

狗筋蔓的化学成分

程永现,周俊*,邓世明,谭宁华*

(中国科学院昆明植物研究所,云南 昆明 650204)

摘要:目的 研究我国民间草药狗筋蔓 *Cucubalus baccifer* 的化学成分。方法 利用 Diaion HP-20及硅胶柱层析进行化合物的分离及光谱分析的方法进行结构鉴定。结果 从乙酸乙酯萃取部位分离得到了 6个化合物,经光谱分析分别鉴定为 6-methoxy-piperidin-2-one(I); pterolactam(II); 5, 7, 4'-trihydroxyflavone(III); 4-hydroxy-3-methoxybenzopropanyl acid(IV); 4-hydroxybenzaldehyde(V) 和 4-hydroxybenzoic acid(VI)。结论 化合物I 为一新的天然产物,其它化合物均为首次从该植物中分得。

关键词: 石竹科;狗筋蔓; 6-methoxy-piperidin-2-one

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)05-0397-02

Chemical constituents from *Cucubalus baccifer*

CHEN G Yong-xian, ZHOU Jun, DENG Shi-ming, TAN Ning-hua

(Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming Yunnan 650204, China)

Abstract Object To study the chemical constituents of our folk herb, *Cucubalus baccifer* L. **Methods** The components were separated on Diaion HP-20 and silica gel column chromatography and the structures were identified by spectral evidence. **Results** Six compounds from ethyl acetate extracts were elucidated as 6-methoxy-piperidin-2-one (I), pterolactam (II), 5, 7, 4'-trihydroxyflavone (III), 4-hydroxy-3-methoxybenzopropanyl acid (IV), 4-hydroxybenzaldehyde (V), and 4-hydroxybenzoic acid (VI). **Conclusion** Compound I was a new naturally occurring compound and others were first isolated from this plant.

Key words Caryophyllaceae; *Cucubalus baccifer* L.; 6-methoxy-piperidin-2-one

狗筋蔓 *Cucubalus baccifer* L. 又名抽筋草,大种鹅儿肠,为石竹科狗筋蔓属植物,分布于我国的东北、西北、西南和台湾等地区,欧洲、亚洲中部、西伯利亚西部、喜马拉雅地区(克什米尔到不丹)以及印度北部亦有分布^[1]。该植物在民间内服用于治疗泌尿系统感染及肺结核,外敷治疗疮痒疔肿及淋巴节结核^[2]。我们曾从其全草乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部位中分离得到蜕皮甾酮类化合物^[3]。进一步的研究中又得到 6个化合物,包括 2个内酰胺类化合物及 4个酚性成分。

化合物I: 无色油脂状物,与茚三酮试剂于硅胶板上加热呈现红色斑点。neg. FAB/MS给出准分子离子峰 128[M-H]⁺,结合¹³C NMR推出分子式为 C₆H₁₁NO₂,不饱和度为 2。¹³C NMR及 DEPT谱显示 1个甲氧基(δ54.24), 3个亚甲基, 1个偕氧次甲基(δ87.04)及 1个季碳(δ179.26); ¹H NMR中 δ7.95(1H, brs)为典型的酰胺质子,提示¹³C NMR中

δ179.26的季碳为酰胺羰基;除此之外,分子中还应有一个环系才能满足不饱和度的要求,即化合物I 为一内酰胺 δ4.84(1H, dd, J= 5.96, 4.92 Hz)及 δ87.04的次甲基信号提示甲氧基取代在 6位。该化合物于氯仿中的旋光值为零,表明其为外消旋体。至此化合物I 的结构被推导为 6-methoxy-piperidin-2-one(图 1)。Tatsuya^[4]曾于 1985年合成了该化合物,但在自然界尚属首次分得。

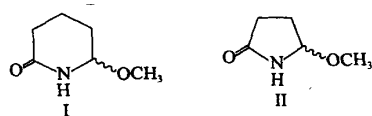


图 1 化合物I 和II 的结构

一般来讲,内酰胺类化合物与茚三酮试剂是不显色的,而此化合物显色的机理认为是在加热条件下,其经硅胶这一路易斯酸的催化发生开环反应,使得胺基得以暴露后而进行的,目前文献中尚未见此

* 收稿日期: 2001-07-17

* 通讯作者

类报道。

1 仪器与材料

质谱用 VG Auto Spec-3000 型质谱仪测定;核磁共振谱用 Bruker AM-400 超导核磁共振仪测定, Diaion HP-20 购自日本三菱化成公司,柱层析用硅胶及薄层层析用硅胶板均购自青岛海洋化工厂;狗筋蔓 *Cucubalus baccifer* 样品 1999 年 9 月采自云南呈贡,经税玉民博士鉴定,凭证标本存放于昆明植物所标本馆

