

1"信号均向低场位移,表明阿拉伯糖的1位与葡萄糖的6位相连,这也由HMBC谱确定: $H-1''$ (δ 4.79)和 $C-6'$ (δ 68.45)之间的远程相关峰。除去双糖信号,其苷元的10个碳谱信号 17.40(CH_3), 23.3(CH_2), 30.56(d, CH_3), 40.70(CH_2), 44.43(CH_2), 65.81(CH_2), 70.53(C), 121.68(CH), 141.51(C); 及8个氢谱信号 4.08(1H, m), 4.18(1H, m), 5.26(1H, t), 1.95(2H, t), 1.39(2H, m), 1.30(2H, m), 1.06(6H, s), 通过 $^1H-^1H$ COSY, HMQC 和 HMBC 谱确定该化合物苷元结构为: $-O-CH_2-CH=C(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-C(OH)(CH_3)_2$, 即 1-O-substituted-3,7-dimethyl-oct-2-en-7-ol, 双糖中葡萄糖端基质子 δ 4.13(Glc-1)和苷元 δ 65.81(C-1)之间有远程相关峰,说明双糖分子和苷元的1位相连接,结合文献^[11]确定化合物V为: 1-O- α -L-阿拉伯糖-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-葡萄糖苷-2-烯-3,7-二甲基-7-羟基-辛醇。其 1H -NMR、 ^{13}C -NMR(DEPT)和 HMBC 数据分别见表1~3。

化合物VI: 白色粉末, 分子式为 $C_{13}H_{16}O_{10}$, mp 212~214 $^{\circ}C$ 。 1H -NMR和 ^{13}C -NMR数据与文献报道^[12]的1-O-没食子酰葡萄糖苷数据一致。

References:

- [1] Northwest Institute of Plateau Biology, Chinese Academy of Sciences. *Flora Qinghaiica* (青海植物志) [M]. Xining: Qinghai People's Publishing House, 1999.
- [2] Shi Y P, Jia Z J. Recent studies on diterpene esters and their bioactive from *Euphorbia* Genus in China [J]. *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报), 1997, 18(7): 1107-1112.
- [3] Ni Z C. *Economic Plants of Tibet* (西藏经济植物) [M]. Beijing: Beijing Science Press, 1990.
- [4] Wang H, Zhang X F, Cai X H. Three new diterpenoids from *Euphorbia wallichii* [J]. *Chin J Chem* (中国化学), 2004, 22(2): 199-202.
- [5] Wang H, Zhang X F, Ma Y B. Diterpenoids from *Euphorbia wallichii* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2004, 35(6): 611-614.
- [6] Wang H, Zhang X F, Pan L. Chemical constituents from *Euphorbia wallichii* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2003, 15(6): 483-486.
- [7] Kong L Y, Min Z D. Studies on chemical constituents of roots of *Euphorbia pekinensis* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1996, 31(7): 524-529.
- [8] Jia Z J, Ding Y L. New diterpenoids from *Euphorbia wallichii* [J]. *Planta Med*, 1994, 57: 569-571.
- [9] Shi J G, Jia Z J, Yang L. Diterpenoids from *Euphorbia micractina* [J]. *Chem J Chin Univ* (高等学校化学学报), 1994, 15(6): 861-863.
- [10] Liu W Z, Ma Q G, Gu X F, et al. Isolation and identification of triterpenoids and acids from *Euphorbia fischeriana* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2003, 15(5): 396-397.
- [11] Ji C J, Tan N H, Fu J, et al. Monoterpene disaccharide glycosides from *Rodgersia pinnata* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2004, 26(4): 465-470.
- [12] Zhang L Z, Zhao W H, Guo Y J, et al. Studies on chemical constituents in fruits of Tibetan medicine *Phyllanthus emblica* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2003, 28(10): 940-943.

