

内折香茶菜乙素的化学结构

河南医科大学医学实验中心(郑州 450052)

李继成* 袁宝梅 苏金玲** 许培荣

摘 要 从河南省嵩县产内折香茶菜 *Rabdosia inflexus* (Thunb.) 叶中分得二种成分,一种是新的二萜,根据各种光谱数据推断其化学结构为 **1**,命名为内折香茶菜乙素(inflexusin B);另一种成分鉴定为齐墩果酸。内折香茶菜乙素有明显的细胞毒和抑菌作用。

关键词 内折香茶菜 螺断贝壳杉烯二萜 内折香茶菜乙素

我们曾报道^[1]从内折香茶菜 *Rabdosia inflexus* (Thunb.) Hara. 叶中分得内折香茶菜素。本文报道从其干叶的乙醚提取物中分得二种结晶,一种为新二萜内折香茶菜乙素和另一种为已知成分齐墩果酸。药理结果表明,内折香茶菜乙素(**1**)对体外培养的 ECA 癌细胞有明显抑制作用,对金黄色葡萄球菌、枯草杆菌、白色念珠菌有很强的抑菌作用。

1 为无色棱形结晶,高分辨质谱测定分子式 $C_{20}H_{26}O_5$ (计算值 346.1780, 分析值 346.1797), $UV_{\lambda_{max}}^{EtOH}$ 233nm ($\epsilon = 9373$)。 $IR_{\nu_{max}}^{KBr}$: 1700, 1640 cm^{-1} , ^1H-NMR ($CDCl_3$) δ 5.47, 6.03 (各 1H, s), $^{13}C-NMR$ δ 150.0 (s), 118.0 (t) 和 199.8 (s), 提示分子中存在一个与环外亚甲基共轭的五员环酮部分结构。 $^{13}C-NMR$ 数据表明还存在一个甲基, 8 个亚甲基, 4 个次甲基, 3 个四取代碳, 一个酯碳(见表)。 $IR_{\nu_{max}}^{KBr}$ 1737 cm^{-1} , 1HNMR δ 3.80, 4.15 (各 1H, d, $J = 12Hz$), $^{13}C-NMR$ δ 170.4 (s) 酯羰基信号, δ 67.8 (t) 亚甲基碳信号, 表明存在 δ -内酯部分结构。

根据上述光谱分析,乙素应具有螺断贝壳杉烯二萜 (spirosecokaurone diterpenoid) 骨架^[2~4]。

乙素的 ^1H-NMR δ 1.08 (3H, s), $^{13}C-NMR$ δ 71.3 (t), 表明还存在一个亚甲氧基(-

CH_2-O-), 归属为 $C_{19}-2H$ 。 IR 3474 cm^{-1} , ^1H-NMR δ 4.78 (1H, s), $^{13}C-NMR$ δ 105.9 (d), 提示分子中有一个与氧同碳的仲羟基。乙素经醋酐-吡啶乙酰化得其乙酰化物(**I**), 分子式为 $C_{22}H_{28}O_6$, 其 IR 不显示羟基吸收。同时 δ 4.78 ppm 质子信号向低场位移至 δ 5.70, 其余信号基本不变, 证明分子中只有一个仲羟基, 拟归属为 C_6-H 。

乙素的氧化物 **I** IR 亦无羟基吸收, 但增加一个羰基吸收 (1768 cm^{-1})。 ^1H-NMR δ 4.78 (1H, s) 信号消失, $^{13}C-NMR$ δ 105.9 (d) 信号消失, 另显示 δ 180.5 (s) 信号, 表明生成了 γ -内酯部分结构, 证明羟基连接在 C_6 位。此外乙素二氢化物(**IV**)具有负 Cotton 效应 ($CD\Delta\epsilon_{MeOH}^{303} = -0.9792$), 表明分子中 D 环为 β -位立体取向。由上述事实推定, 内折香茶菜乙素的结构如(**1**)所示。化合物 **I** ~ **IV** 化学结构见图。

1 仪器

熔点用 Kofler 显微测熔仪测定, 未校正; 比旋度用 JAS 10-20C 型自动记录旋光仪测定; 紫外光谱用岛津 QV-50 型仪测定。红外光谱用 Perkin 599B 型仪测定。核磁共振谱用 WH-90 型仪, EM-360 型仪, FX-90 和 FX-60 型仪测定, 质谱用 JEOLD-300 型仪测定。

* Address: Li Jicheng, Laboratory Centre of Medical Research, Henan University of Medical Science, Zhengzhou

