

Ⅶ: 无色透明片状结晶(丙酮), mp 160℃ ~ 161℃。C₄H₆O₄。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 400 ~ 2 900, 1 689, 1 412, 1 308, 1 199, 1 175, 919, 802, 637。¹³CNMR (C₅D₅N) ppm: 176. 0 (C=O), 31. 0 (CH₂)。¹HNMR (C₅D₅N) ppm: 15. 0 (1 H, s, -COOH), 4. 30 (2 H, s, -CH₂-)。FABMS (positive) 和 FABMS (negative) m/z: 119 [M + 1]⁺, 117 [M - 1]⁺。EI-MS m/z: 100 [M -

H₂O]⁺, 74. 55, 45, 28。鉴定Ⅶ为琥珀酸。

参考文献

- 1 中华人民共和国药典. 一部. 1995. 325
- 2 Xiong J, et al. Phytochemistry, 1992, 51(3): 917
- 3 Zhang Lix. J Nat Prod, 1990, 53(3): 657
- 4 Etse J T, et al. J Nat Prod, 1987, 50(5): 979
- 5 Yamasaki K, et al. Chem Pharm Bull, 1977, 25: 2895

(1996-10-22 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Glandularstalk St. Paulswort (*Siegesbeckia pubescens*) (I)

Fu Hongzheng, Lou Zhicen, Yang Xiuwei, et al

Eight compounds have been isolated from the herb *Siegesbeckia pubescens* Makino. Their structures were elucidated by chemical and spectral methods as siegesmethyletheric acid (I), ent-16 β , 17-dihydroxy-kauran-19-oic acid (II), β -sitosterol (III), glyceryl monopalmitate (IV), stigmasterol (V), ferulic acid (VI), kirenenol (VII) and succinic acid (VIII). I is a new compound. IV, VI and VII are isolated from the species *S. pubescens* Makino for the first time.

祁州漏芦地上部位的植物蜕皮激素化合物

沈阳药科大学天然药物研究室(110015) 姜晓峰* 李 锐

摘 要 从祁州漏芦 *Rhaponticum uniflorum* (L.) DC 的地上部位分得 7 个植物蜕皮激素类化合物, 经理化性质和光谱数据分析, 鉴定其中 6 个为蜕皮甾酮 20, 22-单异丙叉酮 (ecdysterone 20, 22-monoacetone, I), rubrosterone (II), rhapsisterone (III), viticosteron E (IV), 筋骨草素 C (ajusterone C, V), 蜕皮甾酮 (ecdysterone, VI)。II、IV 为首次从祁州漏芦属中得到, III 为首次从该植物中得到。

关键词 祁州漏芦 植物蜕皮激素 rubrosterone rhapsisterone C viticosteron E

祁州漏芦 *Rhaponticum uniflorum* (L.) DC 是菊科祁州漏芦属草本植物, 其根为常用中药“漏芦”, 具有清热解毒、消痈肿、下乳汁的功效。药理研究表明它具有抗动脉粥样硬化、免疫促进和抗脂质过氧化的活性^[1~5]; 其化学成分曾有过报道^[6~8]。为配合药理研究, 我们对该植物的地上部位进行了化学成

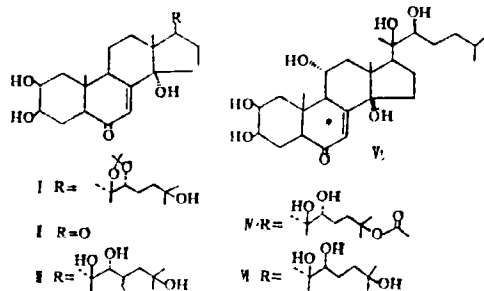
分研究, 本文先报道其中植物蜕皮激素类成分的分离和结构鉴定。

化合物 I ~ VI 为白色针晶或粉末, UV 均有 242 nm 左右的吸收带 (α, β -不饱和酮), IR 都显示 3 400 cm⁻¹ 的羟基吸收和 1 650 cm⁻¹ 的共轭羰基吸收, Lieberman-Burchard 反应皆显阳性, 表明它们都是植物蜕皮激素

* Address: Jiang Xiaofeng, Department of Phytochemistry, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang

现在中国医学科学院中国协和医科大学医药生物技术所攻读博士学位

化合物Ⅳ:其 DEPT 谱显示有 6 个伯碳,8 个仲碳,7 个叔碳,8 个季碳;碳谱给出 6 个连氧碳和 2 个羰基碳信号,结合 FAB-MS 给出的准分子离子峰 m/z 523($M^+ + 1$)推导其分子式为 $C_{29}H_{46}O_8$ 。其 EI-MS 给出 m/z 363,345,327 的碎片离子峰,结合碳谱数据,表明Ⅳ的甾体母核与蜕皮甾酮相同。其 IR 上 $1\,722\text{ cm}^{-1}$ 的酯羰基峰,EI-MS 中 m/z 60 的离子峰以及氢谱上 δ 1.95 ppm 的甲基信号均说明侧链上连有乙酰基。与蜕皮甾酮相比,Ⅳ的 C_{25} 信号向低场移动, C_{24} , C_{26} , C_{27} 信号向高场移动,根据酰化位移规律推导乙酰基连在 C_{25} 的羟基上。综合上述信息,化合物Ⅳ的结构推定为蜕皮甾酮 25-乙酸酯,与文献^[14]报道的 viticosteron E 相同。运用 DEPT 谱和 ^1H - ^{13}C COSY 谱归属了其碳谱和氢谱信号。化合物Ⅰ~Ⅵ的化学结构式见图 1。



