

- [3] Keller A C, Maillard M P, Hostettmann K. Antimicrobial steroids from the fungus *Fomitopsis pinicola* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(4): 1041-1046.
- [4] Li C, Sun Y Z, Sun Y F, et al. Chemical composition of frut-tus *Liquidamba rislutong* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2002, 37(4): 263-266.
- [5] Tai T, Akahori A, Shingu T. A lanostane triterpenoid from *Poria cocos* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(7): 2548-2549.
- [6] Cuéllar M J, Mán ez S, Giner R M, et al. Two fungal lanos-tane derivatives as phospholipase A₂ inhibitors [J]. *J Nat Prod*, 1996, 59: 997-979.
- [7] Bowers A, Halsall T G, Sayer G G. The chemistry of the triterpenes and related compounds. Part XXV. Some stereo-chemical problems concerning polyporenic acid C [J]. *J Chem Soc*, 1954: 3070-3084.
- [8] Tai T, Akahori A, Shingu T. Triterpenes of *Poria cocos* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(5): 1239-1244.
- [9] Yasukawa K, Tai T, Kaminaga T, et al. 3β-*p*-Hydroxyben-zoyldehydro-tumulosic acid from *Poria cocos* and its anti-in-flammatory effect [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(8): 1357-1360.
- [10] Nukaya H, Yamashiro H, Fukazawa H, et al. Isolation of inhibitors of TPA-induced mouse ear edeme form *Holen, Po-ria cocos* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(4): 847-849.
- [11] Yu D Q, Yang J S. *Analytical Chemistry Manual* (分析化学手册第七分册) [M]. Fascicle 7. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [12] Moyroud E, Strazewski P. *L*-Ribonucleosides from *L*-xylose [J]. *Tetrahedron*, 1999, 55: 1277-1284.
- [13] Talapatra B, Bhaumik A, Talapatra S K. 2-Hydroxy-1, 2, 3-propanetricarboxylic acid 2-methyl ester, a new natural product from *Rhus parviflora*: a simple achiral molecule hav-ing both enantiotopic and diastereotopic hydrogens [J]. *Indi-an J Chem*, 1993, 32B: 1292-1294.
- [14] Alpegigani M, Hanessian S. Facile access to (*R*)-malic acid [J]. *J Org Chem*, 1987, 52: 278-279.

毛鸡骨草的化学成分研究

温 晶, 史海明, 屠鹏飞*

(北京大学药学院 天然药物化学系, 北京 100083)

摘 要:目的 研究毛鸡骨草 *Abrus mollis* 全草的化学成分。方法 柱色谱及高效液相色谱法分离其成分, 光谱法鉴定其结构。结果 分得 11 个已知化合物, 经鉴定为 β-谷甾醇(I)、豆甾醇(II)、咖啡酸二十九醇酯(III)、胡萝卜苷(IV)、白桦酸(V)、香草酸(VI)、肌醇甲醚(VII)、蔗糖(VIII)、soyasaponin I (IX)、kaikasaponin III (X) 和 dehydrosoyasaponin I (XI)。结论 化合物 I、II、IV、VI ~ XI 均为首次从毛鸡骨草植物中得到。

关键词:毛鸡骨草; 豆科; 相思子属; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)05-0658-03

Chemical constituents of *Abrus mollis*

WEN Jing, SHI Hai-ming, TU Peng-fei

(Department of Natural Medicines, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100083, China)

Abstract: **Objective** To study the constituents of *Abrus mollis*. **Methods** The constituents were iso-lated by chromatographic methods, their structures were elucidated by spectroscopic evidences. **Results** Eleven compounds were purified and their structures were identified, they were identified as β-sitosterol (I), stigmasterol (II), nonacosanyl caffeate (III), daucosterol (IV), betulinic acid (V), vanillic acid (VI), inositol methyl ether (VII), sucrose (VIII), soyasaponin I (IX), kaikasaponin III (X), and dehydrosoyasaponin I (XI). **Conclusion** Compounds I, II, IV, VI, and VII ~ XI are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Abrus mollis* Hance; Leguminosae; *Abrus* Adans; chemical constituents

