

$^{\circ}\text{C}$; EI-MS、 ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR数据与文献报道一致^[9],故鉴定化合物Ⅹ为3-甲氧基-4-羟基-1-苯甲酸(3-methoxy-4-hydroxy-benzoic acid)。

化合物X: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$, 无色针晶。mp 136~137 $^{\circ}\text{C}$; EI-MS、 ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR数据与文献报道一致^[10],鉴定化合物X为阿魏酸(ferulic acid)。

References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2005.
- [2] Huang W W. Advances in studies on chemical constituents and pharmacological effects of *Clematis* L. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(3): 285-288.
- [3] Zhang X Q, Qi J, Ye W C, et al. Chemical constituents from *Xanthium sibiricum* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2004, 35(5): 404-405.
- [4] Liu R, Gu Q Q, Cui C B, et al. Chemical constituents of *Schefflera venulosa* and their antitumor activities [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2005, 36(3): 328-332.
- [5] Cui Y L, Mu Q, Hu C Q. Studies on the chemical constituents of *Caragana rosea* [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2004, 39(3): 173-175.
- [6] Qiao C F, Hao X J, Wang Z T, et al. Studies on chemical constituents of *Alpinia jiangnanfen* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2002, 27(2): 130-131.
- [7] Hajj T E, Masroua A, Martin J C, et al. Synthèse de l'hydroxyméthyl-5 furanne carboxaldéhyde-2 et de ses dérivés par traitement acide de sucres sur résins échangeuses d'ions [J]. *Bull Soc Chim Fr*, 1987, 5: 857-861.
- [8] Hearn M T W. Carbon-13 chemical shifts in some substituted furans and thiophenes [J]. *Aust J Chem*, 1976, 29: 107-113.
- [9] Tan J J, Jiang S H, Zhu D Y. Studies on the chemical constituents of *Pleurospermum lindleyanum* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2005, 17(3): 267-271.
- [10] Yang B H, Zhang W D, Gu Z B, et al. Studies on chemical constituents in bark of *Larix olgensis* var. *koreana* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30(4): 270-272.

苗药地瓜藤化学成分的研究

关永霞^{1,2}, 杨小生^{1*}, 佟丽华², 杨波², 郝小江¹

(1. 贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002; 2. 佳木斯大学, 黑龙江 佳木斯 154002)

摘要:目的 研究苗药地瓜藤 *Ficus tikoua* Bur 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 等色谱技术分离纯化, 根据理化性质及色谱数据鉴定结构。结果 从地瓜藤乙醇提取物的石油醚萃取部分分得 4 个化合物, 分别为 4-豆甾烯-3-酮(stigmast-4-en-3-one, I)、佛手内酯(bergapten, II)、 β -香树脂醇(β -amyrin, III)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, IV); 从乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部分分得 5 个化合物, 分别是香豆酸甲酯(methyl *p*-coumarate, V)、咖啡酸甲酯(caffeic acid methyl ester, VI)、尿囊素(allantoin, VII)、齐墩果酸(oleanolic acid, VIII)和胡萝卜苷(daucosterol, IX)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分得。

关键词: 地瓜藤; 榕属; 4-豆甾烯-3-酮

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)03-0342-03

Chemical constituents in *Ficus tikoua* of Miao nationality

GUAN Yong-xia^{1,2}, YANG Xiao-sheng¹, TONG Li-hua², YANG Bo², HAO Xiao-jiang¹

(1. The Key Laboratory of Chemistry for Natural Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences,

Guiyang 550002, China; 2. Jiamusi University, Jiamusi 154002, China)

Key words: *Ficus tikoua* Bur; *Ficus* L.; stigmast-4-en-3-one

地瓜藤 *Ficus tikoua* Bur 系桑科榕属植物^[1], 多年生落叶匍匐灌木, 全株有乳汁, 产于广西、贵州、湖南等地, 在贵州作为苗族习用药材。地瓜藤味苦、性寒, 清热利湿、活血通络、解毒消肿, 主治肺热咳嗽、痢疾、小儿消化不良、风湿疼痛、带下、跌打损伤^[1]。国内外对该属植物的药理学研究表明, 该属植物具有降血糖、松弛平滑肌、抗肿瘤、抗菌等作用^[2], 表明

