

源,由广州中医药大学中药学院中药资源教研室徐鸿华教授提供并鉴定为桑科植物粗叶榕 *F. hitra* Vahl. 的干燥根。

2 提取分离

取五指毛桃药材 3 kg,粉碎后,置多功能提取罐中,用 8 倍量乙醇提取两次,第 1 次 4 h,第 2 次 2 h,合并提取液,减压浓缩回收乙醇得浸膏 150 g,在浸膏中加少量水使悬浮,依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇分别萃取,各部位萃取液分别减压浓缩得到浸膏。其中得氯仿部位浸膏 43 g,醋酸乙酯部位浸膏 31 g。合并氯仿、醋酸乙酯部位浸膏进行硅胶柱色谱分离,以石油醚(60~90 °C)-醋酸乙酯(20:1~1:1)系统梯度洗脱,再经制备薄层色谱进行纯化,得到 4 个化合物:补骨脂素(I)、佛手柑内酯(II)、β-谷甾醇(III)、邻苯二甲酸二异丁酯(IV)。

3 结构鉴定

化合物 I:无色针状结晶(醋酸乙酯),具升华性和蓝色荧光,能溶于氯仿、苯、丙酮、甲醇中,难溶于水。分子式: $C_{11}H_6O_3$; mp 159~161 °C。UV、IR、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 光谱数据与文献报道化合物补骨脂素一致^[2],且薄层色谱与补骨脂素对照品的 R_f 值相符。

化合物 II:白色针状结晶(醋酸乙酯),具升华性和亮黄色荧光,异羟肟酸铁反应阳性,能溶于氯仿、苯、丙酮、甲醇中,难溶于水。分子式: $C_{12}H_8O_4$; mp 185~187 °C。UV λ_{max}^{MeOH} nm: 为 222,269; 1H -NMR ($CDCl_3$) δ : 8.15(1H, d, $J=9.7$ Hz, H-4), 7.58(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-2'), 7.12(1H, t, $J=0.8$ Hz, H-8), 7.00(1H, dd, $J=0.8, 2.4$ Hz, H-3'), 6.26(1H, d,

$J=9.7$ Hz, H-3), 4.25(3H, OCH_3); ^{13}C -NMR δ : 161.2(C-2), 112.6(C-3), 139.2(C-4), 149.6(C-5), 112.7(C-6), 158.4(C-7), 93.9(C-8), 152.7(C-9), 106.4(C-10), 144.8(C-2'), 105.0(C-3'), 60.1(OCH_3); EI-MS (m/z): 216(M^+ , 100), 201(4), 188(2), 173(2), 145(1)。以上光谱数据与文献报道化合物佛手柑内酯相符^[3]。

化合物 III:白色针状结晶(甲醇);分子式: $C_{29}H_{50}O$; mp 123~124 °C, Libermann-Burchard 反应呈绿色,硅胶薄层色谱 R_f 值与 β-谷甾醇相同,且用 10% 硫酸乙醇显色加热后,在相同位置呈现相同颜色斑点,在高效液相色谱仪中,该化合物的保留时间与 β-谷甾醇对照品的保留时间也基本相同。光谱数据与文献报道化合物 β-谷甾醇相符^[4]。

化合物 IV:淡黄色油状液体,具升华性,能溶于苯、氯仿、丙酮、醋酸乙酯、甲醇中,难溶于水。分子式: $C_{16}H_{22}O_4$ 。光谱数据与化合物邻苯二甲酸二异丁酯相符^[5]。

References

- [1] Editorial Committee of Modern Chinese Materia Medica Dictionary. *Dictionary of Modern Traditional Chinese Materia Medica* (现代中药学大词典) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2001.
- [2] Fan J T. Isolate and determine psoralen and isopsoralen from *Fructus psoraleae* [J]. *J Guiyang Med Coll* (贵阳医学院学报), 2003, 28(2): 171-174.
- [3] Yuan Z, Zhao M F, Chen F K, et al. Chemical constituents from root and rhizome of *Glehnia littoralis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(12): 1063-1065.
- [4] Mao X W, Chen Y D, Yang L, et al. Study on alcohol-soluble compositions of fig leaf [J]. *Commun Forestry Chem* (林产化工通讯), 1999, 33(3): 11-13.
- [5] *Sadtler Standard 1H -NMR Spectra* [S]. 1979.

