



· 化学 ·

# 陆英中化学成分的研究

陶佳颐, 方唯硕\*

(中国医学科学院 北京协和医学院 药物研究所 天然药物活性物质  
与功能国家重点实验室, 北京 100050)

**[摘要]** 从陆英的乙醇提取物中分离得到了5个化合物,分别鉴定为山楂酸(1), 12 $\alpha$ , 13-dihydroxyolean-3-oxo-28-oic acid (2), 13-hydroxyolean-3-oxo-28-oic acid (3), 3-oxo oleanolic acid (4), 科罗索酸(5)。其中,化合物3为首次分离得到的新化合物,化合物1,2,4,5为首次从该植物中分离得到。

**[关键词]** 陆英;化学成分;三萜;13-hydroxyolean-3-oxo-28-oic acid

陆英 *Sambucus chinensis* Lindl. 为忍冬科接骨木属植物,又名八棱麻、八里麻、接骨木(草)、臭草、走马风等,在湖北及全国各地广泛分布,资源丰富,味甘、味苦,性平,是我国民间常用草药,有祛风利湿,活血散瘀,消炎止痛,镇痉消肿之功效,主要用于黄疸型肝炎、跌打损伤、风湿、脚气肿胀、肾性水肿、急性菌痢、肺炎等<sup>[1]</sup>。陆英中分离得到黄酮类、酚性化合物、鞣质、糖类、绿原酸、咖啡酸等;还有熊果酸、 $\alpha$ -香树脂醇棕榈酸酯、 $\beta$ -谷甾醇、油菜甾醇、硝酸钾等<sup>[2]</sup>;另外,还有 $\alpha$ -香树脂醇、 $\beta$ -香树脂醇、齐墩果酸、熊果酸<sup>[3]</sup>、 $3\beta$ -香树脂醇乙酸酯、咖啡酸乙酯<sup>[4]</sup>、山柰酚-3-O- $\beta$ -D-(6-O-乙酰基-葡萄糖吡喃糖)-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖苷、山柰酚-3-O- $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖、7-O- $\beta$ -D-葡萄糖吡喃糖苷<sup>[5]</sup>等的报道。本文应用现代分离手段对陆英全草化学成分进行分离,用现代波谱技术对其化学成分进行结构鉴定,分别是山楂酸(maslinic acid) (1), 12 $\alpha$ , 13-dihydroxyolean-3-oxo-28-oic acid (2), 13-hydroxyolean-3-oxo-28-oic acid (3), 3-oxo oleanolic acid (4), 科罗索酸(corosolic acid) (5)。化合物3为首次分离得到的新化合物,化合物1,2,4,5为首次从该植物中分离得到。

## 1 材料

INOVA-500M 型核磁共振仪; Agilent 1100 series

**[稿件编号]** 20110905001

**[通信作者]** \*方唯硕, Tel: (010) 63165229, Fax: (010) 63038251, E-mail: wfang@imm. ac. cn

LC-MSD Trap 型质谱仪; 高效液相制备色谱(LC-6AD 泵, SPD-20A 检测器, 岛津公司), YMC 色谱柱(20 mm  $\times$  250 mm); Sephadex LH-20(瑞典 Pharmacia Biotech); GF254 薄层色谱硅胶和色谱硅胶(100~200, 200~300 目)均为青岛海洋化工厂产品; 药材陆英采自江西亳州市, 由中国医学科学院药物研究所马林教授鉴定。

## 2 提取分离

干燥陆英药材 1 kg, 95% 乙醇回流提取 2 次, 每次 2 h, 浓缩后得浸膏 100 g, 加入少量水使之分散, 分别用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 各萃取部分经减压浓缩得到石油醚部分 50 g, 乙酸乙酯部分 20 g, 正丁醇部分 10 g 和水母液部分 20 g, 将乙酸乙酯部分经硅胶(200~300 目)柱色谱, 氯仿-甲醇(50:1~1:1)梯度洗脱, 得到 30 个流分, 其中 Fr. 14 流分约 1.2 g 经再次硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇-乙酸(100:20:0.1)洗脱得到 3 个次流分, 其中 Fr. 14.1 流分经结晶析出无色片状结晶, 得化合物 1(20 mg)。Fr. 30 和 Fr. 5 流分分别结晶析出白色结晶性粉末 2(35 mg), 3(30 mg)。Fr. 10 流分经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 以氯仿-甲醇洗脱分成 4 个次流分, 其中 Fr. 5.2 流分经制备色谱(55% 甲醇)分离得到白色粉末 5(10 mg)。另外 Fr. 12 流分约 0.2 g 经硅胶柱色谱, 制备 TLC 石油醚-氯仿-丙酮-乙酸(10:10:2:0.1)洗脱得到浅黄色固体, 得化合物 4(5 mg), 化合物 1~5 结构式见图 1。

