

## INHALTSSTOFFE DER MOOSE—III<sup>1</sup>.

### ÜBER DIE VERGLEICHENDE GAS- UND DÜNNSCICHT-CHROMATOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG DER ÄTHERISCHEN ÖLE EINIGER LEBERMOOSE UND DIE ISOLIERUNG VON (–)-LONGIFOLEN UND (–)-LONGIBORNEOL AUS *SCAPANIA UNDULATA* (L.) DUM.

SIEGFRIED HUNECK und ERICH KLEIN

Institut für Pflanzenchemie der Technischen Universität Dresden in Tharandt  
und Forschungslaboratorium der Dragoco, Holzminden

(Received 3 August 1966)

**Zusammenfassung**—Nach gas- und dünnstschichtchromatographischer Analyse der ätherischen Öle einiger Lebermoose enthalten diese zahlreiche Verbindungen, von denen aus *Scapania undulata* (L.) Dum. (–)-Longifolen und (–)-Longiborneol isoliert wurden.

**Abstract**—Gas chromatography and thin layer chromatography reveals the occurrence of several compounds in the essential oils of some liver mosses. The isolation of (–)-longifolen and (–)-longiborneol from *Scapania undulata* (L.) Dum. is described.

DIE meisten Lebermoose besitzen in ihren Zellen Ölkörper, deren Gestalt und Anzahl für die einzelnen Arten charakteristisch sind; sie fehlen nur bei den phylogenetisch sehr alten Gattungen *Sphaerocarpus*, *Blasia* und *Anthoceros*, sowie bei einigen wenigen Marchantien und Jungermanien.<sup>2</sup> Über die Zusammensetzung der Ölkörper berichtete erstmalig Lohmann<sup>3</sup> zusammenfassend. Später gelang es Müller,<sup>4</sup> aus *Bazzania trilobata* (L.) Gray, *Mylia taylori* (Hooker) Lindb., *Madotheca levigata* (Schrader) Dum. und *Nardia scalaris* (Schrader) Gray ätherische Öle verschiedener Zusammensetzung zu isolieren; auf Grund der Elementaranalysen vermutete er das Vorliegen von Monoterpenen bzw. Sesquiterpenalkoholen. Die ersten definierten Substanzen, 1,4-Dimethylazulen und 4-Methyl-1-methoxycarbonylazulen, fanden wir kürzlich in der Jungermaniale *Calypogeia trichomanis* (L.) Corda.<sup>5,1</sup>

Um einen ersten Überblick zu bekommen, in welchem Maße sich die ätherischen Öle der einzelnen Arten unterscheiden, untersuchten wir diese gas- und dünnstschichtchromatographisch. Die ätherischen Öle wurden durch Extraktion von folgenden getrockneten Moosen mit Hexan und Chromatographie der Extrakte an Aluminiumoxid (Aktivität II, neutral) gewonnen.

Species	Familie
1. <i>Bazzania trilobata</i> (L.) Gray	Lepidoziaceae
2. <i>Pellia epiphylla</i> (L.) Lindberg	Pelliaceae
3. <i>Conocephalum conicum</i> (L.) Wiggers	Marchantiaceae
4. <i>Mylia taylori</i> (Hooker) Lindberg	Epigoniaceae
5. <i>Diplophyllum albicans</i> (L.) Dum.	Scapaniaceae
6. <i>Scapania nemorosa</i> Dum.	Scapaniaceae
7. <i>Scapania undulata</i> (L.) Dum.	Scapaniaceae
8. <i>Plagiochila asplenoides</i> (L.) Dum.	Epigoniaceae
9. <i>Ptilidium ciliare</i> (L.) Hampe	Ptilidiaceae

<sup>1</sup> Inhaltsstoffe der Moose II: D. MEUCHE und S. HUNECK, *Chem. Ber.* **99**, 2669 (1966).

<sup>2</sup> K. MÜLLER, Die Lebermoose Europas, S.62; Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., Leipzig (1954).

<sup>3</sup> C. E. J. LOHMANN, Inaugural-Diss., phil. Fak., Jena (1903).

<sup>4</sup> K. MÜLLER, *Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem.* **45**, 299 (1905).

