132.3(G-1′, 6′), 128.8(G-2′, 5′), 130.9(G-3′, 4′), 167.7(G-7′, 8′), 65.5(G-1), 34.0(G-2), 30.6(G-3), 29.2(G-4), 22.7(G-5), 14.1(G-6)。以上光谱数据与文献报道的数据[7]基本一致,鉴定该化合物为邻苯二甲酸二-(2-乙基)己酯。

化合物(九)黄色针状结晶,紫外灯下呈现黄褐色荧光。遇 FeCl3-K3[Fe(CN)6]试剂显蓝色。HCl-Mg 反应及 Mollish 反应均显阳性。酸水解检出葡萄糖。^{1}H-NMR(400 MHz, MeOH) δ: 13.3(1H, s, 5-OH), 8.10(2H, d, *J*= 8.8 Hz, H-2′, 6′), 7.03(2H, d, *J*= 8.8 Hz, H-3′, 5′), 6.66(1H, d, *J*= 1.8 Hz, H-6), 6.44(1H, d, *J*= 1.6 Hz, H-8), 6.45(1H, s, H-3), 5.58(1H, d, *J*= 15.0 Hz, Glc-H-1)。^{13}C-NMR(100 MHz, MeOH) δ: 165.3(C-2), 103.4(C-3), 183.5(C-4), 162.7(C-5), 95.7(C-6), 162.0(C-7), 105.8(C-8), 156.2(C-9), 108.8(C-10), 123.5(C-1′), 130.0(C-2′, 6′), 116.6(C-3′, 5′), 163.3(C-4′), 99.8(C-1″), 73.0(C-2″), 74.3(C-3″), 68.0(C-4″), 77.2(C-5″), 56.7(C-6″)。以上光谱数据与文献报道[8]基本一致,鉴定该化合物为芹菜素-7-*O*-β-*D*-葡萄糖苷。

参考文献:

[1] 安 锋, 阚丽艳, 谢贵水, 等. 海南外来植物入侵的现状与对策[J]. 西北林学院学报, 2007, 22(5): 193-197.

[2] 严岳鸿, 何祖霞, 佘书生, 等. 香港东北角吉澳群岛入侵植物调查[J]. 植物研究, 2005, 25(2): 242-247.

[3] 李宝强, 宋启示. 云南蕊木枝叶化学成分研究[J]. 中草药, 2008, 39(9): 1299-1301.

[4] 袁 珂, 俞 莉. 真空薄膜浓缩装置的研制及应用研究[J]. 分析化学, 2005, 33(9): 1358-1360.

[5] Jensen S R. Cyanogenic glucosides in *Sambucus nigra* L.[J]. *Acta Chem Scand*, 1973, 27: 2661-2667.

[6] 袁 珂, 吕洁丽, 贾 安. 含羞草化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 2006, 41(17): 1293-1295.

[7] 钱 浩, 胡巧玲. 中药广枣化学成分研究[J]. 现代应用药学, 1992, 9(3): 212-213.

[8] 陈金瑞, 王叶富, 邱林刚. 藏药雪莲花的化学成分[J]. 云南植物研究, 1989, 11(3): 271-273.

短柱肖菝葜中的一个新呫酮苷

秦文杰[1,2], 高 寒[2], 王钢力[3], 林瑞超[3*]

(1. 中药复方新药开发国家工程研究中心, 北京 100075; 2 河南省中医药研究院, 河南 郑州 450004;
3 中国药品生物制品检定所, 北京 100050)

摘 要: 目的 对短柱肖菝葜 *Heterosmilax yunnanensis* 的化学成分进行研究。方法 应用多种色谱技术进行分离纯化, 通过理化方法和波谱数据进行结构鉴定。结果 分离和鉴定出一种新化合物。结论 该化合物为 1, 3, 6, 7-四羟基-呫酮-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷, 命名为肖菝葜苷 A(heterosmioside A)。

关键词: 短柱肖菝葜; 化学成分; 肖菝葜苷 A

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2009)07-1018-03

A new flavone glycoside of *Heterosmilax yunnanensis*

QIN Wen-jie[1,2], GAO Han[2], WANG Gang-li[3], LIN Rui-chao[3]

(1. National Engineering Reasech Center for R & D of Compound New Drugs of Chinese Materia Medica, Beijing 100075, China; 2. Henan Academy of Traditional Chinese Medicine, Zhengzhou 450004, China; 3. National Institute for Control of Pharmaceutical and Biological Products, Beijing 100050, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Heterosmilax yunnanensis*. **Methods** The compound was isolated and repeatedly purified with chromatography and the structure was elucidated by physico-chemical properties and spectral analysis. **Results** A new compound was isolated and identified. **Conclusion** This compound is a novel compound with structure of 1, 3, 6, 7-tetrahydroxy-xanthone-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside, mamed heterosmioside A.

