

75 M Hz): δ 77. 6(d, C-2), 20. 1(t, C-3), 29. 0(t, C-4), 104. 0(s, C-4a), 159. 8(s, C-5), 92. 0(d, C-6), 173. 0(s, C-7), 107. 7(s, C-8), 153. 5(s, C-8a), 132. 8(s, C-1'), 126. 9(d, C-2', 6'), 115. 4(d, C-3', 5'), 157. 1(s, C-4'), 92. 0(d, C-2''), 95. 5(s, C-3''), 196. 1(s, C-4''), 103. 7(s, C-4'a), 158. 5(s, C-5''), 96. 7(d, C-6''), 158. 1(s, C-7''), 90. 2(d, C-8''), 168. 2(d, C-8'a), 124. 9(s, C-9''), 129. 6(d, C-10'', 14''), 115. 6(d, C-11'', 13''), 162. 2(s, C-12''); FAB-MS m/z 527[M+ H]⁺。以上数据与文献中 daphnodorin C 的数据一致^[7], ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据的归属得到 ¹H-¹H COSY, HMQC 和 HMBIC 的进一步确证, 故确定该化合物为 daphnodorin C

化合物IV: 黄色无定形固体(水 甲醇), 熔点 206℃~ 208℃, $[\alpha]_D^{25}$ -45. 4°(c, 1. 21, 甲醇), 分子式 C₃₀H₂₂O₉ (MW 526); IR_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 396, 1 643, 1 510, 1 264, 1 155, 1 089; ¹H NMR (CD₃COCD₃, 300 M Hz): δ 12. 01(1H, brs, H-5OH), 10. 49(1H, brs, H-4'OH), 9. 70(1H, brs, H-5''OH), 9. 20(1H, brs, H-7''OH), 8. 74(1H, brs, H-12''OH), 7. 55(2H, d, J= 8. 8 Hz, H-10'', 14''), 6. 86(2H, d, J= 8. 6 Hz, H-2', 6'), 6. 84(2H, d, J= 8. 8 Hz, H-11'', 13''), 6. 62(2H, d, J= 8. 6 Hz, H-3', 5'), 6. 38(1H, d, J= 2. 1 Hz, H-8''), 6. 17(1H, d, J= 2. 1 Hz, H-6''), 6. 10(1H, s, H-6), 4. 79(1H, d, J= 8. 7 Hz, H-2), 2. 60(2H, m, H-4), 2. 05(1H, m, H-3a), 1. 60(1H, m, H-

3b); ¹³C NMR (CD₃COCD₃, 75 M Hz): δ 182. 3(s, C-4''), 164. 4(s, C-8'a), 163. 1(s, C-8a), 162. 5(s, C-5''), 160. 0(s, C-4'), 158. 2(s, C-4'''), 156. 8(s, C-7), 156. 4(s, C-7''), 155. 1(s, C-2''), 154. 7(s, C-5), 133. 4(s, C-1''), 130. 7(d, C-2'', 6'''), 129. 1(s, C-3''), 128. 9(d, C-2', 6'), 126. 8(s, C-8), 125. 1(s, C-1'''), 115. 2(d, C-3', 5', 3'', 5'''), 104. 3(s, C-4'a), 101. 6(s, C-4a), 98. 7(d, C-8''), 95. 3(d, C-6''), 93. 7(d, C-6), 77. 6(d, C-2), 28. 8(t, C-3), 19. 7(t, C-4); FABMS m/z (rel. int.) 527 M+ H⁺ (100), 471 (20), 457 (30), 455 (33), 441 (40), 407 (90), 391 (20), 369 (25), 315 (20), 299 (25), 281 (32), 277 (85), 268 (30), 258 (34), 223 (78), 219 (47) 以上数据与文献中 daphnodorin D₁ 的数据一致^[8]。

参考文献:

- [1] 谢宗万. 全国中草药汇编. 第二版[M]. 北京: 人民卫生出版社, 1975.
- [2] 王明时, 玛莱娜·戈加泽. 祖师麻化学成分的研究(第二报)[J]. 中草药, 1980, 11(2): 49-54.
- [3] 王明时. 祖师麻化学成分的研究(第三报)[J]. 中草药, 1980, 11(9): 389-390.
- [4] 王成端, 安保朱, 李士敏, 等. 黄瑞香生物活性二萜的研究[J]. 化学学报, 1987, 45: 993-996.
- [5] Baba K, Takeuchi K, Hamasaki F, *et al.* Chemical studies on the constituents of the *Thymelaeaceae* plants. I. Structures of two new Flavans from *Daphne odor Thunb*. [J]. Chem Pharm Bull, 1986, 34(2): 595-602.
- [6] Baba K, Takeuchi K, Doi M, *et al.* Chemical studies on the constituents of the *Thymelaeaceae* plants. II. Stereochemistry of daphnodorin A and daphnedorin B [J]. Chem Pharm Bull, 1986, 34(4): 1540-1545.

北沙参化学成分的研究

原 忠¹, 赵梦飞¹, 陈发奎¹, 门田重利², 李 锐^{1*}

(1. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110015; 2. 富山医科药科大学, 日本 富山 930-0194)

摘 要: 目的 研究北沙参的化学成分。方法 用硅胶柱层析, 通过光谱数据分析确定化合物的结构。结果 从北沙参乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部分分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为法卡林二醇 (falcandiol, I) (8E) 十七碳-1, 8-二烯-4, 6-二炔-3, 10-二醇 [(8E)-1, 8-heptadecadiene-4, 6-diyne-3, 10-diol, II] 佛手柑内酯 (bergapten, III), 蛇床克尼狄林 (cnidilin, IV), 花椒毒素 (xanthotoxin, V), 水杨酸 (salicylic acid, VI), 香草酸 (vanillic acid, VII), 阿魏酸 (ferulic acid, VIII)。结论 化合物 II 和 VI~VIII 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 北沙参; 伞形科; 化学成分;

中图分类号: R284. 1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002) 12-1063-03

* 收稿日期: 2002-02-11

作者简介: 原 忠 (1968-), 男, 辽宁省海城市人, 博士, 主要从事生药学和天然药物化学等方面的研究。
E-mail: yaunzhong15@ hotmail. com

Chemical constituents from root and rhizome of *Glehnia littoralis*

YUAN Zhong¹, ZHAO Meng-fei¹, CHEN Fa-kui¹, KADO TA Shigetoshi², LI Xian¹

(1. College of TCM, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110015, China;

2. Toyama Medical and Pharmaceutical University, Toyama 930-0194, Japan)

Abstract **Object** To study the chemical constituents of the underground part of *Glehnia littoralis* Fr. Schmidt ex Miq. **Methods** Eight compounds were isolated from EtOAc-soluble fraction of ethanol extract of *G. littoralis* by repeated chromatography over silica gel. Their structures were determined on the basis of their spectral data. **Results** They were identified as falcilindiol (I), (8*E*)-1, 8-heptadecadiene-4, 6-diyne-3, 10-diol (II), bergapten (III), cnidilin (IV), xanthotoxin (V), salicylic acid (VI), vanillic acid (VII), ferulic acid (VIII). **Conclusion** Compounds II and VI~VIII were isolated from this plant for the first time.

Key words the root and rhizome of *Glehnia littoralis* Fr. Schmidt ex Miq.; Umbelliferae; chemical constituents

北沙参为伞形科植物珊瑚菜 *Glehnia littoralis* Fr. Schmidt ex Miq. 的干燥根及根茎。具有养阴润肺、祛痰止咳的功效^[1]。药理研究证明北沙参具有解热、镇痛、镇咳、祛痰、强心、抗突变、调解免疫系统等多种药理作用^[2]。关于北沙参的化学成分,已知含香豆素、香豆素苷^[3]及聚炔类成分^[4]。利用反复的硅胶柱层析,从北沙参乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部分分离得到 8 个化合物,经理化方法及核磁共振谱学分析,并与文献对照,分别鉴定为法卡林二醇 (falcilindiol, I) (8*E*)十七碳-1, 8-二烯-4, 6-二炔-3, 10-二醇 [(8*E*)-1, 8-heptadecadiene-4, 6-diyne-3, 10-diol, II] 佛手柑内酯 (bergapten, III) 蛇床克尼狄林 (cnidilin, IV) 花椒毒素 (xanthotoxin, V) 水杨酸 (salicylic acid, VI) 香草酸 (vanillic acid, VII) 阿魏酸 (ferulic acid, VIII) 化合物 II、VI~VIII 为首次从该植物中分离得到。

