

- 508-515.
- [10] Mizutani K, Yuda M, Tanaka O, *et al.* Tangshenosides and from Chuam Dangshen, the root of *Codonopsis tangshen* Oliv [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(7): 2726-2729.
- [11] Yang M C, Lee K Q, Kim K H, *et al.* Lignan and terpene constituents of the aerial parts of *Saussurea pulchella* [J]. *Arch Pharm Res*, 2007, 30(9): 1067-1074.
- [12] Charles J K, Mahajan J R, Lucille C B, *et al.* Lyphenolic acids of lithospermum ruderales (Boraginaceae). I. Isolation and structure determination of lithospermic acid [J]. *J Org Chem*, 1975, 40(12): 1804-1815.
- [13] James E E, Steven R L. A Convenient synthesis of 3, 4-dimethoxy-5-hydroxybenzaldehyde [J]. *Synthetic Communicat*, 1998, 28(9): 1517-1524.
- [14] Stothers J B. *Carbor13 NMR Spectroscopy* [M]. New York: Academic Press, 1972.

卵叶远志地上部分化学成分研究

宋月林, 姜 勇, 周思祥, 屠鹏飞

(北京大学药学院天然药物与仿生药物国家重点实验室, 北京 100191)

摘要:目的 系统研究卵叶远志 *Polygala sibirica* 地上部分的化学成分。方法 采用各种柱色谱方法进行分离, 运用¹H-NMR和¹³C-NMR等方法鉴定化合物的结构。结果 分离、鉴定了 12 个化合物。分别为熊果酸(1)、2, 3, 19-三羟基乌索-12-烯-23, 28-二羧酸(2)、3, 19-二羟基乌索-12-烯-23, 28-二羧酸(3)、3, 19-二羟基齐墩果-12-烯-23, 28-二羧酸(4)、邻羟基苯甲酸(5)、间二羟基苯甲酸(6)、4-羟基-3, 5-二甲氧基苯甲醛(7)、正三十一烷(8)、正三十烷醇(9)、正十八烷酸(10)、-十四烷酸甘油酯(11)和 -二十二烷酸甘油酯(12)。结论 化合物 1~4 为从本属植物中首次分离得到的区别于常规远志皂苷元的三萜类化合物; 其余化合物均为首次从本植物中分离得到。

关键词:卵叶远志; 远志属; 2, 3, 19-三羟基乌索-12-烯-23, 28-二羧酸

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)01-0027-03

卵叶远志 *Polygala sibirica* L. 为远志科植物, 又名西伯利亚远志。主要分布于东北、华北、华东、华南地区, 多生于山坡草地。根供药用, 具有安神益智、祛痰、消肿之功效, 为《中国药典》(2005 年版) 收录的两种远志基原植物之一^[1]。至今对卵叶远志的化学成分和生物活性研究报道很少。作为本课题组远志属植物系统研究的一部分, 本课题对卵叶远志地上部分乙醇提取物的氯仿萃取部位进行了化学成分研究, 分离、鉴定了 12 个化合物, 分别为熊果酸(1)、2, 3, 19-三羟基乌索-12-烯-23, 28-二羧酸(2)、3, 19-二羟基乌索-12-烯-23, 28-二羧酸(3)、3, 19-二羟基齐墩果-12-烯-23, 28-二羧酸(4)、邻羟基苯甲酸(5)、间二羟基苯甲酸(6)、4-羟基-3, 5-二甲氧基苯甲醛(7)、正三十一烷(8)、正三十烷醇(9)、正十八烷酸(10)、-十四烷酸甘油酯(11)和 -二十二烷酸甘油酯(12)。其中化合物 1~4 为从本属植物中首次分离得到的区别于常规远志皂苷元的三萜类化合物; 其余化合物均为首次从本植物中分离得到。化合物 2~4 结构见图 1。

1 实验部分

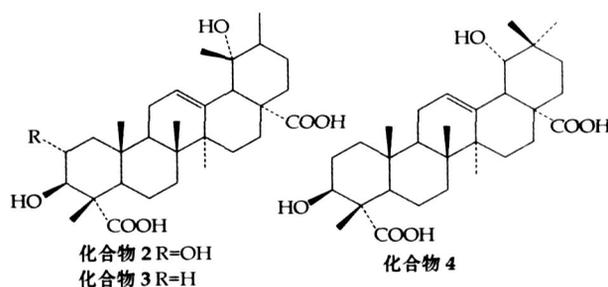


图 1 化合物 2~4 的结构

Fig. 1 Structures of compounds 2 - 4

1.1 材料: ¹H-NMR、¹³C-NMR 用 INOVA—500MHz-FT-NMR 型和 JEOL JNM-A300 型核磁共振仪 (TMS 为内标) 测定; ESI-TOF-MS 用 QSTAR 质谱仪测定, EFMS 用 AEFMS-50 型质谱仪测定。Sephadex LH-20 为 Pharmacia Biotect 公司产品。薄层色谱用硅胶 GF254 及柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂生产。所用试剂均为分析纯。