毛鸡骨草 *Abrus mollis* Hance, 又名毛相思子、牛日藤, 为豆科相思子属植物毛鸡骨草去除荚果后的干燥全草, 主要分布于两广、福建及海南等地区。

其味甘苦、性凉, 有清热利湿、舒肝止痛、活血散瘀之功效, 可用于治疗急慢性肝炎、肝硬化腹水、胃痛、风湿痹痛等症^[1]。本植物为鸡骨草胶囊的主要原料。

收稿日期: 2005-09-14

作者简介: 温 晶(1980-), 男, 北京大学药学院 2002 级硕士研究生。研究方向为天然药物活性成分及新药研究。

Tel: (010)82801404 E-mail: wenjing0129@163.com

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

目前对毛鸡骨草的化学成分研究较少,文献报道仅从中分离得到脂肪酸、三萜、甾体和异黄酮类化合物^[2,3]。由于鸡骨草 *A. cantoniensis* Hance 的化学成分研究较少,目前《中国药典》2000 年版和 2005 年版收载的鸡骨草以及部颁标准收载的鸡骨草胶囊和鸡骨草肝炎冲剂均未建立测定方法。为了阐明鸡骨草的两种基源植物鸡骨草和毛鸡骨草化学成分及其生物活性,对这两种植物的化学成分进行了较为系统的研究,本实验报道从毛鸡骨草中分离鉴定的 11 个化合物,其中 9 个化合物为首次从该植物中得到。

1 仪器与材料

X4 型显微熔点测定仪;AVATER-360 型红外光谱仪;Jeol JNM-A300 型核磁共振仪;QSTAR 型 ESI 质谱仪;Waters 600 半制备型高效液相色谱仪。色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品;Sephadex LH-20 (Pharmacia 公司);高效薄层析 (Merck 公司)。分离提取和溶剂均分析纯,HPLC 用试剂均为色谱纯。

毛鸡骨草 2004 年 7 月采于广西壮族自治区玉林市,原植物经北京大学药学院天然药物学系屠鹏飞教授鉴定为豆科相思子属植物毛鸡骨草 *A. mol-lis* Hance 的干燥全草,标本 (No. 20040707) 保存于北京大学中医药现代研究中心标本库。

2 提取和分离

毛鸡骨草的干燥全草 20 kg,5 倍量 70% 乙醇提取 3 次,每次 2 h。提取液减压浓缩得总浸膏约 1 kg。用适量水混悬,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取得到石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取物。石油醚部分 105 g 经硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮 (10:1 → 1:1) 梯度洗脱及 Sephadex LH-20 纯化得到化合物 I、II、V。醋酸乙酯部分 350 g,经硅胶柱色谱以氯仿-甲醇 (1:0 → 2:1) 梯度洗脱得到 6 个部分,第一部分经过反复硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 纯化得到化合物 III。正丁醇部分 380 g,经硅胶柱色谱以氯仿-甲醇 (20:1 → 0:1) 梯度洗脱得到 6 个部分。第二部分经过反复硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 纯化得到化合物 IV 和 VI;第三部分经过 Sephadex LH-20 纯化及重结晶得到化合物 VII;第四部分中析出大量化合物 VIII;第五部分经过 Sephadex LH-20 和 HPLC 纯化得到化合物 IX、X 和 XI。

3 结构鉴定

化合物 I:无色针晶,mp 137~138 °C,Liebermann-Burchard 反应阳性,5% 硫酸乙醇液显色为紫色。与 β-谷甾醇对照品薄层色谱对照,Rf 值及显色

行为均一致,且与对照品的混合熔点不下降。故鉴定化合物 I 为 β-谷甾醇。

化合物 II:无色针晶,mp 137~138 °C,Liebermann-Burchard 反应阳性,5% 硫酸乙醇液显色为紫色。IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 光谱数据与文献报道的豆甾醇一致^[4]。故鉴定化合物 II 为豆甾醇。

