

# 南川卫矛的化学成分研究



胡新玲<sup>1</sup>, 王奎武<sup>2\*</sup>

(1. 山东省新泰市第一人民医院药剂科, 山东 新泰 271200;

2. 浙江工商大学食品与生物工程学院, 浙江 杭州 310035)

**摘要:** 采用硅胶和 Sephadex LH-20 凝胶色谱柱层析等分离方法对南川卫矛茎提取物的乙酸乙酯组分的化学成分进行了分离纯化, 并根据理化性质和核磁共振、质谱等波谱数据进行了结构鉴定。分离得到了 11 个三萜类化合物, 分别鉴定为: 木栓酮、3-O-木栓烷-28-羧酸、29-羟基-3-木栓酮、大子五层龙酸、直楔草酸、雷公藤内酯甲、雷公藤内酯乙、3-羟基-2-O-3-无羁萜烯-29-羧酸、3-羟基-2、24-O-3-无羁萜烯-29-羧酸、20(29)-羽扇豆烯-1 $\beta$ ,3 $\beta$ -二醇、20(30)-羽扇豆烯-3 $\beta$ ,29-二醇。

**关键词:** 南川卫矛; 卫矛科; 化学成分; 三萜

中图分类号:TQ351.0629

文献标识码:A

文章编号:0253-2417(2011)04-0083-04

## Chemical Constituents of *Euonymus bockii* Loes.

HU Xin-ling<sup>1</sup>, WANG Kui-wu<sup>2</sup>

(1. Department of Pharmacy, Xintai Municipal No. 1 People's Hospital, Xintai 271200, China; 2. School of Food Science and Biotechnology, Zhejiang Gongshang University, Hangzhou 310035, China)

**Abstract:** Chemical constituents of *Euonymus bockii* Loes. stem were isolated and purified by silica gel and sephadex LH-20 column chromatography. Their structures were elucidated by chemical and spectroscopic methods. Eleven compounds were identified as friedelin, 3-O-28-friedelanoic acid, 29-hydroxy-3-friedelanone, salaspermic acid, orthosphenic acid, wilforlide A, wilforlide B, 3-hydroxy-2-O-3-friedelen-29-oic acid, 3-hydroxy-2,24-dioxo-3-friedelen-29-oic acid, 20(29)-lupene-1 $\beta$ ,3 $\beta$ -diol, and 20(30)-lupene-3 $\beta$ ,29-diol.

**Key words:** *Euonymus bockii* Loes.; Celastraceae; chemical constituent; triterpene

卫矛科卫矛属植物为落叶或常绿灌木或小乔木, 以其对寒、盐、有害气体等逆境的强抗性而被人们关注。同时, 该属植物的根和皮中含有多种药用成分、杀虫活性成分, 在医药工业和植物保护方面均具有重要的开发前景。该属植物全世界约有 220 种, 分布在温暖地区, 仅少数种类向北延伸至寒温带, 我国有 111 种, 10 个变种, 4 个变型<sup>[1-4]</sup>。南川卫矛(*Euonymus bockii* Loes.)是卫矛科卫矛属植物, 为我国特有的植物。分布于我国的四川、重庆、贵州、云南等地, 海拔 400~1 500 米的地区, 多生长在山中沟谷阴湿处<sup>[5]</sup>。有关该植物的化学成分研究的文献未见报道, 因此作者对采自重庆市千佛山的南川卫矛的化学成分进行了系统研究。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

南川卫矛, 2008 年 9 月采集于重庆市千佛山, 由浙江大学药学院吴斌博士鉴定。

X-4 数字显示显微熔点测定仪(温度计未校正); Nicolet NEXUS-470 型红外光谱仪(溴化钾压片); Bruker 500 AVANCE III 型核磁共振仪, 内标为 TMS(实验所测<sup>1</sup>H 和 <sup>13</sup>C NMR 分别为 500,

收稿日期: 2010-12-24

基金项目: 浙江省自然科学基金资助项目(Y4090121)

