

• 化学成分 •

地榆炭化学成分的研究(II)

夏红旻¹, 仲英^{1*}, 孙敬勇¹, 孙立立^{2*}, 安琨¹, 王菊¹

(1 山东省医学科学院药物研究所 山东省现代医用药物与技术重点实验室, 山东 济南 250062;

2 山东省中医药研究院, 山东 济南 250014)

摘要:目的 研究地榆炭的化学成分。方法 采用色谱技术进行分离、纯化, 通过理化常数和波谱分析鉴定化合物结构。结果 从地榆炭中分离出11个化合物, 分别为 3 β -羟基-28-去甲乌索-12, 17-二烯-22-酮(1)、3 β , 19 α -二羟基-齐墩果-12-烯-28- β -D-葡萄糖吡喃糖苷(2)、3 β -O-(α -L-阿拉伯糖基)-乌索-12, 19(29)-二烯-28-酸(3)、3 β -O-(α -L-阿拉伯糖基)-乌索-12, 18-二烯-28-酸(4)、3 β -羟基-乌索-12, 19-二烯-28- β -D-葡萄糖吡喃糖苷(5)、3 β -羟基-乌索-12, 18-二烯-28- β -D-葡萄糖吡喃糖苷(6)、3 β -O-(α -L-阿拉伯糖基)-乌索-12, 19(29)-二烯-28- β -D-葡萄糖吡喃糖苷(7)、3 β -O-(α -L-阿拉伯糖基)-乌索-12, 19-二烯-28- β -D-葡萄糖吡喃糖苷(8)、3 β -O-(α -L-阿拉伯糖基)-乌索-12, 18-二烯-28- β -D-葡萄糖吡喃糖苷(9)、3, 4-O-二甲基逆没食子酸(10)、没食子酸(11)。结论 化合物1为新化合物, 命名为地榆皂苷元V, 化合物2、5首次从地榆中分离得到。

关键词: 地榆炭; 地榆皂苷元V; 3 β -羟基-28-去甲乌索-12, 17-二烯-22-酮

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)07-1048-05

Chemical constituents of charred *Sanguisorbae Radix* (II)XIA Hong-min¹, ZHONG Ying¹, SUN Jing-yong¹, SUN Li-li², AN Kun¹, WANG Ju¹

(1 Key Laboratory for Modern Medicine and Technology of Shandong Province, Institutions of Materia Medica, Shandong Academy of Medical Sciences, Jinan 250062, China; 2 Shandong Academy of Chinese Medicine, Jinan 250014, China)

Abstract: Objective To study the chemical constituents of charred *Sanguisorbae Radix*. **Methods** The compounds were isolated and purified by column chromatography and their structures were identified on the basis of physicochemical constants and spectral analyses. **Results** Eleven compounds were isolated and their structures were identified as 3 β -hydroxy-28-norurs-12, 17-dien-22-one (1), 3 β , 19 α -dihydroxy-olean-12-en-28- β -D-glucopyranoside (2), 3 β -O-(α -L-arabinopyranosyl) urs-12, 19(29)-dien-28-acid (3), 3 β -O-(α -L-arabinopyranosyl) urs-12, 18-dien-28-acid (4), 3 β -hydroxyurs-12, 19-dien-28- β -D-glucopyranoside (5), 3 β -hydroxyurs-12, 18-dien-28- β -D-glucopyranoside (6), 3 β -O-(α -L-arabinopyranosyl) urs-12, 19(29)-dien-28- β -D-glucopyranoside (7), 3 β -O-(α -L-arabinopyranosyl) urs-12, 19-dien-28- β -D-glucopyranoside (8), 3 β -O-(α -L-arabinopyranosyl) urs-12, 18-dien-28- β -D-glucopyranoside (9), 3, 4-O-dimethyl gallic acid (10), and gallic acid (11). **Conclusion** The compound 1 is a novel one, named sanguisorbigenin V, compounds 2 and 5 are isolated from *Sanguisorba officinalis* for the first time.

