

95(36), 81(42), 69(74) $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 5.54 (1H, dd, $J=8.1, 3.1$ Hz, H-15), 3.20 (1H, dd, $J=4.9, 10.6$ Hz, H-3), 1.20~2.10 (22H, m), 1.09 (3H, s, CH₃), 1.00 (3H, s, CH₃), 0.98 (3H, s, CH₃), 0.95 (3H, s, CH₃), 0.93 (3H, s, CH₃), 0.91 (3H, s, CH₃), 0.82 (3H, s, CH₃), 0.80 (3H, s, CH₃) $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ 158.11, 116.90, 79.10, 55.56, 49.31, 48.78, 41.35, 39.00, 38.78, 38.02, 37.76, 37.74, 37.59, 36.70, 35.81, 35.15, 33.72, 33.37, 33.12, 29.94, 29.85, 28.82, 28.02, 27.17, 25.92, 21.34, 18.82, 17.52, 15.47, 15.44 碳谱显示有 30 个碳,提示该化合物为三萜类化合物 氢谱示有 8 个甲基,且结构中有一个羟基和一个双键 以上光谱数据与文献^[7]报道的蒲公英萜醇一致,鉴定化合物IV为蒲公英萜醇。

化合物I: 无色针晶, mp 161 $^{\circ}\text{C}$ ~162 $^{\circ}\text{C}$ (丙酮), Liebermann反应阳性,与紫菀酮对照品薄层色谱 Rf值及显色行为一致,化合物I 鉴定为紫菀酮。

化合物II: 无色针晶, mp 258 $^{\circ}\text{C}$ ~259 $^{\circ}\text{C}$ (石油醚-醋酸乙酯), Liebermann反应阳性,与木栓酮对照品薄层色谱 Rf值及显色行为一致,化合物II 鉴定为木栓酮。

化合物III: 无色片晶, mp 287 $^{\circ}\text{C}$ ~289 $^{\circ}\text{C}$ (石油醚-醋酸乙酯), Liebermann反应阳性,与表木栓醇对照品薄层色谱 Rf值及显色行为一致,化合物III鉴定为表木栓醇。

化合物V: 无色针晶, mp 136 $^{\circ}\text{C}$ ~137 $^{\circ}\text{C}$ (石油

醚-醋酸乙酯), Liebermann反应阳性 与 β -谷甾醇对照品薄层色谱 Rf值及显色行为一致,化合物V 鉴定为 β -谷甾醇。

化合物VI: 无色针晶, mp 166 $^{\circ}\text{C}$ ~167 $^{\circ}\text{C}$ (石油醚-醋酸乙酯), Liebermann反应阳性,与豆甾醇对照品薄层色谱 Rf值及显色行为一致,化合物VI鉴定为豆甾醇。

化合物VII: 白色粉末, mp 285 $^{\circ}\text{C}$ ~286 $^{\circ}\text{C}$ (石油醚-醋酸乙酯), Liebermann反应阳性 与胡萝卜苷对照品薄层色谱 Rf值及显色行为一致,化合物VII鉴定为胡萝卜苷。

References

- [1] *Ch P* (中国药典) [S]. 2000 ed. Vol II .
- [2] Lu Y H, Wang Z T, Xu L S, *et al.* The phenolic compounds from *Aster tataricus* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(1): 17-18.
- [3] Akihisa T, Kimura Y, Tai T, *et al.* New pentapeptides from *Aster tataricus* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1999, 47(8): 1161-1163.
- [4] Cheng D L, Yu S, Hartmann R, *et al.* New pentapeptides from *Aster tataricus* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 41(1): 225-227.
- [5] Monta H, Nagashima S, Takeya K, *et al.* Cyclic peptides from higher plants XII. Structure of a new peptide, astin J, from *Aster tataricus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43(2): 271-273.
- [6] Gao J H, Wang H W, Song G Q, *et al.* Structure and stereochemistry analysis of two phenolic compounds from *Aster tataricus* by NMR [J]. *Chin J Magn Resonance* (波谱学杂志), 1994, 11(4): 391-397.
- [7] Wang J Z, Wang F P. Studies on the chemical constituents of *Codonopsis tangshen* Oliv. [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1996, 8(2): 8-12.

