

银叶树的三萜成分研究

田 艳, 吴 军, 漆淑华, 张道敬, 徐鲁荣, 张 宇*

(中国科学院南海海洋所 广东省海洋药物重点实验室, 广东 广州 510301)

银叶树 *Heritiera littoralis* Dryander. 系梧桐科银叶树属真红树植物, 广泛分布于热带海岸, 在我国的海南、广东、广西、香港和台湾等地区均有分布。我国民间常用银叶树的树皮水煎液内服治血尿病, 此外, 银叶树也用作治疗腹泻和赤痢, 它的种仁被作为一种滋补品^[1]。在东南亚一带, 银叶树的树汁常用来毒鱼、捕猎。有研究表明, 其根的石油醚、氯仿和乙醇粗提物都有毒鱼的作用^[2]。自 20 世纪 70 年代开始, 银叶树的化学成分就有报道, 迄今为止从该植物的根、茎、叶中分离鉴定的化合物约 20 个, 包括倍半萜、三萜、苯丙醇苷和黄酮等^[3~6]。本实验从银叶树的树皮里分离鉴定了 7 个三萜化合物, 分别是木栓酮(friedelin,)、蒲公英萜醇(taraxerol,)、29-羟甲基-木栓酮(29-hydroxy methyl-friedelin,)、齐墩果酸(oleanolic acid,)、桦木酸(betulinic acid,)、3-羟基-30-去甲基-20-酮基-28-羽扇豆酸(3-hydroxy-30-nor-20-oxo-28-lupanoic acid,)、seco-3, 4-friedelin(), 其中化合物 ~ 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

日本岛津公司 GC-MS QP5050A 质谱仪, Bruker AM-500 核磁共振仪(TMS 内标)。薄层色谱硅胶板(HSG-F254 型号)购自烟台市化学工业研究所, 柱色谱硅胶为青岛海洋所化工厂产品。银叶树树皮采自海南文昌。

2 提取分离

银叶树树皮 10 kg 风干粉碎, 分别用 95%、50% 工业酒精回流提取 3 次, 减压浓缩, 得浸膏 A、B, 分别用蒸馏水混悬, 用石油醚、醋酸乙酯及正丁醇萃取。将 A、B 醋酸乙酯萃取部分合并, 用硅胶拌样, 经反复常压硅胶柱色谱, 分离得化合物 ~ 。

3 鉴定

化合物 : 针状无色晶体(CHCl_3); 分子式: $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$; EI-MS m/z : 426 $[\text{M}]^+$, 411, 273, 218, 205, 163, 123, 109, 69; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ :

0.72, 0.87, 0.88, 0.95, 0.99, 1.01, 1.05, 1.18(各 3H, s, $8 \times \text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): 见表 1。以上波谱数据与文献报道^[7]一致, 故鉴定为木栓酮。

化合物 : 无色晶体(CH_3COCH_3); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 0.80, 0.83, 0.91, 0.93, 0.95, 0.97, 1.09, 1.25(各 3H, s, $8 \times \text{CH}_3$), 5.53(1H, dd, $J = 3.0, 8.0$ Hz, H-15), 3.18(1H, dd, $J = 3.5, 10.0$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): 见表 1。以上波谱数据与文献报道^[8]一致, 故鉴定为蒲公英萜醇。

化合物 : 无色晶体(CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 0.73, 0.87, 0.88, 1.02, 1.03, 1.05, 1.22(各 3H, s, $7 \times \text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): 见表 1。以上波谱数据与文献报道^[9, 10]的一致, 故鉴定为 29-羟甲基-木栓酮。

化合物 : 无色晶体(CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 0.75, 0.77, 0.90, 0.91, 0.93, 0.98, 1.13(各 3H, s, $7 \times \text{CH}_3$), 5.28(1H, s, H-12), 3.23(1H, d, $J = 10.1$ Hz, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): 见表 1。以上波谱数据与文献报道^[11]的一致, 故鉴定为齐墩果酸。

化合物 : 白色粉末; $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 500 MHz) δ : 0.83, 0.99, 1.05, 1.07, 1.23, 1.80(各 3H, s, $6 \times \text{CH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 125 MHz): 见表 1。以上波谱数据与文献报道^[12]一致, 故鉴定为桦木酸。