该属植物具有潜在的药用价值。为了有效地开发利用这一民族药资源, 本实验对其化学成分进行了较为系统的研究, 分离得到了 9 个化合物, 经过鉴定分别为 4-豆甾烯-3-酮(stigmast-4-en-3-one, I)、佛手内酯(bergapten, II)、 β -香树脂醇(β -amyrin, III)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, IV)、香豆酸甲酯(methyl *p*-coumarate, V)、咖啡酸甲酯(caffeic acid methyl es-

ter, VI)、尿囊素(allantoin, VII)、齐墩果酸(oleanolic acid, VIII)和胡萝卜苷(daucosterol, IX)。所有化合物均为首次从该植物中分得。

1 仪器和材料

INOVO-400型超导核磁共振波谱仪, Hewlett Pakard-110型质谱仪, XT-4双目镜显微熔点测定仪, Bruker Vector 22型红外光谱仪, Buich旋转蒸发仪。薄层色谱硅胶, 柱色谱硅胶均为中国青岛海洋化工集团公司生产, Sephadex LH-20。植物样品采集于贵州省贵阳市郊区, 经贵阳医学院陈德媛教授鉴定为地瓜藤 *F. tikoua* Bur。

2 提取和分离

地瓜藤全草鲜品15 kg, 用70%乙醇回流提取2次, 每次回流2 h, 回收溶剂至无醇味, 用石油醚萃取3次, 得到石油醚部分62 g; 母液拌入硅胶(200~300目), 干燥后置于圆底烧瓶中, 分别用醋酸乙酯、正丁醇回流提取, 得到醋酸乙酯部分197 g, 正丁醇部分153 g。石油醚、醋酸乙酯部分经硅胶反复柱色谱, 凝胶LH-20纯化, 共分离得到9个化合物。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色针晶(CH_3COCH_3), mp 159~161 °C。Liebermann-Burchard 反应阳性。EI-MS m/z (%): 412 $[\text{M}^+]$, 398, 370, 289, 245, 229(100), 187, 147, 124, 95, 57, 43; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 443, 2 957, 2 938, 2 867, 1 679, 1 464, 1 382, 1 332, 1 229, 1 188, 960, 865; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 5.73(1H, s, H-4), 2.39(2H, d, $J=4.8$ Hz, H-2), 2.35(2H, d, $J=8.0$ Hz), 1.18(3H, s, CH_3 -19), 0.92(3H, d, $J=6.4$ Hz), 0.72(3H, s, CH_3 -18); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 35.6, 33.9, 199.7, 123.7, 171.8, 32.9, 32.0, 36.1, 53.8, 38.6, 20.9, 39.6, 42.3, 55.8, 25.9, 24.1, 55.9, 19.0, 19.8, 35.6, 18.7, 33.8, 28.2, 45.7, 29.0, 17.3(26, 27-2XC), 23.0, 11.9。以上MS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱数据与文献报道^[3]的4-豆甾烯-3-酮光谱数据基本一致, 故确认化合物 I 为4-豆甾烯-3-酮。

化合物 II: 浅黄色针晶(CH_3COCH_3), mp 159~161 °C。EI-MS m/z (%): 216 $[\text{M}^+]$, 201, 188, 173(100), 145, 89, 51; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 088, 3 013, 2 959, 1 732($\text{C}=\text{O}$), 1 627, 1 607, 1 581, 1 471($\text{C}=\text{C}$), 834; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 8.16(1H, d, $J=10$ Hz, H-4), 7.59(1H, d, $J=2.8$ Hz, H-2'), 7.13(1H, s, H-8), 7.02(1H, t, $J=2.4, 0.8$ Hz, H-3'), 6.28(1H, d, $J=9.6$ Hz, H-3), 4.27(3H, s, OCH_3);

