

ArCH<sub>2</sub>CH=C), 4.44 (2H, s, C=C(C)CH<sub>2</sub>OAc), 5.46 (1H, dif. t,  $J=7.0$  Hz, CH<sub>2</sub>CH=C)] in 17.9% yield. It should be noted here that, in 1971, Bohlmann, *et al.*<sup>7)</sup> accomplished the oxidation of osthenol (**2**) itself by the same procedure in the course of total synthesis of angenomalin

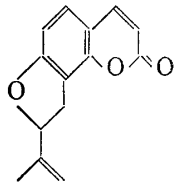


Chart 2

(**14**), and obtained the diacetate having a different melting point (lit.<sup>7)</sup> mp 105—106°. Therefore, we examined the oxidation of **2** with SeO<sub>2</sub>, but obtained only **13** which was prepared from **12** in worse yield. Although Bohlmann did not mention about the configuration of their diacetate, an E-configuration of our diacetate (**13**) was exhibited by the following experiments. Hydrolysis of **13** gave **3** as colorless prisms, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>, mp 157—159°, [NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 3.65 (2H, d,  $J=7.0$  Hz, ArCH<sub>2</sub>CH=C), 3.91 (2H, s, C=C(C)CH<sub>2</sub>OH), 5.52 (1H, dif. t,  $J=7.0$  Hz, CH<sub>2</sub>CH=C)] in 58% yield. Irradiation<sup>6)</sup> of **3** in a mixed solvent (acetone/benzene=1/2) gave an isomerized alcohol, mp 193—196°, which was identified with arnottinin (**1**) by comparisons of IR, NMR, TLC and mixed mp. Furthermore, methylation of synthetic specimen **1** afforded a photo-isomerized alcohol (**6**) prepared from osthol (**7**). These facts mentioned above established the structure of arnottinin as the structural formula **1**.

**Acknowledgement** We wish to thank Dr. T. Harayama, Kyoto University, for heartfelt discussion on the oxidation of allylic compounds with SeO<sub>2</sub> and Prof. W. Steck, National Research Council of Canada, for the gift of the hydrolysis product of macrocarpin.

Faculty of Pharmaceutical Sciences,  
Chiba University  
1-33, Yayoi-cho, Chiba

HISASHI ISHII  
TSUTOMU ISHIKAWA

Received December 24, 1974

7) F. Bohlmann and H. Franke, *Chem. Ber.*, **104**, 3229 (1971).

### Chemische Untersuchungen der Inhaltsstoffe von *Pteris kiuschiuensis* HIERON.<sup>1)</sup>

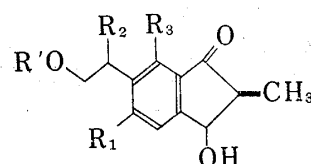
Im Zusammenhang mit der chemotaxonomischen Studien der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen konnten aus *Pteris kiuschiuensis* HIERON. neben dem bereits bekannten Pterosin Q(I) drei neue Indan-1-on-Verbindungen, nämlich Pterosin S(II), T(III) und U(IV) isoliert werden, deren Strukturen durch spektroskopische und CD-Daten aufgeklärt werden. In allen Fällen handelt es sich um Diastereoisomerengemische.

In Fortsetzung unserer chemischen und chemotaxonomischen Untersuchungen der Gattung *Pteris*, wurde unlängst *P. kiuschiuensis* HIERON. (jap. Name: Kohachijoshida) auf die Inhaltsstoffe untersucht. Die oberirdischen Teile dieser Pflanzen wurden mit Methanol extrahiert, der Extrakt in Wasser aufgenommen und nach einander mit Äther, Essigsäureäthylester und *n*-Buthanol ausgeschüttelt. Die jeden Phasen wurden dann durch Säulen- und anschliessende präparative Dünnschicht-Chromatographie an Kiesel-Gel gereinigt. Dabei aus der Essigsäureäthylester Phase wurden neben dem bereits von uns aus *P. oshimensis*

TABELLE I. NMR-Signale von Pterodin Q(I), S(II), T(III), U(IV), und ihren Acetaten (in CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$  in ppm und  $J$  in Hz)

