

中药山芝麻的化学成分研究 (I)*

郭新东, 安林坤, 徐 迪, 马 林, 古练权
(中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 从山芝麻 *Heliicteres angustifolia* Linn. 根中分离得到6个化合物, 经波谱分析鉴定为: 葫芦素 E, 小麦黄素, 2,6-二甲氧基对醌, 乌苏酸, 3-O- $[\beta$ -D-吡喃葡萄糖]-谷甾-5-烯-3 β -醇甙和麦角甾醇。

关键词: 山芝麻 *Heliicteres angustifolia* Linn.; 葫芦素 E; 小麦黄素

中图分类号: O621.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2003) 02-0052-04

山芝麻 *Heliicteres angustifolia* Linn. 是梧桐科 Sterculiaceae 山芝麻属植物, 主要分布在广东、广西、云南及长江以南各省。用以治疗感冒发热、麻疹、疟疾和疔疮等症^[1]。王明时等曾从该植物中分离出3个新三萜类化合物^[2]和一个新的萘醌类化合物山芝麻醌^[3]等化合物。对该植物的进一步研究, 得到6个化合物。从山芝麻根乙醇提取物的乙酸乙酯可溶部分中分离得到6个化合物, 经波谱分析鉴定为: 葫芦素 E (1), 小麦黄素 (2), 2,6-二甲氧基对醌 (3), 乌苏酸 (4), 3-O- $[\beta$ -D-吡喃葡萄糖]-谷甾-5-烯-3 β -醇甙 (5), 麦角甾醇 (6)。

1 结果与讨论

化合物 1 为无色立方晶体, θ_{mp} 235 ~ 237 °C。由 HREIMS m/z 556.306 4, 可确定该化合物的分子式为 $C_{32}H_{44}O_8$, 不饱和度为 11。¹H NMR 谱显示出 8 个甲基 1.62 (3H, s), 1.56 (3H, s), 1.53 (3H, s), 1.47 (3H, s), 1.32 (3H, s), 1.23 (3H, s), 1.18 (3H, s), 1.14 (3H, s), 表明该化合物为三萜类的化合物。5.70 (1H, t, $J = 2.5$ Hz) 表明该化合物具有 $\Delta^{5,6}$, 从 ¹H NMR 谱还可以看出 AX 体系 (δ_H 7.40 和 6.40, $J = 15.5$ Hz) 表明该化合物有一个反式的 α, β 不饱和羰基。¹³C NMR 谱中 δ_C 169.8 和 21.7 表明化合物的 25-OH 已经被乙酰化。由此推测 1 为葫芦素 E。经比较葫芦素 E 与化合物 1 的物理常数及碳谱和氢谱数据一致^[4], 由此鉴定化合物 1 为葫芦素 E (Cucurbitacin E)。

化合物 2 为黄色针状晶体, θ_{mp} 288 ~ 290 °C (分解) 由 HREIMS m/z 330.073 95, 确定该化合物的分子式为 $C_{17}H_{14}O_7$, 不饱和度为 11。¹H NMR 谱中 δ_H

6.76 (1H, d, $J = 2.0$ Hz) 和 δ_H 6.89 (1H, d, $J = 2.0$ Hz) 及 ¹³C NMR 谱中 δ_C 95.0 ~ 182.7 之间的 13 个碳信号表明该化合物为黄酮类化合物。¹H NMR 谱中 δ_H 7.45 (2H, s) 和 2 个连氧甲基的信号 δ_H 3.88 (6H, s) 提示该黄酮的 B 环为对称的 5 取代苯环。由此推测 (2) 为 5,7,4',-三羟基-3',5'-二甲氧基黄酮。该结构为一已知化合物小麦黄素 (Tricin)。经化合物 2 与小麦黄素 (Tricin) 的物理常数及碳谱和氢谱数据一致^[5], 由此鉴定化合物 (2) 为 5,7,4',-三羟基-3',5'-二甲氧基黄酮。

化合物 3 为红色晶体, θ_{mp} 248 ~ 250 °C。由 ¹H NMR 谱、¹³C NMR 谱及 DEPT 谱推断出该化合物的分子式为 $C_8H_8O_4$, 不饱和度为 5。¹H NMR 谱只显示出 2 个单峰, 其中 δ_H 3.83 为连氧甲基的信号, δ_H 5.86 为双键上的质子的信号。¹³C NMR 谱及 DEPT 谱表明该化合物有 2 个羰基碳 (δ_C 186.8 和 176.6), 2 个与氧相连的烯碳, 2 个未被取代的烯碳及 2 个连氧甲基。由此可知, 该化合物具有较高的对称性, 从而推测化合物 (3) 为 2,6-二甲氧基对醌。经比较化合物 (3) 与 2,6-二甲氧基对醌的物理常数及碳谱和氢谱数据一致^[6], 由此鉴定化合物 (3) 为 2,6-二甲氧基对醌。

