

- 5 Sang S M, *et al.* Journal of Asian Natural Product Research, 1999, 1(3): 199
 6 Sang S M, *et al.* Chinese Chemical Letters, 2000, 11(1): 49
 7 Gafner S, *et al.* Phytochemistry, 1996, 44(4): 687
 8 Jones A J, *et al.* J Amer Chem Soc, 1970, 92 4079

- 9 Morita H, *et al.* Tetrahedron, 1995, 51(21): 5987
 10 Morita H, *et al.* Tetrahedron, 1995, 51(21): 6003
 11 Morita H, *et al.* Phytochemistry, 1996, 42 439

(1999-04-18收稿)

溪黄草化学成分的研究

南开大学元素所及国家重点实验室(300071) 陈晓* 廖仁安 谢庆兰
 南昌大学化学系 邓锋杰

摘要 从福建产溪黄草 *Rabdosia serra* Maxim. 叶中分离得 9个单体成分,经光谱解析得到 3个首次报道的二萜化合物: 16-acetoxy-7-O-acetyl horminone, horminone和 ferruginol 其他已知物分别鉴定为: 豆甾烯醇, 乌苏酸, α -羟基乌苏酸, 棕榈酸, 硬脂酸和植物醇。

关键词 唇形科 溪黄草 松香烯酮 二萜

唇形科香茶菜属植物由于其广泛的生物活性而使其化学成分方面的研究受到极大的重视。为了寻找新的抗癌抗菌活性成份,我们对采自福建的溪黄草香茶菜进行了研究。溪黄草 *Rabdosia serrap* (Maxim.) Hara系唇形科香茶菜植物,我国民间用于治疗急性肝炎,急性胆囊炎,跌打瘀肿等症^[1]。据文献报道^[2,3],目前已从该植物中分离得到 6个化合物,其中有 4个对映-贝壳杉烷型二萜化合物: rabdoserrin A, rabdoserrin B, excisanin 和 kamebakaurin。其余为乌苏酸, α -羟基乌苏酸和 β -谷甾醇-D-葡萄糖苷。我们从中分离鉴定了 9个单体,在 7个首次报道的化合物中, 2个为松香烯酮类二萜化合物: 16-acetoxy-7-O-acetyl horminone(I), horminone(II);另一个二萜为 ferruginol(III);其余为: 豆甾烯醇, 植物醇, 棕榈酸及硬脂酸。化合物I ~ III的化学结构式图 1

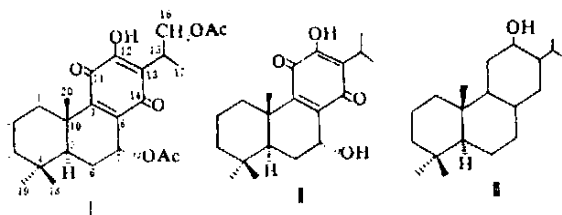


图 1 化合物I ~ III的化学结构式

1 仪器和材料

熔点用 Koflor 仪测定(温度计未校正); IR用 SHIM ADZU-IR 435型, KBr压片; ¹HNM R, ¹³CN-

MR由 BRUKER-ACP 200 MHz核磁共振仪测定, TMS为内标;质谱由 Hewlett Packavk 系列 II 型质谱仪;层析用硅胶为青岛海洋化工厂生产 100~200目及 10~40 μ 。

2 提取与分离

溪黄草干叶 4.8 kg 粉碎,用 95%的乙醇在室温下提取 3次,每次 10 L,浸泡 10 d 提取液浓缩得 284 g 浸膏。将浸膏溶于甲醇,并用 200 g 活性碳加热脱色。滤液浓缩至 300 mL,拌入 100~200目硅胶(250 g),室温干燥,然后上硅胶柱进行层析分离。以石油醚,氯仿进行梯度淋洗。所得组分反复经柱层析和薄层板制备,依次得到以下组分: 植物醇(34 mg), ferruginol(21 mg), horminone(42 mg), 16-acetoxy-7-O-acetyl horminone(38 mg), 豆甾烯醇(630 mg), 棕榈酸(27 mg), 硬脂酸(132 mg), 乌苏酸(2.1 g), α -羟基乌苏酸(420 mg)。

