

的优势,结合迅速发展的计算机技术,建立中草药的指纹数据库,将为中草药的研究与开发提供一种新的快速鉴别与分析的手段。这对于中草药走向世界以及中草药的现代化都具有重要意义。

References:

[1] Chene P, Fuchs J, Bohn J, *et al.* A small synthetic peptide, which inhibits the p53-hdm2 interaction, stimulates the p53 pathway in tumour cell lines [J]. *Mol Biol*, 2000, 299(1): 245-253.

[2] Dakappagari N K, Douglas D B, Triozzi P L, *et al.* Prevention of mammary tumors with a chimeric HER-2B-cell epitope peptide vaccine [J]. *Cancer Res*, 2000, 60(14): 3782-3789.  
 [3] Yin J. *Modern Research and Clinical Application of Chinese Materia Medica* (中药现代研究和临床应用) [M]. Vol Ⅲ. Beijing: Traditional Chinese Medicine and Ancient Book Publishing House, 1997.  
 [4] Yuan X L, Zhang Y K, Zou H F. Study on identification of traditional Chinese medicine - *Radix Astragali* by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry [J]. *Chin J Pharm Anal* (药物分析杂志), 2001, 21(1): 7-9.

## 白桂木的化学成分研究

甘茂罗<sup>1</sup>, 欧阳胜<sup>1\*</sup>, 谢平<sup>1</sup>, 熊彦芬<sup>2</sup>, 陈黎明<sup>2</sup>

(1. 江西中医学院 中药化学教研室, 江西 南昌 330006; 2. 江西东风药业股份有限公司, 江西 乐平 333300)

白桂木 *Artocarpus hypargyreus* Hance 为桑科波萝蜜属植物, 又名将军树, 红面将军, 分布于江西、广东、海南、福建、湖南、广西、云南等地区。其根入药, 味甘、淡, 性温, 具有祛风利湿、活血通络等功效, 主治风湿痹痛、腰膝酸软、头痛、胃痛、黄疸、产妇产乳乳汁不足等症<sup>[1]</sup>。在粤北、赣南地区民间应用较广, 用于治疗风湿性关节炎, 慢性腰腿疼痛等。白桂木的化学成分至今未见报道。本实验从白桂木根的木质部 90% 乙醇提取物的氯仿部分分离并鉴定了 6 个化合物, 分别是  $\beta$ -谷甾醇 ( $\beta$ -sitosterol, I)、棕榈酸 (hexadecanoic acid, II)、5, 2', 4'-三羟基-7-甲氧基-3-(3-甲基-2-丁烯基)-6-(3-甲基-1-丁烯基) 黄酮 (artocarpin, III)、香豆酸 (*p*-coumarinic acid, IV)、5, 7, 2', 4'-四羟基黄酮 (norartocarpetin, V)、胡萝卜苷 (daucosterol, VI) 以上化合物均为首次从该植物中分离得到。化合物 IV 首次从波萝蜜属植物中分得。

### 1 仪器与材料

X-4 型显微熔点测定仪。NMR 使用日本电子 JNM-ECA-400 超导核磁共振波谱仪 (<sup>1</sup>H-NMR, 400 MHz; <sup>13</sup>C-NMR, 100 MHz), TMS 为内标。EI-MS 用 Micromass ZabSpec 高分辨磁质谱仪。薄层色谱和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品, 试剂均为分析纯。样品于 2003 年 9 月采自江西于都县山区, 由江西中医学院中药鉴定教研室刘庆华鉴定。

### 2 提取和分离

白桂木根心材干燥粗粉 40 kg, 90% 乙醇回流提

取 3 次, 每次 3 h, 合并提取液, 回收乙醇至无醇味后, 加水适量稀释, 依次以石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 分别回收溶剂, 得到石油醚部分 98 g 浸膏、氯仿部分 390 g 浸膏、醋酸乙酯部分 540 g 浸膏、正丁醇部分 450 g 浸膏。取氯仿部分浸膏 200 g, 经硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇 (100: 0~0: 1) 梯度洗脱, 每 1 000 mL 为 1 流份, 利用 TLC 检测合并相同流份。第 36~40 流份 (氯仿洗脱部分) 析出白色针状结晶, 经重结晶得化合物 I 500 mg; 合并第 74~84 流份, 即氯仿-甲醇 (100: 1) 洗脱部分, 经硅胶柱色谱 (氯仿-丙酮梯度洗脱), 氯仿-丙酮 (50: 1) 洗脱的流份再经 Sephadex LH-20 柱色谱, 以氯仿-甲醇 (1: 1) 洗脱 (下同), 纯化得化合物 II 60 mg; 合并第 118~120 流份, 即氯仿-甲醇 (60: 1) 洗脱部分, 经反复硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 柱色谱纯化, 得化合物 III 110 mg; 第 129~142 流份, 即氯仿-甲醇 (60: 1) 洗脱部分, 析出淡黄色粉末状结晶, 经 Sephadex LH-20 柱色谱纯化并经丙酮-环己烷反复重结晶得化合物 IV 260 mg; 合并第 196~204 流份, 即氯仿-甲醇 (30: 1) 洗脱部分, 再经反复硅胶柱色谱及 Sephadex LH-20 柱色谱纯化得化合物 V 220 mg; 第 204~216 流份, 即氯仿-甲醇 (30: 1) 洗脱部分, 析出白色粉末, 经反复硅胶柱色谱 (氯仿-甲醇洗脱) 得化合物 VI 430 mg。

