

Product II , 3 mg, and III , 66 mg, were obtained from *R. chinensis* CICC 3043, while II , 2 mg, III , 47 mg, and IV , 70 mg from *C. elegans* AS 3. 1207.

α-hydroxyartemisinin IV , C₁₅H₂₀O₆, colorless needles, mp 194 °C~ 196 °C, [α]_D²⁰+ 50. 0 (c0. 20, EtOH) Positive TOFMS m/z 299 [M+ 1]⁺, 316 [M+ NH]⁺, 321 [M+ Na]⁺, 337 [M+ K]⁺, 614 [M+ NH]⁺, 619 [2M+ Na]⁺, 635 [2M+ K]⁺; IR ν_{max}^(KBr) (cm⁻¹): 3 491 (OH), 1 741 (C= O), 835, 883 and 1 113 (the peroxide bridge) ¹HNMR and ¹³CNMR data see Table 1.

Table 1. ¹HNMR and ¹³CNMR spectral data of compound IV

Position	δ _C	δ _D	DEPT
1	42. 9	1. 52 m	CH
2	24. 7	1. 52 m, 2. 00 m	CH ₂
3	35. 7	2. 07 m, 2. 43 m	CH ₂
4	105. 5		C
5	93. 4	5. 93 s	CH
6	78. 8		C
7	42. 2	1. 91 dq (14. 0, 5. 0)	CH
8	32. 1	1. 18 m, 2. 12 m	CH ₂
9	73. 5	3. 29 m	CH
10	44. 4	1. 39 m	CH
11	32. 5	3. 38 m	CH
12	171. 6		C
13	12. 6	1. 23 d (7. 0)	CH ₃
14	15. 5	1. 12 d (6. 0)	CH ₃
15	25. 2	1. 46 s	CH ₃

In addition, substrate, 80 mg, was added into four 1 L flasks containing 250 mL of blank medi-

um. They were maintained on the rotary shakers under identical conditions. Finally product II , 1 mg, was isolated from the medium.

Acknowledgement We thank the National Outstanding Youth Foundation by NSF of China and Trans-Century Training Program Foundation for the Talents by the Ministry of Education for financial support.

References

[1] Klayman D L. Qinghaosu (artemisinin): antimalarial drug form China [J]. Science, 1985, 228 1049-1055.
[2] Zhou L G, Ruan D C, He Z D, *et al.* Biotransformation of artemisinin by hairy roots of *Cyanotis arachnoidea* [J]. Acta Bot Yunnan, 1998, 20(2): 229-232.
[3] Hufford C D, Khalifa S I K, Wiggers F T, *et al.* α-hydroxy-artemisinin, a new microbial transformation product [J]. J Nat Prod, 1995, 58 751-755.
[4] Lee I S, Elsohly H N, Croom E M, *et al.* Microbial metabolism of the antimalarial sesquiterpene artemisinin [J]. J Nat Prod, 1989, 52 337-341.
[5] Orabi K Y, Galal A M, Ibrahim A R S, *et al.* Microbial metabolism of artemisitene [J]. Phytochemistry, 1999, 51 257-261.
[6] Bhattacharya A K, Sharma R P. Recent development on the chemistry and biological activity of artemisinin and related antimalarials-an update [J]. Heterocycles, 1999, 51 1681-1745.
[7] Zhan J X, Zhang Y X, Guo D A. Biotransformation of Gas-trocin by *Mucor spinosus* [J]. J Chin Pharm Science, 2001, 10 (4): 187-189.
[8] Khalifa S I, Baker J K, Rogers R D, El-Feraly F S, *et al.* Microbial and mammalian metabolism studies of the semisynthetic antimalarial, anhydrohydroartemisinin [J]. Pharm Res, 1994, 11 990-994.
[9] Clark A M, Hufford C D. Use of microorganisms for the study of drug metabolism; an update [J]. Med Res Rev, 1991, 11 473-501.

蝉翼藤茎化学成分研究 (II)

杨学东,徐丽珍,杨世林*

(中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所,北京 100094)

摘要:目的 对蝉翼藤 *Securidaca inappendiculata* 的化学成分进行研究。方法 利用硅胶柱色谱和中压液相色谱方法对蝉翼藤茎的 95% 乙醇提取物进行分离;采用 UV, IR, MS, 1D和 2DNMR等技术对所得化合物进行结构研究。结果 分离鉴定了 6个化合物,分别为: 4, 4'-二甲基-1, 7-庚二酸(I), 肌醇(II), 豆甾醇(III), 维太菊苷(IV), 鼠李糖(V)和蔗糖(VI)。结论 I 为首次从该植物中分离得到的化合物,其他化合物均为首次从本属植物中分离得到。

关键词: 蝉翼藤;远志科; 4, 4'-二甲基-1, 7-庚二酸
中图分类号: R284. 1 文献标识码: A 文章编号: 0253- 2670(2002) 10- 0872- 03

* 收稿日期: 2001-12-25
作者简介: 杨学东,男,博士,现在中国医学科学院、中国协和医科大学药用植物研究所新药研究中心从事天然产物化学研究和中药新药开发。
Tel (010) 62899705 E-mail xuedong_y@ 263.net

