

- compounds [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68: 807-809.
- [11] Iida T, Nakano M, Ito K. Hydroperoxy sesquiterpene and lignan constituents of *Magnolia kobus* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(2): 673.
- [12] Latip J, Hartley T G, Waterman P G. Lignans and coumarins metabolites from *Meliopha hayesii* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 34(2): 107-110.
- [13] Xu X H, Ruan B Q, Jiang S H, et al. Megastigmanes and flavonoid glycosides of *equisetumdebile* [J]. *中国天然药物*, 2005, 3(2): 93-96.
- [14] 潘 辉, 赵余庆. 苦瓜化学成分的研究 [J]. *中草药*, 2007, 38(1): 9-11.
- [15] 肖志艳, 陈迪华, 斯建勇. 苦瓜的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2000, 31(8): 571-573.

千斤拔化学成分研究

李 华¹, 杨美华¹, 斯建勇¹, 马小军^{1,2*}, 缪剑华²

(1. 中国医学科学院 北京协和医学院 药用植物研究所, 北京 100094; 2. 中国医学科学院
北京协和医学院 药用植物研究所广西分所, 广西 南宁 530023)

摘 要:目的 研究千斤拔 *Flemingia philippinensis* 根的化学成分。方法 采用硅胶、反向硅胶及葡聚糖凝胶 Sephadex L H-20 等色谱手段进行化学成分的分离纯化, 根据理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果 从千斤拔根的 75%乙醇提取物中分离出 18 个化合物, 分别鉴定为 lupinifolin (), flemichin D (), 5, 7, 3', 4'-四羟基异黄酮 (), 5, 7, 2', 3', 4'-五羟基异黄酮 (), 染料木苷 (), 槐属苷 (), 大黄酚 (), 大黄素甲醚 (), 大黄素 (), 岛青霉素 (islandicin,), 咖啡酸二十八烷酯 (), 单棕榈酸甘油酯 (), 滨蒿内酯 (), 水杨酸 (), 对甲氧基苯丙酸 (), 白桦酸 (), 羽扇豆醇 (), β -谷甾醇 ()。结论 以上化合物中, 除 、 、 、 、 外均为首次从千斤拔属植物中分离得到, 其中化合物 为首次从植物中分离得到的天然产物。

关键词: 千斤拔; 黄酮; 萜醌

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)04-0512-05

Chemical constituents from roots of *Flemingia philippinensis*

LI Hua¹, YANG Mei-hua¹, SI Jian-yong¹, MA Xiao-jun^{1,2*}, MIAO Jian-hua²

(1. Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100094, China; 2. Guangxi Branch of Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Nanning 530023, China)

Abstract : Objective To study the chemical constituents in the roots of *Flemingia philippinensis*.

Methods Silica gel column chromatography, ODS silica gel column chromatography, and Sephadex L H-20 were employed for the isolation and purification. The structures were identified on the basis of spectral data (UV, EIMS, ¹H-NMR, and ¹³C-NMR) and chemical properties. **Results** Eighteen compounds were isolated from 75% ethanolic extract in the roots of *F. philippinensis* and their structures were identified as follows: lupinifolin (), flemichin D (), orobol (5, 7, 3', 4'-tetrahydroxyisoflavone,), 5, 7, 2', 3', 4'-pentahydroxyisoflavone (), genistin (), sophoricoside (), chrysophanol (), physcion (), emodin (), islandicin (), 3', 4'-dihydroxy-trans-cinnamic acid octacosyl ester (), monopalmitin (), scoparone (), salicylic acid (), *p*-methoxyphenylpropionic acid (), betulinic acid (), lupeol (), and β -sitosterol (). **Conclusion** All the compounds are isolated from the plants of *Flemingia* Roxb. ex Ait. et Ait. f. for the first time except for the compounds , , , , and . Compound is a new natural product.

