

Communications to the Editor

[Chem. Pharm. Bull.
27(11)2874-2876(1979)]

UDC 547.913.02 : 581.192

Chemische Untersuchungen der Inhaltsstoffe von *Arachinoides standishii* OHWI¹⁾

Aus den oberirdischen Teilen von *Arachinoides standishii* OHWI wurden 1-(2,4,6-Trimethoxybenzol)-but-2-en-1-on (I), 2-Methyl-5,7-dimethoxychromanon (II), 2-Äthyl-5,7-dimethoxychromanon (III) und 1-(2-Hydroxy-4,6-dimethoxybenzol)-3-hydroxybutan-1-on-3-O- β -D-allosid (IV) sowie ein neuartiges Sesquiterpen (V) mit Tetrahydroacenaphthen-Grundgerüst isoliert und deren Strukturen aufgeklärt, wobei II und III möglicherweise Artefakte darstellen.

Keywords—*Arachinoides standishii*; fern; phloroglucin-derivatives; 1-phenylbutan-3-one derivatives; D-alloside; sesquiterpen; tetrahydroacenaphthene derivative; chromanones

Aus dem MeOH-Extrakt der oberirdischen Teilen von *Arachinoides standishii* OHWI (jap. Name: Ryomen-shida), die im August 1977 in Yuki/Hiroshima-Präfektur gesammelt worden waren, wurden bisher unbekannte aromatische Verbindungen I, II, III und IV, sowie ein neuartiges Sesquiterpen V isoliert.

Substanz I, C₁₃H₁₆O₄ (M⁺ 236.1065) stellt farblose Tafeln vom Schmp. 84—89° dar. Das UV-Spektrum besitzt die Absorptionsmaxima ($\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ)) bei 224 (4.29) sowie 302 (3.49) und das IR-Spektrum (KBr) zeigt die Banden bei 1645 (konjugiertes Keton), 1605, 970 (*trans*-disubstituierte Doppelbindung) und 1587, 1497 cm⁻¹ (Benzol-Ring). Diese Daten beweisen das Vorliegen eines α,β -ungesättigten Ketons, das mit dem Benzol-Ring gekreuzt konjugiert ist. Im PMR-Spektrum (100 MHz, δ) treten zwei magnetisch äquivalente Aromatenprotonen, die eine Hochfeldverschiebung bis 5.99 erfahren und drei Methoxyprotonen bei 3.63 (6H, s) und 3.70 (3H, s), davon zwei an der gleichen Stelle (3.63) erscheinen, auf. Diese Befunde sind nur mit der 2,4,6-Trimethoxybenzol-Partialstruktur vereinbar, die durch das ¹³C-NMR-Spektrum mit den Signalen bei 162.2 (s), 158.5 (s) und 158.5 (s) gestützt wird. Weiter durch die Dublette bei 1.78 (3H, *J*=6 Hz) und 6.13 (1H, *J*=16 Hz) sowie ein Dublett-Quartett bei 6.54 (1H, *J*=16 Hz, 6 Hz) lässt sich das Vorliegen einer *trans*-Propenyl-Gruppierung, die mit einem Keton konjugiert ist, erkennen. Daher kommt der Substanz I die Struktur eines 1-(2,4,6-Trimethoxybenzol)-but-2-en-1-ons, die auch durch den Basis-Pik bei *m/e* 195 (siehe Abbildung) gestützt wird, zu.

Substanz II, C₁₂H₁₄O₄ (M⁺ 222.0890) stellt farblose Nadelchen vom Schmp. 77—79° dar. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt die Banden bei 1665 und 1600 cm⁻¹ für ein Arylketon. Das PMR-Spektrum (60 MHz) belegt die Anwesenheit einer -CH₂-CH(OR)-CH₃-Gruppierung, deren drei benachbarte Protonen durch Entkopplungsexperiment die Signale bei 2.53 (2H, d, *J*=7 Hz), 4.45 (1H, Sextett, *J*=7 Hz) und 1.40 (3H, d, *J*=7 Hz) zugeordnet werden. Damit liegt der Substanz II eine 2-Methyl-chromanon-Struktur zugrunde. Das Substitutionsmuster im Benzol-Ring lässt sich auch durch das PMR-Spektrum erkennen, in dem die Methoxysignale bei 3.74 (3H, s) sowie 3.80 (3H, s) und die Signale bei 5.98 (2H, s) für zwei magnetisch äquivalenten aromatischen Protonen erscheinen. Diese Befunde führen zur Struktur eines 2-Methyl-5,7-dimethoxy-chromanons, die auch durch den Basis-Pik bei *m/e* 180 (siehe Abbildung) im Massenspektrum und das UV-Absorptionsmaximum bei 283 nm (log ϵ 4.31)²⁾ bestätigt wird.

