

1 480, 1 250, 1 116, 970, 830; EI-MS m/z : 274 $[M]^+$ (100), 259, 191, 189, 177; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 0.94, 0.99, 1.20 (3H $\times$ 3, s), 6.72 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-11), 7.07 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-12), 5.50 (1H, s, -OH), 12.82 (1H, s, -OH). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ : 37.97 (C-1), 18.84 (C-2), 41.32 (C-3), 33.24 (C-4), 49.60 (C-5), 36.15 (C-6), 206.60 (C-7), 115.12 (C-8), 148.26 (C-9), 37.77 (C-10), 113.62 (C-11), 120.79 (C-12), 142.81 (C-13), 149.48 (C-14), 32.54 (C-15), 21.37 (C-16), 23.58 (C-17)。以上数据与文献中 13, 14-dihydroxy-8, 11, 13-podocarpatrien-7-one 完全一致^[4], 故推断化合物Ⅳ为 13, 14-dihydroxy-8, 11, 13-podocarpatrien-7-one。

化合物Ⅴ: 黄色针晶, mp 207~209 °C, EI-MS m/z : 330 $[M]^+$, 315, 284, 269 (100), 227, 204; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ : 1.08 (3H $\times$ 2, d, $J=3.6$ Hz, H-16, 17), 1.23, 1.25 (3H $\times$ 2, s, H-18, 20), 2.95 (1H, sept, H-15), 6.32 (1H, s, H-12)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OH) δ : 38.29 (C-1), 21.12 (C-2), 39.10 (C-3), 45.11 (C-4), 54.96 (C-5), 20.98 (C-6), 28.10 (C-7), 145.11 (C-8), 151.05 (C-9), 40.87 (C-10), 189.49 (C-11), 133.48 (C-12), 154.81 (C-13), 189.72 (C-14), 27.99 (C-15), 22.11 (C-16), 22.11 (C-17), 29.78 (C-18), 181.80 (C-19), 18.97 (C-20)。以上数据与文献数据^[5]完全一致, 故推断化合物Ⅴ为 8, 12-dienabieta-11, 14-dione-19-acid。

化合物Ⅵ: 白色针晶, mp 210 °C。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 以上数据与文献一致^[7], 故推断化合物Ⅵ为丁香酸。

化合物Ⅶ: 白色针状结晶, mp 115~116 °C。EI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 以上数据与文献一致^[8], 故推断化合物Ⅶ为对羟基苯甲醛。

化合物Ⅷ: 白色针晶, mp 212~214 °C。查阅文

献, 化合物Ⅷ的光谱数据和理化常数与已知化合物香草酸 (vanillic acid) 完全一致^[7], 故确定化合物Ⅷ为香草酸。

化合物Ⅸ: 白色针状结晶, mp 137~138 °C。该化合物 Liebermann-Burchard 反应阳性。EI-MS m/z : 414 $[M]^+$ 。与标准品共 TLC, R_f 值完全相同, 将其与 β -谷甾醇对照品混合后测熔点, 混合熔点不下降。IR 图谱与 β -谷甾醇标准图谱对照基本一致, 故推断化合物Ⅸ为 β -谷甾醇。

化合物Ⅹ: 白色粉末, mp 280~281 °C。该化合物 Liebermann-Burchard 反应阳性, α -萘酚反应阳性, 将其与胡萝卜苷对照品共 TLC, R_f 值完全相同, 将其与胡萝卜苷对照品混合后测熔点, 混合熔点不下降。IR 图谱与胡萝卜苷标准图谱对照基本一致, 故推断该化合物为胡萝卜苷。

References:

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *Chinese Herb* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] Guo F J, Fang P F, Li Y C. Chemical composition of *Tripterygium wilfordii* Hook. f [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1999, 34(3): 210-213.
- [3] Li Y S, Wang Z T, Zhang M, et al. Study on identification of terpenes from *Ligulria kanaitzensis* [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2002, 37(5): 12-14.
- [4] Zhang Q Y, Wang X Y, Ying H P, et al. Studies on the chemical constituents of *Carduus crispus* L. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 26(12): 837-839.
- [5] Yueh H K, Chi C, Ching K L, et al. Six podocarpene-type triterpenoids from the bark of *Taiwania cryptomerioides* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(5): 597-599.
- [6] Kozo S, Kimiko N, Noriko W, et al. Diterpene quinoides from *Tripterygium wilfordii* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(3): 731-737.
- [7] Cui Y J, Liu P, Chen R Y. Studies on the active constituents in vine stem of *Spatholobus suberectus* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30(2): 121-123.
- [8] Cong P Z, Su K M. *Handbook of Analytical Chemistry-MS Analysis* (分析化学手册-质谱分析) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.

