

圆二色谱在单萜和木脂体化合物结构分析中的应用*

糜竞芳 赵维民 陶 勇 徐任生 秦国伟 黄梅芬

(中国科学院上海药物研究所, 上海 200031)

提要 报道了10个化合物的 CD 谱, 其中梔子酮(1)、梔二醇(2)和木脂体(3~7)均为新化合物。应用5种规则, 确定了它们的绝对构型。

关键词 单萜和木脂体化合物; 圆二色谱

目前圆二色谱已成为研究天然产物立体结构的强有力的工具。本文对单萜和木脂体两类化合物, 进行了圆二色谱的测定。现将结果叙述如下:

单萜化合物(monoterpenoid compounds)

从茜草科植物山梔子(*Gardenia jasminoids* Ellis.) 的果实中分得的梔子酮(gardenone, 1)和梔二醇(gardendiol, 2)是含有羰基、双键和内酯等生色团的单萜化合物⁽¹⁾。为了解它们的 Cotton 效应符号和分子的立体化学关系, 我们用圆二色谱(CD)对它们的 A B 环的耦合方式进行了研究, 用双键和酮的八区律及内酯的扇形规则^(2~4), 确定了它们的绝对构型(见图1)。

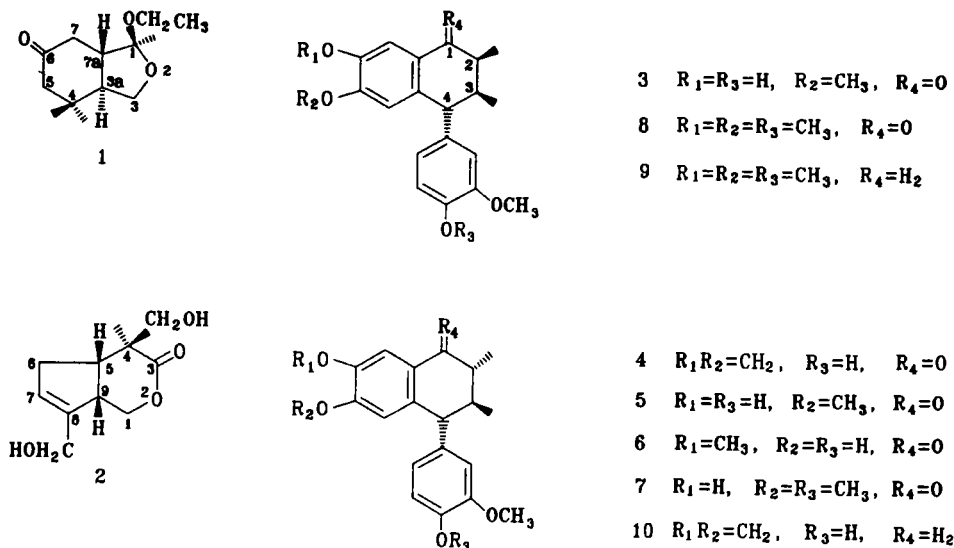


Fig 1 Structures of compounds 1~10.

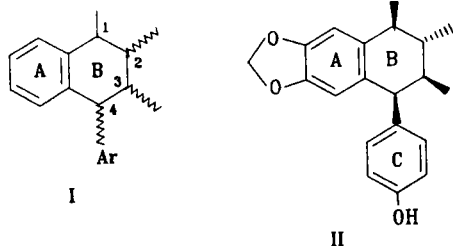
本文于1994年1月17日收到。

*注: 本文于1993年8月在成都召开的联合国教科文组织东南亚地区药用植物化学讨论会上交流。

木脂体化合物(lignan compounds)

木脂体化合物3~10都有不同程度的抑制白血病 P-388 细胞活性,其中3~7是从四川宜宾产翼梗五味子(*Schisandra henryi* Clarke)的果实中分得^(5~6)。

Peter B⁽⁷⁾指出:木脂体化合物 I 有 210, 230 和 280 nm 等 3 个紫外吸收带,第一个吸收带(275~290 nm)的 Cotton 效应符号确定了 Aryl 在 C-4 的构型,即 C-4, 4 β 少,负的和 4 α 少,正的。



Joshi BS⁽⁸⁾指出: attenuol II 的 ORD 曲线中的第一个负的 Cotton 效应(300 nm)决定了 Aryl 基团(ring C)为 β 构型。为此,我们测了化合物3~10在甲醇和乙醇中的 CD 谱,应用上述规则,确定了它们的 4-Aryl 的绝对构型。

