

示其钠盐分子离子峰为 m/z 471.128 3(M+Na) (理论值 m/z 471.126 7), 分子式为 $C_{22}H_{24}O_{10}Na$ 。

与其他酚苷化合物相比, 化合物 I 的芳香质子最低场为 δ 7.59, 所以分子中不含苯酰基^[3]。氢谱中 δ 6.50(1H, d, $J=16$ Hz), 7.63(1H, d, $J=16$ Hz), 示有一个反式双键。 δ 7.59(2H, dd, $J=8.5, 2.4$ Hz), δ 6.78(2H, d, $J=8.6, 2.4$ Hz), 结合碳谱 δ 130.7, 116.1 两个对称芳碳, 示有一对位取代的苯环, 再结合 δ 166.9 的羰基和 HMBC 相关谱的验证, 表明存在对羟基桂皮酰的结构片段。 δ 6.65 (1H, dd, $J=8.8, 2.9$ Hz), 7.01 (1H, d, $J=8.8$ Hz), 6.71(1H, d, $J=2.9$ Hz), 表明另一个苯环为 1,2,4 取代。 δ 10.4, 9.13(各 1H, s) 为两个酚羟基, δ 5.23(2H, s) 为一亚甲基质子。 δ 4.64(1H, d, $J=7.1$ Hz) 为糖上端基质子, 并且根据偶合常数应为 β 构型。 HMBC 谱表明该质子与 δ 148.2 的 C 相关, 而 δ 127.2 的 C 与 δ 5.23 的亚甲基质子相关。 根据 HSQC 和 HMBC 谱归属了结构中其他所有碳和氢, 核磁数据和相关谱见表 1 和图 1, 从而确定化合物 I 的化学结构为 (*E*)-5-羟基-2-[3,4,5-三羟基-6-(羟甲基)-四氢-2*H*-吡喃-2-氧]苯基 3-(4-羟基苯基)丙烯酸酯, 经检索该化合物是一个新化合物。

致谢: 核磁共振谱和质谱由中国药科大学分析计算中心测定、红外光谱由中国药科大学药化室测定, 山杨原植物由长春中药研究所严仲铨研究员采集并鉴定。

表 1 化合物 I 的 ¹H-NMR(500 MHz) 和 ¹³C-NMR (125 MHz) 波谱数据(DMSO, δ)

Table 1 ¹H-NMR (500 MHz) and ¹³C-NMR (125 MHz) Data of compound I

C/H	δ_H	δ_C	C/H	δ_H	δ_C
1		127.2	12	7.59(1H, dd, $J=8.5, 2.4$ Hz)	130.7
2		148.2	13	6.78(1H, dd, $J=8.6, 2.4$ Hz)	116.1
3	7.01(1H, d, $J=8.8$ Hz)	115.4	14		160.2
4	6.65(1H, dd, $J=2.9, 8.8$ Hz)	115.0	15	6.78(1H, dd, $J=8.6, 2.4$ Hz)	116.1
5		152.6	16	7.59(1H, dd, $J=8.5, 2.4$ Hz)	130.0
6	6.71(1H, d, $J=2.9$ Hz)	114.3	1'	4.64(1H, d, $J=7.1$ Hz)	102.8
7	5.23(2H, s)	61.0	2'		73.7
8		166.9	3'		77.3
9	6.50(1H, d, $J=16$ Hz)	117.8	4'	3.14~3.81(6H, m)	70.1
10	7.63(1H, d, $J=16$ Hz)	145.4	5'		76.8
11		125.4	6'		61.1

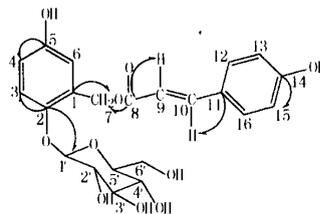


图 1 化合物 I 的 HMBC 相关谱

Fig. 1 HMBC Correlation of compound I

References:

[1] Wang X, Wang Q, Wang H. Study on the chemical constituents of *Populus davidiana* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31(12): 891-892.
 [2] Zhou S, Lin M, Wang Y H, et al. Study on the chemical constituents of *Populus davidiana* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2002, 14(5): 43-45.
 [3] Dommissie R A, Hoof L V, Ulietnek A J. Structure analysis of phenolic glucosides from *Salicaceae* by NMR spectroscopy [J]. *Phytochemistry*, 1986, 25(5): 1201-1204.

