双花千里光中一个新的呋喃骈雅槛蓝烷型倍半萜

黄 帅^{a,b} 张吉发^a 黄 晶^a 周先礼^{*,a}
单连海^a 王萃娟^a 翁 杰^{*,b}

(^a 西南交通大学生命科学与工程学院 成都 610031)

(^b 西南交通大学材料先进技术教育部重点实验室 成都 610031)

摘要 从藏药双花千里光中分离得到 2 个倍半萜类化合物, 经过 HR-ESIMS, 1D 和 2D NMR 等光谱技术, 将上述化合物鉴定为 6-oxo-9 α -angloyloxy-10 β H-furanoeremophilane (**1**)和 spiroeuryolide (**2**). 化合物 **1** 为新的呋喃骈雅槛蓝烷倍半萜. 同时, 对文献报告中化合物 **2** 的 ¹³C NMR 数据进行了纠正.

关键词 菊科; 双花千里光; 呋喃骈雅槛蓝烷倍半萜; spiroeuryolide

New Furanoeremophilanen Derivative from *Senecio dianthus*

Huang, Shuai^{a,b} Zhang, Jifa^a Huang, Jing^a Zhou, Xianli^{*,a} Shan, Lianhai^a
Wang, Cuijuan^a Weng, Jie^{*,b}

(^a School of Life Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031)

(^b Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials (MOE), Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031)

Abstract A new furanoeremophilanen derivative, 6-oxo-9 α -angloyloxy-10 β H-furanoeremophilane (**1**) was isolated from the aerial parts of *Senecio dianthus*, together with a known compound, spiroeuryolide **2**. Their structures were elucidated on the basis of extensive spectroscopic analysis, including HR-ESI-MS, 1D and 2D NMR experiments. Compound **2** was isolated from the plant for the first time. Complete ¹H NMR and ¹³C NMR spectral assignments of **2** were leading to revision of some ¹³C NMR assignments previously made for this compound.

Keywords asteraceae; *Senecio dianthus* Franch; furanoeremophilane derivative; spiroeuryolide

双花千里光(*Senecio dianthus* Franch.)为菊科千里光属的植物, 具有清热解毒的特效. 该植物为多年生草本, 高达 1 m, 产于四川、云南和西藏, 生于海拔 3000~3500 m 的阴坡草地、灌丛中、林缘及溪边^[1]. 《藏药志》记载其主要用于治疗伤口发炎、肿胀、急性结膜炎、皮炎、跌打损伤等症. 前期研究表明, 双花千里光中含有倍半萜、三萜、黄酮及酚类化学成分^[1~3]. 本课题组进一步系统研究藏药双花千里光中的化学成分, 通过葡聚糖凝胶、正、反相硅胶柱层析从其乙醇提取物中分离纯化得到 2 个化合物(图 1), 运用 HR-ESIMS, 1D 和 2D NMR 等多种光谱手段确定了它们的结构, 分别为 6-oxo-9 α -angloyloxy-10 β H-furanoeremophilane (**1**)和 spiroeuryolide

(**2**). 化合物 **1** 是一个新的呋喃骈雅槛蓝烷倍半萜, 化合物 **2** 为首次从该植物中分离得到. 同时, 本文通过 2D NMR 对化合物 **2**^[4]的某些 ¹³C NMR 化学位移的归属进行了纠正.

1 结果与讨论

化合物 **1** 为无色油状物, 其 HR-ESIMS 显示该化合物分子式为 C₂₀H₂₆O₄ (*m/z* 353.1733 [M+Na]⁺ calcd for C₂₀H₂₆O₄Na 353.1729), 示有 8 个不饱和度. ¹H NMR 显示有 1 个呋喃环的 α 碳上质子峰 δ_{H} 7.20 (H-12), 3 个甲基信号 δ_{H} 2.23 (s, CH₃-13), 1.23 (s, CH₃-14)和 0.87 (d, *J*=7.2 Hz, CH₃-15), 以上信息可以推断该化合物为呋喃

* E-mail: xxbiochem@163.com; jwxm3503@sina.com

Received April 15, 2013; revised May 13, 2013; published online May 15, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 31171695), the Science and Technology Support Programs of Sichuan Province (No. 2013SZ0083), and the Fundamental Research Funds for Central Universities (Nos. SWJTU2010ZT09, SWJTU12CX048).

