

光叶绣线菊中的三萜及甾体化合物的研究

胡旭佳^{1,2}, 何红平², 孔令义^{1*}, 郝小江^{2,*}

(1. 中国药科大学中药学院, 江苏 南京 210038; 2. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204)

粉花绣线菊 *Spiraea japonica* L. f. 系蔷薇科绣线菊属植物, 其变异性强, 在我国有 7 个变种, 构成一个复合群^[1]。作为民间草药, 粉花绣线菊主要用于感冒驱风, 止血活血, 镇痛止咳, 明目利尿, 月经不调, 消肿解毒和去腐生肌等。该植物的化学成分研究主要报道了其中的二萜生物碱成分。郝小江研究组自 1978 年起对国产该复合群植物各变种的化学成分进行了系统的化学研究, 目前从该复合群中先后分离鉴定了 59 个二萜生物碱^[2,3], 该类生物碱具有抗炎、抗血小板聚集和神经保护活性^[4]。但该类生物碱抗炎、抗血小板聚集和神经保护活性远低于总提取物的活性, 作为粉花绣线菊复合群系统研究的继续及找寻新的有效成分, 笔者选择对该复合群植物之一的光叶绣线菊 *S. japonica* var. *fortunei* (Planchon) Rehd. 的化学成分进行深入研究, 曾从生物碱中分离鉴定得到了 6 个二萜生物碱, 为进一步阐明化学成分和生物学活性之间的关系, 对其中的非生物碱类成分进行了深入研究, 本实验分得了三萜和甾体类成分以供研究该植物药效的物质基础时参考。8 个三萜及甾体化合物, 经理化常数和波谱 (UV、IR、MS、NMR) 解析鉴定为 3-epiglutinol (I)、3 α , 29-dihydroxyglutin-5-ene (II)、熊果醇 (uvaol, III)、乌索酸 (ursolic acid, IV)、2 α , 3 β -二羟基-12-烯-28-乌索酸 (2 α , 3 β -dihydroxyurs-12-en-28-oic acid, V)、18-羟基乌索酸 (18-hydroxyursolic acid, VI)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, VII)、胡萝卜苷 (daucosterol, VIII)。化合物 I ~ V 为首次从该种植物中分得。

1 材料和仪器

光叶绣线菊样品采自浙江天目山, 干燥全株经中国科学院昆明植物研究所顾志健研究员鉴定为蔷薇科绣线菊属光叶绣线菊 *Spiraea japonica* var.

fortunei (Planchon) Rehd.。EIMS 用 VG Auto Spec—3000 型质谱仪测定。NMR 用 Bruker AM—400 和 Bruker DRX—500 超导核磁共振仪测定, TMS 为内标。所用薄层色谱、柱色谱硅胶、硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂生产。

2 提取和分离

光叶绣线菊的干燥全株 6 kg, 经乙醇提取得 796 g 提取物, 溶于 5% HCl, 滤去不溶物, 用氨水调至 pH 10 得总碱部分, 除去总碱后, 非碱部分经 D-101 大孔树脂柱乙醇和水梯度洗脱, 得到 4 个不同极性部分浸膏。第 3 部浸膏 90 g, 分别用石油醚-醋酸乙酯 100:5, 100:10, 100:20, 100:30, 100:50 洗脱。洗脱部分通过反复硅胶柱色谱, 重结晶及 Sephadex LH-20 柱层色谱等手段, 100:10 部分得到化合物 I (15 mg)、II (20 mg) 和 VII (55 mg), 100:20 部分得到化合物 III (10 mg)、IV (52 mg)、V (20 mg)、VI (25 mg)、VIII (50 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色针晶 (石油醚-醋酸乙酯); mp 197~200; EIMS m/z : 426 [M]⁺; 分子式 C₃₀H₅₀O。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.63 (1H, d, J = 4.7 Hz, H-6), 3.45 (1H, brs, H-3 β), 1.16 (3H, s, H-28), 1.14 (3H, s, H-24 或 H-23), 1.09 (3H, s, H-26), 1.00 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-30), 0.96 (3H, s, H-23 或 H-24), 0.95 (3H, s, H-29), 0.85 (3H, s, H-25); ¹³C-NMR (CDCl₃) 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[5], 确定化合物 I 为 3-epiglutinol。

化合物 II: 无色针晶 (石油醚-醋酸乙酯); mp 270~272; EIMS m/z : 442 [M]⁺; 分子式 C₃₀H₅₀O₂。 ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.65 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-6), 3.47 (1H, brs, H-3 β), 3.23

