

1720, 1628 cm^{-1} . NMR (CDCl_3): H-1: 7.60 (s, broad), H-7: 5.70 (d, broad), H-12: 5.42 (d), H₂-20: 4.0 (s), H-8, H-10: 3.25 (m), H₂-5: 2.52 (s), $-\text{CH}_2\text{CO}$: 2.2–2.35, acetate: 2.1 (s), H₃-19: 1.76 (m), $-(\text{CH}_2)_9-$: 1.28 (s), OH (exchangeable with D_2O): 5.54 (s, OH-9).

Acknowledgement—R.R.U. is grateful to the Alexander von Humboldt Foundation for the award of a research fellowship.

REFERENCES

- Hecker, E., Schmidt, R. (1974) *Progress in Chemistry of Organic Natural Products* **31**, 377; see also: Hecker, E. (1971) in *Methods in Cancer Research* ed. H. Busch, Vol. VI, p. 439. Academic Press, New York.
- Thielmann, H. W., Hecker, E. (1969) *Liebigs Ann. Chem.* **728**, 158.
- Stuart, K. C., Barrett, M. (1969) *Tetrahedron Letters* **28**, 2399.
- Chan, W. R., Prince, E. C., Manchaud, P. S., Springer, J. P., Clardy, J. (1975) *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 4437.
- Farnsworth, N. R., Bolmster, R. N., Messmer, W. M. (1969) *Lloydia* **32**, 1.
- Chapman, D. (1965) *The Structure of Lipids by Spectroscopic and X-Ray Techniques*, p. 81. Methuen, London.
- Schmidt, R., Hecker, E. *Third Meeting European Association of Cancer Research*, Nottingham (England), Sept. 24–27, 1975. Abstracts p. 63.
- Gschwendt, M., Hecker, E. (1973) *Z. Krebsforsch.* **80**, 335.
- Gschwendt, M., Hecker, E. (1974) *Z. Krebsforsch.* **81**, 193.
- Matthews, J. S. (1963) *Biochim. Biophys. Acta* **69**, 163.
- Adolf, W., Hecker, E. (1975) *Z. Krebsforsch.* **84**, 325.

Phytochemistry, 1976, Vol. 15, pp. 1072–1073. Pergamon Press. Printed in England.

NEUE PIMARDIEN-DERIVATE AUS *OTHONNA*-ARTEN*

FERDINAND BOHLMANN und KARL-HEINZ KNOLL

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin, Straße des 17. Juni 135, W. Germany

(Eingegangen 22 December 1975)

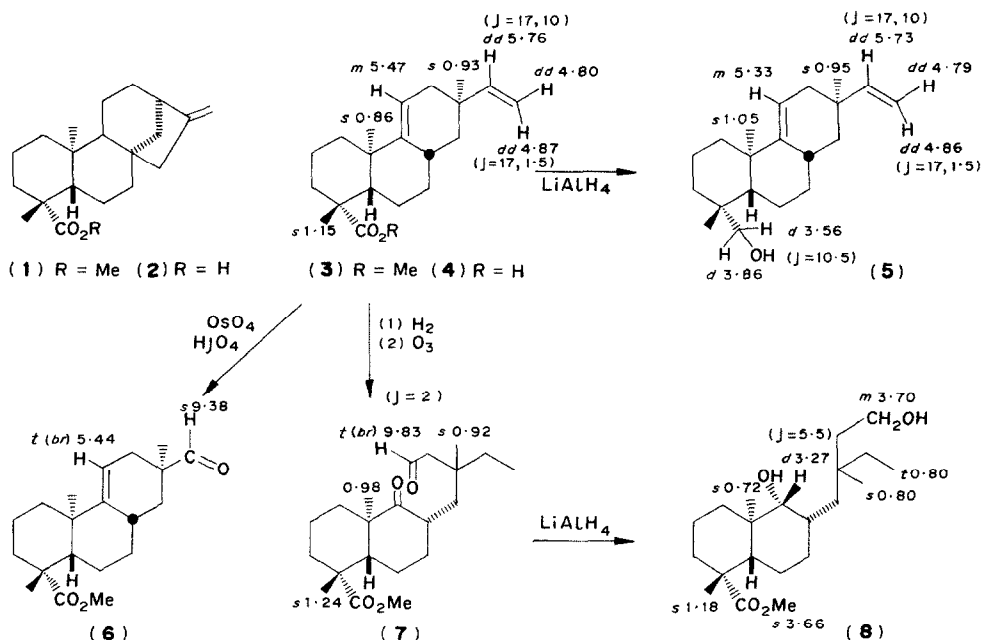
Key Word Index—*Othonna* species; Compositae; new diterpenes.

