

wood of *Cassia garrettiana* Craib. I. Anthraquinones including cassialoin, a new anthrone C-glycoside [J]. *Chem Pharm Bull*, 1978, 26 3792-3797.

- [7] Yuan A X, Kang S H, Tan L. Studies on chemical constituents of *Aloe vera* var. *chinensis* (Haw.) Berg. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1994, 25(7): 339-341.

- [8] Yang X W, Gu Z M, Ma C M, *et al.* A new indole derivative isolated from the root of tuber fleeceflower (*Polygonum multiflorum*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29 (1): 5-11.

- [9] Heller S R. *EPA/NIH Mass Spectral Data Base* [M]. Washington: US Government Printing Office, 1978.

毛蕊老鹳草水溶性化学成分研究

杜树山¹,徐艳春²,魏璐雪^{2*}

(1. 北京师范大学资源科学研究所 教育部资源药物工程研究中心,北京 100088; 2. 北京中医药大学中药学院,北京 100029)

老鹳草为传统中药,具有祛风湿、通经络、止泻痢的功能。主治风湿痹痛、麻木拘挛、筋骨酸痛、泄泻痢疾^[1]。我国老鹳草品种较多,分布较广,资源丰富,毛蕊老鹳草 *Geranium eristemon* Fisch. ex DC在民间作为习用药材使用较多,但其作用的物质基础化学成分迄今未见详细报道,经化学成分初步预试验发现其富含鞣质和黄酮等多酚类成分。

本实验对毛蕊老鹳草进行了化学成分研究。从其丙酮提取物的水部分得到 7 个化合物,分别为鲨肌醇(I)、莽草酸(II)、芹菜素-7-O- α -L-吡喃葡萄糖(2 $\rightarrow$ 1)- α -L-吡喃葡萄糖苷(IV)、1,6-di-O-galloyl- α -L-glucose(V)及柯里拉京(VI),其中化合物IV为首次从本属植物中得到。

1 仪器与材料

Magna-IRTM Spectrometer 750型红外光谱仪(KBr压片),JEOL AMN-300及 Bruker AM-500型核磁共振仪(TMS内标),ZAB-2F, Autospec-Ultima ETOF及 Mariner型质谱仪;测熔点用 Dresden HMK型显微熔点仪,温度未校正。Sephadex LH-20为 Pharmacia进口分装,薄层色谱用聚酰胺薄膜购自台州市四青生化材料厂。显色剂用 3%三氯化铝乙醇液,溶剂均为分析纯(北京化工厂生产)。

毛蕊老鹳草于 1998年 9月采自北京市延庆松山自然保护区,经北京中医药大学中药学院刘春生副教授鉴定为? 牛儿苗科老鹳草属植物毛蕊老鹳草 *G. eristemon* Fisch. ex DC. 的地上部分。

2 提取与分离

毛蕊老鹳草干品 3.4 kg用高速搅拌机 70%丙

酮水粉碎提取两次(各 5 min),滤过,合并滤液,静置 12 h,滤过,回收丙酮,水液静置 12 h,滤过,滤液用乙醚提取,得 A部分,水液部分继续用乙酸乙酯提取,得 B部分,水液 D部分。

水液 D部分浓缩拌样 70 g上聚酰胺柱,先用水洗,再用不同浓度的乙醇进行梯度洗脱,得不同的部位 Fr0~ Fr11。Fr0部分浓缩到小体积放置,析出方晶,滤过,得此结晶,再用水重结晶,得化合物I (3.7 g); Fr1, Fr3, Fr5, Fr6和 Fr8不同部分分别交替进行 Toyopearl HW-40和 Sephadex LH-20柱层析,从 Fr1得化合物II (7 mg);从 Fr3得化合物III (25 mg),化合物IV (39 mg),化合物V (15 mg);从 Fr5得化合物VI (16 mg);从 Fr6得化合物化合物VII (49 mg)。

3 结构鉴定

化合物I: 无色方棱晶(H_2O), mp> 300 $^{\circ}C$,分子式为 $C_6H_{12}O_6$ 。EI-MS数据与文献报道一致^[2],故确定此化合物为鲨肌醇。

