

鸡蛋参的化学成分研究

华西医科大学药学院(成都 610041) 陈巧鸿* 杨培全**
西藏自治区藏药厂 刘卫健

摘要 从鸡蛋参 *Codonopsis convolvulacea* 的干燥块根中分得 9 个化合物,经理化性质和光谱分析分别鉴定为: (2*E*)-2-乙基-二十九-2-烯醛(I), 1,2-丙二醇双十七酸酯(II), 豆甾烷醇(III), α -菠甾醇(IV), α -菠甾酮(V), 二十五烷(VI), 木栓酮(VII), β -香树脂醇乙酸酯(VIII)和羽扇豆醇乙酯(IX)。其中 I 为一新化合物, II, III, VIII 和 IX 为首次从党参属植物中分得。

关键词 藏药 鸡蛋参 三萜类化合物 植物甾醇

Studies on the Chemical Constituents of *Convolvulaceae* Asiabell (*Codonopsis convolvulacea*)

College of Pharmacy, West China University of Medical Sciences (Chengdu 610041) Chen Qiaohong and Yang Peiquan
Pharmaceutical Factory of Traditional Tibetan Medicine Liu Weijian

Abstract Nine compounds have been isolated from the 70% alcohol extracts of the tubers of *Codonopsis convolvulacea* Kurz. Their structures were identified on the basis of spectral data and chemical properties as (2*E*)-2-ethyl-2-nonacosenal (I), methyl-1, 2-ethyl-diheptadecanotate (II), stigmastanol (III), α -spinasterol (IV), α -spinasterone (V), pentacosane (VI), friedelin (VII), β -amyrin acetate (VIII) and lupeol acetate (IX). Compound I is a novel compound, compound II, III, VIII, IX were found in genus *Codonopsis* Wall. for the first time.

Key words traditional Tibetan herb *Codonopsis convolvulacea* Kurz triterpenoids phytosterols

鸡蛋参 *Codonopsis convolvulacea* Kurz 是桔梗科党参属植物,系一常用藏药,其藏药名为“尼哇”。以干燥块根入药,生长于海拔 1 200~4 000 m 的山地草坡或灌木丛中。分布于西藏南部、四川西部、云南等地。据藏医《晶珠本草》记载:尼哇治胸痛、感冒,并止呕逆、开胃。现代藏医认为鸡蛋参味甘,性平,主要用于清热、治感冒^[1,2]。临床上用于治咳嗽、痰粘稠咳吐不畅,气喘,喉热病,肺热病的藏成药“十味龙胆丸”即含有鸡蛋参^[2]。鸡蛋参的化学成分尚未见报道。本文对其化学成分进行了研究。从其块根中分得 9 个化合物,经鉴定分别为 (2*E*)-2-乙基-二十九-2-烯醛(I), 1,2-丙二醇双十七酸酯(II), 豆甾烷醇(III), α -菠甾酮(V), 二十五烷(VI), 木栓酮(VII), β -香树脂醇乙酸酯(VIII), 羽扇豆醇乙酯(IX)。其中,化合物 I 为一新化合物, II, III, VIII, IX 为首次从党参属植物中获得。由上结果知,该植物所含主要化学成分为三萜类和甾醇类,与目前报道的党参属植物的化学成分类似。

化合物 I: 白色晶体, mp 65℃~66℃。IR 提示含有共轭不饱和醛基, (1 693, 2 750, 1 637)。EI-MS m/z (%): 447($M-1$, 3), 433($M-15$, 4), 419($M-29$, 8), 低质量区为一系列 m/z 递减 14 的群峰,符合长链脂肪醛的裂解规律。¹H NMR δ (CDCl₃): 9.33(1H, s)为一醛基 H; 6.41(1H, t, $J=7.2$ Hz)为一烯氢,其一端与 -CH₂-相连; 2.19(2H, t, $J=7.2$ Hz)为与烯碳相连的 -CH₂-; 2.32(2H, q, $J=7.6$ Hz),为与烯碳相连 -CH₂, 其另一端与 -CH₂-相连; 1.45(2H, m)为烯碳间位 -CH₂-; 0.85(3H, t, $J=6.8$ Hz)为末端 -CH₃; 1.22(br, 多个 H)。由以上说明该化合物含有如下片段: H-C $\equiv$ -C-CHO, -CH₂CH₂-, -(CH₂)_nCH₂-, 由烯碳两端分别所接的两个 -CH₂ 化学位移角度裂解情况可知它们连接顺序为: CH₂-(CH₂)_n-CH $\equiv$ -C(CH₂CH₂)CHO。按经验公式计算^[3] 2*Z*型烯氢 δ 值为 6.65, 2*E*型烯氢 δ 值为 6.37。实测值为 6.45,更接近于 2*E*型。再由 MS 知分子量为 448,推算出 $n=25$,即分子式为 C₃₁H₆₀O,与元

