مقاله پژوهشی

مجله دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، جلد دوم، شماره (۲،۳) بهار، تابستان و پائیز ۱۳۷۰

همبستگی جابجائی ناجور هسته (NMR دوبعدی) ^{13}C - ^{1}H, α-2 هیدروکسی آلانتولاکتن از گیاه Pulicaria undulata C.A. Mey

دکترعبدالحسین روستائیان* - دکتر زهره حبیبی
مرکز تحقیقات شیمیائی، آزمایشگاه فیتوشیمی، دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران.

خلاصه

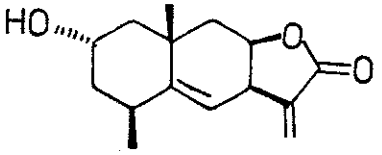
اخیراً ساختمانهای ملکولی یکسری سزکوئی ترپن لاکتن استخراج شده‌از گیاه پولیکاریا اوندولاتا راگزارش نمودیم (۱).

لاکتن‌های مذکور از فراکسیون‌های دی اتیل اتر - پترولیوم اتر به نسبت ۱ : ۳ با بکارگیری انواع تکنیک‌های کروماتوگرافی از جمله (RP8 , MeoH - H_2O , 13:7 HPLC) استخراج شدند.

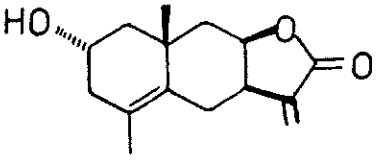
در نتیجه سه ایدسمنولید (Eudesmanolide) ۱ - ۳، یک گواینولید (Guaianolide) ۴، نور -گواینولید (nor - guaianolide) ۵ سویدوگواینولید ۶ وگزانتنولید (Xanthanolide) ۷، استخراج شدند. یکی از ایدسمنولیدها بنام ۲α - هیدروکسی آلانتولاکتن بعنوان ماده اصلی در میان سزکوئی ترپن لاکتن‌های فوق بشمار می‌رود.

از آنجائیکه این نوع لاکتن‌ها اثرات بیولوژیکی جالب توجهی از خود نشان داده‌اند، تصمیم گرفتیم یک تجزیه و تحلیل کامل در مورد طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته پروتون، کربن - ۱۳ و همبستگی جابجائی ناجور هسته (NMR - دوبعدی) ^{13}C - ^{1}H , ۲α - هیدروکسی آلانتولاکتن را برای اولین بار به رشته تحریر درآوریم.

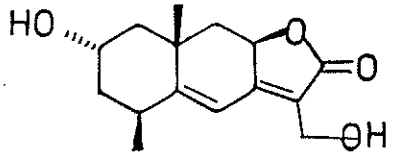
در این پژوهش استریو شیمی ۲ - C، ۷ - C، ۸ - C بوسیله تکنیک NOESY تعیین گردید. همچنین مشخص شد که ۷- H و ۸ - H در موقعیت α و ۲ - H در موقعیت قرار دارند.



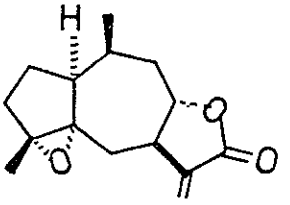
1



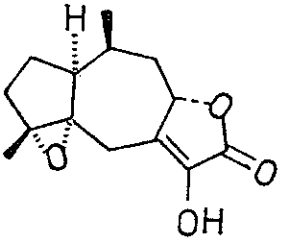
2



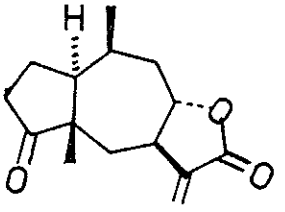
3



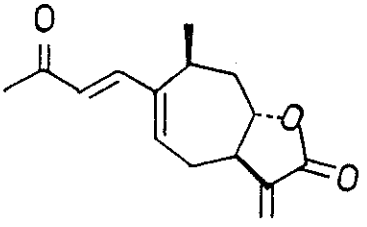
4



5



6



مقدمه

جنس پولیکار یا در قبیلهٔ اینوله (Inuleae) جای گرفته است (۲). از نقطه نظر شیمیائی این جنس ناهمگن و همانطورکه قبلاً اشاره نمودیم (۳ و ۱)، بعضی از گونه‌ها حاوی دی ترپن از جمله P. gnaphalodes (Vent.) Boiss (۴)، برخی حاوی مشتقات کاریوفیلن (۷ - ۵) و بعضی گونه‌ها حاوی سزکوئی‌ترپن لاکتن می‌باشند (۸).

