

[研究简报]

无柄新乌檀中一个新的三萜成分的分离和鉴定

康文艺^{1,2}, 张百让¹, 郝小江²

(1. 河南大学天然药物研究所, 开封 475004;

2. 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源国家重点实验室, 昆明 650204)

关键词 茜草科; 无柄新乌檀; 三萜

中图分类号 O629.61

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)11-2096-03

无柄新乌檀(*Neonauclea sessilifolia*)为茜草科(Rubiaceae)新乌檀属高大乔木,分布于云南省西双版纳地区,本属植物约有40种,分布于热带亚洲和太平洋岛屿,我国有4种^[1].国外对同科近缘乌檀属植物化学成分和药理作用的研究报道比较多^[2-6],化学成分主要是吲哚类生物碱、三萜和黄酮类化合物;其药理作用集中在抗菌、杀灭利什原虫与疟原虫,并用于肺结核、肠胃炎和胃痛的治疗.但有关新乌檀属的研究则报道很少.

我们曾对无柄新乌檀进行了持续的化学成分及药理作用的研究^[7,8],在对其枝干的进一步研究中,又分离得到一个新的三萜化合物3,7,21,23-四羟基齐墩果烷-12-烯-28-酸.本文报道其分离方法和结构鉴定结果.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂 XRC-1型显微熔点测定仪;Bio-Rad FTS-135红外光谱仪;Bruker Am-4000超导核磁共振仪;Fonnegan-4510质谱仪.柱层析材料为青岛海洋化工厂生产的200~300目及4 μm硅胶,薄层层析材料为青岛海洋化工厂生产的GF₂₅₄硅胶板,Sephadex LH-20(瑞典Pharmacia公司).

无柄新乌檀于2000年5月采自云南省西双版纳地区,经中国科学院西双版纳植物园崔景云高级工程师鉴定为茜草科新乌檀属植物,标本在中国科学院昆明植物所标本馆(No.0355188)保存.

1.2 提取分离 将6.8 kg干燥的无柄新乌檀枝干粉碎后,用体积分数为95%的工业乙醇回流提取3次.过滤,减压浓缩,将粗提取物分散于水中,分别用乙酸乙酯和正丁醇萃取3次.将乙酸乙酯部分(18 g)上200~300目硅胶柱层析,用氯仿-丙酮梯度(体积比100:1~9:1)洗脱,得到4个组分.对组分3进行硅胶H柱层析,用氯仿-丙酮(体积比7:3)进行洗脱,并对得到的馏分进行Sephadex LH-20色谱柱层析,用甲醇进行洗脱,得到白色粉末状产物1(13 mg).

2 结果与讨论

化合物1为白色粉末, m. p. 290~292 °C, $[\alpha]_D^{20} = +93.6^\circ (c 0.15, \text{MeOH})$. IR(KBr), $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$: 3424, 1700, 1647, 1457, 1380, 1044.

EI-MS(70 eV), $m/z(\%)$: 504(2), 487(7), 468(5), 242(5), 300(17), 284(14), 264(100), 246(82), 231(22), 201(55). HR-EI-MS分析给出其分子量为504.34563(计算值为504.345090),相应的分子式为C₃₀H₄₈O₆. EI-MS分析显示其分子量504,并有失去—OH片段的碎片峰 m/z 487, 468和失去—CO₂片段的碎片 m/z 424. 红外光谱中存在3424和1700 cm⁻¹吸收峰,表明该化合物具有羟基和羰基.

¹H NMR(400 MHz, C₅D₅N), δ : 1.05, 1.11, 1.18, 1.18, 1.36, 1.67(each 3H, s)为与季碳相连的甲基质子信号; 3.60(1H, brs), 3.80(1H, dd, $J = 11.4, 4.8$ Hz), 4.26(1H, 1H, dd, $J = 10.6, 4.3$

收稿日期: 2007-03-20.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 30500646)和河南省卫生厅艾滋病科技攻关项目(批准号: 2006038)资助.

联系人简介: 康文艺,男,副教授,主要从事植物化学研究. E-mail: kangweny@hotmail.com

(Hz)为3个与羟基相连的质子. 根据偶合常数可以判断出3个质子分别位于 *e*, *a* 和 *a* 键, 可作为羟基构型判断的依据之一. 4.52(1H, d, $J=10.6$ Hz), 4.39(1H, d, $J=10.6$ Hz) 为与羟基连接的互相偶合2个质子的化学位移, 5.57(1H, brs) 为烯氢质子的化学位移.

