

表 2 化合物III~ VI的¹³CNMR光谱数据 (在吡啶中)

No	I	IV	V	VI	No	I	IV	V	VI
1	36.1	36.2	36.1	36.2	16	27.1	28.1	27.5	27.8
2	28.7	28.7	28.7	28.8	17	45.2	45.6	47.7	43.7
3	78.0	78.1	78.0	78.1	18	17.1	16.3	16.3	16.0
4	39.5	39.6	39.5	39.6	19	19.4	19.5	19.4	19.6
5	50.9	50.9	50.9	51.0	20	55.9	43.9	49.0	47.9
6	18.7	18.8	18.7	18.8	21	205.9	62.0	178.6	13.3
7	26.8	26.9	26.6	26.9	22	34.9	31.3	33.3	73.4
8	135.8	135.8	135.2	135.3	23	25.7	25.8	26.7	39.6
9	134.2	134.2	134.6	134.4	24	124.4	123.8	124.9	124.3
10	37.4	37.4	37.4	37.5	25	132.2	130.8	131.6	131.8
11	21.2	21.5	21.3	21.5	26	25.6	25.6	25.8	26.1
12	29.4	30.0	29.4	27.8	27	17.8	17.8	17.7	18.1
13	44.7	44.8	44.9	45.2	28	28.6	28.8	28.6	28.7
14	49.8	50.2	49.9	49.8	29	16.4	16.4	16.4	16.5
15	30.9	30.9	30.9	30.2	30	24.3	24.6	24.5	24.6

化合物IV: 白色针状晶体 , mp, MS, ¹³CNMR和 DEPT数据 (见表 2)与 β, 21-dihydroxy-lanosta-8, 24-diene一致

化合物V: 白色针状晶体 , mp 258℃~ 260℃ , MS, ¹³CNMR和 DEPT数据 (见表 2)与 β-hydroxy-lanosta-8, 24-diene-21-acid一致。

化合物VI: 白色针状晶体 , mp 191℃ , MS, ¹³CNMR, DEPT和 ¹HNMR数据 (见表 2)与 β, 22R-dihydroxy-lanosta-8, 24-diene (inotodiol)一致。

化合物VII: 白色针状晶体 , mp 178℃ , MS, ¹³CNMR和 ¹HNMR数据与 ergosta peroxide一致。

化合物VIII: 白色固体 , mp 179℃ , IR,乙酰化物的 IR, ¹³CNMR, DEPT, FABMS和 EIMS表明该

化合物为鞘氨醇类似物 ,与文献报道^[6]的一致。

化合物IX: 白色针状晶体 , mp 162℃ , MS, ¹³CNMR和 ¹HNMR数据与 mannitol一致

参考文献:

[1] 戴芳澜 . 中国真菌总汇 [M]. 北京: 科学出版社 , 1979.
[2] Sakuma K. Aids virus multiplication inhibitor and method of culturing active ingredient thereof [P]. JP 93/159, 946, 1993-07-07.
[3] Lemont K B. Triterpenes of *Poria oblique* [J]. J Pharm Sci, 1961, 50 471-474.
[4] Winter J H, Becker C H, Lanter W M. Comparative phytochemical study of Polish and American varieties of *Poria oblique* [J]. Econ Botany, 1960, 14 225-231.
[5] Bu 'Lock J D, Walker D C. On chagi [J]. J Chem Soc, 1967, 5 336-337.
[6] Moon D, Hwang K, Choi K, *et al.* Some peroxysterols and ceramides from *Phellinus ribis*, a Korean wild mushroom [J]. Anal Sci Technol, 1995, 8 901-906.

筒鞘蛇菰的三萜及甾醇成分研究

夏新中¹, 韩宏星², 屠鹏飞²

(1. 湖北职工医学院, 湖北 荆州 434000; 2 北京大学药学院, 北京 100083)

摘 要: 目的 研究蛇菰科筒鞘蛇菰 *Balanophora involicrata* Hook. f. 的化学成分。方法 采用反复硅胶柱层析分离纯化, 通过理化常数测定和光谱分析鉴定其化学结构。结果 从筒鞘蛇菰的石油醚和乙酸乙酯萃取部分共分得 8 个化合物, 鉴定了其中的 6 个, 即: 熊果烷-12烯-11羧基-3醇正二十八酸酯 (ursa-12-ene-11-one-3-ol octocosate, I), β-香树酯醇正十六酸酯 (β-amyrin hexadecanate, II), β-香树脂醇 (β-amyrin, III), 羽扇豆醇 (lupeol, IV), β-谷甾醇 (β-sitosterol, V) 和 β-谷甾醇葡萄糖苷 (β-sitosterol glucoside, VI)。结论 除V外, 各化合物均为首次从该植物中分得, 其中化合物I 为新化合物。