<sup>5</sup> S. HUNECK, *Z. Naturforsch.* **18b**, 1126 (1963).

Vom ätherischen Öle letzterer Species konnte aus Substanzmangel nur das Dünnschichtchromatogramm aufgenommen werden.

Wie die Gaschromatogramme (Abb. 1–8) zeigen, bestehen die ätherischen Öle der einzelnen Arten aus einer Vielzahl von Substanzen; in einigen Fällen (Nr. 1, 2, 5, 6, 7 und 8)

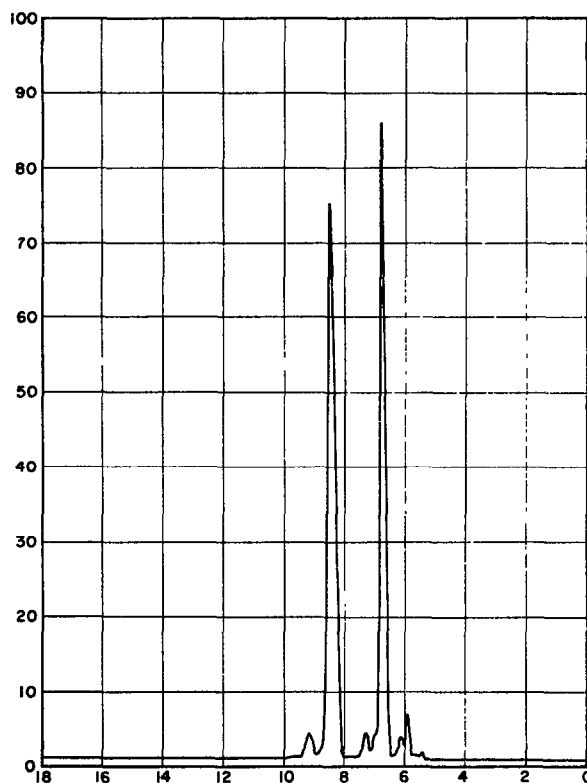


Abb. 1.

Abb. 1–8. GASCHROMATOGRAMME DER ÄTHERISCHEN ÖLE AUS: 1. *Bazzania trilobata*, 2. *Pellia epiphylla*, 3. *Conocephalum conicum*, 4. *Mylia taylori*, 5. *Diplophyllum albicans*, 6. *Scapania nemorosa*, 7. *Scapania undulata* und 8. *Plagiochila asplenoides*.

Das Gaschromatogramm Nr. 1 wurde mit dem Perkin-Elmer Gerät F6 mit einer 100 m langen Ma-Go-R-179-Säule unter folgenden Bedingungen aufgenommen: Flammenionisations-detektor-Temperatur: 220°, Säulentemperatur: 180°, Strömung: 20 ml/min. Trägergas: Stickstoff. Alle anderen Chromatogramme wurden mit einer 100 m langen Ma-Go-R-953-Säule aufgenommen. Detektortemperatur: 250°, Säulentemperatur: 170°, Strömung: 0.25 ml/sec bzw. 0.65 ml/sec, Trägergas: Helium. Die I.R.-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer Gerät 21 in KBr registriert.

überwiegen zwei bis drei Hauptkomponenten. Die qualitativ und quantitativ verschiedenen Peak-Muster der Chromatogramme beweisen die großen Unterschiede in der Zusammensetzung der Öle; die Peaks mit den hohen Retentionszeiten dürften Sesquiterpenen zuzuordnen sein.

Die Dünnschichtchromatographie bestätigt die gas-chromatographisch gefundene Heterogenität der Öle (Abb. 9).

