

化合物Ⅲ被鉴定为鞣花酸(ellagic acid)。

化合物Ⅳ:白色粉末;FeCl<sub>3</sub>显色呈阳性,提示为酚性化合物。EI-MS  $m/z$ : 184([M]<sup>+</sup>(60), 154(9), 153([M-OCH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>(100), 125(24), 107(5), 79(10), 51(5)。UV  $\lambda_{\max}$  nm (lg $\epsilon$ ): 220(4.44), 271; IR  $\nu_{\max}^{KBr}$  (cm<sup>-1</sup>): 3 418, 1 722, 1 616, 1 513, 1 420; <sup>1</sup>H-NMR(MeOH-d<sub>4</sub>, 500 MHz)  $\delta$ : 7.03(2H, s, H-2, 6), 3.80(3H, s, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR(MeOH-d<sub>4</sub>, 125 MHz)  $\delta$ : 169.0(C=O), 146.5(C-3, 5), 139.7(C-4), 121.4(C-1), 110.0(C-2, 6), 52.3(OCH<sub>3</sub>)。EI-MS、UV、IR、<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR的数据与文献报道<sup>[6]</sup>的基本一致,故化合物Ⅳ被鉴定为五倍子酸甲酯(methyl gallate)。

化合物Ⅴ:棕色块晶。熔点、EI-MS、UV、IR、<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR的数据与文献报道<sup>[7]</sup>的基本一致,故化合物Ⅴ被鉴定为没食子酸(gallic acid)。

化合物Ⅵ:白色无定形粉末,  $[\alpha]_D$ 、IR、<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR的数据与文献报道<sup>[8]</sup>的基本一致,故化合物Ⅵ被鉴定为(+)-儿茶素[(+)-catechin]。

化合物Ⅶ:白色粉末。IR、<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR的数据与文献报道<sup>[9]</sup>的基本一致,推定化合物Ⅶ为3,4-二羟基苯甲酸(3,4-dihydroxy-benzoic acid)。

#### 4 活性评价

对分离到的化合物采用HIV-1感染H9细胞培养法<sup>[10]</sup>进行抗HIV的活性评价。化合物Ⅳ的EC<sub>50</sub>为2.43  $\mu$ g/mL, TI值(IC<sub>50</sub>/EC<sub>50</sub>)为8.40, 显示抗HIV活性,其余的化合物没有活性。

致谢:美国北卡罗莱那大学药学院天然产物研究室李国雄教授协作完成抗艾滋病毒的活性评价。

#### References:

- [1] Editorial Board of Traditional Chinese Medicine Dictionary. *Traditional Chinese Medicine Dictionary* (中药辞海) [M]. Vol 1. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 1999.
- [2] Lan H, Li L X, Yang Y S. Chemical constituents of *Geranium strictipes* R. Knuth [J]. *J Dali Med Coll* (大理医学院学报), 2001, 10(4): 13-14.
- [3] Haddock E A, Gupta R K, Al-Shafi S M K, et al. The metabolism of gallic acid and hexahydroxydiphenic acid in plants. Part 1. Introduction naturally occurring galloyl esters [J]. *J Chem Soc Perkin Trans*, 1982; 2515-2523.
- [4] Li L B, Ma T B, Xiao Y X, et al. Studies on chemical constituents of *Geranium tsingtauense* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31(2): 92-93.
- [5] Chen Y W, Ren L J. Studies on the anti-cancer active constituents of *Matsumura leafy flower* (*Phyllanthus matsumurae*) I. Isolation and identification of polyphenolic compounds. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1997, 28(4): 198-202.
- [6] Cong P Z, Su K M. *Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [M]. Vol VI. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
- [7] Guo J S, Wang S X, Li X, et al. Studies on the antibacterial constituents of *Geranium sibiricum* L. [J]. *Acta Pharm Sin* (药理学学报), 1987, 22(1): 28-32.
- [8] Zhang W J, Liu Y Q, Li X C, et al. Chemical constituents of "ecological tea" from Yunnan [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1995, 17(2): 204.
- [9] Gao H Y, Wu L J, Yi K, et al. A study on chemical constituents of *Dioscorea bulbifera* L. [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2001, 18(6): 414.
- [10] Chen D F, Zhang S X, Wang H K, et al. Novel anti-HIV lantanolactone C and related triterpenes from *Kadsura lancilimba* [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62: 94-97.

