

¹³CNMR数据与文献^[5]报道的 solanidine-3-O-β-D-glucopyranoside一致。

表 1 化合物I ~ III的¹³CNMR化学位移 (δ)及其归属 (DMSO-D₆)

碳位	I	II	III*	碳位	I	II	III*
1	36.8	37.6	37.6	24	31.1	30.9	30.3
2	31.4	30.2	30.3	25	31.1	31.3	31.1
3	77.0	77.7	77.8	26	60.0	61.0	60.0
4	41.9	42.0	38.6	27	19.7	19.0	19.5
5	140.5	140.4	141.0	1'	100.8	98.2	100.2
6	121.2	121.2	12.19	2'	73.5	79.1	78.4
7	32.1	32.3	32.4	3'	76.7	76.8	76.3
8	31.4	31.5	31.7	4'	70.2	70.6	82.1
9	49.6	49.5	50.5	5'	76.8	76.8	77.5
10	36.2	36.8	37.2	6'	61.1	61.0	62.5
11	20.6	20.3	21.1	1''		100.0	101.9
12	40.0	40.1	40.0	2''		72.1	72.9
13	40.3	40.4	40.4	3''		71.9	72.5
14	56.2	55.7	56.7	4''		73.8	73.8
15	33.4	33.3	33.3	5''		70.5	70.2
16	70.2	70.3	69.5	6''		17.7	18.7
17	62.9	63.0	63.0	1'''			105.3
18	16.8	16.6	16.4	2'''			75.0
19	19.1	18.9	19.5	3'''			78.5
20	36.2	36.8	36.8	4'''			71.4
21	18.6	18.9	18.7	5'''			78.5
22	74.7	74.7	74.2	6'''			62.1
23	29.3	29.1	29.0				

* Pyridine-d₅为溶剂

化合物II: 白色粉末 (MeOH), mp 282℃~ 285℃。IR cm⁻¹: 3 404(OH), 2 928(C-H), 1 626 (-C=C-), 1 033 (-C-O-) ¹HNMR (DMSO-d₆) δ 5.35 (1H, brs, 6-H), 5.12 (1H, d, J= 7 Hz, 1'-H), 5.00 (1H, brs, 1''-H), 1.76 (3H, d, J= 7 Hz, 6''-CH₃), 1.19 (3H, d, J= 7 Hz, 21-CH₃), 1.05 (3H, d, J= 7 Hz, 27-CH₃), 0.98 (3H, s, 19-CH₃), 0.73 (3H, s, 18-CH₃) ¹³CNMR数据见表 1 FAB-MS m/z 706

(M+ 1, 13), 558(3), 542(4), 396(11), 380(42), 258(5), 204(25), 185(43), 150(100) 将其¹³CNMR数据 (见表 1)和 ¹HNMR数据与文献^[2,5]报道的 solanidine-3-O-α-L-rhamnopyranosyl-β-D-glucopyranosyl比较,基本一致。

化合物III: 白色粉末 (80% 2-Propanol), mp 272℃~ 274℃。IR cm⁻¹: 3 429(OH), 2 928(C-H), 1 626(-C=C-), -C-O-(1 060 cm⁻¹) ¹HNMR (Pyridine-d₅) δ 6.25 (1H, s, 1''-H), 5.30 (1H, brs, 6-H), 5.15 (1H, d, J= 7 Hz, 1'-H), 4.30 (1H, d, J= 7 Hz, 1'''-H), 1.76 (3H, d, J= 7 Hz, 6''-CH₃), 1.40 (3H, d, J= 7 Hz, 21-CH₃), 1.20 (3H, d, J= 7 Hz, 27-CH₃), 1.01 (3H, s, 19-CH₃), 0.80 (3H, s, 18-CH₃) ¹³CNMR数据与归属见表 1 FAB-MS m/z 868(M+ 1, 6), 720(2), 704(3), 688(2), 396(12), 380(33), 258(6), 204(24), 185(58), 150(100) 将其¹³CNMR数据和 ¹HNMR数据与文献^[2,5]报道的 solanidine-3-O-α-L-rhamnopyranosyl-β-D-glucopyranosyl-(1→4)β-D-glucopyranoside比较,基本一致。

致谢: 太白米药材由陕西中医学院植物教研室胡本祥副教授鉴定,红外光谱由本院教学中心测定,核磁共振和质谱分别由本校波谱室和中科院化学所测试室测定。

参考文献

- 1 丘方龙,等. 云南植物研究, 1982, 4(4): 419
- 2 徐文豪,等. 药学报, 1986, 21(3): 177
- 3 徐文豪,等. 药学报, 1988, 23(1): 61
- 4 屠鹏飞,等. 药学报, 1999, 34(1): 39
- 5 Kitajima J, et al. Phytochemistry, 1982, 21(1): 187

