

## 宝兴卫矛中三萜成分研究

中国科学院上海药物研究所 (200031) 毛士龙\* 桑圣民 劳爱娜\*\* 陈仲良

**摘 要** 从宝兴卫矛 *Euonymus mupinensis* Loes et Rehd 中分离得到 6 个化合物, 经理化和光谱分析分别鉴定为木栓酮 (friedelin, I), 美登木酸 (polpunonic acid, II), 雷公藤酸 C (wilforic acid C, III), 3-羟基-2-氧代-无羁萜烯-29-酸 (3-hydroxy-2-oxo-3-friedeien-20 $\alpha$ -carboxylic acid, IV), 大子五层龙酸 (salaspermic acid, V), 直楔草酸 (orthosphenic acid, VI)。6 个化合物均为首次从该植物中分到。

**关键词** 宝兴卫矛 三萜成分 卫矛科

宝兴卫矛 *Euonymus mupinensis* Loes et Rehd 是卫矛科 *Celastraceae* 卫矛属植物, 又名绿舒筋、红杜仲, 为藤状灌木, 生长于海拔 2 000 m 的高山上, 分布于我国四川、云南等地。民间用其藤茎泡酒治疗风湿病, 解放军 37 医院将其藤茎制成片剂用于治疗肝癌。药理研究表明宝兴卫矛醇提物对动物移植性肿瘤 S<sub>180</sub>, B<sub>16</sub>, EAC 和 U<sub>14</sub> 均有不同程度的抑制作用; 免疫药理研究表明醇提物对特异性免疫应答前期和后期均有促进作用<sup>[1]</sup>。我们对宝兴卫矛的化学成分作了较为系统的研究, 从中分得 6 个木栓烷型三萜化合物。根据理化性质和波谱分析, 分别鉴定为: 木栓酮 (friedelin, I), 美登木酸 (polpunonic acid, II), 雷公藤酸 C (wilforic acid C, III), 3-羟基-2-氧代-无羁萜烯-29-酸 (3-hydroxy-2-oxo-3-friedeien-20 $\alpha$ -carboxylic acid, IV), 大子五层龙酸 (salaspermic acid, V), 直楔草酸 (orthosphenic acid, VI)。以上化合物均为首次从该植物中分到。

## 1 仪器和材料

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定 (温度未校正); 红外用 Perkin-Elmer 599B 型红外光谱仪测定 (KBr 压片); NMR 用 Bruker AM-400 型和 Bruker AC-300 型仪测定; EI-MS 用 MAT-711 和 MAT-95 型质谱仪测定; 层析用硅胶均为青岛海洋化工厂出品; TLC 板为烟台市芝罘黄务硅胶开发实验厂出品; 显色剂为 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (EtOH)。

## 2 提取和分离

采用四川省二郎山的宝兴卫矛的根和茎 (干燥重 32 kg) (样品由第二军医大学药学院生药学教研室乔传卓教授鉴定), 粉碎后用 95% 的工业酒精渗漉, 减压浓缩去醇后, 得醇浸膏 (550 g), 分别用石油醚、乙酸乙酯溶解。石油醚部分经反复硅胶柱层析,

分离得到 6 个木栓烷型三萜化合物: I (20 mg), II (25 mg), III (45 mg), IV (18 mg), V (15 mg), VI (20 mg)。

## 3 鉴定

化合物 I: 白色粉末, EI-MS  $m/z$  426 ( $M^+$ ), <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0.70, 0.85, 0.93, 0.98, 0.99, 1.03, 1.16 (each 3H, s, 7 $\times$  CH<sub>3</sub>) 及 0.86 (3H, d, J=6.8, 23-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  22.3 (C-1), 41.5 (C-2), 213.1 (C-3), 58.2 (C-4), 42.1 (C-5), 41.3 (C-6), 18.2 (C-7), 53.1 (C-8), 37.5 (C-9), 59.5 (C-10), 35.6 (C-11), 30.5 (C-12), 39.7 (C-13), 38.3 (C-14), 32.4 (C-15), 36.0 (C-16), 30.0 (C-17), 42.8 (C-18), 35.3 (C-19), 28.2 (C-20), 32.8 (C-21), 39.3 (C-22), 6.8 (C-23), 14.7 (C-24), 18.0 (C-25), 20.3 (C-26), 18.7 (C-27), 32.1 (C-28), 35.0 (C-29), 31.8 (C-30), 以上数据与文献<sup>[2]</sup>报道一致, I 确定为木栓酮 (friedelin)。

