

δ99.1~143.4之间有 8 个烯碳,说明分子中存在 4 个烯键,不饱和度为 4 由以上可推出分子中共有 4 个环(不饱和度为 4=11-4-3) ¹H NMR 结合 ¹H-¹H COSY 推出存在 4 个呈邻接四氢并相互耦合的芳香质子: δ7.80 d, 7.01 t, 7.12 t, 6.74 d(each 1H, J=7.2 Hz),说明有邻位二取代的苯环存在。另外,还存在结构片段 -CH₂-CH-CH₂-CH₂-CH₂。氢谱中还显示存在一个单峰烯甲基: δ2.29(3H, s) 根据以上特征,并考虑该属植物中存在已知生物碱的骨架,推测 II 的骨架如图 4 所示,为氧化吲哚类生物碱。

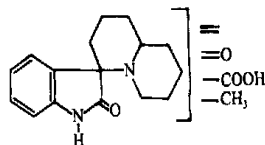


图 4 化合物 II 的骨架

UV(logε) nmr 256(3.52), 294(3.71)与氧化吲哚类生物碱的 UV 数据相比较,其吸收位置和峰的形状十分相似,进一步确证了 II 的骨架 现已证明分子中存在邻位二取代的苯环

和结构片段 -CH₂-CH-CH₂-CH₂-CH₂-,又根据 ¹³C NMR, ¹H-¹³C COSY, ¹H-¹H COSY, HMBIC 以及与氧化吲哚类生物碱的 ¹³C NMR 相比较,可以将已有的 ¹³C NMR 归属如图 5 所示。

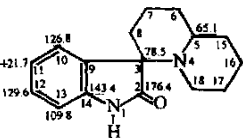
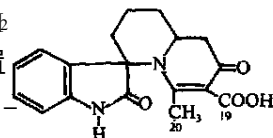


图 5 化合物 II 的 ¹³C NMR 归属

又因在 HMBIC 中, δ47.4 的 CH₂ 与 δ78.5 的季碳有偶合关点,所以结构片段 -CH₂(38.1)-CH

(65.1)-CH₂(32.4)-CH₂(34.5)-CH₂(47.4) 的位置只能是 -CH₂(15)-CH(5)-CH₂(6)-CH₂(7)-CH₂(8)-



这样取代基只能位于 6, 17 图 6 化合物 II 的化学结构和平共处 8 位 又因为在碳谱中出现 δ99.1 这样偏高场的烯碳,这说明剩下的取代基只有以图 6 的形式存在,从而推定了 II 的结构见图 6,命名为依靛蓝酮(isaindigodione) II 的 NMR 归属见表 2

表 2 II 的 NMR 数据 (PY-d)

位置	δ _C	δ _H	J(Hz)
2	176.4		
3	78.5		
5	65.1	4.28 m	
6	32.4	2.14, 1.90 m	
7	34.5	2.13, 1.90 m	
8	47.4	2.99, 2.83 m	
9	127.3		
10	126.8	7.80 d	7.2
11	121.7	7.01 t	7.2
12	129.6	7.12 t	7.2
13	109.8	6.74 d	7.2
14	143.4		
15	38.1	3.37, 2.15 m	
16	192.2		
17	99.1		
18	136.2		
19	170.7		
20	13.0	2.29 s	

参考文献:

- [1] 刘云海. 板蓝根注射液抗内毒素作用的实验研究 [J]. 中草药, 1993, 24(8): 413-414.
- [2] 黄量. 紫外光谱在有机化学中的应用(下册) [M]. 北京: 科学出版社, 1988.

