

- probes for the identification of positional isomers in a series of benzylated guanosines [J]. *Anal Chem*, 1986, 58: 1316-1324.
- [7] 邹忠杰, 杨峻山. 九节菖蒲化学成分研究 [J]. 中药材, 2008, 31(1): 49-51.
- [8] Kizu H, Kaneko E I, Tomimori T. Chemical constituents of panch aunle, the roots of *Dactylorhiza hatagirea* D. Don [J]. *Chem Pharm Bull*, 1999, 47(11): 1618-1625.
- [9] Marin F R, Ortuno A, Benavente-Garcia O, et al. Distribution of flavone glycoside diosmin in *Hyssopus officinalis* plants: changes during growth [J]. *Planta Med*, 1998 (64): 181-182.

华东唐松草中两个新的三萜皂苷类化合物

张现涛¹, 李艳², 张雷红¹, 王英³, 叶文才^{2,3*}

(1. 广东省中药研究所, 广东 广州 510520; 2. 中国药科大学中药学院, 江苏 南京 210038;
3. 暨南大学中药及天然药物研究所, 广东 广州 510632)

摘要:目的 研究华东唐松草 *Thalictrum fortunei* 化学成分。方法 利用各种柱色谱方法对华东唐松草乙醇提取物的正丁醇部位进行分析, 用 UV、IR、MS、1D-和 2D-NMR 等光谱技术鉴定化合物结构。结果 分离鉴定了 2 个新化合物, 分别为华东唐松草苷 I [thaliforoside I, (22*S*, 24*Z*)-cycloart-24-en-3, 22, 26-triol 26-*O*-*D*-glucopyranoside,] 和华东唐松草苷 J [thaliforoside J, 3-*O*-*D*-glucopyranosyl-(1-6)-*D*-glucopyranosyl (22*S*, 24*Z*)-cycloart-24-en-3, 22, 26-triol 26-*O*-*D*-glucopyranoside,]。结论 化合物、均为新化合物, 命名为华东唐松草苷 I 和华东唐松草苷 J。

关键词:唐松草属; 毛茛科; 华东唐松草苷 I; 华东唐松草苷 J

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2009)08-1189-04

Two new cycloartane glycosides from *Thalictrum fortunei*

ZHANG Xian-tao¹, LI Yan², ZHANG Lei-hong¹, WANG Ying³, YE Wen-cai^{2,3}

(1. Guangdong Research Institute of Chinese Materia Medica, Guangzhou 510520, China; 2. College of Chinese Materia Medica, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038; 3. Institute of Traditional Chinese Medicine and Natural Products, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract : Objective To study new chemical constituents of *Thalictrum fortunei*. **Methods** Various column chromatographic methods were carried out for the isolation and purification of the compounds from the EtOH extract of *T. fortunei*. Their structures were elucidated by 1D- and 2D-NMR methods, HR-ESI-MS, UV, IR and hydrolysis. **Results** Two new cycloartane glycosides were isolated, and their structures were elucidated as thaliforoside I [(22*S*, 24*Z*)-cycloart-24-en-3, 22, 26-triol 26-*O*-*D*-glucopyranoside] (), and thaliforoside J [3-*O*-*D*-glucopyranosyl-(1-6)-*D*-glucopyranosyl (22*S*, 24*Z*)-cycloart-24-en-3, 22, 26-triol 26-*O*-*D*-glucopyranoside] (). **Conclusion** Compounds and are new compounds named thaliforoside I and thaliforoside J.

