

**Chemische Untersuchungen über die Inhaltsstoffe von
Helminthostachys zeylanica (L) Hook. I**

Das Rhizom von *Helminthostachys zeylanica* (L) Hook (jap. Name, Miyakojimahanawarabi) der einzigen zur Familie der Helminthostachyaceen gehörenden Farnpflanze, wird in der chinesischen Medizin "Daodi-Ugon" genannt und als Antiphlogistikum und Antipyretikum angewandt. Auf der Suche nach den phenolischen Komponenten des Rhizoms haben wir *u.a.* vier neue Flavonoid-Verbindungen isoliert und ihre Strukturen aufgeklärt. Wir schlagen für diese Substanzen die Namen Ugonin A, B, C und D vor.

Das Rhizom wurde mit Äther extrahiert und der Äther-Extrakt wurde an Kieselgel mit Benzol/Aceton (9:1) vorgetrennt. Die weitere Auftrennung erfolgte mittels präparativer Dünnschichtchromatographie.

Ugonin A (I), $C_{25}H_{26}O_6$ (M^+ 422), wurde aus Aceton/Wasser in gelben Tafeln vom Schmp. 225—226° sowie $[\alpha]_D^{20} +62.5^\circ$ ($c=0.036$, Äthanol) erhalten. Die Ultraviolett (UV)-Daten in Äthanol lauten: 276, 350 nm ($\log \epsilon$ 3.14, 3.37); mit $AlCl_3$ erfolgt bathochrome Verschiebung nach 293, 365 nm; mit Borsäure-Na-Acetat nach 375 nm; mit Na-Acetat keine Verschiebung. Dies deutet auf ein Flavon mit freier C-5-Hydroxylgruppe und *o*-Dihydroxyl-Gruppierung sowie substituierter C-7-Hydroxylgruppe. Das Infrarot (IR)-Spektrum (KBr) zeigt *u.a.* Banden bei 3470 cm^{-1} (OH), 1650 cm^{-1} (konjugierte Ketongruppe) und 1580, 1510 cm^{-1} (Benzol-Kern). Methylierung von (I) mit Diazomethan ergab einen Trimethyläther (II) vom Schmp. 175—176°, $C_{28}H_{32}O_6$, Acetylierung mit Acetanhydrid und Pyridin ein Triacetat (III) vom Schmp. 176—177°, $C_{31}H_{32}O_9$. Im NMR (Kernmagnetische Resonanz)-Spektrum ($CHCl_3-d$) des Trimethyläthers (II) finden sich ein ABM-System für drei aromatische Protonen (7.28 ppm, 1H, Dublett, $J_{H-2',H-6'}=2.5$ Hz; 6.92 ppm, 1H, Dublett, $J_{H-5',H-6'}=8.7$ Hz; 7.40, 7.48 ppm, 1H, Doppeldublett, $J_{H-2',H-6'}=2.5$ Hz, $J_{H-5',H-6'}=8.7$ Hz), das den Protonen im Ring B zugeordnet wird, ein Singulett bei 6.52 ppm, das einem Proton am C-3 zuzuschreiben ist, sowie ein weiteres Singulett bei 6.40 ppm, das einem Proton im Ring A entspricht. Diese spektralen Daten zeigen, dass bei Ugonin A Luteolin (=5,7,3',4'-Tetra-hydroxy-flavon $C_{15}H_8O_6$) als Grundkörper vorliegt. Aus der Summenformel ergibt sich für den noch am Grundkörper verbleibenden Rest $C_{10}H_{18}$. Für die Verknüpfung des Restes mit dem Flavon-Grundkörper dürften das C-7-Hydroxyl und C-6 oder C-8 in Frage kommen.

