

(1H, dd, J = 31.0, 141.6 Hz, H22), 21.41 (1H, dd, J = 31.7, 141.6 Hz, H26), 21.29 (1H, dd, J = 31.7, 121.8 Hz, H26), 21.20 (1H, dd, J = 31.7, 141.6 Hz, H22)。¹³CNMR(125 MHz, MeOD) 见表 1。根据波谱数据并与文献对照^[10], 将化合物 1 鉴定为 3,4,5-三咖啡奎尼酸。

化合物 0: 白色针晶, mp 147~ 148 e。与胆甾醇对照品混合熔点不下降, 且薄层色谱 Rf 值一致, 故鉴定为胆甾醇。

参考文献:

- [1] Ahmad V U, Fizza KI Arguticinin, a sesquiterpene from *Pluchea arguta* [J] Phytochemistry, 1988, 27(6): 1861-1862
- [2] Uchiyama T, Miyase T, Veno A, et al 1 Terpenic glycosides from *Pluchea indica* [J] Phytochemistry, 1989, 28(12): 3362-3372
- [3] Scholz E, Heinrich M, Hunkler D Caffeoylquinic acids and some biological activities of *Pluchea symphytifolia* [J]

- Planta Med, 1994, 60: 360-364]
- [4] Sen T, Dhara A K. Antioxidant activity of the methanolic fraction of *Pluchea indica* root extract [J]. Phytother Res, 2002, 16: 332-335]
- [5] Evidente A L. Isolation of diol and aldehyde from *Pseudomonas syringae* PVL Savastanoi [J]. J Nat Prod, 1986, 49(5): 932-939]
- [6] Wenkert E, Gottlieb H E. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of flavonoid and isoflavonoid compounds [J]. Phytochemistry, 1977, 16: 1811-1816]
- [7] Hakim E H, Achmad S A, Effendy E L, et al. Structural studies of three sesquiterpenes from *Litsea* spp. (Lauraceae) [J]. Aust J Chem, 1993, 46: 1352-1362]
- [8] Alam M S, Chopra N, Ali M, et al. Oleane and stigmastanol derivatives from *Ambronia augusta* [J]. Phytochemistry, 1996, 41(4): 1197-1200]
- [9] Chei S U, Yang M C, Lee K H, et al. Lignan and terpene constituents of the aerial parts of *Saussurea pulchella* [J]. Arch Pharm Res, 2007, 30(9): 1067-1074]
- [10] Timmermann B N, Hoffmann J J, Jolad S D, et al. Constituents of *Chrysothamnus paniculatus* 3: 3, 4, 5-tricafeoylquinic acid (a new shikimate prearomatic) and 3, 4, 3', 5'- and 4, 5-dicafeoylquinic acids [J]. J Nat Prod, 1983, 46(3): 365-368]

珍珠菜化学成分的研究

邹海艳,屠鹏飞^{*}

(北京大学中医药现代研究中心、北京大学药学院 天然药物学系, 北京 100191)

摘要:目的 对珍珠菜 *Lysimachia clethroides* 的化学成分进行研究。方法 采用溶剂法和色谱法提取分离, 波谱法鉴定化合物结构。结果 从珍珠菜中分离得到了 13 个化合物, 分别鉴定为正十六烷酸($\tilde{N}$)、对羟基苯甲酸($\tilde{O}$)、东莨菪亭($\tilde{O}$)、原儿茶酸($\tilde{O}$)、木犀草素($\tilde{O}$)、山柰酚2 β -O-芸香糖苷($\tilde{O}$)、槲皮素2 β -O-(6 α -O反式香豆酰基)- β -D-葡萄糖苷($\times$)、柚皮素($\emptyset$)、山柰酚2 β -O-葡萄糖苷($\tilde{U}$)、异鼠李素2 β -O-芸香糖苷($\tilde{U}$)、蒙花苷($\tilde{U}$)、3 β , 16 α -二羟基-13, 28 β -环氧-2-齐墩果烷-2 β -O- β -D-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)-2 β -O- β -D-葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 4)-[β -D-葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]-2 β -O-阿拉伯糖苷($\tilde{U}$)、3 β , 16 α -2 β -三羟基-13, 28 β -环氧-2-齐墩果烷-2 β -O- β -D-鼠李糖基-(1 $\rightarrow$ 2)-2 β -O- β -D-葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 4)-[2 β -O-葡萄糖基-(1 $\rightarrow$ 2)]-2 β -O-阿拉伯糖苷(红毛紫钟苷 E, ardisimamiloside E, $\tilde{U}\tilde{O}$)。结论 化合物 $\tilde{N} \sim \tilde{O}$ 为首次从该植物中分离得到, 化合物 $\times \sim \tilde{U}\tilde{O}$ 为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 珍珠菜; 珍珠菜属; 黄酮类化合物; 报春花科

