

致谢: 安徽亳州药检所田兵老师帮助购买药材, 香港中文大学化学系刘建辉博士帮助测定核磁共振谱。

#### 参考文献:

- [1] Nagao T, Hachiyama S, Okabe H, *et al.* Studies on the constituents of *Aster tataricus* L. f. (2) [J]. Chem Pharm Bull, 1989, 37(8): 1977-1983.
- [2] Nagao T, Okabe H, Yamauchi T. Studies on the constituents of *Aster tataricus* (3) [J]. Chem Pharm Bull, 1990, 38(3): 783-785.
- [3] Cheng D L, Shao Y. A new triterpene glycoside from the root of *Aster tataricus* L. f. [J]. Chin Chem Lett, 1992, 3(3): 889-890.
- [4] Morita H, Nagashima S, Takeya E, *et al.* Astin A and B, antitumor cyclic pentapeptides from *Aster tataricus* L. f. [J]. Chem Pharm Bull, 1993, 41(5): 992-993.
- [5] Morita H, Nagashima S, Shiota O, *et al.* Two new monochlorinated cyclic pentapeptides, astins D and E, from *Aster tataricus* [J]. Chem Lett, 1993, 41(11): 1877-1880.
- [6] Seiji K. Isolation and structure of asterin, a new halogenated cyclic pentapeptide from *Aster tataricus* [J]. Tetrahedron Lett, 1993, 34(8): 1291-1294.
- [7] Morita H, Nagashima S, Takeya K, *et al.* Structure and co-

information of antitumor cyclic pentapeptides, astin A, B and C, from *Aster tataricus* [J]. Tetrahedron, 1995, 51(4): 1121-1132.

- [8] Morita H, Nagashima S, Takeya K, *et al.* Antitumor cyclic pentapeptides, astin series from *Aster tataricus* [J]. Tennen Yuki Kagobutsu Toronkai Koen Yoshishu, 1994, 36(1): 445-448.
- [9] Morita H, Nagashima S, Takeya K, *et al.* Structure of a new peptide, astin J from *Aster tataricus* [J]. Chem Pharm Bull, 1995, 43(2): 271-273.
- [10] Cheng D L, Shao Y, Hartman R, *et al.* Oligopeptides from *Aster tataricus* [J]. Phytochemistry, 1994, 36(5): 945-948.
- [11] 卢艳花, 王峥涛, 徐璐珊, 等. 紫菀化学成分研究 [J]. 中国药科大学学报, 1998, 29(2): 97-98.
- [12] Harborne J B, Mabry T J. The Flavonoids: advances in research [M]. London, New York: Chapman and Hall, 1982.
- [13] 江纪武, 肖庆祥. 植物药有效成分手册 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1986.
- [14] Danielsen, Kaksnes D W. NMR study of some anthraquinones from rhubarb [J]. Magnetic Resonance in Chemistry, 1992, 30(4): 359-363.
- [15] Knight S A. Carbon-13 NMR spectroscopy of some tetra- and penta cyclic triterpenoids [J]. Magn Reson, 1974, 6(2): 603-610.

## 华东蓝刺头地上部分化学成分研究

刘 玥, 叶 冠, 崔亚君, 张爱岩, 赵玉英, 果德安\*  
(北京大学药学院 中医药现代研究中心 北京 100083)

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2002)01-0018-03

华东蓝刺头为菊科蓝刺头属植物, 其原植物学名为 *Echinops grijisii* Hance 《中国药典》2000版将其作为中药禹州漏芦的原植物之一收录。其药用部位为根。我们报道了对其根的化学成分研究<sup>[1,2]</sup>。为开发、扩大药用资源, 我们对其他部分亦进行了化学成分研究, 从中共分得 13 个化合物, 并应用光谱法对其进行了结构鉴定。其结构分别鉴定为 5-(丁烯-3-炔-1)联噻吩(I),  $\alpha$ -三联噻吩(II), 齐墩果-3-酮(III), 三十二烷醇(IV), 蒲公英萜醇乙酸乙酯(V), 槲皮素(VI), 芦丁(VII), 橙皮苷(VIII), 木犀草素-7-O- $\beta$ -D-葡萄糖苷(IX), 三十烷醇(X), 谷甾醇(XI), 谷甾醇-3-O-葡萄糖苷(XII), 卡多帕亭(XIII)。以上 13 种成分均为首次从该植物地上部分中得到。化合物 III, VIII 为首次从蓝刺头属植物中获得。

