

## 诺丽青果化学成分研究

汤建国<sup>1,2</sup>, 任福才<sup>2</sup>, 刘吉开<sup>2\*</sup>

(1. 红塔烟草(集团)有限责任公司技术中心, 云南 玉溪 653100; 2. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204)

**摘要:**目的 研究诺丽 *Morinda citrifolia* 青果的活性成分。方法 诺丽青果干燥粉末经 95%乙醇提取浓缩, 浸膏用水分散, 分别用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 醋酸乙酯部分经硅胶、Sephadex LH-20 等材料分离, 波谱学方法鉴定化合物结构。结果 共分离得到了 15 个化合物, 鉴定了其中 14 个化合物, 分别为香兰素( )、乌苏酸( )、-谷甾醇( )、morindone-5-methylether( )、5, 15-dimethyl morindol( )、乌苏酸内酯( )、6-甲氧基-7-羟基香豆素( )、香兰酸( )、scutellaric acid( )、rotungenic acid( )、americanin A( )、barbinerric acid( )、6, 7-二羟基香豆素( )和胡萝卜苷( )。结论 化合物 和 为首次从该种中分到。

**关键词:**诺丽青果; 乌苏酸内酯; 香兰酸

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)07-1036-04

诺丽(Noni)为茜草科巴戟天属(*Morinda* L.)植物, 学名海巴戟 *Morinda citrifolia* L., 又名四季果、印度桑葚等, 约 80 种, 我国有 12 种和 2 变种, 主要分布于我国西南部到东南部, 以及台湾和香港地区, 诺丽在民间作为保健及药用饮料已有上千年历史, 其果实、叶子、枝干、根部均可入药<sup>[1-3]</sup>。在治疗方面, 诺丽被证实对多种病症有显著疗效, 如抗病毒(如 SARS、HIV 等病毒)、抗癌(如肺癌), 对治疗自身免疫疾病(如风湿病), 阻止和减少急、慢性病痛的发生, 对哮喘等呼吸道疾病、糖尿病、肾炎、关节炎、癔症、敏感症、动脉粥样硬化、瘀血、消化系统疾病、多种硬化症、心血管疾病(高血压、心肌梗死)都具有疗效<sup>[1-6]</sup>。因此, 诺丽在南太平洋一带素有“仙果”之美称。目前市场对诺丽产品的需求以每年约 50% 的速度增加, 是全球最畅销的健康产品之一。

现已从该植物中共分离鉴定了 160 多个化合物, 主要为环烯醚萜、萜醌、木脂素、香豆素、三萜、甾醇、黄酮及其苷、氨基酸、苯醚类化合物等<sup>[1-6]</sup>, 但国内未见研究报道。本实验利用常规分离手段从诺丽青果的乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部分共分离了 15 个化合物, 鉴定了其中 14 个化合物, 分别是香兰素( )、乌苏酸( )、-谷甾醇( )、巴戟醌-5-甲醚(morindone-5-methylether, )、5, 15-dimethyl morindol( )、乌苏酸内酯( )、6-甲氧基-7-羟基香豆素( )、香兰酸( )、黄芩酸(scutellaric acid, )、铁冬青酸(rotungenic acid, )、美商陆素 A

(americanin A, )、马尾柴酸(barbinerric acid, )、6, 7-二羟基香豆素( )和胡萝卜苷( )。化合物类型涉及三萜、萜醌、木脂素、香豆素和甾醇等, 其中化合物 和 为首次从该种中分到。

### 1 材料与仪器

诺丽青果干燥粉末由台湾谢氏公司提供。熔点用四川大学科学仪器厂生产的 XRC-1 型显微熔点仪测定; NMR 由 Bruker AM-400 和 Bruker DRX-500 核磁共振仪测定, TMS 为内标; MS 由 VG Auto Spec-3000 质谱仪测定; 薄层色谱硅胶和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品; Sephadex LH-20 为 Merk 公司产品。显色方法为 254, 365 nm 荧光、碘蒸气显色及 10% 硫酸-乙醇溶液和硫酸-香草醛处理后加热显色。