Key words : *Flemingia philippinensis* Merr. et Rolfe; flavone; anthraquinone

* 收稿日期: 2008-06-19

基金项目: 广西科技攻关课题(0537017-2)

作者简介: 李 华(1978—), 女, 中国医学科学院药用植物研究所在读博士生, 研究方向为天然药物化学。

Tel.: 13810381309 E-mail: lixian78101@163.com

*通讯作者 马小军 Tel.: (010) 62819410 E-mail: xjma@public.bta.net.cn

千斤拔 *Flemingia philippinensis* Merr. et Rolfe 即蔓性千斤拔,为豆科千斤拔属植物,在我国主要分布于西南、中南和东南地区,其主要功能有祛风除湿、消炎止痛等^[1,2]。目前报道千斤拔中主要含有黄酮类化合物^[3~5],本实验对该植物的化学成分做了进一步的研究,得到一系列化合物,分别鉴定为 lupinifolin()、flemichin D()、5,7,3',4'-四羟基黄酮()、5,7,2',3',4'-五羟基黄酮()、染料木苷()、槐属苷() 6 个黄酮类成分,大黄酚()、大黄素甲醚()、大黄素()、岛青霉素() 4 个蒽醌类成分,咖啡酸二十八烷酯()和单棕榈酸甘油酯() 2 个酯类成分,香豆素类:滨蒿内酯()、水杨酸()、对甲氧基苯丙酸()、白桦酸()、羽扇豆醇()和 β -谷甾醇()等几个其他类成分。

1 仪器与材料

熔点用 XT4—100X 显微熔点仪测定,温度计未校正;NMR 用 Bruker DRX-500 (瑞士) ($^1\text{H-NMR}$, 500 MHz; $^{13}\text{C-NMR}$, 125 MHz) 核磁共振仪测定;MS 由 Auto Spec-ultima 质谱仪测定,电离电压为 70 eV;UV 由 WATERS 2690-996 HPLC 测定;Sephadex LH-20 为 GE 公司产品;ODS 硅胶为 Merck 产品;柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂产品;薄层色谱硅胶板为烟台芝罘区黄务产品;溶剂均为分析纯。

实验药材于 2006 年 4 月采自广西药用植物园,由中国医学科学院北京协和医学院药用植物研究所马小军研究员鉴定为千斤拔 *F. philippinensis* Merr. et Rolfe 的根,凭证标本存放于中国医学科学院北京协和医学院药用植物研究所标本馆。

2 提取和分离

千斤拔根干样品 35 kg,粉碎,10 倍体积 75%乙醇回流提取 3 次,每次 2 h,合并提取液,减压浓缩后得浸膏 800 g,浸膏混悬于适量水中,石油醚脱脂,浓缩后得石油醚部位 53 g(A),剩余部分浓缩得浸膏 723 g,硅胶柱色谱对该浸膏进行粗分,以氯仿-甲醇(10:20 1:10 1:5 1:0 1)为流动相梯度洗脱,得到 5 个部位(B1~B5)。对 A、B1(28 g)、B2(18 g)和 B3(12 g) 4 个部位反复进行硅胶柱、ODS 硅胶柱和 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离,结合结晶及重结晶等方法,从 A 部位得到化合物 (28 mg)、(15 mg)、(29 mg)、(12 mg)、(22 mg)、(102 mg)、(10 mg)和 (56 mg),从 B1 部位得到化合物 (3 mg)、(26 mg)、(2

mg)、(3 mg)、(14 mg)和 (0.8 mg),从 B2 部位得到化合物 (17 mg)和 (7 mg),从 B3 部位得到化合物 (120 mg)和 (14 mg)。

