

新香茶菜素的结构

孙汉董* 林中文 王德祖 龚运淮

(中国科学院昆明植物研究所)

赵清治 晁金华 王汉清

(河南医学院化学教研室, 郑州)

从河南大别山地区产显脉叶香茶菜 [*Rabdosia nervosa* (Hemsl.) C. Y. Wu et H. W. Li] 叶的乙醚提取物中分离到三个二萜化合物, 其中 *odonacin* 和显脉香茶菜素 (*nervosin*) 已报道^[1], 本文报道另一个新化合物, 命名为新香茶菜素 (*neorabdosin*, **1**) 的结构研究。

1 为无色针状结晶, 有微弱芳香气味, 熔点 $230\sim 232^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} -175.5^{\circ}$ (c 0.86, 吡啶)。经元素分析和质谱测定, 其分子式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_7$, $M_r = 430.48$, IR: 1735, 1220 (乙酰基), 1720 (六员环酮) 和 $1650(\text{C}=\text{CH}_2)\text{cm}^{-1}$ 。 **1** 的 ^{13}C NMR 显示两个 CH_3 , 五个 CH_2 , 六个 CH , 三个四取代碳, 两个羰基碳, 两个烯碳和两个 Ac ; 以及 δ 108.2 (t, 17-C) 和 δ 151.3 (s, 16-C) 的信号表明 **1** 有环外亚甲基 ($\text{C}=\text{CH}_2$) 存在, δ 62.1 (t, 20-C) 表明还有一个被氧化的甲基碳。另外, 从 **1** 的 ^1H NMR 谱中也观察到环外亚甲基 δ 5.20 和 δ 5.00 (各 1H, d, $J=2\text{Hz}$, 17- H_2) 以及一个被氧化了的甲基 δ 4.96 (1H, d, $J=10\text{Hz}$, 20- H_a) 和 δ 4.21 (1H, dd, $J=2, 10\text{Hz}$, 20- H_b) 的信号。通过去偶 (^1H NMR) 实验, 证实 δ 5.20 和 δ 5.00 (17- H_2) 与 δ 6.47 (t, $J=2\text{Hz}$, 15 α -H) 有远程偶合关系。当照射 δ 6.47 时, δ 5.20 和 δ 5.00 的二重峰均收缩成尖锐的单峰; 分别照射 δ 5.20 和 δ 5.00 时, δ 6.47 的三重峰均变成两重峰 ($J=2\text{Hz}$)。 **1** 用 10% Pd-C 催化氢化得到二氢化物 **2**, 其 ^1H NMR 显示上述 **1** 的环外亚甲基信号消失, 而在 δ 0.83 (3H, d, $J=7\text{Hz}$) 处呈现了 16 β - CH_3 的信号, 15 α -H 的信号则由 δ 6.47 高场位移至 δ 6.17 (d, $J=11\text{Hz}$), 这清楚表明 **1** 具有在 15- β 位有一个乙酰氧基的对映-16-贝壳杉烯 (ent-16-kaurene) 的骨架。15 β -OAc 的存在由 ^{13}C NMR 光谱中 δ 74.0 (15-C) 的信号得到支持。因此, **1** 的部分结构 D 环与 *odonacin* (**3**) 相同。但由 **1** 的 9 β -H (br. d, $J=7.6\text{Hz}$) 的偶合情况表明, 它除了与 11 β -H 偶合外还与 14 β -H 有着 W 型的偶合, 从而揭示 **1** 的 C 环为椅式构型, 而 **3** 的 C 环是为船式构型。这也提示 **1** 的 B 环不具有 7-C 与 20-C 的半缩醛环。因为这一结构要求 B, C 环均为船式构型, 符合 **1** 的 ^{13}C NMR 数据中没有通常在 δ 95~100 (s) ppm 之间的半缩醛碳 (7-C) 的事实。另外, 经去偶实验证实了 20- H_b (δ 4.21) 和 20- H_a (δ 4.96) 为 AB 偶合关系外, 还与 5 β -H [δ 2.17 (dd, $J=2, 12\text{Hz}$)] 有 W 型远程偶合; 5 β -H (δ 2.17) 还与 6 α -H [δ 5.91 (d, $J=12\text{Hz}$)] 相偶合; 以及 3 β -H [δ 3.75 (t, $J=2.5\text{Hz}$)] 与 2- H_2 [δ 2.82 (2H, d, $J=2.5\text{Hz}$)] 相偶合。即当照射 δ 2.17 (5 β -H) 时, δ 4.21 (20- H_b) 变成两重峰 ($J=10\text{Hz}$), δ 5.96 (6 α -H) 收缩成尖锐的单峰; 另一方面, 照射 δ 4.21 时, 除 δ 4.96 (20- H_a) 收缩成尖锐的单峰外, δ 2.17 也变成了两重峰 ($J=12\text{Hz}$)。还有, 照射 δ 3.75 (3 β -H) 时, δ 2.82 (2- H_2) 收缩成尖锐的单峰; 照射 δ 2.82 时, δ 3.75 收缩成尖锐的单峰。根据上述事实, 并仔细比较 **1** 与 **3** 的 ^{13}C NMR 数据, 表明 **1** 在 3-C 与 20-C 之间有一个醚键, 另一个乙酰氧基位于 6-C 的 β 位, 两个饱和酮基分别

