

## 细锥香茶菜的二萜成分

陈一平 孙丽萍\* 林中文 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)

### STUDY ON THE DITERPENE CONSTITUENTS OF RABDOSIA COETSA

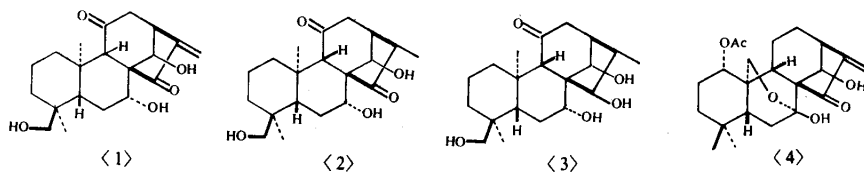
CHEN Yi-Ping, SUN Li-Ping, LIN Zhong-Wen, SUN Han-Dong

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

关键词 细锥香茶菜; 对映—贝壳杉烯; 二萜化合物

Key words *Rabdosia coetsa*; ent-Kaurene; Diterpenoid

我们曾从四川产细锥香茶菜 [*Rabdosia coetsa* (Buch-Ham. ex D. Don) Hara] 中分离鉴定了 4 个二萜化合物<sup>(1)</sup>。此次从云南泸水县产的细锥香茶菜干叶中分离鉴定了两个二萜化合物, 一个为细锥香茶菜乙素 (4)<sup>(1)</sup>, 一个为 4-*epi*-henryine A (1)<sup>(2)</sup>



本样品干叶粉 1220g 在索氏提取器中用乙醚回流抽提 8 次, 回收乙醚, 得粗提物 110g, 粗提物经硅胶柱层析, 以石油醚, 石油醚—氯仿, 氯仿, 氯仿—丙酮进行梯度洗脱得一些三萜酸 (弃去), 4-*epi*-henryine A 2.37 g, 得率为 1.95%, 细锥香茶菜乙素 0.16g, 得率 0.01%。

1. 4-*epi*-henryine (1) 甲醇中得白色块状晶体, mp 268—271°C, C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>O<sub>5</sub>, UV  $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$  nm 230 ( $\epsilon$  7940); IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3380 (s), 3210, 1725, 1700, 1640, 1130, 1090, 1030; <sup>1</sup>H NMR  $\delta$ : 6.30, 5.50 (各 1H, brs, 17-H<sub>2</sub>), 5.66 (1H, s, 14 $\alpha$ -H), 4.88 (1H, dd, J=12, 4Hz, 7 $\beta$ -H), 3.36 3.28 (各 1H, ABd, J=10.5 Hz, 18-H<sub>2</sub>), 3.43 (1H, s, OH), 2.97 (1H, ABdd J=16.0. 3.5 Hz, 12-Ha), 2.69 (1H, ABd J=16.0, 12-Hb), 1.23 (3H, s, 20-CH<sub>3</sub>), 0.88 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR 数据见表 1. MS m/z: 348 (M<sup>+</sup>), 330 (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 312 (M<sup>+</sup>-2H<sub>2</sub>O), 284 (312-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 271, 256, 239, 149, 69, 43.

2. 细锥香茶菜戊素的二氢化合物 (2) 39 mg (1) 溶于 8ml MeOH 中, 加入 5% Pd-Cs 催化剂, 室温下搅拌氢化 6 小时, 常法处理得 35mg 无色针状结晶 (2), mp 280—282°C, 此化合物没有紫外吸收; IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$ : 3370—3200 (s), 1735 (s), 1695, 1170, 1090, 1020;  $^1\text{H NMR } \delta$ : 7.49 (1H, brs, OH), 6.29 (1H, brs, OH), 5.76 (1H, s, 14 $\alpha$ -H), 5.12 (1H, brs, OH), 4.81 (1H, dd, J=11.9, 4.1 Hz, 7 $\beta$ -H), 3.64 (1H, d, J=10.6 Hz, 18-Ha), 3.29 (1H, dd, J=10.6, 1.3 Hz, 18-Hb) 1.18 (3H, s, 20-CH<sub>3</sub>), 1.11 (1H, d, J=7.5 Hz, 17-CH<sub>3</sub>), 0.85 (3H, s, 19-H<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C NMR}$  数据见表 1. MS m/z: 350 (M<sup>+</sup>), 332 (M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 314 (M<sup>+</sup>-2H<sub>2</sub>O), 301, 273, 259, 241, 159, 123, 67, 43.

