

小狼毒的三萜化学成分研究(Ⅱ)

昆明医学院第一附属医院药剂科(650032) 张峻*

云南白药集团股份有限公司研究所 杨成全

中国科学院昆明植物研究所 吴大刚

摘要 从大戟科小狼毒 *Euphorbia prolifera* 根的乙醇提取物中分得 5 个三萜化合物,经光谱鉴定,其中 4 个为已知的环菠萝蜜烷型三萜:环劳顿醇(cyclolaudenol, Ⅲ),3-酮基-环劳顿甾(3-ketocyclolaudane, Ⅳ),24-甲烯基-环优卡里醇(24-methylene-cycloeucaleanol, Ⅴ),3,25-二羟基-23-环安坦烯(23-cycloartene-3,25-diol, Ⅵ);另一个为新的麦角甾醇型三萜:3 β -羟基-24-甲基-5,14,26-麦角甾烯(24-methyl-5,14,26-ergostatrien-3 β -ol, Ⅶ)。

关键词 小狼毒 环菠萝蜜烷 麦角甾醇 三萜

小狼毒 *Euphorbia prolifera* Buch-Horn 系大戟科大戟属植物,现报道从中分离得到 5 个三萜化合物,Ⅲ~Ⅳ为已知化合物,Ⅶ为一新化合物。结构命名为 3 β -羟基-24-甲基-5,14,26-麦角甾烯(24-methyl-5,14,26-ergostatrien-3 β -ol)。

Ⅶ:白色针状结晶,mp 155 C~158 C,硫酸-香兰醛显红色。FAB 给出分子离子峰 M^+ (m/z)396 及 $[M-OH]^+$ 峰 379。IR 说明有羟基(3 420, 3 240 cm^{-1})及末端双键(1 640, 980 cm^{-1})。 ^{13}C NMR 显示Ⅶ有 28 个碳,其中有 5 个甲基,6 个烯碳(3 个双键,双键中有一个是末端双键),1 个羟基碳。据此推断分子式为 $C_{29}H_{44}O$,不饱和度为 7。可能是个甾体化合物。将 ^{13}C NMR 数据与文献^[1]比较,发现该化合物具有麦角甾醇的骨架,只是双键位置不同而已。从 MS 数据看,碎片峰 257 说明 B 环发生 RDA 断裂,5,6 位有一双键,另 2 个双键只有可能在 C、D 环及侧链上;强峰 271 说明侧链只有一双键。结合上述分析,该双键是末端双键,故只有 3 个可能的位置。然而 1H NMR 谱上只发现两组甲基二重峰,即 0.80, 0.79 ppm 和 0.78, 0.77 ppm。

这样侧链上双键位置只可能在 26、27 位,因为双键无论在 20、21 位还是 24、25 位都将有 3 组甲基二重峰。C 环未发生 RDA 断裂,因此可认为最后一双键必在 D 环上,且只可能在 14、15 位或 16、17 位。如在 16、17 位则必有丙烯位断裂形成 300 碎片离子峰,而 MS 谱上并未出现此峰,故只可能在 14、15 位。此双键的紫外吸收峰为 242 nm(10 000)。从分子模型看, C_{20} 和 C_{22} 处于 14、15 位双键的屏蔽处,而 C_{21} 正好处于它的去屏蔽区内,故它们的化学位移分别向高和低场移动。综上所述,化合物Ⅶ的结构定为 24-methyl-5,14,26-ergostatrien-3 β -ol。化合物Ⅶ的化学结构式见图 1。

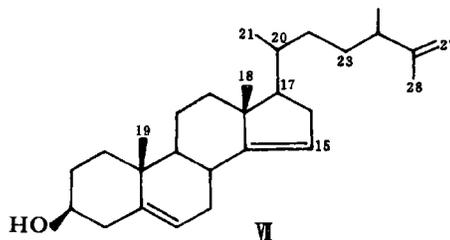


图 1 化合物Ⅶ的化学结构式

1 仪器和材料

熔点用显微熔点测定仪 XRC-1 型测

* Address: Zhang Jun, Department of Pharmacy, The First Affiliated Hospital of Kunming Medical College, Kunming

定,温度未作校正。IR 用 Perkin Elmer 577 测定, KBr 压片。MS 用 Finnigan 4510, EI (70 eV) 和 Autospec-300, FAB 测定。¹H NMR, ¹³C NMR 用 Bruker Am 400 测定, CDCl₃ 作溶剂, TMS 内标。薄层层析及柱层析用硅胶均为青岛海洋化工厂产品, 硫酸-香兰醛显色。大戟科小狼毒根部采自云南昆明, 晒干粉碎。

