

1^m), 70.5 (d, C-rha-2^m), 70.8 (d, C-rha-3^m), 72.4 (d, C-rha-4^m), 68.2 (d, C-rha-5^m), 16.3 (q, C-rha-6^m)。根据光谱数据, 化合物V 鉴定为山奈酚-3-O- α -L-鼠李糖基(1 \rightarrow 6)- β -D-葡萄糖苷^[11]。

化合物VI: C₂₇H₃₀O₁₆, 黄色无定形粉末。根据¹H-NMR和¹³C-NMR谱数据, 化合物VI 鉴定为芦丁^[11]。

化合物VII: C₁₅H₁₄O₇, 黄色针晶。根据¹H-NMR和¹³C-NMR谱数据, 化合物VII 鉴定为(+)-没食子儿茶素^[13]。

化合物VIII: C₉H₁₀O₅, 无色固体。根据¹H-NMR和¹³C-NMR谱数据, 化合物VIII 鉴定为丁香酸^[14]。

化合物IX: C₉H₁₀O₃, 无色针晶。EI-MS(70 eV, m/z): 154([M]⁺, 100), 125(27); ¹H-NMR(CDCl₃) δ : 3.82, 3.84(6H, s, 2 \times OCH₃), 4.72(1H, s, -OH), 6.34(1H, dd, J=2.7, 8.5 Hz, H-5), 6.47(1H, d, J=2.7 Hz, H-3), 6.72(1H, d, J=8.5 Hz, H-6); ¹³C-NMR(CDCl₃) δ : 143.5(s, C-1), 150.1(s, C-2), 100.7(d, C-3), 150.2(s, C-4), 105.9(d, C-5), 112.5(d, C-6), 168.0(s, -COOH), 57.0(q, 3, 5-OCH₃)。根据光谱数据, 化合物IX 鉴定为2,4-二甲氧基苯酚。

参考文献:

[1] 中国植物志编委会. 中国植物志(32卷) [M]. 北京: 科学出版社, 1982.
 [2] 李锡文. 樟科木姜子属群的起源与演化 [J]. 云南植物研究, 1995, 17: 251-254.

[3] Bhakuni D S, Gupta S. Alkaloids of *Litsea wightiana* [J]. *Planta Med*, 1983, 48(1): 52-54.
 [4] Holloway D W, Scheinmann F. Co-occurrence of aporphine and biphenyl constituents in *Litsea turfosa* [J]. *Phytochemistry*, 1973, 12(6): 1503-1505.
 [5] Chen I S, Cheng H I, Lin W Y, et al. New cytotoxic butanolides from *Litsea acutivena* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64: 1502-1505.
 [6] Chen I S, Dun C Y, Tsai I L, et al. Cytotoxic butanolides from *Litsea akoensis* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(3): 745-750.
 [7] Zhang H J, Hoang V D, Tan G T, et al. Natural anti-HIV agents-Part 1; (+)-demethoxyepiexelsin and verticillatol from *Litsea verticillata* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59: 325-329.
 [8] Zhang H J, Hoang V D, Tan G T, et al. Natural anti-HIV agents-Part 3; Litseaverticillols A-H, novel sesquiterpene from *Litsea verticillata* [J]. *Tetrahedron*, 2003, 59: 141-148.
 [9] Hart N K, Johns S R, Lamberton J A, et al. Alkaloids of several *Litsea* species from new Guinea [J]. *Aust J Chem*, 1969, 22(10): 2259-2262.
 [10] Yang J H, Li L, Wang Y S, et al. Two new aporphine alkaloids from *Litsea glutinosa* [J]. *Helv Chim Acta*, 2005, 88(9): 2523-2526.
 [11] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册(第七分册) [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
 [12] Hamburger M, Gupta M, Hostettmann K. Flavonol glycosides from *securidaca diversifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(11): 2689-2692.
 [13] Yainasaki K, Kaneda M, Tanaka O. Carbon-13 NMR spectral assignments of paeoniflorin homologues with the aid of spinlattice relaxation time [J]. *Tetrahedron Lett*, 1976, 44: 3965-3968.
 [14] Mohammad S D, Ikram M. Studies on *Quercus infectoria*; isolation of syringic acid and determination of its central depressive activity [J]. *Planta Med*, 1979, 35(2): 156-158.

