云 南 植 物 研 究 1991; 13 (3): 331—334
Acta Botanica Yunnanica

叶穗香茶菜的二萜成分

陈一平 孙丽萍* 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)

摘要 从云南省中甸县产叶穗香茶菜[*Rabdosia phyllostachys* (Diels) Hara]叶中分得 1 个新二萜化合物，命名为叶穗香茶菜乙素 (phyllostachysin B)，经各项波谱数据确定，叶穗香茶菜乙素为 6β，11β，14β-三羟基-15α-乙酰氧基-对映-贝壳杉-16-烯-20 醛-7-酮。另一个为已知化合物叶穗香茶菜甲素 (phyllostachysin A)。

关键词 叶穗香茶菜；对映-贝壳杉烯；二萜化合物；叶穗香茶菜乙素

DITERPENE CONSTITUENTS OF RABDOSIA PHYLLOSTACHYS

CHEN Yi-Ping, SUN Li-Ping, SUN Han-Dong

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

Abstract A new diterpenoid, phyllostachysin B(1) together with known compound phyllostachysin A were isolated from the ethereal extract of the leaves of *Rabdosia phyllostachys* (Buch-Kam. ex D.Don) Hara (Labiatae) collected in Yunnan, China. The structrue of (1) was established as 6β, 11β, 14β-trihydroxy-15α-acetoxy-ent-kaur-16-en-20-aldehyde-7-one.

Key words *Rabdosia phyllostachys*; ent-kaurene; Diterpenoid; Phyllostachysin B

叶穗香茶菜[*Rabdosia phyllostachys* (Diels) Hara]产于云南西北部，海拔 1600—3000 m 的灌木丛中或路边草坡上，四川西南部亦产之。云南省中甸县金沙江边金江地区产叶穗香茶菜的干叶，用乙醚回流提取，从中分离鉴定了 2 个二萜化合物，其中 1 个为新化合物，经各项波谱数据确定，其结构为 6β，11β，14β-三羟基-15β-乙酰氧基-对映-贝壳杉-16-烯-20-醛-7-酮，命名为叶穗香茶菜乙素 (phyllostachysin B) **(1)**，另一个化合物为已知化合物叶穗香茶菜甲素 (phyllostachysin A) **(2)** [1]。

叶穗香茶菜乙素**(1)** 甲醇中得白色晶体，mp 213-215℃，分子式 $C_{22}H_{30}O_7$ (质谱和碳谱)。其 ^{1}H NMR 谱中 δ: 0.92(3H, s), 1.12(3H, s), 10.75(1H, s) 及 ^{13}C NMR 谱中 δ:

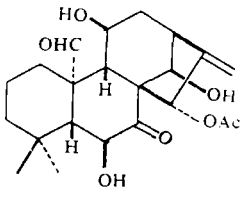
1990年9月收稿，1990年11月定稿。

* 云南中医学院中药专业九〇届毕业生。

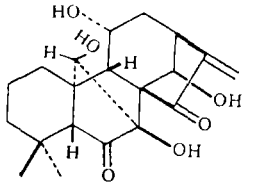
** 通讯联系人。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