## 3 结构鉴定

化合物 1 无色片状结晶, Liebermann-Burchard

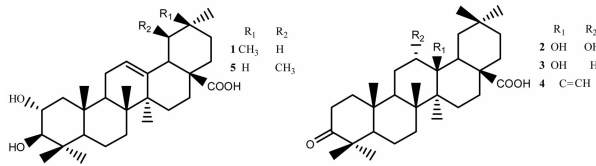


图 1 化合物 1~5 的结构式

Fig. 1 Structures of compounds 1-5

反应阳性, ESI-MS  $m/z$  473  $[M + H]^+$ , 495  $[M + Na]^+$ 。 $^1H$ -NMR ( $C_5D_5N-d_5$ , 400 MHz)  $\delta$ : 4.08 (1H, dd,  $J = 8.0, 0.9$  Hz, H-2), 4.11 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-3), 5.46 (1H, m, H-12), 1.26 (3H, s, H-23), 0.93 (3H, s, H-24), 1.07 (3H, s, H-25), 1.01 (3H, s, H-26), 1.27 (3H, s, H-27), 0.98 (3H, s, H-29), 0.99 (3H, s, H-30);  $^{13}C$ -NMR (DMSO- $d_6$ , 100 MHz)  $\delta$ : 45.4 (C-1), 67.1 (C-2), 82.2 (C-3), 37.6 (C-4), 54.7 (C-5), 18.0 (C-6), 32.3 (C-7), 46.8 (C-8), 47.0 (C-9), 37.6 (C-10), 23.8 (C-11), 121.4 (C-12), 143.9 (C-13), 41.3 (C-14), 27.1 (C-15), 22.5 (C-16), 45.6 (C-17), 40.7 (C-18), 41.3 (C-19), 30.4 (C-20), 33.3 (C-21), 32.1 (C-22), 28.8 (C-23), 16.8 (C-24), 16.3 (C-25), 17.1 (C-26), 25.6 (C-27), 178.5 (C-28), 32.8 (C-29), 23.0 (C-30)。以上数据与文献[6]中数据一致,故化合物 1 为山楂酸(maslinic acid)。

化合物 2 白色针状结晶(甲醇-乙酸乙酯), Liebermann-Burchard 反应阳性, ESI-MS  $m/z$  489  $[M + H]^+$ 。 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 500 MHz)  $\delta$ : 2.43 (1H, m, H-2 $\alpha$ ), 2.51 (1H, m, H-2 $\beta$ ), 3.83 (1H, m, H-12), 2.15 (1H, dt,  $J = 7.1, 3.3$  Hz, H-18), 1.19 (3H, s, H-23), 1.04 (3H, s, H-24), 0.99 (3H, s, H-25), 1.10 (3H, s, H-26), 1.32 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-29), 0.91 (3H, s, H-30);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 125 MHz)  $\delta$ : 39.5 (C-1), 34.0 (C-2), 217.6 (C-3), 47.3 (C-4), 54.8 (C-5), 19.1 (C-6), 33.4 (C-7), 43.8 (C-8), 43.8 (C-9), 36.2 (C-10), 29.2 (C-11), 76.2 (C-12), 90.5 (C-13), 42.2 (C-14), 27.4 (C-15), 28.0 (C-16), 44.7 (C-17), 51.2 (C-18), 39.6 (C-19), 31.6 (C-20), 34.1 (C-21), 21.0 (C-22), 26.7 (C-23), 21.2 (C-24), 16.3 (C-25), 18.2 (C-26), 18.4 (C-27), 179.8 (C-28), 33.3 (C-29), 23.9 (C-30)。以上数据与文献[7]报道一致,故鉴定化合物 2 为 12 $\alpha$ ,

