

(C-21), 35.49 (C-22), 24.82 (C-23), 125.25 (C-24), 130.87 (C-25), 17.68 (C-26), 25.73 (C-27), 24.48 (C-28), 28.08 (C-29), 15.67 (C-30)。以上数据与文献报道的基本一致^[8,9], 鉴定化合物Ⅵ为三萜化合物大戟醇(euphol)。

化合物Ⅶ: 白色针晶, mp 138~139 °C。IR_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 400 (OH), 2 942, 1 660 (C=C), 1 461, 1 382, 1 022。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 5.08 (1H, t, *J* = 7.4 Hz, H-24), 3.23 (1H, dd, *J* = 11.5, 4.6 Hz, H-3), 1.68 (3H, s, H-26), 1.61 (3H, brs, H-27), 1.00 (3H, s, H-29), 0.95 (3H, s, H-19), 0.84 (3H, s, H-28), 0.88 (3H, d, *J* = 7.0 Hz, H-21), 0.80 (3H, s, H-18), 0.75 (3H, s, H-30)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 35.32 (C-1), 27.70 (C-2), 79.03 (C-3), 38.90 (C-4), 51.03 (C-5), 18.99 (C-6), 27.98 (C-7), 133.61 (C-8), 134.13 (C-9), 37.31 (C-10), 21.54 (C-11), 28.11 (C-12), 44.17 (C-13), 50.05 (C-14), 30.99 (C-15), 29.88 (C-16), 49.10 (C-17), 15.52 (C-18), 20.17 (C-19), 35.91 (C-20), 18.76 (C-21), 37.20 (C-22), 24.89 (C-23), 125.26 (C-24), 130.90 (C-25), 17.67 (C-26), 25.72 (C-27), 24.41 (C-28), 28.01 (C-29), 15.60 (C-30)。以上数据与文献报道的基本一致^[9], 鉴定化合物Ⅶ为三萜化合物 tirucallol。

化合物Ⅷ: 白色粉末, mp 135~136 °C。IR_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 420 (OH), 2 833, 1 710 (CHO), 1 665, 1 626 (C=C), 1 459, 1 331, 1 253, 1 142, 1 038, 727。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ: 0.79 (1H, m, H-9), 1.12 (3H, s, H-16), 1.14 (3H, s, H-17), 1.30 (1H, m, H-10β), 1.52 (3H, s, H-19), 1.62 (3H, s, H-18), 1.96 (1H, m, H-10α), 1.98 (1H, m, H-11β),

2.04~2.09 (2H, m, H-1α, 8α), 2.14 (1H, m, H-1β), 2.18 (2H, m, H-14), 2.30 (1H, m, H-11α), 2.50 (1H, m, H-4α), 2.62 (1H, m, H-4β), 5.05 (1H, dd, *J* = 3.0, 5.1 Hz, H-5), 5.08 (1H, t, *J* = 7.2 Hz, H-13), 5.21 (1H, t, *J* = 7.9 Hz, H-3), 6.06 (1H, d, *J* = 9.9 Hz, H-7), 9.17 (1H, s, H-20)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ: 38.70 (C-1), 138.47 (C-2), 117.41 (C-3), 33.71 (C-4), 69.79 (C-5), 142.79 (C-6), 161.56 (C-7), 34.07 (C-8), 39.65 (C-9), 25.66 (C-10), 38.37 (C-11), 134.16 (C-12), 123.58 (C-13), 24.50 (C-14), 27.80 (C-15), 23.15 (C-16), 21.87 (C-17), 18.15 (C-18), 16.75 (C-19), 193.89 (C-20)。以上数据与文献报道的基本一致^[6], 鉴定化合物Ⅷ为二萜化合物京大戟素(euphekinensin)。

参考文献:

- [1] 中华本草编委会. 中华本草·精选本 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1999.
- [2] 师彦平, 贺志军, 贾忠建. 大戟二萜结构及其生理活性研究进展(1)—曼西醇及其相关碳骨架二萜醇类 [J]. 天然产物研究与开发, 1998, 11(5): 85-90.
- [3] Ahn B T, Zhang B K, Les S C, et al. Phenolic compounds of aerial parts of *Euphorbia pekinensis* [J]. *Yakhak Hoechi*, 1996, 40(2): 170-176.
- [4] Ahn B T, Kang S S. Phenolic compounds from aerial parts of *Euphorbia pekinensis* [J]. *Saengyak Hakhoechi*, 1996, 27(2): 142-145.
- [5] 孔令义, 闵知大. 大戟根化学成分的研究 [J]. 药学报, 1996, 31(7): 524-527.
- [6] Kong L Y, Li Y, Wu X L, et al. Cytotoxic diterpenoids from *Euphorbia pekinensis* [J]. *Planta Med*, 2002, 68(3): 249-252.
- [7] 郭峰. 中药钩藤和大叶钩藤的化学成分研究 [D]. 南京: 中国药科大学, 2002.
- [8] 阮汉利, 张悦, 张勇慧. 湖北大戟化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(9): 742-744.
- [9] Lin J, Ku Y, Lin Y, et al. Preparative isolation and gas chromatography-mass spectrometry analysis of triterpenoids in *Kansui Radix* [J]. *J Food Drug Anal*, 2000, 8(4): 278-282.