实验部分

CD 谱用 JASCO 的 J-500A 型仪测试,溶液浓度为 0.085~0.550 mg·ml⁻¹ 光谱纯 EtOH 或 MeOH,光径为 0.01 dm。

结果与讨论

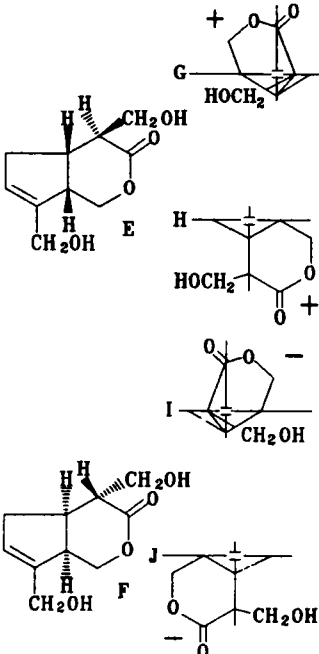
1 从化合物 I 的 NMR 谱得知,它的 AB 环为反式耦合⁽¹⁾,但结构究竟是 A 还是 B(见表 1),当时不知。为此,测了 CD 谱,用酮的八区律⁽²⁾,结合 Dreiding 模型,预测 A 的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁为正值和实测(290 nm, $\Delta\epsilon, +$)一致,故化合物 I 的绝对构型为 A,即 1R, 3aR 和 7aS。

Tab 1 Possible structures and the $n \rightarrow \pi^*$ transition and octant projection of compound 1

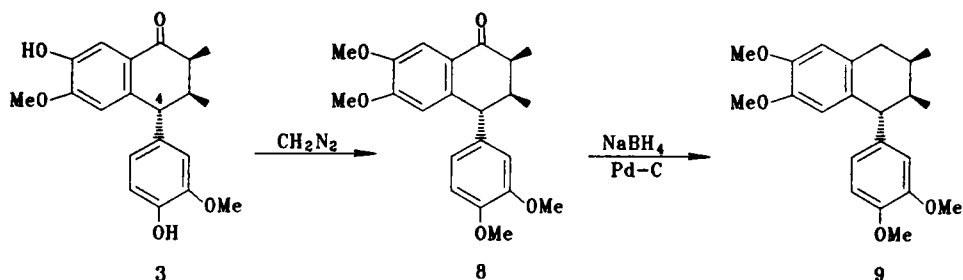
Structure	Octant diagram of conformation	Prediction	Observed	
			λ_{max}^*	$\Delta\epsilon$
		+	290	0.32
		-		

2 从化合物2的 NMR 谱推得其相对构型⁽¹⁾。在两种可能的绝对构型(E和F)中,每种又有两种可能的较稳定构象,即G,H和I,J,见表2。为确定化合物2的立体化学,我们测了CD谱,按双键的八区律和 δ -内酯的扇形规则,预测这四种构象中的双键和内酯的 Cotton 效应符号彼此不同。从表2看出:H构象的双键的 Cotton 效应为正值,内酯的 Cotton 效应为负值,与实测值(196 nm, $\Delta\epsilon$ 6.6; 218 nm, $\Delta\epsilon$ -4.41)一致,故化合物2的结构应为H,即4*S*,5*S*和9*S*。

Tab 2 The $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ CD and octant and sector projection of compound 2 in EtOH

Possible structures	The $\pi \rightarrow \pi^*$ CD of double bond				The $n \rightarrow \pi^*$ of δ -lactone						
	Octant projection	Predicted	Observed		Sector projection	Predicted	Observed				
			λ_{max}^x	$\Delta\epsilon$			Boat	Half-chair			
			λ_{max}^x	$\Delta\epsilon$		λ_{max}^x	$\Delta\epsilon$	λ_{max}^x	$\Delta\epsilon$		
	G										
	H			196	6.6		-little-	<201.5	+	218	-4.41
	I										
	J										

3 化合物3用重氮甲烷甲基化,得化合物8。化合物8用 NaBH_4 还原后再经 Pd-C 催化氢解得化合物9,但在反应过程中,4-Aryl 构型不变。

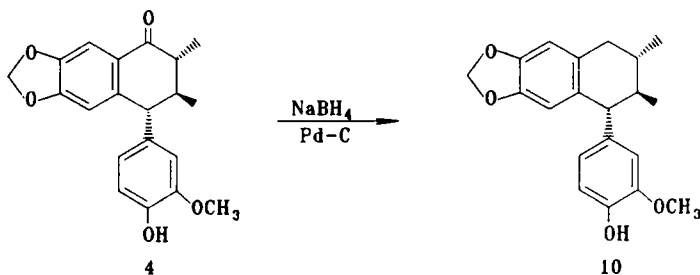


化合物9的 L_c 带为正值,288 nm, $\Delta\epsilon$ 5.39,见表3,故它的4-Aryl 为 *R* 构型,所以化合物3和8的4-Aryl 亦为 *R* 构型。

