

腺花香茶菜的二萜成分研究

王艳红¹ 陈耀祖¹ 孙汉董² 林中文²

(1 兰州大学化学系, 兰州 730000)

(2 中国科学院昆明植物研究所, 昆明 650204)

摘要:从腺花香茶菜(*Isodon adenantha*)的全草中分离得到四个二萜成分, 分别命名为 Adenanthanin A(1), Adenanthin(2), Weisiensin A(3) 和 Calcicolin A(4)。经 IR、NMR 和 2D-NMR 等波谱方法鉴定, 其中 Adenanthanin A 是一个新化合物。

关键词:香茶菜属; 腺花香茶菜; 二萜; 对映-贝壳杉烯; Adenanthanin A

1 结构鉴定

腺花香茶菜(*Isodon adenantha*), 又称路边金, 大钮子七等, 是唇形科植物。民间常用其全草入药, 用于治疗积食、肠胃炎、痢疾等症^[1]。因此, 为了细致地研究其有效成分, 我们在以前工作的基础上^[2, 3], 再次对产自云南麻栗坡的该植物进行了化学成分研究, 从乙酸乙酯部分经硅胶柱层析, 分离鉴定了四个二萜化合物(1-4), 并利用波谱方法, 对这些化合物进行了结构测定。本文中将其结构鉴定进行报道。

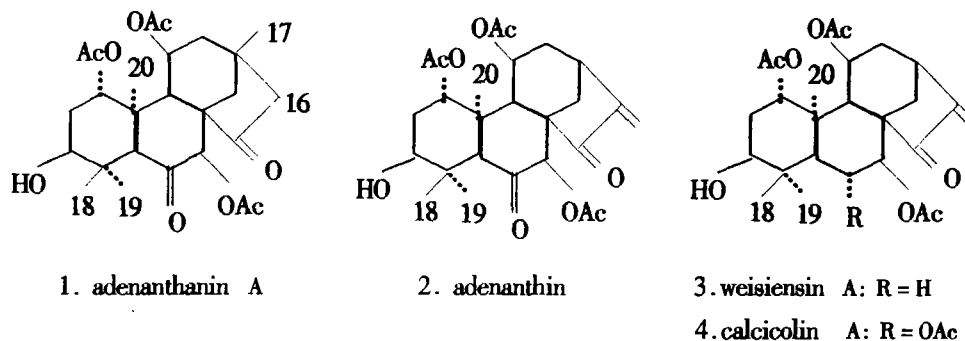


Fig. 1 化合物 1-4 的结构

Adenanthanin A(1), 淡黄色粉末, 分子式为 $C_{26}H_{46}O_5$ (492, M^+)。由以下数据, 确定化合物 1 中含有二个乙酰基和一个羟基: IR_{KBr} cm⁻¹: 3532 和 1738; ¹HNMR(δ ppm): 2.19, 1.96 和 1.78(各 3H, 3x-); ¹³CNMR(δ ppm): 170.6, 169.4 和 169.1(3x-CO₂-)。另外由 ¹³CNMR 和 DEPT 谱判断化合物 1 有以下 19 个碳: 两个酮羰基碳(213.4 和 204.2ppm), 三个叔甲基碳(16.2, 22.1 和 26.0ppm), 四个

收稿日期: 1996-6-12

亚甲基碳(23.2, 31.3, 31.8 和 32.4ppm), 六个次甲基碳(51.0, 54.4, 67.5, 75.2, 78.4 和 79.5ppm), 以及四个季碳信号(36.1, 48.7, 53.2 和 61.4ppm)。

利用化合物 1 的 $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ COSY 谱, 以及 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱, 可以归属此化合物中的各质子信号; 再由化合物 1 的 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY 谱中, 5.20ppm(1H, dd, $J=4.4, 10.8\text{Hz}$), 3.32(1H, br. t) 以及 1.92(1H, overlap) 和 1.85(1H, overlap) 的一组质子信号, 可以推断片断 A 的存在; 由 5.38ppm(1H, br. d), 2.30(1H, br. s) 和 1.92(2H, overlap) 一组质子间的相互偶合关系, 可以推断出化合物 1 中的片断 B。

