

土庄绣线菊五环三萜类化学成分

崔正华^{1,2}, 刘卫¹, 张英华¹, 吴承翰^{1,2}, 董方言¹, 王威^{1*}

(1. 吉林省中医药科学院植物化学研究所, 长春 130012; 2. 延边大学药学院, 吉林 延吉 133000)

[摘要] 目的: 研究土庄绣线菊乙醇提取物石油醚和氯仿分离部位的化学成分。方法: 采用硅胶柱色谱和制备液相色谱等手段进行化学成分分离, 运用理化性质和波谱数据 (MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 和 HMBC 等) 鉴定化合物结构。结果: 从土庄绣线菊乙醇提取物石油醚和氯仿分离部位分离得到 6 个五环三萜类化合物, 分别鉴定为羽扇豆酮 (1), 木栓酮 (2), 羽扇豆醇 (3), β -香树脂醇 (4), 白桦脂醇 (5) 和熊果醇 (6)。结论: 化合物 1~5 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 6 为首次从该植物中分离得到。

[关键词] 土庄绣线菊; 五环三萜; 化学成分

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)03-0061-04

Pentacyclic Triterpenoids from *Spiraea pubescens*

CUI Zheng-hua^{1,2}, LIU Wei¹, ZHANG Ying-hua¹, WU Cheng-han^{1,2}, DONG Fang-yan¹, WANG Wei^{1*}

(1. Institute of Phytochemistry, Jilin Academy of Chinese Medicine Sciences, Changchun 130012, China;

2. College of Pharmaceutical Sciences, Yanbian University, Yanji 133000, China)

[Abstract] **Objective:** To investigate the chemical constituents from the petroleum ether and chloroform fractions of ethanol extract from *Spiraea pubescens*. **Method:** The compounds were isolated by silica gel chromatography and preparative HPLC, and their structures were elucidated on the basis of chemical and spectroscopic methods, including MS, 1D and 2D NMR spectral techniques. **Result:** Six compounds were isolated from the petroleum ether and chloroform fractions of ethanol extract from *S. pubescens*, and were identified as lupeone (1), friedelin (2), lupeol (3), β -amyrin (4), betulin (5), and uvaol (6). **Conclusion:** This is the first report of the isolation of 1-5 from *Spiraea* genus, and 6 from this plant.

[Key words] *Spiraea pubescens*; pentacyclic triterpenoid; chemical constituent

蔷薇科绣线菊属植物土庄绣线菊 *Spiraea pubescens* Turcz. 主要分布于中国东北、华北和西北, 生长于海拔 2 000 ~ 2 500 m 的干燥岩石坡地杂木林内。作为民间草药, 具有利水清心之功效, 用于治水肿^[1]。土庄绣线菊资源丰富, 但未见其化学成分和药理活性

的研究报道。作者研究组在对长白山地区民间草药前期筛选研究结果表明, 土庄绣线菊乙醇提取物对佐剂关节炎模型大鼠继发性炎症有明显抑制作用, 可明显降低血清中 TNF- α , IL-1 β 和 IL-6 含量。为进一步寻找土庄绣线菊抗类风湿性关节炎活性成分, 作者对其乙醇提取物化学成分进行了系统的研究。作者从乙醇提取物石油醚和氯仿部位分离鉴定 6 个五环三萜类化合物, 化合物 1~5 为首次从该属植物中分离得到, 化合物 6 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

BRUKER AV-500 型核磁共振波谱仪; JEOL JMS-700 型质谱仪; X-4 型显微熔点测定仪 (温度计未校正); SHIMADZU LC-6AD 液相输液泵; SHODEX

[收稿日期] 20101008 (006)

[基金项目] 国家十五科技支撑计划资助项目 (2007BAI38B05)

[第一作者] 崔正华, 硕士, 研究方向: 天然药物化学, Tel: 0431-86058616, E-mail: zhenghua1123@sina.com

[通讯作者] * 王威, 博士, 主任药师, 硕导, 研究方向: 天然药物化学与创新药物研究, Tel: 0431-86058670, E-mail: w. w. wangwei@263.net

RI-102 示差折光检测器。色谱柱:Kromasil 100-5-Sil (10 mm × 250 mm, 5 μm), No. K40550; Kromasil 100-10-18C (10 mm × 250 mm, 5 μm), No. 81474。

