

· 综述 ·

耳草属植物中三萜成分及其波谱特征研究进展

袁青梅^{*},赵静峰^{**},杨靖华^{**},李 良^{***}

(云南大学 材料科学与工程系,云南 昆明 650091)

摘 要: 从耳草属植物中分离出 28种三萜成分,大多为五环三萜,其基本骨架为乌索烷及齐墩果烷,少数为羽扇豆烷衍生物。综述了它们的结构及其波谱特征。

关键词: 耳草属;三萜;波谱特征

中图分类号: R282. 71 文献标识码: A 文章编号: 0253- 2670(2001) 08- 0754- 03

Survey on triterpenoids from *Hedyotis* L. and their spectroscopic characteristics

YUAN Qing-mei, ZHAO Jing-feng, YANG Jing-hua, LI Liang

(Yunnan University, Kunming Yunnan 650091, China)

Key word *Hedyotis* L.; triterpenoids; spectroscopic characteristics

耳草属 (*Hedyotis* Linn.)系茜草科 (Rubiaceae)的一个大属,总共有 420种,我国有 50种,广泛分布于亚热带地区,我国云南、广西、福建、浙江、台湾等地均有生长,其中有 20多种药用,主要用于治疗肝炎、肾炎、风湿、痢疾、腹泻、毒蛇咬伤和癌肿等症^[1]。近年来,发现白花蛇舌草粗提水溶液能增强小鼠腹腔液中白细胞吞噬白色葡萄球菌的能力,在体外对腹水癌、吉田肉癌等多种白血病细胞有抑制作用^[2]。1997年, Yang Jeng-je^[3]等发现其粗提物对恶性毒瘤 S₁₈₀细胞有强烈的拮抗性,并能很快恢复经辐照治疗后人体内的促红细胞生成素,具有增强非特异性免疫作用。但其化学成分的研究

仍不很充分,从文献看,三萜化合物在该属植物中分布最广,笔者综述了从该属植物中分出的 28种五环三萜化合物,并重点介绍其波谱特征。

1 三萜成分及其结构

耳草属植物中,三萜及其衍生物大多为五环三萜,其基本碳架为乌索烷 (ursane)及齐墩果烷 (oleanane),少数为羽扇豆烷 (lupane)衍生物^[11],普遍分布于耳草属各种中。有生物测定显示,化合物 1- 3及 11具有抗 *Bacillus subtilis* M45 及 *B. subtilis* H17菌活性^[4],其余未见活性报道。现将耳草属植物中三萜化合物归述于下 (表 1 图 1)。

表 1 耳草属植物中的三萜成分

序	化 合 物	$[\alpha]_D^{25}$ (°)	mp(°C)	来源植物	文献
1	nudicaucin A	+ 71. 3(c, 0. 114, MeOH)		a	4
2	nudicaucin B	+ 34. 5(c, 0. 22, MeOH)		a	4
3	nudicaucin C	- 4. 9(c, 0. 41, MeOH)		a	5
4	methyl β , 23-diacetoxyurs-12-en-28-oate	+ 64. 1(CHCl ₃)	180~ 181. 5	b	5
5	methyl β , 24-diacetoxyurs-12-en-28-oate	+ 50. 8(CHCl ₃)	180~ 182	b	5
6	α , β , 24-triacetoxyurs-12-en-28-oate	+ 51(CHCl ₃)		b	5
7	olean-12-ene- β -28-29-trioltriacetate	+ 87. 1	192~ 194(petrol)	c	6
8	olean-12-ene- β -28-29-triol	+ 45. 7(MeOH)	289~ 290	c	6
9	methyl mesebryanth-emaideenate			c	5
10	mesebryanthemaidigenic acid			c	6
11	guaiaicin D	+ 22. 8(c, 0. 041, MeOH)		a	4
12	ursolic acid	+ 66	285~ 291	b, d, e, f	5, 7, 8~ 10
13	3-epiursolic acid			b, d, e, f	5, 7, 8, 9
14	ursonic acid			b, d, e, f	5, 7, 8, 9
15	methyl α -hydroxyursolate diacetate	+ 17(c, 1. 7 CHCl ₃)		b	5
16	methyl α -hydroxyepiursolate dicetate	+ 51(C ₂ H ₅ O H)	300~ 305	b	5
17	methyl- α -hydroxy- γ -3-epiursolate dicetate	+ 15(c, 0. 25, CHCl ₃)		b	5
18	methyl- α , α , 23-triacetoxyurs-12-en-28-oate	+ 37(c, 0. 35, CHCl ₃)		b	5

