

Identifizierung eines Wachstuminhibitors (4-Hydroxy-Acetophenonrest) aus männlichen Fichtenblüten (*Picea abies* (L.) Karst.)

Von E. SCHINDLBECK

Institut für Forstpflanzenzüchtung, Samenkunde und Immissionsforschung der Forstlichen Forschungsanstalt München

(Eingegangen Oktober 1977 / Juni 1978)

Zusammenfassung

Chemische und biologische Untersuchungen (GC, NMR, MS, Biostest) mit einem Extrakt aus männlichen Fichtenblüten zeigten, daß mit ziemlicher Sicherheit ein 4-Hydroxy-Acetophenonrest die Ursache für den berichteten Hemmeffekt dieses Extraktes auf vegetatives Wachstum¹ ist.

Die Ergebnisse der Biostests zeigen, daß es für die Hemmintensität zwar eine Rolle spielt, an welche Molekülart und über welche Bindungsform (Ester, Glucosid) dieser Rest gebunden ist, wichtig für die Hemmwirkung an sich scheint aber vor allem seine eigene spezifische Struktur zu sein.

Bestätigt wird dies dadurch, daß der HAP-Rest in allen Fällen, in denen er vorlag (als Phenol, Ester oder Glucosid), hemmaktiv war.

Schlagworte: Identifizierung, Wachstuminhibitor, 4-Hydroxy-Acetophenonrest, männliche Fichtenblüten, *Picea abies* (L.) KARST.

Summary

Chemical and biological experiments carried out with an extract from male flowers of Norway spruce (based on GC, MS, NMR and bio-assays) with rather a certainty proved a derivate of 4-Hydroxy-Acetophenone (HAP) to be responsible for the inhibitory effect of the extract to vegetative growth the way already reported¹.

The results of bio-assays showed the species of a molecule and the way it is linked to this inhibitor (ester, glucoside) to play a rôle as to the degree of inhibition.

The inhibitory quality generally appears to be due to the specific structure of the HAP residue.

This is confirmed by this structure being inhibitory active in all compounds containing it and being applied in bio-assays (phenole, ester, glucoside).

Key words: Identification, Growth Inhibitor, 4-Hydroxy-Acetophenone Residue, Male Flowers, *Picea abies* (L.) KARST.

1. Einleitung

Das vegetative Wachstum von Fichtenkeimlingen kann im Biostest durch Applikation eines Extraktes aus männlichen Fichtenblüten wirksam gehemmt werden.¹

Eine etwaige Beteiligung eines ähnlichen Hemmeffektes an der aus forstlicher Sicht interessierenden Morphogenese von Fichtenblüten könnte experimentell untersucht werden, wenn die auf Keimlingen hemmend wirkende Extraktkomponente in größeren Mengen zu Freilandversuchen an blühreifen Bäumen verfügbar wäre.

Die Synthese größerer Mengen an Inhibitor setzt jedoch die Kenntnis seiner chemischen Struktur voraus.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich aus diesen Überlegungen heraus mit der Ermittlung der Struktur dieses Inhibitors.

2. Methoden

2.1 Die Extraktherstellung erfolgte nach Lit. 1. Blütenmaterial

Herkunft aus Siegendorf (Adlgaß) bei Traunstein (1300 m). Die Ernte der noch nicht abgeblühten Blüten erfolgte mit

den Zweigen am 14. 5. 76 an frisch gefällten Mutterbäumen. Die Zweige mit Blüten wurden nach ca. 5 h Transport (10.—20°) in einer Tiefkühltruhe einige Tage eingefroren. Die Blüten wurden dann von den Zweigen abgenommen und bis zur späteren Aufarbeitung am 11. 10. 76 bei —20° aufbewahrt.

Aus 531 g Blütenmaterial wurden in der beschriebenen Weise¹ 113 mg saurer Extrakt erhalten. 41,19 mg des sauren Extraktes ergaben 18,3 mg methylierten Extrakt,² der im folgenden untersucht wurde.

2.2 Gaschromatographie (GC)

Bedingungen: 1.5 m Glassäule, Ø_i 2 mm, Träger war Gaschrom Q (80—100 mesh), beladen mit 20% DC 200, Viskosität 200—1000 cstk. (WGA). N, 30, H, 40, O, 300 ml/Min. FID 230°, Injektor 215°. Heizprogramm Säule: Von 50° mit 16°/Min. auf 190° aufgeheizt, weiterer Betrieb isotherm bei 190°. Konditionierung der Säule: Mit 1°/Min. auf 200° aufgeheizt, 24 h ausgeheizt. Substanzmengen: 5—45 µg/0,5 µl acetonische Lösung. Relative Retentionszeiten bezogen auf Aceton. Varian Aerograph Series 2800, kombiniert mit Servogor RE 511 (Gaschromatograph und Schreiber).

2.3 Kombinierte Gaschromatographie und Massenspektroskopie (GC/MS)

Es wurde die in 2.2 beschriebene Säule verwendet. MS-Aufnahmebedingungen: Säulenbetrieb isotherm bei 190°, sonst wie in 2.2 beschrieben. Injizierte Substanzmenge: 100 ng/1 µl acetonische Lösung. Separator 200°, Ionenquelle 3 mA, Typ E 7, Elektronenenergie 70 eV, Emission 1 mA. Varian CH 7 A.

