

(C-24), 28.01 (C-25), 22.55 (C-26), 22.81 (C-27)。

化合物II (十六酸, hexadecanoic acid): 白色粉末, 分子式 $C_{16}H_{32}O_2$ , 相对分子质量 256, mp 52

(丙酮)。EIMS  $m/z$  (%): 256 ( $M^+$ , 43.1), 43 (100)。 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 0.84 (3H, t, 7.0 Hz, 16-Me), 1.61 (2H, m,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.32 (2H, t, 7.5 Hz,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>)。  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 179.77 (C-1), 34.0 (C-2), 31.9 (C-14), 24.7 (C-3), 22.7 (C-15), 14.12 (C-16)。

化合物III (十四酸, tetradecanoic acid): 白色粉末, 分子式 $C_{14}H_{28}O_2$ , 相对分子质量 228, mp 54 (丙酮)。

EIMS  $m/z$  (%): 228 ( $M^+$ , 45.4), 43 (100)。  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 0.88 (3H, t, 7 Hz, 14-Me), 1.63 (2H, m,  $\beta$ -CH<sub>2</sub>), 2.35 (2H, t, 7.5 Hz,  $\alpha$ -CH<sub>2</sub>)。  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 178.5 (C-1), 33.80 (C-2), 31.95 (C-12), 24.72 (C-3), 22.71 (C-13), 14.12 (C-14)。

化合物IV (六氢-吡咯并吡嗪-1, 4-二酮, hexahydro pyrrolo [1, 2- $\alpha$ ] pyrazine-1, 4-dione): 白色粉末, UV (max): 253.7 nm。GC-MS 数据与 Wiley 275.1 谱库数据完全一样, 故鉴定为吡咯并六氢吡嗪-1, 4-二酮。该化合物是个环二肽即环脯氨酰甘肽。

化合物V (肌酸酐, creatinine): 无色晶体 (甲醇), 分子式 $C_4H_7N_3O$ , 相对分子质量 113, mp > 300 (水)。  $^1H$ -NMR ( $DM SO-d_6$ ) 和  $^{13}C$ -NMR ( $DM SO-d_6$ ) 见表 1。

化合物VI (肌酸酐钠): 淡黄色结晶性粉末, 分子式 $C_4H_6N_3ONa$ , 相对分子质量 136, mp > 300

(水)。EIMS  $m/z$  (%): 136 (2.6), 113 (64.5), 84 (15.3), 69 (6.9), 56 (15.6), 42 (100)。  $^1H$ -NMR ( $DM SO-d_6$ ) 和  $^{13}C$ -NMR ( $DM SO-d_6$ ) 见表 1。

化合物VII (尿嘧啶, uracil): 白色粉末, 分子式 $C_4H_4N_2O_2$ , 相对分子质量 112, mp > 300 (水)。EIMS  $m/z$  (%): 112 ( $M^+$ , 100), 69 ( $M^+ - NHCO$ , RDA 断裂, 71), 42 (69-HCN, 麦氏重排, 56), 32 (60)。  $^1H$ -NMR ( $DM SO-d_6$ ): 10.9 (1H, br. s, OH), 10.7 (1H, br. s, OH), 7.36 (1H, dd,  $J = 8.0, 5.5$  Hz, H-6), 5.44 (1H, d,  $J = 8$  Hz, H-5) 和  $^{13}C$ -NMR ( $DM SO-d_6$ ): 164.3 (C-2), 151.5 (C-4), 100.2 (C-5), 142.1 (C-6)。

化合物VIII (胸腺嘧啶, thymine): 白色粉末, 分子式 $C_5H_8N_2O_2$ , 相对分子质量 126, mp > 300 (水)。  $^1H$ -NMR ( $DM SO-d_6$ ): 10.9 (1H, br. s, OH), 10.5 (1H, br. s, OH), 7.19 (1H, s, H-6), 1.69 (3H, s, Me-5)。  $^{13}C$ -NMR ( $DM SO-d_6$ ): 165.6 (C-2), 155.0 (C-4), 105.4 (C-5), 144.5 (C-6), 12.0 (5-Me)。

#### References

- [1] Huang J S, Zhang S, Long L J. Advances in studies on chemical constituents and pharmacological activities of medicinal fishes from Syngnathidae [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(3): 282-285.
- [2] Zhang Z H, Xu G J, Xu L S, et al. Homonic effects of the ethanol extracts of syngnathus [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 1995, 18(4): 197-199.
- [3] Marine Biology Laboratory of South China Sea Institute of Oceanology, the Chinese Academy of Sciences. *Marine Medicinal Organisms in the South China Sea* (南海海洋药用生物) [M]. Beijing: Sciences Press, 1978.

