

- [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1997, 28(9): 517-522.
- [8] Guo F, Liang Q L, Ming Z D. Study on the flavonoids from *Elephantopus scaber* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(4): 303-304.
- [9] Markham K R, Ternal B, Stanley R, *et al.* ^{13}C -NMR studies of flavonoids-III, naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives [J]. *Tetrahedron*, 1978, 34(9): 1389-1397.
- [10] Bhattacharyya J, Stagg D, Mody N V, *et al.* Constituents of *Spartina cynosuroides*: Isolation and ^{13}C -NMR analysis of tricin [J]. *J Pharm Sci*, 1978, 67(9): 1325-1326.
- [11] Hirai Y, Sanada S, Ida Y, *et al.* Studies on the constituents of palmaria plants III. The constituents of *Chamaerops humilis* and *Trachycarpus wagnerianus* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1986, 34(1): 82-87.

吴茱萸中二种黄酮类化合物的分离和鉴定

潘浪胜, 吕秀阳*, 吴平东*

(浙江大学材料与化工学院制药工程研究所, 浙江 杭州 310027)

吴茱萸 *Evodia rutaecarpa* (Juss.) Benth. 为芸香科植物吴茱萸的干燥将近成熟果实。属温里祛寒类中药。有温中散寒、疏肝止痛之功效, 常用于治疗脘腹冷痛、呕吐腹泻、头痛、胃痛、疝痛、腹痛和痛经等。《本草纲目》称吴茱萸“开郁化滞, 治吞酸、厥阴、痰涎头痛、阴毒腹痛、疝气血痢和喉舌口疮”。近代医学亦证明吴茱萸有镇痛、安神、抗菌、降压和抗缺氧等药理作用^[1]。有关其化学成分的研究主要集中在生物碱类方面, 从吴茱萸甲醇提取物的醋酸乙酯萃取部分分得2种黄酮类化合物, 通过电喷雾质谱测定相对分子质量和核磁共振氢谱、碳谱解析, 分别鉴定为金丝桃苷和异鼠李素-3-O-半乳糖苷, 均为首次从本种植物中分离得到。

1 仪器和材料

核磁共振用 AVANCE DMX 500 型核磁共振仪(TMS 内标), 质谱用 Esquire- LC (Bruker Daltonics 公司) 液质联用测定仪, 聚酰胺薄膜、柱色谱聚酰胺(100~200目)由浙江省台州市路桥四青生化材料厂生产。实验所用药材吴茱萸 *E. rutaecarpa* (Juss.) Benth. 产于湖南浏阳, 由中国中医研究院中药研究所何希荣主管中药师鉴定。

2 提取和分离

吴茱萸果实 800 g, 甲醇回流提取3次, 合并滤液, 减压浓缩得浸膏。浸膏加适量的水溶解, 分别以石油醚、氯仿、醋酸乙酯萃取。醋酸乙酯部分 8.3 g 经聚酰胺柱色谱, 水-乙醇系统梯度洗脱, 其中乙醇-水(30:70)部分再经反复聚酰胺柱色谱, 甲醇重结晶得到化合物 I (31 mg) 和化合物 II (175 mg)。

3 鉴定

化合物 I: 黄色针晶, Molish 反应阳性, HCl-Mg 反应阳性, 聚酰胺薄层色谱, 氨熏后为黄色, 三氯化铝喷雾显亮黄色。ES/MS (m/z): 463 ($M^+ - H$); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ 7.84 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 7.57 (1H, dd, $J = 2.0, 8.5$ Hz, H-6'), 6.85 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 6.38 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-8), 6.18 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-6), 5.15 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.46~3.84 (6H, m, 糖上质子); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD) δ 158.42 (C-2), 135.77 (C-3), 179.51 (C-4), 162.97 (C-5), 99.92 (C-6), 166.07 (C-7), 94.74 (C-8), 158.81 (C-9), 105.42 (C-10), 122.95 (C-1'), 116.09 (C-2'), 145.79 (C-3'), 149.94 (C-4'), 117.79 (C-5'), 120.04 (C-6'), 105.61 (C-1''), 73.17 (C-2''), 75.08 (C-3''), 70.01 (C-4''), 77.16 (C-5''), 61.94 (C-6'')。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献^[2]报道的金丝桃苷一致, 故鉴定 I 为金丝桃苷。

化合物 II: 黄色针晶, Molish 反应阳性, HCl-Mg 反应阳性, 聚酰胺薄层色谱, 氨熏后为黄色, 三氯化铝喷雾显亮黄色。ES/MS (m/z): 477 ($M^+ - H$); $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD) δ 8.02 (1H, d, $J = 1.5$ Hz, H-2'), 7.55 (1H, dd, $J = 1.5, 8.4$ Hz, H-6'), 6.88 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5'), 6.32 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-8), 6.14 (1H, d, $J = 1.4$ Hz, H-6), 5.28 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1'), 3.94 (3H, s, $\text{C}_3\text{-OCH}_3$), 3.46~3.83 (6H, m, 糖上质子); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD) δ 158.24 (C-2), 135.42 (C-3), 179.04 (C-4), 162.68

* 收稿日期: 2003-05-19

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973)项目(G1999055405); 高等学校博士学科点专项科研基金项目(20010335029)

作者简介: 潘浪胜(1972-), 男, 江西丰城人, 浙江大学博士生, 研究方向为天然药物的提取、分离、结构鉴定和含量测定。

* 通讯作者 E-mail: luxuyang@cmsce.zju.edu.cn

(C-5), 99.85 (C-6), 166.01 (C-7), 94.67 (C-8), 158.72 (C-9), 105.21 (C-10), 123.60 (C-1), 114.53 (C-2), 150.99 (C-3), 148.48 (C-4), 115.99 (C-5), 122.98 (C-6), 104.69 (C-1), 73.19 (C-2), 75.06 (C-3), 70.00 (C-4), 77.21 (C-5), 62.16 (C-6), 56.95 (C-3- OCH_3)。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献^[3]报道的异鼠李素-3-O-半乳糖苷一致,故鉴定Ⅱ为异鼠李素-3-O-半乳糖苷。

