

箭根酮内酯化化合物的圆二色谱研究*

糜竞芳 陈仲良 沈积慧

(中国科学院上海药物研究所, 上海 200031)

提要 首次报道了九个箭根酮内酯类型化合物(都是新化合物)的圆二色谱。应用烯烃和酮的八区律、平面环己烯酮规则及 γ -内酯的扇形规则, 指定了它们的绝对构型。

关键词 圆二色谱; 箭根酮内酯

箭根酮内酯(taccalonolide)是从广西民间用于治疗上呼吸道感染及溃疡病的草药裂果薯(*Tacca plantaginea*)中分离得到的新型甾体苦味素(steroidal bitter principles)⁽¹⁾, 是一种含有双键、羰基、 α 、 β -不饱和酮、内酯和羧酸酯等生色团的五环甾体化合物。为了解这些生色团的 Cotton 效应符号与其分子的立体化学关系, 我们用圆二色谱对九个化合物—箭根酮内酯 E1, F2, G3, H4, I5, J6, K7, L8 和 M9(图 1)的 AB, BC, CD 和 DE 环的耦合方式进行了研究, 用有关的规则确定了它们的绝对构型。

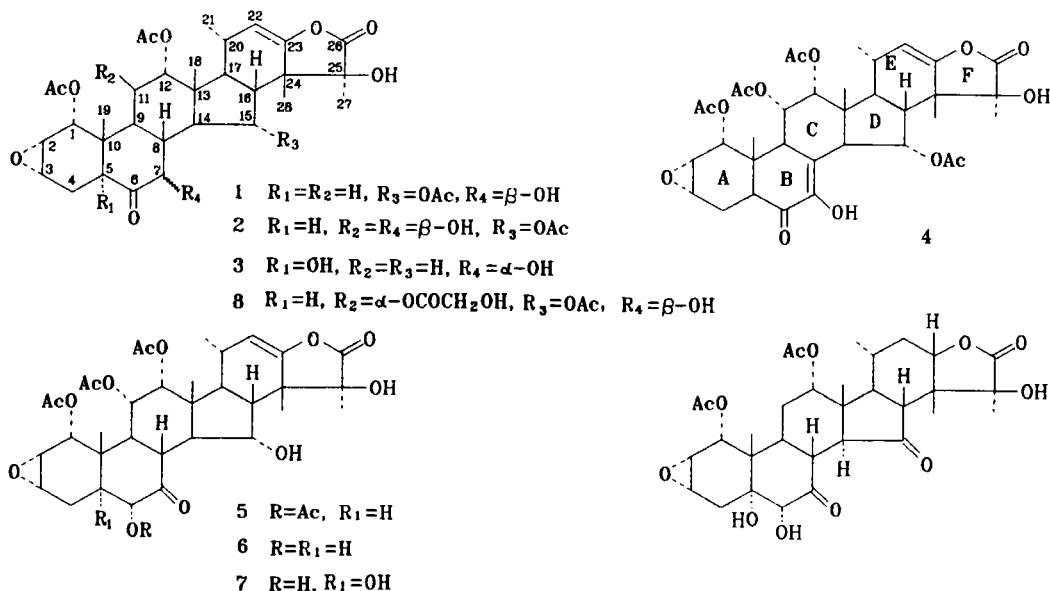


Fig 1 Structures of compounds 1~9.

本文于 1993 年 3 月 22 日收到。

* 本文曾于 1992 年 11 月在南宁国际天然药物研讨会上大会交流


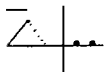
实 验 部 分

CD 谱均在日本 JASCO 带有 DP-500 型微处理机的 J-500A 型和 J-500C 型圆二色仪上测试。溶液浓度为 0.175~0.190 mg/ml 光谱纯 C₂H₅OH, 光径为 0.01, 0.02 和 0.05 dm。

结 果 与 讨 论

1. 用 γ -内酯的扇形规则⁽²⁾预测化合物 1~8 的内酯生色团的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁(210 nm)和用烯烃的八区律⁽³⁾预测化合物 1~8 的 22 位和 23 位碳碳双键的高强度的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁(200 nm)均为正值,和实测一致,见表 1,这表明化合物 1~8 的 DE 环均为反式耦合,但因二峰的位置相近,故二峰重叠在一起,在 CD 谱上呈现为一个峰(202~204 nm, $\Delta\epsilon$, +),见表 1 和图 2。

Tab 1 The $n \rightarrow \pi^*$ and $\pi \rightarrow \pi^*$ transition of compounds 1~9

Compd	$\pi \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$				Acetate		Cyclohexenone		
	C-C Double bond		γ -Lactone	Observed		λ_{max}	$\Delta\epsilon$	Predicted	Observed		
	Predicted	Observed		Predicted	Observed					λ_{max}	$\Delta\epsilon$
1		203.5	8.61	+	208.5	+	229.5	-12.56			
2	Ibid	203.5	7.56	+	209.5	+	229.5	-10.88			
3	Ibid	204.5	8.56	+	208	+	231	-14.30			
4	Ibid	202.5	15.41	+	208.5	+	229	-12.86		296	-2.03
5	Ibid	203	8.86	+	209	+	228	-12.96			
6	Ibid	204	8.92	+	209	+	228.5	-11.90			
7	Ibid	204	11.16	+	210	+	230.5	-11.96			
8	Ibid	201.5	11.45	+	210	+	229	-13.0			
9				-	214	-1.14	235	-0.10			

