

# 滇白珠化学成分的研究(Ⅲ)

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. 根的石油醚部分分得 10 个化合物,其中 8 个化合物经理化性质和波谱分析,它们的结构分别鉴定为  $\beta$ -乙酰谷甾醇(Ⅰ), $3\beta$ -乙酰基-12,25-二烯-达玛烷(Ⅱ), $3\beta$ -乙酰氧基-20(29)-羽扇烯-28-醛(Ⅲ), $3\beta$ -乙酰齐墩果酸(Ⅳ), $\beta$ -谷甾醇(Ⅴ),熊果酸(Ⅵ),豆甾醇(Ⅶ)和  $3\beta$ -羟基-20(29)-羽扇烯-28-醛(Ⅷ)。其中 Ⅱ 为杜鹃花科植物中首次发现的达玛烷三萜类化合物,化合物 Ⅰ、Ⅲ、Ⅷ 为杜鹃花科植物中首次报道,其它 4 个化合物为从该植物中首次分得。

**关键词** 杜鹃花科 滇白珠 化学成分

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。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<sup>[1,2]</sup>。有关该植物的化学成分研究未见文献报道。作者在对滇白珠根化学成分进行较深入系统的研究中从石油醚部分分得 10 个化合物,现报道其中 8 个化合物的结构鉴定。

化合物 Ⅲ:无色颗粒状(石油醚-乙酸乙酯),mp184℃~185℃。EIMS 给出分子离子峰 482,结合元素分析 C:79.93,H:11.87 和 <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>CNMR 谱,确定其分子式为 C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>3</sub>。分析化合物 Ⅲ 的 <sup>1</sup>HNMR、<sup>13</sup>CNMR、DEPT 和 EIMS 谱,提示该化合物是典型的  $\Delta^{20(29)}$ 羽扇烷型化合物。IR(KBr)cm<sup>-1</sup>:1721 示有 C=O;1635,883 示有 C=CH<sub>2</sub> 存在。在 Ⅲ 的 <sup>1</sup>HNMR 中有  $\delta$ 9.67(1H,s)和  $\delta$ 2.04(3H,s)的质子信号,<sup>13</sup>CNMR 中有  $\delta$ 206.7 和  $\delta$ 171.0 的碳信号,说明该化合物中存在乙酰基和醛基。与化合物 Ⅷ 比较<sup>[3]</sup>,Ⅲ 3 位  $\alpha$  氢由  $\delta$ 3.39 向低场位移至  $\delta$ 4.45,C-3 的信号也向低场位移 2 ppm,说明乙酰基连在 3 位碳上。化合物 Ⅲ 的碳谱(除 C-3,C-2 外)与文献<sup>[3]</sup>一

致。根据以上分析,化合物 Ⅲ 鉴定为  $3\beta$ -乙酰氧基-20(29)-羽扇烯-28-醛(3 $\beta$ -acetyl-20(29)-lupen-28-aldehyde),其结构见图 1。这是 Ruzicka 等(Helv Chim Acta,1939,22:1523)首次分得一化合物,但未见其 <sup>1</sup>HNMR 和 <sup>13</sup>CNMR 数据,作者用 NMR 对其进行了较深入研究,根据 <sup>1</sup>HNMR-<sup>1</sup>HCOSY、<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>HCOSY 和 NOESY 对其碳、氢进行了归属(见表 1),其 NOESY 谱显示的氢偶合关系见图 2。

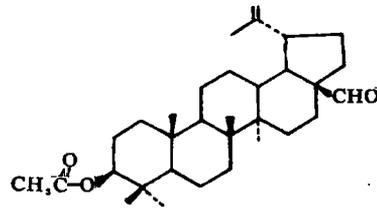


图 1 化合物 Ⅲ 的化学结构式

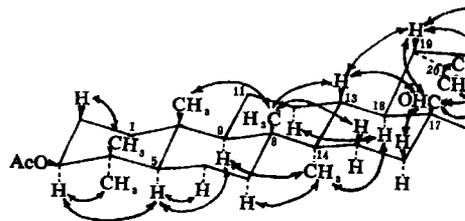


图 2 化合物 Ⅲ 在 NOESY 谱中的氢偶合关系

## 1 仪器和材料

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

表 1 化合物Ⅲ、Ⅳ的<sup>13</sup>CNMR、<sup>1</sup>HNMR 数据  
(ppm, in CDCl<sub>3</sub>)

