

## 万丈深的化学成分\*

钟海军, 罗士德\*, 王惠英, 陈纪军, 李雪琼\*\*

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室, 云南 昆明 650204)

### Chemical Constituents of *Crepis phoenix*

ZHONG Hai- Jun, LUO Shi- De\*, WANG Hui- Ying, CHEN Ji- Jun, LI Xue- Qiong

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, The Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

**Key words:** *Crepis phoenix*; Tripterinoid

关键词: 万丈深; 三萜

中图分类号: Q 946

文献标识码: A

文章编号: 0253- 2700(1999)04- 0531- 04

万丈深 (*Crepis phoenix* Dunn) 为菊科还阳参属植物, 分布于云南等地。有祛风散寒、消炎解毒的作用, 用于治疗感冒, 上呼吸道感染, 支气管炎等。其化学成分尚未见报道。

对该植物地下部分的化学成分进行研究, 分离得到 8 个化合物。经分析鉴定为: 蒲公英甾醇 (taraxerol, **1**),  $\alpha$ - 香树素乙酸酯 ( $\alpha$ - amyirin acetate, **2**),  $\beta$ - 香树素乙酸酯 ( $\beta$ - amyirin acetate, **3**),  $\alpha$ - 香树素 ( $\alpha$ - amyirin, **4**),  $\beta$ - 香树素 ( $\beta$ - amyirin, **5**),  $\beta$ - 谷甾醇 ( $\beta$ - sitosterol, **6**),  $\beta$ - 表- 香树素乙酸酯 ( $\beta$ - epi- amyirin acetate, **7**),  $\beta$ - 谷甾醇- 3- O-  $\beta$ - D- (3, 4- 丙酮缩合) 一吡喃葡萄糖甙 ( $\beta$ - sitosterol- 3- O-  $\beta$ - D- (3, 4- acetone) - pyranoglucoside, **8**)。

化合物 (**7**) 的  $^{13}\text{C}$  NMR 数据与化合物 **3** (经鉴定为  $\beta$ - 香树素乙酸酯) 几乎一致。但化合物 (**7**) 的  $^1\text{H}$  NMR 在  $\delta$  5.32 处出现三重峰 (1H,  $J=3.6\text{Hz}$ ), 化合物 (**3**) 在  $\delta$  4.49 处有 dd 峰 (1H,  $J=11.7, 4.2\text{Hz}$ )。这显示此两化合物 C- 3 位氢原子的构型不同。化合物 (**3**) C- 3 位氢处于 a 键上, 与相邻的 C- 2 位上两个氢 aa、ae 键偶合 ( $J=11.7\text{Hz}, 4.2\text{Hz}$ )。而化合物 (**7**) C- 3 位氢原子处于 e 键上, 与相邻的 C- 2 位上的两个氢 ee、ea 键偶合, 裂分为三重峰 ( $J=3.6\text{Hz}$ )。所以, 化合物 (**7**) 为  $\beta$ - 表- 香树素乙酸酯。

从化合物 (**8**) 的 FAB- MS 和  $^{13}\text{C}$  NMR 可知其分子式为  $\text{C}_{38}\text{H}_{64}\text{D}_{60}$ 。  $^{13}\text{C}$  NMR  $\delta$  101.55 (d), 74.7 (d), 73.6 (d), 73.2 (d), 67.3 (d), 62.1 (s) 可看出含有一个糖,  $\delta$  99.8 (s) 显示含有一个与两个氧相连的碳, 与  $\beta$ - 谷甾醇的碳  $^{13}\text{C}$  NMR 数据对照, 发现除以上数据以及在  $\delta$  29.0 (q, -  $\text{CH}_3$ ) 多一峰 ( $2\times\text{CH}_3$ ) 外, 其余数据几乎一致, 因此, 推定是一个  $\beta$ - 谷甾醇的糖甙, 糖部分与丙酮缩合, 这可能为一人工产物。为了证明糖的种类, 我们将它水解, 通过薄层层析和纸层析与标准品对照, 确证甙元为  $\beta$ - 谷甾醇, 糖

\* 通讯联系人

\*\* 云南中医学院 94 级毕业实习生

收稿日期: 1999- 04- 26, 1999- 05- 24 接受发表

为 D- 葡萄糖, 其结构为  $\beta$ - 谷甾醇- 3- O-  $\beta$ - D- (3, 4- 丙酮缩合) - 吡喃葡萄糖甙 ( $\beta$ - sitosterol- 3- O-  $\beta$ - D- (3, 4- acetonide) - pyranoglucoside)。

