

BRYOPHYTA
HEPATICAE
NEUE DITERPENOIDE UND ANDERE INHALTSSTOFFE
AUS LEBERMOOSEN*

S. HUNECK

Institut für Biochemie der Pflanzen Halle/Saale des Forschungszentrums für Molekularbiologie
 und Medizin der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, D.D.R.

und

K. H. OVERTON

University of Glasgow, Department of Chemistry, Glasgow W2

(Eingegangen 28 Mai 1971)

NACHSTEHEND berichten wir über die Isolierung von 8 neuen Diterpenoiden und anderen Inhaltsstoffen aus 6 Lebermoosen; die Strukturaufklärung der unbekannten Verbindungen ist im Gange. Die luftgetrockneten und gemahlenen Moose wurden jeweils mit Äther extrahiert und die Extrakte wie bei den einzelnen Arten angegeben aufgearbeitet.

Moos. Anastrepta orcadensis (Hook.) Schiffn. (Lophoziaceae).

Herkunft. Im September 1967 auf den Hohneklappen im Harz, 908 m ü.M., gesammelt.

Aufarbeitung und Ergebnis. Vom Rückstand der Ätherextraktion aus 70,0 g Moos wird mit Wasserdampf das ätherische Öl abgeblasen, der verbleibende Rückstand abgesaugt, mit Hexan gewaschen und zweimal aus MeOH umkristallisiert: 150 mg (0,21 %). *Anastreptin* in farblosen Blättchen vom Schmp. 201–202° und dem R_f -Wert 0,48 [Al_2O_3 , Akt. II, neutral (n.), Chloroform (Chlf.), thermische Zersetzung (t.Z.)]. Geschmack: bitter. Reaktion mit Ehrlich's Reagens: rotviolett → blaugrau. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_5$ (344) (massenspektrometrisch bestimmt). IR (in CCl_4): 866, 882, 902, 918, 938, 962, 1000, 1050, 1058, 1180, 1320, 1340, 1355, 1380, 1435, 1445, 1495, 1600, 1782 (γ -Lacton-CO), 2860, 2890, 2940 und 2985 cm^{-1} . UV, λ_{max} (in MeOH): 208 nm ($\epsilon = 5900$). CD (in EtOH): 222 nm ($\Delta\epsilon = -1,21$).

Moos. Anastrepta orcadensis (Hook.) Schiffn. (Lophoziaceae).

Herkunft. Schottland.

Aufarbeitung und Ergebnis. Der Rückstand der Ätherextraktion von 36,0 g Moos wird in Benzol über 30 g Al_2O_3 (Akt. II, n.) chromatographiert: 200 ml Benzol eluieren 38 mg (0,1 %) *Orcadensin*, aus MeOH farblose Prismen vom Schmp. 181–182° und dem R_f -Wert 0,53 (Al_2O_3 , Akt. II, n., Chlf., t.Z.). Geschmack: nicht bitter. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_5$ (344) (massenspektrometrisch bestimmt). IR (in CCl_4): 1787 cm^{-1} (γ -Lacton-CO). *Orcadensin* ist danach ein Isomeres von *Anastreptin*. Weitere Elution der Säule mit 200 ml Benzol liefert 8 mg (0,02 %) β -*Sitosterin* vom Schmp. 135–136°.

Moos. Anastrepta orcadensis (Hook.) Schiffn. (Lophoziaceae).

Herkunft. Im Frühjahr 1971 bei Bergen in Norwegen gesammelt.

Aufarbeitung und Ergebnis. Der Ätherextrakt von 200,0 g Moos wird mit 10-proz. Natronlauge geschüttelt, getrocknet, eingedampft und in Benzol über 150 g Kieselgel chromatographiert. 6000 ml Benzol eluieren zunächst 100 mg (0,05 %) *Wachs* vom Schmp. 75–76° (aus Aceton), dann wenig Öl und schließlich 5 mg (0,025 %) *Wachs* vom Schmp. 70–74° (aus MeOH). 800 ml Gemisch aus Benzol-Äther (47:3) eluieren 5 mg (0,025 %) β -*Sitosterin* vom Schmp. 133–134° (aus MeOH). Äther und Äther-MeOH eluieren ein grünes Harz, aus dem nichts Kristallines isoliert werden konnte. Auch in zwei weiteren Proben aus Norwegen ließ sich weder *Anastreptin* noch *Orcadensin* nachweisen. *A. orcadensis* kommt also in Europa in mindestens 3 Chemovarietäten vor.