### 1 仪器与药品

熔点用 XT<sub>4A</sub> 数字显示双目显微熔点测定仪测定, 温度计未校正。UV 光谱用 UV-260 型仪测定。IR 光谱用 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪测定, KBr 压片。NMR 光谱用 Joela-500, varian-USA-unrry 200 和 VXR 300 型仪器测定, TMS 内标。MS 用 AEI-MS-50 和 JM S-DX 303 型质谱仪测定。

柱色谱硅胶 (100-200 目, 200-300 目) 和薄层色谱硅胶 G G<sub>F254</sub> H<sub>F254</sub> 均为青岛海洋工厂产品; 聚酰胺粉 (200 目) 为江苏无锡县中化教具厂产品; 聚酰胺膜为浙江黄岩化学实验厂产品; Sepadex LH-20 (25~100 $\mu$ m) 为 Pharmacia 公司产品, 上海化学试剂厂分装。

显色剂: 10% 硫酸乙醇溶液, 5% 磷钼酸乙醇溶液, 5% 三氯化铁乙醇溶液。

药材作者于 1996 年 10 月采自河南省禹州市。

\* 收稿日期: 2001-03-15

作者简介: 果德安 (1962-) 男, 教授, 博士生导师。现任北京大学天然药物及仿生药物国家重点实验室副主任, 中医药现代研究中心副主任。主要从事中药化学成分及中药生物技术研究。获国家杰出青年基金和教育跨世纪优秀人才基金等多项人才基金。发表论文 110 余篇, SCI 收录论文 30 篇, 被 SCI 引用 120 余次。主编教材 4 部。

经果德安教授鉴定原植物为菊科植物华东蓝刺头 (*Echinops grijisii* Hance)

## 2 提取

将华东蓝刺头的地上部分(除花序)8 kg粉碎,过20目筛分次用石油醚浸泡过夜,回流提取2 h,每次加5倍量石油醚,共5次,滤过,滤液合并,减压回收得石油醚部分浸膏。残渣用95%乙醇浸泡,回流提取2 h,方法同上所述,得乙醇浸膏。

## 3 分离

3.1 石油醚部分的分离:石油醚部分浸膏15 g,反复经硅胶柱层析和制备TLC,共分得6个化合物分别为化合物I, II, IV, V, XI和XII。

3.2 95%乙醇部分的分离:取95%乙醇浸膏30 g,反复经硅胶柱层析,聚酰胺柱层析及PTLC,共分得8个化合物。分别为化合物III, VI, VII, VIII, IX, X, XI, XII。其中化合物XI和从石油醚中分得的化合物一致。

## 4 结构鉴定

化合物I:为淡黄色油状物:IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 2 191为非末端炔键吸收;798为2,5-二取代噻吩环;838为2位取代噻吩环;965,917示有端基烯键。<sup>1</sup>HNM R中6.00(1H, dd, J=11, 11 Hz), 5.69(1H, dd, J=1.5, 2 Hz), 5.50(1H, dd, J=1.5, 1.5 Hz)三组峰进一步证实了端基烯键的存在。以上数据与已知化合物5-(丁烯-3-炔-1)联噻吩的数据对照一致<sup>[3]</sup>。据此可鉴定化合物I为5-(丁烯-3-炔-1)联噻吩(5-(3-Buten-1-ynyl)-2,2'-bithiophene)。

化合物II:为淡黄色片状结晶(乙醚)。IR光谱显示有2,5-二取代噻吩环796 cm<sup>-1</sup>和2-取代噻吩环831 675 cm<sup>-1</sup>。<sup>1</sup>HNM R仅在7.15处显示一组多重峰,结合<sup>13</sup>CNM R给出代表12个碳原子的6个碳信号,说明分子具有对称结构。上述数据与报道的α-三联噻吩一致。因此可确定其结构为α-三联噻吩<sup>[2]</sup>。

化合物III:无色针晶(氯仿-甲醇), mp 244 °C~245 °C,分子式C<sub>30</sub>H<sub>60</sub>O。IR,<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>CNM R,EIMS数据与文献报道的齐墩果-3-酮数据对照一致<sup>[7]</sup>,因此确定化合物III为齐墩果-3-酮。

化合物IV:白色粉末(石油醚-丙酮), mp 132 °C~133 °C,分子式C<sub>32</sub>H<sub>66</sub>O。IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 3 386, 2 914, 2 845, 1 627, 1 459, 1 379, 1 060, 719。<sup>1</sup>HNM R(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0.72~0.80(3H, t, CH<sub>3</sub>), 3.64(2H, t, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>OH), 1.5~1.6(2H, m, C<sub>2</sub>H-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>OH), 1.25(m, -(CH<sub>2</sub>)<sub>29</sub>), <sup>13</sup>CNM R(CDCl<sub>3</sub>) δ