化合物 4 为无色针状晶体, θ_{mp} 240 ~ 242 °C。由 ¹H NMR 谱、¹³C NMR 谱及 DEPT 谱推断出该化合物的分子式为 $C_{30}H_{48}O_3$ 。¹H NMR 谱显示出 5 个与季碳相连的甲基 δ_H 0.91 (3H, s), 0.96 (3H, s), 1.03 (3H, s), 1.04 (3H, s), 1.07 (3H, s), 1.08 (3H, s), 2 个与叔碳相连的甲基 δ_H 1.26 (6H, d, $J = 8.0$

* 收稿日期: 2002-09-09

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目 (021770)

作者简介: 郭新东 (1976 年生), 男, 博士研究生; 通讯联系人: 古练权; E-mail: cedc42@zsu.edu.cn

H_z)和一个烯质子信号 δ_{H} 5.31 (1H, m), 以及¹³C NMR 谱和 DEPT 谱的信号 δ_{C} 180.0 (s), 139.3 (s), 125.7 (d), 78.2 (d), 推测该化合物为乌苏酸。经比较化合物 4 与乌苏酸的物理常数及碳谱和氢谱数据一致^[7], 由此鉴定化合物 4 为乌苏酸。

化合物 5 为无色粉末, θ_{mp} 160 ~ 163 °C。由 FAB-MS m/z 599 [M + Na]⁺ 和¹H NMR 谱、¹³C NMR 谱及 DEPT 谱推断出该化合物的分子式为 C₃₅H₆₀O₆, 不饱和度为 6。Libermann-Burchard 反应呈墨绿色, Molish 实验呈现紫色环, 结合¹³C NMR 谱 δ_{C} 102.6 异头碳信号, 表明化合物是一个甾体皂甙。¹H NMR 谱显示出 Δ^5 -3 β -OH - 甾醇的特征信号 (δ_{H} 3.94 m, 5.35 brd $J = 5.0$ Hz)。同时¹H NMR δ 0.8 ~ 0.9 (3H, m) 归属于甾体的 29 - Me。推断该化合物的甙元部分是一个谷甾醇。¹H NMR 5.07 (1H, d, $J = 7.5$ Hz) 异头碳上氢信号及异头碳信号 δ_{C} 102.6, 表明该糖是一个 β -D-吡喃葡萄糖。因此推测该化合物为 3-O-[β -D-吡喃葡萄糖]谷甾-5-烯-3 β -醇甙。经比较化合物 (5) 与 3-O-[β -D-吡喃葡萄糖]谷甾-5-烯-3 β -醇甙的物理常数及碳谱和氢谱数据一致^[8], 由此鉴定化合物 (5) 为 3-O-[β -D-吡喃葡萄糖]谷甾-5-烯-3 β -醇甙。

化合物 6 为无色针状晶体, θ_{mp} 157 ~ 158 °C。Libermann-Burchard 反应呈墨绿色。¹H NMR 谱显示出 Δ^5 -3 β -OH - 甾醇的特征信号 (δ_{H} 3.32 m, 5.35 brd, $J = 5.0$ Hz)。同时¹H NMR 表明该甾体有 6 个甲基。 δ_{H} 1.01 (3H, s), δ_{H} 0.68 (3H, s) 分别属于甾环的 19 - Me 和 18 - Me; 其余的 4 个甲基 δ_{H} 0.92 (3H, d), 0.86 (3H, d), 0.78 (each 3H, d) 是甾醇边链上的甲基。经比较以上数据与麦角甾-5-烯-3 β -醇的¹H NMR 谱值一致^[9]。将该化合物与标准的麦角甾醇进行 TLC 薄层层析对照, 发现两者的 R_f 值一致, 由此鉴定化合物 6 的为麦角甾醇。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

熔点用北京泰克仪器公司的双目镜 X-6 型显微熔点测定仪测定 (温度计未经校正); 红外光谱用 EQUINOX55 (Bruker) 红外仪测定; 核磁共振谱用 Varian Unity INOVA 500 型核磁仪测定 (¹H NMR 谱 500 MHz, ¹³C NMR 谱 125 MHz, TMS 为内标); 质谱用 VG Autospec-500 质谱仪测定。所用薄层层析硅胶和柱层析硅胶分别为青岛海洋化工厂和上海五四试剂厂生产, 所用试剂为分析纯。

