

$m/e$ , 472) as an amorphous powder,  $[\alpha]_D^{25} -135^\circ$  ( $c=0.615$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).<sup>6)</sup> The Dreiding model examination indicated that the structure of the acetone is only expressed by the formula **2c** and the structure of tigloylgomisin P is expressed as **2**. Finally, the structure of **2** was confirmed by the measurements of NOE as shown in Fig. 2.

**Acknowledgement** The authors express their gratitude to Mr. K. Matsushita of JEOL LTD. for <sup>13</sup>C NMR spectral measurements.

*Tsumura Laboratory*  
1421, Izumi, Komae-shi, Tokyo

*Faculty of Pharmaceutical Sciences*  
*University of Tokyo*  
Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo

YUKINOBU IKEYA  
HEIHACHIRO TAGUCHI  
ITIRO YOSIOKA

HIROSHI KOBAYASHI

Received August 19, 1978

- 6) **2c**: IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : no OH, 1619, 1599 (aromatic); <sup>1</sup>H NMR ( $\delta$  in  $\text{CDCl}_3$ ): 0.83 (3H, s,  $\text{CH}_3\text{-C-OH}$ ), 1.08 (3H, d,  $J=6$  Hz,  $\text{CH}_3\text{-CH}$ ), 1.27, 1.55 (each 3H, s,  $-\text{O-C}(\text{CH}_3)_2\text{-O-}$ ), 1.77 (1H, m,  $-\dot{\text{C}}\text{H}$ ), 2.10 (center) (2H, m,  $\text{Ar-CH}_2\text{-}$ ), 3.62, 3.78, 3.93, 3.95 (each 3H, s,  $4 \times \text{OCH}_3$ ), 4.57 (1H, s,  $\text{C}_{(6)}\text{-H}$ ), 5.99 (2H, s,  $\text{OCH}_2\text{O}$ ), 6.50 (1H, s,  $\text{C}_{(11)}\text{-H}$ ), 7.07 (1H, s,  $\text{C}_{(4)}\text{-H}$ ).

[Chem. Pharm. Bull.]  
26(10):3260-3264(1978)

UDC 547.918.02 : 581.192

### Chemische Untersuchungen der Inhaltsstoffe von *Pteris plumbaea* CHRIST.<sup>1)</sup>

Aus den oberirdischen Teilen von *Pteris plumbaea* CHRIST. wurden neben den bereits bekannten ent-Kauran-derivaten (Creticosid A (VI) und ent-2 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,15 $\beta$ ,16S,17-Pentahydroxy-kauran (V)) fünf neue isoliert und als ent-2 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,15 $\beta$ -Trihydroxy-kaur-16-en (I), ent-2 $\alpha$ ,13,14 $\alpha$ ,15 $\beta$ -Tetrahydroxy-kaur-16-en (II), ent-2 $\alpha$ ,6 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,15 $\beta$ -Tetrahydroxy-kaur-16-en (III) und ent-2 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,15 $\beta$ ,19-Tetrahydroxy-kaur-16-en (IV) sowie ent-2 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,15 $\beta$ -Trihydroxy-kaur-16-en-2-O- $\beta$ -D-Glukosid (VII) identifiziert.

**Keywords**—*Pteris plumbaea*; Pteridaceae; ent-kaur-16-enes; glucosides; structures; spectroscopic methods; chemotaxonomy

*Pteris plumbaea* CHRIST. (Syn. *P. megalocretica* TAGAWA, *P. scabripes* WALL., *P. cretica* L. var. *laeta*)<sup>2)</sup> ist eine im tropischen Asien verbreitete grosse Farnpflanze, deren schmalen Sporenblätter bis zu zwei meter Länge erreichen. Sie ist mit *P. cretica* L. nahe verwandt und von vergrösserter Form derselben Pflanze. In Fortsetzung unserer chemischen und chemotaxonomischen Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen wurden die oberirdischen Teile von *P. plumbaea* CHRIST. (Fundort: Bad Lu-shan, Taiwan, China; Sammelzeit: Dezember, 1976) auf die Inhaltsstoffe untersucht. Es wurde mit MeOH heiss extra-

