

I		II		III	
碳序号	$\delta C$ 值	碳序号	$\delta C$ 值	碳序号	$\delta C$ 值
30	28.53	3 <sup>a</sup>	126.82	3 <sup>a</sup>	128.32
31	169.50	4 <sup>a</sup>	133.60	4 <sup>a</sup>	133.02
32	20.69	5 <sup>a</sup>	126.82	5 <sup>a</sup>	129.81
		6 <sup>a</sup>	130.58	6 <sup>a</sup>	128.32
		1 <sup>b</sup>	133.55		
		2 <sup>b</sup>	128.92		
		3 <sup>b</sup>	128.73		
		4 <sup>b</sup>	128.20		
		5 <sup>b</sup>	128.73		
		6 <sup>b</sup>	128.92		
		1 <sup>c</sup>	131.91		
		2 <sup>c</sup>	131.59		
		3 <sup>c</sup>	127.03		
		4 <sup>c</sup>	135.58		
		5 <sup>c</sup>	127.03		
		6 <sup>c</sup>	128.59		

致谢:<sup>1</sup>H 和<sup>13</sup>CNMR 谱及 FABMS. EIMS 谱均由军事医学院仪器测试中心代测,植物样品的采集及鉴定由本所生药室完成。

## 参考文献

- 1 Della casa, *et al.* Chem Commun, 1970, 216
- 2 Miller RW, *et al.* J Org Chem, 1981, 46: 1469
- 3 Mclaughlin J L, *et al.* J Nat Prod, 1981, 44: 321
- 4 Senilh V, *et al.* J Nat Prod, 1984, 47: 131
- 5 Zamir LO, *et al.* Tetrahedron Lett, 1992, 33: 5173
- 6 Gunawardana GP, *et al.* J Nat Prod, 1992, 55: 1686
- 7 Wani MC, *et al.* J Amer Chem Soc, 1971, 93: 2325
- 8 陈未名, 等. Acta Pharmaceutica Sinica, 1990, 25(3): 227

(1998-07-13 收稿)

Taxane Diterpenoids from Yunnan Yew Bark (*Taxus yunnanensis*)

## Growing in Sichuan Province

Xu Xuemin, Wang Jia, Yuan Chongjun, *et al.* (Sichuan Institute of Chinese Materia Medica, Chengdu 610041)

**Abstract** Three taxane diterpenoids were isolated from the bark of *Taxus yunnanensis* Cheng et L. K. Fu collected in Molin county, Sichuan Province. Their chemical structures were elucidated as 1- $\beta$ -hydroxy baccatin I (I); 10-deacetyltaxol (II); and 7,9-dideacetyl baccatin VI (III) by <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR, EI and FABMS as well as DEPT spectrum. These compounds were isolated from *T. yunnanensis* Cheng et L. K. Fu for the first time even though they also existed in other species of *Taxus* L.

**Key words** *Taxus yunnanensis* Cheng et L. K. Fu 1- $\beta$ -hydroxy baccatin 10-deacetyltaxol 7,9-dideacetyl baccatin VI

玄参中的苯丙素苷成分<sup>△</sup>

中国科学院上海药物研究所国家新药研究重点实验室(200031) 李医明\* 蒋山好 高文运 朱大元\*\*

**摘要** 从中药玄参 *Scrophularia ningpoensis* 的正丁醇部位共分得 4 个苯丙素苷, 经理化常数、波谱数据解析, 分别鉴定为 angroside C (I), cistanoside D (II), acteoside (III) 和 decaffeoylacteoside (IV)。其中 II ~ IV 为首次从该植物中分得。

**关键词** 玄参 苯丙素苷 玄参科

玄参是常用的传统中药。具有滋阴、降火、除烦、解毒多种药理作用<sup>[1]</sup>。玄参的原植

物为玄参科玄参属的玄参 *Scrophularia ningpoensis* Hemsl. 为我国特有种, 现多栽培

\* Address: Li Yiming, Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai

\*\* 通信联系人

<sup>△</sup>国家自然科学基金资助项目(NO 29632050)