پولیکاریا اوندولاتا (P. undulata) قبلاً بررسی شده و فقط مشتقات تیمول و فلاون در سال ۱۹۸۸ از آن گزارش شده بود (۹)، تا اینکه اخیراً در بررسی‌های دقیق‌تر موفق به استخراج تعداد قابل ملاحظه‌ای سزکوئی ترپن لاکتن از آن شدیم (۱). از میان سزکوئی‌ترپن لاکتن‌ها به ۲α- هیدروکسی آلانتولاکتن برخورد کردیم که اولین بار از یک گونه Inula استخراج شده بود (۱۰). داده‌های اسپکتروسکوپی لاکتن مذکور بطور ناقص گزارش شده و اکنون ما در این مقاله علاوه بر تجزیه و تحلیل ^{13}C - NMR , ^{1}H - NMR به ذکر همبستگی جابجائی ناجور هسته، رزونانس مغناطیسی هسته دو بعدی، ^{13}C -^{1}H سزکوئی ترپن لاکتن مذکور که یک نوع ایدسمنولید می‌باشد، می‌پردازیم.

بخش تجربی

الف) عصاره‌گیری :

قسمتهای هوائی گیاه P. undulata به وزن ۵۰۰ گرم را کاملاً خرد کرده و جهت استخراج ترپنوئیدها، در مخلوطی از حلال دی اتیل اتر - پترولیوم اتر - متانول به نسبت ۱:۱:۱ قرار میدهیم. پس از ۲۴ ساعت آن را با استفاده از قیف بوخنر و پمپ خلاء صاف می‌نمائیم. محلول زیر صافی را جهت خارج نمودن حلال‌ها تحت خلاء و دمای حداکثر ۵۰ درجه سانتی‌گراد با دستگاه Rotavapor قرار می‌دهیم تا اینکه کاملاً تغلیظ شده و عصارهٔ مواد بصورت شیرهٔ غلیظی درآید. در مرحله بعد، جهت جدا نمودن چربی‌ها و ترکیبات اشباع با زنجیرهای بلند به عصارهٔ حاصل کمی متانول می‌افزائیم تا حتی‌المقدور در آن حل گردد و سپس به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۵°C - قرار می‌دهیم. در این هنگام چربی‌ها و هیدروکربورهای سنگین رسوب کرده و میتوان توسط صافی، که بهتر است پارچه‌ای باشد آنها را از محلول جدا نموده و با کمی متانول سرد که قبلاً به همین منظور در فریزر چند ساعتی نگهداری شده بود، شستشو می‌دهیم. محلول زیر صافی را مجدداً جهت خارج نمودن حلال (متانول) تحت خلاء با دستگاه Rotavapor قرار داده تا تغلیظ گردد. عصارهٔ حاصل جهت کروماتوگرافی ستونی و بدست آوردن فراکسیونها آماده است.

ب) کروماتوگرافی ستونی (CC):

به عصارهٔ حاصل مقداری پودر سیلیکاژل مخصوص کروماتوگرافی ستونی و مقداری اتر اضافه نموده و عمل تبخیر را تا خشک شدن کامل ادامه می‌دهیم. بدین ترتیب عصاره بطور یکنواخت جذب سیلیکاژل شده و پودر زرد تیره - قهوه‌ای بدست می‌آید. علت انتخاب اتر پائین بودن نقطه جوش آن است و این عمل را معمولاً با سایر حلالها بخصوص متانول، توصیه نمی‌کنیم. قبل از منتقل نمودن پودر مذکور به ستون کروماتوگرافی بهتر است آنرا از بالن بر روی کاغذ صافی ریخته و با اسپاتول نسبتاً پهن، گلوله‌های کوچک را کاملاً نرم نموده و در مجاورت هوا خشک نمائیم. جهت آماده کردن ستون کروماتوگرافی ابتدا مقداری سیلیکاژل مخصوص ستون را با پترولیوم اتر در بشری مخلوط نموده و ضمن بهم زدن بتدریج مخلوط را به داخل ستون می ریزیم و به ستون ضربات ملایمی می‌زنیم تا حباب‌های هوا خارج گردند. پس از اطمینان از یکنواختی ستون و عدم فضای خالی، مخلوط پودر سیلیکاژل و عصاره را به ستون وارد می‌کنیم. مشخصات سیلیکاژل ستون در این آزمایش :

Kieselgel 60, 0. 063 - 0.200 mm (70 - 230mesh ASTM)

می‌باشد.

برای جداسازی مواد طبیعی موجود در عصاره که دارای پلاریته‌های متفاوت می‌باشند، لازم است که پلاریتهٔ حلال شستشو دهندهٔ ستون به تدریج تغییر کند. بدین منظور همانطور که با پترولیوم اتر شروع نمودیم، قطبیت حلال را با افزودن مقادیر مشخصی از دی اتیل اتر افزایش می‌دهیم و جهت ایجاد پلاریته‌های بالاتر پس از بدست آوردن فراکسیونهائی از صد در صد اتر، از افزایش تدریجی متانول استفاده نموده و در انتها برای شستشوی کامل ستون، که هیچ ماده‌ای درون ستون جذب سیلیکاژل نماند، از صددرصد متانول استفاده می‌کنیم.

