

Compound (7a) might be a useful starting material for synthesis of its derivatives and the study is now being in progress.

School of Pharmaceutical Sciences,
Kitasato University
5-9-1 Shirokane, Minato-ku, Tokyo

YOSHIHISA OKAMOTO
TAKEO UEDA

Received October 20, 1975

[Chem. Pharm. Bull.]
24(3) 549-551 (1976)

UDC 547.913.02 : 581.192

Chemische Untersuchungen der Inhaltsstoffe von *Pteris dispar* KUNZE¹⁾

Im Zusammenfang mit der chemotaxonomischen Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen wurden aus den oberirdischen Teilen von *Pteris dispar* KUNZE neben der schon bekannten ent-11 α -Hydroxy-15-oxo-Kaur-16-en-19-carbonsäure (III) vier neue ent-Kaurantyp-Diterpene, nämlich ent-11 α -Hydroxy-15-oxo-16S-Kauran-19-carbonsäure (I), ent-11 α -Hydroxy-15-oxo-16R-Kauran-19-carbonsäure (II), ent-7 α ,9-Dihydroxy-15-oxo-Kaur-16-en-19,6 β -olid (IV) und ent-7 α ,9-Dihydroxy-15-oxo-16S-Kauran-19,6 β -olid (V), isoliert.

In Fortsetzung unserer chemischen und chemotaxonomischen Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen wurde *Pteris dispar* KUNZE (jap. Name: Amakusashida, Fundort: Kagoshima, Sammelzeit: August, 1975) auf die Inhaltsstoffe untersucht. Die oberirdischen Teile dieser Pflanzen wurden mit heissem Methanol extrahiert und der konzentrierte Extrakt mit Aktivkohle behandelt. Der Rückstand des Extrakts wurde durch Säulen- und präparative Dünnschichtchromatographie fraktioniert und fünf ent-Kaurantyp-Diterpene A, B, C, D und E wurden kristallin isoliert. Unter denen konnte C als ent-11 α -Hydroxy-15-oxo-Kaur-16-en-19-carbonsäure(III) identifiziert werden, die Tanaka und Miabbb. durch Hydrolyse eines aus den Blättern von *Stevia paniculata* isolierten Glykosids bekommen haben.²⁾

Wie die Massenspektroskopischen Daten von A und B zeigen, handelt es sich offensichtlich bei A und B ein Isomerenpaar, das die Summenformel C₂₀H₃₀O₄ besitzt. In den kernmagnetischen Resonanz (NMR)-Spektren von A und B erscheint ein Methyldublett ($J=6$ Hz) jeweils bei 1.23 und 1.00 ppm, an Stelle von Methylensignale, die in dem von C beobachtet werden, sonst ähneln sie dem von C gleichen. Dies lässt vermuten, dass bei A und B eine hydrierte Struktur von C vorliegt. Durch katalytische Hydrierung von C mit PtO₂ bekommt man A und weiter durch sechs stündiges Erhitzen von A mit 2% NaOH in MeOH ein Gleichgewichtsgemisch aus A und B (im Mengenverhältnis von 1:3). Das CD-Spektrum von A zeigt einen negativen Cotton-Effekt $n-\pi^*$ bei 309 nm ($[\theta]_{309} -1730^\circ$, MeOH), während das von B einen positiven Cotton-Effekt bei 301 nm ($[\theta]_{301} +1510^\circ$, MeOH).³⁾ Diese Ergebnisse

- 1) Chemische und chemotaxonomische Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen (Pteridaceae) XI. Mitteil., X. Mitteil.: T. Murakami, K. Aoyama, N. Tanaka, und Chiu-Ming Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **24**, 173 (1976).
- 2) H. Kohda, O. Tanaka, und K. Nishi, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), in Druck.
- 3) J. MacMillan und E.R.H. Walker, *J. Chem. Soc. Perkin I*, 986 (1972).

sind nur mit den Strukturen ent-11 α -Hydroxy-15-oxo-16S-Kauran-19-carbonsäure (I) und ent-11 α -Hydroxy-15-oxo-16R-Kauran-19-carbonsäure(II) vereinbar.

