广 西 植 物 Guihaia 15(3): 252—253. 1995

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)

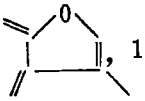
TWO NEW SESQUITERPENES FROM DOBINEA DELAVAYI

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[1]，在云南民间是用作消痈肿、抗肿瘤的有效药[2]，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[3-7]。作者通过IR、UV、EIMS、^{1}H NMR、^{13}C NMP、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℃(petrol), UV λ_{max}^{EtOH} nm (longε) 218(0.45), IRν_{max}^{KBr} cm^{-1} 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^+, 5), 315(M-CH_3COO, 20), 314(M-CH_3COOH, 60), 214[M-CH_3COOH, $CH_3CH=C(CH_3)COOH$, 80], 103( , 13), ^{1}H NMR (400MHZ, $CDCl_3$) δ ppm: 1.70—1.80 (m, H-1, H-2), 4.82 [dd, J(2α,3)=11, J(2β, 3)=5HZ, H-3], 1.74 [dd, J(5, 6α)=J(5, 6β)=5.6 HZ, H-5], 2.14[d(br), J(6α, 6β)=16 HZ, H-6α], 2.27 [d(br), J(6α, 6β)=16HZ, H-6β], 2.49 [d, J(9α, 9β)=16HZ, H-9α], 2.36 [d, J(9α, 9β)=16HZ, H-9β], 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)=1.7HZ, H-18], 6.06 [dq, J(19, 20)=7.2, J(18, 19)=1.7HZ, H-19], 1.89 [d, J(19, 20)=7.2HZ, H-20], 1.96 (S, H-22), ^{13}C NMR(400 MHZ, $CDCl_3$) δ 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)。

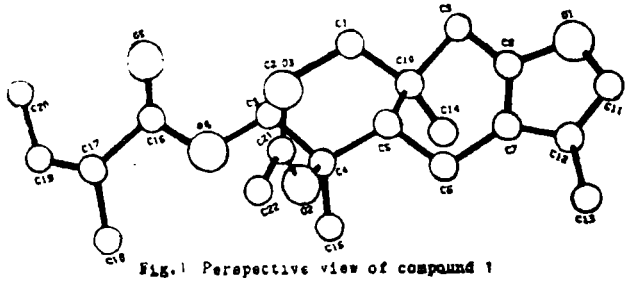
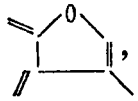


Fig.1 Perspective view of compound 1

Dobinin Ⅱ，oil，IR υ_{max}^{film} cm^{-1} 3470，2920，2850，1760，1700，1640，1560，1450，1410，1380，1350，1340，1260，1230，1150，1090，1040，UV λ_{max}^{EtoH} nm (logε) 217(0.69)。EIMS m/z(%) 332(M^+，28)，231[M-$CH_3CH=C(CH_3)COOH$，4]，214[M-$CH_3CH=C(CH_3)COOH$，H_2O，18]，108[ ，60]，^{1}H NMR (400MHZ，$CDCl_3$) δ ppm：1.70—1.80(m，H-1，H-2)，4.80 [dd，J(2α，3)=11，J(2β，3)=5HZ，H-3]，1.72[dd，J(5,6α)=J(5，6β)=5.6HZ，H-5]，2.41[d(br)，J(6α6β)=16HZ，H-6α]，2.27 [d(br)，J(6α，6β)=16HZ，H-6β]，2.49 [d，J(9α，9β)=16HZ，H-9α]，2.36 [d，J(9α，9β)=16HZ，H-9β]。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)=1.7HZ，H-18]，6.10[dq，J(19，20)=7.2，J(18，19)=1.7HZ，H-19]，1.88 [d，J(19，20)=7.2 HZ，H-20]，1.60 (m，OH-4)。^{13}C NMR(400 MHZ，$CDCl_3$) δ 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)。

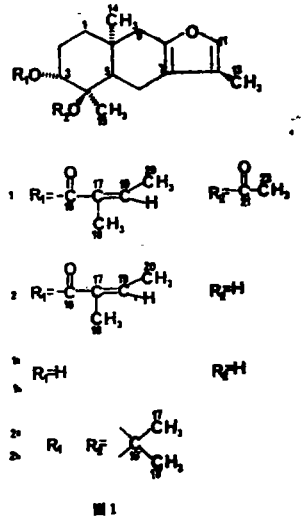


图1

比较Dobinin Ⅰ和Dobinin Ⅱ的^{1}H NM，^{13}C NMR，MS发现Dobinin Ⅱ比Dobinin Ⅰ在C-4位少一个乙酰基，而且由^{1}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；^{13}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.