* 收稿日期: 2001-01-20
基金项目: 云南省教委基金资助项目; 云南省中青年学术和技术带头人培养经费资助
* Tel (0871) 5032154 ** 云南大学化学系 *** 云南大学药学院

续表 1

序	化 合 物	$[\alpha]_D^{25}$ (°)	mp(°C)	来源植物	文献
19	benthamic acid	+ 298(c, 0.55, CHCl ₃)	197~ 199	b	5
20	methyl uscapate diatetate	+ 17(c, 0.35, CCl ₄)	115~ 118	b	5
21	oleanolic acid	+ 80(CH ₃ OH)	305~ 310	b, d, f	5, 9, 10
22	oleanonic acid			b	5
23	sumaresinolic acid	+ 54(CHCl ₃)	298	b	5
24	hederagenin	+ 70(CHCl ₃)	332~ 334	b	5
25	arjunolic acid			b	5
26	betulinic acid		274~ 276	b, f	5, 9
27	betulin			b	5

a-*H. nudicaulis*; b-*H. lawsoniae*; c-*H. acutongula*; d-*H. auricularia*; e-*H. dichotoma*; f-*H. chrysotricha*

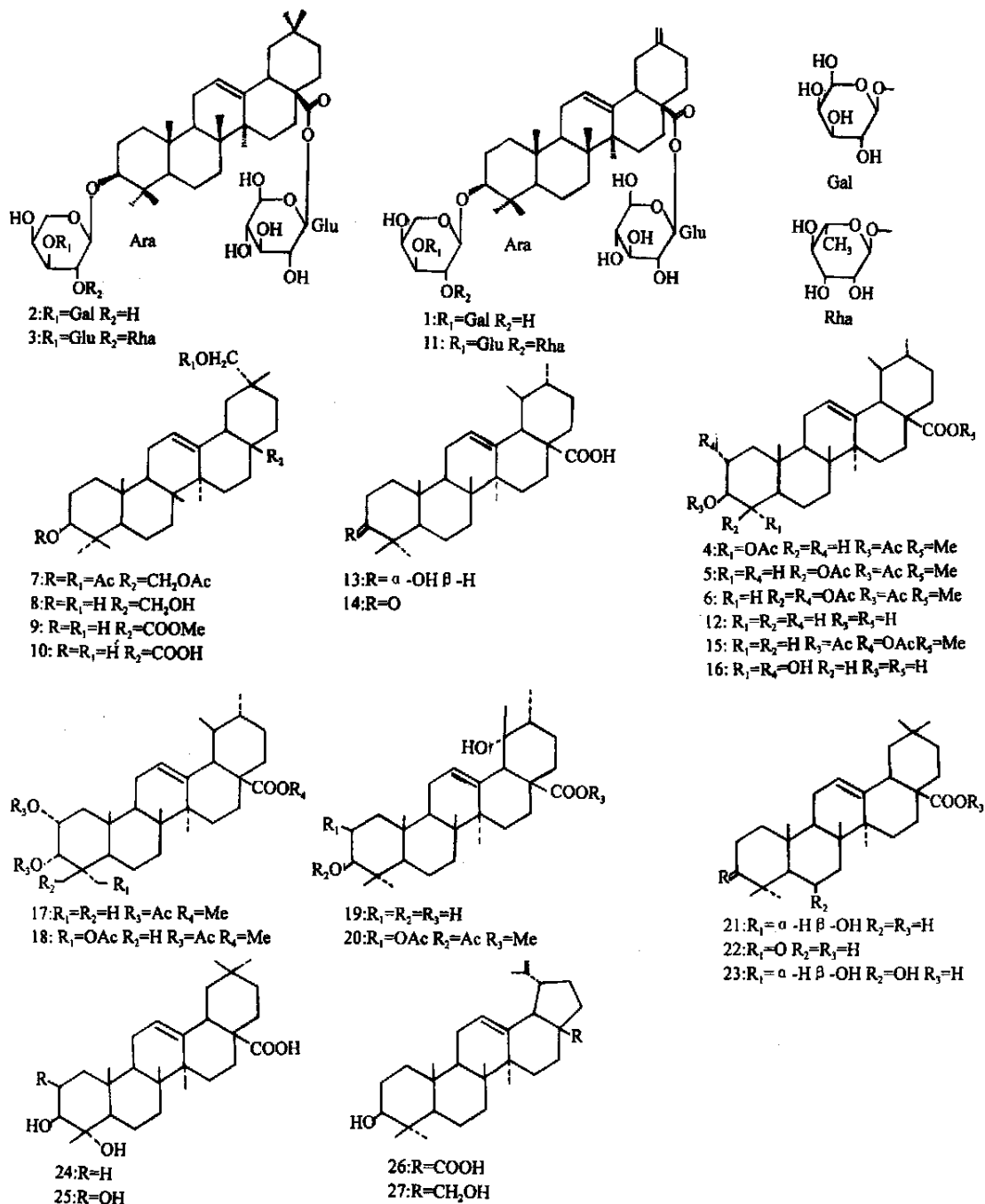


图 1 耳草属三萜化合物结构

2 波谱特征

2.1 红外光谱: 五环三萜化合物的红外光谱主要在区域 (cm^{-1}) A(1 392~ 1 355)及区域 B(1 330~ 1 245),随它们的基本骨架不同而区别。