(1999-01-04收稿)

中药王不留行化学成分的研究 (II)[△]

中国科学院上海药物研究所 (200031) 桑圣民* 劳爱娜** 王洪诚 陈仲良

摘要 从河北产麦蓝菜 *Vaccaria segetalis*的种子王不留行中分离并鉴定了 6个化合物: 氢化阿魏酸 (hydroferulic acid, I), 尿核苷 (uridine, II), 王不留行环肽 A (segetalin A, III), 王不留行环肽 B (segetalin B, IV), 王不留行环肽 D (segetalin D, V) 和王不留行环肽 E (segetalin E, VI) 其中化合物I 和II 为首次从该植物中分得, 化合物III和IV 有较强的雌激素样活性。

关键词 麦蓝菜 王不留行 环肽

王不留行系石竹科麦蓝菜 *Vaccaria segetalis* (Neck) Garcke的种子, 为传统常用中药, 有行血通

经, 催生下乳, 消肿敛疮等功效, 疗效显著。其植物资源丰富, 除华南外, 全国各地均有分布, 尤以河北产

* Address: Sang Shengmin, Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai

** 联系人

△本课题为国家自然科学基金资助项目 (No. 29632050)

量最大^[1]。

我们已报道从该种子的乙醇提取物中分得 13 个化合物,其中王不留行环苷 A、C~ E、G~ I和 K 为新化合物^[2~ 6]。本文继续报道从该乙醇提取物中又得 6个化合物: 氢化阿魏酸(hydroferulic acid, I) 尿核苷(uridine,II) 王不留行环肽 A(segetalin A,III) 王不留行环肽 B(segetalin B,IV) 王不留行环肽 D(segetalin D,V)和王不留行环肽 E(segetalin E,VI) 其中化合物I 和II 为首次从该植物中分得,化合物III和IV有较强的雌激素样活性^[9,10]。

1 仪器和材料

Buchi-510熔点测定仪(温度计未校正) Jacso, Dip-18旋光测定仪 Perkin Elmer-599B型红外光谱仪 Brucker Am-400型核磁共振仪 MA-711型质谱仪。

实验材料购自河北省石家庄市药材公司,由上海市药检所包雪声教授鉴定。

2 提取和分离

将 50 kg 王不留行粉碎,先用石油醚脱脂 3次,药渣以 95%的乙醇提取,减压浓缩至无醇味,再依次用二氯甲烷、乙酸乙酯和正丁醇萃取 其中乙酸乙酯部位经多次硅胶柱层析, Sephadex -LH20 柱层析及制备性薄层层析得到化合物 I ~ VI

3 鉴定

化合物I : 针状结晶, mp 89℃~ 91℃, 分子式为 $C_{10}H_{12}O_4$ EIMS m/z 196 $[M]^+$, 168, 153, 137 $^1HNM R(CDCl_3) \delta$ 6. 83(1H, d, J= 8. 4 Hz), 6. 69(1H, d, J= 1. 5 Hz), 6. 68(1H, dd, J= 8. 4, 1. 5 Hz), 3. 85(3H, s), 2. 88(2H, t, J= 7. 5 Hz), 2. 64(2H, t, J= 7. 5 Hz) 以上光谱数据与文献^[7]报道一致,故化合物I 鉴定为: hydroferulic acid

化合物II : 白色粉末, 分子式为 $C_9H_{12}N_2O_6$ FABMS m/z 244 $[M]^+$, 226, 141, 133, 113, 73 $IR_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3 346, 1 682, 1 396, 1 269, 1 097, 767 $^1HNM R(C_5D_5N) \delta$ 13. 3(1H, brs), 8. 58(1H, d, J= 8. 0 Hz), 6. 85(1H, d, J= 3. 7 Hz), 5. 82(1H, d, J= 8. 0 Hz), 4. 91(2H, m), 4. 68(1H, m), 4. 30(1H, dd, J= 10. 2, 2. 3 Hz), 4. 21(1H, dd, J= 10. 2, 2. 3 Hz) $^{13}CNMR(C_5D_5N) \delta$ 164. 1(s), 151. 8(s), 140. 8(d), 102. 1(d), 89. 9(d), 85. 9(s), 75. 7(d), 70. 8(d), 61. 3(t), 以上光谱数据与文献^[8]报道一致,故化合物II 鉴定为: uridine。

化合物III: 无色针晶, mp 184℃~ 186℃. 分子式为 $C_{31}H_{43}O_6N_7$. FABMS m/z 610 $[M+ H]^+$, 511,

