

缩酚酸的¹³C NMR 谱研究

沈晓羽 孙汉董

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

摘要 本文将 23 个缩酚酸的¹³C NMR 谱的化学位移实测值 (δ_{mes}) 与根据 Savitsky 规则计算得到的化学位移计算值 (δ_{cal}) 相比较, 讨论苯环上各种取代基和取代位置对苯环碳的化学位移 (δ) 值的影响; 同时得出一些对该类化合物苯环碳的 δ 值指定有帮助的规律。

关键词 地衣; 缩酚酸; 苔黑酚型; β -苔黑酚型; ¹³C NMR; 化学位移

STUDIES ON ¹³C NMR OF DEPSIDE

SHEN Xiao-Yu, SUN Han-Dong

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming 650204)

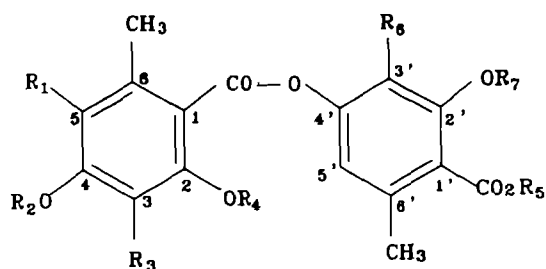
Abstract This paper focus on the comparison between the ¹³C NMR chemical shifts measured (δ_{mes}) with those calculated (δ_{cal}) by Savitsky additivity rule of 23 depsides; the discuss in of the effects of substituted group and substituted position in substituted benzenes of the depside; and the predict rule for assinging the chemical shifts in substituent benzenes of the depside.

Key words Lichen; Depside; Orcinol type; β -orcinol type; ¹³C NMR; Chemical shift

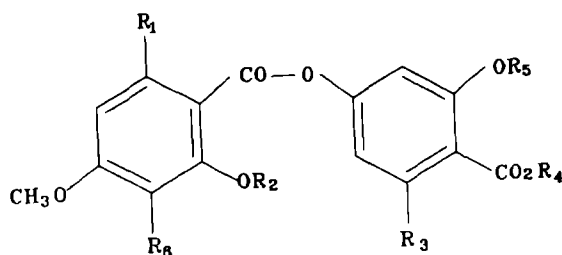
缩酚酸 (depside) 是仅存于低等植物地衣中的次生代谢产物。自本世纪初, 前人已做了大量的化学研究工作⁽¹⁻³⁾; 近十余年, ¹³C NMR 已成为研究天然产物分子结构的强有力工具之一。¹³C NMR 谱提供的信息多, 特征性强; 根据¹³C NMR 谱 δ 值变化的规律性和籍助于与模型化合物的 δ 值对比来推断未知结构是核磁共振常用、有效和可靠的主要方法之一。E. G. Sundholm 和 S. Huneck 曾就缩酚酸类化合物的¹³C NMR 数据指定的取代基位移效应等问题作了研究和报道^(4,5)。

在分析和鉴定天然缩酚酸类化合物时, 正确地指定苯环上各个碳的 δ 值, 可以客观地反映芳环上的取代基位置。我们将 23 个缩酚酸的¹³C NMR 谱的 δ_{mes} 与根据 Savitsky 规则⁽⁶⁾ 计算得到的 δ_{cal} (表 2) 比较, 得到 $\Delta\delta$ 值 ($\Delta\delta = \delta_{\text{mes}} - \delta_{\text{cal}}$) (表 3); 同时, 对于 $\Delta\delta$ 值呈现很强规律性的 δ_{cal} 值进行修正; 根据计算得出的修正值 (δ_{ame}), 使其 δ_{cal} 值逼近相对应的 δ_{me} 值; 讨论苯环上各种取代基和取代位置对苯环上不同碳的 δ 值的影响。缩酚酸可分为 β -苔黑酚型 (β -orcinol type) (1—9) 和苔黑酚型 (orcinol type) (10—23) 两个类型。

