

化合物IX: 1-羟基-2, 3, 4, 7-四甲氧基黄酮, 黄色小针晶, 理化性质和波谱数据与文献报道一致^[9]。

化合物X: 1, 2, 3, 5-四甲氧基黄酮, 黄色小针晶, 理化性质和波谱数据与文献报道一致^[11]。

化合物XI: 1-羟基-2, 3, 4, 6-四甲氧基黄酮, 黄色小针晶, 理化性质和波谱数据与文献报道一致^[11]。

化合物XII: 1-羟基-2, 3, 6, 8-四甲氧基黄酮, 黄色小针晶, 理化性质和波谱数据与文献报道一致^[11]。

References

[1] He T N, Shi W L. *Herba Swertia mileensis* and Dou Da [J]. *Acta Phytotaxon Sin* (植物分类学报), 1976, 14(2): 63-65.
[2] Hunan Institute of Pharmaceutical Industry. Isolation and pharmacological studies of active constituents from *Swertia mileensis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1975 (3): 47-50.
[3] He R Y, Feng S H J, Nie R L. The isolation and identification of xanthonenes from *Swertia mileensis* [J]. *Acta Bot Yun-*

nan (云南植物研究), 1982, 4(1): 68.
[4] Liu J S, Huang M F. The isolation and identification of xanthonenes from *Swertia mileensis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1982, 13(10): 1-2
[5] Nie R L, He R Y. The erythrocentaurin and swermirin from *Swertia mileensis* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1984, 6(3): 325-328.
[6] Ghosal S, Sharma P V, Chaudhuri R K. Chemical constituents of Gentianaceae X [J]. *J Pharm Sci*, 1974, 63(8): 1286-1289.
[7] Luo X N, Ji L J, Sun H F. The ¹H and ¹³C NMR studies of polysubstituted xanthonenes and xanthonesides [J]. *Chin J Magn Resonance* (波谱学杂志), 1996, 13(6): 557-564.
[8] Stout G H, Christensen E N, Balkenhol W J, et al. Xanthonenes of the Gentianaceae-II *Frasera albicaulis* Dougl [J]. *Tetrahedron*, 1969, 25 1961-1973.
[9] Elba P O, Rosario E L G, Rosa M R. Two Xanthonenes from *Ixonanthus viscosus* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(6): 1912-1913.
[10] Tankhayeva L M. Xanthonenes of *Halenia corniculata* (L.) cornaz from *Mongolia* [J]. *Rastit Resur*, 1995, 31(1): 57-61.
[11] Sun H F, Ding J Y. Three new xanthonenes from *Halenia elliptica* [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1983, 25(5): 460-467.

毛大丁草化学成分的研究

肖 瑛, 李建北, 丁怡

(中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050)

摘要: 目的 研究毛大丁草 *Gerbera piloselloides* 根的化学成分。方法 采用硅胶、大孔吸附树脂层析法分离纯化, 薄层色谱及光谱法进行结构鉴定。结果 从乙醇提取物中的正丁醇萃取部分分得 6 个化合物, 其结构鉴定为熊果苷(I), 瑞香素-8-O-葡萄糖苷(II), 2, 6-二甲氧基-4-羟基苯酚-1-O-葡萄糖苷(III), 1, 4-二羟基-2, 6-二甲氧基苯-4-O-葡萄糖苷(IV), 丁香酸葡萄糖苷(V), marmesinin(VI)。结论 II~VI 首次从该属植物中分离得到。
关键词: 菊科; 大丁草属; 毛大丁草
中图分类号: R283.3 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2003)02-0109-03

Studies on chemical constituents from *Gerbera piloselloides*

XIAO Ying, LI Jian-bei, DING Yi

(Institute of Materia Medica, CAMS & PUMC, Beijing 100050, China)

Abstract Object To study the chemical constituents from the roots of *Gerbera piloselloides* Cass. **Methods** The compounds were isolated using RA polystyrene resin and silica gel column chromatography, and the structures of these compounds were elucidated by means of spectral analysis. **Results** Arbutin, daphnetin-8-O-β-D-glucopyranoside, 2, 6-dimethoxy-4-hydroxyphenol-1-O-β-D-glucopyranoside, koaburaside, glucosyringic acid, marmesinin were elucidated. **Conclusion** Compounds II~VI were isolated from *Gerbera L. ex* Cass. for the first time.

