

5 Zusammenfassung

Es wurden vier Chemotypen des Lebermooses *Conocephalum conicum* hinsichtlich ihrer sesquiterpenoiden Inhaltsstoffe untersucht. Chemotyp I war der am häufigsten vorgefundene Typus. Hier wurden in erster Linie Sesquiterpenkohlenwasserstoffe und oxygenierte Sesquiterpene mit Cadinan- und Muurolangerüst identifiziert; desweiteren Elemene, Cubebane und Copaane. Alle - mit Hilfe enantioselektiver Gaschromatographie - daraufhin untersuchten Komponenten lagen in der *ent*-Konfiguration vor mit Ausnahme des Germacranalkohols (-)-Germacra-1(10)*E*,5*E*-dien-4- α -ol (**29**), der in der "gewöhnlichen" Konfiguration vorlag. Aus diesem Chemotyp wurde mit (+)-Isobazzanenaldehyd (**27**) eine bislang unbekannte Verbindung isoliert und charakterisiert. Die Struktur von **27** wurde mittels spektroskopischer Untersuchungen aufgeklärt.

Conocephalum conicum Typ II wurde bislang nur in Norddeutschland gefunden. Die sesquiterpenoiden Inhaltsstoffe sind vom Aristolan- und Nardosinantyp, die in biogenetischem Zusammenhang zueinander stehen. Die Strukturen von (+)-Aristola-1(10),8-dien (**54**), (+)-Nardosina-7,9,11-trien (**55**) und (+)-Nardosina-7,9-dien-11-ol (**56**) wurden durch intensive NMR-Studien aufgeklärt. Die absolute Konfiguration aller sesquiterpenoiden Inhaltsstoffe wurde durch geeignete Umlagerungsreaktionen von (-)-Aristolen (**37**) und Dehydratisierungsreaktionen und anschließender enantioselektiver und zweidimensionaler Gaschromatographie untersucht. Alle sesquiterpenoiden Inhaltsstoffe lagen in der *ent*-Konfiguration vor. Als weitere Sesquiterpene vom Nardosinantyp wurden aus dem Lebermoos *Ptilidium ciliare* (-)-Nardosina-1(10),11-dien (**81**) isoliert und identifiziert. Nach Umlagerungsreaktion von (-)-Aristolen (**37**) wurde Nardosina-9,11-dien (**80**) identifiziert.

Conocephalum conicum Typ III enthielt eine Reihe neuer Sesquiterpenkohlenwasserstoffe vom Brasilantyp: Brasila-5,10-dien (**58**), Brasila-5(10),6-dien (**59**), Brasila-1(6),5(10)-dien (**60**) und vermutlich Brasila-1(10)-dien (**61**). Weiterhin wurde (-)-Dactylol (**23**) und Presilphiperfolan-1-ol (**62**) isoliert. Die in Chemotyp III identifizierten Sesquiterpene liegen teilweise in der gewöhnlichen Konfiguration vor, so bspw. (-)-Germacra-1(10),*E*,5*E*-dien-11-ol (**69**) mit analoger Stereochemie wie (-)-**29**. Durch sauer katalysierte Dehydratisierung von **62** wurde als ein weiterer neuer Sesquiterpenkohlenwasserstoff Presilphiperfol-1-en (**83**) erhalten.

Conocephalum conicum Typ IV wurde bislang nur einmal in Vorarlberg, Österreich gefunden; von daher ist die Bezeichnung Chemotyp zu relativieren. In diesem Organismus wurden ausnahmslos Sesquiterpene vom Aromadendran- bzw. Guaiantyp in der *ent*-Konfiguration charakterisiert. Neue Verbindungen sind das isolierte

(-)-Aromadendran-5-ol (**26**) und (+)-Aromadendr-4-en-12-ol (**75**), deren Strukturen durch NMR-Untersuchungen und Dehydratisierungs- bzw. Hydrierungsreaktionen zu bekannten Verbindungen aufgeklärt wurden.

