

Weitere Indan-1-on-Derivate der Gattung *Pteris*¹⁾

Die Untersuchungen von *Pteris fauriei* HIERON. und *P. inaequalis* BAKER var. *aequata* (MIQ.) TAGAWA ergeben acht neue Indan-1-on-Derivate (Pterosin W, X, Pterosid W, X, S, T, U und Onitisin-2'-O- β -D-Glukosid), deren Strukturen durch spektroskopische Methoden geklärt werden.

Die oberirdischen Teile von *Pteris fauriei* HIERON. (jap. Name: Hachijoshida, Fundort: Okinoerabu/Kagoshima-Präfektur, Sammelzeit: August, 1975) wurden mit Methanol heiss extrahiert und der konzentrierte Extrakt im Wasser suspendiert und nach einander mit CHCl_3 , Essigsäureäthylester und *n*-Butanol ausgeschüttelt. Die Essigsäureäthylester- und *n*-Butanol-Phasen wurden grob an Kieselgel unter Anwendung von CHCl_3 /Methanol-Gemischen chromatographiert. Durch die anschliessende mehrfache präparative Dünnschichtchromatographie an Kiesel-Gel wurden die einzelnen Fraktionen weiter aufgetrennt. Aus der Essigsäureäthylester-Phase wurden zwei neue Pterosin-Derivate, die wir als Pterosin W und X bezeichneten, isoliert und aus der *n*-Butanol-Phase vier neue Pterosin-Glykoside, d.h., Pterosid X, U und W sowie S, wobei jedoch Pterosid W und S nicht trennbar waren. Aus der CHCl_3 -Phase wurden Pterosin F²⁾ und H³⁾ mit Hilfe der Kombination Gaschromatographie und Massenspektrometrie identifiziert.

Pterosin W(I), $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (M^+ 264) stellt einen farblosen Syrup von $[\alpha]_D^{25} + 51.2^\circ$ ($c=0.215$, Methanol) dar und lieferte ein Triacetat (I'), $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_4$ (COCH_3)₃. Die UV ($\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ) 217, 260, 303 (4.49, 4.00, 3.12)- und MS (m/e 264 (M^+) 249 ($M^+ - \text{CH}_3$), 233 ($M^+ - \text{CH}_2\text{OH}$)-Daten zeigen, dass ein Pterosin (6-Hydroxyäthyl-2,5,7-trimethyl (oder 2,2,5,7-tetramethyl)-indan-1-on)-Derivat vorliegt. Im Kernmagnetische Resonanz (NMR)-Spektrum von I fehlt das zu erwartende Signal für die Methylprotonen am C-7 und an Stelle desjenigen erscheint ein Singulett (2H) bei 5.04 ppm, das den Hydroxymethylenprotonen (CH_2OH) am C-7 entspricht. Die übrigen Signale sind praktisch analog denen von Pterosin D,^{2,4)} so dass es sich um ein Hydroxypterosein D handelt. Ferner aus den CD-Daten geht die 3(R)-Konfiguration hervor. Somit kommt dem Pterosin W die Struktur 3(R)-Hydroxy-6-hydroxyäthyl-7-hydroxymethyl-2,2,5-trimethyl-indan-1-on (I) zu. (Die-NMR- und CD-Daten sind in den Tabellen zusammengestellt).

Pterosin X (II), $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4$ (M^+ 264) stellt einen farblosen Syrup von $[\alpha]_D^{25} + 31.1^\circ$ ($c=0.29$, Methanol) dar und lieferte ein Triacetat (II'). Seine spektroskopischen Daten weisen wieder auf das Vorliegen eines Hydroxypterosein D hin und die Stellung der dritten Hydroxygruppe folgt aus dem NMR-Spektrum. In demjenigen von II fehlt das zu erwartende Signal für die Methylprotonen am C-5 und anstatt dessen erscheint ein Singulett (2H) bei 4.78 ppm. Diese und CD-Daten zeigen, dass es sich bei Pterosin X um 3(R)-Hydroxy-6-hydroxyäthyl-5-hydroxymethyl-2,2,7-trimethyl-indan-1-on (II) handelt.

