

信阳冬凌草甲素和乙素的化学结构研究

孙汉董* 林中文 傅 坚

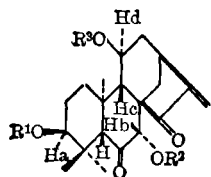
(中国科学院昆明植物研究所)

郑新荣 高增义

(河南省科学院生物研究所, 郑州)

从河南省信阳地区产冬凌草叶中分得两种新的对映-贝壳杉烯型二萜化合物, 命名为信阳冬凌草甲素和乙素, 经光谱和化学方法证明, 它们的结构分别为 **1** 和 **2**。

冬凌草 [*Rabdosia rubescens* (Hemsl.) Hara] 系唇形科香茶菜属多年生草本植物, 是近年来河南省从民间发掘出来的一种药理上对多种动物移植性肿瘤有抗癌作用的药物; 临床上对食管癌、贲门癌、肝癌以及扁桃腺炎、咽喉炎、口腔炎等有一定疗效^[1,2]。从河南不同地区产冬凌草已分离鉴定了: 冬凌草甲素 (rubescensin A or oridonin)^[3], 乙素 (rubescensin B or ponacidin)^[4], 丙素 (rubescensin C)^[5], 丁素 (rubescensin D)^[6] 和卢氏冬凌草素 (ludongnin)^[7]。本文报道两个对 EOA, S-180, P-388 等动物移植性肿瘤有较强生理活性的新二萜化合物: 信阳冬凌草甲素 (xindongnin A, **1**) 和乙素 (xindongnin B, **2**) 的化学结构, 其药理研究将另文发表。

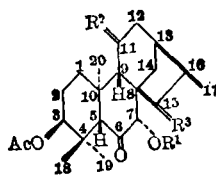


1 $R^1=R^2=Ac; R^3=H$

3 $R^1=R^2=R^3=Ac$

6 $R^1=Ac; R^2=R^3=H$

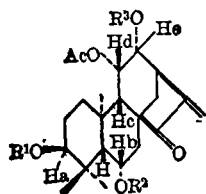
7 $R^1=R^2=R^3=H$



4 $R^1=Ac; R^2=\alpha-H, \beta-OH; R^3=O$

5 $R^1=Ac; R^2=R^3=O$

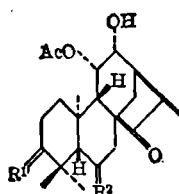
8 $R^1=H; R^2=R^3=\alpha-H, \beta-OH$



2 $R^1=R^2=R^3=H$

10 $R^1=R^2=Ac; R^3=H$

11 $R^1=Ac; R^2=R^3=H$



9 $R^1=\alpha-H, \beta-OH; R^2=\beta-H, \alpha-OH$

12 $R^1=R^2=O$

1984年1月9日收到。

* 通讯联系人。

1 为无色针状结晶, 熔点 $212\sim 214^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -44.2^{\circ}$ (c 0.86, 吡啶)。根据元素分析和质谱测定 m/z : 433($M+1$)⁺, 其分子式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_7$ 。由 UV(MeOH): 237.5(log ϵ 3.88)nm, IR: 1715 和 1645 cm^{-1} 和 ^1H NMR: δ 5.25 和 5.95(各 1H, br. s)数据, 提示 **1** 有一个与 α -亚甲基共轭的五员环酮的部分结构。 ^{13}C NMR 数据(见表 1)显示 **1** 有三个 Me, 两个 Ac, 四个 CH_2 , 六个 CH, 三个四取代碳, 两个烯碳和两个羰基碳。IR: 3480 cm^{-1} 和生成三乙酰化物 **3**, 表明含有一个羟基。 ^1H NMR 中除了三个叔甲基(δ 1.00, 1.10 和 1.37), 两个乙酰基(δ 1.99 和 2.30)外, 还有三个与含氧官能团(两个 OAc 和一个 OH) 碳相连的次甲基质子信号 δ 4.32 (1H, m, 重水交换呈 t, $J=4\text{ Hz}$, H_d), 4.71(1H, t, $J=3\text{ Hz}$, H_a), 5.41 (1H, s, H_b)。另外, IR: 1728 cm^{-1} 和 ^{13}C NMR 中 δ 202.2(s) 的信息提示 **1** 还含有一个六员环酮。根据以上光谱数据推测, **1** 可能具有四环的 15-氧-对映-16-贝壳杉烯 (15-oxo-ent-16-kaurene) 的基本骨架。**1** 用 PtO_2 催化氢化生成二氢化物 **4**。

