

- 明:云南科技出版社,1986:239
- 2 Govardhan C H, *et al.* Phytochemistry, 1984; 23: 411
- 3 Laxman K R, *et al.* Phytochemistry, 1986; 25(1): 227
- 4 Bently H R, *et al.* J Chem Soc, 1953: 3673
- 5 Anjaneyulu V, *et al.* Phytochemistry, 1985; 24: 2359
- 6 Djerassi C, *et al.* J Chem Soc, 1962: 4034
- (1997-05-07 收稿)

Studies on the Triterpenes from Xiaolangdu (*Euphorbia prolifera*)

Zhang Jun, Yang Chengjin, Wu Dagang (The First Affiliated Hospital of Kunming Medical College, Kunming 650032)

Abstract Five triterpenes have been isolated from ethanol extracts of the roots of *Euphorbia prolifera* Buch-Hom. Their structures have been identified by spectral methods as: 24-methyl-9,19-cyclolanost-25-en-3 β -ol (I), 24-methyl-9,19-cyclolanost-25-en-3-one (II), 24-methylene-cycloeucalenol (III), 23-cycloartene-3,25-diol (IV), and 24-methyl-5,14,26-ergostatrien-3 β -ol (V). Compound V is a new ergosterol type triterpene.

Key words *Euphorbia prolifera* cycloartane ergosterol triterpene

马钱子果化学成分研究

中国科学院昆明植物研究所(650204) 刘锡葵* 李 薇**

摘 要 自中药马钱子果实中分得 6 个化合物,经 IR、NMR、EIMS 及 UV 等光谱分别鉴定为:士的宁(I)、番木鳖次碱(II)、马钱子苷(III)、熊果酸(IV)、豆甾醇糖苷(V)和羊齿烯醇(VI)。其中 V、IV 和 VI 为首次从马钱子中得到。

关键词 马钱子 士的宁 马钱子苷 豆甾醇糖苷 羊齿烯醇

马钱子 *Strychnos nux-vomica* L. 属马钱科(Loganiaceae)常绿乔木,主要分布于热带、亚热带地区。我国海南有分布、云南有栽培^[1]。马钱子在我国作为药用具有悠久的历史,具有散血热、通络、消肿、止痛的功效;用于治疗咽喉痹痛,痈疽肿毒,跌打损伤,类风湿关节炎等^[2]。一般认为马钱子的有效成分是士的宁、马钱子碱等生物碱类化合物^[3-6],具有大毒。然而,根据我国中医药理论及中药复方的知识(文章待发表),我们认为马钱子的药用成分不只是生物碱,其它成分在组方中也发挥着不容忽视的作用。因而有必要对它的成分进行全面的分析了解,我们对马钱子果实开展了全面的化学分析工作,初步从中分得了 7 个化合物,并对其中的 6 个化合物进行了鉴定,分属于 4 大类型,其深入的研

究正在进行之中。我们主要对这 6 个化合物的结构进行分析报道。

马钱子果的乙醇提取物经反复柱层析分得 7 个化合物,分别鉴定为:士的宁(strychnine, I)、番木鳖次碱(vomicine, II)、马钱子苷(loganin, III)、熊果酸(ursolic acid, IV)、豆甾醇糖苷(stigmasta-5, 22-dien-3-O-glu, V)、5,6-羊齿烯醇(simiarenol, VI),其中化合物 V 为一新化合物,IV 和 VI 系首次从马钱子中分得。

化合物 V: 无定形白色粉末,分子式 C₃₅H₅₉O₆。FAB-MS 给出分子离子峰 m/z 574。IR ν_{\max} (KBr 压片, cm⁻¹): 3 400(宽峰)表明分子中有羟基存在。¹H NMR 出现了 6 个甲质子信号(δ 1.085 ppm, s 峰; 0.838 ppm, s 峰; 0.520 ppm, d 峰; 0.751 ppm, d 峰;

