



universität
wien

DIPLOMARBEIT

Titel der Diplomarbeit

Vergleichende phytochemische Untersuchungen in der
Gattung *Alpinia* Roxb. (Zingiberaceae) zur Erfassung
chemosystematisch relevanter Stoffe

verfasst von

Christian Gilli

angestrebter akademischer Grad

Magister der Naturwissenschaften (Mag.rer.nat.)

Wien, 2013

Studienkennzahl lt. Studienblatt:

A 438

Studienrichtung lt. Studienblatt:

Diplomstudium Botanik

Betreut von:

A. o. Univ.-Prof. Dr. Harald Greger

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Systematik, Taxonomie und Morphologie.....	3
2.1 Zingiberales.....	3
2.2 Zingiberaceae.....	3
2.2.1 Verbreitung und Habitate.....	4
2.2.2 Morphologie.....	5
2.2.3 Phytochemie.....	7
2.3 Gattung <i>Alpinia</i> Roxb.....	8
2.3.1 Geschichte und Nomenklatur	9
2.3.2 Systematik.....	10
<i>Alpinia fax</i> - Gruppe.....	12
<i>Alpinia galanga</i> - Gruppe.....	12
<i>Alpinia carolinensis</i> - Gruppe.....	12
<i>Alpinia zerumbet</i> - Gruppe.....	13
<i>Alpinia eubractea</i> - Gruppe.....	13
<i>Alpinia rafflesiana</i> - Gruppe.....	14
2.3.3. Verbreitung.....	14
2.3.4 Morphologie.....	14
2.4.5 Blütenökologie.....	16
3. Material und Methode.....	20
3.1 Material.....	20
3.2 Methoden.....	20
3.2.1 Extrakterstellung.....	20
3.2.2 Präparative Methoden.....	20
Trockensäule (TS).....	20
Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie (Medium Pressure Liquid Chromatography, MPLC).....	21
Präparative Dünnschichtchromatographie (präpDC).....	21
3.2.3 Analytische Methoden.....	22
Dünnschichtchromatographie (DC).....	22
Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (High Performace Liquid Chromatgraphy, HPLC).....	22
3.2.4 Spektroskopische Methoden.....	23
UV-VIS-Spektroskopie.....	23
IR-Spektroskopie.....	23
Kernresonanzspektroskopie (NMR).....	23
Massenspektrometrie (MS).....	24
4. Phytochemie der Gattung <i>Alpinia</i>	25
4.1 Phenylpropanoide.....	25
4.1.1 Neolignane.....	25
4.2 Polyketide.....	26
4.2.1 Biosynthese der Polyketide.....	26
4.2.2 Flavonoide.....	28
Flavonoide aus Zingiberaceae.....	28
Biosynthese der Flavonoide.....	29
Flavonoid-Addukte/-Konjugate.....	29
Cyclohexenyl-Chalkone.....	30
4.2.3 Kavalactone.....	32
Biosynthese der Kavalactone.....	33

4.2.4 Diarylheptanoide.....	34
Biosynthese der Diarylheptanoide.....	35
4.2.5 Terpene.....	37
Labdane-Diterpene.....	37
Biosynthese der Labdan-Diterpene.....	37
5. Ergebnisse.....	39
5.1 <i>Alpinia galanga</i> (<i>A. galanga</i> -Gruppe).....	39
5.2 <i>Alpinia malaccensis</i> (<i>A. zerumbet</i> -Gruppe).....	41
5.3 <i>Alpinia</i> spp. (<i>Alpinia zerumbet</i> -Gruppe).....	43
5.4 <i>Alpinia caerulea</i> (<i>A. eubractea</i> -Gruppe).....	45
5.5 Überblick der detektierten Verbindungen.....	48
6. Diskussion.....	51
6.1 Chemosystematische Aspekte.....	51
6.1.1 <i>Alpinia galanga</i> -Gruppe.....	51
6.1.2 <i>Alpinia eubractea</i> -Gruppe.....	52
6.1.3 <i>Alpinia zerumbet</i> -Gruppe.....	53
6.1.4 Zusammenfassung der phytochemischen Ergebnisse.....	55
6.2 Ökologische Aspekte.....	56
7. Zusammenfassung.....	58
8. Danksagung.....	60
9. Literaturverzeichnis.....	61
10. Anhang.....	72
11. Lebenslauf.....	74

1. Einleitung

Phytochemische Studien beschränkten sich bisher oft ganz allgemein auf die Untersuchung bestimmter Pflanzenarten und manchmal sogar nur bestimmter Organe welche volksmedizinisch, ethnobotanisch oder kulinarisch Verwendung fanden. In zahlreichen Artikel wurde daher über ihre Inhaltsstoffe und Bioaktivitäten (meist mit standardisierten Modellsystemen) berichtet, selten jedoch der Versuch unternommen die Verbreitungsmuster und Akkumulationstendenzen der untersuchten sekundären Pflanzenstoffe bei einer repräsentativen Anzahl von Arten und Herkünften in einen phylogenetisch-evolutionären und ökologischen Kontext zu setzen.

Einige Vertreter der pan(sub)-tropisch verbreiteten Familie der Zingiberaceae sind weltweit bekannt für deren kulinarischen und/oder medizinischen Nutzen. Was wäre ein indisches Curry ohne dem farb- und geschmackgebendem, orangegelbem Pulver der Gelbwurz (*Curcuma longa* L.). Oder die vielseitig verwendbaren, heutzutage in jedem Supermarkt erhältlichen, scharfschmeckenden Rhizome des echten Ingwers (*Zingiber officinale* ROSCOE). Kardamom (*Elettaria cardamomum* (L.) MATON) und Thai-Ingwer (*Alpinia galanga* (L.) WILLD.) sind zwei weitere Beispiele aus der Familie der Ingwergewächse die aufgrund ihrer Inhaltsstoffe weltweit wirtschaftliche Bedeutung gewonnen haben. Aber neben diesen wenigen allseits bekannten Vertretern gibt es ca. 1.500 weitere Arten die großteils, zumindest lokal oder regional von ethnobotanischer Bedeutung sind und auf verschiedenste Weise genutzt werden. Junge Infloreszenzen als Currygemüse (z.B. *Etilingera elatior* (JACK) R.M.SM.), Samen zur Behandlung von Magen- und Verdauungsbeschwerden (z.B. *Amomum subulatum* ROXB.), Blätter zum Einwickeln und damit auch Aromatisieren von zu garenden Speisen (z.B. *Kaempferia galanga* L.), Blattextrakte zur Behandlung von Schlangenbissen (z.B. *Renealmia alpinia* (ROTTB.) MAAS) oder Rhizome und Wurzelknollen als Stärkelieferanten (z.B. *Curcuma zedoaria* (CHRISTM.) ROSCOE) um nur einige Beispiele lokaler Nutzungen aufzuzeigen (Larsen and Larsen, 2006; Larsen et al., 1999).

Die Gattung *Alpinia* Roxb. mit ihren ca. 250 Arten ist in ihrem heutigen Umfang die größte Gattung innerhalb der Zingiberaceae und trägt damit entscheidend (~15%) zu ihrer Diversität bei. Neue molekularsystematische Studien haben gezeigt, dass das derzeitige Gattungskonzept die evolutionären Zusammenhänge dieser Verwandtschaftsgruppe nicht widerspiegelt und *Alpinia* ROXB. sensu Smith (Smith, 1990) in Zukunft in mehrere, nicht

näher verwandte, Gattungen aufzuteilen ist (Kress et al., 2007).

In der vorliegenden Diplomarbeit wird daher diese neu zu gruppierende Verwandtschaftsgruppe, *Alpinia* ROXB. sensu Smith, als Modellfall genutzt um mit vergleichend chemosystematischen Untersuchungen die unterschiedlichen Verbreitungsmuster und Akkumulationstendenzen charakteristischer Inhaltsstoffe in einzelnen Verwandtschaftsgruppen herauszuarbeiten und den neuesten molekularsystematischen Erkenntnissen gegenüberzustellen.

Folgende Fragen sollen demnach im Zuge dieser Diplomarbeit beantwortet werden:

- **Chemodiversität:** Welche unterschiedlichen Stoffgruppen sind in Vertretern der Gattung *Alpinia* anzutreffen?
- **Phytochemische Marker:** Wie weit erweisen sich einzelne Verbindungen oder Stoffgruppen charakteristisch für verschiedene Verwandtschaftsgruppen?
- **Ökologie:** Ergeben Verbreitungsmuster und Akkumulationstendenzen charakteristischer Stoffe Aufschluss über deren ökologische Bedeutung?

2. Systematik, Taxonomie und Morphologie

2.1 Zingiberales

Die Familie der Zingiberaceae wird zusammen mit sieben weiteren Pflanzenfamilien in die Ordnung der Zingiberales GRISEB. (ehedem Scitamineae) innerhalb der abgeleiteten Monokotylen (Commelinidae TAKHT.) gestellt. Innerhalb dieser Ordnung werden folgende vier Unterordnungen unterschieden: die Unterordnung Musineae W. J. KRESS mit der einzigen Familie Musaceae JUSS., die Unterordnung Strelitziineae W. J. KRESS mit den beiden Familien Strelitziaceae HUTCH. und Lowiaceae RIDL., die Unterordnung Heliconiineae W. J. KRESS mit der einzigen Familie Heliconiaceae VINES und die Unterordnung Zingiberineae W. J. KRESS mit den Familien Marantaceae R. BR., Cannaceae JUSS., Costaceae NAKAI und Zingiberaceae MARTINOV (Kress et al., 2001) (Abb. 1). Die mit den Zingiberaceae nah verwandte Familie der Costaceae wurde ehemals in diese als Unterfamilie (Costoideae HASSK.) eingegliedert.

Morphologische (z.B. Blattstellung, Anzahl der Staminodien), molekularsystematische und phytochemische Merkmale der Costaceae sprechen jedoch für die Ausgliederung aus den Zingiberaceae (Kress, 1990; Kress et al., 2001; Specht et al., 2001).

2.2 Zingiberaceae

Die pantropisch verbreitete Familie der Zingiberaceae MARTINOV mit ihren rund 50

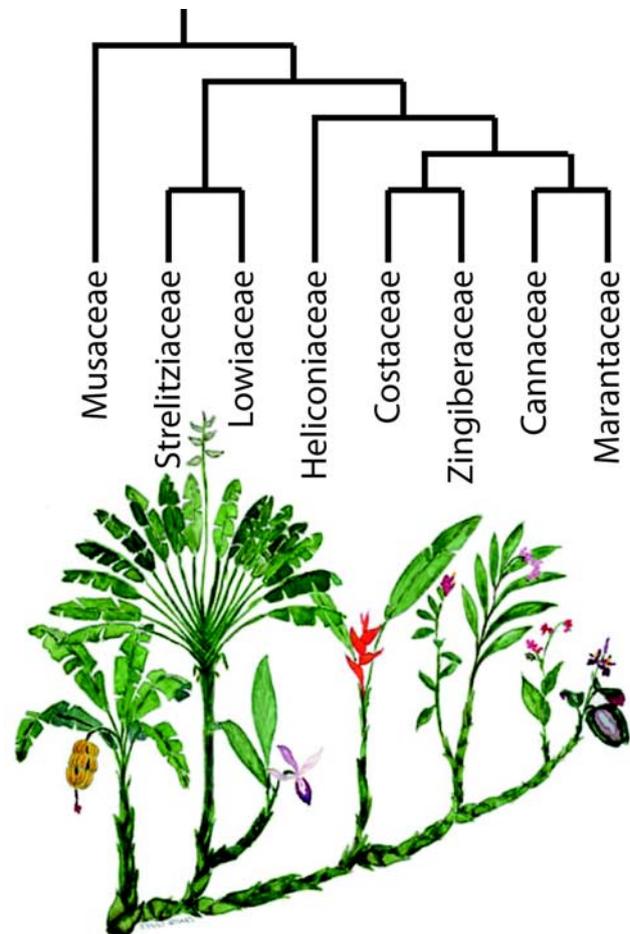


Abbildung 1: Dendrogramm (oben) und "Rhizogramm" (unten) der Zingiberales welche die evolutionären Zusammenhänge innerhalb der Ordnung zeigen. Die basalen Familien der Ordnung (Musaceae, Strelitziaceae, Lowiaceae und Heliconiaceae) zweigen schon früh ab, die abgeleiteten Familien (Zingiberaceae, Costaceae, Marantaceae und Cannaceae) stehen an der Spitze. ("Rhizogramm": <http://botany.si.edu/zingiberales/>).

Gattungen und über 1.500 Arten wird der aktuellen systematischen Gliederung folgend in vier Unterfamilien (Siphonochiloideae W. J. KRESS, Tamijioideae W. J. KRESS, Zingiberoideae HASSK. (mit den Triben Zingibereae MEISN. und Globbeae MEISN.) und Alpinioideae HASSK. (mit den Triben Alpinieae ORB. und Riedelieae W. J. KRESS) eingeteilt (Kress et al., 2002) (Abb. 2). Die im (sub)-tropischen Afrika und Madagaskar verbreitete Unterfamilie der Siphonochiloideae umfasst nach neuen Erkenntnissen die beiden Gattungen *Siphonochilus* J. M. WOOD & FRANKS (ca. 15. Arten) und *Aulotandra* GAGNEP. (ca. 5 Arten) (Harris et al., 2003; Newman, 2007). Die Unterfamilie der Tamijioideae ist monotypisch mit der auf Borneo endemischen Art *Tamijia flagellaris* S. SAKAI & NAGAM. (Sakai and Nagamasu, 2000).

2.2.1 Verbreitung und Habitate

Das Hauptverbreitungszentrum der Familie liegt in den asiatischen Tropen, wobei sich die beiden artenreichen Unterfamilien biogeographisch durch ihre Diversitätszentren unterscheiden. Die Alpinioideae haben ihr Diversitätszentrum im malaiischen Raum, die Zingiberoideae erreichen in den Monsungebieten Indochinas die größte Artenvielfalt (Larsen, 2005). Die einzige indigene neotropische Gattung ist *Renealmia* L. F., welche zusammen mit drei weiteren Gattungen (*Siphonochilus* J. M. WOOD & FRANKS, *Aulotandra* GAGNEP. und *Aframomum* K. SCHUM.) auch in Afrika vorkommt (Auvray et al., 2010; Harris et al., 2003, 2000; Maas, 1977). Einige Vertreter der Gattung *Alpinia* ROXB. erreichen in Japan den 33. nördlichen Breitengrad, die südlichsten Vorkommen sind in Südafrika um den 27. südlichen Breitengrad. Mehrere Arten der kältetoleranten Gattung *Roscoea* SM. erreichen im Himalaya Höhen von bis zu 4800m (Cowley, 2007). Die Mehrzahl der Zingiberaceae kommt an eher lichten Stellen tropischer Wälder vor und bildet dort ein wichtiges Element der Krautschicht. Auch in süd- und südostasiatischen Monsunwäldern, laubwerfenden Dipterocarpaceen-Wäldern, temporär überfluteten Habitaten und Sumpfwäldern finden sich Vertreter der Familie. Einige Arten der Gattungen *Hedychium* J. KOENIG und *Rhynchanthus* HOOK. F. wachsen epiphytisch und mehrere Arten der Gattung *Caulokaempferia* K. LARSEN epilithisch (Larsen et al., 1998).

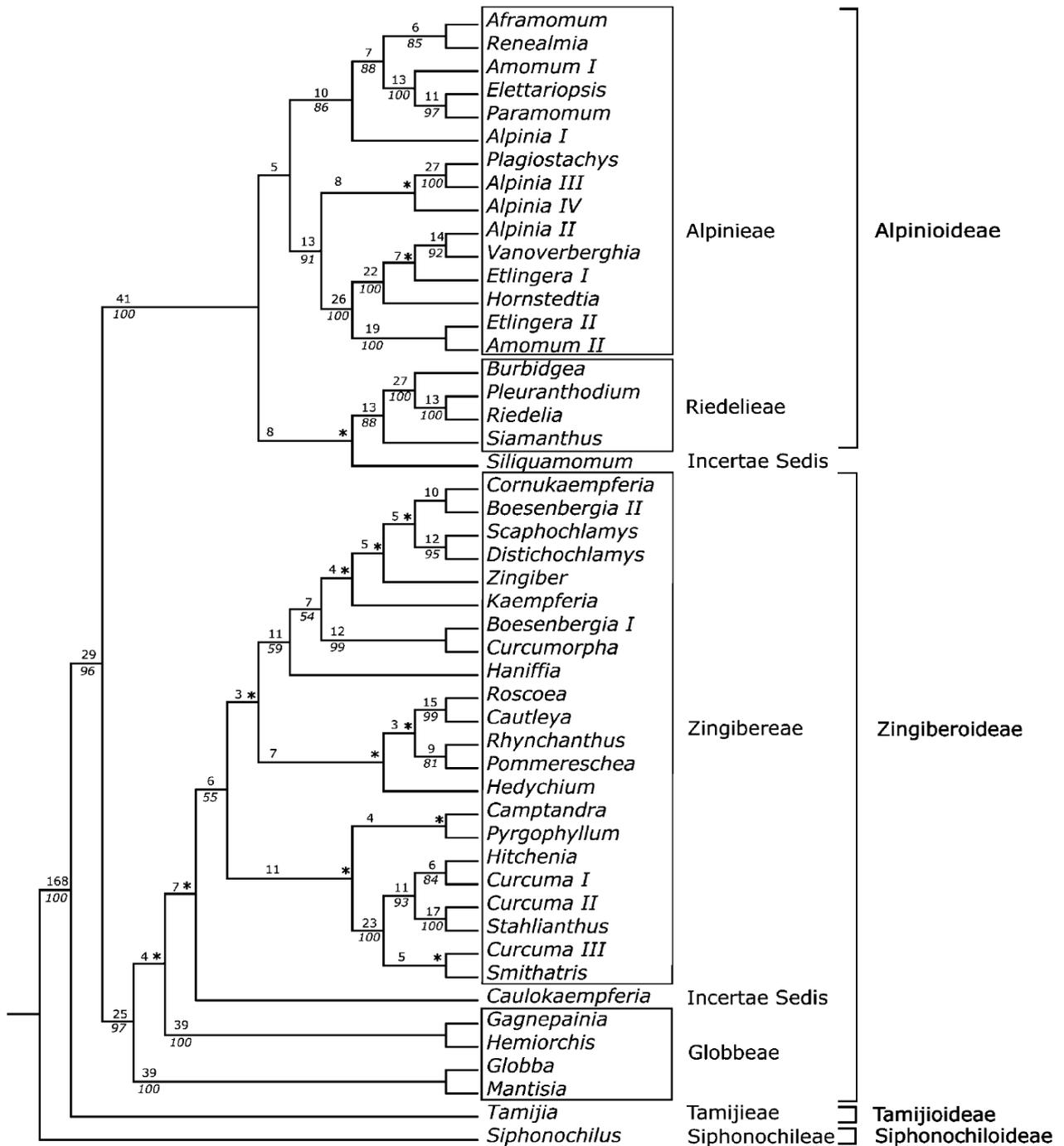


Abbildung 2: Molekularer Stammbaum der Zingiberaceae basierend auf der kombinierten Analyse der ITS und matK-Sequenzen von 104 Arten aus 41 Gattungen. Monophyletische Gattungen wurden zu einzelnen Zweigen zusammengefasst. Zweiglänge (oben) und Bootstrap-Werte (unten) für die einzelnen Clades sind angegeben. Die Sterne zeigen jene Verzweigungspunkte welche im Strict Consensus Tree kollabieren. (aus Kress et al. 2002).

2.2.2 Morphologie

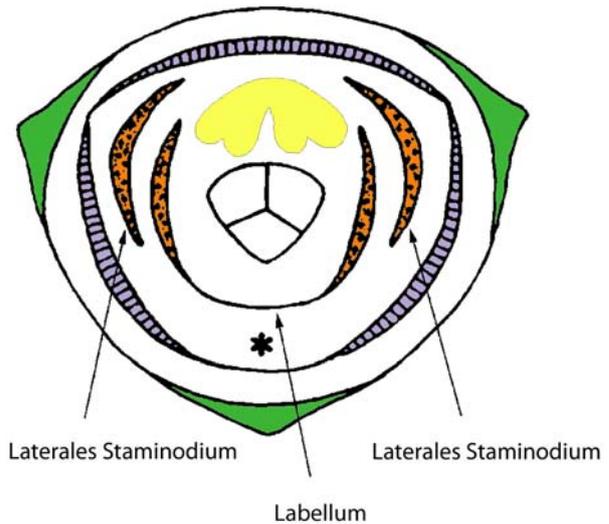
Es handelt sich um aromatische, ausdauernde krautige Pflanzen mit meist unterirdisch kriechendem sympodial verzweigtem Rhizom. Die größten Vertreter der Familie erreichen Wuchshöhen von bis zu zehn Metern, andere sind nur einige Zentimeter

hoch. Das oft fleischig ausgebildete Rhizom dient als Speicherorgan, einige Gattungen (z.B. *Curcuma* L., *Kaempferia* L., *Zingiber* MILL.) trockener Gebiete produzieren an den Wurzelenden zusätzlich Speicherknollen. Das Rhizom kann lang, dünn und kriechend oder gestaucht ausgebildet sein, meist ist es unverzweigt. bei einigen Arten aber auch verzweigt. In einigen Arten der Gattungen *Amomum* ROXB., *Geostachys* (BAKER) RIDL. und *Hornstedtia* RETZ. ist die unterirdische Sprossachse durch Stelzwurzeln bis zu einem Meter über den Boden gehoben. Die Blattstellung der in Scheide und Spreite gegliederten Blätter ist immer distich. Die Blätter stehen entweder parallel zur Wuchsrichtung des Rhizoms (Unterfamilie Zingiberoideae) oder normal darauf (Unterfamilien Siphonochiloideae, Tamijioideae und Alpinioideae). Die Achsen der Laubsprosse sind fast zur Gänze aus den Blattscheiden aufgebaut, die echte Sprossachse ist nur im untersten Bereich des Scheinstamms vorhanden, verlängert sich aber bei terminal blühenden Arten im Zuge der Infloreszenzbildung. Das Unterblatt besteht aus der offenen Blattscheide und einem Blatthäutchen, ähnlich der Ligula der Poaceae. Die Länge der Ligula ist sehr variabel, in der Gattung *Caulokaempferia* K. LARSEN ist sie weniger als einen Millimeter lang, bei einigen Arten der Gattung *Zingiber* MILL. wird sie bis zu fünf Zentimeter lang. Das ganzrandige Oberblatt ist sitzend bis gestielt und wenige Zentimeter bis zu über einem Meter lang.

Die Infloreszenz wird entweder terminal an den Spitzen der Laubsprosse oder basal direkt aus dem Rhizom gebildet. In der Gattung *Plagiostachys* RIDL. ist der Blütenstand zwar terminal, bricht aber seitlich im unteren Bereich des Pseudostamms hervor. Die Infloreszenz der Zingiberaceae ist prinzipiell ein Thyrsus und aus cymösen Teilblütenständen aufgebaut, welche Cincinni (Einzahl Cincinnus) genannt werden. In einigen Gattungen (z.B.: *Etilingera* GISEKE, *Hornstedtia* RETZ.) ist die Infloreszenz von sterilen, blattartigen Hochblättern umgeben. In manchen Fällen (z.B.: *Alpinia oxymitra* K. SCHUM.) ist der Cincinnus zu einer einzigen Blüte reduziert wodurch der Blütenstand zu einer Traube oder Ähre wird.

Die zygomorphen Blüten der Zingiberaceae sind immer zwittrig und 3-zählig, aber im Vergleich mit anderen Verwandtschaftsgruppen innerhalb der Monokotylen stark abgeleitet. Die Blüte besteht aus 6 Wirteln und ist in Kelch und Krone gegliedert. Der äußerste Wirtel ist als Kelchröhre ausgebildet welche meist auf einer Seite gespalten ist und in drei kleinen Zähnen endet. Die Krone ist zumindest an der Basis verwachsen und röhrig ausgebildet, das dorsale Kronblatt ist meist etwas größer als die beiden lateralen.

Das Andrözeum der Zingiberaceae ist stark abgeleitet, mit nur einem fertilen Staubblatt. Der äußere Staubblattkreis besteht aus zwei Staminodien, welche frei und petaloid oder mit dem Labellum verwachsen sein können. In der Tribus Alpinieae sind diese lateralen Staminodien meist zu kleinen zahnartigen Anhängseln des Labellums reduziert. Das dritte Staubblatt des äußeren Kreises ist ausgefallen. Der innere Staubblattkreis besteht aus dem fertilen Staubblatt und zwei zu einem Labellum verwachsenen Staminodien. Das Labellum fungiert bei vielen Gattungen als Schauapparat der Blüte. Das unterständige, synkarpe Gynözeum ist aus drei Karpellen aufgebaut und besitzt einen Griffel mit einer meist trichterförmigen Narbe. Der Griffel ist meist sehr dünn, in eine Furche des Filaments eingebettet und zwischen den beiden Theken der Anthere eingeklemmt. Die beiden anderen Griffel sind zu nektarproduzierenden Drüsen umgewandelt. Der Fruchtknoten ist entweder dreifächrig mit zentraler Plazentation oder einfächrig mit parietaler Plazentation (Abb. 3).



- Sepalen ● Petalen ● fertiles Stamen
- Staminodien * ausgefallenes Stamen

Abbildung 3: Blütendiagramm der Zingiberaceae. (nach Kress et al. 1990 verändert).

Die Frucht ist eine trockene oder fleischige Spaltkapsel; einige Arten der Gattung *Alpinia* bilden Schließfrüchte aus. Die Fruchtgestalt ist innerhalb der Familie sehr variabel und von taxonomischer Bedeutung. Bei vielen Arten der Gattung *Etilingera* verwachsen die Früchte zu einem Fruchtverband, der an jene der Schraubenpalmen (Gattung *Pandanus*) erinnert. Die Samen sind meist mit einem Arillus ausgestattet. Dieser entsteht aus Gewebe an der Basis des Samens und umgibt den Samen teilweise oder vollständig. Meist ist der Arillus durchsichtig bis weiß, in der Gattung *Hedychium* ist er leuchtend rot gefärbt (Heywood et al., 2007; Larsen and Larsen, 2006; Larsen et al., 1998).

2.2.3 Phytochemie

Die Familie ist charakterisiert durch das Vorhandensein von Exkretzellen in allen

Pflanzenteilen, welche neben ätherischen Ölen auch nichtflüchtige sekundäre Pflanzenstoffe akkumulieren. Als Hauptbestandteile des ätherischen Öls findet man Mono- und Sesquiterpene sowie Phenylpropane und deren Derivate. Als nichtflüchtige Naturstoffe akkumulieren Zingiberaceae vor allem eine Vielzahl an Polyketiden und häufig auch Labdan-Diterpene.

Viele *Curcuma*-Arten akkumulieren in ihren Rhizomen gelbe Farbstoffe, welche als Curcuminoide bekannt sind und dem Currypulver seine Farbe verleihen. Ähnliche Stoffe meist ohne durchgehend konjugierte Doppelbindungen werden Diarylheptanoide genannt und sind aus den Gattungen *Alpinia*, *Zingiber*, *Curcuma*, *Amomum*, *Etlintera*, *Kaempferia*, *Renealmia* und *Aframomum* bekannt. Die Scharfstoffe des Rhizoms von *Zingiber officinale* ROSCOE und der Samen von *Aframomum melegueta* K. SCHUM., zählen zur verwandten Stoffklasse der Arylalkanoide und sind in der Literatur als Gingerole und Paradole bekannt. Sie sind biosynthetisch ebenfalls als Phenylpropan-Derivate mit verlängerter Seitenkette aufzufassen (Ramirez-Ahumada et al., 2006). Flavonoide spielen innerhalb der Familie ebenfalls eine wichtige Rolle. Aus mehreren Gattungen wurden Chalkone, Dihydrochalkone, Flavanone, Flavonole und Dihydroflavonole, aber auch Addukte mit Vertretern anderer Stoffklassen isoliert. Neben diesen Stoffen finden sich punktuell noch weitere, hier nur kurz erwähnte Stoffklassen. Dazu zählen die Kawalactone, Phenylbutenoide und Stilbene (Hema and Nair, 2009; Masuda et al., 1999; Pancharoen et al., 2000).

2.3 Gattung *Alpinia* Roxb.

Alpinia ist die größte und am weitesten verbreitete Gattung innerhalb der Zingiberaceae mit rund 250 Arten (Larsen and Larsen, 2006; Larsen, 2005) und einem Verbreitungsgebiet von Sri Lanka über Indien und China bis Japan, SO-Asien bis weit in den pazifischen Raum und NO-Australien. Die meisten Arten sind, collin bis montan, in tropischen Wäldern verbreitet und bilden dort meist dichte Bestände mit Wuchshöhen bis zu drei Metern. Einige pazifisch verbreitete Arten (z.B.: *A. boia* SEEM., *A. regia* K. HEYNE ex R. M. SM.) erreichen Wuchshöhen von bis zu zehn Metern. In Neuguinea und Sulawesi steigen einige Arten in Bergregenwäldern bis auf 2.000 Meter Seehöhe. Die am nördlichsten verbreitete Art ist *A. japonica* (THUNB.) MIQ., welche nördlich von Tokio noch natürlich vorkommt. Mehrere Arten der Gattung sind wichtige Zierpflanzen, so zum Beispiel *A. purpurata* (VIEILL.) K. SCHUM. und *A. zerumbet* (PERS.) B. L. BURTT & R. M. SM.

welche pantropisch kultiviert werden und häufig verwildern. In Asien und insbesondere in China und SO-Asien werden verschiedene Arten medizinell und auch kulinarisch als Gewürz genutzt, so zum Beispiel *A. galanga* (L.) Willd., *A. conchigera* Griff., *A. hainanensis* K. Schum. und *A. roxburghii* Sweet (Kress et al., 2005; Larsen and Larsen, 2006).

