

毛萼鞘蕊花的化学成分*

李朝明 林中文[√] 郑惠兰 张宏杰 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)

Q949.777.6

摘要 从毛萼鞘蕊花 (*Coleus esquirolii* (Lévl.) Dunn) 全草中分到 3 个新的二萜, 毛萼鞘蕊花乙素 (esquirolin B) (1), 毛萼鞘蕊花丙素 (esquirolin C) (2), 毛萼鞘蕊花丁素 (esquirolin D) (3), 和 2 个已知化合物, carioical (4) 和蒲公英赛醇 (taraxerol)。

关键词 毛萼鞘蕊花; 二萜化合物; 毛萼鞘蕊花乙素; 毛萼鞘蕊花丙素; 毛萼鞘蕊花丁素

化学成分; 唇形科

THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF COLEUS ESQUIROLII

LI Chao-Ming, LIN Zhong-Wen, ZHENG Hui-Lan
ZHANG Hong-Jie, SUN Han-Dong

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

Abstract Three new diterpenoids named esquirolin B(1), C(2), D(3) respectively and two known compounds carioical (4) and taraxerol were isolated from *Coleus esquirolii* (Lévl.) Dunn, by column chromatography on silica gel. The structures of esquirolin B(1), C(2), D(3) were elucidated as 13-*epi*-7(8)-isopimaren-15,16-diol(1), 15,16-acteonide-13-*epi*-7(8)-isopimarene (2) and (2*S*)-6 β , 11,12-trihydroxy-20-methoxy-7 β , 20-epoxy-abieta-8,11,13-triene (3) by chemical and spectroscopic methods.

Key words *Coleus esquirolii*; Diterpenoid; Esquirolin B, C, D

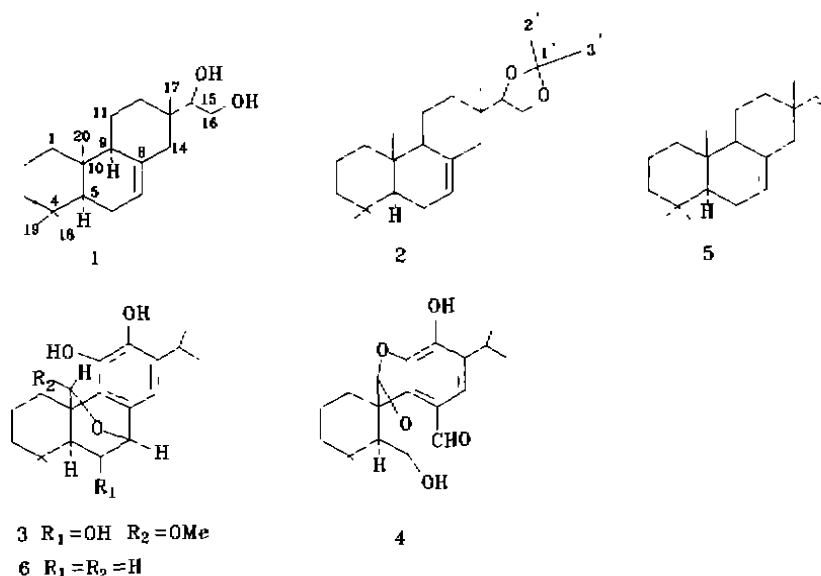
毛萼鞘蕊花 (*Coleus esquirolii* (Lévl.) Dunn) 俗名岩紫苏、红靛、地草果。为唇形科鞘蕊花属多年生草本植物。我国台湾、贵州、云南等省有分布。有散寒解表、祛痰止咳之功效。民间用来治疗风湿关节炎、感冒、肺结核咳嗽、咯血、肺浓疡、神经衰弱和止血接骨等。化学成分未见报道。我们对该植物的地上部分和地下部分的化学成分进行了研究。已经报道了 1 个新的二萜毛萼鞘蕊花甲素 (esquirolin A) 和 3 个已知化合物, 对映-贝壳杉烷-16 β , 17-二醇 (ent-kauran-16 β , 17-diol), β -谷甾醇 (β -sitosterol) 和齐墩果酸 (oleanolic acid)^[1]。通过对毛萼鞘蕊花地上部分石油醚提取物和根的甲醇提取物的进一步研究又分到 3 个新的二萜化合物, 毛萼鞘蕊花乙素 (esquirolin B) (1), 毛萼鞘蕊花丙素 (esquirolin C) (2), 毛萼鞘蕊花丁素