* Address: Liu Xikui, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming

** 云南中医学院 1993 级实习生

0.651, m 峰; 0.618, m 峰), 3 个烯质子信号 (δ 5.193 d, $J=4.7$ Hz; 4.961, 4.883, dd, $J=15, 8.6$ Hz), 及一个连氧质子信号 (δ 3.414 ppm, m), 与 stigmasterol 的 ^1H NMR 完全一致^[7]。另外, 在 δ 3.0 ppm~4.3 ppm 之间出现了糖的质子信号, 端基质子信号 δ 4.231 ppm (d, $J=7.8$ Hz), 从而说明化合物 V 为 stigmasterol 的糖苷衍生物。 ^{13}C NMR 有 6 个甲基碳信号 (δ 11.5, 11.8, 18.5, 18.6, 19.8, 20.6 ppm), 4 个烯碳信号 (其中 3 个为 CH 信号: δ 138.0, 129.2, 121.6 ppm, 1 个 C 信号: 140.4 ppm), 同时在 δ 61.0 ppm~101.0 ppm 之间糖的碳信号 (δ 100.9 d, 61.7t, 70.2 d, 73.4 d, 75.6 d, 76.7 d, ppm) FAB-MS 出现了一个强的碎片离子峰 m/z 166, EI-MS 出现了碎片离子 m/z 412, 396 及 394 (M-Glu), 表明分子中有一个葡萄糖

存在。根据以上信息, 推断化合物 V 为: stigmaster-5, 22-dien, 3-O- β -glucoside. 是一个新化合物, 结构见图 1。

化合物 IV: 白色针晶, 熔点 mp 260 $^{\circ}\text{C}$ ~261 $^{\circ}\text{C}$, 它的 IR, EI-MS 及 ^1H NMR, ^{13}C NMR 与文献^[8]报道的 ursolic acid 一致, 从而证明化合物 IV 为 ursolic acid。该化合物是首次从该植物中分得。

化合物 VI: 无色针状结晶, 由 EI-MS 的分子离子峰 m/z 426, 基峰离子 m/z 274, 同时出现了碎片离子 m/z 259, 152, 134, 122, 95, 81, 69 的强峰, 与文献^[9]报道的化合物 simiarenol 一致, 从而证实它的结构为 simiarenol。该类型的化合物在天然产物中不常见, 在马钱科植物中也是首次发现该类型的化合物。化合物 III, V 和 VI 的化学结构式见图 1。

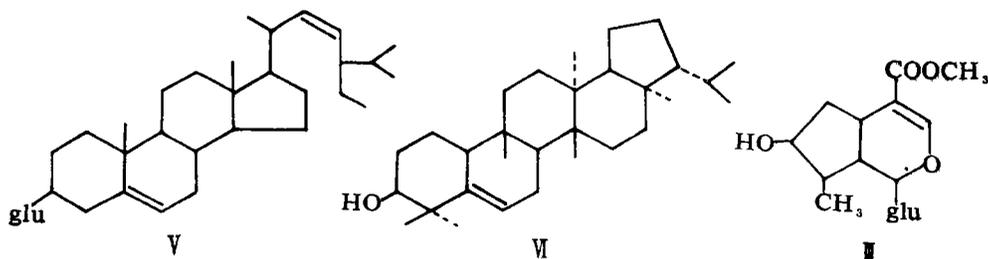


图 1 化合物 III、V 和 VI 的化学结构式

1 仪器和试剂

熔点用四川大学产 XRC-1 型显微熔点测定仪测定, 温度未校正。核磁共振 ^{13}C NMR, ^1H NMR, DEPT 谱用 Bruker AM-400 超导核磁共振仪测定, TMS 为内标, D_2O , CDCl_3 , $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ 为溶剂; 红外光谱用 PE-577 型分光光度计 (KBr 压片); 质谱用 AutoSpec-100 型质谱仪测定; 柱层析用青岛海洋化工厂生产的硅胶 (200 目~300 目), 上海试剂总厂生产的氧化铝 (100 目~200 目); 薄层层析用青岛海洋化工厂生产的硅胶 G 板 (厚度 0.20 mm~0.25 mm); 所用有机溶剂均为 AR 级试剂。