2.3.1 Geschichte und Nomenklatur

Die Geschichte des Namens der Gattung *Alpinia* ist aus nomenklatorischer Sicht relativ komplex. Der Name *Alpinia* (damals noch als *Alpina*) wurde um 1700, in einem unveröffentlichten Manuskript, erstmals von Charles Plumier (* 20. April 1646; † 20. November 1704) in Gedenken an den italienischen Arzt und Botaniker Prospero Alpini (* 23. November 1553 in Marostica (Republik Venedig); † 16. Februar 1617 in Padua) für eine neuweltliche Art der Ingwergewächse (*Alpina racemosa alba cannacori foliis*) verwendet. Plumier's Beschreibungen von *Alpina* und *Alpina racemosa alba cannacori foliis* bildeten die Grundlage für Carl von Linné's (* 23. Mai 1707; † 10. Januar 1778) Gattung *Alpinia* L., mit *A. racemosa* L. (heute ein heterotypisches Synonym von *Renealmia pyramidalis* (Lam.) Maas) als Typusart (Linné, 1753). Später, 1782, beschrieb sein Sohn Carl von Linné der Jüngere (* 20. Januar 1741; † 1. November 1783) eine weitere neotropische und nah verwandte Art mit dem Namen *Renealmia exaltata* L. f. (heute ein heterotypisches Synonym von *R. alpinia* (Rottb.) Maas) und stellte sie in seine neue Gattung *Renealmia* L. f. (Linné, 1782). Im Zuge umfangreicher botanischer Forschungen und Sammlungen im indischen Raum beschrieb der schottische Arzt und Botaniker William Roxburgh (* 29. Juni 1751; † 10. April 1815) in seiner *Flora Indica* (posthum veröffentlicht) 12 weitere Arten und stellte sie in die Gattung *Alpinia* (Roxburgh and Wallich, 1820; Roxburgh, 1810). Es zeigte sich bald, dass die neotropischen und afrikanischen Arten mit den asiatischen nicht näher verwandt und folglich in unterschiedliche Gattungen zu stellen sind. Deshalb wurden in den folgenden Jahrzehnten die neuweltlichen und afrikanischen Arten unter *Renealmia* geführt und die asiatischen unter der Gattung *Alpinia*. Um unnötige und verwirrende nomenklatorische Umkombinationen zu vermeiden, wurden im Zuge des botanischen Kongresses 1935 in Amsterdam die Namen *Alpinia* L. und *Renealmia* L. (Bromeliaceae) verworfen (nomina rejicienda) und *Renealmia* L. f. (Typusart: *R. exaltata* L. f.) und *Alpinia* Roxb. (Typusart: *A. galanga* (L.) Willd.) als Namen konserviert (nomina conservanda) (Burt et Smith, 1972; Maas, 1977).

2.3.2 Systematik

Die systematische Gliederung der Gattung *Alpinia* ROXB. ist, aufgrund neuer molekularsystematischer Untersuchungen im Umbruch (Kress et al., 2007, 2005, 2002; Rangsiruji et al., 2000a). Innerhalb der Tribus Alpinieae sind klare Gattungsabgrenzungen, meist aufgrund fehlender morphologischer Merkmale, schwierig. Während einige Gattungen innerhalb der Tribus aufgrund morphologischer Merkmale und/oder ihrer Biogeographie leicht abzugrenzen sind (z.B.: *Aframomum* K. SCHUM., *Elettaria* MATON, *Hornstedtia* RETZ., *Burbridgea* HOOK. F.) gibt es für die Gattung *Alpinia* keine Apomorphien welche die Gattung in ihrem heutigen Umfang charakterisieren und deutlich von anderen Verwandtschaftsgruppen der Tribus differenzieren. Von mehreren Bearbeitern der Gattung wurden im Laufe der Zeit Versuche unternommen *Alpinia* in kleinere Gattungen aufzuspalten (Holtum, 1950; Loesener, 1930; Schumann, 1904; Valetton, 1915). Im Folgenden wird auf die Klassifikation der Gattung nach Schumann (Schumann, 1904) und Smith (Smith, 1990) eingegangen um danach die neuen molekularsystematischen Befunde, vor allem von Kress et al. (Kress et al., 2007, 2005) zu erläutern.

Schumann (1904) bearbeitete die Gattung über das gesamte Verbreitungsgebiet und unterteilte sie in vier Untergattungen und 27 Sektionen. Die Klassifikation nach Schumann beruht vor allem auf Infloreszenzmerkmalen, wobei die Ausbildung und Merkmale der Brakteen und Brakteolen die wichtigsten diagnostischen Unterschiede darstellen. Acht von Schumann's Sektionen werden heute in andere, teils neu geschaffene, Gattungen gestellt (*Plagiostachys* RIDL., *Leptosolena* C. PRESL, *Pleuranthodium* (K. SCHUM.) R. M. SM., *Riedelia* OLIV., *Geocharis* (K. SCHUM.) RIDL. und *Amomum* L.) (Schumann, 1904).

Im Gegensatz zu Schumann unterteilte Smith (1990) die Gattung aufgrund von Merkmalen des Labellums in zwei Untergattungen (*Alpinia* und *Dieramalpinia*). Smith's Untergattung *Alpinia* umfasst sieben Sektionen und zehn Untersektionen, die Untergattung *Dieramalpinia* umfasst vier Sektionen und zwei Untersektionen. Die Gliederung der Untergattungen in Sektionen und Untersektionen erfolgte ebenfalls aufgrund von Merkmalen der Brakteen und Brakteolen (Smith, 1990).

Die molekularsystematischen Untersuchungen von Kress et al. (2005, 2007) haben gezeigt, dass die Gattung in ihrem heutigen Umfang polyphyletisch ist. Hinweise darauf lieferten bereits phylogenetische Studien von Rangsiruji et al. (Rangsiruji et al., 2000a, 2000b) und von Kress et al. (2002). Die auf Sequenzvergleichen der molekularen Marker

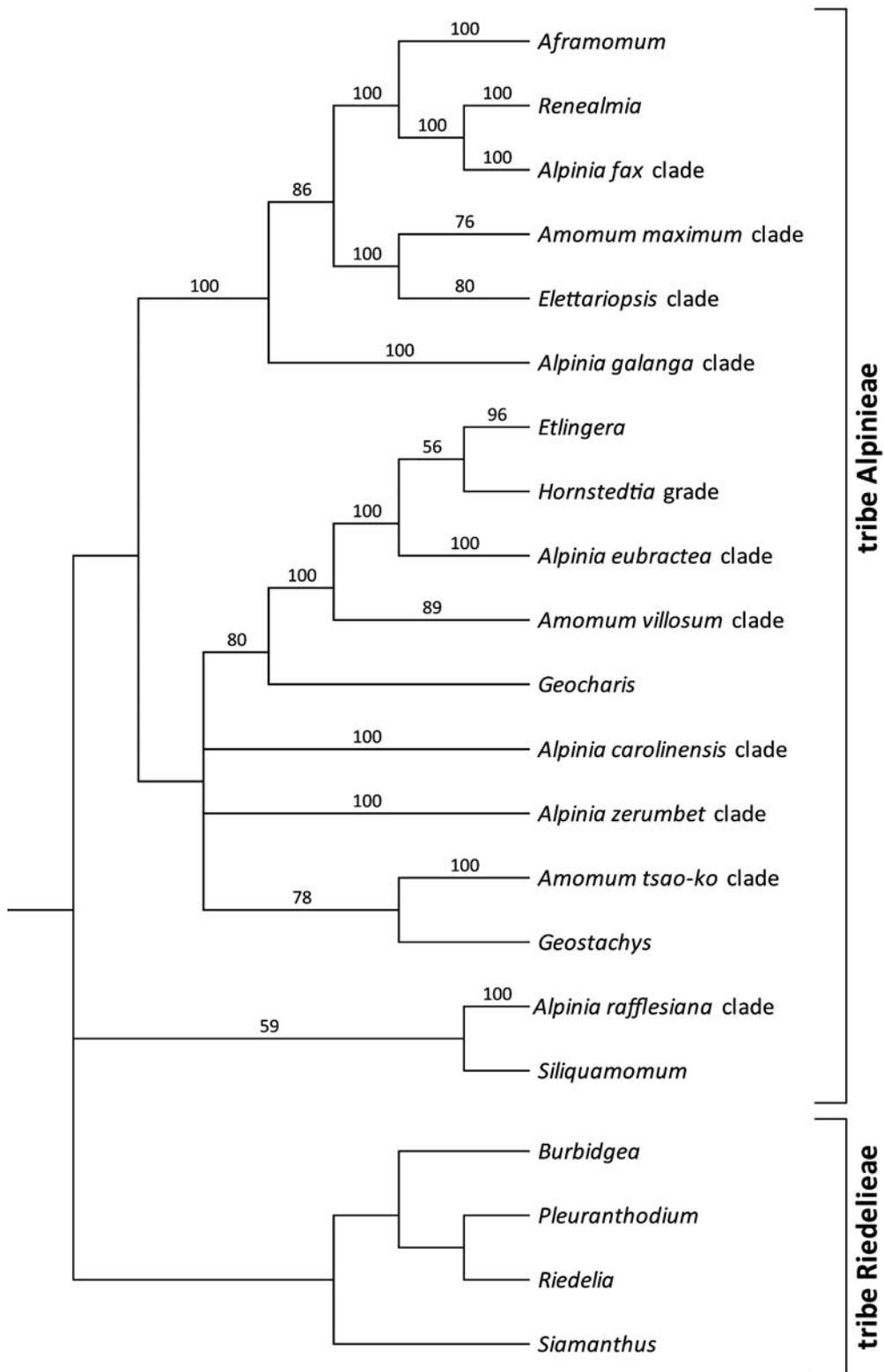


Abbildung 4: Molekularer Stammbaum der Unterfamilie Alpinioideae basierend auf der kombinierten Analyse der ITS und matK-Sequenzen von 112 Arten der Zingiberaceae, 72 davon aus der Gattung *Alpinia*. Monophyletische Gattungen wurden zu einzelnen Gruppen zusammengefasst. Die *Alpinia zerumbet*-Gruppe beinhaltet die Gattung *Plagiostachys*, die *Alpinia eubractea*-Gruppe beinhaltet die Gattungen *Vanoverberghia* und *Leptosolena*; nach Kress u. a. 2007 verändert.

matK und ITS basierenden Stammbäume von 112 Zingiberaceae-Arten (72 davon aus der Gattung *Alpinia*) deuten darauf hin, dass die Gattung in sechs nicht näher miteinander verwandte Taxa, welche über die ganze Tribus Alpinieae verteilt sind, aufzuteilen ist (Abb. 4). Diese sechs Taxa sind nur bedingt mit den infragenerischen Klassifikationen von Schumann und Smith in Einklang zu bringen. Die Merkmale der Brakteen und Brakteolen sind für eine die Evolution widerspiegelnde Klassifikation der Gattung nicht geeignet.

***Alpinia fax* - Gruppe**

Der *Alpinia fax* - Gruppe umfasst drei Arten (*A. fax* B. L. BURTT & R. M. SM., *A. abundiflora* B. L. BURTT & R. M. SM., *A. rufescens* (THWAITES) K. SCHUM.) und ist im südwestlichsten Indien und auf Sri Lanka verbreitet. Morphologisch weichen die Arten durch kopfige, grundständige Infloreszenzen, welche von sterilen Brakteen umgeben sind und lateralen Cincinni mit bis zu sieben Blüten, von anderen Vertretern der Gattung und des Tribus ab. *A. rufescens*, welche nur von der Typusaufsammlung bekannt ist und nicht in die molekularsystematischen Untersuchungen einbezogen wurde, ist aufgrund gleicher Merkmale wohl ebenfalls in diese Gruppe einzugliedern. Die *Alpinia fax* - Gruppe bildet die Schwestergruppe zu den Gattungen *Renealmia* L. F. und *Aframomum* K. SCHUM..

***Alpinia galanga* - Gruppe**

Morphologisch bildet dieser Zweig eine kohärente Gruppe, die Infloreszenzen besitzen Cincinni mit vielen kleinen Blüten und die Form des Labellums ist bei allen Vertretern sehr ähnlich. Die nahe Verwandtschaft der Arten *A. galanga*, *A. conchigera* und *A. nigra* (GAERTN.) B. L. BURTT konnte auch durch anatomische Untersuchungen der Fruchtwände gezeigt werden (Liao and Wu, 1996). Das taxonomisch überbewertete Merkmal der Brakteolen-Gestalt hat dazu geführt, dass Schumann und Smith die Arten dieser Verwandtschaftsgruppe in verschiedene Sektionen einordneten. *A. conchigera* und *A. nigra* besitzen röhrlige Brakteolen während die Brakteolen von *A. galanga* und *A. bilamellata* MAKINO bis zur Basis offen sind. Eine noch ausstehende Revision der Gattung wird dazu führen, dass der Gattungsname *Alpinia* nur auf Vertreter dieses relativ kleinen Gruppe (derzeit 5 Arten) anzuwenden ist.

***Alpinia carolinensis* - Gruppe**

Die Vertreter dieser Verwandtschaftsgruppe sind großteils im Pazifik östlich der Wallace-Linie verbreitet und kommen mit mindestens 5 Arten in Sulawesi (*A. aenea* B. L.

BURTT & R. M. SM., *A. cylindrocephala* K. SCHUM., *A. monopleura* K. SCHUM., *A. eremochlamys* K. SCHUM. und *A. coeruleoviridis* K. SCHUM.) vor. Weitere Arten dieser Gruppe sind *A. boia* SEEM. (Fidschi) und *A. carolinensis* KOIDZ. (Karolinen). Die *Alpinia carolinensis* - Gruppe ist morphologisch durch folgende Merkmale zu charakterisieren: relativ große Pflanzen; früh abfallende primäre Brakteen; Blüten in Cincinni; röhrig ausgebildete und eng anliegende Brakteolen und schmales, fleischiges Labellum welches gegen das Staubblatt gepresst ist. In den molekularsystematischen Studien von Kress wurde nur etwa ein Drittel der bekannten *Alpinia*-Arten untersucht, daher bleibt es abzuwarten wieviele weitere Arten v.a. aus dem pazifischen Raum noch in diese Gruppe einzugliedern sind.

***Alpinia zerumbet* - Gruppe**

Die *Alpinia zerumbet* - Gruppe beinhaltet nach den Arbeiten von Kress et al. (Kress et al., 2007, 2005) die Mehrzahl (46 von 72) der untersuchten *Alpinia*-Arten. Vertreter dieser Gruppe sind in beiden Untergattungen von Smith's Klassifikation enthalten. Auch die Gattung *Plagiostachys* ist nach molekularsystematischen Befunden in diese Verwandtschaftsgruppe als eigene Untergruppe ("*Plagiostachys*-subclade") einzugliedern. Neben dieser werden von Kress et al. 2007 noch 3 weitere Untergruppen unterschieden ("*A. aquatica*-subclade" = 'Presleia', "*A. calcarata*-subclade" = 'Cenolophon', "*A. nutans*-subclade" = 'Catimbium'). Die *A. zerumbet*-Gruppe ist morphologisch sehr divers und es konnten bislang noch keine Apomorphien, welche die Gruppe als ganzes charakterisieren, gefunden werden. Eine Tendenz zu kurzen 1-3-blütigen Cincinni und hinfälligen primären Brakteen ist aber erkennbar. Aus biogeographischer Sicht sind keine klaren Verbreitungsmuster erkennbar, welche die Gruppe von anderen unterscheidet, ihr Diversitätszentrum liegt aber auf dem asiatischen Festland und angrenzenden Inseln.

***Alpinia eubractea* - Gruppe**

Diese Artengruppe umfasst in der Arbeit von Kress et al. (2007) 15 Taxa, es dürften aber noch weitere nicht untersuchte Arten (v.a. aus Neuguinea und angrenzenden Inselgruppen) in diese Gruppe fallen. Die *A. eubractea* - Gruppe ist, ähnlich der *A. zerumbet* - Gruppe, morphologisch schwierig zu charakterisieren. Biogeographisch umfasst diese Verwandtschaftsgruppe Vertreter, welche in Australien, Neuguinea, dem Bismarck-Archipel, Ozeanien und den Philippinen heimisch sind. Die auf den Philippinen verbreiteten artenarmen Gattungen *Vanoverberghia* MERR. und *Leptosolena* C. PRESL sind

ebenfalls in dieser Gruppe enthalten.

***Alpinia rafflesiana* - Gruppe**

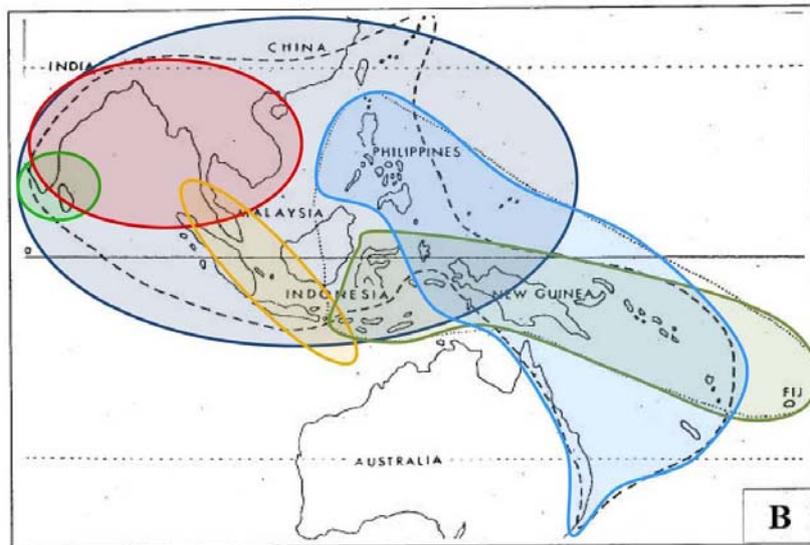
Diese Gruppe beinhaltet die beiden Arten *A. javanica* BLUME und *A. rafflesiana* WALL. ex BAKER mit einer Verbreitung von Südthailand über die malaiische Halbinsel bis Sumatra und Java. Es bleibt jedoch Abzuwarten ob weitere noch nicht molekularsystematisch untersuchte Arten in diese Gruppe einzugliedern sind. Die beiden Arten sind durch ein relativ breites Labellum und hängende (Teil)-Infloreszenzen charakterisiert. Diese Gruppe ist mit der monotypischen Gattung *Siliquamomum* BAILL. näher verwandt als mit anderen Vertretern der Gattung *Alpinia* und wird in Zukunft ebenfalls als eigenständige Gattung zu führen sein.

2.3.3. Verbreitung

Das natürliche Verbreitungsgebiet der Gattung *Alpinia* reicht von Japan über China, SO-Asien, Indonesien und Neuguinea bis ins nördliche Australien. Die Westgrenze des Verbreitungsgebiets befindet sich in Sri Lanka und den westlichen Teilen Indiens. Östlich strahlt die Gattung in den pazifischen Raum aus, mit den östlichsten Vorkommen in Fidschi und Samoa. Die nördlichste Art der Gattung ist *A. japonica* (THUNB.) MIQ. welche noch nördlich von Tokio natürlich vorkommt. *A. caerulea* (R. BR.) BENTH. erreicht an der Ostküste Australiens das nördliche New South Wales und stellt die Art mit dem südlichsten natürlichen Vorkommen dar. Das Entfaltungszentrum der Gattung liegt in der malaiischen Florenregion, in Indonesien wachsen rund 50 Arten autochthon, auf Neuguinea und den benachbarten Inseln kommen über 65 Arten vor. Rund 70 Arten der Gattung kommen auf dem asiatischen Festland vor. China stellt mit insgesamt 51 Arten, davon 35 endemisch in China (Wu and Larsen, 2000), ein weiteres Diversitätszentrum dar (Saensouk, 2006) (Abb. 5). Die Arten der Gattung sind wichtige Vertreter des krautigen Unterwuchses tropischer und subtropischer Wälder. Einige Arten (z.B.: *A. kwangsiensis* T. L. WU & S. J. CHEN, *A. roxburghii* SWEET) bilden große Bestände an lichten Stellen im Unterwuchs und entlang von Waldrändern. *A. nigra* (GAERTN.) B. L. BURTT, eine von Sri Lanka über Indien bis China und Nordthailand verbreitete Art, bildet entlang von, teils temporären, Gewässern oft monodominante Bestände ähnlich der heimischen Gattung *Typha* (Kress et al., 2005).

2.3.4 Morphologie

Morphologisch sind die Arten der Gattung *Alpinia* nur schwer von anderen



A. *galanga* clade (■), A. *fax* clade (■), A. *rafflesiana* clade (■),

A. *zerumbet* clade (■) A. *carolinensis* clade (■), A. *eubractea* clade (■)

Abbildung 5: Schematische Verbreitungskarte der Gattung *Alpinia*; die Verbreitung der nicht näher miteinander verwandten Artengruppen ist durch Farbcodes angedeutet (nach Smith 1990 verändert).

Gattungen der Tribus Alpinieae zu unterscheiden. Während einige Gattungen der Tribus gut durch morphologische Merkmale und/oder deren Biogeographie abzugrenzen sind, finden sich in der Gattung *Alpinia* keine Apomorphien oder universellen Gattungsmerkmale. Die Arten der Gattung sind hochwüchsige, ausdauernde, immergrüne Stauden mit meist dicken, unterirdischen und kurzen Rhizomen. Die größten Vertreter der Familie, die auf Fidschi verbreitete *Alpinia boia* erreicht Wuchshöhen von über 8 Metern, gehören in diese Gattung. Die distich angeordneten Blätter stehen, so wie in der ganzen Tribus Alpinieae, im rechten Winkel zur Wuchsrichtung des Rhizoms. Die Stängel der Laubsprosse sind fast zur Gänze aus den Scheiden der Blätter aufgebaut nur an der Basis des Scheinstamms ist eine echte Sprossachse vorhanden. Die Blätter sind meist zahlreich und regelmäßig über den Laubspross verteilt und in Blattscheide, Ligula, Blattstiel und Blattspreite gegliedert. Die untersten Blätter eines Laubsprosses bestehen meist nur aus der Blattscheide, die Spreite ist entweder stark reduziert oder nicht ausgebildet. Bei einigen Arten sind die Blätter spärlich bis stark behaart, meist sind sie jedoch kahl. Die Infloreszenz der meisten *Alpinia*-Arten sitzt terminal auf dem Laubspross und wird in der Knospenlage von den Scheiden der obersten Laubblätter geschützt. Nur die Vertreter der in Sri Lanka und Südwestindien verbreiteten Artengruppe um *Alpinia fax* (*A. fax*, *A. rufescens* und *A. abundiflora*) bilden die Blütenstände basal direkt aus dem Rhizom (Sabu,

2006). Diese Verwandtschaftsgruppe ist mit den Gattungen *Aframomum* und *Reinealmia* näher verwandt als mit anderen Artengruppen der Gattung *Alpinia* und wird in Zukunft in eine eigene Gattung zu stellen sein (Kress et al., 2007). Der Blütenstand ist locker bis dicht und meist eine Rispe, die aus cymösen Teilinfloreszenzen (Cincinni) aufgebaut ist. Bei Vertretern mit zu einer Blüte reduzierten Teilinfloreszenzen ist eine Traube (z.B.: *A. roxburghii*, *A. oxymitra*, *A. conchigera*, *A. malaccensis*) oder Ähre (z.B.: *A. purpurata*) ausgebildet. Die Tragblätter der Teilinfloreszenzen werden als Brakteen, die Tragblätter der Blüten als Brakteolen bezeichnet. Diese sind ein wichtiges Bestimmungsmerkmal, und deren Variabilität bildete die Grundlage für die systematische Untergliederung der Gattung (Schumann, 1904; Smith, 1990). Die Blüten der Gattung *Alpinia* sind weiß, grünlich, rosa, rot oder gelb bis orange gefärbt und variieren beträchtlich in ihrer Größe. Die Blüten von *A. conchigera* sind mit einer Länge von rund einem Zentimeter eher klein, bei *A. zerumbet* erreichen sie eine Länge von bis zu fünf Zentimetern. Der Kelch ist normalerweise verwachsen, kurz dreilappig und an einer Seite gespalten. Die Kronröhre ist etwa so lang wie der Kelch, das dorsale Kronblatt ist meist etwas größer ausgebildet als die beiden lateralen. Die lateralen Staminodien sind zu kurzen zahnartigen Anhängseln des Labellums reduziert oder nicht erkennbar. Das Labellum dient bei den meisten Arten als Schauapparat und ist dementsprechend auffällig gefärbt und meist größer als die Kronblätter. Zusätzlich zur Grundfärbung des Labellums sind meist farbige Streifen oder Punkte als Saftmale für die potentiellen Bestäuber vorhanden. Die meisten Arten werden von großen Bienen bestäubt, die Blüten einiger Arten locken auch Vögel und Fledermäuse an.

2.4.5 Blütenökologie

Ein interessantes blütenökologisches Phänomen ist die nur aus der Tribus der Alpinieae bekannte Flexistylie, eine Form des Sexualdimorphismus. Dabei ändert die Narbe durch Wachstumsbewegungen des Griffels während der Anthese ihre Position. Der Griffel ist, wie bei den meisten Zingiberaceen, zwischen den Theken der Anthere eingeklemmt, überragt diese um mehrere Millimeter und endet in einer schüssel- bis trichterförmigen Narbe. Der Griffelabschnitt zwischen der Narbe und der Antherenspitze ist jener Teil welcher durch Wachstum zu einer Änderung der Narbenposition führt. Es wird zwischen cataflexistylen und anaflexistylen Individuen unterschieden welche in der Natur in einem ausgeglichenen Verhältnis (50:50) vorkommen. Bei den cataflexistylen Individuen mit proterandrischen Blüten ist die Narbe am Morgen über der sich öffnenden Anthere



Abbildung 6: Blüten verschiedener Arten der Gattung *Alpinia*. 1. *A. galanga*. 2. *A. conchigera*. 3. *A. roxburghii*. 4. *A. mutica*. 5. *A. oxymitra*. 6. *A. arctiflora*. (Fotos: Christian Gilli).

positioniert und biegt sich im Laufe des Vormittags nach unten, um unterhalb der dann bereits entleerten Anthere zu liegen zu kommen. Erst dann ist die Narbe empfänglich für Pollen. Bei den anaflexistyle Individuen mit proterogynen Blüten ist die Narbe am Morgen unter der Anthere positioniert und für Pollen empfänglich, biegt sich aber im Laufe des

Vormittags nach oben, danach öffnen sich erst die Pollensäcke und streuen den Pollen aus (Sun et al., 2007). Dieser Mechanismus dient zum einen dazu, Selbstbestäubung zu verhindern, und zum anderen um die weiblichen und männlichen Organe räumlich und zeitlich zu trennen. Dadurch kommt es zu keiner gegenseitigen Beeinflussung oder Störung bei der Bestäubung. Li et al. (Li et al., 2002) konnten durch Bestäubungsexperimente mit *A. roxburghii* (sub syn. *A. blepharocalyx* K. SCHUM.) zeigen dass die Verhinderung der Selbstbestäubung bei dieser selbstinkompatiblen Art nur eine untergeordnete Rolle spielt. Vielmehr vermuten sie, dass durch die räumliche Trennung der männlichen und weiblichen Organe während der Anthese der Zugang für die Bestäuber vereinfacht, der Pollenexport verbessert und damit die Verschwendung wichtiger Ressourcen reduziert wird. Dieses blütenökologische Phänomen ist mittlerweile von über 30 Arten aus den Gattungen *Alpinia*, *Amomum*, *Etilingera*, *Plagiostachys* und *Paramomum* bekannt. Die Verbreitung der Flexistylie in den Zingiberaceae deutet auf einen evolutionären Ursprung in Vorfahren der Tribus Alpinieae hin (Kress et al., 2005; Ren et al., 2007).

Die Früchte der Gattung *Alpinia* sind entweder Trockenbeeren oder sich regel- bis unregelmäßig öffnende Kapseln mit mehreren bis vielen Samen. Die Form der Früchte ist meist kugelig bis eiförmig oder ellipsoidal. Die orange gefärbten Früchte von *A. oxymitra* öffnen sich dreispaltig und besitzen mehrere Längsrillen. Bei der Reife sind die Früchte meist orange oder rot, seltener metallisch blau (z.B.: *A. caerulea*) oder schwarz (z.B.: *A. nigra*) gefärbt (Abb. 7). Die auffallenden kontrastreichen Färbungen dienen v.a. der Diasporenausbreitung durch Vögel. Die Samen sind von einem Arillus umgeben und werden dadurch zusätzlich im näheren Umkreis der Mutterpflanze von Ameisen ausgebreitet.



Abbildung 7: Früchte verschiedener Arten der Gattung *Alpinia*. 1. *A. nigra*. 2. *A. conchigera*. 3. *A. mutica*. 4. *A. oxymitra*. 5. *A. caerulea*. 6. *A. arctiflora*. (Fotos: Christian Gilli).

3. Material und Methode

3.1 Material

In der vorliegenden Diplomarbeit wurde Pflanzenmaterial aus Thailand untersucht, das im Rahmen von vier ethnobotanisch-phytochemischen Exkursionen der früheren Abteilung für Vergleichende und Ökologische Phytochemie (Universität Wien) in Zusammenarbeit mit der Kasetsart University in Bangkok aufgesammelt wurde. Darüber hinaus konnten auch noch Pflanzen aus Australien, Äthiopien und Costa Rica untersucht werden. Zusätzlich zu diesen Wildaufsammlungen wurde auch Pflanzenmaterial kultivierter *Alpinia*-Arten aus dem Botanischen Garten der Technischen Universität Delft (Niederlande) und dem Botanischen Garten der Universität Wien phytochemisch untersucht. Über die unterschiedlichen Herkünfte der untersuchten Arten informiert Tabelle 6 im Anhang.

3.2 Methoden

3.2.1 Extraktherstellung

Das Pflanzenmaterial wurde in Wurzeln, Rhizom und oberirdische Organe (Blätter und Pseudostamm) getrennt, getrocknet und abgewogen, zerkleinert und mit Methanol überschichtet. Nach einwöchiger Lagerung bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss wurde der Extrakt abfiltriert und die Pflanzenreste nochmals mit Methanol überschichtet. Dieser Vorgang wurde zweimal wiederholt um eine erschöpfende Extraktion zu erzielen. Der abfiltrierte Extrakt wurde anschließend am Rotavapor bei 35° Celsius unter vermindertem Druck eingeeengt, in Chloroform und entionisiertem Wasser aufgenommen und mittels Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die apolare Phase wurde, nach Abdampfen des Lösungsmittels und Bestimmen der Masse, in Methanol aufgenommen und zur weiteren Bearbeitung verwendet.

