

海南青牛胆非生物碱成分的分离与鉴定 (III)

林连波¹, 符小文¹, 郭幼莹¹, 小岛启介², 狄原幸夫²

(1. 海南医学院, 海南 海口 570102; 2. 名古屋市立大学药学部, 日本 名古屋 467-8603)

摘要: 目的 研究防己科一个新种——海南青牛胆 *Tinospora hainanensis* H. S. Lo et Z. X. Li 的化学成分。方法 采用硅胶柱层析分离纯化, 通过理化鉴定和波谱分析鉴定其化学结构。结果 从海南青牛胆藤茎中分离出 4 种非生物碱成分, 它们分别鉴定为 24- ϵ -pi-罗汉松甾酮 A (24- ϵ -pi-makisterone A, I)、二十八碳酸 (octacosyl acid, II)、二十八碳醇 (octacosyl alcohol, III) 和二十六碳醇 (hexacosyl alcohol, IV)。结论 以上 4 种成分均为首次从该植物中分得, 其中化合物 I、II 和 IV 为首次从青牛胆属植物中得到。

关键词: 青牛胆属; 海南青牛胆; 24- ϵ -pi-罗汉松甾酮 A

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)01-0012-02

Isolation and identification of non-alkaloid components from *Tinospora hainanensis* (III)LIN Lian-bo¹, FU Xiao-wen¹, GUO You-ying¹, Keisuke KOJIMA², Ykio OGIHARA²

(1. Hainan Medical College, Haikou Hainan 570102, China; 2 Faculty of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University, 3-1 Tanabe-Dori, Mizuho-ku, Nagoya 467-8603, Japan)

Abstract Object To study the chemical constituents of a new species belonging to genus *Tinospora* (*Menispermaceae*)— the *Tinospora hainanensis* H. S. Lo et Z. X. Li. **Methods** Isolation and purification were carried out on silica gel column, identified by physico-chemical properties and structurally elucidated by spectral analysis. **Results** 4 non-alkaloids were obtained. They were 24- ϵ -pi-makisterone A (I), octacosanoic acid (II), octacosyl alcohol (III) and hexacosyl alcohol (IV). **Conclusion** All of the 4 compounds were obtained from this plant for the first time, and compounds I, II and IV were obtained from genus *Tinospora* for the first time.

Key words *Tinospora* Miers; *Tinospora hainanensis* H. S. Lo et Z. X. Li; 24- ϵ -pi-makisterone A

海南青牛胆 *Tinospora hainanensis* H. S. Lo et Z. X. Li 系防己科青牛胆属植物, 为一新种^[1], 民间用以治疗关节疼痛和筋骨损伤。以前曾报道过从该植物中分离出 5 种非生物碱成分: 罗汉松甾酮 A (makisterone A)、 β -香树酯醇 (β -amyrin)、阿魏酸二十二酯 (docosyl ferulate)、20-羟蜕皮素 (20-hydroxy ecdysone) 及丁香苷 (syringin)^[2,3]。本文再次报道从该植物中分离出的 4 种非生物碱成分: 24- ϵ -pi-罗汉松甾酮 A (24- ϵ -pi-makisterone A, I)、二十八碳酸 (octacosyl acid, II)、二十八碳醇 (octacosyl alcohol, III) 及二十六碳醇 (hexacosyl alcohol, IV)。以上成分均首次从该植物中得到。

1 材料与仪器

熔点用 Kofler 显微熔点测定仪测定, 温度未校正; JEOL JMS-DX300 质谱仪; JEOL JNM-A500 核磁共振仪 (内标 TMS); 柱色谱用硅胶 (300-400

目), 薄层色谱用硅胶 H (10-40 μ), 均为青岛海洋化工厂产品; 植物材料采自海南省文昌市, 原植物经海南师范学院钟义教授鉴定。

2 提取与分离

藤茎粗粉 20 kg, 用 92% EtOH (含 HAc 3%) 渗漉, 接收 12 倍渗漉液, 减压浓缩, 得流膏 1 800 mL。流膏加 H₂O 稀释后, 依次用 Et₂O、EtOAc、CHCl₃ 和 *n*-BuOH 萃取, 萃取液分别浓缩成稠膏。

n-BuOH 萃取物经多次硅胶柱色谱分离, CHCl₃-MeOH 梯度洗脱, 得化合物 I。

取 Et₂O 萃取物, 经硅胶柱减压色谱分离, 石油醚-苯梯度洗脱, 得化合物 II、化合物 III 及化合物 IV。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色结晶, mp 262 $^{\circ}$ C~263 $^{\circ}$ C。红外特征峰和分子式: IR (KBr) cm^{-1} : 3 400 (宽), 2 960, 1 660, 1 060; FAB-MS m/z : 495 (M^+ + 1), 分子式 C₂₈H₄₆O₂。该化合物的 ¹³C NMR (DEPT, C₅D₅N) 与 6

收稿日期: 2000-02-01

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (39260078)

作者简介: 林连波 (1955-), 毕业于上海第一医学院药系, 现任海南医学院植化研究室副主任, 副教授, 长期从事中药研究, 在国内外发表论文 10 余篇。

个甲基¹HNMR(C₆D₆N)数据及碳氢远程相关(见表1)其C-22, C-23, C-24, C-26, C-27和C-28的化学位移与24-S罗汉松甙酮A文献值一致^[4],因此,化合物II的构型为24-S,故化合物I鉴定为24-epi-罗汉松甙酮A

