

- Flavonol glycosides from *Sedum telephium* subspecies *Maximum leaves* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(2): 531-533
- [7] Matsumoto S, Iwashina T, Kitajima J. Evidence by flavonoid markers of four natural hybrids among *Asplenium normale* and related species (Aspleniaceae) in Japan [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2003, 31(1): 51-58

- [8] 秦文杰, 王钢力, 林瑞超. 短柱肖菝葜化学成分研究(II) [J]. 中草药, 2007, 38(10): 1466-1468
- [9] 杨 岚, 王满元, 赵玉英, 等. 莱果蕨贯众化学成分研究 [J]. 药学报, 2005, 40(3): 252-254
- [10] 李 帅, 匡海学, 冈田嘉仁, 等. 鬼针草有效成分的研究(II) [J]. 中草药, 2004, 35(9): 972-975

## 清明花枝叶化学成分的研究

王 培<sup>1,2</sup>, 宋启示<sup>1\*</sup>, 徐 蔚<sup>1</sup>, 李尚真<sup>1</sup>

(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 研究清明花 *Beaumontia grandiflora* 的化学成分。方法 采用硅胶、Sephadex LH-20、MCI 柱色谱进行成分分离、纯化, 通过波谱分析(MS、<sup>1</sup>H-NMR 和 <sup>13</sup>C-NMR) 等方法进行结构鉴定。结果 共分离得到 11 个化合物, 分别鉴定为 β-谷甾醇(I)、β-豆甾醇(II)、胡萝卜苷(III)、正十六烷醇(IV)、东莨菪亭(V)、羽扇豆醇(VI)、乌苏酸(VII)、齐墩果酸(VIII)、2α, 3α, 23-三羟基-12-烯-28-乌苏酸(IX)、常春藤皂苷元(X)、2-羟基苯甲酸(XI)。结论 11 种化合物均为首次从该种植物中得到。

**关键词:** 夹竹桃科; 清明花; 民族药

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)10-1549-03

清明花 *Beaumontia grandiflora* Wall. 为夹竹桃科植物<sup>[1]</sup>, 云南少数民族称其为利抢龙。分布于云南山地的林中, 广东、广西、福建以及印度境内。历史上将其用作跌打损伤和风湿的治疗。资料显示对该种植物的化学成分研究不充分; 为进一步寻找其中活性成分, 开发民族药物, 本实验对清明花进行了化学成分的研究。从其枝和叶中得到 11 个化合物, 并进行了结构鉴定, 分别为 β-谷甾醇(I)、β-豆甾醇(II)、β-胡萝卜苷(III)、正十六烷醇(IV)、东莨菪亭(V)、羽扇豆醇(VI)、乌苏酸(VII)、齐墩果酸(VIII)、2α, 3α, 23-三羟基-12-烯-28-乌苏酸(IX)、常春藤皂苷元(X)、2-羟基苯甲酸(XI)。11 种化合物均为首次从该种植物中得到。

### 1 仪器与材料

核磁共振谱用 Bruker AM-400、DRX-500 测定, TMS 为内标; 质谱用英国 VG 公司 VG-Auto Spec-3000 型测定; 熔点用 XTRC-1 显微熔点仪测定(温度计未校正); 柱色谱硅胶(200~300 目)、薄层硅胶板(100 mm×50 mm)均为青岛海洋化工厂生产; 大孔树脂 D-101 由天津市大钧科技开发有限公司生产; MCI 凝胶; Sephadex LH-20 为 GE 生产。

清明花枝叶采自西双版纳热带植物园, 由中国

科学院西双版纳热带植物园宋启示研究员鉴定。

### 2 提取与分离

清明花枝、叶 20 kg, 晾干, 粉碎后用 95% 甲醇加热回流提取 4 次(3 h、2 h、2 h、2 h), 合并提取液, 减压浓缩为浸膏。将浸膏加水振荡溶解, 依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取。得到石油醚萃取物 306 g, 氯仿萃取物 201 g, 正丁醇萃取物 350 g。石油醚萃取物用硅胶柱色谱反复色谱得到化合物 I (0.511 g)、II (10.500 g)。氯仿萃取物先上硅胶柱进行色谱, 以氯仿-甲醇(95:5, 90:10, 80:20, 60:40)梯度洗脱, 将所得的各组分反复利用硅胶柱、Sephadex LH-20 柱和 MCI 柱分离纯化得到化合物 IV (0.021 g)、V (0.042 g)、VI (0.015 g)、VII (20.754 g)、VIII (0.063 g)、X (0.471 g)。从正丁醇部分得到化合物 III (1.028 g)、IX (0.054 g)、XI (0.007 g)。

