

大果油麻藤化学成分研究

中国科学院昆明植物研究所 (650223) 胡旺云* 罗士德 蔡建勋

摘要 从豆科植物大果油麻藤 *Mucuna macrocarpa* 的藤茎中分得7个成分,通过 化学反应, mp, IR, MS, ^1H 及 ^{13}C NMR (DEPT) 等分别鉴定为羽扇烯酮 (lupenone, I)、无羁萜 (friedelin, II)、 β -谷甾醇、 $\Delta^5,22$ -豆甾烯醇 ($\Delta^5,22$ -stigmasten- 3β -ol, IV)、二十四烷酸 α -单甘油酯 (tetracosanoic acid 2,3-dihydroxypropyl ester, V)、二十五烷酸 α -单甘油酯 (pentacosanoic acid 2,3-dihydroxypropyl ester, VI)、二十六烷酸 α -单甘油酯 (hexacosanoic acid 2,3-dihydroxypropyl ester, VII)、其中VI为一新化合物,而V和VII作为天然产物首次从植物中分得。

关键词 大果油麻藤 豆科 二十五烷酸 α -单甘油酯

大果油麻藤 *Mucuna macrocarpa* Wall. 是云南西双版纳傣族常用药,傣语“晦凉聋”,分布于云南,主产西双版纳地区,生长于低中山沟谷雨林中。其藤茎药用,常用于强筋壮骨,调经补血,治疗小儿麻痹后遗症、贫血、月经不调、风湿骨痛等^[1,2]。其化学成分未见报道。本文自大果油麻藤的乙醇提取物的乙酸乙酯抽提部分,采用硅胶柱层析和HPLC法分离得到7个化合物。通过 化学反应, mp, IR, MS, ^1H 及 ^{13}C NMR (DEPT) 等方法分别鉴定为:羽扇烯酮 (lupenone, I)、无羁萜 (friedelin, II)、 β -谷甾醇、 $\Delta^5,22$ -豆甾烯醇 ($\Delta^5,22$ -stigmasten- 3β -ol, IV)、二十四烷酸 α -单甘油酯 (tetracosanoic acid 2,3-dihydroxypropyl ester, V)、二十五烷酸 α -单甘油酯 (pentacosanoic acid 2,3-dihydroxypropyl ester, VI)、二十六烷酸 α -单甘油酯 (hexacosanoic acid 2,3-dihydroxypropyl ester, VII),其中化合物VI为一新化合物,化合物V和VII作为天然产物首次从植物中分得。

1 仪器和试剂

熔点用Kofler显微熔点仪测定,温度未校正;红外光谱用IR-450分光光度计测定,KBr压片;紫外光谱用UV-200A型仪测定; ^1H 及 ^{13}C 核磁共振谱用AM-400型核磁共振仪测定,TMS为内标;质谱用Finnigan-4510型质谱仪测定;HPLC用Beckman仪,ODS柱(10.0mm $\times$ 25.0cm),UV于202nm波长下检测,洗脱剂为甲醇-水(9:1),流速为2.0ml/min的条件下进行。

2 提取和分离

大果油麻藤粗粉9kg,用乙醇回流提取3次,得提取物700g,乙醇提取物再用乙酸乙酯抽提得抽提物110g。乙酸乙酯抽提物上硅胶(200~300目)柱层析,用石油醚-乙酸乙酯(10:1)、(4:1)至(1:1)的混合溶剂梯度洗脱,分别得A、B和C 3部分。

A部分再用硅胶(200~300目)反复柱层析,用石油醚-乙酸乙酯(20:1)至(10:1)的混合溶剂梯度洗脱,得化合物I和II。

B部分硅胶柱层析,用石油醚-乙酸乙酯(4:1)的混合溶剂洗脱,然后丙酮重结晶,得化合物III和IV。

C部分用丙酮、乙醇先后重结晶,得晶体物质8g。取此晶体物质100mg,经HPLC制备仪分得化合物V~VII。

*Address: Hu Wangyun, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming
现在云南省烟草工业研究所工作

