

灰苞蒿中生物碱和黄酮成分研究[△]

兰州大学应用有机化学国家重点实验室(730000) 李 瑜* 胡幼华 师彦平

摘要 从灰苞蒿 *Artemisia roxburghiana* 地上部分的混合溶剂(石油醚-乙醚-甲醇)提取物和乙醇提取物中首次分离并鉴定了1个生物碱和4个黄酮成分: N-苯基-2-萘胺, 5, 4'-二羟基-3, 6, 7-三甲氧基黄酮(喷杜素), 5, 7-二羟基-3, 3', 4'-三甲氧基黄酮(quercetin 3, 3', 4'-三甲基醚), 5, 7-二羟基-6, 3', 4'-三甲氧基黄酮(异泽兰黄素), 5, 7, 4'-三羟基-6, 3'-二甲氧基黄酮(jaceosidin)。

关键词 灰苞蒿 生物碱 黄酮

灰苞蒿 *Artemisia roxburghiana* Wall. 为菊科蒿属多年生草本植物, 广布于我国的西北, 西南等地^[1], 是常用草药之一, 全草入药, 有温经、散寒和止血等功效^[2]。其化学成分尚未见报道。我们对采自甘肃省甘南州的灰苞蒿地上部分进行了化学成分的初步研究, 从中分离得到1个生物碱和4个黄酮成分, 经光谱分析确定为: N-苯基-2-萘胺(Ⅰ); 喷杜素(Ⅱ); quercetin 3, 3', 4'-三甲基醚(Ⅲ); 异泽兰黄素(Ⅳ); jaceosidin(Ⅴ)。其中, 生物碱类化合物为首次从蒿属植物中得到, 黄酮类化合物为首次从该植物中分得。

化合物Ⅰ: 无色柱状晶体, 熔点 108℃ (Me₂CO), 硅胶薄层喷碘化铋钾显杏黄色。EIMS给出分子离子峰 m/z (%) : 219 (100), 结合元素分析确定分子式为 C₁₆H₁₃N (元素分析: 计算值%, C: 87.67, H: 5.94, N: 6.39; 实测值%, C: 87.65, H: 5.96, N: 6.35)。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹ : 3395, 1631 (N-H), 1595, 1497 (Ar), 1413, 1300, 850, 738, 414。13C-DEPT实验示出化合物Ⅰ中含有4个>C<和12个CH, 可见另外一个质子肯定和氮原子结合, 进一步结合¹H, 13C NMR (CDCl₃, ppm, TMS) 谱, 表明化合物Ⅰ结构组成为(Ⅰ)单取代苯环: δ 9.2 (1H, tt, J=9和2.3Hz, C₄-H) 对应碳原子为110.7; 7.77 (2H, t, J=9Hz, C₃', δ '-H) 对应碳原子为129.9; 7.33 (2H, dd, J=9和2.3Hz, C₂', δ '-H) 对应碳原子126.9。(Ⅱ)单取代萘环(2位取代): 7.54 (1H, d, J=2.3Hz, C₁-H); 7.68 (1H, d, J=8.2Hz, C₄-H); 7.39 (1H, dt, J=8.2和2.3 Hz, C₇-H); 7.32~7.25 (4H, m, C₃, δ , δ , δ -H) 另外碳原子化学位移: 144.5 (C), 142.6 (C), 127.0 (C), 129.6 (CH), 128.3 (CH), 123.7 (CH), 121.6 (CH), 120.8 (CH), 118.6 (2×CH) 支持(Ⅱ)结果。因此, 化合物Ⅰ结构确证为 N-苯基-2-萘胺。

化合物Ⅱ: 橙黄色晶体, mp 212~214℃ (Me₂O), 对盐酸-镁粉、FeCl₃试剂呈阳性反应。UV $\lambda_{\max}$ nm : 215, 270, 335 亦为黄酮类或3位取代的黄酮醇类化合物。EIMS给出分子离子峰 m/z : 344 推知该化合物Ⅱ为二羟基三甲氧基黄酮体类化合物, 碎片197, 135和148 推知A环上有一个羟基和2个甲氧基, B环和C环上有一个羟基和一个甲氧基。紫外光谱在加入 NaOMe 后, 带 I 红移45nm 且强度不变, 示有4'-OH 无3-OH。加入 AlCl₃ / HCl 后带 I 红移18nm, 证明有5-OH, 且C₆氧取代, 加入 NaOAc 后不发生移动, 但随时间延长而衰退, 示有7-OCH₃ (A环上为5, 6, 7氧取代所致), 加入 NaOAc / H₃BO₃ 不移动, 表明A、B环上无邻位二羟基存在。¹H NMR (CDCl₃, ppm, TMS) 谱: 12.9 (1H, s, C₅-OH 加 D₂O