Key words : *Thalictrum* L.; Ranunculaceae; thaliforoside I; thaliforoside J

华东唐松草 *Thalictrum fortunei* S. Moore 为毛茛科唐松草属多年生草本植物, 分布于江西北部、安徽南部、江苏南部和浙江。全草及根入药, 能清湿热、消肿解毒、杀虫, 治疗急性结膜炎、热痢、黄疸、蛔虫等症, 在安徽南部用根来代替黄连^[1-3]。对唐松草属的化学成分研究表明, 其主要次生代谢产物为

生物碱, 亦含有少量的三萜和黄酮类化合物^[4,5]。本课题组前期从华东唐松草乙醇提取物的正丁醇部位得到 8 个新的环菠萝蜜烷型三萜皂苷^[6,7], 本研究分离鉴定了另外两个新化合物, 华东唐松草苷 I [thaliforoside I, (22*S*, 24*Z*)-cycloart-24-en-3, 22, 26-triol 26-*O*-*D*-glucopyranoside,] 和华东唐松

* 收稿日期: 2009-03-18

作者简介: 张现涛 (1978—), 博士, 广东省中药研究所副所长, 从事天然药物化学的研究和新药开发。

Tel: (020) 37216184 E-mail: zxtcpu@yahoo.com.cn

* 通讯作者: 叶文才 Tel: (020) 88579676 E-mail: chywc@yahoo.com.cn

草苷 J [thaliforoside J, 3-*O*-*D*-glucopyranosyl-(1-6)-*D*-glucopyranosyl-(22*S*, 24*Z*)-cycloart-24-en-3, 22, 26-triol-26-*O*-*D*-glucopyranoside,], 化学结构式见图 1。

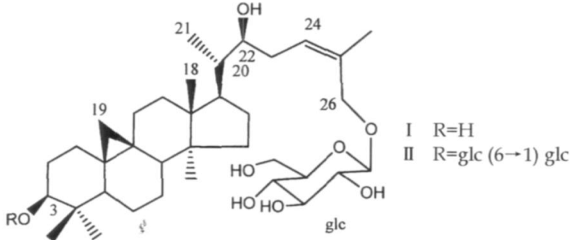


图 1 化合物 和 的结构式

Fig 1 Chemical structures of compounds and

1 仪器与材料

熔点用 X-4 型显微熔点测定仪测定, 温度计未校正; Bruekr AV-500; HP 1100 HPLC/ESI 液质联用仪及 VGZAB- HS 型质谱仪; JASCO-1020 旋光仪; Shimadzu UV-2501 PC 紫外-可见分光光度计。柱色谱用硅胶(青岛海洋化工厂); Sephadex LH-20 (Pharmacia); 硅胶 G60 F₂₅₄ 薄层预制板、RP-18 F₂₅₄ S 薄层预制板、ODS 柱色谱材料(Merck 公司); 所用试剂均为分析纯。

华东唐松草样品于 2004 年 4 月采自安徽省, 由安徽芜湖中医学院植物分类学教研室刘晓龙教授鉴定为 *Thalictrum fortune* S. Moore, 标本号 040192, 标本现存于中国药科大学中药学院天然药化教研室。

2 提取与分离

华东唐松草全草 4.7 kg, 用 95% 乙醇回流提取 3 次, 提取液减压浓缩加水混悬, 依次用石油醚、正丁醇进行萃取。正丁醇部分减压浓缩后的干浸膏经硅胶柱(氯仿-甲醇系统梯度洗脱)、Sephadex LH-20(甲醇洗脱)、ODS 柱(甲醇-水系统梯度洗脱)反复柱色谱得到化合物 和 。

3 结构鉴定

化合物 : 白色粉末(MeOH), $[\alpha]_D^{25} +6.9$ (c 0.30, MeOH); mp 248~249 °C; IR_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 417, 2 937, 1 604, 1 384, 1 363, 1 107, 1 081, 773, 627, 471, 显示化合物含有羟基和甲基; ES-MS m/z : 619 [M-H]⁻; 结合碳谱数据推断化合物 的分子式为 C₃₆H₆₀O₈。

化合物 的 Molish 反应为阳性, 原位薄层水解反应后, 经 HPTLC 检出 *D*-葡萄糖。¹H-NMR 谱的高场区显示了 6 个甲基信号 0.88, 1.03, 1.06,