思茅蛇菰的化学成分研究(III)

戴 忠, 王钢力, 林瑞超

(中国药品生物制品检定所, 北京 100050)

摘要: 目的 对蛇菰科植物思茅蛇菰的极性化学成分进行研究。方法 采用色谱技术进行分离, 以波谱等方法确定化合物的结构。结果 从思茅蛇菰乙醇提取物的极性部分中分离鉴定了 4 个化合物: 甲基松柏苷(I)、丁基松柏苷(II)、4-O- β -D-glucopyranosyl coniferyl aldehyde(III)、短叶苏木酚(IV)。结论 化合物 I 为一新化合物。

关键词: 思茅蛇菰; 蛇菰科; 丁基松柏苷

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2006)11-1608-03

Chemical constituents of *Balanophora simaoensis* (III)

DAI Zhong, WANG Gang-li, LIN Rui-chao

(National Institute for Control of Pharmaceutical and Biological Products, Beijing 100050, China)

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents of *Balanophora simaoensis*. Methods

Chromatography and spectra were used to isolate the constituents and elucidate their structures. **Results** Four compounds were isolated from whole plant of *B. simaoensis* and elucidated as methylconiferin (I), butylconiferin (II), 4- β -D-glucopyranosyl coniferyl aldehyde (III), and brevifolin (IV), respectively. **Conclusion** Butylconiferin is a new compound.

Key words: *Balanophora simaoensis* S. Y. Chang et Tam.; Balanophoraceae; butylconiferin

思茅蛇菰 *Balanophora simaoensis* S. Y. Chang et Tam. 为蛇菰科蛇菰属植物, 别名鹿仙草, 为云南思茅地区传统民族用药, 资源丰富, 收载于《中华本草》, 具有凉血止血、清热解毒的功能。笔者已经从该植物中分离出三萜类和酚酸类共 15 个化合物^[1,2]。本实验进一步的系统化学成分研究, 经过反复的硅胶及凝胶柱色谱分离, 又从思茅蛇菰乙醇提取物的极性部分分离出 4 个化合物, 经波谱学鉴定, 分别为甲基松柏苷(I)、丁基松柏苷(II)、4- O - β -D-glucopyranosyl coniferyl aldehyde(III)、短叶苏木酚(IV)。其中, 化合物 II 为一新化合物。

1 仪器与材料

核磁共振谱用 INOVA-500 型核磁共振仪测定, TMS 为内标物; 质谱用 ZAB-2f 型质谱仪测定; 红外光谱用 Nicolet Impact 400 型傅立叶红外光谱仪测定; 熔点用 AAE 042 型显微熔点仪测定。

柱色谱用硅胶(160~200 目)为青岛海洋化工厂产品, Pharmadex LH-20 为 Amersham Pharmacia Biotech 产品。所用试剂均为分析纯。实验材料采自云南思茅地区, 经中国药品生物制品检定所张继副主任药师鉴定为思茅蛇菰 *B. simaoensis* S. Y. Chang et Tam., 标本存放于中国药品生物制品检定所。

2 提取与分离

思茅蛇菰干燥全草(10 kg)粉碎, 95%乙醇回流提取 2 次, 每次 1 h, 合并提取液, 减压浓缩得乙醇浸膏(1.4 kg), 加水分散, 分别以氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 减压回收溶剂分别得氯仿浸膏(353 g)、醋酸乙酯浸膏(510 g)、正丁醇浸膏(400 g)。取正丁醇浸膏经反复硅胶柱色谱分离, 用不同比例的氯仿-甲醇洗脱及 Pharmadex LH-20 分离, 用甲醇-水洗脱, 分别得化合物 I(45 mg)、II(64 mg)、III(34 mg)、IV(69 mg)。

3 结构鉴定

化合物 II: 白色粉末, mp 119~120 °C, $[\alpha]_D^{20}$: -55.4(c, 0.21, CH₃OH), 溶于甲醇。TLC 原位酸水解检出葡萄糖, ESI-MS 给出 $[M+Na]^+$ 为 m/z 421, HRESI-MS 给出 $[M+Na]^+$ 为 m/z 421.1837, 由此