### 3 结构鉴定

化合物 I: 无色针晶, mp 136~138 °C (氯仿)。其 MS、<sup>1</sup>H-NMR 图谱与 β-谷甾醇的标准图谱一致, TLC 上的斑点位置及显色均相同, 与对照品混合熔点不下降, 故化合物 I 确定为 β-谷甾醇。

化合物 II: 白色针晶, mp 165~170 °C (甲醇)。其 MS、<sup>1</sup>H-NMR 与 β-豆甾醇对照品谱图一致, TLC

\* 收稿日期: 2009-02-20

作者简介: 王 培(1982—), 男, 山东淄博人, 在读硕士研究生, 研究方向为药用植物化学。

Tel: 13708879322 E-mail: wangpei@xtbg.ac.cn

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

上的斑点位置及显色均相同,与对照品混合熔点不下降。故化合物II确定为 $\beta$ -豆甾醇。

化合物III:白色针晶,mp 305~310℃(甲醇)。其MS、 $^1\text{H-NMR}$ 与 $\beta$ -胡萝卜素对照品谱图一致,TLC上的斑点位置及显色均相同,与对照品混合熔点不下降。故化合物III确定为 $\beta$ -胡萝卜素。

化合物IV:白色针晶,mp 74~77℃(甲醇), $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{O}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  0.76(3H, t, H-16), 1.42(2H, m, H-2), 3.45(1H, t, H-1)。以上数据与文献报道一致<sup>[2]</sup>,故化合物IV确定为正十六烷醇。

化合物V:浅黄色针晶,mp 202~205℃(丙酮), $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{acetone-d}_6$ )  $\delta$  6.20(1H, d,  $J=9.5$  Hz, H-3), 7.86(1H, d,  $J=9.5$  Hz, H-4), 6.81(1H, s, H-5), 3.91(3H, s, H-OCH<sub>3</sub>), 7.21(1H, s, H-8)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz,  $\text{acetone-d}_6$ )  $\delta$  161(G-2), 113.2(G-3), 144.6(G-4), 109.8(G-5), 112.0(G-4a), 151(G-6), 145.8(G-7), 103.7(G-8), 151.7(G-8a), 56.6(G-OMe)。以上数据与文献报道一致<sup>[3]</sup>,故确定化合物V为东莨菪亭。

化合物VI:无色针晶,mp 201~206℃(甲醇), $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 4.72(1H, s, H-29), 4.88(1H, s, H-29), 1.73(3H, s, H-30), 其中的6个甲基峰分别为0.80(s), 0.81(s), 0.87(s), 0.92(s), 0.96(s), 1.04(s)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表1。以上数据与文献报道基本一致<sup>[4]</sup>,故确定化合物VI为羽扇豆醇。

化合物VII:无色粉末,mp 283~286℃(甲醇), $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$  3.46

(1H, t,  $J=6.3$  Hz, H-30H), 5.48(1H, s, H-12), 7个甲基峰分别为0.88(s), 0.95(d,  $J=5.9$  Hz), 0.99(d,  $J=6.3$  Hz), 1.02(s), 1.05(s), 1.22(s), 1.24(s)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表1。以上数据与文献报道对照基本一致<sup>[5,6]</sup>,故确定化合物VII为乌苏酸。

化合物VIII:白色针晶,mp 299~302℃(甲醇), $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_3$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 3.32(1H, m, H-30H), 5.49(1H, s, H-12), 7个甲基峰分别为0.84(s), 0.87(s), 0.93(s), 1.00(s), 1.01(s), 1.23(s), 1.27(s)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表1。以上数据与文献报道对照基本一致<sup>[7]</sup>,故确定化合物VIII为齐墩果酸。

化合物IX:白色粉末,mp 322~326℃(甲醇), $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_5$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 5.45(1H, s, H-12), 4.26(1H, t,  $J=2.9$  Hz, 3-OH), 3.92(1H, d,  $J=10.7$  Hz, 2-OH), 6个甲基峰分别为0.85(s), 0.90(d,  $J=6.2$  Hz), 0.94(d,  $J=6.4$  Hz), 0.98(s), 1.05(s), 1.12(s)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表1。以上数据与文献报道对照基本一致<sup>[8]</sup>,故确定化合物IX为2 $\alpha$ , 3 $\alpha$ , 23-三羟基-12-烯-28-乌苏酸。

化合物X:无色片状结晶,mp 332~335℃(甲醇), $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{O}_4$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )  $\delta$ : 5.49(1H, s, H-12), 3.71(1H, d,  $J=10.3$  Hz, H-3), 6个甲基峰分别为0.91(s), 0.95(s), 0.98(s), 1.03(s), 1.06(s), 1.22(s)。 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表1。以上数据与文献报道对照基本一致<sup>[9]</sup>,故确定化合物X为常春藤皂苷元。