朝鲜产东北红豆杉树皮中紫杉烷类成分的研究

刘 洋¹, 王继文², 雷茂林², 赵余庆^{3*}

(1. 辽宁中医药大学, 辽宁 沈阳 110032; 2. 沈阳天峰生物技术有限公司, 辽宁 沈阳 110015; 3. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016)

摘要:目的 研究朝鲜产东北红豆杉树皮中紫杉烷类的化学成分。方法 采用乙醇提取、液-固萃取以及硅胶柱色谱分离, 通过理化常数和光谱分析鉴定化合物的结构。结果 从朝鲜产东北红豆杉的干燥树皮中分得8个化合物。经理化性质及波谱分析, 鉴定了其中的7个化合物的结构, 分别为紫杉醇(taxol, I)、三尖杉宁碱(cephalomannine, II)、7-表-紫杉醇(7-epi-taxol, III)、10-去乙酰基巴卡亭III(10-DAB III, IV)、7-木糖基-紫杉醇(7-xylose-taxol, V)、2-deacetoxydecinamoyl taxinine J(Ⅵ)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, VII)。结论 化合物I~VII为首次从朝鲜产东北红豆杉树皮中分得, 化合物VI为首次从该种植物中分得。

关键词: 朝鲜产东北红豆杉; 紫杉烷类化合物; 紫杉醇

中图分类号: R284 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2008)10-1468-04

收稿日期: 2008-02-26

基金项目: 辽宁省天然药物现代分离与工业化制备工程技术研究中心(2006-19-10)

* 通讯作者 赵余庆 Tel: (024)23986522 E-mail: zyq4885@126.com

红豆杉为红豆杉科红豆杉属植物,也称赤松柏,分布于北半球,是世界公认的濒临灭绝的天然珍稀抗癌植物,已有250万年的历史。现全世界分布极少,已列为国家一级重点保护野生植物。因其中含独特抗肿瘤成分“紫杉醇”而被国际上认为是目前最有效的抗癌药物之一。全球红豆杉有11个品种,目前中国有4种和1变种:云南红豆杉 *Taxus yunnanensis* Cheng et L. K. Fu、东北红豆杉 *T. cuspidata* Sieb. et Zucc.、西藏红豆杉 *T. wallichiana* Zucc.、中国红豆杉 *T. chinensis* Rohd. 和南方红豆杉(美丽红豆杉, *T. chinensis* var. *mairei*)。其中东北红豆杉分布于我国东北长白山系及日本和朝鲜。Kono于1922年最早报道东北红豆杉中含有紫杉碱(taxine)。1925年Kono又分离得到了无氮化合物紫杉宁(taxinine),并于1931年证明其为taxine的衍生物^[1]。到目前为止,从东北红豆杉中已分得130多种紫杉烷二萜化合物^[2]。紫杉醇对于治疗卵巢癌、乳腺癌、食管癌有着很好的疗效^[3,4],紫杉醇单独或联合用药对非小细胞肺癌、小细胞肺癌、头颈部肿瘤、急性白血病等也有较好的疗效^[5]。阎家麒等^[6]对朝鲜产东北红豆杉中紫杉醇的量进行了测定,但对其化学成分的研究未见报道。本实验采用乙醇温浸法和制备HPLC从朝鲜产东北红豆杉的干燥树皮中分得8个化合物,鉴定了其中的7个化合物的结构,分别为紫杉醇(taxol, I)、三尖杉宁碱(cephalomannine, II)、7-表-紫杉醇(7-*epi*-taxol, III)、10-去乙酰基巴卡亭IV(10-DAB IV, IV)、7-木糖基-紫杉醇(7-xylose-taxol, V)、2-*deacetoxydeccinamoyl* taxinine J(VI)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, VII)。它们均为首次从朝鲜产东北红豆杉树皮中分得。

