

测红外光谱,核磁共振氢谱和碳谱,上海医药工业研究院代测质谱。

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: 1919
 2 肖步丹编. 岭南采药录. 广州:肖昆兰室铅印本, 1932: 2
 3 蒋英,李秉滔. 中国植物志. 第三十卷. 第 2分册. 北京: 科学出版社, 1976: 56

4 Joshi B C, Gawad D H. Indian J Chem, 1976, 14B: 9
 5 廖时萱,韩公羽,张蕴茹,等. 药学学报, 1989, 24(2): 110
 6 吴久鸿,廖时萱,梁华清,等. 药学学报, 1994, 29: 621
 7 Wu J H, Liao S X, Mao S L, et al. J Chin Pharm Sci, 1997, 6(3): 119
 8 吴久鸿,廖时萱,宓鹤鸣,等. 中草药, 1997, 28(9): 515
 9 吴久鸿,廖时萱,毛士龙,等. 药学学报, 1999, 34(9): 682

(1999-08-17收稿)

藏药小叶莲的化学成分研究[△]

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

摘要 目的:对藏药小叶莲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6个化合物,分别为去氧鬼臼毒素(deoxypodophyllotoxin)、鬼臼毒素(podophyllotoxin)、4'-去甲去氧鬼臼毒素(4'-demethoxydeoxypodophyllotoxin)、8-异戊烯基山柰酚(8-prenylkaempferol)、柠檬酚(citrusinol)和β-谷甾醇。结论:各化合物均为首次从小叶莲中分得,其中8-prenylkaempferol和citrusinol为首次从鬼臼亚科植物中分得。

关键词 小叶莲 鬼臼毒素 桃儿七素

Studies on the Chemical Constituents of the Fruit of *Sinopodophyllum emodi*

Department of Pharmacognosy, Beijing Medical University (Beijing 100083) Shang Mingying, Li Jun and Cai Shaoqing
 China Pharmaceutical University Li Ping, Xu Luoshan and Xu Guojun

Abstract The chemical constituents of the fruit of *Sinopodophyllum emodi* were isolated with silica gel chromatography and their structures identified by physical, chemical properties and spectral analysis. As a result, six compounds were isolated and identified as deoxypodophyllotoxin, podophyllotoxin, 4'-demethoxydeoxypodophyllotoxin, 8-prenylkaempferol, citrusinol, and β-sitosterol. All the compounds were isolated from *Fructus Sino Podophylli* for the first time. 8-prenylkaempferol and citrusinol were found in *Podophylloideae* for the first time.

Key words the fruit of *Sinopodophyllum emodi* podophyllotoxin *Sinopodophyllum* Ying

小叶莲为常用藏药,藏名奥莫色。《中华人民共和国药典》1995年版收载小叶莲为小檗科植物鬼臼 *Podophyllum ecodi* Wall. 的干燥成熟果实^[1]。具有调经活血功能,用于血瘀经闭、难产、死胎、胎盘不下。小叶莲始载于《月王药诊》,作为藏族习用药,具有悠久的历史,其化学成分的研究未见报道。为了开发和利用民族药资源,探明其内在有效成分,我们对小叶莲的化学成分进行了研究。从小叶莲乙醇提取物中分离并鉴定6个化合物,分别为去氧鬼臼毒素、鬼臼毒素、4'-去甲去氧鬼臼毒素、8-prenylkaempferol、citrusinol和β-谷甾醇。各化合物均为首次从小叶莲中分得,其中8-prenylkaempferol和citrusinol

为首次从鬼臼亚科植物中分得。化合物I~V的化学结构式见图1。

1 仪器和材料

PHMK 79/2212型显微熔点测定仪,(温度计未校正);Perkin-Elmer 983型红外光谱仪(KBr压片);HP5988 A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。

小叶莲经作者鉴定为小檗科鬼臼亚科桃儿七 *Sinopodophyllum emodi* (Wall.) Ying (*Podophyllum emodi* Wall.) 的干燥成熟果实^[2],1991年9月