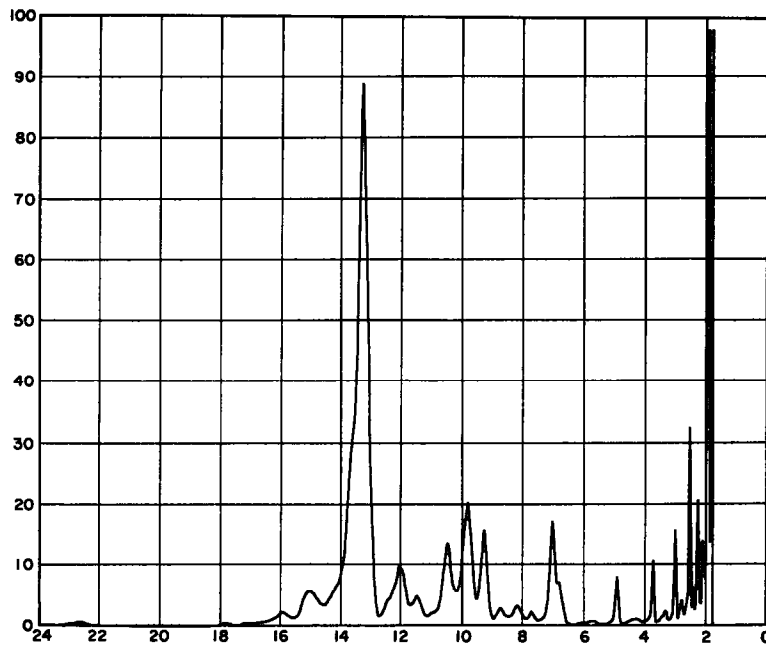


ABB. 2.

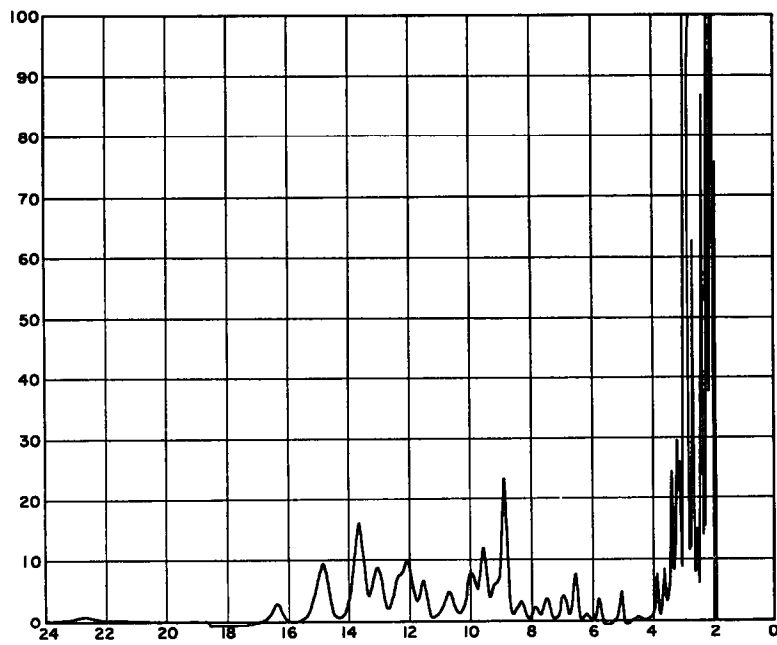


ABB. 3.

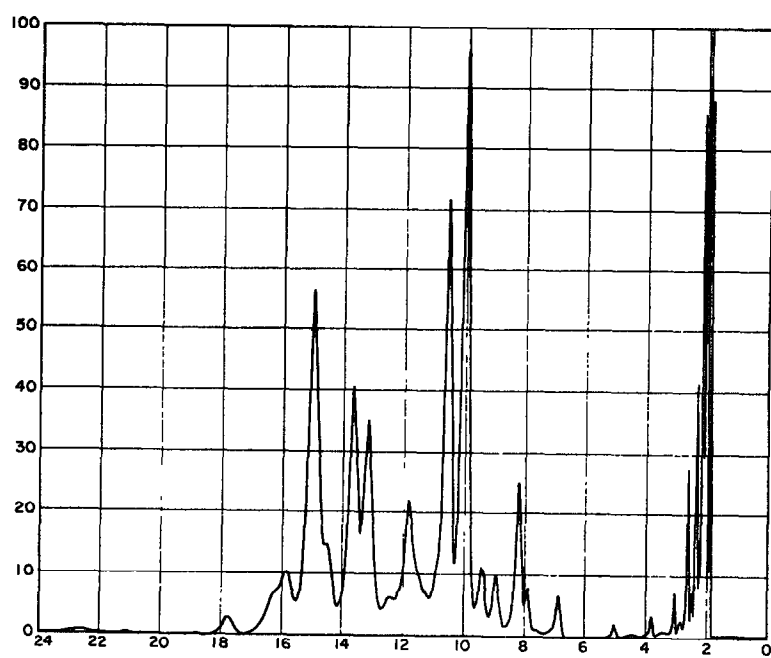


ABB. 4.