## 实验部分

熔点用 Kofler 显微测熔仪测定 (未校正)。IR 用 PE- 577 型分光光度计测定, KBr 压片。MS 用 Autospec- 3000 型质谱仪测定, EI- MS, 70eV。NMR 用 Brucker AM- 400 超导核磁仪测定,  $\text{CDCl}_3$  作溶剂, TMS 内标。柱层析硅胶和薄层层析硅胶板均为青岛海洋化工厂产品。植物原料采自云南玉溪。

经晒干粉碎的万丈深根 7.5kg, 用甲醇冷浸, 每次冷浸 3 d 共 3 次, 减压浓缩得浸膏 600.5g。用 10% 的甲醇水溶解后, 石油醚萃取 3 次, 浓缩得石油醚粗提物 109.1g。此粗提物经反复硅胶柱层析, 用石油醚- 乙酸乙酯、石油醚- 氯仿、石油醚- 丙酮、氯仿- 丙酮等溶剂系统洗脱, 得化合物 (1) ~ (8)。

蒲公英赛醇 (**taraxerol**, **1**)  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ , 白色结晶, mp 258~ 260 °C; EIMS  $m/z$  (%): 426 ( $\text{M}^+$ , 68), 411 (40), 302 (74), 218 (62), 204 (88), 135 (74), 121 (71), 57 (100);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.46 (1H, m), 3.34 (1H, s), 3.12 (1H, dd,  $J$  = 5.8, 5.0 Hz), 1.02 (3H, s), 0.93 (3H, s), 0.90 (3H, s), 0.88 (3H, s), 0.86 (3H, s), 0.80 (3H, s), 0.73 (3H, s);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  37.9 (t, C- 1), 26.8 (t, C- 2), 78.9 (d, C- 3), 39.0 (s, C- 4), 55.5 (d, C- 5), 18.7 (t, C- 6), 35.0 (t, C- 7), 38.6 (s, C- 8), 48.8 (d, C- 9), 37.6 (s, C- 10), 17.4 (t, C- 11), 35.5 (t, C- 12), 37.7 (s, C- 13), 158.1 (s, C- 14), 116.8 (d, C- 15), 36.9 (t, C- 16), 37.9 (s, C- 17), 49.1 (d, C- 18), 41.3 (t, C- 19), 29.3 (s, C- 20), 33.6 (t, C- 21), 33.0 (t, C- 22), 27.8 (q, C- 23), 15.3 (q, C- 24), 15.3 (q, C- 25), 29.8 (q, C- 26), 25.8 (q, C- 27), 29.8 (q, C- 28), 33.2 (q, C- 29), 21.2 (q, C- 30)。上述数据与蒲公英赛醇一致 (Sakuri *et al*, 1987)。

$\alpha$ - 香树素乙酸酯 ( $\alpha$ - **amyrin acetate**, **2**)  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ , 白色结晶, mp 224~ 226 °C; EIMS  $m/z$  (%): 468 ( $\text{M}^+$ , 22), 289 (9), 218 (85), 71 (99), 57 (100);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.10 (t,  $J$  = 6.6 Hz),  $\delta$  4.51 (dd,  $J$  = 5.6, 3.6 Hz), 2.02 (3H, s), 1.13 (3H, s), 0.97 (3H, s), 0.89 (3H, d), 0.87 (3H, d), 0.86 (3H, s), 0.81 (3H, s), 0.77 (3H, s), 0.74 (3H, s);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 38.3 (t, C- 1), 23.6 (t, C- 2), 81.0 (d, C- 3), 37.8 (s, C- 4), 55.3 (d, C- 5), 18.3 (t, C- 6), 33.0 (t, C- 7), 39.9 (s, C- 8), 47.8 (d, C- 9), 36.9 (s, C- 10), 23.4 (t, C- 11), 124.4 (d, C- 12), 139.7 (s, C- 13), 42.1 (s, C- 14), 28.8 (t, C- 15), 26.7 (t, C- 16), 33.8 (s, C- 17), 59.2 (d, C- 18), 39.7 (d, C- 19), 39.7 (d, C- 20), 31.3 (t, C- 21), 41.6 (t, C- 22), 28.1 (q, C- 23), 16.9 (q, C- 24), 15.7 (q, C- 25), 16.8 (q, C- 26), 23.2 (q, C- 27), 28.1 (q, C- 28), 17.5 (q, C- 29), 21.4 (q, C- 30), 170.9 (- CO -)。光谱数据与  $\alpha$ - 香树素乙酸酯一致 (Seo *et al*, 1975)。

$\beta$ - 香树素乙酸酯 ( $\beta$ - **amyrin acetate**, **3**)  $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_2$ , 白色结晶, mp 235~ 237 °C; EIMS  $m/z$  (%): 468 ( $\text{M}^+$ , 19), 289 (11), 218 (86), 71 (90), 57 (100);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):

