

377[M+39]<sup>+</sup>, 699[2M+23]<sup>+</sup>; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>-51.8°(1.04 mg/mL, MeOH); TLC [silica gel, CHCl<sub>3</sub>-MeOH (3:1)] R<sub>f</sub>=0.38; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) δ: 10.00 (Ar-OH), 7.53 (2H, d, J=8.5 Hz, H-2, 6), 7.49 (1H, d, J=16.0 Hz, H-α), 6.79 (2H, d, J=8.5 Hz, H-3, 5), 6.27 (1H, d, J=16.0 Hz, H-β), 5.04~5.11 (1H, 像六重峰, H-3'), 4.90 (C<sub>4</sub>-OH), 4.77 (C<sub>1</sub>-OH), 3.92 (1H, m, H-5'), 3.56 (1H, dd, J=7.0, 2.7 Hz, H-4'), 2.02~1.93 (3H, m, H-2'a, e, 6'e), 1.78 (1H, dd, J=13.2, 7.5 Hz, H-6'a); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 75 MHz) δ: 175.0 (-COOH), 166.0 (>C=O), 159.9 (C-4), 144.7 (C-α), 130.4 (C-2, 6), 125.4 (C-1), 115.9 (C-3, 5), 114.7 (C-β), 73.7 (C-1'), 71.0 (C-5'), 70.7 (C-3'), 68.4 (C-4'), 37.4 (C-6'), 36.6 (C-2')。以上数据与文献一致<sup>[4]</sup>, 鉴定化合物 V 为 3'-O-(E-4-coumaroyl)-quinic acid。

化合物 VI: 无色粉末(甲醇), FeCl<sub>3</sub> 显阳性, mp 193~194 °C。[α]<sub>D</sub><sup>20</sup>-7.2°(0.6 mg/mL, MeOH); Positive ESI-MS m/z: 339 [M+1]<sup>+</sup>, 361 [M+23]<sup>+</sup>, 377 [M+39]<sup>+</sup>, 699 [2M+23]<sup>+</sup>; TLC [silica gel, CHCl<sub>3</sub>-MeOH (3:1)] R<sub>f</sub>=0.30; <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz) δ: 12.39 (-OH), 10.00 (-OH), 7.53 (2H, d, J=8.5 Hz, H-2, 6), 7.49 (1H, d, J=16.0 Hz, H-α), 6.79 (2H, d, J=8.5 Hz, H-3,

5), 6.27 (1H, d, J=16.0 Hz, H-β), 5.53 (1H, br s, C<sub>3</sub>-OH), 5.06~5.10 (1H, 像六重峰, H-5'), 4.90 (1H, d, J=4.2 Hz, C<sub>4</sub>-OH), 4.77 (1H, br s, C<sub>1</sub>-OH), 3.94 (1H, m, H-3'), 3.56 (1H, dd, J=8.6, 3.0 Hz, H-4'), 2.04~1.96 (3H, m, H-2'a, e, 6'e), 1.78 (1H, dd, J=13.2, 7.5 Hz, H-6'a); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 75 MHz) δ: 175.1 (-COOH), 166.0 (-CO), 160.0 (C-4), 144.7 (C-7), 130.4 (C-2, 6), 125.4 (C-1), 116.0 (C-3, 5), 114.7 (C-8), 73.8 (C-1'), 71.0 (C-5'), 70.7 (C-3'), 68.4 (C-4'), 37.4 (C-6'), 36.6 (C-2')。以上数据与化合物 V 对比分析并参考文献数据<sup>[5]</sup>, 可以推定化合物 VI 的结构为 5'-O-(E-4-coumaroyl)-quinic acid。

#### References:

- [1] Sakushima A, Coskun M, Maoka T. Hydroxybenzoic acids from *Boreava orientalis* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(1): 257-261.
- [2] Lee C K, Lu C K, Kuo Y H, et al. New prenylated from the roots of *Ficus beecheyana* [J]. *J Chin Chem Soc*, 2004, 51: 437-441.
- [3] Taneyama M, Yoshida S, Kobayashi M, et al. Isolation of norbergenin from *Saxifraga stolonifer* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(4): 1053-1054.
- [4] Strack D, Heilemann J, Wray V, et al. Structures and accumulation patterns of soluble and insoluble Phenolics from *Norway Spruce* needles [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(8): 2071-2078.
- [5] Ida Y, Satoh Y, Ohtsuka M, et al. Phenolic constituents of phellodendton amurense bark [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(1): 209-215.

