

[Chem. Pharm. Bull.]
26(11)3580—3582(1978)

UDC 547.972.2.04 : 581.192

Chemische Untersuchungen von *Pteris grandifolia* L.¹⁾NOBUTOSHI TANAKA, TAKAO MURAKAMI,^{2a)} YASUHISA SAIKI,^{2b)}
CHIU-MING CHEN^{2c)} und LUIS D. GOMEZ P^{2d)}*Pharmazeutisches Institut, Naturwissenschaftliche Universität Tokyo,^{2a)} Department of
Pharmaceutical Sciences, Kobe Gakuin University,^{2b)} Department of Chemistry,
National Tsing Hua University^{2c)} und Museo
Nacional, Costa Rica^{2d)}*

(Eingegangen am 19. Mai 1978)

Aus den oberirdischen Teilen von *Pteris grandifolia* L. wurden neben Quercitrin(3, 5,7,3',4'-Pentahydroxy-flavon-3-mono- α -L-rhamnopyranosid) zwei neue Flavonol-acetyl-glykoside, d.h., 3''-O-Acetyl-quercitrin und 4''-O-Acetyl-quercitrin isoliert und identifiziert.

Keywords—*Pteris grandifolia*; Pteridaceae; flavonol monoacetylramnosides; quercitrin; DCCC; spectroscopic methods; chemotaxonomy

In Fortsetzung unserer chemischen und chemotaxonomischen Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen wurde *Pteris grandifolia* L. (Fundort: Moin, Prov. Limon, Costa Rica, Sammelzeit: April, 1977) auf die Inhaltsstoffe untersucht. *P. grandifolia* L. ist in Neotropen verbreitet und unter den Vertretern derselben Gattung ist durch einige Merkmale gekennzeichnet, d.h., lang kriechendes Rhizom, an welchem die einfach gefiederten grossen Wedel einzeln ansitzen und die Blätter mit netziger Aderung und reichlichen Maschen.³⁾ Der MeOH-Extrakt der oberirdischen Teile wurde nacheinander an Aktivkohle, Kiesel-Gel und Polyamid säulenchromatographiert. Dabei wurde neben Quercitrin,⁴⁾ Schmp. 176—179, ° $[\alpha]_D^{15}$ -158° ($c=0.61$, MeOH) ein schwer trennbares Gemisch aus zwei Flavonol-Glykosiden isoliert, das sich aber durch DCCC (Droplet Counter Current Chromatographie) in einzelnen Komponenten auftrennen liess. Jedoch konnten sie nicht kristallin dargestellt werden.

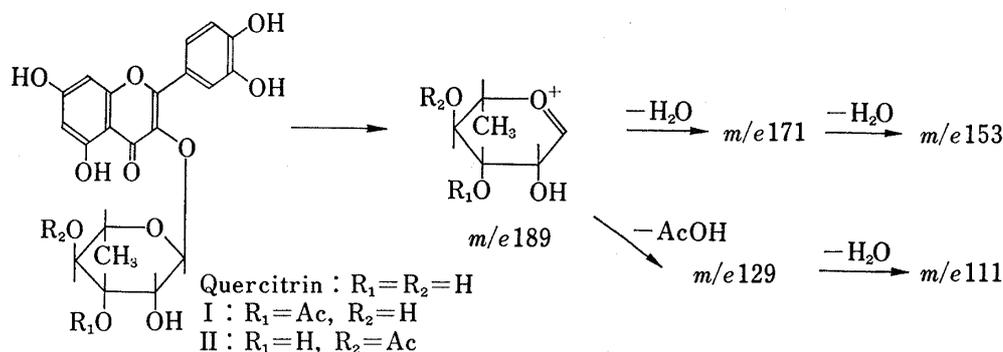
Substanz A(I) stellte hellgelbe Pulver vom Schmp. 167—175° und $[\alpha]_D^{15}$ -115° ($c=0.2$, MeOH) dar, dessen Ultraviolet(UV)-Spektrum ($\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 260 (4.33), 357 (4.18)) mit demjenigen von Quercitrin identisch ist. Das Infrarot(IR)-Spektrum zeigt die Banden bei 1715 und 1260 cm^{-1} , die auf das Vorliegen einer Acetyl-Gruppe hindeuten und ist im übrigen dem Spektrum des Quercitrins (u.a. etliche starke Banden bei 3380, 1650, 1605 und 1500 cm^{-1}) ähnlich. Im Massenspektrum (MS) treten die Fragmentionen (m/e 302(Basis-Peak), 274, 273, 153, 137) mit gleicher Massenzahl wie Quercetin auf, die dem Genin entsprechen. Diese Befunde lassen vermuten, dass es sich beim Genin um Quercetin handelt. Das ¹H-Kernmagnetische Resonanz(PMR)-Spektrum (60 MHz, CD₃OD, δ) weist die Signale bei 0.90 (3H, d, $J=6$ Hz), 2.05 (3H, s), 3—4 (3H, m) und 4.31 (1H, dd, $J=10$ Hz und 3 Hz) auf. Sie sprechen für das Vorliegen einer monoacetylierten Methylpentose im Molekül, was durch Fragmentionen bei m/e 189, 171, 153, 129 und 111 im Massenspektrum (siehe Abbildung)

