

文章编号:1671-6833(2012)06-0096-04

# 苦皮素 B 的 NMR 数据解析及其化学结构

赵天增<sup>1</sup>, 张海艳<sup>1</sup>, 董建军<sup>1</sup>, 李倩<sup>1</sup>, 吴鸣建<sup>2</sup>

(1. 河南省科学院 天然产物重点实验室, 河南 郑州 450002; 2. 郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘 要:** 用 NMR 数据解析方法对  $\beta$ -二氢沉香呋喃多醇酯类化合物苦皮素 B (angulatin B) 的结构进行研究. 应用  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  MNR、DEPT 一维 NMR 技术和  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY、HSQC、HMBC 二维 NMR 技术对苦皮素 B 进行检测. 苦皮素 B 所有的  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR 数据得到了详细解析和全归属, 并采用 HMBC 技术对文献中与苦皮素 B 化学结构相关的错误报道进行了修正. 为  $\beta$ -二氢沉香呋喃多醇酯类化合物酯取代基位置的确定提供了可靠的 NMR 数据解析方法和依据.

**关键词:** NMR; 归属; HMBC; 苦皮素 B

中图分类号: O641 文献标志码: A doi:10.3969/j.issn.1671-6833.2012.06.023

## 0 引言

苦皮素 B<sup>[1-2]</sup> (angulatin B) 是从杀虫植物苦皮藤 (*Celastrus Angulatus* Maxim) 根皮中分离得到的对昆虫具有麻醉活性的主要化合物. 最近, 笔者在对其 NMR 数据作进一步解析时, 发现文献 [1-2] 报道的苦皮素 B 化学结构有错误; 同时发现文献 [3] 和文献 [4] 报道  $1\beta, 6\alpha, 8\beta$ -三乙酰氧基- $2\beta, 15$ -二异丁乙酰氧基- $9\alpha$ -( $\beta$ -呋喃甲酰氧基)- $4\alpha$ -羟基- $\beta$ -二氢沉香呋喃与文献 [1-2] 报道的苦皮素 B 的  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  MNR 数据一致 (见表 1), 二者应为 1 个化合物, 但其化学结构均有错误.

## 1 实验部分

所有 NMR 实验均在 Bruker DPX 400 型核磁共振仪上进行.  $^1\text{H}$  NMR 的工作频率为 400 MHz,  $^{13}\text{C}$  NMR 的工作频率为 100.577 MHz, 以 DMSO- $d_6$  为溶剂. 使用 5 mm NMR 探头, NMR 实验在室温下进行.  $^1\text{H}$  NMR 的谱宽为 8 000 Hz, 数据点为 32 000, 弛豫延迟为 1 s.  $^{13}\text{C}$  NMR 的谱宽为 25 000 Hz, 数据点为 32 000, 弛豫延迟为 2 s. 二维谱均采用正检测探头.

红外 IR 用 Testscan Shimadzu FTIR 8000 series HYPER 红外光谱分析仪.

收稿日期: 2012-07-11; 修订日期: 2012-09-11

基金项目: 河南省重大科技攻关计划资助项目 (112101310600); 河南省省院科技合作项目 (102106000026)

作者简介: 赵天增 (1941-), 河南郑州人, 河南省科学院教授, 博士生导师, 主要从事天然产物化学和核磁共振波谱解析, E-mail: tianzeng\_zhao@163.com.

