

- 37.
- [3] Xu S X, Zhou R H, Dong S H. Studies on the chemical constituents from *Comptosorus sibiricus* Rupr. (Ⅱ) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1989, 20(8): 4.
- [4] Xu S X, Zhou R H, Dong S H. Studies on a new flavonoid from *Comptosorus sibiricus* Rupr. [J]. *J Shenyang Coll Pharm* (沈阳药学院学报), 1989, 6(1): 66.
- [5] Yao X S. *Natural Medicinal Chemistry* (天然药物化学) [M]. 3rd ed. Beijing: People's Medical Publishing House, 1994.
- [6] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry—Analysis of NMR Spectrion* (分析化学手册·核磁共振谱分析) [M]. Vol Ⅷ. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [7] Xu S X, Wang S X, Wang N L. Studies on the chemical constituents from *Comptosorus sibiricus* Rupr. (Ⅰ) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1983, 14(7): 1-3.

海风藤的化学成分研究(I)

任风芝¹, 张丽¹, 牛桂云¹, 刘刚叁¹, 段海清²

(1. 华北制药集团 新药研究开发中心天然药物研究室, 河北 石家庄 050015;

2. 军事医学科学院生物工程研究所, 北京 100071)

海风藤 *Piper kadsura* (Choisy) Ohwi 主产于福建、浙江、广东等地, 主治风寒湿痹、肢节疼痛、筋脉拘挛、脘腹冷痛、水肿等。已经报道从海风藤中分离到多种木脂素类化合物, 为了寻找其镇痛活性成分, 对该植物进行了系统分离, 利用多种柱色谱和制备 HPLC, 从中分得 11 个单体化合物, 本文报道其中 5 个化合物的分离、结构鉴定情况。分别为: 海风藤酮(I)、24-乙基-7, 22-二烯胆甾醇(Ⅱ)、futoquinol(Ⅲ)、5, 7, 4-三羟基异黄酮(Ⅳ)和巴豆环氧素(V), 其中化合物Ⅱ和Ⅳ首次从海风藤中分离得到。

1 仪器与材料

核磁共振谱用 INVOA 500 型核磁共振波谱仪 (Volian), TMS 为内标; ZMD Micromass 型质谱仪 (英国 Micromass 公司), 柱色谱用硅胶 (160~200、300~400 目) 为青岛海洋化工产品; 薄层色谱用 Silica gel 60 F₂₅₄ 板 (Merk 公司); 显色剂为 15% 硫酸-乙醇溶液。色谱纯乙腈, 其余试剂均为分析纯。HPLC 仪为 waters 996 型, 固定相用 C₁₈ 柱 (Phenomenex 250 mm×21.2 mm, 10 μm), 海风藤购买于石家庄乐仁堂饮片厂。

2 提取与分离

海风藤 4 kg, 60% 乙醇提取得浸膏 250 g, 用水混溶, 然后依次用二氯甲烷、正丁醇萃取, 分别得到二氯甲烷萃取物 10 g, 正丁醇萃取物 98 g, 水相 142 g。二氯甲烷萃取物上硅胶柱色谱, 石油醚-丙酮系统洗脱, 共得到 8 个流份。第 1 份, 经硅胶柱色谱, 用石油醚-氯仿洗脱, 得化合物 I (30 mg)。第 2 份, 经硅

胶柱色谱得化合物 Ⅱ (40 mg)。第 3 份经硅胶柱色谱后 HPLC 制备, 流动相为 80% CH₃CN-20% H₂O (0.1% CH₃COOH), 得化合物 Ⅲ (20 mg) 和 Ⅳ (10 mg)。第 6 份经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇洗脱, 得化合物 V (40 mg)。

2 结构鉴定

化合物 I: 无色油状物, 分子式 C₂₁H₂₂O₅, [α]_D²⁰+30.5 (c 0.1, CHCl₃)。ESI(+) 357。¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献报道一致^[1], 故证明该化合物为海风藤酮。

化合物 Ⅱ: 白色针状结晶 (CHCl₃), 分子式 C₂₈H₄₈O, mp 162~164 °C, [α]_D²⁰-3.02 (c 0.835, CHCl₃)。EI-MS 给出分子离子峰 412。¹H-NMR δ (CHCl₃): 5.15 (1H, m, H-7), 5.14 (1H, dd, J=15, 8.5 Hz, H-22), 5.02 (1H, dd, J=15, 8.5 Hz, H-23), 3.95 (1H, dd, J=15, 6.5 Hz, H-3), 2.01 (1H, dd, J=14.5, 5 Hz, H-20), 1.02 (3H, d, J=6.5 Hz, H-21), 0.88 (3H, d, J=6 Hz, H-28), 0.81 (3H, H-29), 0.79 (3H, H-26), 0.76 (3H, H-18), 0.54 (3H, H-19); ¹³C-NMR δ (CHCl₃): 37.06 (C-1), 31.4 (C-2), 71.0 (C-3), 37.9 (C-4), 40.2 (C-5), 29.6 (C-6), 117.4 (C-7), 139.5 (C-8), 49.3 (C-9), 34.1 (C-10), 21.5 (C-11), 39.4 (C-12), 43.2 (C-13), 55.1 (C-14), 22.9 (C-15), 28.5 (C-16), 55.8 (C-17), 12.3 (C-18), 13.0 (C-19), 40.9 (C-20), 18.9 (C-21), 129.3 (C-22), 138.2 (C-23), 51.2 (C-24), 25.4 (C-25), 12.0 (C-26), 31.8 (C-27), 21.3 (C-28), 21.1

