

# 毛萼香茶菜二萜成分研究

沈晓羽 孙汉董

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204)

矶贝彰 铃木昭宪

(东京大学农学部农艺化学科, 日本)

## 摘 要

从云南省寻甸县毛萼香茶菜 [*Rabdosia eriocalyx* (Dunn.) Hara] 叶中分离到两种新的和七种已知的对映-贝壳杉烯型二萜成分。根据各种光谱数据推定两种新成分的化学结构分别为: 对映-7 $\alpha$ ,15 $\alpha$ -二羟基-1 $\beta$ ,6 $\alpha$ -二乙酰氧基-7 $\beta$ ,20-环氧-16-贝壳杉烯(1)和对映-7 $\alpha$ ,15 $\alpha$ -二羟基-6 $\alpha$ -乙酰氧基-7 $\beta$ ,20-环氧-16-贝壳杉烯(2)。

**关键词** 香茶菜属;毛萼香茶菜;对映-贝壳杉烯;二萜;毛萼晶己;毛萼晶庚

## ENT-KAURENE DITERPENOIDS FROM *RABDOSIA ERIOCALYX*

Shen Xiao-yu and Sun Han-dong

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

Akira Isogai and Akinori Suzuki

(Department of Agricultural Chemistry, The University of Tokyo, Tokyo, Japan)

### Abstract

Two new named maoecrystal F(1) and G(2) and seven known *ent*-kaurene diterpenoids were isolated from the leaves of *Rabdosia eriocalyx* (Dunn) Hara collected at Xundian County, Yunnan Province, and their structures were determined by spectroscopic analysis. Maoecrystal F and G are elucidated as *ent*-7 $\alpha$ , 15 $\alpha$ -dihydroxyl-1 $\beta$ ,6 $\alpha$ -diacetoxyl-7 $\beta$ , 20-epoxy-16-kaurene (1) and *ent*-7 $\alpha$ , 15 $\alpha$ -dihydroxyl-6 $\alpha$ -acetoxyl-7 $\beta$ , 20-epoxy-16-kaurene(2), respectively.

**Key words** *Rabdosia eriocalyx*; *ent*-kaurene; diterpenoid; maoecrystal F; maoecrystal G

本文于1989年2月收到,1990年1月收到修改稿。

昆明植物研究所李锡文教授鉴定该植物种名;仪器组测定 UV,IR, EI-MS 和 <sup>1</sup>HNMR; 林中文先生和纽芳婵同志给予协助; 500MHz <sup>1</sup>HNMR 图谱由日本山之内制药公司中央研究所测定;均此致谢。

毛萼香茶菜 [*Rabdosia eriocalyx* (Dunn) Hara] 是广泛分布在云南省的唇形科香茶菜属植物, 作为抗菌, 消炎药用于民间<sup>[1]</sup>。从滇中和滇西北地区生长的毛萼香茶菜中, 已分离和鉴定了 7 种新对映-贝壳杉烯 (*ent*-Kaurene) 型二萜成分<sup>[2,3]</sup>。药理试验结果表明, 这些化合物在体内外均具有抗癌活性。为进一步寻找生理活性物质和比较不同地区产该植物在化学成分上的差异, 我们对滇东地区产的该种植物进行了研究。

从寻甸县产毛萼香茶菜干叶乙醇粗提物的醋酸乙酯部分, 经硅胶柱层析和结晶纯化, 得到 9 种二萜成分。其中两种新二萜分别命名为: 毛萼晶己 (maocrystal F, 略称 MC-F) (**1**) 和毛萼晶庚 (MC-G) (**2**); 7 种已知二萜分别是: 毛萼甲素 (eriocalyxin A) (**3**)<sup>[2]</sup>、毛萼晶甲、乙、丙、丁、戊 (MC-A, B, C, D, E) (**4-8**)<sup>[3]</sup> 和 odonicin(**9**)<sup>[4]</sup>。

化合物 **1**: 无色针晶, 由 EI-MS 的分子离子峰:  $m/z$ 434[M]<sup>+</sup> 和 <sup>13</sup>C NMR 数据推

