

- 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^{1,2}, 梁 鸿¹, 张庆英¹, 王 邠¹, 赵玉英^{1*}

(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: (7R, 8S)-二氢脱氢二松柏醇 4-O-β-D-呋喃芹糖基-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷()、(7S, 8R)-二氢脱氢二松柏醇 4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷()、(7R, 8S)-二氢脱氢二松柏醇 9-O-β-D-吡喃葡萄糖苷()、橙皮素 B()、(+)-落叶松脂素-O-β-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()、Δ⁷-豆甾烯醇()、菠甾醇()和 3, 4, 5-三甲氧基苯基-1-O-β-D-呋喃芹糖基-(1→6)-O-β-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^[1]。国内外对山矾的化学成分研究较少, 仅我国学者姜建双等^[2]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^[3]。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: (7R, 8S)-二氢脱氢二松柏醇 4-O-β-D-呋喃芹糖基-(1→6)-O-β-D-吡喃葡萄糖苷()、(7S, 8R)-二氢脱氢二松柏醇 4-O-β-D-吡喃葡萄糖苷()、(7R, 8S)-二氢脱氢二松柏醇 9-O-β-D-吡喃葡萄糖苷()、橙皮素 B()、(+)-落叶松脂素-O-β-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()、Δ⁷-豆甾烯醇()、菠甾醇()和 3, 4, 5-三甲氧基苯基-1-O-β-D-呋喃芹糖基-(1→6)-O-β-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; ¹H-NMR 和 ¹³C-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

200目)柱色谱分离,石油醚-丙酮(9:1)洗脱,得到10份(Fr 1~10)。将其中Fr 3至Fr 6合并,再经反复硅胶柱色谱分离得到化合物 1 和 2 ;Fr 7经反复硅胶柱色谱分离得到化合物 3 。正丁醇萃取部分经HP-20大孔吸附树脂柱色谱分离,0%、10%、30%、50%、70%乙醇梯度洗脱,分别得到水、10%、30%、50%、70%乙醇部分;其中10%乙醇洗脱部分(30.7 g)经硅胶(200~300目)色谱柱分离,氯仿-甲醇-水(7:1:0.1)洗脱,得到3部分。第一部分(3.8 g)经HPLC半制备柱分离(Alltech Econosil C₁₈, 10%乙腈, 8.0 mL/min, 204 nm)得到化合物 4 和 5 ;第二部分(3.5 g)经HPLC半制备柱分离(Alltech Econosil C₁₈, 10%乙腈, 8.0 mL/min, 204 nm)得到化合物 6 。HP-20大孔吸附树脂30%乙醇洗脱部分(31.7 g)经硅胶(200~300目)色谱柱分离,氯仿-甲醇-水(8:2:0.2)洗脱,得到4部分。第二部分(6.0 g)经Sephadex LH-20柱色谱分离,甲醇-水(0%~50%)梯度洗脱,得到化合物 7 。第四部分(1.17 g)经HPLC制备柱分离(Zorbax C₁₈), 21%乙腈, 2.8 mL/min, 204 nm)得到化合物 8 和 9 。

3 结构鉴定

化合物 1 :无色针晶,与5%磷钼酸乙醇溶液显蓝色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 277, 227; $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ -120.0 (c 0.30, MeOH); CD nm ($\Delta\epsilon$, MeOH): 220 (+1.13), 239 (-0.79), 290 (-0.30)。HR FAB-MS m/z : 653.245 89 $[M-H]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.95 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-2), 7.05 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 6.87 (1H, dd, J = 8.5, 1.5 Hz, H-6), 5.43 (1H, d, J = 7.0 Hz, H-7), 3.40 (1H, m, H-8), 3.60 (1H, m, H-9a), 3.69 (1H, m, H-9b), 6.68 (2H, s, H-2', 6), 2.51 (2H, t, J = 8.0 Hz, H-7'), 1.68 (2H, m, H-8'), 3.38 (2H, m, H-9'), 3.73 (3H, s, 3-OMe), 3.76 (3H, s, 3'-OMe), 4.83 (1H, d, J = 7.5 Hz, glc H-1), 3.23 (1H, m, glc H-2), 3.24 (1H, m, glc H-3), 3.09 (1H, m, glc H-4), 3.44 (1H, m, glc H-5), 3.41 (1H, br d, J = 11.5 Hz, glc H-6a), 3.82 (1H, br d, J = 11.5 Hz, glc H-6b), 4.79 (1H, d, J = 2.5 Hz, api H-1), 3.71 (1H, m, api H-2), 3.56 (1H, d, J = 9.5 Hz, api H-4a), 3.84 (1H, d, J = 9.5 Hz, api H-4b), 3.29 (1H, dd, J = 5.5, 11.5 Hz, api H-5)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 135.5 (C-1), 110.3 (C-2), 149.0 (C-3), 146.2 (C-4), 115.4 (C-5), 118.2 (C-6), 86.5 (C-7),

