

Hz, H-6), 6.68 (1H, s, H-3), 3.84 (3H, s, OCH₃)。 ¹³C-NMR (CD₃COCD₃) δ: 162.7 (C-2), 146.8 (C-3), 176.3 (C-4), 126.6 (C-5), 112.2 (C-6), 162.3 (C-7), 102.5 (C-8), 157.4 (C-9), 116.2 (C-10), 123.7 (C-1'), 112.8 (C-2'), 146.8 (C-3'), 150.8 (C-4'), 114.9 (C-5'), 118.4 (C-6')。以上理化数据及波谱数据与文献报道数据^[6]一致, 确定其结构为 7, 3'-二羟基-4'-甲氧基黄酮。

化合物 V: 黄色粉末 (甲醇), mp 246~247.5 °C。EI-MS *m/z*: 300 (M⁺), 257, 153, 148。 ¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 7.53 (1H, dd, *J* = 8.8, 2 Hz, H-6'), 7.41 (1H, dd, *J* = 2 Hz, H-2'), 7.07 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5'), 6.74 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, d, *J* = 2 Hz, H-8), 6.18 (1H, d, *J* = 3 Hz, H-6), 3.85 (3H, s, OCH₃)。以上理化数据及波谱数据与文献报道数据^[6]一致, 确定其结构为香叶木素。

化合物 VI: 白色针晶 (甲醇), mp 200~202 °C。EI-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 数据与文献报道^[7,8]一致, 确定其结构为毛蕊异黄酮。

化合物 VII: 白色针晶 (甲醇), mp 140~141.5 °C。EI-MS *m/z*: 284 (M⁺), 267, 162, 134。 ¹H-NMR (Pyridine-d₆) δ: 7.50 (1H, dd, *J* = 9.2, 3.2 Hz, H-6), 7.07 (1H, d, *J* = 2.4 Hz, H-8), 6.85 (1H, s, H-2'), 6.68 (1H, s, H-5'), 5.93 (2H, d, *J* = 10.8 Hz, -O-CH₂-O-), 5.66 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1''), 5.52 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-4), 4.23 (1H, dd, *J* = 10.8, 4.8 Hz, H-3), 3.68 (1H, m, H-2b), 3.48 (1H, m, H-2a)。 ¹³C-NMR (Pyridine-d₆) δ: 66.7 (C-2), 40.6 (C-3), 79.0 (C-4), 132.5 (C-5), 111.1 (C-6), 159.8 (C-7), 105.2 (C-8), 157.2 (C-9), 114.7 (C-10), 118.7 (C-1'), 105.6 (C-2'), 142.2 (C-3'), 148.6 (C-4'), 94.0 (C-5'), 154.8 (C-6'), 102.0 (-O-CH₂-O-),

101.8 (C-1''), 74.9 (C-2''), 78.5 (C-3''), 71.1 (C-4''), 78.8 (C-5''), 62.2 (C-6'')。以上数据与红车轴草苷的数据^[4]一致, 故确定该化合物为红车轴草苷。

化合物 VIII: 白色针晶 (醋酸乙酯), mp 140~141 °C。EI-MS, ¹H-NMR 数据与 β-谷甾醇的数据^[9]一致, 故确定该化合物为 β-谷甾醇。

化合物 IX: 白色粉末 (甲醇), mp 200~202 °C。理化数据及波谱数据与文献有萝卜苷的数据^[10]一致, 确定其结构为胡萝卜苷。

致谢: 核磁共振波谱数据和质谱数据由贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室仪器组提供

References:

- [1] Editorial Board of Chinese Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] Wang X K, Li J S, Wei L X, *et al.* Studies on the alkaloid constituents in the seeds of *Sophora viciifolia* Hance [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1995, 20(3): 168-169.
- [3] Li D, Zhou H J, Gao H Y, *et al.* Study on the chemical of *Sophora flavescens* Ait [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2004, 21(5): 346-348.
- [4] Deng Y H, Xue K P, Zhang W, *et al.* Chemical study on *Sophora tonkinensis* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2005, 17(2): 172-174.
- [5] Wang R, Gen P W. Study on the chemical constituents of *Milletia dielsiana* Harms *ex* Diels [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1990, 21(8): 389-340.
- [6] Wang X K, Li J S, Wei L X, *et al.* Study on the flavone constituents in the seeds of *Sophora viciifolia* Hance [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1996, 21(3): 165-166.
- [7] Hai L Q, Zhang Q Y, Liang H, *et al.* Studies on chemical constituents of *Hedysarum polybotrys* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2003, 38(8): 592-595.
- [8] Cui Y J, Liu P, Chen R Y. Studies on chemical constituents of *Spatholobus suberectus* Dunn. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2002, 37(10): 784-787.
- [9] Yang Y S, He L, Song A X, *et al.* Study on the chemical constituents of *Tibetan medicine Chrysosplenium nudicaule* Bunge [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2004, 16(4): 294-296.
- [10] Ye W C, Zhao S X, Shen Y L, *et al.* Studies on the chemical constituents from *Anemone anhensis* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1990, 21(3): 139-141.

