

多取代吡酮及其糖甙吡酮的 ^1H 和 ^{13}C NMR 研究

罗湘宁*

(青海省测试计算中心, 西宁 810008)

纪兰菊 孙洪发

(中国科学院西北高原生物研究所, 西宁 810008)

摘 要 总结了作者所测定过的多取代吡酮及其糖甙类衍生物的 ^1H 和 ^{13}C NMR 位移数据, 着重就取代基与结构的关系进行了探讨, 认为多取代吡酮 1 位和 8 位取代情况直接影响着其他位置的化学位移数值, 这一现象可以直接用于该类化合物的结构鉴定。

关 键 词 取代吡酮, 糖甙吡酮, NMR

自然界中得到吡酮衍生物是一类黄色或白色的酚性化合物, 具有抗惊厥, 抑制中枢神经, 以及单胺氧化酶的抑制和保肝作用, 主要从龙胆科, 桑科, 藤黄科, 远志科^[1-3]等科植物中分离得到。作者测定了从青藏高原植物中分离得到的多种多取代吡酮及其糖甙类化合物的 ^1H 和 ^{13}C NMR 谱, 利用顺磁位移试剂和全甲基化为辅助手段, 在对谱图进行辩识的基础上, 着重讨论了取代羟基和取代糖基氧甲基为主的多取代吡酮的 NMR 化学位移和结构的关系。

1 实验部分

实验采用 5 mm 样品管, 所有谱图在 FT-80A NMR 波谱仪上进行测定。样品用量: ^1H 谱为 10-20 mg, ^{13}C 谱为 100-200 mg。实验主要参数: ^1H 谱, SW 1.2 kHz, PW 5-8 μs , AT 1.5-2.0 s; ^{13}C 谱, SW 4 kHz, PW 6-10 μs , AT 0.5-1.0 s, PD 1.5-2.0 s, NT 8-40 $\times 10^3$ ^1H 位移谱: SW 2 kHz, PW 8 μs , AT 2.04 s。 ^1H 和 ^{13}C 谱化学位移值均以 TMS 为标准进行计算。所用氘代试剂 CDCl_3 和 $\text{DMSO}-d_6$: (北京化工厂)。Eu(fod)₃: EMerck Darmstadt.

收稿日期 1996-05-02 收修改稿日期 1996-06-06

* 通讯联系人

2 结果与讨论

2.1 结构特征

吡酮(xanthone)又称苯骈色原酮, 分子式为: $C_{15}H_8O_2$ 结构见图1, 两侧苯环共有8个可取代氢, 当1位和8位氢被羟基取代时, 羟基和羰基构成分子内氢键, 即存在螯合体系. 螯合体系的羟基为螯合羟基, 非螯合体系的羟基为非螯合羟基.

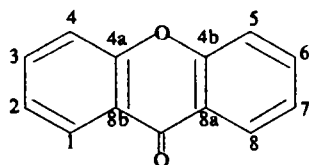


图1 吡酮

Fig.1 Xanthone

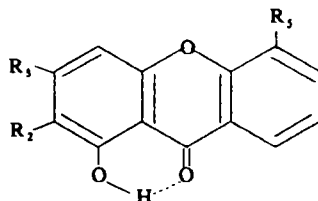


图2 取代吡酮的螯合体系

Fig.2 Substituted xanthone

2.2 ^1H NMR 谱

未取代吡酮的苯环氢构成-ABCD体系^[4], 氢谱比较复杂. 当环上有取代基存在时, 主要由取代基氢(一般为氧甲基氢), 羟基氢和未取代氢的氢谱构成. 其中多取代吡酮的氧甲基的化学位移数值限于 $\delta 3.8-4.0$, 范围很窄; 非螯合羟基的化学位移数值小于 $\delta 11.0$, 且不稳定或出现宽峰^[1,4], 但两者难以作为准确确定取代位置的依据. 然而, 由于取代基的存在, 未取代氢氢谱趋向简单, 一般为 A_2B , AB , AX 体系, 特别是当1, 8位氢均被取代时, 图谱更加简明. 例如 $1-OH-3,7,8-(CH_3)_3-XT$ 的氢谱显示有两个 AX 体系, 分别指示间位取代($J=2.5\text{Hz}$)和邻位取代($J=9.0\text{Hz}$), 但要确定准确的取代位置还须对取代基的化学位移情况进行进一步的分析.

