

四合木中的三萜类化学成分研究

丁琳琳¹, 刘 强², 胡佳续², 唐生安¹, 段宏泉^{1*}

1 天津医科大学 药学院 基础医学研究中心, 天津 300070;

2 天津师范大学 化学与生命科学学院, 天津 300387

摘要 目的: 研究四合木 *Tetraena mongolica* 的化学成分。方法: 采用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱和 HPLC 制备色谱方法分离纯化得到单体化合物, 采用有机波谱方法鉴定化合物结构。结果: 从四合木醋酸乙酯提取物中分离得到 5 个化合物, 分别为 11 α , 12 α :13 β , 28-diepoxyoleanane-3 β -caffeate (1), 3 β -hydroxy-11 α , 12 α :13 β , 28-diepoxyoleanane (2), 3 β -(3, 4-dihydroxy-cinnamoyl) - erythrodiol (3), 槲皮素 (4), (E)-22-[3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) acryloyloxy] docosanoic acid (5)。结论: 化合物 1~5 均为首次从该属中分离得到, 化合物 1 为未见报道的新化合物, 化合物 2 为新天然产物。

关键词 四合木; 三萜; 11 α , 12 α :13 β , 28-diepoxyoleanane-3 β -caffeate

中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 1674-6376 (2010) 03-0216-04

Chemical constituents of triterpenoids from *Tetraena mongolica*

DING Lin-lin¹, LIU Qiang², HU Jia-xu², TANG Sheng-an¹, DUAN Hong-quan^{1*}

1 School of Pharmaceutical Sciences, Research Center of Basic Medical Sciences, Tianjin Medical University, Tianjin 300070, China;

2 College of Chemistry and Life-Science, Tianjin Normal University, Tianjin 300387, China

Abstract Objective: To study the chemical constituents from *Tetraena mongolica*. **Methods:** Chemical constituents were isolated and purified by repeated column chromatography (silica gel, Toyopearl HW-40C, and preparative HPLC). Their structures were determined by ¹H-NMR, ¹³C-NMR, and 2D-NMR spectra methods. **Results:** Five compounds were isolated from the EtOAc extract of *Tetraena mongolica* and their structures were identified as follows: 11 α , 12 α : 13 β , 28-diepoxyoleanane-3 β -caffeate (1), 3 β -hydroxy-11 α , 12 α : 13 β , 28-diepoxyoleanane (2), 3 β -(3, 4-dihydroxycinnamoyl)-erythrodiol (3), quercetin (4), (E)-22-[3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)acryloyloxy]docosanoic acid (5). **Conclusion:** Compounds 1-5 are isolated from this plant for the first time, compound 1 is a new product, and compound 2 is a new natural product.

Key words *Tetraena mongolica* Maxim.; triterpene; 11 α , 12 α :13 β , 28-diepoxyoleanane-3 β -caffeate

四合木 *Tetraena mongolica* Maxim. 为蒺藜科强旱生肉质叶灌木, 是亚洲中部荒漠区东阿拉善-西鄂尔多斯特有单种属和中国特有植物。蒺藜科植物中许多为常用的民间药物, 如多裂骆驼蓬 *Peganum mutsiecutm* Maxim. 可用于咳嗽气喘、无名肿毒、风湿关节痛、抗肿瘤等^[1,2]。国内外有关四合木的研究集中在生物学和生态学方面, 关于化学成分的研究仅有一篇, 报道了 β -谷甾醇、十四碳酸月桂醇酯, 羽扇豆醇及 2 个黄酮类成分^[3]。本文对我国特有植物四合木进行了初步化学成分研究, 从中分离得到的 5 个化合物, 利用有机波谱技术鉴定了各化合物

的结构, 分别为 11 α , 12 α :13 β , 28-diepoxyoleanane-3 β -caffeate (1)、3 β -hydroxy-11 α , 12 α :13 β , 28-diepoxyoleanane (2)、3 β -(3, 4-dihydroxycinnamoyl)-erythrodiol (3)、槲皮素 (4)、(E)-22-[3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl) acryloyloxy]docosanoic acid (5)。以上化合物均为从本属中首次分离得到, 其中化合物 1 为未见报道的新化合物, 化合物 2 为新天然产物。

