

• 化学成分 •

露兜筋根化学成分研究

刘嘉炜¹, 彭丽华^{1,2}, 冼美廷¹, 成金乐², 陈蔚文¹

1. 广州中医药大学中药资源科学与工程研究中心, 岭南中药资源教育部重点实验室, 广东 广州 510006

2. 中山中智药业集团有限公司, 广东 中山 528437

摘要: 目的 对露兜筋 *Pandanus tectorius* 根进行化学成分研究。方法 采用硅胶柱、氧化铝柱色谱和制备薄层等色谱方法对露兜筋根部位化学成分进行分离纯化, 根据化合物的 NMR、MS、IR 等波谱数据和理化性质鉴定分子结构。结果 从露兜筋根乙醇提取物分离获得 1 个新化合物 (1) 和 5 个已知化合物 (2~6), 分别鉴定为 3-酮-24(31)-烯-28, 29-去甲基环木菠萝烷 (1)、3-酮-24(31)-烯-环木菠萝烷 (2)、3-酮-24(31)-烯-28-去甲基环木菠萝烷 (3)、 β -豆甾醇 (4)、 β -谷甾醇 (5) 和棕榈酸 (6)。结论 化合物 1 为新化合物, 命名为环露兜酮 (cyclotectorone), 环木菠萝烷型三萜化合物 1~3 均为首次从露兜筋根部位中分离鉴定。

关键词: 露兜筋; 环木菠萝烷型三萜; 3-酮-24(31)-烯-28, 29-去甲基环木菠萝烷; 环露兜酮; 3-酮-24(31)-烯-环木菠萝烷
中图分类号: R284.1 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2012)04-0636-04

Chemical constituents in roots of *Pandanus tectorius*LIU Jia-wei¹, PENG Li-hua^{1,2}, XIAN Mei-ting¹, CHENG Jin-le², CHEN Wei-wen¹

1. Key Laboratory of Chinese Medicinal Resource from Lingnan, Research Centre of Medicinal Plant Resource Science and Engineering, Ministry of Education, Guangzhou University of Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China

2. Zhongzhi Pharmaceutical Company Group, Zhongshan 528437, China

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents from the roots of *Pandanus tectorius*. **Methods** Phytochemicals were isolated by using column chromatography on silica gel, alumina, and preparative TLC columns. Their chemical structures were then elucidated on the basis of spectroscopic data, including NMR, IR, and MS analyses and their physicochemical properties. **Results** Six compounds were isolated in ethanol extract from the roots of *P. tectorius* and identified as 28, 29-norcycloartan-24(31)-en-3-one (1), cycloartan-24(31)-en-3-one (2), 28-norcycloartan-24(31)-en-3-one (3), β -stigmaterol (4), β -sitosterol (5), and palmitic acid (6). **Conclusion** Compound 1 is a new cycloartane triterpenoid named cyclotectorone (1). Another two known cycloartane type triterpenoids, compounds 2 and 3, are isolated from the roots of *P. tectorius* for the first time as well.

Key words: *Pandanus tectorius* Soland.; cycloartane type triterpenoid; 28, 29-norcycloartan-24(31)-en-3-one; cyclotectorone; cycloartan-24(31)-en-3-one

露兜筋为露兜树属植物露兜树 *Pandanus tectorius* Soland. 的干燥根。露兜筋作为一种民间草药在岭南地区使用已有悠久历史, 具有平肝清热, 去湿利尿, 发汗解表, 行气止痛的功效, 用于治感冒发热, 风湿痹痛, 肝火头痛, 肝炎、肝硬化腹水, 尿路感染, 肾炎水肿, 眼结膜炎, 跌打损伤等病症^[1-2], 并收载于《广东省地方中药材标准》2011 年版^[3]。有关露兜筋的现代药理学和药效物质基础研究鲜有报道, 仅有关于其含有豆甾醇和脂肪酸等成分的