化合物II: 白色无定形粉末($EtOH$), mp 189 $^{\circ}C$ ~ 190 $^{\circ}C$,溴酚蓝-溴甲酚绿反应阳性,说明其为有机酸类成分,FeCl₃反应为阴性;EI-MS(m/z): 174(M), 156(M- H_2O), 138(M-2 $\times H_2O$), 127, 111, 97, 82, 69, 42。与莽草酸对照品共硅胶薄层,呈单一斑点,混熔点不下降。与文献对照基本一致^[3],故确定该化合物为莽草酸。

化合物IV: 淡黄色粉末($EtOH$), mp 262 $^{\circ}C$ ~ 263 $^{\circ}C$,盐酸-镁粉反应阳性, Molish反应阳性,与三氯化铝反应显亮黄绿色荧光。分子式为 $C_{27}H_{30}O_{15}$ 。

* 收稿日期: 2002-11-08

作者简介: 杜树山,男,2001年博士毕业于北京中医药大学中药学院,研究方向为植物化学,现主要从事中药活性成分、质量控制以及中药新药和保健品的研制开发工作。 Tel: (010) 62205268 E-mail: dushushan@263.net

UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$: 268, 330 nm ESI-MS(m/z): 595($M+1$), 433($M+1-162$), 271($M+1-162-162$), $^1\text{H NMR}(\text{DMSO-}d_6)$ δ 12.95(1H, s, OH), 10.42(1H, s, -OH), 7.95(2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2', 6'), 6.93(2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3', 5'), 6.88(1H, s, H-8), 6.88(1H, s, H-3), 6.49(2H, d, $J=1.8$ Hz, H-6). $^{13}\text{C NMR}(\text{DMSO-}d_6)$ δ 18.8(C-4), 164.1(C-2), 163.7(C-7), 161.5(C-9), 161.1(C-4'), 157.3(C-5), 128.4(C-2', 6'), 121.3(C-1'), 116.0(C-3', 5'), 103.7(C-10), 102.8(C-3), 98.8(C-6), 94.0(C-8), 98.4(G-1), 82.0(G-2), 77.0(G-3), 69.1(G-4), 75.7(G-5), 60.1(G-6), 104.7(G-1'), 74.7(G-2'), 77.0(G-3'), 69.6(G-4'), 76.2(G-5'), 60.1(G-6') 综合上述分析,与文献^[4,5]对照基本一致,确定该化合物为芹菜素-7-O- α -L吡喃葡萄糖(2 $\rightarrow$ 1)- α -L吡喃葡萄糖苷。

化合物V:黄色粉末, mp 187℃~ 189℃。FeCl₃反应阳性, Molish 反应阳性; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$: 277 nm $^1\text{H NMR}(\text{DMSO-}d_6)$ 数据见表 1 综合上述分析,参考文献,最后确定该化合物为 1, 6-di-O-galloyl- α -L-glucose^[6]。

表 1 化合物V的 $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ 数据 (DMSO- d_6 , $^{13}\text{C NMR}$ 为 75 MHz, TMS作内标)

Table 1 $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ data (DMSO- d_6 , $^{13}\text{C NMR}$ for 75 MHz, TMS) of compound V				
序号	$^1\text{H NMR}$	Gal-A	Gal-B	Glucose-C
1	A ₂ 6: 6.90, s	119.6	118.7	89.3
2	B ₂ 6: 6.85, s	108.8	108.8	76.7
3	G 5.52, t, $J=9.6$ Hz	145.5	145.4	72.4
4	G 5.23, d, $J=3.1$ Hz	138.9	138.4	72.1
5	G 4.78, d, $J=7.5$ Hz	145.5	145.4	67.5
6	G 3.80-3.30, m	108.8	108.8	60.5
7		165.5	165.4	

化合物VI:白色无定形粉末, mp 216℃~ 219℃。易溶于 EtOH, MeOH,微溶于水 FeCl₃反应阳性, Molish反应阳性; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$: 519, 270 nm EI-MS(m/z): 288, 173(100), 155, 152, 127, 98, 80, 53;