(C-29)。以上数据与文献报道一致^[2,3],故证明该化合物为24-乙基-7,22-二烯胆甾醇。

化合物Ⅲ:无色油状物,分子式 $C_{21}H_{32}O_5$, mp 94~96 °C。ESI(+):357。¹H-NMR δ (CHCl₃):1.65 (3H, d, $J=1.5$ Hz, 8-CH₃), 3.24 (3H, s, 3'-OCH₃), 3.79 (3H, s, 4'-OCH₃), 3.14 (2H, m, H-7'), 5.10 (2H, m, H-9'), 5.96 (2H, s, -OCH₂O-), 5.89 (2H, m, H-5', 8'), 6.13 (1H, s, H-2'), 6.94 (1H, s, H-7), 6.76 (3H, m, H-2, 5, 6); ¹³C-NMR δ (CHCl₃):131.3 (C-1), 109.2 (C-2), 146.2 (C-3), 147.2 (C-4), 107.9 (C-5), 122.8 (C-6), 126.9 (C-7), 132.6 (C-8), 139.6 (C-1'), 141.0 (C-2'), 79.7 (C-3'), 172.2 (C-4'), 105.6 (C-5'), 186.9 (C-6'), 32.6 (C-7'), 134.9 (C-8'), 117.0 (C-9'), 14.0 (8-CH₃), 52.4 (3'-OCH₃), 56.0 (4'-OCH₃)。以上数据与文献报道^[4]一致,故证明该化合物为futoquinol。

化合物Ⅳ:白色粉末(HPLC制备),分子式为 $C_{15}H_{10}O_5$ 。ESI(+):271。¹H-NMR δ (DMSO-d₆):6.21 (1H, d, $J=2$ Hz, H-6), 6.37 (1H, d, $J=2$ Hz, H-8), 7.37 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.82 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 8.32 (1H, s, H-2), 12.96 (1H, s, 5-OH); ¹³C-NMR δ (DMSO-d₆):154.1 (C-

2), 121.4 (C-3), 180.3 (C-4), 157.6 (C-5), 99.3 (C-6), 164.8 (C-7), 93.9 (C-8), 157.8 (C-9), 104.5 (C-10), 122.4 (C-1'), 130.4 (C-2', 6'), 115.3 (C-3', 5'), 162.2 (C-4')。根据以上数据确定该化合物为5, 7, 4'-三羟基异黄酮。

化合物Ⅴ:白色针状结晶(CHCl₃),分子式 $C_{18}H_{18}O_8$, mp 149~150 °C。¹H-NMR、¹³C-NMR数据与文献报道^[5]一致,故证明该化合物为巴豆环氧素。

References:

- [1] Ma Y, Han W Q, Wang Y Y. PAF antagonistic benzofuran neolignans from *Piper kadsura* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1993, 28(5): 370-373.
- [2] Succrow W, Slopianka M, Kircher H W. The occurrence of C₂₉ sterol with different configurations at C-24 in *Cucurbita pepo* as shown by 270 MHz NMR [J]. *Phytochemistry*, 1976, 15: 1533-1535.
- [3] Akihisa T, Kinura Y, Wilhelmus C M C. Eight novel sterols from the roots of *Bryonia dioica* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1996, 44: 1202-1207.
- [4] Takahashi S, Dgiso A. The structure of futquinol, a constituent of *Piper futokodzura* Sieb. et Zucc. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1970, 18: 100-104.
- [5] Kupchan S M, Hemingway R J, Smith R M. Tumor inhibitors XIV crotepoide, a novel cyclohexane diepoxide tumor inhibitor from *Croton macrostochys* [J]. *J Org Chem*, 1969, 34: 3898-3902.

苦竹化学成分的研究

陈 竞¹, 姚 慧², 林惠芬², 胡昌奇, 杨 君^{1*}

(1. 复旦大学药学院, 上海 200032; 2. 上海家化联合股份有限公司, 上海 200082)

苦竹 *Pleiblastus amarus* (Keng) Keng f. 为禾本科竹亚科苦竹属植物, 主要分布在东亚地区, 其笋具有清热除烦、除湿、利水的功效, 主治热病烦渴、湿热黄疸、小便不利、脚气^[1], 但其药用成分方面迄今未见文献报道。为探索该植物的有效成分, 揭示其生理活性物质, 为该植物的深层次开发提供基础资料, 笔者对苦竹的笋干进行了化学成分研究。在对苦竹笋进行抗氧化活性研究时, 发现其水溶性部位表现出一定的活性, 从中分离并鉴定了5个化合物, 分别为腺苷(I)、对羟基苯乙醇(II)、对羟基苯甲醛(III)、β-谷甾醇(IV)、胡萝卜苷(V)。所有化合物均为首次从该植物中分得。

1 仪器和材料

Agilent 1100 Series LC/MSD 和 Agilent 5973 N MSD 质谱仪, Mercury Plus 400 核磁共振仪, Avatar 360 E. S. P. (Thermo Nicolet Corporation) 红外光谱仪。薄层色谱用硅胶板 GF₂₅₄ 及柱色谱用硅胶(300~400 目)均为烟台市芝罘黄务硅胶开发试验厂产品, Sephadex LH-20 (Amersham Pharmacia Biotech), 所用溶剂均为分析纯或化学纯。苦竹及其笋干购自重庆万州区, 由复旦大学药学院潘胜利教授鉴定。

2 提取和分离

苦竹笋干乙醇浸膏 882 g, 3 倍量水沉, 滤过, 将

收稿日期: 2004-05-16

作者简介: 陈 竞(1979—), 男, 上海人, 复旦大学药学院硕士研究生。

* 通讯作者 Tel: (021)54237127 Fax: (021)54237079 E-mail: yangjun@shmu.edu.cn