

定为新木脂体柄果脂素。

化合物IV: 无色针晶(CHCl<sub>3</sub>), mp 169 ~ 170。  
分子式: C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub> EIMS  $m/z$ : 446, 415, 265, 224, 207, 195, 185。 IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 2 870, 1 600, 1 510, 1 450, 1 040。 <sup>1</sup>H-NMR (DM SO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  6.58 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 4.76 (2H, m, H-7, 7'), 4.33 (2H, m, Ha-9, 9), 4.08 (2H, m, He-9, 9), 3.87 (12H, s, OCH<sub>3</sub>-3, 5, 3', 5'), 3.79 (6H, s, OCH<sub>3</sub>-4, 4)。 <sup>13</sup>C-NMR (DM SO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  153.3 (C-3, 3', 5, 5'), 137.3 (C-4, 4), 136.4 (C-1, 1), 102.6 (C-2, 2', 6, 6'), 85.5 (C-7, 7'), 71.9 (C-9, 9), 54.1 (C-8, 8), 56.0 (OCH<sub>3</sub>-3, 3', 5, 5'), 60.64 (OCH<sub>3</sub>-4, 4)。对照文献<sup>[3]</sup>化合物IV鉴定为丁香树脂二甲醚。

化合物V: 白色粉末, mp 185 ~ 188。分子式: C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>O<sub>13</sub>。 FAB-MS  $m/z$ : 605 (M + Na), 621 (M + K), EIMS  $m/z$ : 582 (M<sup>+</sup>)。 IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3 380, 2 940, 2 840, 1 620, 1 520, 1 460, 1 100。 <sup>1</sup>H-NMR (DM SO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  6.54 (1H, s, H-2), 6.33 (2H, s, H-2', 6'), 4.32 (1H, m, H-7), 1.95 (1H, m, H-8), 3.70 (1H, m, Ha-9), 3.24 (1H, m, He-9), 2.70

(1H, m, Ha-7), 2.62 (1H, m, He-7), 3.52 (1H, m, Ha-9), 3.33 (1H, m, He-9), 3.61 (6H, s, OCH<sub>3</sub>-3, 5), 3.75 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-3), 3.33 (6H, s, OCH<sub>3</sub>-5)。 <sup>13</sup>C-NMR (DM SO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  137.4 (C-1), 106.5 (C-2), 148.0 (C-3), 133.8 (C-4), 148.0 (C-5), 106.5 (C-6), 41.1 (C-7), 44.8 (C-8), 70.2 (C-9), 128.9 (C-), 107.2 (C-2), 147.4 (C-3), 138.0 (C-4), 147.0 (C-5), 125.4 (C-6), 32.7 (C-7), 39.5 (C-8), 64.5 (C-9), 56.5 (OCH<sub>3</sub>-3, 5), 56.2 (OCH<sub>3</sub>-3), 59.5 (OCH<sub>3</sub>-5)。对照文献<sup>[4]</sup>化合物V鉴定为胡椒树脂醇-4'-O- $\beta$ D-吡喃葡萄糖苷。

#### References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
- [2] Ren L J, Xie F Z, Feng J Z, et al. Studies on the constituents of *Zanthoxylum podocarpum* Hemsl [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1984, 19(4): 268.
- [3] Yun L L, Yueh H. A new glycoside, brachynoside, isolated from *Clerodendron brachyanthum* Schauer [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(7): 1928.
- [4] Giuseppe D, Anna C, Paolo M, et al. Lignan glycosides from the heartwood of European oak *Quercus pertraea* [J]. *J Nat Prod*, 1989, 52(6): 1327.

## 瑞香狼毒的化学成分研究

刘欣<sup>1</sup>, 叶文才<sup>1</sup>, 车镇涛<sup>2</sup>, 赵守训<sup>1\*</sup>

(1. 中国药科大学天然药物化学教研室, 江苏 南京 210009; 2. 香港中文大学中医学院, 香港)

瑞香狼毒 *Stellera chamaejasme* L. 又名断肠草, 为瑞香科狼毒属植物, 广泛分布于我国西北、华北等地。该植物的根部应用历史悠久, 为中药“狼毒”的正品。始载《神农本草经》, 列为下品。中医认为, 其性味苦平, 有大毒, 有逐水祛痰、破积杀虫之功效<sup>[1]</sup>。有报道证实其有抗肿瘤作用, 以及抗菌、抗结核的作用<sup>[2,3]</sup>。近年来国内外对其化学成分的研究报道较多, 该植物主要含有双黄酮、木脂素、香豆素、二萜等成分, 其中瑞香烷型二萜具有较强的抗肿瘤作用<sup>[4~7]</sup>。为了寻找瑞香狼毒的抗肿瘤有效成分, 笔者对产于我国青海省的瑞香狼毒药材进行了系统的分离工作。从瑞香狼毒的根中分离得到9个化合物, 经理化和光谱分析方法分别鉴定为: 伞形花内酯 7-O-

