

3.2 到目前为止,从藓纲植物中共分离出单体化合物 200 余个,分为蒽类(单蒽、倍半蒽、二蒽、三蒽)、苯及肉桂酸衍生物、黄酮化合物(黄酮、异黄酮、双黄酮和三黄酮)、类脂及蒽醌衍生物。虽然,由于所研究植物分布的不同,从藓纲植物中共分离得到的化合物在数量上还远不及从苔纲植物中共分离得到的化合物,但在种类上并不比前者少,只是二者分布的密度不同而已。苔纲植物中的化合物以联苯结构为主,而藓纲植物中的化合物则以黄酮及其多聚物居多。

3.3 藓纲植物中富含活性有效成分,但就全球 14 000 余种藓纲植物而言,得到系统研究的还不足总数的 2%。目前,我国的 3 340 种苔藓植物中,已经应用于临床的仅 58 种(其中苔类仅占 6 种)^[14],即使如此,尚未有人对其有效成分进行过研究,更谈不上阐明其作用机制。因此,开展对苔藓植物的研究具有十分重要的意义。

致谢:东亚绢藓植物的鉴定工作由本校生药学教研室温学森博士完成;IR 的测定由本校中心实验室田进国老师及任健老师完成。

参考文献:

[1] 胡人亮. 苔藓植物学 [M]. 上海: 高等教育出版社, 1987.
 [2] Zinsmeister H D, Becker H, Eicher T. Moss, a source of biologically active natural products [J]. Angew Chem Int Ed Engl, 1991, 30(2): 130-147.

[3] 王凤强, 姜红祥. 无纹紫背台化学成分的研究 [J]. 药学学报, 2000, 35(8): 587-591.
 [4] 李光耀, 姜红祥. 盔瓣耳叶苔化学成分研究 [J]. 中草药, 2001, 32(8): 678-681.
 [5] 徐任生. 天然产物化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1993.
 [6] Sadtler research laboratories, division of bio-rad laboratories. Sadtler standard carbon-13 NMR spectra [M]. 1994 N37701.
 [7] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册(第二版) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
 [8] 畅行若, 王宏新, 周光治, 等. 秃疮花化学成分及组织形态研究 [J]. 药物分析杂志, 1982, 2(5): 273-277.
 [9] 罗士德, 吴少波. 水如意化学成分的研究 [J]. 药学学报, 1982, 17(9): 699-701.
 [10] Kamaya R, Tanaka Y, Hiyama R, et al. Fem constituents triterpenoids isolated from the leaves of *Cheiropleuria bicuapis* [J]. Chem Pharm Bull, 1990, 38(8): 2130-2132.
 [11] Sadtler research laboratories, division of bio-rad laboratories. Sadtler standard carbon-13 NMR spectra U. S., 1979 N2883.
 [12] Sadtler research laboratories. Sadtler standard infrared grating spectra [M]. 1969 N 15263.
 [13] The Mass Spectrometry Data Centre, The Royal Society of Chemistry. Eight peak index of mass spectra [M]. 3rd ed, vol part 2.
 [14] 胡皆汉, 韩秀文, 杨振云. 温莪术抗肿瘤有效成分的 ¹³C NMR 谱及其人工改性衍生物化学结构的确定 [J]. 波谱学杂志, 1986, 3(8): 241-248.
 [15] 赵建成, 宋启军, 王吉德. 几种藓类植物挥发油的初步分析 [J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 1998, 22(2): 254-256.
 [16] 衣艳君. 中国药用苔藓植物资源 [J]. 中草药, 2000, 31(8): 624-627.

祁连獐牙菜化学成分研究

潘莉¹, 张晓峰¹, 王明奎², 廖志新¹, 亓生^{2*}

(1. 中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810001; 2. 中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041)

摘要: 目的 研究祁连獐牙菜 *Swertia przewalskii* 全草的化学成分。方法 采用硅胶柱层析进行分离纯化, 通过波谱方法及化学关联进行结构鉴定。结果 分离纯化出 15 个化合物, 分别鉴定为: 1, 7-二羟基-3, 8-二甲氧基蒽酮(I)、1, 8-二羟基-3, 7-二甲氧基蒽酮(II)、1, 7, 8-三羟基-3-甲氧基蒽酮(III)、1, 3, 7, 8-四羟基蒽酮(IV)、1-O-β-D-吡喃葡萄糖基-7-羟基-3, 8-二甲氧基蒽酮(V)、1-O-β-D-吡喃葡萄糖基-8-羟基-3, 7-二甲氧基蒽酮(VI)、7-O-β-D-吡喃葡萄糖基-1, 8-二羟基-3-甲氧基蒽酮(VII)、1-O-β-D-吡喃木糖(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖-7-羟基-3, 8-二甲氧基蒽酮(VIII)、1-O-β-D-吡喃木糖(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖-8-羟基-3, 7-二甲氧基蒽酮(IX)、8-O-β-D-吡喃木糖(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖-1, 7-二羟基-3-甲氧基蒽酮(X)、木犀草素(XI)、β-谷甾醇(XII)、齐墩果酸(XIII)、乌苏酸(XIV)和龙胆苦苷(XV)。结论 化合物 IV~VIII、XI、XII、XIV 和 XV 均为首次从该种植物中分得。

