

鞭柱唐松草化学成分研究[△]

中国医学科学院 药用植物研究所(100094) 余世春* 吴庆立 王立为 杨峻山 肖培根
中国协和医科大学

摘 要 自鞭柱唐松草根 *Thalictrum smithii* 分离鉴定了 4 个化合物, 24*S*-环菠萝蜜烷-3 β , 16 β , 24, 25, 30-五醇-3-*O*-(2-*O*- β -*D*-木糖基)- β -*D*-木糖苷(I)、 β -胡萝卜苷(II)、小檗碱(III)和 5-羟基-4'-甲氧基黄酮 7-*O*-(6- α -*L*-鼠李糖基)- β -*D*-葡萄糖苷(IV), 其中 I 为一新的天然产物, 并应用光谱和化学方法鉴定了其结构。

关键词 唐松草属 鞭柱唐松草 24*S*-环菠萝蜜烷-3 β , 16 β , 24, 25, 30-五醇-3-*O*-(2-*O*- β -*D*-木糖基)- β -*D*-木糖苷

唐松草属 *Thalictrum* L. 植物广布于世界各地, 中国有 67 种, 其中近一半的种作为药用, 主要用于治疗肝炎、痢疾和目赤。对该属植物的化学研究表明, 其主要次生代谢产物为生物碱, 亦含有少量的三萜和黄酮类化合物。鞭柱唐松草分布于中国的东北及西北地区, 民间用于治疗肝炎^[1], 至今尚无化学研究。为了明确该植物的活性成分及其在该属中的化学分类学意义, 我们对其乙醇提取物进行了植物化学研究, 从中分离鉴定了 4 个单体化合物, 24*S*-环菠萝蜜烷-3 β , 16 β , 24, 25, 30-五醇-3-*O*-(2-*O*- β -*D*-木糖基)- β -*D*-木糖苷(I)、 β -胡萝卜苷(II)、小檗碱(III)和 5-羟基-4'-甲氧基黄酮 7-*O*-(6- α -*L*-鼠李糖基)- β -*D*-葡萄糖苷(IV), 其中 I 为一新的三萜皂苷。

化合物 I 为白色针晶, 熔点 211℃~213℃, FAB-MS 示其分子量为 756 (*m/z* 755, *M*⁺-1), 并给出 623 (*M*⁺-xyl-1), 491(苷元)的离子峰, 结合其¹HNMR 和¹³C NMR 谱, 确定其分子式为 C₄₀H₆₈O₁₃。

化合物 I 的¹HNMR(500 MHz, DMSO-

d₆)谱高场区给出 2 个 AB 系统的双峰质子信号 δ 0.27 和 0.45(各 1 H, *d*, *J*=2.9 Hz, C₁₉-H), 示环丙烷存在。另外还给出 6 个甲基质子信号 δ 0.80(*s*, C₂₈-H), 0.84(*d*, *J*=6.5 Hz, C₂₁-H), 0.99, 1.03(*s*, C_{26, 27}-H), 1.03(*s*, C₂₉-H)和 1.08(*s*, C₁₈-H), 无烯氢信号, 提示该化合物的苷元为一羊毛甾烷衍生物。且与化合物 cyclofoetigenin B 相似^[2, 3]。化合物 I 酸水解, 薄层层析检出 *D*-木糖, 通过对其 1D 和 2D NMR 谱分析, 包括 DEPT、¹³C-¹H COSY 和 HMBC(见图 1), 确定其苷化位置在 3 位, 且糖基取代为 2-*O*- β -*D*-木糖基- β -*D*-木糖苷。在化合物 I 的 HMBC 谱中, 其中一个 β -木糖的端基质子信号 δ 4.28(1 H, *d*, *J*=7.1 Hz, C_{1'}-H)与 C₃(88.6, $\Delta\delta$ ca. +8.0 ppm)相关, 另一个 β -木糖端基质子信号 δ 4.42(1 H, *d*, *J*=7.6 Hz, C_{1'}-H)与 C_{2'}(79.7, $\Delta\delta$ ca. +55 ppm)位相关, 其 DEPT 谱给出 5 个季碳, 16 个次甲基, 13 个亚甲基和 6 个甲基碳信号。由此推定该化合物的结构

* Address: Yu Shichun, Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences, Peking Union Medical College, Beijing

余世春 男, 36 岁, 副主任药师, 获国务院特殊津贴。1988 年毕业于中国协和医科大学, 获硕士学位。现为中国工程院肖培根院士在读博士。承担完成及正在进行的课题: 国家自然科学基金项目: “药用植物亲缘学研究”、“广义毛茛科植物生理活性成分分布与资源利用基础研究”等 4 项; 安徽省“九·五”科技攻关项目“二类新药官血康(断血流)总苷临床前研究”; 国家重点科技项目计划中药复方药物标准(范例)研究; 枇杷叶质量标准规范化研究。完成多项中、西药三类、四类新药药学研究, 其中三类新药“小柴胡汤口服液”获安徽省 1995 年度科技进步二等奖。发表论文 20 余篇。

