

粪箕笃地上部分非碱性成分的分离和鉴定

邓京振 赵守训

(天然药物化学教研室)

摘要 从粪箕笃地上部分的醇提物中分离得到 5 个非碱性成分, 分别鉴定为阿魏酸-对羟基苯乙醇酯(*p*-hydroxyphenylethanol ferulate, I)、对-香豆酸-对羟基苯乙醇酯(II)、桂皮酸、 β -谷甾醇和 β -谷甾醇-D-葡萄糖甙。其中化合物 I 为新化合物。

关键词 粪箕笃; 地上部分; 非碱性成分; 阿魏酸-对羟基苯乙醇酯

防己科千金藤属植物粪箕笃(*Stephania Longa* L.)分布于我国南方和西南等地, 民间药用其根、根茎或全株。其性味苦寒, 具有清热利水、祛风活络的功效^[1]。它的地下部分已有化学成分研究^[2], 从中分离出 5 个莲花烷类生物碱成分。但地上部分却未见有化学成分报道。我们从采于广西南宁地区的粪箕笃的地上部分的醇提物中分离并鉴定了 8 个化合物, 其中 3 个为生物碱成分(另文报道), 其余 5 个非碱性成分经波谱分析分别鉴定为阿魏酸-对羟基苯乙醇酯(I)、对-香豆酸-对羟基苯乙醇酯(II)、桂皮酸、 β -谷甾醇和 β -谷甾醇-D-葡萄糖甙。其中化合物 I 为未见文献报道的新化合物。

化合物 I 为淡黄绿色针晶, mp. 124-5°C (CHCl_3)。IR 谱示有羟基(3200 cm^{-1})、共轭酯基(1645 cm^{-1})、苯环($1580, 1500 \text{ cm}^{-1}$)和反式双键(975 cm^{-1})。高分辨 MS 测得其分子量为 m/z 314.1121(计算值 314.1154), 分子式为 $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_5$ 。其 NMR 谱与化合物 II 十分相似(见表 1,2)。不同之处在于, $^{13}\text{CNMR}$ 谱中化合物 I 显示 3 个连氧芳碳(8150.59、150.59 和 157.68); $^1\text{HNMR}$ 谱中化合物 I 只出现一组芳环 AA'BB' 系统的质子吸收信号, 而在化合物 II 中的另一组芳环 AA'BB' 系统信号在化合物 I 中则由分别位于 87.14

($1\text{H}, \text{d}, J=2.0 \text{ Hz}$)、7.02($1\text{H}, \text{dd}, J=8.2, 2.0 \text{ Hz}$)及 6.78($1\text{H}, \text{d}, J=8.2 \text{ Hz}$)三个质子的吸收信号所替代。此外, 在 δ 3.86(3H,s)处呈现一个甲氧基吸收峰。由此表明化合物 I 的结构中有 1,2,4-三取代的苯环存在, 亦即化合物 I 比 II 在结构上仅多一个甲氧基。其甲氧基可能分布在酸片断中, 也可能处于醇片断上。通过 MS 谱来确定其分布(见图 1)。MS 谱中的 m/z 177 为基峰, 证明化合物 I 结构中的甲氧基分布在对-羟基苯丙烯酸的片断上。甲氧基的具体位置通过其邻位质子在 $^1\text{HNMR}$ 谱中的化学位移值和 NOE 实验来确定。在化合物 I 的对-羟基苯丙烯酸系统中, 由于丙烯酸的电效应, 其酚羟基的间位质子比其邻位质子的化学位移值低 $\Delta\delta = \delta 7.38 - \delta 6.77 = 0.61 \text{ ppm}$ 。化合物 I 中相对应的间位质子出现在 87.14 处, 其邻位质子则位于 86.78 处, 所以甲氧基应在其酚羟基的邻位。NOE 实验也证实了这种推断。当照射 H-7 (H-7) 的烯质子时, 87.14 处的质子信号(H-2)增益 6%。反之, 照射 H-2 时, H-7 的质子信号增益 5%。

