

1.60 (1H, m, C-7-OH), 1.36 (3H, m, angeloyl- α -CH₃), 1.33 (3H, s, CH₃-18), 1.13 (3H, d, $J=8.7$ Hz, CH₃-17)。以上数据与戈米辛B(gomisin B)的波谱数据相同^[8], 该化合物也称为五味子酯乙(schisantherin B)^[1]。

化合物Ⅷ: 棕色膏体, ¹H-NMR光谱数据与文献报道的数据对照, 确定其为3-羟甲基-2-糠醛^[9]。

化合物Ⅸ: 白色粉末, ESI-MS、¹H-NMR及¹³C-NMR光谱数据与文献报道的数据对照, 确定其为丁二酸(succinic acid)^[10]。

化合物X: 白色粉末, ESI-MS、¹H-NMR及¹³C-NMR光谱数据与文献报道的数据对照, 确定其为2-羟基-丁二酸^[10]。

References:

- [1] Song Z Y. *Modern Researches of Traditional Chinese Medicines* (中草药现代化研究, 第一卷) [M]. Vol 1. Beijing: Peking Medical College and Peking Union Medical College, United Press, 1995.
- [2] Ikeya Y, Taguchi H, Sasaki H, *et al.* The constituents of *Schizandra chinensis* Baill. V. ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy of dibenzocyclooctadiene lignans [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28(8): 2414-2421.
- [3] Ikeya Y, Taguchi H, Yosioka I, *et al.* The constituents of

Schizandra chinensis Baill. V. The structures of four new lignans, gomisin N, gomisin O, epigomisin O, gomisin E, and transformation of gomisin N to deangeloylgomisin B [J]. *Chem Pharm Bull*, 1979, 27(11): 2695-2709.

- [4] Marek J, Slanina J. Gomisin N. [J]. *Acta Crystallogr C*, 1998, (54): 1548-1550.
- [5] Ikeya Y, Taguchi H, Yosioka I. The constituents of *Schizandra chinensis* Baill. X. The structures of γ -schizandrin and four new ligans, (-)-gomisin L₁ and L₂, ($\pm$)-gomisin M₁ and (+)-gomisin M₂ [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(1): 132-139.
- [6] Ikeya Y, Taguchi H, Mitsuhashi H, *et al.* A lignans from *Schizandra chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(2): 569-573.
- [7] Ikeya Y, Taguchi H, Yosioka I. The constituents of *Schizandra chinensis* Baill. VI. The structures of three new ligans, (-)-gomisin K₁ and (+)-gomisin K₂ and K₃ [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28(8): 2422-2427.
- [8] Ikeya Y, Taguchi H, Yosioka I, *et al.* The constituents of *Schizandra chinensis* Baill. I. Isolation and structure determination of five new ligans, gomisin A, B, C, F, G, and the absolute structure of schizandrin [J]. *Chem Pharm Bull*, 1979, 27(6): 1383-1394.
- [9] Dai H F, Zhou J, Peng Z G, *et al.* Studies on the chemical constituents of *Schizandra chinensis* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2001, 13(1): 24-26.
- [10] He L W, Meng Z M. Studies on the chemical constituents of *Alternanthera philoxeroides* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1995, 25(6): 263-267.

达乌里秦艽化学成分的研究

杨 婕¹, 马 骥², 周东星³, 何 兰^{1*}

(1. 北京师范大学 化学系, 北京 100875; 2. 第一军医大学 中医系, 广东 广州 510515;

3. 江苏省中医药研究院, 江苏 南京 210000)

秦艽为常用中药, 是众多祛风湿剂的主要原药材。其来源于龙胆科龙胆属(*Gentiana* L.) 秦艽组植物。该组植物全世界约20种, 我国有17种, 作为药用的有12种, 《中国药典》2005年版将其中的秦艽 *Gentiana macrophylla* Pall.、麻花秦艽 *G. straminea* Maxim.、粗茎秦艽 *G. crassicaulis* Duthie ex Burk. 和小秦艽 *G. dahurica* Fisch. 4种植物收载作为中药秦艽的基原植物, 以根入药, 具有祛风湿、退虚热、止痹痛的功能。主要用于风湿性关节炎、低热和小儿疳积发热等症^[1]。

已经明确4种秦艽基原植物根中的共性成分是龙胆苦苷(gentiopicroside)、当药苦苷(swertamarin)、当药苷(sweroside)等^[1]。秦艽本不含生物

