

腺花香茶菜二萜成分研究^{*}

王艳红^{1, 2)} 陈耀祖^{2, 3)} 孙汉董⁴⁾ 林中文⁴⁾

(1) 中山大学化学与化学工程学院, 广州, 510275; 2) 兰州大学应用有机化学国家重点实验室; 3) 浙江大学化学系; 4) 中国科学院昆明植物研究所植物室)

摘 要 由腺花香茶菜全草的丙酮提取物中分离得到 2 个对映 贝壳杉烯型二萜, 利用红外、紫外、质谱和核磁共振等光谱方法, 对这 2 个化合物的结构进行了鉴定. 其中的 1 个化合物——灰岩香茶菜甲素首次从该植物中分离得到.

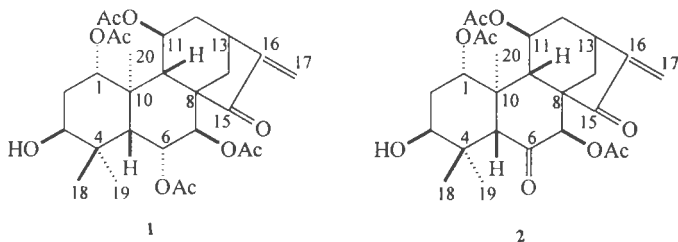
关键词 腺花香茶菜, 唇形科, 二萜, 对映 贝壳杉烯

分类号 O 656. 4

曾报道了一系列香茶菜属植物中的对映 贝壳杉烯型二萜化合物^[1~ 3]. 最近, 在对唇形科 (Labiateae) 腺花香茶菜 (*Isodon adenantha*) 的活性化合物研究中, 从其全草的丙酮提取物里分离得到 2 个对映 贝壳杉烯型二萜.

1 结果与讨论

化合物 **1**, 无色针状晶体, 分子式为 $C_{28}H_{48}O_{10}$ ($[M+1]^+ m/z$ 535). 在 **1** 的 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱中, 可以观测到 3 个与季碳相连的甲基信号, 3 个亚甲基信号, 8 个次甲基信号, 3 个季碳信号以及 2 个双键碳和 1 个酮羰基碳信号. 而由以下信息, 又可以推断出分子内存在 1 个与酮羰基共轭的环外亚甲基结构单元: UV λ_{max} : 238 nm ($\lg X$ 3. 90); IR ν_{max} / cm^{-1} : 1 725 和 1 648; 1H NMR δ 5. 55 和 4. 80 (各 1H, s); ^{13}C NMR δ 150. 7 (s), 107. 1 (t) (环外双键) 和 206. 9 (s) (酮羰基碳). 另外, 再结合 3 个与季碳相连的甲基信号 [1H NMR δ 0. 78 (s), 1. 15 (s) 和 1. 28 (s)] 的出现, 推断出该化合物具有对映 贝壳杉-16-烯-15-酮的基本骨架^[4].



从下列数据中, 可以断定 **1** 中存在 4 个乙酰基: 1H NMR δ 1. 87, 2. 03, 2. 15 和 2. 21 (各 3H, s); ^{13}C NMR δ 170. 9, 170. 4, 169. 8 和 169. 5 (均为 s 峰), 21. 7, 21. 6, 21. 4 和

^{*} 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

20.4 (均为 q 峰)。另外, **1** 的红外光谱中 $3\,466\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰和 NMR 谱中的信号 [3.37 (1H, t, $J=2.3\text{ Hz}$) 和 (75.4 (d))] 还表明: 在 **1** 中存在 1 个与次甲基碳相连的羟基。将 **1** 与已知化合物——维西香茶菜甲素^[5] 的核磁数据相比较发现, **1** 与维西香茶菜甲素除了在 C-6 位上有区别外, 2 个化合物中其它碳的化学位移均具有一致性。又由于 **1** 较维西香茶菜甲素多了 1 个乙酰基, 同时 C-6 发生低场位移, 所以认定 **1** 是维西香茶菜甲素的 C-6 位乙酰化产物。至此, 推定 **1** 的结构为 **1b**, **6a**, **7b**, **11b** 四乙酰基- β -羟基-对映-贝壳杉-16-烯-15-酮^[6]。

化合物 **2**, 分子式为 $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_9$ ($[\text{M}+1]^+ m/z\ 491$)。它的红外光谱、氢谱和碳谱数据均表现出与腺花素^[7] 的一致性。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂 显微熔点仪测定 (温度计未校正); Bruker-400 型超导核磁仪, CDCl_3 作溶剂, TMS 为内标; ZAB-HS 型质谱仪; FT-170SX 分光光度仪, KBr 压片法; 岛津 UV-240 型分光光度计。

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 腺花香茶菜的全草于 1992 年 7 月, 采自云南省文山县境内。植物标本现存于昆明植物研究所分类室, 由李锡文教授鉴定。

2.3 提取与分离 腺花香茶菜全草 (1.27 kg) 经干燥、粉碎后, 在室温下用丙酮提取并减压蒸干溶剂, 得到 98 g 粗提取物。将粗提物再溶解, 并用石油醚 ($60\sim 90^\circ\text{C}$) 和乙酸乙酯分别萃取。从乙酸乙酯层溶液中, 得到 47 g 浸膏。将该浸膏用硅胶 (300 g) 柱层析, 以石油醚: 丙酮 [$V(\text{石油醚}): V(\text{丙酮})$ 为 9:1~6:4] 作淋洗液, 由 8:2 部分经反复柱层析, 最后得到化合物 **1** 和 **2**。

