

胶粘香茶菜素的化学结构

孙汉董 林中文

(中国科学院昆明植物研究所, 昆明)

沈佩琼

(中国科学院云南热带植物研究所, 西双版纳)

摘要 从胶粘香茶菜叶的乙醚提取物中分得两个二萜化合物, 经各项光谱数据和化学反应确定, 其中一个为四环二萜化合物, 对映-贝壳杉烷-16 β , 17-二醇 (*ent*-kauran-16 β , 17-diol) (1); 另一个为三环二萜对映-异海松烷型 (*ent*-isopimarane type) 新化合物, 命名为胶粘香茶菜素 (glutinosin) (2)。对映-异海松烷型二萜化合物的分离和鉴定, 对于从化学上阐明香茶菜属植物中大量存在的对映-贝壳杉烷型四环二萜化合物的生源关系有一定的学术意义。

关键词 胶粘香茶菜; 对映-贝壳杉烷型二萜化合物; 对映-异海松烷型二萜化合物; 胶粘香茶菜素; ^1H NMR; ^{13}C NMR

胶粘香茶菜 (*Rabdosia glutinosa* C. Y. Wu et H. W. Li) 为小灌木, 高0.7—1.5米, 具分枝。因枝叶密被腺短柔毛及腺体, 采摘时有粘着感, 故称之为胶粘香茶菜。产于滇西北海拔2000—2300米的河谷两岸山坡砾石地或干燥灌丛中。该植物的化学成分前人未研究过。我们从云南丽江市产胶粘香茶菜叶的乙醚提取物中, 分得两个二萜化合物以及已知物三十三烷 (tritriacontane) 和 β -谷甾醇。其中一个二萜成分经各项光谱数据和化学反应鉴定为对映-贝壳杉烷-16 β , 17-二醇 (*ent*-kauran-16 β , 17-diol) (1), 这是迄今从香茶菜属植物中分离得到的氧化程度最低的一个对映-贝壳杉烷型四环二萜类化合物。另一个为首次从香茶菜属植物中分离得到的新的对映-异海松烷型 (*ent*-isopimarane type) 二萜化合物, 命名为胶粘香茶菜素 (glutinosin) (2)。本文报道其结构研究。

化合物(1) [$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$, mp 189—190°C, $[\alpha]_D^{25} -37.9^\circ$], 及其单乙酸酯 (3) [$\text{C}_{22}\text{H}_{36}\text{O}_3$, mp 157—159°C] 的各项物理和光谱数据均与文献^[1]所载 *ent*-kauran-16 β , 17-diol 的完全一致, 故确定 (1) 为对映-贝壳杉烷-16 β , 17-二醇。

化合物 (2) [$\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$, mp 88—89°C, $[\alpha]_D +59.6^\circ$] λ_{max} (MeOH); 206 nm; ν_{max} (KBr): 3700—3050 (强, OH), 1630 (弱, 三或四取代双键) cm^{-1} ; 在

1800—1500 cm^{-1} 之间无其它吸收, 以上提示(2)为仅具有羟基含氧官能团和一个三或四取代双键的化合物。 ^1H NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 波谱数据显示化合物(2)存在有四个叔甲基 [δ 1.09, 1.00, 0.86和0.83, (各3H, s)], 二个羟基和三个与羟基同碳的质子 [δ 4.25—3.90 (3H, m), 6.06和5.08 (各1H, br.s, $2 \times \text{OH}$, D_2O 交换消失]信号。 ^{13}C NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 波谱中显示存在四个 CH_3 , 九个 CH_2 , 二个 CH , 三个四取代碳和二烯碳。由 ^1H NMR波谱中没有烯键质子信号和 ^{13}C NMR波谱中二个烯碳信号 [δ 137.3 (s), 124.3 (s)] 表明(2)中的双键为四取代双键。根据以上光谱数据提示(2)为具有一个环内四取代双键的三环二萜醇类化合物。这样亦符合(2)的不饱和度为4的需要。将(2)的 ^{13}C NMR 数据与二萜化合物darutoside^[2]的数据相比较, (2)应为*ent*-pimarane型或*ent*-isopimarane型二萜化合物, 而且由(2)的 δ_c 中只有

