

EXPERIMENTAL

Chromatography. Me-esters were analyzed by GLC as previously described [8]. For GC-MS, columns and conditions were essentially the same except when ozonolysis products were analyzed. In these instances, a precolumn containing palladium chloride was used with H₂ as the carrier gas [9, 10]. Initially, the catalyst reduced components to their carbon skeletons; however, injection of 5–10 µl of CS₂ adjusted the catalyst activity so that ozonides were reduced to aldehydes. HPLC was carried out on a preparative scale (25 mg injections) with the following columns and solvent systems: μ -Porasil, 1 ft $\times$ $\frac{1}{4}$ in. OD, and hexane-Et₂O (9:1); μ -Bondapak C₁₈, 2 (1 ft $\times$ $\frac{1}{4}$ in. OD) (Waters Assoc.), and MeOH-H₂O (3:1). For column chromatography, a 50 $\times$ 1.5 cm column was packed with 25 g of 60–200 mesh Hi-Florisil. Esters (ca 2 g total) were eluted with 1 l. hexane followed by 1 l. of hexane-Et₂O (9:1).

Spectral analysis. For GC-MS, the GC was coupled to the MS through a jet-type separator. The computerized data acquisition-reduction system has been detailed elsewhere [11]. PMR spectra were measured in CDCl₃ and IR spectra in CS₂. To permit comparison with the data of ref [7], ORD curves were obtained as hexane solns.

Sample preparation. Oil was extracted from the ground seeds with petrol (bp 35–60°), and the Me esters prepared by NaOMe transesterification [12]. Hydrazine reduction was carried out in EtOH [5]. Samples were ozonized in CH₂Cl₂ [13] and injected directly into the GC-MS system without the addition of triphenylphosphine. For location of epoxy groups, derivatives were prepared by treatment with BF₃/MeOH followed by silylation [6].

Acknowledgements—F. R. Earle grew and harvested the *C. conyzaefolia* seeds from a collection originally received from the USDA Plant Introduction Station, Chico, California. D. Weisleder provided the PMR spectra and R. G. Powell the ORD measurements.

REFERENCES

1. Mikolajczak, K. L., Smith, C. R., Jr., Bagby, M. O. and Wolff, I. A. (1964) *J. Org. Chem.* **29**, 318.
2. Tallent, W. H., Cope, D. G., Hagemann, J. W., Earle, F. R. and Wolff, I. A. (1966) *Lipids* **1**, 335.
3. Earle, F. R. (1970) *J. Am. Oil Chem. Soc.* **47**, 510.
4. Miwa, T. K. (1963) *J. Am. Oil Chem. Soc.* **40**, 309.
5. Kleiman, R., Spencer, G. F., Tjarks, L. W. and Earle, F. R. (1971) *Lipids* **6**, 617.
6. Kleiman, R. and Spencer, G. F. (1973) *J. Am. Oil Chem. Soc.* **50**, 31.
7. Powell, R. G., Smith, C. R., Jr. and Wolff, I. A. (1967) *Lipids* **2**, 172.
8. Plattner, R. D., Spencer, G. F. and Kleiman, R. (1975) *Lipids* **10**, 413.
9. Plattner, R. D., Spencer, G. F. and Kleiman, R. (1976) *Lipids* **11**, 163.
10. Beroza, M. and Sermiento, R. (1966) *Anal. Chem.* **38**, 1042.
11. Spencer, G. F., Plattner, R. D. and Powell, R. G. (1976) *J. Chromatog.* **120**, 335.
12. Miwa, T. K., Earle, F. R., Miwa, G. C. and Wolff, I. A. (1963) *J. Am. Oil Chem. Soc.* **40**, 225.
13. Kleiman, R., Spencer, G. F., Earle, F. R. and Wolff, I. A. (1969) *Lipids* **4**, 135.

Phytochemistry, 1977, Vol. 16, pp. 284–285, Pergamon Press, Printed in England.

LES MONOTERPENES DE *CONOCEPHALUM CONICUM*, *FRULLANIA TAMARISCI* ET *PORELLA PLATYPHYLLA**

CLAUDE SUIRE
et

GUY BOURGEOIS

Laboratoire de Botanique, Université de Bordeaux I, Avenue des Facultés—33405 Talence Cedex, France

Laboratoire de Chimie appliquée, Université de Bordeaux I, 351, cours de la Libération—33405 Talence Cedex, France

(Received 28 July 1976)

Key Word Index—*Conocephalum conicum*; *Frullania tamarisci* ssp. *tamarisci*; *Pellia epiphylla*; *P. fabbroniana* f. *furcigera*; *Porella platyphylla*; Hepaticae (liverworts); Bryophytes; essential oil; monoterpenes.