根据报道和实验, 1位和8位的取代羟基(即螯合羟基)在惰性溶剂中有稳定的位移数值, 且与吡酮的取代状况有密切的关系. 本研究通过对二十多个天然多取代吡酮的测定和分析, 数据见表1, 证实了在羟基多取代吡酮化合物中, 与羰基相邻的 C_1 位和 C_8 位均被羟基取代时, 羟基质子的化学位移出现在 $\delta 11.0-12.0$ 之间; 若 C_1 位和 C_8 位仅有一位被羟基取代时, 该值出现在 $\delta 12.0-13.0$; 当一侧被羟基取代, 而另一侧被氧甲基或氧键糖基取代时, 羟基质子的化学位移大于 $\delta 13.0$. 根据 $1-OH-3,7,8-(CH_3)_3-XT$ 的氢谱显示有一化学位移值为 $\delta 13.12$ 的吸收峰, 该化合物的各取代基的取代位置就确定了. 另外, 还有如下规律可以作为判断取代位置的参考, 2位氢出现在 $\delta 6.3-6.5$, 4位氢出现在 $\delta 6.5-6.8$, 5,6,7位氢则出现在 $\delta 6.8-7.4$.

为了进一步说明1,8位取代状况对取代吡酮结构鉴定的作用, 我们测定了4种四取代类型和4种多取代吡酮全甲基化化合物在过量 $\text{Eu}(\text{fod})_3$ 存在条件下的 ^1H NMR谱^[5], 结果表明, 1位或8位一侧被氧甲基取代时, 其化学位移值约在 $\delta 20.0$, 而1位和8位氢均被氧甲基取代时, 其化学位移值约在 $\delta 10.0-12.0$ 之间, 见表2. 这一试验结果也

表 1 一羟基取代类型多取代吡喃 ^1H 化学位移 (ppm) 数据Tab.1 ^1H chemical shifts of hydroxylated xanthone

化 合 物	-OH	未 取 代 位 置					
		H-2	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8
1-OH-2,3,5-(OMe) ₃ -XT	12.76		6.64s		7.32*	7.32*	7.83*
1-OH-2,3,7-(OMe) ₃ -XT	12.64		6.64s	7.40*	7.40*		7.56*
1-OH-2,3,4,5-(OMe) ₄ -XT	12.49				7.40*	7.40*	7.74*
1-OH-2,3,4,7-(OMe) ₄ -XT	12.65			7.38*	7.38*		7.58*
1-OH-2,3,5,7-(OMe) ₄ -XT	12.77		6.57s		6.81d		7.13d
1-OH-3,7,8-(OMe) ₃ -XT	13.30	6.25d	6.30d	7.13d	7.32d		
1-OH-3,4,7,8-(OMe) ₄ -XT	13.14	6.37s		7.28d	7.34d		
8-OH-1,3,5-(OMe) ₃ -XT	13.12	6.33d	6.48d		7.19d	6.71d	

续表 1 二羟基取代类型多取代吡喃 ^1H 化学位移 (ppm) 数据

Continuation of the Tab.1

化 合 物	-OH		未 取 代 位 置					
			H-2	H-4	H-5	H-6	H-7	H-8
1,2-(OH) ₂ -3,4,5-(OMe) ₃ -XT	12.29	9.07				7.35*	7.35*	7.72*
1,3-(OH) ₂ -4,5-(OMe) ₂ -XT	12.50	10.83	6.25s		7.36	——	7.66m	
1,5-(OH) ₂ -2,3-(OMe) ₂ -XT	12.77	10.53		6.80s		7.25*	7.25*	7.59*
1,5-(OH) ₂ -2,3,7-(OMe) ₃ -XT	12.70	9.85		6.75s		6.95d		7.12d
1,7-(OH) ₂ -2,3-(OMe) ₂ -XT	12.76	10.03		6.75s	7.35*	7.35*		7.50*
1,7-(OH) ₂ -2,3,4,5-(OMe) ₄ -XT	12.59	10.05				6.86d		7.13d
1,7-(OH) ₂ -3,4,8-(OMe) ₃ -XT	13.05	9.55	6.47s		7.23d	7.38d		
1,8-(OH) ₂ -3,4,5-(OMe) ₃ -XT	11.67	11.14	6.25s			7.44d	6.70d	
1,8-(OH) ₂ -3,5,7-(OMe) ₃ -XT	11.91	11.51	6.29d	6.47d	7.03s			

