

及一系列相差 14 amu 的碎片峰, 峰的强度随 m/z 增加而减弱 因此确定此化合物为三十烷醇, 其 IR, $^1\text{H NMR}$ 图谱与标准图谱^[4,5]对照一致。

参考文献:

- [1] 罗佩芸, 刘 勇, 李 蕾, 等. 云南琵琶甲氨基酸及无机元素分析 [J]. 氨基酸和生物资源, 1999, 2(3): 38-40.
- [2] 罗佩芸, 刘 勇, 李 蕾, 等. 云南琵琶甲脂溶性抗菌活性成分

的研究 [J]. 中草药, 1999, 30(8): 566-567.

- [3] 果德安, 楼之岑, 高从元, 等. 祁州漏芦脂溶性化学成分研究 [J]. 中草药, 1992, 23(4): 178-179.
- [4] Sadtler Research Laboratories. The Sadtler Standard Infrared Grating Spectra [M]. Philadelphia: Sadtler research laboratories, 1974 68095K, 25732K, 215 K.
- [5] Sadtler Research Laboratories. The Sadtler Standard Infrared Grating Spectra [M]. Philadelphia: Sadtler research laboratories, 1974 40765M, 12920M.

文冠果果壳中两种甾醇成分的结构研究

程文明¹, 杨柏珍¹, 李春如^{2*}

(1. 中国科学院沈阳应用生态研究所, 辽宁 沈阳 110015; 2. 安徽农业大学 经济昆虫菌物研究所, 安徽 合肥 230036)

摘要: 目的 首次研究文冠果果壳的化学成分。方法 采用柱色谱和光谱方法。结果 从文冠果果壳中分得 2 种甾醇, 经鉴定为: (3 β , 5 α , 20R, 24S)-豆甾-7, 反-22-二烯-3-醇和 (3 β , 5 α , 20R, 24R)-豆甾-7-烯-3-醇。结论 2 种甾醇在文冠果中均为首次分得。

关键词: 文冠果; (3 β , 5 α , 20R, 24S)-豆甾-7, 反-22-二烯-3-醇; (3 β , 5 α , 20R, 24R)-豆甾-7-烯-3-醇; 甾醇

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)03-0199-03

Two new sterols in the husk of *Xanthoceras sorbifolia*

CHENG Wen-ming¹, YANG Bai-zhen¹, LI Chun-ru²

(1. Shenyang Institute of Applied Ecology, Chinese Academy of Sciences, Shenyang Liaoning 110015, China; 2. Institute of Economic Insect and Fungus, Anhui Agricultural University, Hefei Anhui 230036, China)

Abstract Object An attempt to study, for the first time, on the chemical constituents of the husk of *Xanthoceras sorbifolia* Bge.. **Methods** The husk was extracted with ethyl acetate-water, separated on silica column, and structurally elucidated by spectral analysis (IR, MS, $^1\text{H NMR}$, and $^{13}\text{CNMR}$, DEPT). **Results** 2 sterols were identified as (3 β , 5 α , 20R, 24S)-stigmasta-7, trans-22-dien-3-ol (I) and (3 β , 5 α , 20R, 24R)-stigmasta-7-en-3-ol (II). **Conclusion** This is the first time to report the presence of the 2 sterols in this plant.

Key words *Xanthoceras sorbifolia* Bge.; (3 β , 5 α , 20R, 24S)-stigmasta-7, trans-22-dien-3-ol; (3 β , 5 α , 20R, 24R)-stigmasta-7-en-3-ol; sterol

文冠果 *Xanthoceras sorbifolia* Bge. 为无患子科文冠果属植物, 一属一种, 是我国特有的油用和民间药用植物^[1]。它主要分布在我国北方地区, 具有祛风湿、消肿止痛作用, 已列入 1977 年版的中国药典。文冠果的种仁、茎、叶和花这几个部位的化学成分前人已做过部分研究^[2], 而文冠果果壳的化学成分目前尚未见报道。本文首次报道了文冠果果壳中两种甾醇成分即化合物 I 和 II, 它们的相对含量为 6:1。下面着重阐述化合物 I 的结构鉴定。

质谱: m/z 412 [M^+] (46%), 397 [$\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7$],

369 [$\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7$], 35 [$\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7 - \text{H}_2\text{O}$], 273 [$\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{19}$], 27 [$\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{19} - 2\text{H}$], 255 [$\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{19} - \text{H}_2\text{O}$], 253 [$\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{19} - \text{H}_2\text{O}$], 示为 7-烯-甾核^[3]; 81 (84%) 示其连有 22-烯- C_{10} 边链^[4]。与其乙酰化物的质谱中 m/z 454, 439 [$\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7$], 411 [$\text{M} - \text{C}_3\text{H}_7$], 313 [$\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{19} - 2\text{H}$], 255 [$\text{M} - \text{C}_{10}\text{H}_{19} - \text{CH}_3\text{COOH}$], 229 诸峰相印证。

