

- from *Stellera chamaejasme* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50: 677-680.
- [7] Feng B M, Pei Y H. Flavonoids from *Stellera chamaejasme* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32(1): 14-15.
- [8] Baba K, Taniguchi M, Cozowa M. Three biflavonoids from *Wikstroemia sikokiana* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(3): 879-883.
- [9] Taniguchi M, Fujiwara A, Baba K. Three flavonoids from *Daphne odora* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 43(1): 183-188.
- [10] Baba K, Takeuchi K, Hamasaki F, et al. Chemical studies on the constituents of the *Thymelaeaceae* plants I. Structures of two new flavans from *Daphne odora* Thunb. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1986, 34(2): 595-602.
- [11] Niwa M, Tatematsu H, Liu G Q, et al. Isolation and structures of two new C-3/C-3' biflavanones, neochamaejasmin A and neochamaejasmin B [J]. *Chem Lett*, 1984, 148(4): 539-542.
- [12] Niwa M, Chen X F, Liu G Q, et al. Structure of isochamaejasmin from *Stellera chamaejasme* L. [J]. *Chem Lett*, 1984, 153(9): 1587-1590.

水罗伞的化学成分(II)

戴向东¹, 杨东爱², 戴斌², 丘翠嫦^{2*}

(1. 广西药品检验所, 广西 南宁 530021; 2. 广西民族医药研究所, 广西 南宁 530001)

为了寻找水罗伞的活性成分, 我们从有益智作用的氯仿溶出部分分离到多个结晶成分, 已报道其主要成分为水黄皮素(karanjin)^[1], 现又分离出2种成分, 经理化常数和光谱分析, 分别鉴定为3, 3'-二甲氧基呋喃[4'', 5'', 8, 7]黄酮(3-methoxy-2-[3'-methoxyphenyl]-4H-furo[2, 3-h]-1-benzopyran-4-one)(II)和5-甲氧基呋喃[4'', 5''-8, 7]黄酮(5-methoxy-2-phenyl-4H-furo[2, 3-h]-1-benzopyran-4-one)(VD), 均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器和材料

XT-4 双目电视显微熔点测定仪(北京电子光学设备厂, 温度计未校正); IR 谱为日立 270-3 型红外分光光度计测定, KBr 压片; UV 谱为 2401PC 紫外可见分光光度计(岛津)测定; MS 谱为 Autospec-Ultima ETOF 质谱-质谱联用仪, VGZAB-2F 高分辨质谱仪测定; 核磁共振谱为 INOVA-500 型高分辨核磁共振谱仪(溶剂重氯仿)测定。柱色谱和薄层色谱硅胶为青岛海洋化工集团公司出品。水罗伞采自广西大新县, 其原植物经笔者鉴定为豆科植物干花豆 *Fordia cauliflora* Hemsl.。

2 提取与分离

水罗伞粗粉 27 kg, 依次用 95%, 60% 乙醇(相当药材 10 倍量)渗漉, 收集渗漉液浓缩得膏 5 630 g, 悬浮于水中(相对密度 1.1~1.2), 依次用石油醚(60℃~90℃, A)、氯仿(B)、正丁醇(C)萃取, 回收溶剂后分别得到提取物 A(498 g), B(172 g), C(274

g), D(3 425 g)。通过抗炎、镇痛、镇静及益智药效学试验, 对东莨菪碱所致小鼠获得障碍有一定对抗作用的提取物 B, 进行柱层分离。

取上述提出物 B 27 g, 用 100~200 目硅胶拌和均匀后低温干燥, 研细后上硅胶柱(100~200 目, 湿法装柱), 用氯仿-氯仿-甲醇梯度洗脱, 收集到 147 个组份, TLC 检识, 合并斑点相同组份, 从 17~20 和 64~69 组份, 经反复柱层析和薄层分离制备, 用丙酮多次重结晶纯化, 分离得到化合物 II 和 VI, 其纯度达 98% 以上(HPLC 法)。

3 结构鉴定

化合物 II 和 VI 均为白色针状结晶, 其紫外光谱和红外光谱均显示分子中存在芳环(Ar)及 α, β 不饱和羰基($>C=O$)和苯骈呋喃环吸收。EI-MS, ¹HNMR 及 ¹³CNMR 谱确定其分子式分别为 C₁₉H₁₁O₅(II)和 C₁₈H₁₂O₄(VD), 相对分子质量分别为 322(II)和 292(VD), 不饱和度均为 13, 从而推测这两个化合物具有 4 环和 9 个不饱和双键, 其中应有一个呋喃环。¹³CNMR 谱数据显示呋喃环应连接在 C-7, C-8~C-4'', C-5'' 位上。在 ¹HNMR 谱中, 二者在呋喃黄酮骨架 2'', 3'' 位的芳氢有一对偶合双峰($J=2$ Hz); 在 MS(m/z)谱中, 均有黄酮类化合物 RDA 裂解的特征碎片离子峰 160 和 132。

化合物 II 的 ¹HNMR 谱中, 显示分子中 14 个 H 信号, 其中有呋喃黄酮骨架 A 环 5, 6 位芳氢一对偶合双峰($J=9$ Hz), B 环 5' 位质子峰为三重峰($J=$

* 收稿日期: 2002-10-02

基金项目: 国家自然科学基金资助及广西自然科学基金匹配项目(39860082)

作者简介: 戴向东, 男, 1991 年毕业于中国药科大学药物分析专业, 获理学学士学位, 同年分配至广西药检所从事药物分析工作, 主管药师, 现为中国药科大学在职硕士生。

