

197.0 (C-1) 和一个甲氧基碳信号 55.5 (C<sub>3</sub>-OCH<sub>3</sub>)。在 HMBC 谱中, H-2 与 C-1 相关, 提示羰基连在苯环的 1 位; H-2、H-6 都与 152.5 (C-4) 相关, 表明苯环的 4 位上连有氧杂原子; 连氧碳信号 147.6 (C-3) 与 H-5 相关, 提示其为苯环的 3 位; 甲氧基氢信号 3.81 (3-OCH<sub>3</sub>) 与 C-3 相关, 表明该甲氧基连在苯环的 3 位。综上所述, 鉴定化合物 10 为 3-羟基-1-(3-甲氧基-4-羟基-苯基)-丙基-1-酮, 即 *3-hydroxypropiovanillone*。<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : 3.04 (2H, t, *J* = 6.4 Hz, H-2), 3.75 (2H, t, *J* = 6.4 Hz, H-3), 7.42 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-2), 6.83 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 7.49 (1H, dd, *J* = 8.0, 1.6 Hz, H-6), 3.81 (3H, s, 3-OCH<sub>3</sub>)。<sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) : 197.0 (C-1), 40.8 (C-2), 57.2 (C-3), 128.4 (C-1), 111.1 (C-2), 147.6 (C-3), 152.5 (C-4), 114.9 (C-5), 123.2 (C-6), 55.5 (C<sub>3</sub>-OCH<sub>3</sub>)。

#### 参考文献:

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2005.
- [2] 中国药材公司. 中国中药资源志要 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- [3] 蒋伟哲, 孔晓龙, 黄仁彬, 等. 肿节风片的抗菌和消炎作用研究 [J]. 广西中医学院学报, 2000, 17(1): 50-52.
- [4] 李延. 8 种中草药的抗肿瘤作用实验 [J]. 时珍国医国药, 2001, 12(7): 587-588.
- [5] 钟立业, 刘天浩, 陈运贤, 等. 肿节风防治化疗后血小板减少症的研究 [J]. 中药材, 2005, 28(1): 35-38.
- [6] 石心红, 陈华贺, 孔令义. 沙戟化学成分的研究 [J]. 中国药理学杂志, 2007, 42(4): 252-255.
- [7] 李宁, 吴永军, 李锐, 等. 过山藤的化学成分研究 ( ) [J]. 中草药, 2008, 39(1): 34-36.
- [8] 许旭东, 胡晓茹, 袁经权. 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.
- [9] Tsutomu N, Yuka I, Hiroko M, et al. Triterpenes and flavonol glucuronides from *Oenothera cheiranthifolia* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2007, 55(2): 334-336.
- [10] Brigitte M, Werner H, Eckard W, et al. UV-induced biosynthesis of quercetin 3-O-glucuronide in Dill cell cultures [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(3): 465-467.
- [11] 李媛. 草珊瑚、紫荆和小叶石楠的化学成分及生物活性研究 [D]. 北京: 中国协和医科大学中国医学科学院博士研究生学位论文, 2006.
- [12] Han T, Li H L, Zhang Q Y. New thiazinediones and the components from *Xanthium strumarium* [J]. *Chem Nat Compd*, 2006, 42(5): 567-570.
- [13] 赵爱华, 赵勤实, 李睿涛, 等. 肾茶的化学成分 [J]. 云南植物研究, 2004, 26(5): 536-538.
- [14] 高慧媛, 隋安丽, 陈艺虹, 等. 中药黄独的化学成分 [J]. 沈阳药科大学学报, 2003, 20(3): 178-180.

## 香柏的化学成分研究

马燕燕, 伏劲松, 单晓庆, 王林, 王博, 王晓玲  
(西南民族大学少数民族药物研究所, 四川 成都 610041)

**摘要:**目的 研究香柏 *Sabina sinoalpina* 的化学成分。方法 采用反复柱色谱法进行分离纯化, 利用波谱数据及理化性质鉴定化合物的结构。结果 从香柏中分离得到 10 个化合物, 分别鉴定为伞形花内酯 (1)、柏黄酮 (2)、茵芋苷 (3)、hypolaetin-7-O-xylopyranoside (4)、hypolaetin-7-O-glycoside (5)、穗花杉双黄酮 (6)、银桦内酯 (7)、槲皮苷 (8)、山柰酚 (9)、芹菜素 (10)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 香柏; 柏科; 黄酮类化合物