化合物 III:白色无定型粉末。IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 光谱数据与文献报道的咖啡酸二十九醇酯一致^[5]。

化合物 IV:白色无定型粉末,mp 282~283 °C,Liebermann-Burchard 反应阳性,Molish 反应阳性,5% 硫酸乙醇液显色为紫色。与胡萝卜苷对照品薄层色谱对照,Rf 值及显色行为均一致,且与对照品的混合熔点不下降。故鉴定化合物 IV 为胡萝卜苷。

化合物 V:白色粉末,mp 317~318 °C,IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 光谱数据与文献报道的白桦酸一致^[6]。

化合物 VI:无色针状结晶,mp 123~124 °C,¹H-NMR (300 MHz, CD₃OD) δ: 3.88 (3H, s, -OCH₃), 6.82 (1H, d, J = 8.1 Hz, H-5), 7.54 (1H, dd, J = 1.8 Hz, H-2), 7.59 (1H, d, J = 8.1, 1.8 Hz), 8.39 (s, -OH), 10.80 (s, -COOH)。与对照品进行氢谱及 TLC 行为比较基本一致,确定为香草酸。

化合物 VII:白色粉末,与标准品进行 TLC 行为比较基本一致,确定为肌醇甲醚。

化合物 VIII:白色粉末,与标准品进行 TLC 行为比较基本一致,确定为蔗糖。

化合物 IX:白色无定型粉末。ESI *m/z*: 943 [M+H]⁺, ¹H-NMR (300 MHz, pyridine-d₅) δ: 0.67, 0.92, 0.97, 1.20, 1.27, 1.27, 1.41 (各 3H, s, 7 个角甲基), 1.75 (3H, d, J = 6.0 Hz, rha-CH₃), 2.38 (1H, brd, J = 12.6 Hz, H-18), 3.24 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-24a), 3.35 (1H, brd, J = 8.1 Hz, H-8), 3.72 (1H, brs, H-22), 4.20 (1H, d, J = 10.8 Hz, H-24e), 5.28 (1H, s, H-12), 5.79 (1H, d, J = 7.8 Hz, gal H-1), 6.27 (1H, s, rha H-1)。 ¹³C-NMR 数据见表 1。对比其氢谱及碳谱数据与文献报道的 soyasaponin I 基本一致^[7]。

化合物 X:白色无定型粉末。ESI *m/z*: 927 [M+H]⁺, ¹H-NMR (300 MHz, pyridine-d₅) δ: 0.83, 0.97, 1.16, 1.16, 1.2, 1.24, 1.27, 1.39 (各 3H, s, 8 个角甲基), 1.74 (3H, d, J = 6.3 Hz, rha-CH₃), 5.28 (1H, s, H-12), 5.70 (1H, d, J = 7.5 Hz,

表 1 化合物Ⅸ~Ⅺ的¹³C-NMR数据(pyridine-d₅)

Table 1 ¹³C-NMR Data of compounds Ⅸ—Ⅺ (pyridine-d₅)

C 位	Ⅸ	X	Ⅺ	C 位	Ⅸ	X	Ⅺ
1	38.5	38.7	38.4	GlcA			
2	26.4	26.4	26.6	1	105.4	105.2	105.3
3	91.1	89.8	91.1	2	78.5	79.1	78.5
4	43.8	39.6	43.8	3	76.7	76.5	77.6
5	56	55.8	55.9	4	73.9	73.5	73.9
6	18.9	18.4	18.4	5	77.6	77.3	77.6
7	33.3	33.2	32.9	6	172.3	172.7	172.3
8	39.9	40	39.7	Gal			
9	47.8	47.8	47.8	1	101.7	102.6	101.8
10	36.4	36.7	36.4	2	77.7	78.7	78.5
11	24	23.7	23.9	3	76.3	76.2	76.4
12	122.3	122.4	122.7	4	71.2	70.4	71.2
13	144.8	144.7	141.8	5	76.5	76.2	76.7
14	42.3	42.3	41.9	6	61.5	61.8	61.6
15	26.4	26.4	26.6	Rha			
16	28.6	28.6	27.3	1	102.4	102.6	102.4
17	38	38	47.6	2	72.4	72.3	72.4
18	45.2	45.2	47.6	3	72.7	72.6	72.7
19	46.7	46.6	46.6	4	74.3	74.2	74.2
20	30.9	30.8	34	5	69.4	69.4	69.5
21	42.3	42.3	50.9	6	18.9	18.9	18.9
22	75.5	75.5	215.6				
23	23	28.6	22.9				
24	63.6	16.7	63.5				
25	15.8	15.6	15.7				
26	17	17.1	16.6				
27	25.7	25.7	25.4				
28	21.2	21.1	20.9				
29	33.3	33.1	31.8				
30	28.6	28.4	25.4				