2.4 **1** 和 **2** 的物理波谱数据

1, 无色针状晶体, $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_{10}$, θ_{mp} : $265\sim 268^\circ\text{C}$; UV (MeOH) λ_{max} : 238 nm ($\lg X$ 3.90); IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3 466, 1 725, 1 648, 1 433, 1 370, 1 231, 1 068, 1 033; MS (FAB): 535 ($[\text{M}+1]^+$), 515, 475, 453, 415, 373, 355, 313, 295; $^1\text{H NMR W}$ 5.38 ($\beta\text{-H}$, dd, $J=5.1, 10.8\text{ Hz}$), 3.37 ($3\alpha\text{-H}$, t, $J=3.3\text{ Hz}$), 4.30 ($6\beta\text{-H}$, br. s), 4.94 ($7\alpha\text{-H}$, d, $J=2.9\text{ Hz}$), 5.49 ($11\alpha\text{-H}$, d, $J=4.7\text{ Hz}$), 2.68 ($13\alpha\text{-H}$, d, $J=11.4\text{ Hz}$), 5.55 和 4.80 (17-Ha 和 17-Hb, br. s), 0.78 (18-Me, s), 1.28 (19-Me, s), 1.15 (20-Me, s), 1.87, 2.03, 2.15 和 2.21 (各 s, $4\times\text{OAc}$); $^{13}\text{C NMR W}$ 86.3 (d, C-1), 31.7 (t, C-2), 75.4 (d, C-3), 36.1 (s, C-4), 49.5 (d, C-5), 78.5 (d, C-6), 79.0 (d, C-7), 50.6 (s, C-8), 49.8 (d, C-9), 48.8 (s, C-10), 68.0 (d, C-11), 39.3 (t, C-12), 37.7 (d, C-13), 33.8 (t, C-14), 206.9 (s, C-15), 150.7 (s, C-16), 107.1 (t, C-17), 26.2 (q, C-18), 22.3 (q, C-19), 14.4 (q, C-20), $4\times\text{OAc}$ 170.9, 170.4, 169.8 和 169.5 (各 s), 21.7, 21.6, 21.4 和 20.4 (各 q)。

2, 无色针状晶体, $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_9$, θ_{mp} : $298\sim 300^\circ\text{C}$; UV (MeOH) λ_{max} : 231 nm ($\lg X$ 4.07); IR $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3 470, 1 743, 1 724, 1 643, 1 257, 1 034; MS (FAB): 491 ($[\text{M}+1]^+$), 431, 389, 371, 329, 311; $^1\text{H NMR W}$ 5.30 ($\beta\text{-H}$, dd, $J=4.8, 11.2\text{ Hz}$), 3.36 ($3\alpha\text{-H}$, t, $J=2.4\text{ Hz}$), 3.69 ($5\beta\text{-H}$, s), 4.80 ($7\alpha\text{-H}$, s), 2.57 ($9\beta\text{-H}$,

br. s), 5.53 (1 α -H, d, J = 4.2 Hz), 3.03 (1 β -H, m), 5.79和 5.20 (17-H α 和 17-H β , 各 br. s), 0.83 (18-Me, s), 1.24 (19-Me, s), 1.21 (20-Me, s), 2.22, 2.00和 1.78 (each s, 3 $\times$ OAc); ^{13}C NMR δ : 78.5 (d, C-1), 31.5 (t, C-2), 75.2 (d, C-3), 36.1 (s, C-4), 50.5 (d, C-5), 201.3 (s, C-6), 79.7 (d, C-7), 52.6 (s, C-8), 54.3 (d, C-9), 49.1 (s, C-10), 68.3 (d, C-11), 37.7 (t, C-12), 35.7 (d, C-13), 33.6 (t, C-14), 205.7 (s, C-15), 149.3 (s, C-16), 113.9 (t, C-17), 26.1 (q, C-18), 22.2 (q, C-19), 15.0 (q, C-20), 3 $\times$ OAc 170.4, 169.7和 169.2 (各 s), 21.6, 21.1和 21.0 (各 q) .

致 谢 感谢昆明植物研究所分类室李锡文教授代为鉴定标本.

参 考 文 献

- 1 王艳红, 陈耀祖, 孙汉董, 等. *ent*-Kauren Diterpenoid from *Isodon excisa*. 中山大学学报 (自然科学版), 1997, 36 (3): 122~ 123
- 2 Wu S H, Zhang H J, Lin Z W, et al. Terpenoids from *Isodon grandifolia* var. *Atuntzensis*. *Phytochemistry*, 1993, 34 1176~ 1178
- 3 Sun H D, Lin Z W, Shen X Y, et al. *ent*-Kaurene Diterpenoids from *Rabdosia loxothgrsa*. *Phytochemistry*, 1991, 30 603~ 606
- 4 Fujita E, Node M. Diterpenoids of *Rabdosia* species. *Progress in Chemistry of Organic Natural Products*, 1984, 46 77~ 157
- 5 Xu Y L, Wu M. Diterpenoid constituents from *Rabdosia weisiensis*. *Phytochemistry*, 1989, 28 1978~ 1979
- 6 陈一平, 吴顺华. Study on the *Rabdosia calciculus* var. *subcalvus*. 云南植物研究, 1990, 12 211~ 214
- 7 Xu Y L, Sun H D, Wang D Z, et al. Structure of adenanthin. *Tetrahedron Lett*, 1987, 1987, 28 499~ 502

The Constituents of Diterpenoids of *Isodon adenantha*

Wang Yanhong^{*} Chen Yaozu Sun Handong Lin Zhongwen

Abstract Two *ent*-kaurene diterpenoids have been isolated from the whole plant of *Isodon adenantha*. Their structures have been elucidated on the basis of spectral analysis. One of them (calcicolin A) has not been found in this plant.

Keywords *Isodon adenantha*, Labiatae, *ent*-kaurene, diterpenoid

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