

几个 β -二氢沉香呋喃多醇酯的 CD 谱研究

王明安^① 盛毅 陈馥衡 田瑄
(应用化学系) (兰州大学化学系)

摘要 本文研究四个 β -二氢沉香呋喃多醇酯衍生物的圆二色谱(CD),用苯甲酸酯扇形规则预测其 Cotton 效应的符号,实验证明四个化合物的 Cotton 效应与预测情况一致,从而确定了它们的绝对构型。结果与文献中用二苯甲酸酯激子手性方法所得结论相吻合。

关键词 β -二氢沉香呋喃; 圆二色谱; 苯甲酸酯扇形规则; Cotton 效应
中图分类号 O621.15; O629.61

The Circular Dichroism of Some β -Dihydroagarofuran Polyesters

Wang Mingan Sheng Yi Chen Fuheng Tian Xuan
(Dept. of Applied Chemistry) (Dept. of Chemistry, Lanzhou University)

Abstract In this paper, the circular dichroism of four β -dihydroagarofuran polyester derivatives were interpreted according to the benzoate sector rule. The signs of Cotton effect predicated were in consistent with the experiment results by which the configurations were determined. These results were in accordance with the results by the dibenzoate chirality method in literatures.

Key words β -Dihydroagarofuran; Circular Dichroism; Cotton effect; Benzoate sector rule

β -二氢沉香呋喃倍半萜多醇酯是近年来从卫矛科植物中分离到的一类具有抗肿瘤和昆虫拒食活性的化合物,其立体化学大都使用高分辨核磁共振和单晶 x-射线衍射的方法获得的^[1,2]。日本学者 Takaishi 等人曾用二苯甲酸酯的激子手性方法测定了几个该类化合物的立体结构^[3~5],西班牙学者 Gonzalez 等也报道用激子手性方法测定该类化合物的立体结构^[6,7]。但是大多数该类天然产物不具有两个或两个以上的苯甲酸酯基因,上述激子手性方法不再适用。然而几乎所有该类化合物都具有一个芳香羧酸酯基因,以苯甲酸酯为最多,本文对南蛇藤和刺南蛇藤中获得的四个该类衍生物的圆二色谱进行探讨,为该类化合物的立体化学研究奠定基础。

1 实验部分

1.1 实验仪器

JASCO J-500C 圆二色谱仪

收稿日期: 1996-06-30

①王明安,北京海淀区圆明园西路2号中国农业大学(西校区),100094

1.2 实验样品

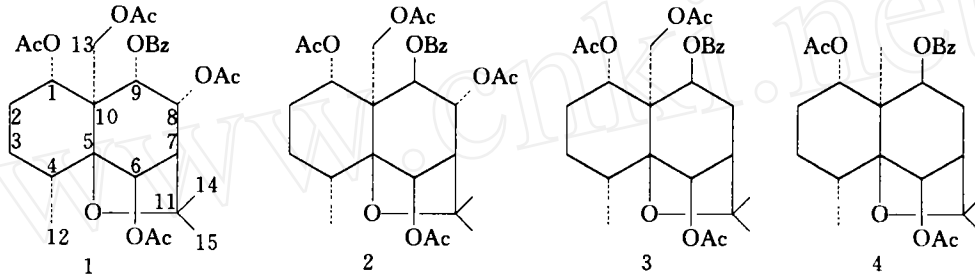
四个化合物系作者从南蛇藤和刺南蛇藤中分离获得,经UV,IR,MS和NMR证实其结构为^[8]:

1.3 溶液配制

分别称取1~4化合物约20 mg,在10 mL容量瓶中用甲醇溶解并定容成约 $3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液备测。

1.4 CD谱测定

以1 cm厚的石英槽盛装一定量溶液测定,无水甲醇为参比液。



2 结果与讨论

2.1 β -二氢沉香呋喃衍生物的CD谱

如图1所示是化合物1~4的圆二色谱图。结果表明化合物1在226 nm有一正Cotton效应,而化合物2在224 nm有一负Cotton效应。两个化合物在276 nm均为小的正Cotton效应,相应于苯环的¹L_b跃迁带,并不特征。在该两个化合物中,除苯甲酸酯是一个发色团外,其余分子中的乙酰基及母体骨架均不构成发色团,因此只能用苯甲酸酯的扇形规则来进行判定^[9]。该规则可以预期苯甲酸酯CT带的Cotton效应符号,从而用于判定所连羟基的构型^[10]。根据苯甲酸酯的扇形规则和分子优势构象的要求,结合分子模型,得到了化合物1和2在扇形八区中的投影^[8],投影显示,化合物1的投影位于对CD谱产生正贡献的区域,所以应产生正的Cotton效应,化合物2的投影位于对CD谱产生负贡献的区域,从而产生负的Cotton效应。这与实验观测到的结果完全吻合,从而说明化合物1的C-9为S构型,化合物2的C-9为R构型。这一结论与Takaishi等人用激子手性方法获得的结论是一致的^[5]。