Pflanzen und Herkunft. *Othonna cylindrica* DC. und *O. floribunda* Schltr., Tribus Senecioneae, National Botanic Gardens Kirstenbosch, South Africa, Herbarbelege ebenda.

Bisherige Untersuchungen. *O. cylindrica* [1] Methylsalicylsäure-derivat. Die Gattung *Othonna* ist gekennzeichnet durch Furanoeremophilane [2,3].

O. cylindrica DC. Wurzel- und Blattextrakt enthalten keine Furanesquiterpene, dafür grosse Mengen an Diterpensäuren, die als Methylester durch Dünnschichtchromatographie trennbar sind. Neben **1** erhält man in etwa gleicher Menge ein Dien mit der Struktur **3**, so daß **2** und **4** als Naturstoffe vorliegen. Die Konstitution von **3** folgt aus den spektroskopischen Daten und denen der Abbauprodukte.

Mit Osmiumtetroxid/Perjodat erhält man den Aldehyd **6** und nach partieller Hydrierung und Ozonspaltung den Ketoaldehyd **7**, dessen NMR-Daten zusammen mit



* Mitt. 67 in Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate" Mitt 66 s Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Chem. Ber.* **109**, (im Druck).

dem Massenspektrum von **3** die 9, 11 (15) Stellung der Doppelbindung sichern. Mit Alanat liefert **3** den Alkohol **5** der auch aus den Wurzeln von *O. floribunda* isoliert wird. Die oberirdischen Teile enthalten ebenfalls **2** und **4**.

Die axiale Stellung der Carboxylgruppen ergibt sich aus den beobachteten Verschiebungen im NMR-Spektrum von **3** in C_6D_5N (vgl. [4]). Das Fehlen von Furanocremophilanen in diesen *Othonna*-Arten ist bemerkenswert, da alle übrigen elf Arten, die bisher untersucht wurden, derartige Verbindungen enthalten.

EXPERIMENTELLES

NMR. Varian XL 100. in CCl_4 , TMS als innerer Standard, δ -Werte; IR. Beckman IR 9, in CCl_4 ; MS. Varian MAT 711 mit Datenverarbeitung, 70 eV. 10 kg frisch zerkleinerte oberirdische Teile von *O. cylindrica* wurden mit Äther extrahiert und der erhaltene Extrakt an Si gel (Akt.-St. II) chromatographiert. Die mit Et_2O -Petroläther (= PÄ) eluierten Anteile (47 g) ergaben nach Veresterung mit Diazomethan nach mehrfacher Dünnschichtchromatographie (Si gel GF 254,1 mm) (Et_2O -PÄ 1:20) etwa im Verh. 1:1 **1** und **3**. 1.5 kg Wurzeln lieferten ebenfalls ein 1:1-Gemisch von **2** und **4** (20 g). Der Extrakt von 100 g Wurzeln von *O. floribunda* ergab 50 mg **5** und der von 500 g oberirdischen Teilen 800 mg **2** und **4** (ca 1:1).

(-)-Pimar-9,11(15)-dien-19-säuremethylester (**3**). Farbloses Öl. IR. 1729, 1155 (axiale CO_2R -Gruppe); 3090, 1640, 914, 830 ($C=C$) cm^{-1} . MS. M^+ m/e 316.239 (32%) (ber. für $C_{21}H_{32}O_2$ 316.240); $-Me$ 301 (56); $-CO_2Me$ 257 (50); -Isopren 248 (27);

301-MeOH und CO 241 (100); 241-Isopren 173 (49).

$$[\alpha]_D^{24} = \frac{589 \quad 578 \quad 546 \quad 436 \quad 365 \text{ nm}}{-59.6 \quad -62.0 \quad -71.2 \quad -123.0 \quad -195.2}$$

($c = 1.0$, $CHCl_3$)

