

毛叶假鹰爪根化学成分的研究

上海第二军医大学药学院(200433) 吴久鸿* 廖时荃 宓鹤鸣 杨根金 苏中武

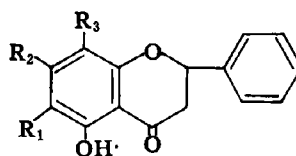
摘 要 从毛叶假鹰爪 *Desmos dumosus* (Roxb.) Saff. 根中分离得到 12 个化合物, 经理化性质和波谱分析鉴定了其中 7 个化合物, 分别是 lawinal(I), 5, 7-二羟基-8-甲酰基-6-甲基双氢黄酮(Ⅰ), 去甲氧杜鹃花素(Ⅱ), 去甲氧杜鹃花素-7-甲醚(Ⅳ), β -谷甾醇(V), 豆甾醇(VI)和苯甲酸(VII)。化合物Ⅰ为自然界首次分得, Ⅱ, Ⅳ, VI 为本种植物中首次分得。

关键词 番荔枝科 假鹰爪属 毛叶假鹰爪根 双氢黄酮

毛叶假鹰爪 *Desmos dumosus* (Roxb.) Saff. 为番荔枝科假鹰爪属植物, 分布于我国西南地区。根叶可供药用, 民间用于治疗风湿骨痛, 疟疾等疾病^[1]。梁贵键等曾从毛叶假鹰爪叶中分离得到了 10 个化合物^[2]。我们对其根的化学成分进行了研究, 分离得到 12 个化合物, 经波谱分析和理化常数测定鉴定了 7 个化合物, 其中 4 个为双氢黄酮类化合物, 分别是 lawinal(I), 5, 7-二羟基-8-甲酰基-6-甲基双氢黄酮(Ⅰ), 去甲氧杜鹃花素(Ⅱ), 去甲氧杜鹃花素-7-甲醚(Ⅳ), β -谷甾醇(V), 豆甾醇(VI)和苯甲酸(VII)。其中, 化合物Ⅰ为自然界首次分得, Ⅱ, Ⅳ, VI 为本种植物中首次得到, 其余化合物结构正在鉴定中。

化合物Ⅰ: 淡粉红色棒晶(CHCl_3 -丙酮), mp 173℃~175℃。UV λ_{max} (MeOH)nm: 271, 344, 显示双氢黄酮的紫外吸收特征。IR 谱显示缔合羰基的伸缩振动(1 640 cm^{-1})和苯环的骨架振动(1 500, 1 460 cm^{-1})。¹HNMR 示有芳甲基(2.03 ppm, s, 3 H), 甲酰基(10.19 ppm, s, 1 H), 2 个酚羟基(13.05 ppm, s, 1 H; 13.19 ppm, s, 1 H, 为 2 个缔合羟基)。一组 ABX 峰(5.50 ppm, dd, J = 3.4, 12.4 Hz, $\text{C}_2\text{-H}$; 3.10 ppm, dd, J = 12.4, 17.3 Hz, $\text{C}_3\text{-H}_\text{a}$; 2.92 ppm, dd, J = 3.4,

17.3 Hz, $\text{C}_3\text{-H}_\text{b}$), 进一步说明为双氢黄酮类化合物, 未取代芳环(7.40~7.46 ppm, m, 5 H), 说明 B 环无取代。¹³CNMR 显示 17 个碳信号(见表 1)。MS m/z(%): 298(M^+ 100), 194 和 104(RDA 裂解)显示双氢黄酮的裂解特征, 且进一步说明 B 环无取代。NOE 差谱显示: 当照射甲基质子时, 2 个羟基质子有增益, 说明 2 个羟基应分别位于甲基的邻位, 即 $\text{C}_5\text{-OH}$, $\text{C}_6\text{-CH}_3$, $\text{C}_7\text{-OH}$; 照射甲酰基质子时, 只有一个羟基质子有增益, 说明甲酰基应位于 8 位。因此, 确定该化合物为 5, 7-二羟基-8-甲酰基-6-甲基双氢黄酮, 为自然界首次分得^[3]。化合物 I~Ⅳ的化学结构式见图 1。



	R ₁	R ₂	R ₃
I	CHO	OH	CH ₃
Ⅰ	CH ₃	OH	CHO
Ⅱ	CH ₃	OH	CH ₃
Ⅳ	CH	OCH ₃	CH

图 1 化合物 I~Ⅳ的化学结构式

* Address: Wu Jiuhong, School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai

吴久鸿 女, 31 岁, 毕业于解放军医学专科学校, 曾在白求恩国际和平医院药剂科工作。1992 年考入第二军医大学研究生, 攻读天然药化专业硕士学位; 1994 年考取该校生药学专业博士研究生, 1997 年 7 月毕业, 获博士学位。研究生课题“国产假鹰爪属植物的化学成分研究及其生药鉴定”, 从该属植物中首次分离到多种结构新颖及有抗癌活性的单体化合物。已在《药学报》等医药核心期刊发表研究论文 5 篇。

表 1 化合物Ⅰ~Ⅳ的¹³CNMR 化学位移

C	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	C	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ
2	79.0	77.8	78.5	1'	137.7	139.1	138.8		
3	42.7	42.6	43.6	2'	125.8	126.1	125.8		
4	196.0	195.1	197.3	3'	128.9	128.2	128.7		
5	166.6	158.3	159.2	4'	129.2	128.5	128.5		
6	104.7	102.5	111.3	5'	128.9	128.2	128.7		
7	168.8	162.4	165.4	6'	125.8	126.1	125.8		
8	104.3	102.3	109.6	R ₁	6.6	7.5	7.8		
9	164.6	157.1	157.7	R ₂				60.1	
10	101.2	101.7	105.0	R ₃	191.8	8.1	8.4		

1 仪器和材料

熔点用 ZMD83-1 型电热熔点测定仪(温度计未校正),红外光谱用日立 270-50 型红外光谱仪,紫外光谱用岛津 UV-265FW 紫外可见分光光度计,质谱用 MAT-212Varin 质谱仪,核磁共振用 Bruker-spectrospin AC-300P 型核磁共振仪,层析硅胶和硅胶 HF-254 为青岛海洋化工厂产品,药材采自广西灵川。

2 提取与分离

毛叶假鹰爪根 5 kg,95%乙醇冷浸 5 次,浓缩后分别用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取,石油醚部分进行硅胶低压柱层析,石油醚-乙酸乙酯(20:1~5:1)洗脱,得到化合物Ⅰ~Ⅵ。

3 鉴定

化合物Ⅰ:无色棒晶(CHCl₃),mp 228℃~230℃,IR、TLC(与标准品 lawinal 完全一致,混合熔点不下降,确定化合物Ⅰ为 5,7-二羟基-6-甲酰基-8-甲基双氢黄酮^[4]。

化合物Ⅱ:淡粉红色棒晶,(CHCl₃-丙酮),mp 173℃~175℃。UVλ max(MeOH) nm:217,344。IR(KBr)cm⁻¹:1 670,1 640,1 500,1 460,1 440,1 350,1 340,1 305,1 230,1 160,830,750,700,630,605。¹HNMR(CDCl₃)δ ppm:2.00(3 H,s,CH₃),2.92(1 H,dd,J=3.4,17.3 Hz,C₃-Hb),3.10(1 H,dd,J=12.4,17.3 Hz,C₃-Ha),5.50(1 H,dd,J=

3.4,12.4 Hz,C₂-H),7.40~7.46(5 H,m,Ar-H),10.19(1 H,s,CHO),13.05(1 H,s,OH),13.19(1 H,s,OH)。¹³CNMR 见表 1。EI-MS m/z(%):298(M⁺,100),270(M-CO,41.4),194(RDA,19.6),166(M-CO,RDA,8.5),138(23.7),104(22.4),77(31.1)。

化合物Ⅲ:淡黄色片晶(CHCl₃-MeOH),mp 204℃。IR(KBr)cm⁻¹:3 300,2 950,1 645,1 620,1 600,1 480,1 460,1 440,1 380,1 340,1 300,1 240,1 200,1 180,1 140,1 120,960,920,700。¹HNMR(CDCl₃)δ ppm:2.05(3 H,s,CH₃),2.06(3 H,s,CH₃),2.83(1 H,dd,C₃-Hb),3.02(1 H,dd,C₃-Ha),5.38(1 H,dd,C₂-H),7.45(5 H,m,Ar-H),5.51(1 H,s,OH,D₂O 交换消失),12.25(1 H,s,OH)。¹³CNMR 见表 1。MS m/z(%):284(M⁺,100),283(22),207(40),180(95),152(98),124(14),104(10)。结合 TLC、¹³CNMR 确定Ⅲ为去甲氧杜鹃毒素^[5]。

化合物Ⅳ:无色细针晶(CHCl₃-MeOH),mp 128℃~129℃,UVλ max(MeOH) nm:284,357。IR(KBr)cm⁻¹:2 950,1 640,1 600,1 500,1 460,1 360,1 290,1 200,1 160,1 130,1 110,1 030,1 000,970,950,900,780,690。¹HNMR(CDCl₃)δ ppm:2.09(3 H,s,CH₃),2.11(3 H,s,CH₃),3.74(3 H,s,OCH₃),12.02(1 H,s,OH),2.87(1 H,dd,J=3.2,17.1 Hz,C₃-Hb),3.06(1 H,dd,J=12.8,17.1 Hz,C₃-Ha),5.42(1 H,dd,J=3.2,12.8 Hz,C₂-H),7.38~7.49(5 H,m,Ar-H)。¹³CNMR 见表 1。根据以上数据,确定Ⅳ为去甲氧杜鹃素-7-甲醚。