53.4 (C-8), 62.9 (C-9), 135.2 (C-1'), 112.5 (C-2'), 143.4 (C-3'), 145.5 (C-4'), 128.9 (C-5'), 116.5 (C-6'), 31.6 (C-7'), 34.7 (C-8'), 60.2 (C-9'), 55.7 (2 $\times$ OCH₃), glc: 100.3 (C-1), 73.1 (C-2), 76.7 (C-3), 69.8 (C-4), 75.5 (C-5), 67.5 (C-6), api: 109.2 (C-1), 75.8 (C-2), 78.7 (C-3), 73.3 (C-4), 63.1 (C-5)。以上数据与文献报道的(7R, 8S)-二氢脱氢二松柏醇 4-O- β -D-呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 6)-O- β -D-吡喃葡萄糖苷[(7R, 8S)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol 4-O- β -D-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-O- β -D-glucopyranoside]一致^[2]。

化合物 2 :无色粉末,与5%磷钼酸乙醇溶液显蓝色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 277, 226; $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ -74.3 (c 0.70, MeOH); CD nm ($\Delta\epsilon$, MeOH): 219 (-10.3), 244 (+16.8), 294 (+10.3)。TOF-MS m/z : 540 $[M+NH_4]^+$, 545 $[M+Na]^+$ 和 561 $[M+K]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.95 (1H, d, J = 1.5 Hz, H-2), 7.05 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 6.83 (1H, br d, J = 8.5 Hz, H-6), 5.45 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-7), 3.40 (1H, m, H-8), 3.60 (1H, m, H-9a), 3.69 (1H, m, H-9b), 6.67 (1H, s, H-2'), 6.68 (1H, s, H-6'), 2.51 (2H, t, J = 8.0 Hz, H-7'), 1.67 (2H, m, H-8'), 3.38 (2H, m, H-9'), 3.74 (3H, s, 3-OMe), 3.76 (3H, s, 3'-OMe), 4.88 (1H, d, J = 7.5 Hz, glc H-1), 3.23 (1H, m, glc H-2), 3.24 (1H, m, glc H-3), 3.15 (1H, m, glc H-4), 3.26 (1H, m, glc H-5), 3.41 (1H, m, glc H-6a), 3.63 (1H, dd, J = 5.5, 11.5 Hz, glc H-6b)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 135.5 (C-1), 110.3 (C-2), 148.9 (C-3), 146.1 (C-4), 115.2 (C-5), 118.0 (C-6), 86.5 (C-7), 53.6 (C-8), 63.1 (C-9), 135.2 (C-1'), 112.4 (C-2'), 143.4 (C-3'), 145.5 (C-4'), 128.8 (C-5'), 116.5 (C-6'), 31.6 (C-7'), 34.8 (C-8'), 60.2 (C-9'), 55.7 (2 $\times$ OCH₃), glc: 100.0 (C-1), 73.2 (C-2), 77.0 (C-3), 69.7 (C-4), 76.9 (C-25), 60.6 (C-26)。以上数据与文献报道的(7S, 8R)-二氢脱氢二松柏醇 4-O- β -D-吡喃葡萄糖苷[(7S, 8R)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol 4-O- β -D-glucopyranoside]一致^[4]。

化合物 3 :无色粉末,易溶于甲醇,与5%磷钼酸乙醇溶液显蓝色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 281, 229; $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$ +30.0 (c 0.30, MeOH)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.89 (1H, br s, H-2), 6.76 (2H, d, J = 8.5 Hz, H-5, 6), 5.39 (1H, d, J = 6.5 Hz, H-7), 3.40 (1H, m, H-8), 3.58 (1H, m, H-9a), 3.68

