

· 化学成分 ·

僵蚕中一个新的香豆素苷类化合物

殷志琦, 叶文才*, 赵守训*

(中国药科大学 天然药物化学教研室, 南京 210009)

摘要:目的 研究僵蚕的化学成分, 并对从僵蚕中分离得到的一个新的香豆素苷类成分进行结构鉴定。方法 应用硅胶、Sephadex LH-20 柱色谱和重结晶等方法进行分离, 利用光谱方法对分离得到的单体成分进行结构鉴定。结果 分离并鉴定出 8 个化合物分别为: 6-甲氧基-7-O- β D-(4'-甲氧基)吡喃葡萄糖基香豆素[6-methoxy-7-O- β D-(4'-methoxy) glucopyranosyl coumarin, I]、麦角甾-6, 22-二烯-3 β 5 α , 8 α -三醇(ergost-6, 22-dien-3 β 5 α , 8 α -triol, II)、棕榈酸(palmitic acid, III)、赤藓醇(*m*eso-erythritol, IV)、甘露糖醇(D-mannitol, V)、尿嘧啶(uracil, VI)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, VII)、胡萝卜苷(daucosterol, VIII)。结论 化合物 I 为新香豆素苷化合物

关键词: 僵蚕; 化学成分; 香豆素苷

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2004)11-1205-03

A new coumarin glycoside from *Bombyx Batryticatus*

Y N Zhi-qi, Y E Wen-cai*, ZHAO Shou-xun

(Department of Phytochemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China)

Abstract: **Object** To study and identify the chemical constituents of *Bombyx Batryticatus*. **Methods** The constituents were isolated from the above materials by column chromatography using silica gel and Sephadex LH-20, purified by crystallization, and identified by spectroscopic methods. **Results** Eight compounds were isolated and identified. They are 6-methoxy-7-O- β D-(4'-methoxy) glucopyranosyl coumarin (I), ergost-6, 22-dien-3 β 5 α , 8 α -triol (II), palmitic acid (III), *m*eso-erythritol (IV), D-mannitol (V), uracil (VI), β -sitosterol (VII), and daucosterol (VIII). **Conclusion** Compound I is a new coumarin glycoside.

Key words: *Bombyx Batryticatus*; chemical constituents; coumarin glycoside

僵蚕是蚕蛾科(Bombycidae)昆虫家蚕*Bombyx mori* L. 的幼虫感染白僵菌*Beauveria bassiana* (Bals.) Vuill. 而僵死的干燥全虫^[1]。本品原名白僵蚕, 始载于《神农本草经》^[2], 具有退热、止咳、化痰、镇静、镇惊、消肿等功效。用于治疗癫痫、高热惊厥、流行性腮腺炎、上呼吸道感染、遗尿等症^[1]。前人对白僵蚕化学成分的研究报道较少^[3], 因此, 笔者对白僵蚕进行了较系统的化学研究。从其乙醇提取物中分离得到了 8 个化合物, 运用波谱和化学方法鉴定了结构, 分别为: 6-甲氧基-7-O- β D-(4'-甲氧基)吡喃葡萄糖基香豆素[6-methoxy-7-O- β D-(4'-methoxy) glucopyranosyl coumarin, I]、麦角甾-6, 22-二烯-3 β 5 α , 8 α -三醇(ergost-6, 22-dien-3 β 5 α , 8 α -triol, II)^[4]、棕榈酸(palmitic acid, III)、赤藓醇

(*m*eso-erythritol, IV)^[5]、甘露糖醇(D-mannitol, V)^[5]、尿嘧啶(uracil, VI)^[6]、 β -谷甾醇(β -sitosterol, VII)、胡萝卜苷(daucosterol, VIII)。其中化合物 I 为新化合物。本文报道化合物 I 的提取分离和结构鉴定。

1 仪器与材料

熔点用 X4 型显微熔点测定仪, 温度计未校正; IR 光谱用 Nicolet Impact 410 型红外光谱仪测定; 紫外光谱用 2051 型紫外-可见分光光度仪测定; NMR 用 JEOL JNM-EX400 型核磁共振仪测定; ESI-MS 用 Fisons VG Quattro 质谱仪测定; FAB-MS 用 Finnigan MAT TSQ 7000 型质谱仪测定。

柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂产品; 硅胶 G60F₂₅₄ 薄层预制板为 Merck 公司产品; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品, 所用试剂均为分析纯。

* 收稿日期: 2004-03-11

作者简介: 殷志琦(1975-), 女, 讲师, 2002 年毕业于中国药科大学药物化学专业, 获博士学位, 现就职于中国药科大学中药学院天然药物化学教研室, 主要从事天然药物的提取分离鉴定以及修饰等方面的工作。E-mail: chyq2000@yahoo.com

