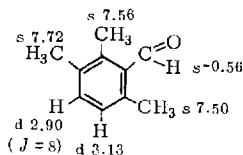
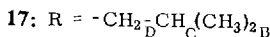
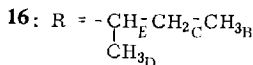
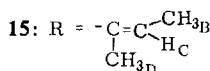
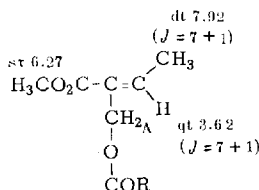


13



14



- 15:  $H_A$  dq  $\tau$  5.28 (2) ( $J = 1 + 1$  Hz);  $H_B$  dq 8.06 (3) ( $J = 7 + 1$ );  $H_C$  qq 4.00 (1) ( $J = 7 + 1$ );  $H_D$  dq 8.15 (3) ( $J = 1 + 1$ ).
- 16:  $H_A$  dq  $\tau$  5.37 (2) ( $J = 1 + 1$  Hz);  $H_B$  t 9.11 (3) ( $J = 7$ );  $H_C$  m 8.5 (2);  $H_D$  d 8.90 (3) ( $J = 6.5$ );  $H_E$  tq 7.70 (1) ( $J = 6.5 + 6.5$ ).
- 17:  $H_A$  dq  $\tau$  5.37 (2) ( $J = 1 + 1$  Hz);  $H_B$  d 8.88 (6) ( $J = 6.5$ );  $H_C$  m 8.5 (1);  $H_D$  m 7.85 (2).

Interessant ist das gemeinsame Vorkommen von Ferulol- (6) und Isoferulol-Derivaten (8–12) in den gleichen Pflanzen. Während das Ferulol biogenetisch durch eine anomale Verknüpfung von zwei Isopentenyl-Resten gebildet werden muß, ist das

#### Inhaltsstoffe der untersuchten *Eryngium*-Arten

Gruppe <sup>7)</sup>	Wurzel Menge kg	Mengen in mg							
		1	2	3	4	5	7	8	12
A 1									
<i>E. alpinum</i> L.	8.3	400	20	4000	20	3000	3		
<i>E. bromelifolium</i> de la Roche	0.25	1	1			50	—	—	
<i>E. campestre</i> L.	0.7	150		1000			10	—	
<i>E. caucasicum</i> Fisch.	0.4	20	1	200		100	—	—	
<i>E. coeruleum</i> LK.	1.8	50	5	500	4	600	—	—	
<i>E. giganteum</i> M. B.	1.8	60	3	600	5	500	—	—	
<i>E. planum</i> L.	1.2	180	25	120		300	—	—	
A 2									
<i>E. amethystinum</i> L.	1.1	—	—	—	—	—	—	—	2500
<i>E. serbicum</i> Panc.	0.2	—	—	—	—	—	—	—	250
C									
<i>E. agavifolium</i> Griseb.	0.15	5	1				—	—	—

<sup>7)</sup> A. Engler und K. Prantl, Die natürlichen Pflanzenfamilien, Bd. III/7, 139, W. Engelmann, Leipzig 1895.

Isoferulol ein Folgeprodukt aus Cyclocitral bzw. Geraniol und damit ein normales Terpen. In der Tabelle sind die Inhaltsstoffe der untersuchten *Eryngium*-Arten zusammengestellt. Botanisch ist dieses große Gattung bisher nicht in Sektionen aufgeteilt worden, jedoch werden bestimmte Gruppen aufgestellt<sup>7)</sup>, die mit den hier beobachteten chemischen Ergebnissen gut in Einklang stehen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem ERP-Sondervermögen danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

## Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren in Äther wurden mit dem Beckman DK 1, die IR-Spektren in CCl<sub>4</sub> mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl<sub>4</sub> mit dem Varian HA 100 (TMS als innerer Standard) und die Massenspektren im MS 9 der Firma AEI aufgenommen. Die Analysen wurden im C,H,N-Analyser der Firma Hewlett-Packard und die Gaschromatogramme im Hewlett-Packard 5750 ausgeführt. Die Destillationen wurden im Kugelrohr vorgenommen. Die angegebenen Siedetemp. sind die Temp. des Luftbades.

*Isolierung der Inhaltsstoffe aus Eryngium-Arten:* Die frisch zerkleinerten Wurzeln extrahierte man zweimal mit Äther/Petroläther (1 : 2) und chromatographierte den erhaltenen Extrakt, zunächst grob an SiO<sub>2</sub> (Akt.-St. II). Mit Äther/Petroläther (1 : 10) eluierte man **1** und **5**, mit 25% Ätherzusatz **3** und **8–12** und mit Äther/Petroläther (1 : 1) **2** und **4**. Die einzelnen Fraktionen trennte man durch Dünnschichtchromatographie (DC) (gleiche Lösungsmittelgemische wie bei der Säulenchromatographie). Durch DC erhielt man bei der Trennung von **8–12** Gemische von **8** und **9** bzw. **10–12**, die jeweils nicht weiter getrennt werden konnten. Die bereits bekannten Substanzen identifizierte man durch Vergleich der UV-, IR- und NMR-Spektren sowie durch DC-Vergleich und z. T. durch MnO<sub>2</sub>-Oxydation.