- 1) Chemische und chemotaxonomische Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen (Pteridaceae), XXI. Mittel., XX. Mittel., T. Satake, T. Murakami, Y. Saiki, und C. -M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 26, 2600 (1978).
- 2) Ein Herbarexemplar (im Besitz vom Botanischen Institut der Kyoto Universität) der im Gebirge von Taiwan gefundenen Farnpflanze wurde von Tagawa als *P. megalocretica* TAGAWA bezeichnet (nicht publiziert), während eine Sippe tailändischer Herkunft, die zweifellos mit derjenigen identisch ist, als *P. plumbaea* CHRIST. oder *P. scabripes* WALL. beschrieben ist. Diese Nomenklaturen könnten als Synonyme von *P. megalocretica* TAGAWA angesehen werden. Wir danken Herrn Prof. K. Iwatsuki für das Genehmigen uns die Exemplaren genau zu prüfen.

hiert und der konzentrierte Extrakt wurde an Kieselgel-Säule chromatographiert. Dabei konnten sieben ent-Kauran-derivate (I—VII) einheitlich isoliert werden. Von ihnen sind V und VI schon aus *P. cretica* L. isoliert worden und wurden als ent-2 $\alpha$ ,14 $\alpha$ ,15 $\beta$ ,16S,17-Pentahydroxy-kauran (V)<sup>3)</sup> und Creticosid A (VI)<sup>4)</sup> identifiziert. Die anderen sind bisher in den

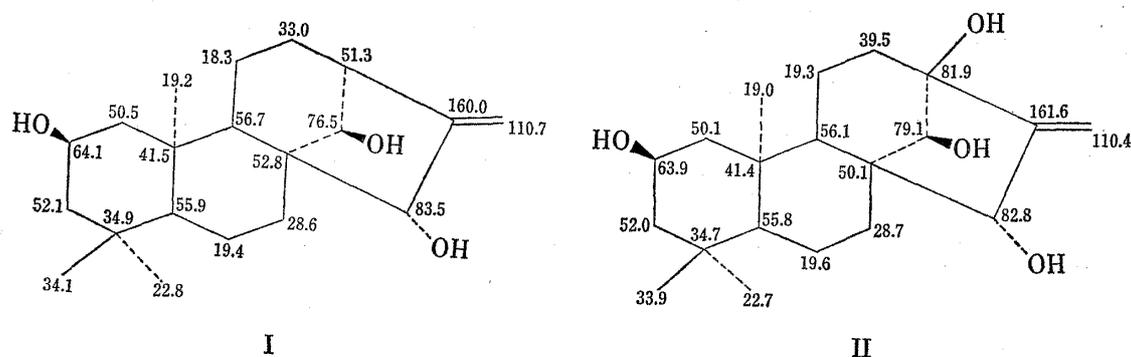


Abb. <sup>13</sup>C-NMR-Daten (in C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N und  $\delta$  in ppm) von I und II

TABELLE I. PMR-Signale (in CDCl<sub>3</sub>+CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$  in ppm und *J* in Hz) für I—IV

	I (60 MHz)	II (100 MHz)	III (100 MHz)	IV (60 MHz)
18-CH <sub>3</sub>	0.82 (s)	0.89 (s)	1.05 (s)	0.97 (s)
19-CH <sub>3</sub>	0.90 (s)	0.97 (s)	1.09 (s)	—
20-CH <sub>3</sub>	0.97 (s)	1.05 (s)	1.24 (s)	0.97 (s)
13-H	2.68 (m)	—	2.78 (m)	2.70 (m)
15 $\beta$ -H	3.66 (s) <sup>a)</sup>	3.76 (s) <sup>a)</sup>	3.82 (s) <sup>a)</sup>	3.67 (s) <sup>a)</sup>
2 $\alpha$ -H	3.77 (m)	3.87 (m)	— <sup>b)</sup>	3.73 (m)
14 $\alpha$ -H	4.04 (s) <sup>a)</sup>	3.92 (s) <sup>a)</sup>	4.07 (s) <sup>a)</sup>	4.02 (s) <sup>a)</sup>
17-CH <sub>2</sub>	5.07 (s) <sup>a)</sup>	5.36 (s) <sup>a)</sup>	5.22 (s) <sup>a)</sup>	5.09 (s) <sup>a)</sup>
	5.24 (s) <sup>a)</sup>	5.44 (s) <sup>a)</sup>	5.37 (s) <sup>a)</sup>	5.24 (s) <sup>a)</sup>
Weitere Signale				19-CH <sub>2</sub> OH: 3.43 (AB-q, <i>J</i> =11)

a) Verbreitertes Singulett.

b) Überdeckt durch 6 $\alpha$ -H (3.65—4.05, 2H, m).