3. 细锥香茶菜戊素的 NaBH<sub>4</sub> 还原产物 (3) 取 1.008 g (1) 溶于 20 ml MeOH, 加入 NaBH<sub>4</sub> 0.158 g, 室温搅拌 5 小时, 用乙酸乙酯萃取, 挥去溶剂, 得白色针状晶体 (3), mp 286—289°C, 此化合物没有紫外吸收. IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$ : 3420 (s), 1690, 1105, 1040;

表 1 细锥香茶菜戊素 (1) 及其衍生物 (2)、(3) 和细锥香茶菜乙素 (4) 的  $^{13}\text{C NMR}$  化学位移值 (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N)

Table 1  $^{13}\text{C NMR}$  chemical shifts of 4-*epi*-henryine (1), and its derivatives (2), (3) and rabdocoetsin B (4) ( $\delta$ , ppm)

C	(1)	(2)	(3)	(4)
1	39.70(t)	38.18(t)	40.42(t)	76.00(d)
2	18.35(t)	18.22(t)	18.35(t)	25.52(t)
3	35.37(t)	35.34(t)	35.37(t)	38.78(t)
4	38.37(s)	38.18(s)	37.97(s)	33.80(s)
5	45.59(d)	46.87(d)	46.77(d)	48.90(d)
6	29.46(t)	29.46(t)	30.40(t)	31.02(s)
7	73.02(d)	73.58(d)	72.72(d)	98.10(s)
8	60.92(s)	61.06(s)	55.00(s)	59.40(s)
9	69.04(d)	68.95(d)	63.70(d)	52.90(d)
10	40.13(s)	39.88(s)	38.69(s)	39.70(s)
11	207.32(s)	208.45(s)	210.22(s)	18.50(t)
12	50.36(t)	44.89(t)	45.71(t)	32.63(t)
13	46.55(d)	44.40(d)	46.67(d)	43.20(d)
14	74.69(d)	74.96(d)	75.63(d)	73.00(d)
15	205.13(s)	219.71(s)	77.16(d)	203.70(s)
16	150.17(s)	42.13(d)	32.20(d)	153.60(s)
17	120.14(t)	10.12(q)	11.00(q)	116.80(t)
18	71.74(t)	71.17(t)	71.15(t)	31.47(q)
19	19.73(q)	19.63(q)	17.72(q)	21.37(q)
20	18.27(q)	18.15(q)	18.35(q)	63.80(t)
OAc				169.90(s) 20.45(q)

$^1\text{H NMR } \delta$ : 5.42 (1H, s,  $14\alpha\text{-H}$ ), 5.39 (1H, d,  $J=10.4$  Hz  $15\alpha\text{-H}$ ), 4.31 (1H, dd,  $J=9.7, 3.0$  Hz,  $7\beta\text{-H}$ ), 3.58, 3.55 (各 1H, ABd,  $J=10.8$  Hz,  $18\text{-H}_2$ ), 1.19 (3H, s,  $20\text{-CH}_3$ ), 1.07 (3H, d,  $J=7.4$  Hz,  $17\text{-CH}_3$ ), 0.83 (3H, s,  $19\text{-CH}_3$ ).  $^{13}\text{C NMR}$  数据见表 1. MS  $m/z$ : 334 ( $\text{M}^+\text{-H}_2\text{O}$ ), 316 ( $\text{M}^+\text{-2H}_2\text{O}$ ), 301, 285, 277, 267, 259, 241, 205, 159, 123, 84, 56.

