

臭灵丹中三个新的倍半萜醇

李顺林 丁靖坤

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室,昆明 650204)

摘要 从菊科植物臭灵丹(*Laggera pterodonta*)中分离得到 3 个新的倍半萜醇,命名为臭灵丹二醇(pterodondiol)(1),臭灵丹三醇甲(pterodontriol A)(2)和臭灵丹三醇乙(pterodontriol B)(3)。其结构分别被指定为:4 β ,11-二羟基-对映-桉烷(1),2 α ,4 β ,11-三羟基-对映-桉烷(2)和 1 α ,4 β ,11-三羟基-对映-桉烷。

关键词 臭灵丹; 倍半萜醇; 桉烷

THREE NEW SESQUITERPENOLS FROM LAGGERA PTERODONTA

LI Shun-Lin, DING Jing-Kai

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming 650204)

Abstract Three new sesquiterpenols, which were named as pterodondiol, pterodontriol A and pterodontriol B, were isolated from *Laggera pterodonta* (DC.) Benth. Their structures were established to be 4 β ,11-dihydroxy-*entio*-eudesmane, 2 α ,4 β ,11-trihydroxy-*entio*-eudesmane and 1 α ,4 β ,11-trihydroxy-*entio*-eudesmane.

Key words *Laggera pterodonta*; Sesquiterpenols; Eudesmane

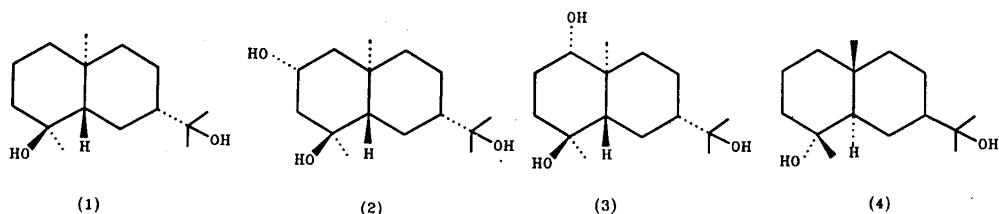
臭灵丹 [*Laggera pterodonta* (DC.) Benth] 系菊科植物, 分布于非洲热带及亚洲东南部⁽¹⁾。在云南民间, 臭灵丹作为抗菌消炎、清热解痛的良药, 被广泛用来防治感冒、咽喉炎、支气管炎、疟疾等。同时, 也作为外敷药用来治疗疥疮、肿毒、烧烫伤、毒蛇咬伤等⁽²⁾。其化学成分未见报道。为寻找其活性成分, 我们对该植物的化学成分进行了研究。从中分离和鉴定了 14 个化合物。本文报道其中的 3 个新成分。

臭灵丹二醇 (pterodondiol)(1): 无色块状结晶(丙酮), mp 105—106.5 $^{\circ}$ C, 元素分析 (Found: C, 74.83; H, 12.12; C₁₅H₂₈O₂ requires: C, 75.00, H, 11.76%), $[\alpha]_D^{22}$ 27.3(CHCl₃, c, 2.2)。 (1) 的 ¹³C NMR 谱及 DEPT 谱表明, 该化合物 15 个碳中有 4 个甲基和 1 个季碳, 这与一般的桉烷骨架相同。为此, 查阅有关文献⁽³⁾, 对比其碳谱数据, 证明(1)的确为桉烷型骨架。红外光谱在 3300cm⁻¹ 处强而宽的吸收表明分子中有一个以上的羟基, ¹H NMR 谱示有 4 个甲基单峰 [δ 0.97(s), 1.30(s), 1.45(s), 1.49(s)], ¹³C NMR 谱表明分子中存在两个叔羟基。以上证据表明, 两个羟基只能分别连接在 C-4 和 C-11 上。NOE 差谱表明 C-4 和 C-10 上的两个甲基存在 NOE 效应。因此, 两个甲基应处于环的同侧, 经与文献⁽⁴⁾ 对照, (1) 与已知化合物 crytometridiol(4) 具有相同的骨架和羟基取代位置, 仅比旋光不同。文献⁽⁴⁾ 报道, crytometridiol $[\alpha]_D^{20}$ -27(CHCl₃, c, 2.0), 而(1) $[\alpha]_D^{22}$ +27.3(CHCl₃, c, 2.2)。因而推测(1)为 crytometridiol 的对映异构体, 其化

