

- 7 Govindachari T R, *et al.* Indian J Chem, 1971, 9 1027
 8 Brekhman I I, *et al.* Ger offen DE3, 641, 495 (Cl. A61K31/70), 09 Jun 1988, Appl. 04 Dec 1986 21 pp
 9 Mudzhiri L A, *et al.* Brit UK Pat. Appl. GB2, 198, 041 (Cl. A61K31/195), 08 Jun 1988, GB Appl. 86/28, 228, 26

- Nov 1986 77 pp
 10 Nair M G, *et al.* J Chem Ecol, 1988, 14 589
 11 Laver M L, *et al.* J Agric Food Chem, 1989, 37 114

(Received in May 15th, 1999)

国产沉香中的三萜成分[△]

中国科学院华南植物研究所(广州 510650) 林立东* 戚树源

摘要 从国产沉香 *Aquilaria sinensis* 中分得 14 个化合物,其中羟基何帕酮为首次从该属植物中分到的三萜化合物,在沉香的化学成分研究中,尚未见该类化合物的报道。

关键词 国产沉香 化学成分 羟基何帕酮

Triterpenoid from Chinese Eaglewood (*Aquilaria sinensis*)

South China Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences (Guangzhou 510650) Lin Lidong and Qi Shuyuan

Abstract From *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg 14 compounds were isolated and identified. Among them, a triterpenoid 3-oxo-22-hydroxyhopane, was obtained from this plant for the first time. The presence of triterpenoids has not been reported previously as a chemical constituent of this genus.

Key words *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg chemical constituent 3-oxo-22-hydroxyhopane

国产沉香(又称土沉香)为瑞香料植物白木香 *Aquilaria sinensis* (Lour.) Gilg 含有黑色树脂的木质部,是由于树干损后被真菌侵入后产生。白木香是我国珍贵的药用植物,近年来由于采集沉香供药用,损伤木材极为严重,分布较为集中的林木已被破坏殆尽,现仅有零星散生残存植株。主要分布在广东的高要、陆河、清远等地及海南文昌、琼海等地区^[1]。在对沉香的形成及代谢的研究过程中,我们对沉香的化学成分进行了研究。从国产沉香中分离得到 14 个化合物,分别为:苄基丙酮(benzyl acetone),对甲氧基苄基丙酮(*p*-methoxybenzyl acetone),沉香螺旋醇(agarospirol), β 沉香味喃(β -agarofuran),二氢卡拉酮(dihydrokarnone),白木香醇(baimuxinol),去氢白木香醇(dehydrobaimuxinol),白木香醛(baimuxinal), kusunol, 羟基何帕酮(3-oxo-22-hydroxyhopane), 6-甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮, 6, 7-二甲氧基-2-(2-苯乙基)色酮, 6-甲氧基-2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮, 6, 7-二甲氧基-2-[2-(4-甲氧基苯)乙基]色酮。其中羟基何帕酮为首次从该属植物中分到的三萜化合物,在以前的化学成分报道中^[2-4],尚未见该类型化合物的报道。羟基何帕酮的化学结构式见图 1。

1 材料和仪器

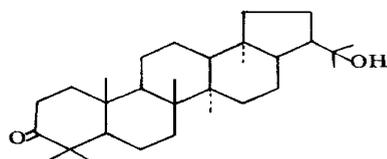


图 1 羟基何帕酮的化学结构式

国产沉香购自广东省药材公司。熔点用 MP-S2 显微熔点仪,温度未经校正。红外光谱用 FTS-185 型仪。核磁共振谱用 DRX-400 型核磁共振谱仪。TMS 内标。EI-MS 用 QP-5000 型质谱仪。层析用硅胶为青岛海洋化工厂生产。

2 提取与分离

国产沉香 5 kg 打粉,用 95% 乙醇提取,提取液浓缩后,用 5% Na_2CO_3 溶液皂化,再用乙醚提取,乙醚提取液浓缩后得中性部分浸膏。经反复硅胶层析分离,以石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱和制备 TLC 分离得 14 个化合物。

3 结构鉴定

羟基何帕酮的结构: $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$, 无色针状晶体, mp $253^\circ\text{C} \sim 255^\circ\text{C}$, MS m/z 442 (M^+), 424, 409, 384, 381, 369, 313, 245, 207, 205, 189, 149 IR (KBr) cm^{-1} : 3 520, 2 920, 1 700, 1 440, 1 375 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 0.77 (s, 3H), 0.96 (s,

* Address Lin Lidong, South China Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou

[△]广东省自然科学基金资助项目(960747)

3H), 1.00 (s, 3H), 1.02 (s, 3H), 1.07 (s, 3H), 1.18 (s, 3H). ^{13}C NMR (CDCl₃) δ 39.55 (C-1), 34.18 (C-2), 218.10 (C-3), 47.36 (C-4), 54.89 (C-5), 19.75 (C-6), 32.62 (C-7), 41.93 (C-8), 50.03 (C-9), 36.83 (C-10), 21.56 (C-11), 24.10 (C-12), 49.64 (C-13), 41.66 (C-14), 34.42 (C-15), 21.90 (C-16), 53.95 (C-17), 44.08 (C-18), 41.29 (C-19), 26.57 (C-20), 51.08 (C-21), 73.91 (C-22), 26.57 (C-23), 21.12 (C-24), 15.71 (C-25), 16.45 (C-26), 16.89 (C-27), 16.20 (C-28), 28.76 (C-29), 30.87 (C-30). 以上