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)01-0032-05

香柏 *Sabina sinoalpina* Spreng. 为柏科崖柏属植物, 又名美国侧柏。柏科植物是一种常绿乔木或灌木, 是传统的优良绿化树种和用材树种, 其根、茎、叶、枝均可入药, 具有重要的经济和药用价值, 如以侧柏叶入药的方剂早在汉代张仲景《金匮要略方论》中就有记载; 柏科其他药用植物在古代本草中也有记载, 如《晶珠本草》:“圆柏子开闭, 解热, 利肺肝胆病, 关节炎。刺柏叶清热, 治疗疮, 炭疽”;《四部医

典》:“刺柏叶, 解肾热, 治炭疽<sup>[1]</sup>”。现代研究发现该科植物主要化学成分为挥发油、黄酮类化合物、萜烯类和酚类化合物、有机酸、多糖、木脂素、鞣质、树脂、无机元素等, 具有止血、镇咳祛痰、扩张支气管、抑菌、抗肿瘤、抗氧化等多种药理作用。

柏科植物资源丰富, 主要分布在云南、四川、西藏、青海等地, 在我国分布区域广, 资源量大, 但未见香柏作为药用植物的报道, 且香柏的化学成分及药

收稿日期: 2009-07-10

作者简介: 马燕燕 (1986—), 女, 藏族, 在读硕士研究生。Tel: 13408672441 E-mail: xiaogayan@163.com

\*通讯作者 王晓玲 Tel: 13258159190 Fax: (028) 85524382 E-mail: wx13232@sina.com

理作用在国内外均未见报道。为了促进对该属植物的开发利用,阐明其化学成分、寻找新的具有生理活性的化合物,为开发新药源提供新的先导化合物,本实验对香柏进行了化学成分的研究,从中分离得到10个化合物,分别为伞形花内酯(1)、柏黄酮(2)、茵芋苷(3)、hypolaetin-7-O-xylopyranoside(4)、hypolaetin-7-O-glycoside(5)、穗花杉双黄酮(6)、银桦内酯(7)、槲皮苷(8)、山柰酚(9)、芹菜素(10)。化合物1~10均为首次从该植物中分离得到。

### 1 材料和仪器

香柏 *Sabina sinoalpina* Spreng. 水煮提取2 h,浓缩的干浸膏样品由四川恩威中医药开发有限公司于2007年9月提供。

所用材料和仪器包括:X-4 数字显微熔点测定仪(温度计未校正),质谱用 Finnigan LCQ Advantage MAX 型质谱仪测定;核磁共振用 Varian UNITY INOVA 400 型核磁共振仪测定,TMS 为内标;检测用薄层色谱硅胶 GF254 和分离用柱色谱硅胶(100~200目和200~300目)均为青岛海洋化工厂产品;反相薄层色谱板(Rp-18 F<sub>254</sub>)为 Merck 公司产品;反相柱色谱用硅胶 ODS (Cosmosil 75C<sub>18</sub> OPN)为 Nacalai Tesque 公司产品;Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品;红外光谱仪为 Perkin-Elmer 1700 型;紫外光谱仪为北京普析 TU-1901 型分光光度计。

