

(96. 6), $^1\text{HNM R}(\text{DMSO}-d_6, \text{TMS}) \delta$ 1. 89(1H, m, 3-CH_a), 1. 92(3H, s, CH₃CO), 2. 08(1H, m, 3-CH_b), 2. 29(2H, m, 4-CH₂), 4. 41(1H, td, $J = 5. 8$ Hz, COCHNH), 6. 2(br, OH), 7. 29(1H, d, $J = 8$ Hz, CONH). $^{13}\text{CNM R}(\text{DMSO}-d, \text{TMS}) \delta$ 22. 2(CH₃), 26. 5(3-CH₂), 29. 7(4-CH₂), 51. 1(2-CH), 169. 7, 173. 0, 174. 1($\times$ CO). 上述信息经解析确定化合物III为 *N*-乙酰谷氨酸。

化合物IV: 白色针丝状结晶, mp 141℃~ 142℃, 5% 的磷钼酸试剂显色为一蓝色斑点 UV、IR数据与 β -谷甾醇文献^[2, 5]记载的数据基本一致, TLC两种溶剂系统展开层析行为与 β -谷甾醇标准品的 R_f 值一致, 该化合物与 β -谷甾醇的混合熔点不下降, 确定化合物IV为 β -谷甾醇。

化合物V: 白色粉末状结晶 mp 54℃~ 55℃,

经解析和与标准图谱及相关文献^[6, 7]对照, MS, IR数据与棕榈酸基本一致, 确定化合物V为棕榈酸。

其中的琥珀酸、*N*-乙酰谷氨酸为从半夏药材中首次分离得到。

References

- [1] *Prism Standard Infrared Spectra* [M]. 11315.
- [2] Information Center of Chinese Herbal Medicine, State Pharmaceutical Administration of China, *Handbook of Active Constituents in Phytomedicine* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.
- [3] *Standard NMR Spectra* [M]. 4531.
- [4] Yang D J, Liu H, Li X Z, et al. Chemical constituents of *Te-trastigma hemsleyanum* Diels. et Gilg [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23(7): 419-421.
- [5] Zhou P, Liao S Z, Chen H S, et al. Studies on the chemical constituents of *Changium smyrnioides* H. Wolff [J]. *Acad J Second Mil Med Univ* (第二军医大学学报), 1993, 14(6): 572.
- [6] *Prism Standard Infrared Spectra* [M]. 11336.
- [7] *Standard Infrared Grating Spectra* [M]. 8007.

小叶丁香化学成分的研究 (II)

吴鸣建^{1, 2}, 张海艳², 赵天增², 尹卫平³, 付经国^{4*}

(1. 郑州大学, 河南 郑州 450002; 2. 河南省生物技术开发中心, 河南 郑州 450002; 3. 河南科技大学, 河南 洛阳 471039; 4. 河南省化学研究所, 河南 郑州 450002)

前文报道从小叶丁香 *Syringa pubescens* Turcz 中首次分离得到的 3个裂环环烯醚萜苷类化合物和一个芳醇类化合物^[1], 本文报道从小叶丁香中首次分离鉴定的两个黄酮苷类化合物: 山柰苷(kaempferol-3, 7- α -L-di-rhamnoside, I)和山柰酚-3- β -D-葡萄糖-7- α -L-rhamnoside, II)。据文献报道, I 具有抗炎作用、同化作用和平滑肌作用^[2]。

1 仪器和试剂

IR PF-580B; $^1\text{HNM R}$ $^{13}\text{CNM R}$ 和 $^2\text{DNM R}$ Bruker AV 500; 柱层析和薄层层析用硅胶均为青岛海洋化工厂生产。

小叶丁香采自河南省嵩县。植物标本由河南农业大学王遂义教授和朱长山教授鉴定。采集的药材阴干后, 在避光处干燥保存。

2 提取和分离

取阴干的小叶丁香花 4. 3 kg, 粉碎, 用 75% 酒精室温下冷浸, 渗漉, 减压浓缩后, 加水溶解, 滤掉水

不溶物。滤液用乙酸乙酯和正丁醇分别萃取。正丁醇部分蒸至糖浆状, 得浸膏 375 g。取正丁醇浸膏 17 g 拌样, 在硅胶柱上用 CHCl_3 - $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 体系梯度洗脱, 得化合物I 和II。

3 鉴定

化合物I, 淡黄色固体粉末。IR, $^1\text{HNM R}$, $^{13}\text{CNM R}$ 数据与文献^[3, 4]中有关山柰苷的数据比较, 鉴定为山柰苷。

化合物II: 淡黄色雪花状晶体。 $^1\text{HNM R}$ 数据 (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, TMS) δ : 6. 45brs (H-6), 6. 83brs (H-8), 8. 08d (H-2', 6', $J = 8. 7$), 6. 89d (H-3', 5', $J = 8. 7$), 5. 48d (H-1'', $J = 7. 2$), 3. 21m (H-2''), 3. 35m (H-3''), 3. 09m (H-4''), 3. 35m (H-5''), 3. 37m (H-6''_a), 3. 56dd (H-6''_b, $J = 3. 4, 11. 3$), 5. 55brs (H-1'''), 3. 85brs (H-2'''), 3. 64m (H-3'''), 3. 31m (H-4'''), 3. 43m (H-5'''), 1. 12d (H-6''', $J = 6. 1$)。 $^{13}\text{CNM R}$ 和 DEPT数据 (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, TMS) δ : 156. 7(C-2, C), 133. 5(C-3, C), 177. 6(C-

* 收稿日期: 2002-10-09

作者简介: 吴鸣建, 女, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向: 天然有机化学与药物化学。