2.4 Kernresonanz-Spektroskopie

Aufnahmebedingungen zu den Spektren

Abbildung 5: Lösungsmittel war d₆-Aceton (deuteriertes Aceton), interner Standard war TMS (Tetramethylsilan), Sweepbereich 1200 Hz, Gerät: Bruker WH 90 (90 MHz-Spektrum).

Abbildungen 6 und 7: Lösungsmittel war CDCl₃ (deuteriertes Chloroform), int. Standard war TMS, Sweepbereich 1000 Hz, Gerät: Varian HA 100.

Abbildung 8: Lösungsmittel war d₆-DMSO (deuteriertes Dimethylsulfoxid), int. Standard war TMS, Sweepbereich 1000 Hz, Gerät: Varian HA 100.

Die Synthese der Referenzsubstanz 0-Acetyl-4-Hydroxy-Acetophenon erfolgte nach Lit. 2.

Der Glucosetest wurde nach der Vorschrift zum System S-Glucotest® der Fa. Boehringer, Mannheim durchgeführt (Nachweisgrenze: 3 µg/10 µl).

2.5 Biostests

Ausführliche Beschreibung zur Durchführung, siehe Lit. 1. Ergänzende Angaben:

Es wurden 11 Keimlinge mit 5—40 mm langen Radices je Testansatz eingesetzt und 2 Extremwerte zur Auswertung

jeweils ausgeschieden; im übrigen gilt das in Lit. 1 Gesagte.

Inkubationslösungen:

$0,9 \times 10^{-2}$ M 4-Hydroxy-Acetophenon, bei Raumtemperatur mit Ester gesättigte wässrige Lösungen von 0-Acetyl-4-Hydroxy-Acetophenon bzw. von Diocetylphthalat (beide Lösungen $\leq 10^{-2}$ M) sowie $1,1 \times 10^{-2}$ M Picein. Alle Lösungen zeigten pH 6–7, Kontrolle war Wasser.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Gaschromatographie (GC)

Durch Diazomethanbehandlung wurden zunächst niedermolekulare saure Substanzen des Fichtenblütenextraktes in leicht flüchtige Verbindungen überführt¹. Nach dieser Prozedur wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgedampft.

Es ist anzunehmen, daß bei diesem Vorgang des Abdampfens eine Reihe von leicht flüchtigen Methylestern, evtl. auch -äthern, entfernt wurde, was durch das Ergebnis der Gaschromatographie des neutralen Rückstandes unterstrichen wird.

Das Chromatogramm Abbildung 1 a des 7 Monate gelagerten Extraktes zeigte nämlich im wesentlichen nur drei verbliebene Komponenten, mit steigenden Retentionszeiten als A, B und C bezeichnet.

Die 7 Monate nach Blütenaufschluß und Diazomethanbehandlung im Extrakt nachweisbaren Verbindungen A, B und C waren instabil.

Während A und B eine verhältnismäßig größere Stabilität aufwiesen, lagerte sich C nach weiteren 2 Monaten Lagerung möglicherweise in die Substanz A um (vgl. die relativen Intensitäten der entsprechenden Peaks in den Abb. 1 a und b), oder aber in eine Substanz, die nach der Injektion auf der Säule blieb. C war nach 9 Monaten Lagerzeit jedenfalls nicht mehr nachweisbar.

Nach einer Lagerungszeit von 11 Monaten waren auch die Substanzen A und B nicht mehr zu beobachten. Statt dessen war eine neue Verbindung D entstanden, Abb. 1 c, die die relative Retentionszeit von 4-Hydroxy-Acetophenon (vgl. Abb. 1 d) zeigte.

Die Struktur dieser Verbindung bzw. des entsprechenden einwertigen Restes, im folgenden beide kurz als HAP bezeichnet, zeigt Abbildung 2.

HAP hätte, wenn es im ursprünglichen Extrakt bereits vorgelegen wäre, durch die vorgenommene Diazomethanbehandlung¹ den Methyläther 4-Methoxy-Acetophenon ergeben, der sich lagerzeitunabhängig als stabiler Peak hätte erweisen sollen.

Vermutlich ist HAP (D) als Artefakt aus den instabilen Verbindungen A oder/und B entstanden, wobei A wiederum aus C entstanden sein könnte. Weitere Verbindungen waren unter den angewandten Bedingungen durch GC nicht nachweisbar.

Daß der Artefakt D dem HAP entspricht, wurde anhand massenspektrometrischer Versuche mit dem Blütenextrakt (nach 9 Monaten Lagerzeit) und durch Kernresonanz-Untersuchungen (nach ca. 7–8 Monaten Lagerzeit) bekräftigt (Kap. 3.2 und 3.3).

