

瓜馥木己素的化学结构研究

郝小江¹⁾ 吕扬²⁾ 高立坚³⁾ 郑启泰²⁾

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204)

R284.1

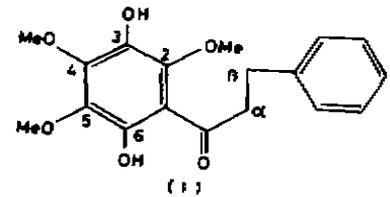
A

摘要 从广西瓜馥木(*Fissistigma kwangsiense* Tsiang et P. T. Li)茎皮的乙醇提取物中分到6个黄酮类成分,其中瓜馥木己素为新的双氢查耳酮,经各种波谱解析及X-晶体衍射分析,其结构鉴定为3,6-二羟基-2,4,5-三甲氧基双氢查耳酮。

关键词 广西瓜馥木;瓜馥木己素;3,6-二羟基-2,4,5-三甲氧基双氢查耳酮;X-晶体衍射 **化学结构**

中药化学

广西瓜馥木(*Fissistigma kwangsiense* Tsiang et P. T. Li)属番荔枝科(Annonaceae)植物,从其乙醇提取物中分离到6个黄酮类成分,其中瓜馥木甲素、乙素、丙素、丁素及戊素的结构已经报道^[1]。瓜馥木己素(1)为新的双氢查耳酮,亦是该植物的主要成分,由于其A环为全取代,且迄今报道的类似物极少,仅靠波谱解析或化学转换难以确定取代基的位置。本文结合波谱解析及X-晶体衍射分析,测定了瓜馥木己素(1)的化学结构。



1 实验部分

熔点用 Yanagimoto 显微熔点仪测定,温度未经校正;核磁共振用 Bruker AM-400 超导核磁共振仪测定,以 TMS 为内标,CDCl₃ 为溶剂;MS 用 Finnigan-4510 型质谱仪测定,电子轰击源(EI),70eV;IR 用 Perkin Elmer 577 分光光度仪测定,KBr 压片法;X-晶体衍射用 Enraf-Nonius CAD4 四圆衍射仪收集衍射强度数据。

采自云南西双版纳的广西瓜馥木(*Fissistigma kwangsiense* Tsiang et P. T. Li)茎皮的干燥粉末 1.7 kg,用 85%乙醇室温浸泡一周,减压浓缩得提取物 122 g,将其用 1:3 的水及氯仿分配处理,溶于氯仿部分的 35 g 提取物经硅胶柱层析、硅胶 H 快速短柱层析(5×25 cm 层析柱,水泵减压洗脱),分别用石油醚-乙酸乙酯、氯仿、乙酸乙酯-甲醇系统梯度洗脱,分别得到瓜馥木甲素~己素 6 个成分^[1],其中己素为 8.85 g,得率为 0.52%,并以石油醚-乙酸乙酯重结晶,得黄色粒状结晶,mp 114~116°C。MS *m/z*: 332(M⁺,100),317(5),301(12),241(5),227(55),105(10),91(65);IR cm⁻¹: 3500~3200,1615,1600,1450,1380,710;UV(EtOH) nm: 366(ε 3254),285(ε 10956);¹H NMR (CDCl₃) δppm: 3.01(2H,t,J=7 Hz),3.38(2H,t,J=7 Hz),3.86,3.87,4.11(各 3H,s),5.35(1H,s),7.24(5H,m),12.83(1H,s);¹³C NMR (CDCl₃) δppm: 30.46(CH₂),44.94(CH₂),60.91(2×CH₃),61.30(CH₃),110.27(C),125.99(2×CH),

收稿日期:1994-08-13

1)通讯联系人 2)中国医学科学院药物研究所,北京 100050

3)中国科学院植物研究所,北京 100044

128.41 (3×CH), 133.75 (C), 135.98 (C), 141.26 (C), 143.26 (C), 146.70 (C), 151.44 (C), 205.67 (C).

己素(1)在丙酮中重结晶得其单晶, 结晶淡黄色透明, 其晶体结构分析表明: 属单斜晶系, 空间群为 P2₁/n, 晶胞参数: $a=13.491(1)$, $b=7.675(1)$, $c=15.242(5)$ Å, $\beta=101.97(2)^\circ$, 晶胞体积 $V=1594.7$ Å³, 晶胞内分子数 $Z=4$, 计算晶体密度 $D_x=1.460$ g·cm⁻³. 分子式为 C₁₈H₂₀O₆.

用 Enraf-Nonius CAD4 四圆衍射仪收集衍射强度数据, MoK α 辐射, 石墨单色器, $\omega/2\theta$ 扫描, 2θ 范围 2~50°. 独立衍射点 1834 个, 可观察点 [$I > 3\sigma(I)$] 为 1834 个.