黄瑞香的化学成分研究

苏娟¹, 吴志军², 沈云亨¹, 张川¹, 张卫东^{1*}

(1. 第二军医大学药学院, 上海 200433; 2. 上海新药研究开发中心, 上海 201203)

摘要:目的 研究黄瑞香 *Daphne giraldii* 的化学成分。方法 采用色谱技术进行分离, 以波谱方法确定化合物的结构。结果 分离鉴定了 10 个化合物, 分别为 β-谷甾醇(I)、胡萝卜苷(II)、齐墩果酸(III)、十八碳酸单甘油酯

收稿日期: 2008-04-16

基金项目: 上海市科技发展基金(06DZ19717, 06DZ19005)

作者简介: 苏娟(1980—), 女, 江苏泰兴人, 讲师, 主要从事天然活性产物研究方面的工作。

Tel: (021)25074401 E-mail: susu0225@hotmail.com

*通讯作者 张卫东 Tel: (021)25070386 E-mail: wdzhangy@hotmail.com

(Ⅳ)、十八烷基咖啡酸酯(Ⅴ)、白桦酸(Ⅵ)、瑞香毒素(Ⅶ)、齐墩果瑞香醛(oleodaphnal, Ⅷ)、紫丁香苷(Ⅸ)、sinapyl alcohol 1,3'-di-O- β -D-glucopyranoside(Ⅹ)。结论 化合物Ⅲ、Ⅳ、Ⅵ、Ⅶ和Ⅹ均为首次从该植物中分离得到。

关键词:瑞香属;黄瑞香;瑞香毒素

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2008)12-1781-03

黄瑞香 *Daphne giraldii* Nitsche. 分布于我国陕西、甘肃、山西、河南等省,系西北地区民间草药,具有祛风湿、抗炎、镇痛作用,临床用于治疗风湿性关节炎、四肢麻木等症^[1]。文献曾报道该植物含有香豆素类^[2,3]、二萜类^[4,5]、黄酮类^[6]及其他类型化合物^[7,8]。为了进一步全面了解黄瑞香的化学成分与药理活性的关系,本实验对黄瑞香进行了系统的化学成分研究,从中分离得到的10个化合物,分别为 β -谷甾醇(β -sitosterol, Ⅰ)、胡萝卜苷(daucosterol, Ⅱ)、齐墩果酸(oleanolic acid, Ⅲ)、十八碳酸单甘油酯(glycerol monostearol acid, Ⅳ)、十八烷基咖啡酸酯(octadecyl affeate, Ⅴ)、白桦酸(betulinic acid, Ⅵ)、瑞香毒素(daphnetoxin, Ⅶ)、齐墩果瑞香醛(oleodaphnal, Ⅷ)、紫丁香苷(syringin, Ⅸ)、sinapyl alcohol 1,3'-di-O- β -D-glucopyranoside(Ⅹ),其中化合物Ⅲ、Ⅳ、Ⅵ、Ⅶ和Ⅹ均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

Bruker Vector 22 红外光谱仪;Bruker DRX-600 型核磁共振仪;Varian Mat-212 质谱仪;薄层色谱、柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品;所用试剂购自上海化学试剂公司,均为分析纯。

药材为2005年采集于陕西,经江西省科学院生物资源研究所谭策铭鉴定为瑞香科瑞香属黄瑞香 *Daphne giraldii* Nitsche.。

2 提取与分离

黄瑞香干燥根11 kg,粉碎,95%乙醇回流提取3次,提取液减压浓缩得浸膏,以水稀释,依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取3次,减压浓缩得到石油醚部分(90 g)、氯仿部分(50 g)、醋酸乙酯部分(200 g)、正丁醇部分(100 g),分别以石油醚-丙酮、氯仿-甲醇为洗脱剂进行硅胶柱色谱分离,从石油醚部分得到化合物Ⅰ~Ⅶ,从醋酸乙酯部分得到化合物Ⅸ和Ⅹ。

