

雷公藤化学成分研究

苗抗立 张晓康 马德颖¹(上海 200032 上海医科大学附属中山医院;¹ 上海医科大学 92 级本科毕业生)

摘要 目的:雷公藤(*Tripterygium Wifordii* Hook. f.)全根水溶性成分的化学研究。方法:采用溶剂提取和硅胶、MCI 及 Sephadex 柱层析分离纯化,通过与标准品对照及化学和光谱方法鉴定结构。结果:共分得两个化合物,分别鉴定为卫矛醇五聚体(1),2,3-dihydroxy-friedel- $\Delta^{1,3,4,(10),7}$ -6-actone-29-oic acid(2)。结论:化合物(2)为首次从该植物中分得。

关键词 雷公藤;2,3-dihydroxy-friedel- $\Delta^{1,3,5,(10),7}$ -6-actone-29-oic acid

Studies on chemical constituents of *Tripterygium wifordii* Hook. f.

Miao Kangli(Miao KL),Zhang Xiaokang(Zhang XK),Ma Deying(Ma DY)(Zhongshan Hospital Affiliated to Shanghai Medical University,Shanghai 200032)

ABSTRACT **OBJECTIVE:**To investigate the water soluble constituents of *Tripterygium Wifordii* Hook. f. **METHOD:** The constituents were obtained by solvent extraction and chromatography on silica gel etc.. Their structures were elucidated by chemical and spectroscopic methods(IR,MS,¹HNMR,¹³CNMR,^{H-H}COSY). **RESULTS:**Two compounds were isolated. They are dulcitol(1) and 2,3-dihydroxy-friedel $\Delta^{1,3,5,(10),7}$ -6-actone-29-oic acid(2). **CONCLUSION:**Compound (2) is isolated from this plant for the first time.

KEY WORDS *Tripterygium wifordii* Hook. f.,2,3-dihydroxy-friedel- $\Delta^{1,3,5,(10),7}$ -6-actone-29-oic acid

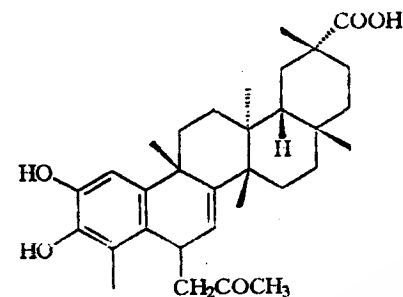
雷公藤(*Tripterygium Wifordii* Hook. f.)系卫矛科雷公藤属植物,广泛分布在我国长江以南各省和西南地区,其根具有舒筋活血、祛风湿、消炎止痛的功效,近年来国内用于治疗类风湿性关节炎、系统性红斑狼疮等疾病,取得较好的疗效。我们从其水溶性成分中,经多次层析后得到两种结晶单体。

晶体(1)为白色晶体,不溶于丙酮等有机溶剂,在50%稀甲醇中溶解,MS给出m/z866的最高分子离子峰,mp188~189℃,香兰醛-硫酸反应阳性,Molish反应阳性,其IR谱在 γ_{cm}^{-1} 3400~3200处有强而宽的吸收,此一般为液态和固态时的醇分子间生成氢键缔合所致^[1,2],另750~650区宽带是OH键弯曲振动形成;又根据其饱和度和UV无吸收推测其可能为饱和醇。经TLC与卫矛醇比较两者R_f值一致,其分子量是卫矛醇的5倍,所以鉴定(1)为卫矛醇的五聚体。

晶体(2)为淡棕色针状晶,mp182~183℃,[α]_D²⁵-76.6°(C,0.41,Me₂CO),Libermann-Burchard反应显紫色提示(2)可能为三萜类化合物,FeCl₃反应呈阳性,提