40 mg **3** ergeben nach Reduktion mit $LiAlH_4$ 28 mg **5**, farbloses Öl. IR. 3640 (OH); 915, 880 ($C=C$) cm^{-1} . MS. M^+ m/e 288.246 (6%) (ber. für $C_{20}H_{32}O$ 288.245); $-CH_2OH$ 257 (15); 257-Isopren 189 (100). 70 mg **3** in 1.5 ml Dioxan und 0.5 ml H_2O gaben nach 10 hr Rühren mit 180 mg $NaJO_4$ und 2 mg OsO_4 nach PLC (Et_2O -PÄ 1:3) 15 mg **6**. 50 mg **3** ergaben nach partieller Hydrierung mit Pd-BaSO₄, Ozonisierung in CH_2Cl_2 bei -70° und Spaltung mit Wasser und Zinkstaub nach PLC (Et_2O -PÄ 1:3) 40 mg **7**, farbloses Öl. MS. M^+ m/e 350.245 (12%) (ber. für $C_{21}H_{34}O_4$ 350.246). 14 mg **7** lieferten nach Reduktion mit $LiAlH_4$ und PLC (Et_2O -PÄ 3:2) 6 mg **8**, farbloses Öl. MS. M^+ m/e 354.275 (3%) (ber. für $C_{21}H_{38}O_4$ 354.277).

Anerkennung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

LITERATUR

1. Bohlmann, F. und Grenz, M. (1974) *Tetrahedron Letters* 1681.
2. Bohlmann, F., Zdero, C. und Grenz, M. (1974) *Chem. Ber.* **107**, 3928.
3. Bohlmann, F. und Suwita, A. (1976) *Chem. Ber.* **109**, (im Druck).
4. Narayanan, C. R. (1965) *Tetrahedron Letters* 3639.

Phytochemistry, 1976, Vol. 15, pp. 1073–1074. Pergamon Press. Printed in England.

DITERPENE RESIN ACIDS OF *PINUS DENSIFLORA* NEEDLES AND CORTEX

DUANE F. ZINKEL

Forest Products Laboratory,* Forest Service U.S. Dept. of Agriculture, Madison, WI 53705, U.S.A.

(Received 10 December 1975)

Key Word Index—*Pinus densiflora*; Pinaceae; resin acids; 4-epicommunic acid; 8(17),E-12,14-labdatrien-18-oic acid.

Plant. *Pinus densiflora* Sieb. & Zucc. (Japanese Red Pine). Samples were obtained from the Morris, Olustee (Fla.), and University of Wisconsin arboreta.

Needles. The ether extracts were separated into neutral and acidic fractions by DEAE-Sephadex [1]. GLC analysis [2] of the methylated (CH_3N_2) acidic fractions on DEGS and SE-30/EGiP columns indicated the presence of a new pine resin acid at R_{pin} of 1.18 and 1.53, respectively, that comprised 50–70% of the total resin acids; the remainder consisted primarily of levopimaric/palustric acids with smaller amounts of abietic, neoabietic, sandaracopimaric, isopimaric, and dehydroabietic acids. The NMR and UV spectra for a small GLC isolate of

the methyl ester suggested the identity of the resin to be the C-4 epimer of communic acid.

A 300-mg acid fraction was prepared via the DEAE-Sephadex procedure. Attempts to crystallize the sodium salt analogous to the isolation and purification of communic acid [3] were not successful. Purification was accomplished by chromatography of the methyl esters on successive 20% $AgNO_3$ -Si gel columns using a stepwise gradient of 1–10% Et_2O in hexane. The methyl 4-epicommunicate (methyl 8(17),E-12,14-labdatrien-18-oate)† was obtained as a colourless liquid of 99% purity by GLC. The contaminants, persistent during attempts at purification were probably isomers. The spectral data were in accord with data published recently for the same compound but called methyl *trans*-ozate; $[\alpha]_D^{21} + 33.2^\circ$ (c 1.0, $CHCl_3$) (lit. [4] + 34.5°).

Cortex. The resin acids consisted primarily of neoabietic and levopimaric/palustric acids with the usual array of abietic, pimaric, and isopimaric type acids. In addition, very small amounts of 4-epicommunic and 4-epiimbricatolonic acids were found, (Imbricatolonic acid was found in slash pine [5]).

The 4-epicommunic acid was also found in the needles of *Pinus nigra* and *Pinus nigra* × *P. resinosa* hybrids

* Maintained at Madison, Wis. (U.S.A.), in cooperation with the University of Wisconsin. A preliminary account of this work was included in a paper by the author at the 9th International Symposium on Chemistry of Natural Products, Ottawa, Canada (1974).

† The systematic nomenclature follows the proposals of a committee chaired by Dr. J. W. Rowe, *The Common and Systematic Nomenclature of Cyclic Diterpenes* Forest Products Laboratory, USDA, Madison, Wis. (1968, with Addenda and Corrigenda, February 1969).