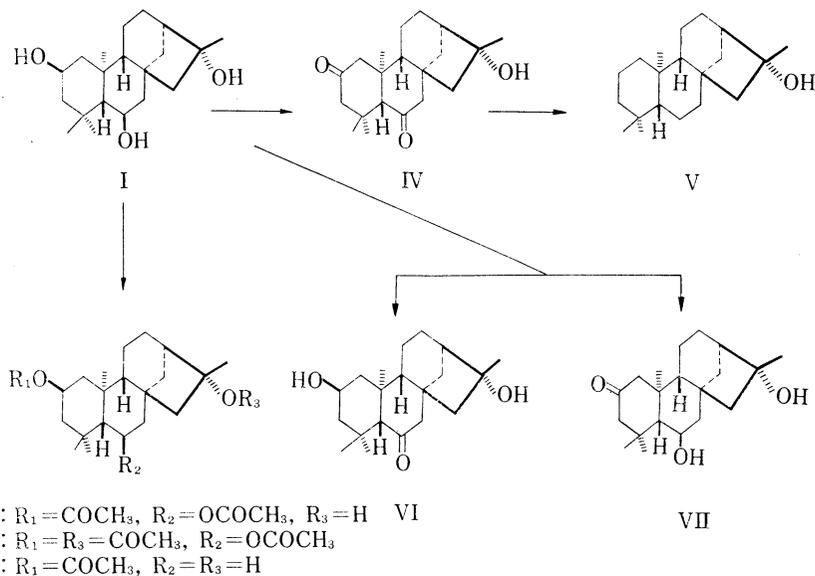


Chemische Untersuchungen über die Inhaltsstoffe von *Pteris cretica* L.

In den vorigen Mitteilungen^{1,2)} haben wir über die Isolierung einiger Diterpen-Verbindungen aus den Rhizomen von *Pteris cretica* L. (Pteridaceae) und deren Struktur-Aufklärung berichtet. Wir haben nun die Struktur eines weiteren Diterpenalkohols (als Substanz C bezeichnet) aufgeklärt.

Substanz C (I), $C_{20}H_{34}O_3$, wurde als farblose Prismen vom Schmp. 235—236° sowie $[\alpha]_D^{25}$: -25° ($c=0.18$, Äthanol) erhalten. Das Infrarot (IR)-Spektrum³⁾ zeigt die Absorptionsbande der Hydroxylgruppen bei 3300 cm^{-1} . (I) gab bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid in Pyridin ein Diacetat (II) $C_{24}H_{38}O_5$, Schmp. 216—219° mit NMR (Kernmagnetische Resonanz)-Signalen³⁾ bei 1.97, 2.00 ppm für zwei Acetylgruppen und IR-Banden bei 3450, 1734, 1717 cm^{-1} , was auf die Anwesenheit einer weiteren Hydroxylgruppe hinweist. Anschliessende Acetylierung von (II) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetate lieferte ein Triacetat (III) $C_{26}H_{40}O_6$, Schmp. 195—198°, dessen IR-Spektrum keine Hydroxylbande mehr aufweist. Im NMR-Spektrum von (III) erscheinen neben den Signalen ($\delta=0.97$, 1.11, 1.19 und 1.58 ppm, je 3H, jedes Singulett) der vier tertiären Methylgruppen und denen ($\delta=1.92$, 2.00 und 2.02 ppm) der drei Acetylgruppen die Signale der Protonen (2H) an den Acetoxygruppen tragenden Kohlenstoffatomen bei 5.10 ppm als komplexes Multiplett. Demnach stellt die Substanz C ein tetracyclisches Diterpenderivat mit zwei sekundären und einer tertiären Hydroxylgruppe dar.

Bei der Oxydation mit Chromtrioxyd-Pyridin-Komplex lieferte (I) ein Diketon (IV), $C_{20}H_{30}O_3$, Schmp. 197—199°, mit IR-Banden 3450 cm^{-1} (OH) und 1710 cm^{-1} (sechsgliedriges Ringketon). Im NMR-Spektrum sind die Signale von vier tertiär gebundenen Methylgruppen



1) C.M. Chen und T. Murakami, *Tetrahedron Letters*, 1971, 1121.

