

79.3(C-8), 52.2(C-9), 37.5(C-10), 23.7(C-11), 40.0(C-12), 44.9(C-13), 52.4(C-14), 21.0(C-15), 29.1(C-16), 56.8(C-17), 18.2(C-18), 13.1(C-19), 40.3(C-20), 21.0(C-21), 136.2(C-22), 132.6(C-23), 43.4(C-24), 33.6(C-25), 20.0(C-26), 19.7(C-27), 17.8(C-28)。以上数据与文献报道一致^[3], 因此该化合物鉴定为 5 α , 8 α -环二氧麦角甾-6, 22-二烯-3 β -醇。

化合物 I: 无色针状固体, mp 222.5~225 °C, 分子式为 C₂₇H₄₆O₂。EI-MS (*m/z*): 402, 384, 369, 366, 271, 247, 229, 211, 197, 175, 161, 135, 105, 95, 55; ¹H-NMR (500 Hz, C₅D₅N) δ : 5.54 (1H, brs), 4.22 (1H, brs), 4.18 (1H, m), 1.54 (1H, s), 0.99 (3H, d, *J*=6.4 Hz), 0.89 (6H, d, *J*=6.6 Hz), 0.73 (3H, s); ¹³C-NMR (500 Hz, C₅D₅N) δ : 147.2 (s, C-5), 129.9 (d, C-4), 73.8 (d, C-6), 67.6 (d, C-3), 56.6 (d, C-17), 56.6 (d, C-14), 55.1 (d, C-9), 42.9 (s, C-13), 40.8 (t, C-16), 40.3 (t, C-24), 39.8 (t, C-1), 37.7 (t, C-22), 37.4 (s, C-10), 36.5 (t, C-8), 36.1 (d, C-20), 31.0 (d, C-12), 30.2 (t, C-2), 28.5 (t, C-7), 28.2 (d, C-25), 24.6 (t, C-23), 24.2 (t, C-15), 22.9 (q, C-27), 22.7 (q, C-26), 21.7 (q, C-19), 21.4 (t, C-11), 19.0 (q, C-21), 12.2 (q, C-18)。查阅相关文献, 此数据与胆甾-4-烯-3 β , 6 β -二醇的光谱数据一致^[4]。

化合物 II: 白色粉末, mp 202.5~204.9 °C, 分子式为 C₃₅H₅₈O₆。FAB-MS (*m/z*): 597 ([M + Na]⁺); ¹H-NMR (500 Hz, C₅D₅N) δ : 5.37 (1H,

brs), 5.27 (1H, m), 5.07 (1H, d, *J*=7.7 Hz), 3.97~4.56 (7H, m), 1.09 (3H, s), 1.01 (3H, d), 0.96 (3H, d), 0.91 (3H, d), 0.89 (3H, d), 0.69 (3H, d); ¹³C-NMR (500 Hz, C₅D₅N) δ : 141.0 (s, C-5), 136.6 (d, C-22), 132.1 (d, C-23), 121.7 (d, C-6), 102.6 (d, C-1'), 78.6 (d, C-3'), 78.4 (d, C-5'), 78.2 (d, C-3), 75.3 (d, C-2'), 71.8 (d, C-4'), 63.0 (t, C-6'), 56.9 (d, C-14), 56.2 (d, C-17), 50.4 (d, C-9), 46.2 (d, C-24), 43.3 (d, C-25), 42.5 (s, C-13), 40.0 (t, C-12), 39.4 (t, C-4), 37.5 (t, C-1), 37.0 (s, C-10), 36.4 (d, C-20), 34.3 (t, C-2), 32.2 (t, C-7), 32.1 (d, C-8), 28.5 (t, C-16), 24.5 (t, C-15), 23.5 (t, C-28), 21.3 (t, C-11), 19.9 (q, C-26), 19.8 (q, C-19), 19.4 (q, C-27), 19.0 (q, C-21), 12.2 (q, C-18), 12.0 (q, C-29)。此数据与文献报道的豆甾-5, 22-二烯-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷一致^[5]。

References:

- [1] Lu Y, Lu D, Zheng Q T, et al. Crystal structure determination of caulerpin [J]. *China J Struct Chem* (结构化学), 1994, 13(6): 471-476.
- [2] Juangdan E G, Kalidindi R, Scheuer P. Two new chamigranes from an Hawaiian red alga, *Laurencia cartilagine* [J]. *Tetrahedron*, 1997, 53(4): 521-528.
- [3] Kazufumi T, Masami I. 5 α , 8 α , -Epidioxysterol sulfate from a diatom *Odontella aurita* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 61(2): 359-360.
- [4] Wahidulla S D, Souza L, Govenker M. Lipid constituents of the red alga *Axctophora spicifera* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(7): 1203-1206.
- [5] Liu X K, Li W. Chemical constituents from maqianzi *Strychnos nux-vomica* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(7): 435-438.

