

紫花地丁化学成分研究

陈胡兰^{1,2}, 董小萍^{1,2}, 张梅^{1,2}, 裴瑾^{1,2}, 汤沛然¹, 张伊¹

(1. 成都中医药大学, 四川 成都 610075; 2. 中药材标准化教育部重点实验室, 四川 成都 610075)

摘要:目的 研究紫花地丁 *Viola yedoensis* 药效活性部位醋酸乙酯提取物的化学成分。方法 利用现代化学成分分离纯化技术进行分离纯化, 根据化合物的理化性质和光谱数据进行结构鉴定。结果 从该部位分离鉴定了 15 个化合物, 分别鉴定为木犀草素(1)、芹菜素(2)、槲皮素(3)、5,7-二羟基-3,6-二甲氧基黄酮(4)、柚皮素(5)、芦丁(6)、7-羟基-8-甲氧基香豆素(7)、秦皮乙素(8)、咖啡酸(9)、2-羟基-1-(4-羟基-3-甲氧基)苯基-1-丙酮(10)、3,4-二羟基苯甲酸(11)、3-羟基-4-甲氧基苯甲酸甲酯(12)、奎宁酸(13)、4-muurolene-3,10-diol(14)、 β -谷甾醇(15)。结论 除化合物 8 和 15 外, 其余 13 个化合物均为首次从该植物中分得。化合物 4、5、7、9~14 为首次从该属植物中分得。

关键词:紫花地丁; 醋酸乙酯提取物; 黄酮; 香豆素

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)06-0874-04

紫花地丁为堇菜科植物紫花地丁 *Viola yedoensis* Makino. 的干燥全草, 收载于《中国药典》2005 年版一部^[1]。紫花地丁性寒, 味微苦, 具有清热解毒、凉血消肿的功效, 主治疗疮、肿毒、丹毒、毒蛇咬伤等, 为临床较常用中药。目前, 已有的文献报道从紫花地丁中分到的单体化合物接近 30 个, 主要类型有黄酮-C-苷、有机酸、肽类、香豆素和多糖。Xie 等^[2]从紫花地丁极性部位中分到 10 个黄酮-C-苷类化合物, 苷元主要为木犀草素和芹菜素, 糖类主要是葡萄糖、阿拉伯糖和木糖。肖永庆等^[3]从紫花地丁分到软脂酸、对羟基苯甲酸、反式对羟基桂皮酸、丁二酸、二十四酰对羟基苯乙胺和山柰酚-3-O-鼠李吡喃糖苷等 6 个化合物。杨鹏鹏等^[4]从紫花地丁甲醇提取液中分到 6,7-二羟基香豆素、 β -谷甾醇、正三十醇、硬脂酸、软脂酸甲酯。Conan 等^[5]从紫花地丁中分离出 5 个新的环肽 cyclovio-lacin Y₁ ~ Y₅ 和 3 个已知的环肽 kalata B1、varv A 和 varv E, 并检测了它们的体外抗 HIV 活性。此外, Ngan 等^[6]在紫花地丁二甲基亚砷的提取物中分离并纯化了一种具有对抗 HIV 病毒活性的磺化多聚糖, 相对分子质量为 $1 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^4$ 。黄海等^[7]用温和的生物工程手段, 从紫花地丁中纯化得到高效的脂肪酶激活剂。

课题组的前期研究结果表明, 紫花地丁清热解毒的药效活性部位为醋酸乙酯提取部位^[8]。为进一步确定其药效活性成分, 建立药材科学的质量评价方法奠定基础, 本实验对紫花地丁醋酸乙酯部位的

化学成分进行了研究。采用现代分离技术从该部位分离纯化得到 15 个化合物, 根据化合物的理化性质和光谱数据进行了结构鉴定。分别鉴定为木犀草素(1)、芹菜素(2)、槲皮素(3)、5,7-二羟基-3,6-二甲氧基黄酮(4)、柚皮素(5)、芦丁(6)、7-羟基-8-甲氧基香豆素(7)、秦皮乙素(8)、咖啡酸(9)、2-羟基-1-(4-羟基-3-甲氧基)苯基-1-丙酮(10)、3,4-二羟基苯甲酸(11)、3-羟基-4-甲氧基苯甲酸甲酯(12)、奎宁酸(13)、4-muurolene-3,10-diol(14)、 β -谷甾醇(15), 除化合物 8 和 15 外, 其余 13 个化合物均为首次从该植物中分得, 化合物 4、5、7、9~14 为首次从该属植物中分得。