化合物 I 和 II 呈淡黄色油状,薄层行为非常接近,紫外灯下均显暗蓝色荧光。化合物 I 和 II 的氢谱 (¹H NMR) 很相似,均表明有一个乙烯基 [δ 5.26 (1H, d, $J = 10.0$ Hz), 5.47 (1H, d, $J = 17.0$ Hz), 5.94 or 5.96 (1H, ddd, $J = 17.0, 10.0, 5.2$ Hz)], 一个甲基 [δ 0.88 (3H, t, $J = 7.0$ Hz)], 一个烯键以及多个亚甲基存在。它们的碳谱 (¹³C NMR) 数据也很相似,均给出二炔骨架的碳信号。而 H-3 和 H-8 的偶合方式提示二炔片段位于 C-3 和 C-8 之间。此外,根据偶合常数 ($J_{0-9} = 10.0$ Hz for I, $J_{8-9} = 15.9$ Hz for II), 分别确定化合物 I 和 II 的双键构型为 *Z* 和 *E*。经与文献对照^[4,5], 鉴定化合物 I 和 II 分别为法卡林二醇 (falcilindiol), (8*E*)十七碳-1, 8-二烯-4, 6-二炔-3, 10-二醇 [(8*E*)-1, 8-heptadecadiene-4, 6-

diyne-3, 10-diol] 化学结构式见图 1。药理研究表明,此类成分具有显著的抗癌^[6]和抗菌^[4]作用。

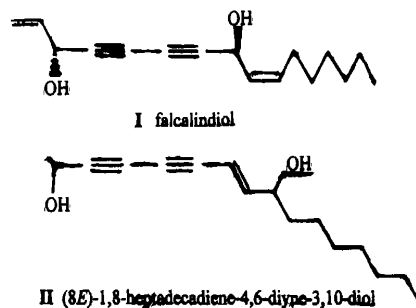


图 1 化合物 I 和 II 的化学结构式

1 仪器与材料

Yanaco MP-S3 型显微熔点测定仪 (未校正); JASCO DIP-140 型旋光光度计; Shimadzu UV-160A 紫外-可见分光光度计; JEOL JNM-GX400 型核磁共振仪 (TMS 内标); 柱层析硅胶系青岛海洋化工厂产品。北沙参采自山东省莱阳县 (1999 年 5 月), 经本校吴维春教授鉴定。

2 提取与分离

北沙参 3.0 kg, 用 90% 乙醇加热回流提取, 合并过滤, 回收乙醇, 所得浸膏 (219 g), 混悬于水中, 以石油醚、乙酸乙酯、正丁醇依次萃取。乙酸乙酯萃取部分 (35 g) 经反复的硅胶柱层析, 分别得到化合物 I (15.2 mg), II (9.3 mg), III (7.8 mg), IV (5.3 mg), V (6.9 mg), VI (10.7 mg), VII (11.3 mg), VIII (13.7 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 淡黄色油状物, $[\alpha]_D^{25} + 237.4^\circ$ (c, 0.6, CHCl₃), ¹H NMR, ¹³C NMR 谱数据 (表 1) 与文献一致^[4], 鉴定该化合物为 falcilindiol。

表 1 化合物I 和II 的¹H NMR和¹³C NMR光谱数据(in CDCl₃)