化合物XI:无色针状结晶,mp 158.5~159℃

表1 化合物VI~X的 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据(125 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )

Table 1  $^{13}\text{C-NMR}$  Data of compounds VI-X (125 MHz,  $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ )

| 碳位 | VI   | VII   | VIII  | IX    | X     | 碳位 | VI    | VII   | VIII  | IX    | X     |
|----|------|-------|-------|-------|-------|----|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1  | 39.3 | 39.1  | 38.9  | 42.6  | 38.8  | 16 | 35.8  | 25.0  | 23.8  | 24.9  | 23.9  |
| 2  | 27.8 | 28.2  | 28.1  | 66.3  | 27.7  | 17 | 43.2  | 48.1  | 46.7  | 48.0  | 46.7  |
| 3  | 78.2 | 78.1  | 78.1  | 78.9  | 73.3  | 18 | 48.3  | 53.6  | 42.0  | 53.6  | 42.0  |
| 4  | 39.6 | 39.4  | 39.4  | 40.1  | 42.9  | 19 | 48.1  | 39.5  | 46.5  | 39.4  | 46.5  |
| 5  | 55.9 | 55.9  | 55.8  | 43.5  | 48.6  | 20 | 151.1 | 39.4  | 31.0  | 39.4  | 31.0  |
| 6  | 18.8 | 18.8  | 18.8  | 18.3  | 18.6  | 21 | 29.6  | 31.1  | 34.2  | 31.0  | 34.2  |
| 7  | 34.7 | 33.6  | 33.3  | 33.2  | 33.0  | 22 | 40.2  | 37.3  | 33.2  | 37.5  | 33.2  |
| 8  | 41.2 | 40.0  | 39.8  | 41.9  | 39.8  | 23 | 28.3  | 28.8  | 28.8  | 71.3  | 67.8  |
| 9  | 50.8 | 48.1  | 48.1  | 48.0  | 48.2  | 24 | 16.0  | 15.7  | 16.6  | 17.2  | 13.2  |
| 10 | 37.5 | 37.5  | 37.4  | 38.4  | 37.2  | 25 | 16.4  | 16.6  | 15.6  | 17.5  | 16.0  |
| 11 | 21.2 | 23.7  | 23.7  | 23.7  | 23.7  | 26 | 16.2  | 17.5  | 17.5  | 17.6  | 17.5  |
| 12 | 25.6 | 125.7 | 122.6 | 125.6 | 122.6 | 27 | 14.8  | 23.9  | 26.2  | 23.9  | 26.2  |
| 13 | 38.4 | 139.3 | 144.9 | 139.4 | 144.9 | 28 | 17.8  | 179.9 | 180.2 | 180.0 | 180.2 |
| 14 | 43.1 | 42.5  | 42.2  | 42.8  | 42.2  | 29 | 109.9 | 17.5  | 33.3  | 17.8  | 33.3  |
| 15 | 28.2 | 28.7  | 28.3  | 28.6  | 28.4  | 30 | 19.5  | 21.4  | 23.8  | 21.4  | 23.8  |

(甲醇),  $C_7H_6O_3$ 。 $^1H$ -NMR (400 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$  6.91 (1H, d,  $J = 8.5$  Hz, H-3), 7.45 (1H, t,  $J = 7.8$  Hz, H-4), 6.87 (1H, t,  $J = 8.2$  Hz, H-5), 7.86 (1H, dd,  $J = 8.0, 1.7$  Hz, H-6)。 $^{13}C$ -NMR (125 MHz,  $CD_3OD$ )  $\delta$  113.9 (G-1), 163.6 (G-2), 118.1 (G-3), 136.6 (G-4), 120.0 (G-5), 131.5 (G-6), 173.5 (G-7)。以上数据与文献报道基本一致<sup>[10]</sup>, 故确定化合物 XI 为 2-羟基苯甲酸。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会 中国植物志 [M]. 第六十三卷. 北京: 科学出版社, 1997
- [2] Zhang W, Lou H X, Li G Y, *et al.* A new triterpenoid from *Entodon okamurae* Broth [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 2003, 5(3): 189-195
- [3] Kayser O, Kolodziej H. Highly oxygenated coumarins from *Pelargonium sidoides* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(5): 1181-1185
- [4] Reynolds W F, Mclean S, Poplawski J, *et al.* Total assign-

ment of  $^{13}C$ -NMR and  $^1H$ -NMR spectra of three isomeric triterpenol derivatives by 2D NMR: an investigation of the potential utility of  $^1H$ -NMR chemical shift in structural investigations of complex natural products [J]. *Tetrahedrons*, 1986, 42(13): 3419-3428

