

角蒿中的环己乙醇类化学成分研究*

李 钦^{1,2}, 沈月毛², 张评浒³, 张陆勇³, 李 萍¹

- (1. 中国药科大学现代中药教育部重点实验室, 江苏 南京 210009;
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;
3. 中国药科大学新药筛选中心, 江苏 南京 210009)

摘 要: 利用 Sephadex LH-20 及硅胶等柱色谱技术从药用民族植物角蒿(*Incarvillea dissectifoliola* Q. S. Zhao)的根茎中分离得到了11个环己乙醇类化合物。理化数据对照和波谱分析, 确定它们的结构分别为 renyolone (1), (3aS, 6R)-2,3,3a,6,7,7a-hexahydrobenzofuran-3a,6-diol (2), (3aR)-hexahydro-3a-hydroxybenzofuran-6(2H)-one (3), (3aR,6R)-octahydrobenzofuran-3a,6-diol (4), (3aR,6S)-octahydrobenzofuran-3a,6-diol (5), 4-hydroxy-4-(2-hydroxyethyl) cyclohexanone (6), (3aS,4S)-hexahydro-3a,4-dihydroxybenzofuran-6(2H)-one (7), (3aR,4S)-hexahydro-3a,4-dihydroxy benzofuran-6(2H)-one (8), renyol (9), isorenyol (10) 和 renyoside B (11)。这11个化合物均为首次从角蒿中分离得到。化合物4,5,6,7,8,9,10的细胞毒活性未见报道, 对它们的细胞毒活性进行了测定, 结果表明它们对 HL-60 细胞株的 IC₅₀ 分别为 102, 44.7, 24.6, 98.0, 47.8, 25.3, 92.3 和 47.2 μmol/L。

关键词: 角蒿; 环己乙醇; 化学成分; 细胞毒实验

中图分类号: O656.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2008) 05-0058-05

紫葳科角蒿属(*Incarvillea* Juss.) 植物主要分布于喜马拉雅地区及横断山区, 因其多具有大而艳的花朵, 常被用作观赏植物^[1]。作为一种在中国西部地区被广泛使用的民间传统药物, 角蒿属植物多具有抗炎、止痛、抗癌、抗流感及抑制急性肝炎的作用, 被用来治疗黄疸、急性肝炎、肝硬化、肝癌、腹泻、痢疾及流行性感胃等疾病^[2]。最新的一些药理学研究也表明角蒿属中的某些种的提取物具有抗炎、止痛及抗癌的作用^[3-6]。根据文献调查研究的结果, 迄今为止, 角蒿属植物的化学成分及生物活性方面的研究并不多见, 从已有的研究来看, 本属植物主要含有生物碱^[5-15]、神经酰胺^[16]及黄酮^[17]等化学成分。在之前的研究中, 我们从角蒿(*Incarvillea dissectifoliola* Q. S. Zhao) 中分离得到了一个单萜糖苷类化合物^[18], 本文主要报道从角蒿中分离得到的11个环己乙醇类化合物, 分别为 renyolone (1), (3aS, 6R)-2,3,3a,6,7,7a-hexahydrobenzofuran-3a,6-diol (2), (3aR)-hexahydro-3a-hydroxybenzofuran-6(2H)-one (3), (3aR,6R)-octahydrobenzofuran-3a,6-diol (4), (3aR,6S)-octahydrobenzofuran-3a,6-diol (5), 4-hydroxy-4-(2-hydroxyethyl) cyclohexanone (6), (3aS,4S)-hexahydro-3a,4-dihydroxybenzofuran-6(2H)-one (7),

(3aR,4S)-hexahydro-3a,4-dihydroxy benzofuran-6(2H)-one (8), renyol (9), isorenyol (10) 和 renyoside B (11), 其结构式见图1。这11个化合物均为首次从角蒿中分离得到。其中化合物4,5,6,7,8,9,10的细胞毒活性未见报道, 本文首次对它们的细胞毒活性进行了测定, 结果表明它们对 HL-60 细胞株的 IC₅₀ 分别为 102, 44.7, 24.6, 98.0, 47.8, 25.3, 92.3 和 47.2 μmol/L。

