

· 有效成分 ·

显脉香茶菜化学成分的研究

广州中医药大学中药化学教研室 (510407) 高幼衡* 程怡 叶会呈

摘要 在继续对显脉香茶菜 *Rabdosia nervosa* (Hemsl.) C. Y. Wu et H. W. Li 茎叶有效成分的研究中,又分得一种新的对映-贝壳杉烷型二萜,经理化常数和波谱分析,确定其结构为 $\alpha, 1\beta$ -二羟基- β -乙氧基-6, 7-B-断裂对映-贝壳杉-16烯-6, 20-环氧-7, 20-内酯,命名为显脉香茶菜丙素 (rabdonervosin C)。

关键词 显脉香茶菜 二萜 rabdonervosin A rabdonervosin B rabdonervosin C

Studies on Chemical Constituents of *Rabdosia nervosa*

The Structure of Rabdonervosin C Isolated from Veined *Rabdosia* (*Rabdosia nervosa*)

Guangzhou University of TCM (Guangzhou 510407) Gao Youheng, Cheng Yi and Ye Huicheng

Abstract In continuation of our investigation, a new diterpene, rabdonervosin C (I), was isolated from the leaves and stems of *Rabdosia nervosa* (Hemsl.) C. Y. Wu et H. W. Li. Its structure was identified as $\alpha, 1\beta$ -, dihydroxy- β -ethoxy-6, 7-B-seco-ent-kaur-16-en-6, 20-epoxy-7, 20- δ -olide on the basis of spectroscopic (MS, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT and 2D-NMR) data and in comparison with the known rabdonervosin A(III) and B(II).

Key words *Rabdosia nervosa* (Hemsl.) C. Y. Wu et H. W. Li diterpene rabdonervosin A rabdonervosin B rabdonervosin C

显脉香茶菜 *Rabdosia nervosa* (Hemsl.) C. Y. Wu et H. W. Li 系唇形科香茶菜属植物,其叶茎入药,具有清热、除湿、解毒之功效,用于治疗急性传染性肝炎、疮毒、湿疹等疾病^[1]。作者先后从其乙醇提取部分分离鉴定了 nodosin, epinodosinol^[2], neorabdosin, odonicin, lasiokaurin, ponacidin(冬凌草乙素), oridonin(冬凌草甲素)^[3], rabdonervosin A^[4]和 rabdonervosin B^[5] 9种二萜类成分,其中多种成分具有很强的抗癌抗菌作用,部分已用于临床^[6]。我们在前期工作的基础上,通过采用低压硅胶柱层析等分离手段又分得一种微量对映贝壳杉烷型二萜化合物,系首先发现的天然产物,命名为 rabdonervosin C。

化合物I: 白色针晶,紫外无吸收 EI-MS m/z 374 [$M^+ - H_2O$], 结合 ^1H NMR与 ^{13}C NMR谱推定分子式为 $C_{22}H_{32}O_6$ IR(KBr, cm^{-1}): 1 650, 879; ^1H NMR谱中, δ 5.44, 5.20(各 1H, d, $J=2.5$ Hz)表明有环外双键($=C-CH_2$)的存在。IR 1 707, 1 242 以及 ^{13}C NMR中 175.6(s)示有酯羰基($-OCO-$)。同

时 ^{13}C NMR谱中 102.3(d)和 102.8(d)提示有 2个缩醛碳的存在 ^{13}C NMR和 DEPT谱观察到该化合物结构中有 3个甲基, 6个亚甲基, 3个次甲基, 2个烯碳, 4个偕氧叔碳, 3个季碳和 1个羰基碳。根据以上分析及我们从本植物中已分得的二萜成分 rabdonervosin A(III)和 B(II)相比较,化合物I与它们有相同的基本骨架,均为由 C_7 与 C_{20} 成内酯, C_6 与 C_{20} 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,且三者互为同系物,也就是说各自仅相差 $-CH_2-$ 一基本单位。仔细对比它们的 ^1H NMR和 ^{13}C NMR谱,发现化合物I多一个乙氧基($-OCH_2CH_3$) [^1H NMR δ 3.84, 3.39(各 1H, m, $-OCH_2CH_3$); 1.13(3H, t, $J=7$ Hz, $-OCH_2CH_3$)], ^{13}C NMR δ 62.2(t), 和 15.6(q)],同时注意到化合物I H-6的化学位移值 [δ 4.88(1H, s)]与III相比向高场位移了 1.17,而与II基本相同,其余所有吸收信号峰三者极为相似,这表明化合物I具有的乙氧基应结合在 C_6 位上,且 $C_6-OCH_2CH_3$ 为 β 定向^[7]。

综上所述,确定化合物I的化学结构为 $\alpha, 1\beta$ -

* Address Gao Yuheng, Department of Phytochemistry, Guangzhou University of TCM, Guangzhou

二羟基-6β-乙氧基-6,7-B断裂-对映-贝壳杉-16烯-6,20-环氧-7,20-内酯(图 1)。

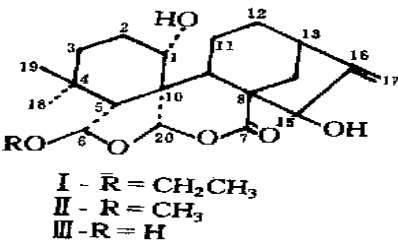


图 1 化合物I ~ III的化学结构式

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型仪测定,TMS为内标,C₅D₈N为溶剂;MS谱用 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 提取与分离