报道^[4-5]。为了进一步阐明其药效物质基础, 本实验对露兜筋根化学成分进行研究, 从其乙醇提取物中分离鉴定了 3 个环木菠萝烷型三萜 (1~3), 2 个甾醇 (4、5) 和 1 个脂肪酸化合物 (6), 分别鉴定为 3-酮-24(31)-烯-28, 29-去甲基环木菠萝烷 [28, 29-norcycloartan-24(31)-en-3-one, 1]、3-酮-24(31)-烯-环木菠萝烷 [cycloartan-24(31)-en-3-one, 2]、3-酮-24(31)-烯-28-去甲基环木菠萝烷 [28-norcycloartan-24(31)-en-3-one, 3]、 β -豆甾醇 (β -stigmaterol, 4)、

收稿日期: 2011-12-07

作者简介 刘嘉炜 (1974—) 博士, 副研究员, 硕士生导师, 研究方向为生物有机和天然药物化学研究。

Tel: (020)3935-8547 E-mail: jiawei.liu@ymail.com

β -谷甾醇 (β -sitosterol, **5**) 和棕榈酸 (palmitic acid, **6**), 其中化合物 **1** 为新化合物, 命名为环露兜酮 (cyclotectorone), 环木菠萝烷型三萜化合物 **1**~**3** 均为首次从该植物根部位中分离得到。

1 仪器与材料

WRS-1B 数字熔点仪 (上海易测仪器设备有限公司); Perkin Elmer 341 旋光仪 (美国 Perkin Elmer 公司); TENSOR37 红外光谱仪 (德国 Bruck 公司); Avance AV 500 核磁共振仪 (TMS 为内标, Bruck 公司); DSQ 型 EI-MS 仪 (Thermo 公司); MAT95XP 型 HR-EI-MS 仪 (Thermo 公司); 硅胶 G 薄层板 (台州路桥四甲生化塑料厂); 预装硅胶柱 (Agela); 柱色谱硅胶 (青岛海洋化工厂); 柱色谱氧化铝 (国药集团化学试剂有限公司); 所用试剂均为分析纯。

药材露兜筋 2010 年 2 月采集于广东省阳江市阳西县程村镇红光村, 经中国科学院华南植物研究所叶华谷教授鉴定为露兜树 *Pandanus tectorius* Soland. 的根。露兜筋药材标本 (编号 PT20100205) 存放于中山中智药业集团技术中心实验室。

2 提取与分离

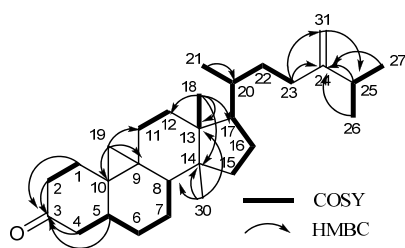
露兜筋药材干燥粗粉 23 kg, 采用 90% 乙醇 (20 L) 回流提取 2 次, 减压回收溶剂得浸膏 2 kg。取 998 g 浸膏加水分散后, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 分别浓缩得石油醚萃取物 (60.2 g)、醋酸乙酯萃取物 (43.5 g) 和正丁醇萃取物 (101.3 g)。石油醚萃取物 (33.0 g) 通过 Buchi 中压制备色谱系统配置预装硅胶柱 (Agela, 330 g, 300 mm $\times$ 65 mm) 色谱, 洗脱剂依次为石油醚-醋酸乙酯 (1:0 $\rightarrow$ 0:1), 醋酸乙酯-甲醇 (1:0 $\rightarrow$ 8:2), 经过 TLC 分析合并各洗脱流分, 共获得 19 个组分 Fr. 1~19。Fr. 2 (1.5 g) 通过硅胶柱色谱, 洗脱剂为石油醚-醋酸乙酯 (1:0 $\rightarrow$ 95:5), 再经过硅胶制备薄层, 正庚烷-醋酸乙酯 (95:5) 展开, 获得化合物 **2** (13 mg); Fr. 5 (1.4 g) 通过硅胶柱色谱, 洗脱剂为石油醚-醋酸乙酯 (1:0 $\rightarrow$ 0:1), 再经碱性氧化铝柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯 (1:0 $\rightarrow$ 5:5) 洗脱, 获得化合物 **1** (20 mg); 化学组分 Fr. 3 (350 mg) 通过硅胶柱色谱, 洗脱剂为石油醚-醋酸乙酯 (1:0 $\rightarrow$ 95:5), 再经硅胶制备薄层, 正庚烷-醋酸乙酯 (95:5) 展开, 得化合物 **3** (20.0 mg); Fr. 14 (101 mg) 通过中性氧化铝柱色谱 (10 g, 15 mm $\times$ 10 mm, 石油醚-醋酸乙酯 1:1) 得化合物 **4** (9 mg); Fr. 17 (800 mg) 通过硅胶柱色谱, 洗脱剂为石油醚-醋酸乙酯 (1:

0 $\rightarrow$ 0:1), 得化合物 **5** (13 mg) 和 **6** (19 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色针状结晶 (CHCl_3), Libermann-Burchard 反应呈阳性。mp 67.0~69.0 $^{\circ}\text{C}$ 。 $[\alpha]_{25}^{\text{D}} + 80$ (c 0.1, CHCl_3)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 2 970, 2 867, 1 720, 1 465, 1 236, 1 156, 1 099, 1 037, 978, 882, 850, 661, 592, 500。EI-MS m/z : 410 $[\text{M}]^+$, 由 HR-EI-MS m/z 410.354 2 $[\text{M}]^+$ 确认其分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}$ 。 ^1H -NMR 谱高场区可见典型的 AB 系统环丙烷亚甲基质子信号 [δ_{H} 0.35 (d, $J = 4.4$ Hz, H-19a) 和 0.61 (d, $J = 4.4$ Hz, H-19b)] 和 5 个甲基质子信号, 推断其基本骨架为环木菠萝烷型三萜^[6], ^{13}C -NMR 谱共给出 29 个碳, 结合 DEPT 谱, 可知化合物含 5 个甲基, 13 个亚甲基, 5 个叔碳, 6 个季碳。根据 HSQC 和 HMBC 图谱对低场区碳氢信号进行归属, 2 个宽单峰质子信号 [δ_{H} 4.66 (1H, brs, H-31a) 和 4.70 (1H, brs, H-31b)] 归属于侧链双键 C-31 位烯烃质子, δ_{C} 212.1 为 C-3 位酮基碳特征信号, 而 δ_{C} 156.1 和 106.1 分别归属为侧链 C-24 和 C-31 烯碳信号。同时结合 COSY 谱, 可以确定化合物 **1** 的侧链结构 (见图 1)。化合物 **1** 的环状结构可以从 A 环的 C-3 位羰基开始连接, 在 HMBC 谱中, A 环的 C-3 酮基碳 (δ 212.1) 与质子信号 δ 1.58 (H-1, m), 2.39 (H-2, m), 2.16 (H-4a, m) 和 2.27 (H-4b, m) 相关, COSY 谱可见 H-4/H-5, H-5/H-6, H-6/H-7, H-7/H-8 连接的相关信号 (见图 1), 与已知常见的环木菠萝烷相比较^[6], 化合物 **1** 在 A 环的 C-4 位失去 2 个取代甲基, 由此可确定化合物 **1** 的母核结构为 3-酮-24(31)-烯-环木菠萝烷型降三萜。化合物 **1** 的立体化学由 NOESY 实验推断, NOESY 谱能观察到 H-8、H-18 和 H-19 质子之间的 NOE 效应。综合上述 1D (^1H 和 ^{13}C) 和 2D (COSY、HSQC、HMBC 和 NOESY) NMR 谱图数据, 化合物 **1** 鉴定为 3-酮-24(31)-烯-28, 29-去甲基环木菠萝烷, 该化合物为 1 新化合物, 命名为环露兜酮 (cyclotectorone)。化合物 **1** 的 ^1H 和 ^{13}C -NMR 数据完全归属见表 1。

