

- sylvatica and their role in defence against *Cryptococcus fagisuga* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(1): 51-57.
- [4] Ji X H, Tian J M, Pei M W, et al. Study on the non-alkaloids constituents of *M. eurybracteata* Tabeda. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(10): 880-881.
- [5] Prakash S, Zaman A. Flavonoids of *Tinospora malabarica* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(12): 2992-2993.
- [6] Chen H S, Xu Y X, Yang X Q, et al. Studies on chemical constituents from roots of *Dalbergia hupeana* Hance [J]. *Acad J Sec Mil Med Univ* (第二军医大学学报), 2002, 23(11): 1274-1275.
- [7] Han G R, He X F, Yang J H, et al. Chemical study on the root of *Codonopsis pilosula* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1990, 15(2): 41-42.

毛冬青的化学成分研究

杨鑫¹, 丁怡², 孙志浩^{1*}, 张东明^{2*}

(1. 江南大学生物工程学院 工业生物技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214036;

2. 中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050)

毛冬青为冬青科植物毛冬青 *Ilex pubescens* Hook. et Arm 的干燥根, 具有活血通脉、消肿止痛、清热解毒的功效, 在临床上广泛用于治疗冠心病、心绞痛和脉管炎等疾病。为了寻找该植物中的活性成分, 笔者对毛冬青进行了化学成分研究。从其 70% 乙醇提取物中分离得到 7 个化合物, 经理化常数测定和波谱解析鉴定为丁香苷(I)、sinapic aldehyde 4-O-β-D-glucopyranoside (II)、liriodendrin (III)、(+)-环合橄榄树脂素(IV)、tortoside A(V)、(-)-橄榄树脂素(VI)、对羟基苯乙醇(VII)。

1 药材、仪器与试剂

熔点用 XT₄-100 显微熔点仪测定; 核磁共振谱用 Inova-500 型核磁共振仪测定; EI-MS 谱用 Autospec-Ultima ETOF 型质谱仪测定, ESI-MS 谱用 Agilent 1100 Series LC/MSD Trap 测定; 柱色谱硅胶(200~300 目)(青岛海洋化工厂), RP-18 (43~63 μm, Merck)。

2 提取和分离

毛冬青 6 kg, 70% 乙醇回流提取 3 次, 浓缩得到浸膏 950 g。大孔树脂吸附柱色谱分离, 用 30%、60% 乙醇进行洗脱, 分别得到 30% 乙醇洗脱物 130 g, 60% 乙醇洗脱物 50 g。取 30% 乙醇洗脱物 130 g, 进行硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇-水(9:1:0.1~6:4:0.1)梯度洗脱, 每 500 mL 为 1 份, 分别得到化合物 I、II、III, 合并 14~17 流份进行硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇(19:1)进行洗脱, 得到化合物 IV,

合并 6~11 流份反复进行硅胶柱色谱分离, 得到化合物 V, 合并 3~5 流份进行硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇(19:1)进行洗脱, 得到化合物 VI, 合并 1~2 流份进行硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮(3:1)洗脱, 得到化合物 VII。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末; ESI-MS m/z : 395 [M + Na]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO) δ: 3.02~3.19 (5H, m, glc-H-2~5), 3.39 (1H, dd, J = 12.0, 6.0 Hz, glc-H-6α), 3.57 (1H, dd, J = 12.0, 5.0 Hz, glc-H-6β), 3.85 (6H, s, 2 × OCH₃), 4.10 (2H, dd, J = 4.5, 11 Hz, H-9), 4.87 (1H, d, J = 5.5 Hz, glc-H-1), 6.35 (1H, dt, J = 16.0, 4.5 Hz, H-8), 6.47 (1H, d, J = 16.0 Hz, H-7), 6.71 (2H, s, H-2, 6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO) δ: 56.3 (OCH₃-3, 5), 60.9 (glc-C-6), 61.4 (C-9), 69.6 (glc-C-4), 74.1 (glc-C-2), 76.5 (glc-C-5), 77.2 (glc-C-3), 102.5 (glc-C-1), 104.5 (C-2, 6), 128.4 (C-7), 130.2 (C-8), 132.6 (C-1), 133.8 (C-4), 152.7 (C-3, 5)。以上数据与文献报道一致^[1], 化合物 I 鉴定为丁香苷。