化合物 II: 白色粉末, mp 262 $^{\circ}$ C ~ 264 $^{\circ}$ C。MS  $m/z$  456 ( $M^+$ ), 441, 410, 371, 303, 302, 273, 250, 231, 163, 155, 109, 95; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  0.69, 0.86, 0.86, 0.98, 1.07, 1.24 (each 3H, s, 6 $\times$  CH<sub>3</sub>), 0.85 (3H, d, J=6.3, 23-CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  22.3 (C-1), 41.5 (C-2), 213.1 (C-3), 58.3 (C-4), 42.0 (C-5), 41.3 (C-6), 18.2 (C-7), 50.7 (C-8), 37.4 (C-9), 59.8 (C-10), 35.3 (C-11), 30.3 (C-12), 39.2 (C-13), 39.2 (C-14), 29.5 (C-15), 36.1 (C-16), 30.1 (C-17), 44.2 (C-18), 29.5 (C-19), 40.4 (C-20), 29.3 (C-21), 36.6 (C-22), 6.8 (C-23), 14.7 (C-24), 18.1 (C-25), 18.4 (C-26), 16.3 (C-27), 32.8 (C-28), 184.1 (C-29), 31.5 (C-30)。MS <sup>1</sup>H NMR <sup>13</sup>C NMR 与文献<sup>[3]</sup>报道一致, II 确定为美

\* Address Mao Shilong, Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai

\*\* 联系人

登木酸 (polpunonic acid)

化合物III: 无定形粉末, EI-MS  $m/z$  472 ( $M^+$ ), 454, 426, 411, 289, 155, 109 (base peak), 95, 81;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$  0.69 (3H, s, 24-H), 0.80 (3H, s, 25-H), 0.88 (3H, s, 27-H), 0.94 (3H, d, J= 6.7, 23-H), 1.11 (3H, s, 30-H), 1.19 (3H, s, 26-H), 1.41 (3H, s, 28-H), 3.20 (1H, q, J= 6.8, H-4), 4.37 (1H, brt, H-2);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  30.8 (C-1), 74.1 (C-2), 213.5 (C-3), 52.6 (C-4), 43.1 (C-5), 41.1 (C-6), 18.5 (C-7), 50.7 (C-8), 37.1 (C-9), 52.6 (C-10), 35.3 (C-11), 30.4 (C-12), 39.5 (C-13), 39.6 (C-14), 29.8 (C-15), 37.4 (C-16), 30.4 (C-17), 44.8 (C-18), 30.8 (C-19), 40.7 (C-20), 29.5 (C-21), 36.6 (C-22), 6.8 (C-23), 14.2 (C-24), 18.0 (C-25), 18.5 (C-26), 16.5 (C-27), 32.0 (C-28), 181.3 (C-29), 32.2 (C-30), 以上数据与文献<sup>[4]</sup>报道一致, III确定为雷公藤酸 (wilforic acid C)

化合物IV: 无色针晶, mp 318 $^{\circ}\text{C}$ ~ 320 $^{\circ}\text{C}$ 。MS  $m/z$  470 ( $M^+$ ), 452, 424, 409, 235, 221, 189, 137, 109, 95;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  0.77, 0.84, 0.85, 0.98, 0.98, 1.14, 1.69 (each 3H, s, 7 $\times$  CH<sub>3</sub>), 6.49 (1H, brs, OH);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$  33.6 (C-1), 194.0 (C-2), 142.0 (C-3), 140.0 (C-4), 39.9 (C-5), 37.6 (C-6), 17.1 (C-7), 49.2 (C-8), 35.9 (C-9), 54.9 (C-10), 35.4 (C-11), 29.4 (C-12), 39.3 (C-13), 39.6 (C-14), 28.4 (C-15), 37.4 (C-16), 29.4 (C-17), 43.6 (C-18), 28.2 (C-19), 39.3 (C-20), 29 (C-21), 35.9 (C-22), 9.6 (C-23), 15.4 (C-24), 17.6 (C-25), 18.1 (C-26), 16.8 (C-27), 31.1 (C-28), 180.3 (C-29), 31.1 (C-30)。以上数据与文献<sup>[5]</sup>报道一致, IV确定为 3-羟基-2-氧代-无羁萜烯-29-酸 (3-hydroxy-2-oxo-3-friedelen-20 $\alpha$ -carboxylic acid)