Cl<sub>3</sub>):  $\delta$  5.16 (t, J = 6.5 Hz), 4.49 (dd, J = 11.7, 4.2 Hz), 2.08 (3H, s), 1.16 (3H, s), 0.97 (3H, s), 0.90 (3H, s), 0.88 (3H, s), 0.87 (3H, s), 0.81 (3H, s), 0.78 (3H, s), 0.77 (3H, s); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 38.3 (t, C-1), 23.6 (t, C-2), 80.9 (d, C-3), 37.8 (s, C-4), 55.3 (d, C-5), 18.3 (t, C-6), 32.7 (t, C-7), 39.7 (s, C-8), 47.8 (d, C-9), 36.9 (s, C-10), 23.4 (t, C-11), 121.7 (d, C-12), 145.2 (s, C-13), 41.6 (s, C-14), 28.7 (t, C-15), 26.7 (t, C-16), 32.6 (s, C-17), 47.6 (d, C-18), 46.9 (t, C-19), 31.3 (s, C-20), 34.8 (t, C-21), 37.2 (t, C-22), 28.0 (q, C-23), 16.9 (q, C-24), 15.7 (q, C-25), 16.7 (q, C-26), 26.2 (q, C-27), 27.0 (q, C-28), 33.3 (q, C-29), 23.6 (q, C-30), 172.3 (-CO-). 上述数据与  $\beta$ -香树素乙酸酯一致 (Seo *et al.*, 1975)。

$\alpha$ -香树素 ( $\alpha$ -**amyrin**, **4**), C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O, 白色结晶, mp 185~186 °C; EIMS m/z (%): 426 (M<sup>+</sup>, 80), 411 (35), 247 (58), 218 (100); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  5.08 (1H, t, J = 6.6 Hz), 4.03 (1H, s), 3.15 (1H, dd, J = 5.1, 3.9 Hz), 1.14 (3H, s), 0.99 (3H, s), 0.97 (3H, s), 0.94 (3H, s), 0.88 (3H, d), 0.86 (3H, d), 0.80 (3H, s), 0.78 (3H, s); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 38.5 (t, C-1), 27.2 (t, C-2), 78.9 (d, C-3), 38.5 (s, C-4), 55.2 (d, C-5), 18.3 (t, C-6), 32.9 (t, C-7), 39.9 (s, C-8), 47.7 (d, C-9), 36.9 (s, C-10), 23.2 (t, C-11), 124.4 (d, C-12), 139.5 (s, C-13), 41.6 (s, C-14), 28.8 (t, C-15), 26.7 (t, C-16), 33.3 (s, C-17), 59.0 (d, C-18), 39.6 (d, C-19), 39.6 (d, C-20), 31.3 (t, C-21), 41.5 (t, C-22), 28.1 (q, C-23), 15.7 (q, C-24), 15.7 (q, C-25), 16.9 (q, C-26), 23.2 (q, C-27), 28.1 (q, C-28), 17.5 (q, C-29), 21.4 (q, C-30)。数据与  $\alpha$ -香树素一致 (Seo *et al.*, 1975)。

$\beta$ -香树素 ( $\beta$ -**amyrin**, **5**), C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O, 白色结晶, mp 197~198 °C; EI-MS m/z (%): 426 (M<sup>+</sup>, 86), 411 (34), 247 (61), 218 (100); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  5.09 (1H, t, J = 6.8 Hz), 4.05 (1H, s), 3.20 (1H, dd, J = 5.6, 3.4 Hz), 1.15 (3H, s), 0.99 (3H, s), 0.96 (3H, s), 0.93 (3H, s), 0.88 (3H, s), 0.86 (3H, s), 0.81 (3H, s), 0.79 (3H, s); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): 38.3 (t, C-1), 27.0 (t, C-2), 78.9 (d, C-3), 38.5 (s, C-4), 55.2 (d, C-5), 18.3 (t, C-6), 32.6 (t, C-7), 39.7 (s, C-8), 47.7 (d, C-9), 36.9 (s, C-10), 23.4 (t, C-11), 121.7 (d, C-12), 145.1 (s, C-13), 41.6 (s, C-14), 28.3 (t, C-15), 26.2 (t, C-16), 32.7 (s, C-17), 47.2 (d, C-18), 46.9 (t, C-19), 31.2 (s, C-20), 34.8 (t, C-21), 37.2 (t, C-22), 28.1 (q, C-23), 15.5 (q, C-24), 15.5 (q, C-25), 16.9 (q, C-26), 26.0 (q, C-27), 27.4 (q, C-28), 33.2 (q, C-29), 23.6 (q, C-30)。以上数据与  $\beta$ -香树素一致 (Seo *et al.* 1975)。

