

化合物 : 无色针状结晶, mp 154 ~ 156 ; 分子式: $C_6H_{14}O_6$; 1H -NMR (400 MHz, DMSO) δ : 4.42(2H, d, $J = 5.4$ Hz, H-1', 6'), 4.36(2H, t, $J = 5.4$ Hz, H-3, 4), 3.46(2H, d, $J = 1.8$ Hz, H-1, 6), 3.36(2H, q, $J = 5.4$ Hz, H-2, 5); ^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO) δ : 63.9(C-1, 6), 69.8(C-2, 5), 71.4(C-3, 4); EIMS (70 eV) m/z : 183 [$M + 1$]⁺ (5), 146(10), 133(50), 103(85), 85(31), 73(100), 61(93), 56(57)。依据光谱分析, 确定化合物为阿洛糖醇^[10]。

参考文献:

- [1] Natori T, Morita M, Akimoto K, et al. Novel antitumor and immunostimulatory cerebroside from the marine sponge *Agelas mauritanicus* [J]. *Tetrahedron*, 1994, 50(9): 2771-2784.
- [2] Lu W, Adachi I, Kano K, et al. Platelet aggregation potentiators from cho-rei [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(11): 5083-5087.
- [3] Gunatilaka A, Gopichand Y, Schmitz F, et al. Minor and trace sterols in marine invertebrates. 26. Isolation and structure elucidation of nine new 5 α , 8 α -epidioxy sterols from four marine organisms [J]. *J Org Chem*, 1981, 46(19): 3860-3862.
- [4] Zlatanov M, Vazvazova P. Lipid composition of *Euonymus japonicus* L., *Pyracantha coccinea* L. and *Amelanchier canadensis* L. seed oils [J]. *Grasas Aceites (Sevilla)*, 1999, 50(5): 351-354.
- [5] Thomson J M, Dutky S R. NMR spectra of C-24 isomeric sterols [J]. *Phytochemistry*, 1972, 11(5): 1781-1790.
- [6] Picciali V, Sica D. Four new trihydroxylated sterols from the sponge *Spongionella gracilis* [J]. *J Nat Prod*, 1987, 50(5): 915-917.
- [7] Gao J M, Zhang A L, Wang C Y, et al. A new ceramide from the ascomycete *Tuber indicum* [J]. *Chin Chem Lett*, 2002, 13(4): 325-326.
- [8] Sitrin R D, Chan G, Dingerdissen J, et al. Isolation and structure determination of *Pachybasium* cerebroside which potentiate the antifungal activity of aculeacin [J]. *J Antibiot*, 1988, 41(4): 469-480.
- [9] Jones A J, Grant D M, Winkley M W, et al. Carbon-13 magnetic resonance, pyrimidine and purine nucleosides [J]. *J Amer Chem Soc*, 1970, 92(13): 4079-4087.
- [10] 吴东儒. 糖类的生物化学 [M]. 上海: 高等教育出版社, 1987.

山蜡梅叶的化学成分研究

孙丽仁^{1,2}, 何明珍¹, 冯育林^{1,2*}, 陈康平², 简晖^{1,2}, 王跃生¹, 杨世林^{1,2}

(1. 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 江西 南昌 330006; 2. 江西中医学院, 江西 南昌 330006)

摘要:目的 研究蜡梅科植物山蜡梅 *Chimonanthus nitens* 叶的化学成分。方法 利用 Sephadex LH-20、硅胶柱等柱色谱技术进行分离纯化。根据化合物的理化性质和光谱数据鉴定结构。结果 从乙醇提取物中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为鲨肌醇()、 β -谷甾醇()、薄荷脑()、胡萝卜苷()、东莨菪素()、6,7-二甲氧基香豆素()、山柰酚()、槲皮素()、芦丁()、异秦皮定()。结论 其中化合物 和 为该属中首次发现。

关键词: 山蜡梅; 芦丁; 异秦皮定

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)08-1214-03

山蜡梅叶为蜡梅科植物山蜡梅 *Chimonanthus nitens* Oliv. 的叶。主要产于江西省德兴大茅山区、婺源县怀玉山区及安徽省徽州地区齐云山一带。《中国药典》(1977 年版)和《江西省药品标准》(1982 年版)记载了山蜡梅应用于防治感冒和流行性感冒^[1,2]。关于山蜡梅的报道主要局限于其植物分布, 有效成分的报道较少^[3~7], 为了阐明山蜡梅叶有效成分, 笔者对其进行了系统的化学成分研究, 采用系统溶剂法及多种色谱技术, 从其乙醇提取物中分

