

化合物 VI (4'-甲氧基-5,7,3'-三羟基黄酮): 黄色粉末 (Me₂CO), mp 252 C ~ 253 C, HREIMS m/z: 300.0629 (M⁺, C₁₆H₁₂O₆, Calc. 300.0634), 257 (M - CO - CH₃), 229 (M - 2 × COCH₃), 153, 148, 133。UVλ_{max}^{CH₃OH} nm: 343.4, 268.0, 251.0; + CH₃ONa: 380.6, 269.8, 232.6; + NaOAc: 366.8, 274.8; + NaOAc/H₃BO₃: 346.8, 268.2, 251.0。¹HNMR(DMSO-d₆)δppm: 3.87(3 H, s, OCH₃), 6.21(1 H, d, J = 18 Hz, C₆-H), 6.48(1 H, d, J = 1.8 Hz, C₈-H), 6.74(1 H, s, C₃-H), 7.11(1 H, d, J = 8.7 Hz, C₅-H), 7.42(1 H, d, J = 2.0 Hz, C_{2'}-H), 7.55(1 H, d, J = 2.0, 8.7 Hz, C_{6'}-H), 9.46(s, -OH), 10.85(s, -OH), 12.94(s, C₅-OH)。¹³CNMR 数据与文献^[12]报道的 4'-甲氧基-5,7,3'-三

羟基黄酮一致。

参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 下册. 上海: 上海人民出版社, 1977: 1526
- 2 Smirnova L. P., et al. Khim Priir Soedin, 1974, 10(1): 96
- 3 Handjieva N. V., et al. Tetrahedron, 1993, 49(41): 9261
- 4 John S., et al. Pharmazie, 1968, 23: 35
- 5 国家医药管理局中草药情报中心站编. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1986: 2, 566, 806
- 6 Becchi M., et al. Planta Med, 1980, 38(3): 267
- 7 Lin Chun-Nan, et al. Chem Pharm Bull, 1978, 26(7): 203
- 8 Otsuka H. J Nat Prod, 1992, 55(9): 1252
- 9 Wagner H., et al. Tetrahedron Lett, 1976, 21: 1799
- 10 Ina H. Phytochemistry, 1981, 20(5): 1176
- 11 李教社, 等. 药学报, 1996, 31(11): 849
- 12 龚运淮编. 天然有机化合物的¹³C核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 1986: 164

(1998-04-08 收稿)

小花清风藤化学成分的研究[△]

贵阳中医学院中药系(550002) 林佳* 郝小江** 梁光义*** 武孔云

小花清风藤 *Sabia parviflora* Wall. ex Roxb 为清风藤科清风藤属藤本植物, 主要分布于云南、广西、贵州等地^[1]。贵州产小花清风藤在民间用其根茎入药, 治疗急性黄疸型肝炎和风湿劳伤, 因其有清热利湿、祛风止痛之功, 民间俗称为“小黄药”、“黄肿药”、“黄眼药”等^[2]。为了进一步探讨其有效成分, 我们对该植物的地上部分进行了化学成分研究, 从中分得 4 个化合物, 其结构经各种光谱解析及文献对照, 分别鉴定为: 二十五烷酸(pentacosane acid, I), β-谷甾醇(β-sitosterol, II), 5-氧阿朴菲碱(fuseine, III), 二十九烷醇(nonacosanol, IV)。

5-氧阿朴菲碱为黄色针状结晶, mp 300 C ~ 301 C, HR-MS 测得分子式 C₁₇H₁₃NO₃(实测值 279.0880, 计算值 279.0895), 不饱和度为 12, IR 显示有酰胺存在(3 180 cm⁻¹, 1 670 cm⁻¹), ¹HNMR 显示有 8 个 H 在低场, 应为苯环上和酰胺上以及环氧

