

砂蓝刺头中的三萜类化合物研究

李华民¹, 曹焘程², 文永奇¹, 何 兰^{1*}

(1. 北京师范大学化学系, 北京 100875; 2. 中国农业科学院植物保护研究所, 北京 100094)

砂蓝刺头 *Echinops gmelinii* Turcz 是广泛生长于我国北方地区的旱沙植物, 其根具有清热解毒、排脓、通乳的功效^[1], 关于其化学成分的研究, 尚未见报道。有鉴于此, 我们对砂蓝刺头的化学成分进行了详细研究, 从中首次分离得到 7 种三萜类化合物, 经光谱分析鉴定为: β -羽扇醇乙酸酯, 羽扇豆醇, 桦木醇-28-乙酸酯, β -香树乙酯, 齐墩- β -乙酸-7, 12-二烯, 9-甲基-3, 11, 22-三羰基-2, 16, 25-三羟基-20-乙酰基-1(2), 5(6), 23(24)-19降羊毛甾三烯, 葫芦素 B。

1 材料和仪器

熔点: 采用 YANACO-MT-S₂ 型显微熔点仪测定(温度计未校正); 核磁共振: Bruker AC-300 型核磁共振仪; ¹H 300 MHz, ¹³C 75 MHz, TMS 内标; 质谱: 采用 HP5989A 型质谱仪测定, EI 源, 70 eV; 红外光谱: 采用 Nicoler 170 SX FT 型红外光谱仪, 溴化钾压片法; 柱层析硅胶: 青岛海洋化工厂生产, 200~300 目; 薄层硅胶: 青岛海洋化工厂生产, GF₂₅₄, 10~40 μ 。植物砂蓝刺头, 采自宁夏沙坡头, 由中国科学院沙漠研究所马骥博士和兰州医学院药理学系教授潘宣提供并鉴定。

2 提取和分离

10 kg 阴干砂蓝刺头全草, 粉碎后用 95% 工业乙醇在室温下浸提 3 次, 得浸膏 1.2 kg。以甲醇溶解后, 加入适量水, 以石油醚萃取, 得脂溶性成分 30 g, 进一步除色素, 冷冻除蜡得 14.5 g; 经多次柱层析分离, 以石油醚-丙酮梯度洗脱分到 13 个化合物; 其中有 7 种是三萜类化合物。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色针状结晶, mp 215 $^{\circ}$ C~216 $^{\circ}$ C, 质谱给出分子离子 468, ¹³C NMR (DEPT) 提示分子含有 8 \times CH₃, 1 \times CH₂, 8 \times CH, 7 \times C。Liebermann-Burchard 反应紫色, 提示该化合物为三萜。其 NMR, MS, mp 与文献^[2,3]报道的 β -羽扇醇乙酸酯一致, 故鉴定化合物 I 为 β -羽扇醇乙酸酯。

化合物 II: 无色针状结晶, mp 210 $^{\circ}$ C~212 $^{\circ}$ C, 质谱给出分子离子 426, Liebermann-Burchard 反应

紫色, 其 NMR, MS, mp 与文献^[4]报道的羽扇豆醇一致, 故鉴定化合物 II 为羽扇豆醇。

化合物 III: 无色粉末, mp 201 $^{\circ}$ C~202 $^{\circ}$ C, 质谱给出分子离子 484, Liebermann-Burchard 反应为紫色, 其 NMR, MS, mp 与文献^[5]报道的桦木醇-28-乙酸酯一致, 故鉴定化合物 III 为桦木醇-28-乙酸酯。

化合物 IV: 无色针晶, mp 241 $^{\circ}$ C~242 $^{\circ}$ C, 其 NMR, MS, mp 与文献^[3,6]报道的 β -香树乙酯的数据一致, 故鉴定化合物 IV 为 β -香树乙酯。

化合物 V: 无色粉末, mp 174 $^{\circ}$ C~178 $^{\circ}$ C, Liebermann-Burchard 反应为紫色, 提示该化合物为三萜, 其 NMR 与文献^[7,8]的齐墩- β -乙酸-7, 12-二烯相一致, 故鉴定化合物 V 为齐墩- β -乙酸-7, 12-二烯。

