



## 山芝麻化学成分

魏映柔<sup>1 2 3</sup>, 王国才<sup>2 3</sup>, 张晓琦<sup>2 3</sup>, 王英<sup>2 3</sup>, 叶文才<sup>1 2 3\*</sup>

(1. 中国药科大学天然药物化学教研室, 江苏 南京 210009;

2. 暨南大学中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632;

3. 中药药效物质基础及创新药物研究广东省高校重点实验室, 广东 广州 510632)

【摘要】目的:研究山芝麻 *Helicteres angustifolia* Linn. 根的化学成分。方法:采用硅胶、Sephadex LH-20、ODS 及 HPLC 等色谱方法进行分离纯化,根据理化性质和波谱方法鉴定化合物结构。结果:从山芝麻根中分离得到 14 个化合物,分别鉴定为山芝麻酸甲酯(1),白桦脂醇-3-乙酸酯(2)  $3\beta$ -acetoxy-27-(*p*-hydroxyl) benzoyloxyup-20(29)-en-28-oic acid methyl ester(3)  $3\beta$ -acetoxy-27-benzoyloxyup-20(29)-en-28-oic acid(4)  $3\beta$ -acetoxybetulinic acid(5)  $\beta$ -pyracrenic acid(6) 葫芦素 D(7) 葫芦素 B(8), 异葫芦素 D(9)  $3\beta$ -acetoxy-27-[[4-hydroxybenzoyl] oxy] olean-12-en-28-oic acid methyl ester(10)  $\beta$ -谷甾醇(11)  $2\alpha, 7\beta, 20\alpha$ -trihydroxy- $3\beta, 21$ -dimethoxy-5-pregnene(12), 十六烷酸(13) 胡萝卜苷(14)。结论:化合物 5, 8, 9, 13, 14 为首次从该植物中分离得到。

【关键词】山芝麻; 化学成分; 三萜

山芝麻为梧桐科植物山芝麻 *Helicteres angustifolia* Linn. 的干燥根,又名岗油麻、山油麻、野芝麻等,具有解表清热、解毒消肿的功效,主要分布于广东、广西、云南以及长江以南各省。有关山芝麻的化学成分研究较少,文献[1]报道从中分离得到了一些三萜、甾体和倍半萜内酯类等成分。药理研究发现,山芝麻中的三萜类成分如山芝麻甲酯、山芝麻宁酸甲酯和山芝麻宁酸具有降低转氨酶作用<sup>[2]</sup>;葫芦素 D 和葫芦素 J 对肝细胞癌细胞和恶性黑色素细胞瘤有明显的抑制作用<sup>[3]</sup>。为了探索山芝麻药效作用的物质基础,本研究对山芝麻根的化学成分进行了研究,通过硅胶、Sephadex LH-20、ODS、HPLC 等多种色谱方法分离得到 14 个化合物,根据理化性质和波谱数据分别鉴定为山芝麻酸甲酯(1),白桦脂醇-3-乙酸酯(2)  $3\beta$ -acetoxy-27-(*p*-hydroxyl) benzoyloxyup-20(29)-en-28-oic acid(3),  $3\beta$ -acetoxy-27-benzoyloxyup-20(29)-en-28-oic acid methyl ester(4),  $3\beta$ -acetoxybetulinic acid(5),  $\beta$ -pyracrenic acid(6) 葫芦素 D(7), 葫芦素 B(8), 异葫芦素 D(9),

$3\beta$ -acetoxy-27-[[4-hydroxybenzoyl] oxy] olean-12-en-28-oic acid methyl ester(10)  $\beta$ -谷甾醇(11)  $2\alpha, 7\beta, 20\alpha$ -trihydroxy- $3\beta, 21$ -dimethoxy-5-pregnene(12)、十六烷酸(13)和胡萝卜苷(14)。其中,化合物 5, 8, 9, 13, 14 为首次从该植物中分离得到。

### 1 仪器和试剂

X5 型显微熔点测定仪(未校正); JASCO V-550 型紫外/可见光谱仪; JASCO FT/IR-480 Plus Fourier Transform 型红外光谱仪(KBr 压片); Bruker AV-400 型核磁共振仪, TMS 为内标; Finnigan LCQ Advantage MAX 质谱仪; Varian prostar 制备型高效液相色谱仪。

