

参考文献:

- [1] 吴燕红, 张 锐, 王少军, 等. 竹根化学成分的研究(I) [J]. 时珍国医国药, 2008, 20(10): 2403-2404.
- [2] Panunzio M, Bongini A, Monari M, *et al.* Convergent synthesis of cis- α , β -epoxy-carboxylic acids from 1-halo-2-trimethylsilyloxy-3-aza-4-phenyl-1, 3-butadiene [J]. *Tetrahedron*, 2004, 60: 8347-8356.
- [3] Lee T H, Kuo Y C, Wang G J, *et al.* Five new phenolics from the roots of *Ficus beecheyana* [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65(10): 1497-1500.
- [4] 朱华旭, 唐于平, 潘林梅, 等. 夜香牛全草的生物活性成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(16): 1986-1988.
- [5] 张 锐, 曾宪仪, 张正行. 杏香兔耳风的化学成分研究(II) [J]. 中草药, 2006, 37(3): 347-348.
- [6] 黄文哲, 王 磊, 段金殿. 短瓣金莲花化学成分的研究 [J]. 中草药, 2000, 31(10): 731-732.
- [7] 陈封政, 向清祥, 李书华. 孑遗植物桫欏叶化学成分的研究 [J]. 西北植物学报, 2008, 28(12): 2543-2546.
- [8] 雷 宁, 杜树山, 李 林, 等. 藏药甘肃蚤缀的化学成分研究 I [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(10): 918-920.

猪毛菜中一新黄酮苷

相 宇^{1,2}, 姚源璋¹, 周秋香², 李 萍², 李友宾^{1*}

(1. 江苏省中医药研究院 中药化学研究室, 江苏 南京 210028; 2. 中国药科大学, 江苏 南京 210009)

摘要:目的 研究猪毛菜全草的化学成分。方法 采用多种色谱方法分离纯化, 依据理化性质、波谱数据分析进行结构鉴定。结果 从猪毛菜中分离得到小麦黄素-7- O - β -D-芹菜糖(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄糖苷(I)、天师酸(II)、正三十一烷醇(III)。结论 化合物I为新化合物, 命名为猪毛菜苷(collinoside), 化合物II为首次从猪毛菜中分得。

关键词:猪毛菜; 小麦黄素-7- O - β -D-芹菜糖(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄糖苷(猪毛菜苷); 天师酸

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2009)12-1858-03

A new flavone glycoside from *Salsola collina*XIANG Yu^{1,2}, YAO Yuan-zhang¹, ZHOU Qiu-xiang², LI Ping², LI You-bin¹

(1. Department of Phytochemistry, Jiangsu Provincial Institute of Traditional Chinese Medicine, Nanjing 210028, China;

2. China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China)

Abstract: **Objective** To study the constituents of *Salsola collina*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by various chromatographic methods and their structures were elucidated by analyses of spectral data and physicochemical properties. **Results** Three compounds were isolated and identified as tricin-7- O - β -D-apiosyl (1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside (I), tianshic acid (II), and *n*-hentriacontanol (III). **Conclusion** Compound I is a new compound named collinoside, compound II is isolated from *S. collina* for the first time.

Key words: *Salsola collina* Pall.; tricin-7- O - β -D-apiosyl (1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside (collinoside); tianshic acid

猪毛菜为藜科猪毛菜属植物猪毛菜 *Salsola collina* Pall. 的全草, 为一种民间药用植物, 《中华本草》中记载: 其味淡, 性凉, 具有平肝潜阳、润肠通便之功效, 主治高血压、头痛、眩晕、失眠、肠燥便秘等病症。猪毛菜中含有生物碱、黄酮、有机酸、甾醇等多种成分^[1,2]。在对其化学成分的进一步研究中, 本实验分离得到1个黄酮苷、1个脂肪酸、1个脂

肪醇。分别鉴定为小麦黄素-7- O - β -D-芹菜糖(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄糖苷(I)、天师酸(II)、正三十一烷醇(III), 化合物I为新化合物, 命名为猪毛菜苷(collinoside)。

