

## 连翘中三个乙酰化三萜的分离与鉴定

中国科学院昆明植物研究所(650204) 胡旺云\* 罗士德

**摘要** 从连翘(*Forsythia suspensa* (Thunb.) Vahl.)中分离出3个乙酰化三萜结晶成分,通过化学反应、mp、IR、MS、 $^1\text{H}$ NMR、 $^{13}\text{C}$ NMR(DEPT)分别鉴定为 $\beta$ -香树脂醇乙酸酯( $\beta$ -Amyrin acetate, I)、iso-Bauerenyl acetate, (II)、20(S)-Dammar-24-ene-3 $\beta$ , 20-diol-3-acetate(III)。其中(III)作为天然产物首次从植物中分离得到,而(II)首次从连翘中分离得到。

**关键词** 连翘; 三萜; 乙酰化物

连翘为常用中药,有显著的抗菌作用,对其化学成分研究较多[1~3]。作者用二氯甲烷冷浸,其浸液浓缩后通过反复柱层析,从中分离出3个乙酰化三萜结晶成分,分别为 $\beta$ -香树脂醇乙酸酯( $\beta$ -Amyrin acetate, I), 20(S)-Dammar-24-ene-3 $\beta$ , 20-diol-3-acetate(III)和iso-Bauerenyl acetate(II),其中II为首次从植物中分得,其结构式见图。

化合物II:无色针晶,mp 222~224 $^{\circ}\text{C}$ ,L-B反应阳性。MS中有分子离子峰468,分子式为 $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ ,IR谱中有 $1735\text{cm}^{-1}$ 吸收,示有羰基, $^1\text{H}$ NMR谱中的 $\delta$  2.05(3H, s)和 $^{13}\text{C}$ NMR谱中的 $\delta$  21.26( $\text{CH}_3$ )和 $\delta$ 170.93(C)的信号表明II有一个乙酰基。 $^{13}\text{C}$ NMR谱中的 $\delta$ 134.66(C)和 $\delta$  134.18(C)信号和 $^1\text{H}$ NMR在 $\delta$  4.5~6.0ppm范围内无氢共振信号表明化合物II中有一个四取代乙烯基团。根据分子式计算不饱和度为7, $^{13}\text{C}$ NMR(DEPT)分析 $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ 及C数表明II为乙酰化五环三萜。其MS中出现了一组强峰:315, 301, 289, 229, 205(其裂分分析见图)表明化合物II具有Bauerene及其相关物基本骨架[5],同时,由于II有一个四取代乙烯基团,其双键位置应在 $\text{C}_{8,9}$ 位,而不同于Bauerenyl acetate在 $\text{C}_{7,8}$ 位。Sengupta P, et al[6]曾通过化学反应将Bauerenyl acetate异构化成iso-Bauerenyl acetate,化合物II的mp、IR、MS、 $^1\text{H}$ NMR、 $^{13}\text{C}$ NMR(DEPT)数据与这个合成化合物一致,故为iso-Bauerenyl acetate。系首次从植物中分得。

化合物I:无色板状结晶,mp 139~140 $^{\circ}\text{C}$ ,L-B反应阳性。MS中 $\text{M}^+$ 为468,分子式为 $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ ,IR谱中有 $1730\text{cm}^{-1}$ 的吸收, $^1\text{H}$ NMR谱中有 $\delta$ 2.05(3H, s), $^{13}\text{C}$ NMR谱中有 $\delta$ 21.26( $\text{CH}_3$ )和 $\delta$ 170.93(C),故有一个乙酰基。另外 $^{13}\text{C}$ NMR谱中有 $\delta$ 121.76(CH)和 $\delta$ 145.10(C)表明I有一个三取代乙烯基。根据分子式其不饱和度为7,故此化合物为乙酰化五环三萜。化合物I的mp、IR、MS、 $^1\text{H}$ NMR及 $^{13}\text{C}$ NMR数据与 $\beta$ -Amyrin acetate[3,4]相一致,故化合物I确定为 $\beta$ -Amyrin acetate。

