

1'), 75.5 (C-3'), 72.4 (C-2'), 87.9 (C-4'), 63.1 (C-5'). 该化合物谱图数据与化合物 18 谱图对比, 结合 HMBC 和 HSQC 确定该化合物为 *N*-(4-羟基苄基)腺苷。

参考文献:

- [1] Notaro G, Piccialli V, Sica D. β , 5a, 6 β -trihydroxylated sterols with a saturated nucleus from two populations of the marine sponge *Cliona copiosa* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54 (6): 1570-1575
- [2] 黄雪峰, 李凡, 陈才良, 等. 土荆芥化学成分的研究 [J]. 中国天然产物, 2003, 1(1): 24-26
- [3] 黄占波, 宋冬梅, 陈发奎. 天麻化学成分的研究(I) [J]. 中国药物化学杂志, 2005, 15(4): 227-229
- [4] 肖永庆, 李丽, 游小琳. 天麻有效部位化学成分研究(I) [J]. 中国中药杂志, 2002, 27(1): 35-36
- [5] 王莉, 肖红斌, 梁鑫淼. 天麻化学成分研究(I) [J]. 中草药, 2003, 34(7): 584-585.
- [6] Taguchi H, Yosioka I, Yamasaki K, et al. Studies on the constituents of *Gastrodia elata* Blume [J]. *Chem Pharm Bull*, 1981, 29(1): 55-62
- [7] Hayashi J, Sekine T, Deguchi S, et al. Phenolic compounds from *Gastrodia rhizome* and relaxant effects of related compounds on isolated smooth muscle preparation [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59: 513-519
- [8] Noda N, Kobayashi Y, Miyahara K, et al. 2, 4-Bis(4-hydroxybenzyl) phenol from *Gastrodia elata* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39: 1247-1248
- [9] Yurchoi H S, Pyo M K. Isolation of 4, 4'-dihydroxybenzyl sulfoxide from *Gastrodia elata* [J]. *Arch Pharm Res*, 1997, 20: 91-92
- [10] Pyo M K, Jin J L, Koo Y K, et al. Phenolic and furan type compounds isolated from *Gastrodia elata* and their antiplatelet effects [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27(4): 381-385
- [11] 李莉娅, 郑志威, 李军, 等. 中国南海海绵 *Cinachyrella australiensis* 化学成分研究 [J]. 北京大学学报: 医学版, 2004, 36(1): 12-17.
- [12] 冯孝章, 陈玉武, 杨峻山. 天麻化学成分的研究 [J]. 化学学报, 1979, 37(3): 175-181.
- [13] 王莉, 王艳萍, 肖红斌, 等. 天麻化学成分研究(II) [J]. 中草药, 2006, 37(11): 1635-1637.

朝鲜产东北红豆杉提取紫杉醇后残液的化学成分研究

阎常榕¹, 崔炯谟¹, 曹家庆², 王继文³, 王文泽³, 赵余庆^{2*}

(1 延边大学, 吉林 延吉 133002; 2 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016;

3 沈阳天峰生物工程有限公司, 辽宁 沈阳 110041)

摘要:目的 研究朝鲜产东北红豆杉树皮中提取紫杉醇后残液的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱分离, 通过理化常数和光谱分析鉴定化合物的结构。结果 分离并鉴定了 10 个化合物的结构, 分别为 β -谷甾醇(1)、7-表紫杉醇(2)、10-去乙酰基巴卡亭 III(3)、胡萝卜苷(4)、7-木糖紫杉醇(5)、2-(4-hydroxyphenyl) propane 1, 3-diol(6)、2-(3-methoxy 4-hydroxyphenyl) propane 1, 3-diol(7)、20, 22-异丙叉基 β -蜕皮甾醇(8)、4-O β -D-xylopyranosyl dihydrodehydrodiconiferyl alcohol(9)、3, 5, 3'-三羟基-7, 4'-二甲氧基黄酮(10)。结论 化合物 6~10 为首次从该属植物中分得。

关键词: 东北红豆杉; 7-表紫杉醇; 3, 5, 3'-三羟基-7, 4'-二甲氧基黄酮

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2010)11-1785-03

红豆杉又名紫杉叶、赤柏松, 是第四纪冰川时期遗留植物, 世界珍稀濒危物种^[1]。作为红豆杉家族的重要一员东北红豆杉 *Taxus cuspidata* Sieb. et Zucc. 主要分布于中国东北黑龙江、日本、朝鲜、俄罗斯(阿穆尔州、库页岛等)等东北亚地区。其以茎、枝、叶、根入药, 主要成分为有抗癌功能的紫杉醇等二萜类和紫杉烷类化合物^[2-4]。由于红豆杉资源有限, 紫杉醇在其中的量很低, 过度砍伐现象日益严重, 而工业提取紫杉醇又存在着很大的资源浪费现象。因此当前除了保护野生红豆杉资源之外, 更重要的是减少工业提取的浪费现象, 最大限度地对资

