

滇白珠化学成分的研究(I)

北京医科大学药学院(100083) 张治针* 果德安 李长龄 郑俊华
日本东邦大学药学部 小池一男 贾仲华 二阶堂保

摘 要 从滇白珠 *Gaultheria yunnanensis* (Franch.) Rehd. 根的氯仿提取物中分离得到 11 个化合物, 其中 7 个化合物理化性质和波谱分析分别鉴定为东莨菪素(I), 棕榈酸(II), 胡萝卜苷(III), (+)-lyoniresinol(IV), (-)-5'-甲氧基异落叶松树脂醇(V), 3,4,5-三甲氧基苯甲酸(VI)和乙酰丁香酸(VII)。化合物 V 为一新天然产物, 其它 6 个化合物为该属植物中首次报道。

关键词 杜鹃花科 滇白珠 化学成分 (-)-5'-甲氧基异落叶松树脂醇

滇白珠为杜鹃花科植物滇白珠 *Gaultheria yunnanensis* (Franch.) Rehd. 的根, 广泛分布于我国西南地区和华南地区, 资源丰富。《中药大辞典》和《中国民族药志》均有记载, 具有祛风除湿, 活血化瘀, 通络止痛, 清热解毒等功效, 用于风湿性关节炎, 关节肿痛, 跌打损伤, 慢性气管炎和风寒感冒等症^[1,2]。有关滇白珠化学成分及其活性的研究未见文献报道, 作者对其进行了系统的化学成分研究, 从滇白珠根中分离鉴定了近 40 个化合物。我们报道从氯仿提取物中分得的 7 个化合物的结构鉴定。

化合物 IV: 白色丝状物(丙酮-水), mp 117 °C ~ 118 °C。EIMS 给出分子离子峰 420, 结合元素分析和 ¹H、¹³CNMR 数据, 确定其分子式 C₂₂H₂₈O₈。IR_{ν_{max}}^{KBr} cm⁻¹: 1 568, 1 480, 1 463 为芳环的特征吸收; 3 380 示有 OH 存在。考察 IV 的 ¹H、¹³CNMR 和 DEPT 谱, 提示该化合物为含有 4 个甲氧基的 2,3-二羟甲基-1-苯基-四氢萘木脂素类化合物。¹HNMR (DMSO-d₆) ppm: δ 1.44 (1 H, m, C₈-H), 1.86 (1 H, m, C₈-H), 2.38 (1 H, dd, J = 14.0, 11.8 Hz, C_{7a}-H), 2.58 (1 H, dd, J = 14.8, 4.6 Hz, C_{7b}-H), 4.23 (1 H, d, J = 4.8 Hz, C₇-H) 为酯环上质子信号。甲氧基质子信号

δ 3.35 (3 H, s, C₅-OCH₃), 3.64 (6 H, s, C_{3,5}-OCH₃), 3.77 (3 H, s, C_{3'}-OCH₃) 和未取代芳环 δ 6.54 (1 H, s, C_{2'}-H), 6.29 (2 H, s, C_{2,6}-H) 质子信号 C₇ 位取代苯基具有含甲氧基的对称结构, ¹³CNMR 显示 10 个烯碳信号也支持了上述推论。DEPT 显示 δ 32.3 (C_{7'}), 62.7 (C₉), 64.9 (C_{9'}) 为 CH₂; δ 39.3 (C_{8'}), 40.4 (C₇), 46.8 (C₈), 106.5 (C_{2,6}), 107.0 (C_{2'}) 为 CH; δ 55.9 (C_{3'}-OCH₃), 56.4 (C_{3,5}-OCH₃), 59.2 (C_{5'}-OCH₃) 为 CH₃; 其余则为烯季碳。化合物 IV 的立体构型由 CD 谱来决定^[3], IV 的 CD 谱与 (+)-lyoniresinol 一致。根据以上分析, 确定该化合物为 (+)-lyoniresinol, 与文献^[4]报道的数据一致, 其 ¹H、¹³CNMR 和 DEPT 数据见表 1, 结构见图 1。

