

structure determination of pachybasium cerebrosides which potentiate the antifungal activity of aculeacin [J]. *J Antibiot*, 1988, 4: 469-480.

- [5] Striegler S, Haslinger E. Cerebrosides from *Fomitopsis pinicola* (Sw. ex. Fr.) [J]. *Karst Monatshefte für Chemie*, 1996,

127: 755-761.

- [6] Hung Q, Tezuka Y, Hatanaka Y. Study on metabolites of mycoparasitic fungi III, new sesquiterpene alcohol from *Trichoderma koningii* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43 (6): 1035-1038.

厚果崖豆藤化学成分的研究

康洁, 陈若芸, 于德泉*

(中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050)

厚果崖豆藤 *Millettia pachycarpa* Benth., 为豆科崖豆藤属植物, 又名少果鸡血藤, 味苦辛、热, 有毒, 具有杀虫、攻毒、止痛之功效。分布于西南、江西、福建、广东、广西等地, 主治疥疮、癣、癩、痧气腹痛, 小儿疳积等疼痛。广东省连县等地民间用以治疗乙型肝炎^[1~3]。我们从厚果崖豆藤根部分离得到 5 种异黄酮类化合物, 经理化分析和波谱分析, 鉴定为去氢鱼藤素 (dehydrodeguelin, I), 鱼藤素 (deguelin, II), 灰叶素 (tephrosin, III), 降香素 (formononetin, IV) 和毛蕊异黄酮 (calycosin, V)。这 5 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

熔点用 Boetius 显微熔点测定仪, 温度计未校正; 紫外光谱用岛津 UV240; 红外光谱用 Perkin-Elmer683 型红外光谱仪; 核磁共振谱用 NOVA-500 核磁共振谱仪; 质谱用 ZAB-2F 型质谱仪测定。硅胶选用青岛海洋化工厂生产的柱层析用硅胶。厚果崖豆藤采自广西。

2 提取与分离

厚果崖豆藤粗粉 5 kg, 用 95% EtOH 热提 3 次, 每次 1 h, 提取液浓缩成膏, 再溶于水, 分别用石油醚、氯仿、乙酸乙酯萃取, 其中氯仿部分得膏 30 g, 该部位经多次硅胶柱层析, 用石油醚-丙酮 (9:1~8:2~7:3) 梯度洗脱, 得化合物 I~V, 经多次重结晶纯化, 得化合物 I 20 mg, 化合物 II 100 mg, 化合物 III 120 mg, 化合物 IV 80 mg, 化合物 V 10 mg。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色针状结晶, mp 238 °C~240 °C, UV, IR, ¹HNMR, ¹³CNMR 光谱数据与去氢鱼藤素一致, 因此确定化合物 I 为去氢鱼藤素^[4]。

化合物 II: 白色针状结晶, mp 163 °C~166 °C,

UV, IR, ¹HNMR, ¹³CNMR 光谱数据与去氢鱼藤素一致, 因此确定化合物 II 为鱼藤素^[4,5]。

化合物 III: 白色针状结晶, mp 198 °C~200 °C, MS *m/z*: 410 (M⁺, 50), 393 (20), 208 (100), 187 (10), IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3 523, 2 933, 1 682, 1 597, 1 568 ¹HNMR (CDCl₃) δ_{H} : 7.72 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-11), 6.59 (1H, s, H-1), 6.63 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-1'), 6.44 (1H, s, H-4), 6.43 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-10), 5.54 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-2'), 4.65 (1H, m, H-6a), 4.48 (1H, m, H-6), 4.58 (1H, m, H-6'), 3.81 (3H, s, OCH₃), 3.72 (3H, s, OCH₃), 1.44 (3H, s, CH₃), 1.38 (3H, s, CH₃); ¹³CNMR δ_{C} (CDCl₃): 191.23 (C-12), 160.65 (C-9), 156.55 (C-8a), 150.99 (C-2), 148.27 (C-4a), 143.85 (C-3), 128.73 (C-2'), 128.45 (C-11), 116.12 (C-1), 111.81 (C-10), 111.00 (C-1a), 109.23 (C-1'), 109.06 (C-11a), 108.53 (C-8), 101.00 (C-4), 79.51 (C-3'), 76.18 (C-6a), 68.01 (C-12a), 63.80 (C-6), 56.31 (OCH₃), 55.82 (OCH₃), 28.50 (CH₃), 28.26 (CH₃)。其光谱数据与灰叶素一致, 故确定化合物 III 为灰叶素^[4,5]。

化合物 IV: 白色粉末, mp 269 °C~271 °C, MS *m/z*: 268 (M⁺, 100), 253 (20), 146 (30), 132 (95); IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: 3 128, 2 918, 1 639, 1 454, 1 248; ¹HNMR δ_{H} (DMSO): 8.35 (1H, s, H-2), 7.98 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-5), 7.52 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 7.00 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 6.95 (1H, dd, *J* = 9.0, 2.0 Hz, H-6), 6.88 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8); ¹³CNMR δ_{C} (DMSO): 174.53 (C-4), 162.49 (C-7), 158.87 (C-4'), 157.37 (C-9), 153.11 (C-2), 130.03 (C-2', 6'), 127.27 (C-5), 123.11 (C-1'), 122.35 (C-3), 116.57 (C-9), 115.16 (C-6), 113.56 (C-3', 5'),

