

(kaempferol 3-*O*-rutinoside)。

化合物 V: 黄色粉末, FAB-MS m/z : 609 ($[M-H]^-$)。根据其 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据及与文献^[7]对照, 确定为芦丁。

致谢: 云南白药集团博士后工作站邓德山博士鉴定植物样品; 中国科学院上海有机化学研究所黄悦博士帮助检索相关文献。

References:

- [1] Shi J L, Zhu G P. Prospect of application and development for *Elsholtzia* plants in China [J]. *J Chin Med Mater* (中草药), 1994, 17(12): 10-13.
- [2] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1997.
- [3] Gong M X, Zhou G P. Textual research of *Elsholtzia* plants [M]. *J Beijing Tradit Chin Med* (北京中医), 1996 (5): 39-41.
- [4] Zhu G P. Studies of volatile oils of chemical constituents in *Elsholtzia argyi* [J]. *J Beijing Coll Tradit Chin Med* (北京中医学院学报), 1990, 13(3): 46-47.
- [5] Zou H J. Studies of crude drug of *Elsholtzia bodinieri* [J]. *J Med Pharm Chin Mino Folk* (中国民族民间医药杂志), 1999 (6): 359-363.
- [6] Ren D M, Yuan J R. Studies of chemical constituents of *Dracocephalum rupestre* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1997, 28(2): 74-76.
- [7] Markham K R, Ternal B, Stanley R. Carbon-13 NMR studies of flavonoids II [J]. *Tetrahedron*, 1978, 34(9): 1389-1397.

密蒙花化学成分及其活性研究

韩 澎¹, 崔亚君², 郭洪祝^{1*}, 果德安¹

(1. 北京大学药学院, 北京 100083; 2. 首都医科大学中医药学院, 北京 100013)

摘要: 目的 为了进一步揭示中药密蒙花药理活性物质基础, 研究发现活性成分, 对中药密蒙花的化学成分及其活性进行系统的研究。方法 经过正相、反相硅胶柱, Sephadex LH-20, 制备液相等色谱方法反复分离。利用各种波谱数据分析鉴定了 11 个化合物的结构, 并有针对性地对分离得到的化合物进行了醛糖还原酶抑制活性测试和以 DNA 拓扑异构酶 IV 为靶点的抑菌活性筛选。结果 分离得到的化合物中, 黄酮及其苷类 4 个, 分别是 I (芹菜素, apigenin)、II (蒙花苷, linarin)、III (芹菜素-7-*O*-芸香糖苷, apigenin-7-*O*- α -L-rhamnopyranosyl(1-6)- β -D-glucopyranoside) 和 IV (木犀草素-7-*O*-葡萄糖苷, luteolin-7-*O*- β -D-glucopyranoside); 苯乙醇苷 4 个, 分别是 V (毛蕊花苷, verbascoside, 即洋丁香苷, acteoside)、VI (异洋丁香苷, isoacteoside)、VII-1&2 (cistanoside F a&b)、VIII-1&2 (campneoside II a&b); 三萜皂苷 3 个, 分别是 X (密蒙花苷 A, mimengoside A)、X (密蒙花苷 B, mimengoside B)、XI (songaroside A)。活性测试结果表明: III、II、VI 具有较强醛糖还原酶抑制活性, 抑制率均高于阳性对照槲皮素; I、II、V、VI 和 XI 对 DNA 拓扑异构酶 IV 均有不同程度的抑制作用, 在与环丙沙星相同质量浓度下 (1 mg/mL), 产生类似的抑制效果。结论 11 个化合物中, 化合物 III, VII-1、2, VIII-1、2 和 XI 为首次从本属植物以及本种植物中分离得到。首次以 DNA 拓扑异构酶 IV 为靶点对密蒙花中的流份及单体化合物进行了抑菌活性筛选测试和醛糖还原酶抑制活性测试, 考察结果具有实际指导意义。

