

Chemical Studies on the Glycosides in the Leaves of Tall *Oplopanax* (*Oplopanax elatus*) (VI)

Wang Guangshu, Zhang Li, et al

Further investigation of the chemical constituents in the leaves of *Oplopanax elatus* Nakai resulted in the isolation of a new triterpenoid saponin which was named as cirensenoside S by physico-chemical constants and spectral studies. Its structure was elucidated as 3-O- β -D-glucopyranosyl 3 β -hydroxy-olean-9(11),12-diene-28-oic acid 28-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 4)- β -D-glucopyranosyl(1 \rightarrow 6)- β -D-D-glucopyranoside.

川西翠雀花的化学成分研究

浙江大学化学系(310027) 何 兰* 陈耀祖
中国科学院成都生物研究所 丁立生 李伯刚

摘 要 从川西翠雀花中首次分得 5 个二萜生物碱: yunnalephinine, nominine, lycoctonine, hetisine 和 delelatine。通过波谱方法确定了它们的结构。

关键词 川西翠雀花 hetisine lycoctonine nominine yunnalephinine delelatine

川西翠雀花 *Delphinium tongolense* F. 为毛茛科翠雀属植物。该属在我国约 113 种, 是民间及祖国藏医药中常用药物, 全草入药, 具有局麻、镇痛、强心、解热等功效^[1], 其作用近似乌头。本植物的化学成分未见报道。近年来, 随着人们对镇痛药的非成瘾性要求, 对含有具有非成瘾性镇痛作用的二萜生物碱类

植物, 特别是翠雀属植物的研究也愈来愈引起了国内外学者的重视。有鉴于此我们对川西翠雀花进行了研究, 从中首次分离得到 5 个化合物, 经光谱分析确定为 yunnalephinine (I), nominine (II), lycoctonine (III), hetisine (IV) 和 delelatine (V)。化合物 I ~ V 的化学结构式见图 1。

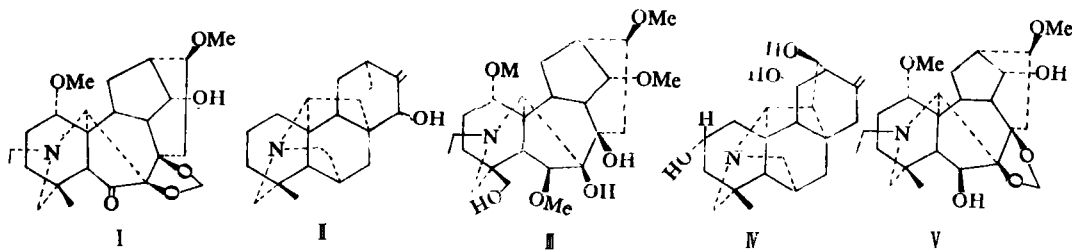


图 1 化合物 I ~ V 的化学结构式

1 材料和仪器

熔点: 温度计未校正。核磁共振(Bruker,

Ac-300); ^1H : 300MHz, ^{13}C : 75MHz, TMS 内标。HR-EIMS (ZadspecE): 70eV. FAB-MS

* Address: He Lan, Dept. of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou

何 兰 女 1983-07 毕业于兰州医学院药理学系本科, 1993-07 在兰州大学化学系国家有机化学重点实验室获硕士学位, 1996-07 在该室获博士学位, 现在浙江大学化学系有机化学研究所做博士后, 研究方向天然有机化学, 先后发表论文 15 篇。

(ZAB-HS)。红外(Nicolet 170 SXFT):KBr压片。植物于1994-09采自四川康定,由中国科学院成都生物所肖顺昌研究员鉴定。

2 提取和分离

1.3 kg 粉碎的阴干植物全草室温下用95%工业乙醇浸提3次,浸膏用2% H_2SO_4 液溶解,石油醚脱脂,再以浓 $NH_3 \cdot H_2O$ 碱化至pH10,碱化后水液用氯仿萃取至水层无生物碱反应为止。减压浓缩氯仿得总生物碱(16 g)。

16 g 总生物碱柱层析(中性 Al_2O_3),以乙醚洗脱分成4部分(Fr. I \rightarrow IV),Fr. III经多次硅胶柱层析,以石油醚-丙酮梯度洗脱,丙酮重结晶得化合物I(71 mg),II(28 mg)和III(100 mg)。Fr. IV经多次硅胶柱层析,以环己烷-丙酮梯度洗脱,丙酮甲醇混合溶剂(1:1)重结晶,得IV(41 mg)和V(30.1 mg)。