1 实验部分

1.1 仪器、试剂和样品

Bruker DRX-500 核磁共振仪, TMS 为内标; VG-Auto-Spec-3000 及 Thermo-Finnigan LCQ-Advantage 质谱仪; Jasco DIP-370 digital polarimeter 微量旋光仪; Büchi R-114 旋转蒸发仪; BSZ-100 自动部分收集仪(上海青浦沪西仪器厂); SHZ-D(Ⅲ)型循环水式多用真空泵(巩义市予华仪器有限公司)。柱色谱所用的一些填充剂, 反相 C18 硅胶是 Merck 公司的产品, Sephadex LH-20 是 Amershan Biosciences 公司的产品, 柱色谱所用硅胶 G 及 TLC 用 GF254 硅胶板均由青岛海洋化工厂生产。所用试剂均为分析纯。

肿瘤细胞株 HL-60 购自美国菌种保藏中心;

* 收稿日期: 2008-03-28

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(30070007); 国家杰出青年基金资助项目(30325044)

作者简介: 李钦(1978年生), 男, 博士; 通讯联系人: 李萍; E-mail: liping2004@126.com

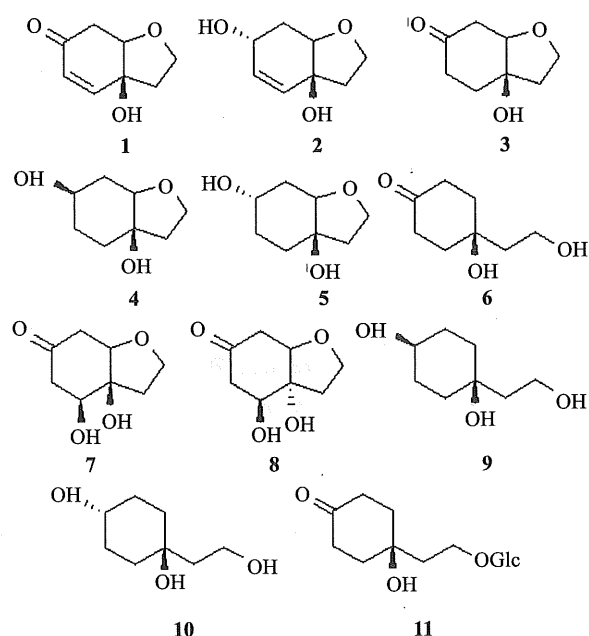


图1 11种化合物的结构式

Fig. 1 Structures of 11 compounds isolated from *Incarvillea dissectifoliola*

RPMI-1640 培养基, DMEM 培养基, 青霉素及链霉素购自 GIBCO 公司, 小牛血清 (FBS) 购自 Hyclone 公司, 二甲亚砜 (DMSO) 购自 Sigma 公司。角蒿样品由陈微博士于 2002 年 8 月采自四川盐源。经中国科学院昆明植物研究所的陈绍田博士鉴定为 *Incarvillea dissectifoliola* Q. S. Zhao 的根。凭证标本存于中国科学院昆明植物研究所标本馆。

1.2 提取与分离

角蒿根的粗粉 2.3 kg, 用 $\varphi = 95\%$ 的乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并乙醇提取液后减压浓缩, 浓缩液用甲醇溶解, 可溶部分减压浓缩除去溶剂后还有 450 g。取其中的 300 g 上一大孔吸附树脂柱, 用水/乙醇系统梯度洗脱 (体积比为 1:0, 4 L; 70:30, 20 L; 50:50, 18 L; 30:70, 10 L; 0:1, 5 L), 得到 A_1 (206 g), A_2 (58.1 g), A_3 (10.7 g), A_4 (8.2 g) 及 A_5 (5.3 g) 5 个部分。取 A_1 部位 60g, 经过反复的硅胶柱层析及 Sephadex LH-20 柱分离纯化, 得到化合物 1 (150 mg), 2 (23 mg), 3 (38 mg), 4 (17 mg), 5 (12 mg), 6 (19 mg), 7 (23 mg), 8 (6 mg), 9 (22 mg), 10 (7 mg) 及 11 (31 mg)。

