

信号分别为 4.12, 3.32, 3.37; 加入重水后, 两个羟基氢的信号在氢谱中消失。19 位碳上的两个氢是不等价的, 属 AB 系统, 在 3.32, 3.73 处形成四重峰。这些数据与红外光谱的信号一致。由 HMBC 进一步知, H<sub>3</sub>-20 与 C-5, C-10, C-1, C-9; H<sub>2</sub>-19 与 C-4, C-18, C-5; H<sub>2</sub>-17 与 C-8, C-9, C-7; H<sub>3</sub>-16 与 C-13, C-12, C-14 相偶合; 而 H-14 与 C-15 和 C-13 有明显的偶合。通过 2D-NMR 技术以及与已知化合物<sup>[5]</sup>及化合物 I 的数据比较, 最后指证了 NMR 数据。见表 1。根据烯丙型甲基的位置裂分信号及在  $\delta$ . 35 处烯氢的化学位移, 特别是 16 位碳上甲基氢和 14 位碳上氢不存在 NOE, 可以得知侧链双氢与甲基是处于双键的反位, 从而决定了双键的反式构型。在 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>HCO<sub>2</sub>SY 图中,  $\delta$ . 35 处的 H-14 的三重峰与 16 位碳上的甲基氢有一个远程相关点, 这也暗示双键上反式氢间的 W 型偶合, 是此双键构型的一个补充

证据。化合物 II 的立体化学可以从其 NOE 差示光谱推导得到。所以, 化合物 II 确定为 15, 19-二羟基-8(17)-13(E)-赖伯当二烯。

#### References

- [1] Xie J L, Dai Z Q, Yu D X, *et al.* The chemical constituents of essential oil from leaves of *Juniperus formosana* Hayata [J]. *J Yunnan Univ* (云南大学学报), 1994, 16(2): 44-48.
- [2] Chen H F. *Dictionary of Active Constituents from Plant* (植物活性成分词典) [M]. Vol II. Beijing: China Medicinal Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 2001.
- [3] Fang S D, Gu Y L, Yu H G, *et al.* The chemical constituents of antitumor from *Sabina vulgaris* Ant [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1989, 31: 382-388.
- [4] Fang J M, Chen Y C, Wang B W, *et al.* Terpenes from heartwood of *Juniperus chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(5): 1361-1365.
- [5] Gong Y H. <sup>13</sup>C-NMR Chemical Shift of Natural Organic Compounds (天然有机化合物的<sup>13</sup>C-NMR 核磁共振化学位移) [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Publishing House, 1986.

## 鹿心雪茶的化学成分研究

高秀丽<sup>1</sup>, 张荣平<sup>2</sup>

(1. 贵阳医学院 药理学系, 贵州 贵阳 550001; 2. 昆明医学院, 云南 昆明 650031)

**摘要:** 目的 开发利用云南民族药材鹿心雪茶。方法 用 80% 乙醇回流提取, 反复硅胶柱色谱分离, 理化性质和光谱解析鉴定化合物结构。结果 从鹿心雪茶乙醇提取物中, 分离并鉴定了 2 个化合物, 分别为 3-醛基-6-甲基-2, 4-二羟基苯甲酸乙酯 (I) 和 4-甲基-2, 6-二羟基苯甲醛 (II)。结论 两者均为首次分得的新化合物。  
**关键词:** 鹿心雪茶; 3-醛基-6-甲基-2, 4-二羟基苯甲酸乙酯; 4-甲基-2, 6-二羟基苯甲醛  
**中图分类号:** R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2670(2004)04-0370-02

### Studies on chemical constituents of *Lethariella cladonioides*

GAO Xiu-li<sup>1</sup>, ZHANG Rong-ping<sup>2</sup>

(1. Department of Pharmacy, Guiyang Medical College, Guiyang 550001, China;

2. Kunming Medical College, Kunming 650031, China)

**Abstract:** **Object** To develop and utilize a folk medicine of Yunnan Province, *Lethariella cladonioides* (Nyl) Krog. **Methods** The constituents were extracted with 80% ethanol and isolated with silica gel column chromatography. The structures were identified by physicochemical properties and spectral analysis. **Results** Two unknown constituents were elucidated from the extract as 3-aldehyde-6-methyl-2, 4-dihydroxy-ethylbenzoate (I), and 4-methyl-2, 6-dihydroxy-benzaldehyde (II). **Conclusion** They are both new constituents obtained firstly.