表 1 苦皮素 B 相关文献报道 NMR 数据  
( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz/H)<sup>a</sup>

Tab.1 NMR data of angulatin B from related literature

No	$\delta_{\text{H}}$ <sup>[3-4]</sup>	J/Hz <sup>[3-4]</sup>	$\delta_{\text{C}}$ <sup>[3-4]</sup>	DEPT <sup>[3-4]</sup>
1	5.55d	3.0	70.8	CH
2	5.54m	—	68.1	CH
3	1.96-2.27m	—	42.2	CH <sub>2</sub>
4	—	—	70.0	C
5	—	—	91.5	C
6	6.24s	—	75.6	CH
7	2.36d	2.5	53.1	CH
8	5.26d	2.5	76.2	CH
9	5.58s	—	71.6	CH
10	—	—	54.1	C
11	—	—	83.5	C
12	1.57s	—	30.0	CH <sub>3</sub>
13	1.61s	—	25.5	CH <sub>3</sub>
14	1.49s	—	24.6	CH <sub>3</sub>
15a	4.77d	13.0	65.5	CH <sub>2</sub>
15b	4.89d	13.0		
OAC-1	C=O	—	169.6****	C
1'	1.65s	—	20.5	CH <sub>3</sub>
OAC-2	C=O	—	169.7****	C
1'	2.09s*	—	21.1***	CH <sub>3</sub>
OAC-6	C=O	—	169.5	C
1'	2.11s*	—	21.4***	CH <sub>3</sub>
	C=O	—	175.7	C
1'	2.66m	—	34.0	CH
OiBu-8	2'	1.25d**	7.0	CH <sub>3</sub>
		1.25d**	7.0	CH <sub>3</sub>
	C=O	—	176.8	C
1'	2.74m	—	34.2	CH
OiBu-15	2'	1.26d**	7.0	CH <sub>3</sub>
		1.26d**	7.0	CH <sub>3</sub>
	C=O	—	161.4	C
2'	8.00m	—	148.5	CH
OFu	3'	—	118.4	C
	4'	6.73m	109.6	CH
	5'	7.43m	143.8	CH

注: 1. a 对文献中一些错误进行了修正; 2. \*, \*\*, \*\*\*, \*\*\*\* 归属可互换.

质谱 EI-MS 用 Waters 公司 Auto-spec-Ulti-maETOF spectrometer 型质谱仪测定。

苦皮藤 2007 年 9 月采自河南淅川,经河南农业大学朱长山教授鉴定。

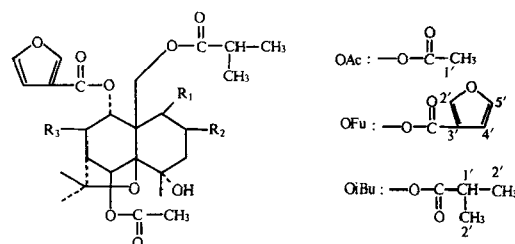
分离流程如下:河南淅川产苦皮藤根皮 1 kg, 6 倍量苯回流提取 3 次,滤液合并,回收溶剂至浸膏状。取此浸膏用硅胶柱色谱分离,用石油醚-乙酸乙酯(体积比为 10:1 ~ 7:3)溶剂体系进行梯度洗脱,每 250 mL 收集 1 份,合并相同馏分。第 54 份经制备纯化,得苦皮素 B(25 mg)。

## 2 结果与讨论

文献[1-4]报道的苦皮素 B 以及相关的化学结构如图 1 所示。文献[1-2]报道的苦皮素 B 与文献[3-4]报道的相应化合物的化学结构为 1,修正后本文报道的苦皮素 B 的化学结构为 2。

一般情况下,该类化合物 1、2、6、8、9、15 位酯取代基位置的确定采用 2DNMR HMBC 技术<sup>[5-7]</sup>(不同酯羰基与 1、2、6、8、9、15 位氢的远程相

关),既方便又可靠。笔者采用 HMBC 技术对文献中与苦皮素 B 化学结构相关的错误报道进行了修正。对于文献中有关苦皮素 B 正确的化学结构推导部分本文不再涉及。



1.  $R_1 = R_3 = \text{OAc}, R_2 = \text{OiBu}$

2.  $R_1 = R_2 = \text{OAc}, R_3 = \text{OiBu}$

图 1 与苦皮素 B 相关的化学结构

Fig. 1 The related structure of angulatin B

文献[1-2]报道的苦皮素 B、文献[3]和文献[4]报道的相应化合物<sup>1</sup>H 和<sup>13</sup>C NMR 数据未见系统解析报道。为了修正其错误的化学结构,笔者对苦皮素 B 的<sup>1</sup>H 和<sup>13</sup>C NMR 数据进行了详细解析(见表 2、表 3)。由表 2、表 3 可以看出, $\delta_{\text{H}}$  5.56,

