

柳叶斑鸠菊的萜类成份

黄悦 刘吉开*

(中国科学院昆明植物研究所植物化学及西部植物资源持续利用国家重点实验室 昆明 650204)

摘要 报道了从热带植物柳叶斑鸠菊 *Vernonia saligna* (Wall.) DC. 中分得的 10 个已知萜类化合物. 其中二萜 patagonic acid (化合物 1) 是从该属植物中首次分到. 图 1 参 11

关键词 柳叶斑鸠菊; 二萜; 三萜

CLC Q946.8 : Q949.783.5

TERPENOIDS FROM VERNONIA SALIGNA

HUANG Yue & LIU Jikai*

(Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract Ten terpenoids were isolated from whole plant of *Vernonia saligna* (Wall.) DC. They were identified as patagonic acid, jamesoniellide C, friedelin, lupeol palmiglate, lup-18,20(29)-dien-3 β -actate, lup-20(29)-en-3 β -O-D-glucoside, 6 β -amyrin palmitate, α -amyrin acetate, α -amyrin and β -amyrin, respectively, on the basis of spectral evidence. Fig 1, Ref 11

Keywords *Vernonia saligna*; diterpenoids; triterpenoids

CLC Q946.8 : Q949.783.5

菊科(Compositae)植物柳叶斑鸠菊[*Vernonia saligna* (Wall.) DC.]生长于我国广东、广西、贵州、云南南部等地的山坡及潮湿的草地和沼泽地^[1]. 该属植物广泛分布于世界各地的热带、亚热带地区,在我国有 22 个种,其中西双版纳就有 14 个种. 柳叶斑鸠菊是多年生草本植物,全草民间用于治疗疟疾,彝族人用它治疗咽喉肿痛、肺结核、咳嗽咯血、子宫脱垂等^[2].

在对该属植物提取物进行生物活性筛选时,发现该植物的总提取物具有除草和抗感染方面的生物活性. 为了寻找其活性成分,对柳叶斑鸠菊的化学成分进行了研究. 该属植物的次生代谢产物种类较为丰富,研究得也比较深入,发现了很多倍半萜内酯、黄酮和三萜类化合物,二萜类化合物偶见. 关于柳叶斑鸠菊的次生代谢产物至今还未见文献报道.

我们对产于云南西双版纳的柳叶斑鸠菊全草进行了化学成分分析,从中分离得到 10 个萜类化合物,它们分别是:patagonic acid(1), jamesoniellide C(2), friedelin(3), 棕榈酸羽扇豆酯(lupeol palmiglate, 4), 羽扇豆-18,20(29)-二烯-3 β -乙酯酯(lup-18,20(29)-dien-3 β -actate, 5), 羽扇豆-20(29)-烯-3 β -O-D-甙(lup-20(29)-en-3 β -O-D-glucoside, 6), 棕榈酸- β -香树素酯(β -amyrin palmitate, 7), α -乙酰化香树素(α -amyrin acetate, 8), α -香树素(α -amyrin, 9), β -香树素(β -amyrin, 10). 其中化合物 1 在该属植物中为首次分得. 由于从该属植物中报道的二萜不多,本文将主要介绍化合物 1 的结构鉴定.

1 材料与方法

1.1 实验仪器与材料

熔点用 VEB wägetechnik (PHMK) 测定(温度计未校正).

收稿日期: 2002-12-30 接受日期: 2003-02-19

* 通讯作者 Corresponding author

红外光谱由 Bio-Rad FTS-135 型红外光谱仪测定, 溴化钾压片,波数 cm^{-1} ; 紫外光谱由 UV-210A 型紫外光谱仪测定;质谱由 VG AutoSpec-3000 质谱仪测定;核磁共振谱由 Bruker AM-400 测定, 内标用四甲基硅烷(TMS), δ in ppm, J in Hz, 其中化合物 1 和 2 由 Bruker DRX 500 测定;比旋光值由 JASCO-20 旋光仪测定. 柱层析材料(硅胶, 200-300 mesh)和薄层层析材料(GF₂₅₄)为青岛海洋化工厂生产;反相层析材料为 Merck 公司的 RP-8.

植物样品 *Vernonia saligna* (Wall.) DC. 于 1992 年采自云南省西双版纳. 标本收藏在昆明植物研究所标本馆, 标本编号: No. KUN 0485578.

