

本一致,但碳信号归属存在巨大差异,原文献对该化合物的碳谱信号归属存在一定错误。ESI MS m/z 355($M+H$)⁺, 297($M-H_2O+H$)⁺, 255($M-H_2O-2OCH_3+H$)⁺。¹H NMR($CDCl_3$) δ 2.12~2.18(2H, m, H-9), 2.71~2.73(2H, m, H-10), 2.96(4H, s, H-12 and H-13), 3.07(2H, t, J=7.3 Hz, H-8), 3.92(3H, s, 15-OCH₃), 4.02(3H, s, 17-OCH₃), 6.51(1H, s, H-16), 7.62(1H, s, H-19), 7.00(1H, d, J=8.5 Hz, H-4), 7.65(1H, d, J=2.2 Hz, H-18), 7.83(1H, dd, J=8.5, 2.2 Hz, H-5), 8.02(1H, s, 3-OH) ¹³C NMR($CDCl_3$) δ 21.5(C-13), 22.8(C-9), 38.8(C-8), 40.3(C-12), 42.2(C-10), 55.7(15-OCH₃), 57.0(17-OCH₃), 95.1(C-16), 117.72(C-1), 118.0(C-4), 121.7(C-14), 125.2(C-2), 128.1(C-6), 128.3(C-5), 134.7(C-19), 139.3(C-18), 154.0(C-17), 158.2(C-3), 159.0(C-15), 200.1(C-7), 211.2(C-11)。

化合物IV: 无色针晶, mp 238°C~241°C。由氢谱和碳谱可知该化合物亦为二苯基庚烷类化合物。由氢谱 δ_H 4.02(1H, s, J=6.7 Hz)可知七碳链中有一羟基取代,由 δ_H 6.85到 δ_H 7.24的三组氢信号可推测该化合物含有结构基本对称的两个三取代苯环。ESI-MS给出 m/z 297($M-H$)⁻的分子离子峰,可推知其分子式为 C₁₉H₂O₃ 经查阅文献^[5]发现槭

木素十一与该化合物氢谱、碳谱数据基本一致,从而确定其结构为槭木素十一。ESI MS m/z 297($M-H$)⁻, 279($M-H_2O-H$)⁻。¹H NMR($acetone-d_6$) δ 1.28~1.88(m), 2.23(brt), 2.52(brt), 2.95(brt), 4.04(1H, t, J=9.7 Hz), 6.87(2H, m), 7.05(2H, m), 7.23(2H, m) ¹³C NMR($acetone-d_6$) δ 23.6(C-11), 27.4(C-7, 12), 35.8(C-8), 40.5(C-10), 68.3(C-9), 116.8(C-4, 16), 130.1(C-15), 130.2(C-5), 131.72(C-14), 132.2(C-6), 134.6(C-19), 134.9(C-18), 152.0(C-3, 17)。

参考文献:

[1] 王建华,黄文哲,张增辉,等. 桦树皮镇咳祛痰成分的研究[J]. 中国药理学杂志, 1994, 29(5): 268-270.
 [2] Hiroyuki Fuchino, Tetsuya statoh, Nobutoshi Tanaka. *et al.* Chemical Evaluation of Betula species in Japan. I. Constituents of *Betula errmanii* [J]. Chem Pharm Bull, 1995, 43(11): 1937-1442.
 [3] Hiroyuki Fuchino, Soh Konishi, Tetsuya statoh. *et al.* Chemical Evaluation of Betula species in Japan. II. Constituents of *Betula platyphylla* var. *japonica* [J]. Chem Pharm Bull, 1996, 44(5): 1033-1038.
 [4] Hiroyuki Fuchino, Tetsuya statoh, Jun Hida, *et al.* Chemical Evaluation of Betula species in Japan. V. Constituents of *Betula schmidtii* [J]. Chem Pharm Bull, 1998, 46(6): 1051-1053.
 [5] Seiji nagumo, Sumiko Ishizawa, Masahiro Nagai, *et al.* Studies on the constituents of Aceraceae plants XII. Diarylhepatonoids and other phenolics from *Acermikoens* [J]. Chem Pharm Bull, 1996, 44(5): 1086-1089.