化合物 II: 白色粉末; ESI-MS m/z : 393 [M + Na]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO) δ: 3.04~3.19 (5H, m, glc-H-2~5), 3.38 (1H, dd, J = 11.5, 5.5 Hz, glc-H-6α), 3.58 (1H, dd, J = 12.0, 5.5 Hz, glc-H-6β), 3.81 (6H, s, 2 × OCH₃), 4.90 (1H, d, J = 5.0 Hz, glc-H-1), 6.88 (1H, dd, J = 16.0, 8.0 Hz, H-8),

收稿日期: 2004-12-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20432030)

作者简介: 杨鑫(1977-), 男, 黑龙江齐齐哈尔人, 江南大学生物工程学院 2002 级博士研究生, 研究方向为天然产物化学。

Tel: (010)63165702 E-mail: x-yangchhx@yahoo.com.cn

* 通讯作者 张东明 Tel: (010)63165227 Fax: (010)63017757 E-mail: zhangdm@imm.ac.cn

** 孙志浩 Tel: (0510)5808498 Fax: (0510)5808498 E-mail: sunzhihao@synt.ued.uctn

7.09 (2H, s, H-2, 6), 7.64 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7), 9.64 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-9); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO) δ : 56.5 (OCH₃-3, 5), 60.8 (glc-C-6), 69.9 (glc-C-4), 74.2 (glc-C-2), 76.6 (glc-C-5), 77.4 (glc-C-3), 102.1 (glc-C-1), 107.1 (C-2, 6), 127.9 (C-7), 129.4 (C-1), 136.9 (C-4), 152.7 (C-3, 5), 153.4 (C-7), 194.3 (C-9)。以上数据与文献报道一致^[2], 化合物 I 鉴定为 sinapic aldehyde 4-*O*- β -D-glucopyranoside。

化合物 II: 白色粉末; ESI-MS m/z : 765 [M + Na]⁺; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO) δ : 3.03 (2H, m, H-8, 8'), 3.04~3.19 (8H, m, glc-H-2~5, 2'~5'), 3.40 (2H, dd, $J=11.5, 6.0$ Hz, glc-H-6 α , 6 α'), 3.59 (2H, dd, $J=11.5, 5.5$ Hz, glc-H-6 β , 6 β'), 3.75 (12H, s, 4 $\times$ OCH₃), 3.83 (2H, dd, $J=3.0, 9.0$ Hz, H-9 α , 9 α'), 4.21 (2H, m, H-9 β , 9 β'), 4.67 (2H, d, $J=3.0$ Hz, H-7, 7'), 4.89 (2H, d, $J=4.5$ Hz, glc-H-1, 1'), 6.65 (4H, s, H-2, 2', 6, 6'), $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO) δ : 53.6 (C-8, 8'), 56.4 (4 $\times$ OCH₃), 60.9 (glc-C-6, 6'), 69.9 (glc-C-4, 4'), 71.3 (C-9, 9'), 74.1 (glc-C-2, 2'), 76.5 (glc-C-5, 5'), 77.2 (glc-C-3, 3'), 85.0 (C-7, 7'), 102.6 (glc-C-1, 1'), 104.2 (C-2, 2', 6, 6'), 133.77 (C-1, 1'), 137.1 (C-4, 4'), 152.6 (C-3, 3', 5, 5')。以上数据与文献报道一致^[3], 化合物 II 鉴定为 liriodendrin。

