

合物Ⅳ为(+)-1-羟基松脂酚。

化合物Ⅴ:无色片晶(甲醇),mp 175~177℃。ESI-MS m/z (%): 418 $[M]^+$ (80), 198 (100)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 3.09 (2H, m, H-8, 8'), 3.89 (4H, s, H-9, 9'), 5.51 (2H, s, H-7, 7'), 6.57 (4H, s, H-2, 2', 6, 6')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 132.0 (C-1), 102.7 (C-2), 147.1 (C-3), 134.3 (C-4), 147.1 (C-5), 102.7 (C-6), 85.9 (C-7), 54.2 (C-8), 71.7 (C-9), 132.0 (C-1'), 102.7 (C-2'), 147.1 (C-3'), 134.3 (C-4'), 147.1 (C-5'), 102.7 (C-6'), 85.9 (C-7'), 54.2 (C-8'), 71.7 (C-9'), 56.3 (OMe)。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道^[6,7]一致,鉴定化合物Ⅴ为(±)-丁香树脂醇。

化合物Ⅵ:白色粉末,mp 278~280℃。ESI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道^[8]一致,鉴定化合物Ⅵ为熊果酸。

化合物Ⅶ:白色粉末,mp 291~294℃。ESI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道^[6]一致,鉴定化合物Ⅶ为23-羟基齐墩果酸。

化合物Ⅷ:白色针晶(甲醇),mp 143~144℃。与 β -谷甾醇对照品对比,Rf值一致,且混合熔点不降低,故鉴定为 β -谷甾醇。

化合物Ⅸ:白色粉末,mp 280~281℃。与胡萝卜苷对照品对比,Rf值一致,且混合熔点不降低,故鉴定为胡萝卜苷。

化合物Ⅹ:无色片晶(甲醇),mp 162~165℃。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道^[9]一致,鉴定化合物Ⅹ为丙二酸。

化合物Ⅺ:无色针晶(甲醇),mp 162~165℃。

ESI-MS m/z (%): 168 $[M]^+$ (100), 152 (40), 108 (20)。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6) δ : 7.46 (1H, dd, $J=2.0$, 8.0 Hz, H-5), 7.43 (1H, s, H-3), 6.86 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-6), 3.80 (1H, s, H-1')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6) δ : 122.0 (C-1), 147.6 (C-2), 113.2 (C-3), 151.5 (C-4), 115.4 (C-5), 123.9 (C-6), 167.6 (C=O), 55.9 (OMe)。根据以上数据鉴定化合物Ⅺ为2,4-二羟基-苯甲酸甲酯。

References:

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae Sinicae Edita. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 63. Beijing: Science Press, 1977.
- [2] Hu Y J, Mu Q Z, Zhen Q T, et al. New cardiac ester constituents from *Periploca forrestii* [J]. *Acta Chim Sin* (化学学报), 1990, 48(3): 714-719.
- [3] Hu Y J, Mu Q Z. The chemical constituents of *Periploca forrestii* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1989; 11(4): 465-470.
- [4] Deng S X, Wang D C, Wang M D, et al. Cardiotonic action of a glucosidal preparation obtained from *Periploca forrestii* Schlechter [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 1964, 11(2): 75-79.
- [5] Xu J P, Takeya K, Itokawa H. Pregnanes and cardenolides from *Periploca sepium* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(1): 344-346.
- [6] Yu D Q, Yang J S. *The Handbook of Analysis Chemistry* (分析化学手册) [M]. Fascicle 7. Beijing: Chemical Industry Publishing House, 1999.
- [7] Nawwar M A M, Buddrus J, Bauer H. Dimeric phenolic constituents from the roots of *Tamarix nilotica* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(7): 1755-1758.
- [8] Seo S, Tomita Y, Tori K. Carbon-13 NMR spectra of urs-12-enes and application to structural assignments of compounds of *Isodon japonicus* Hara tissue cultures [J]. *Tetrahedron Lett*, 1975, 1: 7-10.
- [9] Tegenfeldt J, Feucht H, Rushitzka G, et al. Proton and carbon-13 nuclear magnetic shielding tensors in solid pyromellitic acid dihydrate and malonic acid [J]. *J Magn Reson*, 1980, 39(3): 509-520.

杏香兔耳风的化学成分研究(Ⅱ)

张锐^{1,2},曾宪仪¹,张正行²

(1. 江西省药物研究所,江西 南昌 330029; 2. 中国药科大学,江苏 南京 210009)

菊科兔耳风属植物杏香兔耳风 *Ainsliaea fragrans* Champ. 为多年生草本,民间药用全草,具有清热、利湿、凉血、解毒的功效^[1]。有关报道兔耳风属植物及杏香兔耳风的化学研究多集中于非极性成分^[2,3],主要分离出了倍半萜内酯、三萜类化合物及

甾醇等。迄今未见有水溶性部位化学成分的系统报道。本实验从杏香兔耳风极性部位分离得到5种化学成分,经理化及光谱鉴定为:原儿茶醛(Ⅰ)、邻苯二酚(Ⅱ)、原儿茶酸(Ⅲ)、对羟基苯甲醛(Ⅳ)、绿原酸(Ⅴ)。各成分均首次从该属植物中分得。

收稿日期:2005-05-26

作者简介:张锐(1976—),男,江西进贤人,助理研究员,中国药科大学2002级在职硕士研究生,研究方向为中药化学成分及质量评价。 Tel: (0791)8102554 E-mail: work037@sohu.com