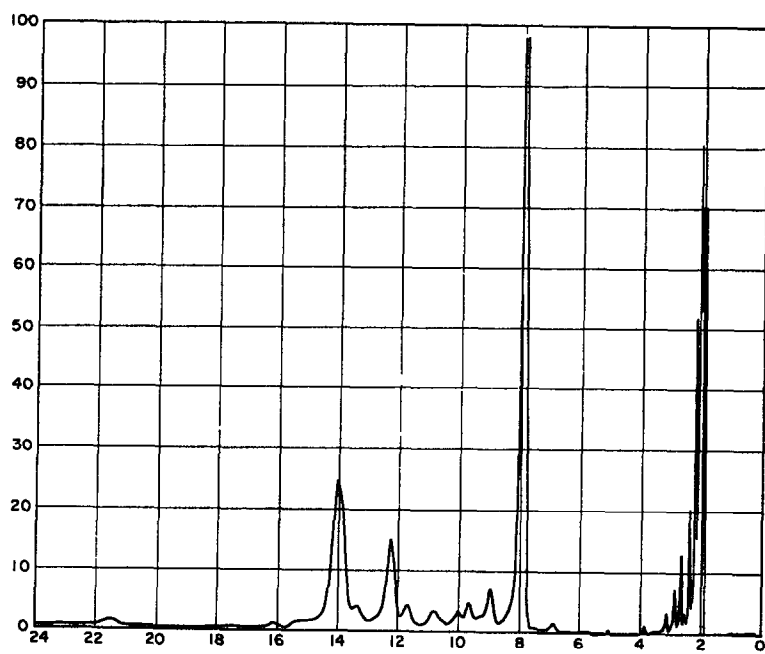


ABB. 5.

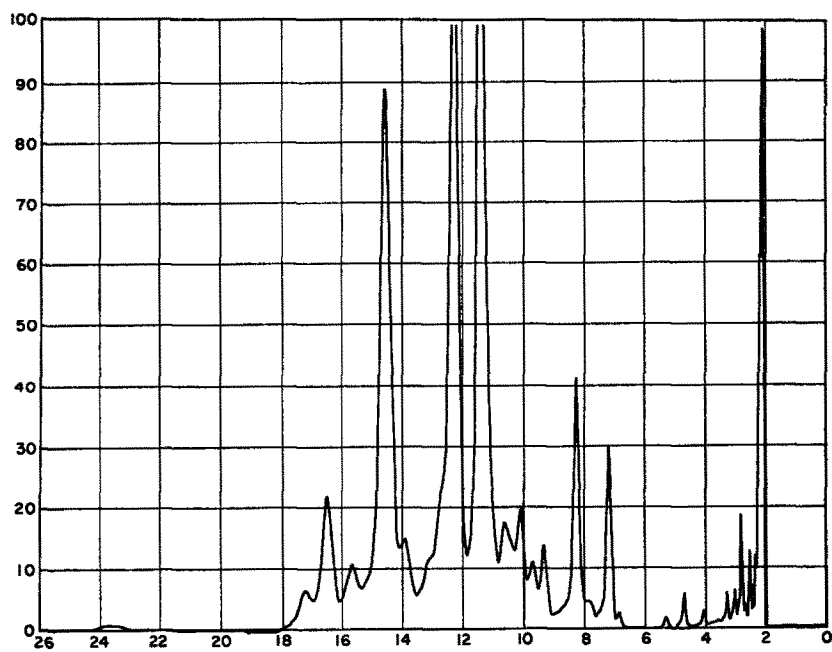


ABB. 6.

