

## References

- [1] Zheng H Z, Dong Z H, She J. *Modern Study of Traditional Chinese Medicine* (中药现代研究与应用) [M]. Vol 3 Beijing: Xueyuan Press, 1998.
- [2] Kong L Y, Min Z D. Studies on the chemical constituents of stem and leaf of common poinsettia (*Euphorbia pulcherrima*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1996, 27(8): 453-456.
- [3] Gong Y H.  $^{13}\text{C-NMR}$  Chemical Shifts of Natural Organic Compounds (天然有机化合物的 $^{13}\text{C-NMR}$ 核磁共振化学位移) [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 1986.
- [4] Yu D Q, Yang J S, Xie J X. *Handbook for Analytical Chemistry, NMR Spectral Analysis* (分析化学手册, 第二版第七卷, 核磁共振波谱分析) [M]. 2 ed. Vol 7. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [5] Deshmukh M N, Deshpande V H, Rama Rao A V. Two new coumarins from *Toddalia aculeate* [J]. *Phytochemistry*, 1976, 15: 1419-1420.
- [6] Szabo G, Greger H, Hofer O. Coumarin-hemiterpene ethers from *Aritaria* species [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(3): 537-541.
- [7] Chang C, Floss H G, Steck W. Carbon-13 magnetic resonance spectroscopy of coumarins, carbon-13-proton long-range couplings [J]. *J Org Chem*, 1997, 42(8): 1337-1340.
- [8] Huang P, Zheng X Z, Lai M X, et al. Studies on chemical constituents of *Peucedanum medicum* Dunn var. *gracile* Dunn ex Shan at Sheh [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2000, 25(4): 222-224.

## 小木通的化学成分研究(I)

黄文武, 孔德云\*, 杨培明\*

(上海医药工业研究院, 上海 200040)

中药小木通系毛茛科铁线莲属植物小木通 *Clematis amandii* Franch. 的木质藤茎, 西南、华南地区将其作为川木通入药, 具有清热利尿、通经下乳的功效, 用于水肿、淋病、小便不通、关节痹痛、经闭乳少<sup>[1]</sup>。《中华人民共和国药典》记载的作为川木通使用的有绣球藤 *C. montana* Buch.-Ham. 和小木通。有关绣球藤化学成分的研究有不少的文献报道<sup>[2]</sup>, 但对小木通化学成分的研究报道甚少, 仅见 1993 年文献报道从小木通分得一个双氢黄酮苷 clematine (编者按: 非生物碱, 原文 clematine 不妥, 根据 CA 索引指南宜改用 clematin 作正名)<sup>[3]</sup>。为此对小木通的化学成分进行了研究。本文报道首次从小木通中分得的 6 个化合物。

## 1 仪器与材料

Reichert 显微熔点仪(温度计未校正); MAT-212 型质谱仪; Varian NOVA-400 型核磁共振仪; PERKIN ELMER-683 型红外光谱仪。小木通原药材采自四川省雷波县, 由上海中医药大学药学院生药教研室周秀佳教授鉴定。

## 2 提取与分离

小木通木质藤茎 4 kg, 用 95% 乙醇回流提取, 减压浓缩, 浓缩液依次用氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 浓缩。氯仿部位经反复硅胶柱色谱分离, 分得化

合物 I~V; 正丁醇部位经大孔树脂和硅胶柱色谱分离, 分得化合物 VI。

## 3 结构鉴定

化合物 I: 无色针晶, mp 176 ~ 177 (CHCl<sub>3</sub>)。分子式为 C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>, EIMS  $m/z$ : 220 [M<sup>+</sup>]<sub>0</sub>。IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 1720 (C=O), 1610 和 1624 (C=C)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 5.53 (1H, s, H-3), 6.61 (1H, d,  $J$  = 2.4 Hz, H-6), 6.6 (1H, d,  $J$  = 2.4 Hz, H-8), 3.83 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 3.93 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 2.61 (3H, s, CH<sub>3</sub>)。以上数据与文献报道一致<sup>[4]</sup>, 故鉴定化合物 I 为 2,7-二甲氧基-5-甲基色原酮。

化合物 II: 无色针晶, mp 104 ~ 106 (CHCl<sub>3</sub>)。EIMS  $m/z$ : [M - OH]<sup>+</sup>, 432 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3.58 (1H, m), 3.41 (1H, dt), 0.91 (3H, d), 0.84 (3H, t), 0.821 (3H, d), 0.818 (3H, s), 0.806 (3H, d), 0.649 (3H, s)。<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 37.3 (C-1), 31.1 (C-2), 71.4 (C-3), 32.2 (C-4), 51.6 (C-5), 70.1 (C-6), 42.0 (C-7), 34.3 (C-8), 54.2 (C-9), 36.5 (C-10), 21.3 (C-11), 39.8 (C-12), 42.6 (C-13), 56.2 (C-14), 24.2 (C-15), 28.1 (C-16), 56.8 (C-17), 12.1 (C-18), 13.5 (C-19), 36.9 (C-20), 18.8 (C-21), 34.3 (C-22), 26.2 (C-23), 45.8 (C-24), 29.2 (C-25), 19.1 (C-26), 19.8

\* 收稿日期: 2003-10-26

作者简介: 黄文武(1975-), 硕士, 现工作单位为上海现代浦东药厂有限公司, 主要从事中药有效部位、活性成分及中药复方的研究开发及各种药品质量标准的研究制订工作。

\* 通讯作者 Tel: (021)62790148 E-mail: deyunk@yahoo.com.cn

(C-27), 23.0(C-28), 12.1(C-29)。以上数据与文献报道一致<sup>[5]</sup>, 故鉴定化合物 II 为 24*R*-乙基-5 $\alpha$ -胆甾-3 $\beta$ -6 $\alpha$ -二酮