* XI. "Mitteilung über Inhaltsstoffe der Moose". X Mitt. S. HUNECK, *Phytochem.* **10**, 3282 (1971).

Moos. Barbilophozia barbata (Schmidel) Loeske (Lophoziaceae).

Herkunft. Im Juli 1969 auf Felsblock bei Liebstadt im Erzgebirge, 400 m ü.M., gesammelt.

Aufarbeitung und Ergebnis. Der Rückstand der Ätherextraktion von 120,0 g Moos wird mit 5 ml Hexan über Nacht bei 0° aufbewahrt, das ausgeschiedene Material abgesaugt und zweimal aus MeOH umkristallisiert: 77 mg (0,06%) *Barbilophozin* vom Schmp. 192–194° (Gelbfärbung) und dem R_f -Wert 0,10 (Al_2O_3 , Akt. II, n., Äther, t.Z.). Reaktion mit Ehrlich's Reagens beim Erwärmen: tiefrot. $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_5$ (376) (massenspektrometrisch bestimmt). IR (in KBr): 700, 772, 808, 868, 895, 905, 920, 930, 950, 980, 1000, 1040, 1070, 1080, 1095, 1115, 1162, 1190, 1205, 1310, 1370, 1382, 1450, 1600, 1650, 1710 ($-\text{CO}-$), 3000 und 3550 cm^{-1} . IR (in CCl_4): 1660 ($\text{C}=\text{C}$), 1738 ($-\text{CO}-$), 3605 und $3624/\text{cm}$ (OH). UV, λ_{max} (in EtOH): 225 nm ($\epsilon = 25\,500$).

Moos. Barbilophozia floerkei (Web. et Mohr) Loeske (Lophoziaceae).

Herkunft. Im Juni 1968 in Fichtenwald bei Johanngeorgenstadt im Erzgebirge, 900 m ü.M., gesammelt.

Aufarbeitung und Ergebnis. Vom Rückstand der Ätherextraktion von 408,0 g Moos wird das ätherische Öl mit Wasserdampf abgeblasen; die danach ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt und in Benzol über 15 g Al_2O_3 (Akt. II, n.) chromatographiert. 200 ml Benzol-Äther (9:1) eluieren 10 mg (0,002%) *Floerkein A*, aus MeOH farblose quadratische und längliche Prismen vom Schmp. 211–212° und dem R_f -Wert 0,56 (Al_2O_3 , Akt. II, n., t.Z.). Reaktion mit Ehrlich's Reagens: rotbraun \rightarrow grün. $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_3$ (322) (massenspektrometrisch bestimmt). UV, λ_{max} (in EtOH): 207 nm ($\epsilon = 2750$). 200 ml Benzol-Äther (8:2) eluieren von der Säule 250 mg (0,06%) *Floerkein B*, aus MeOH farblose rechteckige Prismen vom Schmp. 232–233° und dem R_f -Wert 0,16 (Al_2O_3 , Akt. II, n., Äther, t.Z.). Geschmack: bitter. Reaktion mit Ehrlich's Reagens: violett. $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_3$ (322) (massenspektrometrisch bestimmt). IR (in KBr): 682, 720, 750, 760, 785, 830, 850, 860, 875, 910, 932, 950, 975, 1010, 1040, 1075, 1085, 1110, 1125, 1175, 1220, 1250, 1280, 1330, 1360, 1390, 1410, 1462, 2590 und 3500 cm^{-1} . Im UV (in EtOH) kein Maximum oberhalb 200 nm.

Moos. Barbilophozia lycopodioides (Wallr.) Loeske (Lophoziaceae).