3.2.2 Präparative Methoden

Trockensäule (TS)

Für eine grobe Trennung des Extrakts (maximal 1 g) wurde eine Trockensäulen-Chromatographie eingesetzt. Dazu wurde eine ca. 80 cm lange Glassäule (\varnothing ca. 1,7 cm) mit 60 g Kieselgel (Roth Kieselgel 60, \varnothing 0,2-0,5 mm) gefüllt und durch klopfen verdichtet.

Der Chloroform-Extrakt wurde in einer Reibschale mit wenigen Gramm Kieselgel vermischt, trocken auf die Säule aufgetragen und mit Quarzsand überschichtet. Die Auftrennung erfolgte durch Lösungsmittelgemische steigender Polarität (Tab. 1), dabei wurden jeweils 100 ml Lösungsmittelgemisch auf die Säule aufgetragen. Das Eluat wurde in 50 ml Fraktionen aufgefangen, unter vermindertem Druck am Rotavapor eingedunstet, und die Masse der einzelnen Fraktionen bestimmt.

Fraktion	Hexan (%)	Aceton (%)	Methanol (%)
I	100	-	-
II	85	15	-
III	70	30	-
IV	50	50	-
V	20	80	-
VI	-	100	-
VII	-	85	15
VIII	-	70	30
IX	-	50	50
X	-	-	100

Tabelle 1: Lösungsmittelgemische TS

Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie (Medium Pressure Liquid Chromatography, MPLC)

Die MPLC ist prinzipiell mit der Trockensäulenchromatographie zu vergleichen, als stationäre Phase dient Kieselgel mit einer geringeren Korngröße (15-40 µm) und die mobile Phase wird mit einem Druck von bis zu 40 bar über die Säule geleitet. Durch den geringeren Korndurchmesser der stationären Phase und dem eingesetzten Druck kommt es zu einer besseren Trennleistung und einzelne Trockensäulenfraktionen konnten dadurch, teilweise bis zum Reinstoff, weiter aufgetrennt werden.

Säule:	Merck Lobar® LiChroprep® Si 60 (40-63 µm)
Pumpe:	Büchi Pump Module C-601 mit Pump Controller C-610
Detektor:	Teledyne ISCO UA-6 UV/VIS Detektor mit fixer Wellenlänge (254 nm)
Laufmittel:	Mischungen aus Ethylacetat mit Hexan und reines Methanol mit steigender Polarität
Fluss:	Ca. 30 ml/min bei einem Druck von 2-3 bar
Kapazität:	Es wurden bis zu 300mg Substanz aufgetragen

Präparative Dünnschichtchromatographie (präpDC)

Für präparative Trennungen wurden Dünnschichtplatten von Merck (Kieselgel 60 F254) mit einer Schichtdicke von 0,5 mm verwendet. Die zu trennende Probe wird

strichförmig auf die DC aufgetragen und mit geeigneten experimentell ermittelten Laufmittelgemischen entwickelt. Die entwickelte Platte wurde unter UV-Licht betrachtet, die sichtbaren Banden angezeichnet, anschließend mechanisch ausgekratzt und getrennt mit Methanol oder Diethylether eluiert und abgenutscht.

3.2.3 Analytische Methoden

Dünnschichtchromatographie (DC)

Mittels DC wurden vergleichende Analysen der Gesamtextrakte sowie begleitende Analysen während der Isolierung der Reinsubstanzen durchgeführt. Dazu wurden DC-Platten der Firmen Merck (DC Kieselgel 60 F254, Schichtdicke 0,25 mm) und Macherey-Nagel (DC Fertigfolien ALUGRAM® SIL G/UV254, Schichtdicke 0,2 mm) verwendet. Als geeignetes Laufmittel erwies sich ein Lösungsmittelgemisch von 60 Teilen Diethylether, 40 Teilen Petrolether und 1 Teil Methanol. Die entwickelten und getrockneten DC-Platten wurden unter UV-Licht (254 nm und 364 nm) betrachtet um Substanzen mit Chromophor zu detektieren. Stoffe welche keinen Chromophor aufweisen wurden durch eine positive Reaktion mit Anisaldehyd-Schwefelsäure-Sprühreagens (85 ml Methanol, 10 ml Eisessig, 8 ml konz. Schwefelsäure und 0,5 ml Anisaldehyd) und anschließendem Erhitzen sichtbar gemacht.

Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (High Performace Liquid Chromatography, HPLC)

Die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie hat, aufgrund der verwendeten Säulen (Korngröße der stationären Phase 5 µm) und dem hohen Druck (bis zu 300 bar), im Vergleich zur konventionellen Säulenchromatographie eine ca. hundertmal bessere Trennleistung. Bei den verwendeten Säulen handelt es sich um RP-Säulen (reversed phase – Umkehrphase) welche im Gegensatz zu NP-Säulen (normal phase – Normale Phase) mit einer apolaren stationären Phase gefüllt sind. Die apolare Eigenschaft der stationären Phase wird durch Substitution der Kieselgel-Partikel mit langkettigen Kohlenwasserstoffen erreicht, was zu einer Umkehr der Polarität führt. Mit HPLC-UV Analysen auf Umkehrphase wurden Profile von Gesamtextrakten, TS-, MPLC- und präpDC-Fractionen, und Reinstoffen erstellt. Besitzen die aufgetrennten Substanzen chromophore Gruppen, werden deren UV-Spektren simultan mit dem UV-Diodenarraydetektor aufgenommen. Charakteristische UV-Spektren können zusammen mit den Retentionszeiten erste Hinweise auf die vorhandene Stoffklasse liefern. Durch den

Vergleich der UV-Spektren mit der UV-Spektrenbibliothek können einzelne Peaks der HPLC-Profile rasch bestimmten Substanzklassen bzw. Verbindungen zugeordnet werden. Die im Ergebnis-Kapitel abgebildeten HPLC-Profile zeigen auf der x-Achse die Retentionszeiten, und auf der y-Achse die Absorption in [mAU] an.

Gerät:	Agilent 1100 Series mit UV-Diodenarraydetektor und automatischem Probengeber
Säule:	Agilent Hypersil BDS C-18, 5 µm, 4,6 x 250 mm Waters Spherisorb® S5 ODS2 C-18, 5 µm, 4,6 x 250 mm
Laufmittel:	Gemisch aus Methanol und wässrigem Puffer (entionisiertes Wasser mit 0,1% o-Phosphorsäure (0,015 mol) und 0,1% Tetrabutylammoniumhydroxid (0,015 mol), pH-Wert: 3)
Probe:	Mittels automatischem Probengeber wurden jeweils 10µl in folgenden Konzentrationen aufgetragen: Gesamtextrakt: 10 mg/ml in MeOH p. a. Reinstoff: 1 mg/ml bzw. 0,1 mg/ml in MeOH p. a.

Zeit [min]	Methanol [Vol.%]	Puffer [Vol.%]
0,01	20	80
15	90	10
20	100	0
28	100	0

Tabelle 2: Laufmittelgradient HPLC

3.2.4 Spektroskopische Methoden

UV-VIS-Spektroskopie

Die UV-Spektren der analysierten Substanzen wurden mittels UV-Diodenarraydetektor zusammen mit der HPLC aufgenommen.

IR-Spektroskopie

Die IR-Transmissionsspektren wurden an einem 16PC FT IR-Spektrometer von Perkin Elmer aufgenommen. Dazu wurden 1-2 mg der Reinstoffe in Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen und in einem Natriumchlorid-Fenster gegen einen Leerwert vermessen.

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die NMR-Spektren wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Wien mit einem AM-400 WB bzw. einem WM 250 FT-Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Als interner Standard wurde Tetramethylsilan verwendet, als Lösungsmittel

diente meist deuteriertes Chloroform (CDCl_3) oder bei stark polaren Substanzen deuteriertes Methanol (CD_3OD).

Massenspektrometrie (MS)

Die Massenspektren wurden ebenfalls am Institut für Organische Chemie mit einem Varian MAT 311 A Spektrometer aufgenommen.

4. Phytochemie der Gattung *Alpinia*

Die mit rund 250 Arten derzeit größte Gattung der Zingiberaceae ist phytochemisch nur punktuell untersucht worden. Nur wenige wirtschaftlich interessante Arten, wie beispielsweise *A. galanga*, wurden genauer bearbeitet, der Großteil der Arten ist bezüglich ihrer Inhaltsstoffe noch unangetastet. Allgemein sind in der Gattung Monoterpene, Sesquiterpene, Labdan-Diterpene, Phenylpropanoide und Flavonoide weit verbreitet, Diarylheptanoide, Kawalactone, Stilbene, Neolignane und Addukte/Konjugate mehrerer Stoffklassen wurden ebenfalls aus einzelnen Vertretern der Gattung isoliert und strukturell aufgeklärt.

4.1 Phenylpropanoide

Phenylpropanoide sind organische Verbindungen welche aus einem aromatischen Ring und einer Kette aus drei Kohlenstoffen aufgebaut sind. Sie kommen häufig als sekundäre Pflanzenstoffe vor und bilden den Grundbaustein vieler natürlich vorkommender phenolischer Verbindungen. Eine Vielzahl an Stoffklassen ist auf sie zurückzuführen, so zum Beispiel Lignin, (Neo)-Lignane, Flavonoide, Diarylheptanoide, Stilbene und Cumarine. Biosynthetisch gehen diese Verbindungen aus den Aminosäuren Phenylalanin oder Tyrosin hervor. Durch die Aktivität des Enzyms Phenylalaninammoniumlyase (PAL) entsteht durch oxidative Desaminierung die trans-Zimtsäure. Diese wird durch das Enzym 4-Cumarat:CoA ligase (4CL) mit einer Coenzym A-Einheit zum Cinnamoyl-CoA verknüpft. Durch die Aktivität des Enzyms Cinnamat-4-hydroxylase (C4H) entsteht aus Cinnamoyl-CoA p-Cumaroyl-CoA. Drei weitere Enzyme (HCT, C3H, OMT) katalysieren die Methoxylierung des p-Cumaroyl-CoA zum Feruloyl-CoA. Diese Coenzym A-aktivierten Verbindungen dienen einer Vielzahl biosynthetischer Enzyme als Substrat. Die Aktivität von Hydroxylasen, Oxidasen, Reduktasen und Methoxylasen führen zu einer Fülle verschiedenster Phenylpropanoide die eine wichtige Komponente von ätherischen Ölen sind. Auch die im Folgenden behandelten und speziell aus Zingiberaceen bekannten Polyketide sind auf Coenzym A-aktivierte Phenylpropanoide zurückzuführen.

4.1.1 Neolignane

Lignane und Neolignane sind eine natürlich vorkommende Stoffklasse welche strukturell durch zwei, über eine C-C-Bindung verbundene, Phenylpropanoide

charakterisiert sind. Bei den Lignanen sind diese beiden Grundeinheiten über die beiden β -C-Atome der C3-Kette verbunden. Alle dimeren Phenylpropanoide die nicht über diese beiden β -C-Atome zusammenhängen werden als Neolignane bezeichnet. Innerhalb der Zingiberaceae wurden nur punktuell Neolignane nachgewiesen. Aus dem Rhizom von *A. galanga*, *A. conchigera* und *A. officinarum* konnten Neolignane welche über die Kohlenstoffe 8 und 9' verbunden sind, isoliert werden (Ly et al., 2003; Morikawa et al., 2005; Xu et al., 2013).

4.2 Polyketide

Polyketide sind eine heterogene Gruppe von Naturstoffen die weniger strukturelle als viel mehr biosynthetische Gemeinsamkeiten aufweisen. Sie werden durch schrittweise Kettenverlängerung Coenzym A-aktivierter Startermoleküle mit ebenfalls Coenzym A-aktivierten Verlängerungseinheiten ("extender units"), ähnlich der Fettsäuresynthese, gebildet. Im Pflanzenreich scheinen spezielle Biosynthese-Enzyme (Typ-III-Polyketidsynthasen) den Großteil der bekannten Polyketide zu produzieren (Abb. 8).

4.2.1 Biosynthese der Polyketide

Die Polyketidsynthasen (PKS) werden zu den Acyltransferasen gezählt und katalysieren den Transfer von Acyleinheiten auf unterschiedlichste Startereinheiten. Es werden drei Typen von PKS unterschieden, Typ-I- bzw. Typ-II-PKS kommen in Bakterien bzw. Pilzen vor, Typ-III-PKS sind sowohl aus Pflanzen als auch aus Bakterien und Pilzen bekannt (Staunton and Weissman, 2001). Bei den Typ-III-PKS handelt es sich, im Gegensatz zu den Multienzym-Komplexen der Typen I und II, um kleine homodimere Proteine deren Untereinheiten zwischen 40 und 45 kDa groß sind. Der prinzipielle Reaktionsmechanismus ist bei allen Typ-III-PKS gleich. Sie unterscheiden sich jedoch in (1) ihrer Spezifität bezüglich der Startereinheiten, (2) der Anzahl an Kondensationsschritten, (3) der Art der etwaigen Zyklisierung und (4) der Beteiligung einer Polyketidreduktase (Brand, 2005).

Für die Biosynthese der für die Gattung *Alpinia* charakteristischen Stoffklassen (Flavonoide, Kavalactone und Diarylheptanoide) sind Typ-III-PKS verantwortlich. Die Superfamilie der Typ-III-PKS spielt eine wichtige Rolle im Sekundärstoffwechsel von Pflanzen aber auch von Pilzen und Bakterien. Eine Vielzahl von Stoffklassen können auf die katalytische Aktivität dieser Enzyme zurückgeführt werden. Beispiele hierfür sind Chalkone, Benzalacetone, Acridone, Stilbene, Benzophenone, Diarylheptanoide,

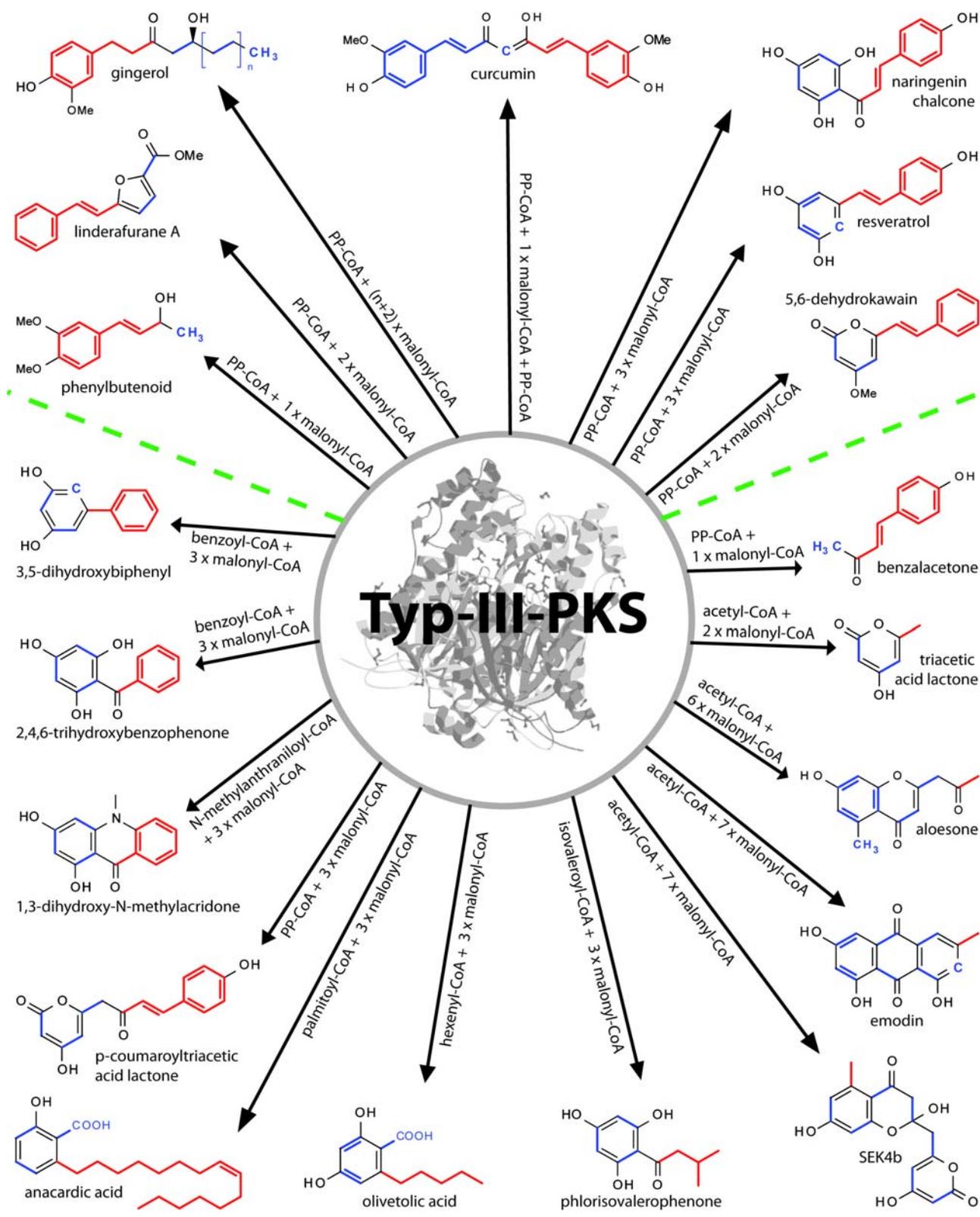


Abbildung 8: Schematische Darstellung der Biosynthese unterschiedlichster Polyketide welche von Type-III-Polyketidsynthasen (Typ-III-PKS) produziert werden; rot = Kohlenstoffskelett des Startermoleküls, blau = Kohlenstoffe der Verlängerungseinheiten ("extender units"); PP-CoA = Coenzym A-aktiviertes Phenylpropanoid. Alle Verbindungen (bzw. Stoffklassen) oberhalb der grün gestrichelten Linie sind aus Arten der Zingiberaceae bekannt.

Gingerole, Phenylbutenoide, Arylpyrone und Kawalactone (Abb. 8). In den letzten Jahren wurden mehrere Vertreter dieser Enzym-Superfamilie sequenziert und strukturell aufgeklärt. Der bekannteste Vertreter ist die Chalkon-Synthase welche ubiquitär in höheren Pflanzen vorkommt und den ersten Schritt in der Biosynthese der Flavonoide katalysiert.

4.2.2 Flavonoide

Die mit über 6.500 bekannten Vertretern umfangreiche Stoffklasse der Flavonoide gehört wohl zu den wichtigsten Gruppen sekundärer Pflanzenstoffe. Der Grundkörper sämtlicher Derivate ist aus zwei aromatischen Ringen aufgebaut welche durch eine C3-Brücke verbunden sind (Abb. 9). Es können 7 Flavonoid-Hauptgruppen (Chalkone, Flavanone, Flavanonole, Flavone, Flavonole, Anthocyane und Isoflavonoide) unterschieden werden,

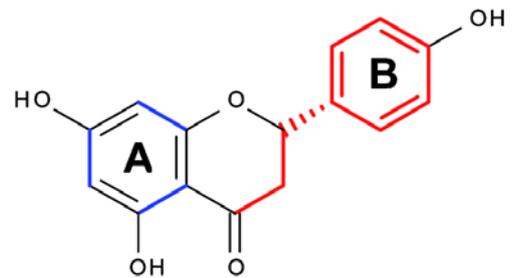


Abbildung 9: Grundstruktur der Flavonoide am Beispiel von Naringenin; rot = C-Atome des Startermoleküls, blau = C-Atome der Verlängerungseinheiten (Malonyl-CoA)

wobei die Einteilung zur jeweiligen Hauptgruppe vom Oxidationsgrad und der Position des B-Ringes abhängig ist. Das erste Flavonoid, das bereits 1842 isoliert werden konnte, war das weit verbreitete Flavonol-Glykosid Rutin aus *Ruta graveolens* L. (Weiss, 1842). Flavonoide werden nicht nur von höheren Pflanzen sondern auch von Farnen, Moosen, Algen und Pilzen gebildet. Es zeigt sich dass primitive Pflanzen eher einfach gebaute Flavonoide akkumulieren und abgeleitete Verwandtschaftsgruppen komplexere Bautypen aufweisen. Obwohl Flavonoide ubiquitär im Pflanzenreich verbreitet sind, wurde und wird diese Stoffklasse bevorzugt für chemotaxonomische Analysen herangezogen. Die Gründe hierfür sind vor allem die einfache Isolierung und Identifizierung, die relative Stabilität und ein oft taxonspezifisches Substitutionsmuster der Flavonoide. Vor allem ungewöhnlich gebaute Derivate wie die Isoflavonoide der Fabaceae sind diesbezüglich sehr aussagekräftig (Harborne, 1969; Veitch, 2007).

Flavonoide aus Zingiberaceae

Die Familie der Zingiberaceae zeichnet sich vor allem durch die Akkumulation von Flavonoiden ohne Substituenten am B-Ring aus. Es wurden Chalkone, Dihydrochalkone, Flavanone, Flavone, Flavanonole, Flavonole, Aurone, Anthocyane und Catechine aus verschiedenen Vertretern dieser Familie isoliert und strukturell aufgeklärt. In den Blättern

von *Elettaria cardamomum* (L.) MATON, *Hedychium spicatum* SM. und *H. coccineum* BUCH.-HAM. ex SM. konnten Bate-Smith and Lerner (1954) Leucoanthocyane nachweisen. Testoni (1900) isolierte aus den im Handel erhältlichen getrockneten Rhizomen von *Alpinia officinarum* HANCE die Flavonole Galangin, 3-O-Methylgalangin und 4'-O-Methylkaempferol. (Tkotz (1970) konnte neben diesen 3 Flavonolen noch Kaempferol und Quercetin aus dem Rhizom dieser Art isolieren. Aus den Samen von *A. chinensis* (RETZ.) ROSCOE isolierte Kotake (1953) 7-O-Methylgalangin (= Izalpin) und Alpinetin, Gripenberg et al. (1956) konnten in Samen von *A. japonica* (THUNB.) MIQ. Alpinon und 3-Acetylalpinon nachweisen.

Biosynthese der Flavonoide

Die Grundbausteine der Flavonoide leiten sich von 2 Stoffwechselwegen her. Der B-Ring sowie die Kette aus 3 Kohlenstoffen stammen vom Shikimatstoffwechsel über Phenylalanin bzw. Tyrosin und deren Zimtsäure-CoA-estern. Die CoA-aktivierte C3-Kette wird durch die Aktivität einer Typ-III-PKS (Chalkon-Synthase) sukzessive durch Addition von 3 Malonyl-CoA-Einheiten verlängert, anschließend wird der entstandene Tetraketid-CoA-Ester durch Zyklisierung zum A-Ring umgesetzt. Durch die Aktivität der Chalkon-Flavanon-Isomerase wird das gebildete Chalkon zu seinem isomeren Flavanon zyklisiert wobei das Reaktionsgleichgewicht mit über 1000:1 auf Seiten des Flavanons liegt (Grisebach, 1985). Dihydrochalkone scheinen ebenfalls direkt von Chalkon-Synthasen produziert zu werden. Durch weitere Hydroxylierungs- und Dehydrierungsschritte entstehen die weiteren Flavonoidhauptgruppen (Winkel-Shirley, 2001).

Flavonoid-Addukte/-Konjugate

Neben den einfachen Flavonoiden und Flavonoid-Glykosiden wurden aus einzelnen Vertretern der Gattung *Alpinia* auch Addukte von Flavonoiden mit anderen Stoffklassen isoliert (Abb. 10).

Samen von *A. roxburghii* SWEET (sub syn. *A. blepharocalyx* K. SCHUM.):

- Diarylheptanoid-Chalkon-Addukte und Diarylheptanoid-Flavanon-Addukte (Ali et al., 2001a, 2001b; Gewali et al., 1999; Kadota et al., 1996; Kumar Prasain et al., 1997; Tezuka et al., 2001).

Samen von *A. katsumadae* Hayata:

- Sesquiterpen-Chalkon-Konjugate und Monoterpen-Chalkon-Konjugate (Hua et al., 2009, 2008).

Wurzeln von *Boesenbergia rotunda* (L.) MANSF.:

- Monoterpen-Chalkon-Konjugate
(Morikawa et al., 2008).

Blätter von *A. flabellata* RIDL.:

- Flavonol-Phenylbutadien-Addukte
(Kikuzaki and Tesaki, 2002).

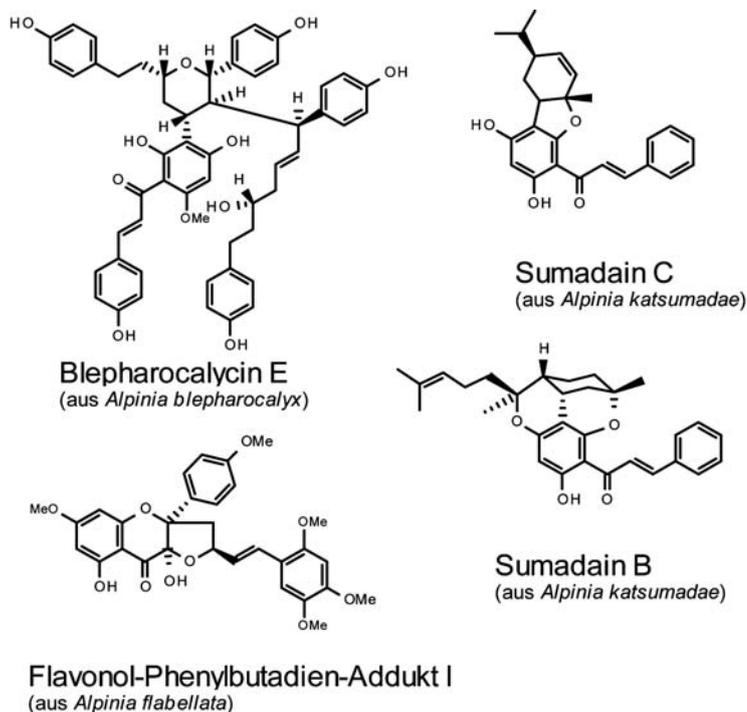


Abbildung 10: Auswahl einiger aus der Gattung *Alpinia* isolierter Addukte von Flavonoiden mit anderen Stoffklassen.

Cyclohexenyl-Chalkone

Eine interessante und bisher nur punktuell aus wenigen Vertretern der Angiospermen bekannte Gruppe von Chalkonderivaten sind Cyclohexenyl-Chalkone (Abb. 11). Bei dieser Stoffgruppe ist das α - und β -C-Atom der Kette zwischen den aromatischen Ringen eines Chalkons mit einem Monoterpen verknüpft wodurch zusätzlich zu den beiden aromatischen Ringen der Chalkon-Einheit ein Cyclohexenyl-Ring entsteht. Gu et al. (2002) nehmen an, dass die Nicolaoidesine A-C biosynthetisch durch eine Diels-Alder-Reaktion aus Pinostrobin-Chalkon (2',6'-Dihydroxy-4'-methoxychalkon; **FLAV-1**) mit den azyklischen Monoterpenen β -Ocimen oder Myrcen entstehen. Da es sich bei den Nicolaoidesinen um Racemate handelt folgerten sie weiter, dass diese Cycloaddition nicht enantioselektiv ist (Gu et al., 2002).

Cyclohexenyl-Chalkone konnten aus mehreren Arten verschiedener Pflanzenfamilien isoliert werden. Innerhalb der Zingiberaceae wurden aus den Wurzeln verschiedener Herkünfte von *Boesenbergia rotunda* (L.) MANSF. (teilweise sub syn. *B. pandurata* (ROXB.) SCHLTR. bzw. *Kaempferia pandurata* ROXB.) bisher acht Diastereoisomerenpaare dieser speziellen Chalkon-Monoterpen-Addukte mit einer Cyclohexenyl-Einheit isoliert (Cheenpracha et al., 2006; Morikawa et al., 2008; Pancharoen et al., 1987; Win et al., 2007). Neben diesen wurden auch einfachere am A-Ring C-prenylierte Chalkone und Flavanone aus dieser Art isoliert (Mahidol et al., 1984).

Aus den Rhizomen der neotropisch verbreiteten *Renalmia nicolaioides* LOES. konnten drei Cyclohexenyl-Chalkone (Nicolaioidesine A-C) isoliert und strukturell aufgeklärt werden (Gu et al., 2002). Außerhalb der Zingiberaceae wurde diese Stoffklasse bisher auch in Annonaceae, Piperaceae und Moraceae nachgewiesen. Nkunya et al. (1990) isolierten aus der Stammrinde der Annonaceae *Uvaria scheffleri* DIELS zwei Vertreter dieser Stoffklasse und Shibata et al. (2000) konnten in der Stammrinde einer weiteren tropischen Annonaceae (*Cyathocalyx carinatus* (RIDL.) J. SINCLAIR) sechs Derivate nachweisen. Portet et al. (2007) isolierten aus den Blättern von *Piper hostmannianum* var. *berbicense* (MIQ.) C. DC. neben einfachen Monoterpen-Chalkon-Konjugaten auch einen Vertreter der Cyclohexenyl-Chalkone, mit dem Trivialnamen Hostmanin D. Innerhalb der Moraceae scheint diese Stoffgruppe relativ häufig vorzukommen. So wurden aus mehreren Gattungen (*Dorstenia* L., *Morus* L., *Artocarpus* J. R. FORST. & G. FORST., *Brosimum* SW., *Sorocea* A. ST.-HIL.) verschiedene Derivate isoliert. Diese zeigen jedoch zum Unterschied zu den anderen Vertretern komplexere Bauweisen. So sind nicht einfache Monoterpene am Aufbau der Moleküle beteiligt, sondern es handelt sich um prenylierte Flavonoide, Cumarine und Stilbene welche mit einem Chalkon verknüpft sind (Ferrari and Delle Monache, 2001; Nomura, 1999; Shinomiya et al., 1995; Shirota et al., 1998; Tsopmo et al., 1999).