ج) بررسی فراکسیونها: بکارگیری TLC و PTLC

ابتدا از هر فراکسیون از طریق کروماتوگرافی لایه نازک، با استفاده از Kieselgel 60 F_{254}, DC - Alufolien با ضخامت ۰/۲mm اطلاعاتی کسب نموده و فراکسیونهای مشابه را روی هم ریخته تا بدینوسیله از تعداد فراکسیونها کاسته شود. فراکسیونهائی که از این راه، زیر لامپ UV یا با اسپری نمودن بوسیله سولفات سریم (حل شده در محلول ۲ نرمال اسید سولفوریک) جالب بنظر برسند، بطریقهٔ PTLC جداسازی می‌شوند. همچنین بوسیلهٔ TLC پلاریته هر فراکسیون نیز مشخص می‌گردد. سپس از صفحات شیشه‌ای به ابعاد ۲۰ × ۲۰ سانتی‌متر و ضخامت ۰/۷۵ میلیمتر سیلیکاژل، جهت جداسازی کمی، از تانک‌های مخصوص که قبلاً درون آن ۱۰۰ میلی لیتر مخلوطی از حلالها که قبلاً پلاریتهٔ آن تعیین شده بود، ریخته‌ایم، استفاده نمودیم.

از مواد به ظاهر جداسازی شده، ابتدا طیف‌های ^1H - NMR تهیه نموده و بدین ترتیب مشخص گردید که تعدادی سزکوئی ترپن لاکتون در فراکسیونهای اتر - پترول اتر به نسبت ۱ : ۳ موجود بوده‌اند. البته از طیف‌های ^1H - NMR به طور وضوح مخلوطی از مواد مشاهده می‌شد زیرا روش کروماتوگرافی لایه نازک قادر به جداسازی کامل و خالص نمودن مواد نشده بود. از اینرو ناگزیر برای خالص نمودن این مواد طبیعی از HPLC استفاده گردید.

HPLC : دستگاه knauer High Pressure Liquid Chromatography با دتکتور UV مورد استفاده قرار گرفت. نوع ستون RP8 و حلال مخلوطی از متانول آب به نسبت ۱۳ : ۷ با سرعت ۳ml در دقیقه بوده و زمان بازدارندگی (Rt) برای سزکوئی ترپن لاکتن مورد نظر یعنی ۲α- هیدروکسی آلانتولاکتون ۷/۵ دقیقه می‌باشد.

از پانصد گرم گیاه بکار گرفته شده، مقدار ۱۰۰mg از ترکیب مذکور بدست آمده، که جهت تهیه طیف‌های ^1H-NMR, NMR NMR, ^{13}C - NMR دو بعدی بکار گرفته شد.

نتیجه و بحث

رزونانس مغناطیسی هسته پروتون :

در میدان پائین طیف ^1H - NMR، δ6.21 ppm δ5.66ppm دو سیگنال هر کدام بصورت دوتائی پهن (dbr.) با ثابت جفت شدن $j_{7,13}$ = 2(Hz) مشاهده میشود که مربوط به کوپلاژ آلیلیک بین پروتونهای ۱۳ و ۱۳′ با H -۷ است. پهن‌شدگی این سیگنالها نیز می‌تواند مربوط به کوپل جمینال دو پروتون ۱۳ و ۱۳′ باشد. این دو سیگنال همواره نشان دهندهٔ وجود α- متیلن - لاکتن در ساختمان مورد نظر می‌باشند.

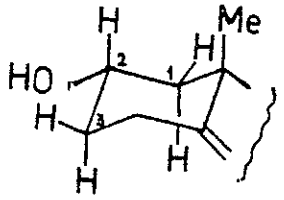
با استفاده از تکنیک حذف کوپلاژ اسپین، مشخص گردید این سیگنالها به هنگام متشعشع نمودن H -۷ با جابجائی شیمیایی δ3.63 ppm بصورت یکتائی پهن (sbr.) ظاهر می‌شوند.

شکل ظاهری H -۷ چهاربار دوتائی (dddd) بوده که به علت کوپل با H -۸ ، H -۶ ، H -۱۳ و H -۱۳′ با ثابت‌های جفت شدن $j_{7,8}$ = 5(Hz) ،$j_{6,7}$ = 4(Hz) ،$j_{7,13}$ = 2(Hz) و $j_{7,13}$= 2(Hz) می‌باشند. کوچک بودن ثابت جفت شدن بین پروتونهای ۷ و ۸ نشان می‌دهد که هر دو بایستی در موقعیت α باشند و بنابراین حلقه لاکتونی نیز باید کانفیگوراسیون سیس داشته باشد.