OH
|
—CH—CH₂OH

二个CH信号提示, 其含氧官能团不在环内, 应具有环外的邻二羟基(—CH—CH₂OH)官能团。这由(2)的EI-MS (70ev) 中的碎片离子峰 m/z 245 [$\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ (= OH
|
—CH—CH₂OH)] (基峰), 和(2)经 Ac_2O —吡啶溶液室温下乙酰化得到二乙酰化物(4) [$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$ 稠状物], 以及(2)在甲醇中用 HIO_4 氧化生成醛(5) [$\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{O}$, 稠状物]的事实得到确认。另外, 在*ent*-pimarane或*ent*-isopimarane型三环二萜化合物中, 要满足在环内具有一个四取代双键的位置, 只有在C-8和C-9位。因此, 化合物

OH
|
—CH—CH₂OH

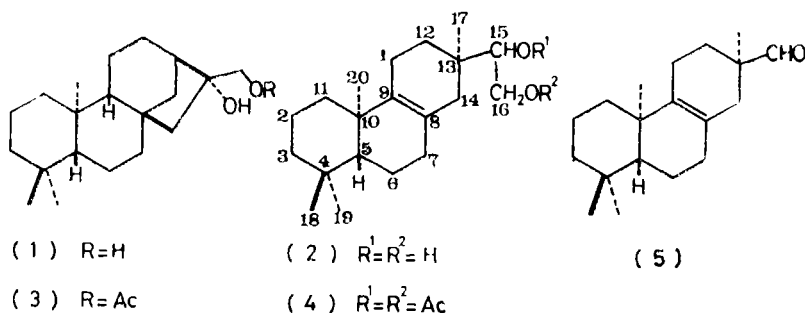
(2)在C-8和C-9位具有一个双键, C-15和C-16位为—CH—CH₂OH官能团取代的

OH
|
—CH—CH₂OH

ent-pimarane或*ent*-isopimarane型化合物。和文献^[2]所载在C-15和C-16位具有一CH—CH₂OH取代官能团的*ent*-pimarane型二萜化合物darutoside的 δ_c 数据仔细比较后可见, 化合物(2)的C-11位由于受到C-16位伯羟基(—CH₂OH)的去屏蔽效应, 处于较低的化学位移(δ 19.3 ppm), 因此可初步推定(2)中的C-15取代官能团应位于 β -位, C-17甲基应位于 α -位。另外, 我们从狭基线纹香茶菜(*R. lophanthoides* Hara)中分离的新三环二萜化合物lophanthnin A^[3]经X-衍射分析确证为*ent*-isopimarane型二萜化合物, 根据同属植物中二萜化合物的生源关系, 以及上述(2)的波谱数据, 推定化合物(2)亦为*ent*-isopimarane型化合物。(2)与lophanthnin A相互之间的化学转化工作正在进行中。为此, 我们初步推定胶粘香茶菜素的结构应以(2)式代表。

实 验 部 分

熔点用Kofler显微测熔仪, 未经校正; IR-450型分光光度计测定红外光谱, KBr压片; UV-210A型仪测紫外光谱; JNN-FX-100和Bruker WH-90型波谱仪测定 ^1H 和 ^{13}C 核磁共振谱, TMS内标; JMS-D-300和Finnigan-4510型质谱仪测定质谱。

表1 化合物(1)和(2)的¹³C核磁共振波谱数据(C₅D₅N)Table 1 ¹³C NMR spectral data for (1) and (2) in C₅D₅N

C	(1)	(2)	C	(1)	(2)
1	42.2(t)	40.7(t)	11	18.9(t)	19.3(t)
2	18.7(l)	19.2(t)	12	26.8(t)	32.9(l)
3	42.5(t)	41.9(t)	13	46.0(d)	35.1(s)
4	33.3(s)	32.5(s)	14	40.4(t)	37.1(t)
5	56.2(d)	51.7(d)	15	54.0(t)	75.9(d)
6	20.7(t)	20.5(t)	16	81.5(s)	63.7(t)
7	37.8(t)	33.4(t)	17	66.4(t)	21.3(q)
8	44.8(s)	124.3(s)	18	33.6(q)	33.3(q)
9	57.1(d)	137.3(s)	19	21.7(q)	21.8(q)
10	39.5(s)	37.6(s)	20	18.0(q)	19.8(q)

3.4公斤胶粘香茶菜干叶, 于Soxhlet抽提器中用乙醚抽提九次, 回收乙醚, 得372克深绿色抽出物。用40倍量甲醇溶解, 用活性炭脱色三次(每次30克)得澄清黄褐色溶液, 回收溶剂得264克黄褐色粘稠状物。用热甲醇溶解, 与适量硅胶拌和后装于硅胶柱顶进行层析分离, 以石油醚, 石油醚-乙醚梯度洗脱。于石油醚部分得0.15克三十三烷, 0.27克β-谷甾醇, 于1:1石油醚-乙醚部分得5.4克对映-贝壳杉烷-16β, 17-二醇(1), 4.7克胶粘香茶菜素(2)。