柱色谱用硅胶(200 ~ 300 目), 青岛海洋化工厂; 薄层色谱用硅胶板(Silica gel 60 F₂₅₄)和 ODS 板(RP-18 F₂₅₄), 德国 Merck 公司; 显色剂, 10% ~ 25% 硫酸甲醇溶液。CDCl₃ 和 TMS, 日本和光纯药工业株式会社。制备液相色谱用甲醇为色谱纯, 美国 FISHER 公司; 水为重蒸馏水; 其他试剂均为分析纯。

土庄绣线菊药材 2007 年 9 月采集于吉林省吉林市旺起镇后山, 经吉林省中医药科学院徐国经副主任药师鉴定为蔷薇科绣线菊属土庄绣线菊 *S. pubescens*, 标本存放于吉林省中医药科学院植物化学研究所, 编号 TZSP-2007-9-1011。

2 提取与分离

土庄绣线菊粗粉 8 kg, 加 8 倍量 60% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 分次滤过, 合并滤液, 减压回收乙醇得乙醇提取物 830 g。取乙醇提取物 790 g, 加水 3 500 mL 使溶解, 依次用石油醚、氯仿和正丁醇分别振摇提取 5 次, 每次 4 000 mL, 提取液减压回收, 得石油醚分离部位 53 g, 氯仿分离部位 90 g, 正丁醇分离部位 114 g 和水分离部位 428 g。

取石油醚分离部位 40 g, 经硅胶柱色谱, 以石油醚-氯仿(1:1), 氯仿, 氯仿-甲醇(9:1, 0:10)梯度洗脱得 12 个分离组分 Fr. TZSPP-I (2.35 g), TZSPP-II (0.87 g), TZSPP-III (0.50 g), TZSPP-IV (0.40 g), TZSPP-V (0.60 g), TZSPP-VI (1.05 g), TZSPP-VII (1.72 g), TZSPP-VIII (8.21 g), TZSPP-IX (1.95 g), TZSPP-X (0.47 g), TZSPP-XI (14.04 g), TZSPP-XII (8.62 g)。TZSPP-IV (0.40 g) 经制备高效液相色谱(色谱柱 Kromasil 100-5-Sil; 流动相正己烷-乙酸乙酯 50:1; 流速 2.0 mL · min⁻¹; 检测器示差折光检测器 RI) 得化合物 1 (169.60 mg) 和 2 (11.50 mg)。TZSPP-VII (0.30 g) 经制备高效液相色谱(色谱柱 Kromasil 100-5-Sil; 流动相正己烷-乙酸乙酯 30:1; 流速 2.0 mL · min⁻¹; 检测器示差折光检测器 RI) 得化合物 3 (88.53 mg) 和 4 (11.77 mg)。

取氯仿分离部位 60 g, 经硅胶柱色谱, 以石油醚-氯仿(1:1), 氯仿, 氯仿-甲醇(19:1, 9:1, 0:10)梯度洗脱得 7 个分离组分 Fr. TZSPC-I (3.87 g), TZSPC-II (1.47 g), TZSPC-III (2.93 g), TZSPC-IV (12.92 g), TZSPC-V (14.66 g), TZSPC-VI (5.40

g), TZSPC-VII (16.56 g)。TZSPC-II (0.50 g) 经制备高效液相色谱(色谱柱 Kromasil 100-10-18C; 流动相甲醇-水 9:1; 流速 2.0 mL · min⁻¹; 检测器示差折光检测器 RI) 得化合物 5 (83.61 mg) 和 6 (39.01 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色粉末, mp 179 ~ 181 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS *m/z* 424 [M]⁺, 结合¹³C-NMR 谱推测分子式为 C₃₀H₄₈O。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) 谱显示 7 个角甲基质子信号 δ 1.68 (3H, s, H-30), 1.07 (6H, s, H-23, 25), 1.02 (3H, s, H-24), 0.96 (3H, s, H-27), 0.94 (3H, s, H-26), 0.80 (3H, s, H-28); 末端双键烯氢质子信号 δ 4.69 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-29a), 4.57 (1H, m, H-29b)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 218.06 (C-3), 150.83 (C-20), 109.41 (C-29), 54.97 (C-5), 49.83 (C-9), 48.29 (C-18), 47.97 (C-19), 47.33 (C-4), 43.01 (C-17), 42.92 (C-14), 40.82 (C-8), 40.00 (C-22), 39.64 (C-1), 38.22 (C-13), 36.91 (C-10), 35.55 (C-16), 34.15 (C-2), 33.61 (C-7), 29.87 (C-21), 27.46 (C-15), 26.68 (C-23), 25.20 (C-12), 21.51 (C-11), 21.04 (C-24), 19.71 (C-6), 19.34 (C-30), 18.03 (C-28), 15.97 (C-26), 15.81 (C-25), 14.50 (C-27)。综合解析以上数据并和文献[2]对照, 鉴定化合物 1 为羽扇豆酮。

