

穗花杉叶化学成分的研究

马忠武 何关福 印万芬

(中国科学院植物研究所, 北京)

摘要 从中国特有种子植物穗花杉(*Amenosaxus argotaenia*)的叶分离出八种结晶性化合物,经鉴定其中五种是已知成分,分别为 A-homo-5-cholest-6-en-3-one、cyclobalanone、nonacosan-10-ol、 γ -sitosterol 和 β -sitosterol。另外三个为新的化合物,其分子结构待研究确定后发表。

关键词 穗花杉; 红豆杉科; A-homo-5-cholest-6-en-3-one; cyclobalanone; nonacosan-10-ol; γ -sitosterol; β -sitosterol

关于红豆杉科的系统位置,意见不一^[2,5,8]我们希望通过化学成分资料,对进一步探讨红豆杉科系统位置有所帮助。

作者等曾报道了穗花杉枝干的化学成分^[1],近来,我们从四川产穗花杉叶粗粉的石油醚提取部分,通过硅胶柱层分得 8 个纯结晶性成分,通过熔点测定、元素分析、光谱测定和衍生物制备等,鉴定其中 5 个为已知化合物,而 A-homo-5-cholest-6-en-3-one 乃是我们首次从植物中发现,现报道如下(3 个新化合物将另行发表):

熔点用显微熔点测定仪测定,未加校正。红外光谱采用 KBr 压片,在 IR-75 型(德意志民主共和国)红外光谱上测定。质谱用 MS-50 质谱仪测定。核磁共振光谱用日本 NMR-Mc250 测定。柱层析用硅胶为上海五四农场化工厂生产(中性, I 级, 100—200 目)。薄层层析用硅胶 G 为青岛海洋化工厂出品。推进剂: (1) 石油醚(30—60°C): 乙酸乙酯(5:1); (2) 苯: 丙酮(5:1); 显色剂: (1) 1% 香兰素-浓硫酸溶液; (2) 在可见光或紫外光下观察。

(一) 穗花杉叶化学成分的提取和分离

取穗花杉叶粗粉 3400 g, 置索氏提取器内用石油醚(30—60°C) 迴流提取, 合并石油醚提取物回收石油醚, 得浸膏 66.0g (占 1.94%)。将石油醚提取后的残渣, 继用 95% 工业乙醇渗滴提取, 合并乙醇提取液, 经减压浓缩回收乙醇, 得乙醇浸膏 209.50g (占 6.16%)。

(二) 穗花杉叶化学成分的分离和鉴定

将石油醚提取物部分 66.0 g, 转溶于热丙酮中, 滤去不溶物, 冷却后置冰箱 2—3 日, 析出沉淀物, 经硅胶 G 薄层层析检查(展开剂: 石油醚-乙酸乙酯(5:1); 显色剂: 1% 香兰素-浓硫酸溶液), 其主要成分为穗花杉叶-III, 经硅胶柱层纯化, 石油醚-乙酸乙酯(5:1) 洗脱, 用丙酮重结晶, 得无色针状结晶, mp. 80—81°C。除去结晶后的母液, 浓缩至干, 进行硅胶柱层析(中性硅胶, I 级, 30 倍量), 以苯, 苯: 丙酮(不同比例)洗脱, 每份收集 100ml, 用硅胶 G 薄层层析检查, 相同部分合并。

1. 穗花杉叶-I(A-homo-5-cholest-6-en-3-one) 的纯化和鉴定

苯洗脱(1—6号)部分,浓缩后析出白色固体,用丙酮-乙醚反复重结晶,得无色针状结晶, mp. 90—91°C(文献[10]: 91—92°C)。在不同溶剂系统中[石油醚-乙酸乙酯(5:1); 苯-丙酮(9:1)]进行硅胶G薄层层析, Rf值分别为0.62和0.77。红外吸收光谱 $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3010, 1740和972。核磁共振光谱 δ 值(CDCl_3): 5.42和5.20(H₆, 7, AB, q, JAB=10HZ), 1.04(3H, d, J_{6,5} HZ C₂₁-CH₃), 0.88(6H, d, J_{6,5} HZ, C₂₆, [C₂₇-2CH₃]), 0.82(3H, s, C₁₉-CH₃), 0.69(3H, s, C₁₈-CH₃)。质谱 M⁺ 398。