**Key words:** *Lethariella cladonioides* (Nyl) Krog; 3-aldehyde-6-methyl-2, 4-dihydroxy-ethylbenzoate; 4-methyl-2, 6-dihydroxy-benzaldehyde

收稿日期: 2003-08-20

作者简介: 高秀丽(1965-), 女, 贵阳医学院药理学系副教授, 硕士, 2001 年赴英国 Portsmouth 大学研修, 主要从事药物质量及新药开发研究。

鹿心雪茶 *Lethariella cladonioides* (Nyl) Krog 属地衣类, 梅花衣科植物。产于云南海拔 3 800 m 的高山雪地, 是云南藏族的传统保健饮品。据《本草纲目》记载, 本品开水冲泡, 色红如血。鹿心雪茶叶体洁白, 品位纯正, 民间用于神经衰弱、体虚等病症的治疗和保健, 是一种天然的食疗珍品。为开发利用这一天然资源, 本课题组对鹿心雪茶化学成分进行了研究。从其乙醇提取液中分离得到 2 个化合物, 经理化性质和光谱解析确定其结构分别为 3-醛基-6-甲基-2, 4-二羟基苯甲酸乙酯 (I) 和 4-甲基-2, 6-二羟基苯甲醛 (II)。这 2 个化合物均为首次分得的新化合物。

### 1 材料

鹿心雪茶采自云南省香格里拉地区, 经中国科学院云南植物研究所鉴定。

### 2 仪器和分析条件

质谱用 VG Auto Spec-300 型质谱仪测定; <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 谱均用 Bruker AM-400 型仪测定。柱色谱和薄层色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品。薄层色谱条件: 硅胶板, 石油醚-氯仿(1:1), 石油醚-氯仿(7:3), 石油醚-氯仿(9:1) 展开, 碘蒸气显色。提取试剂为化学纯, 鉴定试剂均为分析纯。

### 3 样品的提取

鹿心雪茶 500 g, 80% 乙醇回流提取 3 次, 合并提取液, 回收乙醇, 得粗提物。用 900 mL 水溶解, 再用醋酸乙酯分 2 次萃取, 每次 800 mL, 将醋酸乙酯层回收溶剂至干; 然后再用石油醚萃取, 得石油醚部分。取石油醚部分 0.5 g 反复进行硅胶柱色谱分离, 石油醚-氯仿(1:1) 洗脱, 薄层色谱追踪观察, 将相同组份合并, 分别得化合物 I 和 II。

### 4 鉴定

化合物 I: 白色棒状结晶。EIMS *m/z* 224 [M]<sup>+</sup>, 196[M-CO]<sup>+</sup>, 178[M-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup>, 150[M-CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OC=O]<sup>+</sup>, 122[150-CO]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR δ 1.41(3H, t, -CH<sub>3</sub>), 2.51(3H, s, -CH<sub>3</sub>), 4.40(2H, t, -CH<sub>2</sub>), 10.30(1H, s, -CHO), 6.25(1H, s, -H)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)<sub>3</sub> δ 14.1(C-11), 25.2(C-9), 61.8(C-10), 103.9(C-1), 108.4(C-3), 112.0(C-5), 116.5(C-4), 152.3(C-6), 168.3(C-2), 171.5(C-7), 193.8(C-CHO)。经波谱解析鉴定化合物 I 为 3-醛基-6-甲基-2, 4-二羟基苯甲酸乙酯, 其化学结构见图 1。

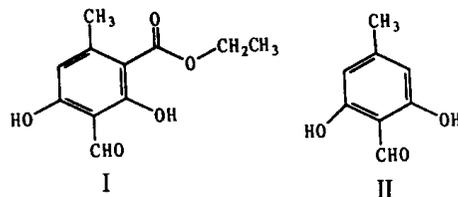


图 1 化合物 I 和 II 的结构

Fig. 1 Structures of compounds I and II

化合物 II: 黄色棒针状结晶。EIMS *m/z*: 151 [M]<sup>+</sup>, 93[M-OH]<sup>+</sup>, 59[M-CH]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ 2.30(3H, t, -CH<sub>3</sub>), 10.22(1H, s, -CHO), 6.13(1H, s, -H)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)<sub>3</sub> δ 22.3(C-7), 107.3(C-3), 108.4(C-1), 150.4(C-4), 181.9(C-2), 193.6(C-CHO)。经波谱解析鉴定化合物 II 为 4-甲基-2, 6-二羟基苯甲醛。

### Reference:

[1] Yang Q H, Ma N, Li L. Study on the chemical constituents of Dajiangjun [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31(12): 898, 943.

## HPLC-MS<sup>2</sup> 法分析朝鲜淫羊藿中的化学成分

袁 杰, 龚又明, 鞠 鹏, 孔令义\*

(中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 210009)

**摘要:** 目的 研究朝鲜淫羊藿中的化学成分。方法 采用 Merck LichroCAR 分析柱, 乙腈-水-冰醋酸梯度洗脱, 流速: 1 mL/min, 检测波长: 270 nm, 质谱记录总离子流图(TIC)。结果 从朝鲜淫羊藿中鉴定出 9 个化合物。结论 HPLC-MS<sup>2</sup> 能快速、准确的鉴定出天然产物中的化学成分。

**关键词:** 朝鲜淫羊藿; 黄酮苷类化合物; HPLC-MS<sup>2</sup>

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2004)04-0371-04

收稿日期: 2003-07-12

作者简介: 袁 杰(1974-), 男, 安徽砀山人, 中国药科大学天然药物化学专业 2000 级硕士研究生, 研究方向为天然产物研究与开发。

\* 通讯作者 Tel: (025) 5391289 Fax: (025) 5301528