毛蕊花化学成分的研究

中国科学院植物研究所植化室(北京 100093)

张长城* 王静萍 祝凤池

中国科学院昆明植物研究所植化室

吴大刚

摘要 从毛蕊花 *Verbascum thapsus* 的花序中分得 4 个化合物。其中麦角甾醇过氧化物(ergosterol peroxide)为首次从该属植物中分得,该化合物多存在于真菌,地衣及海洋微生物中。从陆生高等的玄参科植物毛蕊花中发现麦角甾醇过氧化物的存在,为该化合物的生源研究提供了新线索。

关键词 毛蕊花 麦角甾醇过氧化物 玄参科

毛蕊花 *Verbascum thapsus* L. 是玄参科毛蕊花属植物。分布于云南,四川,新疆,西藏等地。其性凉,味辛辣,微苦,具有消炎,止血,解疮毒的功效,民间用于治疗支气管炎等肺部疾病,以及疮毒和创伤出血。其化学成分工作已有报道,主要成分为齐墩果烷型三萜皂甙和类脂等。作者通过进一步的分析工作,从中又分离出麦角甾醇过氧化物(I),山萘酸(II),齐墩果酸(III)和 β -谷甾醇(IV)。其中 I 为首次从毛蕊花属植物中分到^[1],它具有体外抑制 Walker 256 癌肉瘤细胞和 MCF-7 乳腺癌细胞生长活性^[2]。麦角甾醇过氧化物主要分布于陆生真菌,地衣及海洋微生物中,我们从陆生高等的玄参科植物毛蕊花中发现麦角甾醇过氧化物的存在,为该化合物的生源研究提供了新线索。

化合物 I 为白色结晶,mp168~174℃(文献^[2]值 176~178℃),L-B 反应阳性,与浓硫酸反应呈墨绿色。EI-MS 光谱确定其分子式为 $C_{28}H_{44}O_3$,其主要裂解碎片为 m/z 410 $[M^+ - H_2O]$, 396 $[M^+ - O_2]$ (特征峰), 253 $[M^+ - (R + H) - H_2O]$ (R 为侧链); $IR_{\max}^{KBr}$ cm^{-1} : 3427 (OH), 1608, 1648 (C = C)。由¹H,¹³CNMR 确定化合物 I 的结构为 3 β -hydroxy-5 α , 8 β -epidioxyergosta-6, 22-diene^[2,3]。

1 仪器和材料

熔点用 WC-1 显微熔点测定仪测定,温

度计未校正;红外光谱仪为 IR-400 型;质谱仪为 Finnigan-4510 型;核磁共振氢谱、碳谱仪为 Bruker AM-400 型,TMS 为内标;层析硅胶用青岛海洋化工厂生产的硅胶 G 和硅胶 H,薄层层析板未曾活化。植物样品采自云南丽江。

2 提取和分离

取毛蕊花干品 1kg,粉碎后用乙醇在室温下浸渍 3 次,合并浸出液,减压浓缩至稠膏状,除去叶绿素,用水与乙酸乙酯萃取分配。乙酸乙酯萃出部分浓缩后拌合少量硅胶,经硅胶柱多次层析,石油醚-丙酮梯度洗脱,得 4 个结晶,即化合物 I, II, III 和 IV。

3 鉴定

晶 I:无色针晶(甲醇),mp168~173℃,EI-MS m/z : 428 (M^+), 410 ($M^+ - H_2O$), 396 ($M^+ - O_2$), 253 $[M^+ - O_2 - (R + H) - H_2O]$, R 为侧链]; $IR_{\max}^{KBr}$ cm^{-1} : 3427 (OH), 1608, 1648 (C = C)。¹HNMR ($CDCl_3$) δ ppm: 3. 97 (C_3 -H), 6. 22 (1H, d, J = 8. 48, C_6 -H), 6. 48 (1H, d, J = 8. 48, C_7 -H), 0. 89 (3H, s, C_{18} -H), 0. 85 (3H, s, C_{19} -H), 0. 97 (3H, d, J = 6. 60, C_{21} -H), 5. 17 (1H, dd, J = 15. 21, 7. 48, C_{22} -H), 5. 13 (1H, dd, J = 15. 21, 8. 00, C_{23} -H), 0. 88 (3H, d, J = 6. 88, C_{26} -H), 0. 80 (3H, d, J = 6. 68, C_{27} -H), 0. 89 (3H, d, J = 5. 64, C_{28} -H)。¹³CNMR ($CDCl_3$) δ ppm: 39. 35 (C_1), 30. 10 (C_2), 66. 42 (C_3), 51. 68 (C_4), 79. 4 (C_5),