3 结构鉴定

化合物I:无色针状结晶,mp202 C \sim 210 C(丙酮)。FABMS(m/z):434[M+1] $^+$, 433[M] $^+$, 402[(M-OMe) $^+$, 基峰]。 ^{13}C NMR(DEPT,见表1)中的信号归属于5个季碳,8个叔碳,7个仲碳,1个伯碳。红外光谱中3475 cm^{-1} 的吸收提示分子中含羟基,1750 cm^{-1} 吸收示有O=C<。氢谱中3.37和3.31(各3 H,s)ppm以及碳谱中56.64和56.10提示分子中存在两个甲氧基。氢谱中5.13和5.59(各1 H,s)ppm以及碳谱中85.64 ppm示分子存在OCH₂O。氢谱中4.01(1 H,br),1.09(3 H,t,J=7.2 Hz)和0.95(3 H,s)可分别归属于H-14,NCH₂CH₃及H-18。为确定该化合取代基位置,将其碳谱与delsoline^[2], corumdephine^[3]及delelatine^[4]的碳谱数据进行比较,从而确定了2个甲氧基位于C₁和C₁₆,羟基处于C₁₄和C₆。化合物I的NMR,MS,IR及mp数据与yunnadelphinine的波谱数据及mp完全一致^[5]。故化合物I为yunnadelphinine。

化合物II:无色结晶,mp250 C \sim 251 C(丙酮)。FAB-MS(m/z):298[M+1] $^+$, 297

[M] $^+$, 280[(M-OH) $^+$, 基峰]。 ^{13}C NMR(DEPT,见表1)给出4个季碳,7个次甲基,7个亚甲基和一个甲基信号。IR光谱中3130 cm^{-1} 处吸收示有羟基存在,1650 cm^{-1} 吸收示存在双键。氢谱中4.93和4.96(各1 H,s,C₁₇-H)以及碳谱中156.8(C,C₁₆)和108.3(CH₂,C₁₇)提示C₁₆,C₁₇存在末端烯键。氢谱中信号3.99(1 H,s),3.26(1 H,s),2.41(1 H,s)和2.56(1 H,s)可分别归属于H-6,H-19 α ,H-19 β 及H-20。从以上波谱数据可确定化合物II为C₂₀-二萜生物碱。将II和nominine^[6,7]的MMR,MS,IR及mp比较,发现两化合物的波谱数据及mp非常一致。故化合物II为nominine。

化合物III:无色棱状晶,mp88 C \sim 89 C(丙酮)。FAB-MS(m/z):467[M $^+$, C₂₅H₄₁NO₇], 450[(M-OH) $^+$, 436[(M-OMe) $^+$, 基峰]。 ^{13}C NMR(DEPT,见表1)给出4个季C,10个次甲基,7个亚甲基,5个甲基。红外光谱中3430 cm^{-1} 吸收提示分子中存在羟基。氢谱3.88,3.40,3.30和3.22(各3 H,s)表示分子中有4个OCH₃存在,3.58(1 H,t,J=4.5 Hz)及1.02(3 H,t,J=7 Hz)分别归属于H-14和N-CH₂CH₃。化合物III的NMR,mp,MS与lycoctonine^[8]的波谱数据及mp完全一致,故化合物III为lycoctonine。

化合物IV:无色片状晶,mp268 C \sim 270 C(甲醇-丙酮=1:1)。HR-EIMS(m/z):329.1990[M $^+$, C₂₀H₂₇NO₃, 基峰]。氢谱中4.70和4.60(各1 H,s)归属C₁₇-H,4.27(1 H,d,J=9 Hz),4.10(1 H,br),4.16(1 H,dd)及4.14(1 H,t)分别归属于C₂₀-H,C₂-H,C₁₁-H和C₁₃-H;3.94(1 H,br.),3.87和2.87(各1 H,d,J=11 Hz)的信号指定为C₆-H和C₁₉-H;2.07(1 H,br.),2.40(1 H,d,J=2.5 Hz),2.13(1 H,dd,J=9,2.5 Hz),2.02(2 H,s)则分别为C₉-H,C₁₂-H,C₁₄-H,C₁₅-H,1.80和1.84(各1 H,dd,J=16,4 Hz),1.14(3 H,s)归属于C₇-H和C₁₈-H;另外1.5(1 H,dd,J=15,4.5 Hz),1.87,1.90,2.30,2.

