

化合物Ⅹ:黄色粉末,mp 312~314 ℃,易溶于甲醇。氢谱、碳谱数据与文献值^[8]对照,确定化合物Ⅹ为槲皮素。

化合物Ⅺ:黄色粉末,mp 306~308 ℃,易溶于甲醇。氢谱、碳谱数据与文献值^[9]对照,确定化合物Ⅺ为山柰酚-3-O-葡萄糖苷。

化合物Ⅻ:黄色固体粉末,易溶于DMSO。氢谱、碳谱数据与文献值^[8]对照,确定化合物Ⅻ为6,7-二甲氧基-5,4'-二羟基黄酮醇-3-O-葡萄糖苷。

化合物ⅩⅠ:黄色无定形粉末,mp 328~330 ℃,易溶于甲醇。氢谱、碳谱数据与文献值^[8,9]对照,确定化合物ⅩⅠ为木樨草素。

化合物ⅩⅡ:黄色粉末,易溶于甲醇。氢谱、碳谱数据与文献值^[8,9]对照,确定化合物ⅩⅡ为芹菜素-7-O-葡萄糖苷。

化合物ⅩⅢ:黄色无定形粉末,易溶于甲醇。氢谱、碳谱数据与文献值^[8,9]对照,确定化合物ⅩⅢ为3'-甲氧基-5,4'-二羟基黄酮-7-O-葡萄糖苷。

化合物ⅩⅣ:黄色粉末。氢谱、碳谱数据与文献值^[10]对照,确定化合物化合物ⅩⅣ为木樨草素-7-O-葡萄糖苷。

References:

[1] Brieskorn C, Hi Dohling H J. Natural and synthetic deriva-

tives of carnosol acid [J]. *Unters Forsch*, 1969, 144 (1): 129-132.
 [2] Gao Y X. Study on essential oil extraction by CO₂ super critical fluid [J]. *Food Ferment Ind* (食品发酵工业), 1996(6): 6-12.
 [3] Mu N A, To Shimitsv H K. Chemical and pharmaceutical studies on medicinal plants in paraguay, Studies on "ROMERO" [J]. *Agric Food Chem*, 1992, 32: 415-420.
 [4] Marie-Elisabeth C, Claudette B R. Antioxidant constituents in Sage (*Salvia officinalis*) [J]. *Agric Food Chem*, 1994, 42: 665-669.
 [5] Zhang L Z, Zhao W H, Guo Y J, et al. Studies on chemical constituents in fruits of Tibetan medicine *Phyllanthus emblica* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2003, 28 (10): 940-943.
 [6] Meng Q H, Ji Y F, Zhang Y Q. The extraction of paeonol and the synthesis of its derivatives [J]. *J Xuzhou Normal Univ, Nat Sci* (徐州师范大学学报:自然科学版), 1998, 16 (2): 41-43.
 [7] Chen W, Zou S Q, Li K Q. Extracting and identifying ursolic acid from *Hedyotis corymbosa* Lam [J]. *J Yichun Univ, Nat Sci* (宜春学院学报:自然科学版), 2004, 26(6): 1-3.
 [8] Gong Y H. ¹³C-NMR Chemical Shift of Natural Organic Compounds (天然有机化合物的¹³C-NMR核磁共振化学位移) [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Publishing House, 1986.
 [9] Wagner H, Chari V M, Sonnenbichler J. ¹³C-NMR-Spektrennatürlich vorkommender flavonoide [J]. *Tetrahedron Lett*, 1976, 21: 1799-1802.
 [10] Asada H, Miyase Y, Fukushima S. Sesquiterpene lactones from *Ixerist amagawaensis* Kitam [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(5): 1724-1727.

雷公藤化学成分的研究

阙慧卿¹, 耿莹莹², 林 毅¹, 李援朝³

(1. 福建省医学科学研究所 福建省医学测试重点实验室, 福建 福州 350001; 2. 福建省药品检验所, 福建 福州 350001; 3. 中国科学院上海生命科学研究院药物研究所, 上海 201203)

雷公藤 *Tripterygium wilfordii* Hook. f. 系卫矛科雷公藤属植物, 用于治疗类风湿性关节炎、慢性肾炎、红斑狼疮、接触性皮炎等自身免疫性疾病, 均有显著性疗效。为了更深入地认识和研究雷公藤, 本实验将其根皮提取物经溶剂处理, 硅胶柱色谱分离, 初步得到 4 种化学成分。经过理化常数、光谱数据分析, 并与对照品及文献报道的数据对照, 鉴定了这 4 个化合物, 分别为: 雷公藤内酯甲 (wilforlide A, I)、雷公藤内酯三醇 (triptriolide, II)、雷酚新内酯 (neotriptophenolide, III)、雷公藤醌 A (triptoquinonoic acid A, IV)。化合物 IV 首次从雷公藤中

分得。

1 仪器与材料

紫外光谱用 UV-300 紫外分光光度计测定, 红外光谱用 Perkin-Elmer TE599D 红外光谱仪测定 (KBr 压片), ¹H-NMR 用 UNITY-500 型核磁共振仪测定, MS 用 Finnigan-MAT-312 质谱仪测定。熔点用 X₁ 显微熔点测定仪测定。薄层色谱用硅胶 G, 柱色谱用硅胶 (100~200 目) 均为青岛海洋化工厂产品。常规提取分离用石油醚、醋酸乙酯、氯仿等均为上海联试化学试剂厂分析纯产品。显色剂: 2% 香草醛浓硫酸, 5% 磷钼酸乙醇, Kedde 试剂

