

acid)。

化合物 IX: 无色针晶, ESI-MS 与标准谱比较以及对照品的 TLC 比较鉴定为胆甾 5-烯-3-醇 (cholest-5-en-3-ol)。

化合物 X: 无色针晶, ESI-MS 与标准谱比较以及对照品的 TLC 比较鉴定为麦角甾 5, 22-二烯-3-醇 (ergosta-5, 22-dien-3-ol)。

化合物 XI: 无色针晶, ESI-MS 与标准谱比较以及对照品的 TLC 比较鉴定为菜油甾醇 (campesterol)。

化合物 XII: 无色针晶, ESI-MS 与标准谱比较以及对照品的 TLC 比较鉴定为豆甾醇 (stigmasterol)。

化合物 XIII: 无色针晶, ESI-MS 与标准谱比较以及对照品的 TLC 比较鉴定为谷甾醇 (β -

sitosterol)。

化合物 XIV: 无色片晶, TLC 检测, 10% 硫酸-乙醇不显色, mp 76~78 °C, ESI-MS 与 NIST 化合物库比较, IR 与标准谱比较^[4,5], 以及对照品的 TLC 比较鉴定为苯乙酸 (phenyl-acetic acid)。

References:

- [1] Singh A. Free amino acids in the hemolymph of *Gryllotalpa africana* [J]. *Indian J Entomol*, 1964, 26(3): 281-283.
- [2] Singh A. Free amino acids in the tests of *Gryllotalpa africana* [J]. *Experientia*, 1965, 21(2): 252-253.
- [3] Wei D Z, Guo C, Liu G L, et al. Analysis of relations between race elements in Lougu and pesticide effects in clinic [J]. *Guangdong Trace Elem Sci* (广东微量元素科学), 2002, 9(10): 64.
- [4] Sadler Standard Infrared Grating Spectra [S]. Vol 25-26, 1969.
- [5] Pharmacopoeia Council of Ministry of Public Health P. R. China. *Atlas of Infrared Spectra of Drugs* (药品红外光谱集) [M]. Vol 1. Beijing: Chemical Industry Press, 1996.

云南山竹子枝条的化学成分研究

沈 杰, 杨峻山*

(中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京 100094)

云南山竹子 *Garcinia cowa* Roxb. 是藤黄科藤黄属热带植物, 主要分布于我国南部和东南亚地区, 在民间其枝条、树皮和叶常入药用于清热解暑、消肿止痛^[1]。该植物含有大量的黄酮类化合物, 在抗疟活性方面表现突出^[2]。为了进一步探讨该种植物的天然活性成分, 笔者对其进行了较为系统的化学成分研究, 从该种植物的枝条中分离鉴定了 10 个化合物, 分别为三十四烷酸 (I)、木栓酮 (II)、棕榈酸 (III)、 β -谷甾醇 (IV)、豆甾醇 (V)、4-羟基苯甲酸 (VI)、异香草酸 (VII)、山柰酚 (VIII)、GB-2 (IX)、胡萝卜苷 (X)。其中除了 β -谷甾醇和胡萝卜苷, 其他 8 个化合物均为首次从该植物中得到。

1 仪器和材料

Fisher-Johns 熔点测定仪; Peking-Elmer 983G 型红外光谱仪; Bruker AM-500 和 Inova-500 型核磁共振仪 (TMS); VG ZAB-2F 型和 Autospec-Ultima ETOF 质谱仪。薄层色谱用硅胶 (10~40 μ m) 和柱色谱用硅胶 (200~300 目) 均为青岛海洋

化工厂生产。Sephadex LH-20 是 Pharmacia 公司产品。试剂均为分析纯。云南山竹子的枝条采自云南省景洪地区, 经中国医学科学院药用植物研究所云南分所郭绍荣副研究员鉴定。

2 提取和分离

云南山竹子的干燥枝条 20 kg, 粉碎, 用 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 再经 70% 乙醇回流提取 1 次, 2 h, 合并滤液, 回收乙醇得浸膏 (2.1 kg)。浸膏加适量的水成混悬液, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得石油醚萃取物 (260 g)、醋酸乙酯萃取物 (272 g)、正丁醇萃取物 (330 g)。石油醚萃取物 (150 g) 经硅胶反复柱色谱分离、重结晶等方法分离纯化, 依次得到化合物 I (8 g)、II (23 mg)、III (37 mg)、IV (120 mg)、V (11 mg); 醋酸乙酯萃取物 (272 g) 经硅胶反复柱色谱分离, 凝胶柱色谱以及重结晶等方法分离纯化, 依次得到化合物 VI (150 mg)、VII (15 mg)、VIII (9 mg)、IX (40 mg)、X (50 mg)。

3 结构鉴定

收稿日期: 2006-11-23

作者简介: 沈 杰 (1978—), 男, 安徽庐江人, 博士, 主要从事天然药物化学及中药新药研发, 发表论文 8 篇。

Tel: (010) 62899739 E-mail: webmshenjie@hotmail.com

* 通讯作者 杨峻山 Tel: (010) 62899707 E-mail: Junshanyang@hotmail.com

化合物 I: 白色粉末, mp 80~82 °C; EI-MS m/z : 508[M]⁺, 480, 一系列失去 m/z 14 的碎片离子峰, 157, 143, 129, 115, 85, 73, 60, 57, 43; 以上数据与文献报道^[3]的三十四烷酸一致, 鉴定该化合物为三十四烷酸。

