

化合物 IV:淡黄色针晶(甲醇):mp 258~260 C,ESI-MS m/z :595[M+1],564(-CH₂O),462(-132)。¹³C-NMR数据见表1,其理化性质与光谱数据和文献报道^[6]的黄华柳苷一致,鉴定化合物 IV 为黄华柳苷。

化合物 V:淡黄色针晶(甲醇),mp 248~250 C,ESI-MS m/z :595[M+1],462,301。¹H-NMR(DMSO-d₆) δ :12.80(1H,s,5-OH),7.57(1H,dd, $J=8.4,2.4$ Hz,H-6'),7.44(1H,d, $J=2.4$ Hz,H-2'),7.10(1H,d, $J=8.4$ Hz,H-5'),6.81(1H,s,H-3),6.79(1H,d, $J=2.4$ Hz,H-8),6.44(1H,d, $J=2.4$ Hz,H-6),5.41(1H,s),5.05(1H,d, $J=6.6$ Hz),分别为 α -ara- β -glc的端基H信号。¹³C-NMR数据见表1。该化合物经薄层酸水解检识,与葡萄糖阿拉伯糖对照品检查,Rf值一致,鉴定为香叶木素(2 \rightarrow 1)葡萄糖鼠李糖苷。

化合物 VI:淡黄色针晶(氯仿-甲醇),mp 241~243 C。光谱数据与文献报道^[7]的异槲皮苷一致。故鉴定化合物 VI 为异槲皮苷。

化合物 VII:淡黄色针晶(氯仿-甲醇),mp 257~259 C,ESI-MS m/z :462[M],301。¹³C-NMR数据见表1,光谱数据与文献报道^[8]的香叶木素 7-O- β -D-葡萄糖苷一致。

4 药理活性

经过药效学筛选,蓬子菜的抗下肢静脉炎有效部位中黄酮类成分较大,其中香叶木苷、黄华柳苷、香叶木素(2 \rightarrow 1)葡萄糖鼠李糖苷、香叶木素-7-O- β -D-葡萄糖苷均为首次从该药材中分离得到。文

献报道香叶木苷降低兔毛细血管渗透性作用较槲皮素和芦丁强,能通过延长去甲肾上腺素作用于静脉壁引起收缩的时间,从而增强静脉的张力,对于静脉有特异的亲和性而不影响动脉系统^[9]。

References:

- [1] Chen W Q. Datum of China Galium (Rubiaceae) [J]. *Acta Phytotaxom Sin* (植物分类学报), 1990, 28(4): 299-306.
- [2] Page R R, Da V S G. The reaction of some sand-dune plant species to experimentally imposed environmental change: A reductionist approach to stability [J]. *Vegetation*, 1985. 61 (1-3): 105-114.
- [3] Guo W G, Yu H Y. The extraction in compound prescribe of *Galium verum* L. treat thromboangiitis obliterans with 100 clinical cases by iontophoresis [J]. *Chin J Tradit Med Sci Technol* (中国中医药科技), 1997, 4(2): 115-116.
- [4] Chen D C. *The Handbook of Chemical Standard Sample of Traditional Chinese Drug* (中药化学标准品手册) [M]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 2000.
- [5] Nieto J L, Gutierrez A M. ¹H-NMR spectra at 360 MHz of diosmin and hesperidin in DMSO solution [J]. *Spectrosc Lett*, 1986, 19: 427-434.
- [6] Gong Y H. *Carbon-13-NMR Chemical Shift of Natural Organic Compound* (天然有机化合物¹³C-NMR化学位移) [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Publishing House, 1986.
- [7] Gvazava L. Polyphenolic compounds of *Digitalis ciliata*, *Euphorbia armena* and *Euphorbia glareosa* [A]. *2nd International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-2)* [M]. Basel: MDPI, 1999.
- [8] Ciolino H P, Wang T T, Yeh G C. Diosmin and diosmetin are agonists of the aryl hydrocarbon receptor that differentially affect cytochrome P450 1A1 activity [J]. *Cancer Res*, 1998, 58(13): 2754-2760.
- [9] Roux E. Therapeutic efficacy of daflon 500 mg in the treatment of chronic venous insufficiency in more than 100 patients [J]. *Tribune Med*, 1990, 337: 41-44.