表 2 苦皮素 B 的<sup>1</sup>HNMR 数据解析(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)

Tab. 2 <sup>1</sup>H NMR data analysis of angulatin B

No	$\delta_{\text{H}}$	J / Hz	<sup>1</sup> H- <sup>1</sup> H COSY	NOESY
1	5.56d	3.6	5.54(H-2)	—
2	5.54m	—	1.98(H-3a), 2.21(H-3b), 5.56(H-1)	—
3a	1.98dd	2.4, 15.2	2.21(H-3b), 5.54(H-2)	—
3b	2.21dd	3.7, 15.2	1.98(H-3a), 5.54(H-2)	—
6	6.24s	—	—	1.48(H-14), 2.37(H-7), 4.77(H-15a), 5.58(H-9)
7	2.37d	2.9	5.37(H-8)	1.56(H-12), 6.24(H-6)
8	5.27d	2.9	2.37(H-7)	1.61(H-13)
9	5.58s	—	—	4.77(H-15a), 4.89(H-15b), 6.24(H-6)
12	1.56s	—	—	2.37(H-7)
13	1.61s	—	—	5.27(H-8)
14	1.48s	—	—	6.24(H-6)
15a	4.77d	12.7	4.89(H-15b)	5.58(H-9), 6.24(H-6)
15b	4.89d	12.7	4.77(H-15a)	5.58(H-9), 6.24(H-6)
OAc-1	1.64s	—	—	—
OAc-2	2.08s*	—	—	—
OAc-6	2.11s*	—	—	—
OiBu-8 1'	2.66sept	7.0	1.25[OiBu-8(2')]	—
2'	1.25d**	7.0	2.66[OiBu-8(1')]	—
	1.25d**	7.0	2.66[OiBu-8(1')]	—
OiBu-15 1'	2.75sept	7.0	1.25, 1.26[OiBu-15(2')]	—
2'	1.25d**	7.0	2.75[OiBu-15(1')]	—
	1.26d**	7.0	2.75[OiBu-15(1')]	—
OFu 2'	8.00 brd	—	6.71[OFu(4')], 7.43[OFu(5')]	—
4'	6.71brd	—	7.43[OFu(5')], 8.00[OFu(2')]	—
5'	7.43dd	—	6.71[OFu(4')], 8.00[OFu(2')]	—

注:\*, \*\* 归属可互换。

表 3 苦皮素 B 的  $^{13}\text{C}$ NMR 数据解析 ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)Tab. 3  $^{13}\text{C}$  NMR data analysis of angulatin B

