

子信号 5.46(t, $J = 3.0$ Hz, 1H)及 ^{13}C NMR中双键碳信号 122.39和 144.80,表明VI为 Δ^{12} 齐墩果烷型三萜。根据三萜质谱裂解规律, HREIMS中碎片峰 426.345 4($M - \text{HCOOH}$, $\text{C}_{29}\text{H}_{46}\text{O}_2$), 248.175 9(基峰 $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_4$), 223.168 4($\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_2$)及 203.179 5(248- COOH),说明在 D/E环有一羧基, A/B环有 2个 OH。 ^1H NMR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-2 和 H-3 信号^[11]。两个连氧碳信号 68.50, 83.77为 α, β 羟基 C-2, C-3的信号^[8]。与 methyl maslinate (α, β 二羟基 齐墩果-12烯-28羧酸甲酯)的 ^{13}C NMR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 maslinic acid

化合物I ~ VI的 ^{13}C NMR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 Anjaneyulu 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.* Tetrahedron 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)

牝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: 对牝鳞八角莲 *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(vabillie acid, VIII)和胡萝卜苷(daucosterol, IX)。结论: 各化合物均首次从牝鳞八角莲中分得。

关键词 牝鳞八角莲 八角莲属 鬼臼亚科 木脂素

牝鳞八角莲 *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萜类木脂素, 具有较强的抗肿瘤活性, 为抗癌药 Vp-16的原料。文献报道牝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, 我们对牝鳞八角莲的化学成分进行了研究, 从牝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。

牝鳞八角莲经作者鉴定为小檗科八角莲属植物牝鳞八角莲 *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

根茎, 1991年11月采自云南漾濞, 标本存于中国药科大学药学研究室标本室。

2 提取与分离

砒鳞八角莲干燥根及根茎 1.1 kg, 粉碎后用95%乙醇热回流提取5次, 第一次5h, 第2~5次每次约3h, 提取液合并, 减压回收乙醇, 得干浸膏320g, 然后以硅胶色谱柱分离, 石油醚-氯仿-甲醇梯度洗脱, 经反复精制得化合物I~IX。

3 鉴定

化合物I: 无色针晶(乙醇), mp 117℃~118℃。IR光谱数据与鬼臼毒素的IR光谱数据一致; 与标准品共TLC, 其R_f值一致, 混合熔点不下降, 故确定I为鬼臼毒素。

化合物II: 无色方晶(丙酮), mp 169℃~170℃; IR(KBr)cm⁻¹: 1768(γ内酯羰基), 1590, 1505(苯环), 1240, 1115(碳氧键), 930(亚甲二氧基)示为鬼臼内酯类木脂素; EIMS m/z 398[M⁺], 339, 283, 230, 181, 173, 115, 83 ¹H NMR(CDCl₃) δ 3.10(1H, m, 4αH), 2.76(3H, m, 4βH, H-2, H-3), 3.75(6H, s, 3'-OMe, 5'-OMe), 3.81(3H, s, 4'-OMe), 3.93(1H, dd, J=10.4, 8.5 Hz, 3αβH), 4.47(1H, dd, J=8.5, 6.1 Hz, 3ααH), 4.61(1H, brs, H-1), 5.96(2H, d, J=1.2 Hz, OCH₃), 6.35(2H, s, H-2', H-6'), 6.53(1H, s, H-8), 6.67(1H, s, H-5); ¹³C NMR(CDCl₃) δ 43.8(C-1), 47.5(C-2), 174.9(C-2a), 32.8(C-3), 72.0(C-3a), 33.1(C-4), 108.5(C-5), 147.1(C-6), 146.8(C-7), 110.4(C-8), 130.7(C-9), 128.3(C-10), 136.3(C-1'), 108.4(C-2'), 152.5(C-3'), 137.2(C-4'), 152.5(C-5'), 108.4(C-6'), 101.2(OCH₃), 56.2(3'-OMe, 5'-OMe), 60.7(4'-OMe) 根据以上数据并与文献^[3,4]对照, 确定II为去氧鬼臼毒素。

化合物III: 黄色颗粒状结晶(乙醇), mp 258℃~260℃, 盐酸-镁粉反应阳性。IR光谱与山柰酚的IR光谱相同; EIMS显示分子离子峰 m/z 为286[M⁺], 与标准品共TLC, 其R_f值一致, 混合熔点不下降, 故确定III为山柰酚。

化合物IV: 黄色针晶(乙醇), mp 314℃~316℃, 盐酸-镁粉反应阳性, IR光谱与槲皮素的IR光谱相同; 与标准品共TLC, 其R_f值一致, 混合熔点不下降, 故确定IV为槲皮素。