TABELLE II. PMR-Signale (in CD<sub>3</sub>OD,  $\delta$  in ppm und *J* in Hz) für VIII—XI

	VIII (60 MHz)	IX (100 MHz)	X (100 MHz)	XI (100 MHz)
18-CH <sub>3</sub>	0.86 (s)	0.81 (s)	1.07 (s) <sup>a)</sup>	1.02 (s)
19-CH <sub>3</sub>	0.92 (s)	0.86 (s)	1.08 (s) <sup>a)</sup>	—
20-CH <sub>3</sub>	0.99 (s)	0.95 (s)	1.24 (s)	1.02 (s)
17-CH <sub>3</sub>	1.08 (d, <i>J</i> =7)	1.01 (d, <i>J</i> =7)	1.15 (d, <i>J</i> =7)	1.15 (d, <i>J</i> =7)
15 $\beta$ -H	3.09 (d, <i>J</i> =5)	3.04 (d, <i>J</i> =5)	3.20 (d, <i>J</i> =5)	3.17 (d, <i>J</i> =5)
2 $\alpha$ -H	3.73 (tt <sup>b)</sup> , <i>J</i> =11, 4)	3.80 (tt <sup>b)</sup> , <i>J</i> =11, 4)	3.82 (tt <sup>b)</sup> , <i>J</i> =11, 4)	3.69 (tt <sup>b)</sup> , <i>J</i> =11, 4)
14 $\alpha$ -H	4.08 (s) <sup>a)</sup>	3.79 (s) <sup>a)</sup>	4.11 (s) <sup>a)</sup>	4.14 (s) <sup>a)</sup>
Weitere Signale			6 $\alpha$ -H: 3.93 (td <sup>b)</sup> , <i>J</i> =12, 3)	19-CH <sub>2</sub> OH: 3.48 (AB-q, <i>J</i> =11)

a) Verbreitertes Singulett.

b) tt=Triplet eines Triplets, td=Triplet eines Dubletts.

c) Die Zuordnungen sind eventuell austauschbar.

3) T. Murakami, T. Satake, M. Tezuka, K. Tanaka, F. Tanaka und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **22**, 1686 (1974).

4) C.-M. Chen und T. Murakami, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **19**, 1495 (1971).

Literaturen nie beschrieben und die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit ihrer Struktur-  
aufklärung.

Substanz A (I),  $C_{20}H_{32}O_3$  ( $M^+$  320.2356) stellt farblosen Tafeln vom Schmp. 248—249°  
und  $[\alpha]_D^{20} -83.6^\circ$  ( $c=1.0$ , MeOH) dar. Das Infrarot (IR)-Spektrum (KBr) zeigt u.a. die Banden  
bei 3360, 1040  $cm^{-1}$  (OH) und 905  $cm^{-1}$  (endständige Methylengruppe). Im PMR-Spektrum  
(siehe Tabelle I) erscheinen drei Methylsingulette, die Signale für die endständigen Methylen-  
protonen und die Signale für drei Carbinylprotonen, von denen zwei bei 3.66 und 4.04 ver-  
breiterte Singulette erzeugen. Bei den Hydroxyderivaten des ent-Kaur-16-ens erscheinen  
nur das C-15-Carbinylproton, das kein Nachbarproton besitzt und das C-14 $\alpha$ -Carbinylproton,  
das mit dem C-13-Proton zueinander im Winkel von etwa 90° steht, als verbreiterte Singulette.  
Unter der Annahme, dass die Substanz A das ent-Kaur-16-en-Gerüst besitzt, befinden sich  
zwei Hydroxygruppen jeweils an C-15 und C-14 $\beta$ . Katalytische Reduktion mit  $PtO_2$  lieferte  
I ein Dihydroderivat (VIII) vom Schmp. 274—275°, wobei die Methylgruppe am C-16  $\beta$ -  
Konfiguration einnimmt.<sup>5</sup> Im PMR-Spektrum von VIII erscheint ein Dublett bei  $\delta$  ( $CD_3OD$ )  
3.09 für das Carbinylproton am C-15, das mit dem  $\alpha$ -ständigen Proton am C-16 koppelt ( $J=$   
5 Hz). Bei den ent-15 ( $\alpha$  oder  $\beta$ )-Hydroxy-kauran-derivaten werden für die *trans*-Kopplung  
der vicinalen Protonen am C-15 und C-16 die Kopplungskonstante von 3.5 Hz und für die  
*cis*-Kopplung die von 11 Hz erwartet.<sup>5</sup> Daher müssen bei I die beiden Protonen *trans*-  
ständig angeordnet sein und sich die Hydroxygruppe am C-15 in  $\alpha$ -Konfiguration befinden.  
Ferner tritt darin bei 3.73 ein Triplet eines Triplets (1H,  $J=4$  Hz, 11 Hz) auf, das für  $\alpha$ -  
ständiges Proton am C-2 spricht, sodass die Hydroxygruppe am C-2 in  $\beta$ -Konfiguration stehen  
sollte. Weiterhin wurde I durch Oxidation mit  $OsO_4$  in V übergeführt. Demnach kommt  
der Substanz A, die wir Pterokauran  $P_1$  nennen möchten, die Struktur eines ent-2 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 15 $\beta$ -  
Trihydroxy-kaur-16-ens (I) zu.