No	$\delta_{\text{C}}$	DEPT	HSQC( $\delta_{\text{H}}$ )	HMBC( $\delta_{\text{H}}$ )
1	70.63	CH	5.56	1.98(H-3a), 4.77(H-15a)
2	67.96	CH	5.54	1.98(H-3a)
3	42.00	$\text{CH}_2$	1.98, 2.21	1.48(H-14)
4	69.84	C	—	1.48(H-14), 1.98(H-3a), 2.21(H-3b), 5.54(H-2)
5	91.33	C	—	1.48(H-14), 1.98(H-3a), 2.37(H-7), 4.77(H-15a), 4.89(H-15b), 5.58(H-9), 6.24(H-6)
6	75.39	CH	6.24	2.37(H-7), 5.27(H-8)
7	52.97	CH	2.37	1.56(H-12), 1.61(H-13), 5.58(H-9), 6.24(H-6)
8	76.05	CH	5.27	2.37(H-7), 5.58(H-9), 6.24(H-6)
9	71.44	CH	5.58	2.37(H-7), 4.77(H-15a), 4.89(H-15b), 5.27(H-8)
10	53.87	C	—	4.77(H-15a), 4.89(H-15b), 5.27(H-8), 5.54(H-2), 5.56(H-1), 5.58(H-9), 6.24(H-6)
11	83.44	C	—	1.56(H-12), 1.61(H-13), 6.24(H-6)
12	29.59	$\text{CH}_3$	1.56	1.61(H-13)
13	25.45	$\text{CH}_3$	1.61	1.56(H-12)
14	24.47	$\text{CH}_3$	1.48	1.98(H-3a), 2.21(H-3b)
15	65.45	$\text{CH}_2$	4.77, 4.89	5.54(H-1), 5.58(H-9)
OAC-1 C=O	169.66*	C	—	1.64[OAC-1(1')], 5.56(H-1)
1'	20.55	$\text{CH}_3$	1.64	
OAC-2 C=O	169.79*	C	—	2.08[OAC-2(1')], 5.54(H-2)
2'	21.12**	$\text{CH}_3$	2.08	
OAC-6 C=O	169.54	C	—	2.11[OAC-6(1')], 6.24(H-6)
1'	21.48**	$\text{CH}_3$	2.11	
OiBu-8 C=O	175.74	C	—	1.25[OiBu-8(2')], 2.66[OiBu-8(1')], 5.27(H-8)
1'	33.95	CH	2.66	1.25[OiBu-8(2')]
2'	18.73	$\text{CH}_3$	1.25	2.66[OiBu-8(1')]
	18.89	$\text{CH}_3$	1.25	2.66[OiBu-8(1')]
OiBu-15 C=O	176.90	C	—	1.25, 1.26[OiBu-15(2')], 2.75[OiBu-15(1')], 4.77(H-15a), 4.89(H-15b)
1'	34.10	CH	2.75	1.25, 1.26[OiBu-15(2')]
2'	19.00	$\text{CH}_3$	1.25	2.75[OiBu-15(1')]
	19.06	$\text{CH}_3$	1.26	2.75[OiBu-15(1')]
OFu C=O	160.91	C	—	5.58(H-9), 6.71[OFu(4')]
2'	148.99	CH	8.00	6.71[OFu(4')], 7.43[OFu(5')]
3'	117.81	C	—	6.71[OFu(4')], 7.43[OFu(5')], 8.00[OFu(2')]
4'	109.69	CH	6.71	7.43[OFu(5')], 8.00[OFu(2')]
5'	144.00	CH	7.43	6.71[OFu(4')], 8.00[OFu(2')]

注: \*, \*\* 归属可互换.

5.54, 6.24, 5.27, 5.58, 4.77 和 4.89 分别归属为苦皮素 B 1, 2, 6, 8, 9, 15a 和 15b 位  $^1\text{H}$  NMR 化学位移, 苦皮素 B 的 6 个酯羰基  $\delta_{\text{C}}$  169.66, 169.79, 169.54, 175.74, 160.91, 176.90 HMBC 分别与  $\delta_{\text{H}}$  5.56, 5.54, 6.24, 5.27, 5.58, 4.77 和 4.89 相关(图 2). 因此, 苦皮素 B 的 6 个酯取代基位置得到明确确定. 文献 [1-4] 的错误为

2, 8 位酯取代基位置定错了, 其原因均是根据质谱中异丁基麦氏重排 1 位几率没有 2 位大<sup>[8]</sup>, 确定异丁基的位置不可靠. 根据苦皮素 B 的 2DNMR HMBC 数据, 其化学结构应修正为 2.

IR  $\nu_{\text{max}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3557, 2980, 2931, 1743, 1574, 1510, 1377, 1243; EI MS  $m/z$ : 679, 634, 606, 575, 564, 546, 531, 504, 426, 192(40), 95

(100), 43(96).

