

- new triterpenoid saponin from the fruits of *Panax ginseng* C. A. Mey. [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2004, 6(4): 289-293.
- [17] Teng R W, Li H Z, Wang D Z, et al. NMR Complete assignments of three protopanaxadiol monodesmosides [J]. *Chin J Magn Resonance* (波谱学杂志), 2000, 17(6): 461-468.
- [18] Yang X W, Hao M R, Hattori M. *Metabolite Analysis for Chemical Constituents of Traditional Chinese Medicines* (中药成分代谢分析) [M]. Beijing: China Medical-Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 2003.
- [19] Yoshika I, Sugawara T, Imai K, et al. Soil bacterial hydrolysis; leading to genuine aglycone. V. on ginsenosides-Rb<sub>1</sub>, Rb<sub>2</sub>, and Rc of the ginseng root saponins [J]. *Chem Pharm Bull*, 1972, 20(11): 2418-2421.
- [20] Karikura M, Miyase T, Tanizawa H, et al. Studies on absorption, distribution, excretion, and metabolism of ginseng saponins V. The decomposition products of ginsenoside Rb<sub>2</sub> in the large intestine of rats [J]. *Chem Pharm Bull*, 1990, 38(10): 2859-2861.
- [21] Tawab M A, Bahr U, Karas M, et al. Degradation of ginsenosides in humans after oral administration [J]. *Drug Metab Dispos*, 2003, 31(8): 1065-1071.
- [22] Lee B H, Jeong S M, Lee J H, et al. Differential effect of ginsenoside metabolites on the 5-cHT<sub>3A</sub> receptor-mediated ion current in Xenopus oocytes [J]. *Mol Cells*, 2004, 17(1): 51-56.
- [23] Lee J H, Jeong S M, Lee B H, et al. Differential effect of bovine serum albumin on ginsenoside metabolite-induced inhibition of alpha<sub>2</sub>s, beta<sub>2</sub> nicotinic acetylcholine receptor expressed in Xenopus oocytes [J]. *Arch Pharm Res*, 2003, 26(10): 868-873.
- [24] Choo M K, Park E K, Han M J, et al. Antiallergic activity of ginseng and its ginsenosides [J]. *Planta Med*, 2003, 69(6): 518-522.
- [25] Kim D H, Jung J S, Moon Y S, et al. Inhibition of intracerebroventricular injection stress-induced plasma corticosterone levels by intracerebroventricularly administered compound K, a ginseng saponin metabolite, in mice [J]. *Biol Pharm Bull*, 2003, 26(7): 1035-1038.
- [26] Zhang X M, Lin D H, Liu P L. Preparation and determination of physical properties of ginsenoside C-K intravenous emulsion [J]. *Drug Res Lett* (新药研究通讯), 2003, (1): 106-110.
- [27] Zhang X M, Lin D H. Study on the chemical stabilities of ginsenoside C-K intravenous emulsions [J]. *Drug Res Lett* (新药研究通讯), 2003 (1): 111-115.

## 多枝柽柳化学成分研究

张媛, 屠鹏飞\*

(北京大学药学院 天然药物学系, 北京 100083)