三子养亲汤化学成分的研究

冯宝民¹, 段礼新^{1,2}, 杨 静³, 高 明³, 陈 蕾³, 王 威⁴, 牟红梅¹, 王永奇¹, 裴月湖²

(1. 大连大学生物工程学院, 辽宁 大连 116622; 2. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016;

3. 大连大学医学院, 辽宁 大连 116622; 4. 吉林省中医中药研究院, 吉林 长春 134000)

三子养亲汤出自明代《韩氏医通》, 由白芥子、紫

苏子、莱菔子组成(一般 1:1:1)。三子养亲汤是临

床治疗咳嗽证首选的温化寒痰剂,主要用于顽固性咳嗽、老年人咳喘证、慢性支气管炎等^[1]。三子养亲汤石油醚、醇提取物有明显的镇咳、平喘作用,而水提物具有明显的祛痰作用^[2]。三子养亲汤石油醚提取物以脂肪酸为主^[3]。为了进一步研究乙醇提取物中镇咳、平喘有效成分,本实验采用多种色谱法分离并通过理化性质及波谱数据鉴定了6个化合物,分别为对羟基乙腈(I)、异香草酸(II)、对羟基苯甲醛(III)、胡萝卜苷(IV)、5-乙酰氧甲基糠醛(V)、3,4,5-三甲氧基桂皮酸(VI),以上化合物均为首次从三子养亲汤及其药味中分离得到。

1 仪器与材料

XT4A显微熔点测定仪;JEOL JNM-AL400型核磁共振仪;EI-MS采用JEOL JMS-700型质谱仪测定;HPLC仪输液泵为Waters 515型,检测器为Waters 2487型;薄层色谱用硅胶(10~40 μm)及柱色谱用硅胶(200~300目)均为青岛海洋化工厂生产;色谱纯试剂均为天津科密欧试剂厂生产;其余试剂均为分析纯。

2 提取和分离

三子养亲汤各味药按1:1:1共75 kg,混合破碎处理后,用60~90℃石油醚脱脂,后用95%工业乙醇回流提取3次,每次2 h,滤过浓缩后回收乙醇,得乙醇提取物。乙醇提取物用水混悬,依次用石油醚、醋酸乙酯萃取。醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱以氯仿-甲醇梯度洗脱,继而进一步用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20和HPLC等方法分离得到化合物I~VI。

3 结构鉴定

化合物I:无色棱柱状结晶,mp 66~67℃(CHCl₃)。¹H-NMR(CDCl₃, 400 MHz)δ: 6.83(2H, d, J=8.4 Hz, H-2, 6), 7.15(2H, d, J=8.4 Hz, H-3, 5), 3.64(2H, s, H-2), 5.87(1H, brs, -OH)。¹³C-NMR(CDCl₃, 100 MHz)δ: 22.9(C-2), 115.9(C-3', 5'), 129.1(C-2', 6'), 155.4(C-4'), 121.3(C-1'), 118.2(-CN)。¹H-NMR、¹³C-NMR数据与Sadtler光谱^[4,5]中对羟基乙腈标准图谱基本一致,故鉴定为对羟基乙腈。

化合物II:白色粉末,mp 276℃(dec, CH₃OH)。EI-MS测定相对分子质量为168。¹H-NMR(CD₃OD, 400 MHz)δ: 3.88(3H, s, -OCH₃), 6.74(1H, d, J=8.4 Hz, H-5), 7.47(1H, dd, J=8.4, 2.0 Hz, H-6), 7.57(1H, d, J=2.0 Hz, H-2)。¹³C-NMR(CD₃OD, 100 MHz)δ: 56.2

(-OCH₃), 113.8(C-2), 114.9(C-5), 123.9(C-6), 130.3(C-1), 147.7(C-3), 149.6(C-4), 175.8(-COOH)。其¹H-NMR、¹³C-NMR数据与文献中异香草酸对照基本一致^[6],故鉴定为异香草酸。