干燥的植物嫩枝、叶 3 kg用 93%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。将其通过硅胶 H(>400目)低压柱层析,用石油醚-丙酮(7:3)洗脱,每份收集 25 mL,经 TLC检查合并相同流分,第 10流分得 rabdonervosin C纯品 16 mg;第 16~19流分得 rabdonervosin B纯品 14 mg;第 24~26流分得 rabdonervosin A纯品 24 mg。

3 结构鉴定

rabdonervosin C(I):白色针晶(醋酸乙酯),mp 297℃~299℃。C₂₂H₃₂O₆。无紫外吸收。IRν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 482, 3 211(OH), 1 707(=C=O), 1 650(-C=C-), 1 242(-OCO-), 1 146, 1 105, 998, 879; EI-MSm/z 392[M⁺], 374[M⁺-H₂O], 346[M⁺-H₂O-CO], 300, 272, 149, 135; ¹H NMR和 ¹³C NMR谱数据见表 1、2。

表 1 化合物I 的¹H NMR光谱数据 (500 MHz, C₅D₈N)*

质子	δ	J/Hz	质子	δ	J/Hz
1-H _B	4.68 dd	5.0 8.5	14-H _B	2.00 d	12.0
2-H ₂	1.9 m		14-H _B	1.67 d	5.0 12.0
3-H _B	1.36 dd	3.5 10.5	15-H _B	5.59 s	
3-H _B	1.25 m		17-H	5.44 d	2.5
5-H _B	2.23 s		17-H	5.20 d	2.5
6-H	4.88 s		18-H	0.97 s	
9-H _B	3.35 dd	5.5 12.5	19-H	0.96 s	
11-H _B	2.19 m	3.5	20-H _B	6.00 s	
11-H	1.47 dd	10.0	-C ₂ H ₂ CH ₃	3.85 m	
12-H	2.21 dd	10.0		3.42 m	
12-H _B	1.63 m		-CH ₂ -C ₂ H ₃	1.13 t	7.0
13-H	2.70 dd	5.0 8.5			

* 化合物I 的结构指定基于 2D-NMR技术

表 2 化合物I、II 和 III的¹³C NMR光谱数据 (125 MHz, C₅D₈N)

碳位	I	II	III	碳位	I	II	III
1	75.6(d)	75.5(d)	76.4(d)	11	19.3(t)	19.2(t)	19.5(t)
2	24.1(t)	23.7(t)	24.2(t)	12	33.7(t)	33.9(t)	34.0(t)
3	37.5(t)	37.4(t)	37.6(t)	13	37.2(d)	37.1(d)	37.3(d)
4	31.1(s)	31.0(s)	31.2(s)	14	32.9(t)	32.1(t)	32.0(t)
5	54.3(d)	54.1(d)	55.2(d)	15	78.1(d)	77.9(d)	78.2(d)
6	102.3(d)	104.1(d)	102.4(d)	16	159.8(s)	158.9(s)	159.4(s)
7	175.6(s)	175.8(s)	175.8(s)	17	108.0(t)	108.0(t)	108.2(t)
8	52.3(s)	52.2(s)	52.5(s)	18	32.9(q)	32.9(q)	33.0(q)
9	31.9(d)	31.8(d)	32.1(d)	19	23.2(q)	23.1(q)	23.2(q)
10	49.2(s)	49.2(s)	49.5(s)	20	102.8(d)	102.3(d)	97.7(d)
					-C ₂ H ₂ CH ₃ -OC ₂ H ₅		
					62.3(d)	54.7(q)	
					-C ₂ H ₂ -C ₂ H ₃		
					15.6(q)		

* 化合物I 的结构指定基于 DEPT谱和 ¹³C-¹H相关谱的测定以及相关化合物的比较

致谢:显脉香茶菜标本由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试光谱。

参考文献

1 江苏新医学院. 中药大辞典(上册). 上海:上海人民出版社, 1977: 159
2 高幼衡,李广义,余开夫,等. 中药材, 1994, 17(1): 28
3 高幼衡,万振先,李广义,等. 中国中药杂志, 1994, 19(5): 295
4 高幼衡,吴顺华,钟瑞健,等. 中草药, 1996, 27(10): 579
5 高幼衡,程 怡,吴顺华. 中草药, 1999, 30(6): 407
6 刘晨江,赵志鸿. 中国药学杂志, 1998, 33(10): 577
7 郭跃伟,程培元. 中草药, 1991, 22(8): 371

(1999-12-21收稿)

《中草药》杂志 2001年扩版启事

承蒙全国广大作者、读者的厚爱和大力支持,本刊稿源十分丰富,为了进一步增加刊物的信息量,缩短出版周期,本刊自 2001年第 1期开始,由原大 16开 80页扩版为大 16开 96页,欢迎投稿,欢迎订阅。

《中草药》杂志编辑部