### 2 提取与分离

干燥诺丽青果粉末 4.5 kg 用 95% 工业乙醇室温提取 4 次(每次 2 d), 浓缩得浸膏 436 g。浸膏用水分散, 分别用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 合并有机相, 浓缩得石油醚部分 136 g、醋酸乙酯部分 30 g、正丁醇部分 45 g、水相减压浓缩得水相部分 216 g。醋酸乙酯部分上硅胶柱色谱粗分, 用石油醚-丙酮系统洗脱得 10 个组分, 组分 [石油醚-丙酮(98/2)] 经反复柱色谱分离得化合物 (8 mg)、(80 mg)、(2 mg); 组分 [石油醚-丙酮(95/5)] 经反复柱色谱分离、制备 TLC 得化合物 (6 mg)、(4 mg); 组分 [石油醚-丙酮(90/10)] 经

\* 收稿日期: 2008-12-26

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30470027)

作者简介: 汤建国(1975—), 博士, 湖南沅江市人, 主要从事高等真菌化学和烟草化学研究。

Tel: (0877) 2965142 E-mail: tjglll@163.com

反复柱色谱分离、Sephadex LH-20[甲醇-氯仿(1:1)洗脱]分离得化合物 (2.0 g)、(500 mg)、(24 mg);组分 [石油醚-丙酮(80:20)]经反复柱色谱分离、制备 TLC、Sephadex LH-20[甲醇-氯仿(1:1)洗脱]、重结晶分离得化合物 (7 mg)、(11 mg)、(22 mg)、(23 mg)、(5 mg)、(34 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 : 香兰素 (vanillin), 白色针晶,  $C_8H_8O_3$ , mp 81~83, FAB<sup>-</sup>MS  $m/z$ : 153 ([M-1]<sup>-</sup>, 100)。与香兰素对照品共薄层色谱, R<sub>f</sub> 值和斑点颜色均一致。

化合物 : 乌苏酸 (ursolic acid), 白色粉末,  $C_{30}H_{48}O_4$ , EFMS  $m/z$ : 456 [M]<sup>+</sup>, 423, 410, 248, 207, 203, 189。与乌苏酸对照品共薄层色谱, R<sub>f</sub> 值和斑点颜色均一致。

化合物 :  $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol), 白色针晶,  $C_{29}H_{44}O$ , mp 136~137, EFMS  $m/z$ : 414 ([M]<sup>+</sup>, 15)。与  $\beta$ -谷甾醇对照品共薄层色谱, R<sub>f</sub> 值和斑点颜色均一致。

化合物 : 巴戟醌-5-甲醚 (morindone-5-methylether), 黄色粉末,  $C_{16}H_{12}O_5$ , EFMS  $m/z$ : 284 ([M]<sup>+</sup>, 30), 269 ([M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 15), 269 ([M-OH]<sup>+</sup>, 15), 238 (30), 167 (20), 146 (100), 97 (35), 85 (30), 71 (40), 57 (38); <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.13 (1H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-5), 7.69 (1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-4), 7.43 (1H, d,  $J$  = 7.5 Hz, H-3), 7.04 (1H, d,  $J$  = 8.5 Hz, H-6), 3.97 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 2.37 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 以上数据与文献值<sup>[6]</sup>相符。

化合物 : 5,15-dimethyl morindol, 黄色粉末,  $C_{17}H_{14}O_6$ , EFMS  $m/z$ : 314 [M]<sup>+</sup>, 299, 284, 266, 238, 197, 149; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 8.03 (1H, d,  $J$  = 8.8 Hz, H-8), 7.74 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-4), 7.70 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz, H-3), 7.26 (1H, d,  $J$  = 8.4 Hz, H-9), 4.59 (2H, s, CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>), 3.92 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.46 (3H, s, CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 187.0 (C-9), 181.2 (C-10), 158.2 (C-1), 157.4 (C-6), 147.4 (C-5), 133.6 (C-3), 133.1 (C-2), 132.3 (C-14), 125.9 (C-13), 125.3 (C-12), 124.3 (C-8), 120.3 (C-7), 117.6 (C-4), 114.2 (C-13), 67.4 (C-15), 60.0 (C-17), 57.3 (C-16), 以上数据与文献值<sup>[6]</sup>相符。

