

6'), 115.26 (C-5'), 114.27 (C-2'), 94.49 (C-6), 93.69 (C-8), 78.53 (C-2); DEPT135°: 129.22 (C-1'), 117.85 (C-6'), 115.26 (C-5'), 114.27 (C-2'), 94.49 (C-6), 96.69 (C-8), 78.53 (C-2), 55.76 (OCH₃), 42.05 (C-3)。

根据 NMR 及 UV 数据分析,判断该化合物为黄酮类化合物^[4,5];UV 谱图显示的 λ_{max} 335,285 nm 表明该化合物为二氢黄酮类化合物。加检测试剂 AlCl₃ 后,UV 谱图中 I 带红移 55 nm, II 带红移 21 nm,再加 HCl 基本无变化;加检测试剂 NaOAc 以及 H₃BO₃ 对光谱影响甚微,说明化合物中存在 5 位羟基而无 7 位羟基。¹H-NMR 谱图中,δ 6.76、6.74、6.89 信号为 B 环未取代氢信号峰,根据信号偶合常数可判断它们分别处于邻、间位位置,符合 2',5',6' 位氢的多重峰信号特征。谱图中 δ 6.08,6.06 信号应为 A 环未取代质子,由偶合常数和 A 环未取代质子信号特征判断它们分别是 H-8 和 H-6 信号。¹³C-NMR 中 δ 3.78(3H,s)显示化合物中存在一个甲基。根据 A 环未取代氢位置以及 UV 检测结果判断,A 环 7 位应为甲氧基取代。由此可判断该化合物为 3',4',5-三羟基-7-甲氧基-二氢黄酮,即北美草素-7-甲醚。

化合物 W:黄色针状晶体,mp >300 °C。MS、UV、IR、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献数据^[7]基本一致,因此鉴定该化合物为 3,3',7,5-四羟基-4'-甲氧基-黄酮,即柞柳素。

化合物 VI:浅黄色粉末,mp >300 °C。根据 MS、UV、IR、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据,结合文献资料^[8]鉴定该化合物为 3',4',5,7-四羟基黄酮,即木犀草素。

化合物 VIII:黄色针状晶体,mp 233~235 °C。根据 MS、UV、IR、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据,结合文献资料^[7]鉴定该化合物为 3,3',5-三羟基-4',7-二甲氧基-黄酮,即商陆素。

化合物 IX:无色针状结晶,mp 149~152 °C,其 MS、IR 谱与豆甾醇标准图谱一致,Rf 值与对照品对照相同,混合熔点不下降,故鉴定为豆甾醇。

化合物 X:无色片状结晶,mp 143~145 °C。其 IR 及 TLC 的 Rf 值与 β-谷甾醇对照品一致,混合熔点不下降,因此鉴定为 β-谷甾醇。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1977.
- [2] Zhou X, Yang X S, et al. Chemical components of volatile oil from folium et caumen blumea balsamiferae originated from Guizhou [J]. *J Instrum Anal* (分析仪器学报), 2001, 20 (5): 76-78.
- [3] Ruangrungsi N, Tappayuthpijarn P, Tantivatana P. Traditional medicinal plants of Thailand. I. Isolation and structure elucidation of two new flavonoids, (2R, 3R)-dihydro-queracetin-4'-methyl ether and (2R, 3R)-dihydro-queracetin-4', 7-dimethyl ether from *Blumea balsamifera* [J]. *J Nat Prod*, 1993, 56(10): 1805-1810.
- [4] Xiao C H. *Chemistry of Traditional Chinese Drugs* (中药化学) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1996.
- [5] Yao X S. *Chemistry of Natural Products* (天然产物化学) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1988.
- [6] Deng Y R, Ding L, et al. Chemical constituents of essential oil from seriphidium santolinum (schrenk) poljak [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2003, 15(4): 308-340.
- [7] Zhang X R, Peng S L, et al. Studies on the constituents of *Lysimachia congestiflora* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1999, 34(11): 835-838.
- [8] Wei T M, Yang Y N, et al. Analysis of the chemical constituents of the ground part of *Sedum sarmentosum* [J]. *J Beijing Univ* (北京大学学报), 2003, 26(4): 59-61.

