

窄叶鲜卑花的化学成分研究

刘建祥* 吴淑君 魏孝义 杨仁洲

(中国科学院华南植物研究所, 广州 510650)

摘要 从窄叶鲜卑花 (*Sibiraea angustata* (Rehd.) Hand.-Mazz.) 枝叶中分离得到 7 个结晶, 经解析各种光谱数据, 分别鉴定为: 白桦脂醇 (betulinol) (I)、灵芝酸 Z (ganoderic acid Z) (II)、熊果酸 (ursolic acid) (III)、正三十烷醇 (n-triacontanol) (IV)、正二十四烷酸 (n-tetracosanoic acid) (V)、二十九烷醇-10 (10-nonacosanol) (VI)、二十二烷醇-10 (10-docosanol) (VII)。除熊果酸 (III) 外, 其它 6 个化合物均系首次从该植物中获得。

关键词 窄叶鲜卑花; 鲜卑花属; 三萜

中图分类号 Q946

STUDIES ON THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF *SIBIRAEA ANGUSTATA*

Liu Jianxiang Wu Shujun Wei Xiaoyi Yang Renzhou

(South China Institute of Botany, Academia Sinica, Guangzhou 510650)

Abstract Seven compounds have been isolated from the stems and leaves of *Sibiraea angustata* (Rehd.) Hand.-Mazz.. On the basis of spectral analyses (UV, IR, EI-MS, ¹HNMR, ¹³CNMR), the structures of these compounds were identified as betulinol (I), ganoderic acid Z (II), ursolic acid (III), 1-triacontanol (IV), tetracosanoic acid (V), 10-nonacosanol (VI) and 10-docosanol (VII), respectively. The compounds I, II, IV, V, VI, VII were isolated from the plant for the first time.

Key words *Sibiraea angustata*; *Sibiraea*; Triterpenes

窄叶鲜卑花 (*Sibiraea angustata* (Rehd.) Hand.-Mazz.) 系蔷薇科鲜卑花属植物, 分布于青、甘、川、藏、滇等省区, 是藏药和民间草药, 其枝叶可用于治疗消化不良, 胃痛等疾病, 又称为柳茶, 常服可以健身, 牲畜食之会“掉膘”。

张承忠等^[1,2]从其枝叶中分离了羽扇豆酸、羽扇豆醇、2- α -羟基熊果酸、齐墩果酸、熊果酸、Lanosta-7,24-dien-3 β -hydroxy-26-oic acid、阿魏酸和鲜卑花酯等化合物。汪晓立等^[3]研究了窄叶鲜卑花对脂类代谢的影响, 结果表明能显著降低大鼠血清甘油三酯 (TG), 对降低胆固醇 (TC) 的作用较弱, 但能降低 β -蛋白 (β -LP) 和升高高密度胆固醇 (HDL-C), 降脂特点与安妥明相似。长期使用窄叶鲜卑花, 脂肪细胞出现粘液变性、缩小。窄叶鲜卑花还可加速血浆乳糜

* 现工作单位: 广东省广州市第二中学

微粒及极低密度脂蛋白中 TG 的分解, 降低血液中 TG 的浓度, 防止脂肪在肝内堆积。

为了进一步寻找窄叶鲜卑花中的有效成分, 我们对其化学成分进行了研究, 分离得到 7 个结晶。经波谱分析, 其结构分别鉴定为: 白桦脂醇 (betulinol) (I)、灵芝酸 Z (ganoderic acid Z) (II)、熊果酸 (ursolic acid) (III)、正三十烷醇 (n-triacontanol) (IV)、正二十四烷酸 (n-tetracosanoic acid) (V)、二十九烷醇-10 (10-nonacosanol) (VI) 和二十二烷醇-10 (10-docosanol) (VII)。

晶 I, 无色结晶, mp 234–236 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性, 其 IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 谱显示其为三萜类化合物。¹³C-NMR 谱中烯碳信号 δ 151.3(s)、110.5(t), ¹H-NMR 谱两个烯质子信号 δ 4.69(1H, d, J=2Hz), 4.58 (1H, d, J=2Hz), 表明为羽扇豆烷型三萜化合物。根据其 ¹H-NMR、¹³C-NMR 及 EI-MS 推定其分子式 C₃₀H₅₀O₂ (M=442)。其光谱数据与文献[4, 5] 的白桦脂醇一致。

晶 II, 无色结晶, mp 165–167 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性, 其 IR 谱 ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 1689, ¹³C-NMR δ 134.4(s)、134.5(s)、145.7(d)、126.5(s)、172.3(s), ¹H-NMR 谱中烯键质子 δ 6.89(1H, dd, J₁=13.6、6.4 Hz), UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$: 215 nm (log ϵ =4.08), 证明具有 α 、 β - 不饱和酸的存在。根据其 ¹H-NMR、¹³C-NMR、EI-MS, 推定其为羊毛甾烷型化合物, 其分子式为 C₃₀H₄₈O₃ (M=456)。晶 II 的光谱数据与文献[6] 的灵芝酸 Z (ganoderic acid Z) 一致。

