

$\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{C}$ ), 4.44 (2H, s,  $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{CH}_2\text{OAc}$ ), 5.46 (1H, dif. t,  $J=7.0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$ ) in 17.9% yield. It should be noted here that, in 1971, Bohlmann, *et al.*<sup>7)</sup> accomplished the oxidation of osthenoal (2) itself by the same procedure in the course of total synthesis of angenoromalin

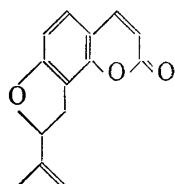


Chart 2

(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  $\text{SeO}_2$ , 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,  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$ , mp 157—159°, [NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 3.65 (2H, d,  $J=7.0$  Hz,  $\text{ArCH}_2\text{CH}=\text{C}$ ), 3.91 (2H, s,  $\text{C}=\text{C}(\text{C})\text{CH}_2\text{OH}$ ), 5.52 (1H, dif. t,  $J=7.0$  Hz,  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{C}$ ) 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 heartful discussion on the oxidation of allylic compounds with  $\text{SeO}_2$  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).

[*Chem. Pharm. Bull.*  
23(4) 936—939 (1975)]

UDC 547.91.02 : 581.192

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

Im Zusammenhang mit der chemotaxonomischen Studien der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen konnten aus *Pteris kiuschiensis* HIERON. neben dem bereits bekannten Pterosin Q(I) drei neue Indan-1-on-Verbindungen, nähmlich 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. kiuschiensis* HIERON. (jap. Name: Kohachijoshida) auf die Inhaltsstoffe untersucht. Die oberiridischen Teile dieser Pflanzen wurden mit Methanol extrahiert, der Extrakt in Wasser aufgenommen und nach einander mit Äther, Essigsäureäthylester und *n*-Butanol ausgeschüttelt. Die jenen 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*

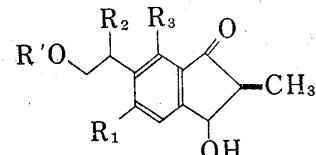
TABELLE I. NMR-Signale von Pterosin Q(I), S(II), T(III), U(IV), und ihren Acetaten (in  $\text{CD}_3\text{OD}$ ,  $\delta$  in ppm und  $J$  in Hz)

	$\text{C}(2)-\text{H}$	$\text{C}(2)-\text{CH}_3$ $J=8$	$\text{C}(3)-\text{H}$	$\text{C}(4)-\text{H}$ s	$\text{C}(5)-\text{R}_1$ s	$\text{C}(6)-\overset{\text{R}_2}{\text{CH}}-\text{CH}_2\text{OR}'$	$\text{C}(7)-\text{R}_3$
I	2.5—2.6(m) <sup>a)</sup>	1.17(d) (3H $\times$ 1/4)	— <sup>b)</sup>	7.37	$\text{R}_1=\text{CH}_3$ 2.54	$\text{R}_2=\text{OH}, \text{R}'=\text{H}$ 3.64(1H) (q, $J=11+5$ ) 3.99(1H) (q, $J=11+9$ ) 5.36(1H) (q, $J=9+5$ )	$\text{R}_3=\text{CH}_3$ 2.71(s)
II	2.4—2.5(m) <sup>a)</sup>	1.18(d) (3H $\times$ 1/5)	5.18 (d, $J=7.5$ )	7.49	$\text{R}_1=\text{CH}_3$ 2.46	$\text{R}_2=\text{R}'=\text{H}$ 3.07 (t, $J=8$ ) 3.67 (t, $J=8$ )	$\text{R}_3=\text{CH}_2\text{OH}$ 5.01 (d, $J=2.5$ )
V	2.4—2.7(m) <sup>a)</sup>	0.98(d) (3H $\times$ 1/5)	6.40 (d, $J=7.5$ )	7.44	$\text{R}_1=\text{CH}_3$ 2.52	$\text{R}_2=\text{H}, \text{R}'=\text{Ac}$ 3.10 (t, $J=8$ ) 4.12 (t, $J=8$ )	$\text{R}_3=\text{CH}_2\text{OAc}$ 5.62(s)
III	2.4—2.6(m) <sup>a)</sup>	1.18(d) (3H $\times$ 1/5)	5.21 (d, $J=7.5$ )	7.67	$\text{R}_1=\text{CH}_2\text{OH}$ 4.76	$\text{R}_2=\text{R}'=\text{H}$ 3.00 (t, $J=8$ ) 3.67 (t, $J=8$ )	$\text{R}_3=\text{CH}_3$ 2.58(s)
VI	2.4—2.7(m) <sup>a)</sup>	1.10(d) (3H $\times$ 1/4)	6.23 (d, $J=7.5$ )	7.44	$\text{R}_1=\text{CH}_2\text{OAc}$ 5.24	$\text{R}_2=\text{H}, \text{R}'=\text{AC}$ 3.08 (t, $J=8$ ) 4.15 (t, $J=8$ )	$\text{R}_3=\text{CH}_3$ 2.63(s)
IV	2.53 (dq, $J=8+5$ )	1.19(d) (3H $\times$ 1/7)	5.24 (d, $J=7.5$ )	7.83	$\text{R}_1=\text{CH}_2\text{OH}$ 4.75 <sup>c)</sup>	$\text{R}_2=\text{R}'=\text{H}$ 3.06 (t, $J=8$ ) 3.70 (t, $J=8$ )	$\text{R}_3=\text{CH}_2\text{OH}$ 5.03 (d, $J=3$ )
VII	2.64 (dq, $J=8+3$ )	1.13(d) (3H $\times$ 1/7)	6.30 (d, $J=7.5$ )	7.67	$\text{R}_1=\text{CH}_2\text{OAc}$ 5.31	$\text{R}_2=\text{H}, \text{R}'=\text{Ac}$ 3.16 (t, $J=8$ ) 4.19 (t, $J=8$ )	$\text{R}_3=\text{CH}_2\text{OAc}$ 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  $\text{H}_2\text{O}$ -Protonen überlagert.