中图分类号:R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)05-0704-05

珍珠菜 *Lysimachia clethroides* Duby 为报春花科珍珠菜属植物, 又名红根草、红头绳(江西)、劳伤药(云南)、酸罐罐(陕西)等^[1], 全草入药, 具有清热解毒、活血调经、利水消肿等功效。前期曾报道了从该植物全草中分离出 7 个已知的黄酮类化合物^[2], 通过进一步的化学研究, 从中又分离得到了 13 个化合物, 分别鉴定为正十六烷酸($\tilde{N}$)、对羟基苯甲酸($\tilde{O}$)、东莨菪亭($\tilde{O}$)、原儿茶酸($\tilde{O}$)、木犀草素($\tilde{O}$)、山柰酚-2-O-芸香糖苷($\tilde{O}$)、槲皮素-2-O-反式香豆酰基-2-O-葡萄糖苷($\times$)、柚皮素($\emptyset$)、山柰

酚27O2葡萄糖苷($\hat{U}$)、异鼠李素232O芸香糖苷($\hat{U}$)、蒙花苷($\hat{U}$)、3B_{16A}二羟基213, 28环氧齐墩果烷232O2{ $\hat{A}$ L2鼠李糖基(1 y 2)2O2B2D2葡萄糖2(1 y 4)2[$\hat{B}$ D2葡萄糖2(1 y 2)]2 $\hat{A}$ L2阿拉伯糖苷}($\hat{U}\hat{O}$)、3B_{16A}2O三羟基213, 28环氧齐墩果烷232O2{ $\hat{A}$ L2鼠李糖基(1 y 2)2O2B2D2葡萄糖2(1 y 4)2[$\hat{B}$ D2葡萄糖2(1 y 2)]2 $\hat{A}$ L2阿拉伯糖苷}(红毛紫钟苷E, ardisimamiloside E, $\hat{U}\hat{O}$)。其中, 化合物 $\hat{N} \sim \hat{O}$ 为首次从该植物中分离得到, 化合物 $\times \sim \hat{U}\hat{O}$ 为首次从该属植物中分离得到。

* 收稿日期: 2008208205

作者简介: 邹海艳(1974), 女, 硕士, 研究方向为天然活性物质与新药研究。 E-mail: bwzhy@sina.com

* 通讯作者 屠鹏飞 Tel/Fax: 01082802750 E2mail: pengfeitu@bjmul.edu.cn

1 仪器与试药

紫外分光光度仪为 2401PC 型。核磁共振波谱仪为 Bruker Advance 300 型, 内标为 TMS。质谱采用 KYKY2ZHP25[#] 型, APEX 0 和 Id1 700 MAD2 L2TOF 质谱仪测定, 实验用硅胶为青岛海洋化工厂产品, Sephadex LH220 为 Pharmacia 公司生产。所用试剂均为分析纯。

实验用药材购自安徽亳州, 经北京大学药学院天然药物学系屠鹏飞教授鉴定。

2 提取与分离

珍珠菜全草 12 kg, 80% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h。提取液回收乙醇至无醇味, 加适量的水分散, 分别用石油醚(60~90 e)、醋酸乙酯、正丁醇萃取。醋酸乙酯萃取物(80 g)经硅胶柱色谱分离, 用氯仿2甲醇(1B0y1B1)梯度洗脱, 所收集流份合并后用硅胶柱色谱及 Sephadex LH220 凝胶柱多次分离纯化, 氯仿2甲醇(9B1)洗脱部分得到化合物 $\tilde{N}$ (15 mg)和 $\tilde{O}$ (10 mg); 氯仿2甲醇(7B1)洗脱部分得到化合物 $\tilde{0}$ (34 mg)和 $\tilde{0}$ (210 mg); 氯仿2甲醇(5B1)洗脱部分得到化合物 $\tilde{0}$ (13 mg)和 $\tilde{0}$ (17 mg); 氯仿2甲醇(3B1)洗脱部分得到化合物 $\times$ (9 mg)。

