湖北贝母药材粗粉 2 kg 用乙醇提取,得浸膏 484.75 g,提取物用正己烷和水分配,对正己烷部分进行硅胶柱层析,正己烷：EtOAc梯度洗脱,所得 Fr-II 部分再用环己烷：EtOAc梯度洗脱,得 fritillebinide A、fritillebin C和 fritillebin D。

3 鉴定

fritillebinide A (Ⅰ): 无色针晶 (EtOAc), mp 199℃~201℃, $[\alpha]_D$ -76.8°(c, 0.99, $CHCl_3$),分子式 $C_{40}H_{64}O_2$ [元素分析测得值 (%): C, 83.21; H, 11.25 计算值 (%): C, 83.27; H, 11.18; FAB-MS m/z 575 $(M-1)^+$] IR (KBr, cm^{-1}): 1 382, 1 365 (偕二甲基), 1 092, 1 020 (C-O-C)。FAB-MS m/z 575 $(M-1)^+$, 271 $[(M-1)-304]^+$ (100%); CI-MS m/z 577 $[M+1]^+$, 289 $[M+1-288]^+$ (100%), 271 $[289-H_2O]^+$。^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 600 MHz) δ 见表 1; ^{13}CNMR ($CDCl_3$, 75 MHz) δ 见表 2。

fritillebin C (Ⅱ): 无色针晶 (EtOAc), mp 210℃~212℃, $[\alpha]_D$ -95.1°(c, 0.25, $CHCl_3$); IR (KBr) cm^{-1}: 3 450 (OH), 1 680 (酯 C=O), HREI-MS m/z 592.486 0 (M^+; *calcd* $C_{40}H_{64}O_3$ 592.485 5), 574 $(M-H_2O)^+$, 304 $(M-C_{20}H_{33}O)^+$, 287 $(M-C_{20}H_{30}O_2)^+$, 275, 231, 123。^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 值: 见表 1; ^{13}CNMR ($CDCl_3$) δ 值: 见表 2。

fritillebin D(Ⅲ): 无色针晶 (EtOAc), mp 231℃~233℃, $[\alpha]_D$ -86.4° (c, 0.16, $CHCl_3$); IR (KBr) cm^{-1}: 3 400 (OH), 1 710 (ester C=O); HREI-MS m/z 592.489 8 (M^+; *calcd*. $C_{40}H_{64}O_3$ 592.485 5), 574 $(M-H_2O)^+$, 304 $(M-C_{20}H_{33}O)^+$, 287 $(M-C_{20}H_{33}O_2)^+$, 275, 231, 123。^{1}H-NMR ($CDCl_3$) δ 见表 1; ^{13}CNMR ($CDCl_3$) δ 见表 2。

参考文献:

[1] 吴继洲,濮全龙,江汉美,等. 湖北贝母属植物化学成分的研究Ⅶ [J]. 中草药, 1989, 20(6): 244-246.

[2] 吴继洲,阮汉利,姚念环,等. 鄂贝缩醛 A的结构解析与合成 [J]. 药学学报, 1999, 34(8): 600-604.

[3] Wu JYZ, Rulan H L, Zeng C L, *et al*. Structures of two diterperwide dimers from bulds of FRITILLARIA EBEIENSIS [J]. J Asia Nat Pro Rears, 1999, 1: 251-257.

雀儿舌头化学成分的研究

卢建莎[1],陈晓岚[1],龙 跃[1],赵清治[1],屈凌波[2],贾 路[3],卫军营[3*]

(1. 河南医科大学 有机化学教研室,河南 郑州 450052; 2. 郑州大学 河南省应用化学重点实验室,河南 郑州 450052; 3. 河南医科大学 药学系,河南 郑州 450052)