3 结构鉴定

化合物 :黄色针晶(甲醇-水),UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 273.3, 356.5。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 显示, δ 5.33(1H, dd, J = 3.0, 12.5 Hz, H-2), 2.80(1H, dd, J = 3.0, 17.0 Hz, H-3 α), 3.03(1H, dd, J = 12.5, 17.0 Hz, H-3 β) 3 组质子表明该化合物为二氢黄酮。 δ 6.87(2H, dd, J = 3.0, 8.0 Hz, H-3', 5') 和 7.32(2H, dd, J = 3.0, 8.0 Hz, H-2', 6') 表明 B 环为 4 取代。分子中除了含 1 个异戊烯基 [δ 3.20(2H, d, J = 7.0 Hz, H-1''), 5.15(1H, t, J = 7.0 Hz, H-2''), 1.45(3H, s, CH_3 -4'') 和 1.47(3H, s, CH_3 -5'')] 处,另外 1 个 C-6 位取代的异戊烯基与 C-7 位羟基成吡喃环 [δ 6.64(1H, d, J = 10.0 Hz, H-4''), 5.50(1H, d, J = 10.0 Hz, H-5'') 和 1.45(6H, s, CH_3 -6'' $\times$ 2)]。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 78.5 (C-2), 43.0 (C-3), 196.8 (C-4), 102.6 (C-10), 156.5 (C-5), 102.8 (C-6), 160.1 (C-7), 108.7 (C-8), 159.4 (C-9), 130.6 (C-1'), 127.6 (C-2', 6'), 156.1 (C-4'), 115.5 (C-3', 5'), 115.5 (C-1''), 126.0 (C-2''), 78.2 (C-3''), 28.3 (CH_3 -4'' $\times$ 2), 21.4 (C-1''), 122.4 (C-2''), 131.1 (C-3''), 17.8 (C-4''), 25.7 (C-5'')。以上数据与文献报道一致^[6],故鉴定化合物 为 lupinifolin。

化合物 :黄色无定形固体(甲醇-水),UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 275.7, 313.6, 364.5。EFMS m/z : 422 (M^+), 407, 404, 379, 378, 349。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 显示, δ : 5.55(1H, dd, J = 3.0, 13.0 Hz, H-2), 2.86(1H, dd, J = 3.0, 17.0 Hz, H-3 α), 3.07(1H, dd, J = 13.0, 17.0 Hz, H-3 β) 3 组质子表明该化合物为二氢黄酮。 δ 6.43(1H, d, J = 2.0 Hz, H-3'), 6.41(1H, s, H-5') 和 7.13(1H, d, J = 8.0 Hz, H-6') 表明 B 环质子为 ABX 系统取代。 δ 3.22(2H, d, J = 7.0 Hz, H-1''), 5.11(1H, t, J = 7.0 Hz, H-2'') 和 1.66(3H, s, CH_3 -4'') 为异戊烯基取代 C-8 位,另外 1 个 C-6 位取代的异戊烯基与 C-7 位羟基成吡喃环 [δ 6.63(1H, d, J = 10.0 Hz, H-4''), 5.52(1H, d, J = 10.0 Hz, H-5'') 和 1.44(6H, s, CH_3 -6'' $\times$ 2)]。以上波谱数据与文献报道一致^[4],故鉴定化合物 为 flemichin D。

化合物 :浅灰色枝状结晶(甲醇),5% AlCl_3 -乙醇溶液显色 365 nm 下呈黄色荧光斑点,提示可

能为黄酮类化合物, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 259。ESI-MS m/z : 286 $[M-H]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) 显示, δ 6.22 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-8), δ 6.35 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-6) 为 A 环两个质子。 δ 6.35 (1H, d, $J=2.5$ Hz, H-3'), δ 6.38 (2H, dd, $J=8.0, 2.5$ Hz, H-5') 和 δ 7.03 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-6') 3 个质子分别为 B 环质子。 δ 8.00 (1H, s, H-2) 为 C 环质子。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 157.2 (C-2), 122.1 (C-3), 183.2 (C-4), 164.2 (C-5), 100.7 (C-6), 166.5 (C-7), 95.3 (C-8), 169.3 (C-9), 106.8 (C-10), 111.4 (C-1'), 158.3 (C-2'), 104.9 (C-3'), 160.8 (C-4'), 108.7 (C-5'), 133.7 (C-6')。以上波谱数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定化合物为 5,7,3',4'-四羟基异黄酮 (orobol)。