13-dihydroxyolean-3-oxo-28-oic acid。

化合物 3 白色簇状结晶(氯仿-甲醇-乙酸乙酯), Liebermann-Burchard 反应阳性, mp 288 ~ 290  $^{\circ}C$ ; HR-EI-MS  $m/z$  472.331 9 ( $M^+$ ), 理论值 472.355 2 ( $C_{30}H_{48}O_4$ )。在 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 0.99, 0.88, 1.05, 1.09, 1.10, 1.10, 1.18 (各 3H, s) 为 7 个三萜母核上的甲基质子信号,在氢谱中没有烯键质子信号,并且综合 $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 125 MHz) 提供的信息,可知化合物结构应该为 12, 13 位饱和的齐墩果烷型三萜。将该化合物的氢,碳核磁共振波谱数据与文献[7]报道的化合物 2 相比较,发现除了 D 环信号差别较大外,其他数据基本一致,结合 MS 图谱,鉴定该化合物结构为 13-hydroxyolean-3-oxo-28-oic acid, 化合物结构见图 1, 该化合物为一新化合物。 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 2.66 (1H, ddd,  $J = 4.5, 12.0, 15.9$  Hz, H-2 $\alpha$ ), 2.45 (1H, ddd,  $J = 3.3, 6.0, 15.9$  Hz, H-2 $\beta$ ), 2.34 (1H, dd,  $J = 13.8, 3.0$  Hz, H-18), 1.10 (3H, s, H-23), 1.09 (3H, s, H-24), 1.05 (3H, s, H-25), 1.10 (3H, s, H-26), 1.18 (3H, s, H-27), 0.99 (3H, s, H-29), 0.88 (3H, s, H-30);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 125 MHz)  $\delta$ : 38.7 (C-1), 34.2 (C-2), 216.3 (C-3), 47.6 (C-4), 54.7 (C-5), 19.8 (C-6), 33.8 (C-7), 41.2 (C-8), 43.8 (C-9), 36.2 (C-10), 49.6 (C-11), 52.5 (C-12), 87.3 (C-13), 40.6 (C-14), 27.0 (C-15), 25.9 (C-16), 50.1 (C-17), 57.0 (C-18), 31.4 (C-19), 30.5 (C-20), 37.7 (C-21), 21.1 (C-22), 26.7 (C-23), 21.2 (C-24), 16.4 (C-25), 18.7 (C-26), 18.7 (C-27), 180.3 (C-28), 33.2 (C-29), 23.6 (C-30)。

化合物 4 淡黄色粉末, Liebermann-Burchard 反应阳性, ESI-MS  $m/z$  455  $[M + H]^+$ , 476  $[M + Na]^+$ 。 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ , 300 MHz)  $\delta$ : 2.36 (1H, m, H-2 $\alpha$ ), 2.57 (1H, m, H-2 $\beta$ ), 5.30 (1H, m, H-12), 2.85 (1H, dd,  $J = 13.5, 3.3$  Hz, H-18), 1.08 (3H, s, H-23), 1.04 (3H, s, H-24), 1.03 (3H, s, H-25), 0.81 (3H, s, H-26), 1.14 (3H, s, H-27), 0.93 (3H, s, H-29), 0.90 (3H, s, H-30);  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ , 100 MHz)  $\delta$ : 39.1 (C-1), 26.4 (C-2), 217.7 (C-3), 46.9 (C-4), 55.3 (C-5), 36.8 (C-6), 47.4 (C-7), 39.3 (C-8), 33.8 (C-9), 21.4 (C-10), 22.9 (C-11), 122.4 (C-12), 143.6 (C-13), 41.7 (C-14), 27.7 (C-15), 23.5 (C-16), 46.6 (C-17), 41.0 (C-18), 45.8 (C-19),



30.6 (C-20), 34.1 (C-21), 33.0 (C-22), 32.4 (C-23), 19.5 (C-24), 15.0 (C-25), 17.0 (C-26), 25.8 (C-27), 183.6 (C-28), 32.1 (C-29), 23.5 (C-30)。以上数据与文献[8]一致,故化合物4鉴定为3-oxooleanolic acid。

