

CH₃), 3.04 (1H, m, Rha-5), 3.08 (1H, dd, *J* = 9.1, 6.0 Hz, Rha-4), 3.44 (1H, dd, *J* = 8.9, 3.3 Hz, Rha-3), 3.95 (1H, br, Rha-2), 5.27 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, Rha-1), 6.19 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-6), 6.40 (1H, d, *J* = 1.8 Hz, H-8), 6.90 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3, 5), 7.73 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2, 6), 12.60 (1H, s, 5-OH)。以上¹H-NMR谱与宝藜苷II相比较,除缺少异戊烯基之外,其他完全相同,再参考文献^[7]确定为5,7,4-三羟基黄酮-7-O- α -L-鼠李糖苷。

化合物IV: 黄色针状晶体(甲醇), mp 202~203, Mg-HCl反应呈玫瑰红色, FeCl₃溶液反应呈墨绿色。IR、¹H-NMR谱数据与文献中宝藜苷I完全一致^[8], 故鉴定为宝藜苷I。

化合物V: 黄色粉末状晶体(甲醇), mp 156~157, Mg-HCl反应呈深红色, FeCl₃溶液反应呈墨绿色。IR、¹H-NMR谱数据与文献中宝藜苷II完全一致^[8], 故鉴定为宝藜苷II。

化合物VI: 黄色针状晶体(甲醇), mp 286~288, HClMg粉反应呈红色, FeCl₃反应呈墨绿色。IR、¹H-NMR谱数据与文献中淫羊藿苷C完全一致^[9], 所以确定为淫羊藿苷C。

化合物VII: 浅黄色针状结晶(甲醇), mp 231~

232, AlCl₃溶液显黄色。IR、¹H-NMR谱数据与文献中淫羊藿苷完全一致^[10], 故鉴定为淫羊藿苷。

化合物VIII: 黄色粉末状结晶(甲醇), mp 206~207, HClMg粉反应呈红色, FeCl₃反应呈墨绿色。IR、¹H-NMR谱数据与文献中淫羊藿次苷I完全一致^[7], 鉴定为淫羊藿次苷I。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1977.
- [2] 廖时萱, 朱洪平, 陈海生, 等. 心叶淫羊藿化学成分的研究[J]. 第二军医大学学报, 1994, 15(3): 268.
- [3] 阎文玫, 符颖, 马艳, 等. 心叶淫羊藿黄酮类化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 1998, 23(12): 735-736.
- [4] 王明权, 彭昕, 甘祺锋. 心叶淫羊藿的化学成分研究[J]. 现代中药研究与实践, 2005, 19(2): 39-42.
- [5] 郭洪利, 王敏杰, 郑金, 等. 心叶淫羊藿化学成分研究[J]. 中国药学杂志, 2006, 14: 1060-1062.
- [6] Gõngora L, Giner R, M ãñez S, et al. New prenylhydroquinone glycosides from *Phagnalon rupestre* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(8): 1111-1113.
- [7] Li W K, Zhang R Y, Xiao P G. Flavonoids from *Epimedium wanshanense* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 43(2): 527-530.
- [8] 李枫, 刘永澄. 宝藜甙I, VI, VII和宝藜素的分离和结构研究[J]. 药学报, 1988, 23(10): 739-748.
- [9] 李也实, 刘永澄. 绒毛淫羊藿化学成分研究[J]. 中草药, 1992, 23: 8-11.
- [10] Li Y, Liu Y. Flavonol glycosides from *Epimedium wushanense* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(10): 3311-3314.