Key words: charred *Sanguisorbae Radix*; sanguisorbigenin V; 3 β -hydroxy-28-norurs-12, 17-dien-22-one

地榆为蔷薇科植物地榆 *Sanguisorba officinalis* L. 或长叶地榆 *S. officinalis* L. var. *longifolia* (Bert.) Yü et Li 的干燥根^[1], 后者习称“绵地榆”, 主产于东北、内蒙古、山西、陕西、河南、甘肃、山东、贵州等地区。地榆凉血止血, 解毒敛疮, 具有止血、抗氧化、抗肿瘤等作用, 临床用于治疗便血、痔

血、血痢、崩漏、水火烫伤、肿痛疮毒等病^[2]。药理实验研究表明地榆炒炭后止血作用显著增强, 薄层色谱试验证实地榆炒炭后化学成分发生了改变。为了研究地榆炒炭后止血作用增强的物质基础, 前文^[3]曾报道了从地榆炭乙醇提取物中分离出6个化合物, 本实验对地榆炭乙醇提取物做进一步分离, 得到

* 收稿日期: 2010-01-29

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(30772786)

作者简介: 夏红旻(1984—), 女, 山东济南人, 硕士, 研究方向为天然药物化学。 Tel: 15069095794 E-mail: xiahm_jn@163.com

* 通讯作者 仲英 Tel: (0531) 82919963 E-mail: qiuriyulu@163.com

孙立立 Tel: (0531) 82949829 E-mail: xingerx@163.com

11个化合物,分别鉴定为3 β -羟基-28-去甲乌索-12, 17-二烯-22-酮(3 β -hydroxy-28-norurs-12, 17-dien-22-one, **1**)、3 β , 19 α -二羟基-齐墩果-12-烯-28- β -D-葡萄糖吡喃糖苷(3 β , 19 α -dihydroxyolean-12-en-28- β -D-glucopyranoside, **2**)、3 β -O- α -L-阿拉伯糖基-乌索-12, 19(29)-二烯-28-酸[3 β -(O- α -L-arabinopyranosyl)urs-12, 19(29)-dien-28-acid, **3**]、3 β -O- α -L-阿拉伯糖基-乌索-12, 18-二烯-28-酸[3 β -O-(α -L-arabinopyranosyl)urs-12, 18-dien-28-acid, **4**]、3 β -羟基-乌索-12, 19-二烯-28- β -D-葡萄糖吡喃糖苷(3 β -hydroxyurs-12, 19-dien-28- β -D-glucopyranoside, **5**)、3 β -羟基-乌索-12, 18-二烯-28- β -D-葡萄糖吡喃糖苷(3 β -hydroxyurs-12, 18-dien-28- β -D-glucopyranoside, **6**)、3 β -O- α -L-阿拉伯糖基-乌索-12, 19(29)-二烯-28- β -D-葡萄糖吡喃糖苷[3 β -O-(α -L-arabinopyranosyl)urs-12, 19(29)-dien-28- β -D-glucopyranoside, **7**]、3 β -O- α -L-阿拉伯糖基-乌索-12, 19-二烯-28- β -D-葡萄糖吡喃糖苷[3 β -O-(α -L-arabinopyranosyl)urs-12, 19-dien-28- β -D-glucopyranoside, **8**]、3 β -O- α -L-阿拉伯糖基-乌索-12, 18-二烯-28- β -D-葡萄糖吡喃糖苷[3 β -O-(α -L-arabinopyranosyl)urs-12, 18-dien-28- β -D-glucopyranoside, **9**]、3, 4'-O-二甲基逆没食子酸(3, 4'-O-dimethylellagic acid, **10**)、没食子酸(gallic acid, **11**), 其中化合物**1**为新化合物,命名为地榆皂苷元V(sanguisorbigenin V), 化合物**2**、**5**首次从地榆中分离得到。