Durch diese Arbeiten wurde gezeigt, daß Moose zum einen eine Quelle interessanter und neuer Inhaltsstoffe sind und daß es zum anderen auch hinsichtlich der sesquiterpenoiden Inhaltsstoffe unterschiedliche Chemotypen von *Conocephalum conicum* gibt. Weiterhin wurde gezeigt, daß es sich bei den sesquiterpenoiden Kohlenwasserstoffen um native Naturstoffe handelt, da die entsprechenden Verbindungen nicht nur in den Wasserdampfdestillaten, sondern auch in den SFE- bzw. Lösungsmittel-extrakten der zerkleinerten Pflanzenteile als Inhaltsstoffe identifiziert wurden.

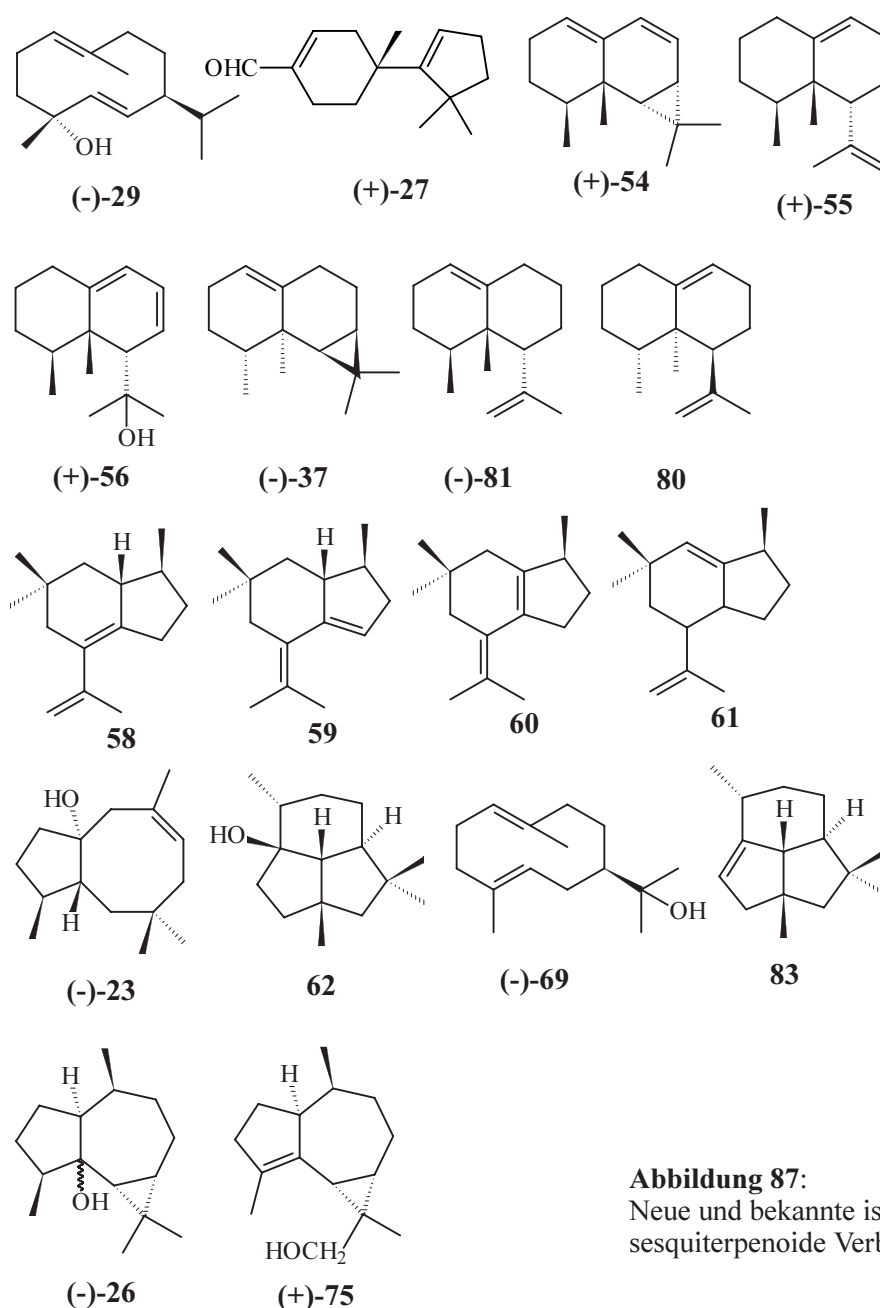


Abbildung 87:
Neue und bekannte isolierte
sesquiterpenoide Verbindungen

6 Summary

Four chemotypes of the liverwort *Conocephalum conicum* were investigated with regard to their sesquiterpenoid contents. Chemotype I was the most common type. Mainly sesquiterpene hydrocarbons and oxygenated sesquiterpenes of cadinan and muurolan type were identified, besides elemanes, cubebanes and copaanes. All - with the help of enantioselective gas chromatography - examined components were *ent*-configured, except (-)-germacra-1(10)E,5E-dien-4- α -ol (**29**). Out of this chemotype the so far unknown component (+)-isobazzanenaldehyde (**27**) was isolated. The structure of (+)-**27** was clarified by spectroscopic examination.

Until now *Conocephalum conicum* type II could only be found in Northern Germany. The sesquiterpenoid compounds identified in this type are of aristolane and nardosinane type, which are related to each other biogenetically. The structures of (+)-aristola-1(10),8-diene (**54**), (+)-nardosina-7,9,11-triene (**55**) and (+)-nardosina-7,9-dien-11-ol (**56**) were identified through intensive NMR investigations. The absolute configuration of all sesquiterpenoid compounds was examined by appropriate rearrangement reactions of (-)-aristolene (**37**) and dehydration reactions followed by enantioselective