

(C-5 of Glu), 79.0 (C-3 of Glu), 73.1 (C-1 of Glu), 70.7 (C-4 of Glu), 70.1 (C-2 of Glu), 61.6 (C-6 of Glu), 55.9 (OMe). FAB-MS m/z 453 $[M - H]^+$. Furthermore, comparing the data with the reported values^[7], the structure of IV was characterized as 2- $C\beta$ - D -glucopyranosyl-1, 3, 6-trihydroxy-7-methoxy-xanthone, *i. e.* 7- O -methylmangiferin.

Compound V: Yellow powder, mp 203 °C – 204 °C. UV λ_{max}^{MeOH} nm 378, 313, 261, 231. IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 378 (OH), 1 648 (chelated C=O), 1 613, 1 475 (aromatic ring). 1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): 13.08 (1H, s, C-1-OH), 10.00 (1H, s, OH), 7.40 (1H, overlapped, H-5), 7.39 (1H, d, $J = 2.7$ Hz, H-8), 7.30 (1H, dd, $J = 2.7, 9$ Hz, H-6), 6.26 (1H, s, H-2), 4.02 (1H, m, H-2 of Glu), 3.70 (1H, br d, $J = 12$ Hz, H-6 of Glu), 3.36 (1H, overlapped, H-6 of Glu), 3.23 (3H, m, H-2, 3, 5 of Glu). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz): 179.9 (C-9), 161.8 (C-1), 153.9 (C-7), 148.9 (C-4b), 124.5 (C-6), 120.1 (C-8a), 119.1 (C-5), 107.8 (C-8), 104.4 (C-4), 101.8 (C-8b),

97.9 (C-2), 81.6 (C-5 of Glu), 78.8 (C-3 of Glu), 73.3 (C-1 of Glu), 70.9 (C-4 of Glu), 70.8 (C-2 of Glu), 61.7 (C-6 of Glu). FAB-MS m/z 405 $[M - H]^+$. In HMB C spectra, the signal of δ 4.71 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-1 of Glu) was correlated with δ 104.4 (C-4), 156.2 (C-4a) and 165.4 (C-3), so compound V was determined to be 4- $C\beta$ - D -glucopyranosyl-1, 3-dihydroxy-7-methoxy-xanthone, *i. e.* lanciaerin^[6].

References

- [1] ChP [S]. 2000. Part I.
- [2] Jiang Y, Tu P F. Progress of studying on *Polygala tenuifolia* [J]. Chin Tradit Herb Drugs, 2001, 32(8): 759-761.
- [3] Jiang Y, Tu P F. Two new xanthone glycosides from *Polygala tenuifolia* [J]. Chin Chem Lett, 2002, 13(4): 335-336.
- [4] Ikeya Y, Sugama K, Okada M, *et al.* Four new phenolic glycosides from *Polygala tenuifolia* [J]. Chem Pharm Bull, 1994, 42(11): 2305-2308.
- [5] Ito H, Taniguchi H, Kita T, *et al.* Xanthenes and a cinnamic acid derivatives from *Polygala tenuifolia* [J]. Chem Pharm Bull, 1977, 16 1614-1616.
- [6] Miyase T, Noguchi H, Chen X M. Sucrose esters and xanthone C-glycosides from the roots of *Polygala sibirica* [J]. J Nat Prod, 1999, 62(7): 993-996.
- [7] Fujita M, Inoue T. Studies on the constituents of *Iris florentina* L. II. C-glycosides of xanthenes and flavanones from the leaves [J]. Chem Pharm Bull, 1982, 30(7): 2342-2348.