$\beta$ D-吡喃木糖(1 $\rightarrow$ 6)  $\beta$ D-吡喃葡萄糖苷(I)、伞形花内酯(II)、丁香苷(syringin, III)、1-O- $\beta$ D-吡喃葡萄糖(1 $\rightarrow$ 2)  $\beta$ D-吡喃葡萄糖基-2, 6-二甲氧基-4-苯丙烯醇(IV)、缅甸儿茶精 7-O- $\beta$ D-吡喃葡萄糖苷(V)、松树脂醇 4, 4'-O- $\beta$ D-吡喃葡萄糖苷(VI)、罗汉松树脂酚(VII)、白桦酸(VIII)、硬脂酸(IX)。其中, 化合物VI~IX为首次从该属植物中分得, 这也是该属植物中首次发现三萜类化合物(VIII)。另对文献报道中化合物V结构的错误鉴定予以更正。

#### 1 仪器与材料

NMR 用 JEOL JNM-EX 400 测定; 柱色谱使用 ODS (10~40  $\mu$ m, Merck)、Sephadex LH-20、D-101 大孔吸附树脂(天津农药厂)和硅胶(200~300

收稿日期: 2003-06-04

作者简介: 刘欣, 于2002年7月获中国药科大学天然药物化学博士学位, 现在中国科学院有机化学研究所读博士后。

E-mail: Xinliuchina@sina.com.cn

\* 通讯作者 Tel: (025) 83271447(0) E-mail: sunbird\_a@sina.com

目);薄层色谱用硅胶 60 F<sub>254</sub>和 RP-18F<sub>254</sub>(Merck);化学试剂均为分析纯。瑞香狼毒 *S tellere cham ae-jasme* L. 的根采自青海省,经安徽芜湖中医药高等专科学校刘晓龙教授鉴定,模式标本存放在中国科学院标本馆。

## 2 提取与分离

干燥药材 10 kg,粉碎,95%乙醇渗漉,回收乙醇后得到 900 g 干浸膏。取 500 g 此干浸膏以硅藻土 1 000 g 拌样,干燥后用索氏提取器提取。提取溶剂按极性大小依次为石油醚→醋酸乙酯→丙酮→乙醇。回收溶剂后分别得到 30, 150, 100 和 70 g 提取物。取醋酸乙酯部分 100 g 经硅胶柱色谱分离,以石油醚-醋酸乙酯-丙酮-甲醇梯度洗脱,得 8 个部位,经反复硅胶柱色谱分离和 Sephadex LH-20 纯化,分别得到化合物 I (19 mg), II (24 mg), III (32 mg), IV (46 mg), V (28 mg), VI (52 mg), VII (30 mg), VIII (15 mg), IX (22 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 I: C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>O<sub>12</sub>, 淡棕色粉末, mp 148 ~ 149 ; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = - 92.60 (c, 0.5, H<sub>2</sub>O); 香草醛-浓硫酸呈紫红色, Molish 反应阳性。将化合物 I 的 UV, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 波谱数据与文献记载伞形花内酯 7-O-βD-吡喃木糖(1→6)βD-吡喃葡萄糖苷相对照,基本一致,故确定化合物 I 的结构为伞形花内酯 7-O-βD-吡喃木糖(1→6)βD-吡喃葡萄糖苷<sup>[8]</sup>。

化合物 II: C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, 白色片状晶体, mp 213 ~ 215 ; 香草醛-浓硫酸反应呈红色。将化合物 II 的 UV, IR, <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 数据与文献记载伞形花内酯(umbelliferone)相对照,基本一致,因此,化合物 II 的结构鉴定为伞形花内酯<sup>[9]</sup>。

化合物 III: C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>O<sub>9</sub>, 白色针晶, mp 194 ~ 195 ; 易溶于氯仿、石油醚等低极性有机溶剂; 香草醛-浓硫酸显色呈蓝紫色, FeCl<sub>3</sub> 反应阴性, Molish 反应阳性; UV, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 光谱数据与文献记载 1-O-βD-吡喃葡萄糖基-2, 6-二甲氧基-4-苯丙烯醇丁香苷(syringin)波谱数据相一致。因此该化合物鉴定为丁香苷。

化合物 IV: C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>O<sub>14</sub>, 白色针晶, mp 161 ~ 162 ; 易溶于氯仿、甲醇-水混合溶剂, 难溶于氯仿、石油醚等低极性有机溶剂; 香草醛-浓硫酸显色呈蓝紫色, FeCl<sub>3</sub> 反应阴性, Molish 反应阳性; UV, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 光谱数据与文献<sup>[10]</sup>记载 1-O-βD-吡喃葡萄糖(1→6)-βD-吡喃葡萄糖基-2, 6-二甲氧基-4-苯丙烯醇波谱数据相符, 因此该化合物鉴定

