

表 1 化合物 I ~ VII 的¹³C-NMR 谱数据 (125 MHz)Table 1 ¹³C-NMR Data of compounds I - VII (125 MHz)

碳序号	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	22.3 t	38.2 t	22.2 t	38.4 t	39.5 t	38.6 t	21.0 t
2	41.5 t	27.5 t	41.5 t	27.2 t	28.3 t	27.3 t	37.4 t
3	213.1 s	79.5 d	213.1 s	79.0 d	78.1 d	78.9 d	179.1 s
4	58.2 d	39.4 s	58.2 d	38.7 s	37.6 s	38.8 s	29.7 t
5	42.1 s	55.9 d	42.1 s	55.2 d	56.8 d	55.2 d	39.1 s
6	41.3 t	19.2 t	41.3 t	18.3 t	18.8 t	18.2 t	39.6 t
7	18.2 t	35.5 t	18.2 t	32.6 t	34.8 t	34.2 t	18.1 t
8	53.1 d	39.2 s	53.4 d	38.8 s	41.1 s	40.6 s	53.0 d
9	37.4 s	49.2 d	37.4 s	47.7 d	51.9 d	50.3 d	37.4 s
10	59.5 d	38.0 s	59.5 d	37.1 s	37.5 s	37.2 s	59.8 d
11	35.6 t	17.9 t	35.6 t	22.9 t	21.2 t	20.8 t	35.3 t
12	30.5 t	30.1 t	30.6 t	122.6 d	26.1 t	27.2 t	30.2 t
13	39.7 s	36.3 s	39.9 s	143.6 s	39.5 d	37.5 d	38.9 s
14	38.3 s	158.5 s	38.2 s	41.6 s	42.9 s	42.2 s	37.8 s
15	32.4 t	117.3 d	32.7 t	27.7 t	31.2 d	29.7 t	32.3 t
16	36.0 t	37.1 t	35.8 t	23.4 t	32.9 d	31.4 t	36.0 t
17	30.0 s	38.5 s	30.5 s	46.5 s	47.8 s	56.2 s	30.0 s
18	42.8 d	49.7 d	41.9 d	41.0 d	50.7 d	49.2 d	42.8 d
19	35.3 t	41.7 t	29.7 t	45.9 t	48.7 d	51.2 d	35.2 t
20	28.2 s	29.3 s	33.1 s	30.7 s	151.4 s	212.0 s	28.2 s
21	32.8 t	34.0 t	27.8 t	33.8 t	30.3 t	28.2 t	32.9 t
22	39.3 t	33.5 t	39.9 t	32.4 t	38.6 t	36.7 t	39.3 t
23	6.8 q	28.4 q	6.8 q	28.1 q	26.1 q	15.3 q	7.6 q
24	14.7 q	15.9 q	14.7 q	15.5 q	16.4 q	28.0 q	19.4 q
25	17.9 q	15.8 q	17.9 q	15.3 q	16.4 q	16.0 q	17.9 q
26	20.2 q	30.2 q	20.8 q	17.1 q	16.3 q	15.9 q	20.2 q
27	18.7 q	26.3 q	18.2 q	25.9 q	14.9 q	14.7 q	18.8 q
28	32.1 q	30.3 q	32.1 q	183.4 s	179.0 s	181.2 q	32.1 q
29	35.0 q	33.8 q	74.7 t	33.1 q	109.9 t	30.0 q	35.0 q
30	31.8 q	21.7 q	25.8 q	23.6 q	19.5 q		31.9 q

化合物 V (C₃D₅N), 化合物 I ~ IV, VI ~ VII (CDCl₃)compound V (C₃D₅N), compounds I - IV, VI - VII (CDCl₃)

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ 0.78 (3H, s, H-23), 0.79 (3H, s, H-24), 0.87 (3H, s, H-25), 0.94 (3H, s, H-29), 0.98 (3H, s, H-26), 0.99 (3H, s, H-30), 1.01 (3H, s, H-27), 1.17 (3H, s, H-28), 2.39 (2H, m, H-2). ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz): 见表 1。以上数据与文献报道^[14]一致, 故鉴定此化合物为 3, 4-seco

friedelin。

致谢: 核磁共振光谱由本实验室仪器组黄建设、肖志会代测, 质谱由中国科学院广州化学所刘倩老师代测。

References:

- [1] Lin P. Medicinal plants of mangrove in Chin [J]. *Chin J Mar Drugs* (中国海洋药物), 1984, 12(4): 45-51.
- [2] Part I. Bollweevil antifeedants from *V. irolo calophylla* W arb. Part II. Toxicants from mangrove plants: hexane soluble compounds from *Heritiera littoralis* [J]. *Dissemination Int B*, 1986, 46(10): 3450.
- [3] Miles D H, Lho D S. Toxicants from mangrove plants 3. Heritol, a novel ichthyotoxin from the mangrove plant *Heritiera littoralis* [J]. *J Org Chem*, 1987, 52: 2930-2932.
- [4] Miles D H, Ly A. Toxicants from mangrove plants VI. Heritonin, a new piscicide from the mangrove plant *Heritiera littoralis* [J]. *J Nat Prod*, 1989, 52(4): 896-898.
- [5] Miles D H, Vallapa C W. Toxicants from mangrove plants, VII. Vallapin and vallapianin, novel sesquiterpene lactones from the mangrove plant *Heritiera littoralis* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(1): 286-289.
- [6] Takeda Y, Miyazaki K, Shimizu H, et al. A new phenylpropanoid-glycoerol conjugate from *Heritiera littoralis* Dryand [J]. *Nat Med*, 2000, 54(1): 22-25.
- [7] Leong Y W, Harrison L J. (20R, 23E)-Eupha-8, 23-diene-3β, 25-diol from *Triptetalum cymosum* [J]. *Phytochemistry*, 1999(50): 849-859.
- [8] Han G X, Gu L, Yin J S, et al. Studies on chemical constituents in roots of *Codonopsis convolvulacea* Kurz. [J]. *J Pharm Pract* (药学实践杂志), 2001, 19(2): 174-175.
- [9] Giner R M, Gray A, Gibbons S, et al. Friedelane triterpenes from the stem bark of *Caloncoba glauca* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33(1): 237-239.
- [10] Zhu M, Phillips J D, Greengrass P M, et al. Chemical and biological investigation of the root bark of *Clerodendrum mandarinorum* [J]. *Planta Med*, 1996, 62(5): 393-396.
- [11] Li Y Y, Zhang G L. Chemical constituents and the cytotoxic activity of *Myriophorum extensum* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2003, 15(2): 113-115.
- [12] Hu J F, Ye Z L, Shen F J. New triterpenoidal sapogenins from the roots of *Glycyrrhiza Yunnanensis* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1995, 30(1): 27-33.
- [13] Kamperdick C, Adam G, Van N H, et al. Chemical constituents of *Madhuca pasquieri* [J]. *Z Naturforsch C*, 1997, 52(5-6): 295-300.
- [14] Setzer W N, Shen X M, Bates R B, et al. A phytochemical investigation of *Alchornea latifolia* [J]. *Fitoterapia*, 2000, 71: 195-198.

金钗石斛化学成分的研究

罗 丹, 张朝凤, 林 萍, 王峥涛*, 徐珞珊*

(中国药科大学 生药学研究室, 江苏 南京 210038)

金钗石斛 *Dendrobium nobile* Lindl. 是兰科石

斛属植物, 是《中国药典》收载石斛种之一, 其应用历

* 收稿日期: 2005-03-16

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30171144)

* 通讯作者 王峥涛 Tel: (025)85391246 E-mail: wangzht@hotmail.com

史悠久,具有滋阴清热、生津益胃、润肺止咳之功效^[1]。曾报道其主要化学成分是石斛碱等生物碱类、联苕和菲类以及倍半萜类成分等^[2]。近年来,本课题组对金钗石斛的化学成分进行了研究,已经从中分离得到 9 个化合物,其中包括一个萜醌、一个倍半萜、三个苧酮、两个联苕和两个生物碱类成分(另文发表)。本实验对该植物的茎的乙醚、醋酸乙酯及正丁醇萃取部位继续进行化学分离工作,分得 8 个化合物,鉴定了其中 7 个化合物,分别为对羟基反式肉桂酸三十烷基酯(I)、对羟基顺式肉桂酸三十烷基酯(II)、异甘草苷(III)、大黄素甲醚(IV)、胡萝卜苷(V)、 β -谷甾醇(VI)和 2-N-(2',3'-dihydroxyhexacosanoyl)-hexadecane-1,3,4-triol(VII)。化合物 III 和 VII 为首次从石斛属植物中分得,化合物 IV 为首次从该种植物中分得。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂:熔点用 X-4 数字显示显微熔点测定仪测定(温度计未校正);紫外光谱用岛津 UV 200 型紫外分析仪;质谱用 Agilent LC-MSD 质谱仪及 HP5989A 质谱仪;核磁共振用 ACF-500、300 型核磁共振仪(TMS 内标)。所用试剂均为分析纯。柱色谱及薄层色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品。药材来自金陵药业股份有限公司南山分厂,经中国药科大学生药药理学研究室林萍硕士鉴定,原植物为金钗石斛 *D. nobile* Lindl.

