

化合物 V: 淡黄色粉末状结晶, mp 259 °C, HCl-Mg 反应呈紫红色, 质谱测定相对分子质量为 610, 分子式为 $C_{28}H_{34}O_{15}$ 。IR 图与 Sadtler 标准图谱中橙皮苷的图谱一致。熔点、UV 和 1H -NMR 波谱数据与文献报道一致^[4], 与标准品混合熔点不下降, 故鉴定化合物 V 为橙皮苷(hesperidin)。

化合物 VI: 黄色粉末, mp 231~232 °C, HCl-Mg 反应呈阳性。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 480, 3 320 (OH), 1 656 (C=O), 1 600, 1 559, 1 500, 1 453, 1 360, 1 300, 1 207, 1 098, 1 070, 1 015, 997, 865, 815, 800。UV λ_{max}^{MeOH} nm: 255, 353。MS m/z : 464 (M^+), 423, 388, 355, 325, 302, 273, 207, 153, 137。 1H -NMR (DMSO- d_6) δ : 3.25~3.65 (6H, m, 半乳糖基中 6 个 H), 5.36 (1H, d, $J=7.4$ Hz, H-1'), 6.20 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-6), 6.41 (1H, d, $J=2.6$ Hz, H-8), 6.75 (1H, d, $J=8.7$ Hz, H-5'), 7.50 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-2'), 7.68 (1H, dd, $J=2.5, 8.6$ Hz, H-6'), 9.10 (1H, s), 9.80 (1H, s), (OH-3', 4'), 10.90 (1H, s, OH-7), 12.59 (1H, s, OH-5)。 ^{13}C -NMR (DMSO- d_6) δ : 156.2 (C-2), 130.7 (C-3), 177.8 (C-4), 160.9 (C-5), 98.5 (C-6), 164.1 (C-7), 93.7 (C-8), 156.7 (C-9), 103.1 (C-10), 120.9 (C-1'), 115.20 (C-2'), 144.5 (C-3'), 148.5 (C-4'), 115.9 (C-5'), 120.9 (C-

6'), 100.9 (C-1''), 71.2 (C-2''), 74.1 (C-3''), 65.8 (C-4''), 76.9 (C-5''), 60.6 (C-6'')。HCl 水解后 TLC 检查为槲皮素, 糖为半乳糖, 与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 VI 为金丝桃苷(hyperoside)。

References:

- [1] Editorial Office of National Chinese Herbal Medicine Collection. *Collection of National Chinese Herbal Medicine* (全国中草药汇编) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1977.
- [2] Zhu H, Liu Z J, Zheng Y L, et al. Inhibitory effects of the water extracts from roots of *Gossampinus malabarica* on S-180 [J]. *Fujian Med J* (福建医药杂志), 1998, 20(4): 103.
- [3] Pan Q, Yang P Q, Chen G H, et al. Studies on the chemical constituents of traditional Tibetan medicinal herb Shengdeng (*Rhamnella gilgitica*) (I) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(2): 76-79.
- [4] Research Group of Phytochemistry, Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences. *The Handbook of Flavonoid Identification* (黄酮体化合物鉴定手册) [M]. Beijing: Science Press, 1981.
- [5] Jin X, Li J S, Yang M W. Studies on flavonoids of *Cuscuta chinensis* Lam [J]. *China J Mater Med* (中国中药杂志), 1992, 15(5): 292.
- [6] Ling Y, Zhang Y L, Cai S. Studies on chemical constituents of *Taraxacum sinicum* Kitag [J]. *China J Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23(4): 323-233.
- [7] Feng S L, Su C, Duan S Y, et al. Chemical constituents from *Salix oritrepha* Schneid [J]. *China J Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 26(9): 607-608.
- [8] Chen S B, Wang L W, Liao M C, et al. Studies on chemical constituents from *Aquilegia ecalcarata* Maxim (I) [J]. *China J Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 26(7): 472-474.

黄杞茎皮化学成分研究

何际婵^{1,2}, 韦松¹, 兰树彬¹, 许学健¹

(1. 广西中医学院药理学系, 广西南宁 530001; 2. 中国热带农业科学院, 海南儋州 571737)

黄杞 *Engelhardtia roxburghiana* Wall. 为胡桃科黄杞属植物, 以叶或茎皮入药。该属植物我国有 8 种, 分布在长江流域以南地区, 资源十分丰富^[1]。茎皮用于湿热黄疸, 呕吐、泄泻。叶用于暑热口渴、食滞^[2]。叶在广西民间还作为甜茶使用, 可预防高血压, 并有降血脂作用。从同属植物分离出黄酮化合物、三萜酸等, 未见有黄杞茎皮的化学研究报告。笔者对黄杞茎皮进行了化学成分研究, 从中分离并鉴定了 6 个化合物, 分别是正十八碳酸(stearic acid, I)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, II)、3-表-白桦酸(3-*epi*-betulinic, III)、狗脊蕨酸(woodwardic acid, IV)、阿

