

- Pharm, 2004, 494: 101-109
- [4] Chen Y, Zhang Y X, Li M H, *et al.* Antiangiogenic activity of 11, 11'-dideoxyverticillin, a natural product isolated from the fungus *Shiraia bambusicola* [J]. *Biochem Biophys Res Commun*, 2005, 329: 1334-1342
- [5] Abdel-Lateff A, Klemke C, König G M. Two new xanthone derivatives from the algicolous marine fungus *Wardomyces anomalus* [J]. *J Nat Prod*, 2003, 66(5): 706-708
- [6] Mutanyatta J, Matapa B G, Shushu D D, *et al.* Homoisoflavonoids and xanthenes from the tubers of wild and *in vitro* regenerated *Ledebouria graminifolia* and cytotoxic activities of some of the homoisoflavonoids [J]. *Phytochemistry*, 2003, 62(5): 797-804
- [7] Belofsky G N, Gloer K B, Gloer J B. New *pr*-terphenyl and polyketide metabolites from the sclerotia of *Penicillium raistrickii* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(9): 1115-1119
- [8] Itokawa H, Xu J P, Takeya K. Studies on chemical constituents of antitumor fraction from *Periploma sepium*. IV. structures of new pregnane glycosides, periplocoside D, E, L, and M [J]. *Chem Pharm Bull*, 1988, 36(6): 2084-2089
- [9] Takematsu S, Kim Y P, Hayashi M, *et al.* Macrophelide, a novel inhibitor of cell-cell adhesion molecule II. physicochemical properties and structural elucidation [J]. *J Antibiot*, 1996, 49(1): 95-98
- [10] Taub D, Kuo C H, Slaters H L, *et al.* A total synthesis of griseofulvin and its optical antipodes [J]. *Tetrahedron*, 1963, 19(1): 1-17
- [11] Sato Y, Oda T, Urano S. Griseofulvin biosynthesis: New evidence of two acetate dispositions in the ring A from ^{13}C NMR studies [J]. *Tetrahedron Lett*, 1976, 17(44): 3971-3974
- [12] Newman H. The preparation of 5'-hydroxydehydrogriseofulvin [J]. *J Het Chem*, 1970, 7(8): 957-958
- [13] Son B W, Jensen P R, Kauffmann C A, *et al.* New cytotoxic epidithiodioxopiperazines related to verticillin A from a marine isolate of the fungus *Penicillium* [J]. *Nat Prod Lett*, 1999, 13(3): 213-222
- [14] Zhang Y X, Chen Y, Guo X N, *et al.* 11, 11'-Dideoxyverticillin: A natural compound possessing growth factor receptor tyrosine kinase inhibitory effect with antitumor activity [J]. *Anti Cancer Drugs*, 2005, 16(5): 515-524
- [15] Chen Y, Miao Z H, Zhao W M, *et al.* The p53 pathway is synergized by p38 MAPK signaling to mediate 11, 11'-dideoxyverticillin induced G2/M arrest [J]. *FEBS Lett*, 2005, 579(17): 3683-3690
- [16] Guo X N, Zhong L, Zhang X H, *et al.* Evaluation of active recombinant catalytic domain of human ErbB2 tyrosine kinase, and suppression of activity by a naturally derived inhibitor, ZH-4B [J]. *Biochem Biophys Acta*, 2004, 1673(3): 186-193
- [17] 赵维民, 丁健, 袁盛涛, 等. 11, 11'-二去氧沃替西林的医学用途 [P]. 中国专利: CN1429552, 2003-07-16

麻花秦艽非环烯醚萜成分的研究

危士虎¹, 喻长远¹, 卢立明², 陈光^{1*}

(1. 北京化工大学 生命科学与技术学院, 北京 100029; 2. 国家知识产权局专利审查协作中心 化学处, 北京 100190)

