

文章编号 :0529-6579(2000)04-0119-03

露珠香茶菜的化学成分研究^{*}

王艳红¹, 闫素君¹, 祝亚菲², 孙汉董³, 林中文³

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275 ;

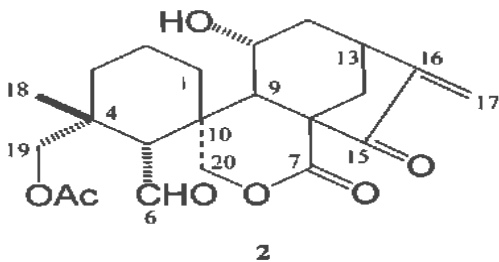
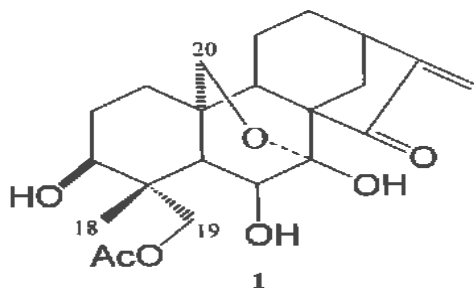
2. 中山大学分析测试中心 ;3. 中国科学院昆明植物研究所)

摘 要 对云南丽江产的露珠香茶菜 *Isodon irrorata* 进行了化学成分的研究, 从其叶子的乙醇提取物中分离得到了 3 个化合物, 利用 IR、MS 和 NMR 等波谱方法, 确定了它们的化学结构。

关键词 唇形科 Labiatae ;香茶菜属 *Isodon* ;露珠香茶菜 *Isodon irrorata* ;对映—贝壳杉烯 ;二萜

中图分类号 :O624.421 **文献标识码** :A

露珠香茶菜 *Isodon irrorata* 系唇形科 Labiatae 香茶菜属 *Isodon* 植物, 主要分布在我国云南的西北部, 生于松林、竹林及冷杉林下和林缘干燥处^[1]。在云南省丽江等地, 主要用来治疗感冒和一些无名肿毒。作为香茶菜属植物活性成分系列研究的一部分^[2~4]。我们首次分析研究了云南丽江产的露珠香茶菜, 从其叶子的乙醇提取物中, 分离纯化到 3 个化合物, 并利用 IR、HRMS、MS、¹H NMR 和 ¹³C NMR 等波谱方法, 对它们的结构进行了鉴定。



1 结果与讨论

化合物 1, 无色针状晶体, 经高分辨质谱测定, 其分子式为 $C_{22}H_{30}O_7$ (EI MS, $[M]^+$, $m/z = 406$; HRMS, 406.1859, 计算值为 406.1992)。根据以下信息, 判断 1 中存在一个与酮羰基共轭的环外亚甲基结构单元^[5]: UV λ_{max} : 237 nm ($\lg \epsilon$ 3.70); IR ν_{max}/cm^{-1} : 1739 和 1643; ¹H NMR: 5.88 和 5.48 (各 1H, s); ¹³C NMR: 154.9(s), 117.1(t) (环外双键) 和 211.8(s) (酮羰基碳)。此外, 在 1 的 ¹³C NMR 和 DEPT 谱中, 还可以观测到 5 个亚甲基, 5 个次甲基, 4 个季碳 (其中 1 个季碳与 2 个含氧官能团相连, 其 ¹³C NMR 为 96.2; 再结合 (1) 中 1 个与季碳相连的甲基信号 [¹H NMR: 1.16(s)], 2 组分别连有含氧官能团的亚甲基信号 [¹H NMR: 4.51 和 4.22

* 基金项目: 中国科学院昆明植物研究所化学植物化学开放实验室开放基金资助项目

收稿日期: 1999-09-22; 作者简介: 王艳红 (1968~), 女, 副教授。

(各 1H, d, 11.2 Hz), 4.30 和 3.92(各 1H, d, 10.4 Hz); ^{13}C NMR :67.4(t)和 64.9(t)] 以及 1 个乙酰基的信号 [^1H NMR : 2.06(s), ^{13}C NMR :172.9(s), 27.2(q)], 推断出该化合物具有 19-乙酰氧基-7 α , 20-环氧-对映-贝壳杉-16-烯-15 酮的基本骨架^[2].