Tel (0371) 5725915 E-mail wumj@ zzu. edu. cn

4, C), 160. 8(C-5, C), 99. 3(C-6, CH), 161. 6(C-7, C), 94. 4(C-8, CH), 155. 9(C-9, C), 105. 6(C-10, C); 120. 7(C-1', C), 130. 9(C-2', CH), 115. 1(C-3', CH), 160. 0(C-4', C), 115. 1(C-5', CH), 130. 9(C-6', CH); 100. 8(C-1'', CH), 74. 2(C-2'', CH), 77. 4(C-3'', CH), 69. 7(C-4'', CH), 76. 4(C-5'', CH), 60. 8(C-6'', CH); 98. 4(C-1''', CH), 70. 2(C-2''', CH), 70. 0(C-3''', CH), 71. 6(C-4''', CH), 69. 8(C-5''', CH), 17. 8(C-6''', CH) 以上数据与文献^[3]中的数据比较, 鉴定为 kaempferol-3 β -D-glucoside-7 α -L-rhamnoside

References

- [1] Wu M J, Zhao T Z, Zhang H Y, *et al.* Studies on the chemical constituents of *Syringa pubescens* (L.) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(1): 7-9.
- [2] Information Center of Chinese Herbal Medicine, State Pharmaceutical Administration of China. *Active Constituents in Phytomedicine* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.
- [3] Guo J S, Wang S Z, Li X, *et al.* Research on the antibacterial effective components of *Geranium sibiricum* L. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1987, 22(1): 28-32.
- [4] Si J Y, Chen D H, Chang Q, *et al.* Isolation and structure determination of flavonol glycosides from the fresh fruits of *Siraitia grosvenori* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1994, 29(2): 158-160.
- [5] Ozden S, Durust N, Toki K, *et al.* Acylated kaempferol glycosides from the flowers of *Delphinium formosum* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(1): 241-245.

蛇足石杉生物碱成分的研究 (VI)

袁珊琴, 赵毅民*

(军事医学科学院毒物药物研究所, 北京 100850)

蛇足石杉 *Huperzia serratum* (Thunb.) Trev. 为石杉科石杉属植物, 自从该植物中分得一个强效胆碱酯酶抑制剂福定碱即石杉碱甲^[1, 2]以来, 为进一步寻找生物活性成分, 笔者又从中分得十几个生物碱成分^[3-5]。国内外文献报道及初步药理实验表明, 具明显生理活性的化合物主要集中在类似 Selagine 骨架的结构类型中^[6]。笔者在继续寻找新的生理活性成分中, 又分得 2 个生物碱单体 (碱 I 和 II), 经光谱鉴定分别为马尾杉碱 M 和异福定碱, 这两个化合物均为 Selagine 型结构生物碱, 并为首次从该植物中分得。初步药理实验表明, 碱 II 也有较好的胆碱酯酶抑制作用。

碱 I: 分子式 $C_{17}H_{20}N_2O_3$, 相对分子质量 300. 146 6 根据 $^1H NMR$ δ 7. 88, 6. 44 (各 1H, d, $J=9. 5$ Hz) 提示, 该分子中存在邻位双取代的 α -吡啶酮环结构^[1]。 $^{13}C NMR$ 显示有 10 个 SP^2 碳, 表明分子中除 α -吡啶酮环外, 尚含 3 个双键。结合从分子式求得其不饱和度为 9, 进而判定该分子为三环结构。MS 测得其分子离子及主要碎片离子有 300 (M^+ , 39), 285 (8), 255 (11), 229 (2), 227 (100, $C_{14}H_{15}H_2O$), 225 (19), 213 (11) 等, 根据碎片离子 285, 255, 229 及 227 并综合以上光谱数据, 推断其结构与 Huperzine A 相类似。将两者的 $^1H NMR$ 与

$^{13}C NMR$ 相对照, 均含有相同的 α -吡啶酮及环内、环外双键等信号, 唯一的差别是碱 I 少一个 $C_{10}-CH_3$, 多一个羰基和乙氧基。将以上光谱数据与文献报道的马尾杉碱 M 相对照, 两者 1NMR 、 $^{13}C NMR$ 及 MS 数据完全一致^[7]。由此证实碱 I 为马尾杉碱 M。

碱 II: 分子式 $C_{15}H_{18}N_2O$, 相对分子质量 242. 14 $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$: 3 370, 1 670, 1 550, 1 650 和 $^1H NMR$ δ 7. 79, 6. 39 (各 1H, d, $J=9. 7$ Hz) 表明分子中存在邻位双取代的 α -吡啶酮环。 $^{13}C NMR$ 显示有 9 个 SP^2 碳, 表明分子中除 α -吡啶酮环外, 尚含 2 个双键, 结合由分子式求得其不饱和度为 8, 进而推定该分子为三环结构。MS 测得其分子离子及主要碎片离子有 242. 14 (M^+ , 79), 227 (68), 215 (6), 199 (100), 187 (37), 173 (50), 161 (65) 等, 根据碎片离子 227, 199, 187 并综合以上光谱数据, 推断其结构与 huperzine A 相类似, 但两者 NMR 有一明显差异, 在 huperzine A 结构中, 呈现 2 个双键甲基信号, 而碱 II 只显示一个双键甲基 ($16-CH_3$) 信号 (δ 1. 51, 3H, s), 没有 12 位亚乙基 ($CH_2-CH=$) 信号。根据 $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$: 910 以及 $^1H NMR$ δ 5. 22 (1H, q, $J=2, 17$ Hz); 5. 15 (1H, q, $J=2, 10$ Hz); 5. 63 (1H, dt, $J=10, 17$ Hz), 信号推定, 碱 II 的 12 位上的侧链含有一末端乙烯基 ($-CH=CH_2$)。以上光谱数据与文献报