

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 3.91, 3.94)为 3, 3' 取代位上甲氧基的氢质子信号。

化合物 VI 的 ^1H 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 6.78, 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 4.02)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 ^1H NMR, ^{13}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 ^1H NMR, ^{13}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 canliflora*) 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、疮疗等症, 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(queretin)、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(queretin-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 Ag-

80 型核磁共振仪(均为瑞士 Brucker 公司); MAT-711 型质谱仪; LG-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-CM-G-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, $\text{Mg} \cdot \text{HCl}$ 呈紫红色反应。IR, ^1H NMR, ^{13}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: youshengzhng@263.net

五羟基黄酮-3-芸香糖苷(即芦丁)标准图谱对照一致,故确定其为芦丁。

化合物II: 无定形白色粉末, FeCl_3 试剂显兰黑色。其 IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: $-\text{OH}$ (3 298), $-\text{CH}_2$ (2 930), $-\text{C}=\text{O}$ (1 707), $-\text{Ar}$ (1 620, 1 535), $-\text{CH}_2$ (1 469) 和 $\text{C}-\text{O}$ (1 317, 1 255, 1 041), $-\text{C}-\text{H}$ 向外弯曲振动 (919, 887, 763)。 $^1\text{H NMR}$ 谱显示: δ 3.42 处(6H)多重峰, 归属为糖上的 6H, 3.76 处(3H)的单峰, 且加 D_2O 后这个峰消失, 表明化合物中含有 3 个酚羟基, δ 4.26 处(4H)四重峰, 归属为糖上的 OH, δ 5.60 处(1H, $J=8\text{ Hz}$)双峰, 归属为糖上端基(C_1-H), δ 6.92 处(2H)单峰, 归属为苯环上 $\text{C}_{2,6}\text{H}$ 。 $^{13}\text{CNMR}$ 谱显示: δ 60.01(t), 归属为糖上 C_6 , δ 72.67(m), 归属为糖上 $\text{C}_{2,3,4,5}$, δ 90.68(d), 归属为苯环上的 $\text{C}_{2,6}$, δ 120.45(s), 归属为苯环上的 C_1 , δ 137.98(s), 归属为苯环上的 C_4 , δ 145.40(s) 归属为苯环上的 $\text{C}_{3,5}$, δ 167.50(s) 归属为 $\text{C}=\text{O}$ 。MS m/z 谱显示: 332 是 M^+ , 301 是 $[\text{M}-\text{CH}_2\text{OH}]^+$, 272 是 $[\text{M}-\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2]^+$, 207 是 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3]^+$, 153 是 $[\text{M}-\text{Oglu}]^+$, 125 是 $[\text{M}-\text{COOglu}]^+$ 。综上所述, 推导该化合物为没食子酰- β -D-葡萄糖。

化合物III 白色针晶(氯仿-甲醇), mp $166\text{ }^\circ\text{C}\sim 167\text{ }^\circ\text{C}$, FeCl_3 试剂显兰黑色。其 IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: $-\text{OH}$ (3 313), $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$ (2 960), $-\text{C}=\text{O}$ (1 706), $-\text{Ar}$ (1 656, 1 535), $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ (1 459, 1 383), $-\text{C}-\text{O}$ (1 262, 1 041)。 $^1\text{H NMR}$ 谱显示: δ 1.27 处(3H)三

重峰, 归属为 CH_3 , δ 3.37(3H)的单峰, 且加 D_2O 后这个峰消失, 表明化合物 F 中含有三个酚羟基, δ 4.26 处(2H)四重峰, 归属为 CH_2 , δ 6.92 处(2H)单峰, 归属为苯环上的两个 H。 $^{13}\text{CNMR}$ 谱显示: δ 39.92(q), 归属为 CH_3 , δ 59.97(t), 归属为 CH_2 , δ 108.55(d), 归属为苯环上的 $\text{C}_{2,6}$, δ 119.32(s), 归属为苯环上的 C_1 , δ 138.97(s), 归属为苯环上的 C_4 , δ 145.81(s) 归属为苯环上的 $\text{C}_{3,5}$, δ 165.96(s) 归属为 $\text{C}=\text{O}$; MS m/z 谱显示: 198 是 M^+ , 183 是 $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 170 是 $[\text{M}-\text{CHCH}_3]^+$, 153 是 $[\text{M}-\text{OCH}_2\text{CH}_3]^+$, 125 是 $[\text{M}-\text{COOCH}_2\text{CH}_3]^+$, 107 是 $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+$ 。综上所述, 推导该化合物为没食子酸乙酯。

化合物IV: 白色针晶(氯仿-甲醇), FeCl_3 试剂显兰黑色。综合其 IR, $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{CNMR}$ 数据, 推导该化合物为没食子酸。

致谢: 各种光谱全部由清华大学化学测试中心测定。

References:

- [1] Liu J X, Zhou T O. A pharmacognostical study on "Tengcha", *Bigdentata Ampelopsis* (*Ampelopsis grossedentata*) [J]. *China Tradit Herb Drugs* (中草药), 1999, 30(6): 459-463.
- [2] Zhang Y S, Yong W L, Xin H P. Review on *Ampelopsis grossedentata* [J]. *Tea Report* (茶叶通讯), 2001, 1: 19-20.
- [3] Yuan R X, Huang Y M. The chemical components of *Ampelopsis grossedentata* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 33(6): 359-360.
- [4] Wang D Y, Zhang S Z. The chemical constituents of *Ampelopsis grossedentata* [J]. *Subtrop Plant Res Commun*, 1998, 27(2): 39-44.

紫花醉鱼草化学成分的研究

王曙光^{1,2}, 夏冰¹, 董云发^{1*}

(1. 江苏省中国科学院植物研究所, 江苏 南京 210014; 2. 复旦大学药学院, 上海 200032)

醉鱼草属(*Buddleja* Linn.) 是马钱科中最大的属, 全世界约有一百余种, 分布于南美洲、东亚及非洲的热带、亚热带地区。该属许多种具有观赏和药用价值。我国醉鱼草属植物资源丰富, 约有 29 个种, 4 个变种, 以西南为分布中心。本属植物具有较强的生物活性, 在世界很多地区作为传统药。目前, 人们用现代的方法研究了本属的十余种药用植物,

其生物活性及药理实验结果与传统使用基本一致^[1]。紫花醉鱼草 *Buddleja fallowiana* Balf. f. & W. W. Smith 又名蓝花密蒙花、白叶花, 其嫩茎和花可供药用, 有祛风明目, 退翳, 止咳之功效^[2]。国内外学者对醉鱼草属植物如密蒙花 *B. officinalis* Maxim.、大叶醉鱼草 *B. davidii* Franch. 等种类的化学成分进行了研究, 但紫花醉鱼草的化学成分

* 收稿日期: 2002-08-12

作者简介: 王曙光(1973-), 河南省商丘市人, 复旦大学药学院 2001 级博士研究生, 研究方向为天然药物化学。

E-mail: shuguang3@etang.com 通讯地址: 复旦大学药学院 254 信箱