

青钱柳中五环三萜成分的研究[△]

江西中医学院植化室(南昌 330006)
中国医学科学院药物研究所

钟瑞建* 高幼衡 徐昌瑞
黎莲娘

摘要 从胡桃科植物青钱柳 *Cyclocarya paliurus* 的叶中首次分出 3 个五环三萜成分经理化常数和光谱分析分别鉴定为 2 α -hydroxyursolic acid (I), 3-oxo-2 α , 23-dihydroxyolean-12-en-28-oic acid (II), arjunolic acid (III), 其中 II 为一新化合物, 命名为青钱柳酸 B(cyclocaric acid B)。

关键词 青钱柳 五环三萜 青钱柳酸 B

青钱柳 *Cyclocarya paliurus* (Batal.) Iljinskaja 为胡桃科青钱柳属植物, 因其树叶味甜, 又名甜茶。民间用其叶子制成保健茶饮用, 具有清热解暑的作用。我们从青钱柳叶中首次分得 3 个五环三萜成分, 经理化常数和光谱分析, 分别鉴定为 2 α -hydroxyursolic acid (I), 3-oxo-2 α , 23-dihydroxyolean-12-en-28-oic acid (II), arjunolic acid (III)。其中 II 为一新化合物, 命名为青钱柳酸 B(cyclocaric acid B)。

化合物 I 为白色粉末状结晶, mp258~260°C (MeOH)。醋酐-浓硫酸反应显紫红色。MS m/z 486 (C₃₀H₄₆O₅, M⁺), 248, 203, 与化合物 III 比较, 分子中少 2 个氢, 且提示结构不同点在 A、B 环上。¹H NMR 谱显示 I 没有 H₋₃ 峰, 且 H₋₂ (dd) 峰与 III 的 (ddd) 峰不同, 提示分子中含有 C₃=O 结构。DEPT 谱中 C₃ [$\delta_{212.8}$ (s)], 以及 C₂ 和 C₁ 明显向低场位移, 进一步证明 I 与 III 的不同点就是分子中含有 C₃=O 结构。因而化合物 I 鉴定为 3-oxo-2 α , 23-dihydroxyolean-12-en-28-oic acid, 为一新化合物, 命名为青钱柳酸 B(cyclocaric acid B)。化学结构式如图所示。

1 仪器与试剂

熔点用 WC-1 型显微熔点仪测定, 温度

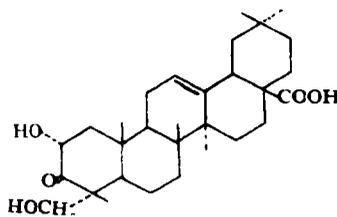


图 化合物 I 化学结构式

未校正。红外光谱用 Nicolet 20SX 型仪测定, 溴化钾压片。质谱用 JMS-DX300 型仪测定。核磁共振谱用 Bruker Am-500 型仪测定。硅胶为青岛海洋化工厂产品。

2 提取和分离

取青钱柳叶的乙醇浸膏 1kg, 与 0.7kg 硅藻土混匀, 置索氏提取器中, 依次用石油醚、氯仿、丙酮提取。将氯仿提取液浓缩, 得氯仿提取物 139g。取其中 50g 上硅胶 H 低压柱, 用氯仿-甲醇溶剂系统梯度洗脱, 在氯仿-甲醇 (8:2) 洗脱部分得到化合物 I 和 II 的混合物, 再经硅胶柱层析, 甲醇重结晶, 分别得到化合物 I 81mg, 化合物 II 447mg, 在氯仿-甲醇 (7:3) 洗脱部分得到化合物 III, 经甲醇重结晶得纯品 45mg。

3 鉴定

化合物 I: 白色粉末状结晶, mp253~255°C (MeOH)。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3400, 2915,

* Address: Zhong Ruijian, Department of Phytochemistry, Jianxi College of Traditional Chinese Medicine, Nanchang

[△] 国家、江西省自然科学基金共同资助项目

1680, 1445, 1035. MS m/z: 472(M⁺), 426, 408, 248, 223, 203, 133. ¹HNMR 和 ¹³CNMR 光谱数据分别见表 1、2。以上数据与文献^[1]报道一致,故鉴定为 2 α -hydroxyursolic acid。