筒鞘蛇菰的化学成分研究

潘剑宇^{1,3}, 周媛², 邹坤², 吴军¹, 李庆欣¹, 张澄^{1*}

(1. 中国科学院南海海洋研究所 广东省海洋药物重点实验室, 广东 广州 510301; 2. 三峡大学化学与生命科学学院 天然产物研究与利用湖北省重点实验室, 湖北 宜昌 443002; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 目的 研究筒鞘蛇菰 *Balanophora involucreta* 的化学成分。方法 用硅胶柱色谱、高效液相色谱、NMR、ESI-MS、EIMS 和圆二色光谱等各种波谱和光谱方法对该植物醋酸乙酯萃取部位的化学成分进行分离鉴定。结果 共分离鉴定了10个单体化合物, 包括1个异香豆素、2个苯丙烯酸葡萄糖苷和7个黄酮化合物, 分别是(2*R*)-圣草酚-5-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(I)、(2*S*)-圣草酚-5-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(II)、根皮苷(III)、3-羟基根皮苷(IV)、三叶苷(V)、(反式)-3,4,2,4,6-五羟基查尔酮-2-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(VI)、金鱼草素-4-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(VII)、(反式)-1-O-对香豆酰基- β -D-吡喃葡萄糖苷(VIII)、(反式)-1-O-咖啡酰基- β -D-吡喃葡萄糖苷(IX)、短叶苏木酚酸甲酯(X)。结论 以上化合物均为首次从该植物中分离得到, 其中化合物I为新化合物, 命名为筒鞘蛇菰苷(balanivolin)。

关键词: 筒鞘蛇菰; 筒鞘蛇菰苷; 圆二色光谱

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)03-0327-05

* 收稿日期: 2007-10-20

基金项目: 中国科学院重要方向资助项目(KZCX2-YW-216)

作者简介: 潘剑宇(1979-), 男, 广东罗定人, 在读博士研究生, 从事海洋天然产物化学研究。

* 通讯作者 张澄 Tel: (020)89023103 E-mail: zhsind@scsio.ac.cn

Chemical constituents of *Balanophora involucrata*PAN Jian-yu^{1,3}, ZHOU Yuan², ZOU Kun², WU Jun¹, LI Qing-xin¹, ZHANG Si¹

(1. Guangdong Key Laboratory of Marine Material Medica, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China; 2. Hubei Key Laboratory of Research and Application for Natural Products, College of Chemistry and Life Sciences, Three Gorges University, Yichang 443002, China; 3. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract Objective To study the chemical constituents of *Balanophora involucrata*. **Methods** Silica gel column chromatography and HPLC were used to isolate and purify the compounds and NMR, EIMS, EIMS, and circular dichroism spectrum was applied to elucidate their structures. **Results** Ten compounds, including an isocumarin, two phenylacrylic acid glucosides, and seven flavonoids were isolated from the ethyl acetate extract of *B. involucrata*. They were (2*R*)-eriodictyol-5-*O*- β D-glucopyranoside (I), (2*S*)-eriodictyol-5-*O*- β D-glucopyranoside (II), phloridzin (III), 3-hydroxy-phloridzin (IV), trilobatin (V), (*E*)-3, 4, 2, 4, 6-pentahydroxychalcone-2-*O*- β D-glucopyranoside (VI), aureusidin-4-*O*- β D-glucopyranoside (VII), (*E*)-1-*O*-*p*-coumaroyl- β D-glucopyranoside (VIII), (*E*)-1-*O*-caffeoyl- β D-glucopyranoside (IX), and methyl brevifolincarboxylate (X). **Conclusion** All the compounds are isolated from this plant for the first time and compound I is a new flavanone glucoside named as balaninvolin.

Key words: *Balanophora involucrata* Hook. f.; balaninvolin; circular dichroism spectrum

