untersuchung aber auch C13-Acetylene isoliert, deren Struktur jedoch keine unmittelbare Beziehung zu der Ölsäure erkennen läßt. Eine Allylumlagerung bringt die ursprünglich isolierte *cis*-konfigurierte Doppelbindung in Konjugation mit den Acetylenbindungen. Vermutlich entsteht dann über ein Hydroperoxid eine OH-Gruppe, die anschließend dehydratisiert wird. Dadurch kommt es zur Ausbildung einer weiteren konjugierten Doppelbindung (Abb. 4.2.d). Die Kettenlänge der in der vorliegenden Untersuchung isolierten Verbindungen wurde durch zweimalige β -Oxidation gekürzt. Biogenetisch besonders bedeutsam erweist sich hier das Auftreten von drei C14-Estern, deren Doppel- und Dreifachbindungsmuster bereits bei den C13-Acetylenen festgestellt worden ist. Dies spricht auch für die Biosynthesevorstellungen von BOHLMANN et al. (1967), wonach die C13-Acetylene von *Aethusa cynapium* aus entsprechenden C14-Vorstufen hervorgegangen sind. Aber auch innerhalb der *Asteraceae* bei *Anthemis carpatica* Willd. (BOHLMANN et al. 1963), *Dahlia merckii* Lehm. (BOHLMANN & KLEINE 1965) und *Zoegea baldshuanica* C. Winkl. (*Cynareae*) (BOHLMANN & ZDERO 1971) wurden En-dien-dien- und Dien-in-dien-C14-Acetylene mit terminaler Acetalgruppe gefunden. Bei diesen Arten kommen sie aber meist nur in geringeren Mengen neben anderen Polyacetylentypen vor.

4.3. BIOLOGISCHE AKTIVITÄT

Die starke Giftwirkung von *Oenanthe crocata* und *Cicuta virosa* ist auf die hoch ungesättigten C17-Acetylene, Cicutoxin und Oenanthetoxin (Abb. 4.1.a), zurückzuführen. Sie sind vor allem in den unterirdischen Organen akkumuliert. Nach DUBOIS & SCHNEIDER (1981) hemmt Oenanthetoxin die Permeabilität tierischer Zellmembranen für Na-Ionen und damit die Aktionspotentiale der Zelle. Cicutoxin beeinträchtigt außerdem den Elektronentransport bei der Photosynthese (ROSHCHINA et al. 1980).

Bei den C17-Falcarinolderivaten (Abb. 4.1.b) zeigt besonders das Falcarindiol eine ausgeprägt fungitoxische Wirkung. Dies wurde sowohl bei den *Apiaceae* (KEMP 1978) als auch den *Araliaceae* (MUIR et al. 1982) festgestellt. Dabei soll der stärker lipophile, gesättigte Anteil der Kohlenwasserstoffkette in die Pilzmembran eingebaut werden. Bei hohen Konzentrationen kann man den Zerfall der Membranen unter dem Mikroskop beobachten (GARROD et al. 1979). Die ökologische Bedeutung der Falcarinole wird außerdem noch durch ihr Auftreten als Phytoalexine unterstrichen. Besonders interessant ist dabei die Synthese von Falcarindiol in *Lycopersicon esculentum* Mill. (*Solanaceae*) nach Infektion durch den phytopathogenen Pilz *Cladosporium fulvum* (DE WIT & KODDE 1981). Dieser Befund ist umso bemerkenswerter, da bei den *Solanaceae* bisher noch keine Acetylene nachgewiesen wurden. Für eine mögliche Schutzfunktion würde auch die Tatsache sprechen, daß der Polyacetylengehalt in den reifenden Früchten von *Aethusa*

cynapium im Vergleich zu den anderen Pflanzenorganen stark zunimmt (BOHLMANN et al. 1964). Die in letzter Zeit immer häufiger diskutierte, phototoxische Wirkung mancher Acetylene konnte bisher für die *Apiaceae* nicht nachgewiesen werden (TOWERS 1984).

4.4. SPEKTRALDATENKATALOG

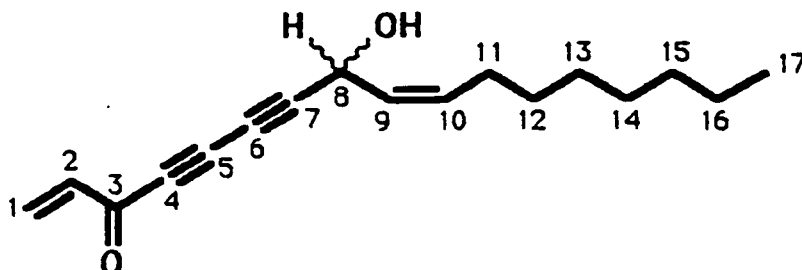
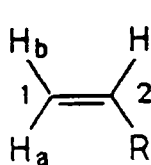
Da bisher für die Polyacetylene nur in den seltensten Fällen Trivialnamen existieren, konnten auch hier meist nur die IUPAC-Namen angegeben werden. Bei den Acetylenverbindungen **A3** und **A7** handelt es sich um neuartige Strukturen. Eine detailliertere Beschreibung dieser Strukturen ist in einer separaten Publikation vorgesehen. Die Durchnummerierung der einzelnen Verbindungen richtet sich auch wie bisher nicht nach den IUPAC Regeln, sondern soll zweckmäßig bei der Zuordnung der jeweiligen Protonensignale des Kernresonanzspektrums helfen. Um einen Vergleich mit der in der Literatur angegebenen Absolutkonfiguration bei Falcarinolderivaten zu ermöglichen, wurde die optische Aktivität festgestellt.

A1:**(+)-9(2)-8-Hydroxy-heptadeca-1,9-dien-4,6-diin-3-on****Falcarinol**

farblores Öl

$$[\alpha]_D^{20} = +239^\circ (\text{Et}_2\text{O})$$

$$\text{BOHLMANN et al. (1961): } [\alpha]_D^{20} = +255^\circ (\text{Et}_2\text{O})$$

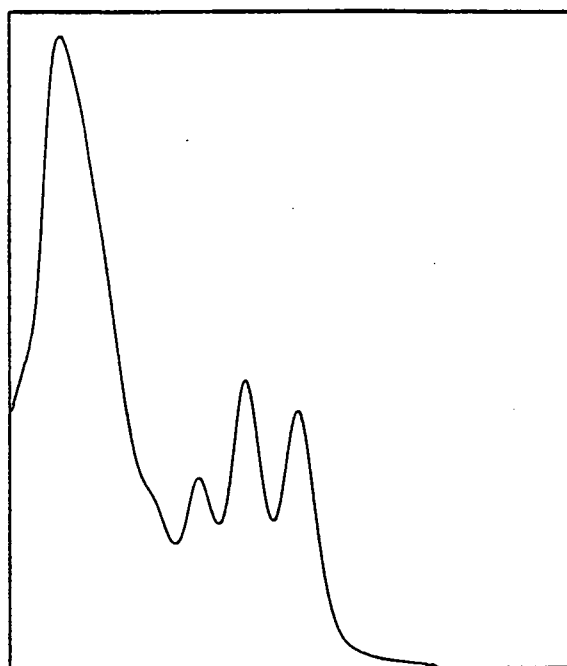
**¹H-NMR:**

	δ
1a	6.58 <i>dd</i>
1b	6.32 <i>dd</i>
2	2.16 <i>dq</i>
8	5.31 <i>d</i>
9	5.56 <i>dd</i>
10	5.71 <i>dt</i>
2H 11	2.16 <i>ddt</i>
10H 12-16	1.29 <i>m</i>
3H 17	0.87 <i>t</i>

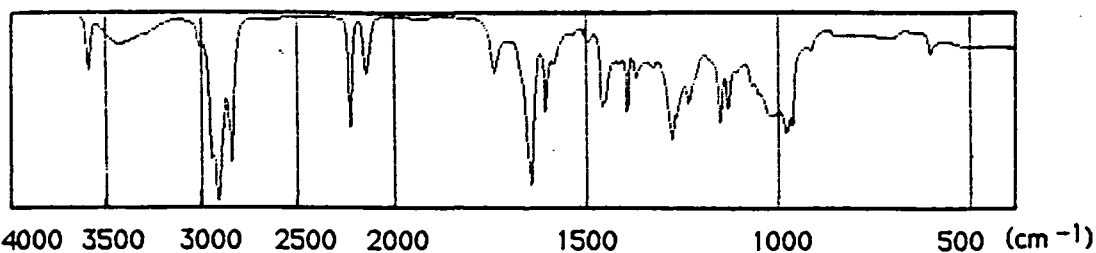
J : geminale Kopplung ≈ 2 Hz; 1a,2
 ≈ 16 Hz; 1b,2 $\approx 9, 10$ Hz; 8,9 =
 10,11 = 11,12 = 12,13 = 13,14 = 15,16
 = 16,17 = 8 Hz

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$ cm^{-1} :

3589 m	1640 m
3420 w	1396 m
2229 s	1279 m
2140 m	1152 m
1738 m	1131 m
1644 s	980 m
1607 m	964 m



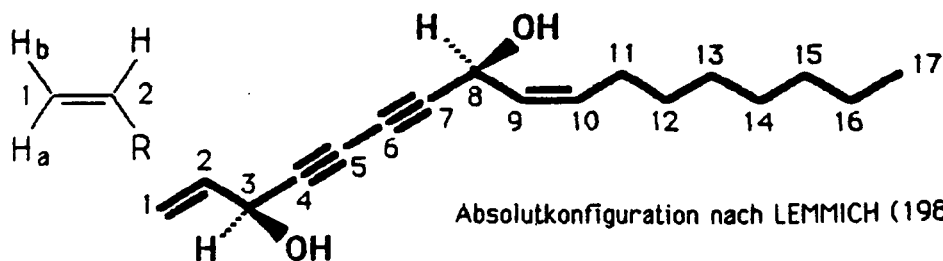
UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 291, 275, 260, 243(sh), 217



A2:

(+)-(3*R*,8*S*)-9(2)-Heptadeca-1,9-dien-4,6-dien-3,8-diol**Falcarindiol**

farbloses Öl

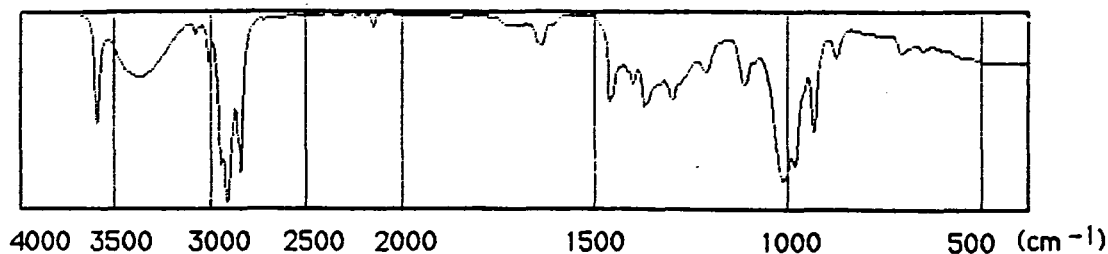
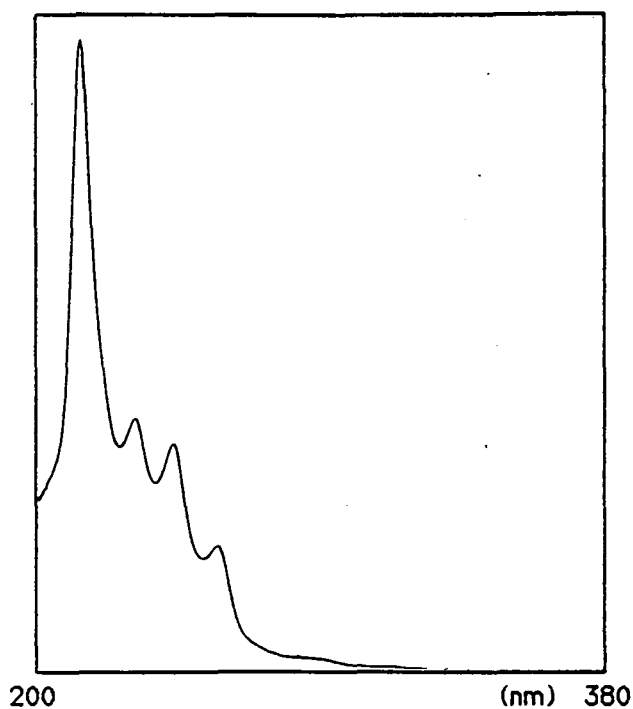
 $[\alpha]_D^{20} = +250^\circ$ (Et₂O)LEMMICH (1979): $[\alpha]_D^{20} = +284^\circ$ (Et₂O)¹H-NMR:

		8
	1a	5.51 <i>dd</i>
	1b	5.30 <i>dd</i>
	2	6.00 <i>ddd</i>
	3	5.25 <i>d</i>
	8	4.98 <i>d</i>
	9	5.56 <i>dd</i>
	10	5.68 <i>dt</i>
2H	11	2.13 <i>dt</i>
10H	12-16	1.29 <i>m</i>
3H	17	0.89 <i>t</i>

J: geminale Kopplung ≈ 2 Hz; 1a,2= 16 Hz; 1b,2=9,10= 10 Hz; 2,3=8,9=10,11=11,12=12,13=13,14=14,15=15,16=16,17= 8 Hz

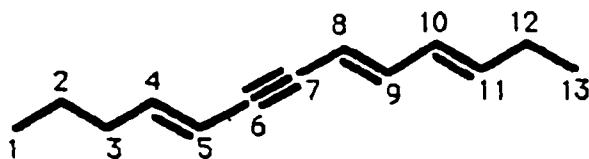
IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$ cm⁻¹:

3590 s 1299 m
 3363 m 1109 m
 2247 w 1012 s
 2148 w 982 s
 1461 m 931 s
 1373 m



A3:

(4*E*,8*E*,10*E*)-Trideca-4,8,10-trien-6-in
 farbloses Öl



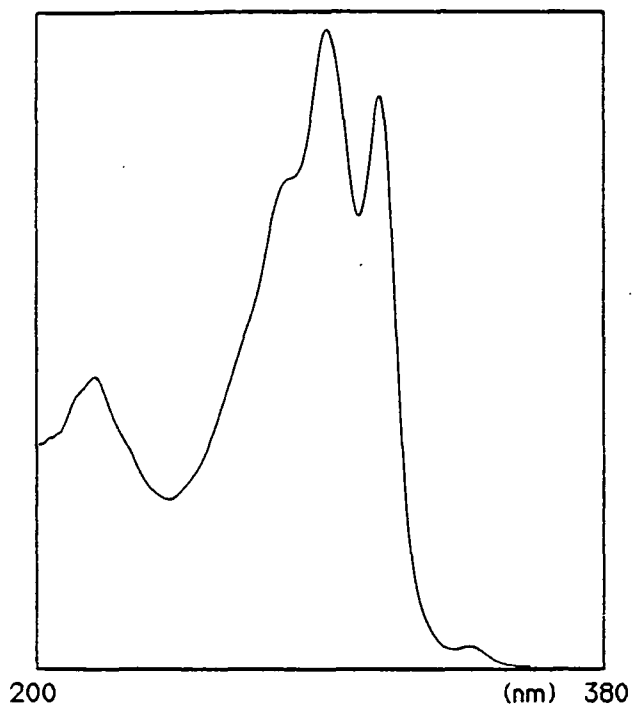
MS m/z : $[M^+] = 174$

¹H-NMR:

		δ
3H	1	0.90 <i>t</i>
2H	2	1.41 <i>m</i>
2H	3	2.08 <i>m</i> *
	4	6.14 <i>m</i> *
	5	5.64 <i>dd</i>
	8	5.64 <i>dd</i>
	9	6.55 <i>ddd</i>
	10	6.14 <i>m</i> *
	11	5.85 <i>m</i>
2H	12	2.08 <i>m</i> *
3H	13	1.00 <i>t</i>

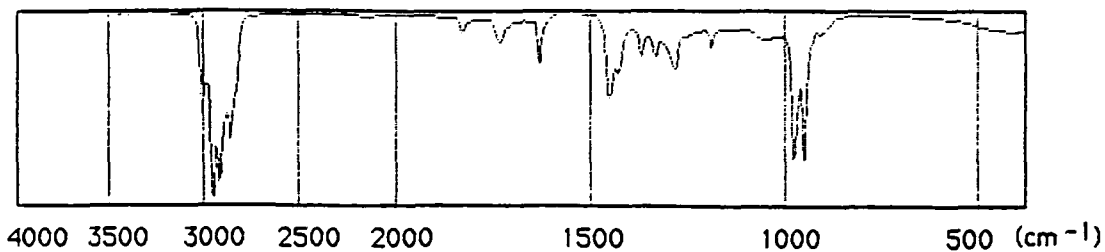
* nicht erster Ordnung

J : 4,5=8,9=10,11 $\approx$ 16 Hz; 9,10 $\approx$ 10 Hz;
 1,2=2,3=3,4=11,12=12,13 $\approx$ 8 Hz; 3,5=
 8,10=10,12=9,11 $\approx$ 2 Hz



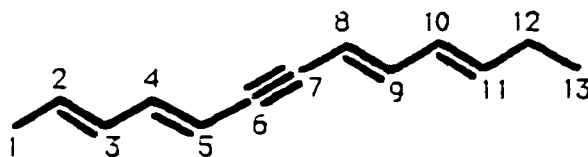
IR $\nu_{\max}^{CCl_4}$ cm^{-1} : 1630 w
 1450 m
 1374 w
 1334 m
 1203 w
 977 s
 951 s

UV $\lambda_{\max}^{Et_2O}$ nm: 309, 292, 277(sh), 219



A4:(2*E*,4*E*,8*E*,10*E*)-Trideca-2,4,8,10-tetraen-6-in

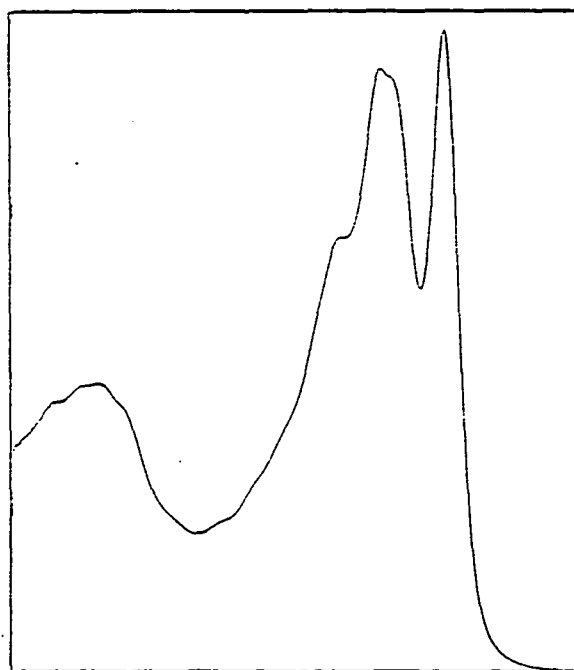
nicht ganz rein erhaltenes farbloses Öl

MS m/z (rel. Int.): $[M^+] = 172$ (100), 157 (47), 142 (60), 129 (64), 115 (47), 91 (43) $^1\text{H-NMR}$:

		δ	
3H	1	1.78	<i>dd</i>
	2	5.84	<i>m</i> *
	3	5.99	<i>ddd</i>
	4	6.53	<i>ddd</i>
	5	5.65	<i>dd</i>
	8	5.65	<i>dd</i>
	9	6.53	<i>ddd</i>
	10	5.99	<i>ddd</i>
	11	5.84	<i>m</i> *
	12	2.14	<i>m</i>
	13	1.01	<i>t</i>
2H			
3H			

* nicht erster Ordnung

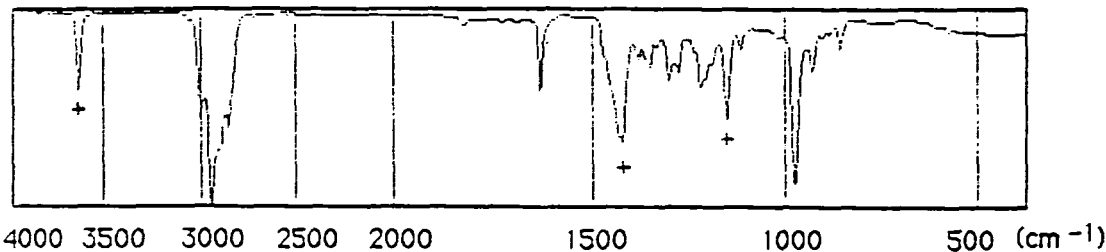
J : 2,3-4,5-8,9-10,11 = 16 Hz; 3,4-9,10 = 10 Hz; 1,2-11,12 = 12,13 = 8 Hz; 1,3-2,4-3,5-8,10-9,11-10,12 = 2 Hz



200 (nm) 380
UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 336, 320(sh), 316, 304(sh), 227

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$ cm^{-1} : 1632 m
1426 m
1385 w
1356 w
1303 w
1282 w
977 s
930 w

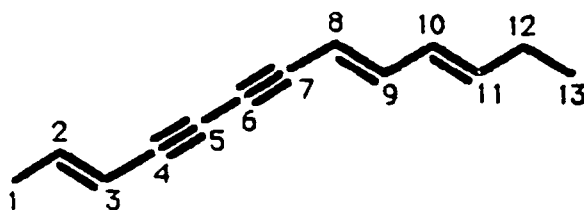
Verunreinigung +



A5:

(2*E*,8*E*,10*E*)-Trideca-2,8,10-trien-4,6-diin**Aethusin**

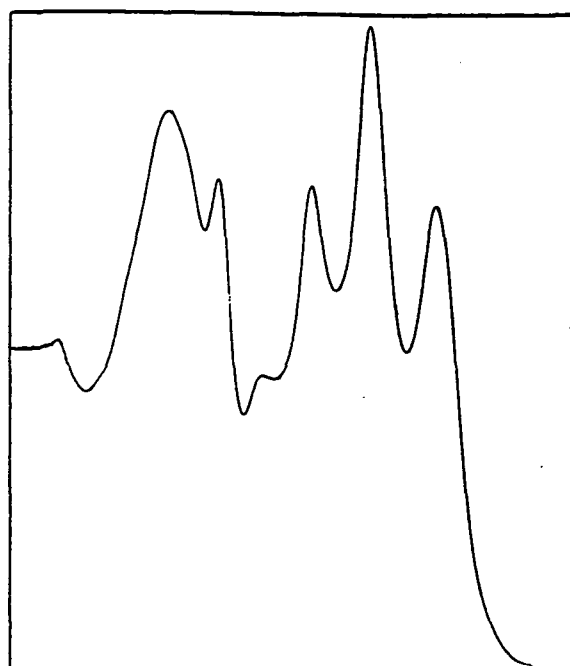
farbloßes Öl

MS m/z (rel. Int.): $[M^+] = 170$ (100), 155 (32), 141 (46), 128 (65), 115 (67), 91 (31) $^1\text{H-NMR}$:

		δ	
3H	1	1.84	<i>dd</i>
	2	6.25	<i>dq</i>
	3	5.57	<i>dd</i>
	8	5.54	<i>dd</i>
	9	6.68	<i>ddd</i>
	10	6.08	<i>ddd</i>
	11	5.89	<i>m</i>
2H	12	2.14	<i>m</i>
3H	13	1.02	<i>t</i>

J : 2,3=8,9=10,11 $\approx$ 16 Hz; 9,10 $\approx$
 10 Hz; 1,2=11,12=12,13 $\approx$ 8 Hz;
 1,3=8,10=9,11=10,12 $\approx$ 2 Hz

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4} \text{ cm}^{-1}$: 2193 w
 2125 w
 1629 m
 1451 m
 1439 m
 1372 w
 1342 w
 1306 w
 1295 w
 975 s
 947 s

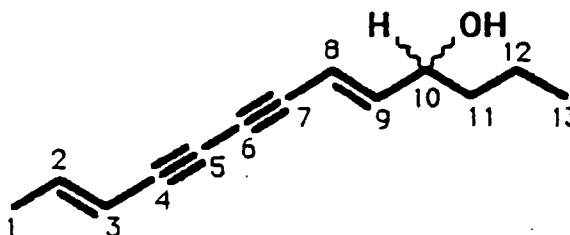
UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 334, 314, 294, 279(sh), 265, 2494000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 (cm^{-1})

A6:(2*E*,8*E*)-Trideca-2,8-dien-4,6-diin-10-ol**Aethusanol A**

farbloses Öl

aufgrund der hohen Instabilität dieser Substanz reichte die erhaltene Menge
nicht mehr zur Bestimmung der optischen Aktivität

BOHLMANN et al. (1960): $[\alpha]_D^{25.5} + 14.4^\circ$ (MeOH)



MS m/z (rel. Int.): $[M^+] = 188$ (26), 159 (16), 145 (24), 115 (28), 91 (26), 71 (51), 69 (51), 43 (100)

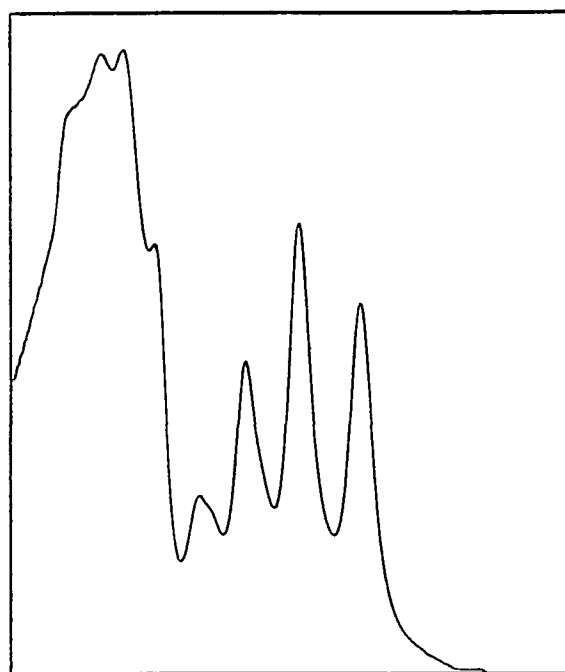
 $^1\text{H-NMR}$:

		δ	
3H	1	1.84	<i>dd</i>
	2	6.32	<i>dq</i>
	3	5.50	<i>dd</i>
	8	5.82	<i>dd</i>
	9	6.35	<i>dd</i>
	10	4.23	<i>ddt</i>
2H	11	3.49	<i>dt</i>
2H	12	1.30	<i>m</i>
3H	13	0.94	<i>t</i>

$J: 2,3=8,9 \approx 16 \text{ Hz}; 1,2=9,10=10,11$
 $=11,12=12,13 \approx 8 \text{ Hz}; 1,3=8,10 \approx 2 \text{ Hz}$

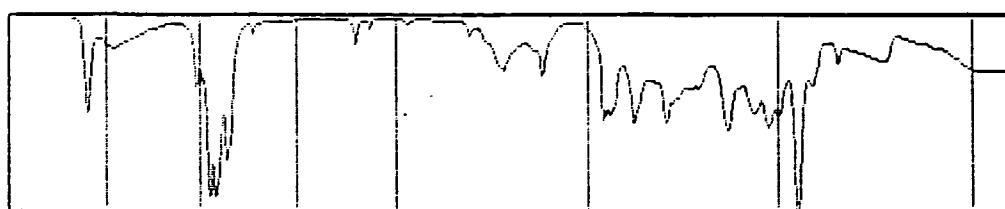
IR ν_{max} CCl_4 cm^{-1} :

3602 m	1439 m	999 w
2205 w	1375 m	950 s
2132 w	1222 m	847 w
1622 m	1129 w	
1461 m	1061 m	



200 (nm) 380

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 312, 293, 276, 261, 246, 236, 229

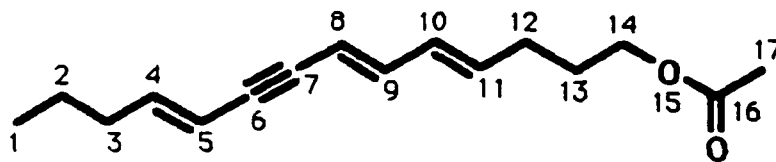


4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 (cm^{-1})

A7:

(4*E*,8*E*,10*E*)-Methyl-trideca-4,8,10-trien-6-in-carboxylat

farbloser Öl

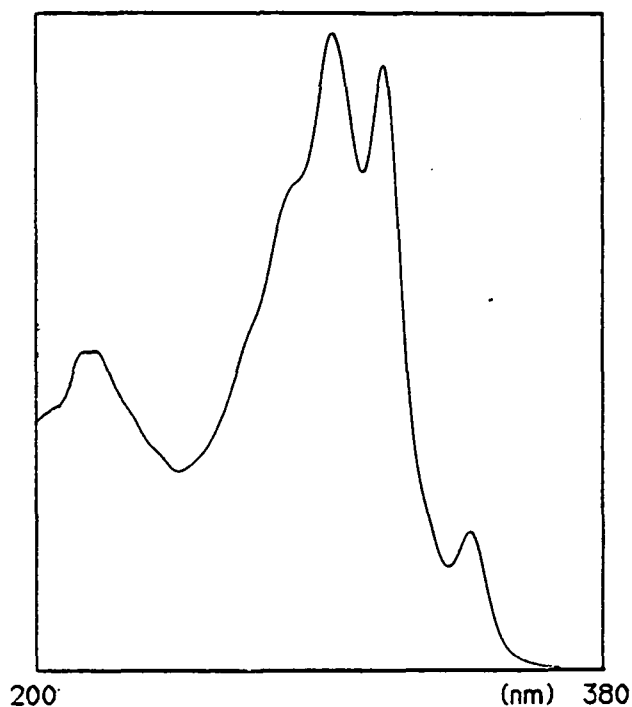


MS m/z (rel. Int.): $[M^+] = 246$ (18), 157 (19), 143 (26), 129 (52), 115 (31), 91 (32), 43 (100)

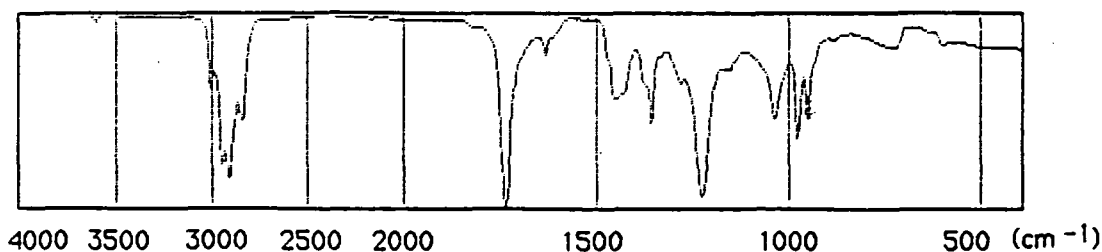
¹H-NMR:

		δ	
3H	1	0.90	<i>t</i>
2H	2	1.41	<i>m</i>
2H	3	2.08	<i>m</i> *
	4	6.12	<i>m</i> *
	5	5.64	<i>dd</i>
	8	5.64	<i>dd</i>
	9	6.55	<i>ddd</i>
	10	6.12	<i>m</i> *
	11	5.78	<i>ddt</i>
2H	12	2.08	<i>m</i> *
2H	13	1.75	<i>m</i>
2H	14	4.08	<i>t</i>
3H	17	2.04	<i>s</i>

* nicht erster Ordnung

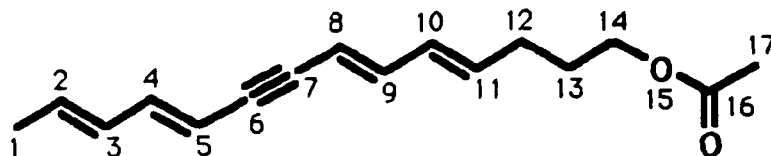
 $J: 4,5-8,9-10,11 = 16$ Hz; $9,10 = 10$ Hz; $1,2-2,3-3,4-11,12-12,13-13,14 = 8$ Hz; $3,5-8,10-10,12-9,11 = 2$ HzUV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 309, 293, 277(sh), 218

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4} \text{ cm}^{-1}$: 1734 *s* 1038 *m*
 1630 *w* 978 *m*
 1450 *m* 951 *m*
 1361 *m*
 1227 *s*



A8:**(2*E*,4*E*,8*E*,10*E*)-Methyl-trideca-2,4,8,10-tetraen-6-ino-carboxylat**

farbioses Öl



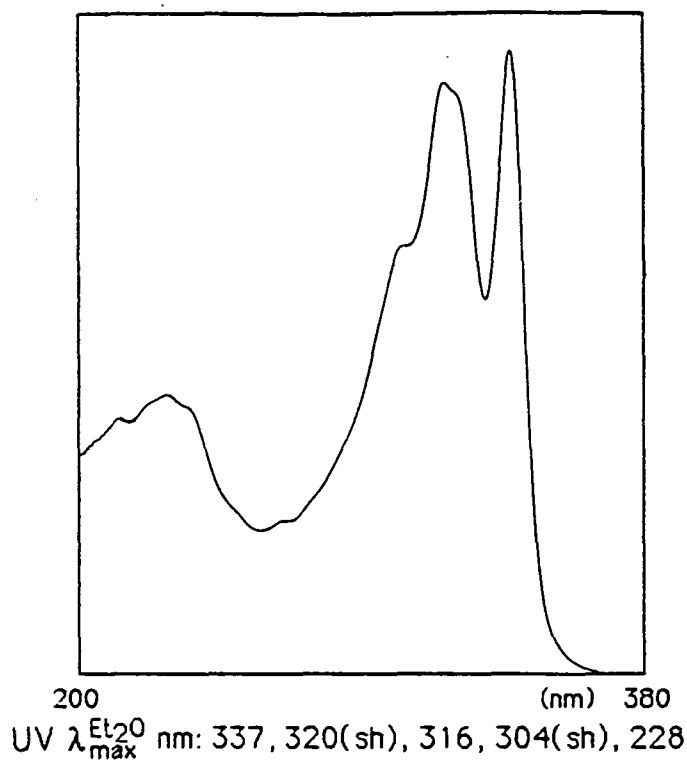
MS m/z (rel. Int.): $[M^+] = 244$ (84), 183 (9), 169 (35), 157 (47), 142 (49), 128 (64), 115 (54), 91 (51), 43 (100)

 $^1\text{H-NMR}$:

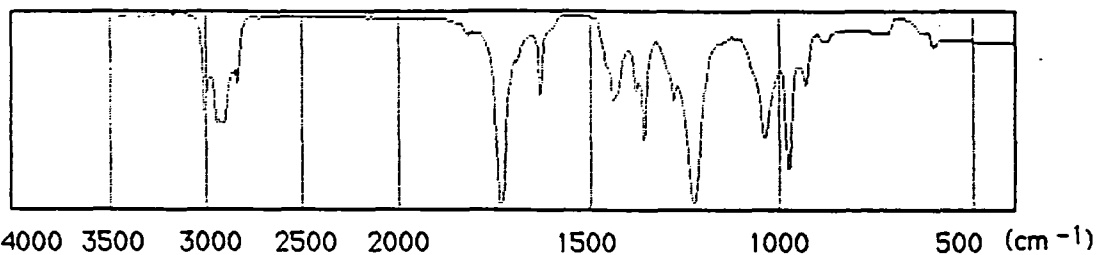
		δ	
3H	1	1.80	<i>dd</i>
	2	5.82	<i>m</i> *
	3	6.15	<i>ddd</i>
	4	6.56	<i>ddd</i>
	5,8	5.65	<i>dd</i>
		5.68	<i>dd</i>
	9	6.56	<i>ddd</i>
	10	6.15	<i>ddd</i>
	11	5.82	<i>m</i> *
2H	12	2.20	<i>m</i>
2H	13	1.78	<i>m</i>
2H	14	4.08	<i>t</i>
3H	17	2.06	<i>s</i>

* nicht erster Ordnung

$J: 2,3=4,5=8,9=10,11 = 16 \text{ Hz}; 3,4$
 $=9,10 = 10 \text{ Hz}; 1,2=11,12=12,13=13,$
 $14=8 \text{ Hz}; 1,3=2,4=3,5=8,10=9,11=10,$
 $12=2 \text{ Hz}$



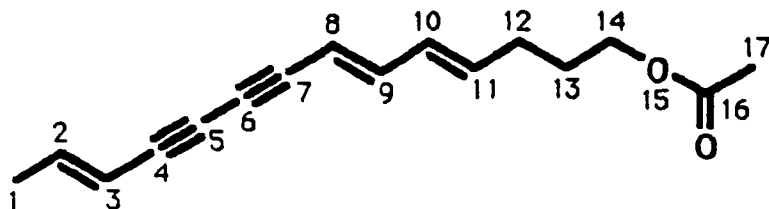
IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4} \text{ cm}^{-1}$: 1734 *s* 1227 *s*
 1633 *m* 1038 *m*
 1440 *m* 977 *s*
 1360 *m* 932 *w*
 1282 *m*



A9:

(2*E*,8*E*,10*E*)-Methyl-trideca-2,8,10-trien-4,6-diin-carboxylat

farbloser Öl



MS m/z (rel. Int.): $[M^+] = 242$ (30), 165 (36), 152 (36), 141 (22), 129 (24), 115 (35), 91 (13), 43 (100)

 $^1\text{H-NMR}$:

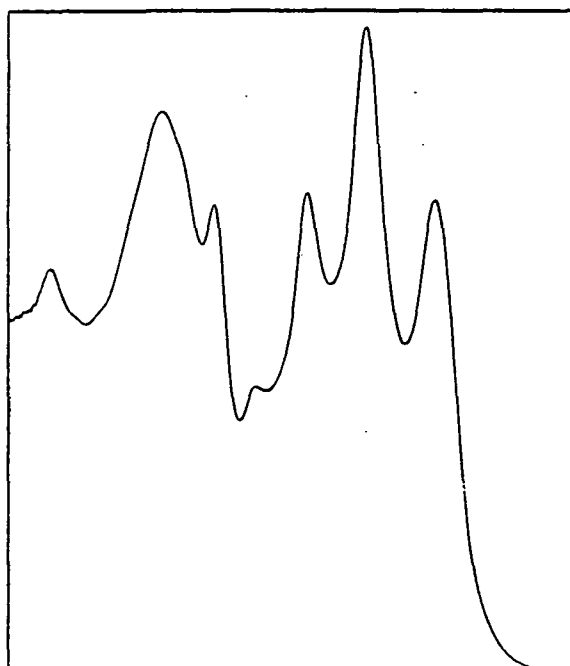
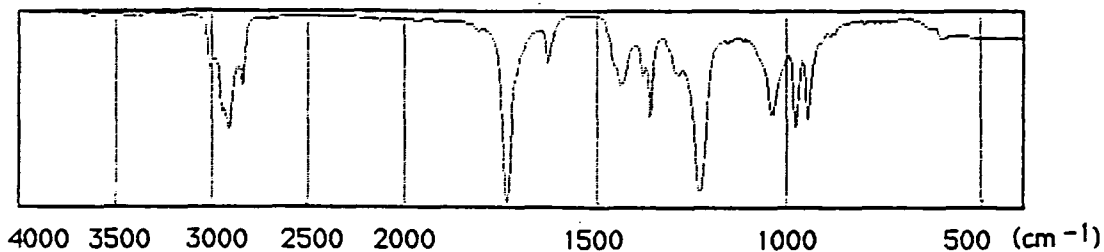
		δ	
3H	1	1.82	dd
	2	6.35	dt
	3,8	5.59	dd
		5.60	dd
	9	6.69	ddd
	10	6.16	ddd
	11	5.89	ddt
2H	12	2.21	m
2H	13	1.76	m
2H	14	4.07	t
3H	17	2.04	s

 J : 2,3-8,9-10,11 $\approx$ 16 Hz; 9,10 $\approx$

10 Hz; 1,2-11,12-12,13-13,14

 $\approx$ 8 Hz; 1,3-8,10-9,11-10,12 $\approx$ 2 Hz

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4} \text{ cm}^{-1}$: 1734 s
 1628 w
 1439 w
 1361 m
 1227 s
 1038 m
 978 m
 946 m

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 335, 314, 295, 279(sh), 265, 248

4.5. VERGLEICHENDE SPEKTRALANALYSE

4.5.1. UV-SPEKTROSKOPIE

Die unterschiedliche Anordnung von Doppel- und Dreifachbindungen bei den Polyacetylenen ergibt chromophore Gruppen, die meist zu sehr charakteristischen UV-Spektren führen. In dieser Stoffklasse liefern daher bereits erste, orientierende UV-Analysen wichtige Hinweise auf die Struktur der Verbindungen (GREGER 1985). So sind auch bei den hier isolierten Acetylenen deutliche Unterschiede zwischen der En-diin-dien-, Dien-in-dien- und En-in-dien-Gruppierung einerseits und den Chromophoren der Falcarinolverbindungen andererseits zu erkennen. Die En-on-diin-Gruppierung des Falcarinolons (**A1**) weist ein charakteristisches UV-Spektrum mit drei deutlichen Maxima bei 291, 275 und 260 nm auf. Falcarindiol (**A2**) selbst zeigt nur ein schwach strukturiertes UV-Spektrum, da hier die chromophore Gruppe im Gegensatz zum Falcarinolon durch eine OH-Gruppe unterbrochen wird. Beim C13-Dien-in-dien (**A4**) wird gegenüber dem Aethusin (**A5**) eine Dreifachbindung durch eine Doppelbindung ersetzt. Dies führt zu einer deutlichen Veränderung des UV-Spektrums; jedoch bleibt das erste Maximum noch immer im Bereich von 335-338 nm. Ein Wegfallen einer am Chromophor beteiligten Doppelbindungen (**A3**, **A4**, **A6**) verschiebt dann das erste Maximum zu niederen Wellenlängen (308-312 nm).

4.5.2. IR-SPEKTROSKOPIE

A3	En-In-dien	977 s, 951 s
A7	En-in-dien	978 m, 951 m
A8	Dien-in-dien	977 s, 932 w
A4	Dien-in-dien	977 s, 930 w
A5	En-diin-dien	975 s, 947 s
A9	En-diin-dien	978 m, 946 m
A6	En-diin-en	999 s, 950 s

Abb. 4.5.a: Doppelbindungsdeformationsschwingungen

Besonders deutlich sind im IR-Spektrum die funktionellen Gruppen der Acetylene zu erkennen. Dabei absorbieren Hydroxylprotonen im hohen Frequenzbereich und bilden eine Bande bei 3600 cm^{-1} . Die C-O-Valenzschwingung der Ketogruppe des Falcarinolons ergibt eine starke und scharfe Bande bei 1738 cm^{-1} . Die Essigsäureester werden hier durch drei signifikante Banden bei 1734, 1227 und 1038 cm^{-1} angezeigt. Im Gegensatz zu Aromaten bilden aliphatische Verbindungen allgemein weniger Absorptionsbanden aus. Die Interpretation des IR-Spektrums wird daher wesentlich erleichtert. Sehr aussagekräftig sind hier die Valenz- und Deformationsschwingungen der Doppelbindungen (Abb 4.5.a).

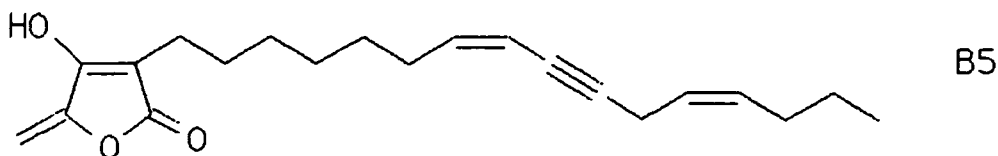
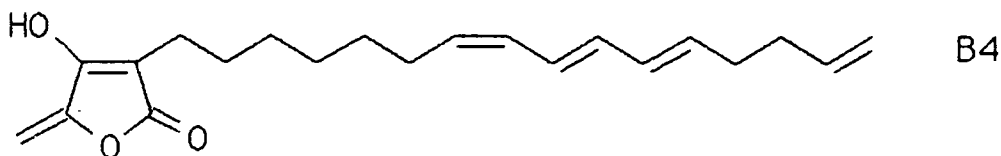
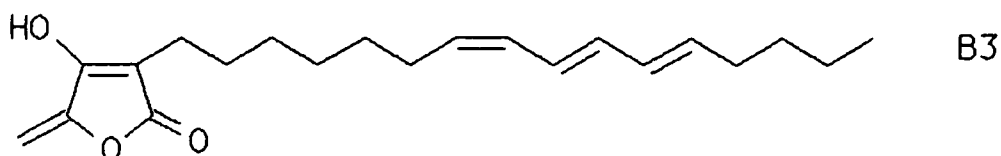
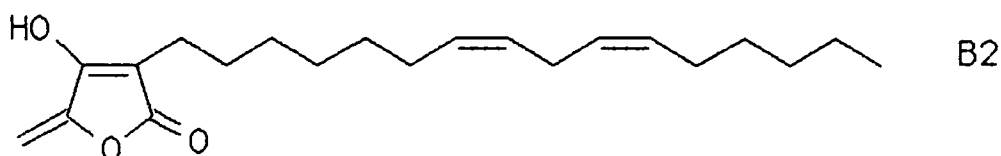
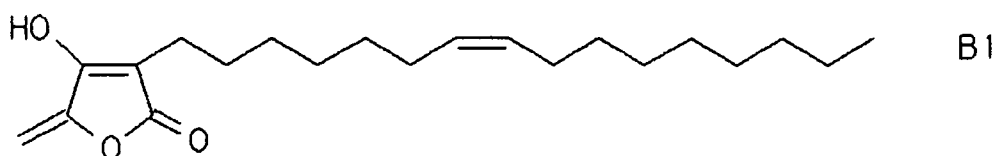
4.5.3. ^1H -NMR-SPEKTROSKOPIE UND STRUKTURAUFKLÄRUNG

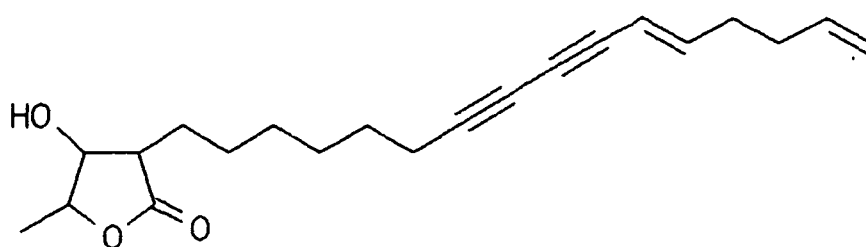
Durch die im ^1H -Kernresonanzspektrum ersichtlichen, charakteristischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten kann die Struktur der einzelnen Polyacetylene fast zur Ganze aufgeklärt werden (BOHLMANN et al. 1973). Um die aus der Integration der Protonenbanden ermittelte Kettenlänge absichern zu können, sind zusätzlich noch Massenspektren angefertigt worden. Aus diesen läßt sich leicht die Summenformel und damit auch die Kettenlänge ermitteln. Die Signale der olefinischen Protonen, die aufgrund der abschirmenden Wirkung der Doppelbindung bei tieferem Feld kommen, liefern Information über Lage und Konfiguration derselben. Dabei zeigen die Kopplungskonstanten die Konfiguration an ($J_{cis} \approx 10$ Hz, $J_{trans} \approx 16$ Hz). Die Aufspaltung der Signale vermittelt weiters Information über die Umgebung des Protons. Daraus ergibt sich dann die Anordnung der Doppel und Dreifachbindungen, deren richtige Aufklärung sich bei dieser Stoffklasse leicht anhand des UV-Spektrums überprüfen läßt. Terminale Doppelbindungen sind auch gut an den charakteristischen doublettierten Doubletts der beiden endständigen Protonen zu erkennen, die sich in den Kopplungskonstanten 16 Hz und 10 Hz unterscheiden, wodurch auch eine eindeutige Zuordnung ermöglicht wird. Die Signale der aliphatischen Protonen erscheinen dagegen bei wesentlich höherem Feld. Wenn sie in der Nähe von Doppel- oder Sauerstoffbindungen zu liegen kommen, werden sie dabei zu tieferem Feld verschoben. Hydroxylprotonen erzeugen aufgrund von Lösungsmittelleffekten meist keine Banden im ^1H -Spektrum, sind aber dafür umso besser im IR-Spektrum sichtbar. Die Acetatprotonen lassen sich dagegen an einem markanten Singulett bei δ 2.0 leicht erkennen.

5. ACETYLENISCHE UND OLEFINISCHE BUTENOLIDE

5.1. VORKOMMEN IM PFLANZENREICH

Die acetylenischen und olefinischen Butenolide repräsentieren eine Stoffklasse, deren Vorstufen aus zwei verschiedenen Stoffwechselwegen stammen. Der endständige Butenolidring wird dabei sehr wahrscheinlich durch die Anlagerung einer Pyruvateinheit an ein Derivat einer ungesättigten Fettsäure gebildet. Die rasche Polymerisation dieser Verbindungen (**B1–B5**) ist vermutlich auf das reaktive Enol zurückzuführen. Durch die große Instabilität konnten daher diese Stoffe bisher nur in Form ihrer Methylderivate beschrieben werden, (BOHLMANN & GRENZ 1971). Stabiler erwies sich hingegen das entsprechende Dihydroderivat **B6** (Sapranthin), das kürzlich aus der Rinde von *Sapranthus palanga* R.E. Fries (*Annonaceae*) isoliert werden konnte (ETSE & WATERMAN 1986). Erst durch den Einsatz von RP-HPLC und RP-MPLC (vgl. Kap. 3) gelang es erstmals, diese Verbindungen aus *P. alsaticum* als Reinstoffe zu isolieren (HADAČEK et al. 1987). Dabei konnte neben den bereits früher postulierten, olefinischen Derivaten (**B1–B4**) auch ein acetylenisches Derivat (**B5**) beschrieben werden.





B6

Bei den zwei nächstverwandten Arten *P. alsaticum* und *P. venetum* stellen Butenolide in allen Organbereichen die dominierende Stoffklasse dar. Dabei treten die in der Gattung häufig vorkommenden Cumarine und Polyacetylene weitgehend zurück. Bei orientierenden, dünnschichtchromatographischen Vorversuchen konnte das Vorkommen von Butenoliden auch in *Seseli hippomarathrum* (BOHLMANN & GRENZ 1971) und verwandten Arten bestätigt werden. Im Gegensatz zu *Peucedanum* werden die Butenolide bei *Seseli* offenbar nur in den oberirdischen Teilen in nennenswerten Mengen akkumuliert.

5.2. BIOSYNTHESE

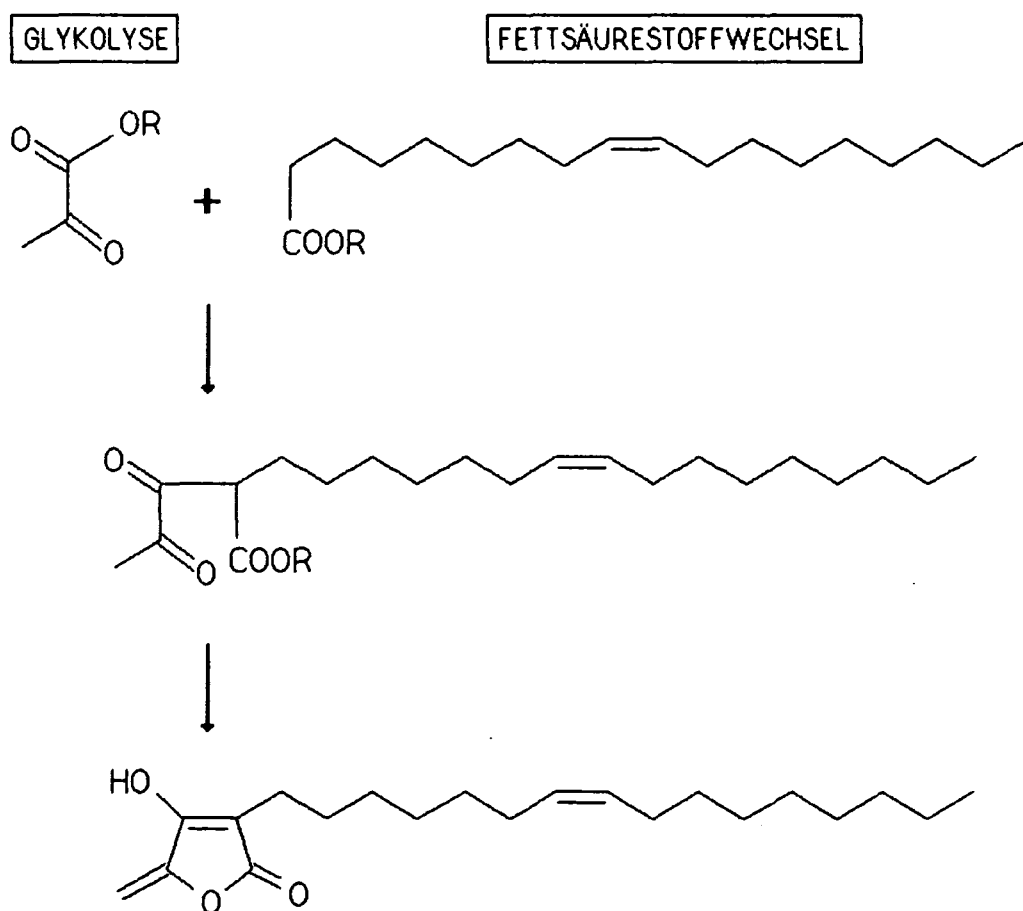


Abb. 5.2.a: Hypothetische Biosynthese eines olefinischen Butenolids

Obwohl über die Biosynthese dieser Stoffklasse noch keine detaillierten, biochemischen Studien vorliegen, herrscht über den vermutlichen Biosyntheseablauf weitgehende Übereinstimmung (BOHLMANN & GRENZ 1971, ETSE & WATERMAN 1986). Entsprechend Abb. 5.2.a kommt es demnach zur Kondensation einer ungesättigten C18-Einheit mit einer C3-Pyruvatgruppe. Aufgrund der charakteristischen Anordnung der Doppelbindungen im Säureanteil sind die beiden Derivate **B1** und **B2** direkt aus der Öl- bzw. Linolsäure abzuleiten. Die drei konjugierten Doppelbindungen in den Derivaten **B3** und **B4** sind wahrscheinlich das Produkt einer oxidativen Allylumlagerung (Kap. 4.2). Das acetylenische Butenolid **B5** könnte dann durch die Isomerisierung der Dehydrocrepissäure (Abb. 5.2.b) entstanden sein (HADAČEK et al. 1987).

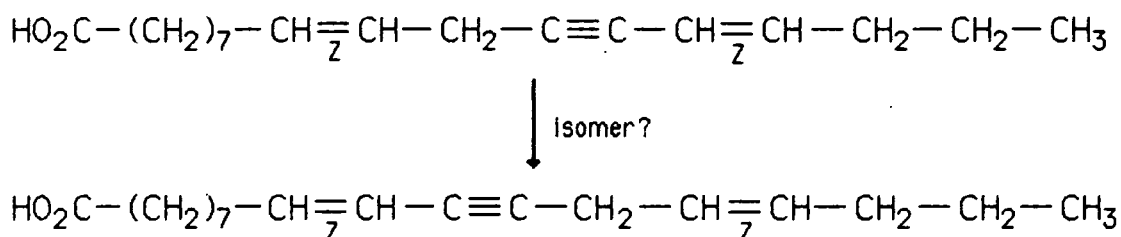


Abb. 5.2.b: Hypothetische Isomerisierung der Dehydrocrepissäure

5.3. BIOLOGISCHE AKTIVITÄT

Da Verbindungen dieser Stoffklasse nur sehr selten isoliert worden sind, existieren auch keine Befunde über die biologische Aktivität. Mit Hilfe der RP-MPLC konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit größere Mengen von Butenoliden isoliert werden. Davon wurden die Derivate **B4** und **B5** auf ihre fungizide Wirkung gegenüber dem humanpathogenen Pilz *Candida albicans* B311 getestet. In diesem Fall konnte jedoch keine toxische Wirkung festgestellt werden (CLARK 1988 verb.)

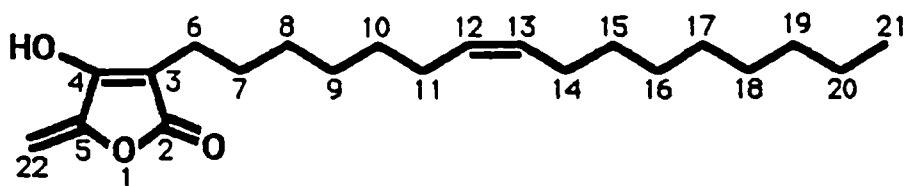
5.4. SPEKTRALDATENKATALOG

Im Folgenden werden hier für alle im Rahmen dieser Arbeit isolierten Butenolidderivate die ermittelten Spektraldaten präsentiert. Die Zusammenstellung aller dieser Daten soll bei einer weiteren Bearbeitung dieser Stoffklassen eine wertvolle Hilfestellung bieten. Die Durchnummerierung der einzelnen Verbindungen folgt nicht, wie bei der Namensgebung, den IUPAC Regeln, sondern soll zweckmäßig bei der Zuordnung der jeweiligen Protonensignale des Kernresonanzspektrums helfen.

