

化合物Ⅶ:棕色粉末。碳谱见表1。依据EI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据,并参考文献确定化合物Ⅶ为2,3',4-三羟基二苯乙烷^[9]。

化合物Ⅸ:黄色粉末,盐酸-镁粉反应显阳性。EI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道的槲皮素一致^[10],确定化合物Ⅸ为槲皮素。

化合物X:黄色粉末,盐酸镁粉反应显阳性。由EI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据确定化合物X为山柰酚。

4 活性筛选

对以上分离得到的9个化合物进行了体外抗癌和抗氧化活性筛选。

4.1 MTT法测定化合物抗癌活性:采用MTT法测定了化合物Ⅰ~X对人肺癌A549、肝癌Bel 7402、胃癌BGC-823、结肠癌HCT-8和卵巢癌A2780细胞生长的抑制作用。

抗癌筛选结果表明,化合物Ⅲ对肝癌Bel 7402、胃癌BGC-823、结肠癌HCT-8和卵巢癌A2780细胞生长有抑制作用,其 IC_{50} 分别为7.8、7.5、3.9和6.2 $\mu\text{g/mL}$;化合物Ⅸ和X对胃癌BGC-823细胞生长有抑制作用, IC_{50} 分别为5.5和9.4 $\mu\text{g/mL}$ 。其他化合物未表现抑制癌细胞生长的活性。

4.2 化合物抗氧化活性筛选:采用 Fe^{2+} -半胱氨酸诱导的肝微粒体脂质过氧化模型,测定了化合物Ⅰ~X对脂质过氧化产物生成的抑制率。

抗氧化筛选结果表明,在 10^{-5} mol/L浓度时,化合物Ⅲ~Ⅵ和Ⅸ能明显抑制脂质过氧化产物的生成,抑制率分别为67%、72.8%、75.3%、71.8%、

59.5%,提示这些化合物具有抗氧化活性。阳性对照VE的抑制率为66.7%。

致谢:本所药理室刘红岩和魏玲玲老师分别测定抗癌和抗氧化活性,仪器分析室代测光谱。

References:

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Vol. 1. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] Hano Y, Miyagawa Y, Yano M, et al. Correlation between albanol B and mulberrofuran I, and structure of mulberrofuran S, novel 2-arylbenzofuran derivative [J]. *Heterocycles*, 1989, 28(2): 745-749.
- [3] Nomura T, Fukar T, Hano Y, et al. Structure of Sanggenon C, a natural hypotensive Diels-alder adduct from Chiense crude "Sang-Bai-Pi" (*Morus root barks*) [J]. *Heterocycles*, 1981, 16(12): 2141-2148.
- [4] Zhu D Y, Song G Q, Jiang F X, et al. The research of components from *Glycyrrhiza uralensis* Fisch. [J]. *Acta Chim Sin* (化学学报), 1984, 42: 1080-1084.
- [5] Kanchanapoom T, Suga K, Kasai R, et al. Stilbene and 2-arylbenzofuran glucosides from the rhizomes of *Schoenocaulon officinale* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(6): 863-865.
- [6] Silayo A, Ngadjui B T, Abegaz B M. Homoisoflavonoids and stilbenes from the bulbs of *Scilla nervosa* subsp. *rigidifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52: 947-955.
- [7] Yang J Z, Zhou L X, Ding Y. Studies of chemical constituents of oligostilbenes from *Vitis davidii* Foex [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 26(8): 553-555.
- [8] El-Sohly H N, Joshi A, Li X C, et al. Flavonoids from *Maclura tinctoria* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52: 141-145.
- [9] Hermann A, Ralph S, Ruediger M. Bibenzyls and bisbibenzyls from a neotropical *Plagiocchia* species [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52: 1639-1645.
- [10] Shi J, Chen B, Sun Z H, et al. Studies on flavonoid constitutions of *Caragana intermedia* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2003, 38(8): 599-602.

