

**Chemische Untersuchungen der Inhaltsstoffe von *Pteris ryukyuensis*  
TAGAWA und *Pteris longipinna* HAYATA<sup>1)</sup>**

Aus den oberirdischen Teilen von *Pteris ryukyuensis* TAGAWA wurden zusammen mit den bereits bekannten Verbindungen Pterosin B, C, J und Q sowie Kaempferol-3-O- $\alpha$ -L-rhamnosid (Afzelin) ein neuer Diterpenalkohol isoliert und als ent-2 $\alpha$ ,16S,18-Trihydroxykauran (I) identifiziert. Diejenigen von *P. longipinna* HAYATA enthalten vier neue Chromene, deren Strukturen durch spektroskopische Daten sowie Synthese als 6-Hydroxy-2,2,8-trimethylchromen (III), 6-Hydroxy-5-methoxy-2,2,8-trimethylchromen (IV) und 6-Hydroxy-5,5'-dimethoxy-2,2,2',2',8,8'-hexamethyl-6',7-dichromenyläther (V) sowie 6-Hydroxy-5-methoxy-2-hydroxymethyl-2,8-dimethylchromen (VI) aufgeklärt werden konnten.

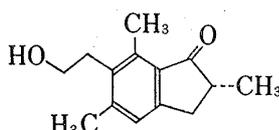
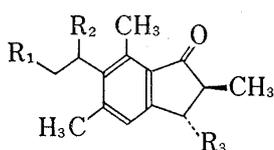
**Keywords**—*Pteris ryukyuensis*; *Pteris longipinna*; Pteridaceae; pterosins; flavonolglycoside; ent-kaurane; chromenes; spectroscopic methods; synthesis

In Fortsetzung unserer chemischen und chemotaxonomischen Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen wurden zwei weitere Arten der Gattung *Pteris* auf die Inhaltsstoffe untersucht. Die oberirdischen Teile von *Pteris ryukyuensis* TAGAWA (jap. Name: Ryukyu-inomotoso, Fundort: Okinoerabu/Kagoshima-Präfektur, Sammelzeit: August, 1975) wurden mit MeOH heiss extrahiert und der konzentrierte Extrakt im Wasser suspendiert und mit Äther und *n*-BuOH nach einander ausgeschüttelt. Die *n*-BuOH-Fraktion wurde an Kiesel-Gel-Säule mit CHCl<sub>3</sub>-MeOH-Gemisch chromatographiert und die einzelnen Fraktionen wurden weiter durch die mehrstufige präparative Dünnschichtchromatographie an Kiesel-Gel aufgetrennt. 1.1 kg der oberirdischen Teile lieferten zusätzlich zu den bereits bekannten Pterosin-Derivate, d. h. Pterosin B(6 mg),<sup>2)</sup> C(20 mg)<sup>2b,3)</sup> J(4 mg)<sup>2b,4)</sup> und Q (250 mg),<sup>5)</sup> dessen Reinigung durch DCCC (Droplet Counter Current Chromatographie) mit CHCl<sub>3</sub>/MeOH/H<sub>2</sub>O (4:4:3) erfolgte, sowie Kaempferol-3-O- $\alpha$ -L-rhamnosid (Afzelin,<sup>6)</sup> 13 mg, Schmp. 224–228°, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>18</sup> –196° (*c*=0.5, MeOH) einen neuen ent-Kauranalkohol (15 mg), den wir Pterokauran R nennen möchten.