确定该化合物的分子式为 C₂₀H₃₀O₈。在 ¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD) 图谱中, 在高场区 δ 0.8~1.8 有 3 个峰的饱和 H 信号, 在 δ 3.2~4.2 有连氧 H 信号(含糖上 H 信号), 在 δ 6.2~7.2 有不饱和 H 信号, 在此区域, 信号 δ 7.13(1H, d, $J=8.5$ Hz), δ 7.09(1H, d, $J=2.0$ Hz), δ 6.97(1H, dd, $J=8.0, 2.0$ Hz) 构成 ABX 系统(归属苯环 3 取代片断), 而信号 δ 6.58(1H, d, $J=16.0$ Hz), δ 6.25(1H, dt, $J=16.0, 6.0$ Hz) 显示有反式双键存在。在 ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) 和 DEPT 谱中, 在 δ 110~152 有 5 个不饱和叔 C, 3 个不饱和季 C(显示有 1 个苯环和 1 个双键存在), 在 δ 56~104 有 5 个连氧叔 C, 3 个连氧仲 C(除糖 C 外, 有 2 个连氧非糖仲 C), 1 个连氧甲基 C, 在 δ 12~34 有 1 个甲基 C 和 2 个亚甲基 C(显示有 1 个脂肪链)。根据以上信息, 该分子应由葡萄糖、苯环、双键、脂肪链残基构成。通过 HMQC 试验, 对该化合物进行了信号归属, 见表 1。从 ¹H-¹H COSY 谱显示 δ 0.96(H-1'), δ 1.43(H-2'), δ 1.59(H-3'), δ 3.44(H-4') 有连续的相关关系(证明有 CH₃CH₂CH₂CH₂O-残基), δ 6.58(H-7), δ 6.25(H-8), δ 4.13(H-9) 有连续的相关关系(证明有 -CH=CHCH₂O-残基)。结合 HMBC 谱(图 1)发现: 甲氧基 H(δ 3.89) 与 δ 150.9(C₃) 远程相关, 证明甲氧基连在 3 位 C 上。1' 位 H(δ 3.44) 与 δ 72.5(C₉) 远程相关, 9 位 H(δ 4.13) 与 δ 71.1(C_{1'}) 远程相关, 证明 1' 位 C 和 9 位 C 跨氧相连。而 8 位 H(δ 6.24) 与 δ 133.4(C₁) 远程相关, 7 位 H(δ 6.58) 分别与 δ 111.4(C₂) 和 δ 120.8(C₆) 远程相关, 证明 CH₃CH₂CH₂CH₂OCH₂CH=CH-残基连在 1 位 C 上。糖端基 H-1''(δ 4.90) 与 δ 147.8(C₄) 远程相关, 证明葡萄糖残基连在 4 位碳上。由此可以确定该化合物为一新化合物, 命名为丁基松柏苷(butylconiferin), 见表 1。

化合物 I: 白色粉末, 分子式 C₁₇H₂₄O₈, mp 167~168 °C。IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3403(-OH), 1514, 1265, 1076(C-O), 996, 810, 631。¹H-NMR(500 MHz, DMSO) δ : 7.09(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2), 6.91(1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz, H-6), 7.01(1H, d,

表 1 化合物 II 的 ¹H-NMR、¹³C-NMR 光谱
(500 MHz, CD₃OD)

Table 1 ¹H-NMR and ¹³C-NMR Data of compound II
(500 MHz, CD₃OD)

位置	δ _C	δ _H	位置	δ _C	δ _H
1	133.4		1'	71.1	3.44(2H,t,J=6.0 Hz)
2	111.4	7.09(1H,d,J=2.0 Hz)	2'	32.9	1.59(2H,m)
3	150.9		3'	20.4	1.43(2H,m)
4	147.8		4'	14.2	0.96(3H,t,J=7.0 Hz)
5	117.9	7.13(1H,d,J=8.5 Hz)	1*	102.7	4.91(1H,d,J=7 Hz)
6	120.8	6.97(1H,dd,J=8.0,2.0 Hz)	2*	74.9	
7	133.2	6.58(1H,d,J=16.0 Hz)	3*	78.2	
8	126.1	6.25(1H,dt,J=16.0,6.0 Hz)	4*	71.3	
9	72.5	4.13(2H,d,J=6.0 Hz)	5*	77.8	
-OCH ₃	56.7	3.89(3H,s)	6*	62.5	