Substanz B (II),  $C_{20}H_{32}O_4$  ( $M^+$  336.2307) stellt farblosen Nadeln vom Schmp. 258—259°  
und  $[\alpha]_D^{20} -55.0^\circ$  (MeOH,  $c=1.0$ ) dar. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt u.a. die Banden bei  
3325, 1130, 1045, 1030, 1005 und 908  $cm^{-1}$ . Das PMR-Spektrum und das  $^{13}C$ -NMR ( $\delta(C_5D_5N)$ )  
82.8 (d), 81.9 (s), 79.1 (d), 63.9 (d)-Spektrum sind mit dem Grundgerüst<sup>6</sup> eines ent-Kaur-  
16-ens gut korrelierbar, das eine tertiäre und drei sekundäre Hydroxygruppen trägt. Den  
PMR-Spektren von II und dem Dihydroderivate (IX), Schmp. 250—254° ist zu entnehmen,  
dass die sekundären Hydroxygruppen ebenfalls in 2 $\beta$ , 14 $\beta$ , 15 $\alpha$ -Anordnung vorliegen. Ferner  
im PMR-spektrum von II fehlt das Signal für das Proton am C-13, das im Spektrum von I  
bei 2.7 erkennbar ist. Demnach sollte sich eine tertiäre Hydroxygruppe am C-13 befinden,  
was durch Vergleich der  $^{13}C$ -NMR-Spektren von I und II gestützt wird.<sup>7</sup> Substanz B (=Ptero-  
kauran  $P_2$ ) ist als ent-2 $\alpha$ , 13, 14 $\alpha$ , 15 $\beta$ -Tetrahydroxy-kaur-16-en(II) zu formulieren.

