

性。mp 210 ~ 211 °C。EI-MS、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 光谱数据与文献报道中丁香酸的光谱数据基本一致^[6]。

化合物 VI：白色蜡状颗粒(丙酮)，mp 68 ~ 69 °C。EI-MS、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 光谱数据与文献报道中正十八烷酸的光谱数据基本一致^[8]。

化合物 VII：白色针状结晶(丙酮)，溶于氯仿，丙酮等有机溶剂，Liebermann-Burchard 反应阳性。mp 187 ~ 190.5 °C。ESI-MS m/z : 543[M+Na]⁺。IR_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 600, 3 500, 1 730, 1 710, 1 655, 1 310, 1 070, 880。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.93 (3H, s, CH₃-19), 1.13 (3H, d, J = 6 Hz, CH₃-6'), 1.54 (3H, s, CH₃-21), 3.46 (1H, dd, J = 8, 2 Hz, H-17), 3.66 (3H, s, OCH₃-3'), 3.85 (1H, dd, J = 10, 9 Hz, H-15 β), 4.16 (1H, dd, J = 9, 7 Hz, H-15 α), 4.35 (1H, d, J = 8 Hz, H-1'), 5.35 (1H, ddd, J = 10, 8, 7 Hz, H-16), 5.45 (1H, d, J = 4.5 Hz, H-6), 6.26 (1H, d, J = 2 Hz, H-18)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 17.8 (C-6'), 18.0 (C-19), 23.6 (C-11), 24.6 (C-21), 28.0 (C-12), 29.6 (C-7), 29.5 (C-2), 36.4 (C-1), 38.5 (C-10), 38.6 (C-4), 40.4 (C-9), 52.9 (C-8), 55.8 (C-17), 60.5 (-OMe), 67.6 (C-15), 71.7 (C-5'), 74.4 (C-2'), 74.7 (C-16), 75.1 (C-4'), 78.8 (C-3), 85.4 (C-3'), 101.2 (C-1'), 113.9 (C-20), 118.1 (C-13), 120.6 (C-6), 139.9 (C-5), 143.4

(C-18), 175.5 (C-14)。以上光谱数据与文献报道中芫花叶白前苷元 C-3-O- β -D-黄花夹竹桃吡喃糖苷的光谱数据基本一致^[9]。

References:

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Vol 6. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] Zhang Z X, Zhou J, Hayashi K, *et al.* The structures of five glycosides from *Cynanchum atratum* Bunge. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(4): 1507-1514.
- [3] Zhang Z X, Zhou J, Hayashi K, *et al.* Atratosides A, B, C and D from *Cynanchum atratum* Bunge. [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(9): 2935-2941.
- [4] Ma Y L, Fu M H, Fang Q. Survey of passing 10 years studies on the Chinese traditional medicine "Pai-chine" and the same genus plants [J]. *Chin Ethnomed Ethnopharm* (中国民族民间医药杂志), 2003 (65): 318-321.
- [5] Luo X G, Liu W Y, Zhang W D, *et al.* Advance in studies on chemical components, pharmacological effect and clinical application of *Bletilla striata* (Thunb.) Reichb. f [J]. *J Pharm Pract* (药学实践杂志), 1999, 17(6): 359-364.
- [6] Information Center for Chinese Herbal Medicine of State Pharmaceutical Administration of China. *Handbook for Active Constituents of Phytomedicine* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.
- [7] Amarendra P, Gargi G, Sengupta P K, *et al.* Carbon-13 NMR spectra studies on chalcones and acetophenones [J]. *Magn Reson Chem*, 1987, 25: 734-742.
- [8] Kong L Y, Min Z D. Studies on chemical constituents of stem and leaf of common Poinsettia (*Euphorbia pulcherrima*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1996, 27(8): 453-454.
- [9] Nakagawa T, Hayashi K, Mitsuhashi H. Studies on the Constituents Asclepiadaceae Plants. LIII. The structures of glaucogenin-A, -B and -C mono-D-thevetoside from the Chinese Drug "Pai-chien" *Cynanchum glaucescens* Hand. -Mazz. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(3): 870-878.

黑翅土白蚁的化学成分研究

薛德钧, 王秀丽

(江西中医学院, 江西 南昌 330004)

黑翅土白蚁 *Odontotermes formosanus* Shiraki 是白蚁科土白蚁属的一种, 广泛分布于我国江南、华南各省及东南亚和非洲一带, 是最常见、危害最严重的一种白蚁。白蚁主木材和含纤维的物质, 常在桥梁、树林和房舍中筑巢, 对人类危害极大。而白蚁的药用价值历代医书均有记载, 其主要的功效是滋补强壮作用, 临床用于老年体虚、久病气血两亏等。现代医学研究表明, 白蚁具有广泛的生理活性, 主要在抗炎镇痛、补肾壮阳、抗氧化、抗疲劳、抗衰老和提高

机体免疫功能等方面较为显著^[1]。笔者曾对黑翅土白蚁的脂溶性化学成分进行过系统的 GC-MS 分析^[2], 现报道对黑翅土白蚁的 95% 乙醇提取物进行的化学成分研究, 从醋酸乙酯部位中分离得到 6 个化合物, 分别鉴定为: 乌苏酸 (I)、十八碳酸 (II)、菠甾醇 (III)、2-甲基-1, 3-苯二酚 (IV)、对苯二酚 (V) 和胡萝卜苷 (VI)。化合物 II ~ VI 均为首次从该种昆虫中分离得到。

1 仪器与材料

北京泰克 X-5 型显微熔点测定仪、INOVA-500 型核磁共振仪、VA Auto Spec-3000 型质谱仪,柱色谱硅胶和薄层色谱硅胶均为青岛海洋化工厂生产。对照品由中国药品生物制品检定所提供,黑翅土白蚁采自江西鹰潭,由鹰潭市白蚁研究所熊小生工程师鉴定。

