

化合物Ⅹ的分子式为 $C_{35}H_{58}O_6$ ，其 ^1H-NMR (500 MHz, C_5D_5N) δ : 5.22 (1H, q, $J=15, 8.5$ Hz, H-22), 5.06 (1H, q, $J=15, 8.7$ Hz, H-23), 5.03 (1H, d, $J=7.7$ Hz, 糖端基氢 H-1'), 1.07 (3H, d, $J=6.6$ Hz, CH_3 -21), 0.93 (3H, s, CH_3 -19), 0.67 (3H, s, CH_3 -18)。 $^{13}C-NMR$ (125 MHz, C_5D_5N) δ : 37.6 (C-1), 30.3 (C-2), 78.7 (C-3), 39.4 (C-4), 141.0 (C-5), 121.9 (C-6), 32.1 (C-7), 32.2 (C-8), 50.5 (C-9), 37.0 (C-10), 21.5 (C-11), 39.9 (C-12), 42.5 (C-13), 57.0 (C-14), 24.6 (C-15), 29.3 (C-16), 56.2 (C-17), 12.5 (C-18), 20.0 (C-19), 40.8 (C-20), 21.3 (C-21), 138.8 (C-22), 129.6 (C-23), 51.5 (C-24), 32.2 (C-25), 19.2 (C-26), 21.3 (C-27), 25.7 (C-28), 12.2 (C-29), 102.7 (C-1'), 75.4 (C-2'), 78.5 (C-3'), 71.8 (C-4'), 78.2 (C-5'), 62.9 (C-6')。化合物Ⅹ与文献的波谱数据一致^[10,11]，故鉴定为豆甾醇-3- O - β - D -吡喃葡萄糖苷 (stigmasterol-3- O - β - D -glucoside)。

致谢：中国药科大学分析测试中心代测质谱、核磁共振光谱，中国药科大学中药标本馆宋学华副教授代为鉴定药材。

References:

[1] Joseph N N. Inhibition of *Aspergillus flavus* growth by silk

extracts of resistant and susceptible [J]. *Corn J Agric Food Chem*, 1996, 44: 1982-1983.
 [2] Shshi B, Mahat O, Asis H P K. Review article number 98 $^{13}C-NMR$ spectra of pentacyclic triterpenoids-A compilation and some salient features [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(6): 1515-1575.
 [3] Klass J, Tinto W F, Mclean S, et al. Friedelane triterpenoids from *Peritassa compta*; Complete ^1H-NMR and $^{13}C-NMR$ assignments by 2D NMR spectroscopy [J]. *J Nat Prod*, 1992, 55(11): 1626-1630.
 [4] Akibisa T, Yamamoto K, Tamura T, et al. Triterpenoid ketones from *Lingnania chungii* McClure: Arborinone, friedelin and glutinone [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(3): 789-791.
 [5] He A M, Hao H Y, Wang M S, et al. Sterols from *Sedum sarmentosum* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1997, 28(5): 271-274.
 [6] Zhang J M, Chen Y Z. Studies on the chemical constituents of *Aster poliothamnus* Diels [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1997, 22(2): 103-104.
 [7] Greca M D, Monaco P, Previtera L. Stigmasterols from *Typha latifolia* [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53(6): 1430-1435.
 [8] Chaurasia N, Wichtl M. Sterols and steryl glycosides from *Urtica dioica* [J]. *J Nat Prod*, 1987, 50(5): 881-885.
 [9] Xie H H, Wei X Y, Wei B Y. Chemical components of Mongolian spirala (*Spiraea mongolica*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1994, 25(11): 569-574.
 [10] Yang P M, Luo S Q, Li H T. Studies on chemical constituents of *Synedrella nodiflora* L. Gaertn [J]. *Chin J Pharm* (中国医药工业杂志), 1994, 25(6): 252-255.
 [11] Lou F C, Ma Q Y, Du F L. Phytochemical study of *Lysimachia foenumgraecum* L. [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1989, 20(1): 37-39.