离得到 10 个化合物, 经理化常数测定和 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 等光谱分析, 分别鉴定为鲨肌醇()、 β -谷甾醇()、薄荷脑()、胡萝卜苷()、东莨菪素()、6,7-二甲氧基香豆素()、山柰酚()、槲皮素()、芦丁()、异秦皮定()。其中化合物 和 为该属中首次发现。

1 仪器、试剂与材料

XT4—100x 显微熔点测定仪; Mercury—400 型核磁共振仪、Inova—400 型核磁共振仪; 薄层色

* 收稿日期: 2009-02-28

基金项目: 国家“十一五”科技支撑计划课题(2006BA106A01-01); 国家“十一五”科技支撑计划课题(2006BAZ06A18-09); 江西省卫生厅中医药科研计划课题(2008A060)

作者简介: 孙丽仁(1983—), 女, 江西萍乡人, 硕士研究生, 研究方向为中草药活性成分研究。E-mail: sunliren2004423@163.com

* 通讯作者 冯育林 Tel: (0791) 7119632 E-mail: fengyulin2003@hotmail.com

谱硅胶 G、GF₂₅₄ 和柱色谱硅胶(青岛海洋化工厂); Sephadex L H-20(Pharmacia Biotech 公司); 反相硅胶 ODS(Merk 公司); 所有试剂均为分析纯(山东禹王实业有限公司禹城化工厂)。山蜡梅药材为 2006 年 6 月采自江西省婺源县, 经江西中医学院杨世林教授鉴定为蜡梅科蜡梅属植物山蜡梅 *C. nitens* Oliv. 的叶。

2 提取与分离

取山蜡梅叶药材 20 kg, 15 倍量 70% 乙醇提取 2 次, 第 1 次 2 h, 第 2 次 1.5 h, 减压浓缩至适宜密度, 水稀释后依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、水饱和正丁醇萃取, 得各部分浸膏。

取氯仿层约 60 g, 硅胶(100~200 目)柱色谱, 以石油醚-丙酮为洗脱剂, 梯度洗脱后, 再经反复硅胶、Sephadex L H-20 柱色谱得化合物 (1 g)、(40 mg)、(16 mg)、(23 mg)、(7 mg)、(9 mg)、(12 mg)、(8 mg)、(21 mg)。

萃取后的水层减压浓缩, 滤过, 得粗品方形结晶, 热水重结晶后得化合物 (3.2 g)。

3 结构鉴定

化合物: 无色方晶(水), 难溶于甲醇、乙醇, 溶于热水。¹H-NMR(400 MHz, D₂O) 显示 1 个信号 δ 3.39, ¹³C-NMR(100 MHz, D₂O) 显示 1 个信号 δ 76.25, 推测该化合物为一对称结构, 波谱数据与文献报道^[8]的鲨肌醇数据比较, 基本一致, 且与鲨肌醇混合熔点不下降, 故鉴定化合物为鲨肌醇(scyllitol)。

化合物: 白色结晶(丙酮), mp 139~140。溶于乙醇、甲醇、氯仿、乙醚。Liebermann-Burchard 反应为阳性, 示为甾体类化合物。与 β -谷甾醇对照品在 TLC 的 R_f 值一致, 且混合熔点不下降, 故鉴定化合物为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物: 无色块状结晶(醋酸乙酯), ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) 显示了 10 个信号, 分别为 δ : 71.61 (C-1), 50.21 (C-2), 45.12 (C-6), 34.59 (C-4), 31.67 (C-5), 25.92 (C-7), 23.23 (C-3), 22.22 (C-10), 21.01 (C-9), 16.16 (C-8)。¹³C-NMR 数据与文献报道的薄荷脑数据基本一致^[9], 故鉴定化合物为薄荷脑(menthol)。

化合物: 白色粉末(氯仿), mp 292~294。香草醛-浓硫酸显紫红色。与胡萝卜苷对照品在 TLC 的 R_f 值一致, 且混合熔点不下降, 故确定化合物为胡萝卜苷(daucosterol)。

化合物: 无色针晶(丙酮), mp 185~186。

¹H-NMR(400 MHz, CD₃COCD₃) δ : 7.59 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-4), 6.28 (1H, d, J = 9.5 Hz, H-3), 6.92 (1H, s, H-5), 6.85 (1H, s, H-8), 6.14 (1H, br. s, 7-OH), 3.95 (3H, s, H-11)。¹³C-NMR(100 MHz, CD₃COCD₃) δ : 161.4 (C-2), 113.4 (C-3), 143.2 (C-4), 149.7 (C-6), 103.2 (C-5), 150.2 (C-7), 107.5 (C-8), 144.0 (C-9), 111.5 (C-10), 56.4 (C-11)。将该化合物的波谱数据与文献报道的东莨菪素数据比较, 二者数据基本一致^[10], 故鉴定化合物为东莨菪素(scopoletin)。

化合物: 淡黄色针晶(丙酮), mp 144~145。紫外光 365 nm 下有强烈蓝色荧光。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ : 7.60 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 6.83 (1H, s, H-5), 6.82 (1H, s, H-8), 6.26 (1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 3.90 (3H, s, 6-OCH₃), 3.93 (3H, s, 7-OCH₃)。¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ : 161.4 (C-2), 131.5 (C-3), 143.3 (C-4), 108.0 (C-5), 146.4 (C-6), 152.9 (C-7), 100.0 (C-8), 150.0 (C-9), 111.4 (C-10), 56.4 (-OCH₃ × 2), 其理化常数和光谱数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物为 6,7-二甲氧基香豆素(6,7-dimethoxycoumarin)。

化合物: 黄色针晶(丙酮), 盐酸-镁粉反应阳性。Molish 反应阴性。在 ¹H-NMR(400 MHz, DMSO-d₆) 谱中 δ 12.6 (1H, s) 示黄酮母核存在 5-OH; δ 8.05 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-3', 5') 示 B 环为 4 取代; 而 δ 6.44 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6) 表示 A 环为 5,7-二取代。¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-d₆) δ : 176.2 (C-4), 164.3 (C-7), 161.0 (C-5), 156.4 (C-9), 147.2 (C-2), 136.0 (C-3), 103.4 (C-10), 98.6 (C-6), 93.8 (C-8), 159.5 (C-4'), 129.8 (C-2', 6'), 122.0 (C-1'), 115.7 (C-3', 5')。该化合物的碳谱数据与文献中山柰酚^[11]的 ¹³C-NMR 数据基本一致, 故鉴定化合物为山柰酚(kaempferol)。

化合物: 黄色针晶, 盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阴性。¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ : 6.18 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-6), 6.38 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 7.73 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-2'), 6.88 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 7.63 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6')。¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD) δ : 148.0 (C-2), 137.2 (C-3), 177.3 (C-4), 158.2 (C-5), 99.2 (C-6), 165.6 (C-7), 94.4 (C-8), 162.5 (C-9),

104.5(C-10), 124.1(C-1), 115.9(C-2), 146.2(C-3), 148.8(C-4), 116.2(C-5), 121.7(C-6)。该化合物碳谱数据与文献中槲皮素^[12]的数据基本一致,故鉴定化合物为槲皮素(quercetin)。

化合物:黄色粉末(MeOH), mp 183~185, 盐酸-镁粉反应和 Molish 反应均为阳性, 薄层酸水解检测含有葡萄糖和鼠李糖。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-d₆) δ: 12.59(1H, s, H-5), 7.54(2H, m, H-2', 6'), 6.84(1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.38(1H, d, J = 2.4 Hz, H-8), 6.19(1H, d, J = 2.4 Hz, H-6), 5.34(1H, d, J = 7.2 Hz, H-1), 5.26(1H, brs, H-1''); ¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-d₆) δ: 156.3(C-2), 133.2(C-3), 177.2(C-4), 161.1(C-5), 98.6(C-6), 164.0(C-7), 93.5(C-8), 156.5(C-9), 103.8(C-10), 121.1(C-1), 115.1(C-2), 144.6(C-3), 148.3(C-4), 116.1(C-5), 121.5(C-6), 100.6(C-1'), 74.0(C-2'), 76.3(C-3'), 69.9(C-4'), 75.8(C-5'), 66.9(C-6'), 101.1(C-1''), 70.3(C-2''), 70.4(C-3''), 71.7(C-4''), 68.1(C-5''), 17.6(C-6'')。以上数据与文献报道的芦丁一致^[12],故鉴定化合物为芦丁(rutin)。