正丁醇萃取物 300 g, 加适量的水稀释, 上 D101 大孔树脂柱, 用水和不同浓度的乙醇洗脱, 40% 乙醇洗脱部分采用硅胶柱色谱分离, 氯仿2甲醇2水梯度洗脱(80B10B1y10B10B1), 所得流份经多次 Sephadex LH220 柱纯化, 甲醇2水梯度洗脱, 分别得到化合物 $\tilde{0}$ (218 g)、 $\tilde{0}$ (25 mg)、 $\tilde{0}$ (145 mg)、 $\tilde{0}$ (10 mg)。大孔树脂 60% 乙醇洗脱部分, 经硅胶柱色谱, 氯仿2甲醇2水梯度洗脱, 再通过 Sephadex LH220 凝胶柱和 ODS 色谱柱分离纯化, 得到化合物 $\tilde{0}$ (280 mg)和 $\tilde{0}$ (110 mg)。

3 结构鉴定

化合物 $\tilde{N}$ (hexadecanoic acid): 白色蜡状固体, EI2MS (%) m/z: 256(M^+ , 35), 227(8), 213(26), 199(9), 185(20), 171(19), 157(19), 143(10), 129(48), 115(23), 97(34), 83(42), 73(100), 69(47); 1H NMR ($CDCl_3$) δ 21.35 (2H, t, J=7.5 Hz, CH_2COOH), 0.90 (3H, t, 16 CH_3); ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ 180.13 (C21), 14.11 (C16)。以上数据与文献报道一致^[3], 鉴定为正十六烷酸。

化合物 $\tilde{0}$ (p2hydroxybenzoic acid): 无色针状结晶, mp 216~217 e; 1H NMR ($DMSO-d_6$) δ 11.13 (1H, brs, OH), 7.179 (2H, d, J=8.17 Hz, H23, 5), 6.182 (2H, d, J=8.17 Hz, H22, 6); ^{13}C NMR (75

MHz, $DMSO-d_6$) δ 121.14 (C21), 131.15 (C22, 6), 115.11 (C23, 5), 161.16 (C24), 167.13 (COOH)。以上数据与文献比较, 鉴定为对羟基苯甲酸^[4]。

化合物 $\tilde{O}$ (scopoletin): 无色针状结晶, mp 202~204 e; EI2MS (%) m/z: 192(M^+ , 100), 177(55), 164(32), 149(52), 120(29); 1H NMR ($acetone-d_6$) δ 8.175 (1H, s, 7OH), 7.183 (1H, d, J=9.6 Hz, H24), 7.18 (1H, s, H25), 6.17 (1H, d, J=9.6 Hz, H23), 6.16 (1H, s, H28), 3.189 (3H, s, 6OCH₃); ^{13}C NMR (75 MHz, $acetone-d_6$) δ 161.12 (C22), 113.13 (C23), 144.16 (C24), 109.19 (C25), 151.11 (C26), 151.17 (C27), 103.16 (C28), 145.19 (C29), 112.10 (C210), 56.16 (2OCH₃)。以上数据与东莨菪亭文献值相符^[5]。

化合物 $\tilde{0}$ (protocatechuic acid): 无色针状结晶, mp 183~184 e。 1H NMR ($DMSO-d_6$) δ 7.133 (1H, d, J=11.8 Hz, H22), 7.128 (1H, dd, J=11.8, 8.4 Hz, H26), 6.177 (1H, d, J=8.4 Hz, H25); ^{13}C NMR (75 MHz, $DMSO-d_6$) δ 121.18 (C21), 115.13 (C22), 145.10 (C23), 150.11 (C24), 116.17 (C25), 122.10 (C26), 167.15 (C27)。以上数据与文献报道一致^[4], 该化合物鉴定为原儿茶酸。