Pterokauran R(I), C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>3</sub>, wurde als farblose Nadeln vom Schmp. >300° erhalten. Das Infrarot (IR)-Spektrum zeigt bei 3280 cm<sup>-1</sup> eine breite Absorptionsbande für die Hydroxygruppen. I gab bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Pyridin ein Diacetat (I') von [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>17</sup> –39.0° (*c*=0.75, MeOH), dessen IR-Spektrum auf die Anwesenheit einer weiteren Hydroxygruppe hinweist. Das Kernmagnetische Resonanz (NMR)-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ ) von I' zeigt die Singulett-Signale für drei tertiäre Methylgruppen bei 0.91, 1.16 und 1.36, von welchen das eine bei 1.36, unter der Annahme dass die Verbindung I das tetracyclische Kohlenstoffgerüst der Kaurane besitzt (Beweis folgt später), einem geminalen Methyl neben einer 16-Hydroxygruppe entspricht. Ferner tritt darin bei 5.12 ein Triplett eines Triplett (1H, *J*=4 Hz, 11 Hz) auf, das für einen axial stehenden Wasserstoff am C-2 spricht, sodass

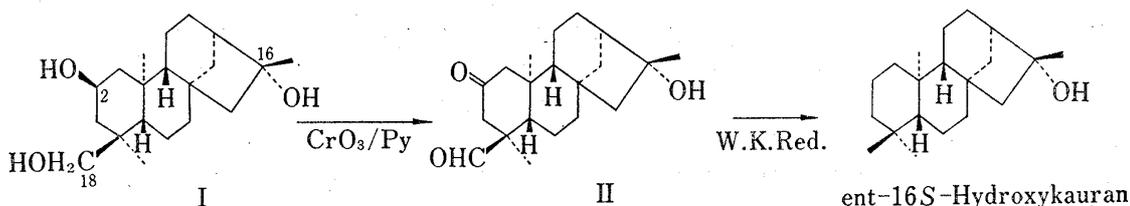
- 1) Chemische und chemotaxonomische Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen (Pteridaceae) XVIII. Mitteil., XVII. Mitteil.: T. Murakami, M. Kudo, S. Taguchi, N. Tanaka, Y. Saiki, und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **26**, 643 (1978).
- 2) a) K. Yoshihira, M. Fukuoka, M. Kuroyanagi, und S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **19**, 1491 (1971); b) M. Kuroyanagi, M. Fukuoka, K. Yoshihira, und S. Natori, *ibid.*, **22**, 723 (1974).
- 3) 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**, 2762 (1974).
- 4) M. Fukuoka, M. Kuroyanagi, M. Tezuka, K. Yoshihira, und S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **20**, 2282 (1972).
- 5) T. Murakami, N. Tanaka, K. Tanaka, C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **22**, 2758 (1974).
- 6) F.E. King und R.M. Acheson, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 168.

die Hydroxygruppe am C-2 äquatorial, d. h. in  $\beta$ -Anordnung stehen sollte.<sup>7)</sup> Ebenso erscheint ein AB-Quartett ( $J=11$  Hz) zentriert um 3.75, woraus sich für die tertiäre  $\text{CH}_2\text{OCOCH}_3$ -Gruppe am C-4 eine äquatoriale, d. h.  $\beta$ -Konfiguration<sup>8)</sup> ergibt. Die Oxidation von I mit Pyridin- $\text{CrO}_3$ -Komplex ergab einen Aldehyd (II) vom Schmp. 160–163°, dessen NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) bei 9.36 ein Singulett für das Aldehydproton zeigt. Dieser Befund spricht auch für die äquatoriale Stellung der C-4- $\text{CH}_2\text{OH}$ -Gruppe<sup>8)</sup> in I. Die anschließende Wolff-Kischner-Reduktion von II lieferte ein Monool vom Schmp. 210°, welches mit ent-16S-Hydroxy-kauran<sup>9)</sup> identisch war. Demnach kommt dem Pterokauran R die Struktur eines ent-2 $\alpha$ , 16S, 18-Trihydroxykaurans(I) zu.