8.5 Hz), 4' 位质子峰为四重峰 ($J=8, 3, 1$ Hz), 2', 6' 质子峰为多重峰。另有 2 个处于高场的单峰 (δ : 9.1, 3.94) 为 3, 3' 取代位上甲氧基的氢质子信号。

化合物 VI 的 $^1\text{H NMR}$ 谱中, 显示分子中 12 个 H 的信号, 其中有呋喃黄酮骨架 3, 6 位芳氢的一对单峰 (δ : 7.8, 6.98), B 环 2', 6' 位和 3', 4', 5' 位的质子峰为 2 个多重峰 (δ : 7.90 ~ 7.92 和 δ : 7.51 ~ 7.54), 另有一个处于高场的单峰 (δ : 0.02) 为 A 环 5 位取代的甲氧基 ($-\text{OCH}_3$) 的氢质子信号。

根据上述光谱分析, 化合物 II, V 确定为呋喃黄酮衍生物。化合物 II 为 3, 3'-二甲氧基呋喃[4'', 5''-8, 7] 黄酮, 与文献^[2]报道的 $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ 谱数据一致。化合物 VI 为 5-甲氧基呋喃[4'', 5''-8, 7] 黄

酮, 与文献^[3, 4]报道的 $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ 谱数据一致。

致谢: 中国医学科学院药物研究所国家药物及代谢产物分析中心测定 MS, NMR 光谱; 本所陈少峰参加部分实验工作, 一并致谢。

References:

- [1] Dai B, Qin C C, Dai X D, et al. Chemical components of Shuiluosan (*Fordia cantiflora*) I [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(1): 21-22.
- [2] Shao W Y, Zhu Y F, Guan S Y, et al. Study on the chemical constituents of *Millettia pachycarpa* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2001, 13(1): 1-4.
- [3] Talapatra S K, Maillik A K, Talapatra B. Carbon-13 NMR spectra of angular and linear furanoflavones [J]. *J Indian Chem Soc*, 1982, 8: 534-535.
- [4] Lu J H, Ceng J X, Kuang Z T, et al. Studies on the chemical constituents of *Millettia pachycarpa* II [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1999, 30(10): 721-723.

显齿蛇葡萄化学成分的研究

张友胜^{1, 2}, 杨伟丽², 崔春^{1*}

(1. 华南理工大学食品与生物工程学院, 广东 广州 510641; 2. 湖南农业大学食品科技学院, 湖南 长沙 410128)

显齿蛇葡萄 *Ampelopsis grossedentata* W. T. Wang 系葡萄科蛇葡萄属中的一种野生藤本植物, 为粤蛇葡萄的变种 *A. cantoniensis* (H. et A.) Pl. var. *grossedentata* Hand-Mazz.^[1]。主要分布于广东、广西、云南、贵州、湖南、湖北、江西、福建等省区^[1]。其味甘、淡、性凉, 具清热解毒、祛风湿、强筋骨等功效, 用于治疗感冒发热、咽喉肿痛、黄疸型肝炎、疮疖等症, 已有数百年应用历史^[2]。前人已从该植物体中分离了二氢杨梅素 (ampelopsin/dihydromyricetin)、杨梅素 (myricetin)、槲皮素 (quercetin)、棕榈酸、龙涎香醇 (ambrein)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol)、大黄素 (archin)、没食子酸甲酯 (gallicin)、槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷 (quercetin-5-O- β -D-glucoside)、花旗松素 (taxifolin)、洋芹苷 (apiin) 等 11 个化合物^[3, 4], 本文报道首次从中分离的其它 4 种化学成分。

1 材料与仪器

1.1 实验材料: 显齿蛇葡萄植物春、夏幼嫩茎叶混合样 (1999 年和 2000 年, 湖南张家界)。

1.2 主要仪器: AC200P 超导、INMGX-400 和 Ac-

80 型核磁共振仪 (均为瑞士 Brucker 公司); MAT-711 型质谱仪; LC-MS (液相色谱质谱联用, API3000, Perkin-Elmer); Spectrum 2000 型傅里叶变换红外光谱; UV-265FM 型紫外分光光度计 (日本岛津)。

1.3 主要试剂: 柱层析硅胶、薄层层析硅胶 G、薄层层析硅胶 GF₂₅₄-CMC-Na、聚酰胺、葡聚糖凝胶、显色剂: 1% $\text{AlCl}_3/\text{EtOH}$ 、3% $\text{FeCl}_3/\text{EtOH}$ 、1% $\text{FeCl}_3/1\% \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1:1)。

2 提取与分离

取样品 500 g, 用丙酮-水 (1:1) 溶剂回流 2 次, 合并回流提取液, 回收丙酮, 提取液用无水乙醚、乙酸乙酯、正丁醇依次萃取。乙酸乙酯浸膏经聚酰胺 (30~60 目) 乙醇梯度洗脱, 30% 乙醇洗脱液用甲醇反复重结晶得化合物 I。水相部分上葡糖凝胶, 用水-乙醇梯度洗脱, 水洗液得化合物 II; 20% 乙醇洗脱液得化合物 III; 50% 乙醇洗脱液得化合物 IV。

3 鉴定

化合物 I: 黄色针状结晶, Mg-HCl 呈紫红色反应。IR, $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ 数据均与 3, 5, 7, 3', 4'-

* 收稿日期: 2002-07-24

基金项目: 中国博士后基金 (2002031285); 广东省自然科学基金 (020842)

作者简介: 张友胜 (1965-), 男, 博士, 副研究员, 主攻天然植物研究与开发。E-mail: youshengzhang@263.net