蒲葵籽化学成分研究

陈 屏,杨峻山*

(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)

蒲葵籽为棕榈科蒲葵属乔木蒲葵 *Livistona chinensis* (Jacq.) R. Br. 的种子,产于我国南部地区。味苦、性寒,有小毒;有抗癌、凉血止血、止痛的作用。到目前为止,国内外对蒲葵籽化学成分研究较少,巴基斯坦人^[1]分得4个游离单糖、6个氨基酸、十八烯酸。药理方面,蒲葵(种子)提取物小鼠灌胃给

药可降低B16-F10黑素瘤细胞活性,且促进脾细胞增殖;蛋白和糖未除去时无抗癌活性^[2]。黄才等^[3]研究表明,蒲葵籽对蛋白激酶C的活性有明显的抑制作用。丁庆等^[4]利用蒲葵籽经破细胞壁后提取原粉制备抗癌剂。为探索其抗癌有效成分,笔者对其化学成分进行了系统研究,以期寻找其抗癌有效成分。本

收稿日期:2006-11-23

作者简介:陈 屏,女,博士研究生。Tel:(010)62899739 E-mail:chenping-2006@tom.com

*通讯作者 杨峻山 Tel:(010)62899707 E-mail:junshanyang@sina.com

实验报道从蒲公英的醋酸乙酯部位和石油醚部位分得的 8 个化合物,分别为表儿茶素[(-)-epicatechin, I]、表蒴茄儿茶精[表儿茶精(-)-epiafzelechin, II]、小麦黄素(tricin, III)、胡萝卜苷(IV)、正三十一烷醇(*n*-hentriacontanol, V)、豆甾醇(VI)、 β -谷甾醇(VII)和去氢紫堇碱(dehydrocorydaline, VIII)。并将表儿茶素进行 5 个肿瘤细胞株(人结肠癌 HCT-8 细胞,人肝癌 BEL-7402 细胞,人胃癌 BGC-823 细胞,人肺腺癌 A549 细胞,人卵巢癌 A2780 细胞)活性筛选,结果该化合物无明显活性。

1 仪器及材料

原药材由中国医学科学院药用植物研究所广西分所资源分类室余丽莹老师鉴定为蒲公英 *L. chinensis* (Jacq.) R. Br. 的种子。X-4 型数字显示显微熔点测定仪;Philips PYE Unicam Pu 8800 型紫外光谱仪;Peking-Elmer 983G 型红外光谱仪,溴化钾压片;Bruker AM-500 型核磁共振仪测定,内标为 TMS;Autospec-Ultima ETOF 质谱仪;TCQ-250 型超声波清洗器(北京医疗设备二厂);柱色谱硅胶 200~300 目、300~400 目(青岛海洋化工厂),GF₂₅₄ 高效薄层色谱板(青岛海洋化工厂);Sephadex LH-20(Pharmacia 公司)。所用试剂皆为分析纯。

2 提取和分离

干燥种子 15.5 kg 粉碎后用 95%乙醇回流提取 3 次,合并滤液,减压浓缩至无醇味,将浓缩液依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,回收溶剂,得石油醚部位 7 g、醋酸乙醇部位 23 g 及正丁醇部位 100 g。将醋酸乙酯部位经反复柱色谱,分得化合物 I (25 mg)、II (11 mg)、III (9 mg)、IV (27 mg);将石油醚部位用石油醚-醋酸乙酯反复柱色谱得化合物 V (55 mg)、VI 和 VII;正丁醇部位用硅藻土分 5 份,将 Fr. 2 (8.42 g)经反复硅胶柱层板得化合物 VIII (50 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:无色针晶,mp 246~247 °C。盐酸-镁粉反应阴性,紫外 254 nm 下有暗斑,5%硫酸香草醛显鲜红色。EI-MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献报道的表儿茶素基本一致^[5],故确定化合物 I 为(-)-3,5,7,3',4'-五羟基黄烷,即表儿茶素。

化合物 II:浅粉色针状结晶(甲醇),mp 240~243 °C。盐酸-镁粉反应阴性,三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,紫外 254 nm 下有暗斑。EI-MS *m/z*: 274 (*M*⁺)。 ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 9.27 (1H, s, OH), 9.09 (1H, s, OH), 8.88 (1H, s, OH), 7.23 (2H, d, *J*=8.4 Hz, H-2', 6'), 6.72 (2H, d, *J*=8.8