表 1 毛萼晶己(**1**)和庚(**2**)的 <sup>1</sup>H NMR 数据

Table 1 <sup>1</sup>H NMR data of maocrystal F (**1**) and G (**2**)  
(500MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>N, rel. stand. Me<sub>4</sub>Si)

|       | 1    |                    | 2    |                            |
|-------|------|--------------------|------|----------------------------|
| H-1   | 4.93 | dd 4.0, 10.0       | 0.93 | m                          |
| R-1   | 2.07 | s                  | 1.21 | m                          |
| H-2   | 1.86 | overlap            | 1.23 | overlap                    |
| H-2   | 1.24 | overlap            | 1.25 | overlap                    |
| H-3   | 1.83 | overlap            | 1.25 | overlap                    |
| H-3   | 1.26 | overlap            | 1.26 | overlap                    |
| H-5   | 1.74 | d 6.0              | 1.60 | d 6.0                      |
| H-6   | 5.70 | d 6.0              | 5.70 | d 6.0                      |
| AC-6  | 2.17 | s                  | 2.16 | s                          |
| OH-7  | 8.44 | br.s               | 8.30 | br.s                       |
| H-9   | 2.63 | ddd 1.5, 6.0, 12.0 | 2.36 | ddd 1.5, 6.0, 12.0         |
| H-11  | 1.50 | m                  | 1.52 | dddd 6.0, 12.0, 13.0, 14.0 |
| H-11  | 1.52 | m                  | 1.43 | ddd 9.0, 9.0, 14.0         |
| H-12  | 2.14 | ddd 9.0, 9.0, 13.0 | 2.13 | ddd 9.0, 9.0, 13.0         |
| H-12  | 1.28 | overlap            | 1.29 | overlap                    |
| H-13  | 2.61 | dd 5.0, 9.0        | 2.63 | dd 5.0, 9.0                |
| H-14  | 1.99 | d 12.0             | 1.90 | d 12.0                     |
| H-14  | 2.03 | dd 5.0, 12.0       | 2.03 | dd 5.0, 12.0               |
| H-15  | 4.99 | t 2.5              | 4.99 | br.s                       |
| OH-15 | 4.33 | d 2.5              | 4.36 | d 2.5                      |
| H-17  | 5.42 | br.s               | 5.47 | br.s                       |
| H-17  | 5.20 | t 1.5              | 5.23 | t 1.5                      |
| H-18  | 1.13 | s                  | 1.09 | s                          |
| H-19  | 0.83 | s                  | 0.86 | s                          |
| H-20  | 4.52 | dd 1.5, 10.0       | 4.10 | dd 2.5, 10.0               |
| H-20  | 4.27 | dd 2.5, 10.0       | 3.98 | dd 1.5, 10.0               |

定分子式为 C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>7</sub>。化合物 **1** 的 UV 无吸收峰, 由 IR 数据:  $\nu_{\max}$ (KBr) 1640cm<sup>-1</sup>, <sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C NMR 数据:  $\delta_{\text{H}}$ (Py-d<sub>5</sub>): 5.42(1H, br s) 和 4.99(1H, br d, 2.5Hz);  $\delta_{\text{C}}$ (Py-d<sub>5</sub>) 107.4 (t) 和 161.4 (s) 表明化合物 **1** 具有末端亚甲基; 另外, **AB** 系统质子信号:  $\delta_{\text{H}}$ : 4.52(1H, dd, 1, 10Hz) 和 4.27(1H, dd, 2.5, 10Hz), 季碳信号  $\delta_{\text{C}}$ 95.5(s) 和氧化亚

表 2 毛萼晶己(1)的  $^{13}\text{C}$  NMR 数据\*Table 2  $^{13}\text{C}$ NMR data of maoecrystal F (1)  
(25MHz,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{N}$ , rel. stand.  $\text{C}_2\text{D}_2\text{N}$ )

| C                 | $\delta$ (ppm)     | Multiplicities     |
|-------------------|--------------------|--------------------|
| 1                 | 74.5 <sup>1)</sup> | CH-O               |
| 2                 | 25.3               | CH <sub>2</sub>    |
| 3                 | 37.9               | CH <sub>2</sub>    |
| 4                 | 33.5               | C                  |
| 5                 | 55.6               | CH                 |
| 6                 | 76.2 <sup>1)</sup> | CH-O               |
| 7                 | 95.5               | O-C-O              |
| 8                 | 52.4               | C                  |
| 9                 | 42.7               | CH                 |
| 10                | 39.8               | C                  |
| 11                | 17.3               | CH <sub>2</sub>    |
| 12                | 31.8               | CH <sub>2</sub>    |
| 13                | 36.7               | CH                 |
| 14                | 27.7               | CH <sub>2</sub>    |
| 15                | 75.4 <sup>1)</sup> | CH-O               |
| 16                | 161.4              | C=                 |
| 17                | 107.4              | H <sub>2</sub> C=  |
| 18                | 21.6               | CH <sub>2</sub>    |
| 19                | 31.2               | CH <sub>2</sub>    |
| 20                | 63.0               | CH <sub>2</sub> -O |
| COCH <sub>3</sub> | 169.8, 169.2       |                    |
| COCH <sub>3</sub> | 21.6, 21.3         |                    |

\* 各信号的归属基于 INEPT 方法和与类似物的  $^{13}\text{C}$ NMR 数据比较。

1) 归属可互换。

\* Assignments of **1** is based on INEPT measurement and compared with those of analogues.

