

baicalein and baicalein 7-glucuronide in rat plasma [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2004(36): 637-641.

- [7] Horvath C R, Martos P A, Saxena P K. Identification and quantification of eight flavones in root and shoot tissues of the medicinal plant Huang-qin (*Scutellaria baicalensis* Georgi) using high-performance liquid chromatography with

diode array and mass spectrometric detection [J]. *J Chromatogr A*, 2005(1062): 199-207.

- [8] Li H B, Chen F. Isolation and purification of baicalein, wogonin and oroxylin A from the medicinal plant *Scutellaria baicalensis* by high-speed counter-current chromatography [J]. *J Chromatogr A*, 2005(1074): 107-110.

许树中的萜类化合物

南海函, 吴 军, 尹 浩, 张 恺*

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

许树 *Clerodendrum inerme* (L.) Gaertn., 为马鞭草科大青属植物, 生于滨海滩头、路边, 分布于热带亚洲、澳洲及太平洋群岛。在我国台湾、海南、广东和广西等地的红树林中以伴生植物的形式生长^[1,2]。许树叶子的成分可以作为抗菌剂和退热药, 具有抗微生物活性和兴奋心血管的作用^[3], 促进大鼠子宫收缩并有抑制肠胃运动的功能^[4]。外用治皮肤湿疹、跌打肿痛、外伤出血等。为进一步研究其成分, 对许树进行了提取分离。在以前工作的基础上^[5], 又从中分离到 5 个三萜和 1 个二萜化合物。经过理化性质分析和波谱数据解析分别鉴定为羽扇豆醇(lupeol, I)、magnificol(II)、粘霉烯酮(III)、粘霉烯醇(glutininol, IV)、3-乙酰齐墩果醛(3-O-acetyloleanolic aldehyde, V)和钩大青酮(uncinatone, VI)。I~V 为三萜类化合物, VI 为二萜化合物, 这 6 个化合物都是首次从许树中分离得到。

1 仪器和材料

¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱用 Burkert AVANCE 500 MHz 型核磁共振波谱仪测定, EI-MS 用岛津 QP-5050A 及 QP-2010 型气相色谱-质谱联用仪测定。柱色谱用硅胶(200~300 目)为青岛海洋化工厂生产, TLC 硅胶预制板由烟台市化学工业研究所生产。溶剂均为分析纯, 由天津百世化工有限公司生产。许树植物 2001 年采自海南省三亚市, 由本所张恺研究员鉴定。

2 提取和分离

许树地上部分干质量 4.5 kg, 粉碎, 分别用 95% 和 50% 工业乙醇回流提取 3 次, 浓缩得粗提物 238 g 和 208 g。将 50% 乙醇提取物用水混悬后依次用石油醚、醋酸乙酯各萃取 3 次, 回收溶剂后得石油

醚萃取物 30 g。将石油醚萃取物经硅胶柱色谱以石油醚-醋酸乙酯(20:1~2:1)系统进行梯度洗脱并重结晶得到 5 个三萜和 1 个二萜化合物。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色针状结晶(石油醚-醋酸乙酯), 分子式为 C₃₀H₅₀O, EI-MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 光谱数据与文献一致^[6], 鉴定为羽扇豆醇。

化合物 II: 无色针状结晶(石油醚-醋酸乙酯), 分子式为 C₃₀H₄₈O, EI-MS m/z : 424[M]⁺, ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.76, 0.79, 0.83, 0.94, 0.96, 1.03, 1.68 (各 3H, s, 7CH₃), 4.56 (1H, s), 4.68 (1H, d, J =2 Hz), 5.12 (1H, t, J =3.6 Hz)。¹³C-NMR δ : 38.83 (C-1), 27.52 (C-2), 79.09 (C-3), 38.94 (C-4), 55.44 (C-5), 18.41 (C-6), 34.42 (C-7), 40.96 (C-8), 50.58 (C-9), 37.29 (C-10), 21.04 (C-11), 121.83 (C-12), 145.25 (C-13), 42.94 (C-14), 27.56 (C-15), 35.68 (C-16), 43.07 (C-17), 48.45 (C-18), 48.06 (C-19), 150.98 (C-20), 29.97 (C-21), 40.08 (C-22), 28.05 (C-23), 15.39 (C-24), 16.15 (C-25), 16.06 (C-26), 14.62 (C-27), 18.06 (C-28), 109.34 (C-29), 19.37 (C-30)。MS 和 ¹H-NMR 与文献一致^[7], 结合 ¹³C-NMR、DEPT、HSQC 和 HMBC 确定化合物 II 为 magnificol。