** 河南医科大学第一附属医院内科

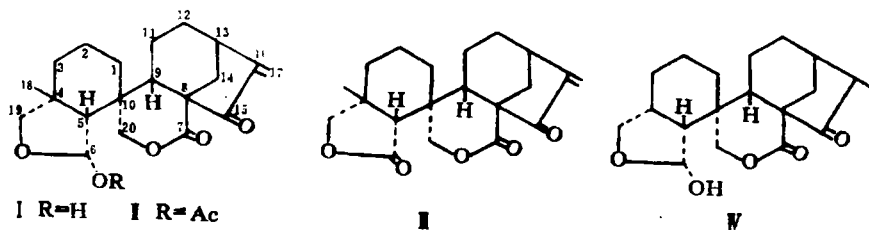


图 化合物 I ~ III 的化学结构式

化合物 I ~ III 的¹³CNMR 数据见表。

表 化合物 I ~ III 的¹³CNMR 数据(δppm)

C 位	I	II	III
1	31.7 ^a	31.9 ^a	31.3 ^a
2	18.6 ^b	18.5 ^b	18.5 ^b
3	31.4 ^a	30.8 ^a	30.6 ^a
4	37.1	36.9	37.5
5	40.6	40.1	45.1
6	105.9	105.0	180.5
7	170.4	170.5	170.4
8	53.3	54.0	55.0
9	41.4	42.5	41.9
10	43.0	43.7	41.0
11	17.4 ^a	17.2 ^b	17.0 ^b
12	29.1 ^a	29.6 ^a	29.6 ^a
13	34.8	34.7	34.9
14	25.1	24.8	25.3
15	199.8	199.0	200.0
16	150.0	150.2	150.0
17	118.0	118.2	119.6
18	21.1	21.2	23.7
19	71.2	71.3	65.1
20	67.8	69.3	69.5
		170.9	
其它		20.2(OAc)	

a, b 可互换

2 提取和分离

内折香茶菜的干叶 1kg 用乙醚冷浸 2 次,浸液常压浓缩;置浓缩物在甲醇中活性炭脱色后,得 30g 浸膏,用硅胶层析柱分离,以二氯甲烷,二氯甲烷-丙酮梯度溶剂系统依次洗脱,分别得 I 150mg 和齐墩果酸 310mg。

3 鉴定

内折香茶菜乙素(I):用丙酮重结晶得无色棱形结晶, mp221 ~ 223℃, $[\alpha]_D^{18}$ -187.6℃(c, 0.5, 甲醇)。元素分析: C₂₀H₂₆O₅, 计算值(%): C69.34, H7.57; 分析值(%): C69.31, H7.51。UVλ_{max}^{EtOH} 233nm(ε=9373)。

IRν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3474, 1737, 1700, 1640, 1265, 1180, 1054, 1034, 1020, 930。HRMS(m/z): 346.1797 (M⁺), 328 (M⁺-H₂O), 318 (M⁺-CO), 316 (M⁺-CH₂O), 300 (M⁺-H₂O-CO), 298 (M⁺-H₂O-CH₂O), 270, 254, 227, 136, 121, 107, 93, 91。¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.08 (3H, s, C₁₈-Me), 3.10 (1H, dd, J=4, 9Hz, C₁₃-H), 3.80, 4.15 (各 1H, d, J=12Hz, C₂₀-2H), 4.00, 4.30 (各 1H, d, J=10Hz, C₁₉-2H), 4.78 (1H, d, J=3Hz C₆-H), 5.47, 6.03 (各 1H, s, C₁₇-2H)。¹³C-NMR 指定见表。

内折香茶菜乙素的乙酰化物(II):内折香茶菜乙素 200mg,用醋酐-吡啶乙酰化得到 200mg,用甲醇重结晶得白色结晶, mp239 ~ 240℃。元素分析: C₂₂H₂₈O₆, 计算值(%): C68.02, H7.27; 分析值(%): C68.07, H7.46。HRMS(m/z): 388 (M⁺), 360 (M⁺-CO), 346 (M⁺-Ketone), 329 (M⁺-OAc), 300 (M⁺-HOAc-CO), 282, 254, 136。IRν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 1746, 1713, 1640, 1244 (-OAc), 980, 935。¹H-NMR (CDCl₃) δ: 1.00 (3H, s, C₁₈-Me), 2.10 (3H, s, -OAc), 3.03 (1H, dd, J=4, 9Hz, C₁₃-H), 3.50, 4.02 (各 1H, d, J=11Hz, C₂₀-2H), 3.83, 4.27 (各 1H, d, J=10Hz, C₁₉-2H), 5.70 (1H, s, C₆-H), 5.45, 6.02 (各 1H, s, C₁₇-2H)。¹³C-NMR 指定见表。