莴笋花化学成分的研究

李忠琼¹,林瑞超²,傅文¹,王钢力²,魏锋²,杭太俊^{3*}

(1. 云南省药品检验所,云南昆明 650011; 2. 中国药品生物制品检定所,北京 100050; 3. 中国药科大学,江苏南京 210009)

摘要: 目的 研究莴笋花 *Costus lacerus* 的化学成分。方法 采用硅胶柱层析分离, Sephadex LH-20柱纯化, 分得10个化合物: 通过波谱技术和化学降解进行8个化合物的结构鉴定。结果 它们分别为: 二十八烷酸(I), β 谷甾醇(II), 薯蓣皂苷元(III), 胡萝卜苷(IV), 薯蓣次苷 B(V), 薯蓣次苷 A(VI), 薯蓣皂苷(VII), 纤细薯蓣皂苷(VIII)。结论 化合物I, II, III和V为首次从该植物中分得。

关键词: 闭鞘姜属; 莴笋花; 薯蓣皂苷

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)02-0101-04

Studies on chemical constituents of *Costus lacerus*

LI Zhong-qiong¹, LIN Rui-chao², FU Wen¹, WANG Gang-li², WEI Feng², HANG Tai-jun³

(1. Yunnan Institute for Drug Control, Kunming Yunnan 650011, China; 2 National Institute for the Control of Pharmaceutical and Biological Product, Beijing 100050, China; 3 China Pharmaceutical University, Nanjing Jiangsu 210009, Chi-

* 收稿日期: 2000-05-15

作者简介: 李忠琼(1966, 2-), 女, 云南江川县人, 主管药师, 大学本科, 从事药检工作, 现在读在职硕士。主要研究方向: 中药化学成分与分析。电话: 0871-3130538

na)

Abstract Object To study the chemical constituents of the rhizome of *Costus lacerus* Gagnep. **Methods** 10 compounds were isolated on silica gel column chromatography and purified by Sephadex LH-20. 8 of which were structurally elucidated by spectroscopic analysis and chemical degradation. **Results** They were identified as octacosanoic acid (I), β -sitosterol (II), diosgenin (III), daucosterin (IV), prosapogenin B of dioscin (V), prosapogenin A of dioscin (VI), dioscin (VII) and gracillin (VIII). **Conclusion** Compounds I, II, III and V were obtained from this plant for the first time.

Key words *Costus* L.; *Costus lacerus* Gagnep.; dioscin

莪笋花为 *Costus lacerus* Gagnep 姜科闭鞘姜属 *Costus* L. 植物,闭鞘姜属在全球约有 150种,分布于热带及亚热带地区。我国有 3种,即闭鞘姜 *Costus speciosus* (K.) Smith, 莪笋花 *C. lacerus* Gagnep, 光叶闭鞘姜 *C. tonkinensis* Gagnep 闭鞘姜根茎供药用,有消炎利尿,散瘀消肿的功效,治水肿,百日咳,尿路感染等,外用治荨麻疹,恶疮,中耳炎等^[1-3]。莪笋花据笔者赴云南产地调查,民间也当作闭鞘姜使用,二者均俗称为“老妈妈拐杖”。光叶闭鞘姜其根茎利尿消肿,治肝硬化腹水,尿路感染,肌肉肿痛,阴囊肿痛,肾炎水肿,无名肿毒等^[1]。鉴于莪笋花的详细化学成分研究较少,且国内地产莪笋花的化学成分未有研究报道,为阐明其药用价值,我们首先对我国地产莪笋花化学成分进行了研究,从其根茎中分离得到 10个化合物,经光谱解析和化学降解,鉴定了其中 8个化合物的结构,分别为:二十八烷酸(I), β -谷甾醇(II),薯蓣皂苷元(III),胡萝卜苷(IV),薯蓣次苷 B(V),薯蓣次苷 A(VI),薯蓣皂苷(VII),纤细薯蓣皂苷(VIII)。化合物 I、II、III和 V 为首次从该植物中分离得到

1 仪器、试剂及材料

XT₄ 显微熔点测定仪(温度计未校正) IM-PACT400红外光谱仪 ZAB-2F及 Autospec-Ultima ETO F质谱仪 INOV A-500及 AM-500核磁共振仪 薄层色谱及柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂产品。柱色谱 Sephadex LH-20为 Pharmacia(瑞典)产品。D101大孔吸附树脂为天津制胶厂产品 溶剂和试剂均为分析纯 莪笋花 *C. lacerus*(根茎)采自云南省西双版纳,原植物由中科院西双版纳热带植物园陶国达高级工程师鉴定

实验中 TLC展开剂:(1)石油醚-乙酸乙酯-冰醋酸(8:2:0.5),(2)石油醚-乙酸乙酯(3:1),(3)苯-氯仿(3:1),(4)甲苯-丙酮(9:1),(5)氯仿-二乙胺(9.5:0.5),(6)氯仿-甲醇(9:1),(7)氯仿-甲醇-水(8:2:0.1),(8)氯仿-甲醇-水(7:3:0.5),(9)氯仿-甲醇-水(8:5:1)

