

Die Biflavonoidausstattung von *Philonotis fontana* (Hedw.) Brid. (Bartramiaceae)

The Biflavonoid Pattern of *Philonotis fontana* (Hedw.) Brid. (Bartramiaceae)

Hans Geiger und Michael Bokel

Institut für Chemie der Universität Hohenheim, Garbenstraße 30, D-7000 Stuttgart 70, Bundesrepublik Deutschland

Z. Naturforsch. **44c**, 559–562 (1989); received February 27/March 2, 1989

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. R. Hegnauer zum 70. Geburtstag gewidmet

Philonotis fontana, Bartramiaceae, Musci, Biflavonoids, Philonotisflavone,

From gametophytes of *Philonotis fontana* six biflavonoids have been isolated. Two of them – philonotisflavone and 2,3-dihydrophilonotisflavone – were hitherto unknown; their structures have been elucidated spectroscopically.

Nachdem Biflavone schon in Vertretern von sechs verschiedenen Moosfamilien – Dicranaceae [1–3], Grimmiaceae [4], Bryaceae [5], Mniaceae [4, 6], Leucodontaceae [4] und Hylocomiaceae [4, 7] – aufgefunden worden sind, haben wir nun das Biflavonoidmuster von *Philonotis fontana* aus der Familie der Bartramiaceen untersucht, um die Kenntnis über die Verbreitung dieser Substanzklasse bei den Moosen zu erweitern.

Aus Gametophyten von *Ph. fontana* konnten wir sechs Biflavonoide (**1**–**6**) isolieren. Vier davon – 5',3'''-Dihydroxyrobustaflavon (**1**) [3, 4, 6, 7], Dicranolomin (**2**) [3], 5',3'''-Dihydroxyamentoflavon (= 5',8''-Biluteolin) (**3**) [1–4, 7] und 2,3-Dihydro-5',3'''-dihydroxyamentoflavon (**4**) [6] – waren schon bekannt; sie wurden anhand ihrer NMR-Spektren sowie durch chromatographischen Vergleich mit authentischem Material, das von den vorstehend zitierten Arbeiten [3, 4, 6 und 7] stammte, identifiziert. Zwei weitere Biflavone, die wir Philonotisflavon (**5**) und 2,3-Dihydrophilonotisflavon (**6**) nennen wollen, waren dagegen bislang unbekannt.

Aus dem FD-Massenspektrum von **5** ergibt sich eine relative Molekülmasse von 570 m.u., was zusammen mit dem Fluoreszenzverhalten (vgl. Tab. I) auf das Vorliegen eines Luteolindimers schließen läßt. Die ¹H-NMR-Spektren von **5** und **2** zeigen dasselbe Kopplungsmuster (vgl. Tab. II), daher kann der einzige Unterschied zwischen beiden Verbindungen nur darin bestehen, daß sich bei **5** die Interflavonylbindung zwischen C-2' und C-8'' und nicht wie

bei **2** zwischen C-2' und C-6'' befindet, d. h. **2** und **5** stehen zueinander im selben Verhältnis wie **1** und **3**. Für eine 8''-Verknüpfung bei **5** spricht auch, daß gegenüber **2** die Signale von H-2''' und H-6''' um ca. 0,4 ppm nach höherem Feld verschoben sind [5]. Das ¹³C-NMR-Spektrum **5** (vgl. Tab. III) steht ebenfalls im Einklang mit der angegebenen Struktur.

Das Biflavonoid **6** hat eine relative Molekülmasse von 572 m.u. und läßt sich zu **5** dehydrieren. Daraus folgt, daß **6** ein Dihydrophilonotisflavon ist. Die NMR-Spektren (vgl. Tab. II und III) zeigen, daß **6** ein Gemisch von zwei Isomeren ist, die im Verhältnis von ungefähr 2:1 vorliegen. Dabei könnte es sich entweder um ein Gemisch von 2,3- und 2'',3'''-Dihydrophilonotisflavon oder aber zweier Diastereomere handeln, denn bei Dihydrobiflavonen kommt zu der, durch die Behinderung der freien Drehbarkeit um die Interflavonylbindung bedingten, Atropisomerie [8] als weiteres Chiralitätszentrum das C-2 des Flavanonteils hinzu. Die Entscheidung zugunsten der zweiten Möglichkeit und die Feststellung, daß **6** 2,3- und nicht 2'',3'''-Dihydrophilonotisflavon ist, kann durch Vergleich der ¹³C-NMR-Spektren von **5** und **6** (vgl. Tab. III) getroffen werden:

Im Spektrum von **5** lassen sich durch Vergleich mit publizierten Spektren [2–6, 9, 10] die Signale von C-2, 3, 9 und 1' eindeutig dem „linken“ und diejenigen von C-2'', 3'', 9'' und 1'' dem „rechten“ Flavonteil eindeutig zuordnen (die Lage der Signale von C-2, 3 und 1' bei auffällig tiefem Feld ist charakteristisch für 2'- bzw. 6'-verknüpfte Biflavone, vgl. [10]). Beim Vergleich der Spektren der beiden Komponenten von **6**, die sich in der Lage ihrer Signale nur um 0–0,7 ppm voneinander unterscheiden, mit dem Spektrum von **5** zeigt sich, daß bezüglich des „rech-

Reprint requests to Prof. Dr. H. Geiger.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0341–0382/89/0700–0559 \$ 01.30/0

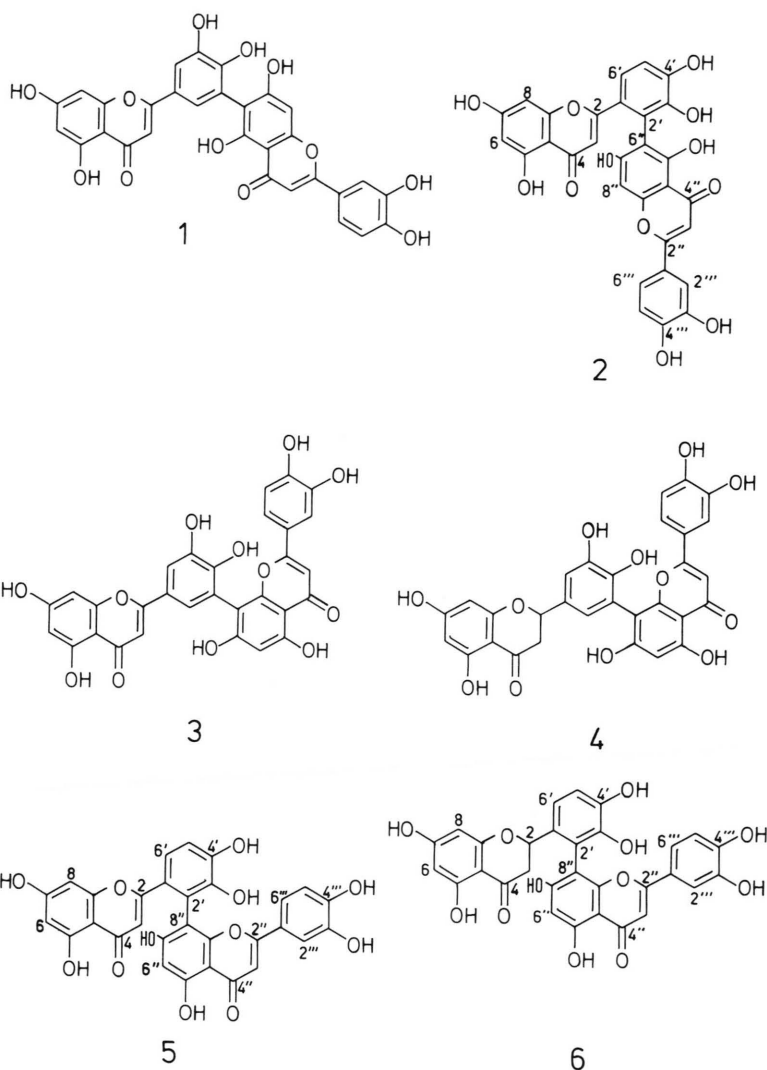


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. I. Dünnschichtchromatographisches Verhalten der Biflavonoide aus *Philonotis fontana*.

HAc: 50 proz. wäbr. Essigsäure auf Cellulose.

EEAW: Ethylacetat/Ethylmethylketon/Ameisensäure/H₂O (5:3:1:1) auf Mikropolyamidfolien (S&S F1700).

