

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

6.74)和 0.71,0.99,1.03,1.03,1.12,1.24, 1.05 ppm(各 3 H,s),以及 6.8,14.6,17.2, 18.6,20.2,28.8,31.8 和 35.1 ppm(8× CH₃)的吸收峰显示了化合物 I 分子中存在有 8 个甲基。其中 7 个甲基与季碳相连,1 个甲基与 CH 相连。此外,化合物 I 的¹³CNMR 和 DEPT 谱显示了分子中还有 6 个季碳(42.1,37.5,38.3,39.7,30.6,28.2)4 个 CH(41.6,53.1,58.2,59.5)和 11 个 CH₂ 的存在(δ17.9,22.3,28.0,30.0,30.5,32.1, 35.6,36.0,39.2,41.3,41.5),由此可以推断化合物 I 是具有木栓烷骨架的三萜化合物。

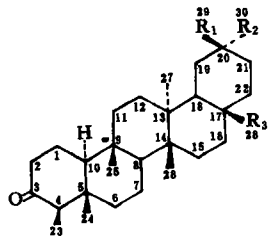
通过光谱数据的比较^[5],可知化合物 I 中的羰基应在 3 位,其他的光谱数据和木栓酮的光谱数据基本相同^[6]。因此,化合物 I 鉴定为木栓酮。其¹HNMR 和¹³CNMR 数据见表 1 和表 2。

化合物 II:无色针状晶体,分子式 C₃₀H₅₀O₂(EIMS,442)。将化合物 II 的波谱数据和化合物 I 基本相同。只是其 IR 谱中有 3 543 cm⁻¹的吸收峰,说明分子中有羟基的存在。将其波谱数据和 30-羟基木栓酮比较,其数据基本相同^[5]。因此鉴定化合物 II 为 30-羟基木栓酮。其¹HNMR 和¹³CNMR 数据见表 1 和表 2。

化合物 III:无色针状结晶体,分子式 C₃₀H₅₀O₂(EIMS,442)。化合物 III 的波谱数据和 29-羟基木栓酮比较^[5],其数据基本相同。因此鉴定化合物 III 为 29-羟基木栓酮。其¹HNMR 和¹³CNMR 数据见表 1 和表 2。

化合物 IV:无色针状晶体,分子式 C₃₀H₅₀O₂(EIMS,442)。化合物 IV 的波谱数据和化合物 II 基本相同。只是在¹HNMR 谱中 3.34 和 3.42 信号消失;在 3.63 位置出现了一个单峰。而与羟基相连的 C 信号也移向高场,出现在 68.0 位置。这是与 C₁₇相连的甲基被氧化的特征^[5]。将化合物 IV 的波谱数据与 28-羟基木栓酮相比较,其波谱数据基本相同^[5]。因此鉴定化合物 IV 为 28-羟基-木栓酮。其¹HNMR 和¹³CNMR 数据见表 1 和表 2。

化合物 I ~ IV 的化学结构式见图 1。



- I R₁ = R₂ = R₃ = Me
- II R₂ = CH₂OH, R₁ = R₃ = Me
- III R₁ = CH₂OH, R₂ = R₃ = Me
- IV R₃ = CH₂OH, R₁ = R₂ = Me

图 1 化合物 I ~ IV 的化学结构式

表 1 化合物 I ~ IV 的¹HNMR 光谱数据 (40 MHz,CDCl₃)

	I	II	III	IV
H-2	2.10~2.50(m)	2.10~2.50(m)	2.20~2.50(m)	2.10~2.50(m)
H-4	2.10~2.50(m)	2.10~2.50(m)	2.20~2.50(m)	2.10~2.50(m)
Me-23	0.86d (J=6.54)	0.87d (J=6.12)	0.87d (J=6.73)	0.86d (J=6.24)
Me-24	0.71(s)	0.73(s)	0.72(s)	0.72(s)
Me-25	0.99(s)	0.89(s)	0.89(s)	0.88(s)
Me-26	1.03(s)	0.99(s)	1.00(s)	0.98(s)
Me-27	1.03(s)	1.00(s)	1.07(s)	0.99(s)
Me-28	1.12(s)	1.11(s)	1.11(s)	
Me-29	1.24(s)	1.13(s)		1.13(s)
Me-30	1.05(s)		1.05(s)	1.04(s)
CH ₂ OH		3.25dd (16.6,10.4)	3.34d (1 H,10.5) 3.42d (1 H,10.5)	3.63(s)

表 2 化合物 I ~ IV 的¹³CNMR 数据

	I	II	III	IV
1	22.3	22.3	22.3	22.3
2	41.5	41.5	41.5	41.5
3	212.8	213.1	213.1	212.9
4	58.2	58.3	58.2	58.2
5	42.1	42.2	42.1	42.1
6	41.3	41.3	41.3	41.2
7	17.9	17.9	18.0	18.1
8	53.1	53.4	53.0	52.5
9	37.5	37.5	37.4	37.5
10	59.5	59.5	59.5	59.5
11	35.6	35.7	35.6	35.4
12	30.5	30.5	30.0	30.1
13	39.7	40.0	39.8	39.4
14	38.3	38.3	38.4	38.1
15	32.1	32.1	32.1	32.2
16	36.0	35.9	35.9	28.1
17	30.6	30.6	30.5	35.1
18	41.6	41.9	42.1	39.4
19	34.8	31.7	31.6	34.5
20	28.2	29.4	29.3	29.1
21	32.9	33.1	32.1	31.4
22	39.2	39.5	39.4	33.4
23	6.8	6.8	6.8	6.8
24	14.6	14.7	14.6	14.7
25	17.2	18.0	18.0	18.2
26	18.6	18.5	18.6	19.1
27	20.2	20.8	19.9	19.2
28	28.8	30.2	28.2	68.0
29	31.8	25.8	72.0	32.8
30	35.8	74.8	32.2	34.2