化合物 VI: 无色粉末, mp 198 $^{\circ}$ C~200 $^{\circ}$ C, Liebermann-Burchard 反应为紫色, 其 ¹³C NMR, mp 数据与文献^[9]报道的 9-甲基-3, 11, 22-三羰基-2, 16, 25-三羟基-20-乙酰基-1(2), 5(6), 23(24)-19降羊毛甾三烯一致, 故鉴定化合物 VI 为 9-甲基-3, 11, 22-三羰基-2, 16, 25-三羟基-20-乙酰基-1(2), 5(6), 23(24)-19降羊毛甾三烯。

化合物 VII: 无色针状晶体, mp 184 $^{\circ}$ C~185 $^{\circ}$ C, 质谱给出分子离子峰 558, 碎片峰 449 (M⁺ - COOCH₃), 结合 ¹³C NMR (DEPT) 给出 32 个碳信号 CH₃COO⁺ 7 \times C⁺ 8 \times CH⁺ 4 \times CH₂⁺ 8 \times CH₃⁺ CO, 所以推测分子中尚存 3 个羟基, 化合物 VII 的不饱和度为 10, 从 ¹H NMR δ 6.50, 7.06 (各 1H, d, J = 15.6 Hz) 推测分子中有一反式双键, 另一双键 δ 5.80 (1H, dd, J = 3.2 Hz)。Liebermann-Burchard 反应紫色提示该化合物为四环三萜。3 个羰基 δ 213, 212.1 和 202.6 分别属于 C-11, C-3 及 C-22。HMQC 及 HMBBC 揭示了如下相关关系: δ 6.50 (1H, d, J = 15.6 Hz) \rightarrow δ 151.9 (d), δ 6.50 \rightarrow C-20, δ 7.06 \rightarrow C-22, C-26, C-27 提示 C-23(24) 存在一双键; HMBBC δ 2.01 (3H, s, CH₃COO) \rightarrow δ 21.9 (q), δ 2.01 \rightarrow C-24

(下转第 360 页)

二氢查耳酮和 类等化合物。

紫外光谱中,正品“柬龙牌”血竭在 284 nm 有最大吸收并在 330 nm 处有一肩峰,280 nm 和 330 nm 左右为黄酮、黄烷、二氢查耳酮和 类的特征吸收,伪品血竭中不含这类化合物,故紫外光谱中不显示各类化合物的特征吸收

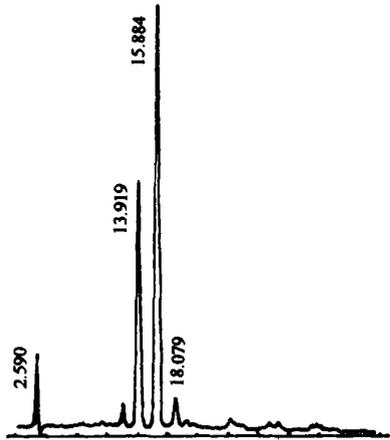


图 3 正品龙血竭 330 nm HPLC 图谱

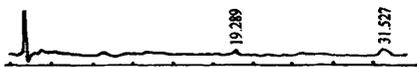


图 4 伪品龙血竭 330 nm HPLC 图谱

高效液相色谱图中,在 330 nm 检测时可见正品血竭的黄酮类 类化合物的色谱峰,伪品在 330 nm 处的吸收趋于零,未见有龙血竭黄酮类 类化合物的特征色谱峰,330 nm 时与紫外光谱相吻合;280 nm 有龙血竭的二氢查耳酮类等化合物的特征色谱峰,伪品血竭未见特征色谱峰与 280 nm 检测时与紫