化合物 : 乌苏酸内酯 (ursolic acid lactone),

无色针晶,  $C_{30}H_{46}O_3$ , mp 262~264; EFMS  $m/z$ : 454 ([M]<sup>+</sup>, 5), 410 (10), 408 (8), 149 (100); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 5.98 (1H, d,  $J$  = 9.2 Hz, H-12), 5.55 (1H, dd,  $J$  = 3.0, 10.0 Hz, H-11), 3.24 (1H, dd,  $J$  = 4.8, 11.2 Hz, H-3), 1.18 (3H, s, H-27), 1.05 (3H, s, H-26), 0.99 (3H, d,  $J$  = 6.4 Hz, H-29), 0.96 (3H, s, H-25), 0.95 (3H, d,  $J$  = 6.4 Hz, H-30), 0.79 (3H, s, H-24); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 179.9 (C-28), 133.4 (C-11), 128.7 (C-12), 89.6 (C-13), 78.8 (C-3), 60.5 (C-18), 54.7 (C-5), 52.9 (C-9), 45.0 (C-17), 41.7 (C-8), 41.2 (C-14), 40.2 (C-19), 38.9 (C-4), 38.2 (C-1), 38.0 (C-20), 36.4 (C-10), 31.2 (C-22), 31.1 (C-7), 30.7 (C-21), 27.7 (C-23), 26.9 (C-2), 25.5 (C-15), 22.7 (C-16), 19.1 (C-25), 18.8 (C-27), 17.8 (C-30), 17.8 (C-29), 17.6 (C-6), 16.0 (C-28), 14.9 (C-24)。以上数据与文献值<sup>[7]</sup>相符。

化合物 : 6-甲氧基-7-羟基香豆素 (scopoletin), 无色针晶,  $C_{10}H_8O_4$ , mp 207~209; FAB<sup>-</sup>MS  $m/z$ : 191 ([M-1]<sup>-</sup>, 100); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, MeOH): 7.78 (1H, d,  $J$  = 9.2 Hz, H-4), 7.05 (1H, s, H-5), 6.74 (1H, s, H-8), 6.16 (1H, d,  $J$  = 9.2 Hz, H-3), 3.88 (3H, s, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 163.9 (C-2), 152.9 (C-7), 151.4 (C-9), 147.1 (C-4), 145.9 (C-6), 112.6 (C-10), 112.6 (C-5), 110.3 (C-3), 104.0 (C-8), 57.0 (OCH<sub>3</sub>), 以上数据与文献值<sup>[8]</sup>相符。

化合物 : 香兰酸 (vanillic acid), 白色针晶,  $C_8H_8O_4$ , mp 208~210, EFMS  $m/z$ : 168 ([M]<sup>+</sup>, 100); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 7.55 (1H, dd,  $J$  = 1.6, 8.8 Hz, H-6), 7.54 (1H, d,  $J$  = 1.6 Hz, H-2), 6.82 (1H, d,  $J$  = 8.8 Hz, H-5), 3.86 (3H, s, OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 170.0 (COOH), 152.6 (C-3), 148.5 (C-4), 125.2 (C-6), 122.9 (C-1), 115.7 (C-5), 113.6 (C-2), 56.3 (OCH<sub>3</sub>), 以上数据与文献值<sup>[9]</sup>相符。

化合物 : 黄芩酸 (scutellaric acid), 无色针晶,  $C_{30}H_{48}O_4$ , mp 298~300; EFMS  $m/z$ : 472 ([M]<sup>+</sup>, 5), 454 ([M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 5), 436 ([M-2H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 5), 424 (5), 410 (5), 249 (25), 248 (100), 203 (68), 175 (25), 133 (25); <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CD<sub>3</sub>OD): 5.23 (1H, m, H-12), 3.59 (1H, m, H-3), 3.51 (1H, d,  $J$  = 11.0 Hz, H-24), 3.38 (1H, d,  $J$  = 11.0 Hz, H-34), 3.83 (1H, dd,  $J$  = 3.5, 14.0 Hz, H-

18) ;<sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) : 181. 8(C-28) , 145. 2(C-13) , 123. 6(C-12) , 73. 9(C-3) , 67. 4(C-23) , 48. 0(C-5) , 47. 2(C-9) , 44. 5(C-17) , 43. 4(C-19) , 42. 7(C-4) , 41. 5(C-14) , 41. 4(C-18) , 39. 5(C-8) , 37. 9(C-9) , 34. 9(C-1) , 33. 8(C-10) , 33. 8(C-21) , 33. 5(C-22) , 31. 5(C-29) , 28. 8(C-7) , 27. 6(C-20) , 27. 5(C-15) , 26. 1(C-2) , 25. 9(C-27) , 24. 5(C-30) , 24. 0(C-11) , 23. 9(C-16) , 18. 2(C-6) , 17. 7(C-26) , 16. 2(C-25) , 12. 7(C-24) , 以上数据与文献报道<sup>[10]</sup>相符。

