

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, 学名南岭茺花 *Wikstroemia indica* C. A. Meyer, 始载于《岭南采药录》, 为瑞香科茺花属植物, 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II、III、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~VIII。

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

1 640, 1 470, 1 370。光谱数据与文献基本一致^[5], 与胡萝卜苷对照品混合熔点不下降, 共薄层色谱 Rf 值一致, 故鉴定化合物Ⅳ为胡萝卜苷(daucosterol)。

化合物Ⅴ: 无色针晶, mp 134~136 °C。光谱数据与文献基本一致^[6], 与豆甾醇对照品共薄层层析, Rf 值一致, 并混合熔点不下降, 故鉴定化合物Ⅴ为豆甾醇(stigmasterol)。

化合物Ⅵ: 白色粉末, mp 285~288 °C。薄层检视, 紫外灯下(365 nm)呈蓝色荧光。UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ (nm): 205, 335。¹³C-NMR 中 δ 100~160 有 18 个碳信号, 推测该化合物为一双香豆素; ¹H-NMR 中 δ 8.04(1H, d, $J=9.5$ Hz) 和 6.38(1H, d, $J=9.5$ Hz) 为香豆素母核上 3, 4-位氢信号; 7.94(1H, s) 为香豆素母核上 4-位氢信号, 结合 ¹³C-NMR 中 δ 130.0 和 131.2, 推测 3-位有含氧取代; δ 7.71(1H, d, $J=8.6$ Hz), 7.13(1H, dd, $J=8.6, 2.3$ Hz) 和 7.21(1H, d, $J=2.3$ Hz), 7.53(1H, d, $J=8.5$ Hz), 6.85(1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz) 和 6.80(1H, d, $J=2.0$ Hz) 为两组 ABX 系统, 结合 ¹³C-NMR 中 δ 160.7 和 159.9, 推测两个香豆素母核上 7-位皆有含氧取代; δ 10.56(1H, s) 为 -OH 氢信号。氢、碳信号归属如下: ¹H-NMR(DMSO- d_6) δ : 6.38(1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3'), 8.04(1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4'), 7.71(1H, d, $J=8.6$ Hz, H-5'), 7.13(1H, dd, $J=8.6, 2.3$ Hz, H-6'), 7.21(1H, d, $J=2.3$ Hz, H-8'), 7.94(1H, s, H-4), 7.53(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5), 6.85(1H, dd, $J=8.5, 2.0$ Hz, H-6), 6.80(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 10.56(1H, s, -OH)。¹³C-NMR(DMSO- d_6) δ : 157.6(C-2), 130.0(C-3), 131.2(C-4), 135.4(C-5), 113.5(C-6), 160.7(C-7), 102.3(C-8), 153.6(C-9), 111.1(C-10), 160.2(C-2'), 114.0(C-3'), 144.3(C-4'), 129.7(C-5'), 113.7(C-6'), 159.9(C-7'), 104.0(C-8'), 155.2(C-9'), 114.5(C-10')。结合 HMQC、HMBC 确定化合物Ⅵ为 edgeworin^[7]。

化合物Ⅶ: 白色粉末。薄层检视, 紫外灯下(365 nm)呈蓝色荧光。UV $\lambda_{\max}^{\text{EtOH}}$ (nm): 205, 329。¹H-NMR 中 δ 6.30(1H, d, $J=9.5$ Hz) 和 7.93(1H, d, $J=9.5$ Hz), 6.35(1H, d, $J=9.5$ Hz) 和 8.03(1H, d, $J=9.5$ Hz) 分别为香豆素母核上的 3, 4-位氢信号, 提示该化合物为一双香豆素, 与 ¹³C-NMR 中 δ 100~160 有 18 个碳信号相符; δ 7.68(1H, d, $J=8.6$ Hz), 6.92(1H, dd, $J=8.6, 2.4$ Hz) 和 6.85(1H, d, $J=2.4$ Hz) 为一组 ABX 系统, 结合 ¹³C-NMR 中 δ

161.0, 推测一个香豆素母核上 7-位有含氧取代; δ 7.55(1H, s) 和 6.96(1H, s) 为另一个香豆素母核上对位(5, 8-位)氢信号, 由 ¹³C-NMR 中 δ 138.7 和 153.5 推测 6, 7-位有含氧取代; δ 11.02(1H, s) 为 -OH 氢信号。氢、碳信号归属如下: ¹H-NMR(DMSO- d_6) δ : 6.30(1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3), 7.93(1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4), 7.55(1H, s, H-5), 6.96(1H, s, H-8), 11.02(1H, s, -OH), 6.35(1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3'), 8.03(1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4'), 7.68(1H, d, $J=8.6$ Hz, H-5'), 6.92(1H, dd, $J=8.6, 2.4$ Hz, H-6'), 6.85(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-8')。¹³C-NMR(DMSO- d_6) δ : 160.4(C-2), 112.7(C-3), 144.2(C-4), 121.6(C-5), 138.7(C-6), 153.5(C-7), 104.4(C-8), 152.6(C-9), 111.6(C-10), 160.2(C-2'), 113.7(C-3'), 144.3(C-4'), 130.0(C-5'), 113.0(C-6'), 161.0(C-7'), 103.2(C-8'), 155.2(C-9'), 113.9(C-10')。结合 HMQC、HMBC 确定化合物Ⅶ为 daphnogitin^[8]。

化合物Ⅷ: 淡黄色针晶, mp 221~223 °C。薄层检视, 紫外灯下(365 nm)呈蓝色荧光。光谱数据与文献报道基本一致^[2], 故鉴定化合物Ⅷ为伞形花内酯(umbelliferone)。

致谢: 山东大学药学院分析测试中心任健、马斌老师代测核磁共振谱, 南开大学元素有机化学研究所硕士生邵延军同学在文献检索方面给予帮助。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1977.
- [2] Geng L D, Zhang C, Xiao Y Q. A new dicoumarin from stem bark of *Wikstroemia indica* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2006, 31(1): 43-45.
- [3] Fumiko A, Tatsuo Y. 9 α -Hydroxypinoresinol, 9 α -hydroxymedioresinol and related ligans from *Allamanda neriiifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(2): 575-577.
- [4] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry: Analysis of NMR Spectrum* (分析化学手册第七分册: 核磁共振波谱分析) [M]. Fascicle 7. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [5] Zhang Z F, Bian B L, Yang J, et al. Studies on chemical constituents in roots of *Jasminum sambac* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2004, 29(3): 237-239.
- [6] Hisashi K, Noriko S, Akiko H, et al. Sterol glucoside from *Prunella vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2351-2355.
- [7] Kimiye B, Yuko T, Masahiko T, et al. Coumarins from *Edgeworthia chrysantha* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(1): 221-225.
- [8] Liao S G, Zhang B L, Wu Y, et al. New phenolic components from *Daphne giraldii* [J]. *Helv Chim Acta*, 2005, 88(11): 2873-2878.