1.2 提取和分离:金钗石斛干燥茎 8 kg,切断打粉,用工业乙醇回流提取得总浸膏,依次用乙醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取,减压浓缩得乙醚、醋酸乙酯和正丁醇部位萃取浸膏。取乙醚萃取部分的浸膏,石油醚-丙酮梯度洗脱,再经重结晶得到化合物 I、II、IV 和 VI;将部分醋酸乙酯部分萃取浸膏通过硅胶柱色谱,用氯仿-甲醇梯度洗脱,所得混合物再经反复硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 纯化,分得化合物 III 和 V;正丁醇部位萃取浸膏用大孔树脂粗分后,其中 90% 乙醇洗脱的部分通过硅胶柱色谱,用氯仿-甲醇梯度洗脱,得到化合物 VII。

2 结构鉴定

化合物 I:白色粉末状结晶(石油醚-丙酮),mp 75~77。EIMS m/z : 584 $[M]^+$, 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.63 (1H, d, J = 15.9 Hz, H- β), 6.31 (1H, d, J = 15.9 Hz, H- α), 7.43 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2, 6), 6.85 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3, 5), 4.19 (2H, t, J = 6.6 Hz, $-OCH_2-$), 0.88 (3H, t, J = 6.9 Hz, CH_3)。与对照品对羟基反式肉桂酸三十烷基酯

的薄层行为一致。结合文献报道^[3]推断该化合物为对羟基反式肉桂酸三十烷基酯(defuscin)。

化合物 II:白色粉末状结晶(石油醚-丙酮),mp 76~78。EIMS m/z : 584 $[M]^+$; 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ 7.64 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2, 6), 6.80 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3, 5), 6.85 (1H, d, J = 12.8 Hz, H- β), 5.84 (1H, d, J = 12.8 Hz, H- α), 5.20 (1H, brs 可交换, Ar-OH)。与对照品对羟基顺式肉桂酸三十烷基酯的薄层行为一致。结合文献报道^[4]推断该化合物为顺式对香豆酸三十烷基酯(n-triacontyl *cis*-p-coumarate)。

化合物 III:黄色针状结晶(氯仿-甲醇),mp 195~196。UV λ_{max} nm: 274.8, 359.8; EIMS m/z : 418 $[M]^+$, 255。 1H -NMR (500 MHz, acetone- d_6) δ 3.43~3.54 (6H, m, H), 5.05 (1H, d, J = 7.4 Hz, 糖上端基 H), 6.35 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-3), 6.46 (1H, dd, J = 2.4, 8.9 Hz, H-5), 7.12 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-3, 5), 7.78 (1H, d, J = 16.2 Hz, H- α), 7.79 (2H, d, J = 8.8 Hz, H-2, 6), 7.82 (1H, d, J = 16.2 Hz, H- β), 8.12 (1H, d, J = 8.9 Hz, H-6), 9.57 (1H, broad singlet, H-4), 13.54 (1H, s, OH-2)。光谱数据与文献报道^[5]的异甘草苷相符,故鉴定为异甘草苷(isoliquiritin)。

化合物 IV:黄色针状结晶(石油醚-丙酮)。mp 203~205,遇 KOH 试液变红色。光谱数据均与文献报道^[6]大黄素甲醚一致,故鉴定为大黄素甲醚(physcion)。

化合物 V:无色针晶(石油醚-醋酸乙酯),mp 142~143,与 β -谷甾醇对照品薄层色谱其显色行为及 R_f 值一致,故鉴定为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物 VI:白色粉末状结晶(氯仿-甲醇),mp 290~293,与胡萝卜苷对照品薄层色谱,其 R_f 值一致,故鉴定为胡萝卜苷(daucosterol)。

化合物 VII:白色无定形粉末(氯仿-甲醇),mp 146~149, EIMS m/z : 700 $[M+1]^+$, 结合 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 谱数据推测分子式为 $C_{42}H_{85}O_6N$ 。EIMS m/z : 308 $[CH_2=CH_2-(CH_2)_{19}-CH_3]^+$, 154 $[CH_2=CH_2-(CH_2)_8-CH_3]^+$, 57 $[C_4H_9]^+$, 43 $[C_3H_7]^+$ 。 1H - 1H COSY 显示下列碳原子 H 信号的相关信息 C2'-C3'-C4'-C5', C4-C5-C6, 并可见 C4 和 C5 上的 H 信号与 δ 1.23 的强 H 信号远程相关。HMBC 谱可见质子信号 H3 分别与碳信号 C2 和 C1 相关,质子信号 H1 分别与碳信号 C2 和 C3 相关,质子信号 H5 与碳信号 C4 相

关, 质子信号 H1 分别与碳信号 C2 和 C3 相关, 质子信号 H5 与碳信号 C4 相关。由 HMQC 谱和以上数据并参考有关文献报道^[7]确定化合物 VII 的结构为 2-N-(2',3'-dihydroxy-hexacosanoyl)-hexadecane-1,3,4-triol, ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据见表 1。