示分子中含有酚性羟基,(2)乙酰化物的¹HNMR提示分子中有二个羟基。MS给出分子量为508,根据质谱给出的m/z243,227,215,201(b),121,109等碎片离子峰提示(2)可能为含一芳香环的木栓烷三萜类化合物。¹HNMR显示有7个甲基单峰,分别为 δ 0.63,1.05,1.15,1.16,1.42,2.07,2.16,其中2.07为与羧基同碳的CH₃, δ 2.16为烯甲基,在低场区有一单峰 δ 6.73应为孤立芳香质子。(2)的¹³CNMR给出7个甲基吸收的q峰。8个CH₂的t峰,4个CH的d峰(其中2个为脂环CH,2个为芳香环的CH峰)。13个C的s峰(其中5个为脂环季碳和6个芳香环的季碳峰,2个羰基峰)。其中 δ 183.4应为取代羧基中的羰基,而 δ 209.9为丙酮取代基中的羰基^[3]。(2)的H-HCOSY谱中 δ 5.76(d,J=5.86)的峰与 δ 3.84(m)相关, δ 3.84又与 δ 2.42,2.63的质子相关,其中C-HCOSY中 δ 5.76对应于 δ 121.6的d峰, δ 3.84对应于 δ 33.23的d峰, δ 2.42,2.63对应于 δ 51.96的t峰。另外氢谱中 δ 6.72的s峰对应于 δ 109.3的d峰。根据以上数据推测(2)为2,3-

dihydroxy - friedel - $\Delta^{1,3,5,(10),7}$ - 6 - actone - 29 - oic acid. 结构式如下。



实验部分

实验所用仪器有 Kofler 显微熔点测定仪(温度未校正), Perkin - Elmer 599 B 型红外光谱, Bruker AM - 400, AC - 100, SF - 500 型核磁共振仪, MAT - 44 型质谱仪, 实验层析用硅胶为 HF₂₅₄(青岛海洋化工厂), 层析用 Sephadex LH - 20 和 MIC 分别为 LKB 和 Mitsubishi Haen 公司产品。

提取分离

雷公藤 (*Tripterygium Wifordii* Hook. f) 采自福建武夷山地区。将其根皮 28kg 粗粉, 依次用乙醇, 乙酸乙酯分别提取 3 次, 得到乙酸乙酯提取液(A)和乙酸乙酯不溶部分(B), 取(B)经硅胶、MCI 和 Sephadex 柱层析得到(1)和(2)。

鉴定

(1) 白色结晶, 元素分析: 实验值: C41.77%, H7.62% (理论值: C41.94%, H7.75%); MS_{m/z}866 (M^+), 195, 149, 103, 91, 73; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm 4.04 (CH_2), 3.68 ~ 3.81; IR (KBr) γcm^{-1} 3400 ~ 3200, 2964, 1630,

1456, 1378, 1209, 1116, 1078, 1049, 1031, 750 ~ 650。

(2) 淡棕色结晶, mp 182 ~ 183°C [α]_D²⁵ - 76.6° (C₀.41 Me₂CO), IR (KBr) γcm^{-1} 3416, 2940, 1702 (C = O), 1620, 1486, 1462, 1378, 1290, 1216, 1158, 1092, 862; MS m/z (%) 508 (M^+ , 11, C₃₂H₄₄O₅), 493 (3, $M - 15$), 452 (3), 451 (11, $M - \text{CH}_2\text{COCH}_3$), 267 (5), 257 (10), 253 (8), 244 (10), 243 (31), 241 (15), 239 (7), 227 (11), 215 (21), 203 (12), 202 (20), 201 (100), 109 (8), 107 (5), 95 (10); $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm 0.63 (s, CH₃), 1.05 (s, CH₃), 1.15 (s, CH₃), 1.16 (s, CH₃), 1.42 (s, CH₃), 2.07 (s, CH₃), 2.16 (s, CH₃), 2.39 (1H, d), 2.42 (1H, dd, J = 16, J = 11.2), 2.63 (1H, dd, J = 16, J = 2.4), 3.84 (1H, m), 5.76 (1H, d, J = 5.86), 6.73 (1H, s); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ ppm 11.1q, 18.8q, 22.3q, 31.1q, 31.6q, 32.8q, 37.7q, 28.9t, 29.7t, 30.4, 30.7t, 34.5t, 35.7t, 36.7t, 51.96t, 33.23d, 44.4d, 109.3d, 121.6d, 30.6s, 37.2s, 37.8s, 40.3s, 43.8s, 120.1s, 127.9s, 140.1s, 140.2s, 142.4s, 150.1s, 183.4s, 209.9s。

致谢: 本工作的光谱数据由中国科学院上海药物研究所分析室在此表示谢意。

参考文献

- 1 施耀曾, 孙祥祺, 等. 有机化合物光谱和化学鉴定. 南京: 江苏科技出版社, 1988: 97.
- 2 施耀曾, 孙祥祺, 等. 有机化合物光谱和化学鉴定. 南京: 江苏科技出版社, 1988: 99.
- 3 龚运淮. 天然有机化合物的 ^{13}C 核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 1986: 97.