3 鉴定

化合物 I: 无色块状结晶, 与已知化合物羽扇烯酮的混合熔点不下降, mp 为 186~170℃, 且在薄层上的 R_f 值相同。IR cm^{-1} : 3060, 2920, 2900, 2860, 1700, 1640, 1450。MS m/z : 424 (M^+), 409, 368, 245, 218, 205, 189, 175, 161, 147, 135, 121, 109, 95, 81, 55, 43。故确定为羽扇烯酮。

化合物 II: 无色针晶 (Me_2CO), mp 255~256℃。与已知化合物无羁萜的混合熔点不下降, 且 TLC 的 R_f 值一致。IR cm^{-1} : 2962, 2920, 2860, 1710, 1450, 1390。MS m/z : 426 (M^+), 411, 397, 384, 341, 302, 287, 273, 257, 246, 231, 217, 204, 191, 179, 163, 149, 137, 123, 109, 95, 81, 69, 55, 43。故确定为无羁萜。

化合物 III: 无色针状晶体 (丙酮), mp 137℃。与已知化合物 β -谷甾醇的混合熔点不下降, 且 TLC 的 R_f 值一致, 故确定为 β -谷甾醇。

化合物 IV: 无色针晶, mp 153~155℃。IR cm^{-1} : 3420, 1640, 1460, 1380, 1060。MS m/z : 412 (M^+), 369, 351, 273, 271, 255, 231, 133, 95, 83, 69, 55, 43。 ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 5.34 (1H, br, d, $J=6.0\text{Hz}$, $\text{C}_9\text{-H}$), 5.16 (1H, dd, $J=15.2, 8.5\text{Hz}$, $\text{C}_{22}\text{-H}$), 5.02 (1H, dd, $J=15.2, 8.6\text{Hz}$, $\text{C}_{23}\text{-H}$), 3.50 (1H, m, $\text{C}_3\text{-H}$), 2.26 (2H, br, m, $\text{C}_4\text{-H}$), 2.00 (2H, br, m, $\text{C}_7\text{-H}$), 1.83 (1H, br, m, $\text{C}_{20}\text{-H}$), 1.49 (1H, br, m, $\text{C}_{24}\text{-H}$), 1.02 (3H, d, $J=6.5\text{Hz}$, $\text{C}_{21}\text{-H}$), 1.01 (3H, s, $\text{C}_{10}\text{-H}$), 0.84 (3H, d, $J=6.8\text{Hz}$, $\text{C}_{26}\text{-H}$), 0.81 (3H, t, $J=7.4\text{Hz}$, $\text{C}_{29}\text{-H}$), 0.80 (3H, d, $J=6.8\text{Hz}$, $\text{C}_{27}\text{-H}$), 0.70 (3H, s, $\text{C}_{18}\text{-H}$)。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , DEPT): 37.36 (C_1 , CH), 31.73 (C_2 , CH_2), 71.81 (C_3 , CH), 42.38 (C_4 , CH_2), 140.86 (C_5 , C), 121.67 (C_6 , CH), 31.91 (C_7 , CH_2), 31.97 (C_8 , CH), 50.30 (C_9 , CH), 36.59 (C_{10} , C), 21.50 (C_{11} , CH_2), 39.79 (C_{12} , CH_2), 42.31 (C_{13} , C), 56.96 (C_{14} , CH), 24.41 (C_{15} , CH_2), 28.29 (C_{16} , CH_2), 56.11 (C_{17} , CH), 12.10 (C_{18} , CH_3), 19.41 (C_{19} , CH_3), 40.43 (C_{20} , CH), 21.16 (C_{21} , CH_3), 138.29 (C_{22} , CH), 129.41 (C_{23} , CH), 51.30 (C_{24} , CH), 31.97 (C_{25} , CH), 21.25 (C_{26} , CH), 19.04 (C_{27} , CH_3), 25.40 (C_{28} , CH_2), 12.22 (C_{29} , CH_3)。与 $\Delta^{5,22}$ -豆甾烯醇一致^[3]。