C	<sup>13</sup> CNMR		HNMR	
	Ⅲ	Ⅳ	H	Ⅱ
1	38.4	38.7	1	0.94, 1.64
2	23.7	27.4	2	1.61
3	80.9	78.99	3	4.45(1H, m)
4	37.8	38.7	5	0.77
5	55.4	55.3	6	1.37, 1.68
6	18.2	18.3	7	1.38
7	34.3	34.3	9	1.27
8	40.9	40.8	11	1.21, 1.40
9	50.4	50.5	12	1.05, 1.75
10	37.1	37.2	13	2.03
11	20.8	20.8	15	1.17 $\alpha$ , 1.44 $\beta$
12	25.5	25.6	16	1.42 $\alpha$ , 2.09 $\beta$
13	38.7	38.9	18	1.72
14	42.7	42.6	19	2.82(1H, m)
15	28.8	28.8	21	1.46 $\alpha$ , 1.87 $\beta$
16	29.2	29.2	22	1.34 $\alpha$ , 1.73 $\beta$
17	59.3	59.3	23	0.84(6H, s)
18	48.1	48.1	24	0.84(6H, s)
19	47.6	47.5	25	0.83(6H, s)
20	149.7	149.7	26	0.92(3H, s)
21	29.9	29.9	27	0.97(3H, s)
22	33.2	33.2	28	9.67(1H, s)
23	27.9	27.99	29	4.63, 4.75
24	16.2	15.4	30	1.70(3, s)
25	16.5	16.2	CH <sub>3</sub> CO 2.04(3H, s)	
26	15.9	15.9		
27	14.2	14.3		
28	206.7	206.7		
29	110.2	110.1		
30	18.98	19.0		
CH <sub>3</sub> CO	21.3			
	171.0			

熔点用 XT<sub>4A</sub> 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, MS 用 AEI-MS-50 和 JMS-DX303 型质谱仪测定, NMR 用 JOEL $\alpha$ -500, ARX400 和 VXR300 型仪测定, TMS 内标。柱色谱硅胶(200~300 目)和薄层色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品, 5% 硫酸香草醛乙醇液为显色剂, 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。石油醚部分反复用硅胶柱层析和制备薄层析分得化合物 I~VIII。

## 3 鉴定

化合物 I: 无色颗粒状固体(氯仿), mp 119°C~120°C, Liebermann 反应阳性。EIMS 给出碎片离子峰 396, 结合元素分析和 <sup>1</sup>H、<sup>13</sup>CNMR 数据, 确定分子式为 C<sub>31</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>。化合物 I 的 <sup>1</sup>HNMR 谱与 V 的 <sup>1</sup>HNMR 谱比较, 除出现  $\delta$ 2.04(3H, s) 质子信号, 3 位  $\alpha$  氢信号由  $\delta$ 3.5 向低场位移到  $\delta$ 4.60 外, 两者基本一致, 示 I 为化合物 V 的乙酰化物; I 的 <sup>13</sup>CNMR 谱出现  $\delta$ 170.6 的酯羰基碳信号, C-3 位的碳信号也由化合物 V 的  $\delta$ 71.8 向低场移到  $\delta$ 74.0, 确证了上述推论。I 的 EIMS 未给出分子离子峰, 其碎片离子峰与 V 的基本一致。因此, 化合物 I 确定为  $\beta$ -乙酰谷甾醇( $\beta$ -acetylsitosterol)。