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)02-0112-02

雀儿舌头系大戟科黑钩叶属,为一年生草本植物,辛温,具有理气止痛之功效,用于治疗胃痛、腹泻下痢等,民间还用它来治疗黄疸、胃炎、水肿等多种疾病[1,2],在河南汝州甚至用它来治疗癌症。我们用雀儿舌头的乙醇提取物和水提物对食管癌 Eca-109 细胞株进行体外实验,观察到雀儿舌头的提取物有较强的肿瘤抑制作用。未见对该植物化学成分研究的报道。为了深入研究其药用价值,我们进行了其化学成分的分离提取和结构测定的研究工作,首次从雀儿舌头中分离出 5个化合物,经过理化常数测定和光谱波谱学研究,确定其中 3个化合物分别是 3α-羟基木栓烷-2-酮 (Ⅰ)、作为植物生长调节剂的三十烷醇 (Ⅱ)[3]、蔗糖 (Ⅲ)。另两个化合物结构正在测试中。

1 仪器与材料

药材: 由河南省汝州外贸局提供,河南医科大学药学系潘成学鉴定。

X-ray结构在郑州大学分析测试中心由杜晨霞博士测定。

XRC-熔点测定仪 (日本岛津)、UV-300型紫外分光光度计 (日本岛津)、WZZ-1自动旋光测定仪 (上海光学仪器修理厂)、红外光谱测定仪 Shi-

* 收稿日期: 1999-12-21
基金项目: 河南省自然科学基金和留学人员基金资助项目
作者简介: 陈晓岚,副教授, 1987年毕业于郑州大学化学系, 1997年留学于英国 READING大学化学系,主要从事天然药物化学教学和科研工作,已在国内外发表文章 15篇。

madazuir-408 (日本岛津),核磁共振测定仪 (Bruker-DTX-400)、质谱测定仪 (QP5000) (日本岛津) 胶硅 (青岛海洋化工厂)、乙醇、石油醚、无水乙醚、乙酸乙酯、正己烷、氯仿、丙酮皆为分析纯。

2 提取与分离

将粉碎后的 5 kg 生药 (全草),用 95% 医用酒精浸泡两周,回收乙醇,浸膏依次用石油醚、无水乙醚、乙酸乙酯和乙醇萃取。取石油醚萃取部分,蒸除溶剂,经硅胶柱层析分离,首先用石油醚-乙酸乙酯 (10∶1)为洗脱剂,经硅胶柱层析分离,收集合并 38~42号流份,蒸除溶剂,再经硅胶柱分离,然后用正己烷-乙酸乙酯 (4∶1)为洗脱剂,再经硅胶柱分离,得无色棒状晶体Ⅰ。

将乙酸乙酯萃取物,首先用氯仿-乙酸乙酯 (经硅胶柱层析)进行梯度洗脱。当用氯仿-乙酸乙酯 (5∶1)进行洗脱时,第 20~60号瓶收集液用 TLC 检验结果相同,将其合并并蒸除溶剂,然后用氯仿-正己烷-乙酸乙酯 (10∶10∶1)作洗脱剂,二次上柱分离,得白色片状晶体Ⅱ。

化合物 Ⅲ 的分离:将乙醇萃取液静置 1~2 d 后,有类似蔗糖状无色晶体析出 Ⅲ。

3 鉴定

化合物Ⅰ:棒状结晶 (正己烷-乙酸乙酯),$C_{30}H_{50}O_2$, mp 232 ℃~234 ℃ (未校正), Liebermann-Burchardt反应呈阳性。EIMS m/z 443 (M^+ + H) ^{1}H NMR δ (CDCl$_3$): 2.54 (1α-H), 2.04 (β-H), 3.82 (1H, dd, J= 11.6 Hz, 3β-H), 1.84 (6β-H), 1.05 (C_{23}-CH$_3$), 1.03 (C_{24}-CH$_3$), 0.90 (C_{25}-CH$_3$), 1.01 (C_{26}-CH$_3$), 0.98 (C_{27}-CH$_3$), 1.17 (C_{28}-CH$_3$), 0.99 (C_{29}-CH$_3$), 0.94 (C_{30}-CH$_3$), ^{13}C NMR (CDCl$_3$) δ 36.1 (C-1), 211.7 (C-2), 77.0 (C-3), 54.6 (C-4), 38.1 (C-5), 40.7 (C-6), 17.6 (C-7), 53.2 (C-8), 37.6 (C-9), 60.5 (C-10), 35.1 (C-11), 30.4 (C-12), 39.6 (C-13), 38.4 (C-14), 32.4 (C-15), 36.0 (C-16), 30.0 (C-17), 42.9 (C-18), 35.4 (C-19), 28.2 (C-20), 32.8 (C-21), 39.3 (C-22), 10.8 (C-23), 14.2 (C-24), 17.5 (C-25), 20.2 (C-26), 18.6 (C-27), 32.1 (C-28), 31.8 (C-29), 35.0 (C-30)。以上数据与文献报道一致[4~7],因此确定此化合物为 3α-羟基木栓烷-2-酮,此结构又进一步通过 X-ray 衍射加以证实。结构式见图 1。