Auch die im folgenden beschriebenen Ergebnisse von Hemmversuchen mit Fichtenkeimlingen, inkubiert mit Lösungen authentischer Verbindungen wie HAP, dessen Essigsäureester bzw. dessen β -D-Glucosid (Picein), stützten diese Zuordnung (Kap. 3.4).

3.2 Kombinierte Gaschromatographie und Massenspektroskopie (GC/MS)

Diese Versuche wurden mit dem 9 Monate gelagerten Extrakt (Abb. 1 b) durchgeführt.

Um eventuelle Zersetzung- oder Absorptionsprozesse am Separator des Massenspektrometers infolge zu langer Retentionszeiten zu vermeiden, wurde der acetonische Extrakt, der die Verbindungen A und B enthielt, isotherm bei 190° injiziert.

Es ergab sich jedoch qualitativ dasselbe Bild des Ionenstromes (Abb. 3) wie bei Injektionen mit Heizprogramm und

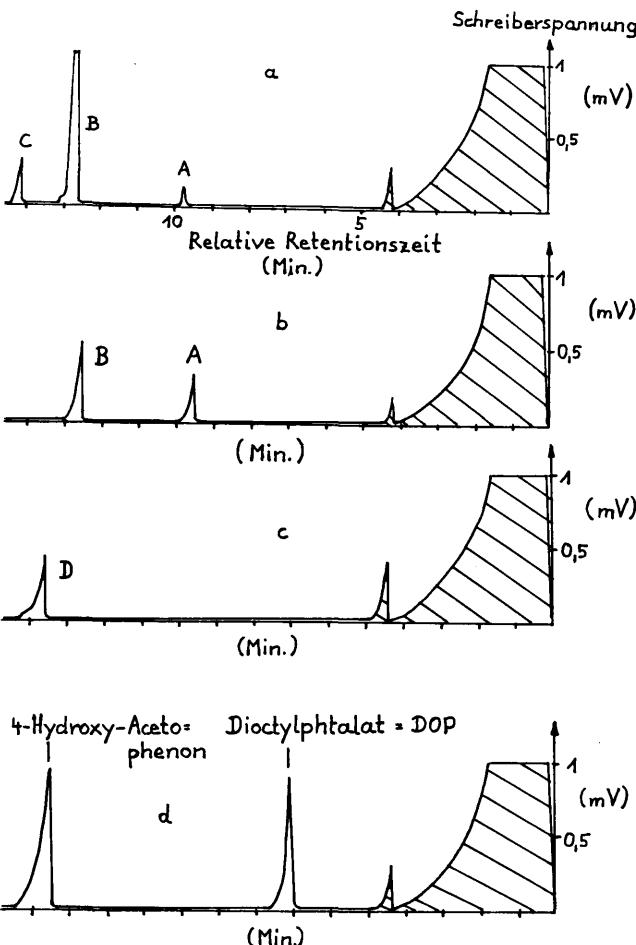


Abb. 1. — Veränderung der Blütenextrakt-Zusammensetzung nach verschiedenen Lagerungszeiten unter Lichtausschluß bei -20° C. GC-Bedingungen siehe Kap. 2.2. a: 7 Monate, b: 9 Monate, c: 11 Monate Lagerzeit. d: Authentische Referenzsubstanzen. Die schraffierten Peaks geben das 99.9% Aceton mit nicht identifizierter Verunreinigung wieder, das als Solvens verwendet wurde.

Change in the composition of the flower extract after various times of storage and under exclusion of light at -20° C. For GC conditions ref. chapter 2.2. a: 7 months b: 9 months c: 11 months time of storage d: Authentic references. Hatched peaks are due to 99.9% acetone used as solvent and a non-identified contamination.

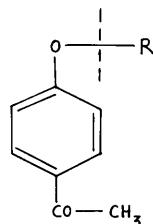


Abb. 2. — Die Struktur von 4-Hydroxy-Acetophenon (HAP) und von dessen Derivaten. R = H: HAP, R = einwertiger organischer Rest: Derivate von HAP.

The structure of 4-Hydroxy-Acetophenone (HAP) and of derivatives of it. R = H: HAP, R = monovalent organic residue: Derivates of HAP.

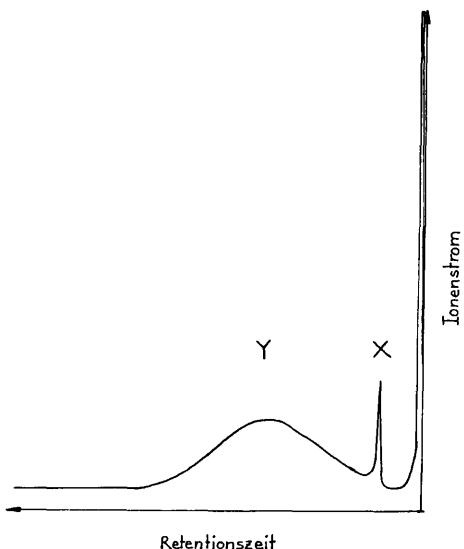


Abb. 3. — Kombinierte GC/MS mit einem 9 Monate gelagerten Extrakt aus Fichtenblüten. Das Bild gibt den Ionenstrom wieder, der nach Auftrennung des Substanzgemisches durch GC und Separator resultierte. Aufnahmebedingungen siehe Kap. 2.3.

