

20-23

③

2848.783 2

2946.851

铜锤玉带草三萜酯化学成分分析

刘锡葵 邱明华¹ 李忠荣

(中国科学院昆明植物研究所 昆明 650204)

摘 要 脂肪酸广泛分布于自然界各种生物之间,但是脂肪酸与多萜类化合物,尤其是三萜类化合物,结合形成多萜酯,极为少见。我们自云南民间中草药铜锤玉带草中分离得到 3 个高级脂肪酸三萜酯;其中 2 个经鉴定为:棕榈酸- β -香树酯,珠光脂酸- β -香树酯,并运用化学和光谱学的方法对他们的化学结构进行了解析。

关键词 铜锤玉带草,棕榈酸- β -香树酯,珠光脂酸- β -香树酯

三萜酯 化学成分

铜锤玉带草(*Pratia begoniifolia* (Wall) Lindl. or *P. nummularia* (Lam.) A. Br. et Aschers.) 为桔梗科(Campanulaceae)一年生阴生草本植物。云南民间全草药用,具有祛风利湿、活血、解毒之功效,用于治疗风湿疼痛、跌打损伤、乳痛、无名肿毒^[1]。有关铜锤玉带草的化学成分的研究和报导很少,为了弄清楚它的化学成分,我们对它的化学成分进行了研究,从中分离得到了 3 个高级脂肪酸三萜酯,其中 2 个为:棕榈酸- β -香树酯(A),珠光脂酸- β -香树酯(B),并运用现代谱学和化学的方法对它们的结构进行了解析。另 1 个化合物的结构正在鉴定中。本文主要对这 2 个化合物的化学结构进行报导。

1 结果与讨论

铜锤玉带草 MeOH 提取物,用 CHCl_3 萃取,得 CHCl_3 提取物,进行反复硅胶柱层析分离得到 3 个白色粉末状化合物。

1.1 化合物 A ^1H NMR 谱主要集中于高场区,有多个甲基信号峰存在,显示该化合物为三萜类型衍生物。IR 光谱表明,该化合物为 18 β -H 型齐墩果烯型三萜骨架(1090cm^{-1} 和 1165cm^{-1})。 ^{13}C NMR 示有一个双键信号,121.6(d),145.1(s)ppm;3 个叔碳原子信号:55.2(d),47.5(d),47.1(d)ppm 和 5 个季碳原子信号:38.2(s),39.8(s),37.1(s),41.7(s),32.6(s)ppm 存在,进一步证实该化合物为齐墩果烯型化合物。由 IR 谱显示,分子无羟基吸收,有一个羰基信号(1710cm^{-1})吸收;而 ^1H NMR 在低场区只有一个双键 H(5.149ppm,brs)质子和一个联氧质子(4.474ppm,t, $J=7.4\text{Hz}$),从而推断该化合物为齐墩果烯型三萜酯化合物;这一推断也进一步为 ^{13}C NMR 谱所证实:173.4(s),80.5(d)ppm。MS 谱表明,该化合物的分子离子峰为 m/e 665 ($M+1$),碎片离子峰 m/e 409,及 m/e 257, m/e 239,由分子离子失去 1 个棕榈酸而来(见图 2),从而推断化合物分子中有 1 个十六碳酸酯基存在,同时基峰离子 m/e 218,为齐墩果烯型三萜

收稿日期:1997 年 6 月 6 日

化合物的特征离子峰。从而推断该化合物的结构为: β -amyrin 3-palmitate。在强碱性高温条件进行水解,由质谱进行测定,产物的分子离子峰为 m/e 426,同时出现 β -amyrine 的特征离子峰 m/e 218,从而确证该化合物的结构: β -amyrin 3-palmitate(A),见图 1。

