

香茶菜属植物二萜化合物

Diterpenoids from Isodon Species

孙汉董 许云龙 姜 北 著

科学出版社

香茶菜属植物二萜化合物

Diterpenoids from *Isodon* Species

孙汉董 许云龙 姜 北 著

参加本书的人员还有：

王先荣 王兆全 林中文 赵勤实 韩全斌

科学出版社

2001

内 容 简 介

本书主要讨论香茶菜属植物中的二萜类化合物。全书分为两篇，上篇对唇形科香茶菜属植物中丰富的二萜类化合物，尤其是对映-贝壳杉烷型二萜化合物的提取分离、结构特点和鉴定及其谱学分析、生物活性和应用前景等进行了总结；下篇收集了国内外迄至 2000 年所报道的香茶菜二萜类化合物的来源、结构、理化常数和波谱数据。本书内容翔实，叙述简明扼要，不但对从事萜类研究的科研人员具有极大的参考价值，而且还可作为药物化学和天然产物化学等方面的科技人员的参考书或工具书。

本书可供从事药学、生物化学、植物化学、食品化学等方面的科研人员及大专院校有关专业的师生参考。

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂印刷

*

2001 年 10 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2001 年 10 月第一次印刷 印张: 25

印数: 1—2 000 字数: 486 000

ISBN 7-03-009802-1/Q·1102

定价: 55.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换〈科印〉)

序 一

在药物研究方面，中草药的研究具有广阔的驰骋空间，是备受重视的。中草药是有效化合物的重要源泉，尤其是它能为进一步寻找新结构类型的药物提供弥足珍贵的线索。

香茶菜属植物就是一个比较典型的例子。该属植物富含二萜，尤其是对映-贝壳杉烷型的二萜（*ent-kauranoids*），由于一些有效的抗菌消炎以及抗癌的成分的发现，已成为药物化学研究热点之一。迄今为止，在对将近 80 种香茶菜属植物的研究中，已经分离了近 500 多个二萜。对于这些二萜化合物的分离提纯，以及它们的谱学分析，生理活性的考察等，已由孙汉董教授进行总结，作为一本新书的第一部分。第二部分则主要是罗列了这些二萜化合物的理化常数及波谱数据。这个总结是及时的，对该项研究将产生很大的推动作用。

作为一位有造诣、有水平的药用植物化学家，孙教授在香茶菜属植物的研究方面，也是成就卓著的。在他的领导下，他的研究组总共鉴定了大约 300 个新结构，约占总数的五分之三。

这一专著（《香茶菜属植物二萜化合物》）内容翔实，取材精当，为药物化学和天然产物化学方面的科技工作者以及有关专业的大学生、研究生们提供了一本不可多得的参考书。因此不揣冒昧，特为本书作一短序，向这些读者们进行推荐。



中国医学科学院药物研究所

2001 年 7 月 12 日

序 二

香茶菜属植物的应用记载始见于明代朱橚所著《救荒本草》。朱橚为朱元璋第五子。该书初刻于明永乐四年（公元 1406 年）。朱橚曾收集植物在自己园里栽植，亲自观察，又命画工依实物绘图，附以说明，指出产地、形态、性味和食法。该书虽未明确指出药用功能主治，实为药食同源植物。其形态描述甚详，以毛叶香茶菜为例，他指出“生田野中，茎方，容面四棱；叶似薄荷，微大，播茎；梢头出穗，开粉紫花；结蒴如荞麦蒴而微小，叶味苦”。朱橚对该植物的描述，至少在属一级分类上与今天植物分类学家有若干近似之处。香茶菜属植物在我国民间使用更为广泛，从吴征镒主编的《新华本草纲要》一书中收录的 24 种药用香茶菜属植物来看，都有药用功效的记载。这 24 种植物的中文俗名，达数百余个，不少都是以功效命名。如“熊胆草”、“蛇总管”、“痢药”、“伤寒头”、“虫药”等。基于上述，该属若干植物在我国是药用历史悠久并使用广泛的一类植物。日本的药用记载始于明治年代，晚于我国。顺便指出，从该属植物的分布看，在植物区系研究上亦有意义，它们的近代分布是从热带非洲到热带亚洲，而近代分布中分化中心为中国西南部，这种分布格局似有进一步研究价值。这类对映-贝壳杉烷二萜在裸子植物和被子植物中都有分布，在分类和系统进化上似有意义，也可以探讨。本书的上篇为香茶菜属植物二萜类化合物的分离提取、结构鉴定、各类二萜的结构特点、各种鉴定结构的近代技术尤其是二维核磁技术的应用，以及一些二萜的生理活性和应用前景。下篇则收录香茶菜二萜的来源、结构、物理常数和波谱数据。我想本书不仅对有志研究二萜的同仁有参考价值，对从事其他植物化学研究者亦有参考价值。

