

· 化学成分 ·

灰毛大青的化学成分研究(I)

贾 靛¹, 闵知大²

(1. 河北以岭医药集团以岭医药研究院, 河北 石家庄 050035; 2. 中国药科大学 天然药化教研室, 江苏 南京 210038)

摘要:目的 研究广西产灰毛大青干燥全株的化学成分。方法 采用硅胶及凝胶柱色谱法进行分离, 并运用化学及波谱学方法对分得的成分进行了结构鉴定。结果 分离并鉴定出其中7个化合物, 分别为羽扇豆醇(lupeol, I)、 α -香树脂醇十一酸酯(α -amyrin 3-undecanotate, II)、羽扇豆醇乙酸酯(lupeol acetate, III)、羽扇豆醇棕榈酸酯(lupeol 3-palmitate, IV)、melastomic acid(V)、 β -香树脂醇乙酸酯(β -amyrin acetate, VI)、桦木酸(betulinic acid, VII)。结论 化合物I为新化合物, 化合物IV~VI为首次从大青属植物中分得。

关键词:大青属; 三萜; α -香树脂醇十一酸酯

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2007)02-0161-03

Chemical constituents from *Clerodendrum canescens*JIA Liang¹, MIN Zhi-da²

(1. Yi-ling Pharmaceutical Institute, Hebei Yi-ling Pharmaceutical Group, Shijiazhuang 050035, China; 2. Department of Natural Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China)

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents in the whole plant of *Clerodendrum canescens*. **Methods** The compounds were isolated by column chromatography over silica gel or Sephadex LH-20 gel and their structures were elucidated by chemical and spectroscopic methods. **Results** Seven triterpenoids were isolated and identified as: lupeol (I), α -amyrin 3-undecanotate (II), lupeol acetate (III), lupeol 3-palmitate (IV), melastomic acid (V), β -amyrin acetate (VI), betulinic acid (VII), respectively. **Conclusion** Among those compounds, compound I is a new one, while compounds IV - VI are isolated from the plants of *Clerodendrum* Linn. for the first time.

Key words: *Clerodendrum* Linn.; triterpenoids; α -amyrin 3-undecanotate

灰毛大青 *Clerodendrum canescens* Wall., 又名毛棘桐、灰毛臭茉莉, 为马鞭草科大青属常绿灌木, 分布于西南及浙江、江西、福建、台湾、湖南、广东、广西等地。全株带根入药, 称作大叶白灯笼, 其味甘、淡, 性凉, 有清热解毒、凉血止血的功效, 主治感冒发热、赤白痢疾、肺癆咯血、疮疡等症^[1]。目前尚无文献对该植物的化学成分进行报道, 笔者对该植物的化学成分进行了系统研究, 从中分离并鉴定出7个三萜类成分, 分别为羽扇豆醇(lupeol, I)、 α -香树脂醇十一酸酯(α -amyrin 3-undecanotate, II)、羽扇豆醇乙酸酯(lupeol acetate, III)、羽扇豆醇棕榈酸酯(lupeol 3-palmitate, IV)、melastomic acid(V)、 β -香树脂醇乙酸酯(β -amyrin acetate, VI)、桦木酸(betulinic acid, VII)。其中, 化合物I为新化合物, 化合物

IV~VI为首次从大青属植物中分得。

1 实验部分

1.1 药用植物: 购自广西, 由广西南宁市广西中医药研究所赖茂祥主任收集并鉴定为马鞭草科大青属植物灰毛大青 *C. canescens* Wall. 的干燥全株。

1.2 仪器与材料: X4型双目显微熔点测定仪(温度未校正); Nicolet Impact-410型红外光谱仪(KBr压片); HP1100型质谱仪(LC/MSD System, ESI Mode); Bruker ACF-300、500型核磁共振仪(TMS为内标)。高效薄层色谱硅胶板HG F₂₅₄和柱色谱硅胶(100~200目, 200~300目)均为青岛海洋化工厂生产, 所用试剂均为分析纯。

1.3 提取与分离: 灰毛大青的干燥全株5 kg, 经95%乙醇回流提取, 反复4次, 提取液减压浓缩后的

收稿日期: 2006-05-25

作者简介: 贾 靛(1979-), 女, 博士, 研究方向为天然活性物质的研究与开发, 现从事中药复方药物的研究工作。

E-mail: crane_1979@hotmail.com

粗浸膏依次用石油醚、醋酸乙酯分别萃取 3 次, 萃取液减压浓缩。对得到的石油醚和醋酸乙酯部分(共 40 g), 以石油醚-丙酮(20:1~1:20), 氯仿-丙酮(20:1~1:20), 氯仿-甲醇(20:1~1:20)为洗脱剂, 经反复硅胶柱色谱和 Sephadex-LH20 凝胶柱色谱, 分得化合物 I~VII。

