

H-18), 1. 80(3H, s, H-16); ¹³CNMR数据及其归属见表 1 以上数据与文献基本一致^[9], 被鉴定为竹红菌乙素 (hypocrellin B)。

化合物IV: 白色针状晶体, mp 145°C~146°C; ¹³CNMR数据及其归属见表 2 UV, IR, MS, ¹HNMR数据与文献报道一致^[10], 鉴定为麦角固醇 (ergosterol)。

表 2 化合物IV, V的¹³CNMR数据 (CDCl₃, 500 Hz, δ)

Table 2 ¹³CNMR data of compounds IV, V (CDCl₃, 500 Hz, δ)

碳位	IV	V	碳位	IV	V
1	38.5 t	34.1 t	15	21.1 t	20.6 t
2	31.6 t	30.1 t	16	28.3 t	28.6 t
3	70.0 d	66.4 d	17	55.8 d	56.2 d
4	40.5 t	37.0 t	18	12.0 q	12.1 q
5	140.0 s	82.2 s	19	16.2 q	18.2 q
6	119.5 d	135.5 d	20	40.5 d	38.7 d
7	116.3 d	130.7 d	21	21.1 q	20.9 q
8	141.3 s	79.4 s	22	135.7 d	135.2 d
9	46.3 d	51.1 d	23	132.0 d	132.3 d
10	37.1 s	36.9 s	24	42.9 d	42.8 d
11	23.0 t	23.4 t	25	33.1 d	33.1 d
12	39.2 t	39.4 t	26	19.9 q	19.6 q
13	42.9 s	44.6 s	27	19.6 q	20.0 q
14	54.6 d	51.7 d	28	17.6 q	17.6 q

化合物V: 白色针状晶体, mp 181°C~182°C; ¹³CNMR数据及其归属见表 2 UV, IR, MS, ¹HNMR数据与文献报道一致^[11], 被鉴定为过氧化麦角固醇 (ergosterol peroxide)。

References

- [1] Wan X Y, Chen Y T. A new medicine in photochemical therapy—hypocrellin A [J]. *Sci Bull* (科学通报), 1980, 25 (24): 1148-1149.
- [2] Jiang L J. The structures, properties, phytochemical reactions and reaction mechanisms of hypocrellins (I) [J]. *Sci Bull* (科学通报), 1990, 35(21): 1608-1616.
- [3] Liu W Z, Ma L Y, Xie J L, et al. Structural elucidation of a new perylenequinone [J]. *Acta Pharm Sin* (药理学学报), 2001, 36(4): 313-314.
- [4] Liu W Z, Shen Y X, Xie J L, et al. A new perylenequinone from *Hypomyces* sp. [J]. *Chin Chem Lett* (中国化学快报), 2001, 12(5): 431-432.
- [5] Liu W Z, Li W L, Xie J L, et al. Studies on chemical constituents of a fungus producing perylenequinones (I) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32(9): 771-773.
- [6] Liu W Z, Chen Y T, Xie J L, et al. Studies on solidstate fermentation technology of a fungus producing perylenequinones [J]. *J Yunnan Univ-Nat Sci* (云南大学学报·自然科学版), 2000, 22(5): 389-391.
- [7] Li C, Wang H Q, Xie J L, et al. Studies on biosynthesis and NMR spectrum of perylenequinones [J]. *J Chin Trop Crops* (热带作物学报), 1998, 19(Suppl): 45-47.
- [8] Lousberg R J, Salemink C A, Weiss U, et al. Pigments of elsinoe species. Part II. Structure of elsinochromes A, B and C [J]. *J Chem Soc (C)*, 1969, 1219-1227.
- [9] Kishi T, Tahara S, Taniguchi N, et al. New perylenequinones from *Shiraia bambusicola* [J]. *Planta Med*, 1991, 57 (4): 376-379.
- [10] Smith W B. The carbon-13 spectrometry of steroids on the way to ecdysone [J]. *Org Magn Reson*, 1997, 9(11): 644-649.
- [11] Gao J M, Dong Z J, Liu J K. The constituents of the Basidiomycetes *Russula cyanoxantha* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2000, 22(1): 85-89.

