

贵州大方林下栽培天麻的化学成分研究

张伟^{1,2}, 宋启示^{1*}

(1. 中国科学院西双版纳热带植物园, 云南 昆明 650223; 2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:目的 研究贵州大方林下栽培天麻的化学成分。方法 通过各种色谱方法分离纯化化合物, 采用波谱解析等方法确定其结构。结果 共分离得到 19 个化合物。分别为 β -谷甾醇(1)、 β -胡萝卜苷(2)、 $3\beta, 5\alpha, 6\beta$ -三羟基豆甾烷(3)、 β -苯丙烯酸(4)、5-羟甲基-2-呋喃甲醛(5)、对羟基苯甲醇(6)、对羟基苯甲醛(7)、对羟基苯甲醚(8)、对甲氧基苄基乙醚(9)、对羟基苄氧基苯甲醇(10)、4, 4'-二羟基二苄基甲烷(11)、4, 4'-二羟基二苄基醚(12)、4, 4'-二羟基二苄基亚砷(13)、4, 4'-二羟基二苄基砷(14)、7, 8-二甲苯基蝶啶-2, 4(1H, 3H)-二酮(15)、天麻素(16)、天麻醚苷(17)、腺苷(18)、 N^6 -(4-羟基苄基)腺苷(19)。结论 化合物 3、4、9、15、19 为首次从天麻中得到的化合物。

关键词: 贵州大方; 林下栽培天麻; 天麻醚苷; N^6 -(4-羟基苄基)-腺苷

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2010)11-1782-04

天麻又名赤箭、定风草、独摇芝, 为兰科天麻属植物天麻 *Gastrodia elata* Blume 的干燥块茎, 为国家公布的名贵药材之一。《神农本草经》记载, 天麻有“主杀鬼精物、蛊毒恶气, 久服益气力、长阴肥健、轻身增年”的奇效, 将其列为上品。明代李时珍在《本草纲目》中对历代书籍中关于天麻功效的论述作了总结归纳: 天麻气味辛、温、无毒。主治诸风湿痹、四肢拘挛、癰患不随、眩晕头痛等症, “眼黑头眩, 风虚内作, 非天麻不能治”。并称天麻是“治风之神药”。贵州毕节与相邻的云南昭通并列为优质天麻产区, 而大方县为贵州毕节的的天麻主产区。本实验的目的是通过植物化学手段系统地研究大方林下栽培天麻的化学成分, 为进一步对大方天麻进行中药指纹图谱研究做准备。

1 仪器与材料

熔点用 XTRC-1 显微熔点仪测定; 核磁共振谱用 Bruker AM-400 型核磁共振仪、DRX-500 型核磁共振仪测定, TMS 为内标; 质谱用英国 VG 公司 VG-Auto spec-3000 型质谱仪测定; 色谱硅胶(200~300 目)、薄层硅胶板(100 mm × 50 mm)均为青岛海洋化工厂生产; D-101 大孔树脂, 由天津市大钧科技开发有限公司生产; 反相硅胶 RP-18 为 Fuji Silysia Chemical Ltd. 生产; MCI 凝胶为 Mitsubishi Chemical Corporation 生产; Sephadex LH-20 为 GE 公司生产。

样品为大方九龙天麻公司提供的大方县林下栽培的红杆天麻, 由中国科学院西双版纳热带植物园

宋启示研究员鉴定为天麻 *Gastrodia elata* Blume。

2 提取与分离

天麻块茎 15 kg, 粉碎, 85% 乙醇加热回流提取 3 次, 每次 12 h。合并提取液, 减压浓缩得到浸膏, 然后用水分散均匀后, 依次用石油醚、氯仿、正丁醇进行萃取, 每种萃取剂萃取 3~4 次, 将同种萃取剂萃得溶液合并、减压蒸干、称定质量。得到石油醚部分萃取物 168.3 g, 氯仿部分萃取物 18.5 g, 正丁醇部分萃取物 341.6 g, 石油醚萃取物经正相硅胶柱色谱分离得化合物 1(2.688 5 mg)、2(2.732 2 mg)、3(23.1 mg)、4(715.1 mg)。氯仿萃取物经正相硅胶柱色谱、反相材料色谱以及葡聚糖凝胶色谱得化合物 5(778.0 mg)、6(356.2 mg)、7(31.9 mg)、8(101.4 mg)、9(507.8 mg)、10(41.4 mg)、11(20.9 mg)、12(43.5 mg)、13(19.1 mg)、14(12.3 mg)。正丁醇萃取物经大孔树脂分段、硅胶柱色谱、反相材料色谱以及葡聚糖凝胶色谱得到化合物 15(11.2 mg)、16(2.121.3 mg)、17(309.0 mg)、18(15.5 mg)、19(126.6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1: 无色结晶, mp 136~138 °C。TLC 上 R_f 值和显色均与 β -谷甾醇相同, 并且与 β -谷甾醇混合熔点不下降, 故化合物 1 确定为 β -谷甾醇。