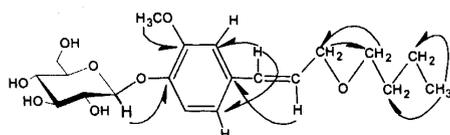


图 1 化合物 II 的 HMBC 相关图

Fig. 1 Key HMBC correlation of compound II

$J=8.5$ Hz, H-5), 6.51(1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7), 6.25(1H, dd, $J=16.0, 6.0$ Hz, H-8), 4.00(2H, d, $J=6.0$ Hz, H-9), 4.89(1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1'), 3.77(3H, s, 3-OCH₃), 3.27(3H, s, OCH₃-9). ¹³C-NMR δ: 131.3(C-1), 110.0(C-2), 149.0(C-3), 146.3(C-4), 115.2(C-5), 119.3(C-6), 130.5(C-7), 124.6(C-8), 72.3(C-9), 57.2(CH₃O-3), 55.6(CH₃O-9), 99.9(C-1'), 73.2(C-2'), 77.0(C-3'), 69.6(C-4'), 76.8(C-5'), 60.6(C-6'). FAB-MS m/z : 734.7 [2M+Na]⁺, 378.7 [M+Na]⁺ (基峰), 162.6 [M-glc-OCH₃]⁺. 以上数据与文献报道的

甲基松柏苷相符^[3].

化合物 III: 白色粉末, 分子式 C₁₆H₂₀O₈, mp 211~212 °C. IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 591, 3 419 (-OH), 1 670 (共轭 C=O), 1 518, 1 279, 1 136, 1 088 (C-O), 968. ¹H-NMR (500 MHz, DMSO) δ: 7.42(1H, d, $J=1.5$ Hz, H-2), 7.29(1H, dd, $J=8.5, 1.5$ Hz, H-6), 7.17(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5), 7.67(1H, d, $J=16.0$ Hz, H-7), 6.85(1H, dd, $J=16.0, 7.5$ Hz, H-8), 9.64(1H, d, $J=7.5$ Hz, H-9), 5.04(1H, d, $J=6.5$ Hz, H-1'), 3.85(3H, s, -OCH₃). ¹³C-NMR δ: 128.7(C-1), 112.2(C-2), 149.9(C-3), 149.9(C-4), 115.6(C-5), 124.0(C-6), 154.1(C-7), 127.7(C-8), 194.9(C-9), 56.5(CH₃O-3), 100.2(C-1'), 73.8(C-2'), 77.6(C-3'), 70.3(C-4'), 77.8(C-5'), 61.3(C-6'). FAB-MS m/z : 341.2 [M+H]⁺, 163.0 [M-glc+H]⁺. 以上数据与文献报道的 4-O-β-D-glucopyranosyl coniferyl aldehyde 相符^[3].

化合物 IV: 黄色结晶, 分子式为 C₁₂H₈O₆, mp > 300 °C. IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献报道的短叶苏木酚相符^[4].

References:

[1] Dai Z, Wang G L, Liu Y, et al. Studies on chemical constituents of *Balanophora simaoensis* (II) [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30(14): 1131-1132.
 [2] Dai Z, Wang G L, Wang F, et al. Studies on chemical constituents of *Balanophora simaoensis* (I) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2005, 36(6): 830-831.
 [3] Kanchanapoom T, Picheansonthon C, Kasai R, et al. New glucosides from Thai medicinal plant, *Balanophora latiseptala* [J]. *Nat Med*, 2001, 55(4): 213-216.
 [4] Yao Q Q, Zuo C X. Chemical studies on the constituents of *Phyllanthus urinaria* L. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1993, 28(11): 829-835.

鸡骨草的化学成分研究

史海明, 温 晶, 屠鹏飞*

(北京大学药学院 天然药物学系, 北京大学中医现代研究中心, 北京 100083)

摘要: 目的 研究鸡骨草 *Abrus cantoniensis* 全株的化学成分。方法 柱色谱及高效液相色谱法分离其成分, 光谱法鉴定其结构。结果 分离鉴定了 18 个化合物, 分别为 β-谷甾醇(I)、羽扇豆醇(II)、原儿茶酸乙酯(III)、胡萝卜苷(IV)、原儿茶酸(V)、肌醇甲醚(VI)、7,3',4'-三羟基-黄酮(VII)、腺嘌呤(VIII)、腺嘌呤核苷(IX)、biflorin(X)、isobiflorin(XI)、相思子碱(XII)、N,N,N'-三甲基-色氨酸(XIII)、大豆皂苷 I(XIV)、槐花皂苷 III(XV)、去氢大豆皂苷 I(XVI)、abrisaponin So₁(XVII)、白桦酸(XVIII)。结论 III、V、VII~XI 和 XVIII 皆为首次从本属中得到。除 I、XII、XIV~XVI 外, 其余 13 个化合物皆为首次从该植物中得到。

收稿日期: 2006-02-26

基金项目: 国家高科技研究和发项目(863 项目)(2004AA2Z3730)

* 通讯作者 屠鹏飞 Tel: (010)82802750 E-mail: pengfeitu@bjmu.edu.cn