Terpenoide Inhaltsstoffe von Lebermoosen und Heilpflanzen

DISSERTATION

Zur Erlangung des Doktorgrades des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

Christiane Fricke

aus Hamburg

Hamburg 1999

- 1. Gutachter: Prof. Dr. W. A. König
- 2. Gutachter: Prof. Dr. K.-H. Kubezcka

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Juli 1999

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1995 bis Juni 1999 unter Leeitung von Herrn Prof. Dr. W.A. König am Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W.A. König danke ich für die interessante Themenstellung und für seine stete Unterstützung.

<u>INHALT</u>

1. EINLEITUNG	1
1.1 Ätherische Öle	
1.2 Sesquiterpene	2
2. PROBLEMSTELLUNG	5
3. ALLGEMEINER TEIL	

3.1 BIOGENESE PFLANZLICHER ISOPRENOIDE	7
3.1.1 BIOGENESE DER SESQUITERPENE	11
3.2 LEBERMOOSE	14
3.2.1 DIE FORTPFLANZUNG DER MOOSE	16
3.3 GEWINNUNG ÄTHERISCHER ÖLE	17
3.4 UNTERSUCHTE PFLANZEN	20
3.5 ZWEIDIMENSIONALE NMR-TECHNIKEN	23
3.5.1 ÜBERSICHT ÜBER DIE EINZELNEN VERFAHREN UND DEREN INFORMATIONSGEH.	ALT
	25
3.6 ENANTIOMERENANALYTIK	26
3.7.1 ZWEIDIMENSIONALE GASCHROMATOGRAPHIE	29
4. SPEZIELLER TEIL	30
4.1 AFRICANANE	30
4.2 UNTERSUCHUNG DES ÄTHERISCHEN ÖLS VON LIPPIA INTEGRIFOLIA	49
4.3 TERPENOIDE INHALTSSTOFFE DES LEBERMOOSES PELLIA EPIPHYLLA	53

4.3 TERPENOIDE INHALTSSTOFFE DES LEBERMOOSES PELLIA EPIPHYLLA	53
4.3.1 UNTERSUCHUNG DER SPOROGONEN	56

TRANSFORMATION
4.4.1 Säurekatalysierte Umlagerung von α -Gurjunen
4.4.2 Dehydratisierung von Guaiol
4.4.3 Säurekatalysierte Umlagerung von α -Bulnesen
4.4.4 Säurekatalysierte Umlagerung von β -Selinen
4.6 INHALTSSTOFFE VON EINIGEN VERTRETERN DER PORELLA-SPEZIES
4.6.1 PINGUISANE
4.6.2 INHALTSSTOFFE DES LEBERMOOSES PORELLA ARBORIS VITAE
4.6.3 Identifizierte Inhaltsstoffe des ätherischen Öls von Porella obtusata. 77
4.6.4 IDENTIFIZIERTE INHALTSSTOFFE DES LEBERMOOSES PORELLA PLATYPHYLLA
5. ZUSAMMENFASSUNG 81
<u>SUMMARY</u>
6. EXPERIMENTELLER TEIL
6.1 GEFAHRSTOFFANHANG UND ENTSORGUNGSHINWEISE 105
<u>7. ANHANG 106</u>

8. LITERATURVERZEICHNIS	115

1. Einleitung

1.1 Ätherische Öle

Ätherische Öle haben seit Jahrtausenden in vielen Kulturkreisen eine wichtige Bedeutung. Weihrauch gehört zu den ältesten Duftstoffen der Menschheit. Die Assyrer benutzten ihn schon vor 5000 Jahren als Opfergabe für die Götter. Bereits im Jahre 3200 v. Chr. gewannen die Ägypter Zedernholzöl und verwendeten es zur Einbalsamierung¹. Erste Hinweise auf den Gebrauch einer Destillationsapparatur, die vermutlich zur Gewinnung von Duftwässern genutzt wurde, deuten auf eine Zeit 3000 v. Chr.². Mit der industriellen Anwendung der Wasserdampfdestillation, eine Entwicklung der Araber aus dem 10. Jahrhundert, wurde der Handel mit ätherischen Ölen erstmals zu einem bedeutenden Wirtschaftsfaktor. Vor allem Rosenöle, die auch heute noch zu den wertvollsten Ölen zählen, wurden in alle Welt exportiert.

Auch in der heutigen Zeit haben ätherische Öle große industrielle Bedeutung. In der pharmazeutischen Industrie wird die seit langem bekannte vielfältige Wirkung ätherischer Öle im größerem Rahmen genutzt. Beispiele sind der Einsatz von ätherischen Ölen, wie Tolubalsam (Balsamum tolutanum), Kampfer (Camphora), Eukalyptusöl (Eucalipti aetheroleum), Fenchelöl (Foeniculi aetheroleum), Minzöl (Menthae arvensis aetheroleum) und vielen anderen bei Erkältungskrankheiten. Auch als durchblutungsfördernde Mittel, werden z.B. der Extrakt der Gingcoblätter (Stammpflanze: *Gingco biloba*, Fächerpalme) eingesetzt oder als Cardiaca bei Herz- Kreislauferkrankungen, z. B. die aus Weißdornblättern mit Blüten bzw. Früchten (Stammpflanze: *Crataegus oxyacantha*) gewonnenen ätherischen Öle.

Die Parfümindustrie und die Lebensmittelindustrie sind ebenfalls große Abnehmer von ätherischen Ölen. In der Parfümindustrie werden sie als Duftstoffe und in der Lebensmittelindustrie zur Aromatisierung von Speisen eingesetzt, z. B. Bergamotteöl.

Aufgrund des großen Anwendungsbereiches ätherischer Öle hat deren Untersuchung nicht nur traditionell einen besonderen Stellenwert, sondern ist auch ein wichtiger Bestandteil der modernen Analytik. Die ersten Schritte zur Untersuchung der molekularen Zusammensetzung ätherischer Öle wurden im letzten Jahrhundert unternommen. Die kristallisierbaren Bestandteile wurden isoliert und charakterisiert. Durch Verfeinerung der Destillationstechniken war bald die Isolierung flüssiger Verbindungen möglich. Ein großer Fortschritt war die Entwicklung der Gaschromatographie. Für die Analytik ätherischer Öle wurde diese Methode erstmals Ende der 50iger Jahre angewendet³. Vor allem die Einführung der Kapillargaschromatographie, sowie die Kopplung der Gaschromatographie mit der Massenspektrometrie (GC-MS) waren für die Identifizierung der Inhaltsstoffe ätherischer Öle von großer Bedeutung.

Ätherische Öle werden aus Pflanzenteilen wie z. B. Blüten, Früchten oder Wurzeln vorzugsweise durch Wasserdampfdestillation gewonnen. Das Destillat enthält die wasserdampflüchtigen Verbindungen, hauptsächlich Terpene, aber auch andere aliphatische und aromatische Verbindungen. Eine gaschromatographische Analyse ist somit ohne weitere Aufarbeitung der Öle möglich.

1.2 Sesquiterpene

Die Terpene bilden eine große Naturstoffklasse und sind Bestandteile zahlreicher ätherischer Öle. Sie sind formell aus Isopreneinheiten aufgebaut und werden unterschieden in Monoterpene (C_{10}), Sesquiterpene (C_{15}), Diterpene (C_{20}), Triterpene (C_{30}) und Tetraterpene (C₄₀). Die Gruppe mit der größten strukturellen Vielfalt unter den terpenoiden Naturstoffen bilden die Sesquiterpene⁴ mit weit über 2000 Verbindungen. Die Analytik der Sesquiterpene mit ihren aus 15 Kohlenstoff-Atomen -entsprechend 3 Isopreneinheiten- aufgebauten acyclischen oder mono-, bi-, tri- und tetracyclischen Vertretern, hat sich in den letzten beiden Jahrzehnten, bedingt durch die Einführung chromatographischer Trennverfahren und physikalischer Methoden zur Strukturaufklärung, schnell entwickelt. Sesquiterpene mit dem gleichen Kohlenstoff-Grundgerüst werden jeweils in einer Gruppe zusammengefaßt. Eine kleine Auswahl an Gerüsttypen ist in Abbildung 1 dargestellt.

1. Einleitung



Abbildung 1: Einige Sesquiterpengrundgerüste

Neben der Isolierung und Strukturaufklärung zahlreicher neuer Verbindungen erstreckt sich der in letzter Zeit erzielte Fortschritt auf dem Gebiet der Sesquiterpene auch auf die bessere Kenntnis der Stereochemie der Moleküle, ihrer Reaktivität und Umlagerungsmöglichkeiten sowie ihrer Biogenese. Hervorzuheben ist auch der Fortschritt in der Auffindung von Sesquiterpenen mit toxischen und pharmakologisch interessanten Eigenschaften z. B. Allolaurinterol (1), ein halogenierter Sesquiterpenalkohol isoliert aus der marinen Rotalgenart *Laurencia obtusa*, der verantwortlich für die biologische Aktivität des Dichlormethan-Extraktes der Alge ist. Dieser Sesquiterpenalkohol hat antibakterielle, antifungische und antialgische Aktivitäten⁵. Auch das Sesquiterpen Diplophyllin (2), isoliert aus dem Lebermoos *Diplophyllum albicans*, zeigt in Zellkulturen eine antikarzinogene Aktivität gegen den beim Menschen auftretenden Hautkrebs.

Die Sesquiterpenaldehyde Isobicyclogermacrenal (**3**) und Lepidozenal (**4**), auch aus Lebermoosen isoliert, bewirken bereits in sehr geringen Konzentrationen $(1,1 \times 10^{-3} \text{ M})$ starke Wachstumshemmungen bei Blättern und Wurzeln von Reiskeimlingen⁶ (Abbildung 2).



Abbildung 2: Beispiele terpenoider Naturstoffe mit bemerkenswerter biologischer Aktivität

2. Problemstellung

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich mit der Aufklärung der Inhaltsstoffe verschiedener ätherischer Öle von Lebermoosen und Heilpflanzen. Die Strukturen der neuen Inhaltsstoffe sollten aufgeklärt und parallel dazu neue Sesquiterpene mit analogem Gerüst aus anderen Pflanzen isoliert werden. Umlagerungs-, Dehydratisierungs- und partielle Hydrierungsreaktionen sollten zu neuen Sesquiterpenen führen, die in nicht isolierbaren Mengen in den ätherischen Ölen enthalten sind, gerüstanaloge Vertreter zu bereits isolierten Verbindungen darstellen oder zu Verbindungen führen, die bislang noch nicht als Naturstoffe identifiziert wurden.

In Zusammenhang mit einem größeren Forschungsprojekt, in dem die Aufklärung noch unbekannter Pflanzeninhaltsstoffe, speziell aus Lebermoosen, bearbeitet wurde, sollte das ätherische Öl des Lebermooses *Pellia epiphylla* untersucht werden.

In dem Lebermoos *Pellia epiphylla*, das auch in Norddeutschland in großen Mengen zu finden ist, waren einige Inhaltsstoffe im Sesquiterpenbereich des Wasserdampfdestillats bislang noch unbekannt und sollten aufgeklärt werden. Da ferner vermutet wurde, daß es sich bei einigen dieser unbekannten Inhaltsstoffe um Verbindungen mit dem seltenen Africanan-Grundgerüst handelt, war das Interesse an diesem Lebermoos entsprechend größer.

Auch in der Heilpflanze *Lippia integrifolia* waren Inhaltsstoffe mit dem seltenen Africanan-Grundgerüst beschrieben, weshalb auch diese Pflanze untersucht wurde, zumal das ätherische Öl der Verbenaceae *Lippia integrifolia* in größeren Mengen zur Verfügung stand.

Die zweite große Gruppe an Sesquiterpenen, die in dieser Arbeit untersucht wurde, waren Verbindungen mit Pinguisan-Grundgerüst. Inhaltsstoffe mit Pinguisan-Grundgerüst sind die Hauptinhaltsstoffe der Lebermoose aus der Familie *Porella*.

Zur Erleichterung und Weiterentwicklung der Sesquiterpenanalytik sollten durch Umlagerungs-, Dehydratisierungs- und partielle Hydrierungsreaktionen isomere Verbindungen und/oder neue Verbindungen einzelner Sesquiterpen-Grundgerüste dargestellt werden.

3. Allgemeiner Teil

3.1 Biogenese pflanzlicher Isoprenoide

Bereits seit 1958 schien die Biosynthese von pflanzlichen Isoprenoiden, Carotinoiden, Phytol, Sterolen, sowie von Mono-, Di- und Sesquiterpenen grundsätzlich geklärt zu sein. Es wurde allgemein angenommen, daß Pflanzen und Algen die aktive isoprenoide C₅-Einheit Isopentenyldiphosphat (IPP) und die davon abgeleiteten Isoprenoide - wie in tierischen Systemen und bei Pilzen - über den Acetat/Mevalonat-Biosyntheseweg (siehe **A.**) aufbauen. Allerdings konnten einige Beobachtungen nicht mit dem klassischen Biosyntheseweg in Einklang gebracht werden, z.B. daß ¹⁴C-markiertes Acetat und Mevalonat zwar sehr gut in die cytosolischen Sterole, jedoch nur mit geringer Rate in die plastidären Isoprenoide inkorporiert wurden⁷. Die Entdeckung, daß die in Eubakterien vorkommenden isoprenoiden Hopanoide (triterpenoide Sterolanaloga) auf einem alternativen, Mevalonat-unabhängigen Biosyntheseweg gebildet werden⁸, gab neue Impulse für die Erforschung des Biosyntheseweges der plastidären Isoprenoide.

Durch Einsatz der ¹³C-Markierungstechnik, gekoppelt mit NMR-Spektroskopie und GC-MS-Analysen, konnte in Grünalgen und höheren Pflanzen nachgewiesen werden, daß die plastidären Isoprenoide und auch Isopren über den alternativen Desoxy-D-xylulose-Phosphat-Biosyntheseweg (DOXP-Biosyntheseweg) (siehe **B.**) gebildet werden⁹.



Abbildung 3: Bildung von Isopentenyldiphosphat (IPP) über A.) den klassischen Acetat/Mevalonat-Weg und B.) den Mevalonat-unabhängigen 1-Desoxy-D-xylulose -5phosphat-Weg. HMGR = 3-Hydroxy-3-methylglutaryl-CoA-Reduktase, die durch Mevinolin gehemmt wird. Die Umwandlung von 1-Desoxy-D-xylulose-5-phosphat (DOXP) in Isopentenyldiphosphat erfordert eine intramolekulare C-C-Umlagerung des DOXP-Skeletts, wobei die von Pyruvat stammende C₂-Einheit verschoben wird. 2-C-Methyl-D-erythrose-4-phosphat und 2-C-Methyl-D-erythritol-4-phosphat sind potentielle Intermediate.

Die höheren Pflanzen zeigen bezüglich ihrer Isopentenyldiphosphat- und Isoprenoidbiosynthese eine Zweiteilung, die mit den Kompartimenten Cytosol und Plastide im Zusammenhang steht. So läuft im Cytosol der Acetat/Mevalonat-Weg ab, der Isopentenyldiphosphat für die Sterolsynthese bereitstellt und über Farnesyldiphosphat (FPP) Sesquiterpene liefert, wobei über entsprechende Kettenverlängerung auch die Bildung von Polyterpenen möglich ist. In den Plastiden erfolgt nach bisheriger Kenntnis die Isopentenyldiphosphat-Bildung nach dem Desoxy-D-xylulose-5-Phosphat-Weg, der Isopren, Carotinoide, Phytol sowie Monoterpenoide und Diterpene liefert.



Abbildung 4: Reaktion der Thiamin-abhängigen 1-Desoxy-D-xylulose-5-phosphat-Synthase (DOXP-Synthase), dem Eingangsenzym des alternativen IPP-Biosyntheseweges. Die DOXP-Synthase setzt sowohl Glycerinaldehyd als auch Glycerinaldehyd-3-phosphat mit Pyruvat um, wobei entweder 1-Desoxy-D-xylulose oder 1-Desoxy-D-xylulose-5phosphat entstehen.



Abbildung 5: Kompartimentierung der Isopentenyldiphosphat- und Isoprenoid Biosynthese in Cytosol (Acetat/Mevalonat-Weg) und Plastiden (1-Desoxy-D-xylulose-5-Phosphat-Weg) in höheren Pflanzen. GA-3P: Glycerinaldehyd-3-Phosphat; IPP: Isopentenyldiphosphat; HMG-CoA: 3-Hydroxy-3-methylglutaryl-CoA; HMGR: 3-Hydroxy-3-methylglutaryl-CoA-Reduktase (Enzym, das die IPP-Produktion katalysiert; wird durch das Antibiotikum Mevinolin spezifisch gehemmt); DMAPP: Dimethylallyldiphosphat; GPP: Geranyldiphosphat; FPP: Farnesyldiphosphat; GGPP: Geranylgeranyldiphosphat

Bei Grünalgen (*Chlorella*, *Scenedesmus*, *Chlamydomonas*) dagegen werden sowohl die plastidären Isoprenoide als auch die cytosolischen Sterole ausschließlich über den alternativen DOXP-Weg der IPP-Biosynthese gebildet. Der Acetat/Mevalonat-Weg ist bei den bisher untersuchten einzelligen Grünalgen offenbar nicht vorhanden, was auch durch fehlenden Einbau von ¹³C-Mevalonsäure in Grünalgen-Isoprenoide belegt wird. Andererseits ist bei der Euglenophyte *Euglena gracilis* der DOXP-Weg der IPP-Biosynthese offenbar nicht verfügbar, da nicht nur die cytosolischen Sterole sondern auch die plastidären Isoprenoide ausschließlich über den Acetat/Mevalonat-Weg gebildet werden.

3.1.1 Biogenese der Sesquiterpene

Studien zur Biogenese von Sesquiterpenen lieferten in den letzten Jahren, bedingt durch die Isolierung und Charakterisierung einiger spezieller Cyclasen, die die Umlagerung von Farnesyldiphosphat in die verschiedenen Sesquiterpene katalysieren, neue Erkenntnisse¹⁰. Die allgemein anerkannte Hypothese von Ruzicka, daß alle cyclischen Sesquiterpene durch heterolytische Spaltung von Farnesyldiphosphat und elektrophilen Angriff des resultierenden allylischen Kations gebildet werden, ist nicht für alle cyclischen Sesquiterpene richtig. Es wurde z.B. schon früh erkannt, daß die direkte Cyclisierung von *trans,trans*-Farnesyldiphosphat zu Verbindungen mit sechsgliedrigem Ringsystem wie bei den Bisabolanen geometrisch nicht möglich ist.

Inzwischen ist allgemein anerkannt, daß die Bildung von sechsgliedrigen Ringen über die Zwischenstufe Nerolidyldiphosphat¹¹ verläuft. Diese Hypothese wird gestützt durch die Darstellung einzelner Sesquiterpene mit aus Pflanzen isolierten Enzymen.



Als Beispiel soll hier die Biogenese von Pentalenen (**5**) vorgestellt werden, das ein Inhaltsstoff eines in dieser Arbeit untersuchten Lebermooses, *Porella platyphylla*, ist. Die Bildung des Pentalenen (**5**) durch die Cyclisierung von Farnesyldiphosphat über Humulen als Zwischenprodukt ist in Schema 1 dargestellt¹⁰.

Die Protonierung des Humulens an C-10 führt zur Cyclisierung und Bildung des Protoilludyl-Kations, welches durch Hydrid-Verschiebung, gefolgt von einem weiteren Cyclisierungsschritt und anschließender Deprotonierung zu Pentalenen (**5**) abreagiert.



Schema 1: Bildungsmechanismus von Pentalenen (5) aus Farnesyldiphosphat, :B-E katalysierendes Enzym.

Pentalenolactone haben antibiotische Eigenschaften und wurden bis jetzt hauptsächlich als Inhaltsstoffe von Pilzen gewonnen und auch die die Biosynthese des Pentalenen (**5**) katalysierende Cyclase wurde aus Streptomyces UC5319 isoliert¹⁰. Ein anderes Beispiel für die Biosynthese von Sesquiterpenen ist die Bildung von Aristolochen ($\mathbf{6}$) aus Farnesyldiphosphat, katalysiert duch die Aristolochen-Synthase, die aus Pilzen isoliert wurde¹⁰.

Aristolochen (6) ist in ätherischen Ölen ein häufiges Sesquiterpen mit Eremophilan-Grundgerüst.

Das (-)-Enantiomer wurde z.B. aus der Pflanze *Aristolochia indica* oder aus den Blättern von *Bixa orellana* aber auch aus dem Verteidigungssekret der Termitensoldaten *Syntermes* isoliert. Das (+)-Aristolochen (**6**) ist ein Bestandteil des Mycel-Extraktes der Pilze *Aspergillus terreus* und *Penicillium roquefortii*, aus denen auch die korrespondierende Synthase isoliert wurde, aber auch ein Bestandteil verschiedener Lebermoose wie z.B. *Porella arboris vitae* und *Pellia epiphylla*¹².

Die Biosynthese wird durch die Aristolochen-Synthase katalysiert und verläuft über die Cyclisierung des Farnesyldiphosphats durch elektrophilen Angriff an der C-10-Doppelbindung und anschließenden Verlust eines Protons von einer der beiden Methylgruppen zum Germacren A. Dieses Zwischenprodukt unterliegt einer weiteren Cyclisierung durch die Protonierung am C-1 und Angriff an der resultierenden Doppelbindung zum Eudesman-Kation, welches unter 1,2-Hydrid- und Methylverschiebung und Verlust eines Protons am C-9 das Aristolochen (6) bildet. (Schema 2)



Schema 2: Bildungsmechanismus von Aristolochen (6) aus Farnesyldiphosphat

3.2 Lebermoose

Die Moose (Bryophyta) sind durch etwa 22000 überwiegend landbewohnende Arten vertreten. Das entspricht einem Anteil von 5,5% an den auf etwa 400000 Arten geschätzten Pflanzen der Welt^{13, 14}. Es werden bis heute drei Moosklassen unterschieden:

- die Hornmoose (Anthocerotae), mit etwa 100 Arten

- die Lebermoose (Hepaticae oder Marchantiatae), mit etwa 7000 Arten

- die Laubmoose (Musci oder Bryatae), mit etwa 15000 Arten

Die wesentliche Bedeutung der Moose besteht darin, daß sie in der Lage sind, beträchtliche Wassermengen zu speichern und auf diese Weise den Wasserhaushalt in ihren Biotopen ausgleichen können. Dabei hilft ihnen die im Verlauf der Evolution entwickelte immense Anpassung an die verschiedenen Umweltbedingungen, wie z.B. Schattentoleranz (bis zu 0,1% des normalen Tageslichts), extreme Temperaturtoleranz (Antarktis, Hochgebirge), Besiedelung sonniger Standorte (mit Bodentemperaturen bis zu 70°C), Säuretoleranz (pH 3 - 8), Wuchs als Epiphyten in tropischen Nebel- und Regenwäldern¹⁵.

Von ökonomischen Gesichtspunkten her betrachtet, darf nicht übersehen werden, daß die Moose wesentlich zu der Entstehung von Torf in den Hochmooren beigetragen haben, der früher lokal als Heizmittel diente und auch heute noch vielfach als Bodenverbesserer im Gartenbau verwendet wird.

Bedingt durch die ebenfalls im Vergleich zu Pilzen und Algen geringen Zuwachsraten ist auch ihre biotechnologische Ausnutzung bisher nicht in Betracht gezogen worden. Neuerdings scheint sich hier eine Änderung anzubahnen, denn seit einigen Jahren weiß man, daß Moose auch als Produzenten biologisch aktiver Substanzen verwendet werden können.

Wegen ihrer Fähigkeiten, selektiv Metalle zu absorbieren, kommen sie als Indikatoren für die Suche nach Schwermetallen in Frage¹⁵.