狼毒大戟的化学成分研究(Ⅱ)

刘文燊¹, 马晴高², 秦国伟², 吴晓云², 顾熊飞^{*}

(1. 中山大学中山医学院, 广东 广州 510080; 2. 中国科学院上海药物研究所, 上海 201203)

狼毒大戟 *Euphorbia fischeriana* Steud 系大戟科植物, 近年临床多用于治疗肿瘤、皮肤病和结核病等。作者对狼毒大戟的化学成分进行了系统研究^[1]。本研究从狼毒大戟石油醚和乙醚萃取物中分离出3个化合物: 3,3- $^1\text{二乙酰基-4,4-}^1\text{二甲氧基-2,2',6,6'-四羟基二苯基甲烷}$ (Ⅰ)、富马酸(Ⅱ)和 β -谷甾醇(Ⅲ)。Ⅰ和Ⅱ均为首次从该植物中得到。

1 仪器和材料

Kofler 熔点测定仪(温度计未校正), Perkin-Elmer 599B 型红外光谱仪, Bruker AM-400 型和 AM-600 核磁共振仪, MAT-711 型质谱仪。柱和薄层用硅胶为青岛海洋化工厂产品, 高效薄层硅胶预制板为烟台化工研究所产品。药材购自上海药材公司, 由复旦大学王志伟教授鉴定。标准品由中国科学院上海药物研究所提供。

2 提取与分离

狼毒大戟 30 kg 粉碎, 95% 乙醇浸泡冷渗漉多次, 减压回收溶剂后依次用石油醚、乙醚萃取, 得石油醚萃取物 1 000 g、乙醚萃取物 500 g, 分别经反复硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮及氯仿-甲醇梯度洗脱, 薄层检查, 合并相同部分。乙醚萃取物在氯仿-甲醇(8:4)部分得化合物Ⅰ, (8:3)部分得化合物Ⅱ, 石油醚萃取在石油醚-丙酮(10:1)部分得化合物Ⅲ。

3 结构鉴定

化合物Ⅰ: 浅黄色针晶, mp 253 °C~254 °C(氯仿)。IR $^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 300, 2 940, 1 620, 1 589, 1 428, 1 200, 1 150, 950, 650。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl₃) δ 2.61

References

- [1] Yin J, Lu X Z, Ding L X. *Modern Research and Clinical Application of Chinese Materia Medica* (中药现代研究与临床应用) [M]. Beijing: Xueyuan Press, 1993.
- [2] Lu H Z, Jin G Z, Liu Y Z, et al. Studies on the chemical constituents of *Cimaphila umbellata* L. Barton [J]. *J Med Sci Yanbian Univ* (延边大学医学学报), 2001, 24(2): 103-106.
- [3] Sang SM, Lapsley K, Jeong W S, et al. Antioxidative phenolic compounds isolated from almond skins [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50(8): 2459-2462.

(6H, s, 3, 3- $^1\text{COCH}_3$), 3.75 (2H, s, ArCH₂Ar), 3.83 (6H, s, 4, 4- $^1\text{COCH}_3$), 6.03 (2H, s, 5, 5- ^1H), 9.35 (2H, s, 6, 6- ^1OH), 16.11 (2H, s, 2, 2- ^1OH)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl₃) δ 105.66 (C-1, 1), 106.36 (C-2, 2), 103.60 (C-3, 3), 162.26 (C-4, 4), 90.21 (C-5, 5), 163.52 (C-6, 6), 14.43 (ArCH₂Ar), 31.76, 201.49 (3, 3- $^1\text{COCH}_3$), 54.61 (4, 4- $^1\text{COCH}_3$)。EI-MS m/z : 376 (M^+), 195, 183, 167, 149, 69。以上数据与文献数据^[2]一致, 故鉴定该化合物为 3,3- $^1\text{二乙酰基-4,4-}^1\text{二甲氧基-2,2',6,6'-四羟基二苯基甲烷}$ 。

化合物Ⅱ: 白色针晶, mp 189 °C~191 °C(丙酮)。IR, $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献数据^[3]比较一致, 并与富马酸标准品混合熔点不下降, 故鉴定该化合物为富马酸。

化合物Ⅲ: 白色针晶, mp 137 °C~139 °C(石油醚-醋酸乙酯)。 $^1\text{H-NMR}$ 数据与文献^[4]报道的 β -谷甾醇一致。与 β -谷甾醇对照品混合熔点不下降, TLC的R_f值相同, 故鉴定该化合物为 β -谷甾醇。

References

- [1] Ma Q G, Liu W Z, Wu X Y, et al. Diterpenoids from *Euphorbia fischeriana* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(4): 663-666.
- [2] Wang W X, Ding X B. Acetophenone derivatives from *Euphorbia ebracteolata* Hayata [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1999, 34(7): 514-517.
- [3] Peng J N, Lu Y R, Chen D C. Studies on the chemical constituents of Indian Mockstrawberry (*Duchesnea indica*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1995, 26(7): 339-341.
- [4] Cheng J, Bai Y J, Zhao Y Y, et al. Studies on the phenylpropanoids from *Eucammia ulmoides* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2002, 27(1): 38-40.

* 收稿日期: 2003-05-31

基金项目: 广东省中医药管理局科学基金资助项目(99539)