柱色谱用硅胶(青岛海洋化工厂); 硅胶 GF<sub>254</sub> 薄层预制板(烟台化学工业研究所); Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司); ODS 柱层析材料( $C_{18}$  10~40  $\mu$ m, Merck 公司); 所用试剂均为分析纯和色谱纯。

药材于 2009 年 9 月购至广东省广州市清平药材市场,经暨南大学生药学教研室周光雄教授鉴定为山芝麻 *H. angustifolia* 的根,药材样本(No. 2009091603)保存于暨南大学中药及天然药物研究所。

### 2 提取分离

干燥山芝麻根 9 kg,粉碎,每次用 60 L 70% 乙醇回流提取,提取 3 次。提取液合并浓缩至无醇味,得总浸膏 180 g。总浸膏加适量水混悬,依次用乙酸乙酯、正丁醇萃取,分别得到乙酸乙酯部位 60 g 和正丁醇部位 65 g。

【稿件编号】20100916016

【基金项目】广东省自然科学基金团队项目(835106320100003)

【通信作者】\* 叶文才,教授,博士生导师,主要研究方向为中药及天然产物活性成分研究, Tel/Fax: (020) 85221559, E-mail: chy-we@yaho. com. cn



取乙酸乙酯部位 59.0 g, 经硅胶 (600.0 g, 200~300 目) 柱色谱分离, 氯仿-甲醇 (100:0~0:100) 梯度洗脱得到 8 个馏分 (Fr. 1~8)。Fr. 1~2 分别经过反复硅胶柱色谱分离, 以石油醚-乙酸乙酯系统梯度洗脱得到化合物 **1** (15 mg) **2** (5 mg) **4** (18 mg) **5** (8 mg) **11** (6 mg) **13** (50 mg)。Fr. 4~6 分别经 ODS 柱色谱、制备 HPLC 及 Sephadex LH-20 柱层析分离纯化得到化合物 **3** (6 mg) **6** (11 mg) **7** (35 mg) **8** (30 mg) **9** (12 mg) **10** (7 mg) **12** (5 mg)。Fr. 8 经过反复硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇系统梯度洗脱得到化合物 **14** (9 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 **1** 白色针晶 (乙酸乙酯), mp 217~219 °C, ESI-MS  $m/z$  655  $[M + Na]^+$ 。UV (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\max}$ : 244 nm。IR: 2 953, 1 724, 1 451, 1 278, 1 243, 708 cm<sup>-1</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 8.01 (2H, dd,  $J$  = 7.9, 1.7 Hz, H-2', 6'), 7.57 (1H, t,  $J$  = 7.4 Hz, H-4'), 7.45 (2H, t,  $J$  = 7.7 Hz, H-3', 5'), 4.76 (1H, br s, H-29a), 4.63 (1H, br s, H-29b), 4.45 (1H, dd,  $J$  = 11.2, 5.0 Hz, H-3), 3.68 (3H, s, 17-COOCH<sub>3</sub>), 3.02 (1H, m, H-19), 2.02 (3H, s, 3-OCOCH<sub>3</sub>), 1.71 (3H, s, H-30), 1.01 (3H, s, H-24), 0.89 (3H, s, H-25), 0.82 (3H, s, H-26), 0.79 (3H, s, H-23)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 176.6 (C-28), 170.8 (3-OCOCH<sub>3</sub>), 166.5 (27-CH<sub>2</sub>OCO-), 150.1 (C-20), 132.9 (C-4'), 130.6 (C-1'), 129.5 (C-3', 5'), 128.5 (C-2', 6'), 110.0 (C-29), 80.7 (C-3), 63.7 (C-27), 56.3 (C-17), 55.6 (C-5), 52.0 (17-COOCH<sub>3</sub>), 51.3 (C-9), 49.8 (C-18), 46.9 (C-19), 45.7 (C-14), 41.5 (C-8), 39.1 (C-13), 38.5 (C-1), 37.8 (C-4), 37.4 (C-10), 36.6 (C-22), 35.3 (C-7), 32.5 (C-16), 30.4 (C-21), 27.9 (C-23), 25.3 (C-12), 24.3 (C-15), 23.7 (C-2), 21.2 (3-OCOCH<sub>3</sub>), 21.1 (C-11), 19.4 (C-30), 18.2 (C-6), 16.7 (C-24), 16.6 (C-25), 16.4 (C-26)。以上数据与文献 [2] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **1** 为山芝麻酸甲酯 (methyl helicterate)。