**摘要:** 目的 柽柳科植物多枝柽柳 *Tamarix ramosissima* 为我国名贵中药管花肉苁蓉的主要寄主, 为了促进管花肉苁蓉栽培基地建设, 并为多枝柽柳的开发利用奠定基础, 对多枝柽柳进行化学成分研究。方法 利用硅胶、Sephadex LH-20、制备液相等色谱方法进行分离, UV、IR、NMR、MS 等波谱技术鉴定化合物的结构。结果 分离鉴定了 12 个化合物, 包括黄酮类 8 个, 三萜类 2 个, 苯丙素类 1 个, 逆没食子酸类 1 个。分别为 aleuritolic acid (*D*-friedoolean-14-en-3-ol-28-oic acid, I)、aleuritolonic acid (*D*-friedoolean-14-en-3-one-28-oic acid, II)、鼠李柠檬素 (rhamnocitrin, III)、逆没食子酸 3,3'-二甲醚 (ellagic acid-3,3'-dimethyl ether, IV)、鼠李素 (rhamnetin, V)、山柰酚 (kaemferol, VI)、异阿魏酸 (isoferulic acid, VII)、香橙素 (aromadendrin, VIII)、(2 $\alpha$ ,3 $\beta$ )-二氢鼠李素 [(2 $\alpha$ ,3 $\beta$ )-dihydroxyrhamnetin, IX]、槲皮素 (quercetin, X)、7,4'-二甲氧基山柰酚 (7,4'-dimethoxykaemferol, XI)、3-甲氧基山柰酚 (3-methoxykaemferol, XII)。结论 12 个化合物均为首次从该植物中分离得到, 其中 I、II、IV、V、VIII、IX 及 XII 为首次从该属植物中分离得到。

**关键词:** 多枝柽柳; 黄酮; 三萜

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)12-1764-05

## Chemical constituents of *Tamarix ramosissima*

ZHANG Yuan, TU Peng-fei

(Department of Natural Medicines Chemistry, School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100083, China)

**Abstract: Objective** *Tamarix ramosissima* is the host plant of *Cistanche tubulosa*. The chemical constituents of *T. ramosissima* were studied in order to improve the development of culture base of *C. tubulosa* and look for the base for exploitation of *T. ramosissima*. **Methods** Various chromatographic techniques were employed for the isolation and purification of the constituents including silica gel, Sephadex LH-20, and preparative HPLC. The structures of compounds were elucidated by chemical and spectral analyses (IR, UV, NMR, and MS). **Results** Twelve compounds have been isolated from the tender wattle of *T. ramosissima*.

*ramosissima*, their structures were elucidated as aleuritolic acid (*D*-friedoolean-14-en-3-ol-28-oic acid, I), aleuritolonic acid (*D*-friedoolean-14-en-3-one-28-oic acid, II), rhamnocitrin (III), ellagic acid-3, 3'-dimethyl ether (IV), rhamnetin (V), kaemferol (VI), isoferulic acid (VII), aromadendrin (VIII), (2 $\alpha$ ,3 $\beta$ )-dihydrorhamnetin (IX), quercetin (X), 7, 4'-dimethoxykaemferol (XI), 3-methoxykaemferol (XII).

**Conclusion** Among these compounds, I, II, IV, V, VIII, IX, and XII are isolated from the plants of *Tamarix L.* for the first time.

**Key words:** *Tamarix ramosissima* Ledeb.; flavonoids; triterpenes

柽柳又名西河柳,为柽柳科植物柽柳 *Tamarix chinensis* Lour. 的干燥细嫩枝叶。具有疏风解表、透疹解毒之功效,主治风热感冒、麻疹初起、皮肤瘙痒、风湿痹痛等病症;民间用来治疗癌症;临幊上用于治疗慢性气管炎和类风湿性关节炎等<sup>[1]</sup>。我国西北地区的多枝柽柳 *T. ramosissima* Ledeb. 在当地亦作柽柳使用。柽柳属植物是我国名贵中药管花肉苁蓉 *Cistanche tubulosa* (Schenk) R. Wight 的寄主,多枝柽柳为目前新疆南部管花肉苁蓉栽培选用的主要寄主之一,其化学成分的研究报道较少。为了综合发展管花肉苁蓉栽培产业,促进管花肉苁蓉栽培基地建设,并为多枝柽柳的开发利用奠定基础,本实验对多枝柽柳进行了较系统的化学成分研究,分离鉴定了12个化合物,分别为 aleuritolic acid (*D*-friedoolean-14-en-3-ol-28-oic acid, I)、aleuritolonic acid (*D*-friedoolean-14-en-3-one-28-oic acid, II)、鼠李柠檬素(rhamnocitrin, III)、逆没食子酸3,3'-二甲醚(ellagic acid-3, 3'-dimethyl ether, IV)、鼠李素(rhamnetin, V)、山柰酚(kaemferol, VI)、异阿魏酸(isoferulic acid, VII)、香橙素(aromadendrin, VIII)、(2 $\alpha$ ,3 $\beta$ )-二氢鼠李素[(2 $\alpha$ ,3 $\beta$ )-dihydrorhamnetin, IX]、槲皮素(quercetin, X)、7,4'-二甲氧基山柰酚(7,4'-dimethoxykaemferol, XI)、3-甲氧基山柰酚(3-methoxykaemferol, XII)。12个化合物均为首次从该植物中分离得到,其中I、II、IV、V、VIII、IX及XII为首次从该属植物中分离得到。