B1:

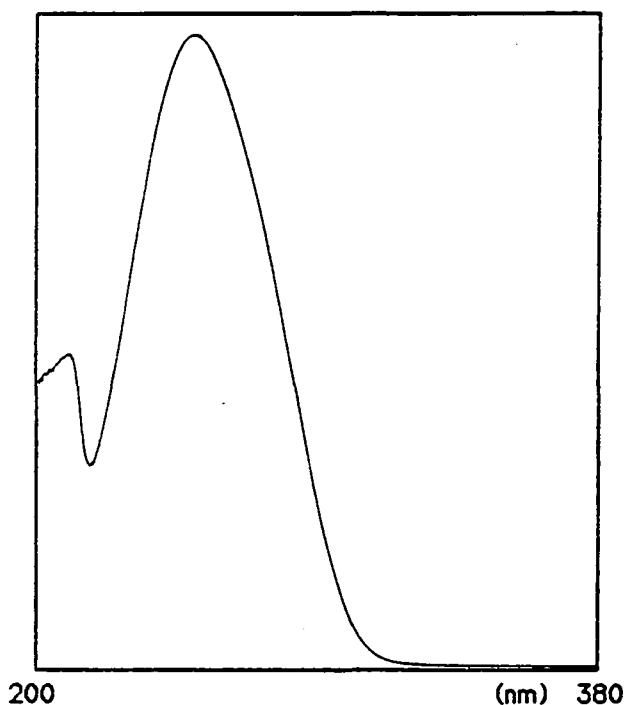
(7Z)-3-(7-Hexadecenyl)-4-hydroxy-5-methylen-2,5-dihydrofuran-2-on

farbloser Öl

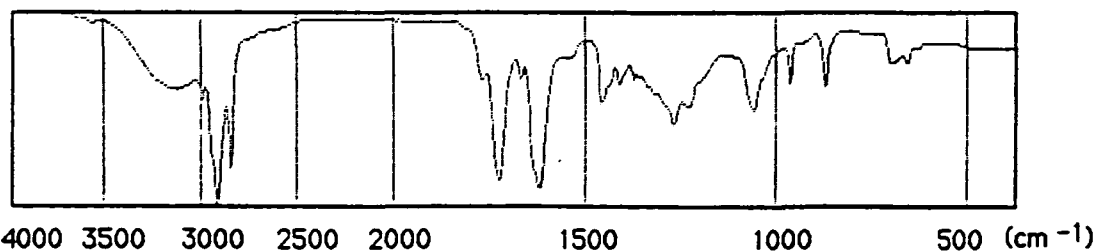
¹H-NMR:

		δ
2H	6	2.29 <i>t</i>
2H	7	1.53 <i>tt</i>
6H	8-10	1.29 <i>m</i>
2H	11	2.00 <i>br dt</i>
	12	5.34 <i>m*</i>
	13	5.34 <i>m*</i>
2H	14	2.00 <i>br dt</i>
12H	15-20	1.29 <i>m</i>
3H	21	0.88 <i>t</i>
	22	5.05 <i>d</i>
		5.12 <i>d</i>

* nicht erster Ordnung

 $J: 6,7=7,8=11,12=13,14=20,$ $21=6 \text{ Hz}; 12,13 = 10 \text{ Hz};$ $22,21=2 \text{ Hz}$ UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 249

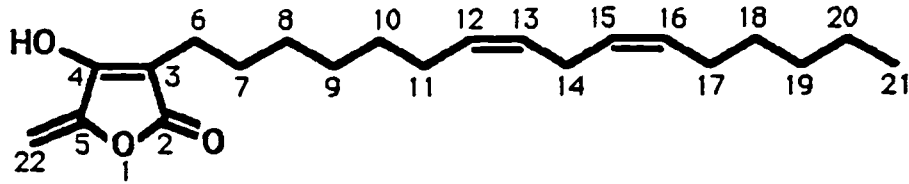
IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4} \text{ cm}^{-1}$: 3125 (m)
 1725 (s)
 1619 (s)
 1460 (m)
 1267 (m)
 1058 (m)
 1619 (s)
 1058 (m)
 963 (m)
 874 (m)



B2:

(7Z,11Z)-3-(7,10-Hexadecadienyl)-4-hydroxy-5-methylen-2,5-dihydrofuran-2-on

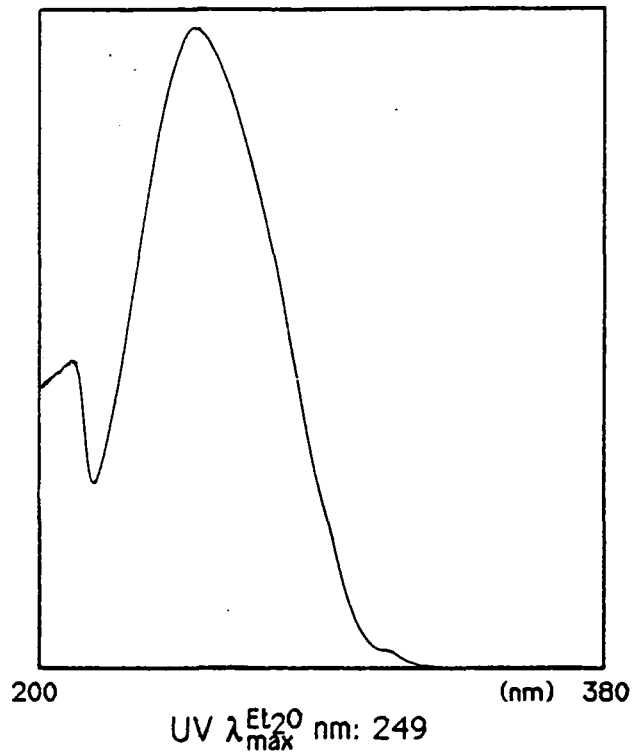
farblores Öl



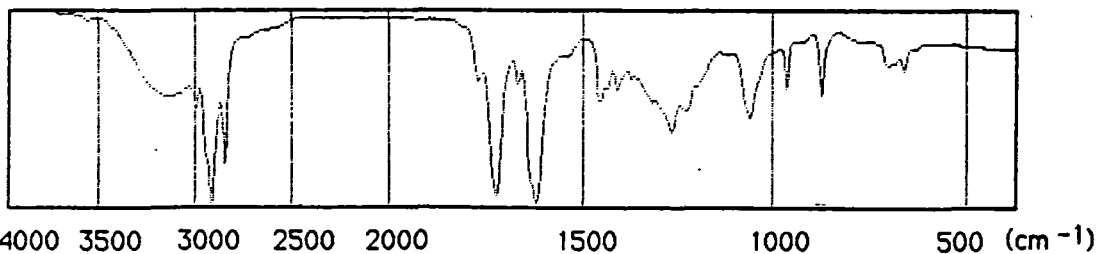
$^1\text{H-NMR}$:

		δ
2H	6	2.29 <i>t</i>
2H	7	1.53 <i>tt</i>
6H	8-10	1.30 <i>m</i>
2H	11	2.00 <i>br dt</i>
	12	5.35 <i>m*</i>
	13	5.35 <i>m*</i>
2H	14	2.78 <i>br t</i>
	15	5.35 <i>m*</i>
	16	5.35 <i>m*</i>
2H	17	2.03 <i>br dt</i>
6H	18-20	1.30 <i>m</i>
3H	21	0.89 <i>t</i>
	22	5.06 <i>d</i>
		5.08 <i>d</i>

* nicht erster Ordnung
 J : 6,7=7,8=11,12=13,14=14,15=
 16,17=17,18=20,21= 6 Hz; 12,13=15,
 16=10 Hz; 22,21= 2 Hz

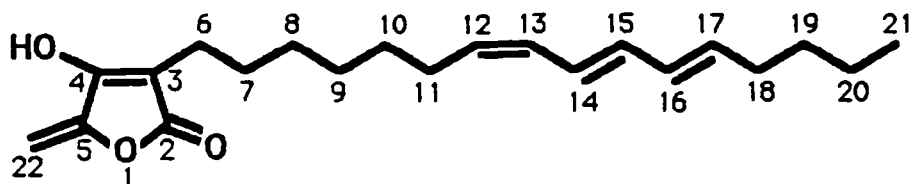


IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4} \text{cm}^{-1}$: 3123 (m)
 1724 (s)
 1619 (s)
 1460 (m)
 1267 (m)
 1059 (m)
 963 (m)
 874 (m)



B3:

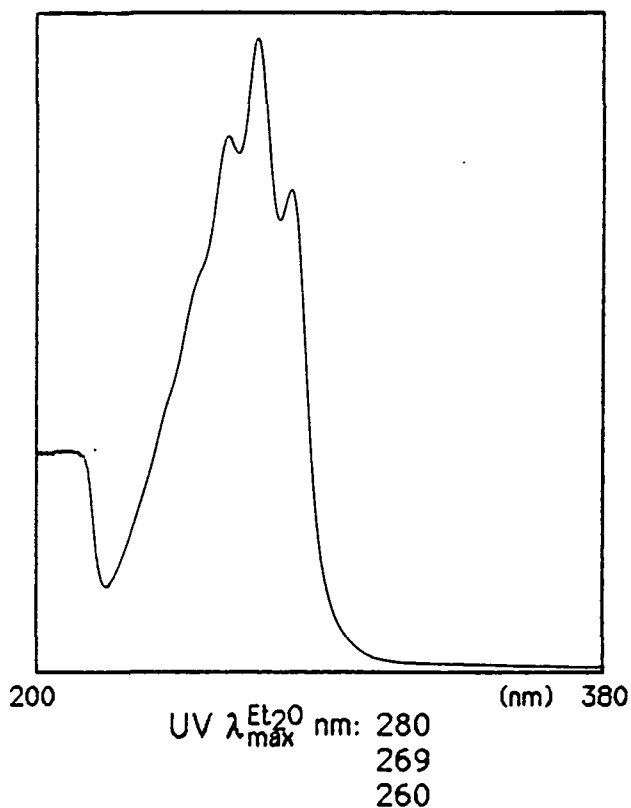
(7Z,9E,11E)-3-(7,9,11-Hexadecatrienyl)-4-hydroxy-5-methylen-
2,5-dihydrofuran-2-on
farbloses Öl

 $^1\text{H-NMR}$:

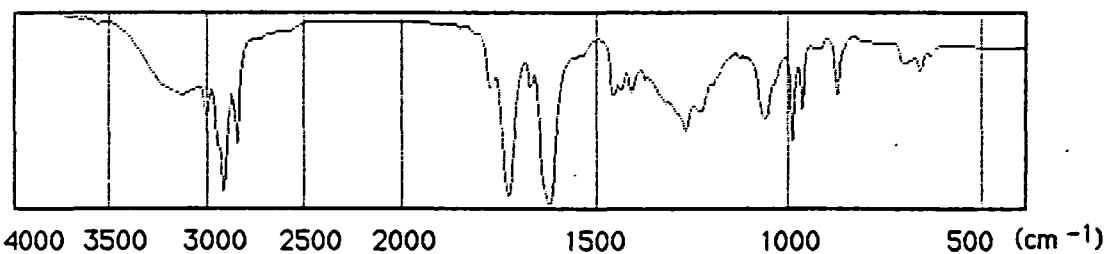
		δ
2H	6	2.26 <i>t</i>
2H	7	1.50 <i>tt</i>
6H	8-10	1.30 <i>m</i>
2H	11	2.11 <i>br q</i>
	12	5.34 <i>dt</i>
	13	5.96 <i>br t</i>
	14	6.34 <i>dd</i>
	15	6.14 <i>dd*</i>
	16	6.06 <i>dd*</i>
	17	5.68 <i>br dt</i>
2H	18	2.04 <i>br q</i>
4H	19,20	1.30 <i>m</i>
3H	21	0.87 <i>t</i>
	22	5.03 <i>d</i>
		5.04 <i>d</i>

* nicht erster Ordnung

J : 6,7-7,8-11,12-17,18-18,19-
20,21= 6 Hz; 12,13=13,14=15,16=
10 Hz; 14,15-16,17= 16 Hz;
22,21= 2 Hz



IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$ cm^{-1} : 3124 (m)	1058 (m)
1725 (s)	969 (m)
1620 (s)	989 (m)
1460 (m)	874 (m)
1267 (m)	

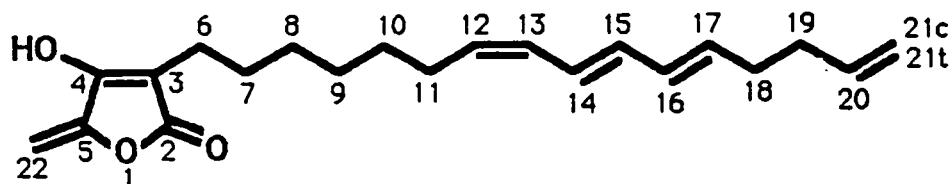


B4:

(7Z,9E,11E)-3-(7,9,11,15-Hexadecatetraenyl)-4-hydroxy-5-methylen-

2,5-dihydrofuran-2-on

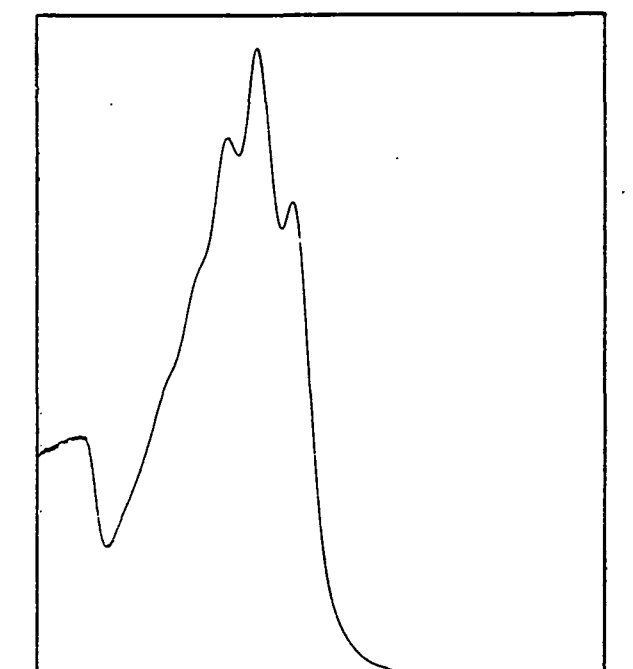
farbloses Öl

¹H-NMR:

		δ
2H	6	2.27 <i>t</i>
2H	7	1.48 <i>tt</i>
6H	8-10	1.30 <i>m</i>
2H	11	2.14 <i>br q</i>
	12	5.35 <i>dt</i>
	13	5.95 <i>br t</i>
	14	6.34 <i>dd</i>
	15	6.12 <i>dd*</i>
	16	6.08 <i>dd*</i>
	17	5.70 <i>dt*</i>
2H	18	2.16 <i>t</i>
2H	19	2.16 <i>t</i>
	20	5.78 <i>ddt</i>
	21 _c	4.95 <i>br d</i>
	21 _t	5.00 <i>br d</i>
	22	5.09 <i>d</i>
		5.20 <i>d</i>

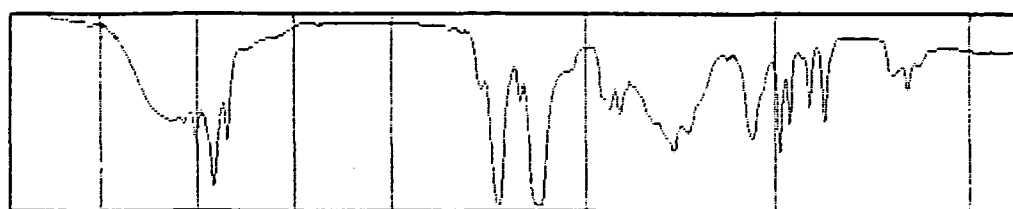
* nicht erster Ordnung

J : 6,7=7,8=11,12=17,18=18,19=19,
 20=6 Hz; 12,13=13,14=15,16=20,21_c
 =10 Hz; 14,15=16,17=20,21_t =16 Hz;
 22,21=2 Hz.



UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 280
 269
 260

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$ cm⁻¹: 3126 (m) 963 (m)
 1725 (s) 989 (m)
 1618 (s) 913 (m)
 1058 (m) 875 (m)
 1267 (m)



4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 (cm⁻¹)

B5:

(7Z,12Z)-3-(Hexadeca-7,12-dien-9-ynyl)-4-hydroxy-5-methyliden-
2,5-dihydrofuran-2-on

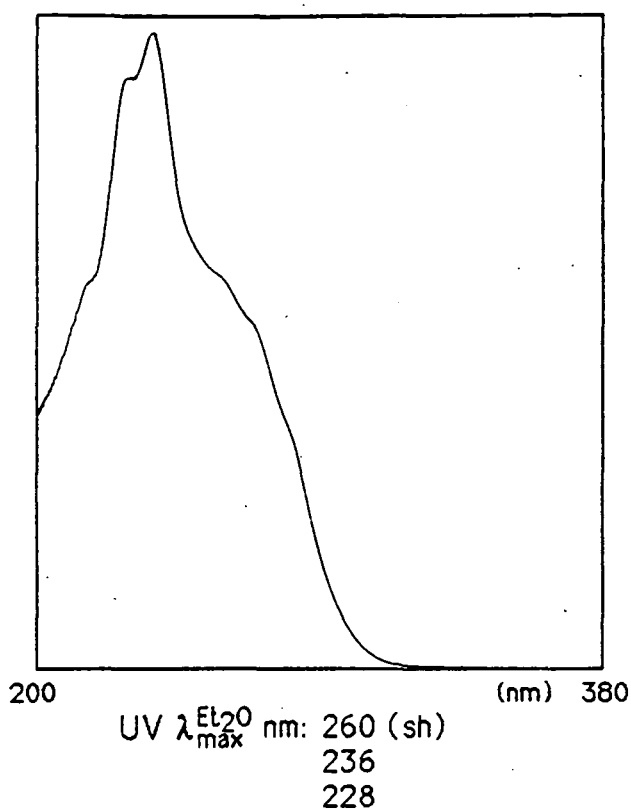
farblores Öl

¹H-NMR:

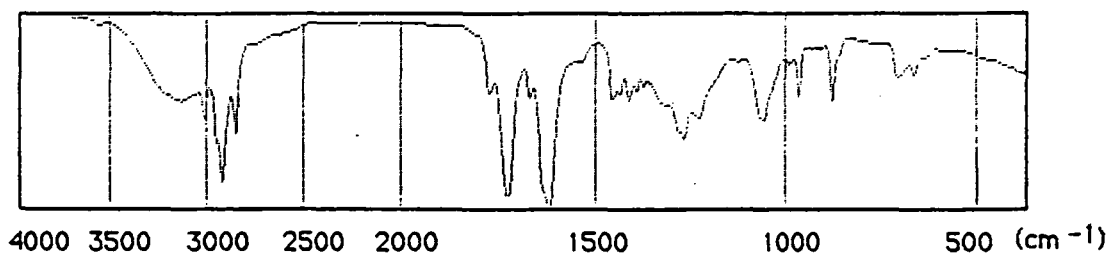
		δ
2H	6	2.28 <i>t</i>
2H	7	1.49 <i>tt</i>
6H	8-10	1.38 <i>m</i>
2H	11	2.24 <i>br dt</i>
	12	5.82 <i>dt</i>
	13	5.46 <i>br d</i>
2H	16	3.09 <i>br d</i>
	17	5.47 <i>m*</i>
	18	5.47 <i>m*</i>
2H	19	2.23 <i>br dt</i>
2H	20	1.38 <i>tt</i>
3H	21	0.93 <i>t</i>
	22	5.09 <i>d</i>
		5.16 <i>d</i>

* nicht erster Ordnung

$J: 6,7=7,8=11,12=16,17=18,19=$
 $19,20=20,21= 6 \text{ Hz}; 12,13= 10 \text{ Hz};$
 $22,21= 2 \text{ Hz}$



IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4} \text{ cm}^{-1}$: 3126 (m)
 1725 (s)
 1620 (s)
 1268 (m)
 1059 (m)
 963 (m)
 874 (m)



5.5. VERGLEICHENDE SPEKTRALANALYSE

5.5.1 UV-SPEKTROSKOPIE

Olefinische und acetylenische Butenolide ergeben ähnlich wie Polyacetylene aufgrund der konjugierten Doppel- bzw. Dreifachbindungen charakteristische UV-Spektren. Während die Butenolide **B1** und **B2** nur den Dien-on-Chromophor des Butenolidringes mit einem breiten Maximum bei 249 nm zeigen, sind die Butenolide **B3** und **B4** zusätzlich durch einen Trien-Chromophor mit Maxima bei 280, 269 und 260 nm gekennzeichnet. Das acetylenische Butenolid **B5** weist im Gegensatz zu **B1** und **B2** einen En-in-Chromophor auf, welcher neben Maxima bei 236 und 228 nm eine Schulter bei etwa 260 nm besitzt.

5.5.2. IR-SPEKTROSKOPIE

Wertvolle Hinweise für die Strukturaufklärung liefert auch die IR-Spektroskopie. Bei allen hier untersuchten Butenolid-Derivaten kommt es zur Ausbildung von zwei markanten Absorptionsbanden bei 1725 und 1620 cm^{-1} , die deutlich auf die Anwesenheit des Butenolidringes hinweisen. Weiters gibt eine breite Bande bei 3125 cm^{-1} die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zu erkennen. Darüberhinaus ergeben auch die Valenz- und Deformationsschwingungen der Doppelbindungen wichtige strukturelle Hinweise. Die Deformationsschwingungen von zwei *trans*-konfigurierten Doppelbindungen von **B3** ergeben ein meist intensives Signal bei 989 cm^{-1} . Die zusätzliche Vinylgruppe von **B4** ist außerdem noch durch eine Bande bei 913 cm^{-1} gekennzeichnet.

5.5.3. ^1H -NMR SPEKTROSKOPIE UND STRUKTURAUFKLÄRUNG

Die ^1H -NMR-Spektren der Butenolide liefern in erster Linie Information über die Alkylseitenkette. Da am Butenolidring selbst keine Protonen sitzen, weisen nur die Methylenprotonen bei δ 5.05 – 5.20 und die α -Methylenprotonen durch ihre charakteristische Verschiebung bei δ 2.26 – 2.29 auf die Existenz dieses Ringkörpers hin. Im Bereich von δ 5.00 – 6.35 befinden sich die Signale der olefinischen Protonen. Aufspaltung und Kopplungskonstanten ($J_{\text{cis}} \approx 10$ Hz, $J_{\text{trans}} \approx 16$ Hz) dieser Signale geben Hinweise auf die relative Position und die Konfiguration der olefinischen Bindungen. Ein Multiplett bei δ 1.29 – 1.38 wird durch den Großteil der aliphatischen Protonen hervorgerufen. Wenn aber elektronenziehende Molekülgruppen in der Nachbarschaft sind, so kommen die Signale dieser aliphatischen Protonen bei tieferem Feld. Folglich ergeben die Methylenprotonen in β -Stellung zum Butenolidring ein triplettiertes Triplet bei δ 1.48 – 1.53. Aus den oben genannten Gründen liegen die Signale der α -Methylenprotonen der Olefine im Bereich von δ 2.00 –

2.24. Das Butenolid **B2** besitzt eine Methylengruppe, die von zwei Doppelbindungen umgeben ist und daher als breites Triplet bei δ 2.78 erscheint. Wenn aber die Methylenprotonen zwischen einer Doppel und Dreifachbindung liegen (**B5**), dann verschiebt sich ihr Signal zu δ 3.09. Hingegen ergeben die stark abgeschirmten Protonen der terminalen Methylgruppe der Seitenkette ein Triplet bei δ 0.87.

Die Lage der Doppelbindungen läßt sich im NMR-Spektrum jedoch nicht immer eindeutig erkennen. BOHLMANN & GRENZ (1971) konnten dieses Problem durch oxydativen Abbau der Seitenketten lösen. Die durch Ozonspaltung erhaltenen, wasserdampflichten Aldehyde wurden in 2,4-Dinitrophenylhydrazon übergeführt und massenspektroskopisch sowie durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert.

6. CUMARINE

6.1. VORKOMMEN IM PFLANZENREICH

Cumarine sind Naturstoffe, die durch eine innermolekulare Veresterung (Lactonisierung) aus der Zimtsäure gebildet werden. Verbindungen mit ähnlicher Partialstruktur, die aber über andere Biosynthesewege entstanden sind (z.B. Ellagsäure, Aflatoxine etc.), werden in der vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt. Die so verbleibenden, natürlich vorkommenden Cumarine umfassen derzeit mehr als 900 Derivate, die im Pflanzenreich weit verbreitet sind. Eine zusammenfassende Bearbeitung dieser Stoffklasse mit einer historischen Betrachtung und einem Verbreitungsüberblick gibt MURRAY et al. (1982).

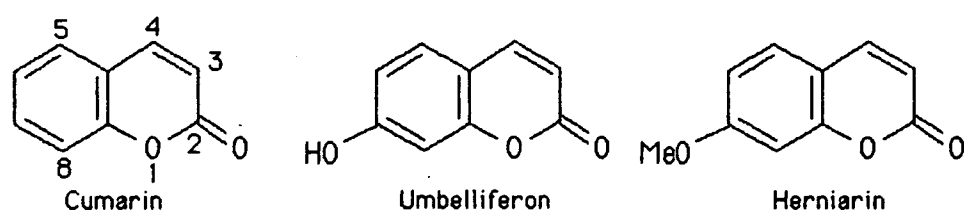


Abb. 6.1.a: Cumarin und einfache substituierte Derivate

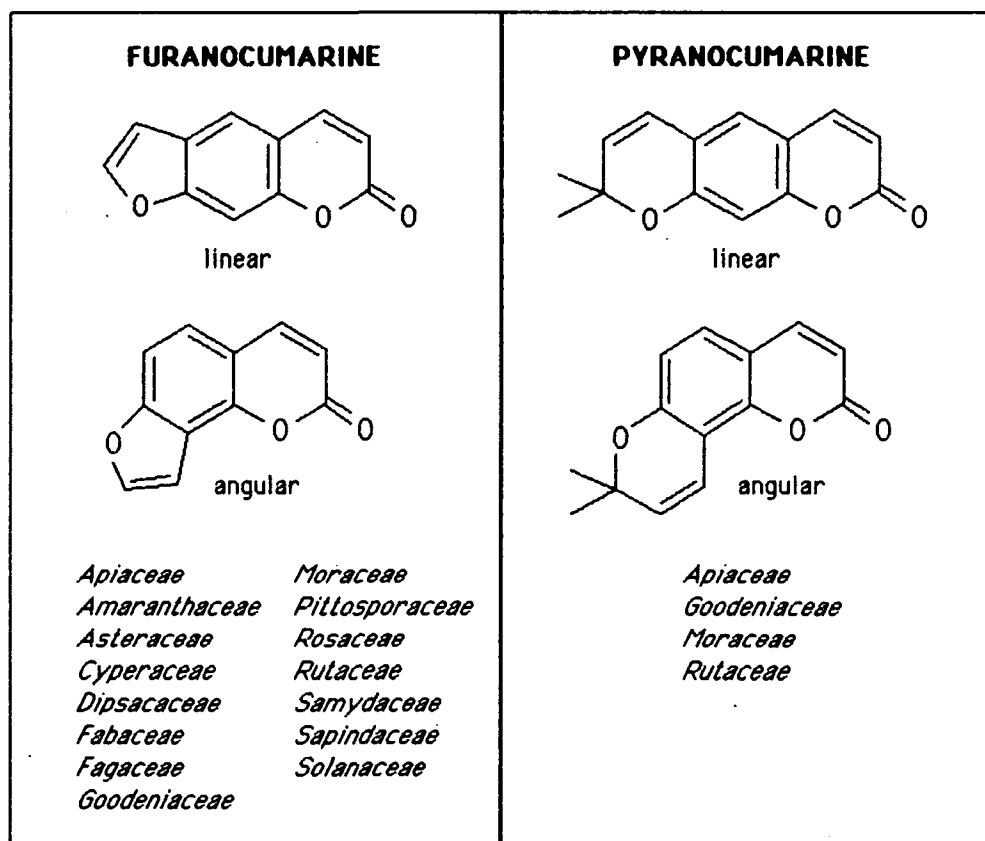


Abb. 6.1.b: Furano- und Pyranocumarine: Strukturtypen und Verbreitung
(nach SZABÓ 1986 veränd.)

Die große Vielfalt der bisher bekannten Cumarine wird vorwiegend in den Angiospermen ausgebildet, wo sie bereits aus 107 Familien beschrieben wurden. Aus den Gymnospermen und niederen Pflanzen sind dagegen bisher nur wenige und meist einfach strukturierte Cumarine bekannt (vgl. MURRAY et al. 1982). Während bei den meisten Familien entweder Cumarin selbst oder einfache substituierte Cumarinderivate (Abb 6.1.a) gefunden wurden, kommt es bei den *Asteraceae* und *Fabaceae*, und dann vor allem bei den *Apiaceae* und *Rutaceae* zur Ausbildung der eigentlichen Strukturmannigfaltigkeit. Innerhalb der beiden letzten Familien werden besonders häufig Derivate mit einem linear oder angular ankondensierten Furan- oder Pyranring ausgebildet. Die einfachen Cumarine treten hier dagegen deutlich zurück. Eine Zusammenstellung der wichtigsten Hauptstrukturtypen und deren Verbreitung gibt Abb 6.1.b. Von großer Bedeutung für die Biosynthese, aber auch für chemosystematische Überlegungen, erweist sich auch noch das Auftreten von Dihydroderivaten (Abb 6.1.c).

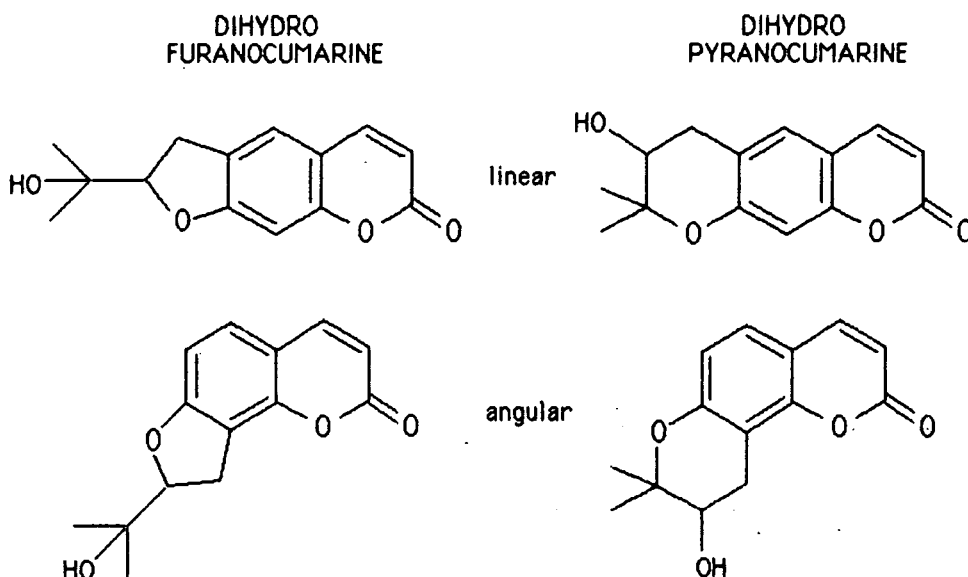


Abb. 6.1.c: Dihydrofurano- und Dihydropyrancumarine

Innerhalb der *Apiaceae* ist vor allem die Unterfamilie *Apioideae* durch eine großen Vielfalt von Cumarinderivaten gekennzeichnet. Dagegen konnten in den *Saniculoideae* und *Hydrocotyloideae* bisher nur wenige und dann nur einfach Cumarinderivate festgestellt werden (vgl. MURRAY et al. 1982). Zur Cumarinvielfalt bei den *Apiaceae* tragen neben den bereits genannten Strukturtypen aber auch noch andere Substitutionsformen bei: Innerhalb einiger Gattungen, besonders aber bei *Ferula* L., kommt es zur Anlagerung von Sesquiterpeneinheiten, die entweder über Sauerstoff oder über eine C-C Bindungen an das Cumarinskelett gebunden sein können (Abb. 6.1.d). Einen Überblick über die Vielfalt und die Verbreitung der vielen Sesquiterpen-Cumarinether bei *Ferula* geben SAIDHODŽAEV et al. (1979). Bemerkenswert ist dabei, daß alle bisher bekannten Derivate dieses Verbindungstyps innerhalb der *Apiaceae* von Umbelliferon (Abb. 6.1.a) abzuleiten sind, während

bei den *Asteraceae* nur Sesquiterpenether von Isofraxidin und Scopoletin gefunden wurden (HOFFER & GREGER 1984, GREGER & HOFFER 1985). In engem Zusammenhang mit C-C verknüpften Sesquiterpenverbindungen ist bei Chemotypen von *Ferula communis* L. (VALLE et al. 1987) eine sonst eher seltene Hydroxylierung an Position 4 festzustellen (Abb. 6.1.e).

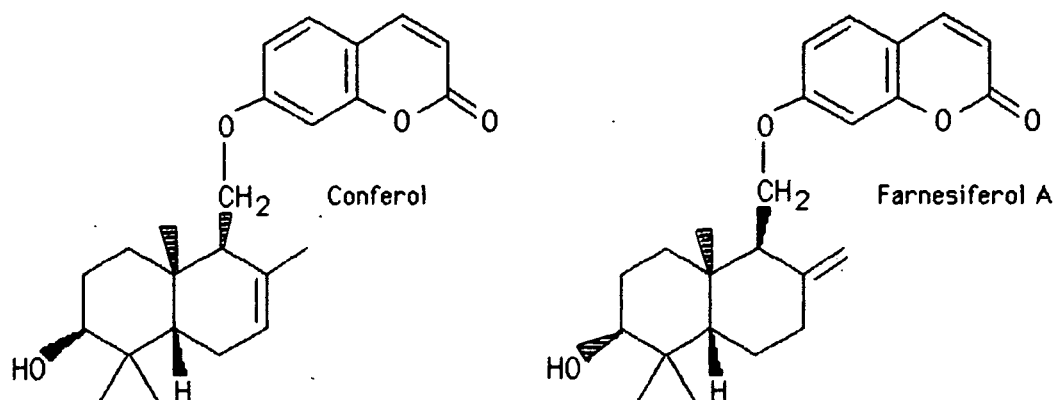


Abb. 6.1.d: Sesquiterpen-Cumarinether aus *Ferula*-Arten

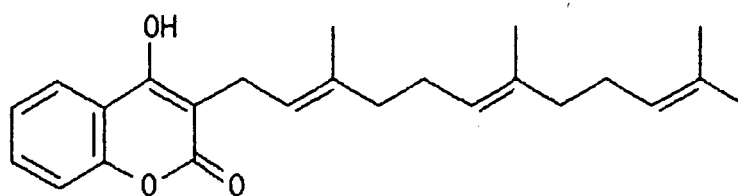


Abb. 6.1.e: Ferulenol

Obwohl Cumarine in allen Pflanzenorganen zu finden sind, werden sie in größeren Mengen aber meist nur in den schizogenen Sekretgängen der unterirdischen Organe und Früchte akkumuliert (vgl. MURRAY et al. 1982). Wie bei *P. arenarium* (PAVLOVIĆ et al. 1978) und *P. oreoselinum* (SIRENKO et al. 1980, 1982) bereits gezeigt worden ist, ist aber in den verschiedenen Organen im Verlauf einer Vegetationsperiode durchaus mit Schwankungen im Cumarinegehalt zu rechnen. Außerdem kann die Cumarinzusammensetzung in den verschiedenen Organen auch quantitativ variieren (BEYRICH 1966, PAVLOVIĆ et al. 1978). Daß dabei fast alle artspezifischen Cumarine, wenn auch manchmal nur in Spuren, in allen Organen wiederzufinden sind, zeigte ein im Rahmen dieser Arbeit durchgeführter HPLC-Vergleich (vgl. Kap. 8).

Schließlich soll noch auf das gelegentliche Auftreten von Cl- (für *P. arenarium* ZHELEVA et al. 1976a), S- und N-substituierten Coumarinen hingewiesen werden. Aus *Heracleum candicans* Wall. konnten BANDOPADHYAY et al. (1971) außerdem noch ein Bicoumarin beschreiben (Abb. 6.1.f). Einen zusammenfassenden Überblick über die bisher bekannten Bicoumarine gibt BASA (1988).

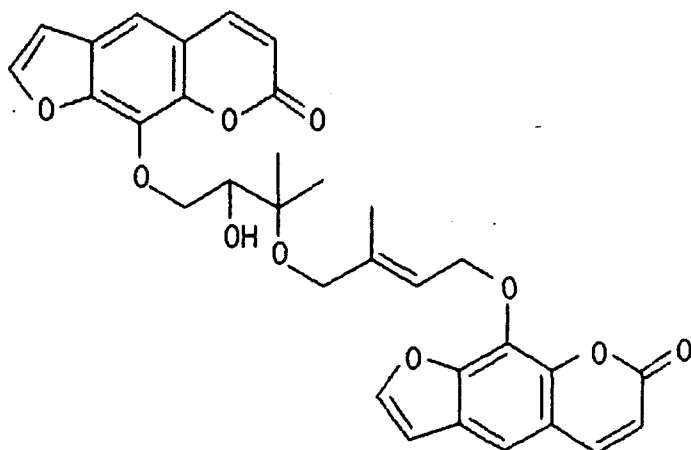


Abb.6.1.f: Candicanin, ein Bicumarin aus *Heracleum candicans*

Abgesehen von den zahlreichen, lipophilen Cumarinen gibt es auch eine Reihe von hydrophilen Cumarinyglykosiden, die aber in den Vakuolen gespeichert werden. Als Zuckeranteile sind bisher hauptsächlich D-Glucose und D-Apiose gefunden worden. Abb. 6.1.g zeigt zwei für die *Apiaceae* charakteristische, glykosidierte Cumarinderivate.

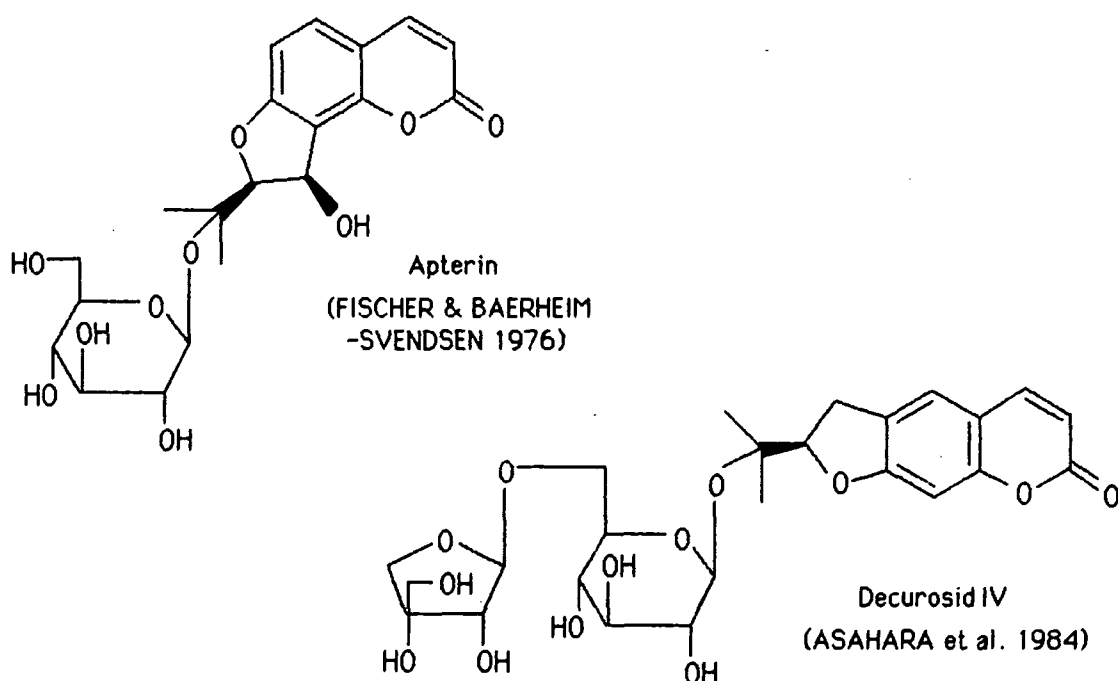


Abb. 6.1.g: Cumarinyglykoside aus den *Apiaceae*

6.2. BIOSYNTHESE

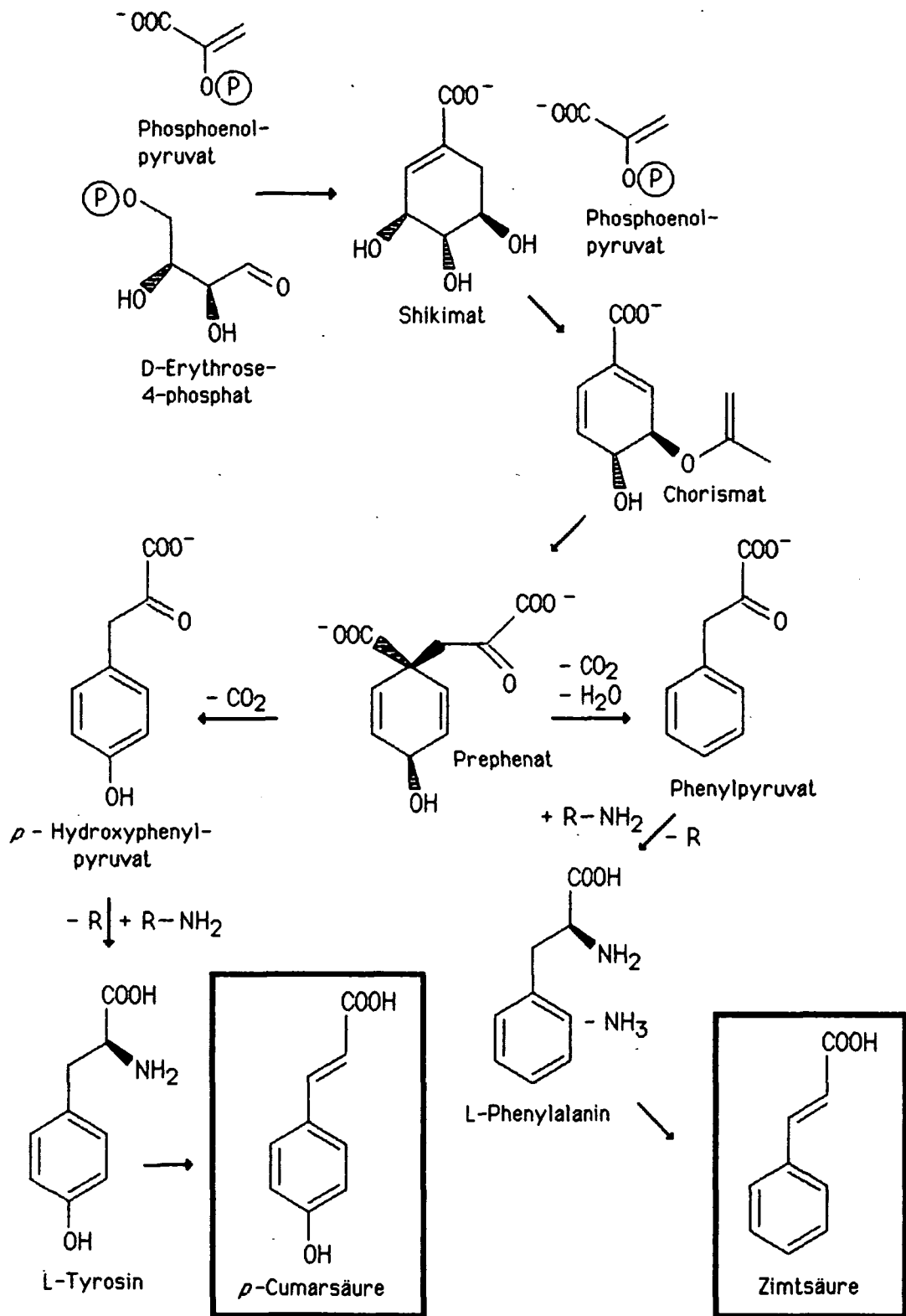


Abb. 6.2.a: Biosynthese der Zimtsäure und *p*-Cumarsäure (nach DEWICK 1988)

Die Einzelschritte der Cumarinbiosynthese sind hauptsächlich durch Fütterungsversuche mit radioaktiv markierten Vorstufen (vgl. AUSTIN & MEYERS 1965a, 1965b; BROWN 1960, 1965; EDWARDS & STOKER 1968) aufgeklärt worden. Damit ist es auch gelungen, die Zimtsäure (Abb. 6.2.a) als biosynthetischen Vorläufer der Cumarine zu identifizieren. Ausgenommen davon sind, wie bereits erwähnt, Cumarinstrukturen, die über andere Biosynthesewege entstanden sind.

a) Biosynthese der einfachen Cumarine (7-Hydroxycumarinderivate)

Die wichtigste Etappe in der Biosynthese der Cumarine ist die *o*-Hydroxylierung der *p*-Cumarinsäure, die einerseits durch *p*-Hydroxylierung der Zimtsäure oder andererseits über Tyrosin entstanden sein kann. Nach BROWN (1979) übernimmt bei der Biosynthese des nicht substituierten Cumarins eine andere Hydroxylase die *o*-Hydroxylierung. Dieses spezifische Enzym konnte von KINDL (1971) in den Chloroplasten einer *Hydrangea*-Art lokalisiert werden. Die anderen Zellfraktionen aus den Blättern zeigten dagegen bei dieser Untersuchung keine enzymatische Aktivität. Da offenbar beide Hydroxylasen selten in derselben Pflanze vorkommen, ist das gemeinsame Auftreten von Cumarin und 7-Hydroxycumarinderivaten systematisch interessant.

Eine lichtinduzierte Isomerisierung (*trans* - *cis*) bringt die Carboxylgruppe in räumliche Nähe der *o*-Hydroxylgruppe und ermöglicht dadurch die Ausbildung eines Lactonringes. Nach AUSTIN & MEYERS (1965) und BROWN (1965) sollen aber Cumarin selbst und einfache Cumarinderivate in der Pflanze - zumindest in den hydrophilen Kompartimenten - als glykosidierte Zimtsäuren vorliegen. Demnach würde erst eine postmortale Abspaltung des Zuckers die *o*-Hydroxylgruppe für eine Lactonisierung freigeben. Interessant war deshalb die Entdeckung der *trans*-2-Hydroxy-4-methoxy-zimtsäure in den Blättern von *Artemisia dracunculus* L.. Sie wird bereits durch UV-Licht auf der Dünnschichtplatte spontan in Herniarin umgewandelt (HOFER et al. 1986).

Für eine nachträgliche Methoxylierung des bereits gebildeten Cumarinskeletts sprechen die Untersuchungen von KINDL & BILLEK (1964). Demnach ist Umbelliferon die unmittelbare Vorstufe in *Hydrangea macrophylla* Ser. (*Saxifragaceae*) für das 8-Methoxyderivat Hydrangetin. Auch eine entsprechende 8-Hydroxylierung zu Daphnetin konnte nachgewiesen werden (BROWN 1986). Eine zusammenfassende Übersicht über die Biosynthesevorstellungen bei den einfachen Cumarinderivaten gibt Abb. 6.2.b..

b) Biosynthese von Furano- bzw. Pyranocumarinen

Aufgrund von Fütterungsversuchen mit radioaktiv markierten Vorstufen bei *Pimpinella major* (L.) Hudson (= *P. magna* L.) ist Umbelliferon auch die unmittelbare Vorstufe für die Ausbildung von Furanocumarinen und vermutlich auch Pyranocumarinen (FLOSS & MOTHES 1964). Dies konnte dann

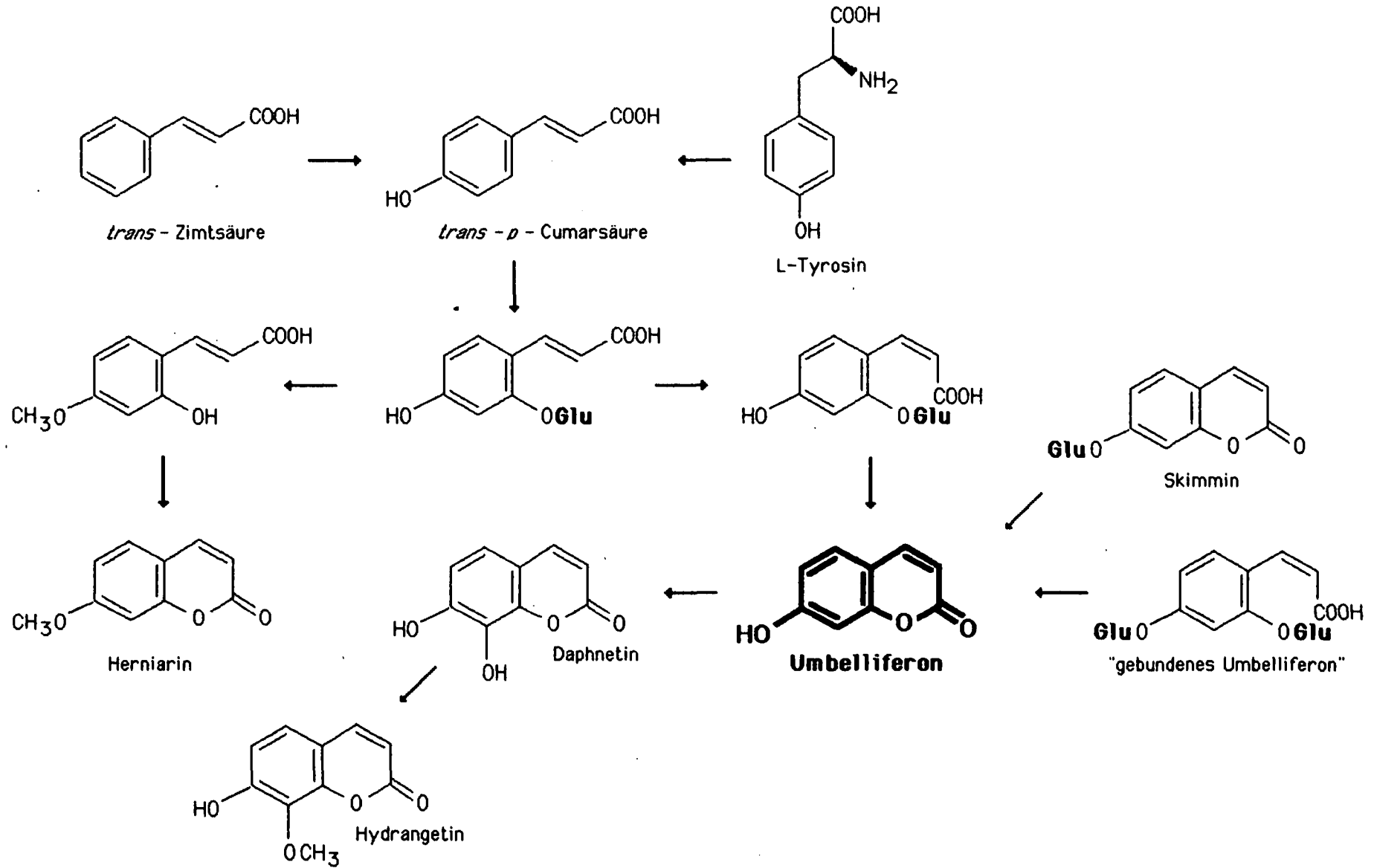


Abb. 6.2.b: Mögliche Biosynthesewege zu einfachen Cumarinderivaten

auch bei späteren Untersuchungen wiederholt bestätigt werden (FLOSS & PAIKERT 1969, BROWN 1970).

Eine wichtige Voraussetzung für die Biosynthese dieser Cumarintypen ist die Anlagerung eines Hemiterpenrestes (Isopren) an das Umbelliferon. BROWN & STECK (1973) konnten diesen Biosyntheseschritt auch experimentell bestätigen. Einerseits wurde 7-Demethylsuberosin (DMS) als Vorstufe zu den linearen Furanocumarinen, andererseits Osthenol als Ausgangsverbindung zu den angularen Furanocumarinen festgestellt (Abb. 6.2.d). Da DMS ebenfalls leicht in Dihydroxanthyletin eingebaut wird, wird für die Biosynthese der Pyranocumarine ein ähnlicher Weg angenommen. Der einzige Unterschied würde dann im Ringschlußmechanismus liegen (GRAY & WATERMAN 1978).

Schließlich gelang ELLIS & BROWN (1974) noch die Isolierung einer Dimethylallyltransferase aus Zellkulturen junger Blätter von *Ruta graveolens* L.. Da dieses Enzym jedoch nur die Anlagerung an Position 6 katalysiert, müßte für die Anlagerung an Position 8 ein anderes Enzym verantwortlich sein. Umbelliferon selbst soll in diesem Stadium als resonanzstabilisiertes Anion vorliegen (GRAY & WATERMAN 1978), wodurch die elektrophile Addition eines entsprechenden Prenylrestes erleichtert werden soll (Abb. 6.2.c). Anhand von Fütterungsversuchen mit radioaktiv markierter Mevalonsäure konnten KUTNEY et al. (1973a, 1973b) den Einbau von Isopren in den Furanring und die Alkylseitenketten von Furanocumarinen überzeugend demonstrieren.

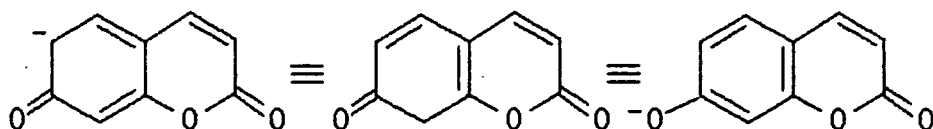


Abb. 6.2.c: Resonanzstabilisiertes Anion

Danach kommt es durch eine oxydativen Zyklisierung des Hemiterpenrestes zur Ausbildung eines Furan bzw. Pyranringes (Abb 6.2.f). Der erste experimentelle Nachweis für diesen Biosyntheselauf konnte im Detail zunächst nur für die ähnlich strukturierten Chinolin-Alkaloide (Abb. 6.2.e) von *Skimmia japonica* Thunb. (*Rutaceae*) erbracht werden (COLLINS et al. 1974).

Basierend auf *in vitro* Studien (BOWMAN et al. 1967) wird angenommen, daß ein spontan zyklisierendes Epoxid das Übergangsstadium zu den Furano- und Pyranocumarinen darstellt (Abb. 6.2.f). Weiters könnte auch das gemeinsame Vorkommen von Furano- und Pyranocumarinen in einer Pflanze als ein Hinweis auf die Existenz einer gemeinsamen Vorstufe gedeutet werden (GRUNDON & McCOLL 1975). Bis jetzt konnte aber kein entsprechendes Enzymsystem für diesen Biosyn-

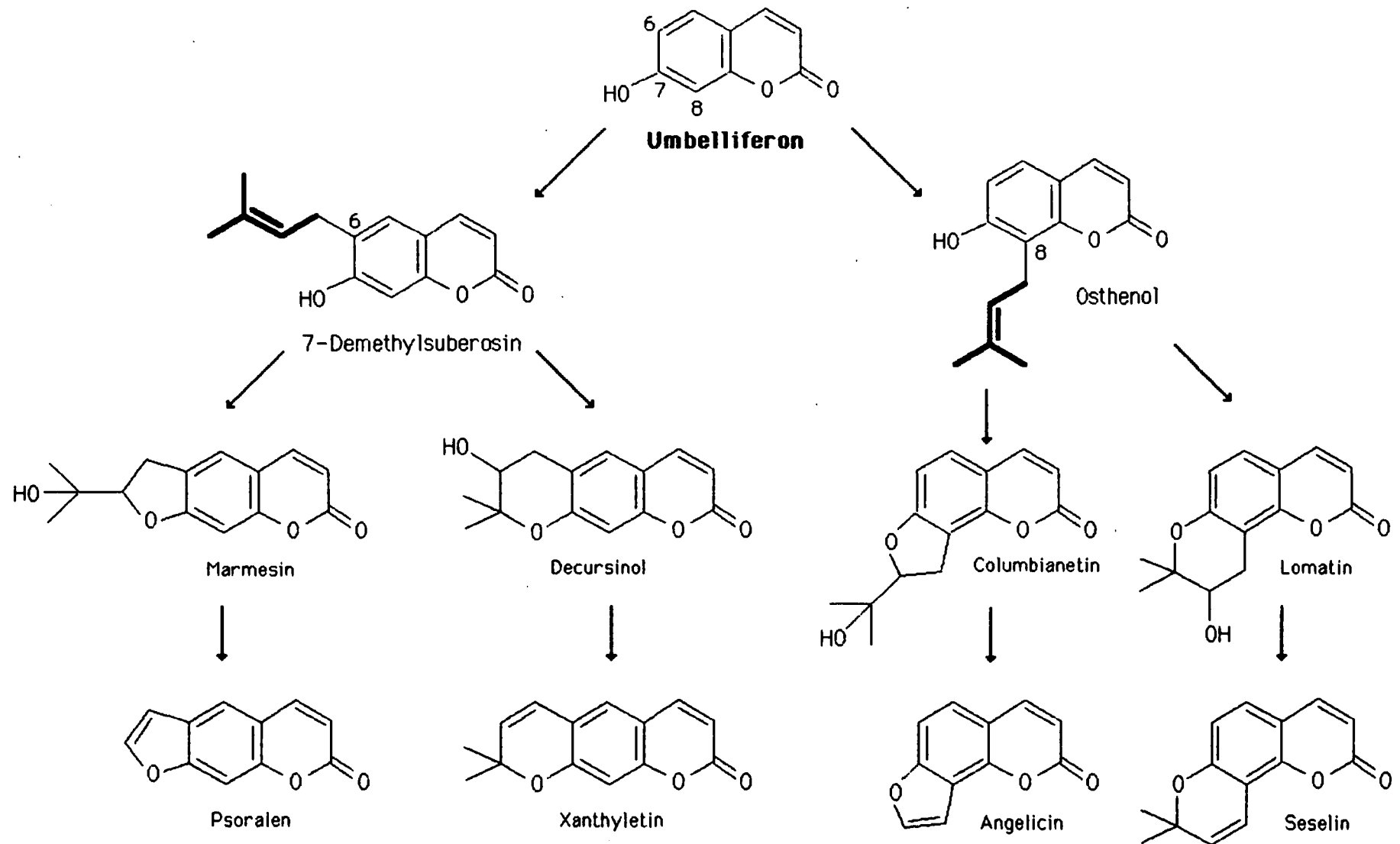


Abb. 6.2.d: Hypothetische Biosynthesewege zu den Furano- und Pyranocumarinen

theseschritt isoliert werden. *In vitro* Versuche lassen außerdem noch darauf schließen, daß die Ausbildung eines Furanringes oder eines Pyranringes auch vom jeweiligen pH-Wert am Bildungs-ort abhängig sein könnte (MURRAY et al. 1971, GRUNDON & OKELY 1975).

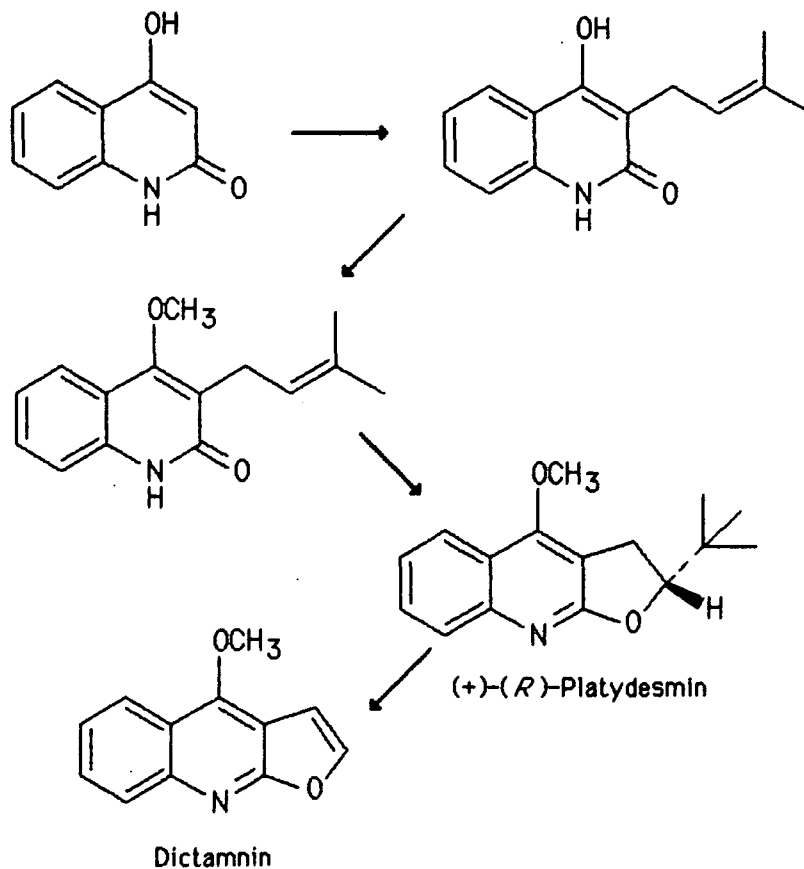


Abb. 6.2.e: Chinolin-Alkaloide der *Rutaceae*

Aus den entsprechenden Dihydrofuranocumarinen sollen dann durch Abspaltung der Isopropylgruppe (Abb. 6.2.f) die entsprechenden Furanocumarine entstehen (STECK et al. 1969). Diese Vorstellung konnte von WENDORF & MATERN (1986) bestätigt werden. Ihnen gelang die Isolierung von Mikrosomenfraktionen aus pilzinfizierten *Petroselinum*-Zellkulturen, die radioaktiv markiertes (+)-Marmesin in Psoralen verwandelten (Abb. 6.2.d). Obwohl für die Biosynthese der Pyranocumarine experimentelle Befunde kaum vorhanden sind, wird auch hier der für die Furanocumarine bekannte Biosyntheseweg vermutet.

Durch weitere enzymatisch katalysierte Hydroxylierungen, Methoxylierungen und Prenylierungen kommt es vor allem bei den *Apiaceae* und *Rutaceae* zur Ausbildung einer Vielzahl von Derivaten (vgl. MURRAY et al. 1982). Hier gelang HAUFFE et al. (1986) die Isolierung einer Methyltransferase, die Bergaptol und Xanthotoxol in Bergapten bzw. Xanthotoxin umwandeln konnte (Abb. 6.2.g).

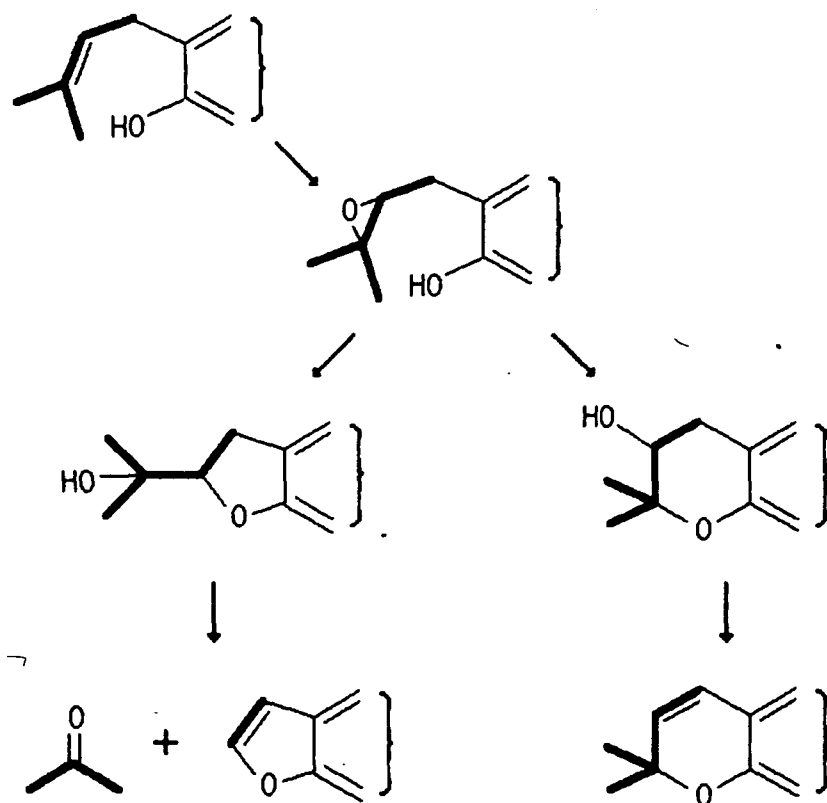


Abb. 6.2.f: Biosynthese der aromatischen Hemiterpene

Prenylseitenketten können entweder über eine C-C Bindung oder über Sauerstoff an das Cumarinskelett gebunden sein. Über eine Epoxidierung dieser Reste kann es dann zur Ausbildung von zwei zusätzlichen OH-Gruppen an den Seitenketten kommen, die häufig auch noch mit verschiedenen Säuren verestert sind. Bei den *Apiaceae* sind dabei neben der Angelikasäure die im Pflanzenreich ebenfalls weit verbreiteten Essig-, Senecio- und Isovaleriansäurereste häufig anzutreffen (Abb. 6.2.h).

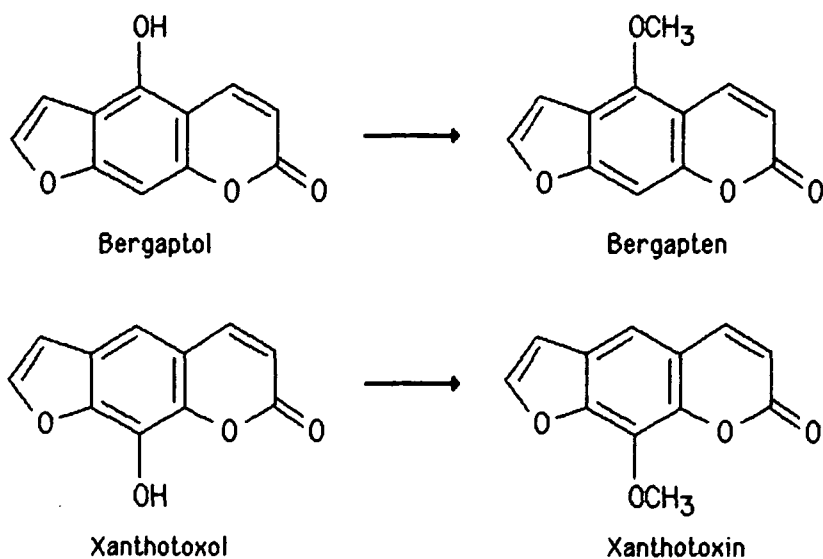
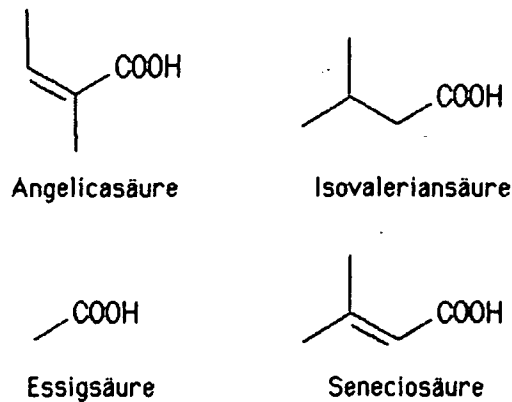


Abb. 6.2.g

Abb. 6.2.h: Säureanteile der Cumarinester von den *Apiaceae*

6.3. BIOLOGISCHE AKTIVITÄT

Bedingt durch die große Vielfalt an Wirkungsmechanismen erweckten die Cumarine schon seit langer Zeit das Interesse der Pharmazeuten. Die ältesten Befunde über physiologische Effekte dieser Stoffklasse gehen wahrscheinlich auf Furanocumarine zurück. Besonders von *Ruta graveolens* L. existieren hier bereits mehrere ältere Berichte über deren phototoxische Wirkung (vgl. MURRAY et al. 1982). Ähnlich wie bei manchen *Apiaceae* kommt es durch die linearen Furanocumarine zu einer lichtinduzierten Kontaktdermatitis. Abgesehen davon wurden aber auch viele cumarinhaltige Pflanzen in der Heilkunde sehr geschätzt. Das Wirkungsspektrum umfaßt dabei vor allem spasmolytische, zentralsedative, diuretische, antibiotische und narkotische Effekte (vgl. TEUSCHER 1979).

In letzter Zeit wurde auch mehrfach auf die spasmolytische Wirkung der Furanocumarine aus *P. palustre* hingewiesen (vgl. VUORELA 1988). Bei der Behandlung von Erkrankungen der glatten Muskulatur des Herzens wird dabei die krampflösende Wirkung bestimmter Drogen eingesetzt. Sogenannte "Calcium-Antagonisten" haben hier einen Einfluß auf die Verfügbarkeit von Calcium Ionen für verschiedene physiologische Prozesse. Der Hauptwirkungsort dieser Substanzen sind jene Kanäle, in den Ca^{2+} Ionen in das Zellinnere eindringen können.