## 射干的化学成分研究(II)

秦民坚\*, 吉文亮, 王峥涛\*

(中国药科大学中药学院, 江苏 南京 210038)

**摘要:** 目的 研究中药射干的化学成分。方法 采用硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 等色谱技术分离纯化, 根据理化性质及色谱数据鉴定结构。结果 从射干乙醇提取物的醋酸乙酯萃取部分分得 3 个化合物, 分别为异鼠李素 (isorhamnetin, X)、粗毛豚草素 (hispidulin, XI)、白射干素 (dichotomitin, XII), 从乙醇提取液正丁醇萃取部分分离得到 4 个化合物, 分别为: 鸢尾苷 (iridin, XIII)、野鸢尾苷 (tectoridin, XIV)、胡萝卜苷 (daucosterol, XV)、维太菊苷 (vittadinolide or stigmasterol-3-O-glucoside, XVI)。结论 其中化合物 XI 为首次从该植物中分得。

**关键词:** 射干; 黄酮苷; 化学成分

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2004)05-0487-03

\* 收稿日期: 2003-07-21

基金项目: 国家自然科学基金项目 (30170103), 江苏省自然科学基金资助项目 (BK97085)

\* 通讯作者 Tel: (025) 5391290 Fax: (025) 5301528 E-mail: minjianqin@sina.com

Study on chemical constituents of *Belamcanda chinensis* (II)

Q N M in-jian, J I W en-liang, WANG Zheng-tao

(College of Chinese Materia Medica, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China)

**Abstract:** **Object** To investigate the chemical constituents in the rhizoma of *Belamcanda chinensis* (L.) DC. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by solvent extraction together with various chromatographic techniques. The structures were elucidated on the basis of chemical evidence and spectral data. **Results** Three compounds were isolated from the EtOAc extracts of the rhizome of *B. chinensis* which were isorhamnetin (X), hispidulin (XI), dichotomitin (XII); four compounds were isolated from *n*-BuOH extracts, which were iridin (XIII), tectoridin (XIV), daucosterol (XV), vittadinoside or stigmasteryl-3-O-glucoside (XVI). **Conclusion** Compound XI is isolated from this medicinal plant for the first time.

**Key words:** *Belamcanda chinensis* (L.) DC.; flavone glycoside; chemical constituents

射干 *Belamcanda chinensis* (L.) DC. 的根茎具清热解毒、利咽消痰的功效, 收载于《中华人民共和国药典》2000 年版一部, 近年来临床用于治疗流感及上呼吸道感染, 效果良好<sup>[1]</sup>。为了寻找射干中抗炎活性成分及进一步研究其其他活性, 我们对射干根茎的化学成分作了系统研究。前文报道了从乙醇提取物的乙醚萃取部分分得的 8 个单体化合物<sup>[2]</sup>。本文报道从乙醇提取物醋酸乙酯萃取部分中分得 3 个单体化合物, 分别是: 异鼠李素 (isorhamnetin, X)、粗毛豚草素 (hispidulin, XI)、白射干素 (dichotomitin, XII), 从乙醇提取液正丁醇萃取部分分离到 4 个化合物, 分别为: 鸢尾苷 (iridin, XIII)、野鸢尾苷 (tectoridin, XIV)、胡萝卜苷 (daucosterol, XV)、维太菊苷 (vittadinoside or stigmasteryl-3-O-glucoside, XVI)。

