

昆明山海棠醚溶性化学成分研究[△]

中国药科大学药物分析研究室(南京 210009) 张 亮* 张正行 安登魁

摘 要 从昆明山海棠 *Tripterygium hypoglaucum* 茎的醚溶物中分得 8 种成分,经光谱分析和对照品的比较,分别鉴定为 ergosta-4,6,8(14),22-tetraen-3-one(I), β -谷甾醇(II),stigmast-4-en-3-one(III),对羟基苯甲酸(IV),3,4-二羟基苯甲酸(V),3-甲氧基-4-羟基苯甲酸(VI),雷公藤内酯甲(VII)和雷公藤内酯乙(VIII)。其中 I、III、IV、V 和 VI 为首次从该植物中分得。

关键词 昆明山海棠 醚溶性成分

昆明山海棠 *Tripterygium hypoglaucum* (Levl.) Hutch, 为卫矛科雷公藤属植物的一种。临床主要用于治疗风湿性关节炎。在对其化学成分深入研究中,我们从茎的醚溶物分得 8 种成分,经鉴定分别为 ergosta-4,6,8(14),22-tetraen-3-one(I), β -谷甾醇(II),stigmast-4-en-3-one(III),对羟基苯甲酸(IV),3,4-二羟基苯甲酸(V),3-甲氧基-4-羟基苯甲酸(VI),雷公藤内酯甲(VII)和雷公藤内酯乙(VIII),其中 I、III、IV、V 和 VI 为首次从该植物中分得。

1 仪器与材料

PHMK 显微熔点测定仪(未校正), Nicolet FTIR 型红外光谱仪, Nicolet FTMS-2000 型质谱仪, JEOLGX-400 型核磁共振仪(TMS 为内标),薄层板为 Kieselgel 60 F₂₅₄(厚 0.2 mm, Merck),柱填充剂为 Kieselgel 60(70 目~230 目, Merck),药材系采自云南省弥渡县,并由宋友谅工程师鉴定。

2 提取与分离

昆明山海棠茎粉约 30 kg,工业酒精热提 2 次,提取液减压浓缩至小体积,加水并搅拌,放置,滤出沉淀,沉淀加少量甲醇溶解,再加适量水,然后用乙醚提取数次,合并提取

液,浓缩后上硅胶柱,用氯仿-甲醇梯度洗脱,得化合物 I~VIII。

3 鉴定

化合物 I:黄色粉末,mp 171 °C~175 °C,HRMS 测得分子量为 392.3081,分子式 C₂₈H₄₀O,IR 显示有羰基和双键的信号,¹H NMR 中 δ 5.73(1 H,s)为 4 位氢信号, δ 6.04(1 H,d,J=9.6 Hz), δ 6.61(1 H,d,J=9.6 Hz)分别为 6 位氢和 7 位氢的偶合信号, δ 0.97(3 H,s), δ 1.01(3 H,s)分别为 18 位和 19 位质子信号。¹³C NMR 谱共出现 28 个碳信号,除 8 个双键碳和一个酮碳外,其余碳信号均在较高场区,在质谱中存在丰度较强的碎片 m/z 267 系边链断裂所致。UV364 TLC 检查呈亮黄色荧光,且在 380 nm 处有最大吸收,结合二维¹H-¹H COSY 和¹H-¹³C COSY 推断该化合物具有共轭的 3-羰基-4,6,8(14)-3 烯的母核。边链的结构,采用 HMBC 谱确定。与 ergosta-4,6,8(14),22-tetraen-3-one 文献报道的数据一致^[1,2],故确证为 ergosta-4,6,8(14),22-tetraen-3-one。

化合物 II,III:均为白色结晶,化合物 II,mp 141 °C~142 °C,MS 测得分子量 414,分子式 C₂₉H₅₀O,¹H NMR 中 δ 2.5 以上高场区

* Address:Zhang Liang,China Pharmaceutical University,Nanjing

张 亮 男 1984 年 7 月毕业于中国药科大学,1993 年 7 月获药物分析学博士学位。现任药物分析研究室副主任,副教授,硕士生导师,长期从事中药化学成分及分析研究工作。参加了国家及省“七·五”攻关项目《雷公藤抗生育化学成分研究》、《昆明山海棠抗生育化学成分研究》。近几年,主要致力于中药复方制剂质量综合评价方法学研究,并主持了霍英东基金项目《用人工神经网络建立中药质量综合评价方法研究》和江苏省自然科学基金项目《中药复方制剂质量综合评价方法学研究》,在国内外杂志上发表论文近 30 篇。

