

酸叶胶藤的三萜成分研究

许福泉^{1,2}, 刘海洋², 滕 菲¹, 陈昌祥², 钟惠民^{1*}

¹青岛科技大学化学与分子工程学院, 青岛 266042;

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, 昆明 650204

摘要:从酸叶胶藤(*Ecdysanthera rosea* Hook. et Arn.)地上部分的乙醇提取物中分离得到7个三萜类化合物, 经波谱鉴定为3-acetyl-20-hydroxy-28-oic-lupeol (1)、cyclocaducinol (2)、lupeol (3)、24-methylenecycloartol (4)、uvaol (5)、betulin (6)和friedelin (7)。其中1为新化合物。

关键词:夹竹桃科; 酸叶胶藤; 三萜类; 3-乙酰基-20-羟基-28-醛基羽扇豆烷醇

中图分类号: R248.1; Q946.91

文献标识码: A

Triterpenoid from *Ecdysanthera rosea*

XU Fu-quan^{1,2}, LIU Hai-yang², TENG Fei¹, CHEN Chang-xiang², ZHONG Hui-min^{1*}

¹College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University Science & Technology, Qingdao 266042, China;

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

Abstract: Seven compounds, 3-acetyl-20-hydroxy-28-oic-lupeol (1), cyclocaducinol (2), lupeol (3), 24-methylenecycloartol (4), uvaol (5), betulin (6) and friedelin (7) were isolated from the above ground parts of *Ecdysanthera rosea* Hook. et Arn. and identified on the basis of spectroscopic evidences and by comparison of the data reported. Compound 1 was a new one.

Key words: Apocynaceae; *Ecdysanthera rosea*; triterpenoid; 3-acetyl-20-hydroxy-28-oic-lupeol

酸叶胶藤(*Ecdysanthera rosea* Hook. et Arn.)系夹竹桃科花皮胶藤属植物。花皮胶藤属世界上有15种, 我国仅有2种分布。酸叶胶藤在《云南省志卷七十(医药志)》中记载为: 傣族(傣名: 宋姆必)民间全株药用, 主要治疗咽喉肿痛, 风湿骨痛, 跌打瘀肿; 在《云南种子植物名录》记载为: 全株健胃、解热、消肿, 治跌打, 兽用治牛瘟。

从酸叶胶藤(*Ecdysanthera rosea* Hook. et Arn.)地上部分中的乙醇提取物分离得到7个化合物, 经波谱分析及文献对照鉴定为3-acetyl-20-hydroxy-28-oic-lupeol (1)、cyclocaducinol (2)、lupeol (3)、24-methylenecycloartol (4)、uvaol (5)、betulin (6)、friedelin (7)。

1 仪器和材料

VG Auto spec-3000 质谱仪; Bruker DRX-500 核

磁共振波谱仪, TMS 为内标; 薄层层析硅胶 GF₂₅₄ 和柱层析硅胶(100~200目和200~300目)均为青岛海洋化工厂产品; 反相硅胶 Rp-18, Rp-8 为 Merck 公司产品; HPLC 为 Agilent-1100; 半制备柱(ZORBAX SB-C₁₈, 9.4×250 nm)为 Agilent 公司产品。酸叶胶藤样品委托中国科学院西双版纳植物园于2005年8月采于云南西双版纳。

2 提取与分离

酸叶胶藤地上部分7.5 kg 粉碎后用70%乙醇回流提取三次, 每次3 h, 减压回收乙醇得浸膏242 g, 进行硅胶柱层析(200~300目, 3000 g, 氯仿/甲醇1:10~1:0), 分为10个部分, 再对Fr1和Fr2分别进行反复硅胶柱层析和反相柱层析依次得到化合物1(9 mg), 2(12 mg), 3(18 mg), 4(8 mg), 7(23 mg)和一个不纯组分, 借助半制备 HPLC 分离得到5(16 mg)和6(13 mg)。