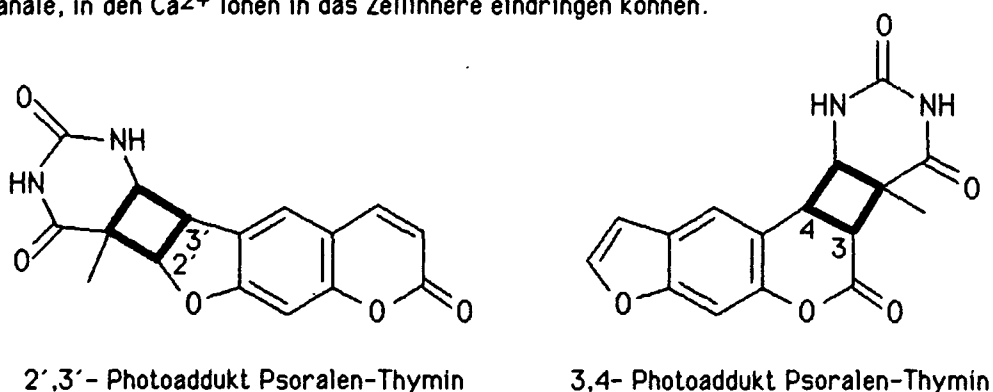


Abb.6.3.a

Besondere Aufmerksamkeit hat aber bis jetzt immer wieder die phototoxische Aktivität der linearen Furanocumarine auf sich gezogen. Verschiedene Derivate dieses Cumarintyps sind in der Lage, im langwelligen UV-Licht (etwa bei 365 nm) kovalente Bindungen mit Nucleinsäuren einzugehen (DALL'ACQUA et al. 1969). Es handelt sich dabei um eine C4-Zykloadditionsreaktion zwischen den Doppelbindungen der Pyrimidinbasen (Thymin, Cytosin oder Uracil) und den 3,4- bzw. 2'3'-Doppelbindungen des Furanocumarins (Abb 6.3.a). DALL'ACQUA et al. (1971) haben überdies noch herausgefunden, daß Furanocumarine mit der DNA einen molekularen Komplex ausbilden können. Dieser Zustand begünstigt eine photochemische Reaktion, in deren Verlauf es zu einer Querverbindung zwischen den beiden DNA Strängen kommen kann. Allerdings sind nur lineare Furanocumarine in der Lage, ein bifunktionelles Addukt auszubilden (Abb. 6.3.b.). Im Gegensatz dazu reagieren angulare Furanocumarine nur an der 3.4-Position mit Nukleinsäuren. Deshalb besitzen sie auch nicht die Fähigkeit, Querverbindungen in der Doppelhelix auszubilden. Dieser Umstand spiegelt sich auch in der deutlich geringeren, phototoxischen Aktivität dieses Cumarintyps wieder.

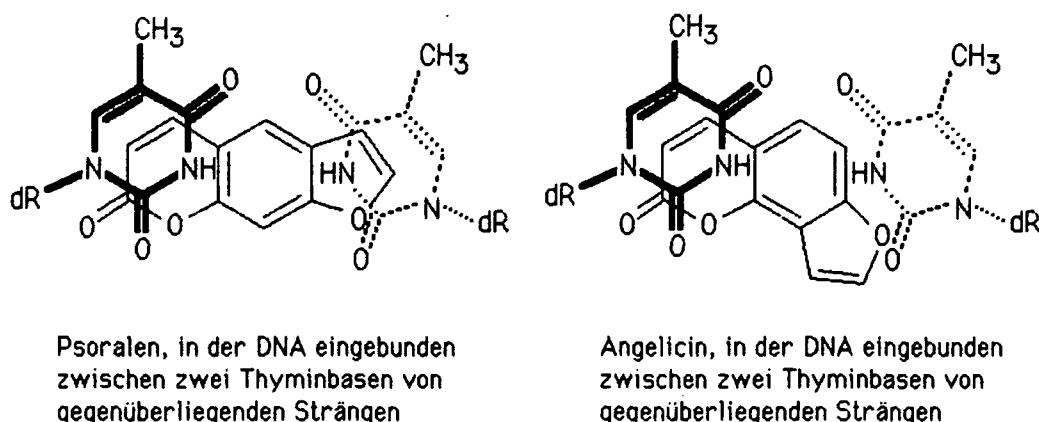


Abb. 6.3.b: Molekülkomplex zwischen Furanocumarinen und der DNA. nach DALL'ACQUA et al. 1971 (auf die vollständige Darstellung der DNA mit den entsprechenden Purinbasen wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet)

Die Folgen dieser photochemischen Reaktion wirken sich unter anderem in einer partiellen Unterbrechung des Transkriptionsvorganges aus (PARRINGTON et al. 1971, OU et al. 1978). Auf dieser Grundlage beruht auch die starke Antitumorwirkung dieser Verbindungen (BORDIN et al. 1972). In der Medizin sind Furanocumarine vor allem bei der Behandlung von Hautkrankheiten (Psoriasis, Vitiligo etc.) im Rahmen einer Photochemotherapie eingesetzt worden. Allerdings wird in letzter Zeit vor den eventuellen mutagenen und cancerogenen Nebenwirkungen von Bergapten und Xanthotoxin (Abb. 6.2.g) eindringlich gewarnt (ASHWOOD-SMITH et al. 1980, SCHIMMER 1981).

Für die Pflanze selbst kann jedoch die Akkumulation von Furanocumarinen und anderen Cumarintypen hauptsächlich Vorteile bei der Abwehr von Herbivoren und Mikroorganismen bringen. In

Hinblick auf die sehr hohe Cumarinkonzentration in den unterirdischen Organen dürfte hier die ökologische Bedeutung wohl weniger in einer phototoxischen Wirkung zu suchen sein (vgl. TOWERS 1984). Vielmehr bietet sich dafür eine Reihe von bereits bekannten, lichtunabhängigen Reaktionen Wirkungsmechanismen an.

Schon der bekannte österreichischen Naturstoffchemiker SPÄTH (1936) hat sich bereits mit der Giftwirkung dieser Stoffklasse auf Fische auseinandergesetzt. Dabei führten Cumarin selbst und Angelicin bereits nach 1–2 Minuten in 0.0001–0.001 molarer wässriger Lösung zu starken Gleichgewichtsstörungen bei den betroffenen Tieren. Besonders eindrucksvoll wird die Defensivwirkung von Naturstoffen aber dann demonstriert, wenn diese erst nach Infektion *de novo* von der Pflanze synthetisiert werden (Phytoalexine). In diesem Zusammenhang konnten JOHNSON et al. (1973) feststellen, daß die Xanthotoxinkonzentration in den Wurzeln von *Pastinaca sativa* L. nach einer Pilzinfektion deutlich zunimmt. Zusätzlich zu bakteriostatischen (FISCHER et al. 1976) und cytostatischen (GONZALEZ et al. 1977) Effekten können Furanocumarine auch eine allelopathische Wirkung aufweisen (KATO et al. 1978). Bei der Fraßabschreckung von Insekten sind sie nach MUCKENSTURM et al. (1981) neben Sesquiterpenen ebenfalls von Bedeutung.

Aus biologischer Sicht wies vor allem BERENBAUM (1978, 1981, 1983; BERENBAUM & FEENY 1981) auf die komplexen wechselseitigen Beziehungen zwischen verschiedenen Cumarintypen (Abb. 6.1.a und 6.1.b) und phytophagen Insekten hin. Lineare Furanocumarine haben sich gegenüber vielen Raupen allgemein als wesentlich toxischer erwiesen als ihre biosynthetischen Vorläufer, die im Pflanzenreich relativ weit verbreiteten 7-Hydroxycumarine. Dafür sind in erster Linie die phototoxischen Eigenschaften dieser Verbindungen verantwortlich. Einige Insekten konnten aber durch die Entwicklung von Entgiftungsmechanismen diese Abwehrfunktion unterlaufen (IVIE et al. 1983). So sind die Raupen des schwarzen Schwalbenschwanzes, *Papilio polyxenes*, gegenüber linearen Furanocumarinen nicht nur vollkommen immun, sondern werden sogar durch die Gegenwart dieser Verbindungen in ihrer Entwicklung gefördert. Andere Raupen wiederum rollen sich in Blätter ein und können so vom Licht geschützt überleben. Im Gegensatz zu linearen Furanocumarinen sind angulare Furanocumarine nur bei einigen wenigen Gattungen der *Apioideae* zu finden. Dieser Cumarintyp setzt jedoch die Wachstums- und Fertilitätsrate der Raupen von *Papilio polyxenes* drastisch hinunter. Es gibt aber auch eine Schwalbenschwanzart, *Papilio brevicauda*, die sogar diese angularen Furanocumarine toleriert. Die Autorin sieht demnach im Übergang des Akkumulationsverhalten von einfachen Cumarinen zu linearen Furanocumarinen bzw. von linearen zu angularen Furanocumarinen eine Antwort auf den selektiven Evolutionsdruck von Insekten, die sich an die einfachen Cumarine bzw. die linearen Furanocumarine bereits angepaßt haben.

Über die biologische Aktivität der Pyranocumarine ist dagegen nur relativ wenig bekannt. Im Vergleich zu linearen Furanocumarinen weisen lineare Pyranocumarine nur eine geringe photo-

toxische Aktivität auf (DALL'ACQUA et al. 1979). Sie sind auch nicht in der Lage mit der DNA einen molekularen Komplex auszubilden. Dihydropyranocumarine, auch als Khellalactone bekannt, haben dagegen in der Medizin eine Bedeutung erlangen können. Sie wirken spasmolytisch, koronar-erweiternd und steigern die Kontraktionskraft des Herzens (TEUSCHER 1979, SUZUKI et al. 1985, TAKEUCHI et al. 1985).

6.4. SPEKTRALDATENKATALOG

Die angegebenen Trivialnamen sind der letzten monographischen Bearbeitung dieser Stoffklasse (MURRAY et al. 1982) entnommen. Da in der Literatur nicht für alle Verbindungen Trivialnamen zu finden waren, wurde in einigen Fällen ein solcher vorgeschlagen. Alle diese vorgeschlagenen Trivialnamen sind extra gekennzeichnet ("*"). Die Cumarine **pC2**, **pC5** und **pC11** sind offenbar bisher noch nicht in der Literatur beschrieben worden. Darauf soll aber in einer eigenen Arbeit detaillierter eingegangen werden. Zusätzlich wurden aber für alle Verbindungen auch die auf einheitlichen Regeln basierenden IUPAC-Namen angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit erfolgte deren Anwendung bei Estern pragmatisch. Die Durchnummerierung der einzelnen Verbindungen richtet sich dagegen nicht nach den IUPAC Regeln, sondern soll zweckmäßig bei der Zuordnung der jeweiligen Protonensignale des Kernresonanzspektrums helfen. Um einen Vergleich mit der in der Literatur angegebenen Absolutkonfiguration zu ermöglichen, wurde bei ausreichender Substanzmenge die optische Aktivität festgestellt.

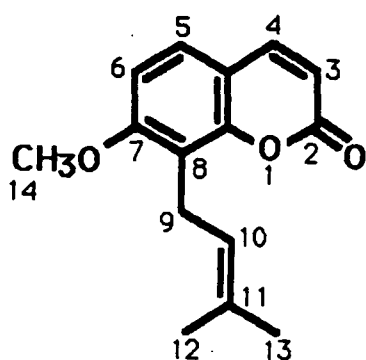
C1:

7-Methoxy-8-(3-methyl-2-butenyl)-2*H*-1-benzopyran-2-on

Osthol

farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol [*F* = 82-83° (*f*_{Lit} = 83-84°)]

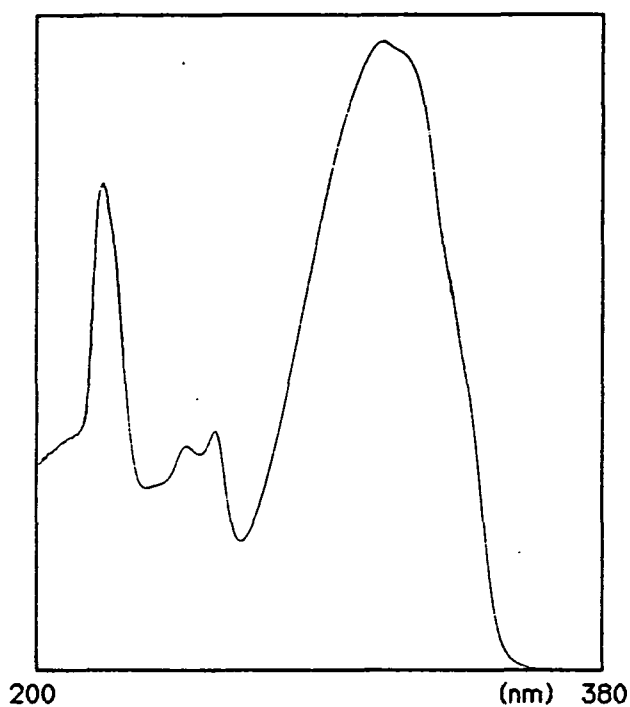
MS *m/z* (rel. Int.): [*M*⁺] = 244 (100); 229 (54), 213 (22), 201 (26), 189 (36)



¹H-NMR:

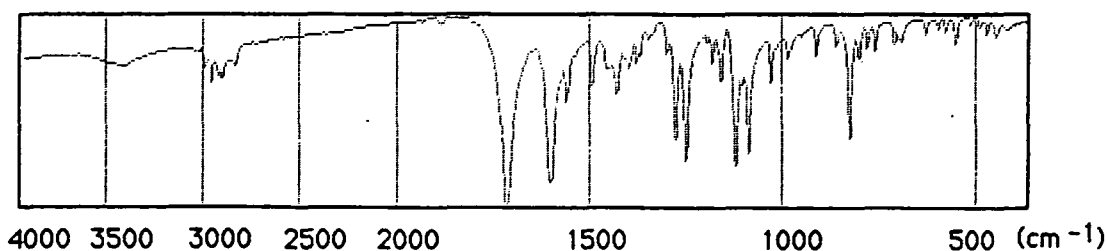
		δ	
	3	6.23 <i>d</i>	
	4	7.59 <i>d</i>	
	5	7.27 <i>d</i>	
	6	6.82 <i>d</i>	
2H	9	3.54 <i>d</i> *	
	10	5.22 <i>t</i>	
je 3H	12,13	1.67 <i>s</i>	
		1.84 <i>s</i>	
3H	14	3.92 <i>s</i>	

* nicht erster Ordnung
J: 3,4 = 10 Hz; 5,6 = 9,10 = 8 Hz

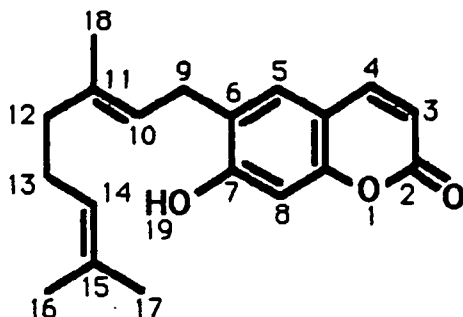


UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 310
 256
 247
 220

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1716 (s)
 1599 (s)
 1277 (s)
 1249 (s)
 1121 (s)
 1088 (s)
 828 (s)



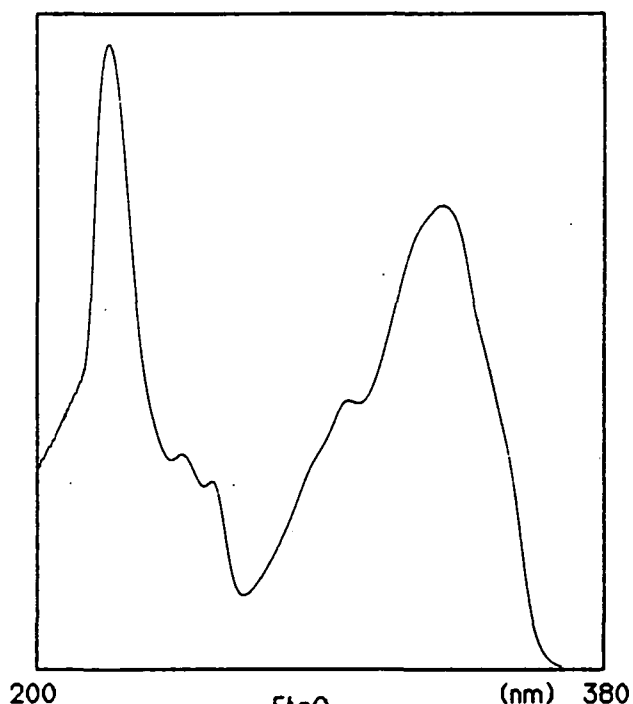
C2:

6-(3,7-Dimethyl-2,6-octadienyl)-7-hydroxy-2*H*-1-benzopyran-2-on**Ostruthin**farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol [*F* = 117-118° (*F*_{lit} = 117-119°)]MS *m/z* (rel. Int.): [*M*⁺] = 298 (40); 229 (37), 175 (70), 132 (79), 69 (98), 41 (100)¹H-NMR:

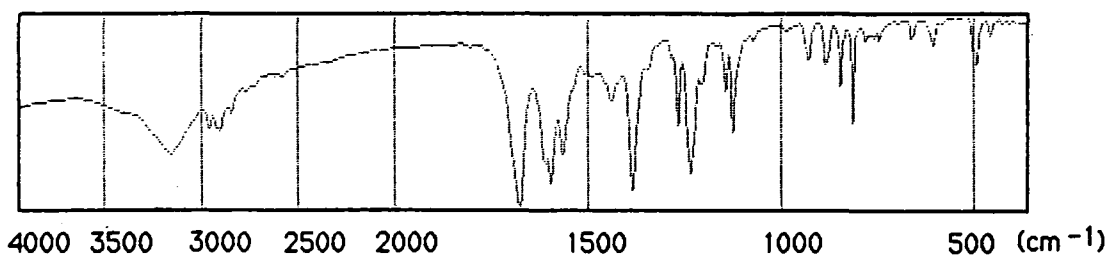
		8
	3	6.26 <i>d</i>
	4	7.68 <i>d</i>
	5	7.23 <i>s</i>
	8	7.09 <i>s</i>
2H	9	3.41 <i>dd</i>
	10	5.36 <i>t</i>
4H	12,13	2.14 <i>m</i>
	14	5.12 <i>br t</i>
je 3H	16,17,18	1.62 <i>s</i>
		1.70 <i>s</i>
		1.74 <i>s</i>

J: 3,4 = 10 Hz; 9,10 = 13,14 = 8 Hz

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3159 (m)
 1676 (s)
 1616 (m)
 1605 (m)
 1596 (s)
 1565 (m)
 1387 (s)
 1269 (m)
 1236 (s)
 1128 (m)
 848 (w)
 815 (m)



UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 328
 299
 255
 246
 222

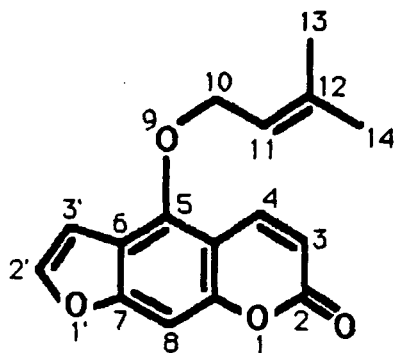


fC1:

4-(3-Methyl-2-butenyloxy)-7H-furo[3,2-g][1]-benzopyran-7-on

Isoimperatorin, Cnidin

farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol [*F* = 107-108° (*F*_{lit} = 108-110°)]



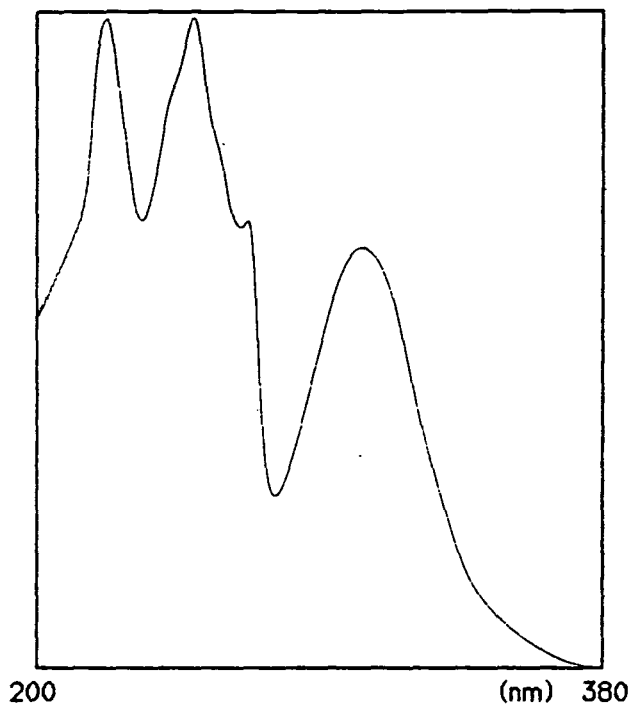
¹H-NMR:

		δ
	3	6.30 <i>d</i>
	4	8.19 <i>d</i>
	2'	7.64 <i>d</i>
	3'	6.92 <i>d</i>
	8	7.18 <i>s</i>
2H	10	4.95 <i>br d</i> *
	11	5.58 <i>t</i>
je 3H	13,14	1.71 <i>s</i>
		1.82 <i>s</i>

* nicht erster Ordnung

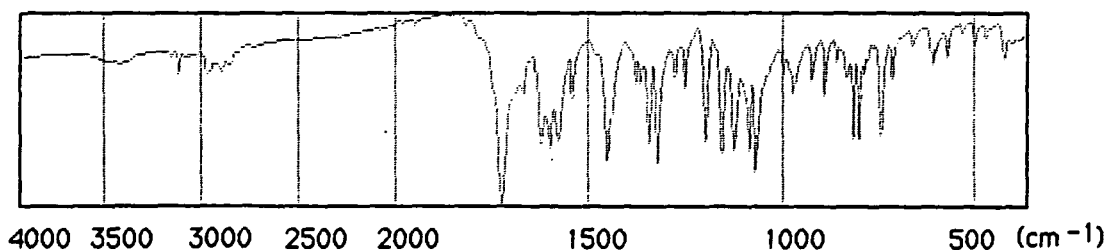
J:3,4 ≈ 10 Hz; 2',3' ≈ 2 Hz;

10,11 ≈ 8 Hz



UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 302
266
249
222

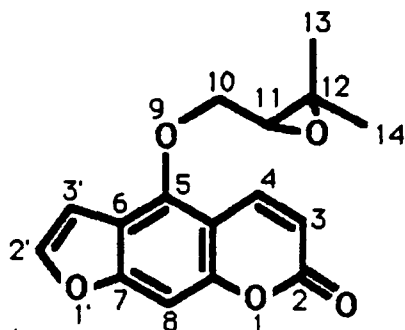
IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm ⁻¹ :	1724 (s)	1198 (m)	805 (m)
	1620 (m)	1157 (m)	745 (m)
	1598 (m)	1127 (m)	
	1576 (m)	1088 (m)	
	1451 (m)	1072 (s)	
	1344 (m)	894 (w)	
	1322 (m)	819 (m)	



fC2:

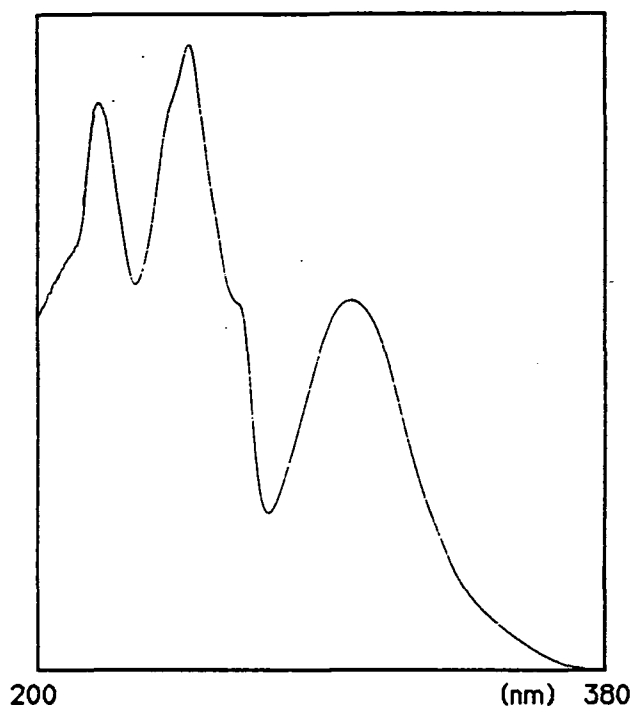
(±)-4-(2,3-Epoxy-3-methyl-butyloxy)-7 *H*-furo[3,2-*g*][1]benzopyran-7-on**(±)-Oxypeucedanin**farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol [*F* = 140–142° (*F*_{Lit} = 142–143°)]

Racemat

¹H-NMR:

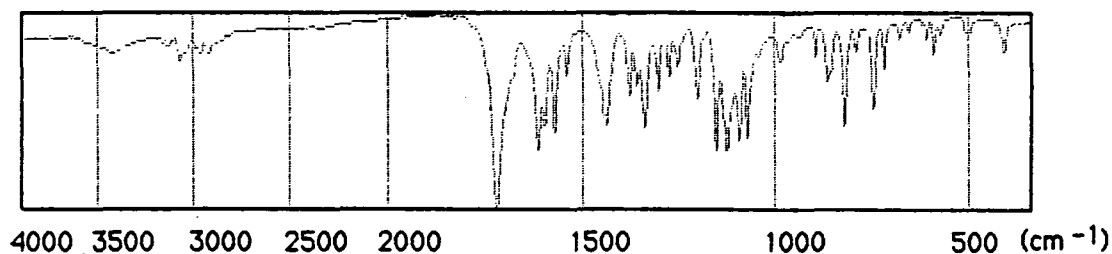
	8
3	6.35 <i>d</i>
4	8.24 <i>d</i>
2'	7.66 <i>d</i>
3'	6.99 <i>d</i>
8	7.25 <i>s</i>
10	4.47 <i>dd</i>
	4.64 <i>dd</i>
11	3.26 <i>dd</i>
je 3H 13,14	1.34 <i>s</i>
	1.42 <i>s</i>

J: 3,4 = 10,10 = 10 Hz; 2',3' = 2 Hz;
10,11 = 4 und 6 Hz



UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 300
 265
 249
 242 (sh)
 220

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm ⁻¹ :	1722 (s)	1203 (w)	866 (m)
	1616 (m)	1154 (m)	856 (m)
	1599 (m)	1125 (m)	823 (m)
	1573 (m)	1093 (m)	746 (m)
	1347 (m)	1074 (m)	
	1340 (m)	896 (w)	



fC2':

(+)-(R)-4-(2,3-Epoxy-3-methyl-butyloxy)-7 H-furo
[3,2-g][1]benzopyran-7-on

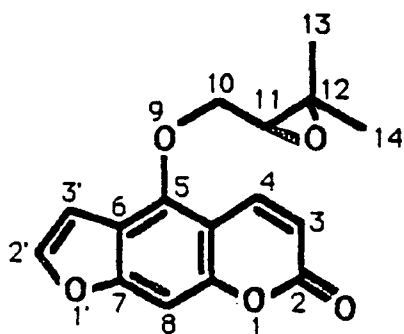
(+)-Oxypeucedanin, Prangolarin

farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol [*F* = 104-105° (*F*_{lit} = 104-105°)]

$[\alpha]_D^{20} = +22^\circ$ (EtOH)

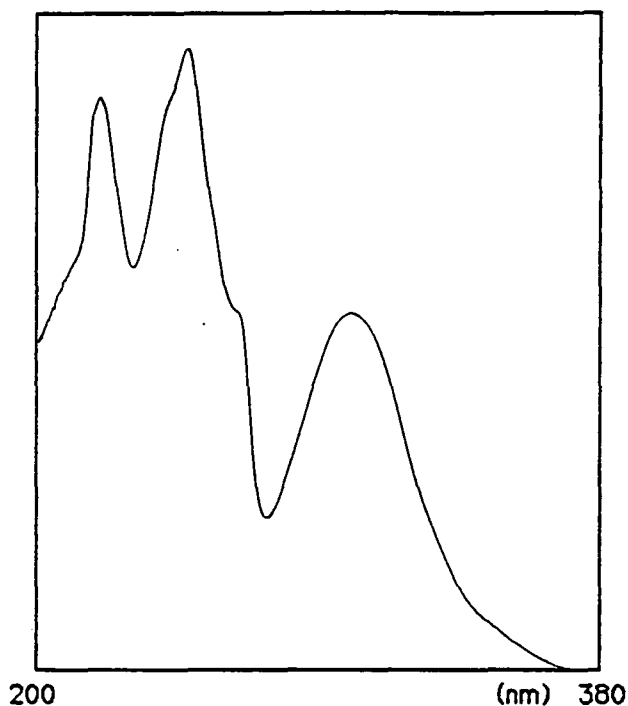
NIELSEN et al. (1964a): $[\alpha]_D^{24} = +18^\circ$ (Aceton)

Absolutkonfiguration nach NIELSEN & LEMMICH (1969)

¹H-NMR:

	8
3	6.35 <i>d</i>
4	8.25 <i>d</i>
2'	7.65 <i>d</i>
3'	6.99 <i>d</i>
8	7.23 <i>s</i>
10	4.46 <i>dd</i>
	4.64 <i>dd</i>
11	3.27 <i>dd</i>
je 3H 13,14	1.35 <i>s</i>
	1.42 <i>s</i>

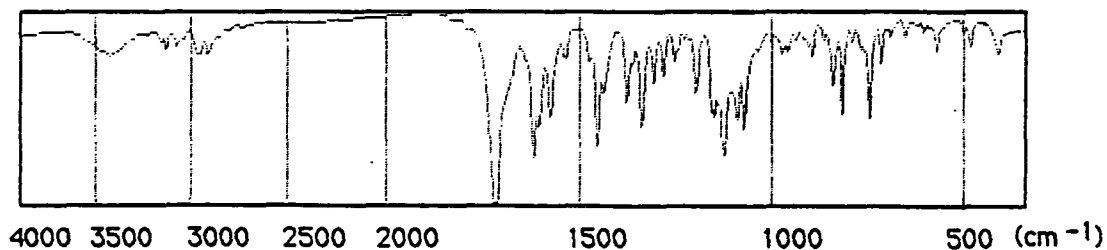
J: 3,4=10,10= 10 Hz; 2',3'= 2 Hz;
10,11= 4 und 6 Hz



UV $\lambda_{\max}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 299
264
248
241 (sh)
220

IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹:

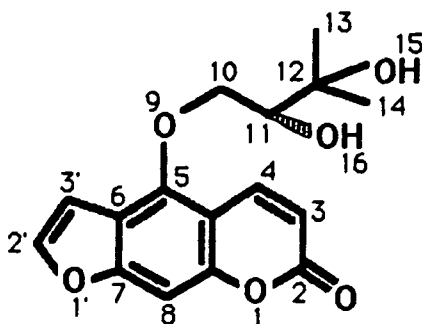
1716 (s)	1199 (m)	821 (m)
1620 (m)	1139 (w)	748 (m)
1604 (m)	1123 (m)	
1576 (m)	1089 (w)	
1456 (m)	1071 (w)	
1340 (m)	845 (m)	



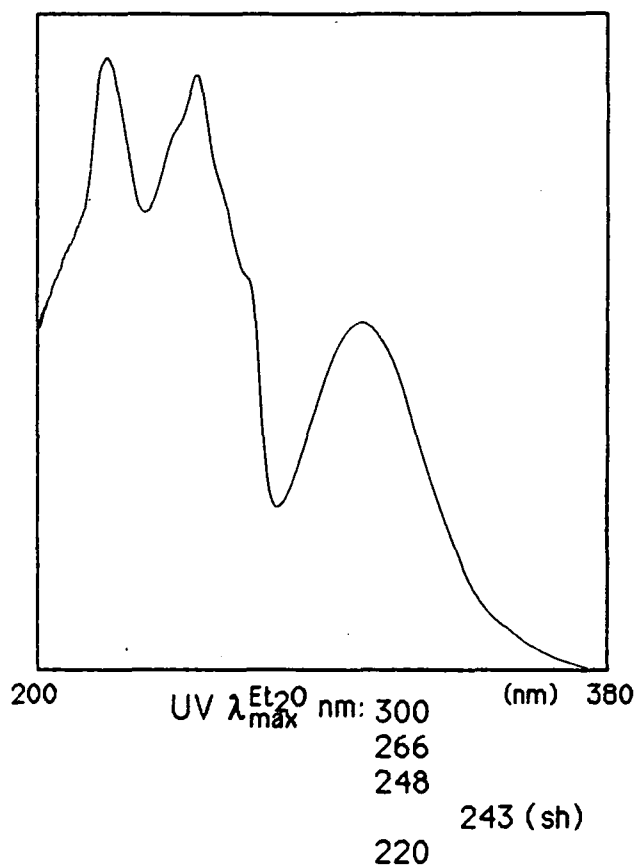
fC3:

(+)-(*R*)-4-(2,3-Dihydroxy-3-methyl-butyloxy)-7*H*-furo[3,2-*g*][1]benzopyran-7-on**(+)-Oxypeucedanin-hydrat**farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol [*F* = 130.5–132.5° (*f*_{lit} = 130–132°, 132–134°)] $[\alpha]_D^{20} = +16^\circ$ (EtOH)SPÄTH & v. CHRISTIANI (1933): $[\alpha]_D^{21} = +18.9^\circ$ (Aceton)

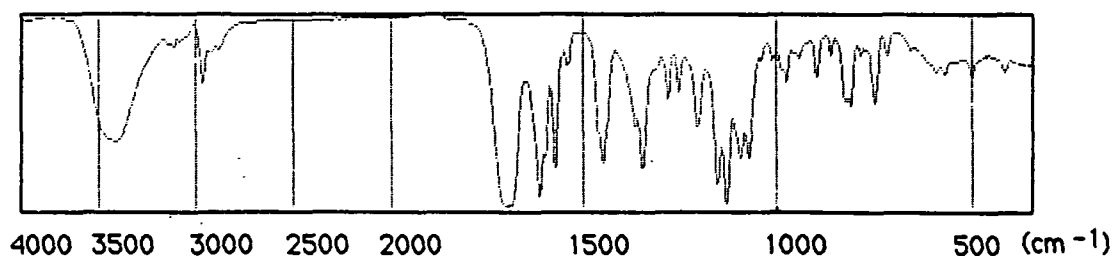
Absolutkonfiguration nach NIELSEN & LEMMICH (1969)

MS *m/z* (rel. Int.): [*M*⁺] = 304 (11); 277 (9), 202 (100), 174 (13), 59 (64)¹H-NMR:

		δ
	3	6.33 <i>d</i>
	4	8.21 <i>d</i>
	2'	7.66 <i>d</i>
	3'	7.04 <i>d</i>
	8	7.19 <i>s</i>
	10	3.95 <i>dd</i>
		4.58 <i>dd</i>
	11	4.48 <i>t</i>
je 3H	13,14	1.32 <i>s</i>
		1.37 <i>s</i>
2H	15,16	2.10 <i>br s</i>
<i>J</i> : 3,4 ≈ 10 Hz; 2',3' = 10,10 ≈ 2 Hz;		
10,11 ≈ 8 Hz		



IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm ⁻¹ :	3046 (s)	1349 (m)	827 (w)
	1690 (s)	1204 (w)	818 (w)
	1614 (m)	1155 (m)	812 (w)
	1599 (m)	1132 (m)	751 (w)
	1573 (m)	1094 (m)	
	1450 (m)	1073 (m)	



fC4:

(+)-(2*R*)-(E)-4-[3-Hydroxy-2-(1-methyl-1-propenylcarbonyloxy)-
3-methyl-butyloxy]-7*H*-furo[3,2-*g*][1]benzopyran-7-on

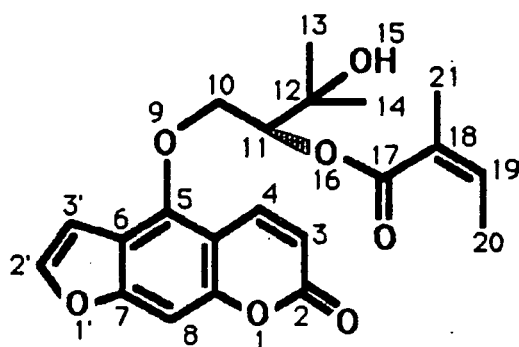
Ostruthol

farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol [*F* = 139-140° (*F*_{lit} = 136-137°)]

[α]_D²⁰ = +16° (EtOH)

SPÄTH & v. CHRISTIANI (1933): [α]_D²⁴ = +8.36° (Aceton)

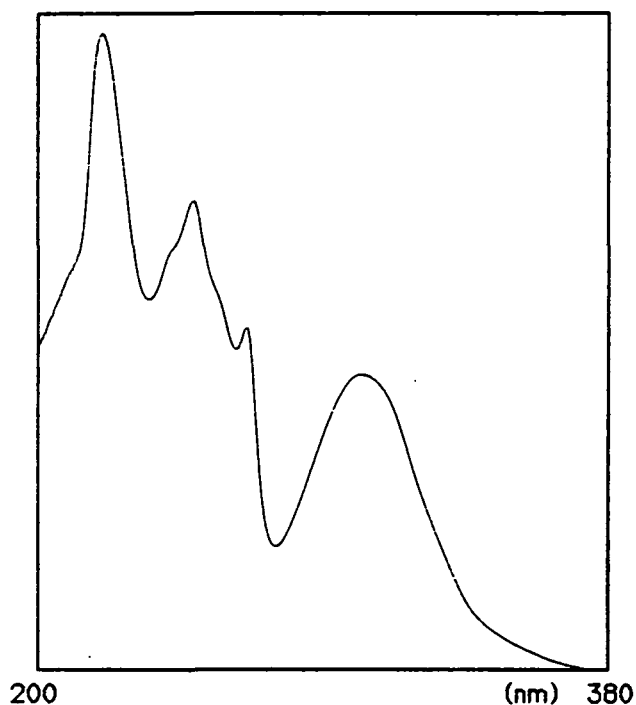
Absolutkonfiguration nach NIELSEN & LEMMICH (1969)

¹H-NMR:

	δ
3	6.25 <i>d</i>
4	8.08 <i>d</i>
2'	7.61 <i>d</i>
3'	6.99 <i>d</i>
8	7.15 <i>s</i>
10	4.85 <i>dd</i>
	5.43 <i>dd</i>
11	4.65 <i>dd</i>
je 3H 13,14	1.35 <i>s</i>
	1.39 <i>s</i>
15	1.64 <i>br s</i>
19	6.16 <i>qq</i>
3H 20	2.00 <i>dq</i>
3H 21	1.89 <i>m*</i>

* nicht erster Ordnung

ν : 3,4 $\approx$ 10 Hz; 10,11=19,20 $\approx$ 8 Hz;
2',3'=10,10=20,21 $\approx$ 2 Hz



UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 302
265
249
242 (sh)
220

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm ⁻¹ : 3477 (m)	1452 (m)	1099 (w)
1711 (s)	1351 (m)	1079 (w)
1619 (m)	1232 (m)	899 (w)
1600 (m)	1161 (m)	808 (w)
1575 (m)	1134 (m)	754 (w)



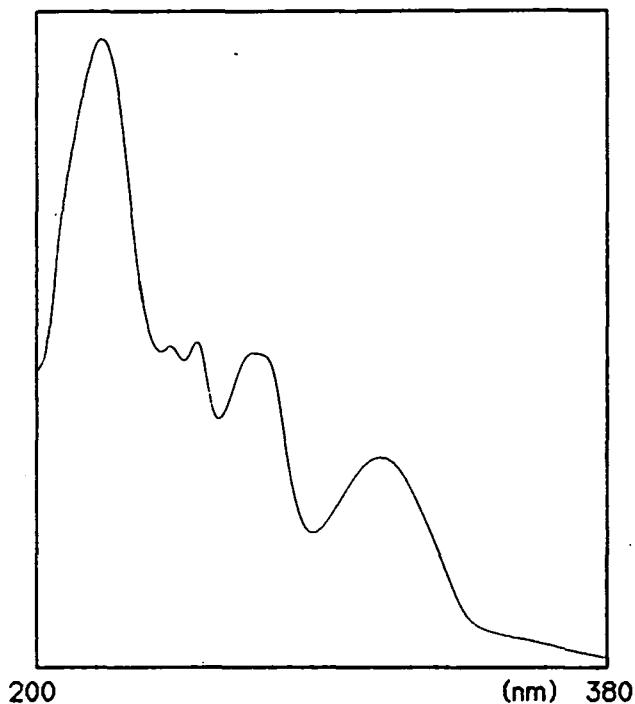
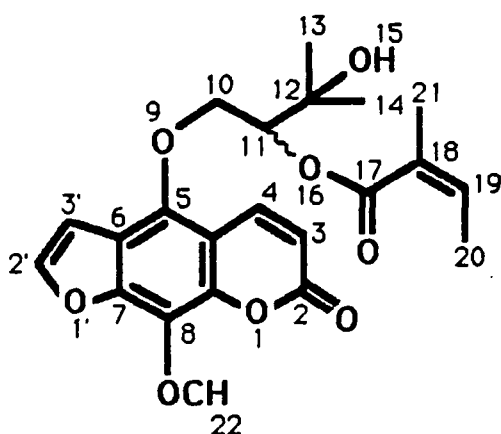
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 (cm⁻¹)

fC5:

(*E*)-9-Methoxy-4-[3-hydroxy-2-(1-methyl-1-propenyl)-
carbonyloxy]-3-methyl-butyloxy]-7 *H*-furo[3,2-*g*][1]benzopyran-7-on

Isobyakangelicin-angelikat

farbloses Öl

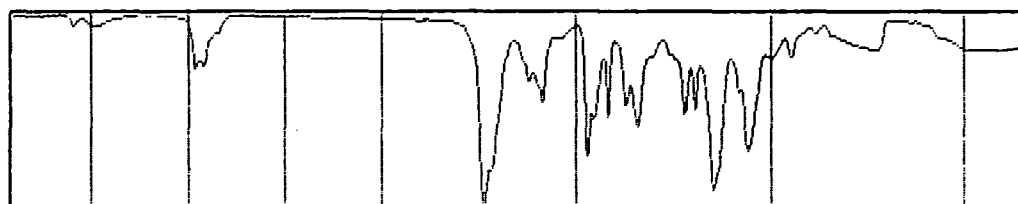
bei $C = 0.005$ konnte keine Drehung in EtOH festgestellt werdenVUORELA (1988): $[\alpha]_D^{20} = -1.6^\circ$ (CHCl₃)MS m/z (rel. Int.): $[M^+] = 416$ (6); 55 (50), 83 (100), 185 (41)UV $\lambda_{\max}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 306, 266, 248, 240, 219¹H-NMR:

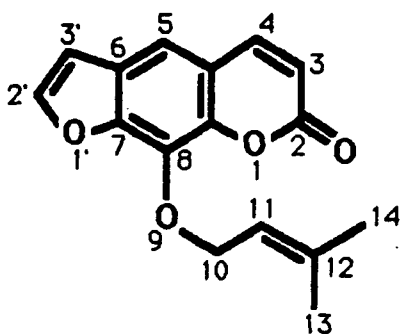
	δ
3	6.30 <i>d</i>
4	8.12 <i>d</i>
2'	7.67 <i>d</i>
3'	7.01 <i>d</i>
10	4.76 <i>dd</i>
	5.45 <i>dd</i>
11	4.56 <i>t</i>
je 3H 13,14	1.35 <i>s</i>
	1.39 <i>s</i>
15	1.64 <i>br s</i>
19	6.21 <i>qq</i>
3H 20	2.03 <i>dq</i>
3H 21	1.92 <i>m*</i>
3H 22	4.21 <i>s</i>

* nicht erster Ordnung

 $J_{3,4} = 10$ Hz; $10,11 = 19,20 = 8$ Hz; $2',3' = 10,10 = 20,21 = 2$ Hz

IR $\nu_{\max}^{\text{CCl}_4}$ cm ⁻¹ :	3589 (w)	1374 (m)
	1737 (s)	1345 (m)
	1717 (s)	1223 (m)
	1619 (w)	1196 (m)
	1587 (m)	1149 (s)
	1472 (s)	1059 (s)
	1420 (m)	

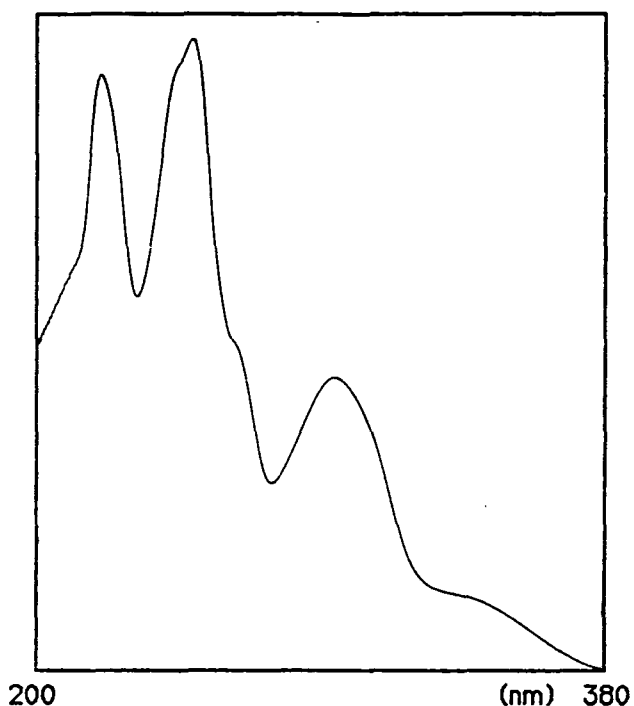
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 (cm⁻¹)

fC6:9-(3-methyl-2-butenyloxy)-7H-furo[3,2-*g*][1]-benzopyran-7-on**Imperatorin, Marmelosin, Ammidin**farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol [*F* = 88–100° (*F*_{lit} = 102–103°)]**¹H-NMR:**

		δ
	3	6.40 <i>d</i>
	4	7.79 <i>d</i>
	2'	7.72 <i>d</i>
	3'	6.84 <i>d</i>
	5	7.39 <i>s</i>
2H	10	5.04 <i>d</i> *
	11	5.65 <i>t</i>
je 3H	13,14	1.73 <i>s</i>
		1.76 <i>s</i>

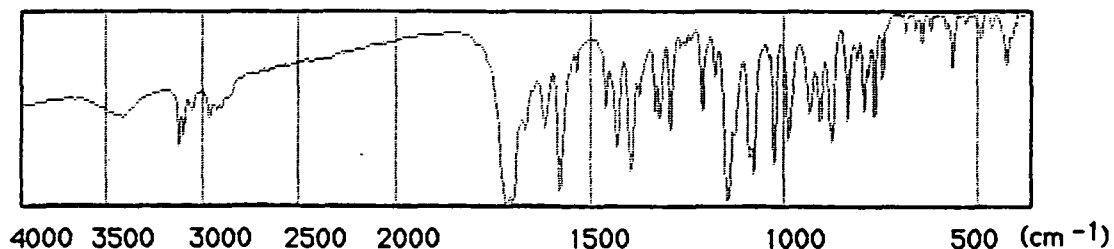
* nicht erster Ordnung

J:3,4 ≈ 10 Hz; 2',3' ≈ 2 Hz; 10,11 ≈ 8 Hz

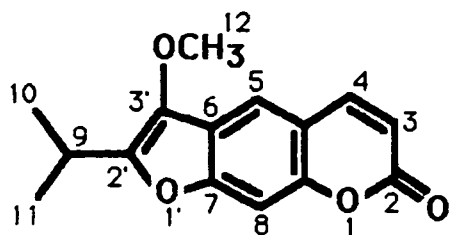


UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 294
 245 (sh)
 263 (sh)
 249
 219

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm ⁻¹ :	1713 (s)	1295 (m)	990 (m)	767 (m)
	1700 (s)	1211 (m)	934 (m)	745 (m)
	1619 (m)	1147 (s)	908 (m)	
	1581 (s)	1091 (s)	882 (m)	
	1433 (m)	1097 (s)	876 (m)	
	1397 (s)	1029 (s)	812 (m)	

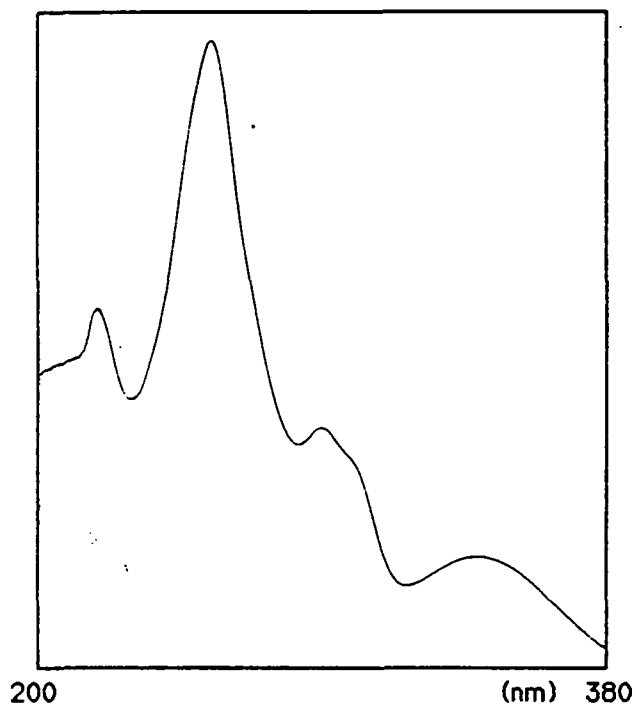


fC7:

3-Methoxy-2-isopropyl-7H-furo[3,2-*g*][1]benzopyran-7-on**Peucedanin, Oreoselon-Methylether**farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol [*F* = 92-93° (*F*_{Lit} = 109°)]MS *m/z* (rel. Int.): [*M*⁺] = 258 (42); 243 (100), 215 (4), 200(8), 41 (2)¹H-NMR:

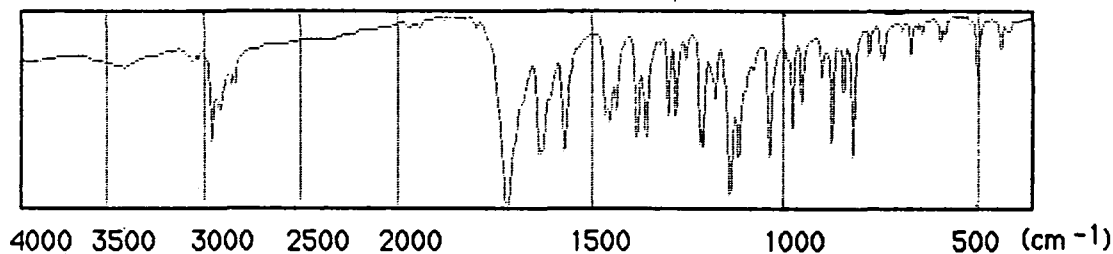
		δ
	3	6.41 <i>d</i>
	4	7.84 <i>d</i>
	5	7.62 <i>s</i>
	8	7.38 <i>s</i>
	9	3.29 <i>m</i>
je 3H	10,11	1.38 <i>d</i>
		1.38 <i>d</i>
3H	12	3.89 <i>s</i>

J:3,4= 10 Hz;9,10= 8 Hz



UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 339
 300 (sh)
 289
 255
 218

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm ⁻¹ :	1720 (s)	1211 (m)	782 (w)
	1636 (m)	1140 (s)	749 (w)
	1628 (m)	1118 (m)	743 (w)
	1386 (m)	1037 (m)	
	1359 (m)	979 (m)	
	1302 (m)	955 (m)	
	1281 (m)	876 (m)	
	1218 (m)	823 (m)	



fC8:

(+)-(8*S*)-(8*E*)-8,9-Dihydro-8-[1-(1-methyl-1-propenylcarbonyl)-oxy]-isopropyl]-2*H*-furo[2,3-*h*][1]benzopyran-2-on

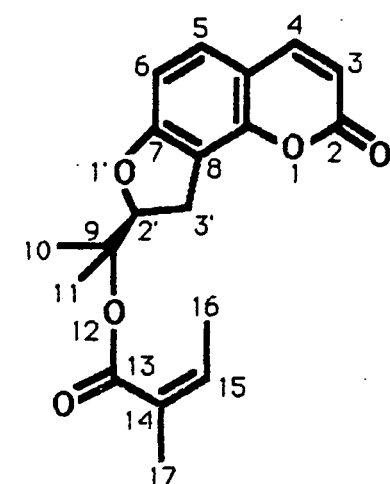
Columbianadin, Zosimin

farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol [*F* = 116-118° (*F*_{lit} = 119-120°, 120-121°)]

$[\alpha]_D^{20} = +312^\circ$ (EtOH)

NIELSEN et al. (1964a): $[\alpha]_D^{26} = +227^\circ$ (CHCl₃)

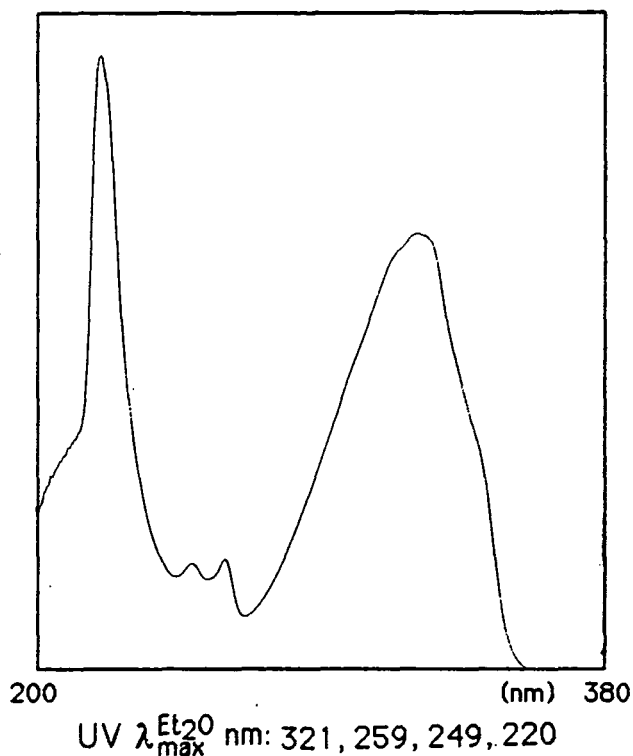
Absolutkonfiguration nach NIELSEN & LEMMICH (1964b) und WILLETTE & SOINE (1964)

¹H-NMR:

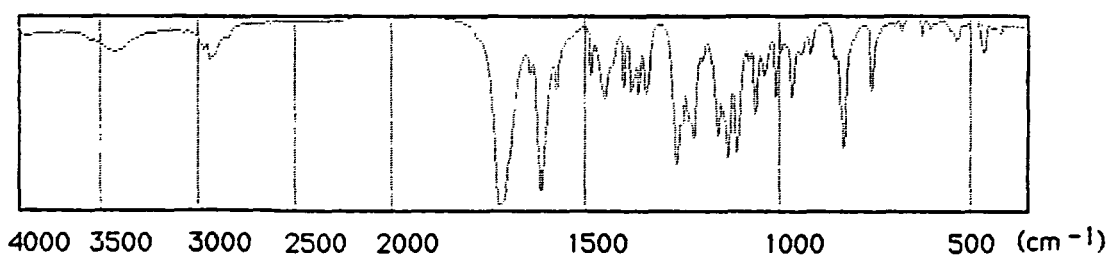
		δ
	3	6.21 <i>d</i>
	4	7.63 <i>d</i>
	5	7.25 <i>d</i>
	6	6.75 <i>d</i>
	2'	5.13 <i>t</i>
	3'	3.36 <i>dd</i>
		3.44 <i>dd</i>
je 3H	10,11	1.61 <i>s</i>
		1.65 <i>s</i>
	15	5.98 <i>qq</i>
3H	16	1.90 <i>dq</i>
3H	17	1.67 <i>m</i> *

* nicht erster Ordnung

J: 3',3' ≈ 16 Hz; 3,4 ≈ 10 Hz; 2',3' ≈ 5,6 ≈ 15,16 ≈ 8 Hz; 16,17 ≈ 2 Hz



IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm ⁻¹ :	1723 (s)	1113 (m)
	1613 (s)	1065 (w)
	1573 (w)	1011 (w)
	1265 (m)	833 (m)
	1223 (m)	759 (w)
	1135 (m)	



fC9:

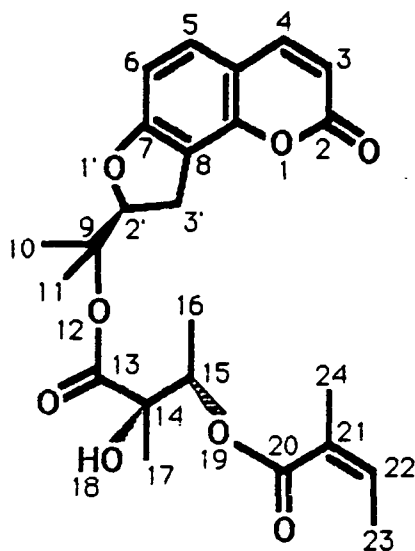
(+)-(8*S*)-8,9-Dihydro-8-{1-[(1*R*, 2*S*)-1-hydroxy-1-methyl-2-((1*E*)-1-methyl-1-propenylcarbonyloxy)-propylcarbonyloxy]-isopropyl}-2*H*-furo[2,3-*h*][1]benzopyran-2-on

Peulustrin

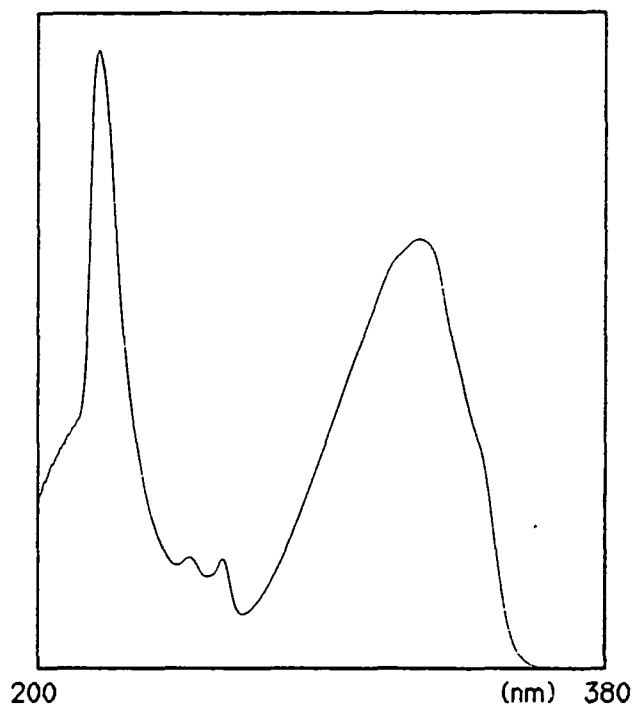
farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol [*F* = 128-129° (*F*_{lit} = 129.5°)]

$[\alpha]_D^{20} = +220^\circ$ (EtOH)

NIELSEN & LEMMICH (1965a): $[\alpha]_D^{25} = +278^\circ$ (MeOH)



Absolutkonfiguration nach
NIELSEN & LEMMICH (1965a)



UV $\lambda_{\max}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 320, 259, 249, 220

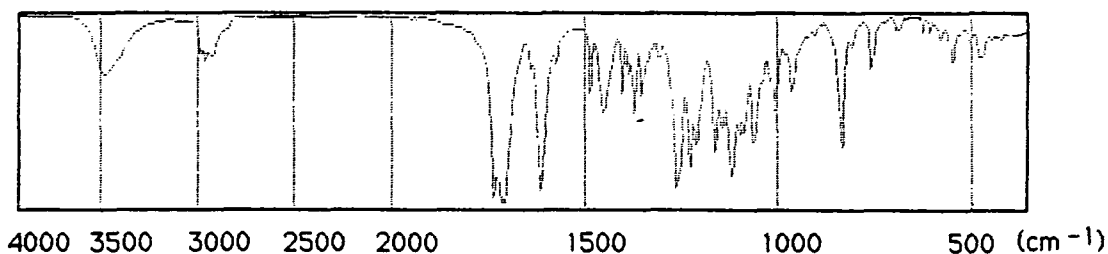
¹H-NMR:

	δ	
3	6.21 <i>d</i>	
4	7.64 <i>d</i>	
5	7.30 <i>d</i>	
6	6.79 <i>d</i>	
2'	5.09 <i>dd</i>	
3'	3.23 <i>dd</i>	
	3.41 <i>dd</i>	
je 3H 10,11	1.48 <i>s</i>	
	1.54 <i>s</i>	
	4.88 <i>q</i>	
3H 15	1.22 <i>d</i>	
3H 16	1.21 <i>s</i>	
	3.23 <i>br s</i>	
	6.09 <i>qq</i>	
3H 22	2.00 <i>dq</i>	
3H 23	1.84 <i>m</i> *	

* nicht erster Ordnung

$J: 3',3'' = 16 \text{ Hz}; 3,4 = 10 \text{ Hz}; 2',3' = 5,6 = 22,23 = 8 \text{ Hz}; 15,16 = 6 \text{ Hz}; 23,24 = 2 \text{ Hz}$

IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} :	3480 (m)	1575 (w)	1064 (m)
	1737 (s)	1263 (m)	1006 (w)
	1717 (s)	1228 (m)	965 (w)
	1708 (s)	1162 (m)	835 (m)
	1614 (s)	1119 (m)	762 (w)



fC10:

(+)-(8*S*)-(+)-8,9-Dihydro-8-(2-methyl-propylcarbonyloxy-isopropyl)-
2*H*-furo[2,3-*h*][1]benzopyran-2-on

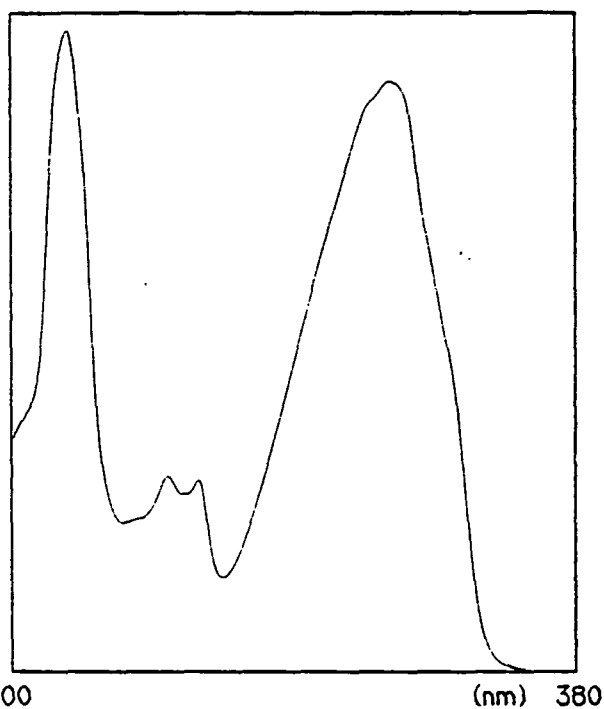
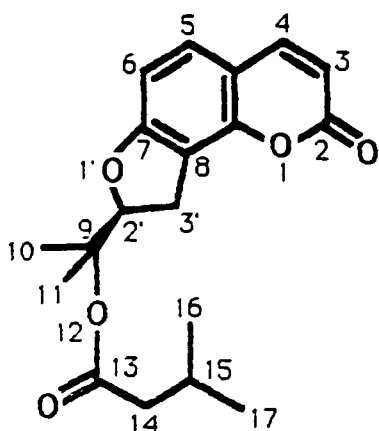
Columbianetin Isovalerat*

farbloses Öl (*F*_{lit} = 76.5-77)

$[\alpha]_D^{20} = +240^\circ$ (EtOH)

LEMMICH et al. (1970): $[\alpha]_D^{20} = +305^\circ$ (MeOH)

Absolutkonfiguration nach LEMMICH et al. (1970)



UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 321, 259, 249, 217

¹H-NMR:

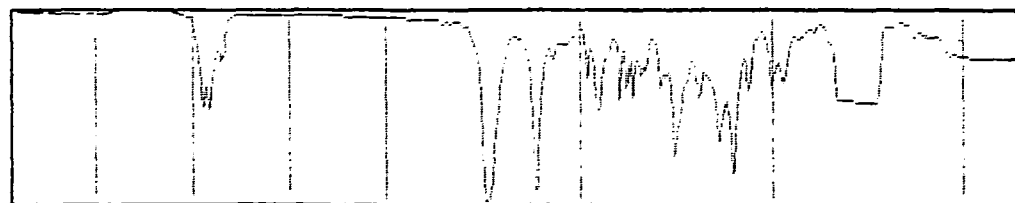
	δ
3	6.17 <i>d</i>
4	7.59 <i>d</i>
5	7.23 <i>d</i>
6	6.70 <i>d</i>
2'	5.10 <i>t</i>
3'	3.26 <i>dd</i>
	3.36 <i>dd</i>
je 3H 10,11	1.50 <i>s</i>
	1.55 <i>s</i>
2H 14	2.06 <i>d</i> *
15	1.92 <i>m</i>
je 3H 16,17	0.90 <i>d</i>