## 甘薯的化学成分研究

尹永芹, 罗建光, 孔令义\*

(中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 210038)

甘薯 *Ipomoea batatas* Lam. 为旋花科甘薯属植物, 在我国大部分地区均有种植, 资源丰富。甘薯性微凉, 味甘、涩, 有补中、生津、止血、排脓之功效。近年来的一些实验研究证明, 甘薯具有一定的抗糖尿病作用<sup>[1]</sup>, 同时还有抗肿瘤<sup>[2]</sup>、增强免疫功能<sup>[3]</sup>等作用, 具有广阔的开发前景。本课题组对巴西甘薯的化学成分进行了研究, 为比较国产甘薯和巴西甘薯化学成分的差异, 寻找巴西甘薯的替代资源提供依据,

本实验对国产甘薯进行了化学成分研究。国产甘薯块茎乙醇提取物的氯仿和醋酸乙酯萃取部位经反复硅胶等柱色谱分离, 得到 8 个化合物, 经理化性质和波谱分析鉴定为木栓酮 (friedelin, I)、胡萝卜苷 (daucosterol, II)、β-谷甾醇 (β-sitosterol, III)、东莨菪素 (scopoletin, IV)、咖啡酸十八烷酯 (octadecyl caffeate, V)、枸橼苦素 (citrusin C, VI)、2,3,4,9-四氢 β-咪啉-3-羧酸 (2,3,4,9-tetrahydro-1H-pyrrodo

收稿日期: 2006-09-13

基金项目: 国家自然科学基金项目 (30472144)

作者简介: 尹永芹, 女, 黑龙江七台河人, 博士, 主要从事天然药物化学的研究工作。 E-mail: yongqinyin@hotmail.com

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

[3,4-b]indole-3-carboxylic acid, VI) 和 2,4-二羟基苯丙烯酸 (2,4-dihydroxy cinnamic acid, VIII)。此 8 个化合物均首次从该植物中分离得到。

### 1 材料与仪器

熔点用 X4 型双目镜显微熔点测定仪 (温度计未校正) 测定; 红外光谱用 Nicolet Impact-410 型红外分光光度计测定; 旋光仪为 JASCO P-1020; 紫外光谱用 Shimadzu UV-2501 pc 型紫外分光光度计测定; 核磁共振谱用 Bruker ACF-300 型核磁共振波谱仪 (TMS 内标) 测定; ESI-MS 用 Agilent 1100 Series LC/MSD Trap 质谱仪测定。柱色谱硅胶和薄层色谱硅胶 GF<sub>254</sub> 为青岛海洋化工厂生产。甘薯块茎由中国药科大学秦民坚副教授鉴定为 *I. batatas* Lam. 的块茎。

### 2 提取与分离

国产甘薯 18 kg, 粉碎, 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液减压回收溶剂至无醇味, 加适量水混悬, 分别用氯仿和醋酸乙酯萃取。氯仿萃取部分减压回收溶剂后进行硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 分离得到化合物 I ~ V; 醋酸乙酯萃取部分进行硅胶柱色谱和 LH-20 (甲醇洗脱) 色谱, 分离得到化合物 VI ~ VIII。

