

- residues in oligodeoxynucleotide synthesis[J]. J Chem Soc Perkin Trans I, 1984, 6 1263-1271.
- [6] Breitmaier E, Voelter W. ¹³C NMR Spectroscopy, methods and applications in organic chemistry[M]. New York: 2nd edition, Verlag Chemie Weinheim, 1978.
- [7] Rahman W. Flower pigments flavonoids from the white flowers of *Bauhinia variegata* Linn. [J]. Naturwissenschaften, 1966, 53 385.
- [8] Sutarjadi T M M, F H L Van Os. Indoid and phenolic glycosides of *Fraxinus griffithii* [J]. Phytochemistry, 1978, 17 564.
- [9] 金晓,李家实,阎文政. 菟丝子黄酮类成分的研究[J]. 中国中药杂志, 1992, 17(5): 292.
- [10] 安熙强,李艳红,方圣鼎,等. 红花中黄色素和红色素的分离鉴定[J]. 中草药, 1990, 21(4): 44.

浆果楝化学成分研究

罗晓东, 吴少华, 马云保, 吴大刚⁽²⁰⁾

(中国科学院昆明植物研究所 植物化学开放实验室, 云南 昆明 650204)

摘要:目的 寻找楝科植物中的杀虫及药用活性成分。方法 分离鉴定浆果楝 *Cipadessa baccifera* 的乙醇提取物中的化合物。结果 从浆果楝的乙醇提取物中分离鉴定了 6 个化合物, 它们分别是香橙烷- β , 7 α -二醇(I), 4(14)-桉烯- δ , 11-二醇(II), 4, (14)-桉烯- β , 11-二醇(III), 东莨菪素(IV), β -羟基- δ , δ -过环氧麦角甙-6, 22-二烯(V) 和豆甾-4烯- β -醇-3-酮(VI)。结论 它们都是首次从该属植物中分离得到。

关键词: 浆果楝; 楝科; 化学成分

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)09-0778-03

Studies on chemical constituents of *Cipadessa baccifera*

LUO Xiao-dong, WU Shao-hua, MA Yun-bao, WU Da-gang

(Laboratory of Phytochemistry, Kuming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kuming Yunnan 650201, China)

Key words *Cipadessa baccifera* Miq.; Meliaceae; chemical constituents

浆果楝 *Cipadessa baccifera* Miq. 为楝科 Meliaceae 浆果楝属 *Cipadessa* 植物, 生于常绿阔叶林或疏林灌木林中。可治疗疟疾、感冒、腹泻、痢疾、皮肤瘙痒、外伤出血等证^[1]。在以前的文献中, 报道了从本属其他植物中分离得到二萜及黄酮苷^[2~5], 但未见浆果楝化学成分的报道。我们现报道从浆果楝风干果实的乙醇提取物中得到的 6 个化合物。它们都是首次从该属植物中分离得到。

1 仪器和材料

熔点用 XRC-1 显微熔点仪测定, 温度未经校正; IR 光谱用 Bio-Rad 135 型分光光度计测定, KBr 压片; UV 光谱使用日本岛津 UV-210A 仪以甲醇为溶剂测定; MS 用 VG Autospec-3000 质谱仪测定; NMR 用 Bruker AM-400 和 DRX-500 超导核磁共振仪测定, 以 TMS 为内标。各种层析用硅胶均为青岛海洋化工厂出品。植物样品采用云南西双版纳热带植物园内, 风干粉碎。植物学名由中国科学院云南西双版纳热带植物园陶园达教授鉴定。

2 提取和分离

风干粉碎的浆果楝果实 4.0 kg, 以 95% 工业乙醇回流提取 3 次, 减压回收乙醇, 所得浓缩提取物用乙酸乙酯萃取 3 次, 回收溶剂, 乙酸乙酯萃取物部分 (62 g) 经硅胶及反相硅胶 RP-18 反复柱层析分离得到化合物 I (3 mg), II (16 mg), III (12 mg), IV (4 mg), V (29 mg), VI (15 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 无色针晶 (MeOH); mp 135°C ~ 136°C; 分子式: C₁₅H₂₆O₂; IR (KBr) $\nu_{\max}$: 3 394 (羟基), 2 980, 2 949, 2 925, 2 866, 1 456, 1 379, 1 299, 1 247, 1 110, 1 085, 987 cm⁻¹; ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 1.55~1.95 (m, CH₂ 和 CH), 1.25 (3H, s, CH₃), 1.17 (3H, s, CH₃), 1.04 (6H, s, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ 80.1 (s, C-4), 75.0 (s, C-10), 56.4 (d, C-1), 48.5 (d, C-5), 44.5 (t, C-9), 41.2 (t, C-3), 28.6 (q, C-12), 28.3 (d, C-6), 26.6 (d, C-6), 24.5 (q, C-14), 23.8 (t, C-2), 20.3 (q, C-15),

