

文献报道^[5,6]数据基本一致,确定为脱氢松香酸。

化合物Ⅶ:无色片状结晶(石油醚-醋酸乙酯)。EI-MS m/z : 302(M^+)。 1H -NMR($CDCl_3$) δ : 0.77(3H,s, CH_3 -20), 0.99(3H,s, CH_3 -17), 1.20(3H,s, CH_3 -19), 4.89(dd, $J=10.5, 1.9$ Hz, H-16), 4.95(dd, $J=10.5, 1.9$ Hz, H-16), 5.14(1H,s, H-14)。碳谱数据见表1,与文献报道^[7]数据基本一致,确定为山达海松酸。

4 讨论

本研究表明,浸膏B对正常豚鼠模型和过敏性豚鼠哮喘模型均具有较好的平喘作用。因此,确定其为乳香的抗哮喘活性部位,即乳香的总有机酸提取物。在此基础上,对乳香抗哮喘活性部位进行了化学成分的研究,分离并鉴定了8个化合物,乳香的抗哮喘部位中其他化学成分及其单一化学成分的活性筛选的研究正在进行中,以期发现更多的具有较好抗

哮喘活性的单一有效成分。

References:

- [1] Cui R, Zhou J Y. Advances in studies on chemical constituents and pharmacological activities of *Olibanum* [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2003, 38(6): 407-410.
- [2] Zhou J Y, Cui R. Chemical components of *Boswellia carterii* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2002, 37(8): 633-635.
- [3] Joachim R, Wilfried A K. Steroids from the fungus *Fomitopsis pinicola* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52: 1621-1627.
- [4] Lin C N, Fann Y F, Chung M I. Steroids of *Formosan ganderma* Tsugae [J]. *Phytochemistry*, 1997, 46(6): 1143-1146.
- [5] Carman R M, Deeth H C. Diterpenoids. XV. 4-epidehydroabietic acid from the oleoresin of *Callitris columellaris* [J]. *Aust J Chem*, 1967, 20: 2789-2793.
- [6] Bina S S, Sobiya P, Sabira B. Two new abietane diterpenes from *Cordia latifolia* [J]. *Tetrahedron*, 2006, 62: 10087-10090.
- [7] Si Y, Zhang C K, Yao X H, et al. Studies on the diterpenes from the leaves of *Taxodium ascendens* (L) [J]. *Wuhan Bot Res* (武汉植物学研究), 2001, 19(6): 517-520.

香港远志化学成分的分离与鉴定

吴剑峰^{1,2,3,4}, 陈四保², 陈士林^{2*}, 屠鹏飞^{1,3*}, 吴立军¹, 杨丽娜^{2*}

(1. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016; 2. 深圳中药药理学及分子药理学研究国家重点实验室, 广东 深圳 518057;

3. 北京大学 中医药现代研究中心, 北京 100083; 4. 佛山科学技术学院, 广东 佛山 528000)

香港远志 *Polygala hongkongensis* Hemsl. 为远志科远志属植物, 主要分布于江西、湖南、广东、四川等地区。全草入药, 有活血、化痰、解毒的作用^[1], 在民间被广泛应用。由于远志属化学成分的多样性及明显的药理活性, 本实验对香港远志进行了化学成分的研究, 以期寻找新化合物和活性成分, 扩大药源。结果分离鉴定了10个化合物: 鹅掌楸素(I)、异尖剑豆酚(II)、7-羟基-2', 3', 4'-三甲氧基异黄烷(III)、檀黄素(IV)、对羟基反式桂皮酸(V)、邻羟基苯甲酸(VI)、对羟基苯乙酮(VII)、 β -谷甾醇(VIII)、豆甾醇(IX)、胡萝卜苷(X)。I~X均为首次从香港远志中分离得到。

1 仪器与材料

熔点用北京福凯仪器有限公司X-5A精密显微熔点测定仪; Agilent 1100半制备HPLC仪; Thermo Finnigan LCQ advantage质谱仪; NMR: Bruker AV 400型核磁共振仪, TMS为内标; 柱色谱用硅胶为青