### 3 结构鉴定

化合物 I: 白色针状结晶 (氯仿), mp 138~140 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性。与  $\beta$ -谷甾醇对

收稿日期: 2004-10-12

作者简介: 甘茂罗 (1976-), 男, 江西高安人, 江西中医学院天然药物化学专业 2002 级硕士研究生。

Tel: (0791) 7118993 E-mail: maoluogan@yahoo.com.cn

\* 通讯作者 欧阳胜

照品比较,两者 TLC 的  $R_f$  值一致,混合熔点试验,熔点不下降。故鉴定该化合物为  $\beta$ -谷甾醇。

化合物 II: 白色粉末(丙酮-环己烷), mp 59~61 °C。光谱数据与文献报道<sup>[2]</sup>的棕榈酸数据一致。

化合物 III: 橙黄色针状结晶(丙酮-环己烷), mp 173~175 °C。EI-MS  $m/z$  (%): 436( $M^+$ , 58), 393(100), 381(28), 380(15), 379(28), 365(13), 337(40), 219(5), 217(6), 191(7), 190(5), 179(9), 147(9), 91(4), 69(4)。<sup>1</sup>H-NMR( $CDCl_3$ ) $\delta$ : 1.10(6H, d,  $J=6.7$  Hz, H-17, 18), 1.43(3H, s, H-13), 1.61(3H, s, H-12), 2.46(1H, m, H-16), 3.12(2H, d,  $J=6.4$  Hz, H-9), 3.86(3H, s,  $OCH_3-C_7$ ), 5.12(1H, t,  $J=6.0$  Hz, H-10), 5.87(1H, br s, OH-2' or OH-4'), 6.33(1H, s, H-8), 6.41(1H, br s, OH-2' or OH-4'), 6.49(1H, dd,  $J=8.1, 2.2$  Hz, H-5'), 6.50(1H, d,  $J=16.3$  Hz, H-14), 6.52(1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-3'), 6.67(1H, dd,  $J=16.3, 6.7$  Hz, H-15), 7.18(1H, d,  $J=8.1$  Hz, H-6'), 13.47(1H, s, OH-5)。<sup>13</sup>C-NMR( $CDCl_3$ ) $\delta$ : 17.7(C-13), 22.6(C-17), 18), 24.4(C-9), 25.6(C-12), 33.0(C-16), 55.9( $OCH_3-7$ ), 89.6(C-8), 103.9(C-3'), 105.0(C-4a), 108.3(C-5'), 109.8(C-6), 112.5(C-1'), 115.5(C-14), 120.8(C-10), 121.5(C-3), 131.6(C-6'), 133.2(C-11), 142.6(C-15), 155.1(C-2), 156.1(C-5), 158.4(C-2), 159.1(C-4'), 159.7(C-8a), 162.9(C-7), 182.3(C-4)。以上数据与文献报道的 5, 2', 4'-三羟基-7-甲氧基-3-(3-甲基-2-丁烯基)-6-(3-甲基-1-丁烯基)黄酮(artocarpin)的数据一致<sup>[3~5]</sup>。

化合物 IV: 淡黄色粉末(丙酮), mp 210~213 °C。EI-MS  $m/z$  (%): 164( $M^+$ , 100), 147(85, M-OH), 119(49, M-COOH), 107(20), 91(38), 77(9), 65(30)。<sup>1</sup>H-NMR( $DMSO-D_6$ ) $\delta$ : 6.30(1H, d,  $J=15.7$  Hz, H-2), 6.80(2H, d,  $J=8.7$  Hz, H-3', 5'), 7.50(2H, d,  $J=8.7$  Hz, H-2', 6'), 7.52(1H, d,  $J=15.7$  Hz, H-3), 10.0~12.5(2H, br s, OH-4', COOH)。<sup>13</sup>C-NMR( $DMSO-D_6$ ) $\delta$ : 115.4(C-2), 115.8(C-3', 5'), 125.3(C-1'), 130.1(C-2', 6'), 144.2(C-3), 159.6(C-4'), 168.0(C-1)。根据以上数据鉴定为香豆酸。