化合物 **2** 无色针晶 (乙酸乙酯), mp 245~247 °C, ESI-MS  $m/z$  991  $[2M + Na]^+$ 。UV (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\max}$ : 247 nm。IR: 3 417, 2 941, 1 728, 1 242, 1 024 cm<sup>-1</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 4.68 (1H, d,  $J$  = 1.9 Hz, H-29a), 4.58 (1H, br s, H-29b), 4.47 (1H, dd,  $J$  = 10.6, 5.5 Hz, H-3), 2.38 (1H, dt,  $J$  =

10.8, 5.8 Hz, H-19), 2.04 (3H, s, 3-OCOCH<sub>3</sub>), 1.68 (3H, s, H-30), 1.02 (3H, s, H-24), 0.97 (3H, s, H-25), 0.85 (3H, s, H-26), 0.83 (3H, s, H-23)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 171.0 (3-OCOCH<sub>3</sub>), 150.4 (C-20), 109.7 (C-29), 80.9 (C-3), 60.5 (C-28), 55.4 (C-5), 50.3 (C-9), 48.8 (C-18), 47.8 (C-19), 47.8 (C-17), 42.7 (C-14), 41.0 (C-8), 38.4 (C-1), 37.8 (C-4), 37.3 (C-13), 37.1 (C-10), 34.2 (C-7), 34.0 (C-16), 29.8 (C-15), 29.2 (C-21), 28.0 (C-23), 27.1 (C-22), 25.2 (C-12), 23.7 (C-2), 21.3 (3-OCOCH<sub>3</sub>), 20.9 (C-11), 19.1 (C-30), 18.2 (C-6), 16.5 (C-26), 16.2 (C-25), 16.0 (C-24), 14.7 (C-27)。以上数据与文献 [4] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **2** 为白桦脂醇-3-乙酸酯 (3-acetoxybetulin)。

化合物 **3** 无色针晶 (乙酸乙酯), mp 264~266 °C, ESI-MS  $m/z$  671  $[M + Na]^+$ 。UV (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\max}$ : 252 nm。IR: 2 953, 1 734, 1 683, 1 276, 1 251 cm<sup>-1</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 7.90 (2H, d,  $J$  = 8.7 Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d,  $J$  = 8.7 Hz, H-3', 5'), 4.75 (1H, br s, H-29a), 4.61 (1H, br s, H-29b), 4.46 (1H, dd,  $J$  = 10.5, 5.5 Hz, H-3), 3.68 (3H, s, 17-COOCH<sub>3</sub>), 3.01 (1H, m, H-19), 2.03 (3H, s, 3-OCOCH<sub>3</sub>), 1.69 (3H, s, H-30), 1.01 (3H, s, H-24), 0.88 (3H, s, H-25), 0.82 (3H, s, H-26), 0.79 (3H, s, H-23)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 176.9 (C-28), 171.4 (3-OCOCH<sub>3</sub>), 166.7 (27-CH<sub>2</sub>OCO-), 160.7 (C-4'), 150.1 (C-20), 131.7 (C-2', 6'), 122.5 (C-1'), 115.4 (C-3', 5'), 110.0 (C-29), 81.0 (C-3), 63.4 (C-27), 56.4 (C-17), 55.5 (C-5), 51.9 (C-9), 51.4 (17-COOCH<sub>3</sub>), 49.7 (C-18), 46.9 (C-19), 45.7 (C-14), 41.5 (C-8), 39.1 (C-13), 38.5 (C-1), 37.8 (C-4), 37.4 (C-10), 36.6 (C-22), 35.3 (C-7), 32.5 (C-16), 30.4 (C-21), 27.9 (C-23), 25.3 (C-12), 24.3 (C-15), 23.7 (C-2), 21.3 (3-OCOCH<sub>3</sub>), 21.1 (C-11), 19.4 (C-30), 18.2 (C-6), 16.7 (C-24), 16.6 (C-25), 16.4 (C-26)。以上数据与文献 [5] 报道基本一致, 故鉴定化合物 **3** 为 3 $\beta$ -acetoxy-27-(*p*-hydroxyl) benzoyloxylup-20 (29)-en-28-oic acid methyl ester。

化合物 **4** 无色针晶 (乙酸乙酯), mp 291~293 °C, ESI-MS  $m/z$  641  $[M + Na]^+$ 。UV (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\max}$ : 244 nm。IR: 2 947, 1 731, 1 273, 1 250, 720 cm<sup>-1</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 8.02 (2H, d,  $J$  = 7.3 Hz, H-