2 提取和分离

莪笋花根茎粗粉 1 kg用乙醇回流提取 3次,回收溶剂,所得稠膏加适量硅胶(160~200目)拌匀,干燥,用环己烷-氯仿-乙酸乙酯-甲醇依次回流提取得 4部分。环己烷部分进行硅胶柱层析,以环己烷-乙酸乙酯梯度洗脱,随行 TLC用展开剂(1)及(2),共得 4部分,各部分再通过硅胶柱层析纯化,得化合物 I、II、III及未知物 A 氯仿部分进行硅胶柱层析,以氯仿及氯仿-甲醇梯度洗脱,随行 TLC用展开剂(5)及(6),得两部分,一部分通过硅胶柱层析纯化,得未知物 B;一部分经氯仿-甲醇重结晶,得化合物 IV。乙酸乙酯部分经硅胶柱层析,氯仿-甲醇梯度洗脱,随行 TLC用展开剂(6)及(7),得 3部分,各部分再反复通过硅胶柱层析纯化,以氯仿-甲醇-水(8:2:0.1及 7:3:1下层)氯仿-乙酸乙酯-甲醇-水(15:40:22:10下层)进行洗脱,得 3个化合物,分别过 Sephadex LH-20柱纯化,得化合物 V、VI、VII 甲醇部分过 D101大孔吸附树脂,分别以水及乙醇洗脱,乙醇洗脱物经硅胶柱层析,氯仿-甲醇梯度洗脱,随行 TLC用展开剂(7)及(8),得 6部分,其中前 3部分与乙酸乙酯部分得到的相同,经纯化得化合物 V、VI、VII 第四部分经反复硅胶柱层析纯化,以氯仿-乙酸乙酯-甲醇-水(15:40:32:10下层)洗脱,最后过 Sephadex LH-20柱纯化,得化合物 VIII。第 5、6部分为混合皂苷,有待分离。

3 化合物的水解

分别取化合物 IV~VIII各 8 mg,各加含 7% 盐酸的 80% 甲醇液 10 mL,80℃水浴中水解 4 h,加水 5 mL,减压蒸出甲醇,用氯仿萃取 3次(15 mL/次),合并氯仿液,蒸干,得各化合物苷元部分,将其用 β -谷甾醇及薯蓣皂苷元标准品作 TLC对照,展开剂(2)~(4),结果:化合物 IV的苷元与 β -谷甾醇 Rf值一致;化合物 V、VI、VII和 VIII的苷元与薯蓣皂苷元 Rf值一致 氯仿萃取后的母液用碳酸银中和,以已知糖作 TLC对照,展开剂(9),结果:化合物 IV的母液检出葡萄糖;化合物 V、VI、VII和 VIII的母液检出葡萄糖

和鼠李糖,其比例为 1: 1, 1: 1, 1: 2, 2: 1

4 鉴定

化合物I: 白色粒状结晶, mp 86 °C ~ 88 °C。 IR, EIMS, ¹H, ¹³CNMR 光谱数据与文献^[4]报道的二十八烷酸一致。经与标准图谱^[5]对照相一致,故鉴定为二十八烷酸。

化合物II: 白色针晶, mp 139 °C ~ 140 °C。 IR, MS 数据与文献^[6]报道的β-谷甾醇图谱数据一致; TLC 与β-谷甾醇标准品的 Rf 值一致(展开剂 2~4),混合熔点不下降,故鉴定为β-谷甾醇。

化合物III: 白色针晶, mp 201 °C ~ 202 °C。 IR, EIMS 数据与文献^[6,7]报道的薯蓣皂苷元图谱一致, TLC 与薯蓣皂苷元标准品的 Rf 值一致(展开剂 2~

4),混合熔点不下降,故鉴定为薯蓣皂苷元

化合物IV: 白色无定形粉末(甲醇), mp 290 °C ~ 292 °C。 IR, FABMS 光谱数据与文献^[8,9]报道的胡萝卜苷一致,¹³CNMR 数据见表 1。TLC 与胡萝卜苷标准品 Rf 值一致(展开剂 6~8)。混合熔点不下降。化合物IV 经酸水解得β-谷甾醇和葡萄糖。故鉴定为胡萝卜苷即β-谷甾醇-3-O-β-D-葡萄糖吡喃糖苷。

化合物V: 无色针状结晶(甲醇), mp 265 °C ~ 268 °C(分解)。 FABMS, IR, ¹H, ¹³CNMR 数据与文献^[10]的薯蓣次苷 B 的数据一致,¹³CNMR 数据见表 1。化合物V 经酸水解得薯蓣皂苷元、葡萄糖和鼠李糖(1: 1)。故鉴定为薯蓣次苷 B 即薯蓣皂苷元-3-O-α-L-鼠李吡喃糖基(1→4)-β-D-葡萄糖吡喃糖苷。

