

g,说明 20(R)-人参皂苷 Rg₃ 的稳定性好,两个化合物稳定性的不同是二者存在生物活性差别的内在因素之一。

2.5 化合物晶型转变会在 DSC 曲线表现为放热峰。因为在 TG 曲线上 217 °C 有失重现象(-1.77%),所以位于 20(S)-人参皂苷 Rg₃ 的 DSC 曲线 223.02 °C 的放热峰不单纯是晶型改变引起的,其原因有待进一步研究。

References:

[1] Yun T K, Lee Y S, Lee Y H, et al. Anticarcinogenic effect of *Panax ginseng* C. A. Meyer and identification of active compounds [J]. *J Korean Med Sci*, 2001, 16 (Suppl): S6-18.

[2] Keum Y S, Han S S, Chun K S, et al. Inhibitory effects of the ginsenoside Rg₃ on phorbol ester-induced cyclooxygenase-2 expression, NF-kappa B activation and tumor promotion

[J]. *Mutat Res*, 2003, 523-524: 75-85.

[3] Gao Y, Wang J J, Xu Q, et al. Inhibitory effect of ginsenoside Rg₃ on tumor neoangiogenesis [J]. *Acad J Second Mil Med Univ* (第二军医大学学报), 2001, 22(1): 40-42.

[4] Tao H Q, Yao M, Zhou S C, et al. Effect of angiogenesis inhibitor Rg₃ on the growth and metastasis of gastric cancer in SCID mice [J]. *Chin J Surg* (中华外科杂志), 2002, 40(8): 606-608.

[5] Chang Y P, Wu Y Z, Li P Y, et al. Experimental observation on the therapy of herpes simplex virus keratitis with G-Rg₃[J]. *J Norman Bethune Univ Med Sci* (白求恩医科大学学报), 2000, 26(2): 134-136.

[6] Bae E A, Han M J, Choo M K, et al. Metabolism of 20(S)- and 20(R)-ginsenoside Rg₃ by human intestinal bacteria and its relation to *in vitro* biological activities [J]. *Biol Pharm Bull*, 2002, 25(1): 58-63.

[7] Wang B X. *Advances in the Research on Panax ginseng* (人参研究进展) [M]. Tianjin: Tianjin Science and Technology Press, 1991.

单脉大黄化学成分研究

张承忠¹, 宋 龙², 李 冲¹, 魏玉辉¹, 陶保全¹

(1. 兰州大学 药学院, 甘肃 兰州 730000; 2. 上海中医药大学中药学院, 上海 201203)

蓼科大黄属植物单脉大黄 *Rheum univerve* Maxim. 分布于我国宁夏、内蒙古、青海、甘肃等省区^[1]。据文献^[2]报道在内蒙古民间将其根作土大黄入药,但其他几省区并未见药用。试图通过对其化学成分的研究来探讨其是否有药用价值。笔者对采自甘肃兰州的单脉大黄的化学成分进行了研究,应用硅胶柱色谱、重结晶、MS、¹H-NMR、¹³C-NMR、DEPT 等技术,先前从该植物中已分得 4 个化合物^[3](大黄酚、大黄素甲醚、大黄酚-8-O-β-D-葡萄糖苷、大黄素-8-O-β-D-葡萄糖苷),现又分离并鉴定了 7 个化合物,分别是:大黄素(emodin, I)、芦荟大黄素(aloe-emodin, II)、2-甲氧基-6-乙酰基-7-甲基胡桃醌(2-methoxy-6-acetyl-7-methyljuglone, III)、2,5-二甲基-7-羟基色原酮(2,5-dimethyl-7-hydroxychromone, IV)、2-甲基-5-羧甲基-7-羧基色原酮(2-methyl-5-carboxymethyl-7-hydroxychromone, V)、β-谷甾醇(β-sitosterol, VI)、胡萝卜苷(daucosterol, VII)。所有化合物均为首次从该植物中分得。

1 仪器与材料

X-4 型显微熔点仪(未校正),VGZAB-HS 质谱仪,Bruker AM-400 核磁共振仪(TMS 内标)。

柱色谱硅胶(100~200 目、200~300 目)和薄层色谱硅胶 G 均为青岛海洋化工厂产品。

植物样品采自甘肃兰州,经兰州医学院药学系药用植物教研室赵汝能教授鉴定为蓼科大黄属植物单脉大黄 *R. univerve* Maxim., 标本保存于兰州医学院药用植物教研室植物标本室。