筒鞘蛇菰 *Balanophora involucrata* Hook. f. 又名鹿仙草, 为蛇菰科蛇菰属草本寄生植物, 该植物全株入药, 有止血、镇痛和消炎等功效。民间用以治疗外伤出血、胃病、痔疮和月经不调等疾病^[1,2]。该植物的黄酮类成分至今未见报道^[3,4]。本实验对其黄酮类成分进行了研究, 从其醋酸乙酯萃取部位分离鉴定了10个化合物, 包括2个二氢黄酮苷, 即(2*R*)-圣草酚-5-*O*- β D-吡喃葡萄糖苷 [(2*R*)-eriodictyol-5-*O*- β D-glucopyranoside, I], (2*S*)-圣草酚-5-*O*- β D-吡喃葡萄糖苷 [(2*S*)-eriodictyol-5-*O*- β D-glucopyranoside, II]; 3个二氢查尔酮苷, 即根皮苷 (phloridzin, III)、3-羟基根皮苷 (3-hydroxy-phloridzin, IV) 和三叶苷 (trilobatin, V); 1个查尔酮苷, 即(反式)-3, 4, 2, 4, 6-五羟基查尔酮-2-*O*- β D-吡喃葡萄糖苷 [(*E*)-3, 4, 2, 4, 6-pentahydroxychalcone-2-*O*- β D-glucopyranoside, VI]; 1个橙酮苷, 即金鱼草素-4-*O*- β D-吡喃葡萄糖苷 (aureusidin-4-*O*- β D-glucopyranoside, VII); 2个桂皮酸苷, 即(反式)-1-*O*-对香豆酰基- β D-吡喃葡萄糖苷 [(*E*)-1-*O*-*p*-coumaroyl- β D-glucopyranoside, VIII] 和(反式)-1-*O*-咖啡酰基- β D-吡喃葡萄糖苷 [(*E*)-1-*O*-caffeoyl- β D-glucopyranoside, IX]; 以及1个短叶苏木酚酸甲酯 (methyl brevifolincarboxylate, X)。其中化合物 I 和 II 的绝对构型分别通过分析它们的圆二色光谱的 Cotton 效应得以确立。以上化合物均为首次从该植物中分离得到, 化合物 I 为新化

合物, 命名为筒鞘蛇菰苷 (balaninvolin), 化学结构式见图 1。

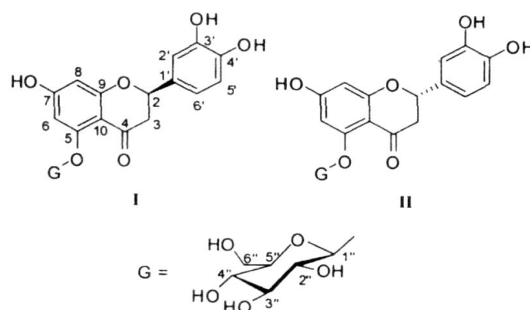


图1 化合物 I 和 II 的化学结构式

Fig. 1 Structures of compounds I and II

1 仪器、试剂和材料

高效液相色谱仪 (Waters 600, Waters 996 二极管阵列紫外检测器, Millennium³² 色谱工作站) 为美国 Waters 液相色谱公司产品。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱用 Bruker AVANCE 500 MHz 型核磁共振波谱仪测定。EIMS 用美国 Thermo 公司的 LCQ DECA XP 型液相色谱-质谱联用仪测定。EIMS 用岛津 QP-5050A 及 QP-2010 型气相色谱-质谱仪测定。圆二色光谱用日本 JASCO J-810 型圆二色光谱仪测定。柱色谱硅胶 (200~300 目) 为青岛海洋化工厂生产。高效液相色谱溶剂 (甲醇、乙腈) 为 Merck 公司产品。其他溶剂 (乙醇、石油醚、醋酸乙酯) 为天津百世化工有限公司生产。筒鞘蛇菰于 2005 年 8 月采自湖北省神农架林区, 由三峡大学化

