

$C_{37}H_{58}O_9$ , white powder. FAB-MS  $[M - H]^- m/z$ : 645;  $^1H$ NMR ( $C_5D_5N$ , 500 MHz);  $\delta$  0.92, 0.96, 1.00, 1.05, 1.08, 1.29, 1.70, 1.99 (3H each, s), 4.77 (1H, d,  $J = 7.2$  Hz, H-1<sub>ara</sub>), 5.99 (1H, d,  $J = 10.5$  Hz, H-11), 5.67 (1H, dd,  $J = 10.5, 2.8$  Hz, H-12), 5.28 (1H, dd,  $J = 12.4, 5.6$  Hz, H-22).

Prostratoside J (II):  $C_{35}H_{56}O_8$ , white powder. FAB-MS  $[M - H]^- m/z$ : 603;  $^1H$ NMR ( $C_5D_5N$ , 500 MHz);  $\delta$  0.91, 0.96, 0.98, 1.00, 1.13, 1.41 (3H each, s), 4.74 (1H, d,  $J = 8.0$  Hz, H-1<sub>ara</sub>), 6.00 (1H, d,  $J = 10.6$  Hz, H-11), 5.66 (1H, dd,  $J = 10.6, 2.5$  Hz, H-12).

**Acknowledgements:** We would like to express our thanks to Prof. Zhou Jun, an academician of the Chinese Academy of Sciences, and Prof. Tan Ning-hua for their suggestive ideas and

direct help in our experiment.

#### References:

- [1] Ding Z T, Zhou J, He Y N, *et al.* New triterpenoid saponins from *Polycarpon prostratum* [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 2000, 42(3): 306-310.
- [2] Ding Z T, Zhou J, Dai H F, *et al.* Structures of prostratosides D and E [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2001, 23(2): 261-265.
- [3] Ding Z T, Zhou J, Tan N H, *et al.* Three new saikosaponin-like compounds from *Polycarpon prostratum* [J]. *Chin Chem Lett* (中国化学快报), 2001, 12(8): 705-708.
- [4] Ding Z T, Zhou J, Cheng Y X, *et al.* A new cyclopeptide from *Polycarpon prostratum* [J]. *Chin Chem Lett* (中国化学快报), 2000, 11(7): 593-594.
- [5] Ding Z T, Zhou J, Tan N H, *et al.* Cyclopeptides from *Polycarpon prostratum* [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 2001, 43(5): 541-544.
- [6] Jia Q, Zhang R Y. Advances in chemical study on saponins in plants of *Bupleurum* L. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1989, 24(12): 961-971.
- [7] Mori F, Miyase T, Ueno A. Oleanane-triterpenes saponins from *Clinopodium chinense* var. *parviflorum* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(6): 1485-1488.

## 水甘草化学成分的研究

王爱国, 冯孝章\*

(中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050)

**摘要:** 目的 研究水甘草甲醇提总生物碱的化学成分。方法 利用离子交换树脂、大孔吸附树脂、硅胶柱层析分离纯化, 根据化合物的光谱数据鉴定其结构。结果 从水甘草甲醇提总碱中分得 3 个化合物, 分别鉴定为 rhazidigenine, I, 水甘草酸(amsonic acid, II), 反式芥子酸甲酯(trans-sinapic acid methylester, III)。结论 化合物 II 为新化合物, I 和 III 为首次从该植物中得到。

**关键词:** 水甘草; 吲哚生物碱; 水甘草酸

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2003)05-0390-03

### Studies on chemical constituents of *Amsonia sinensis*

WANG Aiguo, FENG Xiaozhang

(Institute of Materia Medica, CAMS & PUMC, Beijing 100050, China)

**Abstract:** **Object** To study the chemical constituents of alkaloids of *Amsonia sinensis* Tsiang extracted with methanol. **Methods** Compounds were separated by exchange resin, macroporous resin and silica gel column chromatography. Their structures were elucidated by spectroscopic analysis. **Results** Three compounds were isolated from total alkaloids of *A. sinensis* extracted with methanol. They were identified as: rhazidigenine (I), amsonic acid (II), trans-sinapic acid methylester (III). **Conclusion** Compound II is a new one, and compound I and III are obtained from this plant for the first time.