国家自然科学基金(No. 31171695)、四川省科技支撑计划(No. 2013SZ0083)、中央高校基本科研业务费专项(Nos. SWJTU2010ZT09, SWJTU12CX048)资助项目.

图1 化合物1和2的结构图

Figure 1 Structures of compounds 1 and 2

骈雅蓝烷倍半萜^[5]. ¹³C NMR 显示有 20 个 C 信号, 包含 1 个当归酰氧基[an angeloyoxy group, δ_{C} 167.3 (s), 127.2 (s), 139.6 (d), 15.9 (q), 20.6 (q)]^[5]. 结合 ¹H-¹H COSY, HMQC 和 HMBC 相关谱(图 2), 余下 15 个 C 为呋喃骈雅蓝烷倍半萜结构片段, 包含 1 个酮基 (δ_{C} 199.2)信号, 2 个双键 [δ_{C} 119.7 (s), 119.9 (s), 141.3 (d), 159.3 (s)]信号. HMBC 中 H₃-15 与 C-3, C-4 和 C-5 相关, H₃-14 与 C-4, C-5, C-6 和 C-10 相关, H-10 与 C-1, C-4, C-5, C-6, C-8 和 C-9 相关, 可以推断 CH₃-14 位于 C-5, CH₃-15 位于 C-4, 酮基位于 C-6 位. ¹H-¹H COSY 可见 H-9—H-10—H-1—H-2—H-3—H-4—H₃-15 串联相关信号. HMBC 中 H₃-13 与 C-7, C-11 和 C-12 相关, H-12 与 C-11 和 C-8 相关, 可以推测 2 个双键分别位于 C-7 和 C-11. 很遗憾 HMBC 中未见 H-9 与 C-1' 相关, 但化合物

1 的 ¹H NMR 数据(表 1)与化合物 6-oxo-9 α -hydroxy-10 β H-furanoeremophilane 非常类似^[6], 区别仅仅在于 H-9 向低场移动了 $\Delta\delta$ 0.96, 以及出现了 1 个当归酰氧基, 可以推断当归酰氧基应该位于 C-9. H₃-14 与 H-9 和 H-10 都有 ROE (图 3)相关表明 10-H 为 β 构型, 9 位当归酰氧基为 α 构型. 由上述分析得出化合物 1 的结构为 6-oxo-9 α -angloyloxy-10 β H-furanoeremophilane.

图2 化合物1的关键 HMBC 与 ¹H-¹H COSY 相关Figure 2 Key HMBC and ¹H-¹H COSY correlations of compound 1

化合物 2 为无色油状物, 其 HR-ESIMS 显示该化合物分子式为 C₁₅H₁₈O₂ (m/z 231.1383 [M+H]⁺, calcd 231.1383). 化合物 2 的 NMR 数据(表 1)与 spiroeremophilane 一致^[4]. 结合 ¹H-¹H COSY, HMQC 和 HMBC 相关谱, 对文献报告中化合物 2 的 ¹³C NMR 数据进行了纠正.

表 1 化合物 1 和 2 的 ¹H 和 ¹³C NMR 数据
Table 1 ¹H NMR and ¹³C NMR data of compounds 1 and 2

No.	1		2		
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}^a	$\delta_{\text{C}}^{[4]}$
1	1.77 (m), 1.63 (m)	19.8 (t)	1.97 (m)	37.7 (t)	*34.4 (t)
2	1.62 (m), 1.38 (m)	29.5 (t)	1.92 (m)	24.4 (t)	24.5 (t)
3	1.62 (m), 1.48 (m)	29.5 (t)	2.04 (m), 1.64 (m)	34.4 (t)	*37.7 (t)
4	2.14 (br s)	32.4 (d)	2.16 (m)	47.9 (d)	47.9 (d)
5	—	51.3 (s)	—	153.8 (s)	*142.8 (s)
6	—	199.2 (s)	6.37 (d, $J=1.2$ Hz)	116.4 (d)	*117.1 (d)
7	—	119.9 (s)	—	142.8 (s)	*146.5 (s)
8	—	159.3 (s)	—	146.5 (s)	*153.8 (s)
9	6.18 (br s)	66.0 (d)	5.53 (s)	117.2 (d)	*116.4 (d)
10	2.29 (m)	45.2 (d)	—	56.0 (s)	56.0 (s)
11	—	119.7 (s)	—	112.2 (s)	112.2 (s)
12	7.20 (s)	141.3 (d)	—	172.6 (s)	172.8 (s)
13	2.23 (s)	8.9 (q)	1.92 (s)	8.1 (q)	8.1 (q)
14	1.23 (s)	25.3 (q)	2.02 (s)	23.2 (q)	*13.7 (q)
15	0.87 (d, $J=7.2$ Hz)	15.4 (q)	0.75 (d, $J=6.8$ Hz)	13.7 (q)	*23.2 (q)
1'	—	167.3 (s)	—	—	—
2'	—	127.2 (s)	—	—	—
3'	6.16 (m)	139.6 (d)	—	—	—
4'	2.03 (br d, $J=7.3$ Hz)	15.9 (q)	—	—	—
5'	1.90 (br s)	20.6 (q)	—	—	—