化合物III:无色柱状晶体。mp 129~131 $^{\circ}\text{C}$ ,L-B反应阳性。MS中有 $\text{M}^+$ (486)和 $\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$ (468),分子式为 $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_3$ ,IR谱中有 $1730\text{cm}^{-1}$ 吸收, $^1\text{H}$ NMR谱中在 $\delta$ 2.05(3H, s)有共振信号, $^{13}\text{C}$ NMR谱中在 $\delta$ 21.63( $\text{CH}_3$ )和 $\delta$ 170.88(C)有共振信号表明化合物III有一个乙酰基。 $^{13}\text{C}$ NMR谱中在 $\delta$ 124.86(CH)和 $\delta$ 131.43(C)有共振信号表明化合物III有一个三取代乙烯基。根据分子式计算其不饱和度为6,故III为四环三萜。将III的水解产物的 $^{13}\text{C}$ NMR数据与20(S)-Dammar-24-ene-3 $\beta$ , 20-diol对照,发现它们完全一致[7],故化合物III确定为20(S)-Dammar-24-ene-3 $\beta$ , 20-diol-3-acetate,系首次从连翘中获得。

\*Address: Hu Wang-yun, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming

云南大学化学系87级研究生

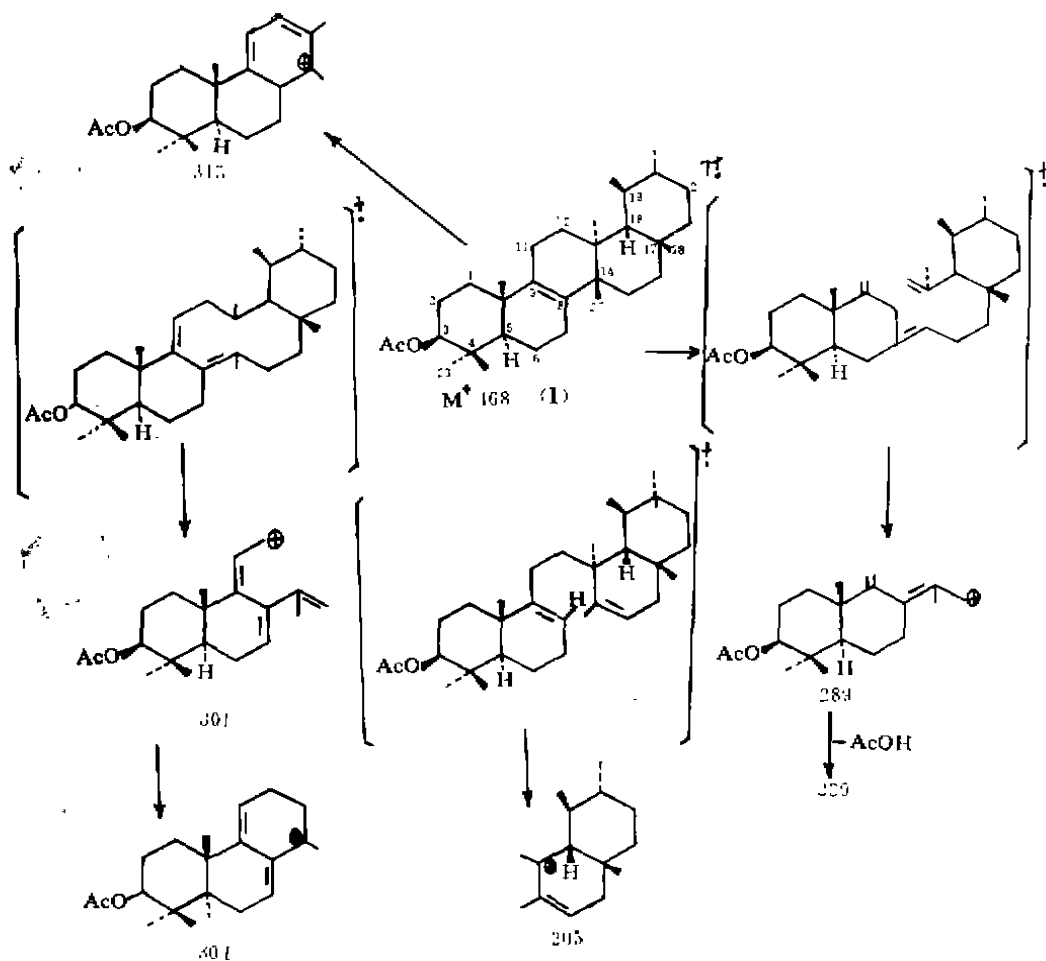


图 化合物 1 的结构及其 MS 部分裂解图

## 实 验 部 分

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定 (未校正)。红外光谱用 IR-450 型仪测定 (KBr 压片)。H 和  $^{13}\text{C}$  核磁共振谱用 FTWH-90 型仪于  $\text{CDCl}_3$  中测定。MS 用 Finnigan-4510 型仪 70 eV 电子轰击测定。

