

The free radical intermediates were fairly stable (over days) in the aqueous solution, but might react depending on environmental conditions. The hydrazine analogs are frequently used as the tuberculostatic or antihypertensive drugs,⁴⁾ so that their reactions with vitamin C might involve some biological significance.

Acknowledgement The authors wish to thank Professor K. Takagi for his advice on the present work, and Takeda Chemical Industries, Ltd. for supply of purified L-ascorbic acid.

*Faculty of Pharmaceutical Sciences,
University of Tokyo
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113, Japan*

HIDEO UTSUMI
YUTAKA KIRINO
TAKAO KWAN

Received April 30, 1975

- 4) L.S. Goodman and A. Gilman ed., "The Pharmacological Basis of Therapeutics," The Macmillan Company, New York, 1965, p. 720, 1322.

[Chem. Pharm. Bull.]
23(7)1634-1637(1975)

UDC 547.92'457.1.02 : 581.192

Chemische Untersuchungen der Inhaltsstoffe von *Pteris inaequalis* BAKER var. *aequata* (MiQ.) TAGAWA¹⁾

Im Zusammenhang mit der chemotaxonomischen Studien der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen (*Pteridaceae*) wurden aus *Pteris inaequalis* BAKER var. *aequata* (MiQ.) TAGAWA Pterosin C, Acetylpterosin C, 5-Hydroxymethyl-2-Furfural, 2-Desoxy-D-Glukose (I), 3,6-Anhydro-2-desoxy-D-Glukose (II) und 2-Desoxy-D-Glukose-3-Monomethyläther (III) sowie ein Steringlykosid (IV) isoliert und identifiziert. Von ihnen sind II, III, und IV bisher noch nie in der Natur aufgefunden.

Nach Untersuchungen von Kobayashi und Mitarbb.²⁾ enthalten die Methanol-Extrakte von *Pteris inaequalis* BAKER var. *aequata* (MiQ.) TAGAWA (Jap. Name: Ōbanohachijoshida) neben dem bekannten Indan-1-on-Derivat, Pterosin B³⁾ zwei antibiotisch wirksame Komponenten, deren Strukturen noch nicht erklärt worden sind.

In Fortsetzung unserer chemischen und chemotaxonomischen Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen (*Pteridaceae*),¹⁾ wurden dieselben Pflanzen (Fundort: Owase/Mie-Präfektur, Sammelzeit: Juli, 1973) erneut bearbeitet. Die oberiridischen

- 1) Chemische und chemotaxonomische Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen (*Pteridaceae*) VIII Mitteil., VII Mitteil.: T. Murakami, K. Owashi, N. Tanaka, T. Satake, und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **23**, 1630 (1975).
- 2) T. Kobayashi, K. Koshimizu, T. Mitsui, H. Egawa, und H. Shinkai, Abstracts of Papers, Annual Meeting of the Agricultural Chemical Society of Japan, Tokyo, 1973, s. 251.
- 3) K. Yoshihira, M. Fukuoka, M. Kuroyanagi, und S. Natori, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **19**, 1491 (1971); M. Kuroyanagi, M. Fukuoka, K. Yoshihira, und S. Natori, *ibid.*, **22**, 2762 (1974).

Teile wurden mit Äther extrahiert, der Rückstand der Extrakte zunächst grob an Kieselgel chromatographiert und die vereinigten dünnsschichtschromatographisch analogen Fraktionen durch mehrfache präparative Dünnschichtschromatographie aufgetrennt. Die polarsten Anteile ergaben Zucker A (I). Die nächst polarere Teile lieferten Zucker B (II) und C (III), sowie Glykosid E (IV), während die am wenigsten polaren Teile Glykosid F (V) und Zucker D (VI) ergaben. Von diesen konnten wir Zucker A, B und C, sowie Glykosid E identifizieren.