(1H, m, H-9b), 6.71 (2H, s, H-2', 6'), 2.57 (2H, t, $J = 7.5, 7.0$ Hz, H-7'), 1.77 (2H, m, H-8'), 3.39 (1H, m, H-9a), 3.78 (1H, m, H-9b), 3.73 (3H, s, 3-OMe), 3.75 (3H, s, 3'-OMe), 4.10 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, glc H-1), 2.96 (1H, m, glc H-2), 3.04 (2H, m, glc H-3, 5), 3.11 (1H, m, glc H-4), 3.43 (1H, m, glc H-6a), 3.62 (1H, dd, $J = 5.5, 11.5$ Hz, glc H-6b)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 132.5 (C-1), 110.3 (C-2), 147.5 (C-3), 146.3 (C-4), 115.3 (C-5), 118.5 (C-6), 86.9 (C-7), 53.3 (C-8), 63.0 (C-9), 134.6 (C-1'), 112.5 (C-2'), 143.3 (C-3'), 145.6 (C-4'), 129.0 (C-5'), 116.5 (C-6'), 31.4 (C-7'), 31.4 (C-8'), 67.9 (C-9'), 55.6 (3-OCH₃), 55.7 (3'-OCH₃), glc: 103.0 (C-1), 73.5 (C-2), 76.8 (C-3), 70.1 (C-4), 76.7 (C-5), 61.1 (C-6)。以上数据与文献报道的(7*R*, 8*S*)-二氢脱氢二松柏醇 9'-*O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [(7*R*, 8*S*)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol 9'-*O*- β -*D*-glucopyranoside]一致^[5]。

化合物：白色无定形粉末，易溶于甲醇，与5%磷钼酸乙醇溶液显蓝色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 269, 218; [α]_D²⁵ -21.8 (c 1.10, MeOH), CD nm ($\Delta\epsilon$, MeOH): 231 (-5.6)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.98 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2), 7.01 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5), 6.83 (1H, dd, $J = 8.5, 1.5$ Hz, H-6), 4.82 (1H, d, $J = 5.0$ Hz, H-7), 4.12 (1H, m, H-8), 3.38 (1H, m, H-9a), 3.67 (1H, m, H-9b), 6.72 (2H, s, H-2', 6'), 6.45 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-7'), 6.32 (1H, dt, $J = 15.5, 5.0$ Hz, H-8'), 4.09 (2H, d, $J = 4.5$ Hz, H-9'), 3.74 (3H, s, 3-OCH₃), 3.75 (6H, s, 3', 5'-OCH₃), 4.85 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, glc H-1), 3.23 (1H, m, glc H-2), 3.24 (1H, m, glc H-3), 3.15 (1H, m, glc H-4), 3.27 (1H, m, glc H-5), 3.42 (1H, dd, $J = 11.5, 6.0$ Hz, glc H-6a), 3.66 (1H, d, $J = 11.5$ Hz, glc H-6b)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 136.2 (C-1), 111.3 (C-2), 148.4 (C-3), 145.4 (C-4), 114.7 (C-5), 119.1 (C-6), 71.9 (C-7), 86.1 (C-8), 59.7 (C-9), 132.4 (C-1'), 103.6 (C-2'), 152.8 (C-3'), 134.8 (C-4'), 152.8 (C-5'), 103.6 (C-6'), 128.5 (C-7'), 130.2 (C-8'), 61.5 (C-9'), 55.6 (3-OCH₃), 56.0 (3', 5'-OCH₃), glc: 100.2 (C-1), 73.2 (C-2), 77.0 (C-3), 69.6 (C-4), 76.9 (C-5), 60.6 (C-6)。以上数据与文献报道的橙皮素 B (citrusin B)一致^[6]。

化合物：白色无定形粉末，易溶于甲醇，与

5%磷钼酸乙醇溶液显蓝色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 279, 227; [α]_D²⁵ +11.2 (c 0.50, MeOH)。CD nm ($\Delta\epsilon$, MeOH): 224 (-4.7)。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6) δ : 6.70 ~ 6.66 (3H, m, H-5, 5', 6'), 6.81 (2H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2, 2'), 6.97 (1H, dd, $J = 8.5, 2.0$ Hz, H-6'), 8.79 (1H, s, -OH), 2.45 (1H, dd, $J = 13.5, 11.0$ Hz, H-7a), 2.85 (1H, dd, $J = 13.5, 4.5$ Hz, H-7b), 2.60 (1H, m, H-8), 3.54 (1H, t, $J = 8.0, 7.0$ Hz, H-9a), 3.85 (1H, t, $J = 8.5, 7.0$ Hz, H-9b), 4.64 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-7'), 2.19 (1H, m, H-8'), 3.4 ~ 3.7 (2H, m, H-9'), 3.73 (6H, s, 3, 3'-OCH₃), 4.82 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, glc H-1)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO- d_6) δ : 134.6 (C-1), 113.2 (C-2), 148.8 (C-3), 145.5 (C-4), 115.4 (C-5), 120.3 (C-6), 32.1 (C-7), 41.7 (C-8), 71.1 (C-9), 134.7 (C-1'), 110.0 (C-2'), 147.3 (C-3'), 144.8 (C-4'), 115.0 (C-5'), 118.1 (C-6'), 81.7 (C-7'), 52.2 (C-8'), 58.5 (C-9'), 55.7 (3-OCH₃), 55.6 (3'-OCH₃), glc: 100.4 (C-1), 73.2 (C-2), 76.9 (C-3), 69.7 (C-4), 76.8 (C-5), 60.6 (C-6)。以上数据与文献报道的(+) -落叶松脂素 *O*- β -*D*-吡喃葡萄糖苷 [(+) -lariciresinol -*O*- β -*D*-glucopyranoside]一致^[7]。

