

94.25(2)
54.60.63

大果油麻藤化学成分研究

R286-1

中国科学院昆明植物研究所 (650223) 胡旺云^{*} 罗士德[✓] 蔡建勋

A

摘要 从豆科植物大果油麻藤 *Mucuna macrocarpa* 的藤茎中分得7个成分,通过化学反应, mp, IR, MS, ¹H及¹³CNMR (DEPT) 等分别鉴定为羽扇烯酮 (lupenone, I)、无羁萜 (friedelin, II)、β-谷甾醇、Δ^{5,22}-甾甾烯醇 (Δ^{5,22}-stigmasten-3β-ol, III)、二十四烷酸α-单甘油酯 (tetracosanoic acid 2,3-dihydroxypropyl ester, IV)、二十五烷酸α-单甘油酯 (pentacosanoic acid 2,3-dihydroxypropyl ester, V)、二十六烷酸α-单甘油酯 (hexacosanoic acid 2,3-dihydroxypropyl ester, VI), 其中VI为一新化合物, 而IV和V作为天然产物首次从植物中分得。

关键词 大果油麻藤 豆科 二十五烷酸α-单甘油酯 化学成分, 分析

大果油麻藤 *Mucuna macrocarpa* Wall. 是云南西双版纳傣族常用药, 傣语“嗨凉登”, 分布于云南, 主产西双版纳地区, 生长于低中山沟谷雨林中。其藤茎药用, 常用于强筋壮骨, 调经补血, 治疗小儿麻痹后遗症、贫血、月经不调、风湿骨痛等^[1,2]。其化学成分未见报道。本文自大果油麻藤的乙醇提取物的乙酸乙酯抽提部分, 采用硅胶柱层析和HPLC法分离得到7个化合物。通过化学反应, mp, IR, MS, ¹H及¹³CNMR (DEPT) 等方法分别鉴定为: 羽扇烯酮 (lupenone, I)、无羁萜 (friedelin, II)、β-谷甾醇、Δ^{5,22}-甾甾烯醇 (Δ^{5,22}-stigmasten-3β-ol, III)、二十四烷酸α-单甘油酯 (tetracosanoic acid 2,3-dihydroxypropyl ester, IV)、二十五烷酸α-单甘油酯 (pentacosanoic acid 2,3-dihydroxypropyl ester, V)、二十六烷酸α-单甘油酯 (hexacosanoic acid 2,3-dihydroxypropyl ester, VI), 其中化合物VI为一新化合物, 化合物IV和V作为天然产物首次从植物中分得。

1 仪器和试剂

熔点用Kofler显微熔点仪测定, 温度未校正; 红外光谱用IR-450分光光度计测定, KBr压片; 紫外光谱用UV-200A型仪测定; ¹H及¹³C核磁共振谱用AM-400型核磁共振仪测定, TMS为内标; 质谱用Finnigan-4510型质谱仪测定; HPLC用Beckman仪, ODS柱 (10.0mm × 25.0cm), UV于202nm波长下检测, 洗脱剂为甲醇-水(9:1), 流速为2.0ml/min的条件下进行。

2 提取和分离

大果油麻藤粗粉9kg, 用乙醇回流提取3次, 得提取物700g, 乙醇提取物再用乙酸乙酯抽提得抽提物110g。乙酸乙酯抽提物上硅胶(200~300目)柱层析, 用石油醚-乙酸乙酯(10:1)、(4:1)至(1:1)的混合溶剂梯度洗脱, 分别得A、B和C 3部分。

A部分再用硅胶(200~300目)反复柱层析, 用石油醚-乙酸乙酯(20:1)至(10:1)的混合溶剂梯度洗脱, 得化合物I和II。

B部分硅胶柱层析, 用石油醚-乙酸乙酯(4:1)的混合溶剂洗脱, 然后丙酮重结晶, 得化合物III和IV。

C部分用丙酮、乙醇先后重结晶, 得晶体物质8g。取此晶体物质100mg, 经HPLC制备仪分得化合物V~VI。

*Address: Hu Wangyun, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming
现在云南省烟草工业研究所工作

3 鉴定

化合物 I: 无色块状结晶, 与已知化合物羽扇烯酮的混合熔点不下降, mp 为 186~170°C, 且在薄层上的 R_f 值相同。IR cm^{-1} : 3060, 2920, 2900, 2860, 1700, 1640, 1450。MS m/z : 424 (M^+), 409, 368, 245, 218, 205, 189, 175, 161, 147, 135, 121, 109, 95, 81, 55, 43。故确定为羽扇烯酮。

化合物 II: 无色针晶 (Me_2CO), mp 255~256°C。与已知化合物无羁萜的混合熔点不下降, 且 TLC 的 R_f 值一致。IR cm^{-1} : 2962, 2920, 2860, 1710, 1450, 1390。MS m/z : 426 (M^+), 411, 397, 384, 341, 302, 287, 273, 257, 246, 231, 217, 204, 191, 179, 163, 149, 137, 123, 109, 95, 81, 69, 55, 43。故确定为无羁萜。