3 结构鉴定

化合物1 EI-MS *m/z*: 500 [M]⁺, 结合¹³C

NMR 推出分子式 $C_{32}H_{52}O_4$ 。在 ^{13}C NMR 中可以明显看出有 8 个甲基和 32 个碳原子信号,硫酸显色为红色斑点,推测可能为三萜类化合物,在 EI-MS 中出现 m/z 189 基峰^[1],推测可能为羽扇豆烷型三萜化合物。由于存在 δ_c 171.0 (C) 和 21.3 (CH_3) 提示可能有乙酰基存在,在 HMBC 谱中 δ_c 171.0 和 δ_H 2.03 (3H, s) 的相关,证实了乙酰基的存在。 δ_H 4.46 (1H, t, $J = 5.5$ Hz) 和 δ_c 80.9 (C-3) 的 HMQC 相关,以及在 HMBC 中, H-3 (δ_H 4.46) 与酯羰基 δ_c 171.0 相关,可以证明乙酰氧基与 C-3 相连。 ^{13}C NMR 信号 δ_c 206.7 (C-28) 和 1H NMR 信号 δ_H 9.59 (H-28) 峰提示可能有醛基存在。另外,在 HMBC 谱中: H-28 (δ_H 9.59) 与 C-17 (δ_c 61.5)、C-18 (δ_c 47.0)、C-22 (δ_c 29.6) 相关,表明 28 位醛基; C-20 (δ_c 73.2) 和 H-30 (δ_H 1.13, 3H, s) 及 H-29 (δ_H 1.24, 3H, s) 相关,证明羟基连在 20 位,其它 ^{13}C NMR 数据与文献^[2]报道基本一致。化合物 1 鉴定为 3-乙酰基-20-羟基-28-醛基羽扇豆烷醇。

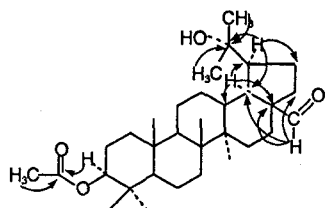


图 1 化合物 1 的部分 HMBC 相关

Fig. 1 Key HMBC of compound 1

Cyclocaducinol (2) 白色粉末,硫酸显色为红色, mp. 97 ~ 99 °C, EI-MS m/z : 426 $[M]^+$, 408 $[M-H_2O]^+$, 在 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.21 (1H, d, $J = 4.6$ Hz), 0.5 (1H, d, $J = 4.6$ Hz) (三元环); 4.62 和 4.70 (末端双键); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 30.8 (C-1), 34.9 (C-2), 76.6 (C-3), 44.7 (C-4), 43.4 (C-5), 24.7 (C-6), 28.1 (C-7), 46.9 (C-8), 23.6 (C-9), 29.6 (C-10), 25.2 (C-11), 35.4 (C-12), 45.4 (C-13), 49.0 (C-14), 32.9 (C-15), 27.0 (C-16), 52.3 (C-17), 17.8 (C-18), 27.3 (C-19), 157.0 (C-20), 106.0 (C-21), 35.1 (C-22), 31.4 (C-23), 36.2 (C-24), 33.9 (C-25), 21.9 (C-26), 22.0 (C-27), 19.2 (C-28), 14.4 (C-29), 18.4 (C-30), 以上波谱数据与文献^[3]所报道的一致。

Lupanol (3) 白色针状结晶 (甲醇-乙酸乙酯), 硫酸显色为红色, mp. 211 ~ 213 °C, EI-MS m/z :

426 $[M]^+$, 411 $[M-CH_3]^+$, 189 (100); 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.76 (3H, s), 0.78 (3H, s), 0.82 (3H, s), 0.94 (3H, s), 0.96 (3H, s), 1.02 (3H, s), 1.68 (3H, s) (甲基); 4.56 (1H, d, $J = 2.5$ Hz) 和 4.68 (1H, d, $J = 2.5$ Hz) (端烯); 3.19 (1H, q, C3-H), 2.37 (1H, m, C19-H), 1.36 (1H, m, C2-H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 38.7 (C-1), 27.5 (C-2), 79.0 (C-3), 38.9 (C-4), 55.3 (C-5), 18.3 (C-6), 34.3 (C-7), 40.9 (C-8), 50.5 (C-9), 37.2 (C-10), 20.9 (C-11), 25.2 (C-12), 38.1 (C-13), 42.8 (C-14), 27.4 (C-15), 35.6 (C-16), 43.0 (C-17), 48.0 (C-18), 48.3 (C-19), 151.0 (C-20), 30.0 (C-21), 40.0 (C-22), 28.0 (C-23), 15.4 (C-24), 16.1 (C-25), 16.0 (C-26), 14.6 (C-27), 18.0 (C-28), 109.3 (C-29), 19.0 (C-30), 以上波谱数据与文献^[4]所报道的一致。