1 材料与仪器

1.1 药材: 紫花地丁药材购于成都市荷花池药材市场, 由成都中医药大学裴瑾博士鉴定为堇菜科植物紫花地丁 *Viola yedoensis* Makino. 的干燥全草。

1.2 仪器与试剂: SGW X-4 型显微熔点测定仪(南京科捷); 1D NMR 在 Bruker AV-400、DRX-500 及 Bruker Avance 600 核磁共振仪上测定, TMS 作为内标。HPLC 分析仪器为 HP 1100 型高效液相色谱仪, 色谱柱为 Agilent 公司的 ZORBAX SB-C₁₈ 反相柱。拌样用硅胶(80~100 目)、柱色谱硅胶(200~300 目)、中性氧化铝(100~200 目)、薄层色谱硅胶 H(10~40 μ m)、薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄, 均为青岛海洋化工厂生产; Sephadex LH-20 填充材料(25~100 μ m, Pharmacia Fine Chemical Co. Ltd.); 反相填充材料 RP-18 为 40~63 μ m, Merker

收稿日期: 2009-12-05

基金项目: 四川省中医药管理局科研基金资助项目(200613)

作者简介: 陈胡兰(1974—), 女, 副教授, 博士, 从事中药及其复方物质基础及质量标准化研究。

Tel: (028) 61800231 Fax: (028) 61800231 E-mail: hlan999@yahoo.com.cn

公司生产;MCI 填充材料为 MCI-gel CHP-20P;所用试剂均为分析纯。

2 提取和分离

紫花地丁药材粉碎为粗粉,过 4 号筛,于烘箱中 60 ℃ 烘干。称取 8.0 kg 药材粗粉,用 95%乙醇室温浸泡提取 3 次,每次 20 L 左右,提取液合并,减压回收乙醇,得 95%乙醇总提取物。依次用石油醚(60~90 ℃)、醋酸乙酯萃取,收集醋酸乙酯萃取液,减压浓缩,回收溶剂,得醋酸乙酯部位 200 g。

醋酸乙酯部位进行硅胶柱色谱,三氯甲烷-甲醇梯度洗脱,得到洗脱部位 ~ 。部位 (其他部位暂未进行分离)用 MCI 柱脱色,分别用 90%甲醇和纯丙酮洗脱,丙酮洗脱部分主要为叶绿素和脂肪酸;收集 90%甲醇洗脱部分,进行硅胶柱色谱,石油醚-丙酮梯度洗脱, TLC 检测合并相同的部分,得到 5 个洗脱部位,反复进行常压硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮系统洗脱,结合 RP-18、Sephadex LH-20 和反相半制备 HPLC 纯化后得化合物 1~15。

3 结构鉴定

化合物 1:黄色粉末。盐酸-镁粉反应呈阳性,表明为黄酮类化合物。¹H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.95 (1H, s, 5-OH), 6.43 (1H, d, *J* = 2.04 Hz, H-8), 6.17 (1H, d, *J* = 2.04 Hz, H-6), 示 A 环 5,7-二取代; 6.65 (1H, s, H-3), 6.88 (1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 7.41 (1H, dd, *J* = 8.1, 2.0 Hz, H-6), 7.38 (1H, d, *J* = 2.04 Hz, H-2), 示 B 环 ABX 系统。¹³C-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 182.1 (C-4), 164.6 (C-7), 164.4 (C-2), 162.0 (C-9), 157.8 (C-4), 150.2 (C-9), 146.2 (C-3), 122.0 (C-1), 119.4 (C-6), 116.5 (C-5), 113.8 (C-2), 104.7 (C-10), 103.3 (C-3), 99.3 (C-6), 94.3 (C-8)。上述波谱数据与文献报道^[9]的数据基本一致,鉴定为木犀草素(luteolin)。