* 通讯作者 Tel: (025)85322132(O) 13915967435 E-mail: chywc@yahoo.com.cn

僵蚕购自安徽省铜陵市,由安徽省铜陵市药品检验所中药室张振华主管药师鉴定。

2 提取与分离

僵蚕干燥粉末 2.0 kg, 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 3 h, 合并提取液, 减压浓缩得浸膏 130 g。将浸膏拌上 2 倍质量硅胶, 上样于硅胶柱色谱(1 300 g, 100~200 目), 依次用石油醚-醋酸乙酯(梯度洗脱)、丙酮、甲醇洗脱。从石油醚-醋酸乙酯部分得到化合物 II、III 和 VII; 从丙酮部分得到化合物 V、VI、VIII 和化合物 I 粗品; 从甲醇部分得到化合物 IV。化合物 I 粗品经 Sephadex LH-20 柱色谱, 以甲醇洗脱, 含化合物 I 的洗脱液经浓缩后再重结晶得到化合物 I。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶(甲醇), mp 257~259。UV 光谱在 203, 227, 250, 290, 336, 338 nm 处有吸收; IR 光谱中的 3 471, 3 288, 1 726, 1 692, 1 614, 1 569, 1 514 cm^{-1} 吸收峰显示该化合物含有羟基

羰基、双键和苯环, 也提示该化合物可能为香豆素类成分^[7]。FAB-MS m/z : 407 $[\text{M} + \text{K} + \text{H}]^+$, 提示该化合物的分子式可能为 $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_9$ 。该化合物经酸水解, 水解液经 HPTLC 检测含有葡萄糖, 说明该化合物为香豆素苷类成分。在 $^1\text{H-NMR}$ 中(表 1), δ_{H} 7.87 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4) 和 6.29 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3) 的 2 个双键质子信号, δ_{H} 7.18 和 7.17 (each 1H, s) 的 2 个孤立芳氢信号及 δ_{H} 5.04 (1H, d, $J = 7.2$ Hz) 的 1 个 βD -葡萄糖端基质子信号, 提示该化合物为 6, 7-二取代的香豆素苷类成分。此外, $^1\text{H-NMR}$ 中还显示有 2 个甲氧基信号 [δ_{H} 3.89 和 3.58 (each 3H, s)]。 $^{13}\text{C-NMR}$ 和 DEPT 也显示该化合物有一组香豆素母核碳信号, 一组糖单元碳信号及 δ_{C} 60.8 和 57.0 的 2 个甲氧基碳信号。从以上数据笔者初步推断该化合物的一个甲氧基和糖分别连接在母核 C-6 或 C-7 位, 而另一甲氧基则可能取代在糖上。

表 1 化合物 I 的 NMR 数据(CD₃OD)

Table 1 NMR data of compound I (CD₃OD)

碳位	δ_{C}	δ_{H} (Hz)	HMBC (C-H)	NOESY
2	163.2	—	—	—
3	114.4	6.29 (d, $J = 9.6$)	114.4 (C-10)	7.87 (H-4)
4	145.4	7.87 (d, $J = 9.6$)	163.2 (C-2), 150.4 (C-9)	6.29 (H-3), 7.18 (H-5)
5	110.6	7.18 (s)	145.4 (C-4), 151.4 (C-7), 150.4 (C-9)	7.87 (H-4), 3.9 (OMe)
6	148.0	—	—	—
7	151.4	—	—	—
8	105.0	7.14 (s)	148.0 (C-6), 114.4 (C-10)	5.04 (H-1)
9	150.4	—	—	—
10	114.4	—	—	—
Glc-1'	101.7	5.04 (d, $J = 7.2$)	151.4 (C-7)	7.14 (H-8)
2'	74.7	3.54*	—	—
3'	77.8	3.20 (dd, $J = 8.4, 9.6$)	—	—
4'	80.3	3.58*	—	—
5'	77.3	3.49 (ddd, $J = 2.0, 4.8, 9.6$)	—	—
6'	61.9	3.70 (dd, $J = 4.8, 12.0$)	—	—
		3.85 (dd, $J = 2.0, 12.0$)	—	—
6-OCH ₃	57.0	3.89 (s)	148.0 (C-6)	7.18 (H-5)
4-OCH ₃	60.8	3.58 (s)	80.3 (C-4)	—

* 信号重迭

* Signals are overlapped

糖链和甲氧基取代位置可用 2D NMR 来确定。首先, 该化合物 δ_{C} 61.9~101.7 之间的糖碳信号与甲基葡萄糖碳信号相比, 只有葡萄糖的 C-1 位和 C-4 位碳发生较大化学位移, 说明糖环的 C-4 位上有一个甲氧基取代, 而另一个甲氧基则只能取代在香豆素母核 C-6 或 C-7 位上。从 NOESY 谱中, 可以观察到 δ_{H} 7.18 (1H, s) 的氢与 δ_{H} 7.87 (1H, s, H-4) 的氢信号相关, 说明 δ_{H} 7.18 的氢为 H-5 位氢, 而 δ_{H} 7.18 的氢又与 δ_{H} 3.89 的甲氧基氢有相关信号, 说