学与生命科学学院陈发菊教授鉴定, 药材标本保存于三峡大学湖北省天然产物研究与利用重点实验室, 编号为B I200508SNJ。

2 提取和分离

筒鞘蛇菰共1.8 kg, 粉碎, 95% 乙醇室温提取10次, 减压回收溶剂。将粗提物分布于水中, 石油醚(60~90)萃取去脂, 再用醋酸乙酯萃取得棕色萃取物289 g。这一萃取物经硅胶(200~300目)柱色谱分离, 氯仿-甲醇(100:0:2:1)梯度洗脱。其中氯仿-甲醇(6:1)洗脱流份经TLC检验后合并, 再由制备高效液相色谱分离得到8个流份(Sf₁~Sf₈) [色谱柱为(250 mm × 20 mm, 5 μm), 检测波长为230、280和350 nm, 流动相为60% 甲醇]。Sf₁流份经高效液相色谱分离纯化[色谱柱为(250 mm × 10 mm, 5 μm), 流动相为30% 甲醇]得到化合物VII(14 mg)和VIII(11 mg)。Sf₂流份以48% 甲醇为流动相, 得到化合物I(35 mg)和II(43 mg)。Sf₃流份以54% 甲醇为流动相, 得到化合物X(13 mg)和IX(14 mg)。Sf₄流份以24% 乙腈为流动相, 得到化合物IV(15 mg)、VI(17 mg)和III(23 mg)。Sf₈流份以66% 甲醇为流动相, 得到化合物V(24 mg)。

3 结构鉴定

化合物I: 浅黄色无定形粉末(甲醇)。其紫外光谱λ_{max}(MeOH): 232, 284 nm。¹H-NMR(methanol-d₄, 500 MHz) δ 5.29(1H, br d, *J* = 11.2 Hz, H-2), 3.05(1H, dd, *J* = 11.2, 15.7 Hz, H-3a), 2.68(1H, br d, *J* = 15.7 Hz, H-3b), 6.42(1H, br s, H-6), 6.13(1H, br s, H-8), 6.92(1H, br s, H-2), 6.79(2H, br s, H-5, 6), 4.85(1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1), 3.58(1H, dd, *J* = 9.0, 7.5 Hz, H-2), 3.42~3.49(2H, m, H-3, 4), 3.52(1H, dd, *J* = 9.0, 5.8 Hz, H-5), 3.94(1H, br d, *J* = 12.0 Hz, H-6 a), 3.76(1H, dd, *J* = 12.0, 5.8 Hz, H-6 b); ¹³C-NMR(methanol-d₄, 125 MHz) δ 80.3(C-2), 46.3(C-3), 193.2(C-4), 161.6(C-5), 100.2(C-6), 166.6(C-7), 99.5(C-8), 166(C-9), 106.8(C-10), 131.8(C-1), 114.7(C-2), 146.8(C-3), 146.4(C-4), 116.3(C-5), 119.3(C-6), 103.9(C-1), 74.6(C-2), 78.4(C-3), 71.2(C-4), 77.4(C-5), 62.5(C-6)。ESMS: *m/z*: 449 [M - H]⁻, 结合¹H-NMR和¹³C-NMR谱数据, 确定该化合物分子式为C₂₁H₂₂O₁₀。其¹H-NMR谱上高场区3个质子信号δ 5.29(1H, br d, *J* = 11.2 Hz, H-2), 3.05(1H, dd, *J* = 11.2, 15.7 Hz, H-3a)和2.68(1H, br d, *J* = 15.7

Hz, H-3b)呈ABX自旋偶合系统, 且HMBC谱中从H-3a和H-3b到羰基C-4以及从H-3b到次甲基C-2的远程相关, 提示化合物I可能为二氢黄酮^[5]。¹H-NMR谱上低场区芳环质子H-2, H-5和H-6均呈宽单峰, 且HMBC谱从H-2和H-6到C-2的远程相关, 提示化合物I的B环为C-3和C-4邻位羟基取代^[6], 相应的C-3和C-4的化学位移数值证实了以上推测。另一对呈宽单峰的芳环质子H-6和H-8为A环上的间位取代质子。化学位移为δ 4.85(1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-1)的一个端基质子信号及对应的碳化学位移值103.9(C-1)提示化合物I中含有一个糖单元。此端基质子的偶合常数*J* = 7.5 Hz和相应的6个碳的化学位移值, 即δ 103.9(C-1), 74.6(C-2), 78.4(C-3), 71.2(C-4), 77.4(C-5), 62.5(C-6)表明该糖单元为βD-葡萄糖。HMBC谱上从H-1到C-5的远程相关提示C-5为糖基化位点^[7]。故化合物I鉴定为圣草酚-5-O-βD-吡喃葡萄糖苷。

