

由兰州大学分析测试中心测定。

参考文献

- 1 中国科学院西北植物研究所. 秦岭植物志. 第一卷. 种子植物第四册. 北京: 科学出版社, 1983: 349
- 2 江苏新医学院编著. 中药大辞典. 上海: 上海科学技术出版社, 1979: 376

- 3 Yang Li, *et al.* Phytochemistry, 1995, 40(2): 491
 - 4 Qian J, *et al.* Phytochemistry, 1992, 31(3): 905
- (1998-06-17 收稿)

Nor-monoterpene Glucosides from Smallcalyx Woodbetony Root (*Pedicularis decora*)

Li Chong and Zhang Chengzhong (Department of Pharmacy, Lanzhou Medical College, Lanzhou 730000)

Abstract Investigation of the root of *Pedicularis decora* Franch. afforded two nor-monoterpene glucosides: pedicularis-lactone-1-O- β -glucoside (I) and ningpogoside B (II), which were isolated from *Pedicularis L.* for the first time. Their structures and relative configurations were elucidated by IR, MS, NMR, spectroscopic methods, including 2D-NMR and NOESY. Compound I was new.

Key words *Pedicularis decora* Franch. nor-monoterpene glucosides pedicularis-lactone-1-O- β -glucoside.

川产云南红豆杉中紫杉烷类似物[△]

四川省中药研究所(成都 610041) 徐学民* 王 茹 袁崇均 蒋庆宇

摘 要 从四川省木里县采集的云南红豆杉 *Taxus yunnanensis* 的树皮中分得 3 个紫杉烷类似物, 经解析其¹H, ¹³CNMR、EIFAB MS 谱及 DEPT 实验证明此 3 个类似物为 1- β -hydroxy-baccatin I (I)、10-deacetyltaxol (II)、7,9-dideacetylbaccatin VI (III)。此 3 个化合物存在于红豆杉属的其它植物中, 但首次从云南红豆杉中分出。

关键词 云南红豆杉 紫杉烷类似物 抗肿瘤活性

为了从红豆杉属植物中寻找抗肿瘤高活性的紫杉烷类似物, 我们对四川省木里县产的云南红豆杉 *Taxus yunnanensis* 的化学成分进行深入研究, 从其树皮中分出大量的紫杉烷类似物, 解析其中含量较高的 3 个类似物 (I 为 0.009%, II 为 0.004%, III 为 0.003%) 的¹H, ¹³CNMR, FABMS 光谱以及 DEPT 实验证明它们是 1- β -hydroxy-baccatin I (I)^[1,2], 10-deacetyltaxol (II)^[3,4], 7,9-dideacetylbaccatin VI (III)^[5,6]。经药理实验证明: 类似物 II 有中等强度抗肿瘤活性, 但弱于紫杉醇。I 和 III 没有活性。现报道 3 个

类似物的分离及化学结构测定。

1 仪器和试剂

熔点按中国药典 1995 版一部附录 33 页第一法测定, 温度计已校正。红外光谱使用岛津 IR-408 型光谱仪, KBr 压片法。紫外光谱使用日立 UV-3000 型光谱仪, 旋光测定使用 WXZ-1 光学度盘旋光仪。¹HNMR 和 ¹³CNMR 谱以及 DEPT 实验使用 Bruker AMX-400 及 NT-360 型核磁共振仪。CDCl₃ 作溶剂, TMS 作内标。EI 及 FABMS 谱使用 JMS-SX102 质谱仪及 VGBio-Q triple-quadruple 质谱仪。高效色谱分析使用 Wa-

* Address: Xu Xuemin, Sichuan Provincial Institute of Chinese Materia Medica, Chengdu
[△]卫生部出国留学回国人员基金项目。

ters 840 型 HPLC 仪, 5/ μ Nucléur C₁₈ 柱 (250 mm \times 4.6 mm), 洗脱剂为甲醇-水 (65 : 35), 流速 1 mL/min, λ_{\max} 227 nm。层析用硅胶为 300 目, 干柱层析使用 TLC 级的硅胶 H (青岛海洋化工厂出品), 薄层层析用 5% 磷钼酸乙醇液显色, TLC 展开剂采用环己烷-乙酸乙酯 (2 : 3)。

