H_z, H-27), 1.29(2H, m, H-28), 0.89(3H, t, $J=5.5$ Hz, H-29); ¹³C-NMR (125 MHz, C₅D₅N) 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), C₁₀H₁₂O₄, mp 196~197 °C; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) 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 *Campanumoa 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: moutaidc@163.com

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

40%乙醇部分分得化合物 I 和化合物 II。从 98%乙醇部分分得化合物 III 和化合物 IV。醋酸乙酯部分经反复硅胶柱色谱,得化合物 V 和化合物 VI。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末, mp 168~170 °C。EI-MS m/z : 292 [$M^+ - COOH, - OG, - G'$], 252, 210, 193, 161, 149, 127; 1H -NMR (400 MHz, D_2O) δ : 6.71(2H, s), 6.55(1H, d, $J=16.0$ Hz), 6.27(1H, dt, $J=6, 16$ Hz), 4.58(2H, d, $J=8$ Hz), 3.73(6H, s), 2.79(2H, s), 2.56(1H, d, $J=13.6$ Hz), 2.49(1H, d, $J=14$ Hz, H-), 1.36(3H, s); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, D_2O) δ : 179.5(C-5'), 172.7(C-1'), 152.6(C-3, 5), 133.8(C- γ), 133.8(C-4), 133.5(C-1), 123.7(C- β), 104.5(C-2, 6), 103.1(C-1-G), 96.5(C-1-G'), 78.3(C-3'), 77.6(C-3-G), 76.4(C-3-G'), 75.9(C-5-G), 75.8(C-5-G'), 73.8(C-2-G), 73.3(C-2-G'), 69.6(C-4-G), 69.4(C-4-G'), 65.6(C- α), 60.9(C-6-G), 60.6(C-6-G'), 56.3(2 $\times$ OCH₃), 47.7(C-4'), 43.6(C-2'), 24.1(C-6'); 以上光谱数据与文献报道的一致^[2], 故化合物 I 确定为党参苷 I (tangshenoside I)。

化合物 II: 白色针晶(甲醇), mp 188~190 °C。EI-MS m/z : 210 [$M^+ - G$], 194, 182, 167, 154, 121, 97; 1H -NMR (400 MHz, C_5D_5N) δ : 6.88(2H, s, H-2, 6), 6.89(1H, d, $J=15.6$ Hz, H-7, *trans*), 6.62(1H, dt, $J=16, 5.2$ Hz, H-8), 5.80(1H, d, $J=5.6$ Hz, H-G), 4.58(2H, d, $J=4.8$ Hz, H-9), 4.40(5H, m, H-G), 3.94(1H, m, H-G), 3.75(6H, s, OCH₃-3, 5); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, C_5D_5N) δ : 150.3(C-3, 5), 135.9(C-1, 4), 131.2(C-8), 129.4(C-7), 105.2(C-2, 6), 104.9(C-1A), 78.8(C-3A), 78.3(C-5A), 76.0(C-2A), 71.5(C-4A), 62.7(C-6A), 62.5(C-9), 56.6(OCH₃-3, 5); 以上光谱数据与文献报道的丁香苷的数据一致^[3,4], 故化合物 II 鉴定为丁香苷 (syringin)。

化合物 III: 黄色结晶(氯仿), mp 190~191.5 °C。EI-MS m/z : 328 [M^+], 313, 299, 285, 153, 81; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.78(1H, s, OH-5), 7.82(2H, d, $J=9.2$ Hz, H-2', 6'), 7.00(2H, d, $J=9.2$ Hz, H-3', 5'), 6.55(1H, s, H-3), 6.52(1H, s, H-8), 3.96(3H, s, OCH₃), 3.92(3H, s, OCH₃), 3.89(3H, s, OCH₃); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$) δ : 182.6(C=O), 163.9(C-2), 162.5(C-4'), 158.6(C-

7), 153.1(C-5), 152.9(C-9), 132.4(C-6), 127.9(C-2', 6'), 123.3(C-1'), 114.4(C-3', 5'), 106.0(C-10), 103.9(C-3), 90.5(C-8), 60.8(OCH₃), 56.2(OCH₃), 55.5(OCH₃); 以上光谱数据与文献报道数据一致^[5], 故化合物 III 鉴定为 5-羟基-4', 6, 7-三甲氧基黄酮(5-hydroxy-4', 6, 7-trimethoxyflavone)。