晶 III, 无色结晶, mp > 300 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性, 其 IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 谱显示为三萜类化合物。¹³C-NMR 谱 δ 137.9(s)、 δ 125.9(d), ¹H-NMR 谱 δ 5.23(1H, m), 表明为乌苏烷型三萜化合物, 结合 EI-MS 数据分析, 其分子式为 C₃₀H₄₈O₃ (M=456), 光谱数据与熊果酸 (ursolic acid) 一致^[7]。

晶 IV, 无色结晶, mp 88.5 °C (文献 88–90 °C), 其 IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 谱提示其为饱和脂肪醇类化合物。结合 EI-MS, 分子式 C₃₀H₆₂O (M=438), 为正三十烷醇 (n-triacontanol), 亦称蜂花醇 (melissyl alcohol)。

晶 V, 无色结晶, mp 80.5–82.5 °C (文献 81–83 °C)。IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 谱提示其为直链饱和脂肪酸类化合物, 结合 EI-MS 分析, 分子式为 C₂₄H₄₈O₂ (M=368), 为正二十四烷酸 (n-tetracosanoic acid)。

晶 VI, 无色结晶, mp 82.5 °C (文献 82–84 °C), IR、¹H-NMR 示其为饱和脂肪二级醇, 结合 EI-MS 和元素分析, 鉴定其结构为二十九烷醇-10 (10-nonacosanol), 分子式 C₂₉H₆₀O。

晶 VII, 无色结晶, mp 72.5 °C (文献 72–74 °C)。IR、¹H-NMR 示其为饱和脂肪二级醇, 结合 EI-MS 和元素分析, 分子式 C₂₂H₄₆O, 为二十二烷醇-10 (10-docosanol)。

1 实验部分

熔点用 MP-S2 显微熔点仪 (未校正) 测定; 紫外用 Beckman DU-7 紫外可见光光谱仪测定; 元素分析用 Perking-Elmer 元素分析仪测定; 红外用 Analect RFX-65 型 FTIR 红外光谱仪测定; 质谱用 Shimazu QP-5000 GC/MS 仪, 采用直接进样测定; ¹H-NMR 谱和 ¹³C-NMR 谱用 Bruker DRX-400 型 400MHz 超导核磁共振仪测定, 溶剂为 CDCl₃, 内标为 TMS。

窄叶鲜卑花枝叶采自甘肃省。3 100 g 样品粉碎后用乙醇浸提 5 次, 乙醇液减压浓缩后分别

用石油醚、氯仿萃取, 回收溶剂后得到相应的石油醚浸膏、氯仿浸膏。石油醚浸膏用硅胶柱层析, 石油醚-丙酮梯度洗脱, 再经重结晶得到结晶 I、IV、VI。氯仿浸膏经硅胶柱层析, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 再经重结晶, 得到结晶 II、III、V、VII。

表 1 化合物 I、II 和 III 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据
Table 1 $^{13}\text{C-NMR}$ chemical shifts of compound I, II and III

Carbon	I	II	III	Carbon	I	II	III	Carbon	I	II	III
1	39.5(t)	35.6(t)	33.0(t)	11	21.6(t)	21.0(t)	23.3(t)	21	30.5(t)	19.2(q)	29.7(t)
2	27.9(t)	27.9(t)	27.2(t)	12	26.0(t)	26.5(t)	125.9(d)	22	34.8(t)	34.8(t)	36.7(t)
3	79.8(d)	79.1(d)	79.1(d)	13	38.1(d)	44.7(s)	137.9(s)	23	16.1(q)	25.9(t)	28.1(q)
4	39.7(s)	38.9(s)	38.6(s)	14	43.5(s)	49.8(s)	42.0(s)	24	28.8(q)	145.7(d)	15.5(q)
5	56.1(d)	50.4(d)	55.2(d)	15	28.2(t)	31.0(t)	28.0(t)	25	16.8(q)	126.5(s)	15.6(q)
6	19.1(t)	18.3(t)	18.3(t)	16	30.0(t)	30.8(t)	24.2(t)	26	16.9(q)	172.3(s)	17.0(q)
7	35.0(t)	28.2(t)	33.5(t)	17	48.6(s)	50.4(d)	47.6(s)	27	15.6(q)	12.1(q)	23.6(q)
8	41.7(s)	134.4(s)	39.1(s)	18	49.6(d)	15.8(q)	52.7(d)	28	61.4(t)	24.3(q)	*
9	50.8(d)	134.5(s)	47.9(d)	19	51.2(d)	18.5(q)	38.8(d)	29	110.5(t)	28.0(q)	17.1(q)
10	38.0(s)	37.1(s)	36.7(s)	20	151.3(s)	36.4(d)	38.8(d)	30	19.9(q)	15.4(q)	21.2(q)

* 未检出 Not detected.

