Hz, H-6α 或 H-7β), 4.06(1H, dd, J= 6.0, 2.0 Hz, H-3α), 4.55(1H, d, J= 3.6 Hz,重水交换后,消除与羟基质子的偶合而变为单峰, H-14α), 5.24, 5.32 (2H,各 s, H-20). ^{13}C NMR(C_5D_5N) δ: 44.8(C-1), 39.1(C-2), 82.1(C-3), 50.8(C-4), 83.0(C-5), 78.1(C-6), 73.4(C-7), 54.9(C-8), 48.8(C-9), 152.9(C-10), 24.5(C-11), 25.3(C-12), 53.8(C-13), 80.9(C-14), 54.9(C-15), 80.4(C-16), 24.0(C-17), 24.0(C-18), 18.8(C-19), 111.9(C-20). 以上数据与文献[7]报道一致,故鉴定为 kalmitoxinⅡ。

化合物Ⅲ: 油状物, $[\alpha]_D^{15}$ = -3.30°(c, 0.4, MeOH). IR cm^{-1}: 3 396, 2 900, 1 637, 1 450, 1 375, 1 078, 1 030. ^{1}HNMR(C_5D_5N) δ: 1.47, 1.71, 1.93 (9H,均 s, 3× Me), 2.89(1H, dd, J= 12.0, 8.0 Hz), 4.10~4.68(8H, m), 5.08(1H, d. J= 7.7 Hz, glu-C_1-H), 5.16, 5.34 (2H,均 s, H-20). ^{13}CNMR(C_5D_5N) δ: 43.5(C-1), 38.8(C-2), 88.9(C-3), 50.6(C-4), 82.2(C-5), 71.1(C-6), 42.0(C-7), 46.8(C-8), 47.4(C-9), 151.1(C-10), 22.2(C-11), 27.4(C-12), 41.7(C-13), 37.5(C-14), 138.2(C-15), 145.0(C-16), 15.0(C-17), 27.2(C-18), 20.4(C-19), 113.2(C-20), 105.3(glu-C_1), 75.2(glu-C_2), 78.0(glu-C_3), 71.5(glu-C_4), 78.0(glu-C_5), 62.6(glu-C_6). 以上数据与文献[8]报道一致,故鉴定Ⅲ为 pieroside A.

化合物Ⅳ: 油状物, ^{1}HNMR(C_5D_5N) δ: 1.39, 1.62, 1.87(9H,均 s, 3× Me), 2.69(1H, t, J= 6.2 Hz, H-1α), 4.10~4.68(8H, m), 5.08(1H, d, J= 7.7 Hz, glu-C_1-H). ^{13}CNMR(C_5D_5N) δ: 43.4(C-1), 37.9(C-2), 88.9(C-3), 50.9(C-4), 82.7(C-5), 72.0(C-6), 46.8(C-7), 44.7(C-8), 54.5(C-9), 152.0(C-10), 24.1(C-11), 26.6(C-12), 47.9(C-13), 36.0(C-14), 63.2(C-15), 79.7(C-16), 27.3(C-17), 25.9(C-18), 20.4(C-19), 113.1(C-20), 105.8(glu-C_1), 75.8(glu-C_2), 78.8(glu-C_3), 71.9(glu-C_4), 78.6(glu-C_5), 63.1(glu-C_6). 以上数据与文献[9]报道一致,故鉴定Ⅳ为 grayanoside B.

参 考 文 献

1 陈冀胜,等. 中国有毒植物. 北京: 科学出版社, 1987: 226
2 汪礼权,等. 天然产物研究与开发, 1997, 9(4): 82
3 Wang LQ, *et al*. Nat Prod Sci, 1998, 4(2): 68
4 Wang LQ, *et al*. Phytochemistry, 1998, 49(7): 2045
5 Wang LQ, *et al*. J Nat Prod, 1998, 61(12): 1473
6 Wang LQ, *et al*. Phytochemistry in press
7 SHa'aban F E, *et al*. J Nat Prod, 1980, 43(5): 617
8 Skakibara J, *et al*. Yakugaku Zasshi, 1980, 100(5): 540
9 Sakakibara J, *et al*. Phytochemistry, 1979, 18: 135

(1999-02-01收稿)

柳穿鱼中三萜化合物的研究

沈阳药科大学天然药化研究室 (110015) 华会明* 侯柏玲 李 文** 李 铣 张 彦***

摘 要 从柳穿鱼 *Linaria vulgaris* Mill. 的干燥全草中分得 6个三萜化合物,通过光谱解析,鉴定它们的结构为环阿尔廷-25烯-3β, 24ξ-二醇 (cycloart-25-ene-3β, 24ξ-diol, Ⅰ),环阿尔廷-23-烯-3β, 25-二醇 (cycloart-23-ene-3β, 25-diol, Ⅱ), isomultiflorenol(Ⅲ), isomultiflorenone(Ⅳ),乌索酸 (ursolic acid, Ⅴ),马斯里酸 (maslinatic acid, Ⅵ)。它们均为首次自该属植物中分得。