化合物 **2**: 无色针状结晶 (CHCl_3), Libermann-Burchard 反应呈阳性。mp 110~113 $^{\circ}\text{C}$ 。EI-MS m/z : 438 $[\text{M}]^+$ 。 ^1H -和 ^{13}C -NMR 谱显示, 化合物 **2** 的分子结构与化合物 **1** 的结构相似。其 ^1H -NMR 高场区也可见典型环丙烷亚甲基质子信号 [δ_{H} 0.51 (d, $J = 4.0$ Hz, H-19a) 和 0.72 (d, $J = 4.0$ Hz, H-19b)] 和 7 个甲基质子信号, 其 ^{13}C -NMR 谱中低场区可见 1 个酮基

图 1 化合物 1 的 ^1H - ^1H COSY 和关键 HMBC 相关Fig. 1 ^1H - ^1H COSY and key HMBC correlations of compound 1

碳特征信号 δ_{C} 216.5 (C-3), 2 个烯碳信号 δ_{C} 156.8 (C-24) 和 106.0 (C-31)。通过与化合物 1 结构相比较, 主要不同点是化合物 2 在 A 环上的 C-4 位有 2 个取代甲基。据此推断化合物 2 的母核结构是常见的环木菠萝烷型三萜。综合 1D 和 2D 的 NMR 谱图数据, 化合物 2 鉴定为 3-酮-24(31)-烯-环木菠萝烷, 与文献报道数据一致^[7], 确证其分子结构。化合物 2 的 ^1H 和 ^{13}C -NMR 数据见表 1。

化合物 3: 无色针状结晶 (CHCl_3), Libermann-Burchard 反应为阳性。mp 70.5~72.0 $^{\circ}\text{C}$ 。 $[\alpha]_{25}^{\text{D}}$ +52.7

表 1 环木菠萝烷三萜化合物 1~3 的氢谱和碳谱数据 (CDCl_3 , 500/125 MHz)Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data of cycloartane triterpenoid compounds 1—3 (CDCl_3 , 500/125 MHz)

碳位	1		2		3	
	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}
1	32.3	1.58 (m), 1.85 (m)	33.5	1.48 (m), 1.78 (m)	32.9	1.52 (m), 1.80 (m)
2	41.3	2.39 (m), 2.28 (m)	37.5	2.23 (m), 2.64 (m)	41.1	2.36 (m), 2.12 (m)
3	212.1		216.5		213.3	
4	48.6	2.16 (m), 2.27 (m)	50.3		50.1	2.16 (m)
5	40.0	1.93 (m)	48.1	1.64 (m)	46.1	1.52 (m)
6	24.6	1.16 (m), 1.36 (m)	21.2	1.00 (m), 1.56 (m)	26.1	1.02 (m), 1.24 (m)
7	28.2	0.82 (m), 1.48 (m)	26.6	1.36 (m), 1.16 (m)	25.3	0.82 (m), 1.48 (m)
8	47.0	1.73 (m)	48.5	1.52 (m)	47.2	1.58 (m)
9	29.3		21.1		29.4	
10	25.9		25.9		25.1	
11	27.3	1.28 (m), 2.03 (m)	26.8	1.58 (m), 1.72 (m)	27.3	1.20 (m), 1.97 (m)
12	32.9	1.66 (m)	32.9	1.58 (m), 1.78 (m)	32.9	1.60 (m)
13	45.6		45.4		45.5	
14	49.0		48.8		48.9	
15	35.4	1.19 (m), 1.85 (m)	35.1	1.22 (m), 1.33 (m)	36.2	1.34 (m)
16	28.3	0.83 (m), 1.46 (m)	28.3	0.83 (m), 1.56 (m)	28.2	1.24 (m), 1.85 (m)
17	52.3	1.63 (m)	52.4	1.55 (m)	52.3	1.55 (m)
18	17.9	0.92 (s)	18.2	0.92 (s)	18.0	0.93 (s)
19	25.0	0.35 (d, $J = 4.4$ Hz)	29.8	0.51 (d, $J = 4.0$ Hz)	27.0	0.33 (d, $J = 4.1$ Hz)
20	36.3	1.41 (m)	36.2	1.41 (m)	35.5	1.24 (m)
21	18.5	0.89 (d, $J = 6.4$ Hz)	18.4	0.82 (d, $J = 6.1$ Hz)	18.4	0.84 (d, $J = 6.3$ Hz)
22	35.1	1.15 (m), 1.56 (m)	35.6	1.83 (m), 2.06 (m)	35.0	1.07 (m), 1.25 (m)
23	31.4	1.89 (m), 2.13 (m)	31.5	1.09 (m), 2.03 (m)	31.4	1.82 (m), 2.03 (m)
24	156.1		156.8		156.9	
25	33.9	2.23 (m)	33.9	2.16 (m)	33.9	2.18 (m)
26	21.8	1.03 (d, $J = 6.9$ Hz)	21.9	0.97 (d, $J = 6.9$ Hz)	21.9	1.03 (d, $J = 6.8$ Hz)
27	22.0	0.98 (d, $J = 6.9$ Hz)	22.0	0.96 (d, $J = 6.9$ Hz)	22.1	0.98 (d, $J = 6.8$ Hz)
28			19.4	0.81 (s)		
29			20.8	0.97 (s)	10.9	0.92 (d, $J = 6.6$ Hz)
30	19.2	1.01 (s)	22.2	1.02 (s)	19.2	0.84 (s)
31	106.1	4.66 (brs), 4.70 (brs)	106.0	4.59 (brs), 4.65 (brs)	106.1	4.70 (brs), 4.66 (brs)