清香木姜子的化学成分研究

肖勇¹, 周红娇², 羊晓东¹, 赵静峰¹, 黄荣¹, 李良^{1*}

(1. 云南大学药学院 生物制药创新人才培养基地, 云南 昆明 650091; 2. 昆明荣军医院, 云南 昆明 650214)

清香木姜子 *Litsea euosma* W. W. Smith 系樟科木姜子属植物, 主要分布在热带及亚热带亚洲地区^[1], 民间用于治疗寒腹痛、水肿及风湿关节痛。清香木姜子的化学成分研究至今未见报道, 为研究其

活性成分, 本实验对采自云南西双版纳州的该种植物进行了化学成分研究, 从中分离鉴定了 7 个已知化合物, 其中包括 1 个阿朴吩生物碱, 1 个黄酮苷, 1 个新木脂素和 1 个甾体。分别鉴定为 laurilitsine

收稿日期: 2004-12-21

基金项目: 云南省教育科学基金资助项目(02Y018); 云南大学自然科学基金资助项目(2003Q010A)

作者简介: 肖勇(1974—), 男, 湖南邵阳人, 硕士生, 主要从事天然药物化学的研究工作。E-mail: yxayong168332@sina.com

* 通讯作者 李良 E-mail: liliang5758@sina.com

(I)、astragalin(II)、dihydrodehydrodiconifery alcohol(III)、5,6-epoxystigman-3-ol(IV)、ethyl 2,4-dihydroxy-6-methylbenzoate(V)、三十一烷酸甘油酯(VI)、二十五醇(VII)。以上化合物均为首次从该种植物分到。

1 仪器和材料

NMR 实验在 Burkert 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。薄层及柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂出品。样品采自云南西双版纳州,云南大学胡志皓教授鉴定。

2 提取和分离

清香木姜子枝叶粗粉 8.0 kg,用工业乙醇冷浸 4 次,合并渗漉液减压回收乙醇,所得粗提物分别用乙醚、醋酸乙酯及正丁醇萃取,得乙醚部分约 76 g,醋酸乙酯部分约 20 g,正丁醇部分约 88 g,然后分别用硅胶柱色谱反复纯化得化合物 I~VII。

3 结构鉴定

化合物 I:黄色固体(MeOH), $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{NO}_4$, mp 113~115 °C;EI-MS m/z (%):313(M^+ ,58),312(40),298(50),296(33),282(38),238(12); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ :6.92(1H,s,H-3),2.14~3.34(6H,m,H-4,5,7),3.80(1H,dd, $J=3.5,3.0$ Hz,H-6a),7.05(1H,s,H-8),6.98(1H,s,H-11),3.83(3H,s, OCH_3 -10),3.69(3H,s, OCH_3 -1); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ :142.7(s,C-1),150.3(s,C-2),119.1(d,C-3),130.6(s,C-3a),28.8(t,C-4),42.9(t,C-5),54.7(d,C-6a),38.4(t,C-7),130.7(s,C-7a),116.7(d,C-8),145.3(s,C-9),149.5(s,C-10),112.2(d,C-11),121.2(s,C-11a),125.5(s,C-1a),129.0(s,C-1b),61.4(q, OCH_3 -1),56.2(q, OCH_3 -10)。以上光谱数据与 lauroilsine^[2]基本一致,故确定该化合物为 lauroilsine。

化合物 II:黄色针晶(MeOH), $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$, mp 172~174 °C;FAB-MS (m/z):417 $[\text{M}-1]^-$ (100); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ :12.62(s,OH-5),6.22(1H,d, $J=2.0$ Hz,H-6),6.44(1H,d, $J=2.0$ Hz,H-8),8.05(1H,d, $J=8.9$ Hz,H-2'),6.90(1H,d, $J=8.9$ Hz,H-3'),6.90(1H,d, $J=8.9$ Hz,H-5'),8.05(1H,d, $J=8.9$ Hz,H-6'),5.47(1H,d, $J=7.3$ Hz,H-1''),4.02~4.41(6H,m,H-2'',3'',4'',5'',6''); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ :156.3(s,

C-2),133.2(s,C-3),177.5(s,C-4),161.2(s,C-5),98.7(d,C-6),164.1(s,C-7),93.7(d,C-8),156.3(s,C-9),104.0(s,C-10),120.9(s,C-1'),130.9(s,C-2',6'),115.1(s,C-3',5'),159.9(s,C-4'),100.9(d,C-1''),74.2(d,C-2''),76.5(d,C-3''),69.9(d,C-4''),77.5(d,C-5''),60.9(t,C-6'')。以上光谱数据与 astragalin^[3]一致,故确定化合物为 astragalin。

