

照,确定其为 chamaechromone 利用 HMQC 及 HMBC 谱进行归属时,发现文献^[2]中将 C-11 C-12 的信号归属错误, HMQC 谱中 $\delta_{\text{H}} 4.63$ (1H, dd, $J = 12.0$ Hz) 与 $\delta_{\text{C}} 52.6$ 相关, $\delta_{\text{H}} 6.47$ (1H, d, $J = 12.0$ Hz) 与 $\delta_{\text{C}} 47.0$ 相关; HMBC 谱中 $\delta_{\text{H}} 6.47$ (1H, d, $J = 12.0$ Hz) 与 $\delta_{\text{C}} 179.4$ 相关,这说明 $\delta_{\text{C}} 47.0$ 为 C-12, $\delta_{\text{C}} 52.6$ 为 C-11 所以文献^[2]中 C-11 C-12 的数据应该互换。

化合物 IV: 白色粉末, mp 202 °C ~ 204 °C (甲醇)。FeCl₃ 反应阳性,说明有酚羟基。¹H NMR 谱中 2.55 (1H, dd, $J = 16.3, 6.6$ Hz), 2.65 (1H, dd, $J = 16.3, 5.1$ Hz), 3.77 (1H, dd, $J = 11.6, 6.6$ Hz) 和 4.70 (1H, d, $J = 6.2$ Hz), 这些数据与化合物 II 的信号相似,分子中可能有黄烷-3-醇; 6.56 (2H, d, $J = 8.6$ Hz), 6.68 (2H, d, $J = 8.6$ Hz), 6.75 (2H, d, $J = 9.0$ Hz) 和 7.46 (2H, d, $J = 8.8$ Hz) 为 2 个对位取代的苯环的氢信号,¹³C NMR 中还有 183.3 的羰基信号

的存在,这些说明分子中可能还有一个黄酮。根据以上推测该化合物可能是黄酮和黄烷-3-醇形成的双黄酮。与文献^[3]中光谱数据对照确定其为 wikstroel B 参考文献:

- [1] 刘延译,冀春茹,冯卫生. 瑞香科植物的化学成分与药理作用 [J]. 中草药, 1987, 18(2): 32-41.
- [2] 焦莹,柳江华,刘桂芳,等. 大戟属植物主要化学成分及其生物活性的研究进展 [J]. 中草药, 1990, 21(2): 39-44.
- [3] 赵奎军,徐国钧,金蓉鸾,等. 中药狼毒及其混淆品的本草考证 [J]. 中草药, 1996, 27(9): 554-558.
- [4] Michel Sauvain, Jean Pierre Dedet, Nicole Kunosch, et al. Isolation of flavans from the Amazonian shrub *Faramaea guianensis* [J]. J Nat Prod, 1994, 57(3): 403-406.
- [5] Niwa M, Liu G Q, Hiroshi T et al. Chamaechromone, a novel rearranged biflavonoid from *Stellera chamaejasme* L. [J]. Tetrahedron Letters, 1984, 25(34): 3735-3738.
- [6] Kimiye B, Masahiko T, Mitsugi K. Three biflavonoids from *Wikstroemia sikokiana* [J]. Phytochemistry, 1994, 37(3): 879-883.
- [7] Niwa M, Hiroshi T, Liu G Q, et al. Isolation and structures of two new C-3/C-3'-biflavanones, neochamaejasmin A and neochamaejasmin B [J]. Chem Lett, 1984, 4: 539-542.

西洋参茎叶中的一种木脂素

王金辉,侯柏玲,李 铎,沙 沂*,李文

(沈阳药科大学天然药物研究室,辽宁 沈阳 110015)

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2001)01-0015-03

西洋参 *Panax quinquefolius* L. 是五加科人参属植物。据报道西洋参茎叶皂苷具有明显的防治心血管疾病^[1],保护肝损伤^[2,3]等作用。为充分开发、利用其资源,我们对加拿大产西洋参茎叶进行了系统的化学成分研究,曾从加拿大产西洋参茎叶中分离得到 14 种三萜皂苷类成分^[4-6],进一步的研究发现其中尚含有一种少见的苯并呋喃类木脂素。