* nicht erster Ordnung

$J_{3',3''} = 16 \text{ Hz}; 3,4 = 10 \text{ Hz}; 5,6 =$

$2',3' = 8 \text{ Hz}; 14,15 = 15,16 = 15,17 = 6 \text{ Hz}$

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4} \text{ cm}^{-1}$:	1737 (s)	1141 (m)
	1613 (s)	1106 (s)
	1571 (w)	1065 (w)
	1452 (w)	1003 (w)
	1258 (m)	972 (w)



4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 (cm^{-1})

fC11:

(+)-(8*S*, 9*R*)-*cis*-8,9-Dihydro-9-(2-methyl-propylcarbonyloxy)-8-[1-(2-methyl-propylcarbonyloxy)-isopropyl]-2*H*-furo[2,3-*h*][1]benzopyran-2-on

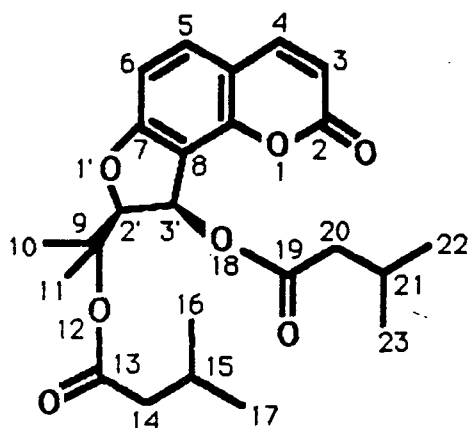
Athamantin

farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol [*F* = 51-54° (*F*_{Lit} = 58-60°)]

$[\alpha]_D^{20} = +100^\circ$ (EtOH)

LEMMICH et al. (1970): $[\alpha]_D^{20} = +102^\circ$ (MeOH)

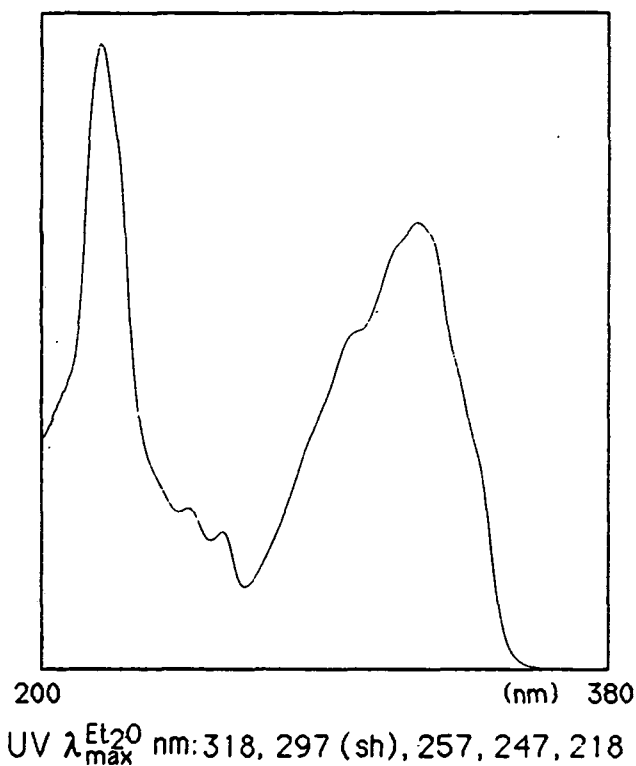
Absolutkonfiguration nach LEMMICH et al. (1970)

**¹H-NMR:**

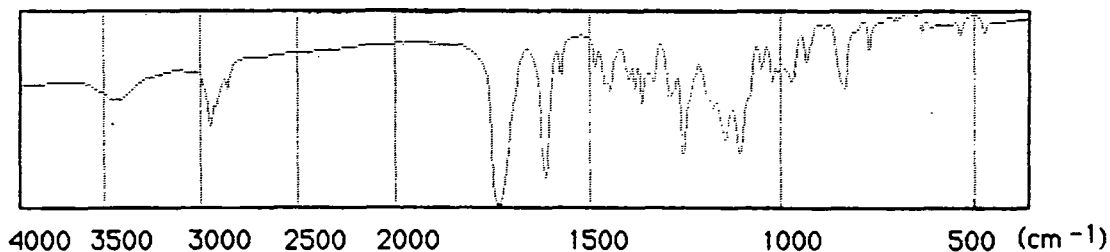
	8
3	6.24 <i>d</i>
4	7.64 <i>d</i>
5	7.44 <i>d</i>
6	6.86 <i>d</i>
2'	5.26 <i>d</i>
3'	7.00 <i>d</i>
je 3H 10,11	1.63 <i>s</i>
	1.72 <i>s</i>
je 2H 14,20	2.20 <i>m</i> *
15,21	2.17 <i>m</i> *
je 3H 16,17,22,23	0.89 <i>m</i> *

* nicht erster Ordnung

∠ 3,4 = 10 Hz; 5,6-2',3' = 8 Hz;
14,15 = 15,16 = 15,17 = 20,21 = 21,22 =
21,23 = 6 Hz



IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm ⁻¹ :	1737 (s)	1106 (m)
	1615 (s)	972 (w)
	1573 (w)	932 (w)
	1225 (m)	834 (w)
	1148 (m)	771 (w)



fC12:

(+)-(8*S*, 9*R*)-*cis*-8,9-Dihydro-9-acetyloxy-8-[1-(2-methyl-propyl-carbonyloxy)-isopropyl]-2*H*-furo[2,3-*h*][1]benzopyran-2-on

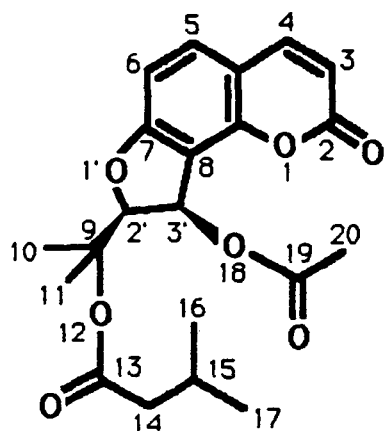
farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol [*F* = 86–88° (*F*_{lit} = 88–88.5°)]

Dihydropeucenidin*

$[\alpha]_D^{20} = +38^\circ$ (EtOH)

LEMMICH et al. (1970): $[\alpha]_D^{20} = +49^\circ$ (MeOH)

Absolutkonfiguration nach LEMMICH et al. (1970)

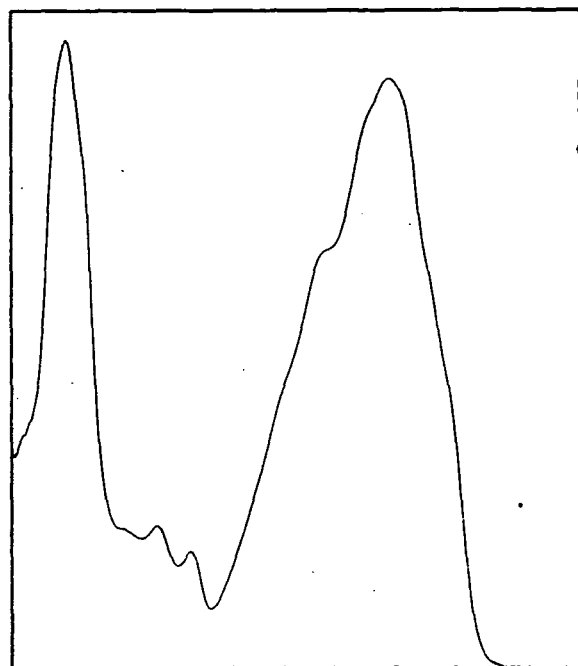
¹H-NMR:

		δ
	3	6.26 <i>d</i>
	4	7.66 <i>d</i>
	5	7.46 <i>d</i>
	6	6.87 <i>d</i>
	2'	5.24 <i>d</i>
	3'	6.98 <i>d</i>
je 3H	10,11	1.63 <i>s</i>
		1.74 <i>s</i>
2H	14	2.16 <i>d</i> *
	15	2.22 <i>m</i>
je 3H	16,17	0.97 <i>d</i>
		1.00 <i>d</i>
3H	20	2.11 <i>s</i>

* nicht erster Ordnung

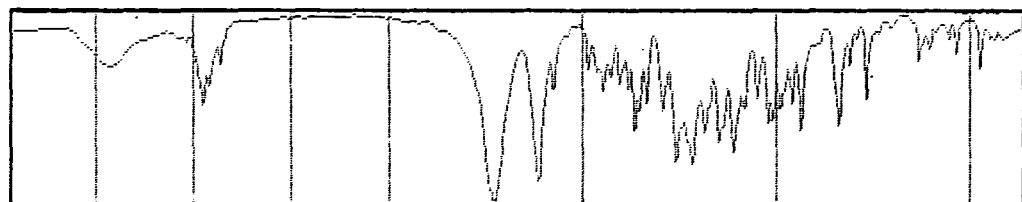
$\angle$:3',3'≈16 Hz;3,4≈10 Hz;5,6=

2',3'≈8 Hz;14,15=15,16=15,17≈6 Hz



UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 319, 299 (sh), 257, 246, 217

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm ⁻¹ :	1725 (s)	1149 (m)	938 (m)
	1614 (s)	1112 (m)	840 (m)
	1573 (w)	1023 (m)	812 (w)
	1368 (m)	1010 (m)	770 (m)
	1259 (m)	991 (m)	
	1216 (m)	960 (m)	



4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 (cm⁻¹)

fC13:

(-)-(8*S*, 9*R*)-*cis*-8,9-Dihydro-9-acetyloxy-8-[1-(2-methyl-1-propenylcarbonyloxy)-isopropyl]-2*H*-furo[2,3-*h*][1]benzopyran-2-on

Peucenidin

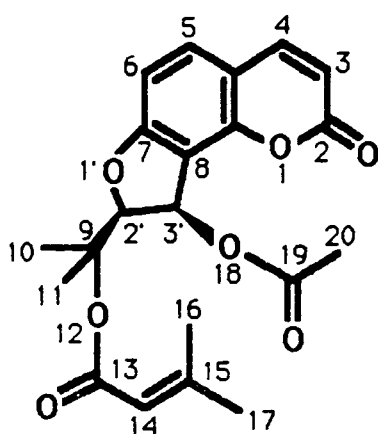
farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol [*F* = 122-125° (*F*_{lit} = 126-126.5°)]

$$[\alpha]_D^{20} = -29^\circ (\text{EtOH})$$

$$\text{LEMMICH et al. (1970): } [\alpha]_D^{20} = +2^\circ (\text{MeOH})$$

$$[\alpha]_D^{20} = -48^\circ (\text{CHCl}_3)$$

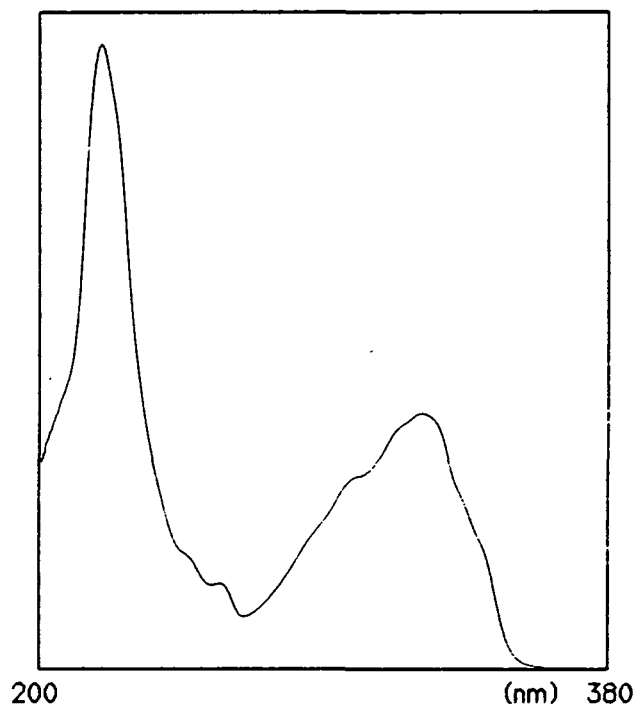
Absolutkonfiguration nach LEMMICH et al. (1970):



¹H-NMR:

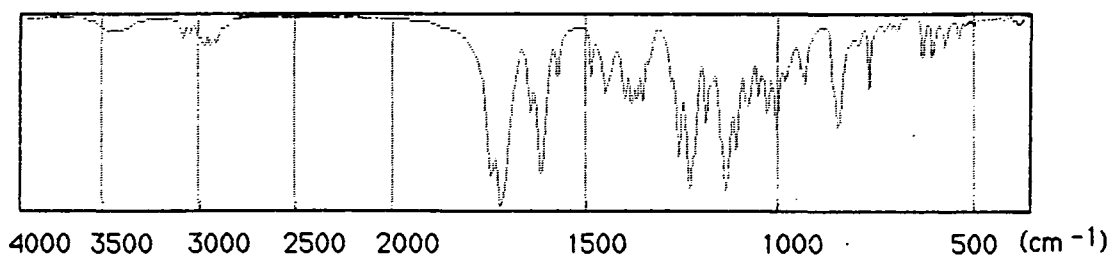
		δ	
	3	6.25 d	
	4	7.64 d	
	5	7.44 d	
	6	6.87 d	
	2'	5.21 d	
	3'	7.03 d	
je 3H	10,11	1.66 s	
		1.74 s	
	14	5.64 qd	
je 3H	16,17	1.91 s	
		2.17 s	
3H	20	2.06 s	

∠:3,4 ≈ 10 Hz; 5,6 = 2',3' ≈ 8 Hz



UV λ_{max}^{Et₂O} nm: 319, 299 (sh), 246(sh), 218

IR ν _{max} ^{KBr} cm ⁻¹ :	1743 (s)	1229 (s)
	1720 (s)	1109 (m)
	1644 (w)	1004 (m)
	1616 (s)	932 (w)
	1573 (w)	847 (m)
	1256 (m)	769 (w)



pC1:

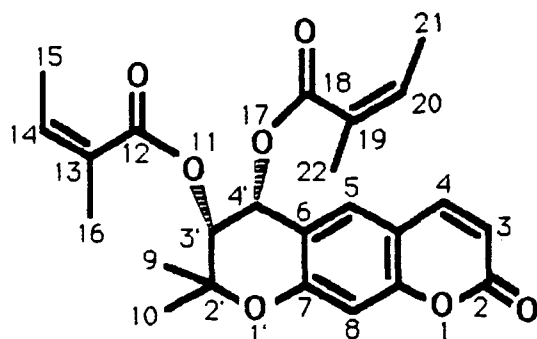
(-)-(6*R*, 7*R*)-*cis*-(*E*)-6,7-Dihydro-8,8-dimethyl-6,7-bis(1-methyl-1-propenylcarbonyloxy)-2*H*, 8*H*-pyrano[3,2-*g*][1]benzopyran-2-on

Xanthalin

farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol [*F* = 111-113° (*F*_{lit} = 111-113°)]

$$[\alpha]_D^{20} = -66^\circ (\text{EtOH})$$

$$\text{ZHELEVA et al. (1972): } [\alpha]_D^{23} = -92.5^\circ (\text{CHCl}_3)$$



Absolutkonfiguration nach

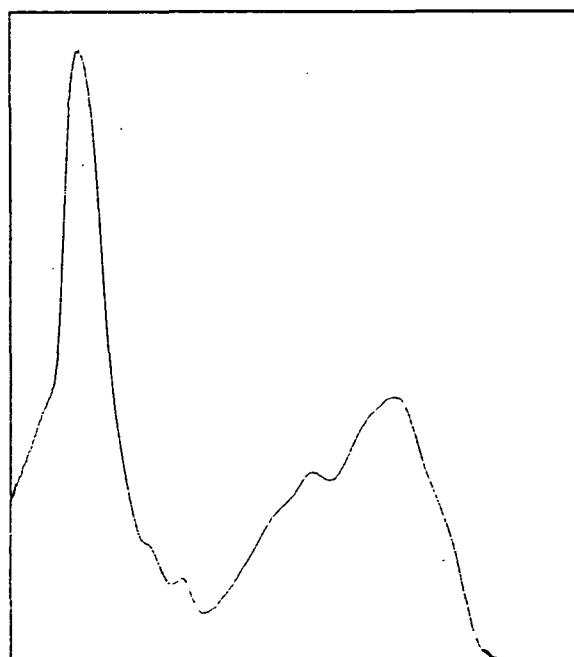
ZHELEVA et al. (1976b)

¹ H-NMR:		δ
	3	6.29 <i>d</i>
	4	7.65 <i>d</i>
	5	7.38 <i>s</i>
	8	6.85 <i>s</i>
	3'	5.57 <i>d</i>
	4'	6.38 <i>d</i>
je 3H	9,10	1.47 <i>s</i>
		1.50 <i>s</i>
	14	6.14 <i>qq</i>
3H	15	1.81 <i>dq</i>
3H	16	1.79 <i>m</i> *
	20	6.24 <i>qq</i>
3H	21	2.04 <i>dq</i>
3H	22	1.88 <i>m</i> *

* nicht erster Ordnung

J: 3,4 ≈ 10 Hz; 14,15 = 20,21 ≈ 8 Hz;

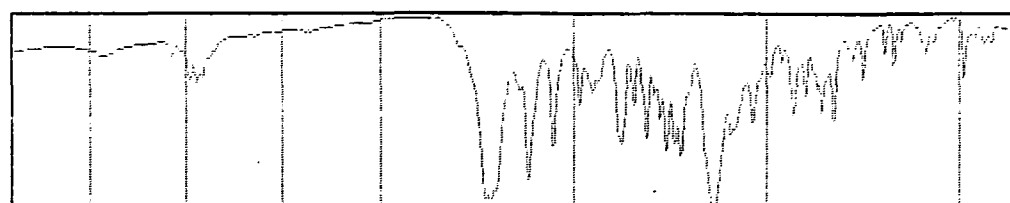
3',4' ≈ 4 Hz; 15,16 = 21,22 ≈ 2 Hz



200 (nm) 380
UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 321, 296, 255, 245(sh), 222

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹:

1728 (s)	1239 (m)	828 (m)
1717 (s)	1223 (m)	749 (w)
1701 (s)	1139 (s)	
1619 (s)	1096 (m)	
1556 (m)	1038 (m)	
1376 (m)	930 (m)	
1312 (m)	899 (w)	
1262 (m)	859 (m)	



4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 (cm⁻¹)

pC2:

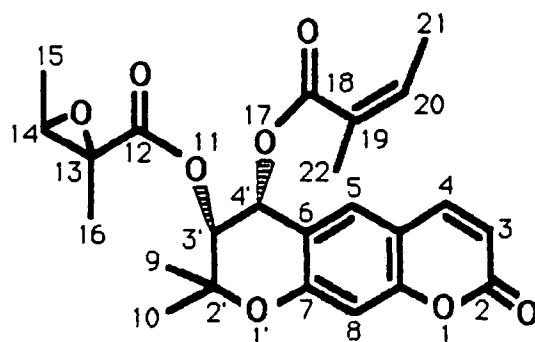
cis-(*E*)-6,7-Dihydro-8,8-dimethyl-6-(1-methyl-1-propenyl-carbonyloxy)-
7-(1,2-epoxy-1-methyl-propylcarbonyloxy)-2*H*, 8*H*-
pyrano [3,2-*g*] [1]benzopyran-2-on

Isopeuarenarin*

farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol (*F*= 122-125°)

(aus Substanzmangel war die Bestimmung der optischen Aktivität unmöglich;

Absolutkonfiguration vmtl. wie **pC3** [3' *R*, 4' *R*])

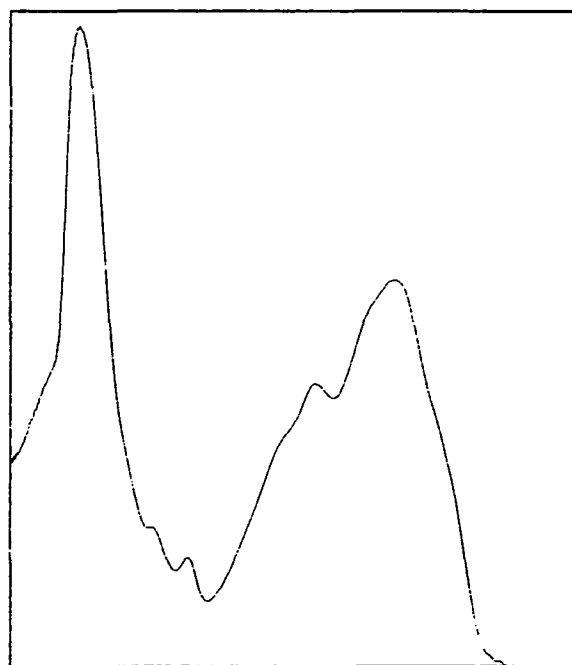


¹ H-NMR:	δ
3	6.30 <i>d</i>
4	7.67 <i>d</i>
5	7.39 <i>s</i>
8	6.86 <i>s</i>
3'	5.57 <i>d</i>
4'	6.37 <i>d</i>
je 3H, 9,10	1.43 <i>s</i>
	1.49 <i>s</i>
14	3.06 <i>q</i>
3H 15	1.27 <i>d</i>
3H 16	1.34 <i>s</i>
20	6.30 <i>qq</i>
3H 21	2.10 <i>dd</i>
3H 22	1.94 <i>m</i> *

* nicht erster Ordnung

∠:3,4~ 10 Hz;20,21~ 8 Hz;

14,15~ 6 Hz;3',4'~ 4 Hz;21,22~ 2 Hz

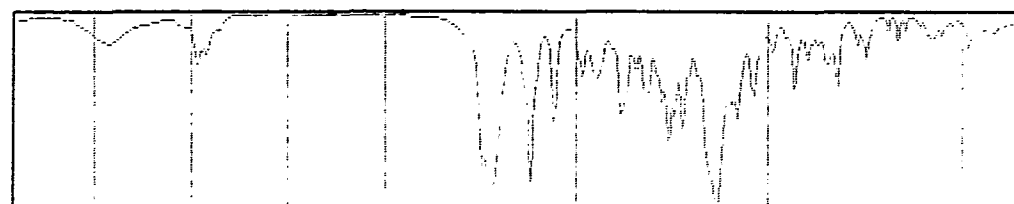


200 (nm) 380

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 320, 295, 255, 245 (sh), 222

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹:

1748 (s)	1084 (m)
1727 (s)	1040 (m)
1622 (s)	934 (w)
1559 (m)	900 (w)
1388 (m)	846 (w)
1277 (m)	825 (w)
1259 (m)	773 (w)
1224 (m)	750 (w)
1138 (s)	



4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 (cm⁻¹)

pC3:

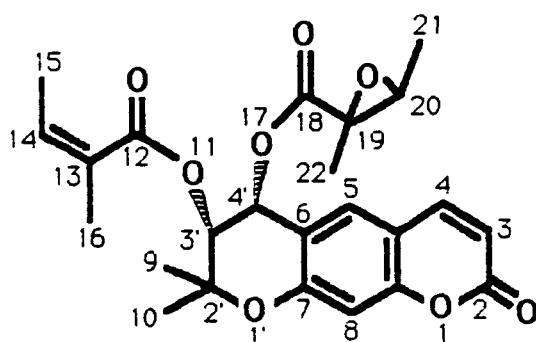
(-)-(6*R*, 7*R*)-*cis*-(*E*)-6,7-Dihydro-8,8-dimethyl-7-(1-methyl-1-propenylcarbonyloxy)-6-(1,2-epoxy-1-methyl-propylcarbonyloxy)-2*H*, 8*H*-pyrano[3,2-*g*][1]benzopyran-2-on

Peuarenarin

farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol [*F* = 114-116° (*F*_{lit} = 114-116)]

$[\alpha]_D^{20} = -40^\circ$ (EtOH)

ZHELEVA et al. (1971): $[\alpha]_D^{23} = -83.5^\circ$ (CHCl₃)



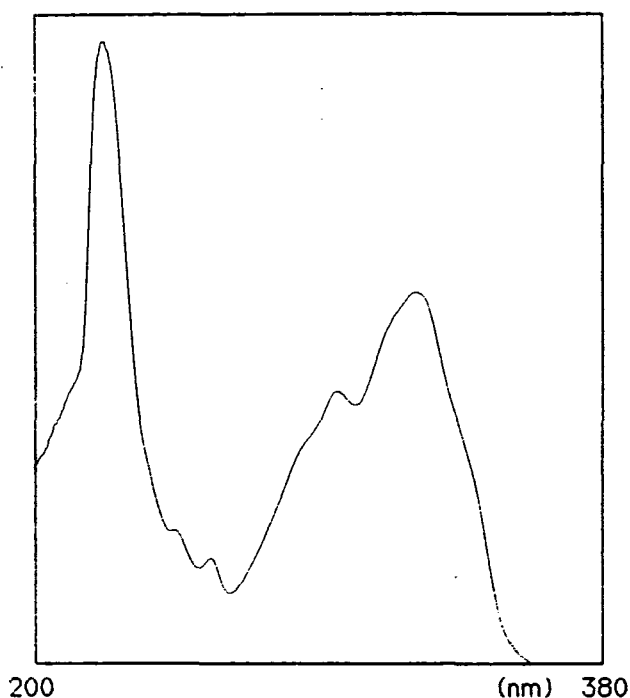
Absolutkonfiguration nach
ZHELEVA et al. (1976b)

¹ H-NMR:		δ
	3	6.31 <i>d</i>
	4	7.65 <i>d</i>
	5	7.34 <i>s</i>
	8	6.86 <i>s</i>
	3'	5.49 <i>d</i>
	4'	6.38 <i>d</i>
je 3H	9,10	1.49 <i>s</i>
		1.50 <i>s</i>
	14	6.17 <i>qq</i>
3H	15	1.85 <i>dq</i>
3H	16	1.82 <i>m</i> *
	20	3.12 <i>q</i>
3H	21	1.44 <i>d</i>
3H	22	1.58 <i>s</i>

* nicht erster Ordnung

J: 3,4 ≈ 10 Hz; 14,15 ≈ 8 Hz;

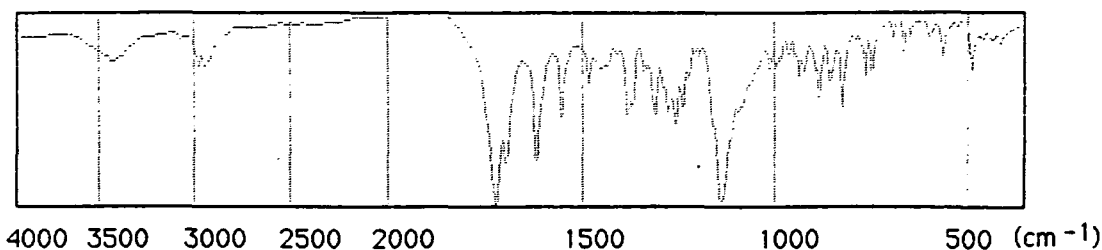
20,21 ≈ 6 Hz; 3',4' ≈ 4 Hz; 15,16 ≈ 2 Hz



UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 320, 295, 255, 245 (sh), 221

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹:

1722 (s)	1139 (s)	886 (m)
1696 (s)	1115 (m)	859 (w)
1620 (s)	1013 (w)	827 (w)
1555 (m)	996 (w)	766 (w)
1382 (m)	938 (w)	749 (w)
1313 (m)	924 (w)	
1260 (m)	895 (w)	



pC4:

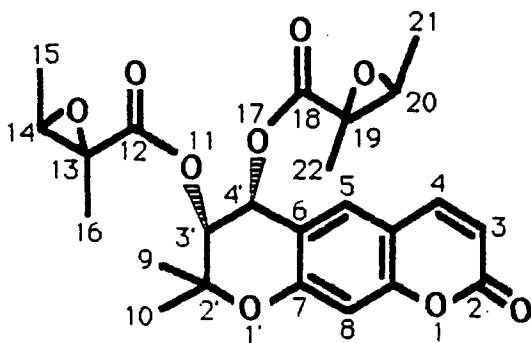
(+)-(6*R*, 7*R*)-*cis*-6,7-Dihydro-8,8-dimethyl-6,7-bis(1,2-epoxy-1-methyl-propylcarbonyloxy)-2*H*, 8*H*-pyrano[3,2-*g*][1]benzopyran-2-on

Peuarenin

farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol [*F* = 191-193° (*F*_{lit} = 192-194°)]

$[\alpha]_D^{20} = +63^\circ$ (EtOH)

ZHELEVA et al. (1972): $[\alpha]_D^{25} = +51.12^\circ$ (CHCl₃)

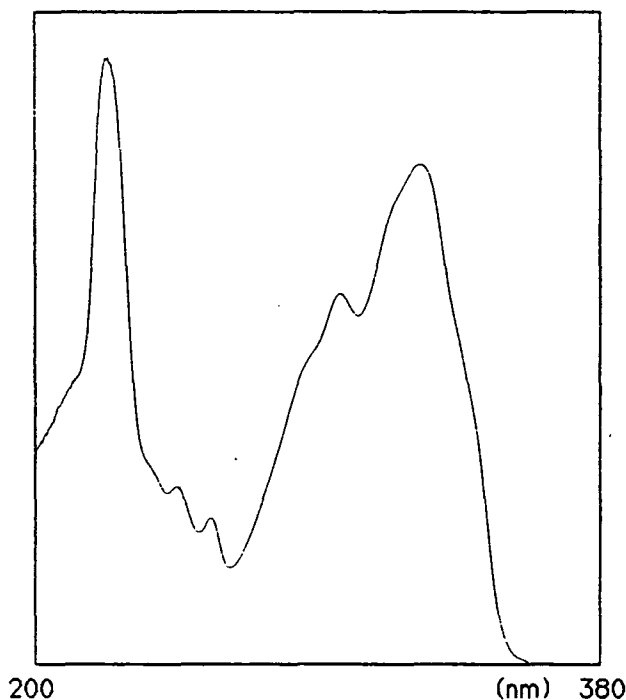


Absolutkonfiguration nach
ZHELEVA et al. (1976b)

¹H-NMR:

	δ
3	6.32 <i>d</i>
4	7.65 <i>d</i>
5	7.34 <i>s</i>
8	6.88 <i>s</i>
3'	5.49 <i>d</i>
4'	6.38 <i>d</i>
je 3H	9,10 1.45 <i>br s</i>
	14 3.08 <i>q</i>
3H	15 1.29 <i>d</i>
3H	16 1.41 <i>s</i>
	20 3.17 <i>q</i>
3H	21 1.48 <i>d</i>
3H	22 1.63 <i>s</i>

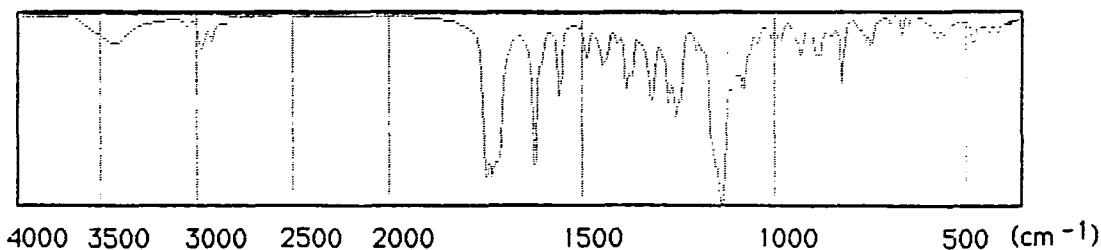
J:3,4≈ 10 Hz;20,21=14,15≈
6 Hz;3',4'≈ 4 Hz



UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 321, 295, 255, 244(sh), 222

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹:

1745 (s)	934 (w)
1734 (s)	989 (w)
1624 (s)	827 (m)
1559 (m)	749 (w)
1323 (m)	
1258 (m)	
1139 (s)	
1058 (m)	



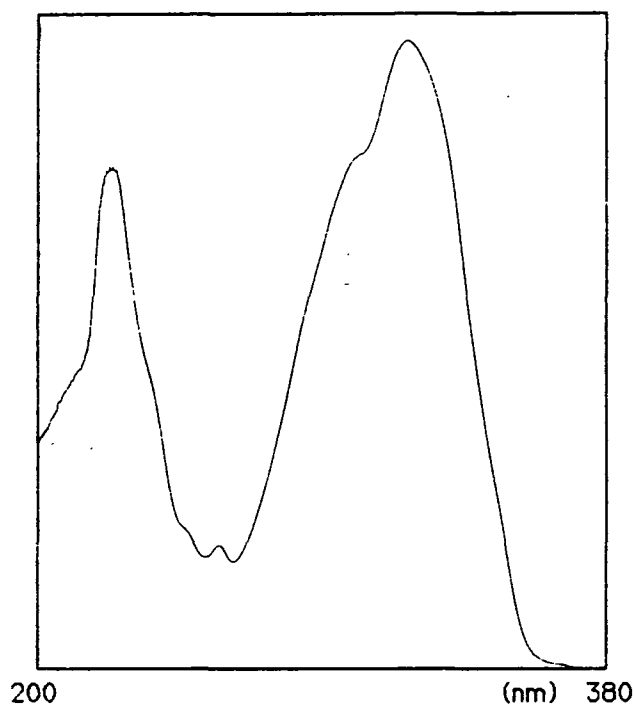
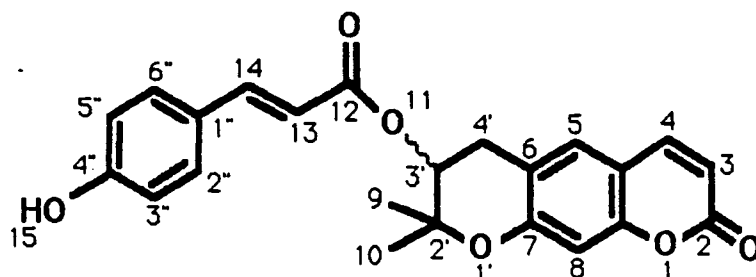
pC5:

(*E*)-6,7-Dihydro-7-[2-(4-Hydroxyphenyl)-ethenylcarbonyloxy]-8,8-dimethyl-
2*H*, 8*H*-pyrano[3,2-*g*][1]benzopyran-2-on

trans-p*-Cumaroylarenin

farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol (*F*= 102-104°)

[aus Substanzmangel (1 mg) war die Bestimmung der optischen Aktivität unmöglich]



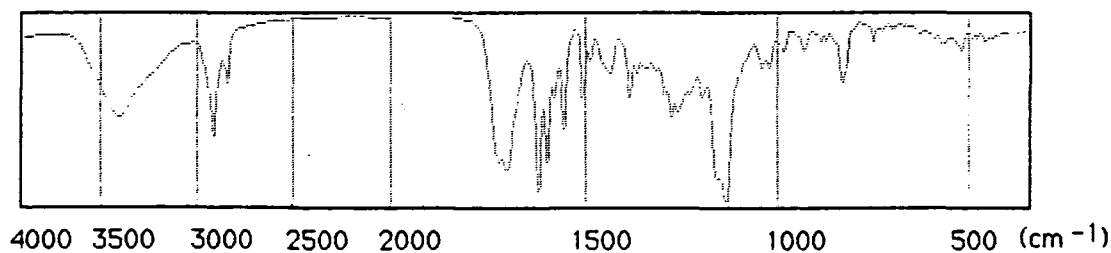
UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 316, 300(sh), 256, 247(sh), 221

¹H-NMR:

	δ
3	6.12 <i>d</i>
4	7.64 <i>d</i>
5	7.20 <i>s</i>
8	6.87 <i>s</i>
3'	5.22 <i>t</i>
4'	2.96 <i>dd</i>
	3.28 <i>dd</i>
je 3H	9.10
	1.41 <i>s</i>
	1.46 <i>s</i>
13	6.14 <i>d</i>
14	7.66 <i>d</i>
2'',6''	6.86 <i>d</i>
3'',5''	7.46 <i>d</i>
15	5.39 <i>br s</i>

J: 4',4'≈18 Hz; 3'',5''≈2'',6''≈
8 Hz; 13,14≈16 Hz; 3,4≈10 Hz;
3',4'≈4 Hz

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm ⁻¹ :	3394 (m)	1277 (m)
	1722 (s)	1135 (s)
	1703 (s)	831 (m)
	1621 (s)	751 (w)
	1599 (s)	
	1556 (m)	
	1508 (m)	
	1388 (m)	



pC6:

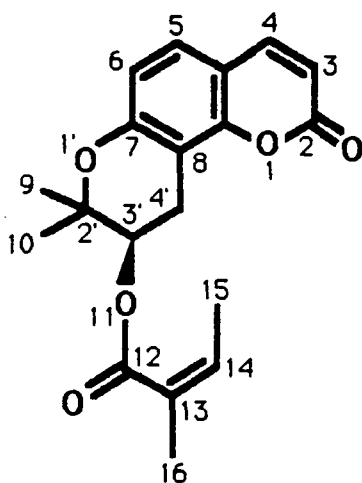
(+)-(9*R*)-(*E*)-9,10-Dihydro-8,8-dimethyl-9-(1-methyl-1-propenylcarbonyloxy)-2*H*,8*H*-pyrano[2,3-*h*][1]benzopyran-2-on

Selinidin, Xanthogalinfarbloses Öl (*f*_{lit} = 97-98°)

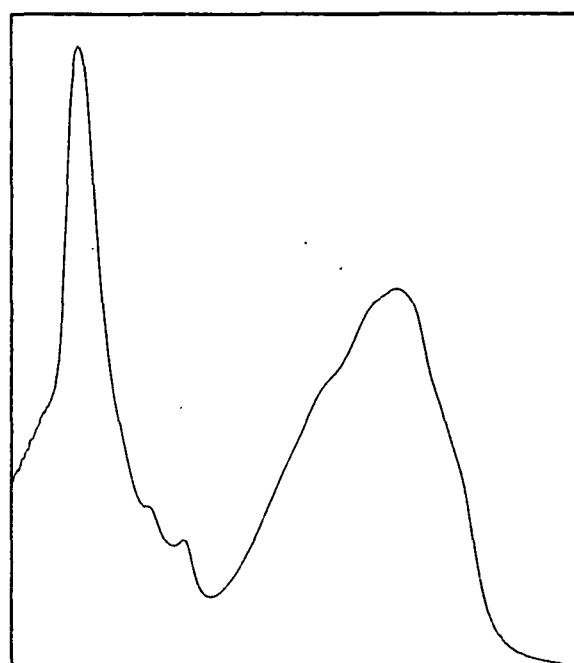
$$[\alpha]_D^{20} = +19^\circ (\text{EtOH})$$

$$\text{SESHADRI et al. (1967): } [\alpha]_D^{25} = +20.3^\circ (\text{Dioxan})$$

$$\text{NIELSEN \& JENSEN (1976): } [\alpha]_D^{26} = -18^\circ (\text{CHCl}_3)$$



Absolutkonfiguration nach
NIELSEN & JENSEN (1976)



200 (nm) 380

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 322, 301(sh), 254, 244(sh), 221

¹H-NMR:

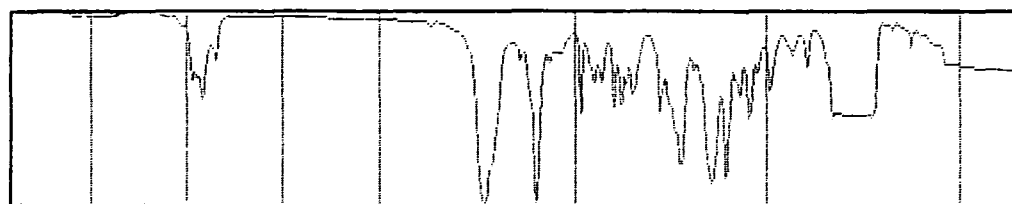
		δ
	3	6.28 <i>d</i>
	4	7.67 <i>d</i>
	5	7.28 <i>d</i>
	6	6.82 <i>d</i>
	3'	5.26 <i>t</i>
	4'	3.03 <i>dd</i>
		3.18 <i>dd</i>
je 3H	9,10	1.40 <i>br s</i>
	14	6.13 <i>qq</i>
3H	15	1.92 <i>dq</i>
3H	16	1.86 <i>m</i>

* nicht erster Ordnung

J: 4',4'' = 18 Hz; 3,4'' = 10 Hz; 5,6'' =

14,15'' = 8 Hz; 3',4'' = 6 Hz; 15,16'' = 2 Hz

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{CCl}_4}$ cm ⁻¹ :	1733 (s)	1282 (m)	1107 (s)
	1602 (s)	1239 (m)	1046 (m)
	1485 (m)	1224 (s)	992 (m)
	1400 (m)	1143 (s)	831 (m)
	1382 (m)		

4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 (cm⁻¹)

pC7:

(-)-(9*R*, 10*R*)-*cis*-(*E*)-9,10-Dihydro-9-hydroxy-8,8-dimethyl-9-(1-methyl-1-propenylcarbonyloxy)-2*H*, 8*H*-pyrano[2,3-*h*][1]benzopyran-2-on

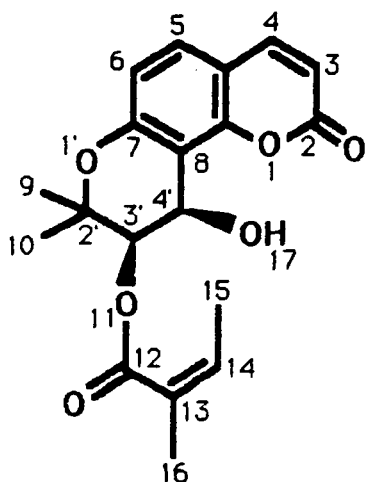
farblose Kristalle aus Et₂O [*f* = 156-158° (*f*_{lit} = 157°)]

Isopteryxin-alkohol*

$[\alpha]_D^{20} = -89^\circ$ (EtOH)

BELLINO et al (1986): $[\alpha]_D^{20} = -89.8^\circ$ (EtOH)

Absolutkonfiguration (Vorschlag) nach BELLINO et al (1986)

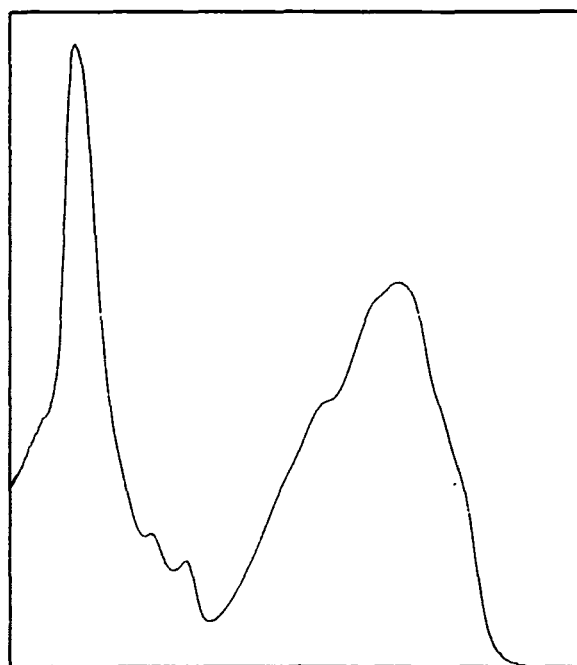
**¹H-NMR:**

	δ
3	6.29 <i>d</i>
4	7.64 <i>d</i>
5	7.37 <i>d</i>
6	6.82 <i>d</i>
3'	5.50 <i>d</i>
4'	5.26 <i>d</i>
je 3H 9,10	1.86 <i>s</i>
	1.95 <i>s</i>
14	6.19 <i>qq</i>
3H 15	2.00 <i>dq</i>
3H 16	1.95 <i>m</i> *
17	1.86 <i>br s</i>

* nicht erster Ordnung

J: 3,4 ≈ 10 Hz; 5,6 ≈ 14, 15 ≈ 8 Hz;

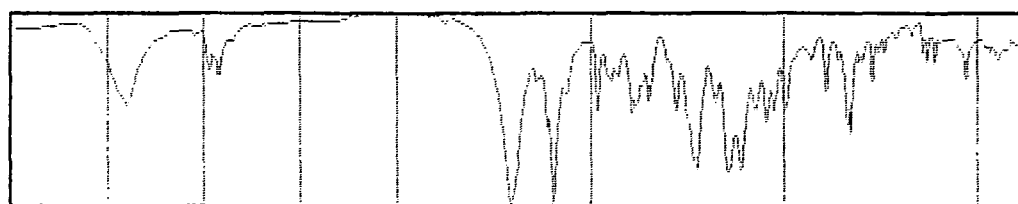
3',4' ≈ 6 Hz; 15,16 ≈ 2 Hz



200 (nm) 380

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 323, 302(sh), 255, 245, 221

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm ⁻¹ :	3398 (m)	1228 (s)	839 (m)
	1707 (s)	1149 (s)	830 (m)
	1615 (m)	1117 (s)	774 (w)
	1600 (s)	1049 (m)	
	1485 (m)	1029 (m)	
	1396 (m)	999 (m)	
	1282 (m)	894 (w)	



4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 (cm⁻¹)

pC8:

(-)-(9*R*, 10*R*)-*cis*-(*E,E*)-9,10-Dihydro-8,8-dimethyl-9,10-bis(1-methyl-1-propenylcarbonyloxy)-2*H*, 8*H*-pyrano[2,3-*h*][1]benzopyran-2-on

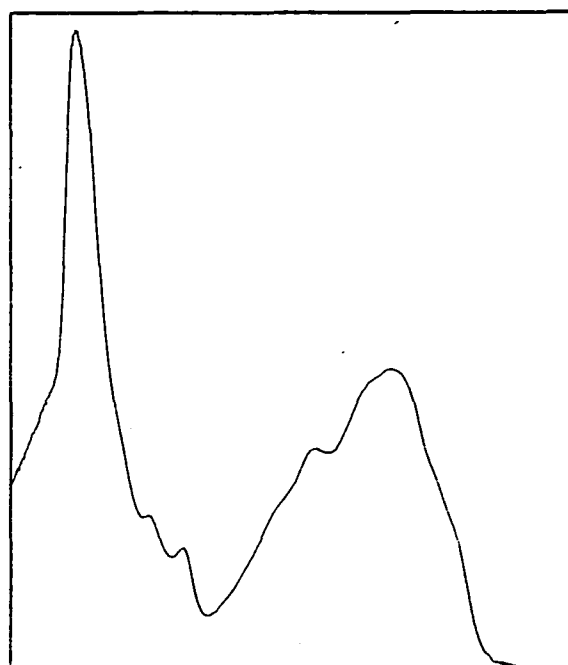
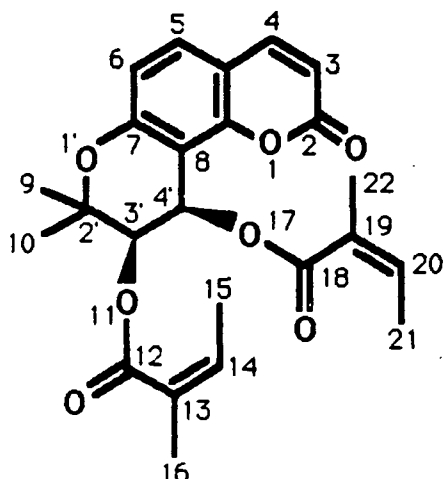
(-)- Anomalin

farblose Kristalle aus Et₂O [*F* = 178-179° (*F*_{lit} = 173-174°)]

$[\alpha]_D^{20} = -13^\circ$ (EtOH)

BELLINO et al (1986): $[\alpha]_D^{20} = -50.2^\circ$ (EtOH)

Absolutkonfiguration nach BELLINO et al. (1986)



200 (nm) 380

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 320, 296, 255, 244, 220

¹H-NMR:

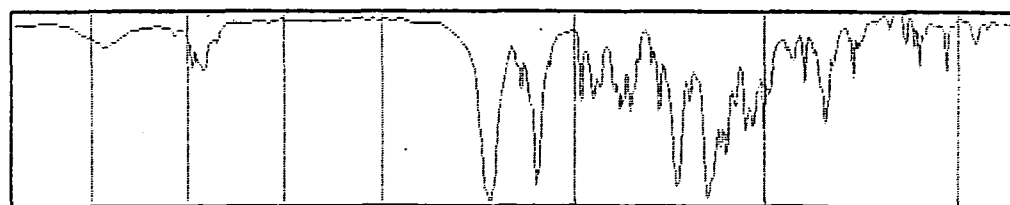
	δ
3	6.25 <i>d</i>
4	7.61 <i>d</i>
5	7.38 <i>d</i>
6	6.83 <i>d</i>
3'	5.47 <i>d</i>
4'	6.73 <i>d</i>
je 3H 9,10	1.47 <i>s</i>
	1.50 <i>s</i>
14	6.16 <i>qq</i>
3H 15	1.98 <i>m</i>
3H 16	1.84 <i>m</i> *
20	6.06 <i>qq</i>
3H 21	1.98 <i>m</i> *
3H 22	1.84 <i>m</i> *

MS *m/z* (rel. Int.): [*M*⁺] = 426 (2); 327 (12), 311 (7)
229 (11), 83 (100), 55 (51)

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1722 (*s*) 1296 (*m*) 899 (*w*)
1641 (*w*) 1149 (*s*) 846 (*m*)
1601 (*s*) 1114 (*s*) 773 (*w*)
1483 (*m*) 1100 (*s*)
1450 (*m*) 1054 (*m*)
1384 (*m*) 1030 (*m*)
1370 (*m*) 1004 (*m*)

* nicht erster Ordnung

J: 3,4 ≈ 10 Hz; 5,6 ≈ 14, 15 ≈ 20, 21 ≈ 8 Hz;
3',4' ≈ 6 Hz; 15, 16 ≈ 21, 22 ≈ 2 Hz



4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 (cm⁻¹)

pC9:

(+)-(9*R*, 10*R*)-*cis*-(*E*)-9,10-Dihydro-8,8-dimethyl-9-acetyloxy-10-(1-methyl-1-propenylcarbonyloxy)-2*H*, 8*H*-pyrano[2,3-*h*][1]benzopyran-2-on

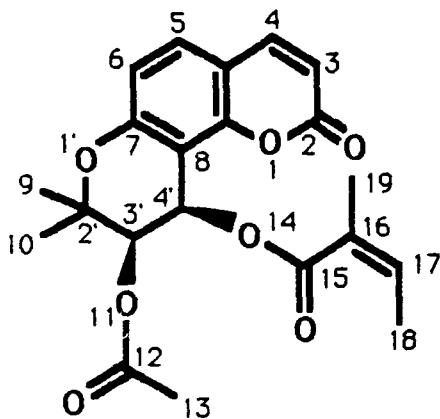
Pteryxin

Glas [*F* = 43–45° (*F*_{lit} = 86–86.5°)]

$[\alpha]_D^{20} = +11^\circ$ (EtOH)

WILLETTE & SOINE (1962): $[\alpha]_D^{22} = +10^\circ$ (EtOH)

Absolutkonfiguration nach WILLETTE & SOINE (1962)

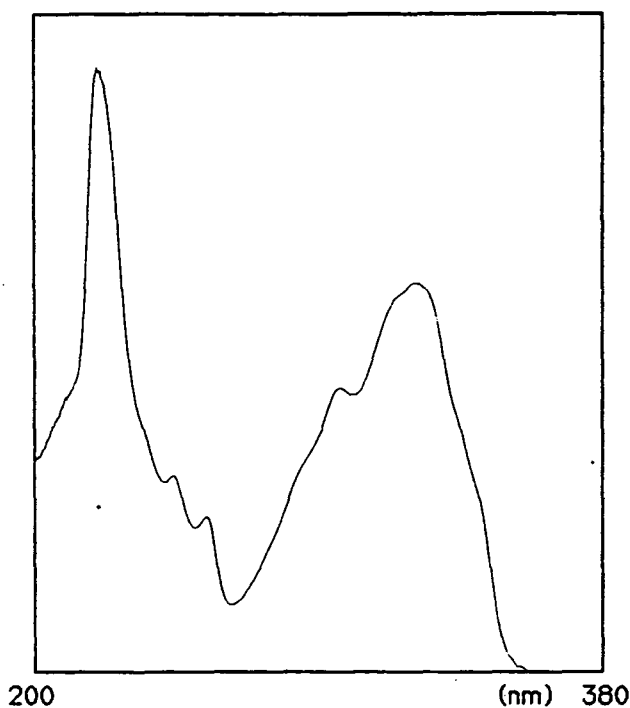
**¹H-NMR:**

		δ
	3	6.25 <i>d</i>
	4	7.63 <i>d</i>
	5	7.39 <i>d</i>
	6	6.84 <i>d</i>
	3'	5.38 <i>d</i>
	4'	6.67 <i>d</i>
je 3H	9,10	1.46 <i>s</i>
		1.49 <i>s</i>
3H	13	2.12 <i>s</i>
	17	6.06 <i>qq</i>
3H	18	2.03 <i>dq</i>
3H	19	1.89 <i>m</i> *

* nicht erster Ordnung

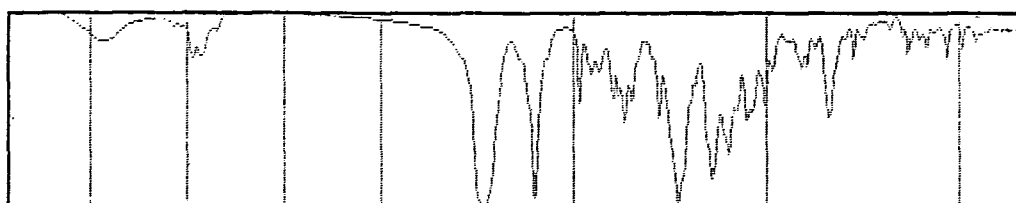
J : 3,4 = 10 Hz; 5,6 = 17,18 = 8 Hz;

3',4' = 6 Hz; 18,19 = 2 Hz



UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 320, 296, 255, 244, 220

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm ⁻¹ :	1735 (s)	1143 (s)	839 (m)
	1602 (s)	1100 (m)	775 (m)
	1485 (m)	1054 (m)	
	1368 (m)	1006 (m)	
	1278 (m)	909 (w)	
	1230 (s)	895 (w)	



4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 (cm⁻¹)

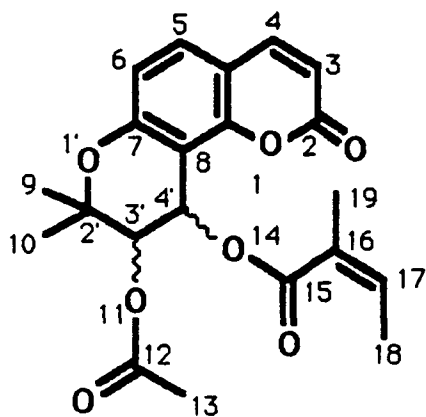
pC10:

(+)-(9*R*, 10*R*)-*cis*-Dihydro-8,8-dimethyl-9-acetyloxy-10-(1,2-epoxy-1-methyl-propylcarbonyloxy)-2*H*, 8*H*-pyrano[2,3-*h*][1]benzopyran-2-on

***cis*- Epoxypteryxin**

farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol (*F*= 97-100°)

$$[\alpha]_D^{20} = +80^\circ (\text{EtOH})$$



UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 320, 295, 255, 244, 235(sh), 220

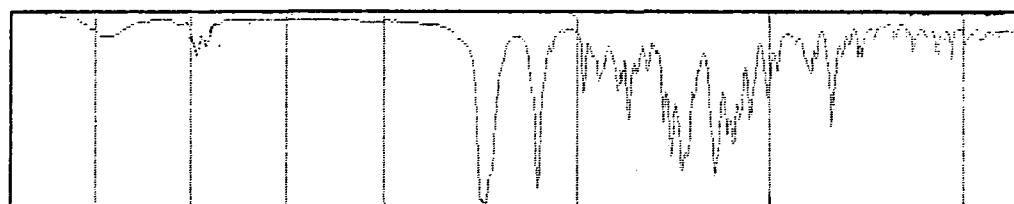
¹H-NMR:

		δ
	3	6.26 <i>d</i>
	4	7.64 <i>d</i>
	5	7.42 <i>d</i>
	6	6.83 <i>d</i>
	3'	5.35 <i>d</i>
	4'	6.60 <i>d</i>
je 3H	9,10	1.45 <i>s</i>
		1.48 <i>s</i>
3H	13	2.14 <i>s</i>
	17	3.06 <i>q</i>
3H	18	1.37 <i>d</i>
3H	19	1.60 <i>s</i>

$J_{3,4} \approx 10 \text{ Hz}$; $J_{5,6} \approx 8 \text{ Hz}$;

$J_{5,6-3',4'} \approx 6 \text{ Hz}$

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm ⁻¹ :		
1744 (s)	1158 (m)	898 (w)
1602 (s)	1148 (s)	885 (w)
1485 (m)	1103 (s)	848 (m)
1358 (m)	1081 (m)	776 (w)
1368 (m)	1055 (m)	761 (w)
1259 (m)	1006 (m)	
1223 (s)	915 (m)	



4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 (cm⁻¹)

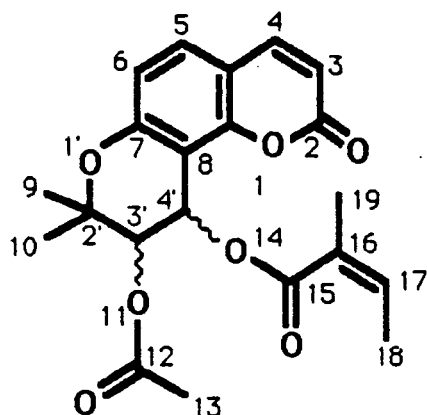
pC11:

(+)-(9*R*, 10*R*)-*trans*-Dihydro-8,8-dimethyl-9-acetyloxy-10-(1,2-epoxy-1-methyl-propylcarbonyloxy)-2*H*, 8*H*-pyrano[2,3-*h*][1]benzopyran-2-on

***trans*- Epoxypteryxin**

farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol (*F*=160-162°)

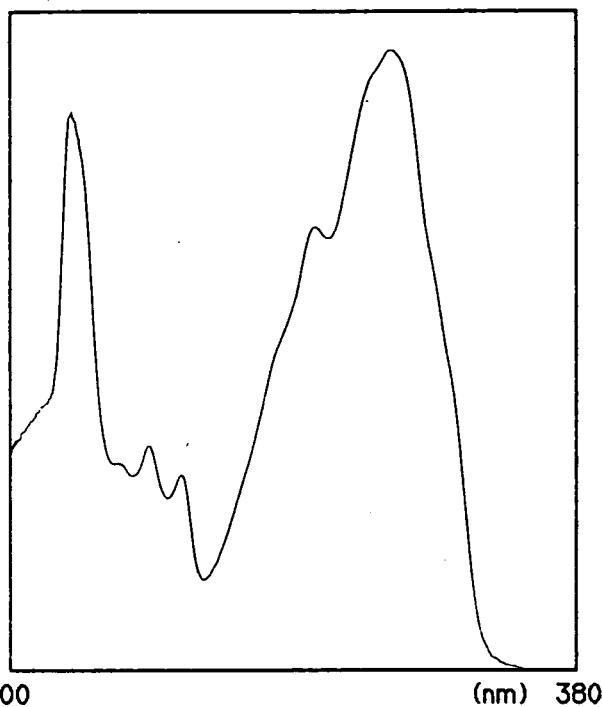
$$[\alpha]_D^{20} = +34^\circ (\text{EtOH})$$

**¹H-NMR:**

	δ
3	6.28 <i>d</i>
4	7.64 <i>d</i>
5	7.42 <i>d</i>
6	6.83 <i>d</i>
3'	5.35 <i>d</i>
4'	6.62 <i>d</i>
je 3H 9,10	1.46 <i>s</i>
	1.60 <i>s</i>
3H 13	2.14 <i>s</i>
17	3.08 <i>q</i>
3H 18	1.48 <i>d</i>
3H 19	1.58 <i>d</i>

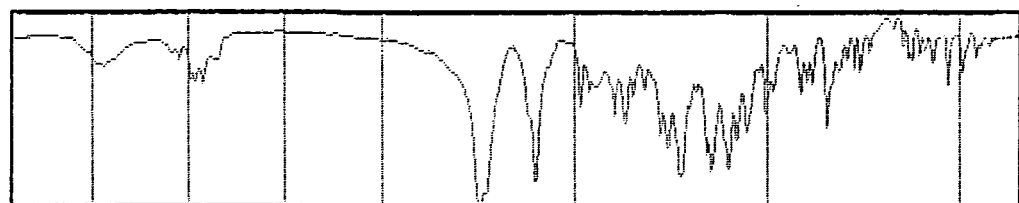
J : 3,4= 10 Hz; 5,6= 8 Hz;

17,18=3',4'= 6 Hz



UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 321, 296, 254, 244, 235(sh), 220

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm ⁻¹ :		
1744 (s)	1213 (s)	844 (s)
1604 (s)	1145 (s)	775 (w)
1484 (m)	1112 (m)	765 (w)
1396 (m)	1096 (s)	
1370 (m)	1079 (m)	
1278 (m)	1053 (m)	
1257 (s)	1006 (m)	
1229 (s)	896 (w)	



4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 (cm⁻¹)

pC12

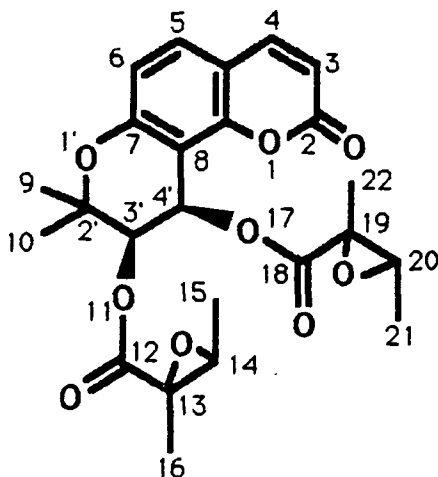
(9*R*, 10*R*)-*cis*-9,10-Dihydro-8,8-dimethyl-9,10-bis(1,2-epoxy-1-methyl-propylcarbonyloxy)-2*H*, 8*H*-pyrano[2,3-*h*][1]benzopyran-2-on

***cis*-Dioxyanomalin**

farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol [*F* = 171–173° (*F* Lit = 180°)]

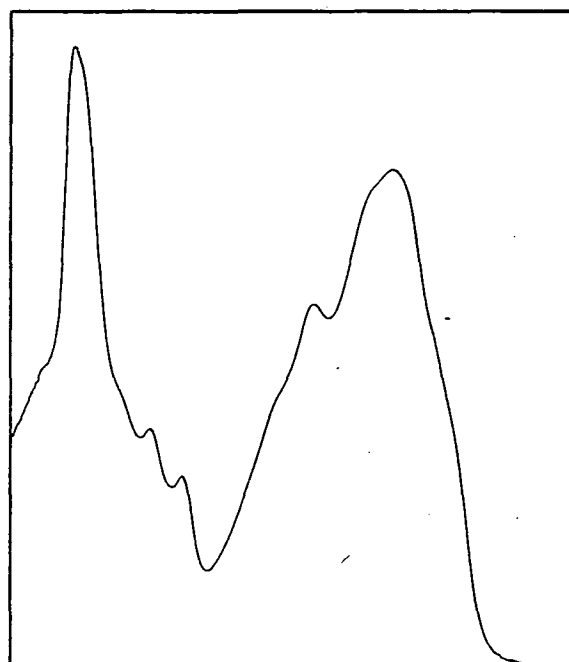
STEFANOVIĆ et al. (1984): [α]_D²² = +78° (CHCl₃)

Absolutkonfiguration nach STEFANOVIĆ et al. (1984)



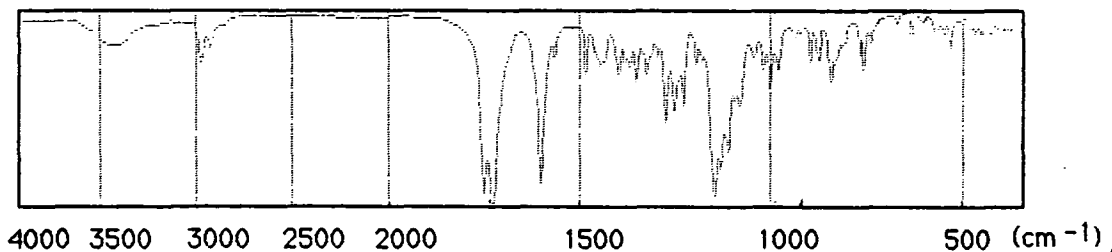
¹H-NMR:

	δ
3	6.28 <i>d</i>
4	7.64 <i>d</i>
5	7.43 <i>d</i>
6	6.85 <i>d</i>
3'	5.45 <i>d</i>
4'	6.66 <i>d</i>
je 3H 9,10	1.44 <i>s</i>
	1.46 <i>s</i>
14	3.14 <i>q</i>
je 3H 15,21	1.61 <i>d</i>
	1.48 <i>d</i>
je 3H 16,22	1.62 <i>s</i>
	1.55 <i>s</i>
20	3.08 <i>q</i>
$J: 3,4 \approx 10 \text{ Hz}; 5,6 \approx 8 \text{ Hz};$	
$3',4' = 15,16 = 21,22 \approx 6 \text{ Hz}$	



UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 320, 295, 254, 244, 235(sh), 220

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm ⁻¹ :	1752 (s)	1133 (s)
	1727 (s)	1110 (s)
	1603 (s)	1003 (m)
	1486 (w)	900 (w)
	1276 (m)	878 (w)
	1252 (m)	847 (m)
	1229 (m)	778 (w)
	1150 (s)	763 (m)



pC13:

(+)-(9*R*, 10*R*)-*trans*-9,10-Dihydro-8,8-dimethyl-9,10-bis(1,2-epoxy-1-methyl-propylcarbonyloxy)-2*H*, 8*H*-pyrano[2,3-*h*][1]benzopyran-2-on

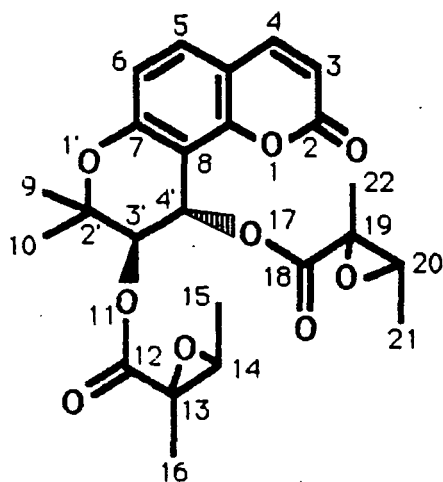
***trans*-Dioxyanomalin**

farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol [*F* = 194–196° (*F* Lit = 211°)]

$[\alpha]_D^{20} = +132^\circ$ (EtOH)

STEFANOVIĆ et al. (1984): $[\alpha]_D^{21.5} = +20.5^\circ$ (CHCl₃)

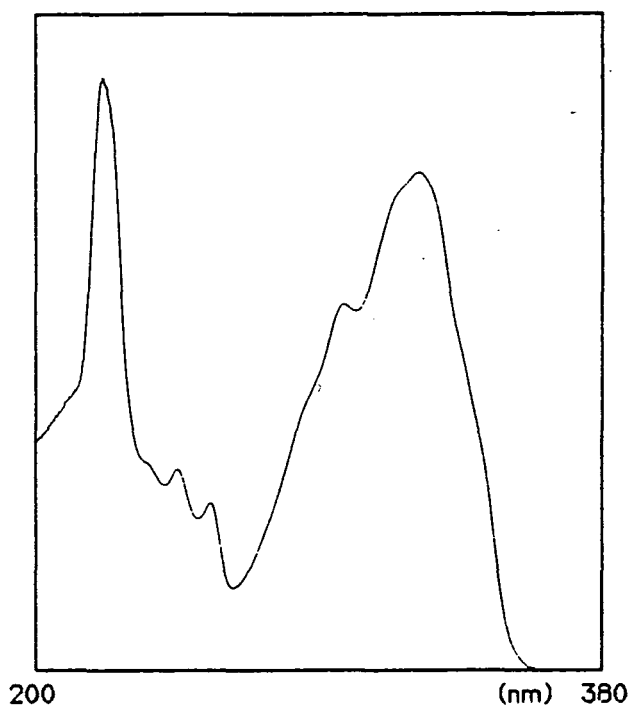
Absolutkonfiguration nach STEFANOVIĆ et al. (1984)

**¹H-NMR:**

		δ
	3	6.28 <i>d</i>
	4	7.64 <i>d</i>
	5	7.42 <i>d</i>
	6	6.86 <i>d</i>
	3'	5.50 <i>d</i>
	4'	6.71 <i>d</i>
je 3H	9,10	1.42 <i>s</i>
		1.48 <i>s</i>
	14,20	3.08 <i>q</i>
		3.06 <i>q</i>
je 3H	15,21	1.35 <i>d</i>
		1.35 <i>d</i>
je 3H	16,22	1.61 <i>s</i>
		1.54 <i>s</i>

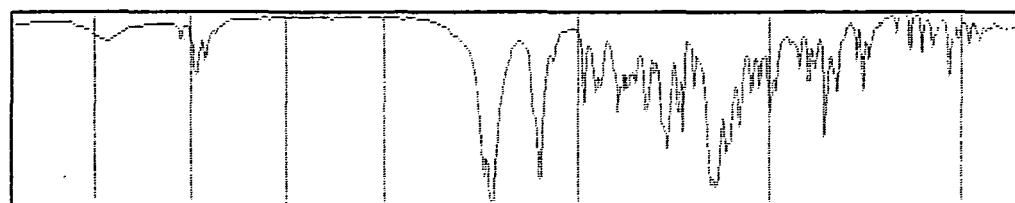
$J: 3,4 \approx 10$ Hz; $5,6 \approx 8$ Hz;

$3',4' = 15,16 = 21,22 \approx 6$ Hz



UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 321, 296, 254, 244, 235(sh), 220

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm ⁻¹ :		
1743 (s)	1267 (s)	1000 (m)
1722 (s)	1228 (m)	901 (m)
1598 (s)	1153 (s)	859 (m)
1486 (m)	1142 (s)	826 (m)
1398 (m)	1116 (m)	776 (w)
1324 (m)	1081 (m)	759 (m)



4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 (cm⁻¹)

6.5. VERGLEICHENDE SPEKTRALANALYSE

6.5.1. UV-SPEKTROSKOPIE

Die ersten Hinweise für das Vorliegen eines Cumarins liefert bereits das UV-Spektrum. Cumarin selbst zeigt zwei Maxima bei 274 und 311 nm, die jeweils von den π -Elektronen des Benzol- bzw. des Pyronringes hervorgerufen werden. Eine Oxygenierung an Position 7, welche für die Derivate des Umbelliferons charakteristisch ist, läßt sich in einer bathochromen Verschiebung dieser beiden Banden deutlich erkennen. Demnach weist Umbelliferon (Abb 6.1.a) ein breites Maximum bei 325 nm auf (vgl. MURRAY et al. 1982). Dihydrofurano-, Dihydropyranocumarine sowie prenylierte Umbelliferonderivate ergeben dann ähnliche Spektren, wobei der Einfluß von verschiedenen Substituenten im Bereich von 254-259, 243-249 und 218-222 nm deutlich an der unterschiedlichen Intensität dieser Maxima erkennbar ist. Ausgenommen davon ist die Verbindung Osthol (**C1**). Im Gegensatz zu Ostruthin (**C2**) weist das UV Spektrum mit dem Hauptmaximum bei 310 nm mehr Übereinstimmung mit 7,8-oxygenierten Cumarinderivaten auf. Massen- und Kernresonanzspektrum bestätigten jedoch die angegebene Struktur. Die Oxygenierungsmuster am Cumarinring lassen sich ansonsten recht gut aus den UV-Spektren ablesen (vgl. MURRAY et al. 1982, SZABÓ 1986).

