

$J=8.0$ Hz, H-7), 7.22 (1H, dd, $J=8.0$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 154.1 (C-1), 132.0 (C-2), 160.0 (C-3), 90.9 (C-4), 153.1 (C-4a), 146.3 (C-4b), 148.2 (C-5), 115.5 (C-6), 123.5 (C-7), 116.7 (C-8), 121.5 (C-8a), 104.3 (C-8b), 181.1 (C=O), 60.8, 56.4, 56.4 ($3\times\text{OCH}_3$); 以上理化性质和波谱数据与文献报道^[1,5,6]的一致,故确定该化合物为 1-羟基-2,3,5-三甲氧基吡喃。

化合物 VI: 黄色晶体, mp 144~146 °C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 465 (OH), 2 940, 2 830, 1 662 (共轭 C=O), 1 586, 1 490, 1 448, 1 393, 1 140, 975, 801, 775; EI-MS m/z : 318 [M^+], 303 [$100, \text{M}-15^+$], 275 [$\text{M}-15-28^+$], 232, 166, 69; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 12.75 (1H, s, OH), 10.01 (1H, s, OH), 6.96 (1H, d, $J=3.0$ Hz, H-8), 6.93 (1H, d, $J=3.0$ Hz, H-6), 说明 6 位和 8 位质子是间位偶合, 6.78 (1H, s, H-4) 说明 A 环只有一个位置未被取代, δ 3.92, 3.91, 3.72 (3H, each s) 表明存在 3 个甲氧基; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 152.9 (C-1), 131.0 (C-2), 159.9 (C-3), 91.3 (C-4), 152.7 (C-4a), 139.7 (C-4b), 149.0 (C-5), 106.7 (C-6), 154.0 (C-7), 98.1 (C-8), 120.5 (C-8a), 103.1

(C-8b), 180.3 (C=O), 60.0, 56.6, 56.1 ($3\times\text{OCH}_3$); 以上理化性质和波谱数据与文献报道^[7]的一致,故确定该化合物为 1,7-二羟基-2,3,5-三甲氧基吡喃。

References:

- [1] Zhou J Y, Ning B M, Gao Y L, et al. Study on the chemical constituents from *Vladimiria denticulate* [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2002, 37(8): 574-577.
- [2] Ghosal S, Sharm D V, Chaudhuri R K. Tetra and penta-oxygenated xanthenes of *Swertia Lawii* [J]. *Phytochemistry*, 1975, 14: 1360-1396.
- [3] Zi M, Lu F, Xin X Y, et al. Study on the bioactive chemical constituents in *Swertia yunnanensis* [J]. *Chem Ind Forest Prod* (林产化学与工业), 2000, 20(3): 85-87.
- [4] Guo A H, Li J, Fu H Z, et al. Xanthone derivatives from medicinal plant *Swertia leensis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(2): 107-109.
- [5] Stout G H, Christensen E N, Balkenhol W J, et al. Xanthenes of the Gentianaceae - I *Frasera albicaulis* Dougl [J]. *Tetrahedron*, 1969, 25: 1961-1973.
- [6] Luo X N, Ji L J, Sun H F. $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ studies of polysubstituted xanthone-O-glycoside [J]. *Chin J Magn Reson* (波谱学杂志), 1996, 13(6): 554-559.
- [7] Gao J, Wang S J, Fang F, et al. Xanthenes from Tibetan medicine *Halenia elliptica* and their antioxidant activity [J]. *Acta Acad Med Sin* (中国医学科学院学报), 2004, 26(4): 364-367.

甜茶叶的化学成分研究

杜晋伟, 杨敬芝, 张东明*

(中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所 中草药物质基础与资源利用教育部重点实验室, 北京 100050)

甜茶 *Rubus suavissimus* S. Lee 是蔷薇科悬钩子属植物的一个新种^[1], 为多年生灌木, 主产广西。在民间有悠久的历史, 长期以来一直当茶饮用, 亦用来代糖加工食品, 还可入药, 有清热润肺、祛痰止咳的功效, 也有人用于止血消肿, 是伤口生肌的良药^[2]。文献曾报道从该植物中得到的化合物主要是萜类化合物^[3]。近年来, 从甜茶中分到一种高甜低热无毒性的甜味剂, 是各国科学家们普遍关注的一种蔗糖替代品, 具有很高的食用和药用开发价值。为了更好的开发和利用我国的甜茶资源, 笔者对其化学成分进行研究, 从甜茶叶的乙醇提取物的醋酸乙酯部分和丙酮部分中, 采用硅胶、ODS、Sephadex LH-