化合物V: 无色针晶(丙酮), mp 136℃~138℃, IR光谱与β-谷甾醇的IR光谱相同; 与标准品共TLC, 其R_f值一致, 混合熔点不下降, 所以V为β-

谷甾醇

化合物VI: 白色粉末(乙醇), mp 252℃~254℃。IR(KBr)cm⁻¹: 3412, 2885, 1763, 1584, 1466, 1122, 1065, 1025, 924; FAB MS m/z 576(M⁺), 396(M-glucose), 提示分子中具有一个6碳糖 ¹H NMR(DMSO-d₆) δ 2.80(1H, m, H-3), 3.40(1H, dd, J=6.8, 9.5 Hz, H-2), 3.68(3H, s, 4'-OMe), 3.74(6H, s, 3'-OMe, 5'-OMe), 4.00(1H, d, J=6.8 Hz, H-1), 4.41(1H, dd, J=9.5, 6.5 Hz, 3αβH), 4.62(1H, d, J=9.5 Hz, 3ααH), 4.69(1H, d, J=6.8 Hz, H-4), 5.94(2H, d, J=5.4 Hz, OCH₃), 6.13(1H, s, H-8), 6.62(2H, s, H-2', H-6'), 7.32(1H, s, H-5); ¹³C NMR(DMSO-d₆) δ 43.3(C-1), 43.5(C-2), 177.5(C-2a), 41.4(C-3), 69.9(C-3a), 69.8(C-4), 107.5(C-5), 146.3(C-6), 145.8(C-7), 106.5(C-8), 131.5(C-9), 130.3(C-10), 138.3(C-1'), 106.4(C-2'), 152.8(C-3'), 131.2(C-4'), 152.2(C-5'), 106.4(C-6'), 101.0(OCH₃), 55.9(3'-OMe, 5'-OMe), 60.2(4'-OMe), 130.3(C-10), 103.5(C-1''), 73.7(C-2''), 76.8(C-3''), 70.8(C-4''), 77.1(C-5''), 61.2(C-6'')。根据以上数据并与文献^[5]对照, 确定VI为苦鬼臼素葡萄糖苷。

化合物VII: 白色粉末(乙醇), mp 221℃~223℃。IR(KBr)cm⁻¹: 3430, 1765, 1582, 1470, 1250, 1132, 925; FAB MS m/z 576(M⁺), 414(M-glucose) ¹H NMR(MeOH-d₃) δ 2.90(1H, m, H-3), 2.98(1H, dd, J=14.5, 4.5 Hz, H-2), 3.72(3H, s, 4'-OMe), 3.70(6H, s, 3'-OMe, 5'-OMe), 4.54(1H, d, J=4.5 Hz, H-1), 4.21(1H, t, J=9.5 Hz, 3αβH), 4.68(1H, dd, J=8.4, 6.7 Hz, 3ααH), 5.05(1H, d, J=9.0 Hz, H-4), 5.94(2H, d, J=1.9 Hz, OCH₃), 6.42(1H, s, H-8), 6.41(2H, s, H-2', H-6'), 7.38(1H, s, H-5), 4.39(1H, d, J=7.6 Hz, glc-1''), 3.35(4H, m, glc-2''~5''), 3.90(1H, dd, J=11.8, 2.0 Hz, glc-6''), 3.75(1H, dd, J=11.8, 5.5 Hz, glc-6''); VII经稀酸水解后TLC检查, 苷元部分与鬼臼毒素R_f值一致, 糖与葡萄糖的R_f值一致。根据以上数据并与文献^[6]对照, 确定VII为鬼臼毒素葡萄糖苷。

化合物VIII: 白色粉末(乙醇), mp 214℃~215℃。IR, ¹H, ¹³C NMR光谱数据与标准光谱数据比较, 确定VIII为香草酸。

化合物IX: 白色粉末(丙酮), mp 297℃~298℃。IR光谱与胡萝卜苷的IR光谱一致; 与标准品共

TLC,其 R_f值一致,混合熔点不下降,确定IX为胡萝卜苷。

参考文献

- 1 包士英. 植物分类学报, 1987, 25(2): 155
- 2 尚明英,等. 中国药科大学学报, 1996, 27(4): 219

- 3 Jackson D E, *et al.* Phytochemistry, 1984, 23(5): 1147
- 4 Fonseca S F, *et al.* Phytochemistry, 1980, 19(7): 1527
- 5 马辰,等. 药学报, 1993, 28(9): 690
- 6 Broomhead A J, *et al.* Phytochemistry, 1990, 29(12): 3839

(1999-11-24收稿)

三种海龙中脂肪酸的分析研究[△]