关键词: 密蒙花; 醛糖还原酶抑制剂; DNA 拓扑异构酶 IV

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2004)10-1086-05

Chemical constituents of *Buddlejae officinalis* and their bioactivities

HAN Peng¹, CUI Ya-jun², GUO Hong-zhu¹, GUO De-an¹

(1. School of Pharmacy, Peking University, Beijing 100083, China; 2. School of Traditional Chinese Medicine, Capital Medical University, Beijing 100013, China)

Abstract: **Object** To investigate the chemical constituents of *Buddlejae officinalis* Maxim., the relationship between their bioactivities, and the medicinal application of the herb. **Methods** Various chromatographic techniques were employed for the isolation and purification of the constituents, including silica gel, Sephadex LH-20, and pre-HPLC. The structures of 11 isolated chemical compounds were elucidated by chemical and spectral analysis (NMR, IR, UV, and MS). The aldose reductase inhibiting test and test on DNA topoisomerase IV inhibitory effect were applied to evaluate the bioactivity of both the purified

收稿日期: 2004-01-08

基金项目: 国家科技部攻关课题 (99-929-01-29)

作者简介: 韩 澎, 女, 硕士, 毕业于北京大学药学院。E-mail: phan@capitalbiochip.com

* 通讯作者 Tel/Fax: (010) 82802024 E-mail: guohz@bjmu.edu.cn

compounds and the crude fraction. **Results** Eleven compounds were isolated from the extracts of *B. officinalis*. They are four flavones and their glycosides: apigenin (I), linarin (II), apigenin-7-O- α -L-rhamnopyranosyl (1-6)- β -D-glucopyranoside (III), and luteolin-7-O- β -D-glucoside (VII); four phenylanthranoid glycosides: verbascoside (V), isoacteoside (VI), cistanoside F, a and b (VII-1 and 2), campneoside II, a and b (VIII-1 and 2); three triterpenoid saponins: mimengoside A (IX), mimengoside B (X), songaroside A (XI). Some of the them (such as II, III, and VI) showed the aldose reductase inhibitory activities with a higher inhibitory rate than that of quercetin (the positive control), others (such as I, II, V, VI, and XI) displayed the inhibitory activities against the DNA topoisomerase IV. **Conclusion** Among all the isolated compounds, III, VII-1 and 2, VIII-1 and 2, and XI are separated for the first time both from the plant and the genus. Their bioactivities of bacteriostatic and against aldose reductase with DNA topoisomerase IV as target are tested for the first time and are related to the medicinal application of *B. officinalis*.

Key words: *Buddlejae officinalis* Maxim.; aldose reductase inhibitor; DNA topoisomerase IV

密蒙花为常用中药,是少数治疗眼部疾病中药中用的较多的一种。《中华人民共和国药典》2000 年版规定密蒙花为马钱科醉鱼草属植物 *Buddleja officinalis* Maxim. 的干燥花蕾及其花序^[1]。醉鱼草属植物在全世界约有 100 多种,本属的药用植物比较多。国内外学者对本属其他药用植物的化学成分和生物学活性方面作了较多的研究,但对于密蒙花在这两方面的研究则相对较少。为了阐明密蒙花中的有效成分及作用机制,找到活性单体,为药材的质量控制及其新药的研究与开发提供科学依据,本实验采用现代光谱和波谱技术对其中的化学成分进行了系统研究,并结合其功效对提取部位和分离到的化学成分进行了体外生物学活性的筛选,以期发现活性天然产物以及明确活性机制。

