

• 化学成分 •

密花远志的化学成分研究

李 军, 王 璐*, 姜 勇, 屠鹏飞*

(北京大学药学院 中医药现代研究中心, 北京 100083)

摘要:目的 研究密花远志 *Polygala tricornis* 的化学成分。方法 采用反复柱色谱方法进行分离, 利用化合物的光谱数据结合理化性质鉴定化合物的结构。结果 分离并鉴定了 8 个化合物, 分别为: 豆甾-7, 22-二烯 (stigmasta-7, 22-diene, I)、 α -菠甾醇 (α -spinasterol, II)、 α -菠甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷 (α -spinasteryl-3-O- β -D-glucoside, III)、 α -菠甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷-6'-O-棕榈酸酯 (α -spinasteryl-3-O- β -D-glucoside-6'-O-palmitate, IV)、1, 7-二羟基吡酮 (1, 7-dihydroxy xanthone, V)、1, 3-二羟基吡酮 (1, 3-dihydroxy xanthone, VI)、1-甲氧基-2, 3-二甲氧基吡酮 (1-methoxy-2, 3-methylenedioxy xanthone, VII)、1, 7-二甲氧基吡酮 (1, 7-dimethoxy xanthone, VIII)。结论 化合物 I ~ VIII 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 密花远志; 远志属; 吡酮

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2005)08-1124-03

Chemical constituents from roots of *Polygala tricornis*

LI Jun, WANG Jun, JIANG Yong, TU Peng-fei

(School of Pharmaceutical Sciences, Modern Research Center of Traditional Chinese Medicine, Peking University, Beijing 100083, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents from roots of *Polygala tricornis*. **Methods** Compounds were isolated by repeated silica gel chromatographies and their structures were determined by spectral analysis. **Results** Eight compounds were isolated from the roots of *P. tricornis* and their structures were identified as stigmasta-7, 22-diene (I), α -spinasterol (II), α -spinasteryl-3-O- β -D-glucoside (III), α -spinasteryl-3-O- β -D-glucoside-6'-O-palmitate (IV), 1, 7-dihydroxy xanthone (V), 1, 3-dihydroxy xanthone (VI), 1-methoxy-2, 3-methylenedioxy xanthone (VII), 1, 7-dimethoxy xanthone (VIII). **Conclusion** Compounds I - VIII are obtained from this plant for the first time.

Key words: *Polygala tricornis* Gagnep.; *Polygala* L.; xanthone

密花远志 *Polygala tricornis* Gagnep. 为远志科远志属植物, 又名小鸡花, 多花远志。载于《中国中药资源志要》《云南植物研究》。本品味苦、辛, 性温, 具有安神补心、补肾、舒筋活血之功效, 用于身体虚弱、肾虚、跌打损伤等。我国远志属药用植物相当丰富, 已有的化学研究表明, 远志属药用植物含有多种成分, 如皂苷、吡酮、香豆素、黄酮、木脂素、生物碱及糖酯类等。密花远志的化学成分研究国内外尚未见报道, 为更好地开发和应用我国的远志属植物资源, 本实验对密花远志的化学成分进行了研究。从密花远志的石油醚萃取部位分离鉴定了 8 个化合物。

1 仪器与材料

熔点测定用 XT-4A 显微熔点测定仪 (温度计未校正)。UV 用 TU-1901 型紫外分光光度计测定。NMR 用 JEOL JNM-A300 型核磁共振仪测定。薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶 (200-300 目) 均为青岛海洋化工厂产品。

密花远志采自云南省屏边县大围山, 由中国科学院昆明植物所陈书坤研究员鉴定, 标本保存于北京大学中医药现代研究中心样品库。

2 提取与分离

密花远志根 3.05 kg, 粉碎, 6 倍量 95% EtOH 回流提取 2 h, 共提取 3 次, 合并 3 次提取液并减压回收溶剂, 得浸膏 850 g。取 800 g 浸膏悬浮于水中,