为 syringinose。

化合物 V: C<sub>21</sub>H<sub>34</sub>O<sub>10</sub>, 白色针晶, mp 164 ~ 165 ; 易溶于甲醇、氯仿-甲醇混合溶剂, 难溶于氯仿、石油醚等低极性有机溶剂; 香草醛-浓硫酸显色呈蓝色, FeCl<sub>3</sub> 反应阴性, Molish 反应阳性; UV λ<sub>max</sub><sup>M<sub>OH</sub></sup>: 226, 275 nm; IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup>: 3 416, 2 917, 2 882, 1 628, 1 600, 1 516, 1 445, 1 241, 1 167, 1 074, 1 073, 831, 551 cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 2.53(1H, dd, J = 16.4, 8.4 Hz, H-4β), 2.88(1H, dd, J = 16.4, 5.2 Hz, H-4α), 3.25~ 3.50(4H, m, H-2', 3', 4' and 5'), 3.68(1H, dd, J = 12.0, 4.8 Hz, H-6α), 3.87(1H, d, J = 12.0 Hz, H-6β), 3.99(1H, m, H-3), 4.61(1H, d, J = 7.6 Hz, H-2), 4.81(1H, d, J = 6.4 Hz, H-1'), 6.14(1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.20(1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.78(2H, d, J = 8.8 Hz, H-3', 5'), 7.20(2H, d, J = 8.8 Hz, H-2', 6'); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) δ 28.9 (C-4), 62.4 (C-6'), 68.6 (C-3), 71.3 (C-4'), 74.8 (C-2'), 77.9 (C-5'), 78.0 (C-3'), 82.9 (C-2), 96.8 (C-6), 97.3 (C-8), 102.1 (C-4a), 103.5 (C-1'), 115.9 (C-3), 115.9 (C-5), 129.5 (C-2), 129.5 (C-6), 131.1 (C-1), 156.7 (C-5), 157.3 (C-8a), 158.2 (C-4), 158.4 (C-7)。对照文献<sup>[11, 12]</sup>, 化合物 V 的结构鉴定为缅甸儿茶精 7-O-βD-吡喃葡萄糖苷(afzelechin 3-O-βD-glucopyranoside)。已有报道从瑞香狼毒中分离得到一化合物。<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 数据与 V 基本一致, 但是误将结构确定为表缅甸儿茶精 7-O-βD-吡喃葡萄糖苷, 故予以更正<sup>[13]</sup>。

化合物 VI: C<sub>32</sub>H<sub>42</sub>O<sub>16</sub>, 白色粉末, mp 224 ~ 226 ; 易溶于甲醇、氯仿-甲醇混合溶剂, 难溶于氯仿、石油醚等低极性有机溶剂; 香草醛-浓硫酸显色呈红色, FeCl<sub>3</sub> 反应阴性; 将化合物 VI 的波谱数据与文献<sup>[14]</sup>记载松树脂醇 4, 4'-O-双-βD-吡喃葡萄糖苷(pinoresinol 4, 4'-O-bis-βD-glucopyranoside)相对照, 基本一致, 因此, 化合物 VI 的结构鉴定为松树脂醇 4, 4'-O-βD-吡喃葡萄糖苷。

化合物 VII: C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>6</sub>, 淡黄色胶状物, mp 114 ~ 116 (M<sub>OH</sub>); 易溶于氯仿、氯仿-甲醇混合溶剂; 香草醛-浓硫酸显色呈红色, FeCl<sub>3</sub> 反应阴性; 将化合物 VII 的 ESI-MS, UV, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 波谱数据与文献<sup>[9]</sup>记载罗汉松树脂酚(matairesinol)相对照, 基本一致, 因此, 化合物 VII 的结构鉴定为罗汉松树脂酚。

化合物 VIII: C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>, 白色固体, mp 280 ~

282 ; 易溶于氯仿、氯仿-甲醇混合溶剂; 香草醛-浓硫酸显色呈红色, Liebermann-Burchard 反应呈阳性; 将化合物Ⅷ的<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 波谱数据与文献<sup>[15]</sup>记载白桦酸(betulinic acid)相对照, 基本一致, 因此, 化合物Ⅷ的结构鉴定为白桦酸。

化合物Ⅸ: C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, 无色簇晶, mp 67 ~ 69 ; 易溶于氯仿。香草醛-浓硫酸显色呈紫红色。溴麝香草酚蓝显色为阳性, 证明为有机酸。与硬脂酸对照品进行薄层色谱对照, R<sub>f</sub> 值一致, 混合熔点不下降。故确定化合物Ⅸ为硬脂酸。

