

• 化学成分 •

矮杨梅根的化学成分研究

王俊锋^{1,2}, 钟惠民^{1*}, 程永现^{2*}

(1. 青岛科技大学化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 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)

摘要:目的 研究矮杨梅 *Myrica nana* 根的化学成分。方法 运用硅胶、凝胶柱色谱等进行分离纯化, 根据波谱数据进行结构鉴定。结果 从矮杨梅根中分离得到 11 个化合物。通过核磁共振谱、质谱等波谱分析手段鉴定此 11 个化合物结构, 分别为 2 α , 3 β -二羟基羽扇豆醇-20(29)-烯-28(19)-内酯(I)、2 α , 3 β -异丙叉羽扇豆醇-20(29)-烯-28(19)-内酯(II)、龙吉昔元(III)、马斯里酸(IV)、齐墩果酸(V)、杨梅萜二醇(VI)、阿江榄仁酸(VII)、arjunglucoside II(VIII)、6, 7-二羟基藜本内酯(IX)、氢化胡椒甘(X)、6'-O-acylclicionastero-3-O-glucoside(XI)。结论 化合物 I 为新化合物, 命名为羽扇豆醇内酯(lupeolenolide), 化合物 II 为 I 的新的人工产物, 命名为异丙叉羽扇豆醇内酯(isopropyl-lupeolenolide)。化合物 III、VIII~XI 为首次从该属植物中分离得到。

关键词:矮杨梅; 羽扇豆醇内酯; 三萜; 异丙叉羽扇豆醇内酯

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)11-1696-05

Chemical constituents in roots of *Myrica nana*WANG Jun-feng^{1,2}, ZHONG Hui-min¹, CHENG Yong-xian²

(1. College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents of *Myrica nana* collected in Yunnan Province, China. **Methods** Column chromatography techniques were used for separation and purification of the compounds and extensive spectral analyses including 2D NMR spectrum were employed for structural elucidation. **Results** Eleven compounds were isolated from the roots of *M. nana*. Structures of these compounds were identified by ¹³C-NMR, ¹H-NMR, and MS as following: 2 α , 3 β -dihydroxyl-lup-20(29)-en-28(19)-lactone (I), 2 α , 3 β -isopropylidene-lup-20(29)-en-28(19)-lactone (II), longispinogenin (III), masilinic acid (IV), oleanolic acid (V), myricadiol (VI), arjunolic acid (VII), arjunglucoside II (VIII), dihydroxygustilide (IX), hydropiperoside (X), 6'-O-acylclicionastero-3-O-glucoside (XI). **Conclusion** Compound I is a new compound named lupeolenolide; Compound II is a new artifact of I produced during isolation procedure, named isopropyl-lupeolenolide and compounds III, VIII—XI are isolated from the roots of *M. nana* for the first time.

Key words: *Myrica nana* Cheval.; lupeolenolide; triterpenes; isopropyl-lupeolenolide

矮杨梅 *Myrica nana* Cheval. 隶属杨梅科杨梅属, 是云贵地区特有的杨梅种, 是仅产我国云贵高原一带的常绿灌木植物^[1], 又是一种具药用、食用和较高生态效益, 有综合开发利用价值的狭生态幅物种。矮杨梅以云南中部至贵州西部为分布中心, 其根、茎、叶、果广泛入药, 有治疗痢疾、消化不良、崩漏和

心血管疾病等症的功效^[2], 为当地彝、苗、布依族的习用药材。本研究组曾对矮杨梅根脂溶性部位化学成分进行了研究, 从中分离得到的主要是大环二芳基庚烷类化合物^[3,4]。为了进一步研究和发掘矮杨梅根的生物活性, 阐明其药用物质基础, 本实验对矮杨梅根脂溶性部位进行了更深入的化学成分研究工

收稿日期: 2009-03-20

基金项目: 中国科学院西部之光联合学者项目; 云南省中青年学术技术带头人后备人才基金资助项目(2007PY01-48)

