

贝母属植物中分得。

1 仪器与试剂

用 X4 型显微熔点仪测定熔点, 温度计未校正; IR 光谱用 Micolet 306 型傅里叶变换红外光谱仪测定(KBr 压片); 用 JEOL JMS-DX-300 型质谱仪测定 MS; 用 GE-Omega 600 型核磁共振仪测定 NMR, 以 TMS 为内标, 氘代氯仿为溶剂。薄层色谱硅胶 H 和柱色谱硅胶(160~200 目)均为青岛海洋化工厂产品。展开剂为石油醚-醋酸乙酯和醋酸乙酯-甲醇系统, 显色剂为 5% 磷钼酸乙醇溶液。药材由湖北省利川市中药材公司彭德太同志提供并鉴定。

2 提取和分离

利川贝母药材粗粉 7 kg, 乙醇回流提取, 得总浸膏 247 g。浸膏用 2% HCl 溶液研溶后, 残膏用水饱和的 EtOAc 研溶, 合并 EtOAc 提取液, 回收 EtOAc 得浸膏 25 g; EtOAc 部分浸膏反复进行硅胶柱色谱, 用石油醚-EtOAc 系统和 EtOAc-MeOH 系统梯度洗脱, 得到化合物 I~VI。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色颗粒(EtOAc), mp 80~81.5 °C。HREI-MS 确定分子式为 $C_{45}H_{80}O_2$ 。IR $\frac{KBr}{max} cm^{-1}$: 3 450, 1 741, 1 631, 1 300-1 150, 2 970, 2 850, 1 460, 1 380, 720。 ^1H-NMR ($CDCl_3$) δ : 5.37(1H, m, C=C-H), 4.60(1H, m, H-3), 0.68(3H, s, CH_3 -18), 1.02(3H, s, CH_3 -19), 0.93(3H, d, CH_3 -21), 0.87(3H, d, CH_3 -26), 0.85(3H, d, CH_3 -27), 0.89(3H, t, CH_3 -29), 2.26(2H, t, CH_2 -2), 1.98(2H, m, CH_2 -3), 1.45(2H, m, CH_2 -14), 1.25(22H, m, CH_2 -5 $\rightarrow$ CH_2 -15), 0.84(3H, t, CH_3 -16)。 $^{13}C-NMR$ δ 173.29(C=O), 139.7, 122.5(C=C), 其余信号皆在高场区。FAB-MS m/z : 745[$M+H+Glycerin$] $^+$, 255[$M-397$] $^+$, 397[$M-255$] $^+$, 185, 150, 93, 79,

55。EI-MS m/z : 652[M] $^+$, 397[$M-255$] $^+$, 396[$M-256$] $^+$, 382, 354, 296, 288, 213, 160, 120, 81, 71。

取 I 约 3 mg 于 500 mL 烧瓶中, 加 2 mL 5% NaOH-MeOH, 水浴加热回流 30 min 后, 加 10 mL H_2O 稀释, 用 5 mL EtOAc 萃取, 取上层液点样, 与软脂酸、 β -谷甾醇作 TLC 分析, 以石油醚-醋酸乙酯(5:2)作展开剂, 与软脂酸、 β -谷甾醇对应处各有一斑点。以上数据与文献报道一致^[1], 故确定化合物 I 为 cholest-5-en-3-ol(3 β)-hexadecanoate。

化合物 II: 白色颗粒(EtOAc), mp 46~48 °C。IR、FAB-MS、 ^1H-NMR 数据与文献报道一致^[2], 故确定化合物 II 为硬脂酸。

化合物 III: 白色半球状结晶(EtOAc), mp 48~50 °C。III 和软脂酸标准品混合熔点不下降, 薄层色谱 Rf 值、IR、MS、 ^1H-NMR 、 $^{13}C-NMR$ 数据与软脂酸一致, 确定化合物 III 为软脂酸。

化合物 IV: 无色针晶(EtOAc), mp 188~189 °C。IV 和 *ent*-kauran-16 β -17-diol 对照品混合熔点不下降, 薄层色谱 Rf 值、IR、MS、 ^1H-NMR 、 $^{13}C-NMR$ 数据与 *ent*-kauran-16 β -17-diol 一致, 确定化合物 IV 为 *ent*-kauran-16 β -17-diol。

化合物 V: 无色针晶(EtOAc), mp 135~137 °C。与 β -谷甾醇对照品比较, mp 相同, TLC 的 Rf 值一致, 确定化合物 V 为 β -谷甾醇。

化合物 VI: 白色颗粒, mp 298~301 °C。与胡萝卜苷对照品比较, mp 相同, TLC 的 Rf 值一致, 确定化合物 VI 为胡萝卜苷。

References:

- [1] Baguet E. Simultaneous quantification of free and esterified cholesterol extracted from plasma by $^{13}C-NMR$ spectroscopy [J]. *Analysis*, 1999, 27(10): 876-881.
- [2] Cong P Z, Su K M. *Handbook of Analysis Chemistry* (分析化学手册) [M]. 2nd ed. Vol 9. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.