3 结构鉴定

16-acetoxy-7-O-acetyl horminone C₂₄H₃₂O₇, 黄色针状晶体, mp 134 $^{\circ}$ C~136 $^{\circ}$ C; IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3400~3200(OH), 1739, 1721, 1670, 1659, 1632, 1600, 1270~1221; EIMS m/z (15eV): 432 [M⁺], 390, 372, 330, 312(100%), 297, 284, 269, 60, 43; ¹HNM R(CDCl₃) δ 2.72(m, J=13 Hz, 1H, 1 β H), 5.90(t, J=3 Hz, 1H, 7 β H), 7.26(s, 1H, 12-OH), 3.34(sextet, 1H, 15-H), 4.21(dd, J=10.5, 7.0 Hz, 2H, 16-H), 1.24(d, J=8.0 Hz, 3H, 17-

* Address: Chen Xiao, Institute of Elemento-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071

陈晓, 1995年毕业于南开大学元素所,获硕士学位。1995~1997年于南开大学元素所工作,助研。1997年在本所攻读博士学位。从事天然有机化学研究方向。已发表论文 10余篇。

CH₃), 0.85 (s, 6H, 4-CH₃, 4-CH₃), 1.21 (s, 10-CH₃), 1.97 (s, 3H, OAc), 2.00 (s, 3H, OAc); ¹³CNMR 35.7 (1, t), 18.7 (2, t), 40.9 (3, t), 32.9 (4, s), 46.0 (5, d), 24.5 (6, t), 64.3 (7, d), 139.6 (8, s), 150.2 (9, s), 39.1 (10, s), 183.2 (11, s), 151.6 (12, s), 120.1 (13, s), 185.0 (14, s), 29.3 (15, d), 66.1 (16, t), 14.9 (17, q), 33.0 (18, q), 21.5 (19, q), 18.5 (20, q), 170.9, 169.3, 21.0, 20.9 (OAc, s, s, q, q), 以上数据与文献值基本一致^[4]。

horminone C₂₀H₂₈O₄, 黄色针状晶体, mp 174℃; IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3320~3570, 1675, 1652, 1630, 1600, 1256, 1170; EIMS m/z (70 eV): 322 (M⁺, 100%), 314, 299, 285, 271, 261, 245, 235, 219, 195, 123, 49; ¹HNMR (CDCl₃) δ 0.87 (s, 3H, 4-CH₃), 0.95 (s, 3H, 4-CH₃), 1.19 [d, J= 7 Hz, 6H, 15-(CH₃)₂], 1.20 (s, 3H, 10-CH₃), 2.71 (m, 1H, 1-β H), 3.31 (m, J= 7 Hz, 1H, 15-H), 4.71 (m, 1H, 7-β H), 7.25 (s, 1H, 12-OH), ¹³CNMR δ 35.8 (1, t), 18.8 (2, t), 41.1 (3, t), 33.1 (4, s), 45.7 (5, d), 24.0 (6, t), 63.2 (7, d), 143.2 (8, s), 147.8 (9, s), 39.1 (10, s), 183.7 (11, s), 151.1 (12, s), 124.2 (13, s), 189.1 (14, s), 25.9 (15, d), 19.9 (16, q), 19.8 (17, q), 33.0 (18, q), 21.7 (19, q), 18.4 (20, q), 以上数据与文献值基本一致^[5]。

ferruginol C₂₀H₃₀O, 棕红色粘稠物; EIMS m/z (70 eV): 286 (M⁺), 271 (100%), 229, 215, 201, 189, 175, 163, 159, 149, 128, 115, 91, 69, 41; ¹HNMR (CDCl₃) δ 0.91 (s, 3H, 4-CH₃), 0.93 (s, 3H, 4-CH₃), 1.16 (s, 3H, 20-CH₃), 1.20 (d, J= 7 Hz, 3H, 15-CH₃), 1.25 (d, 3H, J= 7 Hz, 15-CH₃), 2.25 (d, 1H, 1-β H), 2.78 (m, 2H, 7-H), 3.15 (m, 1H, 15-H), 6.62 (s, 1H, 11-H); ¹³CNMR 150.7 (s), 148.7 (s), 131.4 (s), 127.3 (s), 126.6 (d), 111.0 (d), 50.36 (d), 41.7 (t), 38.9 (t), 37.5 (s), 33.4 (s), 33.3 (d), 29.8 (t), 26.8 (q), 24.8 (q), 22.8 (q), 22.6 (q), 21.6 (q), 19.3 (t), 由以上数据推定该化合物为 ferruginol。

