

糖苷^[3]。

化合物Ⅲ:桔黄色针晶,FeCl₃、改良碘化铋钾均显色。¹H-NMR、¹³C-NMR光谱数据与文献^[4]咖啡酰酪胺数据基本一致。

化合物Ⅳ:土灰色无定形粉末,FeCl₃、改良碘化铋钾显色阳性。¹H-NMR、¹³C-NMR光谱数据与文献^[4]二氢咖啡酰酪胺数据基本一致。

化合物Ⅴ:浅黄色晶体,熔点216~218℃,溶于甲醇。氢谱和碳谱与莨菪亭标准谱一致^[5],与莨菪亭标准品Rf值也相同,混合熔点不下降。据此推断该化合物为莨菪亭。

化合物Ⅵ:白色针晶,易溶于甲醇,可溶于丙酮和水,FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]显蓝色。与香草酸标准品对照,层析Rf值相同,混合熔点不下降,故鉴定化合物为香草酸。

References:

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] Yoshihiro I. Naturally occurring substances for prevention of complications of diabetes [J]. *Nat Med*, 1997, 51(4): 162-164.
- [3] Koichi H K. Studies on a novel anthraquinone and its glycosides isolated from *Rubia cordifolia* and *R. akane* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(7): 2353-2358.
- [4] Han S H, Lee H H, Lee I S, et al. A new phenolic amide from *Lycium chinense* Miller [J]. *Arch Pharm Res*, 2002, 25(4): 435-437.
- [5] Shafizadeh F, Melnikoff A B. Coumarins of *Artemisia tridentata* spp. *vaseyana* [J]. *Phytochemistry*, 1970, 9(6): 1311-1315.

黄草石斛化学成分的研究

叶庆华,赵维民,秦国伟*

(中国科学院上海药物研究所,上海 201203)

石斛属为兰科植物中一个最大的属,包括约1100种植物,我国约63种,其中供药用的有30多种。石斛具有生津养胃、滋阴清热、润肺益肾、明目强腰的功效,为传统名贵中药^[1]。黄草石斛 *D. chrysanthum* Wall. 又名束花石斛,是《中华人民共和国药典》2000年版所载5种石斛来源植物之一。现代药理研究证明,黄草石斛对平滑肌有作用,对豚鼠离体肠道作用的实验中,黄草石斛浸膏可明显降低肠管自发活动,使节律消失,肠管处于完全麻痹状态,并可拮抗乙酰胆碱对肠管的作用^[1]。到目前为止一直没有进行系统的化学成分和生物活性的研究,从中仅分离得到 hygrine 和 dendrochrysine 等生物碱^[1]以及双苄类化合物^[2]等。黄草石斛一直是中药市场上紧俏商品,供不应求,通常以铁皮石斛 *D. candidum* Wall. ex Ldl.、罗河石斛 *D. lohohense* Tang et Wang 和细茎石斛 *D. moniliforme* (L.) Sw. 等的加工品作为黄草石斛的替代品。为了比较不同石斛属植物的化学成分和生物活性以及寻找新的替代植物品种,本实验对黄草石斛的全草进行较为系统的化学成分研究,从其乙醇提取物中分离

得到13个化合物,经理化方法及核磁共振谱等分析,并与文献对照,分别鉴定为3个茛菪类化合物:3,5-二羟基-2,4-二甲氧基茛菪酮(I)、3,5-二羟基-4-甲氧基茛菪酮(II)和1,4,7-三羟基-5-甲氧基茛菪酮(III);1个双苄类化合物:4,4'-二羟基-3,3',5-三甲氧基双苄(IV);3个菲类化合物:2-羟基-1,7-二甲氧基-5,8-二菲醌(V)、2,6-二羟基-1,5,7-三甲氧基菲(VI)和2,5-二羟基-4-甲氧基菲(VII);3个苯丙素类化合物:2-羟基-4,5-二甲氧基-2-O-β-D-葡萄糖桂皮酸(VIII)、反式对羟基肉桂酸三十烷酯(IX)和反式阿魏酸二十八烷酯(X);以及3个甾体类化合物:5,11(12)-二烯-3β-羟基-豆甾醇(XI)、β-谷甾醇(XII)和胡萝卜苷(XIII)。其中12个化合物(I~III, V~XIII)为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