NA: besprüht mit 0,5proz. Diphenylborsäure-β-aminoethylester in Methanol.

	hR _F -Werte		Fluoreszenz	
	HAc	EEAW	unbehandelt	NA
5',3'''-Dihydroxyrobustaflavon (1)	39	28	dunkel	gelb
Dicranolomin (2)	74	30	dunkel	gelb
5',3'''-Dihydroxyamentoflavon (3)	61	33	dunkel	gelb
2,3-Dihydro-5',3'''-dihydroxyamentoflavon (4)	62	43	dunkel	gelb, rot werdend*
Philonotisflavon (5)	80	33	dunkel	gelb
2,3-Dihydrophilonotisflavon (6)	82	45	dunkel	gelb, rot werdend*

* Vgl. l.c. [6].

Tab. II. ¹H-NMR-Spektren von **2**, **5** und **6** (DMSO_d₆, 250 MHz, **2** und **5** bei 293 K, **6** bei 373 K).

H-Nr.	Dicranolomin (2)	Philonotisflavon (5)	2,3-Dihydrophilonotisflavon (6)	
			Hauptkomponente	Nebenkomponente
2	–	–	5,08 dd (13; 3)	5,00 dd (13; 3)
a			2,96 dd (17; 13)	3,18 dd (17; 13)
3	6,03 s	6,06 s		
b			2,22 dd (17; 3)	2,60 dd (17; 3)
6	5,96 d (2)	5,75 d (2)	5,80 d (2)	5,76 d (2)
8	6,08 d (2)	6,07 d (2)	5,73 d (2)	5,42 d (2)
5'	6,93 d (8,5)	7,01 d (8,5)	} 6,94–7,08 m**	
6'	7,18 d (8,5)	7,24 d (8,5)		
3''	6,69 s	6,62 s	6,54 s	6,51 s
6''	–	6,27 s	6,33 s	6,33 s
8''	6,52 s	–	–	–
2'''	7,41 d (2,5)*	7,02 d (2)	6,94–7,08 m**	
5'''	6,89 d (8)	6,74 d (9)	6,72 d (8,5)	6,73 d (8,5)
6'''	7,43 dd (8; 2,5)*	7,00 dd (9; 2)	6,89 dd (8,5; 2)	6,94–7,08 m**

* Signale teilweise überlappt.

** Nicht analysierbares Multiplett.

Tab. III. ¹³C-NMR-Spektren von **5** und **6** (DMSO_d₆, 62,8 MHz, 293 K) s, t: sec. bzw. tert. C-Atom nach der DEPT-Methode bestimmt.

C-Nr. *	Philonotisflavon (5)	2,3-Dihydrophilonotisflavon (6)	
		Hauptkomponente	Nebenkomponente
2	166,5	77,1 t	76,8 t
3	106,4 t	44,5 s	42,2 s
4	181,7	196,0	196,0
5	161,1	163,6	164,1
6	98,6 t	95,6 t	95,6 t
7	163,7	166,5	166,4
8	93,0 t	94,7 t	94,5 t
9	157,2	163,1	163,1
10	102,9	101,5	101,5
1'	124,0	129,4	129,0
2'	118,7	118,4	118,8
3'	144,3	143,6	143,5
4'	148,3	145,2	145,4
5'	114,6 t	114,8 t	114,8 t
6'	120,5 t	117,1 t	117,1 t
2''	163,8	163,6	163,6
3''	102,4 t	102,5 t	102,7 t
4''	181,1	182,0	182,0
5''	160,3	160,5	160,5
6''	98,3 t	98,5 t	98,5 t
7''	161,4	161,7	161,7
8''	103,5	103,8	103,8
9''	154,3	154,9	154,8
10''	103,2	102,1	102,1
1'''	121,7	121,7	122,0
2'''	113,5 t	113,6 t	113,9 t
3'''	145,7	145,6	145,5
4'''	149,4	149,6	149,5
5'''	115,5 t	115,6 t	115,5 t
6'''	118,9 t	118,6 t	119,3 t

* Bei gleicher Multiplizität und fast gleicher chemischer Verschiebung können die Zuordnungen innerhalb eines Spektrums vertauscht werden.

ten“ Flavonteils (C-2'' bis C-6'') kaum ein Unterschied besteht, während die Signale des „linken“ Flavonteils (C-2 bis C-6') durch die für ein Flavanon zu erwartenden Signale ersetzt sind (vgl. [6, 9, 10]).