化合物 2: 白色粉末, mp 305~310 °C。TLC 上 R_f 值和显色均与 β -胡萝卜苷相同, 并且与 β -胡萝卜苷混合熔点不下降, 故化合物 2 确定为 β -胡萝卜苷。

化合物 3: 无色结晶, mp 248~252 °C。

①收稿日期: 2010-04-09

基金项目: 国家科技支撑计划课题(2007BAD53B04)

作者简介: 张伟(1984-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为植物化学。E-mail: zhangwei407@mails.gucas.ac.cn

* 通讯作者 宋启示 Tel: (0871) 5160902 E-mail: songqs@xtbg.ac.cn

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 4.23 (1H, m, H-3), 3.72 (1H, s, H-6), 2.74 (1H, dd, $J=12.5$, 12.5 Hz, H-4a), 2.03 (1H, m, overlap, H-4b), 1.28 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-21), 0.87 (3H, s, H-29), 0.85 (3H, d, $J=1.5$ Hz, H-26), 0.83 (3H, d, $J=3$ Hz, H-27), 0.69 (3H, s, H-18)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 32.5 (C-1), 33.3 (C-2), 67.3 (C-3), 42.9 (C-4), 75.8 (C-5), 76.3 (C-6), 35.5 (C-7), 31.2 (C-8), 45.9 (C-9), 39.1 (C-10), 21.8 (C-11), 40.6 (C-12), 43.0 (C-13), 56.6 (C-14 or C-17), 24.6 (C-15), 28.6 (C-16), 56.5 (C-17 or C-14), 12.1 (C-18), 17.2 (C-19), 36.5 (C-20), 19.0 (C-21), 34.2 (C-22), 26.4 (C-23), 46.0 (C-24), 29.4 (C-25), 19.2 (C-26), 19.9 (C-27), 23.3 (C-28), 12.4 (C-29)。以上数据与文献报道^[1]一致, 确定化合物 **3** 为 3β , 5α , 6β -三羟基豆甾烷。

化合物 **4**: 白色结晶, mp 131~132 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6) δ : 7.68 (1H, d, $J=16$ Hz, H-7), 7.60 (2H, m, H-3, 5), 7.42 (3H, m, H-2, 4, 6), 6.53 (1H, d, $J=16$ Hz, H-8)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6) δ : 167.7 (C-8), 145.4 (C-7), 135.4 (C-1), 131.0 (C-4), 129.7 (C-3, 5), 128.9 (C-2, 6)。以上数据与文献报道^[2]一致, 确定化合物 **4** 为 β -苯丙烯酸。

化合物 **5**: 黄色油状物。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 9.36 (1H, s, CHO), 7.12 (1H, d, $J=4.5$ Hz, H-3), 6.38 (1H, d, $J=4.5$ Hz, H-4), 4.54 (2H, s, H-6)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 177.7 (CHO), 161.1 (C-5), 151.6 (C-2), 123.7 (C-3), 109.7 (C-4), 56.7 (C-6)。以上数据与文献报道^[3]一致, 确定化合物 **5** 为 5-羟甲基-2-呋喃甲醛。

化合物 **6**: 白色结晶, mp 117~120 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6) δ : 8.24 (1H, s, 4-OH), 7.16 (2H, d, $J=10.5$ Hz, H-2, 6), 6.77 (2H, d, $J=10.5$ Hz, H-3, 5), 4.51 (2H, d, $J=7$ Hz, 7-CH₂), 4.09 (1H, t, $J=7$ Hz, 7-OH)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6) δ : 157.2 (C-1), 134.0 (C-4), 129.0 (C-3, 5), 115.7 (C-2, 6), 64.4 (C-7)。以上数据与文献报道^[4]一致, 确定化合物 **6** 为对羟基苯甲醇。