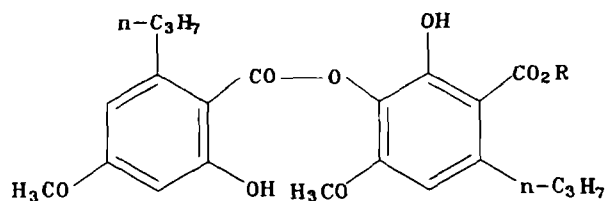
1991 年 1 月收稿, 同年 12 月定稿。



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
1. methyl obtusate	H	Me	Me	H	Me	H	H
2. 4-O-demethylbarbatic acid	H	H	Me	H	H	Me	H
3. 3,5-chloro-4-O-demethylbarbatic acid	Cl	H	Me	H	H	Me	H
4. methyl ester of 3	Cl	H	Me	H	Me	Me	H
5. diffractic acid	H	Me	Me	Me	H	Me	H
6. methyl ester of 5	H	Me	Me	Me	Me	Me	H
7. atranorin	H	H	CHO	H	Me	Me	H
8. 5-chloroatranorin	Cl	H	CHO	H	Me	Me	H
9. baeomycesic acid	H	Me	CHO	H	H	Me	H
10. lecanoric acid	H	Me	H	H	H	H	Me
11. evernic acid	H	H	H	H	H	H	H
12. methyl tri-O-methyl lecanorate	H	Me	H	Me	Me	H	Me
13. tumidulin	Cl	H	Cl	H	Me	H	H



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆
14. methyl 3-chlorodivaricate	n-C ₃ H ₇	H	n-C ₃ H ₇	Me	H	Cl
15. perlatolic acid	n-C ₃ H ₁₁	H	n-C ₃ H ₁₁	H	H	H
16. 2'-O-methyl of 15	n-C ₃ H ₁₁	H	n-C ₃ H ₁₁	H	Me	H
17. methyl planate	n-C ₃ H ₁₁	Me	n-C ₃ H ₁₁	Me	Me	H
18. glomelliferic acid	R-CO ₂ CO	H	n-C ₃ H ₁₁	H	H	H
19. confluent acid	R-CO ₂ CO	H	n-C ₃ H ₁₁	H	Me	H

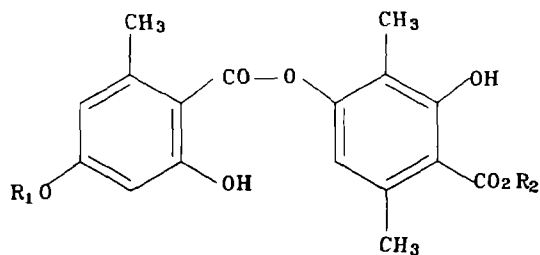


20. sekikaric acid

R = H

21. methyl ester of 20

R = Me

R₁ R₂

22. 3'-methylevenic acid

Me H

23. methyl 3'-methylcanorate

H Me

表 1. 取代基的取代效应参数

Table 1. Substituent effect parameters for the calculation of ¹³C chemical shifts in substitute benzenes

取代基	I-C	O-C	M-C	P-C
COOH	+2.1	+1.5	0	+5.1
COOCH ₃	+2.1	+1.1	+0.1	+4.5
Cl	+6.2	+0.4	+1.3	-2.0
CH ₂ COC ₂ H ₅	+7.0	+0.5	+1.5	-1.5
CHO	+8.6	+1.3	+0.6	+5.5
CH ₃	+9.3	+0.7	0	-2.9
n-C ₃ H ₇	+13.8	-0.1	+0.1	-2.6
OCOCH ₃	+23.0	-6.0	+1.0	-2.0
OH	+26.9	-12.7	+1.4	-7.3
OCH ₃	+31.4	-14.4	+1.0	-7.7

表2. 缩酚酸苯环碳的¹³C NMR 化学位移及计算值*Table 2. The ¹³C NMR data of δ_{meas} and δ_{cal} for substituted benzenes of depside