C(2)-H	C(2)-CH <sub>3</sub> $J=8$	C(3)-H	C(4)-H s	C(5)-R <sub>1</sub> s	$\overset{R_2}{\underset{ }{C(6)-CH-CH_2OR'}}$	C(7)-R <sub>3</sub>
I	2.5—2.6(m) <sup>a)</sup>	1.17(d) (3H×1/4) 1.29(d) (3H×3/4)	— <sup>b)</sup>	7.37	R <sub>1</sub> =CH <sub>3</sub> 2.54	R <sub>2</sub> =OH, R'=H 3.64(1H) (q, $J=11+5$ ) 3.99(1H) (q, $J=11+9$ ) 5.36(1H) (q, $J=9+5$ ) R <sub>3</sub> =CH <sub>3</sub> 2.71(s)
II	2.4—2.5(m) <sup>a)</sup>	1.18(d) (3H×1/5) 1.30(d) (3H×4/5)	5.18 (d, $J=7.5$ ) (1H×1/5) 4.69 (d, $J=4$ ) (1H×4/5)	7.49	R <sub>1</sub> =CH <sub>3</sub> 2.46	R <sub>2</sub> =R'=H 3.07 (t, $J=8$ ) 3.67 (t, $J=8$ ) R <sub>3</sub> =CH <sub>2</sub> OH 5.01 (d, $J=2.5$ )
V	2.4—2.7(m) <sup>a)</sup>	0.98(d) (3H×1/5) 1.20(d) (3H×4/5)	6.40 (d, $J=7.5$ ) (1H×1/5) 5.85 (d, $J=4$ ) (1H×4/5)	7.44	R <sub>1</sub> =CH <sub>3</sub> 2.52	R <sub>2</sub> =H, R'=Ac 3.10 (t, $J=8$ ) 4.12 (t, $J=8$ ) R <sub>3</sub> =CH <sub>2</sub> OAc 5.62(s)
III	2.4—2.6(m) <sup>a)</sup>	1.18(d) (3H×1/5) 1.31(d) (3H×4/5)	5.21 (d, $J=7.5$ ) 4.73 <sup>c)</sup>	7.67	R <sub>1</sub> =CH <sub>2</sub> OH 4.76	R <sub>2</sub> =R'=H 3.00 (t, $J=8$ ) 3.67 (t, $J=8$ ) R <sub>3</sub> =CH <sub>3</sub> 2.58(s)
VI	2.4—2.7(m) <sup>a)</sup>	1.10(d) (3H×1/4) 1.28(d) (3H×3/4)	6.23 (d, $J=7.5$ ) (1H×1/4) 5.82 (d, $J=4$ ) (1H×3/4)	7.44	R <sub>1</sub> =CH <sub>2</sub> OAc 5.24	R <sub>2</sub> =H, R'=Ac 3.08 (t, $J=8$ ) 4.15 (t, $J=8$ ) R <sub>3</sub> =CH <sub>3</sub> 2.63(s)
IV	2.53 (dq, $J=8+5$ )	1.19(d) (3H×1/7) 1.30(d) (3H×6/7)	5.24 (d, $J=7.5$ ) (1H×1/7) 4.51(br) (1H×6/7)	7.83	R <sub>1</sub> =CH <sub>2</sub> OH 4.75 <sup>c)</sup>	R <sub>2</sub> =R'=H 3.06 (t, $J=8$ ) 3.70 (t, $J=8$ ) R <sub>3</sub> =CH <sub>2</sub> OH 5.03 (d, $J=3$ )
VII	2.64 (dq, $J=8+3$ )	1.13(d) (3H×1/7) 1.31(d) (3H×6/7)	6.30 (d, $J=7.5$ ) (1H×1/7) 5.88 (d, $J=3$ ) (1H×6/7)	7.67	R <sub>1</sub> =CH <sub>2</sub> OAc 5.31	R <sub>2</sub> =H, R'=Ac 3.16 (t, $J=8$ ) 4.19 (t, $J=8$ ) R <sub>3</sub> =CH <sub>2</sub> OAc 5.60 (d, $J=2.5$ )

a) Diese Signale werden teilweise durch die der C(5)-oder C(7)-Methylprotonen überdeckt.

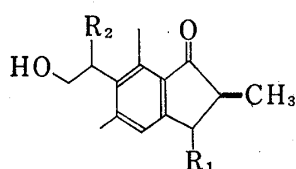
b) Dieses Signal wird von denen der H<sub>2</sub>O-Protonen überlagert.c) Diese Signale werden teilweise durch die der H<sub>2</sub>O-Protonen überdeckt.