1 中两个 OAc, 一个 OH 和一个饱和酮基分别位于 3- β 位, 7- α 位, 11- β 位和 6-O 位, 由下述波谱数据及各化学反应确定。在 **3** 的 ^1H NMR 中, H_d 质子的信号低场位移至 δ 5.30(t, $J=4\text{ Hz}$), 相邻的 H_c 质子也由 δ 3.66(s) 低场位移至 δ 3.74(s)。**4** 用铬酸氧化, 得三酮 **5**, H_d 质子信号消失, 而 H_c 则由 δ 3.53(s) 低场位移至 δ 3.59(s)。由上述事实说明 OH 位于 11- β 位, H_d 质子为 11- α 位。因 $J_{11e,12e}=J_{11e,12a}=4\text{ Hz}$, $J_{11e,9e}=0$, 故 **1** 中 H_d 质子在重水交换后呈现为三重峰, H_c 质子为单峰。**1** 用 2 M HCl 处理, 得 **6** 和 **7**, H_b 质子信号在 **6**, **7** 中均高场位移至 δ 4.23(s), H_a 质子在 **7** 中高场位移至 δ 3.52(t, $J=3\text{ Hz}$)。**4** 用 NaBH_4 还原, 得 7-去乙酰四氢化物 **8**, H_b 质子也高场位移至 δ 4.11(s)。以上事实和 H_b 质子的偶合类型以及迄今从同属植物所分离的 ent-kaurene 型化合物^[6,8] 相比较, 其中一个 OAc 位于 7- α 位, H_b 质子位于 7- β 位, 且饱和酮基必位于 6-O 位。6-O 位酮基的存在由 5- βH (δ 2.86, s) 和 5-O 位 (δ 54.8) 的信号均位于异常的低场而得到支持。另一个 OAc 位于 3- β 位由 H_a 质子的偶合情况 $J_{3e,2e}=J_{3e,2a}=3\text{ Hz}$ 以及 2-O 位 (δ 22.6) 的低场化学位移和 18-O 位 (δ 27.0) 的高场化学位移得到了支持。至此, 推测信阳冬凌草甲素的结构应为 **1** 式所示。

2 为无色针状结晶, 熔点 $269\sim 271^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -72.5^{\circ}$ (c 0.69, 吡啶)。经元素分析和质谱测定 m/z : 393($M+1$)⁺, 其分子式为 $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_6$ 。由 UV(MeOH): 242(log ϵ 3.85)nm, IR: 1703, 1642 cm^{-1} , ^1H NMR: δ 6.02 和 5.33(各 1H, br. s)和 ^{13}C NMR(见表 1): δ 112.2(t), 151.2 (s, $\text{C}=\text{CH}_2$), 214.2(s, $\text{C}=\text{O}$)数据以及 **2** 用 10% Pd-O 催化氢化得到二氢化物 **9** 的事实, 提示 **2** 同样有着 15-氧-对映-16-贝壳杉烯环的基本骨架。**2** 除了有三个叔甲基 δ 1.14, 1.34 和 1.49 外, 还有着 一个乙酰氧基和三个仲羟基, IR: 3530, 3470, 3410, 1712, 1263 cm^{-1} ; ^1H NMR: δ 2.18(3H, s, OAc), 3.62(1H, t, $J=3\text{ Hz}$, H_a), 4.10(1H, d, $J=3.6\text{ Hz}$, H_e), 4.44(1H, t, $J=3\text{ Hz}$, H_b) 和 5.76(1H, dd, $J=1.2, 3.6\text{ Hz}$, H_d)。乙酰氧基和其中一个仲羟基位于 11- α 位和 12- α 位, 由下列去偶实验(^1H NMR)得到支持。照射 δ 5.76 的 H_d 质子时, H_e 质子 (δ 4.10) 和 H_c 质子 [δ 3.05(d, $J=1.2\text{ Hz}$)] 的二重峰均变成尖锐的单峰; 另一方面, 当照射 H_e 质子时, H_d 质子的双二重峰变成了二重峰 ($J=1.2\text{ Hz}$); 照射 H_c 质子时, H_d 质子亦变成了二重峰 ($J=3.6\text{ Hz}$)。由这些事实和 ^{13}C NMR(表 1)数据表明, H_c , H_d 和 H_e 三个质子只可能在 C 环上, 并分别位于 9- β 位, 11- β 位和 12- β 位。另外, 由 $J_{11a,9e}=1.2\text{ Hz}$, $J_{11a,12e}=3.6\text{ Hz}$, 以及 $J_{12e,13e}=0$ 的偶合情况, 表明 **2** 的 C 环具有扭变的椅式构型。

