

紫毛香茶菜中7, 20-环氧-对映-贝壳杉烯型二萜^{*}王艳红¹⁾ 陈耀祖²⁾ 孙汉董³⁾ 林中文³⁾

(1) 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275;

2) 浙江大学化学系; 3) 中国科学院昆明植物研究所)

关键词 唇形科, 香茶菜属, 紫毛香茶菜, 对映-贝壳杉烯, 二萜

分类号 O 624.421

紫毛香茶菜 (*Isodon enanderianus*) 为唇形科 (Labiatae) 香茶菜属 (*Isodon*) 植物, 主要分布在我国云南省的东南和中南部地区, 被用来治疗口腔糜烂、湿疹和脚气等症状^[1]。它的化学工作尚未见报道。最近, 在对紫毛香茶菜干叶乙醇提取物的化学成分系统分析中, 分离得到1个新的7, 20-环氧-对映-贝壳杉烯型二萜化合物, 利用 IR, MS, ¹H NMR, ¹³C NMR 和2D-NMR等光谱方法, 对该化合物的结构进行了鉴定。

4.6 kg 紫毛香茶菜的干叶经乙醇提取和乙酸乙酯-水分配后, 将乙酸乙酯层进行硅胶柱层析, 由 φ 为20%的丙酮石油醚淋洗液中得到新化合物紫毛香茶菜甲素。

紫毛香茶菜甲素, 无色针状晶体, θ_{mp} : 225 ~ 227, UV $\lambda_{max}/\text{nm} (\lg \epsilon)$: 237 (3.83); IR ν_{max}/cm^{-1} : 3462, 3281, 3202, 1739, 1707, 1642, 1462, 1241, 1023; FABMS m/z : 465 ([M + 1]⁺), 447, 404, 387, 363, 345, 327, 309, 279; ¹H NMR (400 MHz, C₅D₅N) δ : 3.90 (t, 2.6 Hz, H-1 α), 4.53 (dd, 7.3, 10.8 Hz, H-6 α), 6.30 (br. t, 4.6 Hz, H-11 β), 3.07 (m, H-13), 5.95和5.27 (各s, H-17), 1.49 (s, Me-18), 4.77和4.43 (各d, 11.0 Hz H-19), 4.65和4.23 (各d, 9.2 Hz, H-20), 2.10和2.02 (各s, 2 × OAc); ¹³C NMR δ : 66.0 (d), 27.6 (t), 28.1 (t), 37.3 (s), 56.7 (d), 74.3 (d), 96.5 (s), 58.7 (s), 48.7 (d), 42.1 (s), 69.7 (d), 38.4 (t), 34.2 (d), 27.9 (t), 210.1 (s), 153.2 (s), 117.2 (t), 29.0 (q), 67.9 (t), 68.4 (t), 170.8和170.0 (各s), 20.8 和21.6 (各q) (2 × OAc)。

经质谱测定, 紫毛香茶菜甲素的分子式为 C₂₄H₃₂O₉ ([M + 1]⁺ m/z 465); ¹³C NMR 和DEPT谱显示, 化合物中含有1个与季碳相连的甲基, 6个亚甲基, 6个次甲基, 4个季碳, 2个双键碳, 1个酮羰基季碳和2个乙酰基信号。而由以下数据, 则可推断出该化合物含有1个与 α -亚甲基共轭的五员环酮结构单元: UV $\lambda_{max}/\text{nm} (\lg \epsilon)$: 237 (3.83); IR ν_{max}/cm^{-1} : 1739 和1642; ¹H NMR δ : 5.95和5.27 (各1H, s); ¹³C NMR δ : 153.2 (s), 117.2 (t) (环外

* 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室开放基金资助项目

© 1997 by China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://

收稿日期: 1997-09-18 王艳红, 男, 29岁, 博士后

双键), 210.1 (s) (酮羰基季碳)^[2]. 另外, 结合¹³C NMR 和 DEPT 谱中1组 δ96.5 (s, C-7) 的缩醛碳, 29.0 (q, C-18) 的甲基, 以及67.9 (t, C-19) 和68.4 (t, C-20) 的2个被氧化甲基信号, 推定紫毛香茶菜甲素具有7β-羟基-19, 20-二氧化-7α, 20-环氧-对映-贝壳杉-16-烯-15-酮的基本骨架^[3].

由IR, ¹H NMR 和¹³C NMR 谱可以发现, 化合物中有2个与次甲基相连的羟基和2个乙酰基取代. 它的HMBC 谱里显示, δ 170.8 (OAc) 与 δ 4.77和4.43 (H-19), δ 170.0 (OAc) 与 δ 6.30 (H-11β) 之间分别存在相关点, 说明化合物中的2个乙酰基分别连在C-19 和C-11位上. 2个羟基取代位置则根据化合物的¹H-¹H COSY 和¹³C-¹H COSY 谱确定为1β-OH 和6β-OH^[4]. 同时, NOESY 谱也进一步证实了各取代基团的构象存在. 由此, 推出紫毛香茶菜甲素的结构为: 1β, 6β, 7β三羟基-11α, 19-二乙酰基-7α, 20-环氧-对映-贝壳杉-16-烯-15-酮.

参 考 文 献

- 中国科学院植物志编辑委员会. 中国植物志, 66卷, 唇形科(二). 北京: 科学出版社, 1977. 443
- Wang Y H, Chen Y Z, Kim D, et al. Two diterpenes from *Isodon excisa*. Phytochem, 1997, 45: 1015~1017
- Shen X Y, Isogai A, Furihata K, et al. *Ent*-kaurene diterpenoids from *Rabdosia eriocalyx*. Phytochem, 1989, 28: 855~858
- Zhang R P, Zhang H J, Lin Z W, et al. Diterpenoids from *Isodon adenoloma*. Phytochem, 1992, 31: 4237~4240

7, 20-Epoxy-*ent*-Kauren Diterpenoid from *Isodon enanderianus*

Wang Yanhong* Chen Yaozu Sun Handong Lin Zhongwen

Abstract A new 7, 20-epoxy-*ent*-kauren diterpenoid has been isolated from leaves of *Isodon enanderianus* (Labiatae). The structure of the compound was elucidated as 1β, 6β, 7β-trihydroxy-11α, 19-diacetoxyl-7α, 20-epoxy-*ent*-kaur-16-en-15-one on the basis of spectroscopic analysis.

Keywords Labiatae, *Isodon*, *I. enanderianus*, *ent*-kauren, diterpenoid