

元素有机化学国家重点实验室测试杀虫活性。

参考文献

- 1 刘吉开,等. 波谱学杂志,1992,9(3):289
- 2 涂永强,等. 化学学报,1991,49:1014
- 3 Tu YQ, et al. J Nat Prod,1990,53:603
- 4 Yoshihisa, et al. J Nat Prod,1993,56(6):815

- 5 Sang H, et al. Phytochemistry,1991,30:1547
- 6 Wang Yanghong, et al. J Nat Prod,1997,60:178
- 7 Sang H, et al. Magnetic Resonance in Chemistry,1991,29:650
- 8 赵天增. 核磁共振碳谱·郑州:河南科技出版社,1992:75

(1998-07-01 收稿)

A Novel Bioactive Sesquiterpene Polyol Ester from Angled Bittersweet Leaves (*Celastrus angulatus*)

Zhao Tianzeng, Zou Dapeng, Yin Weigping, et al. (Laboratory of Natural Products, Institute of Chemistry, Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450003)

Abstract A new sesquiterpene polyol ester was isolated from the leaves of *Celastrus angulatus* Maxim. The structure of the compound and its stereo configuration was established mainly on the basis of 1D, 2D NMR and spectroscopic analysis as 1 β , 2 β , 9 α -triacetoxy-8 α -(2-hydroxy-isobutyryoxy)-15-benzoyloxy-4 α -hydroxy- β -dihydroagarofuran.

Key words *Celastrus angulatus* Maxim. dihydroagarofuran sesquiterpene polyol ester

肉苁蓉化学成分的研究

中国医学科学院 药用植物研究所(北京 100094) 徐朝晖* 杨峻山 吕瑞绵
中国协和医科大学 辽宁中医学院中药系 杨松松

摘要 从列当科植物肉苁蓉 *Cistanche deserticola* 中分得 10 个化合物,通过理化常数、光谱数据及 X-衍射分别鉴定为苁蓉素(I)、梓醇(II)、丁香苷(III)、红景天苷(IV)、2,5-二氧-4-咪唑烷基-氨基甲酸(V)、甘露醇(VI)、硬脂酸(VII)、 β -谷甾醇(VIII)、胡萝卜苷(IX)和甜菜碱(X)。其中 V 为新的天然产物,II 为首次从本属植物中分得。I、III、IV 为首次从该种植物中分得。

关键词 肉苁蓉 列当科 化学成分 2,5-二氧-4-咪唑烷基-氨基甲酸

肉苁蓉 *Cistanche deserticola* Y. C. Ma 系列当科繇苁蓉属植物肉苁蓉的干燥肉质茎,为《中国药典》收载的中药肉苁蓉正品。具有补肾阳、益精血、润肠通便之功效。临床常用于治疗腰膝痿软、阳痿、女子不孕、肠燥便秘等症。其药理和化学成分研究也曾有所报道^[1]。我们从内蒙古阿拉善盟产肉苁蓉的乙醇提取物中分得 10 个化合物,根据理化常数,光谱数据及 X-衍射分别鉴定为苁蓉素

(cistanin, I)、梓醇(catalpol, II)、丁香苷(syringin, III)、红景天苷(salidroside, IV)、2,5-二氧-4-咪唑烷基-氨基甲酸[(2,5-dioxo-4-imidazolidinyl)-carbamic acid, V]、甘露醇(D-mannitol, VI)、硬脂酸(stearic acid, VII)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, VIII)、胡萝卜苷(daucosterol, IX)、甜菜碱(betaine, X)。

化合物 V 为无色透明块状结晶(水),mp 244 $^{\circ}$ C~246 $^{\circ}$ C,易溶于水,微溶于甲醇,与苧

* Address: Xu Zhanhui, Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences, Peking Union Medical College, Beijing

徐朝晖 男,1992年毕业于安徽中医学院中药系,获药理学学士学位。1997年于中国医学科学院药用植物研究所获生药学硕士学位。现在辽宁中医学院攻读生药学博士学位,主要研究方向为天然产物化学,现正从事国家“九·五”攻关课题“中药牛蒡子质量标准规范化”的研究工作。

