

TABLE I. Oxidation Reactions with Peracid Resin (II)

No.	Substrate	Peracid (II) Mol. eq.	Solvent ^{a)}	Temp. (°C)	Time (hr)	Product	Yield (%)
1	N,N-Dimethylaniline	1.1	M	0	1	N-oxide	q ^{b)}
2	Nicotine	1.1	M	rt ^{c)}	9	mono-oxide dioxide	37 32
3	Nicotinic acid	1.5	M	rt	24	N-oxide	q
4	Styrene	2.0	D	40	11	epoxide	q
5	<i>t</i> -Stilbene	2.0	D	40	30	epoxide	q
6	Triphenylethylene	2.0	D	40	60	epoxide	81
7	Tetraphenylethylene	2.0	D	40	60	epoxide	26
8	Cholesteryl acetate	2.0	D	rt	26	epoxides $\alpha: \beta=2:1$	q
9	Undecylenic acid	2.0	D	40	11	epoxide	q
10	Thioanisole	1.1	M	0	0.6	sulfoxide sulfone	86 ^{d)} 14

a) M=methanol, D=dioxane b) q=quantitative yield c) rt=room temperature d) relative yield

substrates have carboxyl groups, it is usually difficult to isolate oxidation products free from contamination due to reagents. In oxidation with II, just filtration gives almost pure products (No. 3 and 9). This is one of principal advantages of II.

On the other hand, an attempted selective α -epoxidation of cholesteryl acetate, expected from the bulkiness of the reagent, was unsuccessful and a result similar to that in oxidation with III was obtained (No. 8). Stepwise oxidation of nicotine (No. 2) and thioanisole (No. 11) was also quite difficult.

Although the peracid resin (II) has some defects for selective oxidation, it can be expected to be a useful reagent in synthetic organic chemistry, because of its sufficient reactivity and stability. Finally, in these experiments the recovered carboxylic acid resin (I) could be easily recycled to the peracid form (II).

Faculty of Pharmaceutical Sciences
Hokkaido University
Kita-12 Nishi-6 Kita-ku, Sapporo

KEN-ICHI HIRAO
OSAMU SETOYAMA
TAKAKO SAITO
OSAMU YONEMITSU

Received July 15, 1974

[Chem. Pharm. Bull.]
22(11)2758-2761(1974)

UDC 547.91.02 : 581.192

**Pterosin Q und Pterosid Q aus *Pteris oshimensis* HIERON. und
Histiopteris incisa (THUNB.) J. SMITH¹⁾**

In Fortführung unserer chemischen und chemotaxonomischen Untersuchungen der Gattung *Pteris*, analysierten wir *P. oshimensis* HIERON. (jap. Name: Hachijoshidamadoki). Die oberirdischen Teile dieser Pflanzen wurden mit Methanol heiss extrahiert und der Extrakt

1) Chemische und chemotaxonomische Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen V. Mitteil., IV. Mitteil.: T. Murakami, T. Satake, M. Tezuka, K. Tanaka, F. Tanaka und C.M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 22, 1686 (1974).

wurde in Wasser aufgenommen und nach einander mit CHCl_3 , Essigsäureäthylester und *n*-Buthanol ausgeschüttelt. Die Essigsäureäthylester-Schicht lieferte bei der Behandlung mit aktiver Kohle und der anschliessenden präparativen Dünnschichtchromatographie an Kieselgel mehrere Sesquiterpene, die zum Indan-1-on-Typ gehören. Von diesen haben wir neben dem kürzlich von Natori und Mitarb. aus den jungen Blättern von *Pteridium aquilinum* var. *latiusculum* isolierten Pterosin N²⁾ zwei neue Sesquiterpene isoliert, die wir als Pterosin Q und Pterosid Q benannten.