作者简介: 胡新玲(1977-), 女, 山东新泰人, 主管药师, 主要从事药物成分分析

\* 通讯作者: 王奎武(1972-), 男, 山东新泰人, 副教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事天然产物化学研究; E-mail: wkw220@yahoo.com.cn。

125 MHz); Thermo LCQ FLEET 型电喷雾质谱仪 (ESI-MS)。GF254 高效薄层板, 烟台汇友硅胶开发有限公司; 柱色谱用硅胶, 青岛海洋化工厂; Sephadex LH-20, Pharmaeia 公司。实验所用试剂均为分析纯。

## 1.2 提取与分离

南川卫矛的茎 15 kg, 阴干后机械粉碎, 用体积分数 95% 的乙醇水溶液回流提取 3 次, 减压蒸馏回收溶剂后得到浸膏, 上述浸膏加入 2.5 L 水, 成悬浮液, 分别用乙酸乙酯、正丁醇萃取, 减压蒸馏回收溶剂, 得到乙酸乙酯部位浸膏和正丁醇部位浸膏。乙酸乙酯部位浸膏经多次硅胶柱层析, Sephadex LH-20 纯化得到化合物。

## 2 结果与讨论

### 2.1 实验结果

减压蒸馏回收溶剂后得到浸膏 1 300 g, 萃取后得到乙酸乙酯部位浸膏 507 g, 正丁醇部位浸膏 485 g。其中乙酸乙酯部位浸膏分离纯化后得到 11 个化合物: 木栓酮 (I), 3-O-木栓烷-28-羧酸 (II), 29-羟基-3-木栓酮 (III), 大子五层龙酸 (IV), 直楔草酸 (V), 雷公藤内酯甲 (VI), 雷公藤内酯乙 (VII), 3-羟基-2-O-3-无羁萜-29-羧酸 (VIII), 3-羟基-2, 24-O-3-无羁萜-29-羧酸 (IX), 20(29)-羽扇豆烯-1 $\beta$ , 3 $\beta$ -二醇 (X), 20(30)-羽扇豆烯-3 $\beta$ , 29-二醇 (XI)。

### 2.2 结构鉴定

**2.2.1 化合物 I** 无色针状结晶, m. p. 266~268 °C; (+) ESI-MS  $m/z$ : 427 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.17 (3H, s, Me-28), 1.05 (3H, s, Me-27), 0.98 (6H, s, Me-26, 30), 0.94 (3H, s, Me-29), 0.86 (3H, d,  $J$ =6.8, Me-23), 0.85 (3H, s, Me-25), 0.72 (3H, s, Me-24); <sup>13</sup>C NMR: 22.1 (C-1), 41.4 (C-2), 213.0 (C-3), 58.0 (C-4), 42.0 (C-5), 41.1 (C-6), 18.0 (C-7), 52.9 (C-8), 37.3 (C-9), 59.3 (C-10), 35.5 (C-11), 30.3 (C-12), 39.5 (C-13), 38.1 (C-14), 32.3 (C-15), 35.9 (C-16), 29.8 (C-17), 42.6 (C-18), 35.2 (C-19), 28.0 (C-20), 32.6 (C-21), 39.1 (C-22), 6.7 (C-23), 14.5 (C-24), 17.8 (C-25), 20.1 (C-26), 18.5 (C-27), 32.0 (C-28), 34.9 (C-29), 31.7 (C-30)。化合物 I 的 <sup>13</sup>C NMR 数据与文献[6]报道的数据基本一致, 故鉴定为木栓酮 (friedelin)。