**Key words:** *Amsonia sinensis* Tsiang; indole alkaloid; amsonic acid

水甘草 *Amsonia sinensis* Tsiang 是我国特有的 夹竹桃科水甘草属植物, 分布于长江流域, 民间用作

\* 收稿日期: 2002-08-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29372086)

作者简介: 王爱国(1963-), 男, 北京人, 助理研究员, 主要从事天然产物研究工作。 Tel: (010) 63165231

\* 通讯作者 Tel: (010) 63165226 E-mail: FengXZ@Imm.ac.cn

清热解毒药,治疗恶疮炎症等。水甘草主要含吲哚生物碱,至今已经分离鉴定了几十个化合物,发现了一系列降压、解痉和镇痛的活性化合物。我们通过对水甘草总碱进行药理筛选,发现其有明显的抗炎和抗癌活性,并对乙醚提生物碱和甲醇提生物碱进行了系统的化学研究,从乙醚提总生物碱中分离鉴定了 14 个吲哚生物碱<sup>[1,2]</sup>,这里报道的是甲醇提生物碱的分离和鉴定。

从甲醇提生物碱中分离得到了 3 个化合物,通过光谱分析和化学反应的方法鉴定了它们的结构,分别为 rhazidigenine ( I ),水甘草酸( amsonic acid, II),反式芥子酸甲酯( III),其中化合物 II 为新化合物,其余为首次从该属植物中得到。

### 1 仪器和材料

熔点用 Boetius 显微熔点仪测定,温度计未校正;紫外光谱仪为岛津 UV-240 型;红外光谱仪为 Perkin-Elmer 683 型;质谱仪为 ZAF-2F, MAT-711 型;核磁共振仪为 Bruker AM-500 型,TMS 为内标;柱色谱用硅胶和薄层色谱 GF<sub>254</sub> 均为青岛海洋化工厂产品,未活化。离子交换树脂为天津南开大学化工厂生产,大孔吸附树脂为北京化工七厂生产。水甘草原料由安徽芜湖中医学校刘晓龙老师采自安徽并鉴定。

### 2 提取和分离

原料 20 kg 粉碎,95% 乙醇回流提取,浓缩,用 2% 盐酸溶液溶解,过滤,滤液用乙醚脱脂,脱脂后的酸液通过阳离子交换树脂,树脂用 10% 氨水碱化,然后依次用乙醚、氯仿、甲醇回流,分别得到 3 个部分的总生物碱,取甲醇提总碱 130 g 上大孔树脂柱,分别用水,25%,75% 和 95% 乙醇洗脱,再经硅胶柱层析,用氯仿-甲醇洗脱,得到单体化合物 I ~ III。

### 3 结构鉴定

化合物 I : 无色结晶, mp 253 °C~ 235 °C, 分子式 C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O, [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> - 27. 9° ( MeOH ), UV λ<sub>max</sub><sup>EtOH</sup> nm ( 1gε ): 234 ( 3. 82 ), 292 ( 3. 18 ); IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 3 150, 2 905, 1 615, 1 470, 1 310, 1 265, 765, 750; EIMS ( m/z, % ): 298 ( M<sup>+</sup>, 20 ), 281 ( 100 ), 269 ( 5 ), 146 ( 6 ), 124 ( 60 ), 96 ( 5 )。与文献报道的化合物 rhazidigenine 数据一致<sup>[3]</sup>。

化合物 II : 白色粉末, mp 278 °C~ 280 °C, 分子式 C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>12</sup> - 16. 7° ( MeOH ), UV λ<sub>max</sub><sup>EtOH</sup> nm ( 1gε ): 223 ( 4. 41 ), 282 ( 3. 74 ), 289 ( 3. 68 ); IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 3 300, 2 890, 1 590, 1 450, 1 430, 1 375, 1 315, 1 210, 1 150, 1 025, 740; EIMS ( m/z, % ):

356 ( M<sup>+</sup>, 5 ), 338 ( 100 ), 317 ( 60 ), 311 ( 10 ), 293 ( 16 ), 265 ( 20 ), 247 ( 45 ), 223 ( 25 ), 196 ( 10 ), 184 ( 30 ), 169 ( 80 ), 156 ( 80 )。 <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR 见表 1。甲基化产物 EIMS ( m/z, % ): 370 ( M<sup>+</sup>, 25 ), 369 ( 30 ), 352 ( 35 ), 351 ( 30 ), 267 ( 40 ), 223 ( 30 ), 184 ( 35 ), 170 ( 55 ), 169 ( 70 ), 156 ( 50 ), 43 ( 100 ); IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 3 400, 2 930, 2 860, 1 730, 1 630, 1 450, 1 380, 1 330, 1 215, 1 170, 1 060, 745。

表 1 化合物 II 与 amsosinine <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR 及 DEPT 数据

Table 1 Data of <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and DEPT of compound II and amsosinine