瓜子金根的化学成分研究

张东明, 单卫华

(中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050)

摘要:目的 研究远志属植物瓜子金 *Polygala japonica* 根中的化学成分。方法 利用正相、反相硅胶柱和大孔树脂柱色谱分离, 并通过波谱技术进行结构鉴定。结果 从乙醇提取物的丙酮溶出物中分离得到了8个化合物, 其结构鉴定为 β -D-(3-O-芥子酰基)-呋喃果糖基- α -D-(6-O-芥子酰基)-吡喃葡萄糖苷 [β -D-(3-O-sinapoyl)-fructofuranosyl- α -D-(6-O-sinapoyl)-glucopyranoside, I], 荷花山桂花糖 A (arillatose A, II), 西伯利亚远志糖 A₅ (sibiricose A₅, III), 西伯利亚远志糖 A₆ (sibiricose A₆, IV), 2- β -D-吡喃葡萄糖基-1,3,7-三羟基吡喃 (neolancerin, V), 远志吡喃 III (polygalaxanthone III, VI), 西伯利亚远志吡喃 A (sibiricaxanthone A, VII) 和远志醇 (VIII)。结论 化合物 I~VIII 均为首次从该植物中分离得到; 化合物 V 为首次从天然产物中分得。

关键词: 瓜子金; 根; 2- β -D-吡喃葡萄糖基-1,3,7-三羟基吡喃

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2005)12-1767-05

收稿日期: 2005-02-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20372087); 回国人员科研启动基金

作者简介: 张东明(1963-), 男, 中国协和医科大学中国医学科学院药物研究所副研究员, 研究方向为天然药物化学。

Tel: (010)63165227 E-mail: Zhangdm@imm.ac.cn

Chemical constituents from roots of *Polygala japonica*

ZHANG Dong-ming, SHAN Wei-hua

(Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union

Medical College, Beijing 100050, China)

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents from the roots of *Polygala japonica*. **Methods** The compounds were isolated by silica gel, ODS, and macroporous resin column chromatography and their structures were determined by means of spectral analysis. **Results** Eight compounds were isolated and characterized as β -D-(3-O-sinapoyl)-fructofuranosyl- α -D-(6-O-sinapoyl)-glucopyranoside (I), arillatose A (II), sibiricose A₅ (III), sibiricose A₆ (IV), neolancerin (V), polygalaxanthone II (VI), sibiricaxanthone A (VII) and polygalatol (VIII). **Conclusion** These compounds are extracted from this plant for the first time. Compound V is obtained from natural products for the first time.

Key words: *Polygala japonica* Houtt; root; 2- β -D-glucopyranosyl-1, 3, 7-trihydroxyxanthone

瓜子金 *Polygala japonica* Houtt. 为远志科远志属植物, 主要分布于我国南方各省, 以其全草或地上部分入药, 主治咽喉炎、扁桃体炎、口腔炎、白喉、小儿肺炎、泌尿系结石、毒蛇咬伤、跌打损伤等^[1]。瓜子金主要含皂苷、甾酮、寡糖多酯, 至今已分离鉴定了几十个化合物, 多为皂苷类化合物^[2~6]。为寻找活性成分, 本实验对其化学成分进行了系统研究。从其根的乙醇提取物的丙酮部分中, 采用正相、反相硅胶和大孔吸附树脂柱色谱分离, 得到8个化合物。根据光谱数据鉴定其结构, 分别为 β -D-(3-O-芥子酰基)-呋喃果糖基- α -D-(6-O-芥子酰基)-吡喃葡萄糖苷(I)、荷花山桂花糖A(II)、西伯利亚远志糖A₅(III)、西伯利亚远志糖A₆(IV)、2- β -D-吡喃葡萄糖基-1, 3, 7-三羟基甾酮(V)、远志甾酮II(VI)、西伯利亚远志甾酮A(VII)和远志醇(VIII)。化合物I~VIII均为首次从该植物中分离得到, 化合物V为首次从天然产物中分得。

1 仪器与材料

质谱用 Autospec—Ultima ETOF 型质谱仪。核磁共振谱用 AM500 型核磁共振仪测定。薄层色谱硅胶和柱色谱硅胶均为海洋化工厂产品。C₁₈反相硅胶为 YMC 公司产品。HP-20 大孔树脂为 Mitsubishi 公司产品。瓜子金 *P. japonica* Houtt. 由江西医学院罗永明教授提供并鉴定。

2 提取与分离

瓜子金根 5 kg, 95% 乙醇回流提取 3 次, 2 h/次, 浓缩得总浸膏 839 g, 通过硅胶柱色谱分离, 分为氯仿、醋酸乙酯、醋酸乙酯-丙酮(1:1)、醋酸乙酯-丙酮(1:3)、丙酮、乙醇和甲醇部分。丙酮部分浸膏经硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇-水梯度洗脱, 得到 8 个部分。第 5~7 部分自然析出化合物 VIII 的结晶(50 g); 对