比旋光度由 Perkin-Elmer 341 polarimeter 测定;红外光谱由 Perkin-Elmer 577 型红外分光光度计测定;质谱由 MAT-95 型质谱仪测定;NMR 谱由 Bruker AM 400 和 500 型核磁共振仪分析(TMS 内标);薄层色谱硅胶 H60 柱色谱硅胶

收稿日期:2003-12-30

作者简介:叶庆华,女,安徽铜陵人,美国亚利桑那州立大学博士后,研究方向为天然药物活性成分研究。

* 通讯作者 Tel:(021)50805853 Fax:(021)50807088 E-mail:gwqin@mail.shenc.ac.cn

(200~300目)均为青岛海洋化工厂产品;反相硅胶 RP-18(100~200目)为天津第二化工公司产品; LiChroprep RP-18 Lobar 柱(40~63 μm)为 Merck 公司产品;葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20 为 Pharmacia Biotech AB, Uppsals, Sweden 产品; HSGF254 TLC 板为烟台化工研究院产品。

黄草石斛 *D. chrysanthum* 全草于 2001 年 2 月采自贵阳市郊区,由贵州省贵州植物园王用平教授鉴定。植物标本存于中国科学院上海药物研究所植物标本室。

2 提取与分离

粉碎晾干的黄草石斛全草 2.0 kg,用 95% 工业乙醇回流提取(12 L $\times$ 3),减压浓缩提取液得乙醇浸膏。将乙醇浸膏用水溶解,依次用石油醚、醋酸乙酯及正丁醇(2.0 L $\times$ 3)萃取,分别浓缩得到石油醚部位浸膏 20 g,醋酸乙酯部位浸膏 42 g,正丁醇部位浸膏 40 g。石油醚部位浸膏(20 g)经硅胶(200目)柱色谱,以石油醚、石油醚-醋酸乙酯(30:1、20:1、15:1、10:1、6:1 和 2:1)和醋酸乙酯为溶剂梯度洗脱,得到 8 个部位(Fr. 1~8)。Fr. 4 部位(1.5 g)经硅胶柱色谱,以氯仿-丙酮(30:1)(500 mL)为溶剂洗脱,然后上反相硅胶柱 RP-18 以 95% 乙醇(1 000 mL)为溶剂洗脱,再经凝胶柱 Sephadex LH-20 滤过(300 mL 乙醇)得到化合物 I (10 mg)和 II (5 mg)。Fr. 6 部位(1.8 g)经反相硅胶柱 RP-18 色谱以 95% 乙醇(1 000 mL)为溶剂洗脱,然后以氯仿-丙酮(20:1)为溶剂系统进行制备性硅胶板(20 cm $\times$ 20 cm)色谱,再经凝胶柱 Sephadex LH-20 反复滤过(乙醇)得到化合物 III (9 mg)、IV (5 mg)和 XI (100 mg)。醋酸乙酯部位浸膏(42 g)经硅胶(200目)柱色谱,以氯仿-甲醇溶剂系统(50:1、30:1、20:1、15:1、10:1、6:1 和 4:1)和甲醇梯度洗脱,得到 8 个部位(Fr. 9~16)。Fr. 10 部位(1.9 g)经反相硅胶柱 RP-18 色谱以 95% 乙醇(2 000 mL)为溶剂洗脱,然后经凝胶柱 Sephadex LH-20 滤过(800 mL 乙醇),最后经硅胶柱色谱分离,以石油醚-氯仿(1:1 $\rightarrow$ 1:2)为溶剂系统梯度洗脱,得到化合物 V (10 mg)、VI (11 mg)、VII (3 mg)和 XII (31 mg)。正丁醇部位浸膏(40 g)溶于水,上反相硅胶柱 RP-18,以水和水-乙醇溶剂系统(3:1、1:1、3:2 和 95% 乙醇)梯度洗脱,得到 5 个部位(Fr. 17~21)。Fr. 18 部位(1.5 g)先经凝胶柱 Sephadex LH-20 滤过(乙醇),然后经反相硅胶 Lobar RP-18 柱色谱分离,以甲醇-水(3:7 $\rightarrow$ 2:3)为溶剂系统梯度洗脱,