化合物 Comp.	溶剂** Solv.	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C _{1'}	C _{2'}	C _{3'}	C _{4'}	C _{5'}	C _{6'}
1	C	104.7 (110.8)	162.8 (155.4)	111.4 (107.4)	162.3 (166.3)	106.5 (107.4)	140.5 (138.1)	110.4 (116.3)	164.3 (157.8)	108.7 (106.5)	154.2 (157.2)	116.5 (115.5)	143.3 (141.3)
2	D	103.2 (111.2)	162.5 (158.6)	108.7 (109.1)	161.0 (161.8)	111.2 (109.1)	139.5 (138.5)	115.9 (116.2)	161.8 (155.2)	111.2 (115.4)	151.9 (158.6)	116.2 (115.4)	139.2 (138.7)
3	D	110.7 (112.5)	155.7 (157.0)	111.1 (110.4)	154.5 (162.9)	114.3 (115.3)	133.0 (139.2)	115.8 (116.2)	161.5 (155.2)	111.8 (115.4)	152.1 (158.6)	115.9 (115.4)	139.1 (138.7)
4	D	111.6 (112.5)	155.0 (157.0)	111.8 (110.4)	154.2 (162.9)	114.0 (115.3)	132.6 (139.2)	116.3 (116.2)	158.2 (154.9)	114.2 (115.4)	151.5 (157.9)	115.8 (115.4)	137.0 (138.4)
5	D	119.4 (109.1)	159.5 (162.7)	116.1 (96.8)	156.4 (165.9)	108.4 (107.0)	134.8 (137.7)	116.5 (116.2)	161.7 (155.2)	111.0 (115.4)	152.4 (158.6)	115.8 (115.4)	139.3 (138.7)
6	C	119.6 (109.1)	159.9 (162.7)	117.0 (96.8)	157.0 (165.9)	108.0 (107.0)	135.2 (137.7)	117.3 (116.2)	162.8 (154.9)	109.8 (115.4)	153.2 (157.9)	116.2 (115.4)	139.4 (138.4)
7	C	103.0 (119.2)	169.0 (159.2)	108.7 (108.8)	167.5 (162.4)	112.8 (109.8)	152.3 (146.9)	116.8 (116.2)	162.8 (154.9)	110.4 (115.4)	152.1 (157.9)	116.0 (115.4)	139.8 (138.4)
8	C	108.9 (113.2)	166.2 (155.4)	112.9 (110.1)	163.4 (162.8)	115.9 (116.0)	149.0 (147.3)	116.9 (116.2)	162.9 (154.9)	110.6 (115.4)	152.0 (157.9)	115.8 (115.4)	139.9 (138.4)
9	D	112.2 (111.5)	160.8 (158.8)	108.2 (107.1)	162.9 (166.9)	104.3 (108.1)	148.8 (146.5)	115.9 (116.2)	161.5 (155.2)	113.2 (115.4)	152.2 (158.6)	115.7 (115.4)	139.0 (138.7)
10	D	107.8 (111.3)	161.0 (157.9)	100.8 (100.2)	161.7 (161.8)	110.5 (109.2)	141.0 (141.4)	116.3 (114.9)	159.5 (158.1)	107.8 (106.5)	152.7 (157.9)	115.3 (115.5)	140.2 (141.6)
11	D	109.9 (109.5)	162.0 (157.5)	99.2 (98.5)	162.6 (165.6)	108.7 (107.5)	140.4 (141.2)	116.1 (114.9)	159.6 (158.1)	107.7 (106.5)	152.6 (157.9)	115.1 (115.5)	140.2 (141.6)
12	C	114.8 (111.8)	161.8 (162)	96.1 (96.8)	157.3 (165.2)	106.8 (107.1)	138.8 (140.6)	121.1 (114.6)	158.7 (162.3)	102.7 (104.8)	152.3 (156.8)	115.2 (115.1)	137.6 (140.9)
13	D	110.2 (113.9)	150.7 (156.4)	108.6 (107.7)	151.4 (161.9)	114.1 (116.7)	132.8 (139.9)	118.3 (116.3)	156.3 (157.8)	106.8 (106.5)	151.4 (157.2)	113.7 (115.5)	138.0 (141.3)
14	C	105.1 (111.4)	160.2 (158.1)	107.6 (105.5)	159.5 (166.2)	106.4 (108.0)	146.8 (144.0)	110.0 (115.5)	164.1 (158.0)	108.4 (106.8)	153.4 (157.4)	115.5 (114.7)	148.1 (146.2)
15	A	105.0 (110.1)	166.4 (157.7)	99.7 (98.8)	165.5 (165.8)	111.5 (106.7)	148.8 (145.9)	110.9 (115.5)	165.0 (158.3)	109.2 (106.8)	154.9 (158.1)	116.5 (114.7)	149.3 (146.5)
16	C	103.6 (110.1)	166.3 (157.7)	99.6 (98.8)	164.7 (165.8)	111.1 (106.7)	148.3 (145.9)	120.1 (113.8)	157.7 (167.8)	102.8 (105.1)	151.6 (157.7)	114.6 (114.3)	143.4 (146.1)
17	C	115.0 (108.4)	161.8 (162.2)	96.1 (97.1)	158.4 (165.3)	106.0 (106.3)	143.5 (145.8)	120.9 (113.8)	157.2 (162.5)	102.6 (105.1)	152.4 (157.0)	114.2 (114.3)	142.5 (145.8)