化合物 III: 无色针状结晶(石油醚-醋酸乙酯), 分子式为 C₃₀H₄₈O, EI-MS m/z : 424[M]⁺, ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 0.82, 0.96, 0.99, 1.03, 1.09, 1.16, 1.22, 1.24 (各 3H, s, 8CH₃), 5.7 (1H, brs)。¹³C-NMR δ : 21.59 (C-1), 38.13 (C-2), 215.25 (C-3), 50.03 (C-4), 142.58 (C-5), 121.43 (C-6), 23.70

收稿日期: 2005-06-16

基金项目: 国家“863”课题“海洋动植物中活性先导化合物的发现和优化”(2001AA620403); 广东省团队基金项目[粤科基(2003)11]

* 通讯作者 张 恺 E-mail: zhsimd@scsio.ac.cn

万方数据

(C-7), 47.19 (C-8), 35.15 (C-9), 50.85 (C-10), 33.22 (C-11), 30.44 (C-12), 38.03 (C-13), 39.46 (C-14), 34.19 (C-15), 35.23 (C-16), 30.20 (C-17), 43.29 (C-18), 36.06 (C-19), 28.31 (C-20), 32.06 (C-21), 39.00 (C-22), 28.52 (C-23), 24.54 (C-24), 15.69 (C-25), 18.38 (C-26), 19.39 (C-27), 32.38 (C-28), 32.06 (C-29), 34.57 (C-30)。与文献报道一致^[8], 鉴定为粘霉烯酮。

化合物 N: 无色针状结晶(石油醚-醋酸乙酯), 分子式为 $C_{30}H_{50}O$, EI-MS m/z : 426 $[M]^+$, 1H -NMR ($CDCl_3$) δ : 0.85, 0.95, 0.99, 1.01, 1.04, 1.09, 1.14, 1.16 (各 3H, s, 8CH₃), 3.46 (1H, brs), 5.62 (1H, brs)。 ^{13}C -NMR δ : 18.32 (C-1), 27.93 (C-2), 76.44 (C-3), 39.07 (C-4), 141.77 (C-5), 122.06 (C-6), 23.76 (C-7), 47.57 (C-8), 34.94 (C-9), 49.83 (C-10), 33.25 (C-11), 30.47 (C-12), 37.94 (C-13), 39.41 (C-14), 34.73 (C-15), 35.21 (C-16), 30.18 (C-17), 43.21 (C-18), 35.21 (C-19), 28.29 (C-20), 32.21 (C-21), 39.07 (C-22), 29.06 (C-23), 25.54 (C-24), 16.29 (C-25), 18.50 (C-26), 19.71 (C-27), 32.48 (C-28), 32.14 (C-29), 34.62 (C-30)。与文献报道一致^[9,10], 鉴定为粘霉烯醇。

化合物 V: 无色针状结晶(石油醚-醋酸乙酯), 分子式为 $C_{32}H_{50}O_3$, EI-MS m/z : 482 $[M]^+$, 1H -NMR ($CDCl_3$) δ : 0.74, 0.85, 0.86, 0.91, 0.92, 0.93, 1.13, 2.04 (各 3H, s, 8CH₃), 4.48 (1H, t, $J=7.5$ Hz), 5.34 (1H, t, $J=3.5$ Hz), 9.39 (1H, s)。 ^{13}C -NMR δ : 38.3 (C-1), 23.6 (C-2), 81.00 (C-3), 37.38 (C-4), 55.43 (C-5), 18.28 (C-6), 32.82 (C-7), 39.73 (C-8), 47.62 (C-9), 37.01 (C-10), 23.51 (C-11), 123.27 (C-12), 143.10 (C-13), 41.82 (C-14), 26.83 (C-15), 22.24 (C-16), 49.14 (C-17), 40.57 (C-18), 45.70 (C-19), 30.68 (C-20), 33.28 (C-21), 27.86 (C-22), 28.12 (C-23), 16.72 (C-24), 15.44 (C-25), 17.12 (C-26), 25.56 (C-27), 207.40 (C-28), 33.08 (C-29), 23.49 (C-30), 21.26 (CH₃COO), 170.98 (C=O)。MS 和 1H -NMR 数据与文献一致^[11], 结合 ^{13}C -NMR、DEPT、HSQC 和 HMBC 确定化合物 V 为 3-乙酰齐墩果醛。