## 1 材料与仪器

药材购于南京市药业股份有限公司, 经笔者鉴定为鸢尾科植物射干 *B. chinensis* (L.) DC. 的干燥根茎。

熔点用 X4 显微熔点仪测定 (北京光电设备厂, 温度未校正)。紫外光谱用 Shimadzu UV-2501 PC 型仪器测定; IR 用 NICOLET 仪器测定 (KBr 压片); 质谱用 VG Auto Spec-3000 测定; 核磁共振谱用 Bruker ACF-300 型核磁共振仪测定, TMS 为内标。薄层色谱及柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂生产; 其余试剂均为分析纯。

## 2 方法与结果

**2.1 提取和分离:** 射干药材粗粉 (4~20 目) 5 kg, 6 倍量 70% 工业乙醇回流 2 次, 每次 1 h, 趁热滤过<sup>[3]</sup>。提取液减压回收乙醇得浸膏 1 kg, 浸膏依次用乙醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 减压浓缩得浸膏 50、200 和 250 g。醋酸乙酯部分经反复柱色谱, 以石油

醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 得到化合物 X~XII, 正丁醇部分经反复柱色谱, 以甲醇-氯仿梯度洗脱, 得到化合物 XIII~XVI。

### 2.2 结构鉴定

化合物 X: 黄色针晶, mp 314 ~ 315 (EtOAc); 理化性质及光谱数据与异鼠李素一致<sup>[4]</sup>, 所以确定该化合物为异鼠李素。

化合物 XI: 黄色针晶, mp 285 ~ 286 (MeOH), 上述理化性质和 UV, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 光谱数据与文献报道一致<sup>[5]</sup>, 故确定此化合物为 5, 7, 4'-三羟基-6-甲氧基黄酮, 即粗毛豚草素, 为首次从该植物中得到。

化合物 XII: 黄色针晶, mp 273 ~ 274.5 (醋酸乙酯+石油醚); 上述理化性质和 UV, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 光谱数据与文献报道一致<sup>[6]</sup>, 鉴定此化合物为白射干素。

化合物 XIII: 白色粉末, mp 212 ~ 214; 该化合物加入 10% HCl 水解, 水解液 EtOAc 萃取部分经 TLC 检查 (展开剂: CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH-HCOOH (5:1:0.1)), 证明其中含有野鸢尾苷元; 水解液与葡萄糖对照品经 PC 检查, 二者 R<sub>f</sub> 值一致。展开剂为 *n*-BuOH-HOAc-H<sub>2</sub>O = 4:1:5 上层。上述理化性质和 UV, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 光谱数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 鉴定此化合物为野鸢尾苷元-7-O-葡萄糖苷, 即野鸢尾苷。

化合物 XIV: 白色粉末, mp 271 ~ 271.5。该化合物加入 10% HCl 水解, 水解液的 EtOAc 萃取部分经 TLC 检查 (展开剂为: CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH-HCOOH = 5:1:0.1), 证明其中含有鸢尾苷元, 水解液与葡萄糖对照品经 PC 检查, 二者 R<sub>f</sub> 值一致, 鉴定此化合物为鸢尾苷元-7-O-葡萄糖苷, 即鸢尾苷<sup>[7]</sup>。

化合物 XV: 白色粉末, mp 307 ~ 309 (M eOH), EIMS: 576 ( $M^+$ ), 其 R<sub>f</sub>、R<sub>e</sub>、显色行为 (10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 和 <sup>1</sup>H-NMR 及与文献报道的胡萝卜苷图谱一致; 该化合物酸水解后, 醋酸乙酯萃取部分与  $\beta$ -谷甾醇对照品经 TLC 检查, 二者 R<sub>f</sub> (0.7) 一致; 水解母液与葡萄糖对照品经 PC 检查, 二者 R<sub>f</sub> 值一致。故鉴定此化合物为胡萝卜苷。

化合物 XVI: 白色粉末, mp 281 ~ 285 (M eOH), EIMS: 574 ( $M^+$ ), 其 R<sub>f</sub>、R<sub>e</sub>、显色行为 (10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 和 <sup>1</sup>H-NMR 与文献报道的维太菊苷图谱一致; 该化合物酸水解后, 醋酸乙酯萃取部分与豆甾醇对照品经 TLC 检查, 二者 R<sub>f</sub> (0.7) 一致; 水解液与葡萄糖对照品经 PC 检查, 二者 R<sub>f</sub> 值一致故鉴定此化合物为维太菊苷。