化合物 V: 无色粒状结晶, mp 85.5℃。IR cm^{-1} : 3300, 3240 (羟基氢), 2960, 2922, 2842, 1730, 1470; MS m/z : 443 (M^++1), 368, 308, 280, 252, 224, 196, 168, 134, 98, 74, 57; ^1H NMR (吡啶): 6.92 (0.32H, br, D_2O 交换消失, 分子内氢键), 6.58 (0.26H, br, D_2O 交换消失, 分子内氢键), 5.02 (1.42H, br, D_2O 交换消失, 游离羟基氢), 以上共 2 个羟基, 4.74 (1H, dd, $J=11.10, 4.66\text{Hz}$, $\text{C}_{1'}\text{-H}_\alpha$), 4.66 (1H, dd, $J=11.10, 6.30\text{Hz}$, $\text{C}_{1'}\text{-H}_\beta$), 4.46 (1H, m, $\text{C}_{2'}\text{-H}$), 4.14 (2H, d, $J=5.48\text{Hz}$, $\text{C}_{3'}\text{-H}$), 2.37 (2H, t, $J=7.5\text{Hz}$, $\text{C}_2\text{-H}$), 1.65 (2H, m, $\text{C}_3\text{-H}$), 1.32~1.28 (40H, overlapping, $\text{C}_4\sim\text{C}_{23}$ 上之氢), 0.87 (3H, t, $J=6.6\text{Hz}$, $\text{C}_{24}\text{-H}$)。与合成化合物二十四烷酸 α -单甘油酯的数据一致^[4], 故确定为二十四烷酸 α -单甘油酯, 系首次从植物中分离得到。

化合物 VI: 无色粒状晶体, mp 86~87℃, IR、 ^1H NMR 与化合物 (V) 相似, 只是氢谱中于 1.32 至 1.23 ppm 处多 2 个氢, 故可能为 (V) 之同系物。其质谱: 457 (M^++1), 382, 322, 294, 266, 238, 210, 182, 154, 134, 98, 74, 57, 表明化合物 (VI) 比化合物 (V)

(下转第 63 页)

n_D^{25} 1.5278。可溶于石油醚、苯、乙醚，易溶于氯仿、乙醇，略溶于水。IR $\nu_{\text{液膜}}$ cm^{-1} ：2930, 2860 ($-\text{CH}_2-$)，2795, 2720 (Bohlmann吸收峰，反式喹诺里西啉)^[5]。EI-MS m/z (%)：234 (M^+ , 25)，193 (24)，137 (91)，136 (39)，110 (23)，98 (100)，97 (62)，显示无叶豆碱类裂解特征^[10]。质谱和元素分析结果确定分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{N}_2$ ，不饱和度是4，为四环结构化合物，与已知的天然化合物鹰爪豆碱的文献值相符^[8~12]，将碱F与鹰爪豆碱标准品共薄层层析 R_f 值相同，二者红外光谱、质谱完全一致，因而确证生物碱F为鹰爪豆碱（即无叶豆碱）。

从薄层层析检测中可以看出，斑点A和B与已鉴定的4种生物碱（斑点C~F）性质有些不同，柱层析也未能完全分离纯化，有待进一步寻找适合条件分离纯化后再作鉴定。

致谢：本中心各仪器组代测各种光谱，实验样品由宁夏海源县畜牧局草原站协助采集。

参 考 文 献

- 1 张守信，等。中国兽医科技，1991，21(2)：32
- 2 程东亮，等。植物学报，1986，24(4)：404
- 3 孙荣奇，等。化学学报，1987，45：145
- 4 李平，等。化学学报，1991，49(12)：1510
- 5 谢晶曦。红外光谱在有机化学和药物化学中的应用。北京：科学出版社，1987。368
- 6 Murakoshi I, et al. Phytochemistry, 1986, 25(8)：2900
- 7 Murakoshi I, et al. Phytochemistry, 1977(16)：1460
- 8 国家医药管理局中草药情报中心站。植物药有效成分手册。北京：人民卫生出版社，1986
- 9 Library of Congress Cataloging in Publication Data. Dictionary of Organic Compounds. 5th-ed. London: Chapman and Hall, 1982
- 10 Вульфсон Н С, и др. Хим Гетероцикл Соедин, 1974(2)：251
- 11 Weast R C, CRC Handbook of Chemistry and Physics. 66th-ed. Boca Raton Florida: CRC Press, Inc, 1985-1986
- 12 Asres K, et al. Phytochemistry, 1986, 25(6)：1449

(1992-10-05收稿)

1993-07-17修回)

(上接第60页)

