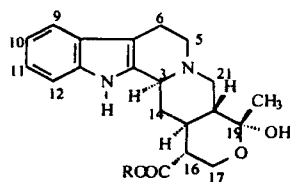


4 结构确证

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, λ_{max}^{EtOH} nm(1g%): 223(4.41), 282(3.74), 289(3.68); IR 显示 COOH(2 890, 1 670) 和 OH, NH(3 300) 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 II a, 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= CH₃ 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 α -豆甾-3-酮(5 α -stigmast-3-one, I), 5 α -豆甾-3, 6-二酮(5 α -stigmast-3, 6-dione, II), 豆甾-4-烯-3-酮(stigmast-4-en-3-one, III), 3 β , 6 β -豆甾-4-烯-3, 6-二醇(3 β , 6 β -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 α -stigmast-3-one (I), 5 α -stigmast-3, 6-dione (II), stigmast-4-en-3-one (III), 3 β , 6 β -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

苦马豆 *Sphaerophysa salsula* (Pall.) DC. 异名 *Swainsonia salsula* (Pall.) Taub. 为豆科苦马豆属植物^[1,2], 其全草、果实及根皆可入药。苦马豆性微苦、平, 有补肾、利尿、消肿固精之功效。其现代药理及化学研究已有文献综述^[3], 对化学成分的研究较少, 仅有对其全草的化学研究^[4~6], 而未见对其果皮进行化学研究的报道, 为了探索这一药用植物的有效成分, 开发植物资源, 对其果皮的化学成分进行了研究。从其乙醇提取物的氯仿萃取部分分离得到4个甾体类化合物, 结合理化性质及核磁共振谱分析, 并与文献对照, 分别鉴定为: 5 α -豆甾-3-酮(5 α -stigmast-3-one, I), 5 α -豆甾-3,6-二酮(5 α -stigmast-3,6-dione, II), 豆甾-4-烯-3-酮(stigmast-4-en-3-one, III), 3 β , 6 β -豆甾-4-烯-3,6-二醇(3 β , 6 β -stigmast-4-en-3,6-diol, IV)。其中化合物I~IV均为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

核磁共振光谱用 Bruker ARX-300 型核磁共振光谱仪测定(TMS内标), 熔点用 Yanaco MP-S3 显微熔点测定仪测定(未校正); TLC用硅胶 GF₂₅₄; 柱色谱用硅胶(200~300目)均系青岛海洋化工厂生产, 试剂规格均为分析纯; 所用药材由内蒙古自治区药品检验所蒙药室主任康双龙鉴定。

2 提取与分离

苦马豆果皮(11.5 kg)用95%乙醇加热回流提取3次, 每次2 h, 过滤, 回收溶剂, 得浸膏457 g。取浸膏400 g, 混悬于水中, 以氯仿、正丁醇连续萃取。氯仿萃取部分(100 g), 经反复硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮梯度洗脱, 100:1部分得化合物I; 100:1.5部分经PTLC得化合物III; 100:3.5部分得化合物II; 100:17部分得化合物IV。

3 结构鉴定

化合物I, 无色针晶(乙酸乙酯), mp 146 °C~148 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性, 提示存在甾体母核。¹HNMR(300 MHz, CDCl₃): δ 0.68(3H, s, 18-CH₃), 0.91(3H, d, J =6.5 Hz, 21-CH₃), 0.80~0.87(9H, m, 26, 27, 29-3CH₃), 1.01(3H, s, 19-CH₃) 共给出6个甲基的质子信号。¹³CNMR化学位移与5 α -胆甾-3-酮^[7]对照基本一致, 证明其母体为5 α -胆甾-3-酮, 侧链部分与化合物II基本一致, 由此推断化合物I为5 α -豆甾-3-酮。¹³CNMR(75 MHz, CDCl₃): δ 11.5(G-19), 12.0(G-29), 12.1(G-18), 18.7(G-21), 19.1(G-27), 19.8(G-26), 21.5(G-11), 23.1(G-28), 24.2(G-15), 26.1(G-23), 28.2(G-16), 29.0

(G-25), 29.2(G-6), 31.7(G-7), 33.9(G-22), 35.4(G-8), 35.7(G-10), 36.2(G-20), 38.2(G-2), 38.6(G-1), 39.9(G-12), 42.6(G-13), 44.7(G-4), 45.9(G-24), 46.7(G-5), 53.9(G-9), 56.2(G-14), 56.3(G-17), 212.0(G-3)。

