

表 1 Gbp 和 Gcp 完全酸水解后三甲基硅醚衍生物的 GC-MS 分析结果

Table 1 GC-MS results of trimethylsilyl ether derivatives of acid hydrolysis for Gbp and Gcp

多糖	保留时间/min	单糖	峰面积/%
Gbp	5.29	木糖	
	7.59	木糖	
	9.34	木糖	16.32
	9.78	木糖	
	5.73	来苏糖	
	6.77	来苏糖	13.47
	10.03	来苏糖	
	11.38	来苏糖	
	5.45	鼠李糖	
	7.88	鼠李糖	15.69
	8.28	鼠李糖	
	5.63	核糖	
	8.53	核糖	11.61
	10.51	核糖	
	10.84	核糖	
	8.42	葡萄糖	
9.18	葡萄糖	32.49	
10.33	葡萄糖		
9.94	半乳糖	1.40	
Gcp	6.18	果糖	
	6.23	果糖	82.14
	6.27	果糖	
	6.42	果糖	
	6.68	木糖	
	6.77	木糖	3.34
	7.03	木糖	
	7.11	葡萄糖	14.53
7.83	葡萄糖		

从 GC-MS 分析结果看,在相同水溶液中,用不同浓度的乙醇分级沉淀,经纯化得到的两种多糖 Gbp 和 Gcp, 不仅仅是相对分子质量和溶解度的差别,它们的组成完全不同,Gbp 中戊糖约占 58%,而 Gcp 主要以己酮糖-果糖为主。

References:

[1] Hurtle S, Service R, Szuromi P. Cinderella's coach is ready [J]. Science, 2001, 291: 2373-2376.

[2] She Z G, Hu G P, Wu Y W, et al. Study on the methanolysis of the sulphated polysaccharide Hal-A from Haliotis diversicolor Reeve [J]. Chin J Org Chem (有机化学), 2002, 2(5): 367-370.

[3] She Z G, Hu G P, Wu Y W, et al. The study on the methanolysis of the polysaccharide from the marine mangrove fungus (strain # 1356) from the South China Sea [J]. J Sun Yat-sen Univ - Nat Sci (中山大学学报·自然科学版), 2001, 40(6): 123-124.

[4] Tang X J, Zhang R, Huang H R, et al. Analysis and comparison of the essential oil from the leaves, caudexes and roots of Gerbera piloselloides (L.) Cass. [J]. J Sun Yat-sen Univ - Nat Sci (中山大学学报·自然科学版), 2003, 42(2): 124-125.

[5] Zanetta J P, Timmerman P, Leroy Y. Determination of constituents of sulphated proteoglycan during a methanolysis procedure and gas chromatograph/mass spectrometry of heptafluoroborate derivatives [J]. Glycoconjugate J, 1999, 16: 617.

川明参须根中的化学成分

李帮经, 彭树林, 梁 健, 丁立生^X

(中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041)

川明参 *Chuanminshen violaceum* Sheh et Shan 属于伞形科川明参属, 是我国特有的单种属植物, 主要分布在四川, 多为栽培^[1]。其根作为滋补用药, 具有润肺化痰、和胃生津和解毒的功效, 在民间常常用作滋补药材^[2]。饶高雄、周燕等曾经对不同产地、不同部位的川明参化学成分进行过研究, 得到多为香豆素和黄酮类化合物^[2~4]。川明参须根在市场上也作为滋补品出售, 且价格较低。为了进一步探索川明参的活性成分, 为综合开发利用这一特有资源提供依据, 我们对川明参须根的化学成分进行研究, 从其乙醇提取物中分离鉴定出 10 个化合物。主要成分为

线性呋喃香豆素类化合物, 另外还有黄酮、甾体和三萜酸, 其中化合物 \tilde{I} 、 \tilde{D} 和 \tilde{N} 为首次从该种植物中分离得到。川明参须根的化学成分与主根以及茎叶的化学成分在结构上类似, 但又不完全相同, 应引起注意。

1 仪器与试剂

熔点用 XRC-1 型显微熔点仪测定(温度计未校正); ESI-MS 用 Finnigan LCQ^{DECA} 型质谱仪测定; ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 用 Bruker AC-400 型核磁共振仪测定, TMS 为内标。薄层色谱用硅胶和柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品。反相硅胶