2 提取与分离

干燥的单脉大黄根 7.5 kg,粉碎后用 95%乙醇浸泡 6 次,每次 24 h,回流提取 3 次,每次 1 h,回收乙醇至小体积,得干浸膏粉末(496 g),进行硅胶柱色谱分离,分别用石油醚-氯仿(4:1)、氯仿、醋酸乙酯、乙醇进行洗脱,得到石油醚-氯仿部位、氯仿部位、醋酸乙酯部位、乙醇部位。氯仿部位用石油醚-醋酸乙酯(6:1~1:1)梯度洗脱,其中石油醚-醋酸乙酯(5:1)部分得化合物 I、III、VI,石油醚-醋酸乙酯(4:1)部分得化合物 II,石油醚-醋酸乙酯(1:1)部分得化合物 IV;醋酸乙酯部分用氯仿-甲醇(9:1)部分得化合物 VII,氯仿-甲醇(1:9)部分得化合物 V。

3 结构鉴定

化合物 I:橙红色粒晶(醋酸乙酯),mp 263~264 °C。Borntrager 反应呈红色,醋酸镁反应呈橙红色,示

为蒽醌类化合物。EI-MS m/z : 270(M^+)。 1H -NMR (DMSO- d_6) δ : 12.02 (1H, brs, OH- α), 11.94 (1H, brs, OH- α), 11.35 (1H, brs, OH- β), 7.39 (1H, brs, OH-4), 7.07 (1H, brs, OH-2), 7.03 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-5), 6.53 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-7), 2.36 (3H, s, Ar- CH_3)。 ^{13}C -NMR (DMSO- d_6) 数据见表 1。以上数据与文献[4]报道的 emodin 的数据一致。

化合物 I: 橙红色针晶(醋酸乙酯), mp 222~224 $^{\circ}C$ 。Borntrager 反应呈红色, 醋酸镁反应呈橙红色, 示为蒽醌类化合物。EI-MS m/z : 270(M^+)。 1H -NMR (DMSO- d_6) δ : 11.92 (1H, s, OH- α), 11.84 (1H, s, OH- α), 7.76 (1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz, H-5), 7.63 (1H, dd, $J=8.0, 8.0$ Hz, H-6), 7.63 (1H, d, $J=1.2$ Hz, H-4), 7.34 (1H, d, $J=2.0, 8.0$ Hz, H-7), 7.23 (1H, d, $J=1.2$ Hz, H-2), 5.59 (1H, s, CH_2OH), 4.60 (2H, s, CH_2)。 ^{13}C -NMR (DMSO- d_6) 数据附表 1。以上数据与文献[5]报道的 aloe-emodin 的数据一致。

表 1 化合物 I~V 的 ^{13}C -NMR 数据

Table 1 ^{13}C -NMR data of compounds I-V

碳	I	II	III	IV	V
1	161.4	161.6	202.9		
2	120.4	124.4	158.1	163.8	167.2
3	148.2	153.7	112.4	116.5	119.5
4	108.8	120.6	190.3	178.2	181.5
5	124.1	117.1	161.0	141.4	139.1
6	165.5	137.3	136.6	110.7	111.1
7	107.9	119.3	143.5	160.9	163.3
8	164.4	161.3	121.6	100.5	102.9
9	189.6	191.6			
10	181.2	181.3			
4 α	132.7	133.0	109.6	114.2	115.6
10 α	135.0	133.2			
8 α	108.8	115.8	130.5	159.1	161.3
9 α	113.3	114.3			
CH_3	21.5		20.0	19.3(2), 22.4(5)	19.9
OCH_3			56.7		
CH_2OH		62.0			
CH_2					41.8
CH_3CO			179.1		
CH_3CO			31.8		
COO					175.3

化合物 III: 红色针晶(氯仿), mp 204~205 $^{\circ}C$ 。EI-MS m/z : 260(M^+)。 1H -NMR ($CDCl_3$) δ : 12.51 (1H, s, OH), 7.51 (1H, s, H-8), 6.11 (1H, s, H-3), 3.93 (3H, s, OCH_3), 2.59 (3H, s, CH_3CO), 2.35 (3H, s, CH_3)。 ^{13}C -NMR ($CDCl_3$) 数据见表 1。以上数据与文献[6,7]报道的 2-methoxy-6-acetyl-7-methyl-juglon 的数据一致。

