

表 1 化合物 V~ X 的¹³C-NMR 数据

Table 1 ¹³C-NMR data for compounds V- X

No	V	VI	VII	VIII	IX	X ^a
2	157.1 (s)	147.7	157.6	156.8	156.9	157.0
3	135.5 (s)	136.2	134.7	134.0	133.4	134.0
4	178.9 (s)	176.2	178.1	177.9	177.8	177.9
5	162.0 (s)	160.6	161.7	161.6	161.7	161.1
6	100.3 (d)	99.0	99.2	99.2	99.2	99.6
7	162.7 (s)	161.6	164.8	165.0	164.8	161.9
8	95.3 (d)	94.5	94.3	94.2	94.2	94.9
9	158.6 (s)	155.9	157.6	156.7	156.7	156.2
10	106.8 (s)	104.9	104.5	104.4	104.4	105.8
1'	121.3 (s)	121.7	121.2	121.4	121.6	121.0
2'	131.5 (d)	129.8	113.3	113.7	114.0	113.4
3'	116.3 (d)	115.6	150.0	150.0	149.9	147.4
4'	161.1 (s)	159.5	147.7	147.5	147.4	150.0
5'	116.3 (d)	115.6	115.9	115.9	115.7	115.5
6'	131.5 (d)	129.8	123.0	122.8	122.5	122.8
CH ₃			56.2	56.3	56.2	56.1
糖						
1''	102.7 (d)	98.6	102.2	102.0	101.3	101.8
2''	71.4 (d)	70.2	70.9	72.3	74.8	71.8
3''	71.5 (d)	70.4	71.1	71.4	77.9	70.3
4''	72.6 (d)	71.8	71.6	67.0	70.3	66.9
5''	70.0 (d)	70.0	70.5	65.5	76.9	65.4
6''	18.3 (q)	18.1	17.9		61.1	
糖						
1'''	99.4 (d)					98.5
2'''	70.9 (d)					70.1
3'''	71.3 (d)					71.2
4'''	72.2 (d)					72.1
5'''	70.8 (d)					70.5
6'''	18.8 (q)					18.1

a: 由¹H-¹H COSY, HMQC 和 HMBC 指定

a: Assignment was succeeded by ¹H-¹H COSY, HMQC, and

HMBC

References

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae A cadem iae Sinicae Edit. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Beijing: Science Press, 1987.
- [2] China Pharmaceutical University. *Collection Words of Chinese Materia Medica* (中药辞海) [M]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Sciences and Technology Publishing House, 1996.
- [3] Sang S M, Lapsley K L, Jeong W S, et al. Antioxidative phenolic compounds isolated from almond skins (*Prunus amygdalus* Batsch) [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50: 2459-2463.
- [4] He L W, Meng Z M. Studies on constituents of *A lternanthera philoxeroides* (Mart) Griseb [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1995, 25: 263-267.
- [5] Inigo R P A, De Iglesias D I A, Catalan C A N. Kaempferol 3- α -D-glucopyranoside-7- α -L-rhamnopyranoside from *Erythroxylon cuneifolium* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27: 1230-1231.
- [6] Moreno A, Martin C C, Iglesias G F, et al. Flavonoids from *Dorycnium rectum* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2002, 30: 73-74.
- [7] Liu Q, Liu M, Tom J M, et al. Flavonol glycosides from *Cephalocereus senilis* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36: 229-231.
- [8] Yuldashev M P. Flavonoids of the epigeal part of *Cicer flexuosum* and *C. mogoltavicum* [J]. *Khim Prirod Soedin*, 1998, 2: 242-244.
- [9] Niemann G J, Baas W J. Phenolics from *Larix needles*. XIV. Flavonoids and phenolic glucosides and ester of *L. decidua* [J]. *Z Naturforsch, C: Biosci*, 1978, 33C: 780-78.
- [10] Senatore F, D'agostino M, Dini I. Flavonoid glycosides of *Barbarea vulgaris* L. (Brassicaceae) [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48: 2659-2662.
- [11] Kowalewski Z, Matlaszka I. Flavonoid compounds in the inflorescences of *Erysimum perfolskianum* Fisch. et Mey [J]. *Herba Pol*, 1978, 14: 5-10.
- [12] Jia Z J, Zhu G J, Wang J H. Flavonoid constituents from the seeds of *Nitraria tangutorum* Bolor [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1989, 31: 241-243.