化合物：无色粉末，mp 316 ~ 318。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl₃ + MeOD) δ : 0.71, 0.80, 0.90, 0.91, 0.95, 1.65 (各 3H, s, 6 × -CH₃), 2.98 (1H, m, H-19), 3.11 (1H, dd, H-3), 4.55 (1H, s, H-29), 4.68 (1H, s, H-29)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl₃ + MeOD) δ : 39.9 (C-1), 27.9 (C-2), 79.7 (C-3), 40.0 (C-4), 56.6 (C-5), 19.4 (C-6), 35.5 (C-7), 41.8 (C-8), 51.7 (C-9), 38.2 (C-10), 22.0 (C-11), 26.7 (C-12), 39.4 (C-13), 43.5 (C-14), 31.6 (C-15), 33.3 (C-16), 57.3 (C-17), 48.2 (C-18), 50.3 (C-19), 151.7 (C-20), 30.8 (C-21), 38.2 (C-22), 28.8 (C-23), 16.3 (C-24), 16.8 (C-25), 17.0 (C-26), 15.5 (C-27), 180.1 (C-28), 110.4 (C-29), 20.1 (C-30)。以上数据与文献报道的白桦脂酸 (betulinic acid)一致^[8]。

化合物 和 **和**：无色针状结晶，薄层色谱为单一斑点，但 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱显示为混合物，通过与 Δ^7 -豆甾烯醇与菠甾醇混合物鉴定的文献 NMR 数据进行对照，化合物 和 的 NMR 数据与文献^[9,10]一致，故将其鉴定为 Δ^7 -豆甾烯醇 (stigmast-7-en- β -ol) 和 菠甾醇 (spinasterol)，其 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据分别归属如下：

Δ^7 -豆甾烯醇: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.53 (3H, s, Me-18), 0.79 ~ 0.84 (12H, s, Me-19, 26, 27, 29), 0.92 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, Me-21), 3.60 (1H, m, H-3), 5.16 (1H, m, H-7)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 37.1 (C-1), 31.4 (C-2), 71.0 (C-3), 38.0 (C-4), 40.2 (C-5), 29.6 (C-6), 117.4 (C-7), 139.6 (C-8), 49.4 (C-9), 34.2 (C-10), 21.5 (C-11), 39.5 (C-12), 43.3 (C-13), 55.0 (C-14), 23.0 (C-15), 27.9 (C-16), 56.0 (C-17), 11.8 (C-18), 13.0 (C-19), 36.6 (C-20), 19.0 (C-21), 33.8 (C-22), 26.1 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.0 (C-28), 11.9 (C-29)。

菠甾醇: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 0.55 (3H, s, Me-18), 0.80 ~ 0.82 (9H, m, Me-19, 27, 29), 0.85 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, Me-26), 1.02 (3H, d, $J = 6.5$ Hz, Me-21), 3.59 (1H, m, H-3), 5.02 (1H, dd, $J = 9, 15$ Hz, H-7), 5.15 (2H, m, H-22, 23)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 37.1 (C-1), 31.4 (C-2), 71.0 (C-3), 38.0 (C-4), 40.2 (C-5), 29.6 (C-6), 117.4 (C-7), 139.5 (C-8), 49.4 (C-9), 34.2 (C-10), 21.5 (C-11), 39.4 (C-12), 43.3 (C-13), 55.1 (C-14), 23.0 (C-15), 28.5 (C-16), 55.8 (C-17), 12.0 (C-18), 13.0 (C-19), 40.8 (C-20), 21.4 (C-21), 138.2 (C-22), 129.4 (C-23), 51.2 (C-24), 31.9 (C-25), 21.1 (C-26), 19.0 (C-27), 25.4 (C-28), 12.3 (C-29)。