## 1 仪器和材料

紫外分光光度仪(TU-1901);红外分光光度计(NEXUS-470 FTIR(Nicolet);核磁共振波谱仪为(Bruker Advance - 300, TMS 作内标);质谱仪(YG-20250)。高效液相色谱仪(Waters 600, Waters 2487 Dual  $\lambda$ Absorbance Detecter, Waters 2996 Photodiode Array Detecter, Millennium 2010系统工作站,均为美国Waters液相色谱公司产品)。薄层色谱硅胶GF<sub>254</sub>和柱色谱硅胶(100~200目,200~300目),均为青岛海洋化工厂生产;聚酰胺薄

膜(台州市路桥四甲生化塑料厂);葡聚糖凝胶 Sephadex LH-20(Amersham Biosciences Ltd.);反相硅胶RP-18(Fuji Silysys Chemical Ltd.);大孔吸附树脂AB-8(南开大学化工厂)、Diaion HP2MG(TOSOH Co.)。

多枝柽柳采自新疆和田地区,由本校天然药物学系陈虎彪教授鉴定,药材标本存放于北京大学药学院天然药物学系植化教研室,编号:Tr-HT-XJ。

## 2 提取和分离

多枝柽柳嫩枝15 kg,粉碎,95%乙醇回流提取3次,依次为10、8、6 h。合并提取液,回收乙醇并浓缩得浸膏880 g。将浸膏分布于水中,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,分别得到萃取物34.6、131.5、131.3 g。

取醋酸乙酯萃取物100 g,硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇梯度洗脱,氯仿-甲醇(100:2)洗脱得到Fr. I,氯仿-甲醇(100:3)洗脱得到Fr. II。Fr. I经硅胶柱色谱进一步分离,石油醚-丙酮梯度洗脱,石油醚-丙酮(10:1)洗脱得到Fr. I-1,Fr. I-2;Fr. I-1采用硅胶柱色谱进行分离,石油醚-丙酮(14:1)洗脱得到白色针状结晶I(67 mg)和白色针状结晶II(3 mg);Fr. I-2以硅胶柱色谱进行分离,石油醚-丙酮(5:1)洗脱得到浅黄色无定形粉末III(10.7 mg)。Fr. II经甲醇溶解,出现少量灰白色沉淀,滤过,沉淀经甲醇反复洗涤,得到灰白色粉末IV(9.8 mg);Fr. I甲醇溶解部分采用硅胶柱色谱分离,石油醚-丙酮-水(7:3:0.1)洗脱得到Fr. II-1,Fr. II-2。Fr. II-1为黄色粉末,经甲醇重结晶,得黄色针状结晶V(11.4 mg);Fr. II-2以 Sephadex LH-20柱色谱纯化,丙酮洗脱得到黄色针晶VI(9.8 mg)。