化合物 I: 白色粉末状结晶, mp258~260°C (MeOH)。IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3417, 2936,

1700, 1463, 1387, 1363, 1303, 1258, 1249, 1038. MS m/z: 486(M⁺), 471, 468, 453, 442, 440, 425, 407, 248, 203 (100), 189, 133. ¹HNMR 和 ¹³CNMR 光谱数据分别见表 1、2。根据以上数据,化合物 II 鉴定为 3-oxo-2 α ,23-dihydroxyolean-12-en-28-oic acid。

表 1 化合物 I ~ III 的 ¹HNMR 数据(500MHz, TMS, ppm)

化合物	H-2	H-3	H-12	H β -18	H-23a	H-23b	甲基
I *	4.08(ddd, 9.5, 9.5, 3.9)	3.38(d, 9.5)	5.46(t, 3.3)	2.62(d, 11.4)	—	—	0.94(d, 6.3), 0.97(d, 3.7), 0.98(s), 1.04(s), 1.07(s), 1.20(s), 1.27(s)
II **	3.66(dd, 11.8, 4.9)	—	5.14(t, 3.5)	2.73(dd, 13.7, 4.1)	3.29(d, 10.9)	3.10	0.72(s), 0.77(s), 0.86(s), 0.87(s), 1.09(s), 1.23(s)
III **	3.47(ddd, 9.5, 9.5, 4.5)	3.16(d, 9.5)	5.16(t, 3.5)	2.73(dd, 13.9, 4.0)	3.28(d, 10.8)	3.02	0.53(s), 0.70(s), 0.86(s), 0.87(s), 0.91(s), 1.09(s)

* 在 C₅D₅N 中测定, ** 在 DMSO-d₆ 中测定

表 2 化合物 I ~ III 的 ¹³CNMR 数据(500MHz, TMS, ppm)

C	I *	II **	III **	C	I *	II **	III **
1	48.0(t)	45.8(t)	46.8(t)	16	24.9(t)	25.0(t)	23.0(t)
2	68.6(d)	71.1(d)	67.4(d)	17	48.1(s)	42.8(s)	45.7(s)
3	83.9(d)	212.8(s)	75.8(d)	18	53.6(d)	41.1(d)	40.8(d)
4	39.9(s)	50.9(s)	42.5(s)	19	39.5(d)	44.1(t)	45.5(t)
5	56.0(d)	48.0(d)	47.1(d)	20	39.4(d)	30.4(s)	30.4(s)
6	18.9(t)	17.3(t)	17.5(t)	21	33.6(t)	33.5(t)	33.2(t)
7	31.1(t)	32.1(t)	32.1(t)	22	37.5(t)	32.0(t)	31.9(t)
8	40.1(s)	40.0(s)	39.9(s)	23	29.4(q)	63.9(t)	63.9(t)
9	48.1(d)	45.8(d)	46.1(d)	24	17.0(q)	13.1(q)	13.7(q)
10	38.5(s)	38.5(s)	38.3(s)	25	17.5(q)	17.9(q)	16.9(q)
11	23.8(t)	22.8(t)	22.6(t)	26	17.5(q)	15.2(q)	16.7(q)
12	125.6(d)	122.1(d)	121.5(d)	27	23.9(q)	25.7(q)	25.7(q)
13	139.4(s)	143.4(s)	143.9(s)	28	179.8(s)	178.8(s)	178.6(s)
14	42.8(s)	41.5(s)	41.4(s)	29	17.7(q)	33.1(q)	32.8(q)
15	28.7(t)	27.4(t)	27.2(t)	30	21.4(q)	23.3(q)	23.3(q)

* 在 DMSO-d₆ 中测定, ** 在 C₅D₅N 中测定

化合物 III: 白色粉末状结晶, mp312~314°C (MeOH)。IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3410, 2942, 1700, 1465, 1390, 1370, 1310, 1270, 1245, 1050. MS m/z: 488(M⁺), 470, 452, 442, 424, 407, 248, 203, 189, 133. ¹HNMR 和 ¹³CNMR 光谱数据分别见表 1、2。以上光谱数据与文献^[2,3]报道的 arjundic acid 一致。

