

H₂O₇ 相比较, 基本一致^[10], 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 *Prenanthes 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 Unicorn 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

洗脱液浓缩至干, 分别得到各个部分。50% 乙醇部分 44 g 通过硅胶柱(200~ 300 目), 以三氯甲烷-甲醇(8: 1)洗脱, 等份切割成 7 份, 分别用乙醇洗脱, 收集洗脱液浓缩至干, 分别得到各个部分。第 6 部分通过硅胶 H 柱, 环己烷-乙酸乙酯-丙酮(3: 1: 1)洗脱得到化合物 I。第 3 部分通过硅胶柱(200~ 300 目), 三氯甲烷-甲醇(12: 1)洗脱, 其中 13~ 15 份合并后通过 LH-20 柱得到化合物 II, 31~ 41 份合并后通过 LH-20 柱得到化合物 III。第 7 部分通过 500 g 硅胶柱(200~ 300 目), 环己烷-乙酸乙酯-丙酮(4: 1: 1)洗脱, 等份切割成 7 份, 分别用乙醇洗脱, 收集洗脱液浓缩至干, 分别得到各个部分。第 3 份通过反相 C_{18} 柱, 甲醇-水(1: 1)洗脱, 得到化合物 IV, 第 5 份通过 80 g 反相 C_{18} 柱, 甲醇-水(1: 1)洗脱, 得到化合物 V。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色针晶, mp 254 °C~ 255 °C, EIMS m/z (%): 228[M^+](100)。UV λ_{max} (MeOH)(nm): 230(sh), 335(MeOH)。与白藜芦醇对照, 在多种溶剂系统中 TLC 的 R_f 值完全一致, 故推定化合物 I 为白藜芦醇。

化合物 II: 浅黄色无定型粉末, 经醋酐吡啶乙酰化, 得到乙酰化产物。乙酰化物的 FAB-MS m/z (%): 780[M^+], 738, 696, 654, 612, 570。 1H NMR(500 MHz, CD_3COCD_3) δ : 4.44(1H, d, J = 4.8 Hz), 5.33(1H, d, J = 4.8 Hz), 6.21(3H, brs), 6.31(1H, d, J = 2.1 Hz), 6.67(1H, d, J = 16.5 Hz), 6.70(4H, brs), 6.79(1H, d, J = 8.0 Hz), 6.81(1H, d, J = 2.0 Hz), 6.85(1H, brs), 6.86(1H, d, J = 16.5 Hz)。 ^{13}C NMR(300 MHz, CD_3COCD_3) δ : 57.2, 94.1, 96.9, 102.3, 104.4, 107.0 $\times$ 2, 113.5, 114.2, 116.2, 116.3, 118.3, 119.8, 120.0, 123.7, 130.7, 130.8, 135.2, 136.6, 146.0, 146.1 $\times$ 2, 146.3, 147.8, 159.7, 160.0 $\times$ 2, 162.7。以上数据与文献报道的 scirpusin B 一致^[3,4], 故确定化合物 II 为 scirpusin B。

化合物 III: 浅黄色无定型粉末, FAB-MS m/z

(%): 486(60)。 1H NMR(500 MHz, CD_3COCD_3) δ : 4.88(2H, s), 6.25(2H, d, J = 2.0 Hz), 6.28(1H, t, J = 2.0 Hz), 6.30(1H, t, J = 2.0 Hz), 6.59(2H, d, J = 2.0 Hz), 6.61(1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz), 6.74(1H, dd, J = 3.0, 8.0 Hz), 6.81(1H, d, J = 2.0 Hz), 6.96(1H, d, J = 8.5 Hz), 6.99(1H, d, J = 16.2 Hz), 6.30(1H, d, J = 16.2 Hz), 7.14(1H, dd, J = 2.0, 8.5 Hz), 7.20(1H, d, J = 2 Hz)。 ^{13}C NMR(300 MHz, CD_3COCD_3) δ : 81.1, 81.5, 103.0, 103.6, 105.9 $\times$ 2, 107.5 $\times$ 2, 115.5, 115.8, 116.0, 118.0, 120.8, 120.9, 128.3, 128.9, 129.4, 132.2, 140.0, 140.8, 144.9, 145.3, 145.8, 146.3, 159.2 $\times$ 2, 159.7 $\times$ 2。以上数据与文献报道的 cassigarol E 一致^[5], 故确定化合物 III 为 cassigarol E。

化合物 IV: 浅黄色结晶, EIMS, 1H NMR 数据与文献报道的 7, 4'-二羟基-3'-甲氧基黄酮(IV)一致^[6], 故确定化合物 IV 为 7, 4'-二羟基-3'-甲氧基黄酮(IV)。

化合物 V: 浅黄色结晶, EIMS, 1H NMR 数据与文献报道的 7, 4'-二羟基-3'-甲氧基异黄酮(IV)一致^[2], 故确定化合物 V 为 7, 4'-二羟基-3'-甲氧基异黄酮(IV)。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publisher, 1986.
- [2] Wang Y L, Chen W M, Li G Y. Studies on the chemical constituents from *Caragana jubata* (Pall.) Poir [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1986, 17(8): 8-10.
- [3] Kulesh N I, Maksimov O B, Fedoreev S A, et al. About native components of extracts from *Maackia aumuensis* wood [J]. *Chem Nat Compd*, 1999, 35(5): 575-579.
- [4] Kulesh N I, Isakov V V, Maksimov O B. Dimeric stilbenes of the wood of *Maackia amurensis* [J]. *Chem Nat Compd*, 1992, 28(5): 407-414.
- [5] Baba K, Kido T, Taniguchi M, et al. Stilbenoids from *Cassia garrettiana* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(6): 1509-1513.
- [6] Patonay T, Molnar D, Muranyi Z. Flavonoids, 45. a general and efficient synthesis of hydroxyflavones and chromones [J]. *Bull Soc Chim*, 1995, 132: 233-242.

敬告读者

《中草药》杂志编辑部尚存部分过刊合订本, 包括: 1974-1975 年, 1976 年, 1979 年, 1985~ 1994 年(80 元/年); 1995~ 1997 年(110 元/年), 1998 年(120 元), 1999 年(135 元), 2000 年(180 元), 2001 年(200 元); 1996 年增刊(50 元), 1997 年增刊(45 元), 1998 年增刊(55 元), 1999 年增刊(70 元), 2000 年增刊(70 元), 2001 年增刊(70 元), 2002 年增刊(65 元)。欢迎来函来电订购, 电话: 022-27474913; 022-23006821(传真)。