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

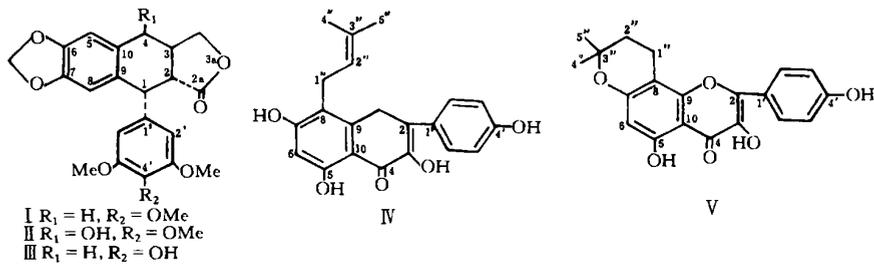


图 1 化合物 I ~ V 的化学结构式

采自云南中甸,标本存于中国药科大学药学研究室标本室

2 提取与分离

小叶莲干燥果实 3.7 kg,粉碎后用乙醇渗漉提取近无色,回收乙醇,得浸膏 420 g 此浸膏加柱色谱硅胶 250 g混匀,干燥,粉碎后于索氏提取器中,丙酮回流提取至近无色,提取液回收丙酮,得浸膏 102 g,然后经硅胶色谱柱分离,以石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱,经反复精制得化合物 I ~ VI

3 结构鉴定

化合物 I :无色方晶(丙酮), mp 169 °C ~ 170 °C。 IR(KBr) cm⁻¹: 1 768(γ-内酯羰基), 1 590, 1 505(苯环), 1 240, 1 150(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 ¹HNM R和¹³CNM R数据与文献报道一致^[3,4],故 I 为去氧鬼臼毒素

化合物 II :无色针晶(乙醇), mp 117 °C ~ 118 °C。 IR(KBr) cm⁻¹: 3 440(羟基), 1 760(γ-内酯羰基), 1 585, 1 480(苯环), 1 245, 1 130(碳氧键), 930(亚甲二氧基)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 II 为鬼臼毒素。

化合物 III:无色颗粒状结晶(甲醇), mp 248 °C ~ 251 °C。 IR(KBr) cm⁻¹: 3 400(羟基), 1 758(γ-内酯羰基), 1 610, 1 500(苯环), 1 220, 1 030(碳氧键), 925(亚甲二氧基)示为鬼臼内酯类木脂素; EIMS m/z 384(M⁺), 339, 325, 299, 230, 185, 173, 167, 154, 115; ¹HNM R(CDCl₃) δ 4.60(1H, br. s, H-1), 2.67(3H, m, H-2, H-3, H-β), 4.45(1H, dd, = 8.5, 6.0, α H-3a), 3.92(1H, dd, = 9.9, 8.5, β H-3a), 3.07(1H, m, α H-4), 6.53(1H, s, H-8), 6.67(1H, s, H-5), 6.26(2H, s, H-2', H-6'), 5.96(2H, s, OCH₃), 3.79(6H, s, 3'-OMe, 5'-OMe), 5.40(1H, OH); ¹³CNM R(CDCl₃) δ 43.6(C-1), 47.7(C-2), 175.0(C-2a), 32.8(C-3), 72.1(C-3a), 33.2(C-4), 108.5

(C-5), 146.8(C-6), 146.5(C-7), 110.5(C-8), 130.6(C-9), 128.4(C-10), 131.9(C-1'), 108.1(C-2'), 147.1(C-3'), 134.0(C-4'), 147.1(C-5'), 188.1(C-6'), 101.2(OCH₃), 56.5(3'-OMe, 5'-OMe)根据以上数据并与文献对照^[5],化合物 III 为 4'-去甲去氧鬼臼毒素