**2.2.2 化合物 II** 白色粉末, m. p. 279~280 °C; (+) ESI-MS ( $m/z$ ): 441 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  3.60 (1H, d,  $J$ =10.8, H-28a), 3.62 (1H, d,  $J$ =10.8, H-28b), 1.14 (3H, s, Me-26), 0.99 (3H, s, Me-30), 0.98 (3H, s, Me-29), 0.90 (3H, s, Me-27), 0.85 (3H, d,  $J$ =8.6, Me-23), 0.83 (3H, s, Me-25), 0.70 (3H, s, Me-24); <sup>13</sup>C NMR: 22.2 (C-1), 41.5 (C-2), 213.0 (C-3), 58.2 (C-4), 42.1 (C-5), 41.4 (C-6), 18.2 (C-7), 52.7 (C-8), 37.6 (C-9), 59.4 (C-10), 35.4 (C-11), 30.1 (C-12), 39.3 (C-13), 39.1 (C-14), 29.7 (C-15), 32.6 (C-16), 37.6 (C-17), 37.8 (C-18), 34.5 (C-19), 28.1 (C-20), 34.8 (C-21), 33.0 (C-22), 6.8 (C-23), 14.7 (C-24), 17.6 (C-25), 19.7 (C-26), 19.1 (C-27), 184.6 (C-28), 29.7 (C-29), 34.3 (C-30)。化合物 II 的 <sup>13</sup>C NMR 数据与文献[6]报道的数据基本一致, 故鉴定为 3-O-木栓烷-28-羧酸 (3-O-28-friedelanoic acid)。

**2.2.3 化合物 III** 白色粉末, m. p. 263~265 °C; (+) ESI-MS ( $m/z$ ): 441 [M+H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>H NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 1.14, 0.99, 0.97, 0.92, 0.87, 0.71 (各 3H, s, 6  $\times$  Me), 0.85 (3H, d,  $J$ =8.6, Me-23); <sup>13</sup>C NMR: 22.3 (C-1), 41.8 (C-2), 213.8 (C-3), 58.4 (C-4), 42.2 (C-5), 41.4 (C-6), 18.3 (C-7), 53.5 (C-8), 37.3 (C-9), 59.6 (C-10), 35.7 (C-11), 30.1 (C-12), 39.0 (C-13), 37.9 (C-14), 32.6 (C-15), 29.8 (C-16), 42.1 (C-17), 30.6 (C-18), 33.5 (C-19), 33.3 (C-20), 27.9 (C-21), 39.6 (C-22), 7.0 (C-23), 14.9 (C-24), 17.8 (C-25), 20.3 (C-26), 19.9 (C-27), 32.1 (C-28), 74.8 (C-29), 25.7 (C-30)。化合物 III 的 <sup>13</sup>C NMR 数据与文献[6]报道的数据基本一致, 故鉴定为 29-羟基-3-木栓酮 (29-hydroxy-3-friedelanone)。

**2.2.4 化合物 IV** 无色晶体, m. p. 335 °C; ESI-MS ( $m/z$ ): 471 [M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ): 12.06 (1H, s, COOH), 3.94 (1H, d,  $J$ =8.0 Hz, H-24a), 3.42 (1H, d,  $J$ =8.0 Hz, H-24b), 0.90 (3H, d,  $J$ =2.7, H-23), 1.10, 1.03, 0.82, 0.81, 0.79 (各 3H, s, 5  $\times$  Me); <sup>13</sup>C NMR: 20.3 (C-1), 38.6 (C-2), 105.9 (C-3),

53.4(C-4),46.9(C-5),33.9(C-6),19.6(C-7),50.0(C-8),37.6(C-9),57.0(C-10),34.7(C-11),29.4(C-12),39.3(C-13),39.3(C-14),29.4(C-15),36.6(C-16),30.4(C-17),44.7(C-18),30.4(C-19),40.7(C-20),30.1(C-21),37.0(C-22),8.6(C-23),72.9(C-24),17.2(C-25),16.8(C-26),18.0(C-27),32.4(C-28),180.6(C-29),30.4(C-30)。化合物IV的<sup>13</sup>C NMR数据与文献[7]报道的数据基本一致,故鉴定为大子五层龙酸(salaspermic acid/3,24-epoxy-3-hydroxy-29-friedelanoic acid)。