红外光谱: ν (cm^{-1}) 3450 ($\nu_{\text{O-H}}$), 1040 ($\nu_{\text{C-O}}$); 1370~1380 为偕二甲基的变形振动频率 ($\delta_{\text{C-H}}$); 3040 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1638 ($\nu_{\text{C=C}}$), 971 ($\nu_{\text{C-H}}$) 示有反式二取

* 收稿日期: 2000-05-22

作者简介: 程文明 (1974 年 9 月), 女, 皖籍, 硕士学位。1999 年 7 月毕业于中国科学院沈阳应用生态研究所植物学专业植物化学方向, 在学期间曾获二等地奥奖学金。毕业后到安徽医科大学从事教学与科研工作, 研究方向为植物化学。通讯方法: E-mail cheng-wenming@263.net 230032 安徽医科大学临床药理研究所

代双键存在, 830-850($\nu_{\text{C-H}}$)示有三取代双键存在。

核磁共振谱: ^1H NMR谱积分信号表明其含有 48~ 50个 H ^{13}C NMR谱中不饱和区有 4个烯碳信号,表明有 2个双键。DEPT谱显示: 不饱和区有 1个季碳, 3个 CH 结合弛豫特征,可知饱和区有 2个

表 1 化合物I 的若干 ^1H NMR谱数据 (300 MHz, CDCl_3)

H-3	H-18	H-19	H-21	H-7	H-22(H-23)
3. 59 (m)	0. 54 (s)	0. 80 (s)	1. 03 (d)	5. 04 (q)	5. 2 (dd) J8, 16 Hz
$w_{1/2}$ 24 Hz			J6. 5 Hz	J16, 12 Hz	5. 1 (dd) J7. 5, 16 Hz

附注: $w_{1/2}$ 半峰宽; m: 多重峰; s: 单重峰; d: 双重峰; q: 四重峰

表 2 化合物I ,II 的 ^{13}C NMR,DEPT谱数据 (75. 5 MHz CDCl_3)

C位	I	II	C位	I	II
1 (CH_2)	37. 1	37. 1	16 (CH_2)	28. 5	28. 0
2 (CH_2)	31. 4	31. 4	17 (CH)	55. 8	56. 0
3 (CH)	71. 0	71. 0	18 (CH_3)	12. 0	11. 8
4 (CH_2)	37. 9	37. 9	19 (CH_3)	13. 0	13. 0
5 (CH)	40. 2	40. 2	20 (CH)	40. 8	36. 5
6 (CH_2)	29. 6	29. 6	21 (CH_3)	21. 1	19. 0
7 (CH)	117. 4	117. 4	22 (CH_2CH_2)	138. 1	33. 8
8 (C)	139. 5	139. 5	23 (CH_2CH_2)	129. 4	26. 1
9 (CH)	49. 4	49. 4	24 (CH)	51. 2	45. 8
10 (C)	34. 1	34. 1	25 (CH)	31. 8	29. 1
11 (CH_2)	21. 5	21. 5	26 (CH_3)	21. 3	19. 8
12 (CH_2)	39. 4	39. 4	27 (CH_3)	19. 0	19. 0
13 (C)	43. 2	43. 2	28 (CH_2)	25. 4	23. 0
14 (CH)	55. 1	55. 1	29 (CH_3)	12. 2	12. 2
15 (CH_2)					

^1H NMR谱中信号 δ 3. 59为连有羟基的次甲基质子(CH)的化学位移,天然甾类一般在 C-3上结合羟基,这也可以从 ^{13}C NMR谱中的 C-1(δ 37. 1), C-3(δ 71. 0)以及 C-4(δ 37. 9)诸信号进一步得到核实^[5-7]。

^{13}C NMR谱中的 C₅和 C₁₉位信号分别出现在 δ 40. 2, 13. 0处,与 5α 异构体相一致(文献值^[4]为 δ 40. 2, 12. 3) 母核部分的 ^1H 和 ^{13}C NMR与 24-ethyl- 5α -cholesta-7, trans-22-dien- 3β -ol相一致^[5],从而推定其母核的构型为 5α , 14 β 即反,反,反型骈合四环骨架

