

with the same rabbits which had been kept with a certain feed (Oriental RC 4) in the cages in a room without air conditioning and did not take any drug after the first experiment. The experimental condition was the same as the first time. As the result, it happened on a very interesting phenomenon that they began to excrete an appreciable amount of FAA but, the amount of AcAA was little detected in this case as shown in Fig. 1b. The amounts of metabolites in 0—24 hr's urine of a representative rabbit were as follows: AA 27.6 mg (13.8%), MAA 4.2 mg (2.1%) and FAA 11.0 mg (5.5%). These values are all converted ones into AM quantity and percentage in parentheses shows the ratio to the dose. At the present stage, it is considered that the changes of season or temperature might be the most important factor of these metabolic variation. The real reason why the rabbits showed such the remarkable variation in their metabolic behavior of AM despite of the constant feeding is worth examining from now.

As for the other experimental animals, it was also recognized this time that three guinea pigs and three rats also excreted FAA in their urine under the similar experimental condition (Fig. 2). Especially, the case with guinea pigs is noticeable, because they excreted FAA as a predominant metabolite from the initial administration similarly in the second experiment with rabbits. All experimental animals have been excreting FAA up to now.

These interesting new findings are very useful for our research and encouraging us in advancing the study on the mechanism of FAA formation and the variation of metabolism of AM both in men and experimental animals. The details of this study will be reported in the nearest future.

Faculty of Pharmaceutical Sciences,
Kyushu University
3-1-1, Maidashi, Higashi-ku, Fukuoka

Received May 12, 1975

SADAO IGUCHI
TSUYOSHI GOROMARU
ATSUKO NODA
NOBUO TSUBONE

[Chem. Pharm. Bull.]
23(8)1890—1892(1975)]

UDC 547.597'457.1.02 : 581.192

Weitere Inhaltsstoffe aus *Pteris oshimensis* HIERON¹⁾

Aus den oberirdischen Teilen von *Pteris oshimensis* HIERON wurden zwei weitere Pterosinglykoside isoliert und als Pterosin Q-3- β -L-Arabinopyranosid und Pterosin C-3- β -L-Arabinopyranosid identifiziert.

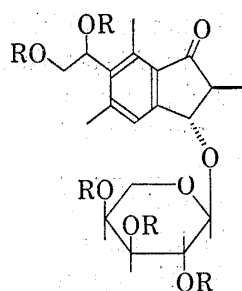
Aus den oberirdischen Teile von *Pteris oshimensis* HIERON. haben wir vor einiger Zeit²⁾ neben dem Pterosin N ein neues Glied der Pterosin C-Reihe, Pterosin Q und sein 3- β -D-Glukosid isoliert, deren Strukturen ermittelt wurden.

In dieser Mitteilung berichten wir über die Isolierung und Strukturaufklärung von zwei weiteren neuen Pterosin-Glykoside.

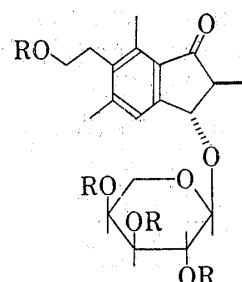
Die Methanol-Extrakte der oberirdischen Teile wurden in 50% Methanol suspendiert und mit Äther ausgeschüttelt. Die wässrige Methanol-Phase wurde grob an Kieselgel säulenchromatographiert und die vereinigten dünnstschichtschromatographisch analogen Fraktionen durch mehrfache präparative Dünnschichtschromatographie aufgetrennt.

- 1) Chemische und chemotaxonomische Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen (*Pteridaceae*) IX. Mitteil., VIII. Mitteil.: T. Murakami, N. Tanaka, T. Tezuka, und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **23**, 1634 (1975).
- 2) T. Murakami, N. Tanaka, K. Tanaka, und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **22**, 2758 (1974).