化合物 I: 白色粉末, mp 224 °C ~ 226 °C (MeOH), 10% 硫酸水解检出葡萄糖,三氯化铁-铁氰化钾反应阴性。¹H NMR (300 MHz, C₅D₅N) 谱给出 5 个芳香质子信号 $\delta 7.48$ (1H, brd, $J = 8.5$ Hz), 7.32 (1H, brs), $\delta 7.20$ (1H, d, $J = 8.5$ Hz), $\delta 7.04$ (1H, brs), $\delta 6.91$ (1H, brs), 2 个甲氧基信号 $\delta 3.67$ (3H),

$\delta 3.59$ (3H), 1 个葡萄糖的端基质子信号 $\delta 5.66$ (1H, d, $J = 7.0$ Hz) 及其他质子信号 $\delta 4.0 \sim 4.8$ (6H) 由芳香质子信号的化学位移和信号裂分情况,判断存在 1,3,4-三取代和 1,3,4,5-四取代的两个苯环。¹³C NMR (75.4 MHz, C₅D₅N) 谱 (见表 1) 给出一组葡萄糖的碳信号, 2 个甲氧基 $\delta 55.9, \delta 55.2$, 12 个芳香碳信号和其余 6 个碳信号 $\delta 87.9, \delta 64.4, \delta 62.3, \delta 56.2, \delta 36.1, \delta 32.7$, 推测化合物 I 为木脂素类化合物。根据 6 个脂肪族碳信号的化学位移及与文献中报道的化合物 VI 和 IX 的¹³C NMR 数据^[7]比较,推断化合物 I 为苯并呋喃类木脂素 (图 1)。

¹³C NMR (75.4 MHz, C₅D₅N) 谱中,葡萄糖的端基碳信号出现在 $\delta 102.2$ 及 C 环上碳信号发生苷化

收稿日期: 2000-01-12

作者简介: 王金辉 (1972-),男,吉林省人,讲师,博士。1989年9月考入沈阳药科大学日语药学专业并取得学士学位,1994年9月在该校药物化学专业攻读硕士学位并于1996年5月直接攻读博士学位,1998年在日本富山医科药科大学和汉药研究所研修半年,1999年6月获得药物化学博士学位,并留校参加工作。主要研究方向为“中药及其复方中生物有效成分的研究开发”,目前在国内外期刊和学术会议上发表研究论文20余篇。曾获“第三届中国新医药博士论坛”优秀论文三等奖、“第四届中国新医药博士论坛”优秀论文二等奖,及“第三届施维雅青年药物化学奖”。

* 本校分析测试中心

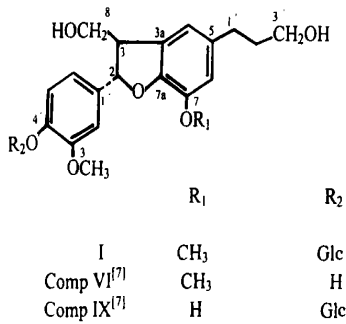


图 1 化合物 I 的化学结构式

位移,与文献化合物IX的 C环的 ¹³C NMR数据^[7]比较一致,因此,葡萄糖连接在 C环上的 4'-OH上。化合物I的 A B环及侧链部分与文献中化合物的VI的 ¹³C NMR数据^[7]比较一致,并因三氯化铁-铁氰化钾反应阴性,说明 A环 7位上不存在羟基基团,应为甲氧基取代。根据以上推断,化合物I的结构应为 2,3-二氢-2-(4-Oβ-D-吡喃葡萄糖基)-3-甲氧基苯基)-3-羟甲基-5-ω-羟丙基-7-甲氧基-苯并呋喃 [2,3-dihydro-2-(4-Oβ-D-glucopyranosyl)-3-methoxyphenyl]-3-hydroxymethyl-5-ω-hydropropyl-7-methoxybenzofuran],该化合物有报道曾从 *Larix leptolepis* (S. et Z.) Gord. 内皮中分得,其理化性质和波谱数据与文献^[8]报道的一致,从而得以鉴定,该化合物为首次从该属植物中分得,命名为西洋参素 L₁ (quinquenin L₁)

1 仪器与材料

熔点测定用日本 Yanaco MP-S3型显微熔点测定仪(未校正); HPLC用 Shimadzu-6A, UV 203 nm

检测,甲醇-水(50:5)为流动相;核磁共振光谱用 Bruker ARX-300型核磁共振波谱仪测定,样品 2 mg溶于 0.5 mL C₅D₅N中在室温测定。薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄ 硅胶 H和柱色谱用硅胶(200~300目)均系青岛海洋化工厂生产,大孔树脂 D101型由天津农用化学实业公司生产。色谱用溶剂均为 AR级。