收稿日期: 2004-10-20

基金项目: 教育部博士点基金 (NO20030001042)

* 通讯作者 屠鹏飞 Tel: (010)82802750 E-mail: pengfeitu@bjmu.edu.cn

** 中国药科大学中药学院 2004 届毕业实习生

依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取。回收溶剂得石油醚萃取物 10.4 g、氯仿萃取物 53.5 g、正丁醇萃取物 245.0 g。取石油醚部分 9.0 g 用 200~300 目硅胶进行柱色谱分离,以石油醚(60~90 °C)-丙酮(100:0→0:100)梯度洗脱,合并成分相似流份,再经过反复硅胶柱色谱并结合结晶的方法得到化合物 I (7.3 mg)、II (45.0 mg)、III (53.4 mg)、IV (48.6 mg)、V (6.4 mg)、VI (8.7 mg)、VII (13.5 mg)、VIII (9.4 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色针晶(丙酮), mp 135~136 °C。氢谱、碳谱和质谱数据与文献对照^[1], 确定化合物 I 为豆甾-7,22-二烯。

化合物 II: 白色片状结晶(甲醇), mp 162~164 °C。与标准品 TLC 对照 Rf 值相同, 氢谱和质谱数据与文献对照^[2], 确定化合物 II 为 α -菠甾醇。

化合物 III: 白色片状结晶(甲醇), mp 272~274 °C。与标准品 TLC 对照 Rf 值相同, 氢谱和质谱数据与文献对照^[2], 确定化合物 III 为 α -菠甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 IV: 白色蜡状物(丙酮), mp 168~169 °C。10% H₂SO₄ 乙醇显紫红色, TOF-MS (*m/z*): 836[M+NH₄]⁺。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据除了 α -菠甾醇葡萄糖苷的信号外, 还多出了一组长链脂肪酸的 H、C 信号, δ 0.55 (3H, s), 1.26 [brs, -(CH₂)_n-], 2.38 (2H, t, COCH₂); δ 14.1, 22.7, 24.9, 29.2~31.9, 34.3, 174.7。 ¹³C-NMR (75 MHz, in CDCl₃) δ : 174.7 (C-1''), 139.5 (C-8), 138.1 (C-22), 129.4 (C-23), 117.3 (C-7), 101.1 (C-1'), 79.0 (C-3), 75.9 (C-3'), 73.9 (C-2'), 73.5 (C-5'), 70.0 (C-4'), 63.2 (C-6'), 55.9 (C-17), 55.1 (C-14), 51.2 (C-24), 49.4 (C-9), 43.2 (C-13), 40.9 (C-20), 40.2 (C-5), 39.4 (C-12), 37.1 (C-1), 34.4 (C-10), 34.3 (C-2''), 34.2 (C-4), 31.9 (C-25), 29.7~27.2 [-(CH₂)_n], 25.4 (C-28), 24.9 (C-15''), 23.0 (C-15), 22.7 (C-11), 21.5 (C-26), 21.1 (C-21), 19.0 (C-27), 14.1 (C-16''), 13.0 (C-19), 12.2 (C-29), 12.0 (C-18)。经与文献对照^[3], 其 ¹³C-NMR 和 ¹H-NMR 数据与 α -菠甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷-6'-O-棕榈酸酯基本一致。因此鉴定化合物 IV 的结构为 α -菠甾醇-3-O- β -D-葡萄糖苷-6'-O-棕榈酸酯。

化合物 V: 黄色针状结晶(甲醇重结晶), mp 193~195 °C。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 258, 286, 386。 ¹H-NMR (300 MHz, in acetone-d₆) δ : 12.7 (1H, s,

HO-1), 8.9 (1H, s, HO-7), 7.69 (1H, t, *J*=8.4 Hz, H-3), 6.99 (1H, dd, *J*=6, 1.8 Hz, H-4), 6.76 (1H, dd, *J*=9.0, 1.2 Hz, H-2), 7.59 (1H, d, *J*=3.0 Hz, H-8), 7.51 (1H, d, *J*=9.0 Hz, H-5), 7.42 (1H, dd, *J*=9.0, 3.0 Hz, H-6); ¹³C-NMR 数据见表 1。经与文献对照^[4], 确认其结构为 1,7-二羟基吡酮。

