

## 瑞香狼毒化学成分的研究( I )<sup>△</sup>

辽宁中医学院(沈阳 110032) 刘桂芳\* 付玉芹 侯风飞 杨松松  
沈阳市沈河区中医院 赵端凌 刘全国

**摘 要** 从瑞香狼毒(*Stellera chamaejasme* L.)的根中分得 12 个化合物。经理化鉴别和光谱分析推定晶Ⅷ是新化合物,为 7-甲氧基西瑞香素(7-methoxydaphnoritin),命名为异西瑞香素(isodaphnoretin),晶Ⅵ为西瑞香素(daphnoretin),晶Ⅱ为伞形花内酯(umbelliferone),晶Ⅴ为胡萝卜甙,晶Ⅲ为β-谷甾醇,晶Ⅰ、Ⅳ和Ⅶ是首次从该植物中分得。

**关键词** 瑞香狼毒 西瑞香素 异西瑞香素 伞形花内酯 胡萝卜甙

瑞香狼毒 *Stellera chamaejasme* L. 又名断肠草,与大戟科植物狼毒大戟 *Euphorbia fischeriana* Steud. 和月腺大戟 *E. ebiacteolata* H. 同作狼毒入药,其性味苦平、有毒,有逐水祛痰破积杀虫之功效<sup>[1]</sup>。近年来东北和河北地区用来治疗胃癌、肠癌、肺癌等<sup>[2,3]</sup>。对瑞香狼毒的化学成分曾有报道<sup>[4~7]</sup>。几年来作者对瑞香狼毒采用了系统溶剂法、酸水解法、硅胶 H、硅胶层析法等,从该植物中分得 12 个化合物结晶(晶Ⅰ~Ⅻ)。其中Ⅷ系新化合物,为 7-甲氧基西瑞香素,命名为异西瑞香素(isodaphnoretin),晶Ⅵ为西瑞香素(daphnoretin),晶Ⅱ为伞形花内酯(umbelliferone),晶Ⅴ为胡萝卜甙,晶Ⅲ为β-谷甾醇。晶Ⅰ、Ⅳ、Ⅶ均为首次从该植物中分得。本文报道晶Ⅵ、Ⅶ的分离鉴定,其余几个化合物结晶正在测试中。据报道瑞香素对实验小鼠营养性血流量有明显改善作用,并具有抗肿瘤的作用<sup>[8]</sup>。

晶Ⅵ为针状结晶,mp243~246℃,在紫外光下有香豆素的蓝色荧光。UVλ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup>nm: 225,268,326,342 提示有香豆素母核的特征吸收。加入 NaOMe 后,240,288,320,408 在碱性溶液中即向红移动,提示在 C<sub>7</sub> 位有游离的羟基存在。由元素分析和质谱分子离子峰

352(100%),求出分子式为 C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub>。IRν<sub>max</sub><sup>KBr</sup>cm<sup>-1</sup>: 3340(游离的 Ar-OH),1728,1714(2 个内酯羰基吸收),1325,1140(为 ν<sub>C-O-C</sub>),1610,1580,1510,1456(芳核 ν<sub>C=C</sub>),906(孤氢),840(芳核上二邻氢)。<sup>1</sup>H-NMRδppm: 3.35(3H,s,C<sub>6</sub>-OCH<sub>3</sub>),10.20(1H,加 D<sub>2</sub>O 峰消失,为 Ar-OH),7.96(1H,d,J=9.5Hz)和 6.28(1H,d,J=9.5Hz)为一组 AB 型质子,为 C<sub>4</sub>-H 和 C<sub>3</sub>-H,7.63(1H,d,J=7.5Hz)和 7.04(1H,dd,J=7.5Hz)为一组 AB 型质子,为 C<sub>5</sub>-H 和 C<sub>6</sub>-H,7.79,7.14,7.09,6.81 有 4 个单氢单峰为 C<sub>4</sub>-H、C<sub>5</sub>-H、C<sub>8</sub>-H、C<sub>8</sub>-H。氢谱共有 8 个单氢上的质子存在,提示为二取代的双香豆素类化合物。氢谱的 δ3.35ppm(3H,s)和碳谱 δ56.2ppm 伯碳进一步证实有一甲氧基存在。质谱的裂解规律进一步证实了双香豆素母核和取代基存在,见图 1。晶Ⅵ的<sup>1</sup>H-NMR 化学位移与偶合常数支持上述结构。查阅有关双香豆素类化合物的文献,晶Ⅵ与西瑞香素(daphnoritin)一致,<sup>13</sup>C-NMR 化学位移见附表与文献报道的西瑞香素完全相符<sup>[9]</sup>,确定晶Ⅵ为西瑞香素。