Combined GC/MS with an extract of flowers of Norway spruce stored for 9 months. Scheme shows ion current as a result of the mixture's separation by GC and separator. For conditions ref. chapter 2.3.

längerer Retentionszeiten nach Kap. 2.2.

Abbildung 3 zeigt schematisch, daß 2 Substanzen, mit steigenden Retentionszeiten als X und Y bezeichnet, da sie nicht mit A und B aus Abbildung 1 b identisch sind, nachweisbar waren.

Die relativen Retentionszeiten betrugen 1.7 und 2.4 Minuten für X bzw. Y.

Die Massenspektren der Verbindungen X und Y sind in Abbildung 4 wiedergegeben.

X zeigt dasselbe Fragmentierungsschema wie authentisches HAP, es ist daher mit dieser Verbindung identisch.

Y konnte als Diethylphthalat (DOP) identifiziert werden. DOP ist ein Weichmacher von Schliffen und Kunststoffen, der wohl während der Isolation und Aufarbeitung in geringen Mengen als Verunreinigung in den Extrakt gelangte.

Die Abbildungen 1 a—c zeigen beim Vergleich mit Abbil-

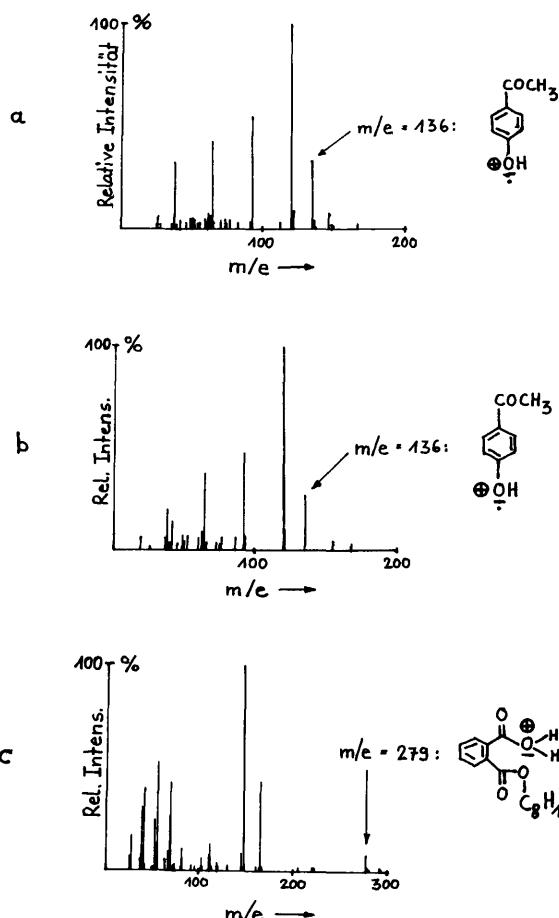


Abb. 4. — Massenspektren der kombinierten GC/MS mit einem 9 Monate gelagerten Fichtenblütenextrakt. Aufnahmebedingungen siehe Kap. 2.3. Die Spektren stammen a: von Peak X, b: von authentlichem HAP und c: von Peak Y. Das Fragmentierungsschema von Y ist identisch mit dem von Diethylphthalat³.

Mass-spectra of the combined GC/MS of an extract of flowers of Norway spruce stored for 9 months. For conditions ref. chapter 2.3. The spectra are due to a: Peak X, b: Authentic HAP and c: Peak Y. Schemes of fragmentation of Y and diethylphthalate = DOP are identical³.

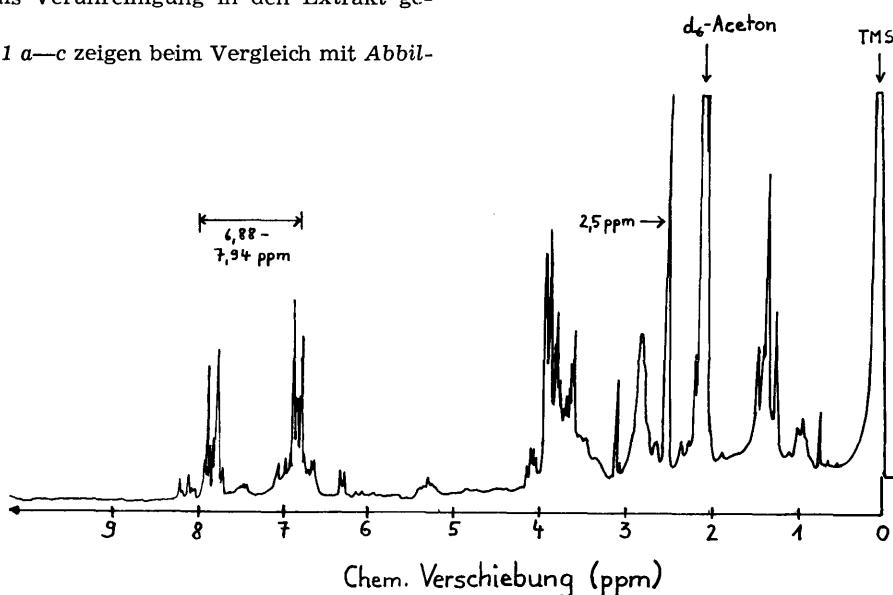


Abb. 5. — NMR-Spektrum des Extraktes nach 7 Monaten Lagerzeit. Aufnahmebedingungen siehe Kap. 2.4.

