

group instead of an aromatic proton of the latter. Taking the success of the structural establishment of **1** into consideration, the fact that rutaretin methyl ether (**10**) naturally occurred together with **7** in the same plant and has a methoxy group in its molecule instead of an aromatic proton of **7** stimulated us to synthesis of the compound having the structure (**2**) from **10** according to the procedure applied in the case of **7**. Treatment of **10** with phenylisocyanate gave the *exo*-anhydrorutaretin methyl ether (**11**), colourless prisms, mp 86—88°, C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub><sup>3)</sup> [NMR  $\delta$ : 1.77 (3H, s, olefinic CH<sub>3</sub>), 3.06 and 3.23 (each 1H, d.d.d,  $J=2.0, 8.0,$  and 15.5 Hz, ArCH<sub>2</sub>CH), 4.05 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 4.95 and 5.10 (each 1H; d,  $J=2.0$  Hz, olefinic H)], in 51.7% yield.

Oxidation of **11** with Hg(OAc)<sub>2</sub> gave colourless prisms, mp 139—143°, in 11.9% yield. This synthetic specimen was identical with a sample of arnottiacoumarin obtained from the natural source.

**Acknowledgement** — We wish to thank Prof. Kikuchi, Toyama University, for the gift of the coumarin obtained from *S. frutescens*.

Faculty of Pharmaceutical Sciences,  
Chiba University  
1-33, Yayoi-cho, Chiba, 280, Japan

HISASHI ISHII  
TSUTOMU ISHIKAWA

Received June 16, 1978

[Chem. Pharm. Bull.]  
26(8)2600—2602(1978)

UDC 547.814.5.02 : 581.192

### Chemische Untersuchungen der Inhaltsstoffe von *Lindsaea ensifolia* Sw.<sup>1)</sup>

Die oberirdischen Teilen von *Lindsaea ensifolia* Sw. enthalten neben einem bereits bekannten Flavon-C-Glykosid, Vitexin ein neuartiges Chromen-Derivat, Lindsaeasäure (I), deren Struktur durch spektroskopische Methoden aufgeklärt wird.

**Keywords**—*Lindsaea ensifolia*; Pteridaceae; vitexin; chromene; spectroscopic methods; structure; chemotaxonomy

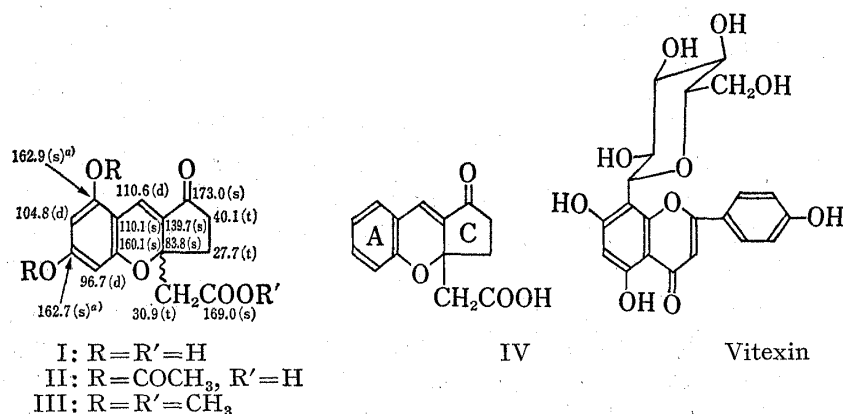
In Fortsetzung unserer chemischen und chemotaxonomischen Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen wurde *Lindsaea ensifolia* Sw. (jap. Name: Inu-inomotoso, Fundort: Lien-hua-chi, Taiwan, China, Sammelzeit: Dezember, 1976) auf die Inhaltsstoffe untersucht. Die oberirdischen Teilen wurden mit Methanol extrahiert und der Extrakt säulenchromatographisch über Aktivkohle grob aufgetrennt (Elutionsmittel: MeOH, MeOH/CHCl<sub>3</sub>, 3:1, und CHCl<sub>3</sub>). Die mit MeOH eluierte Fraktion wurde im Wasser suspendiert und nacheinander mit CHCl<sub>3</sub>, Essigsäureäthylester und *n*-Butanol ausgeschüttelt. Der in Essigsäureäthylester übergegangene Teil wurde dann durch "Droplet Counter Current Chromatography" (DCCC, Lösungsmittelsystem: CHCl<sub>3</sub>/MeOH/H<sub>2</sub>O, 5:6:4) und anschließende Säulenchromatographie an Polyamid (Lösungsmittel: H<sub>2</sub>O) gereinigt. Dabei wurde eine neue aromatische Säure (I) isoliert, für die wir den Namen Lindsaeasäure vorschlagen möchten und die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit ihrer Struktur-Aufklärung. Weiter wurde aus der bei der Aktivkohle-Chromatographie mit MeOH-CHCl<sub>3</sub>-Gemisch (3:1) eluierten

1) Chemische und chemotaxonomische Untersuchungen der Gattung *Pteris* und der verwandten Gattungen (Pteridaceae) XX. Mitteil., XIX. Mitteil.: T. Satake, T. Murakami, Y. Saiki, und C.-M. Chen, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 26, 1619 (1978).