的亚甲基上的 H, 与文献对照^[3]化学位移一致。DEPT 谱显示在 114.8, 123.9, 124.5, 130.2, 133.7, 142.5, 147.3, 168.7 ppm 处有 8 个季碳吸收峰, 在 126.4, 127.2, 127.7, 128.3 ppm 处有 4 个叔碳吸收峰, 在 35.6, 36.1, 101.0 ppm 处有 3 个仲碳吸收峰, 其中 101.0 ppm 的吸收峰表明有亚甲二氧基存在, 与 5-氧阿朴菲碱的结构相符。从 ¹H-¹HCOSY 谱上可知, C₄ 上的两个 H 除了同碳偶合外, 还与 H-3 及 H-6a 有远程偶合, 其它相关偶合为: H-6a → H-7; H-7 → H-7, 6a; H-11 → H-8, 9, 10。¹³C-¹HCOSY 谱进一步确定该化合物的化学结构为 5-氧阿朴菲碱(fuseine)。

1 仪器和材料

熔点用四川大学科仪厂的 WC-1 显微熔点仪测定, 温度计未校正。IR 用 Perkin-Elmer 577-450 型分光光度计测定。KBr 压片。¹HNMR 和 ¹³CNMR, DEPT, ¹H-¹HCOSY, ¹³C-¹HCOSY 用 Bruker AM-

* 林佳 1998 年毕业于贵阳中医学院中药专业, 并获硕士学位, 现于中国医学科学院药用植物研究所从事植物化学的研究。

** 中国科学院昆明植物研究所植化室 *** 通讯联系人

△ 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室课题

400 超导核磁共振仪器测定,内标 TMS,溶剂为 CD-Cl₃, DMSO-d₆ 等,化学位移 δ(ppm), FAB⁺-MS, HR-MS, EI-MS 用 Finnigan-4510 型和 JMS-DX 300 型质谱仪测定。薄层层析用青岛海洋化工厂分厂生产的硅胶 G 板,柱层析用青岛海洋化工厂生产的硅胶(200~300 目)。显色采用 5% 浓硫酸-乙醇溶液及碘蒸气显色或在荧光灯下检测。样品采自贵州省兴义地区,由贵州省中医研究所陈德媛研究员鉴定标本。

2 提取和分离

小花清风藤地上部分粉末 6.9 kg,以 95% 工业乙醇冷浸 3 次,每次 1 周,浸出液减压浓缩得醇浸膏 128.5 g,加入少量水稀释,依次用石油醚和氯仿萃取。石油醚萃取部分(31 g)经硅胶柱层析,以不同系统的石油醚-乙酸乙酯依次洗脱,在石油醚-乙酸乙酯(10:1)洗脱液中得化合物 I 33 mg;在石油醚-乙酸乙酯(5:1)的洗脱液中得化合物 II 106 mg;在石油醚-乙酸乙酯(1:3)的洗脱液中得化合物 III 57 mg。氯仿萃取部分(32 g)经硅胶柱层析,氯仿-甲醇不同比例依次洗脱,在氯仿:甲醇(7:1)的洗脱液中得化合物 IV 15 mg。

3 鉴定

化合物 I:白色无定型粉末(石油醚-乙酸乙酯),33 mg(得率:4.78×10⁻⁶%),mp 72 C~74 C,分子式为 C₂₅H₅₀O₂。IR_{max}^{KBr}cm⁻¹:2 900(br),1 690,1 445,1 365,720。EI-MS m/z(%):382(M⁺,12),368(43),354(34),340(44),326(17),312(37),284(40),256(32),241(15),185(23),171(15),呈长链脂肪酸的特征裂解。¹HNMR δ(ppm,CDCl₃):0.86(3 H,t,J=6.44 Hz,C₂₅-H),1.23(42 H,s,12×CH₂),1.60(2 H,t,J=6.96 Hz,C₃-H),2.33(2 H,t,J=7.48 Hz,C₂-H)。确证化合物 I 为二十五烷酸。

