

显色反应阳性,示有羧基存在。EI-MS、 ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR谱数据与文献中芥子酸对照基本一致^[17],故鉴定其为芥子酸。

化合物VIII:白色片状结晶,升华:149~150℃(甲醇)。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,示有酚羟基存在;溴酚蓝显色反应阳性,示有羧基存在。 ^1H -NMR谱数据经与文献中对羟基苯甲酸对照基本一致^[18],故鉴定其为对羟基苯甲酸。

化合物IX:无色透明针状结晶,mp 158~159℃(氯仿)。三氯化铁-铁氰化钾反应阳性,示有酚羟基存在;溴酚蓝显色反应阳性,示有羧基存在。 ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR谱数据与文献中对羟基苯乙酸对照基本一致^[19],故鉴定其为对羟基苯乙酸。

化合物X:白色针晶,mp 113.5~115.5℃(丙酮)。 ^1H -NMR(500 MHz, CD_3OD) δ : 9.59(1H, s), 7.51(1H, d, $J=3.6$ Hz), 6.77(1H, d, $J=3.6$ Hz), 4.63(2H, s)。 ^{13}C -NMR(125 MHz, CD_3OD) δ : 178.4, 157.3, 152.3, 123.7, 122.3, 63.7。以上数据与文献中双(5-甲酰基糠基)醚一致^[20],故鉴定其为双(5-甲酰基糠基)醚。

4 结论

上述10个化合物均为首次从炒白芥子中分离得到,其中化合物I为新化合物,化合物II, IV, VI, VII有报道从生白芥子中分离得到;而III, V, VIII, IX和X为首次从生白芥子中分离得到。这10个化合物的活性还有待进一步测定,其中III, V, VIII, IX和X是否为炮制后产物也有待于进一步研究。

参考文献:

[1] 欧敏锐, 吴国欣, 林跃鑫. 中药白芥子研究概述[J]. 海峡药

学, 2001, 13(2): 8-11.

[2] 中国药典[S]. 一部, 2005.

[3] Clausen S, Olsen O, Sorensen H. 4-Hydroxybenzoylecholine: a natural product present in *Sinapis alba* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 4: 917-922.

[4] Soledade M, Pedras C, Irina L. Sinalbins a and b, phytoalexins from *Sinapis alba*: elicitation, isolation, and synthesis [J]. *Phytochemistry*, 2000, 5: 213-216.

[5] Soledade M, Pedras C, Kevin C. Sinalexin, a phytoalexin from white mustard elicited by destruxin b and alternaria brassicae [J]. *Phytochemistry*, 1997, 5: 833-837.

[6] 史丽颖, 吴海歌, 姚子昂, 等. 白芥子中脂肪酸成分的分析[J]. 大连大学学报, 2003, 24(4): 98-99.

[7] 张学梅, 刘凡亮, 梁文波, 等. 白芥子提取物的镇咳、祛痰及平喘作用研究[J]. 中草药, 2003, 37(7): 635-637.

[8] 李书, 畅行若. 白芥子化学成分的研究[J]. 陕西新医药, 1983, 12(9): 57-58.

[9] 吴国欣, 欧敏锐, 林跃鑫, 等. 白芥子 β -谷甾醇的分离与测定[J]. 海峡药学, 2002, 14(3): 40-41.

[10] 冯宝民, 沙沂, 裴月湖, 等. 柚皮中化学成分的结构鉴定[J]. 中国中药杂志, 2001, 26(11): 764-765.

[11] 袁久志, 吴立军, 陈英杰, 等. 土茯苓化学成分的分离与鉴定[J]. 中国药物化学杂志, 2004, 14(5): 291-293.

[12] *Sadtler Standard Proton-NMR spectra* [S]. 1980.

[13] 邹嵘嵘, 易杨华, 姚新生, 等. 海地瓜化学成分研究[J]. 中国天然药物, 2004, 2(6): 348-350.

[14] 汤海峰, 易杨华, 姚新生, 等. 褐藻铁钉菜中的甾醇成分[J]. 中国海洋药物, 2002(1): 1-4.

[15] 唐京生, 陈谨, 田军, 等. 峨眉海桐化学成分的研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2002, 39(3): 538-541.

[16] 姚凌云, 宋玉乔, 李教社, 等. 中国沙棘叶化学成分的研究(II) [J]. 沙棘, 2003, 16(2): 33-34.

[17] 孙凯, 李铎. 南葶苈子的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2003, 20(6): 419-421.

[18] 王雪松, 车庆明, 李艳梅, 等. 山楂核化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 1999, 24(12): 739-740, 763.