我想特别指出的是本书作者孙汉董研究员在香茶菜属二萜研究方面的贡献：迄今为止，共对 48 种该属植物进行了研究，分离鉴定出 400 多个化合物，其中新化合物 300 多个，并发现了 8 个新的结构类型，其研究成果占到全世界在该领域的研究工作的 60%以上。由本书及以上介绍可以看出香茶菜属二萜的研究，早期是日本藤田荣一等学者的贡献，而近十五年来则是以孙汉董研究员为主的中国学者的贡献，因而可以说近代香茶菜属二萜研究已转以中国学者为中心。据我所知，香茶菜属二萜在国际上仅有藤

田荣一十多年前的一篇综述，像本书这样综合自己 and 前人工作为主全面系统介绍香茶菜属二萜的专著，为国内外未见。

香茶菜属二萜对药物研究开发亦有意义。孙汉董对冬凌草的化学研究和河南张覃沐的抗肿瘤研究，使河南林县这一食道癌多发地区的治疗食道癌药物在我国那个特定的历史年代（1975~1976）得以发现并曾收入《中国药典》一部，并进而引起我国多个地区学者参与香茶菜属二萜研究。孙汉董研究员开我国此域之先河，有其功绩。孙汉董 1975 年与河南学者合作后，我有幸和孙汉董、林中文二先生参与 1976 年 9 月底至 10 月初的河南冬凌草产地调查，当孙、林二先生在那样困难的环境下，在当地重复昆明试验，分离得到抗癌活性成分冬凌草甲素（oridonin）结晶的时刻，正是举国欢庆我们伟大祖国母亲身上摘除四个毒瘤的时刻，这或许是一种巧合，但是一个令人高兴的巧合。在那十年中我国科学家无法也不允看外国很多杂志，虽然发现 oridonin 的抗癌活性比藤田荣一晚一年多（见上篇：文献 69），实际上可以说是各自独立发现的。此点在学术发现上无甚意义，我提及此点历史，是老一代学者能够承认而令今天青年人无法理解的那段历史。

以本书研究对象为例，我对目前中药学界甚至中医学界的一些争议提出我个人看法：传统中药、民间药和民族药并无严格的界限，传统中药的历史就是一部不断从外国天然药（如西红花、血竭、番泻叶、芦荟）和民间药、民族药（如断血流、冬凌草、青叶胆等）吸取精华的历史，当然是根据药物功效吸取的。那种非历代本草记载的药不用、洋中药（银杏叶非传统中药，不能叫洋中药，白果是中药）不能用的争议似无道理。对地道药材也应根据具体品种而定，有些品种则因产地不同而在化学成分上有较大变异，如某些香茶菜，而有的品种则不随产地变化，如银杏叶等。因此离开具体品种争论地道药好坏，意义不大。中药性味，在科学不发达的古代是可以的，在今天仅有相对意义。香茶菜中 isodonol 和 trichodonin，前者很苦，而后者不苦，两者在化学结构上的区别仅是 11β -羟基和 11α -羟基的不同（见本书 105 页）。以上只简单谈了一些个人看法，以供讨论。

周俊

中国科学院昆明植物研究所

2001 年 8 月 7 日

著 者 的 话

富含对映-贝壳杉烷类二萜化合物（*ent-kauranoids*）的唇形科（*Labiatae*）香茶菜属（*Isodon*）植物，为多年生草本或灌木、半灌木，产非洲南部至热带非洲（少数种），热带和亚热带亚洲，北达日本、俄罗斯远东地区，少数种产马来西亚延至大洋洲及太平洋岛屿，但以我国西南诸省区（云、贵、川、藏）为近代分布中心，资源十分丰富，在民间作为抗菌、消炎和抗肿瘤药物广泛使用。自 20 世纪 60 年代日本学者阐明了日产延命草（*Isodon japonica* 和 *I. trichocarpa*）的主要活性成分延命素（*enmein*）的化学结构之后，近 50 年来，该属植物的化学成分及其生物活性的研究在国内外得到了迅猛发展，对映-贝壳杉烷类二萜化合物已成为二萜类化合物领域中的一个重要分支和研究热点。1984 年日本藤田荣一先生等的综述《香茶菜属植物二萜化合物》（*Diterpenoids of Rabdosia Species*）的发表，进一步推动了该属植物的化学与生物活性成分的研究。