Hz, H-3', 5'), 5.89 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-8), 5.72 (1H, d, *J*=2.4 Hz, H-6), 4.80 (1H, s, 3-OH), 4.67 (1H, d, *J*=4.8 Hz, H-2), 4.02 (1H, m, H-3), 2.67 (1H, dd, *J*=12, 4.4 Hz, H-4), 2.47 (2H, dd, *J*=12, 3.2 Hz, H-4)。 ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 156.70 (C-5, 7), 156.42 (C-4'), 155.93 (C-9), 130.15 (C-1'), 128.42 (C-2', 6'), 114.58 (C-3', 5'), 98.59 (C-10), 95.28 (C-6), 94.28 (C-8), 78.18 (C-2), 64.97 (C-3), 28.36 (C-4), 以上数据与文献报道的(-)-表蒴茄儿茶精波谱数据基本一致^[6],故确定化合物 II 为(-)-表蒴茄儿茶精,即:(-)-3,5,7,4'-四羟基黄烷。

化合物 III:黄色针晶(甲醇),mp 293~295 °C,盐酸-镁粉反应阳性。IR_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 323 (OH), 1 654 (C=O), 1 611, 1 505 (苯环)。EI-MS *m/z*: 330 (*M*⁺), 301, 287, 259, 178, 153。 ¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 7.31 (2H, s, H-2', 6'), 6.95 (1H, s, H-3), 6.58 (1H, d, *J*=2.5 Hz, H-8), 6.22 (1H, d, *J*=2.5 Hz, H-6), 3.88 (6H, s, 3', 5'-OCH₃)。 ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 181.91 (C-4), 164.04 (C-2, 4'), 163.82 (C-7), 161.23 (C-9), 157.53 (C-5), 148.29 (C-3', 5'), 139.81 (C-1'), 120.66 (C-10), 104.51 (C-2', 6'), 103.85 (C-3), 98.87 (C-6), 94.40 (C-8), 56.54 (OCH₃)。上述数据与文献报道的小麦黄素一致^[7,8],故确定化合物 III 为小麦黄素。

化合物 IV:白色粉末,mp 290~292 °C。与对照品胡萝卜苷薄层色谱 R_f 值及显色行为一致。 ¹H-NMR (C₅D₅N) 与 ¹³C-NMR (C₅D₅N) 数据与文献报道^[9]一致,故确定化合物 IV 为胡萝卜苷。

化合物 V:白色颗粒状结晶(石油醚),mp 81~82 °C。IR_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 383 (OH), 2 917, 2 848 (CH₃, CH₂), 1 472, 1 462 (CH₂), 1 061 (CH₂-OH), 730, 719 [(CH₂)_n, *n*≥4]。EI-MS *m/z*: 453 (*M*⁺+1), 421, 153, 125, 97, 83, 71, 57, 43。质谱显示长直链脂肪醇特征裂解。以上数据与文献报道的正三十一烷醇数据一致^[7],确定化合物 V 为正三十一烷醇。

化合物 VI:无色针晶(醋酸乙酯),mp 168~170 °C。与豆甾醇对照品薄层色谱 R_f 值及显色行为一致, ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) 和 ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) 数据与文献报道一致^[10],确认化合物 VI 为豆甾醇。

化合物 VII:白色针晶(醋酸乙酯),mp 141~143 °C。与谷甾醇对照品薄层色谱 R_f 值及显色行为一

致, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) 与 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) 数据与文献报道一致^[10], 确认化合物 VII 为 β -谷甾醇。

化合物 VIII: 黄色粉末, 易溶于氯仿、甲醇。紫外 254 nm 下有暗斑, 碘化铋钾显红色。ESI-MS 给出分子离子峰 $367.3[\text{M}+\text{H}]^+$, 结合碳谱、氢谱数据推断化合物 VIII 的分子式为: $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{NO}_4^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 500 MHz) δ : 9.89 (1H, s), 8.19 (1H, d, $J=9.5$ Hz), 8.16 (1H, d, $J=9.5$ Hz), 7.36 (1H, s), 7.16 (1H, s), 4.84 (2H, t, H-6), 4.08 (3H, s, 9-OCH₃), 4.06 (3H, s, 10-OCH₃), 3.87 (3H, s, 3-OCH₃), 3.86 (3H, s, 2-OCH₃), 3.12 (2H, t, H-5), 3.03 (3H, s, 13-CH₃)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6 , 125 MHz) δ : 150.64 (C-3), 150.18 (C-10), 147.19 (C-2), 144.06 (C-9), 143.97 (C-8), 136.06 (C-14), 133.09 (C-18), 131.83 (C-16), 129.73 (C-13), 125.92 (C-11), 121.28 (C-12), 120.71 (C-17), 119.13 (C-15), 114.34 (C-1), 111.03 (C-4), 62.05 (9-OCH₃), 57.01 (10-OCH₃), 56.84 (C-6), 56.17 (2-OCH₃), 55.86 (3-OCH₃), 26.84 (C-5), 17.70 (13-CH₃)。 HMBC: 9.89 (C-6, 9, 14, 18), 8.19 (C-9, 18), 8.16 (C-10, 13, 17), 7.36 (C-2, 3, 14, 15, 16), 7.16 (C-2, 3, 5, 15), 由以上氢谱与碳谱数据并结合