^{13}C NMR(数据见表1)和DEPT图谱显示存在30个碳原子信号: 6个甲基、8个亚甲基、5个次甲基和7个季碳原子(包括1个羧基季碳原子、1个连接氧原子的亚甲基和3个连接氧原子的次甲基), 显示出三萜类化合物的基本骨架特征, 确定其分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_6$, 具有7个不饱和度. 在 ^{13}C NMR图谱中, δ 181.0为1个羧基季碳原子信号; δ 144.6和122.6为一对烯键碳原子的信号, 这是区分 Urs-12-ene 和 Olean-12-ene 类似物的显著特征, 该值表明化合物 **1** 为 Olean-12-ene 类似物, 可以确定其属于 Olean-12-ene 基本骨架类型三萜^[9]. 在 ^1H NMR图谱中, δ 1.67~1.05 区域存在6个甲基单峰信号, 从而进一步确证了上述推断.

Table 1 ^1H NMR and ^{13}C NMR data of compound **1** (in d_5 -pyridine)

C	δ_c	δ_H	C	δ_c	δ_H
1	39.2	1.07(1H, m), 1.52(1H, m)	17	44.8	
2	28.8	1.23(1H, m), 2.10(1H, m)	18	45.3	1.98(1H, m)
3	73.7	3.80(1H, dd, $J=11.4, 4.8$ Hz)	19	46.1	1.88(2H, m)
4	44.1		20	35.7	
5	56.0	1.62(1H, d, $J=10.6$ Hz)	21	81.3	3.60 brs
6	24.3	1.88(1H, m), 2.10(1H, m)	22	29.2	1.13(1H, m), 2.06(1H, m)
7	67.1	4.26(1H, dd, $J=10.6, 4.3$ Hz)	23	70.1	4.52(1H, d, $J=10.6$ Hz), 4.39(1H, d, $J=10.6$ Hz)
8	40.9		24	13.6	1.36(3H, s)
9	47.9	1.52(1H, m)	25	16.7	1.05(3H, s)
10	38.6		26	18.8	1.18(3H, s)
11	24.8	1.89(2H, m)	27	24.8	1.11(3H, s)
12	122.6	5.57(1H, brs)	28	181.0	
13	144.6		29	28.8	1.18(3H, s)
14	42.4		30	24.8	1.67(3H, s)
15	29.2	1.07(1H, m), 1.28(1H, m)			
16	24.3	1.54(1H, m), 1.98(1H, m)			

在 EIMS 图谱中, 存在 Retro-Diels-Alder 裂解碎片 m/z 264, 并存在该碎片连续失去1个羟基与羧基的碎片 246 和 201 信号, 显示出1个连接氧原子的次甲基和羧基存在于 D/E 环上. 说明另外2个连接氧原子的次甲基和1个连接氧原子的亚甲基存在于 A/B 环上, 所带基团为羟基.

HMQC 试验确定了同碳上的质子连接关系:

C21 δ 81.3 (3.60, 1H, brs, H21), C3 δ 73.7 (3.80, 1H, dd, $J=11.4, 4.8$ Hz, H3), C23 δ 70.1 (4.52, 4.39, AB system, H23) 和 C7 δ 67.1 (4.26, 1H, dd, $J=4.3, 10.6$ Hz, H7), 并且由 HMBC 试验(见图1), 可以观察到异核远程相关点, 由 C23 和 H3, H24; C21 和 H29, H30; C7 和 H5, H26 的相关点确定出羟基的取代位置.

利用 ROESY 试验, 可以观察到 H23 和 H3, H21 和 H12 的相关信号, 说明 H23 和 H3 在空间构型中的位置相近; H21 和 H12 空间构型中位置相近, 结合 H3, H7, H21 分别处于 *a*, *a* 和 *e* 键位置, 参考有关文献, 确定化合物 **1** 的结构为 $3\beta, 7\beta, 21\beta, 23$ -Tetrahydroxyolean-12-ene-28-oic acid^[10-12].