D besitzt die Summenformel $C_{20}H_{26}O_5$ und zeigt im Infrarot (IR)-Spektrum eine typische γ -Lakton-Bande bei 1770 cm^{-1} . Die Ultraviolett (UV) ($\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ 232 nm ($\log \epsilon$ 3.87))- und die IR (ν_{KBr} 1730, 1645 cm^{-1})-Daten deuten auf das Vorliegen einer fünfgliedrigen Ringketon-Gruppierung hin, die mit einer exocyclischen Doppelbindung in Konjugation steht und diese

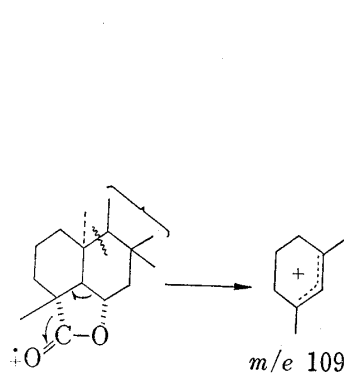


Abb. 1

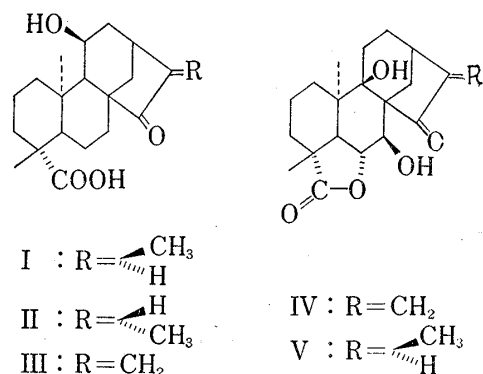


Abb. 2

TABLE I. Physikalische und spektroskopische Daten der Substanzen A, B, C, D und E

Substanz	Schmp. (Zers.) und Formel	$[\alpha]_D$	IR. $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}\text{ cm}^{-1}$	NMR. δ (ppm)	MS. m/e	UV. $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ ($\log \epsilon$)
A (I)	207—209° $C_{20}H_{30}O_4$	−90° ($c = 1.0$)	3500(OH) 1715 1665(COOH)	(in CD_3OD) 0.93 (s, 3H) 1.20 (s, 3H) 1.23 (d, 3H, $J = 6$) 3.86 (m, 1H)	334 (M^+) 319 (M- CH_3) 316 (M- H_2O) 109	
B (II)	245—253° $C_{20}H_{30}O_4$	−104° ($c = 1.0$)	3430(OH) 1720 1690(COOH)	(in CD_3OD) 0.94 (s, 3H) 1.00 (d, 3H, $J = 6$) 1.20 (s, 3H) 3.98 (m, 1H)	334 (M^+) 319 (M- CH_3) 316 (M- H_2O) 109	
C (III)	254—258° $C_{20}H_{28}O_4$	−163° ($c = 1.0$)	3450(OH) 1728 1692(COOH) 1643	(in CD_3OD) 0.97 (s, 3H) 1.21 (s, 3H) 3.00 (m, 1H) 3.99 (m, 1H) 5.23 (s, ω 1H) 5.73 (s, ω 1H)	332 (M^+) 317 (M- C_3H) 314 (M- H_2O) 109	238(3.74)
D (IV)	210—222° $C_{20}H_{26}O_5$	−62° ($c = 1.0$)	3460(OH) 1770 1730 1645	(in CD_3OD) 0.87 (s, 3H) 1.27 (s, 3H) 2.77 (d, 1H, $J = 6$) 3.02 (m, 1H) 4.15 (d, 1H, $J = 6$) 5.13 (t, 1H, $J = 6$) 5.24 (s, ω 1H) 5.77 (s, ω 1H)	346 (M^+) 328 (M- H_2O) 300 (M- H_2O -CO) 109	232(3.87)
E (V)	213—224° $C_{20}H_{28}O_5$	−43° ($c = 0.4$)	3450(OH) 1765 1730	(in $CDCl_3$) 0.92 (s, 3H) 1.18 (d, 3H, $J = 7$) 1.36 (s, 3H) 2.63 (d, 1H, $J = 6$) 4.18 (d, 1H, $J = 6$) 5.02 (t, 1H, $J = 6$)	348 (M^+) 330 (M- H_2O) 302 (M- H_2O -CO) 109	