关键词: 祁连獐牙菜; 化学成分; 蒽酮;

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)07-0583-04

* 收稿日期: 2001-09-27

基金项目: 中央组织部中国科学院“西部之光”人才培养计划资助项目

作者简介: 潘莉(1975-), 女, 1999年毕业于青海师范大学生物系, 获学士学位; 同年于中国科学院西北高原生物研究所攻读植物化学专业硕士学位。

Studies on chemical constituents of *Swertia przewalskii*PAN Li¹, ZHANG Xiao-feng¹, WANG Ming-ku², LIAO Zhi-xin¹, DING Li-sheng²

(1. Northwest Plateau Institute of Biology, The Chinese Academy of Sciences, Xining 810001, China;

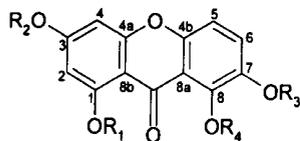
2. Chengdu Institute of Biology, The Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract Object To study the chemical constituents from the whole plant of *Swertia przewalskii*

Pissjauk. Methods The constituents were isolated on silica gel column chromatography and their structures were identified by spectral and chemical analysis. **Results** Fifteen compounds were isolated and identified as 1, 7-dihydroxyl-3, 8-dimethoxyxanthone (I), 1, 8-dihydroxyl-3, 7-dimethoxyxanthone (II), 1, 7, 8-trihydroxyl-3-methoxyxanthone (III), 1, 3, 7, 8-tetrahydroxanthone (IV), 1-O-β-D-glucopyranosyl-7-hydroxyl-3, 8-dimethoxyxanthone (V), 1-O-β-D-glucopyranosyl-8-hydroxyl-3, 7-dimethoxyxanthone (VI), 7-O-β-D-glucopyranosyl-1, 8-dihydroxyl-3-methoxyxanthone (VII), 1-O-β-D-xylopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranosyl]-7-hydroxyl-3, 8-dimethoxyxanthone (VIII), 1-O-β-D-xylopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranosyl]-8-hydroxyl-3, 7-dimethoxyxanthone (IX), 8-O-β-D-xylopyranosyl-(1→6)-β-D-glucopyranosyl]-1, 7-dihydroxyl-3-methoxyxanthone (X), luteolin (XI), β-sitosterol (XII), oleanolic acid (XIII), ursolic acid (XIV) and getiopicroside (XV), respectively. **Conclusion** Compounds IV ~ VIII, XI, XII, XIV and XV were obtained from this plant for the first time.

Key words *Swertia przewalskii* Pissjauk.; chemical constituent; xanthone

祁连獐牙菜 *Swertia przewalskii* Pissjauk. 为龙胆科 (Gentianaceae) 獐牙菜属植物。我国产该属植物大多可供药用, 如用于保肝、降血糖、镇静等^[1]。祁连獐牙菜为青藏高原特有种, 其化学成分曾有报道^[2]。我们对其全草的化学成分进行了仔细研究, 从该种植物中分离鉴定出 15 个化合物, 主要成分为黄酮, 另外还有黄酮、甾体、三萜酸和环烯醚单萜苷, 其中化合物 IV、V ~ VIII、XI、XII、XIV 和 XV 为首次从该种植物中获得, 本文报道这些化合物的分离与鉴定。化合物 I ~ X 的化学结构式见图 1。



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄		R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
I	H	Me	H	Me	VI	glc	Me	Me	H
II	H	Me	Me	H	VII	H	Me	glc	H
III	H	Me	H	H	VIII	-glc-xyl	Me	H	Me
IV	H	H	H	H	IX	-glc-xyl	Me	Me	H
V	glc	Me	H	Me	X	H	Me	H	-glc-xyl