## 肿节风化学成分的研究

邹小燕<sup>1,2</sup>, 高慧媛<sup>1</sup>, 吴斌<sup>1</sup>, 王跃生<sup>2</sup>, 王少军<sup>2</sup>, 杨世林<sup>2</sup>, 吴立军<sup>1\*</sup>

(1. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016; 2. 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 江西 南昌 330006)

肿节风为金粟兰科植物草珊瑚 *Sarcandra glabra* (Thunb.) Nakai 的干燥全株, 又名草珊瑚, 九节茶, 观音茶, 接骨金粟兰等。主要分布于江西、浙江、广西等地; 朝鲜、日本等国亦有少量分布。《中国药典》2005年版收载其为常用中药材。具有清热凉血、活血消斑、祛风通络的功效。用于血热紫斑、紫

癜、风湿痹痛、跌打损伤等<sup>[1]</sup>。早期文献多次报道了国内外学者对肿节风化学成分以及药理活性的研究, 但化学成分的系统研究报道并不多见。本实验对肿节风进行系统的化学成分研究, 从其正丁醇层分离并鉴定了6个化合物: 分别为二十六醇(I)、胡萝卜苷(II)、己六醇(III)、槲皮素(IV)、异甘草素(V)、

收稿日期: 2006-04-14

作者简介: 邹小燕(1980-), 女, 江西人, 2003年7月毕业于江西中医学院, 获学士学位, 现为沈阳药科大学中药学院天然药化专业硕士, 主要从事天然药物有效成分的研究。 Tel: (0791)7119632 E-mail: zouxly1112@126.com

\* 通讯作者 吴立军

葡萄糖(VI)。化合物I、Ⅲ、N、V为首次从该属植物中获得。

### 1 仪器与材料

熔点用XT4A型显微熔点测定;紫外分光光度仪为ZF型紫外透射\反射分析仪;核磁共振波谱仪为Bruker Advance 300型(TMS作内标);Sephadex LH-20(Pharmacia公司)。肿节风药材购自于江西仁和药业公司,经江西中医学院中药鉴定教研室鉴定,符合《中国药典》2005年版一部规定。

### 2 提取和分离

肿节风干燥药材15 kg加10倍量95%乙醇回流提取3次,每次2 h,合并提取液,减压浓缩至浸膏状,以适量水混悬,依次以石油醚、氯仿-醋酸乙酯、正丁醇萃取,回收溶媒后,得各部分萃取物。本实验对正丁醇萃取物进行大孔树脂分离,收取30%乙醇洗脱部分进行硅胶柱色谱分离。用氯仿-氯仿-甲醇(1:2)梯度洗脱,其中,馏份10<sup>#</sup>~13<sup>#</sup>合并,以丙酮重结晶得化合物I(约0.02 g);馏份39<sup>#</sup>~52<sup>#</sup> 2 g再次经硅胶柱色谱分离,以氯仿-甲醇(20:1)为初始溶媒梯度洗脱至(4:1),得到化合物Ⅲ(300 mg)和化合物N(45 mg)。馏份59<sup>#</sup>~74<sup>#</sup>约1 g以Sephadex LH-20色谱柱反复分离,洗脱剂为甲醇,再以甲醇重结晶,得化合物V(28 mg);馏份65<sup>#</sup>~75<sup>#</sup>以甲醇溶解后过滤,所得滤渣经过反复用无水乙醇清洗得化合物VI(500 mg);馏份98<sup>#</sup>~112<sup>#</sup> 3 g合并后进行硅胶柱色谱和凝胶反复纯化,得到化合物Ⅲ(60 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物I:白色蜡状粉末,溶于环己烷、石油醚,经TLC在多种体系下展开,与二十六醇R<sub>f</sub>值完全相同。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ :0.81(3H,t,-CH<sub>3</sub>),0.98(1H)和1.29(1H)为与羟基相连的碳的两个质子信号,1.19-1.47(48H,br)。鉴定此化合物为二十六醇。

化合物Ⅲ:白色无定形粉末,mp 282~283℃,Liebermann-Burchard反应阳性,Molish反应阳性,5%硫酸乙醇液显色为紫色。<sup>1</sup>H-NMR及TLC行为与胡萝卜苷对照品相同,确定此化合物为胡萝卜苷<sup>[2,3]</sup>。

化合物Ⅲ:无色粉末状结晶,分子式为C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>,mp 225~227℃,易溶于水,微溶于甲醇,<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) $\delta$ :4.38(1H,d,-OH端基),4.30(1H,t,-OH),4.10(1H,d,-OH),3.3~3.6(4H,br,H)。<sup>13</sup>C-NMR(150 MHz,DMSO-d<sub>6</sub>) $\delta$ :71.4(C-3,4),69.8(C-2,5),64.0(C-1,6)。以上数据与文献<sup>[2]</sup>报道