3 结构鉴定

化合物Ⅰ:白色针晶(石油醚),mp 137~138 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性,经与 β -谷甾醇对照品薄层及EI-MS和IR谱对照,结果一致,故鉴定化合物Ⅰ为 β -谷甾醇。

化合物Ⅱ:白色无定形粉末(氯仿-甲醇),mp

282~283 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性,经与胡萝卜苷对照品薄层及EI-MS和IR谱对照,结果一致,故鉴定化合物Ⅱ为胡萝卜苷。

化合物Ⅲ:白色无定形粉末,mp 237~238 °C, FAB-MS、¹H-NMR和¹³C-NMR光谱数据与文献报道一致^[9],故鉴定化合物Ⅲ为齐墩果酸。

化合物Ⅳ:无色针晶(石油醚-醋酸乙酯),mp 63~64 °C,经与十八碳酸单甘油酯对照品薄层对照,结果一致,其EI-MS、IR和¹H-NMR谱与文献报道一致^[10],故鉴定化合物Ⅳ为十八碳酸单甘油酯。

化合物Ⅴ:白色无定形粉末, FAB-MS、¹H-NMR和¹³C-NMR光谱数据与文献报道一致^[5],故鉴定化合物Ⅴ为十八烷基咖啡酸酯。

化合物Ⅵ:白色无定形粉末, EI-MS、¹H-NMR和¹³C-NMR光谱数据与文献报道一致^[11,12],故鉴定化合物Ⅵ为白桦酸。

化合物Ⅶ:白色无定形粉末,经与瑞香毒素对照品薄层对照,结果一致,其FAB-MS和¹H-NMR谱与文献报道一致^[5],故鉴定化合物Ⅶ为瑞香毒素。

化合物Ⅷ:黄色油状物, ESI-MS (m/z): 229 [M-H]⁻; ¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃) δ : 1.72(4H, m, H-8, 13), 1.84(3H, s, H-15), 1.92(1H, m, H-8), 2.52(1H, m, H-7), 2.64(2H, m, H-9), 2.80(2H, m, H-6), 3.36(2H, s, H-2), 4.66, 4.68(各1H, s, H-12), 9.96(1H, s, H-14); ¹³C-NMR(150 MHz, CDCl₃) δ : 152.36(C-1), 37.30(C-2), 204.41(C-3), 144.17(C-4), 165.90(C-5), 32.26(C-6), 42.66(C-7), 31.36(C-8), 21.34(C-9), 135.08(C-10), 148.53(C-11), 109.96(C-12), 20.54(C-13), 191.12(C-14), 8.88(C-15)。以上数据与文献报道一致^[13],故鉴定化合物Ⅷ为齐墩果瑞香醛(oleodaphnal)。

化合物Ⅸ:无色针状结晶(氯仿-甲醇), mp 191~192 °C, ESI-MS (m/z): 395 [M + Na]⁺; ¹H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 3.04(1H, m, glc-H-4), 3.12(1H, m, glc-H-2), 3.20(2H, m, glc-H-3, 5), 3.44(1H, m, glc-H-6), 3.60(1H, m, glc-H-6), 3.76(6H, s, OCH₃ × 2), 4.12(2H, m, H-3'), 4.88(1H, d, *J* = 6.0 Hz, glc-H-1), 6.36(1H, m, H-2'),

6.48(1H, d, $J=16$ Hz, H-1'), 6.72(2H, s, H-3, 5); ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 133.81 (C-1), 152.62 (C-2, 6), 104.39 (C-3, 5), 132.53 (C-4), 130.07 (C-1'), 128.36 (C-2'), 60.82 (C-3'), 56.27 ($2 \times \text{OCH}_3$), 102.51 (glc-C-1), 74.10 (glc-C-2), 76.46 (glc-C-3), 69.86 (glc-C-4), 77.10 (glc-C-5), 61.37 (glc-C-6). ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR光谱数据与文献报道一致^[14],故鉴定化合物Ⅹ为紫丁香苷。