2 结构鉴定

2.1 化合物 II 的鉴定: 白色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 67~68 °C。易溶于氯仿、醋酸乙酯。香草醛-浓硫酸反应显紫色。Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 提示为三萜类化合物。IR 谱显示有羰基(1 735 cm⁻¹)和双键(1 606 cm⁻¹)吸收峰。¹H-NMR 谱中 δ 0.79~1.07 显示有多个甲基质子信号, δ 2.29(1H, t, J=7.5 Hz)是与羰基相连的亚甲基质子信号, δ 4.51(1H, dd, J=6.2, 10.5 Hz)为 3α-H 信号, δ 5.12(1H, t, J=3.7 Hz)为烯质子信号。¹³C-NMR 谱 δ 173.6 显示有酯羰基碳信号, δ 139.7 和 124.3 为一对三取代双键的烯碳信号, 这是典型的乌苏烷型三萜 12,13 位烯碳信号, δ 81.0 为三位连氧碳信号。δ 29.0 附近有多数碳信号, 根据以上

信息推断该化合物为 α-amyrin 的脂肪酸酯。对比文献, 该化合物的碳谱数据与已知化合物乌苏-12-烯-3β-乙酸酯及其十七酸酯母核部分的碳谱数据基本一致, 高分辨质谱显示相对分子质量为 594.542 6 (理论值为 594.544 6), 推得分子式为 C₄₁H₇₀O₂; 另外 408.063 2 为分子脱去脂肪链后的 [M-(C₁₁H₂₁O₂)-H]⁺ 碎片峰, 并有 m/z 43.054 5, 57.070 3, 69.015 9 等典型的脂肪酸裂解碎片峰。根据脂肪酸碎片峰的质荷比可计算得脂肪酸为十一酸。因此鉴定该化合物为 α-香树脂醇十一酸酯(α-amyrin 3-undecanotate)。结构式见图 1, 相关数据比较见表 1。

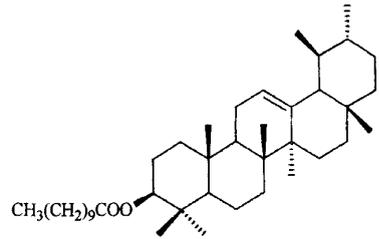


图 1 化合物 II 的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of compound II

表 1 乌苏-12-烯-3β-乙酸酯, 乌苏-12-烯-3β-十七酸酯和化合物 II 碳谱数据(75 MHz, CDCl₃)

Table 1 ¹³C-NMR Data of α-amyrin 3-acetate, α-amyrin 3-heptadecanotate, and compound II (75 MHz, CDCl₃)

No.	δ _c			No.	δ _c		
	乌苏-12-烯-3β-乙酸酯	乌苏-12-烯-3β-十七酸酯	II		乌苏-12-烯-3β-乙酸酯	乌苏-12-烯-3β-十七酸酯	II
1	39.1	38.5	38.5	20	39.4	39.6	47.7
2	28.2	23.7	23.7	21	31.2	31.3	42.2
3	78.2	80.6	80.6	22	37.3	41.6	41.6
4	39.4	37.8	37.8	23	28.9	28.1	28.1
5	55.8	55.3	55.3	24	15.8	16.8	16.9
6	18.9	18.3	18.3	25	16.7	15.7	15.7
7	33.6	32.9	32.9	26	17.6	16.8	16.8
8	40.0	40.0	40.1	27	23.7	23.4	23.4
9	48.1	47.7	47.7	28	179.8	28.1	28.1
10	37.5	36.8	36.9	29	24.0	17.5	17.5
11	17.7	23.3	23.2	30	21.5	21.4	21.4
12	125.6	124.3	124.4	CO	/	173.7	173.7
13	139.1	139.6	139.7	脂肪		34.9	34.9
14	42.6	42.1	42.2	链		31.9	32.0
15	28.8	28.8	28.7			29.7~29.2	29.7~29.2
16	25.0	26.6	26.7	上		25.1	25.2
17	48.1	33.8	33.8	各		22.7	22.7
18	53.6	59.1	59.1	碳		14.1	14.1
19	39.6	39.7	55.3				

2.2 已知化合物结构鉴定

化合物 I: 白色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 207~208 °C。易溶于氯仿、醋酸乙酯。香草醛-浓硫酸反应显紫红色。Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 提示为 3 萜类化合物。经文献检索, 其理化常数

和波谱数据与文献报道的羽扇豆醇基本一致^[2], 故鉴定该化合物为羽扇豆醇。

化合物 III: 白色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 217~218 °C。易溶于氯仿、醋酸乙酯。香草醛-浓硫酸反应显紫红色。Liebermann-Burchard 反应呈阳

