

## 帽果雪胆的齐墩果酸和合欢酸

聂瑞麟 何仁远\* 陈宗莲

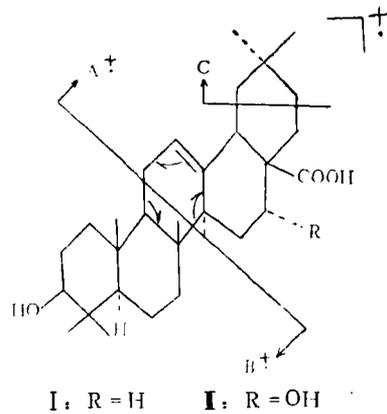
(中国科学院昆明植物研究所)

### THE OLEANOLIC ACID AND ECHINOCYSTIC ACID FROM HEMSLEYA MITRATA

Nie Rui-lin He Ren-yuan Chen Zong-lian

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica)

一九七〇年我们从云南民间用于治疗菌痢的草药罗锅底 (*Hemsleya amabilis* Diels) 中分离鉴定了两个抗菌有效成分〔1, 2〕。我所多年来对此属植物调查的结果, 在云南已发现二十多个新种和新变种植物。昆明植物园进行了引种驯化研究。目前这一属植物化学成分除罗锅底外还未见文献记载。我们收集了云贵川三省雪胆属植物计三十五个样品, 约二十一种植物, 作了化学成分的分离提取, 将四环三萜葫芦素类及五环三萜皂甙元应用纸层析及薄板层析进行了比较。大体上可划分为四个化学类型。其中帽果雪胆 (*Hemsleya mitrata* C. Y. Wu et C. L. Chen, sp. nov.) 乙酸乙酯提取物, 薄层检查, 斑点特异, 因此对它进行了深入研究。结果有趣的是未发现四环三萜葫芦素的存在。而是五环三萜皂甙及其皂甙元。证明: 游离甙元是齐墩果酸 (I)。皂甙水解所得主要甙元也是齐墩果酸和一微量合欢酸 (II), 其结构如图。(I) 在该属植物中还是首次得到, 得率为十万分之五。



## 实 验

植物地下茎磨碎干粉1870克用乙醇提取。回收乙醇后加适量水, 石油醚脱脂后用乙酸乙酯提取得 (I)。所余水液用正丁醇提取得甙。经丙酮纯化以3%稀盐酸甲醇液水解得粗甙元。经氧化铝, 硅胶柱层析, 分离得甙元 (I) 和 (II)。皂甙得率为植物干重的10%, 游离甙元为1.3%。雌雄株比较成分一样, 但雄株含量略高。

\* 云南省卫生厅。

(I) 齐墩果酸: 熔点: 305—310°C。白色针状晶。C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub> 元素分析: 实验值 (%) 78.64, 10.53 计算值 (%): 78.89, 10.53。

齐墩果酸乙酯: 熔点: 265—267°C, 白色针状晶。<sup>1</sup>H NMR. CDCl<sub>3</sub>. TMS. δ ppm: 5.275 (t<sub>H-12</sub>); 4.5 (t<sub>H-3α</sub>); 2.041 (s 3H, 乙酰甲基); 1.128 (s 3H); 0.926 (s 6H); 0.906 (s 3H); 0.861 (s 6H); 0.75 (s 3H)。

该化合物同已知齐墩果酸核对, 颜色反应, Rf值, IR, NMR, 数据一致。混合熔点, 乙酯混合熔点均不显下降。皂甙水解所得主要甙元 I 证明与齐墩果酸同一, 所有数据从略。

(I) 合欢酸: 皂甙水解所得甙元, 经柱层析分离所得, 丙酮溶解, 加入二氯甲烷放置结晶, 继用丙酮重结晶, 熔点305—308°C, 白色针状晶。[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>+54 (乙醇) Rf值略小于(I)知极性比(I)稍大。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup> 3450; 1690; 1465; 1386; 1361, 1432; 1322; 1302; 1250; 1105; 1025。谱图与(I)很相似, 仅指纹区有微小差异。由1355—1392及1245—1330的特征区域判断(I)具(I)的基本骨架〔3〕。<sup>1</sup>H NMR DMS. TMS. δ ppm: 5.33 (t<sub>H-12</sub>); 4.4 (t<sub>H-16</sub>), 3α氢被溶剂中所含 H<sub>2</sub>O 在3.5的强信号所淹没。1.2 (s 3H); 0.883 (s 12H); 0.84 (s 3H); 0.668, (s 3H)

合欢酸与齐墩果酸的质谱比较 (质荷比 m/e 来源, 相对丰度%) :

(I): 456, M<sup>+</sup>, 6; 439, M<sup>+</sup>-OH, 88; 411, M<sup>+</sup>-COOH, 28; 393, 411-H<sub>2</sub>O, 10; 248, A, 70; 208, B, 29; 203, A-COOH, 38; 192, B-OH, 100. (I): 472, M<sup>+</sup>, 4; 454, M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O, 6; 410, M<sup>+</sup>-OH-COOH, 30; 392, M<sup>+</sup>-OH-H<sub>2</sub>O-COOH, 30; 264, A, 55; 246, A-H<sub>2</sub>O, 100; 208, B, 20; 201, A-H<sub>2</sub>O-COOH, 50; 190, B-H<sub>2</sub>O, 70; 176, A-H<sub>2</sub>O-C, 10。

据Δ<sup>12</sup>-Unsaturated oleanenes 的裂介规律〔4〕。如图。可见化合物(I)比(I)分子内多一个以OH基存在的氧原子。由m/e 176的碎片推断, 这个氧只可能存在15、16及22位上。15位存在羟基还未见文献记载。

合欢酸甲酯: 取(I)15毫克, 用干燥丙酮加氢氧化钾和碘甲烷。水浴加热甲基化。产物用稀乙醇重结晶, 李伯曼试剂呈淡紫色, 薄层检查为一点。白色颗粒状结晶, 熔点209—211°C (文献值〔5〕210—212)。<sup>1</sup>H NMR CDCl<sub>3</sub>. TMS. δ ppm: 5.38 (t<sub>H-12</sub>); 4.48 (t<sub>H-16</sub>); 3.24 (m, H-3α); 3.61 (s 3H); 1.34 (s 3H); 0.991 (s 3H); 0.971 (s 3H); 0.906 (s 6H); 0.782 (s 3H); 0.723 (s 3H)。各氢核化学位移与文献值基本相符〔5〕。这样把微量甙元(I)判定为合欢酸, 在16位上比齐墩果酸多一个羟基。

雪胆属植物资源的开发利用、分类、引种驯化、化学成分等的系统研究都是在吴征镒教授的领导下进行, 此外得到周俊、杨仁州同志的支持和帮助。熔点用显微熔点仪测定, 温度未经校正。红外光谱, 核磁共振氢谱, 元素分析均由我所物理仪器组测定。质谱由五七六一部队协助测定。均在此表示衷心地感谢。

〔1〕 中国人民解放军69医院, 云南植物研究所, 1979; 中草药通讯51。

〔2〕 陈维新、裴瑞麟、陈毓群、夏克敏, 1975; 化学学报 33(1); 49。

〔3〕 K. Yamaguchi., 1970; «Spectral data of natural products» Vol. 1, P. 134. Amsterdam London New York. Elsevier Publishing Company.

〔4〕 Djerassi. C. et al, 1963; J. A. C. S. 85. 3688.

〔5〕 D. Robin Baigent and Keith G. Lewis., 1978; Aust. J. Chem., 31, 1375—81。