2 的另外两个仲羟基分别位于 3- β 位和 6- α 位, 由下列化学反应得到支持。**2** 用醋酐-吡啶室温乙酰化, 得三乙酰化物 **10** 和二乙酰化物 **11**。**10** 中 H_a 和 H_b 质子分别低场位移至

表 1 信阳冬凌草甲素 **1** 和乙素 **2** 的 ^{13}C NMR 化学位移值

碳原子	化 合 物		碳原子	化 合 物		碳原子	化 合 物	
	1	2		1	2		1	2
1-C	33.5(t)	35.3(t)	9-C	59.1(d)	59.7(d)	17-C	112.6(t)	112.2(t)
2-C	22.6(t)	26.4(t)	10-C	44.8(s)	38.3(s)	18-C	27.0(q)	29.4(q)
3-C	77.2(d)	75.9(d)	11-C	64.7(d)	65.0(d)	19-C	22.0(q)	24.2(q)
4-C	35.8(s)	38.6(s)	12-C	40.7(t)	72.5(d)	20-C	18.5(q)	19.8(q)
5-C	54.8(d)	41.0(d)	13-C	36.8(d)	35.4(d)	OAc	169.7(s)	169.9(s)
6-C	202.2(s)	74.0(d)	14-C	34.4(t)	38.3(t)		169.6(s)	21.4(q)
7-C	80.4(d)	41.4(t)	15-C	206.5(s)	214.2(s)		20.9(q)	
8-C	53.4(s)	50.1(s)	16-C	151.1(s)	151.2(s)		20.8(q)	

δ 4.79(t, $J=3$ Hz) 和 5.34(t, $J=3$ Hz); **11** 中仅 H_a 质子低场位移至 δ 4.77 (t, $J=3$ Hz), H_b 质子 δ 值不变。另一方面, **9** 用铬酸氧化, 得三酮 **12**, H_a 和 H_b 质子信号消失。上述事实说明, **2** 的 12- αOH 由于空间障碍, 常法下不被乙酰化和氧化, 而 6- αOH 的空间障碍较 3- βOH 为大, 故在常法乙酰化时仅部分被乙酰化。由于 $J_{8e,2e}=J_{9e,2a}=3$ Hz; $J_{6e,7e}=J_{6e,7a}=3$ Hz; $J_{6e,5a}\approx 0$, 故 H_a 和 H_b 质子均呈现为三重峰。 **2** 的结构还由 20-O(δ 19.8) 受到 11- αOAc , 12- αOH 和 6- αOH 的去屏蔽效应以及 19-O(δ 24.2) 受到 6- αOH 的去屏蔽效应均有着异常低的化学位移值得到支持。

1 和 **2** 为从同属植物中首次分离到的 6-O 和 7-O 以及 11-O 和 12-O 同时被氧化的对映-贝壳杉型化合物。

实 验

m. p. 用 Kofler 显微测熔仪测定, 未经校正。UV 用岛津 UV-210 A 型仪测定, MeOH 为溶剂。IR 用岛津 IR-450 型仪测定, KBr 压片。 ^1H 和 ^{13}C NMR 用 Bruker WH-90 型仪测定, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ 为溶剂, TMS 内标, J 值为 Hz。MS 用 Finnigan-4510 型仪测定, CI-MS 用气体为 CH_4 。TLC 用硅胶 G 为青岛海洋化工厂产品, 展开剂为 7:3 或 8:2 氯仿-丙酮, 碘蒸气显色或喷约 50% H_2SO_4 后烘烤显色。