Die große Anzahl von isolierten Dihydrofurano- und Dihydropyranocumarinen ermöglicht auch eine vergleichende Betrachtung der einzelnen Strukturtypen. Diese Vielfalt an Verbindungen wird hier durch die Veresterung mit Essig-, Angelika-, Isovalerian- oder Seneciosäure hervorgerufen. Von Bedeutung scheint dabei der Bereich von 295-302 nm zu sein. Innerhalb der angularen Dihydrofuranocumarine besitzen die Diester gegenüber den Monoestern eine Schulter bei 297 - 299 nm. Bei den linearen und angularen Pyranocumarinen dagegen weisen die Monoester eine Schulter bei diesen Wellenlängen auf, während die Diester sogar durch ein zusätzliches Maximum an dieser Stelle gekennzeichnet sind.

Lineare Furanocumarine (Psoralene) fallen durch ihre, im Bereich von 270 bis 220 nm reich strukturierten Spektren auf. Darüberhinaus können sie auch leicht an ihrer hellgelben oder orangen Fluoreszenz im UV-Licht bei 366 nm von den hellblauen Dihydroderivaten unterschieden werden. Auch das Substitutionsmuster läßt sich in den meisten Fällen schon im UV-Spektrum erkennen. So sind die 5-substituierten Furanocumarine durch Maxima bei 299-302, 248-249 und 220-222 nm gekennzeichnet. Das an der Position 8 substituierte Imperatorin (**fC6**) weist demgegenüber geringfügige Unterschiede auf. So verschiebt sich das Maximum von 299-302 auf 294 nm. Bei genauerer Betrachtung fällt auch eine etwas andere Lage der Schultern bei 263 und 245 nm auf. Ein gänzlich anderes Erscheinungsbild zeigt dann Isobyakangelicin-angelikat (**fC5**), das sowohl an Position 5 als auch an Position 8 substituiert ist. Am auffallendsten ist hier ein

breites Maximum bei 266 nm. Bei den monosubstituierten Derivaten hingegen ist dieses Maximum in den meisten Fällen auf eine Schulter reduziert. Wenn aber an den Prenylseitenketten Angelikasäureester ausgebildet werden, scheint dies von einer signifikanten Intensitätserhöhung des Maximums bei 220 nm begleitet zu sein (vgl. **fc4** und **fc5**). In diesem Sinne spiegelt sich auch die stark abweichende Struktur von Peucedanin (**pc7**) im UV-Spektrum. Im Gegensatz zu den vorhin behandelten Strukturtypen liegen die Maxima hier bei 339, 289, 255 und 218 nm.

6.5.2. IR-SPEKTROSKOPIE

einfache Cumarine

C 1	Osthol	KBr	1599 (s), 1560 (w)
C 2	Ostruthin	KBr	1596 (s), 1565 (m)

lineare Furanocumarine

fc 1	Isoimperatorin	KBr	1620 (m), 1598 (m), 1576 (m)	5-subst.
fc 2	(±)-Oxypeucedanin	KBr	1616 (m), 1599 (m), 1573 (m)	5-subst.
fc 2'	(+)-Oxypeucedanin	KBr	1620 (m), 1604 (m), 1576 (m)	5-subst.
fc 3	Oxypeucedaninhydrat	KBr	1614 (m), 1599 (m), 1573 (m)	5-subst.
fc 4	Ostruthol	KBr	1619 (m), 1600 (m), 1575 (m)	5-subst.
fc 5	Isobyakangelicin-angelikat	CCl ₄	1619 (w), 1587 (m)	5,8-disubst.
fc 6	Imperatorin	KBr	1619 (m), 1581 (s)	8-subst.
fc 7	Peucedanin	KBr	1636 (m), 1628 (m)	3'-subst.

angulare Dihydrofuranocumarine

fc 8	Columbianadin	KBr	1613 (s), 1573 (w)
fc 9	Peulustrin	KBr	1614 (s), 1575 (w)
fc10	Columbianetin Isovalerat	CCl ₄	1613 (s), 1571 (w)
fc11	Athamantin	KBr	1615 (s), 1573 (w)
fc12	Dihydropeucenidin	KBr	1614 (s), 1573 (w)
fc13	Peucenidin	KBr	1616 (s), 1573 (w)

lineare Dihydropyranocumarine

pc 1	Xanthalin	KBr	1619 (s), 1556 (m)
pc 2	Isopeuarenarin	KBr	1622 (s), 1559 (m)
pc 3	Peuarenarin	KBr	1620 (s), 1555 (m)
pc 4	Peuarenin	KBr	1624 (s), 1559 (m)
pc 5	<i>trans-p</i> -Cumarylægelinol	KBr	1621 (s), 1556 (m), 1599 (s)

angulare Dihydropyranocumarine

pc 6	Selinidin	CCl ₄	1602 (s)
pc 7	Isopteryxinalkohol	KBr	1600 (s)
pc 8	Anomalin	KBr	1601 (s)
pc 9	Pteryxin	KBr	1602 (s)
pc10	<i>cis</i> -Epoxypteryxin	KBr	1602 (s)
pc11	<i>trans</i> -Epoxypteryxin	KBr	1604 (s)
pc12	<i>cis</i> -Dioxyanomalin	KBr	1603 (s)
pc13	<i>trans</i> -Dioxyanomalin	KBr	1598 (s)

Tab. 6.5.a: Skelett-C-C-Valenzschwingungen (cm⁻¹) der verschiedenen Cumarintypen im IR-Spektrum

Die Infrarotspektroskopie eignet sich sehr gut zum Nachweis von funktionellen Gruppen. Bei den Cumarinen sind vor allem die Carbonyl-Valenzschwingungen im Bereich von $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ deutlich im Spektrum zu sehen. Bei Cumarinestern kommen dann meist noch weitere Carbonyl-Banden. Die C-C-Skelettschwingungen liegen etwa um 1600 cm^{-1} . Aus Tab. 6.5.a ist sehr schön ersichtlich, daß diese Schwingungen durchaus für die einzelnen CumarinGrundkörper spezifisch zu sein scheinen und daher zur Strukturidentifizierung herangezogen werden könnten. Auf die Unterschiede von C5 und C8 substituierten Furanocumarinen bei den Skelettschwingungen haben bereits CHATTERJEE et al. (1972) hingewiesen. Recht deutlich läßt sich die veresterte *p*-Cumarsäure im Spektrum von **pC5** an einer zusätzlichen Bande bei 1599 cm^{-1} erkennen.

Weiters ist auch das Vorliegen von Hydroxylgruppen aus dem IR-Spektrum zu entnehmen. Dabei scheint sogar zwischen aliphatischen ($\geq 3300\text{ cm}^{-1}$) und phenolischen OH-Gruppen ($\leq 3300\text{ cm}^{-1}$) eine Unterscheidung möglich zu sein (SZABÓ 1986). Unterhalb von 1500 cm^{-1} beginnt der "Finger-print"-Bereich, der aufgrund der großen Anzahl von Banden und deren Überlagerung nur sehr schwer zu deuten ist. Stärker ausgeprägte Banden zwischen 1410 und 1260 cm^{-1} können als O-H-Deformationsschwingungen gedeutet werden. Starke Banden im Bereich von etwa 1300 bis 1000 cm^{-1} werden im allgemeinen den C-O-Valenzschwingungen zugerechnet (vgl. HESSE et al. 1984). Unterhalb von 900 cm^{-1} liegen dann noch die aromatischen C-H-Deformationsschwingungen (*out of plane*).

6.5.3. ^1H -NMR-SPEKTROSKOPIE UND STRUKTURAUKLÄRUNG

STECK & MAZUREK (1972) haben in ihrer vergleichenden Studie der Kernresonanzspektren von über hundert verschiedenen Cumarinderivaten die Grundlagen für die Strukturaufklärung von Cumarinen zusammengefaßt. Die chemische Verschiebung δ und die sich aus der Aufspaltung des Signals ergebende Kopplungskonstanten J lassen Rückschlüsse auf die Umgebung des jeweiligen Protons zu. Alle Cumarine, die am α -Pyronring keine weiteren Substituenten aufweisen, zeigen zwei Doublets ($J \approx 10\text{ Hz}$) bei $\delta\ 6.1\text{--}6.4$ (H3) und $7.5\text{--}8.3$ (H4). Diese charakteristischen Signale können als erster Hinweis auf das Vorliegen eines Cumarinderivates angesehen werden.

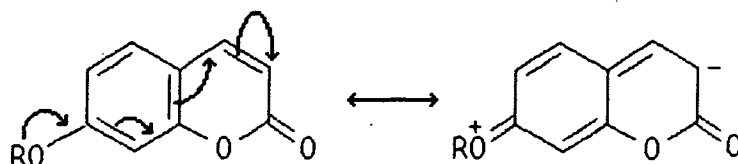


Abb. 6.5.a: Elektronenfluß an einem 7-oxygenierten Cumarin

Da der Großteil der natürlich vorkommenden Cumarine (auch alle im Rahmen dieser Arbeit isolierten Derivate) eine Sauerstofffunktion an Position 7 besitzen, führt dies einer Erhöhung der Elektronendichte am C3 (Abb 6.5.a). Dadurch wird das Signal von H3 im Vergleich zu Cumarin (Abb 6.1.a) zu höherem Feld verschoben (vgl. MURRAY et al. 1982). Darüberhinaus erlaubt es auch eine klare Unterscheidung gegenüber den strukturell nahe verwandten Chromonen (Kap. 7.5.3). Zusätzliche Signale in diesem Bereich geben dann Aufschluß über das Substitutionsmuster am Cumarinring. Zwei Doubletts bei δ 7.2–7.4 und 6.7–6.9 weisen auf eine 7,8-Substitution hin. Dagegen erzeugt eine 6,7-Substitution zwei Singulettts bei δ 7.2–7.4 und 6.9–7.1. Zusätzlich können aber auch oft schon aus dem UV-Spektrum wertvolle Hinweise über die Substitutionsmuster erhalten werden (vgl. Kap. 6.5.1).

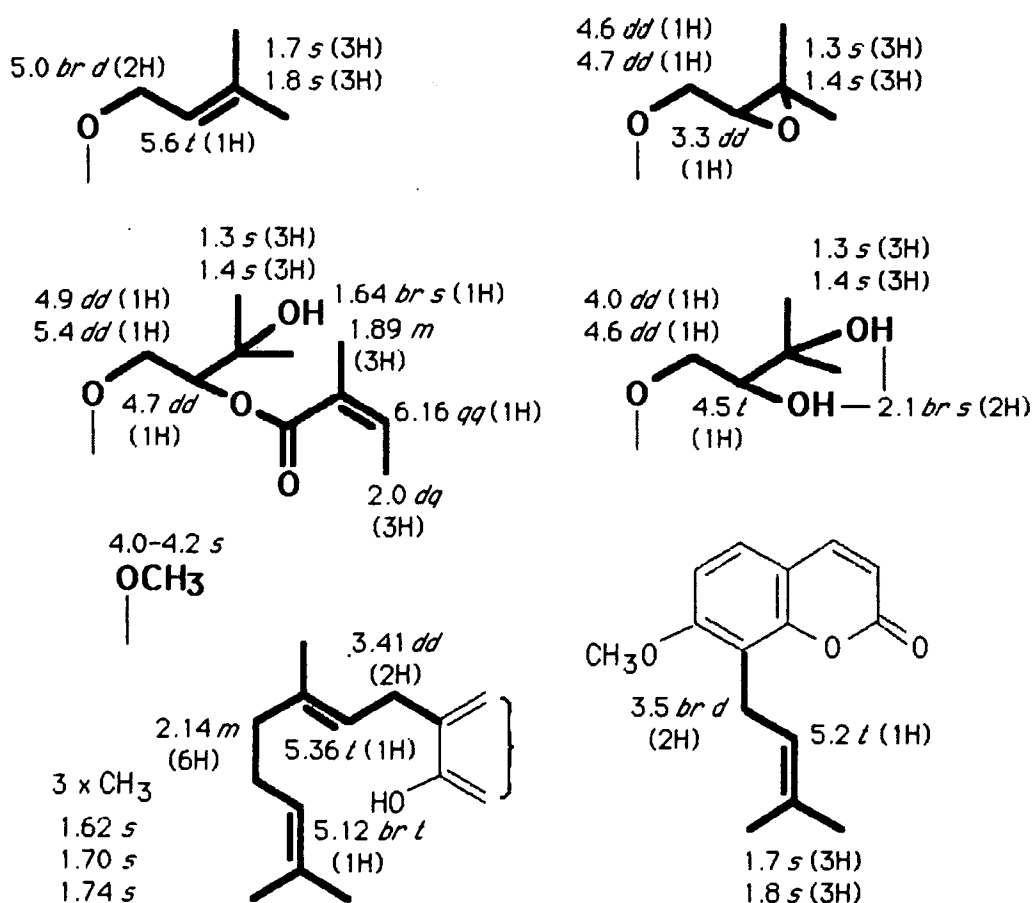


Abb 6.5.b: charakteristische ^1H -Kernresonanzdaten von Prenyl-, Geranylseitenketten und Methoxygruppen von Furano- und einfachen Cumarinen

Relativ leicht ist auch ein zusätzlicher Furanring zu erkennen, dessen Ringprotonen dann noch je eine Doublett ($J \approx 2$ Hz) bei δ 7.5–7.7 ($\text{H}2'$) und δ 6.7–7.2 ($\text{H}3'$) ergeben. Lineare Furanocumarine können an der Position 5 oder 8 substituiert sein. Das Kernresonanzspektrum ermöglicht hier bereits eine eindeutige Zuordnung. Wenn die Signale von $\text{H}2'$ und $\text{H}4$ überlappen, handelt es sich um

ein C8-alkoxylierte Verbindung. Bei C5 alkoxylierten Derivaten wird jedoch H2' zu höherem Feld und H4 zu tieferem Feld verschoben. Gelegentlich treten auch 5,8-disubstituierte Derivate auf. In diesem Fall kann die Position der Substituenten nicht eindeutig mit den Daten des ^1H -NMR Spektrums festgelegt werden. Deshalb konnte auch Isobyakangelicin-angelikat (**fc5**) nur mit Hilfe eines 2D-Kernresonanzexperimentes (ROESY) aufgeklärt werden (VUORELA 1988). Bei dem 2',3'-substituierten Furanocumarinderivat Peucedanin **fc7** ist nur eine 6,7-Substitution im Kernresonanzspektrum erkennbar. Da die beiden Kohlenstoffe des Furanringes substituiert sind, fehlen die Protonensignale. Die angegebene Struktur konnte dafür aber durch ein Massenspektrum bestätigt werden. Als Substituenten der einfachen und Furanocumarine sind neben einem Geranylrest vor allem Prenylether und Methoxygruppen gefunden worden. Abb. 6.5.b zeigt eine Zusammenstellung von Kernresonanzdaten verschiedener Prenylreste der hier isolierten Verbindungen.

Natürlich vorkommende Dihydrofuranocumarine besitzen gewöhnlich noch die biogenetisch ursprüngliche Isopropylgruppe (vgl. Kap. 7.2), die durch zwei Singulets im Bereich δ 1.5–1.7 zum Ausdruck kommen. Alle im Rahmen dieser Arbeit isolierten Verbindungen geben sich durch zwei Doublets (H5 und H6) ($J \approx 8$ Hz) bei δ 7.2–7.5 und 6.7–6.9 als angulare Dihydrofuranocumarine zu erkennen. Tab. 6.5.b präsentiert eine Zusammenstellung der charakteristischen ^1H -Signale der Protonen des Dihydrofuranringes.

angulare Dihydrofuranocumarine mit veresterter 2-Hydroxyisopropylgruppe

		H2'	H3'
fc 8	Columbianadin	5.13 <i>t</i>	3.36 <i>dd</i> 3.44 <i>dd</i>
fc 9	Peulustrin	5.09 <i>dd</i>	3.23 <i>dd</i> 3.41 <i>dd</i>
fc10	Columbianetin Isovalerat	5.10 <i>t</i>	3.26 <i>dd</i> 3.36 <i>dd</i>

angulare Dihydrofuranocumarine mit zwei Estern

		H2'	H3'
fc11	Athamantin	5.26 <i>d</i>	7.00 <i>d</i>
fc12	Dihydropeucenidin	5.24 <i>d</i>	6.98 <i>d</i>
fc13	Peucenidin	5.21 <i>d</i>	7.03 <i>d</i>

Tab. 6.5.b

Durch die Veresterungen der Hydroxylgruppe des Isopropylrestes und der Position 3' mit verschiedenen Säuren kommt es zur Ausbildung einer Vielzahl von Derivaten. Abb. 6.5.c gibt hier eine Übersicht über die Säurekomponenten der Cumarine **fc8** bis **fc13** zusammen mit den jeweiligen NMR Daten.

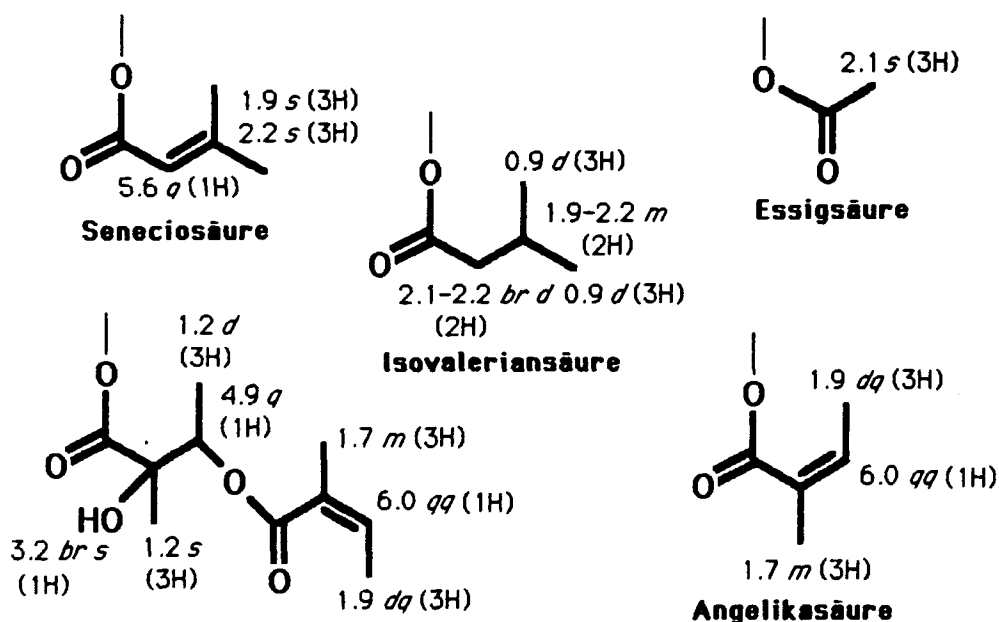


Abb 6.5.c: ^1H -Kernresonanzdaten von verschiedenen Säurekomponenten von Dihydrofuran-cumarinestern

Aus den ^1H -NMR Daten lassen sich die Anzahl und Säurekomponenten der Ester eindeutig festlegen. Bei Monoestern weist die starke Aufspaltung von H_3' (Tab. 6.5.b) auf die Veresterung der Hydroxylgruppe der Isopropylgruppe hin. Dagegen ist die Strukturaufklärung von Diestern wesentlich komplizierter. Hier stellt sich bei zwei verschiedenen Säurekomponenten die Frage nach der Position (C_2' oder C_3') ein. Im Fall von Peucenidin (**fC13**) konnten LEMMICH et al. (1970) dieses Problem durch Hydrierung mit Platinoxid als Katalysator lösen. Als Reaktionsprodukt wurde dabei Columbianetin Isovalerat (**fC10**) identifiziert. Damit konnte die Position des Acetats für C_3' festgelegt werden. Da der Dihydrofuranring im Gegensatz zum Furanring nicht mehr eben ist, kann die Substitution an ihm equatorial oder axial erfolgen. Somit können die Substituenten sowohl *cis* als auch *trans* zueinander stehen. Genauere Information über die Konfiguration der Säureester an einem angularen Dihydrofuranocumarin ist den Kopplungskonstanten von H_2' und H_3' zu entnehmen (vgl. MURRAY et al. 1982). Die Kopplungskonstanten von etwa 8 Hz weisen in diesem Fall auf eine *cis*-Konfiguration hin. Im Gegensatz dazu würden *trans* konfigurierte Derivate durch $J \approx 5$ Hz charakterisiert sein. Ein weiteres Positionsproblem stellt sich, wenn Ester an den Seitenketten sitzen, wie z.B. bei Ostruthol (**fC4**) und Peulustrin (**fC11**). Nach CHAPMAN & KING (1964) ergibt das Proton von einem tertiären Alkohol in Dimethylsulfoxid ein charakteristisches Singulett bei $\delta \approx 5$. Auf diese Weise konnten dann NIELSEN & LEMMICH die Struktur von Peulustrin (1965a) und Ostruthol (1969) aufklären.

Neben den Furanocumarinen kommen in den *Apiaceae* auch Pyranocumarine vor. Allerdings konnten bis in neuerer Zeit außer Seselin nur Dihydroderivate isoliert werden (vgl. MURRAY et al.

1982). Im Rahmen dieser Studie wurden aus *Peucedanum* sowohl lineare als auch angulare Dihydropyranocumarine isoliert. Die Unterscheidung zwischen den beiden isomeren Strukturtypen erwies sich als schwierig. Hier wird dann die Strukturaufklärung der einzelnen Verbindungen wesentlich erleichtert, wenn, wie im vorliegenden Fall, die Daten eine ganzen Derivatenserie zur Verfügung stehen. Ein breiterer Vergleich der IR-Spektren konnte da genauso bereits Strukturhinweise erbringen (Tab. 6.5.a).

Bei Monoestern besitzen vor allem die Protonen des Dihydropyranorings Aussagekraft. Sie erscheinen im Gegensatz zu den Protonen eines Dihydrofuranringes als ein ABX-System. Diese bilden statt dessen ein A₂X-System (Abb. 6.5.d) aus, wodurch eine Identifizierung möglich wird.

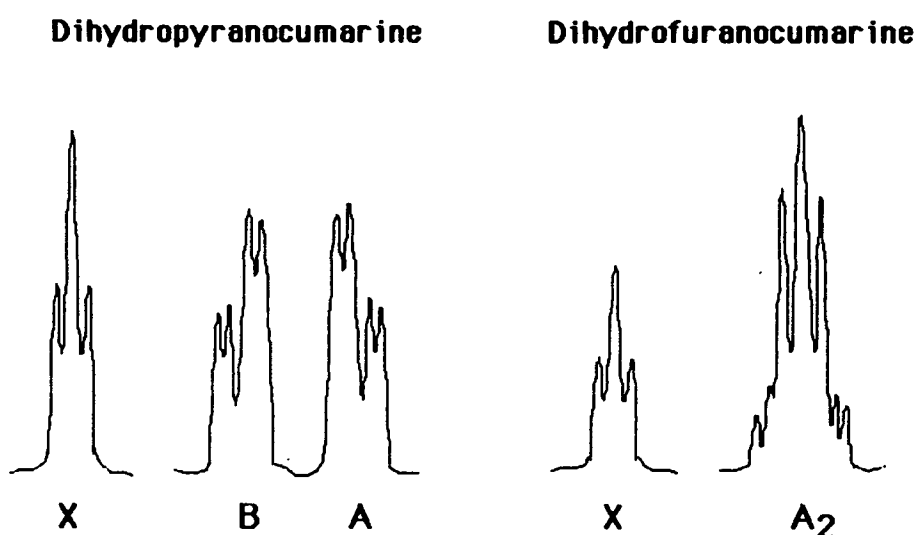


Abb. 6.5.d: ¹H-NMR Signale der Ringprotonen von Dihydrofurano- und Dihydropyranocumarinen (schematische Darstellung)

Weitere Hinweise liefern auch noch die Kopplungskonstanten der Ringprotonen. Während angulare Dihydrofuranocumarine durch $J \approx 8$ Hz gekennzeichnet sind, können Dihydropyranocumarine an ihren deutlich kleineren Kopplungskonstanten (lineare Derivate: $J \approx 4$ Hz, angulare Derivate: $J \approx 6$ Hz) erkannt werden. Das erweist sich vor allem bei disubstituierten Verbindungen als eine große Hilfestellung, da hier die charakteristischen Aufspaltungen auf zwei einfache Doublets reduziert sind.

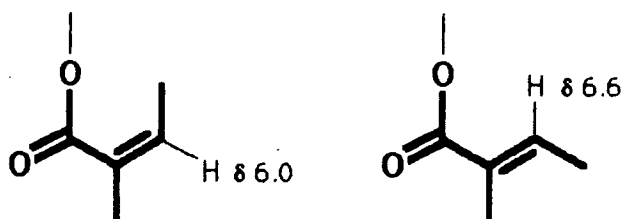
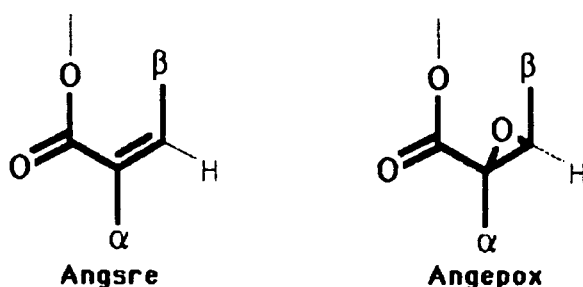


Abb. 6.5.e: ¹H-NMR-Verschiebungen der Vinylprotonen von Angelika- und Tiglinsäureestern

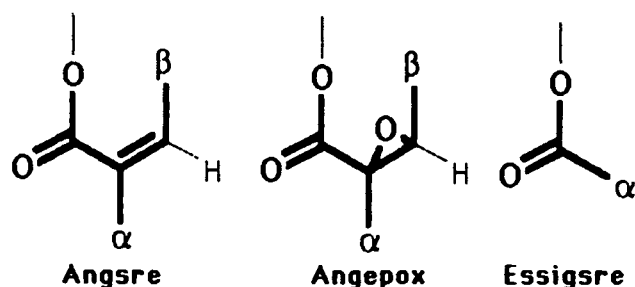
Nach diesen Kriterien konnten fünf lineare Dihydroderivate identifiziert werden, wobei es sich bis auf eine Ausnahme um Diester handelt. Bei diesen wurden als Säureanteile Angelikasäure und Angelikasaureepoxid gefunden. Die charakteristische Verschiebung des Vinylprotons der Angelikasaure schließt eine Verwechslung mit der isomeren Tiglinsäure aus (Abb. 6.5.e). Eine vicinale Kopplung von 4 Hz weist eindeutig auf *cis*-Konfiguration hin. Eine *trans*-Konfiguration würde demnach einen Wert um 6 Hz ergeben (MURRAY et al. 1982). Ein Vergleich mit den Kernresonanzdaten der bekannten Verbindungen ermöglichte auch eine eindeutige Positionszuordnung der Säureester bei dem unbekannten Derivat **pC2** (Tab. 6.5.c). Die Struktur von Peuarenarin (**pC3**) wurde dabei von ZHELEVA et al (1971) übernommen



		Angsre.3'	Angsre.4'	Angepox.3'	Angepox.4'
pC1	Xanthalin				
	α-Methylprotonen	1.79 <i>m</i>	1.88 <i>m</i>		
	β-Methylprotonen	1.81 <i>dq</i>	2.04 <i>dq</i>		
	Vinylproton	6.14 <i>qq</i>	6.24 <i>qq</i>		
pC2	Isopeuarenarin				
	α-Methylprotonen		1.94 <i>m</i>	1.34 <i>s</i>	
	β-Methylprotonen		2.10 <i>dq</i>	1.27 <i>d</i>	
	Vinyl (Epoxid-)proton		6.30 <i>qq</i>	3.06 <i>q</i>	
pC3	Peuarenarin				
	α-Methylprotonen	1.82 <i>m</i>			1.58 <i>s</i>
	β-Methylprotonen	1.85 <i>dq</i>			1.44 <i>d</i>
	Vinyl (Epoxid-)proton	6.17 <i>qq</i>			3.12 <i>q</i>
pC4	Peuarenin				
	α-Methylprotonen			1.41 <i>s</i>	1.63 <i>s</i>
	β-Methylprotonen			1.29 <i>d</i>	1.48 <i>d</i>
	Epoxidproton			3.08 <i>q</i>	3.17 <i>q</i>

Tab. 6.5.c: Ester-¹H-Signale der linearen Pyranocumarine **pC1** – **pC4**. Struktur von Peuarenarin nach ZHELEVA et al. (1971)

Das monosubstituierte lineare Dihydropyranocumarin (**pC5**) ist ein Ester der *trans*-*p*-Cumaronsäure. NIELSEN & JENSEN (1976) konnten die gleichen Ester in der angularen Serie entdecken. Die hier ermittelten NMR-Daten der Säurekomponente stimmen recht gut mit den Literaturangaben überein. Demnach weist die Kopplung $J \approx 16$ Hz auf die *E*-Konfiguration der olefinischen Protonen der *p*-Cumarsäure hin. Die Position des Ester am C3' wird dann durch das charakteristische ABX-



	3'	4'	3'	4'	3'	OH	4'	Dimethyl
Selinidin								
pC6								
α-Methylprot.	1.86	<i>m</i>						1.40 <i>br s</i>
β-Methylprot.	1.92	<i>da</i>						
Vinylproton	6.13	<i>qq</i>						
Isopteryxinalkohol								
pC7								
α-Methylprot.	1.95	<i>m</i>						1.86 <i>s</i>
β-Methylprot.	2.00	<i>da</i>						1.95 <i>s</i>
Vinylproton	6.19	<i>qq</i>						
OH						1.86	<i>br s</i>	
Anomalin								
pC8								
α-Methylprot.	1.84	<i>m</i>	1.84	<i>m</i>				1.47 <i>s</i>
β-Methylprot.	1.98	<i>m</i>	1.98	<i>m</i>				1.50 <i>s</i>
Vinylproton	6.16	<i>qq</i>	6.06	<i>qq</i>				
Pteryxin								
pC9								
α-Methylprot.		1.89 <i>m</i>			2.12 <i>s</i>			1.46 <i>s</i>
β-Methylprot.		2.03 <i>dq</i>						1.49 <i>s</i>
Vinylproton		6.06 <i>qq</i>						
cis - Epoxypteryxin								
pC10								
α-Methylprot.			1.60 <i>s</i>		2.14 <i>s</i>			1.45 <i>s</i>
β-Methylprot.			1.37 <i>d</i>					1.48 <i>s</i>
Epoxidproton			3.06 <i>q</i>					
trans - Epoxypteryxin								
pC11								
α-Methylprot.			1.58 <i>s</i>		2.14 <i>s</i>			1.46 <i>s</i>
β-Methylprot.			1.48 <i>d</i>					1.60 <i>s</i>
Epoxidproton			3.08 <i>q</i>					
cis - Dioxyanomalin								
pC12								
α-Methylprot.			1.55 und 1.62 <i>s</i>					1.44 <i>s</i>
β-Methylprot.			1.61 und 1.48 <i>d</i>					1.46 <i>s</i>
Epoxidproton			3.14 3.08 <i>q</i>					
trans - Dioxyanomalin								
pC13								
α-Methylprot.			1.54 und 1.61 <i>s</i>					1.42 <i>s</i>
β-Methylprot.			2 x 1.35 <i>d</i>					1.48 <i>s</i>
Epoxidproton			3.06 und 3.08 <i>q</i>					

Tab. 6.5.d: ¹H-NMR Daten der angularen Dihydropyrancarumarinverbindungen
Ester- und Dimethylsignale

System der Methylenprotonen angezeigt (Abb. 6.5.d)

Bei den Dihydropyranocumarinen der angularen Serie beträgt die Kopplung der Protonen am C3' und am C4' einheitlich 6 Hz. BOHLMANN & THEFELD (1970) stellten hier keine Unterschiede in den Kopplungskonstanten bei *cis* und *trans* konfigurierten Diestern fest. In diesem Fall können nur die Dimethylsignale zur Strukturaufklärung herangezogen werden (vgl. MURRAY et al. 1982). Demnach zeigen die Singulettis von *trans* konfigurierten Verbindungen wesentlich größere Unterschiede in der chemischen Verschiebung als *cis* konfigurierte. Im Rahmen dieser Untersuchung konnten unter anderem zwei *cis-trans* isomere Derivatenpaare mit den gleichen Esterkomponenten gefunden werden. Eine Zusammenstellung der charakteristischen ^1H -Daten der veresterten Säuren dieser Verbindungen gibt Tab. 6.5.d. Im Gegensatz zu den linearen Dihydropyranocumarinen fällt hier auf, daß die Signale der Ester an Position 3' zu gegenüber den Estern an Position 4' zu tieferem Feld verschoben sind (STECK & MAZUREK 1972). Dies könnte möglicherweise auf die räumliche Nähe zu der abschirmenden Lactongruppe zurückzuführen sein. ^1H -NMR-Daten von einfach veresterten Verbindungen (**pC6** und **pC7**) ermöglichten hier die eindeutige Zuordnung der ^1H -Signale.

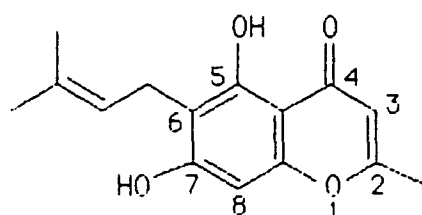
Beim Vergleich mit Literaturangaben (WILLETTE & SOINE 1962) zeigt sich im Fall vom Pteryxin (**pC9**) eine Schmelzpunktdifferenz von etwa 40° C. Ein Vergleich des in dieser Arbeit abgebildeten IR-Spektrums mit dem hier erhaltenen zeigt aber durch das Auftreten zahlreicher zusätzlicher Banden bei WILLETTE & SOINE eine mögliche Verunreinigung mit einer offenbar hoher schmelzenden Verbindung an. Diese Unterschiede sind wesentlich größer als die, die normalerweise bei KBr-Spektren und Nujol-Spektren derselben Substanz auftreten können (vgl. HESSE et al. 1984).

Bei Anomalin (**pC8**) tritt weiters eine sehr große Differenz zwischen der tatsächlich ermittelten, optischen Aktivität und den Literaturangaben auf. Dieses Cumarin konnte im Rahmen dieser Arbeit aus zwei *Peucedanum*-Arten isoliert werden und ergab in beiden Fällen jeweils den gleichen Drehwert. Masse- und ^1H -Kernresonanzspektrum weisen eindeutig auf zwei Angelikasäureester hin. Die *cis*-Konfiguration dieser Ester wird hier durch den geringen Unterschied in der chemischen Verschiebung der geminalen Methylgruppen angezeigt.

7. CHROMONE

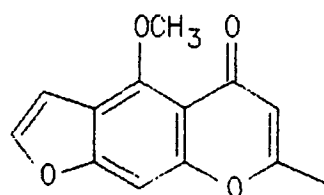
7.1 VORKOMMEN IN PFLANZENREICH

Bei einigen Vertretern der *Apiaceae* und *Rutaceae* werden neben den charakteristischen Cumarinderivaten auch die strukturell ähnlichen Chromone akkumuliert. Im Gegensatz zu den Cumarinen werden die Chromone biogenetisch aber nicht von der Zimtsäure abgeleitet, sondern stammen aus dem Polyketidstoffwechsel. Innerhalb der *Apiaceae* wurden die ersten Chromonderivate bei *P. ostruthium* und bei *Ammi visnaga* (L.) Lam. gefunden und identifiziert (SPATH & GRUBER 1938, 1941; SPÄTH & EITER 1941). Dabei handelt es sich einerseits um das prenylierte Peucenin, andererseits um die davon abzuleitenden Furanochromone Khellin und das Visnagin (Abb 7.1.a). Anlaß zu diesen Untersuchungen bot die seit altersher geschätzte Heilwirkung von *Ammi visnaga*.

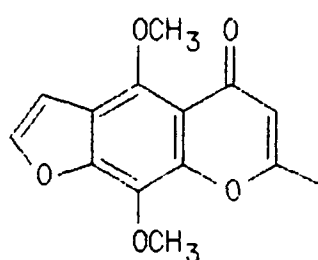


Peucenin

(*Peucedanum ostruthium*)



Visnagin



Khellin

(*Ammi visnaga*)

Abb. 7.1.a

Spätere Untersuchungen zeigten dann aber deutlich, daß Chromonderivate bei den *Apiaceae* noch wesentlich weiter verbreitet sind. So wurden noch in *P. austriacum* (KOZOVSKA et al. 1981, STEFANOVIĆ et al. 1984), *P. formosanum* (HATA et al. 1968), *Lomatium macrocarpum* (STECK 1973), in verschiedenen *Seseli*- (PIMENOV et al. 1977) und *Angelica*-Arten (BABA et al. 1981, HARKAR et al. 1984) sowie in der mit *Trinia* nahe verwandten Gattung *Ledebouriella* Wolff (SASAKI et al. 1982) ebenfalls Chromone entdeckt. Neben einfach substituierten Derivaten treten

nier auch häufig lineare Dihydropyranochromone auf, die sich meist von Hamaudol (Abb. 7 1.b) ableiten lassen.

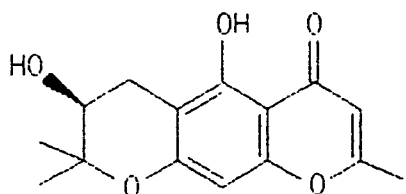


Abb. 7 1.b: Hamaudol

Besonders auffallend ist die große Vielfalt von Chromonderivaten bei *Ledebouriella seseloides*, in deren Wurzeln und Rhizomen sowohl lineare Dihydrofurano- als auch Dihydropyranochromone gebildet werden. Innerhalb der *Apiaceae* sind die Substitutionsmuster bei den Chromonen und Cumarinen sehr ähnlich. Aber auch bei den *Rutaceae* sind neben zahlreichen Cumarinen verschiedene strukturell verwandte Chromonderivate beschrieben worden (vgl. GRAY 1983). Systematisch bemerkenswert ist auch das Auftreten dieser Stoffklasse bei den *Asteraceae* (z.B. BOHLMANN et al. 1980). Darüberhinaus lassen aber zahlreiche Befunde auf eine weitere, wenn auch sporadische Verbreitung im Pflanzenreich schließen (vgl. SAENGCHANTARA & WALLACE 1986). Ähnlich wie die Cumarine (vgl. Kap. 6.1.) können auch die Chromone in glykosidisch gebundener Form vorliegen. In fast allen Fällen wurde β -D-Glucose als Zuckeranteil festgestellt.

7.2. BIOSYNTHESE

Wie bereits erwähnt, sind Chromone trotz ihrer großen strukturellen Ähnlichkeit mit den Cumarinen nicht von der Zimtsäure abzuleiten. CHEN et al. (1969a, 1969b) konnten zeigen, daß in den reifenden Früchten von *Ammi visnaga* radioaktiv markiertes Acetat in Khellin und Visnagin eingebaut wird. Eine anschließende Prenylierung sowie der Ringschluß zu Furano- und Pyranochromonen (Abb. 7.2.a) erfolgt dann aber analog zu den Cumarinen (vgl. Kap. 6.2). Nach HARRISON et al. (1971) ist dafür das 6-prenylierte Peucenin als Vorstufe anzusehen.

Da bei der Biosynthese der meisten natürlich vorkommenden Chromone Essigsäure als Starter-säure dient, lassen sich die Derivate an der Methylgruppe an Position 2 leicht erkennen. Während innerhalb der *Apiaceae* bisher nur lineare Derivate isoliert werden konnten, sind bei den *Rutaceae* auch Derivate aus der angularen Serie beschrieben worden

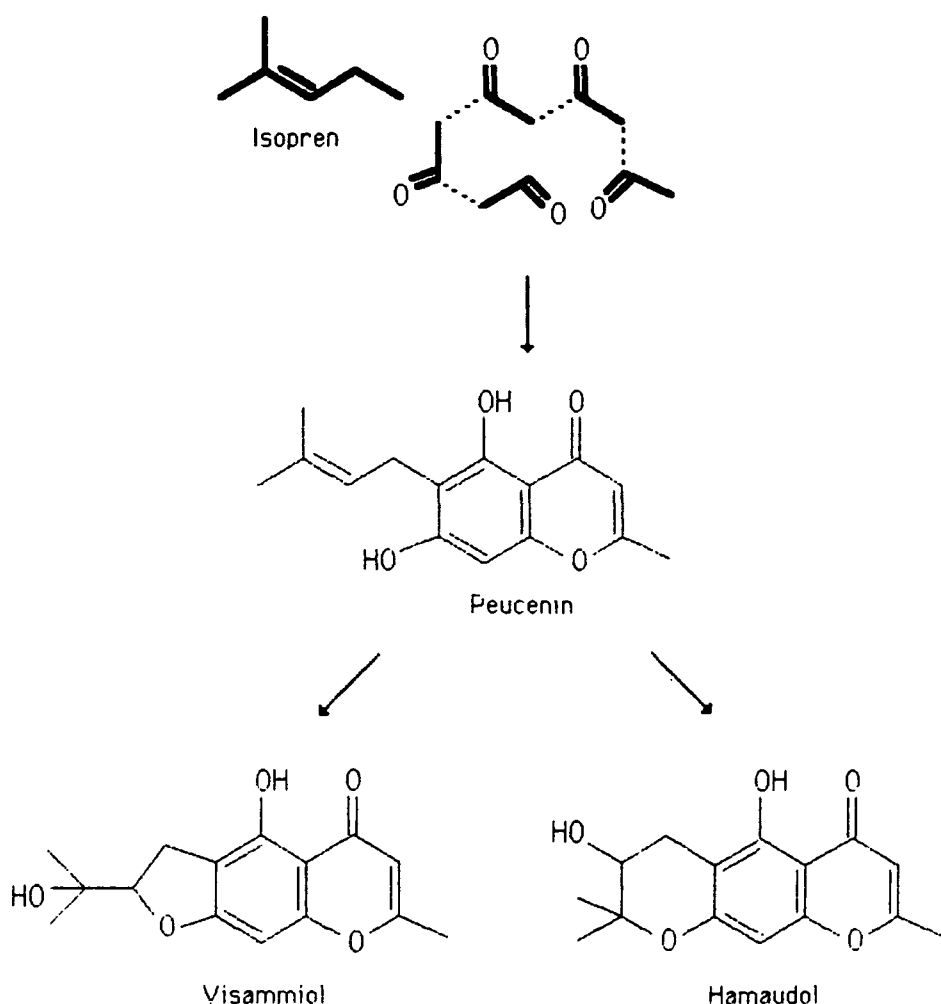


Abb. 7.2.a: hypothetische Biosynthese der acetogenen Chromone

7.3. BIOLOGISCHE AKTIVITÄT

Die Furanochromone Khellin und Visnagin (Abb 7.1.a) aus den Früchten von *Ammi visnaga* führen zu einer Erschlaffung der glatten Muskulatur. Die dadurch herbeigeführte krampflösende Wirkung bei Bronchialasthma, Gallen-, Nieren- und Darmkoliken, sowie bei den Herzkranzgefäßen erklärt die große Bedeutung dieser Pflanze in der ägyptischen Volksmedizin. Vor allem die coronargefäß-erweiternde Eigenschaft dieser Chromone führte dann auch zu einer kommerziellen Verwertung (HUTTERER & DALE 1951). Pharmakologische Untersuchungen konnten weiters zeigen, daß vor allem die Methylgruppe an Position 2 einen großen Einfluß auf die spasmolytische Wirkung ausübt.

Kürzlich wurde auch auf die bakteriostatische, fungistatische und phototoxische Wirkung der Furanochromone hingewiesen (vgl. TOWERS 1984). CASSUTO et al. (1977) konnten nachweisen, daß Khellin ähnlich wie Furanocumarine (vgl. Abb. 6.3.a und 6.3.b) Photoaddukte mit Thymin und damit *cross-linkings* zwischen den beiden DNA-Strängen ausbilden kann. Die Isolierung und Identifizierung (NMR, IR) des entsprechenden Khellin-Thymin Photoaddukts gelang aber erst ABEYSEKERA et

al. (1983)

Im Rahmen von Studien, die sich mit der Phytoalexin-Produktion innerhalb der Tribus *Vicieae* (*Fabaceae*) beschäftigten, konnten dann ROBESON et al. (1980) Chromone aus pilzinfizierten Blättern von *Lathyrus odoratus* L. isolieren (Abb. 7.3.a). Bereits COXON et al. (1973) haben darauf hingewiesen, daß die Wurzeln von *Daucus carota* L. bei Pilzbefall 2-Methylchromone synthetisieren können.

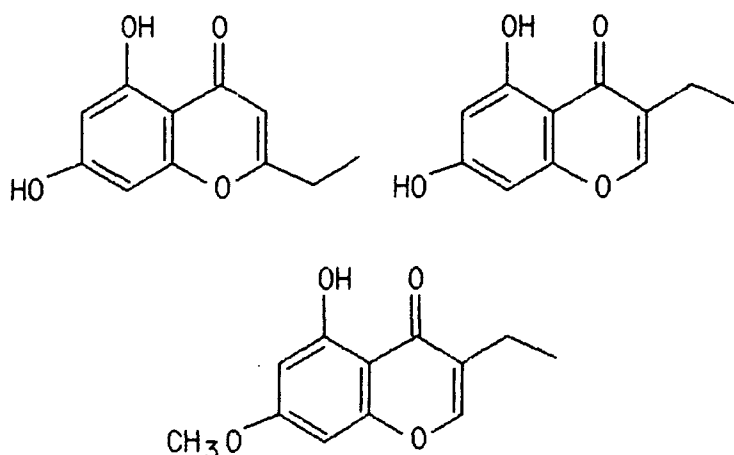
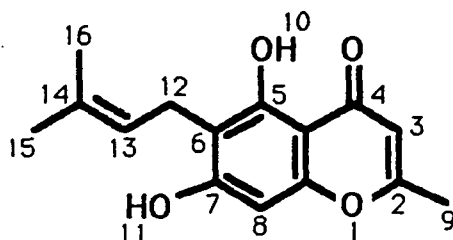


Abb 7.3.a: Chromone aus *Lathyrus odoratus*

7.4. SPEKTRALDATENKATALOG

Da in der Literatur nicht für alle Verbindungen Trivialnamen zu finden waren, wurde in einigen Fällen eine entsprechende Benennung vorgeschlagen. Alle diese neuen Trivialnamen sind extra gekennzeichnet ("*"). Bei den Verbindungen **pCh4** und **pCh5** handelt es sich darüberhinaus um bisher unbekannte Strukturen. Zusätzlich wurden für alle Verbindungen auch die auf einheitlichen Regeln basierenden IUPAC-Namen angegeben. Aus Gründen der Übersichtlichkeit erfolgte deren Anwendung bei Estern pragmatisch. Die Durchnummerierung der einzelnen Verbindungen richtet sich nicht nach den IUPAC Regeln, sondern soll zweckmäßig bei der Zuordnung der jeweiligen Protonensignale des Kernresonanzspektrums helfen. Um einen Vergleich mit der in der Literatur angegebenen Absolutkonfiguration zu ermöglichen, wurde bei ausreichender Substanzmenge auch noch die optische Aktivität festgestellt. Da von dem Chromon **pCh5** 82 mg rein erhalten werden konnten, war außerdem noch die Vermessung eines J -modulierten ^{13}C -NMR Spektrums möglich.