化合物: 浅黄色枝状结晶 (甲醇), 5% AlCl_3 -乙醇溶液显色 365 nm 下呈蓝色荧光斑点, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 255.6, 282.8, 333.8。ESI-MS m/z : 302 $[M-H]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) 显示, δ 6.26 (1H, s, H-3) 为黄酮 C-3 位质子, δ 6.46 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-6) 和 δ 6.98 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-8) 为 A 环 2 个间位质子, δ 6.88 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5') 和 δ 7.74 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-6') 为 B 环 2 个邻位质子。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 157.2 (C-2), 122.1 (C-3), 183.2 (C-4), 164.2 (C-5), 100.7 (C-6), 166.5 (C-7), 95.3 (C-8), 169.3 (C-9), 106.8 (C-10), 111.4 (C-1'), 158.3 (C-2'), 104.9 (C-3'), 160.8 (C-4'), 108.7 (C-5'), 133.7 (C-6')。以上波谱数据综合判断化合物为 5,7,2',3',4'-五羟基黄酮, 该化合物为首次从植物中分离得到的天然产物。

化合物: 白色粉末 (甲醇), 5% AlCl_3 -乙醇溶液显色 365 nm 下呈黄色荧光斑点, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 260.4, 326.7。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 8.42 (1H, s, H-2), δ 6.46 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-6), δ 6.82 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-8), δ 7.38 (2H, d, $J=8.0$ Hz, H-2', 6'), δ 6.82 (2H, d, $J=8.0$ Hz, H-3', 5'), δ 5.06 (1H, d, $J=7.5$ Hz) 为糖的端基质子, δ 3.10 ~ 3.80 (糖基上的氢质子信号), δ 12.92 (1H, br s, OH-5), δ 9.58 (1H, br s, OH-4'), δ 4.5 ~ 5.5 为糖上羟基, 以上数据显示苷元为染料木素, 连接的糖为 β -D 型六碳糖。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 154.8 (C-2), 122.7 (C-3), 180.6 (C-4), 161.8 (C-5), 100.1 (C-6), 163.2 (C-7), 94.7 (C-8), 157.6 (C-9), 106.2 (C-10), 121.1 (C-1'), 130.3 (C-2', 6'), 115.2 (C-3', 5'), 157.4 (C-4'), 99.7 (C-1''), 73.2 (C-2''), 77.3 (C-

3''), 69.8 (C-4''), 76.6 (C-5''), 60.8 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物为染料木苷 (genistin)。

化合物: 白色粉末 (甲醇-水), 5% AlCl_3 -乙醇溶液显色 365 nm 下呈黄色荧光斑点。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 261.5, 330.7。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CD_3OD) δ : 8.16 (1H, s, H-2), δ 6.52 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), δ 6.70 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), δ 7.48 (2H, d, $J=8.0$ Hz, H-2', 6'), δ 6.98 (2H, d, $J=8.0$ Hz, H-3', 5'), δ 5.04 (1H, d, $J=7.5$ Hz) 为糖的端基质子, δ 3.30 ~ 4.00 (糖环上的氢质子信号), 以上数据显示苷元为染料木素, 连接的糖为 β -D 型六碳糖。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CD_3OD) δ : 154.8 (C-2), 124.7 (C-3), 180.6 (C-4), 162.8 (C-5), 100.0 (C-6), 164.2 (C-7), 94.7 (C-8), 157.7 (C-9), 106.8 (C-10), 122.1 (C-1'), 130.6 (C-2', 6'), 116.2 (C-3', 5'), 157.4 (C-4'), 100.7 (C-1''), 73.7 (C-2''), 77.5 (C-3''), 70.0 (C-4''), 76.9 (C-5''), 61.8 (C-6'')。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物为槐属苷 (sophoricoside)。

化合物: 黄色针晶 (氯仿-甲醇), mp 186 ~ 187。ESI-MS m/z : 254 (M^+), 226, 198。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定为大黄酚 (chrysophanol)。

化合物: 黄色针晶 (氯仿-甲醇), mp 195 ~ 196。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定为大黄素甲醚 (physcion)。

化合物: 橙色针晶 (丙酮), mp 256 ~ 257。ESI-MS 和 $^1\text{H-NMR}$ 数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定为大黄素 (emodin)。