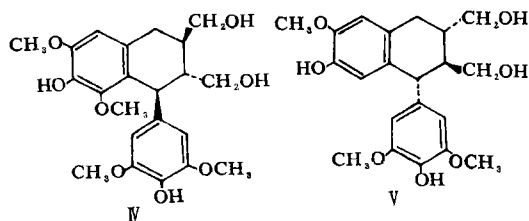


图 1 化合物 IV 和 V 的结构式

化合物 V: 白色丝状物(丙酮-水), mp 129 °C ~ 130 °C。EIMS 给出分子离子峰 390, 结合元素分析和 ¹H、¹³CNMR 数据, 确定其分子式为 C₂₁H₂₆O₇。IR_{ν_{max}}^{KBr} cm⁻¹: 3 350 示有

* Address: Zhang Zhizhen, College of Pharmacy, Beijing University of Medical Sciences, Beijing

OH; 1 605, 1 510, 1 457 为芳环的特征吸收。分析 V 的 ^1H 、 ^{13}C NMR、DEPT 和 EIMS, 提示该化合物为 N 的同类化合物, 但在芳环上缺少 1 个甲氧基。在 V 的 ^1H NMR 谱中出现 $\delta 3.77$ (6 H, s, OCH_3) 和 $\delta 6.46$ (2 H, s) 质子信号, ^{13}C NMR 谱中仅出现 2 个 OCH_3 信号和 10 个烯碳信号, 说明分子中存在含有甲氧基取代的 1 位对称芳环结构。 $\delta 6.65$ (1 H, s), $\delta 6.22$ (1 H, s) 分别归属为 2' 和 5' 位芳氢, 示该化合物缺少 5' 位甲氧基。化合物 V 的 CD 谱与 N 的 CD 谱相反, 与 (–)-lyoniresinol 一致^[3], 示该化合物有 $7\beta\text{-H}$, $8\alpha\text{-H}$, $8'\beta\text{-H}$ 的构型。因此, 推断 V 为 (–)-5'-甲氧基异落叶松树脂醇 [(–)-5'-methoxyisolariciresinol], 为一新天然产物^[4], 其 ^1H 、 ^{13}C NMR 和 DEPT 数据见表 1, 结构见图 1。

1 仪器和材料

熔点用 XT_{4A} 数字显示双目显微熔点测定仪测定, 温度计未校正, 红外光谱用 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪测定, KBr 压片, 紫外光谱用 UV-260 型仪测定, CD 谱由 JASCO-720 型仪测定, 元素分析由美国 P-E 公司出产的 240C 型仪测定, MS 用 AEI-MS-50 型质谱仪测定, NMR 用 ARX400 型仪测定, TMS 内标, 柱色谱硅胶 (200 目~300 目) 和薄层色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品, 聚酰胺粉 (200 目) 为江苏无锡县电化教具厂产品, 聚酰胺膜为浙江黄岩化学实验厂产品, 5% FeCl_3 乙醇溶液和 5% 硫酸乙醇液为显色剂, 药材购自贵阳市, 原植物学名由作者鉴定。

2 提取和分离

滇白珠根粗粉 (20 目), 95% 乙醇温浸 5 次, 滤液减压浓缩后分别用石油醚、氯仿、乙酸乙酯和正丁醇萃取。氯仿部分经反复硅胶柱层析和聚酰胺柱层析, 得化合物 I ~ IV。

3 鉴定

化合物 I: 淡黄色针晶 (甲醇), mp $193^\circ\text{C} \sim 194^\circ\text{C}$ 。分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ 。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm ($\log \epsilon$): 228 (0.95), 252 (0.329), 297.0

