

数据与 frittebin B 碱水解后得到的 *ent*-kauran-3 β ,16 β ,17-triol^[4]一致,与标准品作混合熔点测定,熔点不下降,薄层层析对比分析,Rf 值相同,斑点重叠。因此,鉴定晶 IV a 为 *ent*-kauran-3 β ,16 β ,17-triol。

晶 V 和晶 VI 为聚合二萜,其结构正在鉴定之中。

参考文献

- 1 吴继洲,等. 中草药,1989,20(12):533
- 2 吴继洲,等. 同济医科大学学报,1991,20(2):89
- 3 吴继洲,等. 高等学校化学学报,1992,13(5):658
- 4 Wu Jizhou, et al. Chem Pharm Bull, 1995, 43(9):1448
- 5 Kitajima J, et al. Chem Pharm Bull, 1982, 30(11):3912
- 6 吴继洲,等. 中草药, 1989, 20(6):244

(1998-05-08 收稿)

Structural Elucidation of a New Diterpenoid, Fritillebinol from *Ebeiensis Fritillary Bulb (Fritillaria ebeiensis)*

Ruan Hanli, Sun Handong, Wu Jizhou, et al. (College of Pharmacy, Tongji University of Medical Sciences, Wuhan 430030)

Abstract The bulb of *Fritillaria ebeiensis* G. D. Yu et G. Q. Ji is commercially available as a substitute for the principal Chinese traditional medicine "Beimu". As for the non basic constituents of the bulbs of this plant, we have isolated and identified fritillebic acid and three diterpenoid dimers, i. g. fritillebin A, fritillebin B and fritillebinide C in a previous study.

In continuation of our investigation of non basic constituents, six *ent*-kaurane diterpenoids (I ~ VI) were further isolated from the bulb of *F. ebeiensis* cultivated in Suizhou district, Hubei. Compounds I ~ II were identified as the known diterpenoids *ent*-kan-15-en-17-ol, *ent*-kauran-16 β , 17-diol and *ent*-kauran-16 α , 17-diol on the basis of spectral data TLC and mixed mp comparison with authentic samples, and references.

Compound IV, C₂₂H₃₆O₄, mp 163~164°C, named fritillebinol, is a new diterpenoid, its structure has been established as *ent*-3 β -acetoxy-kauran-16 β , 17-diol on the basis of its spectroscopic and chemical evidences. Compounds V and VI are diterpenoid dimers, their structures are still under investigation.

Key words *Fritillaria ebeiensis* G. D. Yu et G. Q. Ji fritillebinol *ent*-kaurane

显脉香茶菜化学成分的研究

广州中医药大学(510407)

高幼衡* 程怡

中华人民共和国专利局审查四部四室

吴顺华

摘要 从显脉香茶菜茎叶中分得一新二萜化合物,命名为 rabdonervosin B,根据光谱数据分析确定其结构 1 α ,15 β -二羟基-6 β -甲氧基-6,7-B-断裂-对映-贝壳杉-16 烯-6,20-环氧-7,20- δ -内酯。

关键词 显脉香茶菜 二萜 rabdonervosin B rabdonervosin A

显脉香茶菜 *Rabdosia nervosa* (Hemsl) 系唇形科香茶菜属植物,其叶、茎入药,具有清热、除湿、解毒之功效,用于治疗急性传染

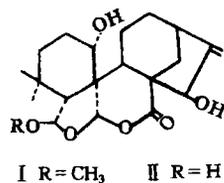
性肝炎、疮毒、湿疹等疾病^[1]。前文报道了从乙醇提取物中分得一新二萜化合物 rabdonervosin A (I)^[2]。在继后的研究中我们又从

* Address, Gao Youheng, Guangzhou University of Traditional Chinese Medicine and Materai Medica, Guangzhou
高幼衡 1981年毕业于江西中医学院药学系,中药专业,获学士学位,副教授,1996年为中药化学硕士研究生导师。现任广州中医药大学中药学院中药化学教研室主任。一直从事天药物活性成分的研究与开发,主持和参与多项国家和省部级科研课题的研究工作,在国家级核心期刊上发表研究论文 10 余篇,其中多篇被美国 CA 所转载。