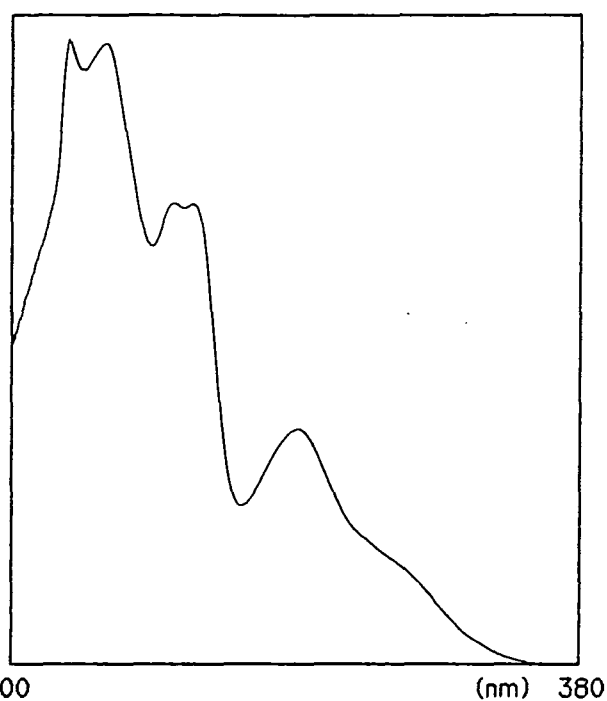
Ch:

5,7-Dihydroxy-6-(3-methyl-2-butenyl)-2-methyl-4*H*-1-benzopyran-4-on**Peucenin**farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol [*F* = 209 – 211° (*F*_{lit} = 209 – 212°)]¹H-NMR:

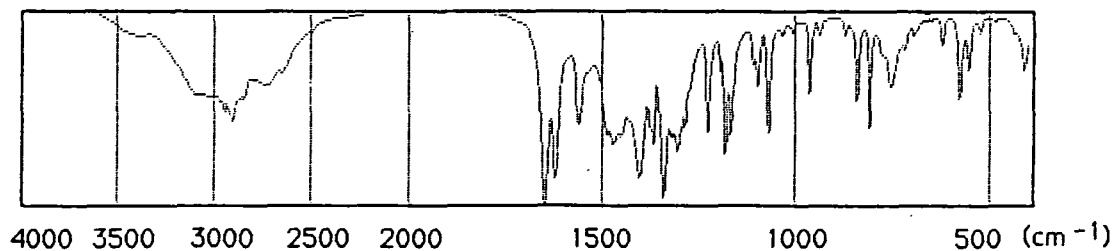
		δ
	3	6.08 <i>s</i>
	8	6.40 <i>s</i>
3H	9	2.37 <i>s</i>
	10	13.08 <i>br s</i>
	11	6.42 <i>br s</i>
2H	12	3.48 <i>br d</i> *
	13	5.33 <i>t</i>
je 3H	15,16	1.78 <i>s</i>
		1.86 <i>s</i>

* nicht erster Ordnung

J:12,13 ≈ 8 Hz

UV λ_{max}^{Et₂O} nm: 325(sh), 290, 256, 251, 229, 218IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹:

3392 w	1307 m	579 w
3088 m	1228 m	556 w
1645 s	1183 s	
1622 s	1064 m	
1562 m	1071 s	
1471 m	965 w	
1404 s	843 m	
1370 m	812 m	
1342 s	765 w	



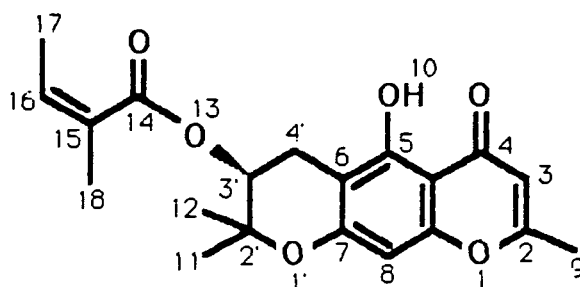
pCh1:

(7*S*)-6,7-(*E*)-Dihydro-5-hydroxy-2,8,8-trimethyl-7-(1-methyl-1-propenylcarbonyloxy)-4*H*,8*H*-pyrano[3,2-*g*][1]benzopyran-4-on

3'-*O*-Angelikoylhamaudol

farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol [*F* = 103-105° (*F*_{Lit} = 128-128.5°)]

Absolutkonfiguration 3'*S* (SASAKI et al. 1982)

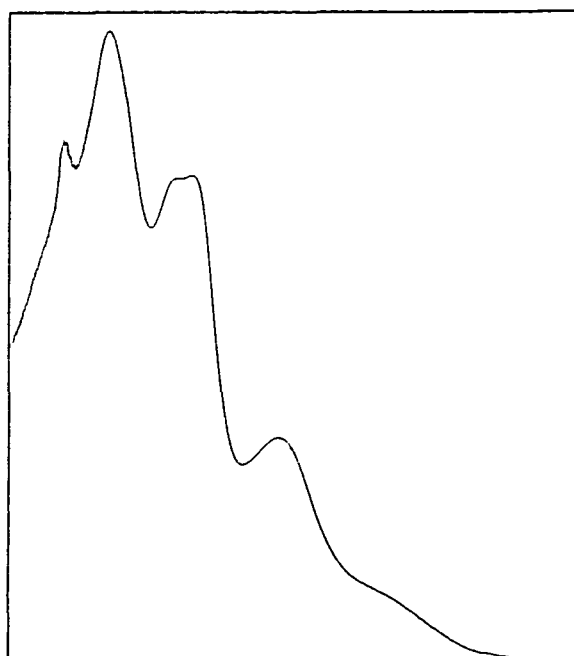
**¹H-NMR:**

		δ
	3	6.06 <i>s</i>
	8	6.42 <i>s</i>
	3'	5.25 <i>t</i>
	4'	2.84 <i>dd</i>
		3.09 <i>dd</i>
3H	9	2.38 <i>s</i>
	10	13.00 <i>s</i>
je 3H	11,12	1.39 <i>s</i>
		1.41 <i>s</i>
	16	6.16 <i>qq</i>
	17	1.94 <i>dd</i>
	18	1.87 <i>m</i> *

* nicht erster Ordnung

J: 4',4' ≈ 18 Hz; 16,17 ≈ 8 Hz;

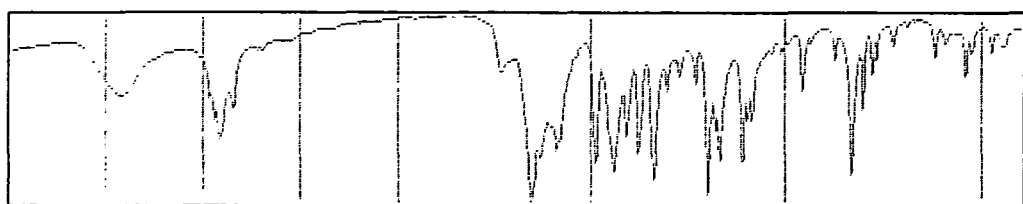
3',4' ≈ 4 Hz; 17,18 ≈ 2 Hz



UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 320(sh), 286, 258, 253, 231, 217

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹:

3411 w	1442 s	1068 w
1732 w	1409 m	958 w
1657 s	1379 m	833 s
1631 m	1339 s	804 m
1604 m	1199 s	593 w
1589 m	1169 m	
1580 m	1111 m	
1487 s	1097 w	



4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 (cm⁻¹)

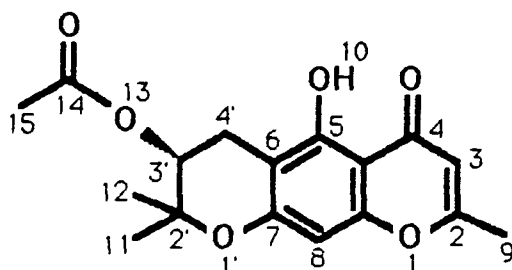
pCH2:

(-)-(7*S*)-6,7-Dihydro-5-hydroxy-2,8,8-trimethyl-7-acetyloxy-
4*H*, 8*H*-pyrano[3,2-*g*][1]benzopyran-4-on

3'-*O*-Acetylhamaudol

farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol [*F* = 126-128° (*F*_{Lit} = 129.5-130°)]

[α]_D²¹ = - 25° (EtOH) SASAKI et al. (1982): [α]_D²⁵ = - 28.4° (CHCl₃)

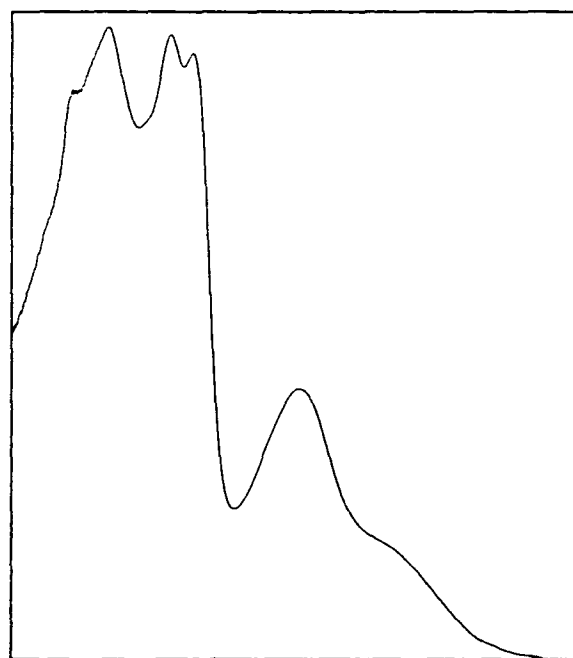


Absolutkonfiguration
nach SASAKI et al. (1982)

¹H-NMR:

		δ
	3	6.08 <i>s</i>
	8	6.42 <i>s</i>
	3'	5.18 <i>t</i>
	4'	2.81 <i>dd</i>
		3.04 <i>dd</i>
3H	9	2.37 <i>s</i>
	10	13.00 <i>br s</i>
je 3H	11,12	1.35 <i>s</i>
		1.38 <i>s</i>
3H	15	2.11 <i>s</i>

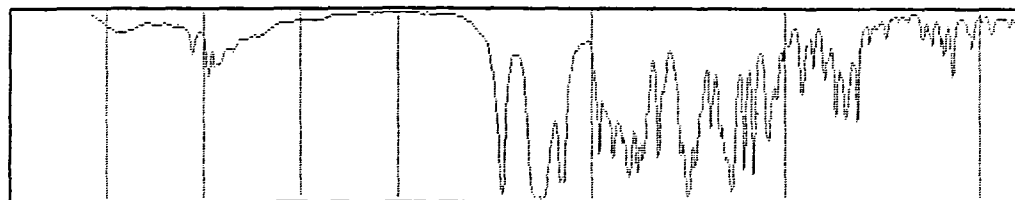
J : 4',4'' = 18 Hz; 3',4'' = 4 Hz



UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 325(sh), 290, 256, 249, 230, 218

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹:

3442 w	1405 m	1108 m
1731 s	1384 m	1083 m
1639 s	1373 m	1044 m
1626 s	1331 m	959 m
1581 s	1273 m	871 m
1572 s	1255 s	845 m
1481 m	1234 m	817 m
1445 m	1140 s	572 m



4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 (cm⁻¹)

pCH3:

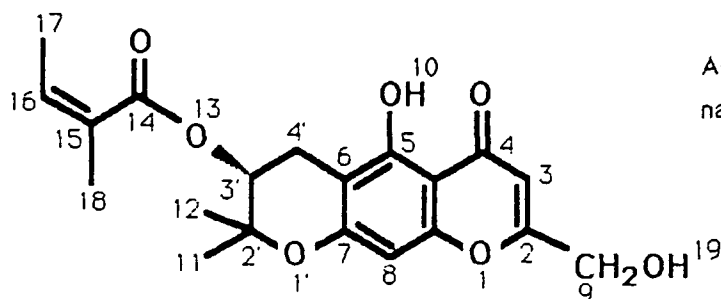
(-)-(7*S*)-(*E*)-6,7-Dihydro-5-hydroxy-8,8-dimethyl-2-hydroxymethyl-7-(1-methyl-1-propenylcarbonyloxy)-4*H*, 8*H*-pyrano[3,2-*g*][1]benzopyran-4-on

Ledebouriellol

farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol (*f* = 132-134° (*f*_{Lit} = 97-99°))

$[\alpha]_D^{21} = -42^\circ$ (EtOH)

SASAKI et al. (1982): $[\alpha]_D^{25} = -41.8^\circ$ (CHCl₃)



Absolutkonfiguration
nach SASAKI et al. (1982)

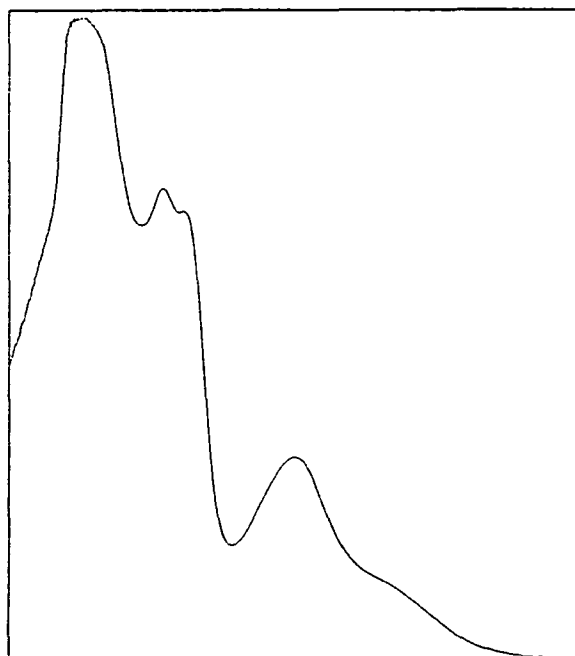
¹H-NMR:

	δ
3	6.38 <i>s</i>
4	6.40 <i>s</i>
3'	5.23 <i>t</i>
4'	2.84 <i>dd</i>
	3.08 <i>dd</i>
2H	8
	9
	10
je 3H	11,12
	1.40 <i>s</i>
	16
	17
	18
	19

* nicht erster Ordnung

$J_{4',4''} \approx 18$ Hz; $16,17 \approx 8$ Hz;

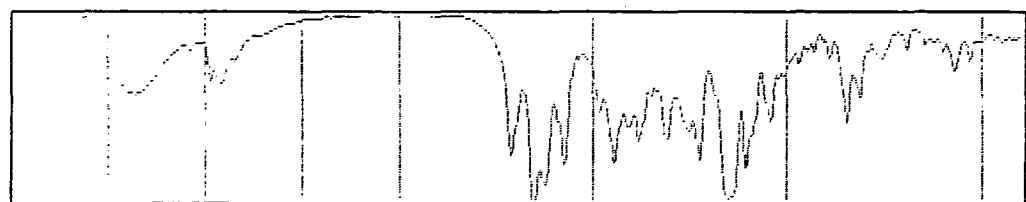
$3',4' \approx 4$ Hz; $17,18 \approx 2$ Hz



UV $\lambda_{\max}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 325(sh), 289, 256, 249, 222

IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹:

3350 m	1447 m	1043 m
1711 m	1387 m	970 w
1654 s	1309 m	848 m
1625 m	1225 m	814 w
1575 m	1150 s	
1481 w	1107 m	



4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 (cm⁻¹)

pCh4:

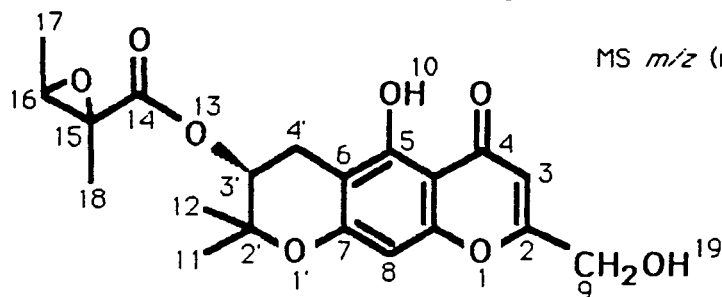
(-)-(7*S*)-6,7-Dihydro-5-hydroxy-8,8-dimethyl-2-hydroxymethyl-7-(1,2-epoxy-1-methyl-propylcarbonyloxy)-4*H*,8*H*-pyrano[3,2-*g*][1]benzopyran-4-on

Epoxyledébourellol*

farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol (*F* = 121-123°)

$$[\alpha]_D^{21} = -12^\circ \text{ (EtOH)}$$

MS *m/z* (rel. Int.): [M⁺] = 390 (9); 274 (33),
259.5 (100), 43 (8)



Absolutkonfiguration
nach SASAKI et al. (1982)

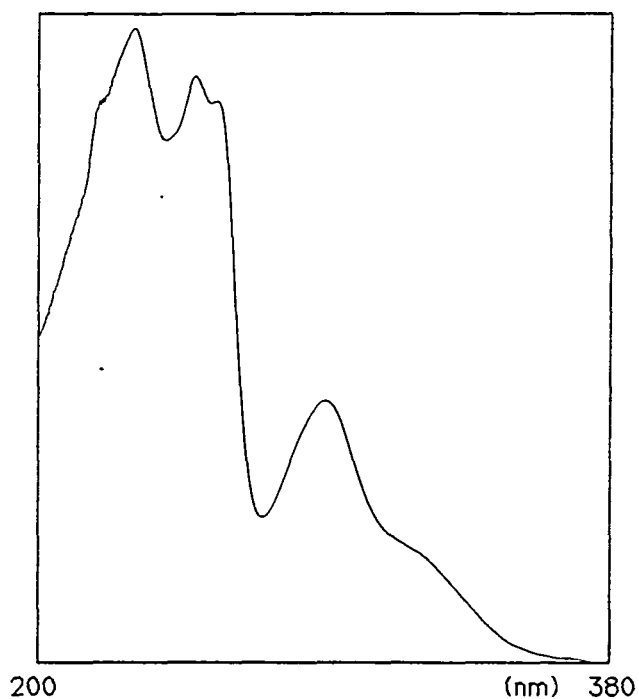
¹H-NMR:

		δ
	3	6.37 <i>s</i>
	8	6.42 <i>s</i>
	3'	5.25 <i>t</i>
	4'	2.79 <i>dd</i>
		3.05 <i>dd</i>
2H	9	4.61 <i>br s</i> *
	10	12.94 <i>s</i>
je 3H	11,12	1.40 <i>s</i>
		1.42 <i>s</i>
	16	3.05 <i>q</i>
	17	1.32 <i>d</i>
	18	1.59 <i>s</i>
	19	2.10 <i>br s</i>

* nicht erster Ordnung

J: 4',4' = 18 Hz; 16,17 = 6 Hz;

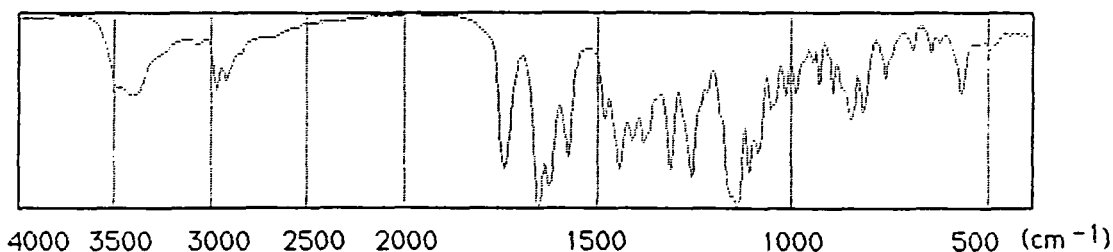
3',4' = 4 Hz



UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{Et}_2\text{O}}$ nm: 325(sh), 290, 255, 249, 229

IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹:

3479 m	1483 w	1085 m
3411 m	1445 m	930 w
1740 m	1315 m	849 m
1654 s	1259 m	842 m
1626 s	1138 s	763 w
1576 m	1109 m	571 w



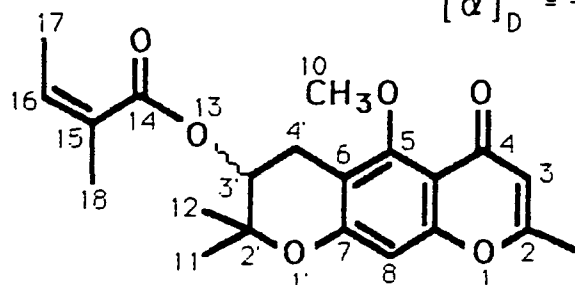
pCh5:

(-)-(7*S*)-(*E*)-6,7-Dihydro-5-methoxy-8,8-dimethyl-2-hydroxymethyl-7-(1-methyl-1-propenylcarbonyloxy)-4*H*, 8*H*-pyrano[3,2-*g*][1]benzopyran-4-on

5-Methoxy-3'-*O*-angelikoylhamaudol*

farblose Kristalle aus Et₂O/Petrol (*F* = 141-143°)

$$[\alpha]_D^{21} = -150^\circ (\text{EtOH})$$



MS *m/z* (rel. Int.): [*M*⁺] = 372 (2); 272 (21),
257 (79), 55 (52), 43 (100)

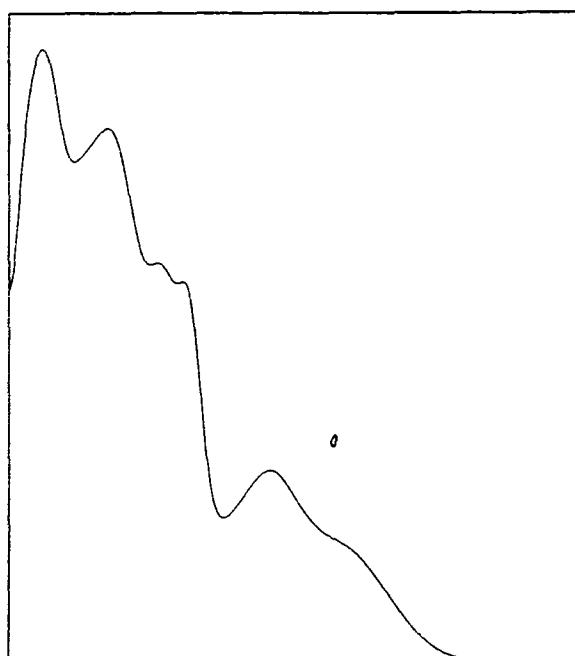
¹H-NMR:

	δ
3	6.03 <i>s</i>
8	6.42 <i>s</i>
3'	5.14 <i>t</i>
4'	2.66 <i>dd</i>
	3.09 <i>dd</i>
3H	9
3H	10
je 3H	11,12
	1.42 <i>s</i>
	1.47 <i>s</i>
16	6.14 <i>qq</i>
17	1.94 <i>dq</i>
18	1.87 <i>m</i> *

* nicht erster Ordnung

J: 4',4' ≈ 18 Hz; 16,17 ≈ 8 Hz;

3',4' ≈ 6 Hz; 17,18 ≈ 2 Hz

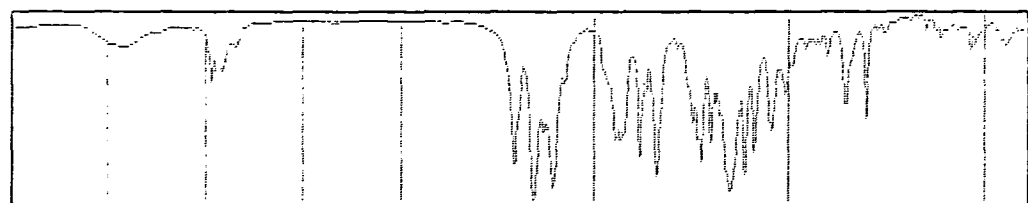


200 (nm) 380

UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm: 325(sh), 290, 255, 249, 229

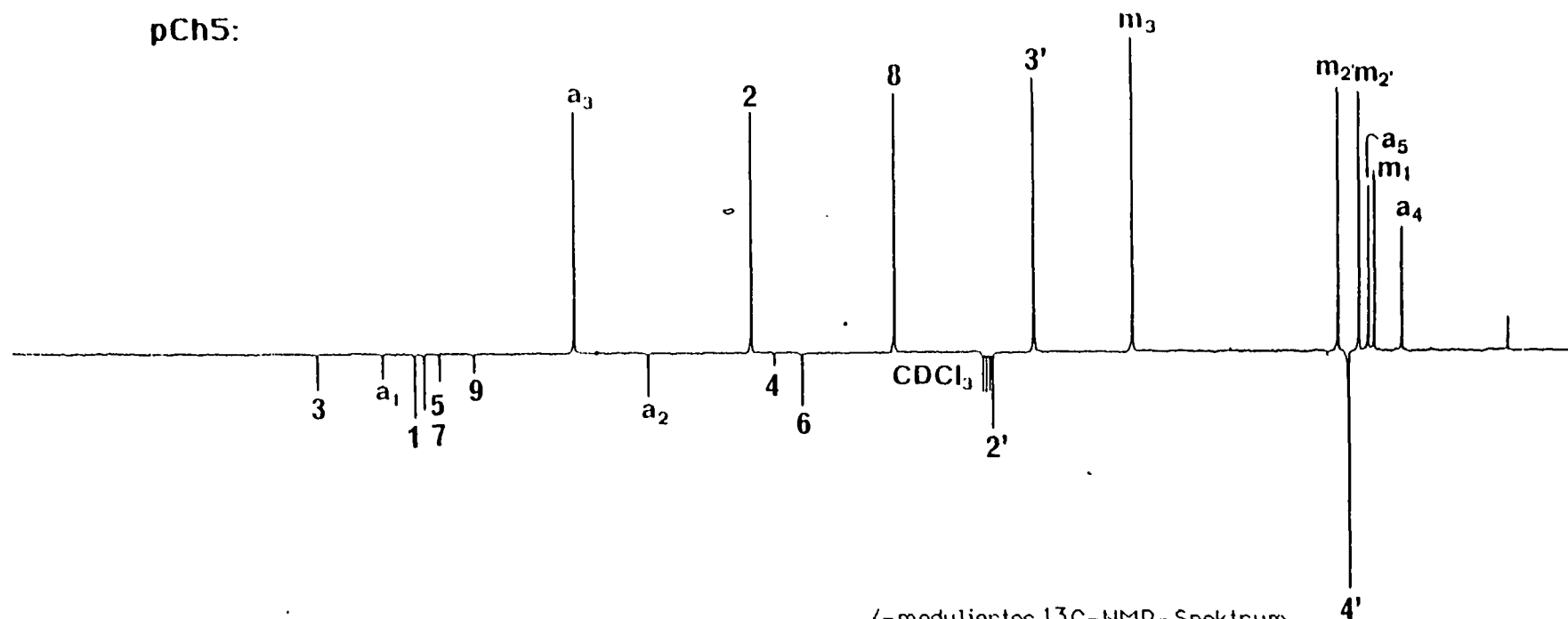
IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹:

3401 w	1341 s	857 m
1707 m	1229 m	806 m
1658 s	1200 m	
1632 m	1149 s	
1607 s	1089 m	
1432 m	1044 m	
1385 m	1009 w	



4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 500 (cm⁻¹)

pCh5:

J-moduliertes ^{13}C -NMR-SpektrumSpektraldaten (δ):

1 (162.48)	2 (112.08)	3 (176.95)	4 (108.77)
5 (161.04)*	6 (104.67)	7 (158.68)*	8 (90.91)
9 (153.51)	2' (76.20)	3' (70.09)	4' (23.65)
m1 (19.69)	m3 (55.77)	m2' (25.13)	m2' (21.98)
a1 (167.17)	a2 (127.72)	a3 (138.58)	a4 (15.72)
a5 (20.55)			

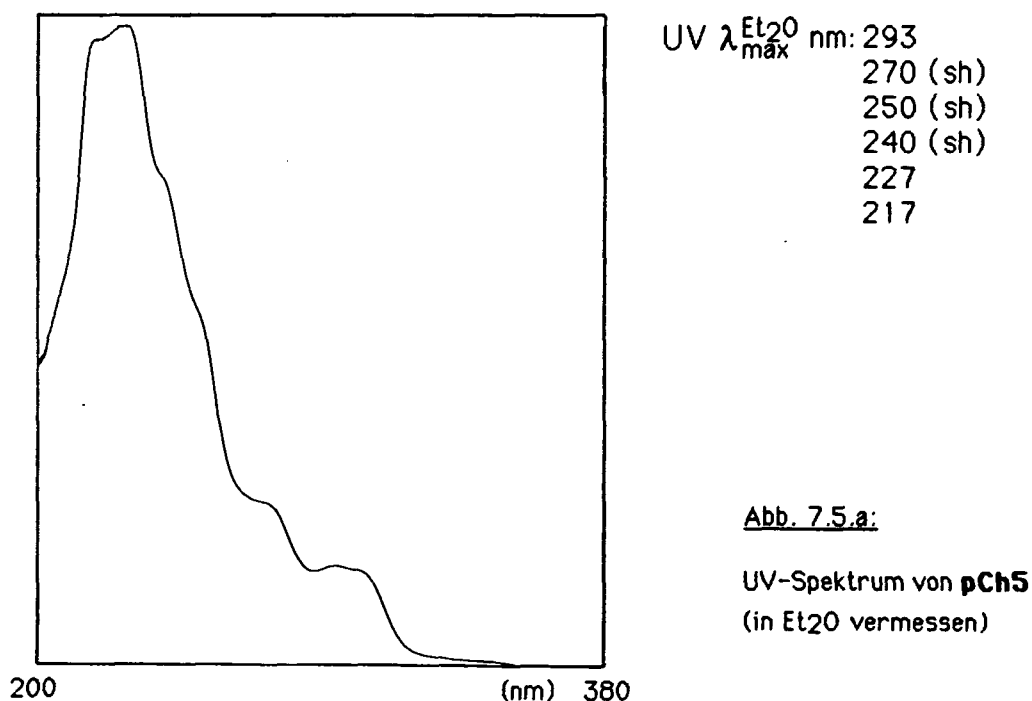
(aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die Nummerierung der Kohlenstoffatome gegenüber dem Protonenspektrum leicht verändert)

* die Zuordnung von 5 und 7 könnte auch umgekehrt sein

7.5. VERGLEICHENDE SPEKTRALANALYSE

7.5.1. UV-SPEKTROSKOPIE

Aufgrund der großen, strukturellen Ähnlichkeit ist die Unterscheidung zwischen Cumarinen und Chromonen nicht einfach. Das Fluoreszenzverhalten ist demnach auch im UV-Licht bei 366 nm nicht immer sehr aussagekräftig. Während die Anwesenheit von 5-Hydroxychromonen durch das Fehlen der Eigenfluoreszenz angezeigt wird, fluoresziert z.B. das hier erhaltene 5-Methoxyderivat mit einer hellblauen Farbe, wie sie für Cumarine typisch ist. Dennoch ist das UV-Spektrum für ein rasches Erkennen der Chromonstruktur von großer Bedeutung: Ein breites Maximum bei 290 nm mit einer sehr charakteristischen Schulter bei etwa 325 nm erwies sich im Rahmen dieser Arbeit als ein verlässliches Unterscheidungsmerkmal gegenüber den Cumarinen. Dazu trägt auch die starke Absorption im Bereich von 240 bis 250 nm bei (vgl. MURRAY et al. 1982). In diesem Bereich besitzen nämlich die Cumarinderivate meist ein Minimum. Ähnlich wie bei den Cumarinen ergeben auch die Chromone in Et₂O-Lösungen feiner strukturierte UV-Spektren, die aber im wesentlichen mit den EtOH-Spektren übereinstimmen. Eine bemerkenswerte Abweichung zeigt jedoch das Absorptionsverhalten von **pCh5**. Während sich in EtOH und MeOH das übliche Chromonspektrum ergab, wich das Absorptionsverhalten in Et₂O deutlich ab (Abb. 7.5.a). Da keine Abhängigkeit vom pH-Wert festgestellt werden konnte, wird dieser Effekt möglicherweise durch das Lösungsmittel selbst hervorgerufen. Bei allen anderen, hier isolierten Verbindungen sind aber keine, derart gravierenden UV-Unterschiede bei der Verwendung von verschiedenen Lösungsmitteln aufgetreten.



7.5.2. IR-SPEKTROSKOPIE

In der IR-Spektroskopie weisen die Chromone ebenfalls sehr große Ähnlichkeiten mit den Cumarinen auf. Da es sich in beiden Fällen um Verbindungen mit einem aromatischen Grundkörper handelt, sind die C-H-Valenzschwingungen nicht stark ausgeprägt. Chromonester lassen sich an den C-O-Valenzschwingungen knapp oberhalb von 1700 cm^{-1} leicht identifizieren. Wie bereits bei den Cumarinen erwähnt (vgl. Kap. 6.5.2), liegt auch hier im Bereich der C-C-Skelettschwingungen unter Umständen eine große Aussagekraft. Charakteristische Absorptionsmuster könnten dabei durchaus Hinweise auf bestimmte Substitutionsmuster geben (Tab. 7.5.a).

einfach substituierte Chromone

Ch	Peucenin	1645 (s), 1622 (s), 1562 (m)
-----------	----------	------------------------------

lineare Dihydropyranochromone

5-Hydroxy-2-methyl-derivate

pCh1	3'- <i>O</i> -Angelikoylhamaudol	1657 (s), 1631 (m), 1604 (m), 1589 (m), 1580 (m)
pCh2	3'- <i>O</i> -Acetylhamaudol	1639 (s), 1626 (s), 1581 (s), 1572 (s)

5-Hydroxy-2-hydroxymethylchromone

pCh3	Ledebouriellol	1654 (s), 1625 (m), 1575 (m)
pCh4	Epoxyledebouriellol	1654 (s), 1626 (s), 1576 (m)

5-Methoxy-2-methylchromone

pCh5	5-Methoxy-3'- <i>O</i> -angelikoylhamaudol	1658 (s), 1632 (m), 1607 (s), 1575 (w)
-------------	--	--

Tab. 7.5.a: Skelett-C-C-Valenzschwingungen (cm^{-1}) der verschiedenen Chromontypen im IR-Spektrum (KBr)

Die Interpretation von OH-Signalen wird bei KBr-Spektren meist durch das Auftreten von Banden, die von der Feuchtigkeit im KBr-Preßling herrühren können, beeinträchtigt. Da hier auch eine eindeutige Unterscheidung zwischen phenolischen und aliphatischen OH-Gruppen nicht möglich ist, kann höchstens von der Intensität der Banden auf die Anzahl der Hydroxylgruppen geschlossen werden. Aufgrund der hohen Komplexizität des "Fingerprint"-Bereiches können wie bei den Cumarinen (vgl. Kap. 6.5.2) kaum Zuordnungen getroffen werden.

7.5.3. ^1H -NMR-SPEKTROSKOPIE UND STRUKTURAUFKLÄRUNG

Im Gegensatz zu den Cumarinen fehlen hier die charakteristischen Doublets ($J \approx 10\text{ Hz}$) von H3

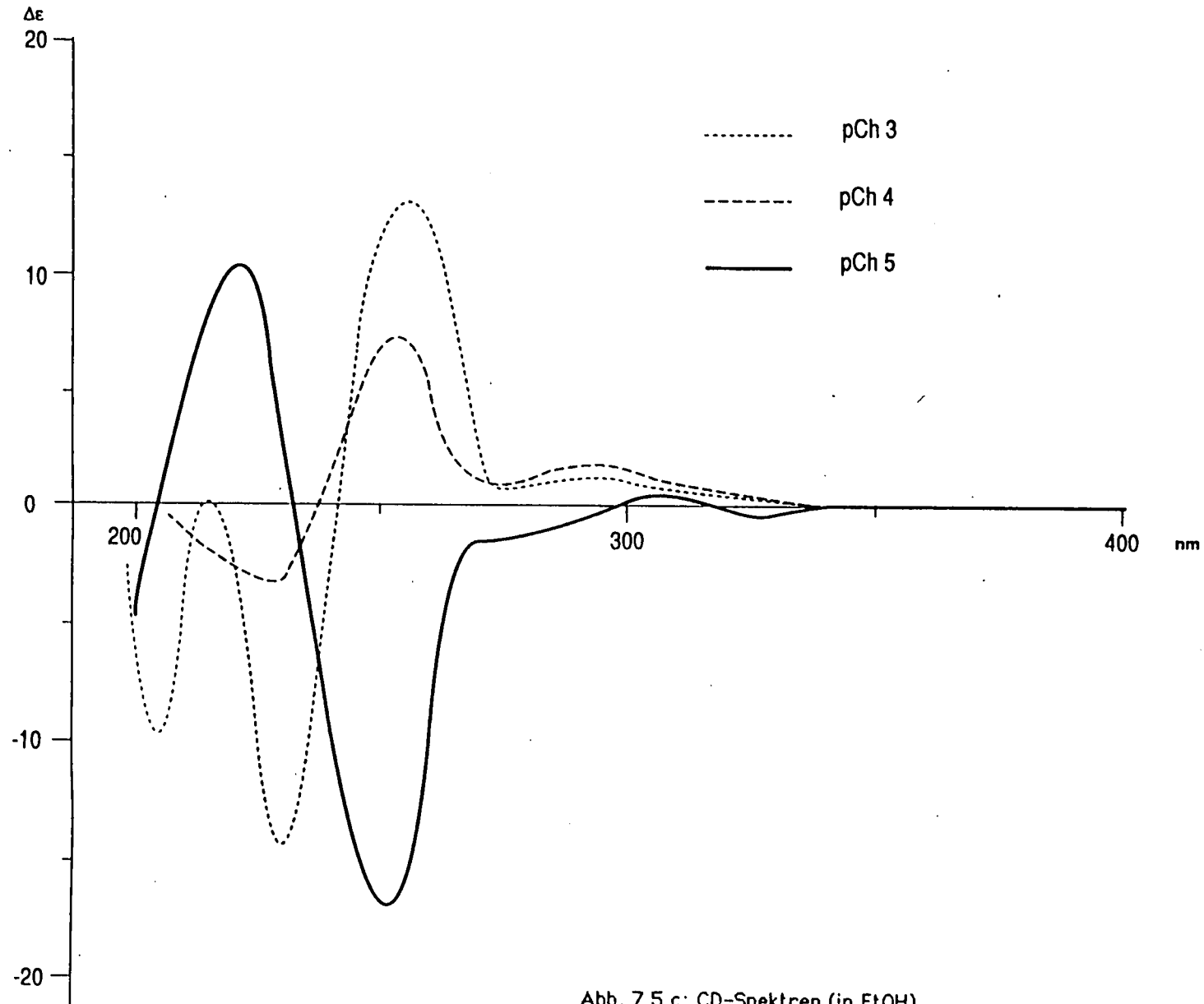


Abb. 7.5.c: CD-Spektren (in EtOH)

und H4 des Cumarinringgrundkörpers. Da in der Regel alle Positionen am Chromonskelett bis auf C3 und C8 von Substituenten besetzt sind, ergeben zwei Singulettts im Bereich von δ 6.0–6.5 den ersten Hinweis auf die Chromonstruktur. Bei 5-Hydroxychromonderivaten erscheint das am C5 gelegene Hydroxylproton zusätzlich bei δ 13. Aus der chemischen Verschiebung von H3 können außerdem Hinweise über die Beschaffenheit des Substituenten am C2 erhalten werden (Tab 7.5.b). Wenn anstatt der Methylgruppe eine Hydroxymethylengruppe am C2 vorliegt, kommt es zu einer Verschiebung von H3 von δ 6.0 zu tieferem Feld (δ 6.4). Das Singulett der C9-Protonen bei δ 2.3–2.4 wird dann ebenfalls zu tieferem Feld (δ 4.6) verschoben. Im Vergleich mit Literaturangaben (SASAKI et al. 1982) konnten die Verbindungen **pCh1–pCh5** als lineare Dihydropyranochromone identifiziert werden. Genau wie bei den Cumarinen ergibt hier der Vergleich mehrerer, ähnlicher Verbindungen zusätzliche Strukturhinweise. Das ABX-System der Protonen H3' und der beiden H4' weist zwar eindeutig auf einen Dihydropyranring hin, klärt aber nicht dessen Position (angular oder linear). Im Rahmen dieser Arbeit gelang es dann aber durch Vergleich der Spektren aller erhaltenen Verbindungen, diese Frage eindeutig zu klären: Die Methoxylisierung am C5 (**pCh5**) beeinflusst nämlich die Verschiebung der Ringprotonen des Dihydropyranringes, nicht aber die von H8 (Tab. 7.5.2).

	Protonen am	C3'	C4'	C8	C9	C3
Ch	Peuceenin			6.40 <i>s</i>	2.37 <i>s</i>	6.08 <i>s</i>
pCh1	3'-O-Angelikoyl hamaudol	5.25 <i>t</i>	2.84 <i>dd</i> 3.09 <i>dd</i>	6.42 <i>s</i>	2.38 <i>s</i>	6.06 <i>s</i>
pCh2	3'-O-Acetyl hamaudol	5.18 <i>t</i>	2.81 <i>dd</i> 3.04 <i>dd</i>	6.42 <i>s</i>	2.37 <i>s</i>	6.08 <i>s</i>
pCh3	Ledebouriellol	5.23 <i>t</i>	2.84 <i>dd</i> 3.08 <i>dd</i>	6.40 <i>s</i>	4.61 <i>br s</i>	6.38 <i>s</i>
pCh4	Epoxyledebouriellol	5.25 <i>t</i>	2.79 <i>dd</i> 3.05 <i>dd</i>	6.42 <i>s</i>	4.61 <i>br s</i>	6.42 <i>s</i>
pCh5	5-Methoxy-3'-O-Angelikoylhamaudol	5.14 <i>t</i>	2.66 <i>dd</i> 3.09 <i>dd</i>	6.42 <i>s</i>	2.27 <i>s</i>	6.03 <i>s</i>

Tab. 7.5.b: charakteristische ^1H -NMR Daten von Chromonen

Die Identifizierung der Säurekomponenten der veresterten Chromone wurde detailliert in Kap. 6.5.3 behandelt. Aufgrund der charakteristischen Protonensignale der Säuren ist hier eine eindeutige Zuordnung möglich. Das Aufspaltungsmuster der Dihydropyranringprotonen weist auf eine Veresterung an der Position 3' hin.

Um die Absolutkonfiguration der Chromone **pCh3**, **pCh4** und **pCh5** mit Literaturangaben (SASAKI et al. 1982) zu ermöglichen, wurden die CD-Spektren dieser Verbindungen aufgenommen (Abb. 7.5.c). Da Ledebouriellol (**pCh3**) und Epoxyledebouriellol (**pCh4**) den gleichen, positiven Cotton-Effekt aufweisen, besitzen sie die gleiche Absolutkonfiguration. Für das gleiche Enantiomer von

Ledebourlellol geben SASAKI et al. (1982) die Absolutkonfiguration des Angelikasäureesters als *S* an. Überraschenderweise zeigte die Methoxyverbindung **pCh5** einen negativen Cotton-Effekt. Es wird beabsichtigt, nach weiteren Untersuchungen detaillierter auf die Struktur dieser Chromone in einer eigenen Publikation einzugehen.

8. ERGEBNISSE

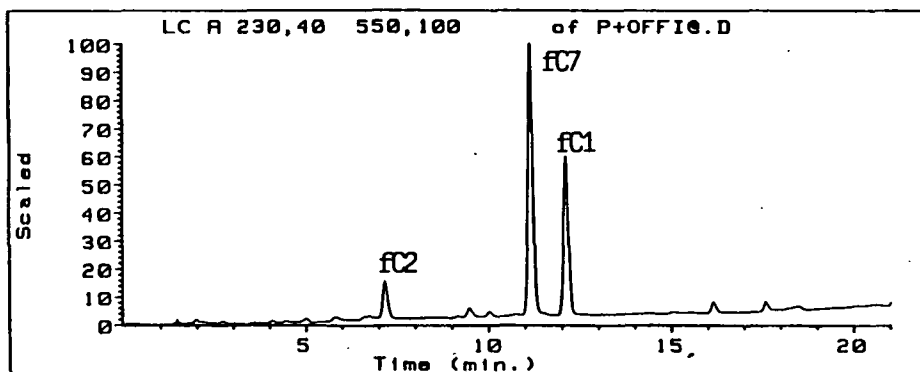
Bei 13 europäischen *Peucedanum*-Arten wurde die unterschiedliche Derivatentfaltung bei vier verschiedenen Stoffklassen vergleichend analysiert. Das Untersuchungsmaterial stammte dabei ausschließlich von Wildpopulationen (Herkunftsverzeichnis in Kap. 3, 25–27). Um eine Vergleichbarkeit der Stoffmuster zu gewährleisten, wurden alle Pflanzen im blühenden Zustand gesammelt und extrahiert. Darüberhinaus wird bei *P. oreoselinum* auch noch ein Vergleich bezüglich der geographischen, infraspezifischen Variabilität präsentiert. Von den hier berücksichtigten Stoffklassen der Polyacetylene, Cumarine, Chromone und der olefinischen und acetylenischen Butenolide konnten 49 verschiedene Verbindungen isoliert und identifiziert werden. Davon erwiesen sich 6 als bisher unbekannt. Ein erster, informativer Überblick über die Verbreitung der charakteristischen Strukturtypen bei 10 österreichischen *Peucedanum*-Arten sowie die Strukturaufklärung neuer Butenolid-Derivate aus *P. alsaticum* sind bereits veröffentlicht worden. (HADAČEK et al. 1987, 1988). In den Kapiteln 4–7 sind von sämtlichen, hier isolierten Verbindungen die entsprechenden Spektraldaten zusammengefaßt.

In der Folge informieren Reversed Phase-HPLC-Chromatogramme über die unterschiedliche Zusammensetzung der Gesamtextrakte der verschiedenen *Peucedanum*-Arten. Die Reihung erfolgte dabei nach chemischen Gesichtspunkten. Eine eindeutige, strukturelle Zuordnung zu den einzelnen Peaks war aber erst nach einer vorhergehenden Isolierung und vollständigen Identifizierung möglich (Kap. 3). Besonders aussagekräftig erwiesen sich dabei die während der HPLC-Trennung vom UV-Diodenarraydetektor simultan aufgenommenen und abgespeicherten UV-Spektren. Eine gute Kenntnis von UV-Spektren und Retentionszeiten stellt dann nicht nur die Grundlage für Voraussagen über Stoffausstattungen dar, sondern wird im Rahmen einer umfangreichen UV-Spektrenbibliothek zukünftig Computeranalysen wesentlich erleichtern. Da alle Verbindungen bei einer Detektionswellenlänge von 230 nm erfaßt worden sind, lassen die einzelnen Peak-Intensitäten aufgrund der unterschiedlichen Extinktionswerte der einzelnen Verbindungen nicht immer auf ihre Mengenverhältnisse schließen. Ein Einblick in die relativen Mengen von verschiedenen angularen und linearen Furanocumarinen wird beispielhaft bei *P. palustre* gegeben. Dabei wurde ein Teil des Gesamtextrakts vollständig aufgetrennt und die Mengen der Einzelverbindungen ausgewogen. Eine wichtige Voraussetzung für eine fundierte quantitative Analyse wäre demnach die Ermittlung der Extinktion für jede einzelne Verbindung von einer Lösung bekannter Konzentration.

8.1. *P. officinale*

Die stark verholzten, meist mächtig ausgebildeten Wurzeln von *P. officinale* enthalten im Vergleich zu anderen Vertretern der *Apiaceae* sehr große Mengen von Furanocumarinen. Diese fallen bereits beim Einengen des Extrakts reichlich aus. Darüber berichtete schon SCHLATTER (1833), der dabei auch die Hauptverbindung, Peucedanin, entdeckt hat. Die genaue Strukturaufklärung dieser Verbindung gelang allerdings erst SPÄTH & KLAGER (1933a).

PEU13: (HPLC UT)



fc1 ... Isoimperatorin
fc2 ... (±)-Oxypeucedanin
fc7 ... Peucedanin

In neueren Untersuchungen von GONZALEZ et al (1976a), TAMAS et al. (1979) und DABINE LENGYEL et al. (1986) wurden neben den Hauptverbindungen weitere Cumarinderivate genannt, die aber meist nur in Spuren vorkommen. Aus den oberirdischen Teilen isolierten GONZALEZ et al (1976a) unter anderem das einfach substituierte Cumarinderivat Officinalin, das bereits früher schon von SOINE et al. (1973) unter dem Namen Peuruthenicin aus *P. ruthenicum* M.B. beschrieben worden war (Abb. 8.1.a). Der Anteil dieser Verbindung an der Gesamtmenge liegt jedoch weit unter 1%.

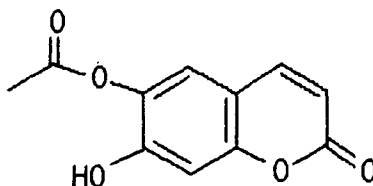
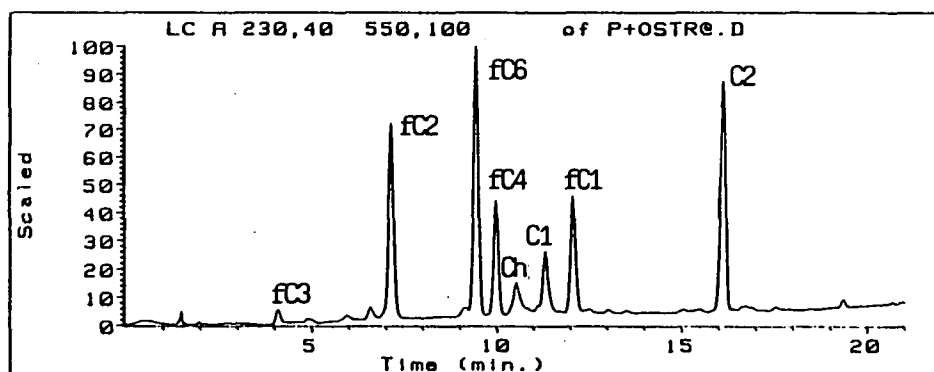


Abb. 8.1: Peuruthenicin (Officinalin)

8.2. *P. ostruthium*

Ähnlich wie bei *P. officinale* enthalten auch die Rhizome von *P. ostruthium* große Mengen von linearen Furanocumarinen. Daneben kommen aber auch einfach substituierte Cumarine vor. Davon stellt Ostruthin mit seinem 40 %igen Anteil an der Gesamtmenge mit Abstand die Hauptverbindung dar. Diese wurde erstmals von GORUP-BESANEZ (1874) aus dieser Pflanze isoliert und charakterisiert. SPÄTH und seine Mitarbeiter untersuchten ebenfalls *P. ostruthium* und konnten dabei die richtige Struktur von Isoimperatorin (SPÄTH & KAHOVEC 1933), Osthohol (SPÄTH & PESTA 1933), Imperatorin (SPÄTH & HOLZEN 1933), Oxypeucedanin (SPÄTH & KLAGER 1933b), Ostruthol (SPÄTH & v. CHRISTIANI 1933) und vom Chromon Peucenin (SPÄTH & EITER 1941) erstmals ermitteln. Neuere Untersuchungen (KHALED et al. 1975a; REISCH et al. 1975a, 1975b; VARGA et al. 1976, 1978, 1979) informierten dann noch über weitere Furanocumarin- und Chromonverbindungen, die aber nur in sehr geringen Mengen vorkommen. Dabei wurde auch ein glykosidiertes, lineares Furanocumarin (Abb. 8.2.) entdeckt (KHALED et al. 1975b).

PEU19: (HPLC UT)



- fc3** ... Oxypeucedanin-hydrat
- fc2** ... (±)-Oxypeucedanin
- fc6** ... Imperatorin
- fc4** ... Ostruthol
- Ch** ... Peucenin
- C1** ... Osthohol
- fc1** ... Isoimperatorin
- C2** ... Ostruthin

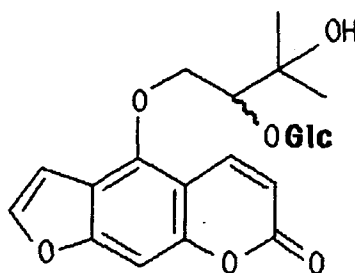
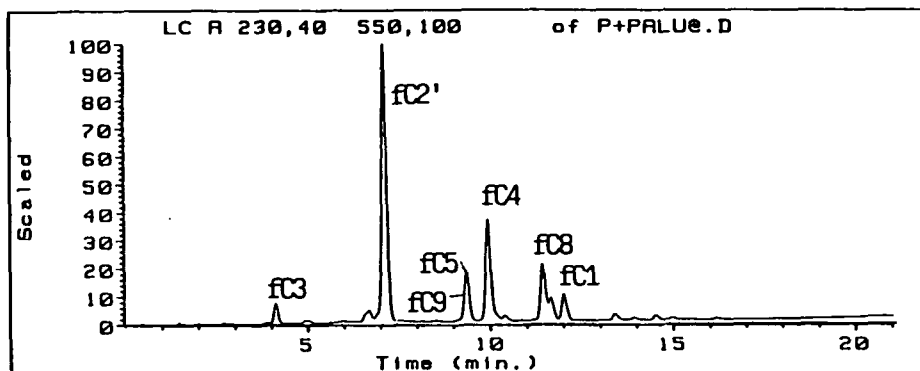


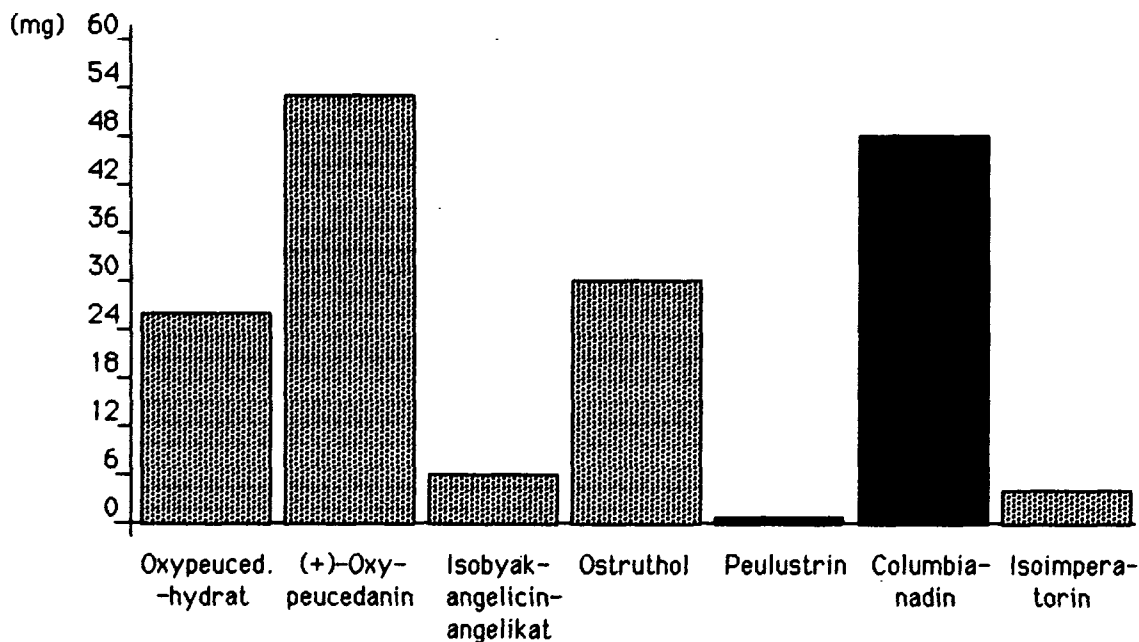
Abb. 8.2

8.3. *P. palustre*

PEU21:
(HPLC UT)



fc3 ... Oxypeucedanin-hydrat
 fc2' ... (+)-Oxypeucedanin
 fc5 ... Isobyakangelicin-angelikat
 fc9 ... Peulustrin
 fc4 ... Ostruthol
 fc8 ... Columbianadin
 fc1 ... Isoimperatorin



Extraktkomponenten: lineare Furanocumarine
 angulare Dihydrofuranocumarine

Abb. 8.3: Mengenvergleich der verschiedenen Cumarine aus einem Teil des Gesamtextrakts von *P. palustre*

Ähnlich wie bei den anderen furanocumarinreichen *Apiaceen* lassen auch die Wurzeln von *P. palustre* bereits durch ihren süßlichen Geruch auf große Mengen derartiger Verbindungen schließen. Neben den linearen Furanocumarinen mit (+)-Oxypeucedanin als Hauptverbindung kommen hier

aber auch angulare Dihydrofuranocumarine vor. Aufgrund der unterschiedlichen Absorption bei 230 nm zeigt das abgebildete Chromatogramm (+)-Oxypeucedanin als alleinige Hauptverbindung. Eine präparative Auftrennung des Gesamtextraktes zeigte, daß Columbianadin und (+)-Oxypeucedanin in etwa gleich großen Mengen vorkommen (Abb. 8.3).

Die hier erhaltenen Ergebnisse stimmen recht gut mit den Untersuchungen von NIELSEN & LEMMICH (1964a, 1965b) überein. Nach den Mengenangaben dieser Autoren enthielt aber deren Herkunft dreimal soviel Columbianadin als (+)-Oxypeucedanin. Für die Existenz mehrerer chemischer Rassen würden auch die Befunde von LESKOVA & ANANICHEV (1969), BIEGANOWSKA & GLOWNIAK (1988) und VUORELA (1988) sprechen. Demnach gibt es auch Herkünfte, in deren Stoffmustern Imperatorin (**IC6**) und Bergapten (Abb. 6.2.g) in relevanten Mengen akkumuliert werden.

8.4. *P. oreoselinum*

Die Hauptkomponente des Wurzelextraktes ist, wie aus dem HPLC bereits deutlich ersichtlich ist, das angulare Dihydrofuranocumarin Athamantin (**pc11**). Die Benennung dieser Verbindung geht auf SCHNEDERMANN & WINCKLER (1844) zurück. Diesen Autoren war diese Pflanze seinerzeit noch unter dem Namen *Athamanta oreoselinum* L. bekannt. Weiters wurde in dieser Arbeit auch bereits darauf hingewiesen, daß diese Substanz in *Athamanta cervaria* L. (= *P. cervaria*) nicht gefunden werden konnte. Die genaue Struktur dieser Verbindung konnte erst von SPATH & SCHMID (1940) und dann von HALPERN et al. (1957) ermittelt werden. Aus den Früchten beschrieb PROKOPENKO (1964) das strukturell mit Athamantin verwandte Peucenidin. LEMMICH et al. (1970), die die Cumarine von *P. oreoselinum* eingehender untersucht hatten, gaben neben weiteren Cumarinderivaten auch eine korrigierte Struktur für Peucenidin an. Kürzlich wurde von LEMMICH & GYLLE (1988) ein weiteres angulares Dihydrofuranocumarin aus *P. oreoselinum* beschrieben. Dieser Diester unterscheidet sich von den anderen, aus dieser Pflanze isolierten Derivaten durch die ungewöhnliche Substituierung an einer der Methylgruppen des Isopropylrestes (Abb. 8.4). Darüberhinaus ist LEMMICH (1979, 1981) aber auch auf das Vorkommen von Falcarindiol und Diterpenen in dieser Pflanze näher eingegangen. Die von LESCOVA & ANANICHEV (1969) angegebenen Furanocumarine Peucedanin (**fc7**) und Imperatorin (**fc6**) konnten bei dieser Untersuchung jedoch nicht gefunden werden.

Da für die vorliegende Untersuchung Material aus Niederösterreich (**PEU15**), Oberitalien (**PEU16**) und Schweden (**PEU17**) vorlag, konnte für *P. oreoselinum* ein Vergleich über die geographische Variabilität der Stoffmuster durchgeführt werden. Wie jedoch aus den HPLC-Untersuchungen deutlich hervorgeht, ist die Zusammensetzung der verschiedenen Extrakte weitgehend vergleichbar. In allen Herkunftlen ist Athamantin die Hauptverbindung. Mit Ausnahme eines *trans*-konfigurierten Cumarins geben GONZALEZ et al. (1976b) auch für *P. bourgaei* Lange in Willk. & Lange, das vermutlich mit *P. oreoselinum* identisch ist, die gleiche Cumarinausstattung an.

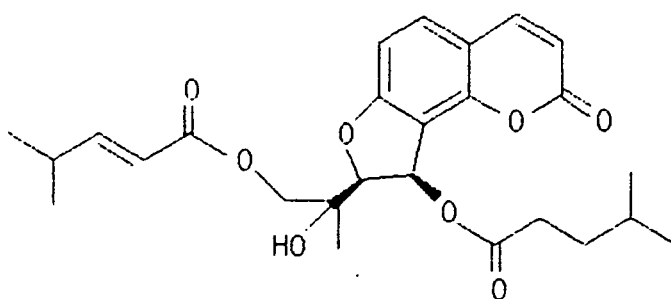
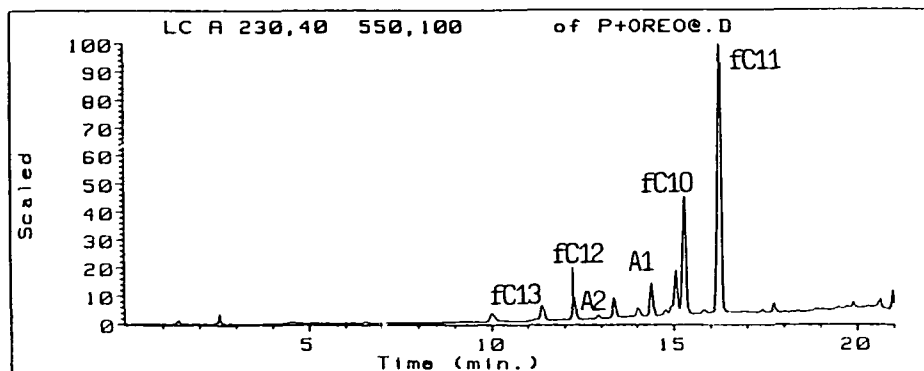
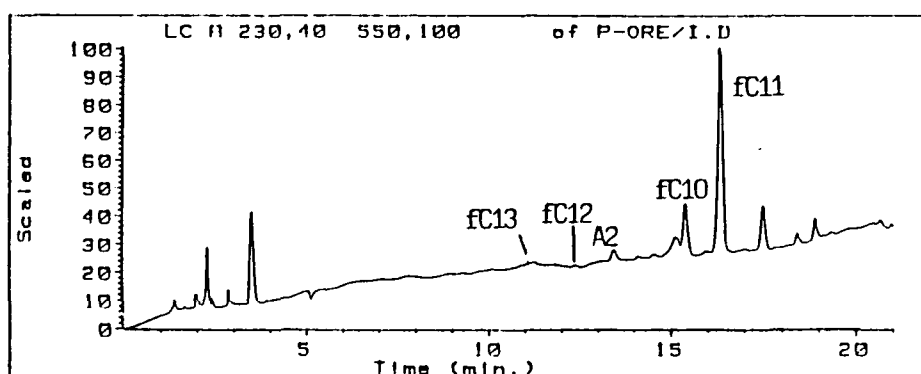


Abb. 8.4. angulares Dihydrofuranocumarinderivat aus *P. oreoselinum*

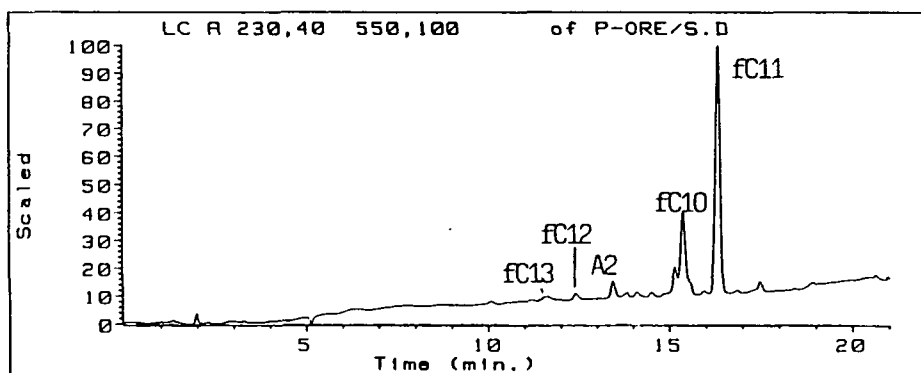
PEU14 (Niederösterreich):
(HPLC UT)



PEU16 (Oberitalien):
(HPLC UT)



PEU17 (Schweden):
(HPLC UT)

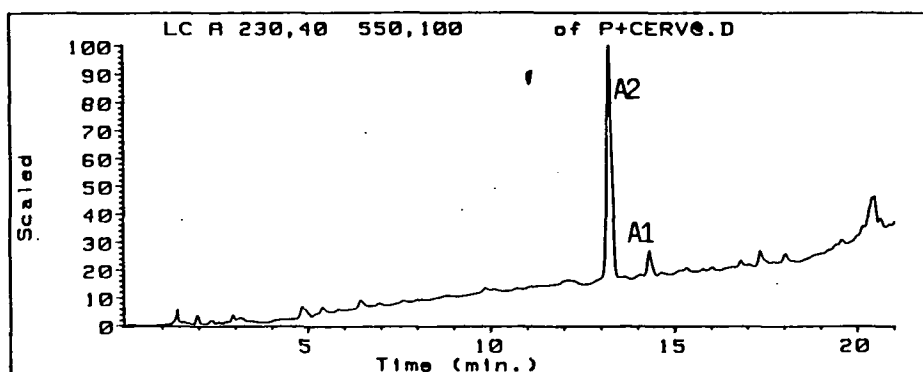


fc13 ... Peucenidin
fc12 ... Dihydropeucenidin
A2 ... Falcarindiol
A1 ... Falcarinolol
fc10 ... Oreoselol-isovalerat
fc11 ... Athamantin

8.5. *P. cervaria*

P. cervaria gehört zu jenen *Peucedanum*-Arten, die keine Cumarine akkumulieren. Dies konnte bei beiden, in der vorliegenden Arbeit untersuchten Herkünften (**PEU11** und **PEU12**) festgestellt werden. Dabei konnten jedoch erstmals große Mengen von C17-Acetylenen identifiziert werden.

PEU11:
(HPLC UT)



A2 ... Falcarindiol

A1 ... Falcarinolon

8.6. *P. austriacum*

Auf das Vorkommen von C13-Acetylenen in den Wurzeln und Grundachsen von *P. austriacum* wiesen bereits BOHLMANN et al. (1973) hin. Gemeinsam mit C13-Acetylenen kommt hier das C17-Acetylen Falcarindiol vor. Darüberhinaus konnten hier auch noch die erstmals bei *P. alsaticum* beschriebenen olefinischen Butenolide festgestellt werden. Lineare Dihydropyranochromone und angulare Dihydropyranocumarine wurden bereits von STEFANOVIĆ et al. (1984) für die oberirdischen Teile von *P. austriacum* angegeben. Im Gegensatz zur vorliegenden Untersuchung kommen dabei ausschließlich epoxidierte Angelikasäureester vor. KOZOVSKA et al. (1981) berichten außerdem noch über die Isolierung eines Chromonglykosids aus dem MeOH-Extrakt dieser Pflanze (Abb. 8.6).

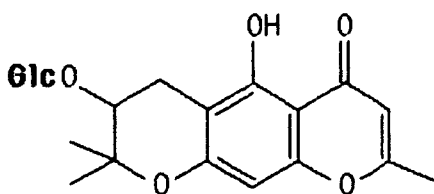
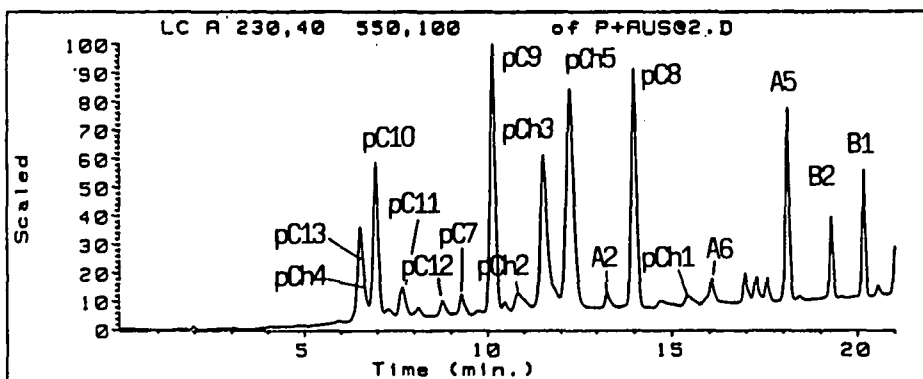


Abb 8.6:

PEU7:
(HPLC UT)

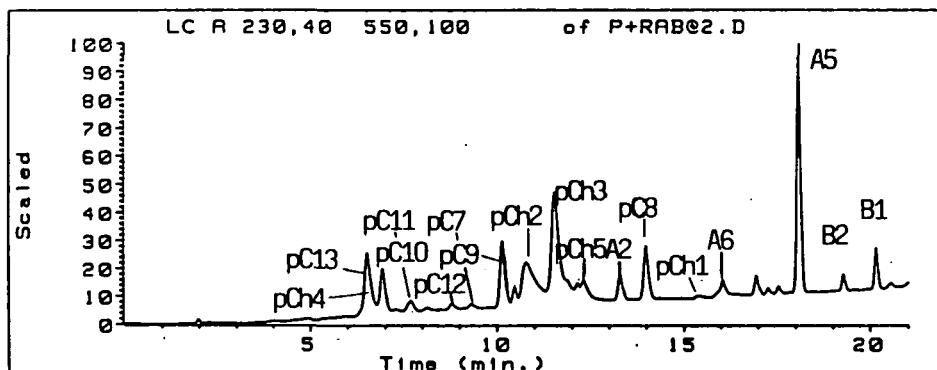


pCh4	... Epoxyledebourielol
pC13	... <i>trans</i> -Dioxyanomalin
pC10	... <i>cis</i> -Epoxypteryxin
pC12	... <i>cis</i> -Dioxyanomalin
pC11	... <i>trans</i> -Epoxypteryxin
pC7	... Isopteryxinalkohol
pC9	... Pteryxin
pCh2	... 3'-O-Acetylhamäudol
pCh3	... Ledebourielol
pCh5	... 5-Methoxy-3'-O-angelikoylhamäudol
A2	... Falcarindiol
pC8	... Anomalin
pCh1	... 3'-O-Angelikoylhamäudol
A6	... Aethusanol A
A5	... Aethusin
B2	... olefinisches Butenolid (Linolsäure)
B1	... olefinisches Butenolid (Ölsäure)

8.7. *P. rablense*

P. rablense ist mit *P. austriacum* nahe verwandt und wird manchmal auch nur als Unterart gewertet. Dies zeigt auch die weitgehend ähnliche Zusammensetzung der Wurzelextrakte. Auffallend ist hier nur die weitaus stärkere Akkumulation von Aethusin (**A5**). Auch die im Botanischen Garten der Universität Wien kultivierten Pflanzen (Herkunft unbekannt) ergaben das gleiche Bild.