表 1 化合物 V~VIII 的 ¹³C-NMR 数据 (75 MHz, in acetone-d₆)

Table 1 ¹³C-NMR data of compounds V~VIII (75 MHz, in acetone-d₆)

C	V	VI	VII	VIII
1	166.2	164.7	142.8	161.7
2	110.5	98.9	136.1	110.5
3	137.8	166.5	155.4	135.8
4	107.7	94.9	94.1	106.6
4a	162.7	158.9	154.9	158.3
4b	155.0	156.8	155.8	150.2
5	120.2	118.5	118.0	119.7
6	126.1	136.3	134.8	124.1
7	157.3	125.1	124.7	157.0
8	109.1	126.3	126.9	107.1
8a	126.1	121.2	123.1	124.1
8b	110.5	103.8	111.6	112.0
9	174.9	180.1	174.9	175.8
OCH ₃			61.2	56.5
				56.1
OCH ₂ O			103.5	

化合物 VI: 淡黄色针状结晶(甲醇重结晶), mp 186~188 °C。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 234, 306, 344。 ¹H-NMR (300 Hz, in acetone-d₆) δ : 12.91 (1H, s, HO-1), 9.90 (1H, s, HO-3), 8.20 (1H, dd, *J*=7.8, 1.5 Hz, H-8), 7.84 (1H, dt, *J*=6.6, 2.1 Hz, H-7), 7.53 (1H, dd, *J*=8.7 Hz, H-5), 7.46 (1H, dt, *J*=8.6, 1.5 Hz, H-6), 6.43 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-4), 6.26 (1H, d, *J*=2.1 Hz, H-2); ¹³C-NMR 数据见表 1。经与文献对照^[5], 鉴定该化合物为 1,3-二羟基吡酮。

化合物 VII: 白色羽状结晶(甲醇重结晶), mp 166~167 °C。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 244, 302, 346。 ¹H-NMR (300 Hz, in acetone-d₆) δ : 8.15 (1H, dd, *J*=7.8, 1.8 Hz, H-8), 7.74 (1H, dt, *J*=8.1, 1.5 Hz, H-7), 7.48 (1H, dd, *J*=7.8, 1.5 Hz, H-5), 7.37 (1H, dt, *J*=7.8, 1.5 Hz, H-6), 6.80 (1H, s, H-4), 6.17 (2H, s, -OCH₂O-), 4.02 (3H, s, -OCH₃)。 ¹³C-NMR 数据见表 1。经与文献对照^[6], 鉴定该化合物为 1-甲氧基-2,3-亚甲二氧基吡酮。

化合物 VIII: 白色针状结晶(甲醇重结晶), mp 148~149 °C。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 254, 366。 ¹H-NMR (300 Hz, in acetone-d₆) δ : 7.69 (1H, t, *J*=8.4 Hz,

H-3), 7.58 (1H, d, $J=3.0$ Hz, H-8), 7.46 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-5), 7.33 (1H, dd, $J=9.0, 3.0$ Hz, H-6), 7.09 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-4), 6.95 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-2), 3.95 (3H, s, -OCH₃), 3.90 (3H, s, -OCH₃)。;¹³C-NMR数据见表1。经与文献对照^[4], 鉴定此化合物为1,7-二甲氧基吡酮。

References:

- [1] Pasupati S, Roy S. Terpenoids and related compounds VIII: Structure of bessisteryl chloride and bessistadiene [J]. *Indian J Chem*, 1969, 7(6): 555-556.
[2] Ishii H, Nakamura M, Seo S, et al. Isolation, characteriza-

tion, and nuclear magnetic resonance spectra of new saponins from the roots of *Bupleurum falcatum* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28(8): 2367-2383.