著者自 1975 年与河南省冬凌草协作组合作研究民间传统抗癌药物冬凌草（*I. rubescens*）的活性成分之后，20 多年来，对国产、尤其是云南产香茶菜属植物的化学成分及其生物活性进行了系统的研究。迄今为止，国内外共研究了近 80 种香茶菜属植物，分离了近 500 个二萜化合物，而著者研究组对其中的 48 种进行了研究，共分离鉴定了 400 多个化合物，包括新化合物约 300 个，即该领域五分之三的新二萜化合物是由本研究组发现的。在开发应用上，除了共同合作研究的冬凌草已作为抗菌、消炎和抗肿瘤药物上市外，以云南产毛萼香茶菜（*I. eriocalyx*）开发研制的抗菌消炎药“咽康舒”也已上市。另外，国内各兄弟单位对溪黄草（*I. serra*）等多种香茶菜属植物在药物的开发应用上也取得了成功。目前，国外亦不断有研究报道，而国内已有十余家研究单位或大专院校对该属植物进行着基础和开发应用研究。

为了进一步推动该领域二萜化合物的研究，推动该属植物资源的开发利用，本书对该属植物化学的研究历史、二萜化合物的提取分离方法、结

构特征和结构研究方法，包括立体化学、一些重要的相互转化反应、各种谱学特别是核磁共振谱在结构解析中的应用，以及生物活性等方面作了简明扼要的叙述；本书的第二部分将迄今（2000 年）所研究过的该属植物名录及所分离鉴定的二萜化合物的物理常数和波谱数据作了详尽的收编，并编排了化合物名称、分子式、相对分子质量、结构类型（代码）等多种索引，以便查阅。

承蒙中国科学院院士、中国医学科学院药物研究所梁晓天先生作序；本书一直得到中国科学院院士、原昆明植物研究所所长周俊研究员的鼓励与支持，并书写序言；本书的撰写得到我的导师、前日本京都大学教授藤多哲朗先生的指导，日本德岛大学武田美雄教授和昆明植物研究所所长郝小江研究员的支持和帮助；历届从事该属植物研究的张宏杰、黄浩、沈晓羽、李春葆、陈一平、张风雷、张荣平、王佳、侯爱君、陈绍农、王艳红等博士、硕士研究生以及王宗玉、钮芳娣、马云保等同志为本书作出了贡献；出版过程中还得到了中国科学院昆明植物研究所和昆明植物研究所植物化学开放研究实验室的大力支持，在此一并致谢。

在本书的撰写过程中，由于水平所限，不当之处在所难免，恳请读者给予批评指正。

孙汉董

2001 年 7 月 1 日

目 录

序一

序二

著者的话

上篇 香茶菜属植物二萜成分、生理活性和应用

概论	2
第一章 香茶菜属植物二萜化合物的结构分类	4
第一节 对映-贝壳杉烷型二萜化合物	5
(一) C-20 位未被氧化的对映-贝壳杉烷类	5
(二) C-20 位被氧化的对映-贝壳杉烷类	6
1. 7, 20-环氧类型	6
2. 3, 20-环氧类型	6
3. 11, 20-环氧类型	6
4. 19, 20-环氧类型	6
5. 7, 20:14, 20-二环氧类型	6
6. 7, 20:19, 20-二环氧类型	6
7. 3, 20:7, 20-二环氧类型	6
8. C-20 位被氧化但未成氧环的类型	7
第二节 对映-6, 7-断裂-贝壳杉烷型二萜化合物	7
(一) 延命素型	8
1. C-6 和 C-20 之间形成半缩醛环的化合物	8
2. C-6, 11 和 C-20 之间形成缩醛环的化合物	8
3. C-6, 19 和 C-20 之间形成缩醛环的化合物	8
4. C-6 和 C-11 之间形成内酯环的化合物	8
(二) 螺环-内酯型	8
1. C-6 位具有伯羟基、醛基或羧基的化合物	8
2. C-6, 19 之间形成半缩醛环或内酯环的化合物	10
3. C-6, 20 之间形成半缩醛环的化合物	10
4. C-1, 6, 19 之间形成缩醛环的化合物	10
第三节 对映-8, 9-断裂-贝壳杉烷型二萜化合物	10
第四节 对映-赤霉素烷型二萜化合物	11
第五节 对映-7, 20-环-贝壳杉烷型二萜化合物	11
第六节 三环类二萜化合物	12
(一) 异海松烷型二萜化合物	12
(二) 对映-异海松烷型二萜化合物	12