1991年7月收稿, 同年9月定稿。

* 中国科学院昆明植物所植物化学开放实验室基金资助。

(esquirolin D) (3) 和 2 个已知化合物, carioical^[2], 蒲公英赛醇 (taraxerol)^[3]。

毛萼鞘蕊花乙素 (esquirolin B) (1): 针状结晶, $C_{20}H_{34}O_2$ (M^+306), mp 95—96 $^{\circ}C$, $[\alpha]_D^{27} -100^{\circ}$ (C 0.08, $CHCl_3$); 无紫外吸收; IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3450(OH), 1660 (弱, 烯键); 1H 和 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) 显示有 4 个叔甲基, 1 个伯羟基, 1 个仲羟基, 1 个三取代烯键; 2 个羟基 (表 1, 2)。提示该化合物的结构和 isopimara-7,15-dien (5)^[4] 相似。区别仅在于化合物 1 中 15-OH 和 16-OH 取代物 5 中的 15 (16) 烯键。上述推测为二维核磁共振谱所佐证。在 2D $^1H-^1H$ COSY 谱中观察到 δ 3.70(1H, dd, $J=10.6, 11.5Hz$, 15-H) 与 3.64 (1H, dd, $J=10.0, 11.5Hz$, 16-Ha), 3.50 (1H, dd, $J=10.0, 10.6Hz$, 16-Hb) 有偶合相关关系, 说明邻二羟基的存在。在 2D NOESY 谱中观察到, 14-H 与 7-H 有 NOE 关系, 证明双键处于 C-7 和 C-8 之间的位置。据此化合物 1 的结构应为 13-epi-7(8)-isopimaren-15, 16-diol (1)。



毛萼鞘蕊花丙素 (esquirolin C) (2): 无色针状结晶, $C_{23}H_{38}O_2$ (M^+346), mp 63—65 $^{\circ}C$; $[\alpha]_D^{26} +13.6^{\circ}$ (C 0.22, $CHCl_3$); 无紫外吸收; IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 1660 (弱, 烯键), 无羟基吸收, 1H 和 ^{13}C NMR 谱 (表 1 和表 2), 呈现 4 个叔甲基, 1 个 15,16 位邻二含氧取代基团, 及 1 个三取代烯键, 提示该化合物和毛萼鞘蕊花乙素 (1) 有相似的结构。经详细比较二者光谱发现化合物 2 比化合物 1 多一组异丙基信号, δ_H 1.28, 1.38 (各 3H, s, $2 \times Me$), δ_C 26.4(q), 25.5(q), 108.3(s), 而少了羟基信号。因而推测化合物 2 是毛萼鞘蕊花乙素 (1) 的丙酮缩合物。取少量化合物 1 溶于无水丙酮, 用无水硫酸铜作催化剂进行回流, 得到化合物 2, 从而证实了上述推断。故化合物 2 即毛萼鞘蕊花丙素 (esquirolin C) (2) 的结构应为 15,16-acetonide-13-epi-7(8)-isopimarene。

毛萼鞘蕊花丁素 (esquirolin D) (3): 针状结晶, $C_{21}H_{30}O_5$ (M^+362), mp 195—196 $^{\circ}C$, $[\alpha]_D^{30} -25.7$ (C 0.6, $CHCl_3$), UV $\lambda_{max}^{EtOH} nm$ (log ϵ): 206(6.31), 223(5.63), 273 (4.9);

IR $_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3540, 3250, 1620(弱), 1570(弱), 1450, 1380, 1280, 1090, 1000; ^1H 和 ^{13}C NMR 谱 (表 1 和表 2) 观察到化合物 3 有 2 个叔甲基, 1 个甲氧基, 2 个次甲氧基, 1 个缩醛碳, 6 个芳香碳, 1 个异丙基, 3 个亚甲基, 2 个季碳, 1 个次甲基, 3 个羟基, 提示化合物 3 与 20-deoxo-carnosol (6) ⁽⁵⁾ 的骨架相似。二者的区别仅在于, 化合物 3 的 C-20 (δ_{H} 5.42 (1H, s, 20-H), δ_{C} 99.0 (d, C-20)) 位上有 1 个甲氧基。在 C-6 (δ_{H} 4.03 (1H, dd, $J=5.4, 4.2\text{Hz}$, 6-H), δ_{C} 69.4 (d, C-6)) 位上有 1 个羟基 ⁽⁶⁾。在 ^{13}C NMR 谱中观察到 C-5 和 C-7 明显低场位移, 证实 C-6 位上羟基的存在, C-19 低场位移则是 6 β -OH 的去屏蔽效应所致。而 20-OMe 和 1-H 之间未观察到有 γ 压缩效应。从而肯定 C-20 为 S 构型。据此 esquirolin D 的结构应为 (20S)-6 β , 11,12-trihydroxy-20-methoxy-7 β , 20-epoxy-abieta-8,11,13-triene (3)。

表 1. 化合物 1, 2, 3 的氢谱数据

Table 1. ^1H NMR spectral data of esquirolin B (1), esquirolin C (2), and esquirolin D (3) (400.134 MHz, in CDCl_3 , TMS)

