

中药路路通化学成分研究 (II)

赖作企 董 勇

(中山大学测试中心, 广州 510275)

摘 要 报道从生药路路通分离得到 4 个五环三萜类化合物. 通过 ^{13}C NMR, DEPT, ^1H NMR, IR 和 MS 鉴定了它们的结构, 为 β -羟基羽扇-20(29)-烯-3-酮-28-羧酸 (1), 羽扇-20(29)-烯-3-酮-28-羧酸 (2), 乌斯-12(13)-烯-3-酮-28-羧酸 (3), β -羟基齐墩果-12(13)-烯-28-羧酸 (4). (1) 和 (3) 首次从路路通中得到.

关键词 路路通, 五环三萜, β -羟基羽扇-20(29)-烯-3-酮-28-羧酸, 乌斯-12(13)-烯-3-酮-28-羧酸

分类号 O 629. 61

上文^[1]报道了从路路通中分离得到 2 个齐墩果烷型五环三萜化合物, 本文报道另外 4 个化合物: β -羟基-羽扇-20(29)-烯-3-酮-28-羧酸 (1), 羽扇-20(29)-烯-3-酮-28-羧酸 (2), 乌斯-12(13)-烯-3-酮-28-羧酸 (3), β -羟基齐墩果-12(13)-烯-28-羧酸 (4). 它们属于 3 种不同类型的五环三萜, 即齐墩果烷、乌斯烷和羽扇烷的衍生物; 一种植物存在如此之多种五环三萜, 比较少见. 从生源上阐明它们的生成途径有待探讨.

1 结构鉴定

1.1 化合物 1 的结构鉴定

化合物 1 为无色块状晶体, θ_{mp} 276~279°C (丙酮), 分子量 470 (EIMS), 从碳谱, DEPT 显示 6 个甲基峰, 10 个亚甲基 (CH_2) 峰, 6 个次甲基 (CH) 峰, 8 个季碳, 包括 1 个 $\text{C}=\text{O}$ (δ_{c} 216.42), 1 个 $-\text{COOH}$ (δ_{c} 179.16), 1 个 $\text{C}-\text{OH}$ (δ_{c} 69.13), 碳总数为 30, 氢总数为 46, 氧总数为 4, 故分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_4$, 与质谱测得的分子量符合. 从 ^1H NMR, ^{13}C NMR 和 IR 说明为羽扇烷型三萜 (lupane type triterpenes), 如分子中只有 6 个与季碳相连的甲基, W_{H} 分别为 0.94 (s, 3H), 1.15 (s, 3H), 1.34 (s, 3H), 1.41 (s, 6H), 1.69 (s, 3H); W_{C} 分别为 14.76, 24.81, 16.94, 16.74, 23.49, 19.29, 含有 1 个异丙烯基 ($\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}_2$) (W_{H} 分别为 4.62, 4.74, 1.69, δ_{c} 分别为 109.26, 150.62, 19.29 都说明为羽扇型三萜. 又从羰基的化学位移 (W 216.42) 说明羰基在 3 位, COOH 的化学位移

(δ_c 179.16, 说明羧基在 17 位, 从与 OH 相连的碳的化学位移 (W_c 69.13) 说明 OH 在 6 位, 是 6-羟基-羽扇-20(29)烯-3-酮-28-羧酸^[2]。

表 1 化合物 1 的红外光谱

$\nu_{\max}^{\text{KBr}} / \text{cm}^{-1}$	归 属	$\nu_{\max}^{\text{KBr}} / \text{cm}^{-1}$	归 属
3510	O H	1693	COOH 的 C= O
2665 (肩峰)	COO H	1194	羧基的 C- O
3078	C= C- H	1037	醇的 C- O
1637	C= C	1377	C H ₃

表 2 化合物 1 的 ^{13}C NMR, DEPT, ^1H NMR

碳编号	W_c / ppm	DEPT	W_H / ppm	碳编号	W_c / ppm	DEPT	W_H / ppm
1	42.03	CH	1.85	16	32.08	CH	
2	34.27	CH		17	56.16	季 C	--
3	216.42	季 C	--	18	49.33	CH	
4	39.87	季 C	--	19	46.84	CH	
5	56.63	CH		20	150.62	季 C	--
6	69.13	CH	4.45	21	30.6	CH	
7	42.03	CH		22	36.71	CH	
8	37.26	季 C	--	23	24.81	CH ₃	1.15 (s, 3H)
9	49.33	CH		24	23.49	CH ₃	1.41 (s, 3H)
10	36.99	季 C	--	25	16.74	CH ₃	1.41 (s, 3H)
11	21.13	CH		26	16.94	CH ₃	1.34 (s, 3H)
12	25.55	CH		27	14.76	CH ₃	0.94 (s, 3H)
13	37.26	CH		28	179.16	季 C	--
14	42.63	季 C	--	29	109.26	CH	4.62 (s, br, 1H) 4.74 (s, br, 1H)
15	29.77	CH		30	19.29	CH ₃	1.69 (s, 3H)