品。文献报道从玄参根中分得了环烯醚萜苷类成分,但对苯丙素苷成分报道较少,仅分得 angroside C<sup>[2~4]</sup>。鉴于苯丙素苷类化合物在玄参属植物中普遍存在,且此类化合物具有多种活性<sup>[5~7]</sup>,对玄参水溶性部位的苯丙素苷成分进行研究。利用大孔吸附树脂柱, Sephadex LH20 柱, ODS 反相柱, 以及硅胶柱层析的方法, 分得了四个苯丙素苷成分: angroside C (I), cistanoside (II), acteoside (III), decaffeoylacteoside (IV)。其中化合物 II, III 和 IV 为首次从玄参中获得。

化合物 I ~ IV 的化学结构式见图 1。

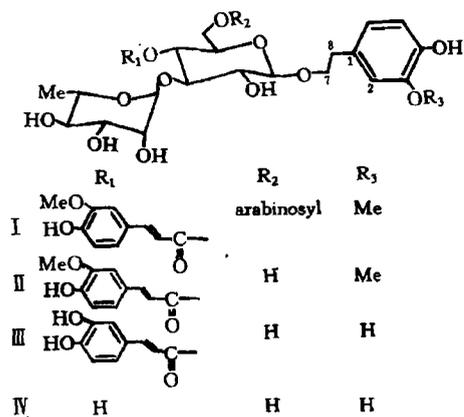


图 1 化合物 I ~ IV 的化学结构式

## 1 仪器和材料

熔点用 Kofler 显微熔点测定仪, 未校正。红外光谱用 PE599B 型红外分光光度计。核磁共振谱用 Bruker AM-400 型核磁共振仪。质谱用 MAT-95 型双聚焦质谱仪。薄层层析用硅胶 H, 柱层析用硅胶 (200~300 目) 均为青岛海洋化工厂生产。玄参生药于 1995 年 9 月采自宁波。由本所马晓强博士鉴定。

## 2 提取与分离

8 kg 玄参根粗粉经 95%, 60% 乙醇回流提取后, 合并提取液, 减压浓缩, 浓缩液加水后依次用乙醚及正丁醇萃取。正丁醇部分 (140 g) 经大孔吸附树脂柱, 水及不同比例的乙醇洗脱。20% 乙醇洗脱部分经硅胶柱层析。乙酸乙酯-甲醇-水 (9:2:0.5)、氯仿-甲醇-水 (9:3:0.3) 洗脱, 得化合物 IV (32 mg)。40%

乙醇洗脱部分经硅胶柱层析, 氯仿-甲醇-水 (9:1:0.1~7:3:0.3) 洗脱, 分为 A, B, C 三部分。A 部分经硅胶柱层析, 氯仿-甲醇-水 (4:1:0.1) 洗脱, 得化合物 II (57 mg)。B 部分经 Sephadex LH-20 柱 (30% 乙醇) 洗脱, 分为 a, b 二部分, a 部分经硅胶柱层析, 氯仿-甲醇-水 (7:3:0.3) 洗脱得化合物 I (大量)。b 部分经硅胶柱层析, 乙酸乙酯-甲醇-水 (200:25:15) 洗脱, ODS 柱 (30% 甲醇) 洗脱, 再经硅胶柱层析, 乙酸乙酯-甲醇-水 (200:25:15) 纯化得化合物 I (97 mg)。