X 收稿日期: 2003-10-16

作者简介: 李帮经(1973-), 男, 在读博士生, 现从事天然药物研究。

Rp-18 为 Merck 公司产品。

2 提取与分离

川明参须根购自成都市青白江,由本所溥发鼎研究员鉴定。取 14.5 kg 川明参须根干粉,95% 乙醇室温浸渍 3 次,每次 1 周,减压回收乙醇后共得浸膏 245 g。将其分散在 2 000 mL 水中,以等体积的石油醚、醋酸乙酯和正丁醇分别萃取多次,得到石油醚萃取物 109 g、醋酸乙酯萃取物 4 g 和正丁醇萃取物 20 g。水相部分通过 101 大孔树脂柱,用水充分洗脱后再用乙醇洗脱得到树脂吸附物 5 g。经过薄层色谱初步检测,石油醚萃取物和醋酸乙酯萃取物的主要成分均相同,将这两部分合并,用硅胶柱反复色谱分离,采用不同比例的石油醚-丙酮和石油醚-醋酸乙酯溶剂系统作为洗脱剂,得到化合物É ~ Ì、Ī、Ī和Ñ;正丁醇萃取物采用氯仿-甲醇-水洗脱硅胶柱反复色谱分离和水-甲醇洗脱 Rp-18 反相硅胶柱分离,得到化合物Ī、Ī和Ò;树脂吸附物采用氯仿-甲醇-水洗脱硅胶柱反复色谱分离和水-甲醇洗脱 Rp-18 反相硅胶柱分离,得到Đ和Ò。

3 结构鉴定

化合物É:浅黄色针晶,mp 230 °C~232 °C,ESI-MS m/z: 271[M+ H]⁺,¹H-NMR与别欧前胡素文献一致^[5],¹³C-NMR(CDCl₃)数据见表 1。

化合物Ê:浅黄色结晶,mp 215 °C~217 °C,ESI-MS m/z: 233[M+ H]⁺,¹H-NMR和¹³C-NMR数据(DMSO-d₆,表 1)与 5-甲氧基-8-羟基补骨脂素文献值相符^[6,7]。

化合物Ë:黄色针晶,mp 99 °C~102 °C,ESI-MS m/z: 323[M+ Na]⁺,¹H-NMR与珊瑚菜内酯文献值一致^[8],¹³C-NMR(CDCl₃)数据见表 1。

化合物Ì:黄色针晶,mp 102 °C~105 °C,ESI-MS m/z: 293[M+ Na]⁺,¹H-NMR和¹³C-NMR数据(CDCl₃,表 1)与欧前胡素文献值一致^[9,10]。

化合物Ī:白色针晶,mp 132 °C~133 °C,ESI-MS m/z: 305[M+ H]⁺; ¹H-NMR(Acetone-d₆): D₆. 18(1H, d, J= 9.8 Hz, H-3), 8. 16(1H, d, J= 9.8 Hz, H-4), 7. 57(1H, d, J= 2.2 Hz, H-2'), 6. 99(1H, d, J= 2.2 Hz, H-3'), 7. 03(1H, H-8), 4. 59(2H, m, H-1'), 3. 90(1H, m, H-2''), 1. 32, 1. 38 (2×3H, s, 2×CH₃, H-4'', 5''); ¹³C-NMR数据(Acetone-d₆,表 1)与氧化前胡素水合物文献值相符^[11]。

化合物Ī:乳白色片状结晶,mp 75 °C~76 °C,ESI-MS m/z: 209[M+ H]⁺, [A]_D²⁰ = - 1.5°(c, 0.24, CHCl₃), ¹H-NMR与 3-甲基-6-甲氧基-8-羟基