Zucker A (I), $C_6H_{12}O_5$, kristallisierte aus Methanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 151—154° und $[\alpha]_D^{25} + 43.0^\circ$ ($c=1.0$, H_2O). I reduziert Fehlingsche Lösung und gibt eine positive Keller-Kiliani-Reaktion. Diese Farbreaktion weist darauf hin, dass es sich bei diesem Zucker um einen 2-Desoxyzucker handelt. Bestätigt wird diese Annahme durch das Massenspektrum des Tetraacetats (I'), in dem die bei 2-Desoxyhexopyranosen üblichen Fragmente⁴⁾ m/e : 170 ($M^+ - CH_3COOH - 102$), 128 und 86 beobachtet werden. Das Fragment m/e : 170 könnte aus einem Fragment m/e : 272 ($M^+ - 60$) durch die Retro-Diels-Alder-Spaltung gebildet werden. (siehe das Fragmentierungsschema, Abb. 1). Im kernmagnetischen Resonanz-(NMR-) Spektrum von I' finden sich ein Quartett ($J=3$ Hz, 10 Hz) bei 5.80 ppm, das dem

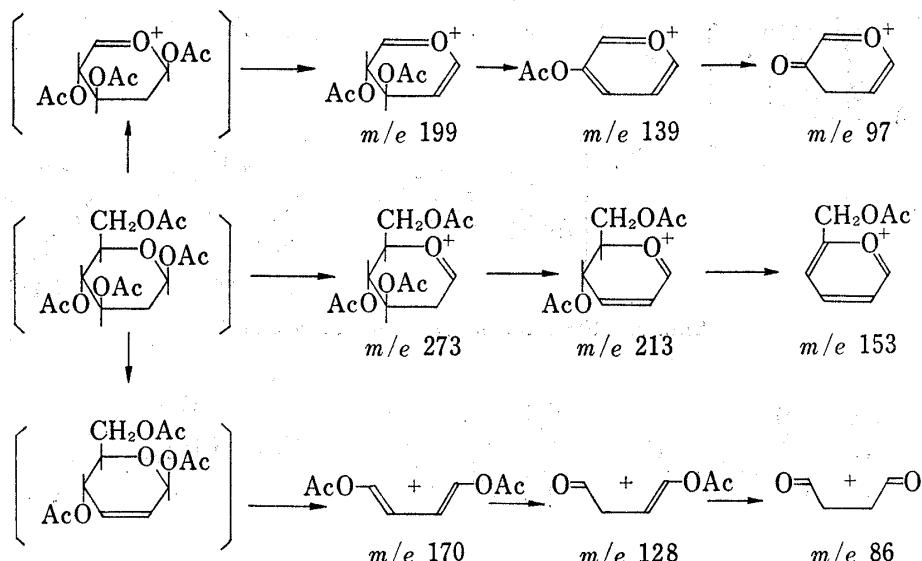


Abb. 1. Fragmentierungsschema von I'

β -Anomer-Proton am C-1 zu zuordnen ist und ein Triplet ($J=2$ Hz) bei 6.30 ppm dem α -Anomer-Proton am C-1. Weiter erscheinen im Bereich von 2.0—2.2 ppm die Signale, die 14 Protonen entsprechen, von denen sprechen 12 Protonen für die vier Acetyl-Protonen und die übrigen Protonen (2H) können nur denen am C-2 zugeordnet werden. Alle physikalischen und spektroskopischen Daten von Zucker I stimmen mit denen der 2-Desoxy-D-Glukose⁵⁾ überein. Es wurde weiter gaschromatographisch mit derjenigen identifiziert.

Zucker B (II), $C_6H_{10}O_4$, $M^+ 146.0532$, liegt nur ölig vor $[\alpha]_D^{25} + 45.6^\circ$ ($c=1.36$, H_2O). II reduziert Fehlingsche Lösung und stellt eine 2-Desoxyhexose nach den Farbreaktionen dar. Die Summenformel und die Bildung eines Diacetats (II') bei der Acetylierung sprechen stark dafür, dass II als Anhydrozucker vorliegt. Da Zucker B gegen die sauren Hydrolyse stabil ist, kommt dafür in erster Linie 3,6-Anhydrozucker⁶⁾ in Frage. Auf Grund der Litera-

4) H. Budzikiewicz, C. Djerassi, und D.H. Williams, "Structure Elucidation of Natural Products by Mass Spectrometry," Vol. II, Holden-Day, Inc., San Francisco, 1964, s. 210.