从 IR 谱没有出现 1739 cm^{-1} 及 6 位碳上氢的化学位移 W_H 4.45, 以及碳谱 5, 6 和 7 位碳的化学位移值说明化合物 1 的 6 位碳上 OH 处于 β 位^[3], 如图 1 所示. 1 命名为 β -羟基羽扇-20(29)烯-3-酮-28-羧酸, 是首次从路路通中分离得到. 1 的质谱及其主要碎裂途径 (图 1): EIMS m/z (碎片相对强度) 470 (M^+) (23), 453 (40), 438 (15), 425 (18), 382 (10), 368 (9), 323 (3), 259 (8), 248 (51), 235 (15), 219 (22), 205 (33), 203 (65), 189 (58), 175 (56), 161 (31), 145 (35), 133 (67), 119 (67), 81 (51), 55 (70), 43 (100).

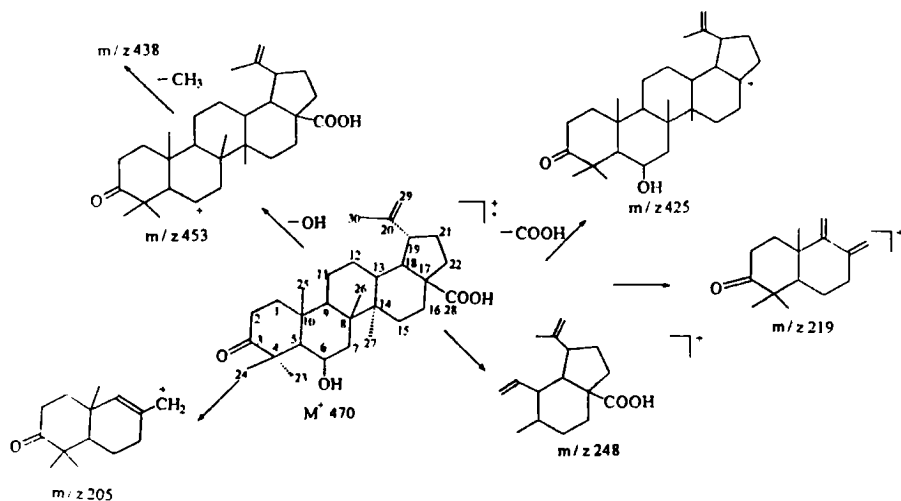


图 1 化合物 1 的主要碎裂途径

1.2 化合物 2 的结构鉴定

化合物 2 为白色粉末状结晶, θ_{mp} 243~ 245 $^{\circ}\text{C}$ (乙酸乙酯/石油醚), 分子量 (EIMS, M^+) 454. 根据 IR, $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$, DEPT 和 MS, 鉴定化合物 2 为羽扇 - 20 (29) - 烯 - 3- 酮 - 28- 羧酸^[4]. 有关数据见实验部分.

1.3 化合物 3 的结构鉴定

化合物 3 为白色颗粒状结晶, θ_{mp} 288~ 289 $^{\circ}\text{C}$ (乙酸乙酯/丙酮), 分子量 (EIMS, M^+) 454. 根据 IR, $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ 和 DEPT 鉴定 3 为乌斯 - 12 (13) 烯 - 3- 酮 - 28- 羧酸^[5]. 有关数据见实验部分, 是首次从这一植物中分离得到.