1 材料和仪器

X-4数字显示显微熔点测定仪(温度计未校正,巩义市英峪予华仪器厂);核磁共振波谱仪(Bruker-ARX-300, TMS作内标);制备HPLC(P3000型,北京创新通恒科技有限公司);三用紫外灯UV-8(无锡科达仪器厂);硅胶G(200~300目,青岛海洋化工厂);硅胶H(中国医药上海化学试剂公司);所用液体试剂均为分析纯,市售;AB-8大孔吸附树脂为安徽三星有限公司产品。

核磁共振谱由沈阳药科大学测试中心代测,朝鲜产东北红豆杉药材由沈阳天峰生物技术有限公司提供,经辽宁中医药大学崔延君教授鉴定;紫杉醇对照品购于中国药品生物制品检定所,批号1534-200001。

2 提取和分离

干燥的朝鲜产东北红豆杉树皮(5 kg)粉碎后,95%乙醇温浸提取6次,减压回收乙醇液,得乙醇浸膏100 g,先用石油醚除去脂溶性成分,然后用氯仿萃取,得到紫杉烷类成分。对氯仿萃取物进行硅胶柱色谱,用石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱,石油醚-醋酸乙酯(15:1)部分得到化合物VI,石油醚-醋酸乙酯(2:1)部分得到化合物I;石油醚-醋酸乙酯(1:1)部分再次进行硅胶柱色谱,氯仿-丙酮梯度洗脱,在氯仿-丙酮(10:1)部分分别得到化合物I、III、IV,在氯仿-丙酮(2:1)部分得到化合物VI和VII。正丁醇萃取物进行硅胶柱色谱,用氯仿-甲醇梯度洗脱,在氯仿-甲醇(6:1)部分得到化合物V。

3 结构鉴定

化合物I:白色针状结晶(甲醇),薄层板上10%浓硫酸-乙醇显色呈黑紫色斑点。将化合物I的¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道的紫杉醇对照^[7,8],两者基本相同,与已知的紫杉醇对照品共薄层,二者Rf值一致。故确定化合物I为紫杉醇(taxol)。

化合物II:白色针状结晶(甲醇),薄层板上10%浓硫酸-乙醇显色呈黑紫色斑点。将其¹H-NMR图谱与紫杉醇对照发现在低场区缺少一个苯环的氢信号,同时在高场区 δ 1.78和1.70增加了两个裂分的甲基信号。而在低场区 δ 6.41处增加了一个烯氢的信号,另外,侧链上H-3'及N上H信号均向高场位移。推测化合物为cephalomannine。¹H-NMR(CDCl₃, 300 MHz) δ : 1.15(3H, s, 17-CH₃), 1.28(3H, s, 16-CH₃), 1.65(3H, s, 19-CH₃), 1.76(3H, dd, $J=1.1, 6.9$ Hz, 4''-CH₃), 1.82(3H, d, $J=1.4$ Hz, 18-CH₃), 1.80(3H, d, $J=1.2$ Hz, 2''-CH₃), 1.84(1H, ddd, $J=2.2, 10.9, 14.8$ Hz, H-6 β), 2.24, 2.35(各3H, s, 2 \times OAc), 2.25(1H, dd, $J=8.4, 15.4$ Hz, H-14 β), 2.33(1H, dd, $J=9.0, 15.4$ Hz, H-14 α), 2.47(1H, ddd, $J=6.7, 9.7, 14.8$ Hz, H-6 α), 3.81(1H, d, $J=7.3$ Hz, H-3), 4.18, 4.30(各1H, d, $J=8.4$ Hz, 20-H₂), 4.33(1H, dd, $J=6.7, 10.9$ Hz, H-7), 4.65(1H, d, $J=2.8$ Hz, H-2'), 4.98(1H, dd, $J=2.2, 9.7$ Hz, H-5), 5.64(1H, dd, $J=2.8, 8.8$ Hz, H-3'), 5.65(1H, d, $J=7.3$ Hz, H-2), 6.12, 6.13, 6.15(1H, brt, $J=8.3$ Hz, H-13), 6.28(1H, s, H-10), 6.44(1H, dq, $J=1.2, 6.9$ Hz, H-3''), 6.46(1H, d, $J=8.7$ Hz), 7.37(1H, m, Ph-H), 7.40(4H, m, Ph-H), 7.54(2H, t, $J=7.9$ Hz, Ph-H), 7.64

