

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 $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: -OH (3 298), -CH₂ (2 930), -C=O (1 707), -Ar (1 620, 1 535), -CH₂ (1 469) 和 -C-O (1 317, 1 255, 1 041), -C-H 向外弯曲振动 (919, 887, 763)。¹H NMR 谱显示: δ 4.42 处 (6H) 多重峰, 归属为糖上的 6H, 3.76 处 (3H) 的单峰, 且加 D₂O 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, $J=8$ Hz) 双峰, 归属为糖上端基 (C₁-H), δ 6.92 处 (2H) 单峰, 归属为苯环上 C_{2,6}-H。¹³C NMR 谱显示: δ 60.01 (t), 归属为糖上 C₆, δ 72.67 (m), 归属为糖上 C_{2,3,4,5}, δ 90.68 (d), 归属为苯环上的 C_{2,6}, δ 120.45 (s), 归属为苯环上的 C₁, δ 137.98 (s), 归属为苯环上的 C₄, δ 145.40 (s) 归属为苯环上的 C_{3,5}, δ 167.50 (s) 归属为 C=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 °C ~ 167 °C, FeCl_3 试剂显兰黑色。其 IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}} \text{ cm}^{-1}$: -OH (3 313), -CH₂, -CH₃ (2 960), -C=O (1 706), -Ar (1 656, 1 535), -CH₂CH₃ (1 459, 1 383), -C-O (1 262, 1 041)。¹H NMR 谱显示: δ 1.27 处 (3H) 三

重峰, 归属为 CH₃, δ 3.37 (3H) 的单峰, 且加 D₂O 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 CH₂, δ 6.92 处 (2H) 单峰, 归属为苯环上的两个 H。¹³C NMR 谱显示: δ 39.92 (q), 归属为 CH₃, δ 9.97 (t), 归属为 CH₂, δ 108.55 (d), 归属为苯环上的 C_{2,6}, δ 119.32 (s), 归属为苯环上的 C₁, δ 138.97 (s), 归属为苯环上的 C₄, δ 145.81 (s) 归属为苯环上的 C_{3,5}, δ 165.96 (s) 归属为 C=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, ¹H NMR, ¹³C NMR 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]. *Chin 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

尚未见有文献报到,为了全面了解该种的化学成分,进一步寻找活性成分,为开发紫花醉鱼草的资源奠定基础,我们对产于云南丽江高海拔地区紫花醉鱼草的地上部分进行了系统的植物化学研究。其提取物通过硅胶柱层析,制备层析,重结晶等方法共分到10个化合物,用波谱法(如 ^1H NMR, ^1H - ^1H COSEY, ^{13}C NMR, EI-MS, IR等),理化常数以及标准品对照等方法鉴定了其中10个化合物,分别为:二十九烷(nonacosane, I), β -香树酯醇乙酸酯(β -amyrin acetate, II), β -谷甾醇(β -sitosterol, III), 2-(4-hydroxyphenyl) ethyl docosanoate (IV), 香草酸(vanillic acid, V), 阿魏酸(ferulic acid, VI), 槲皮素(quercetin, VII), 4-*O*-(4-methoxycinnamoy)- α -*L*-rhamnopyranose(VIII), linarin (IX), 胡萝卜苷(β -daucosterin, X)。以上各化合物均为首次在该种中分得,其中化合物VII为首次在该属中分得。

1 仪器和材料

熔点用 kofler 显微熔点测定仪(温度计未校正)测定,红外用 IR-435(岛津)型红外光谱测定(KBr),核磁共振仪用 Buker DRX-300 型核磁共振仪(TMS内标)测定, EI-MS 用 JMS-D300 型质谱仪测定。薄层层析和柱层析硅胶均为青岛海洋化工厂生产,所用试剂均为分析纯。紫花醉鱼草于1999年12月采自云南省丽江雪松树,由本所标本馆王希渠副研究员鉴定为紫花醉鱼草 *B. fallowiana* Balf. f. & W. Smith。标本存于中山植物园标本室。

2 提取和分离

紫花醉鱼草茎叶 7.5 kg 粉碎, 10 倍 90% 乙醇回流 3 次, 合并提取液, 回收溶剂后, 得浸膏 750 g。将浸膏溶于水中, 经两相萃取, 分为石油醚、乙酸乙酯、正丁醇和水部分, 其中石油醚部分 40 g 和乙酸乙酯部分 30 g。石油醚部分经过硅胶柱层析, 以石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱(石油醚-乙酸乙酯 99:1~75:25), 经过重结晶, 共分得 4 个化合物 I~IV。乙酸乙酯部分经过硅胶柱层析, 以乙酸乙酯-乙醇梯度洗脱(乙酸乙酯-乙醇 99:1~70:30), 在经过反复重结晶, 共分得 6 个化合物 V~X。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色蜡状固体, mp 59 °C~61 °C, EI-MS m/z (%): 408, 393 [$\text{M}-\text{CH}_3$] $^+$, 一系列失去“ CH_2 ”的碎片峰: 85 [C_6H_{13}] $^+$, 71 [C_5H_{11}] $^+$, 57 [C_4H_9] $^+$, 43 [C_3H_7] $^+$, ^1H NMR (CDCl_3): 0.81 (t, 6H, $2\times\text{CH}_3$), 1.23 (br, s, n. CH_2)。根据以上数据确定化合物 I 为二十九烷^[3]。