化合物: 砖红色片晶 (氯仿-甲醇), mp 214 ~ 216。ESI-MS m/z : 270 $[M-H]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 2.38 (3H, s, CH_3), δ 7.16 (1H, s, H-2), δ 7.88 (1H, dd, $J=1.0, 8.0$ Hz, H-5), δ 7.69 (1H, t, $J=8.0, 8.0$ Hz, H-6), δ 7.30 (1H, dd, $J=1.0, 8.0$ Hz, H-7), δ 13.49 (1H, s, OH-1), δ 12.28 (1H, s, OH-4), δ 12.33 (1H, s, OH-8)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定为岛青霉素 (islandicin)。

化合物: 白色固体 (氯仿-甲醇), 溴酚蓝显色蓝色背景下呈现黄色斑点。ESI-MS m/z : 572 (M^+), 544, 516, 488, 180, 163, 125, 111, 97, 83, 69, 57。MS 中存在多个 (-14) 片段推测可能为长链饱和脂肪族化合物。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) 中 δ 6.87 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), δ 7.02 (1H, dd, $J=8.0, 1.5$ Hz, H-6') 和 δ 7.09 (1H, d, $J=1.5$ Hz, H-2') 3

组峰构成苯环典型的 ABX 系统, δ 5.54 (2H, br s, -OH $\times 2$) 为苯环上两个羟基取代, 另一取代为丙烯醇基, δ 6.27 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-2) 与 7.57 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-3) 构成反式双键, 故该片段为咖啡酸酯基。 δ 4.18 (2H, t, -CH₂), 1.69 (2H, m, -CH₂), 1.36 (2H, m, -CH₂), 0.88 (3H, t, -CH₃) 和 1.25 (52H, br s) 为饱和脂肪族质子信号, 结合 EIMS 及碳谱数据表明该化合物为咖啡酸二十八烷酯。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 167.5 (C-1), 116.2 (C-2), 144.4 (C-3), 128.0 (C-1'), 114.5 (C-2'), 146.0 (C-3'), 143.7 (C-4'), 115.6 (C-5'), 112.5 (C-6'), 64.8 (C-1''), 28.8 (C-2''), 26.0 (C-3''), 29.3 (C-4''), 29.6 (C-5'' ~ 24''), 29.4 (C-25''), 31.9 (C-26''), 22.7 (C-27''), 14.1 (C-28'')。以上数据与文献报道数据一致^[11], 故确定化合物为咖啡酸二十八烷酯 (3', 4'-dihydroxy-trans-cinamic acid octacosyl ester)。

化合物 : 白色片晶 (氯仿-甲醇), mp 75 ~ 76。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 4.20 (1H, dd, $J = 4.5, 11.5$ Hz, H-1a), 4.14 (1H, dd, $J = 4.5, 11.5$ Hz, H-1b), 3.90 (1H, m, H-2), 3.70 (1H, m, H-3a), 3.60 (1H, m, H-3b), 2.34 (1H, t, $J = 7.0$ Hz, H-2'), 1.62 (2H, m, $J = 7.0$ Hz, H-3'), 1.20 ~ 1.30 (24H, m, H-4' ~ 15'), 0.88 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, H-16', 长链末端甲基), 2.60 (1H, s, -OH), 2.22 (1H, s, -OH)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 65.2 (C-1), 70.3 (C-2), 63.4 (C-3), 174.3 (C-1'), 34.2 (C-2'), 24.9 (C-3'), 29.1 (C-4'), 31.9 (C-14'), 22.7 (C-15'), 14.1 (C-16'), 29.2 ~ 29.6 (C-5' ~ 13'), 推测可能为单棕榈酸甘油酯类。EIMS m/z : 299, 256, 239, 213, 134, 129, 112, 98, 91, 74, 60, 55。质谱中未出现分子离子峰, 单棕榈酸甘油酯裂解规律: 发生 α 裂解, 出现 91 和 239 片段; 发生麦式重排, 则出现 74 和 256 碎片。与文献对比^[12], 确定化合物为单棕榈酸甘油酯 (monopalmitin)。