福豆苷(afzelin, V)和槲皮苷(quercitrin, VI)。并对总黄酮(主要成分是 V、VI)进行了降血糖试验, 证明有良好降血糖作用。化合物 I~V 是首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

日本岛津公司 UV-160A 紫外-可见分光光度仪, Varian 公司 INOVA500NB 超导核磁共振仪, VG 公司 ZAB-HS 质谱仪, Perkin-Elmer 公司 Spectrum One 傅里叶变换红外光谱仪, 色谱硅胶、聚酰胺薄膜等为青岛海洋化工厂产品。黄杞茎皮采自广西南宁郊区, 经刘寿养副教授鉴定为 *E. roxburghi-*

收稿日期: 2006-07-04

作者简介: 何际婵(1976-), 女, 广西玉林人, 助理研究员, 硕士, 2004 年至今在中国热带农业科学院热带作物品种资源所南药研究中心工作, 主要从事天然药物化学成分的分离、鉴定等工作。 Tel: (0898)23300268 E-mail: hejichan@sohu.com

ana Wall. 的茎皮。

2 提取与分离

黄杞茎皮粗粉 11.5 kg, 用 95% 乙醇渗漉提取, 合并提取液, 减压回收得粗提物, 将粗提物分别用石油醚和乙醇萃取。石油醚部分 30 g 在硅胶柱上用石油醚-醋酸乙酯洗脱得化合物 I (80 mg)、II (122 mg)、III (360 mg)、IV (40 mg)。乙醇部分 30 g 在硅胶柱上用氯仿-甲醇洗脱得 V (102 mg) 和一黄色混合物, 经制备 TLC, 得少量 V 和 VI (50 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色颗粒, mp 72~73 °C, IR ν_{\max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 200~2 700 (-COOH), 1 706 (-C=O), 729, 720 [-(CH₂)_n-, n ≥ 4]; ¹H-NMR (CDCl₃, δ): 0.894 (3H, t, J=7.0 Hz, CH₃), 1.284 (br, s, CH₂ × n), 1.662 (2H, m, CH₂-β), 2.358 (2H, t, J=7.5 Hz, CH₂-α); ¹³C-NMR (CDCl₃, δ): 1 位至 18 位碳的化学位移为: 179.881 (C-1), 34.030 (C-2), 31.942 (C-3), 29.716~29.082 (C-4~15), 24.699 (C-16), 22.695 (C-17), 14.106 (C-18)。以上数据与化合物正十八碳酸一致^[3], 故鉴定化合物 I 为正十八碳酸。

化合物 II: 白色晶体, mp 136~137 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。与 β-谷甾醇对照品共薄层, Rf 值一致, 混合熔点不下降。鉴定化合物 II 为 β-谷甾醇。

化合物 III: 白色片晶, mp 290~291 °C。分子式为 C₃₀H₄₈O₃, IR ν_{\max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 445 (-OH); 3 076, 1 644, 1 418, 908, 882 (-C=CH₂); 3 200~2 800, 1 705 (-COOH); FAB-MS *m/z*: 457 (M⁺+H), 456 (M⁺), 438, 423, 411, 248, 219, 207, 189。呈羽扇豆烷型五环三萜的特征裂解。¹H-NMR (CDCl₃, δ): 0.80~2.40 呈山峰状。0.819 (3H, s), 0.840 (3H, s), 0.933 (3H, s), 0.940 (3H, s), 0.995 (3H, s), 1.692 (3H, s, C₃₀-H₃) 为 6 个甲基, 3.386 (1H, d, J=2.5 Hz, C₃-βH), 4.607 (1H, d, J=1.5 Hz, C₂₉-Ha), 4.740 (1H, d, J=2.0 Hz, C₂₉-H_b), ¹³C-NMR (CDCl₃, δ): 1 位至 30 位碳的化学位移值分别为: 38.453 (C-1), 25.558 (C-2), 76.311 (C-3), 37.566 (C-4), 50.351 (C-5), 19.392 (C-6), 33.392 (C-7), 40.953 (C-8), 49.384 (C-9), 37.083 (C-10), 22.112 (C-11), 25.440 (C-12), 37.390 (C-13), 42.566 (C-14), 30.660 (C-15), 32.229 (C-16), 56.451 (C-17), 46.994 (C-18), 49.127 (C-19), 150.421 (C-20), 29.707 (C-21), 34.260 (C-22), 15.939 (C-23), 28.263 (C-24), 18.285 (C-25), 16.093 (C-26),