关键词: 蛇菰科; 筒鞘蛇菰; 熊果烷-12烯-11羧基-3醇正二十八酸酯

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)01-0006-04

Studies on triterpenoids and steroids from *Balanophora involucrata*XIA Xin-zhong¹, HAN Hong-xing², TU Peng-fei²

(1. Hubei Professional Medical College, Jingzhou 434000, Hubei, China; 2. Medical College of Beijing University of Medical Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract **Object** The chemical constituents of *Balanophora involucrata* Hook. f. (Balanophoraceae) were studied. **Methods** Individual constituent was isolated and repeatedly purified on silica gel column, identified by physico-chemical constants and structurally elucidated by spectral analysis. **Results** From the petroleum ether and ethylacetate extracts, 8 compounds were obtained, 6 of them were identified as urs-12-ene-11-one-3-ol-octacosate (I), β -amyrin hexadecanate (II), β -amyrin (III), lupeol (IV), β -sitosterol (V) and β -sitosterol glucoside (VI). **Conclusion** All of these compounds, with the exception of V, were obtained from this plant for the first time, and compound I was a new one.

Key words Balanophoraceae; *Balanophora involucrata* Hook. f.; urs-12-ene-11-one-3-ol-octacosate

筒鞘蛇菰 *Balanophora involucrata* Hook. f. 是蛇菰科蛇菰属草本寄生植物,具有止血、生肌、镇痛等功效,民间用于治疗胃痛、血崩、痢疾和外伤出血等症。其化学成分报道较少^[1,2],为了阐明其活性物质,我们对其化学成分进行了较系统研究。本文报道从其石油醚和乙酸乙酯萃取部分分离得到的 6 个化合物,分别为:熊果烷-12-烯-11-羰基-3-醇正二十八酸酯(urs-12-ene-11-one-3-ol-octacosate, I)(25 mg)、 β -香树酯醇正十六酸酯(β -amyrin hexadecanate, II)(20 g)、 β -香树脂醇(β -amyrin, III)(0.6 g)、羽扇豆醇(lupeol, IV)(0.9 g)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, V)(0.2 g)和 β -谷甾醇葡萄糖苷(β -sitosterol glucoside, VI)(30 mg)。除 β -谷甾醇外,各化合物均为首次从该植物中分得。其中,化合物 I 为一新化合物。

化合物 I:白色固体,mp 80℃~82℃(分解),易溶于石油醚,Liebermann-Burchard 反应阳性。IR 光谱显示:1 728 cm⁻¹和 1 647 cm⁻¹(羰基),1 563 cm⁻¹(C=C),1 194 cm⁻¹(C-O-C)。其¹³CNMR 谱中 δ 200.1 为羰基 C, δ 173.7 为酯 C, δ 170.6 和 δ 128.1 为 2 个烯 C 信号, δ 80.2 为 3 位连氧 C, δ 29.6 处有一很强峰(亚甲基)。

其¹HNM R 谱中提示有 9 个甲基,说明该化合物可能为三萜的长链脂肪酸酯。

将化合物 I 经甲醇溶解(I 20 mg 溶于 10 mL NaOCH₃ 的甲醇溶液中,加热回流 30 min,酸化),再由 PTLC 分离得 2 个化合物:I-1 和 I-2,对 I-1 和 I-2 分别进行质谱分析。

化合物 I-1:EI-MS m/z 440(M⁺), 273(100), 232, 208, 135。其质谱数据与文献^[3]报道的熊果烷-12-烯-11-羰基-3-醇的数据基本一致,其中 232 为 C 环 RDA 裂解所得 D/E 环碎片峰,208 为 A/B 环的