作者简介: 王俊锋(1982—), 男, 山东省烟台人, 硕士研究生, 研究方向为天然药物化学。

* 通讯作者 钟惠民 Tel: (0532)84023757 E-mail: zhonghuimin@qust.edu.cn

程永现 Tel: (0871)5223048 E-mail: yxcheng@mail.kib.ac.cn

作,从中分离得到11个化合物,经核磁和质谱等数据分别鉴定为2 α ,3 β -二羟基羽扇豆醇-20(29)-烯-28(19)-内酯(I)、2 α ,3 β -异丙叉羽扇豆醇-20(29)-烯-28(19)-内酯(II)、龙吉昔元(III)、马斯里酸(IV)、齐墩果酸(V)、杨梅萜二醇(VI)、阿江榄仁酸(VII)、ar-junglucoside II(VIII)、6,7-二羟基藜本内酯(IX)、氢化胡椒苷(X)、6'-O-acylcliclonastero-3-O-glucoside(XI)。化合物I为新化合物,命名为羽扇豆醇内酯(lupeolenolide),化合物II为I的新的人工产物,命名为异丙叉羽扇豆醇内酯(isopropyl-lupeolenolide)。化合物III、VII~XI为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器、试剂及材料

质谱用 Auto-spec 3000 质谱仪测定;NMR 谱用 Bruke AMX-400 和 DRX-500 核磁共振仪测定(TMS 为内标);IR 谱用 Tenor 27 型红外光谱仪测定;色谱材料;Sephadex LH-20(25~100 μ m, Pharmacia Fine Chemical Co., Ltd.)、MCI-gel CHP20P(75~150 μ m, Mitsubishi Chemical Industries, Ltd.)、RP-18(40~60 μ m, Merck)、薄层色谱和柱色谱硅胶(GF₂₅₄, 200~300 目,青岛海洋化工厂)。实验用植物采自云南昆明松华坝,植物标本由中国科学院昆明植物研究所税玉民研究员鉴定为矮杨梅 *M. nana* Cheval.。

2 提取与分离

矮杨梅根 20 kg,粉碎后用 95%乙醇回流提取 3 次,合并提取液减压回收溶剂得到浸膏,待浸膏冷却后,将其悬浮于水中,用醋酸乙酯萃取 3 次,减压回收萃取溶剂,得醋酸乙酯提取物 360 g。醋酸乙酯提取物进行多次硅胶和凝胶柱色谱、反相柱色谱等方法分离纯化,分离纯化的洗脱剂系统包括不同比例的三氯甲烷-甲醇、三氯甲烷-丙酮、三氯甲烷-醋酸乙酯、石油醚-醋酸乙酯、石油醚-丙酮、甲醇等,得到化合物 I~XI。

3 结构鉴定

化合物I:白色粉末,EI-MS m/z :470[M]⁺,结合¹³C-NMR推出分子式C₃₀H₄₆O₄,由 HR-ESI-MS:493.329 9[M+Na]⁺(理论值 C₃₀H₄₆O₄Na:493.329 3)。在¹³C-NMR谱中显示出 30 个碳原子信号,DEPT 谱表明其中含 6 个甲基、10 个亚甲基、6 个次甲基和 8 个季碳。10% H₂SO₄ 喷雾显蓝色斑点,在 EI-MS 中出现 m/z 189 基峰^[5],推测可能为羽扇豆烷型三萜化合物。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹):980 和 906 提示分子中有一末端烯键存在。¹H-NMR 谱中: δ

5.31(1H, br s, H_a-29),4.96(1H, br s, H_b-29)为烯键氢信号; δ 3.69(1H, br s),2.98(1H, d, J=8.8 Hz)分别为三萜母核上 2、3 位氢信号,且分子中存在 δ 1.78(3H, s),1.00(3H, s),0.93(3H, s),0.88(3H, s),0.87(3H, s),0.79(3H, s)6 个甲基质子信号。¹³C-NMR 谱中, δ 139.8,112.7 的存在提示可能为羽扇豆醇类 20 位与 29 位的烯碳信号,同时烯碳信号与 28 位成内酯的羽扇豆醇类三萜非常相近,推测其 28 位羧基脱水成内酯。HMBC 实验显示 δ 5.31(1H, br s, H_a-29),4.96(1H, br s, H_b-29),2.19(1H, m, H_a-21),1.78(3H, s, H-30),1.77(1H, br s, H-18),1.69(1H, m, H_b-21)都与 δ 92.8(C-19)有远程相关; δ 2.04(1H, m, H_a-22),1.77(1H, br s, H-18),1.69(1H, m, H-16),1.69(1H, m, H_b-22)都与 δ 178.9(C-28)有远程相关,结合分子量信息证明了 28 位羧基与 19 位碳相连成内酯; δ 1.00(3H, s, H-24)与 δ 55.4(C-5)有远程相关; δ 0.88(3H, s, H-25)与 δ 55.4(C-5),50.6(C-9),38.6(C-10)有远程相关; δ 0.93(3H, s, H-26)与 δ 50.6(C-9),41.1(C-14),34.1(C-7)有远程相关; δ 0.87(3H, s, H-27)与 δ :41.1(C-14),34.7(C-13),27.9(C-15)有远程相关。综合分析各种谱学数据并与已知羽扇豆醇类三萜的谱学数据对比,确定化合物I的结构为羽扇豆醇内酯(lupeolenolide),为一新化合物,结构式见图 1。

