

一个新的 醌类化合物的结构鉴定

刘为忠^{1*}, 马丽英¹, 李 聪², 陈远腾², 谢金伦²

(1. 滨州医学院化学教研室, 山东 滨州 256603; 2. 云南大学发酵工程重点实验室, 云南 昆明 650091)

关键词: 菌寄生菌属真菌; 醌类化合物; 菌寄生菌素 B

中图分类号: R284.1; R284.2 文献标识码: A 文章编号: 0513 - 4870(2001)04 - 0313 - 02

醌类化合物是一类优良的光敏剂, 有特殊的化学和生物学特性。含 醌类化合物的一些真菌的代谢产物和植物在民间用于治疗胃痛、风湿性关节炎、跌打损伤等症, 近来发现 醌类化合物不仅可治疗某些皮肤病, 而且有光敏杀伤肿瘤细胞和抑制爱滋病毒的作用^[1, 2]。作者从云南省西北部山区采集到一株丝状真菌, 由云南大学生物系杨发蓉教授鉴定为子囊菌纲、肉座菌科、菌寄生菌属真菌 (Ascomycetes Hypocreaceae *Hypomyces* (Fr.) Tul. sp.), 经驯化, 实验室内培养成功。本文从该菌固态发酵的菌丝体中分得一新的 醌类化合物, 命名为菌寄生菌素 B。

化合物 1 橙红色针状晶体 (Me₂CO), mp 238 - 239 °C。FAB-MS 给出 m/z 543 的 [M+1]⁺ (100) 峰, 结合氢谱和碳谱可确定其分子式为 C₃₀H₂₂O₁₀。IR 谱示有羟基 (3446 cm⁻¹), 羰基 (1711 cm⁻¹) 和形成氢键的醌羰基 (1593 cm⁻¹)。UVλ_{max}^{MeOH} nm: 224, 257, 351, 453, 524, 556 显示为 醌类化合物的特征吸收峰^[3, 4]。¹H NMR 谱显示 1 个形成氢键的酚羟基 (δ 16.06), 1 个亚甲二氧基 (δ 6.57, δ 6.50), 2 个醌质子 (δ 6.39, δ 6.23), 3 个甲氧基 (δ: 4.33, 4.02, 3.95), 2 个次甲基 (δ 5.20, δ 4.96) 和 2 个甲基 (δ 2.09, δ 2.02)。¹³C NMR 和 DEPT 谱给出 2 个酮羰基 (δ 204.6, δ 203.6) 和 2 个甲基 (δ 均为 27.9), 结合氢谱可知分子中有 2 个乙酰基; 除 δ 104.2 的亚甲基外, 在 δ 100 - 188 内有 20 个碳, 其中有 2 个亚甲基 (δ 105.4, δ 103.7), 进一步证明该化合物为醌类化合物^[4] (图 1)。

由 HMQC 可知, δ 104.2 的 C-19 与 δ 6.57 和 δ 6.50 的两个氢相连, HMBC 谱显示这两个氢均与 δ

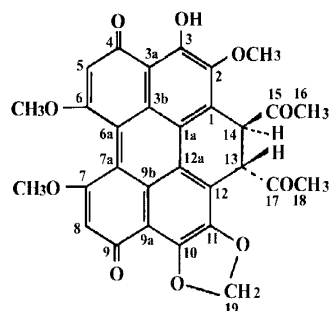


Fig 1 Structure of compound 1

150.2 的 C-10 和 δ 148.2 的 C-11 相关, 表明亚甲基通过两个氧原子与 C-10 和 C-11 相连构成五员环。由于两个同碳氢受氧原子的影响, 偶合常数为零, 因此只观察到两个单峰^[5]。