乌孢子根的三萜成分

陶正明^{1,2}, 亓生¹, 彭树林¹, 王明奎¹, 张安将²

(1. 中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041; 2. 温州师范学院, 浙江 温州 325003)

摘要: 目的 研究乌孢子 *Rubus parkeri* 根部的化学成分。方法 用硅胶和 MCI 树脂柱层析进行分离, 以 EIMS 和 NMR 谱进行了鉴定。结果 从其甲醇提取物中分得齐墩果酸(I)、蔷薇酸(II)、2α, 3α, 19α-三羟基齐墩果-12-烯-28-酸(III)。结论 以上均为该植物化学成分的首次报道, 其中 III 为新化合物。

关键词: 乌孢子; 三萜; 2α, 3α, 19α-三羟基齐墩果-12-烯-28-酸

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)02-0099-03

Triterpenes from *Rubus parkeri* root

TAO Zheng-ming^{1,2}, DING Li-sheng¹, Peng Shu-lin¹, WANG Ming-kui¹, ZHANG An-jiang²

(1. Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu Sichuan 610041, China

2. Wenzhou Normal College, Wenzhou Zhejiang 325003, China)

Abstract Object To study the chemical constituents from the root of *Rubus parkeri* Hance. **Methods**

The silica gel column and the MCI resin column were used to isolate the compounds, EIMS and NMR were used to identify the structure of the compounds. **Results** Triterpenoid oleanolic acid (I), euscaphic acid (II) and 2 α , 3 α , 19 α -trihydroxyl olean-12-en-28-oic acid (III) were obtained from methanol extract of the plant root. **Conclusion** This is the first time that they were isolated from this plant. Of them, compound III is new.

Key words *Rubus parkeri* Hance; triterpene; 2 α , 3 α , 19 α -trihydroxyl olean-12-en-28-oic acid

乌泡子 *Rubus parkeri* Hance 系蔷薇科 Rosaceae 悬钩子属植物, 主要分布在江西、湖南、湖北、四川、云南等地。其根(小乌泡根)有行血调经之功效, 用于劳伤、吐血、月经不调、闭经、血崩等症^[1,2], 但其药用成分未见报道。为探索该植物的有效成分, 揭示其生理活性物质, 为悬钩子属药用植物活性成分的研究以及深层次开发提供基础资料, 本文对乌泡子根的化学成分进行了初步研究, 结果显示该植物除鞣质外, 主要成分为三萜类化合物。从其根部的甲醇提取物中分离到 3 个化合物, 分别鉴定为: 齐墩果酸(I)、蔷薇酸(II)、2 α , 3 α , 19 α -三羟基齐墩果-12-烯-28-酸(III)。以上均为该植物化学成分的首次报道, 其中 III 为新化合物。

化合物 II: 白色粉末, 紫外灯(254 nm)下无荧光, 硫酸显色呈蓝色。碳谱数据显示该化合物有 30 个碳信号, 推测为三萜类化合物。¹³CNMR δ 140.0 和 129.3 显示该化合物为 12-烯乌苏烷型三萜, δ 67.1 和 80.0 处的信号表明 2、3 位碳可能接有 α 型羟基, 73.5 表明 19 位碳可能接有 α 型羟基, 180.2 表明有一羧基存在, 故推测其结构为 2 α , 3 α , 19 α -三羟基乌苏-12-烯-28-酸。氢谱在高场区清楚显示出 7 个甲基, 其中 1 个甲基峰被裂分为二重峰($J = 6.4$ Hz), 符合 30 位甲基氢的裂分情况。与文献^[3,4]报道的蔷薇酸(euscaphic acid)氢谱和碳谱数据比较完全一致, 故鉴定化合物 II 为蔷薇酸。

化合物 III: 与化合物 II 混在一起未分开, 白色粉末, 紫外灯(254 nm)下无荧光, 硫酸显色呈蓝色。EIMS 显示其分子离子峰在 m/z 488。碳谱数据显示为两个化合物的混合物, 且一个化合物含量较高。将混合物进行甲基化后, 在硅胶 RP-8 和 RP-18 高效板上用多种溶剂展开仍是一个斑点。经过仔细分析¹³CNMR, 可确定含量高的成分与化合物 II 相同, 即