- 1) Chemische und chemotaxonomische Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen (Pteridaceae), XXII, Mitteil., XXI Mitteil., N. Tanaka, K. Nakatani, Murakami, Y. Saiki und C. -M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 25, 3260 (1978).
- 2) Adresse: a) Funakawara-Machi, Shinjuku-ku, Tokyo, 162, Japan; b) Arise, Igawatani-Machi, Tarumi-ku, Kobe, 673, Japan; c) Kuang Fu Road, Hsichu, Taiwan, China; d) Apartado 749, San Jose, Costa Rica
- 3) E.B. Copeland, "Genera Filicum," Waltham Co., Massachusetts, U.S.A., 1947, S. 61.
- 4) A.G. Perkin und A.E. Everet, "The Natural Organic Colouring Matters," Longmans, Green and Co., London, 1918.

bestätigt. Weiter lieferte I bei der Acetylierung mit Pyridin und Essigsäure-anhydrid ein Heptaacetat vom Schmp. 163—165° und $[\alpha]_D^{25} -173^\circ$ ($c=1.0$, CHCl_3), das mit einem Quercitrin-heptaacetat identisch war. Demnach erwies sich der Zucker-Anteil als eine monoacetylierte L-Rhamnose. Im PMR-Spektrum von I lässt sich ein Dublettsdublett ($J=10$ und 3 Hz) bei 4.31 für ein geminales Proton neben einer Acetoxygruppe erkennen, das aus der Kopplungskonstante und dem Aufspaltungsmuster dem Proton am C-3 der Rhamnose zu zuordnen ist. Dieselbe Aussage ist dem PMR-Spektrum vom trimethylsilylierten I zu entnehmen (siehe Experimentellen Teil). Damit ist für I die Struktur eines 3''-O-Acetyl-quercitrin abgeleitet.

Substanz II stellte hellgelbe Pulver vom Schmp. 170—177° und $[\alpha]_D^{25} -136^\circ$ ($c=0.3$, MeOH) dar. Die UV ($\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (log ϵ) 260 (4.33), 357 (4.18)), die IR ($\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : u.a. 3380, 1720, 1650, 1605, 1500, 1260)- und die MS (m/e 302 (Basis-Peak), 274, 273, 189, 171, 153, 131, 129, 111)-Daten führen zu der Annahme, dass es sich bei II um ein Monoacetyl-quercitrin handelt, wobei der Acetylrest wieder am Zucker substituiert ist. Diese Folgerung wird durch das Ergebnis gestützt, dass II durch Acetylierung mit Pyridin und Essigsäureanhydrid in ein Quercitrin-heptaacetat übergeführt wird. Im PMR-Spektrum (60 MHz, CD_3OD , δ) von II beobachtet man die Signale bei 0.74 (3H, d, $J=6$ Hz), 1.96 (3H, s), 3—4 (3H, m), 4.13 (1H, t, $J=10$ Hz), 5.39 (1H, d, $J=2$ Hz), 6.12 (1H, d, $J=2$ Hz), 6.27 (1H, d, $J=2$ Hz), 6.82 (1H, d, $J=10$ Hz) und 7.22 (2H, m). Das Signal bei 4.13 entspricht dem geminalen Proton neben einer Acetoxygruppe und ist das dem Proton am C-4 der Rhamnose zu zuordnen. Somit kommt der Substanz II die Struktur eines 4''-O-Acetyl-quercitrin.