卵叶远志采自山西省五台山, 经北京大学药学院屠鹏飞教授鉴定为远志属植物卵叶远志 *P. sibirica* L. 的地上部分, 标本保存于北京大学中医药现代研究中心标本室。

收稿日期: 2009-06-25

基金项目: 教育部新世纪优秀人才计划资助项目 (985-2-102-113); 国家“十一五”科技支撑项目“药材采收、初加工、储藏过程中共性技术研究-远志子课题” (2006BAI09B05-11)

作者简介: 宋月林 (1986—), 男, 江西临川人, 在读硕士研究生, 主要从事天然产物研究。

*通讯作者 屠鹏飞 Tel: (010) 82802750 E-mail: pengfeitu@vip.163.com

1.2 提取与分离:卵叶远志地上部分 20 kg,切断,分别用 8 倍量、8 倍量、6 倍量 95%乙醇提取 3 次,再分别用 8 倍量 50%乙醇提取 2 次,每次 3 h,合并 95%乙醇提取物和 50%乙醇提取物,得总浸膏 1.5 kg。将浸膏均匀分散于 7 L 蒸馏水中,分别用石油醚(7 L ×3)、氯仿(7 L ×3)、正丁醇(6 L ×3)萃取,得氯仿萃取物 250 g,正丁醇萃取物 1.2 kg。取氯仿萃取物 100 g,经硅胶柱色谱分离,氯仿-甲醇(100 0 100 1 50 1 20 1 10 1 5 1 2 1)梯度洗脱,合并共得 10 个流份,各部分再经反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱,得到化合物 1(150 mg)、2(8 mg)、3(9 mg)、4(10 mg)、5(15 mg)、6(20 mg)、7(15 mg)、8(100 mg)、9(70 mg)、10(15 mg)、11(10 mg)和 12(8 mg)。

2 结构鉴定

化合物 1:白色无定形粉末,10%硫酸-乙醇显紫红色。其 ES-MS、¹H-NMR 数据与文献^[2]报道的熊果酸基本一致,通过与熊果酸对照品共薄层,其色谱行为一致,因此确定该化合物为熊果酸。

化合物 2:白色无定形粉末,Liebermann-Burchard 反应阳性,10%硫酸-乙醇显蓝色。ES-MS:519[M+H]⁺,分子式:C₃₀H₄₆O₇。¹H-NMR(500 MHz,C₅D₅N):1.08,1.08,1.40,1.65,1.69(各 3H,s,-CH₃),1.09(d,J=6.5 Hz,30-CH₃)。 ¹³C-NMR(125 MHz,C₅D₅N):180.6(C-23),180.1(C-28),139.9(C-13),127.7(C-12),80.9(C-3),72.7(C-19),68.6(C-2)。以上波谱数据与文献报道的基本一致^[3],因此鉴定该化合物为 2,3,19-三羟基乌索-12-烯-23,28-三羧酸。

化合物 3:白色无定形粉末,Liebermann-Burchard 反应阳性,10%硫酸-乙醇显蓝色。ES-MS:525[M+Na]⁺,分子式:C₃₀H₄₆O₆。¹H-NMR(500 MHz,C₅D₅N):0.96,1.11,1.43,1.62,1.68(各 3H,s,-CH₃),1.13(3H,d,J=6.5 Hz,30-CH₃)。 ¹³C-NMR(125 MHz,C₅D₅N):180.64(C-23),180.58(C-28),139.9(C-13),127.8(C-12),75.6(C-3),72.7(C-19)。以上波谱数据与文献报道^[4]的基本一致,因此鉴定该化合物为 3,19-二羟基乌索-12-烯-23,28-二羧酸。

化合物 4:白色无定形粉末,Liebermann-Burchard 反应阳性,10%硫酸-乙醇显蓝色。ES-MS:525[M+Na]⁺,分子式:C₃₀H₄₆O₆。¹H-NMR(500 MHz,C₅D₅N):0.98,1.06,1.10,1.12,1.18,1.67(各 3H,s,-CH₃)。 ¹³C-NMR(125 MHz,C₅D₅N):