Key words Compositae; *Gerbera L. ex* Cass.; *Gerbera piloselloides* Cass.

收稿日期: 2002-05-28
基金项目: 北京市科委 248 生物医药基地项目 (9550214900)
作者简介: 肖 瑛 (1971-), 女, 北京人, 中国医学科学院中国协和医科大学药物研究所 1999 级硕士研究生, 2002 年获得硕士学位, 研究方向: 天然产物研究 Tel (010) 63165227

毛大丁草 *Gerbera piloselloides* Cass. 为菊科大丁草属植物,产于云南、贵州等地。毛大丁草根具有清热解毒、理气和血的功效。治痈肿、乳蛾、疔疮、瘰癧、结核、胸肋痞气、疝气、下血^[1]。为了寻找其中的活性成分,开发利用民族药的资源,我们对毛大丁草根进行了化学成分研究。从其乙醇提取物中的正丁醇萃取部分得到 6 个葡萄糖苷,分别为熊果苷(I),瑞香素-8-O-葡萄糖苷(II),2,6-二甲氧基-4-羟基苯酚-1-O-葡萄糖苷(III),1,4-二羟基-2,6-二甲氧基苯-4-O-葡萄糖苷(IV),丁香酸葡萄糖苷(V),marmesinin(VI)。

1 仪器与材料

质谱用 Zabspec Tofspec Platform-ESI 型质谱仪测定。核磁用 Mercury-300 型和 Inova-500 型核磁共振仪测定。实验所用硅胶均为青岛海洋化工厂产品。RA 型大孔树脂为北京化工七厂生产。样品毛大丁草根 *Gerbera piloselloides* Cass. 由大理医学院刘光明老师提供,采自云南大理。

2 提取与分离

毛大丁草根(10 kg),粉碎,95%乙醇热提取 3 次,合并提取液,减压浓缩至干。将得到的提取物(1 kg)加水溶解,用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇依次萃取。正丁醇萃取部分(380 g)经 RA 型大孔吸附树脂柱,用水、30%、50%、70%、95%乙醇溶液梯度洗脱。水洗部分得到化合物 I (280 g)。30%乙醇溶液洗脱部分(24 g)再经 RA 型大孔吸附树脂柱,用水、5%、10%、20%、30%、50%、95%乙醇溶液洗脱。各部分经硅胶柱层析,用二氯甲烷-甲醇梯度洗脱,得到 6 个单体化合物。从水洗脱部分得到化合物 III (15 mg),IV (10 mg),V (46 mg);5%乙醇洗脱部分得到化合物 II (77 mg);20%乙醇洗脱部分得到化合物 VI (0.7 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针状结晶 (MeOH), $C_{12}H_{16}O_8$ 1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ 4.62 (1H, d, J = 6.6 Hz, H-1'), 6.63 (2H, m, H-3, 5), 6.84 (2H, m, H-2, 6) ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6) δ 60.8 (C-6'), 69.8 (C-4'), 73.3 (C-2'), 76.6 (C-5'), 77.0 (C-3'), 101.7 (C-1'), 115.4 (C-2, 6), 117.6 (C-3, 5), 150.3 (C-1), 152.1 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[2],故确定为熊果苷。

化合物 II: 白色针状结晶 (MeOH), $C_{15}H_{16}O_9$ $[\alpha]_D^{25}$ +24.0° (c 0.05, MeOH) UV λ_{max}^{MeOH} nm 212, 323 加 NaOAc 后,323 nm 处的峰向长波移动 51

nm,证明 7 位 OH 游离 FAB-MS m/z (%): 341 $[M+H]^+$ (32), 302 (30), 274 (100), 179 (63) 1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ 4.96 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-1'), 6.23 (1H, d, J = 10 Hz, H-3), 6.87 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-6), 7.31 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 7.94 (1H, d, J = 10 Hz, H-4) ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ 60.7 (C-6'), 69.6 (C-4'), 73.9 (C-2'), 76.2 (C-5'), 77.3 (C-3'), 103.7 (C-1'), 111.7 (C-6), 112.1 (C-3), 113.4 (C-10), 124.1 (C-5), 131.0 (C-8), 144.7 (C-9), 147.7 (C-4), 153.3 (C-7), 159.9 (C-2)。以上数据与文献报道一致^[3],故确定为瑞香素-8-O-葡萄糖苷。

