

207 (a), 199 (基峰, 215-Me-H), 197 (215-H<sub>2</sub>O), 189 (a-H<sub>2</sub>O)。

致谢 昆明植物研究所植化室仪器组测定所有谱学数据; 李炳钧同志测定 $[\alpha]_D^{20}$ 。

参考文献

(1) 中国科学院昆明植物研究所编. 云南种子植物名录. 云南人民出版社, 1984; 1240  
 (2) 宋任华, 李干孙, 张壮鑫等. 大蛇药化学成分研究. 云南植物研究 1988; 10 (4): 457-465  
 (3) Sho I, Mitsuki K M, Sunagwa M, et al. Substituent effect on the methyl signals in the NMR spectra of Olean-12-en-3-ols. effect of the hydroxyl and acetoxy groups. *Tetrahedron Lett* 1969; (34): 2906-2908  
 (4) Khong P W, Lewis K G. New triterpenoid extractives from *Lemnecreocereus chichipe*. *Aust J chem* 1975; 28: 165-72

\* \* \* \* \*

胶粘香茶菜的化学成分

林中文 和向东\* 沈晓羽 孙汉董

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 65024)

THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF ISODON GLUTINOSA

LIN Zhong-Wen, HE Xiang-Dong, SHEN Xiao-Yu, SUN Han-Dong

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming 650204)

关键词 香茶菜属; 胶粘香茶菜; 二萜,

Key words *Isodon*; *L. glutinosa*; diterpenoid;

胶粘香茶菜 (*I. glutinosa* C.Y.Wu et H.W.Li), 为唇形科 (Labiatae) 香茶菜属 (*Isodon*) 植物, 产于云南西北部及四川西南部, 海拔 2000-2300m 的河谷两岸山坡砾石地或干燥灌丛中<sup>(1)</sup>。从云南丽江产胶粘香茶菜中, 已分离和鉴定了 2 种不同结构类型的二萜成分<sup>(2)</sup>, 为进一步比较不同地区产该种植物在化学成分上的差异, 我们对大理苍山产胶粘香茶菜进行了研究。由 2316g 茎叶得 149g 提取物, 然后经硅胶柱层析, 依次用氯仿、氯仿-乙酸乙酯 (8:2→4:6), 乙酸乙酯梯度洗脱, 除分离和鉴定了  $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol), 胡萝卜甙 ( $\beta$ -sitosterol-D-glucoside), 乌苏酸 (ursolic acid), 山楂酸 (crataegolic acid) 和丁二酸 (butanedioic acid) 外, 还得到迄今从香茶菜属植物中分离得到的氧化程度最低的一个对映-贝壳杉烯型四环二萜类化合物: 对映-贝壳杉烷-16 $\beta$ , 17-二醇 (ent-Kauran-16 $\beta$ , 17-diol) (1)<sup>(2)</sup> (2.8g) 和具有抑制革兰氏阳性菌生长活性的松香烷 (abitane) 型二萜 pisiferic acid (2)<sup>(3)</sup> (1.2g)。pisiferic acid (2) 系首次从该属植物中得到。

(下转 336 页)

1992年5月收稿, 同月定稿。

\* 云南中医学院中药系 92 届毕业生

致谢 本所植物分类室白佩玉先生鉴定植物学名, 云南省永善县金江苦丁茶厂提供样品。日本广岛大学笠井良次先生测定 FAB-MS 谱, 其余各项光谱均由本所植化室仪器组测定。

### 参考文献

- (1) 贺震旦, 王德祖, 杨崇仁. 来江藤的苯丙素配糖体成分. 云南植物研究 1990; 12 (4): 439—436
- (2) 吴征镒主编. 新华本草纲要 (第三册). 上海: 上海科学技术出版社, 1990: 148
- (3) Kobayashi H, Karasawa H, Miyase T, Fukushima S. Studies on constituents of two new phenylpropanoid glycosides, cistanoside C and D. *Chem Pharm Bull* 1984; 32 (10): 3880
- (4) Potterat O, Sandoz M, Hostettmann K. Iridoid Glucosides from *Rogeria adenophylla*. *Phytochemistry* 1991; 30 (3): 889—892
- (5) Kouno I, Inoue M, Yoshiko O, et al. Iridoid and phenolic glucoside from *Vitex rotundifolia*. *Phytochemistry* 1988; 27 (2): 611—612
- (6) Markham K R, Ternal B, Stanley R, et al. Carbon-<sup>13</sup>C NMR studies of flavonoids—III. *Tetrahedron* 1978; 34: 1389
- (7) Morita N, Arisawa M, Yoshikawa A. Studies on medicinal resources. XXXVIII. studies on constituents in leaves of *Polygonatum odoratum* (Mill.) Druce var. *pluriflorum* (Mig.) Ohwi *Yakugaku Zasshi* 1976; 96: 1180

\* \* \* \* \*

(上接 327 页)

对映-贝壳杉烷-16 $\beta$ , 17-二醇 (1) 为无色针状结晶, mp190—192 $^{\circ}$ C; C<sub>20</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>; IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 3380 (强, OH), 2960—2830, 1480, 1360, 1060; 紫外无吸收, EI-MS (70eV) m/z: 305 (M<sup>+</sup>-1) (5), 304 (55), 288 (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O) (15), 273 (30), 231 (35), 123 (80), 41 (base peak). <sup>1</sup>HNMR (400MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)  $\delta$ : 4.13 and 4.04 (each 1H, ABd, J=12.0Hz, 17-H<sub>2</sub>), 2.50 (1H, m, 13 $\alpha$ -H), 0.99 (3H, s, 20-CH<sub>3</sub>), 0.83 and 0.79 (each 2H, s, 18- and 19-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR 数据见表 1; 以上数据与文献报道的对映-贝壳杉烷-16 $\beta$ , 17-二醇数据一致<sup>(2)</sup>; 与标准品 (1) 的 R<sub>f</sub> 值一致, 混合熔点不下降。

