

grown in sterilized silica sand for 7 days on 16 hr photoperiod at 25° and 20° night temp. at 32×10 lx. The cotyledons were removed leaving two primary leaves and the hypocotyls were cut 4 cm below the cotyledonary node. Four uniform cuttings were placed in glass vials containing 5 ml of the specific strength of chemical soln. Phosphate buffer (pH 6.5) was used as control. Roots 3 mm or longer were counted after 6 days of incubation. All experiments were conducted in a completely randomized block design with three replications.

Acknowledgements—The work was financially supported by the Punjab State Government, India.

REFERENCES

1. Gross, D. (1975) *Phytochemistry* **14**, 2105.
2. Shibaoka, H., Anzai, T., Mitsuhashi, M. and Shimokoriyama, M. (1967) *Plant Cell Physiol.* **8**, 647.
3. Paul, A., Bawdekar, A. S., Joshi, R. S., Kulkarni, G. H., Rao, A. S., Kelkar, G. R. and Bhattacharyya, S. C. (1960) *Perf. Ess. Oil Rec.* **57**, 115.
4. Hess, C. E. (1964) *XVI Int. Hort. Cong. Proc.* **4**, 357.

Phytochemistry, 1977, Vol. 16, pp. 786–787. Pergamon Press Printed in England

EINE NEUE DITERPENSÄURE AUS *PERYMENIUM ECUADORICUM**

FERDINAND BOHLMANN und CHRISTA ZDERO

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin D-1000 Berlin 12, Strasse des 17. Juni 135, W. Germany

(Eingegangen 20 August 1976)

Key Word Index—*Perymenium ecuadoricum*; Helianthaceae; Compositae; diterpenes.

Die große Tribus Heliantheae wird in viele Subtribus aufgeteilt [1]. Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der Untersuchung möglichst vieler Gattungen, um festzustellen, wie weit die Art der Inhaltsstoffe mit der Einteilung parallel geht und welche Anhaltspunkte für die teilweise geplante Eingruppierung von Gattungen der früheren Tribus Helenieae sich abzeichnen.

Vertreter der Gattung *Perymenium* (Subtribus Verbesininae) sind bisher noch nicht untersucht worden. Die Wurzeln von *P. ecuadoricum* Blake enthalten das weitverbreitete Pentainen 1, sowie ein komplexes Gemisch mehrerer Diterpene.

Nach sorgfältiger dünnschichtchromatographischer Trennung erhält man die bekannten Verbindungen 2–5. Die polaren Anteile enthalten jedoch noch zwei weitere Säuren, die zusätzlich einen Angelicaesterrest enthalten.

Erst nach Veresterung mit Diazomethan konnten die entsprechenden Methylester in reiner Form isoliert werden. Der weniger polare Ester ist offenbar identisch mit dem Methylester einer aus *Enhydra fluctuans* isolierten Säure [2]. Der polarere Ester enthält einen Sauerstoff mehr. Alle Daten sprechen für das Vorliegen von 9, so daß dem Naturstoff die Konstitution 8 zukommen muß. Wir möchten die Säure Perymeniumsäure nennen.

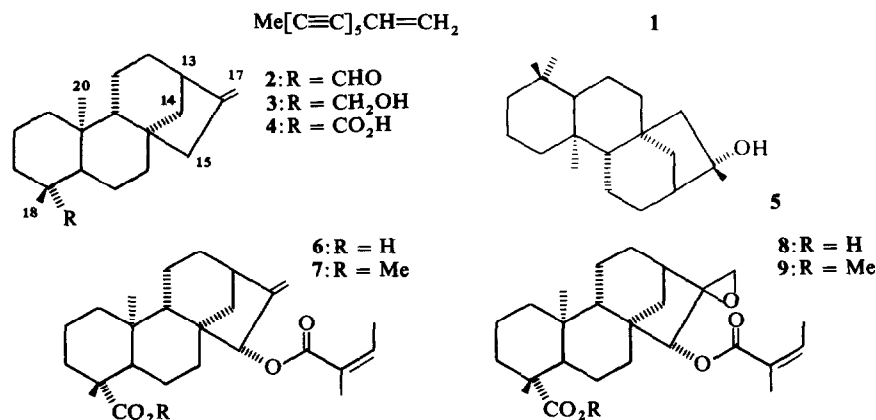
6 haben wir auch aus einer *Silphium*-Art zusammen mit den entsprechenden Isovaleriansäure ester isoliert.