1.2 提取与分离

全草 1.8 kg(干重)用氯仿(加少许甲醇)在室温下提取 3 次,再用甲醇提取 3 次,提取时间每次为 24 h. 合并提取液,减压蒸馏除去溶剂后,其提取物分别在氯仿/水,乙酸乙酯/水间进行分配. 氯仿萃取部分通过硅胶柱层析,用石油醚/丙酮(92/8, 90/10, 85/15)混合溶剂梯度洗脱,薄层层析检测,所得各组分分别通过重结晶纯化,依次得到化合物 3, 4, 6, 7. 随后用氯仿/甲醇(97/3, 95/5, 92/8)混合溶剂梯度洗脱,并通过相应的制备薄层层析或重结晶纯化,得到化合物 9, 10, 2, 1. 乙酸乙酯部分通过柱层析用氯仿/甲醇梯度洗脱(92/8, 90/10, 88/12, 85/15),在氯仿/甲醇(88/12)洗脱得到的组分,经制备薄层层析纯化得化合物 5.

2 结果与讨论

2.1 Patagonic acid 的结构鉴定

Patagonic acid (1), 无色针晶. 红外光谱在 3 530, 1 735, 1 670 cm^{-1} 的信号显示 α , β -不饱和内酯的存在, 1 718 cm^{-1} 和 1735 cm^{-1} 分别代表了 COOH 的 C=O 和内酯中的 C=O. EI-

MS m/z $[M]^+$ 330. 分子式 $C_{20}H_{26}O_4$ 最终由高分辨 EI-MS 确定 $[330.1829$ (计算值为 330.1831)]。 ^{13}C -NMR 谱上有 20 个信号,从中可推测出有两个羰基碳原子 (174.4 s, 172.6 s),两对双键碳原子 (140.2 d, 141.2 s 及 134.0 s, 143.8 d),一个与氧相连接的亚甲基 (70.4 t)。DEPT 谱上显示了另外 6 个亚甲基,两个次甲基,两个季碳及 3 个甲基的存在。

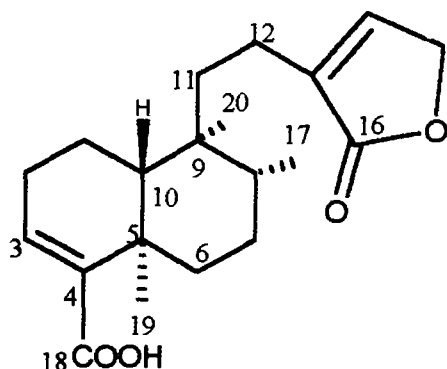


图 1 化合物 1 的结构
Fig. 1 The structure of compound 1

1H -NMR 谱上有 3 个甲基信号,其中有两个都与季碳相连 (δ 0.76 (CH_3), 1.27 (CH_3)), 另一个是一双重裂分峰 δ 0.78 (d, $J = 6.4$ Hz),说明与一次甲基相连。化学位移在 δ 4.70 的亚甲基质子也说明了该位置碳与氧相连。NMR 数据显示,该化合物属于 neoclerodane 类二萜化合物^[3,5]。与文献中数据进行对照,可鉴定出该化合物为 Patagonic acid^[5]。

2.2 化合物的物理常数和波谱数据

Patagonic acid (1), 8 mg, 无色针晶, mp: $100 \sim 102$ $^{\circ}C$ (CH_3OH), $[\alpha]^{17D} -68.9^{\circ}$ (c 0.3, $CHCl_3$), IR_{max} (KBr) cm^{-1} : 3 300 ~ 2 550, 1 775, 1 735, 1 718, 1 670; EI-MS (int. %): m/z 330 ($[M]^+$, 3), 314 (100), 299 (8), 271 (10), 203 (20), 125 (32), 91 (17), HREI-MS m/z 330.1829 (Calc. 330.1831), 分子式 $C_{20}H_{26}O_4$ 。 1H -NMR ($CDCl_3$, 500 MHz): δ 0.76 (3H, s, H-20), 0.78 (3H, d, $J = 6.4$, H-17), 1.27 (m, H-1b, H-6, H-11b, H-12b, H-19), 1.43 (1H, m, H-10), 1.46 (1H, d, $J = 4.6$, H-7b), 1.48 (1H, m, H-2b), 1.59 (1H, d, $J = 4.6$, H-7a), 2.17 (m, H-1a, H-11a), 2.28 (1H, m, H-8), 2.37 (m, H-2a, H-12a), 4.70 (2H, d, $J = 1.5$, H-15), 6.78 (1H, d, $J = 2.8$, H-3), 7.07 (1H, t, $J = 1.5$, H-14), 7.20 (1H, s, COOH); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 125 MHz): δ 17.6 (CH_2 , C-1), 27.3 (CH_2 , C-2), 140.2 (CH , C-3), 141.2 (C, C-4), 37.3 (C, C-5), 36.8 (CH_2 , C-6), 27.0 (CH_2 , C-7), 36.1 (CH , C-8), 38.6 (C, C-9), 46.5 (CH , C-10), 35.6 (CH_2 , C-11), 18.8 (CH_2 , C-12), 134.0 (C, C-13), 143.8 (CH , C-14), 70.1 (CH_2 , C-15), 174.4 (C, C-16), 15.7 (CH_3 , C-17), 172.1 (C, C-18), 20.3 (CH_3 , C-19), 18.0 (CH_3 , C-20)。