### 3 鉴定

化合物 I: 白色针状结晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 262~264 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性; IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 2 972, 2 920, 2 870, 1 716, 1 380; <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$ : 0.72 (3H, s, H-24), 0.87 (3H, s, H-25), 0.88 (3H, d, *J* = 6.3 Hz, H-23), 0.95 (3H, s, H-30), 1.00 (6H, s, H-26, 29), 1.05 (3H, s, H-27), 1.18 (3H, s, H-28); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz)  $\delta$ : 41.4 (C-1), 41.6 (C-2), 218.8 (C-3), 59.6 (C-4), 42.3 (C-5), 35.8 (C-6), 30.7 (C-7), 53.2 (C-8), 37.6 (C-9), 58.3 (C-10), 32.6 (C-11), 36.2 (C-12), 38.4 (C-13), 39.8 (C-14), 31.9 (C-15), 32.9 (C-16), 30.1 (C-17), 42.9 (C-18), 39.4 (C-19), 28.4 (C-20), 35.1 (C-21), 35.5 (C-22), 7.0 (C-23), 22.5 (C-24), 14.9 (C-25), 18.4 (C-26), 18.1 (C-27), 20.4 (C-28), 18.8 (C-29), 32.2 (C-30)。与文献报道的 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 数据一致<sup>[4]</sup>, 鉴定化合物 I 为木栓酮。

化合物 II: 白色粉末, mp 288~290 °C; Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性, 与胡萝卜苷对照品 TLC 行为一致, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物 II 为胡萝卜苷。

化合物 III: 无色针晶 (醋酸乙酯), mp 136~138 °C; Liebermann-Burchard 反应阳性, 与  $\beta$ -谷甾醇标准品 TLC 行为一致, 混合熔点不下降, 故鉴定化合物 III 为  $\beta$ -谷甾醇。

化合物 IV: 无色针晶 (氯仿), mp 203~205 °C; FeCl<sub>3</sub> 反应阳性, 紫外灯下显蓝紫色荧光, UV、IR、<sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 数据与文献报道的 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 数据一致<sup>[5]</sup>, 故鉴定化合物 IV 为东莨菪素。

化合物 V: 黄白色粉末 (丙酮), mp 92~93 °C, 与文献报道的 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 数据一致<sup>[6]</sup>, 故化合物 V 鉴定为咖啡酸十八烷酯。

化合物 VI: 白色粉末, mp 246~248 °C; Molish 反应阳性, 示为苷类成分。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 452, 2 921, 1 637, 1 514, 1 458, 1 224, 1 076; UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 276, 225, 200; ESI-MS *m/z*: 651 [2M - H]<sup>+</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>3</sub>OH, 300 MHz) 谱中, 低场处  $\delta$  7.10 (1H, d, *J* = 8.2 Hz),  $\delta$  6.83 (1H, d, *J* = 1.9 Hz) 和  $\delta$  6.72 (1H, dd, *J* = 1.9, 8.2 Hz) 为一组 ABX 系统偶合的芳香质子信号;  $\delta$  5.06 (1H, dm, *J* = 17.0 Hz),  $\delta$  5.03 (1H, d, *J* = 10.1 Hz) 和  $\delta$  5.95 (1H, ddt, *J* = 17.0, 10.1, 6.8 Hz) 为一组 ABX 系统的末端双键氢质子信号;  $\delta$  3.33 (2H, d, *J* = 6.8 Hz) 可能为连接末端双键和苯环的烷基氢质子信号;  $\delta$  4.84 (1H, d, *J* = 7.5 Hz),  $\delta$  3.87 (1H, d, *J* = 12.0, 1.9 Hz),  $\delta$  3.69 (1H, d, *J* = 12.0, 5.2 Hz),  $\delta$  3.48 (1H, t, *J* = 6.2 Hz),  $\delta$  3.45 (1H, t, *J* = 7.8 Hz) 和  $\delta$  3.38 (2H, m) 为一组六碳糖的氢质子信号; 还有一个甲氧基质子信号  $\delta$  3.84 (3H, s)。以上推断与 <sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>3</sub>OH, 75 MHz) 谱相符, 在烯碳和芳香碳信号部位有 8 个峰 ( $\delta$  150.9, 146.4, 139.0, 136.5, 122.1, 118.4, 115.8 和 114.3), 高场处有 1 个烷基碳 ( $\delta$  40.8), 还有一组六碳糖碳信号 ( $\delta$  103.2, 78.2, 77.9, 75.0, 71.4 和 62.6), 还有甲氧基碳信号 ( $\delta$  56.7)。根据六碳糖端基质子信号的化学位移 ( $\delta$  4.84) 和偶合常数 (*J* = 7.5 Hz), 以及端基碳信号的化学位移 ( $\delta$  103.2), 可以判断该糖为  $\beta$ -葡萄糖<sup>[7]</sup>。 <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 数据与文献报道的一致<sup>[8]</sup>, 鉴定化合物 VI 为枸橼苦素。

