

二面角 C19-C18-C22-C32 和 C8-C9-C1-C16 分别为 74.1° 和 -85.0°。

References

- [1] Schriewer H, Rauen H M. The effect of silymarin-N-methylglucamine salt and silybin-diethylsuccinate on (1-¹⁴C)-acetate incorporation in rat liver lipids [J]. *Arzneimittelforsch*, 1976, 26(2): 235-238.
- [2] Barzaghi N, Crema F, Gatti G, et al. Pharmacokinetic studies on IdB 1016, a silybin-phosphatidylcholine complex, in healthy human subjects [J]. *Eur J Drug Metab Pharmacol*, 1990, 15(4): 333-338.
- [3] Arcari M, Brambilla A, Brandt A, et al. A new inclusion complex of silybinin and beta-cyclodextrins: *in vitro* dissolution kinetics and *in vivo* absorption in comparison with traditional formulations [J]. *Boll Chim Farm*, 1992, 131(5): 205-209.
- [4] Maheshwari H, Agarwal R, Patil C, et al. Preparation and pharmacological evaluation of silybinin liposomes [J]. *Arzneimittelforsch*, 2003, 53(6): 420-427.
- [5] Arnone A, Merlini L, Zanarotti A. Constituents of *Silybum marianum*. Structure of isosilybin and stereochemistry of silybin [J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1979, 16: 696-697.
- [6] Lotter H, Wagner H. Stereochemistry of silybin [J]. *Z Naturforsch C*, 1983, 38C(5-6): 339-341.

刺异叶花椒根中木脂素类成分

陶朝阳¹, 陈万生^{1*}, 张卫东², 孙连娜¹, 郑水庆¹, 乔传卓¹

(1. 第二军医大学药学院 生药学教研室, 上海 200433; 2. 第二军医大学药学院 天然药物化学教研室, 上海 200433)

芸香科植物刺异叶花椒 *Zanthoxylum dimorphophyllum* Hemsl. var. *spinifolium* Rehd. et Wils 的根或根皮, 称为见血飞、散血飞、黄椒、刺三加等。具有祛风散寒、活血舒筋、镇痛的功效^[1]。为了更好地阐明其化学成分, 笔者对刺异叶花椒进行了系统的化学成分研究, 现报道其根中 5 个木脂素类化合物的分离和鉴定结果。

1 仪器与材料

ZMD83-1 型电热熔点测定仪, Hitachi 275-50P 红外分析仪, Varian MAT-212 型质谱仪, Bruker-spekospin AC-300P 型核磁共振仪 (300 MHz), 低压硅胶柱色谱硅胶和 HPTLC 板为青岛海洋化工厂生产。刺异叶花椒于 1998 年 11 月采自贵州省关岭县, 经第二军医大学药学院生药学教研室乔传卓教授鉴定为芸香科植物刺异叶花椒 *Z. dimorphophyllum* Hemsl. var. *spinifolium* Rehd. et Wils。

2 提取与分离

取刺异叶花椒干燥根 18 kg 粉碎, 85% 乙醇冷浸, 得浸膏 1 900 g, 以硅藻土拌样, 依次用石油醚, CHCl₃, EtOAc 及 *n*-BuOH 洗脱, 取 CHCl₃ 部分浸膏 102 g, 进行反复低压柱色谱分离, 用石油醚-丙酮 (30:1~1:1) 梯度洗脱, 得化合物 I (130 mg), II

(63 mg), III (18 mg), IV (20 mg), V (300 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色针晶 (CHCl₃), mp 120 ~ 121。分子式: C₂₀H₁₈O₆。光谱数据对照文献^[2], 化合物 I 鉴定为细辛素。

化合物 II: 无色针晶 (CHCl₃), mp 122 ~ 123。分子式: C₂₀H₁₈O₆。光谱数据对照文献^[2], 化合物 II 鉴定为芝麻素。

化合物 III: 无色针晶 (CHCl₃), mp 163 ~ 164。分子式: C₂₀H₂₀O₆。EIMS *m/z*: 356 (M⁺), 203, 178, 161, 149, 135, 131, 122。IR KBr cm^{-1} : 3 450, 2 860, 1 600, 1 510, 1 450, 1 040。¹H-NMR (DM SO-d₆) δ 4.91 (1H, d, *J* = 6 Hz, H-7), 4.62 (1H, d, *J* = 6.9 Hz, H-7), 2.87~3.36 (2H, m, 8, H-8), 3.59~3.83 (2H, m, H-9, 9), 3.98~4.19 (3H, m, H-a-9, 9), 6.90~7.26 (6H, m, H-Ar), 5.98 (2H, s, -OCH₂O-), 3.90 (3H, s, -OCH₃)。 ¹³C-NMR (DM SO-d₆) δ 148.5 (C-3), 148.4 (C-3), 147.6 (C-4), 147.5 (C-4), 136.5 (C-1), 130.4 (C-1), 120.0 (C-6), 119.8 (C-6), 116.5 (C-2), 110.8 (C-2), 108.5 (C-5), 107.0 (C-5), 101.5 (-OCH₂O-), 88.0 (C-7), 82.4 (C-7), 71.5 (C-9), 70.0 (C-9), 55.5 (C-8), 50.6 (C-8), 56.0 (-OCH₃)。对照文献^[2]化合物 III 鉴