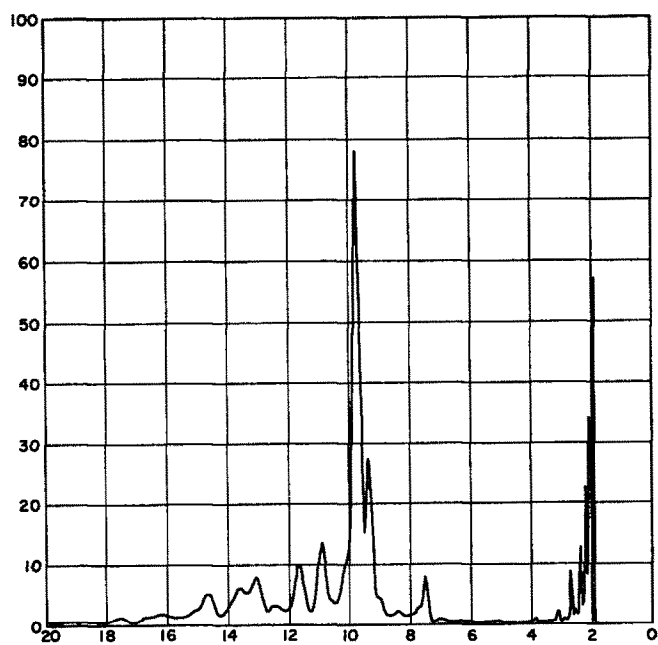


ABB. 7.

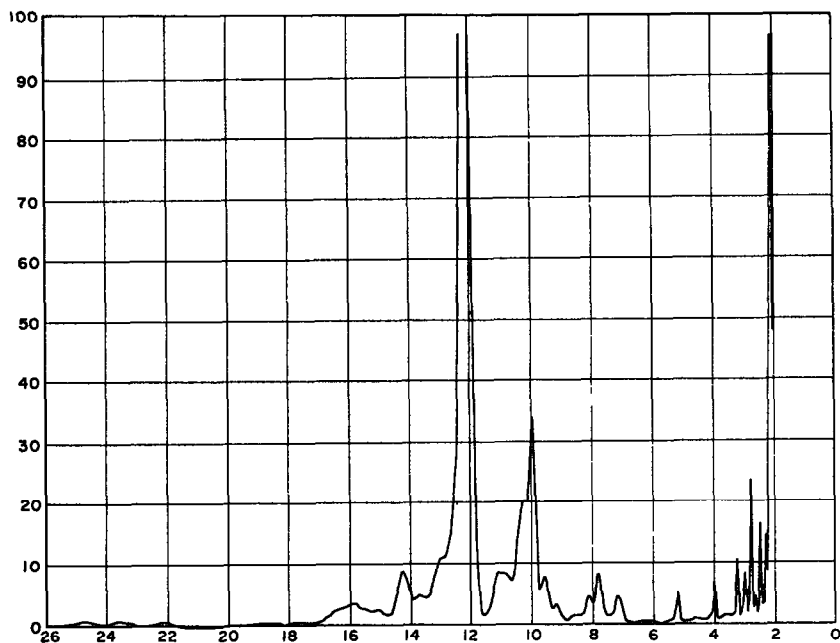
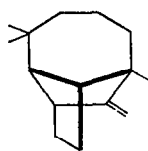
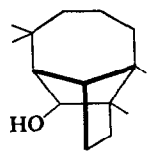


ABB. 8.

Zur Isolierung einzelner Komponenten der ätherischen Öle wählten wir *Scapania undulata* (L.) Dum., ein Lebermoos, das leicht in größeren Mengen beschafft werden kann. Bei der im experimentellen Teil beschriebenen Aufarbeitung erhielten wir eine ölige Fraktion vom Kp.<sub>12</sub> 120–122°,  $n_D^{20} = 1.500$  und  $[\alpha]_D^{20} - 35^\circ$ , die laut Gaschromatogramm und i.r.-Spektrum zu etwa 63 % aus (–)-Longifolen (I) besteht. Eine zweite Fraktion resultierte nach wiederholter Chromatographie in farblosen Kristallen vom Schmp. 107–108° und  $[\alpha]_D^{20} - 19^\circ$  und erwies sich identisch mit (–)-Longiborneol (II). Massenspektrum und Elementaranalyse



(I)