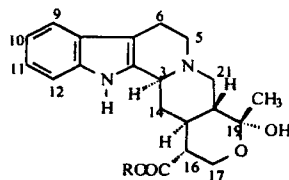
| 序号                               | 化合物 II              |                 |                    | amsosinine          |                 |                    |
|----------------------------------|---------------------|-----------------|--------------------|---------------------|-----------------|--------------------|
|                                  | <sup>13</sup> C NMR | DEPT            | <sup>1</sup> H NMR | <sup>13</sup> C NMR | DEPT            | <sup>1</sup> H NMR |
| 2                                | 135. 8              |                 |                    | 136. 0              |                 |                    |
| 3                                | 59. 8               | CH              | 3. 17 d            | 60. 5               | CH              | 3. 28 dd           |
| 5                                | 52. 8               | CH <sub>2</sub> | 2. 35, 2. 97 m     | 53. 9               | CH <sub>2</sub> | 2. 60, 3. 05 m     |
| 6                                | 21. 9               | CH <sub>2</sub> | 2. 57, 2. 80 m     | 22. 6               | CH <sub>2</sub> | 2. 65, 2. 89 m     |
| 7                                | 106. 5              |                 |                    | 107. 9              |                 |                    |
| 8                                | 126. 8              |                 |                    | 128. 1              |                 |                    |
| 9                                | 117. 5              | CH              | 7. 33 d            | 118. 3              | CH              | 7. 37 dd           |
| 10                               | 118. 5              | CH              | 6. 91 t            | 119. 3              | CH              | 6. 97 ddd          |
| 11                               | 120. 5              | CH              | 6. 98 t            | 121. 3              | CH              | 7. 00 ddd          |
| 12                               | 111. 2              | CH              | 7. 24 d            | 111. 6              | CH              | 7. 26 dd           |
| 13                               | 136. 2              |                 |                    | 137. 2              |                 |                    |
| 14                               | 33. 9               | CH <sub>2</sub> | 2. 28 dd           | 34. 3               | CH <sub>2</sub> | 2. 33 dt           |
|                                  |                     |                 | 1. 06 dd           |                     |                 | 1. 25 q            |
| 15                               | 35. 5               | CH              | 2. 07 t            | 36. 6               | CH              | 2. 23 dq           |
| 16                               | 48. 2               | CH              | 2. 31 m            | 49. 3               | CH              | 2. 43 m            |
| 17                               | 61. 2               | CH <sub>2</sub> | 3. 88 t            | 61. 8               | CH <sub>2</sub> | 4. 05 dd           |
|                                  |                     |                 | 3. 62 dd           |                     |                 | 3. 64 dd           |
| 18                               | 26. 8               | CH <sub>3</sub> | 1. 29 s            | 27. 0               | CH <sub>3</sub> | 1. 39 s            |
| 19                               | 95. 3               |                 |                    | 95. 9               |                 |                    |
| 20                               | 47. 3               | CH              | 1. 47 t            | 43. 1               | CH              | 1. 63 ddd          |
| 21                               | 56. 0               | CH <sub>2</sub> | 2. 97 d            | 56. 9               | CH <sub>2</sub> | 3. 07 dd           |
|                                  |                     |                 | 2. 30 m            |                     |                 | 2. 43 m            |
| -COOH                            | 174. 0              |                 |                    |                     |                 | 10. 81 s           |
| -CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |                     |                 |                    | 173. 3              |                 |                    |
| -CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |                     |                 |                    | 51. 8               |                 | 3. 67 s            |

化合物 III 无色结晶, mp 83 °C~ 85 °C, 分子式 C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>, [α]<sub>D</sub><sup>22</sup> - 8. 1° ( CHCl<sub>3</sub> ), UV λ<sub>max</sub><sup>EtOH</sup> nm ( 1gε ): 228 ( 4. 17 ), 238 ( 4. 24 ), 327 ( 4. 31 ); IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 3 540, 2 960, 1 705, 1 640, 1 615, 1 520, 1 440, 1 350, 1 290, 1 260, 1 110, 840; EIMS ( m/z, % ): 238 ( M<sup>+</sup>, 100 ), 223 ( 5 ), 207 ( 30 ), 195 ( 5 ), 180 ( 10 ), 175 ( 15 ), 163 ( 13 )。 <sup>1</sup>H NMR ( CDCl<sub>3</sub> ): 6. 8 ( 2H, s ), 6. 3 ( 1H, d, J = 16 Hz ), 7. 6 ( 1H, d, J = 16 Hz ), 3. 5 ( 3H, s, -COOCH<sub>3</sub> ), 3. 7 ( 6H, s, -OCH<sub>3</sub> ); <sup>13</sup>C NMR ( CDCl<sub>3</sub> ): 51. 5, 56. 3, 56. 4, 145. 0, 115. 1, 105. 0, 105. 1, 125. 9, 137. 0, 147. 1, 145. 5, 165. 5。与文献报道的反式芥子酸甲酯数据一致<sup>[4]</sup>。