苦竹叶的化学成分研究

王红兵¹, 姚 慧², 顾伟峰¹, 秦国伟^{1*}

(1. 中国科学院上海药物研究所, 上海 201203; 2. 上海家化联合股份有限公司, 上海 200051)

苦竹叶为禾本科植物苦竹 *P leioblastus amarus* (Keng) Keng f. 的嫩叶, 在我国有较广泛的应用。主治热病烦渴、失眠、小便短赤、口疮、目痛、失音和烫火伤^[1]。文献记载^[2]其含有黄酮类、萜类、生物碱、酚酸和挥发油等成分, 黄酮类化合物具有多方面的生物活性, 可用作天然药物、抗氧化剂、防腐剂等, 其应用开发具有广阔的前景。萜类和生物碱等其他成

分也是植物中经常显示出强烈生物活性的有效成分。苦竹等竹类植物是一种重要的生物资源, 目前对它的利用还只局限于竹材用于建筑、竹笋食用, 以及传统的竹沥和竹叶的药用上, 其现代化学和药理学基础研究不深入, 为此, 对苦竹叶进行化学成分的研究。从苦竹叶 95% 醇浸膏的氯仿和醋酸乙酯部分中共分得 8 个化合物, 经理化常数和波谱 (UV、IR、

* 收稿日期: 2003-09-16

作者简介: 王红兵 (197-), 男, 山西省大同市人, 中国科学院上海药物研究所在读博士研究生。

* 通讯作者 Tel: (021) 5080583 E-mail: gwqinsim@homeail.com

M S, NMR) 解析鉴定为: 甘草查耳酮A (licochacone A, I), 伞形花内酯(II), 松柏醇(III), 木栓酮(IV), 胡萝卜苷(V), β -谷甾醇(VI), 邻羟基苯甲醛(VII) 和香豆酸(VIII)。这些化合物均首次从该植物中分得。

1 仪器与材料

RDCSY- I型熔点测定仪(温度计未经校正), 紫外光谱用岛津UV- 210A 紫外光谱仪; 红外光谱用 Shimadzu IR- 400 红外光谱测定仪, KBr 压片; 核磁共振谱用 Bruker AM- 400 型共振仪测定, TMS 为内标; 质谱由 MAT- 711 型质谱仪测定。Sephadex LH-20 凝胶; 100~ 200 目色谱硅胶和薄层色谱用硅胶H 均为青岛海洋化工厂生产。显色剂为 5% 浓硫酸乙醇溶液和碘蒸气。苦竹叶醇提取物由上海家化联合股份有限公司提供(400 g, 得率 3.333%)。