化合物X;黄色粉末,ESI-MS (m/z):557[M+Na]⁺, ^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ : 2.89~3.88(12H, m, glc-H-2'', 2''', 3'', 3''', 4'', 4''', 5'', 5''', 6'', 6'''), 3.76(6H, s, $2 \times \text{OCH}_3$), 4.08(3H, m, H-3', glc-H-1''), 4.87(1H, d, $J=7.2$ Hz, glc-H-1''), 6.29(1H, m, H-2'), 6.44(1H, d, $J=15.6$ Hz, H-1'), 6.69(2H, s, H-3, 5). ^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6) δ : 133.92 (C-1), 152.79 (C-2, 6), 104.59 (C-3, 5), 132.86 (C-4), 130.20 (C-1'), 128.68 (C-2'), 68.15 (C-3'), 56.50 ($2 \times \text{OCH}_3$), 102.64, 102.95 (glc-C-1'', 1'''), 73.45, 74.01 (glc-C-2'', 2'''), 76.17, 76.24, 76.44, 76.60 (glc-C-3'', 3''', 5'', 5'''), 69.67, 69.95 (glc-C-4'', 4'''), 60.97, 61.42 (glc-C-6'', 6'''). ^1H -NMR和 ^{13}C -NMR光谱数据与文献报道的sinapyl alcohol 1, 3'-di-O- β -D-glucopyranoside一致^[14],故鉴定化合物X为sinapyl alcohol 1, 3'-di-O- β -D-glucopyranoside。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科技出版社, 1977.
- [2] 王明时, 玛莱娜·戈加泽. 祖师麻化学成分的研究(第二报) [J]. 中草药, 1980, 11(2): 49-54.
- [3] Li S H, Wu L J, Gao Y H, et al. A new dicoumarinoid glycoside from *Daphne Giraldii* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2005, 7(6): 839-842.
- [4] 王成瑞, 李士敏, 周炳南, 等. 黄瑞香生物活性二萜的研究 [J]. 化学学报, 1987, 45: 993-996.
- [5] 周光雄, 杨永春, 石建功. 祖师麻活性化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(7): 555-557.
- [6] 周光雄, 杨永春, 石建功, 等. 祖师麻中的双黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 2002, 33(12): 1061-1063.
- [7] 王明时. 祖师麻化学成分的研究 [J]. 中草药, 1980, 11(9): 389-390.
- [8] Liao S G, Zhang B L, Wu Y, et al. New phenolic components from *Daphne Giraldii* [J]. *Helv Chim Acta*, 2005, 88: 2873-2878.
- [9] 李茂星, 张承忠, 李冲. 云实化学成分研究 [J]. 中药材, 2002, 25(11): 794-795.
- [10] 王璇, 隆长峰, 蔡少青, 等. 大叶马蹄香根的化学成分研究 [J]. 中草药, 2000, 31(12): 888-890.
- [11] Mochammad S, Kazuo Y, Ryoji K. C nuclear magnetic resonance of lupane-type triterpenes, lupeol, betulin and betulinic acid [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28: 1006-1008.
- [12] 尚明英, 蔡少青, 李军, 等. 中药胡芦巴三萜类成分研究 [J]. 中草药, 1998, 29(10): 655-657.
- [13] Taninaka H, Takaishi Y, Honda G, et al. Terpenoids and aromatic compounds from *Daphne oleoides* spp. *oleoides* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 52: 1525-1529.
- [14] Sugiyama M, Nagayama E, Kikuchi M. Lignan and phenylpropanoid glycosides from *Osmanthus asiaticus* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33(5): 1215-1219.

紫花苜蓿黄酮类化学成分的研究

何春年¹, 高微微^{1*}, 徐文燕¹, 佟建明^{2*}

(1. 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;

2. 中国农业科学院北京畜牧兽医研究所, 北京 100094)

摘要:目的 研究紫花苜蓿的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱及Sephadex LH-20柱色谱分离紫花苜蓿地上部分的化学成分,通过理化常数和波谱分析鉴定化合物的结构。结果 从该植物氯仿和正丁醇萃取部分分得7个化合物,其结构分别鉴定为:芹菜素-7-O- β -D-葡萄糖苷(apigenin-7-O- β -D-glucoside, I)、木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷(luteolin-7-O- β -D-glucoside, II)、尿嘧啶核苷(uridin, III)、 β -甲基-吡喃葡萄糖苷(methyl- α -L-glucopyranoside, IV)、芹菜素(apigenin, V)、苜蓿素(tricin, VI)、7,4'-二羟基黄酮(7,4'-dihydroxyflavone, VII)。结论 化合物I~IV为首次从本属植物中分离得到。

关键词:紫花苜蓿;黄酮;尿苷

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2008)12-1783-03

收稿日期:2008-04-07

基金项目:国家“十一五”科技支撑计划项目(2006BAD12B05-06)

作者简介:何春年(1978-),男,助理研究员,从事天然产物化学和化学生态学研究。

Tel:(010)62812809 E-mail:cnhe@implad.ac.cn

*通讯作者 高微微 Tel:(010)62899737 E-mail:wwgao@implad.ac.cn

佟建明 Tel:(010)62816061 E-mail:tjm606@263.net