第 2、4、7 部分进行进一步的分离, 第 2 部分经反相硅胶中压柱色谱分离, 得化合物 I (215 mg); 第 4 部分经硅胶柱色谱分离, 结合反相硅胶柱色谱分离, 并制备高效液相纯化得化合物 II (36 mg) 和 V (95 mg); 第 7 部分过 HP-20 柱, 以水、30% 甲醇、70% 甲醇、甲醇洗脱, 30% 甲醇洗脱部分经中压柱和制备高效液相柱反复分离纯化得化合物 III (40 mg) 和 IV (20 mg)。70% 甲醇洗脱部分经反相硅胶柱色谱分离得化合物 VI (105 mg) 和 VII (93 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色无定形粉末, 易溶于甲醇, ¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) 给出 δ : 3.79 (6H, s), 3.82 (6H, s) 4 个甲氧基信号, δ : 6.83 (2H, s), 6.87 (2H, s) 4 个芳氢质子信号和 6.40、6.41、7.53、7.61 (均为 1H, d, J =16.0 Hz) 4 个反式烯键质子信号。并给出 α -吡喃葡萄糖端基质子信号 δ 5.46 (1H, d, J =2.5 Hz)。¹³C-NMR (500 MHz, CD₃OD) 显示出果糖的信号 δ : 65.72 (C-1), 104.85 (C-2), 79.28 (C-3), 74.20 (C-4), 84.34 (C-5), 63.83 (C-6); 葡萄糖的信号 δ : 92.65 (C-1'), 73.13 (C-2'), 75.11 (C-3'), 71.98 (C-4'), 72.51 (C-5'), 65.64 (C-6'); 芥子酰基的信号 δ : 126.58 (C-1''), 107.09 (C-2''), 149.43 (C-3''), 139.66 (C-4''), 149.43 (C-5''), 106.91 (C-6''), 147.28 (C-7''), 115.48 (C-8''), 168.24 (C-9''), 56.84 (3'', 5''-OMe), 126.58 (C-1'''), 107.09 (C-2'''), 149.43 (C-3'''), 139.66 (C-4'''), 149.43 (C-5'''), 107.09 (C-6'''), 147.90 (C-7'''), 115.85 (C-8'''), 169.10 (C-9'''), 56.88 (3''', 5'''-OMe), 与文献中 β -D-(3-O-sinapoyl)-fructofuranosyl- α -D-(6-O-sinapoyl)-glucopyranoside 的光谱数据^[7]对照基本一致, 故鉴定化合物 I 为 β -D-(3-O-芥子酰基)-呋喃果糖

基- α -D-(6-O-芥子酰基)-吡喃葡萄糖苷[β -D-(3-O-sinapoyl)-fructofuranosyl- α -D-(6-O-sinapoyl)-glucopyranoside]。

化合物Ⅱ：黄色无定形粉末，ESI-MS： m/z 751.5 ($M-H$)⁻, 427 (M -蔗糖- H)⁻。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) 给出 2 个亚甲基质子信号 δ : 4.64 (1H, s, lignan- H_1)，和 3.94 (1H, br s, lignan- H_2)，4 个甲氧基质子 δ : 3.46 (3H, s), 3.59 (6H, s), 3.82 (3H, s)，一个烯键质子 δ : 7.65 (1H, s, lignan- H_4)，和 3 个芳香质子 δ : 7.03 (1H, s, lignan- H_5) 和 6.21 (2H, s, lignan- $H_{2,6}$)，6.21 的信号显示存在 1, 3, 4, 5-四取代的苯基单元。 δ 5.49 (1H, d, $J=4$ Hz, Glc- H_1) 和 δ 5.13 (1H, d, $J=9$ Hz, Fru- H_3) 显示 α -吡喃葡萄糖和 β -呋喃果糖的存在。¹³C-NMR (500 MHz, DMSO- d_6)：葡萄糖的信号 δ : 90.69 (C-1), 71.81 (C-2), 73.63 (C-3), 70.20 (C-4), 71.82 (C-5), 65.7 (C-6)；果糖的信号 δ : 64.57 (C-1'), 103.16 (C-2'), 78.58 (C-3'), 69.76 (C-4'), 80.14 (C-5'), 59.79 (C-6')；木脂素单元信号 δ : 40.10 (C-1), 47.16 (C-2), 122.00 (C-3), 139.33 (C-4), 123.01 (C-4a), 108.93 (C-5), 147.63 (C-6), 145.44 (C-7), 147.63 (C-8), 123.01 (C-8a), 172.06 (C-9), 166.61 (C-10), 133.24 (C-1'), 104.97 (C-2'), 147.63 (C-3'), 134.43 (C-4'), 147.63 (C-5'), 104.97 (C-6'), 56.04, 56.04, 56.04 (3', 5', 6-OMe), 58.93 (8-OMe)，与文献报道^[8]的 arillatose A 基本一致，故鉴定化合物Ⅱ为荷花山桂花糖 A (arillatose A)。