三酮试剂薄层反应显阳性。该化合物 EI-MS (m/z) 显示主要碎片有 158(4), 141(10), 130(60), 115(32), 87(98), 44(100) 等, 其氢谱 (DMSO- d_6) 上累计有 5 个氢, 分别为 δ 10.5 ppm 处 1 个氢, 单峰; δ 8.0 ppm 处 1 个氢, 单峰; δ 6.9 ppm 处 1 个氢, 双重峰, J 为 8.1 Hz; δ 5.8 ppm 处 1 个氢, 单峰; δ 5.2 ppm 处 1 个氢, 双重峰, J 为 8.1 Hz。其碳谱 (DMSO- d_6) 上出现 4 个碳信号, 分别为 δ 173.5 ppm, δ 157.3 ppm, δ 156.7 ppm, δ 62.3 ppm, 其 IR 光谱显示在 3 000~3 500 cm^{-1} 处有吸收, 表明可能存在着羟基或氨基, 在 1 660 cm^{-1} , 1 720 cm^{-1} , 1 780 cm^{-1} 有吸收, 表明可能有 3 个羰基, 该化合物的 ^{13}C - 1H COSY 仅显示一个相关点, δ 62.3 ppm 的碳与 δ 5.2 ppm 的氢相关。通过 X-衍射所得该分子的相对构型见图 1。

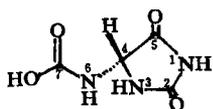


图 1 化合物 V 的化学结构式

分子式为 $C_4H_5N_3O_4$, 分子量为 159。该化合物为两种光学异构体所构成的外消旋体, 这两种异构体的晶胞紧密堆积成一单斜晶系, 空间群为 $P2_1/C$, 晶胞参数: $a = 8.023(4)$, $b = 5.160(4)$, $c = 14.788(10)$ Å, $\beta = 93.04(5)^\circ$, 晶胞体积 $V = 611.3(7)$ Å³, 晶体计算密度 $D_c = 1.792 g/cm^3$, 该化合物的立体构型见图 2。

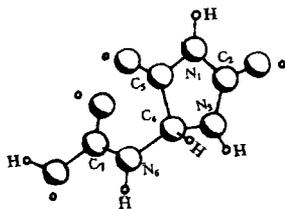


图 2 化合物 V 的立体构型

氢谱、碳谱数据分别归属如下: 1H -NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 10.5 (羧基 H), 8.0 (N_1 -H), 6.9 (N_6 -H), 5.2 (C_4 -H), 5.8 (N_3 -H)。 ^{13}C -NMR (DMSO- D_6) δ ppm: 173.5 (C_7), 157.3

(C_5), 156.7 (C_2), 62.3 (C_4)。该化学结构光谱特征与上述光谱数据吻合, 经检索, 该化合物为首次从自然界中分离得到的新天然产物, 命名为 2,5-二氧-4-咪唑烷基-氨基甲酸 [(2,5-dioxo-4-imidazolidinyl)-carbamic acid]。

1 仪器和材料

X-4 型显微熔点测定仪 (温度计未校正); Perkin-Elmer 983G 型红外光谱仪; Bruker AM-500 型核磁共振仪; VG ZAB-2f 型质谱仪; Nonius CAD-4 型单晶衍射仪; 柱层析与薄层层析用硅胶均为青岛海洋化工厂生产, Sephadex LH-20 为瑞典 Pharmacia 公司生产。

本实验所用的肉苁蓉 *Cistanche deserticola* Y. C. Ma 原植物采自内蒙古阿拉善盟, 由本所连文琰教授鉴定定名。本实验样品系该种带鳞叶的干燥肉质茎。标本存放在中国医学科学院药用植物研究所化学室。

2 提取与分离

肉苁蓉干燥肉质茎 8.6 kg。切碎后用 10 倍量 50% 乙醇渗漉, 合并渗漉液, 减压浓缩至 1 g 生药/mL, 静置过液, 析出甘露醇针晶 (VI), 母液依次用乙酸乙酯, 正丁醇萃取。回收溶剂, 得乙酸乙酯部分 49 g, 正丁醇部分 120 g。其中乙酸乙酯部分用硅胶柱层析, 分别以石油醚-乙醚 (5:1), 石油醚-乙醚 (3:1), 氯仿-甲醇 (10:1~1:1) 梯度洗脱, 得 VII 1.2 g, VIII 27 mg, IX 40 mg。正丁醇部分用硅胶柱层析, 以氯仿-甲醇 (20:1) 洗脱, 得 I 20 mg, 合并 17 流份, 合并 17~22 流份, 硅胶柱层析, 乙酸乙酯-甲醇 (12:1) 洗脱, 流份 2~4 出现白色针晶, 以 Sephadex LH-20 纯化, 甲醇-水 (1:1) 反复洗脱, 用甲醇重结晶, 得 III 25 mg。合并 44, 45 流份, 硅胶柱层析, 氯仿-甲醇-水-乙酸乙酯 (6:3:1:1) 下层与水 10:0.5 混合洗脱, 所得粗品经 Sephadex LH-20 纯化, 得单体 IV 18 mg。58~62 流份出现大量粗结晶, 分别用丙酮, 甲醇冲洗, 在水中重结晶后, 得单体 V 4 g。析出结晶 V 的母液, 溶剂蒸干后得另一粗晶, 生物碱试剂反应

