

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]. *Guhaia* (广西植物), 1981, 1(4): 17-19.
- [2] Lee Y K, Huang D Z. The biological research of sweet tea [J]. *Guhaia* (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 偲^{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), 莨菪亭 (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 (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 偲 Tel: (020) 89023103 E-mail: zhsimd@scsio.ac.cn

共振仪测定;熔点用XRC-1型显微熔点仪测定;凝胶 Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品;硅胶为青岛海洋化工厂产品。瓶花木于2005年采于海南省文昌市,由中国科学院南海海洋研究所张偲研究员鉴定。

2 提取与分离

瓶花木干燥植株约10 kg,用95%乙醇浸提3次,每次7 d,提取液合并,减压浓缩,得浸膏560 g。浸膏加适量水,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取。石油醚、醋酸乙酯部分共40 g经硅胶反复柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯、氯仿-甲醇梯度洗脱,凝胶 Sephadex LH-20 纯化,得化合物 I ~ X。

3 结构鉴定

化合物 I:淡黄色粉末,难溶于常用溶剂,可溶于吡啶。mp 287 ~ 289 °C。¹H-NMR (C₅D₅N, 500 MHz) δ: 12.61 (1H, br s, OH), 8.27 (1H, s, H-5'), 8.09 (1H, s, H-5), 3.76 (3H, s, OCH₃-3), 3.71 (3H, s, OCH₃-3'), 3.42 (3H, s, OCH₃-4')。 ¹³C-NMR (C₅D₅N, 125 MHz) δ: 159.2 (C-7'), 159.1 (C-7), 154.5 (C-4'), 154.2 (C-4), 142.3 (C-2'), 142.1 (C-2), 141.7 (C-3'), 141.4 (C-3), 114.3 (C-6'), 113.8 (C-1'), 113.1 (C-6), 112.8 (C-5), 111.9 (C-1), 61.5 (OCH₃-3'), 61.3 (OCH₃-3), 56.6 (OCH₃-4')。以上数据与文献报道的 3,3',4'-三甲氧基鞣花酸一致^[3]。

化合物 II:白色针晶,mp 147 ~ 148 °C。与胆甾醇对照品混合熔点不下降,且薄层色谱 R_f 值一致,故鉴定为胆甾醇。

化合物 III:白色粉末。¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 5.82 (1H, s, H-4), 4.36 (1H, br s, H-6), 2.52, 2.40 (各 1H, m, H-2), 1.38 (1H, s, H-19), 0.92 (3H, t, J = 6.0 Hz, H-21), 0.75 (3H, s, H-18)。 ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ: 200.4 (C-3), 168.5 (C-5), 126.4 (C-4), 73.3 (C-6), 56.0 (C-17), 55.9 (C-14), 53.6 (C-9), 45.8 (C-24), 42.4 (C-13), 39.6 (C-12), 38.6 (C-7), 38.0 (C-10), 37.1 (C-1), 36.1 (C-20), 34.3 (C-2), 33.9 (C-22), 29.7 (C-8), 29.2 (C-25), 28.2 (C-16), 26.1 (C-23), 24.2 (C-15), 23.1 (C-28), 21.0 (C-11), 19.8 (C-27), 19.5 (C-19), 19.0 (C-21), 18.8 (C-26), 12.2 (C-18), 12.0 (C-29)。根据波谱数据并与文献对照^[4],将化合物鉴定为 stigmast-4-en-6β-ol-3-one。

化合物 IV、V:白色粉末。254 及 365 nm 下有强蓝色荧光。¹H-NMR 谱数据单一,而 ¹³C-NMR 谱数据几乎完全以成对的形式出现,考虑为两个结构非常