明另一甲氧基取代在香豆素母核的 C-6 位; 进一步, δ_{H} 7.14 的氢与 δ_{H} 5.04 的糖端基氢有相关信号, 说明 δ_{H} 7.14 的氢为 C-8 位上的氢, 糖连接在 C-7 位上。以上推论从 HMBC 谱中同样可以得到证实: δ_{H} 3.58 甲氧基氢与葡萄糖的 C-4 信号 δ_{C} 80.3 有远程相关, 说明 δ_{H} 3.58 的甲氧基连接在糖的 C-4 位碳原子上; 而 δ_{H} 3.89 的甲氧基氢与 δ_{C} 148.0 (C-7) 的季碳有远程相关信号, 说明 δ_{H} 3.89 的甲氧基连接在母核的 C-6 位。

综合以上数据, 确定化合物 I 为 6-甲氧基-7-O- β D-(4'-甲氧基)吡喃葡萄糖基香豆素[6-methoxy-7-O- β D-(4'-methoxy)-glucopyranosyl coumarin], 为一新化合物, 结构式见图 1。

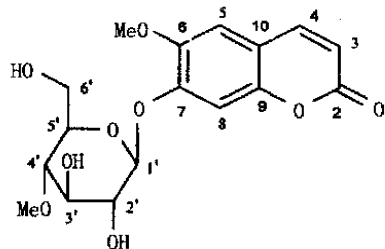


图 1 化合物 I 的化学结构

Fig. 1 Structure of compound I

References

- [1] Xiao P G. *New ly-compiled Record Chinese Materia Medica* (新编中药志) [M]. Vol 4. Beijing: Chemical Industry Press, 2002.
- [2] China Pharmaceutical University. *Collection Words of Chinese Traditional Medicine* (中药辞海) [M]. Vol 1. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 1993.
- [3] Li W, Wen H M, Zhang A H, et al. Determination of four nucleosides and bases of *Bombax B. atyricarus* by HPLC [J]. *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志), 1996, 16(6): 406-407.
- [4] Hou Z F, Shi Y P, Li X F, et al. New steroids from *Adenophora stenanthina* subsp. *xifengensis* [J]. *Indian J Chem*, 1997, 3613: 293-296.
- [5] Charles J P, Jacquelyn B. *The Aldrich Library of ^{13}C -NMR and ^1H -NMR FINMR Spectra* [M]. Milwaukee Wisconsin: Aldrich Chemical Co., 1993.
- [6] Zhao Y Q, Yuan C L, Li X, et al. Studies on chemical constituents of *Acanthopanax giraldii* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1991, 16(7): 421-423.
- [7] Goodwin H R, Pollock M B. Ultraviolet absorption spectra of coumarin derivatives [J]. *Arch Biochem Biophys*, 1954, 49: 1-6.

Insecticidal active constituents from twig of *Aglaia odorata*

YANG Si-hai, ZENG Shui-yun*, ZHENG Lie-sheng*

(College of Science and Technology of Plant, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: **Object** To study the insecticidal activity constituents from the twigs of traditional Chinese folk medicine "Mizilan" or "Shu-Lan" (*Aglaia odorata* Lour.). **Methods** Separation and purification under bioassay-directed were performed on silica gel CC, Sephadex LH-20 CC and preparative TLC. Their structures were established on the basis of physicochemical and spectral analysis. **Results** Seven compounds were isolated and identified as rocaglamide (I), desmethylocaglamide (II), 8-methoxymarikarin (III), 7-hydroxy-6-methoxycoumarin (IV), 3'-hydroxymethylrocaglate (V), 3'-hydroxycaglamide (VI), marikarin (VII), respectively. **Conclusion** Compound IV is isolated from the plant of *Aglaia* Lour. for the first time and compounds III and VII are isolated from *A. odorata* for the first time.

Key words: *Aglaia odorata* Lour.; insecticide; chemical constituent

米仔兰枝条中杀虫活性成分研究

杨四海, 曾水云, 郑烈生

(华中农业大学植物科技学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: **目的** 研究中国传统民族植物药米仔兰(又称树兰) *Aglaia odorata* Lour. 枝条中杀虫活性成分。 **方法** 以生物测定为指导, 采用硅胶柱、Sephadex LH-20 柱以及制备薄层分离板对其成分进行分离和纯化, 并通过理化性质和光谱分析对其结构鉴定。 **结果** 从中分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为 rocaglamide (I)、desmethylocaglamide (II)、8-methoxymarikarin (III)、7-羟基-6-甲氧基-香豆素 (IV)、3'-hydroxymethylrocaglate (V)、3'-hydroxycaglamide (VI)、marikarin (VII)。 **结论** 化合物 IV 为首次从 *Aglaia* Lour. 属植物中分离得到, 化合物 III 和 VII 为首次从米仔兰植物中分离得到。

关键词: 树兰; 杀虫; 化学成分

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2004)11-01207-05

收稿日期: 2004-03-15

作者简介: 杨四海(1973-), 男, 湖北汉川人, 助理研究员, 理学硕士, 1999 年毕业于南开大学化学系有机化学专业, 主要从事药物合成和天然产物化学研究。 E-mail: yangsihai@yahoo.com

* 通讯作者 E-mail: zengsy@mail.hzau.edu.cn