

刺果苏木(*Caesalpinia cristal*)化学 成分的研究*

李瑞声 周开宏 龙康侯

(化学系)

摘 要

从中国北部湾采集的刺果苏木 (*Caesalpinia cristal*) 中分离得到 4 个结晶化合物, 通过 IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, MS 以及元素分析等手段鉴定了它们的结构。本文报道 (D)-4-O-甲基-肌-肌醇和 24,26-甲基- 3β -羟基-5-烯胆甾醇。前者是一种新化合物。

关键词 刺果苏木, 肌醇单甲醚

1 结果讨论

刺果苏木又叫芒果钉。我们在中国北部湾采集样品, 经化学分离, 先后得到 4 个物质, 其中 (D)-4-O-甲基-肌-肌醇 (Ca-4) 是一种新化合物。另外, 还分离到 *Aplysterol* 及其衍生物, 以及 2 个未鉴定结构的化合物。本文讨论 (D)-4-O-甲基-肌-肌醇 (Ca-4) 和 *Aplysterol* (Ca-2)。

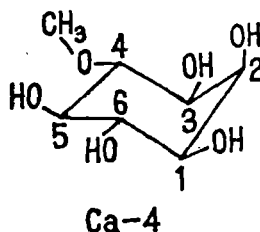
1.1 (D)-4-O-甲基-肌-肌醇 ((D)-4-O-methyl-myoinositol) (Ca-4)

Ca-4 是 50% 丙酮-乙醇冲洗出的一个棱柱形透明晶体, $m.p. 185.5 \sim 186.5^\circ\text{C}$ (甲醇),

$[\alpha]_D^{25} + 62.2$ (c.1.10, H_2O)。波谱及其他分析方法分析结果推定其结构为 (D)-4-O-基-肌-肌醇。

1.1.1 分子式的确定 在 Ca-4 的 FAB 源质谱中, 除 m/e 93、185、277、369、416、553、645 为甘油的特征峰外 (甘油的聚合峰 $n \times M+1$), 还有 m/e 195、287、379、471、

563、655 等离子峰。这些峰比甘油特征峰分别大 10 个单位, 由此可推测 $M+1$ 峰是 195, Ca-4 的分子量是 194。经元素分析, 推定它的分子式是 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$ 。质谱的部分峰数据为: m/e 、195 ($M^+ + 1$)、287 ($M^+ + 92^a + 1$)、379 ($M^+ + 92 \times 2 + 1$)、471 ($M^+ + 92 \times 3$



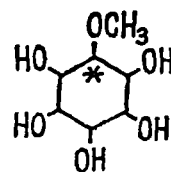
本文1989年4月17日收到

●由中山大学生物学系张超常副教授鉴定种属

+1)、563($M^+ + 92 \times 4 + 1$)、389($2 \times M^+ + 1$)、481($2 \times M^+ + 92 + 1$)、573($2 \times M^+ + 92 \times 2 + 1$)、665($2 \times M^+ + 92 \times 3 + 1$)、583($3 \times M^+ + 1$) (a : 92为底物甘油的分子量)。

1.1.2 结构式的确定 IR· $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \cdot \text{cm}^{-1}$, 3340强宽峰, 1120强峰, 说明有羟基存在。2940, 2850, 1370吸收峰表明甲基存在。 ^{13}C NMR($\text{D}_2\text{O}/\text{TMS}$, δ ppm)中60.0651(q)指出甲基是连氧甲基 $\text{CH}_3\text{O}-$, 此外, 还有6个连氧次甲基 $\text{>CHO}-$, 峰值分别是70.304(d)、71.063(d)、71.929(d)、72.146(d)、72.579(d)、83.189(d)。 ^1H NMR($\text{D}_2\text{O}/\text{TMS} \cdot \delta$ ppm)中3.58~3.98多重峰($\text{>CHO}-$), 进一步证明多个 $\text{>CHO}-$ 基团的存在。因此, 从Ca-4的分子式为 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$ 可推断 $\text{CH}_3\text{O}-$ 中的O和6个 $\text{>CHO}-$ 中的1个O是公用的, 即存在甲基醚 $\text{CH}_3\text{O}-\text{CH}<\text{O}$ 。从Ca-4的