35, 1.95(各 1 H, m)的信号分别指定为 C₁, C₅-H 及 C₃-H。化合物 IV 的波谱数据与 hetisine^[9]的数据一致,从而鉴定化合物 IV 为 hetisine。

化合物 V: 无色片状结晶 mp 83°C ~ 84°C (丙酮-甲醇=1:1)。HR-EIMS(m/z): 435.2622[M⁺, C₂₄H₃₇NO₆], 404.2484[(M-OMe)⁺, C₂₃H₂₄NO₅, 基峰], 氢谱中 5.21 和 5.10(各 1 H, s)及碳谱中 93.2 的峰提示分子存在-OCH₂O-; 3.25 和 3.35(各 3 H, s)

提示分子中存在 2 个 OMe; 3.65(1 H, t, J=6 Hz), 4.20(1 H, br.), 4.09(1 H, t, J=4.8 Hz), 3.30(1 H, m), 1.09(3 H, t, J=7 Hz), 3.50 和 3.40(各 1 H, m), 0.92(3 H, s)的信号分别归属于 C₁-H, C_{6a}-H, C_{14β}-H, C₁₆-H, N-CH₂CH₃, C₁₉-H 及 C₁₈-H。¹³CMMR 数据见表 1。将化合物 V 与 delelatine^[4]比较,两化合物波谱数据及 mp 均一致,故化合物 V 为 delelatine。

表 1 化合物 I ~ V 的¹³CMMR 数据(I ~ III 和 V 在 CDCl₃, IV 在 CD₃OD)

碳位	I	II	III	IV	V
1	83.5(CH)	33.1(CH ₂)	82.6(CH)	35.0(CH)	83.5(CH)
2	26.4(CH ₂)	19.7(CH ₂)	28.7(CH ₂)	67.8(CH)	26.3(CH ₂)
3	36.9(CH ₂)	34.1(CH ₂)	31.5(CH ₂)	40.2(CH ₂)	26.9(CH ₂)
4	35.1(C)	37.8(C)	38.5(C)	37.8(C)	34.3(C)
5	57.1(CH ₂)	60.9(CH)	49.4(CH)	60.3(CH)	55.9(CH)
6	215.8(C)	65.4(CH)	90.4(CH)	67.6(CH)	78.8(CH)
7	91.6(C)	26.8(CH ₂)	88.3(C)	36.3(CH ₂)	93.2(C)
8	81.0(CH)	45.6(C)	77.6(C)	44.4(C)	81.7(C)
9	47.4(CH)	43.5(CH)	43.2(CH)	56.8(CH)	47.8(CH)
10	45.4(CH)	49.7(C)	45.9(CH)	52.2(C)	42.7(CH)
11	46.2(C)	27.0(CH ₂)	48.8(C)	77.0(CH)	47.7(C)
12	37.0(CH ₂)	33.8(CH)	26.0(CH ₂)	52.8(CH)	28.3(CH)
13	35.9(CH)	32.7(CH ₂)	37.6(CH)	73.1(CH)	36.5(CH)
14	73.5(CH)	43.9(CH)	84.2(CH)	53.0(CH)	74.0(CH)
15	31.1(CH ₂)	74.7(CH)	33.5(CH ₂)	34.8(CH ₂)	32.1(CH ₂)
16	81.0(CH)	156.8(C)	83.9(CH)	147.9(C)	81.7(CH)
17	63.4(CH)	108.5(CH ₂)	64.8(CH)	109.2(CH ₂)	63.9(CH)
18	24.6(CH ₃)	28.8(CH ₃)	67.6(CH ₂)	30.4(CH ₃)	25.0(CH ₃)
19	60.6(CH)	62.6(CH ₂)	52.7(CH ₂)	62.4(CH ₂)	57.7(CH ₂)
20		71.7(CH)		70.3(CH)	
N-CH ₂	50.2(CH ₂)		51.8(CH ₂)		50.6(CH ₂)
CH ₃	13.8(CH ₃)		14.1(CH ₃)		14.0(CH ₃)
-OCH ₂ O-	95.6(CH ₂)				93.2(CH ₂)
OCH ₃ -1	56.1(CH ₃)		55.8(CH ₃)		56.2(CH ₃)
OCH ₃ -6			57.8(CH ₃)		
OCH ₃ -4			57.9(CH ₃)		
OCH ₃ -16	56.6(CH ₃)		56.2(CH ₃)		55.8(CH ₃)

