

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, Liebm ann-burchard 反应呈阳性; 将化合物Ⅷ的¹H-NMR, ¹³C-NMR 波谱数据与文献^[15]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: C₁₈H₃₀O₂, 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_f 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. Biflavanones, 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 *Psamthus 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, Daneshtalab M. Flavonoids from *Stellera cham aejasm e* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50(3): 505-508.
- [14] Kizu H, Shimana H, Tomimori Y. Studies on the constituents of clematis species V I. 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 为一民间草药, 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^[1]。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^[2,3]。本实验从黄花倒水莲根和茎的 75% 乙醇提取物的 CHCl₃ 萃取部位得到 4 个化合物, 分别鉴定为 1-甲氧基-2, 3-亚甲二氧基呋喃酮(I), 1, 3-二羟基-2-甲氧基呋喃酮(II), 1, 3, 6-三

羟基-2, 7-二甲氧基呋喃酮(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

2 提取和分离

黄花倒水莲干燥根茎 5.4 kg, 75% 乙醇冷浸提取。提取液减压回收溶剂, 得流浸膏; 流浸膏以 60~80 目硅胶拌样, 硅胶柱色谱分离, 依次以 CHCl_3 , EtOAc , EtOAc-acetone (1:1), MeOH 洗脱。 CHCl_3 洗脱部位经硅胶柱色谱分离, $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ 洗脱, 得化合物 I ~ III; EtOAc 洗脱部位经硅胶柱色谱分离, $\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$ 洗脱, 得化合物 IV。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色针晶 ($\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$), mp 171 ~ 173 ; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 347.6 (0.497), 303.6 (1.021), 281.4 (0.817), 246.2 (2.608), 219.2 (1.917); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 2 911, 2 844, 1 657, 1 635, 1 580, 1 472, 1 434, 1 315, 1 290, 1 115, 1 050, 876; EIMS: 270 (M^+), 242, 227, 105, 91, 77; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.27 (1H, dd, $J = 8, 0.8$ Hz, H-8), 7.63 (1H, m, H-6), 7.37 (1H, dd, $J = 8, 0.8$ Hz, H-5), 7.33 (1H, m, H-7), 6.66 (1H, s, H-4), 6.06 (2H, s, OCH_3), 4.16 (3H, s, 1-OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ 176.9 (C=O), 156.2 (C-4a), 156.1 (C-4b), 155.0 (C-3), 143.6 (C-1), 135.3 (C-2), 134.9 (C-6), 127.8 (C-8), 125.1 (C-7), 123.6 (C-8a), 118.2 (C-5), 111.9 (C-8b), 103.3 ($-\text{CH}_2-$), 94.3 (C-4), 62.2 ($-\text{OCH}_3$)。鉴定化合物 I 为 1-甲氧基-2, 3-亚甲二氧基呷酮^[4]。

化合物 II: 黄色针晶 ($\text{CHCl}_3\text{-MeOH}$), mp 162 ~ 164 ; UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 370.4 (0.156), 238.0 (0.232), 206.6 (0.180); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 427.2, 2 922.9, 1 652.7, 1 613.5, 1 574.7, 1 483.3, 1 462.0, 1 341.1, 1 304.4, 1 154.8, 1 081.6; EIMS: 258 (M^+), 243, 229, 215, 121, 93, 77, 57, 43; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DM SO-d_6) δ 12.88 (1H, s, OH-1), 10.99 (1H, s, OH-3), 8.14 (1H, dd, $J = 8.0, 1.6$ Hz, H-8), 7.85 (1H, m, H-6), 7.60 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 7.47 (1H, m, H-7), 3.76 (3H, s, OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DM SO-d_6) δ 180.2 (C=O), 158.9 (C-3), 155.3 (C-4b), 154.0 (C-1), 152.5 (C-

4a), 135.5 (C-6), 130.6 (C-2), 125.0 (C-8), 124.2 (C-7), 119.3 (C-8a), 117.6 (C-5), 102.4 (C-8b), 94.1 (C-4), 59.9 (OCH_3)。鉴定化合物 II 为 1, 3-二羟基-2-甲氧基呷酮^[5]。

化合物 III: 黄色针晶 (EtOAc), mp 212 升华。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 358.4 (0.282), 315.4 (0.259), 236.8 (0.810); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 432.0, 2 920.5, 2 851.1, 1 648.9, 1 614.3, 1 578.9, 1 484.4, 1 293.5, 1 163.4, 1 108.9; EIMS: 304 (M^+), 289, 286, 261, 246, 93, 69, 53; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DM SO-d_6) δ 13.20 (1H, s, OH-1), 10.83 (1H, s, OH-6), 10.72 (1H, s, OH-3), 7.43 (1H, s, H-8), 6.90 (1H, s, H-5), 6.44 (1H, s, H-4), 3.88 (3H, s, OCH_3 -7), 3.75 (3H, s, OCH_3 -2); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DM SO-d_6) δ 179.1 (C=O), 157.8 (C-3), 154.5 (C-6), 153.8 (C-1), 152.3 (C-4a), 151.8 (C-4b), 145.9 (C-7), 130.4 (C-2), 111.0 (C-8a), 104.5 (C-8), 102.6 (C-5), 101.7 (C-8b), 93.7 (C-4), 59.9 (2-OCH_3), 55.8 (7-OCH_3)。鉴定化合物 III 为 1, 3, 6-三羟基-2, 7-二甲氧基呷酮^[6]。

化合物 IV: 黄色方晶 (MeOH), mp 115 ~ 117 ; UV, IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据与文献^[5] 对羟基苯甲酸一致, 鉴定化合物 IV 为对羟基苯甲酸。

References

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1986.
- [2] Zhang D M, Toshio M, Masanori K, et al. Nine new triterpene saponins, polygalasaponins XXXIII-XLI from the roots of *Polygala fallax* Hemsl [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45: 733-741.
- [3] Zhang D M, Toshio M, Masanori K, et al. Oligosaccharide polyesters from roots of *Polygala fallax* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44: 2092-2099.
- [4] Shih-nath G, Shanta R, Rama B, et al. Extractives of *Polygala* part 5 new trioxxygenated xanthenes of *P. arillata* [J]. *J Chem Soc*, 1977: (6): 740.
- [5] Li W K, Xiao P G, Chen Z L, et al. Studies on chemical constituents of *Polygala arillata* Buch-Ham [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1999, 24(8): 477-479.
- [6] Silveira E R, Falcao M J C, Menezes A J, et al. Penta-oxygenated xanthenes from *Bredemeyera floribunda* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(6): 1433-1436.

保 护 植 被 造 福 后 代