收稿日期: 2003-06-16

作者简介: 陶朝阳 (1973-), 男, 2002 年毕业于第二军医大学药学院, 生药学博士, 研究方向为中药活性成分研究。

* 通讯作者

定为新木脂体柄果脂素。

化合物IV: 无色针晶(CHCl₃), mp 169 ~ 170。
分子式: C₂₄H₃₀O₈ EIMS m/z : 446, 415, 265, 224, 207, 195, 185。 IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 2 870, 1 600, 1 510, 1 450, 1 040。 ¹H-NMR (DM SO-d₆) δ 6.58 (4H, s, H-2, 6, 2', 6'), 4.76 (2H, m, H-7, 7'), 4.33 (2H, m, Ha-9, 9), 4.08 (2H, m, He-9, 9), 3.87 (12H, s, OCH₃-3, 5, 3', 5'), 3.79 (6H, s, OCH₃-4, 4)。 ¹³C-NMR (DM SO-d₆) δ 153.3 (C-3, 3', 5, 5'), 137.3 (C-4, 4), 136.4 (C-1, 1), 102.6 (C-2, 2', 6, 6'), 85.5 (C-7, 7'), 71.9 (C-9, 9), 54.1 (C-8, 8), 56.0 (OCH₃-3, 3', 5, 5'), 60.64 (OCH₃-4, 4)。对照文献^[3]化合物IV鉴定为丁香树脂二甲醚。

化合物V: 白色粉末, mp 185 ~ 188。分子式: C₂₈H₃₆O₁₃。 FAB-MS m/z : 605 (M + Na), 621 (M + K), EIMS m/z : 582 (M⁺)。 IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 380, 2 940, 2 840, 1 620, 1 520, 1 460, 1 100。 ¹H-NMR (DM SO-d₆) δ 6.54 (1H, s, H-2), 6.33 (2H, s, H-2', 6'), 4.32 (1H, m, H-7), 1.95 (1H, m, H-8), 3.70 (1H, m, Ha-9), 3.24 (1H, m, He-9), 2.70

(1H, m, Ha-7), 2.62 (1H, m, He-7), 3.52 (1H, m, Ha-9), 3.33 (1H, m, He-9), 3.61 (6H, s, OCH₃-3, 5), 3.75 (3H, s, OCH₃-3), 3.33 (6H, s, OCH₃-5)。 ¹³C-NMR (DM SO-d₆) δ 137.4 (C-1), 106.5 (C-2), 148.0 (C-3), 133.8 (C-4), 148.0 (C-5), 106.5 (C-6), 41.1 (C-7), 44.8 (C-8), 70.2 (C-9), 128.9 (C-), 107.2 (C-2), 147.4 (C-3), 138.0 (C-4), 147.0 (C-5), 125.4 (C-6), 32.7 (C-7), 39.5 (C-8), 64.5 (C-9), 56.5 (OCH₃-3, 5), 56.2 (OCH₃-3), 59.5 (OCH₃-5)。对照文献^[4]化合物V鉴定为胡椒树脂醇-4'-O- β D-吡喃葡萄糖苷。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
- [2] Ren L J, Xie F Z, Feng J Z, et al. Studies on the constituents of *Zanthoxylum podocarpum* Hemsl [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1984, 19(4): 268.
- [3] Yun L L, Yueh H. A new glycoside, brachynoside, isolated from *Clerodendron brachyanthum* Schauer [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(7): 1928.
- [4] Giuseppe D, Anna C, Paolo M, et al. Lignan glycosides from the heartwood of European oak *Quercus pertraea* [J]. *J Nat Prod*, 1989, 52(6): 1327.

瑞香狼毒的化学成分研究

刘欣¹, 叶文才¹, 车镇涛², 赵守训^{1*}

(1. 中国药科大学天然药物化学教研室, 江苏 南京 210009; 2. 香港中文大学中医学院, 香港)

瑞香狼毒 *Stellera chamaejasme* L. 又名断肠草, 为瑞香科狼毒属植物, 广泛分布于我国西北、华北等地。该植物的根部应用历史悠久, 为中药“狼毒”的正品。始载《神农本草经》, 列为下品。中医认为, 其性味苦平, 有大毒, 有逐水祛痰、破积杀虫之功效^[1]。有报道证实其有抗肿瘤作用, 以及抗菌、抗结核的作用^[2,3]。近年来国内外对其化学成分的研究报道较多, 该植物主要含有双黄酮、木脂素、香豆素、二萜等成分, 其中瑞香烷型二萜具有较强的抗肿瘤作用^[4~7]。为了寻找瑞香狼毒的抗肿瘤有效成分, 笔者对产于我国青海省的瑞香狼毒药材进行了系统的分离工作。从瑞香狼毒的根中分离得到9个化合物, 经理化和光谱分析方法分别鉴定为: 伞形花内酯 7-O-

β D-吡喃木糖(1 $\rightarrow$ 6) β D-吡喃葡萄糖苷(I)、伞形花内酯(II)、丁香苷(syringin, III)、1-O- β D-吡喃葡萄糖(1 $\rightarrow$ 2) β D-吡喃葡萄糖基-2, 6-二甲氧基-4-苯丙烯醇(IV)、缅甸儿茶精 7-O- β D-吡喃葡萄糖苷(V)、松树脂醇 4, 4'-O- β D-吡喃葡萄糖苷(VI)、罗汉松树脂酚(VII)、白桦酸(VIII)、硬脂酸(IX)。其中, 化合物VI~IX为首次从该属植物中分得, 这也是该属植物中首次发现三萜类化合物(VIII)。另对文献报道中化合物V结构的错误鉴定予以更正。

1 仪器与材料

NMR 用 JEOL JNM-EX 400 测定; 柱色谱使用 ODS (10~40 μ m, Merck)、Sephadex LH-20、D-101 大孔吸附树脂(天津农药厂)和硅胶(200~300

收稿日期: 2003-06-04

作者简介: 刘欣, 于2002年7月获中国药科大学天然药物化学博士学位, 现在中国科学院有机化学研究所读博士后。

E-mail: Xinliuchina@sina.com.cn

* 通讯作者 Tel: (025) 83271447(0) E-mail: sunbird_a@sina.com