

## 臭灵丹四醇的结构

李顺林 丁靖垵

(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

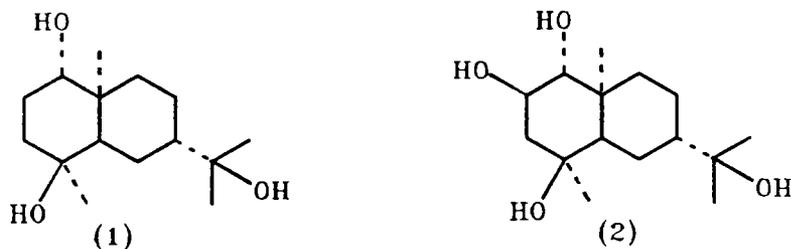
(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

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<sup>[1]</sup>。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<sup>[2]</sup>。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 ( $M-2H_2O$ )<sup>+</sup>, 分子式为  $C_{15}H_{28}O_4$ 。<sup>13</sup>C NMR 显示该化合物与前文<sup>[2]</sup>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<sup>13</sup>C 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, 8.71 ppm, 由此判断 (1) 的 C-2 被羟基取代生成 (2)。在<sup>1</sup>H 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 9.24 Hz 的偶合常数, 因此, 2 位 H 应为 a 键, 则羟基应为 e 键, 即  $\alpha$  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)。



1993-08-04 收稿

## 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-2H<sub>2</sub>O), 218, 200, 185, 165, 139, 105, 81, 59, 43; <sup>1</sup>H NMR $\delta$ : 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 $\alpha$ -H), 3.61 (1H, d, J=9.24Hz, 1 $\beta$ -H), 2.62 (2H, m, 3 $\alpha$ -H, 6 $\beta$ -H), 2.38 (1H, dd, J=13.24, 3.32Hz, 3 $\beta$ -H), 2.23 (1H, m, 6 $\alpha$ -H), 2.11 (4H, m, 5 $\beta$ -H, 8 $\beta$ -H, 9-H<sub>2</sub>), 1.84 (1H, m, 7 $\beta$ -H), 1.75 (1H, m, 8 $\alpha$ -H), 1.48 (3H, s, 12-CH<sub>3</sub>), 1.45 (3H, s, 13-CH<sub>3</sub>), 1.43 (3H, s, 15-CH<sub>3</sub>), 1.28 (3H, s, 14-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR 数据见表 1。

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

Table 1 <sup>13</sup>C NMR shifts of pterodontetraol (2) and pterodontriol (1) (In C<sub>3</sub>D<sub>3</sub>N)

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, 丁靖坤. 臭灵丹中的三个倍半萜醇. 云南植物研究, 1993, 15 (3): 303—305.