Pterocin C :  $\text{R}_1=\text{R}_3=\text{OH}$ ,  $\text{R}_2=\text{H}$   
 Pterocin J :  $\text{R}_1=\text{Cl}$ ,  $\text{R}_2=\text{H}$ ,  $\text{R}_3=\text{OH}$   
 Pterocin Q :  $\text{R}_1=\text{R}_2=\text{R}_3=\text{OH}$

Pterocin B



300 gr der oberirdischen Teilen von *Pteris longipinna* HAYATA (jap. Name: Taiwan-nagabano-inomotoso, Fundort: Ku-Kuan/Mitteltaiwan, Sammelzeit: Dezember, 1974) wurden mit MeOH heiss extrahiert. Nach der Behandlung des Extrakts mit Aktivkohle wurden durch Säulen- und anschließende präparative Dünnschichtchromatographie vier neue Chromen-Derivate, die wir Pterochromen  $\text{L}_1$  (III, 50 mg),  $\text{L}_2$  (IV, 17 mg),  $\text{L}_3$  (V, 7 mg) und  $\text{L}_4$  (VI, 20 mg) nennen möchten, aufgetrennt.

Pterochromen  $\text{L}_1$  (III)  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$  ( $\text{M}^+$  190.0965) ist ölig. Die UV ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ) 219, 262, 293 (4.39, 4.12, 3.84)- und die IR ( $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$   $\text{cm}^{-1}$  3600, 1640, 1600)-Daten sind charakteristisch für ein Hydroxychromen. Ferner zeigt das NMR-Spektrum (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) von III das Vorliegen eines metadisubstituierten 2,2-Dimethylchromens an, was durch Massenspektrum, in dem ein Basis-Peak bei  $m/e$  175 ( $\text{M}^+-\text{CH}_3$ ) registriert wird, auch gestützt wird.<sup>10)</sup> Die katalytische Reduktion von III mit Pd-Kohle ergab ein Dihydroderivat (VII) in kristalliner Form vom Schmp. 83–84°, das durch Vergleich der spektroskopischen Daten und Mischschmelzpunkt als 6-Hydroxy-2,2,8-trimethylchroman<sup>11)</sup> identifiziert wurde. Somit handelt es sich beim Pterochromen  $\text{L}_1$  um ein 6-Hydroxy-2,2,8-trimethylchromen (III).

Pterochromen  $\text{L}_2$  (IV),  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$  ( $\text{M}^+$  220.1091) ist ölig. Die UV ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ) 232, 267, 330 (4.22, 3.62, 3.19))- und IR ( $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$   $\text{cm}^{-1}$  3550, 1600, 1495)- sowie MS (Basis-Peak bei  $m/e$  205 ( $\text{M}^+-\text{CH}_3$ ))-Daten weisen wieder auf ein 2,2-Dimethylchromen-Grundgerüst hin.

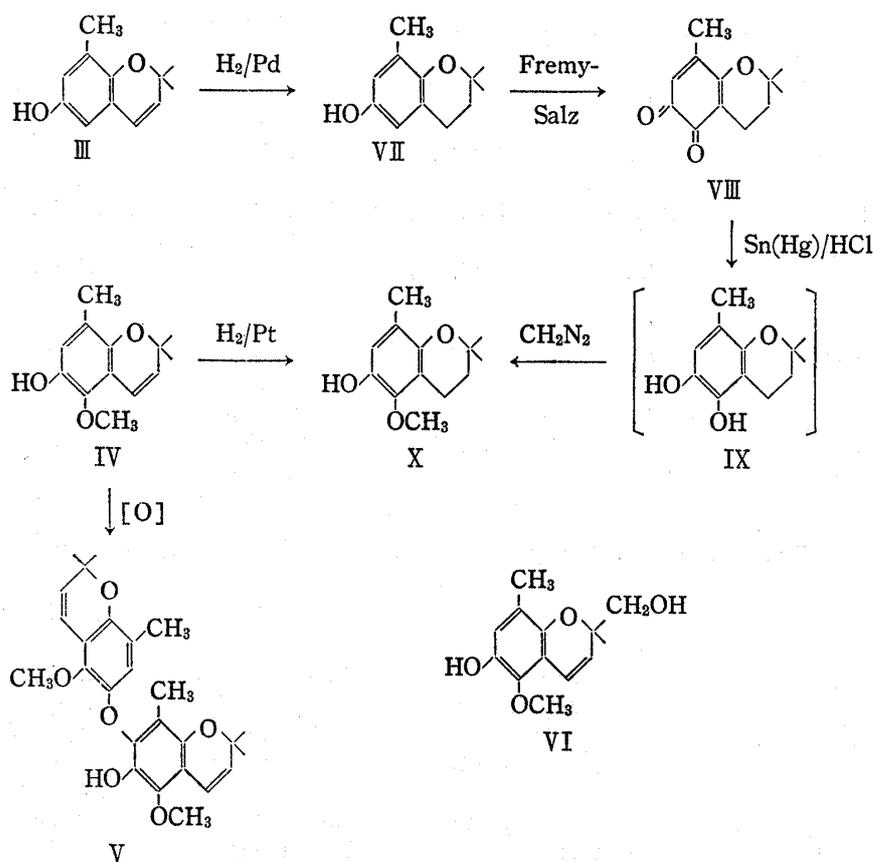
7) C.-M. Chen und T. Murakami, *Tetrahedron Lett.*, **1971**, 1121; *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **21**, 455 (1973); T. Murakami, T. Satake, M. Tezuka, K. Tanaka, F. Tanaka, und C.-M.-Chen, *ibid.*, **22**, 1686 (1974).