### 2 提取与分离

取香柏干浸膏 234 g,用硅胶(100~200目,4 kg)柱色谱,氯仿-甲醇(20:1,17:1,15:1,13:1,10:1,8:1,7:1,6:1,5:1,4:1,3:1,2:1)梯度洗脱,洗脱馏分根据薄层板点板情况合并共分12段。第1段反复硅胶柱色谱,再经 Sephadex LH-20 纯化得化合物 1(50 mg)。第2段经 C<sub>18</sub> 纯化合并相同部分经 Sephadex LH-20 纯化得化合物 9(50 mg)。第4段反复硅胶柱色谱得化合物 2(120 mg)、7(50 mg)。第5、6段的洗脱馏分根据薄层板点板情况合并相同部分,反复硅胶柱色谱,再经 Sephadex LH-20 纯化得化合物 3(24 mg)。第7段反复硅胶柱色谱,多次甲醇重结晶得到化合物 4(50 mg)。第8段反复硅胶柱色谱,经 Sephadex LH-20 纯化,甲醇重结晶得化合物 10(20 mg)。第9段反复用 Sephadex LH-20 纯化得化合物 8(150 mg)。第10段反复硅胶柱色谱得化合物 6(20 mg)。第12段经硅胶柱色谱,根据薄层板点板情况共分为4段,第2段反复甲醇重结晶得化合物 5(40 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 1:白色针晶(甲醇),mp 223~225, negative ES/MS:  $m/z$  161.17 [M-H]<sup>-</sup>, 196.90 [M+Cl]<sup>-</sup>, 322.95 [2×M-H]<sup>-</sup>, 358.83 [2M+Cl]<sup>-</sup>, 确定其相对分子质量为 162。UV (MeOH) nm:217,319; IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup> (cm<sup>-1</sup>):3 438,3 160,2 363,1 683。红外光谱显示有羟基(3 438 cm<sup>-1</sup>)、烯键(2 363 cm<sup>-1</sup>)和羰基(1 683 cm<sup>-1</sup>)的存在。<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR上可以观察到苯环上有一个 ABX 偶合系统;7.52(1H,d,J=8.4 Hz,H-5),6.78(1H,dd,J=8.4,2.4 Hz,H-6),6.71(1H,d,J=2.4 Hz,H-8);一对烯键上的氢信号:7.93(1H,d,J=9.2 Hz,H-3),6.20(1H,d,J=9.6 Hz,H-4)提示可能为香豆素类化合物。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>):7.93(1H,d,J=9.2 Hz,H-3),7.52(1H,d,J=8.4 Hz,H-5),6.78(1H,dd,J=8.4,2.4 Hz,H-6),6.71(1H,d,J=2.4 Hz,H-8),6.20(1H,d,J=9.6 Hz,H-4),10.58(1H,s,OH-7);<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>):160.6(C-2),111.6(C-3),144.7(C-4),129.7(C-5),113.3(C-6),161.5(C-7),102.3(C-8),111.6(C-9),155.7(C-10)。以上数据与文献报道的基本一致<sup>[2]</sup>,故鉴定化合物 1 为伞形花内酯。

化合物 2:黄色粉末(MeOH),mp >300, 盐酸-镁粉反应呈阳性。ES/MS  $m/z$ :539.34 [M+H]<sup>+</sup>,537.27 [M-H]<sup>-</sup>,相对分子质量为 538。FeCl<sub>3</sub> 溶液反应呈阳性,提示其可能为黄酮类化合物;UV<sub>max</sub><sup>MeOH</sup> nm:217,225,274,329;IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup> (cm<sup>-1</sup>):3 322,1 662。红外光谱显示有羟基(3 322 cm<sup>-1</sup>)和羰基(1 662 cm<sup>-1</sup>)的存在。结合<sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR和相对分子质量,推测该化合物具有对称结构。10个苯环质子信号,6.76(4H,d,J=8.8 Hz,H-3,5,3'',5''),6.80(2H,s,H-6,6),7.50(4H,d,J=8.8 Hz,H-2,6,2'',6'')。还有3个羟基质子信号:<sub>H</sub> 13.16(1H,s),10.83(1H,s),10.30(1H,s),从偶合情况看,在A环上发生了5,7位的羟基取代,而在B环上则发生了4位上的羟基取代,推测可能为双黄酮。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>):6.47(2H,s,H-3,3),6.76(4H,d,J=8.8 Hz,H-3,5,3'',5''),6.80(2H,s,H-6,6),7.50(4H,d,J=8.8 Hz,H-2,6,2'',6'')。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>):163.82(C-2,2),102.87(C-3,3),182.30(C-4,4),161.30(C-5,5),98.71(C-6,6),162.74(C-7,7),98.55(C-8,8),155.06(C-9,9),104.00(C-10,10),121.45(C-1,1''),128.21(C-2,2''),

116. 11(C-3, 3''), 161. 11(C-4, 4''), 116. 11(C-5, 5''), 128. 21(C-6, 6'')。以上数据与文献报道的基本一致<sup>[3]</sup>, 故鉴定化合物 2 为柏黄酮。

