

1 730, 1 470, 1 180, 1 047, 721。从 NMR 波谱数据鉴定该化合物为十二酸甘油酯。

化合物 : 白色粉末。分子式 $C_{27}H_{32}O_{15}$, 相对分子质量 596。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 1. 12 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha- CH_3), 2. 72 和 3. 17 (2H, H-3), 5. 08 (Glu-H-1, d, $J = 6.5$ Hz), 5. 08 (Rha-H-1, d, $J = 1.1$ Hz), 5. 45 (1H, H-2), 6. 08 (2H, H-6, 8), 6. 72 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-5), 9. 08 (2H, m, OH-3', 4'), 12. 02 (1H, s, OH-5); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6) δ : 197. 1 (C-4), 164. 8 (C-7), 162. 9 (C-5), 162. 7 (C-9), 145. 8 (C-3), 145. 2 (C-4'), 129. 2 (C-1), 118. 1 (C-6), 115. 3 (C-2), 114. 4 (C-5'), 103. 3 (C-10), 100. 4 (C-1''), 97. 4 (C-1'), 96. 2 (C-6), 95. 1 (C-8), 78. 6 (C-2), 77. 1 (C-3'), 76. 9 (C-5'), 76. 1 (C-2'), 71. 8 (C-4''), 70. 3 (C-4'', 2''), 69. 6 (C-3''), 68. 3 (C-5''), 60. 4 (C-6'), 42. 2 (C-3), 18. 0 (C-6'')。与文献报道数据一致^[6], 故鉴定该化合物为新圣草枸橼苷。

化合物 : 白色固体, mp 170 ~ 172。分子式 $C_{27}H_{31}O_{14}$ 。EIMS m/z : 579 $[M]^+$, 272, 255, 179, 153, 120, 73。IRV_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 388, 1 063 (糖片断上羟基), 1 643 (C=O), 1 520, 1 448 (苯环, C=C), 835 (Ar-H)。 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据与文献报道数据一致^[5], 故确定该化合物为柚皮苷。

化合物 : 白色粉末。分子式 $C_{28}H_{34}O_{15}$, 相对分子质量 610。 1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ : 1. 18 (3H, d, $J = 6.0$ Hz, Rha- CH_3), 2. 76 和 3. 10 (2H, H-3), 3. 2 ~ 3. 9 (10H, rhamnosylglucose), 3. 88 (OCH₃), 5. 13 (d, $J = 1.1$ Hz, Rha-H-1), 5. 18 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, Glu-H-1), 5. 51 (1H, H-2), 6. 14 (1H, H-6), 6. 18 (1H, H-8); ^{13}C -NMR (100

MHz, DMSO- d_6) δ : 196. 9 (C-4), 164. 8 (C-7), 162. 9 (C-5), 162. 6 (C-9), 145. 0 (C-3), 146. 4 (C-4'), 130. 9 (C-1), 117. 8 (C-6), 114. 0 (C-2), 112. 0 (C-5'), 103. 3 (C-10), 100. 3 (C-1''), 97. 4 (C-1'), 96. 2 (C-6), 95. 1 (C-8), 78. 4 (C-2), 77. 1 (C-3'), 76. 8 (C-5'), 76. 0 (C-2'), 71. 7 (C-4''), 70. 3 (C-4'', 2''), 69. 5 (C-3''), 68. 2 (C-5''), 60. 4 (C-6'), 55. 7 (-OCH₃), 40. 1 (C-3), 与文献报道数据一致^[7,8], 故鉴定化合物为新橙皮苷。

化合物 : 分子式 $C_8H_8O_4$, 相对分子质量 168。NMR 数据与文献报道的基本一致^[9], 鉴定为 4-甲氧基-3-羟基苯甲酸。

化合物 : 分子式 $C_7H_6O_4$, 相对分子质量 154。NMR 数据与文献报道的基本一致^[10], 鉴定为 3,4-二羟基苯甲酸。

参考文献:

- [1] 韦直, 何业祺. 浙江植物志 [M]. 杭州: 浙江科学技术出版社, 1986.
- [2] 江苏新医学院编. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1985.
- [3] 赵雪梅, 叶兴乾, 席屿芳, 等. 胡柚皮中的黄酮类化合物 [J]. 中草药, 2003, 34(1): 11-13.
- [4] 赵雪梅, 叶兴乾, 席屿芳, 等. 胡柚皮中的化学成分研究 () [J]. 中国中药杂志, 2003, 28(3): 237-239.
- [5] Harborne J B, Mabry T J. *The Flavonoids Advances in Research* [M]. London, New York: Chapman & Hall, 1986.
- [6] Kazuya K, Katsuyoshi M, Kazuo K, et al. Studies on the constituents of *Ailanthus integrifolia* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1994, 42(8): 1669-1671.
- [7] Kenneth R M. Kaempferol 3-O-sophoroside-7-O- α -L-arabinofuranoside, neohesperidosides and other flavonoids from *Pyrrhosia Serpens* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(12): 3919-3920.
- [8] Markham K R. *The Flavonoids: A Advances in Research* [M]. London, New York: Chapman & Hall, 1982.
- [9] 段静雨, 阮金兰. 小连翘化学成分研究 [J]. 中草药, 2005, 36(10): 1461-1463.
- [10] 王素娟, 裴月湖. 白桦叶化学成分的研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2000, 17(4): 256-257.

萝卜秦艽中的一个新的环烯醚萜苷

薛恒跃¹, 于黎明¹, 王钢力², 林瑞超^{2*}, 李萍³

(1. 大连市药品检验所, 辽宁 大连 116021; 2. 中国药品生物制品检定所, 北京 100050;

3. 中国药科大学, 江苏 南京 210038)

摘要:目的 研究萝卜秦艽的化学成分。方法 采用大孔树脂、薄层色谱、硅胶柱色谱和制备高效液相色谱进行分离纯化, 通过理化实验和波谱分析等方法进行结构鉴定。结果 从 95%乙醇提取物的大孔树脂 10%乙醇洗脱

收稿日期: 2008-05-13

作者简介: 薛恒跃 (1978—), 男, 辽宁大连人, 主管中药师, 硕士研究生在读, 主要从事中药检验工作。

Tel: (0411) 84255294 E-mail: xuehengyue@163.com

*通讯作者 林瑞超 Tel: (010) 67095307 Fax: (010) 67023650 E-mail: Linrch307@sina.com

物中分离、鉴定了 1 个环烯醚萜苷类化合物 8,10-dehydropulchelloside。结论 该化合物为新化合物。

关键词: 萝卜秦艽; 环烯醚萜苷; 8,10-dehydropulchelloside

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)01-0008-04

A new iridoid glucoside from *Phlomis medicinalis*

XUE Heng-yue¹, YU Li-ming¹, WANG Gang-li², LIN Rui-chao², LI Ping³

(1. Dalian Institute for Drug Control, Dalian 116021, China; 2. National Institute for the Control of Pharmaceutical and Biological Products, Beijing 100050, China; 3. China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China)

Abstract : Objective To study the chemical constituents in the roots of *Phlomis medicinalis*. **Methods**

The compound was isolated and repeatedly purified by macroporous resin, silica gel column chromatography, TLC, and Prep-HPLC. Its structure was elucidated by physical and chemical properties and NMR spectra. **Results** One iridoid glucoside was obtained and elucidated as 8,10-dehydropulchelloside. **Conclusion** The compound is a new one.

Key words : *Phlomis medicinalis* Diels; iridoid glucoside; 8,10-dehydropulchelloside

萝卜秦艽为唇形科糙苏属多年生草本植物萝卜秦艽 *Phlomis medicinalis* Diels 的根。萝卜秦艽产于四川西部、西藏东部,生于海拔 1 700 ~ 3 600 m 的山坡上,秋季采挖,洗净,晒干备用^[1,2]。萝卜秦艽作为螃蟹甲 *Radix Phlomis* 入药,在西藏等地区民间广泛应用。其性凉,味苦,有疏风清热、止咳化痰、生肌敛疮之功效,主治风热感冒、咳嗽痰多、疮疡久溃不敛等症^[2,3]。在前期的工作中,已从中分离出了 12 个环烯醚萜苷类化合物^[4,5]。本研究报道在对 95%乙醇提取物的大孔树脂 10%乙醇洗脱物进行进一步分离过程中,得到 1 个新的环烯醚萜苷类化合物:8,10-dehydropulchelloside。