(II)

bestätigten die Formel  $C_{15}H_{26}O$ . Die Substanz lieferte ein Acetat vom Schmp. 45–46° und ein 3·5-Di-nitrobenzoat vom Schmp. 157–158°; Naffa und Ourisson<sup>6</sup> geben für Longiborneol den Schmp. 106–107°, für Acetyllongiborneol den Schmp. 44–45° und Briggs und Sutherland<sup>7</sup> für 3·5-Dinitrobenzoyllongiborneol den Schmp. 157–158° an. Die I.R.-Spektren des Moosproduktes und einer authentischen Probe (+)-Longiborneol waren völlig identisch. Das Razemat aus den beiden optischen Antipoden schmolz bei 90°. Interessanterweise

<sup>6</sup> P. NAFFA und G. OURISSON, *Bull. Soc. Chim. France* 1410 (1954).

<sup>7</sup> L. H. BRIGGS und M. D. SUTHERLAND, *J. Org. Chem.* 7, 397 (1942).

bestitzt das (–)-Longiborneol, das bisher nicht gekannt war, einen intensiveren Duft mit stärkerer Moosnote als das (+)-Longiborneol.

Die Isolierung und Charakterisierung weiterer Komponenten der ätherischen Öle sowie die Untersuchung anderer Neutralstoffe von Lebermoosen ist im Gange.

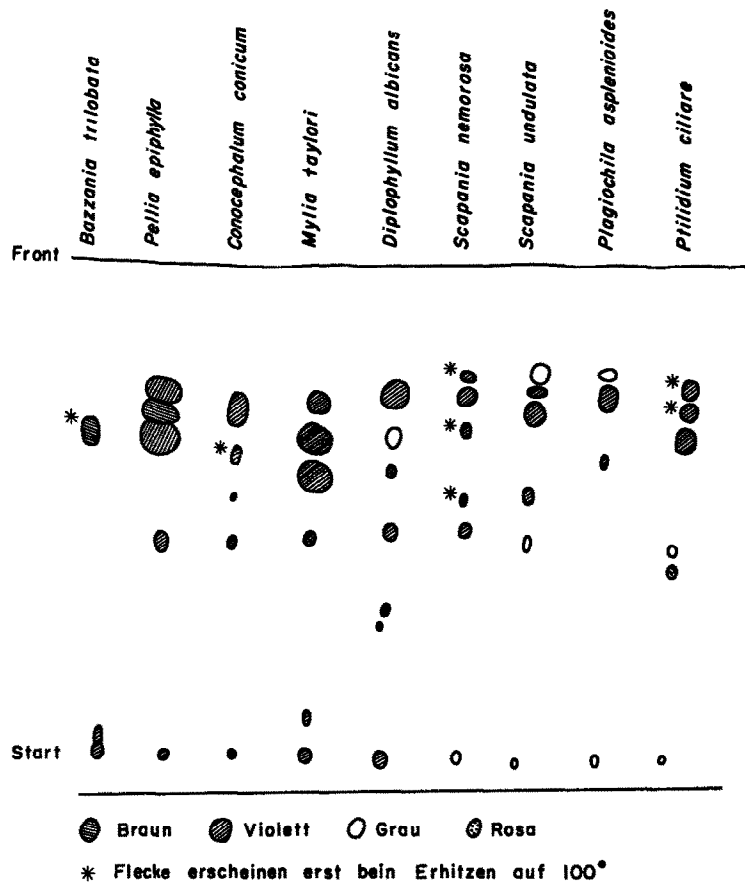


ABB. 9. DÜNNSCICHTCHROMATOGRAMM DER ÄTHERISCHEN ÖLE AUS VERSCHIEDENEN LEBERMOOSEN.

Herrn Prof. Dr. H. Erdtman danken wir sehr herzlich für die Überlassung einer Probe (+)-Longiborneol und die Durchführung organoleptischer Tests, Herrn Dipl.-Biol. M. Siegel für botanische Hinweise und Herrn Dr. R. Tümmeler für die Aufnahme des Massenspektrums.

#### EXPERIMENTELLES

Die Dünnschichtplatte war mit Kieselgel-G (Merck) beschichtet, das 1 Std. bei 110° aktiviert wurde. Als Laufmittel diente Hexan, zur Detektion eine Lösung von Chlorsulfonsäure in Eisessig.