$2',6'$  7.58(1H  $t$ ,  $J=7.4$  Hz, H-4') 7.46(2H  $t$ ,  $J=7.6$  Hz, H-3', 5') 4.77(1H  $br s$ , H-29a) 4.64(1H  $br s$ , H-29b) 4.46(1H  $dd$ ,  $J=11.2$  4.9 Hz, H-3), 3.05(1H  $m$ , H-19) 2.03(3H  $s$ , 3-OCOCH<sub>3</sub>) 1.72(3H  $s$ , H-30) 1.04(3H  $s$ , H-24) 0.91(3H  $s$ , H-25), 0.83(3H  $s$ , H-26) 0.81(3H  $s$ , H-23)。<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 182.0(C-28), 170.9(3-OCOCH<sub>3</sub>) 166.6(27-CH<sub>2</sub>OCO-) 149.9(C-20) 133.0(C-4') 130.6(C-1') 128.5(C-2', 6') 129.5(C-3', 5') 110.1(C-29) 80.7(C-3) 63.7(C-27) 56.2(C-17) 55.5(C-5) 51.9(C-9) 49.6(C-18) 46.9(C-19) 45.7(C-14) 41.6(C-8) 39.3(C-13) 38.5(C-1) 37.8(C-4) 37.5(C-10) 36.7(C-22) 35.3(C-7), 32.5(C-16) 30.4(C-21) 27.9(C-23) 25.3(C-12), 24.3(C-15) 23.7(C-2) 21.2(3-OCOCH<sub>3</sub>) 21.1(C-11) 19.5(C-30) 18.2(C-6) 16.7(C-24) 16.6(C-25) 16.5(C-26)。以上数据与文献[5]报道基本一致,故鉴定化合物4为3 $\beta$ -acetoxy-27-benzoyloxyup-20(29)-en-28-oic acid。

**化合物5** 白色粉末, mp 276 ~ 278 °C, ESI-MS  $m/z$  995 [2M - H]<sup>-</sup>。UV(CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{max}$ : 246, 293 nm。IR: 2 941, 1 734, 1 694, 1 452, 1 377, 1 284, 1 247, 762 cm<sup>-1</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 4.73(1H  $br s$ , H-29a) 4.61(1H  $br s$ , H-29b) 4.47(1H  $dd$ ,  $J=10.3$  5.9 Hz, H-3) 3.00(1H  $m$ , H-19) 2.03(3H  $s$ , 3-OCOCH<sub>3</sub>) 1.69(3H  $s$ , H-30) 0.97(3H  $s$ , H-24) 0.93(3H  $s$ , H-25) 0.84(3H  $s$ , H-26) 0.82(3H  $s$ , H-23)。<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 182.3(C-28) 171.1(3-OCOCH<sub>3</sub>) 150.4(C-20) 109.7(C-29) 81.0(C-3) 56.4(C-17) 55.4(C-5) 50.4(C-9) 49.3(C-18) 46.9(C-19) 42.4(C-14) 40.7(C-8) 38.4(C-13) 38.4(C-1) 37.8(C-4) 37.1(C-10) 37.0(C-22) 34.2(C-7) 32.1(C-16) 30.6(C-21) 29.7(C-15) 27.9(C-23) 25.4(C-12) 23.7(C-2) 21.3(3-OCOCH<sub>3</sub>) 21.1(C-11) 19.3(C-30) 18.2(C-6) 16.4(C-26) 16.0(C-24) 16.2(C-25) 14.6(C-27)。以上数据与文献[6]报道基本一致,故鉴定化合物5为3 $\beta$ -acetoxybetulinic acid。

**化合物6** 白色粉末, mp 318 ~ 320 °C, ESI-MS  $m/z$  617 [M - H]<sup>-</sup>。UV(CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{max}$ : 245 297 319 nm。IR: 2 951, 1 703, 1 649, 1 618, 1 304 cm<sup>-1</sup>。<sup>1</sup>H-

NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N 400 MHz)  $\delta$ : 8.04(1H  $d$ ,  $J=15.8$  Hz, H-7') 7.66(1H  $s$ , H-2') 7.23(2H  $br s$ , H-5', 6') 6.70(1H  $d$ ,  $J=15.8$  Hz, H-8') 4.94(1H  $d$ ,  $J=2.0$  Hz, H-29a) 4.86(1H  $dd$ ,  $J=11.6$  4.7 Hz, H-3) 4.77(1H  $br s$ , H-29b) 3.52(1H  $m$ , H-19) 1.79(3H  $s$ , H-30) 1.08(3H  $s$ , H-24) 1.03(3H  $s$ , H-25) 0.93(3H  $s$ , H-26) 0.77(3H  $s$ , H-23)。<sup>13</sup>C-NMR(C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 100 MHz)  $\delta$ : 178.8(C-28) 167.3(3-OCO-) 151.3(C-20) 150.4(C-4') 147.7(C-3') 145.6(C-7') 127.0(C-1') 122.0(C-6') 116.7(C-5') 115.9(C-2') 115.7(C-8') 110.0(C-29) 80.4(C-3) 56.6(C-17) 55.7(C-5) 50.7(C-9) 49.7(C-18) 47.8(C-19) 42.8(C-14) 41.0(C-8) 38.6(C-1) 38.5(C-13) 38.2(C-4) 37.6(C-22) 37.3(C-10) 34.6(C-7) 32.8(C-16) 31.2(C-21) 30.2(C-11) 28.1(C-23) 26.0(C-12) 24.3(C-2) 21.2(C-15) 19.4(C-30) 18.4(C-6) 16.9(C-25) 16.3(C-24) 16.3(C-26) 14.9(C-27)。以上数据与文献[7]报道基本一致,故鉴定化合物6为pyracrenic acid。

**化合物7** 白色粉末, mp 267 ~ 269 °C, ESI-MS  $m/z$  539 [M + Na]<sup>+</sup>。UV(MeOH)  $\lambda_{max}$ : 229 nm。IR: 3 418 2 983 2 940, 1 689 cm<sup>-1</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz)  $\delta$ : 7.11(1H  $d$ ,  $J=15.2$  Hz, H-24) 6.61(1H  $d$ ,  $J=15.2$  Hz, H-23) 5.76(1H  $br s$ , H-6) 4.43(1H  $dd$ ,  $J=12.8$  5.9 Hz, H-2) 3.29(1H  $d$ ,  $J=14.6$  Hz, H-12a) 2.75(1H  $d$ ,  $J=13.0$  Hz, H-10) 2.67(1H  $d$ ,  $J=14.6$  Hz, H-12b) 2.53(1H  $d$ ,  $J=6.8$  Hz, H-17) 1.36(3H  $s$ , H-21) 1.27(3H  $s$ , H-28) 1.05(3H  $s$ , H-19) 0.95(3H  $s$ , H-18)。<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 213.0(C-3) 212.3(C-11) 202.5(C-22) 155.9(C-24) 140.4(C-5) 120.2(C-6) 118.9(C-23) 78.1(C-20) 71.6(C-2) 71.3(C-16) 71.0(C-25) 57.2(C-17) 50.7(C-13) 50.2(C-4) 48.6(C-12) 48.3(C-9) 48.2(C-14) 45.4(C-15) 42.3(C-8) 35.9(C-1) 33.7(C-10) 29.5(C-26) 29.3(C-27) 28.7(C-28) 23.9(C-21) 23.8(C-7) 21.2(C-29) 20.0(C-19) 20.0(C-18) 19.1(C-30)。以上数据与文献[8]报道基本一致,故鉴定化合物7为葫芦素D(cucurbitacin D)。

**化合物8** 白色针晶(乙酸乙酯), mp 196 ~ 198 °C, ESI-MS  $m/z$  581 [M + Na]<sup>+</sup>。UV(CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{max}$ : 246 nm。IR: 3 509, 2 978, 1 722, 1 696, 1 254