1 仪器和材料

XT4型显微熔点仪, FTIR8900型红外光谱仪(KBr压片); Bruker ACF 500型核磁共振仪; Mi-

cromass Qauttro micro 质谱仪。实验用硅胶(青岛海洋化工厂, 100~200 目, 200~300 目), 薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄(青岛海洋化工厂), 大孔树脂 D101(天津化学试剂二厂), 薄层色谱用聚酰胺薄膜(浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂), Sephadex LH-20(瑞典 Pharmacia 公司)。

药材 2005 年 8 月采自山东省邹县, 品种经江苏省中医药研究院李友宾博士鉴定为藜科植物猪毛菜 *S. collina* Pall. 的干燥全草, 凭证样品存放于江苏省中医药研究院中药化学研究室标本室。

2 提取和分离

猪毛菜干燥全草 25 kg, 切碎, 用 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 减压浓缩得浸膏 1.43 kg。将浸膏分散于水中, 依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取, 得石油醚部位 476 g、氯仿部位 48 g、正丁醇部位 717 g。取正丁醇部分浸膏 700 g, 用水溶解, 经 D101 大孔树脂柱吸附, 水、10% 乙醇、50% 乙醇、75% 乙醇和 95% 乙醇洗脱。取 50% 乙醇部分浸膏 124 g, 经硅胶柱色谱反复分离, 氯仿-甲醇洗脱, Sephadex LH-20 柱色谱进一步纯化后得到化合物 I (13 mg)。取氯仿部分浸膏 35 g, 硅胶柱色谱反复分离, 石油醚-丙酮洗脱, 经 Sephadex LH-20 柱色谱纯化后得到化合物 II (15 mg)、III (25 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色颗粒状结晶(甲醇-水), mp 251~253 °C, $[\alpha]_D^{25} - 58.3$ (MeOH, c 0.14), ESI-MS m/z : 625 $[M + H]^+$, HR-ESI-MS m/z : 625.176 0 $[M + H]^+$, 推出分子式 $C_{28}H_{32}O_{16}$ 。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 382 (OH), 1 650 (C=O), 1 610, 1 500 (苯环)。盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阳性, 说明该化合物是黄酮苷类化合物。用 15% 盐酸水解 2 h, 2 mol/L 氢氧化钠调中性, 醋酸乙酯萃取, 醋酸乙酯层与化合物小麦黄素共薄层, 显示 1 个斑点, 水层 TLC 检出两个糖, 说明该化合物是化合物小麦黄素的双糖苷。氢谱中给出 2 个糖的端基质子信号 (δ 5.16, 5.35), 碳谱中亦有 2 个异头碳信号 (δ 98.3, 108.6)。¹³C-NMR 中除去苷元和葡萄糖各碳信号外, 余下糖碳信号有 δ 108.6, 75.9, 79.0, 73.8, 64.1, 这些数据与已知芹菜糖的碳峰值相符^[3]。在 HMQC 谱中碳谱 δ 108.6 和 98.3 分别与氢谱 δ 5.35 和 5.16 相关, 在 HMBC 谱中碳谱 δ 162.6 归属为苷元上 7 位碳信号, 它与氢谱 δ 5.16 有远程关系, 说明葡萄糖直接连在苷元 7 位, 碳谱 δ 76.0 可归属为葡萄糖基 C₂ 信号, 与对应的葡萄糖甲苷相

比, 此 C₂ 信号增值 1.1, 而 C₃ 信号减值 1.6, 说明芹菜糖端基与葡萄糖的 C₂ 位相连^[4]。根据该化合物的 ¹H-NMR 中葡萄糖端基质子的偶合常数 δ 5.16 (1H, d, $J = 6.5$ Hz), 可推断其为 β -构型。芹菜糖的碳谱数据与甘草素-7-O- β -D-呋喃芹菜糖-4'-O- β -D-吡喃葡萄糖苷中的芹菜糖部分基本一致^[5], 因此确定芹菜糖也为 β -构型。结合上述信息, 可将该化合物 I 的结构鉴定为如图 1 所示的结构, 命名为小麦黄素-7-O- β -D-芹菜糖(1 $\rightarrow$ 2)- β -D-葡萄糖苷 [tricin-7-O- β -D-apiosyl (1 $\rightarrow$ 2)- β -D-glucopyranoside], 此化合物为一新化合物, 命名为猪毛菜苷 (collinoside)。化合物 I 的结构式见图 1, HMBC 相关谱见图 2。氢、碳谱数据见表 1。