Diese zwei Quercitrin-acetyl-derivate sind als zusätzliche Exemplare zur kleinen Anzahl von Flavonolacetylglykosiden, deren Strukturen aufgeklärt worden sind, anzuführen.⁵⁾



Experimenteller Teil

Die UV-Spektren wurden mit einem Hitachi-Gerät ESP-3A, die IR-Spektren mit einem Hitachi-Gerät 215, die PMR-Spektren mit einem Hitachi-Gerät R-24B (in CD_3OD -soweit nicht anders vermerkt- mit Tetramethylsilan als innerer Standard) und die Massenspektren mit einem Hitachi-RMU-7M Massenspektrometer mit Direkt-einfluss-system (Ionisationsenergie 70 eV) aufgenommen. Zur DCCC benutzte man 200 Glaskolonnen (60 cm \times 2.4 mm (I.D.)), die miteinander mit Tefron-Röhrchen (0.5 mm (I.D.)) verbunden sind, die obere Schicht des Lösungsmittelsystems, $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (4:4:3) für die mobile Phase und die untere für die stationäre. Flussgeschwindigkeit: 20 ml/stde. Die Eluate wurden in Fraktionen zu je 3 ml aufgefangen. Die Acetylierung wurde mit Pyridin und Essigsäureanhydrid in üblicher Weise ausgeführt.

Isolierung—400 g der gepulverten oberirdischen Teilen von *P. grandifolia* L. extrahierte man unter Rückfluss mit MeOH (dreimal) und die vereinigten Extrakte (9 l) wurden auf Aktivkohle (50 g) mit MeOH (10 l) säulenchromatographiert. Die Eluate (19 l) wurden im Vakuum vollständig eingedampft. Den Rückstand bestreute man mit 70 g Kieselgel, legte auf einer Kieselsäule (100 g, I.D.: 7 cm) und eluierte mit Lösungsmittelmischungen steigender Polarität (CHCl_3 (1 l), $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (9:1, 800 ml; 4:1, 800 ml;

5) H. Wagner, "Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe," herausgegeben von W. Herz, H. Grisebach und G.W. Kirby, Wien Springer-Verlag, New York, 1974, Vol. 31, S. 175.

7: 3, 600 ml). Die mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (4: 1) ausfliessenden Fraktionen(A) enthielten I und II und die anschliessenden mit $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$ (7: 3) eluierten (B) Quercitrin. A und B wurden jeweils an Polyamidsäule (10 g, I.D.: 2.5 cm) mit MeOH chromatographiert. Die gelblichen Fraktionen bei A wurden durch DCCC aufgetrennt. Fraktionen 28—36 ergaben nach Kristallisation aus verdünntem MeOH 4 mg von I(Schmp. 167—175°) und Fraktionen 43—50 aus demselben Lösungsmittel 6 mg von II (Schmp. 170—177°). Die gelblichen Fraktionen bei B ergaben nach Kristallisation aus verdünntem MeOH 40 mg Nadeln vom Schmp. 175—179°. (Quercitrin).