表 1 化合物IV ~ VIII 的¹³CNMR(C₅D₅N)数据

C位	IV		V		VI		VII		VIII	
	苷元	糖 3-O-G								
1	37.50	102.6	37.43	102.71	37.51	100.33	37.50	102.92	37.53	100.11
2	28.26	75.4	30.20	75.56	30.20	79.77	30.17	78.04	30.13	78.71
3	78.63	78.6	78.18	76.71	78.34	77.82	78.50	76.98	78.54	89.55
4	39.36	71.7	39.29	78.18	38.99	71.79	38.97	77.99	38.80	69.67
5	140.92	78.1	140.84	77.18	140.83	77.89	140.77	77.78	140.87	77.89
6	121.96	62.8	121.77	61.49	121.77	62.64	121.82	61.25	121.84	62.50
7	32.20		32.19		32.23		32.23		32.26	
8	32.07		31.81		31.82	2rha	31.82	2rha	31.69	2rha
9	51.45		50.25		50.26	102.12	50.28	100.27	50.37	102.21
10	36.42		37.05		37.16	72.62	37.15	72.57	37.20	72.82
11	21.50		21.12		21.10	72.88	21.10	72.77	21.15	72.49
12	30.28		39.86		39.85	74.18	39.85	73.96	39.93	74.17
13	42.49		40.45		40.46	69.54	40.46	69.56	40.52	69.59
14	56.84		56.64		56.63	18.72	56.62	18.54	56.73	18.68
15	24.54		32.26		32.32		32.31		32.37	
16	40.84		81.09		81.12		81.11		81.14	3glc
17	56.25		62.86		62.89		62.89		62.98	104.53
18	12.19		16.38		16.35		16.36		16.34	74.17
19	19.45		19.40		19.43		19.42		19.42	77.84
20	39.96		41.97		41.97		41.97		42.03	71.58
21	19.22		15.06		15.07		15.07		15.00	77.10
22	36.95		109.26		109.26		109.27		109.27	62.50
23	25.74		31.62	4rha	31.69		31.68	4rha	31.77	
24	46.05		29.26	102.46	29.27		29.27	102.06	29.31	
25	29.46		30.60	72.84	30.61		30.61	74.15	30.63	
26	20.01		66.86	72.67	66.86		66.86	72.77	66.91	
27	21.30		17.34	74.03	17.34		17.34	73.96	17.31	
28	26.37			70.38				70.42		
29	23.40			18.59				18.66		

注: 糖的数据按 C-1 至 C-6 顺序排列。3-O-G 示与苷元 C-3 上相连的葡萄糖, 2rha 示与葡萄糖 C-2 相连的鼠李糖; 4rha 示与葡萄糖 C-4 相连的鼠李糖; 3glc 示与葡萄糖 C-3 相连的葡萄糖。

化合物VI: 无色针状结晶(甲醇), mp 266 °C ~ 267 °C(分解)。 FABMS, IR, ¹H NMR, ¹³CNMR 数据与文献^[8,10]薯蓣次苷 A 数据一致,¹³CNMR 数据见表 1。化合物VI 经酸水解得薯蓣皂苷元、葡萄糖和鼠

李糖(1: 1)。故鉴定为薯蓣次苷 A 即薯蓣皂苷元-3-O-α-L-鼠李吡喃糖基(1→2)-β-D-葡萄糖吡喃糖苷。

化合物VII: 无色针状结晶(甲醇), mp 290 °C ~ 295 °C(分解)。 FABMS, IR, ¹H NMR, ¹³CNMR 数据

与文献^[8,10]报道的薯蓣皂苷一致,¹³CNMR数据见表1化合物VII经酸水解得薯蓣皂苷元、葡萄糖和鼠李糖(1:2)故鉴定为薯蓣皂苷即薯蓣皂苷元-3-O- α -L-鼠李吡喃糖基(1 \rightarrow 2)[α -L-鼠李吡喃糖基(1 \rightarrow 4)] β -D-葡萄糖吡喃糖苷。

化合物VIII:无色针状结晶(甲醇),mp 295 $^{\circ}$ C~297 $^{\circ}$ C(分解)。FABMS,IR,¹HNMR,¹³CNMR数据与文献^[8,10]的纤细薯蓣皂苷的数据一致,¹³CNMR数据见表1化合物VIII经酸水解得薯蓣皂苷元、葡萄糖和鼠李糖(2:1)故鉴定为纤细薯蓣皂苷即薯蓣皂苷元-3-O- α -L-鼠李吡喃糖基(1 \rightarrow 2) β -D-葡萄糖吡喃糖基(1 \rightarrow 3) β -D-葡萄糖吡喃糖苷。

致谢:中科院西双版纳热带植物园陶国达高级工程师帮助鉴定原植物。中国医学科学院药物研究所代测IR,MS,¹HNMR,¹³CNMR

参考文献:

[1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志[M]. 北京:

科学出版社,1981.