化合物V: 无色针晶, mp 328 $^{\circ}\text{C}$ ~ 330 $^{\circ}\text{C}$ 。MS  $m/z$  472 ( $M^+$ ), 426, 392, 289, 259, 235, 189, 165, 149, 125 (base peak), 105, 85;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$  0.81, 0.89, 1.11, 1.26, 1.42 (each 3H, s, 6 $\times$  CH<sub>3</sub>), 1.19 (3H, d, J= 6.4, 23-CH<sub>3</sub>); 3.70, 4.23 (each 1H, AB, J= 7.8);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  20.67 (C-1),

39.28 (C-2), 106.12 (C-3), 54.09 (C-4), 47.29 (C-5), 34.19 (C-6), 19.72 (C-7), 50.41 (C-8), 37.87 (C-9), 57.48 (C-10), 34.95 (C-11), 29.78 (C-12), 39.66 (C-13), 39.44 (C-14), 29.65 (C-15), 36.84 (C-16), 30.60 (C-17), 44.94 (C-18), 30.65 (C-19), 40.84 (C-20), 31.04 (C-21), 37.57 (C-22), 8.69 (C-23), 73.20 (C-24), 17.03 (C-25), 18.21 (C-26), 16.85 (C-27), 32.23 (C-28), 181.48 (C-29), 32.45 (C-30), 以上数据与文献<sup>[6]</sup>报道一致, V确定为大子五层龙酸 (salaspermic acid)

化合物VI: 无色针晶, mp 294 $^{\circ}\text{C}$ ~ 296 $^{\circ}\text{C}$ 和 328 $^{\circ}\text{C}$ ~ 330 $^{\circ}\text{C}$  (分解)。MS  $m/z$  488 ( $M^+$ ), 412, 382, 305, 235, 189, 163, 159, 123, 105, 91, 85 (base peak); IR  $\nu_{\text{max}}$  (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3512, 3309, 1697, 1454, 1390, 1242, 1067, 955;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$  0.82, 0.91, 1.10, 1.18, 1.40 (each 3H, s, 6 $\times$  CH<sub>3</sub>) 及 1.21 (3H, d, J= 7.1, 23-CH<sub>3</sub>), 4.21 3.75 (each 1H, d, AB, J= 8.0, 24-CH<sub>3</sub>O), 4.38 (1H, d, J= 3.7, H-2);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$  33.99 (C-1), 74.17 (C-2), 108.03 (C-3), 53.29 (C-4), 47.50 (C-5), 34.00 (C-6), 19.67 (C-7), 50.45 (C-8), 37.47 (C-9), 46.81 (C-10), 34.70 (C-11), 29.50 (C-12), 39.59 (C-13), 39.29 (C-14), 29.74 (C-15), 36.67 (C-16), 30.44 (C-17), 44.73 (C-18), 30.44 (C-19), 40.68 (C-20), 30.86 (C-21), 37.36 (C-22), 8.32 (C-23), 72.07 (C-24), 16.89 (C-25), 18.03 (C-26), 16.89 (C-27), 32.09 (C-28), 181.27 (C-29), 32.20 (C-30), 以上数据与文献<sup>[7]</sup>报道一致, VI确定为直楔草酸 (orthosphenic acid)

#### 参考文献

- 1 中国科学院植物研究所. 中国高等植物图鉴 (第一册). 北京: 科学出版社, 1994 822
- 2 张凤仙, 刘梅芳, 李毓, 等. 植物学报, 1988, 30(2): 183
- 3 Smolnycki W D, Moniot J L, Hndenlang D M, *et al.* Tetrahedron Letters, 1978, (47): 4617
- 4 Lans N H, Mahmud Z, Toia R F, J Nat Prod, 1991, 54(2): 612
- 5 Fernandes J B, Ribeiro M N S, Gottlieb O R, *et al.* Phytochem, 1980, 15 1523
- 6 Silva M S da, Filho J M B, Yoshida M, *et al.* Phytochem, 1989, 28(12): 3477
- 7 Marsaioli A J, Magalhaes A F, Ruveda E A, *et al.* Phytochem, 1980, 19 995

(1999-07-20收稿)

## 2001年《中国医学文摘·中医》征订启事

《中国医学文摘·中医》双月刊 16开, 每册定价: 4.80元, 国内代号: 2-633, 各地邮局订阅, 国外代号: BM 299, 中国国际图书贸易总公司 (北京 399信箱) 订阅, 亦可向本刊编辑部邮购, 地址: 北京市东直门内北新仓 18号 中国中医研究院中医药信息研究所, 邮编: 100700, 电话: (010) 64014411-3212, 传真: (010) 64013995, E-mail WZ@mail.cintem.ac.cn