**2.2.5 化合物V** 无色晶体,m.p.297~299℃;(-)ESI-MS *m/z*:487[M-H]<sup>-</sup>;<sup>1</sup>H NMR(DMSO-d<sub>6</sub>):12.08(1H,s,COOH),3.85(1H,d,*J*=7.9Hz,H-24a),3.57(1H,s,H-2),3.42(1H,d,*J*=7.9Hz,H-24b),0.77(3H,d,*J*=2.7,H-23),0.79,0.87,0.91,1.04,1.10(各3H,s,5×Me);<sup>13</sup>C NMR:28.6(C-1),72.9(C-2),107.3(C-3),52.8(C-4),47.1(C-5),33.8(C-6),19.6(C-7),50.1(C-8),37.2(C-9),46.2(C-10),34.5(C-11),29.4(C-12),39.3(C-13),39.3(C-14),29.3(C-15),36.6(C-16),30.4(C-17),44.7(C-18),30.5(C-19),40.8(C-20),30.2(C-21),37.0(C-22),8.2(C-23),71.4(C-24),17.2(C-25),16.8(C-26),18.0(C-27),32.4(C-28),180.3(C-29),32.4(C-30)。化合物V的<sup>13</sup>C NMR数据与文献[8]报道的数据基本一致,故鉴定为直楔草酸(orthosphenic acid/3,24-epoxy-2,3-dihydroxy-29-friedelanoic acid)。

**2.2.6 化合物VI** 无色针状结晶,m.p.329~330℃;IR(KBr,cm<sup>-1</sup>):3495(OH),1757,1178,1100,1660;(+)-ESI-MS(*m/z*):455[M+H]<sup>+</sup>,(-)453[M-H]<sup>-</sup>;<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>):5.30(1H,s,H-12),4.14(1H,s,H-22),3.21(1H,s,H-3),1.21(3H,s,Me-30),1.07(3H,s,Me-27),0.99(3H,s,Me-23),0.94(3H,s,Me-25),0.93(3H,s,Me-26),0.87(3H,s,Me-28),0.79(3H,s,Me-24);<sup>13</sup>C NMR:38.8(C-1),27.4(C-2),79.4(C-3),39.0(C-4),55.4(C-5),18.5(C-6),33.4(C-7),42.8(C-8),47.7(C-19),37.2(C-10),23.7(C-11),124.9(C-12),140.4(C-13),39.5(C-14),25.4(C-15),24.5(C-16),35.7(C-17),43.7(C-18),40.0(C-19),39.8(C-20),34.1(C-21),83.6(C-22),28.3(C-23),15.9(C-24),15.9(C-25),17.2(C-26),24.3(C-27),25.2(C-28),182.7(C-29),21.2(C-30)。化合物VI的<sup>13</sup>C NMR数据与文献[9]报道的数据基本一致,故鉴定为雷公藤内酯甲(wilforlide A)。

**2.2.7 化合物VII** 无色晶体,m.p.308~310℃;(-)ESI-MS(*m/z*):451[M-H]<sup>-</sup>;IR(KBr,cm<sup>-1</sup>):3480,1772,1703,1170,1083,1650;<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>):5.33(1H,s,H-12),4.16(1H,m,H-22),1.21(3H,s,Me-30),1.08(3H,s,Me-23),1.09(3H,s,Me-27),1.05(3H,s,Me-25),1.05(3H,s,Me-26),0.97(3H,s,Me-28),0.88(3H,s,Me-24);<sup>13</sup>C NMR:39.5(C-1),34.3(C-2),218.1(C-3),47.6(C-4),55.3(C-5),19.9(C-6),32.8(C-7),40.0(C-8),46.9(C-9),36.9(C-10),23.9(C-11),124.7(C-12),140.5(C-13),42.9(C-14),25.4(C-15),24.5(C-16),35.5(C-17),43.7(C-18),40.0(C-19),39.7(C-20),39.7(C-21),83.3(C-22),27.0(C-23),21.7(C-24),15.2(C-25),16.7(C-26),25.3(C-27),24.2(C-28),182.7(C-29),21.2(C-30)。化合物VII的<sup>13</sup>C NMR数据与文献[9]报道数据基本一致,故鉴定为雷公藤内酯乙(wilforlide B)。