Da Moose bislang weder als Arznei- noch als Giftpflanzen eine Rolle spielten, wurde irrtümlich auf eine Armut an sekundären Inhaltsstoffen geschlossen. Dieser Irrtum und die Schwierigkeiten der Beschaffung und Aufarbeitung größerer Mengen Moosmaterials, die für die Isolierung von Reinsubstanzen erforderlich sind, führten zu einer Vernachlässigung der Chemie der Moose. Begünstigt durch die zunehmend verbesserte Analytik, die es heutzutage erlaubt, auch mit geringen Mengen Reinsubstanzen Strukturaufklärung durchzuführen, nahm die chemische Untersuchung dieser Pflanzengruppe einen unerwarteten Aufschwung. Trotzdem wurden bis heute erst ungefähr 3-4% der bekannten Arten auf ihre Inhaltsstoffe untersucht.

Die bisher erzielten Ergebnisse machen jedoch deutlich, daß in der Gruppe der Moose ein erstaunliches Potential an seltenen und neuen Naturstoffen, einschließlich unbekannter Strukturtypen, vorliegt.

Von den nichtphenolischen sekundären Inhaltsstoffen sind die Terpene die größte Gruppe, sie werden in großer Variabilität in den Ölkörpern der Lebermoose gespeichert. Besonders auffällig ist die Vielfalt an Sesquiterpenen, die - wie die Monoterpene - den Laubmoosen zu fehlen scheinen. Nicht selten sind die in Lebermoosen aufgefundenen Sesquiterpene zu denen höherer Pflanzen enantiomer und einige von den aus Lebermoosen isolierten verschiedenen Sesquiterpentypen sind bisher nur in dieser Pflanzenklasse aufgefunden worden, z.B. die Pinguisane und die Myltaylane. Die Barbatane (= Gymnomitrane), die bisher nur in Lebermoosen nachgewiesen wurden, sind inzwischen auch in *Meum athamanticum* (Apiaceae) identifiziert worden¹⁶.



Pinguisane

Barbatane

Myltaylane

Abbildung 6: Ungewöhnliche Sesquiterpengrundgerüste

3.2.1 Die Fortpflanzung der Moose

Die beblätterten Moospflänzchen und die Thallii bilden Geschlechtszellen, Gameten. Man nennt sie daher Geschlechtszellenpflanzen oder Gametophyten^{17, 18, 19}. Nach der Vereinigung eines männlichen und eines weiblichen Gameten, der Befruchtung, bildet sich die sporenerzeugende Pflanze, der Sporophyt. Eine Befruchtung ist nur möglich, wenn durch Regentropfen eine Wasserbrücke zwischen den Geschlechtsorganen entsteht, in der die begeißelten Schwärmer zur Eizelle schwimmen können. Die Gametophyten pflanzen sich also geschlechtlich fort. Anders die Sporophyten, ihre Fortpflanzungszellen sind die Sporen. Bei deren Bildung sind keine geschlechtlichen Vorgänge beteiligt, ebensowenig bei der Keimung. Diese führt stets zum Gametophyten. Die Sporophyten pflanzen sich also ungeschlechtlich fort. Auffallend ist der strenge Wechsel zwischen einer geschlechtlich und einer ungeschlechtlich sich fortpflanzenden Generation von Pflanzen. Diese Erscheinung nennen wir Generationswechsel. Einen weiteren wesentlichen Unterschied finden wir zwischen Gametophyt und Sporophyt, wenn wir ihre Chromosomen zählen. Die Zählung der Chromosomen ergibt, daß der Sporophyt stets die doppelte Chromosomenzahl pro Zellkern aufweist wie der Gametophyt. Die Gametophyten sind also haploid, die Sporophyten diploid.

Der Sporophyt der Lebermoose ist in Fuß, Seta (Stiel) und Kapsel gegliedert. Der Fuß verankert den Sporophyten im Gewebe des Gametophyten, von dem er mit Nährstoffen versorgt wird. Der Stiel kann fast fehlen (*Marchantia*) oder der Stiel ist lang und hebt die Kapsel weit empor (z.B. *Pellia*). Die Kapsel öffnet sich bei der Reife mit vier Klappen. Ihr Inhalt besteht aus Sporen und Elateren, langen Fäden, die eine schraubenförmige Wandstruktur besitzen. Elateren reagieren auf Veränderungen der Luftfeuchtigkeit mit Einrollen oder Strecken und stoßen durch diese Bewegungen die Sporen aus der geöffneten Kapsel heraus.

3.3 Gewinnung ätherischer Öle

Ätherische Öle werden von der Pflanze in Blättern, Blüten, Früchten, Wurzeln, Rhizomen und Hölzern, weniger häufig in Stengeln und Rinden gebildet. Sie können in allen Geweben einer Pflanze vorkommen (z.B. Coniferen) oder sie sind streng auf bestimmte Pflanzenteile beschränkt (z.B. Rose: Blüten, Zimtbaum: Blätter und Rinde)²⁰. Die meisten ätherischen Öle kommen in höheren Pflanzen vor. Die wichtigsten ätherische Öle liefernden Familien sind: Pinaceae, Lauraceae, Myrtaceae, Apiaceae, Zingiberaceae, Piperaceae und Graminaceae. Niedere Pflanzen führen im allgemeinen nur wenig oder überhaupt kein ätherisches Öl. Flechten, Farne und die Lebermoose stellen Ausnahmen dar.

Gewinnung: Die Gewinnungsweise richtet sich nach Menge und Art des Öls und nach dem entsprechenden Pflanzenteil. Folgende Methoden sind heute in Gebrauch:

1. Ölextraktionsverfahren (Enfleurage-Verfahren)

Dieses bereits in der Antike angewandte Verfahren bedient sich der Kaltextraktion mit Rindertalg oder Schweinefett. Das frische Pflanzenmaterial, in der Regel Blüten, wird auf fettüberzogene Glasplatten gestreut (Enfleurage à froid). Nach einigen Stunden oder Tagen wird dem mit Blütenöl angereicherten Fett der Ätherischölanteil durch Alkoholextraktion entzogen. Dieses wenig rationelle, aber sehr schonende Verfahren wird heute in Südfrankreich (Grasse) nur noch zur Parfümgewinnung aus Jasmin- und Tuberoseblüten verwendet. Es findet Anwendung bei Pflanzen mit sehr geringen, für die Parfümerie besonders wertvollen Ölanteil.

Eine Variante des Enfleurage-Verfahrens stellt die Kurz-Mazeration des Drogenteils mit Fett bei 50°-80°C dar (Enfleurage à chaud). Sie wird heute noch zur Ölextraktion aus Rosenblüten, Hyazinthen und Nelken verwendet.

2. Lösungmittelextraktion

Diese Verfahren wird in der Regel mit Petrolether oder Benzol bei ca. 50°C nach dem Soxhlet-Prinzip durchgeführt. Es wird bei zu erwartenden geringen Ölausbeuten und Ölen mit empfindlichen Duftbestandteilen angewandt. Sehr häufig haben solche Öle wegen ihrer wachsartigen Begleitstoffe halbfeste oder butterweiche Konsistenz (Essences concrètes). Sie müssen mit absolutem Alkohol gereinigt werden (Essences absolues).

3. Auspreßverfahren

Das Auspreßverfahren wird hauptsächlich zur Gewinnung von Agrumen-Ölen (Citrusund Bergamotte-Öl) verwendet. Da hierbei Wasser-Öl-Emulsionen entstehen, muß das Öl anschließend durch Destillation, Filtrieren, Dekantieren oder Zentrifugieren abgetrennt werden.

4. Destillationsverfahren

Man unterscheidet bei der industriellen Gewinnung drei Destillationsverfahren:

- a) die Wasser-Destillation
- b) die Wasser-/Dampfdestillation und
- c) die Dampf-Destillation

- nach a) wird das Öl zusammen mit dem Wasseranteil der Droge durch direktes
 Erhitzen übergetrieben und durch Kondensation abgeschieden. Auf diese Weise wird
 z.B. heute noch Terpentinöl gewonnen.

- nach b) wird die Droge mit Wasser vormazerisiert und das Gemisch anschließend der Destillation unterworfen. Diese Verfahren liefert hohe Ausbeuten und ist deshalb für zahlreiche, wenig empfindliche Öle die Methode der Wahl (z.B. Eukalyptus-, Pfefferminz-, Kümmel-, Anis-, Fenchel-, Nelken- und Zimtöl).

nach c) erfolgt die Abtrennung des ätherischen Öls durch die Behandlung von frischen
 Pflanzenmaterial mit gespanntem Wasserdampf.

Der große Vorteil der Wasserdampfdestillation liegt darin, daß ätherische Öle, die bei der Direktdestillation erst zwischen 150°-300°C übergehen würden, bereits bei 96°C und 1 bar destillierbar sind. [Dies ist möglich, weil ätherische Öle mit Wasser nicht mischbar sind, somit kein einphasiges homogenes Flüssigkeitsgemisch bilden und sich im flüchtigen Zustand wie ideale Gase verhalten. Nach Avogadro addieren sich die Dampfdrucke der ätherischen Ölbestandteile und des Wasserdampfes ohne Rücksicht auf das vorliegende Mengenverhältnis, wobei sich die Teildrucke wie die molaren Verhältnisse der in der Dampfphase enthaltenen Stoffe verhalten.] Ein weiterer Vorteil dieser Methode liegt darin, daß der Wasserdampf Pflanzenteile aufschließt und den Abtransport des ätherischen Öls aus den endogenen Ölbehältern erleichtert.

Ein Nachteil der Methode ist, daß durch die hohe Temperatur bestimmte ätherische Ölbestandteile wie z.B. Ester leicht zerstört und hydrolysiert werden. In der Geruchsqualität liegen daher die durch Destillation gewonnenen Öle allgemein hinter den Extraktionsölen. Senföle und Mandelöle können erst nach enzymatischer Freisetzung aus ihren Glykosiden durch Destillation gewonnen werden.

3.4 Untersuchte Pflanzen



Pellia epiphylla, Gemeines Beckenmoos

Pellia epiphylla wächst auf feuchten bis nassen kalkfreien Böden und auf Torf, an Bachrändern oft in Massenvegetation und ist bis in die subalpine Stufe sehr verbreitet und häufig. Pelliaceaen gehören zu den thallosen Lebermoosen²¹.

Pellia epiphylla bildet dichte flächige, dunkelgrüne und meist etwas glänzende Überzüge bzw. "Rasen", die zuweilen schwach rötlichviolett überlaufen sind. Der Thallus ist bandförmig, nicht in Stengel und Blätter gegliedert, kriechend oder an den Enden aufsteigend, unregelmäßig gegabelt, 0.8-1.8 cm breit, fleischig-dicklig, flach, mit kaum gewellten, ziemlich glatten Rändern und nach unten vorgewölbter, mit zahlreichen Rhizoiden bedeckter Mittelrippe. Nur sehr selten findet man Brutsprossen am Ende des Thallus, die außerdem kurz und gedrungen bleiben.

Sporogonen: Kapselstiel 5 - 10 cm lang, weißlich-durchsichtig, hinfällig. Kapsel kugelig schwarz-braun, mit vier Klappen aufspringend. Sporenreife im Frühsommer.

Porella arboris vitae

Porellaceaen gehören zu den beblätterten Lebermoosen. *Porella arboris vitae*, auch als *Porella laevigata* bezeichnet, wächst an Kalkfelsen, seltener auch an kalkarmen Felsen, auf Rinde, morschem Holz und Erde. Verstreut vorkommend in den deutschen Mittelgebirgen (Mitteleuropa und Nordafrika). Die einzelnen Pflanzen können bis zu 20 cm lang werden und wachsen als oliv- bis braungrüner oder bronzefarbener Rasen, der ein metallisch glänzendes Aussehen hat. Die frischen Pflänzchen schmecken pfefferartig beim Zerkauen.

Porella platyphylla

Porella platyphylla wächst an Felsen und auf Rinde, seltener auf der Erde und war früher sehr weit verbreitet. Heute ist *Porella platyphylla* nur noch im Gebirge häufig und im Flachland über weite Strecken verschwunden (Eurasien, Nordamerika). Es wächst in Rasen und die Stämmchen sind mehrfach gefiedert.

Lippia integrifolia

Die Gattung *Lippia* L. gehört zur Familie der Verbenaceaen und umfaßt ungefähr 200 Species, die hauptsächlich in Süd- und Mittel-Amerika und Afrika vorkommen. Die Species *Lippia integrifolia* wird in der traditionellen Medizin Nord- und Central-Argentiniens als Diuretikum und als magen- und nervenberuhigende Droge verwendet. Schon in einigen vorangehenden Arbeiten wurde das ätherische Öl dieser Pflanze als reichhaltige Fundgrube für ungewöhnliche Substanzen beschrieben^{22, 23, 24, 25, 26, 27, 28}.

Lippia graveolens und auch *Lippia berlandiere* und *Lippia micromera* werden auch als "American Oregano", "Mexican Oregano" oder "Mexican Sage" bezeichnet. Es sind wichtige Gewürze in ihren Heimatgebieten (Mexiko und Zentral Amerika) und in den USA²⁹.

Lippia triphylla (*Aloysia triphylla*) wird auch als Zitronenstrauch bezeichnet und ist in Europa wohl der bekannteste Vertreter der Gattung *Lippa* L. Der Zitronenstrauch wird seit uralten Zeiten wegen seines zarten erfrischenden Duftes sehr geschätzt. Der frühere bekannte Name Lippia geht zurück auf den italienischen Botaniker Lippi (1687-1701), der eines gewaltsamen Todes in Abessinien starb. Die getrockneten Blätter des Zitronenstrauches werden, wie die des Lavendels, zwischen die Wäsche gelegt, um ihr den angenehm frischen Duft zu geben. Die Blätter, die vor der Blütezeit gepflückt werden müssen, werden medizinisch genutzt. Die aus ihnen gewonnene Droge hilft bei nervösen Störungen aufgrund ihrer krampflösenden Wirkung. Sie ist auch ein starkes Antiseptikum. Der Aufguß dieser Pflanze ist in Frankreich so populär, daß er dort als "Verveine odorante" in Cafés und Bars serviert wird³⁰.

Guaiaci Lignum - Guajakholz

Die Stammpflanzen sind *Guajacum officinale* L. und *Guajacum sanctum* und gehören zu der Familie der Zygophyllaceaen¹⁸. Beheimatet sind sie auf den Westindischen Inseln und an der Nordküste Südamerikas. Zur Gewinnung der Droge verwendet man das harzreiche Kern- und Splintholz der beiden Arten. Das durch Wasserdampfdestillation gewonnene ätherische Öl (Guajakholzöl) besteht vorwiegend aus Guajol. Durch Einschneiden der Bäume, durch Ausschmelzen oder Alkoholextraktion erhält man ein Harz, das Harzsäuren vom Furoguajacintyp (α - + β -Guajaconsäure) bzw. Lignantyp (Guajaretsäure und Guajacinsäure) und das Phenol Guajakol enthält. Das Guajakharz dient in der Lebensmittelindustrie als Antioxidans. Da es ein empfindliches chemisches Reagenz auf Oxidasen und Peroxidasen ist, dient es auch zum Blutnachweis im Harn und Stuhl. Der Haemoccult-Test nach Greegor ist ein modifizierter Guajak-Test. Der Nachweis beruht auf der Oxidation von α -Guajaconsäure zu chinoidenm Guajakblau (Furoguajacinblau).



Abbildung 7: Oxidation von α-Guajaconsäure zu chinoidem Guajakblau

3.5 Zweidimensionale NMR-Techniken

Die in dieser Arbeit zur Strukturaufklärung benutzten zweidimensionalen NMR-Techniken sind: ¹H ¹H-COSY

¹H ¹³C-COSY (INVAGS)
¹H ¹³C-COLOC (INVAGSPLAND)
¹H ¹H-NOESY

Verfahren bei denen die unempfindlichen Kerne detektiert werden, sind normalerweise langwierig. Dies gilt auch für die in der Praxis so wertvolle zweidimensionale heteronukleare (H,C)-korrelierte NMR-Spektroskopie (¹H¹³C-COSY (**Co**rrelated **S**pectroscopy)). Durch die *inverse* Versuchsführung beim INEPT-Experiment (Insensitive **Nuclei Enhanced by Polarization Transfer**), bei dem die *empfindlichen* Kerne, ¹H, nachgewiesen werden, reduziert sich die benötigte Substanzmenge drastisch und es führt auch zu sehr viel kürzeren Meßzeiten. Charakteristisch für alle diese *inversen* Verfahren ist, daß Kohärenzen im Kanal der *unempfindlichen* Kerne (¹³C) erzeugt und dann auf die *empfindlichen* Kerne (¹H) übertragen werden, deren Resonanzen man mißt. Dieser sogenannte Polarizationstransfer bewirkt, daß die Übergänge (Absorptionen und Emissionen) des unempfindlichen Kerns verstärkt werden. Durch die Aufnahme *inverser*, *protonendetektierter* (C,H)-korrelierter Spektren (**HMQC**) im Vergleich zu normalen (C,H)-COSY-Spektren werden zwar keine neuen Informationen geliefert, jedoch die Nachweisempfindlichkeit wird beträchtlich gesteigert.

COLOC (Correlation spectroscopy via Long range Couplings)

Die COLOC-Technik, die auf der Existenz kleinerer Kopplungen (²J C,H und ³J C,H) beruht, dient auch zur Erfassung der quartären Kohlenstoffatome, da über zwei bis drei Bindungen gemessen werden kann. Im Gegensatz zu Techniken, die auf Protonen-Kohlenstoff-Kopplungen über eine Bindung angewiesen sind, stören beim zweidimensionalen (H,C)-COLOC auch Heteroatome oder quartäre Kohlenstoffatome nicht.

NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy)

Durch den Kern-Overhauser-Effekt, NOE (Nuclear Overhauser Effect), können ¹³C-NMR-Signale bis zu 200% zunehmen, wenn man die C,H-Kopplung durch ¹H-BB-Entkopplung (**B**reit**b**and-Entkopplung) unterdrückt. Diese positive Begleiterscheinung der Entkopplung trägt wesentlich dazu bei, daß ¹³C-NMR-Spektren routinemäßig aufgenommen werden können. Für die Strukturaufklärung sind aber vielmehr die Ergebnisse von homonuklearen Systemen, besonders in der ¹H-NMR-Spektroskopie, von großer Bedeutung. Der NOE beruht auf der Dipol-Dipol-Relaxation, daß heißt, der Abweichung des Spins beim Relaxieren zurück ins Gleichgewicht. Durch die NOE-Spektroskopie kann die dreidimensionale Struktur eines Moleküls bestimmt werden, also die H,H-Wechselwirkung durch den Raum, wobei man wertvolle Aussagen über die stereochemischen Verhältnisse im Molekül erhält³¹.

3.5.1 Übersicht über die einzelnen Verfahren und deren Informationsgehalt

Eindimensionale Verfahren

¹ H-NMR	$^{1}\mathrm{H}$	chemische Verschiebung der Protonen, Kopplungen benachbarter	
		Protonen	
¹³ C-NMR, BB,	¹³ C	Durch die Breitband-Entkopplung: Signale sind Singuletts,	
		größere Signalintensität	
DEPT		DEPT: Zahl der direkt an C gebundenen H-Atome, CH, CH ₂ ,	
		CH ₃	

Zweidimensionale Verfahren

¹ H ¹ H-COSY	ΊΗ	Zuordnung der Protonen in komplizierten Spektren	н → н С
¹ H ¹³ C-COSY	¹ H, ¹³ C	Zuordnung der Protonen zu den dazugehörigen Kohlenstoffatomen, skalare Kopplungen	
Inverses ¹ H ¹³ C-COSY (HMQC)	¹ H, ¹³ C	wie ¹ H ¹³ C-COSY	
COLOC (HMBC)	¹ H, ¹³ C	Zuordnung über die Korrelation von Kernen, die nicht skalar gekoppelt sind	
NOESY	ΊΗ	Nachweis der räumlichen Nachbarschaft von Kernen	

3.6 Enantiomerenanalytik

Das älteste Verfahren der Enantiomerenanalytik geht auf Biot zurrück, der als erster bemerkte, daß verschiedenste natürliche Verbindungen in der Lage sind, die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes um einen bestimmten Winkel zu drehen. Dieses Phänomen wird als optische Aktivität bezeichnet. Der gemessene Drehwert α einer Verbindung in Lösung ist keine Stoffkonstante, sondern ist abhängig von der Meßtemperatur *t* (meist wird 20°C angegeben), der verwendeten Wellenlänge des polarisierten Lichts (normalerweise monochromatisches Natrium-D-Licht, $\lambda = 589$ nm), der Länge der Küvette (meist l = 1 dm), der Konzentration (*c* angegeben in g/100ml) und vom Lösungsmittel.

$$[\alpha]_{\lambda}^{t} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$$
 spezifische Drehung

Überwiegt in einem Gemisch ein Enantiomer, so ist die optische Reinheit in % durch

% optische Reinheit =
$$100 \cdot [\alpha] / [\alpha]_0$$

definiert. Dabei ist $[\alpha]$ die gemessene Drehung des Enantiomerengemisches und $[\alpha]_0$ die spezifische Drehung des reinen Enantiomers.

Der Enantiomerenüberschuß (enantiomeric excess, ee) ergibt sich daraus für R > S zu

$$ee [\%] = \frac{R - S}{R + S} \cdot 100$$

Es NMR-Spektroskopie wird auch häufig die zur Bestimmung des verwendet. Enantiomerenüberschusses einer Verbindung Dazu kann das Enantiomerengemisch mit einem reinen Enantiomer einer anderen Verbindung umgesetzt werden, so daß sich Diastereomere bilden, deren Signale im NMR-Spektrum in der Regel unterschieden werden können. Die Integration einander entsprechender Signale liefert dann den Enantiomerenüberschuß³².

Es kann auch eine direkte Bestimmung des Enantiomerenüberschusses durch Verwendung von optisch aktiven Lösungsmitteln erfolgen, was aber nur in seltenen Fällen zum Erfolg führt³³.

Vielseitig anwendbar ist dagegen der Zusatz von optisch aktiven Lanthanid-Verschiebungsreagenzien (Shift-Reagenzien) bei der Messung³⁴. Die dabei erzielten starken induzierten Verschiebungen sind für eine genaue Bestimmung des Enantiomerenüberschußes sehr gut geeignet. Am häufigsten gebräuchlich als Zusätze sind Tris-(3-Perfluoroacyl-(+)-camphorato)europium (III)-Verbindungen.



Chirales Shift-Reagenz

Die bislang vorgestellten Methoden werden aber in zunehmendem Maße durch chromatographische Methoden verdrängt. Die Verwendung von chiralen stationären Phasen ermöglicht die direkte chromatographische Trennung von Enantiomeren. Erste Erfolge bei der Entwicklung von chiralen stationären Phasen für die Gaschromatographie gehen auf *Gil-Av* zurück, der niedermolekulare derivatisierte Aminosäuren und Dipeptide in der Kapillargaschromatographie verwendete³⁵. Die Anwendungsmöglichkeit dieser Phasen ist aber durch die geringe Temperaturstabilität stark eingeschränkt.

Den größten Fortschritt in der Enantiomerenanalytik durch chromatographische Methoden bedeutete die Verwendung von modifizierten Cyclodextrinen als chirale stationäre Phasen in der Gaschromatographie^{36, 37}.

