

(M⁺), 316 (M⁺-CO)。IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 1768, 1751, 1709, 1639, 1265, 1160, 1016, 933。¹H-NMR (CDCl₃) δ : 1.24 (3H, s, C₁₈-Me), 3.10 (1H, dd, J = 4, 9Hz, C₁₃-H), 3.70, 4.15 (各 1H, d, J = 12Hz, C₂₀-2H), 3.95, 4.30 (各 1H, d, J = 10Hz, C₁₉-2H), 5.48, 6.02 (各 1H, s, C₁₇-2H)。¹³C-NMR 指定见表。

内折香茶菜乙素的二氢化物(IV): 内折香茶菜乙素 100mg, 用 Pd-C 氢化得其二氢化物为白色结晶, mp188~190°C, HRMS (m/z): 348 (M⁺), 330 (M⁺-H₂O), 320 (M⁺-CO), 318 (M⁺-CH₂O)。IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3442, 1750, 1716, 1263, 1282, 1048, 920。¹H-NMR (CDCl₃) δ : 1.08 (3H, s, C₁₈-Me), 1.18 (3H,

d, J = 6Hz, C₁₇-Me), 3.58, 4.06 (各 1H, d, J = 12Hz, C₂₀-2H), 3.95, 4.20 (各 1H, d, J = 10Hz, C₁₉-2H), 4.82 (1H, s, C₆-H)。

齐墩果酸: 用甲醇重结晶得白色针晶, mp306~308°C。MS(m/z): 456 (M⁺), C₃₀H₄₈O₃, 其裂解规律与齐墩果酸相同, 红外光谱与齐墩果酸标准品的完全一致, 混合熔点测定不下降, 证明为齐墩果酸。

参考文献

- 1 李继成, 等. 云南植物研究, 1993, 15(3): 291
- 2 Isao K T, et al. J C S Chem Comm, 1980: 1206
- 3 Kubo I, et al. J Am Chem Soc, 1978, 100: 628
- 4 王宗玉, 等. 云南植物研究, 1982(4): 407

(1995-05-24 收稿)

Chemical Structure of Inflexusin B

Li Jicheng, Yuan Baomei, Su Jinling, et al

From the leaves of *Rabdosia inflexus* (Thumb.) Hara, a new diterpenoid, named inflexusin B, together with a known compound, oleanolic acid was isolated. Its structure was established by spectroscopic and chemical evidence as I. Inflexusin B showed significant cytotoxicity against Ehrlich carcinoma cell in vitro.

紫树化学成分的研究

江西中医学院植化室(南昌 330006) 陈志利* 罗永明 熊文淑

摘要 从蓝果树科植物紫树 *Nyssa sinensis* 中分得 2 个化合物, 一个被鉴定为胡萝卜甙(I), 另一个化合物系新的鞣花酸甙, 命名为紫树甙(nyssoside, II), 其结构为 3'-O-甲基-3,4-O,O-亚甲基鞣花酸-4'-O- β -D-葡萄糖吡喃糖甙。

关键词 紫树 紫树甙 鞣花酸甙

紫树 *Nyssa sinensis* Oliv. 为蓝果树科蓝果树属植物^[1]。是一种落叶乔木, 主要分布在我国长江以南地区。由于紫树根皮的氯仿提取部分和水溶性部分经药理筛选证明均具有抗肿瘤活性, 临床曾试用于多种肿瘤疾患均有一定疗效或缓解作用^[2]。前次已报道从紫

树根皮的氯仿部分分离到 8 个化合物^[3,4], 现又从其水溶性部分分离到 2 个结晶性化合物, 经化学和光谱方法分析, 其中一个为已知化合物胡萝卜甙(I), 另一个系首次报道的新化合物, 为亚甲基鞣花酸的葡萄糖甙, 命名为紫树甙(nyssoside, II)。

* Address: Chen Zhili, Laboratory of Phytochemistry, Jiangxi College of Traditional Chinese Medicine, Nanchang

晶 I: 白色针晶(甲醇), mp273~275 C, 易溶于吡啶, 微溶于甲醇、水, Molish 反应阳性; 红外光谱显示羟基峰(3400cm⁻¹)、羰基峰(1735cm⁻¹)和芳环特征峰(1638, 1610, 1480cm⁻¹); 紫外光谱显示联苯系统(246.6nm)和苯甲酰系统(360.0nm)的吸收; 质谱中有一系列脱 CO 峰, 与鞣花酸类化合物的光谱特征相符⁽⁵⁾。晶 I 按常法酸水解处理得甙元晶 II。

