

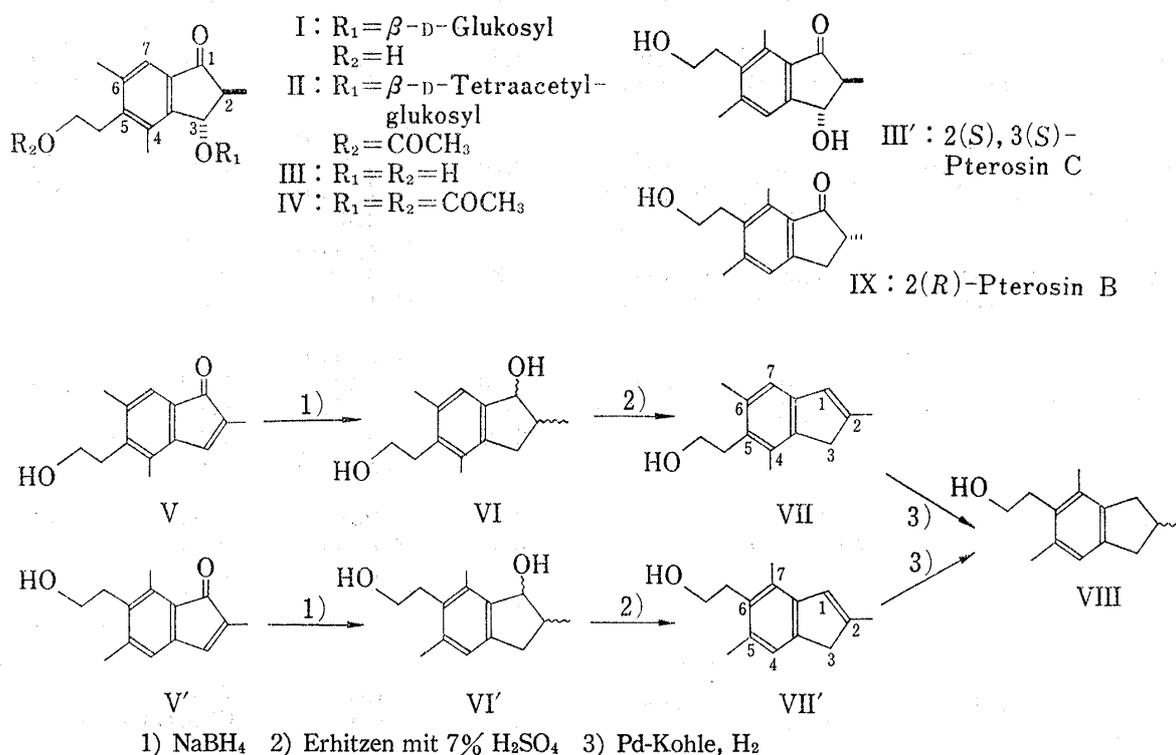
[Chem. Pharm. Bull.
24(1) 173-175 (1976)]

UDC 547.918.02.05 : 581.192

Chemische Untersuchungen der Inhaltsstoffe von *Pteris wallichiana* AGARDH.¹⁾

Aus den oberirdischen Teilen von *Pteris wallichiana* AGARDH. wurde ein neues Indan-1-on-Derivat, Isopterosid C isoliert und als 2(S),3(S)-3-Hydroxy-2,4,6-trimethyl-5-hydroxy-äthyl-indan-1-on-3-O-β-D-Glukosid (I) identifiziert.

In Fortsetzung unserer chemischen und chemotaxonomischen Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen (Pteridaceae) wurde *Pteris wallichiana* AGARDH. (jap. Name: Nachishida, Fundort: Owase/Mie-Präfektur, Sammelzeit: Juli, 1973) auf die Inhaltsstoffe untersucht. Die oberirdischen Teile dieser Pflanzen wurden mit Methanol extrahiert, der Rückstand des Extrakts in Wasser suspendiert und nach einander mit CHCl₃, Essigsäure-äthylester und *n*-Buthanol ausgeschüttelt. Die Buthanol-Phase wurde grob an Kieselgel unter Anwendung von Äther/Methanol-Gemischen chromatographiert. Eine erneute Chromatographie der zur Hauptsache einige Indan-1-on-Glykoside enthaltenden Fraktion an neutralem Al₂O₃ und anschließende mehrfache präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel ergaben neben den bereits bekannten Indan-1-on-Glykosiden, Pterosid C,²⁾ D³⁾ und Q(= Pterosin Q-3-β-D-Glukosid)⁴⁾ ein neues Indan-1-on-Glukosid, das wir als Isopterosid C bezeichneten.