4 化合物4用 NaBH_4 还原后再经 Pd-C 催化氢化得化合物10,在反应过程中,C-4上的 Aryl

基团保持不动,化合物10的第一个吸收带为正 Cotton 效应, 291 nm, $\Delta\epsilon$ 8.09, 见表3, 所以化合物10和4的4-Aryl 均为 *R* 构型。

又因为化合物5~7的 CD 谱与化合物4的 CD 谱完全一致, 见表3, 故化合物5~7的4-Aryl 亦为 *R* 构型。



Tab 3 The B' , L'_a , L'_b band and $\pi-\pi^*$ transition of compounds 3~10 in MeOH

Compd	B'		L'_a		L'_b		$\pi-\pi^*$ of ketone	
	λ_{max}^x	$\Delta\epsilon$	λ_{max}^x	$\Delta\epsilon$	λ_{max}^x	$\Delta\epsilon$	λ_{max}^x	$\Delta\epsilon$
3	212	9.36	237	9.85	288	-4.62	319	-2.59
8	211	22.42	238.5	17.68	286.5	-7.85	313	-6.47
9	214	-4.41	237	-16.97	288	5.39		
4	211	7.88	238	12	288	-9.94	333	4.12
5	211	16.12	237	17.66	288	-14.25	333	7.19
6	211	16.77	235.5	9.42	287.5	-15.26	329	8.06
7	211	21.86	239	18.32	286	-11.79	332	6.95
10	211	-11.6	246	-1.43	291	8.09		

5 从图1看出: 化合物3和8与化合物4~7的结构基本相似, 即都含有羰基和苯环等生色团及3- CH_3 和4-Aryl 的构型相同, 唯2- CH_3 的构型不同, 故表现在 CD 谱中: L'_b , L'_a 和 B' 带的 Cotton 效应符号相同, 而羰基生色团的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 吸收带的 $\Delta\epsilon$ 值的符号不同, 见表3. 故我们认为: 对类似于上述木脂体的化合物, 从羰基的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的 Cotton 效应可确定 C-2 的构型, 即负的, 2- CH_3 为 β 构型和正的, 2- CH_3 为 α 构型。

结 论

1 对类似于上述单萜和木脂体化合物的立体结构, 均可应用上述规则来确定它们的绝对构型。

2 用 CD 来确定天然产物的立体化学的方法简便准确。

参 考 文 献

- Zhao WM, et al. Two new monoterpenes from fruits of *Gardenia jasminoides*. *Phytochemistry* to be published.
- Moffitt W, et al. Structure and the optical rotatory dispersion of saturated ketones. *J Am Chem Soc* 1961; **83**:4013.

- 3 Scott A I, et al. Asymmetry rule for chiral olefins. *Tetrahedron* 1970;26:3695.
- 4 Jenning J, et al. Optical rotatory dispersion. Part XXIV. Lactones. *J Chem Soc* 1965;7211.
- 5 刘嘉森,等. 翼梗五味子的研究. V. 五脂素 A₁, A₂, 表五脂素 A 和 epischisandrone 的结构. 化学学报 1988; 46:483.
- 6 刘嘉森,等. 神农架地区五味子科植物成分的研究. I. 铁箍散茎和根的化学成分研究. 同上 1988;46:345.
- 7 Peter B, et al. Chiroptical studies. Part 100. Lignans. *J Chem Research(s)* 1981;27.
- 8 Joshi B S, et al. Structure and stereochemistry of attenuol, a new lignan from *Knema attenuata* (Wall.) Warb. *Experientia* 1978;34:422.

APPLICATION OF CIRCULAR DICHROISM ON STRUCTURE ANALYSIS OF MONOTERPENOID AND LIGNAN COMPOUNDS

JF Mi, WM Zhao, Y Tao, RS Xu, GW Qin and MF Huang

(Shanghai Institute of Materia Medica, Academia Sinica, Shanghai 200031)

ABSTRACT This paper reports the CD spectra of 10 compounds. Seven of them are new compounds; gardenone (1), gardendiol (2) and lignan compounds (3 ~ 7). Their absolute configurations are assigned by 5 rules.

Key words Monoterpenoid and lignan; Circular dichroism