囊花香茶菜二萜成分的研究

王红萍[1],杨堃[2](1.安徽省医学科学研究所,合肥 230061;2.重庆市药品检验所,重庆 400015)

摘要:目的　研究囊花香茶菜的二萜成分。方法　应用硅胶反复柱色谱方法进行化学成分分离,并利用各种光谱技术鉴定分离所得的化学成分。结果　从囊花香茶菜干叶的 90%乙醇提取物中分离得到 3个二萜类化合物,经鉴定为 trichorabdal B (**1**), guidongnin (**2**), angustifolin (**3**)。结论　均系首次从该植物中分离得到。

关键词:囊花香茶菜;二萜类; trichorabdal B; guidongnin; angustifolin
中图分类号: R282.710.3　　文献标识码: A　　文章编号: 1007-7693(2006)04-0281-03

Studies on the diterpenoids from *Rabdosia gibbosa*

WANG Hong-ping[1], YANG Kun[2] (1. *Anhui Institute of Medical Sciences, Hefei* 230061, *China*; 2. *Chongqing Institute for Drug Control, Chongqing* 400015, *China*)

ABSTRACT: OBJECTIVE To study the diterpenoid constituents of *Rabdosia gibbosa*. **METHODS** The chemical constituents were

作者简介:王红萍,女,安徽中医学院药学专业毕业。现为安徽省医学科学研究所实验师,从事药物化学研究。

http://www.chinjmap.com

separated by using repeated silical gel column chromatography and their structures were determined on the basis of physicochemical evidence. **RESULTS** Three diterpenoids were isolated from the 90% ethanolic extract of the dried leaves of *R. gibbosa*. Their structures were identified as trichorabdal B (**1**), guidongnin (**2**), and angustifolin (**3**). **CONCLUSION** **1-3** are isolated from this plant for the first time.

KEY WORDS: *Rabdosia gibbosa;* diterpenoids; trichorabdal B; guidongnin; angustifolin

唇形科香茶菜属[*Rabdosia* (BL) Hassk]植物世界各地约150种,我国是该属植物资源最丰富的国家,有90种,21变种,其中以西南各省最多[1]。该属植物有多种在我国民间作为清热解毒、抗菌、消炎和抗癌药使用[2]。如河南的冬凌草(*Rabdosia rubescens*),民间用以治疗胃癌[2]。安徽省淮北地区的王枣子(*Rabdosia amethystoides*),用于治疗肺脓疡[2]。

在寻找抗癌、抗菌二萜类活性成分的过程中,我们已经对14种香茶菜属植物进行了系统的植物化学研究,从中共分离鉴定了66个二萜类成分,新化合物34个。生物活性研究结果表明:11个化合物显示出较强的抗菌活性,大萼香茶菜丙素等化学成分的抗菌活性强于Oridonin,且构效关系也有新的发现[3-7]。我们对产于四川省凉山的囊花香茶菜(*Rabdosia gibbosa*)的二萜成分进行了研究,从其乙醇提取物中分得3种二萜类化合物,据其紫外、核磁共振谱及质谱等光谱分析,分别鉴定为trichorabdal B (**1**), guidongnin (**2**)及angustifolin (**3**)。均系首次从该植物中分离得到。

1 仪器与试药

熔点用Lets Wetzlar显微熔点测定仪测定(温度未校正);旋光度用Emma型旋光仪测定;紫外光谱用岛津UV-240型紫外分析仪测定;核磁共振谱用VXR-200型仪测定(TMS为内标);质谱用JEOL JMS-300型质谱仪测定;柱色谱及薄层色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品。

囊花香茶菜的叶子采自四川省凉山,原植物经安徽中医学院药学院王德群老师鉴定为囊花香茶菜(*Rabdosia gibbosa*)。

2 提取分离

囊花香茶菜干叶粗粉5kg,体积分数为90%乙醇回流提取3次,每次3h,合并提取液,减压回收乙醇至小体积(约2000mL),加无水乙醇至含醇量90%。以生药量5%的活性炭脱色,过滤,回收溶剂至干。浸膏用乙酸乙酯热溶,乙酸乙酯溶液用5%碳酸钠振摇,水洗,无水硫酸钠干燥,回收溶剂得浸膏105g。将浸膏溶于丙酮,加150g硅胶拌匀,挥去丙酮,研成细粉。经1.3kg硅胶柱色谱,依次用氯仿-丙酮(9∶1, 8∶2, 7∶3)梯度洗脱,分瓶收集。硅胶G薄层色谱检查,合并相同流份。从氯仿-丙酮(9∶1)洗脱部分分离得到化合物**1** (108mg, 0.0022%), **2** (53mg, 0.0011%)和**3** (71mg, 0.0014%)。

3 结构鉴定

化合物**1** 无色针状结晶(MeOH), mp 162-164℃, $[\alpha]_D^{23}$ -125.6°(c=0.8, EtOH)。EI-MS: *m/z* 404 (M^+), 386, 375, 344, 316, 298。UV(EtOH) λ_{max}(log ε): 232 (4.01)。^{1}H-NMR (C_5D_5N) δ: 10.20 (1H, d, *J*=4.1Hz, CHO), 6.03, 5.47 (1H each, both s, H_2-17), 5.17, 4.50 (1H each, both d, *J*=12.0 Hz, H_2-20), 4.53 (1H, m, H-11β), 4.19, 4.05 (1H each, both d, *J*=12.0 Hz, H_2-19), 3.50 (1H, d, *J*=12.0 Hz, H-14α), 3.52 (1H, d, *J*=4.1 Hz, H-5β), 3.10(1H, dd, *J*=8.2, 4.0 Hz, H-13α), 2.01 (3H, s, OAc), 1.21 (3H, s, CH_3-18)。^{13}C-NMR δ_C见表1。以上数据与文献报道的trichorabdal B的数据一致[8],故化合物**1**鉴定为trichorabdal B。