化合物 IV: 无色针晶(醋酸乙酯), mp 229~230 $^{\circ}C$ 。EI-MS m/z : 190(M^+)。 1H -NMR (MDSO- d_6) δ : 10.53 (1H, brs, OH), 6.60 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.59 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 5.96 (1H, brs, H-3), 2.63 (3H, s, CH_3 -5), 2.25 (3H, s, CH_3 -2)。 ^{13}C -NMR (MDSO- d_6) 数据见表 1。以上数据与文献[8,9]报道的 2,5-dimethyl-7-hydroxychromone 的数据一致。

化合物 V: 淡黄色针晶(甲醇), mp 222~223 $^{\circ}C$ 。EI-MS m/z : 234(M^+), 190($M-CO_2$)。 1H -NMR (CD_3OD) δ : 6.75 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 6.68 (1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6), 6.01 (1H, s, H-3), 4.08 (2H, s, CH_2), 2.33 (3H, s, CH_3)。 ^{13}C -NMR (CD_3OD) 数据见表 1。以上数据与文献[9]报道的 2-methyl-carboxymethyl-7-hydroxychromone 的数据一致。

化合物 VI: 无色针晶(氯仿), mp 146~147 $^{\circ}C$ 。EI-MS m/z : 414(M^+), 与 β -谷甾醇对照品共薄层色谱 Rf 值一致, 且 Libermann-Burchard 反应呈阳性。故确定该化合物为 β -sitosterol。

化合物 VII: 白色粒晶(氯仿-甲醇), mp > 300 $^{\circ}C$ 。Libermann-Burchard 反应呈阳性。Molish 反应呈阳性, 与胡萝卜苷对照品共薄层层析 Rf 值一致, 故确定其为 daucosterol。

致谢: 兰州医学院赵汝能教授鉴定原植物, 核磁共振谱、质谱由兰州大学分析测试中心代测。

References:

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae Agendae Academiae Sinicae Edita. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 25 (1). Beijing: Science Press, 1998.
- [2] The Revolutionary Committee Health Department of Neimenggu Autonomy Region. *Traditional and Herbal Drugs of Neimenggu Autonomy Region* (内蒙古中草药) [M]. Huhhot: Inner Mongolia People's Publishing House, 1972.
- [3] Song L, Zhang C Z, Li C, et al. Studies on the chemical constituents of *Rheum uninerve* Maxim [J]. *J Chin Med Mater* (中草药), 2003, 23(4): 260-261.
- [4] Min D, Xu L P, Zhang Z Z, et al. Studies on the chemical constituents of *Rheum wittrochii* (1). [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23(7): 416-418.
- [5] Yang X W, Zhao J, Zhang J, et al. Studies on Rhubarb 1. A new malonylanthraquinone alycoside from rhizomes of Qinling Rhubarb (*Rheum qinlingense*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(5): 289-293.
- [6] Gizachewictal A, Berhanu A, Gunther S. Bianthrone from *Senna longiracemosa* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32(5): 1273-1277.
- [7] Hanumaiah T, Rao B K, Rao C P, et al. Naphthalenes and naphthaquinines from *Ventilago* species [J]. *Phytochemistry*,

1985, 24: 1811-1815.

- [8] Min D, Xu L P, Zhang Z Z, *et al.* Studies on the chemical constituents of *Rheum wittrochii* (Ⅱ) [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23(8): 486-488.

- [9] Kashiwada Y, Nonaka G-I, Nishioka I. Studies on *Rhubarb (Rhei Rhizoma)* V. Isolation and characterization of chromone and chromanone derivatives [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(9): 3493-3500.