碱, 在提取分离过程中使用氨液, 使得化学很不稳定的龙胆苦苷(裂环烯醚萜类)与氨水反应, 形成矫作物(artifacts): 秦艽碱甲素、秦艽碱乙素及秦艽碱丙素等。所以在早期的文献中, 均以生物碱作为秦艽药材的主要成分, 即使是今天, 生物碱仍作为秦艽的主要质量标准控制成分之一。

目前, 国内外涉及到秦艽的文献绝大多数是关于其生物碱或环烯醚萜苷测定方面的报道, 有关4种秦艽系统的化学成分或组分的分离、鉴定研究工作报道的很少, 致使人们对秦艽基原植物各自特异的化学组成了解甚少, 本项目拟先从小秦艽入手, 开展对其化学成分的研究, 明确其主要化学成分, 寻找特征性成分, 以期对小秦艽药材客观评价和制定多

基原的中药秦艽药材指纹鉴定图谱及生产质量管理规范提供依据。

从小秦艽的氯仿提取物中分离到了6个化合物,分别为:秦艽碱甲素(I)、秦艽碱乙素(II)、秦艽碱丙素(III)、3,4-二羟基-8-甲基-1H-吡喃[3,4-c]吡啶-1-醇(IV)、苯甲酰胺(V)和谷甾醇(VI)。其中化合物IV~VI为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

北京科泰显微熔点仪;AVATAR-360FT-2R 红外光谱仪,KBr 压片;Burker Ac-80&Ac-500 型核磁共振仪;HP-5988 型和 ZAB-HS 型质谱仪;Perkin Elmer 343 型旋光仪;钠灯,波长 589 nm;温度 20℃;硅胶 200~300 目及硅胶 GF₂₅₄ 均为中国烟台源博硅胶有限责任公司产品。

小秦艽 *G. dahurica* Fisch. 购自陕西汉中,由第一军医大学中药室马骥教授鉴定。

2 提取与分离

小秦艽根 2.5 kg,粉碎,用 10% 氨水碱化 1 h 后,加 95% 工业乙醇室温浸 48 h×3,浓缩得乙醇浸膏。该浸膏用 10% HCl 溶解后滤过,滤液以 K₂CO₃ 调 pH 9,用氯仿萃取至水溶液中无生物碱,浓缩氯仿提取液得浸膏 26 g。

小秦艽氯仿浸膏 26 g 经硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮梯度洗脱,TLC 跟踪,合并相同成分,共得 10 个流份段 A~J。B 流份经多次硅胶柱,用石油醚-丙酮洗脱,以丙酮重结晶,得无色针状化合物 VI;F 组分经硅胶柱色谱,用石油醚-丙酮梯度洗脱,得到 F₁~F₅ 5 组分;F₃ 组分用石油醚-丙酮洗脱,丙酮反复重结晶,得无色针状化合物 I;F₄ 组分经多次硅胶柱色谱,用石油醚-丙酮洗脱,以甲醇重结晶,得无色片状化合物 V;H 组分经反复硅胶柱色谱,以丙酮重结晶,依次得到无色针状化合物 II、无色针状化合物 IV 及淡黄色片状化合物 III。

3 结构鉴定

化合物 I:无色针状晶体,易溶于丙酮、氯仿;mp 84℃;IR_{max}^{KBr} cm⁻¹:1 720,1 300,1 280,1 126;¹H-NMR(CDCl₃,500 MHz)δ:3.12(2H,t,J=6.0 Hz,H-4),4.60(2H,t,J=6.0 Hz,H-3),5.63(1H,d,J=11.2 Hz,H-1'),5.85(1H,d,J=17.5 Hz,H-2'),6.82(1H,dd,J=11.2,17.5 Hz,H-2'),8.89(1H,s,H-6),9.22(1H,s,H-8)。该化合物的波谱数据与文献报道的秦艽碱甲素一致^[2],故化合物 I 为秦艽碱甲素。

化合物 II:无色针状晶体,易溶于丙酮、氯仿;

mp 129℃(丙酮);IR_{max}^{KBr} cm⁻¹:3 421,1 722,1 608,1 091;¹H-NMR(CDCl₃,500 MHz)δ:2.69(3H,s,CH₃),3.08(2H,t,J=5.9 Hz,H-4),4.59(2H,t,J=6.1 Hz,H-3),7.15(1H,s,H-5),9.17(1H,s,H-8);¹³C-NMR(CDCl₃,125 MHz)δ:24.8(CH₃),27.2(C-4),66.7(C-3),117.7(C-5),118.9(C-9),121.1(C-8),148.0(C-6),151.4(C-10),163.6(C-1)。该化合物的波谱数据与文献报道的秦艽碱乙素一致^[2,3],故化合物 II 为秦艽碱乙素。