با استفاده از تکنیک حذف کوپلاژاسپین، مشخص گردید که شکل سیگنال H -۷ با تابش دهی سیگنال H -۸ در δ4.82ppm تغییر می‌کند و خود این سیگنال یعنی H -۸ که بصورت سه بار دوتائی (ddd) است مشخص میکند که علاوه بر کوپل با H -۷ با دو پروتون دیگر یعنی H -۹α و H-۹β کوپل نموده است. به عبارت دیگر روی موقعیت ۹ استخلافی دیده نمی‌شود. ثابت‌های جفت شدن پروتونهای ۸α و ۹α برابر ۴ هرتز و ۸α و ۹β برابر ۲/۵ هرتز می‌باشد و کوچکی آن میتواند موید آلفا - اکواتوریال برای H -۸ باشد از آنجائیکه مسیر بیوجنز در سزکوئی ترپن لاکتن‌ها یا به عبارتی حلقه‌زائی فارنزیل پیروفسفات به طریقی است که این اتصال، C-۱۱ - C-۷، همیشه موقعیت β را دارا می‌باشد، پس حلقه - لاکتن بصورت سیس و β خواهد بود. این موضوع با بکارگیری تکنیک NOESY تائید شد. یعنی اثر هسته‌ای اورهازربین H-۷ و H-۸، (٪۹) و H -۹α (٪۵) مشاهده شد.

در δ ۵/۲۵ppm یک دوتائی با $j_{6,7}$ = 4(Hz) مشاهده می‌شود که مربوط به پروتون اولفینی یعنی H -۶ بوده که با پروتون مجاورش H -۷α کوپل نموده و بصورت دوتائی ظاهر شده است. دلیل این مدعا بکارگیری از تکنیک حذف کوپلاژاسپین است که نشان میدهداین سیگنال با تابش‌دهی H-۷ به یک یکتائی (s) تبدیل میگردد.

در δ4.19ppm سیگنالی بصورت چهار بار دوتائی (dddd) وجود دارد که جابجائی شیمیائی آن نشان میدهد این پروتون به اتم کربنی متصل است که آن اتم کربن، اکسیژن نیز حمل میکند. با استفاده از اسپکترومتر جرمی با قدرت جداکنندگی بالا و فرمول خام ماده ($C_{15}H_{20}O_3$) اتم کربن مذکور بایستی حامل گروه هیدروکسیل بوده و چهاربار دوتائی شدن آن مربوط به کوپلاژهائی است که با چهار پروتون مجاور داشته است. بدین ترتیب سیگنال مورد نظر مربوط به ۲- H بوده که با H-۱، H-۱α ، H-۱β و H-۳β ، H-3α کوپل‌نموده است. ثابت‌های جفت شدن $j_{1\beta,2\beta}=3(Hz), j_{1\alpha,2\beta}=10(Hz)$ $j_{2\beta,3\alpha}=10(Hz), j_{2\beta,3\beta}=3(Hz)$ می‌باشند. بزرگ بودن اندازه $j_{1\alpha,2\beta}$ و $j_{2\beta,3\alpha}$ نشان دهندهٔ وضعیت β - اکسیال برای ۲- H می‌باشد. به زبان دیگر گروه OH در موضع α- اکواتوریال قرار دارد.



سیگنال ۲- H پس از تابش دهی پروتونها در δ۱/۹۵، δ۱/۴۷ و δ۱/۰۹ppm تغییر میکند. این جابجائی‌های شیمیائی بایستی مربوط به پروتونهای ۱' و ۱ - H و ۳' و ۳ - H باشند. استریوشیمی ۲ - C با بکارگیری تکنیک NOESY مورد تائید قرار گرفت. اثر هسته‌ای اورهازربین ۲ - H و ۱۴ - H (٪۴) مشاهده شد.

رزونانس مغناطیسی هسته کربن ۱۳ :

در طیف ^{13}C - NMR به جز سه سیگنال مربوط به $CDCl_3$ بعنوان حلال، بطور وضوح پانزده سیگنال مربوط به پانزده اتم کربن مشاهده میشود. این سیگنالها مربوط به دو گروه متیل (methyl)، چهار گروه متیلن (methylene)، سه گروه متین (methine)، یک گروه کربنیل، (carbenyl)، یک گروه کربونیل (carbonyl) یک کربن نوع چهارم (quaternary) و سه اتم کربن نوع سوم (tert.) میباشند.

در پائین‌ترین میدان یعنی δ۱۷۰/۲۵ppm یک یکتائی مربوط به گروه کربونیل مشاهده می‌شود در میدانهای δ۱۳۹/۲۸ppm و δ۱۴۶/۶۷ppm دو یکتائی مربوط به ۵- C و ۱۱- C ظاهر شده که با استفاده از قواعد شولری میتوان مشخص نمود که سیگنال ۱۴۶/۶۷ppm مربوط به ۵- C و سیگنال ۱۳۹/۲۸ متعلق به ۱۱- C میباشد. ۱۳- C نیز که اولفینی بوده، با حمل کردن دو پروتون بصورت سه تائی (t) در δ۱۲۲/۰۷ نمایان گشته است. کربن دیگری که در ناحیه اولفینی ظاهر شده ۶- C می‌باشد که با حمل کردن یک پروتون بصورت دوتائی (d) مشخص می‌گردد.