2 结果与讨论

质谱测得己素(1)的分子量为 332, 结合¹³CNMR 及¹HNMR, 算得其分子式为 C₁₈H₂₀O₆, 不饱和度为 9. 紫外光谱显示有共轭苯环吸收 (366, 285 nm), 红外光谱显示有羟基 (3500~3200 cm⁻¹), 共轭苯环 (1600 cm⁻¹) 及共轭羰基 (1615 cm⁻¹) 的吸收, 核磁共振氢谱示有双氢查耳酮典型的 A₂B₂ 系统质子讯号 (3.01 (2H, t, J=7 Hz, 2H- β), 3.38 (2H, t, J=7 Hz, 2H- α)), 故推知己素(1)为双氢查耳酮. 质谱中存在苄基 (91)、苯乙基 (105) 的碎片峰及分子离子峰除去苄基、苯乙基的碎片峰 (m/z 分别为 241 及 227), 表明己素(1)的 B 环无取代, 而核磁共振谱中显示有三个甲氧基 (δ_H 3.86, 3.87, 4.11; δ_C 60.91, 60.91, 61.30), 氢谱中的两个活泼氢 (δ_H 5.35, 12.83) 的存在则表明有两个羟基, 因此, 己素(1)的 A 环为全取代. 缔合羟基 (δ_H 12.83) 的存在表明其 6 位为羟基, 而另一羟基的位置仅靠波谱难以确定, 为此, 采用 X-衍射分析法.

在微机上用直接法 (SHELXS-86) 解析分子结构, 从 E 图上获得 22 个原子位置, 经迭选使用最小二乘法与差值 Fourier 综合法获得全部 C, O 原子位置, 经最小二乘修正结构参数并确定原子种类. 用差值 Fourier 综合法及几何计算法得到全部氢原子坐标. 再经最小二乘修正参数, 最终可靠因子 $Rf=0.067$, $Rw=0.087$, $S=5.929$, $(\Delta\rho)_{\max}=0.470$ e/Å³, $(\Delta\rho)_{\min}=-0.400$ e/Å³, $(\Delta\rho)_{\max}=0.092$.

Fig. 1 所示为己素的 X-晶体衍射分子立体结构投影图, Fig. 2 所示为其沿 b 方向的晶胞投影图. 结果表明: 分子内有氢键连接: O5·····O6 (2.504 Å); 分子间有弱氢键: O5(1)·····O2(1) (2.952 Å), 以此维系分子的稳定排列. 受空间位阻影响 C₁₀-C₁₁-C₁₂-C₁₃-C₁₄-C₁₅ 苯环位置未见无序分布.

综上所述, 瓜馥木己素的化学结构鉴定为 3,6-二羟基-2,4,5-三甲氧基双氢查耳酮(1). 命名为 Kwangsienin B.

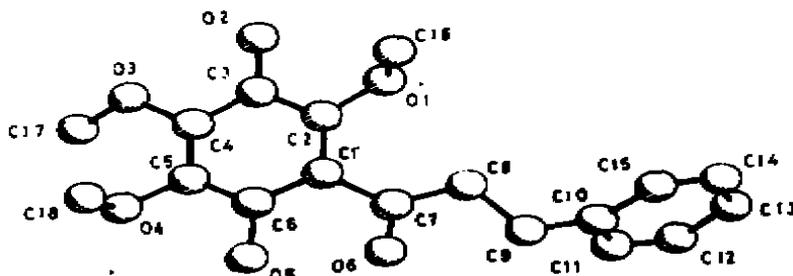


Fig. 1 Crystal structure of kwangsienin B

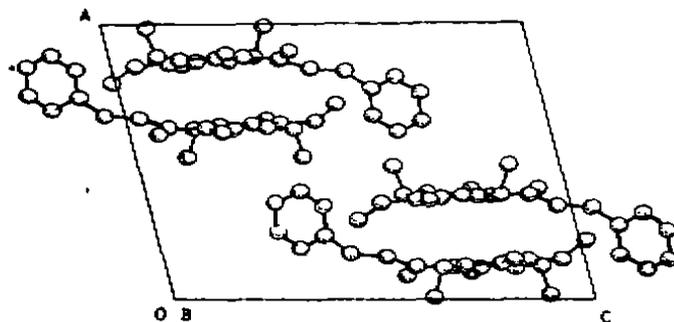


Fig. 2 Lattice projection drawing of kwangsienin B

参 考 文 献

- 1 商立坚,赵善涛,郝小江. 广西瓜蒌木的新黄酮成分. 云南植物研究, 1994, 16(2), 191

Chemical Structure of Kwangsienin B

Hao Xiaojiang, Lü Yang, Shang Lijian, Zheng Qitai

(Department of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, The Academy of Sciences of China, Kunming 650204)

Six flavonoids, including a new dihydrochalcon kwangsienin B, were isolated from the bark of *Fissistigma kwangsiense* Tsiang et P. T. Li. Kwangsienin B was determined as 3,6-dihydroxy-2,4,5-trimethoxy dihydrochalcon by means of spectra and X-ray analysis.

关于召开“新药研制研讨会”的征文通知

中国药学会药物化学专业委员会定于1995年10月下旬或11月上旬在重庆市召开“新药研制研讨会”。征文范围如下:

- (1) 国内外新药研究进展综述评论;
- (2) 新药研究策略和管理规范介绍;
- (3) 新药研究开发的成果介绍;
- (4) 天然药物结构改造的研究;
- (5) 新药质量控制及安全性新技术研究。

论文须是未在全国性刊物和学术会议上发表的文章,内容须针对上述范围。综述论文限在2000字左右,研究论文约在1000字,并附有主要参考文献,用标准稿纸誊写。并请于1995年7月15日前将论文寄至上海市北京西路1623号(邮编:200040),上海市药学会,刘其明、董珍珠收。