化合物 : 白色粉末; 分子式: $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_4$; EI-MS m/z : 458 $[\text{M}]^+$, 440, 397, 207, 189, 43; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) δ : 0.75(3H, s, H-23), 0.82(3H, s, H-25), 0.91(3H, s, H-26), 0.97(3H, s, H-24), 1.00(3H, s, H-27), 2.18(3H, s, H-23); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): 见表 1。以上波谱数据与文献报道^[13]的一致, 故鉴定为 3-羟基-30-去甲基-20-酮基-28-羽扇豆酸。

化合物 : 白色粉末; 分子式: $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_2$; EI-MS m/z : 444 $[\text{M}]^+$, 429, 320, 301, 245, 218, 69;

* 收稿日期: 2005-04-25

基金项目: 中国科学院知识创新工程项目(KZCX3-SW-216)

* 通讯作者 张 宇 E-mail: zhsimd@scsio.ac.cn

表 1 化合物 ~ 的¹³C-NMR谱数据(125 MHz)
Table 1 ¹³C-NMR Data of compounds - (125 MHz)

碳序号							
1	22.3 t	38.2 t	22.2 t	38.4 t	39.5 t	38.6 t	21.0 t
2	41.5 t	27.5 t	41.5 t	27.2 t	28.3 t	27.3 t	37.4 t
3	213.1 s	79.5 d	213.1 s	79.0 d	78.1 d	78.9 d	179.1 s
4	58.2 d	39.4 s	58.2 d	38.7 s	37.6 s	38.8 s	29.7 t
5	42.1 s	55.9 d	42.1 s	55.2 d	56.8 d	55.2 d	39.1 s
6	41.3 t	19.2 t	41.3 t	18.3 t	18.8 t	18.2 t	39.6 t
7	18.2 t	35.5 t	18.2 t	32.6 t	34.8 t	34.2 t	18.1 t
8	53.1 d	39.2 s	53.4 d	38.8 s	41.1 s	40.6 s	53.0 d
9	37.4 s	49.2 d	37.4 s	47.7 d	51.9 d	50.3 d	37.4 s
10	59.5 d	38.0 s	59.5 d	37.1 s	37.5 s	37.2 s	59.8 d
11	35.6 t	17.9 t	35.6 t	22.9 t	21.2 t	20.8 t	35.3 t
12	30.5 t	30.1 t	30.6 t	122.6 d	26.1 t	27.2 t	30.2 t
13	39.7 s	36.3 s	39.9 s	143.6 s	39.5 d	37.5 d	38.9 s
14	38.3 s	158.5 s	38.2 s	41.6 s	42.9 s	42.2 s	37.8 s
15	32.4 t	117.3 d	32.7 t	27.7 t	31.2 d	29.7 t	32.3 t
16	36.0 t	37.1 t	35.8 t	23.4 t	32.9 d	31.4 t	36.0 t
17	30.0 s	38.5 s	30.5 s	46.5 s	47.8 s	56.2 s	30.0 s
18	42.8 d	49.7 d	41.9 d	41.0 d	50.7 d	49.2 d	42.8 d
19	35.3 t	41.7 t	29.7 t	45.9 t	48.7 d	51.2 d	35.2 t
20	28.2 s	29.3 s	33.1 s	30.7 s	151.4 s	212.0 s	28.2 s
21	32.8 t	34.0 t	27.8 t	33.8 t	30.3 t	28.2 t	32.9 t
22	39.3 t	33.5 t	39.9 t	32.4 t	38.6 t	36.7 t	39.3 t
23	6.8 q	28.4 q	6.8 q	28.1 q	26.1 q	15.3 q	7.6 q
24	14.7 q	15.9 q	14.7 q	15.5 q	16.4 q	28.0 q	19.4 q
25	17.9 q	15.8 q	17.9 q	15.3 q	16.4 q	16.0 q	17.9 q
26	20.2 q	30.2 q	20.8 q	17.1 q	16.3 q	15.9 q	20.2 q
27	18.7 q	26.3 q	18.2 q	25.9 q	14.9 q	14.7 q	18.8 q
28	32.1 q	30.3 q	32.1 q	183.4 s	179.0 s	181.2 q	32.1 q
29	35.0 q	33.8 q	74.7 t	33.1 q	109.9 t	30.0 q	35.0 q
30	31.8 q	21.7 q	25.8 q	23.6 q	19.5 q		31.9 q