1 仪器与材料

Stuart smp3 型熔点测定仪; Nicolet Avatar-330 型红外光谱仪; Agilent 8453 型紫外分光光度计; Varian INOVA-600 型核磁共振仪(内标TMS); Agilent Trap VL 型质谱仪; 色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品; 所用试剂均为分析纯。地榆药材购自甘肃陇西, 经山东省中医药研究院林慧彬研究员鉴定为蔷薇科地榆属植物地榆 *Sanguisorba officinalis* L., 经炮制得地榆炭, 标本存放于山东省中医药研究院。

2 提取与分离

取地榆炭药材 12.0 kg 粉碎, 用 80% 乙醇 120 L 加热回流提取两次, 每次 2 h, 提取液浓缩至无醇味, 加适量水混悬, 混悬液依次用石油醚(沸程 60~90 °C)、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 回收萃取液得石油醚萃取物 4.8 g, 氯仿萃取物 214.8 g, 醋酸乙酯萃取物 144.9 g, 正丁醇萃取物 553.8 g。醋酸乙酯部位用氯仿-甲醇系统梯度洗脱, 经反复硅胶柱色

谱, 结晶、重结晶等得到化合物**1**~**11**。

3 结构鉴定

化合物**1**: 白色粉末(醋酸乙酯), Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性, mp 269.9~272.4 °C, $[\alpha]_D^{20} + 2.061^\circ$ (c 0.098, CHCl₃)。UV $\lambda_{max}^{OH} nm$: 294.5 (lg ϵ 4.33)。IR $\nu_{max}^{KBr} (cm^{-1})$: 3460(OH), 2932(饱和 C-H), 1643(C=O), 1619(C=C)。HR-ESI-MS m/z : 425.3393 [M+H]⁺ (C₂₉H₄₅O₂, 计算值: 425.3414), 给出化合物**1**的分子式为 C₂₉H₄₄O₂。DEPT 谱显示分子中含有 7 个 CH₃, 8 个 CH₂, 6 个 CH 和 8 个季 C。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) 显示 5 个甲基单峰信号 δ 1.01 (H-23), 0.81 (H-24), 0.98 (H-25), 0.86 (H-26), 0.89 (H-27) 和 2 个甲基双峰信号 0.94 (3H, d, J=7.2 Hz, H-29), 1.03 (3H, d, J=5.4 Hz, H-30); 1 个连氧碳上的氢信号 δ 3.25 (1H, dd, J=11.4, 4.8 Hz, H-3), 一个烯氢信号 δ 6.24 (br s, H-12) 及部分饱和碳上的氢信号 δ 1.72 (2H, m, H-1), 1.66 (2H, m, H-2), 0.78 (1H, m, H-5), 1.59 (2H, m, H-6), 1.58 (2H, m, H-7), 1.60 (1H, m, H-9), 2.23 (2H, m, H-11), 1.46 (2H, m, H-15), 2.51 (2H, m, H-16), 2.22 (1H, m, H-19), 2.81 (1H, m, H-20), 2.26 (2H, m, H-21)。¹³C-NMR 谱显示 4 个烯碳特征信号 δ 128.4 (G-12), 137.4 (G-13), 129.2 (G-17) 和 156.1 (G-18), 1 个连氧碳信号 δ 78.9 (G-3) 以及 1 个羰基碳信号 δ 200.5 (G-22), 推测该化合物可能为 28 位羧基缺失的乌苏烷型化合物。化合物**1**的 HMBC 谱和 HMQC 谱显示 H-11 与 G-12、G-13、H-27 与 G-13、H-19、H-29 与 G-18、H-15、H-16 与 G-17、H-21、H-16 与 G-22 分别有远程相关。综合化合物**1**的 ¹H-NMR、¹³C-NMR、DEPT、HMBC、HMQC 使化合物**1**的 C、H 归属得以确认, 故确定该化合物**1**为 3 β -hydroxy-28-norurs-12, 17-dien-22-one, 为新化合物, 命名为地榆皂苷元 V (sanguisorbigenin V), 结构见图 1, 化合物**1**的 ¹³C-NMR 数据见表 1。

