

致,与甘露醇对照品 Co-TLC 的 Rf 值一致,因此确定 VI 为甘露醇(mannitol)。

化合物 VII: 白色针晶, mp 171°C~173°C,三氯化铁-铁氰化钾试液显兰色,且空气中极易变黑,提示有酚羟基。¹³CNMR 谱仅在 116 和 150ppm 出现两种类型碳的信号;¹HNMR 谱亦只有两组芳质子的单峰信号,分别在 6.6 和 8.6ppm,峰高比为 2:1;提示分子具高度对称性。经与标准图谱对照,确定该化合物为熊果甙元,即对苯二酚(*p*-dihydroxyl benzene)。

化合物 VIII: 无色针晶, mp 138.5°C~

139°C(乙酸乙酯),薄层层析展开后喷 10% H₂SO₄ 乙醇液,加热显紫红色,示为甾体类化合物,与β-谷甾醇对照品 TLC 的 Rf 值相同;红外光谱与β-谷甾醇标准品图谱一致。因此确定该化合物 VIII 为β-谷甾醇(β-sitosterol)。

参考文献

- 1 李成章,等. 血吸虫病研究资料汇编. 1957:383
- 2 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室编译. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京:科学出版社,1981:367、443、448、610、633、693
- 3 Inouye H. Phytochemistry, 1968, 7:1709
- 4 鸠田玄而. 药学杂志(日), 1971, 91(1):137

(1998-09-02 收稿)

腺梗豨莩的化学成分研究(Ⅲ)[△]

北京医科大学天然药物及仿生药物国家重点实验室(100083)

傅宏征* 李玉书**

果德安 楼之岑

摘要 本文报道从腺梗豨莩地上部分分到 5 个化合物,根据 IR、¹H、¹³CNMR 和 MS 等光谱测定鉴定为二香草基四氢呋喃(epoxy lignan, I),槲皮素(querctetin, II),丁香醛(syringic aldehyde, III),2-氨基-3-(3'-羟基-2'-甲氧苯基)-1-丙醇[2-amino-3-(3'-hydroxy-2'-methoxyl phenyl)-1-propanol, IV],D-甘露醇(D-mannitol, V),其中 I, II, IV 和 V 系首次从该植物地上部分得到。

关键词 腺梗豨莩 木脂素 黄酮

前文已报道从腺梗豨莩中分离 8 个化合物,本文报道从中又分离到了 5 个化合物其中化合物 I 为木脂素类化合物,经体外实验表明具有抗血小板聚集作用,为豨莩在中医临床上常用于散风通络方中,治疗中风,截瘫、面神经瘫痪、进行性肌萎缩性侧索硬化症,提供了一定的依据。根据光谱测试鉴定为二香草基四氢呋喃(epoxy lignan, I),槲皮素(querctetin, II),丁香醛(syringic aldehyde, III),2-氨基-3-(3'-羟基-2'-甲氧苯基)-1-丙醇[2-amino-3-(3'-hydroxy-2'-methoxyl phenyl)-1-propanol, IV],D-甘露醇(D-Man-

nitol, V)。其中 I、III、IV 和 V 为首次从腺梗豨莩地上部分得到。

1 仪器及材料

熔点用北京光电设备厂 X₄ 型显微熔点测定仪测定(未校正)。核磁共振用 JNM-GX400, Varian-300, bruker AM500。红外光谱:美国 PERKIN-ELMER 983KBr 压片。质谱仪: VG20-253, JMS-SX102A, JMS-HX100。柱层析及薄层层析硅胶均由青岛海洋化工厂生产。显色剂:30% H₂SO₄ 溶液, AlCl₃ 乙醇溶液。

实验材料采自吉林省磐石烟筒山,经果

* Address: Fu Hongzheng, Beijing University of Medical Sciences, Beijing

** 白求恩医科大学第一临床学院药剂科

△ 国家“八·五”攻关课题基金资助

德安博士和吉林省药检所中药室鉴定并核对标本,鉴定为:*Siegesbeckia pubescens* Makino。标本存在在北京医科大学药学院生药学教研室标本馆。