化合物 **7**: 白色针晶, mp 114~118 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6) δ : 7.78 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2, 6), 7.02 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3, 5), 9.41 (1H, s, OH), 9.84 (1H, s, CHO), 9.26 (1H, s, OH)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6) δ : 190.9

(C-7), 163.8 (C-4), 132.7 (C-2, 6), 116.6 (C-3, 5), 130.4 (C-1)。以上数据与文献报道^[5]一致, 确定化合物 **7** 为对羟基苯甲醛。

化合物 **8**: 淡黄色油状物。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6) δ : 7.15 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2, 6), 6.81 (2H, d, $J=8.4$ Hz, H-3, 5), 4.31 (2H, s, 7-CH₂), 3.32 (1H, br s), 3.28 (3H, s, 8-CH₃)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6) δ : 130.5 (C-1, 2, 6), 116.1 (C-3, 5), 158.1 (C-4), 75.1 (C-7), 57.9 (C-8)。以上数据与文献报道^[6]一致, 确定化合物 **8** 为对羟基苯基甲酸。

化合物 **9**: 淡黄色油状物。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.14 (2H, d, $J=11$ Hz, H-2, 6), 6.75 (2H, d, $J=11$ Hz, H-3, 5), 4.38 (2H, s, 8-CH₂), 3.50 (2H, q, $J=9$ Hz, 9-CH₂), 3.34 (3H, s, 7-CH₃), 1.19 (3H, t, $J=9$ Hz, 10-CH₃)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 156.0 (C-4), 129.5 (2C, C-3, 5), 128.8 (C-1), 115.1 (2C, C-2, 6), 72.2 (C-8), 65.1 (C-9), 49.6 (C-7), 14.6 (C-6)。通过以上波谱数据可以确定化合物 **9** 为对甲氧基苄基乙酰。

化合物 **10**: 无色结晶, mp 112~114 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6) δ : 8.37 (1H, br s, 7-OH), 7.28 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 7.24 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2, 6), 6.92 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.83 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3, 5), 4.96 (1H, s, H-7), 4.52 (1H, d, $J=6$ Hz, H-7'), 3.99 (1H, t, $J=6$ Hz, 7'-OH)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6) δ : 158.9 (C-4'), 158.0 (C-4), 135.4 (C-1'), 130.2 (2C, C-2, 6), 129.1 (C-1), 128.8 (2C, C-2', 6'), 115.9 (2C, C-3, 5), 115.2 (2C, C-3', 5'), 70.3 (C-7), 64.3 (C-7')。以上数据与文献报道^[7]一致, 确定化合物 **10** 为对羟基苄氧基苯甲醇。

化合物 **11**: 白色结晶, mp 185~187 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6) δ : 8.09 (2H, br s, 4-OH), 7.00 (4H, d, $J=8.5$ Hz, H-2, 2', 6, 6'), 6.73 (4H, d, $J=8.5$ Hz, H-3, 3', 5, 5'), 3.75 (2H, s, 7-CH₂)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, acetone- d_6) δ : 133.6 (C-1, 1'), 130.4 (C-2, 2', 6, 6'), 115.8 (C-3, 3', 5, 5'), 156.3 (C-4, 4'), 40.6 (C-7)。以上数据与文献报道^[7]一致, 确定化合物 **10** 为 4,4'-二羟基二苯基甲烷。

化合物 **12**: 无色结晶, mp 92~95 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, acetone- d_6) δ : 8.35 (2H, br s, 4, 4'-OH), 7.18 (4H, d, $J=10.0$ Hz, H-2, 2', 6, 6'), 6.78 (4H, d, $J=10.0$ Hz, H-3, 3', 5, 5'), 4.45 (4H,

s, 7, 7'-2CH₂)。 ¹³C-NMR(125 MHz, acetone-*d*₆) δ: 130.5(2C, C-1, 1'), 130.4(4C, C-2, 2', 6, 6'), 115.6(4C, C-3, 3', 5, 5'), 157.6(2C, C-4, 4'), 72.0(2C, C-7, 7')。以上数据与文献报道^[8]一致, 确定化合物 **12** 为 4, 4'-二羟基二苄基醚。