摘要:目的 对龙胆属麻花秦艽 *Gentiana straminea* 的非环烯醚萜成分进行研究。方法 利用硅胶、Sephadex LH-20、ODS 等柱色谱进行分离和纯化, 根据化合物的光谱学数据和理化方法鉴定其结构。结果 从麻花秦艽 70% 乙醇提取物中分离得到 12 个化合物, 分别鉴定其结构为 (-)-syringaresinol 4, 4'-bis- β -D-glucopyranoside (1)、gentiaphyllide D (2)、红白金花内酯 (3)、大叶苷 D (4)、gentiaphyllide E (5)、栎鞣酸 (6)、乌苏醇 (7)、 β -谷甾醇 (8)、胡萝卜苷 (9)、龙胆三糖 (10)、 β -葡萄糖 (11) 和 α -葡萄糖 (12)。结论 化合物 1~6 和 10 系首次从该植物中分离得到。

关键词: 龙胆属; 麻花秦艽; 非环烯醚萜

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)08-1242-04

Non-iridoid constituents from roots of *Gentiana straminea*

WEI Shi-hu¹, YU Chang-yuan¹, LU Li-ming², CHEN Guang¹

(1. College of Life Science and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Department of Chemistry, Patent Examination Cooperation Center of SIPO, Beijing 100190, China)

Abstract: Objective To study the non-iridoid constituents from the roots of *Gentiana straminea*.

Methods The compounds were repeatedly separated and purified on column chromatography of silica gel, Sephadex LH-20, and ODS, and their structures were identified on the basis of spectral and chemical methods.

Results Twelve compounds were isolated from 70% ethanol extract of *G. straminea* and were

* 收稿日期: 2010-03-11

作者简介: 危士虎, 男, 山东人, 硕士研究生, 主要从事天然产物化学研究。E-mail: weishihu1986@sina.com

* 通讯作者: 陈光 E-mail: chenguang@mail.buct.edu.cn

identified as (–)-syringaresinol-4, 4'-bis- β -*O*-*D*-glucopyranoside (**1**), gentiaphyllide D (**2**), erythreocaurin (**3**), macrophyllioside D (**4**), gentiaphyllide E (**5**), roburic acid (**6**), uvaol (**7**), β -sitosterol (**8**), daucosterol (**9**), gentianose (**10**), β -glucose (**11**), and α -glucose (**12**), respectively. **Conclusion** Compounds **1**–**6** and **10** are isolated from this plant for the first time.

Key words: *Gentiana* L.; *Gentiana straminea* Maxim.; noriridoid

秦艽为龙胆科龙胆属(*Gentiana* L.)植物,具有祛风湿、清湿热、止痹痛的功效。用于风湿痹痛,筋脉拘挛,骨节酸痛,日晡潮热,小儿疳积发热^[1]。《中国药典》规定的秦艽原植物包括龙胆科龙胆属植物秦艽 *G. macrophylla* Pall., 麻花秦艽 *G. straminea* Maxim., 粗茎秦艽 *G. crassicaulis* Duthie ex Burk. 和小秦艽 *G. dahurica* Fisch.。以往对秦艽的研究主要限于大叶秦艽的化学成分和药理作用,发现其化学成分主要为环烯醚萜类化合物^[2-3]。麻花秦艽作为《中国药典》收录的药用秦艽,仅对其化学成分进行了初步的研究;研究表明其主要化学成分为环烯醚萜类化合物龙胆苦苷^[4]。由于中药化学成分复杂,许多临床有效的中药,其发挥药理作用的物质基础往往不仅限于一类成分,而且如能更多地鉴别植物中的化学成分,将有利于药材的质量控制。鉴于此,本实验对麻花秦艽的化学成分进行了研究,可以为合理利用秦艽资源、制定药材和成方的质量标准提供一定的理论依据;分离鉴定出 12 个化合物。