20 分离并根据光谱数据和理化性质鉴定了 8 个化合物。分别为: 斯替维醇 (steviol, I)、悬钩子苷 (rubusoside, II)、 $2\alpha, 3\beta$ -二羟基-乌苏-12-烯-28-酸 (III)、 $2\alpha, 3\beta, 23$ -三羟基-乌苏-12-烯-28-酸 (IV)、 $2\alpha, 3\beta, 19\alpha, 23$ -四羟基-乌苏-12-烯-28-酸 (V)、 $2\alpha, 3\beta, 19\alpha, 23$ -四羟基-齐墩果-12-烯-28-酸 (VI)、槲皮素 (VII) 和胡萝卜苷 (VIII)。

1 仪器与材料

熔点用 XT₄-100 显微熔点测定仪测定。质谱用 Agilent 1100 Series LC/MSD Trap SL 质谱仪测定。核磁共振用 INOVA-500 型核磁共振仪测定。旋光用 Perkin Elmer Model 341 LC 型旋光计测定。

收稿日期: 2006-06-03

作者简介: 杜晋伟 (1981-), 山西原平人, 中国医学科学院中国协和医科大学药物研究所 2004 级硕士研究生, 研究方向为天然产物化学。E-mail: dujinwei@imm.ac.cn

* 通讯作者 张东明 Tel: (010)63165227 Fax: (010)63017757 E-mail: zhangdm@imm.ac.cn

薄层色谱硅胶(GF₂₅₄)和色谱硅胶(60~100目, 100~200目, 200~300目)均为青岛海洋化工厂产品。ODS为日本YMC公司产品, Sephadex LH-20(粒度18~111 μm)为瑞士Pharmacia Biotech公司产品。药材采自广西, 经广西柳州地区林业局龙光日工程师鉴定为蔷薇科悬钩子属植物甜茶 *R. suavis-simus* S. Lee 的叶子, 标本保存在中国医学科学院药物研究所。

2 提取与分离

甜茶叶4 kg(粉碎后), 用95%乙醇回流提取2次, 每次2 h, 浓缩后得到浸膏共约500 g。通过硅胶柱色谱分离, 分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、丙酮、95%乙醇和甲醇洗脱。醋酸乙酯部分浸膏82 g, 经硅胶(100~200目)柱色谱分离, 以氯仿-甲醇(95:5~9:1)梯度洗脱, 共得24份。其中第4份经硅胶柱分离得到化合物I; 第7~8份经硅胶柱分离, 再经Sephadex LH-20纯化得化合物VI; 第12份经硅胶柱分离得化合物IV; 第14~15份经反复硅胶柱和ODS柱分离得化合物V、VI、VIII; 丙酮部分浸膏95 g, 经硅胶(100~200目)柱色谱分离, 以氯仿-甲醇(9:1~8:2)梯度洗脱, 共得34份。其中第5份经硅胶柱分离得化合物III; 第30~31份析出无色方晶化合物II。

3 结构鉴定

化合物I: 无色针晶(甲醇), mp 210~212 °C, $[\alpha]_D^{25} - 76.4^\circ$ (c 0.55, MeOH)。ESI-MS m/z : 659 $[2M + Na]^+$ 。¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 4.81 (1H, s, H-17), 4.98 (1H, s, H-17), 1.23 (3H, s, H-20), 0.95 (3H, s, H-18)。¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 40.5 (C-1), 19.0 (C-2), 37.7 (C-3), 43.6 (C-4), 56.9 (C-5), 21.8 (C-6), 41.2 (C-7), 41.7 (C-8), 53.8 (C-9), 39.3 (C-10), 20.4 (C-11), 39.5 (C-12), 80.3 (C-13), 47.4 (C-14), 46.9 (C-15), 155.7 (C-16), 103.0 (C-17), 28.8 (C-18), 183.1 (C-19), 15.4 (C-20)。以上光谱数据与文献报道斯替维醇一致^[4]。

化合物II: 无色方晶(甲醇), mp 183~186 °C, $[\alpha]_D^{25} - 36.4^\circ$ (c 0.55, MeOH)。ESI-MS、¹H-NMR和¹³C-NMR光谱数据与文献报道甜叶悬钩子苷一致^[4]。

化合物III: 白色粉末(甲醇), $[\alpha]_D^{25} + 48.7^\circ$ (c 0.35, MeOH)。ESI-MS m/z : 495 $[M + Na]^+$ 。¹H-NMR (C₅D₅N, 500 MHz) δ : 0.94 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, CH₃), 0.97 (6H, brs, CH₃), 1.04 (3H, s, CH₃),