浙江大学药学院(杭州 310006) 吴筱丹* 李士敏 曾 苏

摘 要 目的: 分析 3种海龙中脂肪酸的组成。方法: 采用 GC-MS进行分离鉴定,面积归一化法进行定量。结果: 粗吻海龙、拟海龙、尖海龙中含有较多的长链不饱和脂肪酸和奇数碳脂肪酸,并含有不常见的 9, 10环次甲基十六酸。结论: 海龙可能具有治疗心血管疾病的药理作用,海龙中环次甲基脂肪酸有可能作为海龙药材定性标准之一。

关键词 拟海龙 粗吻海龙 尖海龙 脂肪酸 GC-MS

海龙属于硬骨鱼纲海龙目海龙科 Syngnathidae,具有温肾壮阳、散结消肿之功效^[1]。近年来,有关海龙药理活性、生药鉴定、化学成分的研究已有报道。我们在对海龙化学成分的研究中,发现海龙含有丰富的脂肪酸。本文报道尖海龙、拟海龙和粗吻海龙 3种海龙药材中脂肪酸的化学组成。

1 材料和方法

1.1 仪器与试剂: Hp6890气相色谱仪, Hp5973质谱仪, nominal,试剂均为分析纯。

1.2 药材来源: 海龙购于河北省安国市药材市场,经浙江大学药学院生药教研室郭汉生教授鉴定为拟海龙 *Syngnathoides biaculeatus* (Bloch)、粗吻海龙 *Trachyrhamphus serratus* (Temminck et Schlegel)、尖海龙 *Syngnathus acus* L。

1.3 脂肪酸提取: 分别取粗吻海龙、拟海龙、尖海龙粗粉适量,加 95%乙醇回流提取 3次,醇提液浓缩成浸膏。将浸膏加水制成混悬液,石油醚(60℃~90℃)萃取,合并萃取液,浓缩得浸膏,浸膏加 10%氢氧化钾乙醇溶液皂化,皂化完全后,用乙醚萃取非皂化物,余下碱水层用 1 mol/L HCl酸化,用石油醚萃取脂肪酸。合并石油醚萃取物,回收溶剂得脂肪酸混合物。

1.4 脂肪酸甲酯化^[2]: 取 1 g 混合脂肪酸加 5 mL三氟化硼-甲醇溶液(市售的 3%三氟化硼乙醚溶液用无水甲醇稀释 25倍)。在 70℃水浴上加热回流

10 min,放冷,移入分液漏斗,用乙醚萃取 3次。合并乙醚溶液,水洗,用无水硫酸钠干燥,得混合脂肪酸甲酯的乙醚溶液。回收溶剂,得混合脂肪酸甲酯,充氮气保存于冰箱。

1.5 混合脂肪酸的组成分析: 采用 GC-MS进行分离鉴定,面积归一化法进行定量。其色谱条件为: 色谱柱为 Hp-5MS 5% Phenyl Methy Siloxane Capillary 30.0 m×250 μm×0.25 μm,进样品温度 260℃,柱压 64.67 kPa,分流比 100:1,流量 1.0 mL/min,程序升温: 初温 170℃以 5℃/min的程度升至 175℃,恒温 4 min,再以 10℃/min速度升至 192℃,保持 2 min,再以 20℃/min升至 230℃,保持 4 min,气质接口温度 280℃。

2 结果

2.1 粗吻海龙脂肪酸的组成及相对含量(%): 十二酸 0.342 十三酸 0.065 十四酸 5.754 9-甲基十四酸 0.294 10, 13-二甲基十四酸 0.079 十五酸 1.000 十六碳三烯酸 0.212 11(E)-十五烯酸 0.284 9(Z)-十六烯酸 10.401 7(E)-十六烯酸 0.276 14-甲基十五酸 24.976 7-甲基-6(Z)-十六烯酸 0.280 15-甲基十六酸 0.506 9, 10环次甲基十六酸 0.305 十七酸 1.600 10-甲基十七酸 0.071 16-甲基十七酸 0.482 10(E), 13(E)-十八二烯酸 1.493 9(Z)-十八烯酸 14.085 11(E)-十八烯酸 6.184 12(E)-十八烯酸 0.216 十八酸 1.600 11-甲

* Address: Wu Xiaodan, College of Pharmacy, Zhejiang University, Hangzhou

吴筱丹 女,助教,1993年 8月毕业于浙江医科大学药系,并获得理学学士学位,1999年 7月毕业于浙江大学湖滨校区药学院,并获得药物分析专业硕士研究生学位。曾参加国家计划生育委员会资助课题“可生物降解的高分子药物的研究”的研究工作,研究生课题为“海洋药物海龙的生物活性成分研究”(浙江省自然科学基金课题)。目前在浙江大学药学院分析中心从事教学科研工作,主要从事海洋药物方面的研究。

[△]浙江省自然科学基金课题 No. 395131