化合物 III: 无色针晶, mp 140 ~ 142 (CHCl<sub>3</sub>)。其与  $\beta$ -谷甾醇标准品混和熔点不下降, 用 TLC 鉴别, 其 R<sub>f</sub> 值和对照品完全一致。故鉴定化合物 III 为  $\beta$ -谷甾醇。

化合物 IV: 白色粉末, mp 297 ~ 298 (MeOH)。其与胡萝卜苷标准品混和熔点不下降, 用 TLC 鉴别, 其 R<sub>f</sub> 值和对照品完全一致。故鉴定化合物 IV 为胡萝卜苷。

化合物 V: 白绒状结晶, mp 141 ~ 142 (CHCl<sub>3</sub>)。分子式为 C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> EIMS *m/z*: 206 [M]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 3.92 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-6), 9.95 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-7), 6.28 (1H, d, *J* = 9.2 Hz, H-3), 7.61 (1H, d, *J* = 9.6 Hz, H-4), 6.85 (1H, s, H-5), 6.84 (1H, s, H-8); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): 161.3 (C=O), 113.6 (C-3), 143.2 (C-4), 108.0 (C-5), 146.3 (C-6), 153.5 (C-7), 100.0 (C-8), 150.2 (C-9), 114.4 (C-10), 56.3 (2 × -OCH<sub>3</sub>)。以上数据与文

献报道一致<sup>[6]</sup>, 故鉴定化合物 V 为七叶内酯二甲醚。

化合物 VI: 白色粉末, mp 301 ~ 302 (MeOH)。IR, EIMS, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR 以上数据与文献报道一致<sup>[7]</sup>, 故鉴定化合物 VI 为勾儿茶内酯 (勾儿茶素 berchemolide)。

#### References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. 2000 ed. Vol I.
- [2] Song Z H, Zhao Y Y, Duan J L, et al. Review of chemical constituents and pharmacological actions of *Clenatis* species [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1995, 7 (2): 66-71.
- [3] Chen Y F, Liu J, Davidson R S, et al. Isolation and structure of clenatine, a new flavanone glycoside from *Clenatis amandii* Franch. [J]. *Tetrahedron*, 1993, 49 (23): 5169-5176.
- [4] Ahluwalia V K, Prakash C. Synthesis of 2-hydroxy-2, 3-dihydrochromones and structures of Claisen condensation products of phloracetophenone dimethyl ether and  $\beta$ -oracetophenone monomethyl ether with ethyl formate [J]. *Indian J Chem*, 1977, 15(B): 331-334.
- [5] Chaurasia N, Wichtl M. Sterols and steryl glycosides from *Urtica dioica* [J]. *J Nat Prod*, 1987, 50(5): 881-885.
- [6] Qiao B L, Wang C D, Shi H L, et al. Studies on the chemical constituents of the root of *Pimpinella thellungiana* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1996, 27(3): 136-138.
- [7] Sakurai N, Kobayashi M, Shigihara A, et al. Berchemolide, a novel dimeric vanillic acid from *Berchemia racemosa* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(4): 851-853.

## 沙漠绢蒿化学成分研究

邓雁如<sup>1,2</sup>, 何 荔<sup>1</sup>, 李维琪<sup>2</sup>, 汪汉卿<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院新疆化学研究所, 新疆 乌鲁木齐 830011)

沙漠绢蒿 *Seriphidium santolinum* (Schrenk) Poljak. 系菊科绢蒿属半灌木草本植物, 仅产自新疆北部的沙丘上。绢蒿属又称“蛔蒿属”, 原是蒿属的一个组 *Aritenisia* Linn. Sect. *Seriphidium* Bess.。Poljakov (1961) 另立为属<sup>[1]</sup>。鉴于蒿属植物多具有抗菌、平喘、抗过敏、镇咳祛痰、清湿热、退黄疸等功效<sup>[2,3]</sup>, 为进一步开发利用野生自然资源, 对该属植物沙漠绢蒿的化学成分进行了较为详尽的研究。从中分得 8 个黄酮类化合物 (其余化合物仍在鉴定中), 经波谱分析和化学方法鉴定分别为: 芹菜素 (apigenin, I), 木犀草素 (luteolin, II), 5, 7, 4-三羟基-3-甲氧基黄酮 (金圣草酚, chrysoeriol, III), 5, 7, 4-三羟基-6-甲氧基黄酮 (IV), 5, 7-二羟基-6, 3, 4, 5-四甲氧基黄酮 (V), 5, 7, 4-三羟基-6, 3, 5-三甲氧基黄酮

(VI), 5, 7-二羟基-6, 3, 4-三甲氧基黄酮 (泽兰替灵, eupatilin, VII), 5, 7-二羟基-6, 4-二甲氧基黄酮 (VIII)。以上化合物均为首次从该植物中分离得到。

### 1 材料和仪器

PHMK 显微熔点仪 (温度未校正), NOVA-400 型核磁共振仪。薄层色谱硅胶 H60, 柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂生产。药材于 2001 年 8 月采自新疆维吾尔自治区阜康县, 经中国科学院新疆生物土壤沙漠研究所张立运研究员鉴定为 *S. santolinum* (Schrenk) Poljak 全草, 标本现保存于中国科学院兰州化学物理研究所植物标本室。

### 2 提取分离

沙漠绢蒿全草 4.5 kg, 阴干后粉碎, 用 30 倍量 95% 乙醇渗漉提取, 再用 75% 乙醇渗漉提取, 漉液减

\* 收稿日期: 2003-12-11

作者简介: 邓雁如, 中国科学院兰州化学物理研究所在读博士生。

\* 通讯作者