的己六醇基本一致,鉴定此化合物为己六醇。

化合物N:黄色粉末状结晶,溶于甲醇、乙醇。分子式为C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>,mp 314℃。5%硫酸乙醇显色为黑灰色,盐酸镁粉反应为阳性。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) $\delta$ :12.48(1H,s,-OH),10.75(1H,s,-OH),9.36(2H,s,H-OH $\times$ 2),7.67(1H,d,H-2'),7.53(1H,dd,H-6'),6.87(1H,d,H-5'),6.40(1H,d,H-8),6.18(1H,d,H-6)。<sup>13</sup>C-NMR(150 MHz,DMSO-d<sub>6</sub>) $\delta$ :175.9(C-4),164.0(C-7),160.8(C-9),156.2(C-5),147.8(C-4'),146.9(C-2),145.1(C-3'),135.8(C-3),122.0(C-1'),120.0(C-6'),115.6(C-5'),115.1(C-2'),103.0(C-10),98.2(C-6),93.4(C-8)。TLC行为及<sup>1</sup>H-NMR数据均与文献报道<sup>[4]</sup>的槲皮素基本一致,鉴定此化合物为槲皮素。

化合物V:黄色细针状结晶,溶于甲醇和水,聚酰胺薄膜上为黄色斑点,紫外灯下为棕色荧光,盐酸镁粉反应为阴性,三氯化铁反应显棕色。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>) $\delta$ :13.51(1H,s,-OH),10.65(1H,s,-OH),8.20(1H,d,J=9.0 Hz,H-6'),7.88(1H,d,J=17 Hz,H- $\beta$ ),7.85(2H,d,J=8.7 Hz,H-2,6),7.74(1H,d,J=17 Hz,H- $\alpha$ ),7.01(2H,d,J=8.7 Hz,H-3,5),6.41(1H,dd,J=2.1,9.0 Hz,H-5'),6.28(1H,d,J=2.1 Hz,H-3'),5.33(1H,d,J=7.5 Hz,葡萄糖端基H-1'),3.1-3.7(m,糖上质子)。<sup>13</sup>C-NMR(150 MHz,DMSO-d<sub>6</sub>) $\delta$ :191.5(C=O),165.9(C-4'),165.3(C-2'),159.5(C-4),143.6(C- $\beta$ ),133.1(C-6'),130.8(C-2,6),128.4(C-1),119.2(C-2),116.6(C-3,5),113.1(C-1'),108.3(C-5'),102.7(C-3'),100.0(C-1''),77.2(C-3''),76.7(C-5''),73.3(C-2''),69.8(C-4''),60.8(C-6'')。经过波谱分析及文献查阅<sup>[5,6]</sup>,确定此化合物为异甘草素。

化合物VI:白色粉末状结晶,mp 146℃,易溶于水,难溶于甲醇和乙醇。5%硫酸乙醇显色呈灰色斑点,经与葡萄糖对照品对照,结果显示两者的TLC行为始终一致,故确定化合物为葡萄糖。

### 4 结果与讨论

本实验对肿节风大极性部分进行化学成分的研究。考虑到大极性部分多糖、大分子物质以及水溶性色素可能会对其化合物的分离纯化工作带来影响,所以采用先过大孔树脂柱,然后再用常规分离手段的方法。以前对肿节风化学成分的报道文献主要集中在对其低极性部分化合物的研究,有关肿节风水溶性成分和强极性部位的化学成分的研究未见有报道。本实验主要介绍肿节风的强极性部分的化学

成分研究,以确定肿节风疗效的物质基础,为肿节风的二次开发利用提供科学依据。目前从中分离鉴定了6个化合物,分别为二十六醇、胡萝卜苷、己六醇、槲皮素、异甘草素、葡萄糖,其中有4个为从该属植物中首次分离得到。

#### References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
- [2] Shi Y P, Ding X B. The research of the chemical component

of *Crataegus pinnatifida* Bge. var. *major* N. E. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31(3): 173-174.

