

为山辣椒胺。

表4 化合物^I的¹³C-NMR数据(CDCl₃, 125 MHz)

Table 4 ¹³C-NMR Spectral data of compound ^I
(CDCl₃, 125 MHz)

序号	^I	^{II}	序号	^I	伊波明
2	137.67	134.25	2'	142.21	141.9
3	45.46	189.99	3'	54.18	49.9
5	59.85	57.42	5'	49.99	54.2
6	19.43	20.58	6'	20.74	20.7
7	110.49	120.52	7'	109.35	109.2
8	130.02	128.62	8'	128.74	129.8
9	117.64	120.94	9'	118.23	118.0
10	119.05	120.52	10'	119.46	119.1
11	121.72	126.80	11'	139.06	120.9
12	109.91	111.79	12'	109.15	110.2
13	136.18	136.44	13'	135.11	134.7
14	39.01	43.11	14'	26.57	26.6
15	33.72	30.54	15'	32.16	32.2
16	47.18	46.58	16'	41.68	42.1
18	12.38	12.37	17'	34.22	34.2
19	118.57	120.94	18'	11.93	11.9
20	138.08	136.44	19'	27.87	27.9
21	52.50	51.89	20'	42.00	41.5
-C=O	171.91	171.20	21'	57.65	57.6
-OCH ₃	49.94	50.43			
N-CH ₃	42.48	42.32			

参考文献:

- [1] 国家中医药管理局中华本草编委会. 中华本草 [M]. 第17卷. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] Feng X Z, Kan C, Potier P, et al. Monomeric indole alkaloids from Ervatamia hainanensis [J]. Planta Med, 1982, 44: 212-214.
- [3] Feng X Z, Liu G, Kan C, et al. New dimeric indole alkaloids from Ervatamia hainanensis [J]. J Nat Prod, 1989, 52(5): 928-933.
- [4] 徐任生. 天然产物化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1993.
- [5] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 [M]. 第7卷. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [6] Sharma P, Cordell G A. Heyneanine hydroxyindolenine, a new indole alkaloid from Ervatamia Coronaria var. plena [J]. J Nat Prod, 1988, 51(3): 528-531.
- [7] David G I, Kingston B B, Gerhart F, et al. Plant anticancer agents: New bisindole alkaloids from Tabernaemontana johstonii stem bark [J]. J Pharm Sci, 1978, 67(2): 249-251.
- [8] Emi O, Gao L H, Mikio Y. Analgesic components from Bornean medicinal plants, Tabernaemontana pauciflora Blume and Tabernaemontana pandacaqui Poir [J]. Chem Pharm Bull, 1992, 40(8): 2075-2079.

十齿花化学成分研究

叶 冠¹, 彭 华², 范明松¹, 黄成钢^{1X}

(1. 中国科学院上海生命科学研究院 上海药物研究所, 上海 201203; 2. 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204)

摘要: 目的 研究十齿花的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱及Sephadex LH-20等色谱技术分离纯化, 根据理化性质及波谱数据鉴定结构。结果 从十齿花的乙醇提取物中共分离得到9个化合物, 分别为正三十醇(^E)、B-谷甾醇(^E)、邻苯二酚(^E)、对苯二酚(^I)、松柏醛(^I)、香草酸(^I)、麦角甾醇过氧化物(^I)、B-谷甾醇-3-O-BD-葡萄糖-3'-O-三十三烷酸酯(^D)、胡萝卜苷(^N)。结论 9个化合物均为首次从该植物中分得, 其中化合物D为新化合物, 命名为十齿花素。

关键词: 十齿花; 卫矛科; 十齿花素

中图分类号: R 284. 1

文献标识码: A

文章编号: 0253- 2670(2008)06- 0808- 03

Chemical constituents of Dipentodon sinicus

YE Guan¹, PENG Hua², FAN Ming-song¹, HUANG Cheng-gang¹

(1. Shanghai Institute of Materia Medica, Shanghai Institute for Biological Sciences, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, China; 2. Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents from Dipentodon sinicus. Methods Isolation and purification were carried out on silica gel column and Sephadex LH-20, the structures were elucidated on the basis of chemical evidences and spectral analysis. Results Nine compounds were isolated and their structures were identified as n-1-triacontanol (^E), B-sitosterol (^E), pyrocatechol (^E), p-dihydroxyl benzene (^I), coniferyl aldehyde (^I), vanillic acid (^I), ergosterol peroxide (^I), B-sitosterol-3-O-BD-glucosides-3'-O-tritriacontanate (^D), and daucosterol (^N). Conclusion All the nine compounds are iso-

X 收稿日期: 2007-10-28

* 通讯作者 黄成钢 Tel: (021) 50806716 E-mail: cg.huang@mail.shcnc.ac.cn

lated from the title plant for the first time, among them, compound D is a new compound named as dipentosinin.

