

derivative isolated from the root of tuber fleecflower (*Polygonum multiflorum*) [J]. 中草药, 1998, 29(1): 5-11.

[7] 杨秀伟, 赵 静, 张 雁, 等. 大黄的研究 I 秦岭大黄中一个

新的丙二酸单酰基蒽醌糖苷化合物 [J]. 中草药, 1998, 29(5): 289-293.

黄花香茶菜的二萜成分研究

杨明惠², 姜 北¹, 赵勤实¹, 孙汉董^{1*}

(1. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学开放研究实验室, 云南 昆明 650204; 2. 大理师范高等专科学校 生化系, 云南 大理 671000)

摘要: 目的 研究黄花香茶菜 *Isodon sculponeata* (Vaniot) Hara 的化学成分。方法 利用反复硅胶柱层析进行分离和纯化, 通过理化方法及光谱分析鉴定其结构。结果 从黄花香茶菜干叶的丙酮提取物中分得 6 个对映-贝壳杉烷型二萜化合物, 其中一个为新化合物, 命名为黄花香茶菜戊素 (sculponeatin E, I), 其余二萜化合物分别鉴定为延命草素 (enmein, II), epinodosin (III), epinodosinol (IV), 大萼变形甲素 (macrocalyxoformin A, V) 和大萼变型乙素 (macrocalyxoformin B, VI)。结论 化合物 I 为新化合物, 化合物 IV 和 VI 系首次从该植物中分得。

关键词: 黄花香茶菜; 唇形科; 对映-贝壳杉烷型二萜; 黄花香茶菜戊素

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)05-0397-03

Studies on diterpenoids of *Isodon sculponeata*

YANG Ming-hui², JIANG Bei¹, ZHAO Qin-shi¹, SUN Han-dong

(1. Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming Yunnan 650204, China; 2. Department of Biochemistry, Dali Normal Training School, Dali Yunnan 671000, China)

Key words *Isodon sculponeata* (Vaniot) Hara; Labiatae; *ent*-kauranoid; sculponeatin E

黄花香茶菜 *Isodon sculponeata* (Vaniot) Hara 为唇形科香茶菜属植物, 直立草本, 主要分布在我国西南地区, 民间用于治疗痢疾、脚癣等疾病^[1,2]。近年研究表明, 唇形科香茶菜属植物富含抗炎、抗菌、抗肿瘤等活性的对映-贝壳杉烷型二萜化合物。黄花香茶菜的化学成分已有文献报道, 共分离得到 7 个对映-贝壳杉烷型二萜化合物^[3,4]。考虑到不同产地的同一种植物次生代谢产物可能有差异, 近来我们对产自云南大理地区的该种植物进行了研究, 从中提取分离了 6 个二萜成分, 其中一个为新的对映-贝壳杉烷型二萜化合物, 命名为黄花香茶菜戊素 sculponeatin E (I), 其余 5 个化合物分别鉴定为延命草素 (enmein, II)^[5], epinodosin (III)^[6], epinodosinol (IV), 大萼变型甲素 (macrocalyxoformin A, V)^[7], 大萼变型乙素 (macrocalyxoformin B, VI), 其中化合物 IV 和 VI 为首次从该植物中得到。

黄花香茶菜戊素 (I) 为白色晶体, EI-MS (m/z): 406 [M]⁺, 结合氢谱和碳谱确定其分子式为 C₂₂H₃₀O₇。其 MS 和 NMR (DEPT) 谱表明分子中存在 2

个甲基, 6 个亚甲基 (包括一个环外亚甲基), 7 个次甲基 (包括 4 个偕氧叔碳) 和 5 个季碳 (表 1)。从 I 的 MS, ¹H 和 ¹³C NMR 谱上还能清晰地看出该化合物连有一个乙酰基和 2 个羟基。基于上述信号特征, 并考虑到从香茶菜属植物中已分离鉴定的二萜化合物结构类型, 我们推测 I 为 6, 7 断裂对映-贝壳杉烷型二萜化合物。将 I 和已知化合物 epinodosinol 相比较, 它们的 ¹H 和 ¹³C NMR 数据除了 D 环的信号外都很相似, 因此 I 和 IV 应有相同的基本骨架, 均为由 C-1 与 C-7 成内酯, C-6 与 C-20 构成半缩醛环的 6, 7 断裂对映-贝壳杉烷型二萜化合物, 两者的差别仅在 C-15 上, IV 的 15 位羟基被乙酰氧基取代而成化合物 I。化合物 I 的化学结构式见图 1。

