

子宫草的二萜醌类成分

林中文 陈一平 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650204)

THE DITERPENOID QUINONES FROM SKAPANTHUS OREOPHILUS

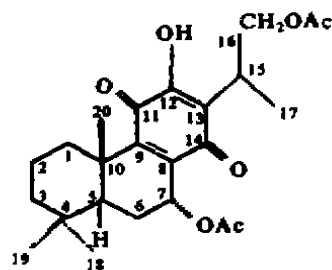
LIN Zhong-Wen, CHEN Yi-Ping, SUN Han-Dong*

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

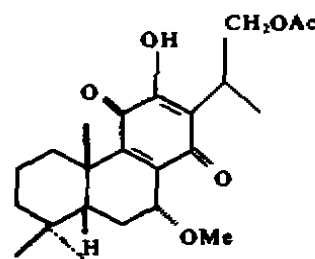
关键词 唇形科; 子宫草; 二萜醌类化合物**Key words** Labiatae; *Skapanthus oreophilus*; Diterpenoid quinones

子宫草 [*Skapanthus oreophilus* (Diels) C. Y. Wu et H. W. Li] 系唇形科 (Labiatae) 子宫草属植物, 特产于我国云南西北部及川西部分地区的单种属植物 [1]。云南丽江地区又称为龙老根。民间用根入药, 治月经不调。其化学成分未见前人报道, 为探讨其生理活性成分, 我们对采自四川木里的样品进行了研究。

1.32kg全草粉末经乙醚回流提取, 回收溶剂后溶于甲醇, 以活性炭脱色得澄明黄色液体, 回收甲醇至约150ml, 静置一天, 滤去沉淀, 溶液蒸干得粗提物25g。粗提物经硅胶柱层析, 以石油醚, 石油醚-乙酸乙酯进行梯度洗脱, 从9:1石油醚-乙酸乙酯洗脱部分经反复柱层析, 分得两种黄色针晶化合物, 分别为(1)112mg, (2)205mg。经波谱鉴定其结构为16-acetoxy-7-O-acetylhorninone(1)[2]及16-acetoxy-7 α -methoxyroyleanone(2)[2, 3]两个已知二萜醌类化合物。



(1)



(2)

1990年3月收稿, 1990年5月定稿。

* 通讯联系人。

16-acetoxy-7-O-acetylhorninone (1) $C_{24}H_{32}O_7$ (M^+ 432), mp 135—137°C; UV λ_{max} (EtOH): 225 (log ϵ 4.10) nm, 272.5 (log ϵ 3.85) nm; IR ν_{max} (KBr): 3338, 1770, 1653, 1645, 1635, 1605, 1272, 1243 cm^{-1} . 1H NMR (400MHz, C_6D_6N) δ : 6.30 (1H, t, $J = 3Hz$, 7 β -H), 4.64, 4.62 (各1H, dd, $J = 7, 11Hz$ 16-H $_2$), 3.83 (1H, Sextet, $J = 7.3Hz$, 15-H), 2.83 (1H, m, $W_{1/2} = 20 J^2 = 13Hz$, 1 β -H), 2.06 (3H, s, 14 α -OAc), 1.94 (3H, s, 16-OAc), 1.39 (3H, d, $J = 7.3 Hz$, 17-Me), 1.24 (3H, s, 20-Me), 0.82 (3H, s, 18-Me), 0.79 (3H, s, 19-Me); ^{13}C NMR (δ , ppm) (100.6 MHz, C_6D_6N): 35.95 (C-1), 19.12 (C-2), 41.28 (C-3), 33.06 (C-4), 46.67 (C-5), 25.09 (C-6), 65.12 (C-7), 138.90 (C-8), 150.97 (C-9), 39.36 (C-10), 184.67 (C-11), 156.74 (C-12), 120.79 (C-13), 186.30 (C-14), 29.99 (C-15), 66.86 (C-16), 15.44 (C-17), 33.06 (C-18), 21.67 (C-19), 18.66 (C-20), 169.47, 170.67, 21.06, 20.85 ($2 \times OAc$). MS m/z (EI, 70eV): 432 (M^+), 390 (M^+ -ketene), 372 (M^+ -AcOH), 330 (372-ketene), 312 (372-AcOH), 43 (base peak). 以上数据与文献^[2]值基本相同, 与标准样品测混合熔点不下降。

