

were arranged on the basis of degrees of substitution at C-4 position of A-ring in sterol nucleus and reference on the commonly recognized sterol pathways in higher plants. We did not found any major variance on the sterol composition in the hairy roots when compared with that of majority of higher plants. These also showed that the cell membranes of *Cassia obtusifolia* hairy roots kept the similar properties with those of untransformed plant roots concerning their membrane composition<sup>[14]</sup>.

The influence of rare earth element  $\text{Eu}^{3+}$  on the sterol composition was also investigated. It was found that  $\text{Eu}^{3+}$  has no influence either on the sterol composition or on the content of each sterol, in contrast

with the observation that  $\text{Eu}^{3+}$  has determinable influence on the contents of anthraquinones in the hairy roots.

#### References

- 1 Nagakari M, et al. *Phytochemistry*, 1994;36(4):907
- 2 Sauerwein M, et al. *Phytochemistry*, 1991;30(4):1153
- 3 Jaziri M, et al. *J Plant Physiol*, 1995;145(1~2):175
- 4 Hirotsu M, et al. *Phytochemistry*, 1994;37(5):1403
- 5 Yoshimatsu K, et al. *J Nat Prod*, 1990;53(6):1498
- 6 Motomori Y, et al. *Phytochemistry*, 1995;40(5):1425
- 7 Sauerwein M, et al. *Phytochemistry*, 1993;32(4):905
- 8 Berlin J, et al. *Phytochemistry*, 1993;33(3):593
- 9 Ko K S, et al. *Chem Pharm Bull*, 1995;43(2):274
- 10 Nes W D. *Rec Aav Phytochem*, 1990;24:283
- 11 Guo D, et al. *J Amer Chem Soc*, 1996;118(35):8507
- 12 Guo D, et al. *Tetrahedron Lett*, 1996;37(38):6823
- 13 Benveniste P. *Annu Rev Plant Physiol*, 1986;37:275
- 14 Guo D, et al. *Lipids*, 1995;30(3):203

**摘要** 应用发根农杆菌 (*Agrobacterium rhizogens*) 感染决明无菌苗建立了决明毛状根培养体系。分析了决明毛状根中的甾醇类化学成分并初步探讨了它们的生物合成途径。用薄层色谱 (TLC)、气相色谱 (GLC)、高效液相色谱 (HPLC) 和质谱 (MS) 等方法从毛状根中分离鉴定了 12 个甾醇类成分。根据研究结果提出了其中主要甾醇类成分的生物合成途径。

**关键词** 决明 毛状根培养 甾醇 生物合成

(1997-12-02 收稿)

## 接骨木化学成分的研究

第二军医大学药学院中西药研究室(200433) 郭学敏\* 章玲\*\* 全山丛 洪永福 刘明珠

**摘要** 从忍冬科接骨木属植物接骨木 *Sambucus williamsii* 干燥茎枝乙醇提取物的石油醚和氯仿部分中分得 6 个单体化合物。通过化学方法和波谱分析鉴定其结构分别为: 棕榈酸蛇麻脂醇酯 (I)、熊果酸 (II)、 $\beta$ -谷甾醇 (III)、 $\alpha$ -香树脂醇 (IV)、三十烷酸 (V) 和  $\beta$ -谷甾醇- $\beta$ -D-葡萄糖苷。以上化合物均为首次从该植物中分得。

**关键词** 接骨木 棕榈酸蛇麻脂醇酯 熊果酸  $\alpha$ -香树脂醇

接骨木为忍冬科接骨木属植物接骨木 *Sambucus williamsii* Hance. 的茎枝。《本草新编》记载:“接骨木,入骨节,专续筋接骨。临

床上用接骨木酊剂治疗骨折,取得了显著的疗效。动物实验表明<sup>[1]</sup>,接骨木可明显促进骨折的愈合。家兔用人工方法造成骨折模型,用

\* Address: Guo Xuemin, College of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai

\*\* 本校基础部 523 药物研究所

夹板固定后,外敷接骨木酊剂,结果表明,可明显促进骨痂的形成和钙、磷在骨折部位的沉积。另有报道,接骨木 50%乙醇提取物的氯仿可溶部分用于治疗骨质疏松症等骨质代谢性疾病有良好的疗效<sup>[2]</sup>。为阐明接骨木中的主要化学成分,从而指导接骨木的临床应用和中药制剂的生产,同时为便于同属植物的开发利用,我们对其化学成分进行了研究。

### 1 仪器和材料

熔点用日本 Yanaco 显微熔点测定仪测定(未校正);红外光谱用日立 270-50 型红外分析仪测定;质谱用 JMS-D300 型质谱仪测定;<sup>1</sup>HNMR 和<sup>13</sup>CNMR-DEPT 用 Bruker Specprospin AC-300P 型核磁共振仪测定。柱层析和薄层层析用硅胶 H、HF<sub>254</sub>均为青岛海洋化工厂生产。原料药材购自安徽亳州,并经本院生药教研室鉴定为忍冬科接骨木属植物接骨木 *Sambucus williamsii* Hance。原植物样品种植于本院药圃。