PEU23: (HPLC UT)

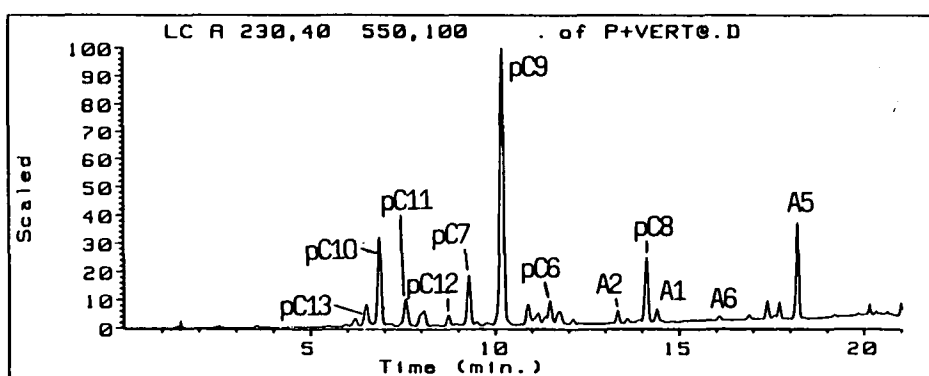


- pCh4** ... Epoxyledébourellol
- pC13** ... *trans*-Dioxyanomalin
- pC10** ... *cis*-Epoxypteryxin
- pC12** ... *cis*-Dioxyanomalin
- pC11** ... *trans*-Epoxypteryxin
- pC7** ... Isopteryxin-alkohol
- pC9** ... Pteryxin
- pCh2** ... 3'-*O*-Acetylhamaudol
- pCh3** ... Ledébourellol
- pCh5** ... 5-Methoxy-3'-*O*-angelikoylhamaudol
- A2** ... Falcarindiol
- pC8** ... Anomalin
- pCh1** ... 3'-*O*-Angelikoylhamaudol
- A6** ... Aethusanol A
- A5** ... Aethusin
- B2** ... olefinisches Butenolid (Linolsäure)
- B1** ... olefinisches Butenolid (Ölsäure)

8.8. *P. verticillare*

Die Auftrennung des Wurzelextraktes von *P. verticillare* ergab, wie bei den beiden vorhin genannten Arten, eine Fülle von angularen Dihydropyranocumarinen. Daneben kommen aber auch C17- und C13-Polyacetylene zusammen vor. Auf das Auftreten von Aethusin und strukturell verwandten Acetylenen haben bereits BOHLMANN et al. (1961) hingewiesen. Während die Cumarin- und Polyacetylenzusammensetzung stark an *P. austriacum* und *P. rablense* erinnern, konnten hier aber keine Butenolide und Chromone gefunden werden.

PEU27: (HPLC UT)

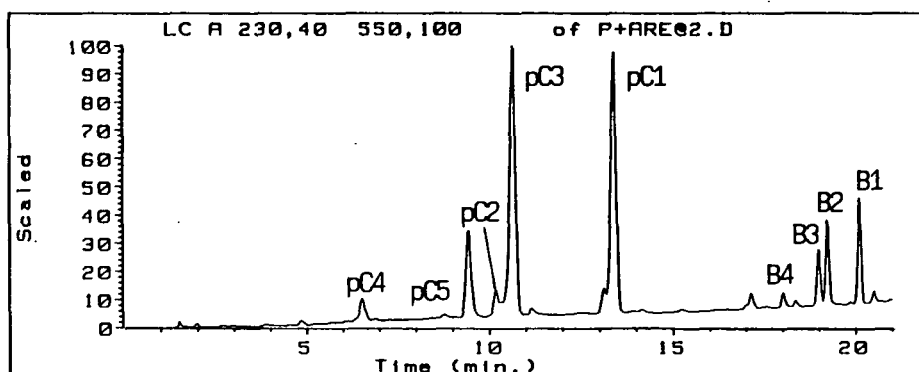


- pC13 ... *trans*-Dioxyanomalin
- pC10 ... *cis*-Epoxypteryxin
- pC12 ... *cis*-Dioxyanomalin
- pC11 ... *trans*-Epoxypteryxin
- pC7 ... Isopteryxin-alkohol
- pC9 ... Pteryxin
- pC6 ... Selinidin
- A2 ... Falcarindiol
- pC8 ... Anomalin
- A1 ... Falcarinolon
- A6 ... Aethusanol A
- A5 ... Aethusin

8.9. *P. arenarium*

Die Pfahlwurzeln von *P. arenarium* sind bereits intensiv auf Cumarine untersucht worden. Besonders charakteristisch erwiesen sich dabei große Mengen von linearen Dihydropyrano-cumarinen (BUBEVA-IVANOVA & ZHELEVA 1972; ZHELEVA et al. 1971, 1972, 1976a, 1976b). In der vorliegenden Untersuchung konnte das Auftreten dieses, bisher noch in keiner anderen *Peucedanum*-Art gefundenen Cumarintyps bestätigt werden. Die von ZHELEVA et al. (1976a) angegebenen, chlorierten Derivate wurden jedoch nicht gefunden. Dafür konnten aber die, bisher noch nicht beschriebene Cumarinderivate **pC2** und **pC5** isoliert werden. Systematisch bemerkenswert ist darüberhinaus auch noch das Auftreten von vier verschiedenen olefinischen Butenoliden.

PEU4: (HPLC UT)

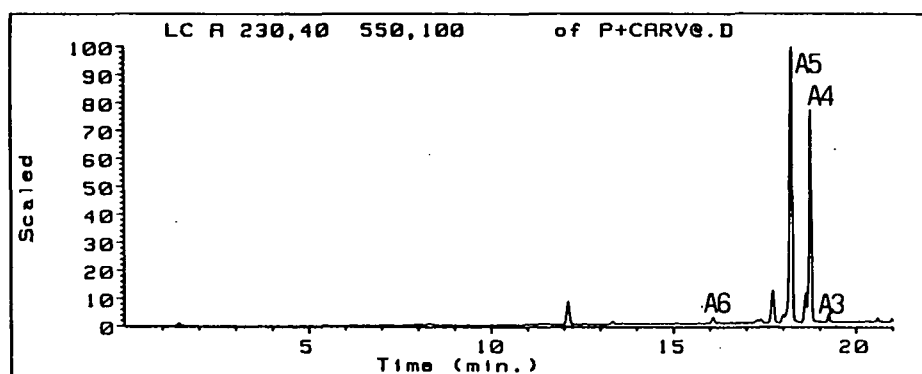


- pC4** ... Peuarenin
- pC5** ... *trans-p*-Cumaroylarenin
- pC2** ... Isopeuarenarin
- pC3** ... Peuarenarin
- pC1** ... Xanthalin
- B4** ... olefinisches Butenolid (Tetraen)
- B3** ... olefinisches Butenolid (Trien)
- B2** ... olefinisches Butenolid (Linolsäure)
- B1** ... olefinisches Butenolid (Ölsäure)

8.10. *P. carvifolia*

Der Wurzelextrakt von *P. carvifolia* ist eindeutig durch das Vorherrschen von Polyacetylenen gekennzeichnet. Im Gegensatz zu *P. cervaria* handelt es sich hier aber um C13-Acetylene. Auf die fehlende Akkumulation der Cumarine wurde bereits von KUZMANOV et al. (1981) im Rahmen einer chemotaxonomischen Studie hingewiesen.

PEU10:
(HPLC UT)

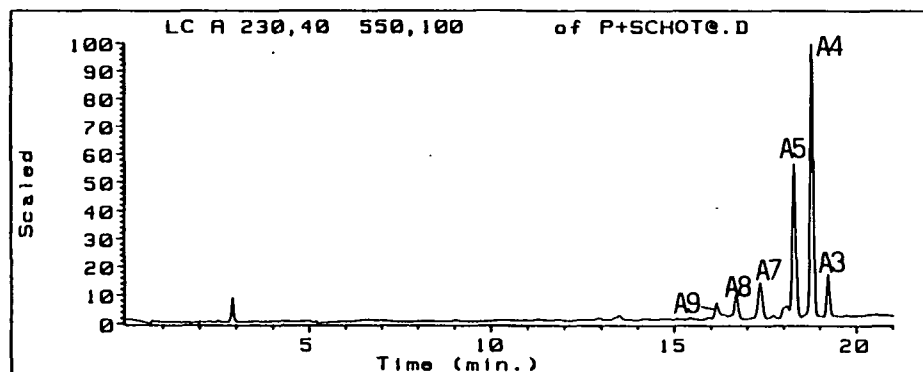


- A6** ... Aethusanol A
- A5** ... Aethusin
- A4** ... C13-Dien-in-dien
- A3** ... C13-En-in-dien

8.11. *P. schottii*

P. schottii ist mit *P. carvifolia* nahe verwandt und wurde bisher noch nicht phytochemisch untersucht. Wie bei *P. carvifolia* dominieren auch hier die C13-Acetylene (**A3-A5**); jedoch kommt es zusätzlich noch zur Ausbildung von biogenetisch nahe verwandten C14-Acetylenen (**A7-A9**). Genauso wie bei *P. carvifolia* konnten keine Cumarine nachgewiesen werden.

PEU24:
(HPLC UT)

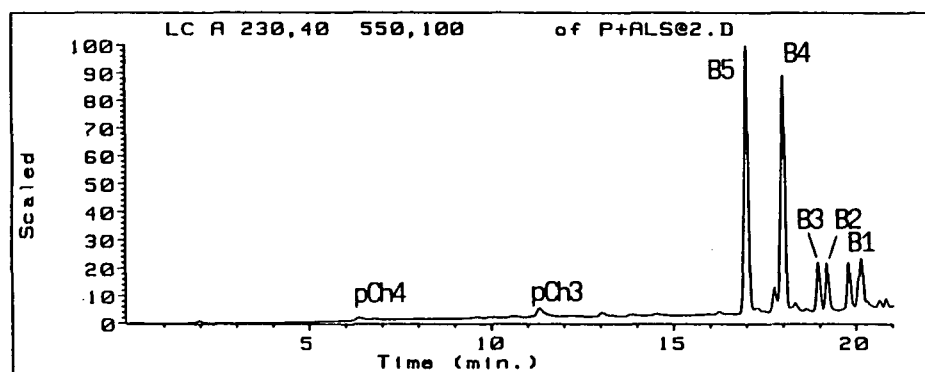


- A7** ... C14-En-in-dien-acetat
- A8** ... C14-Dien-in-dien-acetat
- A9** ... C14-En-diin-dien-acetat
- A5** ... Aethusin
- A4** ... C13-Dien-in-dien
- A3** ... C13-En-in-dien

8.12. *P. alsaticum*

Durch das deutliche Vorherrschen von olefinischen und acetylenischen Butenoliden unterscheidet sich der Wurzelextrakt vom *P. alsaticum* deutlich von allen bisher behandelten *Peucedanum*-Arten (BOHLMANN & GRENZ 1971, HADAČEK et. al. 1987). Durch die HPLC-Analyse konnten hier erstmals auch kleine Mengen von Chromonen festgestellt werden. Während ein Derivat (**pCh3**) mit der MPLC isoliert und identifiziert werden konnte, wurde das Vorkommen des zweiten nur durch Vergleich von UV-Spektrum und Retentionszeit ermittelt.

PEU2:
(HPLC UT)

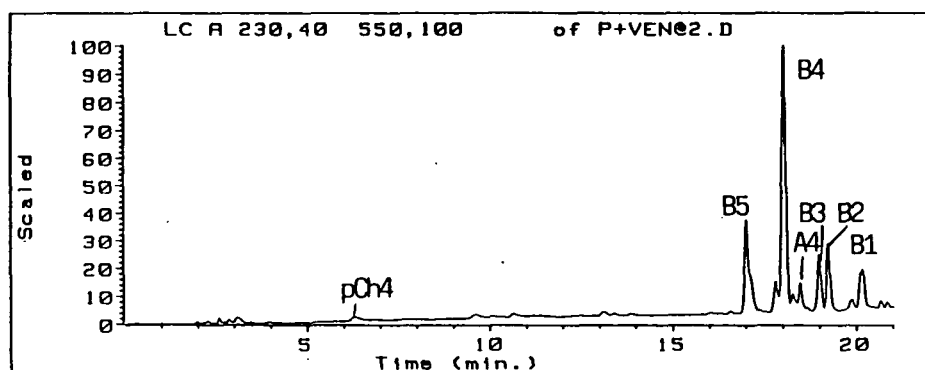


- pCh4** ... Epoxyledebouriellol
- pCh3** ... Ledebouriellol
- B5** ... acetylenisches Butenolid
- B4** ... olefinisches Butenolid (Tetraen)
- B3** ... olefinisches Butenolid (Trien)
- B2** ... olefinisches Butenolid (Linolsäure)
- B1** ... olefinisches Butenolid (Ölsäure)

8.13. *P. venetum*

P. venetum ist mit *P. alsaticum* nächst verwandt. Diese enge Beziehung wird hier auch durch die vorherrschende Butenolidausstattung zum Ausdruck gebracht. Neben kleinen Mengen von Chromonen konnte in dieser Art auch noch zusätzlich eine C13-Acetylenverbindung festgestellt werden.

PEU25:
(HPLC UT)



- pCh4** ... Epoxydebouriellol
- B5** ... acetylenisches Butenolid
- B4** ... olefinisches Butenolid (Tetraen)
- A4** ... C13-Dien-in-dien
- B3** ... olefinisches Butenolid (Trien)
- B2** ... olefinisches Butenolid (Linolsäure)
- B1** ... olefinisches Butenolid (Ölsäure)

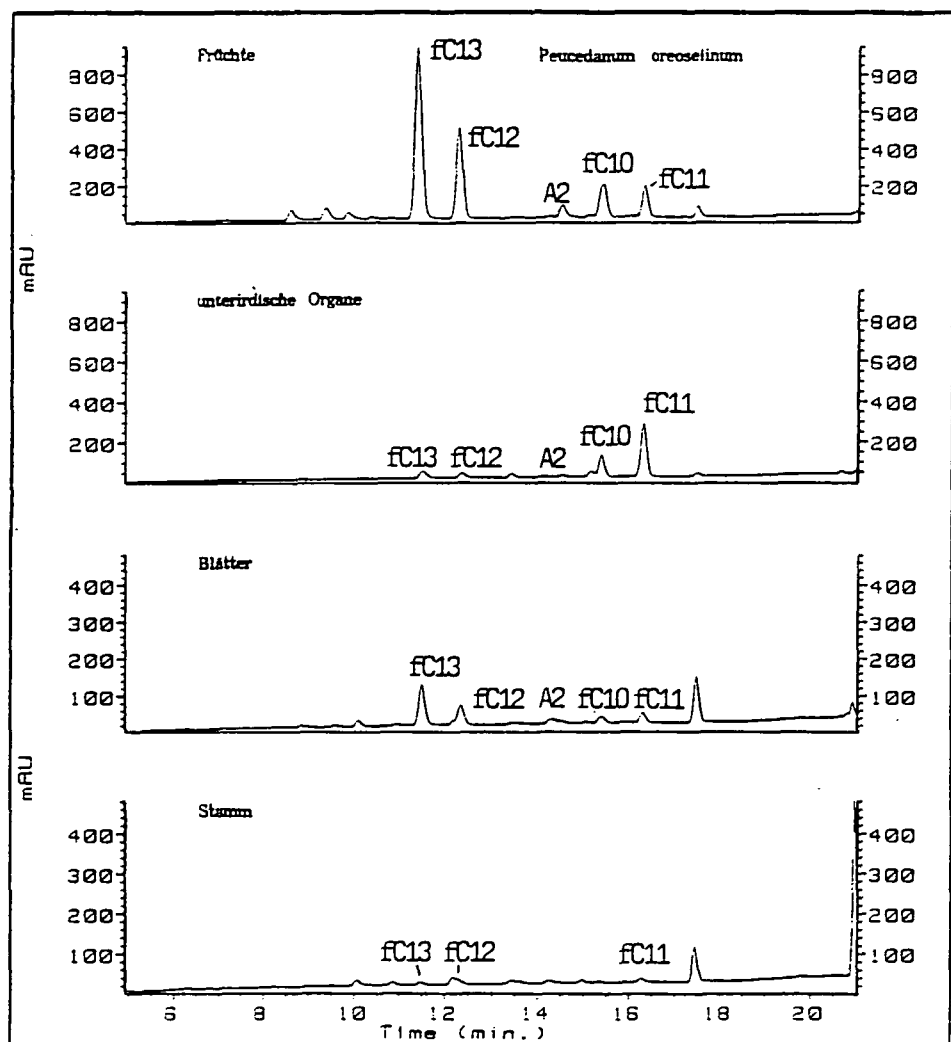
8.14. ORGANSPEZIFISCHE UNTERSUCHUNGEN

Um auch einen Einblick in die Stoffausstattung anderer Organbereiche zu bekommen, wurde bei 4 Arten ein Organvergleich durchgeführt. Dabei wurden die Extrakte von unterirdischen Organen, Früchten, Stamm und Blättern mit der HPLC vergleichend analysiert. Bei allen, hier untersuchten Arten enthalten die unterirdischen Organe und Früchte wesentlich größere Mengen an Inhaltsstoffen als die Blätter und der Stamm. (vgl. in Abb 8.14.a-d die seitlich angegebenen Milliabsorptionseinheiten [mAU]). Generell läßt sich feststellen, daß die unterirdischen Organe immer die komplexeste Stoffausstattung zeigen, in der alle, für die Art typischen Komponenten vertreten sind.

P. oreoselinum

Wie bereits früher erwähnt, wird der Wurzelextrakt dieser Pflanze durch angulare Dihydrofurano-cumarine und kleine Mengen von Falcarindiol charakterisiert. Während aber in den unterirdischen Organen das Cumarin Athamantin (**fc11**) die Hauptverbindung darstellt, werden in den Früchten und Blättern die polareren Derivate Peucenidin (**fc12**) und Dihydropeucenidin (**fc13**) in deutlich größeren Mengen akkumuliert. Diese Beobachtungen stimmen mit den Angaben von PROKOPENKO (1964) und SIRENKO et al. (1982) überein. Im Stamm sind dagegen alle Verbindungen in etwa gleichen Mengen vertreten.

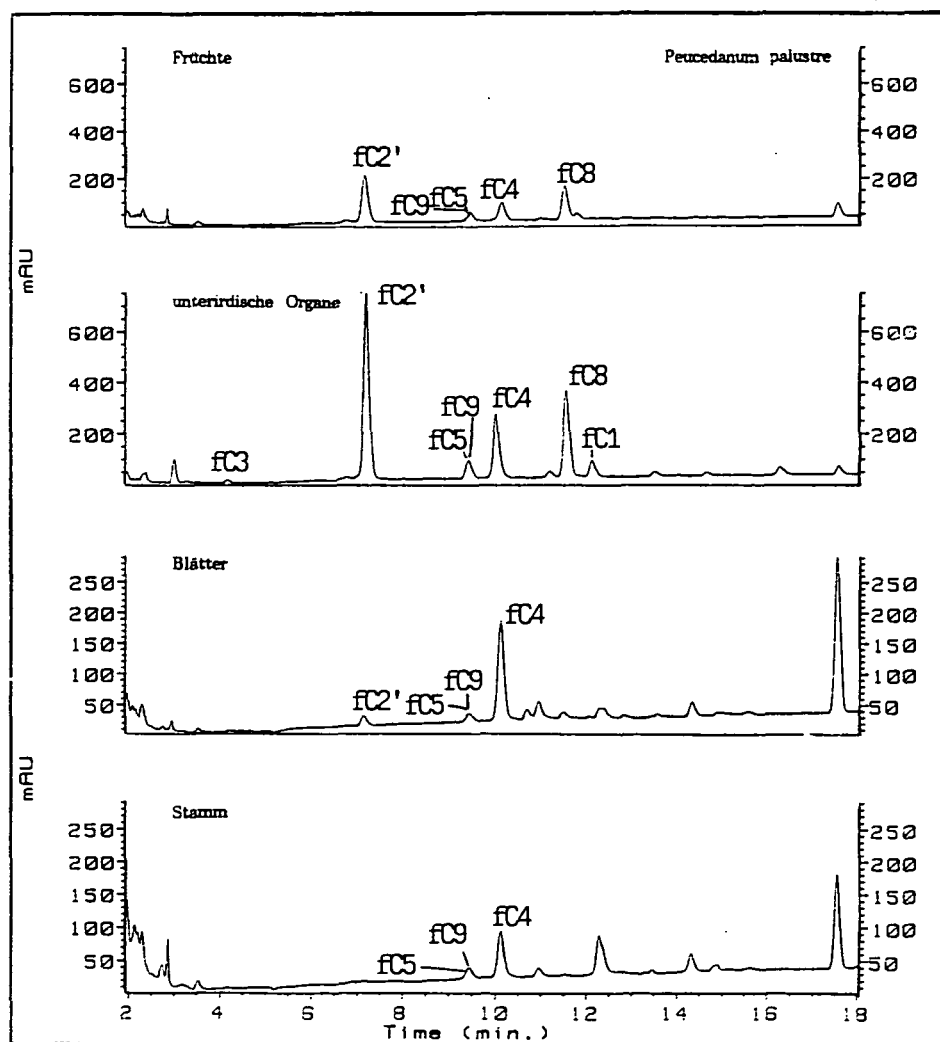
Organvergleich *P. oreoselinum* (**PEU18**):



fc13 ... Peucenidin
fc12 ... Dihydropeucenidin
A2 ... Falcarindiol
fc10 ... Oreoselol-isovalerat
fc11 ... Athamantin

P. palustre

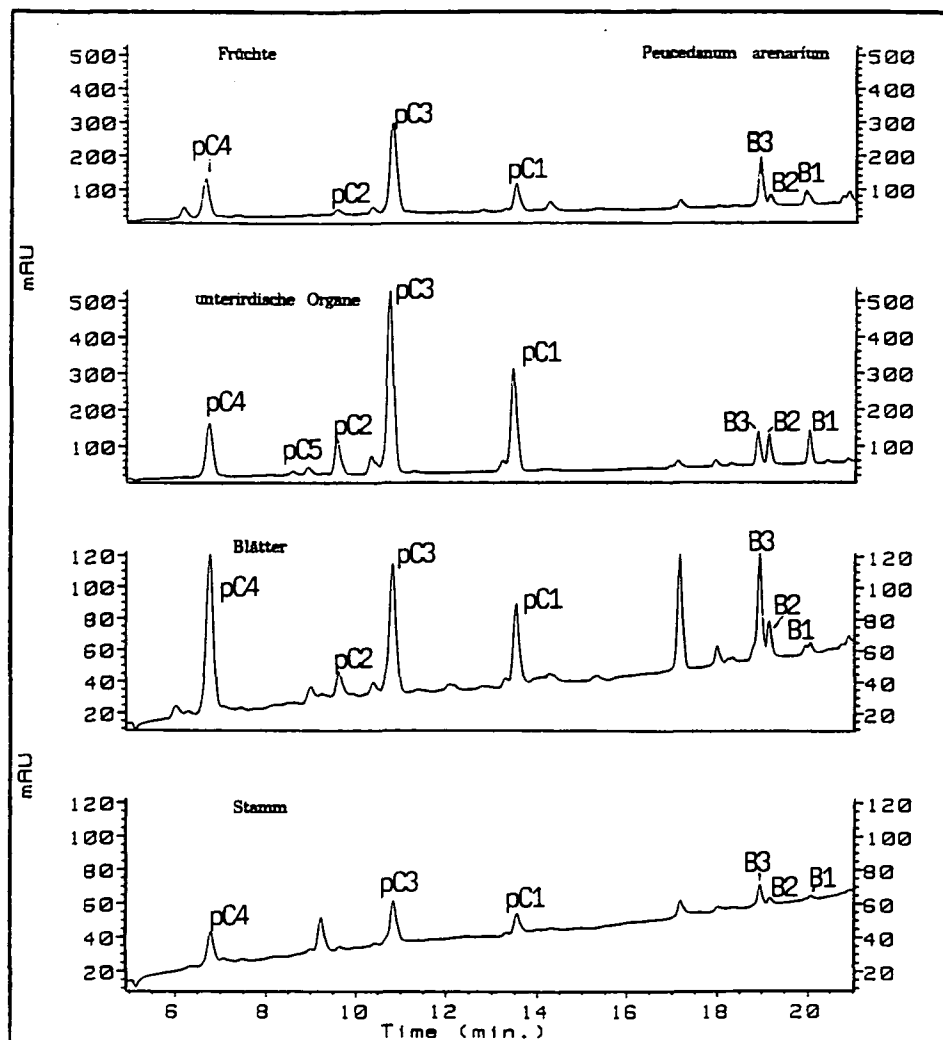
Auch bei *P. palustre* können bei den einzelnen Organen große Unterschiede im Akkumulationsverhalten festgestellt werden. In den Früchten und besonders in den unterirdischen Organen wird das lineare Furanocumarin (+)-Oxypeucedanin (**fc2'**) zusammen mit dem angularen Dihydrofuranocumarin Columbianadin (**fc8**) in großen Mengen gespeichert. Im Gegensatz dazu dominiert im Stamm und in den Blättern der Angelikasäureester von (+)-Oxypeucedanin, Ostruthol (**fc4**).

Organvergleich *P. palustre* (PEU21):

- fc3** ... Oxypeucedanin-hydrat
fc2' ... (+)-Oxypeucedanin
fc5 ... Isobyakangelicin-angelikat
fc4 ... Ostruthol
fc9 ... Peulustrin
fc8 ... Columbianadin
fc1 ... Isoimperatorin

P. arenarium

Abgesehen von den bereits genannten Mengenunterschieden zwischen Früchten und unterirdischen Teilen einerseits und Blättern und Stamm andererseits, ist die Stoffausstattung in allen Organen sehr ähnlich: Alle Hauptverbindungen sind in allen Organen in beinahe gleichen Mengenverhältnissen vertreten. Dadurch unterscheidet sich *P. arenarium* deutlich von den drei anderen untersuchten Arten.

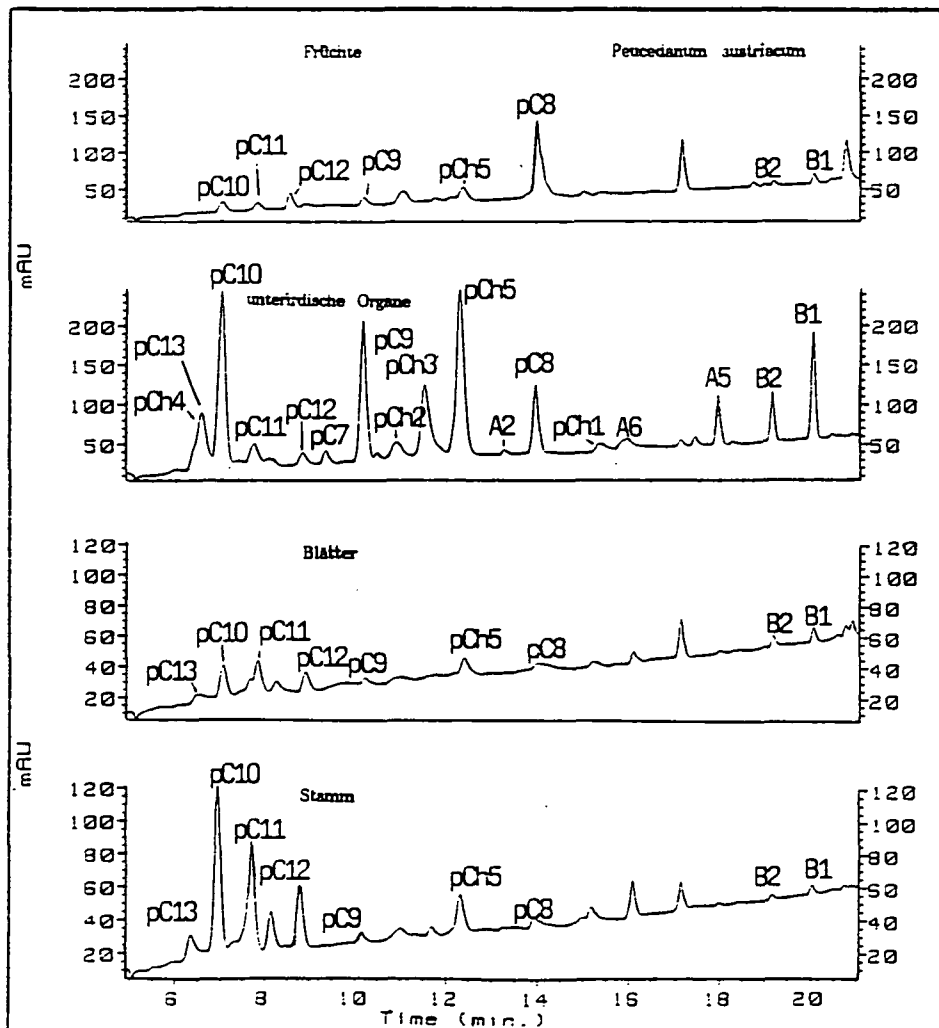
Organvergleich *P. arenarium* (PEU5):

- pC4** ... Peuarenin
- pC5** ... *trans-p*-Cumaroylarenin
- pC2** ... Isopeuarenin
- pC2** ... Peuarenin
- pC1** ... Xanthalin
- B4** ... olefinisches Butenolid (Tetraen)
- B3** ... olefinisches Butenolid (Trien)
- B2** ... olefinisches Butenolid (Linolsäure)
- B1** ... olefinisches Butenolid (Ölsäure)

P. austriacum (Abb. 8.14.d)

Da in den unterirdischen Teilen dieser Pflanze alle vier Stoffklassen festgestellt werden konnten, versprach hier ein Organvergleich mehr Hinweise auf die unterschiedliche Stoffverteilung zu geben.

Abb. 8.14.d: Organvergleich *P. austriacum* (PEU9):



pCh4 ... Epoxyledebouriellol	pCh5 ... 5-Methoxy-3'- <i>O</i> -angelikoylhamaudol
pC13 ... <i>trans</i> -Dioxyanomalinal	A2 ... Falcarindiol
pC10 ... <i>cis</i> -Epoxypteryxin	pC8 ... Anomalinal
pC11 ... <i>trans</i> -Epoxypteryxin	pCh1 ... 3'- <i>O</i> -Angelikoylhamaudol
pC12 ... <i>cis</i> -Dioxyanomalinal	A6 ... Aethusanol A
pC7 ... Isopteryxinalkohol	A5 ... Aethusin
pC9 ... Pteryxin	B2 ... olefinisches Butenolid (Linolsäure)
pCh2 ... 3'- <i>O</i> -Acetylhamaudol	B1 ... olefinisches Butenolid (Ölsäure)
pCh3 ... Ledebouriellol	

Die Ausbildung von C13- und C17-Acetylenen ist hier nur auf die unterirdischen Teile beschränkt. Auch nach Inspektion der kleinen Chromatogramm-Peaks konnten in anderen Organen keine Acetylene gefunden werden. Butenolide und Chromone sind nur in den unterirdischen Teilen in größeren Mengen vertreten. In allen anderen Organen kommen sie dagegen nur in kleinen Mengen vor. Besonders bemerkenswert ist dabei das Auftreten von 5 verschiedenen Chromonderivaten in den unterirdischen Teilen, von denen nur das 5-Methoxy-3'-O-angelikoylhamaudol (**pCh5**) auch in den Blättern, Früchten und im Stamm vertreten ist. Eine weitere Organdifferenzierung ergibt sich durch die unterschiedliche Akkumulation der verschiedenen angularen Dihydropyranocumarine. Demnach dominiert Anomalin (**pC8**) in den Früchten, während im Stamm und in den Blättern polarere Derivate (**pC10**, **pC11**, **pC12**) angereichert werden.

9. DISKUSSION

Aus den lipophilen Extrakten von 13 europäischen *Peucedanum*-Arten konnten insgesamt 49 verschiedene Stoffe isoliert und identifiziert werden. Es handelt sich um Derivate aus vier verschiedenen Stoffklassen, die vermutlich in den schizogenen Sekretgängen akkumuliert werden. Wie bei vielen anderen Vertretern der *Apiaceen* zeigen auch hier die Cumarine mit 29 Derivaten die größte Vielfalt. Neben 9 verschiedenen Polyacetylenen kommt es in dieser Gattung aber auch zur Akkumulation von 5 biogenetisch nahe verwandten, olefinischen und acetylenischen Butenoliden (Kap. 5). Außer in der *Apiaceen*-Gattung *Seseli* wurde diese Stoffklasse bisher nur aus der Familie der *Annonaceen* beschrieben. Meist in etwas kleineren Mengen konnten in der Gattung *Peucedanum* auch noch 6 verschiedene Chromone identifiziert werden.

Durch den Einsatz der HPLC und einer damit kombinierten, elektronisch gesteuerten UV-Diodenarray Detektion, wurde erstmals ein breiter Überblick über die unterschiedliche Derivatverteilung aus diesen vier Stoffklassen gewonnen. Dabei ergibt nicht nur die Differenzierung innerhalb einer Stoffklasse (Tab.9.a-d), sondern auch das unterschiedliche Auftreten der jeweiligen Stoffklassen selbst (Abb.9.a) interessante Hinweise auf infragenerische Biogenese-Tendenzen.

	P. alsaticum	P. venetum	P. austriacum	P. rablense	P. carvifolia	P. schottii	P. arenarium	P. verticillare	P. cervaria	P. oreoselinum	P. palustre	P. ostruthium	P. officinale	
	○	○	●	●			●							B1 ... olefinisches Butenolid (Ölsäure)
	○	○	●	○			●							B2 ... olefinisches Butenolid (Linolsäure)
	○	○					●							B3 ... olefinisches Butenolid (Trien)
	●	●					○							B4 ... olefinisches Butenolid (Tetraen)
	●	○												B5 ... acetylenisches Butenolid

- = weniger als 5 % d. Gesamtbetrages der isolierten Verbindungen
◐ = zwischen 5 und 50 % d. Gesamtbetrages der isolierten Verbindungen
● = mehr als 50 % d. Gesamtbetrages der isolierten Verbindungen

Tab. 9.a: Verbreitung der Butenolide in den unterirdischen Teilen

Durch die großen Mengen von olefinischen Butenoliden, die offenbar in der ganzen Pflanze akkumuliert werden, unterscheidet sich *P. alsaticum* deutlich von den übrigen *Peucedanum*-Arten. Nur im nächst verwandten *P. venetum*, das sich in erster Linie durch die Blütenfarbe von *P. alsaticum* unterscheidet, wurden derartige Butenolid-Konzentrationen gefunden (Tab. 9.a). Wenn auch in wesentlich geringeren Mengen, sind Butenolide auch für *P. arenarium* charak-

teristisch. Diese südosteuropäische Art zeigt weitgehende morphologische Ähnlichkeiten mit *P. alsaticum* und *P. venetum*, weicht aber im Fruchtbau deutlich ab (Abb. 9.c-e) und wurde daher in eine eigene Untergattung (Kap. 3) gestellt. Diese abweichende Stellung wird auch durch die sonst in der Gattung nirgends nachgewiesenen, linearen Dihydropyranocumarine unterstrichen. In Hinblick auf die begrenzte Verbreitung der Butenolide, erweist sich dann noch ihr gemeinsames Vorkommen mit anderen Stoffklassen bei *P. austriacum* und *P. rablense* als systematisch besonders bedeutsam (Abb.9.a).

<i>P. alsaticum</i>	<i>P. venetum</i>	<i>P. austriacum</i>	<i>P. rablense</i>	<i>P. carvifolia</i>	<i>P. schottii</i>	<i>P. arenarium</i>	<i>P. verticillare</i>	<i>P. cervaria</i>	<i>P. oreoselinum</i>	<i>P. palustre</i>	<i>P. ostruthium</i>	<i>P. officinale</i>	
							○	○	○				A1 ... Falcarinolon
		○	○				○	●	○				A2 ... Falcarindiol
				○	○								A3 ... C13-En-in-dien
	○			●	●								A4 ... C13-Dien-in-dien
		○	●	○	○		○						A5 ... Aethusin
		○	○	○	○		○						A6 ... Aethusanol A
					○								A7 ... C14-En-in-dien-acetat
					○								A8 ... C14-Dien-in-dien-acetat
					○								A9 ... C14-En-diin-dien-acetat

○ = weniger als 5 % d. Gesamtbetrages der isolierten Verbindungen
● = zwischen 5 und 50 % d. Gesamtbetrages der isolierten Verbindungen
● = mehr als 50 % d. Gesamtbetrages der isolierten Verbindungen

Tab. 9.b: Verbreitung der Polyacetylene im den unterirdischen Teilen

Die Polyacetylenausstattung bei *Peucedanum* wird im wesentlichen durch zwei verschiedene Biogenese-Trends repräsentiert: Durch die C13-Derivate des Aethusin-Typs und/oder die C17-Derivate des Falcarinol-Typs (Tab. 9.b). Während *P. cervaria* durch das alleinige Dominieren der "Falcarinole" auffällt, unterscheidet sich *P. carvifolia* durch das exklusive Auftreten von "Aethusinen". Das im Gegensatz zu *P. carvifolia* weiß blühende, aber sonst morphologisch sehr ähnliche *P. schottii* akkumuliert auch nur C13-Acetylene. Bei allen drei Taxa konnten keine Derivate der anderen, hier untersuchten Stoffklassen festgestellt werden (Abb. 9.a). Durch die alleinige Akkumulations-Tendenz zu Falcarinol-Derivaten weicht *P. cervaria* deutlich von *P. oreoselinum* ab, mit dem es nach THELLUNG (1925-26) in einer Sektion vereint ist. *P. oreoselinum* enthält zwar auch kleine Mengen von Falcarinol-Derivaten, wird aber vor allem durch größere Mengen von angularen Dihydrofuranocumarinen charakterisiert. Daß sich die beiden Biosynthesewege zu C13- und zu C17-Acetylenen nicht gegenseitig ausschließen müssen, zeigen die Stoffausstattungen von *P. austriacum*, *P. rablense* und *P. verticillare*, in denen überall Derivate aus beiden Gruppen ver-

P. alsaticum	P. venetum	P. austriacum	P. rablense	P. carvifolia	P. schottii	P. arenarium	P. verticillare	P. cervaria	P. oreoselinum	P. palustre	P. ostruthium	P. officinale		
											○		C1	... Osthol
											●		C2	... Ostruthin
										○	○	●	fC1	... Isolperatorin
											●	○	fC2	... (±)-Oxypeucedanin
										●			fC2'	... (+)-Oxypeucedanin
										●	○		fC3	... Oxypeucedanin-hydrat
										●	●		fC4	... Ostruthol
										○			fC5	... Isobyakangelicin-angelikal
											○		fC6	... Imperatorin
												●	fC7	... Peucedanin
										●			fC8	... Columbianadin
										○			fC9	... Peulustrin
									○				fC10	... Oreoselol-isovalerat
									●				fC11	... Athamantin
									○				fC12	... Dihydropeucenidin
									○				fC13	... Peucenidin
						●							pC1	... Xanthalin
						○							pC2	... Isopeuarenarin
						●							pC3	... Peuarenarin
						●							pC4	... Peuarenin
						○							pC5	... <i>trans</i> - <i>p</i> -Cumaroylarenin
							○						pC6	... Selinidin
		○	○				○						pC7	... Isopteryxin-alkohol
		●	●				○						pC8	... Anomalin
		●	●				●						pC9	... Pteryxin
		●	●				○						pC10	... <i>cis</i> -Epoxypertyxin
		○	○				○						pC11	... <i>trans</i> -Epoxypertyxin
		○	○				○						pC12	... <i>cis</i> -Dioxyanomalin
		○	○				○						pC13	... <i>trans</i> -Dioxyanomalin

- = weniger als 5 % d. Gesamtbetrages der isolierten Verbindungen
● = zwischen 5 und 50 % d. Gesamtbetrages der isolierten Verbindungen
● = mehr als 50 % d. Gesamtbetrages der isolierten Verbindungen

Tab. 9.c: Verbreitung der Cumarine in den unterirdischen Teilen

treten sind (Abb.9.a). Die in *P. schottii* zusätzlich auftretenden C14-Derivate zeigen durch die charakteristischen En-in-dien-, Dien-in-dien- und En-diin-dien-Gruppierungen deutliche biogene-tische Affinitäten mit den entsprechenden C13-Derivaten (Tab.9.b). Neben der dominierenden Butenolid-Ausstattung wurde auch in *P. venetum* ein C13-Acetylen nachgewiesen. Die bei einer

früheren phytochemischen Bearbeitung der *Peucedaneae* nur spärlich verfügbaren Acetylendaten (CARBONNIER et al. 1977) stellen jedenfalls aufgrund der vorliegenden Befunde ein wichtiges chemisches Charakteristikum, zumindest innerhalb der Gattung *Peucedanum*, dar.

Da aus *Peucedanum* fünf verschiedene Cumarintypen isoliert und identifiziert werden konnten, bietet diese Stoffklasse eine besonders breite Palette an Differenzierungsmöglichkeiten. Sie sind hier in acht verschiedenen Arten nachgewiesen worden (Tab.9.c). Durch die einheitliche Ausstattung mit linearen Furanocumarinen hebt sich *P. officinale*, die Typusart der Gattung, deutlich von den übrigen Arten ab. Die großen Mengen, die in den stark verholzten Wurzeln gespeichert werden, setzen sich hier nur aus drei verschiedenen Derivaten zusammen. Besonders stark akkumuliert wird dabei Peucedanin (**fc7**), das im Rahmen der vorliegenden Untersuchung in keiner anderen Art festgestellt werden konnte. Diese Verbindung ist aber nicht nur durch ihre beschränkte Verbreitung, sondern auch von biogenetischer Sicht bemerkenswert. Vergleicht man die Biosynthese-Vorstellungen der Furanocumarine, so entsteht der ungesättigte Furanring durch Abspaltung der Isopropyl-Gruppe (Abb.6.2.d). Im Peucedanin besitzt aber der bereits ungesättigte Furanring noch die Isopropyl-Gruppe und ist darüber hinaus noch mit einer Methoxy-Gruppe substituiert. Auch in *P. ostruthium* und *P. palustre* werden lineare Furanocumarine ausgebildet, jedoch gibt es in beiden Arten noch andere Cumarintypen (Tab.9.c). Dabei läßt sich *P. palustre* durch das zusätzliche Auftreten von angularen Furanocumarinen (**fc8, fc9**) charakterisieren, während *P. ostruthium* durch die Akkumulation einfach substituierter Cumarine (**c1, c2**) abweicht. Die angularen Furanocumarine bei *P. palustre* werden vor allem durch Columbianadin (**fc8**) repräsentiert. Die Erstbeschreibung dieses Derivats erfolgte bereits 1964 aus der nordamerikanischen Gattung *Lomatium* (WILLETTE & SOINE), die mit *Peucedanum* nahe verwandt ist. Angulare Furanocumarine dominieren auch in *P. oreoselinum*, das jedoch zum Unterschied zu *P. palustre* vorwiegend Diester ausbildet (**fc11-fc13**). Außerdem bestehen die Säureanteile bei *P. oreoselinum* hauptsächlich aus Isovalerian- und Seneciosäure, während bei den übrigen *Peucedanum*-Arten Ester mit Angelikasäure vorherrschen. Die restlichen vier Arten, *P. austriacum*, *P. rablense*, *P. verticillare* und *P. arenarium* werden durch Dihydropyranocumarine gekennzeichnet. Dabei nimmt *P. arenarium* durch die Akkumulation der sonst eher seltenen, linearen Dihydropyranocumarine (**pc1-pc5**) eine Sonderstellung ein (Tab.9.c). Die drei anderen Arten enthalten dagegen durchwegs die häufigeren angularen Dihydropyranocumarine (**pc6-pc13**). Diese sind nicht nur aus anderen Gattungen der *Peucedaneae* sondern auch aus verschiedenen *Seseli*-Arten (*Apioideae-Ammineae*) beschrieben worden (vgl. MURRAY et al. 1982).

Die aus dem Acetatstoffwechsel abzuleitenden Chromone werden nur in den beiden nahe verwandten Sippen *P. austriacum* und *rablense* in nennenswerten Mengen akkumuliert (Tab.9.d). Es handelt sich dabei um lineare Dihydropyranochromone, die in Übereinstimmung mit den ebenfalls hier vorkommenden, angularen Dihydropyranocumarinen, mit Angelika- und Essigsäure

verestert sind. Während auch in *P. alsaticum* und *P. venetum* Spuren dieses Chromontyps nachgewiesen wurden, hebt sich *P. ostruthium* durch kleine Mengen des einfach substituierten Peucenins (**Ch**) deutlich ab.

<i>P. alsaticum</i>	<i>P. venetum</i>	<i>P. austriacum</i>	<i>P. rablense</i>	<i>P. carvifolia</i>	<i>P. schottii</i>	<i>P. arenarium</i>	<i>P. verticillare</i>	<i>P. cervaria</i>	<i>P. oreoselinum</i>	<i>P. palustre</i>	<i>P. ostruthium</i>	<i>P. officinale</i>	
											○		Ch ... Peucenin
		○	○										pCh1 ... 3'- <i>O</i> -Angelikoylhamaudol
		○	●										pCh2 ... 3'- <i>O</i> -Acetylhamaudol
○		●	●										pCh3 ... Ledebouriellol
○	○	○	○										pCh4 ... Epoxyledebouriellol
		●	○										pCh5 ... 5-Methoxy-3'- <i>O</i> -angelikoylhamaudol

- = weniger als 5 % d. Gesamtbetrages der isolierten Verbindungen
 ● = zwischen 5 und 50 % d. Gesamtbetrages der isolierten Verbindungen
 ● = mehr als 50 % d. Gesamtbetrages der isolierten Verbindungen

Tab. 9.d: Verbreitung der Chromone in den unterirdischen Teilen

Bei einer gesamthaften Betrachtung aller genannten Stoffklassen (Abb.9.a) ergibt sich unter Miteinbeziehung der derzeitigen systematischen Vorstellungen folgendes Bild:

Durch das gemeinsame Vorkommen aller vier Stoffklassen kommt *P. austriacum* und *rablense* im Rahmen dieser Betrachtung eine zentrale Stellung innerhalb der Gattung zu. Das würde auch mit der mehrjährigen Lebensform und der nur aus wenigen Dolden bestehenden Infloreszenz im Einklang stehen. *P. rablense* wird von einigen Autoren nur als Unterart von *P. austriacum* eingestuft (THELLUNG 1925-26); andere sehen sie als eigene Art an (HESS et al. 1970). Abgesehen von einigen Akkumulationsunterschieden erweist sich die Stoffausstattung von beiden Sippen als weitgehend gleich. Die olefinischen Butenolide vermitteln dann sowohl zu dem nahe verwandten Artenpaar *P. alsaticum* und *P. venetum* als auch zu *P. arenarium*. Während sich aber letztere Art durch die Akkumulation von linearen Dihydropyranocumarinen deutlich von *P. austriacum* abhebt, könnte die zusätzliche Ausbildung von linearen Dihydropyranochromonen und C13-Acetylenen in den beiden ersten Arten auf nähere verwandtschaftliche Beziehungen mit *P. austriacum* hinweisen. Sind es bei *P. alsaticum* und *P. venetum* olefinischen Butenolide, die sich zur dominierenden Stoffausstattung entwickelt haben, so sind es bei *P. carvifolia* und *P. schottii* C13-Acetylene. Entgegen der derzeitigen systematischen Auffassung (Kap. 3) zeigt aber auch *P. verticillare* große Ähnlichkeiten zu *P. austriacum*. Hier könnte die Ursache für die nahezu identische Ausbildung bei den Polyacetylenen (C13 und C17) und den angularen Dihydropyranocuma-

rinen in einem näheren Verwandtschaftsverhältnis zu sehen sein. Im Gegensatz zu den bisher genannten Arten zeigt *P. verticillare* aber kaum morphologische Ähnlichkeiten mit *P. austriacum*. Aufgrund der leicht spreizenden Stellung der Randrippen, die durch die leistenartige Verdickung der Bauchwand hervorgerufen wird, (Abb.9.d) stellte DRUDE (1898) diese Art sogar in die Gattung *Angelica* L.. Demgegenüber fand aber THELLUNG (1925–26), daß die randlichen Fruchtflügel im Jugendstadium verwachsen sind, wodurch seiner Ansicht nach ein wichtiges Gattungskriterium für *Peucedanum* erfüllt war. Eine nähere Verwandtschaft zu *P. ostruthium*, wie sie infolge fruchtanatomischer Studien von LEUTE (1966) vorgeschlagen worden war, konnte anhand der phytochemischen Befunde nicht bestätigt werden.

Eine stark eigenständige Stellung innerhalb der Gattung nimmt *P. officinale* ein. Dies hat bereits PIMENOV (1987) deutlich zum Ausdruck gebracht. Ein besonderes charakteristischer Bestandteil der Stoffausstattung ist das lineare Furanocumarin Peucedanin (**fc7**). Auch in den morphologisch stark ähnlichen, offenbar unmittelbar nächst verwandten *P. calcareum* Alb. (BARANAUSKAITE & NIKONOV 1965), *P. longifolium* Waldst.&Kit. (KUBECZKA & RÖHDE 1984), *P. morisonii* Bess. (LAGYDINA 1968), *P. ruthenicum* M.B. (LAGYDINA 1968, BUBEVA-IVANOVA et al. 1969, KERIMOV 1979) und *P. lauricum* M.B. (BARANAUSKAITE & NIKONOV 1965) konnte Peucedanin ebenfalls in größeren Mengen nachgewiesen werden. Auch *P. ostruthium* akkumuliert lineare Furanocumarine. Durch die zusätzliche Ausbildung von einfach substituierten Cumarinen und Chromonen weist diese Art ebenfalls wenig Ähnlichkeiten zu den anderen, hier berücksichtigten Vertretern der Gattung auf. Bei einem Vergleich der Kronblattstrukturen fällt auch das zugespitzte, eingeschlagene Lappchen (Lobulum inflexum) auf, das bei den übrigen, daraufhin untersuchten Arten breit riemenförmig ausgebildet ist (Abb.9.b). Schließlich wird auch noch *P. palustre* durch die Ausbildung von linearen Furanocumarinen charakterisiert. Zusätzlich werden bei dieser Art angulare Dihydrofuranocumarine akkumuliert, die ausschließlich mit Angelikasäure verestert sind. *P. palustre* bildet im Mesokarp schwammigen Zellschichten aus, welche die Ölstriemen fast vollständig verdecken (Abb.9.e). Aus diesem Grund stellte CALESTANI (1905b) diese Art in eine eigene Gattung *Thysselinum* Hoffm.. THELLUNG (1925–26) faßte das schwammige Gewebe in den Früchten als Anpassung an die Verbreitung im Wasser auf und gliederte diese Art wieder in die Gattung *Peucedanum* ein. Die eigenständige Stellung dieser Art wird einstweilen trotzdem noch am besten durch die Einordnung in eine eigene Untergattung *Thysselinum* zum Ausdruck gebracht.

Durch die Ausbildung von Isovalerian- und Seneciosäureestern bei den angularen Dihydrofuranocumarinen weicht *P. oreoselinum* von allen anderen, in diese Arbeit untersuchten *Peucedanum*-Arten ab. Eine chemische Ähnlichkeit mit *P. cervaria*, mit dem es von THELLUNG (1925–26) zusammen in eine Sektion gestellt worden ist, ergibt sich durch die Polyacetylene vom Falcainol-Typ. Im Gegensatz zu diesem Artenpaar zeigen aber die Artenpaare *P. austriacum*, *P. rablense* und *P. carvifolia*, *P. schottii* sowie *P. alsaticum*, *P. venetum*, die von THELLUNG

(1925-26) ebenfalls jeweils in eigenen Sektionen zusammengefaßt worden sind, weitaus größere stoffliche Ähnlichkeiten (Abb.9.a).

In Anbetracht der mehr als 100 Arten umfassenden Gattung *Peucedanum* stellen die 13, hier untersuchten Vertreter nur einen kleinen Ausschnitt aus diesem Formenkreis dar. Dabei muß aber betont werden, daß es sich bei diesen Arten um die taxonomischen Eckpfeiler der Gattung *Peucedanum* handelt. Sie dienten den verschiedenen Autoren als Grundlage für die bisherige Gattungsgliederung. Von besonderem Interesse wäre es deshalb, die Stoffmuster von weiteren, im östlichen Mittelmeer und in Asien verbreiteten Arten zu vergleichen. Dabei könnte die Verbreitung der in der vorliegenden Arbeit herausgearbeiteten Biogenese-Tendenzen weiter verfolgt und auf ihre systematische Aussagekraft geprüft werden. Die bereits vorliegenden Befunde lassen dabei zusammen mit anderen Merkmalsanalysen wichtige Hinweise für eine natürlichere Gliederung von *Peucedanum* erwarten.

Unterschiedliche BIOGENESE-TRENDS

bei 13 europäischen *Peucedanum*-Arten

(die jeweilige Flächengröße entspricht den geschätzten Mengen)

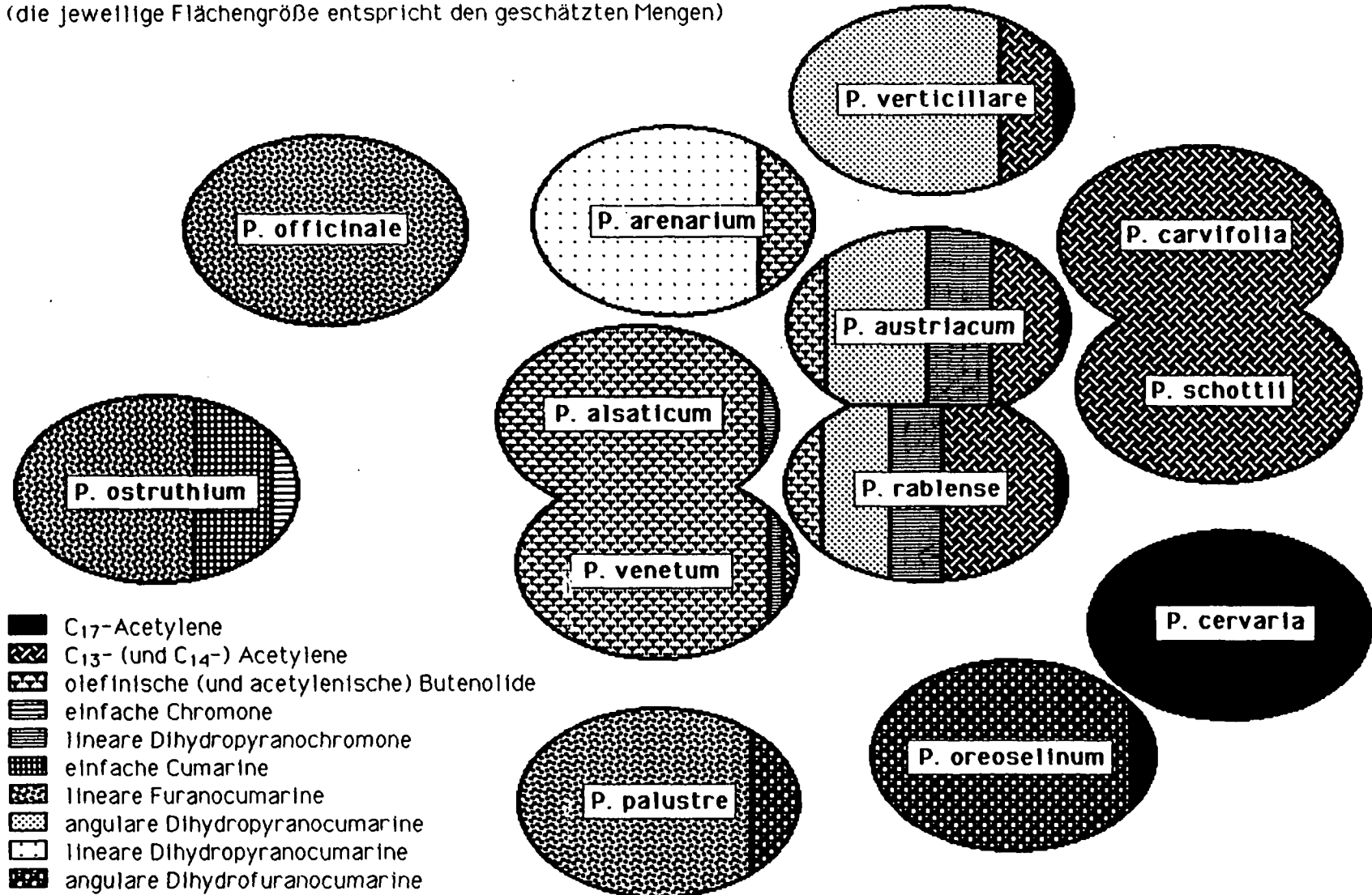


Abb. 9.a

KRONBLÄTTER

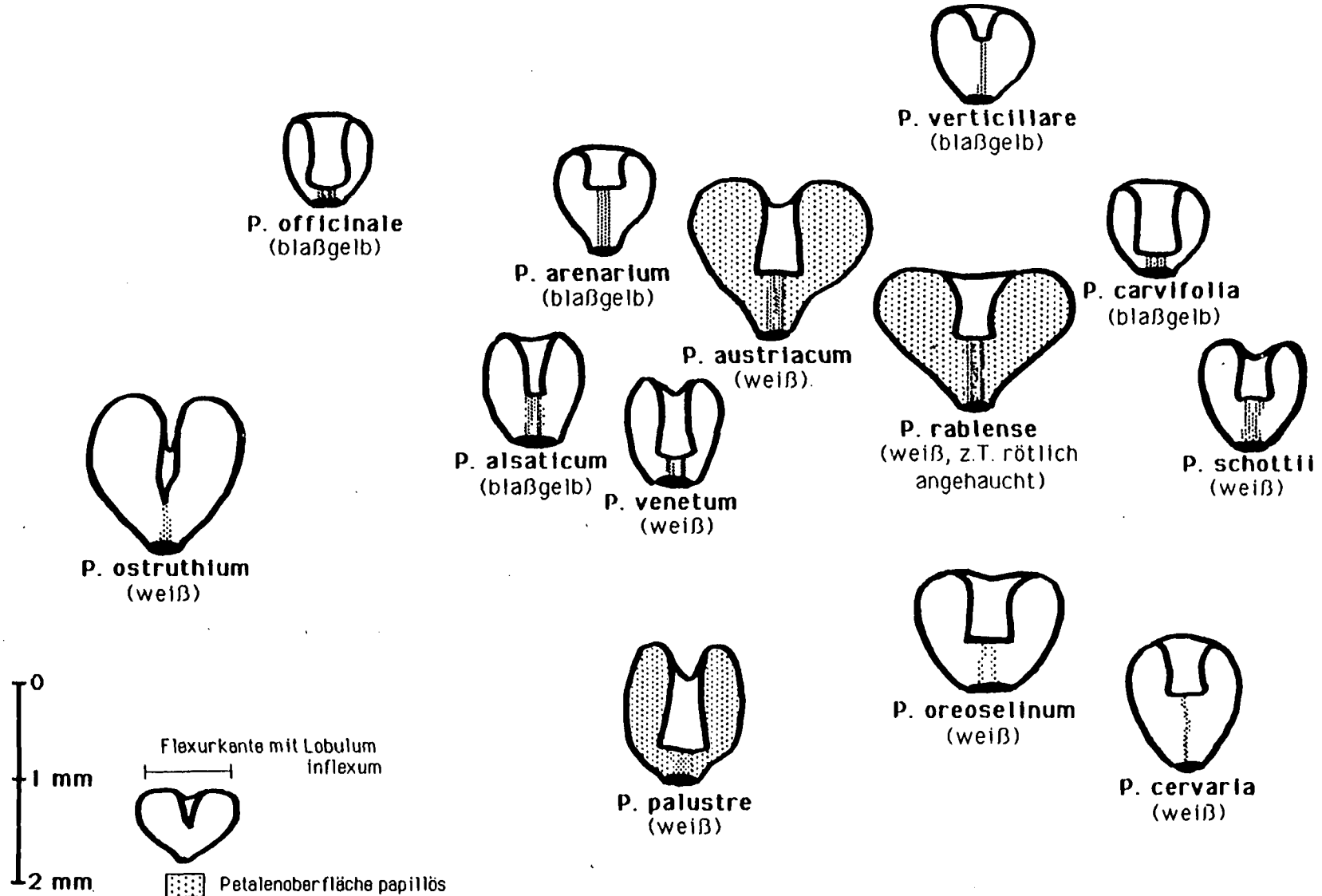


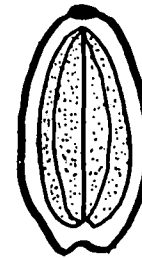
Abb. 9.b

TEILFRÜCHTE

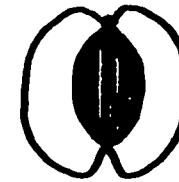
5 mm



P. officinale



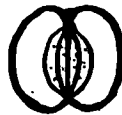
P. arenarium



P. verticillare



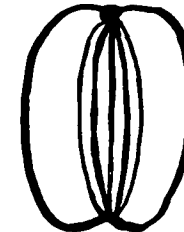
P. carvifolia



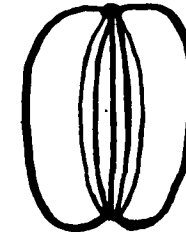
P. ostruthium



P. alsaticum



P. austriacum



P. rablense



P. schottii



P. venetum



P. palustre



P. oreoselinum



P. cervaria

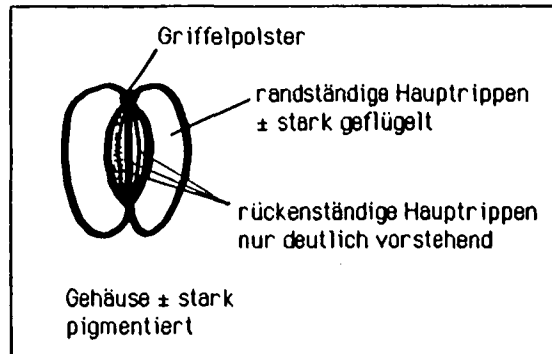


Abb. 9.c

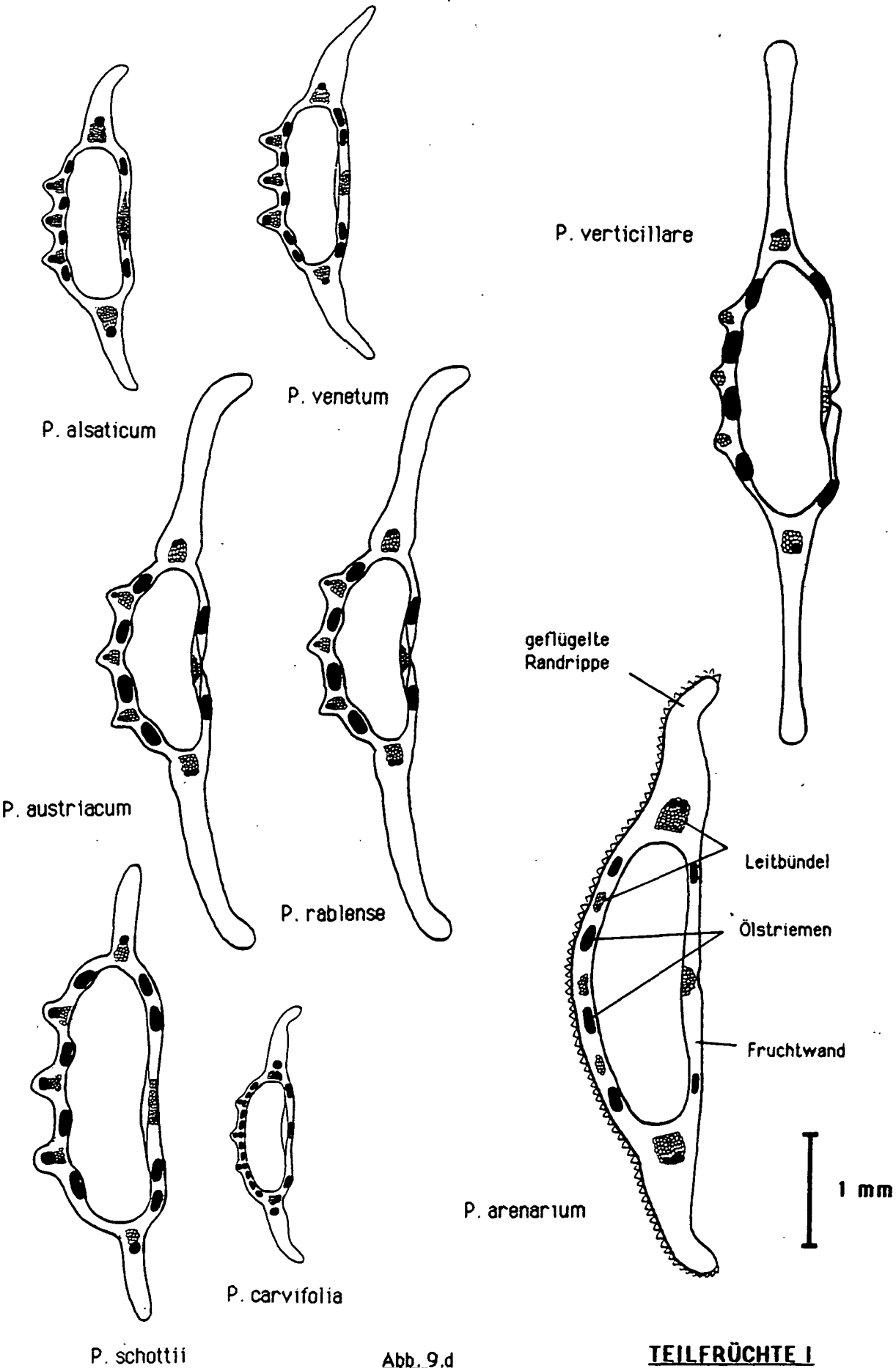


Abb. 9.d

TEILFRÜCHTE I
(quer geschnitten)

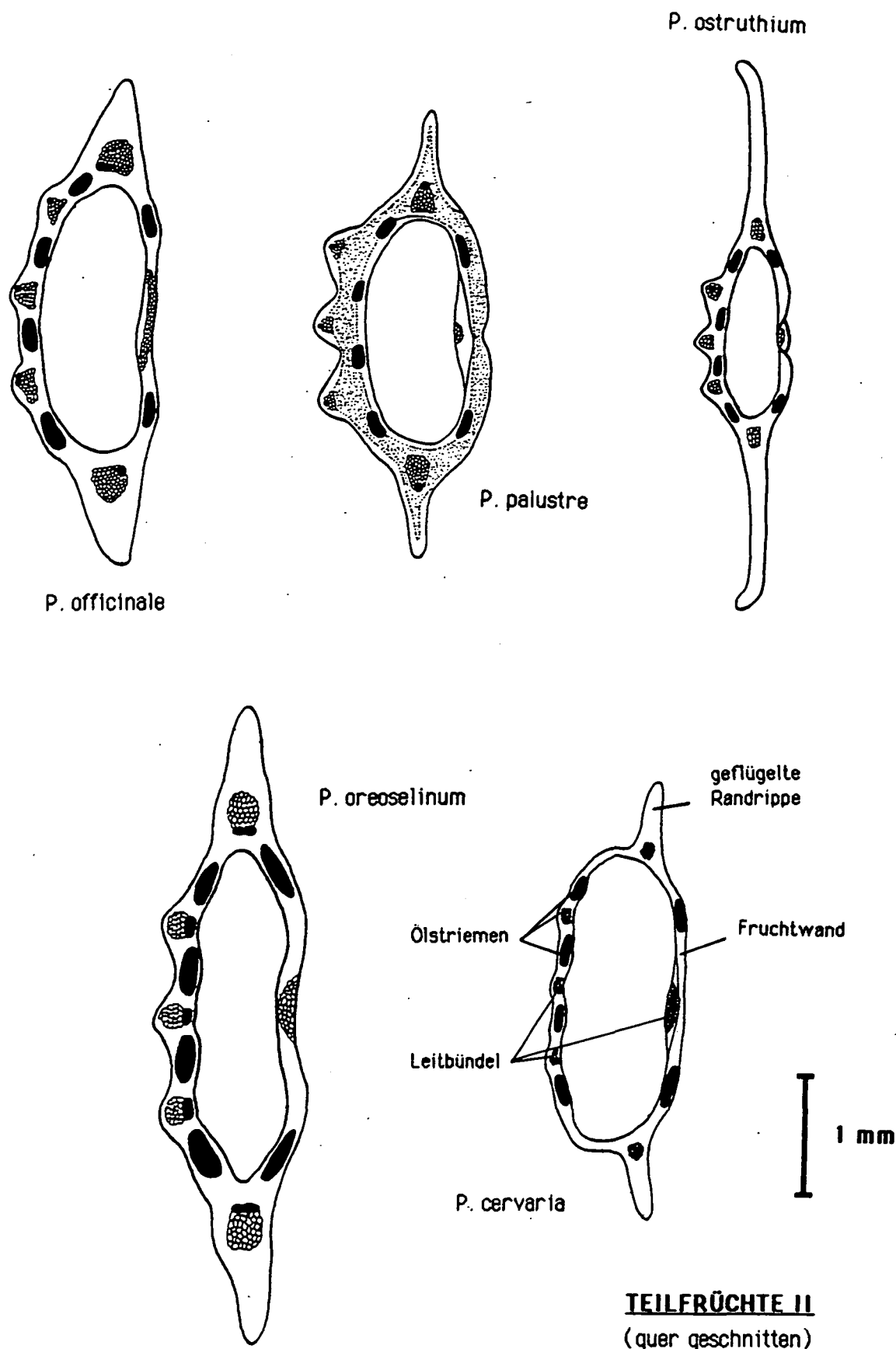


Abb. 9.e

10. ZUSAMMENFASSUNG

Die Petrolether/Diethylether-Extrakte (2:1) der unterirdischen Teile von 13 Arten der Gattung *Peucedanum* (*Apiaceae-Apioideae*) wurden vergleichend analysiert. Darüberhinaus wurden bei *P. oreoselinum* verschiedene geographische Herkünfte, bei *P. arenarium*, *P. austriacum*, *P. oreoselinum* und *P. palustre* mehrere Organbereiche auf ihre unterschiedliche Stoffzusammensetzung untersucht. Für die präparativen Analysen wurden die Extrakte über Kieselgel grob vorfraktioniert und die entsprechenden Säulenfraktionen durch Mitteldruck-Flüssigchromatographie (MPLC) aufgetrennt. Dabei wurden 49 Verbindungen aus vier verschiedenen Stoffklassen (Cumarine, Polyacetylene, olefinische und acetylenische Butenolide, Chromone) isoliert und in Zusammenarbeit mit dem Institut für Organische Chemie der Universität Wien (Dr. A. Werner) durch Massen- und ^1H -Kernresonanzspektroskopie identifiziert. 6 Verbindungen erwiesen sich davon als bisher unbekannt. Für Vergleichszwecke wurde von allen isolierten Verbindungen ein detaillierter Spektraldatenkatolog präsentiert.