(三) 对映-海松烷型二萜化合物·····	12
(四) 松香烷型二萜化合物·····	12
(五) 对映-松香烷型二萜化合物·····	12
(六) 半日花烷型二萜化合物·····	12
第二章 对映-贝壳杉烷类化合物的由来和系统命名·····	14
第一节 贝壳杉烷和对映-贝壳杉烷类二萜化合物的由来·····	14
第二节 对映-贝壳杉烷类二萜化合物的系统命名·····	15
第三章 香茶菜属植物二萜化合物的生源、提取与分离方法·····	18
第一节 香茶菜属植物二萜化合物的生源·····	18
第二节 提取与分离方法·····	19
(一) 水提、活性炭吸附法·····	19
(二) 乙醚室温浸提、溶剂分配法·····	20
(三) 甲醇或乙醇抽提、溶剂分配法·····	20
(四) 70%丙酮抽提、溶剂分配法·····	20
(五) 上述方法的评述·····	21
1. 水提活性炭吸附法·····	21
2. 乙醚室温浸提法·····	21
3. 甲醇或乙醇室温浸泡或回流提取法·····	21
4. 70%丙酮室温提取法·····	21
第四章 对映-贝壳杉烷二萜化合物的一般谱学特征·····	22
(一) 紫外光谱·····	22
(二) 红外光谱·····	22
(三) 质谱·····	22
(四) 旋光光谱和圆二色谱·····	25
第五章 对映-贝壳杉烷类二萜化合物的核磁共振氢谱和碳谱·····	26
第一节 核磁共振氢谱 (^1H NMR) ·····	26
(一) 对映-贝壳杉烷类二萜化合物·····	26
1. C-20 位未被氧化的对映-贝壳杉烷类二萜化合物·····	26
(1) $5\beta\text{-H}$ ·····	27
(2) $9\beta\text{-H}$ ·····	27
(3) $13\alpha\text{-H}$ ·····	28
(4) A 环·····	28
(5) B 环·····	29
(6) C 环·····	30
(7) D 环·····	31
2. C-20 位被氧化的对映-贝壳杉烷类二萜化合物·····	31
(1) $5\beta\text{-H}$ ·····	31
(2) $9\beta\text{-H}$ ·····	32
(3) $13\alpha\text{-H}$ ·····	32

(4) A 环	32
(5) B 环	32
(6) C 环	33
(二) 对映-6, 7-断裂-贝壳杉烷型化合物	33
1. 延命素型	34
2. 6, 7-断裂-螺环-内酯-对映-贝壳杉烷类化合物	34
3. 延命素型化合物的差向异构现象	37
(三) 对映-8, 9-断裂-贝壳杉烷类化合物	39
第二节 核磁共振碳谱 (^{13}C NMR)	39
(一) C-20 位未被氧化的对映-贝壳杉烷类化合物	40
1. γ -立体压缩效应	40
2. 7β -OH 和 15-酮的分子内氢键结合	42
3. δ -顺式轴向效应	42
4. 3β -取代基和 C-18 甲基之间的空间效应	42
(二) 7, 20-环氧-对映-贝壳杉烷型化合物	42
1. γ -立体压缩效应	42
2. δ -顺式轴向效应	43
3. 旗杆效应	43
(三) 6, 7-断裂-对映-贝壳杉烷型化合物	44
1. 延命素型	44
2. 螺环-内酯型	44
第六章 核磁共振谱 (2D-NMR) 和结构研究实例	46
第一节 一些二维共振谱的性能与应用	46
第二节 一些二维核磁共振技术简介	47
(一) 同核化学位移相关谱	48
1. 氢-氢相关谱	48
2. 远程氢-氢相关谱	48
3. 双量子滤波二维谱	48
4. 同核哈特曼谱	48
5. 全相关谱	48
6. 低丰度核双量子跃迁实验	49
(二) 异核化学位移相关谱	49
1. 直接键合的 ^{13}C - ^1H 碳氢相关谱	49
2. 远程碳-氢相关谱	49
(1) 异核远程耦合相关谱	50
(2) 异核多键相关谱	50
(3) 选择性非敏核极化转移增益法	50
(三) 核欧沃豪斯效应	50
1. 二维核欧沃豪斯效应	50