图 1 化合物 I ~ X 的化学结构式

1 仪器与试剂

熔点用 XRC-1 型显微熔点仪测定, 温度计未校正。ESI-MS 用 Finnigan LCQ^{DECA} 型质谱仪测定。¹³CNMR 和 ¹HNMR 用 Bruker AC-300P 型核磁共振仪测定, DMSO-d₆ 为溶剂, TMS 为内标。薄层层析用硅胶和柱层析用硅胶均为青岛海洋化工厂产

品。LiChroprep RP-8 B 型柱为 Merck 公司产品。

2 提取与分离

祁连獐牙菜全草采自青海省门源县大通河上游海拔 2 900~3 100 m 的高寒草甸, 由中国科学院西北高原生物研究所刘健全副研究员鉴定。6.3 kg 全草干粉用 90% 乙醇加热回流提取 3 次, 每次 4~5 h, 减压回收乙醇得浸膏 2 kg。将浸膏分散于水中, 以等体积氯仿萃取多次, 得到氯仿部分 530 g 及水溶部分 1 400 g。取氯仿部分 200 g 用硅胶柱层析分离, 以石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 得到化合物 I ~ IV 及 XII ~ XIV; 水溶部分通过 D-101 大孔吸附树脂柱, 用水洗脱除去糖分后再用乙醇洗脱, 所得乙醇洗脱物 150 g 用硅胶柱反复层析分离 (以氯仿-甲醇梯度洗脱), 并辅以反相 RP-8 柱层析分离纯化 (甲醇-水梯度洗脱), 得到化合物 V ~ XI 及 XV。

3 结构鉴定

黄酮苷 V ~ X 的薄层酸水解: 将点有样品及标准的薄层板置于事先加有约 10 mL 6 mol/L 盐酸的烧杯中 (薄层板不直接与盐酸接触), 烧杯密封, 于 60℃ 水浴加热 30 min, 苷即可完全水解。将薄层板取出晾干, 按常规方法展开, 检测苷元以石油醚-乙酸乙酯 (8:1) 为展开剂, 紫外灯下观察 R_f 值; 糖的检测以氯仿-甲醇 (4:1) 为展开剂, 以苯胺-邻苯二甲酸为显色剂。

化合物 I: 淡黄色针状结晶, mp 192℃~193℃, ESI-MS m/z 287 [M-H]⁻, ¹HNMR 数据

(表 1), 与 1,7-二羟基-3,8-二甲氧基黄酮^[3]一致

化合物II: 黄色针状结晶, mp 187℃~ 188℃, ESI-MS m/z 287[M- H]⁻, ¹H NMR数据(表 1), 与 1,8-二羟基-3,7-二甲氧基黄酮^[2]相符

化合物III: 黄色针状结晶, mp 226℃~ 228℃, ESI-MS m/z 275[M+ H]⁺, ¹H NMR数据(表 1), 与 1,7,8-三羟基-3-甲氧基黄酮^[3]一致

化合物IV: 黄色针状结晶, mp 300℃~ 301℃, ESI-MS m/z 261[M+ H]⁺, ¹H NMR数据(表 1), 与 1,3,7,8-四羟基黄酮^[4]一致

化合物V: 黄色粉末, ESI-MS m/z 449[M- H]⁻, 287[M- glc]⁻。薄层酸水解表明其苷元为I, 成苷糖为葡萄糖。与类似化合物的¹H NMR和¹³C NMR数据^[3](见表 1和 2)相比较将其鉴定为 1-Oβ-D-吡喃葡萄糖基-7-羟基-3,8-二甲氧基黄酮

化合物VI: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z 449[M- H]⁻, 287[M- glc]⁻。薄层酸水解表明其苷元为II, 成苷糖为葡萄糖。与类似化合物的¹H NMR和¹³C NMR数据^[3]相比较将其鉴定为 1-Oβ-D-吡喃葡萄糖-8-羟基-3,7-二甲氧基黄酮

表 1 化合物I ~ X 的¹H NMR数据

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
H-2	6.31 d	6.39 d	6.35 d	6.18 d	6.71 d	6.70 s	6.50 d	6.69 d	6.73 s	6.34 d
H-4	6.50 d	6.59 d	6.56 d	6.31 d	6.76 d	6.70 s	6.57 d	6.74 d	6.73 s	6.55 d
H-5	7.20 d	6.97 d	6.87 d	6.86 d	7.13 d	6.87 d	6.95 d	7.13 d	6.90 d	7.29 d
H-6	7.37 d	7.50 d	7.27 d	7.24 d	7.28 d	7.40 d	7.63 d	7.28 d	7.44 d	7.40 d
H-1'					4.89 d	5.03 d	4.92 d	4.91	5.06	5.03
H-1''								4.89	4.96	5.01
OH	9.61 s	11.81 s	9.37 s	9.35 s	9.43 s	13.25 s	11.74 s	9.39	13.28 s	9.20 s
	13.27 s	11.81 s	11.85 s	11.17 s			11.85 s		13.06	
OCH ₃	3.84 s	3.88 s	3.87 s		3.78 s	3.80 s	3.89 s	3.79 s	3.92 s	3.86 s
	3.79 s	3.82 s		11.61 s	3.86 s	3.88 s		3.89 s	3.88 s	
				11.88 s						