Die erste Substanz, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (M^+ 234), wurde als farblose Nadeln vom Schmp. 152—153° (aus CCl_4) sowie $[\alpha]_D^{20} -13.4^\circ$ ($c=0.52$, Äthanol) erhalten. Auf Grund von UV- $(\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 218, 263, 308 (4.46, 4.15, 3.88)), IR- $(\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3340, 1700, 1600) und NMR- $(\delta(\text{CDCl}_3))$: 1.36 (3H, s), 2.45 (3H, s), 2.67 (3H, s), 2.99, 3.72 (je 2H, t, $J=7.5$ Hz), 7.09 (1H, s), 3.12 (2H, ein verbreitertes Singulett)-Daten könnte für diese Substanz die Struktur (I) abgeleitet werden.

Sie unterscheidet sich von Pterosin N²⁾ ($\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$, Schmp. 165—167°, $[\alpha]_D -18.8^\circ$ (MeOH)) im Schmelzpunkt, trotzdem stimmen die spektroskopischen Eigenschaften dieser Substanz mit denjenigen von Pterosin N überein. Daher handelt es sich bei dieser Substanz um Pterosin N (I).

Pterosin Q (II), $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$, M^+ 250 stellt einen farblosen Syrup von $[\alpha]_D^{25} +90.0^\circ$ (MeOH, $c=1.0$) dar, der im Infrarot (IR)-Spektrum u.a. Banden bei 3500 cm^{-1} (OH), 1700 cm^{-1} (Arylketon) und 1600 cm^{-1} (Benzol-Kern) zeigt. Das Ultraviolett (UV)-Spektrum in MeOH besitzt Absorptionsmaxima bei 219, 260, 300 nm (log ϵ 4.46, 4.05, 3.05), wie es für Indan-1-on-Derivate³⁻⁶⁾ üblich ist. Das Massenspektrum besitzt auch charakteristische Peaks für Indan-1-on-Derivate bei den Massenzahlen 235 (M- CH_3), 232 (M- H_2O), 219 (M- CH_2OH), 217 (M- CH_3 - H_2O) und 201 (M- CH_2OH - H_2O). Acetylierung von (II) ergab ein Triacetat (III), in dessen Kern-Magnetische-Resonanz (NMR)-Spektrum (δ , CDCl_3) die Signale der Methylprotonen bei 1.18 (d, 3H \times 4/10, $J=7.0$ Hz) und 1.36 (d, 3H \times 6/10, $J=7.5$ Hz), für die Acetylprotonen bei 2.07 (9H), für die aromatischen Methylprotonen bei 2.58 (s, 3H) und 2.82 (s, 3H), für ein Proton am C-2 bei 2.64 (Doppelquartett, 1H \times 6/10, $J=7.5$ Hz, 3 Hz) und 2.93 (Quintett, 1H \times 4/10, $J=7.0$ Hz), für das Carbinylproton am C-3 bei 5.88 (d, 1H \times 6/10, $J=3$ Hz) und 6.31 (d, 1H \times 4/10, $J=7$ Hz) sowie ein aromatisches Proton bei 7.29 (s, 1H) beobachtet werden. Weiter erscheinen darin ein Multiplett im Bereich von 4.2—4.7 (2H, $J_{\text{AB}}=12$ Hz, $J_{\text{AX}}=4$ Hz, $J_{\text{BX}}=8$ Hz), das den Protonen des AB-Teils eines ABX-Systems zugeordnet werden und ein Quartett bei 6.46 (1H, $J_{\text{AX}}=4$ Hz, $J_{\text{BX}}=8$ Hz), das dem Proton des X-Teils entspricht. Beim Einstrahlen auf das Signal des X-Protons bei 6.46, verändert sich das Multiplett im Bereich von 4.2—4.7 in ein AB-Quartett ($J_{\text{AB}}=12$ Hz). Diese spektroskopischen Daten sprechen für das Vorliegen der Gruppierung $-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$. Wie oben erwähnt, entspricht die Intensität der Methylprotonensignale bei 1.36 und 1.18 zusammen knapp drei Protonen; die der Carbinylprotonensignale bei 5.88 und 6.31 knapp einem Proton. Damit ist ersichtlich, dass Pterosin Q aus 2,3-*trans*- und 2,3-*cis*-Isomeren im Verhältnis von 6:4 bestand, wie im Falle von Pterosin C.^{4,5,7)} Aus den chemischen Verschiebungen und Spinaufspaltungen lässt sich entnehmen, dass die Signale bei 1.36 und 5.88 den Protonen des *trans*-Isomeres zuzuordnen sind, und die bei 1.18 und 6.31 weiter den Protonen des *cis*-Isomeres. Aus den CD-Daten (vgl. Tabelle I) schliessen wir, dass das erstere 2(S), 3(S)-Konfiguration besitzt und das letztere