1.3 细胞毒活性试验

采用 MTT 法测定了化合物 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 对细胞株 HL-60 的细胞毒活性。

1.4 物理常数与波谱解析

化合物 1, 无色油状物, $[\alpha]_D^{22} + 9.2^\circ$ (MeOH; c 0.18), 负离子 FAB-MS m/z 153 $[M-H]^-$; 1H NMR

(CD_3COCD_3 , 500 MHz) δ : 6.77 (1H, dd, $J = 1.5$, 10.0 Hz, H-6), 5.87 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-5), 4.13 (1H, m, H-2), 3.93 (1H, m, H-8a), 3.79 (1H, m, H-8b), 2.72 (1H, dd, $J = 4.3$, 16.6 Hz, H-3b), 2.50 (1H, dd, $J = 4.3$, 16.6 Hz, H-3a), 2.26 (1H, m, H-7a), 2.20 (1H, m, H-7b); ^{13}C NMR (CD_3COCD_3 , 125 MHz) δ : 75.3 (C-1), 81.9 (C-2), 40.3 (C-3), 196.7 (C-4), 128.3 (C-5), 149.6 (C-6), 40.3 (C-7), 66.3 (C-8)。

化合物 2, 无色油状物, $[\alpha]_D^{22} + 4.2^\circ$ (MeOH; c 0.15), 负离子 FAB-MS m/z 155 $[M-H]^-$; 1H NMR (CD_3COCD_3 , 500 MHz) δ : 4.61 (1H, brs, H-4), 4.13 (1H, brs, H-2), 3.86 (3H, m, H-2, 8), 3.30 (1H, m, H-3a), 2.90 (1H, m, H-7b), 2.65 (1H, m, H-3b); ^{13}C NMR (CD_3COCD_3 , 125 MHz) δ : 77.5 (C-1), 84.0 (C-2), 40.3 (C-3), 65.9 (C-4), 133.8 (C-5), 131.2 (C-6), 40.2 (C-7), 67.7 (C-8)。

化合物 3, 无色油状物, $[\alpha]_D^{22} - 1.7^\circ$ (MeOH; c 0.10), 负离子 FAB-MS m/z 155 $[M-H]^-$; 1H NMR (CD_3COCD_3 , 500 MHz) δ : 4.36 (1H, m, H-2), 3.88 (2H, m, H-8), 2.96 (1H, dd, $J = 4.5$, 15.8 Hz, H-3a), 2.72 (1H, m, H-3b), 2.35 (1H, m, H-5a), 2.24 (1H, m, H-7a), 2.13 (2H, m, H-6), 2.02 (1H, m, H-7b), 1.63 (1H, m, H-5b); ^{13}C NMR (CD_3COCD_3 , 125 MHz) δ : 77.0 (C-1), 84.5 (C-2), 42.9 (C-3), 209.9 (C-4), 34.1 (C-5), 35.5 (C-6), 40.9 (C-7), 66.2 (C-8)。