در میدان بالاتر در δ75.68 ppm و δ63.00ppm دو دوتائی متعلق به ۸- C و ۲- C مشاهده می‌شود. با استفاده از NMR دو بعدی ^{13}C - ^{1}H مشخص گردید که سیگنال δ75.68ppm متعلق به ۸- C و سیگنال δ63.00ppm مربوط به ۲- C می‌باشد.

سه سیگنال سه تائی (t) در δ۵۰/۱۱ ۴۲/۲۸ δ و δ۴۱/۵۴ مشاهده می‌شوند که به ترتیب بایستی مربوط به ۱- C، ۳- C و ۹- C باشند. با استفاده از NMR دوبعدی این موضوع تائید گردید.

همچنین دو دوتائی با جابجائی شیمیائی δ۳۹/۳۸ و δ۳۸/۳۷ براساس تکنیک یاد شده، به ترتیب مربوط به ۷- C و ۴- C می‌باشند.

یک سیگنال یکتائی (s) درمیدان نسبتاً بالا ۳۳/۴۶ppm بایستی مربوط به ۱۰- C باشد زیرا این کربن نوع چهارم (quaternary) بوده و پروتونی حمل نمی‌کند و بالاخره به دو سیگنال چهارتائی (q) برمی‌خوریم که بدون استفاده از NMR دوبعدی مشکل میتوان تعیین نمود که کدام مربوط به ۱۴- C و کدام مربوط به ۱۵- C است، بنابراین با استفاده از تکنیک مذکور مشخص شد که ۱۴- C در δ۲۹/۴۹ ppm و ۱۵- C در δ۲۸/۲۳ppm نمایان گشته‌اند (جدول ۱ و شکل ۱)

تفسیر طیف NMR دوبعدی :

با استفاده از این تکنیک یعنی همبستگی بین طیف ^{1}H - NMR و ^{13}C- NMR میتوان اطلاعات مفیدی در مورد جابجائی شیمیائی پروتونها و یا کربنهائی که مکان دقیق آنها مشخص نیست و یا به آن مشکوک هستیم بدست آورد. طیف

^{13}C - NMR در محور افقی و ^{1}H - NMR در محور عمودی طیف دو بعدی قرار گرفته و با توجه به اینکه در طیف ^{1}H - NMR کوشش شد کلیه سیگنالها مشخص گردند، میتوان با ارتباط دادن این طیف با طیف ^{13}C - NMR کلیه سیگنالهای پیشنهادی را تائید و یا تصحیح نمود.

در بالاترین میدان در طیف ^{13}C - NMR که در محور افقی قرار گرفته، سیگنالی با جابجائی شیمیائی ۲۳/۲۸ ppm δ بصورت یک چهارتائی (q) مشاهده میشود، دقیقاً در زیر این سیگنال خطی کوتاه بصورت عمودی دیده می‌شود وقتی از وسط این خط بطرف سمت چپ پیش رویم، به سیگنال دوتائی (d) در طیف ^{1}H - NMR برمی‌خوریم. این دوتائی همان H-۱۵ با جابجائی ۱/۱۷ppm δ می‌باشد بنابراین شک نداریم که سیگنال ۲۳/۲۸ مربوط به C-۱۵ است (شکل ۲).

سیگنال بعدی در طیف ^{13}C - NMR با جابجائی شیمیائی ۲۹/۴۹ ppm δ بصورت چهارتائی (q) یک گروه متیل را مشخص میکند. در زیر این سیگنال نیز خط عمودی کوتاهی مشاهده میشود. مجدداً اگر از وسط این خط بطرف چپ طیف حرکت کنیم به سیگنال H-۱۴ که بصورت یکتائی (s) است با جابجائی شیمیائی ۱/۲۹ δ در طیف ^{1}H - NMR برخورد میکنیم که این همبستگی بطور دقیق بیانگر جابجائی شیمیائی ۲۹/۴۹ppm δ برای C-۱۴ می‌باشد.

سومین سیگنال در میدان بالای طیف ^{13}C -NMR یک یکتائی با جابجائی شیمیائی ۳۳/۴۶ ppm δ می باشد که در زیر این سیگنال برخلاف دو سیگنال یاد شده، خط عمودی کوتاه دیده نمی‌شود، این بدان معنی است که این اتم کربن با پروتونی در ارتباط نیست یا به عبارت دیگر بایستی در چنین میدانی یک کربن نوع چهارم داشته باشیم. با در نظر گرفتن ساختمان مولکولی این سیگنال باید مربوط به C-۱۰ باشد.