HMQC 还显示, δ 4.96 的 13-H 与 δ 47.8 的 C-13 相连, δ 5.20 的 14-H 与 δ 47.5 的 C-14 相连; 在 HMBC 中 13-H (δ 4.96) 与 C-11 (δ 148.2), C-12 (δ 113.1), C-12a (δ 122.3) 相关, 14-H (δ 5.20) 与 C-1 (δ 129.9), C-1a (δ 118.7), C-2 (δ 147.9) 相关, 说明 C-13 (δ 47.8) 与 C-12 (δ 113.1) 相连, C-14 (δ 47.5) 与 C-1 (δ 129.9) 相连; 又由于 13-H (δ 4.96) 与 C-1 (δ 129.9), C-14 (δ 47.5) 相关, 14-H (δ 5.20) 与 C-12 (δ 113.1), C-13 (δ 47.8) 相关, 所以 C-13 与 C-14 相连构成六员环; 另外, 13-H (δ 4.96) 与 C-17 (δ 203.6) 相关, 18-H (δ 2.09) 与 C-17 (δ 203.6), C-13 (δ 47.8) 相关, 故 C-13 与乙酰基相连; 由 HMBC 可知, C-14 与另一个乙酰基相连。根据 HMQC 和 HMBC 谱 (图 2) 可归属各碳氢的化学位移。

在 ROESY 谱中, 13 和 14 位氢有明显的相关点, 似乎两个氢应为顺式, 但是在氢谱中邻位的 13 和 14 位氢均为单峰, 说明其二面角为 90° 左右, 如果两个氢为顺式, 则其二面角不至于偏离 0° 太多, 若为反式, 由于环的扭曲二面角才能为 90° 左右, 故推断 13 和 14 位氢为反式。至此可确定化合物 1 的相对立体结构。

收稿日期: 2000-10-18

作者简介: 刘为忠, 男, 硕士, 讲师。

* Tel: (0543) 3215612, E-mail: bzliuwei zhong-cn@sina.com

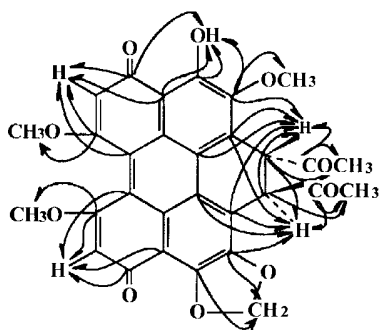


Fig 2 HMBC correlations of compound 1

实验部分

XRC-1 型显微熔点测定仪(温度未校正); Perkir Elmer 577 型红外光谱仪(KBr 压片); VG Autospec-3000 型质谱仪; Bruker DRX-500 型核磁共振仪, TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂; 柱色谱用硅胶(200 - 300 目)和硅胶 H 均为青岛海洋化工厂产品; 菌丝体按文献^[6]用固态发酵而得。菌种(Ascomycetes Hypocreaceae *Hypomyces* (Fr.) Tul. sp.), 由云南大学生物系杨发蓉教授鉴定。

1 提取分离

将 22 kg 在 60 °C 下烘干的菌丝体捣碎, 以 Me₂CO 浸取 5 次, 浓缩后得浸膏 320 g, 拌入硅胶 400 g, 装入盛有 3 000 g 硅胶的色谱柱的上端, 然后依次用石油醚-CHCl₃ 和 CHCl₃-MeOH 进行梯度洗脱, 收集含化合物 1 的部分, 再用硅胶柱色谱, 以石油醚和 Me₂CO (3:2) 为洗脱剂, 得化合物 1 (45 mg)。

2 鉴定

化合物 1 橙红色针状晶体 (Me₂CO), 238 - 239 °C。FAB-MS m/z: 543 [M+1]⁺ (100), 457 [M-2COCH₃+1]⁺ (31); UV λ_{max}^{MeOH} nm: 224 (4.56), 257 (4.49), 351 (3.80), 453 (4.40), 524 (4.06), 556 (3.67); IR (KBr) cm⁻¹: 3446, 2937, 1711, 1593, 1543, 1425, 1357, 1230, 1082, 963, 840; ¹H NMR (CDCl₃) δ: 16.06