Die beiden Singulette bei 0.95 ppm (3H) und 1.07 ppm (3H) stammen von den Protonen einer geminalen Dimethylgruppierung. Ein Multiplett im Bereich von 2.60—3.05 ppm (2H, $J_{H-a,H-b}=11.4$ Hz, $J_{H-a,H-c}=11.0$ Hz, $J_{H-b,H-c}=5.0$ Hz) kann den Protonen des AB-Teils eines ABX-Systems zugeordnet werden, währenddem ein Quartett im Bereich von 2.15—2.40 ppm (1H, mit Feinstruktur, $J_{H-a,H-c}=11.0$ Hz, $J_{H-b,H-c}=5.0$ Hz) dem Proton des X-Teils entspricht. Beim Einstrahlen auf das Signal des X-Protons bei 2.29 ppm, verändert sich das Multiplett im Bereich von 2.60—3.05 ppm in ein AB-Quartett ($J_{H-a,H-b}=11.4$ Hz). Auf Grund der chemischen Verschiebungen wurden die Protonen AB der benzyliischen Methylen-gruppe zugeordnet. Die beiden Quartette bei 4.40 ppm (1H, $J=1.5$ Hz, 3.0 Hz) und 4.15 ppm (1H, $J=0.5$ Hz, 3.0 Hz) sind den Methylenprotonen, die auf der einen Seite von einer Methin-gruppe (2.25—2.60 ppm, ein breites Multiplett, das teilweise durch das Signal des Protons c verdeckt ist) und auf der anderen von einem O-Atom am C-7 flankiert sind, zuzuordnen. Diese Zuordnung wird durch Entkopplungsexperimente bestätigt. Wird auf das Signal bei 2.50 ppm eingestrahlt, so vereinfachen sich sowohl das Quartett bei 4.40 ppm als auch das bei 4.15 ppm je zu einem Dublett. Bei der wahrscheinlichsten Konformation beträgt der Winkel zwischen H-d und H-f $\sim 90^\circ$, so dass die Kopplungskonstante $J_{H-d,H-f}$ mit ungefähr 0.5 Hz sehr klein sein muss. Der Winkel zwischen H-e und H-f beträgt $\sim 30^\circ$, aber wegen der Elektronegativität der Substituenten, die gewöhnlich auf die Grösse der Kopplungskon-

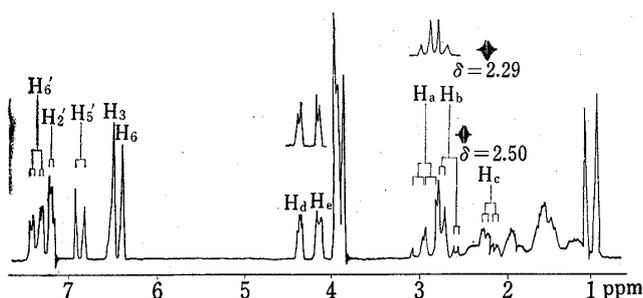
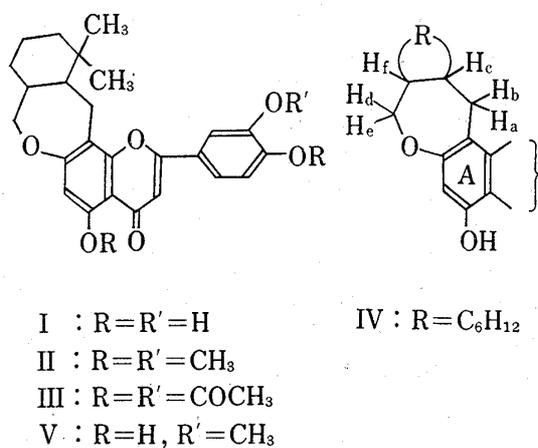
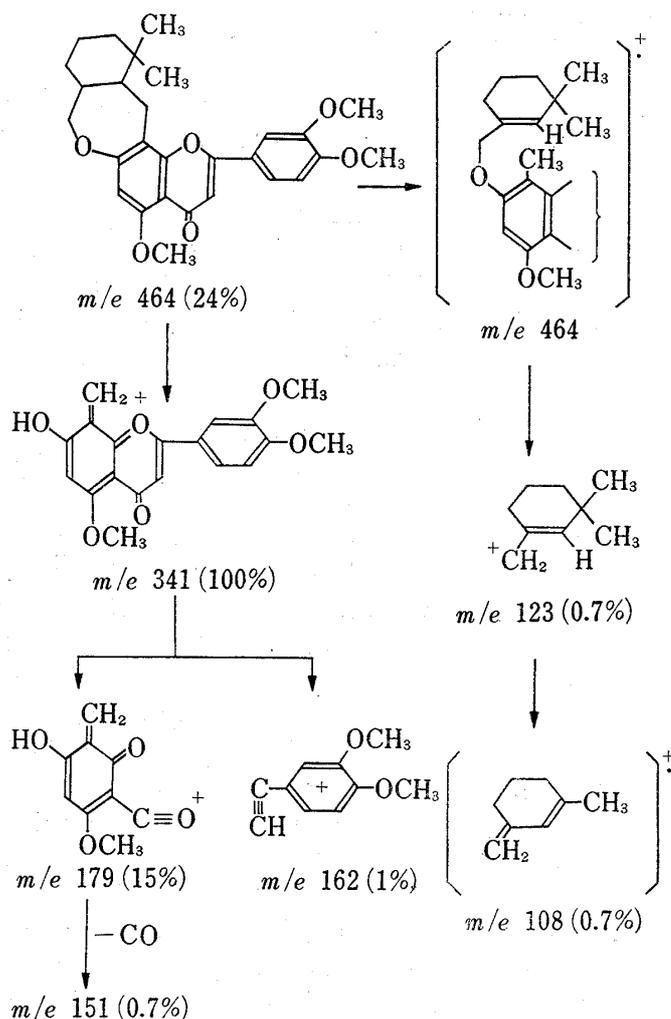


