

溪黄草化学成分的研究(II)

陈晓,廖仁安,谢庆兰*

(南开大学元素所及国家重点实验室,天津 300071)

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2001)07-0592-02

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。溪黄草 *Rabdosia serra* (Maxim.) Hara 系唇形科香茶菜属植物,我国民间用于治疗急性肝炎,急性胆囊炎,跌打瘀肿等症^[1]。因此我们对采自福建的溪黄草进行了研究^[2-5]。本文继续报道从其乙醇提取物中又得到7个化合物: 3-O β -D-葡萄糖基豆甾烯醇, 2-羟甲基-19-羟基-2(3), 12(13)-二烯-28-A(1)-降-乌苏酸及 4-羟基- $\Delta^{8,9}$ -(E)-鞘氨醇-2'-羟基-正二十三(二十四,二十五,二十六)-碳酰胺,其均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器和材料

熔点用 Kofler 仪测定(温度计未校正); IR 用 SHIMADZU-IR 435 型, KBr 压片; ¹H NMR, ¹³C NMR 由 BRUKER-ACP 200M HZ 核磁共振仪测定, TMS 为内标; 质谱由 Hewlett Packard 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 m。

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 活性炭加热脱色。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、氯仿及丙酮进行梯度淋洗,所得组分反复经柱层析和薄层板制备,得到以下组分: 3-O β -D-葡萄糖基豆甾烯醇(42 mg), 2-羟甲基-19-羟基-2(3), 12(13)-二烯-28-A(1)-降-乌苏酸(30 mg)及 4-羟基- $\Delta^{8,9}$ -(E)-鞘氨醇-2'-羟基-正二十三(二十四,二十五,二十六)-碳酰胺(52 mg)。

3 鉴定

化合物 I 为白色粉末固体, FAB-MS m/z 599 (M^+ Na⁺ 1)。经 ¹H NMR, ¹³C NMR, DEPT 以及

FAB 确定其分子式为 C₃₅H₅₈O₆。 ¹H, ¹³C NMR 显示分子中有 β -D-葡萄糖基的端基质子及碳原子 δ_H 5.05(1H, d, J=6.4), δ_C 102.60(d)。将该化合物进行酸水解, TLC 检查含有葡萄糖。 ¹³C NMR 显示分子中有两个双键。与豆甾烯醇的 ¹³C NMR 谱^[6]相比较, C-1, C-5 至 C-29 化学位移基本一致; C-3 的化学位移值偏高, C-2 和 C-3 的化学位移则偏低,这是由于 C-3 上的羟基的糖代位移效应的结果。因此鉴定化合物 I 为 3-O β -D-葡萄糖基豆甾烯醇。

化合物 II 为白色粉末固体, FAB-MS m/z 493 (M^+ Na⁺), 综合 ¹H NMR, ¹³C NMR, MS, HMQC, HMBC 确定分子量为 470, 分子式为 C₃₀H₄₆O₄。 ¹H NMR 谱高场 δ_H 0.82~1.34 间有 7 个甲基信号, 低场 δ_H 5.83(t), 5.27(s) 信号表明分子中可能有两个烯键, 据该化合物 ¹H NMR 谱峰的特点及分子式推测其可能具有三萜骨架。DEPT 谱显示分子中有 7 个 CH₃, 8 个 CH₂, 6 个 CH 和 9 个 C。 ¹³C NMR 谱低场 δ_C 179.46(s) 信号表明分子中可能有一个羧基 δ_C 156.59(s), δ_C 139.87(s), δ_C 134.18(d) 和 δ_C 128.99(d) 信号证实分子内有两个烯键。 δ_C 73.83(s), δ_C 64.60(d) 和 δ_C 61.67(t) 信号提示分子中可能有 3 个羟基。HMQC 显示, δ_C 64.60(d) 和 δ_H 1.46(m, 1H) 相关, 因此 δ_C 64.60(d) 不可能为连羟基的碳, 故分子中只有 2 个羟基。这和分子中只有 4 个氧相符合。应用 HMBC 技术, 同时结合 HMQC(表 1) 技术推导出该化合物的结构为 II, 核磁数据与文献^[7]基本一致。

化合物 III~VII 为白色粉末固体, ¹H NMR 谱中, δ_H 8.53(1H, d, J=8.5) 表明分子中可能有一个酰胺基, δ_H 4.25~5.08 有数个吸收峰提示分子中可能有多个羟基。 δ_H 4.25~5.08 有数个吸收峰提示分子中可能有多个羟基。 δ_H 1.24~1.30 有一强吸收峰表明分子中有长的碳链。这些 ¹H NMR 信号与神经酰胺

* 收稿日期: 2000-11-20

作者简介: 陈晓(1969-),男,讲师,从事天然产物研究,已发表论文 15 篇。

表 1 化合物II 的核磁数据及其归属 (C₆D₆N, 500 M)