化合物5 白色粉末, Liebermann-Burchard 反应阳性, ESI-MS  $m/z$  473 [M + H]<sup>+</sup>, 495 [M + Na]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 300 MHz)  $\delta$ : 4.37(1H, s, H-2), 4.26(1H, s, H-3), 5.13(1H, br s, H-12), 3.41(1H, br t, H-18), 2.73(1H, d,  $J = 9.3$  Hz, H-19), 1.08(3H, s, H-23), 0.80(3H, s, H-24), 0.91(3H, s, H-25), 0.91(3H, s, H-26), 0.91(3H, s, H-27), 0.71(3H, d,  $J = 12.0$  Hz, H-29), 0.71(3H, d,  $J = 12.0$  Hz, H-30); <sup>13</sup>C-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 100 MHz)  $\delta$ : 46.8(C-1), 67.1(C-2), 82.2(C-3), 37.5(C-4), 54.7(C-5), 18.0(C-6), 32.6(C-7), 41.3(C-8), 47.0(C-9), 37.5(C-10), 22.9(C-11), 124.4(C-12), 138.2(C-13), 41.7(C-14), 27.5(C-15), 23.8(C-16), 46.9(C-17), 52.3(C-18), 38.4(C-19), 38.5(C-20), 30.2(C-21), 36.3(C-22), 28.8(C-23), 17.1(C-24), 16.4(C-25), 16.8(C-26), 23.2(C-27), 178.3(C-28), 21.1(C-29), 17.1(C-30)。以上数据与文献[9]一致,故化合物5鉴定为科罗素酸(corosolic

acid)。

#### [参考文献]

- [1] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草[M]. 上海: 上海科技出版社, 1999: 6573.
- [2] 中国医学科学院药物研究所. 中草药有效成分的研究. 第1分册[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1972: 397.
- [3] Inoue T, Hirashima H. Studies on the constituents of *Sambucus* species II. Constituents of the leaves of *Sambucus sieboldiana* Blume, ex Graebn. var. *Miquelii* (Nakai) Hara [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1973, 93(11): 1530.
- [4] 王明时, 李景荣, 徐丽仙, 等. 陆英抗肝炎活性成分的化学研究[J]. 南京药学院学报, 1985, 16(3): 15.
- [5] 杨燕军, 林洁红. 陆英化学成分的研究[J]. 中药材, 2004, 27(7): 491.
- [6] Tsesche R, Henckel E, Snatzke G. Triterpenes XIV. Constitution of bredemolic and crategolic acids[J]. *Ann*, 1964, 676: 175.
- [7] Liu R, Gu Q Q, Cui C B, et al. 12 $\alpha$ , 13-dihydroxyolean-3-oxo-28-oic acid, a new triterpene, and the known oleanonic acid as a new cell cycle inhibitor from *Schefflera venulosa* [J]. *Chin J Chem*, 2005, 23(3): 242.
- [8] Bohlmann F, Ziesche J. Naturally occurring terpene derivatives. Part 218. New germacrene derivatives from *Senecio* species [J]. *Phytochemistry*, 1979, 18(9): 1489.
- [9] Kim D H, Han K M, Chung I S, et al. Triterpenoids from the flower of *Campsis grandiflora* K. Schum. as human acyl-CoA: cholesterol acyltransferase inhibitors [J]. *Arch Pharm Res*, 2005, 28(5): 550.

## Chemical constituents from *Sambucus chinensis*

TAO Jiayi, FANG Weishuo\*

(State Key Laboratory of Bioactive Substances and Functions of Natural Medicines,

Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences & Peking Union Medical College, Beijing 100050, China)

[Abstract] Five compounds were separated from *Sambucus chinensis* and identified as maslinic acid(1), 12 $\alpha$ , 13-dihydroxyolean-3-oxo-28-oic acid(2), 13-hydroxyolean-3-oxo-28-oic acid(3), 3-oxo oleanolic acid(4), corosolic acid(5). Of them, compound 3 was a new compound, and compounds 1, 2, 4, and 5 were separated from this plant for the first time.

[Key words] *Sambucus chinensis*; chemical constituent; triterpenoids; 13-hydroxyolean-3-oxo-28-oic acid

doi:10.4268/cjmm20121011

[责任编辑 孔晶晶]