

- [3] Yang X W, Zhao J, Li J X, *et al.* Studies on rhubarb I. A new malonylanthraquinone glycoside from the rhizomes of *Qinling Rhubarb* (*Rheum qinlingense*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(5): 289-293.
- [4] Wu Z Y. *Compendium of New China (Xinhua) Herbal* (新华本草纲要) [M]. 1st ed. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers, 1990.
- [5] Xie Z W. *The Discussion on the Variety of Chinese Medicinal Materials* (中药材品种论述) [M]. 2nd ed. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers, 1994.
- [6] Li J L, Li J S, Wang A Q, *et al.* Studies on the anthraquinones of *Hotao Rhubarb* (*Rheum hotaense*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31(5): 321-323.
- [7] Li J L, Li J S, Wang A Q, *et al.* Studies on the non-anthraquinones of *Hotao Rhubarb* (*Rheum hotaense*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(11): 721-723.
- [8] 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.
- [9] Nonaka G, Minami M, Nishioka I. Studies on Rhubarb (*Rhei Rhizoma*) III Stilbene glycosides [J]. *Chem Pharm Bull*, 1977, 25(9): 2300-2305.
- [10] Nonaka G, Ezaki E, Nayashi K, *et al.* Flavanol glucosides from *Rhubarb* and *Rhaphiolepis umbellata* [J]. *Phytochemistry*, 1983, 22(7): 1659-1661.
- [11] Chen D C. *The Carbon-13 NMR and Its Application in Chinese Herbal Chemistry* (碳谱及其在中草药化学中的应用) [M]. 1st ed. Beijing: People's Medical Publishing House, 1991.
- [12] Nonaka G, Nishioka I. Tannins and related compounds X [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(5): 1652-1658.
- [13] Kashiwada Y, Nonaka G, Nishioka I. Tannins and related compounds XXIII [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(9): 3461-3470.

印楝化学成分研究

尹 锋,雷心心,楼凤昌*

(中国药科大学,江苏 南京 210038)

印楝 *Azadirachta indica* A. Juss. 又名印度楝,为楝科楝属植物。该植物的种子、树皮和叶的提取物均已进行了研究,发现其中含有很多在农业、医药及化妆品方面有经济价值的次生产物,如含有多具杀虫活性的四环三萜类化合物,对 200 多种农业害虫有较强的毒杀能力,而且对人畜无害^[1]。印楝是一种极好的具有杀农虫功效的药用植物。作者对其进行了系统的化学成分研究,从其中提取物的正丁醇及水部分分离并鉴定了 7 个化合物,分别为:槲皮素(I),异杨梅树皮苷(II), β -谷甾醇(III),豆甾醇(IV),胡萝卜苷(V),桉柳素-3-O- β -D-葡萄糖苷(VI)和山柰酚(VII)。其中化合物II,VI为首次从楝属植物中分离得到。

1 材料与仪器

印楝样品 2001 年采自云南,经楼凤昌教授鉴定为 *A. indica* A. Juss.。熔点用双目镜熔点测定仪测定(温度计未校正)。核磁 Bruker ACF-300 型核磁共振仪测定, TMF 为内标。薄层层析、柱层析硅胶为青岛海洋化工厂生产,高效硅胶 GF254 薄层板为烟台化工研究所生产,大孔树脂为天津农药厂生产的 D-101 型,所用试剂均为分析纯。

2 提取与分离

取干燥印楝叶 7.65 kg,用 95% 乙醇回流提取 4 h 后 70% 乙醇回流提取 2 次,每次 3 h。减压回收乙醇得浸膏。分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,得乳化层、石油醚部分、醋酸乙酯部分、正丁醇部分及水溶液 5 部分。正丁醇萃取相(274 g)氯仿-甲醇梯度洗脱得化合物 III, IV, V。水部分经反复大孔树脂柱色谱、硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱,得到化合物 I, II, VI 和 VII。

3 鉴定

化合物 I: 黄色晶体, mp 312 °C~ 316 °C (CH₃OH), 盐酸镁粉反应呈阳性。在薄层层析上将 I 与槲皮素标准品对照,其 R_f 值及显色行为 (AlCl₃ 显黄色) 完全一致。¹³C NMR 数据与文献报道值一致^[2], 因此推测化合物 I 为槲皮素。

化合物 II: 淡黄色粉末, mp 275 °C~ 277 °C (CH₃OH), Molish 反应阳性, 盐酸镁粉反应呈阳性。水解 PC 检测出 D-葡萄糖。¹H NMR (300 MHz, in DMSO) δ 12.66 (1H, s, C-5-OH), 10.85 (1H, s, C-7-OH), 9.17 (2H, s, C-3', 5'-OH), 8.91 (1H, s, C-4'-OH), 7.19 (2H, s, C-2', H-6'), 6.36 (1H, d, J=

* 收稿日期: 2002-10-24

作者简介: 尹 锋 (1978-), 男, 中国药科大学中药学院天然药物化学专业 2001 级在读博士生。 Tel: (025) 5322738

* 通讯作者

1. 98 Hz, H-8), 6. 19(1H, brs, H-6), 5. 47(1H, d, $J=7.38$ Hz, H-1''),糖部分质子: 3. 08~ 4. 95 因此推测化合物II 为 3', 4', 5, 5', 7-五羟基黄酮-3- $O\beta$ -D-葡萄糖苷,即异杨梅树皮苷。