致谢:青钱柳叶采自江西修水县,由本院

药用植物教研室刘庆会老师鉴定。红外光谱由江西省分析测试中心测定,其它光谱由中国医学科学院药物研究所仪器分析室测定。

参考文献

- 1 Yamagishi T, et al. Phytochemistry, 1988, 27(10): 3213
- 2 Higuchi R, et al. Chem Pharm Bull, 1976, 24(6): 1314
- 3 Tripathi V K, et al. Phytochemistry, 1992, 31(1): 349

(1995-05-31 收稿)

Three pentacyclic triterpenoids were isolated from the leaves of *Cyclocarya paliurus* Iljinsk. On the basis of chemical evidences and spectral data, they were identified as: 2 α -hydroxyursolic acid (I), 3-oxo-2 α , 23-dihydroxyolean-12-en-28-oic acid (II) and arjunolic acid (III). I is a new compound, named cyclocaric acid B. I and III were obtained from this plant for the first time.

菘蓝化学成分研究

第二军医大学药学院(上海 200433) 李玲* 杨根金 董同义 陈志强

摘要 从十字花科植物菘蓝 *Isatis tinctoria* 的叶中提取分离得到 5 种化合物, 经理化鉴定和光谱分析确定它们的结构为 2,4(1H,3H)喹唑二酮(I), 5-羟基-2-吡啶酮(II), 靛蓝(III), 靛玉红(IV)和扶桑甾醇(V)。其中 I, II 和 V 3 个化合物为首次从该植物中分得, 化合物 I 的药理实验显示了抗炎和抗高血压的活性^[1,2], 化合物 IV 显示了抗癌活性, 对治疗慢性粒细胞白血病有较好疗效^[3]。

关键词 菘蓝 2,4(1H,3H)喹唑二酮 5-羟基-2-吡啶酮 扶桑甾醇

菘蓝 *Isatis tinctoria* L. 为十字花科植物, 主要分布在华东各省、河南、山西等地, 有泄火、解毒、凉血等功效, 是大青叶、板蓝根药材及制剂的主要来源之一。常用于治疗流感、流行性乙型脑炎、流行性腮腺炎、肝炎等疾病。菘蓝药用历史悠久, 但对其化学成分的研究, 还只在近年有正式报道, 其中以根的研究为多。张时行从其根中分离出 12 个结晶物质, 经鉴定有靛蓝、靛玉红、 β -谷甾醇、 γ -谷甾醇以及多种氨基酸^[4]。游松等又从该根中提取分离得到 10 种化合物, 其中有 6 个为首次从该根中得到, 结构鉴定为尿苷、次黄嘌呤、尿嘧啶、水杨酸、青黛酮和胡萝卜甙^[5]。但对其叶的化学成分研究报道甚少, 仅在《中草药学》^[6]和《中药大词典》^[7]中收录的有靛蓝甙(靛红甙)、靛蓝、色胺酸、芥甙、新芥甙、1-磺基芥甙、多种葡萄糖芸苔甙素和游离的吡啶醇。而我们的研究除了得到靛蓝和靛玉红外, 又得到另外 3 个单体化合物, 2,4(1H,3H)-

喹唑二酮、5-羟基-2-吡啶酮和扶桑甾醇。其化学结构式见图。

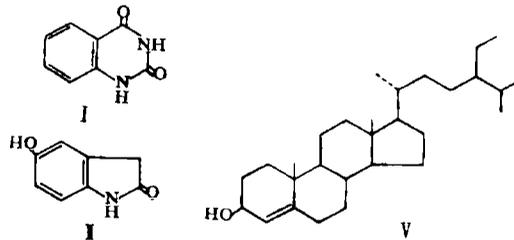


图 化合物 I, II 和 V 的化学结构式

化合物 I 为白色针状结晶(MeOH), mp355~356 $^{\circ}$ C, 分子式 $C_8H_6N_2O_2$, 元素分析理论值%: C59.25, H3.74, N17.28; 实验值%: C58.95, H3.69, N17.25。UV_{max}^{MeOH} nm: 224, 242 示有内酰胺和芳环存在。IR cm^{-1} : 3270~3060(N-H), 1710, 1680(酰胺 C=O), 1620, 1510(芳环), 758(芳环邻接四氢), 与合成品一致。MS 显示分子离子峰 m/z162, 基

* Address: Li Ling, College of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai