

- [2] 高燕,李冲,张承忠,等. 甘肃醉鱼草化学成分研究. 中药材, 2004, 27(5): 339-341.
- [3] 张映华,李冲,张承忠,等. 甘肃醉鱼草化学成分研究. 中药材, 2005, 28(11): 994-995.
- [4] 贾凌云,孙启时,黄顺旺. 滁菊花中黄酮类化学成分的分离与鉴定. 中国药物化学杂志, 2003, 13(3): 159-161.
- [5] 高玉敏,王名洲,王建平,等. 金银花化学成分的研究. 中草药, 1995, 26(11): 568-569, 615.
- [6] 孙视,石贤蓉,孔令义,等. 福参的苷类成分. 中草药, 2003, 34(8): 682-684.
- [7] 孙燕荣,董俊兴,吴曙光. 杜仲化学成分研究. 中药材, 2004, 27(5): 341-343.
- [8] 韩广轩,王立新,王麦莉,等. 中药白及化学成分的研究. 药学实践杂志, 2001, 19(6): 360-361.
- [9] 张晓璐,王明安,张勇,等. 斜萼草化学成分研究. 中国中药杂志, 2001, 26(10): 692-693.
- [10] 张卫东,杨胜. 中药三棱化学成分的研究. 中国中药杂志, 1995, 20(6): 356-357.
- [11] 李永梅,王天志,王志霄. 细毡毛忍冬花蕾化学成分研究. 中国中药杂志, 2001, 26(1): 45-47.

(2006- 11- 27 收稿)

干香柏的化学成分研究

许剑锋¹, 谭宁华²

(1. 上海水产大学食品学院, 上海 200090 2. 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南昆明 650204)

摘要 目的: 研究我国特有柏科植物干香柏 (*Cupressus duolouxiana* H ickel) 的化学成分, 为阐明其有效成分提供依据。方法: 利用各种色谱技术进行分离, 根据化合物的光谱数据和理化常数鉴定其结构。结果: 从干香柏枝叶的乙醇提取物中分离得到 6 个化合物, 分别是 (7S, 8S)-3-甲氧基-3', 7-环氧-8, 4'-氧化新木脂素-4, 9, 9'-三醇 ((7S, 8S)-3-methoxy-3', 7-epoxy-8, 4'-oxyneolignar-4, 9, 9'-triol I), 山柰素 (kaempferol II), 槲皮素 (quercetin III), 胡桃宁 (juglanin IV), 槲皮素-3'-甲氧基-3-O- α -L-阿拉伯呋喃糖苷 (quercetin-3'-methoxy-3-O- α -L-arabinofuranoside V) 和槲皮素-3-O- α -L-阿拉伯呋喃糖苷 (avicularin VI)。结论: 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

关键词 干香柏; 柏科; 化学成分

中图分类号: R 284. 2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4454(2007) 06-0669-03

Studies on the Chemical Constituents from the Branches and Leaves of *Cupressus duolouxiana*

XU Jian-feng¹, TAN Ning-hua²

(1 College of Food Science Shanghai Fisheries University, Shanghai 210093 China 2 State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract Objective To investigate the chemical constituents from the branches and leaves of *Cupressus duolouxiana* native to China in order to obtain a more comprehensive understanding of its effective components. Methods Compounds were isolated and purified by silica gel column chromatography. They were identified and structurally elucidated by spectral analysis. Results Six compounds were isolated from the ethanolic extracts of *Cupressus duolouxiana*, which were identified as (7S, 8S)-3-methoxy-3', 7-epoxy-8, 4'-oxyneolignar-4, 9, 9'-triol (I), kaempferol (II), quercetin (III), juglanin (IV), quercetin-3'-methoxy-3-O- α -L-arabinofuranoside (V) and avicularin (VI). Conclusion All compounds are obtained from this plant for the first time.

Key words *Cupressus duolouxiana*; Cupressaceae; Chemical constituents

干香柏 (*Cupressus duolouxiana* H ickel) 是柏科柏木属植物, 又名冲天柏、干柏杉、滇柏, 是我国特有树种, 产于云南中部、西北部及四川西南部海拔 1400 ~ 3300 m 地带^[1]。作为裸子植物系统化学研究的一部分, 也为寻找新的生物活性成分。本文对干香

柏枝叶的醇提取物的化学成分进行了较系统的研究, 从中分离鉴定了 6 个化合物, 分别是 (7S, 8S)-3-甲氧基-3', 7-环氧-8, 4'-氧化新木脂素-4, 9, 9'-三醇, 山柰素, 槲皮素, 胡桃宁, 槲皮素-3'-甲氧基-3-O- α -L-阿拉伯呋喃糖苷和槲皮素-3-O- α -L-阿拉伯呋喃糖

苷^[2-5]。

1 材料与仪器

薄层层析和柱层析硅胶均购自青岛海洋化工厂, Sephadex LH-20 RP-18 为 Pharmacia 公司产品。熔点用 XRC-1 型微量熔点仪(四川大学科学仪器厂生产)测定, 温度计未校正; 旋光用 Dekin-Elmer model 241 旋光光谱仪测定; 质谱和高分辨质谱用 VG Auto Sepc-3000 ESI 和 Pulsar I System (Q-TOF 质谱仪)测定; 紫外用 U-210A 紫外光谱仪测定, 红外光谱由 Bio-Rad FT S-135 型红外光谱仪测定; 一维和二维核磁共振图谱由 Bruker Am-400 或 Bruker DRX-500 核磁共振仪测定, 四甲基硅烷(TMS)为内标。

2 提取和分离

干香柏(*Cupressus duolouxiana* Hickel)的枝叶于 2002 年采自中国科学院昆明植物所植物园, 样品保存于昆明植物所植化室。干香柏枝叶干样品 31 kg 粉碎后, 用 95% 工业乙醇回流提取三次(4h, 4h, 3h), 经浓缩后得到浸膏, 溶于少量乙醇后悬浮水中, 分另用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取三次, 减压回收后得乙酸乙酯部分 250 g 对乙酸乙酯部分经大孔树脂脱糖脱色, 反复常压、加压硅胶柱层析及反相 RP-18 柱层析、HPLC 分离得 6 个化合物, 分别是化合物 1(28 mg), 2(39 mg), 3(117 mg), 4(89 mg), 5(78 mg) 和 6(51 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末, $[\alpha]_D^{24.8} + 0.85$ (MeOH, c 0.045); $^1\text{H-NMR}$ (400MHz CD_3OD): δ 1.79 (2H, m), 2.58 (2H, t, J = 7.3 Hz), 3.54 (2H, t, J = 6.5 Hz), 3.46 (1H, brs), 3.66 (1H, brs), 3.86 (3H, s), 4.00 (1H, ddd, J = 2.0, 3.6, 10.1 Hz), 4.86 (1H, J = 9.3 Hz), 6.69 (1H, dd, J = 8.2, 1.9 Hz), 6.74 (1H, d, J = 1.9 Hz), 6.83 (1H, d, J = 8.2 Hz), 6.85 (1H, dd, J = 8.2, 1.9 Hz), 6.89 (1H, dd, J = 8.2, 1.8 Hz), 6.99 (1H, d, J = 1.8 Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz CD_3OD) δ 129.7 (C-1), 112.1 (C-2), 149.2 (C-3), 148.3 (C-4), 116.3 (C-5), 121.7 (C-6), 77.7 (C-7), 79.8 (C-8), 62.2 (C-9), 136.5 (C-1'), 117.7 (C-2'), 145.0 (C-3'), 143.0 (C-4'), 117.7 (C-5'), 122.4 (C-6'), 32.4 (C-7'), 35.6 (C-8'), 62.2 (C-9'), 56.5 (q, OCH_3)。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 等光谱数据与文献^[2]报道的(7S, 8S)-3-甲氧基-3', 7-环氧-8, 4'-氧化新木脂素-4, 9, 9'-三醇一致。

化合物 II: 黄色粉末, EIMS m/z 286 $[\text{M}^+]$ (100), 285 (30), 258 $[\text{M-CO}]^+$ (15), 121 (21), $^1\text{H-}$

NMR (500MHz $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ 6.75 (1H, s, H-6), 6.83 (1H, s, H-8), 8.54 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2', 6'), 7.33 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3', 5')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (125MHz $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ 147.0 (C-2), 135.7 (C-3), 176.3 (C-4), 160.9 (C-5), 98.3 (C-6), 164.6 (C-7), 93.5 (C-8), 156.5 (C-9), 103.5 (C-10), 121.8 (C-1'), 130.1 (d, C-2' and 6'), 115.7 (s, C-3' and 5'), 159.8 (s, C-4')。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 等光谱数据与文献^[3]报道的山柰素一致。

化合物 III: 黄色针晶, $^1\text{H-NMR}$ (500MHz CD_3OD) δ 6.18 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-6), 6.38 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-8), 7.73 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 6.89 (1H, d, J = 8.39 Hz, H-5'), 7.62 (1H, dd, J = 1.8, 8.39 Hz, H-6'); $^{13}\text{C-NMR}$ (125MHz CD_3OD) δ 148.0 (C-2), 137.3 (C-3), 177.3 (C-4), 158.2 (C-5), 99.3 (C-6), 165.6 (C-7), 94.5 (C-8), 162.5 (C-9), 104.5 (C-10), 123.8 (C-1'), 116.1 (C-2'), 146.3 (C-3'), 148.8 (C-4'), 116.4 (C-5'), 121.7 (C-6')。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 等光谱数据与文献^[3]报道的槲皮素一致。

化合物 IV: 黄色粉末, FAB-MS m/z (%): 417 $[\text{M-H}]^+$ (100); $^1\text{H-NMR}$ (400MHz CD_3OD) δ 6.18 (1H, d, H-6), 6.37 (1H, s, H-8), 7.95 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, J = 8.6 Hz, H-3', 5'), 5.47 (1H, s, H-1'), 4.32 (1H, d, J = 2.9 Hz, H-2''), 3.89 (1H, dd, J = 3.0, 8.0 Hz, H-3''), 3.80 (1H, dd, J = 4.4, 9.1 Hz, H-4''), 3.48 (1H, d, J = 4.3 Hz), 3.50 (1H, m, H-5''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ 158.5 (C-2), 134.9 (C-3), 179.9 (C-4), 163.0 (C-5), 99.9 (C-6), 166.0 (C-7), 94.8 (C-8), 159.4 (C-9), 105.6 (C-10), 123.1 (C-1'), 132.0 (C-2', 6'), 116.8 (C-3', 5'), 161.5 (C-4'), 109.6 (C-1''), 83.3 (C-2''), 78.6 (C-3''), 88.0 (C-4''), 62.5 (C-5'')。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 等光谱数据与文献^[3]报道的胡桃宁一致。

化合物 V: 黄色粉末, negative FAB-MS m/z (%): 447 $[\text{M-H}]^+$ (100); $^1\text{H-NMR}$ (400MHz $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ 3.94 (3H, s, OMe), 6.74 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-6), 6.76 (1H, d, J = 1.6 Hz, H-8), 8.11 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 7.30 (1H, d, J = 8.3 Hz, H-5'), 7.94 (1H, dd, J = 8.3, 1.8 Hz, H-6'), 5.24 (1H, br, s, H-1''); $^{13}\text{C-NMR}$ (100MHz $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ 157.7 (C-2), 134.8 (C-3), 179.2 (C-4), 162.9 (C-5), 99.8 (C-6), 166.0 (C-7), 94.8 (C-8), 157.8 (C-9), 105.3 (C-10), 122.2 (C-1'), 116.6 (C-2'), 148.4 (C-3'), 151.4 (C-4'), 113.4 (C-5'), 123.6 (C-6'), 109.6 (C-

1''), 83.8(C-2''), 78.9(C-3''), 88.4(C-4''), 62.4(C-5''), 56.4(δ OCH₃)。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 等光谱数据与文献^[4]报道的槲皮素-3'-甲氧基-3-O- α -L-阿拉伯呋喃糖苷一致。

化合物 VI 黄色粉末, negative FAB-MS m/z (%) 433[M-H]⁺ (100); ¹H-NMR (400MHz, C₅D₅N) δ 6.20 (1H, d, J= 2.0Hz, H-6), 6.39 (1H, d, J= 2.0Hz, H-8), 7.52 (1H, d, J= 2.1Hz, H-2'), 6.90 (1H, d, J= 8.4Hz, H-5'), 7.49 (1H, dd, J= 8.4, 2.1Hz, H-6'), 5.46 (1H, br. s, H-1''); ¹³C-NMR (100MHz, C₅D₅N) δ 158.6 (C-2), 134.9 (C-3), 180.0(C-4), 163.1(C-5), 99.9(C-6), 166.0(C-7), 94.8(C-8), 159.3(C-9), 105.6(C-10), 123.0(C-1'), 116.4(C-2'), 146.3(C-3'), 149.8(C-4'), 116.9(C-5'), 123.1(C-6'), 109.5(C-1''), 83.3(C-2''), 78.7(C-3''), 88.0(C-4''), 62.6(C-5'')。¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 等光谱数据与文献^[5]报道的槲皮素-3-

O- α -L-阿拉伯呋喃糖苷一致。

参 考 文 献

[1] 中国科学院. 中国植物志. 第七卷. 北京: 科学出版社, 1977: 330.
 [2] Fang JM, Lee C K, Cheng Y S. Lignans from leaves of *Juniperus chinensis*. *Phytochemistry*, 1992, 31(10): 3659-3661.
 [3] Kim H J, Woo E R, Park H. A novel lignan and flavonoids from *Polygonum aviculare*. *J Nat Prod* 1994, 57(5): 581-586.
 [4] Casteek K V, Geiger H, Sumere C F V. Separation of Flavonoids by Reversed-Phase Hight Performance Liquid Chromatography. *J Chromatography*, 1982, 240(1): 81-94.
 [5] Pistelli L, Cammili A, Manunta A, et al. Triterpenoid Saponins and Flavonoid Glycosides from *Bupleurum falcatum*. *Phytochemistry*, 1993, 33(6): 1537-1539.

(2006-11-27 收稿)

高效液相色谱法测定川鄂山茱萸中马钱苷的含量

王丽萍, 宋良科, 陶明同, 陈慧波, 赵曼茜

(西南交通大学药学院, 四川峨眉 614202)

摘要 目的: 测定川鄂山茱萸中马钱苷的含量。方法: 采用 Hypersil DJZ 色谱柱 (4.6 × 200 mm, 5 μ m); 乙腈-水 (15:85) 为流动相; 检测波长为 240 nm; 流速为 0.8 ml/min; 柱温为 25℃。结果: 川鄂山茱萸果皮中含马钱苷, 马钱苷在 0.08~0.48 μ g 范围内呈良好的线性关系 ($r=0.9999$), 平均回收率为 96.68%, RSD 为 2.04%。结论: 川鄂山茱萸有类似山茱萸的作用, 含有熊果酸、马钱苷。

关键词 马钱苷; 川鄂山茱萸; 高效液相色谱法

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-4454(2007)06-0671-02

川鄂山茱萸 *Cornus chinensis* Wanger 广泛分布在我国西南和中南地区, 野生资源丰富。其果实民间认为具有滋阴补肾的作用^[1], 但对其研究较少, 仅见川鄂山茱萸药材学的研究报道^[2]。现用超声提取-HPLC 法测定川鄂山茱萸果皮中环烯醚萜类化合物马钱苷的含量。

1 仪器与试剂

1.1 仪器 Waters 515 型高效液相色谱仪 (Waters 2487 紫外检测器); Epower 2 色谱工作站。

1.2 试剂 马钱苷对照品 (中国药品生物制品检定所, 批号: 111640-200502); 乙腈 (色谱纯)、甲醇 (分析纯); 水为超纯水。川鄂山茱萸样品采于峨眉山九老洞, 经西南交通大学药学院宋良科副教授鉴

定为山茱萸属植物川鄂山茱萸 *Cornus chinensis* Wanger 的果实。

2 方法与结果

2.1 色谱条件 色谱柱: Hypersil DJZ (4.6 × 200 mm, 5 μ m); 流动相: 乙腈-水 (15:85); 检测波长: 240 nm; 流速: 0.800 ml/min; 柱温: 25℃; 理论板数按马钱苷峰计算应不低于 3000。

2.2 对照品溶液的制备 精密称取马钱苷对照品 0.0020 g 置 10 ml 容量瓶中, 甲醇制成 200 μ g/ml 再取 1 ml 200 μ g/ml 的对照品溶液置 5 ml 容量瓶中, 用甲醇制成 40 μ g/ml 即得。

2.3 供试品溶液的制备 取本品 (果皮) 粉末约 0.1 g 置索氏提取器内, 加乙醚适量, 回流脱脂至无