中分得 2 个新二萜化合物, 分别命名为 rabdonervosin B 和 C。本文仅阐述 rabdonervosin B 的化学结构。

rabdonervosin B (I) 为白色针晶, mp 300°C~302°C。EI-MS m/z 360 [$M^+ - H_2O$ 借助 ^{13}C NMR 和 1H NMR 谱推定其分子式为 $C_{21}H_{30}O_6$ 。紫外无吸收。IR ν_{max}^{KBr} 1715, 1640 cm^{-1} , 1H NMR δ 5.34, 5.21 (各 1 H, d, $J=1.5$ Hz), ^{13}C NMR δ 175.8(s), 159.0(s), 108.1(t), 102.4(d), 102.2(d), 以上表明化合物 I 与 II 有相同的基本骨架。MS 提示 I 比 II 多一个甲基的存在, 比较二者的 1H NMR 和 ^{13}C NMR, 不难发现该甲基是以甲氧基的形式存在 [1H NMR δ 3.42(3 H, s), ^{13}C NMR δ 54.7(q)]。同时看到化合物 I 的 6-H_a [δ 4.83(1 H, s)] 发生向高场位移以及 C₆ 信号出现向低场位移至 δ 104.1(d), 其余信号均极为相似, 这显然提示该甲氧基应连接在 C₆ 位上, 且为 β -型^[3]。

综上所述, rabdonervosin B 的结构确定为 1 α , 15 β -二羟基-6 β -甲氧基-6, 7-B-断裂-对映-贝壳杉-16 烯-6, 20-环氧-7, 20- δ -内酯, 其化学结构式见图 1。



1 仪器与试剂

熔点用 Boefins 熔点测定仪测定, 未校正; IR 谱用 Perkin-Elmer 683 型仪测定; NMR 谱用 Bruder Am-500 型仪测定, TMS 为内标; MS

谱用 ZAB-2F 质谱仪测定。薄层层析和柱层析用硅胶均为青岛海洋化工厂出品。

2 提取和分离

接前文^[2], 氯仿-丙酮(8:2)洗脱部分得一混合物结晶, 将其行硅胶 H(>400 目) 低压柱层析, 用石油醚-丙酮(7:3)洗脱, 每份收集 25 mL, 从第 10 流份得 rabdonervosin C 纯品 16 mg; 第 16~19 流份经 TLC 检查[展开剂为石油醚-丙酮(6:4)]合并, 得 rabdonervosin B 纯品 14 mg。

3 结构鉴定

rabdonervosin B (I): 白色针晶(乙酸乙酯), mp 300~302°C, $C_{21}H_{30}O_6$; IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3388, 1715, 1660, 1240, 1145, 1103, 1032, 939, 900; EI-MS m/z : 360 [$M^+ - H_2O$], 346, 328, 300, 272, 181, 167, 149, 135, 121, 109; 1H NMR δ (C_5D_5N): 5.71(1 H, s, C₂₀-H β), 5.43(1 H, s, C₁₅-H α), 5.34, 5.21(各 1 H, d, $J=1.5$ Hz, C₁₇-H₂), 4.83(1 H, s, C₆-H α), 4.48(1 H, dd, $J=5, 10$ Hz-H β), 3.42(3H, s, -OCH₃), 2.93(1 H, dd, $J=5.5, 12$ Hz, C₉-H β), 2.71(1 H, dd, $J=5.5, 8.5$ Hz, C₁₃-H), 2.12(1 H, s, C₅-H β), 1.10(3 H, s, C₁₈-H₃), 0.98(3 H, s, C₁₉-H₃)。 ^{13}C NMR 数据见表 1。

表 1 化合物 I 和 II 的 ^{13}C NMR 光谱数据 (125 MHz, C_5D_5N)

碳位	I	II	碳位	I	II
1	75.5(d)	76.4(d)	11	19.2(t)	19.5(t)
2	23.7(t)	24.2(t)	12	33.9(t)	34.0(t)
3	37.4(t)	37.6(t)	13	37.1(d)	37.3(d)
4	31.0(s)	31.2(s)	14	32.1(t)	32.0(t)
5	54.1(d)	55.2(d)	15	77.9(d)	78.2(d)
6	104.1(d)	102.4(d)	16	158.9(s)	159.4(s)
7	175.8(s)	175.8(s)	17	108.0(t)	108.2(t)
8	52.2(s)	52.5(s)	18	32.9(q)	33.0(q)
9	31.8(d)	32.1(d)	19	23.1(q)	23.2(q)
10	49.2(s)	49.5(s)	20	102.3(d)	97.7(d)
				-OCH ₃	
				(q)	