关键词 柳穿鱼 三萜 环阿尔廷三萜

Triterpenes from Butter-and-Eggs (*Linaria vulgaris*)

Shenyang Pharmaceutical University (Shenyang 110015) Hua Huiming, Hou Bailing, Li Wen and Li Xian

Abstract Six triterpenes were isolated from the whole plant of *Linaria vulgaris* Mill.. Their structures were identified as cycloart-25-ene-3β-, 24ξ-diol (Ⅰ), cycloart-23-ene-3β, 25-diol (Ⅱ), isomultiflorenol (Ⅲ); isomultiflorenone (Ⅳ), ursolic acid (Ⅴ), and maslinatic acid (Ⅵ) by chemical and spectral analysis.

Key words *Linaria vulgaris* Mill. triterpenes cycloartene triterpenes

Address: Hua Huiming, Department of Phytochemistry, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang
** 本校测试中心 *** 本校中药系 61期本科生

柳穿鱼 *Linaria vulgaris* Mill. 是玄参科 *Scrophulariaceae* 柳穿鱼属 *Linaria* 植物. 民间用于镇咳、祛痰、平喘、利尿,治头痛等[1]。该属植物国外报道用作利尿剂、轻泻剂、解痉、利胆和抗炎药[2]。柳穿鱼的化学成分已报道有黄酮、环烯醚萜和生物碱类。我们在研究柳穿鱼的黄酮类成分之后[3],又鉴定了 6个三萜化合物,即环阿尔廷 -25烯 -3β, 24ξ-二醇 (cycloart-25-ene-3β, 24ξ-diol, Ⅰ),环阿尔廷 -23烯 -3β, 25-二醇 (cycloart-23-ene-3β, 25-diol, Ⅱ), isomultiflorenol (Ⅲ), isomultiflorenone (Ⅳ),熊果酸 (ursolic acid, Ⅴ),马斯里酸 (maslinatic acid, Ⅵ)。它们均为首次自该属植物中分得。化合物Ⅰ ~ Ⅳ的化学结构式见图 1。

1 仪器与材料

熔点测定用日本 Yanaco MP-S3型显微熔点测定仪 (未校正); IR测定利用 Bruker IR S-55型红外分光光度计; NMR谱利用 Burker-AC(E)-300型核磁共振光谱仪测定 (TMS作内标); MS用 VG-70SE磁式质谱仪。TLC用硅胶 GF_{254},硅胶 H,柱层析用硅胶 (200~ 300目)均由青岛海洋化工厂生产。植物材料采自黑龙江省哈尔滨市郊及泰康县,原植物学名 *Linaria vulgaris* Mill. 由苏世文教授鉴定。

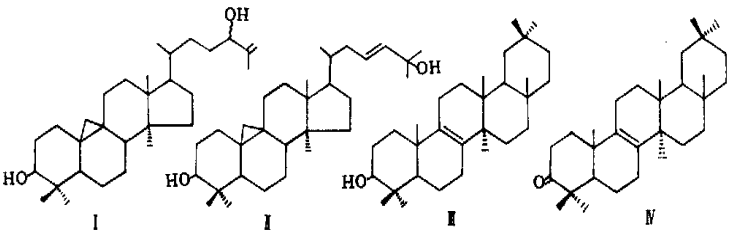

图 1 化合物Ⅰ ~ Ⅳ的化学结构式

2 提取与分离

柳穿鱼干燥全草 10 kg粉碎后,用 95%的乙醇回流提取 3次,浓缩后,加水调至醇浓度为 70%,沉降叶绿素,滤除沉淀,回收溶剂得乙醇提取物。将总提取物加适量水,依次用石油醚、$CHCl_3$、EtOAc和 n-BuOH萃取。石油醚萃取物分为两部分分别进行硅胶柱层析。一部分 (67 g)以石油醚 -丙酮不同比例的混合溶剂洗脱,(93∶7)洗脱部分得晶Ⅰ 11 mg; (9∶1)洗脱部分得粉末 Ⅴ 19 mg, 222~ 242流份经二次硅胶柱层析, $CHCl_3$-Me_2CO (99∶1)洗脱得粉末Ⅱ 6 mg; (8∶2)洗脱部分得粉末 Ⅵ 10 mg。另一部分 (28 g)以石油醚 -氯仿不同比例的混合溶剂洗脱,(1∶2)洗脱部分得晶Ⅳ 6 mg,氯仿洗脱部分得晶Ⅲ 22 mg。