注: 1)XT 代表 xanthone, 2) 氧甲基氢的化学位移限于 $\delta 3.8-4.0$, 3)* 为 A₂B 体系

表 2 Eu(fod)₃ 条件下全甲基化取代吡喃氧甲基 ^1H NMR 化学位移 (ppm) 数据Tab.2 ^1H chemical shifts of methylated substituted xanthone under Eu(fod)₃

羟基取代位置		1 位羟基取代型						1,8 位羟基取代型	
取代类型		1,2,3,5-	1,2,3,7-	1,2,3,4,5-	1,2,3,4,7-	1,2,3,5,7-	1,2,3,4,5,7-	1,3,7,8-	1,3,5,8-
取代	C ₁	20.8	21.0	20.2	20.3	20.9	19.9	12.5	11.8
位置	C ₂	9.01	9.22	9.01	9.31	9.31	9.04		

续表 2

Continuation of the Tab.2

羟基取代位置		1 位羟基取代型						1,8 位羟基取代型	
取代类型		1,2,3,5-	1,2,3,7-	1,2,3,4,5-	1,2,3,4,7-	1,2,3,5,7-	1,2,3,4,5,7-	1,3,7,8-	1,3,5,8-
取 代 位 置	C ₃	5.26	5.26	5.26	5.75	5.09	5.61	5.60	5.45
	C ₄			4.57	4.31		4.46		
	C ₅	3.85		3.82		3.72	3.72		3.43
	C ₇		3.25		3.25	3.18	3.23	3.31	
	C ₈							10.4	10.8

说明, 顺磁位移试剂对单侧氧甲基取代基化学位移的影响远远大于对双侧氧甲基取代基化学位移的影响. 这一方法在鉴定新的吡喃糖甙的结构时得以应用^[6].

2.3 ¹³C NMR 谱

除了简单多取代吡喃, 植物中还存在糖甙吡喃, 结构相对复杂, ¹³C NMR 谱是阐述这类天然产物结构的有效手段. 前人已对吡喃骨架碳及取代基碳的化学位移情况作

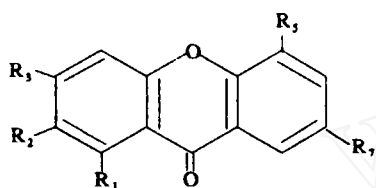


图 3 1,2,3,4,7 位取代吡喃

Fig.3 1,2,3,4,7 substituted xanthone

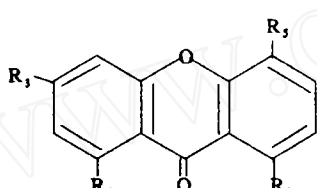


图 4 1,3,5,8 位取代吡喃

Fig.4 1,3,5,8 substituted xanthone

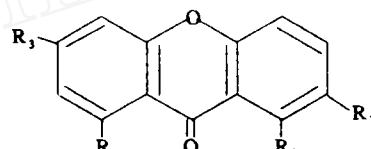


图 5 1,3,7,8 位取代吡喃

Fig.5 1,3,7,8 substituted xanthone

表 3 1,2,3,5,7 位取代吡喃取代基情况表

Tab.3 Substitutional information of polysubstituted xanthone

取代基 *		R ₁	R ₂	R ₃	R ₅	R ₇
化 合 物 号	1	--OH	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	-H
	1a	-O-xyl-O-glu	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	-H
	2	-OH	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃
	2a	-O-xyl-O-glu	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃

续表 3 1,3,5,8 位取代吡喃取代基情况表
Continuation of the Tab.3

取代基		R ₁	R ₃	R ₅	R ₈
化 合 物 号	3	--OH	-OCH ₃	--OH	-OH
	3a	--OH	-OCH ₃	--OH	-O-glu
	4	-OH	-OH	-OH	-OH
	4a	-OH	-OH	-OH	-O-glu
	5	-OH	-OH	-OCH ₃	-OH
	5a	-OH	-O-glu	-OCH ₃	-OH

