

独籽藤中木栓烷类型三萜成分研究^{*}

张焜^{1,2)} 刘家良²⁾ 王艳红³⁾ 黄慧民²⁾ 陈耀祖¹⁾

(1) 兰州大学应用有机国家重点实验室, 兰州 730000;

2) 广东工业大学化工系, 3) 中山大学化学与化工学院)

摘要 从云南产的独籽南蛇藤 (*C. monospermus* Roxb.) 根皮中共分到 30-羟基-木栓酮, 29-羟基-木栓酮, 12 β -羟基-木栓酮, 3-氧-木栓烷-30-羧酸等 4 个木栓烷型三萜化合物和 1 个甾体化合物. 这些化合物的结构都通过波谱方法进行了鉴定.

关键词 卫矛科, 南蛇藤属, 独籽藤, 三萜, 木栓烷, 结构鉴定, 超临界萃取

分类号 O 624. 421

独籽藤 (*Celastrus monospermus* Roxb) 是卫矛科 (Celastraceae) 南蛇藤属 (*Celastrus*) 植物, 在我国南方均有分布, 主要生长于海拔 1 000 m 以上的林带中^[1]. 研究表明独籽藤茎叶的化学成分主要为生物碱和三萜类化合物, 其中木栓烷型三萜是卫矛科植物化学成分的一个重要组成部分^[2]. 为了进一步了解该植物的化学成分, 从该植物寻找有效的活性成分, 对采自云南西双版纳的独籽藤根皮进行了化学成分研究, 从中分离出 4 个木栓烷型三萜化合物和 1 个甾体化合物, 并用 IR, NMR 和 MS 等光谱方法对这些化合物进行了结构鉴定.

1 结果和讨论

化合物 1, 无色针状晶体, 分子式 $C_{30}H_{50}O_2$ (EIMS, m/z 442). 在 1 的 IR 光谱中, 1 707 cm^{-1} 吸收峰和 ^{13}C NMR 谱中 212. 4 的季碳信号显示有羰基存在. IR 谱中的 3 451 cm^{-1} 吸收峰显示了在 1 中有羟基的存在. 在 NMR 和 DEPT 谱中, 存在有 W0. 87 (3H, d, $J=6.5$ Hz) 和 0. 71, 0. 99, 1. 03, 1. 03, 1. 05, 1. 22 (各 3H, s), 以及 6. 8, 14. 6, 17. 9, 18. 2, 20. 7, 25. 9 和 31. 8 (γ -CH $_2$) 信号, 显示 1 有 7 个甲基. 其中 6 个甲基与季碳相连, 1 个甲基与 CH 相连. 此外, 1 的 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱显示了分子中还有 6 个季碳 (W42. 1, 37. 4, 38. 2, 39. 9, 30. 6, 33. 1), 4 个 CH (W41. 9, 53. 4, 58. 2, 59. 5) 和 12 个 CH $_2$ 的存在 (W17. 9, 22. 3, 27. 8, 29. 7, 30. 5, 32. 1, 35. 6, 35. 9, 39. 5, 41. 3, 41. 5, 74. 7), 其中 1 个 CH $_2$ (W74. 7) 与分子中的 OH 相连; 由此可以推断 1 是 3 位羰基木栓烷骨架的三萜化合物^[3]. 1 中 OH 应与 W 为 74. 7 的亚甲基相连, 该碳上的氢 3. 23 dd ($J=16.4, 10.3$ Hz) 表明, OH 与 C-30 相连^[4]. 1 鉴定为 30 羟基-木栓酮. 1- 4 NMR 数据见表 1, 2.

2, 无色针状晶体, 分子式 $C_{30}H_{50}O_2$ (EIMS, m/z 442). 2 的光谱数据与 1 类似, 只是其 1H NMR 谱中与 OH 相连的碳上的质子信号由 3. 34d (1H, $J=10.7$ Hz) 和 3. 42d (1H,

* 广东省自然科学基金 (930473) 资助项目

收稿日期: 1998-02-20 张焜, 男, 34 岁, 博士

$J = 10.7$ Hz)两部分组成,而与 OH相连的亚甲基碳的 W 为 71.7.因此羟基与 C-29相连^[4]. 2鉴定为 29羟基-木栓酮.