Cyclodextrine sind cyclische Oligosaccharide, die aus sechs, sieben oder acht α -1,4glycosidisch verknüpften D-Glucoseeinheiten gebildet und als α -, β - und γ -Cyclodextrin bezeichnet werden. Für die Hochleistungschromatographie mit Kapillarsäulen eignen sich underivatisierte Cyclodextrine nicht. Die Modifizierung an den verschiedenen Hydroxylgruppen der Glucoseeinheiten in 2-, 3- und 6-Position mit verschiedenen Alkyloder Acylgruppen verändert die Cyclodextrine so, daß sie als stationäre Phasen einsetzbar sind³⁸.

Die Anwendungsmöglichkeiten der verschiedenen modifizierten Cyclodextrine sowohl in der Kapillar- als auch in der präparativen Gaschromatographie sind sehr vielfältig. Viele natürliche Verbindungen, wie Terpene und Duftstoffe, Pheromone, Hormone, Hydroxysäuren und Agrochemikalien und fast jede flüchtige chirale Verbindung sind inzwischen in ihre Enantiomere trennbar³⁹.

Die wichtigsten Cyclodextrinderivate, die als stationäre Phasen sowohl in der Kapillar- als auch in der präparativen Gaschromatographie zur Trennung von Mono-, Sesqui- und Diterpenen verwendet werden, sind hier kurz aufgelistet. Großenteils bestehen bereits Listen der getrennten Verbindungen mit Trennfaktoren für die hier aufgeführten Cyclodextrinphasen, so daß die Suche nach der geeigneten Phase für ein Trennproblem vereinfacht wird.

- Oktakis(3-O-butyryl-2,6-di-O-pentyl)-γ-cyclodextrin (Lipodex E)⁴⁰
- Heptakis(6-O-methyl-2,3-di-O-pentyl)-β-cyclodextrin
- Oktakis(6-O-methyl-2,3-di-O-pentyl)-γ-cyclodextrin⁴¹
- Heptakis(2,6-di-O-methyl-3-O-pentyl)- β -cyclodextrin⁴²
- Oktakis(2,6-di-O-methyl-3-O-pentyl)-γ-cyclodextrin⁴³
- Heptakis(6-O-tert-butyldimethylsilyl-2,3-di-O-methyl)-β-cyclodextrin⁴⁴
- Heptakis(6-O-*tert*-hexyldimethylsilyl-2,3-di-O-methyl)-β-cyclodextrin

3.7.1 Zweidimensionale Gaschromatographie

Um die Konfiguration und Enantiomerenzusammensetzung von Terpenen in ätherischen Ölen zu bestimmen, ist die zweidimensionale Gaschromatographie sehr hilfreich⁴⁵. Es handelt sich dabei um eine Kombination einer achiralen Kapillarsäule und einer zweiten Kapillarsäule mit chiraler stationärer Phase in einem Doppelofen-Gaschromatographen. Durch diese Anordnung kann man durch gezieltes "Schneiden" eine Fraktion von der einen auf die andere Säule überführen, so daß nur diese Fraktion nach einer gewissen Retentionszeit in ihre Enantiomere getrennt wird. Durch Co-Injektion und gemeinsames Übertragen eines Standards mit bekannter Konfiguration, kann man dann die gesuchte Komponente und ihre Enantiomerenverteilung sicher bestimmen. Gerade bei ätherischen Ölen, die meist sehr komplexe Gemische sind, ist diese Methode oft die einzige Möglichkeit die Konfiguration einer Verbindung ohne deren Isolierung zu bestimmen.

4. Spezieller Teil

4.1 Africanane

Aus dem ätherischen Öl des Lebermooses *Pellia epiphylla* wurden einige Sesquiterpene isoliert, die vermutlich ein Africanangerüst besitzen. Da aber in dem Öl des Lebermooses diese Verbindungen nur in sehr geringen Mengen vorhanden waren, galt es, eine neue Quelle für diese Verbindungen zu finden. In dem ätherischen Öl der Verbenaceae *Lippia integrifolia* waren Inhaltsstoffe mit Africanan-Grundgerüst schon vorher beschrieben, wie das 3(15)-Africanen (7) und das 2-Africanen (8), die allerdings nur mit Hilfe von GC-MS und IR-Spektroskopie identifiziert worden waren²⁶. Aus dem ätherischen Öl der Verbenaceae konnten die Africanan-Kohlenwasserstoffe 5-Africanen (9), das 1-Africanen (10), das 1,5-Africanen (11) und der Alkohol 1-Africanen-6-ol (12) isoliert und identifiziert werden.

In Abbildung 8 sind weitere Africanan-Kohlenwasserstoffe und -Alkohole dargestellt, die isoliert und identifiziert werden konnten und bis auf das 2(6)-Africanen (**13**) auch Naturstoffe sind. Es handelt sich um das 3-Africanen (**14**) - aus *Pellia epiphylla* -, das 3-epi-5-Africanen⁴⁶ (**15**) - aus "*Plagiochila verano*" -, Isoafricanol (**16**) - aus *Pellia epiphylla* -, African-6-ol (**17**) - aus *Pellia epiphylla* und "*Plagiochila verano*" - und das Leptographiol (**18**) - aus dem ätherischen Öl der Sporogonen des Lebermooses *Pellia epiphylla* -.



Abbildung 8: Isolierte Africanan-Kohlenwasserstoffe und -Alkohole

5-Africanen (**9**) wurde sowohl aus *Pellia epiphylla* als auch aus *Lippia integrifolia* mit Hilfe präparativer Gaschromatographie an einer Polysiloxan-Säule (SE30) isoliert und durch NMR-spektroskopische Methoden identifiziert. Veröffentlicht wurde diese Struktur erstmals von Frank Cullmann⁴⁷ aus *Pellia epiphylla*, der sie als *epi*-Swartzianin A (**9**) bezeichnete.

Das ¹H NMR- und ¹³C NMR-Spektrum von 5-Africanen (**9**) zeigt deutlich die Anwesenheit eines Cyclopropyl-Ringes mit einer stark zu hohem Feld verschobenen Methylen-Gruppe (δ 0.27), einem Methin-Proton (δ 0.75) und einem quartären Kohlenstoffatom (δ 18.5, C-7). Man erkennt außerdem die Signale von drei tertiären
Methyl-Gruppen (d 0.81, d 0.96, d 1.15), einer sekundären Methyl-Gruppe (d 0.98) und eine trisubstituierte Doppelbindung (d 5.53). Es sind im NMR-Spektrum noch drei Methylen-Gruppen und zwei Methin-Protonen zu erkennen.



Abbildung 9: ¹H NMR-Spektrum des 5-Africanens (9).

9 entsteht quantitativ bei der Dehydratisierung von 6-Africanol (**17**) mit Thionylchlorid in Pyridin.



Abbildung 10: Dehydratisierung von African-6-ol (17).

1-Africanen (10) und 1,5-Africadien (11) bilden gemeinsam den Hauptpeak der Kohlenwasserstoff-Fraktion des ätherischen Öls von *Lippia integrifolia*, da sie an den unpolaren Polysiloxan-Säulen CPsil 5 und CPsil 19 die gleichen Retentionszeiten besitzen. Deshalb wurde von Guzmàn und Zygadlo ein Mischmassenspektrum veröffentlicht²⁶, aus dem die Struktur von 3(15)-Africanen (7) abgeleitet wurde. Zu trennen waren beide Verbindungen an einer Säule mit Heptakis(6-O-*tert*-butyldimethylsilyl-2,3-di-O-methyl)- β cyclodextrin (Abb.11) und präparativ an der in ihren Eigenschaften sehr ähnlichen Cyclodextrin-Säule mit Heptakis(6-O-*tert*-hexyldimethylsilyl-2,3-di-O-methyl)- β cyclodextrin.



Das ¹H NMR- und ¹³C NMR-Spektrum von 1-Africanen (**10**) zeigt deutlich die Anwesenheit eines Cyclopropylringes mit einer stark zu hohem Feld verschobenen Methylen-Gruppe (d 0.27, d 0.48), einem Methin-Proton (d 0.63) und einem quartären Kohlenstoffatom (d 22.6). Man erkennt außerdem die Signale von drei tertiären Methyl-Gruppen (d 0.93, d 0.94, d 1.05), einer sekundären Methyl-Gruppe (d 0.98) und eines Protons einer trisubstituierten Doppelbindung (d 4.89). Es sind im NMR noch drei Methylen-Gruppen und, etwas zu tieferem Feld verschoben, zwei Methin-Protonen zu erkennen.



Abbildung 12: ¹H NMR-Spektrum des 1-Africanens (10).

Die Struktur von **10** wurde durch zweidimensionale NMR-Techniken, wie ¹H ¹H- und ¹H¹³C-Korrelationen und long-range Messungen (HMQC, HMBC) überprüft und bestätigt. Um die relative Stereochemie von **10** zu bestimmen, wurde ein NOESY-

Spektrum aufgenommen und ausgewertet. Im NOESY-Spektrum erkennt man Korrelationen zwischen H-8 α und H-6 α , sowie zwischen H6 α und H-10 α , die die *a*-Stellung von H-6 bestätigen, ferner treten Wechselwirkungen zwischen der C-15 Methyl-Gruppe, H-5 α und H-1, aber auch zwischen H-3 β und H-5 β auf, die ebenfalls die *a*-Stellung der C-15 Methylgruppe untermauern.



Abbildung 13: NOESY-Kopplungen des 1-Africanens (10)

Die ¹H NMR- und ¹³C NMR-Spektren des 1,5-Africadiens (**11**) zeigen eine Methylen-Gruppe und ein Methin-Proton, die stark hochfeldverschoben sind (d 0.42, d 0.75, d 0.83), was auf einen Cyclopropylring hinweist und ein quartäres Kohlenstoffatom (d 19.5), das ebenfalls aufgrund seiner Hochfeld-Verschiebung zum Cyclopropylring gehören muß. Ferner erkennt man drei tertiäre Methylgruppen (d 0.99, d 1.15, d 1.20) und eine sekundäre Methylgruppe (d 1.04). Zwei trisubstituierte Doppelbindungen (d 5.05, d 5.96) sind weitere Strukturmerkmale, die in den Spektren zu finden sind. Außerdem sind weitere zwei Methylen-Gruppen vorhanden und das Methin-Proton H-3 (d 2.72) zu erkennen.



Abbildung 14: ¹H NMR-Spektrum des 1,5-Africadiens (11).

Die relative Stereochemie von 11 kann man aus dem NOESY-Spektrum ablesen, in dem Korrelationen zwischen der C-15 Methylund Gruppe und H-4a dem Doppelbindungsproton H-1 zu beobachten sind, was die a-Stellung der Methyl-Gruppe anzeigt. Weiterhin beobachtet man eine Wechselwirkung zwischen der C-12 Methylgruppe und dem Doppelbindungsproton H-5.



Abbildung 15: NOESY-Korrelationen von 1,5-Africadien (11)

Um diese Ergebnisse zu bestätigen, wurde das aus *Pellia epiphylla* isolierte Isoafricanol (**16**) (die relative Stereochemie ist bekannt) mit Thionylchlorid in Pyridin dehydratisiert und die Dehydratisierungsprodukte mit den aus *Lippia integrifolia* isolierten Verbindungen verglichen.

Isoafricanol (**16**) wurde erstmals 1986 aus dem Pilz *Leptographium lundbergii* isoliert und seine Struktur und relative Stereochemie aufgeklärt⁴⁸.

Bei der Dehydratisierung von Isoafricanol (16) entstanden als Hauptprodukt das 2(6)-Africanen (13), welches als Naturstoff bisher nicht bekannt ist, und 1-Africanen (10), das mit der aus *Lippia integrifolia* isolierten Verbindung identisch ist.



Abbildung 16: Dehydratisierung von Isoafricanol (16).

Um die Struktur des 1,5-Africadiens (11) zu bestätigen, wurde 11 mit Palladium/Kohle als Katalysator partiell hydriert. Bei der Hydrierung enstanden die gleichen Hauptprodukte wie bei der Dehydratisierung von Isoafricanol (16). Als Hauptprodukte entstanden 2(6)-Africanen (13) und 1-Africanen (10). Durch die Ergebnisse der Dehydratisierung des Isoafricanols (16) und der partiellen Hydrierung von 1,5-Africadien (11) ist die relative Stereochemie von 11 bestimmt.



Abbildung 17: Partielle Hydrierung des 1,5-Africadiens (11)

Ein weiteres Africanen-Derivat, das aus *Lippia integrifolia* isoliert werden konnte, ist 1-Africanen-6-ol (**12**). Die ¹H NMR- und ¹³C NMR-Spektren zeigen einen tricyclischen Sesquiterpenalkohol mit einer endocyclischen Doppelbindung, was auch der gemessenen Molekülmasse von m/z = 220 entspricht.

Wie auch bei den vorangegangenen Africanen-Kohlenwasserstoffen erkennt man auch hier einen Cyclopropylring mit einer hochfeldverschobenen Methylengruppe (d 0.40, d 1.02), einem Methin-Proton (d 0.72) und einem quartären Kohlenstoffatom (d 24.97). Des weiteren sind drei tertiäre Methylgruppen (d 0.95, d 1.00, d 1.08), eine sekundäre Methylgruppe (d 1.09) und eine trisubstituierte, endocyclische Doppelbindung (d 5.10) in den Spektren zu erkennen. Die verbleibenden Methylengruppen und das Methin-Proton H-3 tauchen im ¹H NMR-Spektrum zwischen 1.40 ppm und 2.40 ppm auf. Das quartäre Kohlenstoffatom C-6 an dem die Hydroxyl-Gruppe sitzt, erscheint bei d 80.75 ppm. Anzunehmen ist, daß die Hydroxyl-Gruppe sich in a-Stellung befindet, da H-8 α durch die Nähe zur OH-Gruppe im Vergleich zu den Cyclopropylring-Protonen der anderen Africanene etwas tieffeld verschoben ist. Da für weitere Untersuchungen zu wenig Substanz vorhanden war, konnte die Konfiguration am C-6-Atom nicht geklärt werden.



Abbildung 18: ¹H NMR-Spektrum des 1-Africanen-6-ols (12).

Um dieses Ergebnis der NMR-spektroskopischen Untersuchungen zu bestätigen, wurde 1-Africanen-6-ol (12) mit Thionylchlorid dehydratisiert, wobei das *ent*-1,5-Africadien (*ent*-11) entstand, das in allen spektroskopischen Daten (NMR, MS) identisch war mit dem aus *Lippia integrifolia* isolierten 1,5-Africadien (11). Da aber das Dehydratisierungsprodukt und das natürliche 1,5-Africadien (11) an den Cyclodextrin-Säulen Heptakis(6-O-*tert*.butyldimethylsilyl-2,3-di-O-methyl)-**b**-cyclodextrin und Heptakis(2,6-di-O-methyl-3-Opentyl)-**b**-cyclodextrin unterschiedliche Retentionszeiten aufweisen, muß es sich um verschiedene Enantiomere handeln.



15

10

Abbildung 19: Koinjektion von 1,5-Africadien (11), aus *Lippia integrifolia*, und *ent*-1,5-Africadien, aus der Dehydratisierung von 1-Africanen-6-ol (12), an der Polysiloxan-Phase CpSil 5, 50°C/ 3°C min⁻¹/ 230°C A).

ent-1,5-Africadien aus der Dehydratisierung von 1-Africanen-6ol (**12**) **B**), 1,5-Africadien(**11**) aus *Lippia integrifolia* **C**) und Koinjektion an der Cyclodextrin-Phase 2,6Me-3Pe- β -CD, 115°C isotherm **D**).



Abbildung 20: Dehydratisierung von 1-Africanen-6-ol (12)

3(15)-Africanen (**7**) ist schon 1980 aus den Weichkorallen *Sinularia erecta*⁴⁹ und *Sinularia polydactyla*⁵⁰ isoliert und 1993 in *Lippia integrifolia* identifiziert worden²⁶. In allen drei Literaturstellen sind die MS-Daten sehr unterschiedlich, wobei die von uns gefundenen MS-Daten am besten mit denen von J.C. Braekman übereinstimmen. Die absolute Konfiguration des (+)-3(15)-Africanens (**7**) wurde über die Bildung des Ketons und dessen Kristallstruktur bestimmt (siehe Lit.: 49).

Da das (+)-Enantiomer des 3(15)-Africanens (7) aus dem ätherischen Öl von *Pellia epiphylla* isoliert wurde, wurde der Versuch gemacht, durch eine sauer katalysierte Umlagerung von weiteren bisher isolierten Africanenen, die absolute Stereochemie zu bestimmen.



(+)-3(15)-Africanen

(+)-2-Africanen (-)-3-Africanen

Abbildung 21: Säurekatalysierte Umlagerung von (+)-3(15)-Africanen (7)

Es entstanden bei der säurekatalysierten Umlagerung zwei neue Africanene, das (+)-2-Africanen (8) und das (-)-3-Africanen (14). Beide Africanene sind, allerdings nur in Spuren, Bestandteile des ätherischen Öls von *Pellia epiphylla*, so daß sie möglicherweise auch in dem Öl durch Umlagerung von 3(15)-Africanen (7) entstanden sind.

Das ¹H NMR-Spektrum von 2-Africanen (8) zeigt, wie bei allen Africanenen, die stark ins Hochfeld verschobenen Dreiring-Protonen (d 0.17, d 0.50). Außerdem erkennt man drei tertiäre Methylgruppen (d 0.87, d 0.89, d 0.92) und eine Methylgruppe an der Doppelbindung (d 1.64). Die restlichen neun Protonen liegen zwischen den chemischen Verschiebungen d 1.09 und d 2.31 ppm.



Abbildung 22: ¹H NMR-Spektrum von 2-Africanen (8).

Das ¹H NMR von 3-Africanen (14) ist dem von 8 sehr ähnlich, nur ist hier ein olefinisches Proton bei einer Verschiebung d 5.30 zu beobachten. Die Methylgruppe an der Doppelbindung ist bei d 1.59 und die drei tertiären Methylgruppen sind bei d 0.89, d 0.98





Abbildung 23: ¹H NMR-Spektrum von 3-Africanen (14).

Die Struktur des 2-Africanens (8) ist für die Verbenaceae *Lippia integrifolia* beschrieben²⁶, allerdings konnte 8 nicht in dem ätherischen Öl von *Lippia integrifolia* nachgewiesen werden.

African-6-ol (**17**) ist die Hauptkomponente einer *Pellia epiphylla*-Probe, die in Bayern gesammelt wurde und war somit in großen Mengen vorhanden, so daß eine umfassende NMR-spektroskopische Aufklärung möglich war. Allerdings konnte bis heute dieser Alkohol in den *Pellia epiphylla*-Proben anderer Standorte höchstens in Spuren nachgewiesen werden. Aus einem in Brasilien gesammelten und zu den Plagiochila-Arten (*"Plagiochila verano"*) gehörenden Lebermoos, konnte African-6-ol (**17**) ebenfalls isoliert werden.

Das aus *Pellia epiphylla* isolierte African-6-ol (**17**) wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Die ¹H NMR- und ¹³C NMR-Spektren zeigen einen tricyclischen Sesquiterpenalkohol, was auch der gemessenen Molekülmasse von m/z = 222 entspricht. Wie bei den vorangegangenen Africanen-Kohlenwasserstoffen erkennt man auch hier bei hohem Feld einen Cyclopropylring mit einer Methylengruppe (d 0.27, d 0.66), einem Methin-Proton (d 0.79) und einem quartären Kohlenstoffatom (d 23.5). Desweiteren sind drei tertiäre Methylgruppen (d 0.84, d 0.98, d 1.03) und eine sekundäre Methylgruppe (d 1.02) zu erkennen. Die vier restlichen Methylengruppen und die beiden Methin-Protonen H-3 und H-2 tauchen im ¹H NMR-Spektrum zwischen 1.0 ppm und 2.0 ppm auf. Das quartäre Kohlenstoffatom, an dem die Hydroxyl-Gruppe sitzt, absorbiert bei einer chemischen Verschiebung von d 83.3 ppm.



Abbildung 24: ¹H NMR-Spektrum von African-6-ol (17).

Im NOESY-Spektrum erkennt man Korrelationen zwischen der OH-Gruppe am C-6-Atom und der C-13-Methylgruppe, die sich in *a*-Stellung befindet und Korrelationen der OH-Gruppe und der C-15-Methylgruppe, sowie des Protons am C-2 und der C-15-Methylgruppe. Aus diesen Wechselwirkungen kann man schließen, daß sich sowohl die OH-Gruppe als auch die C-15-Methylgruppe und das C-2-Proton in *a*-Stellung befinden.



Abbildung 25: NOESY-Korrelationen von African-6-ol (17)

Um dieses Ergebnis der NMR-spektroskopischen Untersuchungen zu bestätigen, wurde das African-6-ol (**17**) mit Thionylchlorid in Pyridin dehydratisiert, wobei das 5-Africanen (**9**) entstand, das identisch mit dem aus *Pellia epiphylla* isolierten 5-Africanen (**9**) war.



Abbildung 26: Dehydratisierung von African-6-ol (17).

Einer der Hauptpeaks des ätherischen Öls von Pellia epiphylla ist der Africanan-Alkohol Isoafricanol (16), der durch die Trennung an der präparativen Polysiloxan-Säule SE30 isoliert werden konnte. Da die relative Stereochemie des Isoafricanols (16) schon seit langem bekannt ist⁴⁸ und die beiden Alkohole (Isoafricanol und African-6ol) sich stark ähneln, wurde auch das Isoafricanol (16) dehydratisiert, in der Hoffnung, daß es die gleichen Dehydratisierungsprodukte ergäbe. Da bei der Dehydratisierung von African-6-ol (17) das 5-Africanen (9) entstanden ist und bei der Dehydratisierung von Isoafricanol (16)



als Hauptprodukte 2(6)-Africanen (13)und 1-Africanen (10), mußten, um die Produkte vergleichen zu können, die durch Dehydratisierung entstandenen Africanene hydriert werden. Durch die Hydrierung der Dehydratisierungsprodukte wurde bestätigt, daß sich die C-15-Methylgruppe des 5-Africanens (9) und des African-6-ols (17) wie bei Isoafricanol (16) in α -Stellung befindet.

2(6)-Africanen (13) ist bisher weder beschrieben noch als Naturstoff identifiziert worden. Die Struktur des 2(6)-Africanens (13) ergibt sich aus den ¹H NMR-Daten und der chemischen Beziehung zum Isoafricanol (16).

Im ¹H NMR-Spektrum erkennt man wieder die Dreiring-Protonen mit der für sie typischen Aufspaltung bei einer chemischen Verschiebung von d0.05 und d0.45 für die Methylengruppe im Dreiring und d0.80 für das Methin-Proton des Dreirings. Ferner erkennt man vier Methylgruppen, drei tertiäre d0.84, d1.04, d1.06 und eine zum Duplett aufgespaltene sekundäre Methylgruppe bei d0.95 ppm. Die restlichen Protonen absorbieren zwischen d1.15 und d2.50 ppm.



Abbildung 27: ¹H NMR-Spektrum von 2(6)-Africanen (13).

Bei der Untersuchung der Sporogonen des Lebermooses *Pellia epiphylla* konnte als weiteres Africanan-Derivat der Alkohol Leptographiol (**18**) identifiziert werden, der erstmals aus dem Baumpilz *Leptographium lundbergii* isoliert wurde⁴⁸ und 1997 ebenfalls als Inhaltsstoff des ätherischen Öls der Sporogonen von *Pellia epiphylla* beschrieben worden war⁵¹.



Leptographiol

4.2 Untersuchung des ätherischen Öls von Lippia integrifolia

Schon in einigen vorangehenden Arbeiten wurde das ätherische Öl dieser Pflanze als reichhaltige Fundgrube für ungewöhnliche Substanzen beschrieben²²⁻²⁸. Wir konnten aus dem Sesquiterpen-Bereich des durch Wasserdampfdestillation gewonnenen Öls zwei neue Africanen-Derivate (**10**, **11**), ein neues Asteriscadien (**19**) und einen neuen Africanen-Alkohol (**12**) isolieren.

