

小花清风藤三萜成分的研究

陈 谨, 邓 赞, 唐天君, 吴凤镔*

(中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041)

小花清风藤 *Sabia parviflora* Wall. ex Roxb. 为清风藤科清风藤属藤本植物, 主要分布于云南、广西、贵州等地^[1]。贵州产小花清风藤为布依族、苗族的民间药, 用其根茎入药治疗急性黄疸性肝炎和风湿劳伤, 因其有清热利湿、祛风止痛之功, 民间俗称为“小黄药”、“黄肿药”、“黄眼药”等^[2]。据报道, 用该药制成的冲剂, 对甲肝患者治疗的有效率达 95% 以上, 对乙肝病人的治疗效果也较显著。其降黄疸和转氨酶的效果极佳。乙肝病人用药后约有 30% 患者的表面抗原转阴。但该药未经过深入的化学成分的研究, 有效成分不明确, 为了探讨其有效成分, 结合活性跟踪方法, 对其全草进行了化学成分的研究, 从中分得 11 个五环三萜类化合物, 其中两个新的三萜化合物已于前文报道^[3], 本文报道其余的 9 个已知三萜类化合物, 其结构经各种波谱分析及文献对照, 分别鉴定为齐墩果酸(I), 羽扇豆酸(II), 3 α -羟基-齐墩果酸甲酯(III), 阿江三萜酸(IV), 3-氧化-齐墩果酸甲酯(V), 2 β -3 β -19 α -三羟基-乌苏-12-烯-28-酸(VI), 古柯三萜二醇(VII), 反-山楂酸(VIII), vergatic acid(IX)。化合物 II~IX 为首次从该植物中得到。

1 仪器和材料

核磁共振谱用瑞士 Bruker 公司产 AC-300P NMR 型和 NOVA-400 型核磁共振仪测定, TMS 为内标。熔点用国产 XPC-1 显微熔点仪测定, 温度未校正。MCI(37~75 μ m) 为三菱化工产品。植物样品采自贵州省望谟县, 由中国科学院成都生物研究所胡孝宏副研究员鉴定。标本自存。

2 提取与分离

小花清风藤地上部分(7.5 kg)粉碎后用工业 MeOH 于水浴中加热提取(16 h $\times$ 4 次)。减压浓缩提取液, 合并后得总浸膏 189 g。将总浸膏悬于 9:1 的甲醇水溶液中, 滤去不溶物, 用石油醚萃取, 然后蒸掉 MeOH, 再依次用 EtOAc 和 *n*-BuOH 分别萃取, 得到石油醚部分 36 g, EtOAc 部分 109 g, *n*-BuOH 部

分 16 g。石油醚部分经 MCI 柱分离, 洗脱剂为甲醇-水, 再进行硅胶柱色谱(用石油醚-丙酮, 石油醚-醋酸乙酯体系进行洗脱)、制备薄层色谱和重结晶等分离纯化手段得到化合物 I、II 和 III; 醋酸乙酯部分反复经硅胶柱色谱(洗脱剂为石油醚-丙酮、氯仿-丙酮、氯仿-甲醇), 制备薄层色谱, RP-18 柱和重结晶等分离纯化手段分离得到化合物 IV~IX。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末, TLC 的 R_f 值与标准品一致, 混合熔点不下降, 比较核磁共振数据, 鉴定为齐墩果酸。

化合物 II: 白色晶体, TLC 的 R_f 值与标准品一致, 比较核磁共振数据, 鉴定为羽扇豆酸。

化合物 III: 白色粉末, $C_{31}H_{50}O_3$, 1H -NMR ($CDCl_3$): δ 2.27 (1H-12, t, $J = 3.3$ Hz), 3.62 (s, $COOCH_3$), 3.40 (1H-3, t, $J = 2.7$ Hz), 2.83 (1H-18, dd, $J = 14.1, 4.5$ Hz), 0.71, 0.83, 0.89, 0.91, 0.92, 0.95, 1.14 (7 $\times$ -CH₃); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$), δ 7.3 (C-1), 25.1 (C-2), 76.1 (C-3), 39.4 (C-4), 48.9 (C-5), 18.2 (C-6), 32.8 (C-7), 37.0 (C-8), 47.3 (C-9), 36.7 (C-10), 23.0 (C-11), 122.3 (C-12), 143.7 (C-13), 41.6 (C-14), 27.8 (C-15), 23.2 (C-16), 46.6 (C-17), 41.2 (C-18), 45.8 (C-19), 30.6 (C-20), 33.8 (C-21), 32.3 (C-22), 28.2 (C-23), 22.2 (C-24), 15.0 (C-25), 16.8 (C-26), 26.0 (C-27), 178.2 (C-28), 33.0 (C-29), 23.6 (C-30), 51.4 ($COOMe$)。鉴定为 3 α -羟基-齐墩果酸甲酯。

化合物 IV: 白色粉末, $C_{30}H_{48}O_5$, ^{13}C -NMR 光谱数据与文献报道的阿江三萜酸一致^[4]。

化合物 V: 白色粉末, $C_{31}H_{48}O_3$, 1H -NMR, ^{13}C -NMR 数据与文献报道的 3-氧化-齐墩果酸甲酯一致^[5]。

化合物 VI: 白色粉末, $C_{30}H_{48}O_5$, 1H -NMR, ^{13}C -NMR 数据与文献报道的 2 β -3 β -19 α -三羟基-乌苏-12-烯-28-酸一致^[6]。

化合物 VII: 白色粉末, $C_{30}H_{50}O_2$, 1H -NMR,

* 收稿日期: 2003-04-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30270159)

作者简介: 陈 谨(1973-), 男, 四川省雅安市人, 2001 年毕业于中国科学院成都生物研究所理学博士, 现工作于中国科学院成都生物研究所, 主要从事天然药物方面的工作。