分子式可知, 分子的不饱和度为1, 波谱数据也表明分子中没有双键, 所以分子应是一个环状化合物。归纳上述分析, Ca-4的结构可能是肌醇单甲醚(见右式):



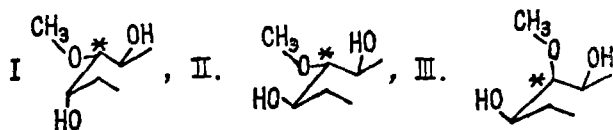
1.1.3 构型的确定 如表1所示, 在肌醇甲醚中, 当 $\text{CH}_3\text{O}-$ 以 e 键联结六员环, 邻位 $-\text{OH}$ 基一个是 e 键, 一个是 a 键时, 标有“C*”的碳在 ^{13}C NMR中的化学位移 δ 约在80.30 ppm, 当两个 $-\text{OH}$ 基都是 e 键时, 因为 e 键 $-\text{OH}$ 基相对于 a 键 $-\text{OH}$ 基屏蔽作用要小, 所以C*在82.40ppm左右产生共振; 如果C*上的 $\text{CH}_3\text{O}-$ 基直接用 a 键相联, 尽管邻位 $-\text{OH}$ 基都是 e 键, C*仍发生在较高场(78.00ppm)共振。显然, 邻位的 $-\text{OH}$ 基以 a 键相联时, C*的 δ 值将更小。

表1 肌醇单甲醚中 $\text{CH}_3\text{O}-$ 基以及相邻碳 ^{13}C NMR的 δ (ppm)⁽¹⁾

Tab.1 ^{13}C NMR δ (ppm) of methoxy in the monomethyl ether of inositol and carbon of ortho-position

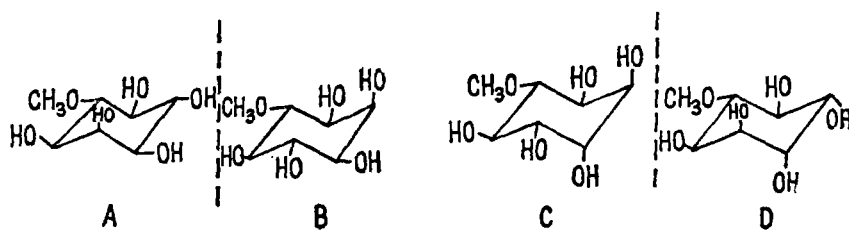
已知化合物名称	具有结构片断	^{13}C NMR δ ppm ^{b)}		结论 ^{a)}
		$\text{CH}_3\text{O}-$	$\text{>C}^*\text{HO}-$	
D-1-O-methyl-myoinositol	I	56.90	80.50	当 $\text{CH}_3\text{O}-$ 为 e 键, 相邻 $-\text{OH}$ 一个为 e , 一个为 a 键时, C*的化学位移在80.30左右
1,3-Di-O-methyl-myoinositol		57.40	80.40	
1,4-Di-O-methyl-myoinositol		56.70	80.30	
L-2-O-methyl-chiroinositol		56.80	80.10	
1,4-Di-O-methyl-myoinositol	II	59.70	82.20	当 $\text{CH}_3\text{O}-$ 为 e 键, 相邻 $-\text{OH}$ 都是 e 键时, C*的 ^{13}C NMR化学位移在82.40左右
D-3-O-methyl-chiroinositol		59.40	82.50	
1,2-Di-O-methyl-myoinositol	III	61.50	78.10	当 CH_3O 为 a 键时, 相邻两个 $-\text{OH}$ 都为 e 键时, C*的 ^{13}C NMR化学位移在78.00ppm左右