化合物 III: 无色针状晶体 (丙酮), mp 137°C。与已知化合物 β -谷甾醇的混合熔点不下降, 且 TLC 的 R_f 值一致, 故确定为 β -谷甾醇。

化合物 IV: 无色针晶, mp 153~155°C。IR cm^{-1} : 3420, 1640, 1460, 1380, 1060。MS m/z : 412 (M^+), 369, 351, 273, 271, 255, 231, 133, 95, 83, 69, 55, 43。 ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 5.34 (1H, br, d, $J=6.0\text{Hz}$, $\text{C}_9\text{-H}$), 5.16 (1H, dd, $J=15.2, 8.5\text{Hz}$, $\text{C}_{22}\text{-H}$), 5.02 (1H, dd, $J=15.2, 8.6\text{Hz}$, $\text{C}_{23}\text{-H}$), 3.50 (1H, m, $\text{C}_9\text{-H}$), 2.26 (2H, br, m, $\text{C}_4\text{-H}$), 2.00 (2H, br, m, $\text{C}_7\text{-H}$), 1.83 (1H, br, m, $\text{C}_{20}\text{-H}$), 1.49 (1H, br, m, $\text{C}_{22}\text{-H}$), 1.02 (3H, d, $J=6.5\text{Hz}$, $\text{C}_{21}\text{-H}$), 1.01 (3H, s, $\text{C}_{19}\text{-H}$), 0.84 (3H, d, $J=6.8\text{Hz}$, $\text{C}_{26}\text{-H}$), 0.81 (3H, t, $J=7.4\text{Hz}$, $\text{C}_{29}\text{-H}$), 0.80 (3H, d, $J=6.8\text{Hz}$, $\text{C}_{27}\text{-H}$), 0.70 (3H, s, $\text{C}_{18}\text{-H}$)。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , DEPT): 37.36 (C_1 , CH), 31.73 (C_2 , CH_2), 71.81 (C_3 , CH), 42.38 (C_4 , CH_2), 140.86 (C_5 , C), 121.67 (C_6 , CH), 31.91 (C_7 , CH_2), 31.97 (C_8 , CH), 50.30 (C_9 , CH), 36.59 (C_{10} , C), 21.50 (C_{11} , CH_2), 39.79 (C_{12} , CH_2), 42.31 (C_{13} , C), 56.96 (C_{14} , CH), 24.41 (C_{15} , CH_2), 28.29 (C_{16} , CH_2), 56.11 (C_{17} , CH), 12.10 (C_{18} , CH_3), 19.41 (C_{19} , CH_3), 40.43 (C_{20} , CH), 21.16 (C_{21} , CH_3), 138.29 (C_{22} , CH), 129.41 (C_{23} , CH), 51.30 (C_{24} , CH), 31.97 (C_{25} , CH), 21.25 (C_{26} , CH), 19.04 (C_{27} , CH_3), 25.40 (C_{28} , CH_2), 12.22 (C_{29} , CH_3)。与 $\Delta^{5,22}$ -豆甾烯醇一致^[3]。

化合物 V: 无色粒状结晶, mp 85.5°C。IR cm^{-1} : 3300, 3240 (羟基氢), 2960, 2922, 2842, 1730, 1470; MS m/z : 443 ($M^+ + 1$), 368, 308, 280, 252, 224, 196, 168, 134, 98, 74, 57; ^1H NMR (吡啶): 6.92 (0.32H, br, D_2O 交换消失, 分子内氢键), 6.58 (0.26H, br, D_2O 交换消失, 分子内氢键), 5.02 (1.42H, br, D_2O 交换消失, 游离羟基氢), 以上共 2 个羟基, 4.74 (1H, dd, $J=11.10, 4.66\text{Hz}$, $\text{C}_{1'}\text{-H}_\alpha$), 4.66 (1H, dd, $J=11.10, 6.30\text{Hz}$, $\text{C}_{1'}\text{-H}_\beta$), 4.46 (1H, m, $\text{C}_{2'}\text{-H}$), 4.14 (2H, d, $J=5.48\text{Hz}$, $\text{C}_{3'}\text{-H}$), 2.37 (2H, t, $J=7.5\text{Hz}$, $\text{C}_2\text{-H}$), 1.65 (2H, m, $\text{C}_9\text{-H}$), 1.32~1.28 (4OH, overlapping, $\text{C}_4\sim\text{C}_{23}$ 上之氢), 0.87 (3H, t, $J=6.6\text{Hz}$, $\text{C}_{24}\text{-H}$)。与合成化合物二十四烷酸 α -单甘油酯的数据一致^[4], 故确定为二十四烷酸 α -单甘油酯, 系首次从植物中分离得到。