化合物 II:白色针晶(石油醚-乙酸乙酯),106 mg(得率:1.54×10⁻⁵%),mp 140 C~141 C,分子式为 C₂₉H₅₈O。其与标准品对照,Rf 值相同(展开剂:石油醚-乙酸乙酯 5:1),IR 吸收重合,熔点不降低。确证化合物 II 为 β-谷甾醇。

化合物 III:黄色针状结晶(石油醚-乙酸乙酯),57 mg(得率:8.26×10⁻⁶%),mp 300 C~301 C,[α]_D²⁵-47.06(CHCl₃+CH₃OH 1:1,c,0.07)。分子

式为 C₁₇H₁₃NO₃。IR_{max}^{KBr}cm⁻¹:3 180,1 670,1 422,1 330,1 300,1 220。HRMS m/z:279.0880(计算值:279.0895);EIMS m/z(%):279(M⁺,100),278(77),249(19),237(27),220(25),178(19),176(12),165(30),164(10),163(14),152(10),151(8),139(9),125(2),118(3),96(4),89(10),88(11),83(6),76(9)。¹HNMR δ(ppm,DMSO-d₆):2.67(1 H,t,J=14.16 Hz,C₇-H),3.10(1 H,dd,J=5.04,5.08 Hz,C₇-H),3.29(1 H,m,C₄-H),3.48(1 H,dd,J=3.64,3.68 Hz,C₄-H),4.53(1 H,d,J=13.88 Hz,C_{6a}-H),6.03,6.18(2 H,each s,OCH₂O),6.75(1 H,s,C₃-H),7.24~7.35(3 H,m,C_{8,9,10}-H),7.99(1 H,d,J=7.64,C₁₁-H),8.28(1 H,s,NH),其核磁共振氢谱与文献值基本一致^[3]。¹³CNMR δ(ppm,DM-SO-d₆):35.6(C₇,t),36.1(C₁,t),49.9(C_{6a},d),101.0(OCH₂O,t),106.5(C₃,d),114.8(C_{11b},s),123.9(C_{11c},s),124.5(C_{3a},s),126.4(C₁₁,d),127.2(C₁₀,d),127.7(C₉,d),128.3(C₈,d),130.2(C_{11a},s),133.7(C_{7a},s),142.5(C₁,s),147.3(C₂,s),168.7(C=O,s)。确证化合物 III 为 5-氧阿朴菲碱。

化合物 IV:白色无定型粉末(石油醚-氯仿)15 mg(得率:2.17×10⁻⁶%),mp 75 C~76 C,分子式为 C₂₉H₅₈OH。IR_{max}^{KBr}cm⁻¹:2 900,2 830,1 452,718。FAB⁺-MS m/z(%):424(M⁺,6),407(6),379(14),364(9),349(9),335(7),317(10),303(17),286(41),273(59),258(36),245(29),227(13),呈长链脂肪醇的特征裂解。¹HNMR δ(ppm,CDCl₃):0.63(3 H,t,J=6.56 Hz,C₂₉-H),1.19(50 H,s,25×CH₂),1.50(2 H,t,J=6.72 Hz,C₃-H),2.18(2 H,brs,C₂-H),3.56(2 H,t,J=6.60 Hz,C₁-H)。¹³CNMR δ(ppm,CDCl₃):13.9(C₂₉,q),22.6(C₂₈,t),25.7(C₂₇,t),29.6(23×CH₂,t),31.8(C₃,t),32.7(C₂,t),62.8(C₁,t)。确证化合物 IV 为二十九烷醇。

致谢:波谱数据均由中科院昆明植物所植化室仪器组测定。

参考文献

- 1 《贵州植物志》编辑委员会编. 贵州植物志. 成都:四川民族出版社,1988,5:93
- 2 李朝斗. 中药通报,1987,12(8):451
- 3 Raimundo B F. *et al.* Phytochemistry,1976,15:1187

(1998-06-30 收稿)

《中草药》杂志欢迎刊登广告