*O*-[2-Angeloyloxymethyl-*cis*-crotonoyl]-ferulol (**8**) und *O*-[2-(2-Methyl-butyryloxymethyl)-*cis*-crotonoyl]-ferulol (**9**): Nicht trennbares farbloses Öl, Sdp.<sub>0.1</sub> 150°, 0.5 g.

IR: —CHO 2720, 1700; —CO<sub>2</sub>R 1745; —C=C—CO<sub>2</sub>R 1730, 1660/cm.

MS: M<sup>+</sup> 346.178 (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> 346.178) und M<sup>+</sup> 348.194 (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> 348.194).

*O*-[2-Angeloyloxymethyl-*cis*-crotonoyl]-isoferulol (**10**), *O*-[2-(2-Methyl-butyryloxymethyl)-*cis*-crotonoyl]-isoferulol (**11**) und *O*-[2-Isovaleryloxymethyl-*cis*-crotonoyl]-isoferulol (**12**): Nicht trennbares, farbloses Öl, Sdp.<sub>0.1</sub> 150°, 1.5 g.

IR: —CHO 2720, 1700; —CO<sub>2</sub>R 1745; —C=C—CO<sub>2</sub>R 1730, 1660/cm.

**10**: MS: M<sup>+</sup> 346 (0.3); —RCO<sub>2</sub>H 246 (0.5); 246 —CH<sub>3</sub> 231 (3.5); 181 (33) (+O≡C—C(CH<sub>2</sub>OCOR)=CHCH<sub>3</sub>); 166 (8) („Isoferulol“); 148 (7) („**14**“); 166 —CH<sub>3</sub>+CH<sub>2</sub>O 121 (67); 148 —CH<sub>3</sub>+CO 105 (40); 99 (9) (+O≡C—C(CH<sub>2</sub>OH)=CHCH<sub>3</sub>); 83 (100) (+O≡C—C(CH<sub>3</sub>)=CHCH<sub>3</sub>); 82 (54) (+O=C—C(CH<sub>2</sub>•)=CHCH<sub>3</sub>).

C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>O<sub>5</sub> (346.4) Ber. C 69.34 H 7.56 Gef. C 69.50 H 7.66

**11** und **12**: MS: M<sup>+</sup> 348.194 (ber. für C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub> 348.194).

Fragmente analog **10** bis auf *m/e* 183 und 85.

*Saure Spaltung von 8–12:* 200 mg **8–12** in 10 ccm Methanol erwärmte man mit 2 ccm 2*n* H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 15 Min. auf 60°. Nach Zugabe von Wasser nahm man in Äther auf und isolierte die sauren Anteile mit Natriumhydrogencarbonatlösung. Den Neutralteil trennte man durch DC (Äther/Petroläther 1 : 10) und erhielt 45 mg **14** und 15 mg 2.3.4-Trimethyl-benzaldehyd

(13) (polarer). Den sauren Anteil veresterte man mit *Diazomethan* und destillierte die erhaltenen *Ester* i. Vak. Das Destillat trennte man gaschromatographisch und erhielt 10 mg **16** und **17** (nach NMR im Verhältnis 4 : 1) sowie anschließend 40 mg **15**.

2.3.6-Trimethyl-benzaldehyd (**14**): Farbloses Öl, Sdp.<sub>12</sub> 100°.

MS: M<sup>+</sup> 148 (80); — H 147 (100); — CHO 119 (93); — CO und CH<sub>3</sub> 105 (50); C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup> 91 (51).

*Semicarbazon*: Farblose Kristalle aus Methanol, Schmp. 168–169° (Lit.<sup>6)</sup>: 168–169°.

2-Angeloyloxymethyl-cis-crotonsäure-methylester (**15**): Farbloses Öl, Sdp.<sub>12</sub> 130°.

IR: — $\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{R}$  1730, 1655/cm.

MS: M<sup>+</sup> 212 (5); — CH<sub>3</sub>OH 180 (15); — RCO 129 (17); — RCO<sub>2</sub> 113 (49); RCO<sub>2</sub>H<sup>+</sup> 100 (21); 129 — CH<sub>3</sub>OH 97 (26); RCO<sup>+</sup> 83 (100); 113 — OCH<sub>3</sub> 82 (75); 113 — CH<sub>3</sub>OH 81 (51); CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub><sup>+</sup> 59 (30); 83 — CO 55 (96).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (212.2) Ber. C 62.26 H 7.60 Gef. C 61.70 H 7.56

2-[2-Methyl-butyryloxymethyl]-cis-crotonsäure-methylester (**16**) und 2-Isovaleryloxymethyl-cis-crotonsäure-methylester (**17**): Farbloses Öl, Sdp.<sub>12</sub> 130°.

IR: —CO<sub>2</sub>R 1745; — $\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{R}$  1730, 1655/cm.

MS: M<sup>+</sup> 214.121 (ber. für C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub> 214.121) (0.7); — OCH<sub>3</sub> 183 (2.2); — RCO 129 (44); — RCO<sub>2</sub> 113 (13); — RCO<sub>2</sub> 112 (8); 129 — CH<sub>3</sub>OH 97 (18); RCO<sup>+</sup> 85 (27); 85 — CO 57 (100).

[98/71]