化合物 III: 白色粉末 (MeOH), $C_{14}H_{20}O_9$ FAB-MS m/z (%): 333 $[M+H]^+$ (18), 283 (20), 191 (100), 171 (95) 1H NMR (500 MHz, C_6D_5N) δ 3.69 (6H, s, 2 $\times$ OCH₃), 5.57 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-1'), 6.55 (2H, s, H-3, 5) ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_5N) δ 56.4 (2 $\times$ OCH₃), 62.8 (C-6'), 71.7 (C-4'), 76.1 (C-2'), 78.4 (C-5'), 78.6 (C-3'), 95.2 (C-3, 5), 105.9 (C-1'), 129.4 (C-1), 154.6 (C-2, 6), 155.9 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[4],故确定为 2,6-二甲氧基-4-羟基苯酚-1-O-葡萄糖苷。

化合物 IV: 白色粉末 (MeOH), $C_{14}H_{20}O_9$ FAB-MS m/z (%): 333 $[M+H]^+$ (24), 191 (100), 171 (20) 1H NMR (500 MHz, C_6D_5N) δ 3.73 (6H, s, 2 $\times$ OCH₃), 5.56 (1H, d, J = 7.5 Hz, H-1'), 6.90 (2H, s, H-3, 5) ^{13}C NMR (125 MHz, C_6D_5N) δ 56.3 (2 $\times$ OCH₃), 62.6 (C-6'), 71.7 (C-4'), 75.2 (C-2'), 78.8 (C-5'), 79.1 (C-3'), 96.6 (C-3, 5), 103.8 (C-1'), 132.9 (C-1), 149.3 (C-2, 6), 151.5 (C-4)。以上数据与文献报道一致^[5],故确定为 1,4-二羟基-2,6-二甲氧基苯-4-O-葡萄糖苷。

化合物 V: 白色针状结晶 (MeOH-H₂O), $C_{15}H_{20}O_{10}$ mp 242°C ~ 244°C。FAB-MS m/z (%): 361 $[M+H]^+$ (32), 199 (100) 1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ 3.81 (6H, s, 2 $\times$ OCH₃), 5.12 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-1'), 7.23 (2H, s, H-2, 6) ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6) δ 56.3 (2 $\times$ OCH₃), 60.8 (C-6'), 69.9 (C-4'), 74.1 (C-2'), 76.6 (C-3'), 77.4 (C-5'), 101.9 (C-1'), 107.3 (C-2, 6), 125.8 (C-1), 138.2 (C-4), 152.2 (C-3, 5), 166.9 (C-7)。以上数据与文献报道一致^[6],故确定为丁香酸葡萄糖苷。

化合物 VI: 白色针状结晶 (MeOH-H₂O), $C_{20}H_{24}O_9$ $[\alpha]_D^{25}$ -20.0° (c 0.08, MeOH) 1H NMR

(500 MHz, DMSO- d_6) δ 1.23, 1.26(各 3H, s, 2 $\times$ OCH $_3$), 3.18(1H, dd, J = 9.0, 17 Hz, H-3'a), 3.43(1H, dd, J = 10.0, 17 Hz, H-3'b), 4.40(1H, d, J = 8, 17 Hz, H-1''), 4.84(1H, dd, J = 9.0, 10.0 Hz, H-2'), 6.22(1H, d, J = 9.5 Hz, H-3), 6.82(1H, s, H-8), 7.48(1H, s, H-5), 7.94(1H, d, J = 9.5 Hz, H-4) 13 C NMR(125 MHz, DMSO- d_6) δ 21.8, 23.1(2 $\times$ OCH $_3$), 28.8(C-3'), 60.9(C-6''), 70.0(C-4''), 73.5(C-2''), 76.5(C-3''), 76.8(C-5''), 76.9(C-4'), 90.1(C-2'), 96.8(C-1''), 97.3(C-8), 111.3(C-3), 112.2(C-10), 123.9(C-5), 125.6(C-6), 144.7(C-4), 155.0(C-9), 160.5(C-2), 163.1(C-7)。此化合物酸水解后,脂溶性部分薄层色谱 R $_f$ 值与异紫花前胡内酯对照品一致,但旋光方向相反。以上数据与文献报道一致^[7],故确定为 marmesinin