* 收稿日期: 2007-09-28

基金项目: 国家自然科学基金项目 (39525025)

作者简介: 胡旭佳 (1968-), 女, 云南昆明人, 副主任技师, 在职博士生, 主要从事中药活性成分研究及中药质量控制, 在该领域已发表论文 10 余篇。 Tel: (0871) 5223263 Fax: (0871) 5219684 E-mail: huxia@hotm ail. com

* 通讯作者 孔令义 Tel: (025) 85391278 Fax: (025) 85301528 E-mail: lykong@jlonline. com;

郝小江 Tel: (0871) 5223263 Fax: (086) 5150227 E-mail: haoxj@mail. kib. ac. cn

(2H, d, $J = 3.8$ Hz, H-CH₂OH), 1.21, 1.14, 1.13, 1.05, 1.02, 1.00, 0.85 (各3H, s); ¹³C-NMR (CDCl₃) 数据见表1。以上数据与文献报道一致^[6], 确定化合物II为3 α , 29-dihydroxyglutin-5-ene。

表1 化合物I~VI的¹³C-NMR数据Table 1 ¹³C-NMR Data of compounds I - VI

位置	I	II	III	IV	V	VI
1	18.2 t	18.4 t	38.8 t	39.9 t	47.2 t	33.7 t
2	27.8 t	28.0 t	27.2 t	28.6 t	68.6 d	26.5 t
3	76.3 d	76.5 d	79.0 d	78.1 d	83.8 d	78.3 t
4	40.0 s	41.0 s	38.8 s	39.4 s	39.5 s	39.4 s
5	141.6 s	141.8 s	55.1 d	55.9 d	55.9 d	56.0 d
6	122.0 d	122.1 d	18.3 t	18.8 t	18.9 t	19.0 t
7	23.6 t	23.7 t	32.8 t	33.6 t	33.5 t	33.7 t
8	47.5 ^a d	48.0 ^a	39.4 s	39.5 s	40.0 s	40.5 s
9	34.5 s	34.9 s	47.6 d	48.1 d	48.1 d	47.9 d
10	49.7 ^a d	49.9 ^a d	38.8 s	37.4 s	37.6 s	37.5 s
11	33.1 t	32.7 t	23.4 t	24.0 t	23.7 t	24.1 t
12	30.4 t	30.6 t	125.0 d	125.7 d	125.6 d	128.2 d
13	37.8 ^b s	37.9 ^b s	138.7 s	139.3 s	139.3 s	139.9 s
14	39.0 ^b s	38.7 ^b s	42.0 s	42.5 s	42.5 s	42.2 s
15	34.6 t	34.8 t	29.7 t	28.9 t	28.6 t	28.2 t
16	35.1 t	36.0 t	23.3 t	25.2 t	24.9 t	27.0 t
17	29.0 s	30.7 s	35.1 s	48.5 s	48.1 s	48.4 s
18	43.1 d	42.1 d	54.0 d	53.6 d	53.5 d	72.8 s
19	35.1 t	29.7 t	39.3 d	37.4 d	39.6 d	54.7 d
20	28.2 s	31.3 s	39.4 d	37.3 d	39.4 d	42.4 d
21	32.1 t	28.1 t	30.6 t	31.1 t	31.1 t	29.4 t
22	39.0 t	39.5 t	29.7 t	37.3 t	37.5 t	39.1 t
23	29.0 q	29.1 q	28.1 q	29.7 q	29.4 q	28.8 q
24	25.4 t	25.6 t	15.6 q	17.5 q	17.6 q	15.6 q
25	16.2 q	16.2 q	15.7 q	16.6 q	17.0 q	16.5 q
26	18.4 q	18.2 q	16.7 q	17.6 q	17.5 q	16.7 q
27	19.6 q	20.5 q	23.3 q	24.8 q	23.9 q	24.7 q
28	32.4 q	32.1 q	69.7 t	179.9 s	180.0 s	180.6 s
29	32.0 q	74.5 q	16.7 q	18.0 q	17.8 q	17.3 q
30	34.5 q	26.2 t	21.3 q	21.5 q	21.5 q	27.2 q

^{a, b}表示个数字可以相互交换

^{a, b}Assignments may be reversed in each vertical column but those given here are considered most likely

