

EIN NEUES STYROL-GLYKOSID AUS CHEILANTHES KUHNII*

TAKAO MURAKAMI†, TSUYOSHI KIMURA†, NOBUTOSHI TANAKA†, YASUHISA SAIKI‡ und CHIU-MING CHEN§

† Faculty of Pharmaceutical Sciences, Science University of Tokyo, 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

(Eingegangen am 10 Juli 1979)

Key Word Index—*Cheilanthes kuhnii*; Pteridaceae; fern; new styrene glycoside.

Nach unseren systematischen Untersuchungen [1] über die Inhaltsstoffe der Vertreter einiger Gattungen, die zur Familie der Pteridaceen (Copeland) gehören, zusammen mit den Untersuchungen anderer Forschungsgruppen [2], hat sich gezeigt, dass hier Pterosin-Derivate (Sesquiterpene des Illudoid-Typs) weit verbreitet sind. Aus der Gattung *Cheilanthes* sind bereits einige Vertreter auf die Inhaltsstoffe untersucht und dabei sind keine Pterosin-Derivate, sondern Flavonoide [3], Sester-[4] und Tri-terpene [5] isoliert worden. Die in Ostjapan heimischen *C. kuhnii* Milde var. *brandtii* (Fr. et Saw.) Tagawa und *C. argenta* (Gmel.) Kunze enthalten derartige Verbindungen (Ageta, H., private Mitt.). In Fortsetzung unserer chemotaxonomischen Untersuchungen derselben Familie haben wir jetzt *C. kuhnii* näher untersucht, um zu prüfen ob auch hier Pterosin-Derivate vorkommen und dabei konnten keine derartige Verbindungen, sondern ein neues Styrol-Glykosid neben Cheilanthatriol finden.

Das Glykosid **1**, $C_{14}H_{18}O_6$, stellt farblose Nadeln vom Schmp. 194–96° und $[\alpha]_D^{20} - 25.0^\circ (c = 0.24, \text{MeOH})$ dar. Das IR-Spektrum zeigt die Banden bei 1605, 1580, 1510 und 840 cm^{-1} , die auf das Vorliegen eines *p*-substituierten aromatischen Systems hindeuten, das auch durch das ^1H NMR-Spektrum, in dem A_2B_2' -Quartett (4H, $J = 9$ Hz) bei 7.37 erscheint, gestützt wird. Im ^1H NMR-Spektrum (100 MHz, C_5D_5N) findet man weiter die Vinyl-Protonen-Signale bei 5,15 (1H, *dd*, $J_{AC} = 11$ Hz, $J_{AB} = 0.5$ Hz), 5,68 (1H, *dd*, $J_{BC} = 17$, $J_{BA} = 0.5$ Hz) und 6,72 (1H, *dd*, $J_{CA} = 11$, $J_{CB} = 17$ Hz), die zusammen mit den IR-Banden bei 1635, 990 und 910 cm^{-1} und den UV-Absorptionsmaxima (in MeOH, λ 257, 288 (Schulter), 299 (Schulter) ($\log \epsilon$ 4.17, 3.47 und 3.33)) das Vorliegen eines *p*-substituierten Styrols hinweisen. Die Hydrolyse mit 5% H_2SO_4 ergab Glukose, die nach Trimethylsilylierung gaschromatographisch bewiesen wurde. Aus der Kopplungskonstante eines anomeren Protons (5,65, *d*, $J = 9$ Hz) und dem molekularen Drehungsvermögen ($[M]_D^{20} - 70^\circ$) von **1**, geht hervor, dass bei **1** D-Glukose β -glykosidisch verbunden ist. Durch Reduktion von **1** mit Pd-Kohle und anschließende saure Hydrolyse wurde *p*-Hydroxyäthylbenzol erhalten, das gaschromatographisch nachgewiesen

wurde. Damit kommt dem Glykosid die Struktur eines *p*-Hydroxystyrol- β -D-glukosids zu.

p-Hydroxystyrol wurde einmal von Schmid und Karrer im Mohnstrohextrakt identifiziert, aber es soll wahrscheinlich sein, dass das sich aus einer Vorstufe erst bei der Isolierung (Vakumdestillation) bildete [6]. *p*-Hydroxystyrol- β -D-Glukosid ist in Pflanzen bisher nie gefunden und überhaupt unbekannt.

EXPERIMENTELLES

Zur Gaschromatographie wurde ein Shimadzu-Gerät GC-4BM mit Flammenionisationsdetektor (Glas-Kolonnen, 2 m \times 5 mm (I.D.), 1.5% SE-30 auf Chromosorb W, Kolonnen Temp. 160°, Trägergas: N_2 , Durchfluss-Geschwindigkeit: 30 ml/min, Detektor Temp. 180°) benutzt.

Isolierung von 1. 350 g lufttrockenen, zerkleinerten, oberirdischen Teile von *C. kuhnii*, die im Oktober, 1978 in Shimonita/Gumma-Präfektur, Japan gesammelt worden waren, extrahierte man mit MeOH und trennte die erhaltenen Extrakte durch Säulenchromatographie (Aktivkohle) mit MeOH, MeOH- $CHCl_3$ (7:3) und $CHCl_3$ als Lösungsmittel. Die mit MeOH eluierten Fraktionen trennte man weiter auf einer Kieselgelsäule mit $CHCl_3$ -MeOH steigender Polarität auf. Die mit $CHCl_3$ -MeOH (4:1) eluierten Fraktionen ergaben nach mehrfacher präparativer Dünnschichtchromatographie ($CHCl_3$ -MeOH, 5:1) Cheilanthatriol (80 mg) und das Glykosid **1** (6 mg).

Katalytische Reduktion von 1 und anschließende Hydrolyse. 5 mg von **1** wurde mit Pd-Kohle in MeOH reduziert und das Produkt mit 5% H_2SO_4 2 Stdn unter Rückfluss erhitzt. Die nach dieser Zeit neutralisierte Lösung wurde gaschromatographisch auf die Hydrolyseprodukte untersucht. t_R 15.2, 23.0 D-Glukose-TMS-Äther: 15.2, 23.0, 3.9 (*p*-Hydroxyäthylbenzol, 3.9).

LITERATUR

1. Tanaka, N., Murakami, T., Saiki, Y., Chen, C.-M. und Gomez P., L.D. (1978) *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **26**, 3580.
2. Kuroyanagi, M., Fukuoka, M., Yoshihira, K. und Natori S. (1979) *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **27**, 592.
3. Wollenweber, E. (1976) *Phytochemistry* **15**, 2013.
4. Khan, H., Zaman, A., Chetty, G. L., Gupta, A. S. und Dev, S. (1971) *Tetrahedron Letters* 4443.
5. Gonzalez, A. G., Betancor, C., Hernandez, R. und Salazar, J. A. (1976) *Phytochemistry* **15**, 1996.
6. Schmid, H. und Karrer, P. (1945) *Helv. Chim. Acta* **28**, 722.

* 23. Mitt. in der Serie "Chemische und chemotaxonomische Untersuchungen der Gattung Pteris und der verwandten Gattungen (Pteridaceae)"; 22. Mitt. Tanaka, N., Murakami, T., Saiki, Y., Chen, C.-M. und Gomez P., Luis D. (1978) *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **26**, 3580.