1 仪器及材料

熔点用显微熔点测定仪测定,温度未校正;核磁共振谱用 BRUKER-400 型超导核磁共振仪测定,CDCl₃ 作溶剂,TMS 为内标。质谱用 ZAB-HS 型质谱仪测定;红外光谱在 FT-170SX 型红外分光光度计上测定,采用 KBr 压片法;超临界萃取和分离在 IS-CO100D 超临界流体系统上进行,选用 CO₂ 作流体。植物样品产采自海南,样品经海南大学生物中心黄世满工程师鉴定。实验中所用硅胶为青岛海洋化工厂生产。

2 提取和分离

将风干的巧茶茎叶 5 kg 粉碎后用 CO₂ 超临界流体在 5.00×10^4 kPa, 45 °C 条件下萃取 2 h,得淡黄色萃取物 4.5 g。用少量丙酮溶解萃取产物,并用少量硅胶吸收,除去溶剂后,将吸附有提取物的硅胶分别用 CO₂ 超临界流体在 1.00×10^4 、 1.50×10^4 、 2.00×10^4 、 2.50×10^4 、 3.00×10^4 、 3.50×10^4 、 4.00×10^4 、 4.50×10^4 kPa, 45 °C 下洗脱,共收集 8 个部分。合并第 2~3 部分和第 4~5 部分,第 6 部分和第 7~8 部分。第 2~3 部分在硅胶柱上进行层析,用石油醚-丙酮=9:1,8:2……洗脱,9:1 部分经石油醚-丙酮=9:1 重结晶后,得一针晶(化合物 I)。将第 4~5 部分在硅胶柱上进行层析,用石油醚-丙酮=9:1,8:2……洗脱,并反复用环己烷重结晶后,8:2 部分得化合物 II 和 III,第 6 部分得化合物 IV。

3 鉴定

化合物 I :C₃₀H₅₀O,无色针状晶体,mp

260 °C~262 °C, IR_{vcm}⁻¹ (KBr): 2 931, 2 868, 1 710, 1 454, 1 384, 1 220, 1 108。MS (EI): 426 [M⁺], 411, 341, 302, 273, 205, 125, 109。¹HNMR 和 ¹³CNMR 数据见表 1 和表 2。

化合物 II :C₃₀H₅₀O₂,无色针状晶体,mp 271 °C~273 °C。IR_{vcm}⁻¹ (KBr): 3 528, 2 931, 2 868, 1 707, 1 454, 1 384, 1 215, 1 053。MS (EI): 442 [M⁺], 411, 357, 302, 273, 231, 177, 135, 123, 109, 95, 81, 55。¹HNMR 和 ¹³CNMR 数据见表 1 和表 2。

化合物 III :C₃₀H₅₀O₂,无色针状晶体,mp 268 °C~269 °C。IR_{vcm}⁻¹ (KBr): 3 535, 2 938, 2 868, 1 714, 1 454, 1 384, 1 243, 1 194, 1 053。MS (EI): 442 [M⁺], 411, 357, 302, 273, 255, 187, 137, 95, 55。¹HNMR 和 ¹³CNMR 数据见表 1 和表 2。

化合物 IV :C₃₀H₅₀O₂,无色针状晶体,mp 282 °C~283 °C。IR_{vcm}⁻¹ (KBr): 3 543, 2 931, 2 868, 1 707, 1 416, 1 384, 1 124, 1 082。MS (EI): 442 [M⁺], 411, 273, 257, 203, 191, 137, 121, 109, 95, 84, 69, 55。¹HNMR 和 ¹³C-NMR 数据见表 1 和表 2。

参考文献

- 1 云南省药材公司编. 云南中药资源名录. 北京:科学出版社,1993;296
- 2 Antonio G G, et al. Phytochemistry, 1975;14:1067
- 3 Gorinalachari T R, et al. Tetrahedron, 1967;25:1901
- 4 Nozaki H, et al. J Chem Soc Commun, 1982:1048
- 5 Hiroshi N, et al. Phytochemistry, 1986:479
- 6 刘锡葵,等. 中草药, 1993;24:395

(1997-12-29 收稿)

Studies on Triterpenoid Constituents of Qiaocha (*Catha exulis*)

Zhang Kun, Chen Yaozu, Huang Huimin, et al (State Key Laboratory of Applied Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000)

Abstract Four triterpenoid with friedelane skeleton were isolated from the stems and leaves of *Catha exulis* Forsk collected in Hainan Province, China. Their structures were deduced on the basis of spectroscopic data. Supercritical CO₂ fluid extraction was used in their separation.

Key words *Catha exulis* friedelane Supercritical CO₂ fluid extraction