

碱 (seneciphilline)<sup>[2,3]</sup> <sup>1</sup>HNM R <sup>13</sup>CNM R 叠加基本一致,故鉴定其为千里光碱、千里光菲林碱的混和物。

化合物III+ IV: 无色块状结晶, 气味特异。易溶于 H<sub>2</sub>O、CHCl<sub>3</sub>, Dragendoff 试剂阳性, 其 <sup>1</sup>HNM R (CDCl<sub>3</sub>) <sup>13</sup>CNM R (D<sub>2</sub>O) 峰多数成对出现 (峰高比约 1: 1), 并与文献<sup>[2,3]</sup>千里光碱 *N*-氧化物 (senecinine *N*-oxide)、千里光菲林碱 *N*-氧化物 (seneciphilline *N*-oxide) 叠架基本一致, 故鉴定其为千里光碱 *N*-氧化物、千里光菲林碱 *N*-氧化物的混和物。

#### 4 讨论

在本文生物碱的提取过程中, 条件温和, 直接酸提碱萃取分离出的游离生物碱和其氧化物均较少, 而用 Zn 粉还原后得到大量的游离生物碱, 这是因为在植物体中, 这类生物碱存在的主要形式为 *N*-氧化物, 氧化的吡咯里西啶生物碱极性较大, 水溶性较

好, 因而不易被生物碱的常用萃取溶剂 CHCl<sub>3</sub> 提取出; 当游离的生物碱在第一次萃取除去后, 第二、第三次萃取主要得到其氮氧化物结晶而析出。

吡咯里西啶生物碱是 70 年代以来研究较多的一类新的抗癌活性物质, 由于其具有较大的毒性, 目前国内外正以其为前体化合物努力研制新的结构; 羽叶千里光的地下部分含相对大量 (约 1.4%) 并且组分较单一的这类生物碱, 其分离纯化简单, 可望成为合成吡咯里西啶类化合物的原料。

#### 参考文献:

- [1] 程卫强, 隋长惠, 袁久志, 等. 羽叶千里光黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 1999, 30(10): 727-729.
- [2] Segall H J, Dallas T L. <sup>1</sup>HNM R spectroscopy of pyrrolizidine alkaloids [J]. Phytochemistry, 1983, 22(5): 1271-1273.
- [3] Molyneux R T, Roitman J N, Mabry B, et al. <sup>13</sup>CNM R spectroscopy of pyrrolizidine alkaloids [J]. Phytochemistry, 1982, 21(2): 439-443.

## 中华卷柏的化学成分研究

戴 忠, 王钢力, 侯钦云, 倪 龙, 魏 峰, 林瑞超  
(中国药品生物制品检定所, 北京 100050)

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670-(2001)09-0784-02

中华卷柏系卷柏属植物 *Selaginella sinensis* (Desv.) Spring 的全草。该属植物约 700 多种, 广布于世界各地, 我国约产 50 种, 其中供药用者约 20 多种, 中华卷柏系该科供药用植物中我国所特有的种, 广泛分布于我国华北、东北等地, 其全草味淡、微苦、性凉, 有清热利尿、解毒散寒、消炎止血、止泻的功效, 用于肝炎、胆囊炎、气管炎、慢性肾炎、痢疾、湿疹、外伤出血及烫火伤<sup>[1]</sup>, 尤其对慢性气管炎具有良好的疗效<sup>[2]</sup>。但目前对该属植物的基础研究一直很薄弱, 为了更好地开发利用中华卷柏植物资源, 我们对其进行了系统的化学成分研究, 从其乙醇提取物中分离并鉴定了 4 个化合物。

#### 1 仪器与试剂

熔点测定: AA E 042 型显微熔点测定仪, 温度计未校正; 紫外光谱仪: 岛津 UV-2100 型紫外分光

光度计; 红外光谱仪: Nicolet Impact 400 型红外分光光度计; <sup>1</sup>HNM R 和 <sup>13</sup>CNM R 用核磁共振仪: INO-V A-500 型核磁共振仪; 质谱仪: Zab-2f 和 Autospec Ultima-Tof 型质谱仪; 柱层析用硅胶: 青岛海洋化工厂生产。中华卷柏采自河北省雾灵山 (1996 年 8 月)。

#### 2 提取与分离

中华卷柏的干燥全草 5 kg, 用 10 倍量 95% 乙酸回流提取 3 次, 滤过, 合并滤液, 回收乙醇, 浓缩物置水浴上挥尽乙醇, 得中华卷柏浸膏。将浸膏混悬于 700 mL 水中, 分别用氯仿、乙醇乙酯和正丁醇进行萃取, 各萃取部分经减压浓缩得 3 个部分。氯仿部分用硅胶 H 进行常压柱层析, 用不同比例的石油醚 (60℃ ~ 90℃) 氯仿进行洗脱, 得化合物 I; 乙酸乙酯部分 (23 g) 用硅胶 H 进行柱层析和制备薄层层析 (展开

收稿日期: 2000-10-08

基金项目: 科技部“九五”科技攻关项目: No 97-B-14

作者简介: 戴 忠 (1963-), 男, 黑龙江省肇东市人, 现工作单位: 中国药材集团公司, 硕士。Tel: (010) 67154933

\* 哈尔滨中药二厂

剂为不同比例的氯仿-甲醇),得化合物II;正丁醇部分(31 g)用硅胶H进行反复常压柱层析,以不同比例的氯仿-甲醇为展开剂,得化合物III,IV。

### 3 结构鉴定

化合物I (21 mg): 无色针晶, mp 96 °C~97 °C; UV  $\lambda_{\max}$  (MeOH) nmr 232, 295, 309, 323; IR  $\nu_{\max}$  (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3 303, 1 633, 1 599, 1 387, 1 271, 1 084, 791, 768;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  5.24(1H, s, OH-1), 6.82(1H, m, H-2), 7.31(1H, m, H-3), 7.52(3H, m, H-4, H-6, H-7), 7.81(1H, m, H-5), 8.19(1H, m, H-8);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  151.18(C-1), 108.54(C-2), 121.43(C-3), 120.64(C-4), 127.59(C-5), 126.38(C-6), 124.22(C-7), 125.74(C-8), 126.38(C-9), 134.65(C-10); EI-MS  $m/z$  144 ( $M^+$ ), 115, 89, 72, 63 经与文献<sup>[3]</sup>对照, 鉴定化合物I 为  $\alpha$ -萘酚

化合物II (27 mg): 为黄色粉末, mp > 300 °C; UV  $\lambda_{\max}$  (MeOH) nmr 337.6, 268.8, 212.6; IR  $\nu_{\max}$  (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3 408, 1 655, 1 606, 1 498, 1 358, 1 173, 835;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.32(1H, s, H-3''), 6.58(1H, s, H-6), 6.73(1H, s, H-8), 7.93(1H, d J = 2 Hz, H-2'), 7.37(1H, d, J = 9 Hz, H-5'), 8.00(1H, dd J = 2, 9 Hz, H-6'), 7.31(1H, s, H-6''), 6.70(1H, s, H-3), 7.46(2H, d, J = 9 Hz, H-2''', H-6'''), 7.14(2H, d, J = 9 Hz, H-3''', 5'''), 3.74(3H, s), 3.68(3H, s);  $^{13}\text{C NMR}$  ( $\text{DMSO}$ )  $\delta$  165.2(C-2), 103.6(C-3), 183.1(C-4), 163.6(C-5), 96.0(C-6), 166.0(C-7), 94.9(C-8), 158.5(C-10), 105.4(C-10), 122.3(C-1'), 128.9(C-2'), 122.1(C-3'), 162.9(C-4'), 117.1(C-5'), 132.4(C-6'), 165.8(C-2''), 100.1(C-3''), 183.3(C-4''), 161.3(C-5''), 98.7(C-6''), 165.0(C-7''), 105.9(C-8''), 154.9(C-9''), 103.9(C-10''), 121.2(C-1'''), 128.8(C-2'''), 116.9(C-3'''), 163.1(C-4'''), 116.9(C-5'''), 128.8(C-6'''), 56.4(-OMe), 55.9(-OMe); FABMS  $m/z$  567 ( $M+1$ )<sup>+</sup>, 282, 167 经与文献<sup>[4]</sup>对照, 鉴定化合物II 为银杏双黄酮

化合物III (28 mg): 为淡黄色粉末, mp 267 °C~269 °C; UV  $\lambda_{\max}$  (MeOH) nmr 208, 261, 330 (sh); IR  $\nu_{\max}$  (KBr)  $\text{cm}^{-1}$ : 3 319, 1 658, 1 576, 1 514, 1 323, 1 178, 1 076, 827,  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.34(1H, s, H-2), 12.89(1H, s, OH-5), 6.18(1H,

s, H-6), 6.34(1H, s, H-8), 7.47(2H, d J = 9 Hz, H-2', H-6'), 7.07(2H, d, J = 9 Hz, H-3', H-5'), 4.90(1H, d J = 8 Hz, Glu C-1);  $^{13}\text{C NMR}$   $\delta$  154.2(C-2), 124.3(C-3), 179.8(C-4), 161.9(C-5), 99.4(C-6), 165.8(C-7), 93.9(C-8), 157.2(C-10), 103.9(C-10), 121.8(C-1'), 130.1(C-2'), 115.1(C-3'), 157.7(C-4'), 115.1(C-5'), 130.1(C-6'), 100.3(C-1''), 73.2(C-2''), 77.1(C-3''), 69.7(C-4''), 76.6(C-5''), 60.7(C-6'') ESI-MS  $m/z$  433 ( $M+1$ )<sup>+</sup>, 865 ( $2M+1$ )<sup>+</sup>, 271 经与文献<sup>[5]</sup>对照, 鉴定化合物III 为染料木苷。

化合物IV (17 mg): 白色粉末, mp 216 °C~218 °C; UV  $\lambda_{\max}$  (MeOH) 276, 227, 207; IR  $\nu_{\max}$  (KBr): 3 411, 1 599, 1 516, 1 296, 1 227, 1 078, 1 051, 1 034  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{N}$ )  $\delta$  3.05(2H, m, H-1, H-5), 4.16(1H, m, H-4), 3.91~3.77(1H, m, H-8), 4.66(2H, d J = 4 Hz, H-2, H-6), 6.94(2H, d, J = 2 Hz, H-2', H-2''), 7.03(2H, dd J = 8 Hz, H-5', H-5''), 6.84(2H, dd, J = 2, 8 Hz, H-6', H-6''), 3.76(6H, s, 2-OCH<sub>3</sub>), 4.86(2H, d, J = 7 Hz, H-1''', H-1''');  $^{13}\text{C NMR}$   $\delta$  53.7(C-1, C-5), 71.0(C-4, C-8), 84.8(C-2, C-6), 135.1(C-1', C-1''), 110.4(C-2', C-2''), 145.8(C-3', C-3''), 149.0(C-4', C-4''), 115.1(C-5', C-5''), 118.2(C-6', C-6''), 55.7(-OCH<sub>3</sub>), 100.0(C-1''', C-1'''), 73.2(C-2''', C-2'''), 76.9(C-3''', C-3'''), 69.6(C-4''', C-4'''), 77.0(C-5''', C-5'''), 60.7(C-6''', C-6'''); ESI-MS  $m/z$  705 ( $M+Na$ )<sup>+</sup>。经文献<sup>[6]</sup>对照, 鉴定化合物IV 为松脂醇二葡萄糖苷。

致谢: 中华卷柏由中国药品生物制品检定所中药标本馆张继, 徐继民老师采集并鉴定。

### 参考文献:

- [1] 江苏省植物研究所. 新华本草纲要 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1990.
- [2] 李欣, 于时英. 中华卷柏合剂的制备 [J]. 中国医院药学杂志, 1996, 16(1): 36.
- [3] Sadtler research laboratories INC. Sadtler standard Carbon-13 NMR spectra [M]. 1978, vol 21-24.
- [4] 王杰, 余碧玉, 刘向龙, 等. 银杏外种皮化学成分的分离和鉴定 [J]. 中草药, 1995, 26(6): 290-292.
- [5] Kazutaka Watanabe, Junei Kinjo, Toshihiro Nohara. Three new isoflavonoid glycosides from *Lupinus luteus* and *L. polyphyllus* [J]. Chem Pharm Bull, 1993, 41(2): 394-396.
- [6] Takeshi Deyama. The constituents of *Eucommia ulmoides* Oliv I isolation of (t)-medioresinol di-O-*U-D*-glycopyranoside [J]. Chem Pharm Bull, 1983, 31(9): 2993-2997.