Chemical constituents of *Securidaca inappendiculata* II

YANG Xue-dong, XU Li-zhen, YANG Shi-lin

(Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and

Peking Union Medical College, Beijing 100094, China)

Abstract Object To investigate the chemical constituents of *Securidaca inappendiculata* Hassk.**Methods** Compounds of 95% alcohol extract from the stem of *S. inappendiculata* were isolated by column chromatography and Medium Pressure Liquid Chromatography, respectively. The structures of the compounds were elucidated by chemical and spectral (UV, IR, MS, $^1\text{H NMR}$ and $^{13}\text{C NMR}$) analyses. **Results** Six compounds were isolated and identified as 4, 4'-dimethyl-1, 7-heptanedioic acid (I), inositol (II), stigmasterol (III), vittadinoside (IV), rhamnose (V), sucrose (VI). **Conclusion** For the first time, compound I was obtained from the plant and other compounds were isolated from *Securidaca* Mill.**Key words** *Securidaca inappendiculata* Hassk.; Polygalaceae; 4, 4'-dimethyl-1, 7-heptanedioic acid

蝉翼藤 *Securidaca inappendiculata* Hassk., 广西民间又称丢了棒、五味藤、一摩消等,属远志科远志族蝉翼藤属植物。其根茎味辛、甘、苦,性微寒,有活血化瘀、消肿止痛、清热利尿的功效,用于跌打损伤、风湿骨痛、腰肌劳损、急慢性肠胃炎、产后恶露不净等,其茎叶常用于治疗过敏性皮疹^[1]。为了寻找其生理活性成分,作者对蝉翼藤茎进行了系统的化学成分研究,本文报道从蝉翼藤茎中得到的6个化合物。经理化常数测定和光谱分析分别鉴定为:4, 4'-二甲基-1, 7-庚二酸(4, 4'-dimethyl-1, 7-heptanedioic acid, I),肌醇(II),豆甾醇(III),维太菊苷(IV),鼠李糖(V)和蔗糖(VI)。其中, I 为首次从植物中分离得到,其他化合物均为首次从本属植物中分离得到。

1 仪器与材料

熔点用 Fisher-Johns 熔点仪测定(温度未校正);紫外光谱用 Philips PYE Unicam Pu 8800型紫外分光光度计测定;红外光谱为 Perkin-Elmer 983 G型红外光谱仪测定, KBr 压片;核磁共振谱为 Bruker ARX 400型核磁共振仪测定;HMBC谱由 Bruker AM 500型核磁共振仪测定;EIMS用 VG ZAB-2f 型质谱仪测定, ESIMS 用 Esquire-LC 00054型质谱仪测定。中压液相色谱系统由 Biichi B-688中压泵, Biichi B-684馏份收集仪, UV ILOG-5II A紫外检测仪和各种尺寸 Biichi 中压柱和预柱组成。薄层色谱、柱色谱和中压液相色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂出品。蝉翼藤茎于1996年采自云南省,经本所连文琰教授和勐伦植物园王洪同志鉴定为远志科蝉翼藤属植物蝉翼藤 *S. inappendiculata* Hassk.

2 提取与分离

蝉翼藤茎 10 kg,粉碎,用 95% EtOH 回流提取,得 EtOH 提取物 1.3 kg。取 750 g 进行硅胶柱层析,依次用 CHCl_3 , EtOAc, Me_2CO 和 MeOH 洗脱,得 4 个部分。 CHCl_3 部分(10 g)经中压液相色谱分离(硅胶 H, P. E. - Me_2CO 95:5~60:40)梯度洗脱得到 99 个流份,其中第 46~50 流份合并后重结晶得到化合物 III (15 mg); EtOAc 部分(35.5 g)经中压液相色谱分离(硅胶 200~300 目, CHCl_3 - Me_2CO 梯度洗脱)得 36 份,其中第 10~16 份和 31~35 份分别再进行中压液相色谱分离(硅胶 H, CHCl_3 -MeOH 梯度洗脱),并经 Sephadex LH-20 纯化后,得到化合物 I (14 mg)和 IV (20 mg); Me_2CO 部分(322 g)经减压硅胶柱层析(100~200 目, CHCl_3 -MeOH 梯度洗脱)得 13 个部分,其中第 4 部分经中压液相色谱分离(聚酰胺>100 目, CHCl_3 -MeOH 梯度洗脱)并经 Sephadex LH-20 纯化得到化合物 II (8 mg);第 5 部分经中压液相色谱分离(硅胶 H, CHCl_3 -MeOH 梯度洗脱)得到化合物 V (10 mg);第 12 部分经重结晶(MeOH - H_2O =1:1)得化合物 VI (32 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:白色粉末,易溶于甲醇、丙酮;mp 104℃~107℃。溴甲酚紫反应显阳性。FAB MS (negative)给出准分子离子峰为 m/z 187 [$\text{M}-\text{H}$],推测分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H NMR}$ 谱只给出一个羧基质子,二个亚甲基和一个甲基的质子信号, $^{13}\text{C NMR}$ 只给出 5 个碳信号(一个羧基碳,两个亚甲基碳,一个甲基碳和一个季碳),所以推测此化合物为对称二羧酸结构, EI-MS 的裂解规律与核磁共振推导结果一致。 $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): δ 11.96 (2H, s, COOH), 2.18 (4H, t, $J=7.4$ Hz, H-2, 6), 1.47 (4H, m, H-3, 5), 1.25 (6H, t, H-8, 9); $^{13}\text{C NMR}$ (DM -

