

Studies on the Chemical Constituents of Glandularstalk St. Paulswort

(*Siegesbeckia pubescens*)(II)

Fu Hongzheng, Feng Rui, et al

Plants of the genus *Siegesbeckia* L. have been used as a Chinese traditional medicine, "Xi Xian", for expelling wind, removing dampness, and relieving rigidity of muscles and joints. In this thesis, the chemical constituents of the herb *S. pubescens* were studied. Two novel compounds were isolated from its ethanol extract, the structures of which were identified by spectral methods of 2D NMR, MS and IR, as 12-hydroxy-kirenol and 2-keto-16-acetyloxykirenol.

黄花铁线莲化学成分研究

张家口医学院(075029)

石 钺*

中国医学科学院

药用植物研究所 王慧丽

中国协和医科大学

摘 要 从黄花铁线莲 *Clematis intricata* Bunge 的地上部分分得 5 个结晶性化合物, 经理化和光谱分析鉴定为 β -谷甾醇(β -sitosterol, I), 东莨菪内酯(scopoletin, II), 山柰酚(kaempferol, III), 槲皮素(querctetin, IV)和硝酸钾(V), 其中化合物 III, IV 和 V 为首次从该属植物中获得。

关键词 黄花铁线莲 化学成分

黄花铁线莲系毛茛科铁线莲属草本植物 *Clematis intricata* Bunge, 主治风湿关节炎和关节痛。我们曾对其醇提物做过初步药理学实验, 结果表明对动物的血压有迅速显著的降压作用, 对离体蟾蜍心脏也有抑制作用, 且无溶血现象, 认为其降压作用可能与对心脏的抑制有关。鉴于该植物在本地资源极其丰富, 为了合理地开发和利用这一植物资源, 我们对其地上部分的化学成分进行了研究, 从中获得 5 个化合物, 经光谱法分析鉴定了它们的结构。

1 仪器与材料

熔点用 X-4 型显微熔点测定仪(温度计

未校正)测定; UV 用 Philips PYE Unicam PU8800 型紫外光谱仪测定; IR 用 HI-TACHI260-50 型红外光谱仪测定; MS 用 ZAB-HS 型质谱仪测定; ¹HNMR、¹³CNMR 用 Varian300 型核磁共振仪测定(TMS 为内标); 柱层析用硅胶 H(100~200 目)为青岛海洋化工厂产品。

黄花铁线莲采自河北省张家口市郊, 经张家口医学院中药教研室姜希强副教授鉴定为毛茛科铁线莲属 *Clematis intricata* Bunge 原植物。

2 提取与分离

黄花铁线莲地上部分 5 kg 适度粉碎后,

* Address: Shi Yue, Zhangjiakou Medical College, Zhangjiakou

石钺, 1990 年于白求恩医科大学药物化学专业研究生毕业, 获得医学硕士学位。现为张家口医学院有机化学教研室副教授, 教研室副主任, 曾参与完成课题“长白山产猕猴桃植物化学成分和免疫调节作用研究”, 该课题 1995 年获得吉林省卫生厅科研成果三等奖。主持完成课题“软枣猕猴桃多糖 AAPS I、AAPS II 和 AAPS III 的分离纯化及组成单糖鉴定”, 该课题 1996-06 月获得河北省教委科技成果三等奖。

用 95% 乙醇温浸提取,减压回收乙醇提取液至浸膏依次用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取,分别回收溶剂。其中氯仿萃取物经硅胶 H 柱层析,以石油醚-氯仿(1:0→1:1)梯度洗脱,分别得到化合物 I 和化合物 II。乙酸乙酯萃取物经硅胶 H 柱层析,以氯仿-甲醇(9:1)洗脱,分别得到化合物 III 和化合物 IV。乙醇浓缩液经放置后出现颗粒状白色结晶,经 95% 乙醇重结晶得到化合物 V。

3 结构鉴定

化合物 I:白色片状结晶,Liebermann-Burchard 反应阳性,示有甾体母核,mp135℃~137℃,IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹:3 472(OH),2 959,2 868,1 665(C=C),1 461,1 377,1 046(C-O)。MS m/z:414(M⁺),396(M-H₂O),381,329,303,273,255,231,213,189,159,145,119,107,81,55,43(基峰),显示了 β -谷甾醇的典型碎片离子峰。与标准品混合熔点不下降,薄层层析检查,Rf 值一致,故确定化合物 I 为 β -谷甾醇(β -sitosterol)。

化合物 II:白色针状结晶,紫外灯下呈现蓝色荧光,mp203℃~205℃,IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹:3 340(OH),1 730(C=O, α , β -不饱和内酯),1 608,1 656,1 510(芳环),1 280,1 250,1 130(C-O)。MS m/z:192(M⁺,基峰),177(M-CH₃),164(M-CO),149(M-CH₃-CO),121,79,69,51。¹HNMR(DMSO-d₆) δ ppm:3.95(3 H,s,C₆-OCH₃),6.25(1 H,d,J=10 Hz,C₃-H),6.83,6.90(各 1 H,s,C₅-H,C₈-H),7.60(1 H,d,J=10 Hz,C₄-H)。¹³CNMR(DMSO-d₆) δ ppm:161.2(C₂),111.7(C₃),144.4(C₄),116.6(C₅),143.3(C₆),148.6(C₇),103.5(C₈),147.7(C₉),112.2(C₁₀),

55.4(C₆-OCH₃)。以上数据与文献^[1,2]报道的东莨菪内酯数据基本一致,故确定化合物 III 为东莨菪内酯(scopoletin)。

化合物 III:淡黄色结晶性粉末,HCl-Mg 粉反应、FeCl₃ 反应均为阳性,亦为黄酮类化合物。mp277℃~280℃,其 UV、MS、¹H,¹³CNMR 数据与文献^[4]报道的山柰酚数据基本一致,故确定化合物 III 为山柰酚(kaempferol)。

化合物 IV:黄色结晶性粉末,HCl-Mg 粉反应、FeCl₃,反应均为阳性,示为黄酮类化合物。mp300℃以上,其 UV、MS、¹H,¹³CNMR 数据与文献^[1]报道的槲皮素数据基本一致。故确定化合物 IV 为槲皮素(quercetin)。

化合物 V:白色结晶性粉末,mp300℃以上,易溶于水,不溶于有机溶剂。灼烧不灰化,燃烧火焰呈紫色,示有钾盐存在。另与铜丝硫酸作用,出现红棕色蒸气,与硫酸亚铁反应界面为棕色环,说明有硝酸盐存在。IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹:2 400(W),1 759(W),1 385(br,Vs),836(s)。符合硝酸钾的特征吸收^[6],故确定化合物 V 为硝酸钾(potassium nitrate)。

参考文献

- 1 国家医药管理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. 942
- 2 陈德昌. 碳谱及其在中草药化学中的应用. 北京:人民卫生出版社,1991. 349
- 3 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京:科学技术出版社,1981. 92、96、110
- 4 渠桂荣,等. 中草药,1995,26(5):233
- 5 崔承彬,等. 中草药,1987,18(7):9
- 6 袁河兴,等. 中药通报,1987,12(1):36

(1996-03-13 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Intricate Clematis (*Clematis intricata*)

Shi Yue, Wang Huili, et al

Five compounds were isolated from the aerial parts of *Clematis intricata* Bunge. They were identified as β -sitosterol, scopoletin, kaempferol, quercetin and potassium nitrate by their physico-chemical properties and spectral analysis. Among them, kaempferol, quercetin and potassium nitrate were isolated from this plant for the first time.