14.832 (C-27), 181.593 (C-28), 109.698 (C-29), 20.763 (C-30)。以上数据与化合物 3-表-白桦酸一致^[4,5], 故鉴定化合物 III 为 3-表-白桦酸。

化合物 IV: 白色粉末, mp 265~267 °C。分子式为 C₃₀H₄₈O₃, IR ν_{\max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 470 (-OH); 3 072, 1 641, 1 388, 919, 883 (-C=CH₂); 3 600~2 750, 1 686 (-COOH); FAB-MS *m/z*: 457 (M⁺+H), 456 (M⁺), 441, 438, 411, 237, 219, 189, 175。呈何帕烷型五环三萜的特征裂解^[5]。¹H-NMR (DMSO-d₆, δ): 0.60~2.30 呈山峰状。0.653 (3H, s), 0.781 (3H, s), 0.873 (6H, s), 0.931 (3H, s), 1.646 (3H, s, C₃₀-H₃) 为 6 个甲基, 4.185 (1H, d, J=6.0 Hz, C₃-αH), 4.560 (1H, d, J=2.0 Hz, C₂₉-Ha), 4.687 (1H, d, J=1.5 Hz, C₂₉-H_b), 11.972 (1H, s, COOH)。¹³C-NMR (DMSO-d₆, δ): 1 位至 30 位碳的化学位移值分别为: 38.187 (C-1), 27.060 (C-2), 76.699 (C-3), 55.316 (C-4), 54.823 (C-5), 20.365 (C-6), 33.847 (C-7), 40.178 (C-8), 49.836 (C-9), 36.638 (C-10), 17.860 (C-11), 25.004 (C-12), 37.523 (C-13), 41.912 (C-14), 30.036 (C-15), 31.628 (C-16), 48.493 (C-17), 46.502 (C-18), 36.224 (C-19), 29.094 (C-20), 48.500 (C-21), 150.190 (C-22), 15.641 (C-23), 177.054 (C-24), 15.812 (C-25), 15.641 (C-26), 14.284 (C-27), 18.852 (C-28), 109.437 (C-29), 27.981 (C-30)。以上数据与化合物狗脊酸一致^[6], 故鉴定化合物 IV 为狗脊酸。

化合物 V: 黄色粉末, mp 173~174 °C, 分子式为 C₂₁H₂₀O₁₀, Molish 反应阳性, HCl-Mg 反应阳性。IR ν_{\max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 292 (-OH), 1 655 (-C=O), 1 612, 1 571, 1 498 (苯环)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 265, 342。FAB-MS *m/z*: 433 (M⁺+H), 286 (苷元), 258, 152, 134, 124, 121, 98。¹H-NMR (DMSO-d₆, δ): 12.614 (1H, s, 5-OH), 10.787 (1H, s, 7-OH), 10.131 (1H, s, 4'-OH), 7.757 (2H, dd, J=9.0, 3.0 Hz, H-2', 6'), 6.917 (2H, dd, J=9.0, 3.0 Hz, H-3', 5'), 6.410 (1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 6.212 (1H, d, J=2.0 Hz, H-6), 5.308 (1H, d, J=1.5 Hz, H-1''), 4.875~3.105 (7H, 糖上其余质子), 0.882 (3H, d, J=5.5 Hz, CH₃-6'')。 ¹³C-NMR (DMSO-d₆, δ): 2 位至 6'' 位碳的化学位移值分别为: 156.421 (C-2), 134.179 (C-3), 177.651 (C-4), 161.232 (C-5), 98.631 (C-6), 164.121 (C-7), 93.642 (C-8), 157.106 (C-9), 104.085 (C-10), 120.463 (C-1'), 130.464 (C-2'),

(下转第 1856 页)

3.1 按 WHO 的疗效评定标准分为^[1]:完全缓解(CR)、部分缓解(PR)、无变化(MR)、进展(PD)、有效率为(CR+PR)。结果见表 1。两组有效率分别为 76% 和 46.5%, 两组比较差异显著 ($P < 0.05$)。

表 1 两组临床疗效比较

Table 1 Comparison of clinical therapeutic efficacy between two groups

组别	例数	CR/例	PR/例	MR/例	PD/例	有效率/%
治疗	50	0	29	10	1	76.0*
对照	40	1	18	13	8	46.5

与对照组比较: * $P < 0.05$

* $P < 0.05$ vs control group

3.2 临床症状变化:咳嗽、咳痰、咳血、胸疼、发热、胸闷等症状消失为显效;减轻为有效;无变化或加重为无效。治疗组 50 例中,显效 14 例,有效 25 例,无效 11 例。对照组 40 例中,显效 6 例,有效 14 例,无效 20 例。两组总有效率分别为 78% 和 50%, 经统计学处理,差异有显著性 ($P < 0.05$)。