Die Verbindungen wurden mittels präparativer Gaschromatographie an Polysiloxan- und Cyclodextrin-Säulen isoliert und die Strukturen NMR-spektroskopisch und durch mikrochemische Methoden (Dehydratisierung, Hydrierung) aufgeklärt.



Abbildung 28: Gaschromatogramm des ätherischen Öls von *Lippia integrifolia* an der Polysiloxan Phase CpSil 5, 50°/3°/min/230°C

Das ätherische Öl von Lippia integrifolia wurde mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der Polysiloxan-Säule SE30 in einzelne Fraktionen aufgetrennt. Diese Fraktionen wurden an den analytischen Säulen Heptakis(6-O-tert.butyldimethylsilyl-2,3-di-O-methyl)-β-cyclodextrin und Heptakis(2,6-di-O-methyl-3-Opentyl)-β-cyclodextrin⁵² auf ihre Reinheit überprüft. Es konnten so, neben den bekannten Inhaltsstoffen wie **b**-Caryophyllen (20), **a**-Humulen (21), Lippifoli-1(6)-en-5-on²³ (22) und Davanon⁵³ (23), das 5-Africanen (9), 1-Africanen (10), 1,5-Africadien (11), 1-Africanen-6-ol (12) und das 3(15),6-Asteriscadien (19) mit dem seltenen Asteriscan-Grundgerüst isoliert werden.



5-Africanen

1-Africanen

1,5-Africadien

1-African-6-ol



19





3(15),6-Asteriscadien

β–Caryophyllen

 α -Humulen



Lippifoli-1(6)-en-5-on

Davanon

Abbildung 29: Isolierte und identifizierte Inhaltsstoffe des ätherischen Öls von Lippia integrifolia

Bei der letzten noch nicht bekannten Verbindung, die aus *Lippia integrifolia* isoliert werden konnte, dem 3(15),6-Asteriscadien (**19**), handelt es sich um einen Kohlenwasserstoff mit Asteriscan-Grundgerüst, einer exocyclischen (d 4.66, d 4.81) und einer endocyclischen Doppelbindung (d 5.20). Das Asteriscan-Grundgerüst besitzt zwei geminale Methylgruppen (d 1.02, d 1.08) und bei **19** eine Methylgruppe an der Doppelbindung (d 1.69). Außerdem erkennt man in den ¹H NMR- und ¹³C NMR-Spektren fünf Methylengruppen und zwei a-ständige Methin-Protonen.



Abbildung 30: ¹H NMR-Spektrum von 3(15),6-Asteriscadien (19).

Die Struktur von **19** ist durch zweidimensionale ¹H ¹H- und ¹H ¹³C-COSY-, HMQC- und HMBC-Messungen abgesichert. Um die relative Stereochemie festzustellen, wurde ein NOESY-Spektrum aufgenommen, indem man eine Wechselwirkung zwischen den Protonen der exocyclischen Doppelbindung und sowohl H-2 als auch H-9 erkennt, was zumindest darauf hinweist, daß H-2 und H-9 cis-ständig zueinander sind. Catalàn *et al.* isolierten das 3α -Hydroxy-6-asteriscen (**24**) aus *Lippia integrifolia*²⁸ in dem H-2 and H-9

cis-ständig zueinander sind (basierend auf der großen Kopplungskonstante von 11.0 Hz). Diese große Kopplungskonstante wurde für diese beiden Protonen auch im Asteriscanolid (**25**) nachgewiesen, dessen Struktur durch Röntgen-Diffraktometrie⁵⁴ bewiesen wurde. Die Kopplungskonstante in **19** von 10.7 Hz zwischen H-2 und H-9 legt die Vermutung nahe, daß auch in **19** die beiden Brückenkopf-Protonen cis-ständig zueinander sind.



Abbildung 31: Bekannte Verbindungen mit Asteriscan-Grundgerüst.

4.3 Terpenoide Inhaltsstoffe des Lebermooses Pellia epiphylla

Pellia epiphylla ist ein sehr verbreitetes thalloses Lebermoos, welches auch in Norddeutschland sehr häufig zu finden ist. Seine Inhaltsstoffe sind schon häufig untersucht worden, allerdings wurden die flüchtigen Kohlenwasserstoffe bei diesen Untersuchungen meistens nicht beachtet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die wasserdampf-flüchtigen Bestandteile des ätherischen Öls der gesamten Pflanze untersucht, hauptsächlich die Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole, und auch das durch Wasserdampfdestillation erhaltene ätherische Öl der Sporogonen.

Es konnten aus *Pellia epiphylla* das 5-Africanen (9), das 1-Africanen (10), das 2-Africanen (8), das 3-Africanen (14), das 3(15)-Africanen (7), α -Barbaten (26), β -Caryophyllen (20), Thujopsen (27), Aromadendren (28), β -Barbaten (29), β -Acoradien⁵⁵(30), 5-epi-Aristolochen⁵⁵ (31), Aristolochen⁵⁵ (32), Bicyclogermacren (33), 1 β ,10 β -4,6-Guaiadien (34), Z- γ -Bisabolen⁵⁵ (35), epi- α -Selinen^{56, 57, 58} (36) und die Alkohole Isoafricanol (16), Globulol (37), 1-Himachalen-4 β -ol⁴⁷ (38) und α -Bisabolol (39) isoliert werden. Außerdem waren die beiden Diterpene Kauren (40) und 7,13-Abietadien (41) im ätherischen Öl nachzuweisen⁵⁹.



Abbildung 32: Gaschromatogramm des ätherischen Öls von *Pellia epiphylla* an der Polysiloxan-Phase CpSil 5, 50°C/3°C/min⁻¹/230°C.

Isoafricanol (**16**) ist einer der Hauptpeaks im ätherischen Öl von *Pellia epiphylla*. Viele Komponenten des ätherischen Öls von *Pellia epiphylla* konnten bis jetzt noch nicht identifiziert werden, da ihre Konzentrationen zu gering und da sie in anderen ätherischen Ölen in isolierbarer Menge bislang nicht beobachtet wurden.



Abbildung 33: Isolierte und identifizierte Inhaltsstoffe des Lebermooses Pellia epiphylla.

4.3.1 Untersuchung der Sporogonen

Nach einer Anregung von Frank Cullmann auf einer Tagung (DECHEMA 1997, 9. Irseer Naturstofftage der DECHEMA e.V.), auf der er ein Poster vorstellte, das eine vergleichende Untersuchung der Gametophyten und Sporophyten von *Pellia epiphylla* beschrieb, wurden die Sporophyten von *Pellia epiphylla* gesammelt und untersucht. Die Wasserdampfdestillation der Sporophyten ergab ein deutlich unterschiedliches Gaschromatogramm zu dem der Gametophyten.



Abbildung 34: Gaschromatogramm des ätherischen Öls der Sporogonen des Lebermooses *Pellia epiphylla* an der Polysiloxan-Phase CpSil 5, 50° C/ 3° C min⁻¹/ 230° C.



Abbildung 35: Isolierte und identifizierte Inhaltsstoffe der Sporogonen des Lebermooses *Pellia epiphylla*.

Es wurden das 5-Africanen (9), 1-Africanen (10), β -Bourbonen (43), β -Elemen (44), β -Cubeben (45), 3(15)-Africanen (7), β -Caryophyllen (20), E- β -Farnesen (46), α -Humulen (21), Germacren D (47), Bicyclogermacren (33), δ -Cadinen (48), Isoafricanol (16), Leptographiol (18), Germacren-D-4-ol (49), 4β , 7β -1(10),5-Germacradien-11-ol (50) und α -Bisabolol (39) nachgewiesen.

4.4 Darstellung von Referenzsubstanzen durch chemische Transformation

Eine sehr effektive Methode zur Aufklärung der Inhaltsstoffe ätherischer Öle ist die Darstellung von Referenzsubstanzen durch chemische Derivatisierung oder Umlagerung einer leicht zugänglichen Substanz. Zur Analytik ätherischer Öle sind Referenzsubstanzen unerläßlich. Sie bilden nicht nur die Grundlage für eine GC-MS-Spektrenbibliothek, sondern ermöglichen in zweifelhaften Fällen auch eine Koinjektion mit der zu untersuchenden Verbindung auf verschiedenen gaschromatographischen Säulen. Ferner bieten sie die Option, durch Derivatisierung und Vergleich mit den entsprechenden Derivaten einer unbekannten Substanz entscheidend zu deren Strukturaufklärung beizutragen.

4.4.1 Säurekatalysierte Umlagerung von α-Gurjunen

Um die Hauptkomponente des Sesquiterpenbereichs des ätherischen Öls von *Pellia epiphylla* eindeutig aufzuklären, wurde α -Gurjunen (**51**) sauer umgelagert, da es in den beiden Stereozentren am C-1- und C-10-Atom der vermuteten Struktur des Guaians entsprechen sollte.



Die Umlagerung wurde in *n*-Hexan durch den Ionenaustauscher Amberlyst¹⁵ katalysiert. Nach 2 Stunden waren zwei Hauptprodukte entstanden, die sich nach der Untersuchung an den polaren Cyclodextrin-Säulen als vier Isomere entpuppten.

Die Trennung dieser vier Substanzen erfolgte mittels präparativer Gaschromatographie an Heptakis(6-O-tert.butyldimethylsilyl-2,3-di-O-methyl)-β-cyclodextrin. Es wurde sowohl die Vortrennung als auch die Aufreinigung an dieser Phase durchgeführt.

Eine sauer katalysierte Umlagerung wurde schon 1968 von Ehret und Ourisson⁶⁰ und 1987 von Friedel und Matusch⁶¹ mit α -Gurjunen (**51**) durchgeführt und die Umlagerungsprodukte untersucht. Friedel und Matusch hatten bei ihren Untersuchungen festgestellt, daß es sich bei dem von Ehret und Ourisson als Umlagerungsprodukt von α - Gurjunen beschriebenen Iso- α -Gurjunen A um ein Gemisch handelt, nämlich um die beiden C-4-epimeren 1(5),6-Guaiadiene, das 4 β ,10 β -1(5),6-Guaiadien (52) und das 4 α ,10 β -1(5),6-Guaiadien (53).

Bei den beiden anderen Hauptprodukten handelt es sich um $1\alpha, 10\beta-4, 6$ -Guaiadien (**54**), auch Isoguaien genannt und um $1\beta, 10\beta-4, 6$ -Guaiadien (**34**), Iso- α -Gurjunen B genannt, (wobei anzunehmen ist, daß es sich, bei der unter der Bezeichnung Iso- α -Gurjunen B veröffentlichten Verbindung, wiederum um das Gemisch der beiden 4,6-Guaiadiene handelt). Da sie als stabilste Produkte auch aus den beiden 1(5),6-Guaiadienen gebildet werden und nicht nur direkt aus dem α -Gurjunen (**51**), entstehen beide epimere Formen. Das $1\alpha, 10\beta-4, 6$ -Guaiadien (**54**) wurde von der Gruppe um Ferdinand Bohlmann aus den Wurzeln von *Parthenium hysterophorus* isoliert und eingehend NMR-spektroskopisch untersucht^{Fehler! Textmarke nicht definiert.}



Abbildung 36: Säurekatalysierte Umlagerung von α-Gurjunen (51)

Um zu bestätigen, daß die Struktur von 1 β ,10 β -4,6-Guaiadien (**34**), aus *Pellia epiphylla* isoliert, richtig ist, wurden die Kopplungskonstanten zwischen den Protonen an C-1 und an C-10 untersucht. Die gefundene Kopplungskonstante von J_{1 β -10 α}= 7,6 Hz entspricht der Theorie für *trans*-ständige Protonen in Ringsystemen⁶².



Abbildung 37: ¹H NMR-Spektrum von 1β,10β-4,6-Guaiadien (**34**).

Die Verbindungen **52** und **53** wurden in der Veröffentlichung von Ehret und Ourisson gemeinsam als Iso- α -Gurjunen A bezeichnet, was schon von Friedel und Matusch festgestellt wurde, und die Verbindungen **54** und **34** anscheinend gemeinsam als Iso- α -Gurjunen B. Das 1 α ,10 β -4,6-Guaiadien (**54**) ist die Hauptkomponente des ätherischen Öls des Lebermooses *Dumortiera hirsuta*⁶³ (Sw.) Nees, gesammelt in Brasilien, und das 1 β ,10 β -4,6-Guaiadien (**34**) ist die Hauptkomponente des ätherischen Öls des Lebermooses *Pellia epiphylla*, gesammelt in Jesteburg bei Hamburg.

4.4.2 Dehydratisierung von Guaiol

Um weitere Referenzsubstanzen für die Analytik ätherischer Öle zu erhalten, wurde Guaiol (**55**) (die Hauptkomponente des Guajakholzöls) dehydratisiert. Die Isolierung eines bisher nicht bekannten Sesquiterpen-Kohlenwasserstoffs, vermutlich cis- β -Guaien (**57**), direkt

aus dem Öl war nicht durchführbar, da sich einige Inhaltsstoffe offenbar in der Hitze des Injektors bei der präparativen Gaschromatographie umlagern.

Bei der Dehydratisierung entstanden, wie in der Literatur beschrieben⁶⁴, die beiden Sesquiterpene α -Guaien (56) und β -Guaien (57), wobei die interessierende Verbindung das β -Guaien (57) war.



Abbildung 38: Dehydratisierung von Guaiol (55)

Durch die Beziehung zum Guaiol (55) und durch das ¹H NMR-Spektrum konnte die Struktur und auch die Stereochemie sicher der Verbindung 57 zugeordnet werden.

4.4.3 Säurekatalysierte Umlagerung von α-Bulnesen

Eine Komponente des Guaiakholzöls, die aus dem ätherischen Öl mit präparativer Gaschromatographie isoliert werden konnte, ist β -Bulnesen (**59**). Um die nach dem ¹H NMR-Spektrum vermutete Struktur zu überprüfen, wurde α -Bulnesen (**58**) in *n*-Hexan mit einem sauren Ionenaustauscher (Amberlyst¹⁵) umgelagert. Nach einer Woche Rühren bei Raumtemperatur entstand als einziges Umlagerungsprodukt β -Bulnesen⁶⁵ (**59**).



Abbildung 39: Säurekatalysierte Umlagerung von α-Bulnesen (58).

4.4.4 Säurekatalysierte Umlagerung von β -Selinen

Um möglichst viele isomere Selinane zu erhalten und die neuen Verbindungen mit noch unbekannten Inhaltsstoffen ätherischer Öle zu vergleichen, wurde die säurekatalysierte Umlagerung von β -Selinen (64) durchgeführt.

 β -Selinen (64) ist in großen Mengen in dem ätherischen Öl der Selleriesamen enthalten und wurde daraus durch präparative Gaschromatographie isoliert.

Bei vollständiger Umlagerung über zwei Stunden mit dem sauren Ionenaustauscher Amberlyst¹⁵ entsteht als stabilstes Produkt das δ -Selinen (**65**). Es entstehen sehr viele isomere Selinene, wenn man die Umlagerung schon nach einer halben Stunde abbricht, allerdings ist β -Selinen (**64**) dann erst zu einem kleinen Teil umgesetzt, so daß man, um die nötigen Mengen für eine Isolierung und Strukturaufklärung der einzelnen Verbindungen zu erhalten, die Reaktion mehrfach wiederholen muß.

Aus β -Selinen (64) entstanden durch sauer katalysierte Umlagerung δ -Selinen (65), 3,7(11)-Selinadien⁶⁶ (66), 4(15),7(11)-Selinadien (γ -Selinen)⁶⁷ (67), 4(15),7-Selinadien⁶⁸ (68), 4,11-Selinadien⁶⁹ (63), 3,7-Selinadien (62), 3,6-Selinadien (69) und 4,7-Selinadien (70).



Abbildung 42: Säurekatalysierte Umlagerung von β-Selinen (64).

4.6 Inhaltsstoffe von einigen Vertretern der Porella-Spezies

4.6.1 Pinguisane

Inhaltsstoffe mit dem Pinguisan-Grundgerüst wurden in vielen Lebermoosen der Gattungen Metzgeriales wie *Aneura pinguis*⁷⁰ und Jungermanniales wie *Porella platyphylla*^{71, 72, 73}, *Ptychanthus striatus*⁷⁴, *Trocholejeunea sandvicensis*⁷⁵, *Ptilidium pulcherrimum*⁷⁶ und *Bryopteris filicina*⁷⁷ gefunden.



Abbildung 43: Neue und bekannte Inhaltsstoffe von Porella-Spezies mit Pinguisan-Grundgerüst

Bis jetzt wurden in höheren Pflanzen noch keine Substanzen mit Pinguisan-Grundgerüst nachgewiesen⁷⁸ und die Frage ihrer Biosynthese ist auch noch nicht abschließend geklärt, da die Bildung des Pinguisan-Gerüstes nicht mit der Isopren-Regel zu erklären ist.

Bei der Untersuchung des ätherischen Öls von *Porella arboris vitae* fiel im Gaschromatogramm ein Peak mit niedriger Retentionszeit auf, der leicht zu isolieren und in ausreichender Menge vorhanden war. Da das gesamte Öl von *Porella arboris vitae* nach der GC-MS-Analyse sehr interessant erschien, wurde es mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie in einzelne Fraktionen getrennt.

Die erste in nennenswerter Menge erhaltene Substanz war, wie erwartet, der uns unbekannte erste Peak des Chromatogramms. Nach der Analyse des ¹H NMR-Spektrums und des ¹H ¹H COSY's war klar, daß es sich um ein Epimer des α -Pinguisens (**71**)^{79, 80} handeln mußte. Um die Struktur dieser Substanz aufzuklären, mußte mehr isoliert werden, das hieß in diesem Fall auch aus anderen Ölen, da das Öl von *Porella arboris vitae* als Quelle erschöpft war. Es wurden ungefähr zwei Kilogramm des Lebermooses *Porella platyphylla* destilliert und das gewonnene ätherische Öl mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie aufgetrennt, um genug Substanz für eine weitergehende NMR-Untersuchung zu gewinnen. Anhand des NOESY-Spektrums, nachdem ¹³C NMR, HMQC und HMBC die Struktur bestätigt hatten, konnte festgestellt werden, daß es sich um das 1*epi*- α -Pinguisen (**72**) handeln mußte.

Im ¹H NMR-Spektrum von **72** erkennt man zwei tertiäre Methylgruppen bei einer chemischen Verschiebung von d0.87 und d0.95 und zwei sekundäre Methylgruppen bei d0.91 und d1.08 jeweils zum Dublett aufgespalten. Außerdem sind die olefinischen Protonen am C-10 und C-11 sehr charakteristisch für eine Ethenylgruppe aufgespalten. Die beiden Protonen am C-11-Atom und auch das einzelne Proton am C-10 spalten jeweils auf zu einem Dublett von einem Dublett auf. Dadurch daß die beiden Doppelbindungen (6, 10) konjugiert sind, absorbiert das olefinische Proton am C-10 stark tieffeld-verschoben bei d5.82, die Protonen am C-11 der exocyclischen Doppelbindung sind bei d4.92 und d4.95 zu finden und das olefinische Proton am C-7 taucht bei d5.29 ppm auf. Das isolierte Methinproton am C-5 absorbiert bei d2.42 zu einem Quartet aufgespalten und für die isolierte Methylengruppe am C-8 findet man Signale bei d1.83 und bei d2.17 ppm. Die Zuordnung der Protonen zu den Kohlenstoffatomen erfolgte über ein HMQC-Spektrum und die Struktur wurde durch eine HMBC-Messung bestätigt. Die relative Konfiguration der Verbindung wurde über eine NOESY-Untersuchung bestimmt.

Im NOESY erkennt man eine Korrelation zwischen der C-13-Methylgruppe und dem *a*ständigen Proton am C-8, was nur möglich ist, wenn die C-13-Methylgruppe auch *a*ständig ist. Alle anderen NOESY-Kopplungen bestätigen die Struktur des 1-*epi*- α -Pinguisens (72).



Abbildung 44: ¹H NMR-Spektrum von 1-*epi*-α-Pinguisen (72)

Die Hauptkomponente der Lebermoose *Porella arboris vitae* und *Porella platyphylla* ist das Pinguisanin $(73)^{81}$, das sich in isoliertem Zustand in Deuterochloroform (CDCl₃) in Isopinguisanin umlagert, wobei die Umlagerungsreaktion reversibel ist.


Abbildung 45: Umlagerung von Pinguisanin (73) in Isopinguisanin (74).

Ein weiterer Inhaltsstoff des ätherischen Öles von *Porella arboris vitae* ist das Pinguisenen (**75**)⁷⁴, das man wohl als Artefakt bezeichnen muß, da es im Öl nur in geringen Mengen vorhanden ist, aber bei mehrmaliger Trennung des Öls mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie in ausreichender Menge zu isolieren ist. Offentsichtlich entsteht Pinguisenen (**75**) erst im Injektor des Gaschromatographen. Ein möglicher Vorläufer des Pinguisenens (**75**), Deoxopinguison (**76**), ist in großem Maße in dem ätherischen Öl zu finden.



Abbildung 46: Deoxopinguison (76) und Pinguisenen (75).

Es wurde erwartet, daß eine der Pinguisan-Fraktionen Pinguison (**77**)^{82, 83, 84} enthält, wie es für *Porella*-Spezies beschrieben ist, stattdessen wurde jedoch Isopinguison (**78**) isoliert, das noch nicht beschrieben wurde.



Abbildung 47: Pinguison (77) und Isopinguison (78).

Daß es sich um Isopinguison (**78**) und nicht um Pinguison (**77**) handeln muß, erkennt man deutlich schon am ¹H NMR-Spektrum. Die Aufspaltung der Protonen am C-1 und am C-3 ergibt beim Isopinguison (**78**), dadurch daß sie isoliert sind, für C-1 ein Quartet und für die beiden Methylenprotonen jeweils ein Dublett. Beim Pinguison (**77**) koppeln die Methylenprotonen am C-2 mit dem Methinproton am C-1 zu Multipletts.

Im ¹H NMR-Spektrum erkennt man zwei tertiäre Methylgruppen bei einer chemischen Verschiebung von d 0.93 und d 0.96 und zwei sekundäre Methylgruppen, jeweils zu einem Duplett aufgespalten, bei d 0.97 und d 1.18 ppm. Die isolierten Methylenprotonen am C-3 sind bei d 2.11 und d 2.34 ppm zu finden, jeweils zu einem Dublett mit der Kopplungskonstante J = 18.3 Hz aufgespalten. Die beiden Methinprotonen am C-1 (d 2.42) und C-5 (d 2.53) sind jeweils zu einem Quartet aufgespalten. Die Protonen der Methylengruppe am C-8 erscheinen jeweils als Dublett und absorbieren bei d 2.51 und 2.68 mit jeweils einer geminalen Kopplungskonstante von 16.3 Hz. Die Protonen des Furanrings erkennt man bei einer chemischen Verschiebung von d 6.23 und d 7.29 ppm zu Dubletts aufgespalten mit einer Kopplungskonstante J = 2.0 Hz.

Die Zuordnung der Protonen erfolgte über das ¹H ¹H-COSY und das ¹H ¹³C-COSY.



Abbildung 48: ¹H NMR-Spektrum von Isopinguison (78)

Bei der Untersuchung der *Porella* Spezies *Porella obtusata* konnten Bryopterin A (**80**) und Dihydrobryopterin A (**81**) identifiziert werden. Bryopterin A (**80**) wurde zuerst aus dem panamesischen Lebermoos *Bryopteris filicina* isoliert und identifiziert werden⁸⁵.