1 材料与仪器

杏香兔耳风购于药材市场,由江西省药物研究所朱良辉副研究员鉴定为菊科兔耳风属植物杏香兔耳风 *A. fragrans* Champ. 的干燥全草。薄层色谱硅胶 G 和柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂);甲醇、石油醚(60~90℃)、氯仿、醋酸乙酯等溶剂均为分析纯;Yanaco MP-3 显微熔点测定仪,Perkin Elmer Lambda 12 型紫外分光光度仪,Perkin Elmer Spectrum One 红外光谱仪,Broker Avance-400 型核磁共振仪。

2 提取与分离

杏香兔耳风全草 5 kg,加 10 倍量水煎煮 3 次,每次 2 h。浓缩得浸膏,浸膏加水适量溶解,用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇依次萃取,各萃取部分经减压浓缩得到 3 个溶剂的部分萃取物。取醋酸乙酯部位(50 g)反复硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇、石油醚-醋酸乙酯不同比例梯度洗脱,得到化合物 I (30 mg)、II (9 mg)、III (35 mg)、IV (7 mg),取正丁醇部位(200 g)以氯仿-甲醇不同比例梯度洗脱,得到化合物 V (30 mg)。

3 鉴定

化合物 I:无色针状结晶(CHCl_3 - CH_3OH)。mp 153~155℃。TLC 三氯化铁显蓝色,2,4-二硝基苯酚显黄色,推测有酚羟基和醛基取代。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 230, 280, 310。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 325, 3 233, 3 060, 2 875, 2 825, 2 756, 1 655, 1 647, 1 595, 1 536, 1 444, 1 422, 1 389, 1 299, 1 192, 1 166, 1 120, 975, 877, 814, 755, 631。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ : 9.702(1H, s), 7.334(1H, d), 7.312(1H, d), 6.925(1H, d)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD) δ : 191.66, 152.31, 145.78, 129.45, 125.00, 114.84, 113.97。分析以上数据并结合文献,鉴定化合物 I 为原儿茶醛^[4]。

化合物 II:白色针状结晶(CH_3OH - $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$)。mp 105~107℃。TLC 三氯化铁显墨绿色,推测有酚羟基和醛基取代。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 278。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 450, 3 300, 3 000, 1 650, 1 520, 1 460, 1 380, 1 280, 1 260, 1 180, 1 080, 880, 750, 650, 580。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 6.81(2H, dd), 6.77(2H, dd)。分析以上数据并结合文献,鉴定化合物 II 为邻苯二酚^[5]。

化合物 III:淡黄色方晶(CH_3OH - $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$)。mp 204~206℃。TLC 三氯化铁显

蓝色、溴酚蓝反应显黄色,推测有酚羟基取代且为有机酸。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 205, 258, 294。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 219, 1 676, 1 618, 1 601, 1 529, 1 467, 1 420, 1 381, 1 348, 1 301, 1 253, 1 190, 1 130, 1 097, 942, 886, 824, 799, 764, 709, 669, 637, 558。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ : 7.432(1H, d), 7.409(1H, d), 6.801(1H, d)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD) δ : 168.80, 150.13, 144.66, 122.48, 121.72, 116.33, 114.36。分析以上数据并结合文献,鉴定化合物 III 为原儿茶酸^[6]。

化合物 IV:白色针状结晶(CH_3OH)。mp 111~112℃。TLC 三氯化铁显蓝色,2,4-二硝基苯酚显黄色,推测有酚羟基和醛基取代。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 224, 284。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 209, 2 937, 2 874, 2 744, 1 722, 1 677, 1 603, 1 586, 1 516, 1 454, 1 384, 1 218, 1 159, 1 105, 1 030, 902, 860, 836, 789, 747, 705, 643, 605, 514。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 9.832(1H, s), 7.79(2H, d), 6.98(2H, d)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 191.29, 161.60, 132.55, 129.87, 116.03。分析以上数据并结合文献,鉴定化合物 IV 为对羟基苯甲醛^[7]。

化合物 V:白色针状结晶(CH_3OH)。mp 206~209℃。TLC 三氯化铁显蓝色、溴酚蓝反应显黄色,推测有酚羟基取代且为有机酸。分析 UV、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据并结合文献,鉴定化合物 V 为绿原酸^[8]。

References:

- [1] Jiangsu New Medicinal College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
- [2] Hu C Q, Wang P, Yao H N. Studies on chemical constituents of *Ainsliaea fragrans* Champ. (1) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1983, 14(11): 486-488.
- [3] Ferdinand B, Chen Z L. Guaianolides from *Ainsliaea fragrans* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(8): 2120-2122.
- [4] Zhang H J, Zhao Y Y, Hong S L, et al. Studies on chemical constituents of *Edgeworthia chrysantha* (I) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(3): 156-158.
- [5] Lou F C, Wang G Y, Guo Y L. Chemical study on the exopleura of *Ginkgo biloba* L. 12. [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1998, 29(4): 316-318.
- [6] Wang W X, Guo M, Jiang X G, et al. Studies on chemical constituents of *Ligusticum chuansong* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(1): 4-5.
- [7] Ma J Y, Wang Z T, Xu L S, et al. Studies on chemical constituents of *Ixeris sonchifolia* Hance. [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1998, 29(2): 94-96.
- [8] Liu Y Z, Wang C F, Han Q F, et al. Study on chemical constituents of *Chamaenerion angustifolium* L. Tannins and related polyphenolic compounds [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(11): 967-969.