云实化学成分研究(II)

李茂星¹, 贾正平¹, 张承忠², 李冲², 张汝学¹, 王谨慧^{3*}

(1. 兰州军区总医院 药材科, 甘肃 兰州 730050; 2. 兰州医学院 药学系, 甘肃 兰州 730000;

3. 甘肃中医学院附属医院, 甘肃 兰州 730020)

云实 *Caesalpinia decapetala* (Roth) A lston 又名马豆, 为豆科云实属植物, 分布于云南、广西、贵州等地。具有清热除湿、杀虫之功效, 民间用于治疗痢疾、疟疾、消渴、小儿疳积等疾病^[1]。有关云实化学成分研究报道不多, 笔者对其化学成分进行了较为系统的研究, 前文^[2]报道了该植物中 7 个化合物的分离鉴定, 现报道另 7 个化合物的分离和结构鉴定。

1 仪器与试剂

NMR: Varian Mercury 300; MS: VG ZAB-HS; XT-4 显微熔点测定仪, 温度计未校正; 柱色谱硅胶(100~200, 200~300 目)及薄层色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品; 柱色谱用聚酰胺(解放军 83305 部队 701 厂); 聚酰胺薄膜(浙江黄岩生化材料厂); 显色剂: 10% 硫酸乙醇溶液, 1% 三氯化铝乙醇溶液, 碘; 分离所用溶剂皆为分析纯。云实(药材) 2000 年 8 月采用广西, 原植物经中国医学科学院药物研究所宋万志研究员鉴定为云实 *C. decapetala* (Roth) A lston。

2 提取与分离

云实全草粗粉 5 kg, 95% 乙醇回流提取两次, 每次 2 h, 滤过, 滤液减压回收, 得流浸膏, 用热水溶解, 醋酸乙酯萃取。将醋酸乙酯液减压浓缩, 样品 58 g 上硅胶柱(100~200 目)色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 每瓶 250 mL。硅胶薄层点样检查, 相同者合并。各流份进一步分离纯化, 醋酸乙酯部分上聚酰胺柱色谱, 氯仿-丙酮-甲醇(3:2:1)洗脱, 得化合物 I、II、IV; 石油醚-醋酸乙酯(1:2)流份, 上硅胶柱色谱, 氯仿-丙酮(10:1)洗脱, 得化合物 VI、VII; 石油醚-醋酸乙酯(5:1)流份, 上硅胶柱色谱, 石油醚-氯仿(4:1)洗脱, 得化合物 V; 石油醚-醋酸乙酯(9:2)流份, 上硅胶柱色谱, 石油醚洗脱, 得化合物 III。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄色粉末, 盐酸镁粉反应阳性, mp

256~259; ¹H-NMR (DM SO) δ 13.00 (1H, s, 5-OH), 7.46 (1H, dd, *J* = 2.0, 8.4 Hz, H-6), 7.43 (1H, brs, H-2), 6.91 (1H, d, *J* = 8.4 Hz, H-5), 6.80 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 6.76 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 5.08 (1H, d, *J* = 7.2 Hz, H-1)。¹³C-NMR (DM SO) δ 182.0 (C-4), 164.5 (C-2), 163.0 (C-7), 161.2 (C-5), 157.0 (C-9), 150.1 (C-4), 145.9 (C-3), 121.3 (C-1), 119.2 (C-6), 116.0 (C-5), 113.6 (C-2), 105.4 (C-10), 99.9 (C-1), 99.6 (C-6), 94.8 (C-8), 77.2 (C-3), 76.4 (C-5), 73.1 (C-2), 69.6 (C-4), 60.6 (C-6)。该化合物与文献^[3]报道的木犀草素-7-O-葡萄糖苷(luteolin-7-O-glucoside)光谱数据基本一致。

化合物 II: 黄色粉末, 盐酸镁粉反应阳性, mp 263~266; ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献^[4]报道的牡荆素(vitexin)光谱数据基本一致。

化合物 III: 白色针晶, mp 261, EIMS (*m/z*): 470 (M⁺), 410, 395, 367, 273, 217, 203, 189。 ¹H-NMR (CDCl₃) δ 4.47 (1H, dd, *J* = 5.3, 10.6 Hz, H-3), 2.57 (1H, m, H-19), 2.15 (1H, s, H-29), 2.04 (3H, s, -COOCH₃), 1.01 (1H, s, H-28), 0.96 (1H, s, H-26), 0.85 (1H, s, H-23), 0.84 (1H, s, H-27), 0.83 (1H, s, H-25), 0.77 (1H, s, H-24)。 ¹³C-NMR (CDCl₃) δ 38.3 (C-1), 23.6 (C-2), 80.8 (C-3), 37.8 (C-4), 55.3 (C-5), 18.1 (C-6), 34.1 (C-7), 40.7 (C-8), 50.1 (C-9), 37.1 (C-10), 20.9 (C-11), 27.1 (C-12), 37.0 (C-13), 42.6 (C-14), 27.3 (C-15), 34.9 (C-16), 43.0 (C-17), 49.7 (C-18), 52.7 (C-19), 212.8 (C-20), 27.6 (C-21), 39.8 (C-22), 27.9 (C-23), 16.5 (C-24), 16.1 (C-25), 15.9 (C-26), 14.4 (C-27), 17.9 (C-28), 29.0 (C-29), 170.9 (>C=O), 21.2 (CH₃)。该化合物的光谱数据与 3β-acetoxy-30-norlupan-20-one 的文献^[5]对照值基本一致。