1.对映-贝壳杉烷-16β, 17-二醇-(1) 甲醇中得长针晶, mp 189—190°C, $[\alpha]_D^{25} -37.9^\circ$ (C=1.186, CHCl₃), 无紫外吸收。ν_{max}cm⁻¹: 3380 (OH)。¹H NMR (C₅D₅N) δ: 6.12 (1H, br.s, OH, D₂O交换消失), 5.16 (1H, br.s, OH, D₂O交换消失), 4.16和4.09 (各1H, ABd, J=12Hz, 17-H₂), 2.47 (1H, m, 13α-H), 0.98 (3H, s, 20-CH₃), 0.83和0.79 (各3H, s, 18-和19-CH₃)。 ¹³C NMR (C₅D₅N) δ值见表1。EI-MS (70eV) m/z: 306 (M⁺), 288 (M⁺-H₂O), 275 (M⁺-CH₂OH) (基峰), 257 (275-H₂O), 233, 217, 150, 137, 123。元素分析C₂₀H₃₄O₂·1/2H₂O, 计算值(%), C 76.19, H 11.18; 分析值(%), C 76.81, H 11.14。

2.(1)的单乙酸酯(3) 50毫克(1)加入4毫升1:1的醋酐-吡啶溶液, 室温搅拌下酰化过夜, 常法处理, 从丙酮中得46毫克针状结晶(3), mp 158—160°C,

$\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 3475 (OH), 1732 (OAc), $^1\text{H NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.89 (1H, OH, D_2O 交换消失), 4.70和4.49 (各1H, ABd, $J=12\text{Hz}$, 17- H_2), 2.74 (1H, m, 13 α -H), 2.02 (3H, s, OAc), 0.96 (3H, s, 20- CH_3), 0.83和0.73 (各3H, s, 18-和19- CH_3)。EI-MS (70ev) m/z : 348 (M^+), 330 ($\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$), 315 (330- CH_3), 275 ($\text{M}^+-\text{CH}_2\text{OAc}$), 270, 257, 255, 232, 192, 123。

3. 胶粘香茶菜素 (glutinosin) (2) 醋酸乙酯中得针晶, mp 88—89°C, $[\alpha]_D^{21}+59.6^\circ$ ($C=1.09$, CHCl_3)。 $\lambda_{\max}$ (MeOH): 206nm。 $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 3700—3050 (OH, 强), 1630 (>C=C< , 弱)。 $^1\text{H NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 6.06 (1H, br.s, OH, D_2O 交换消失), 5.08 (1H, br.s, OH, D_2O 交换消失), 4.25—3.90 (3H, m, $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$), 1.09 (3H, s, 17- CH_3), 1.00 (3H, s, 20- CH_3), 0.86和0.83 (各3H, s, 18-和19- CH_3)。 $^{13}\text{C NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ 值见表1。 EI-MS (70ev) m/z : 306 (M^+) 291 (M^+-CH_3), 273 (291- H_2O), 255 (273- H_2O), 245 ($\text{M}^+-\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$) (基峰), 203, 147, 121。元素分析 $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{O}_2$, 计算值(%), C 78.38, H 11.18; 分析值(%), C 78.42, H 11.13。

4. (2) 的二乙酸酯 (4) 42毫克(2)加入4毫升1:1醋酐-吡啶溶液, 室温下搅拌酰化过夜, 常法处理, 减压抽干得微黄色粘稠状物(4)41毫克。 $^1\text{H NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 5.49 (1H, dd, $J=3, 10\text{Hz}$, 15-H), 4.64 (1H, dd, $J=3, 13\text{Hz}$, 16-Ha), 4.27 (1H, dd, $J=10, 13\text{Hz}$, 16-Hb), 2.13和1.96 (各3H, s, 15-和16-OAc), 0.96 (6H, s, $2\times\text{CH}_3$), 0.83和0.81 (各3H, s, 18-和19- CH_3)。 EI-MS (20ev) m/z : 390 (M^+), 375 (M^+-CH_3), 344, 330 (M^+-AcOH), 315, 284, 270 ($\text{M}^+-2\times\text{AcOH}$), 255 (270- CH_3) (基峰), 243, 227。