表 2 化合物I ~ X 的¹³C NMR数据

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
C=O	180.5	184.3	184.3	183.9	174.7	181.1	183.9	174.6	181.1	180.8
C-1	162.8	161.9	161.9	162.2	159.3	159.2	161.8	159.0	159.2	162.7
C-2	96.7	97.3	97.2	98.2	100.6	98.8	97.2	100.2	98.8	97.0
C-3	166.0	167.2	167.1	166.4	164.1	165.6	167.0	164.2	165.7	166.3
C-4	91.8	92.8	92.9	94.0	94.9	94.6	92.7	94.9	94.7	92.0
C-4a	156.7	157.7	157.7	157.9	157.7	158.9	157.4	157.7	158.9	156.7
C-4b	146.9	149.1	148.0	147.9	146.8	150.2	149.2	146.8	150.2	149.6
C-5	113.1	105.7	106.0	106.0	112.6	108.5	105.8	112.6	108.5	114.2
C-6	124.4	121.4	124.2	123.9	123.0	120.3	124.9	123.0	120.3	125.1
C-7	145.3	142.6	140.5	140.4	145.2	142.4	140.0	145.2	142.4	141.5
C-8	149.3	148.8	147.0	147.0	148.5	148.1	149.8	148.5	148.1	146.3
C-8a	114.8	107.2	107.4	107.3	117.0	104.7	107.3	117.4	104.1	114.6
C-8b	103.2	101.7	101.7	101.7	107.6	101.2	101.7	107.5	100.7	103.3
C-1'					103.2	104.6	101.1	104.1	104.1	103.5
C-2'					73.5	73.3	73.2	73.4	73.3	73.2
C-3'					75.9	76.4	76.5	75.9	75.7	76.0
C-4'					69.9	69.7	69.6	69.7	69.5	69.4
C-5'					77.6	77.4	77.0	76.6	76.5	76.2
C-6'					60.9	60.8	60.8	68.6	68.6	67.8
C-1''								102.7	104.6	104.2
C-2''								73.4	73.2	73.7
C-3''								75.9	76.3	76.2
C-4''								69.5	69.5	69.4
C-5''								65.7	65.6	65.4
OCH ₃	58.0	56.3	56.2		55.9	56.2	56.1	56.0	56.2	56.1
	61.0	56.6			60.8	56.5		61.0	56.5	

化合物VII: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z 435[M- H]⁻, 273[M- glc]⁻。薄层酸水解表明其苷元为III,

成苷糖为葡萄糖。与类似化合物的¹H NMR和¹³C NMR数据^[5]相比较将其鉴定为 7-Oβ-D-吡喃葡萄糖

基-1, 8-二羟基-3-甲氧基 酮一致

化合物VIII: 黄色粉末, ESI-MS m/z 581 [M-H]⁻, 287 [M-xyl-glc]⁻。薄层酸水解表明其苷元为I, 成苷糖为葡萄糖和木糖。¹H NMR和¹³C NMR数据(表 1和 2)与 1-O-β-D吡喃木糖(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖]-7-羟基-3, 8-二甲氧基 酮^[3]一致。

化合物IX: ESI-MS m/z 581 [M-H]⁻, 287 [M-xyl-glc]⁻。薄层酸水解表明其苷元为II, 成苷糖为D-葡萄糖和木糖。¹H NMR和¹³C NMR数据(表 1和 2)与 1-O-β-D吡喃木糖(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖]-8-羟基-3, 7-二甲氧基 酮^[2]一致。

化合物X: 淡黄色粉末, ESI-MS m/z 567 [M-H]⁻, 273 [M-xyl-glc]⁻。薄层酸水解表明其苷元为III, 成苷糖为葡萄糖和木糖。¹H NMR和¹³C NMR数据(表 1和 2)与 8-O-β-D吡喃木糖(1→6)-β-D-吡喃葡萄糖]-1, 7-二羟基-3-甲氧基 酮^[2]一致。