相似的化合物组成,通过与臭失菜素 A 和 B 的波谱数据相比较,数据基本一致^[5],故鉴定为该两个化合物的混合物。¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz) δ: 9.19 (1H, s, OH), 7.96 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4), 7.03 (1H, d, J = 1.7 Hz, H-2'), 6.92 (1H, s, H-5), 6.88 (1H, dd, J = 8.0, 1.7 Hz, H-6'), 6.82 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5'), 6.34 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-3), 4.99 (1H, d, J = 7.9 Hz, H-7'), 4.32 (1H, m, H-8'), 3.79, 3.78 (各 3H, s, 2 × OCH₃)。 ¹³C-NMR (DMSO-d₆, 125 MHz) δ: 160.49, 160.45 (C-2), 148.21, 148.51 (C-3'), 147.86, 147.79 (C-4'), 145.84, 145.79 (C-6), 145.29, 145.24 (C-4), 138.62, 138.56 (C-9), 137.69, 137.62 (C-7), 132.22, 132.20 (C-8), 127.29, 127.21 (C-1'), 121.31 (C-6'), 115.99, 115.91 (C-5'), 113.70 (C-3), 112.80, 112.62 (C-2'), 111.77 (C-10), 101.57, 101.39 (C-5), 78.41, 78.35 (C-8'), 76.73 (C-7'), 60.41, 60.36 (C-9'), 56.47, 56.38, 56.28, 55.90 (4 × OCH₃)。

化合物 VI:淡黄色晶体,254 及 365 nm 下有强蓝色荧光,mp 205 ~ 207 °C。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱数据与文献报道的茛苕亭一致^[6],故将化合物鉴定为茛苕亭。

化合物 VII:白色粉末。¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 0.86, 1.12 (各 3H, s, 2 × CH₃), 1.21 (6H, s, 2 × CH₃)。 ¹³C-NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ: 73.0 (C-12), 72.4 (C-4), 54.8 (C-5), 49.9 (C-7), 44.6 (C-9), 43.5 (C-3), 41.0 (C-1), 34.5 (C-10), 27.4 (C-13), 26.9 (C-14), 22.6 (C-8, 11), 21.5 (C-6), 20.2 (C-2), 18.7 (C-15)。 ¹³C-NMR 谱数据与文献报道的柳杉二醇一致^[7],故将化合物鉴定为柳杉二醇。

化合物 VIII:白色粉末,mp 236 ~ 238 °C。根据 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 波谱数据并与文献对照^[8],将化合物鉴定为白桦脂醇。

化合物 IX:白色针晶,mp 260 ~ 262 °C。根据 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 波谱数据并与文献对照^[9],将化合物鉴定为熊果酸。

化合物 X:白色针晶,mp 285 ~ 287 °C。根据 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 波谱数据并与文献对照^[9],将化合物鉴定为白桦脂酸。

References:

- [1] Institute of Botany, Chinese Academy Sciences. *Iconographia Cormophytorum Sinicorum* (中国高等植物图鉴) [M]. Vol 4. Beijing: Science Press, 1975.
- [2] Zhao Y, Guo Y W. The proceeding of chemical constituents and pharmacological activities of mangrove [J]. *Chin Nat*

- Med* (中国天然药物), 2004, 2(3): 135-140.
- [3] Liu R H, Chen L L, Kong L Y. Ellagic acid derivatives from the stem bark of *Sapium sebiferum* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2002, 33(5): 370-373.
- [4] Greca M D, Monaco P, Previtera L. Stigmasterols from *Typha latifolia* [J]. *J Nat Prod*, 1990, 53(6): 1430-1435.
- [5] Ray A B, Chattopadhyay S K, Kumar S. Structures of cleomiscosins, coumarino-lignoids of *Cleome viscosa* seeds [J]. *Tetrahedron*, 1985, 41(1): 209-214.
- [6] Vasconcelos J M J, Silva A M S, Cavaleiro J A S. Chromones and flavanones from *Artemisia campestris* subsp. *Maritima* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(5): 1421-1424.
- [7] Evans F E, Miller D W, Cairns T, et al. Structure analysis of proximadiol (cryptomeridiol) by ^{13}C -NMR spectroscopy [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(4): 937-938.
- [8] Tinto W F, Blair L C, Alli A, et al. Lupane triterpenoids of *Salacia cordata* [J]. *J Nat Prod*, 1992, 55(3): 395-398.
- [9] Mahato S B, Kundu A P. ^{13}C -NMR Spectra of pentacyclic triterpenoids—a compilation and some salient features [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(6): 1517-1575.