齐墩果酸的衍生物在区域 A有 2个吸收峰: 1 392~ 1 379及 1 370~ 1 355,区域 B有强吸收: 1 330~ 1 315, 1 306~ 1 299, 1 269~ 1 250 乌索酸的衍生物在区域 A和 B各有 3个吸收: A: 1 392~ 1 386, 1 383~ 1 370, 1 364~ 1 359; B: 1 312~ 1 308, 1 276~ 1 370, 1 250~ 1 245

耳草属中此类化合物的红外光谱特征: 1) 1 740~ 1 710 有强吸收,表明 17位上为 $-\text{COOR}$ 取代; 2) 1 240~ 1 230 处的强吸收为 $-\text{OAc}$ 的吸收峰^[5]; 3) 812 为 12, 13 位的 $\text{CH}=\text{C}$ 峰^[6]。

2.2 质谱: 在三萜化合物的结构测定中,质谱分析具有重要地位,不同母核的三萜类化合物有各自的裂解特征,并遵循一定的规律,产生一系列特征的碎片离子峰^[12]。

耳草属三萜的质谱特征: 1) m/z 262 为基峰,是 C 环上 RDA 裂解所得 D, E 环的离子峰; 2) 在 m/z 249, 203, 189, 133 等处有一系列强峰,表明此类化合物为典型的¹² Δ 齐墩果烯及¹² Δ 熊果烯五环三萜化合物^[5]。

2.3 ¹H NMR 谱: 耳草属五环三萜的¹H NMR 谱主要获取信息是双键质子、甲基质子及其连接 $-\text{OAc}$ 的亚甲基和次甲基质子。

1) $\text{CH}=\text{C}$ 型环内双键质子 (H-12) 的化学位移约在 δ 5.20~ 5.32 之间,环外支连双键质子 (H-29) 为 δ 4.61^[4],如化合物 1 和 11

2) 环上 23~ 27, 29, 30 位的甲基质子化位移主要在 δ 0.70~ 1.20 之间, $-\text{OAc}$ 上的甲基质子主要在 δ 1.90~ 2.10 之间,而 28 位上的 COOMe 3 个 H 在 δ 3.60 左右^[4-6]。