续表 3 1,3,7,8 位取代吡喃取代基情况表
Continuation of the Tab.3

取代基		R ₁	R ₃	R ₇	R ₈
化 合 物 号	6	--OH	-OH	-OCH ₃	-OH
	6a	-O-glu	-OH	-OCH ₃	-OH
	7	-OH	-OCH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃
	7a	-O-xyl-O-glu	-COH ₃	-OCH ₃	-OCH ₃
	8	-OH	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃
	8a	-O-xyl-O-glu	-OCH ₃	-OH	-OCH ₃
	9	-OH	-OCH ₃	-OH	-OH
	9a	-O-xyl-O-glu	-OCH ₃	-OH	-OH
	10	-OH	-OCH ₃	-OH	-OH
	10a	-OH	-OCH ₃	-O-xyl	-OH
	11	--OH	-OCH ₃	-OH	-OH
	11a	-OH	-OCH ₃	-O- α -rha-xyl	-OH

*: 数字表示取代吡喃, a 表示相应的糖甙吡喃

rha 鼠李糖, xyl 木糖, glu 葡萄糖, prim 樱草糖, rut 芸香糖基

表 4 多取代吡喃及其糖甙吡喃的 ¹³C NMR 化学位移(ppm)数据

Tab.4 ¹³C chemical shifts of polysubstituted xanthone and glycosidic xanthone

化合物 *	吡 喃 母 环 碳												
	C=O	C1	C2	C3	C4	C4a	C4b	C5	C6	C7	C8	C8a	C8b
吡喃	176.9	126.6	123.8	134.5	117.8	156.0	156.0	117.8	134.5	123.8	126.6	121.8	121.8
1	180.7	152.9	131.9	159.6	90.6	154.0	145.9	148.1	115.4	123.3	116.7	121.5	104.0

续表 4

Continuation of the Tab.4

化合物 *	吡 啶 母 环 碳												
	C=O	C1	C2	C3	C4	C4a	C4b	C5	C6	C7	C8	C8a	C8b
1a	175.2	148.6	139.2	159.3	97.4	153.9	144.7	147.9	115.7	128.8	116.5	122.4	108.9
2	180.8	153.1	131.8	159.9	90.8	153.7	141.8	149.3	104.2	156.0	95.3	121.0	106.4
2a	174.8	149.0	139.1	159.1	97.2	153.8	140.1	148.4	105.7	155.6	95.7	122.3	108.6
3	184.2	162.1	97.5	167.1	93.0	157.4	143.4	137.5	124.1	109.5	152.0	107.2	102.0
3a	181.3	162.9	97.4	166.5	92.4	156.6	145.3	141.3	121.3	112.8	149.6	112.1	103.4
4	184.4	162.7	98.8	166.4	94.5	158.0	143.8	137.8	124.3	109.8	152.4	107.5	101.5
4a	180.9	163.0	98.3	165.4	93.6	156.6	145.0	141.1	121.0	112.7	149.5	111.9	102.7
5	185.7	161.4	100.4	165.7	95.6	157.8	145.5	139.6	121.9	109.9	153.5	102.5	103.6
5a	185.7	161.4	99.4	165.7	95.6	157.8	145.5	139.6	121.9	109.9	153.6	107.5	103.7
6	183.9	162.3	98.3	166.6	93.1	157.7	149.1	105.8	121.4	142.5	148.7	106.9	100.5
6a	181.5	160.3	100.4	165.5	96.8	159.5	150.8	105.8	120.6	142.8	148.6	108.6	104.2
7	180.8	163.3	97.1	166.4	92.2	157.0	149.4	113.0	121.5	148.2	150.3	115.2	103.5
7a	174.6	158.4	100.1	164.0	94.6	157.5	148.8	112.0	119.0	147.2	149.0	117.0	107.1
8	181.4	163.7	97.4	166.7	92.5	157.5	147.7	113.7	125.1	146.4	150.3	115.7	104.0
8a	174.5	158.8	100.2	163.9	94.5	157.5	146.5	112.0	122.7	145.2	148.5	117.0	107.4
9	184.2	161.9	97.2	167.0	92.7	157.6	148.0	106.0	124.2	140.4	147.1	107.3	101.7
9a	181.0	159.0	98.8	165.4	94.6	158.6	148.0	108.6	124.0	140.0	147.2	109.2	104.6
10	184.2	161.9	97.2	167.0	92.7	157.6	148.0	106.0	124.2	140.4	147.1	103.7	101.7
10a	184.0	161.8	97.3	167.1	92.8	157.3	150.2	105.8	126.4	139.4	150.2	107.4	101.5
11	184.2	162.9	97.2	167.0	92.7	157.6	148.0	106.0	124.2	140.4	147.1	103.7	101.7
11a	184.2	162.0	97.4	167.2	93.0	157.5	150.4	106.0	126.4	139.2	150.4	107.4	101.7
化合物 *	取 代 氧 糖 基 碳											取代-OCH ₃	
	C1'	C2'	C3'	C4'	C5'	C6'	C1''	C2''	C3''	C4''	C5''		C6''
1													60.3, 56.1, 56.1
1a	103.5	73.3	76.5	69.5	76.5	68.0	104.3	74.0	76.0	69.8	65.5		60.9, 56.8, 56.2
2													60.9, 56.4, 56.4, 55.8
2a	103.5	73.3	76.5	69.5	76.5	68.1	104.3	74.1	76.9	69.8	65.5		60.9, 56.7, 56.4, 55.6
3													56.1
3a	103.7	73.8	76.2	70.0	77.6	61.1							56.7
4													
4a	103.4	73.6	76.1	69.8	77.5	60.9							
5													56.5