正丁醇萃取液浓缩,析出白色棱状结晶VII(93.9 mg)。取正丁醇萃取物100 g,AB-8大孔吸附树脂柱色谱分离,甲醇-水梯度洗脱,20%甲醇洗脱部分为Fr. A,60%洗脱部分为Fr. B。Fr. A采用 Sephadex LH-20柱色谱分离,甲醇-水梯度洗脱,水洗脱得到Fr. A-1,70%甲醇洗脱得到Fr. A-2。Fr. A-1以高效

液相柱色谱进行分离,色谱柱为 Prep Nova-Pak<sup>R</sup>HP C<sup>18</sup>,检测器为 Waters 2487 Dual λAbsorbance Detector,流动相为 40%甲醇,分别得到浅黄色无定形粉末Ⅷ(7 mg)和Ⅸ(2.6 mg)。Fr. A-2 以硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇(10:1)洗脱得到浅黄色针状结晶X(4 mg)。Fr. B 经 Sephadex LH-20 柱色谱分离,70%甲醇洗脱得到黄色针状结晶XI(5 mg)。

另取多枝桂柳嫩枝 7.7 kg,粉碎,70%丙酮渗漉提取,渗漉液浓缩后用乙醚萃取,水层采用 HP2MG 大孔吸附树脂柱色谱分离,乙醇-水梯度洗脱。5%乙醇洗脱部分采用 ODS RP-18 柱色谱分离,甲醇-水梯度洗脱,40%甲醇洗脱部分以硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇-水(7:2:0.2)洗脱得到黄色粉末 XII(10 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 I: 无色针状结晶( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ),易溶于氯仿。mp 300~302 ℃。FAB-MS: $m/z$  456[M]<sup>+</sup>。<sup>13</sup>C-NMR、<sup>1</sup>H-NMR数据见表 1。<sup>13</sup>C-NMR数据与文献报道的三萜骨架基本一致<sup>[2]</sup>,<sup>1</sup>H-NMR数据与文献报道的基本一致<sup>[3]</sup>。鉴定化合物 I 为 aleuritolic acid (*D*-friedoolean-14-en-3-ol-28-oic acid)。

化合物 II: 无色针晶( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ ),易溶于氯仿。mp 280~282 ℃。<sup>13</sup>C-NMR、<sup>1</sup>H-NMR数据见表 1。A、B 环的<sup>13</sup>C-NMR数据与文献基本一致<sup>[4]</sup>,C、D、E 环<sup>13</sup>C-NMR数据与化合物 I 基本一致。鉴定化合物 II 为 aleuritolonic acid (*D*-friedoolean-14-en-3-one-28-oic acid)。

化合物 III: 浅黄色无定形粉末( $\text{CH}_3\text{OH}$ ),溶于甲醇。mp 221~222 ℃。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 365, 254(分别为黄酮醇的 I 带和 II 带)。<sup>1</sup>H-NMR数据见表 1,<sup>13</sup>C-NMR数据见表 2,分别与文献报道一致<sup>[4,5]</sup>,鉴定化合物 III 为鼠李柠檬素(rhamnocitrin)。

化合物 IV: 灰白色无定形粉末( $\text{CH}_3\text{OH}$ ),微溶于丙酮。mp 333~335 ℃。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 251, 375。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 278(OH), 2 923, 2 874(OCH<sub>3</sub>), 1 725(C=O)。EI-MS  $m/z$ : 330[M]<sup>+</sup>(100), 315(38), 287(12), 259(7), 231(11), 203(11), 103(8)。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz) $\delta$ : 7.50(2H, s, C<sub>5,5'</sub>-H), 4.08(6H, s, C<sub>3,3'</sub>-OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>, 75 MHz) $\delta$ : 112.0(C-1, 1'), 141.5(C-2, 2'), 140.6(C-3, 3'), 152.5(C-4, 4'), 111.7(C-5, 5'), 112.4(C-6, 6'), 158(C-7, 7'), 61.3(C<sub>3,3'</sub>-OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>,鉴定化合物 IV 为逆没食子酸 3,3''-二甲醚(ellagic acid-3,3'-dimethyl ether)。