سیگنال سه‌تائی در میدان ۴۱/۵۴ ppm δ با پروتونهای H - ۳α و H - ۳β در ارتباط است و این بدان معنی است که دو پروتون بصورت جمینال به C -۳ متصل هستند و سه‌تائی بعدی در میدان ۴۲/۲۸ δ مربوط به کربن - ۹ که به صورت متیلن است بوده، زیرا با پروتونهای H - ۹α و H - ۹β مرتبط می‌باشد.

سومین سه‌تائی در میدان ۵۰/۱۱ ppm δ با H - ۱α و H - ۱β همبستگی داشته و بدین ترتیب این سیگنال متعلق به C - ۱ خواهد بود.

در ۶۳/۰۰ppm δ یک سیگنال بصورت دوتائی دیده می‌شود که با H -۲ در ارتباط است و از آنجائیکه C -۲ یک گروه هیدروکسی نیز حمل می‌کند اولاً مقداری دی شیلد شده و ثانیاً بصورت دوتائی در آمده است.

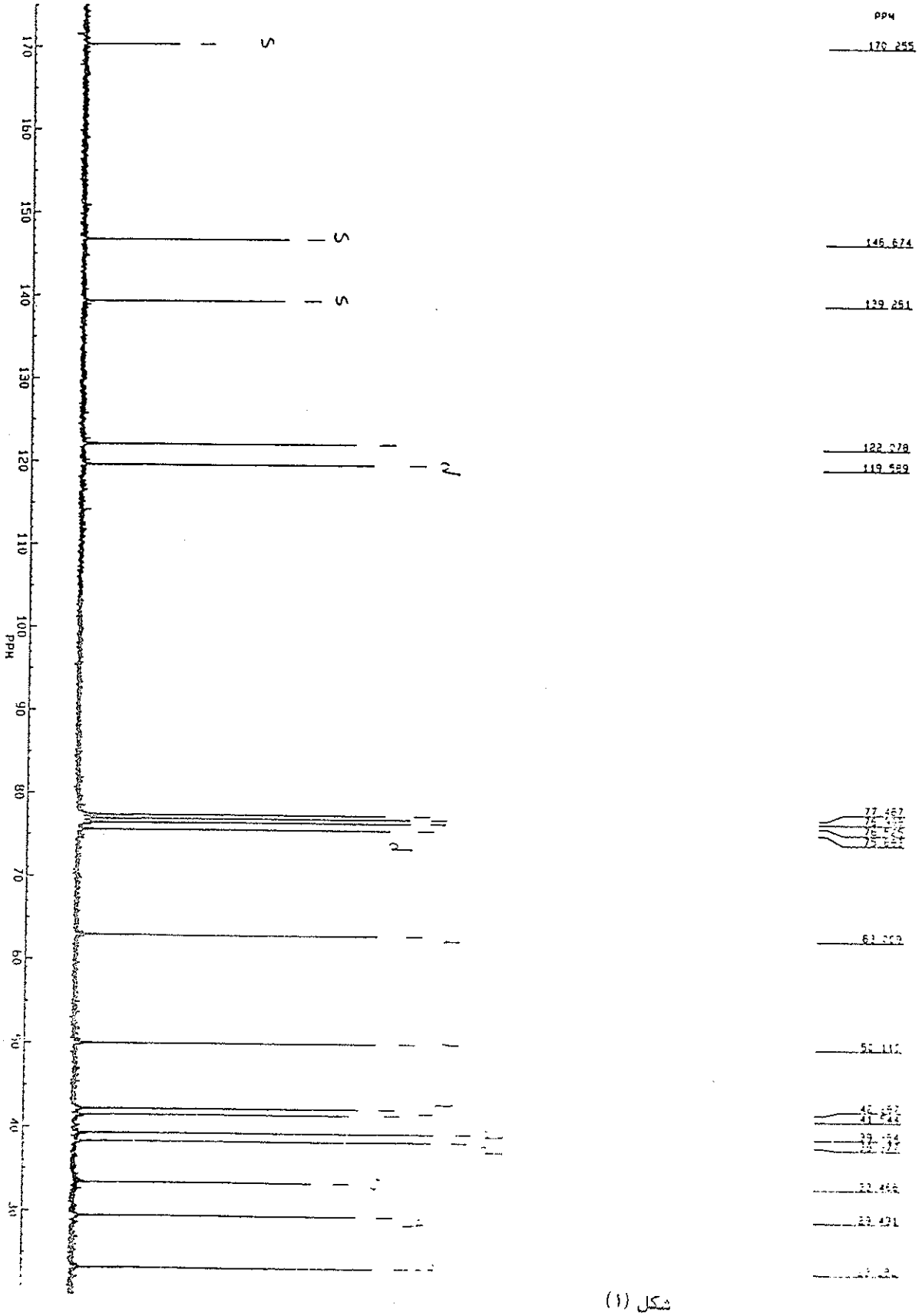
دوتائی دیگر در میدان ۷۵/۶۸ ppm δ با H -۸ مرتبط است و بدین ترتیب C -۸ مشخص میگردد.