HIERON. isolierten Pterisin Q (I)<sup>1)</sup> zwei neue Indanonverbindungen und aus der *n*-Buthanol Phase eine neue in geringer Ausbeute erhalten, die wir Pterisin S (II), T (III) und U (IV) nennen möchten. Die Wurzeln enthalten ebenfalls I, II, III und IV.

Pterisin S (II), C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>, M<sup>+</sup> 250, stellt Nadeln vom Schmp. 118—119° und  $[\alpha]_D^{25} + 71.0^\circ$  (MeOH, *c*=0.53) dar. Die spektroskopischen Daten (Infrarot (IR)-Spektrum  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3300 (breit), 1705, 1600; Ultraviolett (UV)-Spektrum  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ): 217 (4.84), 260 (4.42), 302 (3.93)) weisen auf eine Indan-1-on-Struktur hin. Auch das Massenspektrum (*m/e* 235, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>; 232, M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O; 219, M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>OH; 217, M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O; 204, M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O-CO; 201, M<sup>+</sup>-CH<sub>2</sub>OH-H<sub>2</sub>O) zeigt ein Fragmentierungsverfahren, wie es für die Indan-1-on-Derivative charakteristisch ist. Acetylierung von II mit Essigsäureanhydrid und Pyridin liefert ein Triacetat (V), C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>O (OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, dessen NMR-spektrale Daten (vgl. Tabelle I) das Vorliegen eines Hydroxypterisin C<sup>2)</sup> erkennen lassen. Die Stellung der dritten Hydroxygruppe ergibt sich daraus dass das im Spektrum von Pterisin C<sup>2)</sup> beobachtete Signal für die aromatischen Methylprotonen am C-7 im Spektrum von II nicht vorhanden ist und an Stelle desjenigen ein Dubletts (2H, *J*=2.5 Hz) bei 5.01 ppm erscheint, das in dem von V nach tieferem Feld (5.62 ppm) verschoben ist, so dass eine Hydroxymethylengruppierung am C-7 stehen müsste. Zwei Dubletts bei 1.30 (*J*=8 Hz) und 1.18 (*J*=8 Hz) ppm für die Methylprotonen (Intensitätsverhältnis *ca* 4:1) integrieren insgesamt knapp drei Protonen und zwei Dubletts bei 4.69 (*J*=4 Hz) und 5.18 (*J*=7.5 Hz) ppm für das Carbinylproton (Intensitätsverhältnis *ca*. 4:1) einem Proton. Demnach handelt es sich bei Pterisin S um ein Isomerengemisch, wie es bei Pterisin Q der Fall ist und die Signale von 1.30 und 4.69 ppm könnten nur dem 2,3-*trans*-Isomeren angehören, sowie die Signale von 1.18 und 5.18 ppm dem 2,3-*cis*-Isomeren. Aus CD-Daten (vgl. Tabelle II) könnte für das erstere 2 (*S*), 3 (*S*)-Konfiguration und für das letztere 2 (*S*), 3 (*R*)-Konfiguration bewiesen werden. Somit werden diesen Isomeren jeweils die Strukturformel IIa und IIb zugeteilt.

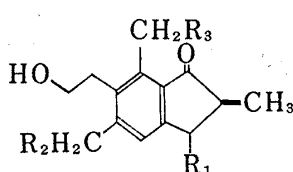
TABELLE II. *n*→ $\pi^*$  Cotton-Effekt der Indan-1-on-Derivate

	$\lambda$ (nm)	$\theta$ (20—25°)	Lösungsmittel
Pterisin C(2( <i>S</i> ), 3( <i>S</i> )) <sup>2)</sup>	325	+70711	MeOH
Pterisin Q( <i>trans</i> : <i>cis</i> , 6:4) <sup>1)</sup>	330	+15900	MeOH
Pterisin Q( <i>trans</i> : <i>cis</i> , 8:2) <sup>1)</sup>	330	+35100	MeOH
Pterisin S( <i>trans</i> : <i>cis</i> , 8:2)	325	+21625	MeOH
Pterisin T( <i>trans</i> : <i>cis</i> , 8:2)	331	+18825	MeOH
Pterisin U( <i>trans</i> : <i>cis</i> , 6:1)	330	+21434	MeOH