岛海洋化工厂产品, Sephadex LH-20为Pharmacia产品; 所用试剂均为分析纯或化学纯。

样品为香港远志的全草, 2005年4月采自广东, 经北京大学中医药现代研究中心屠鹏飞教授鉴定为香港远志 *P. hongkongensis* Hemsl., 植物标本编号为PH200504, 药材样品保存在深圳中药药理学及分子药理学研究国家重点实验室。

2 提取与分离

香港远志全株植物10.0 kg, 粉碎后用70%甲醇65 L回流提取1.5 h, 共提取3次。合并3次提取液, 减压回收溶剂, 得浸膏4.05 kg。取浸膏约2 000 g悬浮于水中, 用石油醚脱脂后分别用醋酸乙酯和正丁醇萃取。回收溶剂得醋酸乙酯萃取物97.1 g、正丁醇萃取物434.9 g、所余水层经回收溶剂得浸膏626.0 g。取醋酸乙酯萃取物90.0 g, 上硅胶色谱柱(45 cm $\times$ 9 cm), 用石油醚-醋酸乙酯(95:5, 90:10, 85:15, 80:20, 75:25, 70:30, 65:35),

收稿日期: 2006-12-04

* 通讯作者 陈士林 屠鹏飞

** 深圳大学化学学院2007届毕业实习生

醋酸乙酯(Fr. A~G)梯度洗脱,取 Fr. B~F 进行 Sigel, Sephadex LH-20 及半制备 HPLC 反复分离纯化,重结晶得化合物 I (50.2 mg)、II (12.0 mg)、III (8.3 mg)、IV (10.8 mg)、V (26.3 mg)、VI (60.5 mg)、VII (8.1 mg)、VIII (40.4 mg)、IX (30.2 mg)、X (20.4 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 白色粉末(吡啶), mp 266~267 °C。Molish 反应阳性,提示该化合物连有糖基,ESI-MS m/z : 765 $[M+Na]^+$, 593 $[M+Na-Glc]^+$, 441 $[M+Na-2Glc]^+$,显示该化合物含有两个葡萄糖。在 ^{13}C -NMR 谱和 1H -NMR 谱中,只出现一组葡萄糖的碳氢信号,说明该化合物存在高度对称结构, δ 4.82 (1H, d, $J=7.6$ Hz),为葡萄糖端基碳质子信号,碳谱 δ 102.6 是葡萄糖端基碳信号,进一步证明了结构中连有 β -葡萄糖。HMBC 谱显示 δ 4.82 与碳

谱中 δ 137.2 (C-4) 相关,提示在 C₄ 位上连有葡萄糖。 ^{13}C -NMR (DMSO, 100 MHz) δ : 152.5 (2C), 137.2, 133.5, 104.0 (2C), 6 个不饱和碳信号提示可能为苯环碳信号, 1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 6.66 (2H, s) 为芳环氢且对称, ^{13}C -NMR 谱 (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 56.3 (2C), 1H -NMR 谱 δ 3.76 (6H, s), 提示结构中存在 2 个甲氧基且对称。碳谱上有 17 个碳信号,除去一组葡萄糖信号和苯环碳信号及 2 个甲氧基,还有 δ 85.0, 71.3, 53.5 共 3 个碳信号,提示结构中含有 C₆-C₃ 骨架。根据以上数据,又因结构中存在高度对称性,故初步推测该化合物是由两个苯丙素构成的双环氧木质素类化合物。经与文献报道^[2]对照,确定化合物 I 为鹅掌楸素 (liriodendrin)。 ^{13}C -NMR、 1H -NMR、DEPT 和 HMBC 数据归属见表 1, HMBC 相关见图 1。

化合物 II: 淡黄色粉末(甲醇), mp 151~

表 1 化合物 I 的 ^{13}C -NMR 和 1H -NMR 数据 (DMSO- d_6 , TMS)

Table 1 ^{13}C -NMR and 1H -NMR Data of compound I (DMSO- d_6 , TMS)