3 鉴定

化合物Ⅰ:无色针晶, mp 169 ℃~ 171 ℃ ($CHCl_3$), Liebermann-Berchard反应阳性。HREIMS给出分子量为 442.3820,示分子式为 $C_{30}H_{50}O_2$ (MW calc. 442.3811),不饱和度为 6。^{1}HNMR谱给出 1, 1, 2, 2-四取代环丙烷的 AB系统的两个信号 δ0.56, 0.34 (d, J= 4.0 Hz, 1H each),表明该化合物为 cycloartane三萜[4]。^{1}HNMR信号 δ4.03 (t, J= 6.0 Hz), 3.29 (dd, J= 10.2, 4.2 Hz, H-3α)及 ^{13}CNMR信号 δ78.86, 76.38,显示有两个连氧碳,此外 ^{1}HNMR还显示有末端双键信号 δ4.95, 4.85 (brs, 1H each)。由不饱和度 6说明化合物Ⅰ只有一个双键,而 ^{13}CNMR谱 (见表 1,经 2DNMR归属)显示有两组末端双键信号 (δ147.53, 111.38, 和 147.81, 110.88),显然化合物Ⅰ是由两个异构体组成,且双键位于手性碳邻位[5]。根据 cycloartane型三萜的质谱裂解规律[6],Ⅰ的 EIMS特征峰 315 (M^+ - side chain), 302, 175 (302- side chain),表明侧链上有一羟基取代和一个双键。HMBC谱显示,质子信号 δ1.75 (s, 3H)与碳信号 δ76.4, 110.9, 111.4, 147.5, 147.8有远程相关,说明双键位于 C-25,羟基位于 C-24,且Ⅰ由 24位的差向异构体组成。故化合物Ⅰ鉴定为环阿尔廷 -25烯 -3β, 24ξ-二醇。^{13}CNMR数据见表 1。

化合物Ⅱ:白色粉末, mp 194 ℃~ 195 ℃ (Me_2CO), ^{1}HNMR显示有 cycloartane三萜的特征信号 δ0.55和 0.33 (d, J= 4.0 Hz,各 1H)及双键质子信号 5.60 (m, 2H), EIMS给出与Ⅰ相同的分子离子峰 (m/z, 442)及一系列特征碎片峰 (m/z 424, 315, 302, 297, 175),表明该化合物为 cycloartane三萜,且与Ⅰ具有相同的母核,只是侧链部分的双键和羟基位置不同。^{1}HNMR仅给出一个连氧的碳上质

表 1 化合物Ⅰ ~ Ⅵ的 ^{13}CNMR化学位移

No	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ
1	31.94t	31.99	35.07t	35.35t	39.21t	46.37
2	30.42t	30.41	27.51t	34.58t	28.16t	68.50
3	78.86d	78.86	79.04d	218.23s	78.31d	83.77
4	40.51s	40.51	38.83s	47.18s	39.21s	39.39
5	47.14d	47.13	50.74d	51.25d	55.95d	55.84
6	21.14t	21.13	19.26t	20.57t	18.91t	18.78
7	28.15t	28.10	28.06t	27.30t	33.69t	33.44
8	48.00d	47.98	135.11s	136.34s	40.08s	39.75
9	20.02s	20.02	133.54s	132.10s	48.20d	47.68
10	26.03s	26.02	37.63s	37.47s	37.39s	38.48
11	26.03t	26.02	20.82t	20.71t	23.76t	23.60
12	32.92t	35.60	30.71t	30.60t	125.78d	122.39
13	45.32s	45.34	37.31s	37.32s	139.38s	144.80
14	48.84s	48.82	41.01s	41.12s	42.62s	42.15
15	31.09t	32.82	26.29t	26.25t	28.80t	29.25
16	26.50t	26.47	36.72t	36.88t	25.03t	23.66
17	52.21d	52.04	30.81s	30.79s	48.20s	48.10
18	18.00q	18.09	44.13d	44.05d	53.67d	41.91
19	29.91t	29.70	34.43t	34.47t	39.61d	46.58
20	35.93d	36.41	28.34s	38.34s	39.50d	30.86
21	18.34q	18.30	34.20t	34.07t	30.11t	34.14
22	35.58t	39.07	36.84t	36.61t	37.57t	33.13
23	31.71t	125.63	15.61q	21.19q	28.94q	28.19
24	76.38d	139.38	28.06q	26.76q	15.80q	16.74
25	147.53s, 147.81s		19.83q	19.42q	16.71q	17.38
26	111.38t, 110.88t	29.92	18.98q	18.98q	17.65q	17.59
27	17.62q, 17.24q	29.90	24.72q	24.72q	24.04q	26.06
28	19.34q	19.31	31.51q	31.48q	180.14q	180.04
29	14.01q	14.01	34.50q	34.38q	17.59q	33.13
30	25.46q	25.45	33.01q	33.06q	21.55q	23.84