化合物 : 无色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 138 ~ 140。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.28 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-3), 7.61 (1H, d, $J = 9.5$ Hz, H-4), 6.29 (1H, s, H-5), 6.27 (1H, s, H-8), 3.94 (3H, s, OCH₃-6), 3.92 (3H, s, OCH₃-7)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 161.3 (C-2), 113.6 (C-3), 143.2 (C-4), 100.1 (C-5), 152.9 (C-6), 150.1 (C-7), 108.1 (C-8), 111.5 (C-4a), 146.4 (C-8a)。以上数据与文献报道一致^[13], 确定化合物为滨蒿

内酯 (scoparone)。

化合物 : 无色针晶 (氯仿), mp 156 ~ 158。EIMS m/z : 138 (M^+), 120, 92, 64。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.94 (1H, t, $J = 2.0$ Hz, H-3), 7.53 (1H, m, H-4), 7.01 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 7.92 (1H, dd, $J = 1.5, 8.5$ Hz, H-6), 10.45 (1H, s, -COOH)。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 111.1 (C-1), 162.2 (C-2), 117.8 (C-3), 136.8 (C-4), 119.5 (C-5), 130.8 (C-6), 172.8 (-COOH)。熔点与质谱均与文献报道的水杨酸一致^[14]。

化合物 : 无色棱晶 (醋酸乙酯-石油醚), ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 7.13 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.84 (2H, dd, $J = 8.5, 1.5$ Hz, H-3', 5'), 2.90 (2H, t, $J = 8.0, 8.0$ Hz, H- α), 2.65 (2H, t, $J = 8.0, 8.0$ Hz, H- β), 3.79 (3H, s, OCH₃-4')。¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 132.2 (C-1'), 129.2 (C-2', 6'), 114.0 (C-3', 5'), 158.2 (C-4'), 178.7 (C-1), 35.8 (C- α), 29.8 (C- β), 55.3 (-OCH₃)。以上数据与对甲氧基苯丙酸的标准图谱一致, 鉴定为对甲氧基苯丙酸 (*p*-methoxyphenylpropionic acid)。

化合物 : 无色针晶 (甲醇), mp 276 ~ 278。EIMS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献报道一致^[15], 鉴定化合物为白桦酸 (betulinic acid)。

化合物 : 白色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 207 ~ 211, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 4.69 (1H, d, H-29), 4.57 (1H, d, H-29), 3.18 (1H, dd, $J = 4.5, 11.0$ Hz, H-3), 2.38 (1H, m, H-19), 0.97、0.74、0.83、1.03、0.95、0.79、1.68 (各 3H, s, CH₃-23, 24, 25, 26, 27, 28, 30)。以上数据与文献报道基本一致^[15], 故鉴定为羽扇豆醇 (lupeol)。

化合物 : 无色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 139 ~ 141。Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 10% 硫酸-乙醇显紫色, 与 β -谷甾醇对照品共薄层 Rf 值相同; ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) 与 β -谷甾醇对照品的谱图相同, 故化合物确定为 β -谷甾醇 (β -sitosterol)。