2 提取和分离

小狼毒根部粉末 6.8 kg 用 95% EtOH 冷浸 24 h, 提取 5 次, 减压回收乙醇得浸膏 1 794 g, 于水中悬浮用 CHCl₃ 萃取 3 次, 回收 CHCl₃ 得 797 g。溶于石油醚-甲醇-水 (15 : 10 : 0.5), 下层液减压浓缩得 517 g。称取其中的 154 g 进行硅胶柱层析, 用石油醚-丙酮系统梯度洗脱, 收集各三萜成分, 相同部分合并结晶即得化合物 III ~ VII。

3 鉴定

III: 白色针晶, mp 124 °C ~ 125 °C, 硫酸-香兰醛显红色。EIMS (70 eV) 显示分子离子峰 M⁺ (m/z) 488。其 NMR、MS、IR 数据与文献^[2,3]报道的 cyclolaudenol 一致, 结构为 24-methyl-9, 19-cyclolanost-25-en-3β-ol。

IV: 白色针晶, mp 110 °C, 硫酸-香兰醛显红色。EIMS (70 eV) 显示分子离子峰 M⁺ (m/z) 438。其 IR、¹H NMR、¹³C NMR 与文献^[2,4]报道的 3-keto-cyclolaudane 一致。结构为: 24-methyl-9, 19-cyclolanost-25-en-3-one。

V: 白色针晶, mp 118 °C ~ 120 °C, 硫酸-香兰醛显红色。EIMS (70 eV) 显示分子离子峰 M⁺ (m/z) 426。其光谱数据与文献^[4,5]报道的 24-methylene-cycloeucaenol 一致。

VI: 白色针晶, mp 180 °C ~ 183 °C, 硫酸-香兰醛显红色。EIMS (70 eV) 显示分子离子峰 M⁺ (m/z) 442。其光谱数据与文献^[6]报道的化合物 23-cycloartene-3, 25-diol 一致。

VII: 白色针晶, mp 155 °C ~ 159 °C, 分子式 C₂₈H₄₄O, 分子量 396。FAB MS (m/z): 396 [M]⁺, 395 [M - 1]⁺, 379 [M - OH]⁺, 358,

331, 279, 271, 255, 229, 215, IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 420, 3 240, 2 910, 2 840, 1 640, 1 450, 1 374, 980。¹H NMR δppm: 4.52 (1H, m, C₃ α-H), 5.27 (1 H, m, C₆-H), 4.91 (1 H, m, C₁₅-H), 1.23 (1 H, s, C₁₈-H), 1.23 (1 H, s, C₁₉-H), 0.77, 0.78 (1 H, d, J = 6.3 Hz, C₂₁-H), 0.79, 0.80 (1 H, d, J = 6.2 Hz, C₂₅-H), 4.74 (1 H, d, J = 1.7 Hz, C_{27a}-H), 4.44 (1 H, d, J = 1.7 Hz, C_{27b}-H), 1.70 (1 H, s, C₂₈-H)。¹³C NMR 数据见表 1。

表 1 化合物 III ~ VII 的 ¹³C NMR 数据 (溶剂 CDCl₃, TMS 内标, 单位 ppm)

C	III	IV	V	VI	VII
1	32.0	33.4	30.8	32.0	31.9
2	33.3	37.4	34.8	30.4	30.0
3	78.8	215.0	76.5	78.8	68.2
4	40.0	50.2	41.6	40.5	37.1
5	47.1	48.5	43.3	47.1	139.3
6	21.1	21.5	24.6	21.1	122.6
7	28.1	28.1	28.1	28.1	30.0
8	47.9	47.9	46.8	47.9	48.9
9	20.0	21.1	23.5	20.0	46.2
10	26.0	25.7	29.5	30.0	33.8
11	25.9	25.9	25.1	26.0	27.1
12	35.5	35.6	35.3	35.6	30.0
13	45.3	45.4	45.3	45.3	42.8
14	48.8	48.8	48.9	48.8	135.5
15	32.9	32.8	32.9	32.8	128.6
16	26.5	26.8	27.0	26.5	28.1
17	52.3	52.3	52.2	52.0	55.8
18	18.0	18.1	17.7	18.0	14.1
19	29.8	29.5	27.1	29.8	16.3
20	36.1	36.1	36.1	36.4	30.6
21	18.3	18.2	18.3	18.3	21.5
22	36.3	36.4	35.0	39.0	29.7
23	24.9	25.0	31.3	139.4	28.6
24	35.8	35.9	156.6	125.6	38.9
25	156.8	156.7	33.8	70.1	21.1
26	105.9	106.0	21.8	30.0	149.3
27	21.9	22.2	22.0	30.0	105.9
28	19.3	19.3	19.0	19.3	22.7
29	25.4	26.0	14.3	25.4	
30	14.0	20.8		14.0	
31	21.8	18.3	105.9		