SO-d₆): 174. 5(C-1, 7), 33. 6(C-2, 6), 28. 4, (C-4), 28. 4(C-3, 5), 24. 5(C-8, 9) EI-MS m(rel. int.): 171 (M- 17, 25), 152(40), 137(10), 124(20), 111(45), 98(20), 83(54), 73(24), 69(46), 60(56), 55(100) 综合上述数据推定此化合物结构为 4, 4'-二甲基-1, 7庚二酸。该化合物虽有文献^[4]提及, 但无光谱数据报道

化合物II: 白色结晶, m_p> 300℃ (氧化), 易溶于水。EI-MS m/z (rel. int.): 181(M⁺ + H, 5), 144 (5), 102(10), 73(100), 60(25); ¹HNMR(DMSO-d₆): 4. 63(1H, s, HO), 2. 96(1H, s, H); ¹³CNMR(DMSO-d₆) δ 74. 2 以上数据与文献^[2, 3]报道一致, 可确定此化合物结构为肌醇。

化合物III: 白色针晶, m_p 152℃~ 154℃, 溶于氯仿, 磷钼酸呈紫红色斑点。与豆甾醇对照品混合熔点不下降, 薄层层析 R_f值, IR, EI-MS与豆甾醇一致。确定III为豆甾醇

化合物IV: 白色粉末, m_p 272℃~ 273℃, 溶于甲醇, IR_{max}^{KBr}(cm⁻¹): 3 420, 1 640, 1 480, 1 390 EI-MS m/z (rel. int.): 412(苷元, 10), 394(20), 382 (9), 275(10), 255(20) 与维太菊苷对照品混合熔点不下降, 薄层层析 R_f值, IR均与维太菊苷一致。确定化合物IV为维太菊苷。

化合物V: 白色结晶, PC与 TLC检识与对照品鼠李糖一致 FAB-MS m/z 165(M⁺ + 1); EI-MS m/z (rel. int.): 146(M⁺ - 18, 10), 115(20), 103 (70), 85(20), 73(100), 69(50), 57(90), 43(65) 薄层层析和质谱数据结合证实此化合物为鼠李糖

化合物VI: 白色结晶(MeOH), 易溶于水, 有甜味 与对照品蔗糖纸层析, R_f值相同。薄层酸水解^[5]检出葡萄糖和果糖, 推断化合物VI为蔗糖

致谢: 感谢本所丛浦珠教授在质谱解析方面的帮助。北京大学分析中心吕木坚、潘景歧同志代测核磁共振谱; 北京微量化学所涂光忠同志代测 HM-BC; 徐莉同志代测 ESIMS; 军事医学科学院分析中心质谱室吴胜明同志代测质谱。

参考文献:

- [1] 中国科学院植物志编辑委员会. 中国植物志. 第四十三卷, 第三分册 [M]. 北京: 科学出版社, 1997.
- [2] 丛浦珠, 苏克曼. 分析化学手册. 第九分册. 第二版 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [3] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册. 第七分册. 第二版 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [4] Lemuel D W, Judith A P. Effect of certain compounds on solubility of cholesterol in coconut oil [J]. Proc Soc Exptl Biol Med, 1964, 115: 497-504.
- [5] 赵萍萍, 李宝明, 何丽一. 苷中结合糖测定方法的研究 [J]. 药学报, 1987, 22(1): 70-74.

Studies on chemical constituents of root of *Polygala tenuifolia* (Yuanzhi) I

JIANG Yong, TU Peng-fei*

(Modern Research Center of TCM; Department of Natural Medicines, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University Health Sciences Center, Beijing 100083, China)

Abstract Object To study the chemical constituents of the root of traditional Chinese medicine “Yuanzhi” (*Polygala tenuifolia* Willd.). **Methods** Separation and purification were performed on silica gel, Sephadex LH-20 and ODS CC. Their structures were established on the basis of physicochemical and spectral analysis. **Results** Five compounds were isolated and identified as tenuifolioside B (I), methyl 3, 4, 5-trimethoxycinnamate (II), polygalaxanthone III (III), 7-O-methylmangiferin (IV) and lancesin (V), respectively. **Conclusion** Compounds II and IV were isolated from the plant of *Polygala* L. for the first time and compound V was isolated from *P. tenuifolia* for the first time.

* 收稿日期: 2002-01-12

作者简介: 姜 勇 (1972-), 女, 现就读于北京大学医学部攻读生药学博士学位, 研究方向为天然活性物质与新药研究。E-mail jy72520@sina.com

* 通讯作者: Tel (010) 62092750 E-mail pengfeitu@bjmu.edu.cn