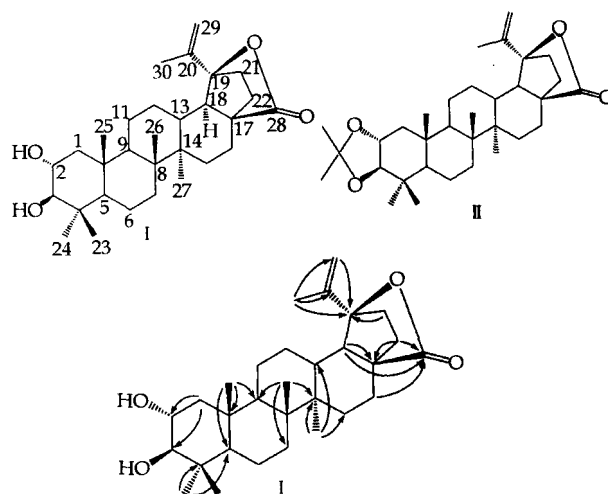


图1 化合物I和II的化学结构式及化合物I的HMBC远程相关图(从氢到碳)

Fig. 1 Chemical structures of compounds I, II, and HMBC correlations in compound I

化合物II:白色粉末,EI-MS m/z :510[M]⁺,结合¹³C-NMR推出分子式C₃₃H₅₀O₄,由 HR-ESI-MS:533.360 3[M+Na]⁺(理论值 C₃₃H₅₀O₄Na:

533.360 6)。10% H_2SO_4 喷雾显蓝色斑点,在 ^{13}C -NMR谱中可以明显看出化合物Ⅱ的核磁数据与化合物Ⅰ的核磁数据非常相近。通过EI-MS谱比较可知化合物Ⅱ的相对分子质量比化合物Ⅰ多40,由 ^{13}C -NMR谱和DEPT谱可以看出化合物Ⅱ比化合物Ⅰ多出2个甲基 δ 27.2(C-33),26.9(C-32)和一个季碳 δ 108.2(C-31)信号,推测分子中含有丙酮叉,从HMBC谱可观察到 δ 1.40(3H, s, H-32),

与 δ 108.2(C-31),27.2(C-33)有远程相关,证明了分子中丙酮叉的存在。通过化合物Ⅱ与化合物Ⅰ的核磁数据比较,确定化合物Ⅱ的结构为异丙叉羽扇豆醇内酯(isopropyl-lupeolenolide),为化合物Ⅰ的新的人工产物,结构式见图1。根据 ^{13}C -NMR谱、 ^1H -NMR谱、HMQC谱及HMBC谱对化合物Ⅰ和Ⅱ的C、H信号分别进行相应的归属(表1)。

化合物Ⅲ:白色粉末,MS和NMR数据与文献

表1 化合物Ⅰ和Ⅱ的NMR数据(CDCl_3)

Table 1 NMR Data of compounds I and II (CDCl_3)