⁽²⁰⁾ 收稿日期: 2000-06-14

基金项目: 云南省科委资助项目: 97B082M, 2000YP23

20. 2(t, C-8), 19. 6(s, C-11), 16. 4(q, C-13); EIMS m/z 238 [M^+] (42), 220(45), 205(41), 187(17), 177(35), 162(90), 149(65), 134(30), 121(54), 107(55), 93(66), 83(72), 69(70), 55(100), 依据光谱分析, 确定化合物为 β -aromadendranedio^[6]。

化合物II: 白色粉末; mp 114℃~116℃; 分子式: $C_{15}H_{16}O_2$; IR (KBr) ν_{max} : 3 267(羟基), 3 074, 2 978, 2 929, 2 859, 1 644 (C=C), 1 454, 1 441, 1 380, 1 204, 1 151, 1 040, 1 018, 914, 889 cm^{-1} ; 1H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 4. 69(1H, d, J= 1. 4 Hz, H-14a), 4. 37(1H, d, J= 1. 4 Hz, H-14b), 3. 98(1H, dt, J= 4. 5, 10. 5 Hz), 2. 28(1H, brd, J= 9. 2 Hz, H-5), 1. 95(2H, m, H-3), 1. 23(3H, s, CH₃), 1. 20(3H, s, CH₃), 0. 71(3H, s, CH₃); ^{13}C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 150. 0(s, C-4), 105. 5(t, C-14), 75. 2(s, C-11), 69. 2(d, C-8), 54. 3(d, C-7), 50. 2(t, C-9), 49. 5(d, C-5), 41. 4(t, C-1), 37. 0(s, C-10), 36. 7(t, C-3), 30. 3(q, C-13), 26. 0(t, C-6), 24. 0(q, C-12), 22. 9(t, C-2), 17. 3(q, C-15); EIMS m/z 238 [M^+] (1), 220 [$M-H_2O$] (8), 205(9), 187(9), 177(7), 162(100), 147(78), 133(47), 119(45), 105(71), 91(69), 79(58), 67(35), 59(74), 依据光谱分析, 确定化合物为 4(14)-eudesmene- α , 11-diol^[7]。

化合物III: 无色针晶 (Me₂CO); mp 130℃~132℃; 分子式: $C_{15}H_{16}O_2$; IR (KBr) ν_{max} : 3 339(羟基), 2 971, 2 937, 2 872, 1 650 (C=C), 1 453, 1 380, 1 147, 1 047, 995, 904 cm^{-1} ; 1H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 4. 93(1H, s, H-14a), 4. 58(1H, d, J= 1. 2 Hz, H-14b), 4. 28(1H, t, J= 2. 4 Hz, H-3), 2. 29(1H, brd, J= 11. 7 Hz, H-5), 1. 16(6H, s, Σ CH₃), 0. 66(3H, s, CH₃); ^{13}C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 152. 2(s, C-4), 109. 0(t, C-14), 73. 6(d, C-3), 72. 8(s, C-11), 49. 5(d, C-7), 43. 7(d, C-5), 40. 8(t, C-9), 35. 8(s, C-10), 35. 7(t, C-1), 29. 8(t, C-2), 27. 3(q, C-13), 27. 1(q, C-12), 24. 6(t, C-6), 22. 4(t, C-8), 15. 5(q, C-14); EIMS m/z 238 [M^+] (3), 220(25), 205(10), 202(15), 187(19), 160(100), 145(70), 119(30), 109(50), 59(75), 依据光谱分析, 确定化合物为 4(14)-eudesmene- α , 11-diol^[8]。

化合物IV: 无色针晶 (Me₂OH); 分子式: $C_{10}H_8O_4$; UV (MeOH) λ_{max} : 228, 252. 5, 257, 346, 383. 5 nm; IR (KBr) ν_{max} : 3 334(羟基), 2 948, 1 704(酯羰基), 1 629(C=C), 1 608, 1 511, 1 454(苯环骨架振动), 1 434, 1 375, 1 291, 1 263, 1 220, 1 190, 1 141,

1 017, 922, 859 cm^{-1} ; 1H NMR (CD₃OD, 400 MHz) δ 7. 70(1H, d, J= 9. 4 Hz, H-4), 6. 90(1H, s, H-5), 6. 85(1H, s, H-8), 6. 24(1H, d, J= 9. 4 Hz, H-3), 3. 93(3H, s, CH₃); ^{13}C NMR (CD₃OD, 100 MHz) δ 162. 3(s, C-2), 150. 9(s, C-7), 150. 0(s, C-9), 145. 2(s, C-6), 144. 0(d, C-4), 111. 9(d, C-3), 110. 0(s, C-10), 108. 2(d, C-5), 103. 0(d, C-8), 56. 0(q, OCH₃); EIMS m/z 192 [M^+] (100), 177(95), 164(82), 149(39), 135(20), 121(72), 107(30), 92(35), 79(74), 69(88), 65(37), 依据光谱分析, 确定化合物为 scopoletin^[9]。