木棉根化学成分的研究(III)

齐一萍,黎晨光*,李小梅**,郭舜民

(福建省医学科学研究所,福建 福州 350001)

木棉为木棉科木棉属植物,主要分布于广西、广东、四川、贵州和云南等省区。生于山地阳坡及村边、路旁,民间用来清热利湿、祛风除湿、活血消肿、散结止痛^[1]。研究报道从木棉根中分离得到豆甾醇、 α -蒎烯醇、齐墩果酸等化合物^[2,3]。本实验对木棉根成分

进行分离鉴定,从木棉根中分离得到的另外4个单体成分,经理化常数测定和光谱分析,分别鉴定为:羽扇豆醇、羽扇豆-20(29)-烯-3-酮、(24R)-5 α -豆甾-3,6-二酮和胆甾-4-烯-3,6-二酮,上述成分均首次从该植物中分离得到。

收稿日期:2005-01-20

基金项目:福建省自然科学基金资助项目(C0110025)

*黎晨光 福建医科大学 2000 级毕业实习生

**李小梅 福建中医学院 2000 级毕业实习生

1 仪器与材料

木棉 *Gossampinus malabarica* (L.) Merr. 根采自福州,由福建省中医药研究院李良官鉴定。熔点测定用 X4 型显微熔点仪(温度未校正)。红外光谱仪为美国 PE-683 型;溴化钾压片,UV-30 型紫外光谱仪,日本岛津,FINIJAN-MAT-8230 型质谱仪,美国。Bruker AM-40 MHz 型核磁共振。柱色谱和薄层色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂生产。

2 提取与分离

木棉根 50 kg,粉碎过 100 目筛,95%乙醇回流提取 3 次,每次 4 h,乙醇提取液减压浓缩至浸膏,醇浸膏吸附在硅胶上,通过硅胶柱色谱,用石油醚-醋酸乙酯(30:1)洗脱,分离得到结晶 I (500 mg)、II (100 mg)、III (70 mg)、IV (50 mg)。

3 鉴定

结晶 I:白色针晶(无水乙醇),mp 211~213 C,质谱测定相对分子质量为 426,分子式 $C_{30}H_{50}O$, IR, 1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据与文献报道^[4]完全一致,故鉴定为羽扇豆醇。

结晶 II:白色针晶(无水乙醇),mp 169~170 C,质谱测定相对分子质量为 424,分子式 $C_{30}H_{48}O$, IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3 020, 1 700, 1 380。MS m/z : 424 $[M]^+$ (60), 409 $[M-15]^+$ (25), 313 (40), 205 (104)。 1H -NMR(CDCl₃)(400 M) δ : 0.79(3H, s, H-28), 0.94(3H, s, H-25), 0.96(3H, s, H-27), 1.02(3H, s, H-24), 1.06(6H, 均 s, H-23, H-26), 1.67(3H, s, H-30), 1.90-2.0(2H, m, H-1a, H-21a), 2.40(3H, m, H-2, H-19), 4.56(1H, brs, H-29a), 4.67(1H, brs, H-29b)。 ^{13}C -NMR $\Delta\delta(C_{1-30})$: 39.6, 34.1, 218.1, 47.3, 54.9, 19.7, 33.5, 40.8, 49.8, 36.9, 21.4, 25.1, 38.1, 42.9, 27.4, 35.5, 43.0, 48.2, 47.9, 150.8, 29.8, 40.0, 26.6, 21.0, 16.0, 15.8, 14.4, 18.0, 109.4, 19.3。以上数据与文献报道^[5]完全一致,故鉴定为羽扇豆-20(29)-烯-3-酮。