* Address: Zhang Changcheng, Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Beijing

130.72(C₆), 135.41(C₇), 82.15(C₈), 51.68(C₉), 36.93(C₁₀), 20.69(C₁₁), 39.35(C₁₂), 44.56(C₁₃), 51.12(C₁₄), 28.60(C₁₅), 23.39(C₁₆), 56.22(C₁₇), 12.94(C₁₈), 18.15(C₁₉), 39.69(C₂₀), 19.62(C₂₁), 132.32(C₂₂), 135.19(C₂₃), 42.77(C₂₄), 33.05(C₂₅), 19.92(C₂₆), 20.86(C₂₇), 17.54(C₂₈)。

晶 I: 无色针晶(丙酮), mp 179~181°C, EI-MSm/z: 340(M⁺), 312(M⁺-CO), IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 2500~3300(COOH), 1700(C=O), 1350~1150[-(CH₂)_n-]; ¹HNMR(CD₃OD, TMS)δppm: 0.86(3H, t, J=8.0Hz, C₂₂-H), 1.64(2H, p, J=8.0, 8.0, C₃-H), 2.33(2H, t, J=8.0, C₂-H), TLC R_f 值与山萘酸(docosanoic acid)标准品一致, 混合熔点不下降, 因此确定晶 I 为山萘酸。

Studies on the Chemical Constituents of Flannel Mullein (*Verbascum thapsus*)

Zhang Changcheng, Wu Dagang, Wang Jingping, et al

Four compounds, among which one is ergosterol peroxide, were isolated from the alcohol extract of flowers of the plant *Verbascum thapsus*. This peroxide is obtained for the first time in *V. L.* plant. As ergosterol peroxide was mainly found in terrestrial fungi, lichens and marine micro-organisms, its possible biogenetic pathway in higher terrestrial plants such as *Verbascum* deserve further study.

黄花杜鹃化学成分研究[△]

兰州大学应用有机化学国家重点实验室(730000) 贾忠建* 李国强**

摘要 从黄花杜鹃 *Rhododendron przewalskii* 地上部分乙醇提取物中分得 8 个化合物, 通过光谱和化学方法鉴定其结构为: 熊果酸(I), (+)-儿茶精(II), 松脂醇-4"-O-β-D-吡喃葡萄糖甙(III), 桦木甙(IV), 桦木精醇(V), 桉木毒素-I(VI), 闹羊花毒素-III(VII) 和马醉木糖甙 A(VIII)。

关键词 黄花杜鹃 杜鹃科 化学成分

近年来, 杜鹃属植物的化学成分研究屡有报道^[1,2]。我国该属植物约有 470 余种, 主要分布于西南和西北地区^[3]。黄毛杜鹃为杜鹃属植物 *Rhododendron przewalskii*

晶 III: 无色针晶(甲醇), mp 295~297°C, 其 IR, MS, ¹HNMR 与齐墩果酸标准图谱完全一致, TLC R_f 值与齐墩果酸标准品一致, 混合熔点不下降, 因此确定晶 III 为齐墩果酸。

晶 IV 的 IR, MS, ¹HNMR 与 β-谷甾醇标准图谱一致, TLCR_f 值与 β-谷甾醇标准品一致, 因此确定晶 IV 为 β-谷甾醇。

致谢: 此项工作在中科院昆明植物研究所植化开放实验室完成, 并得到该实验室的资助。

参考文献

- 1 Khuroo M A, et al. *Phytochem*, 1988, 27(11): 3541
- 2 Kahlos K, et al. *Planta Medica*, 1989, 55: 389
- 3 Leslie A A, et al. *J Org Chem*, 1981, 46: 3860
(1995-04-04 收稿)

Maxin. (原植物经兰州医学院赵汝能教授鉴定), 其化学成分的研究尚未见报道, 为进一步寻找杜鹃属植物的有效成分, 我们对采自甘肃的黄毛杜鹃地上部分进行了化学成分的

* Address: Jia Zhongjian, Nation Laboratory of Applied Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou

△ 国家自然科学基金资助课题 ** 现在新疆中药民族药研究所工作