**2.2.8 化合物VIII** 无色晶体,m.p.318~320℃;(-)ESI-MS(*m/z*):469[M-H]<sup>-</sup>;<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>):9.63,(1H,s,H-24),1.84,1.21,1.10,1.08,0.95,0.93,0.88,(各3H,s,7×Me);<sup>13</sup>C NMR:33.0(C-1),196.1(C-2),143.2(C-3),139.9(C-4),39.5(C-5),38.7(C-6),18.2(C-7),50.1(C-8),36.9(C-9),56.0(C-10),34.6(C-11),36.4(C-12),39.8(C-13),39.4(C-14),29.0(C-15),30.4(C-16),30.6(C-17),44.6(C-18),29.8(C-19),40.4(C-20),29.3(C-21),36.3(C-22),10.9(C-23),18.8(C-24),18.0(C-25),18.5(C-26),16.0(C-27),32.0(C-28),183.3(C-29),32.1(C-30)。化合物VIII的<sup>13</sup>C NMR数据与文献[10]报道数据基本一致,故鉴定为3-羟基-2-O-3-无羁萜烯-29-羧酸(3-hydroxy-2-O-3-friedelen-29-oic acid)。

**2.2.9 化合物IX** 无色晶体,m.p.269℃;(-)ESI-MS(*m/z*):483[M-H]<sup>-</sup>;<sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>):9.78(1H,s,H-24),1.76,1.38,1.21,1.05,0.77,0.70(各3H,s,7×Me);<sup>13</sup>C NMR:32.7(C-1),193.3(C-2),149.1(C-3),123.8(C-4),54.9(C-5),30.8(C-6),18.8(C-7),49.4(C-8),36.5(C-9),55.4

(C-10), 34.6(C-11), 36.4(C-12), 39.4(C-13), 39.5(C-14), 29.2(C-15), 37.0(C-16), 30.4(C-17), 44.7(C-18), 30.5(C-19), 40.7(C-20), 29.2(C-21), 37.3(C-22), 10.7(C-23), 195.8(C-24), 17.1(C-25), 16.1(C-26), 17.8(C-27), 32.0(C-28), 181.4(C-29), 30.4(C-30)。化合物IX的<sup>13</sup>C NMR数据与文献[11]报道数据基本一致,故鉴定为3-羟基-2,24-O-3-无羁萜烯-29-羧酸(3-hydroxy-2,24-dioxo-3-friedelen-29-oic acid)。

**2.2.10 化合物X** 白色粉末, m. p. 250~252 °C; (-) ESI-MS (*m/z*): 441 [M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): 4.69, 4.57(各1H, s, H<sub>2</sub>-29), 3.46(1H, m, H-3), 3.28(1H, m, H-1), 1.75, 1.06, 0.97, 0.97, 0.92, 0.81, 0.77(各3H, s, 7×Me); <sup>13</sup>C NMR: 79.3(C-1), 38.3(C-2), 76.0(C-3), 39.1(C-4), 53.4(C-5), 18.3(C-6), 34.4(C-7), 41.6(C-8), 51.4(C-9), 43.8(C-10), 24.1(C-11), 25.3(C-12), 37.8(C-13), 42.4(C-14), 27.8(C-15), 35.9(C-16), 43.1(C-17), 48.6(C-18), 48.3(C-19), 151.1(C-20), 30.0(C-21), 40.3(C-22), 28.1(C-23), 15.2(C-24), 12.2(C-25), 16.2(C-26), 14.7(C-27), 18.3(C-28), 109.8(C-29), 19.5(C-30)。化合物X的<sup>13</sup>C NMR数据与文献[12]报道数据基本一致,故鉴定为20(29)-羽扇豆烯-1β,3β-二醇(20(29)-lupene-1β,3β-diol)。

