

Stereochemistry of Curzeone

Cai Yang (Applied Pharmaceutical Research Institute, College of Pharmacy, Beijing Medical University, Beijing 100083)

Abstract Isolating a sesquiterpene compounds-curzeone, from Zedoariae rhizoma of Yakushima island, Japan. Using a method of bromination of furano-type compound without hydroxy group and X-ray analyze, stereochemistry of curzeone having been determined.

Key words Curcuma Zedoaria Curzeone X-ray NBS

结香化学成分的研究(Ⅱ)

北京医科大学植物化学研究室(100083)

张海军*

赵玉英

北京微量化学研究所

洪少良

北京医科大学分析计算中心

彭嘉柔

摘要 从结香 *Edgeworthia chrysantha* 花蕾中分离得到 10 个化合物, 根据理化性质和波谱特征确定其结构为对羟基苯甲酸(I), 原儿茶醛(II), 咖啡酸(III), N-(对羟基苯乙基)-对香豆酰胺(IV), 2-脱氧尿嘧啶苷(V), 尿嘧啶苷(VI), 胸腺嘧啶(VII), 尿嘧啶(VIII), 酪胺(IX)和卫矛醇(X), 所有的化合物均为首次从该植物得到。

关键词 结香 N-(对羟基苯乙基)-对香豆酰胺 尿嘧啶苷 胸腺嘧啶

结香 *Edgeworthia chrysantha* Lindl. 为瑞香科结香属植物, 花蕾、根和茎皮均可入药。花蕾常作为密蒙花 *Buddlija officinalis* 的代用品^[1], 主治目赤肿痛, 多泪, 多眵, 目翳。我们的药理活性证明结香和密蒙花乙醇提取物均有抗菌作用。为了解其与密蒙花的化学及有效成分的异同, 我们对结香花蕾的化学成分进行了研究, 对其活性的研究正在进行之中。本文报道从结香花蕾中用色谱等方法分离得到 10 个化合物, 根据其理化性质和波谱方法确定其结构为对羟基苯甲酸(phydroxy benzoic acid, I), 原儿茶醛(protochatchuic aldehyde, II), 咖啡酸(caffeic acid, III), N-对(羟基苯乙基)-对香豆酰胺

[N-(p-hydroxyphenylethyl)-p-coumaramide, IV], 2-脱氧尿嘧啶核苷(2-deoxyuridine, V), 尿嘧啶苷(uridine, VI), 胸腺嘧啶(thymine, VII), 尿嘧啶(uracil, VIII), 酪胺(tyamine, IX)和卫矛醇(dulcitol, 即半乳糖醇 galactitol, X)。以上化合物均匀首次从该植物获得。

1 仪器和材料

熔点用 X₄ 型显微熔点仪测定, 温度计未加校正。紫外光谱用 Shimadzu UV260 紫外分光光度仪测定; 核磁共振光谱用 VXR-300 核磁共振仪测定; 质谱用 VG20-253 型质谱仪测定。薄层用硅胶 GF₂₅₄ 和柱层硅胶 H, 均为青岛海洋化工厂产品; Sephadex LH-20 为

* Address: Zhang Haijun, Department of Phytochemistry, Beijing Medical University, Beijing

上海化学试剂采购供应站试剂厂产品;结香花蕾购自广西南宁,由生药教研室李胜华教授鉴定。

2 提取和分离

结香花蕾 10 kg 用 10 倍量 95% 乙醇渗漉,漉液减压浓缩后用石油醚(60℃~90℃)脱脂,脱脂后水层用乙酸乙酯和正丁醇依次萃取,回收溶剂得乙酸乙酯部分 E 15.6 g,正丁醇部分 B 20.6 g。

E 部分加丙酮溶解,过滤不溶物,得溶解部分 E₁ 8.5 g,不溶部分 E₂ 6.6 g。E₁ 经硅胶柱层法分离,以乙酸乙酯-石油醚不同比例为洗脱剂进行低压柱层析,得 Fr._{1~5} 部分,Fr.₂ 经制备性硅胶薄层法分离,以乙酸乙酯-石油醚(3:7)为展开剂,得化合物 I (30 mg); Fr.₄ 经硅胶低压柱层析用 CHCl₃-MeOH-3% HCOOH 梯度洗脱得化合物 II (10 mg), III (15 mg), N (10 mg)。E₂ 用甲醇溶解后以甲醇为洗脱剂经 Sephadex LH-20 柱分离得 fr._{1~4} 4 个部分。fr.₂ 经 PTLC[CHCl₃-MeOH (85:15)] 得化合物 V (15 mg), VI (10 mg)。fr.₄ 经硅胶低压柱层析,用 CHCl₃-MeOH 梯度洗脱得化合物 X (150 mg)。