* 括号内为计算值。

** 溶剂 A=(CD₃)₂CO; C=CDCl₃; D=DMSO-d₆。

续表 2 Table 2 (continued)

化合物 Comp.	溶剂** Solv.	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C _{1'}	C _{2'}	C _{3'}	C _{4'}	C _{5'}	C _{6'}
18	A	105.6 (110.7)	166.6 (159.0)	100.5 (99.9)	165.7 (167.2)	113.6 (107.3)	140.8 (139.2)	111.2 (115.5)	164.9 (158.3)	109.3 (106.8)	154.6 (158.1)	116.4 (114.7)	149.2 (146.5)
19	A	105.6 (110.7)	166.7 (159.1)	100.5 (99.9)	165.6 (167.2)	113.7 (107.3)	140.9 (139.1)	123.5 (113.8)	158.0 (162.8)	104.1 (105.1)	151.8 (157.7)	115.2 (114.3)	142.8 (146.1)
20	A	105.2 (110.1)	165.9 (157.7)	99.7 (98.8)	165.3 (165.8)	111.4 (106.7)	149.0 (145.9)	106.3 (111.4)	157.3 (151.6)	125.6 (121.8)	156.4 (160.1)	106.9 (108.0)	146.8 (144.5)
21	C	104.3 (110.1)	164.4 (157.7)	98.7 (98.8)	165.3 (165.8)	110.7 (106.7)	148.5 (145.9)	105.9 (111.4)	155.8 (151.6)	124.7 (121.8)	155.2 (159.4)	105.9 (108.0)	145.3 (144.5)
22	D	108.0 (110.9)	162.1 (157.5)	99.0 (98.5)	162.9 (165.6)	110.3 (107.5)	140.9 (141.2)	115.9 (116.2)	152.1 (158.8)	109.2 (115.4)	161.7 (158.6)	115.9 (115.4)	139.4 (138.7)
23	D	105.5 (117.3)	162.2 (157.9)	100.8 (100.2)	162.7 (161.8)	111.8 (109.2)	141.7 (131.4)	116.2 (116.2)	152.0 (154.9)	111.0 (115.4)	159.9 (157.9)	116.9 (115.4)	137.9 (138.4)

表 3. 缩酚酸苯环碳的 $\Delta\delta$ 值Table 3. The $\Delta\delta$ for substituted benzenes of depside

化合物	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C _{1'}	C _{2'}	C _{3'}	C _{4'}	C _{5'}	C _{6'}
1	-6.1	+7.4	+4.0	-4.0	-0.9	+2.4	-5.9	+6.5	+2.2	-3.0	+1.0	+2.0
2	-8.0	+3.9	-0.4	-0.8	+2.1	+1.0	-0.3	+6.6	-4.2	-6.7	+0.8	+0.5
3	-1.8	-1.3	+0.7	-8.4	-1.0	-6.2	-0.4	+6.1	-3.6	-6.5	+0.5	+0.4
4	-0.9	-2.0	+1.4	-8.7	-1.3	-6.6	+0.1	+3.3	-1.2	-6.4	+0.4	-1.4
5	+10.3	-3.2	+19.3	-9.5	+1.4	-2.9	+0.3	+6.5	-4.4	-6.2	+0.4	+0.6
6	+10.5	-2.8	+20.2	-8.9	+1.0	-2.5	+1.1	+7.9	-5.9	-4.7	+0.8	+1.0
7	-16.2	+9.8	-0.1	+5.1	+3.0	+5.4	+0.6	+7.9	-5.0	-5.8	+0.6	+1.4
8	-4.3	+10.8	+2.8	+0.6	-0.1	+1.7	+0.7	+8.0	-4.8	-5.9	+0.4	+1.5
9	+0.7	+2.0	+1.1	+4.0	-3.8	+2.3	-0.3	+6.3	-2.2	-6.4	+0.3	+0.3
10	-3.5	+3.1	+0.6	-0.1	+1.3	-0.4	+1.4	+1.4	+1.3	-5.2	-0.2	-1.4
11	+0.4	+4.5	+0.7	-3.0	+1.2	-0.8	+1.2	+1.5	+1.2	-5.3	-0.4	-1.4
12	+3.0	-0.2	-0.7	-7.9	-0.3	-1.8	+6.5	-3.6	-2.1	-4.5	-0.1	-3.3
13	-3.7	-5.7	+0.9	-10.5	-2.6	-7.1	+2.0	-1.5	+0.3	-5.8	-1.8	-3.3
14	-6.3	+2.1	+2.1	+3.3	-1.6	+2.8	-5.5	+6.1	+1.6	-4.0	+0.8	+1.9
15	-5.1	+8.7	+0.9	-0.3	+4.8	+2.9	-4.6	+6.8	+2.4	-3.2	+1.8	+2.8
16	-6.5	+8.6	+0.8	-1.1	+4.4	+2.4	+6.3	-10.1	-2.3	-6.1	+0.3	-2.7
17	+6.6	-0.4	-1.0	-6.9	-0.3	-2.3	+7.1	-5.3	-2.5	-4.6	-0.1	-3.3
18	-5.1	+7.6	+0.6	-1.5	+6.3	+1.6	-4.3	+6.6	+2.5	-3.5	+1.7	+2.7
19	-5.1	+7.6	+0.6	-1.6	+6.4	+1.8	+9.7	-4.8	-1.0	-5.9	+0.9	-3.3
20	-4.9	+8.2	+0.9	-0.5	+4.7	+3.1	-5.1	+5.7	+3.8	-3.7	-1.1	+2.3
21	-5.8	+6.7	-0.1	-0.5	+4.0	+2.6	-5.5	+4.2	+2.9	-4.2	-2.1	+0.8
22	-2.9	+4.6	+0.5	-2.7	+2.8	-0.3	-0.3	-6.7	-6.2	+3.1	+0.5	+0.7
23	-11.8	+4.3	+0.6	-0.9	+2.6	+0.3	0.0	-2.9	-4.4	+2.0	+1.5	-0.5

苯环中常见取代基的取代效应参数 (表 1), 采用文献^(6,7)的数据。

δ_{cal} 采用公式(1)计算得到

$$\delta_{\text{c}(i)} = 128.5 + \sum \Delta\delta_i(\text{R}) \quad (1)$$

δ_{ame} 采用公式(2)计算得到

$$\delta_{\text{ame}} = \frac{-\sum \Delta\delta}{n} \quad (2)$$

结果与讨论

1. 苯环碳核均为 sp^2 杂化状态, 无取代苯的 δ_{c} 值为 128.5ppm。当苯环上引入羰基碳时, 与苯环大 π 键形成新的共轭体系, 羰基碳上电子密度相对增加, 屏蔽作用增大而使 δ 值偏向高场; 同时破坏了苯环上电子密度平均化的趋势, 使苯环上碳的电子密度有差异, 即有交替电荷存在。另外, 根据生源学说⁽⁸⁾, 羟基或烷氧基通常取代缩酚酸的 C_2, C_2', C_4 和 C_4' 位置, 这些电负性基团, 对直接相连碳有负诱导效应, 而对邻、对位有 $p\pi$ 共轭效应。实际测定中, 缩酚酸苯环碳的 δ 值范围, 约为 95—165ppm, 根据 δ 值的不同, 我们将苯环上 12 个碳分成 3 组, 即 I 组为 $C_{1,3,5}$ 和 $C_{1',3',5'}$; II 组为 C_6 和 C_6' ; III 组为 $C_{2,4}$ 和 $C_{2',4'}$; 其 δ 值大致分别为: 95—120ppm, 130—150ppm, 150—165ppm。

2. β -萘黑酚型化合物中 C_5, C_1', C_5', C_6 和萘黑酚型化合物中 C_3 和 C_5 的 δ_{cal} 和 δ_{mes} 相吻合, 它们的 $|\Delta\delta|$ 都小于 1.5ppm。所以可根据 δ_{cal} 来归属这些苯环碳的 δ_{mes} , 并推定苯环上各取代基的位置。

3. 由于 β -萘黑酚型化合物的 B 环上取代基类型和取代位置变化不多, C_1' 为羧基 (2, 3, 5, 9) 或羧甲酯基 (1, 4, 6, 7, 8) 取代; C_2' 均为羟基; C_3' 除化合物 1 无取代基外, 均为甲基取代; C_5' 无取代; C_6' 均为甲基取代; 所以 C_2', C_3', C_4' 位置的 $\Delta\delta$ 值呈现很强的规律性。我们对 C_2', C_3' 和 C_4' 进行修正, 修正值分别为 -6.5ppm, +3.5ppm 和 +6.0ppm, 使其 δ_{cal} 与 δ_{mes} 相吻合。

A 环上各碳的 δ 值变化, 主要受 C_2, C_4 位上甲氧基和 C_3 位上醛基取代的影响。 C_2 位置甲氧基取代时, 基团体积增大, 可能在分子内导致某种程度地破坏苯环和引起苯环上电荷交替变化的吸电子羰基的共平面性, 表现为苯环碳电荷密度有相对平均化的趋势。 C_4 位置甲氧基取代时, 对各碳的 δ 值影响不大; 当 C_2 和 C_4 位置同时被甲氧基取代时 (如化合物 5, 6), δ 值易受分子内几何因素的影响, C_1 和 C_3 位置的 Δ 平均 δ 值分别约为 10.4ppm 和 19.8ppm; C_2, C_4 和 C_6 位置的 $\Delta\delta$ 平均值并分别约为 -3.0ppm, -9.2ppm 和 -2.7ppm; 据此, 可以对各碳的 δ_{cal} 进行修正, 其 δ_{ame} 分别为: C_1 : -10.4ppm, C_2 : +3.0ppm; C_3 : -19.8ppm, C_4 : +9.2ppm 和 C_6 : +2.7ppm。

当 C_3 位置没有被吸电子羰基和 A 环上无氯原子取代时 (如化合物 1, 2), C_6 位置 δ_{cal} 和 δ_{mes} 均能吻合。当 C_3 位置被醛基取代后 (如化合物 7, 8, 9), 对 C_6 位置的影响较显著, 使其低场位移约 10ppm 即 δ_{mes} 达到约 150ppm 左右, 此时 C_6 的 δ_{mes} 和 δ_{cal} 基

本吻合; 这是由于互为间位的 C₁ 和 C₃ 位置上的吸电子羰基与苯环形成共轭, 均有减少 C₆ 位置上电荷密度的协同趋势; 而 C₂ 和 C₄ 位置上的含氧取代基上氧的孤电子对处于间位的 C₆ 位置不能通过 pπ 共轭效应对其补偿电荷所致。

4. 当苯环上有氯原子取代时 (如化合物 3, 4), 因为氯原子对直接连接和间位的芳环碳有负诱导效应, 和孤电子对能与苯环形成共轭, 而对位的芳环碳有正的共轭效应, 所以可观察到 δ 值变化为: 氯原子的邻、对位 (4, 6, 2 位) 的 δ_{mes} 较无氯原子取代的化合物 (如化合物 2) 的相对位置的 δ_{mes} 均高场移; 其间位 (1, 3 位) 的 δ_{mes} 有低场移趋势。比较它们相应的 δ_{mes} 和 δ_{cal} 可知: C_{1,2,3,5} 位的 δ_{cal} 和 δ_{mes} 吻合较好; 而对 C_{4,6} 位分别用 δ_{ame}+8.5ppm 和 +6.4ppm 修正后, 使其 δ_{cal} 和 δ_{mes} 相吻合。值得注意的是, 化合物 3 和 4 被氯原子取代后, 即 A 环上所有位置都被取代; 此情况下, 除考虑取代基的电性效应外, 还必须注意其立体效应。当用 Savitsky 规则计算其 δ_{cal} 时, 忽略了立体效应, 所以 C_{4,6} 位的 δ_{mes} 较 δ_{cal} 高场。根据 D. M. Grant 和 B. V. Cheney 的建议⁽⁹⁾, 当相邻原子靠得很近时, 各相邻非键合原子间有电荷排斥现象; 化合物 3, 4, A 环中 C_{4,5,6} 位的羟基—氯原子—甲基间的距离可能小于它们的范德华半径 (Vander Waals radii), 此种取代基之间的电荷排斥作用, 可能使得 δ_{mes} 较 δ_{cal} 高场位移。

5. 在苔黑酚型化合物分子中, 当无氯原子, 或 C₂ 位置无甲氧基取代时, 苯环上碳的 δ_{cal} 与 δ_{mes} 比较吻合。若有氯原子或 C₂ 位置被甲氧基取代时, 可按 (3)、(4) 提及的原则来归属各碳的 δ 值和推断各取代基的位置。

在该类化合物中, C₆ 和 C_{6'} 位置上常见取代基是正丙基, 正戊基和 R-COCH₂-; C₆ 和 C_{6'} 均分别处于 A, B 环上吸电子羰基的邻位; 显而易见, 庞大的体积会使与苯环形成共轭体系的共平面性受到破坏, 使得苯环各碳的 δ 值均交替电荷密度呈现规律性变化。我们给出 A 环上碳的 δ_{ame}: C₁, +5.3ppm; C₂, 8.1ppm; C₅, 5.4ppm; C₆, 2.4ppm; 值得提到的是, 当 C_{2,4} 位被甲氧基取代时 (如化合物 12, 17), 使得 C₂, C₃, C₅ 的 δ_{cal} 与 δ_{mes} 吻合, Δδ 小于 0.5ppm; 另外 C₁ 的 δ_{mes} 比 C₂ 位无甲氧基取代时的 δ_{mes} 低场移约 10ppm, C₄ 位置高场移约 7ppm; 上述特征, 可作为 C₂ 位置是否被甲氧基取代的判据之一。

大多数化合物中 B 环仅是 C₂ 位可能被取代; 所以, B 环各碳的 δ 值可按 (3)、(4) 所述进行归属。

6. 按照 β-苔黑酚类化合物的生源合成途径, 若 A 环存在有甲基时, 位于 C₃ 或 C₆ 位; 同理 B 环则位于 C₃ 或 C_{6'} 位。如 1 中所述, 几乎所有化合物 (化合物 20, 21 除外) 的 C₂, C_{2'}, C₄ 和 C_{4'} 位均被 OR (如羟基, 甲氧基) 取代, 而这类取代基对、邻位有较强的 Pπ 共轭效应, 使 C₃ 和 C_{3'} 位芳碳上的电荷密度增大; 反之, 位于 C₆ 和 C_{6'} 位的邻位 C₁ 和 C_{1'} 均为羧基或酯基, C₅ 和 C_{5'} 为氢或氯原子 (如化合物 3, 4, 8, 13), 这类取代基使邻位碳 C₆ 和 C_{6'} 上电荷密度减少, 所以通过甲基 δ 值的大小, 可判断甲基取代位置, 当甲基高场位移至 9—10ppm 左右时, 一般可判断芳甲基取代位置在 C₃ 和 C_{3'}, 反之, 取代位置在 C₆ 和 C_{6'} 时, δ 值约为 22—26ppm。

侧链取代基部份各碳的 δ 值, 按一般的化学位移理论加以指定。

我们认为, 虽然人为地忽略了介质效应这一影响¹³C 化学位移值的外部因素, 但根

据 Savitsky 规则进行计算,并在不同取代情况时对缩酚酸苯环碳的 δ_{cal} 进行修正,来推断未知分子的结构,仍是一种简便和有效的方法。

参考文献

- (1) Asahina Y, Shibata S. Chemistry of Lichen Substances. Tokyo: Japan Soc. for Promotion of Science, 1954.
- (2) Huneck S., Lichen Substances. Progress in Phytochemistry. London – New York – Sydney: Interscience Publ., 1968: 223
- (3) Elix J A, Whifton A A, Sargent M V. Recent progress in the chemistry of lichen substances. *Fortschr Chem Organ Naturstoffe* 1984; **45**: 103
- (4) Sundholm E G, Huneck S. ^{13}C NMR – Spectra of lichen depsides, depsidones and depsones. *Chemica Scripta* 1980; **16**: 197 – 200
- (5) Sundholm E G, Huneck S. ^{13}C NMR – Spectra of lichen depsides, depsidones and depsones. *Chemica Scripta* 1981; **18**: 233 – 238
- (6) 田中诚之. 有机化合物の构造决定法. 日本: 产业图书株式会社, 1979.
- (7) Memory J D, Wilson N K. NMR of Aromatic Compounds. U.S.A: Wiley J. and Sons, Inc. 1982.
- (8) (英) J.曼; (曹日强 译). 次生代谢产物. 北京: 科学出版社, 1983.
- (9) Grant D M, Cheney B V. Carbon-13 magnetic resonance VII. Steric retribution of the carbon-13 chemical shift. *J Am Chem Soc* 1967; **89**:5315

* * * * *

作者更正

本刊 1992 年 14 卷 3 期 324 页的图 1 中, b 碎片离子结构左上角多排了一个六员环, 特此更正。