鸡血藤化学成分的研究

严启新,李萍*,胡安明*

(中国药科大学,江苏 南京 210038)

鸡血藤为传统中药,《中华人民共和国药典》2000年版一部收载鸡血藤为豆科植物密花豆 *Spatholobus suberectus* Dunn的干燥藤茎,其性温,味苦、甘,归肝、肾经,有补血、活血、通络的功效,用于月经不调、血虚萎黄、风湿痹痛等症^[1]。现代药理研究表明:鸡血藤有抑制血小板聚集、降低血压、抗

心律失常等作用^[2]。

为寻找反映鸡血藤质量的化学成分,对鸡血藤进行系统的化学研究,从其脂溶性部位中分得 6 个化合物^[3],从其醋酸乙酯和正丁醇部位中分得到 6 个化合物。通过光谱数据和理化常数分析,鉴定了它们的结构,分别为 7-酮基谷甾酮(I)、大黄素(II)、

* 收稿日期: 2002-12-16

基金项目: 国家重点科技项目(攻关)专题部分内容(99-929-01-31)

* 通讯作者 Tel (025) 5322256 E-mail lipingli@public1.ptt.js.cn

大黄酸(III)、芦荟大黄素(IV)、胡萝卜苷(V)和表儿茶精(VI),其中化合物I~IV为首次从该属植物中分得

1 仪器与材料

X-4型显微熔点测定仪(温度未校正);岛津UV-2501PC型可见-紫外分光光度计;NICOLET Impact-410型红外光谱仪(KBr压片);Applis-M S型质谱仪;Bruker ACF-300型核磁共振仪,内标用TMS;柱色谱及薄层色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品;所用试剂均为分析纯

2 提取与分离

鸡血藤药材 10 kg,粉碎,95%乙醇回流提取 2 次,每次 8 h,合并乙醇提取液减压浓缩,得浸膏(0.7 kg)。浸膏液加适量水溶解,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,浸膏分别为 17, 34, 170 g,醋酸乙酯、正丁醇浸膏部分经氯仿-甲醇反复硅胶柱色谱,得化合物I(40 mg),II(20 mg),III(20 mg),IV(4 mg),V(10 mg),VI(10 mg)。

3 鉴定

化合物I:无色针晶(醋酸乙酯),mp 130°C~131°C。Liebermann-Berchard反应阳性 IR光谱显示 1 887 cm⁻¹为羰基吸收峰 ¹³C-NMR(CDCl₃)谱显示 29个碳,其中 δ202.2, 199.3为羰基化学位移,推测有 2个羰基,161.3, 125.4为双键碳化学位移信号。 ¹³C-NMR(CDCl₃): δ34.2(C-1), 28.0(C-2), 202.2(C-3), 36.0(C-4), 161.0(C-5), 125.4(C-6), 199.4(C-7), 45.8(C-8), 51.0(C-9), 39.2(C-10), 20.9(C-11), 39.8(C-12), 42.5(C-13), 46.8(C-14), 25.3(C-15), 26.1(C-16), 55.6(C-17), 120.0(C-18), 17.5(C-19), 35.6(C-20), 39.0(C-21), 31.8(C-22), 24.0(C-23), 34.0(C-24), 29.2(C-25), 19.0(C-26), 23.1(C-28), 18.7(C-29)。

¹H-NMR(CDCl₃)谱显示高场区有甲基信号: δ0.73(s), 0.84(d), 0.87(s), 0.95(d), 1.23(m), 无羟基吸收峰, δ6.16为 6位上氢化学位移, 0.73(3H, s, C₁₈-CH₃), 0.84(3H, d, J=7.0 Hz, CH₃), 0.87(3H, s, C₁₉-CH₃), 0.85(3H, d, J=7.0 Hz, CH₃), 0.95(3H, d, CH₃), 1.23(m, 含有 CH₃ 峰), 提示该结构可能为甙酮类化合物。与文献 7-酮基 β-谷甙醇对比,可以发现, ¹³C-NMR谱中,该化合物没有 7-酮基 β-谷甙醇的 C-3位化学位移值,但有羰基化学位移值。设想该结构中 3位羟基变为酮基,则 δ202.2, 199.3分别为 C-3位及 C-7位羰基化学位移值, C-5, C-6位分别为 161.0, 125.4, 环上其他碳化学位移

