

$C_{16}H_{14}O_4$ (计算值: 270.0892)。EIMS m/z (%): 270 $[M]^+$, 252, 225, 211, 188, 173, 147, 105, 102, 77。UV λ_{max}^{MOH} nm (log ϵ): 255(4.15), 308(4.41)。IR λ_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 1780, 1710 示有 2 个 $C=O$ 。仔细审核化合物 VI 的 1H -NMR (表 2)、 ^{13}C -NMR 及 DEPT (表 3) 数据, 有 1 个 CH_3 , 2 个 CH_2 , 7 个 CH , 6 个季 C (含 2 个 $C=O$), 并对其归属进行指认。上述数据与文献中的 hyperlactone B 对照^[7]基本一致, 是一种螺内酯结构。

References

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 50 (2). Beijing: Science Press, 1990.
- [2] Zhang X R, Peng S L, Wang M K, et al. Studies on the constituents of *Lysimachia congestiflora* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1999, 34(11): 835-838.
- [3] Information Center for Chinese Herbal Medicine, State Pharmaceutical Administration of China. *Handbook of Active Constituents in Phyton medicine* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.
- [4] Chen J R, Wang Y F, Qin L G. The study of chemical constituents of *Xuelianhua*-Tibetan medicine [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1989, 11(3): 271-274.
- [5] Yu D Q, Yang J S, Xie J X. *The Handbook for Analytical Chemistry (V) NMR Spectrum Analysis* (分析化学手册(V) 核磁共振谱分析) [M]. Beijing: Chemical and Industry Press, 1989.
- [6] Yu D Q, Yang J S. *The Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [M]. 7th Section, Beijing: Chemical Industry Publishing House, 1999.
- [7] Aramaki Y, Chiba K, Tada M. Spiro-lactones, hyperlactone A - D from *Hypericum chinense* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 38(6): 1419-1421.

三叶鬼针草活性成分研究

王硕丰¹, 杨本明¹, 李立标², 朱东亮², 何 丹³, 王 璐^{2*}

(1. 解放军第 254 医院 药剂科, 天津 300142; 2. 第二军医大学 研究生管理大队, 上海 200433;

3. 解放军第 163 医院 药剂科, 湖南 长沙 410208)

三叶鬼针草为菊科鬼针属植物。有清利湿热之功, 多用于治疗咽喉疼痛、肠炎痢疾、尿路感染、小儿腹泻、慢性支气管炎和神经衰弱等疾病。其主要成分包括黄酮类、烯炔类、香豆素类、有机酸及其酯、三萜类、甾体类、挥发油等。

笔者对三叶鬼针草全草乙醇提取物的 $CHCl_3$ 正丁醇部分的化学成分进行了研究, 分离获得了 10 个化合物, 鉴定了其中 5 个化合物的结构, 并发现化合物 IV 和 V 有中等强度的细胞毒性, 结构式见图 1。

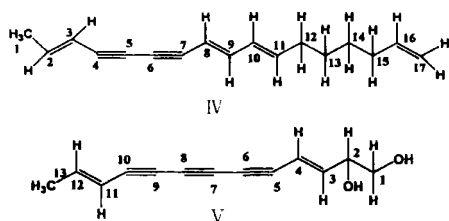


图 1 化合物 IV 和 V 的化学结构

Fig. 1 Chemical structures of compounds IV and V

1 仪器和试剂

熔点用 ZMD-2 熔点仪测定 (温度未校正)。EIMS 谱用 JM SD 300 型质谱仪测定。 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 用 Bruker AM-400 型核磁共振仪测定。

红外光谱用 Perkin-Elmer 683 红外分析仪测定。RPM I-1640 培养基购自 Gibco 公司。小牛血清购自杭州四季青公司。色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品。Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。所用试剂为分析纯。

2 提取与分离

三叶鬼针草 2 kg (干重), 85% 乙醇 (5 L) 冷浸 5 次, 浸提液真空浓缩直到无醇味, 用石油醚萃取除去叶绿素, 然后分别用氯仿、正丁醇萃取取得氯仿和正丁醇部分。对氯仿部分进行反复硅胶柱色谱 ($CH_3OH-CH_2Cl_2$ 0% ~ 10%) 得化合物 I ~ IV。对该部分的低极性油状物进行薄层制备 (正己烷-丙酮 = 5 : 1) 得化合物 IV 和 V。

3 化合物的理化和光谱数据

化合物 I: 淡黄色片晶 (CH_2Cl_2-MeOH), $HCl-Mg$ 粉反应阳性。mp 250 ~ 251 °。 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 光谱数据与金丝桃苷的光谱数据基本一致^[1]。

化合物 II: 淡黄色针晶 ($EtOAc$), $HCl-Mg$ 粉反应阳性; 1H -NMR ($CHCl_3$) δ 4.2 (3H, s), 3.8 (3H, s), 3.7 (3H, s), 6.9 (1H, s), 6.8 (1H, s), 6.7 (1H,

s), 7.8 (1H, dd, $J = 1.9, 8.8$ Hz), 7.7 (1H, d, $J = 1.9$ Hz), 7.1 (1H, d, $J = 8.8$ Hz), 9.5 (1H, Br)。查阅有关文献^[2], 与异泽兰黄素的光谱数据基本一致。

化合物III: 无色柱状结晶, mp 183~186 (CH₃OH)。IR、EIMS、¹H-NMR、¹³C-NMR数据与文献^[3]胸腺嘧啶脱氧核苷的光谱数据一致。