在 **1** 中, 判定其存在 3 个羟基: IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$:3 454, 4 272 和 3 212; ^1H NMR :3.83(1H, d) 和 3.52(1H, dd); ^{13}C NMR :96.2(s), 74.2(d)和 73.9(d). 同时, 由于 (**1**) 中存在有 96.2 的季碳, 73.9 的次甲基碳和 67.4 的亚甲基碳信号; 与其相对应的质子分别表现为 3.83(1H, d, 6.8 Hz) 和一组 ABd 信号 4.30 和 3.92(各 1H, d, 10.4 Hz), 据此断定 (**1**) 中含有 6 β -OH 和 7 β -OH^[6]. 另外, 由于 **1** 中 C-2、C-4 的化学位移较 longikaurin **D**^[7] 中相应碳分别向低场位移了约 10.2 和 5.2, 说明化合物 **1** 的 C-3 位发生了氧化^[8]; 其 H-3 被裂分为双二重峰, 偶合常数分别为 5.6 和 11.2 Hz, 则进一步说明 3 位的羟基为 β 取向. 至此, 推定化合物 **1** 的结构为: 3 β , 6 β , 7 β -三羟基-19-乙酰氧基-7 α , 20-环氧-对映-贝壳杉-16-烯-15 酮, 与 3-O-去乙酰基 Maoecrystal **J** 结构一致^[9].

化合物 **2**, 无色针状晶体, 其分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_7$ (EI MS $[M]^+$ m/z = 404). 在 **2** 中, 同样含有 1 个与酮羰基共轭的环外亚甲基结构单元: UV $\lambda_{\max}$: 232 nm ($\lg \epsilon$ 3.96); IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$:1 735 和 1 645; ^1H NMR :6.05 和 5.40(各 1H, s); ^{13}C NMR :150.9(s), 118.1(t) (环外双键) 和 203.7(s) (酮羰基碳)^[5]. (**2**) 的红外光谱中存在 1 736, 1 239 和 1 059 cm^{-1} 的吸收峰; ^{13}C NMR 和 DEPT 谱显示, 分子中有 1 个化学位移为 171.2(s) 的季碳, 由此判断该化合物中有 1 个 δ 内酯基团. 此外, 由于 (**2**) 的 ^1H NMR 谱中具有多组宽的包峰, 同时它的 ^{13}C NMR 谱发生部分碳信号的丢失, 说明 (**2**) 是 1 个具有 δ 内酯为部分结构的 6, 7-断裂-对映-贝壳杉烯型的二萜^[10]. 将 (**2**) 的 IR, MS, ^1H NMR, ^{13}C NMR 和 DEPT 谱与已知化合物 Trichorabdol **B**^[11] 的有关数据相比较, 发现它们具有一致性. 由此确定 (**2**) 的结构为 11 α -羟基-19-乙酰氧基-6, 7-螺断-7, 20- δ 内酯环-对映-贝壳杉-16-烯-6-醛-15 酮.

化合物 **3**, 经石油醚-乙醚重结晶得无色针状晶体, 其 θ_{mp} 为 138~140 $^{\circ}\text{C}$, 与 β -谷甾醇的混合熔点不下降, 同时二者的 IR 和薄层层析 (TLC) 情况相一致, 说明 **3** 就是 β -谷甾醇.

2 实验部分

2.1 仪器和试剂 熔点: 显微熔点仪 (温度计未校正); 核磁共振: Bruker-400 型超导核磁仪, CD_3OD 和 $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ 作溶剂, TMS 为内标; 质谱: ZAB-HS 型质谱仪; 红外光谱: FT-170 SX 分光光度计, KBr 压片法; 紫外光谱: 岛津 UV-240 型分光光度计.

实验中, 硅胶为青岛海洋化工厂产品; 所用试剂均为分析纯试剂, 并经减压蒸馏后使用.

2.2 实验材料 露珠香茶菜的叶子采自云南省丽江县境内, 由李锡文教授鉴定.

2.3 提取与分离 紫毛香茶菜的干叶 (3.84 kg) 经粉碎后, 用 ϕ 95% 乙醇回流提取 3 次. 合并提取液并减压浓缩至蒸出大部分乙醇后, 分别用石油醚和乙酸乙酯萃取. 从乙酸乙酯的部分得浸膏 114 g, 将此浸膏用 1.5 kg 100~200 目的硅胶装柱, 分别以 $V(\text{石油醚}):V(\text{丙酮})=9:1, 8:2, 7:3, 6:4$ 的顺序依次淋洗, 得 A, B, C 和 D 4 部分. 由 A 部分经柱层析得到化合物 **3**; 由 B 部分经多次柱层析, 经重结晶得到化合物 **1** 和 **2**.

2.4 化合物 **1**、**2** 和 **3** 的物理波谱数据 **1**, 无色针状晶体, θ_{mp} :210~212 $^{\circ}\text{C}$, UV $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ($\lg \epsilon$) :237 (3.70); IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$:3 454, 4 272, 3 212, 2 924, 2 866, 1 739, 1 702, 1 643, 1 231, 1 060, 1 025, 981, 935; EI MS m/z :406 ($[M]^+$), HRMS, 406.185 9; 计算值为 406.199 2), 388, 346, 328, 310, 267; ^1H NMR :3.52 (dd, 5.6, 11.2 Hz, H-3 α), 3.83 (d, 6.8 Hz, H-6 α), 3.09

(m, H-13), 5.88 和 5.48(各 s, H-17), 1.16(s, Me-18), 4.51 和 4.22(各 d, 11.2 Hz, H-19), 4.30 和 3.92(各 d, 10.4 Hz, H-20), 2.06(s, OAc); ^{13}C NMR: 34.3, 26.6, 74.2, 42.6, 62.5, 73.9, 96.2, 61.0, 53.0, 38.1, 20.8, 30.8, 36.1, 29.9, 211.8, 154.9, 117.1, 20.8, 67.4, 64.9, OAc (172.9, 27.2).