化合物 IV: 白色粉末, MS、¹H-NMR、¹³C-NMR

* 收稿日期: 2003-08-17

作者简介: 李茂星(1973-), 男, 江苏江都人, 硕士, 兰州军区兰州总医院药材科新药研究室, 主要研究方向为天然有机化学与中药新药开发。 Tel: (0931) 8975884

数据与文献^[6]报道的 3-羟基-N-甲基-脯氨酸数据基本一致。

化合物 V: 白色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 157.5~158.5, Liebm ann-Burchard 反应阳性, EIMS, ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与菠菜甾醇的文献^[7]报道数据完全一致。

化合物 VI 与 VII: 白色粉末, Liebm ann-Burchard 反应阳性, ¹H-NMR、¹³C-NMR 数据显示为豆甾醇葡萄糖苷与菠菜甾醇葡萄糖苷的混合物。

致谢: 核磁共振光谱由兰州大学分析测试中心代测。

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 Pub-

lishers, 1999.
[2] Li M X, Zhang C Z, Li C. Studies on chemical constituents of *Caesalpinia decapetala* (Roth) A lston [J]. *J Chin Mater Med* (中药材), 2002, 25(11): 794-796.
[3] Liu J Q, Shen Q Q, Liu J S. Studies on the chemical constituents from *Chrysanthemum morifolium* Ramat [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 26(8): 547-548.
[4] Shang M Y, Cai S Q, Han J. Studies on flavonoids from *Fenugreek Trigonella foenum graecum* L. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23(10): 614-615.
[5] Baner A J, Ranabir S K, Dutta C P, et al. Reaction of lupenyl acetate with m-chloroperbenzoic: Trasformation of lupenol to naturally occurring triterpenoids [J]. *Indian J Chemistry*, 1995, (34B): 338-341.
[6] Capon R J, Ovenden S P B, Dargaville T, et al. *cis*-3-Hydroxy-N-methyl-L-proline: a new amino acid from a southern Australian marine sponge, *Dendrilla* sp. [J]. *Aust J Chem*, 1998, 51: 169-170.
[7] Kojima J, Satc N, Hatano A, et al. Sterol glucosides from *Prunella vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2351-2355.

卷柏中黄酮类成分研究

郑晓珂, 史社坡, 毕跃峰, 冯卫生*
(河南中医学院, 河南 郑州 450008)

卷柏 *Selaginella tam ariscina* (Beauv.) Spring 为蕨类卷柏科卷柏属植物卷柏的全草。具有破血散瘀、活血止血的功效, 主治腹痛、闭经、微痕淋结以及吐血、便血、尿血等症。现代药理及临床研究表明卷柏具有抗肿瘤、抗炎、抗病毒、镇痛、降血压、降血糖、增强人体免疫功能等作用。民间用其治疗高血压及癌症, 疗效显著。国外学者曾先后从卷柏中分离得到阿曼托双黄酮、异柳杉双黄酮、扁柏双黄酮、苏铁双黄酮及芹菜素 5 个黄酮类化合物^[1], 笔者在对其进行系统研究的过程中, 分离鉴定了 5 个黄酮类化合物, 新柳杉双黄酮(I)、芫花素(II)、芹菜素-6, 8-二-C-β-吡喃葡萄糖苷(III)、阿曼托双黄酮(IV)、扁柏双黄酮(V), 其中化合物 I 为首次从本植物中分离得到, 化合物 II、III 为首次从本属植物中分离得到。

1 仪器与材料

柱色谱所用 Sephadex LH-20 为 Pamacia Bioteck 产品, 硅胶 H 由青岛海洋化工厂生产(颗粒范围 160~200 目), TLC 吸附剂为硅胶 G, 由青岛海洋化工厂生产(颗粒范围 10~40 μm), 以 0.5% CMC-Na 制板, 阴干, 105℃ 活化 0.5 h。

岛津 PC 8201 红外光谱仪(KBr 压片); Bruker Esquire 3000 00142 质谱仪; DPX-400 (TMS 为内标)核磁共振仪; 岛津 UV-VIS2201 紫外分光光度计。

所用试剂均为分析纯及化学纯, 由天津市科密欧化学试剂开发中心提供。

新鲜卷柏采自河南省西峡县, 经我院刘若庸教授鉴定为蕨类卷柏科卷柏属植物卷柏 *S. tam ariscina* (Beauv.) Spring 的全草, 标本存于本研究室(标本编号: 2000070815)。

2 提取与分离

新鲜卷柏 10 kg, 切碎, 70% 含水丙酮组织破碎提取, 抽滤, 滤液在真空减压 60℃ 条件下回收溶剂至稠膏状, 60℃ 真空干燥箱中抽干, 得干浸膏 570 g。将卷柏水提物稠浸膏加适量水混悬, 依次用乙醚、醋酸乙酯、正丁醇反复萃取。醋酸乙酯萃取物 50 g, 硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 合并相同流份, 反复硅胶柱色谱(洗脱剂: 氯仿-甲醇= 6: 1~13: 1)得化合物 I、II、IV、V。正丁醇萃取物 15 g, 上 Sephadex LH-20 柱, 合并 H₂O 洗脱部位 fr. 43-

* 收稿日期: 2003-09-16
基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(2000360003)
作者简介: 郑晓珂(1961-), 女, 药学硕士, 现为河南中医学院副教授, 主要研究方向为中药活性成分及指纹图谱研究。
Tel: (0371)5680699 Fax: (0371)5680011 E-mail: fwsh@371.net