提取与分离 6.16 kg 冬凌草 (采自信阳地区商城县井岗台, 1982 年 9 月) 干叶粉, 于 Soxhlet 抽提器中用乙醚抽提七次, 回收乙醚, 得 407 g 深绿褐色总抽出物。用 40 倍量甲醇溶解, 加活性炭回流下脱色三次 (每次 80 g), 得淡黄色澄明溶液, 减压浓缩至小体积, 放置, 析出 35.3 g 棕黄色三萜酸类化合物; 母液回收至干得 207 g 琥珀色稠状物。用热甲醇溶解, 与适量硅胶拌和后装于硅胶柱顶进行层析分离, 以氯仿, 氯仿-丙酮梯度洗脱, 于 7:3 氯仿-丙酮部分得 3.5 g 信阳冬凌草甲素 **1**, 于 3:7 氯仿-丙酮部分得 2.4 g 信阳冬凌草乙素 **2**。

信阳冬凌草甲素 1 甲醇中得无色针晶, $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{O}_7$ (计算值: C, 66.65; H, 7.46。实测值: C, 66.23; H, 7.49), $\nu_{\max}$: 3480(OH), 1745, 1253, 1233(OAc), 1728(六员环酮), 1717(五员环酮), 1645 ($\text{C}=\text{CH}_2$) cm^{-1} 。 δ_{H} : 1.00, 1.10, 1.37 (各 3H, s, 19-, 18-及 20- CH_3), 1.99, 2.30 (各 3H, s, 3- β , 7- αOAc), 2.86(1H, s, 5- βH), 3.00(1H, m, 13- αH), 3.66(1H,

s, 9- β H), 4.32(1H, m, D₂O 交换后呈 t, $J=4$, 11- α H), 4.71(1H, t, $J=3$, 3- α H), 5.25, 5.95(各 1H, br. s, 17-H₂), 5.41(1H, s, 7- β H), 6.28(1H, d, $J=2$, D₂O 交换消失, 11- β OH)ppm. m/z (OI, 70 eV): 433[$M+1$]⁺, 415[($M+1$)⁺-H₂O], 373[($M+1$)⁺-AcOH], 355[($M+1$)⁺-AcOH-H₂O], 313[($M+1$)⁺-2 $\times$ AcOH, 基峰], 295(313-H₂O), 285, 269.

三乙酰化物 **3** 无色细针晶, m. p. 247~251°C. $\nu_{\max}$: 1750, 1245, 1230(OAc), 1728(六员环酮), 1712(五员环酮), 1650(C=CH₂)cm⁻¹. δ_H : 1.00, 1.08, 1.37(各 3H, s, 19-, 18-及 20-CH₃), 1.79, 2.07, 2.23(各 3H, s, 11- β , 3- β , 7- α OAc), 2.68(1H, s, 5- β H), 2.93(1H, m, 13- α H), 3.74(1H, s, 9- β H), 4.74(1H, t, $J=3$, 3- α H), 5.26, 6.00(各 1H, s, 17-H₂), 5.30(1H, t, $J=4$, 11- α H), 5.34(1H, s, 7- β H)ppm. m/z (EI, 20 eV): 474(M^+), 432(M^+ -ketene), 414(M^+ -AcOH), 372(M^+ -AcOH-ketene), 354(M^+ -2 $\times$ AcOH), 339(354-CH₃), 326(354-CO), 312(M^+ -2 $\times$ AcOH-ketene), 297(312-CH₃, 基峰), 279(M^+ -3 $\times$ AcOH-CH₃), 266, 251, 209, 191, 162, 149, 121.

水解产物 **6** 和 **7** 100 mg **1** 溶于 23 mL 95% 乙醇中, 加入 20 mL 2 M HCl, pH $\approx$ 1, 回流水解 7 h. 蒸去乙醇, 加水, 用醋酸乙酯萃取五次, 萃取液经水洗, 无水硫酸钠干燥, 过滤. 蒸去醋酸乙酯, 白色残留物用制备 TLC 分离, 得 24 mg **6** 和 51 mg **7**.