2 提取和分离

取 10 kg 干燥的云南红豆杉树皮粉碎, 过 20 目筛。用 95% 乙醇渗漉至渗出液近无色, 减压回收乙醇后得糖浆状浸膏 2 000 g。用等体积水稀释, 以石油醚 (bp 60 $^{\circ}$ C \sim 90 $^{\circ}$ C) 萃取 (2.5 L \times 4), 合并二氯甲烷萃取液, 用无水硫酸钠脱水, 回收溶剂, 得提取物 70 g。将此提取物溶解在 150 mL 氯仿中, 上样于装有 1.2 kg 硅胶 H 柱的柱顶, 进行柱层析。以 CHCl₃-EtOH (99 : 1) \rightarrow (90 : 10) 梯度洗脱, 以 TLC 监控, 合并 (99 : 1) \rightarrow (95 : 5) 部份的洗脱剂, 回收溶剂, 得残余物 14.7 g, 将此残余物再次上样于装有 500 g 硅胶 H 柱顶, 用展开剂氯仿-乙醇 (96 : 4) 洗脱, 每份收集 100 mL。合并含主斑点的部份, 回收溶剂, 残余物用丙酮重结晶 3 次, 得到无色片状结晶 (I) 0.92 g。将前述梯度洗脱的 (95 : 5) \rightarrow (90 : 10) 部份合并, 回收溶剂后得到残余物 26.74 g。此残余物溶于 50 mL 氯仿中, 挥去部分溶剂后, 用 40 g 硅胶 (100 目) 拌和, 挥干溶剂后置 800 g 薄层层析用 H 干柱柱顶, 以乙酸乙酯-环己烷 (3 : 4) 展开。待溶剂展开至柱底后, 将柱床中的硅胶 H 轻轻抖出, 切割成 10 段 (8cm/段), 取其中的第五段、六段分别用丙酮洗脱, 洗脱物回收溶剂后如前法分别再进行一次干柱层析 (300 g 硅胶 H), 切下其中含样品的主要色带, 丙酮洗脱。回收丙酮后残余物用 95% 乙醇结晶, 从第五段中获得白色结晶性粉末 II 420 mg。从第六段中获得白色片状结晶 III 360 mg。

3 结构鉴定

类似物 I : 无色片状结晶 (丙酮), mp 247 $^{\circ}$ C \sim 249 $^{\circ}$ C, TLC Rf 值 0.55 呈蓝黑色斑

点 (磷钼酸乙酸显色), $[\alpha]_{\text{D}}^{28} + 93.05^{\circ}$ (c, 1.5876, MeOH), UV λ_{\max} (MeOH): 220 nm (log 4.08)。IR cm^{-1} : 3 550, 3 480, 2 990, 2 850, 1 740 (s), 1 670, 1 640, 1 620, 1 430, 1 365 (s), 1 320, 1 250 (s), 1 140, 1 065, 1 050, 1 030 (s), 965, 860, 810, 750, 600。HPLC t_{R} 值为 8.12 min。¹H 与 ¹³CNMR 数据见表 1, 2。EIMS m/z : 652 (M^{+}) (rel. int. 2%), 635 (M -OH, 40), 593 (100), 533 (10.0), 431 (8.0), 413 (14.6), 317 (22.3), 311 (41.3), 300 (8.2), 282 (30.2), 253 (17.6), 239 (10.1), 203 (6.1), 167 (13.1), 127 (16.5)。以上数据与文献^[1,2]的 1- β -hydroxy-baccatin I 完全相符。

类似物 II : 白色结晶性粉末 (乙醇), mp 180 $^{\circ}$ C \sim 182 $^{\circ}$ C, TLC Rf 值 0.53 [氯仿-丙酮 (8 : 2) 作展开剂], 呈黑蓝色斑点, $[\alpha]_{\text{D}}^{28} - 35.31^{\circ}$ (c, 0.8368, MeOH)。UV λ_{\max} (MeOH): 228 nm (log Σ 4.52)。IR cm^{-1} : 3 450 (s), 3 010, 2 990, 2 800, 1 720 (s), 1 650, 1 600, 1 580, 1 520, 1 480, 1 440, 1 430, 1 370, 1 310, 1 260 (s), 1 180, 1 110, 1 060 (s), 1 030, 990, 890, 850, 760, 710 (s)。HPLC t_{R} 值为 11.20 min; ¹H 与 ¹³CNMR 数据见表 1, 2。FABMS m/z : 812 (MH^{+}) (rel. int. 75%), 794 (46.20), 776 (23.64), 655 (12.41), 610 (13.36), 569 (11.03), 527 (48.63), 509 (98.24), 490 (20.60), 480 (44.24), 449 (26.58), 420 (29.67), 408 (32.14), 286 (74.70), 240 (31.23), 210 (11.45), 157 (26.52), 136 (17.24), 122 (16.86), 105 (100), 91 (13.27), 79 (38.68), 63 (7.20)。以上数据与文献^[3,4]的 10-deacetyltaxol 一致。

类似物 III : 白色片状结晶 (乙醇), mp 221 $^{\circ}$ C \sim 224 $^{\circ}$ C (熔融并分解)。TLCRf 值 0.45, 呈蓝色斑点。 $[\alpha]_{\text{D}}^{28} - 39.68^{\circ}$ (c, 0.2520, MeOH), UV λ_{\max} (MeOH): 229 nm (log Σ 4.14); IR cm^{-1} : 3 510, 3 480 (s), 3 400 (s), 2 995, 2 900, 1 730 (s), 1 605, 1 584, 1 440,