化合物 II: 白色针状结晶(甲醇); mp 102~103 °C; ESI-MS m/z : 329 $[M - H]^-$; EI-MS m/z : 212, 194; ¹H-NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 5.59 (1H, dd, $J = 4.3, 15.7$ Hz), 5.52 (1H, dd, $J = 4.3, 15.7$ Hz), 3.89 (1H, m), 3.77 (1H, m), 3.23 (1H, m), 1.39 (2H), 1.19 (2H), 2.17 (2H), 1.45 (2H), 1.35 (2H), 1.26 (2H), 0.85 (3H); ¹³C-NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 174.3, 134.4, 129.3, 74.2, 73.6, 70.4, 37.3, 33.6, 31.8, 31.2, 29.0, 28.7, 28.5, 25.3, 24.8, 24.5, 22.0, 13.8。对照文献数据^[6], 该化合物确定为天师酸 (tianshic acid)。

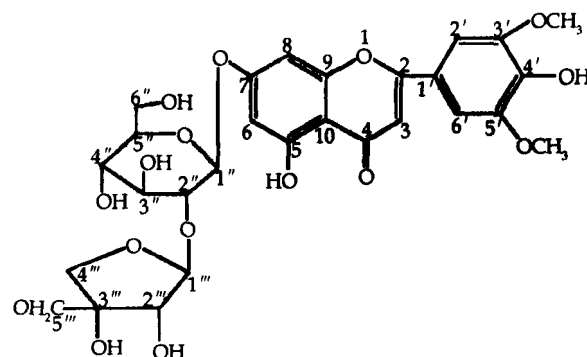


图 1 化合物 I 的结构

Fig. 1 Structure of compound I

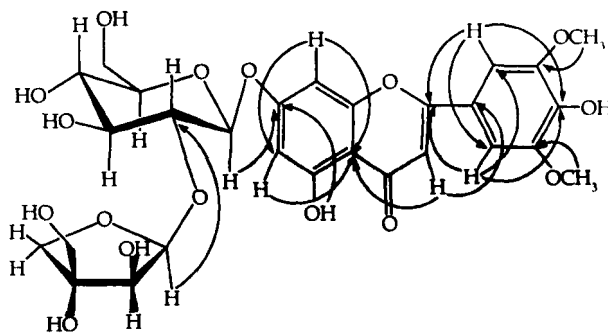


图 2 化合物 I 的 HMBC 相关谱

Fig. 2 Key HMBC (H $\rightarrow$ C) correlations of compound I

表1 化合物I的NMR谱数据(DMSO-*d*₆,
¹H-NMR 300 MHz, ¹³C-NMR 75 MHz)
Table 1 NMR Data of compound I (DMSO-*d*₆,
¹H-NMR 300 MHz, ¹³C-NMR 75 MHz)

碳位	¹ H-NMR (J)	¹³ C-NMR	HMBC
2		164.0	C-2'/H-3,2',6'
3	7.03 (1H,s)	103.7	C-4/H-3
4		181.8	
5-OH	12.93 (1H,s)	160.9	
6	6.44 (1H,d,J=2.0 Hz)	99.3	C-6/H-8,5-OH
7		162.6	C-7/H-8,6,1'',5-OH
8	6.90 (1H,d,J=2.0 Hz)	95.0	C-8/H-6
9		156.7	
10		105.4	C-10/H-6,8,3,5-OH
1'		120.1	C-1'/H-3,2',6'
2',6'	7.35 (2H,s)	104.6	C-2'/H-6',C-6'/H-2'
4'-OH	9.36 (1H,s)	140.2	C-4'/H-2',6'
3',5'-OCH ₃	3.89 (6H,s)	148.1	C-3'/H-2',3'-OCH ₃ , C-5'/H-6',5'-OCH ₃
OCH		56.4	
glucose			
1''	5.16 (1H,d,J=6.5 Hz)	98.3	C-1''/H-3''
2''	3.54 (m)	76.0	C-2''/H-1''
3''	3.52 (m)	76.7	
4''	3.25 (m)	69.8	
5''	3.48 (m)	77.1	
6''	3.50 (m)	60.5	
	3.74 (m)		
apiose			
1'''	5.35 (1H,br,s)	108.6	C-1'''/H-2'''
2'''	3.76 (m)	75.9	C-2'''/H-1'',4''
3'''		79.0	C-3'''/H-1'',4''
4'''	3.67 (m)	73.8	C-4'''/H-1''
	3.95 (m)		
5'''	3.34 (2H,m)	64.1	C-5'''/H-4'''