2) Vorgetragen anlässlich der 94. Jahrestagung der Japanischen Gesellschaft für Pharmazie in Sendai im April, 1974; vgl. M. Kuroyanagi, M. Fukuoka, K. Yoshihira und S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **22**, 2762 (1974).

3) K. Yoshihira, M. Fukuoka, M. Kuroyanagi und S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **19**, 1491 (1971).

4) K. Yoshihira, M. Fukuoka, M. Kuroyanagi und S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **20**, 426 (1972).

5) M. Fukuoka, M. Kuroyanagi, M. Toyama, K. Yoshihira und S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **20**, 2282 (1972).

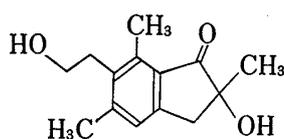
6) H. Hikino, T. Takahashi und T. Takemoto, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **20**, 210 (1972).

7) M. Kuroyanagi, M. Fukuoka, K. Yoshihira und S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **22**, 723 (1974).

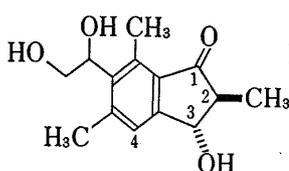
TABELLE I. $n \rightarrow \pi^*$ Cotton-Effekt der Indan-1-on-Derivate

	λ (nm)	θ (20—25°)	Lösungsmittel
Pterosin C(2(S), 3(S)) ⁷⁾	325	+70711	MeOH
Acetylpterosin C ⁷⁾	325	+53684	MeOH
Pterosin Q(trans: cis, 6: 4)	330	+15900	MeOH
Pterosin Q(trans: cis, 8: 2) ^{a)}	330	+35100	MeOH

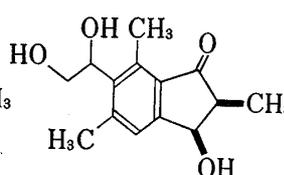
a) Wurde durch Säurehydrolyse von Pterosid Q erhalten.



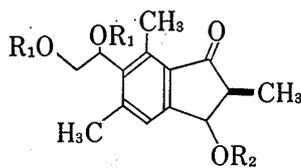
I



IIa



IIb

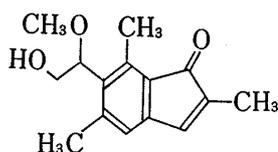


II : $R_1 = R_2 = H$

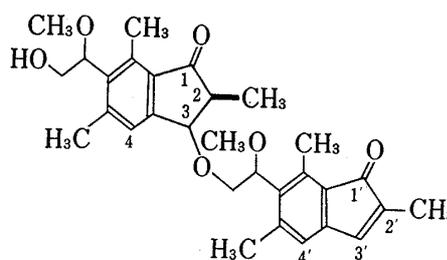
III : $R_1 = R_2 = COCH_3$

VI : $R_1 = H, R_2 = \beta\text{-D-Glukosyl}$

VII : $R_1 = COCH_3, R_2 = \beta\text{-D-Tetraacetylglukosyl}$



IV



V

2(S), 3(R)-Konfiguration. Somit wurde diesen Isomeren jeweils die Strukturformel (IIa) und (IIb) zugeteilt.