无梗五加茎叶化学成分的研究

郭丽娜¹, 吴立军², 郭祥菊³, 董石春⁴

(1. 齐齐哈尔医学院医药研究所, 黑龙江 齐齐哈尔 161042; 2. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016; 3. 齐齐哈尔市中医院 药剂科, 黑龙江 齐齐哈尔 161006; 4. 齐齐哈尔市参鸽药业有限公司, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

无梗五加又称短梗五加，为五加科五加属植物无梗五加 *Acanthopanax sessiliflorus* (Rupr. et Maxim.) Seem.。分布于东北、华北等地区，东北地区资源丰富。无梗五加具有一定的药理活性，用无梗五加制成片剂用于治疗白细胞减少症及眩晕症均有显著疗效。无梗五加根皮叫五加皮，本草均有记载，具有镇痛、抗炎、调节免疫力等功效。同属植物刺五加具有人参样抗疲劳、抗衰老、调整免疫力等多种药理作用，其化学成分研究也较深入。但对无梗五加化学成分研究的报道相对较少，国内仅孔令义等^[1]对

无梗五加的根进行了化学成分的研究，王广树等^[2]对无梗五加的叶进行了化学成分的研究。而对其茎化学成分的研究则未见报道。为扩大药用资源，本实验对无梗五加茎叶的活血化瘀活性部位的化学成分进行了研究，分离并鉴定了 5 个化合物，分别为 3-羟基-5-甲氧基糠醛 (3-hydroxy-5-methoxy-furfural, I)、丁香树脂酚 (syringaresinol, II)、3,4-二羟基苯甲醛 (3,4-dihydroxybenzaldehyde, III)、咖啡酸 (IV) 和 β -谷甾醇 (β -sitosterol, V)。

1 仪器与材料

收稿日期: 2005-12-15

作者简介: 郭丽娜 (1965-), 女, 黑龙江齐齐哈尔市人, 副主任药师, 硕士, 研究方向天然药物化学。

Tel: (0452)6720289 E-mail: gln65@126.com

熔点用日本 Yanaco MP-S3 型显微熔点测定仪测定(未校正);NMR 谱用 Bruker-ARX-300 型核磁共振仪测定(TMS 内标);EI-MS 谱用日本岛津 GCMS-OP5050 仪测定;所用药材由沈阳药科大学中药学院教授鉴定;薄层色谱用硅胶(10~40 μm)与柱色谱用硅胶(200~300 目)均为青岛海洋化工有限公司生产;试剂规格均为分析纯。

2 提取与分离

无梗五加地上部分 5.5 kg,加水 10 倍量,煎煮 3 次,每次 2 h,合并煎液,浓缩至密度约为 1.1~1.2 g/mL,加入 95%乙醇,使药液含醇量约 70%,除去沉淀,滤液减压回收乙醇得浸膏 323 g。蒸馏水稀释,用氯仿萃取。氯仿层浸膏采用硅胶柱色谱法进行分离。以氯仿-甲醇系统为流动相洗脱得化合物 I~V。

3 结构鉴定

化合物 I:淡黄色结晶,mp 147~148 $^{\circ}\text{C}$ (甲醇),三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,示含有酚羟基,10%硫酸显色呈紫褐色。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} :3 287.7(ν_{OH}),3 000(ν_{CH}),1 617.4($\nu_{\text{C=O}}$),1 513.4($\nu_{\text{C=C}}$),1 332.8($\delta_{\text{C-O-H}}$),1 107.9($\delta_{\text{-CH}}$)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 9.82(1H,s)示为活泼质子信号,结合 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 190.7 的碳信号,可推测该化合物结构中含有 CHO 官能团; δ 7.16(1H,s)示其为邻位有取代基的不饱和和质子信号; δ 3.98(3H,s),结合碳谱 δ 56.5 的碳信号,可推测该化合物含有甲氧基官能团。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱给出 6 个碳信号,在 δ 147.4~106.8 的低场区给 4 个碳信号,其中 δ 147.4,140.9,128.5 均为不饱和季碳信号。综合分析,可推测该化合物为含有羟基、甲氧基的糠醛。该化合物的 NOESY(CDCl_3)谱中可见,甲氧基质子信号 δ 3.98 与 7.16(1H,s)的质子信号有 NOE 相关,说明甲氧基连在 5 位碳上,羟基连在 3 位碳上,故该化合物鉴定为 3-羟基-5-甲氧基-糠醛。