化合物 V: 黄色针晶(丙酮-环己烷), mp 332~335 °C, HCl-Mg 反应阳性。紫外吸收显示为黄酮类化合物的特征吸收。EI-MS 显示其分子离子峰  $m/z$ : 286, 结合 <sup>1</sup>H-NMR、<sup>13</sup>C-NMR 数据确定其分子式为  $C_{15}H_{10}O_6$ 。

<sup>1</sup>H-NMR 谱中出现两种羟基质了信号,  $\delta$ 13.03(1H, s), 的缔合羟基(5-OH)以及  $\delta$ 10.16~10.68(3H, br s)的 3 个其他羟基质子信号, 由 EI-MS 谱中 RDA 裂解产生的碎片离子  $m/z$ : 153( $A_1+1$ ), 152( $A_1$ ), 124( $A_1-CO$ )和 134( $B_1$ )可知化合物 A 环和 B 环各有两个羟基取代。依据芳香质子信号  $\delta$ 6.17(1H, d,  $J=2.0$  Hz), 6.43(1H, d,  $J=2.0$  Hz)可知其分别为 5, 7-二羟基取代黄酮的 H-6 与 H-8 信号。<sup>13</sup>C-NMR 谱给出 14 条谱线, 表明 B 环无对称性。根据 ABX 偶合系统的芳香质子信号  $\delta$ 6.44(1H, dd,  $J=9.0, 2.2$  Hz), 6.49(1H, d,  $J=2.2$  Hz), 7.75(1H, d,  $J=9.0$  Hz)可知 B 环两个羟基分别取代在 2' 与 4' 位。比较其 <sup>13</sup>C-NMR 谱数据与文献报道的 5, 7, 2', 4'-四羟基黄酮(norartocarpetin) <sup>13</sup>C-NMR 数据基本一致<sup>[4]</sup>, 从而鉴定该化合物为 norartocarpetin。EI-MS  $m/z$  (%): 286( $M^+$ , 100), 270(8), 258(8), 244(4), 229(4), 153(55), 152(10), 134(25), 129(13), 124(9), 96(4), 78(7), 69(12)。<sup>1</sup>H-NMR( $DMSO-d_6$ ) $\delta$ : 6.17(1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-6), 6.43(1H, d,  $J=2.0$  Hz, H-8), 6.44(1H, dd,  $J=9.0, 2.2$  Hz, H-5'), 6.49(1H, d,  $J=2.2$  Hz, H-3'), 6.98(1H, s, H-3), 7.75(1H, d,  $J=9.0$  Hz, H-6'), 10.16~10.68(3H, br s, OH-7, 2', 4'), 13.03(1H, s, OH-5)。<sup>13</sup>C-NMR( $DMSO-d_6$ ) $\delta$ : 93.7(C-8), 98.5(C-6), 103.2(C-3'), 103.4(C-4a), 106.7(C-3), 108.0(C-5'), 108.6(C-1'), 129.7(C-6'), 157.2(C-2'), 158.7(C-5), 161.3(C-8a), 161.6(C-2), 161.6(C-4'), 163.9(C-7), 181.8(C-4)。

化合物 VI: 白色粉末(氯仿-甲醇), mp 281~284 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。光谱数据与文献报道的胡萝卜苷数据一致<sup>[6]</sup>。与胡萝卜苷对照品共 TLC, 两者  $R_f$  值一致, 确定 VI 为胡萝卜苷。

#### References:

- [1] Editorial Board of China Heral, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Vol 5. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] Wang L, Xiao H B, Liang X M. Studies on constituents of *Gastrodia elata* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(7): 584-585.
- [3] Sato M, Fujiwara S, Tsuchiya H, et al. Flavones with antibacterial activity against cariogenic bacteria [J]. *J Ethnopharmacol*, 1996, 54: 171-176.
- [4] Lin C N, Lu C M, Huang P L. Flavonoids from *Artocarpus heterophyllus* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 39(6): 1447-1451.
- [5] Rama R A V, Rathi S S, Venkataraman K. Electron-impact spectra of flavones with nuclear isoprenoid substituents [J]. *Indian J Chem*, 1972, 10: 989-1001.
- [6] Li C, Sun Y R, Sun Y F. Chemical composition of *Fructus Liquidambaris* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2002, 37(4): 263-266.