蔓生白薇的化学成分研究

郑兆广^{1,2}, 张卫东^{2,3}, 柳润辉², 张川², 孔令义^{1*}

(1. 中国药科大学天然药物化学教研室, 江苏南京 210009; 2. 第二军医大学药学院, 上海 200433;

3. 上海交通大学药学院, 上海 200300)

白薇为萝藦科鹅绒藤属植物直立白薇 *Cynanchum atratum* Bunge 或蔓生白薇 *C. versicolor*

收稿日期: 2005-09-13

基金项目: 上海市科技发展资金项目 (04DZ19842)

作者简介: 郑兆广 (1980-), 男, 广东阳春市人, 中国药科大学 2003 级天然药物化学专业在读硕士。

Tel: (021) 25074441 E-mail: dzhg168@sina.com

* 通讯作者 孔令义 Tel: (025) 5391289 E-mail: lykong@jlonline.com

Bunge. 的干燥根及根茎,具有清热凉血、利尿通淋、解毒疗疮的功效,用于温邪伤营发热、阴虚发热、骨蒸劳热、产后血虚发热、热淋、血淋、痈疽肿毒等症。直立白薇多生于山坡或树林边缘,分布于东北、中南、西南以及河北、山西、陕西、山东、安徽、江西、福建、湖北等地;蔓生白薇多生于山地灌木丛中,分布于吉林、辽宁、河北、山西、山东、浙江等地^[1]。直立白薇的化学成分主要为 C_{21} 甾体皂苷类化合物^[2,3],这类成分广泛存在于同属植物中。 C_{21} 甾体皂苷类化合物具有抗炎、镇痛,退热和抗肿瘤等药理活性^[4]。蔓生白薇的化学成分研究较少。为了从蔓生白薇中筛选具有抗炎和镇痛作用的活性成分,笔者采用药理活性追踪的方法对其化学成分进行了研究。药理试验表明,蔓生白薇 90% 乙醇提取物的氯仿萃取部分具有较强的抗炎、镇痛活性。因此对氯仿萃取部分进行了进一步的化学成分研究,从中分得 7 个化合物,分别为胡萝卜苷(daucosterol, I)、对羟基苯乙酮(4-hydroxyacetophenone, II)、4-羟基-3-甲氧基苯乙酮(4-hydroxy-3-methoxyacetophenone, III)、2,4-二羟基苯乙酮(2,4-dihydroxyacetophenone, IV)、丁香酸(syringic acid, V)、正十八烷酸(*n*-octadecylic acid, VI)、芫花叶白前苷元 C-3-O- β -D-黄花夹竹桃吡喃糖苷(glaucogenin C-3-O- β -D-thevetopyranoside, VII)。以上 7 个化合物均为首次从该植物中分得。

1 仪器和材料

RY-2 型电热熔点测定仪为天津分析仪器厂生产, Bruker Vector 22 型红外分析仪, Bruker DRX-500 型核磁共振仪(TMS 为内标), Varian MAT-212 质谱仪,柱色谱硅胶(200~300 目)和硅胶 TLC 板为青岛海洋化工厂生产, Sephadex LH-20 为安发玛西亚生物技术上海有限公司生产。化学试剂均为分析纯。

蔓生白薇于 2004 年 9 月采自山东省临沂市,经第二军医大学药学院生药学教研室郑汉臣教授鉴定为蔓生白薇 *C. versicolor* Bunge。

2 提取和分离

蔓生白薇干燥根及根茎粉末 17 kg, 90% 乙醇回流提取 3 次,合并提取液并减压回收溶剂得浸膏 3 990 g。浸膏加适量的水稀释后依次用石油醚、氯仿和水饱和正丁醇萃取。各部分萃取液回收溶剂后得石油醚部分浸膏 289 g、氯仿部分浸膏 500 g、正丁醇部分浸膏 400 g 和水部分浸膏 2 800 g。取氯仿部分浸膏 200 g, 450 g 硅胶拌样,进行硅胶柱色谱,以

