

# 羊角天麻中的两个新倍半萜

刘绍华 程菊英

(广西植物研究所, 桂林 541006)

吴大刚

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

## TWO NEW SESQUITERPENES FROM DOBINEA DELAVAYI

Liu Shaehua and Chen Juying

(Guangxi Institute of Botany, Guilin 541006)

Wu Dagang

(Kunming Institute of Botany, The Academia Sinica, Kunming 650204)

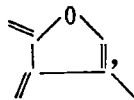
关键词 羊角天麻; 倍半萜; 羊角天麻素 I; 羊角天麻素 II

Key words *Dobinea delavayi*; sesquiterpenes; dobinin I; dobinin II

羊角天麻 (*Dobinea delavayi* Baill.) 分布于我国云南省和西喜马拉雅山区<sup>[1]</sup>, 在云南民间是用作消痈肿、抗肿瘤的有效药<sup>[2]</sup>, 其化学成分未见报道, 本文将报道从羊角天麻根部中分得的两个新倍半萜 (Dobinin I 和 Dobinin II<sup>[3-7]</sup>)。作者通过 IR、UV、EIMS、<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR、DEPT 以及 X-衍射对其结构进行了解释。

取羊角天麻根 8 kg 用 95% 乙醇在室温下浸泡 15 天, 回收乙醇后, 用石油醚萃取, 萃取部分进行硅胶柱层析, 用石油醚-乙酸乙酯系统梯度洗脱, 合并相同部分, 一部分经石油醚重结晶, 得方块状结晶 Dobinin I, 另一部分再上氧化铝柱纯化, 得无色油状化合物 Dobinin II。

Dobinin I, mp 79-81 °C (petrol), UV  $\lambda_{max}^{Et_2O/H}$  nm (long  $\epsilon$ ) 218(0.45), IR  $\nu_{max}^{KBr}$  cm<sup>-1</sup> 3120, 2910, 1720, 1710, 1650, 1635, 1555, 1450, 1410, 1360, 1350, 1315, 1245, 1230, 1200, 1160, 1135, 1080, 1070, 1040, 1010. EIMS m/z (%) 374(M<sup>+</sup>, 5), 315 (M-CH<sub>3</sub>COO, 20), 314 (M-CH<sub>3</sub>COOH, 60), 214 [M-CH<sub>3</sub>COOH, CH<sub>3</sub>CH=C(CH<sub>3</sub>)COOH, 80], 103 (



<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 1.70-1.80 (m, H-1, H-2), 4.82 [dd, J(2 $\alpha$ , 3) = 11, J(2 $\beta$ , 3) = 5 Hz, H-3], 1.74 [dd, J(5, 6 $\alpha$ ) = J(5, 6 $\beta$ ) = 5.6 Hz, H-5], 2.14 [d(br), J(6 $\alpha$ , 6 $\beta$ ) = 16 Hz, H-6 $\alpha$ ], 2.27 [d(br), J(6 $\alpha$ , 6 $\beta$ ) = 16 Hz, H-6 $\beta$ ], 2.49 [d, J(9 $\alpha$ , 9 $\beta$ ) = 16 Hz, H-9 $\alpha$ ], 2.36 [d, J(9 $\alpha$ , 9 $\beta$ ) = 16 Hz, H-9 $\beta$ ], 7.04 (s, H-11), 1.95 (s, H-13), 0.94 (s, H-14), 1.47 (s, H-15), 1.93 [d, J(18, 19) = 1.7 Hz, H-18], 6.06 [dq, J(19, 20) = 7.2, J(18, 19) = 1.7 Hz, H-19], 1.89 [d, J(19, 20) = 7.2 Hz, H-20], 1.96 (s, H-22), <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 18.2 (C-1), 25.8 (C-2), 81.5 (C-3), 87.8 (C-4), 44.6 (C-5), 38.1 (C-6), 119.4 (C-7), 149.0 (C-8), 42.5 (C-9), 35.6 (C-10), 137.2 (C-11), 115.7 (C-12), 19.7 (C-13), 8.1 (C-14), 15.7 (C-15), 167.0 (C-16), 137.4 (C-

17), 20.6 (C-18), 128.3 (C-19), 17.4 (C-20), 170.0 (C-21), 22.8 (C-21)。

Dobinin I, oil, IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$

$\text{cm}^{-1}$  3470, 2920, 2850, 1760,  
1700, 1640, 1560, 1450, 1410,  
1380, 1350, 1340, 1260, 1230,  
1150, 1090, 1040, UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  nm  
(log $\epsilon$ ) 217(0.69). EIMS  $m/z$ (%)  
332( $M^+$ , 28), 231[M-CH<sub>3</sub>CH=C  
(CH<sub>3</sub>)COOH, 4], 214[M-CH<sub>3</sub>CH=C(CH<sub>3</sub>)COOH, H<sub>2</sub>O,