**一、提取与分离** 从云南省药材公司购进的连翘干药材 3kg, 粉碎后加 6.5L  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  冷浸 2d, 冷浸液于 50°C 减压浓缩至干; 得棕色浸膏 150g。70g 浸膏 上干柱 (700g 硅胶, 200~300 目), 用 PE (bp 30~60°C) -  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  -  $\text{Et}_2\text{O}$  (10:2:1) 冲洗, 至刚有液滴时止。割柱, 分为 19 段, 8~11 份合并, 用  $\text{Et}_2\text{O}$  洗脱, 接收液浓缩至干, 上硅胶 H 柱 (200g, 200~300 目), 用 PE -  $\text{Et}_2\text{O}$  (15:1) 冲洗, 如此反复柱层析, 得 A、B 两部分。用丙酮重结晶 A 部分, 得无色板状结晶 I 27mg; 用丙酮重结晶 B 部分得无色针晶 I 30mg。15~17 份, 用  $\text{Et}_2\text{O}$  洗脱, 接收液浓缩至干上硅胶 H 柱 (200g, 200~300 目), 用 PE (bp 30~60°C) -  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{-Et}$  (8:1) 洗脱, 其中第 11~13 份得固体, 用丙酮重结晶, 得无色柱状结晶 II 2g。晶 II 1g 按常法碱水解, 水解物于丙酮中重结晶得无色片状结晶 750mg。

## 二、鉴定

$\beta$ -Amyrin acetate (I): 无色板状结晶, mp 139~140°C, L-B反应为紫红色。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2960, 2920, 2892, 1730, 1380, 1370, 1250; MS (70 eV): 468 ( $M^+$ ), 453 ( $M^+-\text{CH}_3$ ), 408 ( $M^+-\text{AcOH}$ ), 249, 218 (基峰), 203, 190, 189, 175。 $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz, TMS)  $\delta$  ppm: 0.85 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 0.87 (12H, s,  $\text{CH}_3 \times 4$ ), 0.95 (6H, s,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 1.14 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 2.05 (3H, s, -OAc), 4.20 (1H, dd,  $J=7, 8$  Hz,  $\text{C}_3-\alpha\text{H}$ ), 5.12 (1H, t,  $J=3.5$  Hz,  $\text{C}_{12}$ -烯氢)。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz, TMS, DEPT): 38.40 ( $\text{C}_1$ ), 23.66 ( $\text{C}_2$ ), 80.70 ( $\text{C}_3$ ), 37.51 ( $\text{C}_4$ ), 55.40 ( $\text{C}_5$ ), 18.36 ( $\text{C}_6$ ), 32.56 ( $\text{C}_7$ ), 40.00 ( $\text{C}_8$ ), 47.69 ( $\text{C}_9$ ), 36.96 ( $\text{C}_{10}$ ), 23.40 ( $\text{C}_{11}$ ), 121.76 ( $\text{C}_{12}$ ), 145.10 ( $\text{C}_{13}$ ), 42.00 ( $\text{C}_{14}$ ), 28.31 ( $\text{C}_{15}$ ), 26.25 ( $\text{C}_{16}$ ), 32.50 ( $\text{C}_{17}$ ), 47.38 ( $\text{C}_{18}$ ), 46.92 ( $\text{C}_{19}$ ), 31.16 ( $\text{C}_{20}$ ), 38.84 ( $\text{C}_{21}$ ), 37.26 ( $\text{C}_{22}$ ), 28.43 ( $\text{C}_{23}$ ), 16.91 ( $\text{C}_{24}$ ), 15.70 ( $\text{C}_{25}$ ), 16.91 ( $\text{C}_{26}$ ), 26.00 ( $\text{C}_{27}$ ), 27.00 ( $\text{C}_{28}$ ), 33.19 ( $\text{C}_{29}$ ), 23.68 ( $\text{C}_{30}$ ), 21.26 (乙酰上甲基碳), 170.93 (乙酰上羧基碳)。