多14个质量单位，即一个 CH_2 ，故Ⅵ为二十五烷酸 α -单甘油酯。其 ^{13}C NMR($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, DEPT)：173.59(C_1 , C)，70.87(C_2' , CH)，66.63(C_1' , CH_2)，64.24(C_3' , CH_2)，34.42(C_2 , CH_2)，32.15(C_{23} , CH_2)，25.30(C_3 , CH_2)，22.93(C_{24} , CH_2)，14.32(C_{25} , CH_3)和30.00至29.41(C_4 至 C_{22} ，重迭，共19个 CH_2)，进一步确定化合物Ⅵ为二十五烷酸 α -单甘油酯，是一个新化合物。

化合物Ⅶ：无色粒状结晶，mp 87.5℃。IR、 ^1H 及 ^{13}C NMR光谱与化合物Ⅵ极相似，只是 ^1H 及 ^{13}C NMR分别于1.32至1.23ppm处多2个H及30.00至29.41ppm处多一个C(CH_2)峰，故Ⅶ为Ⅵ之同系物，多一个 CH_2 ，并且其MS m/z ：471($M^+ + 1$)，396，336，308，280，252，224，196，168，134，98，74，57，表明Ⅶ比Ⅵ多14个质量单位，故Ⅶ确定为二十六烷酸 α -单甘油酯，系首次从植物中分得。

参 考 文 献

- 1 中科院云南热带植物研究所。西双版纳植物名录。昆明：云南民族出版社，1984。176
- 2 江苏新医学院。中药大辞典。上册。上海：上海科学出版社，1977。847
- 3 Wright J L. Can J Chem, 1978, 56(14)，1898
- 4 Kodali D R, et al. Biochem, 1985, 24：519
- 5 CA 104, p116113j

(1992-11-10收稿)

ABSTRACTS OF ORIGINAL ARTICLES

Studies on the Chemical Components of Daguoyoumateng (*Mucuna macrocarpa*)

Hu Wangyun, Luo Shide, and Cai Jianxun

Seven compounds were isolated from the stems of *Mucuna macrocarpa* Wall. (*Fabaceae*). On the basis of spectral data and chemical reactions, their structures were elucidated as lupenone (I), friedelin (II), β -sitosterol (III), $\Delta^{6,22}$ -stigmasten-3 β -ol (IV), tetracosanoic acid 2,3-dihydroxypropyl ester (V), pentacosanoic acid 2,3-dihydroxypropyl ester (VI), hexacosanoic acid 2,3-dihydroxypropyl ester (VII). VI is a new compound, while V and VII were obtained from nature for the first time.

(Original article on page 59)

The Isolation and Identification of Toxic Alkaloids from Yellowflower Crazyweed (*Oxytropis ochrocephala*)

Meng Xiezhong, Hu Xiangqun, Zhang Ruming, et al

Four quinolizidine alkaloids were isolated from the total alkaloid of the aerial part of *Oxytropis ochrocephala*. They were identified by UV, IR, EI-MS and physico-chemical properties as thermopsine, anagyrine, lupanine and sparteine. All of them were isolated for the first time from this plant.

(Original article on page 61)

Studies on the Tannin Constituents of Dahurian Rose (*Rosa davurica*)

Jin Zhexiong and Piao Yingai

Ten compounds were isolated from the fruit of *Rosa davurica* Pall.. They were elucidated by spectroscopic and chemical methods as casuarictin, 1,2,3,6-tetra-O-galloyl- β -D-glucose, 1,2,3,4,6-Penta-O-galloyl- β -D-glucose, agrimoniin, laevigatins D, laevigatins F, davuriciin M₁, davuriciin D₁, davuriciin D₂ and davuriciin T₁.

(Original article on page 64)

Quantitative Determination of Sarsasapogenin in "Antiviral Oral Liquid" by Double-Wavelength TLC Scanner

Zhang Guogang, Xu Suixu, Zhou Mi, et al

Sarsasapogenin in "antiviral oral liquid" made by different factories was determined quantitatively by double-wavelength TLC scanner. The method is simple, accurate, sensitive, and reproducible. The average recovery was 102.8%, coefficient of variation was 3.7%, and coefficient of correlation was 0.9997. Results showed that this method is suitable for the quality control of "antiviral oral liquid".

(Original article on page 69)