表1 化合物 13 和 14 的 NMR 数据

Table 1 NMR Data of compounds 13 and 14

位 置	¹ H-NMR(500 MHz, acetone- <i>d</i> ₆)		¹³ C-NMR(125 MHz, acetone- <i>d</i> ₆)	
	化合物 13 δ _H	化合物 14 δ _H	化合物 13 δ _C	化合物 14 δ _C
1			122.3	120.0
2, 6	7.13 (4H, d, <i>J</i> = 8.5 Hz)	7.23 (4H, d, <i>J</i> = 8.5 Hz)	132.0	133.1
3, 5	6.78 (4H, d, <i>J</i> = 8.5 Hz)	6.84 (4H, d, <i>J</i> = 8.5 Hz)	116.1	116.2
4			158.4	158.5
OH	9.26 (1H, br s),	8.52 (1H, br s)		
α	3.95 (2H, d, <i>J</i> = 13 Hz)	4.18 (4H, s)	57.2	57.7
	3.73 (2H, d, <i>J</i> = 13 Hz)			

化合物 **14**: 无色结晶, mp 223~226 °C。波谱数据见表 1, 该化合物数据与文献报道^[10]一致, 确定化合物 **14** 为 4, 4'-二羟基二苄基醚。

化合物 **15**: 黄色粉末, mp 300~302 °C。 ¹H-NMR(500 MHz, C₅D₅N) δ: 14.17(1H, s, H-1), 13.94(1H, s, H-3), 8.03(1H, s, H-9), 7.85(1H, s, H-6), 2.29(3H, s, H-15), 2.23(3H, s, H-16)。 ¹³C-NMR(125 MHz, C₅D₅N) δ: 19.8(C-16), 20.42(C-15), 129.7(C-9), 127.1(C-6), 147.7(C-14), 143.0(C-7), 139.8(C-13), 139.1(C-8), 131.0(C-12), 162.0(C-2), 151.8(C-4), 144.8(C-11)。以上数据与文献报道^[11]一致, 确定化合物 **15** 为 7, 8-二甲苯基蝶啶 2, 4(1*H*, 3*H*)-二酮。

化合物 **16**: 白色粉末, mp 150~153 °C。 ¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD) δ: 7.26(2H, d, *J* = 10.5 Hz, H-3, 5), 7.06(2H, d, *J* = 10.5 Hz, H-2, 6), 4.52(2H, s, H-7), 4.62(1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1'), 3.87(1H, dd, *J* = 12.5, 1.5 Hz, H-6'a), 3.67(1H, dd, *J* = 12.5, 5.5 Hz, H-6'b), 3.46(4H, m, H-2' ~ 5')。 ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) δ: 158.4(C-1), 117.6(C-2, 6), 129.4(C-3, 5), 136.5(C-4), 64.8(C-7), 102.3(C-1'), 74.9(C-2'), 78.1(C-3'), 71.3(C-4'), 77.9(C-5'), 62.4(C-6')。以上数据与文献报道^[12]基本一致, 故确定化合物 **16** 为天麻素。

化合物 **17**: 无色结晶, mp 161~164 °C。 ¹H-NMR(500 MHz, CD₃OD) δ: 7.26(2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 7.15(2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2, 6), 7.07(2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.75(2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3, 5), 4.88(1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''), 4.43(2H, s, H-7'), 4.39(2H, s, H-

为 4, 4'-二羟基二苄基醚。

化合物 **13**: 无色结晶, mp 185~187 °C。波谱数据见表 1, 该化合物数据与文献报道^[9]一致, 确定化合物 **13** 为 4, 4'-二羟基二苄基亚砷。