1 材料和方法

1.1 仪器、试剂及材料

核磁共振仪: Bruker AV 300 instrument (TMS_内标); 液质联用色谱仪: Alliance 2695, Quattro Micro

收稿日期: 2010-02-28

* 通讯作者 段宏泉 E-mail: duanhq@tjmu.edu.cn

TM ESI (Waters); 半制备高效液相色谱仪: 日本分光公司(JASCO), PU-2089(泵), RI-2031 和 UV-2075 (检测器); 制备 HPLC 色谱柱: YMC-Pack ODS-A SH-343-5 (20 mm × 250 mm), YMC-Pack SIL-06 (20 mm × 250 mm, 5 μm); 凝胶柱色谱: Toyopearl HW-40C(Tosoh); 氘代试剂(ALDRICH 公司生产); 柱色谱和薄层色谱用硅胶均系青岛海洋化工厂生产, 所用试剂均系分析纯。

四合木 *Tetraena mongolica* Maxim. 采自内蒙古省乌海市, 由天津师范大学化学与生命科学院刘强教授鉴定, 标本存放于天津师范大学化学与生命科学院学院。

1.2 提取分离

取自然干燥的四合木茎叶 7.96 kg, 粉碎后用 95%乙醇加热回流提取 3 次, 每次 6 h。提取液减压浓缩, 得浸膏 700 g, 浸膏加水混悬后, 分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得石油醚提取物 13 g, 醋酸乙酯提取物 328 g, 正丁醇提取物 140 g。

醋酸乙酯提取物经硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 根据 TLC 检测结果合并相同部分, 然后经凝胶渗透柱色谱 Toyopearl HW-40 (氯仿-甲醇, 2:1) 分离, 进一步经制备 HPLC 色谱和制备薄层色谱纯化得化合物 **1**(288.0 mg)、**2**(141.7 mg)、**3**(150.1 mg)、**4**(180.0mg)、**5**(38.1 mg)。

2 结果

化合物 **1** 白色束状结晶, 根据 HR ESI-MS m/z :641.3813[M+Na]⁺, 推测分子式为 C₃₉H₅₂O₆。

化合物 **1** 的 ¹H-NMR (Py-d₅, 300 MHz) 显示该化合物存在 7 个甲基单峰 δ0.85(3H,s), 0.92(3H,s), 0.93(3H,s), 0.97(3H,s), 0.98(3H,s), 1.16(3H,s), 1.24(3H,s); 1 个与吸电子基团相连的亚甲基质子信号 δ4.86(1H, dd, J=4.5, 11.2 Hz), 3.38(1H, d, J=6.6 Hz), 3.77(1H, d, J=6.6 Hz); 3 个与吸电子基团相连的次甲基信号 δ3.02(1H, d, J=3.9 Hz), 3.15(1H, d, J=2.7 Hz), 2 个烯质子信号 δ6.69(1H, d, J=15.8 Hz), 8.03(1H, d, J=15.8 Hz); 3 个苯环质子信号 δ7.23(1H,s), 7.23(1H,s), 7.66(1H,s)。

化合物 **1** 的 ¹³C-NMR 和 DEPT 谱中, 在低磁场区域可观测到一个与吸电子基相连的羰基信号 δ167.3, 2 个连吸电子基的苯环季碳 δ150.5, 127.1, 3 个苯环叔碳信号 δ122.1, 116.8, 115.9, 1 个双键

δ145.7, 115.7; 在中低磁场区域可观测到, 1 个季碳 δ83.3, 1 个吸电子基取代的叔碳 δ80.3, 1 个亚甲基 δ77.9; 在较高磁场区域可观测到 6 个季碳 δ43.5, 42.0, 41.7, 38.3, 36.7, 31.8, 5 个次甲基碳 δ59.3, 55.0, 52.2, 51.4, 50.8, 9 个亚甲基碳 δ38.2, 37.9, 35.0, 31.6, 30.6, 27.1, 25.7, 23.7, 17.9; 7 个甲基碳 δ33.6, 28.0, 23.8, 20.9, 20.0, 17.3, 16.7。以上波谱数据显示该化合物的碳数目为 39, 除去一个咖啡酰基团, 应该存在一个三萜结构骨架, 初步推测为五环三萜类化合物。经与文献^[4,5]比较化合物 **1** 与五环三萜类化合物 3β-hydroxy-11α, 12α:13β, 28-diepoxyoleanane 的碳谱特征相似, 母核部分只有 C-3 的化学位移值有差异, 因此推断该化合物为齐墩果烷型五环三萜类化合物。