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 161.2(C-2), 158.3(C-7), 152.5(C-6), 149.4(C-10), 144.7(C-8), 139.3(C-2'), 112.4(C-5), 112.3(C-3), 106.1(C-9), 105.0(C-4), 93.6(C-3'), 59.9(OCH_3)。以上MS、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 光谱数据与文献报道^[4]的佛手内酯光谱数据基本一致, 故确认化合物 II 为佛手内酯。

化合物 III: 白色针晶($\text{Pet} \sim \text{EtOAc}$), mp 196~197 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。EI-MS m/z (%): 426 $[\text{M}^+]$, 411, 257, 218(100), 203, 189, 175, 121, 95, 69, 43; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 400(OH), 2 924, 2 853, 1 640($\text{C}=\text{CH}$), 1 463, 1 381, 1 360, 1 036, 995; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 5.15(1H, t, $J=3.6$ Hz, H-12), 3.21(1H, dd, $J=4.8, 4.4$ Hz, H-3), 1.11(3H, s, H-27), 0.97(3H, s, H-26), 0.94(3H, s, H-25), 0.93(3H, s, H-23), 0.92(3H, s, H-29), 0.81(3H, s, H-28); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 38.1, 27.3, 79.1, 39.7, 55.2, 19.3, 32.9, 39.6, 47.7, 36.9, 23.4, 124.4, 139.6, 41.5, 26.6, 27.3, 32.9, 47.7, 46.9, 31.3, 34.8, 39.6, 28.1, 15.6, 15.8, 16.9, 26.6, 28.7, 33.7, 23.7。以上光谱数据与文献报道^[5]的 β -香树脂醇光谱数据基本一致, 故确认化合物 III 为 β -香树脂醇。

化合物 IV: 无色针晶(CDCl_3), mp 133~135 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。MS、IR、 $^1\text{H-NMR}$ 光谱数据与文献报道^[6]的 β -谷甾醇光谱数据基本一致, 故确认化合物 IV 为 β -谷甾醇。

化合物 V: 无色针晶(CH_3COCH_3), mp 216~220 °C。EI-MS m/z (%): 178 $[\text{M}^+]$, 147 $[\text{M}^+ - \text{OCH}_3]$ (100), 119 $[\text{M}^+ - \text{COOCH}_3]$, 91, 65; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 370(OH), 2 948, 1 682($\text{C}=\text{O}$), 1 628($\text{C}=\text{C}$), 1 580, 1 511(-Ar), 1 026($\text{C}-\text{O}$); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 7.62(1H, d, $J=16$ Hz, H-7), 7.40(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2, 6), 6.84(2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3, 5), 6.28(1H, d, $J=16$ Hz, H-8), 3.78(3H, s, OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 168.2($\text{C}=\text{O}$), 157.9(C-4), 144.8(C-7), 130.0(C-2, 6), 127.1(C-1), 115.9(C-3, 5), 115.0(C-8), 51.71(- OCH_3)。以上光谱数据与文献报道^[6]的香豆酸甲酯光谱数据基本一致, 故确认化合物 V 为香豆酸甲酯。

化合物 VI: 白色棱晶(CH_3OH), mp 161~163 °C。EI-MS m/z (%): 194 $[\text{M}^+]$ (100), 163 $[\text{M}^+ - \text{OCH}_3]$, 134 $[\text{M}^+ - \text{OCH}_3 - \text{CO}]$, 89, 28; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 460(OH), 1 680(α, β -未饱和酯键); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3COCD_3) δ : 3.70(3H, s, - OCH_3), 6.27

(1H, d, $J=16$ Hz, H-8), 6.85 (1H, d, $J=8$ Hz, H-5), 7.03 (1H, dd, $J=8, 2$ Hz, H-6), 7.15 (1H, d, $J=2$ Hz, H-2), 7.53 (1H, d, $J=16$ Hz, H-7), 8.30 (2H, br. s, OH-2); ^{13}C -NMR (CD_3COCD_3) δ : 6: 127.6 (C-1), 115.2 (C-2), 146.3 (C-3), 148.7 (C-4), 115.3 (C-5), 122.5 (C-6), 145.9 (C-7), 116.0 (C-8), 167.8 (C-9), 51.5 (OCH₃)。以上光谱数据与文献报道^[7]的咖啡酸甲酯光谱数据基本一致, 故确认化合物 VI 为咖啡酸甲酯。