*Address: Li Yu, Nation Laboratory of Applicable Organic Chemistry, Lanzhou University, Lanzhou

△国家教委留学回国人员资助费支持项目

消失)肯定5-OH存在, B环上典型AA'BB'体系8.06(2H, d, $J=9\text{Hz}$, C_2' , $6'$ -H), 7.12(2H, d, $J=9\text{Hz}$, C_3' , $5'$ -H)肯定B环上仅有4'-OH, 从而确定化合物Ⅱ为3位被甲醚化的黄酮醇类化合物, 6.54(1H, s, C_8 -H), 4.03(3H, s, C_3 -OCH₃), 3.89、3.84(6H, s, $C_{3,6}$ -2×OCH₃)。综上所述, 化合物Ⅱ被鉴定为喷杜素, 和文献^[3]一致。

1 材料和仪器

Kofler熔点测定仪(温度计未校正); Nicolet 170 SX红外光谱仪; ZAB-HS 质谱仪; Bruker AM-400 NMR仪; 硅胶用青岛海洋化工厂产品; 灰苞蒿1991-09采自甘肃合作甘南州, 植物标本由兰州大学张国梁鉴定。

2 提取和分离

干燥灰苞蒿1.7kg, 粉碎后用石油醚-乙醚-甲醇(1:1:1)室温浸提3次, 除去溶剂后得45g 浸膏, 石油醚-乙醚梯度洗脱且重结晶得化合物Ⅰ。药渣用工业乙醇浸提3次, 提取液减压浓缩至无醇味, 大孔树脂脱糖, 得乙醇无糖提取物30g, 用多次硅胶柱层析(CH_2Cl_2 -MeOH)和聚酰胺柱层析(C_6H_6 - CH_2Cl_2 , 1:1)分离得化合物Ⅱ~Ⅴ纯品。

3 鉴定

化合物Ⅱ(queracetin 3, 3', 4'-三甲基醚): 系淡黄色针晶, mp242~244℃(Me₂-CO)。盐酸-镁粉, FeCl₃试剂反应呈阳性。EIMS m/z (%): 344(100), 343(75), 329(90), 326(18), 315(30), 301(80), 283(27), 271(39), 257(25), 181(20), 153(45)。UV λ_{max} n n: 254, 267, 351(MeOH); 275, 313, 380(MeOH+NaOMe); 270, 276, 297, 356, 401(MeOH+AlCl₃); 262, 275, 352, 399(MeOH+AlCl₃+HCl); 276, 314, 392(MeOH+NaOAc); 259, 267, 351(MeOH+NaOAc+H₃BO₃)。¹H NMR(CDCl_3 , ppm, TMS): 13.0(1H, s, C_5 -OH, 加D₂O消失), 7.65(1H, dd, $J=9$ 和2.3Hz, C_6' -H), 7.53(1H, d, $J=2.3\text{Hz}$, C_2' -H), 7.10(1H, d, $J=9\text{Hz}$, C_5' -H), 6.58(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, C_8 -H), 6.11(1H, d, $J=2.0\text{Hz}$, C_6 -H), 4.01、3.98和3.93分别为3个甲氧基单峰, 与文献^[4]对照一致。