6 用丙酮结晶, 得针晶, m. p. 142~144°C. $\nu_{\max}$: 3450(OH), 1740, 1245(OAc), 1725(六员环酮), 1710(五员环酮), 1645(C=CH₂)cm⁻¹. δ_H : 1.08(6H, s, 18-及 19-CH₃), 1.43(3H, s, 20-CH₃), 1.95(3H, s, 3- β OAc), 3.01(1H, s, 5- β H), 4.23(1H, s, 7- β H), 4.31(1H, t, $J=4$, 11- α H), 4.73(1H, t, $J=3$, 3- α H), 5.32, 6.01(各 1H, br. s, 17-H₂)ppm. m/z (OI, 70 eV): 391[$M+1$]⁺, 373[($M+1$)⁺-H₂O], 359, 345[($M+1$)⁺-H₂O-CO], 331[($M+1$)⁺-AcOH], 313[($M+1$)⁺-AcOH-H₂O], 299, 285, 271, 249.

7 用甲醇结晶, 得无色针晶, m. p. 192~194°C. $\nu_{\max}$: 3500, 3430(OH), 1722(六员环酮), 1710(五员环酮), 1640(C=CH₂)cm⁻¹. δ_H : 1.16, 1.37, 1.48(各 3H, s, 19-, 18-及 20-CH₃), 3.09(1H, s, 5- β H), 3.52(1H, t, $J=3$, 3- α H), 4.23(1H, s, 7- β H), 4.36(1H, t, $J=4$, 11- α H), 5.31, 5.99(各 1H, br. s, 17-H₂)ppm. m/z (OI, 70 eV): 349[$M+1$]⁺, 331[($M+1$)⁺-H₂O, 基峰], 313[($M+1$)⁺-2 $\times$ H₂O], 295[($M+1$)⁺-3 $\times$ H₂O], 285, 271, 245, 219, 163, 123.

二氢化物 **4** 500 mg **1** 溶于 50 mL 甲醇中, 加入约 5 mg PtO₂, 在氢气氛中室温搅拌下催化氢化约 0.5 h, TLC 示已氢化完全, 但呈现两点. 滤去铂黑, 回收甲醇后得 491 mg 白色残留物. 经制备 TLC 分离, 得 400 mg **4** 和 74 mg **8**. **4** 用甲醇结晶, 得无色针晶, m. p. 160~162°C. $\nu_{\max}$: 3530(OH), 1755, 1740, 1235(OAc), 1725(六员环酮), 1715(五员环酮)cm⁻¹. δ_H : 1.00(3H, s, 19-CH₃), 1.06(6H, s, 18-及 20-CH₃), 1.37(3H, d, $J=7$, 16- β CH₃), 1.94, 2.26(各 3H, s, 3- β OAc, 7- α OAc), 3.53(1H, s, 9- β H), 4.17(1H, m, D₂O 交换后呈 t, $J=4$, 11- α H), 4.68(1H, t, $J=3$, 3- α H), 5.31(1H, s, 7- β H), 6.66(1H, br. s, D₂O 交换消失, 11- β OH)ppm. m/z (EI, 20 eV): 434(M^+), 392(M^+ -ketene), 374(M^+ -AcOH), 359(M^+ -AcOH-CH₃), 314(M^+ -2 $\times$ AcOH), 299(M^+ -2 $\times$ AcOH-CH₃, 基峰), 281(299-H₂O), 263, 241, 225, 202, 193, 182.

