

(8: 2)洗脱得水解产物(I a, 18 mg)。

黄芪苷(astraglin, I a): 黄色粉末, $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ 8.02(2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', H-6'), 6.87(2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', H-5'), 6.42(1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.19(1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 5.44(1H, d, J = 7.2 Hz, glc, H-1); $^{13}\text{CNMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ 156.5(s, C-2), 133.4(s, C-3), 177.6(s, C-4), 161.3(s, C-5), 98.9(d, C-6), 164.4(s, C-7), 93.8(d, C-8), 156.5(s, C-9), 104.1(s, C-10), 121.0(s, C-1'), 131.0(d, C-2'), 115.3(d, C-3'), 160.1(s, C-4'), 115.3(d, C-5'), 131.0(d, C-6'), 101.1(d, 糖 C-1), 74.4(d, C-2), 76.6(d, C-3), 70.0(d, C-4), 77.5(d, C-5), 61.0(t, C-6); FAB-MS(m/z) 447[(M-H) $^-$, 100], 385(68), 255(18), 97(12), 80(19)。

委陵菜酸(tormentic acid, II): 白色粉末, mp 222 $^{\circ}\text{C}$ ~224 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_D^{27}$ -9.0 $^{\circ}$ (c 0.4, EtOH); IR $^1\text{H}^{13}\text{CNMR}$ EIMS数据与文献^[4,5]的委陵菜酸一致,故鉴定II为委陵菜酸。

野蔷薇苷(rosamultin, III): 白色粉末, mp 210 $^{\circ}\text{C}$ ~211 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_D^{27}$ +5.2 $^{\circ}$ (c 0.20, EtOH); IR $^1\text{H}^{13}\text{CNMR}$ FABMS数据与文献^[6]野蔷薇苷一致,故鉴定为III为野蔷薇苷。

euscaphic acid(IV): 白色粉末, mp 264 $^{\circ}\text{C}$ ~265

$^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_D^{27}$ +20.6 $^{\circ}$ (c 0.40, EtOH); IR $^1\text{H}^{13}\text{CNMR}$ EIMS数据与文献^[7,8]的 euscaphic acid一致,故鉴定为IV为 euscaphic acid。

kaji-ichigoside F(V): 白色粉末, mp 202 $^{\circ}\text{C}$ ~204 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_D^{27}$ +6.7 $^{\circ}$ (c 0.4, EtOH); IR $^1\text{H}^{13}\text{CNMR}$ FABMS数据与文献^[7]一致,故鉴定为V为 kaji-ichigoside F。

24-deoxy-sericoside(VI): 白色粉末, mp 152 $^{\circ}\text{C}$ ~153 $^{\circ}\text{C}$; $[\alpha]_D^{27}$ +13.4 $^{\circ}$ (c 0.3, EtOH); IR $^1\text{H}^{13}\text{CNMR}$ FABMS数据与文献^[9]的 24-deoxy-sericoside一致,故鉴定VI为 24-deoxy-sericoside。

参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典(下册). 上海: 科学技术出版社, 1986 2705
- 2 江苏省植物研究所编. 新华本草纲要. 第3册. 上海: 上海科技出版社, 1990 106
- 3 Harbone J B, Mabrg J J. The Flavonoids. New York: Chapman and Hall Ltd, 1987 46
- 4 Villar A, Paya M, Hofigucla M D, *et al.* Planta Med, 1986, (1): 43
- 5 都恒青, 赵曦, 赵天增, 等. 药学报, 1983, 18(4): 314
- 6 Jiao Z J, Lin X Q, Liu Z M. Phytochemistry, 1993, 32(1): 155
- 7 Liang G Y, Alexander I G, Peter G U, *et al.* J Nat prod, 1989, 52(1): 162
- 8 Numata A, Yang P M, Takahashi S, *et al.* Chem pharm Bull, 1989, 37(3): 648
- 9 Zhou X H, Kassi R, Ohtini K, *et al.* Phytochemistry, 1992, 31(10): 3642

(1999-11-24收稿)

美丽红豆杉化学成分的研究

河北医科大学药学院(石家庄 050017) 李作平*

日本东北大学

史清文

摘要 从美丽红豆杉 *Taxus mairei* Lemée et Lévl S. Y. Hu 树皮的甲醇提取物中分得 6个紫杉烷二萜类化合物, 根据理化性质和光谱分析分别鉴定为 taxumairol B(I), 7, 2'-二去乙酰氧基-austropicatin (II), taxine II (III), taxinine A (IV), taxinine M (V) 和 taxezopidine G (VI)。除 I 以外, 其余 5个化合物均是首次从该植物中分得。