Beim Kochen mit 6% methanolischer H_2SO_4 lieferte (II) ein gelbes kristallines Produkt (IV), $C_{15}H_{18}O_3$ (M^+ 246) vom Schmp. 95—97° sowie $[\alpha]_D^{25} -4.1^\circ$ ($c=1.7$, MeOH) und als Nebenprodukt ein Produkt (V), $C_{30}H_{36}O_6$, der spezifischen Drehung $[\alpha]_D^{25} +15^\circ$ ($c=0.2$, MeOH). Die UV-Daten von (IV) in MeOH lauten 244, 251, 335 nm ($\log \epsilon$ 4.55, 4.62, 3.42) und stimmen mit denjenigen des Anhydropterosin C-acetats⁴⁾ überein. Im NMR-Spektrum (δ , in $CDCl_3$) treten die Signale für die olefinischen Methylprotonen bei 1.82 (d, 3H, $J=1$ Hz), für die aromatischen Methylprotonen bei 2.34 und 2.57 (je 3H, s), für die aliphatischen Methoxyprotonen bei 3.24 (s, 3H), für die Protonen des AB-Teils eines ABX-Systems im Bereich von 3.43—4.07 (m, 2H, $J_{AB}=11$ Hz, $J_{AX}=5$ Hz, $J_{BX}=10$ Hz), für das Proton des X-Teils eines ABX-Systems bei 4.80 (1H, $J_{AX}=5$ Hz, $J_{BX}=10$ Hz) und für ein aromatisches Proton bei 6.59 (s, 1H) sowie für ein olefinisches Proton bei 6.96 (q, 1H, $J=1$ Hz) auf. Im NMR-Spektrum (δ , in $CDCl_3$) seines Acetats, $C_{17}H_{20}O_4$, sind die Signale für den Protonen des AB-Teils nach tieferem Feld (4.0—4.5) verschoben, während die Lage des Signals für das Proton des X-Teils annähernd gleich bleibt. Diese spektroskopischen Daten sind am ehesten vereinbar mit der Struktur (IV).

Das UV-Spektrum von (V) mit den Absorptionsmaxima 218, 244, 251, 260 (Schulter), 300 (Schulter), 335 (Schulter) nm ($\log \epsilon$ 4.01, 4.01, 4.10, 3.49, 2.70, 2.70), deutet darauf, dass im (V) die Indan-1-on- und die Inden-1-on-Strukturen vorliegen. Die Bestätigung liefern das Massen- (m/e 461, 247, 215; siehe Zerfallsschema) und das NMR-Spektrum (δ , $CDCl_3$):

1.30 (3H, d, $J=7$ Hz, 2-CH₃), 1.75 (3H, d, $J=1$ Hz, 2'-CH₃), 2.34, 2.48, 2.54, 2.71 (je 3H, s, arom. CH₃), 2.9, 3.22 (je 3H, s, 2 OCH₃), 6.55 (1H, s, C-4'-H), 6.94 (1H, q, C-3'-H), 3.4—4.1 (4H, m, 2×AB-Teilspalten), 4.6—5.5 (2H, m, 2×X-Teilspalten), 7.32 (1H, s, C-4-H). Daher ist für dieses Produkt die Struktur (V) sehr wahrscheinlich.