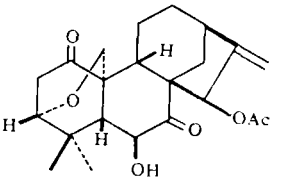
21.59(q)，34.57(q)，206.11(d)表示有2个叔甲基及1个叔甲基被氧化成以醛的形式存在。由C-10位的低场化学位移至54.73(s)ppm和C-4位正常的化学位移值35.41(s)ppm可推测醛基碳处于C-20位。化合物**(1)**不呈现紫外吸收，在^{1}H NMR中δ 5.55(1H, s)和4.61(1H, s)及^{13}C NMR中δ: 156.19(s)、109.33(t)的信号表明叶穗香茶菜乙素具有环外不饱和双键的部分结构。故推知phyllostachysin B具有20-醛-对映-贝壳杉-16-烯的结构骨架。**(1)**的红外光谱还显示存在3个羟基（3465、3450，3360 cm^{-1}），1个羰基（1726 cm^{-1}），1个乙酰氧基（1702，1250 cm^{-1}），其^{1}H NMR谱[δ 2.17(3H,s)]也证实了乙酰氧基的存在。C-13位化学位移为48.15 ppm同在^{1}H NMR谱中有一单峰δ 5.31(1H, s)存在，表明其中1羟基处于14β位。在^{13}C NMR中出现了1个化学位移值在25 ppm以下的亚甲基信号δ 19.21(t)及一化学位移值为δ 63.13 ppm的次甲基信号，表明C-2位或C-11位有一羟基存在，根据^{1}H NMR信号的偶合类型δ 4.52（1H，d，J=4.8Hz)，可知这个羟基处于11β位，由于11α-H与9β-H和12β-H成90°两成角关系，11α-H只与12α-H发生偶合，故其在^{1}H NMR谱中呈d峰。C-8位的化学位移值为64.79(s)ppm比maoerystal A [2] **(3)**还低场位移了8.2 ppm，故可知一羰基处于C-7位，同时也证明了C-14位有一羟基取代。C-5位化学位移为55.04(d)ppm比C-6位无取代的reniformin B [3] **(4)**低场位移了4.6 ppm，以及^{1}H NMR中δ 6.75（1H，d，J=10.4Hz）峰表明C-6位氢处于竖键位，即一仲羟基处于6β位。另外，^{1}H NMR谱中δ 6.21（1H，brs）峰及在^{13}C NMR谱中的δ 77.74(d)ppm峰，推测在C-15位有一乙酰氧基。C-9的化学位移值为58.33 ppm，考虑到20位羰基对C-9的屏蔽作用，与不存在γ-立体压缩效应的xindongnin B [4] **(5)**相当，从而证明了乙酰氧基处于15α位。基于以上事实，叶穗香茶菜乙素其结构为6β、11β，14β-三羟基-15α-乙酰氧基-对映-贝壳杉-16-烯-20-醛-7-酮。



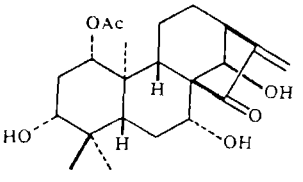
(1)



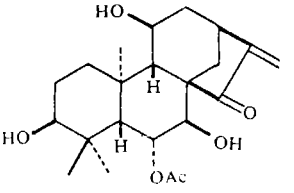
(2)



(3)



(4)



(5)

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表 1　叶穗香茶菜乙素(1)和叶穗香茶菜甲素(2)的 ^{13}C NMR 化学位移值

Table 1　^{13}C NMR chemical shifts of phyllostachysin A and phyllostachysin B(ppm)

C	(1)	(2)	C	(1)	(2)
1	43.05(t)	25.44(t)	12	40.75(t)	43.46(t)
2	19.21(t)	19.83(t)	13	48.15(d)	44.16(d)
3	35.01(t)	41.78(t)	14	74.81(d)	73.57(d)
4	35.41(s)	34.11(s)	15	77.74(d)	205.11(s)
5	55.04(d)	64.31(d)	16	156.19(s)	158.58(s)
6	73.50(d)	212.44(s)	17	109.33(t)	118.04(t)
7	202.40(s)	90.20(s)	18	34.57(q)	35.48(q)
8	64.79(s)	60.40(s)	19	21.59(q)	23.95(q)
9	58.33(d)	63.19(d)	20	206.11(s)	81.03(d)
10	54.73(s)	47.99(s)	AcO	169.90(s)	
11	63.13(d)	65.58(d)		21.14(q)	

实验部分

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定，未经校正；Perkin-Elmer 577 型分光光度计测定红外光谱，KBr 压片；UV-210A 型仪测紫外光谱；Brucker AM-400 型波谱仪测定 ^1H 和 ^{13}C 核磁共振谱，TMS 内标，C_5D_5N 为溶剂；Finnigan-4510 型质谱仪测定质谱，EI，70eV。

540 g 叶穗香茶菜干叶粉，在索氏提取器中用乙醚回流提取 15 次，回收溶剂后，得粗提物 111 g，经硅胶柱层析，以石油醚、氯仿、丙酮作梯度洗脱得 0.236 g 胡萝卜甙，5.004 g 叶穗香茶菜甲素，得率为 0.93%，0.089 g 叶穗香茶菜乙素，产率为 0.016%。