化合物 VII: 无色针晶, mp 297~299 °C;  $[\alpha]_D^{25}$  -26.2°;  $[\eta]$  0.065, HCl-MeOH (1:1); 碘化铋钾反应呈阳性, 三氯化铁反应阳性, 提示含有羧基的生物碱类化合物。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 255, 3 000, 1 640, 1 590, 1 450; UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 286, 275, 267; ESI-MS *m/z*: 215 [M - H]<sup>-</sup>, 表明相对分子质量为 216。

$^1\text{H-NMR}$  (DMSO, 300 MHz)  $\delta$ : 7.32 (1H, br d,  $J=8.0$  Hz, H-4), 6.98 (1H, dt,  $J=1.1, 8.0$  Hz, H-5), 7.07 (1H, dt,  $J=1.1, 8.0$  Hz, H-6), 7.43 (1H, br d,  $J=8.0$  Hz, H-7) 和 1.09 (1H, s, NH) 为咪唑骨架上苯环的 4 个质子和氮上的质子;  $\delta$  4.17 (2H, dd,  $J=4.8, 15.9$  Hz, H-10), 3.59 (1H, m), 3.14 (1H, dd,  $J=4.8, 15.9$  Hz, H-13a) 和 2.81 (1H, dd,  $J=10.3, 15.9$  Hz, H-13b)。 $^{13}\text{C-NMR}$  (DMSO, 75 MHz) 谱中,  $\delta$  169.4 为羰基碳,  $\delta$  128.1 (C-2), 106.6 (C-3), 111.0 (C-4), 118.6 (C-5), 121.1 (C-6), 117.6 (C-7), 136.1 (C-8), 126.2 (C-9), 23.0 (C-10), 56.5 (C-11), 38.6 (C-13)。与文献报道数据基本一致<sup>[9]</sup>, 鉴定化合物 VII 为 2,3,4,9-四氢  $\beta$ -咪啉-3-羧酸。

化合物 VIII: 黄色粉末, mp 207~208 °C; 紫外灯 365 nm 下为蓝色荧光斑点。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3 433, 3 238, 1 645, 1 618, 3 026; UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm: 242, 291, 320; ESI-MS  $m/z$ : 179 [M - H]<sup>-</sup>。  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{COCD}_3$ )  $\delta$ : 10.4 (br s) 为苯环上羧基的质子,  $\delta$  8.34 (br s) 和  $\delta$  8.31 (br s) 均为与苯环相连的羟基质子,  $\delta$  7.54 (1H, d,  $J=16.0$  Hz) 与  $\delta$  6.25 (1H, d,  $J=16.0$  Hz) 根据其偶合常数为反式烯键的两个质子。  $\delta$  7.15 (1H, d,  $J=2.1$  Hz),  $\delta$  7.04 (1H, dd,  $J=8.1, 2.1$  Hz),  $\delta$  6.87 (1H, d,  $J=8.1$  Hz) 根据其化学位移及偶合常数为芳香环上的 ABX 系统上的 3