晶Ⅶ系细针状结晶,mp238~240℃,在紫外光下具有强烈灰蓝色荧光。FeCl<sub>3</sub> 反应阴性,提示无 Ar-OH。UVλ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup>nm: 224,264,

\* Address: Liu Guifang, Liaoning College of Traditional Chinese Medicine, Shenyang

△ 为辽宁省科委资助研究选题,此文部分内容在东北三省第一届天然药物学术会议交流。

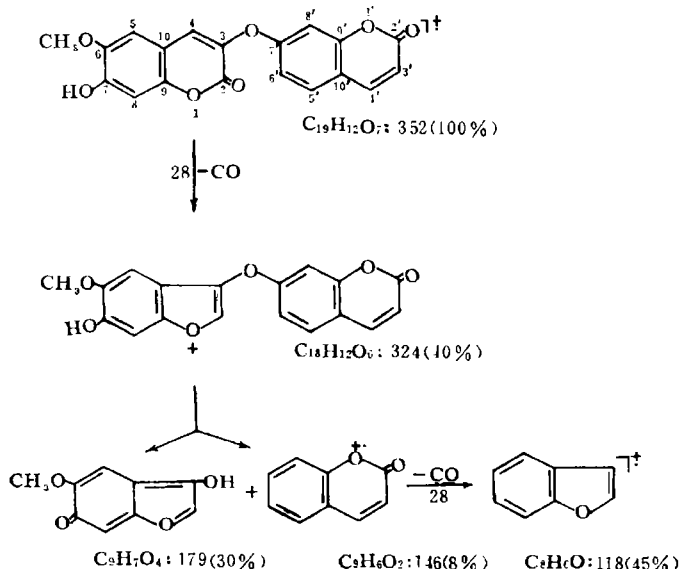


图1 晶Ⅵ的质谱裂解规律

322, 338, 加入 NaOMe 后无变化, 进一步提示在碱性条件下无变化, 证实无  $\text{C}_7\text{-OH}$  存在。由元素分析和质谱  $366(\text{M}^+)$ , 求出分子式为  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_7$ 。红外光谱与晶Ⅶ的主要区别为无  $\text{Ar-OH}$  吸收峰。比较晶Ⅶ和晶Ⅷ的理化性质及紫外和红外光谱数据, 提示晶Ⅷ也是一个双香豆素类化合物。氢谱显示有 8 个质子存在, 进一步提示晶Ⅷ为双香豆素二取代类化合物。分析氢谱数据,  $\delta 3.30\text{ppm}(3\text{H},$

$\text{s})$ ,  $\delta 3.45\text{ppm}(3\text{H}, \text{s})$  为 2 个甲氧基, 碳谱  $\delta 52.0\text{ppm}(\text{q})$ ,  $\delta 50.2\text{ppm}(\text{q})$  证实确有 2 个甲氧基存在。分析质谱的裂解主要碎片, 证实晶Ⅷ为 6,7-二甲氧基双香豆素, 见图 2。晶Ⅷ的氢谱化学位移及偶合常数支持上述结构。

$^{13}\text{C-NMR}$  化学位移值见表。与晶Ⅶ对比, 分析推定晶Ⅷ为 7-甲氧基西瑞香素, 命名为异西瑞香素(isodaphnoretin)。

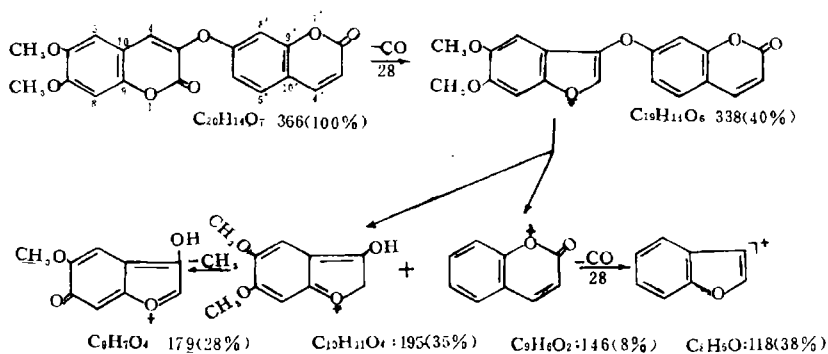


图2 晶Ⅶ的质谱裂解规律

## 1 仪器与试剂

熔点 XVC-L 型微量熔点测定仪(温度未校正), 红外用 WFD-Ⅱ 型光谱仪测定; 紫外用岛津 UV-265FFW 型仪测定; 核磁共振

用 Fx-602 型核磁共振仪测定; 质谱用 JMS300-JMA2000 色谱质谱联用仪测定。层析用硅胶为青岛海洋化工厂出品。

## 2 提取和分离

瑞香狼毒的 70%乙醇提取物 180g(药材采自内蒙昭乌达盟地区,经本院鉴定教研室纪俊元教授鉴定)与硅藻土 150g 混匀,置索氏提取器中依次用正己烷、氯仿、乙酸乙酯、丙酮、甲醇回流提取,分别得正己烷、氯仿、乙酸乙酯、丙酮、甲醇提取物。