iso-Bauerenyl acetate (II): 无色针晶, mp 222~223°C, L-B反应显紫红色, 分子式  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ , IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 2960, 2920, 2890, 1735, 1380, 1370, 1250。MS (%): 438 ( $M^+$ ), 453 ( $M^+-\text{CH}_3$ ), 408 ( $M^+-\text{AcOH}$ ), 315 (18), 301 (21), 289 (80), 229 (82), 218 (43), 205 (52), 189, 159, 147, 135, 119, 109, 95, 81, 69, 55, 43 (100);  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, TMS)  $\delta$  ppm: 2.05 (3H, s, -OAc), 4.49 (1H, dd,  $J=7.0, 7.2$  Hz,  $\text{C}_3-\alpha\text{H}$ ), 1.07 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 1.01 (3H, d,  $J=6.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 0.98 (6H, s,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 0.90 (3H, d,  $J=6.0$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 0.88 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 0.87 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 0.85 (3H, s,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz, TMS, DEPT)  $\delta$  ppm:  $9 \times \text{CH}_3$  (15.72, 16.67, 20.01, 21.26, 22.19, 22.43, 25.24, 28.02, 38.25),  $10 \times \text{CH}_2$  (19.13, 20.61, 24.31, 25.37, 27.36, 29.24, 29.69, 33.19, 34.85, 37.90),  $\text{CH} \times 5$  (81.03, 52.59, 50.72, 36.07, 32.04),  $\text{C} \times 8$  (170.93, 134.66, 134.18, 41.19, 38.52, 38.30, 37.51, 31.88)。

20(S)-Dammar-24-ene-3 $\beta$ , 20-diol-3-acetate (III): 无色柱状晶体, mp 129~131°C, L-B反应显紫红色, 分子式  $\text{C}_{32}\text{H}_{54}\text{O}_3$ , IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ : 3595, 3510 (-OH), 2992, 2950, 2880, 1730, 1370, 1385, 1242; MS: 486 ( $M^+$ ), 468 ( $M^+-\text{H}_2\text{O}$ ), 453 ( $M^+-\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3$ ), 399, 343, 325, 299, 257, 217, 205, 189, 175, 149, 135, 121, 109, 95, 81, 69, 55, 43 (基峰);  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz, TMS)  $\delta$  ppm: 5.08 (1H, t,  $J=7$  Hz, 烯氢), 4.51 (1H, dd,  $J=7.0, 7.0$  Hz,  $\text{C}_3-\alpha\text{H}$ ), 2.05 (3H, s, -OAc), 1.68 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 1.64 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 1.14 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 0.96 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 0.87 (6H, s,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 0.84 (6H, s,  $\text{CH}_3 \times 2$ );  $^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, TMS, DEPT)  $\delta$  ppm: 38.83 ( $\text{C}_1$ ), 23.77 ( $\text{C}_2$ ), 80.99 ( $\text{C}_3$ ), 37.96 ( $\text{C}_4$ ), 56.06 ( $\text{C}_5$ ), 18.25 ( $\text{C}_6$ ), 35.28 ( $\text{C}_7$ ), 40.50 ( $\text{C}_8$ ), 50.69 ( $\text{C}_9$ ), 37.14 ( $\text{C}_{10}$ ), 21.63 ( $\text{C}_{11}$ ), 24.85 ( $\text{C}_{12}$ ), 42.36 ( $\text{C}_{13}$ ), 50.34 ( $\text{C}_{14}$ ), 31.23 ( $\text{C}_{15}$ ), 27.58 ( $\text{C}_{16}$ ), 49.95 ( $\text{C}_{17}$ ), 16.30 ( $\text{C}_{18}$ ), 15.58 ( $\text{C}_{19}$ ), 75.30 ( $\text{C}_{20}$ ), 25.46 ( $\text{C}_{21}$ ), 40.67 ( $\text{C}_{22}$ ), 22.62 ( $\text{C}_{23}$ ), 124.86 ( $\text{C}_{24}$ ), 131.43 ( $\text{C}_{25}$ ), 25.71 ( $\text{C}_{26}$ ), 17.70 ( $\text{C}_{27}$ ), 28.01 ( $\text{C}_{28}$ ), 16.51 ( $\text{C}_{29}$ ), 16.51 ( $\text{C}_{30}$ ), 21.63 (乙酰基上甲基碳), 170.88 (乙酰基上羧基碳)。

(下转第152页)

d,  $J_{13, 14} = 16\text{Hz}$ ), 6.24 (1H, dd,  $J_{14, 13} = 16\text{Hz}$ ,  $J_{14, 15} = 6\text{Hz}$ ) 和 4.305 (1H, m,  $-\text{COH}-\text{H}$ )。MS  $m/z$  (%): 337 (M+H, 15), 319 (10), 318 (50), 301 (18), 300 (72), 267 (100) 和 248 (50)。上述数据与 PGB<sub>1</sub> 完全符合, 故证明单体 II 为 PGB<sub>1</sub> [15(s)-Hydroxy-9-oxo-8(12), 13-trans-prostadienoic acid]。

