

# 巧茶中木栓烷型三萜的分离和结构鉴定<sup>\*</sup>

张<sup>1</sup> 陈耀祖<sup>1</sup> 刘家良<sup>2</sup> 黄慧民<sup>2</sup> 海 景<sup>2</sup>

(1 兰州大学应用有机化学国家重点实验室, 兰州, 730000; 2 广东工业大学化工系)

## ISOLATION AND STRUCTURAL IDENTIFICATION OF THE TRITERPENES OF *Catha exulis*

Zhang Kun<sup>1</sup> Chen Yaozu<sup>1</sup> Liu Jialiang Huang Huimin Hai Jing

(1 The State Key Lab. of Applied Organic Chemistry, Lanzhou Univ., Lanzhou, 730000;

2 Chemical Engineering Dept. of, Guangdong Univ. of Technology)

**关键词** 卫矛科; 巧茶; 三萜; 木栓烷; 结构鉴定; 超临界萃取

**Key words** Clatraceae; *Catha exulis* Forsk; triterpene; friedelane; structure deduction; supercritical fluid

中图分类号 S 571. 101

巧茶(*Catha edulis* Forsk)是卫矛科(Clatraceae)植物, 原产也门, 生长于热带和亚热带地区, 分布于东南亚地区; 我国云南和海南地区均有栽培. 巧茶具有清热解毒, 止渴和兴奋等多种药理功能(云南省药材公司, 1993). 多种具有抗肿瘤活性的三萜成分已从该属植物中分离得到(Antonio et al, 1975). 我们对海南产巧茶地上部分的化学成分进行了初步研究, 从中分离得到 4 个木栓烷型三萜化合物. 木栓烷型三萜是卫矛科植物化学成分的一个重要组成部分, 其对风湿、白血病和皮肤病都有疗效(Nozaki et al, 1982), 是一类较有研究和开发价值的活性成分.

### 1 材料与方法

将采自海南尖峰岭树木园的巧茶地上部分 5 kg 经风干粉碎后, 用 CO<sub>2</sub> 超临界流体在 500 kPa, 45° C 的条件下萃取 2 h, 得淡黄色萃取物 4.5 g. 用少量丙酮溶解萃取产物, 并用少量硅胶吸收, 除去溶剂后, 将吸附有提取物的硅胶分别用 CO<sub>2</sub> 超临界流体在 1. 00、1. 50、2. 00、2. 50、3. 00、3. 50、4. 00、4. 50×10<sup>4</sup> kPa, 45° C 的温度下洗脱, 共收集得 8 个部分. 合并 2~3、4~5、6. 2~3 在硅胶柱上进行层析, 用石油醚: 丙酮=9: 1、8: 2(V/V)……梯度洗脱, 9: 1 部分经石油醚: 丙酮=9: 1 重结晶后, 得一针状结晶(化合物 1). 将 4~5 在硅胶柱上进行层析, 用石油醚: 丙酮=9: 1、8: 2……洗脱, 并将 8: 2 部分反复用环己烷重结晶后得化合物 2 和 3、6 得化合物 4.

### 2 结果与分析

化合物 1 C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O, 无色针状晶体, m p 260~262°C, IR  $\bar{\nu}$ /cm<sup>-1</sup>(KBr) 2 931、2 868、1 710、1 454、1 384、1 220、1 108. MS(EI): 426 [M]<sup>+</sup>、411、341、302、273、205、125、109. 在化合物的 IR 光谱中, 1 707 cm<sup>-1</sup>吸收峰和<sup>13</sup>C NMR 谱中的 213. 1 的信号显示有羰基的存在. 在<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR 和 DEPT 谱中, 存在有  $\delta$  0. 87d(J=6. 74) 和  $\delta$  72. 0、88. 0、96. 1、103. 1、105. 1、112(各 3H, s), 以及  $\delta$  6. 8、14. 6、17. 2、18. 6、20. 2、28. 8、31. 8 和 35. 1(8×CH<sub>3</sub>) 的吸收峰显示了化合物 1 分子中存在有 8 个甲基. 其中 7 个甲基与季碳相连, 1 个甲基与 CH 相连. 此外, 化合物 1 的<sup>13</sup>C NMR 和 DEPT 谱显示了分子中还有 6 个季碳(42. 1、37. 5、38. 3、39. 7、30. 6、28. 2), 4 个 CH(41. 6、53. 1、58. 2、59. 5) 和 11 个 CH<sub>2</sub> 的存在( $\delta$  17. 9、22. 3、28. 0、30. 0、30. 5、32. 1、35. 6、36. 0、39. 2、41. 3、41. 5), 由此可以推断化合物 1 是具有木栓烷骨架的三萜化合物.