个质子。与文献数据基本一致<sup>[10]</sup>, 鉴定化合物 VIII 为 2,4-二羟基苯丙烯酸。

#### References:

- [1] Yi R. Purification antidiabetic constituents from sweet potato [J]. *Foreign Med Sci: Tradit Chin Med* (国外医学中医中药分册), 1998, 20(5): 59.
- [2] Xu J H, Wu G T, Ye Q L, et al. Studies on antitumor activity of leaves and stems of sweet potato Simon 1 [J]. *Pharmacol Clin Chin Mater Med* (中药药理与临床), 1998, 14(6): 32-33.
- [3] Wang F S. Study on effect of sweet potato Simon 1 on immune function [J]. *China Sweet Potato* (中国甘薯), 1988, (2): 69.
- [4] Luo J G, Kong L Y. Lipophilic constituents from the leaves of *Ipomoea batatas* (cv. Simon) [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2005, 17(2): 166-168.
- [5] Li Y F, Li M H, Lou F C, et al. Studies on the constituents of *Patrinia scabiosaeifolia* Fisch. [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2002, 33(2): 101-103.
- [6] Kittisak L, Rawiwun K, Nijisiri R, et al. Antimalarial naphthoquinones from *Nepenthes thorelii* [J]. *Planta Med*, 1998, 64(3): 237.
- [7] Shi Q W, Sauriol F, Mamer O, et al. New minor taxane derivatives from the needle of *Taxus canadensis* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(11): 1480-1485.
- [8] Mulkens A, Kapetanidis I. Eugenylglucoside, a new natural phenylpropanoid heterosides from *Melissa officinalis* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 51(3): 496-498.
- [9] Farouk S, Feraly E I, Turner C E. Alkaloids of *Cannabis sativa* leaves [J]. *Phytochemistry*, 1975, 14: 2304-2305.
- [10] Rahman A U, Shabbir M, Sultani S Z, et al. Cinnamates and coumarins from the leaves of *Murraya paniculata* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(4): 683-685.

## 刺山柑化学成分的研究

李云秋<sup>1</sup>, 冯育林<sup>2</sup>, 杨世林<sup>3,4</sup>, 徐丽珍<sup>1\*</sup>

(1. 中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京 100094; 2. 广州中医药大学, 广东 广州 510006; 3. 国家固体剂工程中心, 江西 南昌 330006; 4. 江西中医学院, 江西 南昌 330006)

刺山柑 *Capparis spinosa* L. 又名老鼠瓜、槌果藤, 为白花菜科槌果藤属植物, 在我国主要分布于新疆、西藏等地, 生长于干旱低山坡沙砾地。其根皮、叶、果实均能药用。味辛、苦, 性温, 具有祛风除湿散寒的功效, 民间广泛用于治疗急性慢性风湿性关节炎, 其果实在民间用于利尿和抗高血压。到目前为止, 国内外对该种植物的化学成分及药理活性均研究较少。笔者对其乙醇提取物进行了研究, 从中分离得到 9 个化合物, 经波谱学方法分别鉴定为: 苯甲酸

(benzoic acid, I)、对羟基苯甲酸 (*p*-hydroxy-benzoic acid, II)、对羟基苯甲醛 (*p*-hydroxybenzaldehyde, III)、汉黄芩素 (wogonin, IV)、千层纸素 A (oroxylin A, V)、山柰酚 (kaempferol, VI)、芹菜素 (apigenin, VII)、 $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol, VIII)、 $\beta$ -胡萝卜苷 ( $\beta$ -daucosterol, IX)。其中化合物 I~V、VII 为首次从该属植物中分离得到。

#### 1 仪器与材料

Fisher-Johns 熔点测定仪 (温度未校正); INO-

收稿日期: 2006-11-11

作者简介: 李云秋, 男, 博士研究生。

\* 通讯作者 徐丽珍 Tel: (010) 62899705 E-mail: xulizhen2002@hotmail.com