H	1	2	3
1			2.61 m
5			2.47 m
6			4.03 dd (5.4, 4.2)
7	5.34 t (3.3)	5.26 t (3.6)	4.66 d (5.4)
15	3.70 dd (10.6, 11.5)	4.00 dd (6.8, 7.4)	3.01 heptet (7.0)
16a	3.64 dd (10.0, 11.5)	3.83 dd (6.8, 7.8)	
16b	3.50 dd (10.0, 10.6)	3.63 dd (7.4, 7.8)	
20			5.45 s
17, 18, 19, 20-Me	0.80, 0.84, 0.86, 0.91 each 3H, s	0.80, 0.82, 0.84, 0.98 each 3H, s	
16, 17, 18, 19-Me			1.05, 1.10, 2Me, s 1.18, 1.22, 2Me, d (7.0)
2', 3'-Me		1.28, 1.38 each 3H, s	
OMe			3.3, s

表 2. 化合物 1, 2, 3, 5, 6 的碳谱数据

Table 2. ^{13}C NMR spectral data of 1, 2, 3, 5 and 6 (100.622 MHz, broad band and DEPT, in CDCl_3 , TMS)

C	1	2	5	3	6
1	39.8	39.8	40.1	29.7	30.0
2	18.8	18.6	19.0	18.5	19.0
3	42.3	42.3	42.5	41.2	41.2
4	32.5	32.8	33.1	33.8	33.9
5	50.4	50.4	50.5	57.4	43.0

续表 2

C	1	2	5	3	6
6	23.4	23.5	23.5	69.4	30.8
7	121.9	121.3	121.5	74.0	71.1
8	135.4	135.3	135.2	128.0	132.9
9	51.9	51.9	52.2	124.0	127.5
10	35.4	35.5	35.6	46.0	30.9
11	19.9	19.7	20.3	142.4	141.0
12	35.1	35.1	36.4	141.2	139.3
13	36.4	29.7	37.0	132.0	132.2
14	45.1	45.4	46.3	115.8	112.2
15	73.1	76.6	149.9	27.3	27.1
16	62.7	64.5	109.5	22.8	22.7
17	23.3	22.3	21.8	22.1	22.7
18	33.6	33.6	33.9	33.5	32.9
19	23.1	22.5	22.6	23.2	21.2
20	15.0	14.7	15.2	99.0	68.5
1'		108.3			
2'		26.4			
3'		25.5			
OMe				55.8	

实验部分

熔点用 Kofler 显微熔点测定仪测定, 温度未经校正; 旋光度用 WXG-6 自动旋光仪测定; 红外光谱用 P-577 型分光光度计测定; 质谱用 Finnigan-4510 型质谱仪, EI-70eV 测定; 核磁共振用 AM-400 (Bruker) 型波谱仪, 以 CDCl_3 为溶剂, TMS 为内标, 碳谱用宽带去偶及 DEPT 技术, 各种层析用的硅胶、硅胶 G 均为青岛海洋化工厂出品, 植物材料采自西双版纳。

提取和分离: 经风干粉碎的毛萼鞘蕊花植物地上部分样品 6kg, 用 95%乙醇回流提取, 回收乙醇, 得浓缩的提取物加入适量水, 用石油醚萃取, 得绿色石油醚提取物 132g。溶于 4000 ml 乙醇, 用活性炭脱色, 得棕色石油醚提取物 A (100g)。风干粉碎的毛萼鞘蕊花根的样品 0.5 kg, 用甲醇回流提取, 得根的甲醇提取物 B (25g)。将茎、叶提取物 (A), 进行硅胶柱层析, 用不同比例的乙酸乙酯-石油醚洗脱, 收集流分, 从第一流份 (乙酸乙酯-石油醚 1:9) 得蒲公英赛醇 1.2g, 第 3 流份 (乙酸乙酯-石油醚 2.5:7.5) 得毛萼鞘蕊花乙素 (1) 2.2g 和 1 个混晶 G, G 再经硅胶柱层析, 用不同比例的乙醚-石油醚洗脱, 在 1:9 的乙醚-石油醚流份中得毛萼鞘蕊花丙素 (2), 300mg。

根部提取物 (B) 经硅胶柱层析, 用不同比例的乙醚-石油醚洗脱, 在第一流份 (乙醚-石油醚 2:8) 中得到 carioical 40mg, 在第二流份 (乙醚-石油醚 2:8, 3:7) 中得到毛萼鞘蕊花丁素 (3) 30mg。

毛萼鞘蕊花乙素 (1): 无色针晶, $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$, (M^+ 306), $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}$: 3450, 2940, 1660, 1450, 1380,

1360, 1200, 1090, 1040, 1010, 920, 910, 850; MS m/z : 306(M^+) 291, 288, 273, 257, 245, 229, 203, 189, 175, 164, 151, 143, 133, 131, 120, 109, 105, 95, 91, 81, 69, 55, 41(基峰)。