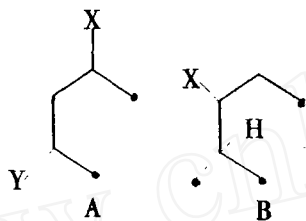


Fig. 2 化合物 1 中的结构片断 A、B
(X、Y 表示含氧官能团)

至此, 综合考虑化合物 1 的 $^1\text{H}-^1\text{H}$ COSY, $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ COSY, ^{13}C NMR 和 DEPT 谱中所给出的信息, 并比较已知化合物 Adenanthin^[2,3] 和 Stacheno^[4] 的 NMR 特征, 推断化合物 1 具有 1, 3, 7, 11-四取代的-甲基降贝壳杉-6, 15-二酮基本骨架。

在化合物 1 的 $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ 远程相关谱中 (COLOC), 借助已经由 $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ COSY 谱归属后的 ^1H NMR 谱, 可以发现 H-7(4.85ppm, s) 与 169.4ppm 的乙酰基羰基, H-11(5.38ppm, br. d) 与 169.1ppm 的乙酰基羰基相关峰; 又由 ^1H NMR 谱中各质子偶合形式, 推断在化合物 1 中具有 $7\beta-\text{OAc}$ 和 $11\beta-\text{OAc}$ 的取代。同时, 由化合物 1 的 ^1H NMR 谱中, H-1 的化学位移值 5.20ppm 和偶合形式为双二重峰 (dd, $J=4.4, 10.8\text{Hz}$) 的情形^[5], 推断化合物 1 中存在 $1\alpha-\text{OAc}$ 取代; 由 H-3 的化学位移值 3.31ppm 和偶合形式为宽三重峰的情况^[6], 推断化合物 1 中具有 $3\beta-\text{OH}$ 取代。至此, 最后推定化合物 1 的结构为 $1\alpha, 7\beta, 11\beta$ -三乙酰基- 3β -羟基-甲基降贝壳杉-6, 15-二酮。

在腺花香茶菜的分离分析过程中, 同时得到了化合物 2-4, 即腺花素 (adenanthin, 2)^[2,3], 维西香茶菜甲素 (weisiensin A, 3)^[7,4] 和 灰岩香茶菜甲素 (calicolin A, 4)^[8]。这些化合物的结构鉴定分别采用与标准品的 R_f 值比较和混合熔点测定, 或将其光谱数据 (NMR, IR) 与文献值进行比较等方法来加以确证。在此, 不再赘述。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

熔点用显微熔点仪测定, 温度计未做校正; 核磁共振用 Bruker-400 型超导核磁仪测试, CDCl_3 作溶剂; 质谱用 ZAB-HS 型质谱仪测定, EMS(70ev); 红外光谱使用 FT-170SX 分光光度仪测定, 采用 KBr 压片法; 比旋光使用 J-20C 自动旋光仪测定。

实验中采用 20% 的 H_2SO_4 水溶液作显色剂; 硅胶 H 和 200-300 目硅胶均为青岛海洋化工厂产品; 所用工业试剂经减压蒸馏后使用。

2.2 提取和分离

◆

腺花香茶菜的全草于 1992 年采自云南文山地区麻栗坡,植物样品经昆明植物所李锡文教授鉴定。

将风干粉碎的腺花香茶菜的全草 1270g,用丙酮温热(40–50℃)提取 6 次,每次 1–2 天。减压浓缩丙酮液得浸膏 98g。然后,将浸膏以甲醇溶解,再用石油醚萃取,把甲醇层以甲醇:水 = 8.5:1.5 的比例混合,用微孔树脂(MCI)进行脱色,得浸膏 47g。经处理后的粗样品用 300g200–300 目的硅胶装柱,以石油醚:丙酮 = 9:1, 8:2, 7:3 和 6:4 的比例依次淋洗,得到 A, B, C 和 D 四个组分。由组分 B 中,经反复柱层析,得到化合物 adenanthin 和 colcolin A; 由组分 C 中,经多次层析分离得到化合物 weisiensin A 和 adenanthanin。