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

9) J.R. Hanson, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 5061.

10) S.E. Drewes, "Progress in Mass Spektrometry," Vol. 2, herausgegeben von H. Budzikiewicz, Verlag Chemie, Weinheim, 1974, S. 15.

11) J.L.G. Nilson, H. Sievertsson, und H. Selander, *Acta. Chem. Scand.*, **22**, 3160 (1968); T. Nakamura, und S. Kijima, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), **20**, 1297 (1972).



Aus dem NMR-Spektrum (siehe Tabelle) ergibt sich dass es trisubstituiert ist. Die Oxidation von VII mit Fremy-Salz<sup>12)</sup> lieferte ein rotes *o*-Chinon (VIII, UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ) 275, 460 (3.77, 3.07); IR:  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> 1677, 1645, 1623, 1585, 1395, 1115) vom Schmp. 91—94°. Die im NMR-Spektrum von VIII gefundene 1 Hz-Fernkopplung eines Protons bei 6.08 zu den C-8-Methylprotonen bei 2.05 erfordert, dass sie allylischer Natur ist. Damit handelt es sich bei VIII um ein 5,6-*o*-Chinon. Die Reduktion von VIII mit Sn(Hg)/HCl<sup>13)</sup> und anschliessende Methylierung des anfallenden Diol (IX) mit CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> gaben einen Monomethyläther(X) vom Schmp. 52—53° (farblose Nadeln), der mit einer Dihydroverbindung von IV identisch war. Somit ist bei IV entweder C-5- oder C-6-Hydroxygruppe vom Diol (IX) methyliert. Andererseits nach dem langen Stehenlassen von IV bildet sich Pterochromen L<sub>3</sub> (V, C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> (M<sup>+</sup> 438), UV:  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ) 233, 272, 327 (4.52, 3.93, 3.82); IR:  $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$  cm<sup>-1</sup> 3350, 1640, 1600, 1520, 1490). Das NMR-Spektrum von V zeigt zweifache AM-System-Signale mit  $J=9$  Hz für die olefinischen Protonen, aber nur ein einzelnes Singulett bei 6.18 für ein aromatisches Proton. Demnach handelt es sich bei V um ein Dimerisierungsprodukt, in dem eine Molekülhälfte über O-Funktion mit C-7 einer anderen, d. h. in ortho-Stellung zu einer freien Hydroxygruppe verbunden ist. Sodass verlangt bei IV eine freie Hydroxyl-Substitution in 6-Stellung. Damit kommt man für IV zur Konstitution von 6-Hydroxy-5-methoxy-2,2,8-trimethylchromen und für V zur Konstitution von 6-Hydroxy-5,5'-dimethoxy-2,2,2',2',8,8'-hexamethyl-6',7'-dichromenyläther.

