

### Chemische Untersuchungen der Inhaltsstoffe von *Microlepia marginata* (HOUTT.) C. CHR.<sup>1)</sup>

Aus den oberirdischen Teilen von *Microlepia marginata* (HOUTT.) C. CHR. wurden zwei neue Diterpen-glykoside, Microlepin und 16-epi-Microlepin, isoliert und jeweils als ent-16 $\beta$ ,17,19-Trihydroxy-kauran-19- $\beta$ -4-O-methyl-D-glukosid(I) und ent-16 $\alpha$ ,17,19-Trihydroxy-kauran-19- $\beta$ -4-O-methyl-D-glukosid(II) identifizierte.

Die chemischen und chemotaxonomischen Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen wurden durch die Aufklärung der Inhaltsstoffe von *Microlepia marginata* (HOUTT.) C. CHR. (jap. Name: Fumotoshida, Fundort: Owase/Mie-Präfektur, Sammelzeit: Juli, 1973) fortgesetzt. Aus dem Ätherextrakt der oberirdischen Teile dieser Pflanzen isolierte man nach Säulen- und anschließender präparativer Dünnschicht-chromatographie zwei neue Diterpen-glykoside, die wir als Microlepin und 16-epi-Microlepin bezeichneten.

Microlepin (I), C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>8</sub> (Ber. C, 65.03, H, 9.30%; Gef. C, 64.96, H, 9.28%) kristallisierte aus Äthanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 235—236.5° und mit  $[\alpha]_D^{25} -59.0^\circ$  ( $c=1.0$ , MeOH). I lieferte das Tetraacetat (III) vom Schmp. 199—202°, dessen IR-Spektrum ( $\nu_{\max}^{\text{KBx}} \text{ cm}^{-1}$ : 3550) auf eine tertiäre Hydroxygruppe hinweist. Im Massenspektrum von I ist der Pik des Molekül-ions nicht vorhanden, sondern derjenige des Dehydratisierungsions bei  $m/e$  480. Im Spektrum von III erscheinen ausser dem Pik bei  $m/e$  588 für das Ion: M<sup>+</sup>—CH<sub>3</sub>COOH die intensiven Piks bei  $m/e$  303, 243, 201, 183, 159 und 141. Diese Befunde weisen zusammen mit den NMR-Daten von I (u.a. ein Singulett (3H) bei 3.53 ppm und ein Dublett (1H,  $J=8$  Hz) bei 4.16 ppm) darauf hin, dass es sich beim Zuckeranteil von I um eine O-Methyl-hexose (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>) handelt. Daraus ergibt sich für das Aglykon die Summenformel C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>. Bei der sauren Hydrolyse von I liess sich neben 4-O-Methyl-D-glukose,<sup>2)</sup> die gaschromatographisch identifiziert wurde, nicht das ursprüngliche Aglykon, sondern ein Dehydratisierungsprodukt (V), C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>, vom Schmp. 233° fassen. Das NMR-Spektrum von V zeigt, dass eine Aldehydgruppe vorhanden ist ( $\delta$ , 9.66 ppm,  $J=1$  Hz). V wurde mit Hilfe der Kombination Gaschromatographie und Massenspektrometrie als ent-19-Hydroxy-16S-kauran-17-aldehyd (C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>, Schmp. 231—234°,  $[\alpha]_D^{25} -94.0^\circ$  ( $c=0.5$ , CHCl<sub>3</sub>) identifiziert, das durch Säurebehandlung des ent-16 $\beta$ ,17,19-Trihydroxy-kaurans (VI)<sup>3)</sup> zur Hauptsache erhalten wurde. I liess sich andererseits in ein Monoacetonid (M<sup>+</sup> 538) (IV) vom Schmp. 217—219° überführen, dessen Smith-Zersetzung<sup>4)</sup> neben V etwas VI lieferte. Aus diesen Ergebnissen und der Kopplungskonstanten für das Proton am anomeren C-Atom des Zuckers ergibt sich, dass 4-O-Methyl-D-glukose an die Hydroxygruppe am C-19 in  $\beta$ -Anordnung gebunden ist. Somit kommt dem Glykosid die Struktur eines ent-16 $\beta$ ,17,19-Trihydroxy-kauran-19- $\beta$ -4-O-methyl-D-glukosid (I) zu.