5) M. Bergman, H. Schotte, und W. Lechinsky, *Chem. Ber.*, **55**, 158 (1922); **56**, 1052 (1923).

6) S. Peat, "Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry," Vol. 2, herausgegeben von R.S. Tipson und D. Horton, Academic Press, New York, 1946, ss. 56—60.

turangaben vermuten wir, dass Zucker B die 3,6-Anhydro-2-Desoxy- α -Glukose darstellt. Zum Strukturbeweis synthetisierten wir diejenigen nach der Methode von A.B. Foster und Mitarbb.⁷⁾ sowie auch von R.J. Ferrier und Mitarbb.,⁸⁾ die sich als mit Zucker B in allen untersuchten Eigenschaften identisch erwies.

Zucker C (III), $C_7H_{14}O_5$, stellte einen farblosen Sirup, $[\alpha]_D^{20} +14.7^\circ$ ($c=1.56$, H_2O) dar und lieferte ein Triacetat (III'). Die Farbreaktionen und das NMR-Spektrum (ein Singulett (3H) bei 3.4 ppm) von III' sprechen wiederum für das Vorliegen eines monomethylierten 2-Desoxyzuckers. Das MS-Spektrum von III' (siehe Abb. 2) zeigt ein Fragment $m/e: 213$, das nur durch Spaltung von $MeOH$ aus einem Fragment $m/e: 245$ ($M^+ - CH_3COO$) entsteht. Somit muss die Hydroxygruppe am C-3 methyliert sein. Zur endgültigen Sicherung der Struktur synthetisierten wir 2-Desoxy- α -Glukose-3-Monomethyläther⁹⁾ auf folgendem Wege (Abb. 3) und konnten für Zucker C die Formel III beweisen.

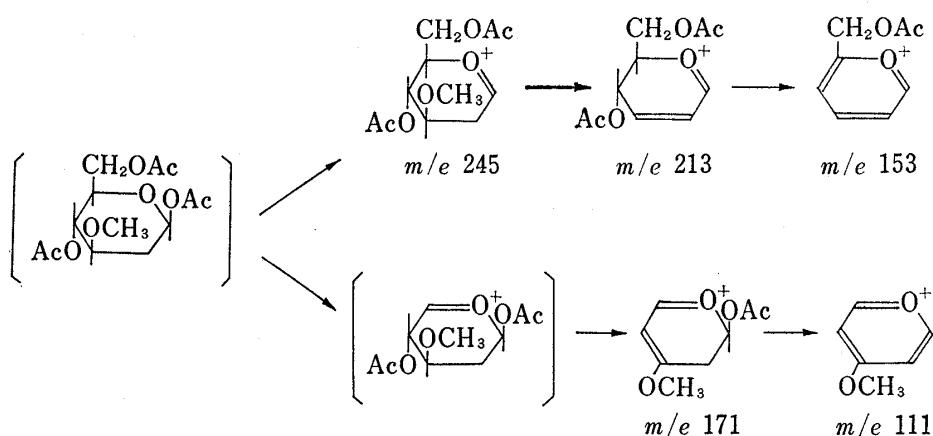


Abb. 2. Fragmentierungsschema von III'

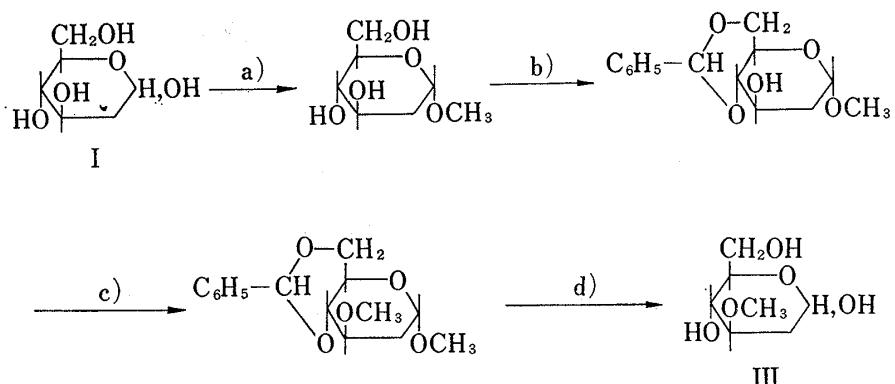


Abb. 3. Synthesewege von III

a) Amberlite IR-120, $MeOH$, b) Benzaldehyde, $ZnCl_2$, c) CH_3I , Ag_2O ,
d) 60% Essigsäure