化合物Ⅳ(异泽兰黄素): 淡黄色晶体, mp234~236℃(MeOH)。FeCl₃反应阳性。EIMS m/z (%): 344(100), 343(8), 329(100), 326(59), 315(25), 301(52), 197(10), 181(50), 167(14), 165(6), 162(6), 153(100), 139(22), 111(5)。UV λ_{max} n n: 243, 272, 340(MeOH); 310, 371(MeOH+NaOMe); 282, 366(MeOH+AlCl₃); 288, 361(MeOH+AlCl₃+HCl); 309, 370(MeOH+NaOAc); 272, 340(MeOH+NaOAc+H₃BO₃)。¹H NMR(CDCl_3 , ppm, TMS): 12.8(1H, s, C_5 -OH, 加D₂O消失), 6.30(1H, s, C_8 -H), 6.59(1H, s, C_8 -H), 7.50(1H, d, $J=9\text{Hz}$, C_5' -H), 7.50(2H, m, C_2' , $6'$ -H), 4.01、3.98和3.93分别为3个甲氧基质子单峰, 与文献^[5]对照一致。

化合物Ⅴ(jaceosidin): 淡黄色针晶, mp220~223℃(MeOH)。FeCl₃反应呈阳性。EIMS m/z (%): 330(100), 329(8), 315(70), 301(8), 287(45), 182(10), 167(19), 153(15), 151(8), 148(8), 139(24), 111(2)。UV λ_{max} n n: 245, 275, 345(MeOH); 336, 408(MeOH+NaOMe); 261, 284, 298, 370(MeOH+AlCl₃); 286, 366(MeOH+AlCl₃+HCl); 324, 401(MeOH+NaOAc); 273, 348(MeOH+NaOAc+H₃BO₃)。¹H NMR(CDCl_3 , ppm, TMS): 13.1(1H,

吴茱萸五加化学成分的研究[△]

南京林业大学(210037)

欧惠英 李廷昊 东美麟 向其柏

为寻求和开发新的生药资源,我国对五加科植物,特别对人参属、五加属的化学成分和药理研究甚多,主要集中对人参、刺五加、细柱五加,蜀五加、短柄五加等的研究[1,2],但对吴茱萸五加 *Acanthopanax evodiaefolius* Franch. 的化学成分的研究未见报道,而这种植物在我国长江流域以南地区较普遍,资源较丰富[3]。为了开发利用新的生药资源,寻找吴茱萸五加中与刺五加中相似的活性成分[4],为吴茱萸五加作为刺五加的代用品提供依据,我们对其化学成分进行了研究,从中初步分得3个结晶A、B、C,其中A经鉴定为紫丁香甙(syringin)即刺五加甙B,其主要功能是促性腺、抗疲劳、抗辐射及止血作用[5]。本文报道了它的分离和鉴定。

1 提取与分离

吴茱萸五加枝皮粉(40目筛)500g,用适量氯仿回流提取3次(每次2h),合并提取液,保留药渣。将氯仿提取液浓缩成稠膏状物,上硅胶柱层析,用石油醚洗脱,TLC检测,合并有关组分,浓缩,放置析晶,结晶用甲醇重结晶,得晶C。

上述药渣以95%乙醇回流2h,提取3次,合并

乙醇提取液,浓缩。用氯仿萃取,浓缩水层,浓缩物上硅胶柱层析,用乙醇-乙酸乙酯(15:85)混合液洗脱,用TLC检测,合并第23~28流份,浓缩,其浓缩物用少量正丁醇溶解后放置析晶,以95%乙醇重结晶,得晶A;合并第17~22流份,放置有针晶析出,以稀乙醇重结晶,得到晶B。

2 晶A的鉴定

无色细小针状结晶(EtOH), mp 191~192℃, α -萘酚浓硫酸试验阳性。与紫丁香甙标准品的TLC的 R_f 值一致, $UV_{max}^{MeOH} nm$: 222, 265.5, 说明有共轭双键的苯环。 $IR_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3550, 3320, 2880, 2850, 1645, 1585, 1505, 1450, 1410, 1330, 1225, 1020, 976, 955, 900, 840, 720, 780。这些与文献报道的紫丁香甙基本一致[3,6], 同样条件下,在红外光谱仪上扫描结晶A与紫丁香甙标准品获得的红外光谱完全重合。结晶A与紫丁香甙标准品的甲醇混合物作TLC显示一个兰紫色斑点,把结晶A和紫丁香甙标准品的甲醇溶液用HPLC进行对照试验,得到相同的保留值,在结晶A中加入紫丁香甙标准品,能使原峰增高。由此可确定晶A为紫丁香甙。