Die oberirdischen Teile enthalten Germacren D [4] sowie 2 und 4.

Diterpene vom Typ 2–5 haben wir auch aus einigen *Verbesina*-Arten isoliert [3]. Allerdings kommen derartige Verbindungen auch in vielen Vertretern, die zu anderen Subtribus gehören, vor.

Weitere Untersuchungen müssen zeigen, ob die speziellen Verbindungen 6 und 8 chemotaxonomische Bedeutung besitzen.

*92. Mitt. in der Serie "Natürlich vorkommende Terpen-Derivate, 91. Mitt. Bohlmann, F. und Zdero, C., *Phytochemistry* **16**, 778.



EXPERIMENTELLES

IR. Beckman IR 9, CCl_4 ; $^1\text{H-NMR}$: Bruker WH 270, δ -Werte, TMS also innerer Standard. MS. Varian MAT 711, 70 eV, Direkteinlaß. Die luftgetrockneten Pflanzenteile extrahierte man bei RT mit Ether-Petrol (1:2) und trennte die erhaltenen Extrakte zunächst grob durch SC (Si gel, Akt. St. II) und weiter durch DC (Si gel, GF 254). Als Laufmittel dienten Ether-Petrol (30–60°) (=E/P)-Gemische. 225 g Wurzeln von *Perymenium ecuadoricum* Blake (Dr. R. King, Herbar Nr. 6959 aus Ecuador) ergaben 0.5 mg 1, 100 mg 2, 100 mg 3, 500 mg 4, 50 mg 5, 50 mg 6 und 20 mg 8 (E/P 1:1). 70 g oberirdische Teile lieferten 20 mg Germacren D, 10 mg 2 und 30 mg 4. Die Fraktionen, die 6 und 8 enthielten, veresterte man mit Diazomethan in Ether und trennte die erhaltenen Ester durch DC (E/P 1:3).

Perymeniumsäuremethylester (9). Zähes, farbloses Öl. IR: CO_2R 1730, 1155 (axialer Ester); $\text{C}=\text{CCO}_2\text{R}$ 1720, 1650 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$: $s(\text{br})$ 4.79 (15-H); d 3.12 und 2.77 (17-H, $J = 6$); s 0.87 (20-H), s 1.18 (18-H); qq 6.04 ($J = 7, 1$), dq 1.98 (3H,

$J = 7, 1$), dq 1.91 (3H, $J = 1, 1$) (Angelicat). MS: $\text{M}^+ m/e$ 430.272 (5%) (ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{O}_5$ 430.272); $-\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 347(6); $\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}^+$ 83 (100).

$$[\alpha]_{24}^{25} = \frac{589 \ 578 \ 546 \ 436 \text{ nm}}{-54 \ -55 \ -63 \ -99^\circ} (c = 1.28, \text{CHCl}_3)$$

Anerkennung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Dr. R. King, Smithsonian Institution, Washington, für die Beschaffung des Pflanzenmaterials.

LITERATUR

1. Stuessy, T. F. (1975) *Biology and Chemistry of Compositae*, Symposium Reading.
2. Pakrashi, S. C., Dastidar, P. P. G. und Ali, E. (1971) *Indian J. Chem.* 9, 84.
3. Bohlmann, F. und Zdero, C. (1976) *Phytochemistry* 15, 1310.