2. 无色针状晶体, θ_{mp} : 160~162 $^{\circ}\text{C}$, UV $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ (lg ϵ): 232(3.96); IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3287, 3231, 1736, 1735, 1645, 1376, 1239, 1059; EI MS: 404 ($[\text{M}]^{+}$), 386, 344, 327, 298, 225; ^1H NMR: 2.50 (H-5 β , overlap), 10.2 (6-CHO, d, 3.6 Hz), 3.53 (H-11 β , br. s), 3.12 (H-13, m), 6.05 和 5.40 (各 1H, s, H-17), 5.10 和 4.05(各 1H, br. s, H-19), 5.18 和 4.56 (各 1H, br. s, H-20), 1.15 (Me-18), 1.95 (OAc); ^{13}C NMR: 18.2(C-2), 28.1(C-4), 203.7(C-6), 171.2(C-7), 38.6(C-10), 65.1(C-11), 42.1(C-12), 35.2(C-13), 203.7(C-15), 150.9(C-16), 118.1(C-17), 35.2(C-18), 71.2(C-19), OAc(170.4, 20.5).

3. 无色针状晶体, θ_{mp} : 138~140 $^{\circ}\text{C}$, 与标准品的混合熔点为 θ_{mp} : 138~141 $^{\circ}\text{C}$; IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3410, 2930, 1460, 1380, 1060, 960.

参考文献:

- [1] 中国科学院植物志编辑委员会. 中国植物志, 66 卷, 唇形科 (二)[M]. 北京: 科学出版社, 1977. 445.
- [2] WANG Y H, CHEN Y Z, LIN Z W, et al. 7, 20-epoxy-*ent*-kaurenoids from *Isodon enanderianus*[J]. Phytochemistry, 1998, 48 (7): 1267~1269.
- [3] WANG Y H, CHEN Y Z, KIM D S, et al. Two new *ent*-kauranoids from *Isodon excis*[J]. J Nat Prod, 1997, 60 (11): 1161~1162.
- [4] 王艳红, 陈耀祖, 孙汉董, 等. 腺花香茶菜二萜成分研究[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1998, 37 (1): 122~124.
- [5] 王艳红, 陈耀祖, 孙汉董, 等. 紫毛香茶菜中 7, 20-环氧-对映-贝壳杉烯型二萜[J]. 中山大学学报(自然科学版), 1997, 36 (6): 131~132.
- [6] HANSON J R, SIVERNS M. The ^{13}C nuclear magnetic resonance spectra of *Kauranoid diterpenes*[J]. J C S Perkin Trans I, 1976, 114~117.
- [7] FUJITA T, TAKEDA Y, SHINGU T. Longikaurin **C**, **D**, **E** and **F** new antibacterial diterpenoids from *Rabdosia longituba*[J]. Heterocycles, 1981, 16 (2): 227~230.
- [8] GONZALEZ A G, FRAGA B M, HERNANDEZ M G, et al. The ^{13}C NMR spectra of some *ent*-18-hydroxykaur-16-enes[J]. Phytochemistry, 1981, 20 (4): 846~847.
- [9] TAKEDA Y, IKAWA A, MATSUMOTO T, et al. Diterpenoid constituents of *Rabdosia longituba*[J]. Planta Med, 1992, 58 (5): 470~471.
- [10] FUJITA E, NODE M. Diterpenoids of *Rabdosia species*[J]. Progress in Chemistry of Organic Natural Products, 1984, 46: 77~157.
- [11] FUJITA E, FUJI K, SAI M, et al. The structure of trichorabdol B and transformation into a novel skeleton; X-ray crystal structures[J]. J Chem Soc Chem Commun, 1981: 899~900.

The Chemical Constituents from *Isodon irrorata*

WANG Yan-hong^{*}, YAN Su-jun, ZHU Ya-fei, SUN Han-dong, LIN Zhong-wen

Abstract Two diterpenoids and β -sitosterol were isolated from leaves of *Isodon irrorata* which were collected in Lijiang County, Yunnan Province. The structures of three diterpenes were elucidated as 3-O-deacetyl derivative of macrocyclic **J** and trichorabdol **B**, by IR, MS and NMR.

Keywords Labiatae; *Isodon*; *I. irrorata* *ent*-kauren; diterpenoid

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