

参碱相比从 δ53. 20和 δ32. 86分别移到了 δ57. 85和 δ31. 92^[9]。

分离得到的 lehmannine以乙醇为溶剂,在 Pd/C催化下常温常压下通入氢气 1 h,定量氢化后的产物经熔点 MS, NMR, IR确定为苦参碱,进一步证明了从苦豆子种子中分得得到的为 lehmannine

参考文献:

[1] 江苏新医学院. 中药大辞典[M]. 上海: 上海科技出版社, 1997.

[2] 李雪梅, 李兰珍, 陈绍励, 等. 槐果碱对动物肿瘤的抑制作用[J]. 中国药理学报, 1984, 5(2): 125-129.

[3] 尚红生, 赵娟, 陈慰峰, 等. 苦参碱对巨噬细胞抑制 p815肿瘤细胞增殖效果的影响[J]. 北京医科大学学报, 1986, 18(2): 127-130.

[4] 谭焕然, 张宝恒. 苦参碱抗炎作用的实验研究[J]. 中西医结合杂志, 1985, 5(2): 108-110.

[5] 杜保民, 李家实. 苦豆根生物碱的研究[J]. 西北药学杂志, 1989, 4(2): 15-16.

[6] 赵博光. 苦豆草生物碱的研究[J]. 药科学报, 1980, 15(3): 182.

[7] 张兰珍, 李家实等. 苦豆子种子生物碱成分研究[J]. 中国中药杂志, 1997, 22(12): 740-743.

[8] 王忠效, 杜盐平, 李益圩, 等. 苦豆子中 lehmannine生物碱的鉴定[J]. 中草药, 1986, 17(6): 44.

[9] 濮全龙, 李益圩, 杨洁, 等. 苦豆子生物碱的质谱研究[J]. 药科学报, 1987, 22(6): 438-444.

[10] 阎玉凝, 王秀坤, 李家实, 等. 白刺花的花中生物碱成分研究[J]. 中国中药杂志, 1996, 21(4): 232-233.

[11] 元英进, 刘斌, 李金亮. 槐果碱转移氢化法制备苦参碱. 中国专利申请号: 00118510. 11.

[12] Kushmuradov Y K, Aslanov K A, Kuchlarov S. Alkaloids of ammothamnus lehmanni, structure of lehmannine [J]. Khim Priir Soedin. 1975, 11(3): 377-380.

[13] Ibragimov B T, Talipov S A, Kushmuradov Y K, et al. Structure of lehmannine N-oxide [J]. Khim Priir Soedin, 1981, 17(6): 757-763.

[14] Nozaki H, Simokawa Y, Mori T, et al. Diimide reduction of 12-membered cyclic olefins [J]. Can J Chem, 1996, 44: 2921-2925.

[15] Akiru U, Kunio M, Seigo F, et al. Studies on lupin alkaloids VI. Isolation and structure of (+)-isomatrine [J]. Chem Pharm Bull, 1975, 23: 2560-2566.

醉鱼草化学成分的研究

陆江海¹, 黄勤安², 赵玉英^{*1}, 乔梁¹, 方怡鸥¹

(1. 北京大学药学院, 北京 100083; 2. 安徽皖南医学院, 安徽 芜湖 241001)

摘要: 目的 研究醉鱼草的化学成分。方法 利用硅胶色谱柱层析进行分离纯化, 通过理化方法及光谱分析鉴定其化学结构。结果 从其全草的乙醇提取物中分得 10 个化合物, 分别鉴定为 α-蒎甾醇(I)、豆甾醇(II)、β-谷甾醇(III)、熊果酸(IV)、齐墩果酸(V)、二萜类化合物 phenanthrene(VI)、二十四烷酸-α-单甘油酯(VII)、二十九烷(VIII)、蒙花苷(IX)和 6-O-香草酰筋骨草苷(X)。结论 这些化合物均为首次从该植物中分得。

关键词: 醉鱼草; 蒙花苷; 6-O-香草酰筋骨草苷

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)04-0296-03

Studies on chemical constituents of *Buddleja lindleyana*

LU Jiang-hai¹, HUANG Qin-an², ZHAO Yu-ying¹, QIAO Liang¹, FANG Yi-ou¹

(1. College of Pharmacy, Beijing University of Medical Sciences, Beijing 100083, China; 2. Wannan Medical College in Anhui Province, Wuhu Anhui 241001, China)

Abstract **Object** To study the chemical constituents of *Buddleja lindleyana* Fort. **Methods** The constituents were isolated and purified by various chromatographic methods and structurally identified by physico-chemical properties and spectral analysis. **Results** 10 compounds were obtained as α-pinasterol (I), stigmasterol (II), β-sitosterol (III), ursolic acid (IV), oleanolic acid (V), phenanthrene (VI), glycerol mono tetracosanoate (VII), nonacosane (VIII), acaciin (IX) and 6-O-vanilloyl-ajugol (X). **Conclusion** All these compounds were obtained from this plant for the first time.

Key words *Budleja lindleyana* Fort.; acaciin; 6-O-vanilloyl-ajugol

醉鱼草 *Buddleja lindleyana* Fort. 为马钱科醉鱼草属植物, 药用全草, 醉鱼草属植物分布于南美

洲、亚洲及非洲南部的热带、亚热带地区, 共有约 100 种, 我国有 50 余种, 分布于全国各地并以西南

* 收稿日期: 2000-05-26
作者简介: 陆江海 (1969-), 上海奉贤人, 工程师、硕士。1995 年中山大学化学系硕士毕业, 现在北京大学药学院天然药化系攻读博士学位。研究方向: 天然产物化学成分和生物活性研究。通讯地址: 北京大学药学院植化室 (邮编: 100083) Tel: 010-62091592
* 通讯联系人

分布最多^[1]。醉鱼草性温、辛苦、有毒,具祛风杀虫、活血之功效,主治流行性感、咳嗽、哮喘、风湿关节痛、蛔虫、钩虫病、跌打损伤、出血、疔疮、瘰癧、风寒牙痛等^[2]。对醉鱼草属植物的研究表明其化学成分种类较多^[3],但对醉鱼草的化学成分及活性研究未见报道。本文报道从醉鱼草中分离得到 10 个化合物,用波谱及化学方法确定了这些化合物的结构,分别是 α -菠甾醇(α -spinasterol, I)、豆甾醇(stigmasterol, II)、 β -谷甾醇(β -stosterol, III)、熊果酸(ursolic acid, IV)、齐墩果酸(oleanolic acid, V)、二萜类化合物 phenanthrene(VI)、二十四烷酸- α -单甘油酯(tetracosanoic acid 2,3-dihydroxypropyl ester, VII)、二十九烷(1-nonacosane, VIII)、黄酮双糖苷类化合物蒙花苷(acaciin, IX)、环烯醚萜苷类化合物和 6-氧-香草酰筋骨草苷(6-O-vanilloyl-ajugol, X)。这些化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器及材料

熔点用 XT-4A 显微熔点仪测定,温度计未校正。EIMS 用 AEIMS-50 质谱仪测定, NMR 用 Bruker-Am 500 型核磁共振光谱仪测定。柱层及薄层用硅胶购自青岛海洋化工厂。薄层色谱定位用 UV 254 nm 或 365 nm 紫外分析仪,显色剂主要为 5% 磷钼酸醇溶液。醉鱼草采自广西鹿寨县,由北京医科大学药用植物研究室陈虎彪教授鉴定,标本存于生药研究室标本室。

2 提取和分离

醉鱼草全草粗粉 13.5 kg,用 10 倍 95% EtOH 渗漉提取,渗漉液回收乙醇,将所得浸膏悬浮于水中,依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取。石油醚提取物 300 g 经硅胶柱层析,以石油醚-丙酮梯度洗脱(石油醚-丙酮 99:1→93:7)共得 10 个流份(Fr1~10)后将硅胶柱分为 9 段(Fr11~19)。Fr16 经硅胶柱层析以石油醚-丙酮梯度洗脱(石油醚-丙酮 95:5~85:15)得白色固体,经丙酮反复重结晶得无色针状晶体化合物(I~III), Fr3 得到白色固体,以正己烷为展开剂经制备薄层分别得到一无色油状化合物 VI 和一白色固体,此固体再经乙醇重结晶得化合物 VIII。Fr18 经硅胶柱层析以石油醚-乙酸乙酯(90:10→75:25)梯度洗脱,从洗脱物第 117 至 146 份得内色固体,用丙酮洗去色素,再以氯仿-甲醇(98:2)为展开剂经制备薄层纯化得化合物 IV 和 V。乙酸乙酯提取物经硅胶柱层析以氯仿-丙酮梯度洗脱(氯仿-丙酮 99:1~20:80)共得 26 个流份(Fr1~26), Fr17 析出固体,后经丙酮反复重结晶得化合物 VII。Fr24

得到一棕色固体,再以甲醇为洗脱剂两次 Sephadex LH-20 纯化得化合物 X。Fr26 到一淡棕色固体,热甲醇洗去色素得到化合物 IX。

3 结构鉴定

化合物 I~III: 无色针状晶体, Molish 和 Lieberman-Burchard 反应均为阳性,¹H NMR 和¹³C NMR 提示为混合物,且与文献^[4]报道的混合物形式鉴定的甾醇类化合物的¹H NMR 和¹³C NMR 数据对照完全一致,确定化合物 I~III 分别为 α -菠甾醇、豆甾醇和 β -谷甾醇。

化合物 IV, V: 白色固体, Lieberman-Burchard 反应均为阳性,¹H NMR 和¹³C NMR 提示为混合物,且与文献^[5]报道的熊果酸、齐墩果酸的¹H NMR 和¹³C NMR 数据一致,故确定化合物 IV, V 为熊果酸和齐墩果酸。

化合物 VI: 无色油状物, EIMS (m/z): 270 [M]⁺。其¹H 和¹³C NMR 数据与文献^[6]报道的二萜类化合物 phenanthrene 一致,故确定化合物 VI 为 phenanthrene。

化合物 VII: 白色固体, mp 86℃~87℃, EIMS m/z 443 [$M+1$]⁺, 其¹H¹³C NMR 数据与文献^[7]报道的二十四烷酸- α -单甘油酯数据一致,故确定为二十四烷酸- α -单甘油酯。

化合物 VIII: 白色固体, mp 59℃~61℃, EIMS (m/z): 408 [M]⁺, 393 [$M-CH_3$]⁺, 一系列失去 14 amu 的碎片峰, 85 [C_6H_3]⁺, 71 [C_5H_1]⁺, 57 [C_4H_5]⁺, 43 [C_3H_7]⁺, ¹H NMR (CDCl₃): 0.88 (t, 6H, $\times$ CH₃), 1.26 (br. s, $\times$ CH₂)。根据以上数据确定化合物 VIII 为二十九烷。

化合物 IX: 白色粉末, mp 270℃~272℃, EIMS (m/z): 284 [M]⁺。其¹H 和¹³C NMR 数据与文献^[8]报道的蒙花苷一致,故确定为蒙花苷。

化合物 X: 白色固体, EIMS (m/z): 498 [M]⁺。¹H NMR (CD₃COCD₃): 7.58 (1H, d, J=2.0 Hz, H-2''), 7.57 (1H, dd, J=8.8, 2.0 Hz, H-6''), 5.54 (1H, d, J=8.8 Hz, H-5''), 5.02 (2H, m, H-4, 6), 4.69 (1H, d, J=7.8 Hz, H-1'), 3.89 (3H, s, OCH₃), 3.24~4.0 (6H, m), 2.99 (1H, dd, J=9.3, 2.1 Hz, H-5), 2.65 (1H, d, J=9.5, 2.4 Hz, H-9), 2.28 (1H, dd, J=14.4, 6.4 Hz, H-7), 2.06 (1H, dd, J=14.2, 3.9 Hz, H-7), 1.41 (3H, s, H-10), ¹³C NMR 环烯醚萜苷元 (C-1, C-3~C-10): 92.9, 140.5, 104.5, 38.7, 78.9, 47.8, 78.3, 51.2, 26.0, 香草酰基 (C-1'~C-7'): 122.7, 113.6, 148.1, 152.2, 115.5,

124. 7, 166. 6, 56. 4 (OCH₃), 葡萄糖 (C-1''~ C-6''); 98. 9, 74. 3, 77. 6, 71. 3, 77. 4, 62. 6, 其¹H和¹³CNMR数据与文献^[9]报道的 6-氧-香草酰筋骨草苷一致 故确定为 6-氧-香草酰筋骨草苷。

参考文献:

- [1] 中国科学院西北植物研究所. 秦岭植物志 [M]. 第一卷. 第四册. 北京: 科学出版社, 1983.
- [2] 江苏新医学院编. 中药大辞典 [M]. 下册. 上海: 上海人民出版社, 1979.
- [3] 张虎翼, 潘竟先, 陈雅妍. 醉鱼草属植物化学成分与生物活性研究进展 [J]. 国外医药·植物药分册, 1995, 10(5), 195-198.
- [4] Kojimah H, Noriko Sato, Akiko Het *et al.* Sterol glucoside from

- Prunella Vulgaris* [J]. Phytochemistry, 1990, 29(7), 2351-2355.
- [5] Shashi B, Mahato, Asish P, Kundu. ¹³CNMR spectra of pentacyclic triterpenoids [J]. Phytochemistry, 1994, 37(6): 1517-1775.
- [6] 龚运淮. 天然有机化合物的¹³C核磁共振化学位移 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 1986.
- [7] 胡旺云, 罗士德, 蔡建勋. 大果麻藤化学成分研究 [J]. 中草药, 1994, 25(2): 59-60.
- [8] Hong Cai, Michinori Kubo, Hdeki Tosa *et al.* Study on Anti-Cataact Drugs from Natural Sources [J]. Biol Pharm Bull, 1995, 18(3): 403-406.
- [9] Toshi Miyase, Chiko Akahori, Hromi Kohsaka *et al.* Acylated Iridoid Glycosides from *Buddleja japonica* Hemsl [J]. Chem Pharm Bull, 1991, 39(1): 2944-2951.

垂枝赤桉的化学成分研究

顾正兵, 闫露*, 徐一新, 梁华清, 陈海生, 张卫东
(第二军医大学药学院 天然药化教研室, 上海 200433)

摘要: 目的 研究垂枝赤桉叶的化学成分。方法 采用各种色谱技术进行分离纯化, 根据理化性质和光谱数据等进行结构鉴定。结果 分离得到了 6 个化合物, 分别为 5-羟基-4', 7-二甲氧基-6, 8-二甲基黄酮(I), 4', 5-二羟基-7-甲氧基-6, 8-二甲基黄酮(II), 槲皮素(III), 4', 3, 5, 7-四羟基黄酮(IV), 3-羟基-乌索-11-烯-28, 13-内酯(V) 和齐墩果酸(VI)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分得。初步药理实验表明V 有一定的抗菌作用。

关键词: 垂枝赤桉; 黄酮; 三萜皂苷元

中图分类号: R284. 1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)04-0298-02

Studies on chemical constituents of *Eucalyptus camaldulensis* var. *pendula*

GU Zheng-bing, YAN Lu, XU Yi-xin, LIANG Hua-qing, CHEN Hai-sheng, ZHANG Wei-dong

(Department of Natural Pharmaceutical Chemistry, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China)

Key words *Eucalyptus camaldulensis* var. *pendula* Blak. et Jacobs.; flavone; triterpenoid sapogenin

垂枝赤桉系桃金娘科桉属植物, 分布于我国西南部或南部等地。桉叶和幼枝富含挥发油, 挥发油有消炎杀菌、解热防腐、驱风止痛等功效。桉属植物在我国资源丰富, 但国内对其化学成分研究主要限于挥发油, 系统研究报道很少。有报道从大叶桉中分得一种抗疟成分大叶桉酚甲^[1]。为进一步开发并利用桉叶资源, 我们选择了栽培面积较广的垂枝赤桉进行化学成分研究, 从中分得 6 个化合物, 经理化常数测定和光谱解析, 鉴定了它们的结构(图 1)。我们发现垂枝赤桉叶中三萜皂苷元含量较高, 约占生药的 2%, 该发现尚未见报道。已知三萜皂苷元具有广泛的生理活性, 本研究亦为垂枝赤桉及桉属植物的进一步开发利用提供化学成分方面的科学依据。

1 仪器与试剂

熔点用 IMD 83-1 型电热熔点测定仪(温度计未校正); IR 用日立 270-50P 红外光谱仪; MS 用 Varian MAT 212 型质谱仪; NMR 用 Bruker-spectrospin AC-300P 型及 Bruker AM 400 型核磁共振仪。柱层析硅胶: 100~200 目(青岛海洋化工厂产); HPTLC(青岛海洋化工厂); 显色剂为 H₂SO₄(5%)-乙醇液; 其它试剂均为化学纯或分析纯; 垂枝赤桉采自江西省贵溪市, 由贵溪市林业局朱妙常老师(中国桉树协会理事)鉴定。

2 提取和分离

垂枝赤桉叶晾干, 取 4 kg, 用 95% EtOH 渗漉提取, 浸出液减压浓缩得浸膏, 以水混悬, 依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取。石油醚浸膏、氯仿浸膏经反复硅胶柱层析, 正丁醇浸膏经大孔树脂去糖后再经硅胶

* 收稿日期: 2000-03-27

作者简介: 顾正兵, 男, 1975 年 12 月生, 1998 年 7 月毕业于第二军医大学药学院天然药物化学教研室, 获药理学硕士学位。现为第二军医大学国际合作肿瘤研究所博士研究生。研究方向为: 天然产物活性成分的研究及基因工程产品的分离纯化。已发表学术论文多篇, 参与国家自然科学基金等多项科研工作。

* 第四军医大学西京医院中心药房, 西安 710032