$\text{cm}^{-1}$ 。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.01 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-24), 6.54 (1H, d,  $J = 15.6$  Hz, H-23), 5.75 (1H, m, H-6), 4.38 (1H, dd,  $J = 12.9$  Hz, H-2), 4.32 (1H, t,  $J = 7.7$  Hz, H-16), 3.20 (1H, d,  $J = 14.6$  Hz, H-12a), 2.71 (1H, d,  $J = 12.9$  Hz, H-10), 2.63 (1H, d,  $J = 14.5$  Hz, H-12b), 2.47 (1H, d,  $J = 7.0$  Hz, H-17), 1.97 (3H, s, 25-OCOCH<sub>3</sub>), 1.52 (3H, s, H-26), 1.51 (3H, s, H-27), 1.39 (3H, s, H-21), 1.32 (3H, s, H-30), 1.29 (3H, s, H-28), 1.24 (3H, s, H-29), 1.03 (3H, s, H-19), 0.99 (3H, s, H-18)。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 213.0 (C-3), 212.2 (C-11), 202.5 (C-22), 170.1 (3-OCOCH<sub>3</sub>), 151.7 (C-24), 140.3 (C-5), 120.3 (C-6), 120.3 (C-23), 79.3 (C-25), 78.2 (C-20), 71.5 (C-2), 71.1 (C-16), 58.1 (C-17), 50.6 (C-13), 50.2 (C-4), 48.5 (C-12), 48.4 (C-9), 48.0 (C-14), 45.2 (C-15), 42.3 (C-8), 35.9 (C-1), 33.6 (C-10), 29.3 (C-29), 26.3 (C-27), 26.0 (C-26), 23.9 (C-21), 23.8 (C-7), 21.8 (3-OCOCH<sub>3</sub>), 21.2 (C-28), 19.9 (C-19), 19.7 (C-18), 18.8 (C-30)。以上数据与文献[9]报道基本一致,故鉴定化合物8为葫芦素B(cucurbitacin B)。

**化合物9** 白色针晶(甲醇), mp 198 ~ 200 °C, ESI-MS  $m/z$  516  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。UV (MeOH)  $\lambda_{\text{max}}$ : 229 nm。IR: 3 403, 1 694, 1 668, 1 633  $\text{cm}^{-1}$ 。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz)  $\delta$ : 6.95 (1H, d,  $J = 15.4$  Hz, H-24), 6.81 (1H, d,  $J = 15.4$  Hz, H-23), 5.97 (1H, d,  $J = 5.8$  Hz, H-6), 3.94 (1H, s, H-3), 2.29 (1H, t,  $J = 13.1$  Hz, H-1a), 2.18 (1H, dd,  $J = 13.0$  Hz, H-1b), 1.37 (3H, s, H-21), 1.31 (3H, s, H-26), 1.31 (3H, s, H-27), 1.29 (3H, s, H-29), 1.14 (3H, s, H-19), 0.90 (3H, s, H-18), 0.84 (3H, s, H-28)。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 100 MHz)  $\delta$ : 215.3 (C-2), 212.0 (C-11), 205.1 (C-22), 155.1 (C-24), 140.1 (C-5), 122.7 (C-23), 121.3 (C-6), 81.4 (C-3), 79.9 (C-20), 71.7 (C-16), 71.5 (C-25), 59.5 (C-17), 51.8 (C-14), 49.9 (C-13), 49.8 (C-4), 49.7 (C-12), 47.4 (C-9), 46.6 (C-15), 44.4 (C-8), 40.39 (C-1), 37.4 (C-10), 29.2 (C-26), 29.2 (C-27), 25.4 (C-21), 24.8 (C-7), 24.6 (C-28), 21.7 (C-29), 20.7 (C-18), 20.3 (C-19), 19.5 (C-30)。以上数据与文献<sup>[10, 11]</sup>报道基本一致,故鉴定化合物9为异葫芦素D(isocucurbitacin D)。