1 375(s), 1 320, 1 285(s), 1 240(s), 1 180, 1 160, 1 120, 1 180, 1 060, 1 030, 1 000, 985, 960, 890, 850, 770, 742, 730, 610。HPLC t_R 值为 9.06 min; 1H 与 ^{13}C NMR 谱数据见表 1, 2。FABMS m/z : 631 (MH^+) (rel. int. 32.34%), 613 (100), 595 (19.36), 571 (10.04), 537 (13.26), 509 (8.30), 493 (21.49), 475 (12.42), 447 (10.08), 433 (28.63), 417 (14.32), 389 (12.12), 373 (12.57), 313 (10.24), 253 (13.41), 241 (6.02), 211(8.96), 161(7.56), 121(8.02), 105(100), 91(7.56), 77(14.56)。以上数据与文献^[5,6]的 7,9-dideacetylbaocatin VI 一致。

表 1 1H NMR 谱解析结果

质子序号	化学位移	(δ_H ppm)与多重性	质子数	相应基团
2	5.51	d(J=3.4)	1	-CH-O-
3	3.16	d(J=3.4)	1	-CH-
5	4.19	t(J=3.0)	1	-CH-O-
6	1.75(m)	2.55 d. d(J=14.7, 9.4)	2	-CH ₂ -
7	5.48	t(J=3.0)	1	-CH-O-
9	6.06	d(J=11.0)	1	-CH-O-
10	6.22	d(J=11.0)	1	-CH-O-
13	6.10	t(J=8.0)	1	-CH-O-
14	3.32	1.90 d. d.(J=14.7, 6.7, 8.3)	2	-CH ₂ -
16	1.63	s	3	-CH ₃ -
17	1.26	s	3	-CH ₃ -
18	2.22	s	3	-CH ₃ -
19	1.24	s	3	-CH ₃
20	3.52,	2.29 d. d(J=5.2, 5.2)	2	-CH ₂ -
22	2.25	s	3	-OAC
24	2.12	s	3	-OAC
26	2.08	s	3	-OAC
28	2.04	s	3	-OAC
30	2.06	s	3	-OAC
32	2.01	s	3	-OAC
2	5.72	d(J=7.2)	1	-CH-O-
3	3.75	d. d(J=2)	1	-CH-
5	4.91	d. d(J=2.0, 9.4)	1	-CH-O-
6	2.35	m	2	-CH ₂ -
7	3.95	d(J=7.2)	1	-CH-O-
10	5.42	s	1	-CH-O
13	6.23	br. t.(J=8.2)	1	-CH-O
14	2.20	m	2	-CH ₂
16	1.20	s	3	-CH ₃
17	1.08	s	3	-CH ₃
18	1.74	s	3	-CH ₃
20	4.94	4.72 g	2	-CH ₂ -O
22	2.52	s	3	-COCH ₃
2'	4.79	d(J=8.5)	1	-CH-O-
3'	5.80	d(J=8.0)	1	-CH-N

续表 1

质子序号	化学位移	(δ_H ppm)与多重性	质子数	相应基团
4'	7.04	d(J=8.5)	1	-NH-
Ar-H	7.40	m	10	
Ar-H	7.61	t(J=7)	1	
Ar-H	7.75	d(J=7)	2	
Ar-H	8.16	d(J=7)	2	
2	5.51	s	1	-CH-O-
3	3.23	s	1	-CH-
5	4.97	s(br.)	1	-CH-O-
6	2.60 1.50	m. m	2	-CH ₂ -
7	4.55	dd(J=6.5, 10.5)	1	-CH-O-
9	5.98	s(br)	1	-CH-O-
10	6.02	s(br)	1	-CH-O-
13	4.77	s(br)	1	-CH-O-
14	2.35	m	2	-CH ₂ -
16	1.29	s	3	-CH ₃
17	1.09	s	3	-CH ₃
18	1.80	s	3	-CH ₃
19	1.86	s	3	-CH ₃
20	4.42 4.53	dd(J=7.90)	2	-CH ₂ -
23	2.02	s	3	-OAC
25	2.08	s	3	-OAC
27	2.22	s	3	-OAC
3 ^a , 5 ^a	7.46	m	2	Ar-H
4 ^a	7.56	m	1	Ar-H
2 ^a , 6 ^a	8.02	s(br)	2	Ar-H

表 2 ^{13}C NMR 谱解析结果(ppm)