- [2] 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编[M]. 下册. 北京:人民卫生出版社,1982.
- [3] 江苏新医学院编. 中药大辞典[M]. 下册. 上海:上海科技出版社,1986.
- [4] 胡幼华,李瑜. 灰苞蒿化学成分研究[J]. 中国中药杂志,1994,19(3):164-165.
- [5] Sadtler Research laboratories Inc. Sadtler Standard IR Grating Spectrum 20951K.
- [6] Gupta M M, Verma R K, Akhila A. Oxo acids and branched fatty acid esters from rhizomes of *Costus speciosus* [J]. Phytochemistry, 1986,25(8):1899-1902(Eng).
- [7] 陈延镛,杨永庆. 从闭鞘姜根茎提取薯蓣皂苷元[J]. 中草药,1981,12(11),505-506.
- [8] Chen Changxiang, Yin Huixin. Steroidal saponins from *Costus speciosus* [J]. Tianran Chanwu Yanjiu Yu Kaifa, 1995,7(4),18-23(ch.).
- [9] Singh S B, Takur R S. Plant saponins. Part 3. Costusoside-I and Costusoside-J, two new furostanol saponins from the seeds of *Costus speciosus* [J]. phytochemistry, 1982,21(4),911-915.
- [10] Agrawal P K, Jain D C, Gupta P K, et al. Review Article number 11. Carbon-13 NMR spectroscopy of Steroidal Saponins and Steroidal Saponins [J]. phytochemistry, 1985,24(11),2479-2496.

剑叶龙血树中芪类化合物及其抗真菌活性的研究

胡迎庆¹,屠鹏飞¹,李若瑜²,万喆²,王端礼^{2*}

(1. 北京大学药学院天然药物化学研究室,北京 100083; 2. 北京大学第一附属医院真菌和真菌病研究中心,北京 100083)

摘要:目的 对剑叶龙血树含脂木材进行化学成分和活性研究。方法 采用硅胶柱层析、制备 TLC进行分离,运用 UV、IR、MS、¹H、¹³CNMR等光谱法鉴定化合物的结构,并对分得的化合物进行抗真菌活性筛选试验。结果 得到 2个芪类化合物:4'-羟基-3,5-二甲氧基对苯乙炔(4'-hydroxy-3,5-dimethoxystilben,紫檀芪)和 4',3,5-三羟基对苯乙炔(resveratrol,白藜芦醇),具有抗真菌活性。结论 芪类化合物抗真菌活性为该植物首次报道。

关键词:剑叶龙血树;抗真菌活性;4'-羟基-3,5-二甲氧基对苯乙炔;4',3,5-三羟基对苯乙炔

中图分类号:R284.1 文献标识码:A 文章编号:0253-2670(2001)02-0104-03

Studies on stilbene derivatives from *Dracaena cochinchinensis* and their antifungal activities

Hu Ying-qing¹, TU Peng-fei¹, LI Ruo-yu², WAN Ji², WANG Duan-li²

(1. Department of Natural Medicinal Chemistry, College of Pharmacy, Beijing University, Beijing 100083, China; 2. Research Center of Fungi and Mycosis, First Affiliated Hospital, Beijing University of Medical Sciences, Beijing 100083, China)

Abstract Object To study the chemical constituents of *Dracaena cochinchinensis* (Lour.) S. C. Chen. and their anti-fungal activities. **Methods** The constituents were isolated on silica gel chromatography and preparative TLC. They were identified on the basis of physical and chemical properties and spectral data (UV, IR, MS, ¹HNMR and ¹³CNMR). **Results** Two stilbene derivatives were isolated and identified from the ethyl acetate extract of the resiniferous woody portion of *D. cochinchinensis*. as 4'-hydroxy-3,5-dimethoxystilbene (I) and resveratrol (II). **Conclusion** Compounds I and II showed anti-fungal activities. This is the first time to report that stilbene derivatives from this plant had antifungal activities.

* 收稿日期:2000-03-22

作者简介:胡迎庆(1964-),女,1999年6月毕业于北京医科大学药学院,理学硕士。现任武警医学院药学教研室讲师,主要从事天然活性成分的研究和开发。