化合物 2 白色粉末, mp 254 ~ 256 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS *m/z* 426 [M]⁺, 结合¹³C-NMR 谱推测分子式为 C₃₀H₅₀O。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) 谱显示 7 个角甲基质子信号 δ 1.18 (3H, s, H-28), 1.05 (3H, s, H-27), 1.01 (3H, s, H-26), 1.00 (3H, s, H-30), 0.95 (3H, s, H-29), 0.87 (3H, s, H-25), 0.72 (3H, s, H-24); 1 个甲基质子信号 δ 0.88 (3H, d, *J* = 6.5 Hz, H-23)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ 213.12 (C-3), 59.54 (C-10), 58.27 (C-4), 53.14 (C-8), 42.85 (C-18), 42.16 (C-5), 41.54 (C-2), 41.34 (C-6), 39.74 (C-13), 39.28 (C-22), 38.34 (C-14), 37.49 (C-9), 36.05 (C-16), 35.66 (C-11), 35.38 (C-19), 35.03 (C-29), 32.82 (C-21), 32.46 (C-15), 32.12 (C-28), 31.80 (C-30), 30.53 (C-12), 30.03 (C-17), 28.19 (C-20), 22.30 (C-1), 20.27 (C-26), 18.66 (C-27), 18.27 (C-7), 17.96 (C-25), 14.67 (C-24), 6.82 (C-23)。综合解析以上数据并和文献[3]对照, 鉴定化合物 2 为木栓酮。

化合物 3 白色粉末 mp 212 ~ 214 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS m/z 426 $[M]^+$, 结合 ^{13}C -NMR 谱推测分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) 谱显示 7 个角甲基质子信号 δ 1.68 (3H, s, H-30), 1.03 (3H, s, H-25), 0.97 (3H, s, H-26), 0.94 (3H, s, H-27), 0.83 (3H, s, H-23), 0.79 (3H, s, H-28), 0.76 (3H, s, H-24); 末端双键烯氢质子信号 δ 4.69 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-29a), 4.57 (1H, m, H-29b); 与氧相连的次甲基质子信号 δ 3.19 (1H, m, H-3 α)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 151.00 (C-20), 109.34 (C-29), 79.05 (C-3), 55.37 (C-5), 50.51 (C-9), 48.38 (C-18), 48.03 (C-19), 43.04 (C-17), 42.89 (C-14), 40.90 (C-8), 40.05 (C-22), 38.91 (C-4), 38.77 (C-1), 38.13 (C-13), 37.23 (C-10), 35.64 (C-16), 34.35 (C-7), 29.72 (C-21), 28.03 (C-23), 27.48 (C-2), 27.48 (C-15), 25.22 (C-12), 20.99 (C-11), 19.34 (C-30), 18.37 (C-6), 18.04 (C-28), 16.14 (C-25), 16.02 (C-26), 15.39 (C-24), 14.59 (C-27)。综合解析以上数据并和文献[4]对照, 鉴定化合物 3 为羽扇豆醇。