化合物V: 无色针晶 (MeOH); mp 152℃~155℃; 分子式: $C_{28}H_{44}O_3$; IR (KBr) ν_{max} : 3 526, 3 305(羟基), 2 857, 2 932, 2 837, 1 660 (C=C), 1 460, 1 378, 1 047, 968, 935, 858 cm^{-1} ; 1H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 6. 47(1H, d, J= 8. 5 Hz, H-7), 6. 22(1H, d, J= 8. 4 Hz, H-6), 5. 19(1H, dd, J= 15. 2, 7. 4 Hz, H-23), 5. 10(1H, dd, J= 15. 2, 7. 4 Hz, H-22), 3. 94(1H, m, H-3), 0. 91(3H, d, J= 6. 4 Hz, H-28), 0. 88(3H, s, H-19), 0. 84(3H, d, J= 6. 6 Hz, H-26), 0. 83(3H, s, H-18), 0. 82(3H, d, J= 6. 4 Hz, H-27); ^{13}C NMR (CDCl₃, 100 MHz) δ 135. 4(d, C-6), 135. 2(d, C-22), 132. 4(d, C-23), 130. 8(d, C-7), 82. 2(s, C-5), 79. 4(s, C-8), 66. 5(d, C-3), 56. 3(d, C-17), 51. 7(d, C-14), 51. 2(d, C-9), 44. 6(s, C-13), 42. 8(d, C-24), 39. 7(d, C-20), 39. 4(t, C-12), 37. 0(t, C-4), 34. 7(t, C-1), 33. 1(d, C-25), 30. 2(t, C-2), 28. 6(t, C-16), 23. 4(t, C-11), 20. 9(q, C-21), 20. 7(t, C-15), 19. 9(q, C-26), 19. 6(q, C-27), 18. 2(q, C-19), 17. 6(q, C-28), 12. 9(q, C-18); EIMS m/z 410 [$M-H_2O$] (4), 396(100), 376(5), 363(17), 152(3), 337(8), 271(4), 253(8), 197(2), 175(2), 143(3), 107(3), 95(4), 69(10), 58(15), 依据光谱分析, 确定化合物为 β -hydroxy- Σ , Σ -epidioxyergosta-6, 22-diene^[10]。

化合物VI: 无色片状结晶 (MeOH); mp 192℃~194℃; 分子式: $C_{29}H_{48}O_2$; UV (MeOH) λ_{max} 217. 5 (α β 不饱和酮共轭吸收) nm; IR (KBr) ν_{max} : 3 500, 3 403(羟基), 2 958, 2 869, 1 681(共轭酮羰基), 1 466, 1 384, 1 232, 1 194, 1 039, 1 018, 971, 879 cm^{-1} ; 1H NMR (CDCl₃, 400 MHz) δ 5. 77(1H, s, H-4), 4. 31(1H, t, J= 2. 8 Hz, H-7), 1. 32(3H, s, CH₃), 1. 01(3H, d, J= 6. 2 Hz, CH₃), 0. 88(3H, d, J= 6. 6 Hz, CH₃), 0. 82(3H, d, J= 6. 4 Hz, CH₃),

0.78(3H, t, $J = 6.6$ Hz, CH₃), 0.71(3H, s, CH₃); ¹³CNMR(CDCl₃, 100 MHz) δ 200.2(s, C-3), 168.5(s, C-5), 126.3(d, C-4), 73.3(d, C-6), 56.2(d, C-17), 56.1(d, C-14), 53.7(d, C-9), 45.8(d, C-24), 42.6(s, C-13), 39.7(t, C-12), 38.7(t, C-7), 38.0(s, C-10), 37.2(t, C-1), 36.1(d, C-20), 34.3(t, C-2), 34.0(t, C-22), 29.8(d, C-8), 29.3(d, C-25), 28.2(t, C-16), 26.3(t, C-23), 24.2(t, C-15), 23.2(t, C-28), 21.0(t, C-11), 19.8(q, C-26), 19.5(q, C-19), 19.1(q, C-21), 18.8(q, C-28), 12.2(q, C-29), 12.0(q, C-18); EIMS m/z 428 [M^+] (75), 414(15), 399(5), 365(10), 314(8), 286(10), 269(15), 248(6), 227(13), 213(5), 185(5), 161(7), 152(24), 107(18), 95(30), 81(40), 69(52), 55(100)。依据光谱分析, 确定化合物为 sitgmast-4-en- β -ol-3-one^[11]。

参考文献:

[1] 中国科学院昆明植物研究所. 云南种子植物名录 [M]. 上册. 昆明: 云南人民出版社, 1984, 830-831.