14.1(C-32), 22.7(C-31), 63.1(C-OH), 32.8(C-2), 25.7(C-3), 31.9(C-4)。EIMS m/z 466(M<sup>+</sup>), 448(M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 112[M-H<sub>2</sub>O-(CH<sub>2</sub>)<sub>24</sub>]<sup>+</sup>, 99[M-(CH<sub>2</sub>)<sub>24</sub>-CH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup>, 97(112-CH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>, 84[M-H<sub>2</sub>O-(CH<sub>2</sub>)<sub>26</sub>]<sup>+</sup>, 45(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sup>+</sup>。

化合物V:白色粉末(石油醚-丙酮), mp 301 °C~302 °C,分子式C<sub>32</sub>H<sub>62</sub>O。<sup>1</sup>HNM R(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 2.04(3H, s, C<sub>2</sub>H-C=O), 0.73(3H, s), 0.78(3H, s), 0.85(3H, s), 0.87(3H, s), 0.93(3H, s), 0.92(3H, s), 1.02(3H, s), 1.04(3H, s)。<sup>13</sup>CNM R数据与蒲公英萜醇数据对照<sup>[8]</sup>,除C-2,3,4,24产生的酯化位移并增加了C=O信号外,其他完全一致。与标准品蒲公英萜醇乙酸乙酯TLC检查,Rf值一致。

化合物VI:为黄色粉末(甲醇-水),盐酸镁粉反应呈阳性,示为黄酮类化合物。根据VI的理化性质和光谱数据和槲皮素数据对照一致<sup>[4]</sup>,将其定为槲皮素。

化合物VII:为淡黄色针状结晶(甲醇),盐酸镁粉反应阳性。Molish反应阳性,可能为黄酮苷类化合物。根据光谱数据分析并对照文献<sup>[5]</sup>,确定化合物VII为芦丁。

化合物VIII:淡黄色针晶(甲醇),盐酸镁粉反应阳性,Molish反应阳性。mp 258 °C~259 °C。<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>CNM R数据与文献报道的橙皮苷数据对照一致。

化合物IX:黄色粉末(甲醇),盐酸镁粉反应阳性,Molish反应阳性。mp 255 °C~256 °C,分子式C<sub>21</sub>H<sub>40</sub>O<sub>11</sub>。<sup>1</sup>H,<sup>13</sup>CNM R数据与文献报道的木犀草素-7-O-β-D-葡萄糖苷数据一致。

化合物X:白色粉末(石油醚-丙酮), mp 122 °C~123 °C,分子式C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>O。IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 3 298, 3 014, 2 913, 2 844, 1 718, 1 610, 1 458, 1 374, 1 213, 1 070, 757, 719, 666。<sup>1</sup>HNM R(500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 0.88(3H, t, CH<sub>3</sub>), 3.64(2H, t, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>OH), 1.66(2H, m, C<sub>2</sub>H-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>OH), 1.25(m, -(CH<sub>2</sub>)<sub>27</sub>)。 <sup>13</sup>CNM R(CDCl<sub>3</sub>) δ 14.1(C-30), 22.7(C-29), 63.1(C-OH), 32.8(C-2), 25.7(C-3), 31.9(C-4)。EIMS m/z 420(M<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>O), 112[M-H<sub>2</sub>O-(CH<sub>2</sub>)<sub>24</sub>]<sup>+</sup>, 99[M-(CH<sub>2</sub>)<sub>24</sub>-CH<sub>2</sub>OH]<sup>+</sup>, 84[M-H<sub>2</sub>O-(CH<sub>2</sub>)<sub>26</sub>]<sup>+</sup>。

化合物XI:白色针晶(乙醚), mp 138 °C~139 °C,红外光谱及薄层Rf值与谷甾醇标准品一致。

化合物XII:白色针晶(吡啶-乙醇) mp 293 °C~294 °C。红外光谱及薄层Rf值与谷甾醇-3-O-葡萄糖苷标准品一致。

化合物XIII: 淡绿色方晶(石油醚-丙酮), 10% 硫酸乙醇液加热绿色。根据光谱数据分析及文献<sup>[6]</sup>, 鉴定化合物XIII为卡多帕亭。

#### 参考文献:

- [1] 果德安, 高从元, 楼之岑. 华东蓝刺头化学成分研究(I) [J]. 中草药, 1992, 23(1): 3-5.  
 [2] 果德安, 高从元, 楼之岑. 华东蓝刺头化学成分研究(II) [J]. 中草药, 1992, 23(10): 512-514.  
 [3] Atkinson R E, Curtis R F, Phillips G T. Bithienyl derivatives from *Tagetes minuta* L. [J]. Tetrahedron Lett, 1964, 43: 3159-3162.