[△] 霍英东教育基金资助项目

呈多簇复杂峰型, δ 3.5 处有 CH-OH 信号, δ 5.32 处有二 CH 信号, ^{13}C NMR 出现 29 个碳信号, 除 2 个双键碳和一个与氧相连碳外, 均为高场区碳信号, 表明该化合物属甾醇类。与标准品 β -谷甾醇的混合熔点不下降, TLC 对照 Rf 值一致, IR, ^1H NMR 等光谱数据两者无差别, 故确证化合物 II 为 β -谷甾醇。化合物 III, mp 158 $^{\circ}\text{C}$ ~ 161 $^{\circ}\text{C}$, MS 测得分子量 412, 分子式 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$, IR 显示羰基信号, 无羟基吸收, ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 与化合物 II 极相似, 不同之处是 ^1H NMR 中该化合物 δ 3.5 附近无 CH-OH 信号 4 位氢信号 δ 5.32 向低场位移 (δ 5.70) 且为单峰, ^{13}C NMR 中 CH-OH 碳信号消失, 而出现了 $\text{C}=\text{O}$ 碳信号。上述数据表明化合物 III 是化合物 II 的 3 位羟基被氧化后的产物, stigmaster-4-en-3-one^[3]。

化合物 IV: 白色结晶, mp 181 $^{\circ}\text{C}$ ~ 183 $^{\circ}\text{C}$, MS 测得分子量 138, 分子式 $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$, IR 显示 -OH 和 -COOH 以及苯环信息, ^1H NMR 中 δ 7.85 ~ 7.88 (2 H, dd), δ 6.83 ~ 6.77 (2 H, dd)。 ^{13}C NMR 中 δ 177.8 (-COOH), δ 133.7 (C_2, C_6), δ 116.7 (C_3, C_5), 上述数据表明该化合物为对羟基苯甲酸。

化合物 V: 白色结晶, mp 180 $^{\circ}\text{C}$ ~ 182 $^{\circ}\text{C}$, TLC 检查 FeCl_3 显蓝色, MS 测得分子量 154, 分子式 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$, IR: 3 531.3 450 cm^{-1} (二羟基), 3 200 cm^{-1} ~ 2 000 cm^{-1} (COOH), 1 670 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) 1 610 cm^{-1} (为苯环振动吸收), ^1H NMR 中 δ 6.50 (1 H, s) 为芳环孤氢, δ 6.83 (1 H, dd), δ 6.85 (1 H,

dd) 为苯环邻区氢, ^{13}C NMR 中 171.3 (-COOH), 124.7 (C_1), 123.9 (C_2), 146.6 (C_3), 152.2 (C_4), 116.5 (C_5), 118.5 (C_6), 以上数据确证该物质为 3,4-二羟基苯甲酸。

化合物 VI: 白色结晶, mp 210 $^{\circ}\text{C}$ ~ 213 $^{\circ}\text{C}$, MS 测得分子量 168, 分子式 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$, IR 显示 COOH, 苯环信息, 其 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 与化合物 V 相似, 但 ^1H NMR 的 δ 3.95 处增加了一个 OCH_3 信号, 相应 ^{13}C NMR 的 δ 56.7 处有 OCH_3 碳信号, 提示 3 或 4 位被甲基化, 经与标准光谱对照^[4~6]确证为 3-甲氧基-4-羟基苯甲酸。

化合物 VII、VIII: 均为白色结晶, TLC 检查, 其与我们已从根部分得的雷公藤内酯甲、内酯乙对照品 Rf 值一致, 测试 ^1H NMR、 ^{13}C NMR, 两谱与已知对照品的谱图数据完全一致^[7]。确证为雷公藤内酯甲和内酯乙。

参考文献

- 1 Kobagashi Masaru, *et al.* Chem Pharm Bull, 1992; 40 (1): 72
- 2 Gonzalez Antonio G, *et al.* Phytochemistry, 1983; 22 (4): 1049
- 3 Chapman SL Hall. The Dictionary of Natural Products. 1994; s-01375
- 4 Sadtler Research Laboratories. Inc Standard Infrared Grating Spectra vol. 9~10, 8217K
- 5 Sadtler Research Laboratories. Inc Standard NMR Spectra. vol. 13~5 9077M
- 6 Sadtler Research Laboratories. Inc Standard Carbon-13 NMR Spectra. vol. 5~8, 1211C
- 7 张 亮, 等. 中草药, 1993; 23(7): 339

(1997-01-14 收稿)

山柰挥发性主成分的波谱分析

清华大学分析中心(北京 100084) 刘密新 吴筑平 汪 伟 毛丽哈*

山柰 *Kaempferia galanga* L. 是一种姜科植物, 栽培于台湾、广东、广西和云南等地, 是一种传统中药, 用于主治心腹冷痛、停食不化、跌打损伤以及牙

痛等^[1]。此外, 在食品中可用作香料。对山柰挥发油进行分析, 有利于山柰的开发利用和进行医药机理研究。为了分析结果的可靠性, 我们分离出山柰挥发

* 新疆农业大学访问学者