化合物XI: 黄色颗粒状结晶, mp 327℃~ 329℃, ¹H NMR δ 7.41(2H, m, H-2', H-6'); 6.90(1H, d, J= 8.0 Hz, H-5'), 6.66(1H, s, H-3); 6.45(1H, d, J= 1.8 Hz, H-8); 6.20(1H, dd, J= 1.8 Hz, H-6), 与木犀草素^[6]相符。

表 1和 2分别给出了I~X的¹H NMR, ¹³C NMR数据

化合物XII: 无色针状结晶, mp 138℃~ 139℃, 其 TLC的 R_f值同β-谷甾醇标准品一致, 混

合熔点不下降

化合物XIII: 无色针状结晶, mp 308℃~ 309℃, 其 TLC的 R_f值同齐墩果酸标准品一致, 混合熔点不下降

化合物XIV: 白色粉末状结晶, mp 284℃~ 286℃, 其 TLC的 R_f值同乌苏酸标准品一致, 混合熔点不下降

化合物XV: 无定形粉末, 味苦, 易吸潮, ESI-MS m/z 379 [M+ Na]⁺, ¹³C NMR δ 96.5(C-1), 151.3(C-3), 103.2(C-4), 125.0(C-5), 116.0(C-6), 69.1(C-7), 133.9(C-8), 44.3(C-9), 117.8(C-10), 162.9(C=O), 98.7(C-1'), 72.4(C-2'), 76.3(C-3'), 69.9(C-4'), 76.6(C-5'), 61.6(C-6'); 同龙胆苦苷^[7]一致

参考文献:

- [1] 肖怀, 陆阳, 陈泽乃, 等. 獐牙菜属植物的化学和药理研究进展[J]. 中草药, 1999, 30(增刊): 36-39.
- [2] 胡伯林, 丁经业, 孙洪发, 等. 祁连獐牙菜的化学成分[J]. 植物学报, 1991, 33(7): 507-510.
- [3] 纪兰菊, 丁经业, 樊淑芬, 等. 细萼扁蕾的化学成分研究[J]. 植物学报, 1992, 34(3): 203-207.
- [4] 胡伯林, 孙洪发, 樊淑芬, 等. 红直獐牙菜的 酮成分[J]. 植物学报, 1992, 34(11): 886-888.
- [5] 孙洪发, 胡伯林, 丁经业, 等. 川西獐牙菜的苷类成分[J]. 植物学报, 1991, 33(1): 31-17.
- [6] 孙志忠, 郝文辉, 段树红, 等. 木犀草素的半合成[J]. 中国现代应用药学杂志, 1999, 16(1): 30-31.
- [7] 罗耀会, 聂瑞麟. 紫红獐牙菜的单萜环烯醚萜[J]. 云南植物研究, 1993, 15(1): 97-100.

槐种子化学成分研究(II)

王景华¹, 李明慧², 王亚琳¹, 楼凤昌^{1*}

(1. 中国药科大学天然药化教研室, 江苏 南京 210038; 2. 连云港康缘制药有限公司, 江苏 连云港 222001)

摘要: 目的 研究槐种子中的化学成分。方法 采用硅胶柱层析及 Sephadex LH-20 等色谱技术进行分离纯化, 用波谱和化学方法进行结构确证。结果 从槐种子乙醇提取物中分离得到 6 个化合物, 经结构确证分别为: 染料木素 7-O-β-D-葡萄糖苷-4'-O-β-D-葡萄糖苷 (genistein 7-O-β-D-glucopyranoside-4'-O-β-D-glucopyranoside, I) 染料木素 7-O-β-D-葡萄糖苷-4'-O-[α-L-鼠李糖基-(1-2)-β-D-葡萄糖苷] (genistein 7-O-β-D-glucopyranoside-4'-O-[α-L-rhamnopyranosyl-(1-2)-β-D-glucopyranoside], II) 鸢尾苷元 (tectorigenin, III) 鸢尾苷 (tectoridin, IV) 1, 6-二-O-没食子酰基-β-D-葡萄糖 (1, 6-di-O-galloyl-β-D-glucose, V) 没食子酸乙酯 (ethyl gallate, VI) 结论 化合物III~VI 为首次从该植物中分得。

关键词: 槐; 种子; 异黄酮; 多元酚

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2002)07-0586-03

* 收稿日期: 2001-12-06

作者简介: 王景华 (1976-), 男, 安徽合肥人, 硕士, 曾负责或参与了多个新药项目的研发工作。研究方向为天然活性成分研究与开发。

Tel (025) 5322738 E-mail wjha_1zh@hotmail.com