1.32 (各 3H, s, CH₃); 1.95 (3H, s, 烯甲基信号), 1.18 (d, $J = 6.6$ Hz, 21-CH₃); 环丙烷上的 2 个质子信号 0.25, 0.50 (各 1H, d, $J = 3.8$ Hz, H-19)。¹³C-NMR 谱还显示化合物 中含有一个双键(128.5, 133.3), 一个糖的端基碳(103.0), 将化合物 的¹³C-NMR 谱与已报道的化合物 [3-*O*-*D*-glucopyranosyl-(1-4)-*D*-fucopyranosyl-(22*S*, 24*Z*)-cycloart-24-en-3, 22, 26-triol-26-*O*-*D*-glucopyranoside] 的比较发现, 除了糖区以外其余多数碳谱数据较一致, 推断 的苷元也为 thalictogenin^[6,8]。与苷元的碳谱数据对照, 可初步判断苷化发生在 C-26 位, 在 HMBC 谱中(图 2 和表 1), 葡萄糖的端基氢(4.89)与 C-26(67.4)有远程耦合印证了这一推断; 除此之外从 6 个甲基出发还可以看到苷元骨架上的多个远程耦合, 这与以前类似化合物的报道是一致的; 结合 DEPT、¹H-¹H COSY、HMBC、HMQC、TOSCY 谱可以归属各个碳氢信号。因此, 化合物 的结构推断为 (22*S*, 24*Z*)-cycloart-24-en-3, 22, 26-triol-26-*O*-*D*-glucopyranoside, 为一新的化合物, 命名为华东唐松草苷 (thaliforoside)。

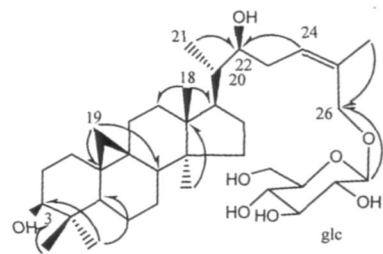


图 2 化合物 的重要 HMBC 相关关系

Fig 2 Key HMBC correlations of compound

化合物 : 白色粉末(MeOH), $[\alpha]_D^{25} +6.8$ (c 0.14, MeOH); mp 218~220 °C; IR_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 433, 2 936, 1 631, 1 592, 1 415, 1 382, 1 078, 1 044; ES-MS m/z : 943 [M-H]⁻, 781 [M-163]⁻, 601 [M-343]⁻; HR-ES-MS m/z : 943.5285 [M-H]⁻ (C₄₈H₇₉O₁₈: 943.5266); 结合¹³C-NMR 推断化合物 的分子式为 C₄₈H₈₀O₁₈。

化合物 的 Molish 反应为阳性, 原位薄层水解反应后, 经 HPTLC 检出 *D*-葡萄糖。¹H-NMR 谱的高场区显示了 6 个甲基信号 0.82, 1.01, 1.05, 1.29 (各 3H, s, CH₃); 1.94 (各 3H, s, 烯甲基信号), 1.16 (d, $J = 6.6$ Hz, 21-CH₃); 环丙烷上的 2 个质子信号 0.20, 0.45 (各 1H, d, $J = 3.8$ Hz, H-19), ¹³C-NMR 和 DEPT 谱图还显示化合物 中含有一

表 1 化合物 和 的 NMR 数据 [pyridine-_{ds}, ¹H NMR (500 MHz), ¹³C NMR (125 MHz),]

Table 1 NMR Data of compounds and [pyridine-_{ds}, ¹H NMR (500 MHz), and ¹³C NMR (125 MHz),]