香榧假种皮的二萜类成分

周大铮, 易杨华*, 毛士龙, 吕泰省, 许强芝, 汤海峰, 张淑瑜, 邹峥嵘*

(第二军医大学药学院 海洋药物研究中心, 上海 200433)

摘要: 目的 研究香榧假种皮二萜类成分。方法 采用低压柱层析、中压柱层析等色谱技术对香榧假种皮的二氯甲烷萃取部分进行分离, 用 1H NMR ^{13}C NMR EI-MS IR鉴定化学结构。结果 得到了5个二萜化合物, 分别为香榧酯(I)、18-氧弥罗松酚(II)、18-羟基弥罗松酚(III)、花柏酚(IV)、4-epiagathadiol(V)。结论 化合物II~V为首次从该植物中分离得到。

关键词: 香榧; 二萜; 红豆杉科

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)10-0877-03

Diterpenoids from aril of *Torreya grandis* cv. *merrilli*

ZHOU Da-zheng, YI Yang-hua, MAO Shi-long, LU Tai-sheng, XU Qiang-zhi,

TANG Hai-feng, ZHANG Shu-yu, ZOU Zheng-rong

(Research Center for Marine Drugs, College of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China)

Abstract Object To study the diterpenoids from the aril of *Torreya grandis* cv. *merrilli*. **Methods**

* 收稿日期: 2001-12-12

作者简介: 周大铮 (1965-), 男, 浙江上虞人, 1986年毕业于第二军医大学药学院, 学士学位, 2001年获硕士学位, 现在第二军医大学药学院攻读博士学位, 导师易杨华, 研究方向为天然药物化学。E-mail: zhouda@hotmail.com

* 通讯作者

The extract from the aril of *T. grandis* was isolated and purified by chromatography on low-pressure and medium-pressure columns, the structures were identified and elucidated by $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$, EI-MS and IR. **Results** Five diterpenoids were obtained and identified as torreyagradata (I), 18-oxoferruginol (II), 18-hydroxyl-ferruginol (III), hinokiol (IV), 4-epiagathadiol (V). **Conclusion** Compounds II-V were obtained from this plant for the first time.

Key words *Torreya grandis* cv. *merrilli*.; diterpenoid; Taxaceae

香榧 *Torreya grandis* cv. *merrilli* 为红豆杉科榧属植物,近年来由于从该科植物中发现了具有强大抗癌活性的天然产物紫杉醇,对该科各属植物化学成分的研究引起了国内外学者的广泛关注,本研究着重于对香榧假种皮中的各化学成分进行分离和鉴定。假种皮(15 kg)首先用 85% 乙醇回流提取,回收乙醇至流浸膏,然后将乙醇浸膏依次用石油醚、二氯甲烷、正丁醇萃取;采用低压柱层析等色谱技术从二氯甲烷部分分离得到了 5 个二萜化合物。

1 仪器与试剂

天津市分析仪器厂 RY-2 熔点仪(未校正), JMS-D 300 型质谱仪(EI-MS), Bruker AC-300 型核磁共振仪, Hitachi 275-50 红外分析仪,层析用硅胶及硅胶板为烟台芝罘黄务硅胶厂产品, Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品,中性层析用氧化铝为上海五四化学试剂厂产品,所用试剂为分析纯,均购自上海化学试剂公司。溶剂系统: (A)石油醚-乙酸乙酯(不同比例); (B)石油醚-丙酮(不同比例); (C)二氯甲烷-甲醇(不同比例)。TLC 显色剂: 1) 碘; 2) 10% 硫酸乙醇溶液。

2 提取与分离

假种皮(15 kg)首先用 85% 乙醇提取 3 次,合并提取液,减压浓缩,得乙醇浸膏 7 kg,将乙醇浸膏加适量水,搅匀,依次用石油醚、二氯甲烷、正丁醇各 5 000 mL 萃取 5 次,经溶剂分配后得到二氯甲烷部分约 170 g,经中性氧化铝柱层析以二氯甲烷洗脱,减压回收溶剂,得到二氯甲烷洗脱物约 36 g;通过多次硅胶柱、Sephadex LH-20 柱,得到化合物 I ~ V。

3 鉴定

化合物 I: 无色方晶(CH_3OH), mp $154^\circ\text{C} \sim 157^\circ\text{C}$ 。EI-MS 提示相对分子质量为 330 NMR 谱显示为含有一个芳环的三环二萜类衍生物^[1]; $^1\text{H NMR}$ $^{13}\text{C NMR}$ IR EI-MS 与文献^[1]报道香榧酯(torreyagradata)相符,因此,推测化合物 I 为香榧酯。