数据与文献报道羟基何帕酮一致^[5-7]。

参考文献

- 1 傅立国,等编.中国植物红皮书——稀有濒危植物.第一册.北京:科学出版社,1992:670
- 2 杨峻山,等.药学报,1986,21(7):516
- 3 杨峻山,等.药学报,1989,24(9):678
- 4 杨峻山,等.药学报,1990,25(3):186
- 5 林启寿.中草药成分化学.北京:科学出版社,1977:560
- 6 Schmidt J. *et al.* Organic Mass Spectrometry, 1979, 14(12):656
- 7 Alistair L. Aust J Chem, 1987, 40:1713

(1998-20-30收稿)

刺蒺藜果实中两种甾体皂苷的分离与鉴定

延边大学医学院(延吉 133000) 金京玲* 金哲洙 任东鲜 朴惠善
 延边大学医学院附属医院 金永日
 吉林省中医中药研究院 徐雅娟 蔡利锋 徐东铭

摘要 采用层析分离技术,从刺蒺藜 *Tribulus terrestris* 果实中分离出 2种甾体皂苷,利用各种光谱分析,鉴定为海柯皂苷元 3-O β -D-吡喃葡萄糖基(I)和 4) β -D-吡喃半乳糖苷(II)和海柯皂苷元 3-O β -D-吡喃葡萄糖基(I)和 2)- β -D-吡喃木糖(I)和 3) β -D-吡喃葡萄糖基(I)和 4) β -D-吡喃半乳糖苷(II)。化合物I 为首次从刺蒺藜果实中分得,化合物II 为首次从蒺藜原植物中分得。

关键词 刺蒺藜果实 甾体皂苷 海柯皂苷元

刺蒺藜 *Tribulus terrestris* L. 为蒺藜科蒺藜属植物,其果实为传统中药,具散风、明目、下气行血、补肾益精之功效。为中国药典 1985年版所收载,历代医书多列为上品。为了进一步探讨刺蒺藜果实部分的化学成分,我们对刺蒺藜果实的化学成分进行了研究,从中分离并鉴定了两种甾体皂苷。

化合物I:白色粉末(甲醇-水), mp 262 $^{\circ}\text{C}$ ~264 $^{\circ}\text{C}$, Liebermann-Burchard 反应及 Molish 反应阳性,酸水解检出 D-吡喃葡萄糖和 D-吡喃半乳糖。由红外光谱可知,该化合物的结构中含有 3 434 (OH), 1 708 (C=O), 1 632 (C=C), 1 456 (环 C-H), 898 (β -D 糖苷键)。又根据 990 (A)、919 (B)、898 (C)、860 (D) 4个特征峰,可知该化合物为螺甾皂苷^[2],结合质谱显示分子量 754,可知一分子的该化合物只含两分子的糖。在完全去偶 ^{13}C NMR (C₅D₅N)结合 DEPT 谱(C₅D₅N)中,在 δ 61.0~80.0处可看到与靠近苷元的 β -D-吡喃葡萄糖和处于靠外的 β -D-吡喃半乳糖相一致的碳信号。归属 C-3的信号较配基出现在低场,证实糖结合在 C-3位

上。经与文献^[3]相对照,鉴定化合物I 为海柯皂苷元 3-O β -D-吡喃葡萄糖(I)和 4) β -D-吡喃半乳糖苷。 ^{13}C NMR 数据见表 1

化合物II:白色粉末(甲醇-水), mp 277 $^{\circ}\text{C}$ ~279 $^{\circ}\text{C}$, Liebermann-Burchard 反应及 Molish 反应阳性,酸水解检出 D-吡喃葡萄糖、D-吡喃木糖和 D-吡喃半乳糖。由完全去偶 ^{13}C NMR (C₅D₅N)和 DEPT 谱(C₅D₅N)可以看出苷元部分与化合物I 相同,又因为激光解吸飞行时间质谱 m/z 中出现 1071[M+Na]⁺, 1087[M+K]⁺, 分子量为 1 048,可知一分子皂苷元与四分子的糖结合。碳谱中,归属 C-3的信号较配基出现在低场,说明糖结合在 C-3位上。经与文献^[4]中已知化合物相对照 ^{13}C NMR 谱中的化学位移值,发现其皂苷元部分和糖部分所有碳的化学位移皆相吻合,确定化合物II 的结构为海柯皂苷元 3-O- β -D-吡喃葡萄糖基(I)和 2)- β -D-吡喃木糖基(I)和 3) β -D-吡喃葡萄糖基(I)和 4) β -D-吡喃半乳糖苷。 ^{13}C NMR 数据见表 1 化合物I 和II 的化学结构式见图 1

* Address: Jin Jingling, Medical College of Yanbian University, Yanjin