参 考 文 献

1 王锋鹏,等. 药学报,1981,16(12):943
 2 Broadbent T A, et al. Heterocycles, 1983, 20(5): 949
 3 Salimov B T, et al. Khim Prim Soedin, 1985, 21: 95
 4 Ross S A, et al. Phytochem, 1988, 27(11): 3719
 5 罗士德,等. 云南植物研究, 1984, 6(1): 108

6 Vaisov Z M, et al. Khim Prir Soedin, 1987, 23: 407
 7 Sakai S I, et al. Yakugaku Zasshi, 1984, 104: 222
 8 Sakai S I, et al. Yakugaku Zasshi, 1978, 98: 1376
 9 Glinski J A, et al. Heterocycles, 1988, 27: 185

(1996-01-22 收稿)

Five diterpenoid alkaloids, yunnalephinine (I), nominine (II), lycoctonine (III), hetisine (IV) and delelatine (V), were isolated for the first time from *Delphinium tongolese* F. Their structures were elucidated by spectral method and (or) by comparing their spectral data with those of the known compounds.

臭牡丹茎的化学成分研究

同济医科大学计划生育研究所(武汉 430030) 阮金兰* 傅长汉

摘要 从马鞭草科大青属植物臭牡丹 *Clerodendron bungei* 茎的甲醇提取物中,经反复硅胶柱层析分得 3 个结晶性化合物,经物理数据测定及波谱分析,分别鉴定为木栓酮(friedlin),蒲公英萜醇(taraxerol),赭桐甾醇(clerosterol)。

关键词 臭牡丹 木栓酮 蒲公英萜醇 赭桐甾醇

臭牡丹系马鞭草科大青属植物 *Clerodendron bungei* Steud. 经动物实验发现其茎的甲醇提取物具有明显的抗泌尿道感染活性。为了寻找其抗泌尿道感染活性成分,我们对该甲醇提取物进行了初步的化学成分研究,经反复硅胶柱层析分得 3 个结晶性化合物(晶 I ~ III),经物理数据测定及波谱(IR、¹H-NMR、¹³C-NMR、MS)分析,分别鉴定为木栓酮(friedlin, I),蒲公英萜醇(taraxerol, II),赭桐甾醇(clerosterol, III),三者均为首次自该植物中分得。深入地化学及药效学研究尚在进行中。

1 仪器和材料

熔点测定仪为北京西城光学仪器厂显微熔点测定仪,温度计未校;红外光谱仪为日本岛津 IR-460, KBr 压片;核磁共振仪为美国 Varian XL-200(CDCl₃, δppm);质谱仪为日立 M-80A;柱层析用硅胶为青岛海洋化工厂生产 160~200 目;薄层层析板为 E. Merck

公司出品的 Kiesel gel60F₂₅₄。臭牡丹采自本校校园内,经本校药学院张长弓副教授鉴定为 *Clerodendron bungei* Steud.。

2 提取和分离

取日光干燥的臭牡丹茎粗粉 3 kg,以甲醇渗漉提取,回收溶剂得提取物 200 g,将提取物 150 g 经硅胶柱层析,苯洗脱,每 200 mL 为一部份,合并 9~13 流份,回收溶剂后用氯仿-甲醇混合溶剂重结晶,得白色针状结晶 I (451 mg);合并 26~47 流份,回收溶剂后以乙酸乙酯-丙酮混合溶剂重结晶,得白色片状结晶 II (719 mg);合并 56~65 流份,经处理后以硅胶柱再层析,环己烷-苯(1:5)洗脱,TLC 跟踪,合并相同组分,回收溶剂后以乙酸乙酯-丙酮混合溶剂重结晶,得白色片状结晶 III (425 mg)。

3 鉴定

晶 I: 为白色针状结晶, mp257°C~258°C; MW426; 分子式 C₃₀H₅₀O; 元素分析

* Address: Yuan Jinlan, Family Planning Research Institute, Tongji Medical University, Wuhan

阮金兰, 大学本科、副研究员、副所长。长期以来一直从事天然药物活性物质的化学成分、结构鉴定及其抗生育作用, 抗炎作用的研究, 尤其是大叶牛奶菜化学成分的研究, 应用了最新分离技术从大叶牛奶菜中首先分离获得 16 个纯化合物, 其中 8 个为首次报道的新化合物。此项科研成果经全国四个地区专家鉴定认为已达到国际先进水平, 正申报科技成果奖。在国内外首次发现孕甾甙具有明显抗生育活性, 为新的抗生育药物深入研究奠定了基础, 同时还提供了多种现代波谱数据为国内外研究孕甾甙类成分的化学结构提供了重要的理论和实验参数。发表论文 30 余篇。