结晶 III:白色针晶,mp 197~198 C,质谱测定相对分子质量为 428,分子式 $C_{29}H_{48}O_2$, UV $\lambda_{max}^{MeOH} nm$: 214。IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3 025, 2 960, 2 935, 2 871, 1 710, 1 465, 1 380。MS m/z : 428 $[M]^+$ (100), 413 $[M-15]^+$, 399 $[M-28]^+$, 287 $[M-SC]^+$, 259 $[M-SC-28]^+$, 245 $[M-SC-42]^+$, 231 $[M-SC-42-15]^+$, 189, 175, 149, 137, 121, 109, 98。

1H -NMR(CDCl₃)(400 M) δ : 0.68(3H, s), 0.80(3H, d, $J=6.5$ Hz), 0.83(3H, t, $J=6.5$ Hz), 0.91(3H, d, $J=6.5$ Hz), 0.94(3H, s)。 ^{13}C -NMR(DMSO) $\delta(C_{1-29})$: 38.0, 39.4, 209.1, 37.0, 57.5, 211.2, 46.6, 37.4, 53.4, 41.2, 21.7, 38.0, 43.0, 56.0, 24.0, 28.0, 56.6, 12.5, 12.0, 36.0, 18.7, 33.8, 26.0, 45.8, 29.1, 19.8, 19.0, 23.0, 12.0。以上数据与文献报道^[6]完全一致,故鉴定为(24R)-5 α -stigma-3,6-dione。

结晶 IV:白色针晶,mp 131~133 C,质谱测定相对分子质量为 398,分子式 $C_{27}H_{42}O_2$, UV λ_{max}^{OH} : 250 nm。IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 2 955, 2 856, 1 690, 1 640。 1H -NMR(C₆D₆)(400 M): 0.83(m), 0.95(d, $J=6.5$ Hz), 0.96(d, $J=6.5$ Hz), 1.05(d, $J=6.5$ Hz), 0.54(s), 0.65(s), 2.24(m), 2.53(dd, $J=15.8, 4.0$ Hz), 6.56(s)。 ^{13}C -NMR(DMSO) $\delta(C_{1-27})$: 35.6, 34.0, 197.6, 125.7, 160.1, 202.1, 46.7, 34.1, 50.9, 39.4, 21.0, 39.5, 42.5, 56.7, 24.3, 28.0, 56.5, 11.9, 17.2, 36.0, 19.0, 36.5, 24.0, 40.0, 28.2, 22.8, 22.7。以上数据与文献报道^[7]完全一致,故鉴定为cholest-4-ene-3,6-dione。

References:

- [1] Editorial Office of National Chinese Herbal Medicine Collection. *Collection of National Chinese Herbal Medicine* (全国中草药汇编) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1975.
- [2] Qi Y P, Cao J H, Deng F X, et al. Studies on the chemical constituents of *Gossampinus malabarica* (L.) Merr. [J]. *China J Chin Meter Med* (中国中药杂志), 1993, 18(12): 740.
- [3] Qi Y P, Guo S M, Xia Z L, et al. Studies on the chemical constituents of *Gossampinus malabarica* (L.) Merr. (I) [J]. *China J Chin Meter Med* (中国中药杂志), 1996, 21(4): 234-235.
- [4] Reynolds W F, McLean S, Poplawski J, et al. Total assignment of ^{13}C -NMR and 1H -NMR spectra of three isomeric triterpenol derivatives by 2D NMR: an investigations of the potential utility of 1H -NMR chemical shifts in structural investigations of complex natural products [J]. *Tetrahedron*, 1986, 42(13): 3419-3428.
- [5] Hisham A, Kumar G J, Fujimoto Y, et al. Salacianone and salacianol, two triterpenes from *Salacia beddomei* [J]. *Phytochemistry*, 1995, 40(4): 1227-1231.
- [6] Elvira M, Gaspar M, das Nevens H J C. Steroidal constituents from mature wheat straw [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(2): 523-527.
- [7] Aiello A, Fattorusso E, Mangno S, et al. Steroids of the marine sponge *Cinachyra tarentina*: Isolation of cholest-4-ene-3, 6-dione [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(1): 281-285.