

致, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz) 与 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz) 数据与文献报道一致^[10], 确认化合物 VII 为 β -谷甾醇。

化合物 VIII: 黄色粉末, 易溶于氯仿、甲醇。紫外 254 nm 下有暗斑, 碘化铍钾显红色。ESI-MS 给出分子离子峰 367.3 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 结合碳谱、氢谱数据推断化合物 VIII 的分子式为: $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{NO}_4^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 500 MHz) δ : 9.89 (1H, s), 8.19 (1H, d, $J=9.5$ Hz), 8.16 (1H, d, $J=9.5$ Hz), 7.36 (1H, s), 7.16 (1H, s), 4.84 (2H, t, H-6), 4.08 (3H, s, 9-OCH₃), 4.06 (3H, s, 10-OCH₃), 3.87 (3H, s, 3-OCH₃), 3.86 (3H, s, 2-OCH₃), 3.12 (2H, t, H-5), 3.03 (3H, s, 13-CH₃)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO-d_6 , 125 MHz) δ : 150.64 (C-3), 150.18 (C-10), 147.19 (C-2), 144.06 (C-9), 143.97 (C-8), 136.06 (C-14), 133.09 (C-18), 131.83 (C-16), 129.73 (C-13), 125.92 (C-11), 121.28 (C-12), 120.71 (C-17), 119.13 (C-15), 114.34 (C-1), 111.03 (C-4), 62.05 (9-OCH₃), 57.01 (10-OCH₃), 56.84 (C-6), 56.17 (2-OCH₃), 55.86 (3-OCH₃), 26.84 (C-5), 17.70 (13-CH₃)。 HMBC: 9.89 (C-6, 9, 14, 18), 8.19 (C-9, 18), 8.16 (C-10, 13, 17), 7.36 (C-2, 3, 14, 15, 16), 7.16 (C-2, 3, 5, 15), 由以上氢谱与碳谱数据并结合

二维波谱数据确定化合物 VIII 为去氢紫堇碱。

References:

[1] Vajantid M, Umar M. Chemical constituents of *Livistona chinensis* seeds [J]. *Sci Int*, 1994, 6(3): 231-233.
 [2] Liu S Y, Hsu C C, Ho I C. Antitumor metastatic components in *Trapa taiwanensis* (Nakai) and *Livistona chinensis* R. Br [J]. *Bull Inst Zool Acad Sin*, 1987, 26(2): 143-150.
 [3] Huang C, Qin Y M, Liang N C. Effects of *Dayecai* (*Selaginella doederleinii*) and Chinese *Livistona* (*Livistona chinensis*) on the activity of protein kinase [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1995, 26(8): 414-415.
 [4] Ding Q, Ding L, Ding J. Natural anticancer agent of high performance and asepsis [P]. CN: 97100103.0, 1998-07-08.
 [5] Zhang M, Li H T, Li Y, et al. Studies on the chemical constituents of *Smilax Glabra*. (一) [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 1995, 18(4): 194-196.
 [6] Wu X A, Zhao Y M. Isolation and identification of chemical compounds from *Drynaria Fortunei* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30(6): 443-444.
 [7] Zhao Y X, Ding X B, Tang W Z, et al. Studies on the chemical constituents of *Salsola collina* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30(10): 792-793.
 [8] Tian J, Sun H D. Chemical constituents from *Clerodendrum japonicum* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1995, 17(1): 103-108.
 [9] He M F, Meng Z B, Wo L Q. Studies on constituents of *Centella asiatica* [J]. *J Chin Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2000, 31: 91-93.
 [10] Wang J Z, Wang F P. Studies on the chemical constituents of *Codonopsis tangshen* Oliv. [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1996, 8(2): 8-12.

人参果的化学成分研究

徐 敏, 占扎君*, 章小永

(浙江工业大学药学院, 浙江 杭州 310014)

人参果为五加科植物人参 *Panax ginseng* C. A. Meyer 的成熟果实。人参果是五加科植物人参的圆形小浆果, 7、8 月间种子成熟时果实呈鲜红色, 内有两颗半圆形种子, 果实与种子同时采集, 但多弃而不用^[1]。人参果中含人参皂苷, 其人参皂苷的量约为根部的 4 倍。徐绥绪等^[2]利用高效薄层色谱法从人参果肉中检出入参皂苷 Rb、Rc、Rd、Re、Rg₁、Rg₂、20(R)-Rg₁。赵余庆等^[3~5]对从吉林省集安县产的人参果进行了化学成分研究, 从中分离鉴定了 20(R)-人参皂苷-Rg₃、20(R)-人参皂苷-Rh₂、20(R)-原人参三醇、20(S)-原人参三醇、20(R)-人参皂苷-