子信号 δ3.29(dd, J= 10.8, 4.5 Hz, 3α-H), 2个甲基质子信号 δ1.32(s, 6H)和碳信号 δ29.90和 29.92处于低场,表明羟基应连在 C-25. ^{1}H-^{1}H COSY显示 H$_3$-21与 H-20, H-20与 H-22, H-22与 H-23有相关峰,所以双键位于 C-23, 24上。故Ⅱ鉴定为环阿尔廷-23-烯-3β, 25-二醇,其 ^{13}CNMR数据与文献报道一致[7]。

化合物Ⅲ: 白色针晶, mp 180 ℃~ 182 ℃ (EtOH)。EIMS给出分子量 426,结合 ^{13}CNMR显示 30个碳信号(其中一上为连氧碳信号 δ79.04),推测其分子式 $C_{30}H_{50}O$。DEPT谱显示有 8个季碳, 3个叔碳, 11个仲碳和 8个甲基,表明化合物Ⅲ为五环三萜。四取代双键碳信号 δ133.54和 135.11为典型的 D:C-friedooleanane三萜的 8,9位双键[8],与文献中 isomultiflorenyl acetate的 ^{13}CNMR数据比较[8],Ⅲ的 C-3向高场位移 2.1, C-2和 C-4分别向低场位移 2.1和 0.9,表明 3位为 OH。质子信号 δ3.24(dd, J= 11.4, 4.8Hz)为 H-3α,说明 3-OH为β构型。故鉴定化合物Ⅲ为 isomultiflorenol,其质谱数据符合质谱裂解规律[9]。

化合物Ⅳ: 无色结晶, mp 186 ℃~ 188 ℃ ($CHCl_3$)。EIMS m/z 424(M^+), 409(M^+ - Me), 271(a), 257(b), 245(c), 205(100%), 109, 95. ^{1}HNMR($CDCl_3$) δ: 1.10(3H, s), 1.08(6H, s), 1.06(6H, s), 0.99(3H, s), 0.97(3H, s), 0.96(3H, s). ^{13}CNMR($CDCl_3$)见表 1。与化合物Ⅲ的 ^{13}CNMR数据比较,Ⅳ的 C-2, C-3和 C-4分别位移至 δ34.58, 218.23和 47.18,表明 C-3为羰基。故化合物Ⅳ被鉴定为 isomultiflorenone,其 IR, ^{1}HNMR和 MS与文献[10]报道基本一致。

化合物Ⅴ: 白色粉末, mp 235 ℃~ 237 ℃ (Me_2CO)。HREIMS, IR, ^{1}H, ^{13}CNMR数据与文献[13]中熊果酸一致;将Ⅴ与已知物共 TLC检识,为同一斑点。故Ⅴ鉴定为熊果酸。

化合物Ⅵ: 为白色粉末, mp 263 ℃~ 265 ℃ (Me_2CO), 10% H_2SO_4试剂显紫色,溴甲酚绿试剂显黄色。IR光谱示有羧基(1 694cm^{-1}), EIMS给出分子量 472,结合 ^{13}CNMR的 30个碳信号(其中包括一个羰基碳信号 180.04,两个连氧碳信号 83.77, 68.50),推测分子式为 $C_{30}H_{48}O_4$。^{1}HNMR中烯氢质

子信号 5.46(t, J= 3.0 Hz, 1H)及 ^{13}CNMR中双键碳信号 122.39和 144.80,表明Ⅵ为△^{12}齐墩果烷型三萜。根据三萜质谱裂解规律, HREIMS中碎片峰 426.3454(M - HCOOH, $C_{29}H_{46}O_2$), 248.1759(基峰 $C_{16}H_{24}O_4$), 223.1684($C_{14}H_{23}O_2$)及 203.1795(248 - COOH),说明在 D/E环有一羧基, A/B环有 2个 OH。^{1}HNMR中两个连氧碳上质子信号 4.09(td-like, J= 9.5, 4.5 Hz)和 3.38(d, J= 9.5 Hz)为 H-2β 和 H-3α 信号[11]。两个连氧碳信号 68.50, 83.77为 2α, 3β羟基 C-2, C-3的信号[8]。与 methyl maslinate (2α, 3β-二羟基-齐墩果-12-烯-28-羧酸甲酯)的^{13}CNMR比较[12],除羰基碳信号向低场位移外, C-17, 18, 22也不同程度地向低场位移,表明 COOH位于 C-17位上。因此化合物Ⅵ鉴定为 maslinatic acid。