- [4] 万振先, 喻庆禄, 易杨华. 叶下珠化学成分研究 [J]. 中草药, 1997, 28(3): 134-135.  
 [5] Selva A, Arnone A, Lamartina L, et al. Cardopatine and isocardopatine, two novel cyclobutane substances from *Cardopartium arymbosum* [J]. Phytochemistry, 1978, 17: 2097-2101.  
 [6] Oin W, Nu X U, Zhao I J, et al. Triterpenoid glycosides from leaves of *Ilex cornuta* [J]. Phytochemistry, 1986, 25(4): 913-916.  
 [7] 中国科学院上海药物所植物室. 黄酮体化合物鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1981, 680.  
 [8] 中国科学院上海药物所植物室. 黄酮体化合物鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1981, 632.

## 槐果皮中的异黄酮类成分

唐于平, 楼凤昌, 王景华\*

(中国药科大学天然药物化学教研室, 江苏 南京 210038)

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2002)01-0020-02

槐 *Sophora japonica* L. 为豆科植物, 又名豆腐槐, 白槐, 细叶槐。槐角为槐的果实, 其作为药用历史悠久, 据《本草纲目》记载, 槐角有“久服明目益气, 头不白, 延年, 治五痔疮痍, 有堕胎, 治大热难产, 催生”等功效。槐角中的化学成分早有报道<sup>[1,2]</sup>, 但对其主要成分黄酮类化合物的研究还不够深入, 据报道其所含的染料木素及其苷有明显的降谷丙转氨酶作用<sup>[3]</sup>。我们已从槐果皮中分离得到的5个异黄酮苷类成分<sup>[4]</sup>, 进一步研究又从中得到8个异黄酮类成分, 它们的结构经波谱和化学方式确定为7-甲氧基麝靛黄素(7-O-methylpseudobaptigenin, I), 麝靛黄素(pseudobaptigenin, II), 5, 4'-二羟基-7, 3'-二甲氧基异黄酮(5, 4'-dihydroxy-7, 3'-dimethoxy-isoflavone, III), 染料木素(genistein, IV), 樱黄素(prunetin, V), 大豆黄素(daidzein, VI), 刺芒柄花素(formononetin, VII), 二甲氧基大豆黄素(di-O-methyldaidzein, VIII)。其中除化合物IV外, 其它成分均为首次从该种植物中分离得到。

### 1 药材、仪器与试剂

药材采自中国药科大学本部校园内, 原植物由中国药科大学龚祝南博士鉴定。熔点测定用XT4双目体视显微熔点测定仪测定(温度未经校正); 红外光谱用 Nicolet Impact 410型红外光谱仪测定; 核磁

共振谱用 Bruker ACF-400型核磁共振仪(<sup>1</sup>H-NMR 400 MHz, <sup>13</sup>C-NMR 100 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>为溶剂, TMS为内标)测定; 质谱用 Nicolet FT-2000型质谱仪测定。Sephadex LH-20为 Pharmacia公司产品进口分装, 薄层层析及柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂生产, 其余试剂一般为分析纯。

### 2 提取与分离

取干燥的槐果皮 8.0 kg, 碾碎, 经工业乙醇回流提取得总浸膏, 依次用石油醚-乙酸乙酯和正丁醇萃取, 取乙酸乙酯部分的浸膏, 湿法上样于20倍量的硅胶(200~300 mesh, 活度III级)柱上, 用石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 所得混合物经硅胶柱反复层析, 用 Sephadex LH-20柱纯化, 得到化合物I~VIII。

### 3 结构鉴定

化合物I: 无色针晶(MeOH), mp 298°C~299°C, 热溶于氯仿、丙酮、甲醇, 不溶于水; 盐酸-镁粉反应呈阴性, 浓硫酸反应呈黄色。理化性质与光谱数据与文献<sup>[5]</sup>报道的7-甲氧基-3', 4'-亚甲二氧基异黄酮一致, 故确定该化合物的结构为7-甲氧基麝靛黄素。

化合物II: 无色针晶(MeOH), mp 294°C~295°C, 热溶于氯仿、丙酮、甲醇, 不溶于水; 盐酸-镁粉反应呈阴性, 浓硫酸反应呈黄色。理化性质与光谱数据

\* 收稿日期: 2001-01-15

作者简介: 唐于平, 男, 31岁, 2000年于中国药科大学药物化学专业博士毕业, 主要从事天然药物的研究与开发, 在国内外学术核心期刊上发表论文十余篇, 现于中国科学院上海有机化学研究所生命有机化学国家重点实验室进行博士后研究。Tel: (021) 6416300-1401