

紫毛香茶菜中 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)

关键词 唇形科, 香茶菜属, 紫毛香茶菜, 对映-贝壳杉烯, 二萜

分类号 O 624. 421

紫毛香茶菜 (*Isodon enanderianus*) 为唇形科 (Labiatae) 香茶菜属 (*Isodon*) 植物, 主要分布在我国云南省的东南和中南部地区, 被用来治疗口腔糜烂、湿疹和脚气等症状^[1]. 它的化学工作尚未见报道. 最近, 在对紫毛香茶菜干叶乙醇提取物的化学成分系统分析中, 分离得到 1 个新的 7, 20-环氧-对映-贝壳杉烯型二萜化合物, 利用 IR, MS, ¹H NMR, ¹³C NMR 和 2D-NMR 等光谱方法, 对该化合物的结构进行了鉴定.

4. 6 kg 紫毛香茶菜的干叶经乙醇提取和乙酸乙酯-水分配后, 将乙酸乙酯层进行硅胶柱层析, 由 h 为 20% 的丙酮石油醚淋洗液中得到新化合物紫毛香茶菜甲素.

紫毛香茶菜甲素, 无色针状晶体, θ_{mpt} : 225~ 227 $^{\circ}\text{C}$, UV λ_{max} /nm ($\lg \bar{\epsilon}$): 237 (3. 83); IR ν_{max} / cm^{-1} : 3 462, 3 281, 3 202, 1 739, 1 707, 1 642, 1 462, 1 241, 1 023; FABMS m/z : 465 ($[\text{M}+ 1]^+$), 447, 404, 387, 363, 345, 327, 309, 279; ¹H NMR (400 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6\text{N}$) δ : 3. 90 (t, 2. 6 Hz, H-1 α), 4. 53 (dd, 7. 3, 10. 8 Hz, H-6 α), 6. 30 (br. t, 4. 6 Hz, H-1 β), 3. 07 (m, H-13), 5. 9和 5. 27 (各 s, H-17), 1. 49 (s, Me-18), 4. 7和 4. 43 (各 d, 11. 0 Hz H-19), 4. 65和 4. 23 (各 d, 9. 2 Hz, H-20), 2. 10和 2. 02 (各 s, \times OAc); ¹³C NMR δ : 66. 0 (d), 27. 6 (t), 28. 1 (t), 37. 3 (s), 56. 7 (d), 74. 3 (d), 96. 5 (s), 58. 7 (s), 48. 7 (d), 42. 1 (s), 69. 7 (d), 38. 4 (t), 34. 2 (d), 27. 9 (t), 210. 1 (s), 153. 2 (s), 117. 2 (t), 29. 0 (q), 67. 9 (t), 68. 4 (t), 170. 8和 170. 0 (各 s), 20. 8和 21. 6 (各 q) (\times OAc).

经质谱测定, 紫毛香茶菜甲素的分子式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_8$ ($[\text{M}+ 1]^+$ m/z 465); ¹³C NMR 和 DEPT 谱显示, 化合物中含有 1 个与季碳相连的甲基, 6 个亚甲基, 6 个次甲基, 4 个季碳, 2 个双键碳, 1 个酮羰基季碳和 2 个乙酰基信号. 而由以下数据, 则可推断出该化合物含有 1 个与 α -亚甲基共轭的五员环酮结构单元: UV λ_{max} /nm ($\lg \bar{\epsilon}$): 237 (3. 83); IR ν_{max} / cm^{-1} : 1 739 和 1 642; ¹H NMR δ : 5. 9和 5. 27 (各 1H, s); ¹³C NMR δ : 153. 2 (s), 117. 2 (t) (环外

* 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室开放基金资助项目

收稿日期: 1997-09-18 王艳红, 男, 29岁, 博士后

双键), 210.1 (s) (酮羰基季碳)^[2]. 另外, 结合 ¹³C NMR 和 DEPT 谱中 1 组 W96.5 (s, C-7) 的缩醛碳, 29.0 (q, C-18) 的甲基, 以及 67.9 (t, C-19) 和 68.4 (t, C-20) 的 2 个被氧化甲基信号, 推定紫毛香茶菜甲素具有 β -羟基-19, 20-二氧化- γ , 20-环氧对映-贝壳杉-16-烯-15-酮的基本骨架^[3].

由 IR, ¹H NMR 和 ¹³C NMR 谱可以发现, 化合物中有 2 个与次甲基相连的羟基和 2 个乙酰基取代. 它的 HMBC 谱里显示, W170.8 (OAc) 与 W4.7 和 4.43 (H-19), W170.0 (OAc) 与 W6.30 (H-1 β) 之间分别存在相关点, 说明化合物中的 2 个乙酰基分别连在 C-19 和 C-1 位上. 2 个羟基取代位置则根据化合物的 ¹H-¹H COSY 和 ¹³C-¹H COSY 谱确定为 β -OH 和 ϕ -OH^[4]. 同时, NOESY 谱也进一步证实了各取代基团的构象存在. 由此, 推出紫毛香茶菜甲素的结构为: β , ϕ , γ -三羟基-1 α , 19-二乙酰基- γ , 20-环氧对映-贝壳杉-16-烯-15-酮.

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). 北京: 科学出版社, 1977. 443
- 2 Wang Y H, Chen Y Z, Kim D, et al. Two diterpenes from *Isodon excisa*. *Phytochem*, 1997, 45: 1015~1017
- 3 Shen X Y, Isogai A, Furihata K, et al. *Ent*-kaurene diterpenoids from *Rabdosia eriocalyx*. *Phytochem*, 1989, 28: 855~858
- 4 Zhang R P, Zhang H J, Lin Z W, et al. Diterpenoids from *Isodon adenoloma*. *Phytochem*, 1992, 31: 4237~4240

7, 20-Epoxy-*ent*-Kauren Diterpenoid from *Isodon enanderianus*

Wang Yanhong* Chen Yaozu Sun Handong Lin Zhongwen

Abstract A new 7, 20-epoxy-*ent*-kauren diterpenoid has been isolated from leaves of *Isodon enanderianus* (Labiatae). The structure of the compound was elucidated as β , ϕ , γ -trihydroxy-1 α , 19-diacetoxy- γ , 20-epoxy-*ent*-kaur-16-en-15-one on the basis of spectroscopic analysis.

Keywords Labiatae, *Isodon*, *I. enanderianus*, *ent*-kauren, diterpenoid

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