化合物 II: 无色针状结晶, mp 260~262 °C, FAB-MS m/z : 427[M+1]⁺; ¹H-NMR (CDCl₃) δ: 2.39 (1H, m), 2.23~2.32 (2H, m), 1.97 (1H, m), 1.20~1.77 (22H, m), 1.18 (3H, s, H-28), 1.05 (3H, s, H-27), 1.01 (3H, s, H-29), 1.00 (3H, s, H-26), 0.95 (3H, s, H-30), 0.88 (3H, d, $J=7$ Hz, H-23), 0.87 (3H, s, H-25), 0.72 (3H, s, H-24); 上述数据与文献报道^[4]的木栓酮一致, 鉴定该化合物为木栓酮。

化合物 III: 无色针状结晶, mp 60~62 °C; EI-MS m/z : 256[M]⁺, 239, 227, 213, 199, 185, 171, 157, 143, 129, 115, 97, 85, 73, 60, 57; 上述数据与文献报道^[5]的棕榈酸一致, 鉴定该化合物为棕榈酸。

化合物 IV: 无色针状结晶, mp 135~136 °C; 与对照品对照, R_f 值相同, 混合后熔点不下降; EI-MS 数据与文献报道^[6]的 β-谷甾醇一致, 鉴定该化合物为 β-谷甾醇。

化合物 V: 无色针状结晶, mp 178~180 °C; 与对照品对照, R_f 值相同, 混合后熔点不下降; EI-MS 数据与文献报道^[6]的豆甾醇一致, 鉴定该化合物为豆甾醇。

化合物 VI: 白色粉末, mp 214~217 °C; EI-MS m/z (%): 138 (73), 121 (10), 110 (5), 93 (28), 81 (4), 65 (25); 与对照品对照, R_f 值相同, 混合后熔点不下降; 上述数据与文献报道^[7]的 4-羟基苯甲酸一致, 鉴定该化合物为 4-羟基苯甲酸。

化合物 VII: 无色针状结晶, mp 208~209 °C; EI-MS、¹H-NMR 数据与文献报道^[8]的异香草酸一致, 鉴定该化合物为异香草酸。

化合物 VIII: 黄色粉末; EI-MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献报道^[9]的山柰酚一致, 鉴定该化合物为山柰酚。

化合物 IX: 黄色粉末, ESI-MS m/z : 473[M-H]⁻。UV $\lambda_{\max}^{\text{CH}_3\text{OH}}$ (lg ϵ): 292 (4.48); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 392, 1 680, 1 600, 1 517, 1 448, 1 159, 1 083; ¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 13.1 (s, 5-OH), 12.2 (s, 5''-OH), 7.41 (s, H-2''), 7.42 (d, $J=8.5$ Hz, H-6''),

7.14 (d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.60 (d, $J=8.5$ Hz, H-5''), 6.57 (s, H-3''), 6.38 (d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.23 (s, H-6''), 5.97 (2H, s, H-6, 8), 5.70 (2H, d, $J=12.0$ Hz), 4.90 (2H, d, $J=12$ Hz); ¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ: 95.7 (C-8), 99.7 (C-6''), 94.9 (C-6), 71.8 (C-3''), 101.0 (C-10), 47.1 (C-3), 101.2 (C-10''), 100.2 (C-8''), 144.9 (C-3''), 115.2 (C-5''), 114.7 (C-5'), 114.7 (C-3'), 127.8 (C-1'), 128.0 (C-1''), 128.9 (C-2'), 115.0 (C-2''), 118.9 (C-6''), 128.9 (C-6'), 166.3 (C-9''), 162.7 (C-9), 157.7 (C-4'), 164.9 (C-7''), 163.5 (C-5''), 160.1 (C-5), 145.7 (C-4''), 87.2 (C-2''), 81.3 (C-2), 161.7 (C-7), 196.4 (C-4), 197.5 (C-4'')。以上数据与文献报道^[10]的 GB-2 一致, 鉴定该化合物为 GB-2。

化合物 X: 白色粉末, mp 288~290 °C; EI-MS m/z : 414 (M⁺ - 162, 10), 396 (50), 320 (10), 275 (15), 255 (40); Molish 反应阳性, Libermann-Burchard 反应阳性; 与对照品对照, R_f 值相同, 混合后熔点不下降; 上述数据与文献报道^[5]的胡萝卜苷一致, 鉴定该化合物为胡萝卜苷。

References:

- [1] Delectis Florae Reipularis Sinicae Agenda Academiae. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 50. Beijing: Science Press, 1990.
- [2] Shen J, Yang J S. Two new xanthones from the stems of *Garcinia cowa* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54(1): 126-128.
- [3] Zhang Y H, Zhang J G, Chen H. Studies on the chemical constituents of *Caryopteris terniflora* [J]. *J Northwest Minorit Univ* (西北民族大学学报), 2003, 24(2): 1-3.
- [4] Hiroyuki A, Yoko A, Hideki S, et al. NMR Spectra of triterpenoids. II. oleanenes and migrated oleanenes [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43: 198-222.
- [5] Liu Q H, Yang J S. Studies on the constituents of *Eritrichium rupestre* (Pall.) Bunge [J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), 2005, 3(3): 51-53.
- [6] Kojima H, Sato N, Hatona A, et al. Sterol glucosides from *Prunella vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2351-2354.
- [7] Cong P Z, Su K M. *Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [M]. Fascicle 9. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.
- [8] Liu J C, Zhang C F, Zhang M, et al. Study on the chemical constituents of *Ligularia platyglossa* (Franch.) Hand. - Mazz [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2005, 36(2): 114-117.
- [9] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [M]. Fascicle 7. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [10] Kabangu K, Galeffi C, Aonzo E, et al. A new biflavanone from the bark of *Garcinia kola* [J]. *Planta Med*, 1986, 275-277.