References

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publisher, 1977.
- [2] Information Center for Chinese Herbal Medicine of State Pharmaceutical Administration of China. *Handbook for Active Constituents of Phytomedicine* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.
- [3] Ullah N, Ahmed S, Mohammad P, et al. Chemical constituents of *Daphne olades* [J]. *Fitoterapia*, 1999, 70(2): 214-215.
- [4] Ishimaru K, Sudo H, Satake M, et al. Phenyl glucosides from a hairy root culture of *Swertia japonica* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(12): 3823-3825.
- [5] Gewali M B, Hattori M, Namba T. Constituents of the stems of *Eucommia ulmoides* Oliv [J]. *Shoyakugaku Zasshi*, 1988, 42(3): 247-248.
- [6] Liao Y H, Guo J, Xu L Z, et al. The chemical constituents of *Fissistigma polyanthum* Merr [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1999, 34(3): 207-209.
- [7] 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.

一株产生茛菪醌类化合物真菌的化学成分研究 (II)

刘为忠¹, 沈云修¹, 李维莉², 陈远腾³, 谢金伦³

(1. 滨州医学院 化学教研室, 山东 滨州 256603; 2. 昆明高等师范专科学校, 云南 昆明 650031; 3. 云南大学 发酵工程重点实验室, 云南 昆明 650091)

自报道了竹红菌甲素^[1]的结构以来,茛菪醌类化合物受到了国内外学者的广泛关注和研究,是一类具有多种生物和化学特性的化合物,有着极其广泛的理论研究和应用价值^[2]。茛菪醌类化合物主要来源于一些真菌的代谢产物,个别来源于植物、蚜虫和海洋生物等。作者从云南省西北部山区分离到一株丝状真菌,已鉴定为子囊菌纲肉座菌科菌寄生菌属真菌 *Ascomyctes hypocreaceae hyomyces* (Fr.) Tul. sp.。经驯化在实验室内可合成多种茛菪醌类化合物。前文^[3-5]已报道了 5 个已知化合物和 2 个新化合物,在对其菌丝体化学成分的进一步研究中又分得 5 个化合物,分别是:痂囊腔菌素 A(I),痂囊腔菌素 B(II),竹红菌乙素(III),麦角固醇(IV)和过氧化麦角固醇(V),其中 II~V 为首次从该菌中分得;并首次测定和归属了痂囊腔菌素 B(II)的碳谱数据。

1 仪器与材料

XRC-1 型显微熔点测定仪(温度计未校正); Perkin Elmer 577 型红外光谱仪; Lamdabio 紫外光

谱仪; Bruker DRX-500 核磁共振仪(TMS 作内标); VG Auto Speco-3000 型质谱仪。薄层色谱和柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品。菌寄生菌属真菌 *Hypomyces* sp. 由云南大学生物系杨发蓉教授鉴定;菌丝体按文献发酵而行^[6],60℃下烘干。

2 提取与分离

将 25 kg 菌丝体粉碎,用丙酮冷浸,减压浓缩,得浸膏 490 g;用硅胶柱层析,以石油醚-乙酸乙酯进行梯度洗脱,得化合物 IV (120 mg)和 V (84 mg);石油醚-乙酸乙酯(1:3)部分再经硅胶柱层析,以氯仿-甲醇梯度洗脱,重结晶后得化合物 I (3.5 g),II (200 mg),III (20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 紫红色晶体,遇碱呈鲜绿色,加酸又变红色,显示茛菪醌类化合物的颜色反应; mp 261℃~262℃; FAB-MS m/z : 545 [M^+ + 1]; UV $\lambda_{\max}^{\text{CHCl}_3}$ nm (lg ϵ): 264(4.58), 341(3.65), 460(4.44), 531(4.13), 572(4.21); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 392, 2 975,