**2.2.11 化合物XI** 白色粉末, m. p. 234~235 °C; (-) ESI-MS (*m/z*): 441 [M-H]<sup>-</sup>; <sup>1</sup>H NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>): 4.86, 4.76(各1H, s, H<sub>2</sub>-29), 0.99, 0.91, 0.87, 0.77, 0.74, 0.65(各3H, s, Me 23~28); <sup>13</sup>C NMR: 38.8(C-1), 27.4(C-2), 79.1(C-3), 38.9(C-4), 55.4(C-5), 18.4(C-6), 34.3(C-7), 40.9(C-8), 50.5(C-9), 37.2(C-10), 21.0(C-11), 26.8(C-12), 38.1(C-13), 42.9(C-14), 27.2(C-15), 35.5(C-16), 43.0(C-17), 49.0(C-18), 43.9(C-19), 154.9(C-20), 31.8(C-21), 39.9(C-22), 28.0(C-23), 16.1(C-24), 16.0(C-25), 15.4(C-26), 14.6(C-27), 17.8(C-28), 106.9(C-29), 65.1(C-30)。化合物XI的<sup>13</sup>C NMR数据与文献[13]报道数据基本一致,故鉴定为20(30)-羽扇豆烯-3β,29-二醇(20(30)-lupene-3β,29-diol)。

### 3 结论

从卫矛属植物南川卫矛中分离得到了11个三萜类化合物:木栓酮(I)、3-O-木栓烷-28-羧酸(II)、29-羟基-3-木栓酮(III)、大子五层龙酸(IV)、直楔草酸(V)、雷公藤内酯甲(VI)、雷公藤内酯乙(VII)、3-羟基-2-O-3-无羁萜烯-29-羧酸(VIII)、3-羟基-2、24-O-3-无羁萜烯-29-羧酸(IX)、20(29)-羽扇豆烯-1β,3β-二醇(X)、20(30)-羽扇豆烯-3β,29-二醇(XI)。所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

#### 参考文献:

- [1] SPIVEY A C, WESTON M, WOODHEAD S. Celastraceae sesquiterpenoids. Biological activity and synthesis[J]. Chem Soc Rev, 2002, 31(1): 43~59.
- [2] 江苏植物研究所. 新华本草纲要. 第一册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1988: 295~315.
- [3] 方振峰, 华会明. 卫矛属植物化学成分及药理活性研究进展[J]. 国外医药: 植物药分册, 2007, 1; 6~11.
- [4] 陈云华, 龚慕辛, 卢旭然, 等. 鬼箭羽及同属植物主要药理作用及有效成分研究进展[J]. 北京中医药, 2010, 29(2): 143~147.
- [5] 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志[M]. 北京: 科学出版社, 1998, 45(3): 11.
- [6] SHASHI B M, ASISH P K. <sup>13</sup>C NMR Spectra of pentacyclic triterpenoids. A compilation and some salient features[J]. Phytochemistry, 1994, 37: 1517~1575.
- [7] 毛士龙, 桑圣民, 劳爱娜, 等. 宝兴卫矛中三萜成分研究[J]. 中草药, 2000, 31(10): 729~730.
- [8] GONZLEZ A, FRAGA B M, GONZALEA P, et al. Crystal structure of orthosphenic acid[J]. J Org Chem, 1983, 48: 3759~3761.
- [9] 张纬江, 潘德济, 张罗修, 等. 雷公藤三萜成分研究[J]. 药学学报, 1986, 21(8): 592~598.
- [10] HISHAM A, KUMAR G J, FUJIMOTO Y, et al. Salacianone and salacianol, two triterpenes from *Salacia beddomei*[J]. Phytochemistry, 1995, 40: 1227~1231.
- [11] ITOKAWA H, SHIROTA O, IKUTA H, et al. Triterpenes from *Maytenus ilicifolia*[J]. Phytochemistry, 1991, 30: 3713.
- [12] SAVONA G, BRUNO M, RODRIGUEZ B, et al. Triterpenoids from *Salvia deserta*[J]. Phytochemistry, 1987, 26: 3305~3308.
- [13] ABDEL-MOGIB M. A lupane triterpenoid from *Maerua oblongifolia*[J]. Phytochemistry, 1999, 51: 445~448.