Herkunft. Im Sommer 1970 in Lappland bei Abisko gesammelt.

Aufarbeitung und Ergebnis. Der Rückstand des Ätherextraktes von 207,0 g Moos wird in Hexan über 100 g Kieselgel chromatographiert. 1000 ml Hexan eluieren 15 mg (0,007%) Wachs vom Schmp. 75–78° und 1000 ml Benzol-Äther (1:1) ein Gemisch aus zwei Substanzen, das an Al_2O_3 (Akt. II, n.) präparativ dünnschichtchromatographisch mit Chlf. als Laufmittel getrennt wird. Die Zone mit dem R_f -Wert 0,37 wird mit Äther eluiert und liefert nach Kristallisation aus MeOH 5 mg (0,002%) *Barbilycopodin* in prismatischen Stäbchen vom Schmp. 197–198°. Geschmack: bitter. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_2$ (258) (massenspektrometrisch bestimmt). Die Zone mit dem R_f -Wert 0,21 liefert nach Kristallisation aus MeOH–Methylenchlorid 10 mg (0,004%) β -*Sitosterin* vom Schmp. 134–136°.

Moos. Gymnocolea inflata (Huds.) Dum. (Lophoziaceae).

Herkunft. Im August 1968 auf der Saubergthalde bei Ehrenfriedersdorf im Erzgebirge, 646 m ü.M., gesammelt.

Aufarbeitung und Ergebnis. (a) Der Ätherextrakt von 1000,0 g Moos wird vom ausgeschiedenen schwerlöslichen Material (A) abgesaugt, eingedampft und in Benzol über 300 g Al_2O_3 (Akt. II, n.) chromatographiert. 2000 ml Benzol eluieren ein Wachsgemisch, das nach Rechromatographie an Al_2O_3 (Akt. II, n.) 0,5 g (0,05%) farblores Wachs vom Schmp. 66–68° und 0,4 g (0,04%) *Cerylalkohol* in Blättchen vom Schmp. 74–76° liefert.

9000 ml Benzol eluieren ein Gemisch, das erneut an 200 g Al_2O_3 (Akt. II, n.) chromatographiert wird. 2000 ml Benzol eluieren 200 mg (0,02 %) Produkt, das aus MeOH-Methylenchlorid in farblosen Blättchen vom Schmp. 172–175° kristallisiert, eine violette Liebermann-Burchard-Reaktion zeigt und wahrscheinlich ein *Sterin* ist. Weitere 4000 ml Benzol eluieren 750 mg (0,075 %) *Gymnocolin*, aus MeOH farblose quadratische Prismen vom Schmp. 196–197° und dem R_f -Wert 0,36 (Al_2O_3 , Akt. II, n., Äther, t.Z.). Geschmack: bitter. $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_6$ (388) (massenspektrometrisch bestimmt). IR (in KBr): 738, 775, 802, 882, 935, 965, 982, 1002, 1015, 1020, 1085, 1142, 1158, 1198, 1255, 1335, 1362, 1380, 1450, 1502, 1720 ($-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$), 1770 (γ -Lacton-CO), 2585, 3000 und 3150/ cm^{-1} . IR (in CCl_4): 1754 und 1790 cm^{-1} . UV, λ_{max} (in MeOH): 210 nm ($\epsilon = 4308$) (β -substituiertes Furan). CD (in EtOH): 230,5 nm ($\Delta\epsilon = +0,66$) und 202 nm ($\Delta\epsilon = -3,40$). Der in Äther schwer lösliche Anteil A wird mit wenig Wasser behandelt, vom Unlöslichen (B) abgesaugt, das wässrige Filtrat eingedampft und der Rückstand aus EtOH- H_2O umkristallisiert: 0,5 g (0,05 %) D-Mannit vom Schmp. 162–164°. Der Anteil B ist eine Säure und wird in Äther mit Diazomethan verestert; der Methylester wird in Hexan-Benzol (1:1) über 180 g Al_2O_3 (Akt. II, n.) chromatographiert: 3000 ml Benzol eluieren ein Produkt, das nach Kristallisation aus Hexan 3,1 g (0,31 %) farblose Nadeln vom Doppel-Schmp. 108–112° und 162–163° liefert und mit *Ursolsäuremethylester* identisch ist.