Schema 1

- 1) Chemische und chemotaxonomische Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen (Pteridaceae) X. Mittel., IX. Mittel.: T. Murakami, N. Tanaka, und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **23**, 1890 (1975).
- 2) a) H. Hikino, T. Takahashi, und T. Takemoto, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **20**, 210 (1972); b) K. Yoshihira, M. Kuroyanagi, M. Fukuoka, und S. Natori, *ibid.*, **22**, 2762 (1974).
- 3) H. Hikino, T. Takahashi, und T. Takemoto, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **19**, 2424 (1971).
- 4) T. Murakami, N. Tanaka, K. Tanaka, und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **22**, 2758 (1974).

Isopterosid C(I), $C_{20}H_{28}O_8$, stellt farblose Nadeln vom Schmp. $97-104^\circ$ sowie $[\alpha]_D^{25} +17.2^\circ$ ($c=0.69$, MeOH) dar, deren Ultraviolett(UV)-Spektrum (Methanol) die Absorptionsmaxima bei 217, 263, 302 nm ($\log \epsilon: 4.36, 3.96, 3.30$) zeigt. I lieferte bei der Acetylierung das Pentaacetat (II), dessen Massen (MS)-Spektrum ausser dem Molekilion $M^+ 606$ die typischen Fragmente für peracetylierte Hexoside, m/e 331 und 317 zeigt. Enzymatische Hydrolyse von I mit β -Glukosidase lieferte D-Glukose und ein sirupöses Aglukon (III), $C_{14}H_{18}O_3$ ($M^+ 234, 1261$), dessen UV-Spektrum (Methanol) mit drei Maxima bei 218, 263 und 303 nm ($\log \epsilon: 4.42, 4.07, 3.26$) genau mit denen der Indan-1-on-Derivate übereinstimmt. Diesem Aglukon wurde der Name Isopterosin C gegeben. Das kernmagnetische Resonanz (NMR)-Spektrum von III lässt das Vorliegen einer 2-Methyl-3-hydroxy-Indan-1-on-Struktur erkennen. Mit Essigsäureanhydrid und Pyridin ergab III das kristalline Diacetat (IV) vom Schmp. $117-119^\circ$. Ein Vergleich des NMR-Spektrums des Acetats (IV) mit dem des Acetats (II) weist auf, dass die A_2X_2 -Protonen der beiden Acetaten annähernd gleiche chemische Verschiebungen zeigen, während das Signal für das C-3-Proton von IV gegenüber demjenigen von II nach tieferem Feld verschoben ist. Daher muss der Glukoserest an C-3-Hydroxygruppe verbunden sein. Diese Befunde deuten darauf hin, dass es sich bei I um ein Isopterosin C-3- β -D-Glukosid handelt. Milde Hydrolyse von I mit 5% H_2SO_4 lieferte D-Glukose und ein gelbes kristallines Produkt V,

TABELLE I. NMR-Signale der Verbindungen II, III, IV, V, VII, V' und VII' (in $CDCl_3$, δ in ppm und J in Hz)

	C-2- H	C-2- CH ₃	C-3- H	C-4- CH ₃	C-5- CH ₂ CH ₂ OR	C-6- CH ₃	C-7- H
II	2.25—2.50 (m) ^{a)}	1.37 (d, $J=7.5$)	4.98 (d, $J=3.0$)	2.42 (s)	3.11 (t, $J=7.5$) 4.10 (t, $J=7.5$)	2.47 (s)	7.50 (s)
III	2.40—2.70 (m) ^{a)}	1.35 (d, $J=7.5$)	5.05 (d, $J=3.0$)	2.50 (s)	3.14 (t, $J=7.5$) 3.84 (t, $J=7.5$)	2.60 (s)	7.50 (s)
IV	2.25—2.50 (m) ^{a)}	1.39 (d, $J=7.5$)	6.00 (d, $J=3.0$)	2.34 (s)	3.12 (t, $J=7.5$) 4.17 (t, $J=7.5$)	2.46 (s)	7.46 (s)
V	—	1.81 (d, $J=2.0$)	7.25 (d, $J=2.0$)	2.20 bzw. 2.27 (s)	2.91 (t, $J=7.5$) 3.72 (t, $J=7.5$)	2.20 bzw. 2.27 (s)	7.05 (s)
VII	C-1-H 6.40	2.13 (d, $J=0.5$)		2.32 bzw. 2.36 (s)	2.97 (t, $J=7.5$) 3.75 (t, $J=7.5$)	2.32 bzw. 2.36 (s)	6.94 (s)
	C-1- H	C-2- CH ₃	C-3- H	C-4- H	C-5- CH ₃	C-6- CH ₂ CH ₂ OH	C-7- CH ₃
V'	—	1.75 (d, $J=2.0$)	6.93 (d, $J=2.0$)	6.58 (s)	2.26 (s)	2.87 (t, $J=7.5$) 3.69 (t, $J=7.5$)	2.47 (s)
VII'	6.53 (d, $J=0.5$)	2.08 (d, $J=0.5$)		7.03 (s)	2.31 bzw. 2.32 (s)	2.95 (t, $J=7.5$) 3.72 (t, $J=7.5$)	2.31 bzw. 2.32 (s)