7), 3.88(1H, dd, *J* = 12.1, 5.5 Hz, H-6'a), 3.68(1H, dd, *J* = 12.5, 5.5 Hz, H-6'b), 3.42(4H, m, H-2' ~ 5')。 ¹³C-NMR(125 MHz, CD₃OD) δ: 158.7(C-4'), 158.0(C-4), 133.4(C-1'), 130.8(2C, C-2, 6), 130.1(C-1), 130.4(2C, C-2', 6'), 117.6(2C, C-3, 5), 116.1(2C, C-3', 5'), 102.2(C-1''), 74.9(C-2''), 78.1(C-3''), 71.3(C-4''), 77.9(C-5''), 62.4(C-6''), 72.7(C-7), 72.3(C-7')。以上数据与文献报道^[6]一致, 确定化合物 **17** 为天麻醚苷。

化合物 **18**: 白色结晶, mp 233~237 °C。 ¹H-NMR(500 MHz, C₅D₅N) δ: 8.87(1H, s, H-8), 8.76(1H, s, H-2), 7.35(2H, s, 6NH₂), 6.88(1H, d, *J* = 6.0 Hz, H-1'), 5.87(1H, m, H-3'), 5.41(1H, m, H-2'), 4.91(1H, m, H-4'), 4.45(1H, m, H-5'a), 4.25(1H, m, H-5'b)。 ¹³C-NMR(125 MHz, C₅D₅N) δ: 157.7(C-6), 153.2(C-2), 149.9(C-4), 140.5(C-8), 121.5(C-5), 90.8(C-1'), 75.5(C-3'), 72.4(C-2'), 87.8(C-4'), 63.0(C-5')。以上数据与文献报道^[13]一致, 确定化合物 **18** 为腺苷。

化合物 **19**: 白色结晶, mp 204~206 °C, FAB-MS *m/z*: 374 [M]⁺, 97。 ¹H-NMR(500 MHz, C₅D₅N) δ: 11.45(1H, s, 4'-OH), 8.65(1H, s, H-8), 8.61(1H, s, H-2), 7.52(2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 7.16(2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 7.66(1H, s, 6NH), 6.69(1H, d, *J* = 6.0 Hz, H-1''), 5.51(1H, m, H-3'), 5.04(3H, m, H-2', CH₂7'), 4.75(1H, m, H-4'), 4.29(1H, m, H-5'a), 4.12(1H, m, H-5'b)。 ¹³C-NMR(125 MHz, C₅D₅N) δ: 155.8(C-6), 153.1(C-2), 149.9(C-4), 140.2(C-8), 121.5(C-5), 116.2(C-3', 5'), 129.6(C-2', 6'), 130.9(C-1'), 158.1(C-4'), 43.8(C-7'), 90.8(C-

1'), 75.5 (C-3'), 72.4 (C-2'), 87.9 (C-4'), 63.1 (C-5'). 该化合物谱图数据与化合物 18 谱图对比, 结合 HMBC 和 HSQC 确定该化合物为 *N*-(4-羟基苄基)腺苷。

参考文献:

- [1] Notaro G, Piccialli V, Sica D. β , 5a, 6 β -trihydroxylated sterols with a saturated nucleus from two populations of the marine sponge *Cliona copiosa* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54 (6): 1570-1575
- [2] 黄雪峰, 李凡, 陈才良, 等. 土荆芥化学成分的研究 [J]. 中国天然产物, 2003, 1(1): 24-26
- [3] 黄占波, 宋冬梅, 陈发奎. 天麻化学成分的研究(I) [J]. 中国药物化学杂志, 2005, 15(4): 227-229
- [4] 肖永庆, 李丽, 游小琳. 天麻有效部位化学成分研究(I) [J]. 中国中药杂志, 2002, 27(1): 35-36
- [5] 王莉, 肖红斌, 梁鑫淼. 天麻化学成分研究(I) [J]. 中草药, 2003, 34(7): 584-585.
- [6] Taguchi H, Yosioka I, Yamasaki K, et al. Studies on the constituents of *Gastrodia elata* Blume [J]. *Chem Pharm*