化合物 IV:黄色针晶(丙酮), mp 223 °C ~ 225 °C。 HCl-Mg 粉反应呈红色。高分辨质谱给出分子式为 C₂₀H₁₈O₆ IR(KBr) cm⁻¹: 3 360, 2 920, 1 650, 1 610, 1 505; EIMS m/z 335(M⁺ + 1), 354(M⁺), 339(M⁺ - CH₃), 299(M⁺ - C₄H₉); ¹HNM R(Me₂CO-d₆) δ 1.67(3H, s, 3× H-5''), 1.72(3H, s, 3× H-4''), 3.55(2H, d, J= 7.0 Hz, 2× H-1''), 5.31(1H, t, J= 7.0 Hz, 2× H-2''), 6.38(3H, s, H-6), 7.07(2H, d, J= 8.0 Hz, H-3', H-5'), 8.19(2H, d, J= 8.0 Hz, H-2', H-6'); ¹³CNM R(Me₂CO-d₆) δ 147.0(C-2), 136.4(C-3), 176.8(C-4), 160.2(C-5), 98.7(C-6), 162.2(C-7), 107.2(C-8), 155.1(C-9), 104.1(C-10), 123.2(C-1'), 130.5(C-2', 6'), 116.3(C-3', 5'), 159.7(C-4'), 22.2(C-1''), 123.6(C-2''), 132.1(C-3''), 25.8(C-4''), 18.2(C-5'')。根据以上数据并与文献对照^[6,7],化合物 IV 为 8-异戊烯基山柰酚。

化合物 V:黄色针晶(丙酮), mp 252 °C ~ 254 °C。 HCl-Mg 粉反应呈红色。高分辨质谱给出分子式为 C₂₀H₁₆O₆ IR(KBr) cm⁻¹: 3 360, 2 910, 1 610, 1 535; EIMS m/z 352(M⁺), 337, 281, 203, 168, 135, 121, 65; ¹HNM R(Me₂CO-d₆) δ 1.50(6H, s, 2-CH₃), 5.80(1H, d, J= 10.0 Hz, H-2''), 6.92(1H, d, J= 10.0 Hz, H-1''), 6.20(1H, s, H-6), 7.08(2H, d, J= 8.0 Hz, H-3', H-5'), 8.23(2H, d, J= 8.0 Hz, H-2', H-6'); ¹³CNM R(Me₂CO-d₆) δ 145.7(C-2), 136.6(C-3), 176.8(C-4), 160.2(C-5), 99.7(C-6), 159.9(C-7), 104.6(C-8), 154.7(C-9), 100.9(C-10), 123.2(C-1'), 130.5(C-2', 6'), 116.4(C-3',

5'), 159.7(C-4'), 115.4(C-1''), 128.5(C-2''), 78.0(C-3''), 28.3(C-4'', 5''). 根据以上数据并与文献对照^[8,9], 化合物V为 citrinosol

化合物VI: 无色针状结晶(丙酮), mp 136°C~138°C. IR(KBr) cm⁻¹: 3 400, 2 940, 2 870, 1 460, 1 375, 与β-谷甾醇的IR光谱相同; 与标准品共TLC, 其Rf值一致, 混合熔点不下降, 所以VI为β-谷甾醇

参考文献

- 1 中华人民共和国药典. 一部. 北京: 化学工业出版社, 1995 35
- 2 应俊生. 植物分类学报, 1979, 17(1): 15
- 3 Jackson D E, Demck P M. Phytochemistry, 1984, 23(5): 1147
- 4 Fonseca S F, Ruveda E A, Mcchesney J D. Phytochemistry, 1980, 19(7): 1527
- 5 Broomhead A J, and Dewick P M. Phytochemistry, 1990, 29(12): 3831
- 6 李枫, 刘永. 药学学报, 1988, 23(9): 672
- 7 Fukai T, Nomura T. Heterocycles, 1992, 34(6): 1213
- 8 Wu T S. Phytochemistry, 1987, 26(11): 3094
- 9 Fukai T, Nomura T. Phytochemistry, 1988, 27(1): 259

(2000-01-07收稿)