(0.355), 344.2 (0.82) 示有较大的共轭系统; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 330 示有 OH; 1 697 和 1 138, 1 017 为 C=O 和 C-O-C 的特征吸收; 1 604, 1 561, 1 505 说明有芳环结构。 ^1H NMR (CD_3COCD_3) ppm: $\delta 3.90$ (3 H, s, $\text{C}_6\text{-OCH}_3$), $\delta 6.18$ (1 H, d, $J = 9.5$ Hz, $\text{C}_3\text{-H}$), $\delta 6.80$ (1 H, s, $\text{C}_8\text{-H}$), $\delta 7.19$ (1 H, s, $\text{C}_5\text{-H}$), $\delta 7.86$ (1 H, d, $J = 9.5$ Hz, $\text{C}_4\text{-H}$)。 ^{13}C NMR (CD_3COCD_3) ppm: $\delta 56.6$ ($\text{C}_6\text{-OCH}_3$), 103.7 (C_8), 109.9 (C_3), 111.9 (C_{4a}), 113.0 (C_5), 144.8 (C_4), 146.1 (C_7), 150.1 (C_6), 152.0 (C_{8a}), 161.5 (C_2)。DEPT 显示 5 个季碳, 4 个 CH 和 1 个 CH_3 。EIMS m/z (%): 192 (M^+ , 100), 177 (61.5), 164 (26.7), 149 (46.4), 121 (17.7), 135 (2.0), 107 (2.3), 79 (8.0), 69 (18.6), 51 (6.2), 28 (36.5)。根据以上数据, 确定 I 为东莨菪素 (scopoletin)。

化合物 II: 白色胶状物 (氯仿-甲醇), mp $62^\circ\text{C} \sim 63^\circ\text{C}$ 。IR、EI-MS 数据与参考文献^[5]一致, 确定该化合物为棕榈酸 (palmitic acid)。

化合物 III: 白色粉末 (氯仿-甲醇), mp $293^\circ\text{C} \sim 295^\circ\text{C}$ 。Liebermann 反应阳性, Molish 反应阳性。IR、EI-MS 数据与 β 谷甾醇一致。将 III 与胡萝卜苷共薄层, Rf 值一致, 从而确定该化合物为胡萝卜苷 (daucosterol)。

化合物 IV: 白色丝状物 (丙酮-水), mp $117^\circ\text{C} \sim 118^\circ\text{C}$ 。元素分析 (%), C: 60.96, H: 7.31, 分子式 $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{O}_8$ 。Rf 值为 0.42 [聚酰胺 TLC, 丙酮-水 (1 : 3), 5% FeCl_3 显色]。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm ($\log \epsilon$): 219.3 (2.32), 277.8 (0.39)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 380 (br), 2 880, 2 765, 1 568, 1 480, 1 463, 1 420, 1 385, 1 295, 1 260, 1 195, 1 085, 1 020, 995, 958, 880, 860, 759。 ^1H 、 ^{13}C NMR 和 DEPT 数据及归属见表 1。EIMS: m/z 420 (M^+ , 100%), 389, 371, 301, 247, 205, 183, 167, 28。CD (MeOH): λ_{max} (215 + 6.9) nm, λ_{max} (215 - 4.0) nm。

表 1 化合物Ⅳ、Ⅴ的¹HNMR、¹³CNMR 和 DEPT 数据(ppm)