源进行二次利用, 本实验对东北红豆杉提取紫杉醇后的残渣进行化学成分研究, 为日后的资源二次开发提供依据。

1 仪器与材料

ARX-300 核磁共振仪(TMS 为内标, 瑞士 Bruker 公司), Yanaco MP-S3 显微熔点测定仪(日本岛津公司), Sephadex LH-20(美国 Pharmacia 公司), 柱色谱用硅胶(50~75 μ m, 青岛海洋化工有限公司), 薄层色谱用硅胶(10~40 μ m, 青岛海洋化工有限公司)。所用试剂均为分析纯(市售), HPD-100 大孔吸附树脂、聚酰胺为安徽三星有限公司产品。

①收稿日期: 2010-04-09

基金项目: 辽宁省天然药物现代分离与工业化制备工程技术研究中心开放课题(2006-19-10)

* 通讯作者 赵余庆 Tel: (024) 23986522 E-mail: zyq4885@126.com

核磁共振谱由沈阳药科大学测试中心代测, 朝鲜产东北红豆杉提取紫杉醇后残液由沈阳天峰生物工程有限公司提供。

2 提取与分离

朝鲜产东北红豆杉提取紫杉醇后残液用醋酸乙酯萃取, 回收试剂得到醋酸乙酯萃取物。对醋酸乙酯萃取物进行硅胶柱色谱分离。样品 100 g, 样品与硅胶比为 1: 20, 经硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇为流动相进行梯度洗脱, 每流份 500 mL, 共收集 180 流份, 所得流份经 TLC 检查合并后得到 16 个组分, 再经硅胶柱色谱及反复重结晶, 得到化合物 1~ 5。

同样取醋酸乙酯萃取物 100 g, 先经树脂除多糖, 再经聚酰胺纯化, 得到水层, 30% 乙醇部分, 60% 乙醇部分, 90% 乙醇部分。对其中的水层和 60% 乙醇部分进行硅胶柱色谱。水层部分用氯仿-甲醇系统进行梯度洗脱, 得到化合物 6~ 9; 对 60% 乙醇部分进行柱色谱分离, 用氯仿-甲醇系统进行梯度洗脱, 得到化合物 10。

3 结构鉴定

化合物 1: 白色针晶(丙酮), Lieberman-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应阴性。与 β -谷甾醇对照品共薄层色谱, 二者 Rf 值(在 3 种不同的展开剂系统下)一致。故鉴定化合物 1 为 β -谷甾醇。

化合物 2: 白色针晶(甲醇), 10% 浓硫酸-乙醇溶液显黑紫色。将其与 7-表-紫杉醇对照品共薄层色谱, Rf 值(在 3 种不同的展开剂系统下)一致; 与 7-表-紫杉醇对照品共液相(甲醇-水系统), 出峰时间也一致。故鉴定化合物 2 为 7-表-紫杉醇(7-epi-taxol)。

化合物 3: 白色针晶(甲醇), 10% 浓硫酸-乙醇溶液显黑紫色, 将其与 10-去乙酰基巴卡亭 III 对照品共薄层色谱, Rf 值(在 3 种不同的展开剂系统下)一致; 将其与 10-去乙酰基巴卡亭 III 对照品共液相(甲醇-水系统), 出峰时间也一致。故鉴定化合物 3 为 10-去乙酰基巴卡亭 III(10-deacetyl baccatin III)。

化合物 4: 白色粉末(氯仿-甲醇)。Lieberman-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性, 提示为三萜或甾体皂苷类化合物。与胡萝卜苷对照品共薄层色谱, 二者 Rf 值(在 3 种不同的展开剂系统下)一致, 鉴定化合物 4 为胡萝卜苷。

化合物 5: 白色针晶(乙醇)。将其与 7-木糖-紫杉醇对照品共薄层色谱, Rf 值(在 3 种不同的展开剂系统下)一致。故鉴定化合物 5 为 7-木糖-紫杉醇(7-xylose-taxol)。