化合物III: 白色粉末(甲醇); mp 222~ 224 ; ¹³C-NMR (CDCl₃) 数据见表1。EIMS, ¹H-NMR 数据与文献报道一致^[7], 确定化合物III为熊果醇。

化合物IV: 白色针晶(氯仿-甲醇); mp 276~ 278 ; ¹³C-NMR (C₆D₆N) 数据见表1; EIMS, ¹H-NMR 数据与文献报道一致^[8], 确定化合物IV为乌索酸。

化合物V: 白色针晶(氯仿-甲醇); mp 235~ 237 ; EIMS m/z : 472 [M]⁺; 分子式C₃₀H₄₈O₆, ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆N) δ 5.45 (1H, s, H-12), 4.09 (1H, m, H-2), 3.40 (1H, d, $J = 8.7$ Hz, H-3), 2.61 (1H, d, $J = 11.1$ Hz, H-18), 2.35 (1H, m, H-15 β), 2.22 (1H, m, H-16 α), 1.99 (1H, m, H-16 β),

1.97 (1H, m, H-22 α), 1.96 (2H, m, H-11), 1.47 (2H, m, H-21 β 22 β), 1.41 (2H, m, H-7 α , 6 α), 1.26 (3H, s, Me-23), 1.18 (3H, s, Me-27), 1.06 (3H, s, Me-24), 1.02 (3H, s, Me-29), 0.99 (3H, s, Me-30), 0.92 (3H, s, Me-25); ¹³C-NMR (C₆D₆N) 数据见表1。以上数据与文献报道一致^[8], 确定化合物V为2 α , 3 β -二羟基-12-烯-28-乌索酸。

化合物VI: 无定形粉末(石油醚-丙酮); EIMS m/z : 472 [M]⁺; 分子式C₃₀H₄₈O₆, ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 5.61 (1H, t, $J = 3.6$ Hz, H-12), 3.43 (1H, dd, $J = 5.5, 10.6$ Hz, H-3), 1.59, 1.44, 1.23, 1.02, 0.90 (5 \times 3H, Me-23, Me-24, Me-25, Me-26, Me-27), 1.11 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, Me-29), 1.10 (3H, d, $J = 6.6$ Hz, Me-30); ¹³C-NMR (CDCl₃) 数据见表1。以上数据与文献报道一致^[9], 确定化合物VI为18-羟基乌索酸。

化合物VII: 无色针晶(石油醚-丙酮)。与 β -谷甾醇对照品共薄层展开, R_f 值一致; 共熔测定, 熔点不下降, 确定化合物VII为 β -谷甾醇。

化合物VIII: 无定形粉末(甲醇)。与胡萝卜苷对照品共薄层展开, R_f 值一致; 共熔测定, 熔点不下降, 确定化合物VIII为胡萝卜苷。

参考文献

- [1] 俞德浚. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1977.
- [2] Hao X J, Shen Y M, Li L, *et al.* The chemotaxonomy of *Spiraea japonica* [J]. *Curr Med Chem*, 2003, 10: 1241-1253.
- [3] Fan L M, He H P, Shen Y M, *et al.* Two new diterpene alkaloids from *Spiraea japonica* L. f. var. *fortunei* (Planchon) Rehd. [J]. *J Int Plant Biol*, 2005, 47(1): 120-123.
- [4] Li L, Nie J L, Shen Z Q, *et al.* Neuroprotective effects in cerebels of spiramine T from *Spiraea japonica* var. *acuta* [J]. *Planta Med*, 2001, 67: 142-145.
- [5] Akihisa T, Yamamoto K, Toshitake T. Triterpenoid ketones from *Lingnania chungii* McClure: Arborinone, friedelin, and glutinone [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(3): 789-791.
- [6] Gonzalez A G, Ferro E A, Ravelo A G. Triterpenes from *Maytenus horrida* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(10): 2785-2788.
- [7] Siddiqui S, Hafeez F, Begum S, *et al.* Kaneric acid, a new triterpene from the leaves of *Nerium oleander* [J]. *J Nat Prod*, 1986, 49(6): 1086-1090.
- [8] Josinete A, Janiza C M, Maisa O, *et al.* Complete assignment of ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra of four triterpenes of the ursane, artane, lupine and friedlane groups [J]. *Magn Reson Chem*, 2000, 38: 201-206.
- [9] Zuo G Y, He H P, Hong X, *et al.* Chemical constituents of *Spiraea japonica* var. *ovalifolia* [J]. *Acta Bot Yunnan*, 2005, 27(1): 101-106.