化合物 2:浅黄色粉末, mp 347 ℃;盐酸-镁粉反应呈阳性,表明为黄酮类化合物。¹H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.93 (1H, s, 5-OH), 6.46 (1H, d, *J* = 2 Hz, H-8), 6.17 (1H, d, *J* = 2 Hz, H-6), 示 A 环 5,7-二取代; 6.75 (1H, s, H-3), 6.91 (2H, d, *J* = 9 Hz, H-3', 5'), 7.90 (2H, d, *J* = 9 Hz, H-2', 6'), 示 B 环 AA'BB' 系统。¹³C-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 182.2 (C-4), 164.6 (C-2), 164.2 (C-7), 161.9 (C-5), 161.6 (C-4), 157.8 (C-9), 128.9 (C-2', 6'), 121.7 (C-1), 116.4 (C-3), 104.2 (C-10), 103.3 (C-3), 99.3 (C-6), 94.4 (C-8)。经与文献数据^[10]对照,

鉴定为芹菜素(apigenin)。

化合物 3:黄色粉末,盐酸-镁粉反应呈阳性,表明为黄酮类化合物。¹H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.46 (1H, s, 5-OH), 10.74 (1H, s, 7-OH), 9.54 (1H, s, 4'-OH), 9.30, 9.25 (2H, 2s, 3, 3'-OH), 7.66 (1H, d, *J* = 2.2 Hz, H-2), 7.52 (1H, dd, *J* = 2.2, 8.5 Hz, H-6), 6.87 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5), 6.39 (1H, d, *J* = 1.92 Hz, H-8), 6.17 (1H, d, *J* = 1.92 Hz, H-6)。¹³C-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 176.3 (C-4), 164.3 (C-7), 161.2 (C-5), 156.6 (C-9), 148.2 (C-4'), 147.3 (C-2), 145.5 (C-3), 136.2 (C-3), 122.4 (C-1), 120.4 (C-6), 116.1 (C-2), 115.5 (C-5), 103.5 (C-10), 98.6 (C-6), 93.8 (C-8)。经与文献数据^[11]对照,鉴定为槲皮素(quercetin)。

化合物 4:黄色粉末。mp 175~176 ℃。¹H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.62 (1H, s, 5-OH), 6.56 (1H, s, H-8), 7.99 (2H, m, H-2', 6'), 7.56 (3H, m, H-3', 4', 5'), 3.79 (3H, s, -OCH₃), 3.75 (3H, s, -OCH₃)。¹³C-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 178.9 (C-4), 158.1 (C-7), 155.7 (C-9), 152.9 (C-5), 152.3 (C-2), 138.9 (C-3), 131.8 (C-6), 131.5 (C-4'), 130.6 (C-1), 129.2 (C-3', 6'), 128.7 (C-2', 5'), 105.4 (C-10), 94.6 (C-8), 60.49 (OCH₃), 60.47 (OCH₃)。以上数据与文献报道^[12]对照,鉴定为 5,7-二羟基-3,6-二甲氧基黄酮(5,7-dihydroxy-3,6-dimethoxyflavone)。

化合物 5:黄色结晶(甲醇)。mp 253~255 ℃。¹H-NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.14 (1H, s, 5-OH), 10.78 (1H, s, 7-OH), 9.58 (1H, s, 4'-OH), 7.30 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.78 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 5.88 (2H, s, H-6, 8), 5.42 (1H, dd, *J* = 12.8, 2.8 Hz, H-2), 3.25 (1H, dd, *J* = 17.1, 12.8 Hz, 3-H_A), 2.67 (1H, dd, *J* = 3.0, 17.1 Hz, 3-H_B)。¹³C-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 196.3 (C-4), 166.6 (C-7), 163.4 (C-5), 162.9 (C-9), 157.7 (C-4'), 128.8 (C-1), 128.3 (C-2', 6'), 115.1 (C-3', 5'), 101.7 (C-10), 95.8 (C-6), 94.9 (C-8), 78.4 (C-2), 41.9 (C-3)。与文献报道^[13]对照,确定该化合物为 5,7,4'-三羟基二氢黄酮,即柚皮素(naringenin)。

化合物 6:黄色无定形粉末(CH₃OH), mp 173.1~173.9 ℃。TLC 喷 AlCl₃-乙醇液,紫外(365 nm)下显黄色荧光,盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应呈阳性。表明该化合物为黄酮苷类化合物。