1 仪器、试剂及材料

¹H-NMR、¹³C-NMR 谱用 Bruker-AV 600 测定;质谱用 Waters Quattro Premier XE 测定;熔点用 WRX-1S 型显微热分析仪测定;Sephadex LH-20 和 ODS-A 分别为 GE healthcare Biosciences AB 和 YMC Co. LTD 产品;柱色谱及薄层色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品。药材于 2005 年采自辽宁省沈阳市,由北京化工大学喻长远教授鉴定为麻花秦艽 *Gentiana straminea* Maxim. 的干燥根部。

2 提取与分离

麻花秦艽的干燥根 5 kg, 70% 乙醇回流提取 3 次,每次 2 h,合并提取液。减压浓缩得浸膏 373 g。浸膏加适量水,依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇萃取,正丁醇部分 146 g 分别经硅胶反复柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯和氯仿-甲醇梯度洗脱,凝胶 Sephadex LH-20 柱色谱和 ODS 柱色谱纯化,从正丁醇部位得到化合物 **1**~**12**。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 白色粉末, mp 245~248 °C。¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ : 6.66 (1H, s, H-2), 6.66

(1H, s, H-6), 4.67 (1H, s, H-7), 3.09 (1H, m, H-8), 3.83 (1H, d, *J* = 6.6 Hz, H-9a), 4.20 (1H, m, H-9b), 6.66 (1H, s, H-2'), 6.66 (1H, s, H-6'), 4.67 (1H, s, H-7'), 3.09 (1H, m, H-8'), 3.83 (1H, d, *J* = 6.6 Hz, H-9'a), 4.20 (1H, m, H-9'b), 4.91 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''), 3.18 (2H, m, H-6''), 4.91 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1'''), 3.18 (2H, m, H-6'''), 3.72 (12H, OM ϵ , H-3, 5, 3', 5'), ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) δ : 134.3 (C-1), 104.8 (C-2), 153.1 (C-3), 137.6 (C-4), 153.1 (C-5), 104.8 (C-6), 134.3 (C-1'), 104.8 (C-2'), 153.1 (C-3'), 137.6 (C-4'), 153.1 (C-5'), 104.8 (C-6'), 85.5 (C-7'), 54.1 (C-8'), 71.8 (C-9'), 56.9 (OM ϵ -3), 56.9 (OM ϵ -5), 56.9 (OM ϵ -3'), 56.9 (OM ϵ -5'), 103.2 (C-1''), 74.7 (C-2''), 77.0 (C-3''), 70.4 (C-4''), 77.7 (C-5''), 61.4 (C-6''), 103.2 (C-1'''), 74.7 (C-2'''), 77.0 (C-3'''), 70.4 (C-4'''), 77.7 (C-5'''), 61.4 (C-6''')。 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献报道的数据一致^[5,6],故鉴定该化合物为 (–)-syringaresinol-4, 4'-bis- β -*O*-*D*-glucopyranoside。

化合物 **2**: 无色针晶, mp 262~263 °C。¹H-NMR (DMSO-*d*₆) δ : 4.68 (1H, t, *J* = 12 Hz, H-3), 3.53 (1H, t, *J* = 12 Hz, H-4), 8.00 (1H, s, H-5), 5.90 (2H, s, H-6), 8.56 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-9), 7.92 (1H, dd, *J* = 6.6, 8.4 Hz, H-10), 8.43 (1H, d, *J* = 6.6 Hz, H-11); ¹³C-NMR (DMSO-*d*₆) δ : 164.7 (C-1), 67.1 (C-3), 23.8 (C-4), 139.1 (C-4a), 123.1 (C-4b), 121.2 (C-5), 127.6 (C-5a), 131.3 (C-5b), 69.6 (C-6), 163.6 (C-8), 121.4 (C-8a), 131.8 (C-9), 128.3 (C-10), 130.4 (C-11), 129.2 (C-11a)。 ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献报道的数据基本一致^[7],故鉴定该化合物为 gentiaphyllide D。