3.3 不良反应:按 WHO 抗癌药物急性及亚急性毒性表现与分级标准观察和记录^[1],分为 0 度、I 度、II 度、III 度和 IV 度。两组治疗后不良反应发生率,治疗组明显低于对照组,经统计学处理差异显著 ($P < 0.05$),见表 2。

3.4 生活质量:采用卡纸(Karnofsky)计分标准评定^[2],治疗组 50 例中,稳定或提高 44 例,降低 6 例,对照组 40 例中,稳定或提高 26 例,下降 14 例。两组比较经统计学处理差异有显著性 ($P < 0.05$)。

表 2 急性不良反应比较

Table 2 Comparison of acute adverse reactions between two groups

组别	例数	白细胞下降/例					小计	口干口渴/例					小计
		0	I	II	III	IV		0	I	II	III	IV	
治疗	50	0	13	7	4	0	24	0	12	9	4	0	25
对照	40	0	15	13	8	0	36	0	18	15	5	0	38

4 讨论

中晚期肺癌患者往往体质较差,单采用放疗因其不良反应会使患者难以耐受而经常导致放疗不能正常进行,甚至会加重病情。而采用中药加放疗则可以克服上述不足,使患者能顺利进行常规治疗,缓解病情。近年来,在临床中将益肺清化膏与放疗结合治疗中、晚期肺癌患者收到了较好的疗效。益肺清化膏属中药制剂,由黄芪、党参、北沙参、仙鹤草、拳参、败酱草、白花蛇舌草等药味组成,具有益气养阴、凉血止血、化痰止咳、清热解毒等功效。本实验证明,益肺清化膏不仅有抗肺癌作用,同时有减少放疗不良反应作用,保护人体造血系统和免疫功能的作用,从而增加放疗疗效,达到改善患者生活质量,延长生存期的作用。

References:

[1] Sun Y, Zhou J C. *Internal Operation of Clinical Oncology* (内科肿瘤学) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1996.

[2] Li P W. *Combination of Chinese Medicine and Western Medicine Oncology* (中西医结合肿瘤学) [M]. Beijing: Traditional Chinese Medicine Publishing House, 1997.

[3] Zhang Q Y, Wu G, Liu H Y, et al. New steroid glycoside derivatives from *Stelmatocrypton khasiarum* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 3(1): 6-8.

[4] Herz W, Santhanam P S, Gahlberg I. 3-epi-Betulonic acid, a new triterpenoid from *Picramnia pentandra* [J]. *Phytochemistry*, 1972, 11(5): 3061-3063.

[5] Li J S, Jiang Z H, Mu Z B, et al. The ether constituents from the bark of *Engelhardtia fenzell Merr.* [J]. *J Plant Resour Environ* (植物资源与环境), 1993, 2(1): 7-9.

[6] Murakami T, Chen C M. Uber die bestandteile der Rhizome von *Woodwardia orientalis Sw.* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1971, 19(1): 25-30.

[7] Chi J D, Xu L X. Studies on a flavonoid compound in *Ginkgo biloba L.* leaves [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 3(4): 233-234.

[8] Zheng S Z, Wang D Y, Liu W X, et al. Studies on the flavonoids of fruits of *Polygonum orientale L.* [J]. *J Northwest Norm Univ: Nat Sci* (西北师范大学学报:自然科学版), 1999, 35(4): 42-45.

[9] Zhang C F, Sun Q S, Zhao Y Y, et al. Studies on flavonoids from leaves of *Lindera aggregata (Sims) Kosterm* [J]. *Chin J Med Chem* (中国药物化学杂志), 2001, 11(5): 274-276.

(上接第 1789 页)

115.310 (C-3'), 159.906 (C-4'), 115.310 (C-5'), 130.646 (C-6'), 101.728 (C-1''), 70.313 (C-2''), 70.506 (C-3''), 71.095 (C-4''), 70.000 (C-5''), 17.355 (C-6''). 以上数据与化合物阿福豆苷一致^[7,8],故鉴定化合物 V 为阿福豆苷。

化合物 VI:黄色粉末,mp 192~193 °C,分子式 C₂₁H₂₀O₁₁, Molish 反应阳性, HCl-Mg 反应阳性。IR、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 光谱数据与化合物槲皮苷一致^[9],故鉴定化合物 VI 为槲皮苷。

References:

[1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academica Sinicae Edita. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 27. Beijing: Science Press, 1979.

[2] Guangxi institute of TCM. *Guangxi Catalogue of Medicinal Plants* (广西药用植物名录) [M]. Nanning: People's Publishing House of Guangxi, 1986.