通城移植毛喉鞘蕊花的化学成分研究

李水清, 杨巧容, 王晓明, 邹国安, 刘焱文*

(湖北中医学院 中药资源与中药化学省级重点实验室, 湖北 武汉 430061)

毛喉鞘蕊花 *Coleus forskohlii* Briq. 系唇形科鞘蕊花属植物, 是印度和我国云南民间治疗咳嗽、哮喘等疾病的草药。现代药理研究表明, 该植物对支气管哮喘、充血性心力衰竭、肿瘤转移、青光眼等具有良好作用^[1]。毛喉鞘蕊花主产印度, 1989 年我国植物学家

在云南省发现毛喉鞘蕊花, 界定为稀有植物。湖北福人药业股份有限公司为扩大该药用植物资源, 将毛喉鞘蕊花移植到湖北省通城县, 实施 GAP 种植。本研究对通城移植的毛喉鞘蕊花的化学成分进行了研究, 从中分离得到 6 个单体成分, 分别鉴定为 1, 6-二乙

收稿日期: 2005-09-22

作者简介: 李水清(1963-), 男, 副主任药师, 在读博士, 从事中药活性成分的研究。Tel: (027) 61218668

* 通讯作者 刘焱文 Tel: (027) 88920834 Fax: (027) 88920834 E-mail: ywliu913@sina.com

酰氧基-9-去羟基佛斯克林(I)、麦角甾-6,22-双烯-5 α ,8 α -表二氧-3 β -醇(II)、麦角甾-6,9(11),22-三烯-5 α ,8 α -表二氧-3 β -醇(III)、3 β ,28-二羟基-12-烯-乌苏烷(IV)、柳杉酚(V)、 β -谷甾醇(VI)。其中,化合物II~IV为首次从该植物中分离得到。

1 仪器和材料

XRC-1型显微熔点仪(未校对);VG ZAB-3F型高分辨多级有机质谱仪,Varian Mercury VX-300/600型核磁共振仪;NICOLET 170SX FT-IR(Nicolet IR-80数据处理系统)红外波谱仪;岛津UV-2401可见-紫外分光扫描仪;Agilent 1100 series 高效液相色谱仪,Agilent Zorbax Eclipse XDB-C₁₈(250 mm×9.4 mm,5 μ m)半制备色谱柱。硅胶为青岛海洋化工厂生产,中性氧化铝上海陆都化学试剂厂生产,显色剂为茴香醛试剂。毛喉鞘蕊花药材采自湖北省通城县,经湖北中医学院中药鉴定教研室鉴定为唇形科鞘蕊花属植物毛喉鞘蕊花 *C. forskohlii* Briq.。

2 提取与分离

毛喉鞘蕊花干燥全草10 kg,粉碎,95%乙醇加热回流提取3次,合并提取液,减压浓缩至小体积,加入适量硅藻土拌入,水浴挥干乙醇后,60~80℃减压干燥;将样品置于索氏提取器中,依次用乙醚、醋酸乙酯、丙酮回流提取。所得乙醚部位减压浓缩,得干浸膏120 g。取乙醚提取物100 g,用250 g中性氧化铝拌匀,加入到800 g中性氧化铝柱上端,进行低压色谱柱分离,用石油醚-丙酮梯度洗脱。合并6~7流份,再经过中性氧化铝和硅胶低压色谱柱,石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱,得到化合物I(20 mg)、VI(2 g)。合并14~27流份,再经低压硅胶柱色谱分离,环己烷-醋酸乙酯梯度洗脱和旋转薄层色谱分离纯化,得到化合物II(25 mg)、III(9 mg)。合并28~161流份,并经低压硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱,半制备高效液相色谱纯化,得到化合物IV(13 mg)、V(30 mg)。

3 结构鉴定

化合物I:无色针晶,EI-MS m/z :478(M^+),419(M^+-H_2O),435(M^+-Ac),418(M^+-AcOH),403($M^+-AcOH-CH_3$),351,308,283,263,247(基峰),231,202,175,95,81,69,55,42。¹H-NMR(300 MHz,CDCl₃) δ :5.92(1H,dd, $J=10.5$ Hz,H-14),5.23,5.05(2H,dd, $J=17.7,10.5$ Hz,2H-15),5.73(1H,s,H-7),5.49(1H,s,H-6),5.09(1H,dd, $J=3.6$ Hz,H-1),3.32(1H,s,H-9),2.17(2H,s,2H-