Fraktion durch DCCC (Lösungsmittel-System:  $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ , 5:6:4) ein Flavon-C-Glykosid als gelbe Nadeln vom Schmp. 270—271° und  $[\alpha]_{\text{D}}^{21} -7.40^\circ$  ( $c=0.8$ , Pyridin) isoliert, das durch Vergleich mit einer authentischer Probe (Infrarot (IR)-, Massen- und  $^1\text{H}$ -Kernmagnetische Resonanz (PMR)-Spektren) als Vitexin<sup>2)</sup> identifiziert wurde.

Lindsaeasäure (I),  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6$  ( $M^+$  276.0607, ber. 276.0633) kristallisierte aus  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  in hellgelben Nadeln vom Schmp. 255—256°, dessen IR-Spektrum ( $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ ) u.a. Banden bei 3300 (OH), 1710 (CO), 1690 (COOH), 3050, 1635, 840 (Doppelbindung), 1600, 1560 (Benzol-Ring) zeigt. Acetylierung von I mit Pyridin und Essigsäureanhydrid lieferte ein öliges Diacetat (II). Durch Methylierung mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  lässt sich I in ein Methylierungsprodukt (III),  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6$  ( $M^+$  318.1102, ber. 318.1103), farblose Nadeln vom Schmp. 131—132° und  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} +32.78^\circ$  ( $c=0.97$ ,  $\text{CHCl}_3$ ) überführen, dessen PMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) die Signale für zwei aromatische Methoxygruppen bei 3.82 und 3.86 (je 3H, s) und die für eine aliphatische Methylester-gruppe bei 3.65 (3H, s) weist. Es handelt sich bei I um eine Dihydroxycarbonsäure. Das Massenspektrum von I weist die Fragmentationen bei  $m/e$  217 (57%) und  $m/e$  216 (71%), die aus dem Molekül-Ion ( $M^+$  276) durch die bevorzugte Abspaltung von jeweils  $\text{CH}_2\text{COOH}$  und  $\text{CH}_3\text{COOH}$  gebildet wird. Das Fragmentation mit  $m/e$  216 bildet weiter unter Verlust von CO das mit  $m/e$  188 (100%). Diese Daten sprechen für das Vorliegen einer  $\text{CH}_2\text{COOH}$ -Gruppierung<sup>3)</sup> und eines Ringketons. Hieraus und durch die IR-Daten von III ( $1720 \text{ cm}^{-1}$ ) ergibt sich, dass es sich hierbei um ein  $\alpha,\beta$ -ungesättigtes Fünfringketon handelt. Im PMR-Spektrum von III ergeben die Methylenprotonen der  $\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ -Gruppierung ein AB-Quartett (2.48, d; 2.80, d;  $J=15 \text{ Hz}$ ), daraus folgt, dass sie einem quartären C-Atom benachbart ist. Neben den oben erwähnten O-Funktionen muss I nach der Summenformel  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6$  noch eine weitere enthalten. Es dürfte sich bei den verbleibenden Sauerstoff um einen Äther handelt. Es fehlen jedoch im PMR-Spektrum von III die Signale für die Methin- oder Methylenprotonen neben dem Sauerstoffatom. Dies ist für eine Äther-Bindung zwischen dem Benzolring und einem tertiären C-Atom beweisend. Dementsprechend zeigt das  $^{13}\text{C}$ -Kernmagnetische Resonanz (NMR)-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ ) von III ein Singulett (83.8) eines  $sp^3$ -hybridisierten C-Atom am Sauerstoffatom. Das im PMR-Spektrum von III erkennbare Signal bei 6.26 (1H, s) spricht für ein olefinisches Proton, was durch Messungen unter Zusatz von Eu ( $\text{fod}$ )<sub>3</sub> als Shift-Reagenz gestützt wird (siehe Tabelle). Aus Ultra-Violett (UV)-Spektrum vom Diacetat (II) ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ): 217 (3.99), 284 (3.88)) lässt sich ein Chromophor vom Typ des Methylstyrylketons<sup>4)</sup> herleiten. Mit diesen spektroskopischen Daten lässt sich für I das folgende Grundgerüst IV schreiben. Das dem PMR-Spektrum von III lässt die zu erwartenden Signale für die C-Ring-Struktur (siehe Abbildung) erkennen, d.h., ein Multiplett (2H) zwischen 2.96 und 3.18 für die dem Keton benachbarten Methylenprotonen, sowie ein zweites Multiplett (2H) zwischen 1.72 und 2.08 für die anschliessenden Methylenprotonen und die beiden Methylenprotonen sind miteinander gekoppelt, was durch Entkopplungen festgestellt wurde. Die zwei aromatischen Protonen von III besitzen die gleiche chemische Verschiebung und ergeben ein scharfes Singulett bei 6.36. Dies lässt vermuten, dass die beiden Protonen wie in Formel III metaständisch sein sollten. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von III erscheinen die drei oxydierten aromatischen C-Atomen bei 160.1, 162.7 und 162.9. Diese chemische Verschiebungen erlauben für III ein 1,3,5-trioxydiertes aromatisches System.<sup>5)</sup> Weiter bestätigt das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum

- 2) L.H. Briggs und R.C. Cambie, *Tetrahedron*, **3**, 269 (1958); R.M. Horowitz und B. Gentli, *Chem. and Ind. (London)*, **1964**, 498.
- 3) S.E. Drewes, "Progress in Mass Spectrometry," Vol. 2, herausgegeben von H. Budzikiewicz, Verlag Chemie, Weinheim, 1974, S. 15; N. Tanaka, M. Kudo, T. Murakami, Y. Saiki, und C.-M. Chen. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, **26**, 1339 (1978).
- 4) A.L. Wilds, L.W. Beck, W.J. Close, C. Djerassi, J.A. Johnson, Jr., T.L. Johnson, und C.H. Shunk, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1985 (1947).
- 5) H. Wagner, V.M. Chari, M. Seiz, und I. Riess-Mauer, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 381; G.C. Levy und G.L. Nelson, "Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance for Organic Chemist," John Wiley and Sons, New York, 1972.



a) Die Zuordnung sind eventuel austauschbar.

TABELLE. PMR-Signale von III (TMS als innerer Standard,  $\delta$ )

	CDCl <sub>3</sub>	+ Eu(fod) <sub>3</sub> <sup>a)</sup>
		$\Delta$
H <sub>A</sub>	6.26 s	0.58
H <sub>B</sub>	6.36 s	0.12
H <sub>C</sub>	6.36 s	0.12
H <sub>D</sub>	2.96—3.18m	0.20
H <sub>E</sub>	1.72—2.08m	0.18—0.37
H <sub>F</sub>	2.48 d, $J=15$ Hz	0.45
	2.80 d, $J=15$ Hz	0.38

a)  $\Delta$  bei Zusatz von etwa 0.5 mol Eu(fod)<sub>3</sub>, bezogen auf Substanz.

von III das Vorliegen von 17 C-Atomen und zwar von 7  $sp^3$ -C-Atomen, 8  $sp^2$ -olefinische oder aromatische C-Atomen und 2  $sp^2$ -Carbonyl-C-Atomen. Die Zuordnung der Signale erfolgte einmal durch Vergleich mit dem Spektrum des 2,2-Dimethylchromens<sup>6)</sup> unter Zugrundelegung der bekannten Substituenteneinflüssen, sowie andersmal mit Hilfe von "off-Resonance"-Messungen sowie durch spezifische Protonenentkopplungen. (Das Resultat ist in Formel III zusammengefasst.) Diese Ergebnisse sind am ehesten mit der Struktur I vereinbar, wobei die Konfiguration der CH<sub>2</sub>-COOH-Gruppierung von I wegen des Substanzmangels offen bleibt. Unseres Wissens stellt das Grundgerüst von I ein ganz neuartiges System dar und die Verbindungen dieses Typs sind bisher in der Natur noch nie aufgefunden.

Pharmazeutisches Institut  
 Naturwissenschaftliche Universität Tokyo  
 (Tokyo Rika Daigaku)  
 Ichigaya Fumakawara-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

TOSHIKO SATAKE  
 TAKAO MURAKAMI

YASUHISA SAIKI

CHIU-MING CHEN

Eingegangen am 19. Juni 1978

6) C. Konno, Y. Oshima, und H. Hikino, *Planta Medica*, 32, 118 (1977).