[△]国家自然科学基金资助项目, 批准号: 39570085

为 24*S*-环菠萝蜜烷-3 β ,16 β ,24,25,30-五醇-3-*O*-(2-*O*- β -*D*-木糖基)- β -*D*-木糖苷。

化合物Ⅱ~Ⅳ经光谱分析和与标准品对照,分别鉴定为 β -胡萝卜苷(Ⅱ)、小檗碱(Ⅲ)和 5-羟基-4'-甲氧基黄酮 7-*O*-(6- α -*L*-鼠李糖基)- β -*D*-葡萄糖苷(Ⅳ)^[4]。

化合物Ⅰ的结构式见图 1,¹H 和¹³C NMR 谱数据见表 1。

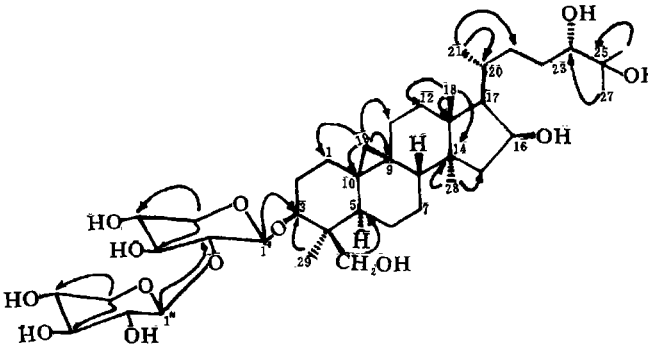


图 1 化合物Ⅰ的化学结构式和 HMBC 光谱的相互作用

表 1 化合物Ⅰ的¹HNMR 和¹³CNMR 谱数据(δ in ppm ,J in Hz)

N0	¹³ C	DEPT	¹ H	N0	¹³ C	DEPT	¹ H
1	31.3	CH ₂	1.16,1.40	21	17.6	CH ₃	0.84(d,6.5)
2	28.9	CH ₂	1.63,1.89	22	32.3	CH ₂	1.11,1.66
3	88.6	CH	3.25	23	27.1	CH ₂	1.28,1.42
4	43.9	C		24	76.6	CH	3.16
5	47.4	CH	1.28	25	71.5	C	
6	21.3	CH ₂	0.91,1.55	26	25.9	CH ₃	1.03
7	26.1	CH ₂	0.99,1.23	27	24.8	CH ₃	0.99
8	47.8	CH	1.43	28	19.8	CH ₃	0.80
9	20.2	C		29	19.7	CH ₃	1.03
10	24.9	C		30	65.3	CH ₂	3.34,3.80
11	25.5	CH ₂	1.27,1.91	1'	103.6	CH	4.28(d,7.1)
12	32.4	CH ₂	1.52,1.57	2'	79.7	CH	3.28
13	44.7	C		3'	75.8	CH	3.33
14	46.0	C		4'	69.2	CH	3.26
15	48.1	CH ₂	1.23,1.90	5'	65.1	CH ₂	3.05,3.68
16	70.5	CH	4.23	1''	103.8	CH	4.42(d,7.6)
17	56.2	CH	1.44	2''	74.1	CH	2.98
18	17.6	CH ₃	1.08	3''	75.8	CH	3.04
19	29.2	CH ₂	0.27,0.45(d,3.9)	4''	69.2	CH	3.25
20	28.3	CH	1.78	5''	65.6	CH ₂	2.97,3.62

2 提取和分离

鞭柱唐松草的根 20 kg 切碎,95%乙醇加热回流提取 3 次,乙醇浸膏加水溶解,水不溶物留存,水液乙醚脱脂后,正丁醇萃取,得浸膏 120 g,硅胶柱层析(100~120 目),氯仿-甲醇系统梯度洗脱,薄层检测合并为 12 部

1 仪器、试剂与原料

熔点用 X-4 型显微熔点仪测定(温度计未校正),UV 用 Philips PYE Unicam Pu8800 型紫外光谱仪测定。IR 用 Pekin-Elmer 983G 型红外光谱仪测定,KBr 压片。FAB-MS 用 ZAB-HS 型质谱仪测定。EI-MS 用 KYKY-ZSP-50 型质谱仪测定。NMR(包括 2D NMR)用 Bruker AM-500 型核磁共振仪测定,溶剂为 DMSO-*d*₆ 和 CD₃OD,内标为 TMS。层析用硅胶为青岛海洋化工厂出品、聚酰胺为湖南澧县一中试剂厂生产、Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司生产。聚酰胺薄膜为浙江省黄岩化学实验厂和德国 Maclerey-Nagel-Co. 出品。聚酰胺 TLC 直接在紫外灯下观察荧光或喷 AlCl₃-EtOH 乙醇液后观察硅胶。TLC 直接在紫外下观察或喷 5%的磷钼酸的乙醇液后加热显色。鞭柱唐松草于 1996 年 7 月采集于四川省马尔康。