Abb. 1. NMR-Spektrum des Ugonin A-Trimethyläthers in $\text{CHCl}_3\text{-}d$ bei 100 MHz



Schema 1



Schema 2. Massenspektrometrischer Zerfall des Ugonin A-Trimethyläthers (Prozentangaben bezogen auf den Basispeak)

stanten einwirkt,¹⁾ scheint die Kopplungskonstante $J_{H-e, H-f}$ mit 1.5 Hz sehr klein zu sein. Wider Erwarten ist die geminale Kopplungskonstante $J_{H-d, H-e}$ mit 3.0 Hz sehr klein.²⁾

Die Signale von drei Methoxygruppen erscheinen bei 3.87, 3.95 und 3.96 ppm als drei Singulette. Bei Verwendung von deuteriertem Benzol (C_6D_6) als Lösungsmittel³⁾ werden drei Singulette nach höherem Feld (3.28, 3.31 und 3.38 ppm) verschoben. Diese beachtliche diamagnetische Verschiebung bedeutet, dass sich in ortho-Stellung zu drei Methoxygruppen je ein Proton befinden muss.

Mit diesen Daten lässt sich für Ugonin A die folgende Teilstruktur (IV) schreiben. Da der Rest R (C_6H_{12}) eine geminale Dimethylgruppierung enthält, aber keine olefinische Doppelbindung, bildet der Rest R zusammen mit CH_c und CH_f einen sechsgliedrigen Ring.

Aus diesen Befunden und biogenetischen Gründen kann für Ugonin A die Struktur (I) vorgeschlagen werden.

Die im Massenspektrum des Trimethyläthers (II) auftretenden Bruchstücke sind ebenfalls mit der vorgeschlagenen Struktur vereinbar (Schema 2) und bestätigen sie.

1) H. Booth: *Tetrahedron Letters* (London), 1965, 411.

2) Für die Interpretation dieses Spektrums wurde die Ausgleichsrechnung nach der «trial and error» Methode durchgeführt und es wurde eine gute Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten für die Intensitäten der Linien innerhalb des Methylenprotonensignals gefunden.

3) A. Pelter, R. Warren, J.N. Usmani, M. Ilyas und W. Rahman: *Tetrahedron Letters* (London), 1969, 4259; A. Pelter, R. Warren, K.K. Chexal, B.K. Handa und W. Rahman: *Tetrahedron*, 27, 1625 (1971).

