

159. 1, 158. 8, 158. 6, 158. 3, 149. 5, 149. 1, 147. 9, 139. 4, 119. 6, 111. 9, 111. 5, 111. 3, 110. 4, 110. 2, 107. 7, 107. 5, 20. 7, 20. 2 经与文献对照^[14],晶Ⅳ是 7, 8, 4'-三乙酰基海波拉亭。由于该化合物也来自茶色素的乙酰化部分(部分 D),因此,原茶色素中应含有海波拉亭。

晶V:黄色无定形粉末,荧光下呈亮黄色,溶于吡啶、热水和醇,略溶于水。mp 214℃~215℃。UV:λ_{max} 258, 361 nm;其红外光谱和 TLC斑点能与芦丁标准品重叠,其它理化性质与文献报道的芦丁基本一致^[15]。因此,晶V应为芦丁。

参考文献:

- [1] 程启坤. 中国茶叶 [M]. 北京: 中国农业出版社, 1981.
- [2] Brown A G, Eyton Y B, Holmes A, *et al.* Identification of the thearubigins as polymeric proanthocyanidins [J]. *Phytochemistry*, 1969, 8 2333-2338.
- [3] Bailey R G, Nursten H E, Mc Dowell I. Isolation and analysis of a polymeric thearubigin fraction from tea [J]. *J Sci Food Agric*, 1992, 59 365-375.
- [4] 中华人民共和国卫生部. 中华人民共和国卫生部药品标准 [M]. WB3-B-2757-97, 100-101

- [5] 徐斯凡, 丁南华, 王晶磊, 等. 茶色素对高脂血症动物血脂含量的影响 [J]. *现代诊断与治疗*, 1995, 6(增刊): 4-5.
- [6] 徐斯凡, 丁南华, 王晶磊, 等. 茶色素对实验性动脉粥样硬化动物抗脂质过氧化作用的研究 [J]. *现代诊断与治疗*, 1995, 6(增刊): 6-8.
- [7] 丁南华, 徐斯凡, 王晶磊, 等. 茶色素对鹌鹑免疫器官重量的影响 [J]. *现代诊断与治疗*, 1995, 6(增刊): 9-10.
- [8] 王晶磊, 徐斯凡, 丁南华, 等. 茶色素对大鼠呼吸、血压、心电图和小鼠神经系统的影响 [J]. *现代诊断与治疗*, 1995, 6(增刊), 11-13.
- [9] 楼福庆, 杨祖才, 袁伟龙, 等. 茶色素对家兔实验性动脉粥样硬化的作用 [J]. *现代诊断与治疗*, 1995, 6(增刊): 14-15.
- [10] 中国预防医学科学院营养与食品卫生研究所. 茶色素抗肿瘤作用的实验观察 [J]. *现代诊断与治疗*, 1995, 6(增刊): 16-19.
- [11] 全国《95-67课题》临床科研协作中心办公室编. 茶色素的临床运用 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1996.
- [12] Jeanette G. Atlas of Spectra Data and physical Constants for Organic Compounds. 2nd Edition Volume II [M.] CRC Press Inc, 1975.
- [13] 丛蒲珠. 质谱学在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [14] 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室. 黄酮体化合物鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1981.
- [15] 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册 [M]. 北京: 人民卫生出版, 1986.

山生柳中的酚苷类化合物

封士兰¹, 胡芳弟¹, 段生玉¹, 苏 策¹, 陈立仁^{2*}

(1. 兰州医学院药学院, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000)

山生柳为杨柳科柳属植物 *Salix oritrepha* Schneid, 藏医用其入药, 藏名朗玛, 能解热, 治妇科病^[1]。其化学成分和药理活性研究目前尚未见报道。我们做了部分药理活性研究, 结果表明其水提物具有抗炎、镇痛作用^[2], 多糖具有提高机体特异性和非特异性免疫功能的作用。对其化学成分进行了研究, 首次分离得到了水杨苷、水杨酰水杨苷、tremuloidine salicortine。这些化合物都是柳属植物的特征成分, 是首次从该植物中分离鉴定的。并对水杨酰水杨苷的¹³C NMR谱数据进行了归属。