* Address: Chen Qiaohong, College of Pharmacy, West China University of Medical Sciences, Chengdu

陈巧鸿 女, 1998 年 7 月毕业于华西医科大学药学院, 获理学硕士学位, 现在该校攻读天然药物化学博士学位, 主要从事二萜生物碱的化学研究。

** 通讯联系人

素分析结果相吻合。又由 ^{13}C NMR δ (CDCl_3): 195.3 (d)为醛基碳, 155.3(d), 143.8(s)为一对稀碳, 14.1 (q)为末端 CH_3 , 其它碳的化学位移在 22~ 32范围, 故可确定化合物I 为 (2*E*)-2乙基-二十九-2烯醛。化合物I 的化学结构式见图 1

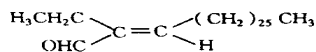


图 1 化合物I 的化学结构式

1 仪器和材料

熔点用电热熔点测定器(第二军医大学研制)测定, 温度计未校正; 红外光谱用 Perkin-Elmer 983型红外光谱仪测定; EI-MS用 EI 70 eV, HP5988A型质谱仪测定; ^1H NMR, ^{13}C NMR用 Bruker AC-E 200型及 Varian 400型超导核磁共振仪测定; 薄层层析及柱层析用硅胶均为青岛海洋化工厂产品; 氘代试剂由火炬化工厂出品。鸡蛋参块根, 采集于西藏。原植物承蒙西藏自治区药检所格桑索月副主任药师鉴定。

2 提取和分离

鸡蛋参块根 9 kg, 粉碎后用 70% 乙醇多次回流提取, 减压回收溶剂得浸膏 4 070 g, 于热水中悬浮, 分别用石油醚 (60℃~ 90℃)、醋酸乙酯依次萃取, 减压回收溶剂, 得 66 g 石油醚萃取物和 35 g 醋酸乙酯萃取物。石油醚提取物用常压柱层析(硅胶 H, 160~ 250目), 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 得 5 个部分, 再分别经加压柱层析及重结晶, 得化合物I、II、V、VI、VII、VIII、IX。醋酸乙酯提取物经反复柱层析及重结晶得化合物III、IV。

3 鉴定

化合物I: 白色晶体, mp 65℃~ 66℃, 元素分析(%): C, 82.77; H, 13.43(计算值: C, 82.96; H, 13.47)。IR(KBr) cm^{-1} : 1 693, 2 750 (H-C=O), 1 637 (C=C)。EI-MS(m/z): 447($M-1$), 433($M-15$), 419($M-29$), 109, 99, 95, 85, 71, 57(基峰)。 ^1H NMR δ (CDCl_3): 9.33(1H, s, H-C=O), 6.41(1H, t, $J=7.2$ Hz, H-3), 2.32(2H, q, $J=7.6$ Hz, H-1), 2.19(2H, t, $J=7.2$ Hz, H-4), 1.45(2H, m, H-5), 1.22[br, (CH_2) $_n$], 0.85(3H, t, $J=6.8$ Hz, CH_3)。 ^{13}C -NMR δ (CDCl_3): 195.3(d, H-C=O), 155.3(d, C-3), 143.8(s, C-2), 31.9(t, C-4), 29.7~ 22.7 (t, CH_2), 14.1(q, CH_3)。

化合物II: 白色颗粒(石油醚), IR 1 734信号及 ^{13}C NMR 173.3(s), 172.8(s)处信号说明该化合物为双酯类。碳谱 68.8为一叔碳, 62.1为一仲碳,