^1H NMR谱中 H-3的半峰宽值(24 Hz)及其化学位移值(δ 3. 59)表明其为 α 构型(竖键) 同时 H-18(δ 0. 54), H-19(δ 0. 80)的化学位移值与 3-OH的 β (横键)构型也相一致。天然甾类的 C₄构型一般为 β 型; C-17上的边链的氢谱和碳谱曾有过详细的报道^[8-10],文献认为 C₂₀的构型与 C₂₁甲基的化学位移有关, δ > 0. 9时为 20 R型, δ < 0. 9时为 20 S型。H-21化学位移值(δ 1. 03)表明 C₂₀的构型为 20 R ^1H NMR谱信号: H-18(δ 0. 54 s)以及 H-21

季碳, 6个 CH_2 , 9个 CH_2 , 8个 CH 结合分子量可推得化合物I 的分子式为 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$ 化合物I 的 6个不饱和度(UN)分别由 2个双键和 4个骨架环构成,与质谱及红外光谱分析结果相一致。结合文献调研,可归属若干氢谱及全部碳谱信号(见表 1, 2)。

(δ 1. 03 d, J= 6. 5 Hz)表明 C-24的构型为 24 S^[10]; ^{13}C NMR谱显示: C-16(δ 28. 5), C-21(δ 21. 1), C-29(δ 12. 2)也证明 C-24为 S构型^[4]。从而确定化合物I 的结构,即(3 β , 5 α , 20 R, 24 S) 豆甾-7,反-22-二烯-3醇,为文冠果中首次报道其结构的化合物(见图 1)。

用类似的方法可确定化合物II 的结构为(3 β , 5 α , 20 R, 24 R) 豆甾-7烯-3醇,为文冠果中首次报道的化合物(见图 2)。

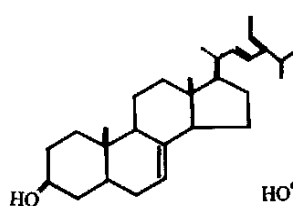


图 1 化合物I 的化学结构

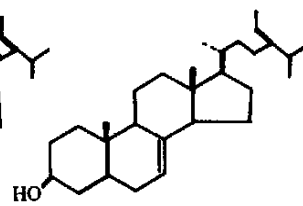


图 2 化合物II 的化学结构

1 仪器和材料

本实验所用文冠果果壳 1997-01采自辽宁省沈阳市沈河区树木园,干燥贮藏。熔点测定用 Kofler 显微熔点测定仪,温度未校正。旋光度用 JAS-CODIP-181旋光仪测定。红外光谱用 B ruker IFS-55 红外分光光度计, KBr压片。核磁共振谱用 ARX-300核磁共振仪, TMS做内标。薄层色谱用硅胶 G(200目)与柱色谱用硅胶 H(100目)均由青岛海洋化工厂生产,层析用溶剂均为 AR级。

2 提取和分离

干燥粉碎的文冠果果壳 2 kg,用 70%乙醇回流提取 4次,提取液减压回收无醇味后,依次用正己烷-乙酸乙酯萃取,萃取液分别浓缩、真空干燥,得乙酸乙酯萃取物 28 g 乙酸乙酯萃取物采用反复硅胶柱色谱,氯仿-氯仿-甲醇梯度洗脱,得到化合物I 约 171 mg,化合物II 约 29 mg

3 结构鉴定

化合物I : 白色针晶(甲醇), mp 161 $^{\circ}\text{C}$ ~ 163

$^{\circ}\text{C}$ 。 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -4.5^{\circ}$ (c, 0.5, CHCl_3) EIMS m/z (%): 412 (M^+ , 46), 397 (13), 369 (17), 351 (6), 273 (23), 271 (76), 255 (56), 229 (22), 81 (84), 55 (100), 43 (84)。 IR (KBr) cm^{-1} : 3 450, 2 958, 2 867, 1 638, 1 458, 1 382, 1 156, 1 098, 1 040, 971, 939, 846, 830^1 $^1\text{HNMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 0.55, 0.80, 0.82, 0.84, 0.86, 1.03, 1.14, 1.23, 1.29, 1.34, 1.39, 1.50, 1.53, 1.59, 1.99, 2.01, 3.59, 5.00, 5.10, 5.20 $^{13}\text{CNMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 数据见表 2