表 1 化合物 1~4 的 $^1\text{H NMR}$ 数据 (400 MHz, CDCl_3)

Tab. 1 $^1\text{H NMR}$ data of 1~4

1				2				3				4			
H-2	2.1	2.5(m)	2.2	2.5	2.2	2.5	2.2	2.5	2.1	2.5	Me-29	1.19(s)	1.15(s)	1.20(s)	
H-4	2.1	2.5(m)	2.2	2.5	2.2	2.5	2.1	2.5	Me-30		1.05(s)	1.03(s)	1.26(s)		
Me-23	0.87d	0.87d	0.88d	0.87d	($J = 6.5$)	($J = 6.7$)	($J = 6.7$)	($J = 6.7$)	CH-OH	3.23dd	3.34d				
Me-24	0.71(s)	0.72(s)	0.72(s)	0.72(s)						(16.4, 10.3)	(1H, 10.5)				
Me-25	0.99(s)	0.87(s)	0.92(s)	0.88(s)							3.42d				
Me-26	1.03(s)	1.00(s)	0.92(s)	1.00(s)							(1H, 10.5)				
Me-27	1.03(s)	1.07(s)	1.02(s)	1.10(s)					CHOH			3.90dd			
Me-28	1.22(s)	1.11(s)	1.21(s)	1.26(s)								(11.2, 4.4)			

表 2 化合物 1~4 的 $^{13}\text{C NMR}$ 数据 (400 MHz, CDCl_3)

Tab. 2 $^{13}\text{C NMR}$ data of 1~4

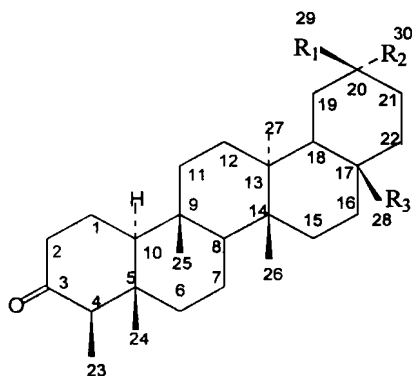
C编号	1	2	3	4	C编号	1	2	3	4	C编号	1	2	3	4
1	22.3	22.3	22.3	22.2	11	35.6	35.6	47.4	35.3	21	27.8	32.1	33.5	29.5
2	41.5	41.5	41.2	41.5	12	30.5	30.0	73.1	30.1	22	41.3	39.4	39.6	36.6
3	213.2	213.1	212.4	213.2	13	38.2	39.8	38.3	39.2	23	6.8	6.8	6.8	6.8
4	58.2	58.2	58.2	58.2	14	40.0	38.4	40.4	39.2	24	14.6	14.6	14.6	14.6
5	42.1	42.1	41.9	42.0	15	32.1	32.1	31.8	29.6	25	17.9	18.0	11.4	18.1
6	39.5	41.3	41.9	41.3	16	35.9	35.9	35.0	36.1	26	18.2	18.6	19.3	18.4
7	17.9	17.9	17.9	17.2	17	30.6	30.5	30.8	30.3	27	20.7	19.9	20.5	16.3
8	53.4	53.0	52.9	50.7	18	41.9	42.1	44.1	44.2	28	31.8	28.2	29.7	31.5
9	37.4	37.4	41.4	37.4	19	29.7	35.6	38.2	29.4	29	25.8	72.0	31.7	183.4
10	59.5	59.5	59.4	59.8	20	33.1	29.3	28.3	40.4	30	74.7	32.2	32.6	31.8

3.无色针状结晶.分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ (EIMS, m/z 442).在 3 的 IR 光谱中, 1714 cm^{-1} 吸收峰和 $^{13}\text{C NMR}$ 谱中的 213.1 季碳信号显示有羰基的存在. IR 谱中的 3514 cm^{-1} 吸收峰显示了在 3 中有羟基的存在.在 $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ 和 DEPT 谱中,存在有 $W 0.88$ (3H, d, $J = 6.7$ Hz)和 0.72, 0.92, 0.92, 1.02, 1.03, 1.20, 1.21(各 3H, s)的质子信号,以及 6.8, 11.4, 14.6, 18.1, 19.3, 26.7, 30.8 和 32.6 ($\times \text{CH}_3$)的碳信号,显示 3 中存在有 8 个甲基.其中 7 个甲基与季碳相连,1 个甲基与 CH 相连.此外,3 的 $^{13}\text{C NMR}$ 和 DEPT 谱还显示分子中有 6 个季碳 ($W 44.1, 41.9, 41.4, 39.6, 36.1, 28.3$), 5 个 CH ($W 44.1, 52.9, 58.2, 59.4, 73.1$)和 10 个 CH_2 的存在 ($W 17.9, 22.3, 31.7, 31.8, 35.0, 38.2, 38.7, 39.6, 41.2, 47.4$).可以推断 3 是 3 位羰基木栓烷骨架的三萜化合物^[3]. OH 与 1 个次甲基碳相连(表 1, 2),该碳的 W 为 73.1,其所连的氢的 W 为 3.90dd ($J = 11.2, 4.3$ Hz).通过与 12 羟基-木栓酮的光谱数据比较,3 的波谱数据与之符合^[2],因此 3 鉴定为 1 β -羟基-木栓酮.