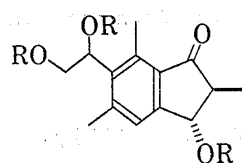
Das erste Glykosid (I), $C_{19}H_{26}O_8$, stellt einen farblosen Sirup $[\alpha]_D^{25} +25^\circ$ ($c=1.0$, Methanol) dar und lieferte ein Pentaacetat M^+ 592 (I'), dessen Massen (MS)-Spektrum die typischen Fragmente für peracetylierte Pentoside, m/e 259, 199, 139 und 97, zeigt. Das Ultra-Violett(UV)-Spektrum (λ_{max}^{MeOH} (nm): 219, 260, 300 ($\log \epsilon$ 4.48, 4.06, 3.18)) und eine positive Anthron-Reaktion deuten darauf hin, dass es sich bei diesem Glykoside um ein Pterodin-Glykosid handelt. Milde Hydrolyse mit 10% H_2SO_4 lieferte Pterodin Q (III)²⁾ und L-Arabinose sowie einen gelben Sirup (V), $C_{14}H_{16}O_3$ (M^+ 232), $[\alpha]_D^{17} +16^\circ$ ($c=0.5$, MeOH). Die UV-Daten von V in Methanol lauten 245, 251, 335 nm ($\log \epsilon$ 4.61, 4.69, 3.42) und stimmen mit denjenigen des Anhydropterodin C (VI)³⁾ überein. Die kernmagnetischen Resonanz (NMR)-Daten sind nur mit der Struktur V vereinbar. Es ist bemerkenswert, dass wenn man Pterodin Q²⁾ (=Pterodin Q-3- β -D-Glukopyranosid) in methanolischer H_2SO_4 behandelt, ein die sekundäre Hydroxygruppe in der Seitenkette durch eine Methoxygruppe ersetztes Anhydroprodukt (VII) gebildet wird. Im NMR-Spektrum von I' (in $CDCl_3$), erscheinen ein Doppeldublett (2H, $J=13$ und 3 Hz) bei 3.70 und 4.10 ppm, das für C'-5-Methylenprotonen der Arabinopyranose typisch ist⁴⁾ und ein Dublett (1H, $J=6$ Hz) für das anomerische α -Proton bei 4.78 ppm, was für das Vorliegen der β -glykosidischen Bindung spricht. Ein Vergleich des NMR-Spektrums des Acetats (I') mit dem des Pterodin Q-Acetats (III')²⁾ zeigt, dass das Signal für das Carbinylproton am C-3 gegenüber dem des Acetats (III') um 1 ppm zu höherem Feld verschoben ist, während die Signale für die ABX-Protonen in der Seitenkette am C-6 bei den beiden Acetaten an fast gleicher Stelle erscheinen. Damit muss der Glukoserest an C-3-Hydroxygruppe verbunden sein. Demnach für das erste Glykosid wird die Struktur (I) eines Pterodin Q-3- β -L-Arabinopyranosids postuliert.



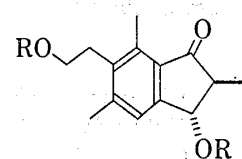
I : R=H
I' : R=Ac



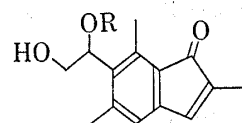
II : R=H
II' : R=Ac



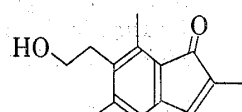
III : R=H
III' : R=Ac



IV : R=H
IV' : R=Ac



V : R=H
VII : R=CH₃



VI

Das zweite Glykosid (II), $C_{19}H_{26}O_7$, M^+ 366, kristallisierte aus MeOH in farblosen Nadeln vom Schmp. 220–222° sowie $[\alpha]_D^{15} +26^\circ$ ($c=0.58$, MeOH) und lieferte ein Tetraacetat (II'), M^+ 534, dessen MS-Spektrum ebenfalls die charakteristischen Fragmente für peracetylierte Pentoside, m/e 259, 199, 139 und 97 zeigt. Die UV- (λ_{max}^{MeOH} (nm): 219, 260, 301 ($\log \epsilon$ 4.55, 4.16, 3.28)) und die IR- (ν_{max}^{KBr} : 3380, 1700, 1600, 1080 cm^{-1}) Daten sowie der positive Ausfall der Anthron-Reaktion lassen erkennen, dass es sich bei Glykosid II wieder um ein Pterodin-Glykosid handelt. Milde Hydrolyse mit 10% H_2SO_4 ergab Pterodin C (IV) und L-Arabinose sowie Anhydropterodin C (VI).³⁾ Die Auswertung der NMR-Spektren von II' führten zur Pyranosid-Struktur des Zuckers und β -glykosidischen Bindung der beiden Komponenten, wie im Falle vom Glykosid I. Die Haftstelle der Arabinose am Pterodin C-Molekül konnte durch vergleichende Untersuchungen der NMR-Spektren von II' mit demjenigen vom Pterodin C-Acetat (IV') ermittelt werden, d.h. das Signal für das C-3-Proton von II' ist gegenüber dem