化合物 II:无色针晶,mp 174~176 $^{\circ}\text{C}$ (乙醇),

三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,示存在酚羟基,10%硫酸显色呈淡蓝色,紫外灯(254 nm)有明显的暗斑。 $^{13}\text{C-NMR}$ (Aceton)给出 8 个碳信号,在低场区给出 δ 148.1,135.7,132.6 的季碳信号,且根据 δ 148.1 的碳信号强度约是 δ 135.7,132.6 的碳信号强度 2 倍,可推测其为 2 倍的碳信号的累加。 δ 103.9 为不饱和芳环碳信号, δ 86.2 为饱和脂链连氧碳信号, δ 71.8 为连氧的饱和碳信号, δ 56.1 为甲氧基碳信号, δ 54.8 为脂环叔碳信号。该化合物 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与本室已鉴定的丁香树脂酚的 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据及文献的 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据基本一致^[3];薄层色谱鉴定,与对照品丁香树脂酚 Rf 值一致,混合斑点重叠,混合熔点不下降。故鉴定该化合物为丁香树脂酚。初步的药理实验证明,该化合物具有抗血小板聚集的活性。

化合物 III:淡黄色针晶,mp 153~154 $^{\circ}\text{C}$ (丙酮),三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,示存在酚羟基。 $^1\text{H-NMR}$ 光谱数据与 3,4-羟基苯甲醛 sadtler 标准碳谱^[4]对照,数据基本一致,故将该化合物鉴定为 3,4-二羟基苯甲醛。

化合物 IV:淡黄色结晶,根据其理化性质及与 sadtler 标准氢谱^[5]对照,鉴定该化合物为咖啡酸。

化合物 V:无色针晶,Lieberman-Burchard 反应阳性。薄层色谱鉴定,与 β -谷甾醇对照品 Rf 值一致,且混合熔点不下降,故鉴定该化合物为 β -谷甾醇。

References:

- [1] Kong L Y, Shao C J, Xu J D. Chemical study on *Acanthopanax sessiliflorus* (Rupr. et Maxim) Seem. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1988, 19(11): 482-486.
- [2] Wang G S, Chen Y P, Xu J D. Chemical constituents in the leaves of *Acanthopanax sessiliflorus* [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 1997, 32(1): 11.
- [3] Wei P, Yu G M. Chemical study on *Acanthopanax brachypus* Harms (A. obovatus Hoo.) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1989, 20(4): 152-153.
- [4] *Sadtler Standard Carbon-13 NMR Spectra* [S]. 16919.
- [5] *Sadtler Standard NMR Spectra* [S]. 1980.

欢迎订阅《中草药》杂志 2004 年增刊

为了加速中药现代化进程,促进中药产业的技术创新,我部编辑出版了以“新技术在中药现代化中的应用”为主要内容的增刊。该增刊共收载论文 120 篇,总字数约 50 万字,每本定价 60 元,另加 5.00 元邮费。欢迎广大读者直接向《中草药》杂志编辑部订阅,款到寄刊。

编辑部地址:天津市南开区鞍山西道 308 号 邮编:300193 网址:www.tjipr.com

电话:(022) 27474913 23006821 传真:(022) 23006821 E-mail: zczyzbjb@tjipr.com