化合物 3: 淡黄色粉末, mp 220 ~ 221 °C; negative ES/MS: 359. 22 [M + Cl]<sup>-</sup>, 647. 01 [2M - H]<sup>-</sup>, 682. 83 [2M + Cl]<sup>-</sup>, 确定其相对分子质量为 324。UV<sup>MeOH</sup><sub>max</sub> nm: 217, 290, 320; IR<sup>KBr</sup> (cm<sup>-1</sup>): 3 443, 2 931, 2 376, 1 704。红外光谱显示有羟基 (3 443 cm<sup>-1</sup>)、烯键 (2 376 cm<sup>-1</sup>) 和羰基 (1 704 cm<sup>-1</sup>) 的存在。从 <sup>1</sup>H-NMR 看出分子中含有糖基, 5. 02(1H, d, J = 7. 2 Hz, glc H-1) 和烯键信号 8. 01(1H, d, J = 9. 6 Hz, H-4), 7. 66(1H, d, J = 8. 8 Hz, H-5); 苯环上有一个 ABX 偶合系统: 7. 66(1H, d, J = 8. 8 Hz, H-5), 7. 02(1H, dd, J = 8. 4, 2. 4 Hz, H-6), 7. 05(1H, d, J = 2. 4 Hz, H-8)。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) : 8. 00(1H, d, J = 9. 6 Hz, H-4), 7. 66(1H, d, J = 8. 8 Hz, H-5), 7. 02(1H, dd, J = 8. 4, 2. 4 Hz, H-6), 7. 05(1H, d, J = 2. 4 Hz, H-8), 6. 34(1H, d, J = 9. 6 Hz, H-3), 5. 41(1H, d, J = 4. 8 Hz, -OH), 5. 14(1H, d, J = 4. 4 Hz, -OH), 5. 07(1H, d, J = 5. 2 Hz, -OH), 5. 04(1H, d, J = 7. 2 Hz, H-1), 4. 61(1H, t, J = 5. 2, 6. 0 Hz, -OH), 3. 72(1H, q, J = 8. 8, 6. 4 Hz, H-5), 3. 13 ~ 3. 48(5H, m, glc H-2 ~ 4, 6)。<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) : 160. 45(C-2), 160. 45(C-7), 155. 26(C-9), 144. 46(C-4), 129. 65(C-5), 113. 67(C-6), 113. 49(C-3), 113. 36(C-10), 103. 40(C-8), sugar moiety: 100. 20(C-1), 77. 36(C-3), 76. 71(C-5), 73. 34(C-2), 69. 86(C-4), 60. 87(C-6)。以上数据与文献报道的基本一致<sup>[4]</sup>, 故鉴定化合物 3 为茵芋苷。

化合物 4: 淡黄色粉末, mp 215 ~ 217 °C; negative ES/MS *m/z*: 433. 63 [M - H]<sup>-</sup>, 469. 72 [M + Cl]<sup>-</sup>, 867. 60 [2M - H]<sup>-</sup>, 903. 34 [2M + Cl]<sup>-</sup>; 确定其相对分子质量为 434。FeCl<sub>3</sub> 溶液反应呈阳性, 提示其可能为黄酮类化合物; UV<sup>MeOH</sup><sub>max</sub> nm: 273, 303, 342; IR<sup>KBr</sup> (cm<sup>-1</sup>): 3 313, 1 662, 红外光谱显示有羟基 (3 313 cm<sup>-1</sup>) 和羰基 (1 662 cm<sup>-1</sup>) 的存在。由 <sup>1</sup>H-NMR 看出分子中含一个糖基, 其 1 位上氢的化学位移为 4. 98(1H, d, J = 7. 6 Hz, H-1), B 环上有一个 ABX 偶合系统, 显示为 3, 4 取代。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) : 6. 73(1H, s, H-3), 12. 40(1H, s, 5-OH), 9. 96(1H, s, 8-OH), 9. 49(1H, s, 4-OH), 8. 69(1H, s, 3-OH), 6. 57(1H, s, H-6), 7. 50(1H, br s, H-2), 6. 91(1H, d, J = 8. 0 Hz, H-5), 7. 50