位 置	^{13}C -NMR	1H -NMR	DEPT	HMBC
1,1'	133.5, 133.5		C	4.67 (H-7), 6.66 (H-2,6)
2,2'	104.0, 104.0	6.66 (2H, s)	CH	4.67 (H-7), 6.66 (H-2,6)
3,3'	152.5, 152.5		C	3.76 (OCH ₃ -3,5), 6.66 (H-2,6)
4,4'	137.2, 137.2		C	4.82 (H-glc-1''), 6.66 (H-2,6)
5,5'	152.5, 152.5		C	3.76 (OCH ₃ -3,5), 6.66 (H-2,6)
6,6'	104.0, 104.0	6.66 (2H, s)	CH	4.67 (H-7), 6.66 (H-2,6)
7,7'	85.0, 85.0	4.67 (1H, d)	CH	3.11 (H-8), 4.29 (H-9), 6.66 (H-2,6)
8,8'	53.5, 53.5	3.11 (1H, m)	CH	4.67 (H-7), 4.20 (H-9)
9,9'	71.3, 71.3	4.29 (1H, t)	CH ₂	4.67 (H-7), 3.11 (H-8)
		4.20 (1H, t)		
OCH ₃	56.3, 56.3	3.76 (6H, s)	CH ₃	
Sugar moiety-1'', 1'''	102.6, 102.6	4.82 (1H, d)	CH	

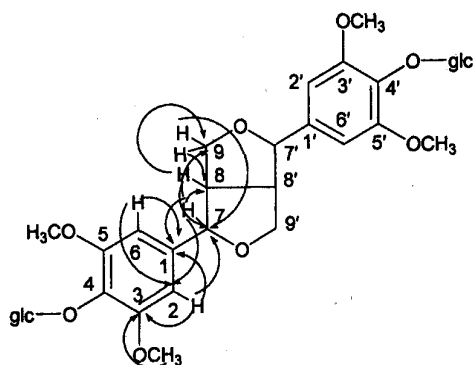


图 1 化合物 I 的 HMBC 相关图

Fig. 1 Key HMBC correlations and structure of compound I

152 °C。ESI-MS m/z : 303 $[M+H]^+$ 。 1H -NMR (DMSO- d_6 , 400 MHz) δ : 3.85 (1H, t, $J=10.4$ Hz, H-2), 4.12 (1H, dd, $J=10.4, 2.0$ Hz, H-2), 3.45 (1H, m, H-3), 2.75 (1H, dd, $J=15.2, 5.6$ Hz, H-4), 2.85

(1H, dd, $J=5.6, 15.2$ Hz, H-4), 6.81 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 6.22 (1H, dd, $J=8.4, 2.0$ Hz, H-6), 6.14 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.39 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.71 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-6')。 ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ : 69.1 (C-2), 31.4 (C-3), 29.7 (C-4), 112.6 (C-4a), 130.0 (C-5), 107.9 (C-6), 156.4 (C-7), 103.2 (C-8), 154.5 (C-8a), 121.0 (C-1'), 148.1 (C-2'), 136.1 (C-3'), 151.6 (C-4'), 103.2 (C-5'), 121.4 (C-6'), 55.6 和 60.2 (2 个 OCH₃)。利用 HMBC 和 NOESY 技术进行定位和确认取代基位置。经与文献报道^[3,4]对照,确定化合物 II 为 7,2'-二羟基-3',4'-二甲氧基异黄烷,即异尖剑豆酚 (isomucronulatol)。

化合物 III: 淡黄色粉末(甲醇), mp 167~169 °C。ESI-MS、 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据经与文献报道^[5,6]对照,确定化合物 III 为 7-羟基-2',3',4'-

三甲氧基异黄酮。

化合物Ⅳ：白色粉末(甲醇)，mp 221~222℃。ESI-MS、¹H-NMR和¹³C-NMR数据经与文献报道^[7]对照，确定化合物Ⅳ为7-甲氧基-5,3',4'-三羟基异黄酮，即檀黄素(santal)。

化合物Ⅴ：白色柱状结晶(甲醇)，mp 175~176℃。FeCl₃-K₃Fe(CN)₆(1:1)溴钾酚绿显黄色，提示该化合物中含有羧基和酚羟基。ESI-MS、¹H-NMR和¹³C-NMR数据经与文献报道^[8]对照，确定化合物Ⅴ为对羟基反式桂皮酸。

化合物Ⅵ：粉色针状结晶(甲醇)，mp 156~157℃。FeCl₃-K₃Fe(CN)₆(1:1)溴钾酚绿显黄色，提示该化合物中含有羧基和酚羟基。ESI-MS、¹H-NMR和¹³C-NMR数据经与文献报道^[8]对照，确定化合物Ⅵ为邻羟基苯甲酸。