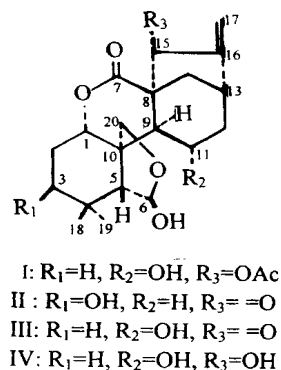


图 1 化合物 I ~ IV 的化学结构式

* 收稿日期: 2000-10-22

作者简介: 杨明惠 (1964-) 女, 1983 年毕业于云南大学化学系获理学学士学位, 讲师, 主要从事有机化学和天然产物化学的研究工作, 已公开发表学术论文 6 篇 Tel: 0872-2256462

上述推断由 2D-NMR波谱分析而得到了进一步的证实。从I 的 ^1H - ^1H COSY谱中的相关点可知该化合物具有下列结构片段: $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (C-1至 C-3) $-\text{CH}-\text{CH}_2-$ (C-5与 C-6) $-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (C-9和 C-11至 C-14)。而I 的 HMBC谱中可观察到下列相关关系: H-1与 C-2 C-3 C-5 C-7 C-9 C-10 C-20; H-3与 C-1 C-2 C-4 C-5 Me-18 Me-19; H-5与 C-3 C-4 C-6 C-9 C-10 C-20 Me-18 Me-19; H-6与 C-4 C-5 C-10 C-20; H-9与 C-7 C-10 C-11 C-14 C-15 C-20; H-11与 C-8 C-9 C-10 C-12 C-13; H-15与 C-7 C-8 C-9 C-14 C-16 C-17; H-20a和 H-20b与 C-1 C-5 C-6 C-9 C-10,说明I 的确具有 6,7断裂对映-贝壳杉烷二萜基本骨架。另外,I 的 HMBC谱中还可看到 H-15 (δ 6.70, d)与乙酰氧基上的 C(δ 169.38, s)有相关,表明乙酰氧基位于 C-15;环上 2个羟基的位置则可通过 ^1H - ^1H COSY谱中的 2个羟基氢分别与 H-6 H-11有相关来确定。化合物I 的立体化学结构由 NOE实验结果确定,从其 NOESY谱中的相关点可以清楚地看到,化合物I 的 A环为椅式, B和 C环为船式, 1, 6, 11, 15位上的各取代基分别为 $\alpha, \beta, \alpha, \alpha$ 取向,其关键相关点如图 2所示。基于以上事实,黄花香茶菜戊素(I)的结构被确定为 $\beta, 1\alpha$ -二羟基-15 α -乙酰氧基-6,7断裂-6,20-环氧- $\beta, 7$ -内酯-对映-贝壳杉-16烯($\beta, 1\alpha$ -dihydroxy-15 α -acetoxy-6,7-seco-6,20-epoxy- $\beta, 7$ -olide-ent-kaur-16-en)。

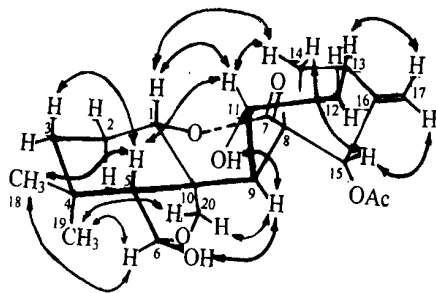


图 2 化合物I 的部分 NOESY相关

1 仪器和材料

熔点用 XRC-1显微熔点仪测定,未校正;比旋光度用 JASCO-20C型旋光仪测定;IR谱用 Bio-Rad FTS型红外光谱仪测定;核磁共振谱用 Bruker-AM-400和 DRX-500型超导核磁共振仪测定, TMS为内标, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ 为溶剂;质谱用 VG公司生产的 Auto Spec-3000型质谱仪测定(70 eV)。薄层层析和柱层析用硅胶均为青岛海洋化工厂出品。样品采自云南大理,昆明植物研究所林中文教授鉴定。