表 1 化合物 I 和 II 的<sup>13</sup>C-NMR(75 MHz)

和<sup>1</sup>H-NMR(300 MHz)波谱数据

Table 1 <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz) and <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz) Data of compounds I and II

位置	I		II	
	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR	<sup>1</sup> H-NMR
1	35.3		35.3	
2	25.6		33.6	
3	76.27	3.41 (1H,s)	215.9	
4	37.5		46.7	
5	50.0		49.3	
6	18.1		18.1	
7	41.0		41.0	
8	40.8		40.8	
9	48.3		51.4	
10	36.8		36.7	
11	16.8		16.8	
12	31.9		31.9	
13	37.5		37.2	
14	159.5		160.0	
15	115.7	5.54 (1H,m)	115.9	5.43 (1H,m)
16	31.3		31.1	
17	50.0		48.5	
18	41.0		41.0	
19	33.4		35.0	
20	28.9		28.9	
21	31.9		31.9	
22	28.9		28.9	
23	28.8	0.91 (3H,s)	28.8	0.75 (3H,s)
24	22.1	0.85 (3H,s)	22.1	0.95 (3H,s)
25	14.3	0.92 (3H,s)	15.0	0.99 (3H,s)
26	25.7	0.90 (3H,s)	25.7	0.90 (3H,s)
27	21.1	0.90 (3H,s)	21.9	0.90 (3H,s)
28	178.6	11.78 (1H,brs)	178.6	11.78 (1H,brs)
29	28.9	0.80 (3H,s)	28.9	0.80 (3H,s)
30	30.4	0.86 (3H,s)	30.4	0.86 (3H,s)

化合物 I 和 II 以氯仿-d 为溶媒

compounds I and II in chloroform-d

化合物 V: 黄色针状结晶( $\text{CH}_3\text{OH}$ ),溶于甲醇。mp 288~290 ℃。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 370, 255(分别为黄酮醇的 I 带和 II 带)。<sup>1</sup>H-NMR数据见表 2,与文献报道一致<sup>[7]</sup>;<sup>13</sup>C-NMR数据见表 3,与文献一致<sup>[2]</sup>。鉴定化合物 V 为鼠李素(rhamnetin)。

化合物 VI: 黄色针状结晶( $\text{CH}_3\text{OH}$ ),溶于甲醇。mp 279~281 ℃。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm: 367, 266(分别为黄酮醇的 I 带和 II 带)。<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR数据分别见表 2,3。以上数据与文献报道一致<sup>[8]</sup>。鉴定化合物 VI 为山柰酚(kaemferol)。

化合物 VII: 白色棱状结晶(水饱和  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ),易溶于水。mp 230~232 ℃。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,示为有酚羟基,遇溴甲酚绿显黄色,示为有机酸类成分。<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR数据与文献报道一致<sup>[9]</sup>。鉴定化合物 VII 为

**表2 化合物Ⅲ、V、VI、VII~XII 的<sup>1</sup>H-NMR  
(300 MHz)波谱数据**

**Table 2 <sup>1</sup>H-NMR Data of Ⅲ, V, VI,  
and VII-XII (300 MHz)**

位置	Ⅲ	V	VI	VII	IX	X	XI	XII
2				5.09	5.06			
3		9.63	9.91	4.65	4.64	9.61		
5	12.44	12.44	12.47		11.70	12.50	12.43	12.90
6	6.36	6.33	6.17	5.96	6.05	6.18	6.36	6.35
7					10.80			
8	6.77	6.68	6.42	6.01	6.08	6.41	6.76	6.73
2'	8.17	7.72	8.03	7.43	7.08	7.68	8.17	8.13
3'	7.11	9.48	6.91	6.90		9.40	7.11	6.86
4'		9.29				9.33		
5'	7.11	6.88	6.91	6.90	6.87	6.88	7.11	6.86
6'	8.17	7.57	8.03	7.43	6.93	7.54	8.17	8.13
OCH <sub>3</sub>	3.86	3.85			3.85		3.84	3.86
							3.86	