碳位	化合物Ⅰ ^a		化合物Ⅱ ^b	
	δ_{C}	δ_{H} (J in Hz)	δ_{C}	δ_{H} (J in Hz)
1	46.7 (CH_2)	2.04 (m), 0.87 (br s)	42.1 (CH_2)	2.08 (m), 1.98 (m)
2	69.1 (CH)	3.69 (br s)	72.7 (CH)	3.70 (m)
3	83.9 (CH)	2.98 (d, 8.8)	88.5 (CH)	3.01 (d, 11.5)
4	39.2 (C)		37.3 (C)	
5	55.4 (CH)	1.77 (br s)	56.3 (CH)	1.78 (br s)
6	18.2 (CH_2)	1.53 (m), 1.34 (m)	17.6 (CH_2)	1.36 (m), 1.25 (m)
7	34.1 (CH_2)	2.19 (m), 1.69 (m)	33.9 (CH_2)	2.18 (br s), 1.69 (m)
8	40.7 (C)		40.3 (C)	
9	50.6 (CH)	1.34 (m)	50.9 (CH)	1.42 (br s)
10	38.5 (C)		41.2 (C)	
11	20.8 (CH_2)	1.43 (m), 1.24 (m)	20.8 (CH_2)	1.42 (br s)
12	25.6 (CH_2)	1.77 (br s), 1.00 (s)	25.6 (CH_2)	1.78 (br s), 1.03 (s)
13	34.7 (CH)	1.53 (m)	34.6 (CH)	1.53 (m)
14	41.1 (C)		41.0 (C)	
15	27.9 (CH_2)	1.53 (m), 1.24 (m)	27.9 (CH_2)	1.58 (br s), 1.25 (m)
16	29.2 (CH_2)	1.69 (m)	29.2 (CH_2)	1.69 (m)
17	53.9 (C)		53.8 (C)	
18	55.8 (CH)	1.77 (br s)	56.3 (CH)	1.78 (br s)
19	92.8 (C)		92.3 (C)	
20	139.8 (C)		139.8 (C)	
21	34.1 (CH_2)	2.19 (m), 1.69 (m)	34.3 (CH_2)	1.44 (m), 1.36 (m)
22	22.5 (CH_2)	2.04 (m), 1.53 (m)	22.6 (CH_2)	2.08 (m), 1.53 (m)
23	16.5 (CH_3)	0.79 (s)	16.0 (CH_3)	0.77 (s)
24	28.4 (CH_3)	1.00 (s)	28.4 (CH_3)	1.03 (s)
25	17.6 (CH_3)	0.88 (s)	18.1 (CH_3)	0.93 (s)
26	15.7 (CH_3)	0.93 (s)	16.0 (CH_3)	0.95 (s)
27	13.6 (CH_3)	0.87 (s)	13.5 (CH_3)	0.88 (s)
28	178.9 (C)		178.9 (C)	
29	112.7 (CH_2)	5.31 (s), 4.96 (s)	112.7 (CH_2)	5.32 (s), 4.96 (s)
30	19.4 (CH_3)	1.78 (s)	19.4 (CH_3)	1.78 (s)
31			108.2 (C)	
32			26.9 (CH_3)	1.40 (s)
33			27.2 (CH_3)	1.03 (s)

^a化合物Ⅰ的NMR数据 400 MHz ^b化合物Ⅱ的NMR数据 500 MHz

^a NMR Data of compound I at 400 MHz ^b NMR Data of compound II at 500 MHz

报道龙吉昔元的波谱数据一致^[6],故鉴定化合物Ⅲ为龙吉昔元。

化合物Ⅳ:白色晶体, $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$, $\text{FAB}^+ \text{-MS}$ m/z : 471 $[\text{M}-1]^-$; ^{13}C -NMR(100 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 47.5(C-1), 68.8(C-2), 83.9(C-3), 39.8(C-4), 56.1(C-5), 19.1(C-6), 33.5(C-7), 39.8(C-8), 47.6(C-

9), 38.8(C-10), 23.8(C-11), 122.7(C-12), 145.2(C-13), 42.5(C-14), 28.4(C-15), 24.2(C-16), 46.8(C-17), 42.2(C-18), 46.5(C-19), 31.3(C-20), 34.5(C-21), 33.5(C-22), 29.2(C-23), 17.4(C-24), 17.0(C-25), 17.5(C-26), 26.3(C-27), 180.2(C-28), 33.4(C-29), 23.9(C-30)。以上波谱数据与文献报