化合物Ⅲ：黄色无定形粉末，易溶于甲醇。ESI-MS： m/z 541 ($M+Na$)⁺, 379 ($M-Glc+Na$)⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) 给出一个甲氧基信号 δ : 3.86 (3H, s), 5.38 (1H, d, $J=3.5$ Hz, Glc- H_1) 和 5.40 (1H, d, $J=8$ Hz, Fru- H_3) 显示 α -吡喃葡萄糖和 β -呋喃果糖的存在。低场区显示 2 个反式烯键质子信号 δ : 6.37 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8), 7.65 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7) 和 ABX 的芳环系统 δ : 7.17 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-2), 7.08 (1H, dd, $J=8.5, 1.5$ Hz, H-6), 6.75 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5)，表明该化合物为反式桂皮酰衍生物，结合质谱数据，该桂皮酰衍生物连于果糖上。¹³C-NMR (500 MHz, CD₃OD)：葡萄糖的信号 δ : 93.33 (C-1), 73.14 (C-2), 74.97 (C-3), 71.22 (C-4), 73.85 (C-5), 62.34 (C-6)；果糖的信号 δ : 65.37 (C-1'), 104.80 (C-2'), 79.69 (C-3'), 74.57 (C-4'), 84.17 (C-5'), 62.92 (C-6')；桂皮酰衍生物

的信号 δ : 168.33 (C-9), 115.03 (C-8), 147.69 (C-7), 127.64 (C-1), 112.11 (C-2), 149.40 (C-3), 150.87 (C-4), 116.50 (C-5), 124.21 (C-6), 56.52 (3-OMe)，与文献报道^[9]的 sibiricose A₅ 基本一致，故鉴定化合物Ⅲ为西伯利亚远志糖 A₅ (sibiricose A₅)。

化合物Ⅳ：黄色无定形粉末，易溶于甲醇。ESI-MS： m/z 571 ($M+Na$)⁺, 409 ($M-Glc+Na$)⁺。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) 给出 2 个甲氧基信号 δ : 3.83 (6H, s), 5.44 (1H, d, $J=3.5$ Hz, Glc- H_1) 和 5.46 (1H, d, $J=8$ Hz, Fru- H_3)，显示 α -吡喃葡萄糖和 β -呋喃果糖的存在。低场区质子显示 2 个反式烯键质子信号 δ : 6.39 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-8), 7.65 (1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7) 和两个孤立的芳环质子 δ : 6.90 (2H, s)，与化合物Ⅲ比较，推测该化合物为反式芥子酰衍生物，结合质谱数据，该化合物的芥子酰基亦连于果糖上。¹³C-NMR (500 MHz, CD₃OD)：葡萄糖的信号 δ : 93.31 (C-1), 73.15 (C-2), 75.00 (C-3), 71.23 (C-4), 73.88 (C-5), 62.39 (C-6)；果糖的信号 δ : 65.40 (C-1'), 104.82 (C-2'), 79.70 (C-3'), 74.60 (C-4'), 84.21 (C-5'), 62.91 (C-6')；芥子酰衍生物的信号 δ : 168.19 (C-9), 115.51 (C-8), 147.90 (C-7), 126.58 (C-1), 107.15 (C-2), 149.49 (C-3), 139.80 (C-4), 149.49 (C-5), 107.15 (C-6), 56.92 (3,5-OMe)，与文献报道^[9]的 sibiricose A₆ 基本一致，故鉴定化合物Ⅳ为西伯利亚远志糖 A₆ (sibiricose A₆)。

