

403-407

108(17)

云南植物研究 1993, 15 (4): 403—407
Acta Botanica Yunnanica

黄鞘蕊花中两个新的醌式二萜

李朝明 林中文[✓] 陶国达 孙汉董

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 昆明 650204)

Q949.777.6

A 摘要 从黄鞘蕊花 (*Coleus xanthanthus* C.Y.Wu et Y.C.Huang) 中得到 2 个新的醌式二萜(二聚体), 黄鞘蕊花乙素(xanthanthusin B, 1a), 黄鞘蕊花丙素(xanthanthusin C, 2a)和 2 个已知化合物蒲公英萜醇(taraxerol), 齐墩果酸(oleanolic acid)。

关键词 唇形科; 黄鞘蕊花; 醌式二萜; 黄鞘蕊花乙素; 黄鞘蕊花丙素; 二维核磁共振谱

DITERPENOID QUINONES FROM COLEUS XANTHANTHUS

LI Chao-Ming, LIN Zhong-Wen, TAO Guo-Da, SUN Han-Dong

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

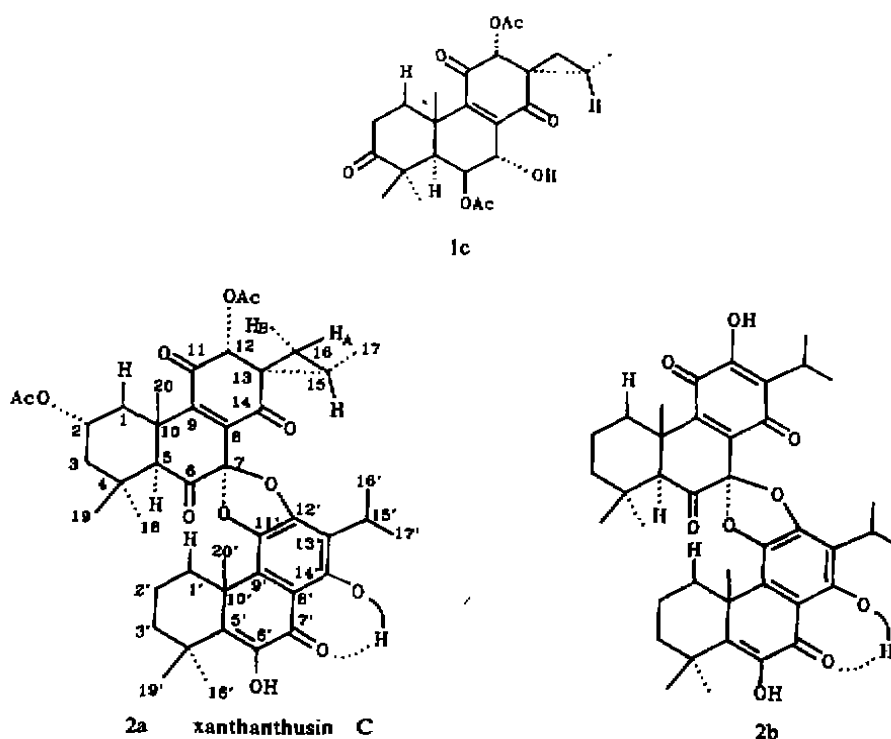
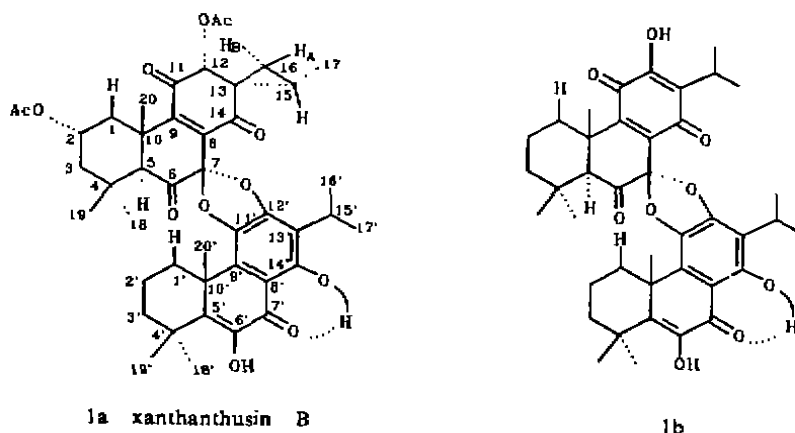
Abstract Two new diterpenoid quinones (dimer), xanthanthusin B (1a) and xanthanthusin C (2a) and, taraxerol and oleanolic acid, were isolated from *Coleus xanthanthus* C. Y. Wu et Y. C. Huang by column chromatography on silica gel. The structure of xanthanthusin B (1a) and xanthanthusin C (2a) were elucidated respectively as (13S, 15S)-2 α , 12 α -diacetoxy-13-spiro-cyclopropyl-grandidon A (1a) and 7-epi-xanthanthusin B (2a) by spectroscopic methods.