(2.5% 3,5-二硝基苯甲酸乙醇溶液和10% NaOH溶液)。雷公藤药材采自福建泰宁,由福建师范大学生物系林来官教授鉴定。

2 提取与分离

雷公藤根皮粉碎,用乙醇渗漉提取,浓缩,加水产生沉淀和水溶液,水溶液用氯仿萃取,浓缩氯仿液成棕色浸膏,浸膏溶解并在硅胶上,上柱,用石油醚-醋酸乙酯(4:1~1:4)洗脱,TLC检测流份,展开剂为石油醚-醋酸乙酯(90:10~60:40),显色剂:5%磷钼酸,2%香草醛浓硫酸,Kedde试剂。合并含有相同斑点的流份,分别得到1~4四份不同部位的流份。取1号合并液用二氯甲烷-石油醚反复重结晶得到化合物IV,取2号合并液蒸干,重新溶解,并在硅胶上,上小柱,用醋酸乙酯-石油醚(1:9)洗脱,TLC检查流份,合并相同斑点的流份,浓缩,用二氯甲烷-甲醇反复重结晶,得化合物I;将3号合并液蒸干,重新溶解,并在硅胶上,上小柱,用纯氯仿洗脱,TLC检查流份,展开剂用氯仿-甲醇,合并相同斑点的流份,用二氯甲烷-石油醚反复重结晶,得到化合物III;将4号合并液蒸干,重新溶解,并在硅胶上,上小柱。用氯仿-甲醇(10:1)洗脱,TLC检查,合并相同的流份,用二氯甲烷-石油醚反复重结晶,得到化合物II。

3 鉴定

化合物I:无色针晶,mp 226~227℃。用5%磷钼酸显青兰色斑点,用Libermann-Burchard显紫红色斑点。相对分子质量为454。与雷公藤内酯甲的对照品结晶混合,熔点不变。UV、IR、MS,¹H-NMR数据与文献报道^[1]的雷公藤内酯甲的数据一致,故确定化合物I为雷公藤内酯甲。

化合物II:白色簇晶,mp 213~214℃,相对分子质量为378。Kedde试剂显紫红色斑点,与雷公藤内酯三醇的对照品结晶混合,熔点不变,TLC Rf值与对照品一致。UV、IR、MS,¹H-NMR数据与文献报道^[2]的雷公内酯三醇的数据一致,故确定化合物II为雷公藤内酯三醇。

化合物III:无色片状结晶,mp 189~191℃,相对分子质量为342,Kedde试剂显紫红色,与雷酚新内酯的对照品结晶混合,熔点不变,TLC Rf值与对照品一致,故确定化合物III为雷酚新内酯。

化合物IV:淡黄色结晶,mp 179~181℃,香草醛浓硫酸试剂显黄色,分子式:C₂₀H₂₄O₄,相对分子质量:328。UV、IR,¹H-NMR与化合物I,II比较均具有α,β-不饱和五元内酯环的吸收峰,UV 260 nm推测有一个苯酰基,IR谱1 710 cm⁻¹推测有羰基,在1 680,1 650,1 605 cm⁻¹处有吸收峰,可推测存在苯酰基,从¹H-NMR谱图可推断有一个异丙基δ: 3.01(1H, Sept, d, J=6.8 Hz),两个甲基δ: 1.18(3H, s), 1.12(3H, s), 和一个羧基δ 6.38(1H, d, J=1.0 Hz)。具体鉴定数据为UV λ_{max}^{MeOH} nm (ε): 231(10 000), 260(15 000)。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 1 710, 1 680, 1 650, 1 605, 1 298, 1 266, 1 100, 911, 735。EIMS m/z: 328(M⁺, 100), 313(26), 310(68), 295(32), 282(23), 267(32), 229(41), 204(46), 191(29), 189(24)。¹H-NMR δ: 1.12(3H×2, d, J=6.8 Hz, H-16, 17), 1.18(3H, s, H-20), 1.41(1H, m, H-1), 1.56(1H, m, H-6), 2.12(3H, s, H-19), 2.22-2.26(2H, m, H-5, 6), 2.39(1H, ddd, J=20.5, 11.2, 6.8 Hz), 2.42-2.63(2H, m, H-2), 2.77(1H, m, H-1), 2.80(1H, ddd, J=20.5, 6.4, 1.0 Hz, H-7), 3.01(1H, sept, d, J=6.8, 1.0 Hz, H-15), 6.38(1H, d, J=1.0 Hz, H-12)。EI-MS m/z: 328[M]⁺(100), 313[M-Me]⁺(26), 310(68), 295(32), 282(23), 228(39), 204(46), 191(29)。综合图谱数据分析并与参考文献报道^[4]的从东北雷公藤 *T. regelii* Sprague 中分离到的雷公藤醌A是一致的,但该化合物是首次从雷公藤中分离到。已证实该化合物对大鼠关节炎有抑制作用^[4],也作为细胞凋亡诱导剂,用于癌症、自身免疫疾病和肝病^[5],体外对P388白血病细胞株有明显的抑制活性。以上数据与文献报道^[4]的雷公藤醌A基本一致。

References:

- [1] Qin G W, Yang X M, Gu W H, et al. Structural studies of triptrolide A and B [J]. *Acta Chim Sin* (化学学报), 1982, 40(7): 637-646.
- [2] Ma P C, Lu X Y, He C H, et al. Structural study of triptrolide isolated from *Tripterygium wilfordii* [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1991, 33(5): 370-377.
- [3] Deng F X, Zhou B N, Song G Q, et al. The composition of *Tripterygium wilfordii* III [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1982, 17(2): 146-149.
- [4] Shishido K, Nakano K, Werhshi N K, et al. Diterpene quinoides from *Tripterygium wilfordii* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(3): 731.