白桦脂醇(I), $\text{IR } \nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3388, 2927, 2868, 1641, 1462, 1379. EI-MS m/e (%): 269 (0.8), 258 (1.0), 234 (2.1), 207 (5.7), 203 (13.6), 189 (8.6), 175 (5.6), 143 (38.7), 135 (12.5), 119 (13.4), 107 (19.2), 95 (25.9), 81 (28.9), 69 (43.3), 55 (67.5), 43 (100). $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, J Hz): 4.69 (1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, $\text{C}_{29}-\text{H}_a$), 4.58 (1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, $\text{C}_{29}-\text{H}_b$), 3.82 (1H, d, $J=12\text{Hz}$, $\text{C}_{28}-\text{H}_a$), 3.34 (1H, d, $J=12\text{Hz}$, $\text{C}_{28}-\text{H}_b$), 3.20 (1H, dd, $J_1=5.6\text{Hz}$, $J_2=12\text{Hz}$, C_3-H); 1.69 (3H, br, s, CH_3), 1.25 (3H, s, CH_3), 1.02 (3H, s, CH_3), 0.98 (3H, s, CH_3), 0.82 (3H, s, CH_3), 0.76 (3H, s, CH_3)(表 1)。

灵芝酸 Z(晶 II), $\text{UV } \lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 215 nm ($\log \epsilon=4.08$). $\text{IR } \nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3414, 2933, 2875, 1689, 1460, 1425, 1377, 1153, 1074, 1027, 847, 733. EI-MS m/e (%): 423 ($\text{M}^+-\text{CH}_3-\text{H}_2\text{O}$, 14.5), 327 (2.1), 301 (3.0), 255 (2.8), 241 (3.2), 227 (5.1), 215 (5.0), 201 (5.0), 187 (14.4), 173 (11.7), 159 (15.7), 145 (16.4), 133 (21.2), 119 (41.0), 105 (37.1), 95 (58.1). $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, J Hz): 6.89 (1H, dd, $J_1=6.4\text{Hz}$, $J_2=13.6\text{Hz}$, $\text{C}_{24}-\text{H}$), 3.24 (1H, dd, $J_1=4.4\text{Hz}$, $J_2=11.6\text{Hz}$, C_3-H), 2.27 (2H, m, $\text{C}_{23}-\text{H}$), 1.84 (3H, s, $\text{C}_{27}-\text{CH}_3$), 1.00 (3H, s, CH_3), 0.98 (3H, s, CH_3), 0.94 (3H, d, $J=6.0\text{Hz}$, CH_3), 0.87 (3H, s, CH_3), 0.81 (3H, s, CH_3), 0.70 (3H, s, CH_3)(表 1)。

熊果酸(晶 III), $\text{IR } \nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3421, 2927, 1691, 1645, 1460, 1383, 1107, 1038. EI-MS m/e (%): 249 (12.5), 248 (62.0), 233 (1.9), 219 (9.7), 207 (20.1), 203 (41.9), 189 (16.5), 175 (10.9), 161 (6.3), 147 (15.3), 133 (72.5), 119 (32.8), 105 (31.0), 93 (30.1), 69 (49.2), 55 (87.5), 43 (100). $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, J Hz): 5.23 (1H, m, $\text{C}_{12}-\text{H}$), 3.19 (1H, dd, $J_1=4.8\text{Hz}$, $J_2=10.8\text{Hz}$, C_3-H), 1.23 (3H, s, CH_3), 1.06 (3H, s, CH_3), 0.97 (3H, s, CH_3), 0.91 (3H, s, CH_3), 0.88 (3H, s, CH_3), 0.84 (3H, d, $J=6.4\text{Hz}$, CH_3), 0.76 (3H, d, $J=6.4\text{Hz}$, CH_3)(表 1)。

正三十烷醇(晶 IV), $\text{IR } \nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3421, 2917, 2848, 1631, 1467, 1064, 725. EI-MS m/e (%): 438 (M^+ , 0), 210 (0.5), 181 (1.0), 153 (1.8), 139 (3.0), 125 (6.6), 111 (14.0), 97 (29.7), 83