化合物 $\tilde{0}$ (luteolin): 黄色粉末, UV K_{max}^{MeOH} (nm): 342, 269, 249, 214; 1H NMR ($DMSO-d_6$) δ 13.101 (1H, s, 5OH), 7.147 (1H, dd, J=8.1, 2.1 Hz, H26c), 7.144 (1H, d, J=2.1 Hz, H22c), 6.193 (1H, d, J=8.1 Hz, H25c), 6.171 (1H, s, H23), 6.148 (1H, d, J=2.1 Hz, H28), 6.123 (1H, d, J=2.1 Hz, H26); ^{13}C NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[6], 该化合物鉴定为木犀草素。

化合物 $\tilde{0}$ (kaempferol32O2rutinoside): 黄色粉末, mp 173~174 e。UV K_{max}^{MeOH} (nm): 350, 267; 1H NMR ($DMSO-d_6$) δ 12.15 (1H, s, 5OH), 7.197 (2H, d, J=9.0 Hz, H22c, 6c), 6.186 (2H, d, J=9.0 Hz, H23c, 5c), 6.139 (1H, d, J=11.8 Hz, H28), 6.118 (1H, d, J=11.8 Hz, H26), 5.129 (1H, d, J=7.2 Hz, glu212H), 5.109 (1H, brs, rha212H), 0.197 (3H, d, J=4.0 Hz, rha262CH₃); ^{13}C NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道一致^[7], 该化合物鉴定为山柰酚32O2芸香糖苷。

化合物 $\times$ (helichrysoside): 黄色粉末, mp 212~213 e。UV K_{max}^{MeOH} (nm): 267, 315; 1H NMR ($DMSO-d_6$), [quercetin moiety] δ 12.163 (1H, s, 5OH), 7.155 (1H, d, J=8.4, 2.1 Hz, H26c), 7.153

(1H, d, J= 21 1 Hz, H22c), 6l 83(1H, d, J= 8l 4 Hz, H25c), 6l 36(1H, d, J= 1l 8 Hz, H28), 6l 15(1H, d, J= 1l 8 Hz, H26); [glucosyl moiety] D 5l 50(1H, d, J= 7l 2 Hz, H2ld), 4l 28(1H, d, J= 10l 8 Hz, H26ad), 4l 05(1H, dd, J= 6, 11l 9 H z, H26bd), 3l 2~ 3l 4(m, H22d~ 5d); [p2coumaroyl moiety]: 7l 34(1H, d, J= 15l 9 Hz, H27Ê), 6l 08(1H, d, J= 15l 9 Hz, H28Ê), 7l 36(2H, d, J= 8l 7 Hz, H22Ê, 6Ê), 6l 79(2H, d, J= 8l 7 Hz, H23Ê, 5Ê); ¹³CNMR数据见表1。以上数据与文献报道一致^[8], 该化合物鉴定为槲皮素23O2(62O2反式香豆酰基)2B2D2葡萄糖苷。

表1 化合物 ð ~ ×和 Û ~ Ũ 的 ¹³CNMR数据
(75 MHz, DMSO d₆)

Table 1 ¹³CNMR Data of compounds ð) × and Û) Ũ (75 MHz, in DMSO d₆)

