

Das Biflavonoidmuster des Laubmooses *Bartramia halleriana**

The Biflavonoid Pattern from the Moss
Bartramia halleriana

Rudolf Salm, Tassilo Seeger und
Hans Dietmar Zinsmeister**

Fachrichtung Botanik, Universität des Saarlandes,
D-W-6600 Saarbrücken, Bundesrepublik Deutschland
Z. Naturforsch. **48c**, 531–532 (1993);
eingegangen am 16. Februar 1993

Musci, Bartramiaceae, *Bartramia halleriana*,
Biflavonoids

From the moss *Bartramia halleriana* six biflavonoids have been isolated. Their structure was elucidated by chromatographic and spectroscopic methods. The compounds are bartramiaflavone, anhydrobartramiaflavone, philonotisflavone, 2,3-dihydrophilonotisflavone, 5',3'''-dihydroxyamentoflavone and 5',3'''-dihydroxyrobustaflavone.

Bartramia halleriana Hedw., wegen der apfelförmigen Sporenkapsel auch „Haller's Apfelmoos“ genannt, ist eng verwandt mit *B. pomiformis*. Vor kurzem konnte ein neuer Naturstoff aus dieser Moos-Art isoliert werden, der Bartramiaflavon genannt wurde [1]. Damit war zum ersten Mal ein makrocyclisches Biflavonoid gefunden worden, das zwei Interflavonylbindungen enthält. Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Biflavonoidmuster von *B. halleriana*.

Aus *B. halleriana* wurden, bezogen auf luftgetrocknetes Material, 4546 ppm Bartramiaflavon (1), 121 ppm Anhydrobartramiaflavon (2), 667 ppm Philonotisflavon (3), 424 ppm 2,3-Dihydrophilonotisflavon (4), 333 ppm 5',3'''-Dihydroxyamentoflavon (5) und 61 ppm 5',3'''-Dihydroxyrobustaflavon (6) isoliert. Die Strukturen dieser Verbindungen wurden mit Hilfe chromatographischer (DC, MPLC, HPLC) und spektroskopischer Methoden (UV, FAB-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) sowie durch Vergleich mit Literaturdaten [1–5] identifiziert.

Ein Vergleich zwischen den Flavonoidmustern von *B. pomiformis* und *B. halleriana* ergibt folgendes: Außer 5',3'''-Dihydroxyrobustaflavon (6) sind

alle übrigen in *B. halleriana* enthaltenen Verbindungen auch in *B. pomiformis* anzutreffen. In letzterer sind aber noch zusätzlich Dicranolomin sowie die neuen Naturstoffe Bartramiasäure und Bartramia-Triluteolin [2] enthalten. Auffallend war der gegenüber *B. pomiformis* höhere Gehalt an Anhydrobartramiaflavon in *B. halleriana*. Über die chemotaxonomische Relevanz von Biflavonoiden in Bartramiaceae und verwandten Familien wird an anderer Stelle berichtet.

Experimentelles

Pflanzenmaterial

Das sorgfältig gereinigte gametophytische Pflanzenmaterial (165 g, luftgetrocknet) von *Bartramia halleriana* Hedw. stammte von Remiremont in der Nähe von St. Etienne (Departement Vosges/Frankreich) und wurde im August 1990 gesammelt (Belegexemplare, Nr. 3886, befinden sich im Herbarium „Saar“, FR Botanik, der Universität des Saarlandes).

Extraktion und Isolierung

Nach der Zerkleinerung des luftgetrockneten Materials erfolgte die Abtrennung lipophiler Bestandteile wie Fette, Carotinoide und Chlorophylle mit CHCl₃. Dazu wurde sechsmal mit je 2 l CHCl₃ vor-extrahiert. Die CHCl₃-Extrakte waren flavonoidfrei. Anschließend wurden die Flavonoide durch zehnmalige Extraktion mit abwechselnd je 2 l 80-proz. MeOH bzw. reinem MeOH isoliert. Die Extrakte wurden vereinigt und im Vakuum eingengt.

Die Trennung der Flavonoide erfolgte durch MPLC an Umkehrphasen (LiChroprep RP-18, 40–63 µm) mit folgendem MeOH/H₂O-Gradienten: 2 l 30% MeOH, 1,5 l 35% MeOH, 1 l 40% MeOH, 9 l 45% MeOH, 1 l 50% MeOH, 1 l 55% MeOH, 3 l 60% MeOH, 3 l 65% MeOH, 1 l 70% MeOH, 1 l 75% MeOH, 1 l 80% MeOH und 3 l 100% MeOH, jeweils mit 5% HOAc. Die Verbindungen 1–6 wurden in der Reihenfolge 1, 2, 3, 3+4, 4, 5+6 eluiert. Die Endreinigung wurde mit Aceton:HOAc:H₂O = 2:1:1 und verschiedenen MeOH/H₂O-Gemischen als Eluenten an Sephadex LH 20 durchgeführt.

UV-Spektroskopie nach [6], ¹H-NMR (400 MHz) und ¹³C-NMR (100 MHz) in DMSO-

* Publikation No. 63 des Arbeitskreises Chemie und Biologie der Moose.

** Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. H. D. Zinsmeister.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung,
D-W-7400 Tübingen
0939–5075/93/0500–0531 \$ 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.

d_6 bei Raumtemperatur, FAB-MS (Xenon): Glycerin-Matrix, 7–9 kV, Negativ-Modus, MPLC: Merck, LiChroprep RP-18 40–63 μm zur Trennung, HPLC: Macherey & Nagel, Nucleosil 5 C₁₈ (ET 250/8/4), Fließmittel: CH₃CN:H₂O:HOAc = 25:65:10 zur Co- und Vergleichschromatographie.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. J. P. Frahm, Universität Duisburg und Herrn Prof. Dr. R. Mues sind wir für die

Beschaffung des Pflanzenmaterials, Frau E. Güthler für die Hilfe bei der Reinigung des Pflanzenmaterials, Herrn Dr. R. Graf für die Aufnahme der FAB-Massenspektren und Frau M. Jung, alle Universität des Saarlandes, für die Aufnahme der Kernresonanzspektren, zu Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. H. Geiger gilt unser Dank für hilfreiche Diskussionen. Für finanzielle Unterstützung danken wir dem Bundesministerium für Forschung und Technologie sowie der BASF, Ludwigshafen (Landwirtschaftliche Versuchsstation Limburger Hof).

- [1] T. Seeger, H. Geiger und H. D. Zinsmeister, *Phytochemistry* **30**, 1653–1656 (1991).
- [2] T. Seeger, H. Geiger und H. D. Zinsmeister, *Z. Naturforsch.* **47c**, 527–530 (1992).
- [3] H. Geiger und M. Bokel, *Z. Naturforsch.* **44c**, 559–562 (1989).
- [4] K. R. Markham, M. Andersen und E. S. Viotto, *Phytochemistry* **27**, 1745–1749 (1988).

- [5] T. Seeger, H. D. Zinsmeister und H. Geiger, *Z. Naturforsch.* **45c**, 583–586 (1990).

- [6] T. J. Mabry, K. R. Markham und M. B. Thomas, *The systematic identification of flavonoids*, Springer, Berlin 1970.