吐烟花化学成分研究

方玉春, 商红强, 崔承彬, 顾谦群*

(中国海洋大学海洋药物研究所, 山东 青岛 266003)

吐烟花是荨麻科吐烟花属植物 *Pellionia repens*

(Lour.) Merr., 分布于海南、广东、云南等地^[1]。在

* 收稿日期: 2004-03-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(39825126)

作者简介: 方玉春(1966-), 男, 副教授, 主要从事药物开发研究工作。 Tel: (0532) 2032065 E-mail: chuntianyou@yahoo.com.cn

对云南民间抗癌中草药筛选工作中发现其 95% 乙醇提取物有一定的诱导细胞凋亡作用。本研究主要报道从粗提取物的氯仿层分离得到 4 个化合物, 分别确定为 β -谷甾醇(β -stirosterol, I)、羽扇豆酮(lupeone, II)、羽扇豆醇(lupeol, III)和 3-羟基-2-苯胺酰基-4-偶氮基苯基萘(IV), 以上化合物均为从该种植物首次分离得到。

1 药材、仪器和试剂

吐烟花药材采自云南省猛腊地区, 沈阳药科大学孙启时教授鉴定。日本 Yanaco 微量熔点测定仪 MP- 500D, 温度未经校正, 红外光谱用美国 NICO-LET NEXUS 470- IR 型红外仪, 核磁共振谱用日本 JEOL JEM- ECP600 型核磁共振仪, CDCl₃ 内标, 柱色谱和薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂), R_P-18 硅胶(Merck), Sephadex LH-20 填料(Pharmacia)。所用试剂均为分析纯。

2 提取和分离

取吐烟花根茎 4.3 kg, 粉碎, 95% EtOH 冷浸提取 3 次, 提取液合并, 减压浓缩至无醇味, 加水混悬, 依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取后, 得不同溶剂提取浸膏, 取氯仿层浸膏经减压硅胶柱色谱分离, 用石油醚-丙酮梯度洗脱, 得结晶化合物 I, 其余流份再经正相硅胶、Sephadex LH-20 反复色谱分离及制备薄层纯化得到化合物 I (87.3 mg), II (11.2 mg), III (4.7 mg), IV (6.4 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 白色针状晶体(氯仿), mp 137~138 °C, 易溶于石油醚、氯仿, Libermann-Burchard 反应显阳性, 与 β -谷甾醇对照品对照, 二者 IR 光谱及共薄层色谱 R_f 值一致, 故鉴定化合物 I 为 β -谷甾醇。

化合物 II: 白色针晶(丙酮), mp 165~167 °C, 与硫酸香草醛显淡紫色, 其质谱、氢谱、碳谱与文献报道的羽扇豆酮基本一致^[2]。

化合物 III: 无色针晶(氯仿-甲醇), mp 120~121 °C。IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 光谱数据与文献报道的羽扇豆醇对照完全一致^[3], 故鉴定化合物 III 为羽扇豆醇。

化合物 IV: 红色针状结晶, mp 249~250 °C, 分子式为 C₂₃H₂₇N₃O₂, IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 238, 3 185, 3 129, 3 066 (NH), 1 673 (C=O), 1 595, 1 547, 1 495, 1 446, 1 331, 1 296, 1 146, 1 105 (C=C)。其 ¹³C-NMR、¹H-¹H-COSY、HMBC 谱归属如下(见表

1)。参考文献^[4] 其结构鉴定为 3-羟基-2-苯胺酰基-4-偶氮基苯基萘。

表 1 化合物 IV 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 光谱数据(CDCl₃)

Table 1 ¹ H-NMR and ¹³ C-NMR data for compound IV (CDCl ₃)					
位置	δ_H	¹ H- ¹ H COSY ^{b)}	δ_C	HMBC ^{d)}	
				² J _{CH}	³ J _{CH}
1	9.00(1H, s)		148.0	2	3.8, 10. CONH
2	—		126.0		
3	—		162.0		
4	—		160.4		
5	8.64(1H, d, J= 8.0)	7, 10	121.6	4, 7, 9	
6	7.64(1H, m)	7, 5, 8	131.4	8, 10	
7	7.46(1H, m)	10, 5, 8	126.7	5, 9	
8	7.76(1H, d, J= 7.6)	7, 10	131.0	1, 6, 10	
9	—		126.6		
10	—	6.9	135.3		
11	—		177.1		
1'	—		138.5		
2', 6'	7.82(2H, d, J= 7.7)	3', 4'	120.5	1' 2', 4'	
3', 5'	7.40(2H, dd, J= 7.8, 7.6)	2', 4'	128.9	2' 1', 3'	
4'	7.15(1H, m)	2', 3'	124.1	3' 2'	
1''	—		141.8		
2'', 6''	7.74(2H, d, J= 7.7)	3'', 4''	117.7	1'' 2'', 4''	
3'', 5''	7.52(2H, dd, J= 7.8, 7.6)	2'', 4''	129.8	2'' 1'', 3''	
4''	7.33(1H, m)	2'', 3''	128.9	3'' 2''	
N-H	11.62		—	2'	
OH					

4 讨论

文献报道羽扇豆醇具有很强的抑制拓扑异构酶 II 活性^[5], 结合吐烟花在云南、海南民间用来治疗癌症的情况, 笔者推测羽扇豆醇可能是吐烟花中的重要抗癌物质。

References:

[1] Editorial Office of National Chinese Herbal Medicine Collection. *Collection of National Chinese Herbal Medicine* (全国中草药汇编) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1975.

[2] Dantanarayana A P, Kumar N S. A lupane derivative and the ¹³C-NMR chemical shifts lupanone from *Pleur ostylia opposita* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(8): 2065.

[3] Sholichin M, Yamasaki K, Kasai R, *et al.* ¹³C-NMR nuclear magnetic resonance of lupane type triterpenes [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28(3): 1006.

[4] Liu R. Studies on the bioactive constituents of two Chinese medicinal herbs. *Debregeasia inogifolia* and *Schefflera venulosa* [A]. *Dissertation of Doctor Degree of Ocean University of China* (中国海洋大学博士学位论文) [D]. Qingdao: Ocean University of China.

[5] Shun W, Akira I, Reiko T. Screening of triterpenoids isolated from *Phyllanthus flexuosus* for DNA topoisomerase inhibitory activity [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64: 1545-1547.