化合物Ⅲ:白色鳞片状结晶(氯仿);mp 81~82℃;IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 383 (OH), 2 917, 2 848 (CH₃, CH₂), 1 472, 1 462 (CH₂), 1 061 (CH₂-OH), 730, 719 [(CH₂)_n, n≥4]; EI-MS *m/z*: 453 [M+1]⁺, 421, 153, 125, 97, 83, 71, 57, 43; ¹H-NMR(500 MHz, CDCl₃) δ : 0.87(3H,t,-CH₃), 1.44(56H,m,-(CH₂)₂₈-), 1.56(2H,m,-CH₂-), 3.62(2H,t,-CH₂OH)。质谱显示长直链脂肪醇特征裂解。以上数据与文献报道的正三十一烷醇(*n*-hentriacontanol)数据^[7,8]一致。

参考文献:

- [1] Xiang Y, Li Y B, Zhang J, *et al.* A new alkaloid from *Salso-la collina* [J]. 药学报, 2007, 42(6): 618-620.
- [2] 相 宇, 李友宾, 张 健, 等. 猪毛菜化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2007, 32(5): 409-413.
- [3] Markham K R, Ternai B, Stanly R, *et al.* ¹³C-NMR studies of flavonoids-Ⅲ [J]. *Tetrahedron*, 1978, 34: 1389-1397.
- [4] 吴凤镗, 朱子清. 中药竹节香附(*Anemone raddeana* Regel)化学成分的研究(Ⅱ) [J]. 化学学报, 1984, 42: 253-258.
- [5] 王 邨, 邹 坤, 杨亮斌, 等. 胀果甘草中2个新的二氢黄酮甙 [J]. 药学报, 1997, 32(3): 199-202.
- [6] 陈雪松, 陈迪华, 斯建勇, 等. 天师果化学成分的研究 [J]. 药学报, 2000, 35(3): 198-200.
- [7] Rao S, Bhalariao V T, Tilak B D. A new synthesis of long chain acid esters and carbinols [J]. *Indian J Chem*, 1987, 26B: 208-211.
- [8] Manorajani M, Kotra S, Mehta B K. Chemical examination of *Citrullus colocynthis* roots [J]. *Indian J Chem*, 1999, 38B: 1148-1150.

三叉苦中一个新的香豆素类化合物

高幼衡, 朱盛华, 魏志雄, 许 睿

(广州中医药大学, 广东 广州 510006)

摘 要:目的 研究三叉苦的化学成分。方法 利用多种柱色谱方法进行分离纯化, 根据光谱数据和理化性质进行结构鉴定。结果 从三叉苦中分离出2个化合物, 分别是赤式-3-(1',2',3'-三羟基)异戊基-7-羟基香豆素(I)和β-胡萝卜苷(II)。结论 化合物I是新化合物, 命名为三叉苦甲素(evodosin A); 化合物II是首次从该植物中分离得到。

关键词:三叉苦; 香豆素; 三叉苦甲素

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)12-1860-03

A new coumarin compound from *Evodia lepta*

GAO You-heng, ZHU Sheng-hua, WEI Zhi-xiong, XU Rui

(Guangzhou University of Traditional Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents of *Evodia lepta*. **Methods** The chemical

收稿日期: 2009-05-04

作者简介: 高幼衡(1956--), 江西省南昌市人, 教授, 博士生导师, 一直从事中药及天然药物活性成分的研究。

Tel: (020)39358083 E-mail: gaoyouheng@yahoo.com.cn