化合物 II: 无色棱片状结晶(石油醚-乙酸乙酯), mp 177°C~178°C, EIMS 给出分子离子峰 468, 结合元素分析 C: 82.09, H: 11.11, 确定分子式为 C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>, Liebermann 反应阳性。IR(KBr)cm<sup>-1</sup>: 2 939, 1 380, 1 362 示有 CH<sub>2</sub>; 1 727, 1 245 为 C=O 和 C-O-C 的特征吸收; 1 635, 987, 875 示有 C=CH 和 C=CH<sub>2</sub> 存在。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) ppm:  $\delta$ 0.79,  $\delta$ 0.82,  $\delta$ 0.84,  $\delta$ 0.85,  $\delta$ 0.87 为 5 个 CH<sub>3</sub> 质子信号,  $\delta$ 0.96,  $\delta$ 1.14~1.66 为多个重叠的 CH<sub>2</sub>、CH 质子多重峰,  $\delta$ 1.68(3H, s) 为 27 位甲基质子信号,  $\delta$ 2.05(3H, s) 为乙酰基质子信号,  $\delta$ 2.4(m) 为 11 和 24 位质子信号称号, 4.42(m) 为 3 位  $\alpha$ -H 信号,  $\delta$ 4.59(m) 和 5.2(m) 为 26 位两个烯氢信号。<sup>13</sup>CNMR(CDCl<sub>3</sub>) ppm:  $\delta$ 170.98 为酯羰基碳信号,  $\delta$ 150.93, 145.16,  $\delta$ 121.57 和  $\delta$ 109.31 分别为 13、25、12 和 26 位碳信号,  $\delta$ 80.9 为 3 位连氧碳信号。EIMS: m/z 486(M<sup>+</sup>), 453(M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>)<sup>+</sup>, 425(M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>C=O)<sup>+</sup>, 408(M<sup>+</sup>-CH<sub>3</sub>COOH)<sup>+</sup>, 357(M-C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>)<sup>+</sup>, 218

(RDA 裂解)<sup>+</sup>。以上数据和文献<sup>[4]</sup>一致,从而鉴定化合物Ⅱ为 3 $\beta$ -乙酰基-12,25-二烯-达玛烷(3 $\beta$ -acetyl-12,25-dien-dammara)。

化合物Ⅲ:无色颗粒状结晶(石油醚-乙酸乙酯),mp 184 $^{\circ}$ C~185 $^{\circ}$ C。IR(KBr)cm<sup>-1</sup>: 3 430, 3 063, 2 936, 2 860, 2 710, 1 721, 1 635, 1 442, 1 386, 1 372, 1 242, 1 027, 977, 883。EIMS m/z (%): 482 (M<sup>+</sup>, 9.7), 454 (8.2), 453 (8.2), 439 (3.5), 422 (23.0), 407 (8.4), 394 (8.5), 393 (8.2), 379 (9.5), 263 (2.1), 218 (13.2), 203 (28.3), 189 (100), 175 (32.3), 135 (49.0), 121 (44.3), 107 (40.8), 9.5 (44.2)。其<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>CNMR 数据见表 1。

化合物Ⅳ:无色针状结晶(氯仿-甲醇),mp 259 $^{\circ}$ C~260 $^{\circ}$ C,分子式 C<sub>32</sub>H<sub>50</sub>O<sub>4</sub>, Liebermann 反应阳性。其 IR、<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>CNMR。EIMS 数据与文献<sup>[5]</sup>完全一致。根据以上分析,将化合物Ⅳ确定为 3 $\beta$ -乙酰齐墩果酸(3 $\beta$ -acetyl-oleanolic acid)。

化合物Ⅴ:无色针晶(石油醚-乙酸乙酯),mp 135 $^{\circ}$ C~136 $^{\circ}$ C,分子式 C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O, Liebermann 反应阳性。IR、<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>CNMR、EIMS 与  $\beta$ -谷甾醇光谱数据一致。与标准品  $\beta$ -谷甾醇共 TLC,其 Rf 值一致。确定Ⅴ为  $\beta$ -谷甾醇。