Die vergleichende Hochdruck-Flüssigchromatographie (HPLC) von Gesamtextrakten ergab einen raschen Überblick über die unterschiedliche Stoffausstattung der einzelnen Arten und informierte gleichzeitig mit einer computergesteuerten Diodenarray-Detektion über die UV-Absorptionsspektren der charakteristischen Retentions-Peaks.

Die jeweiligen Stoffausstattungen der verschiedenen Arten wurden vor dem Hintergrund der bisherigen Gattungsgliederung verglichen und ihre mögliche verwandtschaftliche Aussagekraft diskutiert. Dabei wurde sowohl den Unterschieden innerhalb einer Stoffklasse als auch dem unterschiedlichem Auftreten der verschiedenen Stoffklassen selbst Rechnung getragen. Demnach lassen sich die chemischen Unterschiede nur teilweise mit der systematischen Gliederung von THELLUNG (1925-26) in Einklang bringen. *P. austriacum* und das nächst verwandte *P. rablense* akkumulieren Derivate von allen vier Stoffklassen und scheinen dadurch auch in Hinblick auf andere Merkmale eine zentrale Position in der Gattung einzunehmen. Durch die einseitige starke Betonung einer Stoffklasse heben sich davon die zur selben Untergattung zählenden Artenpaare *P. alsaticum*, *P. venetum* mit olefinischen und acetylenischen Butenoliden einerseits und *P. carvifolia*, *P. schottii* mit C13-Polyacetylenen andererseits ab. In den vermutlich nahe verwandten Arten *P. cervaria* und *P. oreoselinum* gibt es dagegen unterschiedliche Tendenzen zu C17-Falcarinolen oder zu angularen Dihydrofuranocumarinen. Während *P. officinale* sowohl durch die alleinige Ausbildung von linearen Furanocumarinen als auch morphologisch von allen anderen Arten der Untergattung *Peucedanum* abweicht, zeigt das in eine eigene Untergattung gestellte *P. verticillare* deutliche chemische Affinitäten mit *P. austriacum* und *P. rablense*. *P. arenarium*, *P. ostruthium* und *P. palustre* repräsentieren drei verschiedene Untergattungen, die auch chemisch verschied-

dene Biogenesetendenzen aufweisen. Durch die Akkumulation von Butenoliden ergeben sich aber bei *P. arenarium* auffallende Ähnlichkeiten zu *P. alsaticum* und *P. venetum*, die auch morphologisch unterstrichen werden können.

**SUMMARY: COMPARATIVE PHYTOCHEMICAL INVESTIGATIONS WITHIN THE GENUS
PEUCEDANUM (APIACEAE – APIOIDEAE)**

Key Word Index: *Apiaceae*, *Peucedanum*; phytochemistry, systematics; olefinic and acetylenic butenolides, polyacetylenes, coumarins, chromones.

Peucedanum is a very complex heteromorphous and probably heterogenous genus in the plant family *Apiaceae* (*Apioideae*) comprising about 120 species in Europe, Asia and Africa. Traditionally, infrageneric classification has been based on general fruit morphology. However, with respect to the great diversity of other morphological characters, this grouping appears not entirely satisfactory. Comparative phytochemical investigations of the underground parts of thirteen species, originating from Austria, Italy and Hungary, indicate to what extent the distribution of different classes of natural compounds (polyacetylenes, coumarins, olefinic and acetylenic butenolides and chromones) may contribute to a more natural grouping within this genus.

Fresh air dried rhizomes and/or roots (80 – 200 g) were cut into small pieces and extracted with petroleum ether (60–80°) – diethyl ether (2:1) for two days at room temperature. 5 µg of the purified concentrated extract were separated by computerized reversed phase HPLC, linked with an UV-photodiode array detector. All chromatograms and the corresponding UV-spectra were stored on diskettes for detailed comparison. Furthermore, all significant compounds were isolated by MPLC and elucidated by UV-, IR-, NMR- and mass-spectroscopy (in collaboration with the Institute of Organic Chemistry, University of Vienna). 49 compounds could be identified and characterized by their spectroscopic data, which are all listed in a separate spectral data catalogue. In addition, comparative HPLC-comparisons of the different organs (underground parts, stem, leaves, fruits) of four species, revealed significant quantitative differences in the accumulation of certain compounds. A comparison of the underground parts of *P. oreoselinum* from Austria, Italy and Sweden, by contrast, gave very similar results.

The different patterns of acetylenes, coumarins, butenolides and chromones are discussed in relation to the present systematic classification. The chemical similarity of *P. arenarium* and *P. verticillare* with *P. austriacum* is incompatible with the traditional segregation into different subgenera. Also, the type species, *P. officinale*, shows no similarities to any of the other species investigated. On the other hand, the close relationship between *P. austriacum* and *P. rablense*, *P. carvifolia* and *P. schottii* as well as *P. alsaticum* and *P. venetum* is clearly reflected by a similar set of compounds.

11. LITERATUR

- ABEYSEKERA, B.F., ABRAMOWSKI, Z., TOWERS, G.H.N., 1983: Genotoxicity of the natural furochromones. Khellin and visnagin and the identification of a khellin-thymine photoadduct. *Photochem. Photobiol.* **38**, 311 - 315.
- ANET, E.F.L.J., LYTHGOE, B., SILK, M.H., TRIPPETT, S., 1953: Oenanthetoxin and Cicutoxin. Isolation and structures. *J. Chem. Soc.*, 309 - 322.
- ASAHARA, T., SAKAKIBARA, I., OKUYAMA, T., SHIBATA, S., 1984: Studies on coumarins of a Chinese drug "Qian-Hu" V. Coumarin glycosides from "Zi-Hua Qian-Hu". *Planta Med.* **50**, 488 - 492.
- ASHWOOD-SMITH, M.J., POULTON, G.A., BARKER, M., MILDENBERGER, M., 1980: 5-Methoxypsoralen, an ingredient in several suntan preparations, has lethal mutagenic and clastogenic properties. *Nature* **285**, 407 - 409.
- AUSTIN, D.J., MEYERS, M.B., 1965a: The formation of 7-oxygenated coumarins in hydrangea and lavender. *Phytochemistry* **4**, 245 - 254.
- AUSTIN, D.J., MEYERS, M.B., 1965b: Studies in the glucoside intermediates in umbelliferone synthesis. *Phytochemistry* **4**, 255 - 262.
- BABA, K., HATA, K., KIMURA, Y., MATSUYAMA, Y., 1981: Chemical studies of *Angelica japonica* A. Gray. I On the constituents of the ethyl acetate extract of the root. *Chem. Pharm. Bull.* **29**, 2565 - 2570.
- BANDOPADHYAY, M., MALIK, S.B., SESHADRI, T.R., 1971: Candicanin, a novel bicoumarinyl derivative from the roots of *Heracleum candicans*. *Tetrahedron Lett.* **45**, 4221 - 4222.
- BARANAUSKAITE, D., NIKONOV, G.K., 1965: Chemical study of *Peucedanum lauricum* and *Peucedanum calcareum*. *Aptech. Delo* **14**, 25 - 28. *Chem. Abstr.* **62**, 13509d.
- BASA, S.C., 1988: Natural bicoumarins. *Phytochemistry* **27**, 1933 - 1941.
- BELLINO, A., VENTURELLA, P., MARINO, M.L., SERVETTAZ, O., VENTURELLA, G., 1986: Coumarins from *Seseli bocconi*. *Phytochemistry* **25**, 1195 - 1199.
- BENTHAM, G., HOOKER, J.D. (Eds.), 1867: Genera plantarum, 1. London: Reeve & Co., Williams & Norgate.
- BERENBAUM, M., 1978: Toxicity of a furanocoumarin to armyworms: a case of biosynthetic escape from insect herbivores. *Science* **201**: 532 - 533.
- BERENBAUM, M., 1981: Patterns of furanocoumarin distribution and insect herbivory in the *Umbelliferae*: plant chemistry and community structure. *Ecology* **62**, 1254 - 1266.
- BERENBAUM, M., 1983: Coumarins and caterpillars: a case for coevolution. *Evolution* **37**: 163 - 179.
- BERENBAUM, M., FEENY, P., 1981: Toxicity of angular furanocoumarins to swallowtail butterflies: escalation or coevolutionary arms race? *Science* **212**, 927 - 929.
- BEYRICH, T., 1966: Die Furocoumarine von *Pastinaca sativa*. *Pharmazie* **21**, 365 - 373.
- BIEGANOWSKA, M.L., GLOWNIAK, K., 1988: Retention behaviour of some coumarins in normal

- phase high-performance thin layer and column chromatography. *Chromatographia* **25**, 111 - 116.
- BOHLMANN, F., 1967: Biogenetische Beziehungen der natürlichen Acetylenverbindungen. *Fortschritte d. Chem. org. Naturst.* **25**: 1 - 62.
- BOHLMANN, F., 1971: Acetylenic compounds in the *Umbelliferae*. In: HEYWOOD, V.H. (Ed.): *The Biology and Chemistry of the Umbelliferae*: 279 - 292. London - New York: Academic Press.
- BOHLMANN, F., BURKHARDT, T., 1969: Über die Biogenese von C17-Polylinen. *Chem. Ber.* **102**, 1702 - 1706.
- BOHLMANN, F., ARNDT, C., BORNOWSKI, H., HERBST, P., 1960: Die Polyine aus *Aethusa cynapium*. *Chem. Ber.* **93**, 981 - 987.
- BOHLMANN, F., ARNDT, C., BORNOWSKI, H., KLEINE, K.-M., 1961: Über Polyine aus der Familie der Umbelliferen. *Chem. Ber.* **94**, 958 - 967.
- BOHLMANN, F., BORNOWSKI, H., ARNDT, C., 1963: Weitere Polyine aus dem Tribus *Anthemideae*. *Annalen* **668**, 51 - 56.
- BOHLMANN, F., KOCH, H.-J., KÖHN, S., HERFURT, W., 1964: Die Polyine aus *Aethusa cynapium* L.. *Chem. Ber.* **97**, 2598 - 2605.
- BOHLMANN, F., NIEBALLA, U., RODE, K.-M., 1966: Über neue Polyine mit C17-Kette. *Chem. Ber.* **99**, 3552 - 3558.
- BOHLMANN, F., FANGHÄNEL, L., WOTSCHOKOWSKY, M., LASER, J., 1967: Über die Isolierung weiterer Acetylenverbindungen aus *Aethusa cynapium* L. und über die Biogenese der Hauptinhaltsstoffe. *Chem. Ber.* **101**, 2510 - 2518.
- BOHLMANN, F., ZDERO, C., THEFELD, W., 1971a: Notiz über die Inhaltsstoffe von *Bupleurum*-Arten. *Chem. Ber.* **104**, 2030 - 2032.
- BOHLMANN, F., ZDERO, C., TRÉNEL, J., HÄNEL, P., GRENZ, M., 1971b: Über weitere Polyine aus Umbelliferen. *Chem. Ber.* **104**, 1322 - 1328.
- BOHLMANN, F., BURKHARDT, T., ZDERO, C., 1973: Naturally occurring acetylenes. London - New York: Academic Press.
- BOHLMANN, F., JAKUPOVIC, J., KING, R.M., ROBINSON, H., 1980: Chromones and Flavanes from *Marshallia obovata*. *Phytochemistry* **19**, 1815 - 1820.
- BOHLMANN, F., GRENZ, M., 1971: Neue Butenolid-Derivate aus Umbelliferen. *Tetrahedron Lett.* **39**, 3623 - 3626.
- BOHLMANN, F., KLEINE, K.-M., 1965: Über die Inhaltsstoffe von *Dahlia merckii* Lehm. *Chem. Ber.* **98**, 872 - 875.
- BOHLMANN, F., RODE, K.-M., 1968: Die Polyine aus *Oenanthe crocata* L.. *Chem. Ber.* **101**, 1163 - 1175.
- BOHLMANN, F., THEFELD, W., 1970: Neue Dihydroseselin-Derivate aus *Laserpitium archangelica* Wulf.. *Tetrahedron Lett.* **41**, 3577 - 3580.
- BOHLMANN, F., ZDERO, C., 1971: Notiz über die Inhaltsstoffe von *Zoegea baldshuanica* C.Winkl.. *Chem. Ber.* **104**, 961 - 963.

- BOISSIER, E., 1872: Flora Orientalis, Volumen secundum, *Calyciflorae*. Genevae et Basileae: H.Georg, Bibliopola Lugduni.
- BORDIN, F., BACCICHETTI, F., MUSAJO, L., 1972: Inhibition of nucleic acids synthesis in Ehrlich ascite tumor cells by irradiation in vitro in the presence of skin photosensitizing furocoumarins. *Experientia* **28**, 148.
- BOWMAN, R.M., COLLINS, J.F., GRUNDON, M.F., 1967: The role of assymetric epoxidation in the biosynthesis of oxygenated isoprenoids. *Chem. Comm.*, 1131 - 1132.
- BROWN, S.A., 1960: Über die Lactonbildung des Cumarins. *Z. Naturforsch.* **15 b**, 768 - 769.
- BROWN, S.A., 1965: Biosynthesis of the coumarins VI. Further studies on herniarin formation in lavender. *Can. J. Biochem.* **43**, 199 - 207.
- BROWN, S.A., 1970: Biosynthesis of furanocoumarins in parsnips. *Phytochemistry* **9**, 2471 - 2475.
- BROWN, S.A., 1979: Biosynthetic studies on coumarins. *Planta Med.* **36**, 299 - 310.
- BROWN, S.A., 1986: Biosynthesis of Daphnetin in *Daphne mezereum* L.. *Z. Naturforsch.* **41c**, 247 - 252.
- BROWN, S.A., STECK, W., 1973: 7-Dimethylsuberosin and osthenol as intermediates in furanocoumarin biosynthesis. *Phytochemistry* **12**, 1315 - 1324.
- BUBEVA-IVANOVA, L., ZHELEVA, A., 1972: Natural coumarins. II. Coumarin content of root and fruits of *Peucedanum arenarium*. *Tr. Nauchnoizsled. Khim.-Farm. Inst.* **7**, 179 - 182. *Chem. Abstr.* **78**, 145226y.
- BUBEVA-IVANOVA, L., ZHELEVA, A., SAVCHEV, P., 1969: Coumarin and flavonoid composition of *Peucedanum ruthenicum*. *Him. Priir. Soedin.* **5**, 594. *Chem. Abstr.* **73**, 73827s.
- BU'LOCK, J.D., SMALLEY, H.M., 1962: The biosynthesis of polyacetylenes. Part V. The role of malonate derivatives, and the common origin of fatty acids, polyacetylenes, and "acetate-derived" phenols. *J. Chem. Soc.*, 4662 - 4664.
- BU'LOCK, J.D., SMITH, G.N., 1967: The origin of naturally occurring polyacetylenes. *J. Chem. Soc. (C)*, 332 - 336.
- CALESTANI, V., 1905a: Conspectus specierum europaeorum generis *Peucedani*. *Bull. Soc. Bot. Ital.*, 193 - 201.
- CALESTANI, V., 1905b: Contributio alla sistematica delle Ombellifere d'Europa. *Webbia* **1**, 89 - 280.
- CARBONNIER, J., FATIANOFF, O., MOLHO, D., 1977: Phytochemie comparée des taxons rattachés à la tribu des *Peucedanae*. In: CAUWET-MARC, A.-M., CARBONNIER, J. (Eds.): Les Ombellifères, Actes du 2^e Symposium International sur les Ombellifères, Perpignan 1977. *Monographs Syst. Bot. Missouri Bot. Garden* **6** (1982), 387 - 513.
- CASSUTO, E., GROSS, N., BARDWELL, E., HOWARD-FLANDERS, P., 1977: Genetic effects of photo-adducts and photocross-links in the DNA of phage LAMDA exposed to 360 nm light and trimethyl psoralen or khellin. *Biochim. Biophys. Acta* **475**, 589 - 600.
- CERCEAU-LARRIVAL, M.T., ROLAND-HEYDACKER, F., 1977: Apport de la palynologie à la connaissance des Ombellifères actuelles et fossiles. In: CAUWET-MARC, A.-M., CARBONNIER,

- J. (Eds.): Les Ombellifères, Actes du 2^e Symposium International sur les Ombellifères, Perpignan 1977. *Monographs Syst. Bot. Missouri Bot. Garden* **6** (1982), 213 – 230.
- CHAPMAN, O.L., KING, R.W., 1964: Classification of alcohols by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 1256 – 1258.
- CHATTERJEE, A., BANERJI, J., BASA, S.C., 1972: Lactonic constituents of *Prangos pabularia* Lindl.. *Tetrahedron* **28**, 5175 – 5182.
- CHEN, M., STOHS, S.J., STABA, E.J., 1969a: The biosynthesis of radioactive khellin and visnagin from ¹⁴C-Acetat by *Ammi visnaga* plants. *Planta Med.* **4**, 319 – 327.
- CHEN, M., STOHS, S.J., STABA, E.J., 1969b: The biosynthesis of visnagin from 2-¹⁴C-acetat by *Ammi visnaga*. Suspension cultures and the metabolism of ¹⁴C-visnagin and ¹⁴C-khellin by *Ammi visnaga* and *Ammi majus*. *Lloydia* **32**, 340 – 346.
- CLARK, A.M., 1988: unpublizierte Ergebnisse.
- COLLINS, J.F., DONNELLY, W.J., GRUNDON, M.F., JAMES, K.J., 1974: Biosynthesis of aromatic isoterpenoids. Part I. The role of 3 - prenylquinolins and of platydesmine in the biosynthesis of the furoquinoline alkaloid, dictamnine. *J. Chem. Soc. Perkin I*, 2177 – 2181.
- CONSTANCE, L., 1971: History of the classification of *Umbelliferae* (*Apiaceae*). In: HEYWOOD, V.H. (Ed.): *The Biology and Chemistry of the Umbelliferae*: 1 – 11. London- New York: Academic Press.
- COULTER, J.M., ROSE, J.N., 1900: Monograph of the North American *Umbelliferae*. *Contr. U.S. natn. Herb.* **7**, 1 – 256.
- COXON, D.T., CURTIS, R.F., PRICE, K.R., LEVETT, G., 1973: Abnormal metabolites produced by *Daucus carota* roots stored under conditions of stress. *Phytochemistry* **12**, 1881 – 1885.
- DABINE LENGYEL, E., TOMPA-FARKAS, I., ZAMBO, I., TETENYI, P., DANOS, B., HETHELYI, E., BELEZNAI, Z., 1986: Analysis of coumarins in the rhizomes of *Peucedanum officinale*. *Herba Hung.* **25**, 95-104. *Chem. Abstr.* **106**, 172 944j.
- DALL'ACQUA, F., MARCIANI, S., RODIGHIERO, G., 1969: Photoreactivity (3655 Å) of various skin photosensitizing furocoumarins with nucleic acid. *Z. Naturforsch.* **24 b**, 307 – 314.
- DALL'ACQUA, F., MARCIANI, S., CIAVATTA, L., RODIGHIERO, G., 1971: Formation of interstrand cross-linkings in the photoreactions between furocoumarins and DNA. *Z. Naturforsch.* **26 b**, 561 – 569.
- DALL'ACQUA, F., BORDIN, F., VEDALDI, D., RECHER, M., RODIGHIERO, G., 1979: Photochemical interaction between xanthyletin and DNA. *Photochem. Photobiol.* **29**, 283 – 288.
- DE CANDOLLE, A.P., 1816: Essai sur les propriétés médicales des plantes. Paris: Crochard.
- DE CANDOLLE, A.P., 1830: *Umbelliferae*. In: DE CANDOLLE, A.P. (Ed.): *Prodromus Systematis Naturalis Regni Vegetabilis*, Pars 4: 65 – 250. Paris: Sumptibus sociorum Treuttel et Würz.
- DEWICK, P. M., 1988: The biosynthesis of shikimate metabolites, *Nat. Prod. Rep.* **5**: 73 – 97.
- DE WIT, P.J.G., KODDE, E., 1981: Induction of polyacetylenic phytoalexins in *Lycopersicon esculentum* after inoculation with *Cladosporium fulvum* (syn. *Fulvia fulva*). *Physiol. Plant. Path.* **18**, 143 – 148.

- DRUDE, O., 1898: *Umbelliferae* (*Apiaceae*, Doldengewächse) In: ENGLER, A., PRANTL, K. (Eds.): Die natürlichen Pflanzenfamilien III.8: 63 - 250. Leipzig: Verlag von Wilhelm Engelmann.
- DUBOIS, J.M., SCHNEIDER, M.F., 1981: Block of Na current and intramembrane charge movement in myelinated nerve fibres poisoned with vegetable toxin. *Nature* **289**, 685 - 688.
- EDWARDS, K.G., STOKER, J.R., 1968: Biosynthesis of herniarin: the isomerisation stage. *Phytochemistry* **7**, 73 - 77.
- ELLIS, B.E., BROWN, S.A., 1974: Isolation of dimethylallylpyrophosphate: Umbelliferone dimethyltransferase from *Ruta graveolens*. *Can. J. Biochem.* **52**, 734 - 738.
- ETSE, J.T., WATERMAN, P.G., 1986: Alkaloids and an acetylenic lactone from the stem bark of *Sapranthus palanga*. *Phytochemistry* **25**, 1903 - 1905.
- FISCHER, C.F., BAERHEIM-SVENDSEN, A.B., 1976: Apterin, a common furanocoumarin glykoside in the *Umbelliferae*. *Phytochemistry* **15**, 1079 - 1080.
- FISCHER, C.F., VAN DOORNE, H., LIM, M.I., BAERHEIM-SVENDSEN, A., 1976: Bacteriostatic activity of some coumarin derivatives. *Phytochemistry* **15**, 1078 - 1079.
- FLOSS, H.-G., MOTHES, U., 1964: Zur Biosynthese von Furocoumarinen in *Pimpinella magna*. *Z. Naturforsch.* **19 b**, 770 - 771.
- FLOSS, H.G., PAIKERT, H., 1969: Biosynthesis of furanocoumarins in *Pimpinella magna* (*Umbelliferae*). *Phytochemistry* **8**, 589 - 596.
- FRENCH, D.H., 1971: Ethnobotany in the *Umbelliferae*. In: HEYWOOD, V.D. (Ed.): The Biology and Chemistry of the *Umbelliferae*: 385 - 412. London - New York: Academic Press.
- GARROD, B., LEA, E.J.A., LEWIS, B.G., 1979: Studies on the mechanism of action of the anti-fungal compound faltarindiol. *New Phytol.* **83**, 463 - 471.
- GONZALEZ, A.G., CARDONA, R.J., MEDINA, J.M., RODRIGUEZ LUIS, F., 1976a: Componentes de Umbelíferas VI. Cumarinas del *Peucedanum officinale* L.. *An. Quim.* **72**, 60 - 64.
- GONZALEZ, A.G., CARDONA, R.J., CHICO, E.D., LOPEZ DORTA, H., LUIS, F.R., 1976b: Componentes de Umbelíferas X. Cumarinas del *Peucedanum bourgaei* Lange in Willk. et Lange. *An. Quim.* **72**, 568 - 570.
- GONZALEZ, A.G., DARIAS, V., ALONSO, G., BOADA, J.N., RODRIGUEZ-LUIS, F., 1977: Cytostatic activity of some Canary islands species of *Rutaceae*. *Planta Med.* **31**, 351 - 356.
- GORUP-BESANEZ, E.v., 1874: Ueber Ostruthin, einen neuen krystallisirbaren Pflanzenbestandtheil. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **7**, 564 - 568.
- GRAY, A.I., WATERMAN, P.G., 1978: Coumarins in the *Rutaceae*. *Phytochemistry* **17**, 845 - 864.
- GRAY, A.I., 1983: Structural diversity and distribution of coumarins and chromones in the *Rutales*. In: P.G. Waterman, M.F. Grundon (Eds.): Chemistry and Chemical Taxonomy of the *Rutales*: 97 - 146. London - New York: Academic Press.
- GREGER, H., 1979a: Aromatic acetylenes and dehydrofaltarinone derivatives within the *Artemisia dracunculus* group. *Phytochemistry* **18**, 1319 - 1322.
- GREGER, H., 1979b: Polyacetylene und Sesamine als chemische Merkmale in der *Artemisia absinthium*-Gruppe. *Planta Med.* **35**, 84 - 91.

- GREGER, H., 1985: Vergleichende Phytochemie als biologische Disziplin. *Pl. Syst. Evol.* **150**, 1 - 13.
- GREGER, H., HOFER, O., NIKIFOROV, A., 1982: New sesquiterpene-coumarin ethers from *Achillea* and *Artemisia* species. *J. Nat. Prod.* **45**, 455 - 461.
- GREGER, H., HOFER, O., 1985: Sesquiterpene-coumarin ethers and polyacetylenes from *Bracchia cinerea*. *Phytochemistry* **24**, 85 - 88.
- GRUNDON, M.F., MCCOLL, I.S., 1975: Stereochemical aspects of the biological oxydation of aryl isoprenoids. The assymetric synthesis and absolute configuration of meranzin and of meranzin hydrate. *Phytochemistry* **14**, 143 - 150.
- GRUNDON, M.F., OKELY, H.M., 1975: Synthesis and reactions of isoprenyl terminal epoxides in the chromone and quinoline series. *J. Chem. Soc. Perkin I*, 150 - 154.
- GUYOT, M., 1971: Phylogenetic and systematic value of stomata of the *Umbelliferae*. In: HEYWOOD, V.H. (Ed.): *The Biology and Chemistry of the Umbelliferae*: 199 - 216. London - New York: Academic Press.
- HADAČEK, F., GREGER, H., GRENZ, M., BOHLMANN, F., 1987: Olefinic and acetylenic butenolides from *Peucedanum alsaticum*. *Phytochemistry* **26**, 1527 - 1529.
- HADAČEK, F., WERNER, A., GREGER, H. 1988: Computerized HPLC - diode array screening on characteristic acetylene patterns within *Peucedanum* (*Umbelliferae* - *Apiodeae*). In: LAM, J., BRETELIER, H., ARNASON, T., HANSEN, L. (Eds.): *Chemistry and Biology of Naturally-Occurring Acetylenes and Related Compounds (NOARC)*: 107 - 114. Amsterdam-Oxford: Elsevier.
- HALPERN, O., WASER, P., SCHMID, H., 1957: Die Konstitution des Athamantins und des Oroselols. *Helv. Chim. Acta* **40**, 758 - 778.
- HANSEN, L., BOLL, P.M., 1986: Polyacetylenes in the *Araliaceae*: Their chemistry, biosynthesis and biological significance. *Phytochemistry* **25**, 285 - 293.
- HARKAR, S., RAZDAN, T.K., WRIGHT, E.S., 1984: Steroids, chromone and coumarins from *Angelica officinalis*. *Phytochemistry* **23**, 419 - 426.
- HARRISON, P.G., BAILEY, B.K., STECK, W., 1971: Biosynthesis of furanochromones. *Can. J. Biochem.* **49**, 964 - 967.
- HARTMANN, T., 1985: Prinzipien des pflanzlichen Sekundärstoffwechsels. *Pl. Syst. Evol.* **150**, 15 - 34.
- HATA, K., KOZAWA, M., IKESHIRO, Y., YEN, K.-Y., 1968: New coumarins isolated from the roots of *Peucedanum formosanum* and *Peucedanum japonicum*. *Yakugaku Zasshi* **88**: 513 - 520. *Chem. Abstr.* **69**, 96521u.
- HAUFFE, K.D., HAHNBROCK, K., SCHEEL, D., 1986: Elicitor-stimulated furanocoumarin biosynthesis in cultured parsley cells: S-adenosyl-L-methionine: bergapton and S-adenosyl-L-methionine: xanthoxol O-methyltransferases. *Z. Naturforsch.* **41c**, 228 - 239.
- HEDGE, I.C., LAMOND, J.M., 1987: General remarks. In: RECHINGER, K.H. (Ed.): *Umbelliferae, Flora Iranica*, Lfg. Cont. No. 162/Juli 1987: 5 - 7. Graz, Austria: Akademische Druck- und Verlagsanstalt.
- HEGNAUER, R., 1962 - 1986: Chemotaxonomie der Pflanzen, 7 Bände. Basel - Boston - Stuttgart: Birkhäuser Verlag.

- HEGNAUER, R., 1969: Chemical evidence for the classification of some plant taxa. In: HARBORNE, J.B. (Ed.): Perspectives in Phytochemistry: 121 - 136. London - New York: Academic Press.
- HEGNAUER, R., 1973: Chemotaxonomie der Pflanzen. *Dicotyledonae: Rafflesiaceae - Zygophyllaceae*. Basel - Stuttgart: Birkhäuser Verlag.
- HEGNAUER, R., 1977: Phytochemie und Klassifikation der Umbelliferen, eine Neubewertung im Lichte der seit 1972 bekannt gewordenen phytochemischen Tatsachen. In: CAUWET-MARC, A.M., CARBONNIER, J. (Eds.): Les Ombellifères, Actes du 2^e Symposium International sur les Ombellifères, Perpignan 1977. *Monographs Syst. Bot. Missouri Bot. Garden* **6** (1982), 335 - 363.
- HELMCHEN, G., 1980: Ein apparativ einfaches System und Säulen höchster Trennleistung zur präparativen Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie. Habilitationsschrift Universität Stuttgart, Anhang I: 1 - 95.
- HESS, H.E., LANDOLT, E., HIRZEL, R., 1970: Flora der Schweiz und angrenzender Gebiete, Band 2: *Nymphaeaceae* bis *Primulaceae*. Basel, Stuttgart: Birkhäuser Verlag.
- HESSE, M., MEIER, H., ZEEH, B., 1984: Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, 2. Aufl. Stuttgart - New-York: Georg Thieme Verlag.
- HEYWOOD, V.H., 1977: General introduction to the taxonomy of the *Umbelliferae*. In: CAUWET-MARC, A.-M., CARBONNIER, J. (Eds.): Les Ombellifères, Actes du 2^e Symposium International sur les Ombellifères, Perpignan 1977. *Monographs Syst. Bot. Missouri Bot. Garden* **6** (1982), 107 - 112.
- HOFER, O., GREGER, H., 1984: Scopoletin sesquiterpene ethers from *Artemisia persica*. *Phytochemistry* **23**, 181 - 182.
- HOFER, O., SZABÓ, G.J., GREGER, H., 1986: 2-Hydroxy-4-methoxy-trans -cinnamic acid as a precursor of herniarin in *Artemisia dracunculus*. *Monatsh. Chem.* **117**, 1219 - 1222.
- HUTTERER, C.P., DALE, E., 1951: The chemistry and physiological action of khellin and related products. *Chem. Revs.* **48**, 543 - 579.
- IVIE, G.W., BULL, D.L., BEIER, R.C., PRYOR, N.W., OERTLI, E.H., 1983: Metabolic detoxification: mechanism of insect resistance to plant psoralens. *Science* **221**, 374 - 376.
- JOHNSON, C., BRANNON, D.R., KUĆ, J., 1973: Xanthotoxin: a phytoalexin of the *Pastinaca sativa* root. *Phytochemistry* **12**, 2961 - 2962.
- JONES, Sir E.R.H., SAFE, S., THALLER, V., 1966: Natural acetylenes. Part XXIII. A C₁₈-polyacetylenic keto-aldehyde related to falcarinone from an Umbellifer (*Pastinaca sativa* L.). *J. Chem. Soc.(C)*, 1220 - 1223.
- KATO, T., KOBAYASHI, M., SASAKI, N., KITAHARA, Y., TAKAHASHI, N., 1978: The coumarin heraclenol as a growth inhibitor in parsley seeds. *Phytochemistry* **17**, 158 - 159.
- KAWAZU, K., NOGUCHI, H., FUJISHITA, K., IWASA, J., EGAWA, H., 1973: Two new antifungal compounds from *Dendropanax trifidus*. *Tetrahedron Lett.* **33**, 3131 - 3132.
- KEMP, M.S., 1978: Falcariindiol: An antifungal polyacetylene from *Aegopodium podagraria*. *Phytochemistry* **17**, 1002.
- KERIMOV, S.S., 1979: Furokumariny *Peucedanum ruthenicum*. *Him. Priir. Soedin.* **15**, 92 - 93.

- KHALED, S.A., SZENDREI, K., NOVAK, I., REISCH, J., 1975: Coumarin glycosides from *Peucedanum ostruthium*. *Phytochemistry* **14**, 1461.
- KINDL, H., 1971: Zur Frage der ortho-Hydroxylierung aromatischer Carbonsäuren in höheren Pflanzen. *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **352**, 78 - 84.
- KINDL, H., BILLEK, G., 1964: Zur Biosynthese von Benzoesäuren. *Monatsh. Chem.* **95**, 1045 - 1052.
- KORDYUM, E.L., 1977: La cytoembryologie des espèces d'Ombellifères en rapport avec leur phylogénie et leur évolution. In: CAUWET-MARC, A.-M., CARBONNIER, J. (Eds.): Les Ombellifères, Actes du 2^e Symposium International sur les Ombellifères, Perpignan 1977. *Monographs Syst. Bot. Missouri Bot. Garden* **6** (1982), 269 - 280.
- KOSO-POLJANSKY, B.M., 1916: Sciadophytorum systematis lineamenta. *Bull. Soc. Imp. Naturalistes Moscou II.* **29**, 93 - 223.
- KOSO-POLJANSKY, B.M., 1917: Sciadophytorum systematis lineamenta. *Bull. Soc. Imp. Naturalistes Moscou II.* **30**, 277 - 290.
- KOZOVSKA, V., ZHELEVA, A., PANGAROVA, T., 1981: 7-(β -D-Glucopyranosyloxy)-5-hydroxy-2-methylchromone from *Peucedanum austriacum*. In: ATANASOVA, B. (E.): Int. Conf. Chem. Biotechnol. Biol. Act. Nat. Prod., [Proc.] 1st **3**, 114 - 116: Sofia: Bulgarische Akademie der Wissenschaften. *Chem. Abstr.* **97**, 88678p.
- KUBECZKA, K.-H., ROHDE, A., 1984: Qualitative und quantitative Analyse von Cumarinen in ausgewählten *Apiaceen*. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **318**, 245 - 246.
- KUTNEY, J.P., VERMA, A.K., YOUNG, R.N., 1973a: Biosynthetic studies in the coumarin series I. Studies in plants of *Thamnosmia montana* Torr. & Frem. The role of mevalonate. *Tetrahedron* **29**, 2645 - 2660.
- KUTNEY, J.P., SALISBURY, P.J., VERMA, A.K., 1973b: Studies in the coumarin series III. Studies in the tissue cultures of *Thamnosmia montana* Torr. & Frem.. The role of mevanolate. *Tetrahedron* **29**, 2673 - 2681.
- KUZMANOV, B., ANDREEV, N., KOZOVSKA, V., 1981: Chemotaxonomic study on Bulgarian species of *Peucedanum*. *An. Jard. Bot. Madrid* **37**, 779 - 788.
- LAGYDINA, E.Y., 1968: Anatomy of *Peucedanum morisonii* and *Peucedanum ruthenicum* and localisation of coumarins in them. *Farmatsiya (Moskau)* **17**, 25 - 33. *Chem. Abstr.* **70**, 54828q.
- LEMMICH, E., 1979: Peucelinendiol, a new acyclic diterpenoid from *Peucedanum oreoselinum*. *Phytochemistry* **18**, 1195 - 1197.
- LEMMICH, E., 1981: The absolute configuration of the acetylenic compound falcariindiol. *Phytochemistry* **20**: 1419 - 1420.
- LEMMICH, E., LEMMICH, J., NIELSEN, B.E., 1970: Constituents of umbelliferous plants XIV. Coumarins of *Peucedanum oreoselinum* (L.) Moench.. *Acta Chem. Scand.* **24**, 2893 - 2900.
- LEMMICH, E., GYLLE, L., 1988: A dihydrofuranocoumarin from *Peucedanum oreoselinum*. *Phytochemistry* **27**, 3688 - 3689.
- LESKOVA, E.S., ANANICHEV, A.V., 1969: Content of coumarin derivatives in some *Umbelliferae* cultivated in the Moscow region. *Rast. Resur.* **5**, 565 - 572. *Chem. Abstr.* **72**, 87176v.

- LEUTE, G.-H., 1966: Die Gattungen *Imperatoria* L. und *Tommasinia* Bertol. (*Apiaceae*). *Ann. Naturhist. Mus. Wien* **69**, 69 - 73.
- MANDENOVA, I.P., 1959: Matériel pour la systématique de la tribu des *Pastinacaceae* K.-Pol. emend. Manden. (*Umbelliferae-Apioideae*). *Trudy Tbilissi Bot. Inst.* **20**, 57; Zitat aus: MANDENOVA et al. (1977): In: CAUWET-MARC, A.-M., CARBONNIER, J. (Eds.): Contribution à l'étude du genre *Tetrataenium* (DC.) Manden. Les Ombellifères, Actes du 2^e Symposium International sur les Ombellifères, Perpignan 1977. *Monographs Syst. Bot. Missouri Bot. Garden* **6** (1982), 675 - 726.
- MANDENOVA, I.P., CARBONNIER, J., CARBONNIER-JARREAU, M.C., CAUWET-MARC, A.M., CERCEAU-LARRIVAL, M.T., GUYOT, M., MOLHO, D., REDURON, J.P., 1977: Contribution à l'étude du genre *Tetrataenium* (DC.) Manden. In: CAUWET-MARC, A.-M., CARBONNIER, J. (Eds.): Les Ombellifères, Actes du 2^e Symposium International sur les Ombellifères, Perpignan 1977. *Monographs Syst. Bot. Missouri Bot. Garden* **6** (1982), 675 - 726.
- MELCHIOR, H., 1964: *Umbelliflorae*. In: MELCHIOR, H. (Ed.): A. Englers Syllabus der Pflanzenfamilien : 367 - 379. Berlin, Nikolasee: Gebrüder Borntraeger.
- MOORE, D.M., 1971: Chromosome studies in the *Umbelliferae*. In: V.H. HEYWOOD (Ed.): The biology and chemistry of the *Umbelliferae*: 233 -256. London, New York: Academic Press.
- MUCKENSTURM, B., DUPLAY, D., ROBERT, P.C., SIMONIS, M.T., KIENLEN, J.-C., 1981: Substances antiappétantes pour Insectes phytophages présentes dans *Angelica sylvestris* et *Heracleum sphondylium*. *Biochem. Syst. Evol.* **9**, 289 - 292.
- MUIR, A.D., COLE, A.L.J., WALKER, J.R.L., 1982: Antibiotic compounds from New Zealand plants. Falcarindiol, an anti-dermatophyte agent from *Schefflera digitata*. *Planta Med.* **44**, 129 - 133.
- MURRAY, R.D.H., SUTCLIFFE, M., McCABE, P.H., 1971: Claisen rearrangements-IV. Oxidative cyclisation of two coumarin *o*-isoprenylphenols. *Tetrahedron* **27**, 4901 - 4906.
- MURRAY, R.D.H., MÉNDEZ, J., BROWN, S.A., 1982: The Natural Coumarins. Occurrence, Chemistry and Biochemistry. Chicester - New York : Verlag John Wiley & Sons.
- NIELSEN, B.E., JENSEN, E., 1976: The structure of two new coumarins from the roots of *Lomatium columbianum*. *Phytochemistry* **15**, 1049 - 1051.
- NIELSEN, B.E., LEMMICH, J., 1964a: Constituents of umbelliferous plants IV.. The coumarins of *Peucedanum palustre* (L.) Moench. The structure of a new coumarin. *Acta Chem. Scand.* **18**, 1379 - 1383.
- NIELSEN, B.E., LEMMICH, J., 1964b: Constituents of umbelliferous plants V. On the configuration of archangelicin and related compounds. *Acta Chem. Scand.* **18**, 2111 - 2114.
- NIELSEN, B.E., LEMMICH, J., 1965a: Constituents of umbelliferous plants VI.. The structure of Peulustrin, a new coumarin from *Peucedanum palustre* (L.) Moench. *Acta Chem. Scand.* **19**, 601 - 604
- NIELSEN, B.E., LEMMICH, J., 1965b: Constituents of umbelliferous plants VII.. Coumarins from the fruits of *Peucedanum palustre* (L.) Moench. The structure of two new coumarins. *Acta Chem. Scand.* **19**, 1810 - 1814.
- NIELSEN, B.E., LEMMICH, J., 1969: Constituents of umbelliferous plants IX. The constitution of (+)-oxypeucedanin-hydrate and related coumarins. *Acta Chem. Scand.* **23**, 962 - 966.

- NIKLFIELD, H., 1971: Bericht über die Kartierung der Flora Mitteleuropas. *Taxon* **20**, 545 - 571.
- OU, C.-N., TSAI, C.-H., TAPLEY, K.J., JR., SONG, P.-S., 1978: Photobinding of 8-methoxypsoralen and 5,7-dimethoxycoumarin to DNA and its effect on template activity. *Biochemistry* **17**, 1047 - 1053.
- PARRINGTON, J.M., DELHANTY, J.D.A., BADEN, H.P., 1971: Unscheduled DNA synthesis, u.v.-induced chromosome aberrations and SV40 transformation in cultured cells from *Xeroderma pigmentosum*. *Ann. Hum. Genet. Lond.* **35**, 149 - 160.
- PAVLOVIĆ, S., STJEPANOVIĆ, L., KUZNJECOVA, G., KLAJN, E., JANČIĆ, R., MARKELOVA, E. V., 1978: Prilog proučavanju *Peucedanum arenarium* W. et K. sa Deliblatske peščare. *Glasn. priro. Muz. Beograd, Serie B* **33**, 79 - 93.
- PETERSON, R.L., HERSEY, R.E., BRISSON, J.D., 1978: Embedding softened herbarium material in spurr's resin for histological studies. *Stain Technol.* **53**, 1 - 9.
- PIMENOV, M.G., DUKHOVLINOVA, L.I., SKYLAR, Y.E., AVRAMENKO, L.G., ANDRIANOVA, V.B., SDOBNINA, L.I., 1977: Coumarins in some species of the genus *Seseli* L.. *Rastit. Resur.* **13**, 647 - 650. *Chem. Abstr.* **88**, 34504z.
- PIMENOV, M.G., 1987: *Leutea*, *Demavendia*, *Cervaria*, *Johreniopsis*, *Zeravschania*. In: RECHINGER, K.H. (Ed.): *Umbelliferae*, Flora Iranica, Lfg. Cont. No. 162/Juli 1987: 445 - 461. Graz, Austria: Akademische Druck- und Verlagsanstalt.
- PROKOPENKO, A.P., 1964: Peucenidin, a new furocoumarin isolated from the fruit of *Peucedanum oreoselinum*. *Zh. Obshch. Him.* **34**, 4111 - 4116. *Chem. Abstr.* **62**, 9117c.
- RECHINGER, K.H., 1987: *Peucedanum* L. sensu lato. In: RECHINGER, K.H. (Ed.): *Umbelliferae*, Flora Iranica, Lfg. Cont. No. 162/Juli 1987: 442 - 444. Graz, Austria: Akademische Druck- und Verlagsanstalt.
- REICHENBACH, H.G. fil., 1867: *Umbelliferae* in Flora Germanica recensitae. In: REICHENBACH, L., REICHENBACH, H.G., fil. (Eds.): *Icones Florae Germanicae et Helveticae* Vol XXI: 1 - 108. Lipsiae: Ambrosius Abel.
- REISCH, J., KHALED, S.A., SZENDREI, K., NOVÁK, I., 1975a: 5-alkyloxy-furanocoumarins from *Peucedanum ostruthium*. *Phytochemistry* **14**, 1889 - 1890.
- REISCH, J., KHALED, S.A., SZENDREI, K., NOVÁK, I., 1975b: New chromones from *Peucedanum ostruthium*. *Phytochemistry* **14**: 1137 - 1138.
- ROBESON, D.J., INGHAM, J.L., HARBORNE, J.B., 1980: Identification of two chromone phytoalexins in the sweet pea, *Lathyrus odoratus*. *Phytochemistry* **19**, 2171 - 2173.
- ROCHLEDER, F., 1854: *Phytochemie*. Leipzig: Verlag von Wilhelm Engelmann.
- ROSHCHINA, V.V., SOLOMATKIN, V.P., 1980: Cicutoxin as an electron transport inhibitor in photosynthesis. *Fiziol. Rast.* **27**, 704 - 709. *Chem. Abstr.* **93**, 162336m.
- SAENGCHANTARA, S.T., WALLACE, T.W., 1986: Chromanols, chromanones and chromones. *Nat. Prod. Rep.* **5**, 465 - 475.
- SAIDHODŽAEV, A.I., 1979: Seskwiterpenowje proizvodiye roda *Ferula*. *Him. Priro. Soedin.* **4**, 437 - 451.
- SASAKI, H., TAGUCHI, H., ENDO, T., YOSIOKA, I., 1982: The constituents of *Ledebouriella seseloides* Wolff I. The structures of three new chromones. *Chem. Pharm. Bull.* **30**, 3555 -

3562.

- SCHIMMER, O., 1981: Die mutagene und cancerogene Potenz von Furocumarinen. *Pharmazie in unserer Zeit* **10**, 18 - 28.
- SCHLATTER, C.H., 1833: Ueber Peucedaninum. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **5**, 201 - 203.
- SCHLEE, D., 1986: Ökologische Biochemie. Jena: Gustav Fischer Verlag.
- SCHLESSMANN, M.A., 1984: Systematics of tuberous *Lomatiums* (Umbelliferae). *Syst. Bot. Monogr.* **4**, 1 - 55.
- SCHMITZ, J., FROEBE, H.A., 1986: Bestandsaufnahme der Kronblattstrukturen der mitteleuropäischen Umbelliferen und die Frage ihrer taxonomischen Auswertung. *Bot. Jahrb. Syst.* **106**, 337 - 357.
- SCHNEDERMANN, G., WINCKLER, F.L., 1844: Über das Athamantin. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **51**, 315 - 338.
- SCHWEDT, G., 1986: Chromatographische Trennmethode. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag.
- SESHADRI, T.R., SOOD, M.S., 1967: Chemical comparison of the roots of *Selinum vaginatum* and *Nardostachys jatamansi*. *Phytochemistry* **6**, 445 - 446.
- SIRENKO, G.T., SAVRANSKAJA, R.N., 1980: Dynamics of athamantin accumulation in the roots of *Peucedanum oreoselinum*. *Farmatsiya (Moskau)* **29**, 29 - 32. *Chem. Abstr.* **92**, 220593k.
- SIRENKO, L.Y., SIRENKO, G.T., LAGYDINA, E.Y., DZYUBA, N.P., 1982: Peucenidine accumulation dynamics in *P. oreoselinum*. *Farmatsiya (Moskau)* **31**: 21 - 23. *Chem. Abstr.* **97**, 124108p.
- SOLOV'eva, N.M., PIMENOV, M.G., VASILÉVA, M.G., ZIGAREVA, N.M., TURKOV, V.D., 1985: Karyotaxonomic study of some species of *Peucedanum*. *Pl. Syst. Evol.* **151**, 89 - 101.
- SOINE, T.O., ZHELEVA, A., MAHANDRU, M.M., ERHARDT, P., BUBEVA-IVANOVA, L., 1973: Natural coumarines. VII. Isolation and structure of a new coumarin, peuruthenicin, from *Peucedanum ruthenicum*. *J. Pharm. Sci.* **62**, 1879 - 1880.
- SPÄTH, E., 1936: Die natürlichen Cumarine und ihre Wirkung auf Fische. *Monatsh. Chem.* **69**, 75-114.
- SPÄTH, E., v. CHRISTIANI, A., 1933: Über pflanzliche Fischgifte, VII. Mitteil.: Die Konstitution des Ostruthols (aus *Imperatoria ostruthium*). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **66**, 1150 - 1156.
- SPÄTH, E., EITER, K., 1941: Über die Konstitution des Peucenins (IV. Mitteilung über natürliche Chromone). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **74**, 1851 - 1866.
- SPÄTH, E., GRUBER, W., 1938: Die Konstitution des Khellins (aus *Ammi visnaga*). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **71**, 106 - 113.
- SPÄTH, E., HOLZEN, H., 1933: Über pflanzliche Fischgifte, V. Mitteil.: Die Konstitution des Imperatorins (aus *imperatoria ostruthium*). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **66**, 1137 - 1145.
- SPÄTH, E., KAHOVEC, L., 1933: Über pflanzliche Fischgifte, VI. Mitteil.: Die Konstitution des Isoimperatorins (aus *Imperatoria ostruthium*). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **66**, 1147 - 1150.
- SPÄTH, E., KLAGER, K., 1933a: Über pflanzliche Fischgifte, II. Mitteil.: Zur Konstitution von Peucedanin und Oreoselon (aus *Peucedanum officinale*). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **66**, 749 -

754.

- SPÄTH, E., KLAGER, K., 1933b: Die Konstitution des Oxypeucedanins aus *Imperatoria ostruthium*. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **66**, 914 - 922.
- SPÄTH, E., PESTA, O., 1933: Über pflanzliche Fischgifte, III. Mitteil.: Zur Konstitution des Osthols (aus *Imperatoria ostruthium*). *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **66**, 754 - 760.
- SPÄTH, E., SCHMID, H., 1940: Über die Konstitution des Athamantins. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **73**, 1309 - 1317.
- STECK, W., 1973: Coumarins and chromones from *Lomatium macrocarpum*. *Phytochemistry* **12**, 2283 - 2286.
- STECK, W., EL-DAKHAKHNY, M., BROWN, S.A., 1969: The role of marmesin and columbianetin in the biosynthesis of furanocoumarins. *Tetrahedron Lett.* **54**, 4805 - 4808.
- STECK, W., MAZUREK, M., 1972: Identification of natural coumarins by NMR-spectroscopy. *Lloydia* **35**, 418 - 439.
- STEFANOVIĆ, M., MLADENOVIĆ, S., DERMANOVIĆ, M., MATIĆ, S., KRSTANOVIĆ, I., KARANOVIĆ, L., 1984: Stereoisomericpyranocoumarins (Khellactone esters), pyrano- and furanochromones from *Peucedanum austriacum* (Jacq.) Koch. *Glasn. Hem. Društva Beograd* **49**, 5 - 15.
- SUZUKI, T., KOBAYASHI, Y., UCHIDA, M.K., SAKAKIBARA, I., OKUYAMA, T., SHIBATA, S., 1985: Calcium antagonist like actions of coumarins isolated from "Qian-Hu" on anaphylactic mediator released from mast cell induced by concanavalin A. *J. Pharmacobio-Dyn.* **8**, 257 - 263.
- SZABÓ, G.J., GREGER, H., HOFER, O., 1985: Coumarin-hemiterpene ethers from *Artemisia* species. *Phytochemistry* **24**, 537 - 541.
- SZABÓ, G.J., 1986: Vergleichende Untersuchungen der Laubblattcumarine in der Gattung *Artemisia* (*Asteraceae*, *Anthemideae*). Diss. Univ. Wien.
- TAKEUCHI, N., MARUYAMA, I., OHKI, J., TOBINAGA, S., KASAMA, T., AIDA, J., WATANABE, K., KOIZUMI, M., MAYUZUMI, K., 1985: Pharmacological activities of the prenylcoumarins, developed from folk usage as a medicine of *Peucedanum japonicum* Thunb.. *J. Pharmacobio-Dyn.* **8**, 53.
- TAMAS, M., HODISAN, V., FAGARASAN, E., 1979: Furanocoumarins of *Peucedanum officinale*. *Farmatsiya (Bukarest)* **27**, 99 - 102. *Chem. Abstr.* **91**, 207405k.
- TEUSCHER, E., 1979: Pharmazeutische Biologie. Braunschweig, Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn.
- TEUSCHER, E., 1984: Zur möglichen Funktion von Sekundärstoffen in biologischen Systemen. In: CZYGAN, F.-C. (Ed.): Biogene Arzneistoffe: 61 - 83. Braunschweig-Wiesbaden: Friedr. Vieweg & Sohn
- THELLUNG, A., 1925-26: *Peucedanum*. In: HEGI, G. (Ed.): Illustrierte Flora von Mitteleuropa, Band 5/2: 1363 - 1404. München: J.F. Lehmanns Verlag.
- TOWERS, G.H.N., 1984: Interactions of light with phytochemicals of some natural and novel systems. *Can. J. Bot.* **62**, 2900 - 2911.
- VALLE, M.G., APPENDINO, G., NANO, G. M., PICCI, V., 1987: Prenylated coumarins and sesquiterpenoids from *Ferula communis*. *Phytochemistry* **26**, 253 - 256.

- VARGA, E., SZENDREI, K., NOVÁK, I., REISCH, J., 1976: Investigations on the coumarins of the fruits of *Peucedanum ostruthium*. *Herba Hung.* **15**, 17 - 25. *Chem. Abstr.* **86**, 40145h.
- VARGA, E., SZENDREI, K., HANUDER, M., NOVÁK, I., REISCH, J., 1978: Study of the coumarins of *Peucedanum ostruthium* fruit II. *Herba Hung.* **17**, 91 - 97. *Chem. Abstr.* **89**, 56439e.
- VARGA, E., SIMOKOVICS, J., SZENDREI, K., REISCH, J., 1979: Furanocoumarins and chromones from the fruits of *Peucedanum ostruthium* (L.) Koch (*Umbelliferae*). *Fitoterapia* **50**, 259 - 264. *Chem. Abstr.* **93**, 41614s.
- VINCIERI, F.F., CORAN, S.A., GIANNELLINI, V., BAMBAGIOTTI A., M., 1981: Isolation and structural elucidation of *Oenanthe aquatica* fruit C15-polyacetylene hydrocarbons: *Chem. Ber.* **114**, 468 - 476.
- VINCIERI, F.F., CORAN, S.A., GIANNELLINI, V., BAMBAGIOTTI A., M., 1985: Oxygenated C15-polyacetylenes from *Oenanthe aquatica* fruits. *Planta Med.* **51**, 107 - 110.
- VUORELA, H.J., 1988: Chemical and biological study on the coumarins in *Peucedanum palustre* roots. Diss. Universität Helsinki, Finland.
- WENDORFF, H., MATERN, U., 1986: Differential response of cultured parsley cells to elicitors from two non-pathogenic strains of fungi. *Eur. J. Biochem.* **161**, 391 - 398.
- WILLETTE, R.E., SOINE, T.O., 1962: Coumarins. I. Isolation, purification, and structure determination of pteryxin and suksdorfins. *J. Pharm. Sci.* **51**, 149 - 156.
- WILLETTE, R.E., SOINE, T.O., 1964: Coumarins. II. Structures of columbianadin and columbianin. *J. Pharm. Sci.* **53**, 275 - 279.
- ZHELEVA, A., BUBEVA-IVANOVA, L., SPASSOV, S.L., 1971: On the structure of peuarenarine, a new coumarin from *Peucedanum arenarium*. *Z. Naturforsch.* **26**, 113 - 114.
- ZHELEVA, A., SOINE, T.O., BUBEVA-IVANOVA, L., 1972: Natural coumarins. V. Isolation of xanthalin and a new pyranocoumarin, peuarenine, from *Peucedanum arenarium*. *J. Pharm.Sci.* **61**, 1634 - 1635.
- ZHELEVA, A.B., MAHANDRU, M.M., BUBEVA-IVANOVA, L., 1976a: Four new coumarins from the roots of *Peucedanum arenarium*. *Phytochemistry* **15**, 209 - 210.
- ZHELEVA, A.B., MAHANDRU, M.M., BUBEVA-IVANOVA, L., 1976b: Stereochemistry of isokhel-lactone derived coumarins from *Peucedanum arenarium*. *Phytochemistry* **15**, 1293 - 1294.

12. DANKSAGUNG

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Botanik der Universität Wien, Abt. f. Vergleichende Phytochemie. Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. H. GREGER für die Einführung in die Vergleichende Phytochemie, sein Interesse, seine Unterstützung, die ständige Gesprächs- und Diskussionsbereitschaft, sein Entgegenkommen bei der Themengestaltung sowie für die kritische Durchsicht des Manuskripts recht herzlich bedanken.

Ich möchte mich ebenfalls herzlich bei Herrn Dr. A. WERNER (Inst. f. Organische Chemie der Universität Wien) für die Einführung in die MPLC und HPLC, das Vermessen von NMR- und CD-Spektren, die Hilfestellung bei der Spektralanalyse und andere wertvolle methodische Hinweise bedanken.

Bei Herrn Prof. Dr. O. HOFER (Inst. f. Organische Chemie der Universität Wien) möchte ich mich für die Beratung bei der IUPAC-Benennung der isolierten Verbindungen bedanken.

Bei den Vorständen, Herrn Prof. Dr. F. EHRENDORFER (Botanik) und Herrn Prof. Dr. K. SCHLÖGL (Organische Chemie), möchte ich mich für die Erlaubnis bedanken, die wissenschaftlichen Einrichtungen ihrer Institute mitbenutzen zu dürfen.

Frau Mag. S. SONTAG, Frau Dr. B. HAHN, Herrn Dr. R. STANGL und Herrn Dr. B. WALLNÖFER sowie allen meinen anderen Kolleginnen und Kollegen, die mir im Laufe dieser Arbeit durch Rat und Tat zur Seite gestanden sind, sei an dieser Stelle recht herzlich gedankt.

Diese Arbeit wurde vor allem durch die finanzielle Unterstützung der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien und durch den Österreichischen Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 5840) in diesem Ausmaß ermöglicht.

Adresse des Autors:

Dr. Franz HADAČEK
Institut für Botanik
Universität Wien
Rennweg 14
A-1030 Wien
Austria