(1H, d, H-6), 4. 98(1H, d, J = 7. 6 Hz, H-1), 3. 26 ~ 3. 81(5H, m, xyl H-2 ~ 5); <sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) : 164. 13(C-2), 102. 63(C-3), 182. 11(C-4), 152. 25(C-5), 98. 34(C-6), 150. 82(C-7), 126. 91(C-8), 144. 46(C-9), 105. 15(C-10), 121. 53(C-1), 115. 90(C-2), 145. 62(C-3), 149. 83(C-4), 113. 51(C-5), 119. 16(C-6), 101. 53(C-1), 72. 90(C-2), 75. 55(C-3), 69. 21(C-4), 65. 78(C-5)。以上数据与文献报道的基本一致<sup>[5]</sup>, 故鉴定化合物 4 为 hypolaetin-7-*O*-xylopyranoside。

化合物 5: 淡黄色粉末, mp 257 ~ 258 °C; negative ES/MS *m/z*: 463. 20 [M - H]<sup>-</sup>, 927. 07 [M - H]<sup>-</sup>, 确定其相对分子质量为 464。FeCl<sub>3</sub> 溶液反应呈阳性, 提示其可能为黄酮类化合物; UV<sup>MeOH</sup><sub>max</sub> nm: 260, 273, 303, 342; IR<sup>KBr</sup> (cm<sup>-1</sup>): 3 292, 1 665, 红外光谱显示有羟基 (3 292 cm<sup>-1</sup>) 和羰基 (1 665 cm<sup>-1</sup>) 的存在。由 UV、IR、<sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR 可知, 化合物 5 结构与化合物 4 相似。通过酸水解反应得到的苷元部分, 在多种溶剂系统下的 TLC 检示结果可知, 其 R<sub>f</sub> 值基本一致, 进一步说明其苷元的结构相同, 均为 hypolaetin。酸水解产物中的水相与葡萄糖标准品对照, 其 TLC 行为与葡萄糖一致, 证实其糖基为葡萄糖, 因此结合分子量, 推测该化合物有可能是 hypolaetin-*O*-glycoside。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) : 6. 73(1H, s, H-3), 12. 39(1H, s, 5-OH), 9. 69(1H, br s, 8-OH, 4-OH), 8. 65(1H, s, 3-OH), 6. 64(1H, s, H-6), 7. 50(1H, s, H-2), 6. 90(1H, br d, J = 8. 8 Hz, H-5), 7. 50(1H, br d, J = 7. 6 Hz, H-6), 4. 94(1H, d, J = 7. 6 Hz, H-1), 3. 74(1H, br d, J = 10. 8 Hz, H-5), 3. 48 ~ 3. 16(5H, m, glc H-2 ~ 4, 6); 以上数据与文献报道的基本一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物 5 为 hypolaetin-*O*-7-glycoside。

化合物 6: 黄色无定形粉末 (甲醇), mp 286 ~ 287 °C, ES/MS *m/z*: 537. 58 [M - H]<sup>-</sup>, 573. 12 [M + Cl]<sup>-</sup>, 1 076. 19 [2M - H]<sup>-</sup>, FeCl<sub>3</sub> 溶液反应呈阳性, 盐酸-镁粉反应呈阳性, 提示其可能为黄酮类化合物; UV<sup>MeOH</sup><sub>max</sub> nm: 275, 330; IR<sup>KBr</sup> (cm<sup>-1</sup>): 3 438, 1 655, 红外光谱显示有羟基 (3 438 cm<sup>-1</sup>) 和羰基 (1 655 cm) 的存在。结合 <sup>1</sup>H-NMR 及 <sup>13</sup>C-NMR 推断分子式为 C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>10</sub>。<sup>13</sup>C-NMR 中可以看出分子有对称结构; <sup>1</sup>H-NMR 中有 12 个苯环质子信号: 6. 46(1H, d, J = 2. 4 Hz), 6. 18(1H, d, J = 2. 4 Hz), 6. 40(1H, s), 7. 58(2H, d, J = 2. 4 Hz),