碎片峰。再由其¹³CNMR 谱与文献^[4]相比较基本一致,只是在 3 位与 OH 基相连的碳信号有所差别,故将其确定为熊果烷-12-烯-11-羰基-3-醇。

化合物 I-2:EI-MS m/z 438(M⁺), 425(M⁺-CH₃), 405(M⁺-CH₃O-CH₃), 74 的碎片峰为长链羧酸酯麦氏重排的特征峰,另外还得到一系列失去 CH₃ 的碎片峰,故将其确定为正二十八酸甲酯。另外,化合物 I 的¹HNM R 谱中还在 1.23 处有一个很强的单峰,即为链上亚甲基的氢信号。

综上所述,化合物 I 确定为熊果烷-12-烯-11-羰基-3-醇正二十八酸酯,其结构如图 1 所示,为一新化合物。

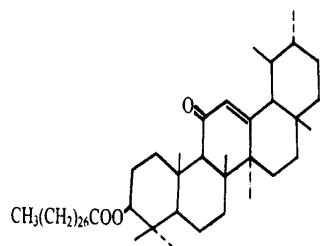


图 1 化合物 I 的化学结构式

1 仪器和材料

XT_{4A}显微熔点仪(未校正),Perkin-Elmer 983 型红外分光光度仪,AEI MS-50 质谱仪,AL-300 核磁共振仪。筒鞘蛇菰 *Balanophora involucrata* Hook. f. 采自湖北神农架(经北京大学药学院屠鹏飞教授鉴定),薄层及柱层析用硅胶为青岛海洋化工厂产品。

2 提取和分离

将筒鞘蛇菰药材(根茎部分)粉碎(约 1.7 kg),分别以 95% 乙醇和 50% 乙醇回流提取 3 次(2 h, 1 h, 1 h),合并总提取液,浓缩成浸膏,分别以石油醚、乙酸乙酯萃取,浓缩,干燥,得干浸膏,分别为 82 g

和 112.5 g

经反复硅胶柱层析,分别以石油醚-丙酮和氯仿-甲醇梯度洗脱,从石油醚和乙酸乙酯部分分得上述 6个化合物。

3 结构鉴定

化合物I: IR(cm^{-1}): 1 728和 1 647分别为酯和烯酮的羰基信号, 1 463($\text{C}=\text{C}$), 1 194($\text{C}-\text{O}-\text{C}$)
 $^1\text{H NMR}$ (δ , CDCl_3): 5.46(1H, s, H-12), 4.49(1H, m, H-3), 2.77(1H, d, $J=13.5\text{ Hz}$, H-18), 2.33(1H, s, H-9), 2.27(2H, t, $J=7.5\text{ Hz}$, H-2), 1.14(3H, s, CH_3 -27), 1.11(3H, s, CH_3 -25), 0.94~0.98(6H, d, CH_3 -29, 30), 0.88和 0.86(各 3H, s, CH_3 -23和 24), 0.85(3H, s, CH_3 -26), 0.83(3H, s, CH_3 -28)
 其 $^{13}\text{CNMR}$ 谱归属见表 1

表 1 化合物I 和II 的 $^{13}\text{CNMR}$ 光谱数据(δ , CDCl_3)

C	化合物I	化合物II	C	化合物I	化合物II
1	38.1	37.3	22	36.5	37.2
2	26.4	27.0	23	28.1	28.1
3	80.2	80.6	24	16.4	15.5
4	36.9	38.3	25	16.4	15.5
5	55.0	55.3	26	16.7	16.8
6	18.7	18.3	27	28.7	26.0
7	32.7	32.7	28	28.1	27.3
8	45.5	39.9	29	17.4	33.3
9	61.7	47.6	30	22.7	23.7
10	33.0	36.9	1'	173.7	173.7
11	200.1	23.6	2'	39.8	34.8
12	128.1	121.7	3'	25.1	25.2
13	170.6	145.2	4'	31.9	31.9
14	43.4	41.8	* 29.7(5'~22') * 29.7(5'~10')		
15	28.1	28.4	29.5(23')	29.6(11')	
16	23.4	26.2	29.3(24')	29.5(12')	
17	32.4	32.5	29.2(25')	29.4(13')	
18	47.6	47.3	29.1(26')	29.2(14')	
19	38.8	46.8	22.7(27')	22.7(15')	
20	38.8	31.1	14.1(28')	14.1(16')	
21	34.4	34.9			