化合物 **3**: 无色针晶,遇光变砖红色, mp 145~147 °C。¹H-NMR (CDCl₃) δ : 3.59 (2H, t, *J* = 12 Hz, H-3), 4.56 (2H, t, *J* = 12 Hz, H-4), 8.39 (1H, d, *J* = 7.8 Hz, H-6), 8.05 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-7), 7.63 (1H, t, *J* = 7.8 Hz, H-8), 10.22 (1H, s, H-10); ¹³C-NMR (CDCl₃) δ : 164.2 (C-1), 66.7 (C-3), 24.6 (C-4), 132.6 (C-5), 138.5 (C-6), 127.8 (C-7),

135.7(C-8), 126.9(C-9), 141.1(C-10), 191.9(C-11)。¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道的数据一致^[2],故鉴定该化合物为红白金花内酯。

化合物 4: 白色粉末, mp 132~134℃。¹H-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 6.53(1H, s, H-3), 7.62(1H, s, H-6), 6.41(1H, d, *J*=10.2 Hz, H-1'), 5.66(1H, d, *J*=10.2 Hz, H-2'), 1.40(2H, s, H-4', 5'), 3.79(3H, s, OMe₂), 5.67(1H, d, *J*=7.8 Hz, H-1''), 5.47(1H, d, *J*=7.8 Hz, H-1'''), 4.18(1H, d, *J*=7.2 Hz, H-6''a), 4.00(1H, d, *J*=7.4 Hz, H-6''b), 3.0~3.77(10H, H-2''~5'', 2'''~6'''); ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 113.5(C-1), 161.8(C-2), 100.9(C-3), 158.4(C-4), 111.0(C-5), 130.4(C-6), 162.9(C-7), 129.2(C-1'), 121.0(C-2'), 78.0(C-3'), 28.5(C-4'), 28.5(C-5'), 56.0(OMe₂), 94.6(C-1''), 72.9(C-2''), 77.3(C-3''), 70.4(C-4''), 76.8(C-5''), 69.8(C-6''), 103.6(C-1'''), 73.9(C-2'''), 77.2(C-3'''), 70.6(C-4'''), 76.8(C-5'''), 60.9(C-6''')。¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道的数据基本一致^[3],故鉴定该化合物为大叶苷D。

化合物 5: 无色粉末, mp 110~112℃。¹H-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 10.26(1H, br, -OH), 7.35(1H, d, *J*=7.8 Hz, H-4), 6.85(1H, t, *J*=7.8 Hz, H-5), 7.40(1H, t, *J*=7.8 Hz, H-6), 4.84(1H, d, *J*=7.2 Hz, H-1'), 3.17~3.70(6H, H-2'~H-6'), 3.87(3H, s, OMe₇); ¹³C-NMR(DMSO-*d*₆) δ: 115.0(C-1), 150.3(C-2), 146.4(C-3), 123.4(C-4), 119.2(C-5), 121.3(C-6), 169.1(C-7), 101.7(C-1'), 73.7(C-2'), 76.9(C-3'), 70.2(C-4'), 77.6(C-5'), 61.2(C-6'), 52.8(OMe₇)。¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道的数据基本一致^[7-8],故鉴定该化合物为gentiaphyllide E。

化合物 6: 无色针晶, mp 178~180℃, Lieberman-Burchard 反应呈阳性。与栝楼酸对照品共薄层, R_f值及斑点颜色均一致, 混合熔点不下降, 故鉴定该化合物为栝楼酸。

化合物 7: 白色针晶, mp 180~182℃。Lieberman-Burchard 反应阳性。与乌苏醇对照品共薄层, R_f值及斑点颜色均一致, 混合熔点不下降, 故鉴定该化合物为乌苏醇。

化合物 8: 白色粉末, mp 137~139℃。¹H-NMR(CDCl₃) δ: 3.55(1H, m, H-3), 5.33(1H, s, H-6), 0.68(3H, s, H-18), 0.92(3H, s, H-21), 0.82(3H, d, *J*=4.8 Hz, H-26), 0.81(3H, d, *J*=