化合物 II: 淡黄色结晶(CHCl_3), mp $185^\circ\text{C} \sim 188^\circ\text{C}$ 。根据 EI-MS 确定相对分子质量为 300 其氢谱、碳谱与化合物 I 相似。 $^1\text{H NMR}$ 谱中 9.26(1H,

s) 为一个醛基氢。 $^{13}\text{C NMR}$ 给出 20 个碳,其中 6 个季碳,5 个叔碳,5 个仲碳,4 个甲基,并显示 206.8 为羰基碳信号。综合 EI-MS IR $^1\text{H NMR}$ $^{13}\text{C NMR}$ 并参考相关文献^[2]确定该化合物为 18-氧弥罗松酚。

化合物 III: 白色针晶(丙酮), mp $191^\circ\text{C} \sim 194^\circ\text{C}$ 。EI-MS 提示相对分子质量为 302 $^{13}\text{C NMR}$ 给出 20 个碳,其中 4 个甲基,6 个仲碳,4 个叔碳,6 个季碳。 $^1\text{H NMR}$ $^{13}\text{C NMR}$ 谱与化合物 I 相似,显示基本母核相同。氢谱中存在 δ 3.14(1H, d, J= 11.0), 3.19(1H, d, J= 11.0), 推测可能是一个 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 基团氢原子同碳偶合的结果,碳谱显示较化合物 I 少一个 OCH_3 ,且在 δ 71.4 处有一连氧仲碳,结合 EI-MS IR 谱确认该化合物为 18-羟基弥罗松酚。

化合物 IV: 淡绿色片晶(丙酮), mp $212^\circ\text{C} \sim 215^\circ\text{C}$ 。EI-MS 提示相对分子质量为 302, $^1\text{H NMR}$ $^{13}\text{C NMR}$ 与化合物 I 相似,推测有相同的基本母核,由 DEPT 谱可以看出,该化合物在 δ 28.15 较化合物 I 多一个甲基,仲碳减少一个,在 δ 78.75 显示存在一个连氧叔碳,提示母核可能有一个羟基取代;对照文献^[3,4],综合 IR EI-MS 确定其为花柏酚。

化合物 V: 白色粉末, mp $126^\circ\text{C} \sim 129^\circ\text{C}$ 。 $^1\text{H NMR}$ $^{13}\text{C NMR}$ 提示为半日花烷类衍生物。 $^{13}\text{C NMR}$ 显示 20 个碳,其中 3 个 CH_3 , 10 个 CH_2 , 3 个 CH 和 4 个 C; 有一个碳的化学位移值 δ 148.0 一个仲碳的化学位移值 δ 106.5 及 IR 3 080 1 640 900 cm^{-1} 表明有一个环外双键;一个季碳的化学位移值 140.4 一个叔碳的化学位移有 δ 123.0 表明存在一个 $-\text{C}=\text{CH}_2$ 。 $^1\text{H NMR}$ 谱显示 5.38(1H, t, J= 6.90) 显示有一个烯氢, 4.82(1H, s), 4.52(1H, s) 为一个环外双键, 4.16(1H, d, J= 6.90) 显示有一个 $-\text{CH}_2\text{OH}$, 3.57(1H, d, J= 10.8), 3.38(1H, d, J= 10.8) 显示连氧碳上的 2 个氢发生同碳偶合, 1.67(3H, s), 0.98(3H, s), 0.65(3H, s) 显示有三个孤立的 $-\text{CH}_3$ 。综合以上提供的数据与文献^[5]对照确定为 4-epiagathadiol。

