

文章编号: 0529-6579 (2000) 06-0120-03

定心藤 (*Mappianthus iodoies*) 化学成分研究^{*}

陈承声, 陈清光, 曾陇梅

(中山大学 化学和化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 从生长于云南省的定心藤属植物定心藤 (*Mappianthus iodoies*) 中分离到一种新倍半萜醇, 通过波谱方法和旋光度对比确定其为 (一)-雪松醇. 并应用 2D NMR 技术确定了其分子中 C、H 化学位移的归属.

关键词: 定心藤 (*Mappianthus iodoies*); 倍半萜; (一)-雪松醇; 2D NMR

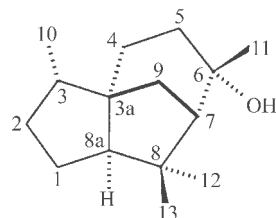
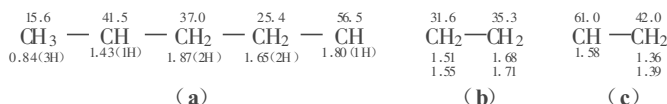
中图分类号: O629.6⁺¹ **文献标识码:** A

定心藤属植物定心藤 (*Mappianthus iodoies* Hand-Mazz) 也称思茅, 木质藤本, 核果椭圆形, 被淡黄色, 硬伏毛, 成熟时呈橙黄或橙红色, 果肉薄而甜. 在我国主要分布于滇南及滇东南, 生长在海拔 800 ~ 1 800 m 的疏林、灌木丛及谷沟林内, 另福建、广东、湖南、贵州等地也有分布. 定心藤的根或老藤有祛风活络、除湿去肿和消炎的功效, 并可治毒蛇咬伤及黄疸, 为云南傣族人常用的一种中草药. 定心藤的化学成分未见文献报道, 从该种植物根中分离出一种新倍半萜醇 (1). 通过波谱分析和旋光数据比较, 测定其化学结构为 (一)-雪松醇^{1~3]}. 应用 2D NMR 实验技术对其分子中的 H 及 C 归属进行了明确的指定.

1 结果与讨论

化合物 (1) 为无色针状结晶 (CH₃OH), θ_{mp} 82 ~ 84 °C, $[\alpha]_D^{24} -12.5$ ($c=0.004$ g/mL, CHCl₃). 由 FAB MS m/z 223 (M+1)⁺ 以及 ¹³C NMR DEPT 谱 (表 1) 确定其分子式为 C₁₅H₂₆O, 属倍半萜类化合物, 不饱和度为 3. 由 δ 3.49 (1H, 可氘代) 和 δ 75.1 (s) 可知 (1) 分子中含有 1 个叔羟基, ¹³C NMR 在 δ 80 以上的低场部分没有出现共振峰表明分子中没有不饱和基团, 由此可推知 1 是三环倍半萜醇.

¹³C NMR DEPT 谱显示化合物 (1) 含有 4 个 CH₃, 5 个 CH₂, 3 个 CH, 3 个季碳和 1 个 OH; 通过 HMQC 实验确定了分子中 ¹H 与 ¹³C 的相关关系 (表 1). 在此基础上通过 ¹H-¹H COSY 谱推定出化合物 1 的分子中具有 **a**, **b**, **c** 3 个结构片段.



(一)-雪松醇 (1)

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29772058)

收稿日期: 2000-08-10; 作者简介: 陈承声 (1961 ~), 男, 讲师, 广东教育学院访问学者.

表 1 化合物 **1** 和雪松醇的 ¹H 和 ¹³C NMR 数据
Tab 1 ¹H and ¹³C NMR data of compound **1** and cedrol

位置	雪松醇 ¹³ C NMR	化合物 1	
		¹³ C NMR ¹⁾	¹ H NMR ²⁾
1	25.4	25.4(t)	1.65(2H, m)
2	37.0	37.0(t)	1.87(2H, m)
3	41.5	41.5(d)	1.43(1H, m)
3a	54.1	54.1(s)	
4	31.6	31.6(t)	1.51(1H, ddd, <i>J</i> = 13.1, 5.0, 1.1 Hz); 1.55(1H, ddd, <i>J</i> = 13.1, 5.6, 0.8 Hz); 1.68(1H, ddd, <i>J</i> = 13.6, 5.6, 0.8 Hz); 1.71(1H, ddd, <i>J</i> = 13.6, 5.0, 1.1 Hz)
5	35.3	35.3(t)	
6	75.0	75.1(s)	
7	61.0	61.0(d)	1.58(1H, dd, <i>J</i> = 4.5, 5.0 Hz)
8	43.4	43.4(s)	
8a	56.6	56.5(d)	1.80(1H, t, <i>J</i> = 8.2 Hz)
9	42.0	42.0(t)	1.36(1H, dd, <i>J</i> = 12.0, 4.5 Hz); 1.39(1H, dd, <i>J</i> = 12.0, 5.0 Hz)
10	15.6	15.6(q)	0.84(3H, d, <i>J</i> = 6.5 Hz)
11	30.2	30.2(q)	1.26(3H, s)
12	27.7	27.6(q)	1.32(3H, s)
13	28.9	28.9(q)	1.00(3H, s)