晶 II: 棱柱状结晶(乙酸乙酯-甲醇), mp310~312 C; 1%FeCl₃ 乙醇液反应呈阳性; 紫外光谱提示为鞣花酸类; 在甲醇中加入三氯化铝不产生位移, 表明羟基不在羰基的邻位, 即 5 或 5' 位上; 加入醋酸钠不发生位移, 表明羟基也不在酸性较强的 3 或 3' 位; 因此羟基只能在 4 或 4' 位。晶 II 的质谱中 M-15 峰较强, 提示甲氧基在 3 或 3' 位, 因为这两个位置的甲氧基, 失去甲基后, 可生成对醌结构而使离子稳定。氢谱显示甲氧基(δ: 4.15, s, 3H)、亚甲二氧基(δ: 6.30, s, 2H)和二个孤立芳氢(δ: 8.03, s, 1H 和 δ7.75, s, 1H)信号, 由于二个孤立芳氢的 δ 值较一般芳氢更低场, 说明这二个氢位于羰基的邻位。即 5 和 5' 位, 因此, 亚甲二氧基位于 3, 4 位, 羟基在 4' 位, 甲氧基在 3' 位, 则甙元的结构应为 3'-O-甲基-3, 4-O, O-亚甲基鞣花酸, 经与在氯仿部分中分离到的 3'-O-甲基-3, 4-O, O-亚甲基鞣花酸比较, 混合熔点不下降, 薄层层析 R_f 值和红外图谱完全一致而确证。

晶 I 酸水解的水液中只检出葡萄糖, 将晶 I 的¹³C-NMR 谱中糖部分碳信号与相同结构对照⁽⁶⁾, 确定晶 I 中的糖为吡喃环 D-葡萄糖。晶 I 的 FABMS: M+Na⁺ 为 513, M+K 为 529, 即分子量为 490, 而甙元分子量为 328, 故甙分子中只有一分子葡萄糖, 即为单糖甙。I 的紫外光谱加 NaOH 后没有产生位移, 说明甙中无游离酚羟基, 那么葡萄糖只能连接在甙元唯一的 4' 位羟基上, 同时氢谱中 5' 位氢和 3' 位甲氧基质子都较甙元向低场移动, 也都表明甙键是连在 4' 位上。碳谱中糖

端基碳原子的化学位移 δc102.91ppm 和氢谱中糖端基碳原子为二重峰, 偶合常数为 7.2Hz, 都说明甙键为 β-构型。所以晶 I 的结构为 3'-O-甲基-3, 4-O, O-亚甲基鞣花酸-4'-O-β-D-葡萄糖吡喃糖甙(3'-O-methyl-3, 4-O, O-methylideneellagic acid-4'-O-β-D-glucopyranoside)。该化合物尚未见报道, 是一种新的亚甲基鞣花酸甙。化学结构式见图 I 的¹³CNMR 数据见表。

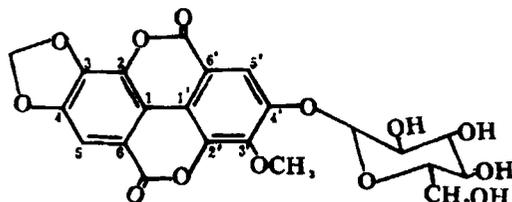


图 化合物 I 的化学结构式

表 化合物 I 的¹³CNMR 数据(在 C₅D₅N 中)

C 位	δc	C 位	δc
1	142.80	6'	142.17
2	151.24	>C=O	158.17
3	121.38	>C=O	158.81
4	114.11	-O>	104.78
5	112.73	-OCH ₃	73.74
6	139.15	1"	102.91
1'	145.30	2"	74.82
2'	153.14	3"	79.19
3'	138.25	4"	71.00
4'	111.06	5"	78.51
5'	113.51	6"	61.80

1 仪器和材料

本实验所用药材采自江西省石城县洋地乡, 由我院植物教研室赖学文老师鉴定品种。熔点测定用 Koeffler 显微熔点测定仪, 温度计未经校正。紫外光谱用 UV-265 型或 UV-730 型测定。红外光谱用 Perkin-Elmer-577 型仪测定, 核磁共振谱用 JNM-Gx400 型或 BRUKER-MSD-300 型测定, 内标 TMS, 电子轰击质谱用 JMS-D300 型或 MAT-711 型、快原子轰击质谱用 SS-MAT188 型测定, 所用硅胶为青岛海洋化工厂生产, 层析用氧化铝为上海五四农场生产, 大孔树脂为天津树脂厂生产的 DA-201 树脂。

2 提取和分离

取紫树根皮粗粉 10kg, 加 80% 乙醇回流提取两次, 提取液减压回收至无醇味后依次用石油醚、氯仿和苯提取即得石油醚部分和氯仿部分, 水母液加 4% 明胶至不再生成沉淀为止, 过滤, 滤液加 3 倍乙醇沉淀, 放置过夜, 滤除沉淀, 滤液减压回收至无醇味, 将滤液通过大孔树脂, 先用蒸馏水洗至无糖反应, 然后用 90% 乙醇洗脱, 洗脱液回收乙醇后得乙醇部分。