位置	ð	õ	ù	ú	û	位置	×
2	161l 5	156l 5	147l 5	156l 5	164l 0	2	156l 3
3	102l 9	133l 2	136l 1	133l 0	103l 8	3	133l 1
4	181l 7	177l 3	176l 1	177l 3	182l 1	4	177l 4
5	163l 9	161l 2	160l 4	161l 2	161l 2	5	161l 2
6	98l 8	98l 7	98l 8	98l 8	99l 7	6	98l 7
7	164l 2	164l 4	162l 7	164l 3	163l 0	7	164l 2
8	93l 9	93l 8	94l 4	93l 8	94l 8	8	93l 5
9	157l 3	156l 8	155l 8	156l 5	157l 0	9	156l 3
10	103l 7	103l 9	104l 7	104l 0	105l 5	10	103l 8
1c	121l 5	120l 9	121l 5	121l 0	122l 7	1c	121l 5
2c	116l 0	130l 9	129l 7	113l 2	128l 5	2c	115l 2
3c	145l 8	115l 1	115l 5	149l 4	114l 7	3c	144l 8
4c	149l 7	159l 9	159l 4	146l 9	162l 5	4c	148l 5
5c	119l 0	115l 1	115l 5	115l 2	114l 7	5c	116l 1
6c	121l 5	130l 9	129l 7	122l 3	128l 5	6c	121l 0
glu 1		101l 4	99l 9	100l 1	99l 9	glu2 kd	100l 9
2		74l 2	73l 1	74l 3	73l 1	C22l	74l 3
3		76l 4	77l 2	76l 4	76l 2	C23l	76l 3
4		70l 5	69l 5	70l 6	70l 8	C24l	69l 9
5		75l 7	76l 4	75l 9	75l 7	C25l	74l 3
6		66l 9	60l 6	66l 8	66l 1	C26l	63l 1
rha2l		100l 8		100l 9	100l 6	esters	
						C21Ê	124l 9
2		69l 9		70l 1	69l 6	C2Ê	130l 2
3		70l 4		70l 3	70l 4	C2Ê	115l 8
4		71l 8		71l 8	72l 0	C24Ê	159l 8
5		68l 3		68l 3	68l 4	C25Ê	115l 8
6		17l 8		17l 7	17l 8	C26Ê	130l 2
OCH ₃				55l 7	55l 6	C27Ê	144l 6
						C28Ê	113l 6
						C29Ê	166l 2

化合物 ò (naringenin): 白色针晶, mp 231~ 232 e。UV K_{max}^{MeOH} (nm): 288, 266; EI2MS (%) m/z: 272(M⁺, 90), 179(31), 152(100), 120(66); ¹H2NMR(DMSO2d₆) D 12l 07(1H, s, 52OH), 9l 53,

8l 54(各 s, 2OH), 7l 40(2H, d, J= 9l 0 Hz, H22c, 6c), 6l 90(2H, d, J= 9l 0 Hz, H23c, 5c), 5l 95(1H, d, J= 2l 1 Hz, H28), 5l 94(1H, d, J= 2l 1 Hz, H26), 5l 44(1H, dd, J= 2l 4, 12l 7 Hz, H22), 3l 17(1H, dd, J= 12l 7, 17l 0 Hz, H23a), 2l 72(1H, dd, J= 2l 7, 17l 0 Hz, H23e)。以上数据与文献报道一致^[9], 该化合物鉴定为柚皮素。

化合物 Û (kaempferol27O2glucoside): 黄色粉末, mp 163~ 164 e; UV K_{max}^{MeOH} (nm): 367, 324, 266, 253, 227; ¹H2NMR(DMSO2d₆) D 12l 49(1H, s, 52OH), 10l 15, 9l 55(各 1H, s, OH), 8l 07(2H, d, J= 9l 3 Hz, H22c, 6c), 6l 93(2H, d, J= 9l 0 Hz, H23c, 5c), 6l 79(1H, d, J= 1l 8 Hz, H28), 6l 4l (1H, d, J= 1l 8 Hz, H26), 5l 06(1H, d, J= 7l 2 Hz, glu212H); ¹³CNMR数据见表1。以上数据与文献报道一致^[10], 该化合物鉴定为山柰酚27O2葡萄糖苷。

化合物 Ũ (isorhamnetin23O2rutinoside): 黄色针晶, mp 171~ 172 e; UV K_{max}^{MeOH} (nm): 356, 254; ¹H2NMR(DMSO2d₆) D 7l 84(1H, d, J= 2l 1 Hz, H22c), 7l 50(1H, dd, J= 8l 7, 2l 1 Hz, H26c), 6l 9l (1H, d, J= 8l 7 Hz, H25c), 6l 4l (1H, d, J= 2l 1 Hz, H28), 6l 19(1H, d, J= 2l 1 Hz, H26), 5l 43(1H, d, J= 6l 9 Hz, glu212H), 3l 80(3H, s, OCH₃), 0l 96(3H, d, J= 6l 0 Hz, rha26); ¹³CNMR数据见表1。以上数据与文献报道一致^[11], 该化合物鉴定为异鼠李素23O2芸香糖苷。