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

4) R.U. Lemieux, R.K. Kullnig, H.J. Bernstein, und W.G. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 6098 (1958).

von IV' um 0.6 ppm zu höherem Feld verschoben. Damit wird dem zweiten Glykoside die Struktur (II) eines Pterodin C-3- β -L-Arabinopyranosids zugeordnet.

Aus CD-Daten ergibt sich, dass es sich bei I und II um Gemische von 2,3-*trans* (2S, 3S)- und 2,3-*cis* (2S, 3R)⁵⁾-Isomeren handelt.

Von den drei Glykosiden aus *P. oshimensis* Hieron. Pterodin Q-3- β -L-Arabinopyranosid, Pterodin Q-3- β -D-Glukopyranosid und Pterodin C-3- β -L-Arabinopyranosid, war das erstere ein Hauptglykosid und die letzteren zwei wurden in nur geringer Menge erhalten.

Das Pterodin Q-3- β -L-Arabinopyranosid konnten wir auch aus *Histioglyphis incisa* (Thunb.) J. Smith isolieren.

Der Eigenname Pterodin Q²⁾ für Pterodin Q-3- β -D-Glukopyranosid ist aus der Literatur zu streichen.

Danksagung Wir danken Herrn M. Satake, National Institute of Hygienic Sciences für die Hilfe bei der Suche und Sammlung des Pflanzenmaterials.

Pharmazeutisches Institut
Naturwissenschaftliche Universität Tokyo
(Tokyo Rika Daigaku)
Ichigaya Funakawara-Machi,
Shinjuku-Ku, Tokyo, 162, Japan

TAKAO MURAKAMI
NOBUTOSHI TANAKA

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

CHIU-MING CHEN

Eingegangen am 22 Mai 1975

- 5) S. Natori und Mitarbb. (*Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 22, 2762 (1974)) haben dem 2,3-*cis*-Pterodin C die (2R,3S)-Konfiguration zugeordnet.

[*Chem. Pharm. Bull.*
23(8)1892—1894(1975)]

UDC 547.91.02 : 581.192

Isolation and Characterization of 10,11-Dihydroatlantone and Related Compounds from *Ginkgo biloba* L.

E- and Z-forms of 10,11-dihydroatlantone and its 6-oxo-compound were newly isolated in optically inactive form from heart wood of *Ginkgo biloba* L. These structures were confirmed by synthesis starting from limonene.

In continuing investigation of the neutral portion of an extract from heart-wood of *Ginkgo biloba* L.,¹⁾ we report here isolation and characterization of dihydroatlantone and related sesquiterpenes.

By way of column and preparative thin-layer chromatographies using silica gel and silica gel impregnated with silver nitrate, four oily compounds, A, B, C, and D were isolated from much faster running eluate than bilobanone (I)¹⁾ which was the main constituent of the essential oil obtained from this heart-wood. Both A and B were optically inactive and the same molecular weight, $M^+ = 220$ corresponding to $C_{15}H_{24}O$ and showed m/e 57 (base peak, $C_4H_9^+$) in their mass spectra and a carbonyl band at 1670 cm^{-1} in their infrared (IR) spectra. The nuclear

1) H. Irie, H. Kimura, N. Otani, K. Ueda, and S. Uyeo, *Chem. Commun.*, 1968, 678; H. Kimura, H. Irie, K. Ueda, and S. Uyeo, *Yakugaku Zasshi*, 88, 562 (1968).