a)从文献所提供的数据总结归纳得出; b)溶剂 CS_2 , 内标 CS_2 , 所有数据转换为TMS为内标



化合物Ca-4的4位碳上的 δ 值为83.198ppm, 由此可推定, Ca-4具有CH₃O-为e键, 相邻2个-OH也是e键的结构片断。

由于Ca-4化合物具有手性($[\alpha]_D^{25} + 62.2$), 所以, 2位和6位上的-OH基不可能同时为a键或者e键, 否则分子内将有一个对称镜面, 不会具有光学活性。此外, 1位上的-OH基有e键或a键的两种可能, 这样Ca-4具有下面4种结构可能:



其中A和B、C和D分别是对映体, 在不考虑绝对构型时, 其相对构型只有B和C两个可能。B和C的差别只在于C₁上的-OH基是a键还是e键而已。

一般甲基醚的肌醇中a键-OH基上的碳在¹³C NMR, δ 值在68.00~70.00ppm之间, 而e键-OH基则在71.00~73.00ppm之间⁽²⁾, 由于Ca-4的¹³C NMR (见表2)中只有1个属于a键的-OH基的共振峰(70.304 ppm)亦被C₂占去, 剩下的 δ 值都在71.00~73.00ppm的范围内, 也就是说, C₁上的-OH基应当取e键, 即Ca-4的相对构型是B式。

表 2 Ca-4 ¹³C NMR数据

Tab.2 Data of ¹³C NMR for Ca-4

碳号	δ (ppm)
1,3,5,6	71.063, 71.929, 72.146, 72.579
2	70.304
4	83.198
7	60.065

Ca-4的母体是肌-肌醇, 按常规命名, 为(D)-4-O-甲基-肌-肌醇[(D)-4-O-methyl-myoinositol]。

文献[2]记载的相同化合物的m.p.为167~168℃, $[\alpha]_D^{25} + 5.5$ (c.11.20, H₂O), 与本实验结果偏差太大, 因此, 有理由认为文献记载是改造合成物, 其结构推导可能有错误, 可能不是同一物质。经X-射线单晶衍射实验, 证明了Ca-4的相对构型, 其分子透视图如图1所示:

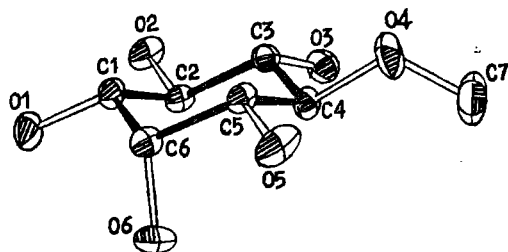
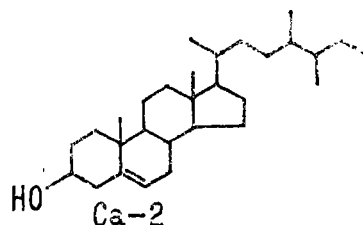


图1 Ca-4 的分子透视图
Fig.1 Stereoscopic illustration of the Ca-4 molecule

1.2 24,26-二甲基-胆甾-5-烯-3 β -酮 (Aplysterol, Ca-2)

30%丙酮-石油醚冲洗出的一个白色针状晶体, $m \cdot p$: 132~134 $^{\circ}\text{C}$ (乙酸乙酯-甲醇), 分子量414.3879, 分子式 $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}$, 不饱和度为5. 波谱数据推出 Ca-2 是 24,26-二甲基-胆甾-5-烯-3 β -酮. 该化合物早期^[3]从海绵(Sponges) [Aplysina (= Verongia) acerophoba] 中分离得到, 故曾定名为 Aplysterol. 本文报道的是从植物草药刺果苏木分离得到.