表 1 化合物 1 和 2 的 <sup>13</sup>C NMR 数据

Table 1 <sup>13</sup>C NMR Data of compounds 1 and 2 (100MHz, C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, rel. stand. Me<sub>4</sub>Si)

C	1	2*	C	1	2*
1	42.3(t)	38.1(t)	11	18.9(t)	113.1(d)
2	18.8(t)	19.6(t)	12	26.9(t)	153.9(s)
3	42.6(t)	42.6(t)	13	46.1(d)	134.4(s)
4	33.4(s)	34.5(s)	14	40.5(t)	127.8(d)
5	56.3(d)	52.9(d)	15	54.1(t)	27.6(d)
6	20.8(t)	21.4(t)	16	81.7(s)	23.4(q)**
7	37.9(t)	30.4(t)	17	66.5(t)	23.1(q)**
8	44.9(s)	128.0(s)	18	33.7(q)	32.6(q)
9	57.2(d)	140.5(s)	19	21.8(q)	21.0(q)
10	39.6(s)	48.4(s)	20	18.1(q)	178.5(s)

\* 各信号的归属基于 INEPT 方法和与类似物的 <sup>13</sup>C NMR 数据比较。 \*\* 归属可互换

(下转 342 页)

致谢 本项工作一直得到周俊研究员的指导和帮助。本文全部 GC 和 GC/MS/DS 数据由本室物理分析仪器组测定, 生物抗菌活性试验由云南省微生物研究所马辛同志测定。

### 参考文献

- (1) Richards P W. 热带雨林 (张宏达等译). 北京: 科学出版社, 1959.
- (2) Ashton P S. Flora malesians, Vol part 2, Martinus Nijhoff Publishers, 1982.
- (3) 王达明, 杨绍坛, 朱荣兴. 云南的龙脑香林. 植物生态学与地植物学丛刊. 1985: 19 (1): 32—44
- (4) Gupta A S, Sukh Dev. Studies in sesquiterpenes XLVI sesquiterpenes from the oleoresin of *Dipterocarpus pilosus* humulene epoxide-III, caryophyllenol-I and caryophyllenol-II. *Tetrahedron* 1971; 27 (3): 635—644
- (5) Heller S R, George W A. EPI/NIH mass spectral data base, Vol 1—4, Sup. 1, Usqpo, Wangshington, 1980.
- (6) 王锦亮, 李兴从, 熊江等. 云南羯布罗香树脂的化学成分. 云南植物研究 1991; 13 (3): 335—340
- (7) Langenheim J H. The roles of plant secondary chemicals in wet tropical ecosystems. In: Physiological Ecology of Plants in the Wet Tropics, ed. E. Medina, H. A. Mooney, and C. Vasouez-Yanes Junk, 1984: 189—208
- (8) Langenheim J H, Convis C L, Macedo C A, et al. *Hymenaea* and *Copaifera* leaf sesquiterpenes in relation lepidopteran herbivory in southeastern. *Brazil Syst Ecol* 1986: 14: 41—49
- (9) Langeheim J H. Plant resins. *American Scientist* 1990: January—February: 16—24
- (10) 王锦亮, Langenheim J H. *Hymenaea* 和 *Copaifera* 幼树叶内倍半萜类化合物昼夜季节性变化. 云南植物研究 1990; 12 (1): 85—91

\* \* \* \* \*

(上接 336 页)

pisiferic acid (2) 为无色块状结晶, mp 153—158°C;  $C_{20}H_{28}O_3$ ;  $IR_{\max}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$ : 3500 (OH), 2960, 2900, 1680 (C=O), 1610, 1570, 1495, 1450, 1250, 1160, 760,  $UV_{\max}^{EtOH} \text{ nm}(\log \epsilon)$ : 209.5 (4.3), 286 (3.4); EI-MS (70eV) M/Z: 317 ( $M^+ + 1$ ) (25), 316 ( $M^+$ ) (43), 271 ( $M^+ - CO_2H$ ) (base peak), 255 (8), 229 (11), 201 (20), 189 (32), 175 (29), 69 (40), 43 (25), 41 (22).  $^1H \text{ NMR}$  (400MHz,  $C_3D_3N$ )  $\delta$ : 7.51 and 7.18 (each 1H, s, 11- and 14-H); 3.65 (1H, sep.,  $J = 6.8\text{Hz}$ , 15-H), 1.38 and 1.34 (each, 3H, d,  $J = 6.8\text{Hz}$ , 16- and 17- $CH_3$ ), 1.11 and 1.00 (each 3H, s, 18- and 19- $CH_3$ ); 以上数据与文献报道的 pisiferic acid (2) 一致<sup>(3)</sup>; 文献中未见报道的 pisiferic acid (2) 的  $^{13}C \text{ NMR}$  数据亦见表 1。

### 参考文献

- 1 云南植物研究所, 云南植物志, 第一卷, 北京, 科学出版社, 1977: 788
- 2 孙汉董, 林中文, 沈佩琼, 胶粘香茶菜素的化学结构 云南植物研究 1987; 9 (2): 247—252
- 3 Fukui H, Koshimizu K, Egawa H. A new diterpene with antimicrobial activity from *Chamaecyparis pisifera* Endle. *Agr Bio Chem* 1978; 42 (7): 149