(1 H, s, 3-OH), 6.57 (1 H, s, 19-H), 6.50 (1 H, s, 19'-H), 6.39 (1 H, s, 5-H), 6.23 (1 H, s, 8-H), 5.20 (1 H, s, 14-H), 4.96 (1 H, s, 13-H), 4.33 (3 H, s, 2-OCH₃), 4.02 (3 H, s, 6-OCH₃), 3.95 (3 H, s, 7-OCH₃), 2.09 (3 H, s, 18-H), 2.02 (3 H, s, 16-H); ¹³C NMR (CDCl₃) δ: 204.6 (s, C-15), 203.6 (s, C-17), 187.0 (s, C-4), 183.2 (s, C-9), 168.4 (s, C-6), 167.7 (s, C-7), 163.6 (s, C-3), 150.2 (s, C-10), 148.2 (s, C-11), 147.9 (s, C-2), 129.9 (s, C-1), 125.4 (s, C-7a), 122.6 (s, C-9b or 3b), 122.3 (s, C-12a), 122.0 (s, C-3b or 9b), 120.5 (s, C-6a), 118.7 (s, C-1a), 113.1 (s, C-12), 109.1 (s, C-9a), 109.0 (s, C-3a), 105.4 (d, C-8), 104.2 (t, C-19), 103.7 (d, C-5), 61.1 (q, 2-OCH₃), 56.4 (q, 6-OCH₃), 56.2 (q, 7-OCH₃), 47.8 (d, C-13), 47.5 (d, C-14), 27.9 (q, C-16 and 18)。

致谢: 中国医学科学院药物研究所梁晓天院士在结构推导过程中给予大力帮助和指导; 昆明植物所何以能先生代测核磁共振谱。

REFERENCES:

- [1] Zhu XW. The progress of studies on *Hypericum perforatum* L (II) [J]. *World Notes Plant Med*, 1998, 13(4): 153 - 156; (5): 210 - 214.
- [2] Jiang LJ. The structures, properties, photochemical reactions and reaction mechanisms of hypocrellins [J]. *Sci Bull*, 1990, 35(21): 1608 - 1616.
- [3] Lousberg RJCh, Salemink CA, Weiss U, et al. Pigments of elsinoc species. Part II. Structure of elsinochromes A, B, and C [J]. *J Chem Soc (C)*, 1969: 1219 - 1227.
- [4] Kishi T, Tahara S, Taniguchi N, et al. New perylenequinones from *Shiraia bambusicola* [J]. *Planta Med*, 1991, 57(4): 376 - 379.
- [5] Wu YH. *Structural Analysis of Organic Compounds* [M]. Anhui: China Science and Technology University Press, 1993: 80 - 81.
- [6] Liu WZ, Chen YT, Xie JL, et al. Studies on solid-state fermentation technology of a fungus producing perylenequinones [J]. *J Yunnan Univ, Nat Sci*, 2000, 22(5): 389 - 391.

STRUCTURAL ELUCIDATION OF A NEW PERYLENEQUINONE

LIU Weizhong¹, MA Liying¹, LI Cong², CHEN Yuan-teng², XIE Jirun²

(1. Chemistry Teaching and Research Department, Binzhou Medical College, Binzhou 256603, China; 2. Fermentation Engineering Key Laboratory, Yunnan University, Kunming 650091, China)

ABSTRACT: AIM To study the chemical constituents from the mycelia of *Hypomyces* sp. **METHODS** Silica gel column chromatography was employed for the isolation and purification. The structure of compound 1 was elucidated on the basis of spectral analysis. **RESULTS and CONCLUSION** A new perylenequinone, named hypomycin B 1, was isolated from the mycelia of *Hypomyces* sp.

KEY WORDS: *Hypomyces* sp.; perylenequinone; hypomycin B