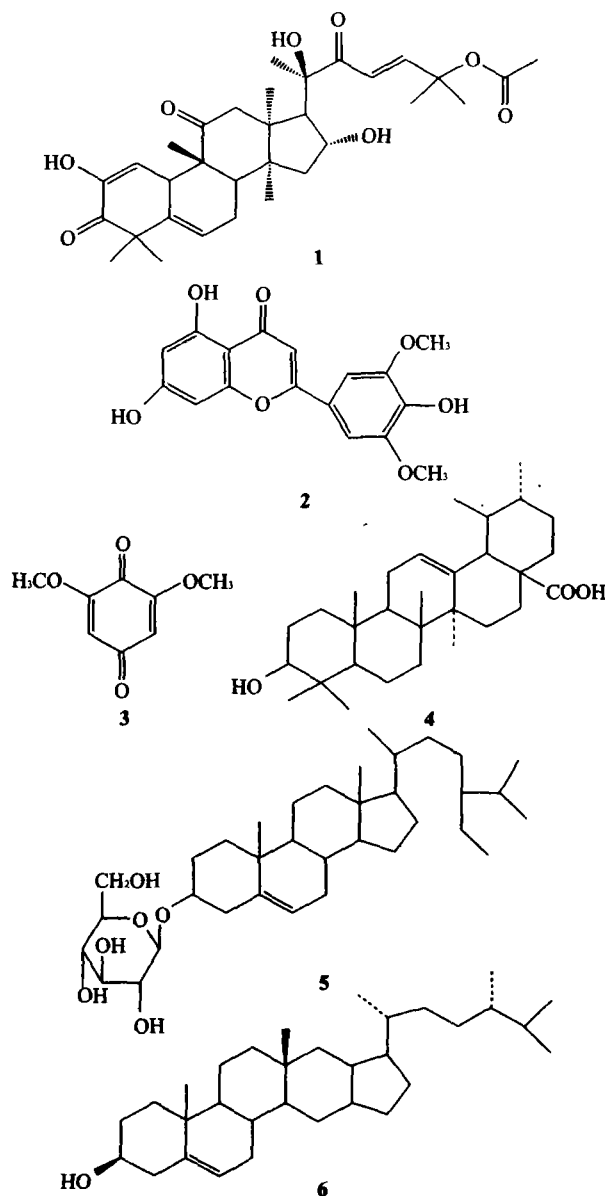


图1 1, 2, 3, 4, 5, 6 的化学结构图

Fig.1 Structures of 1, 2, 3, 4, 5, 6

2.2 提取和分离

山芝麻根 (采自安徽) 10 kg, 粉碎, 以 $\varphi = 70\%$ 乙醇回流提取 3 次。除去乙醇后的水溶液用乙酸乙酯提取, 除去乙酸乙酯后得膏状物。将膏状物进行硅胶柱层析, 以 Pet - EtOAc 进行梯度洗脱。Pet - EtOAc (体积比为 9:1) 洗脱时得到化合物 2, 3, 6, Pet - EtOAc (体积比为 5:1) 洗脱时得到化合物 4, Pet - EtOAc (体积比为 3:1) 洗脱时得到化合物 1, Pet - EtOAc (体积比为 1:2) 洗脱时得到化合物 5。

2.3 物理常数及波谱数据

化合物 1, 无色立方晶体, θ_{mp} 235 ~ 237 °C。HREIMS m/z 556. 306 4。¹H NMR (Pyridine-d₅) δ :

10.65(1H, s), 7.40(1H, d, $J = 15.5$ Hz), 6.40(1H, s), 6.33(1H, d, $J = 3.0$ Hz), 6.25(1H, s), 5.70(1H, t, $J = 2.5$ Hz), 5.12(1H, t, $J = 7.0$ Hz), 3.78(1H, s), 3.39(1H, d, $J = 14.0$ Hz), 3.03(1H, d, $J = 7.0$ Hz), 2.96(1H, d, $J = 14.5$ Hz), 2.28(1H, dd, $J = 19.5, 8.0$ Hz), 2.0(3H, m), 1.92(3H, s), 1.77(1H, d, $J = 13.0$ Hz), 1.62(3H, s), 1.56(3H, s), 1.53(3H, s), 1.47(3H, s), 1.32(3H, s), 1.23(3H, s), 1.18(3H, s), 1.14(3H, s)。