化合物 IV: 黄色针晶(氯仿), mp 174~176 °C。EI-MS m/z : 298 [M^+], 269, 255, 135, 69; 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 12.81(1H, s, OH-5), 7.84(2H, d, $J=9.2$ Hz, H-2', 6'), 7.02(2H, d, $J=9.2$ Hz, H-3', 5'), 6.57(1H, s, H-3), 6.48(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-6), 6.36-6.35(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8), 3.89(3H, s, OCH₃), 3.87(3H, s, OCH₃); ^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$) δ : 182.4(C=O), 165.4(C-7), 164.0(C-2), 162.5(C-5), 162.1(C-4'), 157.6(C-9), 128.0(C-2', 6'), 123.4(C-1'), 114.4(C-3', 5'), 105.5(C-10), 104.2(C-3), 98.0(C-6), 92.5(C-8), 55.7(OCH₃), 55.5(OCH₃); EI-MS 图检索谱库, 得结构可能是 5-羟基-4', 7-二甲氧基黄酮。 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 的测定结果支持这个结构, 故化合物 IV 鉴定为 5-羟基-4', 7-二甲氧基黄酮(5-hydroxy-4', 7-dimethoxyflavone)。

化合物 V: 无色针状结晶(氯仿), mp 297~299 °C。光谱数据与文献报道的一致^[6], 故化合物 V 鉴定为蒲公英赛醇乙酸酯(taraxerol acetate)。

化合物 VI: 无色针状结晶(氯仿), mp 267~269 °C。光谱数据与文献报道的一致^[6], 故化合物 VI 鉴定为无羁萜酮(friedelin)。

4 讨论

文献报道党参苷 I 通常为党参专属成分^[7], 从党参以外的植物中分得党参苷 I, 为首次报道。从金钱豹属植物土党参中分离得到党参苷 I 等成分说明: 土党参与党参虽非同属植物, 但在化学成分方面有着一定的相似性, 这与土党参的滋补功效相一致。

本实验从土党参中分离得到黄酮类化合物, 而党参药用根中未见黄酮类化合物报道。是否能表明土党参与党参两者之间在药用方面的某种差异, 尚待进一步的研究。

References:

- [1] Wang Y. *The Chromatic Book of Chinese Medication of MIAO* (中国苗族药物彩色图集) [M]. Guiyang: Guizhou Scientific and Technical Press, 2002.
- [2] Mizutani K, Yuda M, Tanaka O, et al. Tangshenosides I and II from Chuan-Dangshen, the root of *Codonopsis tangshen* Oliv. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(7): 2726-2729.
- [3] Dubeler A, Voltmer G, Gora V, et al. Phenols from faugus

- sylvatica and their role in defence against *Cryptococcus fagisuga* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(1): 51-57.
- [4] Ji X H, Tian J M, Pei M W, et al. Study on the non-alkaloids constituents of *M. eurybracteata* Tabeda. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(10): 880-881.
- [5] Prakash S, Zaman A. Flavonoids of *Tinospora malabarica* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(12): 2992-2993.
- [6] Chen H S, Xu Y X, Yang X Q, et al. Studies on chemical constituents from roots of *Dalbergia hupeana* Hance [J]. *Acad J Sec Mil Med Univ* (第二军医大学学报), 2002, 23(11): 1274-1275.
- [7] Han G R, He X F, Yang J H, et al. Chemical study on the root of *Codonopsis pilosula* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1990, 15(2): 41-42.