化合物 : 铁冬青酸(rotungenic acid) , 无色针晶, C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub> , mp 298 ~ 300 ; EFMMS *m/z* : 488 ([M]<sup>+</sup> , 5) , 470 ([M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> , 5) , 452 ([M-2H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> , 5) , 442(10) , 264(15) , 246(20) , 201(30) , 175(55) , 146(100) ; <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) : 5. 83(1H, br, s, H-12) , 5. 22(1H, t, *J* = 3. 5 Hz, H-3) ; <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) : 179. 1(C-28) , 139. 5(C-13) , 128. 6(C-12) , 80. 7(C-3) , 73. 1(C-19) , 64. 6(C-24) , 56. 7(C-18) , 54. 4(C-5) , 48. 3(C-17) , 48. 1(C-9) , 43. 6(C-20) , 42. 5(C-4) , 42. 0(C-14) , 39. 8(C-8) , 39. 0(C-22) , 38. 4(C-10) , 37. 1(C-1) , 34. 0(C-7) , 27. 2(C-15) , 27. 0(C-4) , 26. 9(C-21) , 26. 4(C-2) , 26. 0(C-16) , 24. 5(C-27) , 24. 4(C-11) , 23. 2(C-23) , 19. 3(C-6) , 17. 4(C-26) , 16. 5(C-30) , 16. 2(C-25) , 以上数据与文献值<sup>[11]</sup>相符。

化合物 : 美商陆素 A(americanin A) , 淡黄色粉末, C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> , FAB<sup>-</sup>MS *m/z* : 327 ([M-1]<sup>-</sup> , 100) ; <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) : 9. 64(1H, d, *J* = 7. 6 Hz, H-9) , 8. 20(1H, s, OH) , 8. 12(1H, s, OH) , 7. 57(1H, d, *J* = 16. 0 Hz, H-7) , 7. 28(1H, d, *J* = 2. 0 Hz, H-2) , 7. 25(1H, dd, *J* = 2. 0, 8. 0 Hz, H-6) , 6. 98(1H, d, *J* = 8. 0 Hz, H-5) , 6. 97(1H, d, *J* = 2. 0 Hz, H-2) , 6. 87(1H, d, *J* = 8. 0 Hz, H-5) , 6. 84(1H, dd, *J* = 2. 0, 8. 0 Hz, H-6) , 6. 66(1H, dd, *J* = 7. 6, 16. 0 Hz, H-8) , 4. 94(1H, d, *J* = 8. 0 Hz, H-7) , 4. 14(1H, m, H-8) , 3. 76(1H, dd, *J* = 4. 4, 12. 4 Hz, H-9) , 3. 52(1H, dd, *J* = 4. 4, 12. 4 Hz, H-9) ; <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) : 193. 9(C-9) , 153. 3(C-7) , 147. 5(C-4) , 146. 6(C-3) , 146. 0(C-4) , 145. 2(C-3) , 129. 0(C-1) , 128. 6(C-1) , 127. 8(C-8) , 123. 4(C-6) , 120. 2(C-6) , 118. 1(C-5) , 117. 6(C-2) , 116. 0(C-5) , 115. 5(C-2) , 80. 0(C-8) , 76. 6(C-7) , 61. 6(C-9) , 以上数据与文献值<sup>[12]</sup>相符。

化合物 : 马尾柴酸(barbinerric acid) , 无色

针晶, C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>O<sub>5</sub> , mp 278 ~ 280 ; EFMMS *m/z* : 488 ([M]<sup>+</sup> , 5) , 470 ([M-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> , 5) , 452 ([M-2H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> , 5) , 442(10) , 264(25) , 246(20) , 201(30) , 175(35) , 146(100) ; <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, CD<sub>3</sub>OD) : 5. 83(1H, br, s, H-12) , 5. 22(1H, t, *J* = 3. 5 Hz, H-3) ; <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CD<sub>3</sub>OD) : 180. 3(C-28) , 139. 6(C-13) , 128. 6(C-12) , 73. 0(C-19) , 68. 4(C-3) , 62. 4(C-24) , 54. 5(C-18) , 50. 2(C-5) , 48. 4(C-17) , 47. 8(C-9) , 44. 6(C-4) , 42. 6(C-20) , 42. 5(C-14) , 40. 6(C-8) , 39. 1(C-22) , 38. 5(C-10) , 34. 5(C-7) , 34. 1(C-1) , 27. 2(C-15) , 27. 0(C-4) , 26. 9(C-21) , 26. 4(C-2) , 25. 8(C-16) , 24. 6(C-27) , 24. 6(C-11) , 24. 2(C-23) , 19. 0(C-6) , 17. 2(C-26) , 16. 4(C-30) , 16. 0(C-25) , 以上数据与文献值<sup>[11]</sup>相符。