1 仪器和材料

X4 型显微熔点测定仪(温度计未校正);AEI-MS-50 质谱仪;JEOL Alice 300M、Varian INOVA 500 型核磁共振波谱仪。分析用 Agilent 1100 型高效液相色谱仪(包括在线脱气、四元泵、柱温箱、自动进样器、二级管阵列检测器、Agilent Chemstation);制备用 JASCO P100 型高效液相色谱仪, JASCO UV100 型紫外检测器。D101 大孔树脂(天津制胶厂);柱色谱用硅胶(200~300 目,青岛海洋化工厂);Sephadex LH-20(25~100 μ m, Pharmacia 公司);反相硅胶 ODS(Fuji Silysia Co. Ltd., 日本);硅胶预制薄层板(青岛海洋);反相硅胶薄层板(Merck Co.);聚酰胺薄膜(浙江黄岩);Senshu HPLC 制备色谱柱(ODS, 5 μ m, 20 mm $\times$ 250 mm);Inertsil ODS-3 C₁₈ 色谱柱(5 μ m, 250 mm $\times$ 4.6 mm, GL-Science. Co. Ltd.);显色剂为 5%硫酸乙

醇溶液, 5%三氯化铝乙醇溶液。其余溶剂均为分析纯产品。

密蒙花 *B. officinalis* Maxim. 药材购自安徽亳州,经郭洪祝副教授鉴定,标本存放于本室。

2 提取和分离

密蒙花药材 30 kg, 95%乙醇渗漉提取,提取液浓缩,用水分散后分别以石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,得到 4 个部位。取醋酸乙酯部分 100 g,经硅胶柱色谱,氯仿-甲醇梯度洗脱;反相柱色谱,甲醇-水梯度洗脱;得到各流份,其中 2~6 流份经过制备液相,甲醇-水(40:60)洗脱得到淡黄色粉末 V(4 g), 7~9 流份经过制备液相和凝胶柱 Sephadex LH-20 得到两个淡黄色粉末 VI(21 mg)和 III(65 mg), 10 流份析出白色粉末 IV(18 mg);F6 部位经过反相柱色谱和制备液相,得到两对淡黄色粉末物质 VII-1、2 和 VIII-1、2,液相检查为两对难以分离的峰,薄层检识在紫外灯下为亮蓝色荧光,提示可能为两对异构体混合物。

取正丁醇部位 120 g,加水分散,经大孔吸附树脂色谱,水-乙醇梯度洗脱。其中 80%乙醇洗脱部位 40 g,经过硅胶柱色谱,醋酸乙酯-甲醇梯度洗脱得到各流份。其中, F2 经过硅胶柱色谱(石油醚-丙酮梯度洗脱), 11 流份析出淡黄色粉末,丙酮重结晶后得到 I(15 mg);F7 中位经过硅胶柱色谱(氯仿-甲醇梯度洗脱),在 9-10 流份析出白色粉末 II(500 mg);11-12 流份 liberman 反应强烈,经过凝胶柱 Sephadex LH-20 和制备液相,分别得到白色晶体 IX(10 mg)、白色粉末 XI(12 mg)和白色粉末 X(20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:淡黄色粉末,易溶于氯仿,微溶于乙醇。硫酸显紫红色。HCl-Mg 反应阳性,其紫外图谱

显示 254, 340 nm 处有最大吸收。碳谱数据见表 1。推测其结构为: 5, 7, 4'-trihydroxyflavone, 即芹菜素, 经过与文献对照^[2], 基本一致。

化合物 II: 淡黄色无定型粉末, 易溶于甲醇。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 200, 265, 335。碳谱数据见表 1。推测该化合物结构为: acaetin-7-O- α -L-rhamnopyranosyl (1-6)- β -D-glucopyranoside, 即密蒙花苷, 经过与文献^[3]对照, 数据基本一致。

化合物 III: 淡黄色无定型粉末, 易溶于甲醇, 不溶于氯仿、丙酮。TOF-MS (negative ion): m/z 577.2 [M-H]。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 200, 254, 340。碳谱数据见表 1。推断该化合物结构为: apigenin-7-O- α -L-rhamnopyranosyl (1-6)- β -D-glucopyranoside, 即芹菜素-7-O-芸香糖苷。与文献^[3]对照基本一致。

