

7-9

59687/1
http://www.cqvip.com

甘松醛: 一个新的倍半萜过氧化物

罗仕德* 张起凤

(中国科学院昆明植物研究所 昆明 650204)

Q949.95

A 摘要 从甘松(*Nardostachys chinensis*, Batal)的根中分离到了一个新的倍半萜过氧化物——甘松醛(Nardosaldehyde), 并通过 J-分解谱等二维核磁共振技术鉴定了其结构。

关键词 甘松, 甘松醛, 倍半萜过氧化物, 药用植物

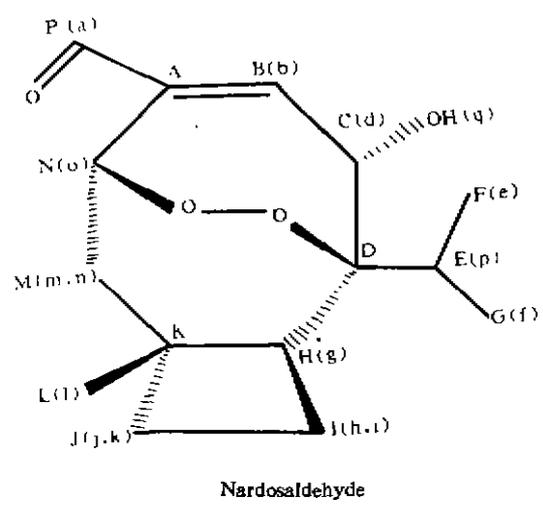
0 前言

甘松(*Nardostachys chinensis*, Batal)多生于高山、草原地带, 分布于我国四川、西藏、青海、甘肃等地。据《中药大辞典》载, 甘松主要用于“理气止痛、醒脾健胃。治胃痛、胸腹胀痛、头痛、瘰病、脚气”。其化学成分及药理研究已有过较多报道。本文作者使用一种专一性的过氧化物显示剂作指示剂, 分离到了过氧化物甘松酮和另一个新的倍半萜类过氧化物, 经各种光谱方法和二维核磁技术鉴定了其结构, 定名为甘松醛。

表 1 ^{13}C 数据及每个 C 相应的质子

Tbale 1 ^{13}C NMR data and related proton

Groups	^{13}C (ppm)	C	H	
CH	191.4	P	a	HC=O
	149.8	B	b	CH=
	69.8	N	o	CH-O
	68.8	C	d	CH-O
	54.3	E	p	
CH ₂	24.7	H	g	
	41.9	M	m, n	
	38.4	J	j, k	
CH ₃	19.9	I	h, i	
	25.7	F	e, e, e	
	23.0	G	f, f, f	
C	18.3	L	l, l, l	
	146.3	A		C=
	94.9	D		C-O
	39.6	K		OH



收稿日期: 1997年4月1日

* 联系人

感谢, 国家自然科学基金及昆明植物研究所植物化学开放实验室给予资助

1 结果与讨论

甘松醛:无色针状结晶, HREIMS 给出分子离子峰为 266.1521, 结合¹³C-INEPT 谱可推知此化合物分子式为 C₁₅H₂₂O₄, 不饱和数为 5, 有一个羰基(191.4ppm), 有一个双键, 三个环。在红外光谱上 3450cm⁻¹处有一强而宽的吸收峰, 在质谱上有分子离子失水峰 *m/z* 248(M-H₂O), 在氢谱上 δ 2.91ppm 处有相当一个质子的二重峰(*J*=10.0Hz), 加重水氘代后消失, 由此可推知该化合物中有一个羟基存在。在红外光谱 1680cm⁻¹处有一强吸收峰, 质谱上有 *m/z* 237(M-CHO), 氢谱上 9.44ppm 处有相当一个质子的单峰, 在¹³C-INEPT 谱中 191.4ppm 处有一次甲基吸收峰, 紫外光谱 218、308nm 处有强吸收峰, 由此可推知分子中有一个 α, β-不饱和醛结构。由 HREIMS 知分子中有 4 个氧, 而一个为羟基氧, 一个为醛基氧, 结合¹³C-INEPT 谱知, 分子中另有 2 个连氧碳(69.8ppm, 94.9ppm), 可推测分子中有过氧桥的结构存在。而事实上, 该化合物遇过氧化物显色剂(Farbenwickler 3 merk)呈蓝色反应; 而与三苯膦反应后再遇过氧化物显色剂无反应。由此证实了分子中过氧桥的存在。

在¹H-MNR 中, 2.58ppm 处有相当一个质子的七重峰(*J*+6.6Hz), 在 0.92, 0.88ppm 处各有一个相当三个质子的二重峰(*J*=6.6Hz), 在质谱上有 *m/z* 222(M-C₃H₇) 峰, 由此可推知分子中有异丙基存在。