学结构被指定为 4 β , 11-二甲基-对映-桉烷。

臭灵丹三醇甲(pterodantriol A)(2), 无色针状结晶(丙酮), mp 186—187.5 $^{\circ}$ C, 元素分析(Found: C, 69.79; H, 11.50. C₁₅H₂₈O₃ requires: C, 70.03; H, 11.03%); 红外光谱与(1)很相似。¹³C NMR 谱及 DEPT 谱与(1)比较, δ 62.22ppm 处出现一 d 峰, C-1 和 C-3 分别向低场位移了约 10ppm, 由此推断, C-2 上的一个质子被 OH 取代。¹H NMR 谱中, δ 4.19 处的质子峰表现为对称的多重峰(J=6Hz), 可看做是 C-1 和 C-3 上的质子的偶合而形成, 且均为 ae 或 ee 偶合, 因此 C-2 的质子应处于 e 键, 即 β 位, 而 OH 则处于 α 位。因此, 化合物(2)的结构被指定为 2 α , 4 β , 11-三羟基-对映-桉烷。

臭灵丹三醇乙(pterodantriol B)(3), 无色针状结晶(丙酮), mp 180—181 $^{\circ}$ C, 元素分析(Found: C, 70.33; H, 11.40; C₁₅H₂₈O₃ requires: C, 70.03; H, 11.03%); 红外光谱与(1)很相似,¹³C NMR 及 DEPT 谱与(1)比较, δ 80.07ppm 处出现一 d 峰, 同时, C-2 与 C-10 均向低场位移了约 9 和 5ppm, 由此判断 C-1 上的 1 个质子被 OH 取代。¹H NMR 谱中, δ 3.62 处的 C-1 质子被裂分成 dd 峰(J=5.1, 10.0Hz), 由构象分析可知, 该质子处于 a 键 β 位, 而 OH 应处于 α 位。由于 C-1 羟基和 C-14 甲基同处于 α 位, 两个基团在空间上很接近, 羟基对甲基产生了 γ 立体压缩效应, 使 C-14 向低场位移了约 5ppm。这与文献⁽³⁾报道相一致。进一步证明 OH 在 α 位。综上所述, 化合物(3)的结构被指定为 1 α , 4 β , 11-三羟基-对映-桉烷。



实验部分

熔点用显微熔点仪测定, 温度计未校正; 旋光用 WXG-6 型自动旋光仪测定; 紫外光谱用 UV-210A 型紫外光谱仪测定; 红外光谱用 PE-577 型红外光谱仪测定, KBr 压片; 质谱用 Finnigan-4510 型质谱仪测定, EI-70eV; ¹H NMR 和 ¹³C NMR 用 Bruker AM-400 型超导核磁共振仪测定, C₃D₈N 为溶剂, TMS 作内标。

5.9kg 臭灵丹干叶, 粉碎, 用甲醇热回流提取 4 次, 回收溶剂, 得粗膏 550g。粗膏溶于水, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取。乙酸乙酯部份回收溶剂后, 得粗膏 205g。经硅胶柱层析, 以氯仿-甲醇, 石油醚-丙酮梯度洗脱, 得臭灵丹二醇(1)35g(0.59%), 臭灵丹三醇甲(2)3.2g(0.054%), 臭灵丹三醇乙(3)1.2g(0.020%)。

臭灵丹二醇(pterodandiol)(1) 丙酮中得无色块状结晶, C₁₅H₂₈O₂, mp 105—106.5 $^{\circ}$ C, $[\alpha]_D^{25}$ 27.3(CHCl₃, c 2.2); IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3380(br, s), 2921, 1450, 1370, 1220, 1202, 1179, 1118, 1095, 940, 905, 885; ¹H NMR δ : 2.60(1H, d, J=13.3Hz, 6 β -H), 2.14(1H, dd, J=3.4, 13.3Hz, 5 β -H), 2.06(1H, m, 8 β -H), 1.93(1H, m, 3 α -H), 1.88(1H, m, 7 β -H), 1.78(1H, m, 8 α -H), 1.69(1H, dd, J=4.8, 13.0Hz, 3 β -H), 1.60(1H, m, 6 α -H), 1.52(2H, m, 2-H₂), 1.49(3H, s, 12-CH₃), 1.45(3H, s, 13-CH₃), 1.38(1H, d, J=12.3Hz, 1 β -H), 1.30(3H, s, 15-CH₃), 1.23(2H, m, 9-H₂), 1.21(1H, m, 1 α -H), 0.97(3H, s, 14-CH₃); ¹³C NMR 数据见表 1; MS m/z: 222(M⁺-H₂O), 204(M⁺-2H₂O), 189, 164, 149, 135, 123, 109, 108, 95, 81, 71, 67, 59, 55, 43, 41。