Ⅲ、V、VI、X~XII 以 DMSO-d<sub>6</sub> 为溶媒; 化合物VII、IX 以丙酮-d<sub>6</sub> 为溶媒

compounds Ⅲ, V, VI, X, and XI-XII in DMSO-d<sub>6</sub>; compounds VII and IX in acetone-d<sub>6</sub>

**表3 化合物Ⅱ、V、VI、VIII、IX、XI 和 XII 的<sup>13</sup>C-NMR  
(75 MHz)波谱数据**

**Table 3 <sup>13</sup>C-NMR Data of Ⅲ, V, VI, VII, IX,  
XI, and XII (75 MHz)**

位置	Ⅱ	V	VI	VII	IX	XI	XII
2	146.0	147.3	146.8	84.3	84.5	146.0	156.0
3	136.4	136.0	135.7	73.0	73.1	136.4	132.5
4	176.2	175.9	175.9	198.2	198.6	176.2	177.8
5	160.4	160.4	160.8	164.8	164.4	160.4	160.0
6	96.6	97.4	98.3	96.6	95.6	97.5	97.6
7	165.0	164.9	163.9	167.7	169.2	165.0	164.9
8	92.1	91.9	193.5	95.9	94.6	92.1	92.1
9	156.2	156.1	156.2	164.7	164.0	156.2	156.7
10	104.1	104.0	103.1	101.4	101.7	104.1	105.1
1'	123.2	121.9	121.7	129.1	129.1	123.2	121.2
2'	129.5	115.2	129.6	130.3	115.7	129.5	130.8
3'	114.1	145.1	115.5	115.8	145.6	114.1	115.0
4'	160.6	147.8	159.2	158.7	146.5	161.6	161.0
5'	114.1	115.6	115.6	115.8	115.8	114.1	115.0
6'	129.5	120.0	129.6	130.3	120.8	129.5	130.8
OCH <sub>3</sub>	56.0	56.0	—	—	56.3	55.4	56.0
							56.1

化合物Ⅲ、V、VI、XI、XII 以 DMSO-d<sub>6</sub> 为溶媒; 化合物VII、IX 以丙酮-d<sub>6</sub> 为溶媒

compounds Ⅲ, V, VI, XI, and XII in DMSO-d<sub>6</sub>; compounds VII and IX in acetone-d<sub>6</sub>

异阿魏酸(isoferulic acid)。

化合物VII: 浅黄色无定形粉末(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)，溶于丙酮。mp 239~241 °C。UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm: 326, 290 (分别为二氯黄酮醇的 I 带和 II 带)。<sup>1</sup>H-NMR 数据见表 2,C<sub>2</sub>-H 与 C<sub>3</sub>-H 的偶合常数为 11.7 Hz, 故为反式;<sup>13</sup>C-NMR 数据见表 3。以上数据与文献报道一

致<sup>[10]</sup>, 鉴定化合物VII为香橙素(aromadendrin)。

化合物IX: 浅黄色无定形粉末(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>)，溶于丙酮。mp 210~212 °C。UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm: 320, 288 (分别为二氢黄酮醇的 I 带和 II 带)。<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 数据分别见表 2、3。数据与文献对照<sup>[7]</sup>, <sup>1</sup>H-NMR 在 3.85 处出现一个甲氧基信号, 同时 H-6、H-8 的化学位移分别在 δ: 6.05 及 6.08, 与文献中报道的数据<sup>[11]</sup>对照均向低场位移, 说明此甲氧基位于 C-7;<sup>13</sup>C-NMR 数据基本一致, 鉴定化合物IX为已知化合物<sup>[12]</sup>(2α,3β)-二氢鼠李素[(2α,3β)-dihydroxydihydroflavonol]。