化合物 4, 无色油状物, $[\alpha]_D^{22} + 4.3^\circ$ (MeOH; c 0.12), 负离子 FAB-MS m/z 157 $[M-H]^-$; 1H NMR (CD_3COCD_3 , 500 MHz) δ : 4.36 (1H, tt, $J = 10.7$, 4.2 Hz, H-4), 4.25 (1H, t, $J = 4.0$ Hz, H-2), 3.93 (2H, m, H-8), 2.44 (1H, m, Heq-3), 2.26 (1H, m, Hax-3), 2.19 (1H, m, Heq-5), 2.17 (2H, m, H-7), 2.15 (1H, m, Heq-6), 2.05 (1H, m, Hax-5), 1.96 (1H, m, Hax-6); ^{13}C NMR (CD_3COCD_3 , 125 MHz) δ : 75.2 (C-1), 81.8 (C-2), 36.1 (C-3), 66.1 (C-4), 31.3 (C-5), 32.8 (C-6), 39.7 (C-7), 65.1 (C-8)。

化合物 5, 无色油状物, $[\alpha]_D^{22} + 16.6^\circ$ (MeOH; c 0.36), 负离子 FAB-MS m/z 157 $[M-H]^-$; 1H NMR (CD_3COCD_3 , 500 MHz) δ : 3.85 ~ 3.70 (4H, m, H-2, 4, 8b); ^{13}C NMR (CD_3COCD_3 , 125 MHz) δ : 77.4 (C-1), 82.5 (C-2), 37.6 (C-3), 67.2 (C-4), 31.3 (C-5), 31.5 (C-6), 37.9 (C-7), 65.6 (C-8)。

化合物 6, 无色油状物, $[\alpha]_D^{22} + 10.5^\circ$ (MeOH; c 0.50), 负离子 FAB-MS m/z 157 $[M-H]^-$; 1H NMR

(CD_3COCD_3 , 500 MHz) δ : 4.20 (2H, m, H-8), 2.98 (2H, m, H-3a, 5a), 2.33 (2H, m, H-3b, 5b), 2.18 (1H, m, H-2b, 6b), 2.05 (2H, m, H-7), 1.86 (2H, m, H-2a, 6a); ^{13}C NMR (CD_3COCD_3 , 125 MHz) δ : 69.6 (C-1), 37.7 (C-2), 37.5 (C-3), 211.3 (C-4), 37.5 (C-5), 37.7 (C-6), 44.3 (C-7), 58.6 (C-8)。

化合物 7, 无色油状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 7.5^\circ$ (MeOH; c 0.11), 负离子 FAB-MS m/z 171 $[\text{M-H}]^-$; ^1H NMR (CD_3COCD_3 , 500 MHz) δ : 4.36 (1H, dd, $J = 3.5$, 6.8 Hz, H-6), 4.34 (1H, t, $J = 4.6$ Hz, H-2), 3.99 (2H, m, H-8), 3.23 (1H, dd, $J = 4.0$, 16.4 Hz, H-3a), 3.01 (1H, dd, $J = 6.8$, 16.6 Hz, H-5a), 2.86 (1H, m, H-5b), 2.79 (1H, dd, $J = 3.8$, 16.4 Hz, H-3b), 2.32 (2H, m, H-7); ^{13}C NMR (CD_3COCD_3 , 125 MHz) δ : 79.0 (C-1), 83.8 (C-2), 42.6 (C-3), 208.6 (C-4), 43.8 (C-5), 71.3 (C-6), 39.2 (C-7), 66.6 (C-8)。

化合物 8, 无色油状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 2.5^\circ$ (MeOH; c 0.12), 负离子 FAB-MS m/z 171 $[\text{M-H}]^-$; ^1H NMR (CD_3COCD_3 , 500 MHz) δ : 4.71 (1H, dd, $J = 3.5$, 6.8 Hz, H-6), 4.40 (1H, dd, $J = 3.8$, 4.4 Hz, H-2), 4.05 (2H, m, H-8), 3.00 (1H, dd, $J = 6.8$, 16.6 Hz, H-5a), 2.95 (1H, m, H-5b), 2.78 (1H, m, H-3b), 2.24 (2H, m, H-7); ^{13}C NMR (CD_3COCD_3 , 125 MHz) δ : 82.2 (C-1), 84.5 (C-2), 43.4 (C-3), 208.7 (C-4), 44.4 (C-5), 72.0 (C-6), 36.3 (C-7), 67.1 (C-8)。