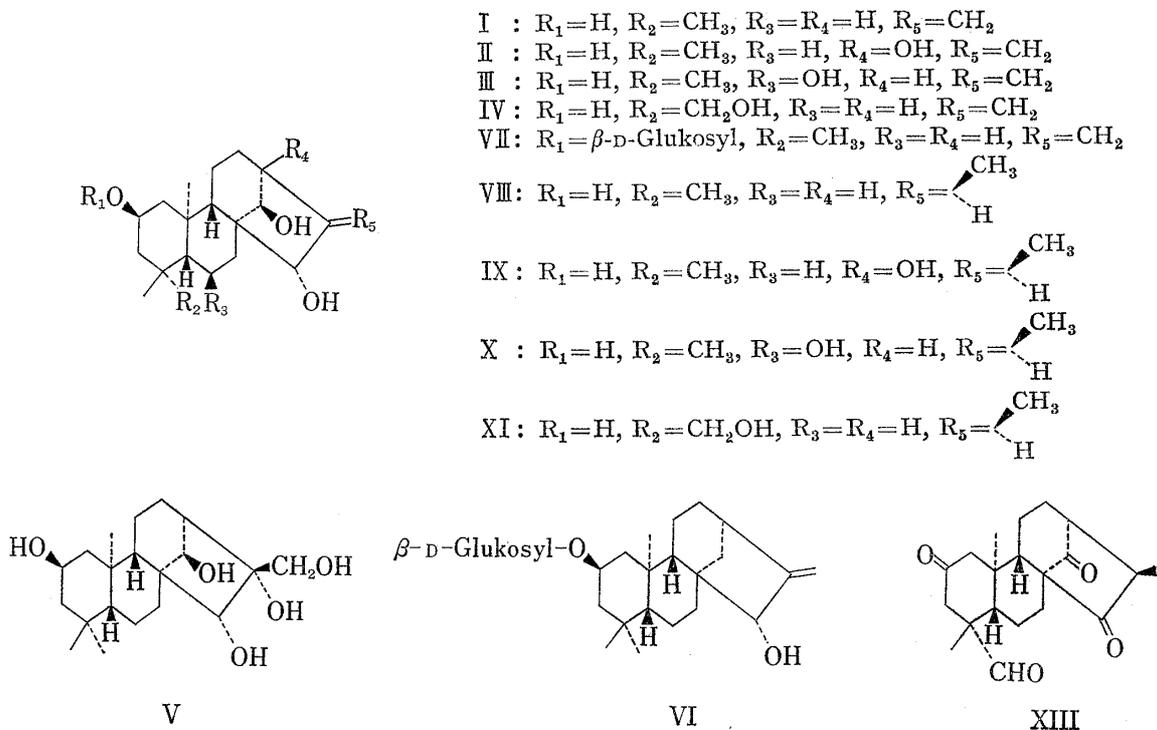
Substanz C (III),  $C_{20}H_{32}O_4$  ( $M^+ - H_2O$ , 318.2224) stellt farblosen Nadeln vom Schmp. 240—  
242° und  $[\alpha]_D^{20} -84.1^\circ$  (MeOH,  $c=1.0$ ) dar. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt u.a. die Banden  
bei 3325, 1045, 1030, 1010 und 895  $cm^{-1}$ . Das PMR-Spektrum und  $^{13}C$ -NMR ( $\delta(C_5D_5N)$ )  
83.6 (d), 77.3 (d), 67.8 (d), 63.8 (d)-Spektrum zeigen, dass ein ent-Kaur-16-en-derivat mit vier  
sekundären Hydroxygruppen vorliegen dürfte. Aus den PMR-Spektren von III und dem  
Dihydroderivate (X), Schmp. 265—267°, muss III in 2 $\beta$ , 14 $\beta$ , 15 $\alpha$ -Stellung Hydroxygruppen  
tragen. Das Carbinylproton einer verbleibenden Hydroxygruppe erscheint im PMR-Spektrum  
von X bei  $\delta$  ( $CD_3OD$ ) 3.93 als Triplet ( $J=12$  Hz) eines Dubletts ( $J=3$  Hz). Dies entspricht  
nach dem Aufspaltungsmuster dem Signale des Carbinylprotons der 6 $\beta$ -Hydroxygruppe.  
Also ist die Substanz C (=Pterokauran  $P_3$ ) ent-2 $\alpha$ , 6 $\alpha$ , 14 $\alpha$ , 15 $\beta$ -Tetrahydroxy-kaur-16-en (III).

5) F. Piozzi, A. Quillico, R. Mondelli, T. Ajello, V. Sprio und A. Melera, *Tetrahedron*, **8**, 515 (1966).

6) Wegen des Substanzmangels ist das Grundgerüst hier und bei den anderen Verbindungen (Substanz  
III und IV) nicht eindeutig festgestellt. Aber das gleichzeitige Vorkommen der ent-Kauran-derivate  
(Substanz I, V, VI und VII) in dieser Pflanze legte nahe, für II, III und IV das analoge Grundgerüst  
anzunehmen, das seinerseits mit allen Daten in Einklang steht.

7) K. Yamasaki, H. Kohda, T. Kobayashi, R. Kasai und O. Tanaka, *Tetrahedron Lett.*, **1976**, 1005.