显阳性,经反复过滤去除杂质后,得化合物 X 18 mg。合并 72~75 流份,硅胶柱层析,用氯仿-甲醇-水(6:2:0.2)洗脱,所得粗品经 Sephadex LH-20 纯化,甲醇-水(1:1)洗脱,得 I 36 mg。

3 鉴定

化合物 I:淡黄色针晶(甲醇),mp 125°C~126°C,经与文献^[2]对照,其 mp,MS,¹H,¹³CNMR 光谱数据与 cistanin 一致,故确定 I 为茨蓉素。

化合物 II:白色羽状结晶(甲醇),mp 209°C~210°C(分解),Molish 反应阳性,茴香醛-浓 H₂SO₄ 反应显蓝紫色。经与文献^[3]对照,其 mp,MS,¹H,¹³CNMR 数据与 catalpol 一致,故确定 II 为梓醇。

化合物 III:无色针晶(甲醇),mp 189°C~190°C,Molish 反应阳性。经与文献^[4]对照,其 mp,MS,¹H,¹³CNMR 光谱数据与 syringin 一致,故确定 III 为丁香苷。

化合物 IV:白色粉末状结晶(甲醇),mp 159°C~160°C。Molish 反应阳性,喷洒 2% FeCl₃ 乙醇溶液,薄层上显蓝色斑点,证明该化合物为含酚羟基的苷类。经与文献^[4]对照,其 mp,MS,¹H,¹³CNMR 光谱数据与 salidroside 一致,故确定 IV 为红景天苷。

化合物 V:白色针晶,mp 168°C~170°C(二甲基亚砜),易溶于甲醇、乙醇。EI-MS m/z:146,133,115,103,91,85,73,61,56,43。IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹:3 450,3 330,1 470,1 280,1 090,1 020,940,890。以上数据与 D-mannitol 标准品比较,结果一致,故确定化合物 V 为 D-

甘露醇。

化合物 VI:白色蜡状物,mp 50°C~52°C(石油醚)。与文献^[5]中 stearic acid 质谱数据一致,与硬脂酸标准品混合熔点不下降,故确定 VI 为硬脂酸。

化合物 VII:白色针晶,mp 138°C~140°C(丙酮)。EI-MS 数据与文献^[5]报道的 β -sitosterol 一致,IR 光谱数据与标准品数据相吻合,与标准品共 TLC 测值一致,混合熔点不下降,故确定 VII 为 β -谷甾醇。

化合物 VIII:白色无定形粉末,mp 282°C~284°C,IR 数据与 daucosterol 标准品对照一致,混合熔点不下降,故确定 VIII 为胡萝卜苷。

化合物 IX:白色羽状结晶,mp 300°C 以上分解(甲醇),与 Dragendorff 试剂反应显阳性。IR 数据与 betaine 标准品红外光谱数据一致,混合熔点不下降,确定 IX 为甜菜碱。

致谢:本所分析室代测红外光谱;中国医学科学院药物研究所、北京微量化学研究所代测质谱、核磁共振谱和 X-衍射。

参考文献

- 1 金秀莲,等. 中草药,1993,24(10):550
- 2 Kobayashi H, et al. Chem Pharm Bull, 1984, 32(5): 1729
- 3 Kobayashi H, et al. Chem Pharm Bull, 1985, 33(9): 3645
- 4 小森弘美,他. 药学杂志,1986,106(8):721
- 5 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用. 北京:科学出版社,68:754

(1998-04-27 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Desertliving Cistanche (*Cistanche deserticola*)

Xu Zhaohui, Yang Songsong, Yang Junshan, et al. (Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100094)

Abstract Ten compounds were isolated from *Cistanche deserticola* Y. C. Ma. On the basis of chemical evidences, spectral analysis and X-ray diffraction, they were identified as cistanin (I), catalpol (II), syringin (III), salidroside (IV), 2, 5-dioxo-4-imidazolidinyl-carbamic acid (V), D-mannitol (VI), stearic acid (VII), β -sitosterol (VIII), daucosterol (IX) and betaine (X).

V was isolated as a natural product for the first time, II was isolated from this genus for the first time, and I, III and IV were isolated from this plant for the first time.

Key words *Cistanche deserticola* Y. C. Ma. 2, 5-dioxo-4-imidazolidinyl-carbamic acid