二氢异香豆素文献值一致^[12], ¹³C-NMR(CDCl₃)数据见表 1。

表 1 化合物É ~ Ì 的¹³C-NMR数据

碳位	É	Ê	Ë	Ì	Ī	Ī
C-1						169.8
C-2	160.0	160.0	160.5	160.5	161.5	
C-3	113.5	112.3	114.7	114.7	112.4	75.5
C-4	139.7	139.6	145.1	144.3	139.6	34.8
C-5	141.6	141.2	112.8	113.1	144.9	106.1
C-6	113.5	114.8	125.8	125.8	114.1	164.5
C-7	157.3	147.4	148.6	148.6	158.0	99.4
C-8	132.7	125.4	131.7	131.7	94.3	165.8
C-9	144.0	139.7	143.9	143.8	152.3	140.9
C-10	107.7	107.0	116.5	116.5	107.0	101.5
C-2'	146.4	145.5	145.1	146.6	145.1	
C-3'	105.7	105.3	105.2	106.7	10.50	
C-1''	27.9		70.4	70.3	77.5	
C-2''	122.3		119.9	119.8	74.3	
C-3''	139.8		139.7	139.3	71.8	
C-4''	25.5		25.8	25.8	25.4	
C-5''	18.1		18.1	18.1	26.0	
OCH ₃		61.7	60.8			55.5
CH ₃						20.7

化合物Ī:无色针晶,mp 168 °C~170 °C,ESI-MS m/z: 413[M- H]⁻, TLC的Rf值与豆甾醇对照品一致,故鉴定为豆甾醇。

化合物Đ:黄色针晶,mp 314 °C~315 °C(分解),ESI-MS m/z: 303[M+ H]⁺, TLC的Rf值与槲皮素对照品一致,故鉴定为槲皮素。

化合物Ñ:无色针晶,ESI-MS m/z: 457[M+ H]⁺, ¹³C-NMR数据与齐墩果酸和乌苏酸的混合物相符^[13], TLC的Rf值与齐墩果酸和乌苏酸的混晶对照品吻合。

化合物Ò:白色晶体,mp 293 °C~294 °C,ESI-MS m/z: 757[M- H]⁻, 1 151[2M- H]⁻, TLC的Rf值与对照品吻合,故鉴定为胡萝卜苷。

References:

- [1] Ying T S, Zhang Y L, Boufford D E. The Endemic Genera of Seed Plants of China (中国特有的种子植物) [M]. Beijing: Science Press, 1993.
- [2] Rao G X, Wang X W, Liu Q X, et al. The chemical constituents of Chuanminshen violaceum [J]. Acta Bont Yunnan (云南植物研究), 1996, 18(3): 359-360.
- [3] Zhou Y, Peng S L, L F Q, et al. Chemical constituents of Chuanminshen violaceum [J]. Nat Prod Res Dev (天然产物研究与开发), 1999, 11(6): 15-17.
- [4] Wang M A, Peng S L, Wang M K, et al. The chemical constituents from aerial parts of Chuanminshen violaceum [J]. Chem J Chin Univ (高等学校化学学报), 2002, 23(8): 1539-1541.
- [5] Dreyer D L. Citrus bitter principles-Ī. Botanical distribution and chemotaxonomy in the Rutaceae [J]. Phytochemistry, 1966, 5: 367-378.

- [6] Patra A, Ghos A, Mitra A K. Triterpenoids and furocoumarins of the fruits of *Angelica archangelia* [J]. *Indian J Chem*, 1976, 14B: 816-817.
- [7] Mitra A K, Patra A, Ghosh A. Carbon-13 NMR spectra of some furocoumarins [J]. *Indian J Chem*, 1978, 17B: 385.
- [8] Lee K H, Soine T O. Coumarins X: Spectral studies on some linear furocoumarins [J]. *J Pharm Sci*, 1969, 58(6): 681-683.
- [9] Zhang H Q, Yuan C Q, Chen G Y, et al. Studies on the chemical constituents of roots of *Angelica dahurica* Benth [J]. *Bull Chin Mater Med (药学通报)*, 1980, 15(9): 386-388.
- [10] Sun H D, Ding J K, Lin Z W, et al. The ^{13}C -NMR spectrum of some natural occurring coumarins [J]. *Acta Pharm Sin (药学报)*, 1982, 17(11): 835-840.
- [11] Patra A, Mitra A K. Carbon-13-NMR signals of some natural coumarins and their derivatives [J]. *Org Magn Reson*, 1981, 17(3): 222-224.
- [12] Siddiqui S, Mahmood T, Siddiqui B S, et al. Non-terpenoidal constituents from *Azadirachta indica* [J]. *Planta Med*, 1988, 54(4): 457-459.
- [13] Yu D Q, Yang J S, Xie J X. *Handbook of Analytic Chemistry (分析化学手册)* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1989.