Das erste Glykosid (III) wurde als farblose Nadeln vom Schmp. 134—136° und $[\alpha]_D^{25} + 3.96^\circ$ ($c=0.505$, Methanol) erhalten. Enzymatische Hydrolyse ergab D-Glukose und ein Gemisch aus 3(R)-Pterosin W und Pterosin S (IV),⁵⁾ das durch wiederholte präparative Dünnschichtchromatographie aufgetrennt wurde. Der Vergleich des NMR-Spektrums des Acetats

- 1) Chemische und chemotaxonomische Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen (Pteridaceae) XII. Mittel., XI. Mittel.: T. Murakami, M. Hata, N. Tanaka, Y. Saiki und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **24**, 549 (1976).
- 2) K. Yoshihira, M. Fukuoka, M. Kuroyanagi, und S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **19**, 1491 (1971).
- 3) Y. Hayashi, M. Nishizawa, S. Hirata, und T. Sakan, *Chemistry Letters*, **1972**, 375.
- 4) M. Kuroyanagi, M. Fukuoka, K. Yoshihira, und S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **22**, 723 (1974).
- 5) T. Murakami, T. Satake, und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **23**, 936 (1975).

TABELLE I. NMR-Signale der verschiedenen Indan-1-on-Derivate
 (in CDCl₃, δ in ppm und J in Hz)

C(2)-CH ₃	C(2)-R ₁	C(3)-H	C(4)-H	C(5)-R ₂	C(6)-CH ₂ -CH ₂ OR ₃	C(7)-R ₄
Pterodin D ^{a)} 0.99 (s)	R ₁ =CH ₃ 1.10 (s)	— ^{b)}	7.40 (s)	R ₂ =CH ₃ 2.48 (s)	R ₃ =H 3.09 (t, J=8) 3.60 (t, J=8)	R ₄ =CH ₃ 2.63 (s)
I (Pterodin W) ^{a)} 1.06 (s)	R ₁ =CH ₃ 1.20 (s)	— ^{b)}	7.5 (s)	R ₂ =CH ₃ 2.50 (s)	R ₃ =H 3.10 (t, J=8) 3.69 (t, J=8)	R ₄ =CH ₂ OH 5.04 (s)
I' 1.10 (s)	R ₁ =CH ₃ 1.29 (s)	5.95	7.40 (s)	R ₂ =CH ₃ 2.50 (s)	R ₃ =COCH ₃ 3.10 (t, J=8) 4.18 (t, J=8)	R ₄ =CH ₂ OAc 5.62
II (Pterodin X) ^{a)} 1.05 (s)	R ₁ =CH ₃ 1.20 (s)	— ^{b)}	7.61	R ₂ =CH ₂ OH 4.79 (s)	R ₃ =H 3.00 (t, J=8) 3.65 (t, J=8)	R ₄ =CH ₃ 2.62 (s)
II' 1.12 (s)	R ₁ =CH ₃ 1.29 (s)	5.95	7.40	R ₂ =CH ₂ OAc 5.22 (s)	R ₃ =COCH ₃ 3.10 (t, J=8) 4.17 (t, J=8)	R ₄ =CH ₃ 2.70 (s)
III' (Pterodin W-acetat) 1.09 (s)	R ₁ =CH ₃ 1.28 (s)	5.95	7.39	R ₂ =CH ₃ 2.43 (s)	R ₃ =Tetraacetyl-glukosyl 3.08 (t, J=8) 3.60 (t, J=8)	R ₄ =CH ₂ OAc 5.59 (s)
(Pterodin S-acetat) 1.35 (d, J=7.5) 1.17 (d, J=7.5)	R ₁ =H 2.5—2.7 (m) ^{c)}	5.89 (d, J=3)	7.39	R ₂ =CH ₃ 2.43 (s)	R ₃ =Tetraacetyl-glukosyl 3.08 (t, J=8) 3.60 (t, J=8)	R ₄ =CH ₂ OAc 5.59 (s)
V' (Pterodin X-acetat) 1.10 (s)	R ₁ =CH ₃ 1.29 (s)	5.90	7.45	R ₂ =CH ₂ OAc 5.24 (s)	R ₃ =Tetraacetyl-glukosyl 3.08 (t, J=8) 3.62 (t, J=8)	R ₄ =CH ₃ 2.63 (s)
VI' (Pterodin U-acetat) 1.40 (d, J=7.5) 1.18 (d, J=7.5)	R ₁ =H 2.65 (m)	5.91 (d, J=3)	7.60	R ₂ =CH ₂ OAc 5.32 (s)	R ₃ =Tetraacetyl-glukosyl 3.12 (t, J=8) 3.62 (t, J=8)	R ₄ =CH ₂ OAc 5.57 (s)
VIII' (Pterodin T-acetat) 1.35 (d, J=7.5) 1.17 (d, J=7.5)	R ₁ =H — ^{c)}	5.88 (d, J=3)	7.42	R ₂ =CH ₂ OAc 5.20 (s)	R ₃ =Tetraacetyl-glukosyl 3.05 (t, J=8) 3.62 (t, J=8)	R ₄ =CH ₃ 2.64 (s)
VII' (Onitidin-glukosid-acetat) C(2)-CH ₃	C(2)-CH ₂ OAc	C(3)-H ₂	C(4)-OAc	C(5)-CH ₃	C(6)-CH ₂ -CH ₂ O-Tetraacetyl-glukosyl	C(7)-CH ₃
1.18 (s)	4.16 (s)	2.93 (d, J=16) 2.58 (d, J=16)	—	2.34 (s)	3.04 (t, J=8) 3.65 (t, J=8)	2.62 (s)