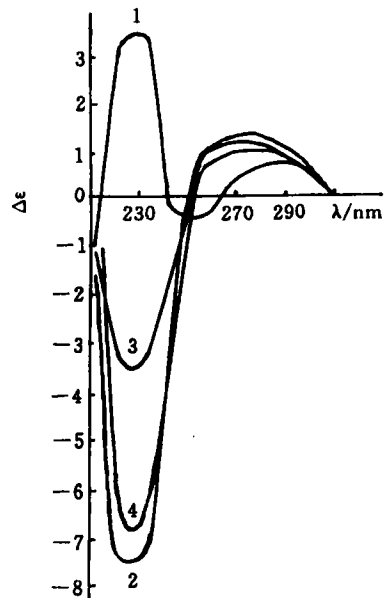


图1 化合物1~4的圆二色谱

在结构上化合物 3 比化合物 2 少了一个乙酰氧基, 化合物 4 比化合物 3 又少了一个乙酰氧基。图 1 结果表明化合物 3 和 4 与化合物 2 具有完全相似的圆二色谱图, 即在 226 nm 处为一负 Cotton 效应, 这说明化合物 3 和 4 与化合物 2 在 C-9 位所连的苯甲酰氧基应具有相同的构型, 这一结论为高分辨 ^1H NMR 所证实。这也表明, 只要与苯甲酸酯相连的仲醇碳构型不变, 分子中存在的乙酰氧基的多少并不改变 Cotton 效应的符号。

2.2 CD 谱和 ^1H NMR 谱的比较

从表 1 结果可以看出, 仅仅依靠 8, 9 位质子的偶合常数难以判定它们的取向, 而根据 NOE 效应所确定的 H-9 质子的取向与 CD 谱 Cotton 效应的符号吻合得很好, 亦即与 C-9 的构型相一致。由此说明利用苯甲酸酯的扇形规则可以很好地解决 β -二氢沉香呋喃多醇酯的构型问题, 如果分子中具有两个以上的苯甲酸酯基团, 利用激子手性方法则更为方便。

表 1 CD 谱与 ^1H NMR 谱关系

化合物	1	2	3	4
J _{8,9}	5.8	0	7.3	6.8
H-9	a	e	e	e
CD	+	-	-	-
构型	S	R	R	R

参 考 文 献

- 1 王明安, 王敏, 刘军等. 用 2D NMR 研究一对差向异构体的结构. 波谱学杂志, 1995, 12(6): 567
- 2 Wu D G, Cheng C Q, Liu J K. x-Ray crystal structure of angulatusine A, a new sesquiterpene alkaloid from *Celastrus angulatus*. J Nat Prod, 1992, 55(7): 982
- 3 Takaishi Y, Tokura K, Noguchi H, et al. Sesquiterpene esters from *Tripterygium wilfordii*. Phytochemistry, 1991, 30(16): 1561.
- 4 Takaishi Y, Noguchi H, Murakami K, et al. Sesquiterpene esters, Triptogelin A-1-A-4. Phytochemistry, 1990, 29(12): 3869
- 5 Takaishi Y, Ujita K, Nakano K, et al. Structure elucidation of Triptofordins F-1, F-2, F-3 and F-4. Chem Pharm Bull, 1988, 36(11): 4275
- 6 Gonzalez A G, Munez M P, Ravelo A G, et al. Structure elucidation and absolute configuration of novel β -agarofuran sesquiterpenes from *Maytenus magellanica*. J Chem Soc Perkin Trans I, 1992, 1437
- 7 Munuz O M, Gonzalez A G, Ravelo A G, et al. Sesquiterpene esters from *Maytenus disticha*. Phytochemistry, 1990, 29(10): 3225
- 8 王明安. 卫矛科南蛇藤属植物生物活性成分的化学结构研究. 北京农业大学应用化学系博士学位论文, 1995, 4
- 9 Harada N, Nakanishi K. The benzoate sector rule, a method for determining the absolute configuration of cyclic secondary alcohols. J Am Chem Soc, 1968, 90(26): 7349
- 10 陈荣峰, 胡靖, 田瑄等译. 旋光光谱和圆二色谱. 开封: 河南大学出版社, 1990. 107~112