7-去乙酰四氢化物 **8** 除了上述 **1** 在用 PtO₂ 催化氢化时可得 **8** 外; 另取 70 mg **4** 溶于 5 mL 甲醇中, 在冰浴冷却搅拌下于 0.5 h 内少量分次加入约 10 mg NaBH₄, 加毕搅拌 3 h, 冰箱中放置过夜. 次日加入少量醋酸乙酯, 加水分解过量的 NaBH₄ 后用醋酸乙酯萃取三次, 萃

取液经水洗,干燥,TLO示反应产物有三点,其中**8** R_f 值最低,量最大。用制备 TLC 分离,乙醚为展开剂,得 52 mg **8**, 甲醇结晶,得针晶, m. p. 212~214°C. $\nu_{\max}$: 3560, 3400, 3310(OH), 1730, 1248(OAc), 1710(六员环酮) cm^{-1} . δ_{H} : 1.03, 1.09, 1.47(各 3H, s, 19-, 18-及 20- CH_3), 1.35(3H, d, $J=7$, 16- βCH_3), 1.87(3H, s, 3- βOAc), 2.98(1H, s, 5- βH), 3.93(1H, s, 9- βH), 4.02(1H, m, 11- αH), 4.11(1H, s, 7- βH), 4.47(1H, dd, $J=9$, 11, D_2O 交换后呈 d, $J=11$, 15- αH), 4.74(1H, t, $J=3$, 3- αH), 6.44(1H, d, $J=9$, D_2O 交换消失, 15- βOH), 7.05(1H, br. s, D_2O 交换消失, 11- βOH), 7.44(1H, br. s, D_2O 交换消失, 7- αOH) ppm. m/z (CI, 70eV): 395 $[M+1]^+$, 377 $[(M+1)^+-\text{H}_2\text{O}]$, 359 $[(M+1)^+-2\times\text{H}_2\text{O}]$, 335 $[(M+1)^+-\text{AcOH}]$, 317(335- H_2O , 基峰), 299(317- H_2O), 281(299- H_2O), 271.

二氯化氧化物 **5** 60 mg **4** 溶于 8 mL 丙酮中, 室温搅拌下缓慢滴加 15 滴 Beckmann 混合物*, 约 0.5 h 后 TLO 示反应完全, 且仅呈现一点。加少量甲醇以除去过量的 Beckmann 混合物, 过滤。蒸去溶剂, 微黄色残留物用醋酸乙酯萃取, 萃取液水洗, 干燥, 回收溶剂, 得 54 mg 白色残留物, 用 95% 乙醇结晶得粒晶, m. p. 123~125°C. $\nu_{\max}$: 1755, 1250, 1230(OAc), 1742, 1725(六员环酮), 1708(五员环酮) cm^{-1} . δ_{H} : 1.02(3H, s, 19- CH_3), 1.16(6H, s, 18-及 20- CH_3), 1.35(3H, d, $J=7$, 16- βCH_3), 2.04, 2.24(各 3H, s, 3- βOAc , 7- αOAc), 2.95(1H, s, 5- βH), 3.59(1H, s, 9- βH), 4.70(1H, t, $J=3$, 3- αH), 5.39(1H, s, 7- βH) ppm. m/z (CI, 70eV): 433 $[M+1]^+$, 373 $[(M+1)^+-\text{AcOH}$, 基峰], 345 $[(M+1)^+-\text{AcOH}-\text{CO}]$, 331 $[(M+1)^+-\text{AcOH}-\text{ketene}]$, 313 $[(M+1)^+-2\times\text{AcOH}]$, 285(313- CO).

信阳冬凌草乙素 **2** 甲醇结晶, 得无色针晶, $\text{C}_{29}\text{H}_{32}\text{O}_6$ (计算值: C, 67.32; H, 8.22. 实测值: C, 66.91; H, 8.33). $\nu_{\max}$: 3530, 3470, 3410(OH), 1712, 1263(OAc), 1703(五员环酮), 1642($\text{C}=\text{CH}_2$) cm^{-1} . δ_{H} : 1.14, 1.34, 1.49(各 3H, s, 19-, 18-及 20- CH_3), 2.18(3H, s, 11- αOAc), 2.75(1H, s, 5- βH), 3.05(1H, d, $J=1.2$, 9- βH), 3.62(1H, t, $J=3$, 3- αH), 4.10(1H, d, $J=3.6$, 12- βH), 4.44(1H, t, $J=3$, 6- βH), 5.33, 6.02(各 1H, br. s, 17- H_2), 5.76(1H, dd, $J=1.2$, 3.6, 11- βH), 6.20, 6.62(各 1H, br. s, $2\times\text{OH}$) ppm. m/z (CI, 70eV): 393 $[M+1]^+$, 375 $[(M+1)^+-\text{H}_2\text{O}]$, 361, 333 $[(M+1)^+-\text{AcOH}]$, 315 $[(M+1)^+-\text{AcOH}-\text{H}_2\text{O}]$, 297 $[(M+1)^+-\text{AcOH}-2\times\text{H}_2\text{O}$, 基峰], 279(297- H_2O), 269, 229.