a) δ-Werte in CD₃OD

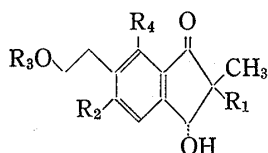
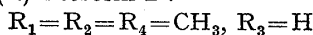
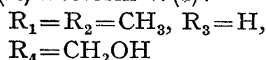
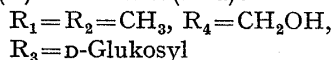
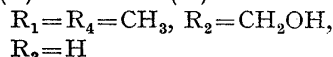
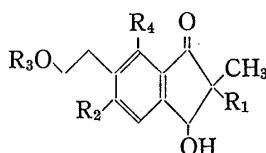
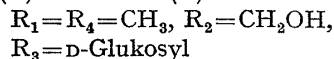
b) Diese Signale werden von denen der H₂O-Protonen überdeckt.

c) Diese Signale werden teilweise durch die der C(5)- oder C(7)-Methylprotonen überdeckt.

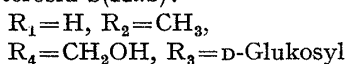
TABELLE II. $n \rightarrow \pi^*$ Cotton-Effekt der Indan-1-on-Derivate

	λ (nm)	θ (20—25)	Lösungsmittel
(<i>R</i>)-Pterodin D ⁴⁾	324	+3510	MeOH
(<i>R</i>)-Pterodin W	332	+14600	MeOH
(<i>R</i>)-Pterodin X	333	+4950	MeOH

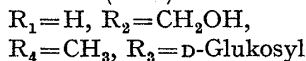
(III') von III mit dem des Pterodin W-triacetats (I') oder Pterodin S-triacetats (IV')⁵⁾ zeigt, dass die Signale für die Protonen, welche den X₂-Teil des A₂X₂-Systems darstellen, gegenüber denjenigen von I' oder IV' um etwa 0.5 ppm nach höherem Feld verschoben sind. Demnach handelt es sich beim ersten Glykosid um ein Gemisch aus 3(*R*)-Pterodin W-2'-O- β -D-Glukosid und Pterodin S (ein Diastereoisomerengemisch aus 2,3-*trans*- und 2,3-*cis*-Pterodin S)-2'-O- β -D-Glukosid.

3(*R*)-Pterodin D:3(*R*)-Pterodin W(I):3(*R*)-Pterodin W(IIIa):3(*R*)-Pterodin X(II):3(*R*)-Pterodin X(V):

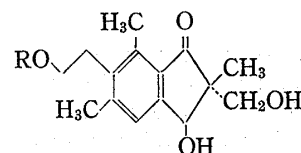
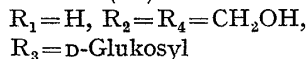
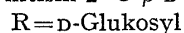
Pterodin S(IIIb):



Pterodin T(VIII):



Pterodin U(VI):

Onitisin-2'-O- β -D-Glukosid (VII):

Das zweite Glykosid (V) stellt einen farblosen Syrup von $[\alpha]_D^{25} -10.3^\circ$ ($c=0.58$, Methanol) dar. Enzymatische Hydrolyse ergab D-Glukose und 3(*R*)-Pterodin X. Die Verknüpfungsstelle des Zuckers konnte durch vergleichende Untersuchung des NMR-Spektrums des Hexaacetats (V') von V mit dem des Pterodin X-triacetats (II') ermittelt werden. Damit handelt es sich beim zweiten Glykosid um 3(*R*)-Pterodin X-2'-O- β -D-Glukosid (V).