در میدان نسبتاً پائین ۱۱۹/۵۸ ppm δ دوتائی دیگری مشاهده می‌شود که بایستی مربوط به C -۶ که کربن اولفینی است، باشد.

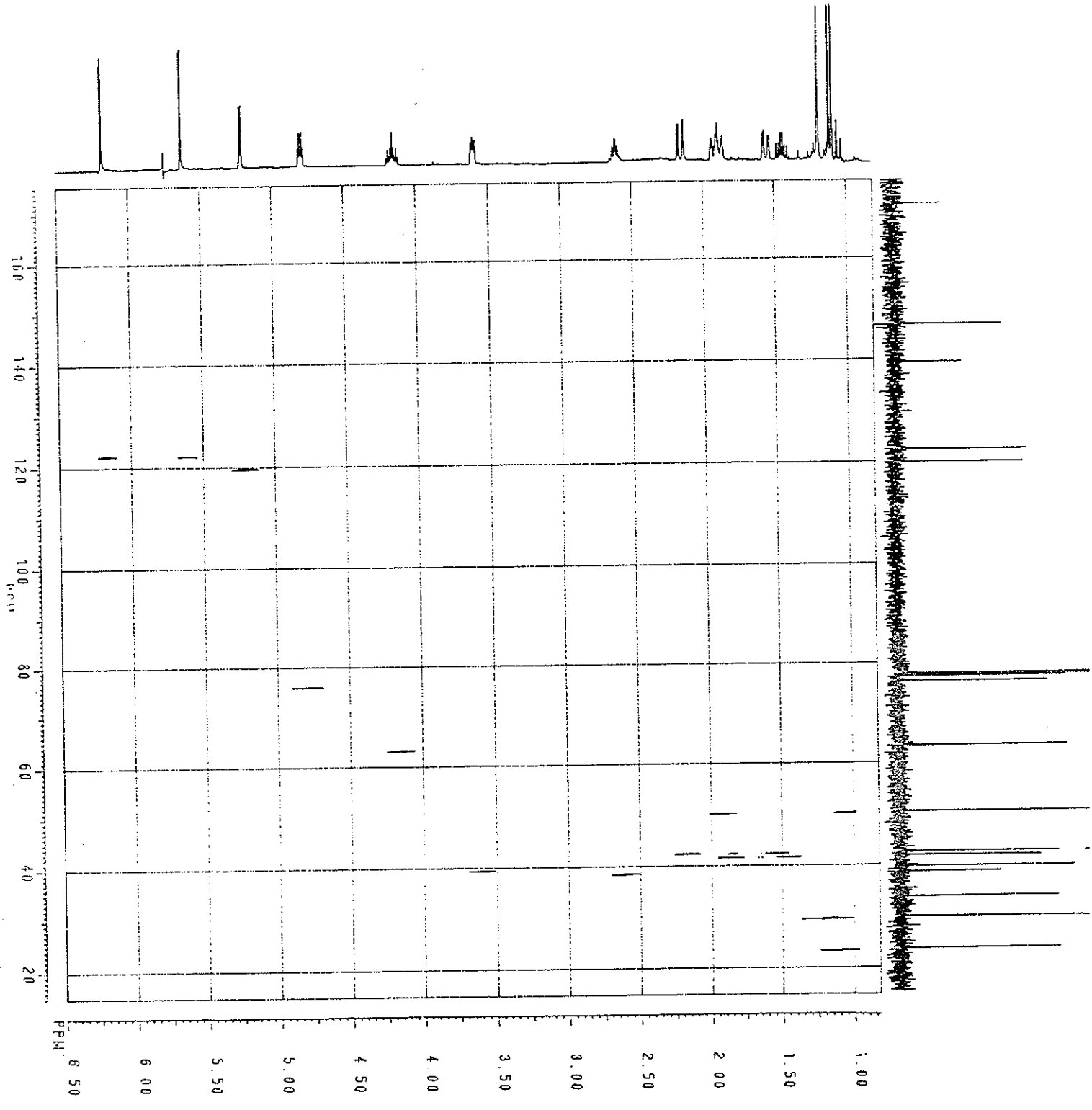
رزونانس ۱۲۲/۰۷ ppm δ بصورت سه تائی ظاهر شده و با ارتباطی که با H -۱۳ و H -۱۳' دارد متعلق به C -۱۳ می‌باشد.

