

基质子。在 ^{13}C -NMR谱中,苷元部分数据与槲皮素 ^{13}C -NMR谱数据相似,除了C-3向高场位移约 δ :2-3,C-2向低场位移约 δ :10,示C-3-OH被苷化。糖部分的6个碳信号与文献中甲基 β -D-吡喃半乳糖苷的化学位移基本一致^[4],提示化合物Ⅲ的苷元为槲皮素,且C-3-OH成苷。酸水解反应检出槲皮素和半乳糖,且化合物Ⅲ碳谱和氢谱数据与文献中槲皮素3-O- β -D-吡喃半乳糖苷基本一致^[5],故鉴定化合物Ⅲ为槲皮素3-O- β -D-吡喃半乳糖苷,即金丝桃苷。

化合物Ⅳ:黄色结晶性粉末,Mg-HCl反应阳性,Molish反应阳性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm:254,表明化合物Ⅳ为一黄酮苷类化合物。该化合物的酸水解反应给出了葡萄糖。在 ^1H -NMR谱中, δ :12.6(1H,s)示黄酮母核5-OH;较低场的3个质子 δ :7.95(1H,d, $J=2.0$ Hz),7.50(1H,dd, $J=2.0,8.1$ Hz)和6.92(1H,d, $J=8.1$ Hz)分别为B环C-2'-H,C-6'-H与C-5'-H,较高场的一组二重峰 δ :6.45(1H,d, $J=2.0$ Hz),6.22(1H,d, $J=2.0$ Hz)分别为A环C-8-H,C-6-H; δ :5.58(1H,d, $J=7.2$ Hz)示糖的端基质子。苷元部分数据与异鼠李素 ^{13}C -NMR谱数据相似^[3],但是C-3向高场位移约 δ :2-3,C-2向低场位移约 δ :10,示C-3-OH被苷化。糖部分的6个碳信号与文献中甲基 β -D-吡喃葡萄糖苷的化学位移基本一致^[6]。提示化合物Ⅳ的苷元为异鼠李素,且C-3-OH成苷。且碳谱数据与文献中异鼠李素3-O- β -D-

吡喃葡萄糖苷数据基本一致,故鉴定化合物Ⅳ为异鼠李素3-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

化合物Ⅴ:黄色粉末,Mg-HCl反应阳性,Molish反应阳性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm:257,359,表明化合物Ⅴ为一黄酮醇3-O-糖苷类化合物,用6% HCl水解检出槲皮素、葡萄糖和鼠李糖。该化合物的 ^{13}C -NMR数据显示3位羟基与糖部分成苷。它的糖部分 ^{13}C -NMR谱数据与文献中芦丁糖基基本一致^[7]。将该化合物与芦丁对照品共薄层色谱,Rf值一致。因此鉴定该化合物为芦丁。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1977.
- [2] Sun F X, Sun X Q. Studies in the chemical constituents of leaves of *Quercus dentata* Thunb. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(12): 802.
- [3] Markham K R, Ternai B, Stanley R, et al. Carbon-13NMR studies of flavonoids-Ⅱ naturally occurring flavonoids glycosides and their acylated derivatives [J]. *Tetrahedron*, 1978, 34: 1389-1397.
- [4] Xia C H. *Chemistry of Chinese Herbal Medicine* (中药化学) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1977.
- [5] Cheng M H, Liu F S. Studies on the sedative constituents of leaves of *Apocynum venetum* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1991, 16(10): 609-611.
- [6] Yu D C. *Handbook of Analysis Chemistry* (分析化学手册:第五分册) [M]. Fascicle 5. Beijing: Chemical Industry Press, 1989.
- [7] Wang Q, Li L Q, Li M Y. Studies of chemical constituents of *Macrosolen cochinchinensis* (Lour) BL. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1996, 27(9): 518-520.

五指毛桃化学成分研究

江 滨,刘占强,曾元儿*,徐鸿华

(广州中医药大学中药学院,广东 广州 510405)

五指毛桃又名南芪、五爪龙、五指牛奶、土北芪,为桑科植物粗叶榕 *Ficus hirta* Vahl. 的干燥根,具有健脾利湿、益肺止咳、舒筋通络的功效^[1],临床上主要用于治疗脾虚浮肿、食少无力、肝炎、风湿痹痛、肺癆咳嗽等症,原植物分布在我国南部及西南部地区,为华南地区较常用药用植物。有关五指毛桃化学成分的研究报道极少,本实验针对五指毛桃的氯仿及醋酸乙酯部位进行了化学成分的研究,从其乙醇提取物的氯仿及醋酸乙酯部位分离得到了4个化合

物,分别为补骨脂素(Ⅰ)、佛手柑内酯(Ⅱ)、 β -谷甾醇(Ⅲ)、邻苯二甲酸二异丁酯(Ⅳ)。

1 仪器与材料

Brucker AM-400 MHz 核磁共振仪;岛津5050A型质谱仪;美国Analect rfx65A型红外光谱仪;Spectronic G2紫外分光光度计;柱色谱用吸附剂为硅胶G(100~200目)(青岛海洋化工厂);薄层色谱用硅胶GF254(青岛海洋化工厂);其余试剂均为分析纯。五指毛桃药材2002年10月采自广东河

收稿日期:2004-12-21

基金项目:科技部重点攻关项目(2001-BA701A23-23)