* 收稿日期: 2002-05-26

作者简介: 康洁, 女, 1999 年毕业于同济医科大学, 现为协和医科大学硕士研究生。

102.10(C-8), 55.16(OCH₃)。以上光谱数据与降香素一致,因此确定化合物IV为降香素^[6]。

化合物V: 白色针状结晶, mp 239 °C~240 °C, MS *m/z*: 284(M⁺, 100), 269(20), 148(10), 137(40); IR $\overset{\text{KBr}}{\nu}_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$: 3 126, 1 620, 1 572, 1 515, 1 458; ¹HNMR δ_{H} (CD₃COCD₃): 8.18(1H, s, H-2), 8.10(1H, d, *J*= 8.0 Hz, H-5), 7.19(1H, d, *J*= 2.0 Hz, H-8), 7.10(1H, dd, *J*= 8.0, 2.0 Hz, H-6), 7.02(1H, dd, *J*= 8.0, 2.5 Hz, H-6'), 7.01(1H, d, *J*= 8.0 Hz, H-5'), 6.93(1H, d, *J*= 2.5 Hz, H-2'), 3.91(3H, s, OCH₃); ¹³CNMR δ_{C} (CD₃COCD₃): 175.56(C-4), 163.09(C-7), 158.73(C-9), 153.43(C-2), 148.26(C-4'), 147.06(C-3'), 128.45(C-5), 128.30(C-3), 125.05(C-1'), 121.07(C-6'), 118.62(C-10), 116.90(C-6), 115.59(C-2'), 112.12(C-5'), 103.12(C-8), 56.53(OCH₃)。以上光谱数据与毛蕊异黄酮一致,因此确定化合物V为毛蕊异黄酮^[7]。

References:

[1] Chen F T, Lu J H, Zhong S Z, *et al.* Study on the chemical constituents of *Millettia pachycarpa* Benth. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1999, 30(1): 3-5.

[2] Lu J H, Zeng J X, Kuang Z T, *et al.* Study on the chemical constituents of *Millettia pachycarpa* Benth. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1999, 30(10): 721-723.

[3] Shao Y W, Zhu Y F, Guan S Y, *et al.* Study on the chemical constituents of *Millettia pachycarpa* Benth. [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2001, 1(13): 1-4.

[4] Institute of Materia Medica, CAMS & PU MC. *Study on the Effective Constituents of Chinese Traditional and Herbal Drugs* (中草药有效成分研究) Vol 1. [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1972.

[5] Ashok K S, Ram P S, Jogendra N B, *et al.* Rotenoids from roots of *Millettia pachycarpa* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(4): 949-951.

[6] Shoji Y, Tetsu O, Reiko S, *et al.* Isoflavan and related compounds from *Dalbergia odorifera* (I) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1989, 37(4): 979-987.

[7] Wang R, Geng P W, FuShan A B, *et al.* Study on the chemical constituents of *Millettia dielsiana* Harms ex Diels [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1989, 20(2): 2-3.

马兰挥发油成分的研究

康文艺¹, 赵超², 穆淑珍², 郝小江^{1*}

(1. 中国科学院昆明植物研究所 西部植物资源与化学国家重点实验室, 云南 昆明 650204; 2. 贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

马兰 *Kalimeris indica* (L.) Sch.-Bip. 为菊科马兰属植物的带根全草, 各地又有泥鳅串、鸡儿肠、田边菊、路边菊、蓑衣莲、脾草、岗边菊 鸢北中草药》、大风草等称法^[1], 广泛分布于亚洲南部及东部。我国主要在江苏、浙江、江西、福建、湖北、湖南、广东、海南、广西、四川、贵州等地发现。马兰味苦、辛, 性温、寒, 以全草或根入药。有清热解毒, 散瘀止血, 温肺止咳, 散寒止痛, 消积之功效。主治感冒发热, 咳嗽, 急性咽炎, 扁桃体炎, 流行性腮腺炎, 传染性肝炎, 胃、十二指肠溃疡, 小儿疳积, 肠炎、痢疾、吐血、崩漏、月经不调、外用治疮肿毒、乳腺炎、外伤出血、肺寒喘咳、胃皖冷痛等^[2]。曾有报道全草含挥发油约0.123%, 其中含乙酸龙脑酯、甲酸龙脑酯、酚类、二聚戊烯、辛酸、倍半萜烯、倍半萜醇等^[3]。笔者用GC-MS分析了贵阳小河地区野生马兰挥发油的化学成分, 将所得质谱图与标准图谱对照鉴定化合物, 并用GC测定了各化合物在其挥发油中的相对

百分含量。

1 实验部分

1.1 仪器、材料与试剂: 仪器: HP 5890/ 5973 GC-MS 联用仪(美国惠普公司)。材料: 马兰 *K. indica* (L.) Sch-Bip (阴干品, 2001 年7月采集于贵阳小河地区, 经贵阳中医学院刘凡副教授鉴定)。试剂: 乙醚、无水硫酸钠(AR, 上海市马陆制药厂)。

1.2 挥发油提取: 将切碎的马兰 50 g 用挥发油提取器进行提取, 时间为 6 h, 油水经乙醚萃取, 无水硫酸钠处理后过滤, 经处理得到浅黄色挥发油。

1.3 挥发油成分分析: 在 HP5890/ 5973 GC-MS 联用仪上进行。气相色谱条件是: 色谱柱为 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siooxone (30 m×0.25 μm) 弹性石英毛细管柱, 升温程序为: 50 °C $\xrightarrow{4\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 220 °C $\xrightarrow{8\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 280 °C(4 min) 然后保持至完成分析; 气化室温度为 250 °C, 载气为高纯 He(99.999%)。柱前

* 收稿日期: 2002-06-08