化合物II, 无色针晶(石油醚-丙酮), mp 178 °C~180 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性, 提示存在甾体母核。¹HNMR(300 MHz, CDCl₃): δ 0.69(3H, s, 18-CH₃), 0.93(3H, d, J =6.4 Hz, 21-CH₃), 0.80~0.87(9H, m, 26, 27, 29-3CH₃), 0.96(3H, s, 19-CH₃) 共给出6个甲基的质子信号。¹³CNMR(75 MHz, CDCl₃): δ 11.9(G-29), 12.0(G-19), 12.5(G-18), 18.6(G-21), 18.9(G-27), 19.8(G-26), 21.6(G-11), 23.0(G-28), 24.0(G-15), 26.0(G-23), 28.0(G-16), 29.0(G-25), 33.7(G-22), 36.0(G-20), 37.0(G-4), 37.4(G-8), 38.0(G-12), 38.0(G-1), 39.3(G-2), 41.2(G-10), 42.9(G-13), 45.7(G-24), 46.6(G-7), 53.4(G-9), 55.9(G-14), 56.5(G-17), 57.5(G-5), 209.2(G-3), 211.4(G-6)。与文献5 α -豆甾-3,6-二酮的波谱数据对照基本一致^[8], 故鉴定化合物II为5 α -豆甾-3,6-二酮。

化合物III, 无色针晶(石油醚-丙酮), mp 77 °C~80 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性, 提示存在甾体母核。¹HNMR(300 MHz, CDCl₃): δ 0.71(3H, s, 18-CH₃), 0.92(3H, d, J =6.4 Hz, 21-CH₃), 0.82~0.86(9H, m, 26, 27, 29-3CH₃), 1.18(3H, s, 19-CH₃) 共给出6个甲基的质子信号; 及 δ 5.72(1H, s, 4H)一个烯氢信号。¹³CNMR(75 MHz, CDCl₃): δ 11.9(G-18, G-29), 17.4(G-19), 18.7(G-21), 19.0(G-27), 19.8(G-26), 21.0(G-11), 23.0(G-28), 24.2(G-15), 26.0(G-23), 28.2(G-16), 29.1(G-25), 32.0(G-7), 32.9(G-6), 33.8(G-2), 34.0(G-22), 35.6(G-1), 35.7(G-8), 36.1(G-20), 38.6(G-10), 39.6(G-12), 42.4(G-13), 45.8(G-24), 53.8(G-9), 55.8(G-14), 56.0(G-17), 123.7(G-4), 171.7(G-5), 199.6(G-3)。与文献^[8]中, 豆甾-4-烯-3-酮的波谱数据对照基本一致, 故鉴定化合物III为豆甾-4-烯-3-酮。

化合物IV, 无色针晶(乙酸乙酯), mp > 300 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性, 提示存在甾体母核。¹HNMR(300 MHz, C₅D₅N): δ 0.72(3H, s, 18-CH₃), 0.84~0.91(9H, m, 26, 27, 29-3CH₃), 1.00(3H, d, J =6.3 Hz, 21-CH₃), 1.54(3H, s, 19-CH₃) 共给出6个甲基的质子信号; δ 6.00(1H, brs, 4H) —

个烯氢信号; 4.54 (2H, brs, 6-2H)。 ^{13}C NMR (75 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$): δ 12.2 (G-18, G-29), 19.0 (G-21), 19.3 (G-27), 20.0 (G-26), 21.4 (G-11), 21.7 (G-19), 23.5 (G-28), 24.6 (G-15), 26.6 (G-23), 28.6 (G-16), 29.6 (G-25), 30.2 (G-2), 31.0 (G-8), 34.3 (G-22), 36.5 (G-20), 37.4 (G-10), 37.7 (G-1), 40.3 (G-12), 40.8 (G-7), 42.9 (G-13), 46.1 (G-24), 55.1 (G-9), 56.5 (G-1, G-17), 67.6 (G-6), 73.8 (G-3), 130.0 (G-4), 147.2 (G-5)。与文献^[9]中, 3 β , 6 β -豆甾-4-烯-3, 6-二醇的波谱数据对照, 基本一致, 故鉴定化合物 IV 为 3 β , 6 β -豆甾-4-烯-3, 6-二醇。

References:

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae Sinicae Editio *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 2 (1). Beijing: Science Press, 1993.
- [2] Liu Y X, Zhang S J, Yao Y Y. *Flora in Desertis Reipublicae* *Populorum Sinarum* (中国沙漠植物志) [M]. Tomus 2. Beijing: Science Press, 1987.
- [3] Ma Z J, Li X. Progress on chemistry and pharmacology of *Sphaerophysa* genus [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2000, 17(6): 452-455.
- [4] Zhang H D, Zhang S J, Chen Y Z. Chemical studies on *Sphaerophysa salsula* [J]. *J Lanzhou Univ - Nat Sci* (兰州大学学报·自然科学版), 1988, 24(2): 134-135.
- [5] Chen Y Z, Zhang H D, Zhang S M, et al. Chemical studies on *Sphaerophysa salsula* [J]. *J Northwest Pharm* (西北药学杂志), 1987, 2(3): 15-16.
- [6] Ma Z J, Hou B L, Wang J H, et al. Isoflavans from *Sphaerophysa salsula* [J]. *Pharmazie*, 2002, 57(1): 75-76.
- [7] Gong Y H. ^{13}C NMR Chemical Shifts of Natural Organic Compounds (天然有机化合物 ^{13}C 核磁共振化学位移) [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Publishing Company, 1986.
- [8] Marina D G, Pietro M, Lucio P. Stigmasterols from *Typha latifolia* [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53(6): 1430-1435.
- [9] He A M, Hao H Y, Wang M S, et al. Sterols from *Sedum sarmentosum* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1997, 28(5): 271-274.

灰毛泡根部的化学成分

刘 戎^{1,2}, 董生¹, 陈能煜², 王明奎^{1*}

(1. 中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041; 2. 兰州大学 化学系, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 目的 研究灰毛泡根部甲醇提取物的化学成分。方法 用乙酸乙酯萃取, 正相和反相硅胶 (MCI, $\text{R}_{\text{P}}-18$) 柱色谱分离, 并通过波谱技术 (^{13}C NMR, DEPT, ^1H NMR, FAB/MS) 及标准样品对照鉴定结构。结果 分离鉴定了 10 个化合物, 分别为 2 α , 19 α -二羟基-3-羧基乌索-12-烯-28-酸 (I)、2-羧基坡曼酸 (II)、覆盆子酸 (III)、蔷薇酸 (IV)、2 α , 3 α , 19 α -三羟基齐墩果-12-烯-28-酸 (V)、2, 3-*O*-异丙叉蔷薇酸 (VI)、坡曼酸 (VII)、2 α , 3 β -二羟基羽扇豆烷-20(29)-烯-28-酸 (VIII)、儿茶素 (IX) 和胡萝卜苷 (X)。结论 这是首次报道该植物的化学成分。

关键词: 灰毛泡; 化学成分; 三萜

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2003)05-0394-03

Chemical constituents from root of *Rubus irenaeus*

LIU Rong^{1,2}, DING Li-sheng¹, CHEN Neng-yu², WANG Ming-kui¹

(1. Chengdu Institute of Biology, CAS, Chengdu 610041, China; 2. Department of Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

Abstract: **Object** To investigate the chemical constituents from the methanol extract of the root of *Rubus irenaeus* Focke. **Methods** EtOAc extraction, normal and reverse phase silica gel column chromatography were used for isolation. Spectroscopic methods (^{13}C NMR, ^1H NMR, DEPT, 2DNMR, and FAB-MS) and comparison with authentic samples were used for identification. **Results** Ten compounds were isolated and characterized as 2 α , 19 α -dihydroxy-3-oxo-urs-12-en-28-oic acid (I), 2-oxo-pomolic acid (II), fupenzic acid (III), euscaphic acid (IV), 2 α , 3 α , 19 α -trihydroxy-olean-12-en-28-oic acid (V), 2, 3-*O*-isopropylidenyl euscaphic acid (VI), pomolic acid (VII), 2 α , 3 β -dihydroxy-lup-20(29)-en-28-oic acid (VIII), catechin (IX) and daucosterol

* 收稿日期: 2002-08-26

基金项目: 四川省青年科技基金会资助

作者简介: 刘 戎 (1976-), 女, 理学硕士, 现在华南农业大学动物医学系药理研究室工作 (邮编: 510642)。

* 通讯作者 Tel: (028) 5229227 Fax: (028) 5222753 E-mail: mkwang@cib.ac.cn