化合物Ⅴ：黄色无定形粉末，难溶于甲醇。¹H-NMR (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 13.44 (1H, s, C-1-OH), 7.46 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5), 7.41 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-8), 7.27 (1H, dd, $J=8.5, 2.5$ Hz, H-6), 6.40 (1H, s, H-4), 4.59 (1H, d, $J=10.5$ Hz, H-1'), 4.04 (1H, t, $J=9$ Hz, H-2'), 3.67 (2H, d, $J=11$ Hz, H-6'), 3.14 (3H, m, H-3', 4', 5')，这些数据显示Ⅴ有羟基吡酮的骨架^[10]，¹³C-NMR：葡萄糖的信号 δ : 73.05 (C-1), 70.12 (C-2), 78.84 (C-3), 70.55 (C-4), 81.60 (C-5), 61.43 (C-6)；吡酮苷元的信号 δ : 161.62 (C-1), 107.76 (C-2), 164.88 (C-3), 93.51 (C-4), 156.42 (C-4a), 101.62 (C-4b), 108.01 (C-5), 124.35 (C-6), 153.78 (C-7 或 C-8b), 118.96 (C-8), 120.41 (C-8a), 148.87 (C-8b 或 C-7), 179.81 (C-9)，EI-MS： m/z 429 ($M+Na$)⁺，结合¹³C-NMR 数据的分析，其分子式推断为 C₁₅H₁₈O₁₀，¹H-NMR 显示一个 β 型糖端基质子信号 δ 4.59 (1H, d, $J=10.5$

Hz, Glc-H₁), 碳谱数据显示糖端基碳的化学位移为 73.05, 推断该糖的连接形式为碳苷。HMBC 显示糖端基质子与吡酮 C-1, C-3 相关, 确定糖连接于吡酮的 2 位, 吡酮上各取代基的连接位置均由 HMBC 确定。推定该化合物的结构为 2-β-D-吡喃葡萄糖基-1, 3, 7-三羟基吡酮 (neolancerin), 与文献上 neolancerin 的氢谱数据^[11]不一致, 经分析认为文献的光谱数据不能准确得出新化合物 neolancerin 的结构, 因此确信 2-β-D-吡喃葡萄糖基-1, 3, 7-三羟基吡酮 (neolancerin) 是第一次从天然产物中分离得到。

化合物 VI: 黄色无定形粉末, 难溶于甲醇。EI-MS: m/z 591(M+Na)⁺, 569(M+H)⁺。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): 葡萄糖的信号 δ: 4.50 (1H, d, $J=10$ Hz, H-1), 3.90 (1H, dd, $J=10, 9$ Hz, H-2), 3.30 (1H, dd, $J=9, 9$ Hz, H-3), 3.19 (1H, dd, $J=9, 9$ Hz, H-4), 3.07 (1H, m, H-5), 3.35 (overlapped, H₂-6); 芹菜糖的信号 δ: 4.75 (1H, d, $J=3$ Hz, H-1), 3.72 (1H, d, $J=3$ Hz, H-2), 3.32 (1H, d, $J=11$ Hz, H-4), 3.29 (1H, d, $J=11$ Hz, H-4), 3.55 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-5), 3.83 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-5); 吡酮苷元的信号 δ: 13.72 (1H, s, C-1-OH), 7.46 (1H, s, H-8), 6.91 (1H, s, H-5), 6.40 (1H, s, H-4), 3.89 (3H, s, OMe)。¹³C-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): 葡萄糖的信号 δ: 72.98 (C-1), 70.01 (C-2), 78.73 (C-3), 70.67 (C-4), 79.86 (C-5), 68.46 (C-6); 芹菜糖的信号 δ: 109.03 (C-1), 75.60 (C-2), 78.64 (C-3), 73.17 (C-4), 62.92 (C-5); 吡酮苷元的信号 δ: 161.78 (C-1), 107.69 (C-2), 163.88 (C-3), 93.40 (C-4), 156.17 (C-4a), 151.7 (C-4b), 102.71 (C-5), 154.55 (C-6), 146.02 (C-7), 104.81 (C-8), 111.40 (C-8a), 101.34 (C-8b), 179.98 (C-9)。以上数据与文献报道^[9]polygalaxanthone III 基本一致, 故鉴定化合物 VI 为远志吡酮 III (polygalaxanthone III)。