Substanz III, C₁₃H₁₆O₄ (M⁺ 236.1046) stellt farblose Nadelchen vom Schmp. 200—202° dar. Die spektroskopischen Daten (UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ) 284 (4.41); IR $\nu_{\text{KBr}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹ 1670 und

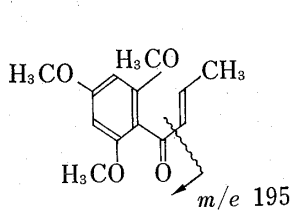
- 1) Chemische und chemotaxonomische Untersuchungen von Filices, XXIV. Mittel., XXIII. Mittel., T. Murakami, T. Kimura, N. Tanaka, Y. Saiki, und C.-M. Chen, *Phytochemistry*, im Druck.
- 2) B.S. Joshi und K.R. Ravindranath, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 1977, 433.

1605; PMR (60 MHz) δ_{CDCl_3} 3.82 (3H, s), 3.87 (3H, s), 6.06 (2H, s), 2.60 (2H, d, $J=7$ Hz) und 4.31 (1H, Quintett, $J=7$ Hz) bestätigen das 5,7-Dimethoxychromanongerüst. In III befindet sich eine Äthylgruppe am C-2, anstelle einer Methylgruppe in II, was durch PMR-Signale bei 1.04 (3H, t, $J=7$ Hz) und 1.80 (2H, Quintett, $J=7$ Hz) sowie Entkopplungsexperiment auf das Signal des Methinprotons bei 4.31 (1H, Quintett, $J=7$ Hz) und massenspektroskopisch durch Bruchstücke bei m/e 207 ($M^+ - C_2H_5$) gestützt wird. Also ist III 2-Äthyl-5,7-dimethoxychromanon.

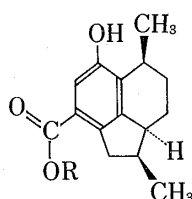
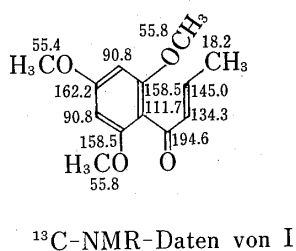
II und III sind optisch inaktiv. Es ist wahrscheinlich, dass sie erst bei der Extraktion und der Isolierung entstehen und sie dürften in der Pflanze in Form von VIII oder IX vorhanden sein.

Substanz IV, farblose Pulver mit der Summenformel $C_{18}H_{26}O_{10}$ und $[\alpha]_D^{25} -25.0^\circ$ ($c=2.8$, MeOH) ist ein Glykosid. Nach saure Hydrolyse konnte D-Allose nachgewiesen werden. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt die Banden bei 3400 (OH), 1620 (Keton) und 1590 cm^{-1} (Benzol-Ring). Im PMR-Spektrum (C_5D_5N , δ) erscheinen die Signale bei 1.44 (3H, d, $J=7$ Hz), 3.07 (1H, dd, $J=16$ Hz, 7 Hz), 3.70 (6H, s), 5.39 (1H, d, $J=7$ Hz, anomeres Proton), 5.99 (1H, d, $J=2$ Hz) und 6.23 (1H, d, $J=2$ Hz), sowie die Signale (8H) zwischen 3.5–5.0. Durch Einstrahlen auf die Signale in der Nähe von 4.65 verändert sich das Dublett-Dublett bei 3.07 zu einem Dublett ($J=16$ Hz) und das Dublett ($J=7$ Hz) bei 1.44 zu einem Singulett. Diese Daten sprechen für das Vorliegen einer $CH_2-CH(OR)-CH_3$ -Gruppierung. Bei der sauren Hydrolyse wurde kein echtes Aglykon, sondern mehrere umgewandelte Produkte (DC-Prüfung) erhalten, von denen 2-Methyl-5,7-dimethoxychromanon (II) als Hauptprodukt isoliert wurde. Daraus folgt für das Aglykon die Struktur eines 1-(2-Hydroxy-4,6-dimethoxybenzol)-3-hydroxy-butan-1-ons (VI). II dürfte aus VI nach dem im Schema angegebenen Mechanismus entstehen (IX→X). Das UV-Spektrum von IV zeigt das Absorptionsmaximum bei 291 nm ($\log \epsilon$ 4.28), das auf Zusatz von $AlCl_3$ nach längeren Wellenlängen (310 nm ($\log \epsilon$ 4.43)) verschoben wird, während bei 1-(2,4,6-Trimethoxybenzol)-3-hydroxy-butan-1-on (VII), das beim Kochen von I mit saurem wasserhaltigem Methanol gebildet wird, das Maximum bei 276 nm auf Zusatz von $AlCl_3$ nicht beeinflusst wird. Damit in IV befindet sich eine freie Hydroxygruppe am C-2 im aromatischen Ringe und D-Allose ist an eine Hydroxygruppe in der Seitenkette verknüpft. Dafür spricht auch das IR-Spektrum von IV, in dem das Keton bei niedrigeren Wellenzahlen (1620 cm^{-1}) absorbiert. Die Kopplungskonstante (7 Hz) des anomeren Protons beweist die β -glykosidische Bindung.