化合物I在C-2的绝对构型由其圆二色光谱的Cotton效应分析得以确定。甲醇溶液中化合物I的圆二色光谱显示以下Cotton效应: 291 nm (Δε = +11.1, *c* = 4.22 × 10⁻⁴ mol/L), 327 nm (Δε = -3.55, *c* = 4.22 × 10⁻⁴ mol/L), 分别对应于苯乙酮发色团的π-π*和n-π*跃迁。以上Cotton效应与C-2绝对构型为*R*的二氢黄酮化合物oboflavanone B相吻合。因此化合物I在C-2的绝对构型确定为*R*^[8,9]。综上所述, 化合物I最终鉴定为(2*R*)-圣草酚-5-O-βD-吡喃葡萄糖苷, 为一新化合物。

化合物II: 浅黄色无定形粉末(甲醇)。其紫外光谱与化合物I相似, λ_{max}(MeOH): 232, 283 nm。¹H-NMR(methanol-d₄, 500 MHz) δ 5.24(1H, br d, *J* = 12.4 Hz, H-2), 2.93(1H, dd, *J* = 12.4, 16.8 Hz, H-3a), 2.70(1H, br d, *J* = 16.8 Hz, H-3b), 6.47(1H, br s, H-6), 6.13(1H, br s, H-8), 6.92(1H, br s, H-2), 6.81(1H, br s, H-5), 6.79(1H, br s, H-6), 4.78(1H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1), 3.59(1H, dd, *J* = 9.0, 7.0 Hz, H-2), 3.42~3.49(2H, m, H-3, 4), 3.53(1H, dd, *J* = 9.0, 5.8 Hz, H-5), 3.98(1H, br d, *J* = 12.0 Hz, H-6 a), 3.79(1H, dd, *J* = 12.0, 5.8 Hz, H-6 b); ¹³C-NMR(methanol-d₄, 125 MHz) δ 80.2(C-2), 46.2(C-3), 193.2(C-4), 162.2(C-5), 100.4(C-6), 166.9(C-7), 99.5(C-8), 166.4(C-9), 107.0(C-10), 131.6(C-1), 114.7(C-2), 146.7(C-3), 146.4(C-4), 116.3(C-5), 119.3(C-6), 104.9(C-1), 74.6(C-2),

78.5 (C-3), 71.2 (C-4), 77.0 (C-5), 62.5 (C-6)。其 EIMS: m/z 449 [M⁻H]⁻, 结合其 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 谱数据, 确定化合物 II 分子式与化合物 I 相同, 为 C₂₁H₂₂O₁₆。化合物 II 的 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 波谱数据与化合物 I 相似, 因此它们应该是结构类似的化合物。仔细观察化合物 II 的 ¹H-NMR 谱发现其 H-2/H-3a 和 H-3a/H-3b 的偶合常数与化合物 I 不同 (化合物 II 为 12.4 和 16.8 Hz, 而化合物 I 为 11.2 和 15.7 Hz)。以上信息提示化合物 II 可能为 I 在 C-2 的差向异构体。化合物 II 的圆二色光谱显示以下 Cotton 效应, 即 299 nm ($\Delta\epsilon = -26.5$, $c = 8.89 \times 10^{-5}$ mol/L) 和 332 nm ($\Delta\epsilon = +15.8$, $c = 8.89 \times 10^{-5}$ mol/L)。这些 Cotton 效应与化合物 I 正好相反, 且与绝对构型为 *S* 的二氢黄酮化合物 oboflavanone B 相吻合。由此可以确定化合物 II 的 C-2 绝对构型为 *S*^[18,91]。综上所述, 化合物 II 鉴定为 (2*S*)-圣草酚-5-*O*- β D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 III: 浅黄色无定形粉末 (甲醇)。其 ¹H-NMR、¹³C-NMR 谱数据与文献报道的根皮苷基本一致^[10~12], 故化合物 III 鉴定为根皮苷。