表 1 化合物 VII 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据

Table 1 ¹H-NMR and ¹³C-NMR Data of compound VII

序号	¹ H-NMR	¹³ C-NMR	序号	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
1	4.56 dd (4.7, 10.9)	62.3	16	0.84 (3H,m)	14.7
	4.42 dd (5.0, 10.9)		1'	—	174.3
2	5.14 (1H,m)	53.5	2'	4.74 (1H,d,J=4.6)	76.7
3	4.33 (1H,m)	77.2	3'	4.53 (1H,m)	74.1
4	4.27 (1H,m)	73.4	4'	2.02 (2H,m)	32.1
5	2.24 (2H,m)	32.6	5'	1.58 (2H,m)	26.6
6	1.90 (2H,m)	26.6	6'25'	1.23 brs	30.0
7-15	1.23 brs	30.0	26'	0.82 (3H,m)	14.7

3 讨论

从金钗石斛中首次分离得到一个查尔酮类化合物的异甘草苷和一个脑苷酯类化合物 2-N-(2',3'-hydroxy-hexacosanoyl)-hexadecane-1,3,4-triol, 也是首次从石斛属中分得。据文献报道异甘草苷具有清

除自由基、抗氧化的活性^[8], 脑苷酯类化合物具有抗肝毒活性^[7], 值得关注。

References

- [1] Ch P (中国药典) [S]. Vol II. 2000.
- [2] 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): 70-74.
- [3] Talapatra B, Das A K, Talapatra S K. Defuscin, a new phenolic ester from *Dendrobium fuscescens*: conformation of shikimic acid [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(1): 290-292.
- [4] Li M F, Hirata Y, Xu G J, et al. Studies on the chemical constituents of *Dendrobium fimbriatum* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1992, 23(5): 227-228.
- [5] Zeng L, Zhang R Y. The chemical constituents of *Glycyrrhiza aspera* root [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1991, 33(2): 124-129.
- [6] Min D, Xu L P. Studies on chemical constituents of *Rheum wittrochii* Lundstr. (I) [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23(7): 416-417.
- [7] Huang Ping. Chemical constituents from *Typhonium flagelliforme* [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2004, 27(3): 173-174.
- [8] Hatano T, Kagawa H. Two new flavonoids and other constituents in licorice root: Their relative astringency and radical scavenging effects [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(6): 2090-2097.

金菊花的化学成分研究

彭少平¹, 芦金清^{2*}

(1. 苏州大学医学院, 江苏 苏州 215007; 2. 湖北中医学院 药理学系, 湖北 武汉 430061)

金菊花为菊科菊属植物神农金菊的干燥头状花序, 原植物由中国科学院武汉植物研究所赵子恩研究员鉴定为 *Dendranthema multiflorum* Tzvel. et Zhao, 系神农香菊与黄山贡菊的杂交新品种, 具有疏风清热、平肝明目、散风降压的功效。本课题组曾对其挥发油成分、总黄酮提取工艺及护肝作用、木犀草素质量分数等方面进行过研究报道^[1-3], 现对其乙醇提取物的氯仿和醋酸乙酯萃取部位进行了研究, 采用硅胶柱色谱法进行分离, 利用 ¹³C-NMR、FAB-MS、¹H-NMR 分析结合标准品对照, 鉴定了 8 个化合物, 分别为: 16, 28-二羟基羽扇醇(I)、正二十七烷醇(II)、绿原酸(III)、槲皮素(IV)、木犀草素(V)、β-香树脂醇(VI)、β-谷甾醇(VII)、胡萝卜苷(VIII), 均为首次从该植物中分离得到。其中化合物 II 是首次从该属植物中得到。

1 材料及仪器

金菊花样品采自湖北荆州金菊花种植园, 由湖北中医学院药理学系生药教研室陈科力教授鉴定。熔点用 XRC-1 (四川科教仪器厂) 显微熔点测定仪测定(未校正), NMR 用 VARN XL-200 核磁共振光谱仪测定(TMS 内标), EI 质谱仪为 THERMO QUEST 公司 ZAB-3F 型, FAB 质谱仪为 VG 公司 A ZB-HS 型, 薄层色谱及柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂生产。

2 提取与分离

金菊花干花 5 kg 粉碎, 95% 乙醇浸泡 4 h 后渗漉提取, 收集渗漉液至原药材量的 10 倍, 回收溶剂得乙醇浸膏, 用适量蒸馏水将浸膏悬浮, 石油醚(60~90℃)脱脂后, 依次以氯仿、醋酸乙酯萃取得氯仿部位和醋酸乙酯部位, 分别对两个部位进行常

* 收稿日期: 2005-03-18

作者简介: 彭少平(1978-), 男, 湖北省天门市人, 助教, 2003 年毕业于湖北中医学院药理学系, 现在苏州大学医学院中药研究所工作, 主要从事天然药物提取分离工作。