B 部分用甲醇溶解后以甲醇为洗脱剂经 Sephadex LH-20 柱分离得 a~d 4 个部分。a~c 经 PTLC[CHCl₃-MeOH (9:1)] 得到化合物 VII (6 mg), VIII (50 mg)。d 经 Sephadex LH-20 得 IX (40 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 白色块状结晶, mp 200℃~202℃。EIMS、¹HNMR 数据与文献^[1]报道的对羟基苯甲酸的数据一致,故鉴定 I 为对羟基苯甲酸。

化合物 II: 白色结晶, mp 130℃~131℃, ¹HNMR 数据与文献^[1]报道的原儿茶醛一致, MS 数据也符合其结构,所以确定 II 为原儿茶醛。

化合物 III: 黄色结晶, mp 210℃~212℃, 与文献^[1]报道咖啡酸的 mp 一致, ¹HNMR、EI-MS 数据符合其结构,硅胶 TLC

[CHCl₃-MeOH-HCOOH (97:3.0:0.1)] Rf 值与咖啡酸标准品一致,因此确定 IV 为咖啡酸。

化合物 N: 白色粉末, mp 255℃~251℃, ¹HNMR 和 MS 数据与文献报道的 N (p-hydroxyphenethyl) p-coumaramide 一致^[4]。和相关化合物^[5,6]对照归属其¹³CNMR 数据如下:¹³CNMR (CD₃OD): C_{1~9}; C_{1'~8'}: 127.8, 116.7, 130.7, 161.0, 131.2, 116.7, 141.7, 130.7, 166.7, 130.5, 130.5, 116.3, 156.9, 116.3, 130.0, 32.8, 42.5。所以确定化合物 N 为 N-(对羟基苯乙基)-对香豆酰胺。

化合物 V: 白色粉末, mp 161℃~163℃。EI-MS: 117 (M-貳元部分), 112 (M-糖部分), 69, 42, 28。FAB-MS: 228 (M⁺)。 ¹HNMR (CD₃OD) δppm: 7.98 (1H, d, J = 8.0 Hz, C₆-H), 6.37 (1H, t, J = 7.0 Hz, C_{1'}-H), 5.68 (1H, d, J = 8.0 Hz, C_{4'}-H), 3.64~3.95 (2H, m, C_{3',5'}-H), 2.22 (2H, m, C_{2'}-H)。经波谱分析确定 V 为 2-脱氧尿嘧啶苷。

化合物 VI: 白色粉末, mp 165℃~166℃, ¹³CNMR 数据与文献^[3]报道的尿嘧啶核苷的数据一致, EIMS, FABMS, ¹HNMR 数据也符合其结构,所以确定其为尿嘧啶核苷。

化合物 VII: 白色粉末, mp > 300℃, MS 数据符合文献^[3]报道的嘧啶类化合物的裂解规律, ¹NMR 数据也符合其结构,与胸腺嘧啶标准品对照, Rf 值一致(硅胶 TLC, CHCl₃-MeOH 9:1, CHCl₃-EtOH-H₂O-HCOOH 10:1:0.5:1), 所以确定化合物 VII 为胸腺嘧啶。

化合物 VIII: 白色粉末, mp > 300℃, MS 数据符合文献^[3]报道的嘧啶类化合物的裂解规律, IR, ¹HNMR 数据也符合其结构,与尿嘧啶标准品对照 Rf 值一致(条件同化合物 VII), 所以确定 VIII 为尿嘧啶。

化合物 IX: 白色结晶, mp 280℃ 升华。其¹HNMR 数据与文献^[2]报道的酪胺的数据相似, 其它数据也和酪胺结构相符, 所以确定

化合物Ⅸ为酪胺。

化合物 X: 白色结晶, mp 185℃~186℃, mp, IR, ¹HNMR 的数据与标准品的数据一致, 所以确定化合物 X 为卫矛醇。

参考文献

- 1 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编. 北京: 人民卫生出版社, 1975. 775
- 2 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手