1 仪器

Yanaco 型显微熔点仪(温度计未校正); Shimadzu UV2600 型紫外光谱仪; IR-27G 型红外光谱仪; Bruker AM-500 型核磁共振仪, TMS 为内标; VG7070E 型质谱仪。Shimadzu LC-6A 高效液相色谱仪, RpC_{18} 为固定相。

祁州漏芦干燥的地上部位(1993-07 采于辽宁兴城,由本校许春泉高工鉴定)4 kg,依次用 95%、70%乙醇回流提取,提取液浓缩至 2 500 mL,加入 95%乙醇 500 mL,冷藏过夜,过滤以除去叶绿素。滤液分别用有机溶

剂萃取得到石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取物。氯仿萃取物 50 g 经硅胶柱层析,用石油醚-丙酮梯度洗脱,从第 260~267 中得 I 20mg;第 275~289 析出物用氧化铝脱色素后经 RpC_{18} 柱高效液相制备层析,检测波长 242 nm,以甲醇-水(58:42)洗脱得 II 7 mg, III 15 mg, IV 30 mg, V 3 mg,第 302~315 析出物经 Sephadex LH-20 柱纯化物 VI 200 mg,从第 329~370 中得 VII 500 mg。

化合物 I: 白色针晶(乙酸乙酯-甲醇), mp230℃~232℃。通过与对照品共 TLC 和氢谱^[11]核对, 确证 I 为蛇皮甾酮 20, 22-单异丙叉物。

化合物 I : 白色针晶(甲醇), mp 245℃ ~ 247℃。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ 237 nm。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 431, 1 745, 1 648。 ^1H NMR (500 MHz, CD_3OD) δ ppm: 0.91 (3 H, s, $\text{C}_{18}\text{-H}$), 1.02 (3 H, s, $\text{C}_{19}\text{-H}$), 1.51 (1 H, dd, $J=10.8, 12.0$ Hz, $\text{C}_1\text{-H}$), 1.94 (1 H, m, $\text{C}_{11}\text{-H}$), 2.17 (1 H, td, $J=4.8, 13.9$ Hz, $\text{C}_{12}\text{-H}$), 2.55 (1 H, m, $\text{C}_{16}\text{-H}$), 3.21 (1 H, ddd, $J=2.8, 7.0, 11.8$ Hz, $\text{C}_9\text{-H}$), 3.86 (1 H, ddd, $J=2.8, 4.1, 10.8$ Hz, $\text{C}_2\text{-H}$), 3.99 (1 H, m, $\text{C}_3\text{-H}$), 5.94 (1 H, d, $J=2.5$ Hz, $\text{C}_7\text{-H}$), EI-MS (%) m/z : 334 (M^+ , 100), 216 (40), 249 (70), 230 (48), 150 (40), 90 (50), 35 (60)。其质谱数据与文献^[12]比较, 确定 I 为 rubrosterone。

化合物 III: 白色针晶(甲醇), mp249℃~251℃。UVλ_{max}^{MeOH} 240 nm。IRν_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3 400, 1 655。¹HNMR(500 MHz, C₅D₅N)δppm: 1.02(3 H, t, J=6.0 Hz, C₂₉-H), 1.09(3 H, s, C₁₉-H), 1.23(3 H, s, C₁₈-H), 1.27, 1.30(6 H, s, C_{26,27}-H), 1.57(3 H, s, C₂₁-H), 2.99(2 H, m, C₅-H, C₁₇-H), 3.60(1 H, t, J=8.5 Hz, C₉-H), 3.86(1 H, d, J=10.8 Hz, C₂₂-H), 4.15(1 H, td, J=3.8, 11.8 Hz, C₂-H), 4.21(1 H, brs, C₃-H), 6.26(1 H, d, J=2.5 Hz, C₇-H)。 ¹³CNMR(100 MHz, C₅D₅N)δppm: 13.8(C₂₉), 17.9(C₁₈), 21.2(C₁₆), 21.6(C₂₁), 21.