化合物Ⅴ和Ⅵ:无色针晶(CHCl₃),mp 149℃~151℃。IR 显示甾醇的吸收特征,MS 出现 2 个分子离子峰(m/z 414,412),IR 谱有 960,965cm⁻¹吸收,均提示该化合物为谷甾醇和豆甾醇的混合物^[6]。

化合物Ⅶ:无色针晶(CHCl₃),mp 98℃~99℃,IR 谱示有羟基(3 600~2 500cm⁻¹,

br), 苯环(1 610, 1 590, 1 460 cm^{-1}), IR 与苯甲酸标准品的图谱完全一致, 混合熔点不下降, 确定Ⅶ为苯甲酸。

致谢: 原植物由广西中医药研究所覃德海老师采集并鉴定, 上海医药工业研究院代测质谱, 本院仪器室代测红外光谱和核磁共振谱。

参 考 文 献

1 广西中医药研究所. 广西药用植物名录. 南宁: 广西人民出版社, 1986. 53

2 梁贵键, 等. 中草药, 1988, 19(4): 150

3 Joshi B C, et al. Indian J Chem, 1974, 12: 1033

4 廖时萱, 等. 药学学报, 1989, 24(2): 110

5 吴久鸿, 等. 药学学报, 1994, 29(8): 621

6 蔡 雄, 等. 中草药, 1987, 18(12): 530

(1996-06-25 收稿)

Isolation and Identification of Constituents from *Desmos* (*Desmos dumosus*)

Wu Jiuhong, Liao Shixuan, Mi Heming, et al

Seven compounds were isolated from the root of *Desmos dumosus* (Roxb.) Saff. . Their structures were identified as lawinal (I), 5, 7-dihydroxy-8-formyl-6-methylflavanone (II), desmethoxymatteucinol (III), desmethoxymatteucinol-7-methylether (IV), β -sitosterol (V), stigmastrol (VI) and benzoic acid (VII) by chemical and spectroscopic analysis (UV, IR, MS, ^1H , ^{13}C NMR and NOE diff.). II was found for the first time from plant origin. III, IV and VI were found from this species for the first time.

垂盆草中的黄酮类成分

中国药科大学(南京 210009) 何爱民* 王明时

摘 要 从景天科药用植物垂盆草的全草中分离到 13 种黄酮类成分, 经鉴定为: 苜蓿素 (tricin), 苜蓿甙 (tricin-7-glucoside), 木犀草素 (luteolin), 木犀草素-7-葡萄糖甙 (luteolin-7-glucoside), 甘草素 (liquiritigenin), 甘草甙 (liquiritin), 异甘草素 (isoliquiritigenin), 异甘草甙 (isoliquiritin), 异鼠李素-7-葡萄糖甙 (isorhamnetin-7-glucoside), 异鼠李素-3, 7-二葡萄糖甙 (isorhamnetin-3, 7-diglucoside), 柠檬素 (limocitrin), 柠檬素-3-葡萄糖甙 (limocitrin-3-glucoside), 柠檬素-3, 7-二葡萄糖甙 (limocitrin-3, 7-diglucoside)。

关键词 垂盆草 黄酮类成分

垂盆草 *Sedum sarmentosum* Bunge 为景天科多年生草本植物, 在我国广泛分布, 民间用于治疗各种肝炎、咽喉肿痛、水火烫伤、虫蛇咬伤。临床应用表明, 能显著降低患者血清谷丙转氨酶, 且无副作用。1979 年方圣鼎等从其水溶性部位分离到一甙甙类成分: 2-氨基-4-O- β -D-葡萄糖反丁烯-2-醇, 命名为垂盆

草甙, 并指出其为抗肝炎活性成分^[1]。因此, 各种垂盆草制剂均以垂盆草甙的含量作为质量控制的指标。垂盆草甙为一水溶性甙, 极不稳定, 致使各种制剂中垂盆草甙的含量相差很大, 有些相差十几倍, 甚至有些产品中检测不出垂盆草甙的存在。于是人们提出这样的问题: 垂盆草甙是否为垂盆草中唯一的抗

* Address: He Aimin, China Pharmaceutical University, Nanjing
现工作单位: 上海医科大学药学院, 200032