Dihydrobryopterin A (**81**) wurde bis jetzt noch nicht beschrieben. Seine Struktur kann aber sowohl durch die chemische Beziehung zum Bryopterin A (**80**), als auch durch die spektroskopischen Untersuchungen als gesichert angesehen werden.

Im ¹H NMR-Spektrum von **81** erkennt man eine tertiäre Methylgruppe bei d 0.76 und die Dubletts von zwei sekundären Methylgruppen bei d 0.89 und d 1.15 ppm. Ferner sind in dem Bereich von d 1.61 bis d 2.02 ppm zwei Multipletts der C-2- und C-3-Methylengruppen zu finden. Bei d 2.15 ppm liegt das Methinproton H-1 und bei einer chemischen Verschiebung von d 2.56 ppm das Methinproton H-5 beide ebenfalls zu Multipletts aufgespalten. Die Protonen der isolierten C-8-Methylengruppe absorbieren als Dubletts bei d 2.73 und d 3.23 ppm mit einer geminalen Kopplungskonstante von J = 17.7Hz. Die tertiäre Methylgruppe H-16 ist durch den Einfluß des Sauerstoffs stark tieffeldverschoben und liegt bei d 3.70 ppm. Die Protonen des Furanringes findet man bei d 6.20 ppm für H-10 und unter dem Lösungsmittelpeak (CHCl₃) bei d 7.26 ppm für H-11.



Abbildung 49: ¹H NMR-Spektrum von Dihydrobryopterin A (81)

Die Zuordnung der Protonen erfolgte durch ein HMQC-Spektrum und die Struktur konnte durch ein HMBC-Spektrum bestätigt werden.

Um die spektroskopischen Daten zu bestätigen, wurde Bryopterin A, das aus *Porella obtusata* in großen Mengen isolierbar ist, hydriert. Durch die Hydrierung wurde die Lage der Ester-Gruppe und die Stereochemie der Kohlenstoffatome C-1, C-4 und C-9 bestimmt.



Abbildung 50: Hydrierung des Bryopterin A (**80**); Oben: Hydrierungsprodukte des Bryopterin A (**80**) an der Polysiloxan-Säule CpSil5, 50°C/ 3°C min⁻¹/230°C; Unten: Koinjektion von Dihydrobryopterin A (**81**) mit den Hydrierungsprodukten von **80** an der Polysiloxan-Säule CpSil5, 50°C/ 3°C min⁻¹/230°C.



Die beiden Hydrierungsprodukte sind zu gleichen Teilen entstanden und durch Koinjektion mit isoliertem Dihydrobryopterin A (81) konnte sicher gestellt werden, daß 81 auch wirklich einem der Hydrierungsprodukte entspricht.



Abbildung 51: Partielle Hydrierung von Bryopterin A (80)

Bis auf die Konfiguration am C-5 waren somit alle Strukturparameter für **81** geklärt. Um die Frage nach der Konfiguration an C-5 zu klären, wurde ein NOESY-Spektrum von **81** aufgenommen.

Im NOESY-Spektrum erkennt man, daß die C-15-Methylgruppe mit der C-14-Methylgruppe und dem **b**-ständigem Proton am C-3 koppelt, was auf eine **b**-Stellung der C-15-Methylgruppe hinweist und zusammen mit den anderen Kopplungen die Struktur des Dihydrobryopterin A (**81**) bestätigt.

4.6.2 Inhaltsstoffe des Lebermooses Porella arboris vitae

Porella arboris vitae ist ein Lebermoos, das in Italien - Gran Paradiso - im Oktober 1995 am Cogni in 1700 m Höhe gesammelt wurde. Diese *Porella* Art^{86, 87, 88, 89} gehört zu dem *Porella vernicosa* Komplex, zu dem außerdem die Lebermoose *Porella gracillima*, *Porella fauriei*, *Porella obtusata* ssp. *macroloba*, *Porella roellii* und *Porella vernicosa* gehören.

Allen gemein ist, daß sie eine sehr stark scharf-schmeckende Substanz produzieren, welches eine antimicrobielle, antifungische, piscidale und Pflanzenwachstum hemmende Wirkung hat, das Polygodial $(79)^{90}$.



In Porella arboris vitae konnten folgende Substanzen zum

Teil durch GC-MS-Vergleich, zum Teil durch die Isolierung und spektroskopische Untersuchung, identifiziert werden. Es wurden 1-*epi*- α -Pinguisen (72), β -Elemen (44), α -Pinguisen (71), Cyclofarnesa-5(14),8,10-trien⁹¹ (83), Aristolochen (32), Valencen (85), *epi*- α -Selinen (36), Pinguisenen (75), Deoxopinguison (76), Isopinguisanin (74), Pinguisanin (73) und Isopinguison (78) identifiziert.



Abbildung 52: Gaschromatogramm des ätherischen Öls von *Porella arboris vitae* an der Polysiloxan-Säule CpSil5, 50°C/ 3°C min⁻¹/230°C







//







83





36

H











78

74

Abbildung 53: Identifizierte Inhaltsstoffe des Lebermooses Porella arboris vitae.

73

4.6.3 Identifizierte Inhaltsstoffe des ätherischen Öls von Porella obtusata

Porella obtusata (Tayl.) wurde am 9.5.1996 in Frankreich in Massif de Maures, Collobriers, Chartuna de la Verne, auf einem Felsen und auch am Fuße dieses Felsens gefunden.



Abbildung 54: Gaschromatogramm des ätherischen Öls von *Porella obtusata* an der Polysiloxan-Säule CpSil5, 50°C/ 3°C min⁻¹/230°C

Es konnten in dem durch Wasserdampfdestillation gewonnenen ätherischen Öl folgende Verbindungen nachgewiesen werden: Pentalenen (5), 1-*epi*- α -Pinguisen (72), β -Bourbonen (43), β -Elemen (44), β -Caryophyllen (20), α -Pinguisen (71), Cyclofarnesa-5(14),8,10-trien⁹¹ (83), Germacren D (47), Isolepidozen (84), Deoxopinguison (76), 4 β ,7 β -1(10),5-Germacradien-11-ol (50), Bryopterin A (80), Dihydrobryopterin A (81).



Abbildung 55: Identifizierte Inhaltsstoffe des Lebermooses Porella obtusata.

4.6.4 Identifizierte Inhaltsstoffe des Lebermooses Porella platyphylla

Das Lebermoos *Porella platyphylla* wurde am 1.5.1996 in Urach - Hohenwittlingen (Baden-Würtemberg) am Sarafelsen gesammelt und bestimmt. Das ätherische Öl wurde durch Wasserdampfdestillation gewonnen und mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie fraktioniert und einzelne Inhaltsstoffe isoliert.



Abbildung 56: Gaschromatogramm des ätherischen Öls von *Porella platyphylla* an der Polysiloxan-Säule CpSil5, 50°C/ 3°C min⁻¹/230°C.

Folgende Substanzen wurden nachgewiesen: 1-*epi*- α -Pinguisen (72), β -Elemen (44), α -Pinguisen (71), E- β -Farnesen (45), Cyclofarnesa-5(14),8,10,-trien⁹¹ (83), Germacren D (47), Isolepidozen (84), Deoxopinguison (76), 4 β ,7 β -1(10),5-Germacradien-11-ol (50), Isopinguisanin (74), Pinguisanin (73) und Isopinguison (78).



Abbildung 57: Identifizierte Inhaltsstoffe des Lebermooses Porella platyphylla

5. Zusammenfassung

Die Terpene bilden eine große Naturstoffklasse und sind häufig und in großer struktureller Vielfalt Bestandteile der aus Pflanzen gewonnenen Öle. Die größte Gruppe unter den terpenoiden Naturstoffen bilden die Sesquiterpene mit weit über 2000 Verbindungen.

Die Analytik der Sesquiterpene mit ihren aus 15 Kohlenstoff-Atomen aufgebauten acyclischen, mono-, bi-, tri- und tetracyclischen Grundgerüsten, hat in den letzten beiden Jahrzehnten, bedingt durch die Einführung chromatographischer Trennverfahren und empfindlicher physikalischer Methoden zur Strukturaufklärung, zu neuen Erkenntnissen geführt.

Lebermoose sind eine reichhaltige Quelle für noch unbekannte und ungewöhnliche Sesquiterpene. Zwar ist die Isolierung dieser Substanzen oft mühselig, aber die Aussicht auf interessante Verbindungen dann doch sehr lohnend.

In dem Lebermoos *Pellia epiphylla* konnten 1-Africanen (**10**), 2-Africanen (**8**), 3-Africanen (**14**) und der Alkohol African-6-ol (**17**) als bisher unbekannte Verbindungen mit Africanan-Grundgerüst identifiziert werden.

Ferner konnte der Africanan-Kohlenwasserstoff 1,5-Africadien (**11**) und der Africanan-Alkohol 1-Africanen-6-ol (**12**) aus der Verbenaceae *Lippia integrifolia*, als ebenfalls bisher unbekannte Verbindungen, isoliert und identifiziert werden,.

Aus *Lippia integrifolia*, die als Heilpflanze in Süd- und Mittelamerika verwendet wird, konnte außerdem 3(15),6-Asteriscadien (**19**) isoliert und identifiziert werden. Das Asteriscan-Grundgerüst war bisher nur in *Asteriscus graveolens* als Asteriscanolid und in *Lippia integrifolia* als Asteriscan-Alkohol beschrieben.

Eine Methode der Strukturaufklärung durch chemische Methoden beruht auf der säurekatalysierten Umlagerung von unbekannten in solche mit bekannter Struktur und umgekehrt.

Die Hauptkomponente im Sesquiterpen-Bereich des ätherischen Öls des Lebermooses *Pellia epiphylla* konnte durch säurekatalysierte Umlagerung von α -Gurjunen (**51**) als 1 β ,10 β -4,6-Guaiadien (**34**) sicher bestimmt werden.

Ebenso konnte 3(15)-Africanen (7), dessen absolute Konfiguration bekannt ist, in 2-Africanen (8) und 3-Africanen (14) überführt werden. Die säurekatalysierte Umlagerung von β -Selinen (64) führte zu vielen bisher unbekannten und teilweise noch nicht beschriebenen isomeren Selinenen. Die Daten, die durch die Auswertung der Spektren aus diesen Verbindungen erhalten werden konnten, waren eine große Hilfe bei der Identifizierung der Inhaltsstoffe ätherischer Öle.

Eine weitere große Gruppe an Sesquiterpenen, die in dieser Arbeit untersucht wurden, sind die Pinguisane, die für Lebermoose der *Porella*-Spezies typisch sind.

Es konnten aus den Lebermoosen *Porella arboris vitae*, *Porella obtusata* und *Porella platyphylla* die unbekannten Pinguisane 1-epi- α -Pinguisen (72), Isopinguison (78) und Dihydrobryopterin A (81) isoliert und ihre Struktur aufgeklärt werden.



Summary

Terpenes represent a large group of natural compounds. Very often they occurr as components of the essential oils of plants and can be found in a remarkable variety of structures. The largest group of natural terpenoid compounds consists of the sesquiterpenes with about 2000 compounds.

Because of the improved chromatographic methods for isolation and spectroscopic methods for identification of single compounds, the analysis of sesquiterpenes, with their acyclic, mono-, bi-, tri- and tetracyclic skeletons, led to a lot of new discoveries in the last 20 years.

Liverworts are a rich source for unusual and unknown sesquiterpenes, but the isolation of the relevant substances often requires substantial efforts.

From the liverwort *Pellia epiphylla* 1-africanene (**10**), 2-africanene (**8**), 3-africanene (**14**) and the alcohol african-6-ol (**17**) were identified. These components have never been found before in nature.

As unknown compounds with africanane skeleton the hydrocarbon 1,5-africadiene (11) and the alcohol 1-africanene-6-ol (12) could be isolated and identified in *Lippia integrifolia* (Verbenaceae).

The new 3(15)-asteriscadiene (**19**) could also be identified in the essential oil of *Lippia integrifolia*, which is used in South- and Central-America as a medicinal plant. Until now the asteriscane-skeleton is only found in *Asteriscus graveolens* as astericanolide and in *Lippia integrifolia* as an asteriscane alcohol.

Chemical correlations, for example the acid catalysed rearrangement of known compounds into unknown structural isomers and of unknown compounds into known structural isomers are important for structural elucidation and were used extensively.

Thus the main component of the sesquiterpene fraction of the essential oil of *Pellia epiphylla* could be identified on account of the acid catalysed rearrangement of α -gurjunene (**51**) into 1 β ,10 β -4,6-guaiadiene (**34**).

Furthermore 3(15)-africadiene (7), with known absolute configuration, was rearranged to 2-africanene (8) and 3-africanene (14).

The acid catalysed rearrangement of β -selinene (64) provides a series of sofar unknown isomers with eudesmane-skeleton. The spectroscopic data of these substances proved to be very helpful for the identification of components of the investigated essential oils.

Another big group of sesquiterpenes, which is analysed in this dissertation, consists of compounds with pinguisane-skeleton. The pinguisane-skeleton is typical for the essential oil of the liverwort species *Porella*.

The unknown pinguisanes 1-*epi*- α -pinguisene (72), isopinguisone (78) and dihydrobryopterin A (81) have been isolated from the essential oil of *Porella arboris vitae*, *Porella obtusata* and *Porella platyphylla*. Their structure could be derived from their spectroscopic data and by chemical methods.

6. Experimenteller Teil

Pflanzenmaterial

Die in dieser Arbeit untersuchten Lebermoose, *Porella arboris vitae*, *Porella obtusata*, *Porella platyphylla*, *"Plagiochila verano*" (Brasilien), wurden von Dr. H. Muhle, Universität Ulm, gesammelt und identifiziert. Das ätherische Öl der Verbenaceae *Lippia integrifolia* wurde von Dr. D. Joulain, Robertet S.A., Frankreich bzw. von C.A. Guzmàn, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de Cordoba, 5000 Cordoba, Argentinien, zur Verfügung gestellt.

Porella arboris vitae wurde im Gran Paradiso-Nationalpark, Italien, im September 1995 von Dr. H. Muhle gesammelt.

Porella obtusata (Tayl.) wurde am 9.5.1996 in Chartuna de la Verne auf einem Felsen wachsend von Dr. H. Muhle gesammelt. Chartuna de la Verne liegt im Massif de Maures in den Collobriers / Frankreich.

Porella platyphylla wurde am 1.5.1996 gesammelt am Sarafelsen in Urach-Hohenwittlingen (Baden-Württemberg).

"*Plagiochila verano*" wurde im April 1996 von Dr. H. Muhle in Brasilien gesammelt, ist aber nicht endgültig bestimmt.

Pellia epiphylla wurde das ganze Jahr über in Jesteburg und Trittau bei Hamburg gesammelt.

Gewinnung der ätherischen Öle aus den Lebermoosen

Die Lebermoose wurden sortiert, in feuchtem Zustand zerkleinert und dann einer ungefähr zweistündigen Wasserdampfdestillation unterzogen. Das ätherische Öl wurde in 1 ml *n*-Hexan aufgefangen.

Kapillargaschromatographie

Es wurden die Geräte Fractovap 2101AC, 2150 und 4160 der Firma Carlo Erba, sowie ein Micromat 412 der Firma Orion verwendet. Alle Geräte waren mit Flammenionisationsdetektoren und Splitinjektoren ausgestattet, als Trägergas diente Wasserstoff. Die Aufzeichnung und Integration erfolgte mit den Integratoren D-2000 D-2500 der Firma Merck-Hitachi, sowie mit einem HP 3390 A der Firma Hewlett-Packard.

Präparative Gaschromatographie

Zur präparativen Gaschromatographie wurde ein Varian 1400 Gaschromatograph benutzt, der mit verschiedenen präparativen Säulen ausgestattet werden konnte. Es wurden in dieser Arbeit die folgenden Säulen eingesetzt:

- (SE-30): 1.85 m (4.3 mm i.d.) "stainless steel"-Säule (Silicosteel, Amchro), als stationäre Phase diente 10% Polysiloxan SE-30 auf Chromsorb W-HP.

- Heptakis(2,6-di-*O*-methyl-3-*O*-pentyl)- β -cyclodextrin (2,6-Me-3-Pe)- β -CD): 1.8m (4.3 mm i.d.) "stainless steel"-Säule (Silicosteel, Amchro), als stationäre Phase diente 5% Heptakis(2,6-di-*O*-methyl-3-*O*-pentyl)- β -cyclodextrin, gelöst in dem Polysiloxan OV1701(1:1; w/w), auf Chromosorb W-HP.

Heptakis(6-*O-tert*.hexyldimethylsilyl-2,3-di-*O*-methyl)-β-cyclodextrin (6Tx-2,3-Me)-β-CD): 2.0 m (5.3 mm i.d.) "stainless steel"-Säule (Silicosteel, Amchro), 2.5% Heptakis(6-*O-tert*.hexyldimethylsilyl-2,3-di-*O*-methyl)-β-cyclodextrin, gelöst in dem Polysiloxan SE-52 (20:80; w/w) auf Chromsorb G-HP.

Helium diente in allen Fällen als Trägergas mit einer Flußrate von 120 ml/min. Die Fraktionen wurden in Teflonschläuchen aufgefangen, die durch ein Bad aus flüssigem Stickstoff gekühlt wurden.

NMR-Spektroskopie

Die Messungen sämtlicher Spektren wurden an den Geräten WM 400 (¹H: 400 MHz, ¹³C: 100,62 MHz) und DRX 500 (¹H: 500 MHz, ¹³C: 125,77 MHz) der Firma Bruker durchgeführt. NMR-Spektren wurden in CDCl₃ und C₆D₆ mit TMS als internem Standard aufgenommen.

GC-MS

Electronenstoß (70 eV) GC-MS-Messungen wurden an einem Hewlett-Packard HP 5890 Gaschromatographen, gekoppelt mit einem VG Analytical VG 70-250S Massenspektrometer, durchgeführt.

Methoden

Dehydratisierung

Eine Lösung von 0.5 mg der zu dehydratisierenden Substanz in 0.5 ml Pyridin wird auf 0°C gekühlt. Zu dieser Lösung wird ein Tropfen Thionylchlorid zugegeben und drei Minuten bei 0°C gerührt. Um die Reaktion zu beenden, wird jeweils 1ml *n*-Hexan und Wasser zugegeben und die organische Phase noch dreimal mit jeweils 1 ml Wasser gewaschen. Die Dehydratisierungsprodukte befinden sich in der organischen Phase und können direkt analysiert werden.

Hydrierung

Zu einer Lösung von 0.5 mg der zu hydrierenden Substanz in 1 ml *n*-Hexan wird eine kleine Spatelspitze des Palladium/Kohle-Katalysators zugegeben und ungefähr 1 Minute H₂-Gas durch die Suspension geleitet. Die Suspension wird anschließend, je nach gewünschtem Produkt, 15 Minuten (*partielle Hydrierung*) bis zu zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei H₂-Gas einige Male eingeleitet wird, um den Überschuß an Wasserstoff sicherzustellen. Nach Beendigung der Reaktion wird der Katalysator über Kieselgur verschiedener Korngrößen abfiltriert und mit *n*-Hexan nachgewaschen.

5-Africanen (9)

9 wurde aus dem ätherischen Öl von *Pellia epiphylla* und *Lippia integrifolia* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

 α^{D}_{25} = - 75, (c = 0.3 g/100 ml cDCl₃)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 0.27 (dd, 1H, H-8α, J = 4.1 Hz, J = 5.1 Hz), 0.68 (dd, 1H, H-8β, J = 4.1 Hz, J = 8.1 Hz), 0.75 (m, 1H, H-9β), 0.81 (s, 3H, H-13), 0.96 (s, 3H, H-14), 0.98 (d, 3H, H-15, J = 6.6 Hz), 1.05 (m, 1H, H-10), 1.15 (s, 3H, H-12), 1.24 (m, 2H, H-1), 1.69 (m, 2H, H-10 und H-3), 1.85 (m, 2H, H-2 und H-4), 2,38 (m, 1H, H-4), 5.53 (dd, 1H, H-5, J = 4.1 Hz, J = 2.0 Hz) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): *d* = 18.5 (q, C-12), 18.5 (s, C-7), 21.4 (t, C-8), 22.1 (d, C-9), 28.1 (q, C-15), 29.2 (q, C-13), 29.9 (q, C-14), 33.2 (s, C-11), 38.8 (t, C-10), 41.4 (t, C-1), 41.8 (d, C-3), 44.2 (t, C-4), 48.9 (d, C-2), 123.9 (d, C-5), 125.8 (s, C-6) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV), *m*/*z* (rel. int.): 204 [M]⁺ (52), 189 (51), 175 (16), 161 (40), 147 (45), 133 (100), 119 (70), 105 (78), 91 (79), 77 (40), 69 (23), 55 (54), 41 (90).

3(15)-Africanen (7)

7 wurde aus dem ätherischen Öl von *Pellia epiphylla* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

 α^{D}_{25} = + 89 (c = 0.2 g/100 ml cDcl₃)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 0.19 dd, (1H, H-8 α , J = 4.1 Hz, J = 5.1 Hz), 0.51 (m, 1H, H-9 β), 0.53 (dd, 1H, H-8 β , J = 4.1 Hz; J = 8.1 Hz), 0.89 (s, 3H, H-13), 0.95 (s, 3H, H-12), 1.04 (s, 3H, H-14), 1.01 (m, 1H, H-1), 1.05 (m, 1H, H-10), 1.30 (m, 1H, H-6), 1.58 (m, 1H, H-5), 1.66 (m, 1H, H-5), 1.72 (m, 1H, H-1), 2.25 (m, 1H, H-4), 2.38 (m, 1H, H-4), 2.42 (m, 1H, H-2), 4.71 (bs, 1H, H-15), 4.87 (bs, 1H, H-15) ppm.

¹³C'NMR (100 MHz, CDCl₃): *d* = 18.97 (s, C-7), 20.49 (q, C-12), 22.02 (d, C-9), 24.07 (q, C-13), 23.39 (t, C-8), 27.71 (t, C-5), 33.63 (s, C-11), 33.66 (t, C-4), 33.88 (q, C-14), 42.21 (d, C-2), 43.19 (t, C-10), 51,24 (t, C-1), 52.65 (d, C-6), 104.37 (t, C-15), 157.8 (s, C-3) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV), *m/z* (rel. int.): 204 [M]⁺ (20), 189 (30), 162 (45), 133 (52), 119 (38), 107 (86), 93 (64), 91 (62), 79 (68), 69 (42), 55 (68), 41 (100).

2-Africanen (8)

8 wurde aus dem Reaktionsgemisch der säurekatalysierten Umlagerung von 3(15)-Africanen (7) mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 2°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

 α^{D}_{20} = + 30, (c = 0.01 g/100 ml cDcl₃)

¹H·NMR (400 MHz, CDCl₃): *d* = 0.17 (dd, 1H), 0.46 (m, 1H), 0.50 (m, 1H), 0.87 (s, 3H), 0.89 (s, 3H), 0.92 (s, 3H), 1.09 (dd, 1H), 1.60 (m, 1H), 1.64 (s, 3H), 1.73 (bd, 1H), 1.74-1.83 (m, 3H), 2.13 (m, 1H), 2.24 (bd, 1H), 2.31 (m, 1H) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV), *m*/*z* (rel. int.): 204 [M]⁺ (30), 189 (30), 175 (10), 162 (100), 147 (55), 133 (45), 119 (35), 105 (50), 91 (48), 79 (35), 67 (18), 55 (42), 41 (55).

