

Weitere Inhaltsstoffe von *Pteris dispar* KUNZE¹⁾

Im Zusammenhang mit der chemotaxonomischen Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen wurden aus den oberirdischen Teilen von *Pteris dispar* KUNZE neben dem schon bekannten Paniculosid III (β -D-Gluko-acylosid von ent-11 α -Hydroxy-15-oxo-kaur-16-en-19-carbonsäure, I) zwei neue Glykoside, nämlich β -D-Glukoacylosid von ent-11 α -Hydroxy-15-oxo-16(S)-kauran-19-carbonsäure, II und 2(S),-3(S)-Pterosin C-3- β -D-glukosid, III, isoliert.

Aus den oberirdischen Teilen von *Pteris dispar* KUNZE (jap. Name: Amakusashida) haben wir vor einiger Zeit fünf ent-Kaurantyp-diterpene isoliert und ihre Strukturen aufgeklärt.²⁾ Auf der Suche nach den glykosidischen Komponenten isolierten wir weiter drei Glykoside und in der vorliegenden Mitteilung werden die Isolierung und die Strukturaufklärung dieser Glykoside berichtet. Der Methanolextrakt der oberirdischen Teilen dieser Pflanzen (Fundort: Kagoshima, Sammelzeit: August, 1975) wurde nach der Behandlung mit Aktivkohle durch Chromatographie an einer Kieselgelsäule fraktioniert. Die weitere Auftrennung einer Fraktion, die vorwiegend Diterpenglykoside enthielt, erfolgte durch DCCC (Droplet Counter Current Chromatographie) mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (4:4:3) und Glykosid A(I) und Glykosid B(II) konnten kristallen erhalten werden. Die Restfraktion, die hauptsächlich Indan-1-on-derivate enthielt, lieferte das kristalline Glykosid C(III) nach der präparativen Dünnschichtchromatographie.

Das Glykosid A(I), stellt farblose Nadeln vom Schmp. 160—162° und $[\alpha]_D^{20} -114^\circ$ ($c=0.5$, MeOH) dar. Es zeigt im IR-Spektrum eine Ester-carbonylbande bei 1710 cm^{-1} . Die Ultraviolet (UV)-Absorption bei 239 nm ($\log \epsilon$ 3.83) und die Infrarot (IR)-Absorptionsbande (KBr) bei 1725 cm^{-1} und 1640 cm^{-1} deuten auf das Vorliegen einer fünfgliedrigen Ringketon-gruppierung hin, die mit einer exocyclischen Doppelbindung in Konjugation steht und diese Deutung kann auch durch die Kernmagnetische Resonanz (NMR)-Daten (zwei verbreiterte Singulette (1H) bei 5.33 und 5.86 ppm) gestützt werden. Weiter zeigt das NMR-Spektrum ein Dublett (1H) bei 5.53 ppm mit Kopplungskonstante von 7 Hz, das einem anomeren Proton des Zuckers entspricht. Durch Alkali wird I in eine Diterpensäure (IV) vom Schmp. 254—258° sowie D-Glukose hydrolysiert. IV stimmte in allen Eigenschaften mit ent-11 α -Hydroxy-15-oxo-kaur-16-en-19-carbonsäure über. Demnach handelt es sich bei I um ein β -D-Gluko-acylosid³⁾ von IV (Paniculosid III⁴⁾), das kürzlich von Tanaka und Mitarbb. aus den Blättern von *Stevia paniculata* (Compositae) isoliert und identifiziert wurde.

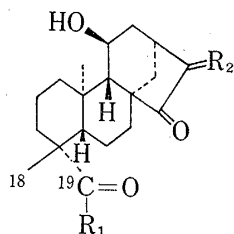
Das Glykosid B(II), stellt farblose Nadeln vom Schmp. 177—178° und $[\alpha]_D^{20} -71^\circ$ ($c=1.0$, MeOH) dar. Es zeigt im IR-Spektrum Absorptionsbande bei 3400, 1070 cm^{-1} (OH) und 1718 cm^{-1} (Keton) mit Schulter (1713 cm^{-1} , Ester). Im NMR-Spektrum (CD_3OD) erscheinen neben den Signalen für die tertiären Methylprotonen bei 0.98 ppm (3H) und 1.28 ppm (3H) ein Dublett für die sekundären Methylprotonen bei 1.15 ppm (3H, $J=6$ Hz) und ein Dublett (1H, $J=7$ Hz) bei 5.56 ppm, das dem anomeren Proton des Zuckers zugeordnet wird. Alkalische Hydrolyse ergab D-Glukose und ein Gleichgewichtsgemisch aus ent-11 α -Hydroxy-15-oxo-16(S)-kauran-19-carbonsäure (V)²⁾ und sein 16(R)-Epimeres. Das Zirkulardichroismus