紫地榆的化学成分及其抗艾滋病病毒活性

杨国红,陈道峰*

(复旦大学药学院 生药学教研室,上海 200032)

紫地榆 *Geranium strictipes* 是牻牛儿苗科老鹳草属植物,药用部位为根,民间称隔山消^[1]。在云南的白族和彝族中,长期用作治疗厌食症,同时具有显

著的止血止痢功效^[2]。对紫地榆的化学成分研究较少,仅报道过 3 个化合物^[2]。本课题组在对中药的抗艾滋病病毒活性筛选中,发现紫地榆根的醇提物有抗

收稿日期:2006-08-11

基金项目:复旦大学研究生创新基金(CQF301804)

作者简介:杨国红(1976-),男,山西人,博士,主要从事中药活性成分及新药研究。 Tel:(021)62479808-491

E-mail:yangguohong2001@yahoo.com.cn

* 通讯作者 陈道峰 Tel:(021)54237453 Fax:(021)64170921 E-mail:dfchen@shmu.edu.cn

艾滋病毒活性,因此对其化学成分进行研究,从紫地榆中分离并鉴定了7个化合物,分别为鞣质类成分 β -1,4,6-三-*O*-没食子酰基-葡萄糖(I)、 β -1,6-二-*O*-没食子酰基-葡萄糖(II)、鞣花酸(III)、五倍子酸甲酯(IV)、没食子酸(V)、(+)-儿茶素(VI);酚酸类成分3,4-二羟基苯甲酸(VII)。其中化合物I、II、IV、VI和VII为首次从该植物中分得;化合物IV有抗艾滋病毒活性,EC₅₀为2.43 μ g/mL,治疗指数(TI)为8.40。

1 仪器与材料

XT-4 显微熔点测定仪;JASCO P-1020 型旋光色散仪;756MC UV-VIS 分光光度计;Avatar TM 360. E. S. P TM 傅立叶转换分光光度计;Bruker DRX 400 型和 AV 500 型核磁共振光谱仪;Diaion HP-20, MCI gel CHP-20 P, Toyopearl HW-40C;Sephadex LH-20;所用试剂为分析纯。紫地榆药材于2001年9月采自云南省宣威市,经陈道峰教授鉴定为老鹳草属植物紫地榆 *G. strictipes* 的根。

2 提取与分离

紫地榆根粗粉10 kg,室温下以95%乙醇反复冷浸、渗漉提取后,减压回收溶剂,得到浸膏2 kg。浸膏悬浮于蒸馏水(4 L)中,分别以石油醚(4 L \times 3)、醋酸乙酯(4 L \times 3)、正丁醇(4 L \times 3)萃取,得到萃取物16,500,354 g。取醋酸乙酯萃取物200 g,用稀醇溶解后,上Diaion HP-20大柱(用水装柱)粗分,用20%、30%、40%、60%乙醇洗脱,得到4个部分;Diaion HP-20大柱的20%乙醇洗脱部分,浓缩后上Toyopearl HW-40C中柱,分别用10%、20%、30%乙醇梯度洗脱,相同部分合并,再分别用MCI gel CHP-20P和Sephadex LH-20上小柱(20%乙醇作洗脱剂)反复分离,依次得化合物III(20 mg)、IV(2 mg)、VII(2 mg);Diaion HP-20大柱的30%乙醇洗脱部分,浓缩后上Toyopearl HW-40C中柱,用20%、30%乙醇梯度洗脱,相同部分合并,再分别用MCI gel CHP-20P和Sephadex LH-20上小柱(30%乙醇作洗脱剂)反复分离,得化合物V(6 mg)、VI(2 mg);Diaion HP-20大柱的40%乙醇洗脱部分,浓缩后上Toyopearl HW-40C中柱,用40%乙醇梯度洗脱,相同部分合并,再用MCI gel CHP-20P和Sephadex LH-20上小柱(40%乙醇作洗脱剂)反复分离,得化合物I(10 mg);Diaion HP-20大柱的60%乙醇洗脱部分,浓缩后上Toyopearl HW-40C中柱,用60%乙醇梯度洗脱,相同部分合并,再用MCI gel CHP-20P和Sephadex LH-20上