化合物III:白色粉末,mp 111~113℃(CH₃COCH₃)。EI-MS测定相对分子质量为122。¹H-NMR(CD₃COCD₃, 400 MHz)δ: 7.01(2H, d, J=8.2 Hz, H-3, 5), 7.80(2H, d, J=8.2 Hz, H-2, 6), 9.38(1H, s, -OH), 9.86(1H, s, -CHO)。¹³C-NMR(CD₃COCD₃, 100 MHz)δ: 116.4(C-3, 5), 130.2(C-1), 132.4(C-2, 6), 163.4(C-4), 190.4(-CHO)。其¹H-NMR数据与文献中对羟基苯甲醛对照基本一致^[7],故鉴定为对羟基苯甲醛。

化合物IV:白色粉末,mp >300℃(C₅H₅N), Liebermann-Burchard反应阳性。EI-MS显示相对分子质量为576。与胡萝卜苷对照品共薄层Rf值相同,推测该化合物为胡萝卜苷。

化合物V:黄色油状。EI-MS测定相对分子质量为168。¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃)δ: 6.59(1H, d, J=3.6 Hz, H-4), 7.21(1H, d, J=3.6 Hz, H-3), 5.13(2H, s, -CH₂-), 9.64(1H, s, -CHO), 2.12(3H, s, CH₃CO-)。 ¹³C-NMR(100 MHz, CDCl₃)δ: 177.35(-CHO), 169.86(CH₃COO-), 112.27(C-4), 121.27(C-3), 155.05(5), 152.48(2), 57.67(-CH₂-), 20.63(CH₃COO-)。该化合物¹H-NMR、¹³C-NMR数据比文献数据^[8]中5-羟甲基糠醛多出一个乙酰基的信号,推测其为5-乙酰氧甲基糠醛。

化合物VI:白色粉末,mp 91~93℃(CH₃OH)。EI-MS测定相对分子质量238。¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD)δ: 3.72(3H, s, 4-OCH₃), 3.87(6H, s, 3, 5-OCH₃), 6.37(1H, d, J=16.0 Hz, H-8), 7.59(1H, d, J=16.0 Hz, H-7), 6.89(2H, s, H-2, 6)。 ¹³C-NMR(CD₃OD, 100 MHz)δ: 51.9(4-OCH₃), 56.7(3, 5-OCH₃), 106.7(C-2, 6), 115.4(C-8), 126.3(C-1), 139.4(C-4), 146.7(C-7), 149.1(C-3, 5), 169.2(C-9)。其¹H-NMR、¹³C-NMR数据与文献数据^[9]中桂皮酸比较多出了3个甲氧基的信号,通过化学位移的计算推测该化合物为3,4,5-三甲氧基桂皮酸。

References

- [1] Pan H P. Advances in studies on Sanzi Yangqin Tang [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 1995, 17(10): 42-43.
- [2] Liang W B, Zhao H, Zhang X M, et al. Antitussive, expectorants and antiasthmatic effects of Sanzi Yangqin Tang [J]. *Pharmacol Clin Chin Mater Med* (中药药理和临床), 2003,

- 19(2): 11-12.
- [3] Feng B M, Shi L Y, Wu H G, *et al.* Assay of fatty acid of Sanzi yangqintang and its components [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(Suppl): 110-112.
- [4] Sadtler Research Laboratories. *Sadtler Standard Proton-NMR Spectra* [S]. 1980.
- [5] Sadtler Research Laboratories. *Sadtler Standard Carbon-NMR Spectra* [S]. 1980.
- [6] Gao H Y, Sui A L, Chen Y H, *et al.* Chemical constituents of *Dioscorea bulbifera* L. [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2003, 20(3): 178-180.
- [7] Zhu Y, Liang Q W, Jia Z J. Sesquiterpenes and phenolic compounds from *Crem anthodium Discoideum* [J]. *J Lanzhou Univ: Nat Sci* (兰州大学学报, 自然科学版), 2001, 37(4): 68-74.
- [8] Yang X Y, Chen F K, Wu L J. Study on the chemical constituents of *Acorus tatarinowii* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(11): 730-731.
- [9] Yang X D, Zhao J F, Ren H Y, *et al.* Study on the chemical constituents of *Lagotis yunnanensis* (L.) [J]. *J Yunnan Univ: Nat Sci* (云南大学学报: 自然科学版), 2003, 25(2): 141-143.