化合物 6: 无定形粉末(甲醇), 10% 浓硫酸-乙

醇溶液显粉红色, $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) 谱中低场区给出一组芳香质子信号 δ 7.00 (2H, d, $J=7.2$ Hz), 6.65 (2H, d, $J=7.2$ Hz) 构成了对位取代苯 AA'BB' 偶合系统; 同时氢谱中给出了两组连氧亚甲基信号 δ 3.62 (2H, br s), 3.51 (2H, br s)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) 共给出 6 个碳信号, 其中 δ 114.9 (C-2, 6), 129.1 (C-3, 5) 为对称苯环上的 2 对碳信号; 63.2 (C-8/ C-9) 为两个对称的羟基取代的亚甲基碳信号; 其他的信号分别归属为 132.2 (C-1), 155.7 (C-4), 49.8 (C-7)。将以上数据与文献中化合物 2-(4-hydroxyphenyl)propane-1, 3-diol^[5] 对照, 两者的数据基本一致, 故鉴定化合物 6 为 2-(4-hydroxyphenyl)propane-1, 3-diol。

化合物 7: 无定形粉末(甲醇), 10% 浓硫酸-乙醇溶液显蓝色; 三氯化铁-铁氰化钾反应呈阳性, 示有酚羟基。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) 谱中给出 3 个芳香信号 δ 6.65 (1H, d, $J=7.8$ Hz), 6.57 (1H, dd, $J=7.8, 1.2$ Hz), 6.74 (1H, d, $J=1.2$ Hz) 为 ABX 偶合系统质子; δ 3.72 (3H, s) 为甲氧基质子信号; δ 3.62 (2H, m), 3.51 (2H, m) 处为两组连氧亚甲基质子信号; δ 2.66 (1H, m) 为次甲基氢信号。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): 芳香区共给出 6 个碳信号, 其中 δ 147.2, 144.9 为苯环上的连氧取代碳信号; δ 55.6 处为一个甲氧基碳信号; δ 50.2 处为一个次甲基碳信号; δ 63.2 处为两个完全重叠的连氧亚甲基碳信号。将以上数据与文献所报道的化合物 2-(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)propane-1, 3-diol 的光谱数据^[6] 相对照, 二者的数据基本一致, 鉴定化合物 7 为 2-(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)propane-1, 3-diol。

化合物 8: 白色结晶(甲醇), mp 224~ 226 $^{\circ}\text{C}$, 10% 浓硫酸-乙醇溶液显色为灰绿色。Lieberman-Burchard 反应阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) 谱中, 高场区共给出 7 个甲基单峰信号 (δ 0.78, 0.96, 1.15, 1.21, 1.23, 1.25, 1.26); δ 5.84 (1H, br s) 处为一烯氢质子信号, $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) 谱中共给出 30 个碳信号, 其中在 δ 204.4 为羰基碳信号, 165.1 及 121.6 为双键碳信号, 结合其他碳谱、氢谱信号, 推测该化合物为 30 个碳的植物甾酮类化合物。将该化合物的碳谱、氢谱数据与文献中的已知化合物 β -蜕皮甾酮的数据^[7] 进行比较, 可以发现, 化合物 8 的碳谱中较 β -蜕皮甾酮多出了 3 个碳信号 (δ 106.9, 29.0, 22.1), 结合氢谱中高场区多出的两个甲基质子信号, 推测化合物 8 的结构

存在一个异丙叉基片段,同时 C_{20} , C_{22} 的化学位移较20-hydroxyecdysone的相应位移向低场移动了 δ 6.5, 7, 推测该化合物为20-hydroxyecdysone的 C_{20} , C_{22} 醚化后的产物。将该化合物的碳谱、氢谱数据与已知化合物20,22-异丙叉基 β -蜕皮甾酮的相应数据^[7]比较,基本一致。故鉴定该化合物为20,22-异丙叉基 β -蜕皮甾酮。

化合物**9**:白色结晶(甲醇),Molish反应呈阳性,表明其为糖苷类化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)在 δ 7.04 (1H, d, $J=1.7$ Hz), 6.86 (1H, d, $J=8.3$ Hz), 6.97 (1H, dd, $J=8.3, 1.7$ Hz)出现三组芳香质子信号,从而可确认化合物中有一个ABX系统;在 δ 6.69 (2H, br s)处出现一个宽单峰,从而推测化合物中有一个4取代的苯环;在 δ 3.77 (3H, s)和3.74 (3H, s)出现两个甲氧基信号。结合 $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)中出现12个芳香碳信号,从而可以确定化合物中含有两个苯环,在 δ 149.4, 145.8, 145.6, 143.5出现4个碳信号,从而可以推测出化合物的两个苯环均为邻二氧取代;在 δ 101.1处出现一个碳信号,从而判断化合物中连有一个糖取代基。与文献中4- O - β -D-xylopyranosyl dihydrodehydrodiconiferyl alcohol数据^[8]比较,二者基本一致,故鉴定化合物**9**为4- O - β -D-xylopyranosyl dihydrodehydrodiconiferyl alcohol。