化合物 Ŷ (linarin): 黄色针晶, mp 284~ 285 e; UV K_{max}^{MeOH} (nm): 269, 324; ¹H2NMR(DMSO2d₆) D 8l 05(2H, d, J= 8l 7 Hz, H22c, 6c), 7l 14(2H, d, J= 9l 0 Hz, H23c, 5c), 6l 78(1H, d, J= 2l 1 Hz, H28), 6l 94(1H, s, H23), 6l 44(1H, d, J= 1l 8 Hz, H26), 5l 05(1H, d, J= 7l 2 Hz, glu2H21), 4l 7l (1H, d, J= 4l 8 Hz, rha212H), 3l 85(3H, s, 4c2OCH₃), 0l 83(3H, d, J= 6l 6 Hz, rha26CH₃); ¹³CNMR数据见表1。以上数据与文献报道一致^[12], 该化合物鉴定为蒙花苷。

化合物 Ŧò: 白色粉末, mp 209~ 210 e; TOF2MS m/z: 1 078(M+ NH₄⁺); ¹H2NMR(pyridine2d₅) 和 ¹³CNMR数据见表2。以上数据与文献报道一致^[13], 该化合物鉴定为 3B, 16A二羟基213, 28环氧2齐墩果烷23O2{ A2L2鼠李糖基2(1 y 2)2O2B2D2葡萄糖2(1 y 4)2 [B2D2葡萄糖2(1 y 2) 2]A2L2阿拉伯糖苷}。

化合物 Ŧó (ardisamiloside E): 白色粉末, mp

表 2 化合物 1 和 2 的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 光谱数据 (500 MHz, 125 MHz, pyridine-d₅)
Table 2 ¹H NMR and ¹³C NMR Data of compounds 1 and 2 (500 MHz, 125 MHz, and pyridine-d₅)

位置	D ₂		D ₁	
	1	2	1	2
1	3.91	3.90	4.77, 11.66	4.78, 11.67
2	2.65	2.64	11.83, 21.00	11.80, 21.20
3	8.91	8.89	3.12 (dd, J = 11.7, 4.5 Hz)	3.09 (dd, J = 11.5, 4.0 Hz)
4	3.96	3.94	)	)
5	5.56	5.55	4.63 d (10.6)	4.59 (d, J = 11.0 Hz)
6	1.79	1.78	11.38	11.38
7	3.44	3.43	11.88, 11.54	11.96, 11.65
8	4.24	4.23	)	)
9	5.05	5.03	11.23	11.19
10	3.70	3.68	)	)
11	1.92	1.91	11.43, 11.74	11.45, 11.32
12	3.29	3.27	11.42, 21.04	11.45, 11.95
13	8.64	8.64	)	)
14	4.46	4.44	)	)
15	3.68	3.67	11.43, 21.21 (1H, dd, J = 13.5, 5.0 Hz)	11.41, 21.21 (1H, dd, J = 14.0, 4.5 Hz)
16	7.71	7.70	4.17	4.16
17	4.46	4.51	)	)
18	5.15	5.06	11.67	11.80
19	3.90	3.43	11.34, 21.75 (1H, t, J = 12.0, 14.0 Hz)	11.44, 21.86 (1H, t, J = 12.5, 13.2 Hz)
20	3.18	3.74	)	)
21	3.70	3.21	11.23, 21.53 (2H, ddd, J = 19.3, 13.0, 5.0 Hz)	11.43, 21.65 (2H, ddd, J = 18.8, 13.0, 5.0 Hz)
22	3.18	3.12	11.42, 21.04	11.62, 11.96
23	2.80	2.79	11.13 (3H, s)	11.10 (3H, s)
24	1.64	1.63	4.83 (3H, s)	4.98 (3H, s)
25	1.64	1.63	11.00 (3H, s)	4.81 (3H, s)
26	1.85	1.84	11.31 (3H, s)	11.30 (3H, s)
27	1.95	1.95	11.50 (3H, s)	11.49 (3H, s)
28	7.80	7.79	3.29, 3.58 (各 1H, d, J = 7.5 Hz)	3.33, 3.60 (各 1H, d, J = 7.5 Hz)
29	3.38	7.48	4.93 (3H, s)	3.72 (2H, s)
30	2.47	2.02	11.05 (3H, s)	11.22 (3H, s)
ara	1.04	1.04	4.93	4.89
2	8.07	8.06	4.55	4.52
3	7.24	7.22	4.47	4.51
4	7.46	7.46	4.56	4.54
5	6.29	6.27	4.47, 4.35	4.45, 4.32
glu (inner)	1.03	1.03	5.23 (1H, d, J = 7.0 Hz)	5.18 (1H, d, J = 7.0 Hz)
2	7.72	7.72	4.25	4.20
3	7.94	7.94	4.16	4.14
4	7.18	7.16	4.11	4.15
5	7.84	7.77	3.77	3.75
6	6.26	6.24	4.42, 4.23	4.25, 4.44
glu	1.05	1.05	5.34 (1H, d, J = 7.0 Hz)	5.31 (1H, d, J = 7.5 Hz)
(terminal)				
2	7.63	7.62	4.06	4.04
3	7.81	7.79	4.05	4.01
4	7.18	7.17	4.12	4.08
5	7.80	7.79	4.24	4.00
6	6.34	6.30	3.71, 4.30	3.76, 4.37
rha	1.01	1.01	6.38 (1H, brs)	6.18 (1H, brs)
2	7.24	7.22	4.70	4.68
3	7.27	7.25	4.66	4.64
4	7.48	7.46	4.23	4.21
5	6.94	6.93	5.00	5.00
6	1.89	1.88	11.78 (3H, d, J = 6.0 Hz)	11.76 (3H, d, J = 6.5 Hz)