化合物Ⅵ:无色针晶(氯仿-甲醇),mp 280 $^{\circ}$ C~281 $^{\circ}$ C,分子式 C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>, Liebermann 反应阳性。IR、<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>CNMR、EIMS 与熊果酸光谱数据一致。与标准品熊果酸共 TLC,其 Rf 值一致。确定Ⅵ为熊果酸。

化合物Ⅶ:无色针晶(丙酮),mp 167 $^{\circ}$ C

~168 $^{\circ}$ C,分子式 C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O, Liebermann 反应阳性。与标准品豆甾醇共 TLC,其 Rf 值一致,确定Ⅶ为豆甾醇。

化合物Ⅷ:无色针状结晶(氯仿-乙酸乙酯),mp 205 $^{\circ}$ C~206 $^{\circ}$ C。<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) ppm:  $\delta$ 0.75 (3H, s, C<sub>24</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.82 (3H, s, C<sub>25</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.91 (3H, s, C<sub>26</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.96 (3H, s, C<sub>23</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.97 (3H, s, C<sub>27</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.70 (3H, s, C<sub>30</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.82 (3H, s, C<sub>19</sub>-CH<sub>3</sub>), 3.16 (3H, s, C<sub>32</sub>-CH<sub>3</sub>), 4.62 (3H, s, C<sub>29</sub>-CH<sub>3</sub>), 4.75 (3H, s, C<sub>29</sub>-CH<sub>3</sub>), 9.67 (3H, s, C<sub>28</sub>-CH<sub>3</sub>)。与化合物Ⅲ的<sup>1</sup>H、<sup>13</sup>CNMR 比较,Ⅷ5个角甲基由Ⅲ的4个单峰变为5个单峰, $\delta$ 2.04 (3H, s)的乙酰基质子和 $\delta$ 21.3、 $\delta$ 171.0的乙酰基碳信号均未出现,提示该化合物不含乙酰基。Ⅷ和Ⅲ两者<sup>13</sup>C-NMR(除 C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>外)的化学位移十分接近。Ⅷ的<sup>13</sup>CNMR 数据和文献<sup>[3]</sup>一致。综合以上分析,鉴定化合物Ⅷ为 3 $\beta$ -羟基-20(29)羽扇烯-28-醛 [3 $\beta$ -hydroxy-20(29)-lupen-28-aldehyde]。其碳谱数据见表 1。

#### 参考文献

- 1 江苏新医学院. 中药大辞典(下). 上海:上海人民卫生出版社,1977:1879
- 2 卫生部药品生物制品检定所,等. 中国民族药志(1). 北京:人民卫生出版社,1992:556
- 3 Monaco P, et al. J Nat Prod, 1984, 47(40):673
- 4 sharma S C, et al. Phytochemistry, 1982, 21(9):2420
- 5 The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data Volume 6 5431 498/NBS

(1998-02-16 收稿)

## Studies on the Chemical Constituents of Yunnan Wintergreen Root

### (*Gaultheria yunnanensis*) (Ⅲ)

Zhang Zhizhen, Koike Kazuo, Guo Dean, et al. (Pharmaceutical College, Beijing University of Medical Sciences, Beijing 100083)

**Abstract** Ten compounds were isolated from the petroleum ether fraction of the root of *Gaultheria yunnanensis* (Franch.) Rehd.. The structures of eight of them were identified as 3 $\beta$ -acetylsitosterol (I), 3 $\beta$ -acetyl-12, 25-dien-dammara (II), 3 $\beta$ -acetoxy-20(29)-lupen-28-aldehyde (III), 3 $\beta$ -acetyloleanolic acid (IV),  $\beta$ -sitosterol (V), ursolic acid (VI), stigmasterol (VII) and 3 $\beta$ -hydroxy-20(29)-lupen-28-aldehyde

(VII) by chemical and spectral methods. Among these compounds, I is a dammarane triterpenoid discovered for the first time in *Ericaceae*; I, III and VII have not been reported previously from *Ericaceae*; the other four compounds were obtained from the title plant for the first time.