414, 315, 258. $^1HNM R(DMSO) \delta$ 10. 9(1H, s), 8. 91(1H, d, J= 6. 7 Hz), 8. 45(1H, d, J= 5. 9 Hz), 7. 54(1H, d, J= 7. 9 Hz), 7. 44(1H, t, J= 5. 7 Hz), 7. 34(1H, d, J= 7. 9 Hz), 7. 32(1H, d, J= 9. 7 Hz), 7. 17(1H, s), 7. 07(1H, t, J= 7. 8 Hz), 6. 97(1H, t, J= 7. 8 Hz), 4. 50(1H, dd, J= 9. 2, 5. 0 Hz), 4. 48(1H, d, J= 8. 0 Hz), 4. 36(1H, t, J= 7. 6 Hz), 4. 20(1H, d, J= 9. 7 Hz), 3. 78~ 3. 90(2H, m), 3. 60(2H, m), 3. 0~ 3. 4(3H, m), 2. 10(2H, m), 1. 90(2H, m), 1. 67(1H, m), 1. 21(3H, d, J= 7. 2 Hz), 0. 95(3H, d, J= 6. 8 Hz), 0. 81(3H, d, J= 7. 0 Hz), 0. 77(3H, d, J= 6. 3 Hz), 0. 75(3H, d, J= 6. 3 Hz) 以上光谱数据与文献^[9]报道一致,故化合物III鉴定为: segetalin A.

化合物IV: 无色针晶, mp 153℃~ 155℃, 分子式为 $C_{24}H_{32}N_2O_5$ FABMS(m/z): 485 $[M+ H]^+$, 386, 329, 259, 185, 133, 93 $IR_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3 340, 2 968, 1 674, 1 655, 1 635, 1 529, 1 228, 733 $^1HNM R(DMSO) \delta$ 10. 90(1H, s), 8. 45(1H, brs), 7. 98(3H, m), 7. 75(1H, d, J= 8. 0 Hz), 7. 53(1H, d, J= 7. 8 Hz), 7. 33(1H, d, J= 7. 9 Hz), 7. 12(1H, s), 7. 06(1H, dd, J= 7. 4, 7. 7 Hz), 7. 00(1H, dd, J= 7. 5, 7. 4 Hz), 4. 20(2H, m), 4. 10(2H, m), 3. 90(1H, m), 3. 30(1H, m), 3. 20(2H, m), 2. 00(1H, m), 1. 22(3H, d, J= 7. 3 Hz), 1. 19(3H, d, J= 7. 0 Hz), 0. 88(3H, d, J= 5. 6 Hz), 0. 85(3H, d, J= 6. 5 Hz) 以上光谱数据与文献^[10]报道一致,故化合物IV 鉴定为 segetalin B

化合物V: 白色粉末, mp 165℃~ 167℃ 分子式为 $C_{37}H_{50}N_7O_8$ FABMS m/z 720 $[M+ H]^+$, 573, 502, 355, 269. $IR_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3 323, 2 956, 1 670, 1 628, 1 520, 1 454, 1 248 以上光谱数据与文献^[10]报道一致,故化合物V 鉴定为: segetalin D

化合物VI: 白色粉末, mp 166℃~ 168℃, 分子式为 $C_{43}H_{56}N_8O_8$ FABMS m/z 813 $[M+ H]^+$, 683, 514, 417, 318 $IR_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3 307, 2 956, 1 632, 1 516, 1 448, 1 236, 744 以上光谱数据与文献^[11]报道一致,故化合物VI鉴定为 segetalin E

文献^[9,10]报道,化合物III和IV 有较强的雌激素样活性

参考文献

- 1 江苏新医学院. 中药大辞典. 上海: 上海人民出版社, 1986 311
- 2 Sang S M, *et al.* Phytochemistry, 1998, 48(3): 569
- 3 桑圣民,等. 天然产物研究与开发, 1998, 10(4): 1
- 4 Sang S M, *et al.* Natural Products Science, 1998, 4(4): 268

- 5 Sang S M, *et al.* Journal of Asian Natural Product Research, 1999, 1(3): 199
 6 Sang S M, *et al.* Chinese Chemical Letters, 2000, 11(1): 49
 7 Gafner S, *et al.* Phytochemistry, 1996, 44(4): 687
 8 Jones A J, *et al.* J Amer Chem Soc, 1970, 92 4079

- 9 Morita H, *et al.* Tetrahedron, 1995, 51(21): 5987
 10 Morita H, *et al.* Tetrahedron, 1995, 51(21): 6003
 11 Morita H, *et al.* Phytochemistry, 1996, 42 439