(1H, t, $J=7.5$ Hz, Ph-H), 8.10(2H, d, $J=7.9$ Hz, Ph-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 79.0(C-1), 74.8(C-2), 44.6(C-3), 82.3(C-4), 85.8(C-5), 36.6(C-6), 72.3(C-7), 57.2(C-8), 205.1(C-9), 76.2(C-10), 133.1(C-11), 142.1(C-12), 72.3(C-13), 37.5(C-14), 43.1(C-15), 22.3(C-16), 26.9(C-17), 14.7(C-18), 10.4(C-19), 76.2(C-20), 172.2(C-1'), 74.8(C-2'), 57.2(C-3'), 171.8(4-OAcC=O), 22.3(Me), 171.2(10-OAcC=O), 20.8(Me), 167.6(C=O Ph1), 129.1(q-Ph1), 129.7(o-Ph1), 128.3(m-Ph1), 133.0(p-Ph1), 131.4(q-Ph2), 127.0(o-Ph2), 128.8(m-Ph2), 129.6(p-Ph2), 167.6(C-5'), 140.1(C-6'), 132.4(C-7'), 13.9(C-8'), 12.5(6'Me)。将该化合物的 $^{13}\text{C-NMR}$ 与紫杉醇的进行比较,发现缺少一个苯环结构,而多出一个烯碳结构,主要区别在于 δ 167.6(C-5'), 104.1(C-6'), 132.4(C-7'), 13.9(C-8')和12.5(6'Me)。将以上数据与文献^[8,9]进行对照,二者数据基本一致,故将化合物Ⅰ确定为cephalomannine。

化合物Ⅱ:白色针状结晶(甲醇),薄层板上10%浓硫酸-乙醇显色呈黑紫色斑点。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 5.75(1H, d, $J=7.5$ Hz, H-2), 3.92(1H, d, $J=7.5$ Hz, H-3), 2.51(1H, s, 4-OAC), 4.91(1H, s, dd, $J=9.0, 3.5$ Hz, H-5), 2.33, 2.27(2H, dd, AB, $J=2.1, 9.2, 16.1, 3.7, 5.0, 16.0$ Hz, H-6), 3.70(1H, Brd[ddd]*, $J=2.1, 5.0, 11.6$ Hz, H-7), 4.68(1H, Bs[dd]*, $J=4.49, 11.5$ Hz, 7-OH), 6.80(1H, s, H-10), 2.19(1H, s, 10-OAC), 6.23(1H, qt, $J=1.5, 9.0$ Hz), 2.42, 2.25(2H, d AB, $J=9.3, 15.5, 9.1, 15.4$ Hz), 1.15(1H, s, H-16), 1.19(1H, s, H-17), 1.79(1H, d, $J=1.5$ Hz, H-18), 1.67(1H, s, H-19), 4.39(2H, AB, $J=8.7$ Hz), 2.4(2'-OH), 4.81(1H, d, $J=2.6$ Hz, H-2'), 5.81(1H, dd, $J=9.0, 2.5$ Hz, H-3'), 7.00(1H, d, $J=9.1$ Hz, 3'=NH), 7.40(5H, m, Ar-H), 7.50(4H, m, Ar-H), 7.61(2H, t, $J=7$ Hz, Ar-H), 7.75(2H, d, $J=7$ Hz, Ar-H), 8.14(2H, d, $J=7$ Hz, Ar-H)。将该化合物的 $^1\text{H-NMR}$ 与紫杉醇的对照,主要区别在于紫杉醇的H-7在 δ 4.40(多重峰),而化合物Ⅱ的H-7则在 δ 3.70(宽单峰),紫杉醇的H-20在 δ 4.19和 δ 4.30呈AB四重峰,紫杉醇的H-10出现在 δ 6.27,化合物Ⅱ的H-10则出现在 δ 6.70的相对低场;另外紫杉醇H-5的偶合常数也与化合物Ⅱ的不同。紫杉醇H-5的偶合常数为9.6、2.3,化合物Ⅱ