2. 从表 2 看出:化合物 1~3 和 8 的 6 位羰基的 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收带用酮的八区律⁽⁴⁾预测均为负值,和实测一致,这说明它们的 A B 环和 B C 环均为反式耦合。

3. 用平面环己烯酮规则⁽⁵⁾预测化合物 4 的 O=C-C=C 生色团的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁为负 Cotton 效应和实测一致,见表 1,故化合物 4 的 A B 环为反式耦合。

4. 从表 2 看出:化合物 5~7 的 7 位酮的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁在前分区的旋光贡献相同,在后分区的旋光贡献不同。这三个化合物在后分区的总的旋光贡献均为负值,但负贡献的大小为 5 < 6 < 7(绝对值),这和实测一致,这表明化合物 5~7 的 A B 环和 B C 环均为反式耦合。

5. 化合物 9 的内酯生色团的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁为负 Cotton 效应(214 nm, $\Delta\epsilon$, -2.14, 表 1)和预测一致,表明它的 E F 环为顺式耦合。

从表 2 看出:用环己酮的八区律⁽⁴⁾预测 7 位羰基在后分区的负贡献大于在前分区的正贡献,即 7 位酮的 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收带应为负值,而用五元酮的八区律⁽⁶⁾预测 15 位酮的 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收带应为强度很大的正值,则二吸收峰叠加后得到 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收带仍应为正值和实测(306.5 nm, $\Delta\epsilon$,

3.5)一致,这说明化合物 9 的 A B, B C, C D 和 D E 环均为反式稠合,这亦与 X-衍射结构分析的结果⁽⁷⁾一致。

6. 从文献⁽⁸⁾报道的醋酸酯的 ORD 数据推得这生色团在 CD 谱中出现的吸收带应在 215~235 nm,故认为化合物 1~9 在 228~235 nm 之间的负吸收均是醋酸酯生色团的 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,见表 1。

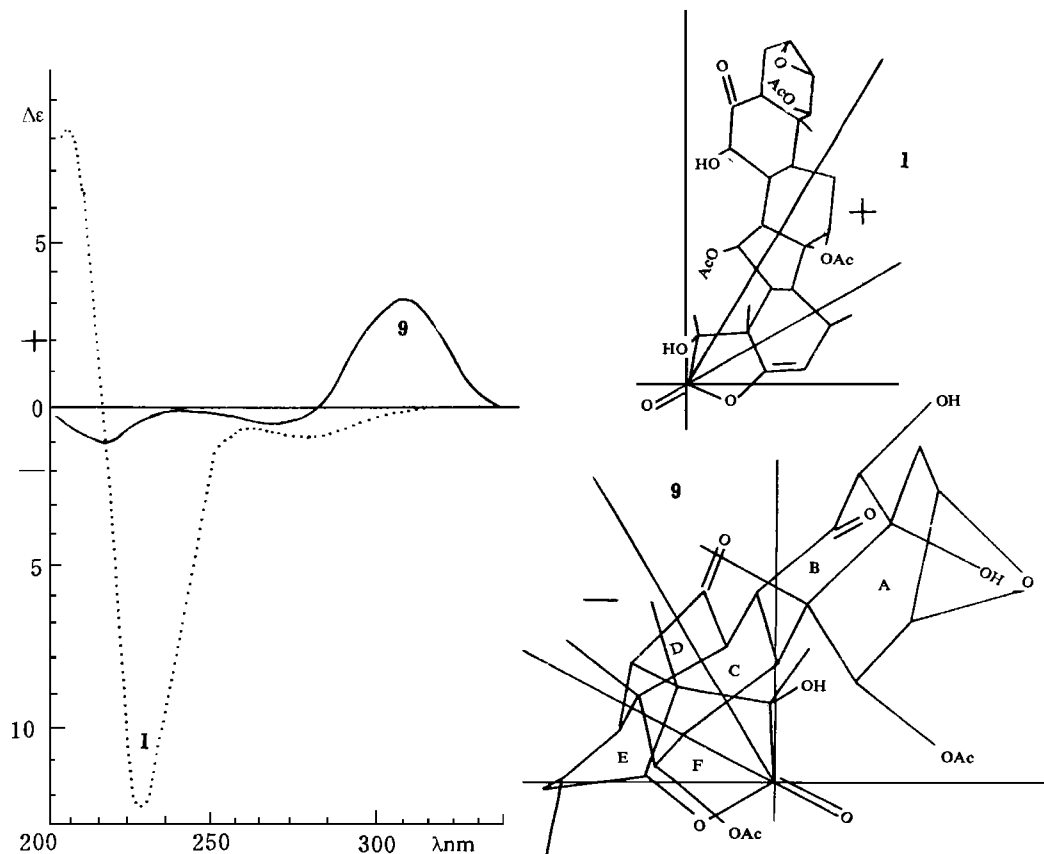


Fig 2 CD curves and sector projections of compounds 1 and 9.