蔷薇酸, 化合物 III 与之结构极为相似。¹³CNMR δ 120 ~ 150 区间除去化合物 II 的 12(13)位双键峰 140.0 和 129.3 外, 还有 144.6 和 124.8 两个峰, 显然是 12-烯齐墩果烷型三萜的 12、13 位双键峰。在 60~85 区间的两个强度较高的峰 80.1 和 67.1 表明化合物 II 与 III 的 A、B 环部分完全相同, 从而出现两个羟基取代碳化学位移相同。除去蔷薇酸的 19 位羟基取代碳 73.6, 剩下 82.4 恰好为齐墩果酸型三萜 19 α 羟基取代碳的位移值^[5]。EIMS m/z 264 的逆 Diels-Alder 断裂碎片也说明 D、E 环上有一个羟基和一个羧基取代基。将 III 的碳谱数据与 methylepimasinate^[5](2 α , 3 α -dihydroxyl olean-12-en-28-oate)比较, 发现 A、B 环数据一致, 又将该化合物的碳谱数据与 arjunic acid^[5](2 α , 3 β , 19 α -trihydroxyl olean-12-en-28-oic acid)比较, 发现 C、D、E 环数据一致。由以上分析推断 III 的结构为 2 α , 3 α , 19 α -三羟基齐墩果-12-烯-28-酸(III), 是一个新化合物。化合物 II、III 化学结构式见图 1。

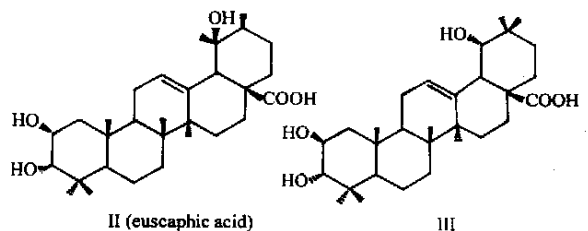


图 1 化合物 II 和 III 的化学结构式

1 仪器与材料

熔点用 XRC-1 型显微熔点仪测定, 温度计未校正; NMR 用 Bruker AC-300P 和 Avance DM S-500 仪测定, TMS 为内标; 质谱用 VG 公司 AUTO-SPEC 3000 型仪器测定; 层析用硅胶和硅胶 HPTLC 板为青岛海洋化工厂产品; MCI(37-75

μm)为三菱化工产品; RP-18和 RP-8的 HPTLC板为 Merck公司产品

植物样品采自重庆南川县金佛山(海拔 1 000 m左右),由重庆市药物种植研究所刘正宇副研究员鉴定为 *R. parkeri* Hance

2 提取与分离

乌孢子根干粉 5.0 kg,用甲醇浸泡 3次共 30 d,减压回收甲醇后得浸膏 325 g 将浸膏分散于水中,依次用石油醚 乙酸乙酯 正丁醇萃取,分别回收溶剂得石油醚提取物 60 g 乙酸乙酯提取物 145 g和正丁醇提取物 20 g 取乙酸乙酯提取物 125 g,经硅胶层析柱用氯仿-甲醇溶剂系统梯度洗脱进行粗分并用 MCI脱去叶绿素,然后对各组分分别用氯仿-甲醇 石油醚-丙酮 氯仿-丙酮等不同溶剂系统进行反复硅胶柱层析,分得化合物 I (46 mg), II (260 mg), III (54 mg,与化合物 II 的混和物)

3 鉴定

化合物 I : 白色粉末 (甲醇), mp 303 °C~304.5 °C。紫外灯 (254 nm)下无荧光,硫酸显色呈红色。多种溶剂系统 TLC的 R_f 值与齐墩果酸标准品一致,故鉴定为齐墩果酸

化合物 II : 白色粉末 (甲醇), mp 270 °C~271 °C。 $^1\text{H NMR}$ (CD_3OD) δ 5.30 (1H, m), 2.50 (1H, s), 3.91 (1H, m), 3.33 (1H, d, $J = 3.0$ Hz), 1.35, 1.19, 0.87, 0.78 (各 3H, s), 0.99 (6H, s), 0.93 (3H, d, $J = 6.3$ Hz) 碳谱数据见表 1 由以上数据鉴定化合物 II 为蔷薇酸