致谢: 全部光谱数据由中科院昆明植物研究所仪器组测试, 并得到所长郝小江研究员的大力帮助。

参考文献

1 龚运淮. 天然有机化合物的 ¹³C 核磁共振化学位移. 昆

- 明:云南科技出版社,1986:239
- 2 Govardhan C H, *et al.* Phytochemistry, 1984; 23: 411
- 3 Laxman K R, *et al.* Phytochemistry, 1986; 25(1): 227
- 4 Bently H R, *et al.* J Chem Soc, 1953: 3673
- 5 Anjaneyulu V, *et al.* Phytochemistry, 1985; 24: 2359
- 6 Djerassi C, *et al.* J Chem Soc, 1962: 4034

(1997-05-07 收稿)

Studies on the Triterpenes from Xiaolangdu (*Euphorbia prolifera*)

Zhang Jun, Yang Chengjin, Wu Dagang (The First Affiliated Hospital of Kunming Medical College, Kunming 650032)

Abstract Five triterpenes have been isolated from ethanol extracts of the roots of *Euphorbia prolifera* Buch-Hom. Their structures have been identified by spectral methods as: 24-methyl-9,19-cyclolanost-25-en-3 β -ol (Ⅲ), 24-methyl-9,19-cyclolanost-25-en-3-one (Ⅳ), 24-methylene-cycloeucalenol (Ⅴ), 23-cycloartene-3,25-diol (Ⅵ), and 24-methyl-5,14,26-ergostatrien-3 β -ol (Ⅶ). Compound Ⅶ is a new ergosterol type triterpene.

Key words *Euphorbia prolifera* cycloartane ergosterol triterpene

马钱子果化学成分研究

中国科学院昆明植物研究所(650204) 刘锡葵* 李 薇**

摘 要 自中药马钱子果实中分得 6 个化合物,经 IR、NMR、EIMS 及 UV 等光谱分别鉴定为:士的宁(Ⅰ)、番木鳖次碱(Ⅱ)、马钱子苷(Ⅲ)、熊果酸(Ⅳ)、豆甾醇糖苷(Ⅴ)和羊齿烯醇(Ⅵ)。其中Ⅴ、Ⅳ和Ⅵ为首次从马钱子中得到。

关键词 马钱子 士的宁 马钱子苷 豆甾醇糖苷 羊齿烯醇

马钱子 *Strychnos nux-vomica* L. 属马钱科(*Loganiaceae*)常绿乔木,主要分布于热带、亚热带地区。我国海南有分布、云南有栽培^[1]。马钱子在我国作为药用具有悠久的历史,具有散血热、通络、消肿、止痛的功效;用于治疗咽喉痹痛,痈疽肿毒,跌打损伤,类风湿关节炎等^[2]。一般认为马钱子的有效成分是士的宁、马钱子碱等生物碱类化合物^[3-6],具有大毒。然而,根据我国中医药理论及中药复方的知识(文章待发表),我们认为马钱子的药用成分不只是生物碱,其它成分在组方中也发挥着不容忽视的作用。因而有必要对它的成分进行全面的分析了解,我们对马钱子果实开展了全面的化学分析工作,初步从中分得了 7 个化合物,并对其中的 6 个化合物进行了鉴定,分属于 4 大类型,其深入的研

究正在进行之中。我们主要对这 6 个化合物的结构进行分析报道。

马钱子果的乙醇提取物经反复柱层析分得 7 个化合物,分别鉴定为:士的宁(strychnine, Ⅰ)、番木鳖次碱(vomicine, Ⅱ)、马钱子苷(loganin, Ⅲ)、熊果酸(ursolic acid, Ⅳ)、豆甾醇糖苷(stigmasta-5, 22-dien-3-O-glu, Ⅴ)、5,6-羊齿烯醇(simiarenol, Ⅵ),其中化合物Ⅴ为一新化合物,Ⅳ和Ⅵ系首次从马钱子中分得。

化合物Ⅴ:无定形白色粉末,分子式 C₃₅H₅₉O₆。FAB-MS 给出分子离子峰 m/z 574。IR ν_{\max} (KBr 压片, cm⁻¹): 3 400(宽峰)表明分子中有羟基存在。¹H NMR 出现了 6 个甲质子信号(δ 1.085 ppm, s 峰; 0.838 ppm, s 峰; 0.520 ppm, d 峰; 0.751 ppm, d 峰;

* Address: Liu Xikui, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming

** 云南中医学院 1993 级实习生