Key words: Dipentodon sinicus Dunn; Celastraceae; dipentosinin

十齿花系卫矛科十齿花属植物 *Dipentodon sinicus* Dunn 的地上部分, 分布于广西、贵州、云南、西藏墨脱等地, 全株入药。味苦、辛, 归心经。功能止痛、消炎^[1]。迄今未有对其化学成分进行研究的报道。本实验从其乙醇提取物中分离得到的 9 个化合物, 分别是: 正三十醇(É)、B 谷甾醇(Ê)、邻苯二酚(Ë)、对苯二酚(Ì)、松柏醛(Í)、香草酸(Î)、麦角甾醇过氧化物(Ï)、B 谷甾醇-3-O-BD-葡萄糖-3'-O-三十三烷酸酯(Ð)、胡萝卜苷(Ñ)。所有化合物均为首次从该植物中分得, 其中化合物 Ð 为新化合物, 命名为十齿花素(dipentosinin), 化学结构式见图 1。

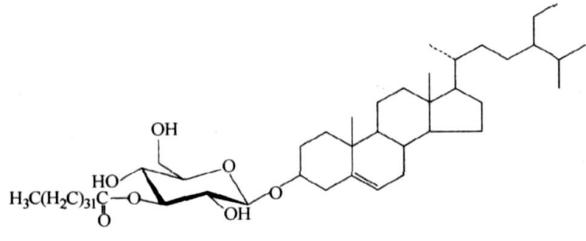


图 1 化合物 Ð 的化学结构式

Fig. 1 Structure of compound Ð

化合物 Ð: 无色脂状物, Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均为阳性。¹H-NMR 中可见 7 个甲基信号: D 0.66(3H, s), 0.92(3H, d, J = 6.0 Hz), 0.81~1.00(15H, 5×CH₃); 1 个连氧同碳氢信号: D 4.38(1H, m); 1 个烯氢信号: D 5.36(1H, brs); 1 个糖端基氢信号: D 4.46(1H, d, J = 8.0 Hz); 以及 D 3.00~4.05 糖上其他氢信号。¹³C-NMR 谱显示有 2 个特征烯碳信号: D 122.1 和 140.4; 1 个连氧碳信号: D 73.8; 1 个糖上端基碳信号: D 101.2; 以及糖上其他 5 个碳信号, 提示化合物 Ð 可能为 Δ^5 -甾醇单糖苷。将化合物 Ð 与 B 谷甾醇-3-O-BD-葡萄糖苷的碳谱数据进行对照^[2], 可见化合物 Ð 比 B 谷甾醇-3-O-BD-葡萄糖苷多出长链脂肪酸的一组信号 D 14.1, 22.7, 25.0, 29.1~29.8, 34.3, 174.4; 另外葡萄糖的 C-3' 向高场位移了 D 7.6, C-2' 和 C-4' 向低场位移了 D 1.4 和 7.6。说明脂肪酸连接在葡萄糖的 C-3' 上。与已知化合物 B 谷甾醇-3-O-BD-葡萄糖-3'-O-十七烷酸酯的光谱数据进行对照基本一致^[2]。另外, ESI-MS 给出准分子离子峰 1 075[M+ Na]⁺, 因此可知长链脂肪酰基为三十三烷酰基, 因此推测化合物 Ð

为 B 谷甾醇-3-O-BD-葡萄糖-3'-O-三十三烷酸酯(图 1)。该化合物为一新化合物, 命名为十齿花素(dipentosinin)。

1 材料和仪器

XT 4A 数字显示双目显微熔点仪; 核磁共振仪为 VXR-300 型; 质谱仪为 VG20-253 型; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; 柱色谱和薄层色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品。十齿花于 2003 年 10 月采自西双版纳, 由中国科学院昆明植物研究所彭华研究员鉴定为卫矛科十齿花属植物 *Dipentodon sinicus* Dunn。