Des sesquiterpènes ont été mis en évidence dans les essences extraites de nombreuses Hépatiques [1]; des monoterpènes n'ont été identifiés que chez cinq espèces [2–5], dont *Conocephalum conicum* [3].

Conocephalum conicum (L.) Dum. (Marchantiales), *Pellia epiphylla* (L.) Corda et *P. fabbroniana* Raddi f. *furcigera* (Hook.) Mass. (Metzgériales), *Frullania tamarisci* (L.) Dum. ssp. *tamarisci* Hatt. et *Porella platyphylla*

(L.) Lindb. (Jungermanniales) ont été récoltés dans le SW de la France (Dordogne, Gironde). Des échantillons ont été déposés dans l'Herbier de Bryophytes du Museum National d'Histoire Naturelle, Laboratoire de Cryptogamie, 12 rue de Buffon, 75005 Paris, France.

Les échantillons (100–200 g poids frais) sont triés, lavés et séchés 24 hr à température ambiante, puis broyés en présence de *n*-pentane distillé, chromatographiquement pur. Après 48 hr de macération à l'abri de la lumière, l'extrait (environ 1 l) est chromatographié sur colonne d'alumine neutre (150 g). La fraction éluée par le pentane (2 l) est conc. puis étudiée par GC-MS. Les monoterpènes sont identifiés par comparaison de leurs spectres de

* Note 4 de la série 'Les essence extraites du thalle des Hépatiques', 3: *Rev. Bryol. Lichénol.* (à paraître).

Tableau 1. Résultats en % de la fraction monoterpènes de l'extrait total

	<i>Conocephalum conicum</i>	<i>Frullania tamarisci</i>	<i>Porella platyphylla</i>
α -pinène	0,1	11,6	3,7
camphène	2,5	8,4	15,0
β -pinène		36,0	
sabinène	64,3 [3]		0,7
myrcène	4,2		
α -terpinène	6,0		44,1
limonène	4,7 [3]		4,3
β -phellandréne	1,5		14,0
γ -terpinène	11,5 [3]		
<i>p</i> -cymène	0,5 [3]		2,9
terpinolène	3,9 [3]		1,0
monoterpènes non identifiés	0,8	44,0*	14,3†
% monoterpènes mono + sesqui.	66,0	2,3	70,0

[3]: composés précédemment identifiés par IR. * Les difficultés d'identification sont accrues par la faible teneur de l'essence en monoterpènes. † L'un des deux monoterpènes non identifiés représente 14,2% de la fraction monoterpènes. *m/e* 93 (100%), 91 (30), 77 (27), 136 (M^+ , 17), 92 (17), 41 (10), 39 (9).

M avec ceux d'échantillons authentiques, obtenus par introduction directe.

Les résultats sont donnés dans le Tableau 1. Il n'a pas été mis en évidence de monoterpènes dans les extraits des deux *Pellia* étudiés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

GLC: colonne 1/8' $\times$ 2 m, 10% Carbowax 20 M/Chromosorb W 60–80 meshs. He 25 ml/min. temp. inject. 200°. Isotherme 70°, 10 min. temp. programmée 70–160° à 3°/mn. Séparateur type Biemann (temp. 200°) couplé à AEI MS 12, temp. source 180° 70 eV. Les principales caractéristiques MS des monoterpènes identifiés sont en accord avec la litt., en part. [6].

RÉFÉRENCES

1. Suire, C. (1975) *Rev. Bryol. Lichénol.* **41**, 105.
2. Suire, C. (1970) *Le Botaniste* **53**, 125.
3. Gleizes, M., Pauly, G. et Suire, C. (1972) *Le Botaniste* **55**, 339.
4. Matsuo, A., Nakayama, M. and Hayashi, S. (1974) *Z. Naturforsch.* **29c**, 442.
5. Svensson, L. (1974) *Phytochemistry* **13**, 651.
6. Ryhage, R. and Sydow, E. von (1963) *Acta Chem. Scand.* **17**, 2025.

Phytochemistry, 1977, Vol. 16, pp. 285–286, Pergamon Press, Printed in England.