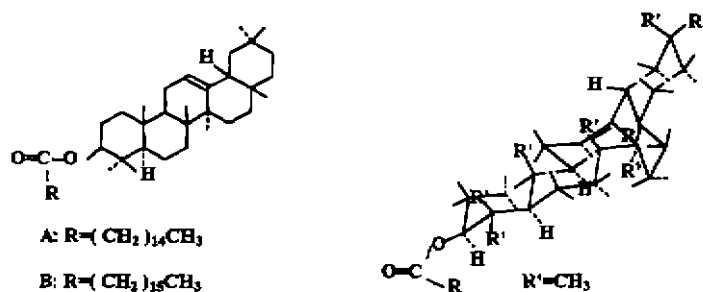


图 1 化合物 A、B 结构

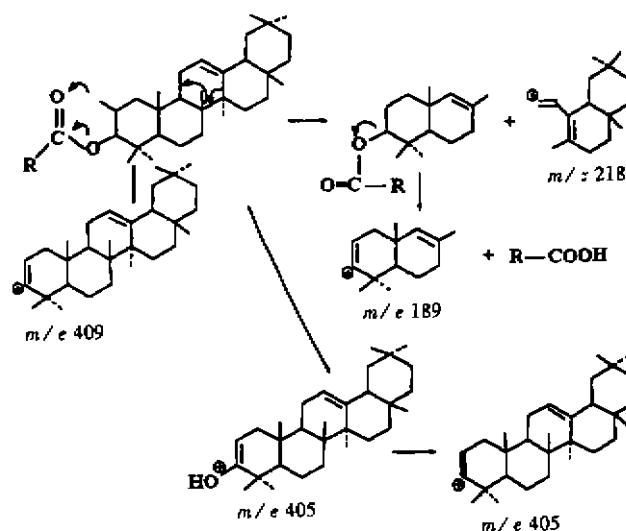


图 2 化合物 A、B 的质谱测定

1.2 化合物 B IR, 1H NMR, ^{13}C NMR 以及 MS 谱的吸收和特征与化合物 A 相比,非常相似,仅化合物 B 的 1H NMR 谱多 2 个氢质子,MS 谱的分子离子峰为 m/e 678,比化合物 A 多 14 个质荷数,从而推断化合物 B 的结构为: β -amyrin 3-margarate(B)。

脂肪酸广泛分布于自然界各种生物之间,主要以游离或结合状态的形式存在。大多数脂肪酸与甘油或多元醇结合形成脂肪酸酯存在于植物之中,参与代谢;少数脂肪酸与甾醇类化合物结合形成甾醇酯。脂肪酸与多萜类化合物,尤其是三萜类化合物,结合形成多萜酯,极为少见。高级脂肪酸与三萜类化合物结合对植物或人具有什么样的意义,有待深入的探讨和研究。

2 实验部分

铜锤玉带草样品于 1995 年 8 月采自玉溪。核磁共振谱用 Bruker AM-400 超导核磁共振仪

测定,溶剂为 CDCl_3 , 化学位移 ppm, TMS 为内标; MS 用 VG AutoSpec 质谱仪测定, 70eV; IR 用 Perkin-Elmer 577 分光光度仪测定, KBr 压片。薄层层析用青岛产硅胶 G 板, 柱层析硅胶用青岛产 200~300 目硅胶, 香格兰试剂作显色剂。

干燥铜锤玉带草全草样品 200g, 切碎, 用 MeOH 浸渍提取, 减压回收甲醇, 用稀 MeOH- H_2O 溶解, CHCl_3 提取, 得 CHCl_3 提取物 5g, 经反复硅胶柱层析, 得 3 个白色粉末状化合物 A、B 和 C。

2.1 化合物 A 白色粉末, 易溶于 CHCl_3 , 可溶于石油醚, 苯; 不溶于丙酮、甲醇; 香格兰试剂显色初为黄色, 渐渐变为紫色, 最后转为蓝色。分子式 $\text{C}_{46}\text{H}_{80}\text{O}_2$, IR (KBr 压片): 2890, 2830, 1710 ($\text{C}=\text{O}$), 1450, 1368, 1360, 1350, 1250, 1235, 1320, 1295, 1275, 1210, 1190, 1165, 1138, 1090, 980, 960, 900, 805, 710cm^{-1} 。EI-MS (70eV, m/e): 665 ($M+1$), 409 ($M-256$), 257, 239, 218 (基峰), 203, 189, 135, 121, 95, 69, 57。 ^1H NMR (CDCl_3 , ppm): 5.159 (1H, t, $J=3.4\text{Hz}$, 12-H), 4.488 (1H, t, $J=8.2, 7.8\text{Hz}$, 3a-H), 2.271 (2H, t, $J=7.4, 8.0\text{Hz}$, C_2 -H), 1.938 (1H, d, $J=3.7\text{Hz}$, 18 β -H), 1.844 (1H, d, $J=2.9\text{Hz}$, 5a-H), 1.230 (36, brs, m, $18\times\text{CH}_2$), 0.807 (6H, s, $2\times\text{CH}_3$), 0.857 (12H, s, $4\times\text{CH}_3$), 0.944 (6H, s, $2\times\text{CH}_3$), 1.109 (3H, s, CH_3)。 ^{13}C NMR 数据见表 1, 分子结构为 β -amyrin 3-palmitate (A), 见图 1。

