

臭灵丹四醇的结构

李顺林 丁靖垓

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究室实验室, 昆明 650204)

THE STRUCTURE OF PTERODONTETRAOL FROM LAGGERA PTERODONTA

LI Shun-Lin, DING Jing-Kai

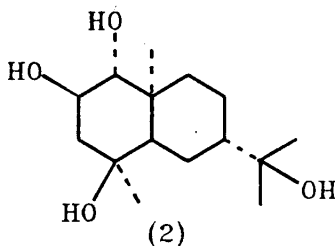
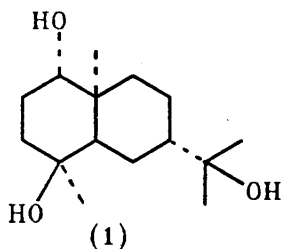
(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

关键词 四棱峰, 臭灵丹, 倍半萜, 臭灵丹四醇

Keywords *Laggera*, *L. pterodonta*, Compositae, Sesquiterpene, Pterodontetraol

臭灵丹 [*Laggera pterodonta*(DC.) Benth] 系菊科, 四棱峰属植物, 在云南民间作为抗菌消炎、清热解毒的良药, 被广泛用于治疗感冒、咽喉炎、支气管炎、疟疾等。药理活性证明具有抗肿瘤活性^[1]。为寻找其活性成分, 我们对该植物的化学成分进行了研究。前文报道了从臭灵丹中分离得到的三个倍半萜醇成分^[2]。本文报道另一个新的倍半萜醇——臭灵丹四醇的结构。

臭灵丹四醇(pterodontetraol) (2), 无色粉末, MS 给出最大质荷比 236 ($M-2H_2O$)⁺, 分子式为 $C_{15}H_{28}O_4$ 。¹³C NMR 显示该化合物与前文^[2]报道的化合物均属桉烷型倍半萜骨架。为此, 比较化合物 (2) 与已知化合物臭灵丹三醇乙(pterodontriol B) (1) 的¹³C NMR, 化合物 (1) 有 3 个羟基取代的碳峰, 2 个为 s 峰, 1 个为 d 峰, 而化合物 (2) 有 4 个羟基取代的碳峰, 2 个为 s 峰, 2 个为 d 峰。表明化合物 (2) 比化合物 (1) 多 1 个羟基取代, 并发现化合物 (2) 的 C-1, C-2, C-3 比化合物 (1) 相应地向低场位移了 5.54, 39.61, 8.71ppm, 由此判断 (1) 的 C-2 被羟基取代生成 (2)。在¹H NMR 谱中, 1 位 H 表现为 d 峰 ($J=9.24\text{Hz}$), 只有 aa 偶合才能产生 9.24Hz 的偶合常数, 因此, 2 位 H 应为 a 键, 则羟基应为 e 键, 即 α 位。综上所述, 臭灵丹四醇的化学结构鉴定为 $1\alpha, 2\beta, 4\beta, 11$ -四羟基-对映-桉烷 ($1\alpha, 2\beta, 3\beta, 11$ -tetrahydroxy-dnatio-eudesmane) (2)。



实验部分

熔点用显微熔点仪测定, 温度未校正。IR 用 Perkin-Elmer 577 分光光度计测定, 溴化钾压片。NMR 用 Bruker AM-400 型核磁共振仪测定, TMS 为内标。MS 用 Finnigan-4510 型质谱仪测定, EI, 70eV。

提取与分离 云南芒市产臭灵丹地上部分干叶 5.9kg, 用甲醇回流提取, 回收甲醇, 得抽提物 550g, 浸膏溶于水, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 正丁醇部分经正相、反相柱层析, 高效薄层析为一个斑点后, 抽干溶剂, 得到臭灵丹四醇 (2)。

臭灵丹四醇 (2) 白色粉末, 分子式: $C_{15}H_{28}O_4$; EI-MSm/z: 236 (M-2H₂O), 218, 200, 185, 165, 139, 105, 81, 59, 43; ¹H NMR δ : 6.06 (1H, br, s, OH), 5.64 (1H, br, s, OH), 5.27 (1H, br, s, OH), 5.09 (1H, br, s, OH), 4.13 (1H, m, 2 α -H), 3.61 (1H, d, J=9.24Hz, 1 β -H), 2.62 (2H, m, 3 α -H, 6 β -H), 2.38 (1H, dd, J=13.24, 3.32Hz, 3 β -H), 2.23 (1H, m, 6 α -H), 2.11 (4H, m, 5 β -H, 8 β -H, 9-H₂), 1.84 (1H, m, 7 β -H), 1.75 (1H, m, 8 α -H), 1.48 (3H, s, 12-CH₃), 1.45 (3H, s, 13-CH₃), 1.43 (3H, s, 15-CH₃), 1.28 (3H, s, 14-CH₃); ¹³C NMR 数据见表 1。

表 1 臭灵丹四醇 (2) 和臭灵丹三醇乙 (1) 的 ¹³C NMR 化学位移值

Table 1 ¹³C NMR shifts of pterodontetraol (2) and pterodontriol (1) (In C₅D₅N)

C	1	2	C	1	2
1	80.07	85.61	9	39.04	39.30
2	30.12	69.73	10	39.61	38.72
3	42.41	51.12	11	73.99	73.63
4	71.72	71.69	12	29.80	29.60
5	48.16	48.51	13	30.43	30.51
6	21.76	21.51	14	14.43	15.47
7	42.80	42.58	15	23.12	24.15
8	21.82	21.75			

参考文献

- [1] 江苏新医学院编. 中药大辞典 (下册). 上海: 上海科技出版社, 1985, 3882.
- [2] 李顺林, 丁靖培. 臭灵丹中的三个倍半萜醇. 云南植物研究, 1993, 15 (3) : 303—305.