化合物 III:无色油状液体, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$;EI-MS m/z (%):360(M^+ ,88),342(100),310(40),267(26),137(10); $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ :6.97(1H,d, $J=1.7$ Hz,H-2),6.79(1H,s,H-5),6.83(1H,d, $J=1.8$ Hz,H-6),5.52(1H,d, $J=6.4$ Hz,H-7),3.48(1H,m,H-8),3.84(1H,d, $J=4.0$ Hz,H-9),3.79(1H,d, $J=7.0$ Hz,H-9),6.75(1H,s,H-2'),6.75(1H,s,H-6'),2.65(2H,t,H-7'),1.84(2H,dt, $J=1.9$ Hz,H-8'),3.59(2H,t,H-9'),3.87(3H,s, OCH_3 -3'),3.84(3H,s, OCH_3 -3); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ :133.5(s,C-1),109.2(d,C-2),147.7(s,C-3),146.2(s,C-4),114.8(d,C-5),118.3(d,C-6),87.6(d,C-7),54.1(d,C-8),63.6(t,C-9),135.5(s,C-1'),112.8(d,C-2'),143.9(s,C-3'),146.1(C-4'),128.5(s,C-5'),116.6(d,C-6'),31.5(t,C-7'),34.4(t,C-8'),60.9(t,C-9'),55.4(q, OCH_3 -3'),55.0(q, OCH_3 -3)。以上光谱数据与 dihydrodehydrodiconifery alcohol^[4]完全一致,故确定该化合物为 dihydrodehydrodiconifery alcohol。

化合物 IV:白色固体, $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}_2$,EI-MS m/z (%):430(M^+ ,50),412(55),398(25),290(15),247(45),229(60)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ :2.18(1H,m,H-1a),1.56(1H,m,H-1b),2.26(1H,m,H-2a),2.06(1H,m,H-2b),4.88(1H,m,H-3),2.96(1H,dd, $J=12.7,3.6$ Hz,H-4a),2.32(1H,dd, $J=11.4,3.6$ Hz,H-4b),4.18(1H,m,H-6),2.23(1H,m,H-7a),1.93(1H,m,H-7b),2.12(1H,m,H-8),1.95(1H,m,H-9),1.59(2H,m,H-11),2.03(1H,m,H-12a),1.22(1H,m,H-12b),1.13(1H,m,H-14),1.66(1H,m,H-15a),1.09(1H,m,H-15b),1.81(2H,m,H-16),1.11(1H,m,H-17),1.63(3H,s,H-18),0.73(3H,s,H-19),1.36(1H,m,H-20),0.97(3H,d, $J=4.7$ Hz,H-21),1.38(1H,m,H-22a),1.03(1H,m,H-22b),1.25(2H,m,H-23),0.95(1H,m,H-24),1.68(1H,m,H-25),0.85(3H,d, $J=5.5$ Hz,H-26),0.88(3H,d, $J=6.0$

Hz, H-27), 1.29(2H, m, H-28), 0.89(3H, t, $J=5.5$ Hz, H-29); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 33.4(t, C-1), 32.6(t, C-2), 67.6(d, C-3), 42.9(t, C-4), 76.0(s, C-5), 76.3(d, C-6), 35.8(t, C-7), 31.3(d, C-8), 46.0(d, C-9), 39.2(s, C-10), 21.8(t, C-11), 40.7(t, C-12), 43.1(s, C-13), 56.7(d, C-14), 24.7(t, C-15), 28.7(t, C-16), 56.7(d, C-17), 17.3(q, C-18), 12.4(q, C-19), 36.6(d, C-20), 19.1(q, C-21), 34.3(t, C-22), 23.3(t, C-23), 46.1(d, C-24), 29.5(d, C-25), 19.3(q, C-26), 20.0(q, C-27), 30.0(t, C-28), 12.2(q, C-29)。以上光谱数据与 5, 6-epoxystigmastan-3-ol^[5]一致, 故确定该化合物为 5, 6-epoxystigmastan-3-ol。

化合物 V: 白色针晶 (MeOH), $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_4$, mp 196~197 °C; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.41(3H, t), 4.38(2H, q), 2.50(3H, s), 6.28(1H, d, $J=2.5$ Hz, 芳香质子), 6.22(1H, d, $J=1.9$ Hz, 芳香质