2 提取和分离

马钱子果于 1996 年 8 月采自西双版纳, 承蒙热带植物园的许又凯及程必潜和陶国达

先生进行鉴定。马钱子果粗粉 1 542 g, 用乙醇提取, 乙醇提取物用氯仿萃取, 得氯仿提取物 22.5 g, 经硅胶柱层析和氧化铝柱层析, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 收集洗脱液, 并进行多次结晶纯化, 得到 7 个化合物。

3 鉴定

化合物 I: 土的宁, 分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$, $M=334$ 。无色砂晶或针晶 (丙酮), mp 282 $^{\circ}\text{C}$ ~284 $^{\circ}\text{C}$ 。IR (KBr 压片, cm^{-1}): 2 820, 1 670, 1 585, 1 470, 1 375, 1 320, 1 280, 1 220, 1 190, 1 160, 1 100, 1 050, 980, 850, 760。UV (MeOH): 255, 229.5, 287 nm。 ^1H NMR ($\text{CDCl}_3 + \text{CDOD}$) δ : 8.074 (1 H, d, $J=8.1$ Hz, $\text{C}_4\text{-H}$), 7.424 (1 H, d, $J=7.3$ Hz, $\text{C}_1\text{-H}$), 7.341 (1 H, t, $J=7.7$ Hz, $\text{C}_3\text{-H}$), 7.188 (1 H, t, $J=7.5$ Hz, $\text{C}_2\text{-H}$), 6.422 (1 H, brs, C_{22} -

H), 4.638(1 H, brs, C₁₂-H), 1.448(1 H, m, C₆-H), 1.725(1 H, d, J = 15.4 Hz, C₈-H), 3.419(2 H, d, J = 14.1 Hz, C₂₃-H) ppm。EI-MS: m/z 334(M, 基峰), 319, 305, 279, 263, 249, 234, 208, 194, 180, 167, 143, 130, 120, 107, 91, 77, 55。¹³C NMR 见表 1。

化合物 II: 番木鳖次碱, 分子式 C₂₂H₂₄N₂O₄, M = 380, 无色斜柱晶体(氯仿和甲醇混合液)。mp 260 °C ~ 261 °C。EI-MS: m/z 380(基峰), 352, 337, 321, 306, 304, 267, 251, 226, 199, 184, 183, 170, 160, 159, 146。

化合物 III: 马钱子苷, 分子式 C₁₇H₂₆O₁₀, M = 390, 无定形白色粉末(氯仿和甲醇混合液), mp 184 °C ~ 185 °C, EI-MS: m/z 334, 314, 256, 241, 228, 210, 197, 179(基峰), 167, 150, 139, 125, 115, 109, 103, 97, 85, 73, 55。FAB-MS: m/z 389(M - 1), 779(2M - 1), 227。IR (KBr 压片, cm⁻¹): 3 530, 3 490, 3 280, 2 940, 2 920, 2 880, 1 700, 1 635, 1 435, 1 370, 1 340, 1 290, 1 270, 1 240, 1 185, 980, 940, 900, 885, 860, 820, 760。UV (MeOH): 238 nm。¹H NMR (D₂O) δ: 7.466(1 H, s, C₃-H), 5.436(1 H, d, J = 3.5 Hz), 1.110(3 H, d, J = 6.1 Hz), 3.771(3 H, brs, OCH₃), 2.152(2 H, m, C₆-H), 1.766(1 H, m, C₈-H), 1.933(1 H, m, C₉-H), 4.830(1 H, d, J = 8.0 Hz, glu-1'), 3.118(1 H, m, C₇-H) ppm。¹³C-NMR 见表 1。