273~ 274 e; HR2ESI2MS: C₅₃H₈₈O₂₂。¹H2NMR (pyridine2d₅)和¹³C2NMR数据见表2;以上数据与文献报道一致^[14],该化合物鉴定为红毛紫钟苣E。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院 中药大辞典[M] 上海:上海科学技术出版社,1986
- [2] 邹海艳,屠鹏飞1 珍珠菜黄酮类化合物的研究[J] 中国天然药物,2004,2(1): 52611
- [3] 舒任庚,徐昌瑞,刘庆华,等1 青钱柳化学成分的研究[J] 中国中药杂志,1995,20(11): 702704
- [4] 王雪松,车庆明,李艳梅,等1 山楂核化学成分的研究[J] 中国中药杂志,1999,24(12): 7327411
- [5] 乔博灵,王长岱,石惠丽,等1 羊红膻根化学成分的研究[J] 中草药,1996,27(3): 132138
- [6] 刑俊波,李会军,李 萍,等1 忍冬花蕾化学成分的研究[J] 中国新药杂志,2002,11(11): 8562859
- [7] 唐于平,王 颖,楼凤昌,等1 银杏叶中的黄酮醇苷类成分

- [J] 药学报,2000,35(5): 362366
- [8] Cheng J T, Hsu F L, Chen H F1 Antihypertensive principles from the leaves of Melastoma candidum [J] Planta Med, 1993, 59: 4024071
- [9] 隆长锋,王 璇,杨宇新,等1 大叶马蹄香根中的黄酮类成分[J] 北京医科大学学报,2000,32(3): 2222311
- [10] Liu Q, Liu M, Mabry T J, et all Flavonol glycosides from Cephalocereus senilis [J] Phytochemistry, 1994, 36(1): 2222311
- [11] 杨秀伟,蒋玉梅,李君山,等1 骆驼刺中一个新的黄酮醇葡萄糖甙化合物[J] 中草药,1996,27(12): 702711
- [12] 李教社,赵玉英,王 芬,等1 密蒙花黄酮类化合物的分离和鉴定[J] 药学报,1996,31(11): 842854
- [13] Hegde V R, Silver J M G1 Phospholipase D inhibitors from a Myrsine species [J] J Nat Prod, 1995, 58(10): 14921497
- [14] Huang J, Ogihara Y, Zhang H, et all Ardisiamamillosides C2 F, four new triterpenoid saponins from Ardisia mamillata [J] Chem Pharm Bull, 2000, 48(10): 141321417