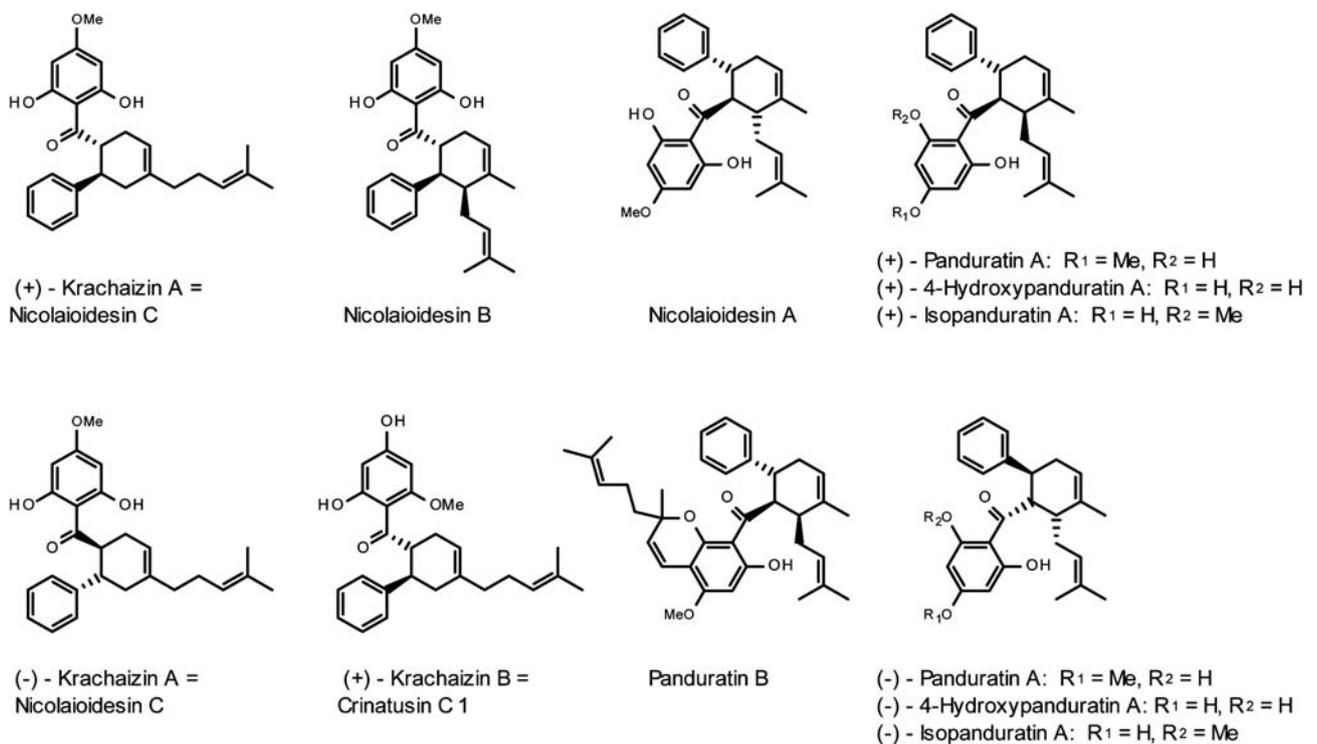


Abbildung 11: Übersicht der aus Zingiberaceae bekannten Cyclohexenyl-Chalkone

In verschiedenen Bioaktivitätstests konnten entzündungshemmende (Morikawa et al., 2008; Tuchinda et al., 2002), gastroprotektive (Yoshikawa et al., 2008), hepatoprotektive (Yoshikawa et al., 2008), neuroprotektive (Shindo et al., 2006), antiproliferative (Kirana et al., 2007; Morikawa et al., 2008; Yun et al., 2006), cytotoxische (Win et al., 2007) antimikrobielle (Yanti et al., 2009), antioxidative (Shindo et al., 2006) und HIV-1 Protease-inhibierende (Cheenpracha et al., 2006) Wirkungen von Cyclohexenyl-Chalkone nachgewiesen werden.

4.2.3 Kawalactone

Die Grundstruktur der Kawalactone (= Styrylpyrone oder Kawapyrone) besteht aus einem Styrylteil, der mit einem Pyronring über 2 Kohlenstoffatome verknüpft ist (Abb. 12). Durch Modifikationen, sowohl am Styrylteil als auch am Pyronring des Moleküls, wird die Vielfalt der Kawalactone erzeugt. Bekannt sind Hydroxylierungen, Methylierungen und Dehydrierungen aber auch verschiedene Dimerisierungen, Glykosylierungen und Adduktbildungen mit Flavonoiden und

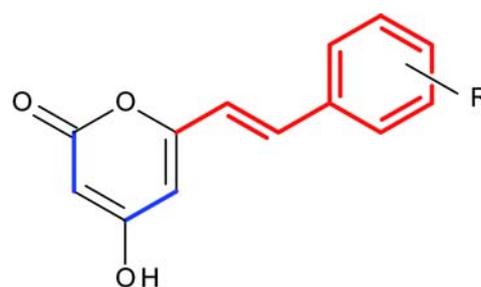


Abbildung 12: Grundstruktur der Kawalactone; rot = C-Atome des Startermoleküls, blau = C-Atome der Verlängerungseinheiten (Malonyl-CoA)

Diarylheptanoiden. Kawalactone sind aus mehreren Pflanzenfamilien bekannt, kommen aber auch in Pilzen vor. Innerhalb der Fungi sind Kawalactone für die Hymenochaetaceae charakteristisch, sind aber auch aus Strophariaceae bekannt. Als erstes Kawalacton wurde Hispidin 1889 von Zopf aus Pilzen isoliert und von Bu'Lock et al. (1962) und Edwards et al. (1961) unabhängig voneinander strukturell aufgeklärt. Auch aus Farnpflanzen wurden bereits Kawalactone isoliert, in der Gattung *Equisetum* konnten sowohl in sporophytischem als auch in gametophytischem Gewebe Kawalacton-Glykoside nachgewiesen werden (Beckert, 2002). In höheren Pflanzen sind Kawalactone bisher aus den Familien Piperaceae, Lauraceae, Annonaceae, Ranunculaceae, Fabaceae, Gesneriaceae, Asteraceae, Polygalaceae und Zingiberaceae isoliert worden. Die aus dem Rauschpfeffer, *Piper methysticum* L. f., isolierten Kawalactone sind aufgrund ihrer pharmakologischen Wirkungen schon früh untersucht worden. Methysticin war die erste Substanz welche, von Goble (1860) und O'Rorke (1860) unabhängig voneinander, aus den Wurzeln des Rauschpfeffers beschrieben wurde. Bis heute sind rund 20 verschiedene Kawalactone aus den unterirdischen Organen von *P. methysticum* isoliert und strukturell

aufgeklärt worden.

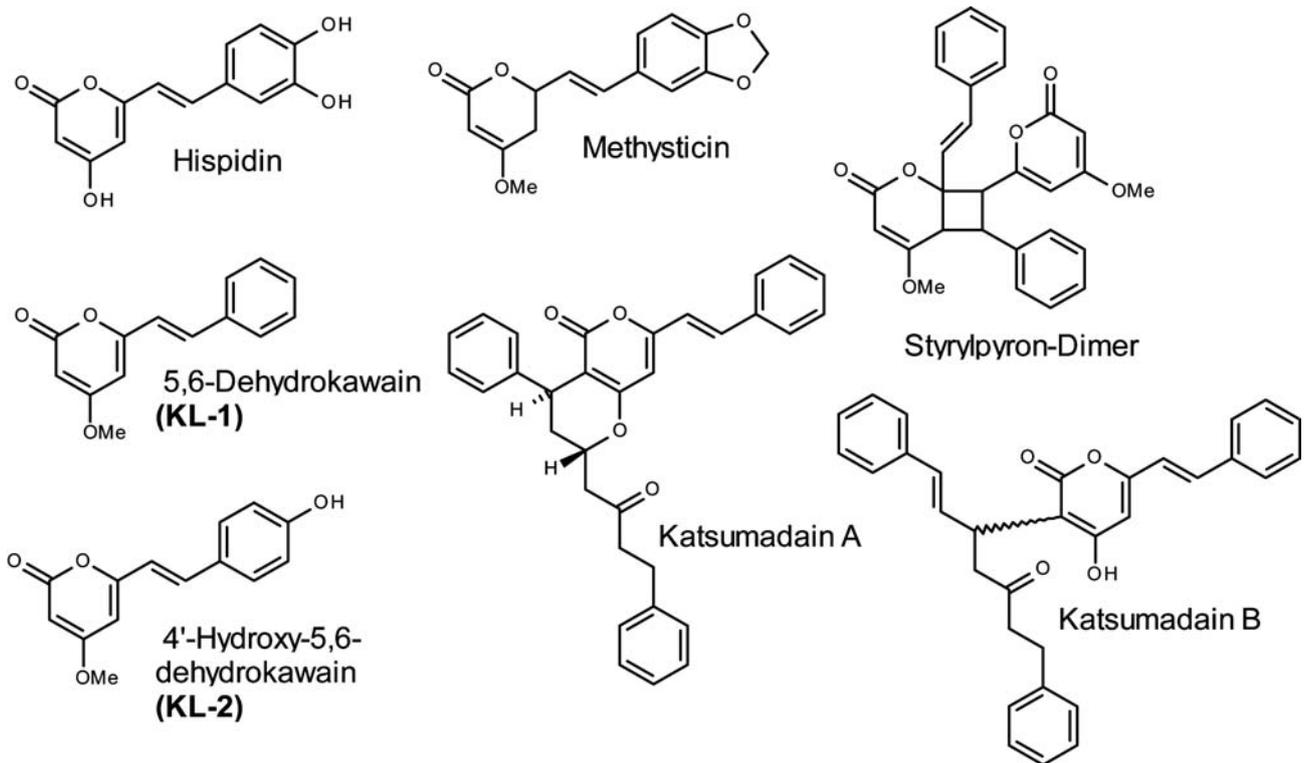


Abbildung 13: Übersicht Kavalactone

Innerhalb der Zingiberaceae sind die Kavalactone 5,6-Dehydrokawain (**KL-1**) und Dihydro-5,6-dehydrokawain erstmals 1966 aus dem Rhizom von *Alpinia zerumbet* (sub syn. *A. speciosa* (J. C. WENDL.) K. SCHUM.) isoliert worden (Kimura et al., 1966). Mittlerweile sind diese beiden Stoffe aus mehreren Arten der Gattung *Alpinia* und aus *Boesenbergia rotunda* bekannt. Aus den Samen von *A. roxburghii* (sub syn. *A. blepharocalyx*) wurde neben 5,6-Dehydrokawain auch p-Hydroxy-5,6-dehydrokawain (**KL-2**) isoliert (Ali et al., 2001a). Aus den Blättern von *A. zerumbet* (sub syn. *A. speciosa*) konnten Fujita et al. (1994) neben Dihydro-5,6-dehydrokawain ein Kavalacton-Dimer isolieren. Yang et al. (1999) konnten aus den Samen von *A. hainanensis* (sub syn. *A. katsumadae* HAYATA) zwei Diarylheptanoide isolieren welche mit einem Kavalacton verknüpft sind. Diese beiden Stoffe, welche unter den Namen Katsumadain A und B in der Literatur zu finden sind, sind der erste Nachweis von Diarylheptanoid-Kavalacton-Addukten (Abb.13).

Biosynthese der Kavalactone

Die Biosynthese der Kavalactone wurde bisher vor allem an Pilzen über Inkubationsversuche mit radioaktiv markierten Vorstufen untersucht (Gill, 1994). Nach heutiger Kenntnis leitet sich der Styrylteil sowie die C3-Kohlenstoffkette dieser Stoffklasse von Phenylalanin oder Tyrosin ab. Durch die Aktivität einer Typ-III-PKS werden

verschiedene, von Phenylalanin bzw. Tyrosin abgeleitete, CoenzymA-aktivierte Zimtsäurederivate mit 2 Molekülen Malonyl-CoA zu den Kavalactonen umgesetzt (Abb. 8). Hatfield und Brady (1973) konnten durch Inkubationsversuche mit radioaktiv markiertem Phenylalanin bzw. Acetat in Kulturen des Pilzes *Polyporus schweinitzii* Fr. die Biosynthese von Hispidin aufklären. In zellfreien Extrakten der Gametophyten von *Equisetum arvense* L. konnten Herderich et al. (1997) ein Enzym, welches als Styrylpyronsynthase bezeichnet wird, detektieren. In weiterführenden Arbeiten konnte dieses Enzym weiter aufgereinigt und in vitro gezeigt werden, dass es für die Biosynthese der Kavalactone verantwortlich ist (Beckert, 2002). Bislang ist die Aminosäuresequenz dieses Enzyms noch nicht bekannt, eine nahe Verwandtschaft mit der Chalkonsynthase-Familie ist jedoch anzunehmen. Austin und Noel (2003) diskutieren die Beobachtung, dass bei in vitro-Experimenten mit Chalkon-Synthasen (CHS) neben Chalkonen auch Kavalactone als Nebenprodukte ("truncation products") anfallen.

4.2.4 Diarylheptanoide

Diarylheptanoide sind sekundäre Pflanzenstoffe welche in den Rhizomen verschiedener Ingwergewächse akkumuliert werden aber auch aus einigen anderen Pflanzenfamilien bekannt sind. Diese Stoffklasse ist aus 2 aromatischen Ringen welche über eine Kette aus 7 Kohlenstoffen verbunden sind aufgebaut. Die unter dem Namen Curcuminoide bekannten Farbstoffe aus den Rhizomen verschiedener *Curcuma*-Arten zeichnen sich durch ein durchgehend konjugiertes Doppelbindungssystem aus wodurch sie im sichtbaren Licht absorbieren und für das menschliche Auge (orange)-gelb erscheinen. Unter dem Begriff Curcuminoide werden die 3 Hauptfarbstoffe Curcumin, Demethoxycurcumin und Bisdemethoxycurcumin zusammengefasst, Curcuminoide ohne durchgehend konjugiertes Doppelbindungssystem werden allgemein als Diarylheptanoide bezeichnet. Bis heute sind weit über 400 natürlich vorkommende Diarylheptanoide bekannt, wovon die meisten davon aus verschiedenen Arten der Zingiberaceae isoliert wurden. Außerhalb der Familie tritt diese Stoffklasse weit seltener in Vertretern der Familien Actinidiaceae, Betulaceae, Burseraceae, Cymodoceaceae, Dioscoreaceae, Fabaceae, Juglandaceae, Myricaceae, Sapindaceae, Taccaceae und Viscaceae auf (Lv and She, 2012, 2010). Grundsätzlich wird zwischen linearen und zyklischen Diarylheptanoiden unterschieden. Bei den zyklischen Diarylheptanoiden wird ein weiterer Ring über eine C-C- oder C-O-C-Bindung zwischen den beiden aromatischen Ringen ausgebildet. Diese Verbindungen sind bislang jedoch nur aus den Gattungen *Myrica* L.,

Corylus L., *Carpinus* L. und *Pterocarya* KUNTH bekannt. Die für die Familie der Haemodoraceae charakteristische, aber auch aus anderen Familien (Musaceae, Pontederiaceae, Strelitziaceae) bekannte, Stoffklasse der Phenylphenalenone geht biosynthetisch ebenfalls auf Diarylheptanoide zurück (Brand et al., 2006). In einem kürzlich erschienenem Artikel wird auf die Rolle der Phenylphenalenone als Phytoalexine hingewiesen und ihre Biosynthese und antifungale Aktivität beschrieben (Echeverri et al., 2012). Innerhalb der Zingiberaceae sind Diarylheptanoide bislang aus den Gattungen *Aframomum*, *Alpinia*, *Amomum*, *Boesenbergia*, *Curcuma*, *Etlingeria*, *Hedychium*, *Kaempferia*, *Pleuranthodium* und *Zingiber* isoliert worden.

Biosynthese der Diarylheptanoide

Katsuyama et al. (2007) haben aus *Oryza sativa* L. eine Typ-III-Polyketidsynthase isoliert (Curcuminoid-Synthase – CURS), die *in vitro* aus zwei Molekülen p-Cumaroyl-CoA und einem Molekül Malonyl-CoA die Bildung von Bisdemethoxycurcumin katalysiert. CURS ist die erste bekannte Typ-III-PKS welche die Verknüpfung von zwei Startereinheiten mit einer Verlängerungseinheit katalysiert. Das Enzym produziert *in vitro* auch Triketidpyrone (Kawalactone) aus einem Molekül p-Cumaroyl-CoA und zwei Molekülen Malonyl-CoA. Mittlerweile wurden von Katsuyama et al. (2009a, 2009b) vier weitere Typ-III-PKS aus *Curcuma longa* sequenziert und strukturell charakterisiert. Das Enzym Diketid-CoA-Synthase (DCS) katalysiert *in vitro* die Bildung von Feruloyldiketide-CoA aus Feruloyl-CoA und Malonyl-CoA bzw. p-Cumaroyldiketide-CoA aus p-Cumaroyl-CoA und Malonyl-CoA. Die Curcumin-Synthasen CURS1, CURS2 und CURS3 katalysieren *in vitro* die Bildung von Curcumin, Demethoxycurcumin und Bisdemethoxycurcumin aus den Zwischenprodukten der DCS (Feruloyldiketide-CoA und p-Cumaroyldiketide-CoA) und Feruloyl- bzw. p-Cumaroyl-CoA, wobei die einzelnen Curcumin-Synthasen leicht unterschiedliche Substratspezifitäten zeigen (Abb. 14). Durch die unterschiedlich regulierte Expression dieser Enzyme in der Pflanze kommt es zu quantitativen Unterschieden in der Curcuminoid-Akkumulation.

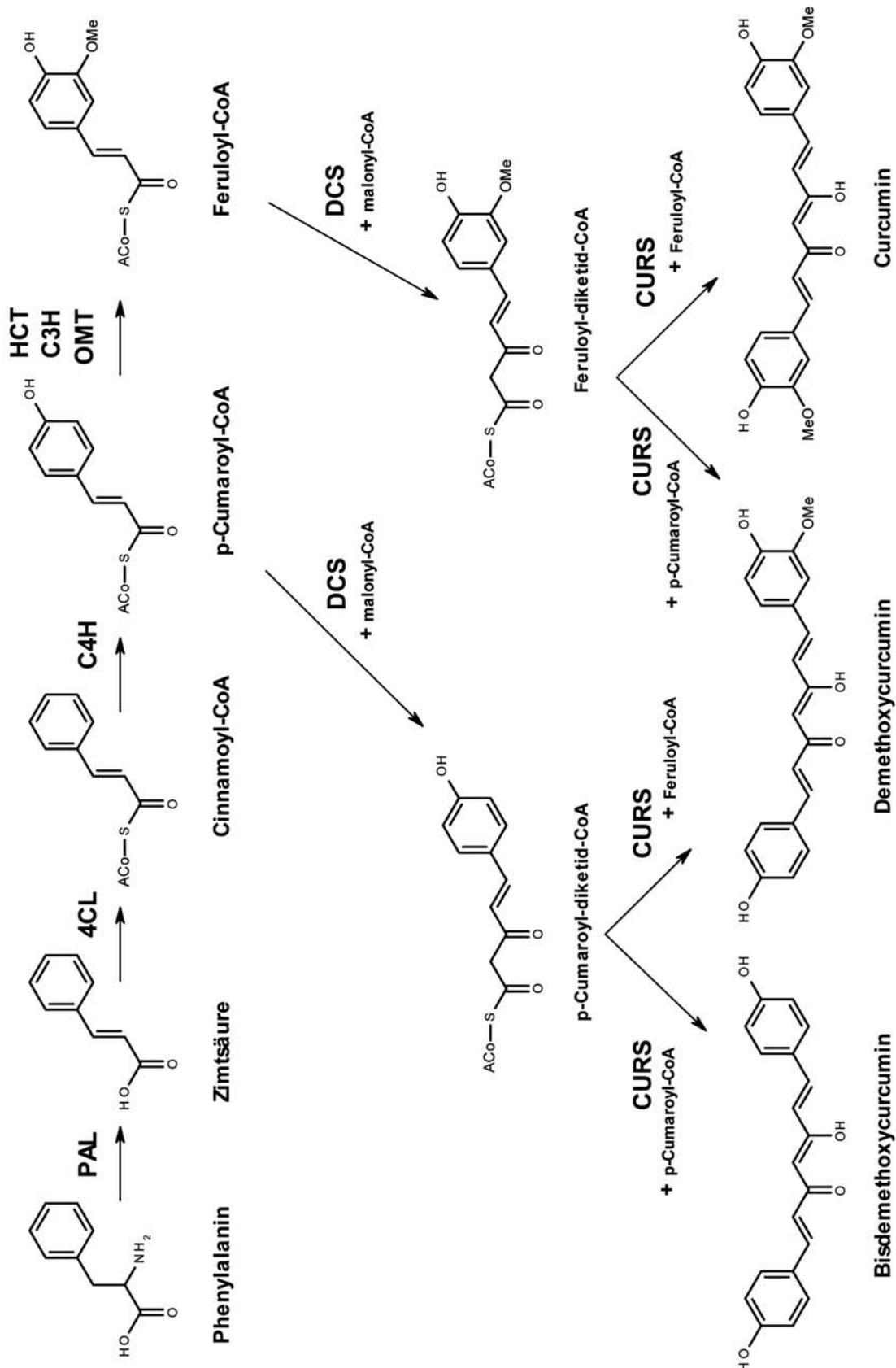


Abbildung 14: Biosynthese der Curcuminoide (aus Katsuyama et al. (2009a) verändert); PAL: phenylalanine ammonia-lyase, 4CL: 4-coumarate:CoA ligase, C4H: cinnamate-4-hydroxylase, HCT: hydroxycinnamoyl transferase, C3H: cinnamate-3-hydroxylase, OMT: O-methyltransferase, DCS: diketide-CoA-synthase, CURS: curcumin-synthase

4.2.5 Terpene

Terpenoide Verbindungen spielen innerhalb der Zingiberaceae eine wichtige Rolle. Monoterpene, Sesquiterpene und deren Derivate sind wohl ubiquitär in der Familie verbreitet und neben Phenylpropanoiden für den aromatischen Geruch aller Arten verantwortlich. Die Zusammensetzung des ätherischen Öls kann innerhalb einer Art sowohl quantitativ als auch qualitativ stark variieren (Pancharoen et al., 2000). Auch Diterpene, die im Folgenden näher behandelt werden, scheinen innerhalb der Familie weit verbreitet zu sein. Einfache weitverbreitete Triterpene wurden ebenfalls aus einer Reihe von Arten isoliert.

Labdane-Diterpene

Innerhalb der Terpenoide bilden die Labdane-Diterpene "im weitesten Sinn" und deren Derivate mit derzeit über 7.000 bekannten Vertretern die wohl größte Stoffklasse (Peters, 2010). Sie sind wie alle Diterpene aus 20 Kohlenstoffatomen aufgebaut, gehen auf vier Isopren-Einheiten zurück, und zeichnen sich durch das Vorhandensein eines bicyklischen Ringsystems (Decalin) aus (Abb. 15). Der Name dieser Verbindungen geht auf Labdanum (alternative Schreibweise Ladanum), ein Harz welches von verschiedenen *Cistus*-Arten (v.a. *C. ladanifer* L.) gewonnen wird zurück, aus welchem der erste bekannte und strukturell aufgeklärte Vertreter dieser Stoffklasse (labdanolic acid) isoliert wurde (Cocker and Halsall, 1956; Cocker et al., 1956).

Labdane wurden bereits aus vielen Pflanzenfamilien isoliert (z.B. Asteraceae, Lamiaceae, Cistaceae, Pinaceae, Cupressaceae um nur einige zu nennen) und scheinen auch innerhalb der Zingiberaceae eine bedeutende Rolle als sekundäre Pflanzenmetabolite zu spielen. Eine vergleichende Literaturrecherche zeigte, dass bislang über 100 unterschiedliche Labdan-Diterpenoide aus Zingiberaceen bekannt sind. Für Labdan-Diterpene wurden bereits ein Vielzahl an Bioaktivitäten nachgewiesen; z.B. antibakterielle, antifungale, antiprotozoische, antiinflammatorische und cytotoxische Eigenschaften. Die Arbeiten von Demetzos und Dimas (2001) bzw. Singh et al. (1999) geben einen guten Überblick über das bioaktive Potential verschiedener Vertreter dieser Stoffklasse.

Biosynthese der Labdan-Diterpene

Die Biosynthese der Labdan-Diterpene bzw. die dafür verantwortlichen Enzyme (spezifische Terpensynthasen; "class II diterpene cyclases") ist bereits teilweise bekannt bzw. deren Reaktionsmechanismen für ein grundsätzliches Verständnis hinlänglich

untersucht worden. Dabei wird Geranylgeranyl-Pyrophosphat (GGPP) über ein monozyklisches enzymgebundenes Zwischenprodukt zum bicyklischen Labdan-Vorläufer Labdadienyl/Copalyl-Pyrophosphat (CPP) umgesetzt. Die Stereochemie des Produkts ist dabei abhängig von der prochiralen Konformation des GGPP, wobei die normale Sessel-Sessel-Konformation zu CPP führt (MacMillan and Beale, 1999; Peters, 2010). Die drei durch Zyklisierung am Ringsystem entstehenden chiralen Zentren sind bei allen bekannten Labdan-Diterpenen aus Zingiberaceen gleich konfiguriert (Abb. 15). Durch die Aktivität verschiedener modifikatorischer Enzyme (Hydroxylasen, Oxidasen, Reduktasen, Zyklasen) entstehen aus CPP eine Vielzahl von Derivaten.

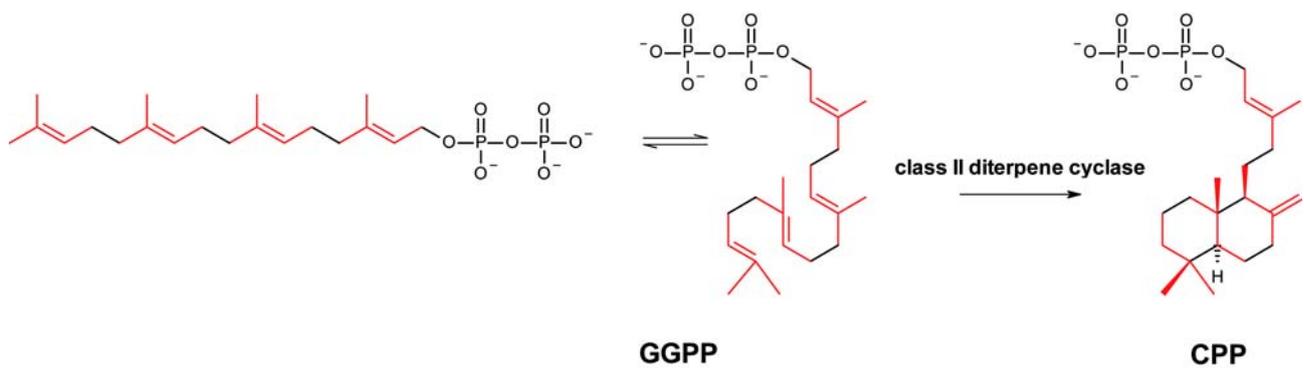


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Biosynthese von Labdadienyl/Copalyl-Pyrophosphat (CPP) über (E,E,E)-Geranylgeranyl-pyrophosphat (GGPP). rot = Kohlenstoffgerüst der Isopreneinheiten.

5. Ergebnisse

In der vorliegenden Diplomarbeit wurden 23 *Alpinia*-Arten vergleichend phytochemisch analysiert und aus vier Arten Reinstoffe isoliert. Dabei stammte je eine Art aus der *A. galanga*- und *A. eubractea*-Gruppe und zwei aus der *A. zerumbet*-Gruppe. Es wurden 10 Reinstoffe isoliert und ihre Strukturen in Zusammenarbeit mit dem Institut für Organische Chemie der Universität Wien aufgeklärt. Sie erwiesen sich als Derivate von fünf verschiedenen Stoffklassen, nämlich der Phenylpropanoide, Flavonoide, Kawalactone, Diarylheptanoide und Labdan-Diterpene. Die Verbreitung der isolierten Reinstoffe wurde in allen zu Verfügung stehenden Arten und Herkünften durch vergleichende co-chromatografische Analysen erfasst und tabellarisch zusammengestellt (Tab. 4).

5.1 *Alpinia galanga* (*A. galanga*-Gruppe)

Aus dem Rhizom von *A. galanga* (ZIN090043) konnten drei Stoffe isoliert und strukturell aufgeklärt werden. Alle 3 Verbindungen zählen zu den Phenylpropanoiden. Als Hauptstoff konnte (1'S)-1'-Acetoxy-chavicol-acetat (**PP-1**) isoliert werden, in wesentlich kleinerer Menge auch 1'-Methoxy-chavicol (**PP-2**). Auch die dritte Verbindung, p-Cumarylalkohol- γ -O-methyl ether (**PP-3**) konnte nur in geringer Menge isoliert werden. Diese drei Phenylpropanoide konnten in allen Herkünften von *A. galanga* detektiert werden (siehe Tab. 4). Im Blatt-, Rhizom- und Wurzelextrakt von *A. conchigera* konnten die Verbindungen **PP-1**, **PP-2** und **PP-3** ebenfalls co-chromatografisch nachgewiesen werden. Abbildung 16 zeigt (a) die chemischen Strukturen der isolierten Verbindungen, (b) HPLC-Profile der Rhizom-Extrakte von drei verschiedenen Herkünften von *A. galanga*, und (c) einen HPLC-Vergleich mit Extrakten aus verschiedenen Organen von *A. conchigera*.