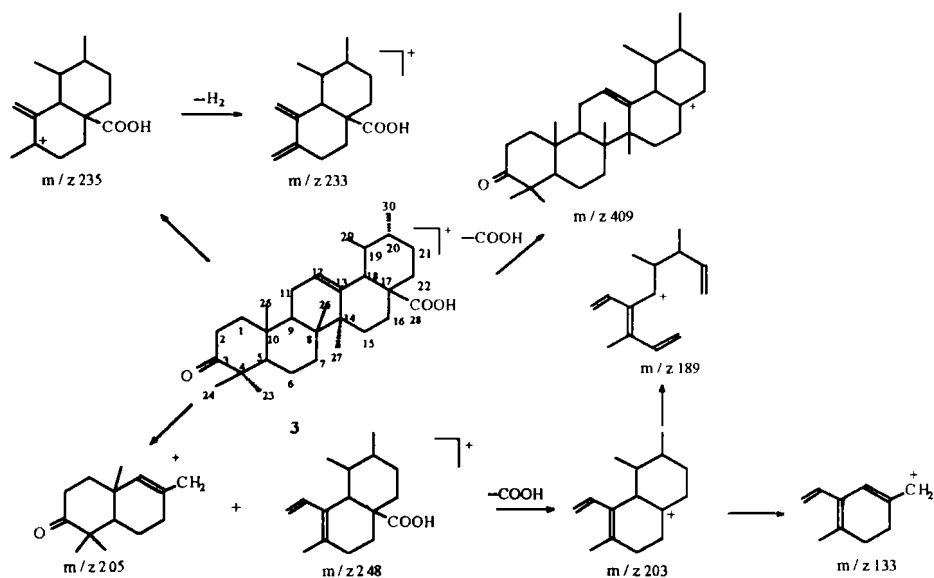


图 2 化合物 3 的主要碎裂途径

化合物 3 的质谱及主要碎裂途径: EIMS m/z (碎片相对强度) 454 (M^+) (3), 409 (5), 340 (1), 248 (80), 233 (59), 219 (21), 203 (64), 189 (16), 173 (10), 147 (10), 133 (78), 119 (30), 105 (32), 69 (49), 55 (100).

1.4 化合物 4 的结构鉴定

化合物 4 为白色粉末状结晶, θ_{mp} 308~310°C (氯仿 丙酮), 分子量 (EIMS, M^+) 456. 根据 IR, 1H NMR, ^{13}C NMR, DEPT 和 MS 鉴定为 β -羟基齐墩果-12(13)烯-28-羧酸 (即齐墩果酸)^[6,7]. 有关数据见实验部分. 有护肝降酶 抗炎等多种疗效.

2 实验部分

2.1 仪器和实验材料

所用实验仪器、材料 方法见文 [1].

2.2 提取分离

2.2.1 化合物 2 的分离 用石油醚 (60~90°C) 乙酸乙酯 (90/10) 洗脱出样品得 3.8 g, 再用减压硅胶柱层析分离得白色粉末, 再用乙酸乙酯 石油醚多次重结晶得到白色结晶纯品 0.963 g. IR ν_{max}^{KBr}/cm^{-1} 3410 (OH), 3080~2650 (COOH), 3071 (C=CH), 1693 (C=O), 1637 (C=C), 1377 (CH₃), 885, 1H NMR CDCl₃/TMS δ /ppm 4.70 (s, 1H), 4.55 (s, 1H), 1.61 (s, 3H), 1.33 (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 1.01 (s, 3H), 0.99 (s, 3H), 0.95 (s, 3H). ^{13}C NMR CDCl₃/TMS δ /ppm 218.0 (>C=O), 182.7 (COOH), 150.2 (C=), 109.7 (CH₂), 56.4 (季 C), 54.9 (CH), 49.8 (CH), 49.2 (CH), 47.3 (季 C), 46.8 (CH), 42.5 (季 C) 40.7 (季 C) 39.6 (CH₂), 38.5 (CH), 37.7 (季 C), 36.9 (CH₂), 34.0 (CH₂), 33.6 (2CH₂), 32.1 (CH₂), 30.6 (CH₂), 26.6 (CH₂), 25.5 (CH₂), 21.4 (CH₂), 20.9 (CH₂), 19.6 (CH₂), 19.3 (CH₂), 15.8 (2CH₂), 14.5 (CH₂). EIMS m/z (相对强度): 454 (M^+) (57), 439 (14), 421 (2), 408 (25), 393 (10), 365 (6), 354 (6), 339 (2), 327 (5), 302 (3), 248 (68), 235 (40), 219 (32), 205 (60), 203 (40), 189 (75), 175 (38), 161 (24), 147 (37), 133 (42), 119 (50), 107 (60), 55 (100).

2.2.2 化合物 3 的分离 用石油醚 (60~90°C) 乙酸乙酯 (80/20) 洗脱出样品, 浓缩, 放置得晶体, 再用乙酸乙酯和丙酮混合溶剂重结晶多次得 0.327 g 白色颗粒状结晶. IR ν_{max}^{KBr}/cm^{-1} : 2632 (肩峰), 1733 (C=O), 1700 (-COOH 的 C=O), 1647 (C=C), 1454, 1384, 1371, 1321, 1278, 1236, 1145, 969. 1H NMR CD₃Cl/TMS δ /ppm 5.26 (t, 1H), 1.09 (s, 6H), 1.06 (s, 3H), 1.02 (s, 3H), 0.96 (s, 3H), 0.90 (s, 3H), 0.83 (s, 3H). ^{13}C NMR CDCl₃/TMS δ /ppm 217.5 (C=O), 183.9 (COOH), 138.0 (季 C), 125.5 (CH), 55.2 (CH), 52.6 (CH), 48.0 (季 C), 47.3 (季 C), 46.6 (CH), 42.0 (季 C), 39.5 (季 C), 39.2 (CH₂), 39.0 (CH), 38.8 (CH), 36.7 (CH₂ 季 C) 34.0 (CH₂), 32.4 (CH₂), 30.6 (CH₂), 27.9 (CH₂), 26.5 (CH₂), 24.0 (CH₂), 23.5 (CH₂), 23.4 (CH₂), 21.4 (CH₂), 21.2 (CH₂), 19.5 (CH₂), 16.9 (2CH₂).