关键词 美丽红豆杉 紫杉烷二萜类化合物

Studies on the Chemical Constituents of the Bark of *Taxus mairei*

College of Pharmacy, Hebei University of Medical Sciences (Shijiazhuang 050017) Li Zuoping

Tohoku University (Japan) Shi Qingwen

Abstract Six taxane diterpenoids were isolated from the bark of *Taxus mairei* Lemée et Lévl S. Y. Hu. Based on physicochemical evidences and spectral analysis, their structures were identified as

* Address: Li Hngzuo, College of Pharmacy, Hebei University of Medical Sciences, Shijiazhuang

李作平 1976年由北京医科大学药系毕业后分配到河北医科大学药学院天然药物化学教研室任教至今, 现为副教授。20多年来, 除从事教学工作外, 主要进行中药化学成分的提取、分离和中药质量标准制定方面的研究工作。曾做过苦参、夏枯草、合欢花等化学成分的分鉴定和獐牙菜中齐墩果酸的含量测定等工作。

taxumairol B (I), 7, 2'-bisdeacetoxy-austropicatine (II), taxine II (III), taxinine A (IV), taxinine M (V) and taxezopidine G (VI). Except for taxumairol B, all the other five taxanes were obtained from this plant for the first time.

Key words *Taxus mairei* Lemée et Lévl S. Y. Hu taxane diterpenoids

美丽红豆杉 *Taxus mairei* Lemée et Lévl S. Y. Hu 广泛分布于我国南方各地,因此又称南方红豆杉。至 1998年止我国和台湾学者从福建和台湾产美丽红豆杉的心材、细枝、茎皮、根、种子、树皮中已分离出 42个紫杉烷二萜类化合物^[1-6]。红豆杉属植物的化学成分特别是紫杉烷二萜及其生物碱显示出确定的抗癌活性,日益引起人们的重视。为了扩大药源,我们对江西产美丽红豆杉树皮的化学成分进行了深入研究,从其甲醇提取部分的水悬浮液用乙酸乙酯萃取,乙酸乙酯提取物经硅胶柱层析及制备薄层析分离得到 6个单体化合物,经理化性质和光谱分析分别鉴定为 taxumairol B(又称 1-羟基-7, 9-二去乙酰基 baccatin I) (I), 7, 2'-二去乙酰氧基-austropicatine (II), taxine II (III), taxinine A (IV), taxinine M (V)和 taxezopidine G (VI)。其中化合物 VI 是 1998年第一次从日本红豆杉种子中分离得到的。除化合物 I 以外,其余化合物均是首次从该植物中分得。

1 材料和仪器

美丽红豆杉 1995年采自江西省井冈山,经河北医科大学王建华副教授鉴定植物样品为 *Taxus mairei* Lemée et Lévl S. Y. Hu。熔点用 MRK 显微熔点测定仪(温度计未校正),UV 用 Shimadzu UV-1600型紫外光谱仪,IR 用 Jasco IR-810型红外光谱仪,MS 和 JMSD-305 HF 型质谱仪,¹H NMR 用 Varian Gemini 300 和 Varian Unity Inova 500 型核磁共振仪测定,TMS 为内标。¹H-¹H 相关性经 COSY 实验。柱层析和薄层析用硅胶均为青岛海洋化工厂出品。显色剂为 10% H₂SO₄ 喷雾后加热紫外灯下观察斑点位置。

2 提取与分离

干燥的美丽红豆杉树皮(10.5 kg),用甲醇室温提取 2 次,甲醇提取液经活性炭脱色后减压浓缩至糖浆状,此糖浆物加水稀释用乙酸乙酯萃取两次,合并乙酸乙酯提取液,蒸干溶剂,乙酸乙酯提取物经常压硅胶柱层析,用己烷-己烷-乙酸乙酯(2:1:1, 1:2:1, 4)和乙酸乙酯梯度洗脱,得到 6 个部分。第 2 和 3 部分分别再经硅胶柱层析和制备薄层析分离得到化合物 I (5 mg), II (4 mg), III (9 mg), IV (6