表 1 化合物I 的 ^1H NMR and ^{13}C NMR数据($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$)

proton	^1H NMR (400 MHz)	carbon	^{13}C NMR (100 MHz)
	δ (mult, J in Hz)		δ (multiplicity)
β	4.87 (dd, 7.00, 10.32)	1	76.15 (d)
$2\alpha, \beta$	1.85 (overlap)	2	23.67 (t)
$3\alpha, \beta$	1.34 (overlap)	3	36.59 (t)
β	3.14 (s)	4	31.07 (s)
6α	5.74 (d, 3.52)	5	53.71 (d)
6-OH	8.89 (d, 3.52)	6	101.65 (d)
9α	3.40 (d, 9.72)	7	173.09 (s)
1β	4.41 (m)	8	52.09 (s)
11-OH	7.43 (br s)	9	47.19 (d)
12α	1.85 (overlap)	10	50.63 (s)
12β	2.93 (m)	11	62.14 (d)
13β	2.71 (m)	12	44.50 (t)
14α	1.68 (dd, 4.62, 12.00)	13	37.02 (d)
14β	2.15 (d, 12.00)	14	33.77 (d)
15β	6.70 (t, 2.54)	15	78.15 (d)
$17\alpha, \beta$	5.12 (overlap)	16	152.71 (s)
Me-18	0.99 (s)	17	109.49 (t)
Me-19	0.97 (s)	18	32.56 (q)
20a	4.20 (ABd, 8.94)	19	22.59 (q)
20b	4.08 (ABd, 8.94)	20	72.52 (t)
OAc	2.06 (s)	OAc	169.38 (s)
			20.15 (q)

2 提取和分离

黄花香茶菜干叶粉 8.03 kg用 70%丙酮冷浸 3次,合并浸提液,减压去丙酮后过滤,滤液用乙酸乙酯萃取 4次,萃取液浓缩得到浸膏 565 g,此浸膏经硅胶柱层析(200~300目, 2.3 kg),以氯仿-丙酮(1:0~0:1)梯度洗脱,每 1 000 mL收集 1次,由 TLC检测合并相同流份,由此得到 20个部位。其中部位 5~10经反复硅胶柱层析,以环己烷-异丙醇、环己烷-氯仿-甲醇等溶剂为洗脱剂,结合重结晶等方法,依次得到化合物I (665 mg) II (6 g) 化合物 III (440 mg) 化合物 IV (20 mg) 化合物 V (628 mg) 化合物 VI (10 mg)。

3 结构鉴定

黄花香茶菜戊素(I): 白色块状晶体, mp 136 $^{\circ}\text{C}$ ~137 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_D^{25} - 124.56^{\circ}$ ($c = 0.564$); $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 523, 3 418, 2 939, 1 740, 1 646, 1 460, 1 376; EIMS m/z 406 $[\text{M}]^+$, 388 $[\text{M} - \text{H}_2\text{O}]^+$, 346 $[\text{M} - \text{AcOH}]^+$, 328 $[\text{M} - \text{AcOH} - \text{H}_2\text{O}]^+$, 300, 217, 149; ^1H 和 ^{13}C NMR数据见表 1。

延命草素(II): $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_7$ EI-MS ^1H , ^{13}C NMR 光谱数据与文献^[5]的数据一致。

epinodosin(III): $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{O}_6$ EI-MS ^1H , ^{13}C NMR 光谱数据与文献^[6]的数据一致。

epinodosinol(IV): $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_6$ EI-MS ^1H , ^{13}C NMR 光谱数据与文献^[8]的数据一致。

大萆变型甲素 (V): $C_{20}H_{26}O_5$ EI-MS¹ H,

¹³CNMR光谱数据与文献^[7]的数据一致。

大萆变型乙素 (VI): $C_{20}H_{24}O_5$ EI-MS¹ H,

¹³CNMR光谱数据与文献^[9]的数据相一致

参考文献:

- [1] 中国科学院昆明植物研究所. 云南植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [2] 中国科学院植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 66卷. 北京: 科学出版社, 1977.
- [3] Sun H D, Lin Z W, Xu Y L, *et al.* Structures of sculponeatin A, B, and C, three new diterpenoids having unique acetal structures from *Rabdosia sculponeata* [J]. Heterocycles, 1986, 24(1): 1-4.
- [4] Zhang R P, Zhang H J, Zhen Y L, *et al.* Diterpenoids from *Rabdosia sculponeata* [J]. China Chem Lett, 1991, 2(4): 20-

23.