内折香茶菜乙素的氧化物(III):内折香茶菜乙素 200mg,用 Jones 试剂氧化得其氧化物 150mg,用丙酮重结晶得无色片状结晶, mp228 ~ 231℃。元素分析: C₂₀H₂₄O₅, 计算值(%): C69.75, H7.02; 分析值(%): C69.85, H7.21。HRMS (m/z) 344.1623

(M^+), 316 (M^+-CO)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 1768, 1751, 1709, 1639, 1265, 1160, 1016, 933。 1H -NMR ($CDCl_3$) δ : 1.24 (3H, s, C_{18} -Me), 3.10 (1H, dd, $J=4, 9Hz$, C_{13} -H), 3.70, 4.15 (各 1H, d, $J=12Hz$, C_{20} -2H), 3.95, 4.30 (各 1H, d, $J=10Hz$, C_{19} -2H), 5.48, 6.02 (各 1H, s, C_{17} -2H)。 ^{13}C -NMR 指定见表。

内折香茶菜乙素的二氢化物(IV): 内折香茶菜乙素 100mg, 用 Pd-C 氢化得其二氢化物为白色结晶, mp188~190 $^{\circ}C$, HRMS (m/z): 348 (M^+), 330 (M^+-H_2O), 320 (M^+-CO), 318 (M^+-CH_2O)。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3442, 1750, 1716, 1263, 1282, 1048, 920。 1H -NMR ($CDCl_3$) δ : 1.08 (3H, s, C_{18} -Me), 1.18 (3H,

d, $J=6Hz$, C_{17} -Me), 3.58, 4.06 (各 1H, d, $J=12Hz$, C_{20} -2H), 3.95, 4.20 (各 1H, d, $J=10Hz$, C_{19} -2H), 4.82 (1H, s, C_6 -H)。

齐墩果酸: 用甲醇重结晶得白色针晶, mp306~308 $^{\circ}C$ 。MS(m/z): 456 (M^+), $C_{30}H_{48}O_3$, 其裂解规律与齐墩果酸相同, 红外光谱与齐墩果酸标准品的完全一致, 混合熔点测定不下降, 证明为齐墩果酸。

参考文献

- 1 李继成, 等. 云南植物研究, 1993, 15(3): 291
- 2 Isao K T, et al. J C S Chem Comm, 1980, 1206
- 3 Kubo I, et al. J Am Chem Soc, 1978, 100, 628
- 4 王宗玉, 等. 云南植物研究, 1982(4): 407

(1995-05-24 收稿)

Chemical Structure of Inflexusin B

Li Jicheng, Yuan Baomei, Su Jinling, et al

From the leaves of *Rabdosia inflexus* (Thumb.) Hara., a new diterpenoid, named inflexusin B, together with a known compound, oleanolic acid was isolated. Its structure was established by spectroscopic and chemical evidence as 1. Inflexusin B showed significant cytotoxicity against Ehrlich carcinoma cell in vitro.

紫树化学成分的研究

江西中医学院植化室(南昌 330006) 陈志利* 罗永明 熊文淑

摘要 从蓝果树科植物紫树 *Nyssa sinensis* 中分得 2 个化合物, 一个被鉴定为胡萝卜甙(I); 另一个化合物系新的鞣花酸甙, 命名为紫树甙(nyssoside, II), 其结构为 3'-O-甲基-3,4-O, O-亚甲基鞣花酸-4'-O- β -D-葡萄糖吡喃糖甙。

关键词 紫树 紫树甙 鞣花酸甙

紫树 *Nyssa sinensis* Oliv. 为蓝果树科蓝果树属植物^[1]。是一种落叶乔木, 主要分布在我国长江以南地区。由于紫树根皮的氯仿提取部分和水溶性部分经药理筛选证明均具有抗肿瘤活性, 临床曾试用于多种肿瘤疾患均有一定疗效或缓解作用^[2]。前次已报道从紫

树根皮的氯仿部分分离到 8 个化合物^[3,4], 现又从其水溶性部分分离到 2 个结晶性化合物, 经化学和光谱方法分析, 其中一个为已知化合物胡萝卜甙(I), 另一个系首次报道的新化合物, 为亚甲基鞣花酸的葡萄糖甙, 命名为紫树甙(nyssoside, II)。

* Address: Chen Zhili, Laboratory of Phytochemistry, Jiangxi College of Traditional Chinese Medicine, Nanchang