化合物 9, 无色油状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 4.5^\circ$ (MeOH; c 0.13), 负离子 FAB-MS m/z 159 $[\text{M-H}]^-$; ^1H NMR (CD_3COCD_3 , 500 MHz) δ : 3.83 (2H, m, H-8), 3.78 (1H, m, H-4); ^{13}C NMR (CD_3COCD_3 , 125 MHz) δ : 70.4 (C-1), 36.1 (C-2), 31.5 (C-3), 70.1 (C-4), 31.5 (C-5), 36.1 (C-6), 44.6 (C-7), 59.2 (C-8)。

化合物 10, 无色油状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 16.0^\circ$ (MeOH; c 0.21), 负离子 FAB-MS m/z 159 $[\text{M-H}]^-$; ^1H NMR (CD_3COCD_3 , 500 MHz) δ : 3.80 (2H, m, H-8), 3.76 (1H, m, H-4); ^{13}C NMR (CD_3COCD_3 , 125 MHz) δ : 71.5 (C-1), 34.3 (C-2), 31.8 (C-3), 65.2 (C-4), 31.8 (C-5), 34.3 (C-6), 39.8 (C-7), 59.2 (C-8)。

化合物 11, 无色油状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} - 8.4^\circ$ (MeOH; c 0.72), 负离子 FAB-MS m/z 319 $[\text{M-H}]^-$; ^1H NMR (CD_3COCD_3 , 500 MHz) δ : 4.27 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.80 (2H, t, $J = 7.0$ Hz, H-8), 2.50 ~ 2.92 (4H, m, H-3, 5), 1.90 (2H, t, $J = 7.2$ Hz, H-7); ^{13}C NMR (CD_3COCD_3 , 125 MHz) δ : 70.3 (C-1), 37.9 (C-2), 37.7 (C-3), 214.9 (C-4), 37.7 (C-5), 37.9

(C-6), 41.9 (C-7), 66.8 (C-8), 104.3 (C-1'), 75.1 (C-2'), 78.1 (C-3'), 71.6 (C-4'), 78.0 (C-5'), 62.7 (C-6')。

2 结果与讨论

2.1 结构鉴定

使用 Sephadex LH-20, 大孔吸附树脂柱 (D101), RP-C18 和硅胶等柱层析方法, 从角蒿根中分离得到 11 个环己乙醇类化合物。

化合物 1 为一无色油状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 9.2^\circ$ (MeOH; c 0.18)。结合 ^1H NMR, ^{13}C NMR 谱及负离子 FAB-MS, 它的分子式被确定为 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ 。 ^1H NMR 谱显示化合物含有一对互相耦合的质子 δ 6.77 (1H, dd, $J = 1.5$, 10.0 Hz, H-6) 和 5.87 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-5), 结合 DEPT 谱, 还可以看出化合物含有六个亚甲基质子 δ 3.93 (1H, m, H-8a), 3.79 (1H, m, H-8b), 2.72 (1H, dd, $J = 4.3$, 16.6 Hz, H-3b), 2.50 (1H, dd, $J = 4.3$, 16.6 Hz, H-3a), 2.26 (1H, m, H-7a), 2.20 (1H, m, H-7b) 和一个次甲基质子 δ 4.13 (1H, m, H-2)。 ^{13}C NMR 和 HMQC 谱显示化合物分子中共含有 8 个碳信号, 分别是一个酮羰基信号 (δ 196.7), 一个季碳信号 (δ 75.3), 两个双键碳信号 (δ 128.3, 149.6), 一个叔碳信号 (δ 81.9) 和三个仲碳信号 (δ 40.3, 40.3, 66.3)。在 HMBC 谱中, δ 4.13 的质子信号和 δ 75.3, 40.3, 196.7, 149.6 及 66.3 的碳信号有远程相关, δ 3.93, 3.79 的质子信号和 δ 75.3, 81.9, 149.6 及 40.3 的碳信号有远程相关, δ 5.87 的质子信号和 δ 81.9, 40.3, 196.7 及 149.6 的碳信号有远程相关, δ 4.13 的质子信号和 δ 75.3, 81.9, 196.7 及 40.3 的碳信号有远程相关, 这些远程相关信号显示化合物分子中含有两个环状结构。与文献[20]对照, 化合物 1 最终被鉴定为 renyolone。