3-Africanen (14)

14 wurde aus dem Reaktionsgemisch der säurekatalysierten Umlagerung von 3(15)-Africanen (7) mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 2°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

 α^{D}_{20} = - 72, (c = 0.03 g/100 ml cDCl₃)

¹H·NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 0.20 (bs, 1H), 0.52 (m, 2H), 0.85 (dd, 1H), 0.89 (s, 3H), 0.98 (s, 3H), 1.03 (s, 3H), 1.14 (m, 1H), 1.59 (s, 3H), 1.61 (m, 1H), 1.73 (m, 1H), 1.82 (m, 1H), 2.10 (m, 1H), 2.29 (m, 1H), 2.58 (m, 1H), 5.30 (bs, 1H) ppm. GC-MS (EI, 70 eV), m/z (rel. int.): 204 [M]⁺ (52), 189 (57), 175 (30), 161 (33), 147 (30), 133 (48), 119 (60), 107 (100), 91 (72), 79 (57), 69 (50), 55 (64), 41 (83).

African-6-ol (17)

17 wurde aus dem ätherischen Öl von *Pellia epiphylla* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

 $\alpha^{D}_{25} = +22 \ (c = 0.1 \ g/100 \ ml \ cDcl_{3})$

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 0.27 (dd, 1H, H-8β, J = 8.1 Hz, J = 4.1 Hz), 0.66 (dd, 1H, H-8α, J = 4.1 Hz, J = 5.1 Hz), 0.79 (m, 1H, H-9β), 0.84 (s, 3H, H-13), 0.98 (s, 3H, H-14), 0.99 (m, 1H, H-1), 1.02 (d, 3H, H-15, J = 6.1 Hz), 1.03 (s, 3H, H-12), 1.05 (m, 1H, H-10), 1.09 (m, 1H, H-2), 1.31 (m, 1H, H-3), 1.35 (m, 1H, H-4), 1.38 (m, 1H, H-1), 1.47 (m, 2H, H-10 und H-5), 1.53 (m, 1H, OH), 1.68 (m, 1H, H-4), 1.97 (m, 1H, H-5) ppm.

¹³C[•]NMR (100 MHz, CDCl₃): *d* = 15.2 (t, C-8), 18.9 (q, C-12), 22.2 (d, C-9), 23.5 (s, C-7), 26.7 (q, C-15), 28.2 (q, C-13), 29.1 (q, C-14), 32.7 (t, C-4), 33.3 (s, C-11), 38.9 (t, C-5), 41.2 (t, C-10), 41.66 (t, C-1), 43.2 (d, C-3), 54.91 (d, C-2), 83.3 (s, C-6) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV), *m*/*z* (rel. int.): 222 [M]⁺ (1), 204 (10), 189 (12), 179 (5), 161 (8), 147 (11), 137 (15), 125 (100), 119 (15), 107 (18), 95 (16), 91 (18), 81 (16), 69 (20), 55 (32), 41 (52).

1-Africanen (10)

10 und **11** wurden aus dem ätherischen Öl von *Lippia integrifolia* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 2°C min⁻¹, 180°C, isoliert. Zur Trennung der beiden Africanene **11** und **10** wurde anschließend die Cyclodextrin-Phase Heptakis(6-*O*-*tert*.hexyldimethylsilyl-2,3-di-*O*-methyl)- β -cyclodextrin, bei einer Temperatur von 90°C, benutzt.

 $a_{25}^{D} = +95$, (c = 0.2 g/100 ml cDCl₃);

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 0.27 (dd, 1H, H-8 α , J = 4.1 Hz, J = 5.1 Hz), 0.48 (dd, 1H, H-8 β , J = 4.1 Hz, J = 8.1 Hz), 0.63 (m, 1H, H-9 β), 0.93 (s, 3H, H-13), 0.94 (s, 3H, H-12), 0.98 (d, 3H, H-15, J = 6.6 Hz), 1.05 (s, 3H, H-14), 1.05 (m, 1H, H-4 α), 1.55 (m, 1H, H-10 α), 1.60 (m, 1H, H-5 β), 1.69 (m, 1H, H-10 β), 1.72 (m, 1H, H-5 α), 1.82 (m, 1H, H-4 β), 2.30 (m, 1H, H-3 β), 2.44 (m, 1H, H-6 α), 4.89 (dd, 1H, H-1, J = 4.5 Hz; allylische Kopplung zu H-3, J = 2.0 Hz; long-range Kopplung zu H-6) ppm.

¹³CNMR (100.62 MHz, CDCl₃): d = 18,1 (d, C-9), 20.6 (q, C-15), 21.1 (q, C-14), 21.8 (t, C-8), 22.6 (s, C-7), 26.4 (t, C-5), 28.0 (q, C-12), 33.0 (q, C-13), 37.3 (s, C-11), 37.3 (t, C-4), 40.6 (t, C-10), 40.9 (d, C-3), 46.4 (d, C-6), 129.0 (d, C-1), 145.9 (s, C-2) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV), m/z (rel. int.): 204 $[M]^+$ (22), 189 (30), 147 (35), 135 (100), 121 (53), 105 (76), 91 (50), 81 (32), 79 (30), 77 (28), 69 (24), 67 (23), 65 (16), 55 (42), 41 (68). $C_{15}H_{24}$: kalkuliert 204.1878, gefunden 204.1885 (MS)

1,5-Africadien (11)

 $a_{25}^{D} = +44$, (c = 0.05 g/100 ml cDCl₃);

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 0.42 (dd, 1H, H-8 α , J = 4.1 Hz, J = 5.1 Hz), 0.75 (dd, 1H, H-8 β , J = 4.1 Hz, J = 8.1 Hz), 0.83 (m, 1H, H-9 β), 0.99 (s, 3H, H-13), 1.04 (d, 3H, H-15, J = 7.1 Hz), 1.15 (s, 3H, H-14), 1.21 (dd, 1H, H-10 α , J = 4.1 Hz, J = 10.2 Hz), 1.20 (s, 3H, H-12), 1.91 (m, 1H, H-4 α), 1.95 (m, 1H, H-10 β), 2.49 (ddd, 1H, H-4 β , J = 3.0 Hz, J = 8.1 Hz, J = 16.8 Hz), 2.72 (dq, 1H, H-3 β , J = 3.0 Hz, J = 7.1 Hz), 5.05 (s, 1H, H-1), 5.96 (dd, 1H, H-5, J = 1.5 Hz, J = 4.5 Hz) ppm.

¹³C NMR (100.62 MHz, CDCl₃): d = 19.5 (s, C-7), 18.8 (q, C-13), 22.8 (t, C-8), 27.6 (q, C-14), 28.0 (q, C-15), 28.4 (q, C-12), 35.0 (d, C-9), 35.6 (s, C-11), 39.4 (t, C-4), 39.8 (d, C-3), 44.1 (t, C-10), 129.5 (d, C-1), 134.7 (d, C-5), 145.6 (s, C-2), 149.2 (s, C-6) ppm. GC-MS (EI, 70 eV), m/z (rel. int.): 202 [M]⁺ (66), 187 (66), 173 (10), 159 (85), 145 (95), 131 (100), 119 (32), 105 (44), 91 (46), 77 (30), 55 (26), 41 (50). C₁₅H₂₂ : kalkuliert 202.1722, gefunden 202.1735 (MS).

1-Africanen-6-ol (12)

12 wurde isoliert aus dem ätherischen Öl von *Lippia integrifolia* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C.

 $a_{25}^{D} = +95$, (c = 0.1 g/100 ml cDCl₃);

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), d = 0.40 (dd, 1H, H-8 β , J = 4.1 Hz, J = 8.6 Hz), 0.72 (m, 1H, H-9), 1.02 (dd, 1H, H-8 α , J = 4.1 Hz, J = 5.1 Hz), 0.95 (s, 3H, H-12), 1.00 (s, 3H, H-14), 1.08 (s, 3H, H-13), 1.09 (d, 3H, H-15, J = 6.6 Hz), 1.41 (dd, 1H, H-4, J = 6.1 Hz, J = 11.7 Hz), 1.54 (dd, 1H, H-4, J = 6.1 Hz, J = 11.7 Hz), 1.73 (ddd, 1H, H-10 β , J = 2.0 Hz, J = 5.6 Hz, J = 14.2 Hz), 1.81 (ddt, 1H, H-5, J = 1.5 Hz, J = 6.1 Hz, J = 12.7 Hz), 1.89 (dd, 1H, H-10 α , J = 2.0 Hz, J = 14.2 Hz), 1.97 (dt, 1H, H-5, J = 6.1 Hz, J = 12.7 Hz), 2.36 (m, 1H, H-3), 5.10 (t, 1H, H-1, J = 2.0 Hz) ppm, (das Proton der Hydroxylgruppe konnte nicht identifiziert werden).

¹³CNMR (100 MHz, CDCl₃) d = 16.44 (t, C-8), 19.74 (d, C-9), 21.21 (q, C-12), 24.84 (q, C-13), 24.97 (s, C-7), 27.96 (q, C-15), 32.62 (t, C-5), 32.87 (q, C-14), 36.98 (s, C-11), 38.38 (t, C-4), 39.86 (t, C-10), 40.52 (d, C-3), 80.75 (s, C-6), 134.59 (d, C-1) ppm; das quartäre C-2 konnte aufgrund der geringen Substanzmenge detektiert werden;

GC-MS (EI, 70 eV): m/z (rel.int.): 220 [M⁺] (6), 202 (54), 187 (55), 179 (100), 159 (72), 145 (84), 131 (86), 121 (56), 105 (52), 91 (58), 77 (40), 76 (25), 55 (44), 41 (84). C₁₅H₂₄O: kalkuliert 220.1827, gefunden 220.1801 (MS).

3(15),6-Asteriscadien (**19**)

19 wurde aus dem ätherischen Öl von *Lippia integrifolia* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

 $a_{22}^{D} = -150$, (c = 0.3 g/100 ml CDCl₃);

¹HNMR (400 MHz, CDCl₃): d = 1.02 (s, 3H, H-12), 1.08 (s, 3H, H-13), 1.17 (dd, 1H, H-10β, J = 12.7 Hz, J = 11.4 Hz), 1.52 (m, 1H, H-9), 1.59 (dd, 2H, H-1α und H-1β, J =9.7 Hz, J = 0.8 Hz), 1.68 (dd, 1H, H-10α, J = 12.7 Hz, J = 7.1 Hz), 1.68 (s, 3H, H-14), 1.83 (dd, 1H, H-8β, J = 13.2 Hz, J = 2.5 Hz), 1.96 (m, 1H, H-5), 2.06-2.22 (m, 3H, H-4, H-8α und H-2), 2.28 (m, 1H, H-4), 2.43 (m, 1H, H-5), 4.66 (s, 1H, H-15), 4.81 (s, 1H, H-15), 5.20 (m, 1H, H-6) ppm.

¹H NMR (400 MHz, $C_6 D_6$): d = 1.01 (s, 3H, H-12), 1.07 (s, 3H, H-13), 1.08 (t, 1H, H-10 β , J = 7.1 Hz), 1.58 (t, 1H, H-10 α , J = 7.1 Hz), 1.63 (m, 1H, H-9), 1.66 (t, 2H, H-1, J = 8.1 Hz), 1.72 (s, 3H, H-14), 1.89 (dd, 1H, H-8 β , J = 13.2, J = 2.0 Hz), 1.90 (m, 1H, H-5 α), 2.04 (dt, 1H, H-2, J = 10.7 Hz, J = 8.14 Hz), 2.16 (m, 2H, H-4 β und H-8 α), 2.24 (m, 1H, H-4 α), 2.37 (m, 1H, H-5 β), 4.82 (s, 1H, H-15), 4.96 (s, 1H, H-15), 5.29 (m, 1H, H-6) ppm.

¹³CNMR (100 MHz, CDCl₃): d = 24.53 (t, C-5), 25.10 (q, C-14), 31.70 (q, C-12), 31.84 (q, C-13), 35.03 (s, C-11), 37.39 (t, C-8), 39.39 (t, C-4), 47.76 (d, C-9), 49.44 (d, C-2), 49.63 (t, C-1), 50.06 (t, C-10), 109.37 (t, C-15), 123.49 (d, C-6), 137.12 (s, C-7), 152.00 (s, C-3) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV), m/z (rel. int.): 204 $[M]^+$ (35), 189 (38), 176 (22), 161 (40), 136 (50), 121 (100), 107 (45), 93 (54), 79 (46), 67 (26), 55 (32), 41 (64). $C_{15}H_{24}$: kalkuliert 204.1878, gefunden 204.1875 (MS).

2(6)-Africanen (13)

13 wurde aus dem Reaktionsgemisch der Dehydratisierung von Isoafricanol (**16**) mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H'NMR (400 MHz, $CDCl_3$): d = 0.05 (dd, 1H), 0.45 (dd, 1H), 0.80 (m, 1H), 0.84 (s, 3H), 0.95 (d, 3H), 1.04 (s, 3H), 1.06 (s, 3H), 1.15-2.50 (m, 9H) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (rel.int.): 204 [M]⁺ (40), 189 (92), 175 (8), 161 (26), 147 (100), 133 (64), 119 (84), 105 (81), 91 (75), 77 (28), 69 (16), 55 (32), 41 (58).

3-epi-5-Africanen (15)

15 wurde aus dem ätherischen Öl von *"Plagiochila verano"* (Brasilien) mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H[:]NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 0.45 (dd, 1H), 0.73 (dd, 1H), 0.85 (m, 1H), 0.87 (d, 3H), 0.87 (s, 3H), 0.96 (s, 3H), 1.17 (s, 3H), 1.19 (m, 3H), 1.72 (dd, 1H), 1.92 (m, 1H), 2.27-2.33 (m, 3H), 5.53 (bs, 1H) ppm.

¹³C·NMR (100 MHz, CDCl₃): d = 15.1 (q), 19.7 (s), 21.7 (t), 27.1 (q), 22.8 (d), 27.1 (q), 29.8(q), 31.5 (q), 32.6(s), 38.6 (d), 38.9 (t), 39.3 (t), 41.0 (t), 44.1 (d), 123.8 (d), 152.4 (s) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (rel.int.): 204 [M]⁺ (62), 189 (53), 175 (40), 161 (45), 147 (42), 133 (100), 119 (85), 105 (80), 91 (72), 77 (38), 69 (28), 55 (55), 41 (82).

1-Himachalen-4b-ol (38)

38 wurde aus dem ätherischen Öl von *Pellia epiphylla* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H·NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 0.88 (d, H-15), 0.89 (s, H-13), 1.03 (s, H-14), 1.22 (m, H-10 β), 1.32 (dd, H-8), 1.41 (m, H-8), 1.54 (m, H-9), 1.56 (dd, H-5 β), 1.63 (dd, H-5 α), 1.66 (brs, H-12), 1.86 (m, H-10 α), 2.11 (m, H-7), 2.15 (m, H-11 α), 2.28 (m, H-11 β), 2.40 (dd, H-3 β), 2.45 (dd, H-3 α), 3.96 (m, H-4) ppm.

¹³C[·]NMR (100 MHz, CDCl₃): d = 22.2 (q, C-12), 29.7 (t, C-11), 30.1 (q, C-14), 32.0 (q, C-15), 31.6 (t, C-10), 32.0 (q, C-13), 33.0 (s, C-6), 41.3 (d, C-9), 41.9 (t, C-3), 46.2 (t, C-5), 46.7 (t, C-8), 48.0 (d, C-7), 71.4 (d, C-4), 121.9 (s, C-2), 142.3 (s, C-1) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (rel.int.): 222 [M]⁺ (20), 204 (20), 189 (55), 180 (36), 161 (33), 147 (42), 133 (40), 123 (78), 107 (99), 95 (55), 91 (55), 81 (55), 67 (30), 55 (56), 41 (100).

Davanon (23)

23 wurde aus dem ätherischen Öl von *Lippia integrifolia* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H·NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 1.01 (d, 3H), 1.29 (s, 3H), 1.62 (s, 3H), 1.62-1.73 (m, 3H), 1.75 (s, 3H), 1.87 (m, 1H), 1.98 (m, 1H), 2.69 (ddd, 1H), 3.25 (t, 1H), 4.04 (dd, 1H), 4.95 (dd, 1H), 5.14 (dd, 1H), 5.32 (m, 1H), 5.81 (dd, 1H) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (rel.int.): 236 [M]⁺ (10), 180 (8), 167 (5), 125 (12), 111 (100), 93 (92), 81 (28), 69 (95), 55 (40), 41 (90).

Isoafricanol (16)

16 wurde aus dem ätherischen Öl von *Pellia epiphylla* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H·NMR (400 MHz, CDCl₃): *d* = 0.12 (dd, 1H), 0.39 (dd, 1H), 0.66 (dddd, 1H), 0.88 (d, 3H), 0.90 (s, 3H), 0.96 (s, 3H), 1.09 (s, 3H), 1.26 (dd, 1H), 1.37 (m, 1H), 1.46 (dd, 1H), 1.53 (d, 1H), 1.56 (ddq, 1H), 1.70 (m, 2H), 1.84 (m, 1H) ppm.

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): d = 12.3 (q), 18.5 (s), 21.0 (d), 22.1 (q), 22.8 (t), 23.6 (t), 31.2 (q), 31.4 (t), 31.7 (q), 34.1 (s), 41.1 (t), 45.7 (d), 46.5 (t), 54.1 (d), 85.8 (s) ppm. GC-MS (EI, 70 eV): m/z (rel.int.): 222 [M]⁺ (2), 204 (35), 189 (50), 175 (10), 161 (30), 147 (55), 133 (62), 119 (92), 105 (83), 91 (68), 79 (40), 69 (40), 55 (63), 41 (100).

Lippifoli-1(6)-en-5-on (22)

22 wurde aus dem ätherischen Öl von *Lippia integrifolia* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H·NMR (400 MHz, CDCl₃): *d* = 0.27 (dd, 1H), 0.83 (dd, 1H), 1.10 (m, 1H), 1.12 (d, 3H), 1.17 (s, 3H), 1.19 (s, 6H), 1.25 (m, 1H), 1.51 (dddd, 1H), 1.86 (dd, 1H), 1.97 (dddd, 1H), 2.18 (ddq, 1H), 2.33 (ddd, 1H), 2.45 (ddd, 1H) ppm.

¹³C[·]NMR (50 MHz, CDCl₃): d = 16.7 (q), 19.0 (t), 20.4 (s), 22.8 (q), 26.3 (q), 27.4 (q), 28.7 (t), 28.9 (t), 30.1 (t), 33.5 (d), 42.4 (d), 43.4 (s), 139.8 (s), 160.0 (s), 201.1 (s) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (rel.int.): 218 [M]⁺ (43), 203 (70), 190 (5), 175 (23), 161 (50), 148 (40), 133 (100), 119 (30), 105 (38), 91 (38), 77 (28), 65 (15), 55 (20), 41 (40).

1b,10b-4,6-Guaiadien (34)

34 wurde aus dem ätherischen Öl von *Pellia epiphylla* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H·NMR (400 MHz, C_6D_6): d = 0.94 (d, 3 H), 1.03 (d, 3 H), 1.05 (d, 3 H), 1.30-1.44 (m, 2 H), 1.50 (m, 1 H), 1.70 (s, 3 H), 1.80 (m, 1 H), 1.92 (ddd, 1 H), 2.00 (m, 1 H), 2.19 (m, 1 H), 2.29 (m, 3 H), 2.46 (m, 1 H), 6.22 (s, 1 H) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (rel.int.): 204 [M]⁺ (100), 189 (90), 175 (8), 161 (95), 147 (32), 133 (38), 119 (60), 105 (70), 91 (55), 81 (28), 77 (28), 69 (18), 55 (35), 41 (52).

4a,10b-1(5),6-Guaiadien (53)

53 wurde aus dem Reaktionsgemisch der säurekatalysierten Umlagerung von α -Gurjunen (**51**) mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H·NMR (400 MHz, C₆D₆): d = 1.01 (d, 3 H), 1.02 (d, 3 H), 1.02 (d, 3 H), 1.13 (d, 3 H), 1.37 (m, 1 H), 1.58 (m, 1 H), 1.80 (m, 1 H), 2.01 (m, 1 H), 2.13 (m, 1 H), 2.17 (m, 1 H), 2.24 - 2,32 (m, 2 H), 2.41 (m, 1 H), 2.49 (ddd, 1 H), 2.73 (ddq, 1 H), 5.74 (s, 1 H) ppm. ¹³C·NMR (100.6 MHz, C₆D₆): d = 20.7 (q), 20.7 (q), 21.7 (q), 21.9 (q), 27.9 (t), 31.9 (t), 34.0 (t), 36.1 (t), 36.8 (d), 38.1 (d), 45.1 (d), 117.6 (d), 136.0 (s), 142.3 (s), 150.8 (s) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (rel.int.): 204 [M]⁺ (30), 189 (20), 175 (2), 161 (100), 147 (15), 133 (24), 119 (45), 105 (70), 91 (42), 81 (18), 69 (10), 55 (20), 41 (33).

4**b**,10**b**-1(5),6-Guaiadien (**52**)

52 wurde aus dem Reaktionsgemisch der säurekatalysierten Umlagerung von α-Gurjunen (**51**) mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H·NMR (400 MHz, C_6D_6): d = 1.02 (d, 9 H), 1.11 (d, 3 H), 1.39 (m, 1 H), 1.60 (m, 1 H), 1.75 (m, 1 H), 2.01 (m, 1 H), 2.09 (m, 1 H), 2.18 (m, 2 H), 2.29 (sept., 1 H), 2.40 (ddq, 1 H), 2.64 (ddd, 1 H), 2.72 (bm, 1 H), 5.73 (s, 1 H) ppm.

¹³C·NMR (100.6 MHz, C₆D₆): d = 20.4 (q), 20.7 (q), 21.5 (q), 21.6 (q), 27.8 (t), 31.4 (t), 33.9 (t), 36.0 (t), 36.7 (d), 38.0 (d), 45.3 (d), 117.7 (d), 136.4 (s), 142.0 (s), 150.9 (s) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (rel.int.): 204 [M]⁺ (30), 189 (18), 175 (2), 161 (100), 147 (13), 133 (22), 119 (41), 105 (70), 91 (43), 81 (18), 69(10), 55 (20), 41 (35).

b-Guaien (**57**)

57 wurde aus dem Reaktionsgemisch der Dehydratisierung von Guaiol (??) mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 2°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H·NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 0.99 (d, 3H), 1.01 (d, 3H), 1.63 (s, 3H), 1.66 (s, 3H), 1.21-2.80 (m, 12H) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (rel.int.): 204 [M]⁺ (72), 189 (40), 175 (6), 161 (100), 147 (30), 133 (38), 119 (65), 105 (90), 91 (78), 79 (40), 67 (32), 55 (45), 41 (90).

b-Bulnesen (59)

59 wurde aus dem Reaktionsgemisch der säurekatalysierten Umlagerung von α-Bulnesen (**58**) mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 5°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H·NMR (400 MHz, CDCl₃): *d* = 0.87 (d, 3H), 1.04 (m, 1H), 1.23 (m, 1H), 1.36 (m, 1H), 1.59 (s, 3H), 1.65 (s, 3H), 1.67 (s, 3H), 1.94 (m, 2H), 2.10-2.35 (m, 4H), 2.46 (m, 2H), 2.67 (m, 1H) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (rel.int.): 204 [M]⁺ (52), 189 (33), 175 (5), 161 (44), 147 (38), 133 (45), 121 (70), 107 (80), 91 (73), 81 (68), 67 (61), 55 (50), 41 (100).

b-Selinen (64)

64 wurde aus dem ätherischen Öl des Selleries mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H'NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 0.73 (s, 3 H), 1.75 (s, 3 H), 1.82 (bd, 1 H), 2.31 (m, 1 H), 4.44 (m, 1 H), 4.68-4.74 (m, 3 H) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (rel.int.): 204 [M]⁺ (19), 189 (22), 133 (37), 107 (53), 105 (70), 93 (69), 91 (62), 79 (84), 67 (79), 41 (100).

epi-a-Selinen ((+)-5*b*,7*b*,10*a-Selina-3*,11-*diene*) (**36**)

36 wurde aus dem ätherischen Öl von *Porella arboris vitae* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H[·]NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 0.84 (s, 3 H), 1.12-2.15 (m, 11 H), 1.60 (s, 3 H), 1.75 (s, 3 H), 2.39 (m, 1 H), 4.85 (s, 1 H), 4.91 (s, 1 H), 5.31 (bs, 1 H) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (rel.int.): 204 [M]⁺ (15), 189 (10), 175 (2), 161 (100), 147 (6), 133 (17), 122 (98), 107 (55), 93 (30), 81 (30), 67 (20), 55 (28), 41 (42).

