

甘青蒿中两个倍半萜内酯 α -亚甲基 γ -内酯圆二色谱的研究

严泽群, 马万山*

(河南省信阳师范学院, 河南 信阳 464000)

摘要: 目的 研究甘青蒿的化学成分, 并鉴定其构型。方法 用圆二色谱仪研究了 2 个化合物的绝对构型。结果 从甘青蒿中分得 2 个化合物: 4 α -羟基愈创木型-2, 10(14), 11(13)-三烯-12, 6 α -内酯 (I), 3 β -羟基愈创木型-3, 10(14), 11(13)-三烯-12, 6 α -内酯 (II)。结论 化合物 I 和 II 均是在 6 位以反式耦合方式使 C 环与 B 环相连。
关键词: 甘青蒿; 倍半萜内酯; 圆二色谱; Cotton 效应

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文献编号: 0253-2670(2001)05-0401-02

Studies on two sesquiterpene lactones of α -methylene- γ -olide from *Artemisia tangutica* by CD spectrum

YAN Ze-qun, MA Wan-shan

(Xinyang Normal College in Henan Province, Xinyang Henan 464000, China)

Key words *Artemisia tangutica* Pamp.; sesquiterpene lactones; circular dichroism spectrum (CD spectrum); Cotton effect

甘青蒿 *Artemisia tangutica* Pamp. 是一种菊科植物, 分布于我国甘肃、青海、四川等地。民间入药具有多种功效。但其化学成分的研究至今尚未见报道。我们分析了产于甘肃南部的甘青蒿地上部分的化学成分, 经反复柱层析和制备薄层层析从其提取物中首次分离鉴定了 2 种化合物。

1 提取、分离和鉴定

甘青蒿地上部分 (2.8 kg) 粉碎, 用混合溶剂室温浸泡 2 次, 提取液合并蒸干后用甲醇溶解, 放入冰箱过夜。过滤, 滤液蒸干得浸膏 76 g 进行柱层析, 硅胶薄层层析分离, 得到 2 个化合物 I, II。

化合物 I 为 4 α -羟基愈创木型-2, 10(14), 11(13)-三烯-12, 6 α -内酯, 无色胶状物体。IR ν_{\max} cm^{-1} : 3 570 (OH), 1 775 (γ -内酯); EI-MS m/z (rel. int.%): 246 (7, M^+), 231 (4, $[M - Me]^+$), 228 (43, $[M - H_2O]^+$), 217 (9), 153 (20), 95 (100); $^1\text{H NMR}$ 数据见表 1。

化合物 II 为 3 β -羟基愈创木型-3, 10(14), 11(13)-三烯-12, 6 α -内酯, 无色胶体; IR ν_{\max} cm^{-1} : 3 590 (OH), 1 775 (γ -内酯); MS m/z (rel. int.): 246, 126 (M^+); 45 (Calc for $C_{15}H_{18}O_3$: 246, 126), 288 ($[M - H_2O]^+$) (100); $^1\text{H NMR}$ 数据见表 1。化合物 I, II 的化学结构式见图 1。

以上数据与文献^[1,2]报道一致。

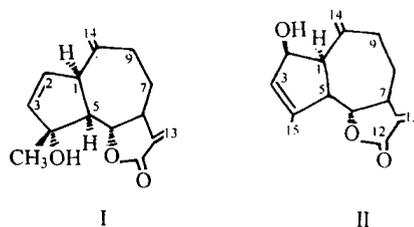


图 1 化合物 I, II 的化学结构式

表 1 化合物 I, II 的 $^1\text{H NMR}$ 谱数据

H	I	II
1	3.75(br. ddd)	3.15(br. dd)
2	5.65(dd)	4.73(br. dd)
3	5.85(dd)	5.72(dq)
5	2.66(dd)	2.68(br. t)
6	4.18(dd)	4.23(dd)
7	2.87(m)	2.84(dd dd)
8 α	-	2.21(dd dd)
8 β	-	1.50(dd dd)
9 α	-	2.29(dd d)
9 β	-	2.63(dd d)
13	6.27(d)	6.20(d)
13'	5.58(d)	5.48(d)
14	4.92(br. s)	5.08(br. d)
14'	4.72(br. s)	5.01(br. s)
15	1.40(s)	1.95(d)

2 绝对构型的确定

为了进一步确定以上 2 个化合物的绝对构型, 本

* 收稿日期: 2000-04-26

作者简介: 严泽群 (1951-), 女, 江苏洪泽人, 副教授, 1976年毕业于华南理工大学, 1981年在武汉大学化学系进修, 1991年到兰州大学上骨干教师进修班, 主要从事天然产物方面的研究。Tel: (0376) 6390597

文用圆二色谱做了以下两方面的研究工作:①对倍半萜内酯 B, C 环的耦合方式进行了研究,确定了它们在 C-6 位是以反式内酯的方式与 B 环连接 ②运用激子手性方法研究了化合物 II 中 2 位羟基与 3, 4 位双键之间的扭转角,从而指定了化合物的绝对构型