Substanz D (IV),  $C_{20}H_{32}O_4$  ( $M^+$  336.2289) stellt farblosen Nadeln vom Schmp. 285—288° und  $[\alpha]_D^{20} -86.4^\circ$  (MeOH,  $c=0.9$ ) dar. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt u.a. die Banden bei 3380, 1095, 1045, 1020 und 902  $cm^{-1}$ . Nach dem PMR-Spektrum und  $^{13}C$ -NMR ( $\delta(C_5D_5N)$ ) 83.5 (d), 76.5 (d), 65.1 (t), 64.0 (d)-Spektrum dürfte dem Naturstoffe die Struktur eines ent-Kaur-16-enderivats mit einer Hydroxymethylen-gruppe und drei sekundären Hydroxygruppen zukommen. Die PMR-Spektren von IV und dem Dihydroderivate (XI), Schmp. 267—271°, verlangen ebenfalls die  $2\beta,14\beta,15\alpha$ -Anordnung der sekundären Hydroxygruppen. Im PMR-Spektrum von einem Tetraacetat (XII) des Dihydroderivats (XI) erscheint AB-Quartett ( $J=11$  Hz) zentriert um  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) 3.96 und ferner zeigt das Spektrum eines Keton-aldehyds (XIII), Schmp. 165—171°, das durch Jones Oxidation von XI gewonnen wurde, ein Singulett bei  $\delta$  ( $CDCl_3$ ) 9.72 für ein Aldehydproton. Diese chemischen Verschiebungen sprechen für die C-4 $\alpha$ -Konfiguration der Hydroxymethylengruppe in XI und der Aldehydgruppe in XIII.<sup>8)</sup> Demnach kommt der Substanz D (=Pterokauran P<sub>4</sub>) die Struktur eines ent-2 $\alpha,14\alpha,15\beta,19$ -Tetrahydroxy-kaur-16-ens (IV) zu.



Substanz E (VII),  $C_{26}H_{42}O_8$  ( $M^+$  482) stellt farblosen Nadeln vom Schmp. 210—215° und  $[\alpha]_D^{20} -70.0^\circ$  (MeOH,  $c=1.0$ ) dar und das IR-Spektrum zeigt u.a. die Banden 3330, 1045, 1035, 1015 und 898  $cm^{-1}$ . VII lieferte durch Säure oder  $\beta$ -D-Glukosidase Pterokauran P<sub>1</sub> (I) und D-Glukose. Ferner im PMR-Spektrum ( $C_5D_5N$ ) erscheint ein anomeres Proton als ein Dublett ( $J=7$  Hz) bei 4.90. Demnach handelt es sich bei VII um ein  $\beta$ -D-Glukosid von I. Um die Verknüpfungsstelle des Zuckers aufzuklären, haben wir die PMR-Spektren von einem Triacetat (XIV) des Pterokauran P<sub>1</sub>(I), Schmp. 122—124° und einem Hexaacetat (XV) der Substanz E (VII), Schmp. 177—181°, aufgenommen und die chemischen Verschiebungen der Carbinylprotonen am C-2, C-14 und C-15 in beiden Acetaten verglichen. Im Spektrum ( $CDCl_3$ ) von XIV erscheinen sie jeweils bei 4.98, 5.28, 5.08 und in demjenigen ( $CDCl_3$ ) von XV zeigen die Carbinylprotonen am C-14 und C-15 fast gleiche Verschiebungen (je 5.26, 5.03), während das Proton am C-2 nach nahe an 3.65 verschoben ist und vom

8) C.A. Hendrick und P.R. Jefferies, *Aust. J. Chem.*, **17**, 915 (1964).

C'-5-Proton der Glukose überlagert ist. Demnach kommt dem Glykoside die Struktur eines ent-2 $\alpha$ ,14 $\alpha$ , 15 $\beta$ -Trihydroxy-kaur-16-en-2-O- $\beta$ -D-Glukosids (VII) zu.

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

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

*Department of Chemistry  
National Tsinghua University  
Kuangfu Road,  
Hsinchu, Taiwan, China*

NOBUTOSHI TANAKA  
KAYOKO NAKATANI  
TAKAO MURAKAMI

YASUHISA SAIKI

CHIU-MING CHEN

Eingegangen am 1. September 1978