Rg₃、20(T)-人参皂苷-Rg₂、25-羟基-人参皂苷-Rg₂、人参皂苷-Re、-Rd, 其中 20(R)-人参皂苷-Rg₃、20(R)-人参皂苷-Rh₂ 具有显著的抗肿瘤活性。药理实验表明, 人参果总皂苷具有抗衰老、抗动脉粥样硬化等药理作用^[6]。对人参果的化学成分进行研究, 从中寻找有重要生物活性和应用前景的物质, 为人参果进一步利用开发提供化学上的依据。对采集于吉林靖宇县人参果进行了化学成分研究, 从中分离得到了 6 个化合物, 运用现代波谱技术分析, 确定其结构分别为: 20(S)-原人参三醇(I)、20(R)-原人参三醇(II)、人参皂苷 Re(III)、人参皂苷 Rh₄(IV)、人参

收稿日期: 2006-08-02

* 通讯作者 占扎君(1977-), 博士, 主要从事天然产物研究及新药研发。
Tel: (0571)88320803 E-mail: zhanzhajun@mail. shenc. ac. cn

皂苷 Rh₁(V)、人参皂苷 F₁(VI)。其中化合物 N~VI 为首次从该植物分离得到。

1 仪器、试剂与材料

人参果采集于吉林靖宇县; X24 型熔点测定仪(北京分析仪器厂); 红外光谱测定仪(Perkin-Elmer 577); 电喷雾质谱仪(Finnigan LCQ^{DECA}); 核磁共振仪(Bruker AM-400); 反相 RP-18 硅胶(Merck); MCI gel CHP20P(Mitsubishi Chemical Industries Ltd.); 柱色谱硅胶、薄层硅胶板(青岛海洋化工厂); 石油醚、甲醇、氯仿、丙酮等试剂均为分析纯。

2 提取和分离

人参果 10 kg, 95% 乙醇浸泡 3 次, 回收溶剂, 浸膏悬浮于水中, 用石油醚萃取脱脂, 然后用正丁醇萃取得到人参皂苷部位, 人参皂苷部位进行硅胶柱色谱, 以不同比例的氯仿-甲醇进行梯度洗脱, 经 TLC 检查后合并, 回收溶剂, 所得各组分经正相硅胶、反相 RP-18、MCI gel CHP20P 反复柱色谱, 用乙醇重结晶, 得到化合物 I~VI。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末, mp 242~244 °C, 易溶于甲醇、吡啶; Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹³C-NMR 数据与文献一致^[7], 与已知品薄层 R_f 值对照, 二者基本一致, 二者混合熔点不下降, 鉴定化合物 I 为 20(S)-原人参三醇。

化合物 II: 白色粉末, mp 261~263 °C, 易溶于甲醇、吡啶; Liebermann-Burchard 反应呈阳性。化合物 II 的¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与 20(R)-原人参三醇基本一致, 与文献对比^[4], 确定其结构为 20(R)-原人参三醇。

化合物 III: 白色粉末, mp 201~203 °C, 难溶于甲醇、易溶于吡啶; Liebermann-Burchard、Molish 反应均呈阳性。¹³C-NMR 数据与文献一致^[7], 与已知品薄层 R_f 值对照, 二者基本一致, 二者混合熔点不下降, 鉴定化合物 III 为人参皂苷 Re。

化合物 IV: 白色粉末, mp 160~161 °C, 难溶于甲醇、易溶于吡啶; Liebermann-Burchard、Molish 反应均呈阳性。结合文献对其碳谱进行了归属^[8]。¹³C-NMR (C₅D₅N) δ: 39.0(C-1), 27.5(C-2), 80.0(C-3), 40.0(C-4), 60.8(C-5), 78.0(C-6), 44.8(C-7), 41.1(C-8), 50.0(C-9), 39.4(C-10), 31.2(C-11), 71.0(C-12), 49.7(C-13), 50.3(C-14), 32.1(C-15), 27.0(C-16), 50.1(C-17), 17.2(C-18), 17.3(C-19), 140.2(C-20), 12.5(C-21), 122.9(C-22), 29.4(C-23), 124.7(C-24), 130.7(C-25), 25.1

(C-26), 16.8(C-27), 31.1(C-28), 15.9(C-29), 16.2(C-30), 105.5(C-1'), 75.0(C-2'), 79.0(C-3'), 72.2(C-4'), 78.0(C-5'), 63.2(C-6')。鉴定化合物 N 为人参皂苷 Rh₄。