提示含有如下片段: $-\text{CHOO}-$ 及 $-\text{CH}_2\text{OO}-$, 14.1 (q)为 $-\text{CH}_3$, 其余的碳信号都在 22~ 35范围内, 且都为 CH_2 , 示含有长链脂肪酰基。 ^1H NMR δ (CDCl_3): 0.86(6H, dt, $J=6.8$ Hz)为两个末端 CH_3 , 1.23(52H, br)示为 $2 \times (\text{CH}_2)_{13}$, 1.57与 1.58(7H, br)为 3位 CH_3 及两个酯羰基 β 位的 CH_2 , 2.29(4H, t, $J=7.6$ Hz), 为羰基旁 2个 CH_2 , 4.12(1H, dd, $J=11.6$ Hz, $J=6$ Hz), 4.27(1H, dd, $J=11.6$ Hz, $J=4.4$ Hz), 为 1位 CH_2 , 5.52(1H, m)为 2位 CH 。EI-MS m/z 580(M^+); 低质量区出现一系列相差 14(CH_2)的群峰, 符合长链酯的裂解规律。同时 311, 268等峰的存在在可说明为双十七酸酯。综上可确定化合物II 为 1, 2丙二醇双十七酸酯。

化合物III: 白色固体, mp 134℃~ 136℃, Liebermann-Burchard反应呈阳性。IR谱 3 432处有羟基峰。EI-MS显示分子离子峰 M^+ (m/z) 416。其质谱和 ^1H NMR与 5 α -豆甾烷醇文献值完全一致^[4,5]。故确定为 5 α -豆甾烷醇。

化合物IV: 无色针晶, mp 162℃~ 164℃, Liebermann-Burchard反应呈阳性, 与 α -蒎甾醇标准品在硅胶 TLC上的 R_f 值在两个溶剂系统中一致, 且混合熔点不下降。IR EI-MS ^1H NMR ^{13}C -NMR与文献值^[6,7]完全一致。因此确定为 α -蒎甾醇。

化合物V: 白色颗粒, mp 168℃~ 170℃, Liebermann-Burchard反应呈阳性, 与 α -蒎甾酮标准品在硅胶 TLC上的 R_f 值于多种溶剂系统中一致, 且混合熔点不下降。IR EI-MS与文献值^[6]一致。 ^1H NMR δ (CDCl_3): 5.17(1H, br, H-7), 5.12(1H, dd, $J=15.2$ Hz, $J=6.4$ Hz, H-22), 5.01(1H, dd, $J=15.2$ Hz, $J=8$ Hz, H-23), 2.2~ 2.5(4H, m, CH_2-2 , CH_2-4)。故可确定为 α -蒎甾酮。

化合物VI: 白色针晶(丙酮), mp 49℃~ 50℃, IR(KBr) cm^{-1} : 2 918, 2 818, 1 464, 1 377, 724提示为一饱和长链烷烃。EI-MS给出分子离子峰 352(M^+); 低质量区有一系列 m/z 递减 14(CH_2)的群峰, 符合饱和长链烷烃的裂解规律。 ^1H NMR δ (CDCl_3): 0.87($2 \times \text{CH}_3$), t, $J=6.8$ Hz), 1.24(br)为 $2 \times \text{CH}_2$, 综上可确定该化合物为二十五烷。

化合物VII: 白色针晶(石油醚), mp 260℃~ 262℃, Liebermann-Burchard反应紫红色。与木栓酮标准品在 TLC上的 R_f 值一致, 且混合熔点不下降。IR EI-MS ^1H NMR与木栓酮的文献值^[4,6,8]完全一致。因此确定为木栓酮。

化合物Ⅷ: 无色针晶(石油醚), mp 234℃~ 235℃, Liebermann-Burchard 反应紫红色。 $^1\text{H NMR}$ δ (CDCl_3): 0.80(3H, s, CH_3), 0.84(6H, s, $\times \text{CH}_3$), 0.85(9H, s, $\times \text{CH}_3$), 0.94(3H, s, CH_3), 1.10(3H, s, CH_3) 为 8 个甲基。 $^{13}\text{C NMR}$ 中有 32 个碳峰, 30~42 范围内有 6 个季碳, 提示该化合物为齐墩果烷五环三萜化合物。IR 提示含有酯羰基(1738), $^1\text{H NMR}$ 2.03 处有一酰甲基, 碳谱中 171(s), 21.3(q) 峰的存在, 说明化合物中含有 CH_3COO -基团, IR 谱 1656 cm^{-1} 信号示有一双键, $^1\text{H NMR}$ 5.16(1H, t) 示为环内双键(因 $\delta > 5$)。 $^{13}\text{C NMR}$ 145(s), 121(d) 信号的存在, 提示该化合物为 Δ^{12} 齐墩果烯类衍生物。根据以上分析为 β -香树脂醇乙酸酯。且 EI-MS 与文献值^[4]完全一致, 故可确定为 β -香树脂醇乙酸酯。