化合物 IV: 白色粉末, 不溶于甲醇、水、氯仿、丙酮, 易溶于 DMSO- d_6 。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 215, 254, 355。碳谱数据见表 1。确定该化合物结构为木犀草素 7-O-葡萄糖苷, 经过与文献^[4]对照, 基本一致。

表 1 黄酮类化合物碳谱数据(DMSO- d_6)

Table 1 ^{13}C -NMR data of flavonoids (DMSO- d_6)

位置	I	II	III	IV
2	164.3	164.4	164	164.6
3	103.0	103.1	103.1	103.1
4	181.9	182	182.1	181.9
5	161.5	161.4	162.5	161.2
6	99.0	99.5	99.7	99.6
7	163.7	162.9	163.0	163.0
8	94.16	94.8	94.8	94.8
9	157.5	156.9	157.0	157.0
10	103.8	105.4	105.5	105.3
1'	121.3	121	122.7	121.2
2'	128.6	128.6	128.5	113.5
3'	116.1	116.1	114.8	145.9
4'	161.3	161.2	161.2	150.3
5'	116.1	116.1	114.8	116.0
6'	128.6	128.6	128.5	119.2
1		99.9	99.9	99.9
2		73.1	73.1	73.2
3		76.3	76.3	76.4
4		69.6	69.7	69.6
5		75.6	75.7	77.2
6		66.0	66.2	60.7
1		100.5	100.6	
2		70.3	70.4	
3		70.7	70.8	
4		72.1	72.1	
5		68.3	68.4	
6		17.8	17.9	
OCH ₃			55.6	

化合物 V: 淡黄色无定型粉末, 易溶于甲醇和水, 不溶于氯仿、丙酮。UV₂₅₄、UV₃₆₅下有蓝色荧光, 硫酸显紫红色。ESI-MS: m/z 647 [M+Na]⁺。UV

$\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 210, 330。碳谱数据见表 2。经与文献比较, 确定该化合物为 β -(3', 4'-dihydroxy-phenyl)-ethyl-O- α -L-rhamnopyranosyl (1-3) β -D-(4''-O-caffoyl)-glucopyranoside, 即洋丁香苷(毛蕊花苷)。与文献^[5]对照, 数据基本一致。

化合物 VI: 淡黄色无定型粉末, 易溶于甲醇和水, 不溶于氯仿、丙酮。UV₂₅₄、UV₃₆₅下有蓝色荧光。硫酸显紫红色。TOF-MS: m/z 624 [M⁺]。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 205, 335。碳谱数据见表 2。推断该化合物结构为 β -(3', 4'-dihydroxy-phenyl)-ethyl-O- α -L-rhamnopyranosyl (1-3) β -D-(6''-O-caffoyl)-glucopyranoside, 即异洋丁香苷(isoacteoside)。经过与文献^[5]对照, 数据基本一致。

化合物 VII-1, 2: 淡黄色粉末, 易溶于甲醇。UV₂₅₄、UV₃₆₅下有蓝色荧光, 硫酸显紫红色。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 205, 330。FAB-MS: m/z 527 [M+K]⁺。碳谱数据见表 2。推断其结构为肉苁蓉苷(cistanoside) F (a&b)。经过与文献^[6]对照, 数据基本一致。

表 2 苯乙醇苷类化合物碳谱数据(DMSO- d_6)

Table 2 ^{13}C -NMR data of phenylethanoid glycosides (DMSO- d_6)