化合物 VII: 无色针晶 (H_2O), mp 216~218 °C。IR、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 光谱数据与文献报道^[8]的尿囊素光谱数据基本一致, 故确认化合物 VII 为尿囊素。

化合物 VIII: 白色粉末, mp 307~308 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。与对照品混合熔点不下降, TLC 检测 R_f 值一致, 且以上光谱数据支持这个结构, 故确认化合物 VIII 为齐墩果酸。

化合物 IX: 白色粉末, mp 287~289 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。光谱数据与文献报道^[9]的胡萝卜苷光谱数据基本一致, 故确认化合物 IX 为胡萝卜苷。

致谢: 波谱数据由贵州省、中国科学院天然产物

化学重点实验室张建新副研究员、周欣教授测定。

References:

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administrations of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] Zhong X Q, Xu H H. The studied survey on the official of *Moraceae Ficus L* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31(9): 3-4.
- [3] Liu A, Tian J K, Zou Z M, et al. Studies on chemical constituents of *Uvaria tonkinensis* var. *subglabra* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(3): 205-206.
- [4] Cai J N, Wang Z T, Xu G J, et al. A new angular furanocoumarin isolated from fruit of *Cnidium monnieri* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1996, 31(4): 267-270.
- [5] Meng Z W, He L W. Studies on constituents of *Prunella vulgaris* L. [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1995, 26(6): 329-331.
- [6] Tu P F, Wu W Z, Zheng J H. Phenolic acid from the bulbs of *Notholirion bulbiferum* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1999, 34(1): 39-42.
- [7] Zhao X H, Chen D H, Si J Y, et al. Studies on the phenolic acid constituents from Chinese medicine "SHENG MA" [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2002, 37(7): 535-538.
- [8] Zhang W L. Isolation and identification of allantoin from *Hypocrellia bambusae* [J]. *J Yunnan Univ* (云南大学学报), 1994, 16(1): 91-92.
- [9] Ma C M, Jia S S, Sun T, et al. Studies on the triterpene and steriodes from *Cynomorium Songaricum* Rupr. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1993, 28(2): 152.

流苏龙胆中的吡啶酮类成分研究

杨红澎^{1,2}, 刘霞¹, 师彦平^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 甘肃省天然药物重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 目的 研究流苏龙胆 *Gentiana panchaica* 中的吡啶酮类成分。方法 采用多次的硅胶柱色谱法分离纯化, 并通过理化性质和光谱与波谱分析技术鉴定其化学结构。结果 从流苏龙胆中分离得到 6 个吡啶酮类化合物, 分别鉴定为: 1-羟基-2,3,4,7-四甲氧基吡啶酮 (I)、1,8-二羟基-3,5-二甲氧基吡啶酮 (II)、1-羟基-2,3,4,5-四甲氧基吡啶酮 (III)、1-羟基-2,3,7-三甲氧基吡啶酮 (IV)、1-羟基-2,3,5-三甲氧基吡啶酮 (V) 和 1,7-二羟基-2,3,5-三甲氧基吡啶酮 (VI)。结论 6 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 流苏龙胆; 龙胆科; 吡啶酮

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2007)03-0344-03

Xanthone constituents in *Gentiana panchaica*

YANG Hong-peng^{1,2}, LIU Xia¹, SHI Yan-ping¹

(1. Key Laboratory for Natural Medicine of Gansu Province, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Key words: *Gentiana panchaica* Burk.; Gentianaceae; xanthone

收稿日期: 2006-05-20

基金项目: 中国科学院知识创新工程“重要方向性”项目 (KGCX2-SW-213)

作者简介: 杨红澎 (1976-), 男, 中国科学院兰州化学物理研究所在读博士, 研究方向为天然药物化学和中药新药研发。

* 通讯作者 师彦平 Tel: (0931)4968208 E-mail: shiyp@lzb.ac.cn