- 1) Chemische und chemotaxonomische Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen (Pteridaceae) XIII. Mittel., XII. Mittel.: T. Murakami, S. Taguchi, Y. Nomura, N. Tanaka, T. Satake, Y. Saiki, und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **24**, 1961 (1976).
- 2) T. Murakami, N. Tanaka, M. Hata, Y. Saiki, und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **24**, 549 (1976).
- 3) L.G. Mzhelskaja und N.K. Abubakirov, *Khim. Priv. Soedin*, **4**, 153 (1968); *Chem. Abstr.*, **70**, 88199 (1969).
- 4) K. Yamasaki, H. Kohda, T. Kobayashi, R. Kasai, und O. Tanaka, *Tetrahedron Letters*, **1976**, 1005.

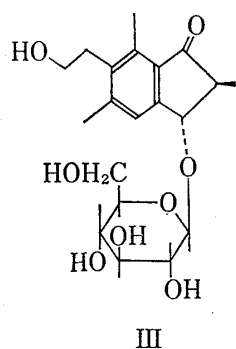
(CD)-Spektrum von II zeigt einen negativen Cotton-Effekt $n \rightarrow \pi^*$ bei 309 nm $[\theta]_{309}^{23} -1120^\circ$, MeOH). Diese Ergebnisse zeigen, dass es sich bei II um ein β -D-Gluko-acylosid von V handelt.

Das Glykosid C(III) kristallisierte aus MeOH/H₂O in farblosen Nadeln vom Schmp. 217—220° sowie $[\alpha]_D^{20} +38^\circ$ ($c=0.5$, MeOH) und lieferte ein Pentaacetat (III'). Die UV ($\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 219, 260, 301 (log ϵ 4.75, 4.34, 3.39)- und die IR (ν_{\max}^{KBr} 3450, 1715, 1602, 1080 cm⁻¹)-Daten lassen erkennen, dass es sich bei III um ein Pterosin-glykosid handelt. Die enzymatische Hydrolyse mit β -Glukosidase ergab D-Glukose und 2(S),3(S)-Pterosin C⁵) vom Schmp. 134—135° sowie $[\alpha]_D^{23} +110^\circ$ ($c=0.2$, MeOH). Der Vergleich des NMR-Spektrums von III' mit dem des Pterosin C-diacetats (VI') zeigt, dass das Signal für das Carbinylproton am C-3 gegenüber denjenigen von VI' um 0.85 ppm nach höherem Feld verschoben ist, während die Signale für die Protonen, welche den X₂-Teil des A₂X₂-Systems in der Seitenkette am C-6 bilden, bei den beiden Acetaten an fast gleicher Stelle erscheinen. Damit ist der Glukoserest an C-3-Hydroxygruppe verbunden. Somit kommt dem Glykosid C die Struktur (III) eines 2(S),3(S)-Pterosin C- β -D-Glukosids zu.

Soweit uns bekannt, sind Glykosid B(II) und Glykosid C(III) bisher noch nie in der Natur aufgefunden.



- I : R₁= β -D-Glukosyl, R₂=CH₂
 II : R₁= β -D-Glukosyl, R₂= β -CH₃, α -H
 IV : R₁=OH, R₂=CH₂
 V : R₁=OH, R₂= β -CH₃, α -H



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
 MASAKO HATA
 TAKAO MURAKAMI

YASUHISA SAIKI

CHIU-MING CHEN

Eingegangen am 4, Juni 1976

5) K. Yoshihira, M. Fukuoka, M. Kuroyanagi, und S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **20**, 426 (1972); M. Kuroyanagi, M. Fukuoka, K. Yoshihira, und S. Natori, *ibid.*, **22**, 723 (1974).