6.72(2H,d, $J=8.8$  Hz),6.84(1H,s),6.80(1H,s),8.00,8.01(2H,m),7.15(1H,d, $J=9.2$  Hz);从耦合情况看,在A环上发生了5,7位的羟基取代,而在B环上则发生了4位上的羟基取代;一个1,4-二取代的苯环:7.58(2H,d, $J=8.8$  Hz),6.72(2H,d, $J=8.8$  Hz);一个1,2,3,4-四取代的苯环:6.46(1H,d, $J=2.4$  Hz),6.18(1H,d, $J=2.4$  Hz),提示该化合物为具有芹菜素骨架的双黄酮;还有6个羟基质子信号:13.11(1H,s),12.98(1H,s),10.81(1H,s),10.62(2H,br s),10.27(1H,s)。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ ):6.46(1H,d, $J=2.4$  Hz,H-2),6.18(1H,d, $J=2.4$  Hz,H-6),6.40(1H,s,H-6),7.58(2H,d, $J=8.8$  Hz,H-2''',6'''),6.72(2H,d, $J=8.8$  Hz,H-3''',5'''),6.84(1H,s,H-3),6.80(1H,s,H-3),8.00,8.01(2H,m,H-2,6),7.15(1H,d, $J=9.2$  Hz,H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- $d_6$ ):164.3(C-2),103.1(C-3),182.2(C-4),161.9(C-5),99.3(C-6),164.3(C-7),94.5(C-8),157.7(C-9),104.0(C-10),121.2(C-1),128.2(C-2),120.7(C-3),160.3(C-4),116.2(C-5),131.8(C-6),164.1(C-2),103.0(C-3),182.5(C-4),161.1(C-5),98.9(C-6),161.6(C-7),104.2(C-8),155.0(C-9),104.1(C-10),121.9(C-1'''),128.6(C-2'''),116.2(C-3'''),161.1(C-4'''),116.2(C-5'''),128.5(C-6'''),以上数据与文献报道的基本一致<sup>[7]</sup>,故鉴定化合物6为穗花杉双黄酮。

化合物7:白色针晶(甲醇),mp 246~249,ESFMS: $m/z$  161[M-H]<sup>-</sup>,197.13[M+Cl]<sup>-</sup>,323.30[2M-H]<sup>-</sup>,提示该化合物相对分子质量为162。UV<sup>MeOH</sup><sub>max</sub> nm:320;IR<sup>KBr</sup>(cm<sup>-1</sup>):3445,2335,1690,红外光谱显示有羟基(3445 cm<sup>-1</sup>)和羰基(1690 cm<sup>-1</sup>)的存在。 $^1\text{H-NMR}$ 谱中,6.24(1H,d, $J=10$  Hz)和7.65(1H,d, $J=9.2$  Hz)为一组AB型耦合质子;7.35(1H,d, $J=8.4$  Hz),6.79(1H,dd, $J=3.0,8.0$  Hz)和6.85(1H,d, $J=2.0$  Hz)为一组ABX型耦合质子,这些特征与B环被取代的香豆素相符,再结合苯环上的羟基信号6.15(1H,br s),有可能该化合物为6-羟基香豆素。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ ):6.24(1H,d, $J=10$  Hz,H-3),6.79(1H,dd, $J=3.0,8.0$  Hz,H-7),6.85(1H,d, $J=2.0$  Hz,H-8),7.35(1H,d, $J=8.4$  Hz,H-5),7.65(1H,d, $J=9.2$  Hz,H-4),6.16(1H,br s,OH-7)。以上数据与文献报道的基本一致<sup>[8]</sup>,故鉴定化合物7为6-羟基香豆素,即银桦内酯。