NMR-spectrum of the extract stored for 7 months. For conditions ref. chapter 2.4.

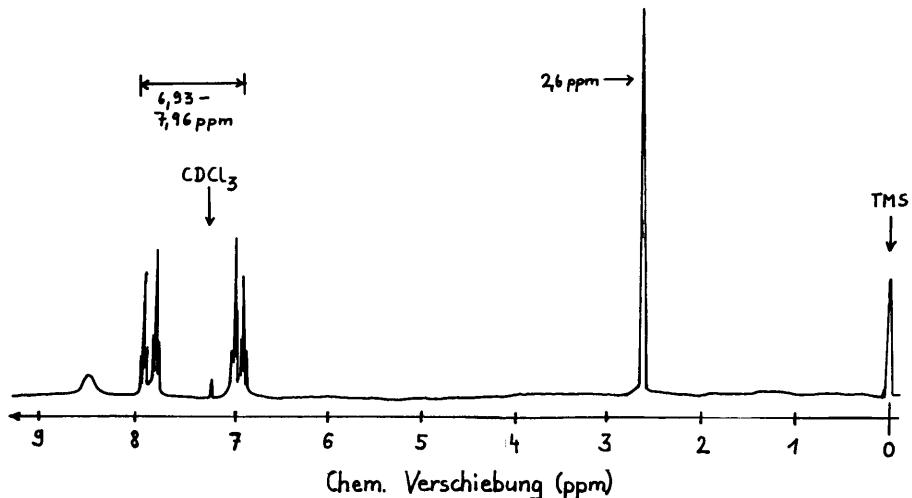


Abb. 6 — NMR-Spektrum von HAP; Aufnahmebedingungen siehe Kap. 2.4.
NMR-spectrum of HAP. For conditions ref. chapter 2.4.

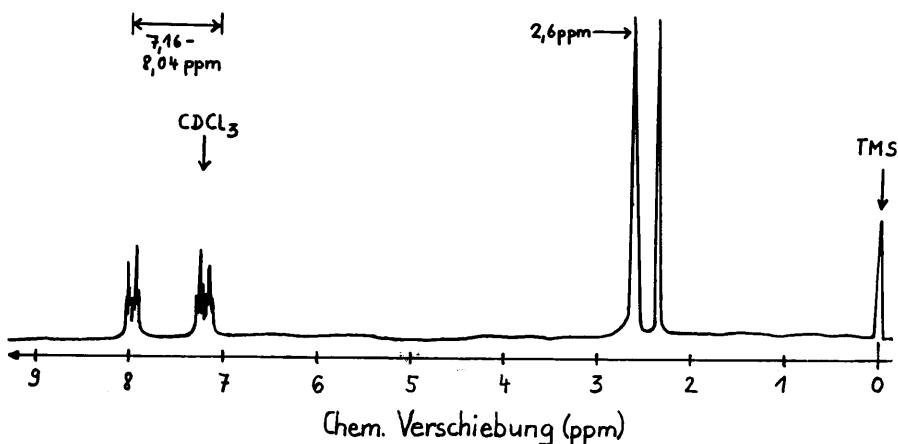


Abb. 7. — NMR-Spektrum von 0-Acetyl-4-Hydroxy-Acetophenon; Aufnahmebedingungen siehe Kap. 2.4.
NMR-spectrum of 0-Acetyl-4-Hydroxy-Acetophenone (Acetyl-HAP). For conditions ref. chapter 2.4.

dung 1 d, daß DOP nur mit der wesentlich empfindlicheren Methode der GC/MS erfaßt wurde.

DOP ist kaum wasserlöslich und beeinflußt nach unseren Erfahrungen den Salat- und Fichtenbiotest nicht; die früher berichtete Hemmwirkung¹ kann daher nicht von DOP herrühren.

An Pflanzorten verrottende Kunststoffe können durch ihren DOP-Gehalt allein die Keimfähigkeit von Fichtensamen nicht beeinflussen.

Da aus Abbildung 1 b hervorgeht, daß weder A noch B die Retentionszeit von HAP (Abb. 1 d) zeigen, ist anzunehmen, daß am Separator durch Zersetzung- oder Umwandlungsprozesse aus A oder/und B das HAP freigesetzt wurde.

Auf die Existenz dieses Strukturelementes in A oder/und B weist Abbildung 1 c hin; hier war nach 11 Monaten Lagerzeit im Extrakt ausschließlich HAP nachweisbar, während sonstige Zersetzungprodukte offenbar auf der Säule zurückgehalten wurden.