^{13}C NMR (Pyridine- d_5) δ : 213.8(s), 204.4(s), 198.9(s), 169.8(s), 150.0(d), 147.3(s), 137.4(s), 122.5(d), 120.5(d), 115.8(d), 79.9(s), 79.8(s), 70.7(d), 59.9(d), 51.0(s), 49.3(t), 48.6(s), 46.7(t), 42.1(d), 35.2(d), 28.0(q), 26.5(q), 26.2(q), 25.6(q), 23.9(t), 21.7(q), 20.8(q), 20.6(q), 20.1(q), 18.4(q)。

化合物 2, 黄色针状晶体, θ_{mp} 288 ~ 290 °C (分解), HREIMS m/z 330.073 95。IR ν_{max} (KBr)/ cm^{-1} : 3 352, 1 654, 1 613, 1 580, 1 506, 1 465, 1 360, 1 334, 1 305, 1 260, 1 169, 1 119, 1 050, 1 029, 912, 837。

^1H NMR (Pyridine- d_5) δ : 7.45(2H, s; H-2' 和 6'), 7.03(1H, s; H-3), 6.76(1H, d, $J = 2.0$ Hz; H-8), 6.89(1H, d, $J = 2.0$ Hz; H-6), 3.88(6H, s; 3' 和 5'-Me)。

^{13}C NMR (Pyridine- d_5) δ : 182.7(C-4), 165.7(C-7), 164.7(C-2), 163.2(C-9), 158.6(C-5), 149.4(C-3' 和 5'), 142.2(C-4'), 121.4(C-1'), 105.4(C-2' 和 6'), 104.5(C-3), 100.0(C-8), 95.0(C-6), 56.6(OMe-3' 和 5')。

化合物 3, 红色晶体, θ_{mp} 248 ~ 250 °C。 ^1H NMR (CDCl_3) δ : 5.86(s, 2H), 3.83(s, 6H)。

^{13}C NMR (CDCl_3) δ : 186.8(s), 176.6(s), 157.3(s), 157.3(s), 107.4(d), 107.4(d), 56.4(q), 56.4(q)。

化合物 4, 无色针状晶体, θ_{mp} 240 ~ 242 °C。 ^1H NMR (Pyridine- d_5) δ : 10.65(1H, s), 7.40(2H, AB, $J = 15.0$ Hz), 2.65(1H, d, $J = 11.0$ Hz), 2.35(1H, dt, $J = 5.0, 14.0$ Hz), 2.14(1H, dt, $J = 5.0, 14.0$ Hz), 1.26(6H, d, $J = 8.0$ Hz), 1.08(3H, s), 1.07(3H, s), 1.04(3H, s), 1.03(3H, s), 0.96(3H, s), 0.91(3H, s)。

^{13}C NMR (Pyridine- d_5) δ : 179.9(s), 139.3(s), 125.7(d), 78.2(d), 55.9(d), 53.6(d), 48.1(d), 42.5(s), 40.0(s), 39.5(d), 39.4(d), 39.0(t), 37.5(t), 37.3(s), 33.6(s), 33.3(s), 31.1(t), 28.8(q), 28.7(t), 28.1(t), 24.9(t), 23.9(q), 23.6(t), 21.4(q),

18.8(t), 17.5(q), 17.5(q), 16.6(q), 15.7(q)。

化合物 5, 无色粉末, θ_{mp} 160 ~ 163 °C。FAB-MS m/z 599[$\text{M} + \text{Na}$] $^+$ 。

^1H NMR (CDCl_3) δ : 5.35(1H, brd $J = 5.0$ Hz), 5.07(1H, d, $J = 7.5$ Hz), 4.57(1H, dd, $J = 11.5, 2.5$ Hz), 4.42(1H, dd, $J = 11.5, 6.5$ Hz), 4.3(2H, m), 4.06(1H, t, $J = 7.0$ Hz), 3.9(2H, m), 2.75(1H, d, $J = 11.0$ Hz), 2.46(1H, t, $J = 13.0$ Hz), 0.99(1H, d, $J = 7.0$ Hz), 0.95(3H, s), 0.89(1H, d, $J = 5.0$ Hz), 0.88(1H, d, $J = 7.0$ Hz), 0.85(3H, s), 0.67(3H, s)。

^{13}C NMR (Pyridine- d_5) δ : 141.0(s), 121.9(d), 102.6(d), 78.6(d), 78.5(d), 78.2(d), 75.3(d), 71.7(d), 62.9(t), 56.9(d), 56.3(d), 50.4(d), 46.1(d), 42.5(s), 40.0(t), 39.4(t), 37.5(t), 37.0(s), 36.4(d), 34.3(t), 32.2(t), 32.1(d), 30.3(t), 29.5(d), 28.6(t), 26.5(t), 24.5(t), 23.4(t), 21.3(t), 20.0(q), 19.4(q), 19.2(q), 19.0(q), 12.2(q), 12.0(q)。