		V	VI	VII	VIII
Caffeoyl	1	125.5	125.5	125.64/125.59	125.44
	2	114.7	114.9	114.7	113.86
	3	145	145.2	145.4	145.64
	4	148.5	148.4	148.53/148.48	148.64
	5	115.8	115.8	115.8	115.8
	6	121.4	121.4	121.5	121.48
	β	145.6	145.5	145.6	145.64
	α	113.6	113.8	113.85/113.69	114.7/133.5
	CO	165.7	166.5	165.82/165.78	165.7
Aglycone	1	129.1	129.1		133.2
	2	116.3	116.3		117.2
	3	145.0	145.0		144.9
	4	143.6	143.5		144.9
	5	115.5	115.4		115.1
	6	119.6	119.5		121.5
	β	35.0	35.1		71.5
	α	71.6	72.0		75.2
Glc	1	102.3	102.6	96.6/92.3	102.3
	2	74.5	74.1	74.4	75.2
	3	79.0	80.8	79.1	78.8
	4	68.7	68.1	68.77/68.69	68.8
	5	74.5	73.7	73.3	74.5
	6	60.7	63.4	60.9	60.7
Rha	1	101.2	100.6	101.2/101.07	101.2
	2	70.4	70.6	70.63/70.50	70.6
	3	70.3	70.3	70.0	70.4
	4	70.5	72.1	71.7	70.97
	5	69.1	68.5	69.74/69.37	69.05
	6	18.2	17.8	18.2	18.17

化合物Ⅶ-1、2:淡黄色粉末,易溶于甲醇。UV₂₅₄、UV₃₆₅下有蓝色荧光,硫酸显紫红色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm:205、220、330。FAB-MS: m/z 679 $[M+K]^+$ 。碳谱数据见表 2。由此推断该化合物结构为羟基化的洋丁香苷,即凌霄苷(campneoside I)(又称 β -hydroxy-acteoside),为一对差向异构体。经与文献^[6]对照,数据基本一致。

化合物Ⅸ:白色粉末,微溶于甲醇,易溶于 DM-SO。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm:245、254、263。FAB-MS: m/z 1 111 $[M+K]^+$ 。碳谱数据见表 3。经过与文献^[7]对照,波谱数据与密蒙花苷(mimengoside) A 基本一致,故推断该化合物为 mimengoside A。

化合物 X:白色晶体,微溶于醇,易溶于 DM-SO。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm:245、254、263。碳谱数据见表 3。与文献^[7]报道的密蒙花苷 B(mimengoside B),数据基本一致,因此该化合物推断为 mimengoside B。

表 3 皂苷类化合物碳谱数据(苷元部分)

Table 3 ^{13}C -NMR data of saponins (glycone)

位置	Ⅸ DMSO-d ₆	X C ₅ D ₅ N	XI CD ₃ OD-d ₆
1	39.2	39.9	39.1
2	25.6	26.2	26.4
3	82.9	82.7	84.4
4	42.5	44.0	44.4
5	46.3	48.0	48.1
6	17.3	18.3	18.9
7	30.8	34.6	33.7
8	41.2	43.3	41.4
9	51.3	53.9	55.7
10	36.4	37.4	37.3
11	76.2	131.9	127.2
12	148.4	131.8	126.5
13	121.7	84.8	137.6
14	42.8	43.9	43.7
15	32.3	33.0	25.2
16	21.6	22.7	29.1
17	37.1	41.9	40.9
18	41.4	42.2	135.9
19	46.1	46.9	39.1
20	31.2	31.2	32.9
21	33.8	31.7	35.9
22	25.3	26.4	32.8
23	62.5	64.3	64.4
24	12.4	13.2	12.7
25	16.7	17.2	17.8
26	17.1	17.8	17.3
27	23.5	18.5	20.9
28	67.5	77.1	63.6
29	33.1	33.3	24.8
30	24.8	23.7	32.8
OCH ₃	53.2		

化合物 XI:白色粉末,易溶于甲醇。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm:245、254、263。FAB-MS: m/z :1 111 $[M+K]^+$ 。¹H-NMR和¹³C-NMR数据表明该化合物为一个连有 4 个糖的三萜皂苷类结构。经酸水解结合薄层色谱,与标准糖样比较,该化合物中含有呋糖、鼠李糖和葡萄糖。碳谱数据见表 3。经过共薄层色谱及液相色谱分析,证实该化合物为准噶尔铁线莲苷 A(songaroside A)。波谱数据与文献^[8]基本一致。