的偶合常数为8.6、3.8。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 79.1(C-1), 75.2(C-2), 40.2(C-3), 82.1(C-4), 82.7(C-5), 36.1(C-6), 75.7(C-7), 57.5(C-8), 207.2(C-9), 78.0(C-10), 133.6(C-11), 139.6(C-12), 72.2(C-13), 35.3(C-14), 42.6(C-15), 21.3(C-16), 25.9(C-17), 14.7(C-18), 16.1(C-19), 77.4(C-20), 172.7(C-1'), 73.1(C-2'), 54.8(C-3'), 172.3(4-OAcC=O), 22.5(Me), 169.3(10-OAcC=O), 20.8(Me), 167.1(C=O Ph1), 133.7(q-ph1), 130.2(O-ph1), 128.3(M-ph1), 133.4(p-ph1), 137.9(q-ph2), 126.9(o-ph2), 128.7(m-ph2), 128.7(p-ph2), 167.2(C=O Ph3), 129.0(Q-ph3), 127.0(O-ph3), 129.3(M-ph3), 132.0(p-ph3)。将化合物Ⅲ的 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与紫杉醇的进行对照,发现只有C-7的化学位移值不同,紫杉醇的C-7为 β -OH取代,C-7在 δ 69.7~72.4,而当C-7为 α -OH取代时,C-7在 δ 75.7~75.9。因此,归属 δ 75.7为C-7(α -OH)^[10],将化合物Ⅲ数据与文献报道^[11]的7-epi-taxol对照,二者基本一致,故将化合物Ⅲ确定为7-epi-taxol。

化合物Ⅳ:白色针状结晶(甲醇),mp 236~238 $^{\circ}\text{C}$,薄层色谱显紫黑色,Rf 0.68[正己烷-丙酮-醋酸乙酯(6:7:7)]。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道的10-DABⅢ的基本一致^[12]。故确定化合物Ⅳ为10-DABⅢ(10-deacetyl-baccatinⅢ)。

化合物Ⅴ:白色针状结晶(乙醇),mp 217~219 $^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} -77.5^{\circ}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 5.68(1H, d, $J=6.9$ Hz, H-2), 3.85(1H, d, $J=6.9$ Hz, H-3), 4.89(1H, brd, $J=7.7$ Hz, H-5), 2.72(1H, ddd, $J=7.3, 9.7, 15.3$ Hz, H-6 α), 1.99(1H, ddd, $J=2.2, 10.1, 15.3$ Hz, H-6 β), 4.15(1H, dd, $J=7.3, 10.1$ Hz, H-7), 6.60(1H, s, H-10), 6.20(1H, brt, $J=9.0$ Hz, H-13), 2.36(1H, dd, $J=9.2, 15.3$ Hz, H-14 α), 2.15(1H, dd, $J=8.1, 15.3$ Hz, H-14 β), 1.17(3H, s, 16-Me), 1.19(3H, s, 17-Me), 2.01(3H, d, $J=1.3$ Hz, 18-Me), 1.68(3H, s, 19-Me), 4.18和4.30(各1H, d, $J=8.4$ Hz, 20-H $_2$), 5.51(1H, d, $J=3.3$ Hz, H-2'), 5.94(1H, dd, $J=3.3, 9.1$ Hz, H-3'), 6.87(1H, d, $J=9.1$ Hz, NH), 4.68(1H, d, $J=6.0$ Hz, H-1''), 4.72(1H, dd, $J=6.0, 7.7$ Hz, H-2''), 5.12(1H, t, $J=7.7$ Hz, H-3''), 4.83(1H, dt, $J=4.7, 7.9$ Hz, H-4''), 3.44(1H, dd, $J=8.1, 11.9$ Hz, H-5''), 4.07(1H, dd, $J=4.8, 11.9$ Hz, H-5''), 2.04, 2.05, 2.15, 2.19, 2.20和2.43(各

