

显脉香茶菜化学成分研究[△]

江西中医学院中药化学教研室(南昌 330006)

高幼衡* 吴顺华** 钟瑞建 李广义**

摘 要 从显脉香茶菜叶及嫩枝中分得一新二萜化合物,命名为 rabdonervosin A。其结构经光谱分析确定为 1 α ,6 β ,15 β -三羟基-6,7-B-断裂-对映-贝壳杉-16 烯-6,20-环氧-7,20- δ -内酯。

关键词 显脉香茶菜 二萜 rabdonervosin A

前文^[1,2]报道了我们从江西宜丰地区产的显脉香茶菜 *rabdosia nervosa* (Hemsl.) C. Y. Wu. et H. W. Li. 叶及嫩枝的乙醇提取物中分得多个二萜成分。在继续进行有效成分的研究中又分离到一新二萜化合物(Ⅰ),命名为 rabdonervosin A。

rabdonervosin A (Ⅰ) 为白色针晶, mp312 ~ 314℃。EI-MS m/z 346 ($M^+ - H_2O$), 结合¹³CNMR 和¹HNMR 谱推定分子式为 C₂₀H₂₈O₆。无紫外吸收。由 IR_{max}^{KBr} 1660, 895cm⁻¹; ¹HNMR δ 5.39, 5.12 (各 1H, d, J = 2.5Hz) ppm; ¹³CNMR δ 159.4 (s), 108.2 (t) ppm 数据表明有环外双键的存在。¹³CNMR 谱显示有 20 个碳信号, DEPT 谱提示有 2 个甲基, 5 个亚甲基, 3 个次甲基, 2 个烯碳, 14 个偕氧叔碳, 3 个季碳和一个羰基碳。IR 谱中 1702cm⁻¹, ¹³CNMR 谱中 175.8 (s) ppm 为酯羰基的特征吸收。¹³CNMR 谱中 102.2 (d), 97.7 (d) ppm 提示有 2 个缩醛碳的存在, 结合¹³C-¹HCOLOC 谱分析: C₂₀-H (δ 5.53, s 与 C₆ (δ 102.2), C₁₀ (δ 49.5), C₉ (δ 32.1) 相关; C₅-H (δ 82.24, s) 与 C₆, C₂₀ (δ 97.7), C₁₀, C₄ (δ 31.2), C₁₈ (δ 33.4) 以及 C₁₉ (23.2) 相关; 表明化合物 Ⅰ 是具有一个由 C₇ 与 C₂₀ 成 δ -内酯, C₆ 与 C₂₀ 经氧桥构成五员环为部分结构的螺环-对映-贝壳杉烯型二萜化合物, 与文献报道的大萆变型戊素 (macrocallyxo-

formin E, Ⅱ) 有着相同的基本骨架^[3]。

化合物 Ⅰ 与 Ⅱ 波谱特征非常相近, 不同之处在于 Ⅰ 比 Ⅱ 多一个仲羟基, 具有 3 个仲羟基。通过两者数据的比较分析, 得知化合物 Ⅰ 的 C₆ 位有一羟基取代, 并由 C₆-H 与 C₅-H 的偶合关系 ($J_{H_6,5} \approx 0$) 而定为 β -OH^[4]; C₁₅ 位有羟基取代, 且为 β 型, 因为只有 C₁₅-OH 为 β 型才能与 C₉-H β 构成 1,3 双直立, 而使 C₉-H β 处于较低场。第 3 个仲羟基由于该化合物的 ¹H-¹HCOSY 揭示 H₁-2H₂-H_{3 β} -H_{3 α} , H₉-H_{11 α} -H_{11 β} -H_{12 β} -H_{12 α} -H₁₃-H_{14 α} -H_{14 β} 具有相关关系, ¹³C-¹HCOSY 又确定了¹³C-¹H 相关结果而确定在 C₁ 位, 为 α 型, 这一点可由 C₁-H 在 δ _H4.78 (1H, dd, J = 5.5Hz) 处显示四重峰信号而得以确认^[5]。在化合物 Ⅰ 中, C₅, C₉, C₂₀ (δ 55.2, 32.1, 97.7) 与化合物 Ⅱ 相比均分别向高场位移了约 5 ~ 8ppm, 这是由于受到 C₁- α OH 的 r-立体压缩效应所致。

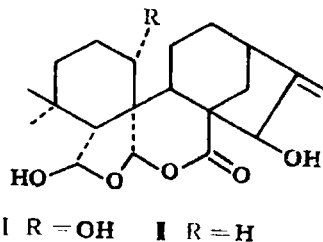


图 化合物 Ⅰ 和 Ⅱ 的化学结构式
故推定化合物 Ⅰ 的结构为 1 α ,6 β ,15 β -三

* Address: Gao Youheng, Department of Materia Medica Chemistry, Jiangxi College of Traditional Chinese Medicine, Nanchang