mg), V (10 mg), VI (4 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 白色晶体, mp 154 °C ~ 156 °C; UVλ_{max}^{MeOH} (log ε) nm 220 (3.82); IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 540, 3 420, 1 730, 1 240, 1 035; EI-MS m/z 508 (M⁺ - HOAc), ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 1.24, 1.39, 1.54 (各 3H, s, C₁₇, C₁₉, C₁₆-CH₃), 2.05, 2.21, 2.13, 2.19 (各 3H, s, C₂, C₅, C₁₀, C₁₃-OCOCH₃), 2.32, 2.48 (各 1H, d, J = 5.2 Hz, C₂₀-H, H), 1.89, 2.04 (各 1H, m, C₆-H, H), 4.58, 6.08 (各 1H, d, J = 10.5 Hz, H-9, 10), 3.08, 5.35 (各 1H, d, J = 3.4 Hz, H-3, 2), 4.20 (1H, t, H-5), 4.26 (1H, dd, J = 11.7, 3.4 Hz, H-3), 6.04 (1H, dd, J = 9.7, 6.6 Hz, H-13), 经 ¹H 的 COSY 相关谱进一步确定,以上数据与文献^[7]报道的 taxumairol B 完全一致。

化合物 II: 白色针晶, mp 199 °C ~ 200 °C; EI-MS m/z 637 [M]⁺, 578, 249, 134 (100); ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 0.65, 1.08, 1.59 (各 3H, s, C₁₉, C₁₆, C₁₇-CH₃), 2.01, 2.03, 2.04 (各 3H, s, -OCOCH₃), 2.18 (6H, s, -N < $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$), 2.81, 2.95 (各 1H, m, C₂'-H, H), 3.76 (1H, dd, J = 6.32, 2.74 Hz, H-3'), 4.81, 5.15 (各 1H, d, J = 1.1 Hz, C₂₀-H, H), 5.28 (1H, t, H-5), 5.80 (1H, t, H-13), 5.82, 6.01 (各 1H, d, J = 10.6 Hz, H-9, 10), 7.26, 7.34 (5H, m, 芳 H)。以上数据与文献^[8]报道的 7, 2'-二去乙酰氧基-austropicatine 完全一致。

化合物 III: 灰黄色粉末, mp 80 °C ~ 82 °C。EI-MS m/z 615 [M]⁺, UVλ_{max}^{EtOH} nm (log ε): 269 (3.97), 204 (4.37); IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 2 950, 1 735, 1 670, 1 370, 1 320, 705; ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 0.86, 1.14, 1.75 (各 3H, s, C₁₉, C₁₇, C₁₆-CH₃), 2.06 (9H, s, -OCOCH₃ × 3), 2.24 (6H, s, -N < $\begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$), 2.26 (3H, s, C₈-CH₃), 2.58, 2.96 (各 1H, m, C₂'-H, H), 3.80 (1H, dd, J = 8.0, 6.7 Hz, H-3'), 3.19, 5.52 (各 1H, d, J = 6.5 Hz, H-2, 3), 4.83, 5.26 (各 1H, C₂₀-H, H), 5.11 (1H, m, H-5), 5.84, 6.04 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-9, 10), 7.30 (5H, m, 芳 H)。

以上数据与文献^[9]报道的 taxine II 完全一致

化合物 IV: 无色片状结晶, mp 253℃ ~ 255℃。EI-MS m/z 476[M]⁺, 459, 374, 296, 137, 43(100)¹HNM R(300M Hz, CDCl₃) δ 0.88, 1.13, 1.75, 2.23(各 3H, s, C₉, C₆, C₁₇, C₁₈-CH₃), 2.05, 2.11, 2.15(3H, s, -OCOCH₃), 2.17, 2.72(各 1H, m, C₁₄-H_β, H_β), 3.60, 5.55(各 1H, d, J= 6.0 Hz, H-2, 3), 4.18(1H, t, H-5), 4.78, 5.17(各 1H, t, C₂₀-H_β, H_β), 5.87, 6.08(各 1H, d, J= 10.0 Hz, H-9, 10)。经¹H-¹H 的 COSY 谱进一步确定结构, 以上数据与文献^[10]报道的 taxinin A 完全一致

化合物 V: 白色无定形粉末, mp 234℃ ~ 238℃。FAB-MS m/z 725[M+ K]⁺, 709[M+ Na]⁺。IR ν_{max}^{KBr}: 3431, 1723, 1256, 1064, 756, 714¹HNM R(300M Hz, CDCl₃) δ 1.17, 1.70(各 3H, s, C₆, C₁₈-CH₃), 2.03, 2.11, 2.15, 2.19(各 3H, s, C₂, C₇, C₉, C₁₀-OCOCH₃), 1.65, 2.23(各 1H, m, C₆-H_β, H_β), 2.75, 3.00(各 1H, dd, J= 19.2, 11.6 Hz, C₁₄-H_β, H_β), 3.71, 6.15(各 1H, d, J= 10.4 Hz, H-2, 3), 3.63, 4.08(各 1H, d, J= 8.1 Hz, C₁₇-H_β, H_β), 4.45(1H, t, H-5), 4.40, 5.14(各 1H, d, J= 12.2 Hz, C₁₉-H_β, H_β), 4.62, 5.40(各 1H, t, C₂₀-H_β, H_β), 5.31, 5.36(各 1H, d, J= 3.0 Hz, H-9, 10), 5.51(1H, dd, J= 10.2, 6.2 Hz, H-7), 7.51, 7.61, 8.16(5H, m, 芳 H), 经¹H-¹H 的 COSY 谱进一步确定氢的相关位置。以上数据与文献^[11]报道的 taxinine M 完全一致。