a) Diese Signale werden teilweise durch die der C-4- und C-6-Methylprotonen überdeckt.

$C_{14}H_{16}O_2$ (M^+ 216.1156), Schmp. 132—133°. Die UV-Absorptionen (Methanol) von V bei 217, 249, 255, 335 nm ($\log \epsilon$ 4.78, 4.93, 4.99, 3.83) stimmen mit denjenigen des Anhydropterosins C⁵⁾ (V') überein. In den NMR-Spektren von V und III ist das Signal für ein aromatisches Proton um etwa 0.5 ppm nach tieferem Feld verschoben, gegenüber demjenigen des Anhydropterosins C (δ 6.58) bzw. des Pterosins B⁶⁾ (δ 6.99). Diese Tatsache spricht dafür, dass das aromatische Proton von V und III durch den anisotropen Effekt der Ketongruppe am C-1 beeinflusst wird. Daher muss das aromatische Proton am C-7 vorliegen. Die Stellungen der Substituenten am aromatischen Ring von III und V gehen aus den folgenden Experimenten hervor (siehe Schema 1). Die $NaBH_4$ -Reduktion von V und V' führte jeweils zu Diolen, VI und VI', die bei der Dehydratisierung mit 7% H_2SO_4 und der anschliessenden katalytischen Reduktion dasselbe Produkt (VIII) ergaben.

Im NMR-Spektrum von IV tritt das Signal des Methinprotons am C-3, der die Acetoxygruppe trägt, als Dublett bei δ 6.00 ($J_{2,3}=3$ Hz). Bei den anderen 2-Methyl-3-hydroxy-indanonen (Pterosin C,^{5,2a)} Q,⁴⁾ S,T,U⁷⁾) entsprechen die Kopplungskonstanten $J_{2,3}$ von 3—4 Hz und 6—8 Hz *trans*- bzw. *cis*-Anordnung der H-Atome an C-2 und C-3. Dies lässt vermuten, dass es sich bei Isopterosin C um ein 2,3-*trans*-Isomeres handelt. Das CD-Spektrum des Diacetylisopterosins C zeigt gleicherweise wie bei 2(S),3(S)-Pterosin C (III)^{8,2a)} einen positiven Cotton-Effekt $n \rightarrow \pi^*$ bei 328 nm ($[\theta]_{328}^{23} +18373$, Methanol).

Isopterosid C besitzt demnach ein optisch aktives Aglukon der 2(S),3(S)-Konfiguration und ist 2(S),3(S)-3-Hydroxy-2,4,6-trimethyl-5-hydroxyäthyl-indan-1-on-3- β -D-Glukosid (I).

Ausserdem konnten wir aus der $CHCl_3$ -Phase Pterosin B⁶⁾ Z,⁶⁾ I,⁹⁾ D,⁶⁾ N²⁾ und K¹⁰⁾ durch eine GC-MS-Analyse identifizieren.

Danksagung Wir danken Herren 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
KAZUMI AOYAMA
NOBUTOSHI TANAKA

CHIU-MING CHEN

Eingegangen am 1, August 1975

- 5) K. Yoshihira, M. Fukuoka, M. Kuroyanagi, und S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **20**, 426 (1972).
- 6) K. Yoshihira, M. Fukuoka, M. Kuroyanagi, und S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **19**, 1491 (1971).
- 7) T. Murakami, T. Satake, und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **23**, 926 (1975).
- 8) M. Kuroyanagi, M. Fukuoka, K. Yoshihira, und S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **22**, 723 (1974).
- 9) Y. Hayashi, M. Nishikawa, S. Hirata, und T. Sakan, *Chemistry Letters*, **1972**, 353.
- 10) M. Fukuoka, M. Kuroyanagi, M. Tezuka, K. Yoshihira, und S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **20**, 2282 (1972); *ibid.*, **22**, 2762 (1974).