化合物: 白色无定形粉末, 易溶于甲醇, 与5%磷酸乙醇溶液显蓝色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 270, 227。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 6.33 (2H, s, H-2, 6), 3.57 (3H, s, 4-OCH₃), 3.73 (6H, s, 3, 5-OCH₃), 4.78 (1H, d, $J = 7.0$ Hz, glc H-1), 4.79 (1H, d, $J = 3.0$ Hz, api H-1), 3.56 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, api H-4a), 3.83 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, api H-

4b)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 132.4 (C-1), 94.2 (C-2), 153.1 (C-3), 153.9 (C-4), 153.1 (C-5), 94.2 (C-6), 55.8 (3, 5-OCH₃), 60.7 (4-OCH₃), glc: 100.8 (C-1), 73.1 (C-2), 76.4 (C-3), 70.0 (C-4), 75.5 (C-5), 67.8 (C-6), api: 109.1 (C-1), 75.8 (C-2), 78.7 (C-3), 73.2 (C-4), 62.8 (C-5)。以上数据与文献报道的3,4,5-三甲氧基苯基-1-O β -D-呋喃芹糖基-(1 $\rightarrow$ 6)-O β -D-吡喃葡萄糖苷(3,4,5-trimethoxyphenyl-1-O β -D-apiofuranosyl-(1 $\rightarrow$ 6)-O β -D-glucopyranoside)一致^[2]。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院 中药大辞典. [M]. 上册. 上海: 上海科技出版社, 1977.
- [2] Jiang J S, Feng Z M, Wang Y H, et al. New phenolics from the roots of *Symplocos caudata* Wall [J]. *Chem Pharm Bull*, 2005, 53(1): 110-113.
- [3] Huo C H, Liang H, Zhao Y Y, et al. Neolignan glycosides from *Symplocos caudata* [J]. *Phytochemistry*, 2008, 69(3): 788-795.
- [4] Matsuda N, Sato H, Yaoita Y, et al. Isolation and absolute structures of the neolignan glycosides with the enantiometric aglycones from the leaves of *Viburnum awabuki* K Koch [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44(5): 1122-1123.
- [5] Takeda Y, Mima C, Masuda T, et al. Glochidioboside, a glucoside of (7S, 8R)-dihydrodehydrodiconiferyl alcohol from leaves of *Glochidion obovatum* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(7): 2137-2139.
- [6] Zhu H, Tu P F. A new triterpenoid saponin and two neolignans from *Ligularia veitchiana* [J]. *Z Naturforsch B: Chem Sci*, 2004, 59(9): 1063-1066.
- [7] Ida Y, Satoh Y, Ohtsuka M, et al. Phenolic constituents of *Phellodendron amurense* bark [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(1): 209-215.
- [8] Kanchanapoom T, Kasai R, Yamasaki K. Iridoid and phenolic glycosides from *Morinda coreia* [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59(5): 551-556.
- [9] Siddiqui S, Hafeez F, Begum S, et al. Oleanderol, a new pentacyclic triterpene from the leaves of *Nerium oleander* [J]. *J Nat Prod*, 1988, 51(2): 229-233.
- [10] 苏艳芳, 陈 磊, 罗 洋, 等. 金龙胆草化学成分及其抗溃疡活性研究 [J]. 中草药, 2007, 38(3): 332-334.

欢迎订阅《中草药》杂志 1996 - 2008 年增刊

为了扩大学术交流, 提高新药研究水平, 经国家新闻出版主管部门批准, 我部从 1996 年起, 每年出版增刊一册。

1996 ~ 2008 年增刊 包括中药创新药物开发的思路和方法、中药现代化研究、中药知识产权保护、中药专利的申请及中药走向国际等热点内容。

以上各卷增刊选题广泛、内容新颖、学术水平高、科学性强, 欢迎广大读者订阅。以上增刊为我部自办发行, 邮局订阅《中草药》不含增刊, 但能提供订阅凭证者, 购买增刊 7 折优惠, 款到寄刊。

地址: 天津市南开区鞍山西道 308 号

邮编: 300193

网 址: www.tjpr.com

电话: (022) 27474913 23006821

传真: (022) 23006821

E-mail: zczyzbjb@sina.com