续表4

Continuation of the Tab.4

化合物*	取代氧糖基碳												取代-OCH ₃
	C1'	C2'	C3'	C4'	C5'	C6'	C1''	C2''	C3''	C4''	C5''	C6''	
5a	100.4	73.8	76.3	69.6	77.3	60.0							56.9
6													
6a	102.0	73.6	77.8	69.8	76.5	61.0							
7													56.2, 57.9, 61.2
7a	103.8	73.0	75.5	69.2	76.1	68.3	102.3	73.0	75.5	69.2	65.1		55.6, 56.1, 60.5
8													56.5, 61.5
8a	103.8	73.5	76.1	70	76.6	68.6	102.8	73.5	76.1	69.6	65.7		61.5, 55.5
9													56.2
9a	103.8	73.1	75.5	69.3	76.2	68.2	101.2	73.1	75.8	69.3	65.5		55.8
10													56.2
10a	102.0	72.8	76.0	69.1	66.4								55.8
11													56.2
11a	100.5	77.0	76.4	70.4	66.4		100.2	69.2	70.6	72.6	68.5	18.2	56.2

*: 数字表示取代吡酮, a 表示相应的糖甙吡酮

过许多研究^[7-9], 但关于甙类吡酮化合物的研究较少, 本研究选择自高原植物中分离得到的3种取代类型的8种四取代吡酮及其糖甙类化合物, 测定了¹³C NMR谱化学位移 δ (见表3, 表4), 通过计算糖甙吡酮与相应取代吡酮的碳谱化学位移差值 $\Delta\delta$ (部分数据见表5), 着重研究了氧键糖取代基对吡酮各取代位碳的NMR化学位移的影响。

实验表明, 糖取代基对吡酮类化合物的NMR性质有明显的影响, 主要表现为糖甙吡酮的羰基均比其甙元羰基向高场位移 $\Delta\delta 4-5$; 被取代的本位碳及相邻和相间碳都发生明显的配糖位移效应, 即本位和间位碳产生高场位移, 邻位和对位碳产生低场位移。

对于1,2,3,5四取代类型 xanthone 糖基在C₁位取代, 本位碳发生 $\Delta\delta 4.0$ 以上的高场位移, 邻位碳, 对位碳发生 $\Delta\delta 6.4-7.3$ 低场效应, 间位碳则有较小的高场位移。

对于1,3,7,8四取代类型 xanthone 也多为C₁糖甙, 其本位碳产生 $\Delta\delta 2-4.9$ 的高场位移, 邻位和对位碳均产生 $\Delta\delta 1.6-3.9$ 低场位移, 间位碳产生 $\Delta\delta 1.2-2.8$ 的高场位移。