化合物 IV: 浅黄色无定形粉末 (甲醇)。其 ¹H-NMR、¹³C-NMR 谱数据与文献报道的 3-羟基根皮苷基本一致^[11,13,14]。故化合物 IV 鉴定为 3-羟基根皮苷。

化合物 V: 黄色无定形粉末 (甲醇)。其 ¹H-NMR、¹³C-NMR 谱数据与文献报道的三叶苷基本一致^[10,12]。故化合物 V 鉴定为三叶苷。

化合物 VI: 浅黄色无定形粉末 (甲醇)。其紫外光谱 λ_{\max} (MeOH): 230, 283, 377 nm。¹H-NMR (methanol-d₄, 500 MHz) δ 7.26 (1H, br s, H-2), 6.82 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 7.08 (1H, br d, $J = 8.2$ Hz, H-6), 6.24 (1H, br s, H-3), 6.01 (1H, br s, H-5), 7.64 (1H, d, $J = 16$ Hz, H- α), 7.99 (1H, d, $J = 16$ Hz, H- β), 5.17 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1), 3.48~3.63 (4H, m, H-2, 3, 4, 5), 3.95 (1H, br d, $J = 12.1$ Hz, H-6 a), 3.95 (1H, dd, $J = 12.1, 4.3$ Hz, H-6 b); ¹³C-NMR (methanol-d₄, 125 MHz) δ 129.2 (C-1), 115.5 (C-2), 146.7 (C-3), 149.6 (C-4), 116.6 (C-5), 124.1 (C-6), 107.4 (C-1), 167.9 (C-2), 98.4 (C-3), 166.0 (C-4), 95.7 (C-5), 161.9 (C-6), 194.5 (C=O), 125.9 (C- α), 144.8 (C- β), 101.9 (C-1), 75.0 (C-2), 78.6 (C-3), 71.2 (C-4), 78.5 (C-5), 62.4 (C-6)。EIMS: m/z [M⁺]⁺。根

据以上波谱数据并与文献比较^[15~18], 化合物 VI 鉴定为 (反式)-3, 4, 2, 4, 6-五羟基查尔酮-2-*O*- β D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 VII: 浅黄色无定形粉末 (甲醇)。其紫外光谱 λ_{\max} (MeOH): 228, 405 nm。¹H-NMR (methanol-d₄, 500 MHz) δ 6.68 (1H, s, =CH—), 6.34 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-5), 6.38 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-7), 7.51 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2), 6.85 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 7.23 (1H, dd, $J = 8.2, 1.8$ Hz, H-6), 5.03 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-1), 3.44~3.62 (4H, m, H-2, 3, 4, 5), 3.93 (1H, br d, $J = 12.0$ Hz, H-6 a), 3.74 (1H, dd, $J = 12.0, 5.4$ Hz); ¹³C-NMR (methanol-d₄, 125 MHz) δ 114.2 (C-1), 147.8 (C-2), 182.3 (C-3), 158.5 (C-4), 99.1 (C-5), 170.5 (C-6), 93.8 (C-7), 169.9 (C-8), 105.2 (C-9), 125.6 (C-1), 118.8 (C-2), 146.8 (C-3), 149.3 (C-4), 116.7 (C-5), 112.3 (C-6), 101.8 (C-1), 74.2 (C-2), 78.5 (C-3), 71.3 (C-4), 77.4 (C-5), 62.5 (C-6)。EIMS: m/z 448 [M⁺]⁺。根据以上波谱数据并与文献比较^[19], 将化合物 VII 鉴定为 3, 4, 4, 6-四羟基橙酮-4-*O*- β D-吡喃葡萄糖苷, 即金鱼草素-4-*O*- β D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 VIII: 浅黄色无定形粉末 (甲醇)。其 ¹H-NMR、¹³C-NMR 谱数据与文献报道的 (反式)-1-*O*-对香豆酰基- β D-吡喃葡萄糖苷基本一致^[20], 故化合物 VIII 鉴定为 (反式)-1-*O*-对香豆酰基- β D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 IX: 浅黄色无定形粉末 (甲醇)。紫外光谱 λ_{\max} (MeOH): 245, 330 nm。¹H-NMR (methanol-d₄, 500 MHz) δ 6.32 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-2), 7.68 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-3), 7.08 (1H, d, $J = 1.6$ Hz, H-2), 6.81 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5), 6.99 (1H, dd, $J = 8.2, 1.6$ Hz, H-6), 5.60 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1), 3.39~3.48 (4H, m, H-2, 3, 4, 5), 3.87 (1H, br d, $J = 12.0$ Hz, H-6 a), 3.72 (1H, dd, $J = 12.0, 4.6$ Hz, H-6 b); ¹³C-NMR (methanol-d₄, 125 MHz) δ 167.8 (C-1), 114.4 (C-2), 148.4 (C-3), 127.6 (C-1), 115.3 (C-2), 146.9 (C-3, 4), 116.6 (C-5), 123.3 (C-6), 95.8 (C-1), 74.1 (C-2), 78.8 (C-3), 71.1 (C-4), 78.1 (C-5), 62.4 (C-6)。EIMS: m/z 342 [M⁺]⁺。根据以上波谱数据并与文献比较^[21], 将化合物 IX 鉴定为 (反式)-1-*O*-咖啡酰基- β D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 X: 浅黄色无定形粉末 (甲醇)。其

