

反应时间的及温度的升高而增加,当在室温条件下搅拌反应 72 h,可全部生成焦脱镁叶绿酸 a。因此,本实验研究提供了一条以蚕沙粗品叶绿素为原料,经浓盐酸降解一步反应制备焦脱镁叶绿酸 a 的新合成途径。

致谢:样品的 FAB-MS 谱由中国科学院上海有机化学研究所傅桂香研究员测定;¹H-NMR 谱由复旦大学分析测试中心吴泰流老师测定;IR 谱由本校药学院分析测试中心王勇测定;UV 谱本所仪器室测定。

参 考 文 献

- 1 胡龙勤,等. 国外药学-合成药、生化药、制剂分册,1987,8(3):146
- 2 胡龙勤,等. 医药工业,1988,19(4):157
- 3 Hynnien P H, *et al.* Synthesis,1980,46(7):539
- 4 Wasielewski M R, *et al.* J Org Chem,1980,45:1969
- 5 Lee S J H, *et al.* J Chem Soc Perkin Trans I,1993,2369
- 6 方 瑛,等. 有机化学,1995,15(5):493
- 7 Smith M, *et al.* J Am Chem Soc, 1985,107:4946

(1998-11-05 收稿)

大叶买麻藤化学成分研究[△]

中国协和医科大学

中国医学科学院

药物研究所(北京 100050) 陈 浩* 林 茂**

摘 要 从大叶买麻藤 *Gnetum montanum* 藤茎中分得 10 个已知化合物。经理化常数和光谱分析鉴定为异丹叶大黄素(isorhapontigenin, I),白藜芦醇(resveratrol, II),胡萝卜苷(daucosterol, III),β-谷甾醇(β-sitosterol, IV),硬脂酸(stearic acid, V),买麻藤戊素(gnetifolin E, VI),买麻藤醇(gnetol, VII),异丹叶大黄素-3-O-β-D-葡萄糖苷(isorhapontigenin-3-O-β-D-glucopyranoside, VIII),(-)-ε-viniferin(IX),买麻藤丙素(gnetifolin C, X)。化合物 V 首次从买麻藤属植物中分得。

关键词 大叶买麻藤 藤茎 二苯乙烯

大叶买麻藤主要分布于我国云南南部,广东等省及东南亚地区^[1],在民间与小叶买麻藤混用,治疗风湿性关节炎,腰肌劳损,筋骨酸软,跌打损伤,溃疡出血,支气管炎等疾病^[2]。经药理动物试验证实大叶买麻藤乙醇提取物对大鼠蛋清性及酵母性关节炎有明显抗炎作用。为了阐明其活性成分,为此进行了化学成分研究。

有关大叶买麻藤化学成分研究,云南大学周建波等^[3]从其水溶性部分得到 6 个化合物,它们分别是:2-羟基-3-甲氧基-4-甲氧羰基吡咯,2-羟基-3-甲氧基-4-甲氧羰基吡咯,3,4-二羟基-4-甲氧基二苄醚,2,3-二苯基

吡咯和胺甲基甲醇。

作者从云南西双版纳产大叶买麻藤藤茎的 60%乙醇提取物中得到 15 个单体,其中 5 个结构正待鉴定。本文报到结构已鉴定清楚的 10 个化合物。

大叶买麻藤藤茎的 60%乙醇提取物,经过 80%乙醇沉淀和 50%丙酮沉淀除去杂质后,溶解部分经聚酰胺柱层析,硅胶常压,低压柱层析,反相低压,中压、高压柱层析,并结合制备薄层层析等手段,得到 15 个化合物,通过各种光谱、生源推测及化学手段鉴定为:异丹叶大黄素(isorhapontigenin, I),白藜芦醇(resveratrol, II),胡萝卜苷(daucos-

* Address: Chen Hao, Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences, Peking Union Medical College, Beijing

** 通讯联系人

[△]国家自然科学基金资助项目 NO39570836

terol, Ⅲ), β -谷甾醇(β -sitosterol, Ⅳ), 硬脂酸(stearic acid, Ⅴ), 买麻藤戊素(gnetifolin E, Ⅵ), 买麻藤醇(gnetol, Ⅶ), 异丹叶大黄素-3-O- β -D-葡萄糖苷(isorhapontigenin-3-O- β -D-glucopyranoside, Ⅷ), (—) ϵ -viniferin (Ⅸ), 买麻藤丙素(gnetifolin C, Ⅹ)。还有 5 个成分为丹叶大黄的二聚体, 其结构正在鉴定中。