PMR-Daten von trimethylsilyliertem I und II (CDCl_3 , 60 MHz)—I und II wurden mit Hexamethyldisilazan und Trimethylchlorosilan in Pyridin bei Raumtemperatur silyliert.⁶⁾ TMS-Äther von I: 0.77 (3H, d, $J=6$ Hz, 6''- CH_3), 2.00 (3H, s, 3''- OCOCH_3), 3.17 (1H, qd, $J=10$ und 6 Hz, 5''-H), 3.56 (1H, t, $J=10$ Hz, 4''-H), 4.44 (1H, t, $J=2$ Hz, 2''-H), 4.84 (1H, dd, $J=10$ und 2 Hz, 3''-H), 5.11 (1H, d, $J=2$ Hz, 1''-H), 6.07 (1H, d, $J=2$ Hz, 6-H), 6.31 (1H, d, $J=2$ Hz, 8-H), 6.73 (1H, d, $J=8$ Hz, 3'-H), 7.12 (2H, m, 2'- und 6'-H). TMS-Äther von II: 0.72 (3H, d, $J=6$ Hz, 6''- CH_3), 1.89 (3H, s, 4''- OCOCH_3), 3.17 (1H, qd, $J=10$ und 6 Hz, 5''-H), 3.83 (1H, dd, $J=10$ und 2 Hz, 3''-H), 4.17 (1H, t, $J=2$ Hz, 2''-H), 4.80 (1H, t, $J=10$ Hz, 4''-H), 5.11 (1H, d, $J=2$ Hz, 1''-H), 6.07 (1H, d, $J=2$ Hz, 6-H), 6.31 (1H, d, $J=2$ Hz, 8-H), 6.73 (1H, d, $J=8$ Hz, 3'-H), 7.12 (2H, m, 2'- und 6'-H).

- 6) T.J. Marby, K.R. Markham und M.B. Thomas, "The Systematic Identification of Flavonoids," Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1970, S. 255.

[Chem. Pharm. Bull.]
26(11)3582—3584(1978)

UDC 547.732'546.21.04 : 547.92.04

3-Sulfolene as an Alternative Reagent for Sulfur Dioxide¹⁾

CHIKARA KANEKO, REIKO HAYASHI (née KITAMURA),
HARUE FUJII, and ATSUSHI YAMAMOTO

Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kanazawa University²⁾

(Received May 20, 1978)

The successful use of 3-sulfolene as an alternative reagent for sulfur dioxide was demonstrated for the first time by two types of the reactions: i) deoxygenation of aromatic amine N-oxides and ii) isomerization of ergosterol and its derivatives.

Keywords—deoxygenation; aromatic amine oxides; isomerization; ergosterol and its derivatives; thermolysis of 3-sulfolene

3-Sulfolene was synthesized from butadiene and sulfur dioxide in a high yield by heating them together at around 100° in a pressure bottle.³⁾ Backer and Blaas⁴⁾ noted that this substance can be used in place of 1,3-butadiene in the Diels-Alder reaction at 100—130°. Sample and Hatch⁵⁾ demonstrated that the Diels-Alder adduct can be obtained smoothly by heating 3-sulfolene with maleic anhydride in refluxing xylene in an open vessel. This fact indicates that there exists an equilibrium between 3-sulfolene and its degradation products (the diene and sulfur dioxide) at that temperature.⁶⁾

- 1) Presented at the 45th Meeting of Hokuriku Branch, Pharmaceutical Society of Japan, Kanazawa, November, 1977.
- 2) Location: *Takara-machi, Kanazawa, 920, Japan.*
- 3) O. Grummitt, A.E. Ardia, and J. Fick, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 5167 (1950).
- 4) H.J. Backer and T.A.H. Blaas, *Rec. Trav. Chim.*, **61**, 785 (1942).
- 5) T.E. Sample, Jr. and L.F. Hatch, *J. Chem. Educ.*, **45**, 55 (1968).
- 6) While benzyne does not act as a dienophile with butadiene, the latter generated from 3-sulfolene (100°) reacts with the former to give 1,4-dihydronaphthalene. The reaction presumably occurs because the butadiene exists in the cisoid conformation in the above equilibrium: L.F. Hatch and D. Peter, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1968**, 1499.