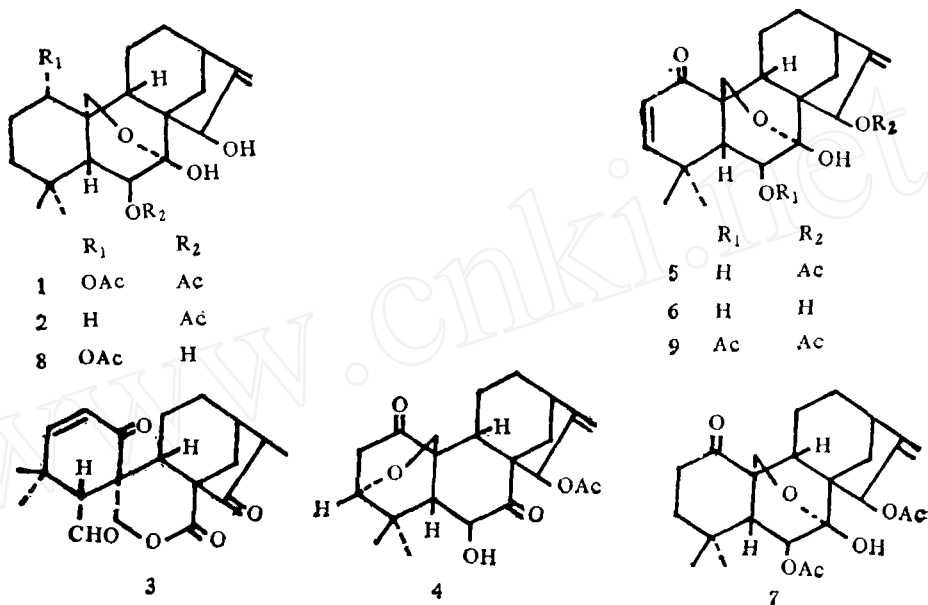
1) Assignments may be reversed.

甲基碳信号  $\delta_{\text{C}}63.0(\text{t})$  的存在,以及除两个乙酰基信号 [ $\delta_{\text{H}}:2.17$  和  $2.03$  (各  $3\text{H},\text{s}$ ),  $\delta_{\text{C}}:169.8$  和  $169.2(\text{s})$ ,  $21.3$  和  $21.6(\text{9})$ ]之外,两个甲基信号 [ $\delta_{\text{H}}:1.13$  和  $0.83$  (各  $3\text{H},\text{s}$ ),  $\delta_{\text{C}}:21.3$  和  $31.2(\text{9})$ ]的存在,加之考察该化合物的  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR 数据(表 1 和表 2)提示毛萼晶己具有与毛萼晶戊(**8**)相同的碳骨架,即化合物 **1** 是对映- $7\beta,20$ -环氧-16-贝壳杉烯 (*ent-7 $\beta$ ,20*-epoxy-Kaur-16-en) 的类似物。比较化合物 **1** 和 **8** 的分子量, **1** 较 **8** 多 42 个质量单位;由  $^1\text{H}$  NMR 数据可知:两者除 1 位乙酰氧基的偕碳质子 ( $1\beta\text{-H}$ ) 的信号 [ $\delta_{\text{H}}:4.94(\text{dd},5,10\text{Hz})$ ] 相同外,化合物 **1** 的  $6\alpha\text{-H}$  信号 [ $\delta_{\text{H}}:5.71(\text{d},6\text{Hz})$ ] 较 **8** 的  $6\alpha\text{-H}$  信号 [ $\delta_{\text{H}}:4.28$  (m,  $\text{D}_2\text{O}$  添加后: d,  $6\text{Hz}$ )] 向低场位移了约  $1.4\text{ppm}$ ;上述事实表明,化合物 **1** 的 6 位羟基被乙酰氧基取代。综上所述,化合物 **1** 是毛萼晶戊(**8**)的 6-乙酰化物。

化合物 **2**: 无色针晶。从 EI-MS:  $m/z, 376[\text{M}]^+$  和 FD-MS:  $m/z, 377[\text{M}+1]^+$  (基峰) 推定分子式为  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_5$ , 即化合物 **2** 的分子量较 **1** 少 58 个质量单位。比较它们的  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz) 数据得知:二者是极为相似的化合物,差异在于化合物 **2** 的光谱中仅存在一个乙酰基信号:  $\delta_{\text{H}}:2.13(3\text{H},\text{s})$  和 1 位氧取代基的偕碳质子信号消失。由上