24-methylenecycloartanol (4) 白色针状结晶 (甲醇-乙酸乙酯), 硫酸显色为红色, mp. 141 ~ 142 °C, EI-MS m/z : 440 $[M]^+$, 422 $[M-H_2O]^+$, 353 $[M-18-69]^+$, 300, 286, 175 (100); 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.81 (3H, s), 0.87 (3H, d), 0.890 (3H, d), 0.90 (3H, d), 0.96 (3H, s), 0.97 (3H, s), 1.63 (3H, s) (甲基); 4.67 (1H, C31-Ha) 和 4.72 (1H, C31-Hb) (端烯); 0.33 (1H, d, $J = 3.2$ Hz) 和 0.55 (1H, d, $J = 3.2$ Hz) (三元环中亚甲基质子); 另外 3.19 (1H, q, C3-H); ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$) δ : 32.0 (C-1), 30.4 (C-2), 78.9 (C-3), 40.5 (C-4), 47.1 (C-5), 21.1 (C-6), 28.1 (C-7), 48.0 (C-8), 20.0 (C-9), 26.1 (C-10), 26.0 (C-11), 35.6 (C-12), 45.3 (C-13), 48.8 (C-14), 32.9 (C-15), 26.5 (C-16), 52.3 (C-17), 18.0 (C-18), 29.9 (C-19), 36.1 (C-20), 18.3 (C-21), 35.0 (C-22), 31.3 (C-23), 156.9 (C-24), 33.8 (C-25), 21.9 (C-26), 22.0 (C-27), 19.3 (C-28), 14.0 (C-29), 25.4 (C-30), 105.9 (C-31), 以上波谱数据与文献^[5,6]所报道的一致。

Uvaol (5) 白色粉末,硫酸显色为红色, mp. 232 ~ 234 °C, EI-MS m/z : 442 $[M]^+$, 97 (100); 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ : 0.76 (3H, s), 0.83 (3H, s), 0.97 (3H, s), 0.98 (3H, s), 1.02 (3H, s), 1.69 (3H, s) (甲基); 4.59 (1H, C29-Ha) 和 4.69 (1H,

C29-Hb)(端烯); 3.80 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, C28-Ha), 3.33 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, C28-Hb), 3.19 (1H, q, C3-H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 38.7 (C-1), 27.4 (C-2), 79.0 (C-3), 38.9 (C-4), 55.3 (C-5), 18.3 (C-6), 34.2 (C-7), 40.9 (C-8), 50.4 (C-9), 37.2 (C-10), 20.8 (C-11), 25.2 (C-12), 37.3 (C-13), 42.7 (C-14), 27.0 (C-15), 29.7 (C-16), 47.8 (C-17), 48.8 (C-18), 47.8 (C-19), 150.5 (C-20), 29.8 (C-21), 34.0 (C-22), 28.0 (C-23), 15.3 (C-24), 16.1 (C-25), 16.0 (C-26), 14.7 (C-27), 60.6 (C-28), 109.7 (C-29), 19.1 (C-30), 以上波谱数据与文献^[7]所报道的一致。

Betulin (6) 白色粉末, 硫酸显色为红色, mp. 251 ~ 253 °C, EI-MS m/z : 442 [M]⁺, 203 (100); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.80 (3H, s), 0.81 (3H, d), 0.89 (3H, s), 0.95 (3H, s), 0.99 (3H, d), 1.00 (3H, d), 1.10 (3H, s) (甲基); 5.14 (1H C12-H), 3.22 (1H m C3-H), 3.52 和 3.55 (C28-H), 1.90 和 1.92 (C11-H), 1.38 (1H, C18-H); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 38.7 (C-1), 27.2 (C-2), 79.0 (C-3), 38.7 (C-4), 55.1 (C-5), 18.3 (C-6), 32.9 (C-7), 40.0 (C-8), 47.6 (C-9), 36.8 (C-10), 23.3 (C-11), 125.0 (C-12), 138.7 (C-13), 42.0 (C-14), 26.0 (C-15), 35.1 (C-16), 38.0 (C-17), 54.0 (C-18), 39.3 (C-19), 39.4 (C-20), 30.6 (C-21), 30.5 (C-22), 28.1 (C-23), 15.6 (C-24), 15.6 (C-25), 17.3 (C-26), 23.3 (C-27), 69.9 (C-28), 16.7 (C-29), 21.3 (C-30), 以上波谱数据与文献^[8]所报道的一致。