¹H-NMR、¹³C-NMR 谱数据及紫外光谱特征均与文献报道的短叶苏木酚酸甲酯基本一致^[22],故化合物X鉴定为短叶苏木酚酸甲酯。

致谢: 实验样品由三峡大学陈发菊教授鉴定; 核磁共振实验为中国科学院南海海洋研究所核磁分析测试实验室完成。

参考文献:

[1] 张绍云, 宋昆生. 蛇菰属的药用植物资源 [J]. 中国中医药信息杂志, 1998, 5(4): 29-31.
 [2] 阮汉利, 李娟, 赵晓亚, 等. 筒鞘蛇菰镇痛有效部位的筛选 [J]. 医药导报, 2006, 25(5): 383-384.
 [3] 沈小玲, 胡英杰, 沈月毛, 等. 筒鞘蛇菰的化学成分(I) [J]. 中草药, 1996, 27(5): 259-260.
 [4] 夏新中, 韩宏星, 屠鹏飞. 筒鞘蛇菰的三萜及甾醇成分研究 [J]. 中草药, 2001, 32(1): 6-9.
 [5] 吴桂凡, 韦松, 蓝树彬, 等. 白背叶中一个新的异戊烯基二氢黄酮 [J]. 中草药, 2006, 37(8): 1126-1128.
 [6] Matsuda H, Morikawa T, Toguchida I, et al. Medicinal flowers. VI. Absolute stereostructures of two new flavanone glycosides and a phenylbutanoid glycoside from the flowers of *Chrysanthemum indicum* L.: Their inhibitory activities for rat lens aldose reductase [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(7): 972-975.
 [7] Agrawal P K. NMR Spectroscopy in the structural elucidation of oligosaccharides and glycosides [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(10): 3307-3330.
 [8] Gaffield W. Circular dichroism, optical rotatory dispersion and absolute configuration of flavanones, 3-hydroxyflavanones and their glycosides: Determination of aglycone chirality in flavanone glycosides [J]. *Tetrahedron*, 1970, 26(17): 4093-4108.
 [9] Slade D, Ferreira D, Marais J P J. Circular dichroism, a powerful tool for the assessment of absolute configuration of flavonoids [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66(18): 2177-2215.
 [10] Nie R, Tanaka T, Zhou J, et al. Phlorizin and trilobatin,