3) $-\text{CH}_2\text{OAc}$ 上的亚甲基在 δ 3.70 与 δ 4.12 左右有两个双峰,直接与环相连的 CH-OAc 的次甲基则向低场移至 δ 4.80 以上有二重峰。另外,此类化合物的 18 位碳的质子因受相邻的 13 位上的双键及 17 位的羰基影响而向低场移动,在约 δ 2.25 左右有峰^[5]。

2.4 ¹³C NMR 谱: 在此类化合物中碳谱最易分辨的信号是双键碳原子及 17 位上连接的酸或酯的羰基碳原子。

1) C-12, C-13 为环内双键,其碳信号分别为 δ 124.4,

δ 144.3, 如为环外双键,其末端碳向高场移为 δ 107.4, 如化合物 1 的 C-29, C-20 则为 δ 149.5^[4,13]。

2) 环上 3 位酮羰基碳在 δ 216.30, 如羟基则为 δ 76.10, 28 位上的羰基则在 δ 177.3 左右^[4,5]。

3 结语

耳草属植物有丰富的资源和广泛的生物活性,除三萜外,还从中分出环烯醚萜、木脂素、多糖、萜醌等化合物。但对其开发研究还甚少,除黄毛耳草 *H. chrysotricha* 用作“肠炎宁”制剂的主药外,其余仅在民间使用,因此深入研究与开发应用具有广阔前景。

参考文献:

- [1] 全国中草药汇编编写组. 全国中草药汇编 [M]. 第二版. 北京: 人民卫生出版社, 1996.
- [2] 黎光南. 云南中药志 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 1990.
- [3] Yang J J, Lin C, C, Hsu H Y, et al. The possible use of Peh-Hue-Juwa-Chi-Cao as an antitumor agent and radioprotector after therapeutic irradiation [J]. Phytother Res, 1997, 11(6): 428.
- [4] Masataka K, Yoshio, H, Mitsuo T. Triterpenoid saponins from *Hedyotis nudicaulis* [J]. Phytochemistry, 1998, 48(3): 525-528.
- [5] Kikuchi T R, Matsuda S, Kadota S, et al. Studies on the constituents of medicinal and related plants in Sri Lanka. I. New triterpenes from *Hedyotis lawsoniae* [J]. Chem Pharm Bull, 1984, 32(10): 3906-3911.
- [6] Hui W H, Li M M. Triterpenoids and sterols from the stems of *Hedyotis acutangala*. [J]. Phytochemistry, 1977, 16: 1309-1310.
- [7] Hamzah A S, Jasmine H, Ahmad R, et al. New Anthraquinones from the roots of *Hedyotis dichotoma* [J]. J Nat Prod, 1997, 60: 36-37.
- [8] Kozhipambal K P, Ayyapath S. Structure of auricularine. A bis-indole alkaloid from *Hedyotis auricularia* [J]. Phytochemistry, 1981, 20: 351-352.
- [9] 方乍浦, 杨义芳, 周贵生. 黄毛耳草化学成分分离与鉴定 [J]. 中国中药杂志, 1992, 17(2): 98-100.
- [10] Bhakuni D S, Gupta N C, Sheo S, et al. Chemical constituents of *Actinodaphn angustifolia*, *Croton sparsiflorus*, *Dubanga sonneratioides*, *Glycosmis mauritiana*, *Hedyotis auricularia*, *Lyonia ovalifolia*, *Micromelum pubescens*, *Pyrus pashia* and *Rhododendron* [J]. Phytochemistry, 1971, 10: 2247-2249.
- [11] 林启寿. 中草药成分化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1977.
- [12] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [13] 华会明, 侯柏玲, 李文, 等. 柳穿鱼中三萜化合物的研究 [J]. 中草药, 2000, 31(6): 409-412.

美国 ALPHA 实验室认可
美中国际合作中国企业

葡萄籽提取物

(原花青素 $\geq 95\%$)

专业生产厂家

电话: 0086-22-27451423, 27451796

传真: 0086-22-27454676



网址: <http://www.jf-natural.com.cn>

Tianjin Jianfeng Natural Product R & D Co., Ltd

天津尖峰天然产物公司