Friedelin (7) 白色针状结晶 (石油醚-乙酸乙酯), 硫酸显色为红色, mp. 262 ~ 263 °C, EI-MS m/z : 426 [M]⁺, 411 [M-CH₃]⁺, 123 (100); ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.72 (3H, s), 0.82 (3H, s), 0.88 (3H, s), 0.95 (3H, s), 0.99 (3H, s), 1.00 (3H, d), 1.04 (3H, s), 1.18 (3H, s) (甲基); ^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3) δ : 22.3 (C-1), 41.5 (C-2), 213.1 (C-3), 58.2 (C-4), 42.1 (C-5), 41.3 (C-6), 18.2 (C-7), 53.1 (C-8), 37.5 (C-9), 59.5 (C-10), 35.6 (C-11), 30.5 (C-12), 39.7 (C-13), 38.3 (C-14), 32.4 (C-15), 36.0 (C-16), 30.0 (C-17), 42.8 (C-18), 35.3 (C-19), 38.2 (C-20), 32.8 (C-21), 39.3 (C-22), 6.8 (C-

23), 14.6 (C-24), 17.9 (C-25), 20.2 (C-26), 18.6 (C-27), 32.1 (C-28), 35.0 (C-29), 31.8 (C-30), 以上波谱数据与文献^[8]所报道的一致。

表1 化合物1的NMR数据 (CDCl_3)Table 1 NMR data of compound 1 (CDCl_3)

No.	C	δ_{C}	δ_{H}
1	CH ₂	38.3	2.06、0.96
2	CH ₂	29.1	1.56、1.78
3	CH	80.9	4.46
4	C	37.8	
5	CH	55.3	0.78
6	CH ₂	18.2	1.47、1.37
7	CH ₂	34.6	1.35、1.38
8	C	41.3	
9	CH	50.3	1.25
10	C	37.0	
11	CH ₂	21.3	1.46、1.25
12	CH ₂	28.1	1.47、1.71
13	CH	49.5	2.17
14	C	43.5	
15	CH ₂	23.7	1.59
16	CH ₂	33.1	1.58、1.26
17	C	61.5	
18	CH	47.0	1.68
19	CH	38.4	1.69
20	C	73.2	
21	CH ₂	29.2	1.42
22	CH ₂	29.6	2.11
23	CH ₃	16.5	0.82
24	CH ₃	27.9	0.81
25	CH ₃	16.2	0.89
26	CH ₃	16.2	0.84
27	CH ₃	14.5	0.97
28	CH	206.7	9.57
29	CH ₃	31.2	1.24
30	CH ₃	25.1	1.13
	-CO-	171.0	
	CH ₃ -CO-	21.3	2.03

致谢: 特别感谢中国科学院昆明植物所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验分析测试中心的梁惠玲代测所有质谱, 何以能化测所有核磁共振谱。

参考文献

- 1 Audier HE, Beugelnans R, Das BC. Mass spectrometry of tetracyclic triterpenes part II. The lanostane group: influence of the 9: 19-cyclopropane ring. *Tetrahedron Lett*, 1966, 36: 4341-4347.
- 2 Yoshihiro M, Toshihiro K, Minpei K, et al. Steroidal saponins from the underground parts of *Hosta longipes* and their inhibitory activity on tumor promoter-induced phospholipid metabolism. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43: 1190-1196.
- 3 Afaz N, Qasimkhan A, Malik A, et al. Cyclocaducinol, a cycloartane type triterpene from *Euphorbia caducifolia*. *Phytochemistry*, 1989, 28: 1982-1984.
- 4 Sholichin M, Yamasaki K, Kasa R, et al. ^{13}C nuclear magnetic resonance of lupane-type triterpenes, lupeol, beculin and betulinic acid. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28: 1006.
- 5 Teresa JP, Urones JG, Marcos IS, et al. Triterpenes from *Euphorbia broteri*. *Phytochemistry*, 1987, 26: 1767-1776.
- 6 Zulema CC, Wendy BL, Leovigildo Q. Triterpenoids from *Tillandsia fasciculata*. *J Nat Prod*, 2001, 64: 953-955.
- 7 Hiddiqui S, Hafeez F, Bergum S, et al. Kaneric acid, a new triterpene from the leaves of *Nerium oleander*. *J Nat Prod*, 1986, 49: 1086-1090.
- 8 Mahato SB, Kundu AP. ^{13}C NMR spectra of pentacyclic triterpenoids-a compilation and some salient features. *Phytochemistry*, 1994, 37: 1517-1575.