艾纳香化学成分研究

赵金华*, 康 晖, 姚光辉, 曾伟珍

(深圳海王药业有限公司, 广东 深圳 518054)

艾纳香为菊科植物艾纳香 *Blumea balsamifera* DC. 的干燥茎叶, 又称之为大风艾, 辛、苦、温, 具温中活血、调经、祛风除湿之功能, 用于治疗外感风寒、泻痢、腹痛、肠鸣、肿胀、月经不调、筋骨疼痛等病症^[1]。艾纳香叶含挥发油, 其中以 *L*-龙脑为主, 另含桉叶素、柠檬烯、倍半萜烯醇等^[2]。近年来报道的化学成分有黄酮化合物、二氢黄酮化合物以及倍半萜类化合物等^[3]。艾纳香药材存在较多的黄酮类化合物, 不同产地的药材中的总黄酮质量分数可达 4%~10%; 因此, 本实验对其黄酮类化合物进行研究, 从该药材中分离获得 10 个化合物, 分别为 3, 3', 5, 7-四羟基-4'-甲氧基-二氢黄酮(I)、3, 3', 5-三羟基-4', 7-二甲氧基-二氢黄酮(II)、3, 3', 4', 5-四羟基-7-甲氧基-二氢黄酮(III)、北美圣草素(eriodictyol, IV)、北美圣草素-7-甲醚(7-methyl-eriodictyol, V)、桉柳素(tamarixetin, VI)、木犀草素(luteolin, VII)、商陆素(ombuine, VIII)、豆甾醇(stigmasterol, IX)以及 β -谷甾醇(β -sitosterol, X)。其中 8 个为黄酮类化合物, 化合物 I~III 为二氢黄酮类衍生物, 均罕见于其他中药材, 化合物 III~IX 均为首次从该植物中分离获得。

1 仪器与材料

EA1110 元素分析仪。美国 Nicolet 公司 NEXUS 670 型 FT-IR 红外光谱仪。analytik jena SPECORD 200 型紫外可见光谱仪。Bruker 公司 50 MHz NMR 仪。HP5989B 质谱仪。Delta Series DSC7、Delta Series TGA7。Buchi Rotavapor R-200。

柱色谱硅胶(200~300 目)为青岛海洋化工厂产品。薄层色谱硅胶为烟台化学工业研究所产品。艾纳香药材选用贵州种植基地药材, 由中国医学科学院药用植物研究所郭宝林鉴定为菊科植物艾纳香 *B. balsamifera* (L.) DC.。

2 提取与分离

药材以 18 倍量 70% 乙醇回流提取 2 次, 每次 2 h。提取液减压浓缩得浓缩液。浓缩液依次以石油醚、氯仿萃取, 萃取液分别减压浓缩, 得石油醚部分、氯仿部分; 另取浓缩液过大孔树脂柱, 80% 乙醇洗脱得洗脱物。氯仿部分经硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇系统(氯仿~10% 甲醇-氯仿)洗脱得化合物 I、II、V、VI、VIII。大孔树脂洗脱物经硅胶柱色谱分离, 以氯仿-甲醇系统(氯仿~10% 甲醇-氯仿)洗脱得化合物 III 和 IV。

石油醚部分经硅胶柱色谱分离, 以石油醚、石油醚-醋酸乙酯(50:1, 25:1, 10:1, 5:1, 1:1)及醋酸乙酯洗脱, 得化合物 VI、IX、X。

3 结构鉴定

化合物 I: 类白色针晶, mp 175~177 °C; UV (EtOH): 291, 205; MS m/z : 318 (19.9%), 289 (32.0), 166 (29.2), 164 (24.7), 153 (61.6), 137 (21.6); IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 394 (ν_{OH} , s), 2 962, 2 845 (ν_{CH} , m), 1 640 ($\nu_{\text{C=O}}$, s), 1 598, 1 518, 1 466, 1 444, 1 414, 1 385 (ν_{OH} , m), 1 276, 1 248 ($\nu_{\text{C-O-C}}$, s), 1 155, 1 130 (ν_{CH} , s), 1 080 (ν_{OH} , s), 1 028, 998, 976, 949 (δ_{CH} , s), 801, 764, 737 (δ_{CH} , m); ^1H -NMR