三乙酰化物 **10** 和二乙酰化物 **11** 50 mg **2** 用 2 mL 1:1 醋酐-吡啶室温搅拌下乙酰化 12 h. 常法处理得 51 mg **10** 和 **11** 的混合物, 经制备 TLC 分离, 得 32 mg **10** 和 13 mg **11**.

10 用甲醇结晶, 得针晶, m. p. 233~235°C. $\nu_{\max}$: 3440(OH), 1755, 1740, 1727, 1230(OAc), 1713(五员环酮), 1645($\text{C}=\text{CH}_2$) cm^{-1} . δ_{H} : 1.04(6H, s, 18-及 19- CH_3), 1.36(3H, s, 20- CH_3), 1.83, 1.95, 2.14(各 3H, s, 6- αOAc , 3- βOAc , 11- αOAc), 4.03(1H, d, $J=3.6$, 12- βH), 4.79(1H, t, $J=3$, 3- αH), 5.34(1H, t, $J=3$, 6- βH), 5.31, 6.05(各 1H, br. s, 17- H_2), 5.58(1H, dd, $J=1.2$, 3.6, 11- βH) ppm. m/z (CI, 70 eV): 477 $[M+1]^+$, 459 $[(M+1)^+-\text{H}_2\text{O}]$, 417 $[(M+1)^+-\text{AcOH}]$, 399(417- H_2O), 357 $[(M+1)^+-2\times\text{AcOH}$, 基峰], 339(357- H_2O), 297 $[(M+1)^+-3\times\text{AcOH}]$, 279 $[(M+1)^+-3\times\text{AcOH}-\text{H}_2\text{O}]$.

11 用丙酮结晶, 得针晶, m. p. 188~191°C. $\nu_{\max}$: 3500, 3450(OH), 1740, 1730, 1260, 1233(OAc), 1708(五员环酮), 1645($\text{C}=\text{CH}_2$) cm^{-1} . δ_{H} : 1.06(6H, s, 18-及 19- CH_3), 1.40(3H, s, 20- CH_3), 1.91, 2.14(各 3H, s, 3- βOAc , 11- αOAc), 3.08(1H, d, $J=1.2$, 9- βH), 4.05(1H, d, $J=3.6$, 12- βH), 4.35(1H, t, $J=3$, 6- βH), 4.77(1H, t, $J=3$, 3- αH),

* 由 80 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 80 g 浓 H_2SO_4 和 270 g 水组成.

5.33, 6.01 (各 1H, br. s, 17-H₂), 5.57(1H, dd, $J=1.2, 3.6$, 11-βH)ppm. m/z (CI, 70eV): 435 $[M+1]^+$, 417 $[(M+1)^+-H_2O]$, 375 $[(M+1)^+-AcOH]$, 357 $[(M+1)^+-AcOH-H_2O]$, 315 $[(M+1)^+-2 \times AcOH]$, 基峰, 297(315-H₂O), 279(297-H₂O), 269, 249, 221.

二氢化物 **9** 100 mg **2** 溶于 10 mL 甲醇中, 加入 5 mg 10% Pd-O, 室温搅拌下催化氢化 3 h, 常法处理得 96 mg 无色针晶 **9**, m. p. 271~273°C. ν_{max} : 3540, 3450(OH), 1725, 1243(OAc), 1700(五员环酮) cm^{-1} . δ_H : 1.08(1H, d, $J=7.6$, 16-βOH₃), 1.12, 1.31, 1.48 (各 3H, s, 19-, 18-及 20-OH₃), 2.17(3H, s, 11-αOAc), 2.60(1H, s, 5-βH), 2.96(1H, d, $J=1.6$, 9-βH), 3.57(1H, t, $J=3$, 3-αH), 4.07(1H, d, $J=4.1$, 12-βH), 4.40(1H, t, $J=3$, 6-βH), 5.68(1H, dd, $J=1.6, 4.1$, 11-αH)ppm. m/z (CI, 70eV): 395 $[M+1]^+$, 377 $[(M+1)^+-H_2O]$, 363, 335 $[(M+1)^+-AcOH]$, 317 $[(M+1)^+-AcOH-H_2O]$, 299 $[(M+1)^+-AcOH-2 \times H_2O]$, 基峰, 271(299-H₂O), 241.