分析: C₂₈H₄₆O · 1/2 H₂O

计算值(%): C, 82.55; H, 11.39

实验值(%): C, 82.61; H, 12.06。

2. 穗花杉叶-II (cyclobalanone) 的纯化和鉴定

苯: 丙酮(9.5:0.5)洗脱部分(7—8号), 浓缩后析出白色固体物, 用乙醚反复重结晶, 得无色柱状结晶, mp. 188—189°C(文献[11]: 187—190°C)。穗花杉叶-II对 Liebermann-Burchard 反应呈紫色, 对四硝基甲烷(hetranitromethane)呈黄色, 表明是一个不饱和三萜成分, 在不同溶剂系统中[石油醚-乙酸乙酯(9:1); 苯-丙酮(9:1); 石油醚-乙酸乙酯(5:1)]进行硅胶G薄层层析, Rf值分别为0.80, 0.90和0.50。红外吸收光谱 $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3090, 1640和890(表明分子中存在乙烯叉基), 3040(表明分子中环丙烷的存在)和1710(C=O)。核磁共振光谱 δ 值(CDCl_3) 0.52, 0.60 [(J=4.5HZ), 环丙烷体系], 1.68(3H, s, C=CMe), 4.70(2H, br, s, C=CH₂), 0.90—1.08 ppm (21H, CH₃ × 7)。质谱 M⁺ 452。

分析: C₃₂H₅₂O

计算值(%): C, 84.95; H, 11.50

实验值(%): C, 85.29; H, 11.02。

3. 穗花杉叶-III (nonacosan-10-ol) 的纯化和鉴定

苯: 丙酮(9:1)洗脱(9—13号)部分, 浓缩, 析出结晶, 滤过, 乙醚重结晶, mp. 80—81°C, 用己烷再结晶, mp. 83—84°C(文献[3]: 83°C; 文献[6]: 78—79°C; 文献[7]: 83—84°C)。红外吸收光谱 $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3320, 3220, 1138和1095(OH)。核磁共振光谱 δ 值(CDCl_3): 0.89(6H, t, J=5.8HZ, CH₃-CH₂-), 1.26(-CH₂-), 3.50(1H, br, >CH-OH)。质谱 M⁺ 424, m/e 97, 83, 69, 57, 43和41。

分析: C₂₉H₆₀O

计算值(%): C, 82.00; H, 14.25

实验值(%): C, 81.53; H, 14.20

乙酰化物制备: 取穗花杉叶-III 20 mg, 加吡啶 1 ml 和无水醋酸 0.5 ml, 在油浴上煮沸反应 1 小时, 按常法得乙酰化物, 乙醇重结晶, 得无色针状结晶, mp. 41—42°C(文献[4]: 44.5—45.5°C; 文献[6]: 40—41°C; 文献[7]: 油状)

羰基化合物的制备: 取穗花杉叶-III 30 mg, 溶于 10 ml 冰醋酸中, 加 10 ml 无水重铬酸(CrO₃)的 1 ml 冰醋酸溶液, 在 60°C 下加热反应 15 分, 注入冰水中, 析出沉淀, 用氯仿处理, 氯仿可溶物用乙醇重结晶, 得羰基化合物的无色针状结晶, mp. 69—70°C(文献[3]: 78°C; 文献[7]: 69—70°C)。

4. 穗花杉叶-V (α -sitosterol) 的纯化和鉴定

苯: 丙酮 (9:1) 洗脱 (37—40 号) 部分, 浓缩后析出结晶, 经甲醇反复重结晶, 得无色针状结晶, mp. 144—145°C (文献[9]: 146—147°C; 文献[4]: 147—150°C)。穗花杉叶 V 对 Liebermann-Burchard 显色反应呈阳性, 在不同溶剂系统中 [石油醚-乙酸乙酯 (9:1); 苯-丙酮 (9:1); 石油醚-乙醚-醋酸 (70:30:1)] 进行硅胶 G 薄层层析, Rf 值分别为 0.23, 0.54 和 0.09。红外吸收光谱 $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3450, 2960, 2940, 1640, 1468, 1394, 1070, 970, 900, 810 和 640。质谱 M^+ 414, m/e 329, 273, 255, 107, 105, 95, 93, 91, 81 和 67。

分析: $C_{29}H_{50}O \cdot 1/2 H_2O$

计算值(%): C, 82.20; H, 12.13

实验值(%): C, 82.39; H, 11.86。

乙酰化物的制备: 取穗花杉叶 V 20 mg, 加醋酐 2 ml, 吡啶少许, 在甘油浴中煮沸反应约 1 小时, 将反应物冷却后倒入冰水中, 析出固体物过滤, 水洗, 甲醇重结晶, mp. 128—130°C (文献[4]: 130—132°C; 文献[9]: 137—138°C)。