3,6-Selinadien (69)

69 wurde aus dem Reaktionsgemisch der säurekatalysierten Umlagerung von b-Selinen (**64**) mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H[·]NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 0.88 (s, 3 H), 0.98 (d, 3 H), 0.99 (d, 3 H), 1.43-2.39 (m, 10 H), 1.73 (s, 3 H), 5.32 (m, 1 H), 5.37 (bs, 1 H) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (rel.int.): 204 [M]⁺ (33), 189 (30), 175 (5), 161 (100), 147 (10), 133 (18), 119 (25), 105 (42), 91 (32), 81 (30), 67 (20), 55(22), 41 (42).

3,7-Selinadien (62)

62 wurde aus dem Reaktionsgemisch der säurekatalysierten Umlagerung von b-Selinen
(64) mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase
SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H'NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 0.75 (s, 3 H), 1.01 (d, 6 H), 1.43 (dd, 1 H), 1.65 (s, 3 H), 1.71 (dd, 1 H), 1.77-2,12 (m, 7 H), 2.19 (bq, 1 H), 5.34 (m, 1 H), 5.37 (bs, 1 H) ppm. GC-MS (EI, 70 eV): m/z (rel.int.): 204 [M]⁺ (85), 189 (65), 175 (20), 161 (100), 147 (40), 133 (53), 119 (45), 105 (90), 93 (98), 79 (45), 67 (40), 55 (42), 41 (73).

4,7-Selinadien (70)

70 wurde aus dem Reaktionsgemisch der säurekatalysierten Umlagerung von b-Selinen
(64) mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase
SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H·NMR (400MHz, CDCl₃): d = 1.00 (s,3H), 1.04 (d, 6H), 1.25-2.25 (m, 9H), 1.61 (s, 3H), 2.60 (bd, 1H), 2.84 (bd, 1H), 5.36 (bm, 1H).

GC-MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (rel.int.): 204 [M]⁺ (85), 189 (100), 175 (10), 161 (73), 147 (60), 133 (76), 119 (45), 105 (90), 91 (98), 79(33), 67 (22), 55 (30), 41 (55).

3,7(11)-Selinadien (66)

66 wurde aus dem Reaktionsgemisch der säurekatalysierten Umlagerung von b-Selinen
(64) mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase
SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H[·]NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 0.87 (s, 3 H), 1.13-2.49 (m, 9 H), 1.67 (bs, 9 H), 2.73 (bd, 1 H), 3.46 (bd, 1 H), 5.33 (m, 1 H) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (rel.int.): 204 [M]⁺ (40), 189 (30), 175 (5), 161 (100), 149 (18), 133 (25), 122 (70), 91 (40), 81 (38), 67 (28), 55 (35), 41 (60).

4(15),7(11)-Selinadien (g-Selinen) (67)

67 wurde aus dem Reaktionsgemisch der säurekatalysierten Umlagerung von β -Selinen (64) mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H'NMR (400 MHz, CDCl₃): *d* = 0.80 (s, 3 H), 1.13-1.65 (m, 7 H), 1.65 (s, 3 H), 1.72 (s, 3 H), 1.86-2.04 (m, 3 H), 2.30 (bd, 1 H), 2.49-2.56 (m, 2 H), 4.49 (s, 1 H), 4.74 (s, 1 H) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (rel.int.): 204 [M]⁺ (90), 189 (75), 175 (10), 161 (100), 147 (25), 133 (60), 119 (40), 105 (68), 91 (68), 79 (42), 67 (43), 55 (45), 41 (85).

4(15),7-Selinadien (Vetiselinen) (68)

68 wurde aus dem Reaktionsgemisch der säurekatalysierten Umlagerung von β-Selinen (64) mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H'NMR (400 MHz, CDCl₃): *d* = 0.68 (s, 3H), 1.03 (s, 6H), 1.30-2.40 (m, 11H), 4.57 (s, 1H), 4.76 (s, 1H), 5.27 (bs, 1H) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (rel.int.): 204 [M]⁺ (60), 189 (38), 175 (8), 161 (80), 147 (30), 133 (65), 119 (40), 105 (100), 93 (80), 79 (50), 67 (35), 55 (40), 41 (70).

4,11-Selinadien (63)

63 wurde aus dem Reaktionsgemisch der säurekatalysierten Umlagerung von β-Selinen (**64**) mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert. ¹H'NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 1.04 (s, 3 H), 1.2 - 1.35 (m, 2 H), 1.45 - 2.1 (m, 10 H), 1.61 (s, 3 H), 1.75 (s, 3 H), 2.54 (bd, 1 H), 4.70 (bs, 1 H), 4.72 (bs, 1 H) ppm. GC-MS (EI, 70 eV): m/z (rel.int.): 204 [M]⁺ (38), 189 (100), 175 (5), 161 (15), 147 (25),

133 (58), 123 (18), 105 (38), 91 (35), 81 (26), 67 (18), 55 (21), 41 (33).

1-epi-a-Pinguisen (72)

72 wurde aus dem ätherischen Öl von *Porella obtusata* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H'NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 0.87 (s, 3H, H-12), 0.91 (d, 3H, H-13, J = 7.1 Hz), 0.95 (s, 3H, H-14), 1.08 (d, 3H, H-15, J = 7.6 Hz), 1.23 (m, 1H, H-2 α), 1.34 (td, 1H, H-3 α , J = 3.5, 13.2 Hz), 1.47 (dt, 1H, H-3 β , J = 3.5, 13.2 Hz), 1.83 (m, 3H, H-2 β , H-8 β , H-1 β),

2.17 (m, 1H, H-8α), 2.42 (bq, 1H, H-5, *J* = 7.6 Hz), 4.92 (dd, 1H, H-11, *J* = 9.7, 11.2 Hz), 4.95 (dd, 1H, H-11, *J* = 9.7, 17.8 Hz), 5.29 (bs, 1H, H-7), 5.82 (dd, 1H, H-10, *J* = 11.2, 17.8 Hz) ppm.

¹³C·NMR (100 MHz, CDCl₃): d = 13.6 (q, C-13), 18.9 (q, C-15), 19.3 (q, C-12), 26.0 (q, C-14), 30.5 (t, C-2), 35.6 (t, C-3), 37.6 (t, C-8), 39.4 (s, C-4), 40.6 (d, C-5), 45.3 (s, C-9), 48.5 (d, C-1), 111.4 (t, C-11), 122.2 (d, C-7), 148.1 (d, C-10), 154.8 (s, C-6) ppm. GC-MS (EI, 70 eV): m/z (rel.int.): 204 [M]⁺ (10), 189 (12), 175 (8), 161 (5), 147 (10), 134 (8), 123 (100), 107 (25), 91 (20), 81 (28), 77(10), 67 (8), 55(12), 41 (23).

Pentalenen (5)

5 wurde aus dem ätherischen Öl von *Porella obtusata* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H'NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 0.92 (d, 3H), 1.00 (s, 6H), 1.96-1.16 (series of m, 12H), 2.56 (d, 1H), 2.63-2.70 (m, 1H), 5.17 (s, 1H) ppm.

¹³C[•]NMR (100.6 MHz, CDCl₃): d = 15.5, 17.0, 27.6, 29.1, 30.0, 33.6, 40.5, 44.6, 46.9, 49.0, 59.4, 62.1, 64.8, 129.5, 140.5 ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): *m/z* (rel.int.): 204 [M]⁺ (83), 189 (50), 175 (22), 161 (50), 147 (95), 133 (40), 119 (60), 105 (100), 91 (90), 77 (45), 67 (32), 55 (45), 41 (95).

Isopinguisanin (74)

74 wurde aus dem ätherischen Öl von *Porella arboris vitae* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H·NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 0.84 (d, 3H, H-13, J = 7.6 Hz), 0.93 (s, 3H, H-14), 1.04 (s, 3H, H-12), 1.39 (s, 3H, H-15), 1.73 - 1.79 (m, 2H, H-3 und H-1), 1.81-1.83 (d, 1H, H-3, J = 11.2 Hz), 2.39 - 2.43 (d, 1H, H-8β, J = 17 Hz), 2.56 - 2.60 (d, 1H, H-8α, J = 17 Hz), 3.70 (d, 1H, H-2, J = 1.5 Hz), 6.40 (d, 1H, H-10, J = 2.0 Hz), 7.26 (d, 1H, H-11, J = 2.0 Hz) ppm.

¹³C[•]NMR (100 MHz, CDCl₃): *d* = 10.7 (q, C-14), 12.8 (q, C-13), 20.7 (q, C-12), 23.7 (q, C-15), 31.8 (t, C-8), 37.6 (t, C-3), 42.5 (s, C-4), 46.2 (d, C-1), 51.5 (s, C-9), 77.4 (s, C-5), 108.0 (d, C-10), 120.0 (s, C-6), 140.8 (d, C-11), 148.1 (s, C-7) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV) *m/z* (rel. int.): 232 (39), 214 (8), 199 (20), 189 (8), 174 (10), 161 (34), 159 (40), 145 (16), 133 (14), 119 (12), 109 (100), 91 (22), 77 (16), 67 (14), 53 (13), 41 (24).

a-Pinguisen (71)

71 wurde aus dem ätherischen Öl von *Porella obtusata* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H'NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 0.76 (s, 3H), 0.82 (d, 3H), 0.92 (s, 3H), 0.96 (d, 3H), 1.16 (m, 1H), 1.27 (m, 1H), 1.39 (m, 1H), 1.60 (m, 1H), 1.75 (m, 1H), 1.86 (bd, 1H), 1.97 (dd, 1H), 2.31 (bq, 1H), 4.88 (d, 1H), 5.13 (d, 1H), 5.70 (dd, 1H), 6.31 (dd, 1H) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (rel.int.): 204 [M]⁺ (8), 189 (5), 175 (1), 161 (2), 147 (4), 133 (5), 123 (15), 110 (55), 95 (100), 91 (10), 79 (13), 67 (8), 55(10), 41 (18).

Isopinguison (78)

78 wurde aus dem ätherischen Öl von *Porella arboris vitae* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H'NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 0.93 (s, 3H, H-12 oder H-14), 0.96 (s, 3H, H-12 oder H-14), 0.97 (d, 3H, H-13, J = 7.1 Hz), 1.18 (d, 3H, H-15, J = 7.1 Hz), 2.11 (d, 1H, H-3, J = 18.3 Hz), 2.34 (d, 1H, H-3, J = 18.3 Hz), 2.42 (q, 1H, H-1, J = 7.1 Hz), 2.51 (d, 1H, H-8, J = 16.3 Hz), 2.53 (q, 1H, H-5, J = 7.1 Hz), 2.68 (d, 1H, H-8, J = 16.3 Hz), 6.23 (d, 1H, H-10, J = 2.0 Hz), 7.29 (d, 1H, H-11, J = 2.0 Hz) ppm.

¹³C[·]NMR (100 MHz, CDCl₃): d = 7.9 (q, C-13), 13.6 (q, C-14 oder C-12), 14.7 (q, C-15), 20.2 (q, C-12 oder C-14), 28.9 (t, C-3), 34.1 (d, C-5), 42.3 (s, C-4 oder C-9), 45.3 (s, C-4)

9 oder C-4), 48.0 (t, C-8), 49.2 (d, C-1), 109.0 (d, C-10), 118.5 (s, C-6), 141.2 (d, C-11), 147.4 (s, C-7) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV) *m*/*z* (rel. int.): 232 [M]⁺ (10), 216 (2), 175 (2), 160 (4), 145 (4), 133 (3), 124 (8), 115 (3), 108 (100), 91 (5), 79 (12), 65 (4), 53 (5), 41 (10).

Bryopterin A (80)

80 wurde aus dem ätherischen Öl von *Porella obtusata* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H'NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 0.89 (d, 3H, H-13, J = 6.8 Hz), 1.10 (s, 3H, H-14), 1.50 (m, 1H, H-2), 1.88 (m, 1H, H-2), 2.00 (m, 1H, H-1), 2.27 (m, 2H, H-3), 2.85 (d, 1H, H-8, J = 18.1 Hz), 3.31 (d, 1H, H-8, J = 18.1 Hz), 3.72 (s, 3H, H-16), 5.12 (s, 1H, H-15), 5.19 (s, 1H, H-15), 6.44 (d, 1H, H-10, J = 2.0 Hz), 7.26 (s, 1H, H-11) ppm.

¹³C'NMR (100 MHz, CDCl₃): *d* = 15.4 (q, C-13), 24.6 (t, C-8), 25.2 (q, C-14), 29.4 (t, C-2), 35.8 (t, C-3), 38.8 (d, C-1), 51.1 (s, C-4), 51.3 (q, C-16), 61.7 (s, C-9), 106.3 (t, C-15), 106.8 (d, C-10), 116.2 (s, C-6), 141.9 (d, C-11), 145.7 (s, C-5), 148.8 (s, C-7), 174.2 (s, C-12).

GC-MS (EI, 70 eV) *m*/*z* (rel. int.): 260 [M]⁺ (35), 245 (8), 228 (2), 213 (5), 204 (45), 185 (100), 172 (24), 159 (39), 145 (33), 128 (13), 115 (20), 108 (26), 91 (18), 77 (15), 65 (6), 55 (7), 41 (10).

Dihydrobryopterin A (81)

81 wurde aus dem ätherischen Öl von *Porella obtusata* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H·NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 0.76 (s, 3H, H-14), 0.89 (d, 3H, H-13, J = 6.9 Hz), 1.15 (d, 3H, H-15, J = 7.2 Hz), 1.61 (m, 1H, H-2α), 1.71 (m, 1H, H-3β), 2.02 (m, 2H, H-2β und H-3α), 2.15 (m, 1H, H-1), 2.56 (m, 1H, H-5), 2.73 (d, 1H, H-8β, J = 17.7 Hz), 3.23 (dd, 1H, H-8α, J = 17.7 Hz, 2.0 Hz), 3.70 (s, 3H, H-16), 6.20 (d, 1H, H-10, J = 2.0 Hz), 7.26 (s, 1H, H-11) ppm.

¹³C'NMR (100 MHz, CDCl₃): *d* = 14.6 (q, C-15), 15.2 (q, C-13), 16.1 (q, C-14), 24.2 (t, C-8), 29.9 (t, C-2), 34.6 (C-5), 34.9 (t, C-3), 38.5 (d, C-1), 48.4 (s, C-4), 51.2 (q, C-16), 62.2 (s, C-9), 109.0 (d, C-10), 117.3 (s, C-6), 140.9 (d, C-11), 147.2 (s, C-7), 175.0 (s, C-12) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV) *m*/*z* (rel. int.): 262 [M]⁺ (3), 202 (3), 187 (1), 145 (2), 131 (2), 121 (2), 115 (2), 108 (100), 95 (2), 91 (5), 79 (8), 65 (3), 59 (2), 53 (4), 41 (5).

Cyclofarnesa-5(14),8,10-trien (83)

83 wurde aus dem ätherischen Öl von *Porella arboris vitae* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H·NMR (400 MHz, CDCl₃): *d* = 0.85 (s, 3H), 0.96 (s, 3H), 1.28 (m, 1H), 1.47 (m, 1H), 1.53 (m, 2H), 1.74 (brs, 3H), 1.83 (dd, 1H), 1.99 (m, 1H), 2.13 (m, 1H), 2.20 (m, 1H), 2.35 (ddd, 1H), 4.50 (d, 1H), 4.76 (s, 1H), 4.87 (d, 1H), 5.03 (d, 1H), 5.40 (t, 1H), 6.34 (dd, 1H) ppm.

¹³C·NMR (100 MHz, CDCl₃): d = 11.8 (q, C-15), 23.8 (t, C-3), 24.9 (q, C_13), 25.5 (t, C-7), 28.8 (q, C-12), 33.6 (t, C-4), 35.1 (s, C-1), 37.6 (t, C-2), 54.0 (d, C-6), 109.0 (t, C-14), 109.7 (t, C-11), 133.3 (d, C-8), 133.4 (s, C-9), 141.7 (d, C-10), 148.9 (s, C-5) ppm. GC-MS (EI, 70 eV): m/z (rel.int.): 204 [M]⁺(10), 189 (10), 175 (2), 161 (4), 148 (8), 133 (10), 123 (55), 109 (20), 91 (13), 81 (100), 67 (25), 55 (25), 41 (45).

Pinguisenen (75)

75 wurde aus dem ätherischen Öl von *Porella arboris vitae* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H·NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 0.81 (d, H-13), 0.85 (s, H-12 oder H-14), 1.06 (s, H-14 oder H-12), 1.15 (m, H-2), 1.62 (m, H-2), 1.80 (m, H-1 und H-3), 2.18 (m, H-3), 2.40 (d, H-8), 2.63 (d, H-8), 5.05 (s, H-15), 5.13 (s, H-15), 6.44 (s, H-10), 7.23 (s, H-11) ppm. GC-MS (EI, 70 eV): m/z (rel.int.): 216 [M]⁺(52), 201 (22), 187 (5), 173 (10), 161 (18), 147 (30), 131 (12), 109 (100), 91 (23), 77 (18), 65 (10), 51 (12), 41 (25).
4**b**,7**b**-1(10),5-Germacradien-11-ol (**50**)

50 wurde aus dem ätherischen Öl von *Porella obtusata* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

¹H·NMR (400 MHz, CDCl₃): d = 1.07 (s, 3H), 1.11 (d, 3H), 1.16 (s, 3H), 1.25 (m, 1H), 1.46 (m, 1H), 1.55 (s, 3H), 1.69 (m, 2H), 1.90 (m, 1H), 2.26 (m, 3H), 2.44 (m, 2H), 4.97 (ddd, 1H), 5.01 (brd, 1H), 5.67 (dd, 1H) ppm.

¹³C[·]NMR (100 MHz, CDCl₃): d = 14.8 (q), 16.7 (q), 22.1 (t), 23.8 (t), 26.3 (q), 26.9 (q), 32.8 (t), 33.9 (d), 41.3 (t), 58.9 (d), 71.8 (s), 123.8 (d), 130.6 (d), 131.1 (s), 143.1 (d) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (rel.int.): 222 [M]⁺ (1), 204 (4), 189 (6), 175 (2), 161 (12), 149 (20), 135 (10), 121 (20), 107 (42), 93 (36), 82 (50), 67 (40), 59 (100), 41 (46).

Aristolochen (32)

32 wurde aus dem ätherischen Öl von *Porella arboris vitae* mit Hilfe der präparativen Gaschromatographie an der unpolaren Polysiloxan-Phase SE 30, bei einem Temperaturprogramm von 80°C, 1°C min⁻¹, 180°C, isoliert.

 $[\alpha]_{\rm D} = +20 \ (c = ca. \ 0.05 \ g/100 \ ml \ cDCl_3)$

¹H·NMR (400 MHz, CDCl₃): *d* = 0.84 (d, 3 H), 0.97 (s, 3 H), 1.22 - 1.51 (m, 4 H), 1.74 (s, 3 H), 1.77 (dt, 1 H), 1.87 (td, 1 H), 1.98-2.08 (m, 2 H), 2.09-2.15 (m, 2 H), 2.18-2.24 (m, 2 H), 4.68-4.71 (d, 2 H), 5.32 (dt, 1 H) ppm.

¹³C·NMR (100 MHz, CDCl₃): d = 15.7 (q), 18.1 (q), 20.86 (q), 27.8 (t), 31.2 (t), 31.8 (t), 32.6 (t), 37.8 (d), 38.8 (s), 43.3 (t), 44.2 (d), 108.3 (t), 118.8 (d), 144.5 (s), 150.7 (s) ppm.

GC-MS (EI, 70 eV): *m*/*z* (rel.int.): 204 [M]⁺ (10), 189 (60), 175 (4), 161 (25), 147 (15), 133 (30), 121 (65), 105 (100), 93 (68), 80 (40), 67 (22), 55 (38), 41 (65).

Stoffbezeichnung	Gefahrensymbol	R-Sätze	S-Sätze
Aceton	F	11	9-16-23, 2-33
Benzol-d ₆	T, F	45,2-11-E23/24/25-48	53-16-29-44
Chloroform-d ₁	Xn	20/22-23	13-20/21
Dichlormethan	Xn	40	(2)-23-24/25-36/37
Diethylether	F+	12-19	9-16-29-33
Essigsäureethylester	F	11	16-23.2-29-33
Methanol	T, F	11-23/25	2-7-16-24
<i>n</i> -Hexan	Xn, F	11-20/21-40	9-16-23.2
Palladiumoxid/	0	8	7
Aktivkohle			
<i>n</i> -Pentan	F	11	9-16-29-33
Petrolether	F	11	9-16-29-33
Pyridin	Xn, F	11-20/21/22	26-28.1
Thionylchlorid	С	14-34-37	(1/2)-26-45

6.1 Gefahrstoffanhang und Entsorgungshinweise

Organische halogenfreie bzw. halogenhaltige Substanzen und Lösungsmittel wurden ebenso wie schwermetallhaltige Lösungen und Feststoffe in gesonderte Sammelbehälter gegeben. Saure bzw. alkalische Lösungen wurden neutralisiert und entsprechend der Lösungsmittelart entsorgt.

7. Anhang



Abbildung 58: ¹H NMR-Spektrum (CDCl₃) von Pentalenen (5)



Abbildung 59: ¹H NMR-Spektrum (CDCl₃) von 3(15)-Africanen (7)



Abbildung 60: ¹H NMR-Spektrum (CDCl₃) von Swartzianin A (15)



Abbildung 61: ¹H NMR-Spektrum (CDCl₃) von Isoafricanol (16)



Abbildung 62: ¹H NMR-Spektrum (CDCl₃) von Lippifloli-1(6)-en-5-on (22)



Abbildung 63: ¹H NMR-Spektrum (CDCl₃) von Davanon (23)



Abbildung 64: ¹H NMR-Spektrum (CDCl₃) von Aristolochen (32)



Abbildung 65: ¹H NMR-Spektrum (CDCl₃) von 1-Himachalen-4β-ol (38)



Abbildung 66: ¹H NMR-Spektrum (CDCl₃) von 4β , 7β -1(10),5-Germacradien-11-ol (50)



Abbildung 67: ¹H NMR-Spektrum (C_6D_6) von 4 β ,10 β -1(5),6-Guaiadien (52)



Abbildung 68: ¹H NMR-Spektrum (C_6D_6) von 4 α ,10 β -1(5),6-Guaiadien (53)



Abbildung 69: ¹H NMR-Spektrum (CDCl₃) von α-Guaien (56)



Abbildung 70: ¹H NMR-Spektrum (CDCl₃) von β-Guaien (57)



Abbildung 71: ¹H NMR-Spektrum (CDCl₃) von β-Bulnesen (**59**)



Abbildung 72: ¹H NMR-Spektrum (CDCl₃) von Isopinguisanin (74)



Abbildung 73: ¹H NMR-Spektrum (CDCl₃) von Pinguisenen (75)



Abbildung 74: ¹H NMR-Spektrum (CDCl₃) von Bryopterin A (80)



Abbildung 75: ¹H NMR-Spektrum (CDCl₃) von Cyclofarnesa-5(14),8,10-trien (83)

8. Literaturverzeichnis

¹G. Ohloff,

Springer, Berlin, (1990),

Riechstoffe und Geruchssinn: Die molekulare Welt der Düfte

² F.C. Czygan,

Pharmazie in unserer Zeit, (1981), 10, 109-121,

Ätherische Öle und Duft kulturhistorisch betrachtet.

