

文章编号: 0529-6579 (2000) 02-0125-03

两个 7, 20-环氧-对映-贝壳杉烯型二萜^{*}

王艳红¹, 陈耀祖², 孙汉董³, 林中文³

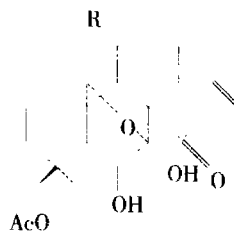
(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275;
2. 浙江大学化学系; 3. 中国科学院昆明植物研究所)

摘要: 在紫毛香茶菜 (*Isodon enanderianus*) 叶子的乙醇提取物中, 首次分离得到 2 个 7, 20-环氧-对映-贝壳杉烯型二萜 longikaurin **D** 和 **F**, 用红外光谱、紫外光谱、质谱和核磁共振谱等波谱方法, 对它们的结构进行了鉴定。

关键词: 唇形科 (Labiatae); 香茶菜属 (*Isodon*); 紫毛香茶菜 (*Isodon enanderianus*); 7, 20-环氧-对映-贝壳杉烯; 二萜

中图分类号: O624.421 **文献标识码:** A

唇形科 (Labiatae) 香茶菜属 (*Isodon*) 的多数植物具有消炎灭菌、清热解毒和舒筋活血等功效^[1]。对该属植物的化学成分研究发现, 香茶菜属植物中富含对映-贝壳杉烷型二萜化合物。生理活性研究表明, 此类香茶菜二萜多具有抗肿瘤、抗菌、抑制细胞线粒体的呼吸作用, 以及抑制昆虫生长等活性^[2]。在对香茶菜属植物的系统研究中, 已经发现并报道了一系列不同结构类型的对映-贝壳杉烯型二萜^[3~5]。在近来对紫毛香茶菜 (*Isodon enanderianus*) 的进一步研究中, 从中又分离得到了 2 个 7, 20-环氧-对映-贝壳杉烯型二萜化合物, 它们分别为 Longikaurin **D**(**1**) 和 **F**(**2**)。这是首次从该种香茶菜中分到这 2 个化合物, 本文将着重对它们的结构加以讨论。



1 R = OH

2 R = OAc

1 结果与讨论

化合物 **1**, 无色针状晶体, θ_{mp} 为 262~264 °C, 根据其 FABMS ($[M+1]^+$ $m/z = 407$), 以及 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱推断, **1** 的分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_7$ 。在 **1** 的 UV 谱中, 存在 λ_{max} 237 nm ($\lg \epsilon = 3.86$) 的紫外吸收峰; IR 谱中有 1 732 cm^{-1} 和 1 704 cm^{-1} 的吸收, 同时其 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 中分别存在 5.99 和 5.32 (各 1H, s); 158.8 (s), 116.3 (t) (环外双键); 210.5 (s) (酮羰基碳) 等信号峰, 这些均表明 (**1**) 的分子内含有 1 个与酮羰基共轭的环外亚甲基结构单元。另外, (**1**) 的 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱中, 还有 5 个亚甲基, 5 个次甲基, 3 个季碳, 以及 96.5 的 1 个季碳信号, 67.4 和 67.1 的 2 个亚甲基碳信号和 1 个 27.4 [^1H NMR 1.42 (s)] 的与季碳

* 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~), 男, 副教授。

相连的甲基碳信号.由此,推断该化合物具有19位氧化的7,20-环氧-对映-贝壳杉-16-烯-15-酮的基本骨架^[6].