- [5] Houghton P J, Lian L M. Triterpenoids from *Desfontainia spinosa* [J]. *Phytochemistry*, 1986, 25(8): 1939-1944
- [6] 吴晓鹏, 陈辉, 蒋才武, 等. 榄形风车子叶中萜类化合物的研究 [J]. 中草药, 2008, 39(4): 512-514
- [7] Maillard M, Adewunmi C O, Hostettmann K. A triterpene glycoside from the fruits of *Tetrapleura tetraptera* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(4): 1321-1323
- [8] Sashida Y, Ogawa K, Mori N, *et al.* Triterpenoids from the fruit galls of *Actinidia polygama* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(8): 2801-2804
- [9] Kizu H, Tomimori T. Studies on the constituents of *Clematis* species. V<sup>1)</sup> on the saponins of the root of *Clematis chinensis* Osbeck. (5) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(9): 3340-3346
- [10] 刘明韬, 韩志超, 吴立军, 等. 龙胆的化学成分研究 [J]. 沈阳药科大学学报, 2005, 22(2): 103-105

## 大接骨丹化学成分研究(II)

王燕燕<sup>1,3</sup>, 涂念<sup>2,3</sup>, 张勇慧<sup>2,3\*</sup>, 阮汉利<sup>2,3</sup>, 皮慧芳<sup>2,3</sup>

(1 三峡大学第一临床医学院 宜昌市中心人民医院, 湖北 宜昌 443003; 2 华中科技大学同济药学院, 湖北 武汉 430030;

3 湖北省天然药物化学与资源评价重点实验室, 湖北 武汉 430030)

**摘要:**目的 研究大接骨丹 *Torricellia angulata* 根皮的化学成分。方法 对大接骨丹 95% 乙醇提取物的醋酸乙酯部位进行色谱分离, 通过波谱分析或直接与对照品对照进行结构鉴定。结果 分离得到 13 个化合物, 分别鉴定为  $\beta$ -谷甾醇 (I)、7-羟基-6-甲氧基香豆素 (II)、硬脂酸 (III)、软脂酸 (IV)、syringoylglycerol (V)、2H-1-benzopyran-2-one (VI)、3,5-二甲氧基苯甲醛 (VII)、 $\beta$ -胡萝卜苷 (VIII)、9H-pyrano[2,3-f]-1,4-benzodioxin-9-one (IX)、(E)-对甲基苯丙烯醛 (X)、7-羰基- $\beta$ -胡萝卜苷 (XI)、邻,对-二甲氧基苯甲酸 (XII)、10-griselinosidic acid (XIII)。结论 化合物 II、V~VII、IX~XII 为首次从该植物中分离得到, 化合物 V、VI、IX 为首次从鞘柄木属植物中分离得到。

**关键词:** 大接骨丹; 山茱萸科; 7-羟基-6-甲氧基香豆素

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2009)10-1551-03

大接骨丹为山茱萸科( 叨里木科) 鞘柄木属植物齿裂鞘柄木 *Torricellia angulata* Oliv. var. *intermedia* (Harms) Hu 的根、花、叶, 又名水冬瓜、接骨丹、叨里木、接骨草树、水五加等。其味苦、辛、微麻, 性平, 具有活血祛瘀、祛风利湿的功效, 根皮、叶用于风湿性关节炎、产后腰痛、慢性肠炎、腹泻, 外用治疗骨折、跌打损伤, 花用于治疗血瘀经闭<sup>[1,2]</sup>。大接骨丹化学成分的研究报道仅限于正丁醇部位<sup>[3]</sup>。本实

验主要研究其醋酸乙酯部位的化学成分, 从中分得 13 个化合物, 分别鉴定为  $\beta$ -谷甾醇 (I)、7-羟基-6-甲氧基香豆素 (II)、硬脂酸 (III)、软脂酸 (IV)、syringoylglycerol (V)、2H-1-benzopyran-2-one (VI)、3,5-二甲氧基苯甲醛 (VII)、 $\beta$ -胡萝卜苷 (VIII)、9H-pyrano[2,3-f]-1,4-benzodioxin-9-one (IX)、(E)-对甲基苯丙烯醛 (X)、7-羰基- $\beta$ -胡萝卜苷 (XI)、邻,对-二甲氧基苯甲酸 (XII)、10-griselinosidic acid

\* 收稿日期: 2009-02-15

基金项目: 国家自然科学基金(30973865); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-08-0224)

作者简介: 王燕燕(1964—), 女, 湖北宜昌人, 主任药师, 主要从事中药药理学研究。

\* 通讯作者 张勇慧 Tel: (027) 83666300 E-mail: zhangyh@mails.tjmu.edu.cn