

- Flavonol glycosides from *Sedum telephium* subspecies *Maximum leaves* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(2): 531-533.
- [7] Matsumoto S, Iwashina T, Kitajima J. Evidence by flavonoid markers of four natural hybrids among *Asplenium normale* and related species (Aspleniaceae) in Japan [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2003, 31(1): 51-58.
- [8] 秦文杰, 王钢力, 林瑞超. 短柱肖蕨化学成分研究() [J]. *中草藥*, 2007, 38(10): 1466-1468.
- [9] 杨 岚, 王满元, 赵玉英, 等. 荚果蕨贯众化学成分研究 [J]. *药学报*, 2005, 40(3): 252-254.
- [10] 李 帅, 匡海学, 冈田嘉仁, 等. 鬼针草有效成分的研究() [J]. *中草藥*, 2004, 35(9): 972-975.

清明花枝叶化学成分的研究

王 培^{1,2}, 宋启示^{1*}, 徐 蔚¹, 李尚真¹

(1. 中国科学院西双版纳热带植物园, 云南 昆明 650223; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:目的 研究清明花 *Beaumontia grandiflora* 的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex L H-20、MCI 柱色谱进行成分分离、纯化, 通过波谱分析(MS、¹H-NMR和¹³C-NMR)等方法进行结构鉴定。结果 共分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 -谷甾醇()、-豆甾醇()、胡萝卜苷()、正十六烷醇()、东莨菪亭()、羽扇豆醇()、乌苏酸()、齐墩果酸()、2,3,23-三羟基-12-烯-28-乌苏酸()、常春藤皂苷元()、2-羟基苯甲酸()。结论 11 种化合物均为首次从该种植物中得到。

关键词:夹竹桃科; 清明花; 民族药

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)10-1549-03

清明花 *Beaumontia grandiflora* Wall. 为夹竹桃科植物^[1], 云南少数民族称其为刹抢龙。分布于云南山地的林中, 广东、广西、福建以及印度境内。历史上将其用作跌打损伤和风湿的治疗。资料显示对该种植物的化学成分研究不充分; 为进一步寻找其中活性成分, 开发民族药物, 本实验对清明花进行了化学成分的研究。从其枝和叶中得到 11 个化合物, 并进行了结构鉴定, 分别为 -谷甾醇()、-豆甾醇()、-胡萝卜苷()、正十六烷醇()、东莨菪亭()、羽扇豆醇()、乌苏酸()、齐墩果酸()、2,3,23-三羟基-12-烯-28-乌苏酸()、常春藤皂苷元()、2-羟基苯甲酸()。11 种化合物均为首次从该种植物中得到。

1 仪器与材料

核磁共振谱用 Bruker AM-400、DRX-500 测定, TMS 为内标; 质谱用英国 VG 公司 VG Auto Spec-3000 型测定; 熔点用 XTRC-1 显微熔点仪测定(温度计未校正); 柱色谱硅胶(200~300 目)、薄层硅胶板(100 mm × 50 mm)均为青岛海洋化工厂生产; 大孔树脂 D-101 由天津市大钧科技开发有限公司生产; MCI 凝胶; Sephadex L H-20 为 GE 生产。

清明花枝叶采自西双版纳热带植物园, 由中国

科学院西双版纳热带植物园宋启示研究员鉴定。

2 提取与分离

清明花枝、叶 20 kg, 晾干, 粉碎后用 95% 甲醇加热回流提取 4 次(3 h、2 h、2 h、2 h), 合并提取液, 减压浓缩为浸膏。将浸膏加水振荡溶解, 依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取。得到石油醚萃取物 306 g, 氯仿萃取物 201 g, 正丁醇萃取物 350 g。石油醚萃取物用硅胶柱色谱反复色谱得到化合物 (0.511 g)、(10.500 g)。氯仿萃取物先上硅胶柱进行色谱, 以氯仿-甲醇(95:5, 90:10, 80:20, 60:40)梯度洗脱, 将所得的各组分反复利用硅胶柱、Sephadex L H-20 柱和 MCI 柱分离纯化得到化合物 (0.021 g)、(0.042 g)、(0.015 g)、(20.754 g)、(0.063 g)、(0.471 g)。从正丁醇部分得到化合物 (1.028 g)、(0.054 g)、(0.007 g)。