位置	化合物			化合物		
	¹³ C-NMR	¹ H-NMR	HMBC(C-H)	¹³ C-NMR	¹ H-NMR	HMBC(C-H)
1	32.2	1.52 1.2		32.2	1.54 1.24	
2	30.0	2.35 1.93		30.0	2.35 1.92	
3	78.4	3.47 dd (11.7, 4.3)	H-29, H-30	88.7	3.45 dd (11.7, 4.3)	H-29, H-30, H-1
4	41.3			41.3		
5	48.0	1.5	H-29, H-30	48.0	1.5	H-29, H-30
6	21.2	1.5 0.75		21.2	1.54 0.73	
7	26.2	1.28 1.04		26.2	1.27 1.02	
8	47.7	1.32	H-19	47.7	1.33	H-19
9	20.0			20.1		
10	26.7		H-19	26.7		H-19
11	26.4	1.9 1.1		26.4	1.93 1.08	
12	33.4	1.66	H-18	33.4	1.67	H-18
13	45.5		H-28		1.67	H-28
14	49.1			45.5 49.1		
15	35.8	1.29 1.27		35.8	1.29 1.27	
16	28.0	2.14 1.49		28.0	2.15 1.49	
17	49.1	2.35	H-18	49.1	2.35	H-18
18	18.3	1.06 _s	H-12, H-17	18.3	1.05 _s	H-12, H-17
19	29.7	0.50 _d (3.8) 0.25 _d (3.8)		29.7	0.45 _d (3.8) 0.20 _d (3.8)	
20	41.7	1.67		41.7	1.67	
21	12.1	1.18 _d (6.6)		12.1	1.16 _d (6.6)	
22	73.0	4.06	H-24, H-21	73.1	4.05	H-24, H-21
23	35.0	2.74 2.42		35.0	2.75 2.43	
24	128.5	5.80 _t (7.2)		128.5	5.80 _t (7.2)	
25	133.3			133.2		
26	67.4	4.71 4.51	H-27, H-1	67.4	4.73 4.51	H-27, H-1'''
27	22.2	1.95 _s		22.2	1.94 _s	
28	19.6	0.88 _s		19.6	0.82 _s	
29	25.8	1.31 _s		25.8	1.29 _s	
30	15.4	1.02 _s		15.4	1.01 _s	
Glc 1	103.0	4.89 _d (7.8)		106.8	4.88 _d (7.9)	
2	75.2	4.05		75.2	4.02	
3	78.4	4.23		78.6	4.18	
4	71.7	4.2		71.4	4.22	
5	78.2	3.95		77.2	3.92	
6	62.8	4.52 4.41 _{dd} (11.5, 5.75)		70.3	4.72 _{br d} (1.15) 4.30	H-1
Glc 1				105.4	5.15 _d (7.8)	
2				75.6	4.03	
3				78.6	4.20	
4				71.7	4.29	
5				78.4	3.91	
6				62.8	4.48 _{br d} (11.0) 4.38	
Glc 1'''				103	4.83 _d (7.9)	
2'''				75.3	4.05	
3'''				78.6	4.23	
4'''				71.7	4.20	
5'''				78.4	3.95	
6'''				62.9	4.54 _{br d} (11.5) 4.41	

个双键(128.5, 133.2);与文献比较,确定化合物的苷元为 thalictogenin a,将化合物的碳谱数据与苷元数据比较,确定化合物为 C-3 和 C-26 都连接糖链的双糖结构,且含有 3 个葡萄糖残基。通过 HMBC(表 1)可确定糖链的连接顺序和连接位置,第 1 个葡萄糖的 H-1(4.88)与苷元的 C-3(88.7),第 2 个葡萄糖的端基质子 H-1(5.15)与第 1 个葡萄糖的 C-6(70.3)有远程相关;第 3 个葡萄糖的 H-1'''(4.83)与 C-26(67.4)有远程相关;结合 DEPT、¹H-¹H COSY、HMBC、HMQC、TOSCY 谱可以归属各个碳氢信号。因此,确定化合物的结构为 3-O'-D-glucopyranosyl-(1-6)-D-glucopyranosyl(22S,24Z)-cycloart-24-en-3,22,26-triol 26-O'-D-glucopyranoside,为一新的化合物,命名为华东唐松草苷 J(thaliforoside J)。

