

(I) 和 inotodiol (II) 的抗突变机制是由于其在细胞外灭活了诱变剂的诱变活性, 或细胞内阻断诱变剂对靶分子的作用, 或增强 DNA 损伤后的修复功能, 尚待进一步证实。

#### References:

- [1] Huang N L. Mystical folk medical fungi in Russia—*Inonotus obliquus* [J]. *Edible Fungi China* (中国食用菌), 2002, 21(4): 7-8.
- [2] Lukacs G, Khuong H F. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of naturally occurring substances lanosterol and dihydrolanosterol [J]. *Tetrahedron Lett*, 1972, (33): 3515-3518.
- [3] Kahlos K, Hiltunen R. 3 $\beta$ -hydroxy-lanosta-8, 24-dien-21-al, a new triterpene from *Inonotus obliquus* [J]. *Planta Med*, 1984, 50(2): 197-198.

- [4] He J, Feng X Z. Studies on chemical constituents of *Fusco-*poria obliqua** [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32(1): 4-6.
- [5] Shin Y. Chemical constituents of *Inonotus obliquus* (Pers. Fr.) Pil (Aphyllphoromycetideae) III: A new triterpene, 3 $\beta$ , 22, 25-trihydroxy-lanosta-8-ene from sclerotia [J]. *Int J Med Mushr*, 2001, 2(3): 201-207.
- [6] Maron D M, Ames B N. Revised methods for the salmonella mutagenicity test [J]. *Mutat Res*, 1983, 113: 173.
- [7] Wu S Y, Cui H B. *Progress of Sanitarian Foods in China* (中国保健食品的进展) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2001.
- [8] Kahlos K. Antitumor activity of some compounds and fractions from an *n*-hexane extract of *Inonotus obliquus* [J]. *Acta Pharm Fenn*, 1987, 96(1): 33-40.
- [9] Saburo V, Chikao Y. Antitumor polysaccharides produced by *Fusco-*poria** [P]. JP: 78 94, 023(C1. A62K35/84), 1978-08-17.

## 连钱草中三萜类化学成分

张前军<sup>1,2</sup>, 杨小生<sup>1\*</sup>, 朱海燕<sup>1</sup>, 姚云<sup>1</sup>, 郝小江<sup>1</sup>, 宋宝安

(1. 贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 贵州大学精细化工中心, 贵州 贵阳 550025)

连钱草为唇形科植物活血丹 *Glechoma longituba* (Nakai) Kupr. 的干燥地上部分, 具有利湿通淋、清热解毒、散瘀消肿的功效, 临床上用于治疗热淋、石淋、湿热黄疸等疾病<sup>[1]</sup>, 我国除甘肃、青海、新疆及西藏外, 各地均有分布。据文献报道连钱草含有欧亚活血丹呋喃、熊果酸、 $\beta$ -谷甾醇、棕榈酸、琥珀酸、胆碱及水苏糖等<sup>[2]</sup>。在贵州, 连钱草为苗族习用药材, 为了建立该药材及其组方药品的质量标准奠定成分研究基础, 得到 7 个三萜类化合物, 他们分别为白桦脂醇(I)、白桦脂酸(II)、2 $\alpha$ , 3 $\alpha$ , 24-二烯三羟基乌苏-12-烯-28-酸(III)、熊果醇(IV)、20-羟基达玛-24-烯酮(V)、3 $\beta$ -羟基-20, 24-二烯-达玛烷(VI)和豆甾-4-烯-3, 6-二酮(VII), 所有化合物均为首次从该属植物中分得。

### 1 仪器与材料

核磁共振波谱仪: INOVO 400 MHz(美国 Varian 公司), 以 TMS 为内标; XT-4 型显微熔点测定仪(温度计未校正, 北京泰克仪器有限公司); 质谱仪: HP MS5973(美国 HP 公司); 傅里叶变换红外光谱仪; Brucker Vector 22(德国 Brucker 公司); 薄层色谱硅胶, 柱色谱硅胶(200~300 目)均为中国青岛海洋化工集团公司产品。植物样品采自贵州省贵阳