2. 旋转坐标系欧沃豪斯增益谱·····	51
第三节 结构研究实例·····	51
(一) 大锥香茶菜甲素 (megathyrin A) ·····	51
(二) 苣荬香茶菜甲素 (gesneroidin A) ·····	58
(三) 弯锥香茶菜甲素 (loxothylin A) ·····	61
(四) 毛萼晶-M (maoecrystal M) ·····	66
(五) Rabdoepigibberellolide 核磁共振波谱信号的指定·····	72
(六) 一个新奇的二萜化合物 (Diterp-Complex-RA) 的绝对构型和 NMR 数据·····	76
第七章 香茶菜属植物中二萜化合物的相互转化及其化学反应·····	83
第一节 结构鉴定中常用的化学反应·····	83
(一) 氢化或还原反应·····	83
(二) 氧化反应·····	84
(三) 酰化反应·····	85
(四) garryfoline-cuauchichine 重排反应·····	86
(五) 丙酮化作用·····	87
第二节 化学转化反应·····	87
(一) 分子内交叉康尼查罗反应·····	87
(二) 含有 7, 20-环氧环的对映-贝壳杉烷类二萜化合物的转化反应·····	88
(三) 含有半缩醛环的对映-贝壳杉烷类化合物的相互转化·····	90
(四) 7, 20-碳碳键合的对映-贝壳杉烷类化合物的转化反应·····	91
(五) 对映-贝壳杉烷类化合物的转化反应·····	92
第八章 香茶菜属植物的生理活性及其应用前景·····	93
第一节 抗菌活性·····	93
第二节 细胞毒和抗肿瘤活性·····	95
第三节 昆虫生长抑制剂活性和抑制线粒体氧化磷酸化作用·····	104
第四节 对血流动力学的影响·····	105
第五节 苦味·····	105
参考文献·····	107

下篇 香茶菜属植物二萜类成分的植物来源、物理常数和波谱数据

第一章 香茶菜属植物二萜类成分的植物来源·····	111
第一节 已研究过的香茶菜属植物及其分离得到的二萜化合物·····	111
第二节 化合物结构骨架类型及其说明·····	127
第二章 各化合物的物理常数和波谱数据·····	130
参考文献·····	356
附录 1 香茶菜属植物二萜类化合物名称索引·····	365
附录 2 香茶菜属植物二萜类化合物的相对分子质量、分子式索引·····	377

上 篇

香茶菜属植物二萜成分、
生理活性和应用

概 论

香茶菜属 (*Isodon*) 植物隶属唇形科 (Labiales = Lamiaceae) 罗勒亚科 (Ocimoideae), 为多年生草本或灌木、半灌木, 根茎常肥大木质, 疙瘩状。该属约有植物 150 余种, 产非洲南部至热带非洲 (少数种), 热带和亚热带亚洲, 北达日本、俄罗斯远东地区, 少数种产马来西亚延至大洋洲及太平洋岛屿。该属植物在我国有 90 种、21 个变种, 遍布全国各地, 但以西南诸省种类最多, 其中云南分布有 48 种及 21 个变种^[1,2]。

香茶菜属植物先后用过四个属名: *Plectranthus*, *Amethystanthus*, *Rabdosia* 和 *Isodon*。根据植物命名优先权的选择, 日本植物学家原宽 (Hara) 先生于 1985 年将香茶菜属的属名正式改为 *Isodon*。