(1999-04-18收稿)

溪黄草化学成分的研究

南开大学元素所及国家重点实验室(300071) 陈晓* 廖仁安 谢庆兰
 南昌大学化学系 邓锋杰

摘 要 从福建产溪黄草 *Rabdosia serra* Maxim. 叶中分离得 9个单体成分,经光谱解析得到 3个首次报道的二萜化合物: 16-acetoxy-7-O-acetyl horminone, horminone和 ferruginol 其他已知物分别鉴定为: 豆甾烯醇, 乌苏酸, 2-羟基乌苏酸, 棕榈酸, 硬脂酸和植物醇。

关键词 唇形科 溪黄草 松香烯酮 二萜

唇形科香茶菜属植物由于其广泛的生物活性而使其化学成分方面的研究受到极大的重视。为了寻找新的抗癌抗菌活性成份,我们对采自福建的溪黄草香茶菜进行了研究。溪黄草 *Rabdosia serrap* (Maxim.) Hara系唇形科香茶菜植物,我国民间用于治疗急性肝炎,急性胆囊炎,跌打瘀肿等症^[1]。据文献报道^[2,3],目前已从该植物中分离得到 6个化合物,其中有 4个对映-贝壳杉烷型二萜化合物: rabdoserrin A, rabdoserrin B, excisanin 和 kamebakaurin 其余为乌苏酸, 2-羟基乌苏酸和 β -谷甾醇-D-葡萄糖苷。我们从中分离鉴定了 9个单体,在 7个首次报道的化合物中, 2个为松香烯酮类二萜化合物: 16-acetoxy-7-O-acetyl horminone(I), horminone(II);另一个二萜为 ferruginol(III);其余为: 豆甾烯醇, 植物醇, 棕榈酸及硬脂酸。化合物 I ~ III的化学结构式图 1

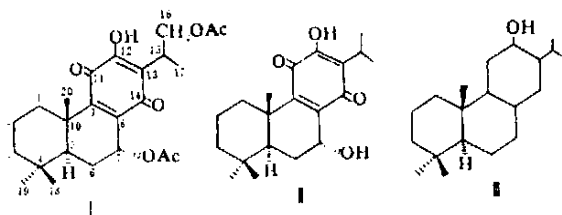


图 1 化合物 I ~ III的化学结构式

1 仪器和材料

熔点用 Koflor 仪测定(温度计未校正); IR用 SHIM ADZU-IR 435型, KBr压片; ¹HNM R, ¹³CN-

MR由 BRUKER-ACP 200 MHz核磁共振仪测定, TMS为内标;质谱由 Hewlett Packavk 系列 II 型质谱仪;层析用硅胶为青岛海洋化工厂生产 100~200目及 10~40 μ 。

2 提取与分离

溪黄草干叶 4.8 kg 粉碎,用 95%的乙醇在室温下提取 3次,每次 10 L,浸泡 10 d 提取液浓缩得 284 g 浸膏。将浸膏溶于甲醇,并用 200 g 活性碳加热脱色。滤液浓缩至 300 mL,拌入 100~200目硅胶(250 g),室温干燥,然后上硅胶柱进行层析分离。以石油醚,氯仿进行梯度淋洗。所得组分反复经柱层析和薄层板制备,依次得到以下组分: 植物醇(34 mg), ferruginol(21 mg), horminone(42 mg), 16-acetoxy-7-O-acetyl horminone(38 mg), 豆甾烯醇(630 mg), 棕榈酸(27 mg), 硬脂酸(132 mg), 乌苏酸(2.1 g), 2-羟基乌苏酸(420 mg)。

3 结构鉴定

16-acetoxy-7-O-acetyl horminone C₂₄H₃₂O₇, 黄色针状晶体, mp 134°C~136°C; IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3400~3200(OH), 1739, 1721, 1670, 1659, 1632, 1600, 1270~1221; EIMS m/z (15eV): 432 [M⁺], 390, 372, 330, 312(100%), 297, 284, 269, 60, 43; ¹HNM R(CDCl₃) δ 2.72(m, J=13 Hz, 1H, 1 β H), 5.90(t, J=3 Hz, 1H, 7 β H), 7.26(s, 1H, 12-OH), 3.34(sextet, 1H, 15-H), 4.21(dd, J=10.5, 7.0 Hz, 2H, 16-H), 1.24(d, J=8.0 Hz, 3H, 17-

* Address: Chen Xiao, Institute of Elemento-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071

陈晓, 1995年毕业于南开大学元素所,获硕士学位。1995~1997年于南开大学元素所工作,助研。1997年在本所攻读博士学位。从事天然有机化学研究方向。已发表论文 10余篇。