** 中国医学科学院、中国协和医科大学药物研究所 Δ 江西省自然科学基金资助项目

羟基-6,7-B-断裂-对映-贝壳杉-16-烯-6,20-环氧-7,20-δ-内酯。化合物 I 和 I 的结构式见图。

1 仪器与试剂

熔点用 Boetius 熔点测定仪测定,未校正。IR 谱用 Perkin-Elmer683 型仪测定。NMR 谱用 Bruker Am-500 型测定,TMS 为内标,C₅D₅N 为溶剂。MS 用 ZAB-2F 质谱仪测定。薄层层析和柱层析用硅胶均为青岛海洋化工厂出品。

2 提取和分离

干燥的植物嫩枝、叶 3kg 用 95%乙醇冷浸 3 次,合并浸提液,浓缩至稠膏。用甲醇溶解,滤液加入 3%(w/v)的活性炭脱色,抽滤、滤液浓缩为浸膏,再用醋酸乙酯热溶,可溶部分减压浓缩为棕色膏状物。此浸膏经硅胶柱层析,以氯仿、氯仿-丙酮、丙酮依次递增洗脱。氯仿-丙酮(8:2)洗脱部分得到一混合物结晶。将其通过一硅胶 H(>400 目)低压柱

表 1 化合物 I 的¹HNMR 光谱数据 (500MHz,C₅D₅N)*

质子	δppm	JHz	质子	δppm	JHz
1-Hβ	4.78dd	5.5 9.6	13-H	2.69dd	9.5
2-H ₂	1.91m		14-Hα	2.02d	12
3-Hα	1.39dt	13.5 3.5	14-Hβ	1.70dd	12.5
3-Hβ	1.28m		15-Hα	5.64t	2.5
5-Hβ	2.34s		17-H	5.39d	2.5
6-Hα	6.05bs		17-H	5.12d	2
9-Hβ	3.73dd	12.5 5.5	18-H	1.01s	
11-Hβ	2.26m	5.5	19-H	0.99s	
11-Hα	1.52m		20-Hβ	5.53s	
12-Hα	2.19dd	9.5	-OH		
12-Hβ	1.65m		8.52bs		
			8.32bs		
			4.88bs		

* 化合物 I 的结构指定基于 2D-NMR 技术

层析,用石油醚-丙酮(7:3)洗脱,每份收集

25ml,第 24~26 流份经 TLC 检查〔展开剂为石油醚-丙酮(6:4)〕合并,得 rabdonervosin A 纯品 24mg。

3 结构鉴定

rabdonervosin A(I):白色针晶(醋酸乙酯),mp312~314℃。C₂₀H₂₈O₆。IR_{max}^{KBr} cm⁻¹:3434,1702,1660,1244,1144,1074,1043,1037,996,895。EI-MS m/z:346(M⁺-H₂O),328(M⁺-2H₂O),300(M⁺-2H₂O-CO),272,167,149,135,121,109,107,95。¹HNMR 和¹³CNMR 数据见表 1,2。

表 2 化合物 I 和 I 的¹³CNMR 光谱数据 (125MHz,C₅D₅N)*

碳位	I	I	碳位	I	I
1	76.4(d)	34.1(t)	11	19.5(t)	21.1(t)
2	24.2(t)	19.6(t)	12	34.0(t)	33.2(t)
3	37.6(t)	34.1(t)	13	37.3(d)	36.0(d)
4	31.2(s)	30.2(s)	14	32.0(d)	27.1(t)
5	55.2(d)	60.9(d)	15	78.2(d)	76.0(d)
6	102.2(d)	107.4(t)	16	159.4(s)	156.7(s)
7	175.8(s)	173.8(s)	17	108.2(t)	105.9(t)
8	52.5(s)	55.2(s)	18	33.0(q)	31.1(q)
9	32.1(d)	40.2(d)	19	23.2(q)	27.4(q)
10	49.5(s)	48.9(s)	20	97.7(d)	102.0(d)

* 化合物 I 的结构指定基于 DEPT 和¹³C-¹H 相关谱测定

致谢:显脉香茶菜标本由本院赖学文讲师采集;中国科学院昆明植物研究所李锡文教授鉴定。中国医学科学院药物研究所仪器分析室测定光谱。

参 考 文 献

- 1 高幼衡,等.中药材,1994,17(1):28
- 2 高幼衡,等.中国中药杂志,1994,19(5):295
- 3 王光金,等.植物学报,1986,28(1):79
- 4 郭跃伟,等.中草药,1991,22(8):371
- 5 徐光漪.化学学报,1985,43(1):35

(1995-12-04 收稿)

Structure of Rabdonervosin A

Gao Youheng, Wu Shenhua, Zhong Ruijian, et al

A new diterpene, rabdonervosin A(I) was isolated from an ethanolic extract of the leaves and stems of *Rabdosia nervosa* collected in Jiangxi, China. Its structure was established as 1α,6β,15β-trihydroxy-6,7-B-secoent-kaur-16-en-6,20-epoxy-7,20-δ-olide on basis of spectroscopic data.