二氢氧化物 **12** 50 mg **9** 溶于 15 mL 丙酮, 室温搅拌下滴加 36 滴 Beckmann 混合物, 反应 3.5 h 后 TLC 示反应完毕, 仅呈现一点. 常法处理, 甲醇结晶, 得 42 mg 无色鳞片状结晶, m. p. 187~190°C. ν_{max} : 3450(OH), 1730, 1225(OAc), 1710, 1690 (五员和六员环酮) cm^{-1} . δ_H : 1.09(3H, d, $J=7.6$, 16-βOH₃), 1.21, 1.26, 1.47(各 3H, s, 19-, 18-及 20-OH₃), 2.18(3H, s, 11-αOAc), 4.23(1H, d, $J=4.1$, 12-βH), 5.53(1H, dd, $J=1.6, 4.1$, 11-βH)ppm. m/z (CI, 70eV): 391 $[M+1]^+$, 373 $[(M+1)^+-H_2O]$, 331 $[(M+1)^+-AcOH]$, 313 $[(M+1)^+-AcOH-H_2O]$, 基峰, 295(313-H₂O), 269, 255, 225.

样品由河南省科学院生物研究所靳耿生同志采集, 植物标本由中国科学院昆明植物研究所李锡文先生鉴定, 特此致谢.

参 考 文 献

- [1] 河南省医学科学研究所药理组, 河南医学院学报, 1975, 2, 9.
- [2] 河南医学院肿瘤科, 河南医学院学报, 1976, 5, 22.
- [3] 河南省医学科学研究所药理药化组, 河南医学院化学教研组, 云南省植物研究所植化室, 郑州化学制药厂试制室, 科学通报, 1978, 23, 53.
- [4] 张覃沐, 陈正玉, 林晨, 晁金华, 赵清治, 孙汉董, 林中文, 科学通报, 1980, 25, 1051.
- [5] Sun, H. D.; Chao, J. H.; Lin, Z. W.; Marunaka, T.; Minami, Y.; Fujita, T., Chem. Pharm. Bull., 1981, 30, 341.
- [6] 孙汉董, 林中文, 南庆典, 丸中照义, 藤多哲朗, 武田美雄, “第 25 回天然有机化合物讨论会講演要旨集”(日), 东京, 1982, p. 266.
- [7] 郑新荣, 高增义, 孙汉董, 林中文, 待发表.
- [8] Fujita, E.; Nagao, Y.; Node, M., Heterocycles, 1976, 5, 793.

XINDONGNIN A AND B, NEW DITERPENOIDS FROM *RABDOSIA RUBESCENS*

SUN HAN-DONG* LIN ZHONG-WEN FU JIAN

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

ZHENG XIN-RONG GAO ZEN-YI

(Henan Institute of Biology, Academy of Henan Province, Zhengzhou)

ABSTRACT

Xindongnin A and B, two new diterpenoids were isolated from the leaves of *Rabdosia rubescens* (Hemsl.) Hara collected in Xinyang, Henan. From spectroscopic evidences and chemical reactions the structures of the xindongnin A and B have been assigned as ent-11 α -hydroxy-3 α , 7 β -diacetoxy-16-kauren-6, 15-dione (**1**) and ent-3 α , 6 β , 12 β -trihydroxy-11 β -acetoxy-16-kauren-15-one (**2**) respectively. These two new compounds appear to be the first 6-O and 7-O, 11-O and 12-O simultaneously oxygenated ent-kaurenoids isolated from *Rabdosia* plants.