* 收稿日期: 2009-03-03
基金项目: 北京市科技计划项目(D0206001043491)

作者简介: 秦文杰(1971—), 女, 博士, 主要研究方向为中药新药开发、中药化学成分及质量控制。
Tel: (010) 87632624 E-mail: zzwenjieqin@yahoo.com.cn
* 通讯作者 林瑞超 Tel: (010) 67095307 E-mail: Linrch307@sina.com

Key words: *Heterosmilax yunnanensis* Gagnep.; chemical constituents; heterosmioside A

短柱肖菝葜 *Heterosmilax yunnanensis* Gagnep. 为百合科肖菝葜属植物, 具有清热、除湿、解毒之功效, 用于湿热淋浊, 带下, 痈肿, 瘰疬, 梅毒及汞中毒所致的肢体拘挛, 筋骨疼痛。民间习称“白土苓”[1], 与《中国药典》收载的土茯苓不仅药名相近, 且历代本草常以同药名土茯苓记录。目前, 土茯苓及其所属的菝葜属植物的化学成分研究较多, 但对肖菝葜属的化学成分研究[2,3]较少, 前文[4]报道了从短柱肖菝葜的乙醇提取物中正丁醇部位分得 9 个化合物, 经初步活性筛选试验结果表明, 短柱肖菝葜正丁醇部位具有较好的抗肿瘤作用。本实验报道了从短柱肖菝葜的乙醇提取物中正丁醇部位上大孔树脂后 30% 乙醇洗脱部分中分离得到一个新的化合物, 系统命名为 1, 3, 6, 7-四羟基-呫吨酮-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷, 俗名为肖菝葜苷 A(heterosmioside A)。

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)。IR 光谱用 Impact—400 型红外光谱仪(Nicolet 公司) 测定, KBr 压片。NMR 谱用 INOVA—500 核磁共振仪(Varian 公司) 测定。MS 谱用 Waters LC-MS QZ2000 型质谱仪(Waters 公司) 和 Autospec-Ultima ETOF 型质谱仪测定。HP20 大孔吸附树脂(日本三菱)。薄层色谱硅胶和柱色谱硅胶(160~ 200 目, 青岛海洋化工厂)。Sephadex LH-20(Pharmacia), 其他试剂均为分析纯。

药材由笔者和中国药品生物制品检定所标本馆馆长张继采集于贵州遵义金顶山镇莲花池片区黄中村印山, 经张继副主任药师鉴定为短柱肖菝葜 *H. yunnanensis* Gagnep., 标本存于中国药品生物制品检定所标本馆。

2 提取与分离

取短柱肖菝葜的干燥根茎饮片 8.7 kg, 用 8 倍量 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压浓缩至无醇味, 加水适量使混悬, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇各萃取 5 次, 分别回收溶剂, 得石油醚部位 17.602 g、醋酸乙酯部位 37.474 g、正丁醇部位 136.16 g。正丁醇萃取物经大孔吸附树脂 HP-20 柱色谱, 分别以水, 10%、30%、60%、95% 乙醇梯度洗脱, 回收乙醇得到各部位浸膏。30% 乙醇洗脱部分(10.497 8 g) 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 水-甲醇梯度洗脱, TLC 示踪合并相同组分, 经反复纯化得到一淡黄色粉末(15 mg)。