黑骨藤化学成分的研究

甘秀海^{1,2},周 欣^{1,3*},赵 超^{1,3},龚小见^{1,3},陈华国^{1,3}

(1 贵州师范大学天然药物质量控制研究中心,贵州 贵阳 550001; 2 贵州大学精细化工研究开发中心,贵州 贵阳 550025; 3 贵州师范大学贵州省山地环境信息系统与生态环境保护重点实验室,贵州 贵阳 550001)

摘要:目的 研究黑骨藤 *Periploca forrestii* 的化学成分。方法 利用各种色谱技术反复分离纯化,根据化合物的理化性质和光谱数据进行结构鉴定。结果 从黑骨藤中分离并鉴定了9个化合物,分别鉴定为:32乙酰基2乌苏21222212酮($\tilde{N}$)、32羟基2齐墩果211,13(18)2二烯2222羧酸($\tilde{O}$)、齐墩果酸($\tilde{O}$)、滇杠柳苷元A($\tilde{O}$)、正十六烷酸($\tilde{O}$)、正十七烷($\tilde{O}$)、东莨菪素($\times$)、山柰酚($\emptyset$)、槲皮素($\tilde{U}$)。结论 除化合物 $\tilde{O}$ 外均为首次从该植物中分离得到,其中化合物 $\tilde{N}$ 、 $\tilde{O}$ 、 $\times$ 为首次从杠柳属中分离得到。

关键词:黑骨藤;三萜;香豆素;黄酮

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2009)05-0708-03

黑骨藤为萝藦科杠柳属植物黑龙骨 *Periploca forrestii* Schltr 的干燥根或全株。黑骨藤全株入药,具有通经、活血、解毒、祛风的功效,主治风湿关节痛、跌打损伤、月经不调等症,是民间广泛应用于治疗闭合性软组织损伤、风湿与类风湿等疾病的民族药^[1,2]。目前关于其化学成分有强心苷、C₂₁甾类和萜类的报道^[3,4],但未见香豆素、黄酮类化合物的报道。笔者对黑骨藤的化学成分进行了系统的研究,从乙醇提取物中分离得到9个化合物,分别鉴定为32乙酰基2乌苏21222212酮($\tilde{N}$)、32羟基2齐墩果211,13(18)2二烯2222羧酸($\tilde{O}$)、齐墩果酸($\tilde{O}$)、滇杠柳苷元A($\tilde{O}$)、正十六烷酸($\tilde{O}$)、正十七烷($\tilde{O}$)、东莨菪素($\times$)、山柰酚($\emptyset$)、槲皮素($\tilde{U}$)。除化合物

$\tilde{O}$ 外均为首次从该植物中分离得到,其中化合物 $\tilde{N}$ 、 $\tilde{O}$ 、 $\times$ 为首次从杠柳属植物中发现。

1 仪器与材料

X) 4型双目镜显微熔点测定仪(未校正,北京泰克仪器有限公司);ZF7 三用紫外分析仪(巩义市予华仪器有限责任公司);核磁共振波谱仪 INOVO 400 MHz 型(美国 Varian 公司),JEOL ECX2500 MHz 型(日本电子株式会社),以 TMS 为内标;质谱仪 HP MS 5973(美国惠普公司);Waters 2545 制备高效液相色谱仪(美国 Waters 公司);柱色谱硅胶(200~300目)和薄层用硅胶 GF₂₅₄(青岛海洋化工厂);Sephadex LH220(Pharmacia Biotech);溶剂均为工业纯。

* 收稿日期:20080812

基金项目:贵州省中药物现代化科技产业研究开发专项项目[黔科合农字(2006)5007号];贵州省发展和改革委员会[黔发改高校(2008)1600号]

作者简介:甘秀海(1976),男,侗族,湖南人,有机分析专业在读硕士研究生。E2mail: gxx200719@163.com

* 通讯作者 周 欣 Tel: (0851)6690018 E2mail: alice 9800@sina.com