取乙醇部分约 8g, 用干柱层析法分离。吸附剂: 硅胶 H200~260 目, 展开剂: 乙酸乙酯-甲醇-水 (50 : 10 : 1), 得到化合物 I 16mg 和 II 31mg。

3 鉴定

晶 I : 白色针晶 (甲醇), mp283~285 °C, 溶于水; Molish 反应阳性; Liebermann-Burchard 反应阳性。IR 和 MS 与胡萝卜甙的文献报道基本一致, 经与胡萝卜甙标准品对照, 薄层层析 R_f 值一致, 混合熔点不下降, 故鉴定晶 I 为胡萝卜甙。

晶 II : 无色针晶 (甲醇), mp273~275 °C, 易溶于吡啶, 微溶于甲醇, Molish 反应阳性, $UV\lambda_{max}^{MeOH}$ nm: 246.6, 360.0, $\lambda_{max}^{MeOH+NaOH}$ nm: 246.6, 360.0; IR (KBr) cm^{-1} : 3400, 2900, 1735, 1638, 1610, 1480, 1400, 1350, 1283, 1250, 1145, 1080, 908, 802, 750; FABMS: 513 ($M^+ + Na$); 529 ($M + K$); MS m/z (%): 330 (5), 329 (19), 328 (100), 313 (24), 285 (8), 257 (6), 201 (5), 173 (4), 115 (4), 87 (6); ^1H-NMR (C_5D_5N , δ ppm): 4.22 (s, 3H), 4.40 (m, 5H), 4.58 (m, 1H), 5.85 (d, 1H, $J = 7.2$ Hz), 6.30 (q, 2H, $J = 3.6$ Hz), 7.75 (s, 1H), 8.45 (s, 1H); $^{13}C-NMR$ 数据见表。

Studies on the Chemical Constituents of Chinese Tupelo (*Nyssa sinensis*)

Chen Zhili, Luo Yongming, Xiong Wenshu

This paper reports the isolation and structural determination of a new glycoside named nyssoside and identification of a known compound from the bark of *Nyssa sinensis* Oliv. Nyssoside was elucidated as 3'-O-methyl-3,4-O,O-methyldeneellagic acid-4'-O- β -D-glucopyranoside on the basis of chemical properties and spectral data (UV, IR, MS, 1H and ^{13}C NMR). The known compound was identified as daucoosterol.

晶 I 的水解: 取晶 I 10mg, 加 10% 盐酸甲醇液回流 2h, 减压浓缩至小体积, 放冷后析出白色沉淀, 滤出沉淀, 用乙酸乙酯重结晶得晶 III。晶 III, 棱柱状结晶, mp313~315 °C, 易溶于吡啶, 溶于乙酸乙酯, 1% 三氯化铁乙醇液反应呈阳性; $UV\lambda_{max}$ nm: 247.7, 360.7 (MeOH), 247.7, 360.7 (MeOH + $AlCl_3$), 247.7, 360.7 (MeOH + NaOAc), 254, 276, 401 (MeOH + NaOH); IR (KBr) cm^{-1} : 3420, 2900, 1736, 1638, 1605, 1491, 1475, 1355, 1300, 1280, 1220, 1160, 1030, 904, 755; MS m/z (%): 330 ($M + 2, 3$), 329 ($M + 1, 18$), 328 ($M, 100$), 313 (45), 285 (10), 257 (3), 229 (3), 201 (5), 171 (3), 87 (5); ^1H-NMR (C_5D_5N , δ ppm): 4.15 (s, 3H), 6.30 (s, 2H), 7.75 (s, 1H), 8.03 (s, 1H)。水解母液于水浴上浓缩后作纸层析检查糖, 用水饱和苯酚作展开剂, 苯胺-邻苯二甲酸为显色剂, 105 °C 加热 10min 显色, 其 R_f 值与葡萄糖对照斑点一致。

致谢: 本院分析化学教研室张文惠、李楠老师代测红外光谱, 植化室汪国宝老师代测紫外光谱, 江西省测试中心代测质谱, 上海医工院代测 FAB 质谱, 上海第二军医大学代测核磁共振谱。

参考文献

- 1 中国科学院植物志编委会. 中国植物志. 五十二卷第二分册. 北京: 科学出版社, 1983. 148
- 2 李雪梅, 等. 江西中医药, 1985, (6): 42
- 3 罗永明, 等. 中草药, 1990, 21(11): 7
- 4 罗永明, 等. 中国中药杂志, 1991, 16(7): 424
- 5 林隆泽, 等. 化学学报, 1979, 37(3): 207
- 6 沈其丰, 等. ^{13}C -核磁共振及其应用. 北京: 化学工业出版社, 1986. 258

(1994-12-29 收稿)