值基本与 7-酮基 β-谷甙醇相吻合。EI-MS m/z: 426 (M⁺, 100), 408(M⁺ - H₂O) 以上数据与 7-酮基谷甙酮基本一致,故该化合物I 鉴定为 7-酮基-谷甙酮(7-carbonyl β-sitosterone)^[4]。

化合物II:橙红色结晶(氯仿-醋酸乙酯), mp 266°C~268°C,香草醛硫酸反应显橙色,氨熏显红色,加氢氧化钠液显红色,醋酸镁反应呈橙红色。UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR光谱数据与文献^[5]中大黄素基本吻合,经与对照品大黄素共薄层色谱, Rf值及显色行为一致,故鉴定该化合物为大黄素(emodin)。

化合物III:黄色针状结晶(醋酸乙酯), mp 319°C~320°C;香草醛硫酸反应显橙色,氨熏显红色,加氢氧化钠液显红色,醋酸镁反应呈橙红色。UV, EIMS, ¹³C-NMR数据与文献^[6]中大黄素对照基本一致,与对照品大黄酸比较, TLC显示 Rf值及显色行为一致,混合熔点不下降, IR光谱一致,故化合物III 鉴定为大黄酸(rhein)。

化合物IV:橙色结晶, mp 224°C~226°C,香草醛硫酸反应显橙色,氨熏显红色,加氢氧化钠液显红色,醋酸镁反应呈橙红色。UV, IR与已知化合物芦荟大黄素对照基本一致^[6],与芦荟大黄素对照品比较, TLC显示 Rf值及显色行为一致,混合熔点不下降,故该化合物为芦荟大黄素(aloe-emodin)。

化合物V:白色粉末(氯仿-甲醇), Liebermann-Burchard反应阳性, Molish反应阳性 mp 289°C~290°C。该化合物酸水解后,醋酸乙酯提取部分与 β-谷甙醇对照,经 TLC检查,二者 Rf值及显色行为一致。水解母液与葡萄糖对照品经 PC检查,二者 Rf值一致。推测为胡萝卜苷,与对照品 β-胡萝卜苷对照, Rf值及显色行为一致,混合熔点不下降,因此,该化合物鉴定为 β-胡萝卜苷(daucosterol)^[7]。

化合物VI:白色矩圆形结晶(甲醇), mp 240°C~241°C,其水溶液与三氯化铁反应呈灰绿色,遇碳酸钠显血红色,可溶于甲醇、丙酮、热水,不溶于氯仿。UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR和 EIMS光谱数据与表儿茶精对照一致^[8],故该化合物鉴定为表儿茶精((-)-epicatechin)。

4 小结与讨论

4.1 从鸡血藤中共分离到 6个化合物,其中芦荟大黄素、大黄酸、大黄素、7-酮基谷甙酮为首次从该植物及该属中分得。

4.2 蒽醌类化合物广泛分布于蓼科、茜草科、鼠李科、百合科等许多科属植物中,但在豆科植物中,目

前仅在决明属 (cassia)植物中有所发现(如番泻叶),从豆科密花豆属植物中发现蒽醌类化合物,尚为首次,为豆科植物化学分类学的研究提供了新的科学资料

References

- [1] Ch P (中国药典) [S]. 2000 ed. Vol I .
- [2] Jiang T, Tang C P, Li J H, et al. Effects of *Spatholobus suberectus* Dunn. on the contraction of rat aortic ring [J]. *Acad J Guangdong Coll Pharm* (广东药学院学报), 1996, 12(1): 33-35.
- [3] Yan Q X, Li P, Wang D. Study on the liposoluble components of the caulis *Spatholobi* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2001, 32(5): 336-338.
- [4] Reynolds W F, Mclean S, Boplowski J. Total assignment of

- ^{13}C and ^1H spectra of three isomeric triterpene derivatives by ^2D NMR. An investigation of potential utility of ^1H chemical shift in structure investigation of complex natural products [J]. *Tetrahedron*, 1986, 42(13): 1319.
- [5] Chen R, Jiang S. Identification of chrysophanol of *Rhizoma et Radix Baphicacanthis Cusae* [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 1990, 13(5): 29-30.
- [6] Min D, Xu L P, Zhang Z Z, et al. Study on the components of *Rheum wittrochii* Lunds. (I) [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23(7): 416-418.
- [7] Ribarren A M, Pomilio A B. Steroid 3-O- β -D-xylopyranoside from *Bauhinia acandicans* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(9): 3087.
- [8] Chen Z N, Sun S S, Wu Z L, et al. Study on the components of cholericics of Yemeigen [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1986, 17(11): 2-3.