Ugonin B, $C_{26}H_{28}O_6$ (M^+ 436) wurde aus Benzol/Essigsäureäthylester als gelbe Nadeln vom Schmp. 252—254° sowie $[\alpha]_D^{25} +196.0^\circ$ erhalten. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt Absorptionsbanden bei 3450 cm^{-1} (OH), 1647 cm^{-1} (konjugierte Ketongruppe) und 1600, 1560 cm^{-1} (Benzol-Kern). Ugonin B enthält eine Methoxygruppe (NMR-Spektrum: 3.85 ppm, 3H, Singulett) und lieferte einen Dimethyläther der Summenformel $C_{28}H_{32}O_6$ vom Schmp. 175—176°, der in allen untersuchten Eigenschaften mit dem Trimethyläther von Ugonin A identisch war. Also handelt es sich bei Ugonin B um einen Monomethyläther von Ugonin A. Die UV-Daten in Äthanol lauten: 276, 350 nm (log 3.14, 3.27); mit $AlCl_3$ erfolgt bathochrome Verschiebung nach 290, 366 nm; mit Na-äthylat nach 411 nm; aber mit Borsäure-Na-acetat keine Verschiebung. Nach diesen Befunden kommt die C-3'-Stellung für die Methoxygruppe in Betracht.

Damit ist für Ugonin B die Struktur (V) bewiesen.

Pharmazeutisches Institut der
Naturwissenschaftlichen Universität
(Tokio Rika Daigaku)
Ichigaya Funakawa-machi,
Shinjuku-ku, Tokio, 162 Japan

TAKAO MURAKAMI
MASAO HAGIWARA
KATSUMI TANAKA
CHIU-MING CHEN

Eingegangen am 14, April 1973

[Chem. Pharm. Bull.
21(8)1851—1852(1973)]

UDC 547.814.5.02 : 581.192

Chemische Untersuchungen über die Inhaltsstoffe von *Helminthostachys zeylanica* (L) Hook. II¹⁾

In der vorangehenden Mitteilung¹⁾ haben wir über die Isolierung von vier Flavonoidverbindungen (Ugonin A, B, C und D) und die Strukturen von Ugonin A und B berichtet. Hier wird die Identifizierung von Ugonin C und D beschrieben.

Ugonin C (I), $C_{21}H_{20}O_6$ (M^+ 368) wurde aus Benzol/Aceton in gelben Nadeln vom Schmp. 236—237° (Zers.) sowie $[\alpha]_D^{25} -15.1^\circ$ ($c=0.19$, MeOH) erhalten. Das Infrarot (IR)-Spektrum (KBr) zeigt *u.a.* Banden bei 3450 cm^{-1} (OH), 1650 cm^{-1} (konjugierte Ketongruppe) und 1610, 1560, 1510 cm^{-1} (Benzol-Kern). Die Ultraviolett (UV)-Daten in Äthanol lauten: 273, 309, 364 nm (log ϵ 4.17, 3.96, 4.01); mit $AlCl_3$ erfolgt bathochrome Verschiebung nach 284, 346, 411 nm; mit Na-Äthylat nach 273, 411 nm (stabil), aber mit Na-Acetat keine Verschiebung. Im NMR-Spektrum (Pyridin- d_5) von (I) erscheinen das Signal (3H) einer Methoxygruppe bei 4.00 ppm und im Aromatenbereich ein A_2B_2 -System der vier aromatischen Protonen (7.40 ppm, 2H, Dublett; 8.25 ppm, 2H, Dublett; $J=8.75$ Hz), die den Protonen im Ring B zugeordnet werden, sowie auch ein Singulett (6.59 ppm, 1H) eines Protons im Ring A. Im NMR (Kernmagnetische Resonanz)-Spektrum ($CDCl_3$) eines Trimethylsilyläthers von (I) erscheint ein Singulett einer Methoxygruppe bei 3.83 ppm, das aber beim Wechsel von $CDCl_3$ zu deuteriertem Benzol (C_6D_6) als Lösungsmittel keine Verschiebung (3.83 ppm) zeigt. Diese spektralen Daten zeigen, dass es sich bei Ugonin C um ein Derivat von 5,7,4',-Trihydroxy-3-methoxy-flavon handeln muss, das zusätzlich noch einen weiteren Rest C_5H_{10} enthält.

(I) lieferte bei der Methylierung mit Diazomethan einen Dimethyläther (II), $C_{23}H_{24}O_6$, Schmp. 179—180°, in dessen NMR-Spektrum ($CDCl_3$) sich zwei Singulette bei 1.30 und 1.55

1) I. Mittel: T. Murakami, M. Hagiwara, K. Tanaka und C.M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 21, 1849 (1973).