化合物**2**: 白色粉末(醋酸乙酯), Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。ESI-MS 显示准分子离子峰 m/z : 657.2 [M+Na]⁺, 633.2 [M-H]⁻, ¹H-NMR (600 MHz, C₅D₅N) δ 0.92, 0.96, 1.02, 1.12, 1.16, 1.20, 1.60 (21H, s, 7 $\times$ CH₃), 5.50 (1H, br s, H-12), 3.57 (1H, m, H-3), 3.40 (1H, d, J=7.2 Hz, H-19), 6.39 (1H, d, J=7.8 Hz, H-12)。化合物**2**的 ¹³C-NMR 谱数

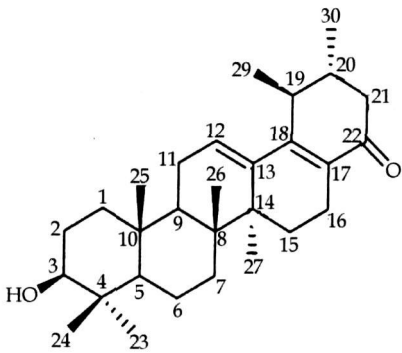


图 1 化合物 1 的结构
Fig 1 Structure of compound 1

据见表 1。以上波谱数据经与文献报道对照基本一致^[4],故确定化合物 2 为 3 β , 19 α -dihydroxyolean-12-en-28 β -D-glucopyranoside。

化合物 3: 白色粉末(醋酸乙酯), Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。ESI-MS 显示准分子离子峰 m/z : 609.4 [M + Na]⁺, 585.4 [M - H]⁻, 621.4 [M + 2H₂O - H]⁻, ¹H-NMR(600 MHz, C₅D₅N) δ : 1.24, 1.24, 0.94, 0.88, 0.78(15H, s, 5 $\times$ CH₃), 1.03(3H, d, J =6.6 Hz), 3.31(1H, m, H-3), 3.84(1H, s, H-18), 5.50(1H, br s, H-12), 4.71(d, J =7.2 Hz,

表 1 化合物 1(CDCl₃), 2~9(C₅D₅N)的¹³C-NMR(150 MHz)数据
Table 1 ¹³C-NMR (150 MHz) Data of compounds 1 (CDCl₃) and 2~9 (C₅D₅N)