致谢: 薤白由长春中医学院邓明鲁教授鉴定; 吉林大学化学系毛坤元等测定红外光谱和圆二色谱; 中国科学院长春应用化学研究所测定核磁共振谱和质谱。

### 参 考 文 献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典(下册). 上海: 上海人民出版社, 1977. 2643
- 2 Attrep K A, et al. *Lipids*, 1973, 8(8): 484
- 3 Attrep K A, et al. *Lipids*, 1980, 15(5): 292
- 4 CA 92(25): 211834 n
- 5 AL-Nagly S A, et al. *Comp Biochem physiol*, 1986, 85(11): 163
- 6 Bild G S, et al. *J Biol Chem*, 1978, 253(1): 21
- 7 孙启良, 等. *中草药*, 1988, 19(4): 146
- 8 孙启良, 等. *中草药*, 1988, 19(6): 249
- 9 Newton R F, et al. *Prostaglandins and Thromboxanes*. Butterworth and Co (Publishers) Ltd, 1982. 34
- 10 刘志煜, 等. *前列腺素*. 上海: 上海人民出版社, 1975. 16
- 11 Harelegger E, et al. *Helv Chem Acta*, 1967, 50(8): 2501

(1989年11月29日收稿)

(上接第149页)

20(S)-Dammarendiol(II之水解产物): 无色片晶体, mp 82~83°C, 分子式  $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}_2$ , IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ : 3550, 2990, 2960, 2882, 1370, 1385. MS: 426 ( $\text{M}^+$ ), 411 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ ), 357, 343, 315, 300, 285, 273, 257, 229, 218, 207, 191, 175, 161, 149, 127, 121, 109(基峰), 95, 81, 69, 55, 43.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz, TMS)  $\delta$  ppm: 5.12 (1H, t, 烯氢), 3.24 (1H, dd,  $J = 7.0, 7.0\text{Hz}$ ,  $\text{C}_5-\alpha\text{H}$ ), 1.66 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 1.58 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 1.26 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 1.13 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 0.97 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 0.87 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 0.85 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 0.77 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ),  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400MHz, TMS, DEPT)  $\delta$  ppm: 39.17 ( $\text{C}_1$ ), 27.49 ( $\text{C}_2$ ), 78.89 ( $\text{C}_3$ ), 39.03 ( $\text{C}_4$ ), 56.01 ( $\text{C}_5$ ), 18.36 ( $\text{C}_6$ ), 35.36 ( $\text{C}_7$ ), 40.47 ( $\text{C}_8$ ), 50.77 ( $\text{C}_9$ ), 37.21 ( $\text{C}_{10}$ ), 21.61 ( $\text{C}_{11}$ ), 24.85 ( $\text{C}_{12}$ ), 42.37 ( $\text{C}_{13}$ ), 50.34 ( $\text{C}_{14}$ ), 31.23 ( $\text{C}_{15}$ ), 27.60 ( $\text{C}_{16}$ ), 49.97 ( $\text{C}_{17}$ ), 16.22 ( $\text{C}_{18}$ ), 15.58 ( $\text{C}_{19}$ ), 75.32 ( $\text{C}_{20}$ ), 25.44 ( $\text{C}_{21}$ ), 40.66 ( $\text{C}_{22}$ ), 22.61 ( $\text{C}_{23}$ ), 124.87 ( $\text{C}_{24}$ ), 131.38 ( $\text{C}_{25}$ ), 25.69 ( $\text{C}_{26}$ ), 17.68 ( $\text{C}_{27}$ ), 28.08 ( $\text{C}_{28}$ ), 15.41 ( $\text{C}_{29}$ ), 16.52 ( $\text{C}_{30}$ ).

### 参 考 文 献

- 1 梁文藻, 等. *药物分析杂志*, 1985, 5(1): 1, 5(2): 79, 5(2): 67, 1988, 6(5): 283
- 2 Katguya E, et al. *Heterocycles*, 1982, (11): 2033, 1981, (8): 1311
- 3 贺敏, 等. *中药通报*, 1985, 8(2): 34
- 4 奥运淮. 天然有机化合物的 $^{13}\text{C}$ 核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 1986. 131
- 5 Budzikiewuz H, et al. *J Am Chem Soc*, 1963, 15(20): 3688
- 6 Seagupta P, et al. *Tetrahedron*, 1963, 19(1): 829
- 7 Asakawa J, et al. *Tetrahedron*, 1977, 33(15): 1935

(1989年12月4日收稿)