化合物IV: 淡黄色粉末, mp 72~73。EIMS (m/z): 224 (M^+), 181, 167, 141, 115。 ¹H-NMR (CDCl₃, ppm) δ 6.64 (1H, dd, $J = 15.5, 10.7$ Hz, H-9), 6.35 (1H, dq, $J = 15.7, 7.0$ Hz, H-2), 6.12 (1H, dd, $J = 15.0, 11.0$ Hz, H-10), 5.88 (1H, dt, $J = 15.1, 7.1$ Hz, H-11), 5.80 (1H, m, H-6), 5.63 (1H, d, $J = 15.3$ Hz, H-3), 5.50 (1H, d, $J = 15.5$ Hz, H-8), 4.97 (1H, dd, $J = 17.1, 1.8$ Hz, H-17), 4.90 (1H, dd, $J = 10.3, 1.0$ Hz, H-17), 2.13 (2H, dt, $J = 6.5$ Hz, H-12), 2.03 (1H, dt, $J = 6.5$ Hz, H-15), 1.79 (3H, dd, $J = 7.0, 1.7$ Hz, H-1), 1.38 (4H, m, H-13/14)。 ¹³C-NMR (DM SO- d_6) δ 144.5 (C-9), 143.0 (C-2), 139.1 (C-11), 138.6 (C-16), 129.2 (C-10), 114.2 (C-17), 109.1 (C-3), 107.0 (C-8), 81.1 (C-4), 80.7 (C-7), 75.0 (C-5), 72.1 (C-6), 33.6 (C-15), 32.7 (C-12), 28.4 (C-13), 27.3 (C-14), 19.8 (C-1)。查阅有关文献^[4], 与十七烷-2E, 8E, 10E, 16-四烯-4, 6-二炔的光谱数据基本一致。

化合物V: 淡黄色粉末, mp 97~99。EIMS (m/z): 200.3 (M^+)。 ¹H-NMR (CDCl₃) δ 6.41 (1H, dd, $J = 16.1, 6.9$ Hz, H-12), 6.33 (1H, dd, $J = 15.4, 4.6$ Hz, H-3), 5.94 (1H, dd, $J = 15.4, 2.2$ Hz, H-4), 5.54 (1H, dd, $J = 16.1, 1.7$ Hz, H-11), 4.49 (1H, m, H-2), 4.20 (1H, dd, $J = 11.7, 2.9$ Hz, H-

1), 4.05 (1H, dd, $J = 11.7, 6.6$ Hz, H-1), 1.84 (3H, dd, $J = 7.3, 2.2$ Hz, H-13)。 ¹³C-NMR (DM SO- d_6) δ 143.5 (C-3), 140.1 (C-12), 112.5 (C-11), 108.7 (C-4), 82.5 (C-10), 80.7 (C-5), 76.9 (C-9), 75.8 (C-6), 73.4 (C-7), 73.0 (C-8), 68.1 (C-2), 62.4 (C-1), 17.7 (C-13)。查阅有关文献^[4], 与 Safynol 的光谱数据基本一致。

4 细胞毒活性评价

将分得的化合物以 10 mg/mL 的浓度溶解在 DM SO 中。HL-60 和 K-562 细胞培养于含 10% 小牛血清的 RPM I-1640 培养基中。取对数生长期的 HL-60 和 K-562 细胞以每孔 1×10^4 个细胞 100 μ L 接种于 96 孔板。将溶解在 DM SO 中的待测化合物用培养基稀释为 20 μ g/mL, 取 100 μ L 加到第一排孔, 然后依次倍比稀释。继续培养细胞 48 h, 加入 5 mg/mL 的 MTT 10 μ L, 继续培养 4 h。25000 r/min 离心 10 min 后小心的弃去上清液, 每孔加入 200 μ L DM SO 震荡溶解 10 min 后测吸光度(A)值。其中化合物IV和V有中等强度的细胞毒性, 对 HL-60 和 K-562 细胞的 IC₅₀ 值分别是 2.3、5.6 和 4.7、6.0 μ g/mL。

References:

- [1] Wang J P, Hui Q S, Qin H Y, et al. Studies on chemical constituents of *Bidens bipinnata* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1992, 23(5): 229-231.
- [2] Information Center of Chinese Herbal Medicine, State Pharmaceutical Administration of China. *Handbook of Active Constituents in Phytotherapy* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.
- [3] Cui Z, Yuan D, Jiang Y R, et al. Chemical constituents of the sponge *Tylotella* sp. [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 1995, 30(9): 524.
- [4] Redl K, Beru W, Davis B, et al. Anti-inflammatory active polyacetylenes from *Bidens campylothea* [J]. *Planta Med*, 1994, 60(1): 58-62.

羊躑躅花蕾中的二氢查耳酮

王素娟, 杨永春, 石建功*

(中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050)

羊躑躅 *Rhododendron molle* G. Don 为杜鹃花科杜鹃花属植物。其花序具有驱风、除湿、定痛功效^[1]。其主要镇痛活性成分为木藜芦烷型的二萜类化合物, 笔者在分离羊躑躅花蕾中有效镇痛成分的

同时, 分离得到了一系列的二氢查耳酮类化合物。二氢查耳酮类化合物作为植物中一类重要的次生代谢产物, 具有抗氧化、抗肿瘤、抗糖尿病、抗菌及雌性激素样作用等多种生物活性^[2]。本文报道羊躑躅花蕾

* 收稿日期: 2004-03-14

作者简介: 王素娟(1975-), 女, 2002 年于沈阳药科大学获得博士学位, 现为中国医学科学院药物研究所助理研究员, 主要从事中药活性成分的研究。Tel: (010) 83154789 Fax: (010) 63017757 E-mail: sujuanwang@imm.ac.cn