[19] Amarbndra P, Prabir K, Mukhopadhyay C. Carbon-13 NMR spectra of some benzenes derivatives [J]. *J Indian Chem Soc*, 1983, 3: 265-268.

[20] 李霞, 王金辉, 孟大利, 等. 麸炒北苍术的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2003, 20(3): 173-175.

文冠果果柄的化学成分研究

李巍, 李铎*

(沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 目的 研究文冠果果柄的化学成分, 寻找新的药用部位。方法 采用大孔树脂、硅胶柱色谱分离化学成分, 通过理化性质及波谱分析等方法进行结构鉴定。结果 从文冠果果柄70%乙醇提取物中分离鉴定了6个化合物, 分别为21-当归酰基-24-羟基- R_1 -barrigenol (21-angeloyl-24-hydroxy- R_1 -barrigenol, I)、23-羟基白桦脂酸(23-hydroxybetulinic acid, II)、23-羟基白桦脂酸-3-咖啡酸酯(3β -23-dihydroxy-lup-20(29)-en-28-oic acid-3-caffeate, III)、22, 23-二氢- α -蒎甾酮(22, 23-dehydroxy- α -chondrillasterone, IV)、3-oxotirucalla-7, 24-dien-21-oic(V), α -蒎菜甾醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(spinasterol-3-O- β -D-glucopyranoside, VI)。结论 化合物I为一新天然产物, II~IV

* 收稿日期: 2007-06-15

作者简介: 李巍(1981-), 女, 辽宁沈阳人, 在读博士研究生, 2003年毕业于沈阳药科大学中药学院, 同年考取本校天然药物化学专业研究生, 师从李铎教授。 Tel: (024) 23986475 E-mail: liwei1891@sina.com

首次从本属植物中分得。

关键词: 文冠果果柄; 无患子科; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)03-0334-04

Chemical constituents in carpophore of *Xanthoceras sorbifolia*

LI Wei, LI Xian

(School of Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents in ethanol extract from the carpophore of *Xanthoceras sorbifolia* and explore a new potential part. **Methods** The constituents were isolated by macroporous resin and silica gel column chromatography and their structures were elucidated by the physicochemical properties and spectral evidence. **Results** Compounds I - VI were obtained and their structures were identified as 21-angeloyl-24-hydroxy-R¹-barrigenol (I), 23-hydroxybetulinic acid (II), 3 β , 23-dihydroxy-lup-20 (29) en-28-oic acid-3-caffeate (III), 22, 23-dehydroxy- α -chondrillasterone (IV), 3-oxotirucalla-7, 24-dien-21-oic (V), and α -spinasterol-3-O- β -D-glucopyranoside (VI), respectively. **Conclusion** Compound I is a new natural product and compounds II - IV are isolated from the plants of *Xanthoceras Bunge* for the first time.

Key words: carpophore of *Xanthoceras sorbifolia* Bunge; Sapindaceae; chemical constituents

文冠果 *Xanthoceras sorbifolia* Bunge 为无患子科文冠果属植物, 一属一种, 是我国特有的民间药用植物, 分布于我国辽宁、河北、陕西等省。其味甘、微苦, 性凉, 能祛风湿, 消肿止痛, 敛干黄水, 临床上主要用于治疗风湿性关节炎、风湿内热、皮肤风热等症, 曾列入《中国药典》1977年版^[1]。文冠果种仁民间多用于治疗小儿遗尿症, 疗效显著。文冠果果柄资源十分丰富且与文冠果果实的薄层色谱分析比较有相似之处, 为了扩大药用部位, 探讨新的生物活性, 笔者对尚无研究的文冠果果柄进行了系统深入的研究, 从文冠果果柄70%乙醇提取物中共分离鉴定了6个化合物, 其中化合物I为一新天然产物, 化合物II~IV首次从本属植物中分得。

1 仪器与材料

YanacoMP-S3 显微熔点测定仪, Brucker Is-55 型红外分光光度计, Brucker ARX-300 型核磁共振仪(TMS 内标), 薄层硅胶 GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶(200~300目)均系青岛海洋化工厂生产。文冠果果柄采自辽宁省沈阳市沈河区树木园, 由中国科学院应用生态研究所杨柏珍研究员鉴定。

2 提取和分离

文冠果干燥果柄(10 kg), 6倍量70%乙醇回流提取3次, 每次3 h, 回收溶剂, 得乙醇提取物。将提取物的一部分(800 g)进行大孔树脂柱(HPD100)依次经水、70%乙醇、95%乙醇洗脱得水洗脱物(70.0 g)、70%乙醇洗脱物(110.0 g)、95%乙醇洗脱物