1 材料和仪器

山生柳地上部分 1998年7月采集, 原植物由兰州医学院药学院赵汝能教授鉴定为山生柳 (*Salix oritrepha* Schneid), 标本(雌株)收藏在药学系药用

植物标本室(标本号 9805103)核磁共振仪: Bruker AM-400, FT-NMR仪 ¹H NMR 400 MHz, ¹³C NMR 100 MHz 质谱 (EI-MS, FAB-MS); VG 2AB-HS型质谱仪; 熔点测定仪: XT-4型显微熔点测定仪(温度计未校正)

2 提取、分离和纯化

山生柳枝地上部分, 阴干, 9.3 kg, 用 80% 甲醇回流提取 6次, 回收甲醇得粗浸膏。将浸膏分散于适量水中, 分别用石油醚、乙酸乙酯萃取, 乙酸乙酯层回收溶剂后, 再用水溶解, 水溶解部分过大孔树脂, 依次用水和 20%、40%、60%、80% 乙醇洗脱。20% 乙醇洗脱部分, 用硅胶反复柱层析, 氯仿-甲醇-水, 氯仿-丙酮-甲醇洗脱, 得化合物 I 97 mg, II 20 mg, III 40 mg。40% 乙醇洗脱部分, 用硅胶多次柱层析,

* 收稿日期: 2002-04-06

基金项目: 甘肃省 1999年中青年科技研究基金 YS991-A23-012

作者简介: 封士兰 (1957-), 女, 陕西安康人, 1982年兰州医学院药学系毕业, 现任兰州医学院教授, 2000年7月在中国科学院兰州化学物理研究所攻读分析化学博士学位, 研究方向为中草药化学成分提取、分离、结构鉴定、含量测定, 中药制剂生产工艺、质量标准 and 化学成分检测方法研究。Tel (0931) 8289515

* 通讯作者

不同比例氯仿-甲醇洗脱,得化合物IV 40 mg

3 鉴定

化合物I: 无色长方形结晶, Molish 反应阳性, 示为糖苷类化合物; 快速蓝盐反应阴性, 示为不含酚羟基。其光谱数据见表 1, 与文献报道的水杨苷一致^[3,4]。

化合物II: 白色簇状结晶, Molish 反应阳性, 示为糖苷类化合物; 快速蓝盐反应阳性, 示为含酚羟基。FAB-MS 429($M^+ + Na$), 121(基峰), 107。其¹³CNMR 和 DEPT 谱与 salicin 的谱相比较, 糖部分的信号峰基本一致, 苷元部分较 salicin 多 7 个碳, 其中 δ 168.58(s)是羰基碳, 113.11(s), 160.02(s), 117.29(d), 135.59(d), 119.39(d), 128.93(d)提示该化合物是苯环二取代的结构片段, 其中的 160.02(s)是连氧的芳环碳。因此推测化合物I 是 salicin 的衍生物, 多出的 7 个碳可能是羟基取代的苯甲酰基连在 salicin 的苷元部分, 从¹HNMR 谱中可见, 羟基在苯环的取代是邻位, H, H-COSY: δ 7.82(1H, d, $J=8.04$ Hz, H-14), 6.93(1H, dd, $J=8.04, 7.87$ Hz, H-13), 7.52(1H, dd, $J=7.87, 7.93$ Hz, H-12), 6.98(1H, d, $J=7.93$ Hz, H-11), 7.19(1H, d, $J=$

7.96 Hz, H-6), 7.33(1H, dd, $J=7.96, 7.18$ Hz, H-5), 7.04(1H, dd, $J=7.18, 7.40$ Hz, H-4), 7.42(1H, d, $J=7.40$ Hz, H-3); HMBG δ 4.86, (1H, d, $J=7.24$ Hz, H-1)与 δ 155.40(s, C-1)相关: 7.82(1H, dd, $J=8.04$ Hz, H-14)与 168.58(s, C-8), 160.02(s, C-10), 135.59(d, C-12)相关, 推断化合物II 是水杨酰水杨苷。Peal 等 1966 年首次从杨柳属 *P. tremuloides* 的茎皮中分离得到该化合物, 用化学方法和 TLC 法鉴定为 salicyolylsalicin, 对其光谱数据未做报道^[5], 我们利用 H, H-COSY 和 HMBC 对该化合物的¹HNMR, ¹³CNMR 谱的化学位移值进行了归属, 见表 1。