12),2.08,2.07,1.96(9H,3s,3×-OAc),1.51,1.44,1.22,0.99,0.95(15H,5s,5×-CH₃)。¹³C-NMR+DEPT(150 MHz,CDCl₃) δ :205.4(C-11),170.6,170.1,169.7(3×-OAc),146.5(C-14),113.1(C-15),78.8(C-7),77.6(C-8),75.0(C-1),74.8(C-13),69.5(C-6),57.6(C-9),49.3(C-12),47.5(C-5),40.9(C-10),36.9(C-3),34.0(C-4),323.8(4-CH₃),32.0(C-16),24.2(4-CH₃),23.1(C-2,17),21.8,21.5,21.1(3×-OAc),17.5(C-18)。分析¹H-NMR谱和¹³C-NMR谱可知,该化合物具有半日花烷型二萜母核结构,推定分子式为C₂₆H₂₈O₈。与文献报道^[2]1,6-二乙酰氧基-9-去羟基佛斯克林光谱数据比对,鉴定该化合物为1,6-二乙酰氧基-9-去羟基佛斯克林。

化合物II:无色针晶,IR谱显示羟基(3502 cm⁻¹)和双键(1655 cm⁻¹)吸收带。EI-MS m/z :428(M^+),410(M^+-H_2O),396(M^+-O_2),251,81,69(基峰),55,44。¹H-NMR(300 MHz,CDCl₃) δ :6.48(1H,d, $J=8.4$ Hz,H-7),6.22(1H,d, $J=8.4$ Hz,H-6),5.21,5.13(2H,dd, $J=15.0,7.2$ Hz,H-22,23),3.96(1H,m,H-3)。¹³C-NMR+DEPT(150 MHz,CDCl₃) δ :37.1(C-1),30.3(C-2),66.7(C-3),34.9(C-4),82.4(C-5),135.4(C-6),130.9(C-7),79.6(C-8),51.3(C-9),37.1(C-10),20.8(C-11),39.5(C-12),44.8(C-13),51.9(C-14),23.6(C-15),28.8(C-16),56.4(C-17),13.1(C-18),18.4(C-19),39.9(C-20),21.1(C-21),135.6(C-22),132.5(C-23),43.0(C-24),33.3(C-25),19.8(C-26),20.1(C-27),17.8(C-28),给出28个碳信号,分别为6个甲基,7个亚甲基,11个次甲基(包括4个烯碳信号),4个季碳信号(其中一个与亚甲基碳信号重合)。上述特征碳谱信号得到HMBC谱验证。其MS、NMR数据与文献报道麦角甾-6,22-双烯-5 α ,8 α -表二氧-3 β -醇的数据一致^[3,4],故鉴定该化合物为麦角甾-6,22-双烯-5 α ,8 α -表二氧-3 β -醇。

化合物III:浅黄色针晶,EI-MS m/z :427(M^+-1)⁺,394(M^+-O_2),251($M^+-H_2O-O_2-C_9H_{17}$),81,69,55,43。¹H-NMR(300 MHz,CDCl₃) δ :6.57(1H,d, $J=8.4$ Hz,H-7),6.26(1H,d, $J=8.4$ Hz,H-6),5.41(1H,d, $J=4.5$ Hz,H-1),5.18(2H,m,H-22,23),4.00(1H,m,H-3),其高场的质子信号与化合物II相比,仅多一个烯碳质子信号,显示该化合物是与化合物II相似的麦角甾类化合物。¹³C-NMR+

DEPT (150 MHz, CDCl₃) δ: 36.3 (C-1), 30.8 (C-2), 66.5 (C-3), 32.8 (C-4), 82.9 (C-5), 135.3 (C-6), 130.9 (C-7), 78.6 (C-8), 143.0 (C-9), 38.1 (C-10), 119.9 (C-11), 41.4 (C-12), 43.8 (C-13), 48.3 (C-14), 21.1 (C-15), 28.8 (C-16), 56.1 (C-17), 13.2 (C-18), 25.7 (C-19), 40.1 (C-20), 20.9 (C-21), 135.6 (C-22), 132.6 (C-23), 43.0 (C-24), 33.3 (C-25), 19.8 (C-26), 20.1 (C-27), 17.7 (C-28), 给出了 28 个碳信号, 分别为 6 个甲基, 6 个亚甲基, 11 个次甲基 (包括 5 个烯碳信号), 5 个季碳 (包括 1 个烯碳信号, 2 个环二氧化碳信号)。与文献报道麦角甾-6,9 (11), 22-三烯-5α, 8α-表二氧-3β-醇数据一致^[5]。