* 通讯作者 曾元儿 Tel:(020)36585402 E-mail:zengyuaner@21cn.com

源,由广州中医药大学中药学院中药资源教研室徐鸿华教授提供并鉴定为桑科植物粗叶榕 *F. hitra* Vahl. 的干燥根。

2 提取分离

取五指毛桃药材 3 kg,粉碎后,置多功能提取罐中,用 8 倍量乙醇提取两次,第 1 次 4 h,第 2 次 2 h,合并提取液,减压浓缩回收乙醇得浸膏 150 g,在浸膏中加少量水使悬浮,依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇分别萃取,各部位萃取液分别减压浓缩得到浸膏。其中得氯仿部位浸膏 43 g,醋酸乙酯部位浸膏 31 g。合并氯仿、醋酸乙酯部位浸膏进行硅胶柱色谱分离,以石油醚(60~90 °C)-醋酸乙酯(20:1~1:1)系统梯度洗脱,再经制备薄层色谱进行纯化,得到 4 个化合物:补骨脂素(I)、佛手柑内酯(II)、β-谷甾醇(III)、邻苯二甲酸二异丁酯(IV)。

3 结构鉴定

化合物 I:无色针状结晶(醋酸乙酯),具升华性和蓝色荧光,能溶于氯仿、苯、丙酮、甲醇中,难溶于水。分子式: $C_{11}H_6O_3$; mp 159~161 °C。UV、IR、 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 光谱数据与文献报道化合物补骨脂素一致^[2],且薄层色谱与补骨脂素对照品的 R_f 值相符。

化合物 II:白色针状结晶(醋酸乙酯),具升华性和亮黄色荧光,异羟肟酸铁反应阳性,能溶于氯仿、苯、丙酮、甲醇中,难溶于水。分子式: $C_{12}H_8O_4$; mp 185~187 °C。UV λ_{max}^{MeOH} nm: 为 222,269; 1H -NMR ($CDCl_3$) δ : 8.15(1H, d, $J=9.7$ Hz, H-4), 7.58(1H, d, $J=2.4$ Hz, H-2'), 7.12(1H, t, $J=0.8$ Hz, H-8), 7.00(1H, dd, $J=0.8, 2.4$ Hz, H-3'), 6.26(1H, d,

$J=9.7$ Hz, H-3), 4.25(3H, OCH_3); ^{13}C -NMR δ : 161.2(C-2), 112.6(C-3), 139.2(C-4), 149.6(C-5), 112.7(C-6), 158.4(C-7), 93.9(C-8), 152.7(C-9), 106.4(C-10), 144.8(C-2'), 105.0(C-3'), 60.1(OCH_3); EI-MS (m/z): 216(M^+ , 100), 201(4), 188(2), 173(2), 145(1)。以上光谱数据与文献报道化合物佛手柑内酯相符^[3]。

化合物 III:白色针状结晶(甲醇);分子式: $C_{29}H_{50}O$; mp 123~124 °C, Libermann-Burchard 反应呈绿色,硅胶薄层色谱 R_f 值与 β-谷甾醇相同,且用 10% 硫酸乙醇显色加热后,在相同位置呈现相同颜色斑点,在高效液相色谱仪中,该化合物的保留时间与 β-谷甾醇对照品的保留时间也基本相同。光谱数据与文献报道化合物 β-谷甾醇相符^[4]。

化合物 IV:淡黄色油状液体,具升华性,能溶于苯、氯仿、丙酮、醋酸乙酯、甲醇中,难溶于水。分子式: $C_{16}H_{22}O_4$ 。光谱数据与化合物邻苯二甲酸二异丁酯相符^[5]。

References

- [1] Editorial Committee of Modern Chinese Materia Medica Dictionary. *Dictionary of Modern Traditional Chinese Materia Medica* (现代中药学大词典) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2001.
- [2] Fan J T. Isolate and determine psoralen and isopsoralen from *Fructus psoraleae* [J]. *J Guiyang Med Coll* (贵阳医学院学报), 2003, 28(2): 171-174.
- [3] Yuan Z, Zhao M F, Chen F K, et al. Chemical constituents from root and rhizome of *Glehnia littoralis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(12): 1063-1065.
- [4] Mao X W, Chen Y D, Yang L, et al. Study on alcohol-soluble compositions of fig leaf [J]. *Commun Forestry Chem* (林产化工通讯), 1999, 33(3): 11-13.
- [5] *Sadtler Standard 1H -NMR Spectra* [S]. 1979.

清香木姜子的化学成分研究

肖勇¹, 周红娇², 羊晓东¹, 赵静峰¹, 黄荣¹, 李良^{1*}

(1. 云南大学药学院 生物制药创新人才培养基地, 云南 昆明 650091; 2. 昆明荣军医院, 云南 昆明 650214)

清香木姜子 *Litsea euosma* W. W. Smith 系樟科木姜子属植物, 主要分布在热带及亚热带亚洲地区^[1], 民间用于治疗寒腹痛、水肿及风湿关节痛。清香木姜子的化学成分研究至今未见报道, 为研究其

活性成分, 本实验对采自云南西双版纳州的该种植物进行了化学成分研究, 从中分离鉴定了 7 个已知化合物, 其中包括 1 个阿朴吩生物碱, 1 个黄酮苷, 1 个新木脂素和 1 个甾体。分别鉴定为 laurilitsine

收稿日期: 2004-12-21

基金项目: 云南省教育科学基金资助项目(02Y018); 云南大学自然科学基金资助项目(2003Q010A)

作者简介: 肖勇(1974—), 男, 湖南邵阳人, 硕士生, 主要从事天然药物化学的研究工作。E-mail: yxayong168332@sina.com

* 通讯作者 李良 E-mail: liliang5758@sina.com