Das dritte Glykosid (VI) wurde als farblose Nadeln vom Schmp. $149-151^\circ$ und $[\alpha]_D^{25} +2.3^\circ$ ($c=0.865$, Methanol) dar und lieferte ein Heptaacetat (VI'). Enzymatische Hydrolyse ergab D-Glukose und ein Diastereoisomerengemisch von 2,3-*trans*- und 2,3-*cis*-Pterodin U.⁵⁾ Der Zucker ist ebenfalls an die Hydroxygruppe in der Seitenkette am C-6 verbunden. Somit handelt es sich um ein Diastereoisomerengemisch aus 2,3-*trans*- und 2,3-*cis*-Pterodin U-2'-O- β -D-Glukosid.

Als Pterodin-Derivate aus den oberirdischen Teilen von *P. inaequalis* BAKER var. *aequata* (MIQ.) TAGAWA (jap. Name: Obanohachijoshida) sind Pterodin C und Acetylpterodin C⁶⁾ sowie Pterodin B⁷⁾ bekannt. Jetzt wurden die unterirdischen Teile dieser Pflanze in ähnlicher Weise wie bei deren oberirdischen Teilen aufgearbeitet⁶⁾ und zwei neue Pterodin-Glykoside isoliert. Ein öliges Glykosid (VII) der Summenformel C₂₁H₃₀O₉ und der spezifischen Drehung

6) T. Murakami, N. Tanaka, T. Tezuka, and C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **23**, 1634 (1975).

7) T. Kobayashi, K. Koshimizu, T. Mitsui, H. Egawa, and H. Shinkai, Abstracts of Papers, Annual Meeting of the Agricultural Chemical Society of Japan, Tokyo, 1973, S. 251.

$[\alpha]_D^{20} -16.94^\circ$ ($c=0.61$, Methanol) lieferte ein Hexaacetat (VII'). Enzymatische Hydrolyse ergab D-Glukose und Onitisin⁸⁾ (=4-Hydroxy-Pterosin A).⁹⁾ Der Zucker ist an die Hydroxygruppe in der Seitenkette am C-6 verbunden, wie es bei den Glykosiden III, V und VI der Fall ist. Diese Daten sprechen für die Struktur Onitisin-2'-O- β -D-Glukosid.

Das zweite Glykosid (VIII), $C_{20}H_{28}O_9$, wurde als farblose Nadel vom Schmp. 118—121° und $[\alpha]_D^{20} +33.0^\circ$ ($c=1.2$, Methanol) erhalten. Das lieferte ein Hexaacetat (VIII'). Enzymatische Hydrolyse ergab D-Glukose und ein Diastereoisomerengemisch aus 2,3-*trans*- und 2,3-*cis*-Pterosin T.⁵⁾ Der Zucker ist wiederum an die Hydroxygruppe in der Seitenkette am C-6 verbunden. Demnach handelt es sich beim zweiten Glykosid um ein Diastereoisomerengemisch aus 2,3-*trans*- und 2,3-*cis*-Pterosin T-2'-O- β -D-Glukosid.

Daneben konnten wir auch Pterosin C (ein Diastereoisomerengemisch aus 2,3-*trans*- und 2,3-*cis*-Pterosin C) isolieren.

Aus Substanzmangel konnten jedoch die absoluten Konfigurationen von Pterosin S, T und U nicht identifiziert werden.

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
SATOSHI TAGUCHI
YUKIYO NOMURA
NOBUTOSHI TANAKA
TOSHIKO SATAKE
YASUHISA SAIKI

CHIU-MING CHEN

Eingegangen am 5. Mai 1976

8) B. Banarji, G. Ramakrishnan, und M.S. Chadha, *Tetrahedron Letters*, 1974, 1369.

9) T. Murakami, K. Owashi, N. Tanaka, T. Satake, und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 23, 1630 (1975).