4 讨论

唐松草亚科的唐松草属在形态上具瘦果,在早期分到的化合物多为苜蓿基异喹啉生物碱,而其他含此类生物碱的类群多表现为蓇葖果,说明唐松草属在本科有较特殊地位,提示可能是联系瘦果和蓇葖果的过渡类型^[9,10]。近年来从本属中分离得到了大量四环三萜和五环三萜以及部分黄酮、甾体,四环三萜与升麻族(蓇葖果)的环菠萝蜜烷型化合物类似,五环三萜与毛茛亚科(瘦果)中普遍存在的常春藤皂

苷元类似。本实验结果连同前期分得的 10 个环菠萝蜜烷型化合物进一步验证了肖培根院士以双苜蓿基异喹啉类生物碱为化学分类依据^[9]所得出的结论,丰富了唐松草属作为毛茛科分化中心的科学内涵。

参考文献:

- [1] 中国科学院植物志编委会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 1979.
- [2] 刘寿山. 中药研究文献摘要(1975~1979) [M]. 北京: 科学出版社, 1986.
- [3] 刘嘉森. 中药研究文献摘要(1985~1987) [M]. 北京: 科学出版社, 1993.
- [4] 吴知行, 董国平, 吴彤彬, 等. 华东唐松草生物碱的研究 [J]. 植物学报, 1990, 32(3): 210-214.
- [5] 张现涛, 汪豪, 殷志琦, 等. 华东唐松草的化学成分 [J]. 中国药科大学学报, 2007, 38(1): 21-24.
- [6] Zhang X T, Zhang L H, Ye W C, et al. Four new cycloartane glycosides from *Thalictrum fortunei* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2006, 54(1): 107-110.
- [7] Sun H, Zhang X T, Wang L, et al. Four new cycloartane (9, 19-cyclolanostane saponins) from the aerial parts of *Thalictrum fortunei* [J]. *Helv Chim Acta*, 2008, 91: 1961-1966.
- [8] Yoshimitsu H, Hayashi K, Shingu K, et al. Two new cycloartane glycosides, thalictosides A and C from *Thalictrum thunbergii* D. C. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40: 2465-2468.
- [9] 肖培根. 中国毛茛科植物群的亲缘关系, 化学成分和疗效间相互关系的初步探索 [J]. 植物分类学报, 1980, 18(2): 142-144.
- [10] 朱敏, 肖培根. 中国唐松草属植物的化学系统初探 [J]. 植物分类学报, 1991, 29: 358-369.

地稔的化学成分研究()

林 绥¹, 李援朝², 郭玉瑜¹, 郭舜民¹, 阙慧卿¹, 齐一萍^{1*}

(1. 福建省医学科学研究所, 福建 福州 350001; 2. 中国科学院上海药物研究所, 上海 201203)

摘要:目的 对地稔的化学成分进行研究。方法 采用色谱技术进行分离并用高效液相方法确认分离得到化合物的纯度, 根据理化性质及经 UV、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR、MS 等检测确定结构。结果 分到 5 个化合物, 分别是胡萝卜苷(daucosterol,)、齐墩果酸(oleanolic acid,)、蒺藜苜蓿素(avicularin,)、3,7,4-三甲氧基槲皮素(3,7,4-trimethoxyquercetin,)、苍术内酯酮(atractylenolide,)。结论 化合物 为新的化合物, 命名为苍术内酯酮, 化合物 为首次从该植物中分离得到。

关键词:地稔; 3,7,4-三甲氧基槲皮素; 苍术内酯酮

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2009)08-1192-04

Chemical constituents of *Melastoma dodecandrum* ()

LIN Sui¹, LI Yuan-chao², GUO Yu-yu¹, GUO Shun-min¹, QUE Hui-qing¹, QI Yi-ping¹

(1. Fujian Institute of Medical Sciences, Fuzhou 350001, China; 2. Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201203, China)

* 收稿日期: 2009-03-12

作者简介: 林 绥(1961—), 女, 研究员, 福建省医学科学研究所, 主要从事中药与天然药物化学成分提取分离与分析的研究。
Tel: 13605948318 E-mail: linsui_syy@sina.com.cn