(b) Eine zweite Probe Moos (445,0 g) der gleichen Herkunft wird mit Hexan extrahiert und der Extrakt über 50 g Al_2O_3 (Akt. II, n.) chromatographiert. Benzol eluieren (2000 ml) ein Gemisch, das nach präparativer Dünnschichtchromatographie an Al_2O_3 (Akt. II, n.) 10 mg (0,002 %) 3 *a*-Friedelanol vom Schmp. 287–287,5° und 7 mg (0,0014 %) 3 *e*-Friedelanol vom Schmp. 298–299° liefert.

Moos. Scapania undulata (L.) Dum. (Scapaniaceae).

Herkunft. Im August 1968 im Bach des Tiefen Grundes (auf Quarzporphyrgestein) bei Tharandt in Sachsen, 380 m ü.M., gesammelt.

Aufarbeitung und Ergebnis. Der bei Raumtemperatur aus 2600,0 g Moos gewonnene Ätherextrakt wird bei 40–50° bis zur Kristallabscheidung eingeeengt, das ausgeschiedene Produkt abgesaugt und zweimal aus Äther umkristallisiert: 7,7 g (0,3 %) *Scapanin* in farblosen prismatischen Nadeln vom Schmp. 194–196° (Zers.) und dem R_f -Wert 0,64 (Al_2O_3 , Akt. II, n., Äther, t.Z.). Geschmack: bitter. Reaktion mit Ehrlich's Reagens: gelb \rightarrow orange \rightarrow rot. $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (334) (massenspektrometrisch bestimmt). IR (in KBr): 780, 790, 802, 878, 905, 920, 950, 990, 1000, 1015, 1030, 1055, 1070, 1095, 1140, 1165, 1210, 1262, 1310, 1360, 1380, 1390, 1415, 1455, 1600, 1650 und 1690 cm^{-1} . UV, λ_{max} (in EtOH): 252 nm ($\epsilon = 22\,200$). CD (in EtOH): 291 nm ($\Delta\epsilon = +0,825$), 250 nm ($\Delta\epsilon = +9,23$) und 199 nm ($\Delta\epsilon = +4,95$). Die *Scapanin*-Mutterlauge wird eingedampft, mit Wasserdampf vom ätherischen Öl befreit und mit methanolischer Kalilauge verseift. Das Unverseifbare wird in Hexan über 200 g Al_2O_3 (Akt. II, n.) chromatographiert: 500 ml Hexan eluieren 10 mg (0,0004 %) *Wachs* in farblosen Blättchen vom Schmp. 45–47° (aus Aceton) und 5000 ml Benzol ein Produkt, das nach Kristallisation aus Essigester und MeOH-Methylenchlorid 500 mg (0,02 %) sechseckige Blättchen vom Schmp. 153–156° liefert. Laut Massenspektrum liegt ein Gemisch aus $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}$ (410) und $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$ (412) (wahrscheinlich *Phytosterine*) vor.

Anerkennungen. Den Herren Prof. Dr. W. D. Ollis, University of Sheffield, Department of Chemistry, und Dr. H.-W. Fehlhaber, Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, danken wir für die Aufnahme von Massenspektren, Herrn P.D. Dr. G. Snatzke, Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, für CD-Messungen, den Herren Dr. R. Grolle, Herbarium Haußknecht, Universität Jena, Dr. A. C. Crundwell, University of Glasgow, Department of Botany, cand. mag. O. Vevle, Universität Bergen, Botanisches Museum, und Dr. M. Siegel, Dresden, für die Beschaffung von *Anastrepta orcadensis* und *Barbilophozia lycopodioides* sowie Herrn Dr. B. Borchers, Dresden für seine Hilfe beim Sammeln von *Gymnocolea inflata*.