二维波谱数据确定化合物 VIII 为去氢紫堇碱。

References:

- [1] Vajantid M, Umar M. Chemical constituents of *Livistona chinensis* seeds [J]. *Sci Int*, 1994, 6(3): 231-233.
- [2] Liu S Y, Hsu C C, Ho I C. Antitumor metastatic components in *Trapa taiwanensis* (Nakai) and *Livistona chinensis* R. Br [J]. *Bull Inst Zool Acad Sin*, 1987, 26(2): 143-150.
- [3] Huang C, Qin Y M, Liang N C. Effects of Dayecai (*Se-laginella doederleinii*) and Chinese *Livistona* (*Livistona chinensis*) on the activity of protein kinase [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1995, 26(8): 414-415.
- [4] Ding Q, Ding L, Ding J. Natural anticancer agent of high performance and asepsis [P]. CN: 97100103.0, 1998-07-08.
- [5] Zhang M, Li H T, Li Y, et al. Studies on the chemical constituents of *Smilax Glabra*. (一) [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 1995, 18(4): 194-196.
- [6] Wu X A, Zhao Y M. Isolation and identification of chemical compounds from *Drynaria Fortunei* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30(6): 443-444.
- [7] Zhao Y X, Ding X B, Tang W Z, et al. Studies on the chemical constituents of *Salsola collina* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30(10): 792-793.
- [8] Tian J, Sun H D. Chemical constituents from *Clerodendrum japonicum* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1995, 17(1): 103-108.
- [9] He M F, Meng Z B, Wo L Q. Studies on constituents of *Centella asiatica* [J]. *J Chin Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2000, 31: 91-93.
- [10] Wang J Z, Wang F P. Studies on the chemical constituents of *Codonopsis tangshen* Oliv. [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1996, 8(2): 8-12.

人参果的化学成分研究

徐 敏, 占扎君*, 章小永

(浙江工业大学药学院, 浙江 杭州 310014)

人参果为五加科植物人参 *Panax ginseng* C. A. Meyer 的成熟果实。人参果是五加科植物人参的圆形小浆果, 7、8 月间种子成熟时果实呈鲜红色, 内有两颗半圆形种子, 果实与种子同时采集, 但多弃而不用^[1]。人参果中含人参皂苷, 其人参皂苷的量约为根部的 4 倍。徐绥绪等^[2]利用高效薄层色谱法从人参果肉中检出人参皂苷 Rb、Rc、Rd、Re、Rg₁、Rg₂、20(R)-Rg₁。赵余庆等^[3~5]对从吉林省集安县产的人参果进行了化学成分研究, 从中分离鉴定了 20(R)-人参皂苷-Rg₃、20(R)-人参皂苷-Rh₂、20(R)-原人参三醇、20(S)-原人参三醇、20(R)-人参皂苷-

Rg₃、20(T)-人参皂苷-Rg₂、25-羟基-人参皂苷-Rg₂、人参皂苷-Re、Rd, 其中 20(R)-人参皂苷-Rg₃、20(R)-人参皂苷-Rh₂ 具有显著的抗肿瘤活性。药理实验表明, 人参果总皂苷具有抗衰老、抗动脉粥样硬化等药理作用^[6]。对人参果的化学成分进行研究, 从中寻找有重要生物活性和应用前景的物质, 为人参果进一步利用开发提供化学上的依据。对采集于吉林靖宇县人参果进行了化学成分研究, 从中分离得到了 6 个化合物, 运用现代波谱技术分析, 确定其结构分别为: 20(S)-原人参三醇(I)、20(R)-原人参三醇(II)、人参皂苷 Re(III)、人参皂苷 Rh₄(IV)、人参

收稿日期: 2006-08-02

* 通讯作者 占扎君(1977—), 博士, 主要从事天然产物研究及新药研发。

Tel: (0571) 88320803 E-mail: zhanzhajun@mail.shenc.ac.cn