$\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -**sitosterol**, **6**), C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O, 白色结晶, EIMS (m/z) 数据及 TLC 对照与标准品一致。

$\beta$ -表-香树素乙酸酯 ( $\beta$ -**epi-amyrin acetate**, **7**), C<sub>32</sub>H<sub>52</sub>O<sub>2</sub>, 白色结晶, mp 228~230 °C; EIMS m/z (%): 468 (9), 426 (20), 289 (12), 218 (88), 71 (92), 57

(100);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.32 (1H, t,  $J$  = 3.6 Hz), 5.14 (1H, t,  $J$  = 6.2 Hz), 2.10 (3H, s), 1.15 (3H, s), 0.97 (3H, s), 0.91 (3H, s), 0.88 (3H, s), 0.86 (3H, s), 0.81 (3H, s), 0.77 (3H, s), 0.75 (3H, s),  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 37.8 (t, C-1), 22.7 (t, C-2), 80.6 (d, C-3), 37.5 (s, C-4), 55.4 (d, C-5), 18.4 (t, C-6), 32.5 (t, C-7), 39.5 (s, C-8), 47.7 (d, C-9), 36.9 (s, C-10), 23.6 (t, C-11), 121.8 (d, C-12), 145.2 (s, C-13), 41.6 (s, C-14), 28.4 (t, C-15), 26.8 (t, C-16), 32.5 (s, C-17), 47.4 (d, C-18), 46.9 (t, C-19), 29.8 (s, C-20), 34.8 (t, C-21), 37.2 (t, C-22), 28.4 (q, C-23), 14.1 (q, C-24), 15.7 (q, C-25), 16.8 (q, C-26), 26.0 (q, C-27), 27.1 (q, C-28), 33.4 (q, C-29), 23.7 (q, C-30), 173.4 (-CO-).

$\beta$ - 谷甾醇- 3- O-  $\beta$ - D- (3, 4- 丙酮缩合) - 吡喃葡萄糖甙 ( $\beta$ - sitosterol- 3- O-  $\beta$ - D- (3, 4- acetone) - pyranoglucoside, 8) 白色结晶, mp 188~ 190  $^{\circ}\text{C}$ ; FAB-MS  $m/z$  (%) 615 (M- 1, 11), 575 (9), 557 (14), 539 (21), 413 (70), 395 (22), 380 (18), 328 (28), 254 (100);  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  5.37 (1H, dd,  $J$  = 2 Hz), 4.45 (1H, d,  $J$  = 7.7 Hz), 3.90 (1H, dd,  $J$  = 5.4, 5.2 Hz), 3.79 (1H, t,  $J$  = 10.6 Hz), 3.67 (1H, t,  $J$  = 9.0 Hz), 3.62 (1H, t,  $J$  = 9.3 Hz), 3.43 (1H, t,  $J$  = 8.0 Hz), 3.28 (1H, m), 1.53 (3H, s), 1.47 (3H, s);  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): 37.3 (t, C-1), 28.8 (t, C-2), 79.3 (d, C-3), 39.8 (t, C-4), 140.2 (s, C-5), 122.2 (d, C-6), 31.9 (t, C-7), 31.9 (d, C-8), 50.2 (d, C-9), 37.3 (s, C-10), 21.2 (t, C-11), 40.0 (t, C-12), 42.4 (s, C-13), 56.1 (d, C-14), 26.3 (t, C-15), 28.8 (t, C-16), 56.8 (d, C-17), 12.0 (d, C-18), 12.2 (t, C-19), 36.1 (t, C-20), 19.1 (q, C-21), 29.7 (q, C-22), 34.0 (q, C-23), 45.9 (s, C-24), 28.8 (d, C-25), 19.3 (q, C-26), 19.8 (q, C-27), 23.1 (t, C-28), 21.1 (q, C-29), 101.6 (d, C-1'), 99.76 (s), 73.6 (d, C-2'), 73.2 (d, C-3'), 67.3 (d, C-4'), 74.7 (d, C-5'), 62.1 (t, C-6'), 29.0 (q, 2 $\times$ CH<sub>3</sub>)

## 参考文献

- Sakuri N, Yaguchi Y, Inoue T, 1987. Triterpenoids from *Mynica rubra* [J]. *Phytochemistry*, **26** (1): 217~ 219  
 Seo S, Tomita Y, Tori K, 1975. Carbon-  $^{13}\text{C}$  NMR Spectra of urs- 12- enes and application to structural assignment of components of *Isodon japonicus* Hara tissue cultures [J]. *Tetrahedron Letters*, 7~ 10