(c 0.1, CHCl_3)。EI-MS m/z : 424 $[\text{M}]^+$ 。 ^1H -和 ^{13}C -NMR 谱显示, 化合物 3 的结构与化合物 2 的结构

非常相似, 其 ^1H -NMR 谱高场区也可见典型 AB 系统环丙烷亚甲基质子信号 [δ_{H} 0.33 (d, $J = 4.1$ Hz,

H-19a) 和 0.56 (d, $J = 4.1$ Hz, H-19b)] 和 6 个甲基质子信号, 其 ^{13}C -NMR 谱中低场区可见 1 个酮基碳特征信号 δ_{C} 213.3 (C-3) 和 2 个烯碳信号 δ_{C} 156.9 (C-24) 和 106.1 (C-31)。通过与化合物 **2** 结构比较, 主要不同点是化合物 **3** 在 A 环上的 C-4 位失去 1 个取代甲基。据此推断化合物 **3** 的母核结构是环木菠萝烷型降三萜。综合 1D 和 2D 的 NMR 谱图数据, 化合物 **3** 鉴定为 3-酮-24(31)-烯-28-去甲基环木菠萝烷。与文献报道数据一致^[8], 确证其分子结构。化合物 **3** 的 ^1H 和 ^{13}C -NMR 数据完全归属见表 1。

化合物 **4**: 无色针状结晶 (CHCl_3), Libermann-Burchard 反应呈阳性。mp 137.0~139.0 °C。EI-MS m/z : 412 $[\text{M}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.68 (3H, s, H-19), 1.01 (3H, s, H-18), 0.83 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-26), 0.84 (3H, d, $J = 7.2$ Hz, H-27), 0.93 (3H, d, $J = 6.8$ Hz, H-21), 0.86 (3H, t, $J = 7.4$ Hz, H-29), 3.52 (1H, m), 5.25 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-22), 5.15 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-23) 和 5.35 (1H, d, $J = 5.2$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 36.6 (C-1), 28.4 (C-2), 71.9 (C-3), 39.8 (C-4), 140.9 (C-5), 121.8 (C-6), 31.8 (C-7), 32.0 (C-8), 51.4 (C-9), 37.4 (C-10), 24.5 (C-11), 39.9 (C-12), 42.4 (C-13), 56.9 (C-14), 24.4 (C-15), 29.1 (C-16), 56.2 (C-17), 12.1 (C-18), 19.5 (C-19), 32.0 (C-20), 21.2 (C-21), 138.5 (C-22), 129.4 (C-23), 50.3 (C-24), 32.0 (C-25), 19.5 (C-26), 21.3 (C-27), 25.5 (C-28), 11.9 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[9], 故化合物 **4** 鉴定为 β -豆甾醇。