Im Gegensatz zu den ^{13}C -NMR-Spektren unterscheiden sich die ^1H -NMR-Spektren der beiden Diastereomeren von **6** sehr stark voneinander und sind wegen starker Überlappungen nicht voll analysierbar. Anders als bei **4** (siehe [6]) kann bei **6** die Rotationsbarriere auch nicht durch Temperaturerhöhung überwunden werden, was durch Vergleich der Strukturen von **4** und **6** ohne weiteres verständlich ist.

Experimentelles

Das Pflanzenmaterial wurde am 29. Juli und 8. September bei Rimbach près Masevaux, H'Rhin, Frankreich, gesammelt und von R. Mues and E. Sauer, Univ. Saarbrücken, nachbestimmt; Belegmaterial befindet sich im Privat-Herbar von H. G. (Nr. H. G.-1348 und 1349).

150 g grobzerkleinerte Gametophyten (♂ und ♀) von *Philonotis fontana* wurden zunächst mit 6 l CH_2Cl_2 entfettet und hernach durch Perkolation mit je 5 l 90% MeOH und 80% Me_2CO extrahiert. Der Eindampfrückstand der vereinigten Extrakte wurde anschließend zur Entfernung restlicher Lipide über 4 Stufen zwischen Ober- und Unterphase eines Gemisches von DMF/ Et_2O / H_2O (4:8:1) verteilt (Phasenvolumen 50 ml). Die vereinigten Unterphasen

wurden im Vakuum zum dünnen Sirup eingeeengt, dann erst mit 25 ml Polyamid-6 (Schüttvolumen) und hernach unter stetem Umschütteln mit 500 ml Wasser versetzt; die so erhaltene Suspension wurde dann auf eine 500 ml fassende mit H_2O eingeschlammte Polyamid-6 Säule gegeben. Eluiert wurde mit H_2O dem steigende Mengen Me_2CO zugefügt wurden (je 1 l $\text{Me}_2\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4 und 7:3 sowie je 3 l 8:2 und 9:1). Die Reihenfolge der Elution war mit nur geringen Überlappungen **6** > **5** > **2** > **4** > **3** > **1**. Nach Reinigung über Sephadex LH20 mit $\text{Me}_2\text{CO}/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ als Eluens waren die Substanzen chromatographisch und spektroskopisch rein (^1H -NMR, ^{13}C -NMR und FD-MS), wegen ihrer leichten Oxydierbarkeit konnten sie jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden, sondern mußten unmittelbar nach dem Entfernen des Lösungsmittels spektroskopiert werden. Insgesamt wurden erhalten: 5 mg **1**, 12 mg **2**, 56 mg **3**, 46 mg **4**, 29 mg **5** und 69 mg **6**.

Die Dehydrierung von **6** zu **5** wurde wie i.c. [3], S. 1749, beschrieben durchgeführt und das entstandene **5** chromatographisch und durch sein ^1H -NMR-Spektrum identifiziert.

Dank

Herrn G. Schwinger danken wir für die Aufnahme der FD-Massenspektren. H. G. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

- [1] G. Lindberg, B.-G. Österdahl und E. Nilsson, *Chemica Scripta* **5**, 140 (1974).
- [2] B.-G. Österdahl, *Acta Chem. Scand.* **B 37**, 69 (1983).
- [3] K. R. Markham, Ø. M. Andersen und E. S. Viotto, *Phytochemistry* **27**, 1745 (1988).
- [4] H. Geiger, S. Anhut und H. D. Zinsmeister, *Z. Naturforsch.* **43c**, 1 (1988).
- [5] H. Geiger, W. Stein, R. Mues und H. D. Zinsmeister, *Z. Naturforsch.* **42c**, 863 (1987).
- [6] S. Anhut, T. Seeger, H. D. Zinsmeister und H. Geiger, *Z. Naturforsch.* **44c**, 189 (1989).
- [7] R. Becker, R. Mues, H. D. Zinsmeister, F. Herzog und H. Geiger, *Z. Naturforsch.* **41c**, 507 (1986).
- [8] A. Pelter, R. Warren, M. Ilyas, J. N. Usmani, S. P. Bhatnagar, R. H. Rizivi, M. Ilyas und W. Rahman, *Experientia* **25**, 350 (1969).
- [9] K. R. Markham, C. Sheppard und H. Geiger, *Phytochemistry* **26**, 3335 (1987).
- [10] H. Wada, T. Satake, T. Murakami, T. Kojima, Y. Saiki und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* **33**, 4182 (1985).