I		I		II	
碳序号	δC 值	碳序号	δC 值	碳序号	δC 值
1	75.43	1	79.04	1	79.90
2	72.36	2	77.71	2	77.71
3	41.60	3	42.47	3	39.46
4	58.36	4	81.97	4	80.84
5	77.81	5	82.58	5	85.44
6	31.18	6	35.21	6	34.63
7	76.21	7	71.70	7	70.20
8	46.80	8	57.17	8	43.68
9	71.25	9	214.94	9	66.68
10	70.90	10	75.40	10	75.07
11	135.96	11	137.89	11	137.94
12	140.34	12	137.83	12	146.20
13	68.95	13	72.24	13	66.20
14	38.69	14	36.30	14	66.92
15	43.49	15	42.47	15	43.39
16	21.23	16	25.90	16	21.76
17	15.34	17	22.45	17	27.45
18	13.71	18	16.66	18	13.89
19	20.50	19	14.34	19	11.25
20	49.85	20	73.15	20	68.65
21	168.90	21	172.61	21	170.58
22	20.69	22	20.55	22	171.43
23	169.06	23	172.41	23	22.41
24	21.23	1'	167.32	24	171.43
25	169.20	2'	72.24	25	21.56
26	21.52	3'	55.02	26	167.80
27	169.59	5'	166.93	27	25.60
28	21.86	1 ^a	129.32	1 ^a	130.42
29	169.87	2 ^a	130.58	2 ^a	129.81

I		II		III	
碳序号	δC 值	碳序号	δC 值	碳序号	δC 值
30	28.53	3 ^a	126.82	3 ^a	128.32
31	169.50	4 ^a	133.60	4 ^a	133.02
32	20.69	5 ^a	126.82	5 ^a	129.81
		6 ^a	130.58	6 ^a	128.32
		1 ^b	133.55		
		2 ^b	128.92		
		3 ^b	128.73		
		4 ^b	128.20		
		5 ^b	128.73		
		6 ^b	128.92		
		1 ^c	131.91		
		2 ^c	131.59		
		3 ^c	127.03		
		4 ^c	135.58		
		5 ^c	127.03		
		6 ^c	128.59		

致谢:¹H 和¹³CNMR 谱及 FABMS. EIMS 谱均由军事医学院仪器测试中心代测,植物样品的采集及鉴定由本所生药室完成。

参考文献

- 1 Della casa, *et al.* Chem Commun, 1970, 216
- 2 Miller RW, *et al.* J Org Chem, 1981, 46: 1469
- 3 Mclaughlin J L, *et al.* J Nat Prod, 1981, 44: 321
- 4 Senilh V, *et al.* J Nat Prod, 1984, 47: 131
- 5 Zamir LO, *et al.* Tetrahedron Lett, 1992, 33: 5173
- 6 Gunawardana GP, *et al.* J Nat Prod, 1992, 55: 1686
- 7 Wani MC, *et al.* J Amer Chem Soc, 1971, 93: 2325
- 8 陈未名, 等. Acta Pharmaceutica Sinica, 1990, 25(3): 227

(1998-07-13 收稿)

Taxane Diterpenoids from Yunnan Yew Bark (*Taxus yunnanensis*)

Growing in Sichuan Province

Xu Xuemin, Wang Jia, Yuan Chongjun, *et al.* (Sichuan Institute of Chinese Materia Medica, Chengdu 610041)

Abstract Three taxane diterpenoids were isolated from the bark of *Taxus yunnanensis* Cheng et L. K. Fu collected in Molin county, Sichuan Province. Their chemical structures were elucidated as 1- β -hydroxy baccatin I (I); 10-deacetyltaxol (II); and 7,9-dideacetyl baccatin VI (III) by ¹HNMR, ¹³CNMR, EI and FABMS as well as DEPT spectrum. These compounds were isolated from *T. yunnanensis* Cheng et L. K. Fu for the first time even though they also existed in other species of *Taxus* L.

Key words *Taxus yunnanensis* Cheng et L. K. Fu 1- β -hydroxy baccatin 10-deacetyltaxol 7,9-dideacetyl baccatin VI

玄参中的苯丙素苷成分[△]

中国科学院上海药物研究所国家新药研究重点实验室(200031) 李医明* 蒋山好 高文运 朱大元**

摘要 从中药玄参 *Scrophularia ningpoensis* 的正丁醇部位共分得 4 个苯丙素苷, 经理化常数、波谱数据解析, 分别鉴定为 angroside C (I), cistanoside D (II), acteoside (III) 和 decaffeoylacteoside (IV)。其中 II ~ IV 为首次从该植物中分得。

关键词 玄参 苯丙素苷 玄参科

玄参是常用的传统中药。具有滋阴、降火、除烦、解毒多种药理作用^[1]。玄参的原植

物为玄参科玄参属的玄参 *Scrophularia ningpoensis* Hemsl. 为我国特有种, 现多栽培

* Address: Li Yiming, Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai

** 通信联系人

[△]国家自然科学基金资助项目(NO 29632050)