## 3 鉴定

化合物 I: 无定型粉末;  $[\alpha]_D^{20} - 30.73^\circ$  (c, 0.397, MeOH);  $IR_{\nu_{max}}^{KBr} \text{ cm}^{-1}$ : 3400, 1695, 1620, 1585, 1510, 1250, 1050, 810, FABMS  $m/z$ : 807  $[M + Na]^+$ , 785  $[M + H]^+$ ;  $^1\text{HNMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 6.44 (1 H, brs, C<sub>2</sub>-H), 6.79 (1 H, d, J = 7.9 Hz, C<sub>5</sub>-H), 6.65 (1 H, brd, J = 8.0 Hz, C<sub>6</sub>-H), 3.66, 3.90 (2  $\times$  1 H, m, C<sub>7</sub>-H), 2.73 (2 H, t, J = 7.3 Hz, C<sub>8</sub>-H), 7.30 (1 H, brs, C<sub>2</sub>'-H), 6.81 (1 H, d, J = 8.2 Hz, C<sub>5</sub>'-H), 7.10 (1 H, brd, J = 8.2 Hz, C<sub>6</sub>'-H), 6.43, 7.55 (2  $\times$  1 H, d, J = 15.8 Hz, H- $\alpha, \beta$ ), 3.73, 3.80 (2  $\times$  3 H, s, OCH<sub>3</sub>), 4.37 (1 H, d, J = 7.9 Hz, glu-1), 4.11 (1 H, d, J = 6.2 Hz, ara-1), 5.02 (1 H, brs, rha-1), 0.97 (3 H, d, J = 6.1 Hz, rha-6)。  $^{13}\text{CNMR}$  数据见表 1。以上数据与文献<sup>[4]</sup>中 angroside C 的数据完全一致, 故鉴定 I 为 angroside C。

化合物 II: 无定型粉末;  $[\alpha]_D^{20} - 33.59^\circ$  (c, 0.521, MeOH); FABMS  $m/z$ : 675  $[M + Na]^+$ , 653  $[M + H]^+$ ;  $^1\text{HNMR}$  (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 6.68 (1 H, brs, C<sub>2</sub>-H), 6.79 (1 H, d, J = 7.8 Hz, C<sub>5</sub>-H), 6.62 (1 H, brd, J = 7.9 Hz, C<sub>6</sub>-H), 3.62, 3.90 (2  $\times$  1 H, m, C<sub>7</sub>-H), 2.74 (2 H, m, C<sub>8</sub>-H), 7.29 (1 H, brs, C<sub>2</sub>'-H), 6.81 (1 H, d, J = 8.2 Hz, C<sub>5</sub>'-H), 7.09 (1 H, brd, J = 8.2 Hz, C<sub>6</sub>'-H), 6.41, 7.53 (2  $\times$  1 H, d, J = 15.8 Hz, H- $\alpha, \beta$ ), 3.72, 3.81 (2  $\times$  3

H, s, OCH<sub>3</sub>), 4.36 (1 H, d, J = 7.9 Hz, glu-1), 5.02 (1 H, brs, rha-1), 0.97 (3 H, d, J = 6.1 Hz, rha-6)。<sup>13</sup>CNMR 数据见表 1。以上数据与文献<sup>[8]</sup>中 cistanoside D 的数据完全一致,故鉴定 I 为 cistanoside D。

表 1 化合物 I ~ IV 的<sup>13</sup>CNMR 谱数据

position	I (DMSO-d <sub>6</sub> )	II (DMSO-d <sub>6</sub> )	III (DMSO-d <sub>6</sub> )	IV (CD <sub>3</sub> OD)
Aglycone				
1	131.04	131.01	129.11	131.84
2	112.37	112.30	115.45	117.41
3	146.11	146.07	143.15	146.43
4	145.62	145.50	144.85	144.97
5	116.28	116.27	116.29	116.61
6	119.48	119.43	119.56	121.55
7	70.20	70.12	70.30	72.42
8	34.95	34.99	35.03	36.87
glucose				
1	102.28	102.30	102.27	104.54
2	74.57	74.51	74.50	78.16
3	79.15	79.16	79.09	84.87
4	69.10	69.14	69.14	70.54
5	74.57	74.51	74.50	75.92
6	60.74	60.76	60.71	62.89
rhamnose				
1	101.24	101.24	101.23	103.08
2	70.52	70.54	70.30	72.67
3	71.67	71.68	71.62	72.57
4	74.53	74.50	74.50	74.30
5	68.78	68.78	68.76	70.39
6	18.19	18.14	18.20	18.17
arabinose				
1	101.57			
2	70.14			
3	71.32			
4	68.20			
5	65.64			
caffeoyl				
1	125.62	125.61	125.52	
2	114.17	114.13	114.66	
3	147.89	147.82	147.31	
4	149.33	149.34	148.50	
5	115.50	115.51	115.75	
6	123.17	123.13	121.46	
α	111.20	111.08	113.57	
β	149.33	149.34	145.55	
C=O	165.74	165.76	165.69	
OMe	55.76	55.73		
OMe	55.64	55.73		