and two dimensional gas chromatography. All sesquiterpenes were *ent*-configured. Another sesquiterpene of nardosinane type, (-)-nardosina-1(10),11-diene (**81**), was isolated out of the liverwort *Ptilidium ciliare*. The new nardosinane type sesquiterpene nardosina-9,11-diene (**80**) was isolated out of the rearrangement reaction of (-)-aristolene (**37**)

Conocephalum conicum type III contained a sequence of new sesquiterpene hydrocarbons of brasilan type: brasila-5,10-diene (**58**), brasila-5(10),6-diene (**59**), brasila-1(6),5(10)-diene (**60**) and probably brasila-1(10)-diene (**61**). Further on (-)-dactylol (**23**) and presilphiperfolan-1-ol (**62**) were isolated. (-)-Germacra-1(10),E5E-dien-11-ol (**69**) has the analogous stereochemistry as (-)-**29**. Through acid catalyzed dehydration of **62** presilphiperfol-1-en (**83**) was received as another new sesquiterpene hydrocarbon.

So far *Conocephalum conicum* type IV has only been found once at Vorarlberg, Austria. For this reason the specification as a chemotype has to be relativized. Only sesquiterpenes of aromadendrane and guaiane type in *ent*-configuration have been characterized in this organism. New compounds are (-)-aromadendrane-5-ol (**26**) and (+)-aromadendr-4-en-12-ol (**75**), identified by nmr investigations and by conversion of **26** and **75** into a series of products of known configuration by hydrogenation and dehydration.

These studies are showing, that liverworts are a source of interesting and new compounds. Furthermore it has been shown that chemotypes of *Conocephalum conicum* also can be differentiated by their sesquiterpenoid constituents. It has been established, that the sesquiterpene hydrocarbons are native natural compounds. The isolated compounds were not only identified in the hydrodistillates but also in the SFE extracts and solvent extractions of crushed fresh plant material respectively.