¹H-NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.58(1H, s, 5-OH), 10.82(1H, s, 7-OH), 9.66(1H, s, 4'-OH), 9.16(1H, s, 3'-OH), 7.54(1H, d, *J* = 2.15 Hz, H-2), 6.18(1H, d, *J* = 2 Hz, H-6), 6.37(1H, d, *J* = 2 Hz, H-8), 6.83(1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5), 7.62(1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6), 5.33(1H, d, *J* = 7.3 Hz, H-1'), 3.68(1H, d, *J* = 10 Hz, H-1'), 0.98(3H, d, *J* = 6.2 Hz, H-6''). ¹³C-NMR(pyridine-*d*₅) δ: 156.4(s, C-2), 133.3(s, C-3), 177.3(s, C-4), 161.2(s, C-5), 98.6(C-6), 164.0(s, C-7), 93.5(C-8), 156.6(s, C-9), 103.9(s, C-10), 121.1(s, C-1), 116.2(C-2), 144.7(s, C-3), 148.4(s, C-4), 115.2(C-5), 121.5(C-6), 101.2(C-1'), 74.0(C-2'), 76.4(C-3'), 70.0(C-4'), 75.9(C-5'), 67.0(C-6'), 100.7(C-1''), 70.3(C-2''), 70.5(C-3''), 71.8(C-4''), 68.2(C-5''), 17.7(C-6''). 以上数据与文献的数据^[14]一致, 鉴定该化合物为芦丁(rutin)。

化合物7: 无色针晶(甲醇), mp 154~156。 ¹H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 10.34(1H, s, 7-OH), 7.91(1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-4), 7.25(1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 6.84(1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-6), 6.20(1H, d, *J* = 9.36 Hz, H-3), 3.81(3H, s, -OCH₃)。 ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 160.48(C-2), 112.6(C-3), 145.3(C-4), 124.0(C-5), 111.3(C-6), 154.3(C-7), 134.6(C-8), 148.5(C-10), 113.9(C-9), 61.0(OCH₃)。 经与文献数据^[15]对照, 鉴定为7-羟基-8-甲氧基香豆素(7-hydroxy-8-methoxycoumarin)。

化合物8: 淡黄色粉末。 ¹H-NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.83(1H, d, *J* = 9.42 Hz, H-4), 6.95(1H, s, H-8), 6.71(1H, s, H-5), 6.13(1H, d, *J* = 9.48 Hz, H-3)。 以上数据与文献报道^[16]的秦皮乙素的数据一致, 鉴定为秦皮乙素(esculetin)。

化合物9: 白色粉末, TLC 紫外(365 nm)下显蓝色荧光; mp 207~209。 ¹H-NMR(500 MHz, pyridine-*d*₅) δ: 8.11(1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-7), 7.34(1H, d, *J* = 1.7 Hz, H-2), 7.28(1H, dd, *J* = 1.7, 8 Hz, H-6), 7.19(1H, d, *J* = 8 Hz, H-5), 6.87(1H, d, *J* = 15.9 Hz, H-8)。 ¹³C-NMR(pyridine-*d*₅) δ: 125.7(s, C-1), 114.5(d, C-2), 148.0(s, C-3), 145.5(s, C-4), 115.1(d, C-5), 121.1(d, C-6), 145.5(d, C-7), 115.7(d, C-8), 167.9(s, C-9)。 上述数据与文献报道^[17]一致, 鉴定为(*E*)-3,4-二羟基肉桂酸, 即咖啡酸(caffeic acid)。

化合物10: 白色固体。 ¹H-NMR(500 MHz, pyridine-*d*₅) δ: 3.72(3H, s, CH₃O-3), 1.63(3H, d, H-9), 5.47(1H, q, H-8), 7.22(1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-5), 7.88(2H, m, H-2, 6)。 ¹³C-NMR(CD₃OD) δ: 201.0(s, C-7), 153.8(s, C-3), 148.8(s, C-4), 126.9(s, C-1), 124.7(d, C-6), 112.4(d, C-2), 116.1(d, C-5), 69.7(d, C-8), 55.8(q, CH₃O-3), 22.5(q, C-9)。 经与文献数据^[18]对照, 鉴定为2-羟基-1-(4-羟基-3-甲氧基)苯基-1-丙酮(2-hydroxyl-1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)propan-1-one)。

化合物11: 白色晶体(甲醇); mp 211~213。 ¹H-NMR(500 MHz, pyridine-*d*₅) δ: 8.38(1H, d, *J* = 2 Hz, H-2), 7.35(1H, d, *J* = 8.1 Hz, H-5), 8.11(1H, dd, *J* = 2, 8.1 Hz, H-6)。 ¹³C-NMR(pyridine-*d*₅) δ: 169.4(COOH), 152.1(C-4), 147.0(C-3), 123.6(C-1), 123.4(C-6), 118.2(C-2), 116.1(C-5)。 经与文献数据^[19]对照, 鉴定为3,4-二羟基苯甲酸(3,4-dihydroxybenzoate)。