3.3 Kernresonanz-Spektroskopie (NMR = nuclear magnetic resonance)

Durch protonenmagnetische Resonanz konnte im 7 Monate gelagerten Extrakt das für den HAP-Rest (Abb. 2)

typische 1,4-substituierte Benzolgerüst (6,88—7,94 ppm) sowie die Acetylgruppe (2,5 ppm) nachgewiesen werden (Abb. 5).

Die Aufspaltung der benzolischen Protonensignale entspricht einem AA'BB'-System, wie es für HAP erwartet wird, die Acetylprotonen erscheinen als Singulett.

Weitergehende Interpretationen sind infolge der Signalvielfalt wenig erfolgversprechend, offensichtlich liegen aber in Übereinstimmung mit Abbildung 1 a mehrere Verbindungen (A, B, C) vor, von denen mindestens eine den HAP-Rest aufweist.

Eine NMR-Untersuchung der Einzelkomponenten A, B, C wurde unterlassen, da die Anreicherung mittels GC, Abb. 1 a, einerseits einen sehr großen Zeitaufwand erfordert hätte, andererseits diese aber durch den relativ großen Substanzbedarf bei der NMR-Analyse notwendig gewesen wäre.

Die Abbildungen 6, 7 und 8 zeigen bei den authentischen Referenzsubstanzen 4-Hydroxy-Acetophenon (HAP), 0-Acetyl-4-Hydroxy-Acetophenon und 4-Acetylphenyl-β-D-Glucopyranosid = Picein dasselbe Strukturelement des HAP-Restes wie der Extrakt (Abb. 5).

Aus den Integralkurven der Abbildungen 6, 7 und 8 ging ferner hervor, daß die Signalintensitäten erwartungsgemäß

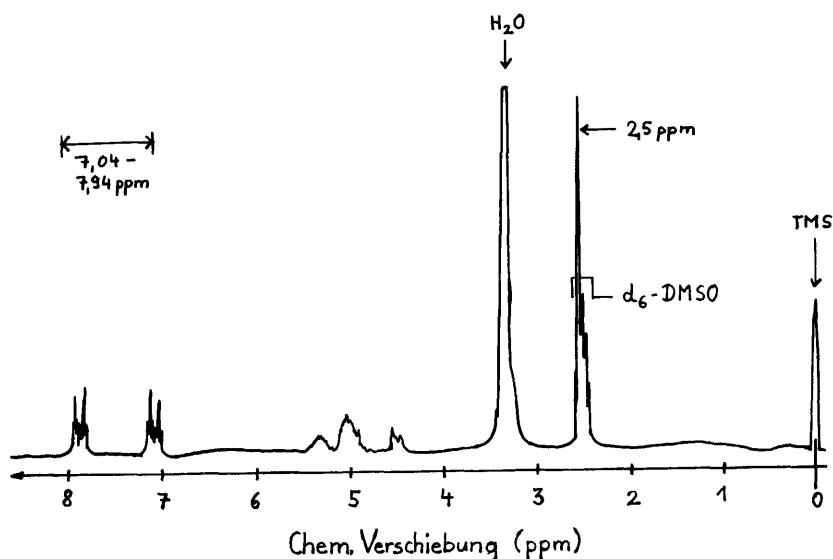


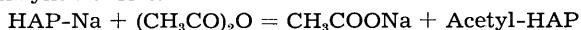
Abb. 8. — NMR-Spektrum von Picein; Aufnahmebedingungen siehe Kap. 2.4.
NMR-spectrum of picein. For conditions ref. chapter 2.4.

der Zuordnung zur jeweiligen chemischen Struktur entsprachen.

Das folgende Schema stellt die chemischen Verschiebungen vergleichend gegenüber.

Substanz	Benzol-H	C-Acetyl-H	Deuterierte Lösungsmittel
Extrakt	6.88—7.94 ppm	2.5 ppm	Deuteroaceton
HAP	6.93—7.96 ppm	2.6 ppm	Deuterochloroform
Acetyl-HAP	7.16—8.04 ppm	2.6 ppm	Deuterochloroform
Picein	7.04—7.94 ppm	2.5 ppm	Deuterodimethylsulfoxid

Die Referenzsubstanz 0-Acetyl-4-Hydroxy-Acetophenon = Acetyl-HAP wurde nach einer Analogvorschrift (HAP 2.4) mit einer Ausbeute von 60% gemäß der folgenden Reaktion synthetisiert:



Ergänzend sind in Abbildung 9 die Strukturen der verwendeten Referenzsubstanzen zusammengefaßt.

Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß Picein, in dem das HAP als Aglykon fungiert, u. a. auch (wie schon aus dem Trivialnamen hervorgeht) aus Coniferen isoliert wurde⁴.

Möglicherweise dient Picein in der Zelle als Transport- oder Depotform für den das vegetative Wachstum hemmenden HAP-Rest (vgl. hierzu Kap. 3.4).

Mit einem enzymatischen Testsystem auf Glucose (Kap. 2.4) konnte nach 11 Monaten Lagerzeit bei Behandlung ei-

ner wässrigen Extraktlösung (die einen unlöslichen Niederschlag zeigte) im Überstand keine Glucose nachgewiesen werden.