IR: $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \cdot \text{cm}^{-1}$: 3400, 1050(OH), 1640(C=C); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3/TMS)(δppm): 5.32(1H, br-d CH=C), 3.54(1H, m, CH-OH), 10.05(3H, s, 19-H₃), 0.678(3H, s 18-H₃); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3/TMS)(δppm): 140.763, 121.585(C=C), 71.636(>CH-OH). 这些波谱数据指出 Ca-2 具有 3 β -OH, 5-en 甾核的结构^[4~6]. MS(m/e , %) 271.2044 (20), 255.2108(67), 231.1749(15), 213.1619 (31) 进一步说明甾核的存在. 因 Ca-2 的不饱和度为5, 除去甾核外, 其支链应为饱和支链, 进一步将 Ca-2 波谱数与 Aplysterol 数据对比, 基本一致, 证明 Ca-2 为 24,26-二甲基-3 β -羟基-5-烯胆甾醇^[4].



2 实验部分

2.1 仪器

核磁共振仪: JEOL 公司 FX-90Q 核磁共振仪; 红外光谱: 美国 NICOLET 公司 5DX-FT-IR 光谱仪; 质谱: 英国 VG 公司 IAB-HS 型质谱仪; 旋光仪: P-E241 型旋光仪; 元素分析: 美国 PERKIN-ELMER 公司, 240C 型元素分析仪. 熔点测定用毛细管法, 未校正.

2.2 提取与分离

在中国北部湾采集 1kg 干的刺果苏木, 用 95% 乙醇冷抽提 4 次得墨绿色溶液, 浓缩后得 250g 黑色粘稠物. 拌入 100~140 目硅胶, 风干, 装入硅胶柱, 依次用石油醚(60~90 $^{\circ}\text{C}$)-丙酮-甲醇溶剂逐增大极性冲洗, 先后得到 Ca-2, Ca-4 及 Ca-1, Ca-2.

2.2.1 Ca-2 30%丙酮-石油醚冲洗出一个绿色针状晶体, 用乙酸乙酯-甲醇重结晶得白色针状结晶体, 含量占干刺果苏木样品0.1%。

2.2.2 Ca-4 50%丙酮-甲醇冲洗出一个黄色块状晶体, 甲醇重结晶得棱柱形透明晶体。含量为干样品0.2%。

IR· $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ · cm^{-1} : 3340, 2940, 2910, 2850, 1450, 1370, 1140, 1120, 1070;

^1H NMR($\text{D}_2\text{O}/\text{TMS}$) (δ ppm): 3.58~3.98(m), 4.762; ^{13}C NMR ($\text{D}_2\text{O}/\text{TMS}$) (δ ppm): 83.189(d), 72.579(d), 72.146(d), 71.929(d), 71.063(d), 70.304(d), 60.065(g); MS(m/e): 见1.1节。

参 考 文 献

- [1] Dougols E Dorman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 92(1970),1351
- [2] a) Buckingham J et al., (Chapman and Hall) *Dictionary of Organic Compounds*, fifth ed. Vol.4, New York, London, Toronto, 3903, M-02178
b) Anderson A B et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 74(1952),1479
c) Foxall C D et al., *J. Chem. Soc.*, 1963,5573
d) Suami T et al., *Bull. Chem. Soc., JPN.*, 47(1974),1731
- [3] Luca P De, *Tetrahedron*, 24(1968),5831
- [4] Luca PD e et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 21(1973), 825
- [5] Jackman L M, *Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, 2ed., London, New York, 1956, 55
- [6] Kobayoshi M, *Chem. Pharm. Bull.*, 27 (1979), 8, 1951

Studies on the Chemical Constituents of *Caesalpinia cristal*

Li Ruisheng* Zhou Kaihong Long Kanghou

Abstract

Four crystalline compounds were isolated from *Caesalpinia cristal*. By means of IR, MS, ^1H NMR, ^{13}C NMR spectroscopic and other chemical methods, two of them were identified as (D)-4-O-methyl-inositol and aplysterol. The former is a new compound.

Keywords *Caesalpinia cristal*, monomethyl ether of inositol

• Department of Chemistry