苦瓜的化学成分研究

中国医学科学院 药用植物研究所(北京 100094) 肖志艳* 陈迪华** 斯建勇
中国协和医科大学

摘要 为寻找降糖活性成分, 利用多种层析技术, 从苦瓜 *Momordica charantia* 果实的醇提取物中分得 5 个化合物. 根据包括 2D-NMR 在内的各种光谱数据, 分别鉴定为: 苦瓜脑苷(momor-cerebroside, I), 大豆脑苷I (soya-cerebroside I, II), 苦瓜亭(charantin, III), 尿嘧啶(uracil, IV)及β-谷甾醇. 其中化合物I、II为本属中首次分得; 化合物III为文献报道的降糖有效成分.

关键词 苦瓜 降糖成分 苦瓜脑苷

苦瓜 *Momordica charantia* L. 为葫芦科 *Cucurbitaceae* 苦瓜属植物, 未熟的苦瓜鲜品或干燥切片均可入药, 具有清热解毒和明目之功效. 我们在初步的药理试验中发现, 鲜苦瓜果汁可明显增强链脲霉素型糖尿病小鼠的糖耐量并降低其血糖高值, 其效果优于阳性对照药降糖灵. 这一发现促使我们对苦瓜的化学成分作进一步的研究

有报道^[1]苦瓜果实的氯仿部分存在具有显著降糖作用的活性成分. 我们从苦瓜果实醇提取物氯仿部分得到了 5 个化合物, 分别确定为: 苦瓜脑苷(momor-cerebroside, I), 大豆脑苷I (soya-cerebroside I, II), 苦瓜亭(charantin, III), 尿嘧啶(uracil, IV)及β-谷甾醇(β-sitosterol, V). 其中, 苦瓜脑苷I 及大豆脑苷I (II)系本属首次分出; 苦瓜亭(III)为文献报道的降糖有效成分^[2].

1 仪器和材料

熔点采用 Fisher-Johns 型熔点测定仪测定(温度未校正); 红外光谱采用 KBr 压片, 以 Perkin-Elmer 983 G 型红外光谱仪测定; 核磁共振谱以 Bruker AM-500 型核磁共振仪测定, TMS 为内标;

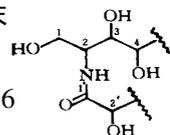
质谱以 Zabspec 型质谱仪测定. 层析用硅胶由青岛海洋化工厂生产(柱层析: 粗孔硅胶 100~200 目; 薄层层析: 硅胶 G 高效预制板). 层析用溶剂均为分析纯. 苦瓜果实于 1997 年 8 月采自江西省赣州市.

2 提取和分离

取鲜苦瓜 20 kg 切片, 95% 工业乙醇热浸提取 4 次, 浓缩提取液至 3 L, 以氯仿-水分配, 将氯仿层蒸干, 得干膏 70 g. 该部分经反复硅胶柱层析后, 分离得到化合物 I ~ V.

3 鉴定

化合物 I: 白色结晶性粉末 (90% 乙醇), 17 mg, mp 143°C~145°C, FAB-MS (m/z): 866 [(M+Na)⁺, 16], 682, 384, 280; SIMS (m/z): 842.6666 [(M-H)⁺, 图 1 化合物 I 的 843, 分子式为 C₄₈H₉₃O₁₀N. IR 光谱 计算值: 842.6726], 确定分子量为 I 的 843, 分子式为 C₄₈H₉₃O₁₀N. IR 光谱 显示存在羟基、酰胺键及脂肪长链. ¹³CNMR 中 δ 175.6, 51.8 处的信号及 δ 29.9 处强的 (CH₂)_n 信号; ¹HNMR 中 δ 1.30 处的强 (CH₂)_n 信号及 δ 0.85



* Address: Xiao Zhiyan, Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences, Peking Union Medical College, Beijing
肖志艳 女, 中国医学科学院中国协和医科大学 1999 届硕士研究生
** 联系人: Tel (010) 62899742