化合物:淡黄色针晶(MeOH), mp 149~152, EIMS m/z: 222(M⁺, 100), 207(18), 194(12), 179(10); ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) δ: 7.58(1H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 6.27(1H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 6.65(1H, s, H-5), 4.10(3H, s, 8-OCH₃),

3.94(3H, s, 6-OCH₃); ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃) δ: 160.6(C-2), 113.6(C-3), 143.8(C-4), 103.2(C-5), 144.6(C-6), 142.4(C-7), 134.5(C-8), 143.1(C-9), 111.3(C-10), 61.6(8-OCH₃), 56.5(6-OCH₃)。以上数据与文献报道的异秦皮定一致^[13],故鉴定化合物为异秦皮定(isofraxidin)。

参考文献:

- [1] 中国药典[S]. 1977.
- [2] 江西省药品标准[S]. 1982.
- [3] 肖炳坤, 刘耀明, 冯淑香, 等. 山腊梅叶的化学成分研究[J]. 中草药, 2005, 36(2): 187-189.
- [4] 肖炳坤, 黄荣清, 骆传环. 山腊梅叶中蜡梅碱和山腊梅碱的分析和鉴定[J]. 质谱学报, 2004, 25 增刊: 59-61.
- [5] 张若惠, 丁陈森. 中国蜡梅科植物的幼苗形态及蜡梅属——新种[J]. 植物分类学报, 1980, 18(3): 329-332.
- [6] 郑万钧, 章绍尧. 蜡梅科的新属——夏蜡梅属[J]. 植物分类学报, 1964, 9(2): 135-136.
- [7] 李惠成, 张兵. 蜡梅种子油化学成分研究[J]. 宝鸡文理学院学报:自然科学版, 2006, 26(1): 43-45.
- [8] 李清华, 汪丽燕. 香风茶化学成分分离及其药理[J]. 中草药, 1979, 10(1): 1.
- [9] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册(第七分册)[M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [10] 段朝辉, 石宝俊, 吴立宏, 等. 长梗秦艽的化学成分[J]. 中国天然药物, 2007, 5(6): 417-420.
- [11] 张健, 孔令义. 萎蒿叶的黄酮类成分研究[J]. 中草药, 2008, 39(1): 23-26.
- [12] 侯峰, 郭汉文, 靳玲, 等. 沙拐枣的化学成分研究[J]. 中草药, 2008, 39(5): 669-670.
- [13] 许旭东, 胡晓茹, 袁经权, 等. 草珊瑚中香豆素化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2008, 33(8): 900-902.

八角茴香根的化学成分研究

宋文雍^{1,3}, 马云保^{1,2}, 陈纪军^{1,2*}, 周俊^{1,2}, 江志勇¹, 常新亮¹, 张雪梅^{1,2}

- (1. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204;
2. 中国科学院西南基地抗病毒天然药物联合实验室, 云南 昆明 650204; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:目的 研究八角茴香 *Illicium verum* 根的化学成分。方法 用硅胶、凝胶柱等色谱方法分离化合物, 用波谱方法鉴定其结构。结果 从八角茴香根的醋酸乙酯萃取部分分离鉴定了 11 个化合物, 分别鉴定为 (E)-1,2-二甲氧基-4-丙烯基苯[(E)-1,2-dimethoxy-4-propenyl-benzene,], 甲氧基丁子香酚(methoxyeugenol,), 丁子香酚(eugenol,), 香草醛(vanillin,), 山柰酚(kaempferol,), 芹菜素(apigenin,), 槲皮素(quercetin,), 正二十六醇(1-hexacosanol,), 二十五烷酸-α-甘油酯(glycerol-α-pentacosanoate,), β-谷甾醇(β-sitosterol,), 熊果酸(ursolic acid,)。结论 化合物 ~ 、 、 、 、 均为首次从该种植物中分离得到。

关键词:八角茴香; (E)-1,2-二甲氧基-4-丙烯基苯; 甲氧基丁子香酚

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)08-1216-04

* 收稿日期: 2008-12-26

作者简介: 宋文雍(1981-), 男, 中国科学院昆明植物研究所硕士研究生, 现从事抗病毒药用植物化学成分研究。

Tel: (0871) 6660328 E-mail: songwenyong7@hotmail.com

* 通讯作者 陈纪军 Tel: (0871) 5223265 E-mail: chenjj@mail.kib.ac.cn