2.2.3 化合物 4 的分离 用石油醚 (60~90°C) 乙酸乙酯 (70/30) 洗脱出样品 0.999 g,

再进行减压硅胶柱层析得白色粉末状固体, 用氯仿和丙酮混合溶剂重结晶得纯品 0.087 g. IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}} / \text{cm}^{-1}$: 3423 (OH), 2650 (肩峰 COOH), 1693 (COOH 的 C=O) 1643 (C=C), 1461, 1384, 1368, 1316, 1271, 1255, 1180, 1032, 997. $^1\text{H NMR CDCl}_3 / \text{TMS}^{\text{W}} / \text{ppm}$: 5.27 (t, 1H), 3.17 (dd, 1H), 1.10 (s, 3H), 0.95 (s, 3H), 0.92 (s, 3H), 0.87 (s, 3H), 0.86 (s, 3H), 0.75 (s, 3H), 0.73 (s, 3H), $^{13}\text{C NMR CDCl}_3 / \text{TMS}^{\text{W}} / \text{ppm}$: 181.1 (CCOH), 144.2 (季=C), 122.2 (CH=), 78.9 (CH-O), 55.3 (CH), 47.7 (CH), 46.4 (季C), 46.2 (CH₂), 41.8 (季C), 41.3 (CH), 39.3 (季C), 38.8 (季C), 38.5 (CH₂), 37.1 (季C), 34.0 (2CH₂), 32.8 (CH₂), 32.6 (CH₂), 30.7 (季C), 28.1 (CH₂), 27.8 (CH₂), 27.2 (CH₂), 25.9 (CH₂), 23.7 (CH₂) 23.4 (CH), 23.2 (CH₂), 18.4 (CH₂), 17.0 (CH₂), 15.5 (CH₂), 15.3 (CH₂).

2.2.4 化合物 1 的分离 用石油醚 (60~90°C) 乙酸乙酯 (60/40) 洗脱出样品, 用乙酸乙酯和丙酮重结晶多次, 得无色颗粒状结晶 0.302g (纯品).

参 考 文 献

- 1 赖作企, 董勇. 中药路路通化学成分研究 (I). 中山大学学报 (自然科学版), 1996, 35 (4): 64~69
- 2 Wenkert E, Baddeley G V, Burfitt I R, et al. Org Magnetic Resonance, 1978, 11, 337
- 3 Masanori Kuroyanagi, Michiko Shiotsu, Tsuyoshi Ebihara, et al. Chemical studies on viburnum awabuchi K Koch. Chem Pharm Bull. 1986, 34 (10): 4012~4017
- 4 孙玉茹, 孙友富, 中药路路通化学成分研究. 中草药, 1989, 19 (8): 6~7
- 5 Seo S, Tomita Y, Tori K. Carbon-13 NMR spectra of urs-12-enes and application to structural assignments of components of isodon japonicus Hara tissue cultures. Tett, Lett 1975, 10: 7
- 6 于德泉. 分析化学手册 (5). 北京: 化学工业出版社, 1989
- 7 国家医药管理局中草药情报中心站编. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1986. 786

Studies on the Chemical Constituents of the Lu Lu Tong (2)

Lai Zuoqi* Dong Yong

Abstract Seven pentacyclic triterpenoid compounds were isolated from the crude drug Lu Lu Tong, the fruits of *Liquidambar formosana*, 4 of them were reported. They are β -hydroxylup-20(29)-en-3-on-28-oic acid (1), lup-20(29)-en-3-on-28-oic acid (2), urs-12(13)-en-3-on-28-oic acid (3) and β -hydroxyolean-12(13)-en-28-oic acid (4). Their structures were identified based on the data of $^{13}\text{C NMR}$, DEPT, $^1\text{H NMR}$, MS and IR.

Keywords Lu Lu Tong, pentacyclic triterpenes, β -hydroxylup-20(29)-en-3-on-28-oic acid, urs-12(13)-en-3-on-28-oic acid

* Instrumentation Analysis and Research Center, Zhongshan University, Guangzhou 510275