1 仪器与材料

X—5 显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司),未校正;INOVA—500 型核磁共振仪(Varian 公司),TMS 内标;APEX 高分辨质谱仪(Bruker Daltonics 公司);Model 343 旋光仪(Perkin-Elmer 公司);Nicolet 5700 傅立叶变换红外光谱仪(美国热电公司);Waters LC-MS QZ2000 型质谱仪(Waters 公司)。依丽特高效制备液相色谱仪(p230 高压恒流泵,UV230⁺ 紫外可见检测器,EC2000 色谱工作站,大连依丽特分析仪器有限公司),Phenomenex 制备型色谱柱(ODS,250 mm × 21.20 mm,4 μm,Phenomenex 公司)。D-101 型大孔吸附树脂(天津市海光化工有限公司);薄层色谱和柱色谱硅胶(160 ~ 200 目,青岛海洋化工厂)。所用试剂均为分析纯(北京化工厂)。

萝卜秦艽于 2003 年 8 月采于西藏自治区林芝地区,经中国药品生物制品检定所中药标本馆张继

副主任药师鉴定为 *P. medicinalis* Diels 的干燥根。样品标本存放于西藏自治区药品检验所标本室。

2 提取与分离

将萝卜秦艽的干燥根粉碎,取粗粉 10 kg,分别用 8、6、4 倍量 95%乙醇回流提取,每次 2 h,合并提取液,减压浓缩得浸膏 2.2 kg。浸膏用水溶解并稀释后,经 D-101 型大孔吸附树脂吸附,分别用水、10%、40%、95%乙醇洗脱,回收乙醇得各部位浸膏,其中 10%乙醇洗脱物浸膏为 330 g。取 10%乙醇洗脱物浸膏 60 g,经硅胶柱色谱,以氯仿-甲醇(90/10 ~ 70/30)进行梯度洗脱,每份收集 400 mL,得 182 个流份,TLC 检识,相同流份合并。流份 128 ~ 135 经制备高效液相色谱制备分离(以 15%甲醇为流动相,体积流量 10 mL/min,检测波长 235 nm),得到化合物 (31 mg)。

3 结构鉴定

化合物:白色粉末,mp 140 ~ 142 °C; $[\alpha]_D^{20} = -54.7$ (c 0.11, MeOH)。HRES-MS 给出准分子离子峰 m/z : 443.11513 $[M + Na]^+$ (计算值 $C_{17}H_{24}O_{12}Na$, 443.11600),相对分子质量为 420.12678,推荐分子式为 $C_{17}H_{24}O_{12}$,计算不饱和度为 6。IR ν_{max}^{KBr} (cm⁻¹) 谱提示结构中有羟基(3 360 cm⁻¹),羰基(1 702 cm⁻¹),双键(1 630 cm⁻¹),且 ¹³C-NMR 谱显示二对烯碳(δ_c 156.2、111.0 和 δ_c 150.2、111.8),推测化合物中可能有 3 个环状结构。原位薄层酸水解显示化合物中有葡萄糖的存在;¹H-NMR 谱显示有一个糖的端基质子(δ_H 4.51),¹³C-NMR 显示有一个糖的端基碳(δ_c 100.1)信号,结合推荐分子式,推测化合物的母核中有两个环,且

有 11 个碳。

$^1\text{H-NMR}$ 谱显示有一个与羰基共轭的烯质子 (δ_{H} 7.51), 一个与两个氧相连的次甲基质子 (δ_{H} 5.84), 一个甲氧基 (δ_{H} 3.67)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱显示二对烯碳 (δ_{C} 156.2、111.0 和 δ_{C} 150.2、111.8); 除了一个葡萄糖的碳信号外 (表 1), 还有 3 个连氧的碳 (δ_{C} 71.3、76.5、73.9) 信号, 以上数据表明该化合物

表 1 化合物的 NMR 数据 (CD_3OD , 500 MHz, δ)

Table 1 NMR Data of compound (CD_3OD , 500 MHz, δ)