结 论

对类似于以上九个箭根酮内酯类型化合物的立体结构而言,均可应用内酯的扇形规则、环己烯酮规则及烯炔和酮的八区律等规则来确定它们的绝对构型。

Tab 2 The $n \rightarrow \pi^*$ transition and octant projection of compounds 1~3 and 5~9

Compd	Octant diagram of conformation	Octant projection		Prediction	Observed		
		back	front		$\lambda_{\text{max}}^{\text{obs}}$	$\Delta\epsilon$	
1		$\begin{matrix} 2-0 \\ 3 \diagdown, 19 \end{matrix}$	18,28 rings D E F	—	281	-0.88	
		$\begin{matrix} 1-0\text{Ac} \\ - \end{matrix}$	15-0Ac				
2		$\begin{matrix} 2-0 \\ 3 \diagdown, 19 \end{matrix}$	18,28 rings D E F	—	282	-0.87	
		$\begin{matrix} 1-0\text{Ac} \\ - \end{matrix}$	15-0Ac				
3		$\begin{matrix} 2-0 \\ 3 \diagdown, 19 \end{matrix}$	18,28 rings D E F	—	282	-1.04	
		$\begin{matrix} 1-0\text{Ac} \\ 5-0\text{H} \\ - \end{matrix}$	7-OH				
5		$\begin{matrix} 11-0\text{Ac} \\ 12-0\text{Ac} \\ 21 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2-3 \\ 0 \diagdown, 4 \\ - \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{rings} \\ \text{D/2 E F} \\ + \end{matrix}$	—	307	-0.12
		$\begin{matrix} 13,17 \\ 18,20 \end{matrix}$	6-0Ac (mijor)				
6		$\begin{matrix} 11-0\text{Ac} \\ 12-0\text{Ac} \\ 21 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2-3 \\ 0 \diagdown, 4 \\ - \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{rings} \\ \text{D/2 E F} \\ + \end{matrix}$	—	296	-0.17
		$\begin{matrix} 13,17 \\ 18,20 \end{matrix}$					
7		$\begin{matrix} 11-0\text{Ac} \\ 12-0\text{Ac} \\ 21 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2-3 \\ 0 \diagdown, 4 \\ 5-0\text{H} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \text{rings} \\ \text{D/2 E F} \\ + \end{matrix}$	—	277	-0.64
		$\begin{matrix} 13,17 \\ 18,20 \\ - \end{matrix}$					
8		$\begin{matrix} 2-0 \\ 3 \diagdown, 19 \\ 11-\text{R} \end{matrix}$	18,28 rings -	—	280	-1.20	
		$\begin{matrix} 1-0\text{Ac} \\ - \end{matrix}$	15-0Ac				
9		$\begin{matrix} 9,11 \\ 12,21 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2-3 \\ 0 \diagdown, 4 \\ 5-0\text{H} \end{matrix}$	$\begin{matrix} 2 \\ \text{ring F} \\ \text{(minor)} \\ - \end{matrix}$	—	306.5	3.5
		$\begin{matrix} 13,17 \\ 18,20 \\ 22 - \end{matrix}$					

参 考 文 献

- 1 Shen JH, et al. Pentacyclic steroidal bitter principles from *Tacca* plants, taccalonolides E and F. *Chin J Chem* 1991;9 : 92.
- 2 糜竞芳、沈春镒. 若干青蒿素合成中间体的旋光谱. 药学报 1982;17 : 421.
- 3 Scott AI, et al. A symmetry rule for chiral olefins. *Tetrahedron* 1970;26 : 3695.
- 4 Moffitt W, et al. Structure and the optical rotatory dispersion of saturated ketones. *J Am Chem Soc* 1961;83 : 4013.
- 5 Sznatzke G. Circular dichroismus — VIII. Modifizierung der Octantenregel für α, β -Ungesättigte Ketone; theorie. *Tetrahedron* 1965;21 : 413.
- 6 Bourn PN, et al. Two *trans*-hexahydroindanones and their rotatory dispersion curves. *J Chem Soc* 1960;3 : 2044.
- 7 Shen JH, et al. Taccalonolide L and M; two trace compounds from *Tacca plantaginea*. *Phytochemistry* to be published.
- 8 Jennings JP, et al. Optical rotatory dispersion. Part XLIV. Steroid acetates. *J Chem Soc (C)* 1967;1102.

STUDY OF CIRCULAR DICHROISM OF TACCALONOLIDE COMPOUNDS

JF Mi, ZL Chen and JH Shen

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

ABSTRACT In this paper, the circular dichroism (CD) of 9 taccalonoids, the novel pentacyclic steroidal bitter principles from *Tacca plantaginea* (Hance) Drenth were reported. Their absolute configurations were assigned by using the octant rules of double bond and ketone, planar cyclohexenone rule and γ -lactone sector rule.

Key words Circular dichroism; Taccalonolide