C	H	HM Q C δ _H , J(Hz)	δ _C	HMBC
1	1a 1b	4. 09(d, 12. 5) 4. 19(d, 12. 5)	61. 67 t	3-H
2			156. 59 s	1a, 1b, 3-H; 2β-Me
3	3	5. 27(s)	134. 18 d	1a, 1b-H; 2α, 2β-Me
4			43. 10 s	3, 5α-H
5	5α	1. 46(m)	64. 60 d	3, 6, 7-H; 2α, 2β, 2β-Me
6	6α 6β	1. 42(m) 1. 48(m)	18. 58 t	
7	7α 7β	1. 38(m) 1. 33(m)	35. 56 t	6α-H; 2β-Me
8			43. 45 s	7α, 7β, 9α-H; 2β-Me
9	9α	2. 20(m)	44. 54 d	1α, 1β-H; 2β-Me
10			51. 89 s	3, 5α, 1β-H; 2β-Me
11	1α 1β	2. 19(dd, 3, 8) 2. 19(dd, 3, 8)	27. 83 t	
12	12	5. 38(t, 3)	128. 99 d	1α, 1β, 1β-H
13			139. 87 s	1α, 1β, 1β-H; 2α-Me
14			42. 87 s	2α-Me
15	15α 15β	0. 99(m) 1. 86(dt, 14, 6)	29. 97 t	2α-Me
16	16α 16β	1. 54(m) 2. 63(dt, 14, 6)	26. 99 t	15β, 18, 2α, 2β-H
17			48. 92 s	18-H
18	18	2. 54(s)	55. 29 d	12, 16, 2β-H; 2β-Me
19			73. 83 s	18-H; 2β, 30α-Me
20	20	1. 37(m)	43. 19 d	2β-H; 2β, 30α-Me
21	21α 21β	1. 24(m) 1. 37(m)	27. 60 t	2α, 2β-H
22	22α 22β	1. 66(m) 1. 73(m)	39. 07 t	
23	23α	1. 02(s)	30. 30 q	2β-Me
24	24	0. 94(s)	22. 46 q	2α-Me
25	25	1. 14(s)	19. 74 q	9α-H
26	26	0. 83(s)	19. 61 q	7α, 9α-H
27	27α	1. 37(s)	25. 98 q	
28			179. 36 s	18-H
29	29	1. 23(s)	27. 83 q	
30	30α	0. 95(d, 10)	16. 63 q	

的氢谱类似,推测该化合物属于该类。DEPT谱显示分子中有 1个季碳信号,1个甲基信号,6个次甲基信号,数个亚甲基信号。¹³C NMR谱中 δ:175. 27(s)表明中有一个羰基,δ:130. 85(d)和 δ:130. 72(d)信号表明分子中有一个烯键,δ:76. 86(d), δ:72. 92(d), δ:72. 47(d)和 δ:62. 03(t)提示分子中可能有 4个羟基。δ:52. 99(d)可能为带氨基的碳 δ:30. 05(t)~ δ:29. 55(t)有一强峰,同样表明分子中有长链。FAB-MS确定分子量为 709, 695, 681, 667, 654, 分子式为 C₄₄H₈₇O₅N, C₄₃H₈₅O₅N, C₄₂H₈₃O₅N, C₄₁H₈₁O₅N, C₄₀H₇₉O₅N。参考李文武等^[8,9]报道的神经酰胺,确定该化合物为 4-羟基- $\Delta^{8,9}$ -(E)-鞘氨醇-2'-羟基-正二十二~正二十六碳酰胺。该类神经酰胺是已知物,系第一次从该植物得到,第二次从该属植物中分离得到。

参考文献:

[1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.
[2] 陈 晓, 廖仁安, 翁林红, 等. Isolation and crystal structure of hominone [J]. 结构化学, 2000, 19(2): 122-125.
[3] CHEN X, DENG F J, LIAO R A, et al. Abietane quinones from *Rabdosia* Serrae [J]. Chin Chem Lett, 2000, 11(3): 229-300.
[4] 陈 晓, 廖仁安, 谢庆兰, 等. 溪黄草化学成分的研究 [J]. 中草药, 2000, 31(3): 171-172.
[5] 陈 晓, 廖仁安, 谢庆兰, 等. 溪黄草低极性组分的研究 [J]. 化学研究与应用, 1999, 11(5): 515-516.
[6] Pakrashi S C, Achari B, et al. Stigmasta-5, 22, 25-trien-3-ol: new sterol from *Alangium lamarckii* [J]. Tetrahedron Letters, 1971: 365-366.
[7] Rao, K V R, Rao L J M, Rao N S P, et al. An-ting contacted triterpenoid from *Hyptis suaveolens* [J]. Phytochemistry, 1990, 29(4): 1326-1328.
[8] 李文武, 李伯刚, 丁立生, 等. 细锥香茶菜化学成分的研究 [J]. 植物学报, 1998, 40: 461-463.
[9] Kraus R, Spiteller G. Ceramides from *Urtica dioica* roots [J]. Ann Chem, 1991: 125.

两种木姜子属植物的化学成分研究

李建北, 杨敬芝, 丁怡*
(中国医学科学院药物研究所, 北京 100050)

中图分类号: R284. 1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)07-0593-02

樟科木姜子属植物主要分布于亚洲热带、亚热带以及美洲,我国约有 72 种,一般分布在南方和西

* 收稿日期: 2000-09-15
作者简介: 李建北,男,山西省洪洞县人,主管技师,学士。1983年毕业于北京联合大学化学工程学院基本有机化工专业。从 1986年至今一直在中国医学科学院药物研究所植化室,先后参加“小叶飞麻藤化学成分的研究”、“何首乌化学成分的研究”(自然科学基金资助项目)等多项研究课题的工作。现主要从事天然产物化学方面的研究。