**Key words** *Ericaceae* *Gaultheria yunnanensis* (Franch.) Rehd. 3 $\beta$ -acetyl-12,25-dien-dammarane

## 米易地不容生物碱的研究

南京医科大学(210029) 曾 群\*

中国药科大学 谢 宁 闵知大

**摘 要** 从防己科植物的一个新种米易地不容 *Stephania miyiensis* 的块根中分得 7 种生物碱,根据理化性质和波谱分析等方法鉴定为 *l*-四氢巴马汀碱(I)、紫堇单酚碱(II)、巴马汀碱(III)、*d*-斯蒂酚灵碱(IV)、千金藤宁碱(V)、去亚甲小檗碱(VI)和药根碱(VII)。其中 VI 为首次从千金藤属植物中分得。

**关键词** 米易地不容 生物碱 结构 鉴定

米易地不容 *Stephania miyiensis* Y. Y. Zhao et Lo 系防己科千金藤属 *Stephania* 植物中的一新种<sup>[1]</sup>,其化学成分的研究未见报道。今从其块根中分得 7 种生物碱,经鉴定为 *l*-四氢巴马汀碱(*l*-tetra-hydropalmatine, I),紫堇单酚碱(corydalmine, II),巴马汀碱(palmatine, III),*d*-斯蒂酚灵碱(*d*-stepharine, IV),千金藤宁碱(stepharanine, V),去亚甲小檗碱(demethylene berberine, VI)和药根碱(jatrorrhizine, VII)。得率分别为 0.10%, 0.02%, 0.11%, 0.22%, 0.01%, 0.01%, 0.03%, 其中化合物 VI 为首次从千金藤属植物中分得。

### 1 仪器和材料

熔点用显微熔点测定仪测定(未校正)。旋光度用 PE241MC 型旋光仪,IR 为 Pekin-Elementer 983 型红外光谱仪,UV 用 Shimadzu UV-2000 型紫外分光光度仪(甲醇为溶剂),<sup>1</sup>HNMR 用 Bruker ACF-300 型核磁共振仪测定,TMS 为内标。所用试剂均为 AR 级。

原植物米易地不容 *Stephania miyiensis*

块根由四川中药研究所赵素云提供并鉴定。

### 2 提取和分离

米易地不容块根 4.5 kg(粉末),工业酒精提取。醇浸膏用 1.5% HCl 溶液溶解,过滤。滤液用氯仿提取,得浸膏 A 部分。酸液用浓氨水碱化后,分别用氯仿,正丁醇提取,得浸膏 B 部分及 C 部分。

A 部分用硅胶柱层析,石油醚-氯仿系统梯度洗脱,分得化合物 I、II。化合物 I 为无色块晶(甲醇),mp 140°C~142°C。再用氯仿-甲醇系统洗脱,得化合物 II,黄色针晶(甲醇),mp 230°C~232°C(分解),有强烈荧光。B 部分用硅胶柱层析,石油醚-氯仿系统洗脱,得化合物 IV。C 部分用硅胶柱层析,氯仿-甲醇系统梯度洗脱,依次得化合物 VII、I 及 VI。化合物 VII 为红色针晶(甲醇),有荧光,mp 218°C~220°C(分解)。

### 3 鉴定

化合物 II(紫堇单酚碱):白色柱状结晶(丙酮),mp 170°C~172°C,  $[\alpha]_D^{20}$ -284°(c, 0.2, EtOH)。UV 在 209, 230, 281 nm 处有吸

\* address: Zeng Qun, Nanjing University of Medical Sciences, Nanjing

曾 群 女, 30 岁。毕业于中国药科大学药物化学专业, 获理学硕士学位。现为南京医科大学讲师, 从事植物化学及其药理的研究, 主要研究成果有《川南地不容及米易地不容化学成分的研究》等。