化合物 : 铁冬青酸(6,7-二羟基香豆素, es-culetin) , 无色针晶, C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> , mp 267 ~ 269 ; FAB<sup>-</sup>MS *m/z* : 177 ([M-1]<sup>-</sup> , 100) ; <sup>1</sup>H-NMR(400 MHz, MeOD) : 7. 73(1H, d, *J* = 9. 5 Hz, H-4) , 6. 90(1H, s, H-5) , 6. 74(1H, s, H-8) , 6. 16(1H, d, *J* = 9. 5 Hz, H-3) ; <sup>13</sup>C-NMR(100 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 164. 2(C-2) , 151. 7(C-7) , 150. 2(C-9) , 145. 8(C-4) , 144. 2(C-6) , 112. 8(C-5) , 112. 5(C-3) , 112. 3(C-10) , 103. 5(C-8) , 以上数据与文献值<sup>[13]</sup>相符。

化合物 : -胡萝卜素(-daucosterol) , 白色针晶, C<sub>35</sub>H<sub>60</sub>O<sub>6</sub> , mp 290 ~ 292 , ESFMS *m/z* : 576 ([M]<sup>+</sup> , 90) , 与 -胡萝卜素对照品共薄层色谱, Rf值和斑点颜色均一致。

#### 参考文献:

- [1] Wang M Y, West B J, Jensen C J, et al. *Morinda citrifolia* (Noni) : a literature review and recent advances in Noni research [J]. *Acta Pharmacol Sin*, 2002, 23(12) : 1127-1141.
- [2] Yanine C B, Fabrice V, Ana M P, et al. The noni fruit (*Morinda citrifolia* L.) : A review of agricultural research, nutritional and therapeutic properties [J]. *J Food Composition Anal*, 2006, 19 : 645-654.
- [3] West B J, Jensen C J, Westendorf J, et al. A safety review of noni fruit juice [J]. *J Food Sci*, 2006, 71(8) : 100-106.
- [4] Akihisa T, Matsumoto K, Tokuda H Y, et al. Anti-inflammatory and potential cancer chemopreventive constituents of the fruits of *Morinda citrifolia* (Noni) [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(5) : 754-757.
- [5] Deng S, Palu K, West B J, et al. Lipoygenase inhibitory constituents of the fruits of Noni (*Morinda citrifolia*) collected in Tahiti [J]. *J Nat Prod*, 2007, 70(5) : 859-862.
- [6] Kamiya K, Tanaka Y, Endang H, et al. New anthraquinone and iridoid from the fruits of *Morinda citrifolia* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(12) : 1597-1599.
- [7] Wang H C, Fujimoto Y. Triterpene esters from *Eucalyptus tereticornis* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33(1) : 151-153.
- [8] Razdan T K, Qadri B, Harkar S, et al. Chromones and cou-

- marins from *Skimmia Laureola* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26: 2063-2069.
- [9] Mingfu W, Hiroe K, Katalin C, et al. Novel trisaccharide fatty acid ester identified from the furits of *Morinda citrifolia* (Noni) [J]. *J Agric Food Chem*, 1999, 47 (12): 4880-4882.
- [10] Rogelio P, Guillermo D, Alfonso R. New triterpenoids from *Salvia nicolsoniana* [J]. *J Nat Prod*, 1986, 49 (2): 225-230.
- [11] Su B N, Kang Y H, Pinos R E. Isolation and absolute stereochemistry of coussaric acid, a new bioactive triterpenoid from the stems of *Coussarea brevicaulis* [J]. *Phytochemistry*, 2003, 64: 293-302.
- [12] Kamiya K, Tanaka Y, Endang H, et al. Chemical constituents of *Morinda citrifolia* fruits inhibit copper-induced low-density lipoprotein oxidation [J]. *J Agric Food Chem*, 2004, 52(19): 5843-5848.
- [13] Razdan T K, Qadri B, Harkar S, et al. Chromones and coumarins from *Skimmia Laureola* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26: 2063-2069.