3 结构鉴定

化合物 : 无色针晶, mp 136~138 (氯仿)。其 MS、¹H-NMR 图谱与 -谷甾醇的标准图谱一致, TLC 上的斑点位置及显色均相同, 与对照品混合熔点不下降, 故化合物 确定为 -谷甾醇。

化合物 : 白色针晶, mp 165~170 (甲醇)。其 MS、¹H-NMR 与 -豆甾醇对照品谱图一致, TLC

* 收稿日期: 2009-02-20

作者简介: 王 培(1982—), 男, 山东淄博人, 在读硕士研究生, 研究方向为药用植物化学。

Tel: 13708879322 E-mail: wangpei@xtbg.ac.cn

* 通讯作者 宋启示 Tel: (0871) 5160902 E-mail: songqs@xtbg.ac.cn

上的斑点位置及显色均相同,与对照品混合熔点不下降。故化合物 确定为 -豆甾醇。

化合物 :白色针晶,mp 305 ~ 310 (甲醇)。其 MS、¹H-NMR 与 -胡萝卜苷对照品谱图一致, TLC 上的斑点位置及显色均相同,与对照品混合熔点不下降。故化合物 确定为 -胡萝卜苷。

化合物 :白色针晶,mp 74 ~ 77 (甲醇), C₁₆H₃₄O。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) : 0.76(3H, t, H-16), 1.42(2H, m, H-2), 3.45(1H, t, H-1)。以上数据与文献报道一致^[2],故化合物 确定为正十六烷醇。

化合物 :浅黄色针晶,mp 202 ~ 205 (丙酮), C₁₀H₈O₄。¹H-NMR(400 MHz, acetone-d₆) : 6.20(1H, d, J = 9.5 Hz, H-3), 7.86(1H, d, J = 9.5 Hz, H-4), 6.81(1H, s, H-5), 3.91(3H, s, H-OCH₃), 7.21(1H, s, H-8)。¹³C-NMR(125 MHz, acetone-d₆) : 161(C-2), 113.2(C-3), 144.6(C-4), 109.8(C-5), 112.0(C-4a), 151(C-6), 145.8(C-7), 103.7(C-8), 151.7(C-8a), 56.6(C-OMe)。以上数据与文献报道一致^[3],故确定化合物 为东莨菪亭。

化合物 :无色针晶,mp 201 ~ 206 (甲醇), C₃₀H₅₀O。¹H-NMR(400 MHz, C₅D₅N) : 4.72(1H, s, H-29), 4.88(1H, s, H-29), 1.73(3H, s, H-30), 其中的 6 个甲基峰分别为 0.80(s), 0.81(s), 0.87(s), 0.92(s), 0.96(s), 1.04(s)。¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道基本一致^[4],故确定化合物 为羽扇豆醇。

化合物 :无色粉末,mp 283 ~ 286 (甲醇), C₃₀H₄₈O₃。¹H-NMR(400 MHz, C₅D₅N) : 3.46

(1H, t, J = 6.3 Hz, H-3OH), 5.48(1H, s, H-12), 7 个甲基峰分别为 0.88(s), 0.95(d, J = 5.9 Hz), 0.99(d, J = 6.3 Hz), 1.02(s), 1.05(s), 1.22(s), 1.24(s)。¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道对照基本一致^[5,6],故确定化合物 为乌苏酸。

化合物 :白色针晶,mp 299 ~ 302 (甲醇), C₃₀H₄₈O₃。¹H-NMR(400 MHz, C₅D₅N) : 3.32(1H, m, H-3OH), 5.49(1H, s, H-12), 7 个甲基峰分别为 0.84(s), 0.87(s), 0.93(s), 1.00(s), 1.01(s), 1.23(s), 1.27(s)。¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道对照基本一致^[7],故确定化合物 为齐墩果酸。