地区, 由贵阳中医学院陈德媛教授鉴定。

### 2 提取与分离

取连钱草干品 10 kg, 切碎, 75%乙醇提取 3 次, 回收溶剂, 得粗提物浸膏 3.7 kg。浸膏用水分散, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 分别得石油醚部分 60 g, 醋酸乙酯部分 260 g。醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱分离, 以氯仿-丙酮依次用(50:1~1:1)梯度洗脱, TLC 跟踪, 分离得化合物 I~III、VI。正丁醇部分经硅胶柱反复柱色谱分离得化合物 IV~VI。

### 3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末。mp 239~240 °C。化合物 I 的 IR、EI-MS、<sup>1</sup>H-NMR 光谱均与文献报道白桦脂醇基本一致<sup>[3~5]</sup>, 确定为白桦脂醇。

化合物 II: 白色粉末。mp 284~286 °C。化合物 II 的 IR、EI-MS、<sup>1</sup>H-NMR 光谱均与文献报道白桦脂酸基本一致<sup>[3~5]</sup>, 确定为白桦脂酸。

化合物 III: 白色针晶(醋酸乙酯)。mp 289~290 °C。EI-MS (*m/z*): 488 [M<sup>+</sup>], 471, 455, 443, 424, 409, 393, 375, 248, 239, 222, 203, 189, 133, 119。<sup>1</sup>H-NMR(CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ : 5.22(1H, t, H-12), 3.89(1H, m, H-2), 3.73(1H, s, br, H-3), 3.63, 3.36(2H, -CH<sub>2</sub>OH), 2.18(1H, d, H-18), 0.77, 0.87, 0.94,

收稿日期: 2006-03-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30460150); 科技部重大基础研究前期研究专项(2004CCA03800)

作者简介: 张前军(1965—), 黑龙江省同江市人, 贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州大学在读博士。

\* 通讯作者 杨小生 Tel: (0851)3805459 E-mail: yang\_xiaosheng@yahoo.com

0.95, 1.07, 1.12 (各 3H, 6 × CH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OD) δ: 42.6 (C-1), 67.0 (C-2), 74.6 (C-3), 45.4 (C-4), 49.8 (C-5), 19.3 (C-6), 34.5 (C-7), 40.3 (C-8), 49.8 (C-9), 40.4 (C-10), 24.1 (C-11), 126.7 (C-12), 139.7 (C-13), 42.6 (C-14), 29.1 (C-15), 25.3 (C-16), 48.7 (C-17), 54.3 (C-18), 40.3 (C-19), 40.3 (C-20), 31.8 (C-21), 38.1 (C-22), 24.5 (C-23), 17.6 (C-24), 17.6 (C-25), 17.7 (C-26), 23.2 (C-27), 181.7 (C-28), 17.4 (C-29), 21.7 (C-30)。以上数据与文献对照基本一致<sup>[6]</sup>, 确定为 2α, 3α, 24-三羟基乌苏-12-烯-28-酸。

化合物 IV: 白色粉末。mp 228 ~ 230 °C。<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 光谱数据与文献对照基本一致<sup>[7]</sup>, 确定为熊果醇。

化合物 V: 白色针晶(丙酮)。mp 136 ~ 137 °C。EI-MS (*m/z*): 442 [M<sup>+</sup>], 424, 409, 381, 355, 341, 313, 205, 135, 109。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.12 (1H, m, H-24), 0.89, 0.95, 1.04, 1.08, 1.13, 1.63, 1.69 (3H each, s, 8 × CH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 39.8 (C-1), 34.1 (C-2), 218.3 (C-3), 47.4 (C-4), 55.3 (C-5), 19.6 (C-6), 34.5 (C-7), 40.2 (C-8), 50.0 (C-9), 36.8 (C-10), 22.2 (C-11), 27.4 (C-12), 42.2 (C-13), 50.0 (C-14), 31.0 (C-15), 25.2 (C-16), 49.9 (C-17), 16.0 (C-18), 15.2 (C-19), 75.7 (C-20), 25.7 (C-21), 40.6 (C-22), 22.6 (C-23), 124.6 (C-24), 131.6 (C-25), 25.7 (C-26), 17.7 (C-27), 26.6 (C-28), 21.0 (C-29), 16.2 (C-30)。与文献对照基本一致<sup>[8]</sup>, 确定为 20-羟基达玛-24-烯酮。