化合物 III:淡黄色针状晶体,易溶于丙酮、氯仿;mp 215~220℃;IR_{max}^{KBr} cm⁻¹:3 219,3 024,1 632,1 527,1 414,1 315,1 235;¹H-NMR(CDCl₃,500 MHz)δ:1.26(3H,d,J=6.4 Hz,CH₃),3.04(1H,t,J=4.8 Hz,H-4),3.08(1H,t,J=5.0 Hz,H-4'),4.36(1H,t,J=6.2 Hz,H-3),4.42(1H,t,J=6.0 Hz,H-3'),4.90(1H,brs,H-1),6.16(1H,s,NH),7.94(1H,d,J=7.2 Hz,H-8),9.80(1H,s,CHO);¹³C-NMR(CDCl₃,125 MHz)δ:25.1(Me),46.4(C-4),64.9(C-3),66.2(C-1),114.0(C-8),147.6(C-9),150.4(C-5),154.4(C-6),185.0(C-10),191.2(CHO)。该化合物的波谱数据与文献报道的秦艽碱丙素一致^[2,4],故化合物 III 为秦艽碱丙素。

化合物 IV:无色针状晶体,易溶于丙酮、氯仿;mp 160℃;IR_{max}^{KBr} cm⁻¹:3 425,3 071,1 600;¹H-NMR(CDCl₃,500 MHz)δ:2.62(3H,s,CH₃),2.66(1H,m,H-4),3.05(1H,td,J=12.5,6.5 Hz,H-3),3.07(1H,brs,活泼氢),3.97(1H,dd,J=11.5,6.5 Hz,H-4'),4.3(1H,td,J=12.0,3.2 Hz,H-3'),6.05(1H,s,H-1),6.95(1H,d,J=5.1 Hz,H-5),8.35(1H,d,J=5.1 Hz,H-6);¹³C-NMR(CDCl₃,125 MHz)δ:21.3(CH₃),27.7(C-4),56.4(C-3),88.9(C-1),121.5(C-5),129.1(C-9),143.5(C-10),147.6(C-6),156.7(C-8)。该化合物的波谱数据与文献报道的 3,4-二氢-8-甲基-1H-吡喃[3,4-c]吡啶-1-醇一致^[5],故化合物 IV 为 3,4-二氢-8-甲基-1H-吡喃[3,1-c]吡啶-1-醇。

化合物 V:无色片状晶体,易溶于丙酮、氯仿;mp 124℃(丙酮);该化合物的 IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 波谱、理化数据与文献报道的苯甲酰胺一致^[6],故化合物 V 为苯甲酰胺。

化合物 VI:无色针状晶体,易溶于氯仿;mp 110~112℃;其 EIMS、IR、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与文献报道的谷甾醇一致^[6],故化合物 VI 为谷甾醇。

References:

- [1] Zou R H. *Resource Science of Chinese Medicinal Materials* (中药资源学) [M]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical and Technology Science Publishing House, 1993.
- [2] Sun N J, Xia C F. Study on the chemical constituents from *Gentiana rigescens* [J]. *Chin Herb Bull* (中药通报), 1984, 9 (1): 33-34.
- [3] Liang X T, Yu D Q, Fu F Y. Study on the chemical constituents from *Gentiana macrophylla* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1964, 11(6): 412-415.
- [4] Xu Y N, Shan Z Y, Wang Z Y. Chemical constituents from flowers of *Eupatorium adenophorum* [J]. *Bot Yunnan* (云南植物研究), 1988, 10(2): 238-240.
- [5] Marekov N, Popov St. New alkaloids isolated from plants of the Gentianaceae family [J]. *Izv Otd Khim Nauki Bulg Akad Nauk*, 1970, 2(3): 575-582.
- [6] Lord G H, Millard B J, Memel Joachim J. High resolution mass spectrometry Part XI. loss of water from the molecular ions of aromatic amides [J]. *J Chem Soc Perkin Trans 1*, 1973, (6): 572-574.
- [7] Liang X T, Yu D Q, Fu F Y. Study on the chemical constituents from *Gentiana macrophylla* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1964, 11(6): 412-415.