2) C.M. Chen und T. Murakami, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 19, 1495 (1971).

3) Die NMR-Spektren (in $CDCl_3$) wurden im JNM-4H-100 mit TMS als innerem Standard, die IR-Spektren (in KBr) im JASCO-403G von Nihon Bunko aufgenommen.

bei 1.04, 1.10, 1.25 und 1.38 ppm sichtbar. Das Singulett (1H) bei 2.73 ppm ist der an eine Carbonylfunktion gebundenen Methingruppe zuzuordnen, die von zwei vollsubstituierten C-Atomen benachbart ist. Also kommt für die Stellung dieser Ketogruppe C-6- oder C-11-Position in Betracht.

Bei der Huang-Minlon-Hydrierung von Diketon (IV) resultierte Monool (V), $C_{20}H_{34}O_2$, Schmp. 208—210°, $[\alpha]_D^{20}$: -44° ($c=0.2$, $CHCl_3$). Diese Verbindung stimmte jetzt in allen chemischen und physikalischen Daten mit (–)-Kauranol überein.

Durch Oxydation von (I) mit Chromtrioxyd-Pyridin-Komplex in der Kälte (5 Stunden) wurden als Hauptprodukt ein Monoketon (VI), $C_{20}H_{32}O_3$, Schmp. 206—209° mit IR-Banden 3350 cm^{-1} (OH) und 1710 cm^{-1} (CO) und in kleiner Menge ein zweites Monoketon (VII), $C_{20}H_{32}O_3$, Schmp. 187—189° mit IR-Banden 3350 cm^{-1} (OH) und 1710 cm^{-1} (CO) erhalten. Im NMR-Spektrum (in Pyridin- d_5) von (VI) findet sich das Signal des Oxymethin-Protons bei 4.25 ppm als Tripeltriplett ($J_{ax-ax}=11\text{ Hz}$, $J_{ax-äq}=3\text{ Hz}$). Dies lässt bei (VI) auf die C-2-äquatoriale und damit β -ständige sekundäre Hydroxylgruppe schließen. Im NMR-Spektrum von (II) verschiebt sich eines der beiden Singulette der C-4-geminalen Dimethylgruppen gegenüber dem entsprechenden Signal des 2β -Acetoxy, 16α -hydroxy-(–)-kaurans (2β -Acetoxy-(–)-kauranols) (VIII)¹⁾ nach tieferem Feld, während das Signal der C-10-Methylgruppe dabei praktisch unverändert bleibt (vgl. Tabelle). Dies weist bei (I) auf die C-6-Stellung der zweiten sekundären Hydroxylgruppe hin. Weiterhin liegt in (VII) das Signal des Oxymethin-Protons bei 4.18 ppm als Tripeldoublett ($J_{ax-ax}=11\text{ Hz}$, $J_{ax-äq}=4\text{ Hz}$), was für das Vorliegen der C-6-äquatorialen und somit β -ständigen Hydroxylgruppe spricht.

TABELLE. Chemische Verschiebungen (δ -Werte) der Methylgruppen an C-4 und C-10 (in $CDCl_3$)

	C-4-Dimethyl	C-10-Methyl
(–)-Kauranol	0.81, 0.85	1.03
VIII	0.91, 0.93	1.14
II	0.95, 1.08	1.18

Nach diesen Ergebnissen wird der Substanz C die Struktur $2\beta,6\beta,16\alpha$ -Trihydroxy-(–)-kauran (I) zugeordnet.

*Faculty of Pharmaceutical Sciences,
Science University of Tokyo
Ichigaya Funakawaramachi,
Shinjuku-ku, Tokyo*

CHIU-MING CHEN
TAKAO MURAKAMI

Eingangen am 21, September 1972