化合物 :白色粉末,mp 322 ~ 326 (甲醇), C₃₀H₄₈O₅。¹H-NMR(400 MHz, C₅D₅N) : 5.45(1H, s, H-12), 4.26(1H, t, J = 2.9 Hz, 3-OH), 3.92(1H, d, J = 10.7 Hz, 2-OH), 6 个甲基峰分别为 0.85(s), 0.90(d, J = 6.2 Hz), 0.94(d, J = 6.4 Hz), 0.98(s), 1.05(s), 1.12(s)。¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道对照基本一致^[8],故确定化合物 为 2,3,23-三羟基-12-烯-28-乌苏酸。

化合物 :无色片状结晶,mp 332 ~ 335 (甲醇), C₃₀H₄₈O₄。¹H-NMR(400 MHz, C₅D₅N) : 5.49(1H, s, H-12), 3.71(1H, d, J = 10.3 Hz, H-3), 6 个甲基峰分别为 0.91(s), 0.95(s), 0.98(s), 1.03(s), 1.06(s), 1.22(s)。¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道对照基本一致^[9],故确定化合物 为常春藤皂苷元。

化合物 :无色针状结晶,mp 158.5 ~ 159

表 1 化合物 ~ 的¹³C NMR 数据(125 MHz, C₅D₅N)

Table 1 ¹³C NMR Data of compounds — (125 MHz, C₅D₅N)

碳位						碳位					
1	39.3	39.1	38.9	42.6	38.8	16	35.8	25.0	23.8	24.9	23.9
2	27.8	28.2	28.1	66.3	27.7	17	43.2	48.1	46.7	48.0	46.7
3	78.2	78.1	78.1	78.9	73.3	18	48.3	53.6	42.0	53.6	42.0
4	39.6	39.4	39.4	40.1	42.9	19	48.1	39.5	46.5	39.4	46.5
5	55.9	55.9	55.8	43.5	48.6	20	151.1	39.4	31.0	39.4	31.0
6	18.8	18.8	18.8	18.3	18.6	21	29.6	31.1	34.2	31.0	34.2
7	34.7	33.6	33.3	33.2	33.0	22	40.2	37.3	33.2	37.5	33.2
8	41.2	40.0	39.8	41.9	39.8	23	28.3	28.8	28.8	71.3	67.8
9	50.8	48.1	48.1	48.0	48.2	24	16.0	15.7	16.6	17.2	13.2
10	37.5	37.5	37.4	38.4	37.2	25	16.4	16.6	15.6	17.5	16.0
11	21.2	23.7	23.7	23.7	23.7	26	16.2	17.5	17.5	17.6	17.5
12	25.6	125.7	122.6	125.6	122.6	27	14.8	23.9	26.2	23.9	26.2
13	38.4	139.3	144.9	139.4	144.9	28	17.8	179.9	180.2	180.0	180.2
14	43.1	42.5	42.2	42.8	42.2	29	109.9	17.5	33.3	17.8	33.3
15	28.2	28.7	28.3	28.6	28.4	30	19.5	21.4	23.8	21.4	23.8

(甲醇), $C_7H_6O_3$ 。 1H -NMR (400 MHz, CD_3OD): 6.91 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3), 7.45 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-4), 6.87 (1H, t, $J = 8.2$ Hz, H-5), 7.86 (1H, dd, $J = 8.0, 1.7$ Hz, H-6)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, CD_3OD): 113.9 (C-1), 163.6 (C-2), 118.1 (C-3), 136.6 (C-4), 120.0 (C-5), 131.5 (C-6), 173.5 (C-7)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故确定化合物为 2-羟基苯甲酸。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 第六十三卷. 北京: 科学出版社, 1997.
- [2] Zhang W, Lou H X, Li G Y, et al. A new triterpenoid from *Entodon okamurae* Broth [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2003, 5(3): 189-195.
- [3] Kayser O, Kolodziej H. Highly oxygenated coumarins from *Pelargonium sidoides* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(5): 1181-1185.
- [4] Reynolds W F, Mclean S, Poplawski J, et al. Total assign-

ment of ^{13}C -NMR and 1H -NMR spectra of three isomeric triterpenol derivatives by 2D NMR: an investigation of the potential utility of 1H -NMR chemical shift in structural investigations of complex natural products [J]. *Tetrahedrons*, 1986, 42(13): 3419-3428.