小柱(60%乙醇作洗脱剂)反复分离,得化合物II(50 mg)。

3 结构鉴定

化合物I:白色粉末;FeCl₃显色呈阳性,提示为酚性化合物。ESI-MS m/z :637[M+H]⁺。UV λ_{\max} nm (lge):217(4.44),272;IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹):3414,1723,1617,1512,1410;¹H-NMR(MeOH-d₄,500 MHz) δ :7.16(2H,s,H-galloyl),7.11(2H,s,H-galloyl),7.07(2H,s,H-galloyl),5.79(1H,d,J=8.76 Hz,glc-H-1),5.24(1H,t,J=9.62 Hz,glc-H-4),4.46(1H,dd,J=1.18,11.85 Hz,glc-H-6),4.24(1H,dd,J=4.80,12.28 Hz,glc-H-6),4.07(1H,m,glc-H-5),3.86(1H,t,J=9.23 Hz,glc-H-3),3.67(1H,t,J=8.70 Hz,glc-H-2);¹³C-NMR(MeOH-d₄,125 MHz) δ :167.2,166.7,166.1(three galloyl-CO),145.8,145.8,145.7(three galloyl-C-3,5),139.8,139.4,139.2(three galloyl-C-4),120.6,120.4,119.9(three galloyl-C-1),110.1,109.9,109.8(three galloyl-C-2,6),95.6(glc-C-1),75.9(glc-C-5),74.3(glc-C-3),74.2(glc-C-2),71.9(glc-C-4),63.7(glc-C-6)。UV、IR、¹H-NMR和¹³C-NMR的数据与文献报道^[3]的基本一致,故化合物I被鉴定为 β -1,4,6-三-*O*-没食子酰基-葡萄糖(β -1,4,6-tri-*O*-galloyl-*D*-glucose)。

化合物II:浅褐色粉末;FeCl₃显色呈阳性,提示为酚性化合物。ESI-MS m/z :485[M+H]⁺。UV λ_{\max} nm (lge):218(4.42),270;IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹):3420,1730,1618,1514,1415;¹H-NMR(MeOH-d₄,500 MHz) δ :7.14(2H,s,H-galloyl),7.08(2H,s,H-galloyl),5.69(1H,d,J=6.92 Hz,glc-H-1),4.56(1H,dd,J=1.27,12.00 Hz,glc-H-6),4.41(1H,dd,J=4.96,12.10 Hz,glc-H-6),3.72(1H,m,glc-H-5),3.52(3H,m,glc-H-2,3,4);¹³C-NMR(MeOH-d₄,125 MHz) δ :167.3,165.9(two galloyl-CO),145.6,145.6(two galloyl-C-3,5),139.5,139.0(two galloyl-C-4),120.7,120.0(two galloyl-C-1),110.0,109.6(two galloyl-C-2,6),95.5(glc-C-1),77.7(glc-C-5),76.1(glc-C-3),73.8(glc-C-2),70.9(glc-C-4),64.2(glc-C-6)。UV、IR、¹H-NMR和¹³C-NMR的数据与文献报道^[3]的基本一致,故化合物II被鉴定为 β -1,6-二-*O*-没食子酰基-葡萄糖(β -1,6-di-*O*-galloyl-*D*-glucose)。

化合物III:深黄色粉末。MS、UV、IR、¹H-NMR和¹³C-NMR的数据与文献报道^[4~5]的基本一致,故

化合物Ⅲ被鉴定为鞣花酸(ellagic acid)。

化合物Ⅳ:白色粉末;FeCl₃显色呈阳性,提示为酚性化合物。EI-MS m/z : 184([M]⁺(60), 154(9), 153([M-OCH₃]⁺(100), 125(24), 107(5), 79(10), 51(5)。UV λ_{\max} nm (lg ϵ): 220(4.44), 271; IR ν_{\max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 418, 1 722, 1 616, 1 513, 1 420; ¹H-NMR (MeOH-d₄, 500 MHz) δ : 7.03(2H, s, H-2, 6), 3.80(3H, s, OCH₃); ¹³C-NMR (MeOH-d₄, 125 MHz) δ : 169.0 (C=O), 146.5 (C-3, 5), 139.7 (C-4), 121.4 (C-1), 110.0 (C-2, 6), 52.3 (OCH₃)。EI-MS、UV、IR、¹H-NMR和¹³C-NMR的数据与文献报道^[6]的基本一致,故化合物Ⅳ被鉴定为五倍子酸甲酯(methyl gallate)。

化合物Ⅴ:棕色块晶。熔点、EI-MS、UV、IR、¹H-NMR和¹³C-NMR的数据与文献报道^[7]的基本一致,故化合物Ⅴ被鉴定为没食子酸(gallic acid)。