碳位	I		II	
	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}
1	5.25 d (10.0), 5.47 d (17.0)	117.4	5.25 d (10.2), 5.47 d (17.0)	117.2
2	5.94 ddd (17.0, 10.0, 5.5)	135.8	5.94 ddd (17.0, 10.2, 5.3)	136.0
3	4.94 d (5.5)	63.5	4.96 d (6.0)	63.5
4		78.3		80.4
5		70.3		71.4
6		68.8		73.6
7		79.8		77.5
8	5.20 d (8.0)	58.6	5.77 dqui (15.9, 1.0)	108.0
9	5.52 dd (10.0, 8.0)	127.7	6.33 dd (15.9, 5.7)	149.9
10	5.61 dt (10.0, 7.5)	134.7	4.18 dt d (6.0, 5.7, 1.0)	72.1
11	2.11 dt (7.5, 6.5)	27.7	1.53 m	36.9
12~ 16	1.28~ 1.38 m	22.6, 29.1, 31.8	1.21~ 1.42 m	22.7, 25.2, 29.2, 31.8
17	0.88 t (7.0)	14.1	0.88 t (7.0)	14.1

化合物II: 淡黄色油状物, $[\alpha]_{\text{D}} -63.5^{\circ}$ (c, 0.1, CHCl₃), ¹H NMR, ¹³C NMR谱数据(表 1)与文献一致^[5], 鉴定该化合物为 (8E)-1, 8-heptadecadiene-4, 6-diene-3, 10-diol 化合物III: 无色针状结晶, mp 189℃~ 189.5℃。UV, ¹H NMR数据与文献一致^[7], 故鉴定该化合物为 bergapten

化合物IV: 无色针状结晶, mp 112℃~ 113℃。UV, ¹H NMR数据与文献一致^[7], 故鉴定该化合物为 cnidilin

化合物V: 无色针状结晶, mp 148℃~ 149℃。UV, ¹H NMR数据与文献一致^[7], 故鉴定该化合物为 xanthotoxin

化合物VI: 无色针状结晶, mp 158℃~ 159℃。UV, ¹H NMR和¹³C NMR数据与文献一致^[8], 故鉴定该化合物为 salicylic acid

化合物VII: 无色针状结晶, mp 209℃~ 210℃。¹H NMR和¹³C NMR数据与文献一致^[8], 故鉴定该化合物为 vanillic acid

化合物VIII: 淡黄色针晶, mp 173℃。¹H NMR和

¹³C NMR数据与文献一致^[8], 故鉴定该化合物为 ferulic acid, VIII。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977.
- [2] 郑虎占, 董泽宏, 余靖. 中药现代研究与应用 [M]. 北京: 学苑出版社, 1997.
- [3] Kitajima J, Okamura C, Ishikawa T, et al. Coumarin glycosides of *Glehnia littoralis* root and rhizoma [J]. Chem Pharm Bull, 1998, 46(9): 1404-1407.
- [4] Matsuura H, Saxena G, Farmer S W, et al. Antibacterial and antifungal polyene compounds from *Glehnia ssp leiocarpa* [J]. Planta Med, 1996, 62: 256-259.
- [5] Shim S C, Chang S K, Hur C W, et al. A polyacetylenic compound from *Panax ginseng* roots [J]. Phytochemistry, 1987, 26: 2849-2850.
- [6] Nakano Y, Matsunaga H, Saita T, et al. Antiproliferative constituents in Umbelliferae plants II [J]. Biol Pharm Bull, 1998, 24: 257-261.
- [7] Sasaki H, Taguchi H, Endo T, et al. The constituents of *Glehnia littoralis* [J]. Chem Pharm Bull, 1980, 28(6): 1847-1852.
- [8] Pouchert C J, Behnke J. The aldrich library of ¹³C and ¹H NMR Spectra [M]. Wisconsin: Aldrich Chemical Company, Inc., 1993.

美国 ALPHA 实验室认可

美中国际合作中国企业

葡萄籽提取物

(原花青素≥95%)

专业生产厂家

电话: 0086-22-26721040, 26723305, 26737125 传真: 0086-22-26721041



网址: <http://www.jf-natural.com.cn>

Tianjin Jianfeng Natural Product R&D Co., Ltd

天津尖峰天然产物公司