2 提取和分离

十齿花粗粉 1 kg 用 95% 乙醇提取 3 次, 将减压回收得到的乙醇提取物(100 g, 收率 10%)行硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱, 将该提取物分成 5 个部位, 部位 1 行硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱(20:1→2:1), 分别得化合物 É(30 mg)、Ê(20 mg); 部位 2 行硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮梯度洗脱(20:1→2:1), 结合 Sephadex LH-20 纯化, 分别得到化合物 Ë(30 mg)、Ì(25 mg)、Î(30 mg)、Ï(40 mg)、Ñ(20 mg); 部位 3 行硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱(20:1→2:1), 结合 Sephadex LH-20 纯化, 分别得化合物 Ð(35 mg)、Ñ(30 mg)。

3 结构鉴定

化合物 É: 白色片状固体, mp 77~78 °C。EI-MS m/z: 421[M-OH]⁺, ¹H-NMR(CDCl₃, 300 MHz) D 0.85(3H, t, J = 6.6 Hz, Me), 1.24(brs, CH₂×n), 1.52(2H, m, CH₂-CH₂-OH), 3.56(2H, t, J = 6.6 Hz, CH₂-OH)。¹³C-NMR(CDCl₃, 75 MHz) D 14.2(CH₃), 29.7(CH₂×n), 63.2(CH₂-OH)。故此化合物鉴定为正三十醇。

化合物 Ê: 无色针状结晶, mp 140~142 °C, 10% 硫酸-乙醇溶液喷雾显紫红色, TLC 检测与 B 谷甾醇对照品 R_f 值相同, 混合测定熔点不下降, 故鉴定为 B 谷甾醇。

化合物 Ë: 无色针晶, mp 104~106 °C, EI-MS m/z: 110[M]⁺; ¹H-NMR(CD₃OD, 300 MHz) D 6.82(2H, dd, J = 8.7 Hz), 6.86(2H, dd, J = 8.7 Hz)。¹³C-NMR(CD₃OD, 75 MHz) D 115.6(C-2, 5),

121.3(C-3,4), 143.5(C-1,6)。鉴定该化合物为邻苯二酚。

化合物I: 无色针晶, mp 171~173 °C, EI-MS m/z: 110[M]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 300 MHz) D 6.60(2H, d, J = 8.7 Hz), 8.6(2H, d, J = 8.7 Hz)。¹³C-NMR (CD₃OD, 75 MHz) D 116.0(C-2,3,4,5), 150.1(C-1,6)。鉴定该化合物为对苯二酚。

化合物I': 白色针状晶体。¹H-NMR和¹³C-NMR波谱数据与文献报道^[3]基本一致, TLC检测与松柏醛对照品R_f值相同, 混合测定熔点不下降, 因此确定其为松柏醛。

化合物I'': 白色针状晶体, mp 176~178 °C。¹H-NMR和¹³C-NMR波谱数据与文献报道^[4]基本一致, 因此确定其为香草酸。

化合物I'''：无色粉末, mp 178~180 °C。EI-MS m/z: 428[M]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) D 0.79, 0.83, 0.88, 0.97, 1.07(18H, Me-6), 3.94(1H, m, H-3), 5.24(2H, m, H-22, 23), 6.29(1H, d, J = 8.7 Hz, H-7), 6.55(1H, d, J = 8.7 Hz, H-6)。¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) D 39.4(C-1), 30.1(C-2), 66.4(C-3), 34.7(C-4), 79.4(C-5), 130.8(C-6), 135.4(C-7), 82.1(C-8), 51.1(C-9), 37.0(C-10), 20.6(C-11), 36.9(C-12), 44.6(C-13), 51.7(C-14), 28.6(C-15), 23.4(C-16), 56.2(C-17), 12.9(C-18), 18.2(C-19), 39.7(C-20), 20.9(C-21), 135.2(C-22), 132.3(C-23), 42.8(C-24), 17.5(C-25), 33.1(C-26), 19.9(C-27), 19.6(C-28)。以上光谱数据与文献报道^[5]基本一致, 因此确定其为麦角甾醇过氧化物。