化合物III: 无色片状晶体, mp 137℃~ 138℃ (CH₃COOCH₂CH₃),其¹H NMR, R_f值及显色行为(10% H₂SO₄显紫色)与β-谷甾醇对照品一致,所以鉴定该化合物为β-谷甾醇。

化合物IV: 无色片状晶体, mp 136℃~ 137℃ (CH₃COOCH₂CH₃),其¹H NMR, R_f值及显色行为(10% H₂SO₄显紫色)与豆甾醇对照品一致,所以鉴定该化合物为豆甾醇。

化合物V: 白色粉末, mp 270℃~ 271℃ (CH₃COCH₃), Molish反应阳性,其¹H NMR, R_f值及显色行为(10% H₂SO₄显紫色)与胡萝卜苷对照品一致,所以鉴定该化合物为胡萝卜苷。

化合物VI: 黄色粉末, mp 226℃ (CH₃OH), Molish反应阳性,盐酸镁粉反应呈阳性 水解 PC得D-葡萄糖。¹H NMR(300 MHz; in DMSO) δ 12. 61(1H, s, C5-OH), 10. 89(1H, s, C-7-OH), 9. 30(2H, s, C-3'-OH), 7. 70(1H, dd, $J=1.95, 8.37$ Hz, H-6'), 7. 69(1H, d, $J=1.95$ Hz, H-2'), 7. 05(1H, d, $J=8.85$ Hz, H-5'), 6. 42(1H, d, $J=1.95$ Hz, H-8), 6. 21(1H, d, $J=1.98$ Hz, H-6), 3. 86(3H, s, C-4'-OCH₃), 5. 50(1H, d, $J=7.38$ Hz, H-1''),糖部分质子: 3. 09~ 5. 30 化合物VI与化合物那里槲皮苷^[3]相

比, 3', 4'位的-OH明显少了一个,且多了一个-OCH₃,根据文献^[4],当黄酮醇的 2'-Hδ7. 5~ 7. 7d, 6'-Hδ7. 6~ 7. 9dd时, -OMe在 4'位, -OH在 3'位¹³C NMR(75 MHz) δ 177. 6(C-4), 164. 3(C-7), 161. 4(C-5), 156. 5(C-9), 156. 0(C-2), 150. 1(C-4'), 146. 0(C-3'), 133. 7(C-3), 122. 8(C-6'), 121. 5(C-1'), 115. 9(C-5'), 111. 5(C-2'), 104. 2(C-10), 100. 9(C-1''), 98. 8(C-6), 93. 7(C-8), 77. 7(C-3'), 76. 6(C-5''), 74. 2(C-2''), 70. 1(C-4''), 61. 1(C-6''), 55. 8(-OCH₃)。因此推测化合物VI为 3', 5, 7-三羟基-4'-甲氧基黄酮-3- $O\beta$ -D-葡萄糖苷即桉柳素-3- $O\beta$ -D-葡萄糖苷^[4]。

化合物VII: 黄色针晶, mp 275℃~ 277℃ (CH₃OH),盐酸镁粉反应阳性 在薄层层析上将VII与山柰酚标准品对照,两者 R_f值及显色行为(AlCl₃显黄色)完全一致 将其与山柰酚标准品混合后熔点不下降,因此推测化合物VII为山柰酚。

References

- [1] Ahmed S, Graninge M. Potential of the Neem Tree (*Azadirachta indica*) for pest control and rural development [J]. *Econ Bot*, 1986, 40(2): 201-209.
- [2] Mnawwar M A, Souleman A M A, Buddrus J *et al*. Flavonoides of the flowers of *Tamarix nilotica* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(1): 2447-2449.
- [3] Fang Z P, Zeng X Y, Zhang Y J *et al*. Studies on the chemical constituents of *Euphorbia supine* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1993, 24(5): 230-233.
- [4] Yao X S. *Medicinal Chemistry of Natural Products* (天然药物化学) [M]. 2nd ed. Beijing: People's Medical Publishing House, 1997.

紫丁香叶化学成分研究

卢 丹¹,李平亚¹,李静晖^{2*}

(1. 吉林大学 再生医学科学研究所,吉林 长春 130021; 2 吉林省人民医院,吉林 长春 130021)

紫丁香 *Syringa oblata* Lindl. 为木樨科丁香属落叶乔木,植物资源丰富,主要分布于中国东北、内蒙古、华北、华东、西北。生于林缘、路旁,多由人工栽培。近年研究表明紫丁香具有抗菌消炎^[1]、抗病毒^[2]和保肝利胆^[1,3]等生物活性,预示该属植物中含有防治上述疾病的生物活性物质,而对其化学成分研究相对较少,因此我们对紫丁香的化学成分进行了系统研究。从紫丁香叶中提取、分离并鉴定出6个单体化合物,分别是:黄柏内酯(obaculactone, I)、芒柄

花素(formononetin, II)、丁香酯素(syringaresiol, III)、呋喃甲酸(2-furancarboxylic acid, IV)、D-甘露醇(D-mannitol, V)和丁二酸(succinic acid, VI),其中I~IV为首次从该植物中获得。为开发利用这一天然资源提供了科学依据。

1 材料与仪器

紫丁香叶采自原白求恩医科大学校园内,经本校药学院生药教研室张晋敏主任鉴定为 *S. oblata* Lindl.。

* 收稿日期: 2002-10-12