R<sub>1</sub>= $\alpha$ -OH, R<sub>2</sub>=H,  
R<sub>1</sub>= $\alpha$ -OH, R<sub>2</sub>=OH  
R<sub>1</sub>= $\beta$ -OH, R<sub>2</sub>=OH

2(*S*), 3(*S*)-Pterisin C  
2(*S*), 3(*S*)-Pterisin Q(Ia)  
2(*S*), 3(*R*)-Pterisin Q(Ib)



R<sub>1</sub>= $\alpha$ -OH, R<sub>2</sub>=H, R<sub>3</sub>=OH  
R<sub>1</sub>= $\beta$ -OH, R<sub>2</sub>=H, R<sub>3</sub>=OH  
R<sub>1</sub>= $\alpha$ -OH, R<sub>2</sub>=OH, R<sub>3</sub>=H  
R<sub>1</sub>= $\beta$ -OH, R<sub>2</sub>=OH, R<sub>3</sub>=H  
R<sub>1</sub>= $\alpha$ -OH, R<sub>2</sub>=OH, R<sub>3</sub>=OH  
R<sub>1</sub>= $\beta$ -OH, R<sub>2</sub>=OH, R<sub>3</sub>=OH

2(*S*), 3(*S*)-Pterisin S(IIa)  
2(*S*), 3(*R*)-Pterisin S(IIb)  
2(*S*), 3(*S*)-Pterisin T(IIIa)  
2(*S*), 3(*R*)-Pterisin T(IIIb)  
2(*S*), 3(*S*)-Pterisin U(IVa)  
2(*S*), 3(*R*)-Pterisin U(IVb)

- 1) Chemische und chemotaxonomische Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen VI. Mitteil., V. Mitteil.: T. Murakami, N. Tanaka, K. Tanaka, und C.M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **22**, 2758 (1974).
- 2) M. Kuroyanagi, M. Fukuoka, K. Yoshihira, und S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **22**, 723, 2762 (1974). vgl. auch, H. Hikino, T. Takahashi, und T. Takemoto, *ibid.*, **20**, 210 (1972).

Pterodin T (III),  $C_{14}H_{18}O_4$ ,  $M^+$  250 stellt einen farblosen Syrup,  $[\alpha]_D^{25} + 91.0^\circ$  (MeOH,  $c=1.0$ ) dar und liefert ein Triacetat (VI),  $C_{14}H_{15}O(OCOCH_3)_3$ . Das UV-, IR- und NMR-Spektrum sprechen ebenfalls für das Vorliegen eines Hydroxypterodin C. Im NMR-Spektrum von III findet sich ein Singulett (2H) bei 4.76 ppm, anstelle des der aromatischen Methylprotonen am C-5, das beim Triacetat (VI) nach 5.24 ppm verschoben ist, so dass eine Hydroxymethylengruppierung am C-5 stellen muss. Die NMR- und CD-Daten lassen erkennen, dass es sich bei III wieder um ein Gemisch von 2,3-*trans*- und 2,3-*cis*-Isomeren handelt, dem die gleiche absolute Konfigurationen am C-2 und C-3 zukommen, wie bei Pterodin S. Somit werden diesen Isomeren jeweils die Strukturformel IIIa und IIIb zugeteilt.

Pterodin U (IV),  $C_{14}H_{18}O_5$  stellt farblosen Nadeln vom Schmp.  $129-130^\circ$  sowie  $[\alpha]_D^{25} + 73.1^\circ$  (MeOH,  $c=0.47$ ) dar. Acetylierung liefert ein Tetraacetat (VII),  $C_{14}H_{14}O(OCOCH_3)_4$ . Auf Grund der spektroskopischen und CD-Daten erweist sich Pterodin U als Isomerengemisch von IVa und IVb, in Analogie zu Pterodin S und T.

*Pharmazeutisches Institut  
Naturwissenschaftliche Universität Tokyo  
(Tokyo Rika Daigaku)  
Ichigaya Funakawara-machi,  
Shinjuku-ku, Tokyo, 162, Japan*

*Department of Chemistry  
National Tsing Hua University  
Kuang Fu Road  
Hsinchu, Taiwan, China*

TAKAO MURAKAMI  
TOSHIKO SATAKE

CHIU-MING CHEN

Eingegangen am 30, Januar 1975