化合物 **1** 的 2D-NMR(HSQC、HMBC 和 ¹H-¹H COSY)解析可知: 化合物 **1** 为五环三萜类化合物 3β-hydroxy-11α, 12α:13β, 28-diepoxyoleanane 的骨架, 取代基在 C-3 位, 为咖啡酰基团, 其 HMBC 相关见图 1。

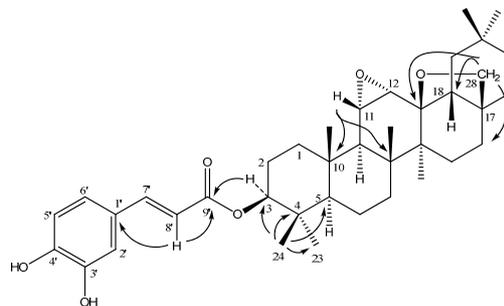


图 1 化合物 **1** 主要的 HMBC 相关

Fig.1 Key HMBC correlation of compound **1**

化合物 **1** 的 ROESY 谱显示, H-3 与 H-5 存在 NOE 相关。另一方面, H-3 (J=11.3, 4.5 Hz) 的耦合常数表明是直立键。因此, 3 位取代基的空间相对构型为 3β。

综合以上核磁共振波谱数据分析, 化合物 **1** 可以鉴定为 11α, 12α:13β, 28-diepoxyoleanane-3β-caffeate (**1**)。

化合物 **2** 白色无定形粉末, EI-MS m/z 504 [M]⁺(分子式 C₃₀H₄₈O₃)。¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz) δ: 0.79, 0.91, 0.96, 0.97, 0.98, 1.00, 1.07 (each 3H, s), 2.93(2H, br s, H-11, 12), 3.24(1H, dd, J=4.0, 12.0 Hz, H-3), 3.32(1H, dd, J=1.2, 6.4 Hz,

H-28), 3.77 (1H, d, $J=6.7$ Hz, H-28); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz), 见表 1。以上波谱数据与文献报道化合物古柯二醇的光氧化产物基本一致^[6], 确定化合物为 3 β -hydroxy-11 α , 12 α :13 β , 28-diepoxyoleanane, 为新天然产物。

化合物 3 白色无定形粉末, ESI-MS m/z 627 $[\text{M}+\text{Na}]^+$ (分子式 $\text{C}_{39}\text{H}_{56}\text{O}_5$)。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 0.83 (3H, s, Me-30), 0.84 (3H, s, Me-29), 0.85 (3H, s, Me-23), 0.93 (3H, s, Me-24), 1.00 (3H, s, Me-26), 1.07 (3H, s, Me-25), 1.13 (3H, s, Me-27), 2.93, 3.33 (each 1H, d, $J=13.8$ Hz, H₂-28), 4.50 (1H, dd, $J=11.1, 6.6$ Hz, H-3), 5.11 (1H, s, H-12), 6.23 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-8'), 6.75 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-5'), 6.99 (1H, d, $J=8.1$ Hz, H-6'), 7.03 (1H, s, H-2'), 7.45 (1H, d, $J=15.6$ Hz, H-7'); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 100 MHz), 见表 1。以上波谱数据与文献报道基本一致^[7], 确定化合物为 3 β -(3, 4-dihydroxycinnamoyl)-erythrodiol。

化合物 4 黄色粉末。ESI-MS m/z 589 $[\text{M}+\text{H}]^+$

(分子式 $\text{C}_{39}\text{H}_{56}\text{O}_4$)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 12.47 (1H, s, -OH), 10.88 (br s, -OH), 9.63 (br s, -OH), 7.68 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.54 (1H, dd, $J=2.0, 1.9$ Hz, H-6'), 6.89 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-5'), 6.44 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) 见表 1。以上波谱数据与文献报道基本一致^[8], 确定化合物为槲皮素。

化合物 5 白色无定形粉末, ESI-MS m/z 532 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (分子式 $\text{C}_{39}\text{H}_{52}\text{O}_6$)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz) δ : 1.25 (38H, s, aliphatic CH_2 groups), 2.31 (2H, t, $\text{CH}_2\text{-COOH}$), 3.91 (3H, s, OCH_3), 4.18 (2H, t, $\text{CH}_2\text{-O-CO}$), 6.28 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-24), 6.88 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-28), 7.05 (1H, s, H-31), 7.07 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-27), 7.60 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-25); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz) 见表 1。以上波谱数据与文献报道基本一致^[9], 确定化合物为 (E)-22-[3-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)acryloyloxy] docosanoic acid。