4. 细锥香茶菜乙素 甲醇中得白色晶体, mp 271—273 $^\circ\text{C}$ , 分子式  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{O}_6$ , UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$  nm: 231 ( $\epsilon$  7857); IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3410 (s), 1720 (s), 1640, 1250;  $^1\text{H NMR } \delta$ : 7.80 (1H, br. s. OH), 6.25 (1H, s,  $17\text{-Ha}$ ), 5.40 (1H, s,  $14\alpha\text{-H}$ ), 5.25 (1H, s,  $17\text{-Hb}$ ), 4.75 (1H, dd,  $J=10.0, 6.0$  Hz,  $1\beta\text{-H}$ ), 4.56 (1H, ABd,  $J=10.0$  Hz,  $20\text{-Ha}$ ), 4.47 (1H, ABd,  $J=10.0$  Hz,  $20\text{-Hb}$ ), 2.00 (3H, s, OAc), 1.09 (3H, s,  $19\text{-CH}_3$ ); 0.79 (3H, s,  $18\text{-CH}_3$ ),  $^{13}\text{C NMR}$  数据见表 1. MS  $m/z$ : 390 ( $\text{M}^+$ ), 372 ( $\text{M}^+\text{-H}_2\text{O}$ ), 362 ( $\text{M}^+\text{-C}_2\text{H}_4$ ), 348, 344, 330, 312, 256, 147, 69, 55, 43. 以上数据与文献值<sup>[1]</sup>一致。

致谢 本植物标本由李锡文先生鉴定。

### 参 考 文 献

- 1 陈一平, 孙汉董. 细锥香茶菜二萜的研究. 植物学报 1990; 32 (4): 292—296
- 2 Zhou Bing-Nan, Chen Jiang-Bing, Wang Chong-Yun et al. 4-epi-henryine A, a diterpene from *Rabdosia henryi*. *Phytochemistry* 1989; 28(12): 3536—3538

\*                     \*                     \*                     \*                     \*

### (上接 451 页)

13. 红外光谱表示法, 如: IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$   $\text{cm}^{-1}$ : 1740. 官能团的指定放在圆括号内, 如: 1740 ( $>\text{C}=\text{O}$ ). 若要标明吸收带的强度, 则采用以下缩写符号: w (弱), m (中等), v (可变), s (强), vs (很强).

14. 有机化合物和无机化合物及有关的缩写符号须规范化 (参考 CA), 如氘代溶剂  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ , pyridine- $\text{d}_5$  等. 常见化学试剂在文中均以化学符号表示, 如: MeOH, EtOH,  $n\text{-BuOH}$ , PrOH, iso-PrOH, PhOH (苯酚), petrol (石油醚),  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{Me}_2\text{CO}$ , HOAc, EtOAc, THF,  $\text{Ac}_2\text{O}$ , NaOMe,  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ,  $\text{HCO}_2\text{H}$  (甲酸), TCA (三氯乙酸), TFA (三氟乙酸), NaOAc, NaOH, HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  等.

15. 制备薄层析须注明 (1) 薄层厚度; (2) 样品的量; (3) 确定带的方法; (4) 从吸附剂上洗脱下化合物所用的溶剂. 特殊 TLC 的吸附剂须注明, 如:  $\text{AgNO}_3\text{-硅胶}$  (1: 9).

16. 气相色谱 (GC) 须注明检测器 (FID, EC 等), 载气及流速, 操作温度, 柱子情况等.

17. 高压液相 (HPLC) 须注明 (1) 柱子情况, 如大小、型号; (2) 压力及溶剂; (3) 检测方法, 如 UV 或折射率.

18. X-衍射只需给出立体结构图 (最好有键长) 及必要的的数据, 详细记录可指明在什么地方储存.