化合物 VI: 白色针晶(丙酮)。mp 150 ~ 151 °C。EI-MS (*m/z*): 426 [M<sup>+</sup>], 207, 189, 109, 135, 95, 69, 55。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.13 (1H, m, H-24), 4.7 (2H, s, H-21), 1.66 (3H, s) 和 1.50 (3H, s) 为 26 和 27 位不等价甲基质子。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 39.1 (C-1), 27.4 (C-2), 78.9 (C-3), 37.2 (C-4), 55.8 (C-5), 18.3 (C-6), 35.4 (C-7), 40.4 (C-8), 50.9 (C-9), 39.0 (C-10), 21.3 (C-11), 27.1 (C-12), 47.8 (C-13), 49.4 (C-14), 31.4 (C-15), 28.8 (C-16), 45.2 (C-17), 16.2 (C-18), 15.9 (C-19), 152.7 (C-20), 107.5 (C-21), 34.0 (C-22), 24.9 (C-23), 124.4 (C-24), 131.4 (C-25), 25.7 (C-26), 17.7 (C-27), 28.0 (C-28), 15.4 (C-29), 15.6 (C-30)。与文献对照确定为 3β-羟基-20, 24-二烯达玛烷<sup>[9]</sup>。

化合物 VI: 白色片状晶体(醋酸乙酯), mp 159 ~ 160 °C。EI-MS (*m/z*): 426 [M<sup>+</sup>], 411, 398, 384, 285, 275, 243, 137, 43。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.17 (1H, s, H-4), 1.15 (3H, s, CH<sub>3</sub>-19), 0.85 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, CH<sub>3</sub>-6), 0.82 (3H, t, *J* = 7.3 Hz, CH<sub>3</sub>-29), 0.81 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, CH<sub>3</sub>-21), 0.81 (3H, d, *J* = 6.6 Hz, CH<sub>3</sub>-27), 0.72 (3H, s, CH<sub>3</sub>-18)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 35.5 (C-1), 34.0 (C-2), 202.4 (C-3), 125.4 (C-4), 161.1 (C-5), 199.5 (C-6), 46.8 (C-7), 39.1 (C-8), 50.9 (C-9), 34.2 (C-10), 20.8 (C-11), 39.8 (C-12), 42.5 (C-13), 55.8 (C-14), 24.0 (C-15), 30.0 (C-16), 56.5 (C-17), 11.9 (C-18), 17.5 (C-19), 36.0 (C-20), 18.7 (C-21), 34.0 (C-22), 26.0 (C-23), 45.7 (C-24), 29.1 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.0 (C-28), 11.9 (C-29)。<sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 数据与豆甾-4-烯-3, 6-二酮的文献报道基本一致<sup>[10]</sup>。确定为豆甾-4-烯-3, 6-二酮。

致谢: NMR、EI-MS 数据由贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室张建新副研究员、周欣教授测定。

#### References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2000.
- [2] Editorial Board of Chinese Herbal. State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [3] Sun Y R, Sun Y F. Chemical constituents of *Liquidam barform assna* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1989, 19(8): 6-7.
- [4] Ikuta A, Itokawa H. Triterpenoid of *Paeonia japonica* callus tissue [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(9): 2813-2815.
- [5] Siddiqui S, Hafeez F, Begum S, et al. Oleanderol, a new pentacyclic triterpene from the leaves of *Neriumoleander* [J]. *J Nat Prod*, 1988, 51(2): 229-233.
- [6] Kojima H, Tominaga H, Sato S, et al. Pentacyclic triterpenoids from *Prunella vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(4): 1107-1111.
- [7] Gong Y Z. <sup>13</sup>C-NMR Chemical Shift of Natural Organic Compound (天然有机化合物<sup>13</sup>C-NMR 化学位移) [M]. Kunming: Yunnan Scientific and Technical Publishers, 1986.
- [8] Bisset N G, Diaz M A, Ehret C, et al. Studies chimio-taxonomiques dans la famille des diptères - I: Constituants du genre *Dipterocarpus* gaertn. F. Essai de classification chiniotaxonomique [J]. *Phytochemistry*, 1996, 5(5): 865-880.
- [9] Zhang J M, Chen Y Z. Studies on the chemical constituents of *Aster poliothamnus* Diels. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1997, 22(2): 103-104.
- [10] Gasper E M M G, Higuinaldo J C das Neves. Steroidal constituents from mature wheat straw [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(2): 523-527.