石油醚-醋酸乙酯(不同比例)及氯仿-甲醇(不同比例)系统梯度洗脱,共分为 9 个部分。取第 2、3、6 份分别经反复硅胶柱色谱,氯仿-甲醇系统洗脱。其中第 2 份 10 g, 30 g 硅胶拌样,洗脱,得化合物 III (30 mg)和 VI (105 mg);第 3 份 15 g, 40 g 硅胶拌样,洗脱,得化合物 II (>1 g)、IV (50 mg)和 VII (90 mg);第 6 份 30 g, 75 g 硅胶拌样,洗脱,得化合物 I (200 mg)和 V (30 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末,溶于甲醇, mp 286~289 °C。Liebermann-Burchard 和 Molish 反应均为阳性。IR $\nu_{\max}^{KBr}$ (cm⁻¹): 3 365 (-OH), 2 933, 1 376 (-CH₃), 1 078, 839 (C=C), 其 ¹H-NMR、¹³C-NMR 和 MS 数据与文献报道胡萝卜苷基本一致^[5]。

化合物 II: 白色片状结晶(氯仿),溶于氯仿,丙酮等有机溶剂。mp 109~110 °C, FeCl₃ 反应阳性。EI-MS、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 光谱数据与文献报道对羟基苯乙酮的数据基本一致^[6]。

化合物 III: 白色羽状结晶(氯仿), FeCl₃ 反应阳性。mp 115~116 °C。EI-MS *m/z* (%): 166 (M⁺, 38.26), 151 (M⁺ - CH₃, 100.00), 123 (11.28), 93 (3.15)。IR $\nu_{\max}^{KBr}$ (cm⁻¹): 3 310 (-OH), 1 660 (C=O), 1 576, 1 516, 1 292, 848 (C=C)。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 2.55 (3H, s, CH₃), 3.95 (3H, s, CH₃), 6.26 (1H, s, Ar-OH), 6.90 (1H, d, *J* = 8 Hz, H-5), 7.51 (1H, dd, *J* = 4, 8 Hz, H-6), 7.53 (1H, d, *J* = 4 Hz, H-2)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 26.4 (-CH₃), 56.3 (-OCH₃), 110.1 (C-2), 114.1 (C-5), 124.3 (C-6), 130.5 (C-1), 147.0 (C-4), 150.8 (C-5), 197.1 (C=O)。以上光谱数据与文献报道中 4-羟基-3-甲氧基苯乙酮的光谱数据基本一致^[7]。

化合物 IV: 黄色无定形粉末, FeCl₃ 反应阳性。mp 145~147 °C。EI-MS *m/z* (%): 152 (M⁺, 82.20), 137 (M⁺ - CH₃, 100.00), 109 (5.00), 81 (4.41)。IR $\nu_{\max}^{KBr}$ (cm⁻¹): 3 420 (-OH), 1 670 (C=O), 1 580, 1 520, 1 310, 823 (C=C)。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 2.60 (3H, s, CH₃), 6.35 (1H, s, H-3), 6.36 (1H, d, *J* = 8 Hz, H-6), 7.75 (1H, d, *J* = 8 Hz, H-5)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 26.2 (-CH₃), 103.5 (C-3), 107.7 (C-5), 114.4 (C-1), 133.1 (C-6), 162.6 (C-2), 165.1 (C-4)。其光谱数据与文献报道中 2,4-二羟基苯乙酮的光谱数据基本一致^[7]。

化合物 V: 白色羽状结晶(氯仿), FeCl₃ 反应阳

性。mp 210 ~ 211 °C。EI-MS、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 光谱数据与文献报道中丁香酸的光谱数据基本一致^[6]。

化合物 VI：白色蜡状颗粒(丙酮)，mp 68 ~ 69 °C。EI-MS、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 光谱数据与文献报道中正十八烷酸的光谱数据基本一致^[8]。