碳编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	38.7	39.1	38.8	39.6	39.7	39.7	39.2	39.6	39.5
2	27.2	28.3	26.6	27.3	29.2	29.2	27.0	27.1	27.1
3	78.9	78.5	88.6	88.9	78.4	78.4	89.0	88.9	88.9
4	38.8	39.7	39.5	39.9	39.8	39.7	39.9	39.9	39.8
5	55.4	56.2	55.9	56.3	56.3	56.3	56.3	56.4	56.4
6	18.3	19.3	18.4	18.8	19.0	19.0	18.8	19.0	19.0
7	33.7	33.6	33.4	35.9	34.6	35.7	33.7	34.5	35.6
8	38.6	40.5	39.6	39.6	40.1	39.8	40.2	40.1	39.9
9	46.9	48.7	47.9	48.5	48.6	48.7	48.4	48.5	48.6
10	36.9	37.8	37.0	37.2	37.6	37.5	37.4	37.2	37.2
11	24.6	24.5	23.8	23.7	23.9	23.8	24.2	23.9	23.8
12	128.4	124.1	128.1	126.3	128.1	127.0	128.9	128.0	126.9
13	137.4	144.7	138.1	139.7	138.1	139.1	137.8	138.1	139.0
14	40.5	42.4	42.8	45.3	44.0	45.3	43.1	44.0	45.2
15	25.9	29.2	29.2	29.5	28.9	29.4	29.4	28.9	29.4
16	20.2	28.4	26.1	27.1	24.0	27.1	26.1	23.9	27.1
17	129.2	46.8	49.5	50.1	47.9	50.3	50.1	47.7	50.2
18	156.1	44.9	52.4	124.1	50.8	123.4	52.6	50.8	123.7
19	32.0	81.4	153.9	134.9	129.0	134.2	153.7	129.0	134.2
20	32.9	35.9	37.7	35.1	124.2	34.9	37.87	124.1	34.9
21	39.9	29.4	30.9	32.2	28.8	31.3	30.9	28.8	31.3
22	200.5	33.4	37.9	35.4	33.2	35.5	37.5	33.2	35.4
23	28.1	29.1	28.2	28.6	28.5	28.5	28.6	28.6	28.6
24	16.0	16.8	16.9	17.4	16.9	16.7	17.3	17.4	16.6
25	15.6	15.9	15.6	16.6	16.9	16.5	16.1	17.4	16.4
26	16.6	17.9	17.1	18.6	18.5	18.9	17.7	18.5	18.5
27	20.7	25.2	26.2	22.4	22.5	22.5	26.6	22.5	22.4
28	)	177.6	179.7	178.9	176.6	175.1	176.4	176.6	175.0
29	12.1	24.9	109.9	19.9	17.6	19.9	110.8	17.6	19.9
30	19.0	29.1	19.5	19.2	20.7	18.9	19.8	20.7	18.7
3-O-ara									
1c			107.6	107.9			107.9	107.9	107.9
2c			72.9	73.3			73.3	73.3	73.3
3c			74.6	74.9			75.0	74.9	74.9
4c			69.6	69.9			69.9	69.9	69.9
5c			66.8	67.2			67.2	67.2	67.2
28-O-glc									
1d		96.2			96.2	96.2	96.2	96.2	96.2
2d		74.5			74.5	74.5	74.4	74.5	74.5
3d		79.3			79.6	79.4	79.2	79.6	79.5
4d		71.3			71.4	71.5	71.4	71.4	71.4
5d		79.7			79.2	79.3	79.7	79.2	79.3
6d		62.4			62.5	62.6	62.5	62.4	62.6

Ara-H-1c), 51 14(1H, s, H-29), 41 99(1H, s, H-29)。化合物3的¹³C-NMR谱数据见表1。以上波谱数据经与文献报道对照基本一致^[5], 故确定化合物3为3*B*-*O*-(*AL*-arabinopyranosyl) ura-12, 19(29)-dien-28-acid。

化合物4: 白色粉末(醋酸乙酯), Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。ESI-MS 显示准分子离子峰 m/z : 6091 5 [M + Na]⁺, 5851 5 [M - H]⁻, 6211 4 [M + 2H₂O - H]⁻, ¹H-NMR(600 MHz, C₅D₅N) δ 11 15, 11 25, 11 31, 11 46, 11 59, 21 16(18H, s, 6 @ CH₃), 11 40(3H, d, J = 61 6 Hz, 3*O*-CH₃), 31 67(1H, m, H-3), 61 01(1H, br s, H-12), 51 08(1H, d, J = 71 2 Hz, Ara-H-1c)。化合物4的¹³C-NMR谱数据见表1。以上波谱数据经与文献报道对照基本一致^[6], 故确定化合物4为3*B*-*O*-(*AL*-arabinopyranosyl) ura-12, 18-dien-28-acid。