3H, s, 6 × OAc), 7.34 (1H, t, Ar-H), 7.36 (2H, t, Ar-H), 7.41 (4H, m, Ar-H), 7.51 (3H, t, Ar-H), 7.61 (1H, t, Ar-H), 7.74 (2H, d, Ar-H), 8.12 (2H, d, Ar-H). ¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 78.2 (C-1), 75.8 (C-2), 47.7 (C-3), 81.6 (C-4), 84.6 (C-5), 36.4 (C-6), 78.5 (C-7), 57.2 (C-8), 205.7 (C-9), 74.50 (C-10), 137.7 (C-11), 140.9 (C-12), 78.59 (C-13), 36.4 (C-14), 44.3 (C-15), 21.83 (C-16), 26.03 (C-17), 14.5 (C-18), 11.5 (C-19), 76.40 (C-20), 100.7 (Xyl 1), 69.92 (Xyl 2), 70.35 (Xyl 3), 68.74 (Xyl 4), 61.60 (Xyl 5), 166.4, 128.9, 130.1, 128.6, 133.37 (OBzC=O), 170.7 (C-1'), 74.5 (C-2'), 56.2 (C-3'), 137.9, 127.8, 128.6, 128.1 (ph), 166.4, 133.3, 127.1, 131.5 (NBzC=O)。以上¹³C-NMR数据与紫杉醇的比较, C-7位多出一个木糖基的碳信号, 与文献报道^[13]的7-木糖基-紫杉醇碳谱数据对照, 二者基本一致。与已知的7-木糖基-紫杉醇对照品共薄层, 二者Rf值一致。故确定化合物V为7-木糖基-紫杉醇。

化合物VI: 白色方晶(丙酮), mp 188~190 °C, [α]_D²⁵+114°(MeOH; c 1.0)。UV λ_{max}^{MeOH} nm: 216。IR ν_{max}^{KBr}(cm⁻¹): 3 548, 2 937, 1 714, 1 680, 1 443, 1 340, 1 220, 1 136, 975, 759。FAB-MS m/z: 519.6[M-H]⁻, [C₂₈H₄₀O₉-H]⁻, 579.6[M+HOAc]⁻, 538.6[M+NH₄]⁺, 提示相对分子质量为520.6。在¹H-NMR中, 发现只有母核的氢信号, 提示该化合物没有C-13的侧链结构。在¹³C-NMR中, δ 170.3, 170.0, 169.6, 169.2为4个乙酰基信号, 与之相对应的δ 21.4, 21.0, 20.9, 20.8 4个单峰为乙酰基上的甲基信号。δ 135.9, 137.7和151.4, 112.6提示有4个烯碳存在。δ 73.3为C-5的羟基信号。¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 1.78 (1H, m, H-1), 1.72 (1H, m, H-2α), 1.88 (1H, m, H-2β), 3.20 (1H, d, J=5.4 Hz, H-3), 4.28 (1H, d, J=3.0 Hz, H-5), 1.95 (1H, m, H-6α), 1.65 (1H, m, H-6β), 5.67 (1H, dd, J=11.6, 5.4 Hz, H-7), 5.81 (1H, d, J=10.8 Hz, H-9), 6.25 (1H, d, J=10.8 Hz, H-10), 5.72 (1H, ddq, J=10.7, 4.7, 1.4 Hz, H-13), 1.08 (1H, dd, J=15.2, 4.7 Hz, H-14α), 2.77 (1H, ddd, J=15.2, 10.7, 8.5 Hz, H-14β), 1.55 (3H, s, H-16), 0.98 (3H, s, H-17), 2.18 (3H, s, H-18), 0.79 (3H, s, H-19), 5.15 (1H, d, J=1.2 Hz, H-20α), 4.53 (1H, d, J=1.6 Hz, H-20β), 2.05, 2.04, 2.01, 1.96 (4 × 3H, s, OAc)。¹³C-NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 39.6 (C-1),