### 2 提取和分离

取接骨木干燥茎枝共 25 kg,以 95%乙醇加热回流提取 4 次。提取液浓缩得浸膏,加硅藻土拌和,然后依次用石油醚、氯仿、甲醇和水渗漉提取。石油醚部分经硅胶低压柱层析反复分离,得到 5 个单体化合物(I~V)。氯仿提取液浓缩后析出沉淀,沉淀滤出经乙醇重结晶,得化合物 VI。

### 3 鉴定

化合物 I:白色粉末(MeOH-Et<sub>2</sub>O),mp 47 °C~50 °C。元素分析,C<sub>46</sub>H<sub>80</sub>O<sub>2</sub>:实验值%,C,82.87;H,12.35,计算值%,C,83.06;H,12.06。IR $\nu_{\max}$ (KBr, cm<sup>-1</sup>):2 925,2 850,1 720,1 640,1 265,1 180。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  0.78(3 H,s, CH<sub>3</sub>),0.82(9H,s, 3×CH<sub>3</sub>),0.93(3H,s, CH<sub>3</sub>),1.02(3H,s, CH<sub>3</sub>),1.66(3H,s, CH<sub>3</sub>-C-CH<sub>2</sub>),4.35(1H,m, CH<sub>2</sub>-C-CH<sub>3</sub>),4.53(1H,m, CH<sub>2</sub>=C-CH<sub>3</sub>),4.68(1H,m, CH<sub>2</sub>=C-CH<sub>3</sub>)。 <sup>13</sup>CNMR-DEPT(CDCl<sub>3</sub>): $\delta$  38.4(CH<sub>2</sub>,C<sub>1</sub>),23.7(CH<sub>2</sub>,C<sub>2</sub>),79.9(CH,C<sub>3</sub>),38.1(C,C<sub>4</sub>),54.8

(CH,C<sub>5</sub>),18.1(CH<sub>2</sub>,C<sub>6</sub>),34.4(CH<sub>2</sub>,C<sub>7</sub>),40.6(C,C<sub>8</sub>),50.1(CH,C<sub>9</sub>),36.8(C,C<sub>10</sub>),21.2(CH<sub>2</sub>,C<sub>11</sub>),25.1(CH<sub>2</sub>,C<sub>12</sub>),38.3(CH,C<sub>13</sub>),42.7(C,C<sub>14</sub>),27.2(CH<sub>2</sub>,C<sub>15</sub>),35.5(CH<sub>2</sub>,C<sub>16</sub>),42.8(C,C<sub>17</sub>),48.1(CH,C<sub>18</sub>),48.5(CH,C<sub>19</sub>),150.9(C,C<sub>20</sub>),29.9(CH<sub>2</sub>,C<sub>21</sub>),40.1(CH<sub>2</sub>,C<sub>22</sub>),27.9(CH<sub>3</sub>,C<sub>23</sub>),16.5(CH<sub>3</sub>,C<sub>24</sub>),16.0(CH<sub>3</sub>,C<sub>25</sub>),15.8(CH<sub>3</sub>,C<sub>26</sub>),14.4(CH<sub>3</sub>,C<sub>27</sub>),18.2(CH<sub>3</sub>,C<sub>28</sub>),19.1(CH<sub>3</sub>,C<sub>29</sub>),109.4(CH<sub>2</sub>,C<sub>30</sub>)。棕榈酸残基:173.0(C,COO),37.5(CH<sub>2</sub>),25.3(CH<sub>2</sub>),29.0~29.8(9×CH<sub>2</sub>),29.1(CH<sub>2</sub>),31.8(CH<sub>2</sub>),22.6(CH<sub>2</sub>),14.3(CH<sub>3</sub>)。MS m/z(%):664(M<sup>+</sup>),649,458,445,409,239,218,204,189,175,121。以上数据与文献<sup>[3]</sup>报道一致,故该化合物定为棕榈酸蛇麻脂醇酯。

化合物 II:无色针晶(MeOH),mp 289 °C~292 °C。元素分析,C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>:实验值%,C,78.71;H,10.62。计算值%,C,78.95;H,10.53。Liebermann-Burchard 反应阳性,可使溴的冰醋酸溶液褪色。IR $\nu_{\max}$ (KBr, cm<sup>-1</sup>):3 400(-OH),1 710(-COOH),2 930,1 380(-CH<sub>3</sub>),2 850,1 460(-CH<sub>2</sub>-),1 060(C-O)。<sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ :0.90,0.97,1.10,1.07,1.24(21 H,7×CH<sub>3</sub>),2.65(1 H,d,J=10 Hz),2.44(1 H,dd,J=10,8 Hz),5.51(1 H,t,J=3 Hz)。EI-MS(m/z):456(M<sup>+</sup>),436,411,395,381,246,203,169。由其理化、波谱性质及 co-TLC 鉴定此化合物为熊果酸。