化合物12: 白色粉末。 ¹H-NMR(500 MHz, pyridine-*d*₅) δ: 7.81(1H, d, *J* = 1.7 Hz, H-2), 7.22(1H, d, *J* = 8.2 Hz, H-5), 7.87(1H, dd, *J* = 1.7, 8.2 Hz, H-6)。 ¹³C-NMR(pyridine-*d*₅) δ: 124.8(C-1), 116.2(C-5), 149.1(C-3), 153.2(C-4), 113.4(C-2), 123.6(C-6), 167.0(C-7), 55.8(OCH₃), 51.7(COOCH₃)。 经与文献报道^[20]对照, 鉴定为3-羟基-4-甲氧基苯甲酸甲酯(methyl-3-hydroxy-4-methoxybenzoate)。

化合物13: 白色粉末。 ¹H-NMR(500 MHz, pyridine-*d*₅) δ: 4.93(1H, m, H-3), 4.71(1H, d, *J* = 3 Hz, H-5), 4.11(1H, dd, *J* = 3, 8.5 Hz, H-4), 2.95(1H, d, *J* = 13 Hz, H-6a), 2.60~2.70(3H, m, H-2, 6e)。 ¹³C-NMR(pyridine-*d*₅) δ: 76.9(s, C-1), 43.2(t, C-2), 71.8(d, C-3), 77.6(d, C-4), 68.2(d, C-5), 39.2(t, C-6), 178.1(C-7)。 与文献数据^[21]对照, 鉴定为奎宁酸(quinic acid)。

化合物14: 白色固体。 ¹H-NMR(500 MHz, pyridine-*d*₅) δ: 5.91(1H, d, *J* = 5.5 Hz, H-5), 0.89~2.06(20H, m, H-1, 2, 7, 8, 9, 12, 13, 14, 15), 4.28(1H, m, H-3), 2.85(1H, d, H-6), 2.56(1H, d, H-11)。 ¹³C-NMR(pyridine-*d*₅) δ: 40.9(d, C-1), 31.9(t, C-2), 67.9(d, C-3), 136.0(s, C-4), 129.0(d, C-5), 35.4(d, C-6), 43.3(d, C-7), 19.9(t, C-8), 35.5(t, C-9), 70.8(s, C-10), 27.6(d, C-11), 21.9(q, C-12), 21.9(q, C-13), 29.9(q, C-14), 15.9(q, C-15)。

与文献数据^[22]对照,鉴定为 4-muurolene-3,10-diol。

化合物 15:白色针晶(石油醚-丙酮),mp 138~139;Liebermann-Burchard 反应呈阳性,表明为甾体类化合物;TLC 中其 R_f 值与 β -谷甾醇对照品的一致,且与其混合熔点不下降,故化合物 15 鉴定为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

致谢:感谢中国科学院昆明植物研究所李少年博士及杜雪、云南省烟草科学研究院杨光宇老师、中国科学院成都生物研究所李国友博士、成都有机研究所梅任强博士给予的帮助!

参考文献:

- [1] 中国药典[S]. 一部. 2005.
- [2] Xie C, Veitch N C, Houghton P J. Flavone C-glycosides from *Viola yedoensis* Makino [J]. *Chem Pharm Bull*, 2003, 51(10): 1204-1207.
- [3] 肖永庆, 毕俊英, 刘晓宏, 等. 地丁化学成分的研究[J]. *植物学报*, 1987, 29(5): 352-356.
- [4] 杨鹏鹏, 闫福林, 梁一兵, 等. 紫花地丁化学成分的研究[J]. *新乡医学院学报*, 2008, 2(25): 185-187.
- [5] Wang C K, Colgrave M L, Gustafson K R, et al. Anti-HIV Cyclotides from the Chinese medicinal herb *Viola yedoensis* [J]. *J Nat Prod*, 2008, 71: 47-52.
- [6] Ngan F, Chang R S, Tabba H D, et al. Isolation, purification and partial characterization of an active anti-HIV compound from the Chinese medicinal herb *Viola yedoensis* [J]. *Antivir Res*, 1988, 10: 106-107.
- [7] 黄 海, 胡 昕. 一种脂肪酶激活剂的性质的初步研究[J]. *上海大学学报:自然科学版*, 1999, 5(3): 249-251.
- [8] 陈胡兰, 汤沛然, 陈 兴. 紫花地丁抗炎及体外抑菌作用有效部位的筛选研究[J]. *成都中医药大学学报*, 2008, 31(2): 52-53.
- [9] 刘 莹, 李喜凤, 刘艾林, 等. 细皱香薷叶的化学成分研究[J]. *中草药*, 2009, 40(9): 1356-1359.
- [10] 中国科学院上海药物研究所植物室. 黄酮体化合物鉴定手册[M]. 北京: 科学出版社, 1981.
- [11] 孙丽仁, 何明珍, 冯育林, 等. 山蜡梅叶的化学成分研究[J]. *中草药*, 2009, 40(8): 1214-1216.
- [12] Buschi C A, Pomilio A B. Isorhamnetin 3-O-robinobioside from *Gomphrena matroana* [J]. *J Nat Prod*, 1982, 45: 557.
- [13] 邹海艳, 屠鹏飞. 珍珠菜的化学成分研究[J]. *中草药*, 2009, 40(5): 704-708.
- [14] Herz W, Gbaja S, Bhat S V, et al. Dihydroflavonols and other flavonoids of *Eupatorium* species [J]. *Phytochemistry*, 1972, 11(11): 2859-2863.
- [15] Alexander I G, Viaran J M, Noreen B O. Coumarins from two *Coleonema* species [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26: 257.
- [16] 陈德昌. 中药化学对照品工作手册[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1999.
- [17] Mccalla D R, Neish A C. Biosynthesis of phenolic cinnamic acids [J]. *Canad J Biochem Physiol*, 1959, 37(4): 537-547.
- [18] Nakata T, Tanaka T, Oishi T. Stereoselective reduction of alphahydroxy ketones [J]. *Tetrahed Lett*, 1983, 24: 2653-2656.
- [19] 罗永明, 刘爱华, 余邦伟, 等. 中药草珊瑚的化学成分研究[J]. *中国药学杂志*, 2005, 40(17): 1296.
- [20] Wilson S C, Howard P W, Forrow S M, et al. Design, synthesis, and evaluation of a novel sequence-selective epoxide-containing DNA cross-linking agent based on the pyrrolo [2, 1-c] [1, 4] benzodiazepine system [J]. *J Med Chem*, 1999, 42(20): 4028-4041.
- [21] Gordon M, Haskins F A, Mitchell H K. Growth-promoting properties of quinic acid [J]. *Proc Nat Acad Sci USA*, 1950, 36: 427-430.
- [22] Kuo Y H, Cheng Y S, Lin Y T. Extractive components from the wood of *Taiwanis cryptomerioides*: three new sesquiterpene alcohols, muurolan-3-en-9-beta-ol-2-one, nuurolan-2. alpha., 9. beta.-diol-3-ene, and muurolan-2. beta., 9. beta.-diol-3-ene [J]. *Tetrahedron Lett*, 1969, 28: 2375-2377.

甘遂化学成分的研究

吴晓磊¹, 潘 勤²

(1. 天津中医药大学, 天津 300193; 2. 天津中新药业研究中心, 天津 300457)

摘 要:目的 研究甘遂 *Euphorbia kansui* 中的化学成分。方法 利用反复硅胶色谱柱进行分离纯化, 通过理化性质和波谱分析鉴定化合物结构。结果 分离并鉴定了 11 个化合物, 分别为 cynandione A (1)、5-羟甲基-糠醛 (2)、东莨菪亭 (3)、阿魏酸二十八烷醇酯 (4)、 β -谷甾醇-3-O-6-硬脂酰葡萄糖苷 (5)、大戟醇 (6)、 β -谷甾醇 (7)、3-O-benzoyl-13-O-dodecanoylingenol (8)、20-O-(2, 3-dimethylbutanoyl)-13-O-dodecanoylingenol (9)、3-O-(2, 3-dimethylbutanoyl)-13-O-dodecanoylingenol (10)、3-O-(2'E, 4'Z-decadienoyl) ingenol (11)。结论 化合物 1 为首次从大戟科中分离得到; 化合物 2~5 为首次从甘遂中分离得到。利用多种 2D-NMR 首次对化合物 8~11 的全部 NMR 数据进行了归属。

关键词:甘遂; cynandione A; 2D-NMR

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)06-0877-05