西域旌节花化学成分研究

彭芳芝¹, 杨靖华^{2,3}, 戴云¹, 赵静峰³, 罗士德², 李良^{3X}

(1. 云南民族大学化学与生物技术学院, 云南 昆明 650031; 2. 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204; 3. 云南大学药学院, 云南 昆明 650091)

旌节花科旌节花属 (*Stachyurus* Sieb. et Zucc.) 植物广泛分布于喜马拉雅山至日本的广大亚洲地区, 我国约有 9 种 8 变种, 产于西南地区, 云南有 8 种 6 变种^[1]。迄今为止, 对本属植物化学成分研究主要针对鞣质类物质^[2~4], 而对其他化学成分研究则未见报道。西域旌节花 *S. himalaicus* var. *himalaicus* Hook. f. et Thoms. 为灌木或小乔木, 广泛分布于云南各地, 其茎髓白色, 民间用作中药“通草”, 有利尿、催乳、清湿热功效, 治水肿、淋病等^[1], 其化学成分尚未见报道。为了研究旌节花所含有的活性成分, 对采自云南省文山州的西域旌节花植物的化学成分进行了研究, 从其乙醇提取物醋酸乙酯部分分离得到 8 个化合物, 经理化常数和光谱分析分别鉴定为: graminone A (É), 松脂醇 (pinoresinol, Ê), 齐墩果酸 (oleanolic acid, Ë), 胡萝卜苷 (daucosterol, Î), B 谷甾醇 (B-sitosterol, Í), 没食子酸 (gallic acid, Ĩ), 没食子酸乙酯 (ethyl gallate, Ï), 丁二酸 (butanedioic acid, Ð)。所有化合物均系首次从该种植物分到, 其中松脂醇对 *Rhodnius prolixus* 该种昆虫具有抗蜕皮激素作用^[5]; 齐墩果酸经动物试验有降转氨酶促进肝细胞再生, 防止肝硬化, 已用作治疗肝炎有效药物^[6]。

1 仪器和材料

NMR 实验在 Bruker DRX 500 MHz 和 Bruker

AV 300 MHz 超导核磁共振仪上测定。质谱用 Autospec-3000 仪测定。熔点用 XRC-1 显微熔点仪测定 (未校正)。薄层及柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂生产。样品采自云南文山州, 云南大学生物系胡志浩教授鉴定。

2 提取与分离

旌节花全株粉末 30 kg, 用工业乙醇冷浸 3 次, 合并, 减压回收乙醇, 所得浸膏分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇多次萃取, 将醋酸乙酯部分浸膏 700 g, 经反复硅胶柱色谱分离和纯化得化合物 É ~ Ð。

3 鉴定

化合物 É: 绿色胶状物 (CHCl_3), $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_7$; ESI-MS: 372 $[\text{M}]^+$, 344, 287, 259, 191, 163, 151 (100), 137, 131, 123, 103, 81, 77, 68, 55; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): 3.26 (3H, m, H-5), 3.48 (1H, dd, $J = 9.2, 3.8$ Hz, H-1), 3.88 (6H, s, $2 \times \text{OMe}$), 4.04 (1H, dd, $J = 9.4, 4.5$ Hz, H-4), 4.33 (1H, dd, $J = 9.4, 5.0$ Hz, H-4), 3.32 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-2), 5.32 (1H, d, $J = 4.2$ Hz, H-6), 5.69 (1H, s, OH), 5.77 (1H, s, -OH), 6.77 (2H, brs, 芳香质子), 6.88 (2H, brs, 芳香质子), 6.90 (2H, brs, 芳香质子); $^{13}\text{C-NMR}$: 53.7 (d, C-1), 83.8 (d, C-2), 73.1 (T, C-4), 50.3 (d, C-5), 85.1 (d, C-6), 177.4 (S, C-8), 132.7 (C-1'), 108.5 (C-2'), 146.5 (C-3'), 118.8 (C-

X 收稿日期: 2003-10-21

作者简介: 彭芳芝 (1974-), 女, 湖南常德人, 硕士生, 主要从事天然药物化学的研究工作。

* 通讯作者 E-mail: lilian.g5758@sina.com