

·研究简报·

呋喃白木香酸晶体结构研究*

施开良 白 昌 黄胜华

(中山大学化学系)

石 磊

(中国科技大学结构分析中心)

摘 要

从国产沉香中分离得到一种新的倍半萜化合物-呋喃白木香醛,经氧化后变为呋喃白木香酸,分子式为 $C_{15}H_{24}O_3$ 。晶体属单斜晶系,空间群 $P2_1$, $a=9.240(2)$, $b=14.545(2)$, $c=11.254(2)$ Å, $\beta=109.89(2)^\circ$, $Z=4$,计算密度为 $1.180\text{g}/\text{cm}^3$ 。在Enraf-Nonius CAD4四圆衍射仪上收集衍射强度数据,用直接法解结构,选用SHELX-76程序库中的最小二乘法程序修正结构,对于全部2178个衍射,偏离因子 R 为0.056。

关键词 天然物,晶体结构,呋喃白木香酸

1 引言

沉香具有治疗喘息、吐泻、呃逆心腹疼等的药理作用^[1],其主要组成为倍半萜化合物^[2,3]。从国产沉香中分离得到呋喃白木香醛,但难于得到晶体。为测定其分子结构,我们将呋喃白木香醛氧化后变为呋喃白木香酸,结出无色粒状晶体,并用X-射线衍射法测定了晶体结构。

2 实验

从环己烷中析出呋喃白木香酸晶体,分子式为 $C_{15}H_{24}O_3$,分子量 $M=252.36$ 。将 $0.2\times 0.3\times 0.3\text{mm}$ 大小的晶体放在Enraf-NoniusCAD4四圆衍射仪上收集衍射强度数据,用 $\text{MoK}\alpha(\lambda=0.71073\text{Å})$ 和石墨单色器,收集范围 $2^\circ\leq\theta\leq 23^\circ$,共收集独立衍射2178个,其中可观测衍射2005个($I\geq 3\sigma(I_0)$)。所有强度数据均作了 LP 校正和吸收校正。

晶体属单斜晶系,空间群 $P2_1$, $a=9.240(2)$, $b=14.545(2)$, $c=11.254(2)$ Å, $\beta=109.89(2)^\circ$, $Z=4$,计算密度为 $1.180\text{g}/\text{cm}^3$ 。用直接法MULTAN80解结构,选用SHELX-76程序库中的最小二乘法程序修正结构,对于全部2178个衍射,偏离因子 $R=0.056$ 。

3 结果与讨论

呋喃白木香酸与白木香酸是同分异构体^[3]。晶胞中一个不对称单位含两个分子,

本文1988年9月7日收到

* 本工作得到中国科技大学结构分析开放研究实验室的研究基金资助,华南植物研究所徐金富同志提供晶体

它们的结构示于图1, 非氢原子的坐标示于表1, 键长和键角分别示于表2和表3。

两个分子的构型基本相同, 每个分子有5个不对称碳原子. 分子具有愈创木烷结构, 其骨架为一个七碳环与一个五碳环共用C₁-C₈(C₂₁-C₂₈), 七碳环为椅式构型. 在骨架的同侧分别伸出甲基、羧基和 α -羟基异丙基, 但 α -羟基异丙基中的羟基与C₁(C₂₁)成环, 形成一个呋喃环, C₁(C₂₁)是两个五元环和一个七元环共用的原子, 它与呋喃环上的氧原子直接相连, 且C₅(C₂₅)与羧基连接, 因此C₁-C₅(C₂₁-C₂₅)构成分子的活泼部位, 使C₁-C₅(C₂₁-C₂₅)键的键长比一般C-C单键明显地增长, 分别为1.587和1.618 Å, 可以预期这个C-C键在反应中活性较大, 易于断裂. 此外, 分子之间藉羧基还可形成分子间氢键, 平均氢键键长为2.68 Å 呋喃白木香酸的绝对构型尚未测定。