表 1 化合物 A、B、C 的 ^{13}C NMR 数据

C	A	B	C	A	B
1.	38.4 t	37.8 t	22.	37.2 t	37.2 t
2.	23.7 t	23.6 t	23.	28.4 q	28.1 q
3.	80.6 d	80.6 d	24.	16.8 q	16.8 q
4.	37.8 s	37.8 s	25.	15.6 q	15.6 q
5.	55.4 d	55.3 d	26.	16.9 q	16.9 q
6.	18.3 t	18.3 t	27.	26.0 q	26.0 q
7.	34.8 t	34.8 t	28.	28.1 q	28.4 q
8.	39.9 s	39.9 s	29.	33.3 q	33.3 q
9.	47.6 d	47.6 d	30.	23.7 q	23.7 q
10.	37.2 s	38.3 s	1'.	173.6 s	173.6
11.	23.6 t	23.7 t	2'.	34.9 t	34.8 t
12.	121.7 d	121.7 d	3'.	25.2 t	25.2 t
13.	145.2 s	145.2 s	4'.	29.3 t	29.3 t
14.	41.8 s	41.8 s		t	t
15.	27.0 t	27.0 t		t	t
16.	26.2 t	26.2 t	13'.	29.7 t	29.7 t
17.	32.7 s	32.7 s	14'.	31.9 t	29.5 t
18.	47.4 d	47.3 d	15'.	22.7 t	31.9 t
19.	46.9 t	46.9 t	16'.	14.1 q	22.7 t
20.	31.1 s	31.1 s	17'.		14.1 q
21.	32.5 t	32.5 t			

单位: ppm

化合物 A 的水解反应: 取 A 白色粉末 20mg 溶于 10ml 的 CHCl_3 中, 另取 NaOH 3.0g 溶于 20ml H_2O 中。取 NaOH 溶液 10ml, 加入配制好的 CHCl_3 样品溶液, 于 160°C 反应 12h。反应产物用 CHCl_3 提取, 经 EI-MS (70eV) 测定: m/e 426, 218 (基峰), 与 β -amyrin 一致。

2.2 化合物 B 白色粉末, 分子式 $\text{C}_{47}\text{H}_{82}\text{O}_2$ 。IR (KBr 压片): 2890, 2830, 1710 ($\text{C}=\text{O}$), 1450,

1360, 1275, 1165, 1090, 980, 900, 710 cm^{-1} 。EI-MS(70eV, m/e), 678, 663, 540, 556, 489, 473, 423 (M-255), 409, 405, 389, 286, 270, 257, 239, 218(基峰), 203, 189, 175, 135, 108, 95, 81, 69, 57, 55。 ^1H NMR(CDCl_3 , ppm): 5.159(1H, brt, 12-H), 4.488(1H, brt, $J=8.1\text{Hz}$, 3a-H), 2.267(1H, t, $J=7.2, 7.8\text{Hz}$, $\text{C}_2\text{-H}$), 1.935(1H, d, $J=3.6\text{Hz}$, 18 $\beta\text{-H}$), 1.840(1H, d, $J=2.6\text{Hz}$, 5a-H), 0.803(3H, s, CH_3), 0.853(15H, s, $5\times\text{CH}_3$), 0.941(6H, s, $2\times\text{CH}_3$), 1.106(3H, s, CH_3)。 ^{13}C NMR 数据见表 1, 结构为 β -amyrin 3-margarate(B), 见图 1。

致谢 承蒙本室分析测试中心各位同仁测试 NMR, MS, IR 各种光谱, 深表感谢。

参 考 文 献

- 1 江苏新医学院. 中药大辞典, 1995, 2165
- 2 刘卫国, 王明时等. 南京药学院学报, 1986, 16(4): 69
- 3 胡旺云, 罗士德, 蔡建勋等. 中草药, 1994, 25(2): 59
- 4 B. D. Paul, G. S. Rao and G. J. Kapadia, *J. Pharm. Sci.* 1974, 63: 958
- 5 G. Slatzke, F. Lampert and R. Tschesche etc. *Tetrahedron*, 1962, 18: 1417
- 6 Kazuhiro Ohtani, Rypji Kasai, Cheng Ren yang, etc. *Phytochemistry*, 1994, 36(1): 139

TWO NEW TRITERPENE ESTER FROM *PRATIA BEGONIFOLIA*

Liu Xikui, Chiu Minghua, Li Zhongrong

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming 650204)

Abstract The fatty acids are survived extensively by the state of the free fatty acids or the lipids on all kinds of organisms at nature. It is few visably that carotene esters are synthesized between the carotenols, particularly the triterpenoids, and the fatty acid. Two triterpene esters: β -amyrin 3-palmitate and β -amyrin 3-margarate were obentained from the folk medicine *Pratia begoniaefolia*. The chemical structure of them were elucidationed by spectrum and chemical evidence. This paper describes the structural characterization of them.

Key words *Pratia begoniaefolia*, Triterpene ester, β -amyrin 3-palmitate, β -amyrin 3-margarate

欢迎订阅 1999 年《中国药科大学学报》

《中国药科大学学报》创刊于 1956 年, 是由中国药科大学主办, 经国家科委批准出版的药学学术期刊。多年来得到全国药学工作者的支持和厚爱, 被列为药学类核心期刊, 在多次评比中获奖。国内外多家检索系统和数据库将本刊列为源刊。本刊立足本校面向全国刊载药物化学、生药学、中药学、药剂学、药物分析、生物制药、药理学等及其相关学科的研究原著, 辟有研究论文、研究简报、技术交流、快讯等栏目。本刊为双月刊, 大 16 开, 每期定价 6.00 元。邮发代号 28—115。欢迎到当地邮局订阅。