化合物 6 为一无色油状物, $[\alpha]_{\text{D}}^{22} + 10.5^\circ$ (MeOH; c 0.50)。结合 ^1H NMR, ^{13}C NMR 谱及负离子 FAB-MS, 它的分子式被确定为 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ 。 ^1H NMR 谱显示化合物 6 含有 12 个质子, 分别是 δ 4.20 (2H, m, H-8), 2.98 (2H, m, H-2a, 6a), 2.33 (2H, m, H-2b, 6b), 2.18 (1H, m, H-3b, 5b), 2.05 (2H, m, H-7), 1.86 (2H, m, H-3a, 5a), 结合 DEPT 谱, 确定它们均为亚甲基质子。 ^{13}C NMR 和 DEPT 谱显示化合物分子中共含有 8 个碳信号, 分别是一个酮羰基信号 (δ 211.3), 一个季碳信号 (δ 69.6), 六个仲碳信号 (δ 37.7, 37.5, 37.5, 37.7, 44.3)。此外, 从 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱数据可以判断出化合物分子中含有一个对称的环状结构。与文献[22]

对照,化合物 6 最终被鉴定为 4-hydroxy-4-(2-hydroxyethyl)cyclohexanone。

化合物 11 为一无色油状物, $[\alpha]_D^{22} - 8.4^\circ$ (MeOH; c 0.72)。结合 ^1H NMR, ^{13}C NMR 谱及负离子 FAB-MS, 它的分子式被确定为 $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{O}_8$ 。在 ^1H NMR 谱中, 可以明显的判断出 δ 4.27 的质子信号为一糖的端基质子信号。 ^{13}C NMR 及 HMQC 谱显示化合物分子中存在环己乙醇骨架, 与化合物 6 比较, 化合物 11 中多出了 6 个碳信号, 分别是 δ 104.3, 75.1, 78.1, 71.6, 78.0 及 62.7, 很容易判断出它们是一个葡萄糖残基的信号。与文献[23]对照, 化合物 11 最终被鉴定为 rengyoside B。

经过与文献化合物的理化性质与波谱数据的比较, 其余 8 个化合物的结构分别被鉴定为 (3a*S*, 6*R*)-2,3,3a,6,7,7a-hexahydrobenzofuran-3a,6-diol (2)^[20], (3a*R*)-hexahydro-3a-hydroxy benzofuran-6(2H)-one (3)^[20], (3a*R*, 6*R*)-octahydrobenzofuran-3a,6-diol (4)^[21], (3a*R*, 6*S*)-octahydrobenzofuran-3a,6-diol (5)^[20], (3a*S*, 4*S*)-hexahydro-3a,4-dihydroxy benzofuran-6(2H)-one (7)^[21], (3a*R*, 4*S*)-hexahydro-3a,4-dihydroxy benzofuran-6(2H)-one (8)^[20], rengyol (9)^[22], isorengyol (10)^[22]。

2.2 细胞毒性

本文采用 MTT 法^[24]测定了化合物 4,5,6,7,8,9,10,11 对细胞株 HL-60 的细胞毒活性, 结果表明它们对 HL-60 的 IC_{50} 分别为 102, 44.7, 24.6, 98.0, 47.8, 25.3, 92.3 和 47.2 $\mu\text{mol/L}$ 。

参考文献:

- [1] 中国植物志编委会. 中国植物志第 69 卷[M]. 北京: 科学出版社, 1990, 36-38.
- [2] JI T F, FENG X Z. Research progress on *Incarvillea* Juss. genus [J]. World Phytomedicines, 2003, 18: 154-157.
- [3] CHI Y M, NAKAMURA M, YOSHIZAWA T, et al. Pharmacological study on the novel antinociceptive agent, a novel monoterpene alkaloid from *Incarvillea sinensis* [J]. Biol Pharm Bull, 2005, 28: 1989-1991.
- [4] NISHINO C, KOBAYASHI K, FUKUSHIMA M. Halleridone, a cytotoxic constituent from *Cornus controversa* [J]. J Nat Prod, 1988, 51: 1281-1282.
- [5] NAKAMURA M, KIDO K, KINJO J, et al. Two novel acitinidine-type monoterpene alkaloids from *Incarvillea delavayi* [J]. Chem Pharm Bull, 2000, 48: 1826-1827.
- [6] NAKAMURA M, KIDO K, KINJO J, et al. Antinociceptive substances from *Incarvillea delavayi* [J]. Phytochemistry, 2000, 53: 253-256.
- [7] CHI Y M, YAN W M, LI J S. An alkaloid from *Incarvillea sinensis* [J]. Phytochemistry, 1990, 29: 2376-2378.
- [8] CHI Y M, YAN W M, CHEN D C, et al. A monoterpene alkaloid from *Incarvillea sinensis* [J]. Phytochemistry, 1992, 31: 2930-2932.
- [9] CHI Y M, HASHIMOTO F, YAN W M, et al. Incarvine A, a monoterpene alkaloid from *Incarvillea sinensis* [J]. Phytochemistry, 1995, 40: 353-354.
- [10] CHI Y M, HASHIMOTO F, YAN W M, et al. Two alkaloids from *Incarvillea sinensis* [J]. Phytochemistry, 1995, 39: 1485-1487.
- [11] CHI Y M, HASHIMOTO F, YAN W M, et al. Monoterpene alkaloids from *Incarvillea sinensis*. VI. Absolute stereochemistry of *Incarvillea* and structure of a new alkaloid, hydroxyincavilline [J]. Chem Pharm Bull, 1997, 45: 495-498.
- [12] CHI Y M, HASHIMOTO F, YAN W M, et al. Four monoterpene alkaloid derivatives from *Incarvillea sinensis* [J]. Phytochemistry, 1997, 46: 763-769.
- [13] NAKAMURA M, CHI Y M, KINJO J, et al. Two monoterpene alkaloidal derivatives from *Incarvillea sinensis* [J]. Phytochemistry, 1999, 51: 595-597.
- [14] CHI Y M, HASHIMOTO F, YAN W M, et al. Five novel macrocyclic spermine alkaloids from *Incarvillea sinensis* [J]. Tetrahedron Letters, 1997, 38: 2713-2716.
- [15] CHI Y M, NAKAMURA M, ZHAO X Y, et al. A novel macrocyclic spermine alkaloid from *Incarvillea sinensis* [J]. J Asian Nat Prod Res, 2007, 9: 115-118.
- [16] LUO Y, YI J, LI B, ZHANG G. Novel ceramides and a new glucoceramide from the roots of *Incarvillea arguta* [J]. Lipids, 2004, 39: 907-913.
- [17] YU Z W, ZHU H Y, YANG X S. Study on chemical constituents from *Incarvillea arguta* and their accelerating PC-12 cell differentiation [J]. Chin J Chin Materia Medica, 2005, 30: 1335-1338.
- [18] CHEN W, SHEN Y M, XU J C. Dissectol A, an unusual monoterpene glycoside from *Incarvillea dissectifoliola* [J]. Planta Med, 2003, 69: 579-582.
- [19] MOSMANN TJ. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays [J]. Immunol Methods, 1983, 65: 55-63.
- [20] HASE T, KAWAMOTO Y, OHTANI K, et al. Cyclohexylethanoids and related glucosides from *Millingtonia hortensis* [J]. Phytochemistry, 1995, 39: 235-241.
- [21] TIAN J, ZHAO Q S, ZHANG H J, et al. New clerodindins from *Clerodendrum indicum* [J]. J Nat Prod, 1997, 60: 766-769.
- [22] ABDULLAHI H, NYANDAT E, GALEFFI C, et al. Cyclohexanols of *Halleria lucida* [J]. Phytochemistry, 1986, 25: 2821-2823.