化合物 II: 白色针晶, mp 213 °C~214 °C, Libermann-Burchard 反应呈紫色。EI-MS (m/z) (%): 468 (3.5) [M] $^+$, 408 (4.0), 218 (100), 203 (47)。 ^1H NMR (CDCl_3) δ 5.13 (1H, t, $J=3.5$ Hz, H-12), 4.51 (1H, dd, $J=11.0, 6.0$ Hz, H-3), 2.05 (3H, s, COCH_3 -3H), 0.99 (6H, s, H-26, 25), 0.88 (12H, d, H-30, 29, 24, 23), 0.84 (3H, s, H-28)。 ^{13}C NMR (CDCl_3) δ 170.8 (-CO-), 139.5 (C-13), 124.2 (C-12), 80.9 (C-3), 59.1 (C-5), 55.3 (C-9), 47.7 (C-18), 42.1 (C-19), 41.6 (C-14), 40.1 (C-8), 39.7 (C-1), 39.6 (C-4), 38.5 (C-22), 37.8 (C-10), 37.4 (C-4), 33.8 (C-21), 32.9 (C-29), 31.3 (C-17), 31.2 (C-20), 28.2 (C-23, 24), 28.8 (C-15), 27.4 (C-28), 26.7 (C-16), 24.1 (C-2), 23.9 (C-11), 23.7 (C-27), 23.5 (C-30), 23.3 (C-7), 21.5 (CH_2CO), 17.5 (C-6), 16.8 (C-26), 15.8 (C-25)。化合物 II 的光谱数据与文献中 3- β -acetoxyolean-12-ene 进行比较, 二者一致^[4]。故确定化合物 II 为 3- β -acetoxyolean-12-ene (β -amyrin acetate)。

化合物 III: 白色针晶, mp 137.0 °C~138.0 °C (氯仿), Libermann-Burchard 反应阳性, 与 β -谷甾醇标准品混合熔点不下降, TLC 中三种展开剂展开, 斑点性质与 β -谷甾醇一致。故确定化合物 III 为 β -谷甾醇。

化合物 IV: 白色固体, mp 64 °C~66 °C, 将该化合物的光谱数据与文献的化合物 2-(4-hydroxyphenyl) ethyl docosanoate 相比较, 基本相符^[5], 故确定化合物 IV 为 2-(4-hydroxyphenyl) ethyl docosanoate。

化合物 V: 为浅黄色针状结晶, mp 207 °C~209 °C (氯仿-甲醇) 可升华, 溶于乙酸乙酯, 丙酮, FeCl_3 呈橘红色, H_2SO_4 显淡红色, 碘蒸汽显黄色。与香草酸标准品对照, TLC 及光谱数据均一致, 故确定化合物 V 为香草酸。

化合物 VI: 浅黄色棱晶, mp 169.5 °C~171.5 °C (氯仿-甲醇)。该化合物的 TLC 斑点 R_f 值与阿魏酸标准品一致, 理化常数和光谱数据与文献中报道的 ferulic acid, 基本符合^[7,8]。故确定化合物 VI 为阿魏酸。

化合物 VII 为淡黄色粉末, 紫外灯下显紫红色荧光。盐酸-镁粉反应, 三氯化铝反应均呈阳性, 与槲皮素标准品对照, TLC 和氢谱数据均一致^[9]。故确定化合物 VII 为槲皮素。

化合物 VIII: 黄色粉末, 其光谱数据与文献中 4-*O*-(4-methoxycinnamoy)- α -*L*-rhamnopyranose C₁₆

H₂O₇ 相比较, 基本一致^[1], 确定该化合物为 4-*O*-(4-methoxy cinnamoy)- α -*L*-rhamnopyranose。

化合物 IX: 白色无定形粉末, 光谱数据与文献中 Linarin 一致, TLC 3 种展开剂系统展开, 与 linarin 标准品相比较, R_f 值一致^[11], 故确定化合物 IX 为 linarin。

化合物 X: 白色无定性粉末, Libermann-Burchard 和 Molish 反应均为阳性, IR 图谱与 β -胡萝卜素 (Daucosterin) 标准品一致, 与 β -胡萝卜素标准品混合后熔点不下降, TLC 3 种展开剂系统展开, 与 β -胡萝卜素相比较, R_f 值一致, 将该化合物的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 图谱数据与文献中报道的 β -胡萝卜素相比较, 基本一致^[12]。故确定化合物 X 为 β -胡萝卜素。