(16.0 g)。将95%乙醇洗脱物经硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮梯度洗脱, 得到Fr. 1~Fr. 27共27个部分。Fr. 2、Fr. 8析出结晶, 经反复重结晶得到化合物IV(8.2 mg)、V(15.6 mg); Fr. 14再经硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮梯度洗脱得到化合物I(6.3 mg); Fr. 12经制备薄层色谱, 以氯仿-丙酮(8:1)加少量冰醋酸溶液展开, 分离得到化合物III(9.2 mg); 将70%乙醇洗脱物经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 得到Fr. 1~Fr. 30共30个部分, Fr. 3析出结晶, 经反复重结晶得到化合物II(8.5 mg); 将Fr. 7再经硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱得到化合物VI(23.1 mg)。

3 结构鉴定

化合物I: 白色针晶(氯仿-甲醇), mp 250~251 °C, 10%硫酸乙醇溶液显紫色, Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阴性, 示其为三萜苷元类化合物。ESI-MS 给出准分子离子峰[M + Na]⁺ m/z 627.4, 结合其¹H-NMR和¹³C-NMR谱, 推测其分子式为C₃₅H₅₆O₈。¹H-NMR谱中可见6个角甲基质子信号分别为 δ : 1.84(3H, s, 27-Me), 1.54(3H, s, 23-Me), 1.32(3H, s, 30-Me), 1.13(3H, s, 29-Me), 1.03(3H, s, 26-Me), 0.93(3H, s, 25-Me)。同时¹H-NMR谱给出一个当归酰基3位烯氢质子信号: δ 5.88(1H, d, J = 7.2 Hz, H-3)以及二个sp²杂化碳上的甲基信号: δ 1.97(3H, brs, 5'-CH₃), 2.05(3H, dd, J = 7.2 Hz, 4'-CH₃)。¹³C-NMR谱中给出35

个碳信号,除去一个当归酰基的 5 个碳信号,在剩余的 30 个三萜母核信号中, δ 64. 7~80. 1 化学位移处给出 7 个连氧碳信号,推测结构中含有七羟基取代。将化合物的 ^{13}C -NMR 数据与已知化合物 21-*O*-angeloyl-R $_{1}$ -barrigenol^[2] 进行比较,发现 2 个化合物 B、C、D、E 环碳谱数据基本一致,只是 A 环化学位移发生变化,即 C-24、C-3 位分别向低场位移 48. 1 和 2, C-23 位向高场位移 5. 2,故推测羟甲基化发生在 24 位。综上所述,推测该化合物的结构为 21-angeloyl-24-hydroxy-R $_{1}$ -barrigenol。经查阅文献^[3],除从无患子科植物 *Aesculus pavia* L. 水解产物中分得这一化合物外,无天然产物分得报道,且文献中仅有 ^1H -NMR 谱和 EI-MS 数据,故确定该化合物为一新天然产物。

化合物 II: 白色针晶(氯仿-甲醇), mp 300~302 $^{\circ}\text{C}$, 10% 硫酸乙醇溶液显蓝紫色, ^1H -NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 0. 89 (3H, s, 25-Me), 1. 01 (3H, s, 26-Me), 1. 03 (3H, s, 24-Me), 1. 08 (3H, s, 27-Me), 1. 77 (3H, s, 30-Me), 3. 53 (1H, t-like, H-3), 3. 70 (1H, d, J = 10. 3 Hz, H-23), 4. 17 (1H, d, J = 10. 3 Hz, H-23), 4. 75 (1H, brs, H-29), 4. 93 (1H, brs, H-29)。 ^{13}C -NMR (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 39. 2 (C-1), 27. 9 (C-2), 73. 3 (C-3), 43. 2 (C-4), 48. 7 (C-5), 18. 6 (C-6), 34. 5 (C-7), 41. 1 (C-8), 51. 0 (C-9), 37. 4 (C-10), 21. 2 (C-11), 26. 1 (C-12), 39. 6 (C-13), 42. 8 (C-14), 31. 2 (C-15), 32. 8 (C-16), 56. 6 (C-17), 47. 8 (C-18), 49. 7 (C-19), 151. 3 (C-20), 30. 3 (C-21), 37. 6 (C-22), 67. 7 (C-23), 13. 0 (C-24), 16. 8 (C-25), 16. 5 (C-26), 14. 9 (C-27), 178. 9 (C-28), 110. 0 (C-29), 19. 5 (C-30)。经与文献波谱数据对照^[4], 鉴定化合物 II 为 23-羟基白桦脂酸。