4 化合物 I ~ V 的 $^{13}\text{C NMR}$ 谱数据

见表 1

表 1 化合物I ~ V 的¹³CNMR光谱数据

No.	I	II	III	IV	V	No.	I	II	III	IV	V
1	38.0	37.8	38.1	37.0	39.0	12	150.8	150.8	151.2	150.8	123.0
2	18.5	17.8	18.7	28.0	19.0	13	131.7	132.0	131.8	131.7	140.4
3	36.6	32.0	34.7	78.7	38.6	14	126.9	126.8	126.0	126.6	24.4
4	47.7	49.8	37.4	39.0	39.5	15	26.6	26.8	26.2	26.8	65.0
5	44.8	42.8	43.7	49.8	56.3	16	22.5	22.5	22.3	22.5	15.3
6	21.8	21.4	18.4	19.0	21.8	17	22.7	22.7	22.4	22.7	106.5
7	29.2	29.0	29.0	30.0	38.3	18	179.2	206.4	71.4	15.4	27.0
8	126.6	126.6	125.8	127.1	148.0	19	16.5	14.0	16.9	28.1	59.4
9	147.8	147.2	147.8	147.8	56.2	20	25.0	25.0	24.8	24.8	16.3
10	36.9	36.2	36.9	37.3	38.8	-OCH ₃	51.9				
11	110.8	110.8	110.4	111.0	21.8						

参考文献:

- [1] 何关福,马忠武.中国特有种子植物香榧叶子的一个新二萜成分[J].植物学报,1985,27(3): 300-302.
- [2] Leslie J N, Yoshino A. 18-oxoferuginol from the Leaf of *Torreya nucifera* [J]. Phytochemistry, 1987, 26(4): 1211-1212.
- [3] 丛浦珠.质谱学在天然有机化学中的应用[M].北京:科学出版社,1987.
- [4] Fukushima, Sayama Y, Kyogoku K, et al. Isolation of 6-hy-

droydedroabetonol and hinokiol from the leaves of *Torreya nucifera* Sieb Et Zucc [J]. Agr Biol Chem, 1968, 32(9): 1103-1108.

- [5] Sayama Y, Kyogoku K, Murayama H, et al. New diterpenes of *Torreya nucifera* Sieb. Et Zucc [J]. Agr Biol Chem, 1971, (35): 1068-1073.
- [6] 于德泉,杨峻山.分析化学手册(第七分册.核磁共振波谱分析)[M].北京:化学工业出版社,1999.

桂林紫薇的化学成分研究

漆淑华,吴大刚,马云保,吴少华,梅文莉,罗晓东* *

(中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室,云南 昆明 650204)

摘要:目的 对桂林紫薇茎的化学成分进行研究.方法 利用反复硅胶柱层析进行分离和纯化,通过理化方法及光谱分析鉴定其结构.结果 从桂林紫薇茎的乙醇提取物中分得 9个化合物,包括 6个三萜,分别鉴定为羽扇豆醇(lupeol,I),木栓烷酮(friedelin,II),白桦脂醇(betulin,III),阿江三萜醇酸(arjunolic acid,IV),胶三萜-5烯-β-醇(glut-5-en-β-ol,V),齐墩果酸(oleanolic acid,VI),β-谷甾醇(VII),胡萝卜苷(VIII),三十五烷(pentatriacontane,IX).结论 以上化合物I ~ VI, VII, IX均为首次从该属植物中分得.

关键词: 桂林紫薇;三萜;紫薇属

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2670(2002)10-0879-02

Studies on chemical constituents of *Lagerstroemia guilinensis*

QI Shu-hua, WU Da-gang, MA Yun-bao, WU Shao-hua, MEI Wen-li, LUO Xiao-dong

(State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Key words *Lagerstroemia guilinensis* S. Lee et L. Lau; triterpenoids; *Lagerstroemia* L.

桂林紫薇 *Lagerstroemia guilinensis* S. Lee et L. Lau 系千屈菜科紫薇属植物,为广西特有植物.同属植物民间药用较多,有活血、止血、消风、清热、解毒的功效,但其化学研究主要集中在生物碱部分^[1,2],为进一步拓宽本属药用植物种类,我们对未

见化学成分报道的桂林紫薇进行了非生物碱成分的系统化学研究,从中共分离鉴定了 9个已知化合物,包括 6个三萜,分别鉴定为羽扇豆醇(lupeol,I),木栓烷酮(friedelin,II),白桦脂醇(betulin,III),阿江三萜醇酸(arjunolic acid,IV),胶三萜-5烯-β-醇

* 收稿日期: 2001-12-28

作者简介: 漆淑华(1974-),女,江西高安人,博士生,主要从事有机合成和天然产物化学的研究工作. E-mail: shuhuaqi2001@yahoo.com

* 通讯作者 E-mail: x-dlu@hotmail.com