对于1,3,5,8四取代类型 xanthone, 糖基虽在C₈位取代, 但产生的配糖位移效应确和1,3,7,8取代类型 xanthone 的情况相似。

产生上述糖甙 xanthone 配糖位移效应的原因, 可能是由于糖基在吡酮母核的C₁或C₈位以氧键形式与相连, 破坏了原取代羟基与羰基的螯合体系, 造成电子密度的重新分布, 从而使相关碳的化学位移数值向高场或低场移动。值得注意的是, C₇氧糖甙则发生较小范围的配糖位移效应。

表 5 糖甙吡酮与相应取代吡酮位置的碳谱化学位移差值数据($\Delta\delta$)Tab.5 Difference of ^{13}C chemical shift between polysubstituted xanthone and corresponding glycosidic xanthone

糖甙位置		$\text{C}_1\text{-O-Sugar}$						$\text{C}_4\text{-O-Sugar}$		$\text{C}_7\text{-O-Sugar}$	
		1,3,7,8-			1,2,3,5-			1,3,5,8-		1,3,7,8-	
取代类型		$\Delta 6$	$\Delta 7$	$\Delta 8$	$\Delta 9$	$\Delta 1$	$\Delta 2$	$\Delta 3$	$\Delta 4$	$\Delta 10$	$\Delta 11$
对应编号											
相	本位	+2.0	+4.9	+4.9	+2.9	+4.3	+4.1	+2.4	+2.9	+1.0	+1.2
对	邻位	-2.1	-3.0	-2.8	-1.6	-7.3	-7.3	-3.3	-2.9	-3.1	-3.3
糖	间位	+1.1	+2.4	+2.8	+1.6	+0.3	+0.8	+2.8	+3.3	+0.2	0
甙	对位	-3.8	-2.4	-2.0	-1.9	-6.8	-6.4	-3.8	-3.3	-2.2	-2.4
碳	邻位	-3.7	-3.6	-3.4	-2.9	-4.9	-2.2	-4.9	-4.4	-2.2	-2.2
位	间位	-1.8	-0.5	0	-1.0	+0.1	-0.1	-1.9	-1.2	-3.7	-3.7
置	C=O	+2.4	+6.2	+6.9	+3.2	+5.5	+6.0	+2.9	+3.5	+0.2	0

注: $\Delta\delta = \delta_{\text{取代吡酮}} - \delta_{\text{糖甙吡酮}}$, + 表示高场位移, - 代表低场位移

参 考 文 献

- 1 杨雁宾. 云南植物研究, 1980, 2(3): 345-369
- 2 杜继曾等. 药物学报, 1983, 18(3): 174-178
- 3 Hostetlenn Kurt, Wagner Hildebert. Phytochemistry, 1977, 16: 821-829
- 4 Barraclough D, Locksley H D, et al. J Chem Soc, 1970, (B): 603-610
- 5 Masayoshi Okigawa, Nizam U Khan, et al. 1975 J C S Perkin I: 1563-1568
- 6 孙洪发等. 植物学报, 1987, 29(4): 422-428
- 7 Philip W, Westerman, et al. Organic Magnetic Resonance, 1977, 9(11): 631-736
- 8 Chaudhuri R K, Frahm A W. Tetrahedron, 1978, 34: 1837-1840
- 9 Frahm A W, Chaudhuri R K. Tetrahedron, 1979, 35: 2035-2038

^1H AND ^{13}C NMR STUDY OF POLYSUBSTITUTED XANTHONE-O-GLYCOSIDE

Luo Xiangning

(Qinghai Testing and Computing Centre, Xining 810008)

Ji Lanju and Sun Hongfa

(Northwest Plateau Institute of Biology, Xining City,
The Chinese Academy of Science, Xining 810008)

Abstract

^1H and ^{13}C NMR spectra of polysubstituted xanthenes and corresponding xanthone-O-glycoside, which are obtained from the plants of Qinghai-Xizang plateau, have been observed. The discussion are mainly focused on the relation between the chemical shifts and mode of substituted groups on 1,8 position of polysubstituted xanthone. ^1H chemical shifts of substituted hydroxy on 1,8 position of xanthone have been summarised. The changes of chemical shift of carbon on xanthone ring caused by -O-sugar have been calculated and discussed. The result can be used to elucidate the structure of polysubstituted xanthone and xanthone-O-glycoside.

Key words Substituted xanthone, NMR, Xanthone-O-glycoside