化合物Ⅶ：白色针状结晶(甲醇)，mp 109℃。FeCl₃-K₃Fe(CN)₆(1:1)显蓝色，提示为酚性物质。ESI-MS、¹H-NMR和¹³C-NMR数据经与文献报道^[9]对照，确定化合物Ⅶ为对羟基苯乙酮。

化合物Ⅷ：无色针状结晶(甲醇)，mp 142~143℃。TLC的R_f值及显色行为与β-谷甾醇一致；将其与β-谷甾醇对照品混合后熔点不下降，¹H-NMR(CDCl₃)和¹³C-NMR(CDCl₃)数据与文献报道^[10]对照，确定化合物Ⅷ为β-谷甾醇。

化合物Ⅸ：无色片状结晶(甲醇)，mp 147~149℃。TLC的R_f值及显色行为与豆甾醇一致；将其与豆甾醇对照品混合后熔点不下降，¹H-NMR(CDCl₃)和¹³C-NMR(CDCl₃)数据与文献报道^[10]对照，确定化合物Ⅸ为豆甾醇。

化合物Ⅹ：白色粉末(甲醇)，mp 290~293℃。

TLC的R_f值及显色行为与胡萝卜苷一致；将其与胡萝卜苷对照品混合后熔点不下降，¹H-NMR(C₅D₅N)和¹³C-NMR(C₅D₅N)数据与文献报道^[11]对照，确定化合物Ⅹ为胡萝卜苷。

References:

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae Agendae Academiae. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 43. Beijing: Science Press, 1997.
- [2] Jolad S D, Hoffmann J J, Cole J R, et al. Cytotoxic agent from *Penstemon deustus* (Scrophulariaceae): Isolation and stereochemistry of liriiodendrin, a symmetrically substituted furofuranoid lignan diglucoside [J]. *J Org Chem*, 1980, 45 (7): 1327-1329.
- [3] Anas S, Yoshiteru O, Hiroshi H. Isoflavans and a pterocarpan from *Astragalus mongholicus* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(8): 2777-2780.
- [4] Zheng Q H, John A F. Constituents of *Astragalus membranaceus* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(3): 810-815.
- [5] Nadia A E, Aya M A, Rokik M A, et al. Antimicrobial isoflavans from *Astragalus species* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(6): 1387-1389.
- [6] Gayland F S, Barry E J, Ronald D P, et al. A pterocarpan and two isoflavans from *Alfalfa* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30(12): 4147-4149.
- [7] Zhao M, Duan J A, Huang W Z, et al. Isoflavans and isoflavone from *Astragalus hoantchy* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2002, 33(4): 274-276.
- [8] Duan J A, Che Z T, Zhou R H, et al. The chemical constituents of flavonoids and phenolic acid compounds of leaves from *Nitraria tangutorum* Bor. in China [J]. *J Plant Res Environ*, 1999, 8(1): 6-9.
- [9] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry: NMR Analysis* (分析化学手册·核磁共振波谱分析) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [10] Kojima H, Sato N, Hatona A, et al. Sterol glucoside from *Prunella vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2351-2356.
- [11] Ye W C, Zhao S X, Shen Y L, et al. Studies on the chemical constituents of *Anemone anhuiensis* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1990, 21(3): 139-141.

三七多糖的分离纯化及理化性质研究

盛卸晃, 王 健, 郭建军, 龚兴国

(浙江大学生命科学院, 浙江 杭州 310027)

三七 *Panax notoginseng* (Burk.) F. H. Chen 又名田七、参三七, 为五加科人参属植物, 是祖国医学中常用的理血类药物, 传统上主要用于活血、化

瘀、补血和止血。近年来对三七药性成分的研究主要集中在皂苷类成分上, 而有关三七多糖的研究较少^[1~3]。三七粗多糖具有促进抗体生成, 增强巨噬细

收稿日期: 2006-10-26

作者简介: 盛卸晃(1983-), 男, 浙江金华人, 硕士研究生, 主要从事分离纯化和分子生物学研究。

Tel: (0571) 88206549 E-mail: liwiggle@yahoo.com.cn