

Five diterpenoid alkaloids, yunnalephinine (I), nominine (II), lycoctonine (III), hetisine (IV) and delelantine (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。

(C₃₀H₅₀O), 理论值(%) : C, 84.44; H, 11.81; 分析值(%) : C, 83.98; H, 11.95; MS(m/z) : 426(M⁺, 基峰), 411(M-CH₃), 341, 302, 287, 273, 205, 179, 163, 125, 96, 69. IRcm⁻¹ : 2930, 1715(C=O), 1385. ¹H-NMR(δ) : 2.30(3H, m, C_{2,4}-H), 1.20~0.70(各3H, s, 8×CH₃)。 ¹³C-NMR(按碳序排列)δ : 39.2(t), 35.3(t), 213.2(s), 59.4(d), 28.1(s), 17.9(t), 35.0(t), 58.2(d), 39.6(s), 42.7(d), 22.3(t), 36.0(t), 37.4(s), 38.3(s), 35.6(t), 30.5(t), 32.7(s), 53.0(d), 41.5(t), 30.0(s), 41.2(t), 42.1(t), 14.6(q), 18.2(q), 10.6(q), 18.6(q), 31.8(q), 32.1(q), 32.4(q), 20.3(q)。以上数据与文献^[1]对照, 确定晶 I 为木栓酮。

晶 II : 为白色片状结晶, mp283°C~284°C; MW426; 分子式 C₃₀H₅₀O; 元素分析(C₃₀H₅₀O), 理论值(%) : C, 84.51; H, 11.83; 分析值(%) : C, 84.95; H, 12.21; MS(m/z) : 426(M⁺), 411(M-CH₃), 302(a), 287, 269, 231, 218(d), 207(b), 204(c, 基峰), 189, 135, 109, 69. IRcm⁻¹ : 3450, 3050, 2920, 1460, 1380, 1040(C-O)。 ¹H-NMR(δ) : 5.51(1H, dd, J=7.7, 3.3 Hz, C₁₅-H), 3.17(1H, dd, J=10.5, 3.2 Hz, C₃-H), 1.10~0.78(各3H, s, 8×CH₃)。以上数据与文献^[2]对照, 确定晶 II 为蒲公英萜醇。

晶 III : 为白色片状结晶, mp122°C~124°C; MW412; 分子式 C₂₉H₄₈O; 元素分析

(C₂₉H₄₈O), 理论值(%) : C, 84.47; H, 11.65; 分析值(%) : C, 83.85; H, 11.81; MS(m/z) : 412(M⁺), 397(M-CH₃), 394(M-H₂O), 314(M-C₇H₁₄), 273(M-C₉H₁₃-H₂O), 271(M-C₁₀H₁₉-2H), 255(M-C₁₀H₁₉-H₂O), 229(M-C₁₀H₁₉-C₃H₈), 213(M-C₁₀H₁₉-C₃H₆-H₂O), IRcm⁻¹ : 3440(OH), 3080(烯氢), 1387, 1028(C-O), 892(=CH)。 ¹H-NMR(δ) : 5.33(1H, d, J=5.1 Hz, C₆-烯H), 4.98(1H, m, C₂₇-烯H), 4.68(1H, br. d, J=2.1 Hz, C₂₇-烯H), 3.52(1H, m, C₅-H), 1.56(3H, br. s, C₂₆-H), 1.02(3H, s, C₁₉-H), 0.99(3H, d, J=6.5 Hz, C₂₁-H), 0.81(3H, t, J=7.0 Hz, C₂₉-H), 0.67(3H, s, C₁₈-H)。 ¹³C-NMR(按碳序排列)δ : 37.1(t), 31.5(t), 72.0(d), 42.0(t), 140.5(s), 121.5(d), 32.0(t), 32.1(d), 49.8(d), 36.7(s), 21.2(t), 39.7(t), 42.3(s), 56.9(d), 24.2(t), 28.7(t), 56.1(d), 12.1(q), 19.5(q), 36.4(d), 18.8(q), 33.6(t), 29.2(t), 49.5(d), 147.4(s), 17.9(q), 111.4(t), 26.4(t), 11.8(q)。以上数据与文献^[3,4]对照, 确定晶 III 为赧桐甾醇。

参考文献

- 1 丛蒲珠. 质谱学在天然有机化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1987. 697, 717, 756
 - 2 Kutney J P, et al. Tetrahedron, 1969, 25: 3757
 - 3 Vipink Q, et al. Phytochemistry, 1984, 23(12): 2925
 - 4 Amelia P G, et al. Phytochemistry, 1989, 28(6): 1721
- (1996-04-01 收稿)

《全国中草药汇编》(修订版)等已经出版

本书由谢宗万主编, 共3册(两册文字, 一册中草药彩色照片图集, 共1000余张), 收载中草药4000余种, 并附墨线图3000幅, 每种中草药均按序号, 正名, 别名, 来源, 形态特征(或药材性状), 生境分布, 栽培(或饲养)要点, 采集加工, 炮制, 化学成分, 药理作用, 性味功能, 主治用法, 附方, 制剂及附注等项顺序编写, 书后有中文索引, 拉丁学名索引等。(修订版)对品种学名, 化学成分, 药理作用和附注作了重点修改, 文献资料截止到1993年7月, 反映了90年代先进水平, 邮购价532元。另有《中国药材学》(徐国钧主编), 邮购价552元; 《中药辞海》(4册4万条目), 邮购价1100元。邮购地址: 北京百万庄路24号中国报道社北京书刊发行部 张继霞收, 邮编: 100037, 开户行: 招商银行展览路办事处, 帐号: 0912036610001, 户名: 中国报道社北京书刊发行部, 电话: (010)68326644-2123。