Das zweite Glykosid (16-epi-Microlepin, II), C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>8</sub>, kristallisierte aus Methanol in farblosen Nadeln vom Schmp. 209—211 mit  $[\alpha]_D^{25} -36.0^\circ$  ( $c=0.5$ , MeOH). Die IR-, NMR- und Massen-Spektren von II ähneln sehr denjenigen des Microlepins (I) und lassen vermuten, dass es sich bei II um ein Isomeres von I handelt. Saure Hydrolyse von II lieferte V und 4-O-Methyl-D-glukose. Demnach unterscheidet sich II von I nur durch die sterische Anordnung am C-16. Die Ausbeute von II war zu gering um eine Smith-Zersetzung von II durch-

- 1) Chemische und chemotaxonomische Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen (Pteridaceae) XV. Mitteil., XIV. Mitteil.: T. Murakami, S. Taguchi, und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **24**, 2241 (1976).
- 2) S. Fukushima, T. Noro, Y. Saiki, A. Ueno, und Y. Akahori, *Yakugaku Zasshi*, **88**, 1135 (1968).
- 3) C.A. Henricks und P.R. Jefferies, *Australian J. Chem.*, **17**, 915 (1964).
- 4) I.J. Goldstein, G.W. Hay, B.A. Lewis, und F. Smith, "Methods in Carbohydrate Chemistry," Vol. V, herausgegeben von R.L. Whistler, Academic Press, New York und London, 1965, S. 361.

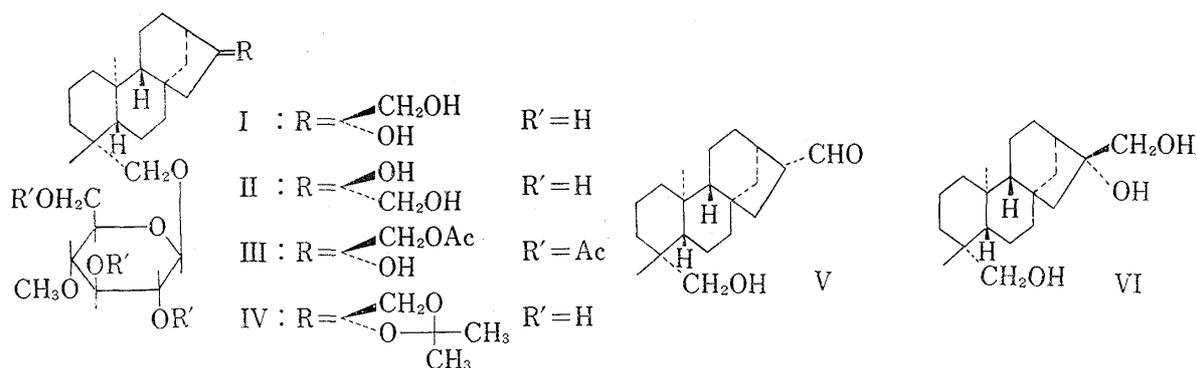


Chart 1

führen zu können. Das zweite Glykosid hat daher die Struktur eines ent-16 $\alpha$ ,17,19-Trihydroxykauran-19- $\beta$ -4-O-methyl-D-glukosids (II).

4-O-Methyl-D-glucose ist schon als Baustein von Hemicellulosen und Ligninen<sup>5)</sup> bekannt. Kürzlich haben Fukushima und Mitarbb. auch diesen Stoff als Zuckerkomponente des Glykosids, Leptorumolin,<sup>2)</sup> nachgewiesen.

**Danksagung** Wir danken den Herren Professor S. Fukushima und Dr. T. Noro, Shizuoka College of Pharmacy, für die freundliche Überlassung der 4-O-Methyl-D-glucose. Ebenso sind wir Herrn R. Ito für die Hilfe bei der Suche und Identifizierung des Pflanzenmaterials dankbar.

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

*Department of Pharmaceutical Sciences  
Kobe Gakuin University  
Arise, Igawatani-Machi,  
Tarumi-ku, Kobe, 673, Japan*

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

NOBUTOSHI TANAKA  
MASAAKI HASEGAWA  
TAKAO MURAKAMI

YASUHISA SAIKI

CHIU-MING CHEN

Eingegangen am 22, April 1976

5) T.E. Timel, *Can. J. Chem.*, **37**, 893 (1959); G.O. Aspinall, M.J. Johnston, und A.M. Stephen, *J. Chem. Soc.*, **1960**, 4918; M. Heideberger und J.M. Tyler, *Immunology*, **5**, 666 (1962).