¹ HNMR		¹³ CNMR(DEPT)			
H	Ⅳ *	Ⅴ **	C	Ⅳ *	Ⅴ **
2	6.29(1 H,s)	6.46(1 H,s)	1	137.8(C)	137.4(C)
6	6.29(1 H,s)	6.46(1 H,s)	2,6	106.5(CH)	107.8(CH)
7	4.23(1 H,d,4.8 Hz)	3.94(1 H,m)	3,5	147.7(C)	148.6(C)
8	1.86(1 H,m)	1.83(1 H,m)	4	133.8(C)	135.3(C)
9	3.26(2 H,m)	3.71(2 H,m)	7	40.4(CH)	48.6(CH)
2'	6.54(1 H,s)	6.65(1 H,s)	8	46.8(CH)	48.1(CH)
5'		6.22(1 H,s)	9	62.7(CH ₂)	62.1(CH ₂)
7'	2.58(1 H,dd,14.8,4.6 Hz)	2.70(2 H,m)	1'	128.8(C)	128.4(C)
	2.38(1 H,dd,14.0,11.8 Hz)				
8'	1.44(1 H,m)	1.95(1 H,m)	2'	107.0(CH)	112.0(CH)
9'	3.45(2 H,m)	3.39(1 H,m)	3'	147.0(C)	146.5(C)
		3.82(1 H,m)			
OMe-3	3.64(3 H,s)	3.77(3 H,s)	4'	137.3(C)	145.3(C)
OMe-5	3.64(3 H,s)	3.77(3 H,s)	5'	146.6(C)	116.8(CH)
OMe-3'	3.77(3 H,s)	3.79(3 H,s)	6'	125.1(C)	133.9(C)
OMe-5'	3.35(3 H,s)		7'	32.3(CH ₂)	33.7(CH ₂)
			8'	39.3(CH)	40.4(CH)
			9'	64.9(CH ₂)	65.9(CH ₂)
			OMe-3,5	56.4(CH ₃)	56.7(CH ₃)
			OMe-3'	55.9(CH ₃)	56.2(CH ₃)
			OMe-5'	59.2(CH ₃)	

* 400MHz,DMSO-d₆; ** 400MHz,CD₃COCD₃

化合物Ⅴ:白色丝状物(丙酮-水),mp 129℃~130℃。元素分析(%):62.40,H;7.07,分子式C₂₁H₂₆O₇。Rf值为0.30(TLC条件同Ⅳ)。UVλ_{max}^{MeOH}nm(logε):214.0(1.96),283.6(0.28)。IRν_{max}^{KBr}cm⁻¹:3350,2995,2932,2836,1605,1510,1457,1427,1366,1321,1278,1219,1153,1117,1091,1062,1020,1000,962,943,908,883,863,829,807,769。¹H、¹³CNMR 和 DEPT 数据及归属见表1。EIMS;m/z 390(M⁺,100%),359,341,271,217,175,167,153,137,115,28。CD(MeOH):λ_{max}(206-11.2)nm,λ_{max}(217+6.7)nm。

化合物Ⅵ:无色针晶(丙酮),mp 156℃~160℃。IRν_{max}^{KBr}cm⁻¹:3000~2500(br.),1687示有COOH存在;1583,1500,1464为苯环的特征吸收;1223,1000示有C-O-C。UVλ_{max}^{MeOH}nm(logε):219.0(2.26),262.0(1.74)说明分子中有共轭系统。¹HNMR(CD₃COCD₃)ppm:δ3.81(3 H,s),3.89(6 H,s)为3个OCH₃质子信号;δ7.33(2 H,s)归属于两个芳氢,IR光谱示有COOH,故3个OCH₃只能连在芳环上,且分子中含有对

称结构。EIMS;m/z 212(M⁺),197(M⁺-CH₃),195(M⁺-OH),182(M⁺-OCH₂),169(197-CO)。将Ⅵ与3,4,5-三甲氧基苯甲酸共薄层,Rf值一致。综合上述分析,鉴定Ⅵ为3,4,5-三甲氧基苯甲酸。

化合物Ⅶ:无色片状结晶(甲醇),mp 185℃~186℃。EIMS给出分子离子峰240。结合元素分析(C:55.00,H:5.04),确定分子式为C₁₁H₁₂O₆。IRν_{max}^{KBr}cm⁻¹:3364示有OH;1693示有C=O;1613,1516,1457为苯环特征吸收。UVλ_{max}^{MeOH}nm(logε):214.2(1.95),253.0(1.01),293.6(0.29)示有共轭系统。¹HNMR(CD₃COCD₃)ppm:δ2.27(3 H,s)为乙酰基甲基质子信号;δ3.88(6 H,s)为3,5位甲氧基质子信号;δ7.37(2 H,s)归属为2,6位芳氢。EIMS;m/z(%)240(M⁺,3.84),198(100),183(86.27),167(13.98),149(94.82),127(45.75),109(57.55),93(32.58),83(20.59),69(61.41),57(40.69),44(66.54)。根据以上分析,结合Ⅶ的X-射线单晶衍射分析,鉴定该化合物为乙酰丁香酸(acetylsyringic acid)。

