

星冰岛衣素的结构——尼泊尔星冰岛衣 中的一个新缩酚酮类化合物

孙汉董 林中文

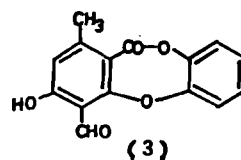
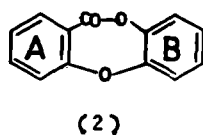
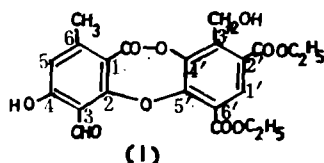
(中国科学院昆明植物研究所)

姜加凤

(昆明市轻工局研究所)

尼泊尔星冰岛衣(*Cetrariastrum nepalensis* Awas.) 系星冰岛衣属地衣植物, 广泛分布于云南中部和西北部, 常常附生于多种杜鹃、松树和栎树等树枝上。由其制得的浸膏和净油等产品, 具有特征的苔青香气, 是一种很好的香原料, 在各种调配香料中有着广泛的用途^[1]。关于香气成分和其它的成分我们将另文报道。本文报告从乙醇提取物中经硅胶柱层分离得到一个新的缩酚酮类化合物——星冰岛衣素(cetrariastrumin)的化学结构。

星冰岛衣素(1): 无色针状结晶, mp 163—165°C (分解), 经元素分析和质谱测定, 其分子式为 $C_{22}H_{20}O_{10}$ ($M^+ 444$), 不饱和数为13。 ^{13}C NMR光谱测定(见图1)显示, (1) 存在有3个 CH_3 , 3个 CH_2 , 4个羰基碳和12 SP^2 型的芳环碳。由此可初步推断化合物(1)与地衣植物中常见的缩酚酸类(depsids)和缩酚酮类(depsidones)化合物一样具有两个苯环。两个苯环的不饱和数为8, 加上4个羰基的不饱和数就一共有12个不饱和数, 这样还剩下一个不饱和数。另一方面, 由化合物(1)与碳酸钠溶液作用呈黄色反应, 加热变成深桔红色的正性反应^[2], 可推定(1)为缩酚酮类化合物, 剩下的一个不饱和数为缩酚酮环, 即(1)应具有(2)式的基本骨架。 1H NMR显示(1)仅存在有两个芳氢($\delta 6.75$ 和 6.51), 另外还含有一个醛基($\delta 10.47$), 一个芳甲基($\delta 2.53$)和一个酚羟基($\delta 12.14$, 重水交换消失)。在MS测定中, (1)存在有特征性的、中等丰度的 m/z 179和177两个碎片峰(见图2), 这就进一步提示化合物(1)是属于 β -地衣二酚型的缩酚酮类化合物(depsidones of β -orcinol group)^[2], 应有着(3)式的结构类型。 1H NMR还显示cetrariastrumin(1)存在有一个与苯环相联的羟甲基($\delta 4.79$ (2H, s, $-CH_2OH$), 8.60 (OH, 重水交换消失))和两个乙氧羰基



本文于1983年12月8日收到。

[$\delta 3.90$ 和 3.67 (各 $2H$, q , $J=7Hz$, $2 \times -COOCH_2CH_3$), 1.26 和 1.24 (各 $3H$, t , $J=7Hz$, $2 \times -COOCH_2CH_3$)] 而且这三个取代基必须均位于结构 (3) 的 B 环上。如前所述, 化合物 (1) 有两个芳氢, 其中之一如 (3) 式所示, 已处于 A 环的 C_6 位上, 因此另一个芳氢将位于 B 环上。这样剩下的问题变成了三个取代基在 B 环的四个碳 (C'_1 , C'_2 , C'_3 和 C'_4) 上如何排布的问题。 1H NMR 显示 (1) 中羟甲基的羟基位于低场 $\delta 8.60$ 处, 这提示 $-CH_2OH$ 与一个 $-COOC_2H_5$ 处于相邻的位置。由于 $-CH_2OH$ 的羟

基氢与 $-C(=O)OC_2H_5$ 的羰基氧在空间的距离十分接近, 极易形成氢键, 致使羟基氢的电子密度降低, 使得该羟甲基的羟基共振信号向低场位移至 $\delta 8.60$ 处。另外, 两个 $-COOC_2H_5$ 取代基, 由于官能基较大, 严重的空间障碍使得二者不可能处于邻位, 必然处于间位或对位。根据前人已从地衣植物中分离得到的缩酚酮类化合物的类型^[3], 我们推定星冰岛衣素应具有 (1) 式的化学结构。质谱中主要