化合物 4 白色粉末 mp 216 ~ 218 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS m/z 426 $[M]^+$, 结合 ^{13}C -NMR 谱推测分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) 谱显示 8 个角甲基质子信号 δ 1.14 (3H, s, H-27), 1.00 (3H, s, H-26), 0.97 (3H, s, H-25), 0.94 (3H, s, H-23), 0.87 (3H, s, H-29), 0.87 (3H, s, H-28), 0.83 (3H, s, H-30), 0.79 (3H, s, H-24); 烯氢质子信号 δ 5.18 (1H, t, $J=3.6$ Hz, H-12); 与氧相连的次甲基质子信号 δ 3.22 (1H, dd, $J=11.0, 4.6$ Hz, H-3)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 145.22 (C-13), 121.77 (C-12), 79.07 (C-3), 55.24 (C-5), 47.69 (C-9), 47.29 (C-18), 46.88 (C-19), 41.78 (C-14), 39.85 (C-8), 38.81 (C-4), 38.64 (C-1), 37.19 (C-22), 37.00 (C-10), 34.78 (C-21), 33.35 (C-29), 32.71 (C-7), 32.52 (C-17), 31.10 (C-20), 28.42 (C-28), 28.13 (C-23), 27.28 (C-2), 26.99 (C-16), 26.20 (C-15), 26.01 (C-27), 23.72 (C-30), 23.57 (C-11), 18.42 (C-6), 16.85 (C-26), 15.60 (C-25), 15.52 (C-24)。综合解析以上数据并和文献[5]对照, 鉴定化合物 4 为 β -香树脂醇。

化合物 5 白色粉末 mp 256 ~ 258 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS m/z 442 $[M]^+$,

结合 ^{13}C -NMR 谱推测分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) 谱显示 6 个角甲基质子信号 δ 1.68 (3H, s, H-30), 1.02 (3H, s, H-25), 0.98 (3H, s, H-27), 0.97 (3H, s, H-26), 0.83 (3H, s, H-23), 0.76 (3H, s, H-24); 末端双键烯氢质子信号 δ 4.68 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-29a), 4.58 (1H, m, H-29b); 与氧相连的亚甲基质子信号 δ 3.80 (1H, d, $J=10.8$ Hz, H-28a), 3.34 (1H, d, $J=10.8$ Hz, H-28b); 与氧相连的次甲基质子信号 δ 3.18 (1H, dd, $J=11.2, 4.1$ Hz, H-3)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 150.49 (C-20), 109.70 (C-29), 79.02 (C-3), 60.62 (C-28), 55.36 (C-5), 50.47 (C-9), 48.83 (C-19), 47.83 (C-18), 47.83 (C-17), 42.77 (C-14), 40.98 (C-8), 38.90 (C-4), 38.76 (C-1), 37.37 (C-10), 37.22 (C-13), 34.30 (C-7), 34.01 (C-22), 29.82 (C-21), 29.24 (C-16), 28.02 (C-23), 27.45 (C-2), 27.11 (C-15), 25.28 (C-12), 20.88 (C-11), 19.12 (C-30), 18.34 (C-6), 16.13 (C-26), 16.02 (C-25), 15.37 (C-24), 14.80 (C-27)。综合解析以上数据并和文献[6]对照, 鉴定化合物 5 为白桦脂醇。

化合物 6 白色粉末 mp 228 ~ 230 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS m/z 442 $[M]^+$, 结合 ^{13}C -NMR 谱推测分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ 。 ^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3) 谱显示 5 个角甲基质子信号 δ 1.10 (3H, s, H-27), 1.00 (3H, s, H-26), 0.99 (3H, s, H-25), 0.94 (3H, s, H-23), 0.79 (3H, s, H-24); 2 个甲基质子信号 δ 0.94 (3H, d, $J=6.0$ Hz, H-29), 0.81 (3H, d, $J=5.7$ Hz, H-30); 烯氢质子信号 δ 5.14 (1H, t, $J=3.6$ Hz, H-12); 与氧相连的亚甲基质子信号 δ 3.53 (1H, d, $J=10.9$ Hz, H-28a), 3.20 (1H, d, $J=10.9$ Hz, H-28b); 与氧相连的次甲基质子信号 δ 3.22 (1H, dd, $J=11.0, 4.7$ Hz, H-3)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3) δ 138.79 (C-13), 125.09 (C-12), 79.06 (C-3), 69.96 (C-28), 55.23 (C-5), 54.08 (C-18), 47.72 (C-9), 42.10 (C-14), 40.07 (C-8), 39.47 (C-19), 39.40 (C-20), 38.85 (C-1), 38.81 (C-4), 38.05 (C-17), 36.93 (C-10), 35.21 (C-22), 32.88 (C-7), 30.66 (C-21), 28.16 (C-23), 27.31 (C-2), 26.06 (C-15), 23.42 (C-11), 23.35 (C-27), 23.35 (C-16), 21.32 (C-30), 18.36 (C-6), 17.36 (C-26), 16.81 (C-29), 15.71 (C-25), 15.63 (C-24)。综合解析以上数据并和文献[7]对照, 鉴定化合物 6 为熊果醇。