化合物 II:淡黄色无定型粉末;[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -37.33°(c, 0.662, MeOH); FABMS m/z: 647 [M + Na]<sup>+</sup>, 625 [M + H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>HNMR (DMSO-d<sub>6</sub>)δ: 6.62 (1 H, brs, C<sub>2</sub>-H), 6.63 (1 H, d, J = 7.6 Hz, C<sub>5</sub>-H), 6.49 (1 H,

brd, J = 7.9 Hz, C<sub>6</sub>-H), 3.60, 3.88 (2 × 1 H, m, C<sub>7</sub>-H), 2.68 (2 H, m, C<sub>8</sub>-H), 7.02 (1 H, brs, C<sub>2</sub>-H), 6.68 (1 H, d, J = 8.1 Hz, C<sub>5</sub>-H), 6.98 (1 H, brd, J = 8.4 Hz, C<sub>6</sub>-H), 6.20, 7.45 (2 × 1 H, d, J = 15.8 Hz, H-α, β), 4.35 (1 H, d, J = 7.8 Hz, glu-1), 5.02 (1 H, brs,

rha-1), 0.95 (3 H, d, J = 6.1 Hz, rha-6)。<sup>13</sup>CNMR 数据见表 1。以上数据与文献<sup>[8]</sup>中 acteoside 的数据完全一致,故鉴定 I 为 acteoside。

化合物 IV:淡黄色无定型粉末;[α]<sub>D</sub><sup>20</sup> -24.16°(c, 0.327, MeOH); FABMS m/z: 485 [M + Na]<sup>+</sup>, 463 [M + H]<sup>+</sup>; <sup>1</sup>HNMR (CD<sub>3</sub>OD)δ: 6.51 (1 H, d, J = 2.1 Hz, C<sub>2</sub>-H), 6.49 (1 H, d, J = 8.0 Hz, C<sub>5</sub>-H), 6.38 (1 H, dd, J = 8.0, 1.8 Hz, C<sub>6</sub>-H), 3.51, 3.78 (2 × 1 H, m, C<sub>7</sub>-H), 2.61 (2 H, t, J = 7.6 Hz, C<sub>8</sub>-H), 4.12 (1 H, d, J = 7.8 Hz, glu-1), 4.98 (1 H, d, J = 1.4 Hz, rha-1), 1.08 (3 H, d, J = 6.3 Hz, rha-6)。<sup>13</sup>CNMR 数据见表 1。以上数据与文献<sup>[9]</sup>中 decaffeoylacteoside 的数据完全一致,故鉴定 IV 为 decaffeoylacteoside。

#### 参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 上册. 上海:上海人民出版社, 1997:769
- 2 Kajimoto T, *et al.* Phytochemistry, 1989, 28:2701
- 3 Qian J, *et al.* Phytochemistry, 1992, 31:905
- 4 张雯洁, 等. 云南植物研究, 1994, 16:407
- 5 Cano E, *et al.* Planta Medica, 1990, 56:24
- 6 Li J, *et al.* Planta Medica, 1993, 59:315
- 7 李忌, 等. 中国药学杂志, 1995, 30:269
- 8 Calis I, *et al.* Phytochemistry 1987, 26(7):2057
- 9 Liu Z, *et al.* Phytochemistry 1991, 30(4):1341

(1998-07-13 收稿)

### Phenylpropanoid Glycosides of Ningpo Figwort (*Scrophularia ningpoensis*)

Li Yiming, Jiang Shanbao, Gao Wenyun, *et al.* (State Key Laboratory of Drug Research of Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200031)

**Abstract** Phenylpropanoid glycosides have been shown to display a variety of pharmacological properties, such as: antioxidant, anti-virus, inhibition of aldose reductase activity etc.. Four phenylpropanoid gly-

cosides; angroside C (I), cistanoside D (II), acteoside (III) and decaffeoylacteoside (IV), were isolated from the roots of *Scrophularia ningpoensis* Hemsl. Among them, II, III and IV were obtained for the first time from this plant.