化合物 III: 白色针晶(氯仿-甲醇), mp 257~259 $^{\circ}\text{C}$, 10% 硫酸乙醇溶液显蓝紫色, ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱数据与文献波谱数据对照^[5], 鉴定化合物 III 为 23-羟基白桦脂酸-3-咖啡酸酯。

化合物 IV: 白色针晶(氯仿), mp 161~162 $^{\circ}\text{C}$, 10% 硫酸乙醇溶液显紫色, ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱数据与文献波谱数据对照^[6], 鉴定化合物 IV 为 22, 23-二氢- α -菠菜甾酮。

化合物 V: 白色针晶(氯仿-甲醇), 10% 硫酸乙醇溶液显紫色, ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 谱数据与文献波谱数据对照^[7], 鉴定化合物 V 为 3-oxotirucalla-7, 24-dien-21-oic。

化合物 VI: 白色片状结晶(甲醇), mp 276~

表 1 化合物 I 的 NMR 数据(pyridine- d_5)			
Table 1 NMR Data of compound I (in pyridine- d_5)			
位置	δ_{C}	δ_{H}	
1	39. 0		
2	28. 5		
3	80. 1		
4	43. 2		
5	56. 2		
6	19. 4		
7	36. 2		
8	41. 3		
9	47. 4		
10	37. 2		
11	24. 3		
12	123. 8	5. 51 (1H, brs)	
13	144. 4		
14	48. 0		
15	67. 5		
16	72. 4		
17	48. 5		
18	41. 4		
19	47. 4		
20	37. 2		
21	81. 4	6. 52 (1H, d, J = 10. 0 Hz)	
22	72. 4	4. 78 (1H, d, J = 10. 0 Hz)	
23	23. 6	1. 54 (3H, s)	
24	64. 7	4. 52 (1H, d, J = 10. 7 Hz) 3. 69 (1H, d, J = 10. 7 Hz)	
25	16. 4	0. 93 (3H, s)	
26	17. 5	1. 03 (3H, s)	
27	21. 1	1. 84 (3H, s)	
28	65. 3		
29	29. 9	1. 13 (3H, s)	
30	20. 4	1. 32 (3H, s)	
1'	168. 6		
2'	129. 6		
3'	135. 9	5. 88 (3H, q, J = 7. 2 Hz)	
4'	15. 9	1. 97 (3H, brs)	
5'	21. 1	2. 05 (3H, q, J = 7. 2 Hz)	

278 $^{\circ}\text{C}$, 10% 硫酸乙醇溶液显紫色, Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性, 2% 硫酸水解, 薄层色谱检识出葡萄糖和 α -菠菜甾醇。 ^1H -NMR (300 MHz, pyridine- d_5) δ : 0. 55 (3H, s, CH_3 -18), 0. 71 (3H, s, CH_3 -19), 1. 06 (3H, d, J = 6. 6 Hz, CH_3 -21)。同时 δ 5. 03 (1H, d, J = 7. 5 Hz), 表明其苷键为 β 构型。将其与 α -菠菜甾醇-3- O - β -D-吡喃葡萄糖苷对照品比较, R $_f$ 值在 3 种溶剂系统中与对照品一致, 综合以上分析, 并与文献对照^[8], 鉴定化合物 VI 为 α -菠菜甾醇-3- O - β -D-吡喃葡萄糖苷。

参考文献:

[1] 中国药典[S]. 一部. 1977.
[2] 李巍, 李铄, 李占林, 等. 文冠果果柄的化学成分研究[J]. 沈阳药科大学学报, 2005, 22(5): 345-347.
[3] Schrutka-Rechtenstamm R, Robien W, Jurenitsch J. Structure of the sapogenins of seeds from *Aesculus pavia* L. [J]. Pharmazie, 1988, 43(3): 208-210.

- [4] Ye W C, Ji N N, Zhao S X, *et al.* Triterpenoids from *Pulsatilla chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 42(3): 799-802.
- [5] Pan H F, Lennart N. Lundgrfn and Rolf Andersson. Triterpene caffeates from bark of *Betula pubescens* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(3): 795-799.
- [6] 丁立新, 陈耀祖, 吴凤镔. 岩筋菜的化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 1991, 16(5): 289-290.
- [7] Ma C M, Nakamura N, Hattori M, *et al.* Inhibitory effects on HIV-1 protease of constituents from the wood of *Xanthoceras sorbifolia* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 63(2): 238-242.
- [8] 韦松, 梁鸿, 赵玉英, 等. 怀牛膝中化合物的分离与鉴定 [J]. 中国中药杂志, 1997, 22(5): 293-295.