7(C₁₁), 24.5(C₁₉), 25.6(C₂₈), 25.7(C₂₇), 29.9(C₂₆), 31.8(C₁₂), 32.1(C₁₅), 32.5(C₄), 32.6(C₂₄), 34.5(C₉), 38.1(C₁), 38.7(C₁₀), 48.1(C₁₃), 50.0(C₁₇), 50.8(C₂₃), 51.4(C₅), 68.0(C₂), 68.1(C₃), 72.6(C₂₅), 76.9(C₂₂), 77.1(C₂₀), 84.2(C₁₄), 121.7(C₇), 166.1(C₈), 203.4(C₆)。EI-MS(%)m/z: 472(M⁺ - 2H₂O, 5), 454(M⁺ - 3H₂O, 6), 363(80), 345(100), 327(21), 127(57), 109(37), 84(93), 83(25)。¹H, ¹³CNMR 数据与文献^[13]的 rhapisterone C 一致, 故确定化合物 III 为 rhapisterone C。

化合物 IV: 白色针晶(甲醇), mp198℃~199℃。UVλ_{max}^{MeOH}: 242 nm。IRν_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3 404, 1 722, 1 643。¹HNMR (500MHz, C₅D₅N) δppm: 1.07(3 H, s, C₁₉-H), 1.22(3 H, s, C₁₈-H), 1.42, 1.48(6 H, s, C_{26,27}-H), 1.62(3 H, s, C₂₁-H), 1.95(3 H, s, C₂₉-H), 2.39(1 H, m, C₁₉-H), 2.43(1 H, m, C₂₄-H), 2.60(1 H, m, C₁₂-H), 2.96(1 H, t, J=9.0 Hz, C₁₇-H), 3.01(1 H, dd, J=3.5, 12.0 Hz, C₅-H), 3.58(1 H, t, J=8.5 Hz, C₉-H), 3.83(1 H, d, J=10.0 Hz, C₂₂-H), 4.16(1 H, td, J=3.4, 11.5 Hz, C₂-H), 4.23(1 H, brs, C₃-H), 6.25(1 H, d, J=2.5 Hz, C₇-H)。¹³CNMR (100 Hz, C₅D₅N) δppm: 17.9(C₁₈), 21.2(C₁₁), 21.5(C₁₆), 21.6(C₂₁), 22.3(C₂₉), 24.5(C₁₉), 26.2(C₂₆), 26.3(C₂₇), 26.9(C₂₃), 31.7(C₁₅), 32.1(C₁₂), 32.5(C₄), 34.5(C₉), 38.0(C₁), 38.7(C₁₀), 39.4(C₂₄), 48.1(C₁₃), 50.2(C₁₇), 51.4(C₅), 68.1(C₃), 68.2(C₂), 76.8(C₂₀), 77.5(C₂₂), 82.4(C₂₅), 84.2(C₁₄),

121.7(C₇), 166.0(C₈), 170.2(C₂₈), 203.4(C₆)。EI-MS(%)m/z: 363(32), 345(100), 327(21), 99(27), 81(29), 60(87)。FAB-MS: 523(M⁺ + 1), 505, 463, 445, 427。

化合物 V: 白色粉末(甲醇), mp268℃~270℃其 UV、IR、¹H, ¹³CNMR 和 FAB-MS 光谱数据与文献^[15]报道的筋骨草素 C 一致, 故确证化合物 V 为筋骨草素 C。

化合物 VI: 白色针晶(乙酸乙酯-甲醇) mp247℃~249℃。其 UV、¹H, ¹³CNMR 与文献^[10]报道的蛇皮甾酮一致, 故确证化合物 VI 为蛇皮甾酮。

致谢: 本工作光谱数据由中国医学科学院药物研究所核磁室、军事医学科学院质谱组和沈阳药科大学分析测试中心测定, 原植物由沈阳药科大学中药系许春泉高工鉴定。

参考文献

- 1 刘晓青, 等. 中国医药学报, 1989, 4(3): 22
- 2 汪建, 等. 中华医学杂志, 1987, 67(5): 276
- 3 龚树生, 等. 中华老年医学杂志, 1983, 2(40): 193
- 4 邹莉波, 等. 沈阳药学院学报, 1992, 9(1): 73
- 5 傅乃武, 等. 中国医学科学院学报, 1988, 10(2): 95
- 6 果德安, 等. 药科学报, 1991, 26(6): 442
- 7 Guo DA, et al. J China Pharm Sci, 1992, 1(1): 60
- 8 果德安, 等. 中草药, 1992, 23(4): 178
- 9 HiKino H, et al. Naturwiss, 1972, 59(3): 91
- 10 Nishimoto N, et al. Phytochem, 1987, 26(9): 2505
- 11 Bastaev U A, et al. Khim Prii Soedin, 1987, 23(5): 565
- 12 Rudel D, et al. Plant Med, 1992, 58: 359
- 13 Baltaev U A. Khim Prii Soedin, 1992, 28(2): 198
- 14 Rimpler H. Tetrahedron Lett, 1969, (5): 329
- 15 聂瑞麟, 等. 云南植物研究, 1987, 9(2): 253

(1995-11-30 收稿)

Phytoecdysones of the Aerial Parts From Uniflower

Swisscentaury (*Rhaponticum uniflorum*) (I)

Jiang Xiaofeng and Li Xian

Six phytoecdysteroids were isolated from the aerial parts of *Rhaponticum uniflorum* and identified as ecdysterone 20,22-monoacetone (I), rubrosterone (II), rhapisterone C (III), viticosteron E (IV), ajusterone C (V) and ecdysterone (VI), on the basis of spectral data and physico-chemical properties. This is the first time that compounds II, III and IV were isolated from the plant.