取正己烷提取物 10g,经硅胶 H 干柱层析,正己烷、氯仿、丙酮依次洗脱。在氯仿-丙酮(5:8)洗脱液中得到黄色粉末 1.2g,继用硅胶 H 制备薄层层析,氯仿-乙酸乙酯-甲醇(5:1:0.5)展开,刮取 2 个色带,用乙醇反复重结晶得晶Ⅶ和晶Ⅷ。

取丙酮提取物 5g 进行硅胶柱层析,依次用正己烷、乙醚、丙酮、甲醇洗脱。在正己烷-乙醚-丙酮-甲醇(8:1:1:1)洗脱液中得浅黄色粉末,用等体积乙醚和丙酮混合溶剂重结晶得类白色晶体为晶Ⅱ。

取甲醇提取物 4.8g 进行硅胶柱层析,在乙酸乙酯-丙酮(9:1)洗脱液中得浅黄色粗晶,经乙酸乙酯反复重结晶得无色针状结晶,为晶Ⅲ。在丙酮-甲醇(4:6)洗脱液中得黄褐色粉末,用甲醇反复重结晶得类白色粉末为晶Ⅴ。

### 3 鉴定

晶Ⅶ:浅黄色针晶,难溶于氯仿、乙醚和丙酮,可溶于甲醇、乙醇。mp243~246℃(温度未校正)。在紫外光下有强烈蓝色光,FeCl<sub>3</sub>反应棕红色。UVλ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup>nm:225,268,326,342;UVλ<sub>max</sub><sup>NaOMe</sup>nm:240,288,320,408。IRν<sub>max</sub><sup>KBr</sup>cm<sup>-1</sup>:3340,1728,1714,1610,1580,1510,1456,1140,906,840。元素分析:C65.68%,H3.40%,O30.28%。MSm/z(%):352(M<sup>+</sup>,100),324(40),179(30),146(8),118(45)。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)δppm:3.35(3H,s),6.28(1H,d,J=9.5Hz),7.96(1H,d,J=9.5Hz),7.63(1H,d,J=7.5Hz),7.04(1H,d,J=7.5Hz),7.79(1H,s),7.14(1H,s),7.09(1H,s),6.81(1H,s),10.20(1H,s,能被重水交换的 Ar-OH)。<sup>13</sup>C-NMR 见表。

晶Ⅷ:黄色细针状结晶,mp236~238℃,

表 化合物Ⅶ、Ⅷ的<sup>13</sup>C-NMR 化学位移值  
(DMSO-d<sub>6</sub>,δppm)

| 碳位   | 晶Ⅶ       | 晶Ⅷ       |
|------|----------|----------|
| 2    | 159.5(s) | 159.2(s) |
| 3    | 135.8(s) | 135.6(s) |
| 4    | 129.5(d) | 129.3(d) |
| 5    | 109.8(d) | 110.0(d) |
| 6    | 145.4(s) | 145.3(s) |
| 7    | 147.3(s) | 147.3(s) |
| 8    | 104.0(d) | 104.0(d) |
| 9    | 150.4(s) | 180.3(s) |
| 10   | 114.0(s) | 114.1(s) |
| 2'   | 159.2(s) | 159.3(s) |
| 3'   | 113.6(d) | 113.4(d) |
| 4'   | 143.2(d) | 143.1(d) |
| 5'   | 129.2(d) | 129.1(d) |
| 6'   | 113.0(d) | 113.1(d) |
| 7'   | 156.0(s) | 156.1(s) |
| 8'   | 102.4(s) | 102.4(s) |
| 9'   | 154.8(s) | 154.7(s) |
| 10'  | 114.0(s) | 114.0(s) |
| MeO- | 56.2(q)  | 52.0(q)  |
|      |          | 50.2(q)  |

在紫外灯下有强烈灰蓝色荧光。FeCl<sub>3</sub>反应阴性,难溶于氯仿、乙醚、丙酮,可溶于甲醇和乙醇。UVλ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup>nm:224,264,322,338,加入 NaOMe 无变化。IRν<sub>max</sub><sup>KBr</sup>cm<sup>-1</sup>:2910,1720,1740,1301,1343,1145,1126,1610,1584,1238,1207,995,863,796。元素分析:C65.58%,H3.83%,O30.6%,MSm/z(%):366(M<sup>+</sup>,100),338(40),195(35),179(28),146(8),118(38)。分子式为 C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)δppm:3.30(3H,s),3.45(3H,s),6.24(1H,d,J=9.5Hz),7.92(1H,d,J=9.5Hz),7.60(1H,d,J=7.5Hz),7.00(1H,d,J=7.5Hz),7.75(1H,s),7.10(1H,s),7.06(1H,s),6.79(1H,s)。<sup>13</sup>C-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)δppm 见表。

