

中药白术中一种新的双倍半萜内酯*

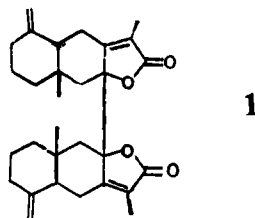
林永成 金涛 袁至美 吴雄宇 范劲松 黄钟奇
(中山大学化学系, 广州 510275)

关键词 白术, 双倍半萜, 分离, 结构

分类号 O624.421

白术 (*Atractylodes macrocephala* Kiodz) 是熟知的传统中药, 它有补脾益气, 固表止汗, 健脾燥湿等功效. 对白术的化学成分研究已有几个报告^[1~3]. 我们在对白术的研究中, 分离出 11 种化合物, 发现了 3 种新的倍半萜内酯: 双白术内酯 (1), 8, 9-环氧白术内酯 (2) 和 4, 15-环氧羟基白术内酯 (3). 双白术内酯 (1) 的结构由核磁共振, 二维谱等波谱数据推导出来并被 *x*-光晶体分析确证. (1) 是一种新的双倍半萜, 这类化合物至今还未见报道过.

2 kg 市售白术用乙酸乙酯提取 3 次, 提取物经硅胶柱层析, 12% 乙酸乙酯石油醚洗提, 得白色晶体, 熔点 210°C, $[\alpha]_D^{20}$ (c. 0.02, CHCl₃), UV λ_{\max} 238 nm (ϵ 2000). FBMS *m/z* 463 (M+1), 447, 419, 231 (100%), 215, 203, 189, 107, 91, 77, 67, 55. IR (KBr) cm⁻¹ 3070, 2910, 2860, 1748, 1665, 1640, 1435, 1380, 1310, 1090, 1038, 1000, 978, 880. ¹H NMR (CDCl₃) (400 MHz) δ 4.65 (brs, 1H, H-15), 4.86 (brs, 1H, H-15), 1.23 (ddd, 5.4, 12.2 Hz, 1H, H-1), 1.58 (m, 1H, H-1), 1.77~1.60 (m, 2H, H-2), 1.94 (brq, 17 Hz, 1H, H-3), 2.35 (brd, 12 Hz, H-3), 2.65 (dd, 3.6, 13.2 Hz, 1H, H-5), 1.65 (dd, 3.6, 2.0 Hz, 1H, H-6), 2.72 (dd, 13.2, 20 Hz, 1H, H-6), 2.82 (d, 14.5 Hz, 1H, H-9), 1.42 (d, 14.5 Hz, 1H, H-9), 1.73 (d, 1 Hz, 3H, H-13), 1.13 (s, 3 H, H-14); ¹³C NMR (CDCl₃) δ 42.5 (t), 23.3 (t), 35.0 (t), 147.8 (s), 52.7 (d), 27.8 (t), 164.3 (s), 89.2 (s), 49.6 (t), 36.9 (s), 124.3 (s), 171.7 (s), 8.3 (q), 17.1 (q), 107.2 (t). 元素分析 (%): 实验值碳 77.66, 氢 8.41, 氧 13.93, 计算值碳 77.88, 氢 8.28, 氧 13.84.



1

根据质谱分子离子峰 462, 结合元素分析知道它的分子式 C₃₀H₃₈O₄. ¹³C NMR 谱显示

* 中山大学科研基金资助项目

收稿日期: 1995-12-20 林永成, 男, 50 岁, 教授

只有 15 个信号, 2 个 CH_3 , 6 个 CH_2 , 1 个 CH 和 6 个 C , 刚好是半个分子, 由此可推出 (1) 是由两个完全相同的分子结构部分组成. 对于每半个结构部分, 可用波谱数据推导出来.

(1) 的红外光谱在 1748 cm^{-1} 有吸收, 结合 ^{13}C 谱的 $\delta 171.7$ 信号和紫外谱最大吸收在 238 ($\epsilon 2000$) 说明分子中含有内酯. ^{13}C 谱中有 $\delta 107.8$ (t) 和 147.8 (s) 以及 ^1H 谱中的 4.8 (s) 和 4.6 (s), 表明有末端双键. 此外, 还有 4 取代双键 $\delta 164.3$ (s) 和 124.1 (s). 分子的不饱和度为 12, 半部份是 6, 除了 2 个双键 1 个酯羰基, 应是 3 环 (包括内酯环) (1) 的核磁共振 C-H 归属由 HMQC 指定, HMBC 和 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 清楚地揭示了分子中碳的连接, (1) 的立体化学由 ROESY 推出. (1) 的分子结构被 X-光晶体分析证明.

参 考 文 献

- 1 王燕生, 张人骏, 李国光, 等. 白术成分的研究. 陕西新医学, 1980, 9 (4): 47
- 2 傅定中, 胡 燕, 王汝俊, 等. 白术化学成分分离及其对家兔离体小肠运动影响的研究. 中药材, 1988, 11 (6): 38
- 3 刘国声. 白术精油的化学成分. 植物学报, 1980, 22 (4): 395

A Unique Bisesquiterpenoid from the Chinese Herb Medicine *Atractylodes macrocephala* Koidz

Lin Yongcheng* Jin Tao Yuan Zhimei Wu Xiongyu Fan Jinsong Huang Zhongqi

Abstract A novel unique bisesquiterpenoid, biatractylolide (1), together with two new sesquiterpenoids and other eight compounds was isolated from the Chinese traditional herb medicine *Atractylodes macrocephala* Koidz, mp $210\sim 212\text{ C}$, $[\alpha]_D^{20} + 256$ (c. 0.02, CHCl_3), molecular weight 462, formula $\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_4$. The structure of (1) was elucidated by NMR, $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY, HMQC, HMBC and ROESY and so on, and confirmed by X-ray analysis.

Keywords *Atractylodes macrocephala* Koidz, bisesquiterpenoid, isolation, structure

* Department of Chemistry, Zhongshan University, Guangzhou 510275