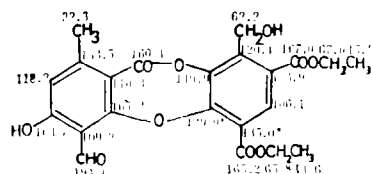


图1 星冰岛衣素 (1) 在 $CDCl_3$ 溶液中的 ^{13}C NMR (δ/ppm) 数据

* 信号埋在噪声讯号中, 指定可能有误。

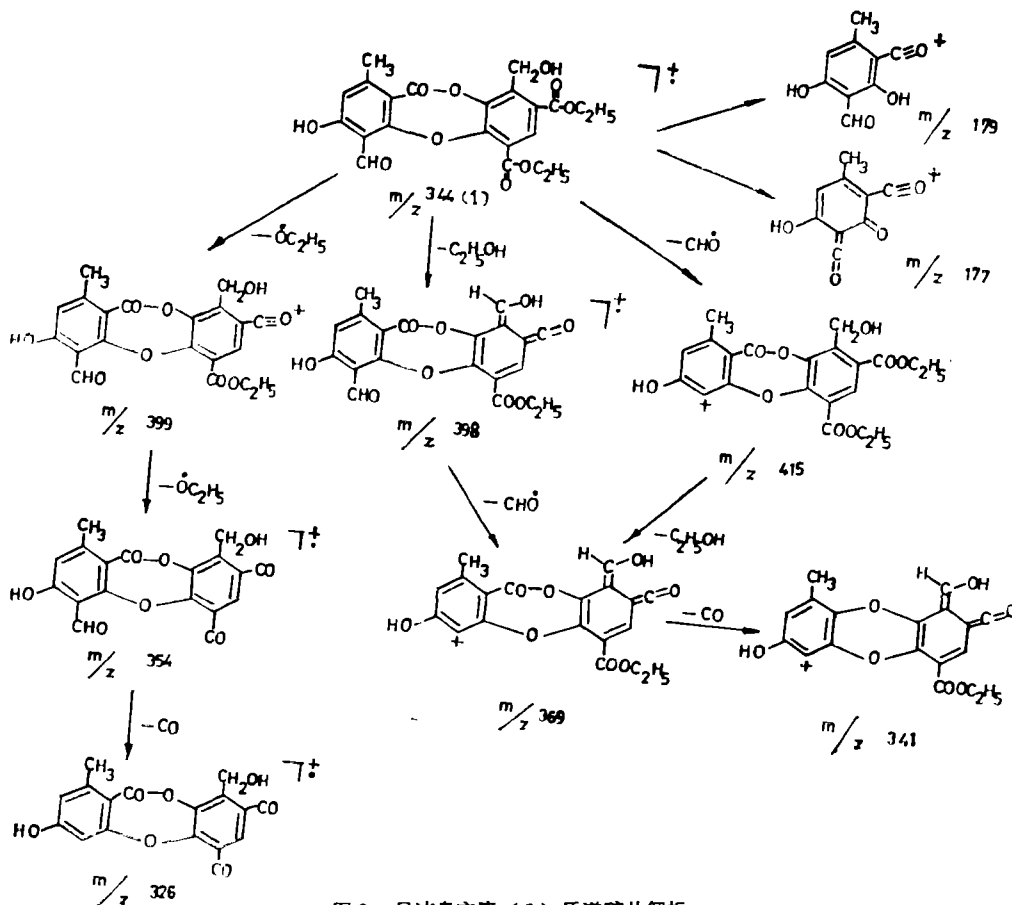


图2 星冰岛衣素 (1) 质谱碎片解析

碎片峰的解析(见图2)及 ^{13}C NMR的测定(见图1)结果进一步确证了(1)式的结构。

实 验 部 分

熔点用kofler显微测熔仪测定, 未经校正; IR-450型分光光度计测定红外光谱; 核磁共振谱用Brucker WH-90型波谱仪测定, ^{13}C NMR在22.63MHz下测定, 以 CDCl_3 为溶剂, TMS内标。星冰岛衣素(1)各个碳的化学位移, 我们根据偏共振去偶实验和参考前人对一些类似化合物碳的化学位移值^[4]加以指定。紫外光谱用UV-210A型仪测定。MS用Finnigan-4510型质谱仪测定。