化合物**10**:黄色针晶(甲醇),三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,示有酚羟基;盐酸-镁粉反应阳性,推断

可能为黄酮化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$)谱中: δ 6.33 (1H, d, $J=2.4$ Hz), 6.70 (1H, d, $J=1.8$ Hz)为5,7-二氧取代的A环上的6,8位质子信号;7.71 (1H, d, $J=1.8$ Hz), 7.07 (1H, d, $J=9.0$ Hz), 7.67 (1H, dd, $J=8.4, 1.8$ Hz)构成一套ABX自旋偶合系统,分别为B环上2',5',6'位质子信号;9.34 (1H, s), 9.60 (1H, s)是2个羟基质子信号;12.44是黄酮5位羟基质子信号。该化合物NMR数据与文献报道^[9]一致,故鉴定化合物**10**为3,5,3'-三羟基-7,4'-二甲氧基黄酮。

参考文献:

- [1] 贝新法, 贝芹, 江凤鸣. 红豆杉的栽培研究与药用价值[J]. 中草药, 2009, 40(6): 附5-附6
- [2] 刘洋, 王继文, 雷茂林, 等. 朝鲜产东北红豆杉树皮中紫杉烷类成分的研究[J]. 中草药, 2008, 39(10): 1468-1471
- [3] 霍长虹, 张曼丽, 李力更, 等. 东北红豆杉针叶中紫杉烷类化学成分的研究[J]. 中草药, 2008, 39(3): 347-350
- [4] 李力更, 涂光忠, 金怡珠, 等. 东北红豆杉针叶中两个双重排紫杉烷内酯化合物的结构鉴定[J]. 中草药, 2006, 37(10): 1454-1458
- [5] Tymian J H P, Payne P B. The synthesis of phenolic propane 1, 2- and 1, 3- diols as intermediates in immobilized chelators for the borate anion [J]. *J Chem Res*, 2006, 11: 694-695
- [6] Gilles C, Daovy P A, Albert J C, et al. Three phenylpropanoids from *Juniperus Phcenicea* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(6): 1169-1173
- [7] 果德安, 楼之岑, 高从云. 祁州漏芦蜕皮甾酮类化合物化学成分研究[J]. 药学报, 1991, 26(6): 442-446
- [8] Ouyang M A, Huang J, Tan Q W. Neolignan and lignan glycoside from branch bark of *Davidia involucre* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2007, 9(6): 487-492
- [9] 邓芹英, 丁丛梅, 张维汉, 等. 艾纳香中黄酮化合物的研究[J]. 波谱学杂志, 1996, 13(5): 447-452

毛酸浆宿萼的化学成分研究

张辉, 陈重, 李夏, 李笑然, 许琼明*, 杨世林
(苏州大学药学院, 江苏 苏州 215123)

摘要:目的 研究毛酸浆 *Physalis pubescens* L. 干燥宿萼的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱法、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱法、中压柱色谱及半制备高效液相色谱等方法分离纯化;通过核磁共振谱、质谱等光谱数据鉴定化合物结构。结果 分离得到10个化合物,分别鉴定为 β -谷甾醇(**1**)、7,3',4'-三甲基槲皮素(**2**)、5,4'-二羟基-3,7-二甲氧基黄酮(**3**)、山柰酚(**4**)、3-甲氧基-4-羟基苯甲酸(**5**)、2-羟甲基-5-羟基- γ -吡喃酮(**6**)、槲皮素(**7**)、商陆素(**8**)、木犀草素(**9**)、胡萝卜苷(**10**)。结论 化合物**2**~**6**为首次从酸浆属植物中分离得到。

关键词:毛酸浆;宿萼;黄酮

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2010)11-1787-04

①收稿日期:2010-02-09

基金项目:苏州大学青年基金项目(2008);苏州大学大学生创新实验计划资助项目

作者简介:张辉,女,安徽庐江人,在读硕士研究生。

*通讯作者 许琼明 Tel: (0512) 65882080 E-mail: xuqiongming@suda.edu.cn