化合物 IV: 熊果酸, 分子式 C₃₀H₄₈O₃, M = 456, 白色针晶, mp 260 °C ~ 261 °C。IR (KBr 压片, cm⁻¹): 3 420, 2 950, 2 930, 2 910, 2 850, 1 680, 1 440, 1 370, 1 300, 1 270, 1 250, 1 180, 1 025, 995, 750, 650。EI-MS: m/z 456(M), 438, 410, 392, 248(基峰), 235, 207, 203, 189, 133。¹H NMR (C₅D₅N) δ: 3.474(1 H, t, J = 8.9 Hz, C₃-H), 5.500(1 H, t, brs, C₁₂-H), 2.643(1 H, d, J = 11.3 Hz, C₁₈-H), 0.854, 0.892, 0.958, 0.971, 1.027(d, J = 6.4 Hz), 1.209(d, J = 8.0 Hz), 1.256(各 3 H, 7 × CH₃) ppm。¹³C NMR 见表 1。

表 1 化合物 I、III、IV、V 的¹³C NMR 数据

C 位	I	III	IV	V
1	124.9 d	39.2 t	95.0 d	37.1 t
2	122.4 d	28.2 t		31.7 t
3	135.8 d	77.6 d	149.2 d	78.9 d
4	116.4 d	39.2 s	111.4 s	39.6 t
5	128.2 s	56.0 d	38.4 d	140.2 s
6	132.3 s	18.9t	38.6 t	121.8 d
7	52.1 t	33.7 t	72.6 d	29.0 t
8	61.3 d	39.6 s	28.1 d	31.7 d
9		48.2 d	43.3 d	50.1 d
10	168.9 s	37.5 s	10.3 q	40.1 s
11	41.7 t	23.7 t	168.3C=O	20.6 t
12	77.1 d	125.8 d	50.1OCH ₃	39.6 t
13	46.9 d	139.4 s		42.1 s
14	30.4 d	40.1 s		56.7 d
15	40.8 t	28.8 t		24.0 t
16	58.9 d	25.0 t		27.9 t
17	25.0 t	48.2 s		55.9 d
18	51.9 t	53.7 d		11.9 q
19		39.6 d		18.6 q
20	50.4 t	39.5 d		40.1 q
21	141.7 s	31.2 t		18.5 q
22	129.9 d	37.4 t		138.0 d
23	63.9 t	28.8 q		129.4 d
24		15.8 q		51.0 d
25		16.6 q		42.2 d
26		17.8 q		19.0 q
27		24.0 q		19.4 q
28		179.9 q		25.1 t
29		17.6 q		11.8 q
30		21.5 q		
glu-1			96.9 d	100.9 d
2			71.0 d	76.3 d
3			74.0 d	73.4 d
4			67.9 d	70.2 d
5			74.6 d	76.7 d
6			59.1 t	61.7 t

化合物 V: 豆甾醇苷, 分子式 C₃₅H₅₈O₆, M = 574, 无色针晶(氯仿和甲醇混合液), mp 195 °C ~ 196 °C。EI-MS: m/z 412, 396, 394, 382, 367, 351, 297, 255, 229, 213, 162, 159, 145, 105, 91, 81, 69, 55(基峰)。FAB-MS: m/z 575(M + 1), 166(基峰)。¹H NMR (CDCl₃-MeOH) δ: 1.085(s), 0.838(s), 0.520(d, J = 7.5 Hz), 0.751(d, J = 6.0 Hz), 0.651(m), 0.618(m)(各 3 H, 6 × CH₃), 5.193(1 H, d, J = 4.7 Hz, C₆-H), 4.961, 4.883(各 1 H, dd, J = 15.0, 8.6 Hz, C_{22,23}-H), 3.414(1 H, m, C₃-H), 4.231(1 H, d, J = 7.8 Hz, glu, C₁'-H)

ppm. IR (KBr 压片 cm^{-1}): 3 400(宽峰), 1 448, 1 360, 1 160, 1 100, 1 065, 1 055, 1 015. ^{13}C -NMR 见表 1。