豆甾烯醇 C₂₉H₄₈O, 无色针状晶体, mp 167℃~

169℃; EIMS m/z (70 eV): 412 (M⁺), 351, 329, 300, 271, 255, 213, 159, 145, 107, 105, 81, 69, 55, 43, (100%), 29; ¹HNMR (CDCl₃) δ 5.21 (d, 1H, J= 4.7 Hz, 6-H), 5.08, 4.99 (dd, 各 1H, J= 15.0 Hz, 8.6 Hz, 22, 23-H), 3.52 (m, 1H, 3-H), 0.99 (s, 3H), 0.856 (s, 3H); ¹³CNMR 37.3 (C-1, t), 31.7 (C-2, t), 71.8 (C-3, d), 39.7 (C-4, t), 140.8 (C-5, s), 121.7 (C-6, d), 29.2 (C-7, d), 31.9 (C-8, d), 50.2 (C-9, d), 36.5 (C-10, s), 21.2 (C-11, t), 28.9 (C-12, t), 42.2 (C-13, s), 56.9 (C-14, d), 24.4 (C-15, t), 23.1 (C-16, t), 55.9 (C-17, d), 12.2 (C-18, q), 19.4 (C-19, q), 40.5 (C-20, q), 19.0 (C-21, q), 138.3 (C-22, d), 129.3 (C-23, d), 51.2 (C-24, d), 42.3 (C-25, t), 21.0 (C-26, q), 19.8 (C-27, q), 25.4 (C-28, t), 20.0 (C-29, q), 以上数据与文献值基本一致^[6]。

植物醇: C₂₀H₄₀O, 无色液体; EIMS m/z (15 eV): 296 (M⁺), 278, 196, 123, 71 (100%); ¹HNMR (CDCl₃) δ 5.39 (t, 1H, J= 7.0 Hz), 4.15 (dd, 2H, J= 7.0 Hz), 1.99 (t, 2H, J= 7.2 Hz), 1.65 (s, 3H), 0.86, 0.84, 0.83, 0.81 (各 3H, s); ¹³CNMR 59.2 (C-1, t), 123.0 (C-2, d), 140.8 (C-3, s), 40.1 (C-4, t), 25.0 (C-5, t), 36.8 (C-6, t), 32.7 (C-7, d), 37.6 (C-8, t), 24.7 (C-9, t), 37.6 (C-10, t), 32.8 (C-11, d), 37.6 (C-12, t), 27.7 (C-13, t), 39.6 (C-14, t), 28.1 (C-15, d), 22.7 (C-16, q), 19.8 (C-18, q), 19.8 (C-19, q), 16.4 (C-20, q) 以上数据与文献值基本一致^[7]。

棕榈酸及硬脂酸的结构经其 MS, ¹HNMR 与其标准谱图对照确定。

参考文献

- 1 江苏新医学院编, 中药大词典. 上海: 上海人民出版社, 1977 2511
- 2 Huang Danyang, *et al.* JIEGAO HUAXUE, 1988, 7(1): 17
- 3 金人玲, 等. 药学报, 1985, 20(5): 366
- 4 Xu Yunlong, *et al.* Phytochemistry, 1988, 27(11): 3681
- 5 Hensch M, *et al.* Helv Chim Acta, 1975, 58(7): 1921
- 6 Pakrashi S C, *et al.* Tetrahedron Lett, 1971: 365
- 7 陈德昌. 碳谱及其在中草药化学中的应用. 北京: 人民卫生出版社, 1991: 161

(1999-08-13 收稿)

敬告读者

本刊编辑部尚存部分过刊精装合订本, 包括: 1991~1994年(50元/年); 1995~1997年(102元/年); 1998年(120元); 1996年增刊(50元); 1997年增刊(45元); 1998年增刊(55元); 1999年增刊(70元)。欢迎来函来电订购。