性,提示为三萜类化合物。IR 谱显示有羰基(1735 cm^{-1})和双键(1639 cm^{-1})吸收峰。 $^1\text{H-NMR}$ 谱中 δ 0.79~1.03 显示有 6 个甲基质子信号, δ 1.68(3H, s)是与双键相连的甲基质子信号, δ 2.04(3H, s)为乙酰基上甲基质子信号, δ 2.37(1H, m)是与双键相连的次甲基质子信号, δ 4.46(1H, dd, $J=5.7, 11.5\text{ Hz}$)为 $3\alpha\text{-H}$ 信号, δ 4.54(1H, d, $J=2.1\text{ Hz}$)和 δ 4.68(1H, d, $J=2.1\text{ Hz}$)为末端双键的两个烯质子信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱显示共有 32 个碳,所显示信息与氢谱一致,可见一对末端双键的烯碳信号: δ 151.0 和 109.4;及乙酰基上碳信号: δ 170.9 羰基碳信号和 δ 21.3 甲基碳信号; δ 81.0 为三位连氧碳信号。根据以上信息推断该化合物可能为羽扇豆醇乙酸酯。经文献检索,其理化常数和波谱数据与文献报道的羽扇豆醇乙酸酯基本一致^[3],故鉴定该化合物为羽扇豆醇乙酸酯。

化合物 IV:白色针晶(石油醚-醋酸乙酯),mp 54~56 °C。易溶于氯仿、醋酸乙酯。香草醛-浓硫酸反应显紫色。Liebermann-Burchard 反应呈阳性,提示为三萜类化合物。经文献检索,其理化常数和波谱数据与文献报道的羽扇豆醇棕榈酸酯基本一致^[3],故鉴定该化合物为羽扇豆醇棕榈酸酯。

化合物 V:白色粉末,mp 263~265 °C。易溶于氯仿、醋酸乙酯。香草醛-浓硫酸反应显紫红色。Liebermann-Burchard 反应呈阳性,提示为三萜类化合物。经文献检索,其理化常数和波谱数据与文献报道的 melastomic acid 一致^[3],故鉴定该化合物为 melastomic acid。

化合物 VI:白色针晶(氯仿-甲醇),mp 238~239 °C。易溶于氯仿、醋酸乙酯。香草醛-浓硫酸反应显紫红色。Liebermann-Burchard 反应呈阳性,提示为三

萜类化合物。经文献检索,其理化常数和波谱数据与文献报道的 β -香树脂醇乙酸酯基本一致^[4],故鉴定该化合物为 β -香树脂醇乙酸酯。

化合物 VII:白色粉末,mp 279~280 °C。易溶于氯仿、醋酸乙酯。香草醛-浓硫酸反应显紫红色。Liebermann-Burchard 反应呈阳性,提示为三萜类化合物。经文献检索,其理化常数和波谱数据与文献报道的桦木酸一致^[5],故鉴定该化合物为桦木酸。

3 讨论

对广西产灰毛大青的化学成分进行系统研究,分离并鉴定了 7 个三萜类成分(包括 5 个羽扇豆烷型化合物)。其中,化合物 II 为新化合物,化合物 IV~VI 为首次从大青属植物中分得。新化合物 α -香树脂醇十一酸酯结构中, α -amyrin 母核上 3 位的醇基与奇数碳脂肪酸十一烷酸结合生成脂肪酸酯,这在天然产物中是较为独特而罕见的,相关的生源途径尚有待探讨。

References:

- [1] Wu Z Y. *Compendium of New China (Xinhua) Herbal* (新华本草纲要) [M]. Vol VI. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1991.
- [2] Reynolds W F, Jan usz-Poplowski M S, En riquez R G, et al. Total assignment for $^{13}\text{C-NMR}$ and $^1\text{H-NMR}$ spectra of three isomeric triterpenoids derivatives by 2D NMR: an investigation of the potential utility of $^1\text{H-NMR}$ chemical shifts in structural investigations of complex natural products [J]. *Tetrahedron*, 1986, 42: 3419-3428.
- [3] Viqar V A, Atta-ur-Rahman. *Handbook of Natural Products Data* [M]. New York and London: Plenum Press, 1994.
- [4] Seo S, Tomita Y, Tori K. $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of urs-12-enes and application to structural assignments of components of isodon japonicus hara tissue cultures [J]. *Tetrahedron Lett*, 1975 (1): 7-10.
- [5] Amarendra P, Swapan K C, Samir K P. Butulin-3-caffeate from *Quercus suber*. $^{13}\text{C-NMR}$ spectra of some lupines [J]. *J Nat Prod*, 1988, 51(2): 217-220.

一叶萩生物碱类成分研究

王 英¹, 李 嵩¹, 叶文才^{1,2*}, 叶翠芬³, 叶玉如³, 赵守训¹

(1. 中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 210009; 2. 暨南大学中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632; 3. 香港科技大学 生物化学系, 香港 九龙)

摘要:目的 对一叶萩的生物碱类成分进行研究。方法 采用各种色谱技术对一叶萩的总生物碱部位进行分离, 应用理化常数和波谱技术(NMR, MS 等)鉴定化合物的结构。结果 自一叶萩枝叶的总碱部位中分离得到 2 个新的生物碱类化合物, 分别命名为叶下珠碱 B(phyllanthidine B, 4 α -methoxy-phyllanthidine, I)和一叶萩醇 D(se-