#### References

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
- [2] Yang B Y. 54 Cases of treating malignant tumor with *W tellera cham aejasm e* [J]. *Chin J Integrated Tradit Chin West Med* (中国中西医结合杂志), 1989, 9(11): 683.
- [3] Lin X, Zu J H. A survey of pharmacological research and clinical application of *Stellera cham aejasm e* [J]. *Zhejiang J Tradit Chin Med* (浙江中医杂志), 1992, 27(7): 331-333.
- [4] Yang W W, Xing Y Q, Song M S, et al. Separation and structural elucidation of 7-methoxychamaejasmin [J]. *Chin J Chin Univ* (高等学校化学学报), 1984, 5(5): 671-673.
- [5] Tatematsu H, Kurokawa M, Niwa M, et al. Piscicidal constituents of *Stellera cham aejasm e* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(4): 1612-1613.
- [6] Jin C D, Ronald G M, Mohsen D. Phenylpropanoid glycosides from *Stellera cham aejasm e* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50: 677-680.
- [7] Feng B M, Pei Y H. Flavonoids from *Stellera cham aejasm e* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32(1): 14-15.
- [8] Jiang Z H, Tanaka T, Sakamoto T, et al. Biflavonones, diterpenes, and coumarins from the roots of *Stellera cham aejasm e* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(1): 137-139.
- [9] Yu D Q, Yang J S, Xie J X. *Handbook of Analytical Chemistry* (5) (分析化学手册) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1989.
- [10] Sugiyama M, Nagayama E, Kikuchi M. Lignan and phenylpropanoid glycosides from *Psamathus asiaticus* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33(5): 1215-1219.
- [11] Gross. *Plant Polyphenols 2: Chemistry, Biology, Pharmacology, Ecology* [M]. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999.
- [12] Kim J, Kinghorn D. Use of selective NEPT NMR technique in the structure elucidation of (+)-afzelechin-7-O-β-D-apioside, a bitter principle of *Polypodium glycyrrhiza* [J]. *Tetrahedron Letters*, 1987, 28(32): 3655-3658.
- [13] Jin C, Michetich R G, Daneshmand M. Flavonoids from *Stellera cham aejasm e* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50(3): 505-508.
- [14] Kizu H, Shimada H, Tomimori Y. Studies on the constituents of Clematis species V. The constituents of *Clematis Sieb. et Zucc.* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43(12): 2187-2194.
- [15] Ikuta A, Itokawa H. Triterpenoids of *Paeonia japonica* callus tissue [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(9): 2813-2815.

## 黄花倒水莲的化学成分研究

黄朝辉, 徐康平, 曾光尧, 李福双, 谭健兵, 陈邵海\*, 胡高云, 谭桂山\*\*\*

(中南大学药学院, 湖南 长沙 410013)

黄花倒水莲 *Polygala aureocauda* Dunn 为民间草药, 系远志属多年生灌木, 主要分布在江西、湖南、广东、广西, 具有补益、强壮、散瘀之功效, 主治虚弱虚肿、急慢性肝炎、腰腿酸痛、跌打损伤等<sup>[1]</sup>。湖南民间多用它作补益药使用, 也有民间医生用之治疗慢性肝炎。已有研究表明, 其水溶性化学成分主要为三萜皂苷和低聚糖多脂<sup>[2,3]</sup>。本实验从黄花倒水莲根和茎的 75% 乙醇提取物的 CHCl<sub>3</sub> 萃取部位得到 4 个化合物, 分别鉴定为 1-甲氧基-2, 3-二甲氧基甾酮(I), 1, 3-二羟基-2-甲氧基甾酮(II), 1, 3, 6-三

羟基-2, 7-二甲氧基甾酮(III)和对羟基苯甲酸(IV)。化合物 II~IV 为首次从该植物分离得到。

#### 1 仪器和材料

Nicolet 360 FT 红外光谱仪; UV Probe-2450 紫外可见分光光度仪; Zabo spec 质谱仪; JEOL-AL-300FT 核磁共振仪, TMS 为内标; RD-1 显微熔点仪; CC 和 TLC 用硅胶均为青岛海洋化工厂出产; 其余试剂为化学纯。黄花倒水莲于 2001 年夏天采自湖南省资兴市, 经湖南师范大学生命科学院刘林翰教授鉴定为 *Polygala aureocauda* Dunn。

收稿日期: 2003-06-06

基金项目: 湖南省科技厅资助项目(20001011-5)

作者简介: 黄朝辉(1978-), 男, 中南大学药学院 2001 级硕士研究生, 主攻方向为天然产物活性成分研究。

Tel: (0731) 2650373 E-mail: huang-zhao@163.com

\* 中南大学药学院 2003 届药学专业毕业生

\*\* 通讯作者 Tel: (0731) 2650395 Fax: (0731) 2650442 E-mail: tgs395@yahoo.com.cn