毛冬青的化学成分研究

杨鑫¹, 丁怡², 孙志浩^{1*}, 张东明^{2*}

(1. 江南大学生物工程学院 工业生物技术教育部重点实验室, 江苏 无锡 214036;

2. 中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050)

毛冬青为冬青科植物毛冬青 *Ilex pubescens* Hook. et Arm 的干燥根, 具有活血通脉、消肿止痛、清热解毒的功效, 在临床上广泛用于治疗冠心病、心绞痛和脉管炎等疾病。为了寻找该植物中的活性成分, 笔者对毛冬青进行了化学成分研究。从其 70% 乙醇提取物中分离得到 7 个化合物, 经理化常数测定和波谱解析鉴定为丁香苷(I)、sinapic aldehyde 4-O-β-D-glucopyranoside (II)、liriodendrin (III)、(+)-环合橄榄树脂素(IV)、tortoside A(V)、(-)-橄榄树脂素(VI)、对羟基苯乙醇(VII)。

1 药材、仪器与试剂

熔点用 XT₄-100 显微熔点仪测定; 核磁共振谱用 Inova-500 型核磁共振仪测定; EI-MS 谱用 Autospec-Ultima ETOF 型质谱仪测定, ESI-MS 谱用 Agilent 1100 Series LC/MSD Trap 测定; 柱色谱硅胶(200~300 目)(青岛海洋化工厂), RP-18 (43~63 μm, Merck)。

2 提取和分离

毛冬青 6 kg, 70% 乙醇回流提取 3 次, 浓缩得到浸膏 950 g。大孔树脂吸附柱色谱分离, 用 30%、60% 乙醇进行洗脱, 分别得到 30% 乙醇洗脱物 130 g, 60% 乙醇洗脱物 50 g。取 30% 乙醇洗脱物 130 g, 进行硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇-水(9:1:0.1~6:4:0.1) 梯度洗脱, 每 500 mL 为 1 份, 分别得到化合物 I、II、III, 合并 14~17 流份进行硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇(19:1) 进行洗脱, 得到化合物 IV,

合并 6~11 流份反复进行硅胶柱色谱分离, 得到化合物 V, 合并 3~5 流份进行硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇(19:1) 进行洗脱, 得到化合物 VI, 合并 1~2 流份进行硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮(3:1) 洗脱, 得到化合物 VII。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末; ESI-MS m/z : 395 [M + Na]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO) δ: 3.02~3.19 (5H, m, glc-H-2~5), 3.39 (1H, dd, $J=12.0, 6.0$ Hz, glc-H-6α), 3.57 (1H, dd, $J=12.0, 5.0$ Hz, glc-H-6β), 3.85 (6H, s, 2 × OCH₃), 4.10 (2H, dd, $J=4.5, 11$ Hz, H-9), 4.87 (1H, d, $J=5.5$ Hz, glc-H-1), 6.35 (1H, dt, $J=16.0, 4.5$ Hz, H-8), 6.47 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7), 6.71 (2H, s, H-2, 6); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO) δ: 56.3 (OCH₃-3, 5), 60.9 (glc-C-6), 61.4 (C-9), 69.6 (glc-C-4), 74.1 (glc-C-2), 76.5 (glc-C-5), 77.2 (glc-C-3), 102.5 (glc-C-1), 104.5 (C-2, 6), 128.4 (C-7), 130.2 (C-8), 132.6 (C-1), 133.8 (C-4), 152.7 (C-3, 5)。以上数据与文献报道一致^[1], 化合物 I 鉴定为丁香苷。

化合物 II: 白色粉末; ESI-MS m/z : 393 [M + Na]⁺; ¹H-NMR (500 MHz, DMSO) δ: 3.04~3.19 (5H, m, glc-H-2~5), 3.38 (1H, dd, $J=11.5, 5.5$ Hz, glc-H-6α), 3.58 (1H, dd, $J=12.0, 5.5$ Hz, glc-H-6β), 3.81 (6H, s, 2 × OCH₃), 4.90 (1H, d, $J=5.0$ Hz, glc-H-1), 6.88 (1H, dd, $J=16.0, 8.0$ Hz, H-8),

收稿日期: 2004-12-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20432030)

作者简介: 杨鑫(1977-), 男, 黑龙江齐齐哈尔人, 江南大学生物工程学院 2002 级博士研究生, 研究方向为天然产物化学。

Tel: (010)63165702 E-mail: x-yangchhx@yahoo.com.cn

* 通讯作者 张东明 Tel: (010)63165227 Fax: (010)63017757 E-mail: zhangdm@imm.ac.cn

** 孙志浩 Tel: (0510)5808498 Fax: (0510)5808498 E-mail: sunzhihao@syt.ued.uctn