4 活性测试

4.1 醛糖还原酶抑制活性测试^[9]:醛糖还原酶(AR)是聚醇代谢通路中的关键限速酶。大量动物实验和临床研究表明,醛糖还原酶抑制剂(ARI)可以有效改善糖尿病患者聚醇代谢通路异常,从而达到预防和延缓糖尿病并发症的目的。本试验以 DL-甘油醛为底物、还原型辅酶 II(NADPH II)为辅酶,37℃下连续监测 340 nm 处反应体系吸光度的变化,对中药密蒙花中的化学成分和不同的萃取部位、流份进行体外醛糖还原酶抑制活性初步筛选。筛选结果表明:萃取部位和流份中正丁醇部位活性最强,其次是石油醚部位和大孔树脂 60%乙醇洗脱流份:单体化合物中的异洋丁香苷、密蒙花苷、芹菜素-7-O-芸香糖苷具有较强醛糖还原酶抑制活性,抑制率均高于阳性对照槲皮素。另外一些单体化合物(如 mimengoside B 和洋丁香苷)、醋酸乙酯部位和大孔树脂 40%、80%乙醇洗脱流份则具有较弱的醛糖还原酶抑制活性,其余单体化合物抑制率低于 10%,认为没有活性。

4.2 以拓扑异构酶 IV 为靶点的抗菌活性筛选:研究表明,中药密蒙花中的总黄酮和总苯乙醇苷在细胞水平上有明显的抗菌(金黄色葡萄球菌和溶血性链球菌)活性^[10]。其中的活性成分为密蒙花苷和洋丁香苷,抗菌最小质量浓度为 0.86、0.43 mg/mL,0.44、0.44 mg/mL。另据报道,从阿拉善马先蒿中分离得到的洋丁香苷(verbascoside)具有拓扑异构酶抑制剂样作用^[11]。为了在分子水平上进一步阐明其药效和抗菌机制,发现新的拓扑异构酶抑制剂,从天然产物中寻找新的抗菌药物本试验以拓扑异构酶 IV 为靶点,对中药密蒙花中的化学成分(包括单体化合物和提取分离有效部位和流份)进行抗菌活性筛选。测定结果显示:石油醚部位(PE-MMH)、醋酸乙酯部位(EtOAc-MMH)、大孔树脂 40%乙醇洗脱部位(40% HP-20)和单体成分芹菜素、异洋丁香苷、密蒙花苷、洋丁香苷以及 songaroside A 对拓扑异构酶 IV 有较强的抑制作用。在与环丙沙星(阳性对照)相同

质量浓度下(1 mg/mL),产生类似的抑制效果。

5 结果与讨论

从密蒙花中分离得到并鉴定了11个化合物。其中,化合物Ⅲ(芹菜素-7-O-芸香糖苷),化合物Ⅶ-1、2(cistanoside F a&b),化合物Ⅷ-1、2(campneoside I a&b)和化合物Ⅺ(songaroside A)为首次从该种以及该属(醉鱼草属)中分离得到。得到的皂苷类化合物中,songaroside A具有柴胡皂苷母核。在该属中分离得到过系列具有柴胡皂苷母核的皂苷类物质^[12],该类结构不稳定容易发生变化。比较 mimengoside A 和 songaroside A 的结构可以发现,后者为前者17位氧环开环后的产物。mimengoside A 为密蒙花中的原型皂苷,为该种植物中特征性化合物。

醛糖还原酶抑制活性筛选实验结果表明,密蒙花70%甲醇提取物显示出醛糖还原酶抑制作用,活性成分为其中含有的黄酮类物质(密蒙花苷、木犀草素-7-O-芸香糖苷),以及苯乙醇苷类物质(洋丁香苷、异洋丁香苷)和皂苷类成分(mimengoside B)。黄酮类化合物的醛糖还原酶抑制活性的报道比较多,但是苯乙醇苷类物质和皂苷类物质的相关报道比较少,这几类成分之间是否存在协同作用,还有待于研究。