1984 年 3 月 15 日收到。

* 通讯联系人。

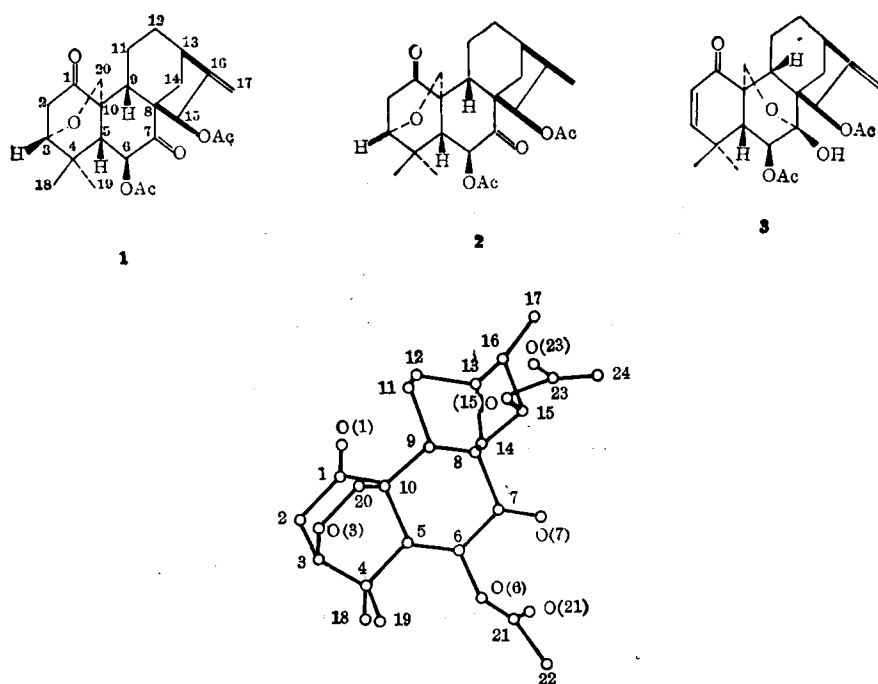


图1 1的X射线衍射分析平面投影图

位于1-C和7-C,因此新香茶菜素可能具有1式的结构.

1的结构最后经X射线衍射分析得到了确证(图1). 1为单斜晶系,空间群 $P2_1$,晶胞参数 $a=11.437(3)\text{\AA}$, $b=14.637(4)\text{\AA}$, $c=6.770(2)\text{\AA}$, $\beta=95.74^\circ$,晶胞内分子数 $Z=2$. 其结构用直接法解析,偏差因子 $R=0.048$. 部分键长: C(3)—O(3)1.446 \AA , C(20)—O(3)1.394 \AA , C(10)—C(20)1.562 \AA ; C(3)—O(3)—C(20)的键角为 113.3° .

1是从香茶菜属(*Rabdosia*)植物中分离到的第一个具有3-C与20-C间醚键的对映-贝壳杉型二萜化合物.

实 验

m. p. 用Kofler显微测熔仪测定,未经校正. IR用岛津IR-450型仪测定,溴化钾压片. ^1H 和 ^{13}C NMR用Bruker WH-90型仪测定,以 $\text{C}_6\text{D}_6\text{N}$ 为溶剂, TMS内标. ^{13}C NMR各信号的排布基于质子噪声去偶,偏共振去偶和有关类似物的比较而加以确定. MS用Finnigan-4510型仪测定, CI-MS用气体为 CH_4 . X射线衍射分析用PW1100四圆衍射仪收集数据,应用MULTAN-80, SHEIX-76程序,在IBM 370机上计算,辐射 $\text{CuK}\alpha=1.5418\text{\AA}$. TLC用硅胶G为青岛海洋化工厂产品,展开剂为7:3氯仿-丙酮,碘蒸汽显色或喷约50% H_2SO_4 后烘烤显色.

新香茶菜素1 甲醇重结晶后得无色针晶, $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{O}_7$ (计算值: C, 66.96; H, 7.02. 实测值: C, 66.63, H, 6.97). m/z (CI, 70eV): 431($M+1$) $^+$, 389[($M+1$) $^+$ — CH_2CO], 371[($M+1$) $^+$ — AcOH](基峰), 357, 343[($M+1$) $^+$ — $\text{AcOH}-\text{CO}$], 329[($M+1$) $^+$ — $\text{AcOH}-\text{CH}_2\text{CO}$], 311[($M+1$) $^+$ — $2\times\text{AcOH}$], 287, 269. δ_{C} : 202.8(1-C), 42.0(2-C), 77.1(3-C), 37.6(4-C), 47.6(5-C), 74.5(6-C), 207.9(7-C), 56.9(8-C), 40.0(9-C), 51.4(10-C), 20.6(11-C),

32.8(12-C), 34.8(13-C), 35.0(14-C), 74.0(15-C), 151.3(16-C), 108.2(17-C), 28.9(18-C), 22.9(19-C), 62.1(20-C).

二氢化物 **2** 100 mg **1** 溶于 8 mL 甲醇中, 加入 5 mg 10% Pd-C 催化剂, 室温搅拌下氢化 6h, 常法处理得 97 mg 无色针晶 **2**, m.p. 182~184°C. ν_{\max} : 1738, 1225(乙酰基), 1722(六员环酮) cm^{-1} . δ_{H} : 6.17(1H, d, $J=11\text{Hz}$, 15 α -H), 5.90(1H, d, $J=12\text{Hz}$, 6 β -H), 4.95(1H, d, $J=10\text{Hz}$, 20-H_a), 4.18(1H, dd, $J=2, 10\text{Hz}$, 20-H_b), 3.74(1H, t, $J=3\text{Hz}$, 3 β -H), 3.16(1H, br.d, $J=7.6\text{Hz}$, 9 β -H), 2.82(2H, d, $J=3\text{Hz}$, 2-H₂), 2.23, 1.98 (各 3H, s, 2 \times OAc), 1.36(3H, s, 18-CH₃), 1.02(3H, s, 19-CH₃), 0.83(3H, d, $J=7\text{Hz}$, 16 β -CH₃). m/z (CI, 70eV): 433($M+1$)⁺(基峰), 391[($M+1$)⁺-CH₂CO], 373[($M+1$)⁺-AcOH], 358(373-CH₃), 355, 345[($M+1$)⁺-AcOH-CO], 331[($M+1$)⁺-AcOH-CH₂CO], 315, 313[($M+1$)⁺-2 \times AcOH], 285, 271.

本植物标本由中国科学院昆明植物研究所李锡文先生鉴定, X 射线衍射分析由中国科学院北京物理研究所协助测定, 谨致谢意.

参 考 文 献

[1] 晁金华, 赵清治, 王汉清, 孙汉董, 云南植物研究, 1983, 5, 311.

THE STRUCTURE OF NEORABDOSIN

SUN HAN-DONG* LIN ZHONG-WEN WAN DE-ZU GONG YUN-HUAI

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

ZHAO QING-ZHI CHA JIN-HUA WAN HAN-QING

(Department of Chemistry, Henan Medical College, Zhengzhou)

ABSTRACT

From the leaves of *Rabdosia nervosa* (Hemsl.) C. Y. Wu et H. W. Li (Labiateae), a new diterpenoid, neorabdosin (**1**) was isolated and its structure was established by spectroscopic and X-ray analyses. It is the first instance of an ent-kaurene type diterpenoid possessing an ether linkage between 3-C and 20-C.