5. 穗花杉叶-VI (β -sitosterol) 的纯化和鉴定

苯: 丙酮 (9:1) 洗脱 (41—46 号) 部分, 浓缩后得白色结晶物, 用丙酮重结晶, mp. 136—137°C (文献[1]: 135.5—137°C)。穗花杉叶-VI 对 Liebermann-Burchard 反应; 醋酐-浓硫酸反应, 均呈阳性, 在不同溶剂系统中 [石油醚-乙酸乙酯 (9:1); 苯-丙酮 (9:1)] 进行硅胶 G 薄层层析, Rf 值分别为 0.47 和 0.60。红外吸收光谱 $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3430, 2960, 2940, 1468, 1394, 1070, 970, 890, 810 和 640。质谱 M^+ 414, m/e 329, 273, 255, 107, 105, 95, 93, 91, 81 和 67。

分析: $C_{29}H_{50}O \cdot 1/2 H_2O$

计算值(%): C, 82.20; H, 12.13

实验值(%): C, 82.74; H, 12.15

乙酰化物的制备: 取穗花杉叶-VI 20 mg。按上法乙酰化, 得带光泽的片状结晶, mp. 120—121°C (文献[1]: 120—122°C)。

参 考 文 献

- [1] 马忠武、何关福、印万芬, 1984: 中国特有种子植物穗花杉枝干化学成分的研究, 植物学报 **26**(3): 340—342。
- [2] 陈祖铿、王伏雄, 1978: 白豆杉的胚胎发育及其系统位置的商榷, 植物分类学报 **16**(2): 1。
- [3] 金子秀彦、成户俊介, 1971: *Corydalis* 属植物的成分研究(第七报) *ミヤマキケマン* の成分について。薬学雑誌 **91**(1): 101—108。
- [4] Cook, C. E., Margaret, E. T. and Wall, M. E., 1967: Chemical investigation of *Pluchea lanceolata* I. Isolation of a new quaternary base, pluchine. *Experientia*. **23**(2): 989—991。
- [5] Florin, R., 1955: A century of progress in the natural sciences. San Francisco, Calif. Acad. Press. 1853—1953; 233—403。
- [6] Kaminska-Thiel, Urszula; Ludwiczak, Bufina S., 1970: Neutral component of *Prunus spinosa* fruits I. Aliphatic components. *Rocz. Chem.* Vol., **44**(1): 103—107。
- [7] Matsuo, A., Nakayama, M., Zshida, Y. and Hayashi, S., 1971: Isolation of nonacosan-10-ol and cuparene from the liverwort *Bazzania pompeana*. *Zeitschrift für naturforschung*. **26B**(1): 32。
- [8] Sahni, B., 1920: On certain archaic features in the seed of *Taxus baccata*, with remarks on the antiquity of *Taxineae*, *Ann. Bot.* **34**: 117—133。
- [9] Sampathkumar, P. S., Musti, V. V. S. and Seshadri, T. R., 1970: Occurrence of erythrodiol-3-acetate in the

- sapwood of *Calophyllum inophyllum*. *Indian J. Chem.*, **8**(1): 105.
- [10] Steven, M. Sine, Thomas, E. Conklin and William, H. Okamura, 1974: Studies on Vitamin D and its analogs, VI. 3-deoxy-A-homovitamin D₃, a model synthesis, *J. Org. Chem.*, **39**(25): 3797.
- [11] Yasuhide Tachi, Setsuko Taga, Yashiaki Kamano, and Manki Komatsu, 1971: The isolation and structure of a new triterpene, lyclobalanoic and 24-methylenecycloatanone obtained from *Quercus glauca* Thunb, *Chem. Pharm. Bull.*, **19**(10): 2193—2194.

STUDY ON CHEMICAL COMPONENTS IN LEAVES OF *AMENOTAXUS ARGOTAENIA* (HANCE) PILGER NATIVE TO CHINA

MA ZHONG-WU HE GUAN-FU YIN WAN-FEN

(*Institute of Botany, Academia Sinica, Beijing*)

Abstract Eight crystalline substances are isolated from leaves of *Amentotaxus argotaenia* native to China. Five of them are identified as known A-homo-5-cholest-6-en-3-One, cyclobalanoic, nonacosan-10-ol, γ -sitosterol and β -sitosterol. The others seem to be new components, whose structures will be studied further.

Key words *Amentotaxus argotaenia*; Taxaceae; A-homo-5-cholest-6-en-3-One; cyclobalanoic; nonacosan-10-ol; γ -sitosterol; β -sitosterol