化合物 (C₅D₅N), 化合物 ~ 、 ~ (CDCl₃)
compound (C₅D₅N), compounds - , - (CDCl₃)
¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 0.78(3H, s, H-23), 0.79(3H, s, H-24), 0.87(3H, s, H-25), 0.94(3H, s, H-29), 0.98(3H, s, H-26), 0.99(3H, s, H-30), 1.01(3H, s, H-27), 1.17(3H, s, H-28), 2.39(2H, m, H-2)。 ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): 见表 1。以上数据与文献报道^[14]一致, 故鉴定此化合物为 3, 4-sec-

friedelino。
致谢: 核磁共振光谱由本实验室仪器组黄建设、肖志会代测, 质谱由中国科学院广州化学所刘倩老师代测。

References:

[1] Lin P. Medicinal plants of mangrove in Chin [J]. *Chin J Mar Drugs* (中国海洋药物), 1984, 12(4): 45-51.
[2] Part I. Boll weevil antifeedants from *Virola calophylla* Warb. Part . Toxicants from mangrove plants: hexane soluble compounds from *Heritiera littoralis* [J]. *Diss Abstr Int B*, 1986, 46(10): 3450.
[3] Miles D H, Lho D S. Toxicants from mangrove plants 3. Heritol, a novel ichthyotoxin from the mangrove plant *Heritiera littoralis* [J]. *J Org Chem*, 1987, 52: 2930-2932.
[4] Miles D H, Ly A. Toxicants from mangrove plants . Heritonin, a new piscicide from the mangrove plant *Heritiera littoralis* [J]. *J Nat Prod*, 1989, 52(4): 896-898.
[5] Miles D H, Vallapa C W. Toxicants from mangrove plants, . Vallapin and vallapianin, novel sesquiterpene lactones from the mangrove plant *Heritiera littoralis* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(1): 286-289.
[6] Takeda Y, Miyazaki K, Shimizu H, et al. A new phenylpropanoid-glycoerol conjugate from *Heritiera littoralis* Dryand [J]. *Nat Med*, 2000, 54(1): 22-25.
[7] Leong Y W, Harrison L J. (20R, 23E)-Eupha-8, 23-diene-3β, 25-diol from *Triptalum cymosun* [J]. *Phytochemistry*, 1999(50): 849-859.
[8] Han G X, Gu L, Yin J S, et al. Studies on chemical constituents in roots of *Codonopsis convolvulacea* Kurz. [J]. *J Pharm Pract* (药学实践杂志), 2001, 19(2): 174-175.
[9] Giner R M, Gray A, Gibbons S. et al. Friedelane triterpenes from the stem bark of *Caloncoba glauca* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33(1): 237-239.
[10] Zhu M, Phillipson J D, Greengrass P M, et al. Chemical and biological investigation of the root bark of *Clerodendrum mandarinorum* [J]. *Planta Med*, 1996, 62(5): 393-396.
[11] Li Y Y, Zhang G L. Chemical constitutes and the cytotoxic activity of *Myrioperon extensum* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2003, 15(2): 113-115.
[12] Hu J F, Ye Z L, Shen F J. New triterpenoidal sapogenins from the roots of *Glycyrrhiza Yunn Anensis* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1995, 30(1): 27-33.
[13] Kamperdick C, Adam G, Van N H, et al. Chemical constituents of *Madhuca pasquierei* [J]. *Z Naturforsch C*, 1997, 52(5-6): 295-300.
[14] Setzer W N, Shen X M, Bates R B, et al. A phytochemical investigation of *Alchornea latifolia* [J]. *Fitoterapia*, 2000, 71: 195-198.

金钗石斛化学成分的研究

罗 丹, 张朝凤, 林 萍, 王峥涛*, 徐珞珊*
(中国药科大学 生药学研究室, 江苏 南京 210038)

金钗石斛 *Dendrobium nobile* Lindl. 是兰科石 斛属植物, 是《中国药典》收载石斛种之一, 其应用历

* 收稿日期: 2005-03-16
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30171144)
* 通讯作者 王峥涛 Tel: (025) 85391246 E-mail: wangzht@hotmail.com