化合物 I 用 5% NaOH 水解, 其水解产物与阿魏酸及对-羟基苯乙醇的 TLC 完全一致。

收稿日期 1993-02-15

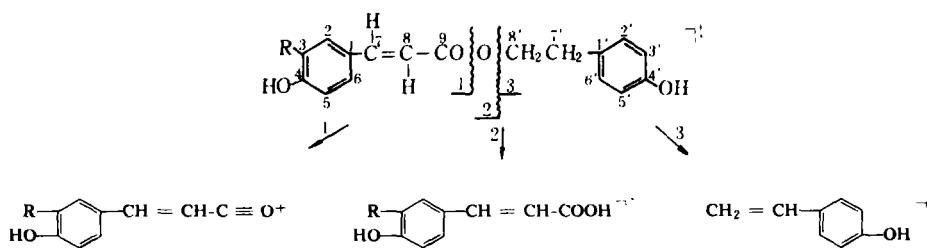


Fig 1. Fragmentation of compounds I and II

化合物Ⅰ的理化和波谱数据与文献^[3]对照完全一致,鉴定为对-香豆酸-对羟基苯乙醇酯。其余3个已知化合物分别依据与标准品对照,其IR谱和mp完全一致,混合熔点不下降,分别鉴定为桂皮酸、β-谷甾醇和β-谷甾醇-D-葡萄糖甙。

Tab 1. ^1H NMR data of compounds I and II (400 MHz, CD_3OD , TMS)*

H	I	II
2	7.14(d,J=2.0)	7.38(dd,J=8.6,1.8)
3		6.77(dd,J=8.6,1.8)
5	6.78(d,J=8.2)	6.77(dd,J=8.6,1.8)
6	7.02(dd,J=8.2,2.0)	7.38(dd,J=8.6,1.8)
7	7.42(d,J=15.5)	7.43(d,J=15.6)
8	6.39(d,J=15.5)	6.36(d,J=15.6)
2'	7.03(dd,J=8.6,2.0)	7.04(dd,J=8.6,2.0)
3'	6.71(dd,J=8.6,2.0)	6.71(dd,J=8.6,2.0)
5'	6.71(dd,J=8.6,2.0)	6.71(dd,J=8.6,2.0)
6'	7.03(dd,J=8.6,2.0)	7.04(dd,J=8.6,2.0)
7'	2.74(2H,t,J=7.4)	2.74(2H,t,J=7.4)
8'	3.47(2H,t,J=7.4)	3.45(2H,t,J=7.4)
$\text{CH}_3\text{O}-3$	3.86(3H,s)	

*Chemical shifts in ppm and J values in Hz

Tab 2. ^{13}C NMR data of compounds I and II (100 MHz, CD_3OD , TMS, δ values in ppm)

C	I	II
1	129.02s	128.29s
2	112.29d	131.53d
3	150.59s	117.61d
4	150.59s	161.66s
5	117.24d	117.61d
6	124.00d	131.53d
7	142.82d	142.63d
8	119.50d	119.01d
9	169.95s	170.07s
1'	132.06s	132.06s
2'	131.52d	131.36d
3'	117.05d	117.03d
4'	157.68s	157.72s
5'	117.05d	117.03d
6'	131.52d	131.36d
7'	36.56t	36.61t
8'	43.32t	43.35t
$\text{CH}_3\text{O}-3$	60.51q	

实验部分

熔点用 PHMK 79/2212 显微熔点仪测定(温度未校正), IR、MS 和 NMR 谱分别用 Shimadzu IR-400 红外光谱仪、VG ZAB-HS 型质谱仪和 JNM-GX 400 型核磁共振仪测定。

提取分离: 粪箕笃茎叶粗粉 6 kg, 用 95% 乙醇室温浸泡提取, 减压回收乙醇。乙醇提取物用 2.5% HCl 溶解, 过滤。酸不溶物水洗至中性, 干燥后拌硅藻土并分别用石油醚、氯仿和甲醇提取。其氯仿提取物(30 g)进行硅胶柱层析, 以石油醚-醋酸乙酯进行梯度洗脱, 依次得到 β-谷甾醇和桂皮醇。继而用甲醇洗脱, 得浸膏 20 g。20 g 浸膏上硅胶柱, 以石油醚-氯仿-甲醇系统梯度洗脱, 分别得到化合物 I (80 mg)、化合物 II (100 mg) 和 β-谷甾醇-D-葡萄糖甙。