(37.7), 69 (47.3), 57 (63.2), 43 (100). $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, J Hz): 0.88 (3H, t, $J=6.4\text{Hz}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.25 [54H, br, s, $-(\text{CH}_2)_{27}$], 1.56 (2H, m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.64 (2H, t, $-\text{CH}_2\text{OH}$, $J=6.4\text{Hz}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm): 63.92, 33.62, 32.72, 30.50, 30.23, 26.53, 23.49 (均为 t), 14.90(q)

正二十四烷酸(晶 V), $\text{IR } \nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3600–3300, 2917, 2848, 1706, 1467, 1434, 1114, 725. EI-MS m/e (%): 241 (0.8), 185 (1.9), 171 (1.0), 129 (9.8), 111 (4.8), 97 (13.1), 83 (19.2), 73 (42.7), 57 (83.9), 43 (100). $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, J Hz): 2.35 (2H, t, $J=6.8\text{Hz}$, $-\text{CH}_2\text{COOH}$), 1.63 (2H, m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), 1.26 (40H, br, s), 0.87 (3H, t, $J=6.4\text{Hz}$, CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (δ ppm): 180.4, 34.8, 32.7, 30.8, 30.5, 30.2, 30.0, 29.9, 25.5, 23.5(均为 t), 14.9(q).

二十九烷醇-10(晶 VI), 元素分析 $\text{C}_{29}\text{H}_{60}\text{O}$, 计算值(%): C82.08, H14.15; 分析值(%): C82.16, H14.30. $\text{IR } \nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3332, 2956, 2850, 1467, 1100–1000, 721. EI-MS m/e (%): 297 [$\text{C}_{19}\text{H}_{39}\text{CH}(\text{OH})^+$] (2.2), 181 (0.8), 157 [$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CH}(\text{OH})^+$] (10.5), 139 [$\text{C}_{10}\text{H}_{19}^+$] (3.0), 125 [$\text{C}_9\text{H}_{17}^+$] (6.8), 111 (14.6), 97 (47.2), 85 (14.5), 83 (84.8), 71 (35.6), 69 (59.5), 57 (96.3), 55 (68.3), 43 (100). $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, J Hz): 3.58 (1H, m, 10-H), 1.64 (1H, br, OH), 1.42 (4H, m), 1.26 (48H, br, s), 0.88 (6H, t, $J=6.8\text{Hz}$, $\text{CH}_3 \times 2$).

二十二烷醇-10(晶 VII), 元素分析 $\text{C}_{22}\text{H}_{46}\text{O}$, 计算值(%): C80.98, H14.11; 分析值(%): C80.11, H14.46. $\text{IR } \nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3413, 2917, 2850, 1469, 1160–1020, 719. EI-MS m/e (%): 199 [$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CH}(\text{OH})^+$] (2.9), 173 (6.7), 157 [$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{CH}(\text{OH})^+$] (33.7), 139 [$\text{C}_{10}\text{H}_{19}^+$] (11.5), 125 [$\text{C}_9\text{H}_{17}^+$] (4.3), 111 (8.8), 97 (35.6), 85 (15.2), 83 (36.7), 71 (31.7), 69 (52.4), 57 (79.6), 55 (83.7), 43 (100). $^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, J Hz): 3.65 (1H, br, 10-H), 1.64 (1H, br, OH), 1.45 (4H, m), 1.26 (34H, br), 0.88 (6H, t, $J=6.8\text{Hz}$, $\text{CH}_3 \times 2$).

致谢: 植物样品由本所副研究员葛学军采集并鉴定; UV、元素分析由本所陈少薇测试; IR 及 NMR 由广州化学研究所测试中心测试; MS 由广东省土壤研究所分析测试中心测试。

参考文献

- 1 张承忠, 封士兰, 李冲等. 藏药柳茶中的三萜类化学成分. 中国中药杂志, 1992, 17(6):360
- 2 张承忠, 李冲, 封士兰等. 鲜卑花酯的分离和结构. 药学学报, 1993, 28(10):798–800
- 3 汪晓立, 郭继明, 杨兵勋等. 柳茶调节脂类代谢作用的研究. 中草药, 1995, 26(9):473–475
- 4 Shaolichin M, Yamasaki K, Kasai R et al. ^{13}C nuclear magnetic resonance of lupane-type triterpenes, lupeol, betulin and betulinic acid. Chem Pharm Bull, 1980, 28(3):1006
- 5 Li J G, Wei X Y, Wei B Y. Chemical components of *Spiraea alpina*. Chinese J Bot, 1992, 4(2):157–160
- 6 Jorge O Toth, Bang Luu. Les acides Ganoderiques T Z: Triterpenes Cytotoxiques de *Ganoderma lucidum*. Tetrahedron Letters, 1983, 24(10):1081–1084
- 7 张国林, 李伯刚, 周正质. 红花绿绒蒿的非生物碱成分. 天然产物研究与开发, 1997, 9(2):4–6