圆穗兔耳草化学成分的研究

杨爱梅¹, 鲁润华², 师彦平^{3*}

(1. 兰州理工大学生命科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041; 3. 中国科学院兰州化学物理研究所 甘肃省天然药物重点实验室, 甘肃 兰州 730000)

摘要: 目的 对圆穗兔耳草 *Lagotis ramalana* 中化学成分进行分离纯化和结构确定。方法 利用普通硅胶柱色谱和制备薄层色谱等方法进行分离、纯化, 并经超导核磁共振、质谱等波谱技术确定其结构。结果 从圆穗兔耳草的95%乙醇室温提取物中获得10个化合物, 其结构被确定为: 二十六烷(I)、 β -谷甾醇(II)、胡萝卜苷(III)、 α -D-吡喃葡萄糖(IV)、桃叶珊瑚苷(aucubin, V)、葫芦素E(VI)、葫芦素B(VII)、海绿甾苷 I (arvenin I, VIII)、丁香树脂酚-单- β -D-葡萄糖苷(IX)、松脂素-4'-O- β -D-葡萄糖苷(X)。结论 除化合物VI、VII外均为首次从该植物中分到。

关键词: 圆穗兔耳草; 兔耳草属; 化学成分

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)03-0337-03

圆穗兔耳草 *Lagotis ramalana* Batalin 是玄参科兔耳草属植物。生于海拔5 300 m 高山、草地、冰河、水坡。分布于青海、甘肃及四川西北部^[1]。兔耳草为常用藏药, 藏名洪连, 商品有4种兔耳草, 圆穗兔耳草是其中之一。洪连味苦、性寒, 有清热、凉血、解毒功能, 用于五脏有热、血分热毒、体虚潮热、高血压、急、慢性肝炎、痔疮, 有体外抑菌、抗炎和降血糖的药理作用^[2]。兔耳草属植物多为药用, 该属植物化学成分主要有黄酮、苯丙素苷、环烯醚萜等化合物^[3,4]。封士兰等^[5]曾经对圆穗兔耳草化学成分进行了初步研究, 从中分得4个化合物。为了进一步探讨圆穗兔耳草的化学成分, 笔者对兔耳草全草进行了化学成分的研究, 从中分离得到4个苯丙素苷类化合物^[6,7], 在后续的研究工作中, 又从中分离得到了10个化合物, 主要运用超导核磁共振技术, 结合文献中已报道的波谱数据等, 其结构被确定为: 二十六烷(I)、 β -谷甾醇(II)、胡萝卜苷(III)、 α -D-吡喃葡萄糖(IV)、aucubin(V)、葫芦素B(VI)、葫芦素E(VII)、arvenin I(VIII)、丁香树脂酚-单- β -D-葡萄糖苷(IX)、松脂素-4'-O- β -D-葡萄糖苷(X)。除化合物VI、VII外均为首

次从该植物中分到。

1 仪器与材料

XT-4 显微熔点测定仪; Nicolet Avatar 360 FT-IR 型红外光谱仪; Varian INOVA-400 MHz 核磁共振仪; EI-MS 质谱仪; Bruker APEX 型质谱仪; VG ZAB- HS 型质谱仪; 柱色谱硅胶(200~300目)、薄层色谱硅胶(GF₂₅₄)均为青岛海洋化工厂产品。藏药圆穗兔耳草购自青海隆中藏医院, 植物标本由中国科学院西北高原生物研究所黄荣福研究员鉴定, 植物标本(ZY-01-01)存于中国科学院兰州化学物理研究所甘肃省天然药物重点实验室。

2 提取与分离

取阴干圆穗兔耳草4.0 kg 粉碎, 用95%医用酒精室温浸提3次, 每次7 d, 减压浓缩至无醇味, 得到总浸膏400 g, 加蒸馏水搅拌溶解稀释至约1 000 mL, 分别用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取。减压回收溶剂后得到石油醚部分65 g、醋酸乙酯部分60 g、正丁醇萃取部分120 g。

石油醚部分以160~200目的硅胶拌样, 自然晾干, 研细。采用200~300目硅胶(700 g)湿法上柱,

* 收稿日期: 2007-05-16

基金项目: 中国科学院“知识创新工程”重要方向性项目(KGCX2-SW-213); 甘肃省自然科学基金资助项目(3ZS051-A 25-077); 兰州理工大学博士启动基金资助项目(SB08200601)

作者简介: 杨爱梅, 女, 中国科学院兰州化学物理研究所博士, 现在兰州理工大学生命科学与工程学院任教, 主要从事天然药物化学研究。

* 通讯作者 师彦平 Tel: (0931) 4968208 E-mail: shiyp@lzb.ac.cn