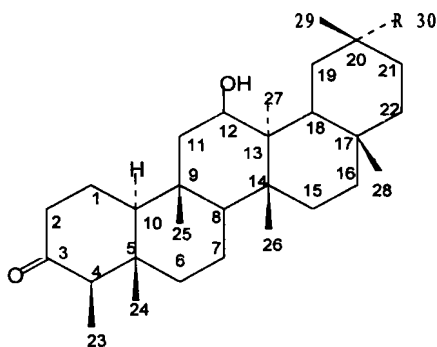
4.无色针状结晶,分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_3$ (EIMS, m/z 470).4 的 IR 光谱中, 1707 cm^{-1} 的吸收峰和 $^{13}\text{C NMR}$ 谱中的 213.2 和 183.4 的季碳信号显示有羰基的存在. IR 谱中的 3405, 1680 吸收峰和 $^{13}\text{C NMR}$ 谱中的 183.4 信号显示在 4 中含有羧基.在 NMR 和 DEPT 谱中,存在有 $W 0.87$ (3H, d, $J = 6.71$ Hz)和 0.72, 0.87, 1.00, 1.10, 1.26, 1.26(各 3H, s),以及

6. 8, 14. 6, 16. 3, 18. 1, 18. 4, 31. 5和 31. 8(γ -CH₃)的信号,显示 4 分子骨架中保留有 7 个甲基.此外,4 的¹³C NMR 和 DEPT 谱还显示分子中有 6 个季碳(W 30. 3, 37. 4, 39. 2, 39. 2, 40. 4, 42. 0), 4 个 CH(W 44. 2, 50. 7, 58. 2, 59. 7)和 11 个 CH₂的存在(W 17. 2, 22. 2, 29. 4, 29. 5, 29. 6, 30. 1, 35. 3, 36. 1, 36. 6, 41. 3, 41. 5).由此可以推断 4 是 3 位羧基木栓烷骨架的三萜化合物^[3].从其 HMBC 谱中 1. 26 的甲基质子和 183. 4 的羧基碳存在的相关峰,以及羧基碳与 H-21, H-19 的远程相关峰的存在显示羧基与该甲基同时连在 C-20 上.综上所述,4 鉴定为 3 氧-木栓烷-30 羧酸^[5].

5. 无色针状晶体,分子式为 C₂₉H₅₀O (EIMS *m/z* 414).在 5 的 IR 谱中有 C=C 双键和羟基吸收峰存在,在其¹³C NMR 和 DEPT 谱显示了有 6 个甲基,3 季碳,9 个 CH 和 11 个 CH₂,其中 1 个 CH(71. 8)与分子中的 OH 相连.其质谱数据也和文献中 β 谷甾醇的数据一致^[6],因此可以推断 5 是 β 谷甾醇.



- 1 R= CH₂OH, R₁= R₃= Me
2 R₁= CH₂OH, R₂= R₃= Me
4 R₂= COOH, R₁= R₃= Me



- 3 R= Me

2 实验部分

2.1 仪器 试剂及材料

显微熔点测定仪,未做温度校正;BRUKER-400型核磁共振仪,CDCl₃作溶剂,TMS为内标.ZAB-HS型质谱仪;FT-170SX型红外分光光度计.采用 KBr 压片法;超临界萃取和分离在 ISCO100D 超临界流体系统上进行,选用 CO₂ 作流体.

植物样品独籽藤采自云南西双版纳,由中国科学院西双版纳热带植物研究所程必强先生提供并鉴定.实验中所用硅胶为青岛海洋化工厂生产.

