云 南 植 物 研 究 1993; 15 (2): 211—213
Acta Botanica Yunnanica

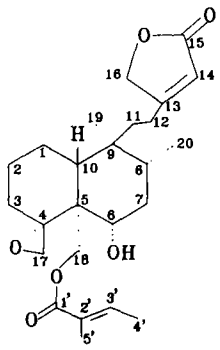
用碳氢远程偶合技术订正 ajugacumbin B 中非等价亚甲基的^{13}C NMR 值归宿

沈晓羽 张宏杰 孙汉董
(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)

THE APPLICATION OF COLOC TECHNIQUE TO AMAND ASSIGNMENT OF NON-EQUIVALENCE METHENE OF AJUGACUMBIN B

SHEN Xiao-Yu, ZHANG Hong-Jie, SUN Han-Dong
(*Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica*, Kunming 650204)

关键词 核磁共振；碳氢远程偶合；非等价亚甲基
Key words ^{13}C NMR; COLOC; non-equivalence methene



1

在发现和寻找对人类本身无害、对自然环境无污染的新一代杀虫剂的过程中，我们对云南产筋骨草属（*Ajuga*）植物中的昆虫拒食和杀虫活性化学成分进行了系统研究。从云南曲靖地区产散瘀草（*Ajuga pantatha* Hand.-Mazz）中分离到了一些二萜化合物（另报），其中含量较高的成分之一是对苎麻黄蛱蝶（*Paveba vesta*）显示拒食活性的已知二萜化合物 ajugacumbin B (1)[1]。

Ajugacumbin B (1)的结构，经我们对各项波谱数据的测定，文献[1]中所定结构是正确的；但分子 1 中大多数非等价亚甲基质子处于高场区，质子相互重叠度高，所以对 6 个非等价亚甲基($C_{1,2,3,7,11,12}$)的^{13}C 核磁共振谱化学位移指定，尚有商榷之处。本文报道应用碳氢远程偶合(COLOC, Correlation Sepectroscopy via Long Range Coupling)[2] 技术对上述非等价亚甲基碳的化学位移进行指定，清楚地确定了分子结构中非等价亚甲基碳的归属。

结果与讨论

分子结构 1 的 INEPT 谱($\Delta=3/4J$)在 δ_C20.8, 22.1, 24.9, 31.9, 33.9, 34.7ppm 处分别有 6 条向下的谱线，应是非等价亚甲基碳的信号，但难于一一指定。表 1 为应用 COLOC 技术观察到的质子信号和非直接相连碳的相关关系(延迟时间 $t=1/2J$, $J=8.0$Hz)。δ_C22.1ppm 与 14-H 和 19α-Me 相关；δ_C33.9ppm 除与 6α-OH 和 6β-H 相关外，还与 20α-Me 相关；δ_C31.9ppm 与 17-H_a 和 17-H_b 均有相关；δ_C34.7ppm 与 10β-H 和 19α-Me 相关；δ_C20.8ppm 与 10β-H 和 19α-Me 相关；因此分子中非等价

1991-12-26 收稿，1992-02-28 修回

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

亚甲基碳的归属就得以确定(表 2)。

另外，从分子结构 1 的 COLOC 谱的低场区信号，可以观察到自由旋转的 18 位质子(δ_H4.53ppm)与酰基的羰基碳(δ_C167.9ppm)相关。由此可见，COLOC 技术可作为确定该类二萜结构中非等价亚甲基碳的归属和酰基取代位置的简便、有效方法之一。

表 1 COLOC 谱中分子结构 1 的长距离相关数据*

Table 1 Long-range correlation dara from COLOC spectrum of 1

δ_C(ppm)	C	long-range correlation protons
20.8	1-C	10β-H, 19α-Me
22.1	12-C	14-H, 19α-Me
31.9	3-C	17-Ha,17-Hb
33.9	7-C	6α-OH, 6β-H, 20α-Me
34.7	11-C	10β-H, 19α-Me

* 400 MHz, $CDCl_3$

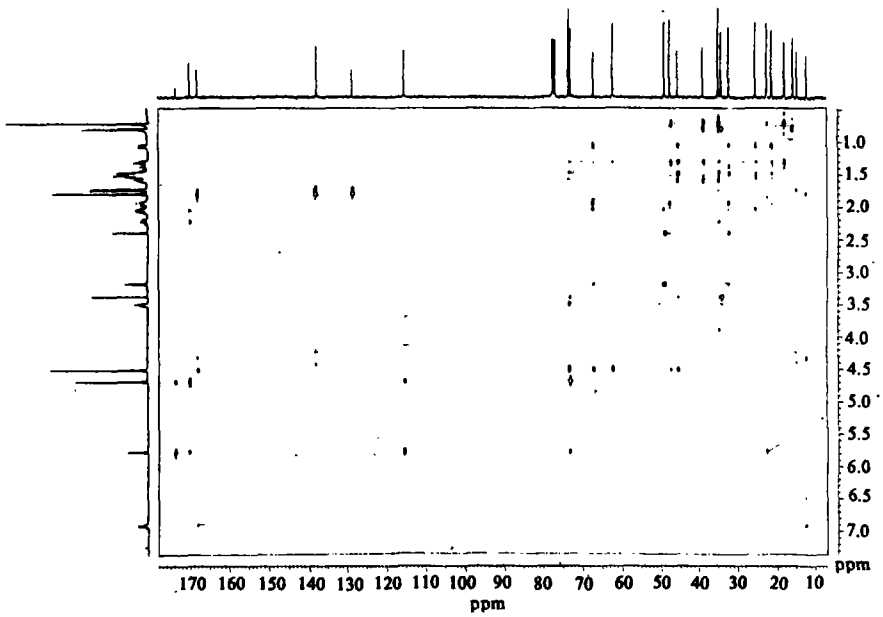


图 1 Ajugacumbin B(1) 的 COLOC 谱(J = 8.0Hz)

Fig. 1 The COLOC spectrum (J = 8.0Hz)of ajugacumbin B (1)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 2　ajugacumbin B (1)的^{13}C NMR 数据*

Table 2　^{13}C NMR data for ajugacumbin B

C	δ	C	δ	C	δ
1	20.8(22.0) t	10	47.2(48.6) d	19	17.5(17.5) q
2	24.9(20.7) t	11	34.7(33.6) t	20	15.3(15.4) q
3	31.9(25.0) t	12	22.1(34.5) t	1′	167.9(168.0) s
4	66.9(67.0) s	13	173.4(173.7) s	2′	128.5(128.3) s
5	45.2(45.3) s	14	115.3(115.2) d	3′	137.6(137.8) d
6	73.2(73.7) d	15	169.8(169.1) s	4′	14.3(14.5) q
7	33.9(31.8) t	16	72.8(72.9) t	5′	11.9(11.9) q
8	34.6(34.7) d	17	48.6(48.6) t		
9	38.6(38.5) s	18	61.9(61.8) t		

* 括号内为文献数据　* Reference data in parentheses

参考文献

[1] Min Z D, Wang S Q, Zhang Q T et al. Four new insect antifeedant neo-clerodane diterpenoids, ajugacumbins A, B, C and D, from *Ajuga decumbens*. *Chem Pharm Bull* 1989; **37**(9): 2505—2508

[2] Kesseler H, Griesenger C, Zarbock J et al. Assignment of carbonyl carbons and sequence analysis in peptides by heteronuclera shift correlation via small coupling constants with broadband decoupling in t_1(COLOC), *J Magn Reson* 1984; **57**:331—336

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net