1 仪器和试剂

熔点用 Boetius 熔点仪测定, 温度计未校正; 旋光用 Perkin-Elmer 241 光谱仪测定; 质谱用 ZAB-2F MAT, 711 型质谱仪测定; 红外用 Perkin-elmer 683 型光谱仪测定; 核磁共振谱用 Bruker AM-500 型核磁共振测定; 硅胶薄层板用硅胶 GF254(10~40 μ) 加水调制; 低压硅胶柱层析用硅胶 H(10~40 μ), N_2 加压($9.807 \sim 49.04$) $\times 10^3$ Pa(以上所用硅胶均为青岛海洋化工厂产品); 反相低压柱层析: ODS- C_{18} (35~70 μ), Alltech 出品, N_2 加压($9.807 \sim 49.04$) $\times 10^3$ Pa; 反相中压柱层析: UVILOG-5 Ⅲ A 型检测器(254 nm), X. 24. 290x 型泵, Lobar Rp- C_8 (25~40 μ)柱; 酰胺柱层析: 100~130 目(湖南澧县一中试剂厂生产)。

2 提取与分离

大叶买麻藤干燥藤茎碎块(15 kg), 60% 乙醇回流提取 3 次, 滤液合并减压浓缩呈膏状后, 用 80% 乙醇溶解, 弃去不溶物, 可溶性部分减压浓缩成膏状后, 再用 50% 丙酮溶解, 滤去不溶物, 可溶性物减压浓缩得膏(898 g)。用聚酰胺拌样, 经聚酰胺柱层析用 H_2O , 30% EtOH, 50% EtOH, 95% EtOH, $(CH_3)_2CO$ 分别洗脱, 得到 A, B, C, D, E 5 个部分。

D 部分(95% EtOH 洗脱, 125 g), 经粗硅胶干柱层析, 以 $CHCl_3$ - CH_3OH - H_2O (8:1.5:1, 下层)为洗脱剂, 展开至柱底, 切割为 I, II, III, IV, V, VI, VII 7 个部分。

I (20 g) 经硅胶柱层析, 以 $CHCl_3 \rightarrow CHCl_3$ - CH_3OH (19:1)为洗脱剂, 收集 20 份

(50 mL/份), 第 3~4 份, 经硅胶低压柱层析, 以 $cyclohexane$ -EtOAc(4:1)为洗脱剂得化合物 IV(100 mg)。

III (6.7 g), 经硅胶低压柱层析, 以 $CHCl_3$ - CH_3OH - H_2O (8:1.5:1, 下层)为洗脱剂, 收集 30 份(100 mL/份)。第 12~19 份(1 g), 经硅胶低压柱层析, $CHCl_3$ - CH_3OH (9:1)为洗脱剂, 得到化合物 I 和 II 的粗品。化合物 I 粗品经硅胶制备薄层层析($CHCl_3$ - CH_3OH , 9:1)纯化, CH_3OH - H_2O 重结晶得到化合物 I。化合物 II 粗品经硅胶制备薄层层析($CHCl_3$ - CH_3OH , 9:1)精制, Rp-8 中压液相柱层析(流动相: CH_3OH - H_2O , 6:4)纯化, CH_3OH - H_2O 重结晶得到化合物 II。第 25~30 份, 放置析出白色无定型粉末, 过滤, 甲醇冲洗, 得到化合物 III。

IV 和 V (18 g), 经硅胶柱层析, $CHCl_3$ - CH_3OH (6:1)为洗脱剂, 收集 30 份, 合并为 a, b, c, d 4 个部分。

a(2.6 g), 经硅胶低压柱层析, $cyclohexane$ -EtOAc- CH_3OH (1:1:0.1)为洗脱剂, 得化合物 VI 粗品。经硅胶制备薄层层析精制及 Sephadex LH-20 凝胶柱层析(甲醇为洗脱剂)纯化, 丙酮-苯重结晶, 得化合物 VI。

b(2.7 g), 经硅胶低压柱层析, $cyclohexane$ -EtOAc(4:1)为洗脱剂, 收集 25 份(150 mL/份), 合并第 16~20 份, 取 70 mg 经 Rp-8 中压液相柱层析(流动相: CH_3OH - H_2O , 6:4)纯化, 得以化合物 X(50 mg)。

c(3 g), 经硅胶低压柱层析, $petrol$ -EtOAc- CH_3OH (5:5:0.5)为洗脱剂, 收集 30 份(100 mL/份), 第 5~6 份(200 mg), 经 ODS Rp-18 低压液相柱层析(流动相: CH_3OH - H_2O -HOAc 45:55:0.3)及 Sephadex LH-20 凝胶柱层析(甲醇为洗脱剂)纯化, 以醋酐-吡啶常法乙酰化, 硅胶制备薄层层析($cyclohexane$ -EtOAc 2:1)精制, 得到化合物 IV 的乙酰物(5 mg)。