4.8 Hz, H-27), 0.86(3H, t, *J*=7.2 Hz, H-29); ¹³C-NMR(CDCl₃) δ: 37.2(C-1), 31.9(C-2), 71.8(C-3), 42.3(C-4), 140.7(C-5), 121.7(C-6), 29.7(C-7), 31.9(C-8), 50.1(C-9), 36.1(C-10), 21.1(C-11), 28.2(C-12), 42.3(C-13), 56.3(C-14), 24.3(C-15), 39.7(C-16), 56.0(C-17), 14.1(C-18), 21.0(C-19), 36.5(C-20), 19.0(C-21), 33.9(C-22), 26.0(C-23), 45.8(C-24), 29.1(C-25), 19.0(C-26), 22.7(C-27), 24.3(C-28), 11.9(C-29)。¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道的数据基本一致^[9],故鉴定该化合物为β-谷甾醇。

化合物 9: 无色颗粒状结晶, mp 290~293℃, Lieberman-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性。与胡萝卜苷对照品共薄层, R_f值及斑点颜色均一致, 混合熔点不下降, 故鉴定该化合物为胡萝卜苷。

化合物 10: 无色颗粒状结晶, mp 208~210℃, Molish 反应呈阳性。酸水解检出β-葡萄糖、α-葡萄糖和α-果糖。与龙胆三糖对照品共薄层, R_f值及斑点颜色均一致, 混合熔点不下降, 故鉴定该化合物为龙胆三糖。

化合物 11: 无色颗粒状结晶, mp 150~152℃, Molish 反应呈阳性。与β-葡萄糖对照品共薄层, R_f值及斑点颜色均一致, 混合熔点不下降, 故鉴定该化合物为β-葡萄糖。

化合物 12: 无色颗粒状结晶, mp 150~152℃, Molish 反应呈阳性。与α-葡萄糖对照品共薄层, R_f值及斑点颜色均一致, 混合熔点不下降, 故鉴定该化合物为α-葡萄糖。

4 讨论

本实验对麻花秦艽的化学成分进行了研究, 从其70%乙醇提取物中提取分离并鉴定出12个单体化合物, 分别为(-)-syringaresinol 4, 4-bis-β-D-glucopyranoside(1)、gentiaphyllide D(2)、红白金花内酯(3)、大叶苷D(4)、gentiaphyllide E(5)、栝楼酸(6)、乌苏醇(7)、β-谷甾醇(8)、胡萝卜苷(9)、龙胆三糖(10)、β-葡萄糖(11)和α-葡萄糖(12)。其中化合物1~6和10系首次从该植物中分离得到。

通过查阅文献报道^[2-3], 从麻花秦艽中所分离得到的12个化合物在大叶秦艽中同样存在, 由此可以看出大叶秦艽和麻花秦艽不仅都含有龙胆苦苷, 在非环烯醚萜成分方面亦十分相似。《中国药典》将麻花秦艽列入秦艽原植物中是科学的, 麻花秦艽和大叶秦艽可以相互替代使用。同时, 在今后的药材鉴定和质量控制方面, 亦可考虑增加非环烯醚萜成分

的检测, 不仅可更科学全面地反映药材质量, 制定相应标准, 同时还能深入揭示中药的药理作用物质基础。

参考文献:

- [1] 中国药典[S]. 一部. 2005
- [2] 陈千良, 石张燕, 涂光忠, 等. 陕西产秦艽的化学成分研究[J]. 中国中药杂志, 2005, 30(19): 1519-1522
- [3] Tan R X, Wolfender J L, Zhang L X, *et al.* Acylsecoiridoids and antifungal constituents from *Gentiana macrophylla* [J]. *Phytochemistry*, 42(5): 1305-1313
- [4] 赵勇, 尚平平, 孙文基. 微波技术在秦艽浸提中的应用[J]. 中药材, 2003, 26(1): 37-38
- [5] 肖艳华, 曹辉, 张国林. 水麻的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20: 52-55
- [6] El Gamal A A, Takeya K, Itokawa H, *et al.* Lignan bis glucosides from *Galium Sinaicum* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(3): 597-600
- [7] 陈亮桦. 秦艽根之成分研究[D]. 台北: 国立成功大学, 2003
- [8] 艾凤伟, 张蒿, 李艳凤, 等. 白附子的化学成分研究[J]. 中草药, 2010, 41(2): 201-203
- [9] 冯卫生, 王彦志, 郑晓珂. 中药化学成分结构解析[M]. 北京: 科学出版社, 2008

白芍化学成分研究

谭菁菁^{1,2}, 赵庆春^{1*}, 杨琳², 尚振苹², 杜占权², 颜鸣¹

(1 沈阳军区总医院 药剂科, 辽宁 沈阳 110840; 2 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016)

摘要: 目的 研究白芍 *Paeonia lactiflora* 的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱、ODS 柱色谱等分离手段, 并通过波谱方法对结构进行解析和鉴定。结果 从白芍中分离并鉴定了 15 个化合物: 芍药苷(1)、白芍苷(2)、4-O-没食子酰白芍苷(3)、没食子酰芍药苷(4)、6-O-没食子酰白芍苷(5)、6-O-没食子酰基-β-D-吡喃葡萄糖(6)、邻苯三酚(7)、没食子酸(8)、没食子酸甲酯(9)、没食子酸乙酯(10)、儿茶素(11)、1,2,3,4,6-五没食子酰葡萄糖(12)、二(2-乙基己基)邻苯二甲酸酯(13)、蔗糖(14)、β-谷甾醇(15)。结论 化合物 6 为首次从芍药属植物中分离得到, 化合物 7 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 白芍; 6-O-没食子酰基-β-D-吡喃葡萄糖; 邻苯三酚

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2010)08-1245-04

Chemical constituents in roots of *Paeonia lactiflora*

TAN Jing-jing^{1,2}, ZHAO Qing-chun¹, YANG Lin², SHANG Zhen-ping², DU Zhan-quan², YAN Ming¹

(1 Department of Pharmacy, The General Hospital of Shenyang Military Region, Shenyang 110840, China;

2 College of Chinese Materia Medica, Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016, China)

Abstract: Objective To investigate the chemical constituents in roots of *Paeonia lactiflora*. **Methods**

The compounds were isolated by silica gel column chromatography, Sephadex LH-20 column chromatography, and ODS column chromatography. Their structures were elucidated by spectral analyses and physicochemical properties. **Results** Fifteen compounds were isolated and identified as paeoniflorin (1), albibiflorin (2), 4-O-galloylbiflorin (3), galloylpaeoniflorin (4), galloylbiflorin (5), 6-O-galloyl-β-D-glucopyranose (6), pyrogallol (7), gallic acid (8), methyl gallate (9), ethyl gallate (10), catechin (11), 1, 2, 3, 4, 6-pentagalloylglucose (12), di(2-ethylhexyl) phthalate (13), sucrose (14), and β-sitosterol (15).

Conclusion Compound 6 is isolated from the plants of *Paeonia* L. for the first time. Compound 7 is isolated from the title plant for the first time.

Key words: the roots of *Paeonia lactiflora* Pall.; 6-O-galloyl-β-D-glucopyranose; pyrogallol

白芍为毛茛科植物白芍 *Paeonia lactiflora* Pall. 的去皮干燥根, 药材主产于浙江、安徽、四川等

* 收稿日期: 2010-02-12

作者简介: 谭菁菁(1983—), 女, 黑龙江省佳木斯市人, 沈阳药科大学 2007 级硕士研究生, 从事天然药物化学研究。

E-mail: tanjingjing123456@163.com

* 通讯作者 赵庆春 Tel: (024) 28856205 E-mail: zhaocq53@yahoo.com.cn