* 为亚甲基重叠的强峰。

化合物II: 白色蜡状固体, mp 174℃~176℃, 易溶于石油醚、氯仿, Liebermann-Buerchard 反应呈阳性 IR(cm^{-1}): 1 721($\text{C}=\text{O}$), 1 462($\text{C}=\text{O}$), 1 172($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) 其中 $^{13}\text{CNMR}$ 谱中 173.7为羰基碳信号, 121.7和 145.2为两个烯碳信号, 29.7处有一个很强的峰,说明该化合物可能为一个长链脂肪酸的酯。将其 $^{13}\text{CNMR}$ 谱中除长链脂肪酸以外的信号与 β -香树脂醇的 $^{13}\text{CNMR}$ 谱相比较,只是在 3位与 OH基相连的碳信号有所差别,说明该化合物可能为 β -香树脂醇的长链脂肪酸酯,其 $^{13}\text{CNMR}$ 谱归属见表 1

化合物II 经水解后,由 PTLC分离得到 2个化

合物: II -1和II -2 分别进行质谱分析。

化合物II -1 EI-MS m/z 426(M^+), 411($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 218(100), 208, 203, 190, 189 其中 218的其峰为 C环 RDA裂解所得 D/E环碎片峰, 208为 A/B环的碎片峰。将其 $^{13}\text{CNMR}$ 谱与文献^[5]报道的 β -香树脂醇及化合物III相对照,完全一致;将其红外光谱与化合物III的红外光谱相对照亦完全一致,故确定化合物II -1为 β -香树脂醇。

化合物II -2 EI-MS m/z 256(M^+), 227($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5$), 213, 199, 185, 171, 157均为依次失去 C_2H_5 的碎片峰, 60(长链羧酸麦氏重排特征峰),故推测化合物II -2为正十六酸。

化合物II 的 $^1\text{H NMR}$ 数据如下: 5.18(1H, t, $J=3.6\text{ Hz}$, H-12), 4.50(1H, t, $J=7.5\text{ Hz}$, H-3), 2.30(2H, t, $J=7.5\text{ Hz}$, $-\text{CH}_2\text{COO}-$), 1.25[多个 H, s, $-(\text{CH}_2)_n-$]

综上所述,确定化合物II 为 β -香树脂醇正十六酸酯。

化合物III: 白色粉末, mp 186℃~188℃,易溶于氯仿-乙酸乙酯, Liebermann-Buerchard 反应呈阳性 IR(cm^{-1}): 3 373(OH), 1 469($\text{C}=\text{C}$)
 $^{13}\text{CNMR}$ (δ , CDCl_3): 121.8和 145.2为 2个烯碳信号, 79.1为与 OH相连的碳信号,其 $^{13}\text{CNMR}$ 谱与文献^[5]中报道的 β -香树脂醇基本一致,其红外光谱亦与已知标准品的谱图完全一致,故确定该化合物为 β -香树脂醇(β -amyrin)

化合物IV: 白色粉末, mp 174℃~176℃,易溶于石油醚, Liebermann-Buerchard 反应呈阳性 IR(cm^{-1}): 3 373(OH), 1 632($\text{C}=\text{C}$)。其 $^{13}\text{CNMR}$ 谱与文献^[6]报道的羽扇豆醇的数据基本一致,故确定该化合物为羽扇豆醇(lupeol)。

化合物V: 白色针晶, mp 136℃~137℃,易溶于氯仿-乙酸乙酯, Liebermann-Buerchard 反应呈阳性 IR(cm^{-1}): 3 424(OH), 2 934, 1 463和 1 380($\text{C}=\text{C}$), 1 062, 957 将其与 β -谷甾醇标准品进行薄层对照, R_f值相同,其红外光谱亦与标准品的谱图完全相同,故确定化合物V 为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物VI: 白色粉末, mp 280℃~282℃, Liebermann-Buerchard 反应阳性, Molish 反应阳性 IR(cm^{-1}): 3 422(OH), 2 932, 2 868, 1 627($\text{C}=\text{C}$), 1 461, 1 380, 1 161, 799, 618,其红外光谱与 β -谷甾醇葡萄糖苷的标准谱图完全一致,另外其 $^{13}\text{CNMR}$ 及 $^1\text{H NMR}$ 谱与文献^[7]对照亦基本一致,故

确定化合物VI为 β -谷甾醇葡萄糖苷。

参考文献:

- [1] 胡英杰,赵永发,安银岭,等.鹿仙草的酚性成分[J].中草药,1992,23(12): 656-657.
- [2] 沈小铃,胡英杰,沈月毛,等.简鞘蛇菰的化学成分(I)[J].中草药,1996,27(5): 259-260.
- [3] Wickramasinghe M B. Terpenoids of *Canarium zeylanicum* [J]. Phytochemistry, 1980, 19(1): 255-257.
- [4] 楼之岑,秦波,于树仁,等.常用中药材品种整理和质量研究(第二册)[M].北京:北京医科大学中国协和医科大学联合出版社,1995.