2 提取分离

黑翅土白蚁干品粉碎成粗粉,95%乙醇回流提取 3 次,每次 2 h,滤过除渣,滤液回收乙醇,水浴收膏。分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取后,取氯仿及醋酸乙酯组分并入硅胶行低压柱色谱分离,以环己烷-醋酸乙酯为混合溶剂行梯度洗脱,分别得到 6 个化合物。

3 结构鉴定

化合物 I:白色粉末(丙酮),mp 284~286 °C。EI-MS m/z (%):248(4),219(3),207(4),203(8),133(13),119(22),79(100)。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) δ : 0.66 (3H, Me-24), 0.75 (3H, Me-23), 0.81 (3H, Me-23), 0.87 (3H, Me-25), 1.02 (3H, Me-26), 1.29 (3H, Me-27), 3.31 (1H, H-3), 5.10 (1H, H-12), 11.91 (1H, -COOH)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO) δ : 39.0, 27.5, 76.8, 39.3, 54.7, 18.0, 32.7, 39.8, 47.0, 36.5, 23.8, 124.6, 138.2, 416, 28.2, 22.8, 46.8, 40.0, 52.4, 30.2, 16.1, 15.2, 17.0, 27.0, 178.3。光谱数据与文献报道一致^[2],与对照品混合熔点不下降,化合物 I 鉴定为乌苏酸。

化合物 II:白色粉末(甲醇),mp 73~74 °C。EI-MS m/z (%):284(M^+ , 73),256(33),227(13),213(18),199(9),185(33),171(17),157(11),143(10),129(68),127(7),115(25),113(10),101(15),99(16),87(30),85(51),73(100),60(88),57(90)。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) δ : 0.96 (3H, d, Me-18), 1.37 (H-28), 1.71 (2H, m, H-3), 2.42 (2H, d, H-2)。光谱数据与文献报道一致^[3],与对照品的混合熔点不下降,化合物 II 鉴定为十八碳酸。

化合物 III:白色针晶(丙酮),mp 148~149 °C。EI-MS m/z (%):386(100),369(27),351(5),300(22),273(39),271(20),255(60),246(12),231(35),229(18),213(58),161(41),147(35)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.74, 0.85, 0.92, 0.99, 1.05, 1.12(each 3H, 6 $\times$ CH₃), 3.60 (2H, m), 5.25~5.42

(3H, m, H-7, 22, 23)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 37.3 (C-1), 31.7 (C-2), 71.8 (C-3), 39.5 (C-4), 40.1 (C-5), 29.8 (C-6), 121.7 (C-7), 140.8 (C-8), 50.2 (C-9), 34.3 (C-10), 21.1 (C-11), 39.6 (C-12), 42.3 (C-13), 56.0 (C-14), 23.1 (C-15), 28.3 (C-16), 56.8 (C-17), 11.9 (C-18), 13.0 (C-19), 13.0 (C-20), 42.0 (C-21), 20.9 (C-22), 138.1 (C-23), 126.2 (C-24), 31.9 (C-25), 18.7 (C-26), 19.4 (C-27), 25.4 (C-28), 12.0 (C-29)。光谱数据与文献报道一致^[4],与对照品混合熔点不下降,化合物 III 鉴定为蒎甾醇。

化合物 IV:白色片状结晶(丙酮)。EI-MS m/z (%):124(100),107(10),95(19),77(10),65(3),53(4)。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) δ : 6.46~6.62 为苯环质子峰, 7.45 (1H, s), 7.50 (1H, s)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3) δ : 151.0 (C-1), 125.7 (C-2), 149.1 (C-3), 113.6 (C-4), 118.2 (C-5), 116.03 (C-6), 16.3 (C-7)。光谱数据与文献报道^[4]一致,化合物 IV 鉴定为 2-甲基-1,3-苯二酚。

化合物 V:白色棱状结晶(丙酮),mp 133~135 °C。EI-MS m/z (%):110(100),99(6),82(17),81(45), 57(33), 55(13), 53(3)。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) δ : 6.65 (4H, s, H-2, 3, 5, 6), 7.62 (2H, s, OH-1, 4)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3COCD_3) δ : 151.1 (C-1, 4), 116.5 (C-2, 3, 5, 6)。光谱数据与文献报道一致^[4],化合物 V 鉴定为对苯二酚。

化合物 VI:白色粉末(甲醇),mp 298~300 °C。光谱数据与文献报道一致^[5],与对照品的混合熔点不下降,化合物 VI 鉴定为胡萝卜苷。

致谢:中国军事医学科学院药物研究所代测 EI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$

References:

- [1] Editorial Office of Chinese Medicinal Animal. *Records of Chinese Medicinal Animal* (中国药用动物志) [M]. Vol 1. Tianjin: Tianjin Science and Technology Press, 1983.
- [2] Xue D J. The studies of fat-soluble compounds in *Odontotermes formosanus* Shiraki [J]. *Chem J Int*, 2003, 5(6): 51-57.
- [3] Reyes Q. Coriamyrtin and other metabolites of *Coriaria ruscifolia* [J]. *J Nat Prod*, 1980, 43(4): 532-533.
- [4] Kojima H, Sato N, Hatano A, et al. Sterol glucosides from *Prunella vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2351.
- [5] Anastasia M, Fieccm A, Scala A, et al. Synthesis of chondrillasterol and spinastevol [(22E, 24R)- and (22E, 24S)-5 α -stiginasta 7, 22 dien-3, β -ol] [J]. *Chem Soc Perkin*, 1981, (9): 2561.