**Key words** *Scrophularia ningpoensis* Hemsl. Scrophulariaceae phenylpropanoid glycosides

## 爬岩红的化学成分研究

中国药科大学生药学研究室(南京 210038) 刘 玥\* 王峥涛 徐国药

**摘 要** 从玄参科腹水草属植物爬岩红 *Veronicastrum axillare* 中分离并鉴定了 8 个化合物,分别为金合欢素、木犀草素、桃叶珊瑚苷、熊果苷、胡萝卜苷、甘露醇、对苯二酚、 $\beta$ -谷甾醇;其中金合欢素为首次从本属植物中发现,另外 7 种化合物为本种植物首次发现。

**关键词** 爬岩红 分离鉴定 化学成分

爬岩红 *Veronicastrum axillare* (Sieb. et Zucc.) Yamazaki 的初步的化学成分分析,证明其中含有脂肪、糖、固醇、单宁、树脂等化合物<sup>[1]</sup>。为搞清爬岩红清热解毒、利水消肿的活性成分,我们对爬岩红进行了化学成分的研究,分离、鉴定出 8 个化合物,并进行了理化测试和光谱分析。

### 1 仪器与试剂

熔点测定仪 CS-9000; IR-400 Shimadzu 红外光谱仪; UV-2100 紫外光谱仪; GX-300 核磁共振仪; Sephadex-LH20; 硅胶(柱层析用)100~200 目(青岛海洋化工分厂); 硅胶(薄层层析用)10~40 $\mu$ (青岛海洋化工厂); 活性炭 20~50 目(中科院化工研究所)。

### 2 提取与分离

将爬岩红用 60% 的乙醇渗滤,浓缩后分别用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇进行萃取,再分别将这 3 个部分进行柱层析,分别用活性炭柱、Sephadex-LH20 柱、真空柱层析等手段,进行系统的化学研究。从石油醚部分得化合物 I、VIII; 从乙酸乙酯部分得化合物 II、VI; 从正丁醇部分得化合物 III~IV。

### 3 鉴定

化合物 I: 淡黄色针晶, mp 258 $^{\circ}$ C~

262 $^{\circ}$ C(乙醇),其 UV,<sup>1</sup>HNMR 数据与文献<sup>[2]</sup>的金合欢素(acaccatin)一致,故鉴定 I 为金合欢素。

化合物 II: 黄色针晶, mp 328 $^{\circ}$ C~330 $^{\circ}$ C(乙醇),其 UV,<sup>1</sup>HNMR 光谱数据与文献<sup>[3]</sup>报道的木犀草素(lutenlin)完全一致,故鉴定 II 为木犀草素。

化合物 III: 白色针晶, mp 179 $^{\circ}$ C~180 $^{\circ}$ C(乙醇-乙醚),<sup>1</sup>HNMR (CD<sub>3</sub>OD, 300MHz) $\delta$ : 6.3(1H, dd, C<sub>3</sub>-H), 5.1(1H, dd, C<sub>4</sub>-H), 4.7(1H, brs, C<sub>6</sub>-OH), 4.3(1H, brs, C<sub>10</sub>-H), 2.9(1H, brs, C<sub>5</sub>-H)。与桃叶珊瑚苷标准品对照,二者 Co-TLC 的 R<sub>f</sub> 值一致,因此确定 III 为桃叶珊瑚苷(aucubin)。

化合物 IV: 白色粉末, mp 301 $^{\circ}$ C~303 $^{\circ}$ C(丙酮),IR 与胡萝卜苷的 IR 光谱一致,与对照品 Co-TLC 的 R<sub>f</sub> 值一致,因此确定 IV 为胡萝卜苷(daucosterol)。

化合物 V: 白色针晶, mp 165 $^{\circ}$ C~166 $^{\circ}$ C(乙酸乙酯),IR 与熊果苷标准图谱<sup>[3]</sup>对照完全一致,与对照品 Co-TLC 的 R<sub>f</sub> 值一致,因此确定 V 为熊果苷(arbutin)。

化合物 VI: 白色针晶(乙醇), mp 166 $^{\circ}$ C~168 $^{\circ}$ C, IR,<sup>1</sup>HNMR 与文献<sup>[4]</sup>对照基本一

\* Address: Liu Yue, China Pharmaceutical University, Nanjing