化合物8:黄色粉末(甲醇),mp 178~182;ESFMS: $m/z$ :447.15[M-H]<sup>-</sup>,448.13[M]<sup>+</sup>,得其相对分子质量为448,结合核磁共振推出分子式为C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>,不饱和度为12。UV<sup>MeOH</sup><sub>max</sub> nm:260,350;IR<sup>KBr</sup>(cm<sup>-1</sup>):3445,2363,1655。红外光谱显示有羟基(3445 cm<sup>-1</sup>)和羰基(1655 cm<sup>-1</sup>)的存在。 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示有5个芳香质子:7.30(1H,d, $J=1.2$  Hz),7.27(1H,d, $J=8.0$  Hz),6.89(1H,d, $J=8.4$  Hz),6.39(1H,d, $J=1.6$  Hz),6.21(1H,d, $J=1.2$  Hz);其中6.39(1H,d, $J=1.6$  Hz),6.21(1H,d, $J=1.2$  Hz)为黄酮母核A环上面的H-8,H-6的特征信号;而7.30(1H,d, $J=1.2$  Hz),7.27(1H,d, $J=8.0$  Hz),6.89(1H,d, $J=8.4$  Hz)为黄酮母核B环上面的H-2,H-6,H-5的特征信号;5.25(1H,s)为鼠李糖的H-1信号,0.82(3H,d, $J=5.6$  Hz)为鼠李糖上的甲基信号;在低场有4个宽单峰应为酚羟基:10.88(1H,br s),12.66(1H,s),9.72(1H,s),9.36(1H,s)。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ ):12.66(1H,s,OH-5),10.88(1H,br s,OH-7),9.72(1H,s,OH-4),9.36(1H,s,OH-3),7.30(1H,d, $J=1.2$  Hz,H-6),7.27(1H,d, $J=8.0$  Hz,H-2),6.89(1H,d, $J=8.4$  Hz,H-5),6.39(1H,d, $J=1.6$  Hz,H-8),6.21(1H,d, $J=1.2$  Hz,H-6);5.25(1H,s,H<sub>rha</sub>-1),3.97(1H,br s,H<sub>rha</sub>-2),3.52(1H,dd, $J=8.0$  Hz,H<sub>rha</sub>-3),3.17(1H,t, $J=8.0$  Hz,H<sub>rha</sub>-4),0.81(3H,d, $J=8.0,6.4$  Hz,H<sub>rha</sub>-6)。以上数据与文献报道的基本一致<sup>[9]</sup>,故鉴定化合物8为槲皮苷。

化合物9:黄色粉末(甲醇),mp 275~277,ESFMS: $m/z$ :285.56[M-H]<sup>-</sup>,571.30[2M-H]<sup>-</sup>,607.19[2M+Cl]<sup>-</sup>,得其相对分子质量为286,结合核磁共振谱推出分子式为C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>,不饱和度为11,FeCl<sub>3</sub>溶液反应呈阳性,提示可能为黄酮类化合物。UV<sup>MeOH</sup><sub>max</sub> nm:280,370;IR<sup>KBr</sup>(cm<sup>-1</sup>):3431,2328,1620;红外光谱显示有羟基(3431 cm<sup>-1</sup>)和羰基(1620 cm<sup>-1</sup>)的存在。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- $d_6$ )有6个苯环质子和4个羟基质子信号:6.18(1H,d, $J=2.0$  Hz),6.43(1H,d, $J=2.0$  Hz),6.91(2H,d, $J=8.8$  Hz),8.02(2H,dd, $J=8.8,0.8$  Hz),10.80(1H,br s),12.48(1H,s),10.11(1H,s),9.40(1H,br s)。从耦合常数看,B环发生的是单取代,有AA'BB'耦合系统,而在A环中5,7位发生取代,6.43(1H,d, $J=1.6$  Hz),6.18(1H,d, $J=1.2$  Hz)为黄酮母核A环上面的H-8,H-6的特

征信号; 6.78 处没有单峰,说明该化合物为黄酮类化合物且 H-3 被取代,有可能该化合物为山柰酚。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>) : 6.18 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.43 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.91 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2, 6), 8.02 (2H, dd, *J* = 8.8, 0.8 Hz), 10.80 (1H, br s, 7-OH), 12.48 (1H, s, 5-OH), 10.11 (1H, s, 6-OH), 9.40 (1H, br s, 3-OH)。以上数据与文献报道的基本一致<sup>[10]</sup>,故鉴定化合物 9 为山柰酚。

化合物 10:黄色针晶(甲醇),mp 340~342,ESFMS *m/z*:270.30[M-H]<sup>-</sup>,得其相对分子质量为 270,结合 NMR 谱推出分子式为 C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>,不饱和度为 11,FeCl<sub>3</sub> 溶液反应呈阳性,提示可能为黄酮类化合物。UV  $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$  nm:270,325;IR  $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3431,2335,1655,红外光谱显示有羟基(3431 cm<sup>-1</sup>)和羰基(1655 cm<sup>-1</sup>)的存在。<sup>1</sup>H-NMR 谱有 7 个苯环质子和 2 个羟基质子信号:6.18 (1H, d, *J* = 2.2 Hz), 6.47 (1H, d, *J* = 2.2 Hz), 6.78 (1H, s, H-3), 6.93 (2H, d, *J* = 8.8 Hz), 7.94 (2H, *J* = 8.8 Hz), 10.69 (1H, br s), 12.96 (1H, s)。从偶合常数看,B 环发生的是双取代,有 AA'BB' 偶合系统,而在 A 环中 5,7 位发生取代,6.78 的单峰为黄酮类化合物 H-3 的信号,该化合物可能为芹菜素。<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>) : 6.18 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-6), 6.47 (1H, d, *J* = 2.2 Hz), 6.78 (1H, s, H-3), 6.93 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2, 6), 7.94 (2H, *J* = 8.8 Hz, H-2, 6), 10.69 (1H, br s, H-4-