Adenanthanin A, $C_{26}H_{36}O_9$, 淡黄色粉末, $[\alpha]_D - 24.0^\circ(0.52, \text{MeOH})$; $\text{IR}_{\text{max}}(\text{KBr})\text{cm}^{-1}$: 3532, 1737, 1372, 1240, 1034; $\text{MS}(\text{EI})$: 492(M^+), 432($M - \text{HOAc}$), 388, 370, 328, 310, 295, 273; $^1\text{HNMR}$ 和 $^{13}\text{CNMR}$ 见表 1 和表 2。

Adenanthin, $C_{26}H_{34}O_9$, mp. 255℃(分解), $[\alpha]_D - 76^\circ(0.25, \text{CHCl}_3)$; $\text{UV}\lambda_{\text{max}}(\text{EtOH})\text{nm}(\log\epsilon)$: 231(4.068); $\text{IR}_{\text{max}}(\text{KBr})\text{cm}^{-1}$: 3470, 1743, 1724, 1643, 1257; $^1\text{HNMR}$ 和 $^{13}\text{CNMR}$ 见表 1 和表 2。

Weisiensin A, $C_{26}H_{36}O_9$, mp. 298–300℃, $\text{UV}\lambda_{\text{max}}(\text{EtOH})\text{nm}(\log\epsilon)$: 236.5(3.86); $\text{IR}_{\text{max}}(\text{KBr})\text{cm}^{-1}$: 3570, 3520, 1740–1708, 1645, 1252, 1025; $\text{MS}(\text{EI})$: 492(M^+), 432($M - \text{HOAc}$), 390, 372, 330, 312, 294, 279; $^1\text{HNMR}$ 和 $^{13}\text{CNMR}$ 见表 1 和表 2。

Calcolin A, $C_{28}H_{38}O_{10}$, mp. 265–268℃, $[\alpha]_D - 59^\circ(0.53, \text{MeOH})$; $\text{UV}\lambda_{\text{max}}(\text{EtOH})\text{nm}(\log\epsilon)$: 238(3.900); $\text{IR}_{\text{max}}(\text{KBr})\text{cm}^{-1}$: 3600, 1750–1740, 1640, 1370, 1260–1210, 1075, 1050, 1030; $\text{MS}(\text{EI})$: 516($M^+ - \text{H}_2\text{O}$), 474($M^+ - \text{HOAc}$), 432, 414, 372, 354, 330, 312; $^1\text{HNMR}$ 和 $^{13}\text{CNMR}$ 见表 1 和表 2。

参 考 文 献

- 1 中国科学院植物志编辑委员会. 中国植物志, 第六十六卷, 唇形科(二). 北京: 科学出版社, 1997: 438.
- 2 Xu Yunlong, Sun Handong, Wang Dezu et al., Tetrahedron Lett. 1987; 28: 499.
- 3 林中文, 沈晓羽, 孙汉董. 云南植物研究, 1992; 14: 343.
- 4 A·A·Chalmers, C·P·Gorst-Allman, et al., Tetrahedron Lett. 1977; 18: 1665.
- 5 Xu Yunlong, Wu Ming, Phytochemistry. 1989; 28: 1978.
- 6 孙汉董, 林中文等. 化学学报, 1985; 43: 353.
- 7 孙汉董, 林中文等. 云南植物研究, 1988; 10: 215.
- 8 陈一平, 孙汉董. 云南植物研究, 1990; 12: 211.