碳位	$^{13}\text{C-NMR}$	$^1\text{H-NMR}$ (HSQC)	HMBC (C-H)	NOESY
Aglycone				
1	97.1	5.84 (1H, d, $J = 1.5$ Hz)	H-3, H-9, H-1'	H-9, H-10, H-1'
3	156.2	7.51 (1H, s)	H-1	
4	111.0		H-3, H-9	
5	71.3		H-1, H-3, H-9	
6	76.5	4.32 (1H, d, $J = 4.0$ Hz)	H-7	H-7
7	73.9	4.14 (1H, m)	H-10	H-6, H-10 (5.30)
8	150.2		H-1, H-6, H-7, H-9, H-10	
9	51.0	3.20 (1H, m)	H-6, H-10	H-1, H-10 (5.26)
10	111.8	5.30 (1H, m)		H-1, H-7
		5.26 (1H, m)		H-1, H-9
11	167.6		H-3, OCH ₃	
OCH ₃	51.7	3.67 (3H, s)		
Glucose				
1'	100.1	4.51 (1H, d, $J = 8.0$ Hz)	H-1, H-2'	
2'	74.3	3.13 (1H, dd, $J = 8.0, 8.5$ Hz)	H-3'	
3'	77.4	3.31 (1H, dd, $J = 9.0, 8.5$ Hz)	H-2', H-4'	
4'	71.6	3.22 (1H, m)	H-3', H-5'	
5'	78.5	3.27 (1H, m)	H-4', H-6'	
6'	62.7	3.86 (1H, dd, $J = 12.0, 1.5$ Hz)	H-4'	
		3.59 (1H, dd, $J = 12.0, 6.5$ Hz)		

* 由于信号重叠无法辨认为几重峰

* Due to overlapped signals, peak's number is not identified

基^[7]; 由氢谱中 H-6 与 H-7 的偶合常数 ($J = 4.0$ Hz) 可以判断 C-7 位是 β -羟基; 在几乎所有已报道的同类环烯醚萜苷中, C-1、C-5、C-9 均有相同的绝对构型^[7], 即 C-5 位是 β -羟基, H-9 为 β 型, H-1 为 α 型; 结合 NOESY 谱, H-7 与 H-6 的 NOE 效应明显, 而看不到 H-9 与 H-7 之间的相关信号, 可确定 H-7 为 α 型, 由此可进一步确定 C-7 位是 β -羟基; 此外分别可以看到 H-7 与 H-10 (δ_{H} 5.30)、H-9 与 H-10 (δ_{H} 5.26) 的相关, 由此可推断 H-7 与 H-10 (δ_{H} 5.30)、H-9 与 H-10 (δ_{H} 5.26) 的空间位置相对接近。和之前发现的 pulchelloside 的碳谱数据相比较^[5], 化合物除 C-8 与 C-10 化学位移明显向低场移动, C-7、C-6、C-9 化学位移相应向高场移动外, 其余信号基本吻合; 从氢谱数据比较^[4], 化合物在高场无甲基信号, 而比前者多出两个烯质子 (δ_{H} 5.30, 5.26), 即化合物在 8, 10 位变为双键。综合分析, 确定化合物为新化合物, 命名为 8, 10-dehy-

为环烯醚萜葡萄糖苷, 且 C-4 位有羧甲基取代 (δ_{H} 3.67, 3H, s; δ_{C} 167.6/51.7)。由糖的端基质子 $J = 8.0$ Hz 推知 D-葡萄糖与苷元之间以 β 糖苷键连接^[6]; 结合 HSQC、HMBC 谱分析 (表 1), 第二对烯键应在 C-8、C-10 位, 3 个连氧的碳应为 C-5、C-6、C-7; 碳谱中 C-1 的化学位移 (δ_{C} 97.1) 及 C-3 与 C-4 位的化学位移之差 ($\Delta\delta_{\text{C}}$ 45.2) 说明 C-6 位是 β -羟

dropulchelloside。化合物的结构式见图 1。

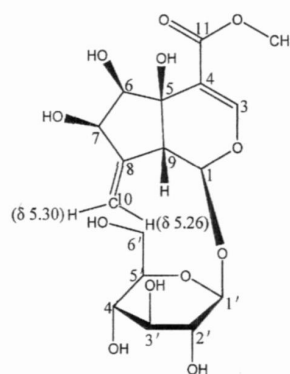


图 1 化合物的化学结构式

Fig 1 Structure of compound

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 第六十五卷. 第二分册. 北京: 科学出版社, 1977.
- [2] 青海省药品检验所, 青海省藏医药研究所. 中国藏药 [M]. 第三卷. 上海: 上海科学技术出版社, 1996.