**化合物10** 白色粉末, mp 273 ~ 275 °C, ESI-MS

$m/z$  671  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。UV ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\text{max}}$ : 252 nm。IR: 3 374, 2 950, 1 734, 1 683, 1 250, 1 163  $\text{cm}^{-1}$ 。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz)  $\delta$ : 7.86 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-2', 6'), 6.89 (2H, d,  $J = 8.7$  Hz, H-3', 5'), 5.65 (1H, br s, H-12), 4.44 (1H, d,  $J = 12.8$  Hz, H-27a), 4.19 (1H, d,  $J = 12.8$  Hz, H-27b), 3.66 (3H, s, 17-COOCH<sub>3</sub>), 2.03 (3H, s, 3-OCOCH<sub>3</sub>), 0.92 (3H, s, H-25), 0.86 (3H, s, H-24)。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 178.5 (C-28), 171.6 (3-OCOCH<sub>3</sub>), 166.5 (27-CH<sub>2</sub>OCO-), 160.8 (C-4'), 137.3 (C-13), 131.6 (C-2', 6'), 126.8 (C-12), 122.5 (C-1'), 115.4 (C-3', 5'), 81.2 (C-3), 65.7 (C-27), 55.1 (C-5), 51.8 (17-COOCH<sub>3</sub>), 48.6 (C-9), 46.5 (C-17), 45.2 (C-14), 44.5 (C-19), 41.2 (C-18), 39.9 (C-8), 37.9 (C-1), 37.6 (C-4), 37.0 (C-10), 33.6 (C-21), 32.9 (C-7), 32.8 (C-29), 32.3 (C-22), 30.5 (C-20), 27.9 (C-23), 24.0 (C-15), 23.8 (C-2), 23.6 (C-30), 23.3 (C-11), 22.7 (C-16), 21.3 (3-OCOCH<sub>3</sub>), 18.1 (C-6), 18.0 (C-26), 16.7 (C-24), 15.6 (C-25)。以上数据与文献[12]报道基本一致,故鉴定化合物10为3 $\beta$ -acetoxo-27-[[4-hydroxybenzoyl]oxy]olean-12-en-28-oic acid methyl ester。

**化合物11** 无色针晶(乙酸乙酯), mp 139 ~ 141 °C。与标准品对照,在HPTLC中的R<sub>f</sub>及显色行为一致,且混合熔点不下降,故鉴定化合物11为 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)。

**化合物12** 白色针晶(甲醇), mp 168 ~ 170 °C, ESI-MS  $m/z$  417  $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。UV (MeOH)  $\lambda_{\text{max}}$ : 209 nm。IR: 3 396, 2 936, 2 886, 1 094, 1 052  $\text{cm}^{-1}$ 。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 400 MHz)  $\delta$ : 5.32 (1H, s, H-6), 3.74 (1H, d,  $J = 8.1$  Hz, H-7), 3.42 (3H, s, H-22), 3.34 (3H, s, H-23), 2.88 (1H, ddd,  $J = 11.6$ , 9.0, 5.0 Hz, H-3), 1.08 (3H, s, H-19), 0.74 (3H, s, H-18)。 $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{OD}$ , 100 MHz)  $\delta$ : 142.5 (C-5), 128.0 (C-6), 86.4 (C-3), 77.8 (C-21), 73.7 (C-7), 72.5 (C-20), 71.7 (C-2), 59.1 (C-23), 57.4 (C-22), 57.3 (C-14), 53.5 (C-17), 50.2 (C-9), 46.6 (C-1), 43.2 (C-13), 40.5 (C-8), 39.5 (C-12), 38.9 (C-10), 36.6 (C-4), 27.3 (C-16), 26.1 (C-11), 22.1 (C-15), 20.4 (C-19), 13.2 (C-18)。以上数据与文献[3]报道基本一致,故鉴定化合物12为2 $\alpha$ , 7 $\beta$ , 20 $\alpha$ -trihydroxy-3 $\beta$ , 21-dimethoxy-5-pregnene。



化合物13 白色固体, mp 55 ~ 57 °C, ESI-MS  $m/z$  255  $[M - H]^-$ 。UV (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{max}$ : 246 nm。<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N 400 MHz)  $\delta$ : 2.52 (2H, t,  $J$  = 7.4 Hz, H-2), 1.80 (2H, m, H-3), 1.40 (2H, m, H-4), 1.26 (22H, br s, H-5 ~ H-15), 0.87 (3H, t,  $J$  = 6.8 Hz, H-16)。<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>5</sub>D<sub>5</sub>N, 100 MHz)  $\delta$ : 176.0 (C-1), 34.9 (C-2), 32.1 (C-3), 30.0 ~ 22.9 (C-4 ~ C-15), 14.1 (C-16)。以上数据与文献[13]报道基本一致, 故鉴定化合物13为十六烷酸(hexadecanoic acid)。

化合物14 白色粉末, mp 287 ~ 289 °C。与标准品对照, 在HPTLC中的R<sub>f</sub>及显色行为一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物14为胡萝卜苷(daucosterol)。