化合物 VI: 桔黄色结晶(石油醚-醋酸乙酯), 分子式为 $C_{20}H_{22}O_4$, EI-MS m/z : 326 $[M]^+$, 1H -NMR ($CDCl_3$) δ : 1.49 (3H, s), 1.51 (3H, d, $J=6.3$ Hz),

1.56 (1H, m), 1.87 (3H, s), 1.91 (3H, s), 2.22 (1H, m), 2.51 (1H, m), 2.89 (1H, dd, $J=7.5, 15.3$ Hz), 3.24 (1H, m), 3.40 (1H, dd, $J=7.5, 15.3$ Hz), 4.84 (1H, brs), 5.12 (1H, s), 6.22 (1H, s), 13.71 (1H, brs)。 ^{13}C -NMR δ : 29.34 (C-1), 30.31 (C-2), 140.30 (C-3), 125.35 (C-4), 165.24 (C-5), 118.59 (C-6), 190.14 (C-7), 109.41 (C-8), 136.26 (C-9), 39.65 (C-10), 130.96 (C-11), 153.81 (C-12), 111.02 (C-13), 154.26 (C-14), 34.56 (C-15), 83.06 (C-16), 22.13 (C-17), 20.62 (C-18), 14.94 (C-19), 22.13 (C-20)。与文献一致^[12], 并通过 HSQC、HMBC 和 1H - 1H COSY 确定化合物 VI 为 uncinatone。

References

- [1] Lin Y M, Lin P. Species, diversities, functions and protections of plants in mangrove ecosystem in China [J]. *Transact Oceanol Limnol* (海洋湖沼通报), 2001(3): 8-16.
- [2] Lin P. *Mangrove Ecosystem in China* (中国红树林生态系) [M]. Beijing: Science Press, 1997.
- [3] Prasad V, Srivastava S, Varsha, et al. Two basic proteins isolated from *Clerodendrum inerme* Gaertn. are inducers of systemic antiviral resistance in susceptible plants [J]. *Plant Sci*, 1995, 110(1): 73-82.
- [4] Husain A, Virmani O P, Popli S P, et al. *Dictionary of Indian Medicinal Plants* [M]. Lucknow: CIMAP, 1992.
- [5] Nan H H, Wu J, Zhang S. Chemical constituents from *Clerodendrum inerme* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2005, 36(4): 492-494.
- [6] Reynolds W F, McLean S, Poplawski J, et al. Total assignment of ^{13}C -NMR and 1H -NMR spectra of three isomeric triterpenol derivatives by 2D NMR: an investigation of the potential utility of 1H chemical shifts in structural investigations of complex natural products [J]. *Tetrahedron*, 1986, 42(13): 3419-3428.
- [7] Ulubelen A, Öksüz S, Turkey I. A new triterpene and other compounds from *Achillea magnifica* [J]. *Planta Med*, 1989, 55(5): 395.
- [8] Hisham A, Pieters L A C, Claeys M, et al. Acetogenins from root bark of *Uvaria narum* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(7): 2373-2377.
- [9] Nkunya M H H, Achenbach H, Renner C, et al. Schefflerin and isoschefflerin; Prenylated chalcones and other constituents of *Uvaria scheffleri* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(4): 1261-1264.
- [10] Gonzalez A G, Ferro E E, Ravelo A G. Triterpenes from *Maytenus horrida* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(10): 2785-2788.
- [11] Alves H M, Arndt V H, Ollis W D, et al. Triterpenoids isolated from *Machaerium incorruptibile* [J]. *Phytochemistry*, 1966, 5(6): 1327-1330.
- [12] Tian X D, Min Z D, Xin N, et al. Abietane diterpenes from *Clerodendron cyrtophyllum* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1993, 41(8): 1415-1417.