化合物Ⅸ: 白色针羽晶, mp 210℃~ 211℃, Liebermann-Burchard 反应紫红色。IR(KBr) cm^{-1} : 1735($-\text{COOR}$), 1240, 1638($\text{C}=\text{C}$)。EI-MS(m/z): 468 (M^+), 453 ($\text{M} - \text{CH}_3$), 249, 218, 203, 189。 $^1\text{H NMR}$ δ (CDCl_3): 4.66(1H, br, H-30), 4.54

(1H, br, H-30), 4.45(1H, m, H-3), 2.03(3H, s, Ac), 1.66(3H, s, CH_3 -29), 1.00(3H, s, CH_3), 0.91(3H, s, CH_3), 0.83(3H, s, CH_3), 0.82(3H, s, CH_3), 0.81(3H, s, CH_3), 0.76(3H, s, CH_3)。 $^{13}\text{C NMR}$ 与羽扇豆醇乙酯的文献值^[9]完全一致, 故可确定为羽扇豆醇乙酯。

致谢: 元素分析由中科院成都分院有机所代测, 其它光谱数据由华西医科大学药学院中心测试室代测。

参考文献

- 1 中科院西北高原生物所编著. 藏药志. 西宁: 青海人民出版社, 1991: 99
- 2 青海省藏医药研究所, 等主编. 中国藏药. Vol. 3, 上海: 科学技术出版社, 1997: 103
- 3 于德泉, 等. 分析化学手册 V. 核磁共振波谱分析. 北京: 化学工业出版社, 1989: 48, 823
- 4 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1981: 754, 689, 692
- 5 Rubinstein I, *et al.* Phytochemistry, 1976, 15: 195
- 6 王建忠, 等. 天然产物研究与开发, 1996, 8(2): 8
- 7 陈业高, 等. 中国中药杂志, 1995, 20(10): 610
- 8 Budzikiewicz H, *et al.* J Am Chem Soc, 1963; 85: 3697
- 9 Sholichin M, *et al.* Chem Pharm Bull, 1980, 28(3): 1006

(1999-02-03 收稿)

Minor Phenolic Constituents of Chinaberry-tree (*Melia azedarach*)

Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University (Nanjing 210009) Li Shisheng^{*}, Deng Jingzhen and Zhao Shouxun

Abstract Five minor ferulic acid esters (I ~ V) were identified in a petrol extract of *Melia azedarach* stem bark, one (I) of which was isolated with no impurity for the first time. By chemical and spectral methods, their structures were elucidated as hexacosylferulate (I); tetracosylferulate (II); pentacosylferulate (III); heptacosylferulate (IV) and octacosylferulate (V), respectively.

Key words *Melia azedarach* L. hexacosylferulate tetracosylferulate pentacosylferulate heptacosylferulate octacosylferulate

摘要 从苦楝茎皮中提取分离并鉴定了 5 个微量酚性化合物。它们的结构分别为阿魏酸二十六醇酯(I), 阿魏酸二十四醇酯(II), 阿魏酸二十五醇酯(III), 阿魏酸二十七醇酯(IV), 阿魏酸二十八醇酯(V)。均为从苦楝中首次分离得到。

关键词 苦楝 阿魏酸二十六醇酯(I) 阿魏酸二十四醇酯(II) 阿魏酸二十五醇酯(III) 阿魏酸二十七醇酯(IV) 阿魏酸二十八醇酯(V)

Introduction

Melia azedarach L. (*Meliaceae*) is widely distributed in Asia, Africa and other tropical

regions of the world. Different parts of the tree have long been used as a traditional folk medicine for the treatment of a variety of human ailments

* 李石生, 中国药科大学天然药物化学教研室 (南京 210009)