## References

- [1] Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Science. *Record of Chinese Materia Medica I* (中药志 I) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1993.
- [2] Ji W L, Qin M J, Wang Z T. Studies on the constituents of *Belamcanda chinensis* (I) [J]. *J Chin Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2001, 32(3): 197-199.
- [3] Ji W L, Qin M J, Wang Z T. Study on the extraction of isoflavones in *Rhizoma Belamcandae* [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2000, 23(8): 486-487.
- [4] Harborne J B. *The Flavonoids: Advanced in Research* [M]. New York: Chapman and Hall, 1982.
- [5] Jiang Y, Luo S Q, Zheng M S. Studies on active principles of *Salvia plebeia* [J]. *Chin J Pharm* (医药工业), 1987, 18(8): 349-350.
- [6] Li Y Q, Lu Y L, Wei L X. Study on flavonoids of *Iris dichotoma* Pall. [J]. *Acta Pharm Sin* (药理学学报), 1986, 21(11): 836.
- [7] Xu Y L, Ma Y B, Xiong J. Isoflavonoids of *Iris tectorum* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1999, 21(1): 125-130.

## 尖萼耧斗菜化学成分的研究

陈四保, 陈士林, 王立为, 肖培根\*

(中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京 100094)

**摘要:** 目的 研究尖萼耧斗菜 *Aquilegia oxysepala* 的化学成分。方法 尖萼耧斗菜全草乙醇浸膏, 以石油醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、丙酮提取, 用硅胶柱色谱分离。结果 从尖萼耧斗菜全草分离得到 9 个化合物。根据波谱分析和理化数据, 鉴定 9 个化合物分别为:  $\alpha$ -棕榈精 ( $\alpha$ -十六碳酸甘油酯) ( $\alpha$ -monopalmitin, hexadecanoic acid 2, 3-dihydroxypropyl ester, I), 5-羟基-2-吲哚酮 (5-hydroxy-2-indolinone, II), 原儿茶酸丁酯 (butyl protocatechuate, III), 原儿茶酸甲酯 (methyl protocatechuate, IV),  $\alpha$ , 3, 4, -三羟基苯丙酸 ( $\alpha$ , 3, 4-trihydroxy-benzenepropanoic acid, V), 琥珀酸 (succinic acid, VI), 以及黄酮类化合物木樨草素-3'-葡萄糖苷 (luteolin 3'-O- $\beta$ D-glucoside, VII), 异荭草素 (isoorientin, VIII), 异荭草素 (isoorientin, IX)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 尖萼耧斗菜; 酚酸酯; 脂肪酸酯; 黄酮

中图分类号: R 284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2004)05-0489-03

## Study on chemical constituents of *Aquilegia oxysepala*

CHEN Si-bao, CHEN Shi-lin, WANG Li-wei, XIAO Pei-gen

(Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Science and Peking Union Medical College, Beijing 100094, China)

**Abstract:** **Object** To study the chemical constituents in the herb of *Aquilegia oxysepala* Trautv. et Mey. **Methods** Isolation and purification were carried out on silica gel column. The structures of the constituents were elucidated by physicochemical properties and spectral analysis. **Results** Nine compounds were obtained and determined as  $\alpha$ -monopalmitin (hexadecanoic acid 2, 3-dihydroxypropyl ester) (I), 5-hydroxy-2-indolinone (II), butyl protocatechuate (III), methyl protocatechuate (IV),  $\alpha$ , 3, 4-trihydroxy-benzenepropanoic acid (V), succinic acid (VI), luteolin 3'-O- $\beta$ D-glucoside (VII), isoscaparin (VIII), isoorientin (IX). **Conclusion** All the compounds are isolated from the plant for the first time.

**Key words:** *Aquilegia oxysepala* Trautv. et Mey.; phenolic acid ethers; fatty acid ethers; flavonoids