- [5] Ton K, Seo S, Shimaoka A, *et al.* Carbon-13 NMR spectra of Olean-12-enes. full signal assignments including quaternary carbon signals assigned by use of indirect ^{13}C , ^1H spin couplings [J]. Tetrahedron Lett, 1974, 48: 42227-4230.
- [6] Hiroyuki K, Akira T, Iwao S, *et al.* Lupeolactones, a new β -lactone from *Antidesma pentandrum* Merr [J]. Chem Lett, 1983, 136(4): 603-606.
- [7] 屠鹏飞,何燕萍,楼之岑.栽培肉苁蓉化学成分研究[J].天然产物研究与开发,1997,9(2): 7-9.

三白草的化学成分研究(I)

马敏¹,阮金兰¹, Koppaka V. Rao²

(1. 同济医科大学药学院,湖北 武汉 430030; 2. 美国佛罗里达大学药学院,美国 佛罗里达州)

摘要:目的 研究三白草 *Saururus chinensis* (Lour.) Baill. 的化学成分。方法 采用硅藻土柱层析和反复硅胶柱层析分离纯化,通过理化常数测定和光谱分析鉴定其化学结构。结果 从三白草中分得了3个化合物,即三白脂素(saucernetin, I)、三白脂素-8(saucernetin-8, II)和三白脂素-7(saucernetin-7, III)。结论 它们均为首次从该植物中分得的新木脂素类化合物。

关键词: 三白草;三白脂素;三白脂素-8;三白脂素-7

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)01-0009-03

Studies on chemical constituents of *Saururus chinensis* (I)

MA Min¹, RUAN Jin-lan¹, Koppaka V. RAO²

(1. College of Pharmacy, Tongji University of Medical Sciences, Wuhan Hubei 430030, China; 2. College of Pharmacy, University of Florida, USA)

Abstract Object To study the chemical constituents of *Saururus chinensis* (Lour.) Baill.. **Methods**

The constituents were isolated and repeatedly purified on kieselgel/silica gel column. They were identified and structurally elucidated by physico-chemical constants and spectral analysis. **Results** 3 compounds were obtained. They were saucernetin (I), saucernetin-8 (II) and saucernetin-7 (III).

Conclusion All of them are neolignans isolated for the first time from this plant.

Key words *Saururus chinensis* (Lour.) Baill.; saucernetin; saucernetin-8; saucernetin-7

三白草 *Saururus chinensis* (Lour.) Baill. 系三白草科三白属植物,全草入药,我国南方各地均有分布,资源十分丰富。据《中华人民共和国药典》记载^[1],本品具有清热解毒、利水消肿之功效。主治尿路感染、尿结石、肾炎水肿、白带过多、支气管炎等症,外敷治疮疡结肿和皮肤湿疹。美国民间^[2]曾用三白草的同属植物 *S. cernuus* 作为消肿的泥敷剂,并研究发现^[3]其中所含的主要化学成分木脂素具有较强的中枢神经抑制作用,能够用于治疗各种类型的精神病、精神分裂症,对抗致幻药物及尼古丁脱瘾产

生的生理反应等症。国内曾报道^[4]三白草有明显降低血糖和改善糖尿病患者凝血异常的作用。但国内外对三白草的化学成分及其药效学的实验研究却报道甚少,为了应用现代科学技术手段阐明其药效物质基础,我们对三白草进行了系统的化学成分研究,从其全草甲醇提取物的脂溶性部位,经反复硅胶柱层析分离得到3个结晶性化合物,根据理化常数测定和光谱分析,分别鉴定为三白脂素(saucernetin)、三白脂素-8(saucernetin-8)和三白脂素-7(saucernetin-7)。

收稿日期: 2000-01-21

作者简介: 马敏(1970-),女,湖北武汉人,助教。1988年毕业于同济医科大学药学院,1996年考入同济医科大学药学院,攻读天然药物化学研究生,师从阮金兰教授。1999年获得理学硕士学位。主要从事中药化学教学及中药活性成分的研究。

* 联系人