³ E. Guenther, K. Kulka und J.A. Rogers,

Anal. Chem. (1961), 33, 37R-45R,

Essential Oils and Related Products.

⁴ G. Rücker,

Angew. Chem., (1980), 92, 343-361,

Sesquiterpene

⁵ G.M. König, A.D. Wright,

Planta Med., (1997), 63,186-187,

Sesquiterpene Content of the Antibacterial Dichlormethane Extract of the Marine Red Alga Laurencia obtusa

⁶ A. Matsuo, H. Nozaki, N. Kubota, S. Uto, M. Nakayama,

J. Chem. SOC: Perkin Trans. I, (1984), 203,

Structures and Conformations of (-)-Isobicyclogermacrenal and (-)-Lepidozenal, Two Key Sesquiterpenoids of *cis*- and *trans*-10,3-Bicyclic Ring Systems, from the Liverwort *Lepidozia vitrea*: X-Ray Crystal Structure Analysis of the Hydroxy derivative of (-)-Isobicyclogermacrenal.⁷ T.W.Goodwin,

(**1977**), In: (Tevini, M. and Lichtenthaler, H.K. eds.) pp. 29-47, Springer-Verlag, Berlin Lipid Polymers in Higher Plants.

⁸ M. Rohmer, M. Knani, P. Simonin, B. Sutter und H. Sahm,

Biochem. J. (1993), 295, 517-524,

Isoprenoid biosynthesis in bacteria: a novel pathway for the early steps leading to isopentenyl diphosphate.

⁹ H.K. Lichtenthaler,

Schlaglicht: Biospektrum, 4. Jahrgang, (2.98), 49-52 (Übersichtsartikel),

Der 1-Desoxy-D-xylulose-Biosyntheseweg pflanzlicher Isoprenoide.

¹⁰ D.E. Cane,

Chem. Rev. (1990), 90, 1089-1103,

Enzymatic Formation of Sesquiterpenes

¹¹ D.E.Cane, R. Iyengar und M.-S. Shiao

J. Am. Chem. Soc., (1981), 103, 914-931,

Cyclonerolidol Biosynthesis and the Enzymatic Conversion of Farnesyl to Nerolidyl Pyrophosphate.

¹² unveröffentlichte Ergebnisse

¹³ H.D. Zinsmeister, R. Mues,

GIT Fachz. Lab., (6/87), 499

¹⁴ H.D. Zinnsmeister, H. Becker, T. Eicher,

Angew. Chem., (1991), 103, 134-151,

¹⁵ K. Esser,

Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1992),

Kryptogamen 2. Moose, Farne

¹⁶ W.A. König, A. Rieck, Y. Saritas, I.H. Hardt und K.-H. Kubeczka,

Phytochemistry, (1996), 42, 461-464,

Sesquiterpene Hydrocarbons in the Essential Oil of Meum athamanticum

¹⁷ B.P. Kremer, H. Muhle, (1991) Mosaik Verlag, Steinbachs Naturführer,

"Flechten, Moose, Farne"

¹⁸ H.M. Jahns,

3. überarb. Aufl.- München; Wien; Zürrich; BLV Verl.-Ges., (1987),

Farne, Moose, Flechten

¹⁹ Aichele, Schwegler,

10. Auflage, Stuttgart: Franckh-Kosmos, (1993), Kosmos-Naturführer

"Unsere Moos- und Farnpflanzen"

²⁰ H. Wagner,

3. Auflage, Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, New York, (1985),

Pharmazeutische Biologie, Drogen und ihre Inhaltsstoffe.

²¹ J.-P. Frahm, W. Frey,

3. überarb. Aufl. - Stuttgart : Ulmer, (**1992**); UTB für Wissenschaft: Uni-Taschenbücher; Moosflora

²² C.A.N. Catalàn, D.I. Iglesias, J.B. Iturraspe, G.H. Dartayet und E.G. Gros,

Phytochemistry, (1983), 22, 1507-1508,

A Sesquiterpene Diketone from Lippia integrifolia.

²³ C.A.N. Catalàn, I.J.S. De Fenik, G.H. Dartayet und E.G. Gros,

Phytochemistry, (1991), 30, 1323-1326,

Integrifolian-1,5-dione and a Revised Structure for "Africanone", Biogenetically Related Sesquiterpene Ketones from *Lippia integrifolia*.

²⁴ C.A.N. Catalàn, I.J.S. De Fenik, P.J. De Arriazu und W.C.M.C. Kokke,

Phytochemistry, (1992), 31, 4025-4026,

4,5-Seco-African-4,5-dione from Lippia integrifolia.

²⁵ Catalàn, M.E.P. De Lampasona, I.J.S. De Fenik, C.M. Cerda-Garcìa-Rojas, und P. Joseph-Nathan,

J. Nat. Prod., (1993), 56, 381-385,

Structure and Conformation of a Humulenedione from Lippia integrifolia.

²⁶ A. Velasco-Negueruela, M.J. Pèrez-Alonso, C.A. Guzmàn, J.A. Zygadlo, L. Ariza-Espinar, J. Sanz, M.C. Garcìa-Vallejo,

Lispiniar, et Banz, inter Saleia + anejo,

J. Essentl. Oil Res., (1993), 5, 513-524,

Volatile Constituents of Four Lippa Species from Córdoba (Argentina).

²⁷ C.A.N. Catalàn, M.E.P. De Lampasona, I.J.S. De Fenik, C.M. Cerda-Garcia-Rojas, Y.

Mora-Pèrez, und P. Joseph-Nathan,

J. Nat. Prod., (1994), 57, 206-210,

Minor Constituents of Lippia integrifolia.

²⁸ C.A.N. Catalàn und M.E.P. De Lampasona, C.M. Cerda-Garcìa-Rojas, und P. Joseph-Nathan,

J. Nat. Prod., (1995), 58, 1713-1717,

Trace Constituents of Lippia integrifolia.

²⁹ Rehm/Espig,

Ulmers Taschenbücher (1976),

Die Kulturpflanzen der Tropen und Subtropen

³⁰ F. Bianchini, F. Corbetta,

Sonderausg. - München; Wien; Zürich: BLV Verlagsgesellschaft, (1983),

Der große BLV Heilpflanzenatlas

³¹ H. Friebolin,

2.Aufl.- Weinheim; Basel; Cambridge; New York: VCH, (1992),

Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: eine Einführung.

³² J.A. Dale, D.L. Dull, H.S. Mosher,

J. Org. Chem. (1969), 34, 2543-2549,

 α -Methoxy- α -trifluoromethylphenylacetic Acid, a Versatile Reagent for the Determination of Enantiomeric Composition of Alkohols and Amines.

³³ W.H. Pirkle,

J. Am. Chem. Soc. (1966), 88, 1837,

The Nonequivalence of Physical Properties of Enantiomers in Optically Aktive Solvents. Differences in Nuclear Magnetic Resonance Spectra. I

³⁴ V. Schurig,

Kontakte (Darmstadt) (1985), 2, 22-36,

Current Methods for Determination of Enantiomeric Compositions (Part 2): NMR Spectroscopy with Chiral Lanthanide Shift Reagents.

³⁵ E. Gil-Av, B. Freibush, R. Charles-Sigler,

in A.B. Littlewood (Hrsg.), Gas Chromatography 1966, The Institute of Petroleum, London, (**1967**) 227-239,

Separation of Enantiomers by Gas Chromatography with Optically Active Stationary Phase

³⁶ W.A. König, I. Benecke,

J. Chromatogr., (1981), 209, 91-95,

Gaschromatographic separation of enantiomers of amines and amino alcohols on chiral stationary phases.

³⁷ W.A. König, I. Benecke, S. Sievers,

J. Chromatogr., (1981), 217, 71-79,

New Results in the Gaschromatographic Separation of Enantiomers of Hydroxy Acids and Carbohydrates.

³⁸ I.H. Hardt,

Dissertation, (1994), Hamburg,

Präparative enantioselektive Gaschromatographie mit modifizierten Cyclodextrinen und ihre Anwendung in der Isolierung und Analytik von Sesquiterpenen.

³⁹ Y. Naya, M. Kotake,

Bull. Chem. Soc. Japan, (1969), 42, 2405,

Natural Occurrence of Humulol and Tricyclohumuladiol.

40 W.A. König,

J.High Resolut. Chromatogr. (1993), 16, 569-586,

Collection of Enantiomer Separation Factors Obtained by Capillary Gaschromatography on Chiral Stationary Phases.

⁴¹ W.A. König,

J.High Resolut. Chromatogr. (1993), 16, 312-323,

Collection of Enantiomer Separation Factors Obtained by Capillary Gas Chromatography on Chiral Stationary Phases.

42 W.A. König,

J.High Resolut. Chromatogr. (1993), 16, 338-347,

Collection of Enantiomer Separation Factors Obtained by Capillary Gas Chromatography on Chiral Stationary Phases.

⁴³ W.A. König,

J.High Resolut. Chromatogr. (1993), 16, 347-352,

Collection of Enantiomer Separation Factors Obtained by Capillary Gas Chromatography on Chiral Stationary Phases.

⁴⁴ B. Maas, A. Dietrich, A. Mosandl,

J.High Resolut. Chromatogr. (1994), 17, 109-115,

Collection of Enantiomer Separation Factors Obtained by Capillary Gas Chromatography on Chiral Stationary Phases.

⁴⁵ C. Fricke, A. Rieck, I.H. Hardt, W.A. König und H. Muhle,

Phytochemistry, (1995), 39, 1119-1121,

Identification of (+)- β -Caryophyllene in Essential Oils of Liverworts by Enantioselective Gas Chromatography.

⁴⁶ M. Tori, K. Nakashima, T. Takeda, Y. Kan, S. Takoaka und Y. Asakawa,

Tetrahedron, (1996) 52, 6339-6354,

Novel Sesquiterpenoids from the Colombian Liverwort Porella swartiana.

⁴⁷ F. Cullmann und H. Becker,

Phytochemistry, (1998), 47, 237-245,

Terpenoid Constituents of Pellia epiphylla.

⁴⁸ W.-R. Abraham, L. Ernst, L. Witte, H.-P. Hanssen und E. Sprecher,

Tetrahedron, (1986), 42, 4475-4480,

New Trans-Fused Africanols from Leptographium Lundbergii.

⁴⁹ Y. Kashman, M. Bodner, Janet S. Finer-Moore und J. Clardy,

Experientia, (1980), 36, 891-892,

 $\Delta^{9(15)}$ -Africanene, a new sesquiterpene hydrocarbon from the soft coral *Sinularia erecta*.

⁵⁰ J.C. Braekman, D. Daloze, B. Tursch, S.E. Hull, J.P. Declercq, M. Van Meersche,

Experientia, (1980), 36, 893,

Chemical studies of marine invertebrates. XXXVIII. $\Delta^{9(15)}$ -Africanene, a new sesquiterpene hydrocarbon from *Sinularia polydactyla* (Coelenterata, Octocorallia, Alcyonaceae).

⁵¹ F. Cullman,

DECHEMA Symposium, 9. Irseer Naturstofftage der DECHEMA e.V., (1997),

Aktuelle Entwicklungen in der Naturstofforschung.

⁵² W.A. König, B. Gehrcke, D. Icheln, P. Evers, J. Dönnecke und W. Wang,

J. High Resolut. Chromatogr., (1992), 15, 367-372,

New, Selectively Substituted Cyclodextrins as Stationary Phases for the Analysis of Chiral Constituents of Essential Oils.

⁵³ A.F. Thomas, W. Thommen, B. Willhalm, E.W. Hagaman und E. Wenkert,

Helv. Chim. Acta (1974), 57, 2055-2061,

220. Terpenoids Derived from Linalyl Oxide. Part1. The Stereochemistry of the Davanone.

⁵⁴ A. San Feliciano, A.F. Barrero, M. Medarde, J.M. Miguel de Corral, A. Aramburu, A.

Perales, und J. Fayos,

Tetrahedron Lett. (1985), 26, 2369-2372,

Asteriscanolide. A Sesquiterpene Lactone with a New Natural Skeleton.

⁵⁵ Y. Saritas,

Doktorarbeit vorraussichtlich 1999

⁵⁶ D. Schinzer, K. Feßner, M. Ruppelt,

Liebigs Ann. Chem. (1992) 139-143,

Total Synthesis of *rac*-Sesquiterpenoid AE 1.

⁵⁷ R. Baker, D.A. Evans, P.G. McDowell,

Tertahedron Lett. (1978), 42, 4073-4076,

Mono- and Sesquiterpenoid Constituents of the Secretion of the Termite Amitermes evuncifer.

⁵⁸ E. Klein, W. Rojahn,

Tetrahedron Lett. (1970), 4, 279-282,

(-)-7 β ,10 α -Selina-4,11-dien und (+)-5 β ,7 β ,10 α -Selina-3,11-dien, Zwei Neue Sesquiterpene der Eudesmanreihe.

⁵⁹ M. Pietsch,

Doktorarbeit vorraussichtlich 1999.

⁶⁰ C. Ehret und G. Ourisson,

Tetrahedron, (1969) 25, 1785-1799,

Le γ -Gurjunene, Structure et Configuration, Isomerization de L` α -Gurjunene.

⁶¹ H.D. Friedel und R. Matusch,

Helv. Chim. Acta, (1987), 70, 1616-1622,

149. Isolierung und Strukturaufklärung epimerer 1(5),6-Guaiadiene aus Tolubalsam.

⁶² M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh,

4. überarb. Aufl., Stuttgart, New York, Thieme Verlag, 1991, p. 105,

Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie.

⁶³ Y. Saritas, N. Bülow, C. Fricke, W.A. König und H. Muhle,

Phytochemistry, (1998), 48, 1019-1023,

Sesquiterpene Hydrocarbons in the Liverwort Dumortiera hirsuta.

⁶⁴ K. Takeda, H. Minato und S. Nosaka,

Tetrahedron, (1961), 13, 308-318,

Studies on Sesquiterpenoids-III, some Derivatives of Guaiol.

⁶⁵ W. Oppolzer und R.D. Wylie,

Helvetica Chim. Acta, (1980), 63, 1198-1203,

125. Total Synthesis of β -Bulnesene and 1-Epi- β -bulnesene by Intramolekular Photoaddition.

⁶⁶ E.D. Brown, T.W. Sam, J.K. Sutherland, A. Torre,

J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, (1975), 2326-2332,

Medium-Ring 1,5-Dienes. Part II. The Radical and Electrophile-induced Cyclisation of Germacra-

1,(10),4,7(11)-triene.

⁶⁷ G.H. Posner, G.L. Loomis, H.S. Sawaya,

Tetrahedron Lett., (1975), 16, 1373-1376,

An Efficient Method for Dibromomethylation and Isopropylidenation of Ketones. Synthesis of a Selinadiene Sesquiterpene.

⁶⁸ N.H. Andersen,

Tetrahedron Lett., (1970), 21, 1755-1758,

The Structures of Zizanol and Vetiselinenol.

⁶⁹ Y. Ohta, N.H. Andersen, C.-B. Liu,

Tetrahedron, (1977), 33, 617-628,

Sesquiterpene Constituents of Two Liverworts of Genus Diplophyllum. Novel Eudesmanolides and

Cytotoxicity Studies for Enantiomeric Methylene Lactones.

⁷⁰ H. Tazaki, H. Soutome, K. Nabeta, H. Okuyama, H. Becker,

Phytochemistry, (1996), 42, 465-468,

Pinguisone Derivatives from Axenic Culture of the Liverwort Aneura pinguis.

⁷¹ Y. Asakawa, M. Toyota, T. Takemoto, C. Suire,

Phytochemistry, (1979), 18, 1349-1353,

Pinguisanin, Pinguisanolide and β -Pinguisendiol, Three New Pinguisan-Type Sesquiterpenes from *Porella platyphylla*.

⁷² Y. Asakawa, M. Toyota, M. Uemoto, T. Aratani,

Phytochemistry, (1976), 15, 1929-1931,

Sesquiterpenes of Six Porella Species (Hepaticae).

⁷³ M. Toyota, A. Ueda, Y. Asakawa,

Phytochemistry, (1991), 30, 567-573,

Sesquiterpenoides from the Liverwort Porella acutifolia Subsp. Tosana.

⁷⁴ R. Takeda, H. Naoki, T. Iswashita, Y. Hirose,

Tetrahedron Lett., (1981), 22, 5307-5310,

Ptychanolide, a Sesquiterpenoid with a New Type Skeleton from the Liverwort *Ptychanthus striatus* (Lehm. et LindenB.) Nees.

⁷⁵ Y. Asakawa, M. Toyota, M. Kano, T. Takemoto,

Phytochemistry, (1980), 19, 2651-2654,

Dehydropinguisanin, Dehydropinguisenol and Pinguisenal, Three Pinguisane-Type Sesquiterpenes

from Trochlejeunea sandvicensis.

⁷⁶ Y. Asakawa, R. Matsuda, C. Suire,

Phytochemistry, (1981), 20, 1427-1428,

Pinguisan-Type Sesquiterpenes from *Ptilidium pulcherimum*.

⁷⁷ F. Nagashima, H. Izumo, S. Takaoka, M. Tori, Y. Asakawa,

Phytochemistry, (1994), 37, 433-439,

Sesqui- and Diterpenoides from the Panamanian Liverwort Bryopteris filicina.

⁷⁸ L. Zechmeister, Y. Asakawa, W. Herz, G.W. Kirby, R.E. Moore, W. Steglich, CH. Tamm,

Progress in the Chemistry of Organic Natural Products, (1995), Springer-Verlag, Wien, New York.

⁷⁹ Y. Asakawa, M. Toyota, T. Aratani,

Tetrahedron Lett., (1976), 40, 3619-3622,

Un Nouvel Alcool Sesquiterpénique de Porella vernicosa et Porella densifolia (Hépatiques).

⁸⁰ Y. Fukuyama, M. Tori, M. Wakamatsu, Y. Asakawa,

Phytochemistry, (1988), 27, 3557-3561,

Norpinguisone Methyl Ester and Norpinguisanolide, Pinguisane-Type Norsesquiterpenoids from *Porella elegantula*.

⁸¹ Y. Asakawa, M. Toyota, T. Takemoto, C. Suire,

Phytochemistry, (1979), 18, 1349-1353,

Pinguisanin, Pinguisanolide and β -Pinguisendiol, Three New Pinguisan-Type Sesquiterpenes from *Porella platyphylla*.

- ⁸² A. Corbella, P. Gariboldi, G. Jommi, F. Orsini, A. DeMarco, A. Immirzi,
- J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, (1974), 1875-1878,

Structure and Absolute Stereochemistry of Pinguisone.

J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, (1988), 471-479,

Synthetic Studies towards the Pinguisanes; Synthesis of 4-epi-Pinguisone.

⁸⁴ S. Bernasconi, P. Gariboldi, G. Jommi, S. Montanari, M. Sisti,

J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, (1981), 2394-2397,

Total Synthesis of Pinguisone.

⁸⁵ F. Nagashima, H. Izumo, S. Takaoka, M. Tori, Y. Asakawa,

Phytochemistry, (1994), 37, 433-439,

Sesqui- and Diterpenoides from the Panamanian Liverwort Bryopteris filicina.

⁸⁶ Y. Asakawa, M. Toyota, T. Takemoto,

Phytochemistry, (1978), 17, 457-460,

Sesquiterpenes from Porella Species.

⁸⁷ Y. Asakawa, A. Yamamura, T. Waki, T. Takemoto,

Phytochemistry, (1980), 19, 603-607,

Caespitenone, a New Cyclopropanoid Pseudoguaiane and *Ent-Sesquiterpenes from Porella* Species.

⁸⁸ F. Nagashima, S. Momosaki, Y. Watanabe, S. Takaoka, S. Hunek, Y. Asakawa,

Phytochemistry, (1996), 42, 1361-1366,

Sesquiterpenoids from the Liverworts Bazzania trilobata and Porella canariensis.

⁸⁹ M. Bungert, J. Gabler, K.-P. Adam, J. Zapp, H. Becker,

Phytochemistry, (1998), 49, 1079-1083,

Pinguisane Sesquiterpenes from the Liverwort Porella navicularis.

90 K. Ono, T. Sakamoto, H. Tanaka, Y. Asakawa,

Flavour and Fragrance J., (1996), 11, 53-56,

Sesquiterpenoids from a Cell Suspension Culture of the Liverwort Porella vernicosa Lindb..

⁹¹ F. Nagashima, H. Izumo, A. Ishimaru, S. Momasaki, M. Toyota, T. Hashimoto, Y. Asakawa, *Phytochemistry*, (**1996**), *43*, 1285-1291,

Africane- and Monocyclofarnesane-Type Sesquiterpenoids from the Liverwort Porella subobtusa.

⁸³ R. Baker, D.L. Selwood, C.J. Swain, N.M.H. Webster, J. Hirshfield,

DANKSAGUNG

Ich danke Herrn Prof. Dr. König für das interessante Thema und die fachliche und persönliche Unterstützung bei der Durchführung dieser Dissertation.

Mein Dank gebührt ebenfalls allen Mitarbeitern des Arbeitskreise von Prof. Dr. König für die sehr gute Zusammenarbeit und Unterstützung bei der Durchführung meiner Aufgaben. Besonders hervorheben möchte ich Frau Annegret Meiners für die Aufnahme der GC-MS-Spektren und Herrn Manfred Preuße für die freundliche Hilfe bei allen technischen Problemen.

Für die Aufnahme der NMR-Spektren danke ich dem gesamten NMR-Spektroskopie-Team. Herrn Dr. V. Sinnwell danke ich für fachlichen Rat und fruchtbare Diskussionen und die häufige Durchführung zeitintensiver Experimente, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Vermissen werde ich die anregenden Diskussionen mit Arbeitskreismitgliedern.

Nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, meinem Mann und allen meinen Freunden für ihre Geduld und ihr Interesse.

LEBENSLAUF

Name:		Christiane Fricke	
Geburtsdatum:		02.08.62	
Geburtsort:		Hamburg	
Fam	ilienstand:	verheiratet	
Daten	Tätigkeit	Arbeitgeber/Organisation	
8/68 -8/72	Schüler	Grundschule und Gymnasium in Hamburg und Frankfurt	
5/82		Allgemeine Hochschulreife	
10/82	Student	Studium der Chemie an der Christian-Albrechts-Universität Kiel	
9/84	Auszubildende	Beginn der Ausbildung zur Chemielaborantin in der Hoechst AG, Frankfurt-Höchst	
2/87		Abschlußprüfung zur Chemielaborantin	
2/87	Chemielaborantin	Übernahme als Chemielaborantin durch die Hoechst AG, Frankfurt-Höchst bis 31.08.87	
11/87	Operator	Anstellung bei der Phillips Gmbh, Halbleiter und Röhrenwerke in Hamburg bis 30.12.89 von 10/88 bis 1/90 als Halbtagskraft angestellt	
10/88	Student	Studium der Chemie an der Universität Hamburg	
7/91	Vordiplom:	08.07.91	
7/91 - 10/91	Werkstudent	Hoechst AG, Peptidgruppe (Pharma-Synthese)	
4/92 - 12/93	Studentische Hilfskraft	Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Abt. Angewandte Analytik der Universität Hamburg	
7/92 - 9/92	Austauschstudent	Industrial Chemistry Research Institute, Warschau	
4/95	Hauptdiplom:	30.03.95	
4/95	Promotion	Institut für Organische Chemie, Universität Hamburg, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W.A. König.	