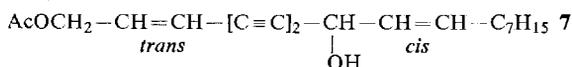
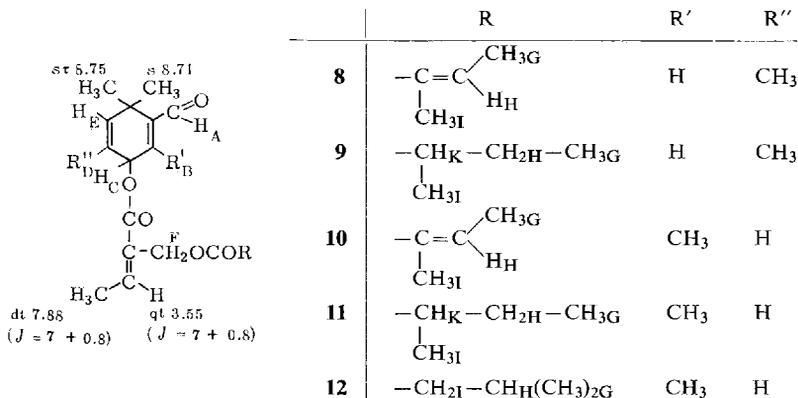


E. alpinum L. enthält neben **1**–**5** das Hydroxyacetat **7**, das bereits aus *Azorella trifurcata* (Gaertn.) Pers.⁵⁾ isoliert wurde:



E. amethystinum L. und *E. serbicum* Panc. enthalten dagegen keine nachweisbaren Mengen an Polyinen und anstelle von **5** ein komplexes Estergemisch, das nicht völlig auftrennbar ist. Die spektroskopischen Daten lassen erkennen, daß es sich ebenfalls um Aldehyde handelt (IR: 2720, 1700/cm, NMR: s τ -0.21, s 0.54 und s 0.56). Das Massenspektrum zeigt, daß in dem Gemisch Ester mit den Summenformeln $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_5$ und $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_5$ vorliegen. Das NMR-Spektrum läßt vermuten, daß einerseits Ferulol-Derivate vorliegen, andererseits jedoch Aldehydester mit anderem Kohlenstoffgerüst.

Behandelt man das Gemisch mit verdünnter Säure, so erhält man, wie bei **5** beschrieben²⁾, den 2.3.4-Trimethyl-benzaldehyd (**13**) und daneben einen etwas weniger polaren Aldehyd, dessen Spektren nur mit der Struktur **14** vereinbar sind. Das Semicarbazon dieses Aldehyds stimmt in seinen Eigenschaften überein mit den in der Literatur beschriebenen⁶⁾. Die saure Hydrolyse liefert außerdem ein Säuregemisch, das nach Veresterung mit Diazomethan gaschromatographisch trennbar ist. Die spektroskopischen Daten führen zu den Strukturen **15** und **16** für die Säuren. In sehr geringer Menge ist offenbar auch der Isovaleriansäureester **17** vorhanden, der jedoch nicht von **16** trennbar ist. Diese Ergebnisse und die Spektren gestatten es, für die Naturstoffe die Strukturen **8**–**12** abzuleiten.



8: H_A s τ 0.56 (1); H_B d 3.39 (1) ($J = 3.5$ Hz); H_C m 4.05 (1); H_D s (br) 8.24 (3); H_E m 4.53 (1); H_F s (br) 5.25 (2); H_G dq 8.08 (3) ($J = 7 + 1$); H_H qq 3.99 (1) ($J = 7 + 1$); H_I dq 8.16 (3) ($J = 1 + 1$).

9: H_A s τ 0.54 (1); H_B-H_E wie bei **8**; H_F s (br) 5.33 (2); H_G t 9.15 (3) ($J = 7$ Hz); H_H m 8.5 (2); H_I d 8.92 (3) ($J = 7$); H_K tq 7.70 (1) ($J = 7 + 7$).

10: H_A s τ -0.21 (1); H_B s 7.8 (3); H_C-H_E m 4.2 (3); [in C₆D₆: H_C d 4.42 (1) ($J = 3$); H_D dd 4.26 (1) ($J = 10 + 3$); H_E d 4.55 (1) ($J = 10$)]; H_F-H_I wie bei **8**.

11: H_A-H_E wie bei **10**; H_F-H_K wie bei **9**.

12: H_A-H_E wie bei **10**; H_F s (br) τ 5.33 (2); H_G d 8.88 (6) ($J = 7$ Hz); H_H m 8.5 (1); H_I m 7.9 (2).

⁵⁾ F. Bohlmann, C. Zdero, J. Trénel, P. Hänel und M. Grenz, Chem. Ber. **104**, 1322 (1971).

⁶⁾ L. J. Smith und J. Nichols, J. org. Chemistry **6**, 489 (1941).

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 aufgestellt⁷⁾, 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 CCl₄ mit dem Beckman IR 9, die NMR-Spektren in CCl₄ 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 SiO₂ (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 MnO₂-Oxydation.

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

IR: —CHO 2720, 1700; —CO₂R 1745; —C=C—CO₂R 1730, 1660/cm.

MS: M⁺ 346.178 (ber. für C₂₀H₂₆O₅ 346.178) und M⁺ 348.194 (ber. für C₂₀H₂₈O₅ 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._{0.1} 150°, 1.5 g.

IR: —CHO 2720, 1700; —CO₂R 1745; —C=C—CO₂R 1730, 1660/cm.

10: MS: M⁺ 346 (0.3); —RCO₂H 246 (0.5); 246 —CH₃ 231 (3.5); 181 (33) (+O≡C—C(CH₂OCOR)=CHCH₃); 166 (8) („Isoferulol“); 148 (7) („**14**“); 166 —CH₃+CH₂O 121 (67); 148 —CH₃+CO 105 (40); 99 (9) (+O≡C—C(CH₂OH)=CHCH₃); 83 (100) (+O≡C—C(CH₃)=CHCH₃); 82 (54) (+O=C—C(CH₂•)=CHCH₃).

C₂₀H₂₆O₅ (346.4) Ber. C 69.34 H 7.56 Gef. C 69.50 H 7.66

11 und **12**: MS: M⁺ 348.194 (ber. für C₂₀H₂₈O₅ 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* H₂SO₄ 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.₁₂ 100°.

MS: M⁺ 148 (80); — H 147 (100); — CHO 119 (93); — CO und CH₃ 105 (50); C₇H₇⁺ 91 (51).

Semicarbazon: Farblose Kristalle aus Methanol, Schmp. 168–169° (Lit.⁶⁾: 168–169°.

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

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

MS: M⁺ 212 (5); — CH₃OH 180 (15); — RCO 129 (17); — RCO₂ 113 (49); RCO₂H⁺ 100 (21); 129 — CH₃OH 97 (26); RCO⁺ 83 (100); 113 — OCH₃ 82 (75); 113 — CH₃OH 81 (51); CO₂CH₃⁺ 59 (30); 83 — CO 55 (96).

C₁₁H₁₆O₄ (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.₁₂ 130°.

IR: —CO₂R 1745; — $\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\text{CO}_2\text{R}$ 1730, 1655/cm.

MS: M⁺ 214.121 (ber. für C₁₁H₁₈O₄ 214.121) (0.7); — OCH₃ 183 (2.2); — RCO 129 (44); — RCO₂ 113 (13); — RCO₂ 112 (8); 129 — CH₃OH 97 (18); RCO⁺ 85 (27); 85 — CO 57 (100).

[98/71]