化合物**2** 无色针状结晶(MeOH), mp 231-234℃, $[\alpha]_D^{24}$ -145.0°(c=0.7, C_5H_5N)。EI-MS: *m/z* 362 (M^+), 344, 326, 316, 298, 270, 232。^{1}H-NMR (C_5D_5N) δ: 8.07 (1H, d, *J*=5.5 Hz, OH-15β), 6.51 (1H, d, *J*=3.0 Hz, OH-11α), 5.64 (1H, dt, *J*=2.0, 5.5 Hz, H-15α), 5.53, 5.26(1H each, both br s, H_2-17), 5.41 (2H, br s, H_2-20), 4.55 (1H, m, H-11β), 3.70, 3.48 (1H each, both d, *J*=10.2 Hz, H_2-19), 3.33 (1H, d, *J*=12.0 Hz, H-14α), 3.15 (1H, br s, H-5β), 2.93 (1H, dd, *J*=8.2, 4.0 Hz, H-13α), 1.45 (3H, s, CH_3-18)。^{13}C-NMR δ_C见表1。上述光谱数据分析结果表明化合物**2**为guidongnin[9]。

化合物**3** 无色针状结晶(MeOH), mp 255-257℃, $[\alpha]_D^{23}$ -55.0°(c=0.8, C_5H_5N)。EI-MS: *m/z* 376 (M^+), 361, 345, 327, 316, 298, 286。UV(EtOH) λ_{max}(log ε): 229 (3.92)。^{1}H-NMR (C_5D_5N) δ: 6.92 (1H, d, *J*=3.8 Hz, OH-11α), 6.13, 5.46 (1H each, both br s, H_2-17), 5.27 (1H, d, *J*=5.2 Hz, H-6), 5.32 (1H, d, *J*=12.0 Hz, H-20a), 4.14 (1H, dd, *J*=12.0, 1.8 Hz, H-20b), 4.55 (1H, m, H-11β), 3.70, 3.05 (1H each, both d, *J*=8.6 Hz, H_2-19), 3.70 (1H, d, *J*=12.0 Hz, H-14α), 3.46 (3H, s, OCH_3), 3.12 (1H, dd, *J*=8.0, 4.8 Hz, H-13α), 2.55 (1H, d, *J*=5.2 Hz, H-5β), 2.29 (1H, d, *J*=2.0 Hz, H-9β), 1.01 (3H, s, CH_3-18)。^{13}C-NMR δ_C见表1。以上数据与文献[10]报道angustifolin一致,故化合物**3**鉴定为angustifolin。

表1 囊花香茶菜化合物**1**~**3**的^{13}C-NMR数据

Tab 1 ^{13}C-NMR Data for (**1-3**)

	1	2	3		1	2	3
C-1	32.5	40.2	32.6	C-13	35.2	34.0	34.3
C-2	18.2	19.3	18.8	C-14	28.0	29.0	26.9
C-3	33.6	37.1	41.9	C-15	200.2	81.5	199.5
C-4	38.5	38.5	37.1	C-16	150.7	159.9	151.0
C-5	58.2	46.6	43.0	C-17	117.5	108.1	118.4
C-6	203.1	176.0	107.1	C-18	26.6	21.6	21.3
C-7	170.2	175.7	171.4	C-19	71.5	76.1	79.3
C-8	56.4	50.9	54.0	C-20	71.0	71.8	74.1
C-9	46.0	45.7	52.0				
C-10	41.6	40.6	41.4	OCH_3			55.1
C-11	65.0	65.3	65.5	$COCH_3$	20.1		
C-12	42.3	33.6	34.6	$COCH_3$	169.8		

Note: Measured in pyridine-d_5 at 50 MHz.

注:测定溶剂为C_5D_5N(50兆赫)

参考文献

[1] 中国科学院中国植物志编辑委员会.中国植物志[M].第66卷.北京:科学出版社,1997:418.

[2] 孙汉董,许云龙,姜北.香茶菜属植物二萜化合物[M].北京:科学出版社,2001:2.

[3] 王先荣,王兆全,王红萍,等.细锥香茶菜甲素和乙素的化学结构[J].植物学报,1987,29(4):412.

[4] 王先荣,王红萍,上田伸一,等.大萼香茶菜辛素的化学结构[J].植物学报,1994,36(10):813.

[5] Wang XR, Hu HP, Wang HP, *et al*. Nervosanin A and B and entkauranoids from *Isodon nervosus* [J]. Phytochemistry, 1994, 37(5):1367.

[6] Wang XR, Wang HP, Hu HP, *et al*. Structures of macrocalyxin B, F, G and H, and maoyerabodosin from *Isodon macrocalyx* [J]. Phytochemistry, 1995, 38(4):921.

[7] 王先荣,王兆全,许凤鸣,等.中药香茶菜及其同属植物生物活性二萜类成分的研究.安徽科学技术研究成果公报[J]. 1997,(4):33.

[8] Fuji K, Node M, Sai M, *et al*. Terpenoids. LI. structures of antitumor diterpenoids, trichorabdals A-E, isolated from Rabdosia trichocarpa [J]. Chem Pharm Bull, 1989, 37(6):1465.

[9] 孙汉董,潘炉台,林中文,等.贵州冬凌草素的结构[J]. 云南植物研究,1988,10(3):325.

[10] 孙汉董,林中文,南庆典,等.狭叶香茶菜二萜成分的研究[J].药学学报,1984,19(8):633.

收稿日期:2005-03-29