道马斯里酸的波谱数据一致^[7],故鉴定化合物Ⅳ为马斯里酸。

化合物Ⅴ:白色粉末, mp 285~286℃。¹H-NMR和¹³C-NMR波谱数据与文献报道齐墩果酸的波谱数据一致^[8],确定化合物Ⅴ为齐墩果酸。

化合物Ⅵ:白色粉末, C₃₀H₅₀O₂; ¹³C-NMR(125 MHz, C₅D₅N)δ: 38.2(C-1), 28.1(C-2), 78.2(C-3), 41.2(C-4), 56.0(C-5), 19.2(C-6), 41.7(C-7), 39.3(C-8), 49.6(C-9), 37.8(C-10), 17.8(C-11), 33.2(C-12), 38.3(C-13), 158.6(C-14), 116.9(C-15), 31.2(C-16), 38.3(C-17), 45.6(C-18), 36.3(C-19), 28.8(C-20), 33.9(C-21), 28.4(C-22), 16.4(C-23), 28.4(C-24), 15.7(C-25), 30.1(C-26), 26.3(C-27), 64.6(C-28), 22.0(C-29), 33.9(C-30)。以上波谱数据与文献报道杨梅萜二醇的波谱数据一致^[9],故鉴定化合物Ⅵ为杨梅萜二醇。

化合物Ⅶ:白色粉末, C₃₀H₅₀O₅; ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD)δ: 47.9(C-1), 69.7(C-2), 78.2(C-3), 43.0(C-4), 48.1(C-5), 19.1(C-6), 33.3(C-7), 40.6(C-8), 48.9(C-9), 39.0(C-10), 24.0(C-11), 123.4(C-12), 145.4(C-13), 42.7(C-14), 28.8(C-15), 24.6(C-16), 47.6(C-17), 42.7(C-18), 47.2(C-19), 31.6(C-20), 34.9(C-21), 33.8(C-22), 66.3(C-23), 13.9(C-24), 17.8(C-25), 17.5(C-26), 26.5(C-27), 181.9(C-28), 33.6(C-29), 24.0(C-30)。以上波谱数据与文献报道阿江榄仁酸的波谱数据一致^[10],故鉴定化合物Ⅶ为阿江榄仁酸。

化合物Ⅷ:白色晶体, C₃₆H₅₈O₁₀; ¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD)δ: 5.37(1H, d, J=8.2 Hz, H-1'), 5.26(1H, m, H-12), 3.66~3.71(2H, m, H-6'), 3.49, 3.25(各1H, d, J=11.5 Hz, H-23), 2.85(1H, dd, J=13.5, 3.5 Hz, H-18), 1.16, 1.02, 0.93, 0.91, 0.79, 0.68(各3H, s, 6×CH₃); ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD)δ: 43.1(C-1), 69.7(C-2), 78.7(C-3), 44.1(C-4), 48.2(C-5), 19.1(C-6), 33.1(C-7), 39.0(C-8), 49.0(C-9), 36.9(C-10), 24.6(C-11), 123.6(C-12), 145.1(C-13), 40.7(C-14), 28.8(C-15), 24.0(C-16), 47.2(C-17), 42.6(C-18), 44.1(C-19), 31.5(C-20), 33.3(C-21), 34.9(C-22), 66.3(C-23), 13.9(C-24), 17.6(C-25), 17.8(C-26), 26.4(C-27), 178.1(C-28), 34.5(C-29), 24.0(C-30), 95.7(C-1'), 73.9(C-2'), 78.2(C-3'), 71.1(C-4'), 78.3(C-5'), 62.4(C-6')。以上波谱数据与文献报道 arjunglucoside Ⅱ的波谱数据一致^[11],故

鉴定化合物Ⅷ为 arjunglucoside Ⅱ。

化合物Ⅸ:白色粉末, C₁₂H₁₆O₄; EI-MS *m/z*: 224[M]⁺; ¹H-NMR(400 MHz, CD₃COCD₃)δ: 5.48(1H, t, J=7.9 Hz, H-8), 4.27(1H, br s, H-7), 3.99(1H, br s, H-6), 2.50(2H, m, H-4), 2.35(2H, dd, J=14.8, 7.2 Hz, H-9), 1.94(2H, m, H-5), 1.50(2H, m, H-10), 0.94(3H, t, J=7.2 Hz, H-11); ¹³C-NMR(100 MHz, CD₃COCD₃)δ: 169.8(C-1), 153.9(C-3), 149.5(C-3a), 17.7(C-4), 24.6(C-5), 70.4(C-6), 65.1(C-7), 126.9(C-7a), 112.3(C-8), 28.5(C-9), 22.9(C-10), 14.0(C-11)。以上波谱数据与文献报道 6,7-二羟基藁本内酯的波谱数据一致^[12],故鉴定化合物Ⅸ为 6,7-二羟基藁本内酯。