致谢: 核磁共振谱由北京微量化学所核磁共振中心代测, 质谱由中国医学科学院北京协和医学院药物研究所代测。

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 41

- 卷. 北京: 科学出版社, 1995.
- [2] 齐谋甲. 中国药物大辞典 [M]. 上册. 北京: 中国医药科技出版社, 1991.
- [3] Chen M, Luo S Q, Chen J H. Two isoflavones from *Flemingia philippinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1991, 30 (11): 3842-3846.
- [4] 陈敏, 罗思齐, 陈钧鸿. 蔓性千斤拔化学成分的研究 [J]. *药学报*, 1990, 26(1): 42-48.
- [5] Krishnamurthy H G, Prasad J. Isoflavones of *Moghania macrophylla* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19(12): 2797-2798.
- [6] Chulabhorn M, Hunsa P, Somsak R. Prenylated flavanones from *Derris reticulata* [J]. *Phytochemistry*, 1977, 16 (4): 825-829.
- [7] Siva Prasad J, Varma R S. 5, 7, 2', 4'-Tetrahydroxyisoflavone in *Moghania macrophylla* [J]. *Phytochemistry*, 1977, 16(7): 1120.
- [8] 唐于平, 楼凤昌, 马雯, 等. 槐果皮中的异黄酮甙类成分 [J]. *中国药科大学学报*, 2001, 32(3): 187-189.
- [9] Lu Y H, Wang Z T, Xu L S, et al. Three anthraquinones isolated from *Aster tataricus* L. f [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2003, 12(2): 112-113.
- [10] Kesava R B, Hanumaiah T, Rao C P, et al. Anthraquinones in *Ventilago* species [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22 (11): 2583-2594.
- [11] Herath H M T B, de Silva S. New constituents from *Gliricidia sepium* [J]. *Fitoterapia*, 2000, 71(6): 722-724.
- [12] 张颖, 孔令义. 佛手化学成分研究 [J]. *中国现代中药*, 2006, 8(6): 16-17.
- [13] 施瑶, 李定祥, 闵知大. 异叶花椒的化学成分研究 [J]. *中草药*, 2006, 37(1): 13-15.
- [14] 郭红丽, 周金云. 青藤藤的化学成分研究() [J]. *中草药*, 2005, 36(3): 350-351.
- [15] 郇嵩, 浮光苗, 范丽华, 等. 单刀根化学成分的研究 [J]. *中国天然产物*, 2005, 3(3): 144-147.

丝毛瑞香化学成分研究

陈玉琪^{1,2}, 苏娟², 沈云亨², 陈湖海², 孔令义¹, 张卫东^{2,3*}

(1. 中国药科大学天然药物化学教研室, 江苏南京 210009; 2. 第二军医大学药学院天然药物化学教研室, 上海 200433; 3. 上海交通大学药学院, 上海 200030)

摘要:目的 研究丝毛瑞香的化学成分。方法 利用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱进行分离, 通过波谱解析和理化性质进行化合物结构鉴定。结果 分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为 oleodaphnal (), sesquiterpene oxolactone (), 对羟基桂皮酸 (), 对羟基桂皮酸正二十酯 (), 对羟基桂皮酸正二十二酯 (), 咖啡酸甲酯 (), 咖啡酸正二十酯 (), β -谷甾醇 (), β -谷甾酮 () 和胡萝卜苷 ()。结论 化合物 为首次从该属植物中分离得到, 其余均为首次从本植物中分离得到。

关键词: 丝毛瑞香; 倍半萜烯; 桂皮酸衍生物; 咖啡酸衍生物

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2670(2009)04-0516-03

Chemical constituents of *Daphne holosericea*

CHEN Yu-qi^{1,2}, SU Juan², SHEN Yun-heng², CHEN Hu-hai², KONG Ling-yi¹, ZHANG Wei-dong^{2,3*}

(1. Department of Natural Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China;

2. Department of Phytochemistry, School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai

200433, China; 3. School of Pharmacy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200030, China)

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents of *Daphne holosericea*. **Methods** Repeated column chromatography with silical gel and Sephadex L H-20 were used to isolate chemical constituents, whose structures were elucidated on the basis of spectral analyses, their physicochemical properties, and comparison of spectral data with literature values. **Results** Ten compounds were isolated and identified as oleodaphnal (), sesquiterpene oxolactone (), *p*-coumaric acid (), *E*-eicosyl-*p*-coumarate (), *E*-docosyl-*p*-coumarate (), caffeic acid methyl ester (), caffeic acid *n*-dueicosanyl ester (), β -sitosterol (), β -sitosterone (), and daucosterol (). **Conclusion** Sesquiterpene oxolactone () is first obtained from the plants of *Daphne* L., and the other nine are isolated from this plant for the first time.

* 收稿日期: 2008-07-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (NSFC30725045), 上海市自然科学基金资助项目 (07DZ19728)

作者简介: 陈玉琪 (1983—), 女, 在读硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。Tel: (021) 81871114

E-mail: yuqi_chen_2008@yahoo.com.cn

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