2.1 Waddell 研究了自然界存在的大量倍半萜内酯 α -亚甲基- γ -内酯类型的化合物^[3],指出该类化合物中环列双键 α -亚甲基- γ -内酯的 $n\pi^*$ 跃迁 Cotton 效应只与 C-7 和 C-6 的不对称中心有关,而与倍半萜内酯的类型无关。如图 2 所示,当 6 位以顺式耦合时在 255 nm 附近出现正的 Cotton 效应,以反式耦合时则会出现负的 Cotton 效应。

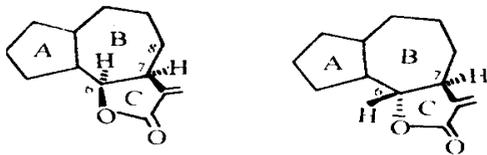


图 2 B-C 环耦合方式与 $n\pi^*$ 跃迁 Cotton 效应之间的关系

化合物 I, II 均是在 6 位以反式耦合方式使 C 环与 B 环相连接的,从所测得的 CD 谱中可以看到 255 nm 附近均呈现负的 Cotton 效应,这与预测符号是一致的。表 2 和图 3 分别是 α -亚甲基- γ -内酯 $n\pi^*$ 跃迁的测定结果。

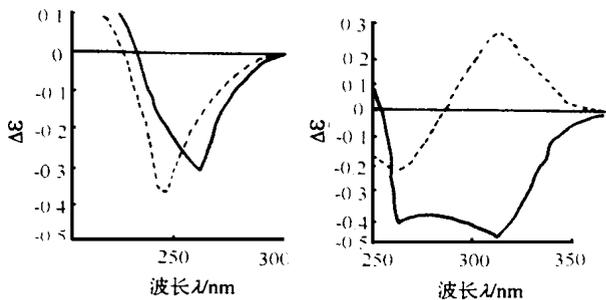


图 3 化合物 I, II 在甲醇中 CD 谱

表 2 α -亚甲基- γ -内酯发色团的 $n\pi^*$ 跃迁

化合物	内酯	预测 CE	实测的 CE	
			λ_{max}	$\Delta\epsilon$
I	反式 C-6	-	245	-0.38
II	反式 C-6	-	262	-0.32

2.2 化合物 II 的五元环中含有丙烯醇的结构:将其制成对二甲氨基苯甲酸酯的衍生物,并应用激子手性方法来测定 2 位碳原子的绝对构型。如图 4 所示,按照丙烯醇对二甲氨基苯甲酸酯的手性规则^[4],当烯键与苯甲酸酯在空间具有正的手性时,则裂分的第一 CE 为正值;第二 CE 为负值。反之则裂分符号相反。化合物 II 的对二甲氨基苯甲酸酯的圆二色谱如图 5 所示。由图 5 可以看出为正的激子手性, $\Delta\epsilon_1(330 \text{ nm}+0.2)\Delta\epsilon_2(330 \text{ nm}+0.5)$ 。由此可以判断出对二甲氨基苯甲酸酯与双键组成正的手性,从而可推知为 2R 绝对构型。

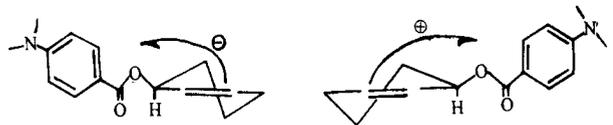


图 4 丙烯醇对二甲氨基苯甲酸酯的手性规则

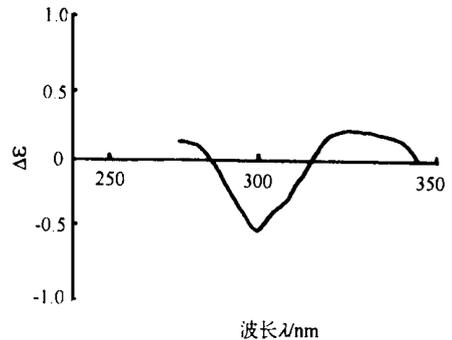


图 5 化合物 II 的对二甲氨基苯甲酸酯的 CD 谱

参考文献:

[1] Tan R X, Jia Z J, Zhao Y. Sesquiterpene lactones and other constituents from *Artemisia feddei* [J]. *Planta Med*, 1992, 58: 459-460.
 [2] Zdeos C and Bollman F. A vetispiranolide and other sesquiterpene lactones from *Peyrousea umbellata* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 28(11): 3101-3104.
 [3] Stocktin W, Waddell G and Gerstman T A. Circular dichroism and Optical rotatory dispersion of Sesquiterpene lactones [J]. *Tetrahedron*, 1970, 26: 2397.
 [4] Harada N, Iwabuchi J, Yokota Y, et al. A chiroptical method for determining the absolute configuration of allylic alcohols [J]. *J Am Chem Soc*. 1981, 103: 5590.

美国 ALPHA 实验室认可
美中国际合作中国企业

葡萄籽提取物

(原花青素 $\geq 95\%$)

专业生产厂家

电话: 0086-22-27451423, 27451796

传真: 0086-22-27454676



网址: <http://www.jf-natural.com.cn>

Tianjin Jianfeng Natural Product R & D Co., Ltd

天津尖峰天然产物公司