## 山矾的化学成分研究

霍长虹<sup>1,2</sup>, 梁 鸿<sup>1</sup>, 张庆英<sup>1</sup>, 王 邠<sup>1</sup>, 赵玉英<sup>1\*</sup>

(1. 北京大学医学部药学院, 北京 100083; 2. 河北医科大学药学院, 河北 石家庄 050017)

**摘要:**目的 研究山矾 *Symplocos caudata* 的化学成分。方法 采用色谱法分离, 用波谱方法进行结构鉴定。结果 从山矾根中分离鉴定了 9 个化合物, 5 个木脂素苷: (7*R*, 8*S*)-二氢脱氢二松柏醇 4-*O*-*D*-呋喃芹糖基-(1-6)-*O*-*D*-吡喃葡萄糖苷( )、(7*S*, 8*R*)-二氢脱氢二松柏醇 4-*O*-*D*-吡喃葡萄糖苷( )、(7*R*, 8*S*)-二氢脱氢二松柏醇 9-*O*-*D*-吡喃葡萄糖苷( )、橙皮素 B( )、(+)-落叶松脂素-*O*-*D*-吡喃葡萄糖苷( ); 还有 1 个三萜, 2 个甾醇和 1 个芳香苷: 白桦脂酸( )、<sup>7</sup>-豆甾烯醇( )、菠甾醇( )和 3, 4, 5-三甲氧基苯基-1-*O*-*D*-呋喃芹糖基-(1-6)-*O*-*D*-吡喃葡萄糖苷( )。结论 除化合物 和 外, 其他化合物均为首次从山矾科植物中分离得到。

**关键词:**山矾; 木脂素; 甾醇

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)07-1039-04

山矾 *Symplocos caudata* Wall. ex A. DC 为山矾科山矾属植物, 产于长江以南各省区。其根, 异名土白芷, 性平, 味苦辛, 有清湿热、祛风、凉血之功效。主治黄疸、痢疾、风火头痛、腰背关节疼痛、血崩等症<sup>[1]</sup>。国内外对山矾的化学成分研究较少, 仅我国学者姜建双等<sup>[2]</sup>曾从山矾中分得 7 个酚类化合物和 4 个其他类化合物。本课题组在山矾抗肝炎活性物质的研究中, 已经从山矾根中分离得到 6 个新木脂素类化合物和 2 个苯丙素类化合物<sup>[3]</sup>。本实验从山矾根的乙醇提取物中又分离得到 9 个化合物, 5 个木脂素苷: (7*R*, 8*S*)-二氢脱氢二松柏醇 4-*O*-*D*-呋喃芹糖基-(1-6)-*O*-*D*-吡喃葡萄糖苷( )、(7*S*, 8*R*)-二氢脱氢二松柏醇 4-*O*-*D*-吡喃葡萄糖苷( )、(7*R*, 8*S*)-二氢脱氢二松柏醇 9-*O*-*D*-吡喃葡萄糖苷( )、橙皮素 B( )、(+)-落叶松脂素-*O*-*D*-吡喃葡萄糖苷( ); 还有 1 个三萜, 2 个甾醇和 1 个芳香苷: 白桦脂酸( )、<sup>7</sup>-豆甾烯醇( )、菠甾醇( )和 3, 4, 5-三甲氧基苯基-1-*O*-*D*-呋喃芹糖基-(1-6)-*O*-*D*-吡喃葡萄糖苷( )。除化合物

和 外, 其他化合物均为首次从山矾科植物中分离得到。

### 1 仪器和试剂

熔点用 X4 型显微熔点仪测定; <sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 用 Bruker DRX-500 型核磁共振波谱仪测定, TMS 为内标; 质谱用 Bruker Apex FFI-ICR 质谱仪及 Qstar 液质联用仪测定; 园二色散光谱用 JASCO J-810 型园二色谱仪测定。柱色谱 Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品, HP-20 为日本三菱公司产品, 薄层色谱及柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品。山矾采于四川省, 由北京大学药学院陈虎彪教授鉴定为山矾 *S. caudata* Wall. ex A. DC, 标本保存于北京大学药学院天然药物学系标本馆内。

### 2 提取与分离

山矾根 7.5 kg, 用 95% 乙醇回流提取, 提取液减压浓缩后用适量水混悬, 依次用醋酸乙酯和正丁醇萃取。回收溶剂得醋酸乙酯萃取物 (65 g) 和正丁醇萃取物 (140 g)。醋酸乙酯萃取部分经硅胶 (100~

\* 收稿日期: 2008-12-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20572005)

作者简介: 霍长虹 (1971—), 女, 副教授, 博士, 研究方向为天然产物化学。

\* 通讯作者 赵玉英 Tel: (010) 82801592 E-mail: nmechem@bjmu.edu.cn