- [3] 国家中医药管理局中华本草委员会. 中华本草 [M]. 第七册. 第十九卷. 上海: 上海科学技术出版社, 2004.
- [4] 余振喜, 王钢力, 林瑞超, 等. 萝卜素甙化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(8): 656-658.
- [5] 薛恒跃, 王钢力, 李 萍, 等. 萝卜素甙化学成分的研究 [J]. 中国药学杂志, 2008, 43(10): 739-741.
- [6] Kumar R, Bhan S, Kalla A K, et al. 28-Norolean-16, 21-diene triterpenes from *Phlomis spectabilis* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(8): 2797-2799.
- [7] Damtoft S, Jensen S R, Nielsen B J. ^{13}C -NMR and ^1H -NMR spectroscopy as a tool in the configurational analysis of iridoid glucosides [J]. *Phytochemistry*, 1981, 20(12): 2717-2732.

小果菝葜化学成分的研究

张红生¹, 康利平¹, 邹 鹏¹, 韩立峰², 熊呈琦¹, 赵 阳¹, 谭大维¹, 马百平^{1*}, 文德鉴³

(1. 军事医学科学院 放射与辐射医学研究所, 北京 100850; 2. 天津中医药大学, 天津 300193;

3. 湖北民族学院, 湖北 恩施 445000)

摘要:目的 研究小果菝葜 *Smilax davidiana* 的化学成分。方法 采用 60%乙醇回流提取, 大孔吸附树脂 SP825、Sephadex L H-20、硅胶和 ODS 柱色谱, 以及制备 HPLC 等方法进行分离纯化, 并根据化合物的光谱数据鉴定其结构。结果 从小果菝葜中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定为白藜芦醇()、反式白藜芦醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷()、顺式白藜芦醇-3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷()、槲皮素-3-O- α -L-吡喃鼠李糖苷()、3'-甲氧基-槲皮素-3-O- α -L-吡喃鼠李糖苷()、儿茶素()、表儿茶素()、1'-O-苄基- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷()、1'-O-苄基- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷()、1'-O-苄基- β -D-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-吡喃葡萄糖苷()、2,4,6-三羟基苯乙酮-2,4-二-O- β -D-吡喃葡萄糖苷()、3-甲基-正丁醇-1-O- α -L-吡喃鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-吡喃葡萄糖苷()。结论 化合物 、 ~ 和 为首次从菝葜属植物中分离得到, 化合物 ~ 、 、 和 为首次从该植物中分离得到。

关键词:小果菝葜; 百合科; 结构鉴定

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)01-0011-04

Chemical constituents from *Smilax davidiana*

ZHANG Hong-sheng¹, KANG Li-ping¹, ZOU Peng¹, HAN Li-feng², XIONG Cheng-qi¹,

ZHAO Yang¹, TAN Da-wei¹, MA Bai-ping¹, WEN De-jian³

(1. Institute of Radiation Medicine, Academy of Military Medical Sciences, Beijing 100850, China; 2. Tianjin University of Traditional Chinese Medicine, Tianjin 300193, China; 3. Hubei University for Nationalities, Enshi 445000, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Smilax davidiana*. **Methods** The compounds were extracted with 60% alcohol, isolated by repeated column chromatography on macroporous adsorptive resins SP825, Sephadex L H-20, silica gel, ODS and preparative HPLC, and their structures were elucidated by the spectroscopic methods. **Results** Twelve compounds were isolated and identified as resveratrol (), *trans*-resveratrol-3-O- β -D-glucopyranoside (), *cis*-resveratrol-3-O- β -D-glucopyranoside (), quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside (), 3'-methoxyl-quercetin-3-O- α -L-rhamnopyranoside (), catechin (), epicatechin (), 1'-O-benzyl- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (), 1'-O-phenethyl- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (), 1'-O-phenethyl- β -D-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside (), 2,4,6-trihydroxyacetophenone-2,4-di-O- β -D-glucopyranoside (), and 3-methyl-butanol-1-O- α -L-rhamnopyranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)- β -D-glucopyranoside (). **Conclusion** Compounds , — , and are obtained from the plants of *Smilax* L. for the first time, and compounds — , , , and are isolated from *S. davidiana* for the first time.

Key words: *Smilax davidiana* A. DC.; Liliaceae; structure identification

收稿日期: 2008-07-20

作者简介: 张红生(1978—), 河南开封人, 军事医学科学院 2005 级硕士研究生, 研究方向为中草药有效成分研究。

Tel: (010) 66932247 E-mail: zhanghongs@sina.com

*通讯作者 马百平 Tel/Fax: (010) 66930265 E-mail: ma_bp@sohu.com