- [3] Kojima H, Sato N, Hatano A, et al. Sterol glucosides from *Prunella vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2351-2355.
- [4] Xu W Z. The research of flavonoids component of *Rosa chinensis* Jacq [J]. *J Nanjing Tradit Chin Med Univ Nat Sci* (南京中医药大学学报:自然科学版), 2000, 16(4): 225-226.
- [5] Liu Q, Liu Y L. Study survey of flavonoids in *Glycyrrhiza* [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 1989, 24: 705.
- [6] Chai T C Y. Chemical constituents of *Glycyrrhiza* [J]. *Metabolization*, 1973, 10(5): 619.

## 米仔兰化学成分研究

李晓明<sup>1</sup>, 刘健美<sup>2</sup>, 张 翼<sup>1</sup>, 王斌贵<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院海洋研究所 实验海洋生物学重点实验室, 山东 青岛 266071;

2. 山东中医药高等专科学校, 山东 莱阳 265200)

楝科米仔兰属植物全世界有250~300种,主要分布于印度、马来西亚、澳大利亚至波利尼西亚,我国产7种1变种,主要分布于西南、南部至东南部地区<sup>[1]</sup>。米仔兰 *Aglaia odorata* Lour. 为本属植物的模式种,常生于低海拔山地的疏林或灌木林中,主要分布于东南亚各国和我国广西、广东等地,云南、贵州、福建和四川等省常有栽培。米仔兰的枝、叶入药,用于治疗跌打、痈疮等,花为薰茶的香料,亦可提取芳香油<sup>[1,2]</sup>。国外学者曾对产于泰国、印度尼西亚的米仔兰的化学成分进行过研究,从中发现的化学成分包括木脂素类(rocaglamides 和 aglains),二酰胺类(bisamides)、黄酮类以及四环三萜类成分等<sup>[3~7]</sup>。笔者曾对采集于印度尼西亚的 *A. cordata* 的化学成分进行了研究,从中发现一系列新的、高含氧取代的木脂素类成分<sup>[8~10]</sup>。但对产于中国的米仔兰的化学成分研究未见报道。为此,研究了采集于云南西双版纳的米仔兰的化学成分,从其甲醇提取物的醋酸乙酯组分和石油醚组分共分离获得6个成分,运用波谱技术鉴定了其中4个化合物的结构,分别为5-羟基-4',7-二甲氧基-双氢黄酮(5-hydroxy-4',7-dimethoxydihydroflavone, I)、2'-羟基-4,4',6'-三甲氧基查耳酮(2'-hydroxy-4,4',6'-trimethoxy-chalcone, II)、β-谷甾醇(β-sitosterol, III)和3-羟基胆甾-5-烯-24-酮(3-hydroxycholest-5-en-24-one,

IV)。这些成分均为首次从米仔兰属植物中分离获得。

### 1 仪器和材料

NMR 用 Bruker AM-500 型核磁共振仪测定,以 CDCl<sub>3</sub> 为溶液,以 TMS 为内标;MS 用 VG Autospec-3000 质谱仪测定;HPLC 分析采用戴安(Dionex)高压液相色谱仪系统(Dionex P680 输液泵、ASI-100 自动进样器、TCC-100 柱温箱、UVD340U 二级管阵列检测器)进行。色谱用硅胶为青岛海洋化工厂分厂生产;实验用植物样品于2002年7月采自云南西双版纳热带植物园。

### 2 提取和分离

新鲜米仔兰枝、叶阴干,粉碎,用甲醇溶液室温浸泡提取3次,每次24h。合并提取液,减压浓缩后得粗浸膏。将粗浸膏溶解于90%甲醇水溶液中,用石油醚萃取3次,浓缩蒸干,获得石油醚组分。甲醇水溶液蒸干后溶于适量水中,用醋酸乙酯萃取3次,浓缩萃取液,得到醋酸乙酯组分。分别取适量粗浸膏、石油醚组分和醋酸乙酯组分,溶解于色谱甲醇中进行 HPLC 分析,以便与研究过的其他米仔兰属植物的 HPLC 分析结果进行成分分析、比较。剩余的石油醚组分和醋酸乙酯组分分别经硅胶和葡聚糖凝胶反复柱色谱分离,获得化合物 I~IV。

### 3 结构鉴定

收稿日期:2006-05-14

基金项目:国家自然科学基金资助项目(30530080 和 30240029);山东省科技发展计划项目(2006GG2205023)

作者简介:李晓明(1963-),女,副研究员,研究方向为天然产物化学。Tel:(0532)2898890 E-mail:lixmqd@yahoo.com.cn

\* 通讯作者 王斌贵 Tel:(0532)2898553 E-mail:wangbg@ms.qdio.ac.cn