References

- [1] Houghton J, Candau M. Phenylpropanoid glycosides in *Buddleja davidii* [J]. *Nat Product*, 1985, 48(6), 1005-1007.
- [2] Institutum Botanicum Kunmingense Academiae Sinicae Edita. *Flora Yunnanica* (云南植物志) [M]. Tomus 3, Kunming: Yunnan Science and Technology Publishing House, 1977.
- [3] Lu J H, Huang Q A, Zhao Y Y. Studies on chemical constituents of *Buddleja lindleyana* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs*

(中草药), 2001, 32(4): 296-298.

- [4] Seo S, Tomita T, Tori F. Carbon-13 NMR spectra of unsaturated and application to structural assignments of components of *Isodon japonicus* Hara tissue culture [J]. *Tetrahedron Lett*, 1975, 31(7): 2447-2449.
- [5] Houghton P L. Phenolic fatty acid esters from *Buddleja globosa* stem bark [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(10): 2693.
- [6] Zeng G, Liu C J, Meng B H. Studies on the ethyl acetate partial from stem bark of *Prena fulca* Craib [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1990, 21(5): 8-11.
- [7] Rao G X, Lin Z W, Sun H D. Chemical constituents of *Peucedanum decumbens* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1990, 12(3): 335-339.
- [8] Kong L Y, Min Z D. Studies on the chemical constituents of stem and leaf of *Common Poinsettia* (*Euphorbia pulcherrima*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1996, 27(8): 445-447.
- [9] Zhou Z Y, Yang C R. Saluenin, a new flavonol glycoside from *Camellia saluenensis* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2000, 22(1): 90-96.
- [10] Zhang W J, Liu Y Q, Li X C. Chemical constituents from *Scrophularia ningpiensis* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1994, 16(4): 407-412.
- [11] Zhang H Y, Pan J X. Phenylpropanoid glycosides and flavonoid glycosides isolated from buds of *Buddleja officinalis* Maxim [J]. *J Chin Pharm Sci*, 1996, 5(2): 105-108.
- [12] Tu P F, He Y, Lou Z. Studies on the chemical constituents of the cultivated *Desertliving cistanche* (*Cistanche deserticola*) [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1997, 9(6): 7-10.

鬼箭锦鸡儿化学成分的研究

杨敬芝¹, 李建北¹, 张万隆², 丁怡^{1*}

(1. 中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050; 2 北京卫生学校, 北京 100053)

鬼箭锦鸡儿 *Caragana jubata* (Pall.) Poir., 又名冠毛绵鸡儿, 为豆科植物。分布在我国辽宁、河北、山西、内蒙古、四川和西北等地。具有接筋续断、祛风利湿、活血通络、消肿止痛。治跌打损伤、风湿筋骨疼痛、月经不调、乳房发炎^[1]。已有文献报道了其中的几个黄酮类化合物^[2], 为寻找活性成分, 我们对其化学成分进行了系统研究, 从其枝叶的乙醇提取物中, 采用大孔吸附树脂、Sephadex LH-20、正相及反相硅胶柱层析, 分离得到 5 个化合物。根据光谱数据鉴定其结构, 分别是白黎芦醇(I), scirpusin B(II), cassigarol E (III), 4'-7 二羟基-3'-甲氧基黄酮(IV), 4', 7-二羟基-3'-甲氧基异黄酮(V), 化合物 I ~ IV 为首次从该种植物中分离得到。

1 仪器与材料

Boetius 熔点测定仪, 温度计未校正。ZAB-2F 型 MAT 质谱仪。岛津 UV-240 型紫外光谱仪。AM 500 型和 Mercury 300 型核磁共振仪。薄层层析硅胶(GF₂₅₄, 10~40 目)和柱层层析硅胶(300~400 目)均为青岛海洋化工厂产品。RA 型大孔吸附树脂为北京化工厂产品。C₁₈ 反相硅胶为 Unicom 公司产品。鬼箭锦鸡儿 *C. jubata* (Pall.) Poir. 采自青海, 由兰州大学生物系张国良教授鉴定。

2 提取分离

鬼箭锦鸡儿全草 1.2 kg, 用 95% 乙醇回流提取 3 次(2 h/次), 浓缩得总浸膏 150 g, 通过 RA 型大孔吸附树脂柱, 30%, 50%, 70%, 95% 乙醇梯度洗脱,

* 收稿日期: 2002-07-05

基金项目: 北京市科委“248”生物医药基地项目(9550214900)

作者简介: 杨敬芝, 女, 主管技师, 从事天然产物研究, 已发表论文 4 篇。Tel: (010)63165227