西洋参 *P. quinquefolius* L. 茎叶,采自加拿大 B. C. 省,由大连天马制药有限公司提供,原辽宁省药检所秦天德主任代为鉴定原植物。

2 提取与分离

西洋参茎叶(2.0 kg)粉碎后,10倍量水提取 3次,每次 3 h,提取液浓缩至 10 L,依次用氯仿、正丁醇萃取得到极性不同的两个部分。将正丁醇部分经大孔树脂柱层析,依次用水和 90%乙醇洗脱。90%乙醇洗脱部分(100 g)再进行硅胶柱层析,依次用氯仿-甲醇(100:1→50:1)洗脱,氯仿-甲醇(50:1)洗脱部分经反相 HPLC层析分离(甲醇-水=50:50为流动相)得白色粉末 1(2 mg)。

3 鉴定

西洋参 L₁ (quinqenin L₁, I), 白色粉末, mp 224°C~226°C (MeOH), 10%硫酸水解检出葡萄糖,三氯化铁-铁氰化钾反应阴性 ¹H NMR(300 MHz, C₅D₅N): δ 7.48(1H, brd, J=8.5 Hz, H-6'), 7.32(1H, brs, H-6), δ 7.20(1H, d, J=8.5 Hz, H-5'), δ 7.04(1H, brs, H-4), δ 6.91(1H, brs, H-2'), δ 3.67(3H, -OCH₃), δ 3.59(3H, -OCH₃), δ 5.66(1H, d, J=7.0 Hz, glc-H), δ 4.0~4.8(6H, m, glc-H) ¹³C NMR(75.4 MHz, C₅D₅N)谱见表 1

表 1 化合物 I 的 ¹³C NMR(75.4 MHz, C₅D₅N)光谱数据

C位	I	IV ^[7]	IX ^[7]	C位	I	IV ^[7]	IX ^[7]
2	87.9	87.0	87.6	5'	116.3	115.5	116.8
3	56.2	55.9	56.5	6'	119.0	119.4	118.9
3a	136.9	137.9	136.5	1''	36.1	34.9	35.1
4	113.6	114.8	116.8	2''	32.7	30.9	32.2
5	130.0	128.9	129.1	3''	62.3	68.2	62.1
6	117.5	114.6	117.2	7-OCH ₃	55.9 ^{a)}		
7	141.2	143.8	141.2	3'-OCH	55.2 ^{a)}		56.5
7a	144.7	145.1	145.9	Glc-1	102.2		
8	64.4	68.2	64.6	2	74.9		
1'	136.3	132.5	137.9	3	78.9 ^{b)}		
2'	111.1	109.8	111.5	4	71.2		
3'	147.6	148.3	146.8	5	78.6 ^{b)}		
4'	148.5	146.9	150.1	6	61.5		

a) b) Assignments may be interchanged

参考文献:

[1] a) 赵光东,赵德化,盛宝恒. 西洋参茎叶皂苷的抗实验性心律失常作用 [J]. 第四军医大学学报, 1987, 8(5): 309-312
 b) 杨世杰,张文杰,马兴元. 西洋参茎叶皂苷对培养的大鼠心肌细胞作电位的影响 [J]. 白求恩医科大学学报, 1992, 18(2):

126-127.
 [2] Jeong T C, Kim H J, Park J I, et al. Protective effects of red ginseng saponins against carbon tetrachloride-induced hepatotoxicity in sprague dawley rats [J]. Planta Med, 1997, 63: 136-140.

- [3] Kim H J, Chun Y J, Park J D, *et al.* Protection of rat liver microsomes against carbon tetrachloride-induced lipid peroxidation by red ginseng saponin through cytochrome P450 inhibition [J]. *Planta Med*, 1997, 63: 415-418.
- [4] 王金辉,王永金,李 锐. 加拿大产西洋参茎叶中的一个新三萜皂苷 [J]. *沈阳药科大学学报*, 1997, 14(2): 135-136.
- [5] 王金辉,李 文,李 锐. 加拿大产西洋参茎叶中的新三萜皂苷——西洋参皂苷 L₂ [J]. *中国药物化学杂志*, 1997, 7(4): 275-276.
- [6] Wang J H, Li W, Li X. A new saponin from the leaves and stems of *Panax quinquefolium* L. collected in Canada [J]. *J Asia Nat Prod Res*, 1998, 1: 93-97.
- [7] 于德全,杨峻山,谢晶曦. 分析化学年册(第五分册·核磁共振波谱分析) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [8] Miki K, Sasaya T. Dihydrobenzofuran derivatives from inner bark of *Larix leppolepis* gord [J]. *Mokuzai Gakkaishi*, 1979, 25(6): 437-441.