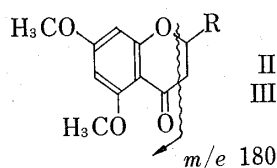
Substanz V, $C_{15}H_{18}O_3$ (M^+ 246.1263) wurde als farblose Nadeln vom Schmp. $204-207^\circ$ und $[\alpha]_D^{25} -214.0^\circ$ ($c=0.14$, MeOH) erhalten, die wir Ryomenin nennen möchten. Die spektroskopischen Daten werden folgend erwähnt: UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm ($\log \epsilon$) 211 (4.51), 252 (3.98) und 310 (3.58); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} 3500 (OH), 1675 (COOH) und 1610 (Benzol-Ring); PMR (100 MHz) $\delta_{C_6D_6N}$ 1.23 (3H, d, $J=7$ Hz), 1.68 (3H, d, $J=7$ Hz), 8.07 (1H, s), 10.74 (1H, verbreitertes s); MS m/e 246 (M^+), 231 ($M^+ - CH_3$), 213 ($M^+ - CH_3 - H_2O$), 201 ($M^+ - COOH$); ^{13}C -NMR $\delta_{C_6D_6N}$ 18.0 (q), 21.5 (q), 28.5 (t), 29.7 (d), 34.1 (t), 41.8 (t), 44.7 (d), 49.7 (d), 115.2 (d), 126.0 (s), 131.4 (s), 135.9 (s), 148.0 (s), 155.3 (s), 169.8 (s). V lieferte mit CH_2N_2 einen Methylester (XI) vom Schmp. $163-165^\circ$ und $[\alpha]_D^{25} -198.0^\circ$ ($c=0.28$, MeOH). Die relative Struktur wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse von XI bestimmt. Kristalldaten von Ryomenin Methylester (XI): $C_{16}H_{20}O_3$, $MG=260.3$, Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $Z=4$, $D_x=1.227\text{ g cm}^{-3}$, $a=9.145$ (5), $b=18.335$ (10), $c=8.403$ (5) Å, $U=1409.0\text{ Å}^3$. Anzahl gemessener Reflexe 1506. Die Strukturbestimmung erfolgte mit der direkten Methode unter Verwendung des Programmsystems MULTAN. Die Verfeinerung der Atomparameter wurde mit Block-diagonalen kleinsten Quadraten durchgeführt. Der entgeltliche R-Wert beträgt 0.08. Die Wassestoffatome wurden nicht berücksichtigt. Ausführliche Resultate werden an anderer Stelle ermittelt und hier ist nur die räumliche Gestalt des Moleküls durch eine perspektivische Anordnung dargestellt. Ryomenin (V) ist ein neuartiges Sesquiterpen mit Tetrahydroacenaphthengrundgerüst.



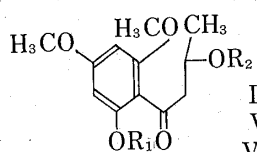
I



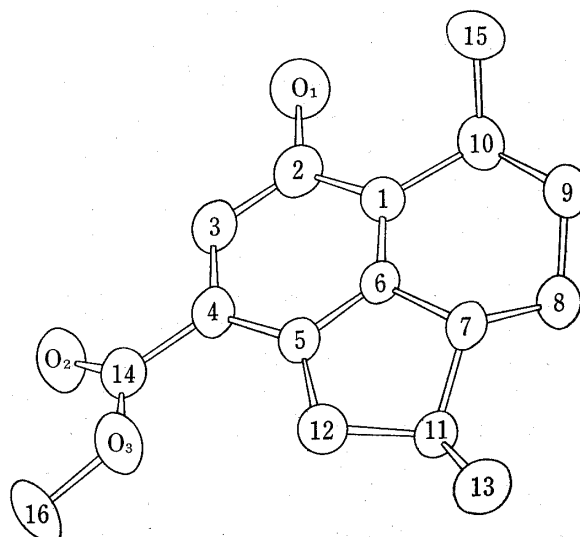
V : R = H
 XI : R = CH₃



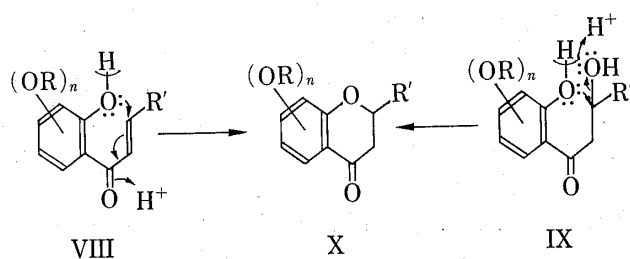
II : R = CH₃
 III : R = CH₂-CH₃



IV : R₁ = H, R₂ = β -D-All osyl
 VI : R₁ = R₂ = H
 VII : R₁ = CH₃, R₂ = H



Perspektivische Anordnung von XI



Faculty of Pharmaceutical Sciences
 Science University of Tokyo
 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

Faculty of Pharmaceutical Sciences
 University of Tokyo
 Hongo, Tokyo, 113, Japan

NOBUTOSHI TANAKA
 HARUKA MAEHASHI
 SUMIE SAITO
 TAKAO MURAKAMI
 YASUHISA SAIKI

CHIU-MING CHEN

YOICHI IITAKA

Eingegangen am 17, September 1979