化合物Ⅹ:白色晶体, C₃₉H₄₀O₁₇, FAB⁻-MS *m/z*: 779[M-1]⁻; ¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD)δ: 65.0(C-1), 106.0(C-2), 72.1(C-3), 75.2(C-4), 72.1(C-5), 65.4(C-6), 91.0(C-1'), 74.2(C-2'), 77.7(C-3'), 72.0(C-4'), 82.5(C-5'), 62.5(C-6'), 168.7, 168.8, 169.4(C-7, 7', 7''), 114.3, 114.9, 115.3(C-8, 8', 8''), 146.8, 147.4, 147.5(C-9, 9', 9''), 127.0, 127.1, 127.3(C-10, 10', 10''), 127.0, 127.1, 127.3(C-11, 11', 11''), 116.7, 116.8, 116.9(C-12, 12', 12''), 161.2, 161.3, 161.4(C-13, 13', 13''), 116.7, 116.8, 116.9(C-14, 14', 14''), 127.0, 127.1, 127.3(C-15, 15', 15'')。以上波谱数据与文献报道氢化胡椒苷的波谱数据一致^[13],故鉴定化合物Ⅹ为氢化胡椒苷。

化合物Ⅺ:淡黄色粉末, C₅₄H₉₂O₆; ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃)δ: 5.42(1H, br s, H-6), 3.53(1H, br s, H-3), 1.01(3H, s, H-19), 0.94(3H, d, J=6.0 Hz, H-21), 0.70(3H, s, H-18); ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃)δ: 37.3(C-1), 31.5(C-2), 80.0(C-3), 39.8(C-4), 140.4(C-5), 122.0(C-6), 31.9(C-7), 31.8(C-8), 50.1(C-9), 36.6(C-10), 21.1(C-11), 38.9(C-12), 42.3(C-13), 56.8(C-14), 24.3(C-15), 28.2(C-16), 56.2(C-17), 11.9(C-18), 18.8(C-19), 36.6(C-20), 19.0(C-21), 34.2(C-22), 26.2(C-23), 45.8(C-24), 29.3(C-25), 19.4(C-26), 19.8(C-27), 101.3(C-1'), 73.6(C-2'), 76.7(C-3'), 70.5(C-4'), 73.2(C-5'), 63.8(C-6'), 174.0(CO), 34.3(C-2''), 25.0(C-3''), 29.1~33.9(脂肪链上CH₂), 127.9, 128.0, 129.9, 130.2(脂肪链上烯碳)。以上波谱数据与文献报道 6'-O-acylcliconastero-3-O-glucoside 的波谱数据一致^[14],故鉴定化合物Ⅺ为 6'-O-

acylcliconastero-3-O-glucoside.

参考文献:

- [1] 中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 第21卷. 北京: 科学出版社, 1979.
- [2] 刘宁, 李正芬, 陈蓉蓉. 贵州杨梅属药用植物资源调查 [J]. 中国医药学报, 1998, 13(3): 21-22.
- [3] Yu Y F, Lu Q, Mei R Q, et al. Myricanone and myricanadiol: Two new cyclic diarylheptanoids from the roots of *Myrica nana* [J]. *Helv Chim Acta*, 2007, 90: 1691-1696.
- [4] Wang J F, Dong S S, Wang Y H, et al. Cyclic diarylheptanoids from *Myrica nana* inhibiting nitric oxide release [J]. *Bioorg Med Chem*, 2008, 16: 8510-8515.
- [5] Audier H E, Beugelnans R, Das B C. Mass spectrometry of tetracyclic triterpenes part II. The lanostane group: influence of the 9: 9-cyclopropane ring [J]. *Tetrahedron Lett*, 1966, 36: 4341-4347.
- [6] 何敏, 陈纪军, 周俊. 大白药的新三萜化合物 [J]. 云南植物研究, 1992, 14(3): 323-327.
- [7] Yaguchi Y, Sakurai N, Nagai M, et al. Constituents of *Myrica rubra*. III. Structures of two glycosides of myricanol [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36: 1419-1424.
- [8] 马卓, 李琼垭, 范文乾, 等. 空心莲子草化学成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(4): 499-502.
- [9] Merfort I, Buddrus J, Nawwar M A M, et al. A triterpene from the bark of *Tamarix aphylla* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31: 4031-4032.
- [10] Kundu A P, Mahato S B. Triterenoids and the glycosides from *Terminalia chebula* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 32: 999-1002.
- [11] Leo M D, Tommasi N D, Sanogo R, et al. Triterpenoids saponins from *Pteleopsis suberosa* stem bark [J]. *Phytochemistry*, 2006, 67: 2623-2629.
- [12] Grech J, Li Q, Roufogalis B D, et al. Novel Ca^{2+} -ATPase inhibitors from the dried root tubers of *Polygonum multiflorum* [J]. *J Nat Prod*, 1994, 57: 1682-1687.
- [13] Takasaki M, Kuroki S, Kozuka M, et al. New phenylpropanoid esters of sucrose from *Polygonum lapathifolium* [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64: 1305-1308.
- [14] Pullela S V, Choi Y W, Khan S, et al. New acylated clonasterol glycosides from *Valeriana officinalis* [J]. *Planta Med*, 2005, 71: 960-961.

菝葜中黄酮和二苯乙烯类成分的研究

邵波¹, 郭洪祝², 果德安^{1*}

(1. 北京大学药学院, 北京 100083; 2. 北京市药品检验所, 北京 100035)

摘要:目的 研究菝葜 *Smilax china* 的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、ODS 柱色谱及半制备液相色谱等技术分离菝葜的化学成分, 根据化合物的理化性质及波谱数据鉴定化合物的结构。结果 从菝葜中分离得到 11 个化合物, 其中黄酮类成分 7 个: 二氢山奈酚-5-O- β -D-葡萄糖苷(I)、黄杞苷(II)、异黄杞苷(III)、双氢槲皮素-3'-O-葡萄糖苷(IV)、3,5,7,3',5'-五羟基二氢黄酮醇(V)、落新妇苷(VI)和槲皮素-3'-O-葡萄糖苷(VII); 二苯乙烯类化合物 4 个: 白藜芦醇苷(VIII)、蘼草素 A (scirpusin A, IX)、白藜芦醇(X)和 2,4,3',5'-四羟基芪(XI)。结论 化合物 IV~IX 均为首次从该植物中分离得到; 化合物 IX 的碳谱数据为首次报道。

关键词:菝葜; 黄酮类; 二苯乙烯类

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)11-1700-04

Flavonoids and stilbenes from *Smilax china*

SHAO Bo¹, GUO Hong-zhu², GUO De-an¹

(1. School of Pharmaceutical Sciences, Peking University, Beijing 100083, China;

2. Beijing Institute for Drug Control, Beijing 100035, China)

Abstract: **Objective** To study the chemical constituents of *Smilax china*. **Methods** The compounds were isolated by silica gel, Sephadex LH-20, ODS chromatography, and semi-preparative HPLC. Their structures were elucidated on the basis of MS and NMR spectroscopic analyses. **Results** Seven flavonoids and four stilbenes were isolated and identified as dihydrokaempferol-5-O- β -D-glucoside (I), engeletin (II), isoengeletin (III), dihydroquercetin-3-O-glycoside (IV), 3, 5, 7, 3', 5'-pentahydroxy-flavanonol (V), astilbin (VI), quercetin-3'-O-glycoside (VII), piceid (VIII), scirpusin A (IX), resveratrol (X), and oxyresveratrol (XI). **Conclusion** Compounds IV—IX are isolated from this plant for the first time, among which the ¹³C-NMR data of compound IX is reported firstly.

收稿日期: 2009-03-19

基金项目: 国家杰出青年基金资助项目(39925040)

作者简介: 邵波(1974—), 女, 辽宁省大连庄河市人, 现在北京化工大学生命科学院从事博士后研究, 讲师。

Tel: (010)83438307 E-mail: shaoboxing2005@yahoo.com.cn

* 通讯作者 果德安