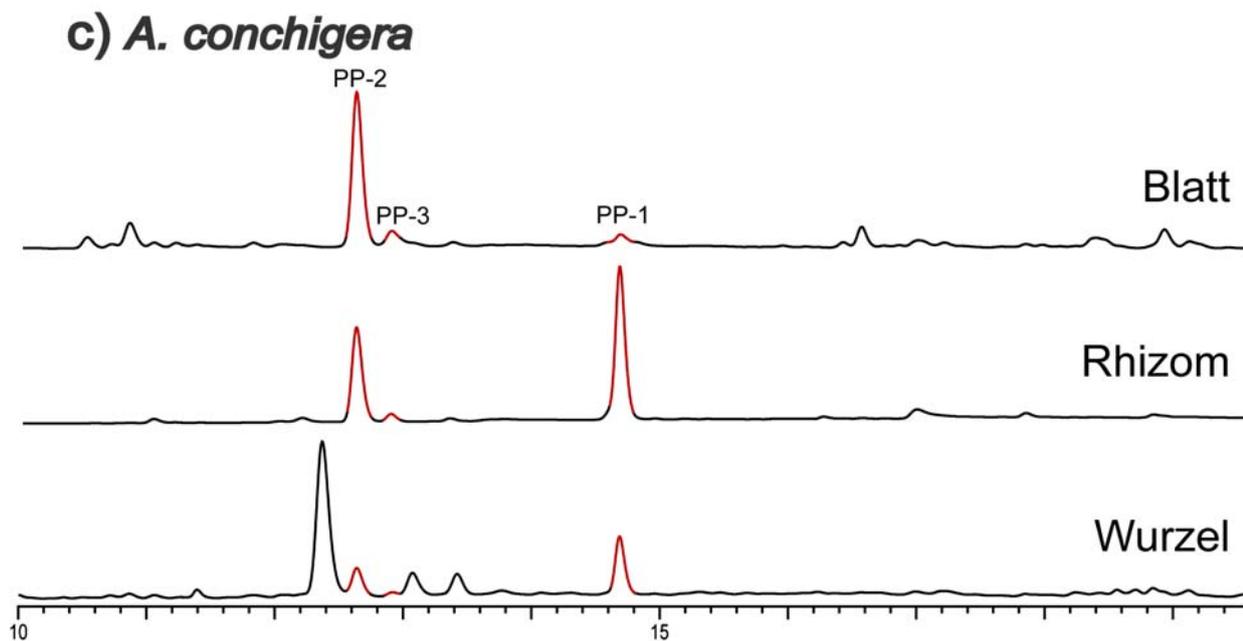
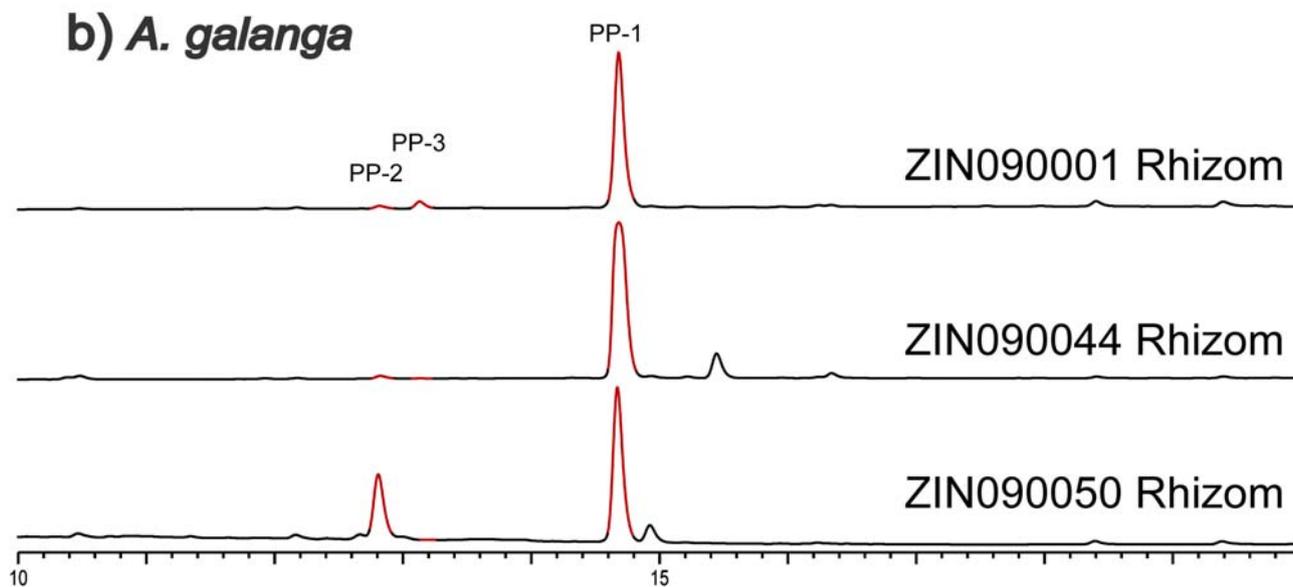
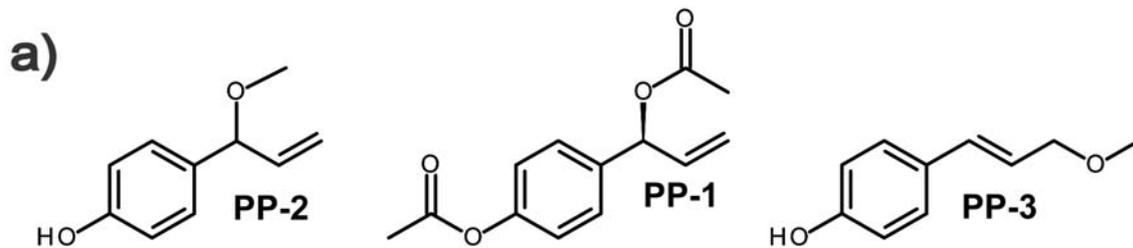


Abbildung 16: **a)** Strukturen der Verbindungen welche aus *A. galanga* isoliert wurden. **b)** HPLC-Vergleich verschiedener Herkünfte von *A. galanga*, **c)** HPLC-Vergleich der Blatt-, Rhizom- und Wurzelextrakte von *A. conchigera*. (1'S)-1'-Acetoxy-chavicol-acetat (**PP-1**), 1'-Methoxy-chavicol (**PP-2**), p-Cumarylalkohol- γ -O-methyl ether (**PP-3**)

5.2 *Alpinia malaccensis* (*A. zerumbet*-Gruppe)

Aus dem methanolischen Gesamtextrakt des Rhizoms von *A. malaccensis* (ZIN070008) wurden vier Verbindungen isoliert und strukturell aufgeklärt werden. Dabei handelt es sich um Vertreter aus drei verschiedenen Stoffklassen: ein Kavalacton (5,6-Dehydrokawain (**KL-1**)), zwei Flavonoide (Pinostrobin (**FLAV-2**) und Nicolaoidesin C (**FLAV-3**)) und ein Diarylheptanoid (1,7-Diphenyl-6[*E*]-hepten-3-on (**DAH-1**)). Weiters konnte Pinostrobin-Chalkon (**FLAV-1**), co-chromatografisch nachgewiesen werden. Abbildung 17 zeigt (**a**) die Strukturen aller Verbindungen und ihre biosynthetischen Zusammenhänge sowie (**b**) einen HPLC-Vergleich von Blatt- und Rhizomextrakt. Der mit einem Fragezeichen (?) markierte Peak im HPLC-Profil des Blattes bei ca. 17 min dürfte anhand des UV-Spektrums ein weiteres Diarylheptanoid sein, das jedoch nicht isoliert werden konnte. Das UV-Spektrum des mit einem Fragezeichen (?) markierten Peaks im HPLC-Profil des Rhizoms deutet auf ein Labdan-Diterpen hin, dieses konnte jedoch auch nicht isoliert werden. Alle isolierten Verbindungen sind Polyketide im weiteren Sinn und auf die Aktivität spezifischer Typ-III-Polyketidsynthasen zurückzuführen.

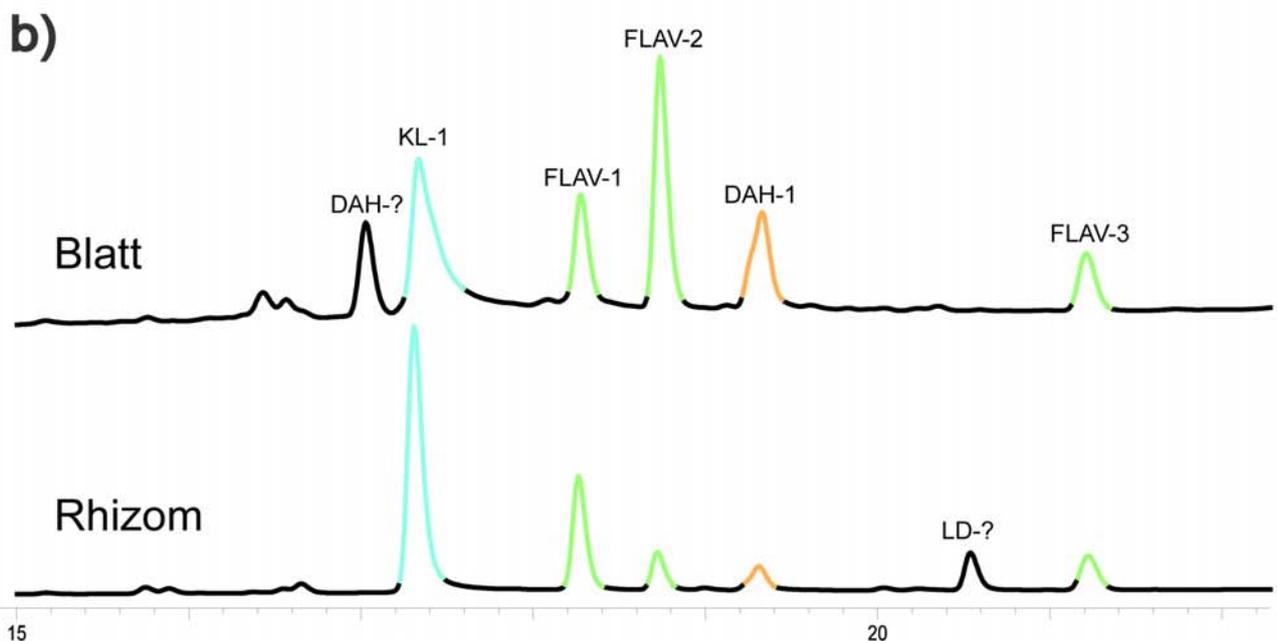
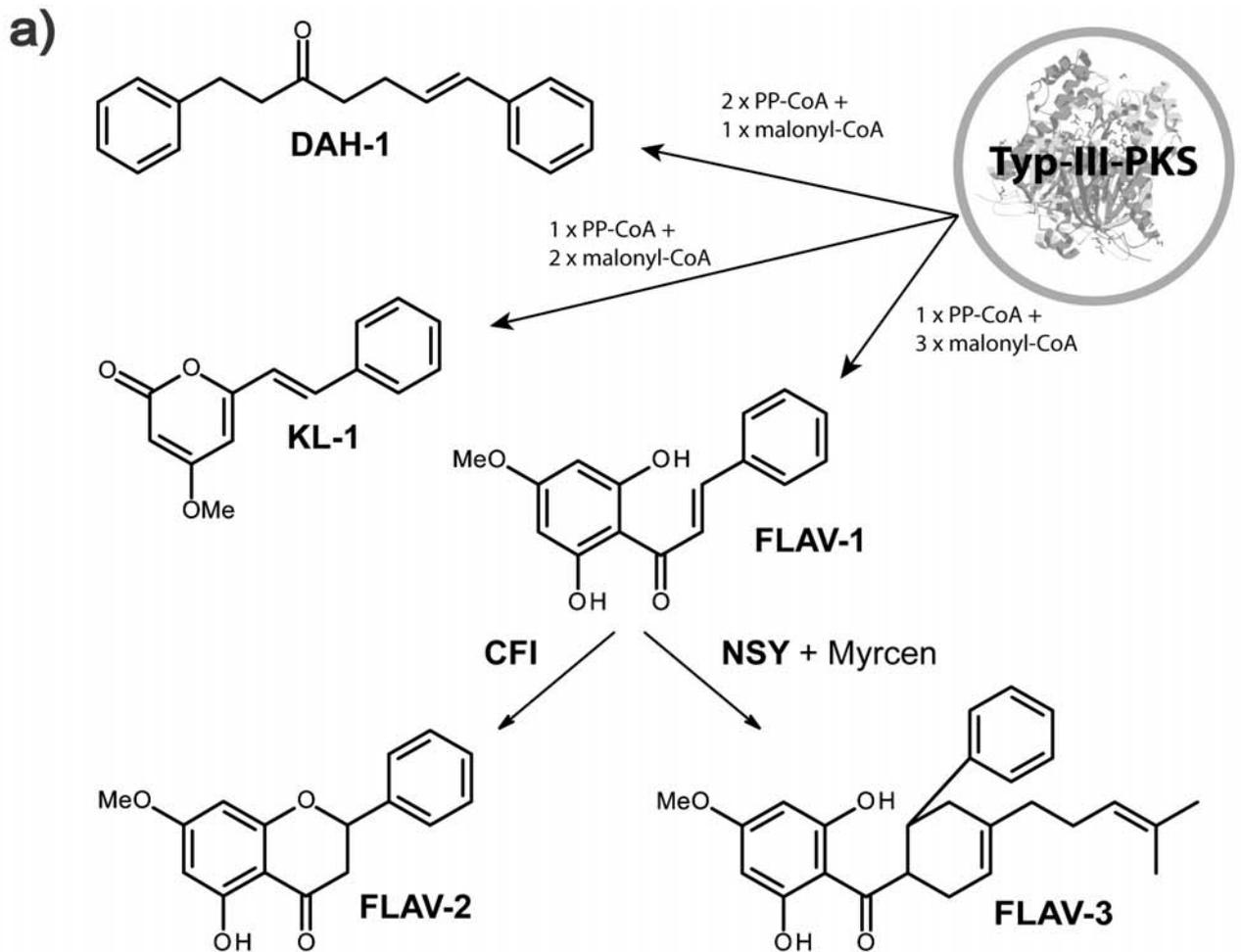


Abbildung 17 **a)** Strukturen und biosynthetische Zusammenhänge aller aus *A. malaccensis* isolierter bzw. co-chromatografisch nachgewiesener Verbindungen, **b)** HPLC-Vergleich des Blatt- und Rhizomextrakts von *A. malaccensis*. 1,7-diphenyl-6[*E*]-hepten-3-on (**DAH-1**), 5,6-Dehydrokawain (**KL-1**), Pinostrobin-Chalkon (**FLAV-1**), Pinostrobin (**FLAV-2**), Nicolaoidesin C (**FLAV-3**); Typ-III-PKS: Typ-III-Polyketidsynthase, CFI: Chalkon-Flavanon-Isomerase, NSY: theoretische Nicolaoidesin-Synthase

5.3 *Alpinia* spp. (*Alpinia zerumbet*-Gruppe)

Innerhalb dieser artenreichen Verwandtschaftsgruppe konnten 13 Taxa phytochemisch analysiert werden. Dabei erwiesen sich die Rhizom-Extrakte von vier vermeintlich verschiedenen Arten als sehr ähnlich (*A. latilabris* - 1998GR02059/1, *A. nieuwenhuizii* - 794600042, *A. nutans* - 714600039, *A. romburghiana* – 954600128). Als Hauptstoffe konnten hier ein Zimtsäuremethylester (**PP-4**) und 5,6-Dehydrokawain (**KL-1**) detektiert werden. In nur kleinen Mengen wurden in allen vier Extrakten auch Pinostrobin-Chalkon (**FLAV-1**), Flavokawain B (**FLAV-4**), Indol und 4-Hydroxy-5,6-Dehydrokawain (**KL-2**) nachgewiesen. In den Rhizomen von *A. nieuwenhuizii* und *A. nutans* wurde zusätzlich noch das Diarylheptanoid 1,7-Diphenyl-6[*E*]-hepten-3-on-5-ol (**DAH-2**) festgestellt. Das weit verbreitete Labdan-Diterpen (E)-8(17),12-labdadien-15,16-dial (**LD-2**) wurde nur im Rhizomextrakt von *A. nutans* detektiert (Abb. 18).

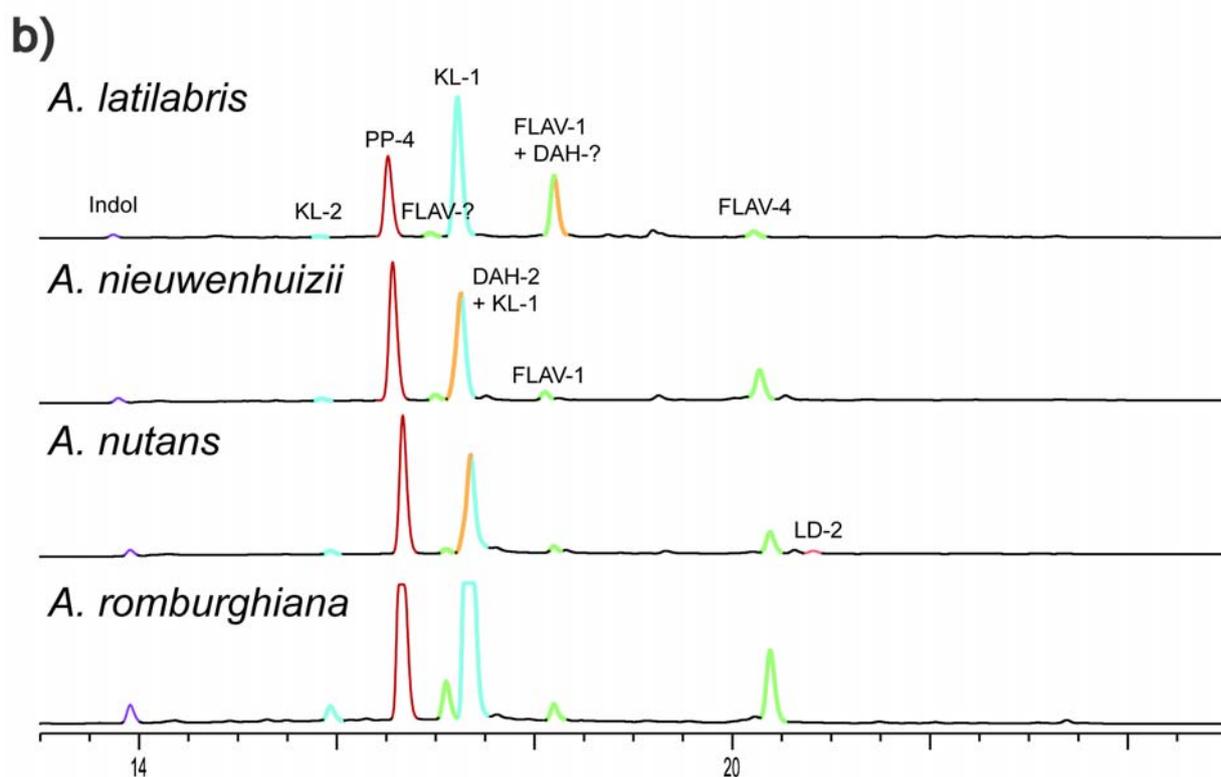
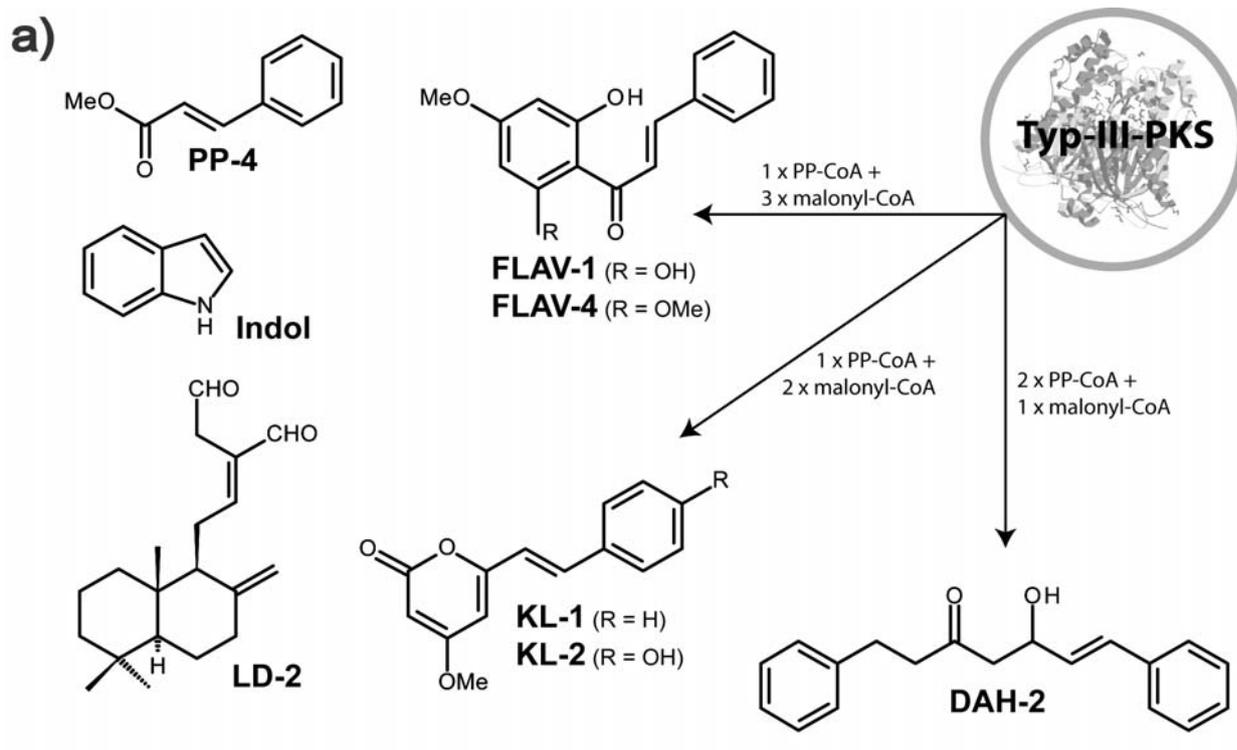


Abbildung 18: **a)** Strukturen und biosynthetische Zusammenhänge jener Verbindungen welche isoliert oder co-chromatografisch detektiert wurden, **b)** HPLC-Profile von methanolischen Rhizomextrakten im Vergleich. Zimtsäuremethylester (**PP-4**), Indol, (E)-8(17),12-labdadien-15,16-dial (**LD-2**), Pinostrobin-Chalkon (**FLAV-1**), Flavokawain B (**FLAV-4**), 5,6-Dehydrokawain (**KL-1**), 4-Hydroxy-5,6-dehydrokawain (**KL-2**), 1,7-Diphenyl-6[E]-hepten-3-on-5-ol (**DAH-2**).

5.4 *Alpinia caerulea* (*A. eubractea*-Gruppe)

Aus dem methanolischen Rhizomextrakt von *A. caerulea* (ZIN070022) konnten die beiden Labdan-Diterpene Zerumin A (**LD-1**) und (E)-8(17),12-labdadiene-15,16-dial (**LD-2**) isoliert werden. Diese beiden Verbindungen konnten co-chromatografisch in allen untersuchten Organen (Samen, Blätter, Rhizome, Wurzeln) dieser papuanisch-australisch verbreiteten Art nachgewiesen werden. Für eine Studie über die antiangiogene Wirkung von Zerumin A (**LD-1**) in mehreren Modellsystemen wurden die Mengen beider Labdane in den verschiedenen Organen quantifiziert (He et al., 2012).

Organ		LD-1		LD-2	
Frucht	Same		0,34%		0,48%
	Fruchtwand	0,50%	0,16%	0,64%	0,15%
	Arillus		-		-
Blatt			0,03%		0,53%
Rhizom			0,02%		0,39%
Wurzel			0,07%		1,17%

Tabelle 3: Organspezifische Quantifizierung der aus *A. caerulea* isolierten Labdan-Diterpene; Zerumin A (**LD-1**), (E)-8(17),12-labdadien-15,16-dial (**LD-2**); Prozentangaben: Gewichtsprozent der Trockenmasse.

Vergleichende Analysen der HPLC-Profile einiger weiterer Arten aus der *A. eubractea* – Gruppe zeigen, dass die beiden Labdan-Diterpene (**LD-1**, **LD-2**) auch hier nachweisbar sind, wobei **LD-2** in größeren Mengen akkumuliert wird. Charakteristische UV-Spektren in den Rhizomextrakten der untersuchten Arten lassen auf das Vorkommen weiterer Labdan-Diterpene schließen. Die grafische Zusammenstellung der Ergebnisse findet sich auf den beiden folgenden Seiten. Abbildung 19 zeigt (a) die Strukturen und (b) deren Vorkommen in den untersuchten Organen. Abbildung 20 gibt einen Überblick über co-chromatografisch analysierte Rhizomextrakte von Arten der *A. eubractea*-Gruppe.

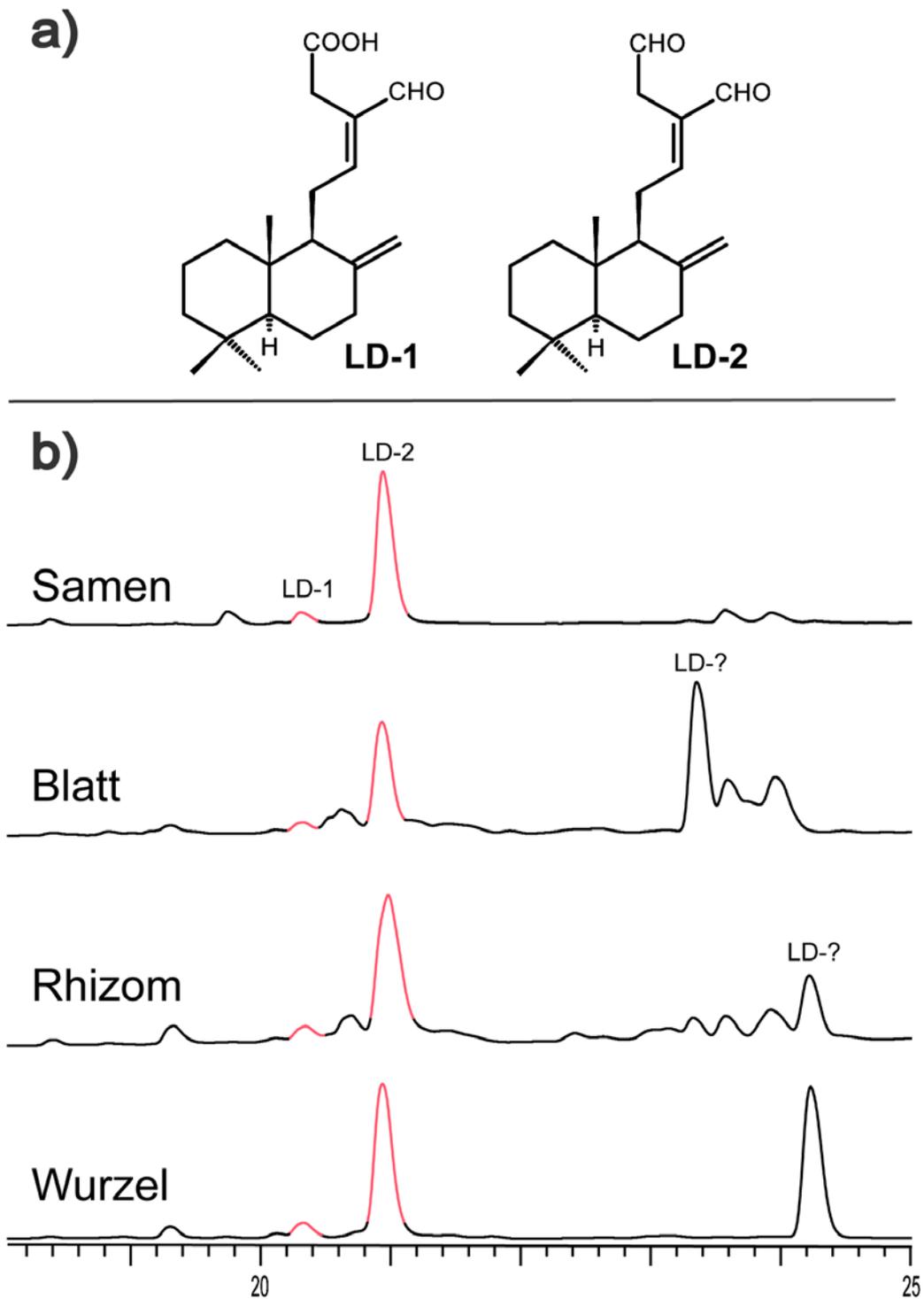


Abbildung 19: **a)** Isolierte Strukturen: Zerumin A (**LD-1**), (E)-8(17),12-labdadien-15,16-dial (**LD-2**), **b)** Vergleich der HPLC-Profile unterschiedlicher Organe

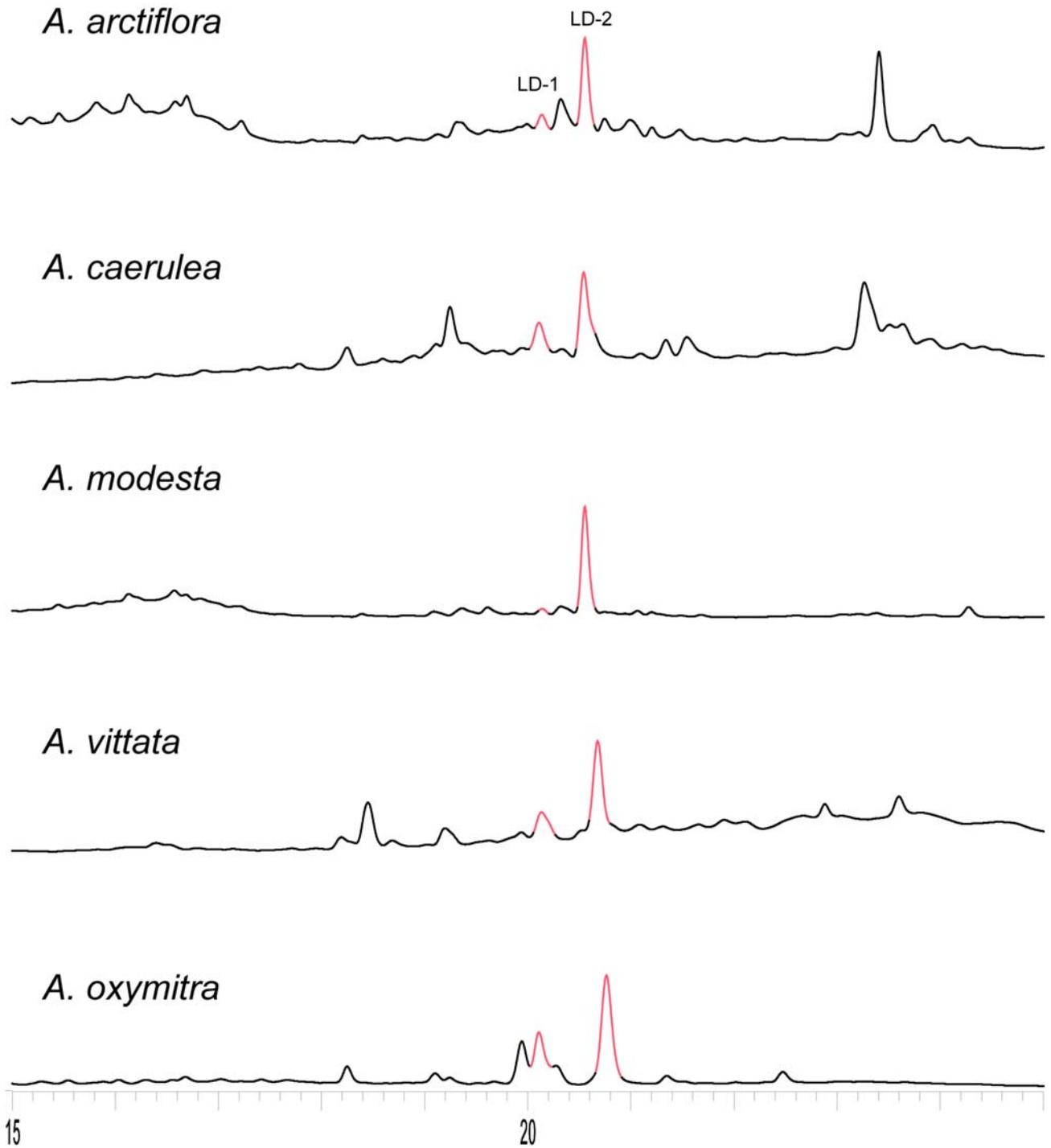


Abbildung 20: Vergleich der HPLC-Profile des Rhizomextrakts von 5 Vertretern der *A. eubractea*-Gruppe.