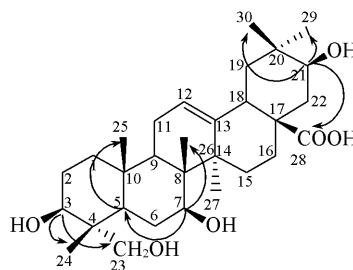


Fig. 1 Key HMBC correlation of compound **1**

参 考 文 献

- [1] HOU Kuan-Zhao(侯宽昭). A Dictionary of the Families and Genera of Chinese Seed Plant(中国种子植物科属词典)[M], Beijing: Science Press, 1982: 328—329
- [2] Deen Y. Y., Hussain H. S. N.. J. Ethnopharmacol[J], 1991, 35: 91—96

- [3] David P. J. , Sarah R. H. , Colin E. R. . J. Nat. Prod. [J], 1982, **45**(2): 145—162
- [4] Françoise H. , Pierre D. , Pousset J. L. . Phytochemistry[J], 1975, **14**: 1407—1409
- [5] CHEN Meng-Jing(陈梦菁), HOU Lin-Lin(侯林林). Acta Botanica Sinica(植物学报)[J], 1984, **26**(3): 280—282
- [6] Georges M. . Phytochemistry[J], 1992, **31**(8): 2873—2876
- [7] Kang W. Y. , Du Z. Z. , Hao X. J. . Journal of Asian Natural Products Research[J], 2004, **6**(1): 1—6
- [8] Kang W. Y. , Li G. H. , Hao X. J. . Acta Botanica Sinica[J], 2003, **45**(8): 1003—1007
- [9] Ghulam A. , Hassan M. . Phytochemistry[J], 1986, **26**(1): 225—227
- [10] YANG Cheng-Jin(杨成金), ZHANG Jun(张峻), WU Da-Gang(吴大刚). Acta Botanica Yunnanica(云南植物研究)[J], 1995, **17**(2): 209—214
- [11] Matos M. E. O. , Sousa M. P. , Machado M. Z. L. , *et al.* . Phytochemistry[J], 1986, **25**(6): 1419—1422
- [12] LIU Gui-Yan(刘桂艳), MA Shuang-Cheng(马双成), ZHENG Jian(郑健), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(11): 2120—2122

Isolation and Identification of a New Triterpene from *Neonauclea sessilifolia*

KANG Wen-Yi^{1,2*}, ZHANG Bai-Rang¹, HAO Xiao-Jiang²

(1. Institute of Natural Products, Henan University, Kaifeng 475004, China;

2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany,
Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract *Neonauclea sessilifolia* belongs to Rubiaceae and its chemical constituents and pharmacological investigations were seldom reported. To search the active constituents of the plant, the ethanol of the dried stem of *Neonauclea sessilifolia* was separated *via* reflux with ethanol, then the crude product was extracted with ethyl acetate and *n*-butanol in sequence. The ethyl acetate extract was further isolated by silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography. A new triterpene was obtained, and the structure was identified as 3 β , 7 β , 21 β , 23-tetrahydroxyolean-12-ene-28-oic acid *via* 1D, 2D NMR techniques and HR-EI-MS analysis.

Keywords Rubiaceae; *Neonauclea sessilifolia*; Triterpene

(Ed.: H, J, Z)

第十五届国际生物发光和化学发光会议(15th ISBC)通知

由国际生物发光和化学发光学会(International Society for Bioluminescence & Chemiluminescence [ISBC])主办,中国生物物理学会光生物学专业委员会承办,中国物理学会发光学分会协办的第十五届国际生物发光和化学发光会议(15th ISBC)定于2008年5月13~16日在上海举行。会议将重点围绕着生物发光、化学发光的基础和应用研究;生物医学研究中的发光成像;发光相关的医学仪器和高通量药物筛选;生物发光、化学发光与生物进化、环境变化、生态系统变迁的关系;荧光、磷光的形成与应用;生物发光、化学发光、荧光、磷光相关的新技术和新方法等主题,讨论和交流在生物发光和化学发光研究领域的最新研究和重要进展,并为本领域的国内外与会学者提供互相交流的学术平台。

有关会议的英文通知和信息详情请登陆会议网址(<http://www.sino-meetings.com/isbc/>)查询。

会议时间:2008年5月13日报到,5月14~16日开会。

会议地点:中国上海,上海银河宾馆

联系人:魏舜仪

地址:(100101)北京朝阳区大屯路15号中国科学院生物物理研究所

电话:+86-10-64889894 E-mail:wsy@moon.ibp.ac.cn

15th ISBC 组委会

二〇〇七年十月十七