2 提取与分离

狗筋蔓风干全草 24.0 kg,粉碎后用 95% 工业乙醇回流提取 3 次,分别为 2 h 及 1 h,合并提取液,减压回收乙醇后,加少量水,依次以石油醚(60℃~90℃)、乙酸乙酯及正丁醇各萃取 3 次,取乙酸乙酯部分进行 Diaion HP-20 柱层析以脱色,再以硅胶柱层析(洗脱剂为: Pet. Et. -EtOAc= 10: 1~ 1: 1; CHCl₃-Me₂CO= 10: 1; CHCl₃-iPrOH= 15: 1~ 5: 1; CHCl₃-MeOH-H₂O= 8: 2: 0.1)得化合物 I (31 mg),II (18 mg),III (10 mg),IV (20 mg),V (10 mg),VI (36 mg)。

3 鉴定

化合物 I: C₆H₁₁N O₂, [α]_D²⁵ 0° (c, 0.5, CHCl₃), 无色油脂状物,茚三酮试剂于硅胶板上加热呈现红色斑点; neg. FABMS m/z 128[M-H]⁻, 98[M-31]⁻; ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7.95 (1H, brs, H-1), 2.21 (5H, m, H-3, H-4 and H-5a), 2.46 (1H, m, H-5b), 4.84 (1H, dd, J= 5.96, 4.92 Hz, H-6), 3.26 (3H, s, OMe); ¹³C NMR (100.6 MHz, CDCl₃) δ 179.26 (s, C-2), 30.16 (t, C-3), 27.83 (t, C-4), 28.22 (t, C-5), 87.04 (d, C-6), 54.24 (q, OMe)。

化合物 II: C₅H₉NO₂, 无色油脂状物,茚三酮试

剂于硅胶板上加热呈现红色斑点; EIMS (70 eV) m/z 115 [M]⁺ (10), 69 (19), 55 (100); ¹³C NMR (100.6 MHz, CD₃OD) δ 177.05 (s, C-2), 29.47 (t, C-3), 28.78 (t, C-4), 88.79 (d, C-5), 54.81 (q, OMe) ¹H NMR 数据与文献^[5]基本一致,鉴定为 pterolactam

化合物 III: C₁₅H₁₀O₅, 黄色无定形粉末; EIMS, ¹H, ¹³C NMR 数据与文献^[6]一致,鉴定为 5, 7, 4'-tri-hydroxyflavone

化合物 IV: C₁₀H₁₂O₄, 白色固体; EIMS, ¹H, ¹³C NMR 数据与文献^[7]比较鉴定结构为 4-hydroxy-3-methoxybenzopropionic acid

化合物 V: C₇H₆O₂, 白色固体; EIMS, ¹H, ¹³C NMR 数据与文献^[7]一致,鉴定为 p-hydroxybenzaldehyde

化合物 VI: C₇H₆O₃, 白色固体; EIMS, ¹H, ¹³C NMR 分析并与文献^[7]比较鉴定结构为 p-hydroxybenzoic acid

参考文献:

- [1] 吴征镒,陈 介,陈书坤. 云南植物志,第六卷[M]. 北京: 科学出版社, 1995.
- [2] 中国科学院植物研究所. 中国高等植物图鉴(第一册)[M]. 北京: 科学出版社, 1980.
- [3] 程永现,周 俊,谭宁华,等. 狗筋蔓中的植物蜕皮甾酮类化合物[J]. 植物学报, 2001, 43(3): 316-318.
- [4] Shono T, Matsumura Y, Uchida K, *et al.* A new [3+ 3]-type annelation useful for the formation of piperidine skeletons [J]. J Org Chem, 1985, 50: 3243-3245.
- [5] Takatori K, Nakano S, Nagata S, *et al.* Pterolactam, a new compound isolated from *Bracken* [J]. Chem Pharm Bull, 1972, 20(5): 1087.
- [6] Ternai B, Markham K R. Carbon-13 NMR studies of flavonoids-I, flavones and flavonols [J]. Tetrahedron, 1976, 32: 565.
- [7] 程永现,周 俊,丁中涛. 粗梗木莲的酚性成分[J]. 云南植物研究, 2000, 22(3): 365-367.

紫丁香蘑的化学成分

高锦明^{1,2},董泽军¹,杨 雪¹,刘吉开^{1*}

(1. 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; 2 西北农林科技大学生命科学院,陕西 杨陵 712100)

摘要: 目的 研究紫丁香蘑的化学成分. 方法 采用溶剂提取,硅胶柱层析分离,光谱和化学方法鉴定结构. 结果 4 个化合物分别鉴定为 (2*S*, 3*S*, 4*R*, 2'*R*)-2-(2'-羟基二十四碳酰氨基)十八碳-1, 3, 4-三醇〔2*S*, 3*S*, 4*R*, 2'*R*-2-(2'-hydroxytetracosnoylamino)-octadecane-1, 3, 4-triol, I〕, 5*α*, 8*α*-表二氧-(22*E*, 24*R*)-麦角甾-6, 22-二烯-3-醇 (ergos-

* 收稿日期: 2001-12-11

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (39969005); 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室重点资助项目

* 通讯作者