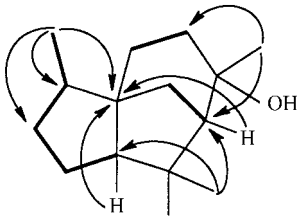
1) ¹³C NMR 在 125 MHz 及 CDCl₃ 中测定; Multiplicities 由 DEPT 和 HMQC 实验确定;
2) ¹H NMR 在 500 MHz 及 CDCl₃ 中测定.

通过 HMBC 实验观察到的 ¹H-¹³C 远程相关关系, 可将 (a), (b), (c) 3 个结构片段联接起来, 推定出 **1** 的平面结构. **1** 的 ¹³C NMR 数据与由雪松中分离到的雪松醇 (cedrol) 的相应数据⁴⁾完全吻合 (表 1), 确定 **1** 与雪松醇的结构和相对立体化学均相同. 雪松醇的化学结构已通过 X-射线单晶衍射分析测定, 其绝对构型也已通过化学转变和 CD 谱确定^{1,2,3}, 由于 **1** 的比旋光度值 ($[\alpha]_D^{24} = -12.5$) 与雪松醇的 $[\alpha]_D = +10.5$ 相当而旋光方向相反, 推定 **1** 是雪松醇的对映异构体—(—)-雪松醇, 此化合物未见文献报道.

同时, 本研究应用 2D NMR 实验技术对 (—)-雪松醇的 C 和 H 的化学位移的归属进行了明确的指定 (见表 1).

2 实验部分

2.1 仪器 Varian Unity INOVA 500 型核磁共振仪; VG ZAB-HS 质谱仪; Perkin-Elmer 341



结构式中的粗键部分为 ¹H-¹H COSY 实验推定的结构片段; 箭头所指 (由 H 到 C) 是 HMBC 实验确定的关键的 C 和 H 的远程相关关系

旋光仪; 5DX 显微熔点测定仪(北京光学仪器厂)。

2.2 试剂 层析用硅胶(化学纯), 青岛海洋化工厂; 乙醇($\varphi=95\%$, 工业酒精重蒸馏); 其它溶剂均为化学纯, 使用前重蒸馏。

2.3 分离、提纯 将定心藤阴干, 取 2 kg 切碎, 用 $\varphi=95\%$ 乙醇浸提。浸提液在减压下浓缩, 得到棕红色的粘稠物 20 g。加适量水, 依次用乙酸乙酯-水和正丁醇-水进行分配。将正丁醇相的溶剂在减压下蒸干后, 残留物用氯仿 500 mL $\times$ 4 提取, 氯仿提取液减压浓缩后得膏状物 4.5 g。将此膏状物在硅胶柱进行层析, 用逐渐增大甲醇比例的氯仿-甲醇溶剂体系进行梯度洗脱, 得浅黄色结晶物 60 mg。后者依次用乙酸乙酯和甲醇重结晶提纯, 得化合物 (1) 25 mg。

参考文献:

- [1] STOKE G, FRANK H, CLARKE Jr. Cedrol: stereochemistry and total synthesis[J]. J Am Chem Soc, 1961, 83: 3114 ~ 3116.
- [2] BUCHI G, ERICKSON R E, WAKABAYASHI N. Absolute configuration of cedrol[J]. J Am Chem Soc, 1961, 83: 929.
- [3] CHAPMAN & HALL. Dictionary of natural products I [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. 904.
- [4] JOSEPH-NATHAN P, SANTILLAN R L, GUTIERREZ A. ^{13}C -NMR study of cedrol, 6-isocedrol, and α -cedrenol[J]. J Nat Prod, 1984, 47(6): 924 ~ 933.
- [5] 孟艳辉, 苏镜娉, 曾陇梅, 等. 2D NMR 对 *Sarcophine* 所有 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 归属的指定[J]. 有机化学, 1997, 17: 542 ~ 546.

The Chemical Constituents of *Mappianthus iodois*

CHEN Cheng-sheng^{*}, CHEN Qing-guang, ZENG Long-mei

Abstract: A sesquiterpene alcohol (1) was isolated from *Mappianthus iodois* Hand-Mazz. It was determined to be (–)-cedrol on the basis of spectroscopic method and comparison of its spectral data and specific optical rotation with those of the known cedrol. 2D NMR experiments were used to unambiguously assign all of the ^1H and ^{13}C resonance of (–)-cedrol.

Keywords: *Mappianthus iodois*; sesquiterpene; (–)-cedrol; 2D NMR

^{*} School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China