化合物 VI: 无色形粉末 IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3450, 2930, 1735, 1635, 1240¹HNM R(300M Hz, CDCl₃) δ 0.95, 1.14, 1.70, 2.28(各 3H, s, C₉, C₆, C₁₇, C₁₈-CH₃), 1.76, 2.01, 2.06(各 3H, s, C₃, C₄, C₁₀-OCOCH₃), 3.22, 4.23(各 1H, d, J= 6.4 Hz, H-2, 3), 5.46(1H, t, H-5), 5.51, 5.57(各 1H, t, C₂₀-H_β, H_β), 5.86(各 1H, dd, J= 9.4, 6.0 Hz, H-13), 5.90, 6.04(各 1H, d, J= 10.8 Hz, H-9, 10), 6.65(1H, d, J= 15.9 Hz, H-2'), 7.78(1H, d, J= 15.9 Hz, H-3'), 7.41, 7.48(5H, m, 芳 H), 以上数据与文献^[12]报道的完全一致。

参考文献

- 1 闵知大, 江虹, 梁敬钰. 药学报, 1989, 24(9): 637
- 2 梁敬钰, 闵知大, 丹羽正武, 等. 化学学报, 1988, 46(10): 1053
- 3 Shen Yaching, Tai Hungru, Chen Chingyen, *et al.* J Nat Prod, 1996, 59(2): 173
- 4 She Yaching, Chen Chingyen. Planta Med, 1997, 63(6): 569
- 5 Yang Shungjim, Fang Timmin, Cheng Yushia, *et al.* Phytochem, 1996, 43(4): 839
- 6 Shi Qingwen, Takayuki Q, Takeyoshi S, *et al.* J Nat Prod, 1998, 61(11): 1437
- 7 章叔, 陈未名, 陈毓亨. 药学报, 1992, 27(4): 268
- 8 Zhang Junzeng, Fang Qicheng, Liang Xiaotian, *et al.* Phytochem, 1995, 40(3): 881
- 9 Fumihiko Y, Misao M, Chidori T, *et al.* Shoyakugaku Zasshi, 1986, 40(4): 429
- 10 佟晓杰, 方唯硕, 周金云, 等. 药学报, 1994, 29(1): 55
- 11 Johu A B, Gwendolyn M C, Sally A L, *et al.* J Nat Prod, 1991, 54(3): 893
- 12 Wang Xiaoxia, Hideyuki S, Junichi K. J Nat Prod, 1998, 61(4): 474

(1999-05-06收稿)

林茜草化学成分的研究

沈阳药科大学天然药物研究室(110015) 侯柏玲* 王素贤

摘 要 从林茜草 *Rubia sylvatica* 中首次分得 11 个化合物, 经理化常数和光谱分析, 分别鉴定为 5-羟基-萘并[1, 2-b]呋喃-4-羧酸甲酯(I)、大叶茜草素(II)、1-羟基-2-甲基蒽醌(III)、β-谷甾醇(IV)、胡萝卜苷(V)、1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O-(6'-乙酰基)-新橙皮糖苷(VI)、1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O-新橙皮糖苷(VII)、萘酸双糖苷(VIII)、1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O-(3', 6'-O-二乙酰基)-α-鼠李糖^{1, 2}-β-D-葡萄糖苷(IX)、1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O-(4', 6'-O-二乙酰基)-α-鼠李糖^{1, 2}-β-D-葡萄糖苷(X)和 1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O-β-D-葡萄糖苷(XI)。

关键词 林茜草 1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O-(4', 6'-O-二乙酰基)-α-鼠李糖^{1, 2}-β-D-葡萄糖苷 1, 3, 6-三羟基-2-甲基蒽醌-3-O-β-D-葡萄糖苷

* Address: Hou Boling, Department of Natural Product, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang.
侯柏玲 1991年毕业于沈阳药科大学, 工程师, 主要从事天然产物活性成分的研究, 曾多次参加国家自然科学基金课题和国家项目的研究。