5.5 Überblick der detektierten Verbindungen

Im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit wurden 23 Arten aus der Gattung *Alpinia* phytochemisch analysiert. Zusätzlich konnten auch zwei Arten aus der Gattung *Aframomum* und fünf Arten aus der Gattung *Renealmia* vergleichend untersucht werden. Die Verbreitung von insgesamt 25 detektierten Verbindungen ist in Tabelle 4 dargestellt. Neben den Pflanzen-Namen findet sich in der Tabelle auch die jeweilige Sammelnummer, um eine direkte Verbindung zum entsprechenden Herbarbeleg herzustellen. Die Arten wurden verwandtschaftlich gruppiert und ihre Gattungs- bzw. Gruppen-Zugehörigkeit in der Tabelle vermerkt. Die detektierten Verbindungen wurden nach Stoffklassen gruppiert. Um die Organspezifität der detektierten Verbindungen darzustellen wurden in der Tabelle auch die jeweils untersuchten Organe angegeben. In den unterschiedlichen Herkunftsorten konnten insgesamt sechs Diarylheptanoide, zwei Kavalactone, neun Flavonoide (vier Chalkone, zwei Flavanone, zwei Flavonole, ein Flavanol), vier Phenylpropanoide, zwei Labdan-Diterpene, ein Triterpen und Indol nachgewiesen werden. Tabelle 5 im Anhang zeigt eine Übersicht aller isolierten und co-chromatografisch detektierten Verbindungen.

Fortsetzung Tabelle 4

Taxon	Sammelnummer	Gattung bzw. Clade	DAH							KL		Chalkon					Flavanon			FOL			FAL	PP				LD			TT	Indol
			DAH-1	DAH-2	DAH-3	DAH-4	DAH-5	DAH-6	DAH-?	KL-1	KL-2	FLAV-1	FLAV-4	FLAV-3	FLAV-5	? Chalkon(e)	FLAV-2	FLAV-6	? Flavanon(e)	FLAV-7	FLAV-8	? Flavonol(e)	FLAV-9	PP-1	PP-2	PP-3	PP-4	LD-1	LD-2	LD-?	TT-1	
<i>Alpinia aff. zerumbet</i> ('sekayu')	ZIN000003	Z								B,R													B,R									B,R
<i>A. calcarata</i>	1996GR02112	Z																					R									
<i>A. calcarata</i> → <i>Hedychium sp.</i>	2005GR02314	Z		R								R							R									R,W	R,W			R
<i>A. formosana</i>	824600609	Z																	R													R,W
<i>A. hainanensis</i>	864600698	Z																														R
<i>A. hainanensis</i>	2004GR02318	Z																														
<i>A. latilabris</i>	1998GR02059/2	Z								R		B																				
<i>A. latilabris</i>	1998GR02059/1	Z								R	R	R																				
<i>A. latilabris</i>	Bogor05/05	Z								R	R	R																				
<i>A. malaccensis</i>	ZIN070008	Z	B,R							B,R	B,R	B,R		B,R																		R?
<i>A. mutica</i>	ZIN080002	Z								S,B,R	R					S,B,R	S,R															
<i>A. nieuwenhuizii</i> → <i>A. aff. nutans</i>	794600042	Z		R						B,R	R	B,R	B,R																			W
<i>A. nutans</i>	714600039	Z		R						R	R	R	R																			W
<i>A. oblongifolia</i>	984600105	Z																														R
<i>A. officinarum</i>	-	Z																														R
<i>A. romburghiana</i>	954600128	Z?								B,R	R	B,R	B,R																			B,R
<i>A. roxburghii</i>	ZIN070010	Z																														R
<i>A. shimadae</i>	13406/06	Z																														R
<i>A. zerumbet</i>	ZIN000004	Z	R							B,R		B,R																				B,R
<i>A. zerumbet</i>	824600435	Z																														B,R
<i>A. zerumbet</i>	1982GR02434	Z										R																				R
<i>A. zerumbet</i>	12283/05	Z								R		R																				R

Die Zuordnung zu den Artengruppen richtet sich nach Kress et al. (2007). Gattungen bzw. (Arten)-Gruppen: Af – *Aframomum*, E – *Alpinia eubractea*-Gruppe, G – *A. galanga*-Gruppe, R – *Renealmia*, Z – *A. zerumbet*-Gruppe; Stoffklassen: **DAH** – Diarylhepanoide, **KL** – Kawalactone, **FOL** – Flavonol, **FAL** – Flavanol, **PP** – Phenylpropanoide, **LD** – Labdan-Diterpe, **TT** – Triterpene; Pflanzenorgan: S – Samen, B – Blatt, R – Rhizom, W – Wurzel.

6. Diskussion

6.1 Chemosystematische Aspekte

6.1.1 *Alpinia galanga*-Gruppe

Zu dieser Gruppe gehört der bekannteste und wirtschaftlich bedeutendste Vertreter der Gattung *Alpinia*. Vor allem in der südostasiatischen Küche und Volksmedizin ist *Alpinia galanga* (thai: Kha; deutsch: Großer Galgant, Thai-Ingwer; englisch: greater galangal, Thai galangal, Thai ginger) nicht wegzudenken und verleiht einer Vielzahl von Speisen deren charakteristischen Geruch und Geschmack. Das Rhizom (getrocknet und pulverisiert oder frisch gemörsert) dient als Bestandteil verschiedener Gewürzpasten, die frisch, in Scheiben geschnittenen, Rhizomstücke werden zur Herstellung verschiedener Suppen (Thai: Tom Kha) verwendet. Neben *A. galanga* werden lokal und regional auch die nah verwandten Arten *A. conchigera* und *A. siamensis* in derselben Weise genutzt.

Aus dieser nur fünf Arten umfassenden Verwandtschaftsgruppe konnten die Rhizome von drei Vertretern vergleichend phytochemisch analysiert werden. Die nächstverwandten Arten *A. galanga* und *A. conchigera* erwiesen sich auch im Hinblick auf ihre Rhizom-Inhaltsstoffe als sehr ähnlich, wobei in beiden Arten als Hauptstoff das Phenylpropanoid (1'S)-1'-Acetoxychavicol-acetat (**PP-1**) und als Nebenkomponenten die zwei nahe verwandten Derivate (**PP-2**, **PP-3**) nachgewiesen wurden. Zusätzlich konnten in den Samen von *A. conchigera* neben **PP-1** die Labdan-Diterpene **LD-1** und **LD-2** detektiert werden. Das HPLC-Profil der dritten Art, *A. nigra*, zeigt zwar im Hinblick auf charakteristische UV-Spektren Ähnlichkeiten mit den beiden anderen Arten, **PP-1**, **PP-2** und **PP-3** konnten jedoch nicht detektiert werden. In den Samen konnte **LD-2** nachgewiesen werden.

Aufgrund der unzähligen ethnobotanischen Anwendungen ist *A. galanga* phytochemisch schon gut untersucht worden. In Übereinstimmung mit den vorliegenden Befunden wurden aus den Rhizomen Phenylpropanoide in großen Mengen isoliert wobei es sich bei den Hauptstoffen (1'S)-1'-Acetoxychavicol-acetat (**PP-1**) und (1'S)-1'-Acetoxyeugenol-acetat um acetylierte Verbindungen handelt (Mitsui et al., 1976). (1'S)-1'-Acetoxychavicol-acetat (**PP-1**) erwies sich für den charakteristischen scharfen Geschmack verantwortlich (Yang and Eilerman, 1999). Die Verbindung **PP-3** wurde sowohl für Rhizome von *A. galanga* als auch *A. officinarum* beschrieben (Ly et al., 2003; Nam et al.,

2005), **PP-2** konnte bis dato noch nicht als Naturstoff isoliert werden. Aus den Rhizomen von *A. galanga* wurden weiters als Nebenstoffe Flavonoide und Neolignane isoliert (Jaju et al., 2009; Morikawa et al., 2005). Die Samen von *A. galanga* akkumulieren neben Phenylpropanoiden größere Mengen mehrerer Labdan-Diterpene wobei neben offenkettigen (z.B.: **LD-2**) auch trizyklische Verbindungen (z.B.: Galanal A + B, Galanolactone A + B) festgestellt wurden (Morita and Itokawa, 2007). Die Arbeit von Chudiwal et al. (2010) gibt einen guten Literaturüberblick über die pharmakologischen und therapeutischen Eigenschaften dieser Art. Auch über *A. conchigera* liegen mehrere phytochemische und Bioaktivitäts-Studien vor (Dibyajyoti and Swati, 2012; Sulaiman et al., 2009; Swati and Dibyajyoti, 2012), aus den Rhizomen wurden neben Phenylpropanoiden als Hauptstoffe auch Diarylheptanoide, Flavonoide und Neolignane (Athamaprasangsa et al., 1994; Xu et al., 2013), aus den Früchten Flavonoide, einfache Triterpene und ein Diarylheptanoid isoliert (Phan et al., 2007). In phytochemischen Studien wurden aus den Samen von *A. nigra* Labdan-Diterpene (**LD-2**, Miogadial) und Flavon-Glykoside (Kaempferol-3-O-Glucuronide, Astragalinalin) isoliert (Ghosh et al., 2013; Qiao et al., 2007). *A. bilamellata* MAKINO, eine weitere Art dieser Verwandtschaftsgruppe, welche auf den Bonin-Inseln endemisch ist, wurde bislang noch nicht phytochemisch untersucht.

6.1.2 *Alpinia eubractea*-Gruppe

Die Rhizome fast aller untersuchten Arten dieser Verwandtschaftsgruppe akkumulieren in größeren Mengen die Labdan-Diterpene **LD-1** und **LD-2**. Diese Verbindungen konnten auch in den Blättern und Wurzeln nachgewiesen werden. Zusätzlich konnten in einzelnen Arten Flavonoide detektiert werden (siehe Tab. 4). *Alpinia oxymitra* K. SCHUM., eine auf der malaischen Halbinsel weit verbreitete Art, ist bezüglich ihrer Position in einer der von Kress etablierten Artengruppen noch fraglich und nimmt eine unklare Stellung zwischen der *A. zerumbet*-Gruppe und der *A. eubractea*-Gruppe ein (Kress et al., 2005). Phytochemisch hat *A. oxymitra* große Ähnlichkeit mit jenen untersuchten Arten welche in den Studien von Kress et al. eindeutig zur *A. eubractea*-Gruppe gezählt werden (siehe Abb. 19). Die Akkumulation von **LD-1** und **LD-2** in allen untersuchten Organen legt eine Verwandtschaft nahe.

Aus dieser Verwandtschaftsgruppe wurde bisher nur *A. purpurata* (VIEILL.) K. SCHUM. phytochemisch untersucht. Über diese papuanisch-pazifisch verbreiteten Art, die in zahlreichen Sorten und Formen pantropisch als Zierpflanze kultiviert wird und häufig verwildert, liegen mehrere Arbeiten vor. Neben Studien die sich mit der Zusammensetzung

und antimikrobiellen Wirkung des ätherischen Öls beschäftigt wurde im Rhizom (E)-8(17),12-labdadien-15,16-dial (**LD-2**) als Hauptstoff nachgewiesen. Weiters konnte das aus *Piper nigrum* L. bekannte Amid Piperin als Nebenstoff isoliert werden (Mohd Sirat and Liamen, 1995). Die Akkumulation von Alkaloiden, insbesondere Piperin, in Zingiberaceen erscheint aufgrund der bisherigen Literaturangaben überprüfenswert. In den Blättern wurden mehrere Flavonoide, Flavonoid- und Triterpen-Glykoside detektiert (Victório et al., 2009; Villaflores et al., 2010).

6.1.3 *Alpinia zerumbet*-Gruppe

Diese mit Abstand artenreichste Gruppe innerhalb der Gattung *Alpinia* (sensu Smith 1990) umfasst in der Studie von Kress et al. (2007) 48 Taxa. Der Großteil der auf dem asiatischen Festland verbreiteten *Alpinia*-Arten sind zu dieser Artengruppe zu rechnen. Die verwandtschaftlichen Zusammenhänge der Taxa innerhalb dieser Gruppe sind noch nicht ausreichend geklärt. In einer molekularsystematischen Arbeit über taiwanesische Vertreter der *A. nutans*-Unterguppe konnte der hybridogene Ursprung mehrerer Arten nachgewiesen werden. Demnach entstehen in Kontaktzonen fertile Hybride welche ihrerseits mit den Elternarten rückkreuzen können und introgressieren (Liu and Wang, 2009; Liu et al., 2009). Diese Tatsache legt die Vermutung nahe, dass mit der Standardmethode der Molekularsystematik (Sequenzanalyse definierter DNA-Abschnitte) die komplexen netzwerkartigen Beziehungen zwischen den Arten dieser Gruppe nur ungenügend aufzuklären sind und erklärt auch die geringe Auflösung in den Stammbäumen dieser Artengruppe von Kress et al. (2005, 2007). Erst detaillierte, feiner auflösende Methoden (z.B. AFPL, RAD-Sequencing) kombiniert mit genauen morphologischen Merkmalsanalysen werden die evolutionären Zusammenhänge in dieser taxonomisch schwierigen Artengruppe erklären können.

In der vorliegenden Arbeit konnten 13 Arten aus zwei der vier Untergruppen ("*A. calcarata*-subclade" = '*Cenolophon*', "*A. nutans*-subclade" = '*Catimbium*') vergleichend untersucht werden. Dabei wurde ein breites Spektrum an Derivaten aus verschiedenen Stoffklassen isoliert bzw. co-chromatografisch nachgewiesen. In mehreren Proben finden sich neben Kavalactonen (**KL-1**, **KL-2**) und Flavonoiden auch die Labdan-Diterpene **LD-1** und **LD-2**. Weiters konnten in einigen Arten die Diarylheptanoide **DAH-1** oder **DAH-2** nachgewiesen werden. **DAH-1** wurde bisher nur aus Arten der Gattung *Curcuma* isoliert, nämlich aus *C. longa* L. (Balaji and Chempakam, 2009), *C. comosa* Roxb. (Jurgens et al., 1994) und *C. zanthorrhiza* Roxb. (sub *C. xanthorrhiza* (Claeson et al., 1996)). **DAH-2** wurde

bereits für *A. hainanensis* K. SCHUM. (sub syn. *A. katsumadae* HAYATA), *A. calcarata* (HAW.) ROSCOE und *C. comosa* beschrieben (Kuroyanagi et al., 1983; Ngo and Brown, 1998; Suksamrarn et al., 2008). Bemerkenswert ist auch die Akkumulation von **Indol** in den Rhizomen und Blättern einiger Arten. Das aus einem Chalkon und einem Monoterpen zusammengesetzte Nicolaioidesin C (**FLAV-3**) war bisher nur aus der neotropischen *Renealmia nicolaioides* LOES. bekannt und ist demnach für die Gattung *Alpinia* neu.

Bei vergleichenden co-chromatografischen Analysen von vier Arten aus dieser Verwandtschaft fielen deren übereinstimmende HPLC-Profile auf. Die Rhizomextrakte von *A. latilabris* RIDL. (1998GR02059/1), *A. nutans* (L.) ROSCOE (714600039), *A. nieuwenhuizii* VALETON (794600042) und *A. romburghiana* VALETON (954600128) zeigen überraschende Gemeinsamkeiten (siehe Abb. 18). Alle vier Arten stammen aus dem Botanischen Garten Delft und werden dort teils seit Jahrzehnten kultiviert. Die Dokumentation dieser Gartenherkünfte erwies sich jedoch als lückenhaft, es wurden routinemäßig keine Herbarbelege angefertigt und die genauen Herkünfte konnten daher nicht immer rekonstruiert werden. So zum Beispiel bei *A. nieuwenhuizii*, einer auf Borneo endemischen Art, die zusammen mit einigen weiteren auf Borneo und Sulawesi heimischen Arten näher mit der Gattung *Plagiostachys* verwandt ist als mit Arten aus der *A. nutans*-Untergruppe. DNA-Sequenzanalysen haben gezeigt, dass die als *A. nieuwenhuizii* (794600042) im Botanischen Garten Delft kultivierte Art nächstverwandt oder conspezifisch mit *A. nutans* ist und nichts mit der eigentlichen *A. nieuwenhuizii* zu tun hat. *A. romburghiana*, eine wenig bekannte malaische Art, von welcher noch keine DNA-Studien vorliegen, und *A. latilabris* (syn. *A. hainanensis*) stehen morphologisch den Arten um *A. nutans* nahe. Auch die DNA-Sequenzen dieser beiden Aufsammlungen aus Delft (*A. romburghiana* – 954600128, *A. latilabris* – 1998GR02059/1) deuten auf eine nahe Verwandtschaft mit *A. nutans* hin. Es lässt sich rückwirkend nicht feststellen ob diese Aufsammlungen unter falschem Namen in den Garten eingeführt wurden oder ob es während der Kultivierung zu unbeabsichtigten Namensverwechslungen kam. Somit ist es nicht verwunderlich dass diese nah verwandten Arten auch phytochemisch deutliche Gemeinsamkeiten aufweisen.

Mehrere Arten aus der *A. zerumbet*-Gruppe wurden bereits phytochemisch untersucht, darunter vor allem Samen von Arten die häufig volksmedizinisch genutzt werden. So liegen von *A. intermedia* GAGNEP., *A. officinarum* HANCE, *A. oxyphylla* MIQ., *A. roxburghii* SWEET und *A. zerumbet* (PERS.) B. L. BURTT & R. M. SM. zahlreichen Studien vor. Aus den Samen von *A. intermedia* (sub syn. *A. kumatahe* MAKINO) wurden mehrere Diarylheptanoide, Flavonoide und Addukte beider Stoffklassen sowie Sesquiterpen-

Chalkon- und Monoterpen-Chalkon-Konjugate isoliert (Hua et al., 2009, 2008; Tang et al., 2010). Aus dem Rhizom des Echten Galgants (*A. officinarum*), einer Art die sowohl in (Süd)-Ostasien als auch in Europa ('Rhizoma Galangae') medizinisch Verwendung findet, wurden ebenfalls mehrere Diarylheptanoide und Flavonoide isoliert und strukturell aufgeklärt (Bleier and Chirikdjian, 2009; Sun et al., 2008a, 2008b). In den Samen von *A. oxyphylla* konnten mehrere neue Sesquiterpene, Diarylheptanoide und Flavonoide detektiert werden (Li et al., 2013; Xu et al., 2009). Auch aus den Samen von *A. roxburghii* (sub syn. *A. blepharocalyx* K. SCHUM.), einer in den trockeneren teils laubwerfenden Wäldern Südostasiens verbreiteten Art, konnten eine Vielzahl an neuen einfachen und komplex gebauten Diarylheptanoiden isoliert werden (Ali et al., 2001b; Kumar Prasain et al., 1997; Tezuka et al., 2001). Aus verschiedenen Organen der pantropisch als Zierpflanze kultivierten und verwildernden *A. zerumbet* wurden Flavonoide und Kavalactone aber auch Labdan-Diterpene isoliert (Elzaawely et al., 2007; Itokawa et al., 1980; Mpalantinos et al., 1998). Aus dem Rhizom von *A. malaccensis* wurden vier Labdan-Diterpene (Coronarin A, Coronarin E, (E)-8,(17),12-Labdadien-15,16-dial (**LD-2**), Hedyforrestin B), 5,6-Dehydrokawain (**KL-1**), das Chalkon Cardamomin und die Flavanone Pinocembrin und Alpinetin isoliert (Nuntawong and Suksamrarn, 2008).

6.1.4 Zusammenfassung der phytochemischen Ergebnisse

Zusammenfassend ist die *A. galanga*-Gruppe vor allem durch die Akkumulation von acetylierten Phenylpropanoiden gekennzeichnet. Diese Verbindungen sind bislang nur aus den beiden Arten *A. galanga* und *A. conchigera* bekannt und konnten auch in dieser Studie nachgewiesen werden. Andere Stoffklassen treten hier, vor allem in den Rhizomen mengenmäßig zurück. Die Arten aus der *A. eubractea*-Gruppe setzen auf die Produktion von Labdan-Diterpenen, mehrere Flavonoide konnten ebenfalls co-chromatografisch nachgewiesen werden. Die größte chemische Vielfalt zeigte die *A. Zerumbet*-Gruppe. Abgesehen von acetylierten Phenylpropanen wurden Vertreter von allen isolierten Stoffklassen detektiert bzw, isoliert. Außer den übereinstimmenden HPLC-Profilen von *A. latilabris*, *A. nutans*, *A. Nieuwenhuizii* und *A. romburghiana* konnten keine chemisch klar abtrennbaren Gruppen innerhalb dieser artenreichen Verwandtschaft ausgemacht werden.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse scheinen innerhalb der Gattung *Alpinia* zwei verschiedene Biosynthesewege vorzuherrschen. Zum einen werden verschiedene Terpenklassen von spezifischen Terpen-Synthasen akkumuliert, zum anderen deutet die Vielzahl an Polyketiden auf die Aktivität spezifischer Typ-III-Polyketidsynthasen (Typ-III-

PKS) hin. Innerhalb der Gattung werden Diarylheptanoide, Chalkone, Kawalactone, Stilbene und wahrscheinlich auch Phenylbutenoide von diesen Enzymen synthetisiert. Bisher wurde jedoch erst eine Typ-III-PKS aus der Gattung *Alpinia* sequenziert. Die Substratspezifität und das Reaktionsprodukt dieses Enzyms aus *A. calcarata* sind jedoch unbekannt (Radhakrishnan et al., 2010). Die Homologie der DNA-Sequenz mit mehreren Typ-III-PKS aus *Curcuma longa* deren Reaktionsprodukte Diarylheptanoide sind deutet darauf hin, dass auch die Typ-III-PKS aus *A. calcarata* Diarylhetanoide synthetisiert. Das häufige gemeinsame Vorkommen von Chalkonen und 5,6-Dehydrokawain in mehreren Proben deutet darauf hin, dass diese Verbindungen biosynthetisch nahe verwandt sind. Auch in den Wurzeln von *Piper methysticum* L. f. werden verschiedene Kawalactone als Hauptstoffe von mehreren Chalkonen begleitet (Dharmaratne et al., 2002). Es bleibt jedoch abzuklären, ob der Biosyntheseweg dieser Verbindungen dem gleichen Regulationsmechanismus unterliegt, oder sie gar von der selben Typ-III-PKS synthetisiert werden.

6.2 Ökologische Aspekte

Sekundäre Pflanzenstoffe spielen eine wichtige Rolle für das Überleben der Pflanzen in ihrem Habitat und haben vielfältige Funktionen. Sie können der Abwehr von Pflanzenpathogenen und Herbivoren dienen, Schutz vor zu starker UV-Strahlung bieten oder für die Kommunikation (z.B.: Anlockung von Bestäubern und Diasporenverbreitern) wichtig sein. Die Samen der Zingiberaceae besitzen einen, für die Diasporenverbreitung wichtigen, Arillus der vermutlich einen hohen Nährstoffgehalt als Belohnung für den Verbreiter aufweist. Dieser nährstoffreiche Arillus ist jedoch anfällig für verschiedene Mikroorganismen und Pilze (pers. obs.). Um gegen einen Befall durch Phytopathogene gewappnet zu sein, ist in den Samen mit chemischen Abwehrmechanismen zu rechnen. Da die Rhizome der Zingiberaceae auch als Überdauerungs- und Speicherorgane bei ungünstigen Umweltverhältnissen (z.B. Trockenheit) eine wichtige Rolle spielen, ist auch hier ein chemischer Schutz gegenüber Herbivoren und Pflanzenpathogenen von großer Bedeutung. Die im Folgenden kurz behandelten Studien sollten im Kontext dieser Abwehrstrategien gesehen werden. In mehreren Arbeiten konnte die antifungale und antimikrobielle Wirkung von (1'S)-1'-Acetoxychavicol-acetat (**PP-1**) nachgewiesen werden (Haraguchi et al., 2007; Janssen and Scheffer, 2007; Rao et al., 2010). Auch das häufigste Labdan-Diterpen innerhalb der Zingiberaceae, (E)-8(17),12-labdadien-15,16-dial (**LD-2**),

zeigte in mehreren Modellsystemen antifungale Wirkungen (Demetzos and Dimas, 2001; Morita and Itokawa, 2007). Das Kawalacton 5,6-Dehydrokawain (**KL-1**) bewirkte bei einer Applikation von 2,5 mg/g Futterstück eine 50-prozentige Wachstumshemmung bei standardisierten Fütterungsversuchen mit Raupen von *Spodoptera littoralis* BOISDUVAL (pers. comm. Stefan Mikulicic). Auch Chloroform-Extrakte einiger *Alpinia*-Arten welche in ihren Organen **KL-1** akkumulieren führten zu einer deutlichen Reduktion des Wachstums (Holly, 2010). Der Rhizomextrakt von *A. galanga* erwies sich bei einem Vergleich mehrerer Zingiberaceen-Arten mit den Raupen der Schadinsekten *Plutella xylostella* L. und *Callosobruchus chinensis* L. ebenfalls als wachstumshemmend bis letal. Die Aktivität des Extrakts konnte auf (1'S)-1'-Acetoxychavicol-acetat (**PP-1**) zurückgeführt werden (Riyanto and Ohsawa, 1998). Es muss jedoch festgehalten werden, dass die ökologische Bedeutung der untersuchten Verbindungen nur bedingt mit standardisierten Modellsystemen aufgeklärt werden kann.

7. Zusammenfassung

Die ethnobotanisch wichtige Gattung *Alpinia* ROXB. ist die größte und taxonomisch am wenigsten aufgearbeitete Gattung innerhalb der Familie Zingiberaceae. Sie umfasst nach heutigem Wissen ca. 250 Arten welche im tropischen und subtropischen Asien und Ozeanien (inkl. Australien) verbreitet sind. Vergleichende DNA-Analysen haben gezeigt, dass die Gattung in ihrem heutigen Umfang polyphyletisch ist und aus sechs nicht näher verwandten Artengruppen besteht. In der vorliegenden Diplomarbeit wurden methanolische Gesamtextrakte von 23 *Alpinia*-Arten aus drei Verwandtschaftsgruppen untersucht und vergleichend phytochemisch analysiert. Aus vier ausgewählten Vertretern wurden 10 Reinstoffe isoliert und strukturell aufgeklärt. Insgesamt konnten 25 Derivate mehrerer Stoffklassen (Labdan-Diterpene, acetylierte Phenylpropanoide, Kavalactone, Flavonoide und Diarylheptanoide) für co-chromatografische Analysen herangezogen werden. Die Verbreitungsmuster dieser Stoffe innerhalb der *A. galanga*-, *A. zerumbet*- und *A. eubractea*-Gruppe unterstützen die von Kress et al. (2007) vorgeschlagene taxonomische Gruppierung. Bevor jedoch endgültige chemosystematische Schlüsse gezogen werden können, sollten in einer weiterführenden Studie mehr Aufsammlungen von Arten über die ganze Tribus Alpinieae einbezogen werden. Auch die Änderung des Sekundärstoffprofils im Laufe der Entwicklung vom Samen bis hin zur adulten Pflanze in den jeweiligen Organen sollte näher untersucht werden.

Summary

The ethnobotanically important genus *Alpinia* ROXB. is the largest and taxonomically most complex genus of the family Zingiberaceae, comprising about 250 species distributed throughout tropical and subtropical Asia and Oceania including Australia. Cladistic analyses based on DNA sequence data indicated a polyphyletic origin and suggested a splitting into six clades representing different genera. In the present diploma thesis, methanolic extracts of underground as well as aerial parts of species from three clades were analyzed by standard chromatographic methods. The resulting profiles were used for comparative chemosystematic analysis. Major compounds were shown to belong to labdane diterpenes, acetylated phenylpropanoids, kavalactones, specific flavonoids, and diarylheptanoids, each being derived from distinct genetically defined pathways. Variability

within these classes of compounds contributed to further chemical differentiation. The different distribution patterns of these secondary metabolites in members of the *A. galanga*-, *A. eubractea*- and *A. zerumbet*-clade) were shown to be consistent with current phylogenetic concepts and support the suggested generic splitting. Thus, chemical characters may contribute to a more natural grouping within this genus. Nevertheless it has to be mentioned that further in-depth comparative phytochemical studies with more samples, including all organs and different developmental stages, from the whole tribe Alpinieae should be conducted before drawing final chemosystematic conclusions.

8. Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Harald Greger für die Betreuung dieser Diplomarbeit bedanken. Seine spannende Vortragsweise im Hörsaal und auf Exkursionen hat mein Interesse für die faszinierende Welt der Ökologischen Biochemie geweckt und mir in vielerlei Hinsicht die Augen geöffnet. Er ließ mir bei der Diplomarbeit freie Hand, stand aber jederzeit für jegliche Fragen und anregende Diskussionen bereit.

Ein großer Dank gebührt auch Prof. Dr. Karin Valant-Vetschera für die tatkräftige Unterstützung im Laufe meiner Diplomarbeit und darüber hinaus. Durch ihr Engagement war es mir möglich sowohl Pflanzenmaterial aus dem Botanischen Garten Delft in meine Diplomarbeit einzubeziehen als auch DNA-Sequenzanalysen ("DNA-Barcoding") im Molekularen Labor des Instituts durchzuführen.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Prof. Dr. Othmar Hofer, der leider viel zu früh und überraschend gestorben ist, Prof. Dr. Lothar Brecker, Prof. Dr. Wolfgang Robien, Prof. Dr. Eberhard Lorbeer und Ing. Susanne Felsinger für die strukturelle Aufklärung der isolierten Reinstoffe am Institut für Organische Chemie der Universität Wien.

Prof. Dr. Rose Samuel und Dr. Michael Barfuss danke ich für die Betreuung meiner Arbeiten im Molekularen Labor.

Prof. Dr. Michael Kiehn möchte ich für die Kontaktvermittlung zum Botanischen Garten Delft danken. Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Botanischen Gartens Delft (Botanische Tuin / TU Delft), allen voran Bert van den Wollenberg und Bob Ursem, für die Möglichkeit Material aus dem Garten für meine Diplomarbeit zu verwenden.

Für die fachmännische Betreuung im Phytochemischen Labor und die Beschaffung von Pflanzenmaterial aus Thailand möchte ich Mag. Johann Schinnerl danken.

Den thailändischen Kollegen Prof. Dr. Srunya Vajrodaya, Dr. Netnapis Khewkhom, Dr. Piyakaset Suksathan, Dr. Charun Maknoi, Dr. Pramote Triboun und Dr. Suyanee Vessabutr danke ich für die Unterstützung bei den Aufsammlungen in Thailand.

Prof. Paul Pui-Hay But und Dr. Alan Zhi-Heng He möchte ich für die Möglichkeit an einem interessanten Artikel mitarbeiten zu dürfen danken.

Abschließend möchte ich dem Flora Ionica Team (Walter Gutermann, Andreas Berger, Ruth Flatscher, Markus Hofbauer, Margarita Lachmayer, David Prehler, Dieter Reich, Michaela Sonnleitner) für die unzähligen wunderbaren Stunden danken die wir auf zahlreichen Exkursionen und am Institut gemeinsam verbracht haben. Mögen noch viele weitere folgen...

9. Literaturverzeichnis

- Ali, M.S., Banskota, A.H., Tezuka, Y., Saiki, I., Kadota, S., 2001a. Antiproliferative activity of diarylheptanoids from the seeds of *Alpinia blepharocalyx*. *Biol. Pharm. Bull.* 24, 525–528.
- Ali, M.S., Tezuka, Y., Banskota, A.H., Kadota, S., 2001b. Blepharocalyxins C-E, three new dimeric diarylheptanoids, and related compounds from the seeds of *Alpinia blepharocalyx*. *J. Nat. Prod.* 64, 491–496.
- Athamaprasangsa, S., Buntrarongroj, U., Dampawan, P., Ongkavoranan, N., Rukachaisirikul, V., Sethijinda, S., Sornnarindra, M., Sriwub, P., Taylor, W.C., 1994. A 1,7-Diarylheptanoid from *Alpinia conchigera*. *Phytochemistry* 37, 871–873.
- Austin, M.B., Noel, J.P., 2003. The chalcone synthase superfamily of type III polyketide synthases. *Nat. Prod. Rep.* 20, 79–110.
- Auvray, G., Harris, D.J., Richardson, J.D., Newman, M.F., Sarkinen, T., 2010. Phylogeny and Dating of *Aframomum* (Zingiberaceae), in: Barford, A., Davis, J.I., Petersen, G., Seberg, O. (Eds.), *Diversity, Phylogeny and Evolution in the Monocotyledons*. Arhus University Press, Arhus, pp. 287–305.
- Balaji, S., Chempakam, B., 2009. Pharmacokinetics prediction and drugability assessment of diphenylheptanoids from turmeric (*Curcuma longa* L). *Med. Chem.* 5, 130–138.
- Bate-Smith, E.C., Lerner, N.H., 1954. Leuco-Anthocyanins. 2. Systematic distribution of Leuco-Anthocyanins in leaves. *Biochem. J.* 58, 126–132.
- Beckert, C., 2002. Biosynthese, Akkumulation und Strukturen von Styrylpyronen in gametophytischen und sporophytischen Geweben von *Equisetum* (Dissertation). Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Würzburg.
- Bleier, W., Chirikdjan, J., 2009. Über die Flavonoide von Rhizoma Galangae (*Alpinia officinarum* Hance). *Planta Med.* 22, 145–151.
- Brand, S., 2005. Pflanzliche Polyketidsynthasen des Typ III in *Wachendorfia thyrsiflora* (Haemodoraceae) (Dissertation). Friedrich-Schiller-Universität Jena, Jena.
- Brand, S., Hölscher, D., Schierhorn, A., Svatoš, A., Schröder, J., Schneider, B., 2006. A type III polyketide synthase from *Wachendorfia thyrsiflora* and its role in diarylheptanoid and phenylphenalenone biosynthesis. *Planta* 224, 413–428.
- Bu'Lock, J.D., Leeming, P.R., Smith, H.G., 1962. Pyrones. Part II, Hispidin a new pigment and precursor of a fungus "lignin". *J. Chem. Soc.* 400, 2085–2089.

- Burt, B., Smith, R.M., 1972. Key species in the taxonomic history of Zingiberaceae. Notes Roy. Bot. Gard. Edinburgh 31, 177–227 (1972).
- Cheenpracha, S., Karalai, C., Ponglimanont, C., Subhadhirasakul, S., Tewtrakul, S., 2006. Anti-HIV-1 protease activity of compounds from *Boesenbergia pandurata*. Bioorg. Med. Chem. 14, 1710–1714.
- Chudiwal, A.K., Jain, D.P., Somani, R.S., 2010. *Alpinia galanga* Willd.—An overview on phyto-pharmacological properties. Indian J. Nat. Prod. Resour. 1, 143–149.
- Claeson, P., Pongprayoon, U., Sematong, T., Tuchinada, P., Reutrakul, V., Soontornsaratune, P., Taylor, W.C., 1996. Non-phenolic linear diarylheptanoids from *Curcuma xanthorrhiza*: a novel type of topical anti-inflammatory agents: structure-activity relationship. Planta Med. 62, 236–240.
- Cocker, J.D., Halsall, T.G., 1956. The chemistry of gum labdanum. Part II. The structure of labdanolic acid. J. Chem. Soc. 4262–4271.
- Cocker, J.D., Halsall, T.G., Bowers, A., 1956. The chemistry of gum labdanum. Part I. Some acidic constituents. J. Chem. Soc. 4259–4262.
- Cowley, J., 2007. The genus *Roscoea*. Royal Botanic Gardens, Kew, Kew.
- Demetzos, C., Dimas, K.S., 2001. Labdane-type diterpenes: Chemistry and biological activity, in: Atta-ur-Rahman (Ed.), Studies in Natural Products Chemistry. Elsevier, pp. 235–292.
- Dharmaratne, H.R.W., Nanayakkara, N.P.D., Khan, I.A., 2002. Kavalactones from *Piper methysticum*, and their ¹³C NMR spectroscopic analyses. Phytochemistry 59, 429–433.
- Dibyajyoti, S., Swati, P., 2012. Cytotoxic Activity of Methanolic Extract of *Alpinia conchigera* Griff (Family: Zingiberaceae). Asian J. Pharm. Res. 2, 86–88.
- Echeverri, F., Torres, F., Quiñones, W., Escobar, G., Archbold, R., 2012. Phenylphenalenone phytoalexins, will they be a new type of fungicide? Phytochem. Rev. 11, 1–12.
- Edwards, R.L., Lewis, D.G., Wilson, D.V., 1961. Constituents of the higher fungi, part I. Hispidin, a new 4-hydroxy-6-styryl-2-pyrone from *Polyporus hispidus*. Bulletin de la Societe Chimique de France 3, 4995–5002.
- Elzaawely, A.A., Xuan, T.D., Tawata, S., 2007. Essential oils, kava pyrones and phenolic compounds from leaves and rhizomes of *Alpinia zerumbet* (Pers.) B.L. Burt. & R.M. Sm. and their antioxidant activity. Food Chem. 103, 486–494.
- Ferrari, F., Delle Monache, F., 2001. Sorocein I, a new Diels-Alder type adduct from

- Sorocea ilicifolia*. Fitoterapia 72, 301–303.
- Fujita, T., Nishimura, H., Kaburagi, K., Mizutani, J., 1994. Plant growth inhibiting α -pyrones from *Alpinia speciosa*. Phytochemistry 36, 23–27.
- Gewali, M.B., Tezuka, Y., Banskota, A.H., Ali, M.S., Saiki, I., Dong, H., Kadota, S., 1999. Epicalyxin F and Calyxin I: Two Novel Antiproliferative Diarylheptanoids from the Seeds of *Alpinia blepharocalyx*. Org. Lett. 1, 1733–1736.
- Ghosh, S., Indukuri, K., Bondalapati, S., Saikia, A.K., Rangan, L., 2013. Unveiling the mode of action of antibacterial labdane diterpenes from *Alpinia nigra* (Gaertn.) B. L. Burt seeds. Eur. J. Med. Chem. 66, 101–105.
- Gill, M., 1994. Pigments of fungi (macromycetes). Nat. Prod. Rep. 11, 67–90.
- Gobley, C., 1860. Recherches chimiques sur la racine de kawa. J. Pharm. Chim. 37, 19.
- Gripenberg, J., Honkanen, E., Silander, K., 1956. The structure of alpinone. Acta Chem. Scand. 10, 393–396.
- Grisebach, H., 1985. Biosynthesis of Flavonoids, in: Biosynthesis and Biodegradation of Wood Components. pp. 291–324.
- Gu, J.-Q., Park, E.J., Vigo, J.S., Graham, J.G., Fong, H.H.S., Pezzuto, J.M., Kinghorn, A.D., 2002. Activity-guided isolation of constituents of *Renalmia nicolaioides* with the potential to induce the phase II enzyme quinone reductase. J. Nat. Prod. 65, 1616–1620.
- Haraguchi, H., Kuwata, Y., Inada, K., Shingu, K., Miyahara, K., Nagao, M., Yagi, A., 2007. Antifungal Activity from *Alpinia galanga* and the Competition for Incorporation of Unsaturated Fatty Acids in Cell Growth. Planta Med. 62, 308–313.
- Harborne, J.B., 1969. Chemosystematics of the Leguminosae. Flavonoid and isoflavonoid patterns in the tribe Genisteae. Phytochemistry 8, 1449–1456.
- Harris, D.J., Newman, M.F., Hollingsworth, M.L., Möller, M., Clark, A., 2003. The phylogenetic position of *Aulotandra* (Zingiberaceae). Nord. J. Bot. 23, 725–734.
- Harris, D.J., Poulsen, A.D., Frimodt-Møller, C., Preston, J., Cronk, Q.C.B., 2000. Rapid radiation in *Aframomum* (Zingiberaceae): Evidence from nuclear ribosomal DNA internal transcribed spacer (ITS) sequences. Edinburgh J. Bot. 57, 377–395.
- Hatfield, G.M., Brady, L.R., 1973. Biosynthesis of hispidin in cultures of *Polyporus schweinitzii*. Lloydia 36, 59–65.
- He, Z.-H., Gilli, C., Yue, G.G.-L., Lau, C.B.-S., Greger, H., Brecker, L., Ge, W., But, P.P.-H., 2012. Anti-angiogenic effects and mechanisms of zerumin A from *Alpinia caerulea*. Food Chem. 132, 201–208.

- Hema, P.S., Nair, M.S., 2009. Flavonoids and other constituents from the rhizomes of *Alpinia calcarata*. *Biochem. Syst. Ecol.* 37, 52–54.
- Herderich, M., Beckert, C., Veit, M., 1997. Establishing styrylpyrone synthase activity in cell free extracts obtained from gametophytes of *Equisetum arvense* L. by high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Phytochem. Anal.* 8, 194–197.
- Heywood, V.H., Brummit, R.K., Culham, A., Seberg, O., 2007. Flowering plant families of the world. Firefly Books Ltd.
- Holly, A., 2010. Sekundärstoffprofil und Bioaktivität ausgewählter *Alpinia*-Arten (Zingiberaceae) (diploma thesis). Universität Wien, Wien.
- Holtum, R.E., 1950. The Zingiberaceae of the Malay Peninsula. *Gard. Bull. Singapore* 13, 1–250.
- Hua, S.-Z., Luo, J.-G., Wang, X.-B., Wang, J.-S., Kong, L.-Y., 2009. Two novel monoterpene-chalcone conjugates isolated from the seeds of *Alpinia katsumadai*. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 19, 2728–2730.
- Hua, S.-Z., Wang, X.-B., Luo, J.-G., Wang, J.-S., Kong, L.-Y., 2008. A pair of unique sesquiterpene–chalcone conjugates isolated from the seeds of *Alpinia katsumadai*. *Tetrahedron Lett.* 49, 5658–5661.
- Itokawa, H., Morita, M., Mihashi, S., 1980. Labdane and Bisnorlabdane Type Diterpenes from *Alpinia speciosa* K. SCHUM. *Chem. Pharm. Bull.* 28, 3452–3454.
- Jaju, S.B., Indurwade, N.H., Sakarkar, D.M., Fuloria, N.K., Ali, M.D., Das, S., Basu, S.P., 2009. Galangoflavonoid Isolated from Rhizome of *Alpinia galanga* (L.) Sw. (Zingiberaceae). *Trop. J. Pharm. Res.* 8, 545–550.
- Janssen, A., Scheffer, J., 2007. Acetoxychavicol Acetate, an Antifungal Component of *Alpinia galanga*. *Planta Med.* 51, 507–511.
- Jurgens, T.M., Frazier, E.G., Schaeffer, J.M., Jones, T.E., Zink, D.L., Borris, R.P., Nanakorn, W., Beck, H.T., Balick, M.J., 1994. Novel Nematocidal Agents from *Curcuma comosa*. *J. Nat. Prod.* 57, 230–235.
- Kadota, S., Prasain, J.K., Li, J.X., Basnet, P., Dong, H., Tani, T., Namba, T., 1996. Blepharocalyxins A and B, novel diarylheptanoids from *Alpinia blepharocalyx*, and their inhibitory effect on NO formation in murine macrophages. *Tetrahedron Lett.* 37, 7283–7286.
- Katsuyama, Y., Kita, T., Funa, N., Horinouchi, S., 2009a. Curcuminoid biosynthesis by two type III polyketide synthases in the herb *Curcuma longa*. *J. Biol. Chem.* 284, 11160–

11170.

- Katsuyama, Y., Kita, T., Horinouchi, S., 2009b. Identification and characterization of multiple curcumin synthases from the herb *Curcuma longa*. FEBS Lett. 583, 2799–2803.
- Katsuyama, Y., Matsuzawa, M., Funa, N., Horinouchi, S., 2007. In vitro synthesis of curcuminoids by type III polyketide synthase from *Oryza sativa*. J. Biol. Chem. 282, 37702–37709.
- Kikuzaki, H., Tesaki, S., 2002. New Flavonol–Phenylbutadiene Adducts from the Leaves of *Alpinia flabellata*. J. Nat. Prod. 65, 389–391.
- Kimura, Y., Takido, M., Nakano, K., Takishita, M., 1966. Studies on the constituents of *Alpinia*. X. On the constituents of the rhizomata of *Alpinia speciosa* K. Schumann and *A. kumatake* Makino (*A. formosana* K. Schumann). Yakugaku Zasshi 86, 1184–1186.
- Kirana, C., Jones, G.P., Record, I.R., McIntosh, G.H., 2007. Anticancer properties of panduratin A isolated from *Boesenbergia pandurata* (Zingiberaceae). J. Nat. Med. 61, 131–137.
- Kotake, H., 1953. J. Inst. Polytechnics, Osaka City Univ. Ser. C 4, 246.
- Kress, W.J., 1990. The Phylogeny and Classification of the Zingiberales. Ann. Missouri Bot. Gard. 77, 698.
- Kress, W.J., Liu, A.-Z., Newman, M., Li, Q.-J., 2005. The molecular phylogeny of *Alpinia* (Zingiberaceae): a complex and polyphyletic genus of gingers. Am. J. Bot. 92, 167–178.
- Kress, W.J., Newman, M.F., Poulsen, A.D., Specht, C., 2007. An analysis of generic circumscriptions in tribe Alpinieae (Alpiniodeae: Zingiberaceae). Gard. Bull. Singapore 59, 113–128.
- Kress, W.J., Prince, L.M., Hahn, W.J., Zimmer, E.A., 2001. Unraveling the Evolutionary Radiation of the Families of the Zingiberales Using Morphological and Molecular Evidence. Syst. Biol. 50, 926–944.
- Kress, W.J., Prince, L.M., Williams, K.J., 2002. The phylogeny and a new classification of the gingers (Zingiberaceae): evidence from molecular data. Am. J. Bot. 89, 1682–1696.
- Kumar Prasain, J., Tezuka, Y., Xin Li, J., Tanaka, K., Basnet, P., Dong, H., Namba, T., Kadota, S., 1997. Six novel diarylheptanoids bearing chalcone or flavanone moiety from the seeds of *Alpinia blepharocalyx*. Tetrahedron 53, 7833–7842.

- Kuroyanagi, M., Noro, T., Fukushima, S., Aiyama, R., Ikuta, A., Itokawa, H., Morita, M., 1983. Studies on the constituents of the seeds of *Alpinia katsumadai* Hayata. Chem. Pharm. Bull. 31, 1544–1550.
- Larsen, K., 2005. Distribution patterns and diversity centres of Zingiberaceae in SE Asia, in: Plant Diversity and Complexity Patterns: Local, Regional, and Global Dimensions : Proceedings of an International Symposium Held at the Royal Danish Academy of Sciences and Letters in Copenhagen, Denmark, 25-28 May, 2003, Biol. Skr.. Royal Danish Academy of Sciences and Letters, Copenhagen, pp. 219–228.
- Larsen, K., Ibrahim, H., Khaw, S.H., Saw, L.G., 1999. Gingers of Peninsular Malaysia and Singapore. Natural History Publications (Borneo), Kota Kinabalu.
- Larsen, K., Larsen, S.S., 2006. Gingers of Thailand. Queen Sirikit Botanic Garden, Chiang Mai, Thailand.
- Larsen, K., Lock, J.M., Maas, H., Maas, P.J.M., 1998. Zingiberaceae, in: The Families and Genera of Vascular Plants, Volume IV Flowering Plants, Monocotyledons: Alismatanae and Commelinanae (except Gramineae). Springer, Berlin Heidelberg, pp. 474–495.
- Li, Q.-J., Kress, W.J., Xu, Z.-F., Xia, Y.-M., Zhang, L., Deng, X.-B., Gao, J.-Y., 2002. Mating system and stigmatic behaviour during flowering of *Alpinia kwangsiensis* (Zingiberaceae). Plant Syst. Evol. 232, 123–132.
- Li, Y.-H., Chen, F., Wang, J.-F., Wang, Y., Zhang, J.-Q., Guo, T., 2013. Analysis of nine compounds from *Alpinia oxyphylla* fruit at different harvest time using UFLC-MS/MS and an extraction method optimized by orthogonal design. Chem. Cent. J. 7, 134.
- Liao, J.-P., Wu, Q.-G., 1996. Fruit anatomy of Chinese *Alpinia* and its taxonomic significance, in: Proceedings of the 2nd Symposium on the Family Zingiberaceae. Zhongshan University Press, Guangzhou, pp. 82–90.
- Linné, C. von, 1753. Species plantarum :exhibentes plantas rite cognitatas, ad genera relatas, cum differentiis specificis, nominibus trivialibus, synonymis selectis, locis natalibus, secundum systema sexuale digestas. Impensis Laurentii Salvii, Holmiae.
- Linné, C. von, 1782. Supplementum plantarum Systematis vegetabilium editionis decimae tertiae, Generum plantarum editionis sextae, et Specierum plantarum editionis secundae. Impensis Orphanotrophei, Brunsvigae.
- Liu, S.-C., Lu, C.-T., Wang, J.-C., 2009. Reticulate hybridization of *Alpinia* (Zingiberaceae) in Taiwan. J. Plant Res. 122, 305–316.
- Liu, S.-C., Wang, J.-C., 2009. New Natural Hybrid, *Alpinia* × *ilanensis* (Zingiberaceae) in

- Taiwan. *Taiwania* 54, 134–139.
- Loesener, T., 1930. Zingiberaceae, in: Die natürlichen Pflanzenfamilien nebst ihren Gattungen und wichtigeren Arten, insbesondere den Nutzpflanzen. Wilhelm Engelmann, 1930, pp. 541–640.
- Lv, H., She, G., 2010. Naturally Occurring Diarylheptanoids. *Nat. Prod. Commun.* 5, 1687–1708.
- Lv, H., She, G., 2012. Naturally Occurring Diarylheptanoids - A Supplementary Version. *Rec. Nat. Prod.* 6, 321–333.
- Ly, T.N., Shimoyamada, M., Kato, K., Yamauchi, R., 2003. Isolation and Characterization of Some Antioxidative Compounds from the Rhizomes of Smaller Galanga (*Alpinia officinarum* Hance). *J. Agric. Food Chem.* 51, 4924–4929.
- Maas, P.J.M., 1977. *Renealmia* (Zingiberaceae - Zingiberoideae) Costoideae (Additions) (Zingiberaceae). *Flora Neotropica* 18, 1–218.
- MacMillan, J., Beale, M.H., 1999. Diterpene Biosynthesis, in: *Comprehensive Natural Products Chemistry*. pp. 217–243.
- Mahidol, C., Tuntiwachwuttikul, P., Reutrakul, V., Taylor, W., 1984. Constituents of *Boesenbergia pandurata* (syn. *Kaempferia pandurata*). III. Isolation and synthesis of (\pm)-boesenbergin B. *Aust. J. Chem.* 37, 1739–1745.
- Masuda, T., Andoh, T., Yonemori, S., Takeda, Y., 1999. Phenylbutenoids from the rhizomes of *Alpinia flabellata*. *Phytochemistry* 50, 163–166.
- Mitsui, S., Kobayashi, S., Nagahori, H., Ogiso, A., 1976. Constituents from Seeds of *Alpinia galanga* Willd. and Their Anti-ulcer Activities. *Chem. Pharm. Bull.* 24, 2377–2382.
- Mohd Sirat, H., Liamen, M.R., 1995. Chemical Constituents of *Alpinia purpurata*. *Pertanika J. Sci. Technol.* 3, 67–71.
- Morikawa, T., Ando, S., Matsuda, H., Kataoka, S., Muraoka, O., Yoshikawa, M., 2005. Inhibitors of Nitric Oxide Production from the Rhizomes of *Alpinia galanga*: Structures of New 8-9' Linked Neolignans and Sesquineolignan. *Chem. Pharm. Bull.* 53, 625–630.
- Morikawa, T., Funakoshi, K., Ninomiya, K., Yasuda, D., Miyagawa, K., Matsuda, H., Yoshikawa, M., 2008. Medicinal foodstuffs. XXXIV. Structures of new prenylchalcones and prenylflavanones with TNF-alpha and aminopeptidase N inhibitory activities from *Boesenbergia rotunda*. *Chem. Pharm. Bull.* 56, 956–962.
- Morita, H., Itokawa, H., 2007. Cytotoxic and Antifungal Diterpenes from the Seeds of

- Alpinia galanga*. *Planta Med.* 54, 117–120.
- Mpalantinos, M.A., Soares de Moura, R., Parente, J.P., Kuster, R.M., 1998. Biologically active flavonoids and kava pyrones from the aqueous extract of *Alpinia zerumbet*. *Phytother. Res.* 12, 442–444.
- Nam, J.-W., Kim, S.-J., Han, A.-R., Lee, S.K., Seo, E.-K., 2005. Cytotoxic phenylpropanoids from the rhizomes of *Alpinia galanga*. *J. Appl. Pharmacol.* 13, 263–266.
- Newman, M.F., 2007. Materials towards a revision of *Aulotandra* Gagnep. (Zingiberaceae). *Gard. Bull. Singapore* 59, 139–144.
- Ngo, K.-S., Brown, G.D., 1998. Stilbenes, monoterpenes, diarylheptanoids, labdanes and chalcones from *Alpinia katsumadai*. *Phytochemistry* 47, 1117–1123.
- Nkunya, M.H.H., Achenbach, H., Renner, C., Waibel, R., Weenen, H., 1990. Schefflerin and isoschefflerin: Prenylated chalcones and other constituents of *Uvaria scheffleri*. *Phytochemistry* 29, 1261–1264.
- Nomura, T., 1999. The chemistry and biosynthesis of isoprenylated flavonoids from moraceous plants. *Pure Appl. Chem.* 71, 1115–1118.
- Nuntawong, N., Suksamrarn, A., 2008. Chemical constituents of the rhizomes of *Alpinia malaccensis*. *Biochem. Syst. Ecol.* 36, 661–664.
- O'Rorke, M., 1860. M. O'Rorke adresse une réclamation de priorité à l'égard d'une communication sur le Kawa ou *Piper methysticum*, faite dans la séance du 27 février dernier par M. Cuzent. *Compt. Rend. Hebd. Séances Acad. Sci.* 50, 598–599.
- Pancharoen, O., Picker, K., Reutrakul, V., Taylor, W., Tuntiwachwuttikul, P., 1987. Constituents of the Zingiberaceae. X. Diastereomers of [7-Hydroxy-5-Methoxy-2-Methyl-2-(4'-Methylpent-3'-Enyl)-2H-Chromen-8-yl] [3''-Methyl-2'-(3'''-Methylbut-2'''-Enyl)-6''-Phenylcyclohex-3''-Enyl]M Ethanone (Panduratin B), a Constituent of the Red Rhizomes of a Variety of *Boesenbergia pandurata*. *Aust. J. Chem.* 40, 455–459.
- Pancharoen, O., Prawat, U., Tuntiwachwuttikul, P., 2000. Phytochemistry of the Zingiberaceae, in: Atta-ur-Rahman (Ed.), *Studies in Natural Products Chemistry*. Elsevier, pp. 797–865.
- Peters, R.J., 2010. Two rings in them all: The labdane-related diterpenoids. *Nat. Prod. Rep.* 27, 1521–1530.
- Phan, M.G., Le, H.T., Phan, T.S., Otsuka, H., 2007. Chemical constituents of the fruits of

- Alpinia conchigera* Griff. (Zingiberaceae). Tap Chi Hoa Hoc 45, 509–512.
- Portet, B., Fabre, N., Roumy, V., Gornitzka, H., Bourdy, G., Chevalley, S., Sauvain, M., Valentin, A., Moulis, C., 2007. Activity-guided isolation of antiplasmodial dihydrochalcones and flavanones from *Piper hostmannianum* var. *berbicense*. Phytochemistry 68, 1312–1320.
- Qiao, C., Han, Q., Song, J., Wang, Z., Xu, L., Xu, H., 2007. HPLC determination of two bioactive flavone glycosides and GC-MS analysis of volatile oil constituents in *Alpinia nigra*. Asian J. Trad. Med. 2, 85–91.
- Radhakrishnan, E.K., Varghese, R.T., Vasudevan, S.E., 2010. Unusual intron in the second exon of a Type III polyketide synthase gene of *Alpinia calcarata* Rosc. Genet. Mol. Biol. 33, 141–145.
- Ramirez-Ahumada, M. del C., Timmermann, B.N., Gang, D.R., 2006. Biosynthesis of curcuminoids and gingerols in turmeric (*Curcuma longa*) and ginger (*Zingiber officinale*): Identification of curcuminoid synthase and hydroxycinnamoyl-CoA thioesterases. Phytochemistry 67, 2017–2029.
- Rangsiruji, A., Newman, M.F., Cronk, Q.C.B., 2000a. Origin and relationships of *Alpinia galanga* (Zingiberaceae) based on molecular data. Edinburgh J. Bot. 57, 9–37.
- Rangsiruji, A., Newman, M.F., Cronk, Q.C.B., 2000b. A study of the infrageneric classification of *Alpinia* (Zingiberaceae) based on the ITS region of nuclear rDNA and the trnL-F spacer of chloroplast DNA, in: Monocots: Systematics and Evolution. CSIRO Publishing, Collingwood, Australia, pp. 695–709.
- Rao, K., Ch, B., Narasu, L.M., Giri, A., 2010. Antibacterial Activity of *Alpinia galanga* (L.) Willd. Crude Extracts. Appl. Biochem. Biotech. 162, 871–884.
- Ren, P.-Y., Liu, M., Li, Q.-J., 2007. An example of flexistylis in a wild cardamom species (*Amomum maximum* (Zingiberaceae)). Pl. Syst. Evol. 267, 147–154.
- Riyanto, D.S., Ohsawa, K., 1998. Lethal and antifeedant substance from rhizome of *Alpinia galanga* Sw. (Zingiberaceae). J. Pestic. Sci. 23, 304–307.
- Roxburgh, W., 1810. Descriptions of several of the Monandrous Plants of India, belonging to the natural order called Scitaminae by Linnaeus, Cannae by Jussieu and Drimyrhizae by Ventenat. Asiat. Res. 11, 318–362.
- Roxburgh, W., Wallich, N., 1820. Flora indica; or Descriptions of Indian plants. Mission Press, Serampore.
- Sabu, M., 2006. Zingiberaceae and Costaceae of South India. Indian Association for Angiosperm Taxonomy, Calicut University, India, Calicut.