2 提取和分离

将腺梗豨莩的乙酸乙酯浸膏上硅胶柱层析,分别用氯仿-甲醇(40:1,30:1)洗脱,当用氯仿反复重结晶得一无色块状结晶,即化合物 I。继续洗脱第 20~25 流份得一淡黄色粉末状物,经吡啶重结晶,得淡黄色粉末结晶,即化合物 II。第 37~39 流份合并放置析出透明结晶;将结晶用氯仿重结晶得化合物 III。将正丁醇浸膏经硅胶 H(400 目)柱层析,用氯仿-甲醇(20:1~4:1)梯度洗脱。第 21~23 流份得一白色片状晶体,即化合物 IV。第 62~64 流份得一白色针状晶体,即化合物 V。

3 鉴定

化合物 I:无色透明块晶,mp 136°C~139°C, C₁₄H₁₀O₇, IR, ¹H, ¹³CNMR 及 EIMS 数据与文献^[2]对照基本一致,故确定 I 为 epoxy lignan。

化合物 II:淡黄色粉末状结晶(吡啶)。mp 313°C~315°C, C₁₄H₁₀O₇, IR, ¹H, ¹³CNMR 和 EIMS 数据与文献^[3]报道一致,故确定 II 为 quercetin。

化合物 III:无色结晶(CHCl₃)。mp: 119°C~121°C。C₉H₁₀O₄。IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 284(-OH), 3 027, 2 835, 1 668(>C=O), 841(孤立氢)。¹³CNMR: δ190.7 提示存在醛基,除 δ56.6 峰外,其余六个峰皆为芳香环碳吸收峰。通过¹HNMR、DEPT 谱分析,芳环上只有 2 个氢 7.15(2H,s),说明苯环上取代基的位

置是对称的。δ3.97(6H,s)为 2 个甲氧基上的 6 个氢,进一步说明结构的对称性。通过 NOE 谱确定了其空间位置,即照射 δ7.15、9.82 和 3.97,观察 NOE 谱相关性,从而确定其取代位置,为 1,3,4,5 四取代。EIMS 给出分子离子峰为 182。从而确定化合物 III 为 syringic aldehyde。

化合物 IV:白色片状结晶(甲醇)。mp 250°C~252°C。C₁₀H₁₃O₃N。IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 345, 3 010, 2 976, 2 925, 1 602, 1 512, 1 461, 1 428, 1 067, 878, 820。¹³CNMR(CDCl₃): 73.2(C₁), 46.5(C₂), 39.2(C₃), 111.2(C_{1'}), 132.3(C_{2'}), 144(C_{3'}), 146.5(C_{4'}), 114.2(C_{5'}), 121.4(C_{6'}), 55.8(-OCH₃)。 ¹HNMR(CDCl₃): 6.81(1H,d,J=8.0 Hz, C_{5'}-H), 6.59(1H,dd,J=8.0,2.0 Hz, C_{6'}-H), 6.51(1H,d,J=2.0 Hz, C_{2'}-H), 3.93(1H,dd,J=8.6,6.7 Hz, C₁-H_a), 3.54(1H,dd,J=8.7,6.0 Hz, C₁-H_β), 3.83(3H,s, OCH₃), 2.56(2H,m, C₃-CH₂), 2.18(1H,m, C_{2'}-H)。 FABMS m/z: 220(M+Na+H)⁺。

化合物 V:白色针晶,mp 165°C~167°C, C₆H₁₄O₆。IR, ¹H, ¹³CNMR, FABMS 数据与文献^[4,5]对照一致,确定 V 为甘露醇。

参考文献

- 1 Xiong J, et al. Phytochemistry, 1992, 51(3): 917
- 2 Fang Jimmin, et al. Phytochemistry, 1989, 28: 3553
- 3 Ternal B. Tetrahedron, 1976, 32(5): 565
- 4 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, 1985: 697
- 5 Voelter W, et al. Angew Chem, 1970, 82: 812

(1998-10-06 收稿)

《国外医药·植物药分册》1999 年征订启事

《国外医药·植物药分册》杂志是由国家药品监督管理局主管,中草药信息中心站和天津药物研究院主办,国内外公开发行的医药科技专业期刊。

本刊以综述、编译、文摘、信息、题录等形式向读者提供植物药有效成分的分离提取、结构鉴定;生产工艺和质量控制;生化药理活性与临床研究;组织培养与生物技术工程;各国民间药物的开发与植物药专利;市场贸易与各国的药政管理。

本刊为双月刊,全年 6 期;每期定价 9.50 元,全年 60 元(包括包装费与邮资)。自办发行,随时可以订阅。联系地址:天津市鞍山山西道 308 号。邮编:300193 电话:(022)27423636。