化合物Ⅵ:白色无定形粉末, $[\alpha]_D$ 、IR、¹H-NMR和¹³C-NMR的数据与文献报道^[8]的基本一致,故化合物Ⅵ被鉴定为(+)-儿茶素[(+)-catechin]。

化合物Ⅶ:白色粉末。IR、¹H-NMR和¹³C-NMR的数据与文献报道^[9]的基本一致,推定化合物Ⅶ为3,4-二羟基苯甲酸(3,4-dihydroxy-benzoic acid)。

4 活性评价

对分离到的化合物采用HIV-1感染H9细胞培养法^[10]进行抗HIV的活性评价。化合物Ⅳ的EC₅₀为2.43 μ g/mL, TI值(IC₅₀/EC₅₀)为8.40,显示抗HIV活性,其余的化合物没有活性。

致谢:美国北卡罗莱那大学药学院天然产物研究室李国雄教授协作完成抗艾滋病毒的活性评价。

References:

- [1] Editorial Board of Traditional Chinese Medicine Dictionary. *Traditional Chinese Medicine Dictionary* (中药辞海) [M]. Vol 1. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 1999.
- [2] Lan H, Li L X, Yang Y S. Chemical constituents of *Geranium strictipes* R. Knuth [J]. *J Dali Med Coll* (大理医学院学报), 2001, 10(4): 13-14.
- [3] Haddock E A, Gupta R K, Al-Shafi S M K, et al. The metabolism of gallic acid and hexahydroxydiphenic acid in plants. Part 1. Introduction naturally occurring galloyl esters [J]. *J Chem Soc Perkin Trans*, 1982: 2515-2523.
- [4] Li L B, Ma T B, Xiao Y X, et al. Studies on chemical constituents of *Geranium tsingtauense* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31(2): 92-93.
- [5] Chen Y W, Ren L J. Studies on the anti-cancer active constituents of *Matsumura leafflower* (*Phyllanthus matsumurae*) I. Isolation and identification of polyphenolic compounds. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1997, 28(4): 198-202.
- [6] Cong P Z, Su K M. *Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [M]. Vol VI. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
- [7] Guo J S, Wang S X, Li X, et al. Studies on the antibacterial constituents of *Geranium sibiricum* L. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 1987, 22(1): 28-32.
- [8] Zhang W J, Liu Y Q, Li X C, et al. Chemical constituents of "ecological tea" from Yunnan [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1995, 17(2): 204.
- [9] Gao H Y, Wu L J, Yi K, et al. A study on chemical constituents of *Dioscorea bulbifera* L. [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2001, 18(6): 414.
- [10] Chen D F, Zhang S X, Wang H K, et al. Novel anti-HIV lanilactone C and related triterpenes from *Kadsura lancilimba* [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62: 94-97.

肿节风化学成分的研究

邹小燕^{1,2}, 高慧媛¹, 吴斌¹, 王跃生², 王少军², 杨世林², 吴立军^{1*}

(1. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016; 2. 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 江西 南昌 330006)

肿节风为金粟兰科植物草珊瑚 *Sarcandra glabra* (Thunb.) Nakai 的干燥全株, 又名草珊瑚, 九节茶, 观音茶, 接骨金粟兰等。主要分布于江西、浙江、广西等地; 朝鲜、日本等国亦有少量分布。《中国药典》2005年版收载其为常用中药材。具有清热凉血、活血消斑、祛风通络的功效。用于血热紫斑、紫

癜、风湿痹痛、跌打损伤等^[1]。早期文献多次报道了国内外学者对肿节风化学成分以及药理活性的研究, 但化学成分的系统研究报道并不多见。本实验对肿节风进行系统的化学成分研究, 从其正丁醇层分离并鉴定了6个化合物: 分别为二十六醇(I)、胡萝卜苷(II)、己六醇(III)、槲皮素(IV)、异甘草素(V)、

收稿日期: 2006-04-14

作者简介: 邹小燕(1980-), 女, 江西人, 2003年7月毕业于江西中医学院, 获学士学位, 现为沈阳药科大学中药学院天然药化专业硕士, 主要从事天然药物有效成分的研究。 Tel: (0791)7119632 E-mail: zouxy1112@126.com

* 通讯作者 吴立军