- Saensouk, S., 2006. Taxonomy and biology of the genus *Alpinia* Roxb. (Zingiberaceae) in Thailand (Dissertation). Khon Kaen University, Khon Kaen.
- Sakai, S., Nagamasu, H., 2000. Systematic studies of bornean Zingiberaceae: III. *Tamijia*: a new genus. *Edinburgh J. Bot.* 57, 245–255.
- Schumann, K.M., 1904. Zingiberaceae. *Das Pflanzenreich. Regni vegetabilis conspectus.* IV. 46.
- Shibata, K., Tatsukawa, A., Umeoka, K., Lee, H.S., Ochi, M., 2000. Crinatusins, Bioactive Diels–Alder Adducts from *Cyathocalyx crinatus*. *Tetrahedron* 56, 8821–8824.
- Shindo, K., Kato, M., Kinoshita, A., Kobayashi, A., Koike, Y., 2006. Analysis of antioxidant activities contained in the *Boesenbergia pandurata* Schult. Rhizome. *Biosci., Biotechnol., Biochem.* 70, 2281–2284.
- Shinomiya, K., Aida, M., Hano, Y., Nomura, T., 1995. A diels-alder-type adduct from *Artocarpus heterophyllus*. *Phytochemistry* 40, 1317–1319.
- Shirota, O., Sekita, S., Hirayama, Y., Hakamata, Y., Hayashi, T., Yanagawa, T., Satake, M., 1998. Two chalcone-prenylcoumarin diels-alder adducts from *Brosimum rubescens*. *Phytochemistry* 47, 1381–1385.
- Singh, M., Pal, M., Sharma, R.P., 1999. Biological activity of the labdane diterpenes. *Planta Med.* 65, 2–8.
- Smith, R.M., 1990. *Alpinia* (Zingiberaceae): A Proposed New Infrageneric Classification. *Edinburgh J. Bot.* 47, 1–75.
- Specht, C.D., Kress, W.J., Stevenson, D.W., DeSalle, R., 2001. A Molecular Phylogeny of Costaceae (Zingiberales). *Mol. Phylogenet. Evol.* 21, 333–345.
- Staunton, J., Weissman, K.J., 2001. Polyketide biosynthesis: a millennium review. *Nat. Prod. Rep.* 18, 380–416.
- Suksamrarn, A., Ponglikitmongkol, M., Wongkrajang, K., Chindaduang, A., Kittidanairak, S., Jankam, A., Yingyongnarongkul, B., Kittipanumat, N., Chokchaisiri, R., Khetkam, P., Piyachaturawat, P., 2008. Diarylheptanoids, new phytoestrogens from the rhizomes of *Curcuma comosa*: Isolation, chemical modification and estrogenic activity evaluation. *Bioorg. Med. Chem.* 16, 6891–6902.
- Sulaiman, M., Zakaria, Z., Adilius, M., Mohamad, A., Ismail, M., Israf, D., 2009. Antinociceptive and anti-inflammatory effects of the ethanol extract of *Alpinia conchigera* Griff. leaves in various animal models. *Asian J. Pharm. Res.* 31, 241.
- Sun, S., Gao, J.-Y., Liao, W.-J., Li, Q.-J., Zhang, D.-Y., 2007. Adaptive significance of flexistyly in *Alpinia blepharocalyx* (Zingiberaceae): a hand-pollination experiment.

- Ann. Bot. 99, 661–666.
- Sun, Y., Matsubara, H., Kitanaka, S., Yasukawa, K., 2008a. Diarylheptanoids from the Rhizomes of *Alpinia officinarum*. *Helv. Chim. Acta* 91, 118–123.
- Sun, Y., Tabata, K., Matsubara, H., Kitanaka, S., Suzuki, T., Yasukawa, K., 2008b. New cytotoxic diarylheptanoids from the rhizomes of *Alpinia officinarum*. *Planta Med.* 74, 427–431.
- Swati, P., Dibyajyoti, S., 2012. Evaluation of Antimotility Effect of *Alpinia conchigera* Griff on Charcoal Induced Gastrointestinal Motility in Mice. *Asian J. Pharm. Res.* 2, 71–74.
- Tang, J., Li, N., Dai, H., Wang, K., 2010. Chemical constituents from seeds of *Alpinia katsumadai*, inhibition on NF-kappaB activation and anti-tumor effect. *Zhongguo Zhong Yao Za Zhi* 35, 1710–1714.
- Testoni, A., 1900. . *Gazz. Chim. Ital.* 30, 327.
- Tezuka, Y., Gewali, M.B., Ali, M.S., Banskota, A.H., Kadota, S., 2001. Eleven novel diarylheptanoids and two unusual diarylheptanoid derivatives from the seeds of *Alpinia blepharocalyx*. *J. Nat. Prod.* 64, 208–213.
- Tkotz, H., 1970. Über Inhaltsstoffe des Wurzelstockes von *Alpinia officinarum* Hance (Dissertation). Universität Würzburg, Würzburg.
- Tsopmo, A., Tene, M., Kamnaing, P., Ayafor, J.F., Sterner, O., 1999. A new diels-alder-type adduct flavonoid from *Dorstenia barteri*. *J. Nat. Prod.* 62, 1432–1434.
- Tuchinda, P., Reutrakul, V., Claeson, P., Pongprayoon, U., Sematong, T., Santisuk, T., Taylor, W.C., 2002. Anti-inflammatory cyclohexenyl chalcone derivatives in *Boesenbergia pandurata*. *Phytochemistry* 59, 169–173.
- Valeton, T., 1915. Die Zingiberaceen Deutsch-Neu-Guineas. *Bot. Jahrb. Syst.* 52, 40–100.
- Veitch, N.C., 2007. Isoflavonoids of the Leguminosae. *Nat. Prod. Rep.* 24, 417–464.
- Victório, C.P., Kuster, R.M., Lage, C.L.S., 2009. Detection of flavonoids in *Alpinia purpurata* (Vieill.) K. Schum. leaves using high-performance liquid chromatography. *Rev. Bras. Pl. Med.* 11, 147–153.
- Villaflores, O.B., Macabeo, A.P.G., Gehle, D., Krohn, K., Franzblau, S.G., Aguinaldo, A.M., 2010. Phytoconstituents from *Alpinia purpurata* and their in vitro inhibitory activity against *Mycobacterium tuberculosis*. *Pharmacogn. Mag.* 6, 339–344.
- Weiss, A., 1842. Über das Rutin. *Pharm. Central-Blatt* 13, 903–905.
- Win, N.N., Awale, S., Esumi, H., Tezuka, Y., Kadota, S., 2007. Bioactive secondary metabolites from *Boesenbergia pandurata* of Myanmar and their preferential

- cytotoxicity against human pancreatic cancer PANC-1 cell line in nutrient-deprived medium. *J. Nat. Prod.* 70, 1582–1587.
- Winkel-Shirley, B., 2001. Flavonoid Biosynthesis. A Colorful Model for Genetics, Biochemistry, Cell Biology, and Biotechnology. *Plant Physiol.* 126, 485–493.
- Wu, T.-L., Larsen, K., 2000. Zingiberaceae, in: *Flora of China*. pp. 322–377.
- Xu, J.-J., Tan, N.-H., Zeng, G.-Z., Han, H.-J., Huang, H.-Q., Ji, C.-J., Zhu, M.-J., Zhang, Y.-M., 2009. Studies on chemical constituents in fruit of *Alpinia oxyphylla*. *Zhongguo Zhong Yao Za Zhi* 34, 990–993.
- Xu, J.-J., Zeng, G.-Z., Yang, S.-C., Shen, Y., Tan, N.-H., 2013. 8-9' linked neolignans with cytotoxicity from *Alpinia conchigera*. *Fitoterapia* 91, 82–86.
- Yang, X., Eilerman, R.G., 1999. Pungent Principal of *Alpinia galangal* (L.) Swartz and Its Applications. *J. Agric. Food Chem.* 47, 1657–1662.
- Yang, Y., Kinoshita, K., Koyama, K., Takahashi, K., Tai, T., Nunoura, Y., Watanabe, K., 1999. Two Novel Anti-emetic Principles of *Alpinia katsumadai*. *J. Nat. Prod.* 62, 1672–1674.
- Yanti, Rukayadi, Y., Lee, K.-H., Hwang, J.-K., 2009. Activity of panduratin A isolated from *Kaempferia pandurata* Roxb. against multi-species oral biofilms in vitro. *J. Oral Sci.* 51, 87–95.
- Yoshikawa, M., Morikawa, T., Funakoshi, K., Ochi, M., Pongpiriyadacha, Y., Matsuda, H., 2008. Medicinal foodstuffs. XXXIII. Gastoprotective principles from *Boesenbergia rotunda* (Zingiberaceae) - Absolute stereostructures of Diels-Alder type addition prenylchalcones. *Heterocycles* 75, 1639–1650.
- Yun, J.-M., Kweon, M.-H., Kwon, H., Hwang, J.-K., Mukhtar, H., 2006. Induction of apoptosis and cell cycle arrest by a chalcone panduratin A isolated from *Kaempferia pandurata* in androgen-independent human prostate cancer cells PC3 and DU145. *Carcinogenesis* 27, 1454–1464.
- Zopf, W., 1889. Über Pilzfarbstoffe. *Bot. Zeitung* 47, 53–61.

10. Anhang

Tabelle 5: Übersicht aller isolierten bzw. co-chromatografisch nachgewiesenen Stoffe

Kürzel	Verbindung	isoliert aus	Sammel-#	Organ	isoliert von
-	Indol	<i>A. nutans</i>	714600039	R	AH
DAH-1	1,7-diphenyl-6[E]-hepten-3-on	<i>A. malaccensis</i>	ZIN070008	R	CG
DAH-2	1,7-diphenyl-6[E]-hepten-3-on-5-ol	<i>A. nutans</i>	714600039	R	AH
DAH-3	Hirsutenone	<i>R. alpinia</i>	ZIN110006	R	DK
DAH-4	Hirsutanonol	<i>R. alpinia</i>	ZIN110006	R	DK
DAH-5	Renealmialpin	<i>R. alpinia</i>	ZIN110006	R	DK
DAH-6	Renealmicemin	<i>R. cernua</i>	ZIN110010	B	EO
FLAV-1	Pinostrobin-Chalkon	-	-	-	-
FLAV-2	Pinostrobin	<i>A. malaccensis</i>	ZIN070008	R	CG
FLAV-3	Nicolaoidesin C	<i>A. malaccensis</i>	ZIN070008	R	CG
FLAV-4	Flavokawain B	<i>A. blepharocalyx</i>	ZIN070010	R	JK + CG
FLAV-5	4-Hydroxy-2',4',6'-trimethoxychalcone	<i>R. cernua</i>	ZIN110010	B	EO
FLAV-6	Naringenin-5,7-diOMe	<i>R. cernua</i>	ZIN110010	B	EO
FLAV-7	Galangin	-	-	-	-
FLAV-8	Galangin-3-OMe	-	-	-	-
FLAV-9	Catechin	<i>R. cernua</i>	ZIN110010	B	EO
KL-1	5,6-Dehydrokawain	<i>A. malaccensis</i>	ZIN070008	R	CG
KL-2	p-Hydroxy-5,6-dehydrokawain	-	-	-	-
LD-1	Zerumin A	<i>A. caerulea</i>	ZIN070022	R	CG
LD-2	(E)-8(17),12-ladbadien-15,16-dial	<i>A. blepharocalyx</i>	ZIN070010	R	JK + CG
PP-1	(1'S)-1'-Acetoxy-chavicol-acetat	<i>A. galanga</i>	ZIN090043	R	CG
PP-2	1'-Methoxy-chavicol	<i>A. galanga</i>	ZIN090043	R	CG
PP-3	p-Cumarylalkohol-γ-O-methyl ether	<i>A. galanga</i>	ZIN090043	R	CG
PP-4	Zimtsäuremethylester	<i>A. nutans</i>	714600039	R	AH
TT-1	β-Sitosterin	<i>R. alpinia</i>	ZIN110006	R	AR

Organ: R – Rhizom, B – Blatt; isoliert von: AH – Alexander Holly, AR – Anna Rathgeb, CG – Christian Gilli, DK – Daniel Kaiser, EO – Ewelina Orlowska, JK – Julia Kirchstetter; **FLAV-1**, **FLAV-7** & **FLAV-8** wurden von Prof. Eckhard Wollenweber zu Verfügung gestellt; **KL-2** wurde aufgrund des charakteristischen UV-Spektrums in Verbindung mit der Retentionszeit detektiert.

Tabelle 6: Übersicht aller untersuchten Aufsammlungen

Taxon	Sammel-#	clade	Herkunft	WU-#
<i>Aframomum corrorima</i> (A. Braun) P. C. M. Jansen	ZIN110002	Af	Äthiopien, Keffa Zone, nahe Bonga	-
<i>A. corrorima</i>	ZIN110003	Af	Äthiopien, Illubabor Zone, ca. 27 km SW von Metu	-
<i>A. corrorima</i>	ZIN110004	Af	Äthiopien, Keffa Zone, lokaler Markt in Wushwush	-
<i>A. daniellii</i> (Hook. f.) K. Schum.	ZI97B1	Af	Kongo, Mayombe Bergland; kultiviert im HBV	WU0067551 – 52
<i>Alpinia arctiflora</i> (F. Muell.) Benth.	ZIN070020	E	Australien, Queensland, Giringun National Park	-
<i>A. caerulea</i> (R. Br.) Benth.	ZIN070022	E	Australien, Queensland, Giringun National Park	-
<i>A. caerulea</i>	ZIN070027	E	Australien, Queensland, nahe Rossville	WU0044911
<i>A. luteocarpa</i> Elmer	1992GR04030	E	Holland; kult. im Bot. Garten Delft	-
<i>A. modesta</i> F. Muell. ex K. Schum.	ZIN070023	E	Australien, Queensland, Wooroonooran National Park	-
<i>A. purpurata</i> (Vieill.) K. Schum.	ZIN40037	E	unbekannte Herkunft; kult. im HBV	-
<i>A. vittata</i> W. Bull	ZIN110011	E	Costa Rica, Talamanca, Manzanillo; kultiviert	WU0065685 – 87
<i>A. oxymitra</i> K. Schum.	ZIN090039	E?	Thailand, Songkhla, Tone Nga Chang-Wasserfall	WU0044238
<i>A. conchigera</i> Griff.	ZIN080001	G	Thailand, Trang, Peninsular Botanic Garden Trang	WU0044245 – 46
<i>A. galanga</i> (L.) Willd.	ZIN060021	G	Thailand, Nakhon Ratchasima, Markt in Pak Thong Chai	-
<i>A. galanga</i>	ZIN060031	G	Thailand, Nakhon Ratchasima, Markt in Pak Thong Chai	-
<i>A. galanga</i>	ZIN070006	G	Thailand, Nakhon Ratchasima, Markt in Pak Thong Chai	-
<i>A. galanga</i>	ZIN090001	G	Thailand, Bangkok, lokaler Markt	-
<i>A. galanga</i>	ZIN090043	G	Thailand, Ubon Ratchathani, Markt in Warin Chamrap	-
<i>A. galanga</i>	ZIN090044	G	Thailand, Nakhon Ratchasima, Markt in Pak Thong Chai	-
<i>A. galanga</i>	-	G	Österreich, Sonnentor	-
<i>A. galanga</i>	ZIN090050	G	Österreich, Naschmarkt	-
<i>A. nigra</i> (Gaertn.) Burt	ZIN070009	G	Thailand, Chiang Mai, nahe Ban Louang Lia	WU0044239
<i>Renalmia alpinia</i> (Rottb.) Maas	ZIN110006	R	Costa Rica, Golfito, Estacion tropical La Gamba	WU0065678 – 79
<i>R. cernua</i> (Sw. ex Roem. & Schult.) J. F. Macbr.	ZIN110007	R	Costa Rica, Turrialba, Monumento Nacional Guayabo	WU0065680 – 82
<i>R. cernua</i>	ZIN110010	R	Costa Rica, Talamanca, Refugio Gandoca-Manzanillo	WU0065688
<i>R. mexicana</i> Klotzsch ex Petersen	ZIN110009	R	Costa Rica, Talamanca, Refugio Gandoca-Manzanillo	WU0065683 – 84
<i>R. nicolaioides</i> Loes.	ZIN000001	R	Venezuela, Guárico, Guatopo National Park; kult. im HBV	WU0067677 – 82
<i>R. thyrsoidea</i> (Ruiz & Pav.) Poepp. & Endl.	ZIN110008	R	Costa Rica, Turrialba, Monumento Nacional Guayabo	-
<i>A. aff. zerumbet</i>	ZIN060038	Z	Thailand, leg. Jatun; kultiviert im HBV	-
<i>A. aff. zerumbet</i> ('sekayu')	ZIN000003	Z	Malaysia, Terengganu, nahe Kampung Sekayu; kult. im HBV	-
<i>A. calcarata</i> (Haw.) Roscoe	1996GR02112	Z	Holland; kult. im Bot. Garten Delft	-
<i>A. calcarata</i> → <i>Hedychium</i> sp.	2005GR02314	Z	Holland; kult. im Bot. Garten Delft	-
<i>A. formosana</i> K. Schum.	824600609	Z	Holland; kult. im Bot. Garten Delft	-
<i>A. hainanensis</i> K. Schum. (sub syn. <i>A. katsumadae</i> Hayata)	864600698	Z	Holland; kult. im Bot. Garten Delft	-
<i>A. hainanensis</i> (sub syn. <i>A. katsumadae</i>)	2004GR02318	Z	Holland; kult. im Bot. Garten Delft	-
<i>A. latilabris</i> Ridl. (sub syn. <i>A. hookeriana</i> Valetton)	1998GR02059/1	Z	Holland; kult. im Bot. Garten Delft	-
<i>A. latilabris</i> (sub syn. <i>A. hookeriana</i>)	1998GR02059/2	Z	Holland; kult. im Bot. Garten Delft	-
<i>A. latilabris</i> (sub syn. <i>A. hookeriana</i>)	Bogor05/05	Z	Holland; kult. im Bot. Garten Delft	-
<i>A. malaccensis</i> (Burm. f.) Roscoe	ZIN070008	Z	Thailand, Chiang Mai, nahe Chiang Dao	WU0044240 – 41
<i>A. malaccensis</i>	864600656	Z	Holland; kult. im Bot. Garten Delft	-
<i>A. mutica</i> Roxb.	ZIN080002	Z	Thailand, Trang, Peninsular Botanic Garden Trang	WU0044243 – 44
<i>A. nieuwenhuizii</i> Valetton → <i>A. aff. nutans</i>	794600042	Z	Holland; kult. im Bot. Garten Delft	-
<i>A. nutans</i> (L.) Roscoe	714600039	Z	Holland; kult. im Bot. Garten Delft	-
<i>A. oblongifolia</i> Hayata	984600105	Z	Holland; kult. im Bot. Garten Delft	-
<i>A. romburghiana</i> Valetton	954600128	Z	Holland; kult. im Bot. Garten Delft	-
<i>A. roxburghii</i> Sweet	ZIN070010	Z	Thailand, Chiang Mai, nahe Doi Ang Khang	WU0044242
<i>A. shimadae</i> Hayata	13406/06	Z	Holland; kult. im Bot. Garten Delft	-
<i>A. zerumbet</i> (Pers.) B. L. Burt & R. M. Sm.	ZIN000004	Z	Solomonen? (zweifelhaft); kultiviert im HBV	WU0065675
<i>A. zerumbet</i>	1982GR03463	Z	Holland; kult. im Bot. Garten Delft	-
<i>A. zerumbet</i>	1982GR02434	Z	Holland; kult. im Bot. Garten Delft	-
<i>A. zerumbet</i>	844600726	Z	Holland; kult. im Bot. Garten Delft	-
<i>A. zerumbet</i>	824600435	Z	Holland; kult. im Bot. Garten Delft	-
<i>A. zerumbet</i> (sub syn. <i>A. speciosa</i> (J. C. Wendl.) K. Schum.)	12283/05	Z	Holland; kult. im Bot. Garten Delft	-
<i>A. officinarum</i> Hance	-	Z	Österreich, Kottas Pharma GmbH	-

Abkürzungserklärungen zu den Clades (= Artengruppen) sind in Tab. 4 zu finden; HBV: Botanischer Garten der Universität Wien (Hortus Botanicus Vindobonensis); WU-#: Nummer unter welcher die Herbarbelege im Herbarium der Universität Wien (WU) zu finden sind (<http://herbarium.univie.ac.at/database/search.php>)

11. Lebenslauf

Christian Gilli

Born: 14.06.1983 in Horn, Austria

Address: Gaindorf 51, 3720 Ravelsbach, Austria

Mobile: +43 650 9121856

Email: christian.gilli@gmx.at

Education:

09/1989 – 06/1993	Primary School, Volksschule Ravelsbach, Kremser Straße 7, 3720 Ravelsbach, Austria
09/1993 – 06/1997	Secondary School, Hauptschule Ravelsbach, Neugasse 3, 3720 Ravelsbach, Austria
09/1997 – 06/2002	Secondary School, Höhere Technischen Bundeslehranstalt (HTL) Hollabrunn – branch of study: <i>Wirtschaftsingenieurwesen – Betriebsinformatik</i> , Anton Ehrenfriedstraße 10, 2020 Hollabrunn, Austria. Graduation: Matura.
WS 2003 – SS 2005	Studies of Biology, University of Vienna, Austria.
SS 2005 – to date	Studies of Botany & Genetics - Microbiology, University of Vienna, Austria
SS 2007 – to date	Diploma thesis: „Vergleichende phytochemische Untersuchungen in der Gattung <i>Alpinia</i> Roxb. (Zingiberaceae) zur Erfassung chemosystematisch relevanter Stoffe“

Employments

07/1999 – 08/1999	practical at Elektro Trnka GmbH
07/2000 – 08/2000	practical at Assmannmühlen GmbH Ziersdorf
07/2001 – 08/2001	practical at Assmannmühlen GmbH Ziersdorf
10/2002 – 05/2003	Military Service
06/2003 – 09/2003	full-time employment Billa AG
10/2003 – 06/2007	minor employment Billa AG
01/2007 – 05/2010	minor employment at Schindler Aufzüge und Fahrtreppen GmbH, field of action: maintenance and controlling

06/2010 – to date	Freelancer for Schindler Aufzüge und Fahrtreppen GmbH, field of action: maintenance and controlling
WS 2010	Tutorship “300454 SE+UE Diversität und Organisation der Pflanzen und Pilze“ at University Vienna
SS 2011	Tutorship “300601 UE Diversität und Systematik der Pflanzen und Pilze für Ökologen“ at University Vienna
SS 2011	Tutorship “831139 UX Forstbotanik“ at the University of Natural Resources and Life Sciences (BOKU)
WS 2011	Tutorship “300454 SE+UE Diversität und Organisation der Pflanzen und Pilze“ at University Vienna
12/2011 – 05/2012	Freelancing collaboration for ÖAW project 3987 (GBIF Austria) databasing herbarium specimens from Austria
SS 2012	Tutorship “300601 UE Diversität und Systematik der Pflanzen und Pilze für Ökologen“ at University Vienna
SS 2012	Tutorship “831102 UX Übungen m. Feldarbeiten zur systematischen Botanik“ and “831139 UX Forstbotanik (Übungen im Gelände)“ at the University of Natural Resources and Life Sciences (BOKU)
WS 2012	Tutorship “300454 SE+UE Diversität und Organisation der Pflanzen und Pilze“ at University Vienna
SS 2013	Tutorship “831137 UE Forstbotanik“ and “831139 UX Forstbotanik (Übungen im Gelände)“ at the University of Natural Resources and Life Sciences (BOKU)
SS 2013	Tutorship “300301 UE Kenntnis mitteleurop. Lebensgemeinschaften“ at University Vienna
SS 2013	Teaching “320031 EX Botanische Exkursionen für Pharmazeuten“ at University Vienna
05/2013 – 08/2013	Service contract for the “i4Life bAngCarEb Pilot Project“ dealing mainly with Myristicaceae-names at the Natural History Museum Vienna, supervision: Dr. Heimo Rainer
07/2013	Freelancing collaboration for the international FWF-project „The ecology of geographical parthenogenesis in alpine plants“

Languages spoken

German (native speaker)
English (fluent)
French and Spanish (basics)

Excursions and botanical fieldwork

- 02/2006 Ethnobotanical-phytochemical field course in Thailand, University of Vienna, supervision: Ao. Univ.-Prof. i.R. Dr. Harald Greger (in cooperation with Assoc. Prof. Srunya Vajrodaya, Kasetsart University, Bangkok, Thailand)
- 04/2006 Botanical excursion to Ethiopia. University of Vienna, supervision: Ao. Univ.-Prof. Dr. Christian Puff (in cooperation with Prof. Ensermu Kelbessa, National Herbarium, Addis Ababa University, Ethiopia)
- 02/2007 Ethnobotanical-phytochemical field course and fieldwork in the context of my diploma thesis in Thailand, University of Vienna, supervision: Ao. Univ.-Prof. i.R. Dr. Harald Greger (in cooperation with Assoc. Prof. Srunya Vajrodaya, Kasetsart University, Bangkok, Thailand)
- 02/2008 Practical field course "Vegetation Regenwald - La Gamba - Vegetation, Tierwelt, Landnutzung, Natur - und Landschaftsschutz", University of Vienna, supervision: Univ.-Prof. Dr. Georg Grabherr (in cooperation with the tropical field station La Gamba, Costa Rica)
- 06/2008 Practical field course "Ökologische Übung in den Kvarner, Kroatien (Inseln Krk, Plavnik, Prvic). Ökologische Aspekte sub- und eumediterraner Inseln", University of Vienna, supervision: WOR Dr. Franz Michael Grünweis
- 02-03/2009 Ethnobotanical-phytochemical field course and fieldwork in the context of my diploma thesis in Thailand, University of Vienna, supervision: Ao. Univ.-Prof. i.R. Dr. Harald Greger (in cooperation with Assoc. Prof. Srunya Vajrodaya, Kasetsart University, Bangkok, Thailand)
- 06/2009 Biogeographical excursion to Slovenia, University of Vienna,

- supervision: (Univ.-Prof.) Dr. Peter Schönswetter and Dr. Božo Frajman
- 08/2009 Fieldwork in Austria (environs of Eisenerz) for the project "Mapping the Flora of Austria", University of Vienna, supervision: Univ.-Prof. i. R. Dr. Harald Niklfeld
- 04/2010 Botanical field trip to the Black Sea Coast and surrounding mountain systems in NE Turkey for collecting plant material (*Rhododendron* spp., *Euphorbia* spp.) and purchasing toxic honey (turkish: deli bal)
- 07/2010 Biogeographical field course in the Carinthian Alps, University of Vienna, supervision: Ass.-Prof. Dr. Luise Schrott-Ehrendorfer and Dr. Gerald M. Schneeweiß
- 07-08/2010 Fieldwork in Austria (environs of Göstling an der Ybbs) for the project "Mapping the Flora of Austria", University of Vienna, supervision: Univ.-Prof. i. R. Dr. Harald Niklfeld
- 02-03/2011 Botanical excursion to Ethiopia. University of Vienna, supervision: Ao. Univ.-Prof. Dr. Christian Puff (in cooperation with Prof. Ensermu Kelbessa, National Herbarium, Addis Ababa University, Ethiopia)
- 04-05/2011 Fieldwork at the Ionian Islands Lefkada, Cephalonia and Zakynthos for the project "Flora Ionica", University of Vienna, supervision: Dr. Walter Gutermann
- 04-05/2012 Fieldwork at the Ionian Islands Zakynthos, Cephalonia and Ithaca for the project "Flora Ionica", University of Vienna, supervision: Dr. Walter Gutermann
- 07/2012 Fieldwork and plant collections (*Phyteuma* spp., *Doronicum* spp.) in the Romanian and Ukrainian Carpathians
- 08/2012 Fieldwork near the border triangle Austria/Italy/Slovenia for the project "Mapping the Flora of Austria", University of Vienna, supervision: Univ.-Prof. i. R. Dr. Harald Niklfeld
- 06-07/2013 Fieldwork in Switzerland (Valais, Graubünden) and Italy (Aosta Valley) for the project "The ecology of geographical parthenogenesis in alpine plants", University of Vienna, supervision: Univ.-Prof. Dr. Stefan Dullinger

08-09/2013

Fieldwork in Austria (Mariazellerland) for the project "Mapping the Flora of Austria", University of Vienna, supervision: Univ.-Prof. i. R. Dr. Harald Niklfeld

Publications and Presentations

Gilli, C., Schinnerl, J., Brecker, L., Hofer, O., Greger, H. 2010. Chemosystematic investigations in the polyphyletic genus *Alpinia* (Zingiberaceae). Poster presentation at the 19th International Symposium "Biodiversity and Evolutionary Biology", German Botanical Society (DBG) at the Faculty Centre of Biodiversity, University of Vienna.

Berger, A., Gilli, C. 2011. *Lathyrus sphaericus*. In: Fischer, W., Niklfeld, H.: Floristische Neufunde (99-123). *Neilreichia* 6, 365-396.

Hülber, K., Berger, A., Gilli, C., Hofbauer, M., Patek, M., Schneeweiss, G. M. 2011. No evidence for a role of competitive capabilities of adults in causing habitat segregation of diploid and hexaploid *Senecio carniolicus* (Asteraceae). *Alpine Botany* 121, 123-127.

Berger, A., Flatscher, R., Gilli, C., Gutermann, W., Hofbauer, M., Lachmayer, M., Prehler, D., Reich, D., Sonnleitner, M. 2012. Flora und Vegetation der Ionischen Inseln. Poster presentation at the Rare Plants Fair, Botanical Garden Vienna (HBV), 13.-15.04.2012.

Reich, D., Berger, A., Flatscher, R., Gilli, C., Hofbauer, M., Lachmayer, M., Prehler, D., Sonnleitner, M., Gutermann, W. 2012. A Greek Odyssey: Developing an online Flora of the Ionian Islands. Poster presentation at the „15. Treffen der Österreichischen Botanikerinnen und Botaniker“, Innsbruck, 27.-29.09.2012.

He, Z.-H., Gilli, C., Yue, G. G.-L., Lau, C. B.-S., Greger, H., Brecker, L., Ge, W., But, P. P.-H. 2012. Anti-angiogenic effects and mechanisms of zerumin A from *Alpinia caerulea*. *Food Chemistry* 132, 201-208.

Research interests

- Taxonomy, Chemodiversity and chemosystematic studies in Zingiberaceae
- Floristics, with focus on the Flora of Austria and Flora of the Ionian Islands (Greece)