外光谱和薄层色谱一致;以上结果为鉴别龙血竭的真伪提供了依据。

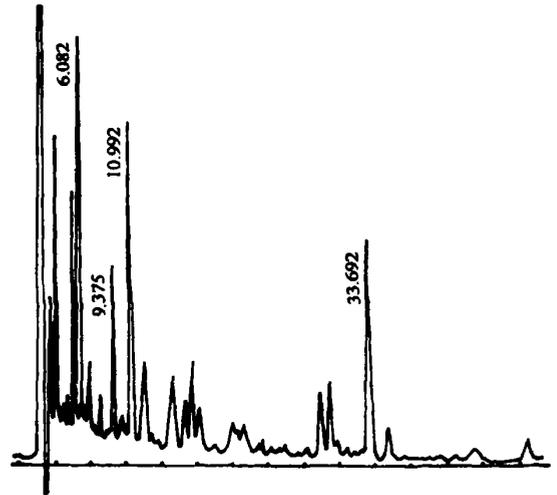


图 5 正品龙血竭 280 nm HPLC 图谱

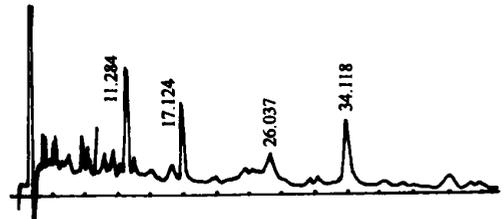


图 6 伪品龙血竭 280 nm HPLC 图谱

参考文献:

[1] 王雪芬,唐人九,卢文杰,等. 剑叶龙血树化学成分的研究 II. 剑叶龙血素 C 的结构测定 [J]. 广西中医药,1993,16(1): 39.
 [2] 王锦亮,李兴从,江东福,等. 云南血竭的化学成分及抗菌活性 [J]. 云南植物研究,1995,17(3): 336.
 [3] 胡迎庆,屠鹏飞,李若瑜,等. 剑叶龙血树中 类化合物及其抗菌活性的研究 [J]. 中草药,2001,32(2): 104-106.

(上接第 306 页)

提示 $-COCH_3$ 接在 C-25($\delta_{78.8, s}$); $\delta_{6.50}(H-23) \rightarrow \delta_{79.4}(s)$, $\delta_{2.5}(1H, d, J=7\text{ Hz}, H-17) \rightarrow \delta_{58.1}(d, C-17)$, $\delta_{2.5}(H-17) \rightarrow \delta_{79.4}(s)$ 提示 $\delta_{79.4}$ 属于 C-20,说明 C-20 上有一羟基取代; $\delta_{4.44}(1H, dd, J=6, 2.9\text{ Hz}) \rightarrow \delta_{71.6}(d)$, $\delta_{4.44} \rightarrow C-3$ 提示 $\delta_{71.6}(d)$ 归属于 C-2,提示 C-2 上有一羟基取代; $\delta_{4.38}(1H, t) \rightarrow \delta_{71.2}(d)$, $\delta_{4.38} \rightarrow C-20$ 提示 $\delta_{71.2}(d)$ 归属于 C-16,也说明 C-16 上有一羟基取代。化合物 VII 的 ^{13}C NMR, mp 与胡芦素 B^[9] 的数据一致。故化合物 VII 为胡芦素 B

参考文献:

[1] 张惠源,张志英. 中国中药资源志 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.

[2] Talapatra S K, Shrestha K M, Pal M K. Querspicatins A and B two pentacyclic triterpenes from *quercus spicata* [J]. Phytochemistry, 1989, 28 3437.
 [3] Matsunaga S, Tanaka R, Akagi M. Triterpenoids from *Euphorbia maculata* [J]. Phytochemistry, 1988, 27 535-537.
 [4] Siddiqui S, Hafeez F, Begum S, et al. Oleanderol a new pentacyclic triterpene from the leaves of *Nerium oleander* [J]. J Nat Prod, 1988, 51(2): 229.
 [5] Saraswathy A, Patra A. Betulin-28-acetate from *Capparis sepriaria* L. [J]. J Indian Chem Soc, 1991, 68(11): 633-634.
 [6] Heupel R C. Varietal similarities and differences in the polycyclic isopentenoid composition of *Sorghum* [J]. Phytochemistry, 1985, 24 2929-2937.
 [7] Farias A C M, Silva A J R, Tomassini T C B. Constituents of *Mochinea polymorpha* [J]. J Nat Prod, 1984, 47(2): 363-364.
 [8] Takeshita T, Hamada S, Nohara T. New triterpenoid saponenols from *Abrus cantoniensis* [J]. Chem Pharm Bull, 1984, 32 846.
 [9] Ahmad M U, Huq M E, Sutradhar R K. Bitter principles of *Luffa echinata* [J]. Phytochemistry, 1994, 36 421-423.