欢迎投稿。欢迎订阅《保山师专学报》, 全年四期价共 10 元 免邮费。

表1 化合物1-4的¹H NMR数据(400MHz, 氘代吡啶为溶剂)

质子编号	化合物的质子化学位移(δ ppm)			
	1	2	3	4
H-1	5.52(dd, 4.4, 10.8)	5.30(dd, 4.8, 11.2)	5.83(dd, 5.8, 10.2)	5.74(br. t, 8.0)
Ha-2	1.92 overlap			
Hb-2	1.85 overlap			
H-3	3.32(br. t)	3.36(t, 2.4)	3.71(t, 3.0)	3.63(m)
H-5	3.65(s)	3.69(s)	2.66(br. s)	
H-6			4.47(br. s)	5.46(m)
H-7	4.85(s)	4.80(s)	5.58(d, 3.6)	5.45(d, 6.3)
H-9	2.30(br. s)	2.57(br. s)	2.76(br. s)	3.58(br. s)
H-11	5.38(br. d)	5.53(d, 4.2)	6.08(d, 4.0)	5.92(d, 3.6)
H-13		3.03(m)	2.93(m)	2.95(m)
Ha-14	2.69(br. s)		3.20(d, 12.8)	
Hb-14	1.92 overlap			
H-16	1.26 overlap			
Ha-17		5.79(s)	5.91(s)	5.90(s)
Hb-17		5.20(s)	5.13(s)	5.21(s)
17-Me	1.19(3H, s)			
18-Me	0.83(s)	0.83(s)	1.30(s)	1.14(s)
19-Me	1.19(s)	1.24(s)	1.74(s)	1.74(s)
20-Me	1.14(s)	1.21(s)	1.57(s)	1.22(s)
OAc	2.19, 1.96, 1.78(3 $\times$ s)	2.22, 2.00, 1.78(3 $\times$ s)	2.21, 2.14, 1.97(3 $\times$ s)	2.21, 2.17, 2.11, 1.75(3s)

欢迎投稿。欢迎订阅《保山师专学报》，全年四期份共10元，免邮费。

表2 化合物1-4的 ^{13}C NMR数据(100MHz, 氘代吡啶为溶剂)

碳编号	化合物中碳的化学位移(δppm)			
	1	2	3	4
C-1	78.4d	78.5d	81.0d	80.5d
C-2	31.8t	31.5t	33.4t	30.0t
C-3	75.2d	75.2d	75.8d	75.6d
C-4	36.1s	36.1s	38.8s	38.3s
C-5	51.0d	50.5d	41.7d	40.8d
C-6	204.2s	201.3s	70.4d	70.9d
C-7	79.5d	79.7d	76.3d	70.9d
C-8	61.4s	52.6s	49.1s	48.6s
C-9	54.4d	54.3d	55.6d	55.0d
C-10	53.2s	49.1s	43.6s	43.6s
C-11	67.5d	68.3d	69.4d	69.9d
C-12	31.3t	37.7t	38.6t	38.6t
C-13	48.7s	35.7d	37.1d	36.8d
C-14	23.3t	33.6t	36.8t	35.8t
C-15	213.4s	205.7s	205.5s	204.5s
C-16	32.4t	149.3s	151.2s	150.5s
C-17	22.1q	113.9t	111.7t	112.6t
C-18	26.2q	26.1q	29.5q	29.1q
C-19	22.1q	22.2q	24.7q	23.8q
C-20	16.2q	15.0q	16.1q	15.6q
OAc	170.6, 169.4, 169.1(3×s) 21.7, 21.1, 20.9(3×q)	170.4, 169.7, 169.2(3×s) 21.6, 21.1, 21.0(3×q)	170.3, 170.2, 169.3(3×s) 21.9, 21.4, 21.1(3×q)	170.1, 169.6, 169.5, 169.2 (4×s), 21.8, 21.2, 21.1, 21.0(4×q)

欢迎投稿。欢迎订阅《保山师专学报》, 全年四期价共10元, 免邮费。