化合物 VII: 黄色无定形粉末, 难溶于甲醇。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆) 显示出除苯环系统质子信号外, 其余均与化合物 VI 相似, 葡萄糖的信号 δ: 4.57 (1H, d, $J=10$ Hz, H-1), 3.90 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-2), 3.35 (overlapped, H-3), 3.18 (1H, dd, $J=8.5, 8.5$ Hz, H-4), 3.06 (1H, m, H-5), 3.34 (overlapped, H₂-6); 芹菜糖的信号 δ: 4.76 (1H, d, $J=3$ Hz, H-1), 3.72 (1H, d, $J=3$ Hz, H-2), 3.83 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 3.55 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 3.30 (1H, d, $J=11.5$ Hz, H-5), 3.26 (1H, d, $J=11.5$ Hz, H-5); 吡酮苷元的信号 δ: 13.49 (1H, s, C-

1-OH), 7.47 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-5), 7.41 (1H, d, $J=3.0$ Hz, H-8), 7.27 (1H, dd, $J=9.0, 3.0$ Hz, H-6), 6.41 (1H, s, H-4)。¹³C-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): 葡萄糖的信号 δ: 72.94 (C-1), 69.97 (C-2), 78.79 (C-3), 70.63 (C-4), 79.87 (C-5), 68.48 (C-6); 芹菜糖的信号 δ: 109.02 (C-1), 75.61 (C-2), 78.70 (C-3), 73.16 (C-4), 62.84 (C-5); 吡酮苷元的信号 δ: 161.90 (C-1), 107.69 (C-2), 164.72 (C-3), 93.44 (C-4), 156.39 (C-4a), 148.84 (C-4b), 118.95 (C-5), 124.43 (C-6), 153.84 (C-7), 108.02 (C-8), 120.32 (C-8a), 101.71 (C-8b), 179.91 (C-9)。以上数据与文献报道^[9]sibiricaxanthone A 基本一致, 故鉴定化合物 VII 为西伯利亚远志吡酮 A (sibiricaxanthone A)。

化合物 VIII: 无色方晶, 易溶于水, 难溶于甲醇。EI-MS: m/z 165(M+H)⁺。¹³C-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ: 81.63, 78.44, 70.31, 69.90, 69.58, 61.48 与文献报道^[12]远志醇 (100 MHz, D₂O) 相似。将化合物 VIII 乙酰化: 取化合物 VIII 200 mg, 溶于 2 mL 水中, 加入 1 mL 醋酐、2 mL 吡啶, 搅拌, 室温过夜, 倒入 50 mL 冰水中, 滤过得到无色粉末。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.20 (1H, t, $J=9.5$ Hz, H-3α), 5.01 (2H, m, H-2β, 4β), 4.20 (1H, dd, $J=12.5, 5.0$ Hz, H-6), 4.16 (1H, dd, $J=11.0, 6.0$ Hz, H-1β), 4.12 (1H, dd, $J=12.5, 2.5$ Hz, H-2), 3.59 (1H, m, H-5), 3.30 (1H, t, $J=11$ Hz, H-1α), 2.02 (9H, s, 3×OAc), 2.09 (3H, s, OAc), 以上数据与文献报道^[7]远志醇乙酰化物基本一致, 故鉴定化合物 VIII 为远志醇。

References:

- [1] Li W Q, Li I H, Yang J S, *et al.* Studies on chemical constituents of *Polygala japonica* Houtt [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1996, 8(9): 1-4.
- [2] Fang Z P, Yin G J. Studies on the structure of a new triterpene saponin B from *Polygala japonica* Houtt. [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1986, 28(2): 196-200.
- [3] Fang Z P, Yin G J. Studies on the structure of two new triterpene saponin C and D from *Polygala japonica* Houtt. [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1989, 31(9): 708-712.
- [4] Zhang D M, Toshio M, Masanori K, *et al.* Studies on the constituents of *Polygala japonica* Houtt 1. Structures of polygalasaponins I-X [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43 (1): 115-120.
- [5] Zhang D M, Toshio M, Masanori K, *et al.* Studies on the constituents of *Polygala japonica* Houtt 1. Structures of polygalasaponins XI-XX [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43 (6): 966-970.
- [6] Zhang D M, Toshio M, Masanori K, *et al.* Five new triterpene saponins polygalasaponins XXVII-XXXII from the root of *Polygala japonica* Houtt [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44 (4): 810-815.