毛萼鞘蕊花丙素 (2): $C_{23}H_{38}O_2$ (M^+ 346), $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$: 2960, 2920, 2850, 1660(W), 1450, 1430, 1380, 1370, 1360, 1240, 1210, 1150, 1070, 970, 860, 850; MS m/z : 346(M^+), 331, 288, 273, 257, 245, 244(基峰), 229, 203, 201, 189, 187, 175, 173, 159, 147, 137, 133, 131, 120, 109, 105, 101, 95, 91, 81, 69, 55, 43。

毛萼鞘蕊花丁素 (3): $C_{21}H_{30}O_5$, MS m/e : 362(M^+), 347, 330(基峰), 312, 302, 283, 273, 259, 245, 231, 219, 203, 189, 175, 153, 128, 115, 105, 91, 87, 83, 69, 55, 41。

Cariocal (4): $C_{20}H_{26}O_5$ (M^+ 346), $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$: 3540, 3420, 3250, 2960, 2840, 2720, 1680, 1580, 1430, 1390, 1370, 1260, 1230, 1160; ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ 28.5 (t, C-1), 18.7 (t, C-2), 37.6 (t, C-3), 30.7 (s, C-4), 56.7 (d, C-5), 101.9 (d, C-6), 191.1 (d, C-7), 124.3 (s, C-8), 135.5 (s, C-9), 56.7 (s, C-10), 145.0 (s, C-11), 143.9 (s, C-12), 134.0 (s, C-13), 129.2 (d, C-14); 27.4 (d, C-15), 22.5 (q, C-16), 22.2 (q, C-17), 32.4 (q, C-18), 23.3 (q, C-19), 114.6 (d, C-20). 1H NMR ($CDCl_3$) δ 0.9 (3H, s, 19- CH_3), 1.12 (3H, s, 18- CH_3), 1.27 (2 \times 3H, d, $J=7.0$ Hz, 16, 18- CH_3), 2.81 (1H, s, 5 α -H), 3.30 (1H, hept, $J=7$ Hz, 15-H), 5.27 (1H, d, $J=5.6$ Hz, 重水交换呈单峰, 说明仅与羟基偶合, 6 α -H), 5.98 (1H, s, 20-H), 7.34 (1H, s, Ar-H), 9.90 (1H, s, 7-H). MS (m/e): 346(M^+), 328, 313, 300, 285, 271, 257, 243, 231, 215, 205, 189, 165, 141, 128, 115, 105, 91, 77, 69, 41(基峰)。

蒲公英赛醇: $C_{30}H_{50}O$, (M^+ 426), $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$: 3300, 2980, 2970, 2840, 1650(弱), 1460, 1380, 1370, 1030, 990; 1H NMR ($CDCl_3$) δ 0.78, 0.79, 0.80, 0.93, 0.96, 0.99, 1.01, 10.7 (各 3H, 8 \times CH_3), 3.22 (1H, dd, $J=5.0, 10.5$ Hz, 3-H), 5.12 (1H, t, $J=3.6$ Hz, 15-H); MS m/e : 426(M^+), 411, 393, 368, 286, 272, 257, 243, 231, 218(基峰), 203, 189, 175, 161, 147, 135, 122, 109, 95, 81, 69, 55, 43。

致谢 李锡文教授鉴定植物标本; 本室仪器组测定各项波谱。

参考文献

- (1) 李朝明, 张桂华, 林中文等. 毛萼鞘蕊花甲素的结构. 云南植物研究 1991; 13(2): 216—218
- (2) Kelecom A, Snahti T C D. Cariocal, a new seco-abietane diterpene from the Labiate *Coleus barhatus*. *Tetrahedron Letters* 1985; 26(31): 3659—3662
- (3) Sasake S, Aoyagi S, Hsu H Y. The isolation of taraxerol, taraxeryl acetate, and taraxerone from *Crossostephium chinense* Makino (Compositae). *Chem Pharm Bull* (Tokyo) 1965; 13(1): 87—88
- (4) Kitajima J, Komori T, Kawasaki T. Studies on the constituents of the crude drug "Fritillariae Bulbus." III. on the diterpenoid constituents of fresh bulbs of *Fritillaria thunbergii* Miq. *Chem Pharm Bull* 1982; 30(11): 3912—3921
- (5) Kelecom A. An abietane diterpene from the Labiate *Coleus babarus*. *Phytochemistry* 1984; 23(8): 1677—1679
- (6) Takeda Y, Ichihara T, Takaisi et al. Structural elucidation of new diterpenoids isolated from *Rabdosia umbrosa* var. *leucantha* f. *Kameba*. *J Chem Soc Perkin Trans* 1987; 11: 2403—2409