分。第 4 部分析出Ⅲ(2 000 mg)。第五部分经硅胶 H 柱层析,Sephadex-LH20(MeOH)纯化后得化合物Ⅱ(300 mg)。第九部分硅胶 H 柱层析,薄层检测后合并为 9 个部位,第 5 部分经硅胶柱层析后,Sephadex-LH20(MeOH)纯化得化合物Ⅰ(120 mg)。第 7 部

分经 Sephadex-LH20 纯化后得化合物 N (20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶, mp 211℃~213℃, FAB-MS m/z : 755($M^+ - 1$), 623($M^+ - xyl - 1$) 和 491(苷元), 1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱数据见表 1。

化合物 II: 白色粉末, EL-MS m/z (%) 414 (20.8%), TLC 检测与标准品对照鉴定为 β -胡萝卜素。

化合物 III: 黄色针晶, TLC 检测与标准品对照, 鉴定为小檗碱。

化合物 IV: 白色粉末, mp 271℃~273℃, IR、UV、 1H 、 ^{13}C NMR 光谱数据与文献^[4]一致, 故推定该化合物的结构为 5-羟基-4'-甲氧基黄酮 7-O-(6- α -L-鼠李糖基)- β -D-葡萄糖苷。

参考文献

- 1 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志. 北京: 科学出版社, 1979: 502
- 2 Ganenko T V, et al. Khim Priir Soedin, 1985, 21: 370; Chem Nat Compd (Engl, Transl), 1986: 228
- 3 Ganenko T V, et al. Khim Priir Soedin, 1985, 21: 370; Chem Nat Copd (ENG 1, Trans 1), 1984: 61
- 4 Ina H, et al. Phytochemistry, 1981, 20: 1176

(1999-01-11 收稿)

Studies on Chemical Constituents of Smith Meadowrue Root (*Thalictrum smithii*)

Yu Shichun, Wu Qingli, Wang Liwei, et al. (Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100094)

Abstract From the root of *Thalictrum smithii* Boivin, a new triterpene glycoside, 24S-cycloartane-3 β , 16 β , 24, 25, 30-pentaol-3-O-(2-O- β -D-xylosyl)- β -D-xyloside (I) and three known compounds, β -sitosterol-3-O- β -D-glucoside (II), berberine (III) and 5-hydroxy-4'-methoxyflavono-7-O-(6-O- α -L-rhamnosyl)- β -D-glucoside (IV) were isolated. Their structures were determined by spectroscopic and chemical methods.

Key words *Thalictrum* L. *Thalictrum smithii* Boivin 24S-cycloartane-3 β , 16 β , 24, 25, 30-pentaol-3-O-(2-O- β -D-xylosyl)- β -D-xyloside

中越猕猴桃根三萜化学成分的研究[△]

广西大学化工学院(南宁 530004) 覃益民* 陈希慧 蔡民廷

广西大学师范学院应用化学研究所 黄初升** 刘红星

摘要 从中越猕猴桃 *Actinidia indochinensis* 的根部中分离得到 5 个化合物, 根据其理化性质和波谱分析, 分别鉴定为 2 α , 3 α , 24-三羟基-12-烯-28-乌苏酸(I), 2 β , 3 β , 23-三羟基-12-烯-28-乌苏酸(II), 24-hydroxytormentric acid(III), 熊果酸(IV) 和 β -谷甾醇(V), 以上化合物均首次从该植物中获得, 其中化合物 III 为从该属植物中首次分离得到。

关键词 中越猕猴桃 三萜 12-烯-28-乌苏酸

猕猴桃属 *Actinidia* L. 的许多植物在我国民间有用其根作为治疗某些癌症疾病的单方使用^[1]。中越猕猴桃 *A. indochinensis* Merr. 系落叶藤本植物, 分布于广西、云南等

中越边境一带, 其化学成分未见报道。我们首次从广西德保县产的中越猕猴桃根中分离得到多种结晶成分, 经光谱数据和理化性质的测定, 鉴定了其中的 5 种结晶成分的结构, 它

* Address: Qin Yimin, College of Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning

** 通讯联系人。

[△]国家自然科学基金(批准号 29662001)、广西自然科学基金资助。