附子煎煮过程中酯型生物碱含量的动态变化

陈东安^{1,2} 易进海^{1*} 黄志芳¹ 李晓亮³ 吴燕²

(1. 四川省中医药科学院, 成都 610041; 2. 成都中医药大学, 成都 611137;
3. 泸州医学院, 四川 泸州 646000)

[摘要] 目的:研究附子煎煮过程中酯型生物碱的动态变化规律,建立其含量变化与煎煮时间的关系。方法:采用 E-clipse XDB C₁₈ (4.6 mm × 250 mm 5 μm) 色谱柱 0.1 mol·L⁻¹ 醋酸铵溶液 (每 1 000 mL 加 0.5 mL 冰醋酸) 为 A 相,乙腈-四氢呋喃 (25:15) 为 B 相,梯度洗脱,测定生附子和白附片不同时间水煎液中酯型生物碱的含量。结果:生附子中双酯型生物碱水煎极不稳定,仅在 0.5 h 检测出次乌头碱;而白附片水煎液在 10 h 内均能检出新乌头碱和次乌头碱,其含量逐渐降低,在 4 h 内可检出乌头碱。生附子水煎液中 3 种单酯型生物碱含量呈现逐渐增加的变化趋势,在 8 h 达到峰值;而白附片水煎液中苯甲酰新乌头原碱和苯甲酰乌头原碱含量先增后减,约在 3~5 h 达到峰值,苯甲酰次乌头原碱含量在 10 h 内逐渐增大至峰值。结论:生附子和白附片煎煮过程中酯型生物碱含量的变化规律不同,总体趋势是双酯型生物碱转化为焦新乌头碱、焦乌头碱、焦次乌头碱和苯甲酰新乌头原碱、苯甲酰乌头原碱、苯甲酰次乌头原碱。

[关键词] 附子;水煎;酯型生物碱;动态变化

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2011)03-0064-05

Study on Dynamic Variation Patterns of Ester Alkaloids in Radix Aconite Lateralis at Different Decocting Time

CHEN Dong-an^{1,2} YI Jin-hai^{1*} HUANG Zhi-fang¹ LI Xiao-liang³ WU Yan²

(1. Sichuan Academy of Chinese Medicine Sciences, Chengdu 610041, China;
2. Chengdu University of Traditional Chinese Medicine, Chengdu 611137, China;
3. Luzhou Medical College, Luzhou 646000, China)

[Abstract] **Objective:** Study on variation of ester alkaloids and hydrolysate in Radix Aconite Lateralis with the change of decocting time to establish the relationship between the content change and decocting time. **Method:**

[收稿日期] 20100920(003)

[基金项目] 国家重点基础研究发展计划(973 计划)课题(2009CB522804)

[第一作者] 陈东安, 硕士, 研究方向:中药化学成分与质量标准, Tel:13709027270, E-mail:190272466@qq.com

[通讯作者] * 易进海, Tel:028-85210843, E-mail:yijinhai@yahoo.com.cn

[参考文献]

- [1] 严仲铠,李万林.中国长白山药用植物彩色图志[M].北京:人民卫生出版社,1997:238.
- [2] 严启新,李萍,王迪.鸡血藤脂溶性化学成分的研究[J].中国药科大学学报,2001,32(5):336.
- [3] Kiem P V, Minh C V, Huong H T et al. Pentacyclic triterpenoids from *Mallotus apelta* [J]. Arch Pharm Res, 2004, 27(11):1109.
- [4] Zhang T, Ye Q, Feng C et al. Chemical study on *Gladiolus gandavensis* [J]. Chin J Appl Environ Biol, 2007, 13(5):635.
- [5] 龚小见,周欣,赵超等.马兰中的三萜类成分[J].中国中药杂志,2010,35(3):327.
- [6] 张慧,翟延君,初正云等.乌骨藤中五环三萜类化合物的分离鉴定[J].分析化学,2007,35(9):1377.
- [7] 邱桂华,左文健,王金辉等.杜香化学成分的研究[J].中国现代中药,2006,8(6):18.

[责任编辑 邹晓翠]