- [5] Houghton P J, Lian L M. Triterpenoids from *Desfontainia spinosa* [J]. *Phytochemistry*, 1986, 25(8): 1939-1944.
- [6] 吴晓鹏, 陈辉, 蒋才武, 等. 榄形风车子叶中萜类化合物的研究 [J]. *中草药*, 2008, 39(4): 512-514.
- [7] Maillard M, Adewunmi C O, Hostettmann K. A triterpene glycoside from the fruits of *Tetrapleura tetraaptera* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(4): 1321-1323.
- [8] Sashida Y, Ogawa K, Mori N, et al. Triterpenoids from the fruit galls of *Actinidia polygama* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(8): 2801-2804.
- [9] Kizu H, Tomimori T. Studies on the constituents of *Clematis* species. ¹⁾ on the saponins of the root of *Clematis chinensis* Osbeck. (5) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(9): 3340-3346.
- [10] 刘明韬, 韩志超, 吴立军, 等. 龙胆的化学成分研究 [J]. *沈阳药科大学学报*, 2005, 22(2): 103-105.

大接骨丹化学成分研究()

王燕燕^{1,3}, 涂念^{2,3}, 张勇慧^{2,3*}, 阮汉利^{2,3}, 皮慧芳^{2,3}

(1. 三峡大学第一临床医学院 宜昌市中心人民医院, 湖北 宜昌 443003; 2. 华中科技大学同济药学院, 湖北 武汉 430030; 3. 湖北省天然药物化学与资源评价重点实验室, 湖北 武汉 430030)

摘要:目的 研究大接骨丹 *Torriceilia angulata* 根皮的化学成分。方法 对大接骨丹 95%乙醇提取物的醋酸乙酯部位进行色谱分离, 通过波谱分析或直接与对照品对照进行结构鉴定。结果 分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为 -谷甾醇()、7-羟基-6-甲氧基香豆素()、硬脂酸()、软脂酸()、syringoylglycerol()、2 *H*-1-benzopyran-2-one()、3,5-二甲氧基苯甲醛()、-胡萝卜苷()、9 *H*-pyrano[2,3-*f*]-1,4-benzodioxin-9-one()、(*E*)-对甲基苯丙烯醛()、7-羰基-胡萝卜苷()、邻,对-二甲氧基苯甲酸()、10-griselinosidic acid()。结论 化合物、~、~ 为首次从该植物中分离得到, 化合物、~、~ 为首次从鞘柄木属植物中分离得到。

关键词:大接骨丹; 山茱萸科; 7-羟基-6-甲氧基香豆素

中图分类号:R284.1 **文献标识码:**A **文章编号:**0253-2670(2009)10-1551-03

大接骨丹为山茱萸科(叨里木科)鞘柄木属植物齿裂鞘柄木 *Torriceilia angulata* Oliv. var. *intermedia* (Harms) Hu 的根、花、叶, 又名水冬瓜、接骨丹、叨里木、接骨草、水五加等。其味苦、辛、微麻, 性平, 具有活血祛瘀、祛风利湿的功效, 根皮、叶用于风湿性关节炎、产后腰痛、慢性肠炎、腹泻, 外用治疗骨折、跌打损伤, 花用于治疗血瘀经闭^[1,2]。大接骨丹化学成分的研究报道仅限于正丁醇部位^[3]。本实

验主要研究其醋酸乙酯部位的化学成分, 从中分得 13 个化合物, 分别鉴定为 -谷甾醇()、7-羟基-6-甲氧基香豆素()、硬脂酸()、软脂酸()、syringoylglycerol()、2 *H*-1-benzopyran-2-one()、3,5-二甲氧基苯甲醛()、-胡萝卜苷()、9 *H*-pyrano[2,3-*f*]-1,4-benzodioxin-9-one()、(*E*)-对甲基苯丙烯醛()、7-羰基-胡萝卜苷()、邻,对-二甲氧基苯甲酸()、10-griselinosidic acid

* 收稿日期: 2009-02-15

基金项目: 国家自然科学基金(30973865); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-08-0224)

作者简介: 王燕燕(1964—), 女, 湖北宜昌人, 主任药师, 主要从事中药药理学研究。

* 通讯作者 张勇慧 Tel: (027) 83666300 E-mail: zhangyh@mails.tjmu.edu.cn