晶Ⅱ:白色结晶,mp226~228℃,在碱水微热可溶,加酸水析出,FeCl<sub>3</sub>反应阳性,在紫外光下显蓝色荧光。UVλ<sub>max</sub><sup>MeOH</sup>nm(logε):244(3.51),255(3.41),325(4.21);UVλ<sub>max</sub><sup>NaOMe</sup>nm(logε):372.2(4.21),红移 47nm,提示有 C<sub>7</sub>-OH。IRν<sub>max</sub><sup>KBr</sup>cm<sup>-1</sup>:3320,1711,1682,1325,

1140,1605,1574,1510,1456,906,840。氢谱和碳谱数据与文献报道的 7-羟基香豆素完全相符<sup>[6,10]</sup>。晶Ⅱ与 7-羟基香豆素标准品测混熔点不下降,共薄层  $R_f$  完全相符,确定晶Ⅱ为 7-羟基香豆素,即伞形花内酯。

晶Ⅴ:白色粉末,Molish 反应紫红色,L-B 反应阳性。与胡萝卜甙标准品测混熔点不下降,共 TLC 其  $R_f$  值完全相符,推定晶Ⅴ为胡萝卜甙。

晶Ⅲ:白色晶体,mp138~140℃,L-B 反应阳性,Molish 反应阴性。与  $\beta$ -谷甾醇标准品测混熔点不下降,共 TLCR<sub>f</sub> 值完全相同,确定晶Ⅲ为  $\beta$ -谷甾醇。

致谢:红外、紫外光谱由辽宁中医学院中心实验室沙明、曹爱民代测;质谱、核磁共振

由辽宁省理化测试中心代测。

### 参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 下册. 上海:上海人民出版社,1977. 1898
- 2 申屠瑾,等. 中西医结合杂志,1984,4(1):46
- 3 杨宝印,等. 中药通报,1986,11(1):58
- 4 杨伟文,等. 兰州大学学报,1983,19(4):109
- 5 黄文魁,等. 科学通报,1977,3(4):50
- 6 吴玉德,等. 西北药学杂志,1988,3(3):20
- 7 Towner T, et al. J Pharm Sci, 1979, 68:664
- 8 国家医药局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册. 北京:人民卫生出版社,1986. 307
- 9 Leek H, et al. J Nat Prod, 1981, 44(5):530
- 10 陈德昌. 碳谱及其在中草药化学中的应用. 北京:人民卫生出版,1981. 348

(1994-09-06 收稿)

## Studies on the Chemical Constituents of Chinese *Stellera* (*Stellera chamaejasme*) (I)

Liu Guifang, Zhao Chuanling, et al

Twelve compounds (I ~ XII) were isolated from the root of *Stellera chamaejasme* L. Five (Ⅱ, Ⅲ, V, VI, VIII) of them were elucidated by spectroscopic and chemical methods as 7-methoxydaphnoretin (VIII), daphnoretin (VI), umbelliferone (Ⅱ), daucosterol (V) and  $\beta$ -sitosterol (Ⅲ). VIII is a new compound named isodaphnoretin. Ⅱ and V, VI, VIII were isolated for the first time from this plant.

## 红参须根中多肽成分的分离与鉴定

白求恩医科大学(长春 130021)

吉林省中医中药研究院剂型室

焦连庆\* 魏俊杰 徐景达

于敏

**摘要** 用反相高效液相色谱技术从红参须根中分得一个新的多肽化合物。根据氨基酸组成分析, SDS-聚丙烯酰胺凝胶电泳和高效排阻层析分子量测定结果, 鉴定为 33 肽。文中还报道应用组织培养技术和免疫手段, 研究了红参须根多肽的活性, 并与人参皂甙的活性进行了对比。

**关键词** 红参须根多肽 SDS-聚丙烯酰胺凝胶电泳 高效排阻层析

人参 *Panax ginseng* C. A. Mey. 属五加科植物, 主要化学成分是人参皂甙, 迄今已有大量的研究和报道<sup>[1~8]</sup>。近年来, 国内外学者开始对人参水溶性成分多肽类进行研究<sup>[1~8]</sup>, 但有关红参须根中多肽的研究尚未

见报道。

本文采用超滤、大孔树脂吸附、Sephadex G-25 柱层析、DEAE-cellulose 分步抽提和 RPHPLC 等研究方法, 从红参须根中得到一个多肽, 命名为 RGHP-Ⅱ<sub>B2</sub>。将其

\* Address: Jiao Lianqing, Norman Berthune Medical University, Changchun