化合物 VII：白色针状结晶(丙酮)，溶于氯仿，丙酮等有机溶剂，Liebermann-Burchard 反应阳性。mp 187 ~ 190.5 °C。ESI-MS m/z : 543[M+Na]⁺。IR_{max}^{KBr} (cm⁻¹): 3 600, 3 500, 1 730, 1 710, 1 655, 1 310, 1 070, 880。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 0.93 (3H, s, CH₃-19), 1.13 (3H, d, J = 6 Hz, CH₃-6'), 1.54 (3H, s, CH₃-21), 3.46 (1H, dd, J = 8, 2 Hz, H-17), 3.66 (3H, s, OCH₃-3'), 3.85 (1H, dd, J = 10, 9 Hz, H-15 β), 4.16 (1H, dd, J = 9, 7 Hz, H-15 α), 4.35 (1H, d, J = 8 Hz, H-1'), 5.35 (1H, ddd, J = 10, 8, 7 Hz, H-16), 5.45 (1H, d, J = 4.5 Hz, H-6), 6.26 (1H, d, J = 2 Hz, H-18)。¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ : 17.8 (C-6'), 18.0 (C-19), 23.6 (C-11), 24.6 (C-21), 28.0 (C-12), 29.6 (C-7), 29.5 (C-2), 36.4 (C-1), 38.5 (C-10), 38.6 (C-4), 40.4 (C-9), 52.9 (C-8), 55.8 (C-17), 60.5 (-OMe), 67.6 (C-15), 71.7 (C-5'), 74.4 (C-2'), 74.7 (C-16), 75.1 (C-4'), 78.8 (C-3), 85.4 (C-3'), 101.2 (C-1'), 113.9 (C-20), 118.1 (C-13), 120.6 (C-6), 139.9 (C-5), 143.4

(C-18), 175.5 (C-14)。以上光谱数据与文献报道中芫花叶白前苷元 C-3-O- β -D-黄花夹竹桃吡喃糖苷的光谱数据基本一致^[9]。

References:

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Vol 6. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] Zhang Z X, Zhou J, Hayashi K, *et al.* The structures of five glycosides from *Cynanchum atratum* Bunge. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1985, 33(4): 1507-1514.
- [3] Zhang Z X, Zhou J, Hayashi K, *et al.* Atratosides A, B, C and D from *Cynanchum atratum* Bunge. [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(9): 2935-2941.
- [4] Ma Y L, Fu M H, Fang Q. Survey of passing 10 years studies on the Chinese traditional medicine "Pai-chine" and the same genus plants [J]. *Chin Ethnomed Ethnopharm* (中国民族民间医药杂志), 2003 (65): 318-321.
- [5] Luo X G, Liu W Y, Zhang W D, *et al.* Advance in studies on chemical components, pharmacological effect and clinical application of *Bletilla striata* (Thunb.) Reichb. f [J]. *J Pharm Pract* (药学实践杂志), 1999, 17(6): 359-364.
- [6] Information Center for Chinese Herbal Medicine of State Pharmaceutical Administration of China. *Handbook for Active Constituents of Phytomedicine* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.
- [7] Amarendra P, Gargi G, Sengupta P K, *et al.* Carbon-13 NMR spectra studies on chalcones and acetophenones [J]. *Magn Reson Chem*, 1987, 25: 734-742.
- [8] Kong L Y, Min Z D. Studies on chemical constituents of stem and leaf of common Poinsettia (*Euphorbia pulcherrima*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1996, 27(8): 453-454.
- [9] Nakagawa T, Hayashi K, Mitsuhashi H. Studies on the Constituents Asclepiadaceae Plants. LIII. The structures of glaucogenin-A, -B and -C mono-D-thevetoside from the Chinese Drug "Pai-chien" *Cynanchum glaucescens* Hand. -Mazz. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(3): 870-878.

黑翅土白蚁的化学成分研究

薛德钧, 王秀丽

(江西中医学院, 江西 南昌 330004)

黑翅土白蚁 *Odontotermes formosanus* Shiraki 是白蚁科土白蚁属的一种, 广泛分布于我国江南、华南各省及东南亚和非洲一带, 是最常见、危害最严重的一种白蚁。白蚁主木材和含纤维的物质, 常在桥梁、树林和房舍中筑巢, 对人类危害极大。而白蚁的药用价值历代医书均有记载, 其主要的功效是滋补强壮作用, 临床用于老年体虚、久病气血两亏等。现代医学研究表明, 白蚁具有广泛的生理活性, 主要在抗炎镇痛、补肾壮阳、抗氧化、抗疲劳、抗衰老和提高

机体免疫功能等方面较为显著^[1]。笔者曾对黑翅土白蚁的脂溶性化学成分进行过系统的 GC-MS 分析^[2], 现报道对黑翅土白蚁的 95% 乙醇提取物进行的化学成分研究, 从醋酸乙酯部位中分离得到 6 个化合物, 分别鉴定为: 乌苏酸 (I)、十八碳酸 (II)、菠甾醇 (III)、2-甲基-1, 3-苯二酚 (IV)、对苯二酚 (V) 和胡萝卜苷 (VI)。化合物 II ~ VI 均为首次从该种昆虫中分离得到。

1 仪器与材料