- [7] Yukinobu I, Ko S, Minoru O, *et al.* Four new phenolic glycosides from *Polygala tenuifolia* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(10): 2600-2605.
- [8] Wataru K, Toshio M, Sayako S, *et al.* Oligosaccharide esters from the roots of *Polygala arillata* [J]. *J Nat Prod*, 2000, 63(8): 1066-1069.
- [9] Toshio M, Hiroshi N and Xinmin C. Sucrose esters and xanthone C-glycosides from the roots of *Polygala sibirica* [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62(7): 993-996.
- [10] Ikeya Y, Sugama K, Maruno M. Xanthone C-glycoside and acylated sugar from *Polygala tenuifolia* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42(11): 2305-2308.
- [11] Daniel S, Kurt H. Chemistry and pharmacology of *Gentiana lactea* [J]. *Planta Med*, 1988, 54(3): 219-221.

飞机草化学成分研究

袁经权^{1,2}, 杨峻山^{1*}, 缪剑华²

(1. 中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京 100094; 2. 中国医学科学院药用植物研究所广西分所 广西药用植物研究所, 广西 南宁 530023)

摘要:目的 研究飞机草的化学成分。方法 对飞机草95%乙醇提取物的石油醚和氯仿部分进行色谱分离, 根据光谱数据和理化性质确定各化合物的结构。结果 分离得到10种已知成分, 分别为飞机草素(I)、五桠果素(dillenetin, II)、柳穿鱼黄素(III)、槲皮黄素-7, 4'-二甲基醚(IV)、山柰酚-4'-甲基醚(V)、异樱花素(VI)、金合欢素(VII)、三十二烷酸(VIII)、 β -谷甾醇(IX)、胡萝卜苷(X)。结论 化合物II、III和VIII为首次从本植物中分离得到。

关键词: 菊科; 飞机草; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2005)12-1771-03

Chemical constituents of *Eupatorium odoratum*

YUAN Jing-quan^{1,2}, YANG Jun-shan¹, MIAO Jian-hua²

(1. Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100094, China; 2. Guangxi Affiliated Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences & Guangxi Institute of Medicinal Plant, Nanning 530023, China)

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents of *Eupatorium odoratum*. **Methods** The constituents of the CHCl₃-soluble and petroleum ether-soluble portions in the 95% ethanol extract were isolated and purified by means of chromatography. Compounds were identified by their physical characteristics and spectral features. **Results** Ten compounds were isolated and identified as odoratin (I), dillenetin (II), pectolinarigenin (III), quercetin-7, 4'-dimethyl ether (IV), kaempferol 4'-methyl ether (V), isosakuranetin (VI), acacetin (VII), dotriacontanic acid (VIII), β -sitosterol (IX), daucosterol (X). **Conclusion** Compounds II, III, and VIII are isolated from this plant for the first time.

Key words: Compositae; *Eupatorium odoratum* L.; chemical constituents

飞机草 *Eupatorium odoratum* L. 为菊科泽兰属植物, 是入侵我国的外来植物, 2003 年国家环境保护局公布危害我国最严重的 16 种外来入侵物种中, 飞机草危害程度名列第七位。飞机草也是我国民间常用草药, 具有散瘀消肿、解毒和止血功效, 主要用于跌打肿痛、疮疡肿毒、皮炎和外伤出血^[1]。为探讨其有效成分, 变害为宝, 并为进一步开发提供依据, 笔者对其进行了系统的化学成分研究, 从其石油

醚和氯仿萃取物中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为: 飞机草素(I)、五桠果素(II)、柳穿鱼黄素(III)、槲皮黄素-7, 4'-二甲基醚(IV)、山柰酚-4'-甲基醚(V)、异樱花素(VI)、金合欢素(VII)、三十二烷酸(VIII)、 β -谷甾醇(IX)、胡萝卜苷(X)。

1 仪器和材料

药材于 2004 年 2 月采自广西南宁, 经中国科学院植物研究所覃海宁博士鉴定为飞机草 *E. odora-*

收稿日期: 2005-04-15

基金项目: 国家高新技术研究发展计划(863 计划)“创新药物筛选技术平台的研究和应用”资助项目(2004AA2Z3782)

作者简介: 袁经权(1967-), 男, 广西玉林市人, 中国协和医科大学在读硕士, 研究方向为天然药物化学。

* 通讯作者 杨峻山 Tel: (010)62899707 Fax: (010)62898425 E-mail: junshanyang@hotmail.com