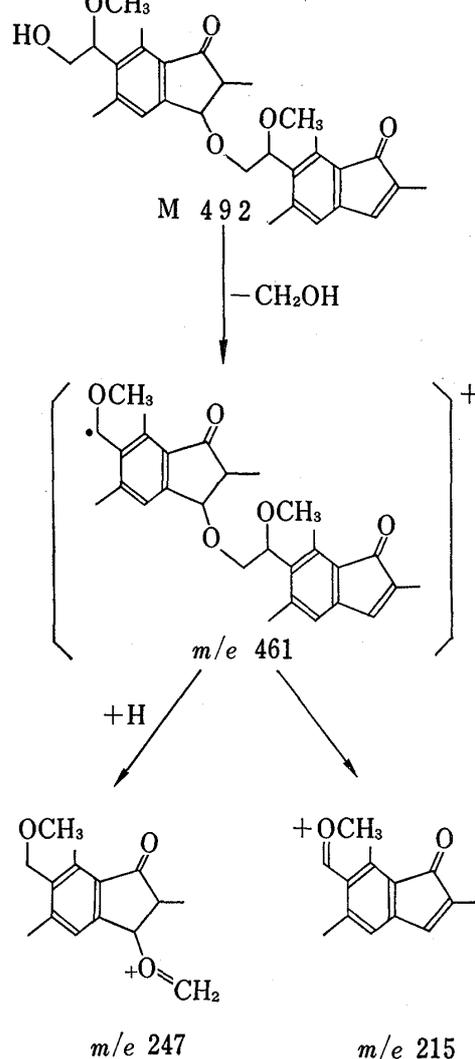
Pterosid Q (VI), C₂₀H₂₈O₉, farbloser Syrup von $[\alpha]_D^{25} +24.0^\circ$ ($c=1.0$, MeOH) zeigt UV-Absorptionsmaxima ($\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$) bei 219, 260, 300 nm ($\log \epsilon$ 4.48, 4.06, 3.18) und lieferte durch Säurehydrolyse neben einer kleinen Menge von (IV) D-Glukose und Pterosin Q (II), das aus 2,3-*trans*- und 2,3-*cis*-Isomeren, im Verhältnis von 8:2, bestand. Auch durch β -Glukosidase wurde (VI) in D-Glukose und Pterosin Q (II) hydrolysiert. Daher handelt es sich bei Pterosid Q um ein β -D-Glukosid von Pterosin Q. Aus dem NMR-Spektrum (C₅D₅N) von (VI) lässt sich vermuten, dass das Verhältnis des 2,3-*trans*-Isomeres zum 2,3-*cis*-Isomere 55:45 beträgt. Acetylierung von (VI) gab ein öliges Hexaacetat (VII) das im IR-Spektrum keine OH-Bande aufweist. Der Vergleich des NMR-Spektrums des Acetats (VII) mit dem des Acetats (III) weist auf, dass die ABX-Protonen der beiden Acetaten identische chemische Verschiebungen zeigen, während das Carbinylproton am C-3 des Acetats (VII) nach höherem Feld als das des Acetats (III) verschoben ist. Daher muss der Glukoserest an C-3-Hydroxygruppe verbunden sein.

Für das Pterosid Q wird demnach die Struktur eines Pterosin Q-3 β -D-Glukosids postuliert, das sich von den bislang isolierten Indan-1-on-Glykosiden^{2,4,6,8-10}) in der Verknüpfungsstelle des Zuckers unterscheidet.

Wir konnten Pterosin Q und Pterosid Q auch aus *Histiopteris incisa* (THUNB.) J. SMITH (jap. Name: Yunomineshida),¹¹) einem Vertreter der mit der Gattung *Pteris* nahe verwandten Gattung *Histiopteris*, isolieren.

Pharmazeutisches Institut
Naturwissenschaftliche Universität Tokyo
(Tokyo Rika Daigaku)
Ichigaya Fumakawara-machi,
Shinjuku-Ku, Tokyo, 162, Japan
Department of Chemistry
National Tsing Hua University
Kuang Fu Road
Hsinchu, Taiwan, China

Eingegangen am 25. Juli 1974



Schema 1. Massenspektrometrischer Zerfall von (V)

TAKAO MURAKAMI
NOBUTOSHI TANAKA
KATSUMI TANAKA

CHIU-MING CHEN

- 8) H. Hikino, T. Takahashi, S. Arihira und T. Takemoto, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **18**, 1488 (1970).
9) H. Hikino, T. Takahashi und T. Takemoto, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **19**, 2424 (1971).
10) M. Hasegawa, Y. Akabori und S. Akabori, *Phytochemistry*, **13**, 509 (1974).
11) J.W. Ronaldson, *Chem. Ind.* (London), **1972**, 764.