垫状卷柏化学成分研究

郑 兴¹, 廖端芳¹, 朱炳阳¹, 度勤慧¹, 许云龙²

(1. 衡阳医学院, 湖南 衡阳 421001; 2. 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204)

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)01-0017-02

垫状卷柏 *Selaginella pulvinata* Hoor et Grev. 为卷柏科卷柏属植物, 广布于四川、云南、西藏、广西、广东、江西、湖北、河南和河北等地。民间生用治经闭、跌打损伤、腹痛和哮喘; 炒炭用治吐血、便血、尿血和脱肛等^[1], 其化学成分未见报道。

从云南省药材公司购买的垫状卷柏地上部分的乙醇提取物中经反复柱层析, 得到 4 个化合物, 经光谱鉴定为: β-谷甾醇(I)、海藻糖(II)、芹菜素(III)和对羟基苯甲酸(IV)。这 4 个化合物均系首次从该植物中获得, 其中 IV 为首次从卷柏科植物中获得。

1 仪器

熔点由 Kofler 显微熔点仪测定(未经校正)。红外光谱由岛津 IR-450 红外光谱仪测定。¹³CNMR 由 Bruker AM-400 型核磁共振仪测定, C₅D₅N 与 D₂O 作溶剂, TMS 为内标。质谱仪为 Finnigan-4510 型。

2 提取与分离

1.0 kg 垫状卷柏, 粉碎, 用工业酒精热回流提取, 减压回收溶剂后, 依次用石油醚和乙酸乙酯萃取, 分别减压浓缩, 回收溶剂, 得到石油醚部分(A)和乙酸乙酯部分(B)。

A 进行硅胶柱层析, 先用石油醚洗脱, 然后用石油醚-丙酮梯度洗脱, 得结晶性化合物 I。

B 用 CHCl₃-MeOH 梯度洗脱, 经反复柱层析, 得 2 个结晶性化合物 III 和 IV。

将乙酸乙酯提取后的水母液浓缩长时间放置后析出结晶性化合物 II。

3 鉴定

化合物 I: 白色针状结晶 (CHCl₃), C₂₉H₅₀O, mp 139℃~141℃。IR MS 数据与文献^[2]报道的 β-谷甾醇基本一致, 故确证 I 为 β-谷甾醇。

化合物 II: 白色片状结晶 (BuOH), C₁₂H₂₂O₁₁, mp 208℃~210℃。FAB-MS 341 [M-1]⁺; ¹³CNMR (D₂O): 96.1 (C-1), 75.0 (C-2), 75.3 (C-3), 73.9 (C-4), 72.5 (C-5), 63.4 (C-6)。

化合物 III: 黄色针状结晶 (MeOH), C₁₅H₁₀O₅, mp 345℃~347℃。UV λ_{max}^{EtOH} nm: 270, 300, 340; MS 270 (M⁺), 242, 241, 153, 152, 123, 121; ¹³CNMR (C₅D₅N): 160.0 (C-2), 104.0 (C-3), 182.9 (C-4), 158.7 (C-5), 95.0 (C-6), 164.8 (C-7), 100.2 (C-8), 162.8 (C-9), 105.1 (C-10), 122.5 (C-1'), 129.0 (C-2'), 117.0 (C-3'), 163.3 (C-4'), 110.7 (C-5'), 129.0 (C-6'), 以上数据与文献^[3]报道的芹菜素一致。

化合物 IV: 白色粉末, C₇H₆O₃, mp 216℃~218℃。MS 138 (M⁺), 121; IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3450, 3000, 2850, 2650, 2550, 1660, 1590, 1510, 1450; ¹³CNMR (C₅D₅N): 163.2 (C-1), 116.1 (C-2), 132.7 (C-3), 123.6 (C-4), 169.0 (-COOH), 以上数据与文献^[3]报道的对羟基苯甲酸一致。

致谢: 所有光谱数据均由中科院昆明植物研究所植物化学开放实验室仪器测试中心测定。原植物由中科院昆明植物所分类室武素功研究员鉴定。参考文献:

- [1] 江苏新医学院编. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1997.