阿魏酸-对羟基苯乙醇酯(I), 淡黄绿色针晶, mp. 124~5°C。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3200(OH), 1645(COOR), 1580, 1500(Ar), 1440, 1265~1200, 1120, 1025, 975, 820, 760。EIMS m/z (%): 314(M⁺, 8), 313(15), 283(14), 194(33), 193(56), 177(100), 145(42), 120(40), 91(31)。

致谢 中国科学院华南植物所罗献瑞研究员鉴定原植物。

参考文献

- 南京药学院《中草药学》编写组. 中草药学(中册). 南京: 江苏人民出版社, 1980; 303-4

2 劳爱娜,高耀良,唐宗俭等. 粪箕笃生物碱成分的研究. 化学学报, 1982;40(11):1038

3 李珠莲,巢志茂,陈科. 红藤脂溶性成分的分离和鉴定. 上海医科大学学报, 1988;15(1):68

Isolation and Identification of Non-alkaloidal Constituents of Aerial Parts of *Stephania Longa*

Deng Jingzhen, Zhao Shouxun

Department of Phytochemistry

From the non-alkaloidal fraction of the aerial part of *Stephania longa*, a new ester was isolated along with four known compounds: *p*-hydroxyphenylethanol *p*-coumarate, cinnamic acid, β -sitosterol-*D*-glucoside and β -sitosterol. The structure of the new ester was established as *p*-hydroxyphenylethanol ferulate (I) on the basis of spectroscopic evidence.

Key words *Stephania longa*; Aerial part; Non-alkaloidal constituent; *p*-hydroxyphenylethanol ferulate

本校 1993 年 1~2 月国际(地区)学术交流活动

△1月8日 生物化学教研室副主任高向东讲师根据我校与日本岐阜药科大学签署的交流协议,赴该校生物分子学教研室进行合作研究,时间为6个月。

△1月11日 徐国钧、毛凤斐教授应新加坡国立大学的邀请,赴新加坡出席国际抗肿瘤中西药学术会议。徐教授作了《抗肿瘤中草药的鉴定和质量控制》的学术报告。

△1月29日 分析计算中心赵陆华讲师应美国密西根大学药学系的邀请赴该校进修。时间为1年。

△2月9日 美国 Dallas 市 The Kroger 公司中国餐饮顾问 Rick Mann 先生来校参观访问。

△2月13日 日本天野制药株式会社营业第一部长市原俊治先生、国际部课长安田慧先生来校访问考察并商讨生物技术领域的合作意向。

△2月18日 台湾生物技术开发中心主任白寿雄先生偕夫人来校访问考察,就海峡两岸药学和生物技术领域学者之间的交流与有关方面交换了意见。

△2月24日 生物化学教研室副主任王斐讲师应美国肯塔基大学药学院的邀请赴该校进行基因工程技术和酶标免疫检测技术的研究。时间为6个月。

△2月26~28日 徐国钧、毛风斐教授应台湾中国医药学院陈梅生院长的邀请,赴该院出席“海峡两岸中医药教育学术交流研讨会”,徐教授的演讲题目为《常用中药的生药学研究》和《常用中药的化学成分及药理作用》。

△2月27日 有机化学教研室讲师王礼琛根据我校与日本近畿大学签署的学术交流协议,赴该校有机化学教研室进行合作研究,内容为天然物的全合成,时间1年。

△2月28日~3月1日 美国 Sage 制药公司董事长陈俊仁(Jin-Ren Chen)博士和 Louisiana 州立大学医学中心 Ronald J. Bradley 教授来校考察并洽谈合作事宜。陈教授作了题为《药物剂型的进展及 FDA 对药物稳定性测试的有关规定》的报告。

(徐青)