表1 化合物I的核磁共振数据

C	¹³ C	¹ H	HMBC
1	38.0		C _H ₃ -19
2	68.1		H-4
3	68.1		H-1
4	32.5		
5	51.4		C _H ₃ -19, H-7, H-1
6	203.6		H-5
7	121.6		
8	166.2		H-11
9	34.5		C _H ₃ -19, H-11, H-7, H-5, H-1
10	38.7		C _H ₃ -19, H-11, H-1
11	21.1		
12	31.7		
13	48.1		C _H ₃ -18, H-17, H-15, H-11
14	84.2		C _H ₃ -18, H-16, H-12, H-7
15	32.0		
16	21.5		
17	50.0		C _H ₃ -21, C _H ₃ -18
18	17.9	1.23 s	H-17, H-15
19	24.5	1.08 s	H-9, H-1
20	77.1		C _H ₃ -21, H-16
21	21.3	1.16 s	H-22
22	76.3		C _H ₃ -21
23	35.1		C _H ₃ -28
24	43.6		C _H ₃ -28, C _H ₃ -27, C _H ₃ -26, H-22
25	72.3		C _H ₃ -28, C _H ₃ -27, C _H ₃ -26, H-23
26	26.8	1.36 s	C _H ₃ -27, H-24
27	29.0	1.41 s	C _H ₃ -26, H-24
28	16.8	1.23 d, J=7	C _H ₃ -27, H-23

化合物II: 白色固体, mp 72°C ~ 74°C; EI-MS m/z (%): 424(M⁺, <1)与分子式C₂₇H₅COOH相符。396(17), 368(54), 340(60)为[(C_H)_nCOOH-H]⁺离子, 297(17), 241(17), 185(17), 129(37), 73(31)为[(C_H)_nCOOH]⁺离子, 209~55为以相

差14递减的烃基碎片离子C_nH_{n-1}⁺, 基峰57(C₄H₅⁺), 脂肪酸麦氏重排离子60[CH₂= (OH)₂⁺, 18]¹HNMR(CDCl₃) δ 0.86(3H, t, J= 6.6, 7.0 Hz, -CH₃), 1.23~1.32[m, 长链(-CH₂)₂₅], 2.32(2H, t, J= 7.6 Hz, -CH₂COOH) 故化合物II鉴定为二十八碳酸

化合物III: 白色固体, mp 72°C ~ 74°C; EI-MS m/z (%): 410(M⁺, <1)与分子式C₂₈H₇O₂H相符。392(M-H₂O, 17), 364(M-H₂O-C₂H₄, 40), 336~252与223~55为以相差14递减的C_nH_n⁺和C_nH_{n-1}⁺系列烃基碎片离子, 此外, 还有237(252-CH₃, 23), 57(C₄H₅, 100)¹HNMR(CDCl₃) δ 0.86(3H, t, J= 6.6, 7.0 Hz, -CH₃), 1.19~1.58[m, 长链(-CH₂)₂₅], 3.62(2H, t, J= 6.7, 6.6 Hz, -CH₂OH) 故化合物III鉴定为二十八碳醇

化合物IV: 白色固体, mp 74°C ~ 76°C; EI-MS m/z (%): 382(M⁺, <1)与分子式C₂₆H₃O₂H相符。364(M-H₂O, 32), 336(M-H₂O-C₂H₄, 49), 336~238与223~55以相差14递减的C_nH_n⁺和C_nH_{n-1}⁺系列烃基碎片离子, 223为(238-CH₃, 23), 83(C₆H₁₁, 100)¹HNMR(CDCl₃) δ 0.86(3H, t, J= 6.7, 7.0 Hz, CH₃), 1.19~1.31[m, 长链(-CH₂)₂₃], 1.54(2H, t, J= 7.3 Hz, CH₂-2), 3.62(2H, t, J= 6.5, 6.8 Hz, -CH₂OH) 故化合物IV鉴定为二十六碳醇

参考文献:

[1] 罗献瑞, 赵素云. 中国防己科资料[J]. 广西植物, 1986, 6: 51-53.
 [2] 郭幼莹, 林连波, 申静. 海南青牛胆化学成分的研究[J]. 药学学报, 1998, 33(5): 350-354.
 [3] 符小文, 郭幼莹, 林连波. 海南青牛胆非生物碱成分的分离与鉴定[J]. 海南医学院学报, 1999, 5(1): 11-13.
 [4] Miller R W, Clardy J, Kozlowski J, et al. Phytoecdysteroids of *Diploclisia glaucescens* seed [J]. Planta Med, 1985, 51: 40-42.

1999年中国科技论文统计分析报告新闻发布: 按全国1372种主要科技期刊总被引频次排序, 《中草药》杂志名列全国期刊第18名

由科学技术部下达, 中国科技信息研究所承担的1999年中国科技人员(不包括港、澳、台)在国内外发表论文数量和论文被引用情况的统计工作现已完成。本刊列入被引用总频次较高的20种科技期刊, 排名第18位。

被引用总频次较高的20种科技期刊

位次	期刊名称	被引用次数	位次	期刊名称	被引用次数	位次	期刊名称	被引用次数
1	科学通报	2 922	8	中华内科杂志	1 298	15	中华结核和呼吸杂志	1 142
2	分析化学	2 287	9	中国中西医结合杂志	1 224	16	植物生理学通讯	1 132
3	高等学校化学学报	1 972	10	中华放射学杂志	1 199	17	中华心血管病杂志	1 080
4	中华外科杂志	1 902	11	中国科学 B	1 180	18	中草药	1 079
5	中华骨科杂志	1 721	11	中华妇产科杂志	1 180	19	中华血液学杂志	942
6	植物学报	1 639	13	中国实用外科杂志	1 172	20	中国中药杂志	939
7	中华医学杂志	1 399	14	药理学学报	1 164			