Pterochromen L<sub>4</sub>(VI), C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub> (M<sup>+</sup> 236.1044),  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +11.0^\circ$  ( $c=0.36$ , MeOH) ist ölig. Aus UV ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ) 233, 270, 328 (4.20, 3.64, 3.52)- und IR ( $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$  cm<sup>-1</sup> 3550, 3400, 1640, 1600, 1490)-Daten erwies sich VI ebenfalls als Chromen-Derivat. Im NMR-Spektrum von VI,

12) P. A. Wehrli und F. Pigott, "Org. Synthesis," Vol. 52, herausgegeben von R. Breslow, Verlag John Wiley & Sons, Inc., New York, London, Sydney, 1972, S. 83.

13) J. P. Schaefer, *J. Org. Chem.*, **25**, 202 (1960).

TABELLE I. NMR-Signale (CDCl<sub>3</sub>, δ, 60 MHz) für III—VI

	III	IV	V	VI
2,2-Dimethyl	1.30(s)	1.35(s)	1.37(s) 1.40(s)	1.30(s, CH <sub>3</sub> ) 3.59(s, CH <sub>2</sub> OH)
3-H	5.51(d, J=9)	5.52(d, J=9)	5.42(d, J=9)	5.50(d, J=9)
4-H	6.10(d, J=9)	6.16(d, J=9)	5.50(d, J=9) 6.00(d, J=9) 6.45(d, J=9)	6.32(d, J=9)
5-H	6.31(d, J=2)	—	—	—
5-OCH <sub>3</sub>	—	3.70(s)	3.78(s) 3.90(s)	3.71(s)
7-H	6.45(d, J=2)	6.40(s)	6.18(s)	6.45(s)
8-CH <sub>3</sub>	2.10(s)	2.10(s)	2.10(s) 2.12(s)	2.10(s)

TABELLE II. NMR-Signale (CDCl<sub>3</sub>, δ, 60 MHz) für VII, VIII und X

	VII	VIII	X
2,2-Dimethyl	1.26(s)	1.34(s)	1.24(s)
3-H <sub>2</sub>	1.68(t, J=7)	1.70(t, J=7)	1.70(t, J=7)
4-H <sub>2</sub>	2.51(t, J=7)	2.40(t, J=7)	2.66(t, J=7)
5-H	6.20(d, J=2)	—	—
5-OCH <sub>3</sub>	—	—	3.74(s)
7-H	6.36(d, J=2)	6.08(q, J=1)	6.48(s)
8-CH <sub>3</sub>	2.03(s)	2.05(d, J=1)	2.05(s)

das dem Spektrum von IV im Bereich der aromatischen und olefinischen Protonen entspricht, tritt neben einem Singulett (3H) für die Methylprotonen ein weiteres Singulett (2H) für die Hydroxymethylprotonen, aber dafür fehlt ein Signal für die geminalen Dimethylprotonen. Das Vorliegen einer geminalen CH<sub>2</sub>OH-Gruppe neben einem Methyl wird ausserdem durch das Massenspektrum erhärtet. Es zeigt den Basis-Peak bei *m/e* 205, der aus dem Molekül-Ion (M<sup>+</sup> 236) unter Verlust eines CH<sub>2</sub>OH-Radikals entsteht. Daraus folgt, dass VI 6-Hydroxy-5-methoxy-2-hydroxymethyl-2,8-dimethylchromen ist.

**Danksagung** Wir danken den Herren Professor W.-Ch. Shieh von National Chung-Hsing University (China) für die Hilfe bei der Sammlung des Pflanzenmaterials (*P. longipinna* HAYATA) und Dr T. Nakamura von Eisai Research Laboratories, Eisai Co. für die freundliche Überlassung von 6-Hydroxy-2,2,8-trimethylchroman, sowie Professor K. Yamakawa von unserem Institut für das zur Verfügung gestellte synth. 4-Hydroxy-3-methylacetophenon.

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  
MINORU KUDO  
TAKAO TANIGUCHI  
TAKAO MURAKAMI  
YASUHISA SAIKI

CHIU-MING CHEN

Eingegangen am 25. Januar 1978