- [2] 梁 龙, 钟炽昌, 萧倬殷, 等. 傣药“亚洛轻”化学成分的研究 (II) [J]. 中草药, 1991, 22(1): 6-8.
- [3] 梁 龙, 钟炽昌, 萧倬殷, 等. 傣药“亚洛轻”化学成分的研究 (III) [J]. 中草药, 1994, 25(5): 236-237.
- [4] Rojatk S R and Nagasampagi B A. Diterpenes from *Cipadessa fruticosa* [J]. Phytochemistry, 1994, 37(2): 505-507.
- [5] Rojatk S R, Chiplunkar Y G, Nagasampagi B A. A diterpene from *Cipadessa fruticosa* and *Grangea maderaspatana* [J]. Phytochemistry, 1994, 37(4): 1213-1214.
- [6] Goldsby G, Burke B A. Sesquiterpene lactones and a sesquiterpene diol from Jamaican *Amberosia peruviana* [J]. Phytochemistry, 1987, 26(4): 1059-1063.
- [7] Zdero C, Bohlmann F. Furoeudesmanes and other constituents from representative of the *Pluchea* group [J]. Phytochemistry, 1989, 28(11): 3097-3100.
- [8] Raharivelomanana P, Bianchini J P, Faure, Ret al. Two guaianane and eudesmane-type sesquiterpenoids from *Neocallitropsis pancheri* [J]. Phytochemistry, 1996, 41(1): 243-246.
- [9] 陈金瑞, 王叶富, 邱林刚, 等. 藏药雪莲花的化学成分 [J]. 云南植物研究, 1989, 11(3): 271-275.
- [10] 马伟光, 李兴从, 王德祖, 等. 松橄榄中的麦角甾醇类过氧化物 [J]. 云南植物研究, 1994, 16(2): 196-200.
- [11] Greca M D, Monaco, P, Previtera L, et al. Stigmasterols from *Typha latifolia* [J]. J Nat Prod, 1990, 53(6): 1430-1435.

藏药加哇挥发油化学成分研究

李 涛, 王天志⁽²⁰⁾

(华西医科大学药学院, 四川 成都 610041)

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670-(2001)09-0780-02

藏药加哇为伞形科棱子芹属植物 *Pleurospermum hookeri* C. D. Clarke var. *thomsonii* C. B. Clarke, 药用根和根茎, 分布于西藏自治区的昌都察隅、波密、林芝、米林、郎县、加查、乃东(那曲)、措美、江孜、拉萨、仲巴等地以及四川西北部、云南西北部和甘肃、青海南部、喜马拉雅山区。生长在海拔3500~5300 m的砾石山坡草地或沟边水湿处^[1]。其根及根茎在西藏作中药当归习用, 具有理气活血、止痛作用, 用于月经不调、淤滞腹痛及治疗肾炎、腰痛、消化不良等症且能滋补健胃^[2,3]。迄今国内外对加哇挥发油化学成分均未见报道。

1 实验部分

1.1 分析样品: 样品采自西藏自治区拉萨市朵底地区

(海拔3700 m)。取根及根茎药粉(过20目筛), 按中国药典(2000年版)置挥发油测定器中, 经水蒸气蒸馏后得挥发油, 全油为淡黄棕色油状液体, 遇冷立即固化呈固态, 具特殊气味, 含量为0.18%, 封装备用。

1.2 分析方法

仪器: VG-7070E型气相色谱-质谱计算机联用仪。

色谱条件: 色谱柱 OV-1石英毛细管柱(50 m $\times$ 0.25 mm); 柱温: 程序升温 60 $^{\circ}$ C~190 $^{\circ}$ C(5 $^{\circ}$ C/min), 恒温 15 min, 190 $^{\circ}$ C~230 $^{\circ}$ C(7 $^{\circ}$ C/min); 进样量 0.2 μ L, 载气为氦气。

质谱条件: 电子轰击(EI); 离子源温度 200 $^{\circ}$ C; 电子能量 70 eV; 汽化室温度 260 $^{\circ}$ C; 加速电压 6

⁽²⁰⁾ 收稿日期: 2000-12-11

作者简介: 李 涛(1971-), 陕西省西安市人, 讲师。1994年7月毕业于西安医科大学药学院, 获药学士学位; 1997年7月毕业于华西医科大学药学院获硕士学位。研究方向: 主要从事新药、新制剂的开发研究。Tel (028) 5501146