化合物 III: 白色粉末。EIMS m/z 488 [M]⁺,

470 [M - H₂O]⁺, 443 [M - COOH]⁺, 425 [M - COOH - H₂O]⁺, 424 [M - COOCH₃ - H₂O - H]⁺, 264 [M - C₁₄H₂₄O₂]⁺, 224 [M - C₁₆H₃₄O₃]⁺ (RDA碎片峰)。碳谱数据见表 1 由以上数据推测化合物 III 为 2 α , 3 α , 19 α -三羟基齐墩果-12-烯-28-酸

表 1 化合物 II 和 III 的 $^{13}\text{C NMR}$ 数据 (CD_3OD)

C	II	III	C	II	III
1	43.0	41.1	16	26.6	23.2
2	67.1	65.2	17	49.0	46.2
3	80.0	78.1	18	55.0	43.2
4	39.3	37.6	19	73.5	80.5
5	49.3	47.3	20	42.4	37.1
6	19.3	17.4	21	27.1	27.6
7	34.0	32.1	22	39.0	24.6
8	41.2	40.5	23	30.7	27.6
9	48.3	46.8	24	22.5	22.8
10	39.4	37.6	25	16.6	15.6
11	24.8	23.2	26	17.5	17.4
12	129.3	124.8	27	24.9	27.6
13	140.0	142.9	28	182.2	182.2
14	42.7	41.1	29	27.3	27.6
15	29.5	27.6	30	16.9	24.6

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学出版社, 1986
- [2] 张惠源, 张志英. 中国中药资源志要 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [3] 陈封政, 何家华, 丁立生, 等. 绢毛蔷薇果实的化学成分 [J]. 药学学报, 1999, 34(6): 454-456.
- [4] Durham D G, Liu L X, Richards R M E. A triterpene from *Rubus pinfaensis* [J]. Phytochemistry, 1994, 36(6): 1469-1472.
- [5] Mahato S B, Kunda A P. $^{13}\text{C NMR}$ spectra of pentacyclic triterpenoids—a compilation and some salient features [J]. Phytochemistry, 1994, 37(6): 1517-1575.

补阳还五汤中苦杏仁苷的存在形式及其产生机制

吴 军, 屠鹏飞, 赵玉英

(北京大学药学院 天然药化研究室, 北京 100083)

摘要: 目的 研究补阳还五汤中苦杏仁苷的存在形式及其产生机制。方法 采用各种柱层析对桃仁及补阳还五汤中的苦杏仁苷进行分离, 通过各种光谱和波谱技术进行结构鉴定。结果 从补阳还五汤水煎液的正丁醇萃取部分分离得到苦杏仁苷, 发现其为一对 *D, L* 差向异构体, 含量之比约为 1: 1 桃仁单味药水煎结果与复方相同, 95% 乙醇回流仅得到 *D* 苦杏仁苷, 且 *D* 苦杏仁苷在 100 °C 水中回流未出现差向异构化。结论 *D* 苦杏仁苷的异构化是高温水环境下桃仁中物质相互作用的结果, 与补阳还五汤中其它单味药无明显相关性; *L* 苦杏仁苷是复方中桃仁

收稿日期: 2001-03-26

基金项目: 国家攀登计划资助项目

作者简介: 吴 军 (1968-), 男, 安徽省歙县人, 北京大学药学院 2001 届博士研究生, 现为中国科学院南海海洋研究所副研究员, 博士。1991 年毕业于安徽中医学院中医系, 获医学学士学位, 1998 年于中国科学院南海海洋研究所获海洋生物学硕士学位, 2001 年于北京大学药学院获理学博士学位, 主要研究方向为海洋天然产物研究。通讯地址: 510301, 广州市新港西路 164 号中国科学院南海海洋研究所广东省海洋药物重点实验室, Tel (020)84462290