1.07 (3H, s, CH₃), 1.20 (3H, s, CH₃), 1.27 (3H, s, CH₃), 2.63 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-18), 3.39 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 4.09 (1H, m, H-2), 5.46 (1H, brs, H-12)。¹³C-NMR (C₅D₅N, 125 MHz) δ : 48.0 (C-1), 68.6 (C-2), 83.8 (C-3), 39.8 (C-4), 55.9 (C-5), 18.8 (C-6), 33.5 (C-7), 40.0 (C-8), 48.1 (C-9), 38.4 (C-10), 23.7 (C-11), 125.6 (C-12), 139.3 (C-13), 42.5 (C-14), 28.6 (C-15), 24.9 (C-16), 48.0 (C-17), 53.5 (C-18), 39.4 (C-19), 39.5 (C-20), 31.1 (C-21), 37.4 (C-22), 29.4 (C-23), 17.7 (C-24), 17.0 (C-25), 17.4 (C-26), 23.9 (C-27), 179.9 (C-28), 21.4 (C-29), 17.5 (C-30)。以上光谱数据与文献报道2 α , 3 β -二羟基-乌苏-12-烯-28-酸一致^[5]。

化合物IV: 白色粉末(甲醇), $[\alpha]_D^{25} + 48.6^\circ$ (c 0.32, MeOH)。ESI-MS m/z : 511 $[M + Na]^+$ 。¹H-NMR (C₅D₅N, 500 MHz) δ : 0.91 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, CH₃), 0.95 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, CH₃), 1.05 (3H, s, CH₃), 1.06 (3H, s, CH₃), 1.12 (3H, s, CH₃), 1.98 (3H, s, CH₃), 2.60 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, H-18), 3.72 (1H, d, $J = 10.5$ Hz, H-3), 5.45 (1H, brs, H-12)。¹³C-NMR (C₅D₅N, 125 MHz) δ : 47.9 (C-1), 68.9 (C-2), 78.2 (C-3), 43.6 (C-4), 48.0 (C-5), 18.5 (C-6), 33.2 (C-7), 40.1 (C-8), 48.0 (C-9), 38.3 (C-10), 23.9 (C-11), 125.6 (C-12), 139.3 (C-13), 42.6 (C-14), 28.7 (C-15), 24.9 (C-16), 48.1 (C-17), 53.5 (C-18), 39.4 (C-19), 39.4 (C-20), 30.5 (C-21), 37.4 (C-22), 66.5 (C-23), 14.4 (C-24), 17.5 (C-25), 17.5 (C-26), 23.8 (C-27), 179.9 (C-28), 17.5 (C-29), 21.4 (C-30)。以上光谱数据与文献报道2 α , 3 β , 23-三羟基-乌苏-12-烯-28-酸一致^[6]。

化合物V: 白色粉末(甲醇), mp 283~285 °C, $[\alpha]_D^{25} + 24.7^\circ$ (c 0.38, MeOH)。ESI-MS m/z : 527 $[M + Na]^+$ 。¹H-NMR (C₅D₅N, 500 MHz) δ : 1.06 (3H, s, CH₃), 1.08 (3H, s, CH₃), 1.10 (3H, d, $J = 4.5$ Hz, CH₃), 1.12 (3H, s, CH₃), 1.40 (3H, s, CH₃), 1.64 (3H, s, CH₃), 3.03 (1H, s, H-8), 3.71 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-3), 5.57 (1H, brs, H-12)。¹³C-NMR (C₅D₅N, 125 MHz) δ : 47.8 (C-1), 68.9 (C-2), 78.3 (C-3), 43.6 (C-4), 48.5 (C-5), 18.7 (C-6), 33.2 (C-7), 40.5 (C-8), 48.0 (C-9), 38.4 (C-10), 24.7 (C-11), 127.9 (C-12), 140.0 (C-13), 42.2 (C-14), 29.3 (C-15), 26.9 (C-16), 48.3 (C-17), 54.6 (C-18), 72.7 (C-19), 42.4 (C-20), 26.4 (C-21), 38.5 (C-22), 66.6 (C-23), 14.4 (C-24), 17.4 (C-

25), 17.3 (C-26), 24.2 (C-27), 180.7 (C-28), 27.1 (C-29), 16.7 (C-30)。以上光谱数据与文献报道 2 α , 3 β , 19 α , 23-四羟基-乌苏-12-烯-28-酸一致^[7]。