Auch Hydrolyseversuche durch Ansäuern (HCl) und Ko-

C-Acetyl-HAP
d6-DMSO
Deuterierte Lösungsmittel

chen (wobei Glucoside in Glucose und Aglykon zerlegt werden) und anschließende Neutralisation mit Natriumacetat erlaubten keinen Glucosenachweis im Extrakt. Der Referenztest mit dem authentischen Glucosid Picein verlief erwartungsgemäß nach der Hydrolyse positiv, damit war die Brauchbarkeit der Nachweismethode bewiesen.

Der HAP-Rest im Extrakt röhrt also offenbar nicht von einem Glucosid her, die Verbindungen A, B und C (vgl. Kap. 3) sind demnach keine Glucoside.

3.4 Biotests mit Fichtenkeimlingen

Zur Testmethode siehe Kap. 2.5.

Aus den Abb 10 a—d geht hervor, daß das kaum wasserlösliche DOP erwartungsgemäß keinerlei Wirkung auf das vegetative Wachstum hatte, während HAP, Picein, Acetyl-HAP ähnlich wie der Blütenextrakt¹, deutlich hemmen.

Acetyl-HAP war so hemmaktiv, daß im Gegensatz zum Kontrollansatz keinerlei Hypokotylausbildung stattfand.

Da der Extrakt auch Spuren von DOP als Verunreinigung enthielt (Kap. 3.2), war eine synergistische Wirkung zwischen dieser Substanz und der ebenfalls darin enthaltenen HAP-Verbindung nicht auszuschließen.

Mischt man jedoch die Inkubationslösungen von HAP und DOP im Volumenverhältnis 1 : 1, so erhält man im Biotest dasselbe Ergebnis wie mit HAP alleine. Es ist daher unwahrscheinlich, daß DOP in früheren Versuchen das vegetative Wachstum nennenswert beeinflußte¹.

3.5 Zur Konzentration des HAP-Restes im Blütensextrakt und Blütengewebe

Da der HAP-Rest das vegetative Wachstum konzentrationsabhängig hemmen oder fördern könnte, gewinnt die

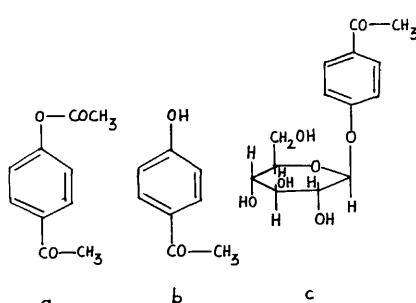


Abb. 9. — NMR-Referenzsubstanzen. a: Acetyl-HAP b: HAP c: Picein. HAP und Picein waren käufliche Präparate.

References in NMR-spectroscopy. a: Acetyl-HAP, b: HAP and c: Picein. HAP and picein were purchasable compounds.