化合物 VI: 无色粒状晶体, mp 86~87°C, IR、 ^1H NMR 与化合物 (V) 相似, 只是氢谱中于 1.32 至 1.23ppm 处多 2 个氢, 故可能为 (V) 之同系物。其质谱: 457 ($M^+ + 1$), 382, 322, 294, 266, 238, 210, 182, 154, 134, 98, 74, 57, 表明化合物 (VI) 比化合物 (V)

(下转第 63 页)

n_D^{25} 1.5278。可溶于石油醚、苯、乙醚，易溶于氯仿、乙醇，略溶于水。IR $\nu_{max}^{液膜}$ cm^{-1} : 2930, 2860 ($-CH_2-$), 2795, 2720 (Bohmann吸收峰, 反式喹诺里西甙)^[5]。EI-MS m/z (%): 234 (M^+ , 25), 193 (24), 137 (91), 136 (39), 110 (23), 98 (100), 97 (62), 显示无叶豆碱类裂解特征^[10]。质谱和元素分析结果确定分子式为 $C_{15}H_{20}N_2$, 不饱和度是4, 为四环结构化合物, 与已知的天然化合物鹰爪豆碱的文献值相符^[8~12], 将碱F与鹰爪豆碱标准品共薄层层析 R_f 值相同, 二者红外光谱、质谱完全一致, 因而确证生物碱F为鹰爪豆碱(即无叶豆碱)。

从薄层层析检测中可以看出, 斑点A和B与已鉴定的4种生物碱(斑点C~F)性质有些不同, 柱层析也未能完全分离纯化, 有待进一步寻找适合条件分离纯化后再作鉴定。

致谢: 本中心各仪器组代测各种光谱, 实验样品由宁夏海源县畜牧局草原站协助采集。

参 考 文 献

- 1 张守信, 等. 中国兽医科技, 1991, 21(2), 32
- 2 程东亮, 等. 植物学报, 1986, 23(4), 404
- 3 孙荣奇, 等. 化学学报, 1987, 45, 145
- 4 李平, 等. 化学学报, 1991, 49(12): 1510
- 5 谢晶曦. 红外光谱在有机化学和药物化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1987. 368
- 6 Murakoshi I, et al. Phytochemistry, 1986, 25(8): 2000
- 7 Murakoshi I, et al. Phytochemistry, 1977(16), 1460
- 8 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1986
- 9 Library of Congress Cataloging in Publication Data. Dictionary of Organic Compounds. 5th-ed. London, Chapman and Hall, 1982
- 10 Вульфсон Н С, и др. Хим Гетероцикл Соедин, 1974(2): 251
- 11 Weast R C, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 66th-ed. Boca Raton Florida, CRC Press, Inc, 1985-1986
- 12 Asres K, et al. Phytochemistry, 1986, 25(6): 1449

(1992-10-05 收稿)

1993-07-17 修回)

(上接第60页)

多14个质量单位, 即一个 CH_2 , 故Ⅵ为二十五烷酸 α -单甘油酯。其 ^{13}C NMR(C_5D_5N , DEPT): 173.59(C_1 , C), 70.87(C_2' , CH), 66.63(C_1' , CH_2), 64.24(C_3' , CH_2), 34.42(C_2 , CH_2), 32.15(C_{23} , CH_2), 25.30(C_3 , CH_2), 22.93(C_{24} , CH_2), 14.32(C_{25} , CH_3)和30.00至29.41(C_4 至 C_{22} , 重迭, 共19个 CH_2), 进一步确定化合物Ⅵ为二十五烷酸 α -单甘油酯, 是一个新化合物。

化合物Ⅶ: 无色粒状结晶, mp 87.5 $^{\circ}C$ 。IR、 1H 及 ^{13}C NMR光谱与化合物Ⅵ极相似, 只是 1H 及 ^{13}C NMR分别于1.32至1.23ppm处多2个H及30.00至29.41ppm处多一个C(CH_2)峰, 故Ⅶ为Ⅵ之同系物, 多一个 CH_2 , 并且其MS m/z : 471 ($M^+ + 1$), 396, 336, 308, 280, 252, 224, 196, 168, 134, 98, 74, 57, 表明Ⅶ比Ⅵ多14个质量单位, 故Ⅶ确定为二十六烷酸 α -单甘油酯, 系首次从植物中分得。

参 考 文 献

- 1 中科院云南热带植物研究所. 西双版纳植物名录. 昆明: 云南民族出版社, 1984. 176
- 2 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册. 上海: 上海科学出版社, 1977. 347
- 3 Wright J L. Can J Chem, 1978, 56(14), 1898
- 4 Kodali D R, et al. Biochem, 1985, 24, 519
- 5 CA 104: p116113j

(1992-11-10 收稿)