致谢: 显脉香茶菜标本由江西中医学院药学系赖学文讲师采集; 中国科学院昆明植物研究所李锡文教授鉴定; 中国医学科学院药物研究所仪器分析室测试光谱。

参考文献

- 1 江苏新医学院. 中药大辞典(上册). 上海: 上海人民出版社, 1977: 159
- 2 高幼衡, 等. 中草药, 1996, 27(10): 579
- 3 郭跃伟, 等. 中草药, 1991, 22(8): 371

(1998-06-17 收稿)

Abstract A new diterpene, rabdonervosin B (I), was isolated from the leaves and stems of *Rabdosia nervosa* (Hemsl.) C. Y. Wu. et H. W. Li. Its structure has been shown to be $1\alpha, 15\beta$ -dihydroxy-6 β -methoxy-6, 7-B-seco-ent-kaur-16-en-6, 20-epoxy-7, 20- δ -olide on the basis of spectroscopic data and in comparison with the known rabdonervosin A (II).

Key words *Rabdosia nervosa* (Hemsl.) C. Y. Wu. et H. W. Li diterpene rabdonervosin A rabdonervosin B

山苦瓜的抗癌活性成分 Δ

云南大学实验中心(昆明 650091) 李祖强* 罗 蕾** 凌 敏

摘 要 对葫芦科植物山苦瓜 *Momordica dioica* 干燥块根的浸膏进行了分离、提纯,用 L₁₂₁₀、CCER-CEM、LS174T 癌细胞对其成分进行了体外筛选,5 个化合物具有抗癌活性,经光谱鉴定,它们是拜俄尼酸(VIII)、雪胆甲素(XI)、 α -菠甾醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷、丝石竹皂苷元(V)及常春藤皂苷元(VII)。

关键词 山苦瓜 抗癌活性 三萜 甾体

山苦瓜 *Momordica dioica* Roxb ex Willd. 为葫芦科苦瓜属植物,也称为雌雄异株苦瓜或异株木鳖子。滇产山苦瓜主要分布在滇西一带,其块根有多种疗效,民间用于治疗肝炎、喉炎及风火牙痛等。

从山苦瓜干燥块根乙醇浸膏的石油醚提取物(M I)、氯仿-乙酸乙酯提取物(M II)、正丁醇提取物(M III A)及正丁醇提取物总皂甙水解产物(M III C)中共分离得到 23 个纯化合物。对山苦瓜块根的提取物、单体、用 L₁₂₁₀、CCER-CEM、LS174T 三种癌细胞进行体外筛选,结果:M II 剂量为 50 μ g/mL,抑制率为 93%;M III C 剂量为 50 μ g/mL,抑制率为 80%;VIII 剂量为 10 μ g/mL,抑制率为 40%;XX 及 XI 的 IC₅₀为 5 μ g/mL;XXI 剂量为 1.0 μ g/mL,抑制率为 43%;XII 的 IC₅₀为 4 μ g/mL;XVII (结构待鉴定)的 IC₅₀为 1 μ g/

mL。VIII、XI、XII、XX 和 XXI 等 6 种成分的抗癌活性分别超过 (XVIII)、达到 (XII)、接近 (XI、XX、XXI 和 VIII)美国国家抗癌药物的活性标准(IC₅₀<4 μ g/mL)。上述粗提取物及成分经过进一步药理及临床试验,有望开发为抗癌药物。

1 仪器和材料

熔点测定仪,北京产 X-6 型,未校正。红外光谱仪,美国 BIO-RAD FTS-40 型,KBr 压片。核磁共振仪,Bruker AM400。质谱仪,VG Outspect。紫外仪,日立 V-3400。TLC 高效板、柱层析硅胶,青岛海洋化工厂生产产品。山苦瓜块根样品,采自云南省腾冲县,由昆明药材公司中药师李元鉴定。

2 提取和分离

取已粉碎的山苦瓜块根粉 5 kg,用工业乙醇渗漉,回收乙醇,得浸膏 370 g。依次用

* Address: Li Zuqiang, Experiment Center of Yunnan University, Kunming

李祖强 男,55 岁,教授,硕士生导师。1966 年云南大学化学系五年制本科毕业,1968-09~1984-01 先后在国防科委 1614 研究所,兵器部 54 所,冶金部贵金属研究所从事理学研究。1984 年至今在云南大学从事有机化学、有机波谱学教学与研究。研究方向:生物属性天然产物。主持或参加完成 14 项研究课题(含国际合作项目)。其中 3 项分别获国家科学大会奖、兵器部科技成果二等奖,冶金部科技三等奖。

** 云南教育学院化学系

Δ 国家自然科学基金资助项目