紫背鹿蹄草化学成分的研究(II)

王军宪, 王晓黎, 石娟

(西安交通大学药学院, 陕西 西安 710061)

紫背鹿蹄草 *Pyrola atropurpurea* Franch. 为鹿蹄草科鹿蹄草属植物, 产于青海、甘肃、陕西、四川、云南、西藏^[1]。《中华人民共和国药典》记载中药鹿蹄草科植物鹿蹄草 *P. calliantha* H. Andres 或普通鹿蹄草 *P. decorata* H. Andres 的干燥全草, 其性温味甘苦, 具补虚益肾, 驱风除湿, 活血调经的功效, 中医用于治疗虚弱咳嗽, 劳伤吐血, 风湿痹痛, 腰膝无力, 月经过多, 外伤出血。但在我国西南地区, 除上述品种外, 该属其他多种植物的全草也被用作鹿蹄草入

药, 如紫背鹿蹄草在西藏被广为应用^[1]。为了进一步扩大药源, 充分利用植物资源, 有必要对该属其他种植物进行研究。国外已经对鹿蹄草属 17种植物进行了详细研究, 而国内仅限于对鹿蹄草的研究, 其他种几无研究。对于紫背鹿蹄草, 国内外均无报道, 因此, 我们对紫背鹿蹄草进行了深入研究。本文报道从其乙酸乙酯部分得到的 5个黄酮苷类化合物, 分别是鼠李素-3-氧-阿拉伯糖-4'-氧-葡萄糖苷 (rhamnetin-3-O-arabino side-4'-O-glucoside, I), 鼠李素-3-氧-

收稿日期: 2002-04-25

作者简介: 王军宪 (1953-), 陕西渭南人, 教授, 生药学硕士生导师, 《西北药学杂志》编委, 主要研究方向为天然药物中的化学成分和有效成分。

半乳糖苷 (rhamnnetin-3-O-galactoside, II), 金丝桃苷 (hyperin, III), 鼠李素-3'-氧葡萄糖苷 (rhamnnetin-3'-O-glucoside, IV), 槲皮素-3-氧呋喃阿拉伯糖苷 (quercetin-3-O-arabinofuranoside, V) 所有化合物均为首次从紫背鹿蹄草中获得, 其中, 化合物I和IV为首次从鹿蹄草科植物中分离得到

1 仪器和材料

熔点测定用 MP-J3型显微熔点测定仪, 温度计未校正。UV 光谱用岛津 UV-260型分光光度计测定。IR 光谱用 Perkin-Elmer 983G型红外光谱仪测定, KBr 压片。MS 用 HP5989B 型质谱仪测定。NMR 由 Bruker Am-400 型核磁共振仪测定, 溶剂 DMSO-d₆, TMS 为内标。Sephadex LH-20 为上海化学试剂采购供应站试剂厂产品。聚酰胺为上海警备区后勤部综合厂产品。柱色谱 (200~300目) 用硅胶为青岛海洋化工厂产品。所有试剂均为分析纯。紫背鹿蹄草于 1998 年 3 月采自陕西洋县, 由西安交通大学药学院生药教研室徐文友教授鉴定为 *Pyrola atropurpurea* Franch. 的全草。

2 提取和分离

将新鲜的紫背鹿蹄草 1.5 kg, 粉碎, 用 80% 乙醇高速粉碎提取 3 次, 减压浓缩回收乙醇, 分别用氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 将所得乙酸乙酯部分 (19 g), 经聚酰胺柱层析, 以不同比例的乙醇梯度洗脱, 每份 500 mL, 共收集 70 份 (A)。

第 8~25 份合并, 经硅胶柱层析, 以氯仿-甲醇-水 (80:18:1) 洗脱, 每份 100 mL, 共收集 20 份 (B)。合并 B 中第 6~10 份, 用 Sephadex LH-20 柱分离, 不同浓度的乙醇梯度洗脱, 每份 10 mL, 共收集 23 份 (C)。合并 C 中第 14~16 份, 95% 乙醇重结晶, 得黄色粉末 I。

第 26~44 份合并, 蒸干, 用水溶解, 转入分液漏斗, 用乙酸乙酯萃取 6 次, 合并萃取液, 50% 乙醇重结晶, 得 D。D 经聚酰胺柱、乙酸乙酯-甲醇 (9:1) 洗脱, 每份 300 mL, 共收集 17 份。第 5 份以 95% 乙醇重结晶得黄色粉末 II。第 10~11 份合并, 用 95% 乙醇重结晶得黄色粉末 III。

第 45~47 份合并, 蒸干, 用水溶解, 转入分液漏斗, 用乙酸乙酯萃取 6 次, 合并萃取液, 95% 乙醇重结晶, 第 1 次析出物再用 95% 乙醇重结晶, 得黄色针状结晶 IV。第 2~6 次析出物用无水乙醇重结晶, 得黄色粉末 V。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色粉末, mp 210°C~213°C, 溶于