ESI-MS(m/z): 652($M+H_2O$), 465($M-Galloyl$), 277($M-H_2O-2\times Galloyl$); $^1\text{H NMR}(\text{DMSO-}d_6)$ 和 $^{13}\text{C NMR}(\text{DMSO-}d_6)$ 数据见表 2,综合上述分析结合文献^[7-10],最后确定该化合物为 1-O-galloyl-3, 6-O-hexahydroxydiphenyl- β -D-glucose,即柯里拉京。

表 2 化合物VI的 $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ 光谱数据
Table 2 $^1\text{H NMR}$ and $^{13}\text{C NMR}$ data (CD₃OD, TMS) of compound VI

序号	Gal-A	HHDP-B	HHDP-C	$^1\text{H NMR}$	$^1\text{H NMR-D}$	Glucose-D
1	120.6	125.4	125.4		6.35	95.0
2	110.9	116.7	117.2	A ₂ 7.04	3.97	69.5
3	146.4	108.2	110.1	B ₃ 6.64	4.79	71.7
4	140.2	137.7	138.2	C ₃ 6.67	4.46	62.5
5	146.4	145.6	146.0		4.52	76.2
6	110.9	145.2	145.3	A ₆ 7.04	4.96, 4.15	65.0
7	166.7	170.1	168.5			

References

[1] Ch P (中国药典) [S]. 2000 ed. VolII .
[2] Angal S L, Opier L. The $^{13}\text{C NMR}$ spectra of inositols and cyclohexanepentols: the validity of rules correlating chemical shifts with configuration [J]. *Carbohydr Res*, 1982, 100: 43.
[3] Bi Y F, Deng X H, Liu H M. Studies on the chemical constituents from pineneedles of *Pinus massoniana* Lamb. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2001, 36(11): 832.
[4] Rikke N, Jens K N, Tadao K. Flavonoids from flowers of two *Crocus chrysanthus-biflorus* cultivars: “Eye-catcher” and “Spring Pearl” (Iridaceae) [J]. *Phytochemistry*, 1999, 51: 1139-1146.
[5] Gong Y H. $^{13}\text{C NMR}$ Chemical Shift in Natural Products (天然有机化合物的核磁共振化学位移) [M]. Kunming Yunnan Science and Technology Publishing House, 1986.
[6] Sun D W. *Plant Tannins Chemistry* (植物单宁化学) [M]. Beijing: Chinese Forestry Press, 1992.
[7] Takashi Y, Takuo O. $^{13}\text{C NMR}$ spectra of conlagin and geraniin [J]. *Heterocycles*, 1980, 14(11): 1743.
[8] Takashi Y, Tsutomu H, Takuo O, *et al.* Spectral and chromatographic analyses of tannins (I). $^{13}\text{C NMR}$ spectra of hydrolyzable tannins [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(5): 1790-1799.
[9] Tsutomu H, Takashi Y, Tetsuro S, *et al.* $^{13}\text{C NMR}$ spectra of hydrolyzable tannins (II). Tannins forming anomer mixtures [J]. *Chem Pharm Bull*, 1998, 36(8): 2925-2933.
[10] Tsutomu H, Takashi Y, Tetsuro S, *et al.* $^{13}\text{C NMR}$ spectra of hydrolyzable tannins (III). Tannins having $^1\text{C}_6$ glucose and C-glucosidic linkage [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(10): 3849-3856.

敬告读者

《中草药》杂志编辑部尚存部分过刊合订本,包括: 1974-1975年, 1976年, 1979年, 1985~ 1994年(80元/年); 1995~ 1997年(110元/年), 1998年(120元), 1999年(135元), 2000年(180元), 2001年(200元); 2002年(200元); 1996年增刊(50元), 1997年增刊(45元), 1998年增刊(55元), 1999年增刊(70元), 2000年增刊(70元), 2001年增刊(70元), 2002年增刊(65元)。欢迎来函来电订购,电话: 022-27474913; 022-23006821(传真)。