臭灵丹三醇甲(pterodantriol A)(2) 丙酮中得无色针状结晶, C₁₅H₂₈O₃, mp 186—187.5 $^{\circ}$ C, $[\alpha]_D^{25}$ 22.7(MeOH, c, 0.22); IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3550(br, s), 2928, 1460, 1380, 1359, 1215, 1164, 1070, 961, 938, 941, 840; ¹H NMR δ : 4.19(1H, m, J=6.0Hz, 2 β -H), 2.60(1H, m, 6 β -H), 2.18(1H, dd, J=3.2, 13.6Hz, 5 β -H),

2.12(2H, m, 3-H₂), 2.08(1H, m, 8β-H), 1.91(2H, m, 1-H₂), 1.89(1H, m, 7β-H), 1.79(1H, m, 8α-H), 1.60(1H, m, 6α-H), 1.50(3H, s, 12-CH₃), 1.47(3H, s, 13-CH₃), 1.38(3H, s, 15-CH₃), 1.32(2H, m, 9-H₂), 1.07(3H, s, 14-CH₃); ¹³C NMR 数据见表 1。MS m/z: 238(M⁺-H₂O), 220(M⁺-2H₂O), 205, 180, 162, 147, 122, 106, 93, 81, 67, 59, 55, 43。

臭灵丹三醇乙 (pterodontriol B)(3) 丙酮中得无色针状结晶, C₁₅H₂₈O₃, mp 181—182°C, [α]_D²¹31.8 (MeOH, c, 0.26); IR ν_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3400(br, s), 2940, 1453, 1430, 1370, 1358, 1334, 1247, 1208, 1170, 1144, 1105, 1072, 1050, 1021, 1000, 945, 908, 898。 ¹H NMR δ: 3.62(1H, dd, J=5.1, 10.0Hz, 1β-H), 2.50(1H, dd, J=3.6, 13.1Hz, 6β-H), 2.12(1H, dd, J=3.6, 13.1Hz, 5β-H), 2.03(1H, m, 3α-H), 2.01(1H, m, 8-H₂), 1.97(3H, m, 9-H₂, 3β-H), 1.83(1H, m, 7β-H), 1.82(2H, m, 2-H₂), 1.70(1H, m, 6α-H), 1.47(3H, s, 12-CH₃), 1.44(3H, s, 13-CH₃), 1.34(3H, s, 15-CH₃), 1.20(3H, s, 14-CH₃); ¹³C NMR 数据见表 1。MS m/z: 238(M⁺-H₂O), 220(M⁺-2H₂O), 205, 187, 180, 165, 162, 141, 136, 123, 103, 98, 95, 81, 67, 59。

表 1 化合物(1)、(2)和(3)的¹³C NMR 化学位移值

Table 1 ¹³C NMR data of compounds (1), (2) and (3)

C	(1)	(2)	(3)
1	42.59(t)	52.70(t)	80.07(d)
2	20.91(t)	65.72(d)	30.12(t)
3	44.45(t)	54.36(t)	39.04(t)
4	71.53(s)	72.44(s)	71.69(s)
5	49.77(d)	49.42(d)	48.16(d)
6	21.83(t)	21.68(t)	21.76(t)
7	43.15(d)	43.12	42.82
8	21.89(t)	21.82	21.82
9	42.59(t)	42.75(t)	42.41(t)
10	34.64(s)	34.37(s)	39.61(s)
11	73.75(s)	73.81(s)	73.99(s)
12	29.75(q)	29.74(q)	29.80(q)
13	30.61(q)	30.60(q)	30.43(q)
14	19.42(q)	20.47(q)	14.43(q)
15	22.86(q)	23.96(q)	23.12(q)

参 考 文 献

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志第七十五卷, 北京: 科学出版社, 1979: 46—50
- [2] 江苏新医学院编. 中药大辞典(下册). 上海科技出版社, 1985: 3882
- [3] Nancy N Gerber, Dorothy A Denney. The carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of four eudesmane. *Phytochemistry* 1977; **16**: 2025—2027
- [4] Hans Achenbach, Reiner Waibel, Ivan Addae-Mensah. Sesquiterpenes from *Carissa edulis*. *Phytochemistry* 1985; **24**: 2325—2328