甲醇、乙醇。盐酸镁粉反应显红色, Molish 反应呈阳性。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 265, 345 (黄酮) NaOMe 267, 372 (弱, 无色 4' 羟基) NaOAc 263 (无 7 羟基), 348 NaOAc/H₃BO₃: 266, 346 (无邻二酚羟基)。AlCl₃: 274, 353, 397 AlCl₃/HCl: 277, 347, 396 (有 5 羟基, 无邻二酚羟基)。IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 3400 (OH), 1665 (C=O), 1610, 1508, 1455 (Ar), 1370 ($\delta^{\text{C}}\text{CH}_3$, 甲基特征峰), 1080 (C-O) ¹HNM R (DMSO-d₆) δ 7.63 (1H, d, J=2.0 Hz, H-6'), 7.60 (1H, d, J=2.0 Hz, H-2'), 7.23 (1H, d, J=8.8 Hz, H-5'), 6.78 (1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 6.40 (1H, d, J=2.0 Hz, H-6), 5.62 (1H, d, J=1.2 Hz, H-Ara^m), 5.53 (1H, d, J=5.2 Hz, H-Glu^l), 5.22~3.59 (11H, m, 糖上质子), 3.87 (3H, s, OCH₃) ¹³CNMR 谱归属见表 1。

¹HNM R 在 3.87 处有一 3 个氢的单峰, 这是苯环上甲氧基的特征峰。将化合物 ¹³CNMR 信号与文献中槲皮素-3-O-阿拉伯糖 δ 值比较, 7 位向低场移动, 6, 8 位向高场移动, 表明甲氧基连在 7 位碳上。¹HNM R 在 5.53 处出现一 J=1.2 Hz 的双峰信号, 提示可能有 α 构型糖存在。将化合物糖基部分的 ¹³CNMR 信号与 β -D-吡喃葡萄糖和 α -L-呋喃阿拉伯糖 δ 值比较, 基本一致, 从而证明糖基部分为葡萄糖和阿拉伯糖。

将化合物 ¹³CNMR 信号与文献中槲皮素-3-O-阿拉伯糖 δ 值比较^[2,3], 4' 位向高场移动, 1', 3', 5' 位向低场移动, 尤以对位幅度最大, 增大 3.7, 这是 4' 羟基苷化后引起的位移效应, 表明葡萄糖连在 4' 位碳上。由此可确定该化合物为鼠李素-3-O-阿拉伯糖-4'-O-葡萄糖苷。

化合物 II: 黄色粉末, mp 212°C~214°C, 溶于甲醇、乙醇。盐酸镁粉反应显红色, Molish 反应呈阳性。¹HNM R (DMSO-d₆) δ 7.71 (1H, dd, J=2.0, 8.4 Hz, H-6'), 7.58 (1H, d, J=2.0 Hz, H-2'), 6.83 (1H, d, J=8.0 Hz, H-5'), 6.71 (1H, d, J=2.0 Hz, H-8), 6.38 (1H, d, J=2.0 Hz, H-6), 5.41 (1H, d, J=8.0 Hz, H-Glu^l), 5.15~3.59 (6H, m, 糖上质子), 3.87 (3H, s, OCH₃) ¹³CNMR 谱归属见表 1。

¹HNM R 在 3.87 处有一 3 个氢的单峰, 这是苯环上甲氧基的特征峰。将 ¹³CNMR 数据与文献中金丝桃苷比较, 7 位碳向低场移动, 6, 8 位向高场移动, 表明甲氧基连在 7 位碳上。¹HNM R 在 5.41 处有一 J=8.0 Hz 的双峰信号, 提示可能有 β 构型糖存在。将化合物糖基部分的 ¹³CNMR 信号与 β -D-吡喃半乳糖 δ 值比较, 基本一致, 从而证明糖基部分为

半乳糖。由此可确定该化合物结构为鼠李素-3-O-半乳糖苷。

化合物III: 黄色粉末, mp 233 °C~ 235 °C, 溶于甲醇、乙醇。盐酸镁粉反应显红色, Molish反应呈阳性。¹³CNMR, ¹HNMR, IR及UV数据与文献中金丝桃苷数据比较, 基本一致^[2,3], 故鉴定其为金丝桃苷。