上述事实可确认: 化合物 **2** 是化合物 **1** 的 1-去乙酰氧基化物。

试验结果表明: 尽管滇东和滇西北地区产的毛萼香茶菜中所含二萜化学成分相似, 但因植物生长地区不同, 二者主要化学成分有差异。寻甸产毛萼香茶菜中, 主要成分是 **odonacin (9)**, 其得率约占干叶重的 0.18%; 而丽江产的该植物中, 主要成分是毛萼晶乙 (**5**) (约占干叶重 0.41%)<sup>[3]</sup>。其它各成分的含量也有差异。



## 实 验 部 分

微量熔点测定仪 (未校正): UV 和 IR 数据分别用岛津 UV-210A 和 IR-450 型仪测定; EI-MS 和 FD-MS 分别用 Finnagan-4510 和 JEOL JMS-DX 303 型质谱仪测定; <sup>1</sup>H NMR 用 Bruker WH-90 和 JOEL JNM GX-500 型核磁共振仪测定; 非灵敏核极化转移增强法 <sup>13</sup>C 谱 (INEPT 谱) 用 JOEL JNM FX-100 型核磁共振仪测定。以上均用 C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N 作溶剂, Me<sub>4</sub>Si 为内标。柱层析硅胶为上海五四农场生产; TLC 用 Merck 生产的 Silica gel 60 F<sub>254</sub> 板。

**提取和分离** 云南省寻甸县产毛萼香茶菜 3850g 用工业乙醇冷浸三次, 冷浸液减压浓缩至原体积的 1/3 后, 加水调制成 90% 乙醇液用石油醚脱脂; 醋酸乙酯萃取, 醋酸乙酯萃取物进行硅胶层析柱分离, 以石油醚, 石油醚-丙酮梯度溶剂系统依次洗脱, 得到粗结晶 **1—9**; 重结晶纯化后分别得到: **1**: 0.1g (0.0026%); **2**: 0.015g (0.0004%); **3**: 0.03g (0.0008%); **4**: 1.21g (0.03%); **5**: 0.23g (0.006%); **6**: 0.17g (0.0014%); **7**: 0.1g (0.0026%); **8**: 0.8g (0.021%) 和 **9**: 7.0g (0.18%)。

**已知化合物 (3—9) 的鉴定** 分别与各标准品作 TLC, mp., IR, UV, EI-MS 和 <sup>1</sup>H NMR 数据对照后确认。

毛萼晶己 (**1**): 无色针晶 (丙酮), C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>O<sub>7</sub>; mp. 218—219°; IR ν<sub>max</sub> (KBr) cm<sup>-1</sup>:

3540, 3300, 1745, 1722, 1640, 1240, 1210, 1055 和 890;  $^1\text{H}$  和  $^{13}\text{C}$  NMR 数据见表 1 和表 2; EI-MS(20eV)  $m/z$ : 434 $[\text{M}]^+$ , 416 $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$ , 416, 392, 374 $[\text{M} - \text{AcOH}]^+$ , 332, 314 $[\text{M} - 2 \times \text{AcOH}]^+$ , 163, 149, 135 和 121。

毛萼晶庚(2): 无色针晶(丙酮),  $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{O}_5$ ; mp. 205—207 $^\circ$ ; IR  $\nu_{\text{max}}$ (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3530, 3300, 1750, 1665, 1240, 1205, 1062 和 890;  $^1\text{H}$  NMR 数据见表 1; FD-MS:  $m/z$  377 $[\text{M} + 1]^+$ ; EI-MS (20eV):  $m/z$  376  $[\text{M}]^+$ , 358  $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$ , 348, 317, 316 $[\text{M} - \text{AcOH}]^+$ , 298, 203, 189, 151, 136 和 109。

### 参 考 文 献

- [1] 中国科学院植物志编辑委员会, 1977: 中国植物志, 六十六卷。科学出版社, 北京, 439 页。
- [2] 王宗玉、许云龙, 1982: 毛萼香茶菜的新二萜成分(一)。云南植物研究, 4(4): 407—411。
- [3] 李春葆、孙汉董、周俊, 1985: 毛萼香茶菜的新二萜化合物——毛萼晶甲一戊的结构。云南植物研究, 7(1): 115。
- [4] 晁金华、赵清治、王汉清、孙汉董, 1983: 显脉叶香茶菜二萜成分的研究 I. 显脉叶香茶菜素的结构。云南植物研究, 5: 311。