Key words Labiatae; *Coleus xanthanthus*; Diterpenoid quinones; Xanthanthusin B; Xanthanthusin C; 2D NMR

唇形科黄鞘蕊花(*Coleus xanthanthus* C.Y.Wu et Y.C.Huang), 为我国特有植物, 分布在西双版纳地区, 化学成分未见报道。我们对该植物化学成分进行研究, 已报道了 1 个新的醌式二萜, 黄鞘蕊花甲素(xanthanthusin A) 和 7 个已知化合物, coleon U, Sugiol, β -谷甾醇(β -sitosterol), 胡萝卜甾(daucosterol), 三十三烷醇(tritriacontanol), 三十三烷(tritriacontane)和二十八烷酸(octacosanic acid)^[1]。通过对该植物的进一步研究, 又分到 2 个新的醌式二萜(二聚体), 黄鞘蕊花乙素(xanthanthusin B, 1a), 黄鞘蕊花丙素(xanthanthusin C, 2a)。这两个化合物是迄今为止从鞘蕊花属植物中分到的, 唯一带有螺状环丙基的松香烷型醌式二萜的二聚体化合物。另外还分到 2 个已知化合物蒲公英萜醇(taraxerol)和齐墩果酸(oleanolic acid)。

黄鞘蕊花乙素(xanthanthusin B, 1a): 黄色粉末, $C_{44}H_{52}O_{12}$ (M^+ 772), $R_f=0.50$ (Et_2O ; PE 1:1) mp 135 $^{\circ}C$, $UV_{\lambda_{max}^{EtOH}}$ nm(log ϵ): 203.5(4.52), 209(4.49), 255(4.25), 264(4.27), 293(3.97), 324.5(3.69), 397(3.96); $IR_{\nu_{max}^{KBr}}$ cm^{-1} : 3390, 1750, 1735, 1280, 1240(酯基), 1680, 1640(酮基), 1600, 1580(芳环), 提示该化合物为松香烷型醌式二萜的二聚体, 1H 和 ^{13}C NMR 谱(表 1, 2)表明 1a 与 grandidone A (1b)的结构相似^[2]。二者的区别为: 化合物 1a 的 C-2 位比 1b 多 1 个乙酰氧基和 C-12 位羟基换为乙酰氧基, 连接于 C-13 位的异丙基上的 16- CH_3 与 C-13 相连成环, 形成螺状环丙基, 故推测化合物 1a

的结构为 2, 12-diacetoxy-13-spiro-cyclopropyl-grandidon A (1a).



上述推测为二维核磁共振谱所佐证, $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY, $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ COSY 谱使 1a 的碳谱及有关质子得到指定。从 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 谱中观察到 15-H 与 16-H₂ 和 17-CH₃ 有偶合相关关系, 证明连接于 C-13 位的是一个螺状环丙基。 δ 5.15 质子同时与 1-H₂ 和 3-H₂ 质子偶合相关, 从而证实该质子为 2-H, 因为只有处于 C-2 的质子才可能同时与这 4 个质子相偶合相关。在 2D NOESY 谱中观察到 2-H 与 19-CH₃ 和 20-CH₃ 有 NOE 关系, 证明 2-H 为 β 取向。这一事实也就证实了 2 α -H 为乙酰氧基取代。另外在 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 谱中未观察到 δ 5.03 质子与其他质子有偶合相关关系, 说明邻近碳上无质子, 从而确定 δ 5.03 为 12-H, 且同碳上有 1 个乙酰氧基。通过比较发现, 化合物 1a 的 C 环和螺状环丙基上质子的化学位移值与化合物 barbutusin (1c)^[3] 的相应质子, 化学位移值基本一致。故推测这两个化合物的这部

分结构相同, 这一推测为 2D NOESY 谱所证实。即在 NOESY 谱中观察到 16-H_B 与 12-H 有 NOE 关系, 而 16-H_A 与 15-H 有 NOE 关系, 证明 12-H, 16-H_A, 15-H 为 β 取向, 16-H_B, 17-CH₃ 为 α 取向, 从而也确认 C-13, C-15 均为 S 构型⁽²⁾, 故化合物 1a 的结构为 (13S, 15S)-2 α , 12 α -diacetoxy-13-spiro-cyclopropyl-grandidon A (1a)。

表 1 化合物 1a, 2a, 1b 和 2b 的 ¹³C NMR 化学位移值Table 1 ¹³C NMR data of 1a, 2a, 1b and 2b(in CDCl₃)

C	1a	2a	1b	2b	C'	1a	2a	1b	2b
1	40.3 t	38.0 t	36.9 t	36.9 t	1'	30.1 t	29.8 t	29.9 t	30.7 t
2	66.5 d	68.8 d	17.3 t	17.4 t	2'	17.4 t	17.3 t	18.9 t	18.5 t
3	46.9 t	43.4 t	41.4 t	41.4 t	3'	36.9 t	36.7 t	26.1 t	36.0 t
4	36.2 s	31.8 s	36.2 s	36.1 s	4'	40.2 s	39.9 s	44.1 s	44.2 s
5	59.6 d	59.5 d	60.1 s	60.1 d	5'	142.3 s	142.2 s	142.3 s	142.3 s
6	196.0 s	196.2 s	196.6 s	192.6 s	6'	142.1 s	141.9 s	142.1 s	141.3 s
7	106.1 s	105.9 s	106.4 s	106.6 s	7'	182.6 s	182.5 s	182.7 s	182.5 s
8	137.6 s	137.5 s	137.4 s	133.8 s	8'	105.3 s	105.0 s	106.6 s	105.5 s
9	160.4 s	161.2 s	151.8 s	151.7 s	9'	130.1 s	130.3 s	130.0 s	130.7 s
10	43.9 s	42.5 s	40.0 s	39.7 s	10'	33.8 s	29.7 s	32.4 s	32.5 s
11	193.0 s	193.2 s	183.2s	183.3 s	11'	134.5 s	134.1 s	133.9 s	135.3 s
12	78.0 d	78.0 d	150.9 s	150.0 s	12'	150.6 s	150.6 s	150.9 s	150.0 s
13	36.3 s	36.3 s	126.2 s	126.2 s	13'	116.2 s	116.1 s	116.4 s	116.4 s
14	190.1 s	190.2 s	183.4 s	183.4 s	14'	158.3 s	158.1 s	158.4 s	158.9 s
15	20.7 d	20.6 d	24.1 d	24.1 d	15'	24.1 d	24.0 d	24.4 d	24.3 d
16	26.4 t	26.4 t	19.7 q	19.7 q	16'	20.5 q	20.3 q	20.7 q	20.5 q
17	12.8 q	12.8 q	19.8 q	19.8 q	17'	20.7 q	20.9 q	20.7 q	20.5 q
18	31.9 q	32.5 q	28.6 q	29.9 q	18'	27.5 q	28.8 q	32.0 q	32.3 q
19	23.6 q	23.9 q	21.8 q	21.7 q	19'	22.5 q	23.1 q	21.0 q	21.1 q
20	28.9 q	27.3 q	27.5 q	27.3 q	20'	27.9 q	27.9 q	28.0 q	27.9 q
OAc	169.4 s	169.4 s							
	20.7 q	20.9q							
OAc	170.1 s	170.0 s							
	21.3 q	21.4 q							

黄鞘蕊花丙素(xanthanthusin C, 2a): 黄色粉末, mp 140℃, C₄₄H₅₂O₁₂(M⁺772), R_f=0.43(Et₂O:PE 1:1). UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ nm(log ϵ): 203(4.82), 256(4.54), 264(4.56), 292(4.28), 322(4.04), 398(4.24). IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3380, 1750, 1240(酯基), 1680, 1640(羰基), 1600, 1580(芳环), 提示该化合物为松香烷型二萜。IR, MS, ¹H 和 ¹³C NMR 谱表明化合物 2a 与化合物 7-epi-grandidon A(2b)⁽²⁾ 和 1a 的结构相似。2a 的 R_f 值比 1a 的 R_f 值低 0.07。我们推测该化合物和化合物 1a 为一对差向异构体, CD 谱佐证了上述推测⁽²⁾ (见图 1)。故 2a 的结构被鉴定为 7-epi-xanthanthusin B (2a)。

实验部分

熔点用 Kofler 显微熔点测定仪测定, 温度未经校正; 紫外光谱用 UV-210 型仪; 红外光谱用 PE-577 型分光光度计; 质谱用 Finnigan-4510 型质谱仪, IE-70eV 测定; 核磁共振用 AM-400(Bruker)型波谱仪, 以 C₂D₃N, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标, 碳谱用宽带去偶及 DEPT 技术, 层析用硅胶, 硅胶

G均系海洋化工厂出品。植物样品采自西双版纳。

提取和分离: 风干粉碎的黄鞘蕊花植物样品 3.2kg, 用甲醇回流提取, 活性炭脱色, 回收溶剂得棕色黄色提取物 50g。然后进行硅胶柱层析, 依次以 PE-CHCl₃, CHCl₃, CHCl₃-Me₂CO 梯度洗脱, 收集流份。第二流份(CHCl₃-PE 1:1)再经硅胶柱层析, 收集流份, No.4(CHCl₃-PE 2:8)得蒲公英萜醇, 14mg。第三流份(CHCl₃-PE 1:1), 再经两次硅胶柱层析(Et₂O-PE 2:8)和分别经硅胶 G 制备性薄层层析纯化(Me₂CO-PE 2:8)得黄鞘蕊花乙素(1a)20mg, 黄鞘蕊花丙素(2a)15mg, 第四流份(CHCl₃, CHCl₃-丙酮 8:2)得齐墩果酸 5.8g。

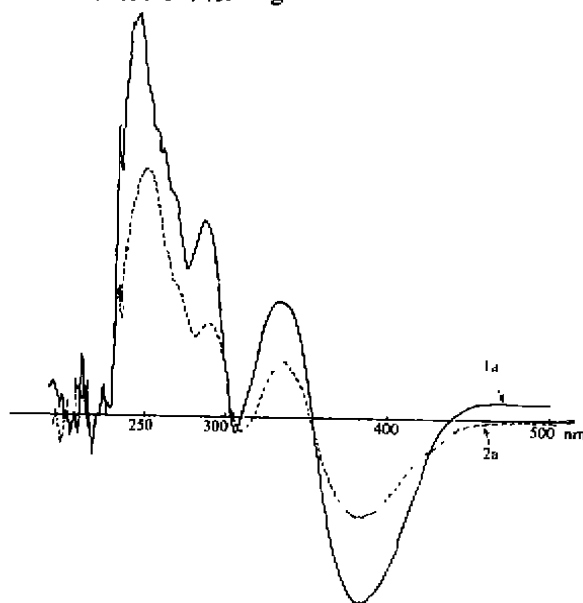


图1 化合物 1a 和 2a 的 CD 谱

Fig. 1 The CD spectra of compounds 1a and 2a

黄鞘蕊花乙素 (xanthanthusin B, 1a): 黄色粉

末, $C_{44}H_{32}O_{12}$ (M^+772), mp 135°C, $R_f=0.50$ (Et₂O, PE 1:1) $IR_{\nu_{\max}}^{KBr}cm^{-1}$: 3390(OH), 2960, 2930, 2870, 1750, 1735, 1680, 1640, 1600, 1580, 1440, 1420, 1370, 1350, 1280, 1240, 1200, 1130, 1030, 982; MS m/z : 772(M^+), 757, 713, 653, 327, 299, 271, 257, 105, 91, 83, 69, 55.

黄鞘蕊花丙素 (xanthanthusin C, 2a): 黄色粉

末, mp 140°C, $C_{44}H_{32}O_{12}$ (M^+772), $R_f=0.43$; $IR_{\nu_{\max}}^{KBr}cm^{-1}$: 3380, 2950, 2930, 2930, 1750, 1740, 1680, 1640, 1605, 1450, 1470, 1370, 1340, 1240, 1210, 1030, 960, 820; MS m/z : 772(M^+), 757, 712, 689, 654, 639, 609, 411, 357, 343, 327, 299, 271, 257, 243, 201, 175, 149, 133, 121, 111, 91, 83, 69.

齐墩果酸 (oleanolic acid): $C_{30}H_{48}O_5$ (M^+456),

mp 290°C (d). $IR_{\nu_{\max}}^{KBr}cm^{-1}$: 3420(OH), 2940, 2920, 2850, 2650, 1690(强), 1460, 1380, 1360, 1030; MS(m/z): 456(M^+), 438, 423, 410, 300, 248(100), 233, 219, 203, 189, 175, 161, 147, 133, 119, 105, 95, 81, 75, 69, 55; 1H NMR δ : 0.87, 0.91, 1.02, 1.04, 1.06, 1.25, 1.36(各 3H, s, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 30-CH₃), 3.3(1H, m, 18 β -H), 3.5(1H, m, 3 α -H), 5.51(1H, br.s, 12-H), 8.7(1H, s, COOH); ^{13}C NMR δ : 39.0(t, C-1), 29.9(t, C-2), 78.2(d, C-3), 39.4(s, C-4), 55.9(d, C-5), 18.8(t, C-6), 33.2(t, C-7), 39.8(s, C-8), 48.2(d, C-9), 37.4(s, C-10), 23.8(t, C-11), 122.6(d, C-12), 144.8(s, C-13), 42.2(s, C-14), 28.4(t, C-15), 23.8(t, C-16), 46.7(s, C-17), 42.0(d, C-18), 46.6(t, C-19), 31.0(s, C-20), 34.4(t, C-21), 33.2(t, C-22), 28.8(q, C-23), 16.5(q, C-24), 15.6(q, C-25), 17.5(q, C-26), 26.2(q, C-27), 180.5(s, C-28), 33.3(q, C-29), 24.0(q, C-30).