化合物 V: 白色粉末, mp 167~168 °C, 难溶于甲醇、易溶于吡啶; Liebermann-Burchard、Molish 反应均呈阳性。¹H-NMR (C₅D₅N) 谱中给出 8 个甲基信号 0.80, 1.141, 2.2, 1.50, 1.60, 1.65, 1.72, 2.00, 1 个糖端基质子信号 5.14(1H, d, J=7.6 Hz) 和 1 个双键质子信号 5.24(1H, t, J=7.0 Hz)。¹³C-NMR 谱中给出 36 个碳信号, 包括一组葡萄糖信号, 一个双键信号 δ 126.0(C-24), 130.9(C-25), 四个连氧碳信号 δ 78.7(C-3), 80.2(C-6), 71.2(C-12), 73.1(C-20); 与 20(S)-原人参三醇的波谱数据比较^[4], C-6 的化学位移向低场移动, 说明糖连接在 C-6 位, 依文献确定化合物 V 为人参皂苷 Rh₁^[7]。

化合物 VI: 白色粉末, mp 170~171 °C, 难溶于甲醇、易溶于吡啶; Liebermann-Burchard、Molish 反应均呈阳性。¹H-NMR (C₅D₅N) 谱中给出 8 个甲基信号 0.80, 1.14, 1.22, 1.50, 1.60, 1.65, 1.72, 2.00, 1 个糖端基质子信号 5.18(1H, d, J=7.6 Hz) 和 1 个双键质子信号 5.30(1H, t, J=7.3 Hz)。¹³C-NMR 谱中给出 36 个碳信号, 包括一组葡萄糖信号, 一个双键信号 δ 126.1(C-24), 131.1(C-25), 四个连氧碳信号 δ 78.6(C-3), 67.9(C-6), 70.3(C-12), 83.4(C-20); 与 20(S)-原人参三醇的波谱数据比较^[4], C-20 的化学位移向低场移动, 说明糖连接在 C-20 位, 依文献确定化合物 VI 为人参皂苷 F₁^[9]。

References:

- [1] Zhao P. Studies on the chemical constituents of the fruit of *Panax ginseng* [J]. *J Tradit Chin Med* (中医杂志), 1979, (12): 50-53.
- [2] Xu S X, Zhang G G, Chen Y J, et al. Studies on the chemical constituents of *Panax ginseng* C. A. Meyer [J]. *J Shenyang Coll Pharm* (沈阳药学院学报), 1988, 5(1): 59.
- [3] Zhao Y Q, Yuan C L, Lu H R. Isolation and identification of 20(R)-ginsenoside Rh₁, the active antitumor constituent from the fruit of *Panax ginseng* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1991, 16(11): 678-679.
- [4] Yu M, Zhao Y Q. Isolation and identification of a pair of epimers from the fruit of *Panax ginseng* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(5): 404-405.
- [5] Yu M, Zhao Y Q. Studies on the triterpenoids constituents of *Panax ginseng* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2004, 35(11): 1221-1223.
- [6] Fan B S, Shi L. Methyl saponins of notoginseng and ginseng ginsenosides decrease the contents of tissue lipofuscin and serum lipid peroxides in the old rats [J]. *Chin J Pharmacol Toxicol* (中国药理学与毒理学杂志), 1988, 2(4): 257-259.
- [7] Zhou J, Wu M Z, Taniyasu S, et al. Dammarane-saponins of sanchi-ginseng, roots of *Panax notoginseng* (Burk.) F H

Chen (Araliaceae): structures of new saponins, notoginseng-R₁ and -R₂, and identification of ginsenosides-Rg₂ and -Rh₁ [J]. *Chem Pharm Bull*, 1981, 29: 2844-2850.

[8] Baek N I, Kim D S, Lee Y H, et al. Ginsenoside Rh₄, a genuine dammarane glycoside from Korean red ginseng [J].

Planta Med, 1996, 62: 86-87.

[9] Bruno D, Monica L. Regioselective enzyme-mediated acylation of polyhydroxy natural compounds. a remarkable, highly efficient preparation of 6'-O-acetyl and 6-O-carboxyacetyl ginsenoside Rg₁[J]. *J Org Chem*, 1995, 60: 3637-3642.