致谢:贵阳中医学院孙学蕙教授帮助收

购药材。

参考文献

- 1 江苏新医学院. 中药大辞典(下). 上海:上海人民出版社, 1977:1879
- 2 卫生部药品生物制品检定所等. 中国民族药志(Ⅰ). 北京:人民卫生出版社, 1992:556

- 3 Ogawa M, et al. Chem Pharm Bull, 1976; 24(9): 2102
- 4 Vecchiotti V, et al. Phytochemistry, 1979; 18: 1847
- 5 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用. 北京:科学出版社, 1987: 69

(1998-02-16 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Yunnan Wintergreen (*Gaultheria yunnanensis*) (Ⅰ)

Zhang Zhizhen, Guo Dean, Li Changlin, et al (College of Pharmacy, Beijing University of Medical Sciences, Beijing 100083)

Abstract A new natural product, (—)-5'-methoxyisolariciresinol (V) and six known compounds, scopoletin (I), palmitic acid (II), daucosterol (III), (+)-lyoniresinol (IV), 3,4,5-trimethoxy-benzoic acid (VI), acetylsyringic acid (VII) were isolated from the CHCl₃ fraction of the root of *Gaultheria yunnanensis* (Franch.) Rehd. Their structures were elucidated by chemical and spectral analysis. The six known compounds were found from genus *Gaultheria* for the first time.

Key words *Gaultheria yunnanensis* chemical constituents (—)-5'-methoxyisolariciresinol

巧茶中木栓烷型三萜成分研究[△]

兰州大学应用有机化学国家重点实验室(兰州 730000)

张 焜* 陈耀祖

广东工业大学化工系

黄慧民 海 景

摘 要 利用 CO₂ 超临界流体技术从海南产的卫矛科植物巧茶 *Catha exulis* 茎叶中分得 4 个木栓烷型三萜化合物, 结构都通过波谱方法进行鉴定。

关键词 卫矛科 巧茶 三萜 木栓烷 超临界萃取

巧茶 *Catha exulis* Forsk 是卫矛科 *Clas-traceae* 植物, 生长于热带和亚热带地区, 在东南亚地区广泛生长。我国云南和海南地区有栽培。巧茶具有清热解毒, 止渴和兴奋多种药理功能^[1], 是东南亚地区人民常用的一种草药。已从该属植物中分离得到多种具有抗肿瘤活性的三萜成分^[2]。海南的巧茶原产也门, 1962 年从该国引种于海南尖峰岭树木园。为了研究该植物的化学成分, 从该属植物寻找有效的活性成分, 我们对海南产巧茶茎叶的化学成分进行了研究, 从中分离得到 4

个木栓烷型三萜化合物。木栓烷型三萜是卫矛科植物化学成分的一个重要组成部分, 其对风湿, 白血病和皮肤病都有疗效^[3,4], 是一类较有研究和开发价值的活性成分。我们对从海南产巧茶中分离得到的木栓烷型三萜化合物的结构都通过波谱方法进行了鉴定。

化合物 I: 无色针状晶体, 分子式 C₃₀H₅₀O (EIMS, 426), 在化合物的 IR 光谱中, 1 707 cm⁻¹ 吸收峰和 ¹³CNMR 谱中的 213.1 的信号显示有羰基的存在。在 ¹HNMR, ¹³CNMR 和 DEPT 谱中, 存在有 δ0.86d (J =

* Address: Zhang Kun, State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou
张 焜 男, 34 岁, 博士, 现任广东工业大学化工系副教授、硕士研究生导师; 1987 年开始从事天然精细化学品及生物制品的研究和教学工作, 主持多项省市科研项目, 共发表论文 30 多篇, 出版教材专著 2 本。

[△] 广东省自然科学基金资助项目