1988 年我国植物学家李锡文 (H. W. Li) 教授在美国哈佛大学对世界范围内的香茶菜属植物进行了集中调研和考证, 亦同意用 *Isodon* 属名, 他同时作了许多归并与组合^[3], 我们从该属植物的主要次生代谢产物——对映-贝壳杉烷型二萜化合物 (*ent-kauranoids*) 的类型和含量来比较, 发现其中的一些归并尚待探讨。鉴于目前已有 75 个种 (包括变种、变型) 的香茶菜属植物的化学研究相继发表于各种杂志上, 为避免造成混乱, 我们在本书中暂未采用李锡文教授的最新归并与组合, 仍采用原来的 150 种的种名, 但其属名遵照分类学家原宽和李锡文先生的意见, 采用 *Isodon*。

香茶菜属植物是我国民间广泛使用的草药, 供药用的约有 30 余种。如河南省的冬凌草 (*I. rubescens*) 曾被收入《中国药典》, 在云南用牛尾草 (*I. ternifolia*)、线纹香茶菜 (*I. lophanthoides*) 和大锥香茶菜 (*I. megathyrsa*) 的茎叶治疗肠炎、黄疸型肝炎、咽喉炎, 外敷治红肿疮毒; 用不育红 (*I. yunnanensis*)、黄花香茶菜 (*I. sculponeata*) 和毛萼香茶菜 (*I. eriocalyx*) 等的茎叶治疗肠炎、痢疾和咽喉炎^[1,2]。特别是主产于河南省的冬凌草和毛叶香茶菜 (*I. japonica*) 具有明显的抗癌活性, 已作为市售抗菌、消炎、抗癌药物在临床上广泛应用^[4]; 广东用溪黄草 (*I. serra*) 制成的溪黄草茶等制剂作为保肝、肝炎和肝癌的保健治疗药已有商品出售, 也是消炎利胆片的主要成分; 云南以毛萼香茶菜制成的“咽康舒”口服片和含片作为抗菌消炎新药也已上市; 安徽一带用王枣子 (*I. amethystoides*) 治疗肺脓疡, 疗效显著。

在日本,自古以来用毛叶香茶菜和毛果香茶菜的叶子作为治疗肠胃功能紊乱的一般家用药物^[5],日本称之为“延命草”(enmei-so),其意为“延长人类生命有效的草药”。现在仍为市售苦味健胃药。

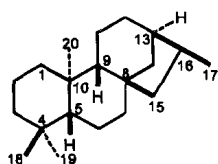
对具有药效的香茶菜属植物的化学成分研究,始于日本学者八木等^[6]于1910年从延命草中分离得到结晶苦味质 plectranthin,分子式定为 $C_{25}H_{34}O_8$ 。相隔约40年后,1954年报道了其提取物的抗菌活性^[7];1958年,日本的三个研究组,即金沢大学的池田、金友^[8],大阪市立大学的纳谷^[9],京都大学的高桥、藤多、小山^[10]分别独立地相继从延命草中分离了主要苦味成分延命素。由池田、金友命名为 enmein (延命素)。其化学结构由久保田、冈本、上尾等三个研究组共同研究^[11,12],饭高、夏目进行了X射线衍射分析^[13],最后于1964年确定了延命素为一具有6,7-断裂-贝壳杉烷(6,7-*seco*-kaurane)骨架的二萜化合物。后来,其绝对构型经藤田、冈本等^[14,15]从化学上加以了证明。

自 enmein 的结构于1958~1966年间得到阐明后,从延命草和其他香茶菜属植物中分离得到的一系列二萜苦味成分的结构随即迅速地得到了确定。由于这些苦味二萜化合物对革兰氏阳性菌呈现高度选择的抗菌活性^[16]和抗肿瘤活性^[17],在开发应用上具有广阔前景。由于现代分离和鉴定技术的快速发展和广泛应用,近30年来,香茶菜属植物的化学成分研究工作十分活跃,使得这些化合物的生理活性及其应用正在得到愈来愈深入的研究。

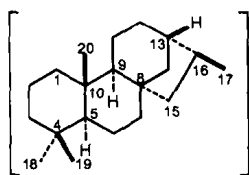
为了更好地开发利用香茶菜属植物资源和促进对映-贝壳杉烷类等天然二萜化合物化学的发展,著者对该属植物的化学和生理活性成分等方面作一详细的介绍。