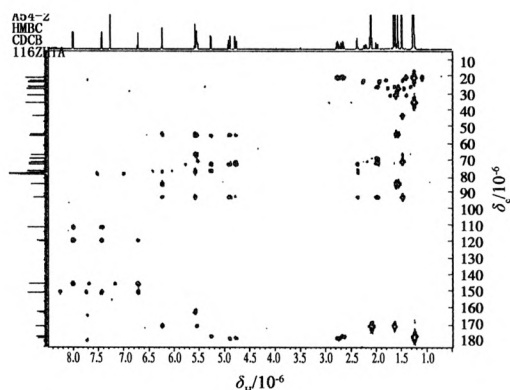


图2 苦皮素 B 的 HMBC 谱

Fig. 2 The HMBC spectrum of angulatin B

### 3 结论

苦皮素 B 是一种在杀虫植物苦皮藤中广泛存在的对昆虫具有麻醉活性的主要化合物. 因此,对该化合物的 NMR 数据解析具有重要的作用. 作者对苦皮素 B 进行 $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  NMR、DEPT 一维 NMR 技术和 $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  COSY、HSQC、HMBC 二维 NMR 技术检测,并对其所有的 $^1\text{H}$ 和 $^{13}\text{C}$  NMR 数据进行了详细解析和全归属,为 $\beta$ -二氢沉香呋喃多醇酯类化合物酯取代基位置的确定提供了可靠的 NMR 数据解析方法和依据,也为该类化合物

的深入研究和应用提供了重要的结构信息.

### 参考文献:

- [1] 秦海林,赵天增,尚玉俊,等. 苦皮藤根皮的 $^1\text{H}$ NMR 指纹图谱解析[J]. 药学学报, 2001, 36(6): 462 - 466.
- [2] QIN Hai-lin, ZHAO Tian-zeng, SHANG Yu-jun. A new sesquiterpene from *Celastrus angulatus*[J]. Chin Chem Lett, 1999, 10(10): 825 - 826.
- [3] 涂永强,陈耀祖,吴大刚,等. 南蛇藤倍半萜成分研究[J]. 化学学报, 1991, 49: 1014 - 1017.
- [4] TU Yong-qiang, WU Da-gang, ZHOU Jie, et al. Sesquiterpenoids from two species of celastraceae[J]. Phytochemistry, 1992, 3(4): 1281 - 1283.
- [5] 方起程,赵天增,秦海林. 天然药物化学研究[M]. 北京:中国协和医科大学出版社, 2006: 28 - 54.
- [6] 陈玲,张海艳,赵天增,等. 苦皮藤素Ⅲ和苦皮藤素 XIX 的 NMR 数据解析[J]. 河南科学, 2010(8): 925 - 930.
- [7] 陈玉方,吴鸣建,张海艳,等. 苦皮素 G 和苦皮素 J 的 NMR 数据解析[J]. 河南科学, 2010(1): 33 - 37.
- [8] TU Yong-qing, WU Da-gang, ZHOU Jie, et al. Bioactive sesquiterpene polyol esters from *Euonymus bungeanus*[J]. J Nat Prod, 1990, 53(3): 603 - 608.

### NMR Study on Angulatin B

ZHAO Tian-zeng<sup>1</sup>, ZHANG Hai-yan<sup>1</sup>, DONG Jian-jun<sup>1</sup>, LI Qian<sup>1</sup>, WU Ming-jian<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Natural Products, Henan Academy of Science, Zhengzhou 450002, China; 2. School of Chemical and Energy Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Angulatin B, which is a sesquiterpene polyol ester, was studied using the NMR data analysis method and was detected through 1D ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR and DEPT) and 2D NMR ( $^1\text{H}$  -  $^1\text{H}$  COSY, HSQC, and HMBC) techniques. The results show that the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra are completely analyzed and assigned and its structure in the literature is corrected by HMBC technique. This research provided NMR data analysis method and evidences for the identification of sesquiterpene polyol esters.

**Key words:** NMR; assignment; HMBC; angulatin B