INHALTSSTOFFE DER *LIABUM*-GRUPPE*

FERDINAND BOHLMANN, MICHAEL GRENZ und CHRISTA ZDERO

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

(Eingegangen 28 Juli 1976)

Key Word Index—*Ferreyanthus verbascifolius*; *Liabum eggersii*, *L. floribundum*; *Cacosmia rugosa*; *Munnozia polymnoides*; *Philoglossa mimuloides*; Compositae; new guaianolide.

Pflanzen und Herkunft: *Ferreyanthus verbascifolius* (HBK) R. et B. (Herbar Nr. 6874, Smithsonian Institution), *Liabum eggersii* Hieron (6949), *L. floribundum* Less. (6875), *Cacosmia rugosa* HBK (6903), *Philoglossa mimuloides* (Hieron) H. R. et J. C. (6881) und *Munnozia polymnoides* (DC.) R. et B. wurden von Dr. R. King, Smithsonian Institution, Washington, im Februar 1976 in Ecuador gesammelt.

Von botanischen Gesichtspunkten wird die Abtrennung der *Liabum*-Gruppe von der Tribus Senecioneae vorgeschlagen [1]. Es ist daher interessant, ob die Inhaltsstoffe eine derartige Trennung stützen. Bisher ist nichts über die chemischen Verbindungen dieser Gruppe bekannt. Wir haben daher einige in Ecuador heimische Arten untersucht. Die Wurzeln von *Ferreyanthus verbascifolius* enthalten die bekannten Polyine 1–3 [2]. Die oberirdischen Teile liefern dagegen ein neues Sesquiterpenlacton, bei dem es sich nach dem ^1H -NMR-Spektrum um einen Tiglinsäureester eines Guajanolid handelt. Systematische ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen führen zu der Konstitution und Konfiguration 4.

^1H -NMR-Daten (δ -Werte, TMS als innerer Standard, 270 MHz)

	CDCl_3	$\text{CDCl}_3\text{--C}_6\text{D}_6$ 1:1	<i>J</i> (Hz)
1 β -H	<i>ddd</i> 3,01	<i>ddd</i> 2,64	1 β ,2 α = 9
2 α -H	<i>m</i> 1,87	<i>m</i> 1,56	1 β ,2 β = 9
2 β -H	<i>m</i> 1,87	<i>m</i> 1,56	1 β ,5 α = 9
3 α -H	<i>ddd(br)</i> 2,55		2 α ,2 β = 16
3 β -H	<i>ddd(br)</i> 2,47	<i>ddd(br)</i> 2,28	2 α ,3 α = 8
5 α -H	<i>dd(br)</i> 2,83	<i>dd(br)</i> 2,47	2 α ,3 β = 8
6 β -H	<i>dd</i> 4,05	<i>dd</i> 3,52	2 β ,3 α = 8
7 α -H	<i>dddd</i> 3,22	<i>dddd</i> 2,83	2 β ,3 β ~ 8
8 β -H	<i>ddd</i> 5,07	<i>ddd</i> 4,87	5 α ,6 β = 10
9 α -H	<i>dd</i> 2,33	<i>dd</i> 2,39	6 β ,7 α = 9
9 β -H	<i>dd</i> 2,71	<i>dd</i> 2,13	7 α ,8 β = 9
13-H	<i>d</i> 6,21	<i>d</i> 6,13	7 α ,13 = 3
13-H	<i>d</i> 5,62	<i>d</i> 5,46	8 β ,9 α = 5
14-H	<i>s(br)</i> 5,30	<i>s(br)</i> 5,32	8 β ,9 β = 5
14-H	<i>s(br)</i> 5,11	<i>s(br)</i> 5,06	9,9' = 14
15-H	<i>s(br)</i> 5,05	<i>s(br)</i> 4,85	
15-H	<i>s(br)</i> 4,93	<i>s(br)</i> 4,77	
18-H	<i>qq</i> 6,95	<i>qq</i> 6,88	
19-H	<i>dq</i> 1,85	<i>dq</i> 1,60	
20-H	<i>dq</i> 1,89	<i>dq</i> 1,80	

* 86. Mitt. in der Serie 'Natürlich vorkommende Terpen-Derivate', 85. Mitt. Bohlmann, F. und Ehlers, D., vorstehend.

Die Zuordnung wurde durch systematische Entkoppelung gesichert.