化合物 II: 白色针晶 (甲醇), mp $146^{\circ}\text{C} \sim 148^{\circ}\text{C}$ 。 $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -2.2^{\circ}$ (c, 0.5, CHCl_3) EIMS m/z (%): 414 (M^+ , 46), 399 (10), 353 (17), 273 (10), 255 (100), 231 (18), 229 (22), 81 (56), 55 (84), 43 (76) IR (KBr) cm^{-1} : 3 450, 2 958, 2 867, 1 638, 1 458, 1 382, 1 156, 1 098, 1 040, 939, 846, 830^1 $^1\text{HNMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ 0.53, 0.80, 0.82, 0.84, 0.86, 1.03, 1.14, 1.20, 1.29, 1.34, 1.39, 1.50, 1.53, 1.59, 1.99, 2.01, 3.55, 5.00 $^{13}\text{CNMR}$ (100 MHz, CDCl_3) 数据见表 2

致谢: 质谱由本所于殿成老师测定, 红外光谱、核磁共振谱等均在沈阳药科大学测试中心测定。
参考文献:

- [1] 周荣汉. 中草药资源学 [M]. 北京: 中国医学科技出版社, 1993.
- [2] 王红斗, 李霞冰, 邓玉诚. 我国特有植物 文冠果化学成分、生物活性及综合利用的研究概况 [J]. 自然资源研究, 1985, (1): 22-26.
- [3] Zeng Z, Zeng L M, Su J Y. Studies on the steroids of Marine Sponge V. Steroids from the Marine Sponge Paonge Pachy-chalina sp [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatsenl, 1996, 35(1): 52-57.
- [4] Jahan N, Ahmed W, Malik A. New steroidal glycosides from Mimops elengi [J]. Natural Products, 1995, 58(8): 1244-1247.
- [5] Itoh T, Kikuchi Y, Tamura T, *et al.* Co-occurrence of chondrillasterol and spinasterol in two Cucurbita pseeds as shown by ^{13}C NMR [J]. Phytochemistry, 1981, 20(4): 761-764.
- [6] Wright J L C, Mcinnes A G, Shimizu S, *et al.* Identification of C-24 alkyl epimers of marine sterols by ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. Can J Chem, 1978, 56(10): 1898-1903.
- [7] Marina D G, Lorengo M, Antonio M, *et al.* 20 (S)-4-Methyl-24-methylenecholesterol-7-en-3 β -ol, an allelopathic sterol from Typha latifolia [J]. Photochemistry, 1990, 29(6): 1797-1990.
- [8] Tsuda M, Schroepfer G J. Carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of C $_{27}$ sterol precursors of cholesterol [J]. J Org Chem, 1978, 44(8): 1290-1293.
- [9] Akihisa T, Kanari M, Tamura T, *et al.* 24 R- and 24 S-14 α -Methyl-5 α -ergost-9(11)-en-3 β -ols, from Gynostemma pentaphyllum [J]. Phytochemistry, 1989, 28(4): 1271-1273.
- [10] Rubinstein I, Goad L J, Clague A D H, *et al.* The 220 MHz NMR spectra of hpytosterols [J]. Photochemistry, 1976, 15(2): 195-200.

中国粗榧果实和枝叶中三尖杉酯碱和高三尖杉酯碱分离方法的研究

何洪源*

(中国人民公安大学, 北京 100038)

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2001)03-0201-02

三尖杉生物碱 (cephalotaxine) 具有显著的抗癌作用, 由于它的使用价值和经济价值, 近年来国内外都在争相开发, 已从三尖杉属植物中提取分离出了三尖杉酯碱和高三尖杉酯碱供临床应用。但由于三尖杉植物资源有限, 其中有抗癌活性的酯类生物碱的含量又极低, 所以远不能满足临床需要。

目前, 我国主要是用海南粗榧 *Cephalotaxus hainanensis* Li. 或中国粗榧 *C. sinensis* Li. 和三尖杉 *C. fortunei* 这几种树为原料, 从中提取有效成分供临床使用。由于树木的大量采伐, 导致树种濒临枯危, 而且严重破坏生态平衡。考虑保护生态平衡, 开

发一种新药源, 我们对中国粗榧的果实和枝叶进行了开发研究, 从中提取出药用有效成分三尖杉总生物碱, 分离出三尖杉酯碱和高三尖杉酯碱。按生药计, 三尖杉酯碱得率为 0.09% 左右, 高三尖杉酯碱得率为 0.03%。在研究过程中发现生物碱的分布非常奇妙, 即果实中三尖杉酯碱的分布绝对的多, 大于 0.15%, 而根、茎、叶中高三尖杉酯碱的分布绝对的多, 大于 0.06%, 这样就利于较好的分离两个难分离的同系物, 即三尖杉酯碱和高三尖杉酯碱。使用本方法可以容易得到高纯度的产品, 经高压液相检测, 纯度可达 97% 以上。