3 结构鉴定

淡黄色粉末, mp 220~ 222 ℃。$[\alpha]_D^{20}$ − 33.6°(*c* 0.10, CH_3OH); $AlCl_3$ 反应呈阳性, 提示该化合物为黄酮类化合物。ESI-MS 谱给出准分子离子(m/z): 421[M−H]$^-$; HRESI-MS 给出[M + H]$^+$ 峰 m/z: 423.091 59(计算值: 423.092 19), 相对分子质量为 422.084 92, 分子式为 $C_{19}H_{18}O_{11}$, 不饱和度为 11; IR 谱显示有酚羟基(3 356.9), 羰基(1 649.4), 苯环(1 602.2, 1 472.7), 碳氧键(1 288.4); ^{1}H-NMR 谱中, δ 5.05(1H, d, *J* = 7.5 Hz) 有一糖端基氢信号, δ 3.16~ 3.71 有糖上其他氢信号, ^{13}C-NMR 谱中, δ 60~ 100 有一组糖信号, TLC 原位酸水解检出葡萄糖, 说明该化合物含有一分子葡萄糖。^{13}C-NMR 谱中, δ 90~ 180 芳香区有 14 个碳信号, 减去一个葡萄糖端基碳, 还有 13 个碳信号, 根据有关文献, 推断该化合物母核为呫吨酮类化合物。DEPT 谱表明该化合物含有 1 个亚甲基, 9 个次甲基, 9 个季碳, 扣除葡萄糖的 1 个亚甲基, 5 个次甲基, 剩下 4 个次甲基, 9 个季碳, 表明该呫吨酮有 4 个芳氢被取代。δ 179.1 为羰基碳信号, δ 162.2、163.4、154.5、144.0、156.9、151.2 应为与氧相连的碳信号, 除母核上两个连氧碳外, 剩余 4 个碳应连有含氧基团。^{13}C-NMR 谱中, 除了一组葡萄糖信号和呫吨酮母核信号外, 未见其他碳信号, 可以断定呫吨酮母核上的 4 个含氧取代基团均为羟基。^{1}H-NMR 谱中, δ 7.38(1H, s) 和 δ 6.88(1H, s) 为两个孤立芳氢信号, δ 6.62(1H, d, *J* = 2 Hz) 和 δ 6.38(1H, d, *J* = 2.0 Hz) 为一组间位偶合氢信号, 说明呫吨酮母核两个芳环中一个被邻位取代, 另一个被间位取代。由以上信息可知, 该化合物含有一个葡萄糖, 一个 1, 3, 6, 7-四羟基-呫吨酮。通过 HSQC 和 HMBC, 对该化合物的碳、氢信号进行了归属(表 1)。结合 HMBC 谱发现, δ 13.14 羟基氢与 δ 162.2(C-1) 和 δ 98.2(C-2) 及 δ 103.1(C-8b) 远程相关, 证明此羟基连在 C-1 上。δ 6.38 氢与 δ 163.4(C-3) 和 δ 162.2(C-1) 及 δ 103.1(C-8b)、δ 94.2(C-4) 远程相关, 证明此氢连在 C-2 上。δ 6.6 氢与 δ 163.4(C-3) 和 δ 156.9(C-4a) 及 δ 103.1(C-8b)、δ 98.2(C-2) 远程相关, 证明此氢连在 C-4 上。δ 6.88 氢与 δ 154.5(C-6) 和 δ 151.2(C-4b) 及 δ 144.0(C-7)、δ 111.8(C-8a)、δ 179.1(C-9) 远程相关, 证明此氢连在 C-5 上。δ 7.38 氢与 δ 154.5(C-6) 和 δ 151.2(C-4b) 及 δ

表 1 化合物的 NMR 数据及归属

Table 1 NMR Data of compound and its assignment

编号	C	H	DEPT	HSQC	HMBC
1	162.2	13.14(1H, s)	C		G-1/G-8b/G-2
2	98.2	6.38(1H, d, *J*= 2.0 Hz)	CH	G-2	G-3/G-1′/G-8b/G-4
3	163.4		C		
4	94.2	6.62(1H, d, *J*= 2 Hz)	CH	G-4	G-3/G-4a/G-8b/G-2
5	102.6	6.88(1H, s)	CH	G-5	G-9/G-6/G-4b/G-7/G-8a
6	154.5		C		
7	144.0		C		
8	107.9	7.38(1H, s)	CH	G-8	G-9/G-6/G-4b/G-7
9	179.1		C		
4a	156.9		C		
4b	151.2		C		
8a	111.8		C		
8b	103.1		C		
1′	99.7	5.052(1H, d, *J*= 7.5 Hz)	CH	G-1′	G-3
2′	73.0		CH		
3′	76.3		CH		
4′	69.5		CH		
5′	77.1		CH		
6′	60.6		CH_2		