- [5] Kubota T, Matsura T, Tsutsui T, *et al.* Constitution and stereochemistry of enmein, a diterpene from *Isodon trichocarpus* Kudo [J]. Tetrabedron, 1966, 22: 1659-1699.
- [6] Kubo I, Kamikawa T, Kubota T. Studies on constituents of *Isodon japonicus* Hara, the structures and absolute stereochemistry of isodonal, trichodonin and epinodosin [J]. Tetrahedron, 1974, 30: 615-622.
- [7] 王兆全, 王先荣, 董金广. 大萆香茶菜变型的抗菌新二萜——大萆变型甲素 [J]. 中草药, 1983, 14: 1-5.
- [8] Fujita E, Fujita T, Taoka M, *et al.* Terpenoids. XXIV. Isolation of isodonal and epinodosin from *Isodon japonicus* and structure elucidation of sodeponin and epinodosinol, novel diterpenoids of the same plant [J]. Chem Pharm Bull, 1973, 21(6): 1357-1363.
- [9] 王兆全, 王先荣, 董金广, 等. 大萆变型乙素、丙素和戊素的化学结构 [J]. 植物学报, 1986, 28(1): 79-85.

川陕花椒化学成分研究

郑庆安, 张灿奎, 向 瑛, 屠治本*

(中国科学院武汉植物研究所, 湖北 武汉 430074)

摘要: 目的 研究川陕花椒茎的化学分析。方法 利用波谱方法和理化常数分析。结果 分得 9 个化合物, 分别鉴定为去甲白屈菜红碱 (*N*-des-methyl chelerythrine, I)、铁屎米酮 (canthin-6-one, II)、异紫花前胡香豆素 (marmesin, III)、哥伦比亚素 [(+)-columbianetin, IV]、香木酯醇 (β -amyrin, V)、 β -谷甾醇 (VI)、 β -胡萝卜素 (β -daucosterol, VII)、七叶内酯 (aesculetin, VIII) 和花椒油素 (xanthoxylin, IX)。结论 以上化合物均为首次从该植物中分得, 化合物 I、II 为建立广义花椒属化学系统学研究提供了一定的佐证。化合物 II 具有显著的抗真菌活性。

关键词: 川陕花椒; 化学成分; 生物活性

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2001)05-0399-02

Chemical constituents from *Zanthoxylum piasezkii*

ZHEN G Qing-an, ZHANG Can-kui, XIANG Ying, TU Zhi-ben

(Wuhan Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Wuhan Hubei 430074, China)

Key words *Zanthoxylum piasezkii* Maxim; chemical constituents; bio-activity

花椒属 *Zanthoxylum* L. 植物的果实为我国西南地区著名的调味品, 并具有显著的药用效果, 具温中、和氣之功效^[1]。本属植物在我国广泛分布于长江以南及西南各省区, 多为灌木或藤本。花椒属在分类学上存在着 *Zanthoxylum* 和 *Fagara* 两个亚属的分合问题, 因而我们对花椒属植物进行了较为详细的化学研究^[2~8]。同时, 在对所得化学成分的活性测试中我们还发现其中部分生物碱具有较强的抗心律失常、抑制心肌肥厚的作用。川陕花椒主要分布于四川、陕西、甘肃等省, 生长于干燥河谷或路旁。果实富含挥发油, 民间用其入药, 具散寒健胃之功效。其化

学成分的研究迄今尚未报道。为了寻找新的具有显著生理活性的药用成分, 同时结合花椒属植物化学系统学进行研究, 我们初步研究了其茎的氯仿提取物, 从中共分得 13 种化合物, 其中 9 种分别鉴定为去甲白屈菜红碱、铁屎米酮、异紫花前胡香豆素、哥伦比亚素、 β -香木酯醇、 β -谷甾醇、 β -胡萝卜素、七叶内酯和花椒油素等。

化合物 III、IV 为同分异构体, 薄层行为非常接近, 紫外灯下均显亮蓝色荧光。质谱中分子离子峰均为 246, 唯一差别的是化合物 IV 多了一个 203 峰。参照¹H NMR 谱数据并结合文献^[9]报道, 可以确定

* 收稿日期: 2000-04-03

基金项目: 国家自然科学基金项目 NO 30470064

作者简介: 郑庆安 (1970-), 男, 湖北安陆人, 博士生, 助理研究员, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: qanzheng@163.net

* 通讯联系人