册. 北京: 人民卫生出版社, 1986. 586, 589, 159, 1095

- 3 洪山海. 光谱解析在有机化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1980. 318
- 4 徐丽珍, 等. 药学报. 1984, 19(1): 48
- 5 Konishi T, *et al.* Chem Pharm Bull, 1981, 29(10): 2807
- 6 陈德昌. 碳谱及其在中草药化学中的应用. 北京: 人民卫生出版社, 1991. 472

(1996-12-06 收稿)

橡胶种子精油化学成分的研究

海南医学院附属医院(海口 570102) 李世泰

80 年代我国科研人员对橡胶种子油进行了研究。经动物试验结果没有影响动物的生长、繁殖与健康, 也没有表现对动物有致畸、诱变、致癌作用。在药效上经动物试验证实它能预防家兔动脉粥样硬化^[1], 能使猕猴动脉粥样硬化消退^[2], 能降低大白鼠实验性高脂血症^[3]。在临床试用中具有降低高脂血症患者的三酸甘油酯和胆固醇的作用^[4]。但未见有关化学成分方面的报道。本文从油脂化学成分研究入手, 提供了上叙药理作用的基础及质量控制的依据。

1 原油的提取与精制

取 5 kg 橡胶种子仁于 80℃烘干粉碎过 20 目筛, 再置于烤箱中用 100℃烘烤 10 min, 榨取粗油。测定粗油酸值为 9 mg/g(NaOH)。按 12 mg/g 计取 NaOH 的用量, 配制成 15% 水溶液。预热到 50℃, 在搅拌下将此溶液加入到 55℃的粗油中。充分搅拌放置过夜。分离除去钠皂。再用 80℃水浴中蒸发去水分。再在真空中干燥 2 h, 得橡胶种子精油。

2 化学成分分析

2.1 仪器及操作条件: 仪器名称: HP5972A-GCMS-DS; 柱型: HP-5; 柱长: 30 m, 柱前压: 29, 4 740×10³ Pa。升温: 70℃保留 5 min 后, 3℃/min 升温到 290℃; 分流比: 20:1。载气为高纯度氮。扫描 m/z 50~700, 进样口温度 290℃, EM 电压: 1 500 V, 电子能量: 70 eV。

2.2 测定结果: 气质联用测定样品, 按测定条件得到总离子流图。通过标准谱库的质谱数据进行检索, 核对鉴定了所出现的 8 个色谱峰, 得出 8 种脂肪酸的化学结构。并根据数据处理系统得出各色谱峰的

峰面积, 计算出各脂肪酸的相对百分含量, 结果见表 1。

表 1 橡胶种子精油中 8 种脂肪酸的相对百分含量

峰号	化学名称	保留时间 (min)	含量(%)
1	十六碳烷酸	23.253	4.1
2	十六碳烷酸	23.757	7.9
3	8,11-十八碳二烯酸	26.516	11.2
4	8,11-十八碳二烯酸	26.656	22.8
5	8,11-十八碳二烯酸	26.838	21.6
6	11-十八碳烯酸	26.936	23.3
7	十八碳烷酸	27.020	3.4
8	十八碳烷酸	27.160	5.7

3 讨论

橡胶种子精油中直键饱和脂肪酸含量较低只占总体的 21.1%, 其中 16 碳饱和脂肪酸 12%, 18 碳饱和脂肪酸 9.1%。而直键非饱和脂肪酸占 78.9%。其中油酸 23.3%, 二烯酸占 55.8%。样品中有 3 个 8, 11-十八碳二烯酸峰出现, 可能为双键的 *z, e* 构型而造成。从化学成分上看橡胶种子油的营养价值与花生油(二烯酸含量 26%), 豆油(二烯酸 52%) 为好。与葵花子油(二烯酸 54%) 相近。二烯酸为人体必需脂肪酸, 其他非饱和脂肪酸如亚麻酸, 花生四烯酸, 六烯酸都可以在人体内由二烯酸合成^[5]。多吃用富含饱和脂肪酸的动物油当然不好, 但多吃用了 6 个烯键的非饱和脂肪酸在体内形成过氧化阴离子对机体同样有不良影响。而多吃用多年生木本植物油由于没有大量饱和脂肪酸, 也没有多烯键所以无任何不良。

橡胶种子精油在食用上和医疗上都是一种良好的木本植物油。我国南方植胶面积上千万亩, 如果充分利用胶子榨油可每年收获几十万吨精油, 这是一