表 1 化合物 1~5 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 波谱数据

Table 1 $^{13}\text{C-NMR}$ data of compounds 1-5

碳位	化合物 1	化合物 2	化合物 3	化合物 4	化合物 5
1	38.2	38.1	37.7	—	177.1
2	23.7	25.5	23.9	146.8	34.0
3	80.3	78.9	79.7	135.7	29.6
4	38.3	38.9	37.5	175.9	29.6
5	54.9	54.7	54.5	156.2	29.6
6	17.9	17.6	18.4	98.2	29.6
7	31.6	31.3	32.5	163.9	29.6
8	41.7	41.3	37.9	93.4	29.6
9	51.4	50.4	46.8	160.6	29.6
10	36.7	36.5	36.4	102.9	29.6
11	52.2	52.3	23.8	—	29.6
12	59.3	59.2	121.2	—	29.6
13	83.3	83.1	145.5	—	29.6
14	43.5	43.1	40.3	—	29.6
15	25.7	26.7	25.4	—	29.6
16	27.1	26.9	22.1	—	29.6
17	42.0	41.8	36.5	—	29.6
18	50.8	51.1	41.2	—	29.6

(续表 1)

碳位	化合物 1	化合物 2	化合物 3	化合物 4	化合物 5
19	37.9	37.5	46.3	—	29.6
20	31.8	31.6	31.0	—	29.6
21	35.0	34.8	34.2	—	29.6
22	30.6	30.8	30.7	—	64.7
23	16.7	15.1	27.7	—	167.7
24	28.0	27.8	16.4	—	115.4
25	17.3	17.1	15.2	—	144.8
26	20.0	19.8	16.7	—	126.8
27	20.9	20.5	25.6	—	123.0
28	77.9	77.9	67.4	—	114.8
29	33.6	33.6	23.4	—	148.1
30	23.8	23.6	33.0	—	147.0
1'	127.1	—	125.5	122.0	109.6(C-31)
2'	115.9	—	114.4	115.1	55.9(C-32)
3'	147.8	—	144.3	145.1	—
4'	150.5	—	148.3	147.7	—
5'	116.8	—	114.7	115.6	—
6'	122.1	—	121.3	120.0	—
7'	145.7	—	144.8	—	—
8'	115.7	—	115.7	—	—
9'	167.3	—	166.2	—	—

参考文献:

- [1] 田 昆, 张国学, 程小放, 等. 木兰科濒危植物华盖木生境脆弱性[J]. 云南植物研究, 2003, 5 : 551.
- [2] 宋晓凯, 吴立军, 等. 近五年木兰科植物生物活性研究及应用进展[J]. 中草药, 2002, 33(10) : 958.
- [3] 李 昉, 钟慧民, 王现杰. 四合木的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18 : 948.
- [4] Kitagawa I, Kitazawa K, Yosioka I. Photooxidation of erythrodiol [J]. *Tetrahedron Lett*, 1968, 22 : 2643.
- [5] Smati D, Longeon A, Guyot M. 3 β -(3,4-Dihydroxycinnamoyl)-erythrodiol, a cytotoxic constituent of *Zygophyllum geslini* collected in the Algerian Sahara [J]. *J Ethnopharmacol*, 2004, 95 : 405.
- [6] Kitagawa I, Kitazawa K, Yosioka I. Photooxidation of erythrodiol [J]. *Tetrahedron Lett*, 1968, 22 : 2643.
- [7] Smati D, Longeon A, Guyot M. 3 β -(3,4-Dihydroxycinnamoyl)-erythrodiol, a cytotoxic constituent of *Zygophyllum geslini* collected in the Algerian Sahara [J]. *J Ethnopharmacol*, 2004, 95 : 405.
- [8] 李菁晟, 李 建, 尹海龙, 等. 回回蒜子的化学成分研究[J]. 军事医学科学院院刊, 2010, 34(1): 68-70.
- [9] Ries-Kautt M, Kintzinger J R. ω -Feruloyl acids, a novel class of polar lipids in peat soil [J]. *Naturwissenschaften*, 75:305.