化合物 6, 无色针状晶体, 分子式为 $\text{C}_{28}\text{H}_{50}\text{O}$, θ_{mp} 157 ~ 158 °C。 ^1H NMR (CDCl_3) δ : 5.35(1H, brd $J = 5.0$ Hz), 3.32(1H, m), 2.3(2H, m), 2.0(2H, m), 1.85(3H, m), 1.01(3H, s), 0.92(3H, d, $J = 4.5$ Hz), 0.86(3H, d, $J = 4.0$ Hz), 0.78(each, 3H, d, $J = 3.5$ Hz), 0.68(3H, s)。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院编. 中药大词典(上册)[M]. 上海: 上海人民出版社, 1977: 338.
- [2] WANG M S, LIU W G. Structure determination of three new triterpenoids from *Heliicteres angustifolia*[J]. Acta Pharm Sinica, 1985, 20: 842.
- [3] WANG M S, LIU W G. A naphthoquinone from *Heliicteres angustifolia*[J]. Phytochemistry, 1990, 19: 980.
- [4] KUPCHAN S M, TSOU G, C W SIGEL, et al. Datisescacin, a novel cytotoxic Cucurbitacin 20-acetate from *Datisa glomerata*[J]. J Org Chem, 1973, 38: 1420.
- [5] LEE K H, TAGAHARA K, NAKAMURA N, et al. Antitumor agents. (+) - nortrachelogenin, antileukemic principles from *Wikstroemia indica*[J]. J Nat Prod, 1981, 44: 530.
- [6] HANDA S S, KINGHORN A D, HILL C L, et al. Plant anticancer agents[J]. J Nat Prod, 1983, 46: 971.
- [7] MUKHERJEE K S, BHATTACHARYA M K, GHOSH P K. A triterpene acid constituent of *Salvia lanata*[J]. Phytochemistry, 1982, 9: 2416.
- [8] NAKANO K, MURAKAMI K, NOHARA T, et al. The constituents of *Paris verticillata* M. V. Bieb[J]. Chem Pharm Bull, 1981, 29: 1445.
- [9] THOMSON J M, DUTKY S R. NMR spectra of C-24 isomeric sterols[J]. Phytochemistry, 1972, 11: 1781.

The Chemical Constituents of *Heliicteres angustifolia* Linn.

GUO Xin-dong, AN Lin-kun, XI Di, MA Lin, GU Lian-quan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Six known compounds: cucurbitacin E, tricin, 2,6-dimethoxy-*p*-benzoquinone, urslic acid, sitosteryl β -*D*-glucoside and ergosterol were isolated from the roots of *Heliicteres angustifolia* Linn. Their structures were identified by NMR, MS and IR spectroscopic methods and by comparison with the data of literatures.

Key words: *Heliicteres angustifolia* Linn.; cucurbitacin E; tricin

~~~~~  
(上接第 49 页)

## The Fabrication and Degradation of PLGA Scaffolds for Tissue Engineering

LUO Bing-hong, QUAN Da-ping, LIAO Kai-rong, LU Ze-jian

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** Poly (*dl*-lactide-co-glycolide)s (PLGA) with different compositions were prepared by bulk ring-opening copolymerization of *dl*-lactide and glycolide.  $^1\text{H}$  NMR results and solubility tests indicated that the comonomers were basically randomly distributed in the copolymer chains, and the average sequence length of glycolide was in the range of 1.3 to 1.8, depending on the feed ratio of the comonomers. Tissue engineering scaffolds with high porosity were fabricated using these PLGAs by means of a modified solvent-casting/compression-molding/particulate-leaching technique, and their degradation behaviors in  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ - $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  buffer solution ( $\text{pH} = 7.2$ ) at  $37^\circ\text{C}$  were studied. Both the intrinsic viscosity of PLGA copolymers and the compression strength of the scaffolds decreased very fast and became more significant as the glycolide component in the copolymers increased. The maintainable time of the morphology and structure of the scaffolds also decreased with the increasing of the glycolide component in the copolymers, with 8 weeks for PLGA 85/15 and 75/25, 4 weeks for PLGA 63/35, and 2 weeks for PLGA 55/45 respectively. Compared with the viscosity decreasing rates of the copolymers, the mass decreasing rates were slower. The degradation rates of the scaffolds were lower than those of the corresponding copolymer films.

**Key words:** tissue engineering; poly (*dl*-lactide-co-glycolide); porous scaffold; *in vitro* degradation