26.9 (C-2), 35.5 (C-3), 151.4 (C-4), 73.3 (C-5), 36.0 (C-6), 69.8 (C-7), 46.7 (C-8), 76.6 (C-9), 72.1 (C-10), 135.9 (C-11), 137.7 (C-12), 70.0 (C-13), 32.3 (C-14), 38.9 (C-15), 26.2 (C-16), 32.1 (C-17), 15.9 (C-18), 12.6 (C-19), 112.6 (C-20), 170.3, 170.0, 169.6, 169.2 (4 × OAc), 21.4, 21.0, 20.9, 20.8 (4 × OAc-CH₃)。以上数据与文献报道^[14]的2-deacetoxydecinnamoyl taxinine J碳谱数据对照, 二者基本一致。故确定化合物VI为2-deacetoxydecinnamoyl taxinine J。

化合物VI: 白色针状结晶(丙酮), mp 140~142 °C, Liebermann-Burchard反应呈绿色, Molish反应阴性。EI-MS给出相对分子质量为414, EI-MS m/z: 414(M⁺), 396(M⁺-1-OH), 381(M⁺-1-CH₃), 与已知的β-谷甾醇对照品共薄层, 二者Rf值一致。故确定化合物VI为β-谷甾醇。

致谢: 沈阳药科大学代测核磁共振谱, 辽宁中医药大学药学院中心实验室和有机教研室代测紫外和熔点。

参考文献:

- [1] Shi Q W. Isolation and Structural Elucidation of Taxoids from the Japanese and Chiniyewes [D]. Sendai: Tohoku University, 2000.
- [2] Cao C M, Li Z P, Shi Q W. Chemical constituents in *Taxus cuspidata* and their bioactivities [J]. *Nat Prod Res Dev*, 2006, 18: 330-342, 259.
- [3] 惠志洪. 紫杉醇的药理与临床研究进展 [J]. 重庆教育学院学报, 2005, 18(6): 46-49.
- [4] 阮熠, 霍峰, 张纯, 等. 红豆杉属植物的化学成分及药理作用研究进展 [J]. 陕西林业科技, 2006 (2): 1-5.
- [5] 张青叶, 丛月珠. 新的一类抗肿瘤药物—紫杉醇与Taxotere [J]. 中草药, 1995, 26(12): 658.
- [6] 阎家麒, 刘虹, 王久一, 等. 东北红豆杉原料中紫杉醇的提取及测定 [J]. 中国医药工业杂志, 1994, 25(10): 433-436.
- [7] 陈未名, 张佩玲, 吴斌, 等. 云南红豆杉抗肿瘤活性成分的研究 [J]. 药学学报, 1991, 28(10): 747-754.
- [8] Zhang H J, Sun H D. Four new taxanes from the roots of *Taxus yunnanensis* [J]. *J Nat Prod*, 1995, 58(8): 1153-1159.
- [9] Zhang J Z, Fang Q C, Liana X T, et al. Taxoids from the barks of *Taxus wallichiana* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(3): 881-884.
- [10] 鲍官虎, 梁敬钰, 林岩香. 天然紫杉烷类二萜化合物的¹³C-NMR研究 [J]. 海峡药学, 1998, 10(3): 3-7.
- [11] Huang O C H, Kingston D G I, Magri N F, et al. New taxanes from *Taxus brevifolia* [J]. *J Nat Prod*, 1986, 49(4): 665-669.
- [12] 梁敬钰, Gunatilaka A A L. Baccatin-III和10-Deacetyl-Baccatin-III的化学研究 [J]. 中草药, 1997, 28(增刊): 39-40.
- [13] 陈未名, 张佩玲, 周金云. 云南红豆杉中四个新紫杉烷类二萜化合物的分离和结构鉴定 [J]. 药学学报, 1994, 29(3): 207-214.
- [14] Sunil K C, Ram P S. A taxane from the Himalayan yew. *Taxus wallichiana* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(4): 935-936.