2.2 提取和分离

将风干的独籽藤根皮 2.5 kg 粉碎后用 CO₂ 超临界流体在 500 × 10⁴ kPa, 45 °C 的条件下萃取 2 h,得淡黄色萃取物 4.8 g.用少量丙酮溶解萃取产物,并用少量硅胶吸收,除去溶剂后,将吸附有提取物的硅胶分别用 CO₂ 超临界流体在 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450(× 10⁴ kPa), 45 °C 的温度下洗脱,共收集得 8 个部分.分别合并 2~ 3 和 4~ 7. 2~ 3 部分在硅胶柱上进行层析,用 h(石油醚): h(丙酮)= 9: 1, 8: 2 洗脱,9: 1 部分经 h(石油醚): h(丙酮)= 9: 1 重结晶后,得针状结晶(5).将 4~ 7 部分再分别用 CO₂ 超临界流体在 150, 180, 210, 230, 260, 290, 320, 350, 380, 410, 440(× 10⁴ kPa), 45 °C 的温度下洗脱,

收集得 11 个部分. 合并前 4 部分, 并在硅胶柱上进行层析, 用 $h(\text{石油醚}) : h(\text{丙酮}) = 9 : 1, 8 : 2$ 洗脱, 并反复用环己烷重结晶后, $9 : 1$ 洗脱液中分得 1 和 2 再将 5~6 部分经硅胶柱层析后得 3. 7~11 部分分离得 4.

2.3 各化合物的物理常数和光谱数据

1~4 的 $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ 据见表 1 和表 2.

1, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$, 无色针状晶体, $\theta_{\text{mp}} 272\sim 273^\circ\text{C}$, $\text{IR}(\text{KBr}) \nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3 451, 2 931, 2 868, 1 707, 1 454, 1 384, 1 222, 1 110. $\text{MS}(\text{EI}) m/z$: 442 $[\text{M}]^+$, 411, 357, 302, 287, 273, 257, 231, 218, 203, 177, 163, 141, 123, 109 (100), 95, 81, 55.

2, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$, 无色针状晶体, $\theta_{\text{mp}} 274\sim 276^\circ\text{C}$, $\text{IR}(\text{KBr}) \nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3 491, 2 919, 2 868, 1 700, 1 446, 1 381, 1 210, 1 040. $\text{MS}(\text{EI}) m/z$: 442 $[\text{M}]^+$, 411, 357, 302, 287, 273, 231, 221, 203, 177, 163, 141, 123, 109 (100), 95, 81, 55.

3, $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$, 无色针状晶体, $\theta_{\text{mp}} 234\sim 235^\circ\text{C}$, $\text{IR}(\text{KBr}) \nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3 514, 2 931, 2 860, 1 714, 1 454, 1 314, 1 243, 1 180. $\text{MS}(\text{EI}) m/z$: 442 $[\text{M}]^+$, 426, 409, 368, 353, 339, 340, 299, 273, 255, 178, 123, 95, 55.

4, $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_2$, 无色针状晶体, $\theta_{\text{mp}} 318\sim 319^\circ\text{C}$, $\text{IR}(\text{KBr}) \nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 2 950, 2 868, 1 730, 1 710, 1 452, 1 212, 1 002. $\text{MS}(\text{EI}) m/z$: 456 $[\text{M}]^+$, 441, 371, 273, 189, 155, 135, 121, 109, 95, 81.

5, $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$, 无色针状晶体, $\theta_{\text{mp}} 138\sim 140^\circ\text{C}$, $\text{IR}(\text{KBr}) \nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3 437, 2 931, 2 868, 1 461, 1 377, 1 243, 1 110. $\text{MS}(\text{EI}) m/z$: 414 $[\text{M}]^+$, 396, 381, 329, 303, 287, 273, 245, 231, 213, 97, 81, 69.

参 考 文 献

- 1 中国科学院植物研究所. 中国高等植物图鉴. 第二册. 北京: 科学出版社, 1980. 661
- 2 刘锡葵, 吴大刚. 独籽藤中木栓烷三萜化学成分. 中草药, 1993, 24 (8): 395~ 397
- 3 Amarendra P, Kumar C. Assignment of Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectra of some friedelanes mang. Reson Chem, 1987, 25 95~ 100
- 4 Nozak H, Suzuki H, Hirayama T, et al. Antitumour triterpenes of maytenus diversifolia. Phytochemistry, 1986, 25 479~ 485
- 5 易进海, 杨红. 昆明山海棠化学成分的研究 (I). 中草药, 1993, 24 (8): 398~ 399
- 6 丁力生, 陈维新. 弯喙乌头的化学成分研究. 药学报, 1990, 25 (6): 441~ 444

Constituents of Triterpenes from *Celastrus monospermus* Roxb

Zhang Kun* Liu Jialiang Wang Yanhong Huang Huimin Chen Yaozu

Abstract Four triterpenes with friedelane skeleton were isolated from the root bark of *Celastrus monospermus* Roxb which was collected in Yunnan Province, China. Their structures were deduced on the basis of spectroscopic data. CO_2 supercritical fluid was used for separation.

Keywords Clastraceae, *Celastrus monospermus*, triterpene, friedelane, elucidation, supercritical fluid

* State Key Laboratory of Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China