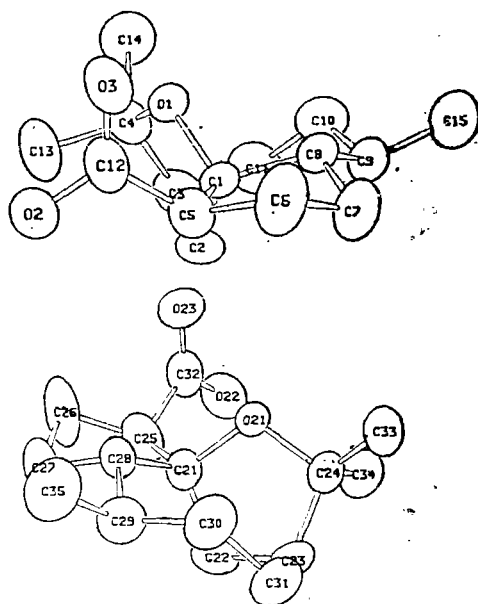


图1 呋喃白木香酸的分子结构
Fig. 1 The molecular structure of sinenofuranic acid

表1 原子坐标和热参数($\times 10^4$)

Tab. 1 Atomic Coordinates and Thermal Parameters ($\times 10^4$)

Atom	X	Y	Z	Beq	Atom	X	Y	Z	Beq
O(1)	954(5)	1090	7330(4)	3.0(1)	O(21)	1866(5)	2319(4)	2555(4)	3.2(1)
O(2)	2539(7)	9022(4)	7083(5)	4.9(1)	O(22)	1393(7)	8232(4)	9625(5)	5.2(2)
O(3)	2949(7)	9620(4)	9002(5)	4.7(1)	O(23)	1564(6)	7517(5)	7933(4)	4.7(1)
C(1)	2325(7)	1301(5)	6973(6)	3.0(2)	C(21)	1401(8)	1628(6)	1554(6)	3.2(2)
C(2)	1695(8)	1399(6)	5533(6)	4.1(2)	C(22)	2429(9)	1784(6)	751(6)	4.3(2)
C(3)	20(10)	1696(7)	5254(7)	4.6(2)	C(23)	3883(7)	2216(7)	1692(7)	4.7(2)
C(4)	-448(9)	1119(6)	6200(7)	4.0(2)	C(24)	3164(9)	2870(6)	2432(7)	4.1(2)
C(5)	3575(9)	508(6)	7443(8)	4.0(2)	C(25)	-419(9)	1709(6)	736(8)	4.5(2)
C(6)	4987(9)	972(7)	8430(10)	5.8(3)	C(26)	-1151(10)	794(7)	959(9)	6.3(2)
C(7)	4863(9)	1968(7)	8000(11)	5.3(2)	C(27)	218(11)	110(6)	1184(9)	5.2(2)
C(8)	3123(8)	2173(7)	7711(7)	3.4(2)	C(28)	1541(8)	658(5)	2164(7)	3.1(2)
C(9)	2574(8)	3109(6)	7080(8)	4.5(3)	C(29)	3155(9)	178(6)	2492(8)	4.2(2)
C(10)	802(10)	3207(7)	6618(8)	5.0(2)	C(30)	4460(8)	811(7)	3276(8)	5.1(2)
C(11)	-101(9)	2754(7)	5371(8)	5.3(2)	C(31)	5051(9)	1512(8)	2494(9)	5.5(2)
C(12)	2982(8)	9662(7)	7920(7)	3.9(2)	C(32)	1176(8)	7527(6)	8859(8)	3.9(2)

续表

C(13)	839(10)	5127(7)	4307(9)	5.6(3)	C(33)	4141(10)	3123(7)	3781(9)	5.6(2)
C(14)	1745(9)	6472(8)	3322(9)	5.9(3)	C(34)	2519(10)	3711(7)	1642(10)	6.4(3)
C(15)	3301(9)	3866(7)	8001(11)	6.3(3)	C(35)	3100(10)	9301(7)	3239(10)	6.1(3)

表2 键长(Å)
Tab. 2 Bond Lengths (Å)