得到化合物 VIII (4 mg)。Fr. 21 部位(0.4 g)先经硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇-水溶剂系统(54:11:0.01)梯度洗脱,然后经凝胶柱 Sephadex LH-20 滤过(乙醇),得到化合物 IX (6 mg)、X (10 mg)和 XII (25 mg)。

3 鉴定

化合物 I:红色无定形粉末,EI-MS m/z :272 $[M]^+$,257,239,227,211,199,183,171,158,136,130,113,102,87,75,63,51; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ :9.18(s,5-OH),6.20(s,3-OH),7.17(1H, dd, $J=7.0, 1.6$ Hz, H-8),7.12(1H, t, $J=7.7$ Hz, H-7),7.08(1H, s, H-1),6.97(1H, dd, $J=8.0, 1.6$ Hz, H-6),4.14(3H, s, 4-OCH₃),3.92(3H, s, 2-OCH₃);与文献^[3]数据一致,故鉴定该化合物为 3,5-二羟基-2,4-二甲氧基茛酮。

化合物 II:红色无定形粉末,EI-MS m/z :242 $[M]^+$,227,199,171,155,142,126,115,101,89,75,63,51; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, acetone- d_6) δ :7.38(s,5-OH),5.60(s,2-OH),7.16(2H, m, H-7,8),6.92(1H, dd, $J=7.3, 1.8$ Hz, H-6),6.80(1H, d, $J=2.2$ Hz, H-3),6.72(1H, d, $J=2.2$ Hz, H-1),4.10(3H, s, 4-OCH₃);与文献^[3]数据一致,故鉴定该化合物为 3,5-二羟基-4-甲氧基茛酮。

化合物 III:红色无定形粉末,EI-MS m/z :258 $[M]^+$,243,215,187,137,129,75,63,51; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, acetone- d_6) δ :6.85(1H, d, $J=8.8$ Hz, H-3),6.80(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8),6.72(1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6),6.60(1H, d, $J=8.8$ Hz, H-2),4.10(3H, s, 5-OCH₃);与文献^[4]数据一致,故鉴定该化合物为 1,4,7-三羟基-5-甲氧基茛酮。

化合物 IV:白色无定形粉末,EI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 与文献数据基本一致^[2],故鉴定该化合物为 4,4'-二羟基-3,3',5-三甲氧基双茛。

化合物 V:红色无定形粉末,EI-MS m/z :284 $[M]^+$,269,241,213,170,121; $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6) δ :9.22(1H, d, $J=9.6$ Hz, H-6),8.48(1H, d, $J=8.8$ Hz, H-9),8.09(1H, d, $J=8.8$ Hz, H-10),7.44(1H, d, $J=9.6$ Hz, H-5),6.20(1H, s, H-3),3.91(3H, s, 2-OMe),3.88(3H, s, OMe); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6) δ :188.6(s),180.7(s),158.9(s),149.0(s),140.4(s),133.4(s),129.2(s),127.6(s),126.6(d),125.4(d),124.9(s),122.9(d),121.9(d),111.2(d),60.7(q),56.1(q);与文献^[5]数据基本一致,故鉴定该化合物为 2-

羟基-1,7-二甲氧基-5,8-二萜醌。

化合物 VI: 红色无定形粉末, EI-MS、¹H-NMR 与文献^[6]数据基本一致, 故鉴定该化合物为 2,6-二羟基-1,5,7-三甲氧基萜。

化合物 VII: 白色无定形粉末, EI-MS、¹H-NMR 与文献^[4]数据基本一致, 故鉴定该化合物为 2,5-二羟基-4-甲氧基萜。

化合物 VIII: 白色无定形粉末, EI-MS、IR、¹H-NMR 与文献^[7]数据基本一致, 故鉴定该化合物为 2-羟基-4,5-二甲氧基-2-O-β-D-葡萄糖桂皮酸。

化合物 IX: 白色无定形粉末, EI-MS、¹H-NMR 与文献^[8]数据基本一致, 故鉴定该化合物为反式对羟基肉桂酸三十烷酸。

化合物 X: 白色无定形粉末, EI-MS、¹H-NMR 与文献^[9]数据基本一致, 故鉴定该化合物为反式阿魏酸二十八烷酯。

化合物 XI: 白色方晶, EI-MS、¹H-NMR 与文献^[10]数据基本一致, 故鉴定化合物为 5,11(12)-二烯-3β-羟基-豆甾醇。

化合物 XII: 白色无定形粉末, 与标准样品共薄层色谱, 只显一个点, 故鉴定该化合物为 β-谷甾醇。

化合物 XIII: 白色无定形粉末, 与标准品共薄层

色谱, 只显一个点, 故鉴定该化合物为胡萝卜苷。

References:

- [1] Chen X M, Guo S X. Advances in the research of constituents and pharmacology of *Dendrobium* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2001, 13(1): 70-75.
- [2] Min Z D, Tanaka T, Iinuma M, et al. A new dihydrostilbene in *Dendrobium chrysanthum* [J]. *J Nat Prod*, 1987, 50(6): 1189.
- [3] Talapatra S K, Bose S, Mallik A K, et al. On the chemistry of Indian Orchidaceae plants I. Dengibsin and dengibsinin, the first natural fluorenone derivatives from *Dendrobium gibsonii* Lindl. [J]. *Tetrahedron*, 1985, 41(13): 2765-2769.
- [4] Fan C Q, Wang W, Wang Y P, et al. Chemical constituents from *Dendrobium densiflorum* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 57: 1255-1258.
- [5] Schmalle H, Hausen B M. A new sensitizing quinone from lady slipper (*Cypripedium calceolus*) [J]. *Natwiss-enschaften*, 1979, 66: 527-528.
- [6] Majumder P L, Sen R C. Pendulin, a polyoxygenated phenanthrene derivative from Orchid *Cymbidium pendulum* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(7): 2432-2434.
- [7] Dahmen J, Leander K, Rosenblom J. Studies on Orchidaceae glycosides 3*. A new glycoside, 2-(β-D-glucopyranosyl-oxy)-4, 5-dimethoxy-trans-cinnamic acid (densifloroside), from *Dendrobium densiflorum* Wall. [J]. *Acta Chem Scand (B)*, 1975, 29: 627-639.
- [8] Talapatra B, Das A K, Talapatra S K. Defuscin, a new phenolic ester from *Dendrobium fuscenscens*; conformation of shikimic acid [J]. *Indian J Chem*, 1989, 28(1): 290-292.
- [9] Ma G X, Wang Z T, Xu L S, et al. A new fluorenone derivative from *Dendrobium chrysotoxum* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1998, 7(2): 59-61.
- [10] Alam M S, Chopra N, Ali M, et al. Ursane and sterol derivatives from *Pleuchea lanceolata* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(2): 521-524.

板栗花的化学成分研究(I)

王 嗣, 杜成林, 唐文照, 王晓静, 孙敏耀, 丁杏芭

(山东省医学科学院药物研究所, 山东 济南 250062)

板栗花为壳斗科栗属植物栗 *Castanea mollissima* Blume 的雄性花序。栗花水煎剂在民间用于治疗久治不愈的腹泻。栗广泛分布各地, 资源十分丰富, 产量很大, 但国内外的学者对此研究很少, 目前化学成分的研究尚未见报道。为此对栗花化学成分进行分离, 共得到 11 个化合物。经过理化性质测定、化学反应及多种波谱数据分析, 分别鉴定为: 正五十三烷(I)、正二十烷酸二十六烷醇酯(II)、正二十二烷酸二十八烷醇酯(III)、正三十四烷醇(IV)、β-谷甾醇(V)、正二十六烷酸(VI)、乌苏酸(VII)、24-羟基乌苏酸(VIII)、epihederagenin(IX)、pulerulic acid(X)、β-胡萝卜苷(XI)。

1 仪器与材料

WL-1 型显微熔点测定仪(温度未校正); DMS-DX 300 型质谱仪; Perkin-Elmer 783 红外分光光度计(KBr 压片); VXR-300 型核磁共振仪。色谱用硅胶系青岛海洋化工厂产品, 试剂为 AR 或 CR 级。植物样品于 1997 年 6 月采于山东费县, 由中国药科大学邢俊波博士鉴定。

2 提取与分离

将板栗花的粗粉置于索氏提取器中, EtOH 提取 10 h, 提取液浓缩得总浸膏, 分别以石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取。石油醚部位经硅胶低压柱色谱, 用石油醚、丙酮系统梯度洗脱得晶体 I~IV。醋酸乙