1998-02-03 收稿 张, 男, 35 岁, 副教授, 博士, 现在广东工业大学化工系

<sup>\*</sup> 广东省自然科学基金(930473)资助项目

通过光谱数据的比较 (Nozak et al, 1986), 可知化合物 1 中的羰基应在 3 位, 其他的光谱数据和木栓酮的光谱数据基本相同 (刘锡葵等, 1993). 因此, 化合物 1 鉴定为木栓酮. 其结构式见图 1.

化合物 2  $C_{30}H_{50}O_2$ , 无色针状晶体, m. p.  $271 \sim 273^\circ C$ . IR  $\bar{\nu}/cm^{-1}$  (KBr) 3 528, 2 931, 2 868, 1 707, 1 454, 1 384, 1 215, 1 053. MS (EI):  $442 [M]^+$ , 411, 357, 302, 287, 273, 231, 177, 135, 123, 109, 95, 81, 55. 化合物 2 的波谱数据和化合物 1 基本相同. 只是其 IR 谱中有  $3 528 cm^{-1}$  的吸收峰, 说明分子中有羟基的存在. 将其波谱数据和 30-羟基木栓酮比较, 其数据基本相同 (Nozak et al, 1986). 因此鉴定化合物 2 为 30-羟基木栓酮. 其结构式见图 1.

化合物 3  $C_{30}H_{50}O_2$ , 无色针状晶体, m. p.  $268 \sim 269^\circ C$ . IR  $\bar{\nu}/cm^{-1}$  (KBr) 3 535, 2 938, 2 868, 1 714, 1 454, 1 384, 1 243, 1 194, 1 053. MS (EI):  $442 [M]^+$ , 411, 357, 302, 273, 255, 187, 137, 95, 55. 将化合物 3 的波谱数据和 29-羟基木栓酮比较 (Nozak et al, 1986), 其数据基本相同. 因此鉴定化合物 3 为 29-羟基木栓酮. 其结构式见图 1.

化合物 4  $C_{30}H_{50}O_2$ , 无色针状晶体,

m. p.  $282 \sim 283^\circ C$ . IR  $\bar{\nu}/cm^{-1}$  (KBr) 3 543,

2 931, 2 868, 1 707, 1 461, 1 384, 1 124, 1

082. MS (EI):  $442 [M]^+$ , 411, 273, 257, 203,

191, 137, 121, 109, 95, 84, 69, 55. 化合物 4

的波谱数据和化合物 2 基本相同. 只是在

$^1H$  NMR 谱中 3.34 和 3.42 信号消失; 在

3.63 位置出现了一个单峰. 而与羟基相连

的 C 信号也移向高场, 出现在 6.03 位置.

这是与 C-17 相连的甲基被氧化的特征

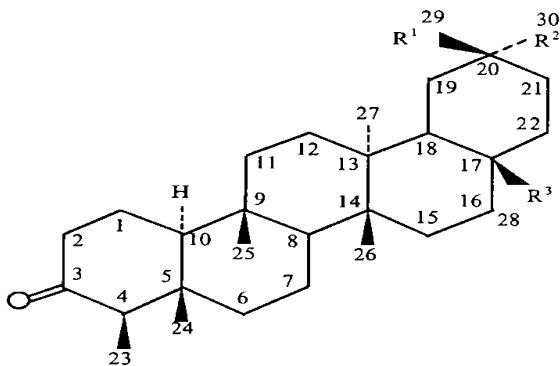
(Nozak et al, 1986). 将化合物 4 的波谱数

据与 28-羟基木栓酮相比较, 其波谱数据

基本相同 (Nozak et al, 1986). 因此鉴定化

合物 4 为 28-羟基-木栓酮. 其结构式见图

1.



化合物 1  $R^1=R^2=R^3=Me$ , 化合物 2  $R^2=CH_2OH$ ,  $R^1=R^3=Me$

化合物 3  $R^1=CH_2OH$ ,  $R^2=R^3=Me$ , 化合物 4  $R^3=CH_2OH$ ,  $R^1=R^2=Me$

图 1 化合物 1 至化合物 4 的结构式

## 参 考 文 献

云南省药材公司. 1993. 云南中药资源名录. 北京: 科学出版社, 296

刘锡葵, 吴大刚. 1993. 独籽藤中木栓烷三萜化学成分. 中草药, 24(8): 395~397

Antonio G G, Cosme G F, Raimundo Freire, et al. 1975. Iguesterin, a new quinonoid triterpene from catha cassinoides. Photochemistry, 14: 1067~1070

Nozak H, Suzuki H, Hirayama T, et al. 1986. Antitumour Triterpenes of maytenus diversifolia. Phytochemistry, 25: 479~485

Nozaki H, Suzuki H, Lee K H, et al. 1982. Structure and stereochemistry of maytenfolic acid and maytenfolic, two new antileukemic triterpenes from maytenus diversifolia. J chem Soc Commun, 1048~1051