## Herkunft und Sammelmonat der einzelnen Lebermoose

<i>Bazzania trilobata</i> : Fichtenbestand, Nüßleshof	Juni
<i>Pellia epiphylla</i> : Uttewalder Grund, Elbsandstein-Geb.	Oktober
<i>Conocephalum conicum</i> : Uttewalder Grund, Elbsandstein-Geb.	Oktober
<i>Mylia taylori</i> : Uttewalder Grund, Elbsandstein-Geb.	Oktober
<i>Diplophyllum albicans</i> : Uttewalder Grund, Elbsandstein-Geb.	Oktober
<i>Scapania nemorosa</i> : Uttewalder Grund, Elbsandstein-Geb.	Oktober
<i>Scapania undulata</i> : Rote Weißeritz, Erzgebirge	September
<i>Plagiochila asplenoides</i> : Rabenauer Grund, Erzgeb.	September
<i>Ptilidium ciliare</i> : Schellerhau, Erzgebirge	Oktober

Aufarbeitung von *Scapania undulata* (L.) Dum.

540 g bei Zimmertemperatur getrocknetes und gemahlene Moos werden 3 Tage mit Hexan extrahiert. Der beim Eindampfen des Extraktes hinterbleibende Rückstand (15.7 g) wird in der nötigen Menge Hexan gelöst und über 300 g Aluminiumoxid (Akt. II, neutral) chromatographiert:

Nr. der Fraktion	Eluens	Eluat
1	1 l Hexan	farbloses Öl, 3 g
2	1 l Hexan	Spur Öl
3	1 l Benzol	orangerotes Wachs
4	1 l Benzol	Kristalle, 3 g
5	1 l Äther	Kristalle, 0.5 g

Fraktion 1 wurde bei 12 Torr fraktioniert destilliert; die Hauptfraktion ging bei 120–122° über und bestand zu 63% aus (–)-Longifolen (I);  $[\alpha]_D^{20} - 35^\circ$  ( $c=4.44$ ; Chlf.), Ausbeute: 1.0 g (0.18%).

Fraktion 4 und 5 wurde erneut an 100 g Aluminiumoxid (Akt. II, neutral) und dann an 100 g mit Silbernitrat imprägnierten Kieselgel chromatographiert. 1 l Hexan/Benzol (1:1) eluierten eine Substanz, die nach wiederholter Kristallisation aus wenig Pentan in Prismen vom Schmp. 107–108° und  $[\alpha]_D^{20} - 19^\circ$  ( $c=2.15$ , Äthanol) anfiel: (–)-Longiborneol (II). Ausbeute: 0.9 g (0.16%).  $C_{15}H_{26}O$  (222.4), Ber. C, 81.02; H, 11.79; Gef. C, 81.00; H, 11.80.

Acetylverbindung aus (–)-Longiborneol: 0.15 g II werden in 2 ml Pyridin mit 2 ml Acetanhydrid 24 Stdn. bei 20° aufbewahrt; nach üblicher Aufarbeitung wird das hinterbleibende Öl in Hexan über 10 g Aluminiumoxid (Akt. II, neutral) chromatographiert. 250 ml Hexan eluieren ein Öl, das nach kurzem Aufbewahren im Eisschrank in Tafeln vom Schmp. 45–46° kristallisiert.  $C_{17}H_{28}O_2$  (264.2), Ber. C 77.22; H 10.67; Gef. C 77.18; H 10.65.

3.5-Dinitrobenzoylverbindung aus (–)-Longiborneol: 0.20 g II werden in 2 ml Pyridin mit 0.20 g 3.5-Dinitrobenzoylchlorid 24 Stdn. bei 20° aufbewahrt. Nach üblicher Aufarbeitung wird der Rückstand in Benzol über 10 g Aluminiumoxid (Akt. II, neutral) chromatographiert. 500 ml Benzol eluieren ein Produkt, das aus Methanol/Methylenchlorid umkristallisiert wird: prismatische Nadeln vom Schmp. 157–158°.  $C_{22}H_{28}N_2O_6$  (416.5), Ber. C 63.44; H 6.78; N 6.73; Gef. C 63.21; H 6.75; N 6.52.