144.0(G-7)、δ 179.1(G-9)远程相关, 证明此氢连在 G-8 上。δ 5.05(葡萄糖端基氢)与 δ 163.4(G-3)远程相关, 证明葡萄糖连在 G-3 上。见图 1。由此可确定该化合物的结构, 见图 2。为一新化合物。系统命名为 1, 3, 6, 7-四羟基-9-氧杂蒽酮-3-*O*-β-*D*-吡喃葡萄糖苷(1, 3, 6, 7-tetrahydroxy-9-xanthone-3-*O*-β-*D*-glucopyranoside), 俗名为肖菠薐苷 A(heterosmioside A)。与已知化合物 1, 3, 6, 7-四羟基-9-氧杂蒽酮的核磁数据比较[5], 除多了一组糖数据, G-3向高场位移

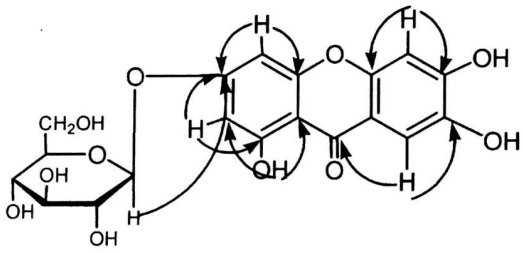

图 1 肖菠薐苷 A 的 HMBC 图

Fig. 1 Key HMBC correlations of heterosmioside A

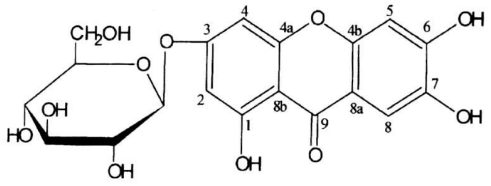

图 2 肖菠薐苷 A 的化学结构式

Fig. 2 Chemical structure of heterosmioside A

1.41, G-2 和 G-3 分别向低场位移 0.8 和 1.1 外, 其他数据基本一致, 也进一步证明了分子结构推导的正确性。

参考文献:

[1] 肖培根. 新编中药志[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

[2] Chen C T, Chang S M. Studies in nature products (7). A study on the constituents of *Heterosmilax japonica* Kunth [J]. *Bull Inst Chem*, 1976, 23: 9.

[3] 于江泳, 张思巨, 刘 丽. 肖菠薐化学成分的研究[J]. 中国药学杂志, 2005, 40(1): 19-20.

[4] 秦文杰, 王钢力, 林瑞超. 短柱肖菠薐化学成分的研究(十七)[J]. 中草药, 2007, 38(10): 1466-1468.

[5] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册. [M]. 第七分册. 北京: 化学工业出版社, 1999.

水线草的化学成分研究

旷丽莎[1], 江 炜[2], 侯爱君[2*], 钱 旻[1*]

(1. 华东师范大学生命科学院, 上海 200062; 2. 复旦大学药学院 生药学教研室, 上海 200032)

摘 要: 目的 研究茜草科耳草属植物水线草 *Hedyotis corymbosa* 的化学成分。方法 利用柱色谱、制备薄层色谱和重结晶进行分离纯化, 通过波谱技术鉴定化合物的结构。结果 分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为(+)-lyoniresinol-3α-*O*-β-*D*-glucopyranoside(ⅳ)、槲皮素(quercetin, ㈦)、七叶内酯(esculetin, ㈣)、东莨菪内酯(scopoletin, ㈤)、耳草酮 A(hedyotiscone A, ㈨)、对羟基苯甲酸(*p*-hydroxybenzoic acid, ⅴ)、原儿茶酸(protocatechuic acid, ×)、香草酸(vanillic acid, ㈩)、丁香酸(syringic acid, ㈠)、(+)-催吐萝芙叶醇[(+)-vomifoliol, ㈡]、(-)-二氢催吐萝芙叶醇[(-)-dihydrovomifoliol, ㈢]、*S*-(+)-去氢催吐萝芙叶醇[*S*-(+)-dehydrovomifoliol, ㈡㈠]和茜素 1-甲醚(alizarin 1-methyl ether, ㈡㈣)。结论 化合物ⅳ~㈡㈣均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 水线草; 茜草科; 化学成分

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2009)07-1020-05

* 收稿日期: 2008-11-11

基金项目: 上海 SK 研究与发展基金资助项目(2004008-t)

作者简介: 旷丽莎(1983—), 女, 江西省永新县人, 博士研究生, 主要从事分子免疫学研究。

* 通讯作者 侯爱君 Tel: (021) 54237472 Fax: (021) 64170921 E-mail: ajhou@shmu.edu.cn

钱 旻 Tel: (021) 62233569 Fax: (021) 62233754 E-mail: mqian@bio.ecnu.edu.cn