【参考文献】

[1] 高玉桥, 苏丹, 梅全喜. 山芝麻的研究进展[J]. 中国药业, 2009, 18(16): 88.  
[2] 刘卫国, 王明时. 山芝麻中三个新三萜化合物的结构测定[J]. 药学学报, 1985, 20(11): 842.  
[3] Chen W L, Tang W D, Lou L G, et al. Pregnane coumarin and lupane derivatives and cytotoxic constituents from *Helicteres angustifolia* [J]. Phytochemistry 2006, 67(10): 1041.  
[4] Kou H, Taisuke T, Nobuhiko M, et al. Synthesis of betulin derivatives and their protective effects against the cytotoxicity of cadmium[J]. Bioorg Med Chem 2000, 10(10): 3229.  
[5] Chang Y S, Ku Y R, Lin J H, et al. Analysis of three lupane type

triterpenoids in *Helicteres angustifolia* by high-performance liquid chromatography [J]. J Pharm Biomed Anal 2001, 26(5/6): 849.  
[6] Dominic T, Charles G, Jean L, et al. Synthesis and structure-activity relationship study of cytotoxic germanicane- and lupane-type 3 $\beta$ -O-monodesmosidic saponins starting from betulin [J]. Bioorg Med Chem 2007, 15(18): 6144.  
[7] Chen B, Duan H Q, Yoshihisa T. Triterpene caffeoyl esters and diterpenes from *Celastrus stephanotifolius* [J]. Phytochemistry, 1999, 51(5): 683.  
[8] Seger C, Sturm S, Haslinger E, et al. NMR signal assignment of 22-deoxocucurbitacin D and cucurbitacin D from *Ecballium elaterium* L. (Cucurbitaceae) [J]. Monatsh Chem, 2005, 136(9): 1645.  
[9] 刘文庸, 陈伟光, 张卫东, 等. 土贝母化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2004, 29(10): 953.  
[10] Monte F J Q, Papa S M A, Kintzinger J P, et al. Total assignment of <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C-NMR spectra of two isomeric cucurbitane triterpenoids [J]. Magn Reson Chem 2000, 38(9): 809.  
[11] Afifi M S, Ross S A, Elsohly M A, et al. Cucurbitacins of cucumis prophetarum and cucumis prophetarum [J]. J Chem Ecol, 1999, 25(4): 847.  
[12] Pan M H, Chen C M, Lee S W, et al. Cytotoxic triterpenoids from the root bark of *Helicteres angustifolia* [J]. Chem Biodivers 2008, 5(4): 565.  
[13] 吴希, 夏厚林, 黄立华, 等. 香附化学成分研究[J]. 中药材, 2008, 31(7): 990.

Studies on chemical constituents in roots of *Helicteres angustifolia*

WEI Yingrou<sup>1,2,3</sup>, WANG Guocai<sup>2,3</sup>, ZHANG Xiaoqi<sup>2,3</sup>, WANG Ying<sup>2,3</sup>, YE Wencai<sup>1,2,3\*</sup>

(1. Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China;

2. Institute of Traditional Chinese Medicine & Natural Products, Jinan University, Guangzhou 510632, China;

3. Guangdong Province Key Laboratory of Pharmaceutical Constituents of Traditional Chinese Medicine and New Drugs Research, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

【Abstract】 Objective: To study the chemical constituents of the roots of *Helicteres angustifolia*. Method: The compounds were isolated and purified by column chromatographic methods on silica gel, Sephadex LH-20, ODS and preparative HPLC. Their structures were elucidated on the basis of physicochemical properties and spectral data. Results: Fourteen compounds were isolated from this plant. Their structures were identified as methyl helicterate (1), 3-acetoxybetulin (2), 3 $\beta$ -acetoxy-27-(p-hydroxyl) benzoyloxylup-20(29)-en-28-oic acid methyl ester (3), 3 $\beta$ -acetoxy-27-benzoyloxylup-20(29)-en-28-oic acid (4), 3 $\beta$ -acetoxybetulinic acid (5), pyracrenic acid (6), cucurbitacin D (7), cucurbitacin B (8), isocucurbitacin D (9), 3 $\beta$ -acetoxy-27-[(4-hydroxybenzoyl)oxy]olean-12-en-28-oic acid methyl ester (10),  $\beta$ -sitosterol (11), 2 $\alpha$ , 7 $\beta$ , 20 $\alpha$ -trihydroxy-3 $\beta$ , 21-dimethoxy-5-pregnene (12), hexadecanoic acid (13), and daucosterol (14), respectively. Conclusion: Compounds 5, 8, 9, 13, 14 were isolated from this plant for the first time.

【Key words】 *Helicteres angustifolia*; chemical constituent; triterpenoid

doi: 10.4268/cjcm20110918