1.叶穗香茶菜乙素（phyllostachysin B）　甲醇中得白色块状晶体，$C_{22}H_{30}O_7$，mp 213-215℃；IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}: 3465(s)，3450(s)，3360，1726，1722，1250；^1H NMRδ: 10.75(1H，s，20-H)，6.75（1H，d，J=12Hz，6α-H)，6.25（1H，s，15β-H)，5.55（1H，s，17-Ha)，5.31（1H，s，14α-H)，4.61（1H，s，17-Hb)，4.52（1H，d，J=4.8Hz，11α-H)，2.17（3H，s，15-OAc)，1.12（3H，s，18-CH_3)，0.92（3H，s，18-CH_3)，^{13}C NMR 数据见表 1。MSm/z: 406（M^+），364（M^+-Ketene)，346（M^+-AcOH)，328（346-H_2O)，310（328-H_2O)，253，151，77，43。

2.叶穗香茶菜甲素（phyllstachysin A）　甲醇中得白色针状结晶，$C_{20}H_{26}O_6$，mp 280-282℃；UVλ_{max}^{EtOH}nm: 228（ε 5479)；IRν_{max}^{KBr}cm^{-1}: 3500-3200(s)，1750，1720，1640，1040；^1H NMRδ: 6.21（1H，s，17-Ha)，5.54（1H，s，17-Hb)，5.72（1H，s，14α-H)，5.05（1H，m，11α-H)，4.47（1H，brs，20-H)，1.24（3H，s，18-CH_3)，0.95（3H，s，19-CH_3)，^{13}C NMR 数据见表 1。MS m/z: 362(M^+)，344（M^+-H_2O)，315（344-C_2H_5)，298，283，269，229，149，69，43。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

致谢 本植物标本由李锡文先生鉴定。

参考文献

1 Fujita T, Sun Handong, Yoshio Takeda, et al. Structure of phyllostachysin A: novel antineoplastic diterpenoid from *Rabdosia phyllostachys*. *J C S Chem Commun* 1985: 1738—1739

2 李春葆，孙汉董，周俊. 毛萼香茶菜新二萜化合物——毛萼结晶甲、乙、丙、丁、戊的结构. 化学学报 1988; **46**: 657—662

3 王先荣，王兆全，董金广等. 肾形香茶菜甲素、乙素和丙素的化学结构. 植物学报 1986; **28**: 292—298

4 孙汉董，林中文，傅坚等. 信阳冬凌草甲素和乙素的结构研究. 化学学报 1985; **43**: 353—359

* * * * * *

茅膏菜中的一种新茚满酮成分*

胡晓斌[1] 杨培全**[1] 刘卫建[2]

([1]华西医科大学药学院，成都 610041) ([2]西藏自治区藏医院，拉萨 850000)

A NEW INDANONE ISOLATED FROM DROSERA PELTATA VAR. LUNATA

HU Xiao-Bin[1], YANG Pei-Quan[1], LIU Wei-Jian[2]

([1]*School of Pharmacy, West China University of Medical Sciences*, Chengdu 610041)

([2]*Hospital of Traditional Tibetan Medicine, The Tibet Autonomous Region*, Lhasa 850000)

关键词 茅膏菜；茚满酮；泊尔酮A

Key words *Drosera peltata* var. *lunata;* Indanone; Peltatone A

茅膏菜系茅膏菜科（Droseraceae）植物茅膏菜（*Drosera peltata* Smith. *Lunata*(Buch-Ham.)C.B. Clarke）以全草入药。民间常用于祛风除湿，治疗跌打损伤及结核病[1]。又为一常用藏药，在西藏地区民间用于治疗月经不调、瘰疬等症，又作为滋补药[2]。文献报道含有萘醌成分[3]。

(下转 340 页)

1991年2月收稿。

* 本文部分内容曾在全国天然有机化学学术讨论会（1990年11月，上海）内交流。

** 通讯联系人。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net