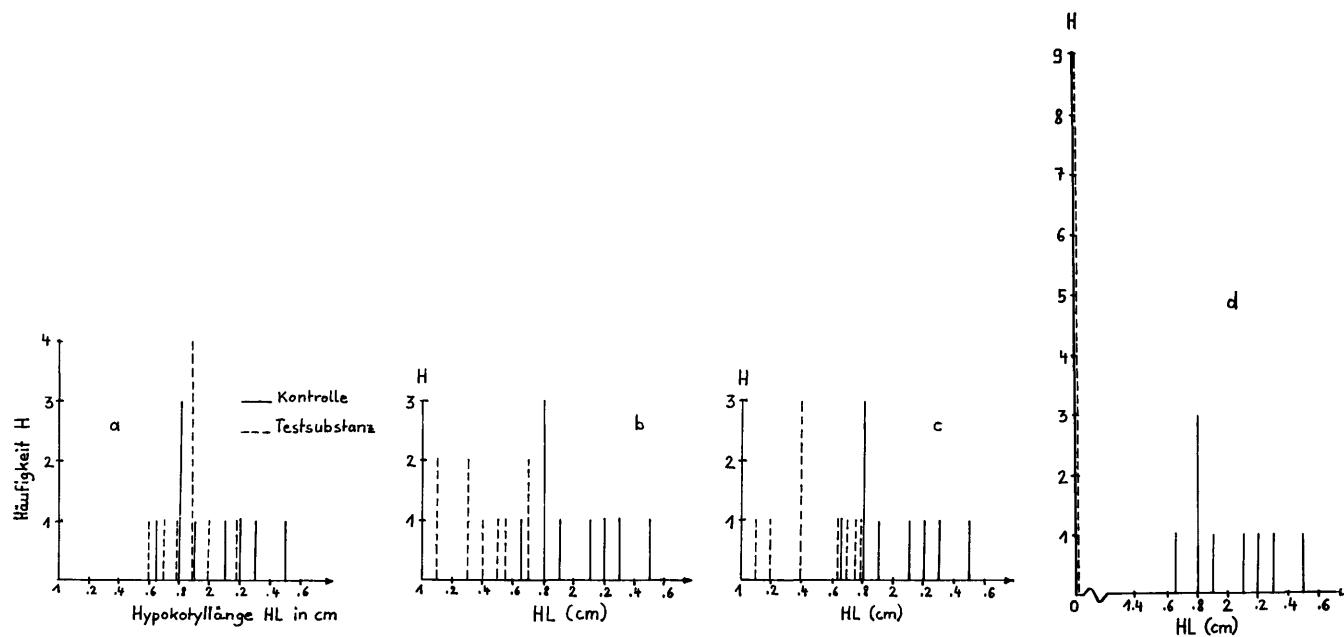


Abb. 10. — Hemmung des vegetativen Wachstums von Fichtenkeimlingen durch HAP, Picein und Acetyl-HAP. a: DOP (kein Effekt) b: HAP c: Picein d: Acetyl-HAP. Einzelheiten siehe Kap. 2.5.

Inhibition of the vegetative growth of seedlings of the Norway spruce by HAP, picein and Acetyl-HAP. a: DOP (no effect) b: HAP c: Picein d: Acetyl-HAP. For details see chapter 2.5.

Frage nach seiner Konzentration im Extrakt und im Blütengewebe grundsätzlich an Bedeutung.

Die Extraktkonzentration an ungebundenem HAP betrug nach den Befunden der GC (Kap. 3) nach 11 Monaten Lagerzeit 3,5 mg HAP/4,5 mg Extrakt (authentisches HAP diente als Bezugssubstanz).

Bleibt eine mögliche Lokalisierung in der Blütenzelle in bestimmten Zellkompartimenten außer acht, und legt man der Berechnung einen durchschnittlichen Wassergehalt der Blüten von ca. 60% zugrunde, wobei das HAP als ungebunden und nur im wasserlöslichen Cytoplasma vorhanden angenommen wird, dann ergibt sich aus den vorliegenden Daten rechnerisch eine physiologische Konzentration von $7,6 \times 10^{-4} M$ HAP in den Blüten.

Die erwähnten Prämissen sowie die unbekannten Ausbeuten der einzelnen Isolierungsschritte erlauben letztlich nur eine derartige Überschlagsrechnung zur Frage nach der Gewebekonzentration des HAP-Restes. Da HAP im Gewebe in gebundener Form vorliegt (vgl. nachstehendes Kapitel), und zur vorliegenden Berechnung der physiologischen Molarität willkürlich das Molgewicht von freiem HAP zur Berechnungsgrundlage gemacht werden mußte, könnte die tatsächliche physiologische Molarität der nativen HAP-Verbindung niedriger liegen als errechnet, nämlich dann, wenn nativ mehrere HAP-Reste an eine Trägermoleköl gebunden sind.

Bezogen auf das eingesetzte Blütenmaterial wurde ein Gehalt von 62 mg HAP/1 kg Blütenmaterial ermittelt.

3.6 Der Einfluß der Lagerungszeit auf die Aussagekraft der beschriebenen Ergebnisse

Aus technischen Gründen konnten die beschriebenen Un-

tersuchungen nur in größeren zeitlichen Abständen nach der Extraktgewinnung durchgeführt werden. Die Ergebnisse nach 7, 9 und 11 Monaten Lagerzeit zeigen, daß der HAP-Rest offenbar infolge der Lagerung als Artefakt aus einer ursprünglich in den Blüten vorhandenen, unbekannten HAP-Verbindung entstanden ist.

Da die im Biostest als Referenzen untersuchten HAP-Verbindungen (Kap. 3.4) das vegetative Wachstum von Fichtenkeimlingen ausnahmslos hemmten, wäre es denkbar, daß auch eine in der lebenden Blütenzelle vorhandene, dem HAP-Artefakt entsprechende native HAP-Verbindung eine derartige Hemmfunktion im Blütenstoffwechsel ausüben könnte.

Die vorliegenden Befunde weisen wohl indirekt auf die Existenz einer nativen, hemmaktiven HAP-Verbindung hin, die Isolation dieser Verbindung und der direkte Nachweis ihrer Hemmaktivität wären indess wünschenswert.

4. Danksagung

Wir danken Herrn Dipl.-Chem. W. RIMROTH, Bayer. Hauptversuchsanstalt für Landwirtschaft, 8050 Freising 12, Herrn Dr. W. SCHÄFER und Fr. G. SCHILD, beide Max Planck-Institut für Biochemie, 8033 Martinsried, für großzügige experimentelle Unterstützung und wertvolle Ratschläge.

5. Literatur

- SCHINDLBECK, W.: Zum Problem der Umstimmung von vegetativ zu generativem Wachstum bei *Picea abies* (L.) Karst. *Silvae Genetica* 26 (2-3): 1977 (im Druck). — 2. SHRINER, R. L., FUSON, R. C., and CURTIN, D. Y.: *Systematic Identification of Organic Compounds*. Wiley & Sons, 5. Auflage, 259, 1965. — 3. Katalog der Firma Varian zur Massenspektroskopie. — 4. Beilsteins Handbuch der organischen Chemie. 31, 226, 1938 (Springer Verlag, Berlin).