OH), 12.96 (1H, s, H-5-OH)。以上数据与文献报道的基本一致<sup>[11]</sup>,故鉴定化合物 10 为芹菜素。

#### 4 酸水解试验

分别取化合物 4、5 各 5 mg,于 200 mL 烧瓶中,用 1% 的硫酸溶液 100 mL 煮沸 40 min,冷却,20 mL 氯仿萃取 3 次,合并氯仿部分浓缩至干得苷元部分。将 2 个残渣用甲醇 1 mL 溶解,作多种溶剂系统的 TLC 对照,其 R<sub>f</sub> 值均相同;化合物 4、5 的水相分别与木糖、葡萄糖标准品做多种溶剂系统的 TLC 对照,其 R<sub>f</sub> 值均相同。

#### 参考文献:

- [1] 高静,单鸣秋,安伟,等. 柏科药用植物研究进展 [J]. 中药材, 2008, 31(11): 1765-1769.
- [2] 于德泉,杨峻山. 分析化学手册 [M]. 北京: 化工出版社, 1999.
- [3] 钱正明,李会军,齐芳芳,等. 红花忍冬的黄酮类成分研究 [J]. 林产化学与工业, 2006, 26(3): 6-8.
- [4] 刘玉明,梁光义,徐必学. 苗族药马蹄金化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2003, 1(15): 15-17.
- [5] Tsutomu N, Naoki I, Yuka I, et al. Neolignan and flavonoid glycosides in *Juniperus communis* var. *depressa* [J]. *Phytochemistry*, 2004, 65: 207-213.
- [6] Siddiqui S A, Sen A B. Hypolaetin 7-glucoside from *Juniperus macrospora* [J]. *Phytochemistry*, 1971, 10: 434-435.
- [7] 谭桂山,陈立章,徐康平,等. 垫状卷柏的化学成分研究 [J]. 有机化学, 2004, 24(9): 1082-1085.
- [8] 刘明生,何泉泉,靳德军,等. 海南裂叶山龙眼的化学成分研究 [J]. 中国药学杂志, 2005, 40(12): 893-894.
- [9] 冯育林,吴蓓,李云秋,等. 骆驼蹄瓣茎的化学成分研究 [J]. 中草药, 2009, 40(4): 536-538.
- [10] 尚小雅,李帅,王素娟,等. 红绒山羊蹄甲中的黄酮类成分 [J]. 中草药, 2009, 40(2): 196-199.
- [11] 刘玉明,杨峻山,刘庆华. 红花化学成分研究 [J]. 中药材, 2005, 28(4): 288-289.

## 伞花木化学成分研究

何轶,赵明,宗玉英,蔡三协,车镇涛

(香港中文大学 中医学院,香港)

**摘要:**目的 研究伞花木 *Eurycorymbus cavaleriei* 茎的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、RP-18 等色谱手段对伞花木中的化学成分进行分离纯化,并通过波谱方法鉴定其结构。结果 从伞花木中分离得到 10 个化合物,分别鉴定为正三十八烷醇(1)、豆甾醇(2)、乙酰齐墩果酸(3)、萹苈亭(4)、臭矢菜素 A(5)、臭矢菜素 B(6)、胡萝卜苷(7)、山柰苷(8)、山柰酚-3-O-*D*-葡萄糖基(1-4)-*L*-鼠李糖苷-7-O-*L*-鼠李糖苷(9)、秦皮苷(10)。结论 以上化合物均为首次从该属植物中分离得到。

**关键词:**伞花木;臭矢菜素 A;臭矢菜素 B

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2010)01-0036-04