化合物 **5**: 白色粉末, Libermann-Burchard 反应呈阳性。mp 140~142 °C。EI-MS m/z : 414 $[\text{M}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.68 (3H, s, H-19), 1.01 (3H, s, H-18), 0.92 (3H, s, H-29), 0.85 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-26), 0.80 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, H-27), 0.68 (3H, s, H-19), 3.48 (1H, m), 5.34 (1H, d, $J = 5.4$ Hz, H-6); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 37.4 (C-1), 31.8 (C-2), 71.9 (C-3), 42.5 (C-4), 140.9 (C-5), 121.8 (C-6), 32.0 (C-7), 31.8 (C-8), 50.3 (C-9), 36.6 (C-10), 21.3 (C-11), 39.9 (C-12), 42.5 (C-13),

56.6 (C-14), 24.5 (C-15), 28.4 (C-16), 56.2 (C-17), 19.6 (C-18), 12.1 (C-19), 36.3 (C-20), 18.6 (C-21), 34.1 (C-22), 26.3 (C-23), 46.0 (C-24), 29.3 (C-25), 19.9 (C-26), 19.2 (C-27), 23.3 (C-28), 12.0 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[10], 化合物 **5** 鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 **6**: 白色固体, Libermann-Burchard 反应呈阴性。mp 57.5~62.5 °C。EI-MS m/z : 256 $[\text{M}]^+$, 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR 谱显示该化合物为长链脂肪酸类结构, ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 2.35 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-2), 1.63 (2H, m, H-3), 0.88 (3H, t, $J = 6.8$ Hz, H-16); ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 180.0 (C-1), 34.2 (C-2), 24.8 (C-3), 32.0 (C-14), 22.8 (C-15), 14.2 (C-16)。以上数据与文献报道一致^[11], 化合物 **6** 鉴定为棕榈酸。

参考文献

- [1] 南京中医药大学. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1975.
- [2] 中国科学院华南植物研究所. 广东植物志 (第 6 卷) [M]. 广州: 广东科技出版社, 1995.
- [3] 广东省食品药品监督管理局. 广东省中药材标准 (第 2 册) [M]. 广州: 广东科技出版社, 2011.
- [4] 彭丽华, 成金乐, 詹若挺, 等. 露兜树属植物的化学成分及药理活性研究进展 [J]. 中药材, 2010, 33(4): 640-643.
- [5] 曲文浩, 王玉珏, 王明时. 山菠萝化学成分的研究 [J]. 中国药科大学学报, 1990, 21(1): 51-52.
- [6] 鞠建华, 刘 东, 杨峻山. 天然环菠萝蜜烷型三萜皂苷类化合物的波谱学规律的探讨 [J]. 波谱学杂志, 2001, 18(1): 79-90.
- [7] Ohtsu H, Tanaka R, Michida T, *et al.* Tetracyclic triterpenes and other constituents from the leaves and bark of *Larix kaempferi* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(6): 1761-1768.
- [8] Balde A M, Apers S, Claeys M, *et al.* Cycloabyssinone, a new cycloterpene from *Harrisonia abyssinica* [J]. *Fitoerapia*, 2001, 72(4): 438-440.
- [9] 闫利华, 徐丽珍, 邹忠梅, 等. 小木通茎的化学成分研究 (I) [J]. 中草药, 2007, 38(3): 340-342.
- [10] 罗 超, 陈 重, 张文芳, 等. 蛇足石杉化学成分研究 [J]. 中草药, 2011, 42(12): 2407-2409.
- [11] 吴月霞, 张 伟, 李继成, 等. 尾叶香茶菜化学成分的研究 [J]. 中草药, 2011, 42(12): 2402-2406.