化合物 N: 白色无定形粉末, EI-MS *m/z*: 442 (M⁺), 427 (M⁺-CH₃), 411, 234, 203 (基峰), 189, 149, 133, 119, 107, 95, 81, 69, 55, 41。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 5.12 (1H, t, *J* = 3.6 Hz, H-12), 3.52 (1H, d, *J* = 11.1 Hz, H-3), 3.19 (2H, m, H-28)。¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 39.0 (C-1), 27.5 (C-2), 79.1 (C-3), 39.0 (C-4), 55.4 (C-5), 18.5 (C-6), 33.1 (C-7), 40.2 (C-8), 47.9 (C-9), 37.1 (C-10), 23.6 (C-11), 125.2 (C-12), 138.9 (C-13), 42.3 (C-14), 28.1 (C-15), 26.2 (C-16), 42.3 (C-17), 54.3 (C-18), 39.6 (C-19), 39.6 (C-20), 30.8 (C-21), 35.4 (C-22), 28.1 (C-23), 15.8 (C-24), 15.8 (C-25), 16.5 (C-26), 23.6 (C-27), 70.1 (C-28), 17.9 (C-29), 21.5 (C-30), 一对烯碳质子信号 138.9 和 125.2, 可知该三萜母核为乌苏烷。与文献报道^[6]3β, 28-二羟基-12-烯-乌苏烷数据一致, 故

鉴定该化合物为 3β, 28-二羟基-12-烯-乌苏烷。

化合物 V: 白色羽状结晶, EI-MS、UV、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据经与文献报道数据对照^[7,8], 与柳杉酚一致, 故鉴定化合物为柳杉酚。

化合物 VI: 无色针晶, TLC 鉴定与 β-谷甾醇对照品在相同 R_f 值处呈现同样颜色斑点, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 5.34 (1H, s, -OH), 5.07 (1H, m, H-6), 3.52 (1H, m, H-3), 与 β-谷甾醇标准波谱图一致, 故鉴定为 β-谷甾醇。

References:

- [1] Gabetta B, Zint G. Minor diterpenoids of *Coleus forskohlii* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(3): 859-862.
- [2] Xu L L, Kong L Y. Isolation and identification of labdane diterpenoids from the roots of *Coleus forskohlii* [J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), 2004, 2(6): 344-347.
- [3] Wan H. Study on the chemical constituents from *Gyropous castaneus* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31(5): 328-330.
- [4] Gao J M, Zhang A L, Wang C Y, et al. Constituents from the basidiomycetes of *Paxillus panuoides* [J]. *Acta Bot Boreal-Occident Sin* (西北植物学报), 2002, 22(2): 391-395.
- [5] Gauvin A, Smadja J. Isolation of bioactive 5, 8, -epi-dioxy sterols from the marine sponge *Luffariella cf. variabilis* [J]. *Can J Chem*, 2000, 78(7): 986-992.
- [6] Meng Z U, He L W. Studies on constituents of *Prunella vulgaris* L. [J]. *J Chin Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1995, 26(6): 329-331.
- [7] Painuly P, Katti S B. Diterpenes from *Coleus forskohlii*: Structures of coleonol-E & coleonol-F [J]. *Ind J Chem*, 1979, 18B: 214-216.
- [8] Chen W S, Jia X M. Studies on the chemical constituent of *Salvia przewalskii* var. *przewalskii* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2003, 38(5): 354-357.

红背桂花化学成分研究

李子燕¹, 杨清华², 汪云松², 黄 荣², 李 良^{2*}

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 云南大学化学科学与工程学院
教育部自然资源药物化学重点实验室, 云南 昆明 650091)

大戟科海漆属 (*Excoecaria* Linn.) 植物, 全世界约 40 种, 我国有 6 种和 1 变种, 产西南部经南部至台湾, 云南有 4 种, 分布于云南大多数地区^[1]。该属植物在中国、泰国、日本、印度、斯里兰卡等亚洲国

家, 作为传统药物用于治疗胃肠胀气、麻风以及杀鱼剂等^[2-4]。早期研究表明该属植物是著名的极端皮肤刺激物和肿瘤促进剂, 从中分离得到许多 daphane 和 tigliane 型的二萜内酯, 多数具有引起皮

收稿日期: 2006-01-09

基金项目: 云南省教育厅基金资助课题 (04Y217A); 云南大学校科研基金资助课题 (2004Q004A)

作者简介: 李子燕, 女, 副教授, 现在昆明理工大学环境科学与工程学院工作, 主要从事天然产物化学及环境工程研究。

* 通讯作者 李 良 Tel: (0871) 6598387