化合物 IV: 白色粉末; EI-MS m/z : 399 [M + Na]⁺; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO) δ : 2.45 (1H, d, $J=16.5$ Hz, H-1 α), 3.11 (1H, d, $J=16.5$ Hz, H-1 β), 1.90 (1H, d, $J=12.0$ Hz, H-3), 3.70 (6H, s, 2 $\times$ OCH₃), 3.86 (1H, d, $J=12.0$ Hz, H-4), 6.05 (1H, s, H-5), 6.52~6.54 (2H, m, H-6', 2'), 6.65 (1H, s, H-8), 6.70 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO) δ : 40.0 (C-1), 43.1 (C-4), 45.5 (C-3), 55.5 (OCH₃-3'), 55.6 (OCH₃-7), 58.9 (C-3a), 67.9 (C-2a), 72.9 (C-2), 112.3 (C-2'), 113.4 (C-8), 115.3 (C-5'), 116.1 (C-5), 121.7 (C-6'), 125.1 (C-9), 132.0 (C-10), 136.9 (C-1'), 143.8 (C-6), 144.7 (C-4'), 145.7 (C-7), 147.3 (C-3')。以上数据与文献报道一致^[4], 化合物 IV 鉴定为 (+)-环合橄榄树脂素。

化合物 V: 白色粉末; EI-MS m/z : 603 [M + Na]⁺; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO) δ : 3.02~3.19 (6H, m, glc-H-2', 5', 8, 4'), 3.31 (2H, m, H-8', 9' α), 3.40 (1H, dd, $J=11.5, 6.0$ Hz, glc-H-6 α'), 3.59 (1H, dd, $J=11.5, 5.5$ Hz, glc-H-6' β), 3.74 (6H, s, 2 $\times$ OCH₃), 3.75 (6H, s, 2 $\times$ OCH₃), 3.80 (1H, dd, $J=4.0, 7.0$ Hz, H-9 α), 4.16 (2H, dd, $J=7.0, 12.5$ Hz, H-9 β , 9' β), 4.26 (1H, d, $J=5.0$ Hz, H-7), 4.67 (1H, d, $J=4$ Hz, H-7'), 4.89 (1H, d, $J=5.5$ Hz, glc-H-1'), 6.59 (2H, d, $J=1.4$ Hz, H-2, 6), 6.65 (2H, d, $J=1.4$ Hz, H-2', 6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO) δ : 53.6 (C-8), 53.6 (C-8'), 56.0 (OCH₃-3, 5), 56.4 (OCH₃-3', 5'), 60.9 (glc-C-6'), 69.9 (glc-C-4'), 71.2 (C-9), 71.1 (C-9'), 74.1 (glc-C-2'), 76.5 (glc-C-5'), 77.2 (glc-C-3'), 85.1 (C-7), 85.3 (C-7'), 102.6 (glc-C-1'), 103.6 (C-2, 6), 104.2 (C-2', 6'), 131.3 (C-1), 133.6 (C-1'), 134.8 (C-4), 137.2 (C-4'), 147.9 (C-3, 5), 152.6 (C-3', 5')。以上数据与文献一致^[5], 化合物 V 鉴定为 tortoside A。

化合物 VI: 白色粉末。EI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道一致^[6], 化合物 VI 鉴定为 (一)-橄榄树脂素。

化合物 VII: 白色针晶, mp 89~91 °C。ESI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道一致^[7], 化合物 VII 鉴定为对羟基苯乙醇。

References:

- [1] Dubeler A, Voltmer G, Gora V, et al. Phenols from *Fagus sylvatica* and their role in defence against *Cryptococcus fagisuga* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(1): 51-57.
- [2] Ida Y, Satoh Y. Phenolic constituents of *Phellodendron amurense* bark [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(1): 51-57.
- [3] Deyama T. The constituents of *Eucommia ulmoides* Oliv 1 Isolation of (+)-medioresinol di-*O*- β -D-glucopyranoside [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(9): 2993-2997.
- [4] Sugiyama M, Nagayama E, Kikuchi M. Lignan and phenylpropanoid glycosides from *Osmanthus asiaticus* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33(5): 1215-1219.
- [5] Wang C Z, Jia Z J. Lignan, phenylpropanoid, and iridoid glycosides from *Pedicularis torta* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(1): 159-166.
- [6] Wang H B, Yu D Q, Liang X T. The structures of two lignan glycosides from *Stauntonia chinensis* [J]. *J Nat Prod*, 1989, 52(2): 342-345.
- [7] Ida Y, Satoh Y, Ohtsuka M, et al. Phenolic constituents of *Phellodendron amurense* bark [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(1): 209-215.