180.8(C-23),180.7(C-28),144.8(C-13),123.0(C-12),81.2(C-19),75.6(C-3)。以上波谱数据与文献报道^[5]的基本一致,因此鉴定该化合物为 3,19-二羟基齐墩果-12-烯-23,28-二羧酸。

化合物 5:无色针晶,FeCl₃-K₃Fe(CN)₆(1-1)显蓝色。mp 108~109。ES-MS:161[M+Na]⁺,确定分子式:C₇H₆O₃。其¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献报道^[6]的邻羟基苯甲酸基本一致。

化合物 6:无色针晶,mp 108~109。ES-MS:177[M+Na]⁺,确定分子式:C₇H₆O₄。其¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献报道^[7]的间二羟基苯甲酸基本一致。

化合物 7:无色针晶,mp 110~111。ES-MS:205[M+Na]⁺,确定分子式:C₉H₁₀O₄。¹H-NMR(500 MHz,CDCl₃):3.89(6H,s,-OCH₃),7.08(2H,s,H-26)。 ¹³C-NMR(125 MHz,CDCl₃):190.8(-CHO),147.4(C-3,5),141.0(C-4),128.2(C-1),106.8(C-2),56.4(-OCH₃)。以上波谱数据与文献报道^[8]的基本一致,因此鉴定该化合物为 4-羟基-3,5-二甲氧基苯甲醛。

化合物 8:白色蜡状物,溴甲酚绿显黄色。经 EF-MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据鉴定该化合物为正三十一烷^[9]。

化合物 9:无色油状物,溴甲酚绿显黄色。经 EF-MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据鉴定该化合物为正三十烷醇^[10]。

化合物 10:白色颗粒状固体,溴甲酚绿显黄色。经 EF-MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据鉴定该化合物为正十八烷酸^[11]。

化合物 11:白色无定形粉末。EF-MS:302[M]⁺,分子式:C₁₇H₃₄O₄。通过 EF-MS 图谱库检索为 -十四烷酸甘油酯。¹H-NMR(500 MHz,C₅D₅N):4.69(1H,dd,J=6.5,11.0 Hz,H-1a),4.62(1H,dd,J=6.5,11.0 Hz,H-3a),4.42(1H,m,H-2),4.10(2H,d,J=6.5 Hz,H-1b,3b),2.33(2H,t,J=7.0 Hz,2-CH₂),1.24[m,-(CH₂)_n],0.84(3H,t,J=7.0 Hz,-CH₃)。 ¹³C-NMR(125 MHz,C₅D₅N):173.7(C-1),70.9(C-2),66.7(C-1),64.3(C-3)。以上波谱数据结合文献报道^[12],鉴定该化合物为 -十四烷酸甘油酯。

化合物 12:白色无定形粉末。EF-MS:412[M]⁺,分子式:C₂₅H₅₀O₄。通过 EF-MS 图谱库检索为 -二十二烷酸甘油酯。¹H-NMR(500 MHz,CDCl₃):4.06(2H,m,H-1a,3a),3.95(1H,m,H-

2), 3.65 (2H, m, H-1b, 3b), 2.35 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, $-\text{CH}_2$), 1.24 [m, $-(\text{CH}_2)_n-$], 0.90 (3H, t, $J = 7.0$ Hz, $-\text{CH}_3$)。以上波谱数据与化合物 11 非常类似, 结合文献报道^[12], 鉴定该化合物为 二十二烷酸甘油酯。

致谢: 本课题组温晶博士和徐正仁硕士为本课题采集卵叶远志样品。

参考文献:

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2005.
- [2] Shashi B, Mahato, Asish P. ¹³C-NMR Spectra of pentacyclic triterpenoid a compilation and some salient features [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37: 1517-1575.
- [3] Gao F, Chen F H, Tanaka R K, et al. 19-Hydroxyursanate-type triterpene glucosyl esters from the roots of *Rubus suanissinus* S. Lee [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33: 3748.
- [4] Kayoko A, Kazuko Y, and Shigendua A. Triterpenoid saponins of a quifoliaceous plants. VIII Ilexosides XXXI-XXXII from the leaves of *Ilex rotunda* Thunb. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40: 3138-3141.
- [5] Amimoto K, Yoshikawa K, Arihara S. Triterpenoid saponins of aquifoliaceous plants. Part IX. Triterpenes and triterpene glycosides from the leaves of *Ilex rotunda* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33: 1475-1480.
- [6] Michael S, De Clue, Kim K, et al. Experimental and computational investigation of the uncatalyzed rearrangement and elimination reactions of esochorismate [J]. *J American Chem Soc*, 2006, 128: 2043-2051.
- [7] Woonphil B, Hyun J L, Jung M J, et al. NBS-Promoted reactions of symmetrically hindered methylphenols via *p*-benzoquinone methide [J]. *J Org Chem*, 2000, 65: 108-115.
- [8] Gerathanassis I P, Exarchou V, Lagouri V, et al. Methodology for identification of phenolic acids in complex phenolic mixtures by high-resolution two-dimensional nuclear magnetic resonance. Application to methanolic extracts of two organo species [J]. *J Agric Food Chem*, 1998, 46: 4185-4192.
- [9] 李雅臣, 李德玉, 吴寿金. 芋头化学成分的研究 [J]. *中草药*, 1995, 26(10): 555.
- [10] 赖先银, 赵玉英, 梁 鸿. 黄蜀葵花化学成分的研究 [J]. *中国中药杂志*, 2006, (19): 1598-1600.
- [11] 刘 睿, 顾谦群, 崔承彬, 等. 密脉鹅掌柴的化学成分及其抗肿瘤活性 [J]. *中草药*, 2005, 36(3): 328-332.
- [12] 柴兴云, 白长财, 宋月林, 等. 伊桐叶的化学成分 [J]. *中国中药杂志*, 2008, 6(3): 179-182.

草珊瑚的化学成分研究

段营辉¹, 戴 毅^{2,3}, 高 昊^{2,3}, 叶文才^{2,3}, 姚新生^{1,2,3}

(1. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016; 2. 暨南大学中药及天然药物研究所, 广东 广州 510630; 3. 广东省中药药效物质基础及创新药物研究重点实验室, 广东 广州 510630)

摘要:目的 研究草珊瑚 *Sarcandra glabra* 的化学成分。方法 采用大孔树脂 Diaion HP-20 柱色谱、反相 ODS 柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、反相 HPLC 等手段从草珊瑚的水提取物中分离得到 10 个化合物, 利用波谱学方法鉴定其化学结构。结果 分离得到的 10 个化合物, 分别鉴定为嗪皮素(1)、异嗪皮啶(2)、槲皮素-3-氧-葡萄糖醛酸苷(3)、山柰酚-3-*O*-葡萄糖醛酸苷(4)、绿原酸(5)、咖啡酸(6)、迷迭香酸(7)、迷迭香酸-4-*O*-葡萄糖苷(8)、异香草酸(9)、-hydroxypropiovanillone(10)。结论 化合物 3、5、9、10 为首次从该属植物中分离得到。

关键词:草珊瑚; 槲皮素-3-氧-葡萄糖醛酸苷; 山柰酚-3-*O*-葡萄糖醛酸苷

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2010)01-0029-04

草珊瑚又名肿节风、九节茶、接骨金粟兰等, 是金粟兰科草珊瑚属植物草珊瑚 *Sarcandra glabra* (Thunb.) Nakai 的干燥全株, 主产于江西、浙江、广东、广西等长江以南各省。其味辛、苦, 性平, 有小毒, 具有清热解毒, 祛风通络, 活血祛瘀, 接骨等功效^[1]。主要用于肺炎、胃肠炎等症, 以及肿瘤、血小板减少性紫癜的治疗, 也可用于痢疾, 跌打损伤等^[2]。现代药理学研究表明草珊瑚具有抗菌消炎, 抗肿瘤, 提高免疫, 促进骨骼愈合及镇痛平喘等多种活性^[3-5]。为了确定其有效成分, 制定其提取物

质量标准, 保障临床用药安全, 对草珊瑚进行了系统的化学成分研究。通过多种柱色谱方法, 从该植物水提取物中分离得到 10 个化合物, 利用现代波谱学等方法鉴定其结构, 分别为嗪皮素(1)、异嗪皮啶(2)、槲皮素-3-氧-葡萄糖醛酸苷(3)、山柰酚-3-氧-葡萄糖醛酸苷(4)、绿原酸(5)、咖啡酸(6)、迷迭香酸(7)、迷迭香酸-4-*O*-葡萄糖苷(8)、异香草酸(9)、-hydroxypropiovanillone(10)。其中化合物 3、5、9、10 为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器与材料

收稿日期: 2009-06-16

基金项目: 广州市科技攻关计划——科技攻关重大项目(2004Z1-E5011)

*通讯作者 姚新生 Tel: (020) 85225849 Fax: (020) 85221559 E-mail: yaoxinsheng@vip.tom.com