c) Diese Signale werden teilweise durch die der  $\text{H}_2\text{O}$ -Protonen überdeckt.

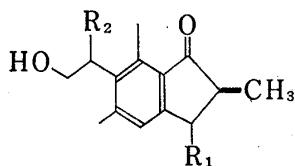


HIERON. isolierten Pterosin Q (I)<sup>1)</sup> zwei neue Indanonverbindungen und aus der *n*-Buthanol Phase eine neue in geringer Ausbeute erhalten, die wir Pterosin S (II), T (III) und U (IV) nennen möchten. Die Wurzeln enthalten ebenfalls I, II, III und IV.

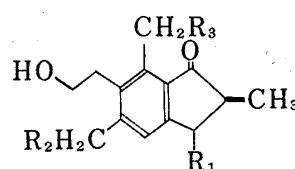
Pterosin S (II),  $C_{14}H_{18}O_4$ ,  $M^+$  250, stellt Nadeln vom Schmp. 118—119° und  $[\alpha]_D^{25,5} +71.0^\circ$  (MeOH,  $c=0.53$ ) dar. Die spektroskopischen Daten (Infrarot (IR)-Spektrum  $\nu_{max}^{KBr}$   $cm^{-1}$ : 3300 (breit), 1705, 1600; Ultraviolett (UV)-Spektrum  $\lambda_{max}^{MeOH}$  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,  $M^+-CH_3$ ; 232,  $M^+-H_2O$ ; 219,  $M^+-CH_2OH$ ; 217,  $M^+-CH_3-H_2O$ ; 204,  $M^+-H_2O-CO$ ; 201,  $M^+-CH_2OH-H_2O$ ) zeigt ein Fragmentierungsverfahren, wie es für die Indan-1-on-Derivate charakteristisch ist. Acetylierung von II mit Essigsäureanhydrid und Pyridin liefert ein Triacetat (V),  $C_{14}H_{15}O$  ( $OCOCH_3)_3$ , dessen NMR-spektrale Daten (vgl. Tabelle I) das Vorliegen eines Hydroxypterosin C<sup>2)</sup> erkennen lassen. Die Stellung der dritten Hydroxygruppe ergibt sich daraus dass das im Spektrum von Pterosin 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 Dublett (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 Doublets 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 Doublets 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 Pterosin S um ein Isomerengemisch, wie es bei Pterosin 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.  $n \rightarrow \pi^*$  Cotton-Effekt der Indan-1-on-Derivate

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



- $R_1=\alpha\text{-OH}$ ,  $R_2=H$ , 2(S), 3(S)-Pterosin C  
 $R_1=\alpha\text{-OH}$ ,  $R_2=OH$ , 2(S), 3(S)-Pterosin Q(Ia)  
 $R_1=\beta\text{-OH}$ ,  $R_2=OH$ , 2(S), 3(R)-Pterosin Q(Ib)



- $R_1=\alpha\text{-OH}$ ,  $R_2=H$ ,  $R_3=OH$ , 2(S), 3(S)-Pterosin S(IIa)  
 $R_1=\beta\text{-OH}$ ,  $R_2=H$ ,  $R_3=OH$ , 2(S), 3(R)-Pterosin S(IIb)  
 $R_1=\alpha\text{-OH}$ ,  $R_2=OH$ ,  $R_3=H$ , 2(S), 3(S)-Pterosin T(IIIa)  
 $R_1=\beta\text{-OH}$ ,  $R_2=OH$ ,  $R_3=H$ , 2(S), 3(R)-Pterosin T(IIIb)  
 $R_1=\alpha\text{-OH}$ ,  $R_2=OH$ ,  $R_3=OH$ , 2(S), 3(S)-Pterosin U(IVa)  
 $R_1=\beta\text{-OH}$ ,  $R_2=OH$ ,  $R_3=OH$ , 2(S), 3(R)-Pterosin 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).

Pterosin T (III),  $C_{14}H_{18}O_4$ ,  $M^+ 250$  stellt einen farblosen Syrup,  $[\alpha]_D^{24} +91.0^\circ$  (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 Hydroxypterosin 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 Pterosin S. Somit werden diesen Isomeren jeweils die Strukturformel IIIa und IIIb zugeteilt.

Pterosin U (IV),  $C_{14}H_{18}O_5$  stellt farblosen Nadeln vom Schmp. 129—130° sowie  $[\alpha]_D^{21} +73.1^\circ$  (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 Pterosin U als Isomerengemisch von IVa und IVb, in Analogie zu Pterosin 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