Glykosid E (IV), $C_{35}H_{60}O_5$, kristallisierte aus Aceton in feinen Nadelchen vom Schmp. 216—220° sowie $[\alpha]_D^{20} -33.0^\circ$ ($c=0.15$, $CHCl_3$) und ergab ein Triacetat (IV') vom Schmp. 130—135° (Nadelchen aus *n*-Hexan). Das MS-Spektrum von IV' zeigt die analogen Fragmente ($m/e: 273$, $M^+ - 59$; 213, $273 - CH_3COOH$; 153, $213 - CH_3COOH$) zu denjenigen von I'. Milde Hydrolyse mit 1N- H_2SO_4 lieferte krist. β -Sitosterin (gaschromatographisch charakterisiert) sowie einen Zucker, der sich durch Vergleich mit 2-Desoxy- α -Glukose identifizieren liess.

7) A.B. Foster, W.G. Overend, M. Stacey, und G. Vaughan, *J. Chem. Soc.*, 1954, 3367.

8) R.J. Ferrier, W.G. Overend, und A.E. Ryan, *J. Chem. Soc.*, 1962, 1488.

9) H.R. Bollinger und D.A. Prins, *Helv. Chim. Acta*, 29, 1121 (1946).

Auf Grund der NMR-Daten von IV' (Quartett bei 4.7 ppm (1H, $J=10$ Hz, 3 Hz) muss der Zucker im Glykosid E β -glykosidisch gebunden sein, wodurch sich Formel IV ergibt.

Gewöhnlich sind Desoxyzucker und ihre Methyläther für Cardenoliden und Pregnanglykosiden charakteristisch und kommen in anderen Glykosiden höherer Pflanzen höchst selten oder gar nicht vor.¹⁰⁾

2-Desoxy-D-Glukose wurde bisher nur in Perofskosid¹¹⁾ (ein Cardenolid von *Erysimum perofskianum* Fisch et Mey., *Cruciferae*) als Zuckerkomponente bekannt und ist unseres Wissens in Pflanzen bisher nie frei nachgewiesen. Soweit uns bekannt, sind 2-Desoxy-D-Glukose-3-Monomethyläther und 3,6-Anhydro-2-desoxy-D-Glukose bisher noch nie in der Natur aufgefunden. Ferner ist hervorzuheben, dass Glykosid E der erste Vertreter der Steringlykosiden ist, in denen derartige Desoxyzucker kombinieren.

Ausserdem konnten wir weiter Pterosin C,¹²⁾ Acetylpterosin C¹²⁾ und 5-Hydroxymethyl-2-Furfural identifizieren.

Danksagung Wir danken Herrn I. Sasamoto und R. Ito für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterials.

*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
NOBUTOSHI TANAKA
TAKATO TEZUKA**

CHIU-MING CHEN

Eingegangen am 6. Mai 1975

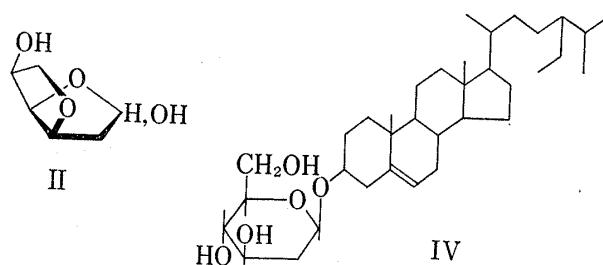


Abb. 4.

10) T. Reichstein, *Naturwissenschaften*, **54**, 53 (1967).

11) Z. Kowalewski, O. Schindler, H. Jeger, und T. Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, **43**, 1280 (1960).

12) 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).