根据以下数据,可以断定在(1)中存在3个羟基,它们分别连在2个次甲基碳上和1个季碳上,IR $\lambda_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3 389, 3 292 和 3 198; ^1H NMR: 4.44 (H-6, dd, $J=5.5, 9.9$ Hz) 和 5.01 (H-11, br.t, $J=4.6$ Hz); ^{13}C NMR: 73.7 和 64.6 (各 CH), 96.5 (季碳).进而可推断出这3个羟基分别为6 β , 7 β 和 11 α 羟基.因为在对映-贝壳杉烯型二萜化合物中,如果不存在7-OH时,其6位和11位上次甲基碳的化学位移将同时小于70;而当7-OH存在时,则由于其对6位上的次甲基产生去屏蔽作用,会使6位碳低场位移至70以上^[7].此外,由于H-6分别受到了H-5和其自身OH的偶合,从而表现为1个双二重峰;而11 β -H的宽三重峰则是因为其与9 α -H的二面角夹角近似为90°,仅受到C-12上2个氢的偶合所致.在(1)中,由于仅存在1个与季碳相连的甲基 [^1H NMR 1.42 (3H, s); ^{13}C NMR 27.4 (t)],却同时存在2组Abx型的氢信号 [^1H NMR 4.79 和 4.49 (各 1H, $J=11.0$ Hz); 4.16 和 4.05 (各 1H, $J=9.9$ Hz)],而与它们相对映碳的吸收信号分别为 ^{13}C NMR 67.4 和 67.1,据此说明(1)是1个19和20位同时被氧化了的化合物^[6].同时结合 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱中 96.4 (s) 季碳信号,判断(1)发生了7,20位的环氧化,而 ^1H NMR 1.96 (3H, s) 和 ^{13}C NMR 20.7 (t), 170.8 (s) 信号的出现,则说明(1)的19位为乙酰基取代.至此推断出(1)的结构为:6 β , 7 β , 11 α -三羟基-19-乙酰氧基-7 α , 20-环氧-对映-贝壳杉-16-烯-15-酮,其与化合物 longikaurin D 的结构一致^[8].

化合物2,无色针状晶体,分子式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8$,其FABMS中的 $[\text{M}+1]^+$ 峰为 $m/z=449$.将它的 ^1H NMR, ^{13}C NMR 和 DEPT 谱分别与1相比,发现二者存在极大的相似性,其主要区别在(2)中多了 ^1H NMR 2.08 (3H, s); ^{13}C NMR 21.6 (t), 169.7 (s) 的一组乙酰基信号;同时(2)的C-11化学位移较(1)的相关碳向低场位移4.0,由此推断(2)是(1)的C-11乙酰化产物.推定(2)的结构为:6 β , 7 β -二羟基-11 α , 19-二乙酰氧基-7 α , 20-环氧-对映-贝壳杉-16-烯-15-酮,它的结构与化合物 longikaurin F 一致^[8].

2 实验部分

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

实验中,硅胶为青岛海洋化工厂产品;所用试剂均为AR,并经减压蒸馏后使用.

2.2 实验材料 紫毛香茶菜的叶子于1993年10月,采自云南省石屏县境内.

2.3 提取与分离 紫毛香茶菜的干叶(4.6 kg)经粉碎后,用 φ 为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185 g,将此浸膏用1 kg 200~300目的硅胶装柱,分别以 $V(\text{石油醚}):V(\text{丙酮})=8:2, 7:3, 6:4$ 的顺序依次淋洗,得A, B和C三部分.再将A部分经多次柱层析,最后经重结晶得到化合物(1)(22 mg)和(2)(31 mg).

2.4 化合物1和2的物理波谱数据

1,无色针状晶体, θ_{mp} 262~264 °C; UV(MeOH) $\lambda_{\max}$: 237 nm($\lg \epsilon$ 3.86); IR $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$: 3 389, 3 292, 3 198, 2 952, 2 886, 1 732, 1 704, 1 540, 1 250, 1 054, 946; FABMS m/z : 407($[\text{M}+1]^+$), 389, 345, 307, 289, 267; ^1H NMR: 2.39(d, 5.5 Hz, 5 β -H), 4.44(dd, 5.5, 9.9 Hz, 6 α