- [3] Denise D C, Ferreira G L. Acyl sterlyglycosides from *Pithecellobium cauliflorum* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(5): 1365-1367.
[4] Fujita T, Liu D Y, Ueda S, et al. Xanthones from *Polygala tenuifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(11): 3997-4000.
[5] Shibnath G, Banerjee S, Ballava R, et al. Extractives of *Polygala* part 5. New trioxxygenated xanthones of *P. arillata* [J]. *J Chem Soc Perkin Trans I*, 1977(7): 740.
[6] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册第七分册) [M]. Vol. VI. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.

Chemical constituents of basidiomycete *Hydnum repandum*

WANG Xing-na^{1,2}, DU Jian-chang¹, TAN Ren-xiang¹, LIU Ji-kai^{2*}

(1. College of Biological Science, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Science, Kunming 650204, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents of the fruiting bodies of *Hydnum repandum*.

Methods Separation and purification were performed on silica gel, Sephadex LH-20 and ODS CC. Their structures were established by 2D-NMR (¹H-¹H COSY, HMQC, HMBC, and NOESY), MS, HR-MS spectra, and ORD data. **Results** Eleven compounds were obtained and identified as sarcodonin A (I), scabronine B (II), 3 β -hydroxy-5 α , 8 α -epidioxyergosta-6, 22-dien (III), (22E, 24R)-ergosta-7, 22-diene-3 β , 5 α , 6 β -triol (IV), (22E, 24R)-ergosta-7, 22-diene-3 β -ol (V), benzoic acid (VI), 4-hydroxybenzaldehyde (VII), 4-monopropanoylbenzenediol (VIII), ethyl- β -D-glucopyranoside (IX), thioacetic anhydride (X), (2S, 2'R, 3S, 4R)-2-(2-hydroxyoctadecanoylamino) docosane-1, 3, 4-triol (XI). **Conclusion** All of the compounds are isolated from this fungus for the first time.

Key words: *Hydnum repandum* L. Fr.; basidiomycete; diterpenoids

担子菌黄卷缘齿菌的化学成分

王兴娜^{1,2}, 杜建厂¹, 谭仁祥¹, 刘吉开^{2*}

(1. 南京大学生命科学院, 江苏 南京 210093; 2. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204)

摘要:目的 研究担子菌黄卷缘齿菌 *Hydnum repandum* 的化学成分。**方法** 通过硅胶、Sephadex LH-20、反相硅胶柱色谱分离化合物, 运用氢谱、碳谱、二维核磁共振(¹H-¹H COSY, HMQC, HMBC, NOESY)、质谱、高分辨质谱、旋光鉴定结果。**结果** 共分离鉴定了11个化合物, 分别是: sarcodonin A (I)、scabronine B (II)、3 β -羟基-5 α , 8 α -过氧麦角甾-6, 22-二烯-3 β -醇 (III)、(22E, 24R)-麦角甾-7, 22-二烯-3 β , 5 α , 6 β -三醇 (IV)、(22E, 24R)-麦角甾-7, 22-二烯-3 β -醇 (V)、苯甲酸 (VI)、对羟基苯甲醛 (VII)、对羟基苯甲酸乙酯 (VIII)、乙基- β -D-吡喃葡萄糖苷 (IX)、硫代乙酸酐 (X)、(2S, 2'R, 3S, 4R)-2-(2-羟基十八碳酰胺)二十二碳烷-1, 3, 4-三醇 (XI)。**结论** 所有化合物都是首次在黄卷缘齿菌中分到。

关键词: 黄卷缘齿菌; 担子菌; 二萜

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2005)08-1126-05

收稿日期: 2005-01-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30225048)

作者简介: 王兴娜(1978-), 女, 山东沂水人, 南京大学在读博士, 研究方向为植物化学。 E-mail: xingnawang.nn@163.com

* 通讯作者 刘吉开 E-mail: jkliu@mail.kib.ac.cn