化合物X: 黄色无定形粉末(CH<sub>3</sub>OH), 溶于甲醇。mp 313~315 °C。UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm: 370, 255(分别为黄酮醇的 I 带和 II 带)。<sup>1</sup>H-NMR 数据见表 2, 与文献报道一致<sup>[13]</sup>。鉴定化合物X为槲皮素(quercetin)。

化合物XI: 黄色无定形粉末(CH<sub>3</sub>OH), 溶于甲醇。mp 179~180 °C。UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm: 268, 365。<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 数据分别见表 2、3。以上数据与文献报道一致<sup>[14]</sup>。鉴定化合物XI为7,4'-二甲氧基山柰酚(7,4'-dimethoxykaemferol)。

化合物XII: 黄色无定形粉末(CH<sub>3</sub>OH), 溶于甲醇。mp 250~253 °C。UV λ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm: 267, 351。<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 数据分别见表 2、3。以上数据与文献报道的山柰酚-3-O-6"-丙二酰基吡喃葡萄糖苷的黄酮母核数据基本一致<sup>[15]</sup>, 鉴定化合物XII为已知化合物<sup>[16]</sup>3-甲氧基山柰酚(3-methoxykaemferol)。

致谢: 原植物由本校天然药物学系陈虎彪教授鉴定。本校分析中心代测红外、质谱、核磁。

#### References:

- Zhang H X. The *Cacumen Tamaricis* is used in the treatment of arthralgia syndrome [J]. *Shanghai J Tradit Chin Med* (上海中医药杂志), 1982 (8): 34.
- Sultanova N, Makhmoor T, Yasin A, et al. Isotamarixen-A new antioxidant and prolyl endopeptidase-inhibiting triterpenoid from *Tamarix hispida* [J]. *Planta Med*, 2004, 70 (1): 65-67.
- Chaudhuri S K, Fullas F, Brown D M, et al. Isolation and structural elucidation of pentacyclic triterpenoids from *Maprounea Africana* [J]. *J Nat Prod*, 1995, 58(1): 1-9.
- Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- Zhang J, He X W, Gao J C, et al. Study on chemical constituents from *Alpinia tonkinensis* [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2003, 38(7): 502-503.
- Nawaar M A M, Buddrus J, Bauer H. Dimeric phenolic constituents from the roots of *Tamarix nilotica* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(7): 1755-1758.
- Chi J P, Xue B W, Chen H S. The chemical constituents of flavonoids from *Liaoxi propolis* [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 1996, 31(5): 264-266.
- Xu Y C, Wei L X. Studies on chemical constituents of *Astra-*

- [galus chinensis L. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1995, 20(5): 296-297.
- [9] Lin W H, Wang T X, Chai M S, et al. Studies on the structures of new cinnamoyl glucoside from the roots of *Veronicastrum sibiricum* (L.) Pennell [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 1995, 30(10): 752-756.
- [10] Pan Q, Yang P Q, Cheng G H, et al. Studies on the chemical constituents of traditional Tibetan medicinal herb Sheng-deng (*Rhamnella gilgitica*) (I) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(2): 76-79.
- [11] Zhang W X, Bao W F. Studies on the chemical constituents of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 2000, 35(2): 124-127.
- [12] Kiehlmann E, Slade P W. Methylation of dihydroquercetin acetates: synthesis of 5-O-methyldihydroquercetin [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66: 1562-1566.
- [13] Dai S J, Chen R Y, Yu D Q. Studies on the flavonoids compounds of *Rhododendron anthopogonoides* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2004, 29(1): 44-47.
- [14] Zhang X R, Ling L Q, Mao Q M. Studies on the chemical constituents of *Cacumen Tamaricis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1989, 20(3): 4-5.
- [15] Li Y L, Liao Z X, Sun H F, et al. Studies on the chemical constituents of *Jiwanjidou* (*Oxytropis deflexa*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(3): 149-151.
- [16] Ganzena M, Ellmerer-Muller E P, Stuppner H. Cycloartane triterpenes from *Combretum quadrangulare* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(3): 835-838.