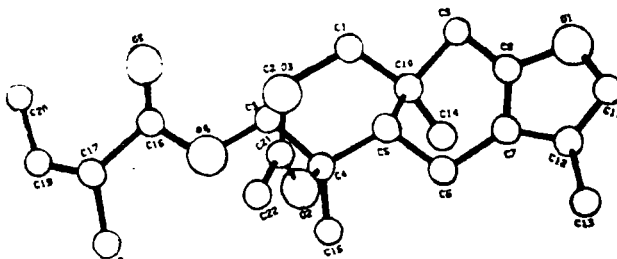
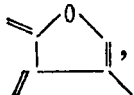
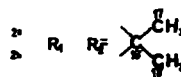
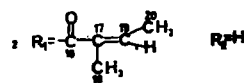
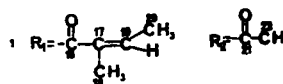
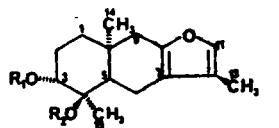


Fig. 1 Perspective view of compound 1

18], 108[, 60], <sup>1</sup>H NMR (400MHz, CDCl<sub>3</sub>)

$\delta$  ppm: 1.70—1.80(m, H-1, H-2), 4.80 [dd, J(2 $\alpha$ , 3)=11, J(2 $\beta$ , 3)=5 Hz, H-3], 1.72[dd, J(5, 6 $\alpha$ )=J(5, 6 $\beta$ )=5.6 Hz, H-5], 2.41[d (br), J(6 $\alpha$ 6 $\beta$ )=16 Hz, H-6 $\alpha$ ], 2.27 [d (br), J(6 $\alpha$ , 6 $\beta$ )=16 Hz, H-6 $\beta$ ], 2.49 [d, J(9 $\alpha$ , 9 $\beta$ )=16 Hz, H-9 $\alpha$ ], 2.36 [d, J(9 $\alpha$ , 9 $\beta$ )=16 Hz, H-9 $\beta$ ]. 7.04(s, H-11), 1.94 (s, H-13), 0.94 (s, H-14), 1.30(s, H-15), 1.92 [d, J(18, 19)=1.7 Hz, H-18], 6.10[dq, J(19, 20)=7.2, J(18, 19)=1.7 Hz, H-19], 1.88 [d, J(19, 20)=7.2 Hz, H-20], 1.60 (m, OH-4). <sup>13</sup>C NMR (400 MHz,



11

CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  ppm: 18.6 (C-1), 25.6 (C-2), 81.4 (C-3), 74.6 (C-4), 40.5 (C-5), 38.6 (C-6), 119.6 (C-7), 148.6 (C-8), 42.2 (C-9), 35.0 (C-10), 137.1 (C-11), 116.2 (C-12), 19.2 (C-13), 8.0 (C-14), 15.8 (C-15), 166.2 (C-16), 138.2 (C-17), 20.6 (C-18), 128.0 (C-19), 17.9 (C-20)。

比较 Dobinin I 和 Dobinin II 的 <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, MS 发现 Dobinin II 比 Dobinin I 在 C-4 位少一个乙酰基, 而且由 <sup>1</sup>H NMR 谱比较可见, 3 位质子和 4 位上甲基质子有位移, 从 Dobinin I 4.82, 1.47 ppm 移到 Dobinin II 的 4.80, 1.30 ppm; <sup>13</sup>C NMR 谱 Dobinin I 的 4 位碳从 87.8 ppm 移到 Dobinin II 的 74.6 ppm. 其余碳的位移基本未变。

### 参 考 文 献

- 1 中科院华南植物研究所编著. 中国种子植物科属辞典. 科学出版社, 北京, 1958.
- 2 江苏新医学院编. 中药大辞典(上册). 上海人民出版社出版, 1977.
- 3 Bohlmann, F., M. Grenz and Suwite. *phytochemistry*, 1977, 16, 774.
- 4 Bohlmann, F., and C. Zedro. *Phytochemistry*, 1978, 17, 1135.
- 5 Bohlmann, F., and C. Zedro. *Phytochemistry*, 1978, 17, 1161.
- 6 Bohlmann, F., and M. Grenz. *Phytochemistry*, 1979, 18, 491.
- 7 Bohlmann, F., and K. H. Knoll. *Phytochemistry*, 1978, 17, 461.