16-acetoxy-7-methoxyroyleanone (2) $C_{23}H_{32}O_6$ (M^+ 404), mp 186.5—187°C; UV λ_{max} (EtOH): 224 (log ϵ 4.22) nm, 272.5 (log ϵ 3.04) nm; IR ν_{max} (KBr): 3220, 1710, 1655, 1630, 1600, 1500, 1394, 1340, 1235, 1088, 1030 cm^{-1} . 1H NMR (δ , ppm) (400 MHz, C_6D_6N): 4.65 (1H, ABdd, $J = 7, 11Hz$, 16-Ha), 4.62 (1H, ABdd, $J = 7, 11Hz$, 16-Hb), 4.48 (1H, t, $J = 3Hz$, 7 β -H), 3.84 (1H, sextet, $J = 7Hz$, 15-H), 3.49 (3H, s, OMe), 2.79 (1H, m, $W_{1/2} = 20, J^2 = 13Hz$, 1 β -H), 1.95 (3H, s, 16-OAc), 1.39 (3H, d, $J = 7Hz$, 17-Me), 1.24 (3H, s, 20-Me), 0.85 (3H, s, 19-Me). ^{13}C NMR (δ , ppm) (100.6 MHz, C_6D_6N): 35.85 (C-1), 19.09 (C-2), 41.26 (C-3), 33.07 (C-4), 45.68 (C-5), 22.53 (C-6), 71.05 (C-7), 140.92 (C-8), 148.39 (C-9), 39.31 (C-10), 184.91 (C-11), 156.15 (C-12), 120.68 (C-13), 186.83 (C-14), 29.86 (C-15), 66.76 (C-16), 15.37 (C-17), 33.12 (C-18), 21.92 (C-19), 18.63 (C-20), 57.50 (OMe), 170.56 and 20.73 (OAc). MS m/z (EI, 70eV): 404 (M^+), 389 (M^+ -CH $_3$), 372 (M^+ -MeOH), 344 (M^+ -AcOH), 329, 312, 297, 284, 269, 256, 229, 43 (base peak) 以上数据与文献值^[2, 3]基本相同, 与标准样品测混合熔点不下降。

子宫草曾被归属于香茶属植物, 但经后人以分类学上的特征仔细加以综合比较后, 由于子宫草花冠上的一些特征为香茶菜属全部种所没有, 故另立一属。但分类学家认为, 这两个属有明显的亲缘关系^[1]。从上述对子宫草化学成分的初步研究来看, 它与已研究过的香茶菜属植物狭基线纹香茶菜 [*Rabdosia lophanthoides* (Buch.-Ham. ex D. Don) Hara var. *gerardiana* (Benth) Hara]^[2, 3]和长叶香茶菜 [*Rabdosia stracheyi* (Benth ex Hook. f.) Hara]^[4]的化学成分类型是完全一致的, 都是以含松香烷型二萜醌类化合物 (abietane quinones) 为其主要成分, 这一结果一方面支持了分类学家的看法, 但从植物化学的立场来看更支持日本学者工藤祐舜^[1]早年将子宫草属植物划入香茶菜属的观点, 不能仅仅凭借花冠上差异而另立一新属。

致谢 李锡文教授鉴定本植物标本。

参 考 文 献

- 1 中国植物志编委会. 中国植物志, 第六十六卷. 北京: 科学出版社, 1977:414
- 2 Xu Yunlong, Ma Yunbao, Zhou Liu et al. *Phytochemistry* 1988, 27(11): 3681
- 3 Xu Yunlong, Wang Dan, Li Xiaojie et al. *Phytochemistry* 1989, 28(1):189—191
- 4 李广义, 王玉兰, 宋万志等. 药学学报 1987, 22(7):269—271