در میدان پائین‌تر (اولفین) دو یکتائی مشاهده میشود که چون با پروتونی ارتباط ندارند باید مربوط به C -۵ و C -۱۱ باشند که با استفاده از تکنیک NMR دوبعدی کربن - پروتون نمیتوان مشخص نمود که کدامیک مربوط به C -۵ و کدام مربوط به C -۱۱ است. لکن همانطور که قبلاً اشاره شد با استفاده از قواعد شولری میتوان مشخص نمود که سیگنال ۱۴۶/۶۷ppm δ مربوط به C -۵ و سیگنال ۱۳۹/۲۸ppm δ متعلق به C -۱۱ می‌باشد.

تشکر و سپاسگزاری : از آقای دکتر J. Jakupovic انستیتو شیمی آلی دانشگاه صنعتی برلین بخاطر طیف‌های NMR تشکر می‌کنیم. همچنین از آقای مهندس ولی الله مظفریان از موسسه تحقیقات جنگلها و مراتع بخاطر جمع‌آوری و شناسائی گیاه پولیکار یا کمال تشکر و سپاسگزاری را داریم.


PPM
170.255
146.674
139.251
122.278
119.989
77.467
74.
76.
75.
61.
55.
46.
41.
39.
37.
33.466
33.431
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30

شکل (۱)


PPM
6.50
6.00
5.50
5.00
4.50
4.00
3.50
3.00
2.50
2.00
1.50
1.00
20
40
60
80
100
120
140
160

شکل (۲)

جدول ۱ - داده‌های ^{13}C - NMR ، α۲- هیدروکسی آلانتولاکتن
($CDCl_3$, 100. 6MHz, -δValues)

C	δ
۱	۵۰/۱۱ t
۲	۶۳/۰۰ d
۳	۴۱/۵۴ t
۴	۳۸/۳۷ d
۵	۱۴۶/۶۷ s
۶	۱۱۹/۵۸ d
۷	۳۹/۳۸ d
۸	۷۵/۶۸ d
۹	۴۲/۲۸ t
۱۰	۳۳/۴۶ s
۱۱	۱۳۹/۲۸ s
۱۲	۱۷۰/۲۵ s
۱۳	۱۲۲/۰۷ t
۱۴	۲۹/۴۹ q
۱۵	۲۳/۲۸ q

منابع

1. Rustaiyan, A.;Habibi, Z.; Saberi, M. and Jakupovic, J. Phytochemistry 1991, 30, 2405.
2. Anderberg, A.A. Can. J. Botany 1989, 67, 2277.
3. Rustaiyan , A.; Habibi , Z. and Zdero , C. Phytochemistry 1990, 29, 985.
4. Rustaiyan, A.; Simozar, E.; Ahmadi, A.; Grenz, M. and Bohlmann, F. phytochemistry 1981, 20, 2772.
5. Bohlmann, F.; Zdero, C. Phytochemistry 1989, 20, 2529.
6. San Feliciano, A.; Medarde, M.; Gordaliza, M.;Del Olmo, E.; Miguel del Corral , J.M. Phytochemistry 1989, 38, 2717.
7. Bohlmann, F.; Ahmed, M.; Jakupovic, J. Phytochemistry 1989, 21, 1659.
8. Bohlmann, F.; Knoll, K.H. and El - Emary , N.A. Phytochemistry 1979, 18, 1231.
9. Metwally , M.; Dawider, A.A. and Metwally, S. Chem Pharm. Bull. 1988, 34, 378.
10. Bohlmann, F.; Mahanta, P.K.; Jakupovic, J.; Rastogi, R.C. and Natu, A.A. Phytochemistry 1978, 17, 1165.

Title : 2D ^{1}H -^{13}C Heteronuclear Shift Correlation Of 2α - Hydroxy Alantolactone From Pulicaria Undulata C.A. Mey

Authors : A. Rustaiyan and Z. Habibi

Address : Center for chemical Research Phytochemical Laboratory, Shahid Behesthy University, Eveen, Tehran, Iran

Abstract

We have reported recently the isolation and characterization of several sesquiterpene lactones from Pulicaria undulata (1).

The lactones were isolated from an Et_2o - Petrol (1:3) fraction by different chromatographic techniques including HPLC (RP 8, MeOH - H_2O, 13:7).

In this way three eudesmanolides 1 - 3, a guaianolide 4, a nor - guaianolide 5, as well as the pseudoguaianolide 6 and the xanthanolide 7 were isolated. One of the eudesmanolides (2α - hydroxy alantolactone), 1, was present as the main component.

Such lactones being known as biologically active substances, we have decided to describe for the first time a detailed interpretation of proton, 1H - NMR, ^{13}C - NMR and 2D ^{1}H -^{13}C - heteronuclear shift correlation spectra of 2α - hydroxy alantolactone. The stereochemistry of C - 2 , C - 7 and C - 8 was determined by the NOESY experiments, H - 7 and H - 8 are in the α configuration and H - 2 is in the β configuration.