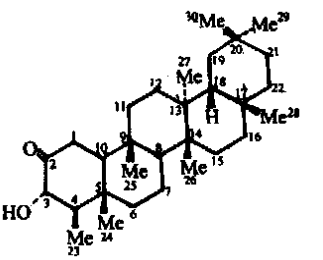

图 **1** 化合物Ⅰ的化学结构式

化合物 Ⅱ:无色片状晶体 (氯仿-正己烷-乙酸乙酯),$C_{30}H_{52}O$, mp 85 ℃ (未校正), IR ν_{max} cm^{-1}: 3 430 (OH), 2 920, 2 850, 725。EIMS m/z 420 (M^+ - 18), 392, 378, 364, 349, 334, 320, 306, 292, 278, 264, 237, 222, 209, 195, 181, 167, 153, 139, 125, 111, 97, 83, 69, 57, 43; ^{1}H NMR δ (CDCl$_3$): 0.855 (3H, t, -CH$_3$), 1.254~1.584 (54H, m, CH$_3$-(CH$_2$)$_{27}$-), 3.641 (2H, t, -CH$_2$-OH); ^{13}C NMR δ (CDCl$_3$): 63.135 (C-1), 32.873 (C-2), 31.946 (C-3), 29.71~29.386 (C-4~C-27), 25.757 (C-28), 22.712 (C-29), 14.139 (C-30)。化合物 Ⅱ 的质谱图呈现明显的直链醇的特征,尽管未观察到分子离子峰,但图中出现了由于失水而产生的 m/z 420的峰,以及进一步失去乙烯而产生的 m/z 329的峰[3]。此结构进一步被 NMR所证实[8]。

参考文献:

[1] 冉先德. 中华药海 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨出版社, 1993.

[2] 谢宗万,余有岑. 全国中药名鉴 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1996.

[3] Stanlex K R, Violet W, Charles C S, *et al*. Triacontanol: A New Naturally Occurring Plant Growth Regulator [J]. Science, 1977, 195: 1339.

[4] Gottlieb, H E, Ramaiah, P A, Lavie D. Carbon-13 NMR Signalment of Friedelin and α-Hydroxyfriedelan-2-one [J]. Mangn Reson Chem, 1985, 23(8), 616-620.

[5] Patra, Chaudhuri S K. Studies on Triterpenoids: Conversion of Friedlanones into some Secofriedelanes [J]. Indian J Chen Sect B, 1989, 28B(5) 376-380.

[6] Talapatra, S K, Pradhan D K, Talapaatra B T. Terpenoid & related compounds; part XV-3α-hydroxyfriedel-2-one & 2β-acetoxyfriedel-3-one (epicerin acetate), two new pentacyclic triterpenoids from cork waste, their partial syntheses & one-step conversions of friedelin [J]. Indian J Chem 1978, 16 B, 361-365.

[7] Amarendra, Swapan K C, Aditi K. Applications of two-dimensional NMR in spectral assignments of some friedelanes and secofriendelanes [J]. Magn Reson Chem, 1990, 28(85):

[8] 唐恢同. 有机化合物的光谱鉴定 [M]. 北京: 北京大学出版社, 1994.