蒲公英萜醇 (taraxerol): $C_{30}H_{50}O$ (M^+426), $IR_{\nu_{\max}}^{KBr}cm^{-1}$: 3300, 2980, 2970, 2840, 1650(弱), 1460, 1380, 1370, 1030, 990; 1H NMR(CDCl₃), δ : 0.78, 0.79, 0.80, 0.93, 0.96, 0.99, 1.01, 1.07(各 3H, s, 8 \times CH₃), 3.22(1H, dd, $J=5.0, 10.5$ Hz, 3-H), 5.12(1H, t, $J=3.6$ Hz, 15-H); MS m/z : 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.

表 2 化合物 1a, 2a, 1b 和 2b 的 ^1H NMR 化学位移值Table 2 ^1H NMR data of 1a, 2a, 1b and 2b (in CDCl_3)

H	1a	2a	1b	2b	H'	1a	2a	1b	2b
1 β -H	2.62 m	2.62 m	2.84 m	2.89 m	1' β -H	2.72 m	2.72 m	2.84 m	2.89 m
1 α -H	1.22 m				1' α -H	1.90 m			
2-Ha	5.15 m	5.20 m			2'-Ha	1.88 m			
2-Hb					2'-Hb	1.67 m			
3-Ha	1.88 m				3'-Ha	1.88 m			
3-Hb	1.25 m				3'-Hb	1.42 m			
5-H	2.84 s	2.90 s	2.99 s	2.97 s	6'-OH	6.95 s	6.92 s	6.95 s	
12 β -H	5.03 s	5.03 s							
12-OH			7.05 s	7.0 s	14'-OH	13.0 s	13.0 s	13.4 s	13.0 s
15-H	2.10 m	2.10 m	3.12 heptet (7)	3.12 heptet (7)	15'-H	3.40 heptet (7)	3.40 heptet (7)	3.40 heptet (7)	3.40 heptet (7)
16-Ha	1.14 m								
16-Hb	1.05 m								
16-Me			1.16 d (7)	1.16 d (7)	16'-Me	1.24 d (7)	1.22 d (7)	1.23 d (7)	1.22 d (7)
17-Me	1.18 d (7)	1.18 d (7)	1.18 d (7)	1.19 d (7)	17'-Me	1.24 d (7)	1.20 d (7)	1.24 d (7)	1.36 d (7)
18-Me	1.09 s	1.05 s	0.97 s	0.96 s	18'-Me	1.40 s	1.42 s	1.41 s	1.41 s
19-Me	1.61 s	1.60 s	1.37 s	1.38 s	19'-Me	1.43 s	1.50 s	1.41 s	1.41 s
20-Me	1.42 s	1.38 s	1.41 s	1.39 s	20'-Me	1.41	1.40 s	1.46 s	1.46 s
2 α -OAc	2.23 s	2.20 s							
12 α -OAc	20.7 s	2.03 s							

致谢 李锡文教授鉴定植物标本; 本室仪器组测定各项光谱数据。

参 考 文 献

- (1) 李朝明, 林中文, 陶国达等. 黄鞘蕊花的化学成分. 云南植物研究, 1991; 13(3): 327—330
- (2) Uchida M, Miyase T, Yoshizak F et al. 14-hydroxytaxodion als Hauptditerpen in plectranthus grandidentatus. GURKE: Isolierung von sieben neuen dimeren Diterpenen aus P. grandidentatus, P. myrianthus BRIQ. und Coleus carnosus HASSK; Strukturen der Grandidone A, 7-Epi-A, B, 7-Epi-B, C, D and 7-Epi-D. *Helv Chim Acta* 1981; 64(7): 2227—2250
- (3) Arihara S, Ruedi P., Eugster C H. Neue spiro-cyclopropyl-cyclohexendion-Diterpene: Coleone M, N, P, Q, R sowie Barbatusin ans plectranthus caninus ROTH and Coleon O ans Coleus somaliensis S. MOORE. *Helv Chim Acta* 1975; 58(2): 343—356