## 4 结构确证

化合物 II: 白色粉末, mp 278 °C~ 280 °C,  $[\alpha]_D^{25}$  16.7° (MeOH), 高分辨质谱测得分子式  $C_{20}H_{24}N_2O_4$  (测定值 356.428 5, 计算值为 354.426 2), UV 显示为吲哚的特征吸收,  $\lambda_{max}^{EtOH}$  nm(1g%): 223(4.41), 282(3.74), 289(3.68); IR 显示 COOH(2890, 1670) 和 OH, NH(3300) 吸收峰。化合物 II 质谱除分子离子峰  $m/z$  356 外, 还有  $m/z$  355(90), 267(25), 184(30), 170(60), 169(75) 和 156(75) 等碎片峰, 显示为典型的 Heteroyohimbine 型 Ajmalicine 类吲哚生物碱的特有裂解,  $^1H$ NMR,  $^{13}C$ NMR 及 DEPT 谱显示有 1 个  $CH_3$ , 5 个  $CH_2$ , 8 个  $CH$ , 6 个季碳, 经与我们以前报道化合物水甘草宁(amsosinine)比较, 基本一致(表 1), 唯一区别是缺少一个酯甲基峰。为进一步确证化合物 II 的结构, 将其在甲醇中用  $CH_2N_2$  甲基化得化合物 IIa, 其 IR, MS 和 TLC 的  $R_f$  值均为 amsosinine 一致, 因此确定了该化合物的结构,

并命名为水甘草酸(amsosinic acid)。结构式见图 1。



R= H II R=  $CH_3$  IIa

图 1 化合物 II 的结构式

Fig. 1 Structure of compound II

## References:

- [1] Liu H M, Feng X Z, Wu B, et al. Amsosinine, a new indole alkaloid from *Amsonia sinensis* [J]. *Chin Chem Lett* (中国化学快报), 1991, 2(4): 297-298.
- [2] Liu H M, Wu B, Zheng Q T, et al. New indole alkaloid from *Amsonia sinensis* [J]. *Planta Med*, 1991, 57(16): 566-568.
- [3] Spiteller-Friedmann M, Kaschnitz R. Anwendung der massenspektrometrie zur strukturaufklärung von [J]. *Alkaloiden Monatsch Chem*, 1964, 95: 1228.
- [4] Gomes E, Dellamonica G. Phenolic compounds from *Vepris heterophylla* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(11): 2628-2629.

## 苦马豆果皮的甾醇类成分研究

李国玉, 王金辉, 李 铨\*

(沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016)

**摘要:**目的 研究豆科苦马豆属植物苦马豆 *Sphaerophysa salsula* 果皮中的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱分离纯化, 根据理化性质和光谱数据进行结构鉴定。结果 从苦马豆果皮中得到 4 个化合物, 分别鉴定为: 5 $\alpha$ -豆甾-3-酮(5 $\alpha$ -stigmast-3-one, I), 5 $\alpha$ -豆甾-3, 6-二酮(5 $\alpha$ -stigmast-3, 6-dione, II), 豆甾-4-烯-3-酮(stigmast-4-en-3-one, III), 3 $\beta$ , 6 $\beta$ -豆甾-4-烯-3, 6-二醇(3 $\beta$ , 6 $\beta$ -stigmast-4-en-3, 6-diol, IV)。结论 化合物 I ~ IV 为该属植物中首次分得。

**关键词:** 豆科; 苦马豆; 果皮; 豆甾醇

中图分类号: R284.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2003)05-0392-03

Stigmasterols from pericarp of *Sphaerophysa salsula*

LI Guo-yu, WANG Jin-hui, LI Xian

(School of Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** **Object** Isolation and structural determination of the chemical constituents from the 95% ethanol extract of the pericarp of *Sphaerophysa salsula* (Pall.) DC. **Methods** To isolate chemical constituents, solvent extraction together with column chromatography was used. Physico-chemical characters and spectroscopic analysis were employed for structural identification. **Results** Four compounds were identified as 5 $\alpha$ -stigmast-3-one (I), 5 $\alpha$ -stigmast-3, 6-dione (II), stigmast-4-en-3-one (III), 3 $\beta$ , 6 $\beta$ -stigmast-4-en-3, 6-diol (IV). **Conclusion** All these compounds were first isolated from the plants of *Sphaerophysa* DC.

**Key words:** Leguminosae; *Sphaerophysa salsula* (Pall.) DC.; pericarp; stigmasterols

收稿日期: 2002-07-16

作者简介: 李国玉(1974-), 女, 黑龙江省宁安市人, 沈阳药科大学 2000 级硕士。

\* 通讯作者 Tel: (024) 23902286 E-mail: lixian@mail.sy.ln.cn