藏药抱茎獐牙菜中的呔酮类成分研究

王世盛¹,肖红斌¹,刘秀梅²,杜昱光¹,韩秀文²,梁鑫淼^{1*}

(1. 中国科学院大连化学物理研究所,辽宁 大连 116011; 2. 中国科学院大连化学物理研究所 催化基础国家重点实验室,辽宁 大连 116023)

抱茎獐牙菜 *Swertia franchetiana* H. Smith 系龙胆科獐牙菜属植物,生长于西藏、青海、四川、甘肃等高寒地区。为常用藏药,藏名“蒂达”,俗称“藏茵陈”。全草入药,有清热解暑、舒肝利胆之功效,主治各种肝胆疾病。与同科植物川西獐牙菜 *S. mussotii* Franch. 同等入药,已有制剂生产,临床对急性黄疸性肝炎、慢性肝炎、慢性胆囊炎等症疗效显著^[1]。

对于其化学成分,前人已有报道,主要为游离呔酮、呔酮苷、黄酮苷、齐墩果酸等^[2-4]。其中呔酮类化合物体外有显著的单胺氧化酶(MAO)抑制作用,是潜在的抗抑郁剂^[5],因而近年来备受国外学者的重视。为了深入探讨抱茎獐牙菜的作用机制,对其化学成分进行了进一步的研究。本文报道从中得到的8种成分,包括6个游离呔酮:1,5,8-三羟基-3-甲氧基呔酮(bellidifolin, I)、1,7-二羟基-3,8-二甲氧基呔酮(gentiacaulein, II)、1-羟基-2,3,5,7-四甲氧基呔酮(1-hydroxy-2,3,5,7-tetramethoxyxanthone, III)、1,8-二羟基-3,7-二甲氧基呔酮(methylswertianin, IV)、1-羟基-3,7,8-三甲氧基呔酮(decussatin, V)、1-羟基-2,3,4,5-四甲氧基呔酮(1-hydroxy-2,3,4,5-tetramethoxyxanthone, VI)以及二

十四烷酸(tetracosanoic acid, VII)和 β -谷甾醇(β -sitosterol, VIII)化合物II, III, VI, VII, VIII均为首次从该植物中得到,其中III为首次从獐牙菜属植物中得到。

1 仪器和试剂

X-4数字显示显微熔点测定仪(温度未校正); Perkin-Elmer 983G型红外光谱仪(KBr压片); 岛津 UV-240型紫外分光光度仪; Bruker DRX-400型核磁共振仪; 柱色谱和薄层色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品; 化学试剂均为分析纯。抱茎獐牙菜全草2001年采自青海省黄南县,由中国科学院西北高原生物研究所刘尚武研究员鉴定。

2 提取与分离

抱茎獐牙菜全草12.5 kg,工业甲醇渗漉提取,得粗提物浸膏2900 g。浸膏用5倍量蒸馏水热溶,依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取,分别得到石油醚部分360 g,氯仿部分220 g,醋酸乙酯部分110 g,正丁醇部分502 g。氯仿部分(200 g)用硅胶减压柱色谱粗分段,依次用石油醚、石油醚-醋酸乙酯(9:1-1:9)梯度洗脱。石油醚-醋酸乙酯(8:2)洗脱部分经过硅胶柱层析,得到化合物II(20 mg),

* 收稿日期: 2002-12-10

基金项目: 国家9732项目(G1999054406)及中国科学院知识创新工程领域前沿项目(K2002A10)资助

作者简介: 王世盛(1969-),男,中国科学院化学物理研究所博士研究生,2000年于大连理工大学化工学院获得硕士学位,现主要从事天然产物化学研究。Tel (0411) 3677951