

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 unbekanntem in solche mit bekannter Struktur und umgekehrt.

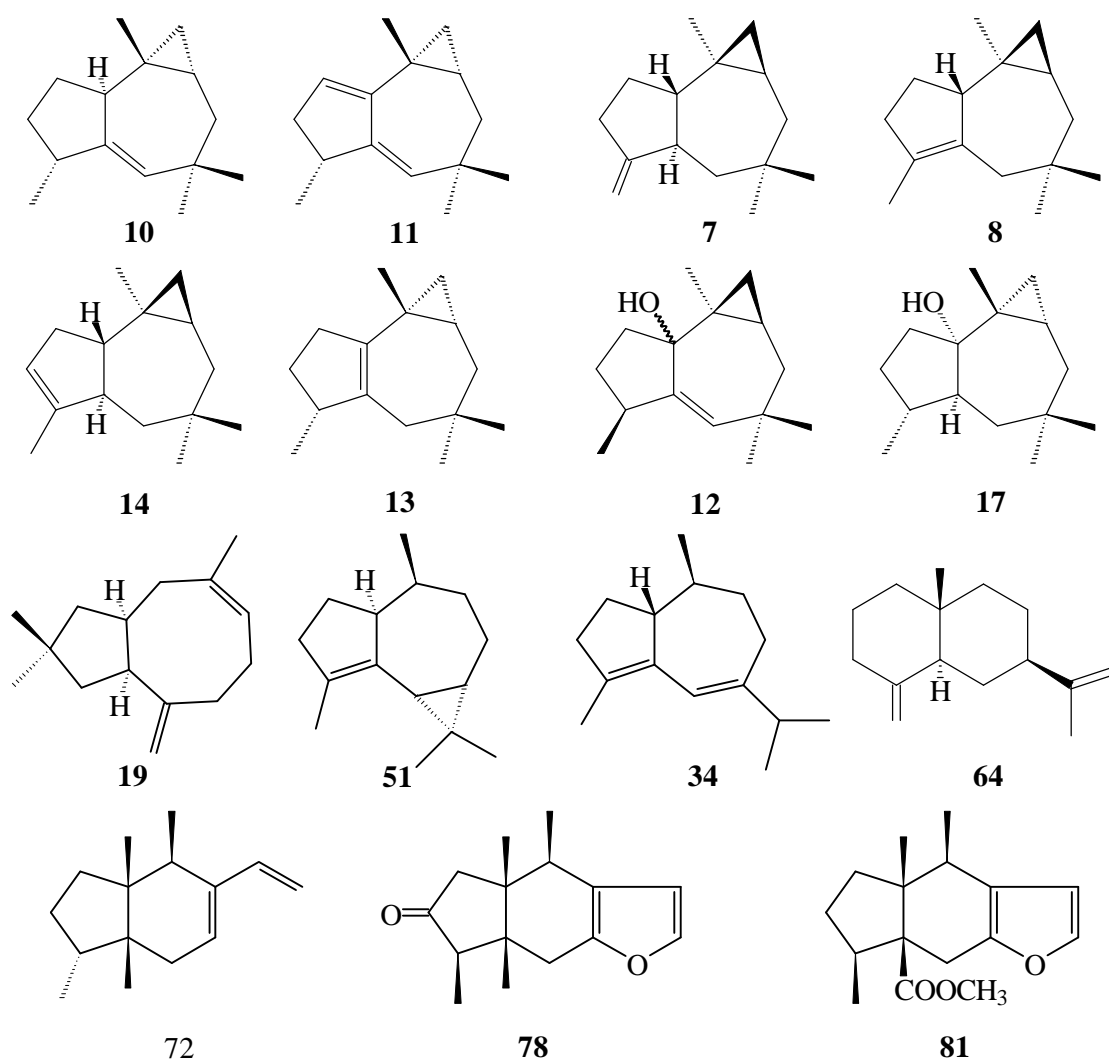
Die Hauptkomponente im Sesquiterpen-Bereich des ätherischen Öls des Lebermooses *Pellia epiphylla* konnte durch säurekatalysierte Umlagerung von α -Gurjunen (**51**) als 1 β ,10 β -4,6-Guaiadien (**34**) sicher bestimmt werden.

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 -Selininen (**64**) führte zu vielen bisher unbekanntem 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 unbekanntem 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 occur 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 so far 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.