## 凤眼草的化学成分

赵春超<sup>1</sup>, 邵建华<sup>2</sup>, 王金辉<sup>1</sup>, 李 锐<sup>1\*</sup>

(1. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016; 2. 沈阳药科大学制药工程学院, 辽宁 沈阳 110016)

**摘要:** 目的 对苦木科臭椿属植物臭椿 *Ailanthus altissima* 的果实, 即凤眼草的乙醇提取物进行分离并鉴定。方法 经反复纯化制备化合物, 并根据化合物的理化性质分析、波谱解析、对照品比较及与文献报道对比鉴定化合物的化学结构。结果 从 95% 乙醇室温提取物中分离得到 9 个化合物, 根据理化性质和波谱学解析分别鉴定为臭椿苦酮 A [11β, 20-epoxy-1β, 2α, 12α-pentahydroxypicrasa-3, 13(21)-dien-16-one, I], 齐墩果烷-9(11), 12-二烯-3β-醇 [olean-9(11), 12-dien-3β-ol, II], 异齐墩果烷-14-烯-3-酮 (D-friedoolean-14-en-3-one, III), β-香树脂素 (β-amyin, IV), 环阿尔廷-25-烯-3β, 24E-二醇 (cycloart-25-ene-3β, 24E-diol, V), 何帕烷-3-酮-22-醇 (hopane-3-one-22-ol, VI), 正三十四烷 (n-tetratriacontane, VII)、卫矛醇 (*L*-evonymitol, VIII)、甘露醇 (*D*-mannitol, IX)。**结论** 化合物 I ~ IX 均为从本属植物首次分离得到。

**关键词:** 结构鉴定; 臭椿; 凤眼草

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2006)12-1768-04

## Chemical constituents in fruits of *Ailanthus altissima*

ZHAO Chun-chao<sup>1</sup>, SHAO Jian-hua<sup>2</sup>, WANG Jin-hui<sup>1</sup>, LI Xian<sup>1</sup>

(1. School of Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China; 2. School of Pharmaceutical Engineering, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

**Abstract: Objective** To isolate and identify the chemical constituents of 95% alcohol extract in the fruits of *Ailanthus altissima*. **Methods** The compounds were prepared by repurification and their structures were identified by physicochemical properties and spectral analyses. **Results** Nine compounds were isolated and identified as ailanthone A [11β, 20-epoxy-1β, 2α, 12α-pentahydroxypicrasa-3, 13(21)-dien-16-one, I], olean-9(11), 12-dien-3β-ol (II), D-friedoolean-14-en-3-one (III), β-amyin (IV), cycloart-25-ene-3β, 24E-diol (V), hopane-3-one-22-ol (VI), n-tetratriacontane (VII), *L*-evonymitol (VIII), *D*-mannitol (IX). **Conclusion** Among them I ~ IX are isolated from the plants of *Ailanthus* Desf. nom. Conserv. for the first time.

**Key words:** structure identification; *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle; the fruits of *Ailanthus altissima*

凤眼草为苦木科臭椿属臭椿 *Ailanthus altissima* (Mill.) Swingle 的果实。具有清热、止血、杀虫、抗菌等功效, 用于治疗赤白带下、湿热泻痢、便血、崩漏、疮毒红肿等。近年来的研究表明, 凤眼草具有抗肺结核和较强的体外抗菌作用。前期工作中, 分离得到 9 个化合物<sup>[1]</sup>, 在进一步的研究中, 从 95% 乙醇

漏、疮毒红肿等。近年来的研究表明, 凤眼草具有抗肺结核和较强的体外抗菌作用。前期工作中, 分离得到 9 个化合物<sup>[1]</sup>, 在进一步的研究中, 从 95% 乙醇