了哥王的化学成分研究(I)

么焕开, 仲英*, 尹俊亭

(山东省医学科学院药物研究所, 山东 济南 250062)

了哥王, 学名南岭莞花 *Wikstroemia indica* C. A. Meyer, 始载于《岭南采药录》, 为瑞香科莞花属植物, 根及根皮供药用。该植物为半常绿小灌木, 生于山脚及山坡潮湿灌丛中, 广东、广西、福建、台湾、浙江、江西、湖南、四川等地均有分布。其性味苦寒、微辛, 有毒; 具有清热利尿、解毒杀虫, 破积的功效, 主要治疗肺炎、腮腺炎、跌打损伤、肾炎、腰腿痛、麻风等^[1]。目前对于了哥王化学成分的研究, 主要集中于极性溶剂提取部位, 本实验从其二氯甲烷、丙酮提取部位分离得到了8个化合物, 经波谱数据分析结合理化性质, 并与对照品及文献对照, 分别鉴定为: 西瑞香素(I)、(+)-medioresinol(II)、黄花夹竹桃黄酮(III)、胡萝卜苷(IV)、豆甾醇(V)、edgeworin(VI)、daphnogitin(VII)、伞形花内酯(VIII), 其中化合物I、II、V~VII为首次从该植物中分离得到, VI、VII为一对同分异构体。

1 仪器与材料

Stuart smp3 型熔点测定仪(未校正); 日本岛津 UV-2201 型紫外可见分光光度计; NICOLET AVATAR-330 型红外光谱仪; Bruker advanced 600 型核磁共振仪(内标为 TMS); 色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品; 所用试剂均为分析纯。

药材采自广东南岭山地, 经山东省中医药研究院孙立立研究员鉴定为了哥王 *W. indica* C. A. Meyer, 标本存放本所。

2 提取与分离

取干燥的了哥王根及根皮 10 kg, 依次用石油醚、二氯甲烷、丙酮和甲醇索氏提取器回流提取, 浓缩成浸膏。丙酮和二氯甲烷部分的浸膏分别经硅胶柱色谱, CHCl₃-MeOH 和石油醚-醋酸乙酯分别梯

度洗脱, 各洗脱部分经多次硅胶柱色谱分离、纯化, 反复重结晶, 得到化合物 I~VII。

3 结构鉴定

化合物 I: 淡黄色细针晶, mp 250~252 °C。薄层检识, 紫外灯下(365 nm)呈蓝色荧光。UV、IR、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 光谱数据与文献基本一致^[2], 故鉴定化合物 I 为西瑞香素(daphnoretin)。

化合物 II: 橙红色砂晶, mp 170~172 °C。IR_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 450.3, 2 991.1, 2 943.4, 2 842.1, 1 612.4, 1 518.1, 1 455.8, 1 424.2, 1 367.3, 1 281.6, 1 247.1, 1 204.0, 1 158.8, 1 109.3, 989.6, 959.9, 798.6。 ¹H-NMR(acetone-d₆)δ: 7.00(1H, d, J=1.8 Hz, H-2'), 7.68(1H, dd, J=8.1, 1.8 Hz, H-5'), 6.80(1H, d, J=8.1 Hz, H-6'), 6.69(2H, s, H-2, 6), 4.68(2H, d, J=4.3 Hz, H-7, 7'), 3.10(2H, m, H-8, 8'), 4.22(2H, m, Hα-9, 9'), 3.81(2H, m, Hβ-9, 9'), 3.85(3H, s, -OCH₃), 3.83(6H, s, 2×-OCH₃)。 ¹³C-NMR(acetone-d₆)δ: 133.2(C-1), 104.3(C-2), 148.7(C-3), 136.1(C-4), 148.7(C-5), 104.3(C-6), 86.8(C-7), 55.3(C-8), 72.3(C-9), 134.1(C-1'), 110.5(C-2'), 148.3(C-3'), 146.8(C-4'), 115.5(C-5'), 119.6(C-6'), 86.6(C-7'), 55.2(C-8'), 72.2(C-9'), 56.6(2×-OCH₃), 56.1(-OCH₃)。光谱数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 II 为(+)-medioresinol。

化合物 III: 黄色粉末, mp 325~327 °C。IR、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献基本一致^[4], 故鉴定化合物 III 为黄花夹竹桃黄酮(thevetia-flavone)。

化合物 IV: 白色粉末, mp 291~293 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。IR_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 405,

收稿日期: 2006-12-12

作者简介: 么焕开(1979-), 男, 河北丰润人, 山东省医学科学院硕士生, 研究方向为天然药物化学。 E-mail: hkyao2004@126.com

* 通讯作者 仲英 Tel: (0531)82919963 E-mail: qjuriyulu@hotmail.com