700克尼泊尔星冰岛衣用工业乙醇加热回流抽提, 得总抽出物78克。抽出物用苯处理, 苯溶部份再分成石油醚溶和不溶两部份。石油醚不溶的20.6克黑色膏状物, 经硅胶柱层析, 从氯仿洗脱部份所得残留物中的乙醚不溶物, 用醋酸乙酯处理, 得0.3克(1)的白色针状结晶。

星冰岛衣素(1) 醋酸乙酯中结晶得无色针状结晶, mp 163—165°C (分解)。
UV λ_{max} (95% EtOH) nm (log ϵ): 216(4.33), 239.5(4.58), 306.5(3.92), 355.5(3.93)。
IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3370(OH), 1780, 1755, 1743, 1660, 1650 ($-\text{COOC}_2\text{H}_5$, $-\text{CO}-\text{O}-$ 和 $-\text{CHO}$), 1622, 1570 (芳环)。 ^1H NMR (CDCl_3) δ : 12.14(1H, s, OH, D_2O 交换消失), 10.47(1H, s, $-\text{CHO}$), 8.60(1H, s, $-\text{CH}_2\text{OH}$, D_2O 交换消失), 6.75(1H, s, 5-H), 6.51(1H, s, 1'-H), 4.79(2H, s, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 3.90(2H, q, $J=7\text{Hz}$, 6'- $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 3.67(2H, q, $J=7\text{Hz}$, 2'- $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 2.53(3H, s, 6- CH_3), 1.26(3H, t, $J=7\text{Hz}$, 6'- $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$), 1.24(3H, t, $J=7\text{Hz}$, 2'- $\text{COOCH}_2\text{CH}_3$)。MS(EI) m/z : 444(M^+), 415(M^+-CHO), 399($\text{M}^+-\text{OC}_2\text{H}_5$), 398($\text{M}^+-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 369(398- CHO 或415- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 354(399- OC_2H_5), 341(369- CO), 326(354- CO), 314, 299, 286, 243, 215, 179, 177, 150, 134, 115, 106, 99, 77, 71, 59, 55, 54, 51, 45。 ^{13}C NMR测定中各个碳的化学位移值见图1。元素分析: $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$, 计算值(%), C 59.46, H 4.54; 分析值(%), C 59.98, H 4.53。

致谢: 本植物标本承中国科学院微生物研究所魏江春先生鉴定; 各光谱数据和元素分析由昆明植物所物理分析仪器组测定, 在此统表谢忱。

参 考 文 献

- [1] 孙汉董、林中文、丁靖凯、姜加风, 1983: 两种新的地衣香料——中国橡苔 I 号和中国橡苔 II 号, 云南植物研究, 5 (3): 310.
- [2] Asahina, Y., and S. Shibata, 1971: Chemistry of lichen substances, p. 130—149, A. Asher & Co Ltd Waals-Amsterdam, printed in the Netherlands.
- [3] Huneck, S., 1968: Progress in phytochemistry, Vol. 1, p. 347—405, printed in Great Britain by Spottiswoode, Ballantyne & Co. Ltd. London and Colchester.
- [4] Sundbohr, E. G. and S. Huneck, 1981: ^{13}C NMR-spectra of lichen depsides, depsidones and depsones, *Chemica Scripta*, 18: 233—236.

THE STRUCTURE OF CETRARIASTRUMIN, A NEW
DEPSIDONE FROM THE LICHEN CETRARIASTRUM NEPALENSIS

Sun Handong Lin Zhongwen

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

Lou Jiafeng

(Kunming Institute of Light Industry Bureau)

Abstract

A new depsidone, cetrariastrumin (1), $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$, mp. 163—165°C, has been isolated from the extracts of *Cetrariastrum nepalensis* Awas. by means of silicagel column chromatography. The structure of (1) was elucidated as 3-formyl-4-hydroxy-3'-hydroxymethyl-2', 6'-diethoxycarbonyl-6-methyl-depsidone by IR, UV, MS, ^1H NMR and ^{13}C NMR spectral data of cetrariastrumin is presented.