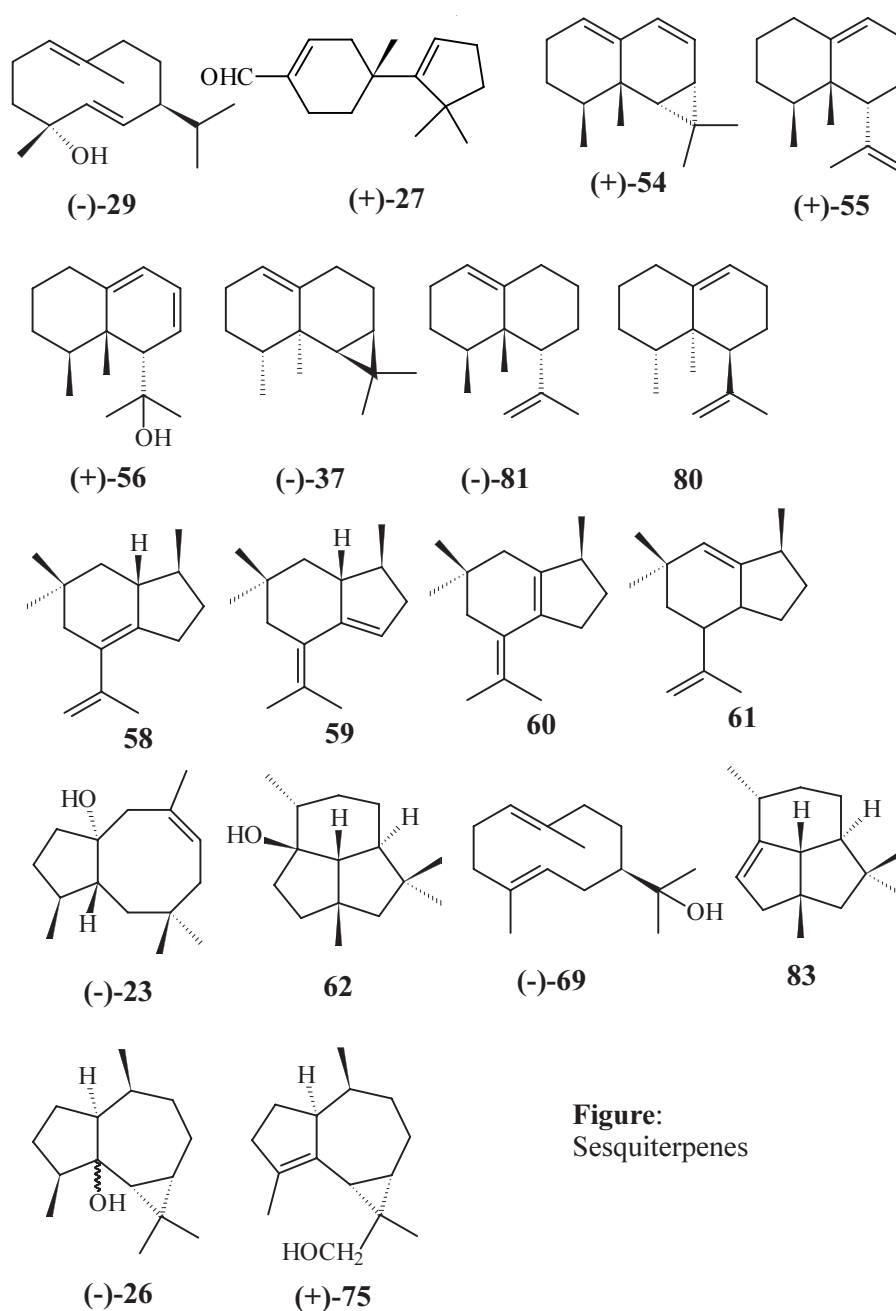


Figure:
Sesquiterpenes