拓扑异构酶Ⅳ抑制试验结果不仅验证了原有报道中密蒙花的抗菌部分,而且从抑菌机制上发现这些化合物具有环丙沙星类似的作用机制。这提示黄酮和苯乙醇苷类化合物值得深入研究,并通过构效关系的阐明,有望发现新的类型的抗菌物质。

致谢:北京生物芯片国家工程中心的张培林和李瑞老师,北京大学中医药现代研究中心常海涛、王

传社老师在活性测试方面给予的帮助。

References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2000.
- [2] Institute of Pharmacy of Chinese Academy of Sciences. *Flavonoid Identification Manual* (黄酮体鉴定手册) [M]. Beijing: Science Press, 1981.
- [3] Li J S, Zhao Y Y, Ma L B. A new phenylethanoid glucoside from *Buddleja officinalis* [J]. *J Chin Pharm Sci* (中国药科学), 1997, 6(4): 178-181.
- [4] Li Y M, Jiang S H, Gao W Y. Phenyl propanoid glycosides from *Scrophularia ningpoensis* [J]. *Phytochemistry*, 2000, 54(8): 923-925.
- [5] Andary C, Wylde R, Laffite C, et al. Structures of verbascoside and orobanchoside, caffeic acid sugar esters from *Orobancha rapum-genistae* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(5): 1123.
- [6] Imakura Y, Kobayashi S, Mina A. Bitter phenyl propanoid glycosides from *Campsis chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(1): 139-146.
- [7] Ning D, Yahara S, Toshihiro N T. Structure of mimengosides A and B, new triterpenoid glycosides from *Buddlejae Flos* produced in China [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(3): 780-782.
- [8] Shimizu K, Amagaya S, Ogihara Y. New derivatives of saikosaponins [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(2): 3349-3355.
- [9] Nishimura C, Yamaoka T, Mizutani M, et al. Purification and characterization of the recombinant human aldose reductase expressed in baculovirus system [J]. *Biochem Biophys Acta*, 1991, 1078: 171-178.
- [10] Li X L. Anti-bacterial activities of constituents from *Fols Buddlejae* [J]. *Northwest Pharm J* (西北药学杂志), 1996, 11(4): 164-166.
- [11] Gao J J, Li R Z, Han G Q, et al. Studies on the Topoisomerase inhibitors of phenylpropanoid glycosides from *Pedicularis alaschanica* Maxim. [J]. *J Beijing Med Univ* (北京医科大学学报), 1996, 8(1): 150-151.
- [12] Yamamoto A, Miyase T, Ueno A, et al. *Buddleja* saponins I-IV, Four new oleanane-triterpene saponins from the aerial parts of *Buddleja japonica* Hemsl [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(2): 2764-2766.

Chemical constituents of *Cladonia stellaris*

WANG Xiao-ling^{1,2*}, YANG Bo-lun¹

(1. Environmental and Chemical Engineering Institute, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. Department of Chemistry and Chemical Engineering, Baoji College of Arts and Sciences, Baoji 721007, China)

Abstract: **Object** To study the chemical constituents in lichen plant of *Cladonia stellaris*. **Methods** *C. stellaris* was extracted with petroleum ether, separated and purified by column chromatography and preparative TLC on silica gel. All the compounds were identified on the basis of spectral analysis. **Results** Six compounds were obtained. Their structures were characterized as usnic acid (I), evinic acid (II), perlatolic acid (III), olivetoric acid (IV), 2-hydroxyl-4-methoxyl-6-pentyl benzoic acid (V) and 2, 4-dihy-

收稿日期:2004-03-22

基金项目:陕西省教育厅基金资助项目(01JK080)

* 通讯作者 E-mail: xiaolingwang@eyou.com