2 提取与分离

苦竹叶 95% 乙醇提取物 400 g, 用约 10% 乙醇溶解, 依次用氯仿和醋酸乙酯萃取, 得到氯仿提取物 30 g 和醋酸乙酯提取物 20 g。

氯仿提取物 30 g 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇系统梯度洗脱(100:0~1:1), 配合 TLC 检测共分得 10 份(fr. 1~10)。再经反复硅胶柱色谱分离, 用石油醚-醋酸乙酯和石油醚-丙酮洗脱, 再结晶纯化, 由 fr. 4 分得化合物 I (15 mg); 由 fr. 5 分得化合物 II (10 mg) 和 III (7 mg); 由 fr. 7 分得化合物 IV (30 mg); 由 fr. 10 分得化合物 V (52 mg)。醋酸乙酯部分浸膏(20 g)经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇系统梯度洗脱(10:0~9:1), 配合 TLC 检测合并成 10 份(fr. 1~10)。再经反复硅胶柱色谱, 用氯仿-甲醇和石油醚-丙酮等洗脱, Sephadex LH-20 纯化, 重结晶, 由 fr. 4 分得化合物 VI (80 mg), 由 fr. 5 分得化合物 VII (32 mg); 由 fr. 8 分得化合物 VIII (68 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色针晶(石油醚-丙酮); mp 101~102 °C; EIMS m/z : 338 [M]⁺; IR KBr cm^{-1} : 3 440 (OH), 1 640 (C=O); ¹H-NMR (CD₃OD) δ 7.56 (1H, d, J = 15.4 Hz, H- α), 7.98 (1H, d, J = 15.4 Hz, H- β), 7.93 (2H, dd, J = 8.8, 1.8 Hz, H-2 and H-6), 6.87 (2H, dd, J = 8.8, 1.8 Hz, H-3' and H-5'), 6.26 (1H, dd, J = 17.6, 10.3 Hz, H_A), 4.99 (1H, d, J = 10.3 Hz, H_B), 4.98 (1H, d, J = 17.6 Hz, H_C), 7.49 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, s, H-6), 3.87 (3H, s, 2-OCH₃), 1.48 (6H, s, 2 $\times$ CH₃)。其 EIMS、IR、

¹H-NMR 谱数据与文献报道的 licochalcone A 一致^[3]。

化合物 II: 白色固体; mp 225~227 °C; 其理化性质与波谱数据与文献报道的伞形花内酯一致^[4]。

化合物 III: 白色结晶(石油醚-丙酮); mp 71~72 °C; IR KBr cm^{-1} : 3 492, 3 250, 1 662; ¹H-NMR (CDCl₃) δ 3.84 (3H, s, -OCH₃), 4.27 (2H, d, J = 5 Hz, -CH₂-), 6.12 (1H, dt, J = 15, 5 Hz, C β -H), 6.52 (1H, d, J = 15 Hz, C α -H), 6.7-6.94 (3H, m, Ar-H)。其理化性质、波谱数据与文献报道的松柏醇一致^[5]。

化合物 IV: 白色针晶; mp 266~268 °C; 其理化性质和波谱数据与文献报道的木栓酮的数据一致^[5,6]。

化合物 V: 白色粉末(95% 乙醇); mp 278~280 °C; 与对照品共薄层, R_f 值相同, 混合熔点不下降。由此鉴定化合物 V 为胡萝卜苷。

化合物 VI: 白色针晶(CHCl₃); mp 138~139 °C; 其理化和波谱数据与文献报道的一致^[7], 故鉴定为 β -谷甾醇。

化合物 VII: 无色方晶(石油醚-丙酮); 与邻羟基苯甲醛对照品混合熔点不下降, TLC 的 R_f 值相同, 故鉴定为邻羟基苯甲醛。

化合物 VIII: 无色针晶(石油醚-丙酮); mp 264~269 °C。与香豆酸对照品混合熔点不下降, TLC 的 R_f 值相同, IR 与标准图谱一致, 故鉴定为香豆酸。

References

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] Hou J D, Zhang T Z. Determination of flavonoides of *Pleioblastis amari* by HPLC [J]. *J Ningbo Coll* (宁波高等专科学校学报), 2001, 13(3): 89-91.
- [3] Cussans N J, Huckerby T N. Carbon-13 NMR spectroscopy of heterocyclic compound IV. A 20 MHz study of chemical shifts and carbon proton coupling constants in a series of hydroxy, methoxy, and glucosyl coumarins [J]. *Tetrahedron*, 1975, 31: 2719-2726.
- [4] Saitoh T, Shibata S. New type chalcones from licorice root [J]. *Tetrahedron Lett*, 1975, 50: 4461-4462.
- [5] Ageta H, Arai Y, Suzuki H, et al. NMR spectra of triterpenoids III. Oleanenes and migrated oleanenes [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43(2): 198-203.
- [6] Mahato S B, Kundu A P. ¹³C-NMR spectra of pentacyclic triterpenoids- a compilation and some salient features [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(6): 1517-1575.
- [7] Jin X Q, Wang D S, Cheng D Y, et al. Chemical constituents of the basidiomycete (*Calvatia gigantea*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(5): 298-300.