-H), 5.01(br.t, 4.6 Hz, 11 α -H), 2.90(m, 13 α -H), 5.99 和 5.32(各 1H, s, 17-Ha 和 17-Hb), 1.42(s, Me-18), 4.79 和 4.49(各 1H, d, 11.0 Hz, 19-Ha 和 Hb), 4.16 和 4.05(各 1H, d, 9.9 Hz, 20-Ha 和 Hb); ^{13}C NMR: 27.1(C-1), 16.4(C-2), 28.6(C-3), 37.8(C-4), 57.3(C-5), 73.7(C-6), 96.5(C-7), 59.8(C-8), 45.8(C-9), 41.5(C-10), 64.6(C-11), 29.9(C-12), 35.3(C-13), 27.3(C-14), 210.5(C-15), 158.8(C-16), 116.3(C-17), 27.4(C-18), 66.5(C-19), 67.1(C-20), OAc(170.8, 20.7).

2, 无色针状晶体, θ_{mp} 249 ~ 251 $^{\circ}\text{C}$; UV(MeOH) λ_{max} : 235 nm(lg ϵ 3.96); IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3 280, 3 234, 2 929, 2 859, 1 736, 1 705, 1 646, 1 376, 1 239, 1 059, 1 021, 940; FABMS m/z : 449([M+1] $^{+}$), 388, 371, 329, 311, 289, 253; ^1H NMR: 2.41(d, 5.6 Hz, 5 β -H), 4.45(dd, 5.6, 11.0 Hz, 6 α -H), 5.45(br.t, 4.8 Hz, 11 α -H), 3.04(m, 13 α -H), 5.99 和 5.32(各 1H, s, 17-Ha 和 17-Hb), 1.42(s, Me-18), 4.67 和 4.39(各 1H, d, 11.0 Hz, 19-Ha 和 Hb), 4.42 和 4.19(各 1H, d, 9.5 Hz, 20-Ha 和 Hb); ^{13}C NMR: 36.1(C-1), 16.7(C-2), 30.8(C-3), 37.3(C-4), 60.9(C-5), 74.0(C-6), 96.3(C-7), 59.2(C-8), 53.3(C-9), 37.2(C-10), 68.6(C-11), 38.0(C-12), 34.2(C-13), 27.7(C-14), 209.6(C-15), 161.4(C-16), 117.3(C-17), 28.6(C-18), 67.1(C-19), 69.4(C-20), 2 $\times$ OAc(170.8, 169.7, 21.6, 20.7).

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.
- [2] FUJITA E, NODE M. Diterpenoids of *Rabdosia species*[J]. Progress in Chemistry of Organic Natural Products, 1984, 46: 77 ~ 157.
- [3] 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.
- [4] WANG Y H, CHEN Y Z, KIM D S, et al. Two new *ent*-kauranoids from *Isodon excisa*[J]. J Nat Prod, 1997, 60(11): 1161 ~ 1162.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] HANSON J R, SIVERNS M. The ^{13}C nuclear magnetic resonance spectra of kauranoid diterpenes[J]. J C S Perkin Trans I, 1976, 114.
- [8] 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.

Two 7, 20-Epoxy-*ent*-Kauren Diterpenes

WANG Yan-hong^{*}, CHEN Yao-zu, SUN Han-dong, LIN Zhong-wen

Abstract: Two 7,20-epoxy-*ent*-kauren diterpenes were isolated and identified from leaves of *Isodon enanderianus* (Labiatae). On the basis of spectroscopic data, their structures were elucidated as 6 β ,7 β ,11 α -trihydroxy-19-acetoxy-7 α ,20-epoxy-*ent*-kaur-16-en-15-one (longikaurin D) and 6 β ,7 β -dihydroxy-11 α ,19-diacetoxy-7 α ,20-epoxy-*ent*-kaur-16-en-15-one (longikaurin F), respectively.

Keywords: Labiatae; *Isodon*; *I. enanderianus*; 7, 20-epoxy-*ent*-kauren; diterpene

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