化合物Ⅰ ~ Ⅵ的^{13}CNMR数据见表 1。

致谢: 本校生药鉴定教研室苏世文教授鉴定植物材料;中国科学院沈阳应用生态研究所于殿臣研究员代测质谱。

参 考 文 献

1 江苏新医学院. 中药大辞典(下册). 上海:上海人民出版社, 1977: 1526
2 Handjieva N V, *et al*. Tetrahedron, 1993, 49(41): 9261
3 华会明,等. 中草药, 1999, 30(5): 332
4 Isaev M I, *et al*. Cham Nat Compd, 1985, 21: 399
5 Anijaneyulu V, *et al*. Phytochemistry, 1985, 24(7): 1610
6 Aplin R T, *et al*. J Chem Soc(B), 1966: 1078
7 Khan A Q, *et al*. Planta Med, 1987, 53: 577
8 Mahato S B, *et al*. Phytochemistry, 1994, 37(6): 1517
9 Shiojima K, *et al*. Tetrahedrom Lett, 1989, 30(49): 6873
10 Seifert K, *et al*. Pharmazie, 1976, 31H(11): 816
11 Kojima H, *et al*. Phytochemistry, 1989, 28(6): 1703
12 Seo S, *et al*. Tetrahedron Lett, 1975, (1): 7
13 刘锡葵,等. 中草药, 1998, 29(7): 435

(1999-05-17收稿)

秕鳞八角莲的化学成分研究△

北京医科大学药学院生药学研究室(100083) 尚明英* 蔡少青
中国药科大学 李 萍 徐珞珊 徐国钧

摘 要 目的: 对秕鳞八角莲 *Dysosma furfuracea* Bao根及根茎的化学成分进行研究。方法: 采用硅胶色谱柱进行分离,通过物理、化学和光谱学方法鉴定各化合物的结构。结果: 分离并鉴定了 9个化合物,分别为鬼臼毒素(podophyllotoxin, Ⅰ)、去氧鬼臼毒素(deoxypodophyllotoxin, Ⅱ)、山柰酚(kaempferol, Ⅲ)、槲皮素(quercetin, Ⅳ)、β-谷甾醇(β-sitosterol, Ⅴ)、苦鬼臼素葡萄糖苷(picropodophyllotoxin 4-*O*-glucoside, Ⅵ)、鬼臼毒素葡萄糖苷(podophyllotoxin 4-*O*-glucoside, Ⅶ)、香草酸(vabillic acid, Ⅷ)和胡萝卜苷(daucosterol, Ⅸ)。结论: 各化合物均首次从秕鳞八角莲中分得。

关键词 秕鳞八角莲 八角莲属 鬼臼亚科 木脂素

秕鳞八角莲 *Dysosma furfuracea* Bao为鬼臼亚科八角莲属植物[1],该类植物普遍含有鬼臼毒素等芳香四氢萘类木脂素,具有较强的抗肿瘤活性,为抗癌药 Vp-16的原料。文献报道秕鳞八角莲根及根茎中鬼臼毒素等木脂素的含量明显高于同属其它数种植物[2],而其化学成分的研究未见报道。鬼臼类植物资源匮乏,多数种类为国家重点保护植物,为了开发和利用鬼臼类药用资源,我们对秕鳞八角莲的化学成分进行了研究,从秕鳞八角莲乙醇提取物中分离并鉴定了 9个化合物,分别为鬼臼毒素、去氧鬼臼毒素、山柰酚、槲皮素、β-谷甾醇、苦鬼臼素葡萄糖苷、鬼臼毒素葡萄糖苷、香草酸和胡萝卜苷,各化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器和材料

PHMK 79/2212型显微熔点测定仪(温度计未校正); Perkin-Elmer983型红外光谱仪(KBr压片); HP5988A型质谱仪; Bruker-400型核磁共振仪(TMS为内标)。柱色谱硅胶(100~200目, 200~300目),薄层色谱硅胶 H G GF254(400目),均为青岛海洋化工厂生产。

秕鳞八角莲经作者鉴定为小檗科八角莲属植物秕鳞八角莲 *Dysosma furfuracea* Bao的干燥根及

* Address: Shang Mingying, College of Pharmacy, Beijing University of Medical Sciences, Beijing
△国家"八·五"攻关项目