在¹³C-¹H COSY 谱可指认每个碳的相应质子(如表 1 所示)。在¹H-¹H COSY 谱上观察到了质子 b, d, q 的相关点, 质子 o, m, n 的相关点, 质子 p, e, f 的相关点, 由此可推知分子中存在如下碳链: *C=CH-CH(OH)-C*, C*-OH(C)-CH₂-C*, C*-CH-CH(CH₃), (此中 *C 表示季碳)。由¹H-J 分解谱可把 1.4~1.9ppm 处的 5 个质子分解为: 1.89(g), 1.82(j), 1.68(k), 1.59(i), 1.4(h)。同时可推知 j, k 两质子处于同一碳上, (*J*=14Hz), i, h 两质子处于同一碳上(*J*=17Hz), 质子 g 与质子 i, h 均相关, 其 *J* 值为 11Hz, j, k 和 i, h 四个质子相关, *J*_{j,i}=*J*_{j,h}=*J*_{k,i}=*J*_{k,h}=6.5Hz, 由此可推知分子中存在如下碳链, C*-(C*)CH-CH-CH₂-CH₂-C*, 在 Coloc 谱上观察到了甲基质子 l 和质子 m, n 的相关点, 证实甲基 l 联结在碳原子 k 上。同时观察到了质子 b, o 的相关点和质子 g, p 的相关点, 由此可把前述碳链结成如下结构: CH₃-C*-CH₂-CH(O)-C*(CHO)=CH-CH(OH)CH₃-C*(CH₃)-CH₂-CH(O)-C*(CHO)=CH-CH(OH)-C*(O)CHO, 如前述分子中存在过氧桥并有 3 个环, 由此可将此化合物的平面结构确定下来。

为了确定甘松醛的立体构型, 我们采用了 NOE 差谱技术, 因为通过 NOE 差谱可以观察空间上相近的质子的相关点, 从而确定取代基的立体构型。事实上, 在甘松醛的 NOE 差谱上观察到了质子 ab, bd, de, df 的相关点, 从而证实了质子 b, d 与异丙基在空间上是接近的, 即处于分子的同一边。同时观察到了质子 l 与 m, n 的相关点, 证实甲基 l 是一个垂直甲基, 由此确定了甘松醛的立体构型。

2 实验部分

熔点用 Gallenkamp 型熔点仪测定, 紫外光谱用 Perkin-Elmer 550s 型紫外光谱仪测定, 红外光谱用 Perkin-Elmer 298 型红外光谱仪测定, 核磁共振用 Bruker-WH 200 型核磁共振仪测定, 以 TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂, 质谱用 Kratos-50 型质谱仪测定。

2.1 提取分离

从甘松醛石油醚提取物进行硅胶柱层析,以正己烷:乙酸乙酯:1洗脱,收集R_f 0.35部分即得甘松醛。

2.2 化合物的鉴定

甘松醛:无色针晶,mp 152~154℃,UV₂₅₄^{nm}(nm):218,308。IR $V_{max}^{cm^{-1}}$:3450(OH),2940,1680,(C=O),1380,1250,1150,1020,940,885,875,720,620。MS $m/e(\%)$:266.1521(M⁺,62),248(M⁺-H₂O,37),237(M⁺-CHO,91),223(M⁺-C₃H₇,38),220(60),203(52),175(11),156(62),139(18),87(28),83(35),69(100),55(52),43(22),41(31)。¹H NMR(δ ,ppm,J,Hz):9.48(1H,s,a),6.82(1H,dd,J₁=1,J₂=6,b),5.17(1H,ABX,J₁=1,J₂=2.4,o),4.49(1H,dd,J₁=6,J₂=10,d),2.92(1H,d,J=10,加重水氘代后消失,q),2.58(1H,七重峰,J=6.6,p),2.18,1.75(1H+1H,ABX,J₁=1,J₂=5.1,J₃=2.4,m,n),1.4~1.9(5H,多重峰g,h,i,j,k),0.92(3H,d,J=6.6,e),0.88(3H,d,k=6.6,f),0.82(3H,s,1)。¹³C NMR 见表1。

参考文献

- 1 G. Ruecker, chem. Ber. 1997, 2697
- 2 G. Ruecker and U. Kretzschmar, Liebigs Ann. Chem, 1971, 784
- 3 G. Ruecker, Liebigs Ann. Chem, 1975, 311
- 4 G. A. Morris and R. Freeman, J. Am. Chem. Soc, 1979, 760
- 5 W. P. Aue E. Bartholdi and R. R. Ernst, J. Chem. Phys, 1976, 64, 2229
- 6 A. Bax and R. Freeman, J. Magn. Reson, 1981, 44, 542
- 7 Macura and R. R. Ernst, Mol. Phys, 1980, 41, 95

A NEW PEROXIDE-SESQUETEPENE: NARDOSALDEHYDE

* Lou Shide, Zhang Qifen

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

Abstract A new peroxide-sesquiterpene, nardosaldehyde was isolated from the roots of *Nardostachys chinensis*. Its structure was elucidated by 2D-NMR spectral methods.

Key words Nardosaldehyde, *Nardostachys chinensis*, peroxide-sesquiterpene