Bull, 1981, 29(1): 55-62

- [7] Hayashi J, Sekine T, Deguchi S, et al. Phenolic compounds from *Gastrodia rhizome* and relaxant effects of related compounds on isolated smooth muscle preparation [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59: 513-519
- [8] Noda N, Kobayashi Y, Miyahara K, et al. 2, 4-Bis(4-hydroxybenzyl) phenol from *Gastrodia elata* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39: 1247-1248
- [9] Yurchoi H S, Pyo M K. Isolation of 4, 4'-dihydroxybenzyl sulfoxide from *Gastrodia elata* [J]. *Arch Pharm Res*, 1997, 20: 91-92
- [10] Pyo M K, Jin J L, Koo Y K, et al. Phenolic and furan type compounds isolated from *Gastrodia elata* and their antiplatelet effects [J]. *Arch Pharm Res*, 2004, 27(4): 381-385
- [11] 李莉娅, 郑志威, 李军, 等. 中国南海海绵 *Cinachyrella australiensis* 化学成分研究 [J]. 北京大学学报: 医学版, 2004, 36(1): 12-17.
- [12] 冯孝章, 陈玉武, 杨峻山. 天麻化学成分的研究 [J]. 化学学报, 1979, 37(3): 175-181.
- [13] 王莉, 王艳萍, 肖红斌, 等. 天麻化学成分研究(II) [J]. 中草药, 2006, 37(11): 1635-1637.

朝鲜产东北红豆杉提取紫杉醇后残液的化学成分研究

阎常榕¹, 崔炯谟¹, 曹家庆², 王继文³, 王文泽³, 赵余庆^{2*}

(1 延边大学, 吉林 延吉 133002; 2 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016;

3 沈阳天峰生物工程有限公司, 辽宁 沈阳 110041)

摘要:目的 研究朝鲜产东北红豆杉树皮中提取紫杉醇后残液的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱、凝胶柱色谱分离, 通过理化常数和光谱分析鉴定化合物的结构。结果 分离并鉴定了 10 个化合物的结构, 分别为 β -谷甾醇(1)、7-表紫杉醇(2)、10-去乙酰基巴卡亭 III(3)、胡萝卜苷(4)、7-木糖紫杉醇(5)、2-(4-hydroxyphenyl)propane 1, 3-diol(6)、2-(3-methoxy-4-hydroxyphenyl)propane 1, 3-diol(7)、20, 22-异丙叉基 β -蜕皮甾醇(8)、4-O β -D-xylopyranosyl dihydrodehydrodiconiferyl alcohol(9)、3, 5, 3'-三羟基-7, 4'-二甲氧基黄酮(10)。结论 化合物 6~10 为首次从该属植物中分得。

关键词: 东北红豆杉; 7-表紫杉醇; 3, 5, 3'-三羟基-7, 4'-二甲氧基黄酮

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2010)11-1785-03

红豆杉又名紫杉叶、赤柏松, 是第四纪冰川时期遗留植物, 世界珍稀濒危物种^[1]。作为红豆杉家族的重要一员东北红豆杉 *Taxus cuspidata* Sieb. et Zucc. 主要分布于中国东北黑龙江、日本、朝鲜、俄罗斯(阿穆尔州、库页岛等)等东北亚地区。其以茎、枝、叶、根入药, 主要成分为有抗癌功能的紫杉醇等二萜类和紫杉烷类化合物^[2-4]。由于红豆杉资源有限, 紫杉醇在其中的量很低, 过度砍伐现象日益严重, 而工业提取紫杉醇又存在着很大的资源浪费现象。因此当前除了保护野生红豆杉资源之外, 更重要的是减少工业提取的浪费现象, 最大限度地对资

源进行二次利用, 本实验对东北红豆杉提取紫杉醇后的残渣进行化学成分研究, 为日后的资源二次开发提供依据。

1 仪器与材料

ARX-300 核磁共振仪(TMS 为内标, 瑞士 Bruker 公司), Yanaco MP-S3 显微熔点测定仪(日本岛津公司), Sephadex LH-20(美国 Pharmacia 公司), 柱色谱用硅胶(50~75 μ m, 青岛海洋化工有限公司), 薄层色谱用硅胶(10~40 μ m, 青岛海洋化工有限公司)。所用试剂均为分析纯(市售), HPD-100 大孔吸附树脂、聚酰胺为安徽三星有限公司产品。

①收稿日期: 2010-04-09

基金项目: 辽宁省天然药物现代分离与工业化制备工程技术研究中心开放课题(2006-19-10)

* 通讯作者 赵余庆 Tel: (024) 23986522 E-mail: zyq4885@126.com