参 考 文 献

- 1 宋学华,等.中国药科大学学报,1987,18(3): 233
- 2 卫平,等.中草药,1989,20(4): 152
- 3 向其柏,等.中国林木志.北京:中国林业出版社,1985.1683
- 4 赵余庆,等.中草药,1992,23(4): 216
- 5 王明时.中草药,1980,11(9): 389
- 6 Sutarjadi, T M. Phytochem, 1978, 17: 564

(1993-06-08收稿)

△国家自然科学基金资助项目

(上接第623页)

8, C_6-OH 可被 D_2O 交换), 7.56(1H, d, $J=2.3Hz$, $C_2'-H$), 7.34(1H, dd, $J=$ s和2.3Hz, $C_6'-H$), 6.90(1H, d, $J=8Hz$, $C_5'-H$), 6.61(1H, s, C_8-H), 6.35(1H, s, C_3-H), 4.05、4.01分别为2个质子的甲氧基单峰,与文献[5,6]对照一致。

致谢:本校测试中心,应用有机实验室同志在做谱时给予极大帮助;本校生物系张国梁鉴定植物,一并致谢。

参 考 文 献

- 1 中国科学院北京植物研究所主编.中国高等植物图鉴.第四册.北京:科学出版社,1976.526
- 2 中国科学院中国植物志编委会.中国植物志.76卷.第二分册.北京:科学出版社,1977.105
- 3 Kusum Sachdev, et al. Phytochemistry, 1983, 22(5): 1253
- 4 Lowell E U, et al. Phytochemistry, 1976, 15(3): 440
- 5 Liu Yonglong, et al. Phytochemistry, 1981, 20(6): 1389
- 6 Voirin B, et al. Phytochemistry, 1983, 22(10): 2107

(1993-06-08收稿)

ABSTRACTS OF ORIGINAL ARTICLES

Studies on the Chemical Constituents of Korean Monkshood

(*Aconitum coreanum*)

Han Ying, Liu Jinghan, et al

The compounds were isolated from *Aconitum coreanum* (Levl.) Rapaics and identified by TLC, IR, MS and NMR, as β -sitosterol (I), daucosterol (II), Guan-Fu base A (III), Guan-Fu base G (IV), condelphine (V), Guan-Fu base I (VI), hetisinone (VII), isoatisinum chloride (VIII), atisinum chloride (IX), and Guan-Fu base z (X) from the root. Compounds III and IX were also found in the aerial parts of the plant. Compounds II, V, VII and VIII were obtained for the first time from this plant. Most of them exhibited antiarrhythmic activity.

(Original article on page 619)

Studies on Alkaloid and Flavonoids from Roxburgh Wormwood

(*Artemisia roxburghiana*)

Li Yu, Hu Youhua, and Shi Yanping

One alkaloid was isolated for the first time from *Artemisia* genus and four flavonoids also for the first time, from *A. roxburghiana* Wall. They were identified as N-phenyl-2-naphthylamine, penduletin, quercetin, 3,3',4'-trimethyl ether, eupatilin, jaceosidin by their spectroscopic data (MS, ¹HNMR, UV).

(Original article on page 622)

Determination of Geniposide in Cape Jasmine (*Gardenia jasminoides*) and Its Oral Liquid

Zhou Lihong, Zhong Shuhua

Isolation of geniposide in *Gardenia jasminoides* was accomplished by high performance GF₂₅₄ TLC and the content of the said component in the herb and its preparation determined by linear scanning at λ 248nm. The method was simple and accurate.

(Original article on page 627)

Determination of Three Bisbenzylisoquinoline Alkaloids in Fourstamen *Stephania* (*Stephania tetrandra*) by HPLC

He Liyi, Sagaraka Kazuhiko, et al

A simple and precise method using high-performance liquid chromatography was developed for the simultaneous determination of three bisbenzylisoquinoline alkaloids, namely tetrandrine, demethyltetrandrine and berbamine, in *Stephania tetrandra* S. Moore. A reversed-phase system consisting of chemically bonded ODS silica gel column and methanol-acetonitrile-H₂O (3:1:1) containing 0.06% diethylamine as the mobile phase was used. The three alkaloids were completely separated within 10 min. The analytical results for various samples were presented.

(Original article on page 629)