O(1) - C(1)	1.481(9)	O(21) - C(21)	1.461(9)
O(1) - C(4)	1.473(7)	O(21) - C(24)	1.484(10)
O(2) - C(12)	1.287(11)	O(22) - C(32)	1.310(11)
O(3) - C(12)	1.232(11)	O(23) - C(32)	1.211(11)
C(1) - C(2)	1.530(9)	C(21) - C(22)	1.531(12)
C(1) - C(5)	1.587(11)	C(21) - C(25)	1.618(10)
C(1) - C(8)	1.556(11)	C(21) - C(28)	1.555(11)
C(2) - C(3)	1.530(12)	C(22) - C(23)	1.531(10)
C(3) - C(4)	1.526(13)	C(23) - C(24)	1.554(13)
C(3) - C(11)	1.551(14)	C(23) - C(31)	1.536(12)
C(4) - C(14)	1.554(11)	C(24) - C(34)	1.506(13)
C(4) - C(13)	1.549(13)	C(24) - C(33)	1.523(11)
C(5) - G(12)	1.515(14)	C(25) - C(32)	1.525(13)
C(5) - C(6)	1.548(11)	C(25) - C(26)	1.549(14)
C(6) - C(7)	1.521(14)	C(26) - C(27)	1.558(13)
C(7) - C(8)	1.551(11)	C(27) - C(28)	1.554(10)
C(8) - C(9)	1.539(12)	C(28) - C(29)	1.568(11)
C(9) - C(10)	1.545(12)	C(29) - C(30)	1.532(11)
C(9) - C(15)	1.506(13)	C(29) - C(35)	1.538(13)
C(10) - C(11)	1.516(12)	C(30) - C(31)	1.559(15)

表3 键角(°)
Tab. 3 Bond Angles (deg.)

C(1) - O(1) - C(4)	109.7(5)	C(21) - O(21) - C(24)	109.5(6)
O(1) - C(1) - C(2)	104.8(5)	O(21) - C(21) - C(22)	106.0(6)
O(1) - C(1) - C(5)	110.3(6)	O(21) - C(21) - C(25)	111.3(6)
O(1) - C(1) - C(8)	108.3(6)	O(21) - C(21) - C(28)	108.9(8)
C(2) - C(1) - C(5)	113.0(7)	C(22) - C(21) - C(25)	112.3(6)
C(2) - C(1) - C(8)	115.4(7)	C(22) - C(21) - C(28)	114.9(7)
C(5) - C(1) - C(8)	109.4(5)	C(25) - C(21) - C(28)	103.4(6)
C(1) - C(2) - C(3)	103.7(7)	C(21) - C(22) - C(23)	102.9(6)
C(2) - C(3) - C(4)	101.8(7)	C(22) - C(23) - C(24)	101.0(6)
C(2) - C(3) - C(11)	110.8(8)	C(22) - C(23) - C(31)	113.9(8)
C(4) - C(3) - C(11)	116.3(8)	C(24) - C(23) - C(31)	115.7(7)
C(13) - C(4) - C(14)	108.9(6)	C(33) - C(24) - C(34)	111.6(8)

参 考 文 献

- [1] 广东省植物研究所, 植物学报, 18(1976), 4, 287
[2] 杨峻山等, 药学学报, 18(1983), 3, 191
[3] 贺存恒等, 药学学报, 17(1982), 8, 597

Study on the Crystal Structure of Sinenofuranic Acid

Shi Kailiang* Bai Chang Huang Shenghua Shi Lei

Abstract

Sinenofuranal is a new sesquiterpene isolated from *Aquilaria Sinensis*(Lour.) Gilg. The structure was determined by means of X-ray crystallography through its oxidized product, sinenofuranic acid. The crystal belongs to the monoclinic system, space group $P2_1$, with $a=9.240(2)$, $b=14.545(2)$, $c=11.254(2)\text{\AA}$, $\beta=109.89(2)^\circ$, $Z=4$ and $D_c=1.180\text{ gcm}^{-3}$. Intensities were collected on Enraf-Nonius CAD4 four-circle diffractometer with $\text{MoK}\alpha$ radiation. The structure was solved by the direct method using MULTAN 80 and refined by the full matrix least square method. Final R factor is 0.056 for all 2178 observed data.

Keywords natural product, crystal structure, sinenofuranic acid

* Department of Chemistry