sweet digydrochalcone-glycosides from leaves of *Lithocarpus litseifolius* (Hance) Rehd. (Fagaceae) [J]. *Agric Biol Chem*, 1982, 46(7): 1933-1934.
 [11] Goodenough P W, Kessell S, Lea A G H, et al. Mono- and diphenolase activity from fruit of *Malus punila* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(2): 359-363.
 [12] Qin X D, Liu J K. A new sweet dihydrochalcone-glycoside from leaves of *Lithocarpus pachyphyllus* (Kurz) Rehd. (Fagaceae) [J]. *Z Naturforsch*, 2003, 58(9-10): 759-761.
 [13] El-Naggar S F, El-Ferally F S, Foos J S, et al. Flavonoids from the leaves of *Kalmia latifolia* [J]. *J Nat Prod*, 1980, 43(6): 739-751.
 [14] Le Guerneve C, Sanoner P, Drilleau J F, et al. New compounds obtained by enzymatic oxidation of phloridzin [J]. *Tetrahedron Lett*, 2004, 45(35): 6673-6677.
 [15] 隆长锋, 王璇, 杨宇新, 等. 大叶马蹄香根中的黄酮类成分 [J]. 北京医科大学学报, 2000, 32(3): 229-231, 257.
 [16] 王红梅, 沙也夫, 巴杭, 等. 新疆菊参化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 1999, 11(2): 4-7.
 [17] Harborne J B, Giriya A R, Devi H M, et al. Anthochlor pigments from the petals of *Mussaenda hirsutissima* and *Zinnia linearis* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(12): 2741-2742.
 [18] Mohan P, Joshi T. Two anthochlor pigments from heartwood of *Pterocarpus marsupium* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(9): 2529-2530.
 [19] Hans G, Kenneth R M. Campylopusaurone, an auronoflavanone biflavonoid from the mosses *Campylopus clavatus* and *Campylopus holantrium* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(12): 4325-4328.
 [20] Baderschneider B, Winterhalter P. Isolation and characterization of novel benzoates, cinnamates, flavonoids, and lignans from riesling wine and screening for antioxidant activity [J]. *J Agric Food Chem*, 2001, 49(6): 2788-2798.
 [21] Jiang Z H, Hirose Y, Iwata H, et al. Caffeoyl, coumaroyl, galloyl, and hexahydroxydiphenoyl glucoses from *Balanophora japonica* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2001, 49(7): 887-892.
 [22] 姚庆强, 左春旭. 叶下珠化学成分的研究 [J]. 药学报, 1993, 28(11): 829-835.

炒白芥子中化学成分的研究

冯宝民^{1,2}, 余正江^{1,2}, 段礼新^{1,2}, 史丽颖^{1,2}, 吴海歌^{1,2}, 唐玲^{1,2}, 赵红^{2,3}, 王永奇^{1,2*}

(1. 大连大学生物工程学院, 辽宁 大连 116622; 2. 大连大学生物有机化学重点实验室, 辽宁 大连 116622; 3. 大连大学医学院, 辽宁 大连 116622)

摘要: 目的 研究炒白芥子中的化学成分, 为进一步明确其中的有效成分奠定基础。方法 采用溶剂法进行提取和萃取, 采用色谱和重结晶等方法进行分离纯化, 利用波谱法进行结构鉴定。结果 从炒白芥子中分离得到了10个化合物, 分别鉴定为4-羟基苯乙酸-2-醛基-5-咪喃甲酯(I)、对羟基苯基腈(II)、对羟基苯甲醛(III)、胡萝卜苷(IV)、软脂酸-1-单甘油酯(V)、β-谷甾醇(VI)、芥子酸(VII)、对羟基苯甲酸(VIII)、对羟基苯乙酸(IX)和双(5-甲酰基糠基)醚(X)。结论 上述10个化合物均为首次从炒白芥子中分离得到, 其中I为新化合物, 命名为白芥子醛(sinaldehyde), 化合物III, V, VIII~X为首次从生白芥子中分离得到。

关键词: 炒白芥子; 白芥子; 白芥子醛

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)03-0331-04

* 收稿日期: 2007-09-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30600802)

作者简介: 冯宝民(1975-), 男, 吉林集安人, 博士, 副教授, 毕业于沈阳药科大学, 主要研究方向为天然药物化学, 近年来发表论文30余篇。