化合物 III:无色片晶(MeOH),mp 139 °C~140 °C。元素分析,C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O:实验值%,C,83.93;H,12.25。计算值%,C,84.11;H,12.08。Liebermann-Burchard 反应阳性,可使溴的冰醋酸液褪色。IR $\nu_{\max}$ (KBr, cm<sup>-1</sup>):3 450(-OH),2 930,1 380(-CH<sub>3</sub>),2 850,1 460(-CH<sub>2</sub>-),1 050(C-O)。EI-MS(m/z):414(M<sup>+</sup>),396,381,329,273,255,231,213,159,181,149,55。在质谱中,还可看出在高质区,有一系列较 $\beta$ -谷甾醇碎片离子峰小 2 个

质量数较小的碎片离子峰,由此可鉴定化合物为 $\beta$ -谷甾醇,并含有少量的豆甾醇<sup>[4]</sup>。

化合物Ⅳ:簇针状结晶(pet-ther), mp 180 °C~182 °C。Libermann-Bruchard 反应阳性,可使溴的冰醋酸溶液褪色。IR(KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3 550, 3 420(-OH), 2 960, 1 378(-CH<sub>3</sub>), 2 870, 1 460(-CH<sub>2</sub>-), 1 650(C=C), 1 050(C-O)。EI-MS(m/z): 426(M<sup>+</sup>), 411, 408, 393, 218, 208, 207, 203, 189, 133。由其理化、波谱性质及 co-TLC 鉴定为 $\alpha$ -香树脂醇。

化合物Ⅴ:白色粉末, mp 80 °C~82 °C [文献值<sup>[5]</sup>: 81 °C~82 °C]。IR、MS 谱与文献<sup>[5]</sup>报道的三十烷酸图谱一致,故鉴定Ⅴ为三十烷酸。

化合物Ⅵ:白色粉末(EtOH), mp 287 °C~289 °C。 $\alpha$ -萘酚反应和 Libermann-Burchar 反应均呈阳性,水解后检出 D-葡萄糖和 $\beta$ -谷甾醇(其质谱特征与Ⅲ相同,因而可推

测其中含有少量的豆甾醇)。IR $\nu_{\text{max}}$ (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3 400(-OH), 2 950(CH<sub>3</sub>), 2 870(CH<sub>2</sub>), 1 470, 1 380, 1 175, 1 070, 1 030。EI-MS(m/z): 414, 412(少量), 396, 381, 329, 273, 255, 231, 213, 159, 145, 55。与文献对照<sup>[4]</sup>,此化合物应为混有少量豆甾醇葡萄糖甙的 $\beta$ -谷甾醇葡萄糖甙。

致谢:原植物由本院生药教研室乔传卓教授鉴定;红外光谱、元素分析、核磁共振光谱分别由本院仪器室王勇、徐卫明、杨根金测试;质谱由上海进出口商品检验局代测。

#### 参考文献

- 1 钟锐球,等. 中西医结合杂志,1985;5(7):408
- 2 白 玫. 国外医药—植物药分册,1996;11(4):182
- 3 Lin Cheenan, et al. Planta Med, 1988;54(3):223
- 4 郭学敏. 药学学报,1995;30(12):931
- 5 方至鼎,等. 植物学报,1989;31(12):934

(1998-07-31 收稿)

### Studies on the Chemical Constituents of Williams Elder (*Sambucus williamsii*)

Guo Xuemin, Zhang Ling, Quan Shancong, et al. (Research Laboratory of Natural and Synthetic Drugs, College of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433)

**Abstract** Six compounds were isolated from the petroleum ether and chloroform soluble fraction of ethanolic extract of *Sambucus williamsii* Hance (*Caprifoliaceae*). On the basis of chemical reactions and spectra data, they were identified as: lupeol-3-palmitate (I); ursolic acid (II);  $\beta$ -sitosterol (III);  $\alpha$ -amyrin (IV); triacontanoic acid (V) and  $\beta$ -sitosterol- $\beta$ -D-glucopyranoside (VI). All of them were isolated from this plant for the first time.

**Key words** *Sambucus williamsii* Hance.  $\beta$ -sitosterol triacontanoic acid  $\beta$ -sitosterol- $\beta$ -D-glucopyranoside lupeol-3-palmitate ursolic acid  $\alpha$ -amyrin

#### 《中国生化药物杂志》1999 年征订启事

《中国生化药物杂志》为全国生化制药情报中心站编辑出版的技术性刊物。主要内容有:新生化药物、动物、植物、微生物及海洋生物等来源,动物资源的利用;生化药物剂型研究;新工艺、新技术、新材料的应用及工艺改革;先进生化制药设备和仪器的推广及应用;开发生化制品的新途径;生化药物的理化分析、药理学及临床医学;生化制药工业管理等。

国内统一刊号:CN32-1355/R,双月刊,国内外公开发售,双月 20 日出版,并可刊登广告。每期定价调为 8 元。全国各地邮局订阅,邮发代号:28-233,国外发行代号 BM4561。

可直接与本刊编辑部联系邮购,地址:南京市草场门外江东路 18 号,邮编:210011。