d(200 mg), 经两次硅胶制备薄层层析($CHCl_3$ - CH_3OH -EtOAc- H_2O 2:2:4:1,

下层)精制,得到化合物 VI (150 mg)。

C 部分(聚酰胺柱层析以 50% EtOH 洗脱),经大孔吸附树脂柱层析,以 H₂O, 20% EtOH, 50% EtOH 洗脱得到 C₁, C₂, C₃ 3 部分,取 C₃ 中 200 mg,经两次硅胶制备薄层层析(CHCl₃-CH₃OH-EtOAc-H₂O 2:2:4:1,下层)精制,得到化合物 VIII (15 mg)。

3 鉴定

化合物 I:淡黄色针状结晶(甲醇-水), mp 183℃~185℃,薄层 Rf 值、mp 和 IR 图谱与异丹叶大黄素标准品一致。

化合物 II:无色针状结晶(甲醇-水), mp 254℃~256℃,薄层 Rf 值、mp 和 IR 图谱与白藜芦醇标准品一致。

化合物 III:白色无定型粉末, mp 286℃~293℃,薄层 Rf 值、mp 和 IR 图谱与胡萝卜苷标准品一致。

化合物 IV:白色针晶(氯仿-甲醇), mp 135℃~137℃,薄层 Rf 值、mp 和 IR 图谱与β-谷甾醇标准品一致。

化合物 V:淡黄色结晶, mp 52℃~54℃,薄层 Rf 值、mp、MS 和 IR 图谱与硬脂酸标准品一致。

化合物 VI:淡黄色无定形粉末, $[\alpha] = -33.2^\circ$ (c, 0.78, Me₂CO)。旋光值和 IR 图谱与买麻藤戊素标准品一致。

化合物 VII:淡黄色结晶(苯-丙酮), mp

268℃~270℃,薄层 Rf 值, mp, MS 和 IR 图谱与买麻藤醇标准品一致。

化合物 VIII:淡黄色无定形粉末, $[\alpha] = 42.6^\circ$ (c, 0.67, Me₂CO),薄层 Rf 值、旋光值和 IR 图谱与异丹叶大黄素-3-O-β-D-葡萄糖苷标准品一致。

化合物 IX:淡黄色无定形粉末, $[\alpha] = -70^\circ$ (c, 0.067, Me₂CO)。全乙酰物为无色无定形粉末; EIMS (rel. int.) m/z: 664 (M⁺, 45%), 622 (52), 580 (40), 538 (20), 496 (10), 107 (20), 43 (100);薄层 Rf 值,旋光值与(-) ε-viniferin 标准品一致。

化合物 X:淡黄色无定形粉末,全乙酰物为无色针晶(丙酮-水), mp 172℃~174℃。IR、¹H NMR 数据与买麻藤丙素的乙酰物一致^[4]。薄层 Rf 值与买麻藤丙素标准品一致。

致谢:样品由中国医学科学院药用植物研究所云南分所江开交先生采集,本所宋万志教授鉴定,药效试验由朱秀媛,程桂芳教授等测定。本所仪器室代测各种光谱。

参考文献

- 1 中国科学院《中国植物志》编委会. 中国植物志(第7卷). 1978:492
- 2 江苏新医学院编. 中药大辞典. 上册. 上海:上海人民出版社, 1997:990
- 3 周建波,等. 植物学报, 1989, 18:234
- 4 Lin M, et al. Phytochemistry, 1992, 31:633

(1998-06-05 收稿)

多蕊红茴香化学成分的研究

北京中医药大学 中药化学教研室 (100029)
药用植物教研室

王晓强* 郭亚健
杨春澍

多蕊红茴香 *Illicium henryi* var. *multistamineum* A. C. Smith 为八角科植物,分布于我国四川东部^[1]。

杨春澍等采用气质联用的方法,从多蕊红茴香果皮挥发油中鉴定出 48 个成分,主要有苧烯、α-蒎

烯、柠檬烯、δ-3-蒎烯、1,8-桉叶油醇^[2]等,其它成分研究未见文献报道。作者对四川巫溪产的多蕊红茴香果皮的化学成分进行了研究,分离得到了 9 个化合物,分别鉴定为 β-谷甾醇(I),对羟基苯甲酸(II),反式香豆酸(III),3,4-O-异亚丙基莽草酸

* 王晓强 男,硕士,副教授。1987年毕业于北京中医药大学中药系,主要从事于“中药活性成分及质量标准研究”,参加国家及部级科研课题 4 项,获北京市科技进步二等奖 1 项,已发表论文 14 篇。