^a 纠正后的核磁数据. * 文献中错误指定的碳信号.

图3 化合物1的关键ROESY相关
Figure 3 Key ROESY correlations of compound 1

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

核磁共振谱用 Varian Unity Inova 400/54 核磁共振仪测定(溶剂为 CDCl_3 , ^1H NMR 为 400 MHz, ^{13}C NMR 为 100 MHz, TMS 为内标); 层析用硅胶 G 和 H(青岛海洋化工厂); 其余试剂为分析纯。

2.2 实验样品

干燥的双花千里光(*Senecio dianthus* Franch.)全草于 2010 年 7 月采自西藏南部, 由西藏自治区食品药品检验所格桑索朗副主任药师鉴定, 标本(No. Z36151001)保存于西南交通大学生命科学与工程学院。

2.3 提取与分离

双花千里光 5.5 kg 用 3 倍体积的 95%乙醇冷浸提取 3 次, 提取液减压浓缩得 680 g 褐色粘稠状浸膏。取 600 g 浸膏悬浮于 50 $^{\circ}\text{C}$ 的热水中, 依次用石油醚(1 L $\times$ 3)、

乙酸乙酯萃取(1 L $\times$ 3), 减压浓缩得到石油醚浸膏 A (190 g)、乙酸乙酯浸膏 B (370 g)。石油醚浸膏 A (150 g) 经硅胶柱色谱(石油醚: 乙酸乙酯, $V: V=50:1\sim0:1$)分为 $A_1\sim A_7$ 七个部分, A_6 (3.9 g) 经硅胶柱色谱(石油醚: 乙酸乙酯, $V: V=25:1$)洗脱得化合物 1 (7.0 mg) 和化合物 2 (8.0 mg)。

化合物 1: 无色油状, $[\alpha]_D^{20} +92.6$ (c 0.31, CHCl_3); IR (KBr) ν_{max} : 2931, 2870, 1720, 1678, 1648, 1562, 1456, 1426, 1385, 1355, 1252, 1227, 1148, 1080, 1039, 973, 953, 928, 847, 746, 601, 528 cm^{-1} ; ^1H NMR (CDCl_3) 和 ^{13}C NMR (CDCl_3) 数据见表 1。HR-ESI-MS m/z : 353.1733 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{Na}$ 353.1729)。

References

- [1] Huang, S.; Zhou, X. L.; Wang, H. Y.; Wang, C. J.; Zhou, X. L.; Xiao, F.; Weng, J. *J. Nat. Med.* **2012**, DOI: 10.1007/s11418-012-0728-x.
- [2] Li, Y. H.; Zhou, Y.; Suolang, G.; Bianba, C.; Ding, L. S.; Fen, H. *Helv. Chim. Acta* **2011**, 94, 474.
- [3] Mei, Y.; Huang, S.; Chen, C.; Zhou, X. L.; Wang, Y. S.; Peng, K. *West China J. Pharm. Sci.* **2012**, 27, 496 (in Chinese). (梅莹, 黄帅, 陈才, 周先礼, 王友松, 彭括, 华西药科学杂志, **2012**, 27, 496.)
- [4] Hafez, S.; Jakupovic, J.; Bohlmann, F.; Sarg, T. M.; Omar, A. A. *Phytochemistry* **1989**, 28, 843.
- [5] Wang, Q.; Mu, Q.; Shibano, M.; Morris-Natschke, S. L.; Lee, K. H.; Chen, D. F. *J. Nat. Prod.* **2007**, 70, 1259.
- [6] Bohlmann, F.; Forster, H. J.; Justus, C. H. *Liebigs Ann. Chem.* **1976**, 1487.

(Li, L.; Fan, Y.)