gal H-1), 6.30(1H, s, rha H-1)。¹³C-NMR数据见表 1。对比其氢谱及碳谱数据与文献报道的 kaikas-

aponin Ⅲ 基本一致^[7]。

化合物Ⅺ: 白色无定型粉末。ESI *m/z*: 941 [M+H]⁺, ¹H-NMR (300 MHz, pyridine-d₅) δ: 0.66, 0.83, 0.83, 0.94, 1.15, 1.28, 1.41 (各 3H, s, 7 个角甲基), 1.75(3H, d, *J*=5.4 Hz, rha-CH₃), 5.22 (1H, s, H-12), 5.78 (1H, d, *J*=7.2 Hz, gal H-1), 6.27(1H, s, rah H-1)。¹³C-NMR数据见表 1。对比其氢谱及碳谱数据与文献报道的 dehydrosayasaponin I 基本一致^[7]。

References:

- [1] China Pharmaceutical University. *Thesaurus of Chinese Materia Medica* (中药辞海) [M]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 1996.
- [2] Lu W J, Tian X Y, Chen J Y, *et al.* Study on the chemical constituents in *Abrus mollis* [J]. *West China J Pharm Sci* (华西药科学杂志), 2003, 18(6): 406-408.
- [3] Lu W J, Chen J Y, Wei H, *et al.* Isoflavones from *Abrus mollis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2004, 35 (12): 1331-1333.
- [4] Yang L L, Yen K Y, Chohachi K, *et al.* Antihepatotoxic principles of *Wedelia chinensis* herbs [J]. *Planta Med*, 1986, 52: 499-500.
- [5] Saha M M, Mallik U K, Mallik A K. A chromenoflavanone and two caffeic esters from *Pongamia glabra* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(11): 3834-3836.
- [6] Siddiqui S, Hafeez F, Begum S, *et al.* Oleanderol, a new pentacyclic triterpene from the leaves of *Nerium oleander* [J]. *J Nat Prod*, 1988, 51: 229-233.
- [7] Miyao H, Sakai Y, Takeshita T, *et al.* Triterpene saponins from *Abrus cantiniensis* (Leguminosae) I. Isolation and characterization of four new saponins and a new sapogenol [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(6): 1222-1227.

硬指叶苔化学成分的研究

马 斌^{1,2}, 姜红祥², 孔令义^{1*}

(1. 中国药科大学中药学院, 江苏 南京 210038; 2. 山东大学药学院, 山东 济南 250012)

摘 要:目的 对硬指叶苔 *Lepidozia vitrea* 的醇提物和水提物的化学成分进行研究, 从中寻找生物活性成分。方法 采用柱色谱方法进行化合物分离, 通过波谱方法确定化合物结构。结果 从其乙醇提取物中分离得到植物醇(I)、7-羟基去氢白菖烯(II)、瑞香内酯(III)、胡萝卜苷(IV); 从其水提取物中分离得到两个多元醇类化合物, 分别是 *D*-glycero-*d*-galacto-heptitol(V)、*D*-erythro-*L*-galacto-octitol(W)。结论 6 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 苔藓; 硬指叶苔; 7-羟基去氢白菖烯

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)05-0660-03

收稿日期: 2005-08-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30271537)

* 通讯作者 孔令义 Tel: (025)85391289 E-mail: lykong@jlonline.com