化合物5: 白色粉末(醋酸乙酯), Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。ESI-MS 显示准分子离子峰 m/z : 6391 3 [M + Na]⁺, 6151 4 [M - H]⁻, 6511 4 [M + 2H₂O - H]⁻, ¹H-NMR(600 MHz, C₅D₅N) δ 11 95, 11 88, 11 52, 11 44, 11 39, 11 31, 11 22(21H, s, 7 @ CH₃), 31 74(1H, m, H-3), 51 96(1H, br s, H-12)。¹³C-NMR谱给出36个碳信号, 数据见表1。将化合物5的¹³C-NMR谱数据与文献报道对照^[6], 发现与化合物3*B*-hydroxyura-12, 19-dien-28-oic acid 的碳谱数据基本一致, 只是28位羧基的碳信号向高场位移了约31 4, 并且多了6个*B*-*D*-葡萄糖吡喃糖的碳信号, 因此判断其苷元为3*B*-hydroxyura-12, 19-dien-28-oic acid, 又根据化合物5的¹H-NMR谱中的葡萄糖的端基氢信号 δ 61 66(1H, d, J = 81 4 Hz, Gle-H-1d), 推断化合物5在28位羧基上连有一分子*B*-*D*-葡萄糖吡喃糖, 故确定化合物5为3*B*-hydroxyura-12, 19-dien-28-*B*-*D*-glucopyranoside。

化合物6: 白色粉末(醋酸乙酯), Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。ESI-MS 显示准分子离子峰 m/z : 6391 3 [M + Na]⁺, 6151 4 [M - H]⁻, 6511 4 [M + 2H₂O - H]⁻, ¹H-NMR(600 MHz, C₅D₅N) δ 21 11, 11 55, 11 48, 11 40, 11 32, 11 24(18H, s, 6 @ CH₃), 11 33(3H, d, J = 71 2 Hz, 3*O*-CH₃), 31 74(1H, m, H-3), 61 01(1H, br s, H-12), 61 65(1H, d, J = 81 4 Hz, Gle-H-1d)。化合物6的¹³C-NMR谱数据见表1。以

上波谱数据经与文献报道对照基本一致^[7], 故确定化合物6为3*B*-hydroxyura-12, 18-dien-28-*B*-*D*-glucopyranoside。

化合物7: 白色粉末(醋酸乙酯), Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。ESI-MS 显示准分子离子峰 m/z : 7711 3 [M + Na]⁺, 7471 3 [M - H]⁻, 7831 3 [M + 2H₂O - H]⁻, ¹H-NMR(600 MHz, C₅D₅N) δ 11 85, 11 93, 11 10, 11 24, 11 25(15H, s, 5 @ CH₃), 11 03(3H, d, J = 61 6 Hz), 31 34(1H, m, H-3), 41 03(1H, s, H-18), 51 51(1H, br s, H-12), 51 16(1H, s, H-29), 51 01(1H, s, H-29), 41 75(1H, d, J = 61 6 Hz, Ara-H-1c), 61 31(1H, d, J = 81 4 Hz, Gle-H-1d)。化合物7的¹³C-NMR谱数据见表1。以上波谱数据经与文献报道对照基本一致^[6], 故确定化合物7为3*B*-*O*-(*AL*-arabinopyranosyl) ura-12, 19(29)-dien-28-*B*-*D*-glucopyranoside。

化合物8: 白色粉末(醋酸乙酯), Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。ESI-MS 显示准分子离子峰 m/z : 7711 5 [M + Na]⁺, 7471 6 [M - H]⁻, 7831 5 [M + 2H₂O - H]⁻, ¹H-NMR(600 MHz, C₅D₅N) δ 11 94, 11 88, 11 55, 11 42, 11 40, 11 24, 11 15(21H, s, 7 @ CH₃), 31 64(1H, m, H-3), 51 94(1H, br s, H-12), 51 06(1H, d, J = 71 2 Hz, Ara-H-1c)。¹³C-NMR谱数据给出41个碳信号, 数据见表1。将化合物8的¹³C-NMR谱数据与文献报道对照^[5], 发现与化合物3*B*-(*AL*-arabinopyranosyl) ura-12, 19-dien-28-oic acid 的碳谱数据基本一致, 只是28位羧基的碳信号向高场位移了约31 5, 并且多了6个*B*-*D*-葡萄糖吡喃糖的碳信号, 因此判断其苷元为3*B*-(*AL*-arabinopyranosyl) ura-12, 19-dien-28-oic acid, 又根据化合物8的¹H-NMR谱中的葡萄糖的端基氢信号 δ 61 64(1H, d, J = 81 4 Hz, Gle-H-1d), 推断化合物8在28位羧基上连有一分子*B*-*D*-葡萄糖吡喃糖, 结合文献^[8]确定化合物8为3*B*-*O*-(*AL*-arabinopyranosyl) ura-12, 19-dien-28-*B*-*D*-glucopyranoside。