化合物 VI: 羊齿烯醇, 分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}$, $M = 426$ 。无色针晶(氯仿和甲醇混合液)。EI-MS m/z : 426(M), 408, 274(基峰), 259, 231, 205, 189, 175, 152, 134, 122, 107, 95, 81, 69。

致谢: 承蒙本所仪器分析中心各位同仁帮助测定 IR、NMR、UV 及 MS、FAB-MS 谱图。

参考文献

1 江苏省植物研究所, 等. 新华本草纲要. 第 2 册. 上海: 上海科技出版社, 1981: 381

- 2 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册. 上海: 上海科技出版社, 1995: 291
- 3 Meuska K H F, et al. The Alkaloids Chemistry and Physiology. vol 1. 1950: 376
- 4 Southon W, et al. Dictionary of Alkaloids. vol 1. 1989: 1006
- 5 Bhakuni B S, et al. Phytochemistry, 1976; 15: 574
- 6 Spiteller G, et al. Helv Chim Acta, 1964; 47: 878
- 7 Pakrashi S C, et al. Tetrahedron Letters, 1971; 365
- 8 Aufdem S, et al. Archiv Pharmazie, 1970; 303: 243
- 9 Arthur HR, et al. Tetrahedron Lett, 1965; 14: 937
- 10 Jensen S R, et al. Phytochemistry, 1981; 20(1):
- 11 Jensen S R, et al. Phytochemistry, 1980; 19: 2685
- 12 Asaka Y, et al. Tetrahedron, 1962; 18: 1046
- 13 Knights B A. J Gas Chromatogr, 1967; 5: 273
- 14 Hesse M, et al. Helv Chim Acta, 1965; 48: 674
- 15 Bisset N G, et al. Tetrahedron, 1973; 29: 4137

(1997-07-02 收稿)

Chemical Constituents from Maqianzi (*Strychnos nux-vomica*)

Liu Xikui and Li Wei (Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

Abstract By means of silica gel and aluminum oxide CC, six compounds were isolated from *Strychnos nux-vomica* L. According to spectral and physico-chemical data, they were identified as strychnine (I), vomicine (II), loganin (III), ursolic acid (IV), stigmasterol glycoside (V) and simiarenol (VI). Among them, V was a new compound, IV and VI were obtained from *S. nux-vomica* for the first time.

Key words *Strychnos nux-vomica* stigmasterol glycoside simiarenol loganin

大黄愈伤组织化学成分的研究

北京医科大学药学院(100083) 鲁宽科* 佟文勇 胡 蓉 果德安 郑俊华 王 夔

摘要 从大黄的愈伤组织中分到 7 种成分, 经化学和光谱方法鉴定它们的结构为: 大黄酚 (I)、大黄素甲醚 (II)、 β -谷甾醇 (III)、芦荟大黄素 (IV)、大黄素 (V)、d-儿茶素 (VI) 和 3', 4', 5'-三羟甲基苯甲酰葡萄糖 (VII)。

关键词 大黄 愈伤组织 化学成分

大黄是我国临床最常用的中药之一, 素有“将军”之称, 在中药复方中应用相当广泛, 有“泻热通肠、凉血解毒、逐瘀通经、攻积导滞、利胆退黄”之功效⁽¹⁾, 《神农本草经》称大黄“主下瘀血、血闭、寒热、破症瘕积聚、留饮、宿食、荡涤肠胃、通利水谷、调中化食、安和五脏”。对大黄的化学成分研究已有一百多年历

史⁽²⁾, 研究工作者已从其同属植物中分离到蒽醌类、萜类、苯丁酮苷类、鞣质类、色原酮类、萘类、有机酸、糖、蛋白质、甾醇等 150 多种成分, 然而, 由于其在中药中的重要性, 对其化学成分的研究仍在继续。

组织培养相对于自然界条件来说, 具有生长周期短, 生长条件和自然相差较远, 次生

* Address: Lu Kuanke, College of Pharmacy, Beijing University of Medical Sciences, Beijing