白树的化学成分研究

何素丽, 陈若芸*

(中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050)

白树 *Suregada glomerulata* (Bl.) Baill. 为大戟科白树属植物。该属植物共约 40 种。分布于亚洲、大洋洲和非洲热带地区。我国产 2 种, 分别为台湾白树 *S. aequorea* 和白树 *S. glomerulata*。后者即本课题的研究对象。该种植物主要分布于我国的广东南部、海南、广西南部和云南南部^[1]。白树并非药用植物, 但通过药理研究发现其具有较强的抗糖尿病活性。本课题是首次对该种植物的化学成分进行研究。笔者从白树根部分离得到 5 个化合物, 经理化鉴定和波谱分析, 分别鉴定为泽漆内酯甲 (helioscopinolide A, I)、泽漆内酯丁 (helioscopinolide D, II)、泽漆内酯戊 (helioscopinolide E, III)、euphoranginol B (IV) 和 β -谷甾醇 (β -sitosterol, V)。其中, 化合物 I ~ III 为松香烷型二萜, 化合物 IV 为贝壳杉烷型二萜。

1 仪器与材料

熔点用 Boetius 显微熔点测定仪, 温度计未校正; 红外光谱用美国尼高力公司傅立叶变换红外光谱仪 (IMPACT-400 型); 核磁共振谱用 NOVA-500 核磁共振谱仪 (TMS 为内标); 质谱用 ZAB-2F 型和 1100 系列 LC/MSD Trap-SL 型质谱仪测定。硅胶选用青岛海洋化工厂生产的柱色谱用硅胶。样品采自海南省吊罗山, 由海南大学生命科学中心黄世满先生鉴定。

2 提取与分离

白树的根粗粉 18 kg, 95% EtOH 热提 3 次, 分别为 2、1 和 1 h, 提取液浓缩成膏, 加水悬浮, 然后分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 其中醋酸乙酯部分得浸膏 500 g。取 170 g 经多次硅胶柱色谱分离, 用石油醚-醋酸乙酯 (9:1~8:2~7:3) 梯度洗脱, 并经多次重结晶纯化, 得化合物 I (100 mg)、化合物 II (5 mg)、化合物 III (100 mg)、化合物 IV (15

mg)、化合物 V (10 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针状晶体 (EtOAc), mp 208~209 °C, ESI-MS m/z : 339.2 [M + Na⁺], 655.3 [2M + Na⁺], IR $_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 483, 2 937, 1 730, 1 666, 1 612. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ : 6.28 (1H, s, H-14), 4.86 (1H, dd, J = 5.7, 13.2 Hz, H-12), 3.28 (1H, dd, J = 4.5, 12.0 Hz, H-3), 2.56 (1H, m, H-11eq), 2.54 (1H, m, H-7eq), 2.20 (1H, m, H-7ax), 2.18 (1H, m, H-9), 1.96 (1H, m, H-1eq), 1.88 (1H, m, H-6eq), 1.83 (3H, s, H-20), 1.78 (1H, m, H-2eq), 1.65 (1H, m, H-2ax), 1.52 (1H, m, H-11ax), 1.48 (1H, m, H-6ax), 1.25 (1H, m, H-1ax), 1.18 (1H, m, H-5), 1.03 (3H, s, H-17), 0.92 (3H, s, H-19), 0.82 (3H, s, H-18), ¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃) 数据见表 1。以上数据均与文献报道^[2]一致, 因此确定化合物 I 泽漆内酯甲为 (helioscopinolide A)。

化合物 II: 白色针状晶体 (EtOAc), mp 255~256 °C, ESI-MS m/z : 353.3 [M + Na⁺], IR $_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 433, 2 954, 1 751, 1 687, 1 668. ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.43 (1H, s, H-14), 4.91 (1H, dd, J = 6.0, 13.2 Hz, H-12), 3.11 (1H, dd, J = 6.0, 13.5 Hz, H-11eq), 2.78 (1H, m, H-7ax), 2.56~2.59 (2H, m, H-2), 2.48 (1H, dd, J = 3.0, 13.0 Hz, H-5), 2.37 (1H, m, H-1ax), 2.36 (1H, m, H-7eq), 1.88 (3H, s, H-20), 1.85 (1H, m, H-1eq), 1.78 (1H, m, H-6eq), 1.54 (1H, m, H-6ax), 1.40 (1H, m, H-11ax), 1.17 (3H, s, H-17), 1.10 (3H, s, H-19), 1.09 (3H, s, H-18), ¹³C-NMR (500 MHz, CDCl₃) 数据见

收稿日期: 2004-06-10

基金项目: 北京市自然科学基金项目 (No 2042020)

作者简介: 何素丽, 女, 1999 年毕业于北京医科大学, 现为协和医科大学硕士研究生。

* 通讯作者 Tel: (010)63165325 E-mail: ruoyunchen@hotmail.com