化合物 VI: 白色粉末(甲醇), mp 293~295 °C, $[\alpha]_D^{25} + 33^\circ$ (c 0.51, MeOH)。ESI-MS m/z : 527 $[M + Na]^+$ 。¹H-NMR (C₅D₅N, 500 MHz) δ : 5.40 (1H, brs, H-12), 3.55 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-19), 3.53 (1H, brs, H-18), 1.55 (3H, s, CH₃), 1.21 (3H, s, CH₃), 1.14 (6H, s, CH₃), 1.09 (3H, s, CH₃), 0.98 (3H, s, CH₃)。¹³C-NMR (C₅D₅N, 125 MHz) δ : 47.4 (C-1), 68.8 (C-2), 78.2 (C-3), 43.6 (C-4), 48.5 (C-5), 19.2 (C-6), 33.7 (C-7), 40.0 (C-8), 48.0 (C-9), 38.3 (C-10), 24.1 (C-11), 123.5 (C-12), 144.9 (C-13), 42.1 (C-14), 29.1 (C-15), 28.4 (C-16), 46.0 (C-17), 44.8 (C-18), 81.2 (C-19), 35.7 (C-20), 28.8 (C-21), 32.9 (C-22), 66.5 (C-23), 14.2 (C-24), 17.6 (C-25), 17.2 (C-26), 24.7 (C-27), 180.7 (C-28), 29.9 (C-29), 24.6 (C-30)。以上光谱数据与文献报道 2 α , 3 β , 19 α , 23-四羟基-齐墩果-12-烯-28-酸一致^[8,9]。

化合物 VII: 黄色粉末(甲醇), mp 313~314 °C。ESI-MS, ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 光谱数据与文献报道槲皮素一致^[10]。

化合物 VIII: 白色粉末(氯仿), mp 278~280 °C。

与胡萝卜苷对照品混合点样, 经 TLC 对照分析, 且混合物熔点未下降, 确定化合物 VIII 为胡萝卜苷。

References:

- [1] Lee S G. Sweet tea, a new *Rubus* (Rosaceae) from Guangxi [J]. *Guihaia* (广西植物), 1981, 1(4): 17-19.
- [2] Lee Y K, Huang D Z. The biological research of sweet tea [J]. *Guihaia* (广西植物), 1981, 1(4): 21-24.
- [3] Fu Z S, Yang A M, Liang W D, et al. The progress of chemical composition and bioactivity of *Rubus* L. [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2001, 13(5): 86-91.
- [4] Kazuhiro O, Yoko A, Ryoji K, et al. Minor diterpene glycosides from sweet leaves of *Rubus suavissimus* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(5): 1553-1559.
- [5] Shoko T, Yoko I, Eri K, et al. Production of bioactive triterpenes by *Eriobotrya japonica* Calli [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59(3): 315-324.
- [6] Chizuko M, Kazuhiro O, Ryoji K, et al. Oleanane and ursane glycosides from *Schefflera octophylla* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(4): 1131-1137.
- [7] Shinji S, Isao K, Nobusuke K. Triterpenoids and glycosides from *Geum japonicum* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(1): 115-118.
- [8] Fumiko A, Tatsuo Y. Glycoside of 19 α -hydroxyoleanane-type triterpenoids from *Trachelospermum asiaticum* (trachelospermum N) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(5): 1833-1838.
- [9] Ashoke K N, Gurudas P, Niranjana P S, et al. Triterpenoids and their glucosides from *Terminalia bellerica* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(10): 2769-2772.
- [10] Philippe O D, Dijoux M G, Cartier G, et al. Quercitrin 3'-sulphate from leaves of *Leea guineensis* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47(6): 1171-1173.

瓶花木化学成分的研究

陶曙红^{1,2,3}, 潘剑宇¹, 漆淑华¹, 李庆欣¹, 张 德^{1*}

(1. 中国科学院南海海洋研究所 广东省海洋药物重点实验室, 广东 广州 510301; 2. 广东药学院, 广东 广州 510006; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

瓶花木 *Scyphiphora hydrophyllacea* Gaertn. f. 为茜草科瓶花木属植物, 该属仅 1 个种, 分布于广东、海南、亚洲至大洋洲热带海滨, 生海边泥滩上, 为红树林树种之一^[1]。红树植物是热带、亚热带海区潮间带特有的高等植物, 为耐盐、常绿灌木或乔木, 因其特殊的生长环境, 在其化学成分和生物活性方面都有很多特殊性^[2]。为了更好地开发和利用我国红树植物资源, 本实验对瓶花木的化学成分进行了较

为系统的研究, 分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 3, 3', 4'-三甲氧基鞣花酸 (I), 胆甾醇 (II), stigmaster-4-en-6 β -ol-3-one (III), 臭矢菜素 A、B (IV, V), 萹苈亭 (VI), 柳杉二醇 (VII), 白桦脂醇 (VIII), 熊果酸 (IX) 和白桦脂酸 (X)。均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器、试剂及材料

¹H-NMR、¹³C-NMR 谱用 Bruker AV-500 核磁

收稿日期: 2006-05-26

基金项目: 重大基础研究前期研究专项项目 (2005CCA04800); 广东省团队基金项目 粤科基 (2003. 11)

作者简介: 陶曙红 (1974—), 女, 博士研究生, 广东药学院讲师, 从事天然药物化学的教学和研究。

* 通讯作者 张 德 Tel: (020) 89023103 E-mail: zhsimd@sclscio. ac. cn