Jamesoniellide C (2), 10 mg, 无色方晶, mp: $200 \sim 202$ $^{\circ}C$ (CH_3OH), $[\alpha]^{11D} -53.9^{\circ}$ (c 0.2, $CHCl_3$); 其它波谱数据与文献值相符^[6]。

Friedelin (3), 12 mg, 无色晶体, mp: $257 \sim 259$ $^{\circ}C$ (CH_3OH), 其它波谱数据与文献值相符^[7]。

棕榈酸羽扇豆酯 (lupeol palmitate, 4), 10 mg, 白色无定形粉末, 波谱数据与文献值相符^[8]。

羽扇豆-18, 20 (29)-二烯-3 β -乙酰酯 (lup-18, 20 (29)-dien-3 β -actate, 5), 8 mg, 白色无定形粉末; 波谱数据与文献值相符^[7]。

羽扇豆-20 (29)-烯-3 β -O-D-甙 (lup-20 (29)-en-3 β -O-D-glucoside, 6), 17 mg, 白色无定形粉末; 波谱数据与文献值相符^[9]。

棕榈酸- β -香树素酯 (β -amyrin palmitate, 7), 18 mg, 白色无定形粉末; 波谱数据与文献值相符^[10]。

α -乙酰化香树素 (α -amyrin actate, 8), 27 mg, 白色无定形粉末, 波谱数据与文献值相符^[11]。

α -香树素 (α -amyrin, 9), 35 mg, 白色无定形粉末, 波谱数据与文献值相符^[11]。

β -香树素 (β -amyrin, 10), 16 mg, 白色无定形粉末; 波谱数据与文献值相符^[11]。

References

- 1 中国科学院昆明植物所编著. 云南种子植物名录. 昆明: 云南人民出版社, 1984. 1442
- 2 国家中医管理局《中华本草》编委会. 中华本草. 上海: 上海科技出版社, 1999. 1004
- 3 Achari B, Chaudhuri C, Saha CR, Dutta PK, Pakrashi SC. A clerodane diterpene and other constituents of *Clerodendron inerme*. *Phytochemistry*, 1990, 29(11): 3671
- 4 Raha P, Asit KD, Adityachaudhuri N, Majumder PL. Cleroinermin, a neo-clearodane diterpenoid from *Clerodendron inerme*. *Phytochemistry*, 1991, 30(11): 3812
- 5 Rivera PA, Faini F, Castillo, M. 15 α -Hydroxy- β -amyrin and patagonic acid from *Baccharis Magellanica* and *Baccharis Patagonica*. *J Nat Prod*, 1988, 51(1): 155
- 6 Tazaki H, Blechschmidt M, Huch V, Veith M, Becker H. A furanoditerpenoid from the liverwort *Jamesoniella autumnalis*. *Phytochemistry*, 1994, 37(2): 491
- 7 白亦莉. 大叶斑鸠菊化学成分的研究. 中草药, 1985, 16(2): 2
- 8 王晓林, 李良琼, 李美蓉. 扁枝槲寄生化学成分研究 (III). 华药杂志, 1995, 19(1): 1
- 9 Wenkert E, Baddeley GV, Burfitt IR, Moreno LN. Carbon-13 NMR chemical shifts in some substituted 1,2,4-triazol-3-ones. *Org Magn Res*, 1978, 11: 137
- 10 Inoue T, Nakahata F. Studies on constituents of *Sambucus chinensis*. *Chem Pharm Bull*, 1969, 17: 124
- 11 Misra TN, Singh RS, Upadhyay J, Srivastava R. Chemical constituents of *Vernonia cinerea*. *J Nat Prod*, 1984, 47: 368