子)。以上光谱数据与 ethyl 2, 4-dihydroxy-6-methylbenzoate^[6]一致, 故确定该化合物为 ethyl 2, 4-dihydroxy-6-methylbenzoate。

化合物 VI: 白色粉末, 与三十一烷酸甘油酯标准品进行 TLC 对照, 在多种溶剂系统中 R_f 值一致, 故确定该化合物为三十一烷酸甘油酯。

化合物 VII: 白色粉末, GC/MS 确定为二十五醇。

References:

- [1] Li X W. The origin and evolution of *Litsea* genera group in Lauraceae [J]. *Acta Bot Yunnan*, 1995, 17(3): 251-254.
- [2] Lee S S, Yang H. Isoquinoline alkaloids from *Neolitsea konishii* [J]. *J Chin Chem Soc-Taipei*, 1992, 39(2): 189-194.
- [3] Chen Z S, Lai J S, Kuo Y H. The constituents of *Cynanchum taiwanianum* [J]. *J Chin Chem Soc-Taipei*, 1991, 38(4): 393-396.
- [4] Yu H J, Chen C C, Shieh B J. The constituents from the leaves of *Magnolia coco* [J]. *J Chin Chem Soc-Taipei*, 1998, 45(6): 773-778.
- [5] Della M. The chemical constituents of *Arum italicum* [J]. *Nat Prod Lett*, 1993, 2: 27-32.
- [6] Kato T. The constituents from the lichen *Umbilicaria papulosa* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1970, 20: 1574-1576.

土党参化学成分研究

张占军^{1,2}, 杨小生^{1*}, 朱文适², 郝小江¹

(1. 贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 贵州大学生化营养研究所, 贵州 贵阳 550025)

土党参 *Campanumoea javanica* Bl. 又名奶参、土羊乳、白洋参、对月参、土参、野党参、柴党参、浮萍参、孩儿葛、川人参, 是桔梗科金钱豹属植物, 生于山坡草地、灌丛中。分布于贵州松桃、遵义、毕节、兴义、织金等地苗乡。此外, 我国南部和西南部也有分布。民间以根入药, 有补气、止血、通乳的作用, 用于虚劳内伤、肺虚咳嗽、脾虚泄泻、乳汁不多、小儿遗尿等症, 为贵州苗族习用药材^[1]。本实验从土党参的根茎中分离出 6 个化合物, 根据理化常数和波谱数据分析, 分别鉴定为: 党参苷 I (tangshenoside I, I)、丁香苷 (syringin, II)、5-羟基-4', 6, 7-三甲氧基黄酮 (5-hydroxy-4', 6, 7-Trimethoxyflavone, III)、5-羟基-4', 7-二甲氧基黄酮 (5-Hydroxy-4', 7-dimethoxyflavone, IV)、蒲公英赛醇乙酸酯 (taraxerol acetate V)、无羁萜酮 (friedelin, VI)。

1 仪器和试剂

熔点用 XT-4 显微熔点仪测定; 红外光谱用德国 VECTOR22 型傅里叶变换红外光谱仪测定 (KBr 压片), 核磁共振波谱仪; 美国瓦里安公司 INOVA 400MHz 超导核磁共振波谱仪, 质谱仪: 美国惠普公司 GC-MS5973 型气相色谱-质谱联用仪; 凝胶为葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20, 薄层色谱硅胶、柱色谱硅胶 (200~300 目) 均为青岛海洋化工集团公司生产, 大孔吸附树脂为 D-101 型。土党参药材购自贵州遵义, 经贵阳中医学院陈德媛教授鉴定为桔梗科金钱豹属植物土党参 *C. javanica* Bl. 的根。

2 提取与分离

土党参 3.5 kg 粉碎, 95% 乙醇加热回流 2 次, 提取液滤过, 浓缩至干, 加水溶解, 用醋酸乙酯萃取, 回收溶剂。其中水部分 264.57 g, 醋酸乙酯部分 91.77 g。水部分经大孔吸附树脂吸附, 以水、20% 乙醇、40% 乙醇、75% 乙醇、98% 乙醇依次洗脱。从

收稿日期: 2004-11-08

基金项目: 贵州省优秀科技人才培养项目 [黔科合人字 (2002) 0205 号]; 中医药留学回国人员科技活动择优资助项目 (2003-21)

作者简介: 张占军 (1977-), 男, 硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。E-mail: moutaide@163.com

* 通讯作者 杨小生 Tel: (0851) 3805459 E-mail: yang-xiaosheng@yahoo.com