蓝刺头化学成分的研究

汪毅, 李锐*, 孟大利, 许婧, 孟庆玲

(沈阳药科大学 天然药物研究室, 辽宁 沈阳 110016)

蓝刺头 *Echinops latifolius* Tausch 又名禹州漏芦、火球花, 为菊科蓝刺头属植物, 主产于我国东北、华北及西北地区。《中国药典》2005 年版收录了蓝刺头及同属植物华东蓝刺头 *E. grijsii* Hance 作为禹州漏芦入药。禹州漏芦味苦、性寒、归胃经, 具有清热解毒、排脓止血、消痈下乳的功效, 用于治疗诸疮痈肿、乳痈肿痛、乳汁不通、瘰癧疮毒等症^[1]。现代药理研究表明蓝刺头根提取物有明显的保肝及抗炎作用^[2,3]。该属植物中含有大量的噻吩类化合物, 具有依赖长波紫外光(UVA)的抗病毒、抗真菌、杀虫及抗癌作用^[4~6]。以往文献报道了蓝刺头根中含有包括噻吩类化合物在内的 9 个单体和一种混合物^[7]。为了阐明蓝刺头的药效物质基础, 作者对蓝刺头根进行了系统的化学成分研究。从其干燥根 95% 醇提取物的脂溶性部分中, 经反复硅胶柱色谱分离得到了 6 个化合物, 根据理化性质和光谱分析分别鉴定为蒲公英萜醇乙酸酯(I)、 β -谷甾醇(II)、熊果酸(III)、对-羟基苯醋酸乙酯(IV)、香草醛(V)和胡萝卜苷(VI)。其中化合物 IV 为首次从蓝刺头属中分离得到, 化合物 III、V 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

核磁共振光谱用 Bruker ARX-300 型核磁共振仪测定(TMS 内标); 熔点用 Yanaco MP-S3 显微熔点测定仪测定; TLC 用硅胶 GF₂₅₄, 柱色谱硅胶(200~300 目)均系青岛海洋化工厂生产; 试剂规格均为分析纯; 所用药材于 2003 年 9 月采自内蒙古自

治区赤峰市, 由沈阳药科大学孙启时教授鉴定。

2 提取与分离

蓝刺头干燥根 8.0 kg, 依次用 95% 及 70% 乙醇回流提取, 提取液减压回收溶剂至小体积。95% 乙醇提取物用水混悬后, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇萃取。石油醚萃取层 135.0 g 及氯仿萃取层 18.0 g 经反复硅胶柱色谱分离, 用石油醚-醋酸乙酯进行梯度洗脱, 经处理得到化合物 I (125 mg)、II (34 mg)、III (12 mg)、IV (9 mg)、V (11 mg)、VI (85 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶(石油醚), mp 301.0~302.0 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, 10% 硫酸乙醇溶液显紫色。¹H-NMR(CDCl₃) δ : 0.82~1.09(24H, m, 8 $\times$ CH₃), 1.25~1.94(19H, m), 2.04(3H, s, -CH₃-CO-), 4.46(1H, dd, J =9.8, 5.9 Hz, H-3), 5.53(1H, d, J =5.0 Hz, H-15)。¹³C-NMR(CDCl₃) δ : 15.5(C-25), 16.6(C-24), 17.5(C-11), 18.7(C-6), 21.3(C-30), 21.3(-CH₃-CO-), 23.5(C-29), 25.9(C-2), 28.0(C-26), 28.8(C-23), 29.7(C-20), 29.8(C-26), 29.9(C-28), 33.1(C-7), 33.3(C-16), 33.7(C-21), 35.1(C-17), 35.8(C-12), 36.7(C-13), 37.4(C-22), 37.6(C-10), 37.7(C-4), 37.9(C-1), 39.0(C-8), 41.2(C-19), 48.8(C-18), 49.2(C-9), 55.7(C-5), 81.0(C-3), 116.9(C-15), 158.0(C-14), 170.9(-CO-)。以上数据与文献报道一

收稿日期: 2005-04-25

作者简介: 汪毅(1978-), 男, 辽宁沈阳人, 2002 年毕业于沈阳药科大学药学院, 现为沈阳药科大学博士研究生。

* 通讯作者 李锐 Tel: (024)23986476 E-mail: proflixian@sina.com