a) Verbreitertes Singulett

Deutung kann auch durch die NMR-Daten (zwei verbreiterte Singulette (1H) bei 5.24 und 5.77 ppm) gestützt werden. Weiter zeigt das in DMSO- d_6 aufgenommene NMR-Spektrum ein Singulett (1H) bei 4.47 ppm, das nach Austausch mit schwerem Wasser verschwindet. Da im IR-Spektrum OH-Banden auftreten, kann dem ausgetauschten NMR-Signal eine tertiäre OH-Gruppe zugeordnet werden.⁴⁾ Nach den bisherigen Ergebnissen sind vier der fünf Sauerstoff-Funktionen geklärt. Das noch fehlende Sauerstoffatom dürfte zu einer sekundären Hydroxygruppe gehören, deren Carbonylproton als ein Dublett bei 4.15 ppm auftritt. Im Massenspektrum ist der auffällige Basispeak m/e 109 charakteristisch für die Kauran-19(oder 18)-Carbonsäuren, an denen Ring A keine zusätzliche O-Funktionen stehen.⁵⁾ (siehe Abb. I) Dies weist darauf hin, dass ein *cis*-ständiger γ -Lakton-Ring zwischen 19-(oder 18)-Carboxygruppe und 6-Hydroxygruppe gebildet worden ist. Beim Einstrahlen auf das Signal bei 5.13 ppm, verändern sich die beiden Dublette bei 2.77 und 4.15 ppm je zu einem Singulett. Daher spricht das eine bei 2.77 ppm für ein Proton am C-5 und das andere bei 4.15 ppm für ein Proton am C-7, das eine sekundäre Hydroxygruppe trägt. Die Kopplungskonstante lässt erkennen eine *cis*-Stellung von 5-H und 6-H, so dass die O-Funktion am C-6 α -ständig angeordnet ist. Die Konfiguration einer Hydroxygruppe am C-7 ist aus der Kopplungs-Konstante $J_{6,7}=6$ Hz als β -ständig charakterisiert.⁶⁾ Eine tertiäre Hydroxygruppe konnte durch NMR-Spektroskopie getroffen werden. Ausser dem Signal bei 2.77 ppm für ein C-5-Proton erscheint das Signal bei 3.02 ppm für ein Proton am C-13, das durch Reduktion der Methylengruppe nach höherem Feld verschoben wird. Diese Daten sprechen für die Verknüpfung der tertiären Hydroxygruppe in C-9-Stellung, so zusammen mit den übrigen Daten kommt für D eine Struktur von ent-7 α ,9-Dihydroxy-15-oxo-Kaur-16-en-19,6 β -olid in Betracht.

Die IR- und NMR-spektroskopischen Daten lassen vermuten, dass es sich bei E um eine Dihydroverbindung von D handelt. Die katalytische Hydrierung von D lieferte E. Damit wird dem Diterpen E die Struktur eines ent-7 α ,9-Dihydroxy-15-oxo-16S-Kauran-19,6 β -olid (V) zugeordnet.

Danksagung Wir danken Herrn Professor O. Tanaka, Hiroshima Universität, für die Identifizierung von ent-11 α -Hydroxy-15-oxo-Kaur-16-en-19-carbonsäure.

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

TAKAO MURAKAMI
NOBUTOSHI TANAKA
MASAKO HATA

YASUHISA SAIKI

CHIU-MING CHEN

Eingegangen am 8, Dezember 1975

4) O.L. Chapman und R.W. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 1256 (1964).

5) E.P. Serebryakov, A.V. Simolin, V.F. Kucherov, und B.V. Rosynov, *Tetrahedron*, **26**, 5215 (1970).

6) J.R. Hanson, *Tetrahedron*, **22**, 1701 (1966).