* 通讯作者 Tel: (028)85229073

^{13}C -NMR 数据与文献报道的古柯三萜二醇一致^[7]。

化合物 VIII: 白色粉末, $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$, ^1H -NMR,

^{13}C -NMR 数据与文献报道的反-山楂酸一致^[8]。

化合物 IX: 白色粉末, $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$, ^1H -NMR,

^{13}C -NMR 数据与文献报道的 vergatic acid 一致^[9]。

References

- [1] Editorial Board of Flora of Guizhou. *Flora of Guizhou* (贵州植物志) [M]. Chengdu: Sichuan People's Publish Hose, 1988.
- [2] Li C D. Medicinal Plants of *Sabia* in Guizhou [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1987, 12(8): 451-452.
- [3] Jin C, Bin C, Jun T, et al. Two new pentacyclic triterpenes from *Sabia parviflora* [J]. *Chin Chem Lett*, 2002, 13(4): 345-348.
- [4] Maria C C D, Marcelo S D S, R Braz F. 3β -Hydroxy- 21β -E-cinnamoyloxyolean-12-oic acid, a triterpenoid from *Enterolobium contortisiliquum* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23: 2289-2292.
- [5] Shashi B M, A sish P K. ^{13}C -NMR spectra of pentacyclic triterpenoids-A compilation and some salient features [J]. *Phytochemistry*, 1998, 37: 1517-1575.
- [6] Cheng D, Cao X. Pomolic acid derivatives from the root of *Sanguisorba officinalis* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31: 1317-1320.
- [7] Xue H Z, Lu Z Z, Konno C, et al. 3β -(3,4-dihydroxycinnamoyl)-Evythrodio1 and 3β -(4-hydroxycinnamoyl)-erythro-dio1 from *L arrea tridentata* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27: 233-235.
- [8] Gong Y H. ^{13}C -NMR of Natural Organic Compounds (天然有机化合物的 ^{13}C -NMR核磁共振化学位移) [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 1986.
- [9] Ayhan U, Eser A. Vergatic acid. A new pentacyclic triterpene from *Salvia virgata* [J]. *Phytochemistry*, 1976, 15: 309-311.

深圳薇甘菊茎叶精油的化学成分

冯惠玲^{1,2}, 李 勇², 叶万辉¹, 余 珍³, 黄忠尧^{2*}

(1. 中国科学院华南植物研究所, 广东 广州 510650; 2. 深圳市仙湖植物园管理处, 广东 深圳 518004;

3. 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204)

薇甘菊 *Mikania micrantha* HBK 为多年生草质或稍木质藤本, 具蔓生茎, 攀缘并缠绕树、作物或其他植物, 使其死亡。薇甘菊对森林、茶园、果园、人工林等危害特别严重。原产中、南美洲, 目前入侵热带非洲、热带亚洲、澳大利亚及南太平洋岛屿的许多国家和地区, 我国香港、台湾、深圳、广州、东莞、珠海、中山等地区均有薇甘菊的分布。薇甘菊的生长非常迅速, 繁殖力甚强, 生态适应性极广, 群居性高, 能在短时间内大量繁殖, 形成密集成片的单优植物群落, 成为严重的杂草。有关专家正对其利用价值、防治方法等进行研究^[1-3]。如何将薇甘菊如此大量茎叶加以利用, 是控制薇甘菊的有效方法之一。国外曾对薇甘菊的精油进行了分析^[4], 在整株薇甘菊中可以分离到 27 种萜类物质, 其中二萜类 (diterpenoids) 和三萜类 (triterpenoids) 物质的含量占 18.2%。有学者对薇甘菊的药用价值进行了研究, 其在原产地中南美洲被广泛地用作民间植物药, 水煎茎叶可以用来治疗多种疾病如创伤、疟疾、癌症、霍乱、毒蛇咬伤和其他用途^[5]。有学者从薇甘菊中分离到两种倍半

萜烯内酯。薇甘菊内酯和二氢藤薇甘菊内酯具有抗金色链球菌 *Streptococcus aureus* 和略白链球菌 *S. albicans* 2 种细菌活性的作用^[6]。这些研究结果, 无疑为人们对薇甘菊的药用价值的探索奠定了基础。我国有一些学者对薇甘菊花的挥发性成分进行研究并探讨了其利用价值^[7,8], 但其茎叶的精油的成分分析尚未见有报道。现利用 GC/MS 联用仪首次对在我国分布的薇甘菊茎叶的精油进行全面、系统的分析, 对我国薇甘菊药用提供实验依据。

1 材料与方法

1.1 样品的制备: 于 2002 年 10 月在深圳仙湖植物园采集的薇甘菊茎叶 1 kg, 用水蒸气蒸法提取精油, 出油率为 0.038%。

1.2 GC/MS 实验条件: GC 美国 HP5890 气相色谱仪。色谱柱 AC-5 石英毛细管柱 (30 m × 0.53 mm)。柱温 80 ~ 280 , 3 /min, 程序升温, 气化室温度 250 。检测 FID。GC/MS 食品为英国 FISON SMD - 800。气体条件同 GC, 质谱条件: EI 离子源, 电子能量 70 eV, 扫描速度 1 s, 扫描质量范围 35~ 350 amu。

* 收稿日期: 2003-05-14

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目 (G2000046803); 广东省科技百项工程项目 (2KB068011S); 深圳市城市管理办公室计划项目
作者简介: 冯惠玲 (1968-), 女, 湖北均县人, 中国科学院华南植物研究所 2000 级博士生, 从事保护生态学方向的研究, 现任职深圳市仙湖植物园管理处植物保护高级工程师。 Tel: (0755) 25729162 (o) 13302315616 E-mail: helene-feng@263.net