- [23] SEYA K, ENDO K, HIKINO H. Structures of rengyosides A, B and C, three glucosides of *Forsythia suspense* fruits [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28: 1495 - 1498. growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays [J]. *J Immunol Methods*, 1983, 65 (1 - 2): 55 - 63.
- [24] MOSMANN T. Rapid colorimetric assay for cellular

Cyclohexylethanoids from *Incarvillea dissectifoliola* Q. S. Zhao

LI Qin^{1,2}, SHEN Yue-mao², ZHANG Ping-hu³, ZHANG Lu-yong³, LI Ping¹

(1. Key Laboratory of Modern Chinese Medicines and Department of Pharmacognosy, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China;

2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China,

Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China;

3. New Drug Screening Center, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China)

Abstract: Eleven compounds were isolated and purified from the roots of *Incarvillea dissectifoliola* Q. S. Zhao by silica gel and Sephadex LH-20 column chromatography. On the basis of spectroscopic evidences and physiochemical properties, their structures were identified as rengyolone (1), (3aS, 6R)-2,3,3a,6,7,7a-hexahydrobenzofuran-3a,6-diol (2), (3aR)-hexahydro-3a-hydroxybenzofuran-6(2H)-one (3), (3aR, 6R)-octahydrobenzofuran-3a,6-diol (4), (3aR, 6S)-octahydrobenzofuran-3a,6-diol (5), 4-hydroxy-4-(2-hydroxyethyl) cyclohexanone (6), (3aS, 4S)-hexahydro-3a,4-dihydroxybenzofuran-6(2H)-one (7), (3aR, 4S)-hexahydro-3a,4-dihydroxy benzofuran-6(2H)-one (8), rengyol (9), isorengyol (10) 和 rengyoside B (11). All compounds are isolated from the plant for the first time. Compounds 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 showed somewhat cytotoxicity against HL-60 cell line *in vitro* with IC₅₀ values of 102, 44.7, 24.6, 98.0, 47.8, 25.3, 92.3 and 47.2 $\mu\text{mol/L}$, respectively.

Key words: *Incarvillea dissectifoliola* Q. S. Zhao; cyclohexylethanoids; chemical constituents; cytotoxicity testing

(上接第 57 页)

The Glass Transition and Physical Aging Behavior of PS/nano-CaCO₃ Composites

LI Gu, MAI Kan-cheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering// Key Laboratory of Polymeric Composites and Functional Materials of the Ministry of Education, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The glass transition temperature (T_g) of PS/nano-CaCO₃ composites and enthalpy recovery of physical aging samples were determined by differential scanning calorimetry (DSC) analysis. The results showed that nano-meter particles enhanced the segmental relaxation behavior of PS, and decreased the T_g of PS/nano-CaCO₃ composites to same extent with the increase of nano-CaCO₃ contents. The T_g of PS/nano-CaCO₃ composites moved to a higher temperature with an enhancement of enthalpy recovery, compared with pure PS after physical aging. The mass concentration with 1% or 3% nano-CaCO₃ physically aged at 68 °C or 78 °C reached a maximum enthalpy recovery near the glass transition respectively. The T_g and enthalpy recovery of PS/encapsulated nano-CaCO₃ composites became higher than those of PS/nano-CaCO₃ composites.

Key words: polystyrene; nano-CaCO₃; relaxation; segment; physical aging