表 1 化合物I ~ V ¹³CNMR数据

Table 1 ¹³CNMR data of compound I ~ V

碳位	I	II	III	IV	V
2	156.5	156.6	156.3	146.3	156.2
3	134.3	133.7	133.5	136.7	133.3
4	178.0	177.6	177.4	176.2	177.6
5	160.8	160.9	161.2	160.3	161.1
6	97.9	97.8	98.6	97.5	98.5
7	165.3	165.1	164.1	165.0	164.1
8	92.4	92.1	93.5	92.8	93.4
9	156.4	156.2	156.3	156.1	156.2
10	105.0	104.9	103.9	104.1	103.8
1'	124.8	121.0	121.0	119.6	121.6
2'	115.7	115.1	115.2	115.8	115.4
3'	146.3	144.8	144.8	146.4	144.9
4'	147.6	148.6	148.4	146.9	148.4
5'	116.2	116.1	115.9	115.2	115.4
6'	120.9	122.0	121.9	125.0	121.6
1''	101.2	101.7	101.8	101.4	107.7
2''	73.2	71.2	71.2	73.2	82.0
3''	76.8	73.2	73.2	75.9	76.8
4''	69.7	67.9	67.9	69.8	85.7
5''	75.8	75.8	75.8	77.3	60.5
6''	60.6	60.1	60.1	60.7	
1'''	108.1				
2'''	82.1				
3'''	77.2				
4'''	85.8				
5'''	60.6				
OC ₂ H ₅	56.1	56.1		56.0	

化合物IV: 黄色针状结晶, mp 236 °C~ 238 °C, 溶于甲醇、乙醇。盐酸镁粉反应显红色, Molish反应呈阳性。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 255, 367(黄酮), NaOMe 273, 424(4'羟基), NaOAc 404 NaOAc/H₃BO₃ 368(无邻二酚羟基), AlCl₃ 265, 421 AlCl₃/HCl 264, 422(3, 5羟基, 无邻二酚羟基), IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 320

(OH), 1 660 (C=O), 1 600, 1 510, 1 450(Ar), 1 080(C-O), ¹HNMR(DMSO-d₆) δ 7.76(1H, d, J= 2.0 Hz, H-2'), 7.68(1H, dd, J= 2.0, 8.6 Hz, H-6'), 7.26(1H, d, J= 8.4 Hz, H-5'), 6.78(1H, d, J= 2.0 Hz, H-8), 6.36(1H, d, J= 2.0 Hz, H-6), 5.44(1H, d, J= 3.6 Hz, H-Glu''), 5.16-3.74(6H, m, 糖上质子), 3.87(3H, s, OCH₃) ¹³CNMR谱归属见表 1 ¹HNMR在 3.87处有一 3个氢的单峰信号, 这是苯环上甲氧基的特征峰。将¹³CNMR数据与文献比较, 7位碳向低场移动, 6, 8位向高场移动, 表明甲氧基连在 7位碳上。将化合物糖基部分上的¹³CNMR信号与葡萄糖 δ值比较, 基本一致, 从而证明糖基部分为葡萄糖。而且, 与文献比较, 3'位向高场移动, 2', 4', 6'位向低场移动, 以对位幅度最大, 增大 3.2, 这是 3'位羟基苷化后引起的位移效应, 表明葡萄糖连在 3'位上^[4]。由此可确定该化合物为鼠李素-3'-O-葡萄糖苷。

化合物V: 黄色粉末, mp 210 °C~ 211 °C, 溶于甲醇、乙醇。盐酸镁粉反应显红色, Molish反应呈阳性。 ¹³CNMR谱归属见表 1 将其¹³CNMR ¹HNMR IR及UV数据与文献中槲皮素-3-O-呋喃阿拉伯糖苷比较, 基本一致^[2,3], 由此可确定其为槲皮素-3-氧-呋喃阿拉伯糖苷。

References

[1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [J]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publisher, 1977.
 [2] Yu D Q, Yang J S, Xie J X. *Handbook for Analytical Chemistry (V) NMR Spectrum Analysis* (分析化学手册 (V)核磁共振波谱分析) [M]. Beijing: Chemical and Industrial Press, 1989.
 [3] Phytochemical Department of Shanghai Institute of Materia Medica, CAS. *Handbook for Identification of Flavonoids* (黄酮体化合物鉴定手册) [M]. Beijing: Science Press, 1981.
 [4] Yao X S, Zhao S X. *Natural Drugs Chemistry* (天然药物化学 (第二版)) [M]. 2nd ed. Beijing: People's Medical Publishing House, 1990.

中草药有效成分提取

兰州汇元生物技术研究所是专门从事青藏高原中草药有效成分提取技术的研究开发机构。具有多种高科技现代研究、生产设备及先进的分析检验仪器。我们的宗旨是以技术求发展, 以质量求生存。

现已开发生产的中草药产品有: 红景天、鬼臼素、大黄、黄芩、黄芪、甘草、党参、当归、沙棘、丹参、锁阳、淫羊藿、草木樨等提取物、挥发油和超细粉。

以上产品可广泛用于医药、食品、日化添加剂等领域。并可根据客户的需求, 承接各种中草药的精制提取加工。我们热忱欢迎海内外同仁前来洽谈业务。

单位名称: 兰州汇元生物技术研究所 地址: 兰州市西固区西固中路 1112 号
 电话: (0931) 7357097 联系人: 李义富 13099259401