拳参的化学成分研究

刘晓秋¹, 李维维¹, 华会明¹, 沙 沂², 陈发奎¹, 吴立军¹

(1. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016; 2. 沈阳药科大学药学院, 辽宁 沈阳 110016)

拳参为蓼科属植物 *Polygonum bistorta* L. 的根茎, 具有清热解毒、消肿止血之功^[1]。其化学成分报道较少, 近年曾报道从拳参 95% 乙醇提取物中鉴定了酚酸、黄酮类化合物^[2,3], 本实验进一步从中得到 4 个化合物, 即 (3-甲氧基酰胺基-4-甲基苯)-氨基甲酸甲酯 [(3-methoxycarbonylamino-4-methyl-phenyl)-cabamic acid methylester, I]、(3-甲氧基酰胺基-2-甲基苯)-氨基甲酸甲酯 [(3-methoxycarbonylamino-2-methyl-phenyl)-cabamic acid methylester, II]、阿魏酸 (freulic acid, III) 和山奈酚 (kaempferol, IV)。其中 I 和 II 为首次从蓼属植物中分离得到。

1 仪器与材料

日本 Yanaco MP-S3 熔点测定仪; 瑞士 Bruker ARX-300 和瑞士 Bruker AVANCE-600 型核磁共振光谱仪, CDCl₃、DMSO 为溶剂, TMS 为内标; 质谱用美国 Agilent 公司 1100 系列 SL 离子阱质谱仪测定; 所用薄层色谱用硅胶 H、柱色谱用硅胶 (200~300 目) 均为青岛海洋化工有限公司生产, 聚酰胺薄膜、柱色谱用聚酰胺 (60~90 目) 均为浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂生产, Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。试剂均为分析纯。

拳参药材购于辽宁省药材公司, 经沈阳药科大学郭允珍教授鉴定为拳参 *P. bistorta* L. 的根茎。

2 提取和分离

拳参 (10 kg) 经 95% 乙醇加热回流提取, 减压回收乙醇得浸膏, 加适量水制成混悬液, 依次用石油

醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 减压回收溶剂得各浸膏。醋酸乙酯萃取部分经聚酰胺柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱, 用三氯甲烷-甲醇系统洗脱, 得到化合物 I、II、III 和 IV。

3 鉴定

化合物 I: 白色针晶 (甲醇), mp 222~224 °C, ESI-MS 给出准分子离子峰 m/z : 260. 8[M+H]⁺, ¹H-NMR 谱中 δ 2. 11 (3H, s) 质子信号, 结合 ¹³C-NMR 谱中 δ 17. 2 处的碳信号提示结构中含有甲基。δ 3. 63, 3. 64 (各 3H, s) 质子信号, 结合 ¹³C-NMR 中 δ 51. 6、51. 7 碳信号, 提示结构中含有两个 -OCH₃。低场区 δ 7. 06 (1H, d, J =8. 3 Hz), δ 7. 15 (1H, br. d, J =8. 3 Hz), δ 7. 48 (1H, br. s) 为苯环上 ABX 耦合的质子信号, 说明苯环存在 1, 3, 4 取代。¹³C-NMR 共给出 11 个碳信号, 其中有 8 个不饱和碳信号。

在 HSQC 谱中 δ 7. 06、7. 15、7. 48 处质子信号分别与 δ 130. 3、115. 0、114. 9 处碳信号存在直接相关, 而在 HMBC 谱中, δ 2. 11 质子信号与 δ 130. 3、125. 6、136. 5 碳存在远程相关, 且 δ 7. 15 质子信号与 δ 125. 6 存在远程相关, 说明甲基连在 δ 125. 6 碳上。两个甲氧基质子信号 δ 3. 63、3. 64 分别与 δ 154. 0、154. 8 碳存在远程相关。

另外在 HMBC 谱 (图 1) 中, 两个活泼质子 δ 8. 79、9. 53 分别与 δ 114. 9、115. 0 碳存在远程相关, 提示结构中可能有两个 -NH- 分别接在苯环上。综上所述, 该化合物的结构应为 (3-甲氧基酰胺基-4-甲

收稿日期: 2006-02-09

作者简介: 刘晓秋 (1964—), 女, 辽宁辽阳人, 教授, 主要从事中药质量标准规范化研究及新药研究。

Tel: (024) 23986469 E-mail: Liuxiaoqi3388@tom.com