化合物9: 白色粉末(醋酸乙酯), Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。ESI-MS 显示准分子离子峰 m/z : 7711 5 [M + Na]⁺, 7471 6 [M - H]⁻, 7831 5 [M + 2H₂O - H]⁻, ¹H-NMR(600 MHz, C₅D₅N) δ 21 09, 11 57, 11 43, 11 41, 11 25, 11 17(18H, s, 6 @ CH₃), 11 33(3H, d, J = 71 2 Hz, 3*O*-CH₃), 31 64(1H, m, H-3), 51 99

(1H, br s, H-12), δ 7.07 (1H, d, J = 7.2 Hz, Ar-H-1c), δ 6.63 (1H, d, J = 7.8 Hz, Glc-H-1d)。化合物 **9** 的 ^{13}C -NMR 谱数据见表 1。以上波谱数据经与文献报道对照基本一致^[9], 故确定化合物 **9** 为 3*B*-*O*-(*α*-L-arabinopyranosyl)-urs-12, 18-dien-28*B*-D-glucopyranoside。

化合物 **10**: 白色粉末(醋酸乙酯), 喷 FeCl_3 溶液显蓝色, ESI-MS 显示准分子离子峰 m/z : 329.1 [M-H]⁻, ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 7.61 (1H, s), 7.48 (1H, s) 为 2 个芳香质子信号, δ 4.04 (3H, s), δ 3.99 (3H, s) 为 2 个甲氧基氢信号。 ^{13}C -NMR 谱显示有 2 个不对称苯环信号 δ : 110.4 (G-1), 136.3 (G-2), 153.6 (G-3), 140.7 (G-4), 107.6 (G-5), 113.4 (G-6), 111.6 (G-1c), 139.6 (G-2c), 140.9 (G-3c), 148.5 (G-4c), 107.2 (G-5c), 112.1 (G-6c) 和 2 个环内酯信号 δ : 158.7 (G-7), 158.4 (G-7c)。以上波谱数据经与文献报道对照基本一致^[10], 故确定化合物 **10** 为 3,4-*O*-dimethylellagic acid。

化合物 **11**: 无色针晶(甲醇), ESI-MS 显示准分子离子峰 m/z : 171.1 [M+H]⁺, ^1H -NMR (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 6.92 (2H, s, H-2, 6), δ 8.84 (1H, s, 4-OH), δ 9.19 (2H, s, 3-OH, 5-OH), δ 12.23 (1H, br s, COOH)。 ^{13}C -NMR (150 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 120.4 (G-1), 108.6 (G-2), 145.4 (G-3), 137.9 (G-4),

145.4 (G-5), 108.6 (G-6), 167.4 (COOH)。以上波谱数据经与文献报道对照基本一致^[11], 故确定化合物 **11** 为没食子酸。

参考文献:

- [1] 中国药典[S] 一部 2005
- [2] 袁振海, 孙立立. 地榆现代研究进展[J]. 中国中医药信息杂志, 2007, 14(7): 90-92
- [3] 夏红曼, 孙立立, 孙敬勇, 等. 地榆炭化学成分的研究[J]. 食品与药品, 2010, 12(1): 42-44
- [4] Wu Z J, Ouyang M A, Wang C Z, et al. Anti-tobacco mosaic virus (TMV) triterpenoid saponins from the leaves of *Ilex oblonga* [J]. *J Agric Food Chem*, 2007, 55: 1712-1717
- [5] Liu X, Cui Y X, Yu Q, et al. Triterpenoids from *Sanguisorba officinalis* [J]. *Phytochemistry*, 2005, 66: 1671-1679
- [6] Mimaki Y, Fukushima M, Yokosuka A, et al. Triterpene glycosides from the roots of *Sanguisorba officinalis* [J]. *Phytochemistry*, 2001, 57: 773-779
- [7] Zhang Y H, Cheng J K, Yang L, et al. Triterpenoids from *Rhaponticum uniflorum* [J]. *J Chin Chem Soc*, 2002, 49: 117-124
- [8] 曹爱民, 张东方, 沙明, 等. 地榆中皂苷类化合物分离、鉴定及其含量测定[J]. 中草药, 2003, 34(5): 397-399
- [9] 罗艳, 王寒, 原忠, 等. 地榆中三萜皂苷类成分及其抗炎活性研究[J]. 中国药物化学杂志, 2008, 18(2): 138-141
- [10] Sato T. Spectral differentiation of 3,3-di-*O*-methylellagic acid from 4,4-di-*O*-methylellagic acid [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(7): 2124-2125
- [11] 唐丽, 李国玉, 杨炳友, 等. 广枣化学成分的研究[J]. 中草药, 2009, 40(4): 541-543

三桠苦的化学成分研究

李硕果^{1,2}, 杨茵^{2,3}, 叶文才^{1,2,3*}, 江仁望^{2,3*}

(1 中国药科大学天然药物化学教研室, 江苏南京 210036; 2 暨南大学中药及天然药物研究所, 广东广州 510632;

3 暨南大学中药药效物质基础及创新药物研究广东省高校重点实验室, 广东广州 510632)

摘要: 目的 研究三桠苦 *Melicope pteleifolia* 茎的化学成分。方法 运用硅胶柱色谱、反相 HPLC、重结晶等方法分离纯化, 并通过 UV、IR、MS 和 NMR 光谱学方法进行结构鉴定。结果 从三桠苦茎中分离得到了 12 个化合物, 分别鉴定为异吴茱萸酮酚(isoevodionol, **1**)、3-乙酰基-*B*-谷甾醇(sitost-5-en-3*B*-ol acetate, **2**)、甲基异吴茱萸酮酚(methylevodionol, **3**)、4-豆甾烯-3-酮(stigmaster-3-one, **4**)、三桠苦素 C(leptin C, **5**)、三桠苦素 A(leptin A, **6**)、3-异戊烯基伞形花内酯[3-(3-methylbut-2-enyl) umbelliferone, **7**]、7-去甲基软木花椒素(7-demethylsuberosin, **8**)、吴茱萸春(evolitrie, **9**)、5-羟基-6-乙酰基-7-甲氧基色原酮(5-hydroxy-6-acetyl-7-methoxychromnone, **10**)、7*A*-羟基甾醇(7*A*-hydroxysitosterol, **11**)和异紫花前胡内酯(nodakenetin, **12**)。结论 化合物 **2**、**4**、**7**、**8**、**10**~**12** 为首次从该植物中分离得到, 化合物 **10** 为一新天然产物。

关键词: 三桠苦; 5-羟基-6-乙酰基-7-甲氧基色原酮; 新天然产物

* 收稿日期: 2009-12-28

基金项目: 广东省自然科学基金团队项目(8351063201000003); 中央高校基本科研业务费专项基金(21609202); 教育部新世纪优秀人才项目(NCET-08-0612)

作者简介: 李硕果(1984), 女, 河南许昌人, 在读硕士, 研究方向为天然药物化学。E-mail: lishuoguo@yahoo.com.cn

* 通讯作者 江仁望 Tel: (020) 85221016 E-mail: rwjiang2008@yahoo.com.cn

叶文才 Tel: (020) 85220936 E-mail: chywc@yahoo.com.cn