化合物III: 无色结晶, Molish 反应阳性, 示为糖苷类化合物; 快速蓝盐反应阴性, 示为不含酚羟基。¹³CNMR 光谱数据见表 1, 与文献报道的 salicortine 一致^[3]。

化合物IV: 白色粉末, FAB-MS 413($M^+ + Na$), Molish 反应阳性, 示为糖苷类化合物。其¹HNMR, ¹³CNMR 与文献报道的 tremuloidin 一致^[3,4], 因此鉴定化合物IV 为 tremuloidin。

表 1 化合物I ~ IV 的¹³CNMR 谱数据

碳位	I	III	IV	II	II ¹ HNMR	HMBC
1	154.68	154.94	153.36	155.40		
2	131.51	124.48	131.13	124.50		
3	127.63	129.35	127.27	130.15	7.42 (1H, d, $J=7.40$ Hz, H-3)	C-1, C-5
4	121.69	121.74	121.64	121.07	7.04 (1H, dd, $J=7.40, 7.18$ Hz, H-4)	C-2, C-6
5	127.18	128.75	126.35	129.57	7.33 (1H, dd, $J=7.18, 7.96$ Hz, H-5)	C-1
6	114.84	115.75	113.98	115.27	7.19 (1H, d, $J=7.96$ Hz, H-6)	C-2, C-4
7	58.21	62.59	57.22	60.73	5.45, 5.43 (each 1H, $J=18.90$ Hz, H-7)	C-1, C-3, C-8
8	101.46	170.05	164.97	168.58		
9	73.38	77.33	129.63	113.11		
10	77.04	131.49	129.22	160.02		
11	69.79	129.20	128.62	117.29	6.98 (1H, d, $J=7.93$ Hz, H-11)	C-13, C-9
12	76.48	25.85	133.23	135.59	7.52 (1H, dd, $J=7.93, 7.87$ Hz, H-12)	C-10
13	60.76	35.54		119.39	6.93 (1H, dd, $J=7.87, 8.04$ Hz, H-13)	C-9, C-11
14		205.87		128.93	7.82 (1H, d, $J=8.04$ Hz, H-14)	C-8, C-10, C-12
1'		101.06	98.28	101.14	4.86 (1H, d, $J=7.24$ Hz, H-1')	C-1
2'		73.29	77.20	73.29	3.25 (1H, m, H-2')	
3'		76.13	74.18	77.08	3.15 (1H, m, H-3')	
4'		69.42	69.91	69.73	3.34 (1H, m, H-4')	
5'		75.80	73.82	76.49	3.46 (1H, m, H-5')	
6'		61.41	60.54	62.09	3.67 (1H, d, $J=11.4$ Hz, H-6')	
					3.24 (1H, m, H-6')	

参考文献:

[1] 刘尚玉. 藏药志[M]. 第一卷. 西宁: 青海人民出版社, 1997.

[2] 封士兰, 孟彦, 党月兰, 等. 山生柳的抗镇痛作用[J]. 中药药理与临床, 2001, 17(2): 17-19.

[3] Roger A D, Lucia V H, Arnold J V, Structural analysis of phenolic glucosides from *Salicaceae* by NMR spectroscopy [J]. Phytochemistry, 1986, 25(5): 1201-1204.

[4] Mizuo M, Masaya K, Chiemi M, *et al.* Chaenomeloidin A phenolic glucoside from leaves of *Salix chaenomeloides* [J]. J Nat Prod, 1991, 54(5): 1447-1450.

[5] Pearl I A, Darling S F, Heller S F. Barks of the Family *Salicaceae*. XII [J]. Tappi, 1966, 49(6): 278-280.