第一章 香茶菜属植物二萜化合物的结构分类

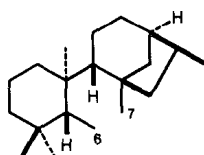
自 *enmein* 的结构确定后, 中日两国学者对延命草的其他微量二萜成分和香茶菜属其他种的二萜化合物进行了广泛而深入的研究。迄今为止 (2000 年) 已从日本产的 12 种香茶菜属植物中分离鉴定了 125 个二萜化合物; 从中国产的 63 种香茶菜属植物中分离鉴定了 321 个二萜化合物 (详见下篇), 一共分离鉴定了 446 个二萜化合物。根据迄今从香茶菜属植物中已阐明结构的化合物, 除了富含各种类型的对映-贝壳杉烷类二萜化合物 (*ent-kauranoids*) 外, 还含有对映-赤霉素烷 (*ent-gibberellane*)、异海松烷 (*isopimarane*)、对映-异海松烷 (*ent-isopimarane*)、对映-海松烷 (*ent-pimarane*)、松香烷 (*abietane*)、对映-松香烷 (*ent-abietane*) 和半日花烷 (*labdane*) 等四环、三环、二环类二萜化合物。另外还含有单萜、倍半萜、三萜等萜类化合物和酚性成分 (黄酮、木脂素、多元酚类化合物) 等。



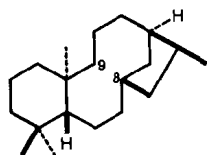
ent-kaurane



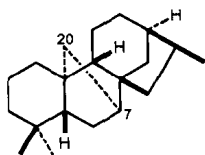
kaurane



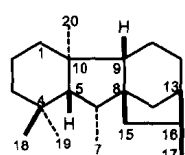
6,7-seco-*ent-kaurane*



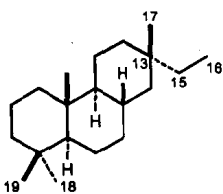
8,9-seco-*ent-kaurane*



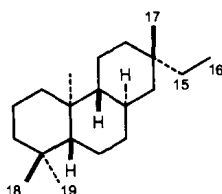
7,20-cyclo-*ent-kaurane*



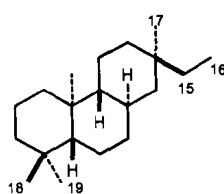
ent-gibberellane



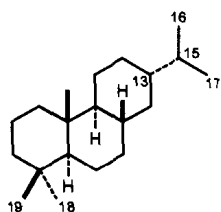
isopimarane



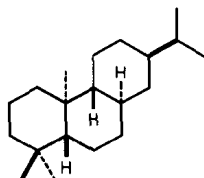
ent-pimarane



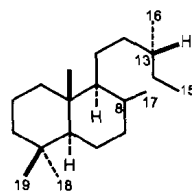
ent-isopimarane



abietane



ent-abietane



labdane

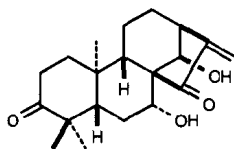
由上可见, 香茶菜属植物中的次生代谢成分类型是异常丰富的。就以对映-贝壳杉烷型化合物而言, 由于它具有多种结构类型, 若按这些结构类型与官能团进行排列组合, 应该至少可以从该属植物中分离得到数千种以上的对映-贝壳杉烷型二萜化合物。目前从该属植物中仅分离鉴定出不到 500 个化合物, 因此, 可以说仅仅是从已研究的种中得到了一些含量较大的化合物。就其化合物的类型和新化合物的数量这两方面而言, 都有待进一步的深入研究和发现。

第一节 对映-贝壳杉烷型二萜化合物

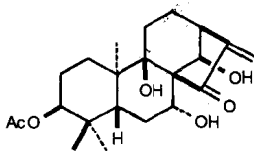
(*ent*-kaurane type diterpenoids)

从香茶菜属植物中已分离鉴定的二萜类化合物, 以对映-贝壳杉烷型二萜化合物为最多, 迄今为止, 已有 316 个化合物。在这个类型中, 按氧化程度和成环的情况, 又可分为下列两大类型和 9 个小类型。两大类型分别为 C-20 位没有被氧化的对映-贝壳杉烷类和 C-20 位被氧化的对映-贝壳杉烷类。

(一) C-20 位未被氧化的对映-贝壳杉烷类 (C-20-non-oxygenated-*ent*-kauranes)。在香茶菜属植物中是分布较广的一类化合物, 现已得到此类二萜 169 个, 如兰萼香茶菜甲素 (glaucocalyxin A) (1) 和 shikoccidin (2) 等。



1



2