5. (2) 的氧化产物 (5) 100毫克(2)溶于10毫升甲醇中, 加入溶于4毫升水的500毫克 NaIO_4 溶液, 室温下搅拌氧化24小时。反应液减压下浓缩至小体积, 加入稀盐酸以分解过量之 NaIO_4 , 用醋酸乙酯萃取, 水洗, 无水 Na_2SO_4 干燥, 回收溶剂得淡黄色稠状物98毫克。然后用制备TLC板分离(展开剂为乙醚)得到34毫克微黄色稠状物(5)。 $^1\text{H NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 10.61 (1H, s, $-\text{CHO}$), 0.97 (3H, s, 17- CH_3) 0.94 (3H, s, 20- CH_3), 0.82和0.80 (各3H, s, 18-和19- CH_3)。 EI-MS (20ev) m/z : 274 (M^+), 255, 245 (M^+-CHO) (基峰), 229。

6. β -谷甾醇 石油醚-乙醚中得无色针状结晶, mp 136—138°C。 $\nu_{\max}\text{cm}^{-1}$: 3430 (OH), 1665 (弱, >C=C<)。 $^1\text{H NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 6.20 (1H, br.s, OH, D_2O 交换消失), 5.42 (1H, br.d, $J=4\text{Hz}$, 6-H), 3.85 (1H, br.s, 3-H)。 EI-MS (70ev) m/z : 414 (M^+) (基峰), 396 ($\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$), 381 (396- CH_3), 351, 329, 273, 255。与标准 β -谷甾醇测混合熔点不下降。

7. 三十三烷 (tritriacontane) 石油醚中得白色蜡状晶, mp 70—72°C, $\nu_{\text{max}} \text{cm}^{-1}$: 2970—2840, 1475, 1465, 1380, 733。EI-MS (70eV) m/z : 465 ($M+1$)⁺, 450, 436, 422, 408, 380, 366, 351, 337, 323, 309, 295, 281, 267, 253, 239, 225, 211, 197, 183, 169, 155, 141, 127, 113, 99, 85, 71, 57, 43。与文献^[4]所载三十三烷标准红外光谱图相一致。

致谢 李锡文先生鉴定植物标本, 各项光谱数据由昆明植物所物理分析仪器组和日本大鹏药品工业(株)研究部的南庆典和梅野先生测定。

参 考 文 献

- 1 Kitajima J, Komori T, Kawasaki T. *Chem pharm Bull* 1982; 30:3912—3921
- 2 Kim J H, Han K D, Yamasaki K et al. *Phytochemistry* 1979; 18: 894—895
- 3 孙汉董, 钮芳娣, 林中文等. 狭基线纹香茶菜甲、乙素的结构(待发表)。
- 4 Sadtler: The sadtler standard infrared spectra, prism 10558

THE CHEMICAL STRUCTURE OF GLUTINOSIN

Sun Handong, Lin Zhongwen

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Shen Peiqiong

(Yunnan Institute of Tropical Botany, Academia Sinica, Xishuangbanna)

Abstract In the continuing search for biologically active principles of *Rabdosia* genus plants, we examined the ether extract of the leaves of *Rabdosia glutinosa* C. Y. Wu et H. W. Li collected in Lijiang of Yunnan, China. The extractive was treated with charcoal to give a syrupy residue, which was dissolved in small MeOH, then mixed with small quantities of silica gel and dried, and chromatographed on a silica gel column with petroleum ether, and petroleum ether-ether with increasing ether content as eluent. A new diterpenoid having an *ent*-isopimarane type skeleton, glutinosin (2), was obtained from the fraction eluted with petroleum ether-ether (1:1) together with tritriacontane and β -sitosterol, and *ent*-kauran-16 β , 17-diol (1) from the fractions eluted with petroleum ether and petroleum ether-ether (1:1), respectively.

The structure of glutinosin (2) [$C_{20}H_{34}O_2$, mp 88—89°C, $[\alpha]_D^{21} + 59.6^\circ$] has been elucidated as *ent* isopimarane-8, 9-en-15 β , 16-diol from spectroscopic and chemical evidences. (2) appear to be the first *ent*-isopimarane type diterpenoid isolated from *Rabdosia* plants. The isolation and identification of the *ent*-isopimarenoid possessed a definite scientific significance for elucidating the biogenesis of a multitude of *ent*-kaurenoids from *Rabdosia* plants.

Key words *Rabdosia glutinosa*; *ent*-isopimarane type diterpenoid; *ent*-kaurane type diterpenoid; Glutinosin; 1H NMR; ^{13}C NMR