化合物D: 无色脂状物, ESI-MS m/z: 1075

[M+ Na]⁺。¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) D 4.38(1H, m, H-3), 4.46(1H, d, J = 8.8 Hz, H-1') , 5.36(1H, br. s., H-6)。¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz) D 37.3(C-1), 31.9(C-2), 73.8(C-3), 42.4(C-4), 140.4(C-5), 122.1(C-6), 31.9(C-7), 31.9(C-8), 50.2(C-9), 36.7(C-10), 21.1(C-11), 39.8(C-12), 42.4(C-13), 56.8(C-14), 24.3(C-15), 28.3(C-16), 56.2(C-17), 11.9(C-18), 19.4(C-19), 36.2(C-20), 19.1(C-21), 33.9(C-22), 26.2(C-23), 45.9(C-24), 29.8(C-25), 18.8(C-26), 19.8(C-27), 23.1(C-28), 11.8(C-29), 101.2(C-1'), 76.2(C-2'), 70.4(C-3'), 73.5(C-4'), 79.7(C-5'), 63.5(C-6'), 174.4(C-1''), 34.3(C-2''), 25.0(C-3''), 29.1~29.8(C-4''~31''), 22.7(C-32''), 14.1(C-33'')。

该化合物为一新化合物, 结构鉴定为B-谷甾醇-3-O-BD-葡萄糖-3'-O-三十三烷酸酯。

化合物N: 白色粉末, mp 256~259 °C; EI-MS m/z: 414[M⁺ - glc], 396[M⁺ - glc - 18], 10%硫酸-乙醇溶液喷雾显紫红色, TLC检测与胡萝卜苷对照品R_f值相同, 混合测定熔点不下降, 故鉴定为胡萝卜苷。

参考文献:

- [1] 常章富, 帕提曼·瞿马洪, 卢赣鹏, 等. 中国卫矛科药用植物性能的初步整理 [J]. 中国中医药信息杂志, 1996, 3(2): 29-32.
- [2] 屠鹏飞, 何燕萍, 楼之岑. 栽培肉苁蓉的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1997, 9(2): 7-10.
- [3] 程永现, 周俊, 丁中涛. 粗梗木莲的酚性成分 [J]. 云南植物研究, 2000, 22(3): 365-367.
- [4] 孔令义, 李锐, 裴月湖, 等. 白花前胡中白花前胡苷和Pac-1的分离和鉴定 [J]. 药学学报, 1994, 29(4): 276-280.
- [5] Antonio G G, Jaime B B, Francisco J T. The steroids and fatty acids of the basidiomycete Sclerotium polythizum [J]. Phytochemistry, 1983, 22(4): 1049-1050.

罗汉果中新的天然皂苷

杨秀伟¹, 张建业¹, 钱忠明^{2X}

(1. 北京大学药学院 天然药物学系 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100083; 2. 香港理工大学, 中国 香港)

摘要: 目的 研究罗汉果的化学成分。方法 采用多种色谱技术进行分离纯化, 应用核磁共振波谱法和质谱法等技术确定化合物的结构。结果 从罗汉果中分离和鉴定了10个化合物, 分别为山柰酚(E)、山柰酚7-O- α -L-鼠李糖苷(E')、山柰苷(E)、罗汉果皂苷E(I)、罗汉果皂苷E'(I')、山柰酚3-O- α -L-鼠李糖苷-7-O-[BD-葡萄糖基(1-2)-AL-鼠李糖苷](I')、罗汉果皂苷I_A(I')、光果木鳖皂苷E(D)、罗汉果皂苷I(N)和罗汉果皂苷E_{A1}(O)。结论

X 收稿日期: 2007-12-18

基金项目: 国家高技术研究发展“863”计划资助项目(2002AA2Z343C); 北京市科技专项资助课题(Z0004105040311)

作者简介: 杨秀伟(1958-), 男, 吉林省长春市人, 北京大学药学院和天然药物及仿生药物国家重点实验室教授, 博士研究生导师, 长期从事天然药物化学和药物的ADMET研究。 Tel: (010)82805106 Fax: (010)62070317 E-mail: xwyang@bjmu.edu.cn