

152 (18), 118 (15)。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 6.79 (1H, s, H-3), 6.19 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.49 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 7.93 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.92 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 12.96 (5-OH), 10.82 (7-OH), 10.35 (4'-OH)。¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ: 164.1 (C-2), 102.8 (C-3), 181.8 (C-4), 161.4 (C-5), 98.8 (C-6), 163.7 (C-7), 93.9 (C-8), 157.2 (C-9), 103.7 (C-10), 121.1 (C-1'), 128.5 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5'), 161.4 (C-4')。与对照品对照 R_f 值一致, 且以上数据与文献报道^[3]的一致, 故鉴定为芹菜素。

化合物Ⅲ: 淡黄色粉末, mp 225~227 °C。FAB-MS *m/z*: 475.2 [M+H]⁺。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 6.85 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-6), 6.84 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-8), 7.94 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, *J* = 8.5 Hz, H-3', 5'), 12.95 (5-OH), 10.40 (4'-OH), 5.29 (1H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1''), 3.30-3.42 (4H, m, 糖环上的 H-), 4.13 (2H, q, *J* = 6.0 Hz, -OCH₂-), 1.19 (3H, t, *J* = 6.0 Hz, CH₃-)。¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ: 164.5 (C-2), 103.3 (C-3), 182.1 (C-4), 161.5 (C-5), 99.3 (C-6), 162.6 (C-7), 94.9 (C-8), 157.1 (C-9), 105.6 (C-10), 121.1 (C-1'), 128.6 (C-2', 6'), 116.2 (C-3', 5'), 161.3 (C-4'), 99.5 (C-1''), 72.9 (C-2''), 75.5 (C-3''), 71.4 (C-4''), 75.3 (C-5''), 168.8 (C-6''), 60.9 (CH₂), 14.1 (CH₃)。根据以上数据并参照文献鉴定化合物Ⅲ为芹菜素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸乙酯^[4,5]。

化合物Ⅳ: 淡黄色粉末, mp 236~239 °C。FAB-MS *m/z*: 483.1 [M+Na]⁺。EI-MS *m/z*: 270 (100), 152 (20), 118 (12)。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 6.86 (1H, s, H-3), 6.45 (1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-6), 6.85

(1H, d, *J* = 2.0 Hz, H-8), 7.94 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-3', 5'), 12.97 (5-OH), 10.39 (4'-OH), 5.30 (1H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1''), 3.33-3.42 (4H, m, 糖环上的 H), 3.66 (3H, s, CH₃O-)。¹³C-NMR (DMSO-d₆) δ: 164.3 (C-2), 103.1 (C-3), 182.0 (C-4), 161.4 (C-5), 99.0 (C-6), 162.4 (C-7), 94.6 (C-8), 156.9 (C-9), 105.5 (C-10), 121.0 (C-1'), 128.6 (C-2', 6'), 116.0 (C-3', 5'), 161.2 (C-4'), 99.3 (C-1''), 72.7 (C-2''), 75.4 (C-3''), 71.3 (C-4''), 75.1 (C-5''), 169.2 (C-6''), 52.0 (CH₃)。根据以上数据并参照文献鉴定化合物Ⅳ为芹菜素-7-O-β-D-吡喃葡萄糖醛酸甲酯^[4,6]。

化合物Ⅴ: 白色粉末, mp 194~196 °C。EI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR数据与文献报道^[7]的一致, 故鉴定为 3,4-二羟基苯甲酸, 即原儿茶酸。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1986.
- [2] Tian J, Sun H D. Chemical constituents of *Clerodendrum indicum* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1999, 11(3): 1-5.
- [3] Chen S B, Wang L W, Gao G Y, et al. Studies on flavonoids from *Aquilegia oxysepala* Trautv. et Mey [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1999, 24(3): 158-160.
- [4] Zhang W D, Chen W S, Wang Y H, et al. Two new glycosides from *Erigeron breviscapus* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 26(10): 689-690.
- [5] Picher M T, Seoane E, Tortajada A. Flavones, sesquiterpene lactones and glycosides isolated from *Centaurea aspera* var. *stenophylla* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23(9): 1995-1998.
- [6] Rao E V, Rao M A. Apigenin-7-O-methylglucuronide from *Adenocalymma alliaceum* [J]. *Curr Sci*, 1982, 51 (21): 1040.
- [7] Yin F, Cheng L, Lou F C. Studies on the constituents of *Citrus medica* [J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), 2004, 2(3): 149-151.

拔毒散化学成分的研究

李维峰^{1,2}, 宋启示^{1*}, 项伟¹, 杨淑敏¹

(1. 中国科学院西双版纳热带植物园, 云南 昆明 650223; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

拔毒散为锦葵科黄花稔属植物拔毒散 *Sida szechuensis* Matsuda 的全草, 在云南作为常用中药王不留行习用品种, 又名小拔毒、迷马庄、小粘药等,

主要分布于滇、黔、川等省, 在云南主要分布于以西双版纳为主的滇南地区。《滇南本草》记载“王不留行, 一名拔毒散。味苦, 性寒, 治妇人乳汁不通, 乳痈,

收稿日期: 2006-01-26

基金项目: 中国科学院知识创新基地基金资助

作者简介: 李维峰, 男, 硕士研究生, 研究方向为民族药。E-mail: liwf@xtbg.ac.cn

* 通讯作者 宋启示 E-mail: songqs@xtbg.ac.cn

乳结红肿,消诸疮肿毒,治小儿尿血,血淋,祛皮肤(瘙痒),消风解热。梗叶,细末醋调,敷痈疽疮溃散”^[1]。我国民间用于治疗急性乳腺炎、急性扁桃体炎、肠炎、菌痢、妇女闭经以及疔疮、肿毒、跌打损伤等^[2]。拔毒散的化学成分研究较少^[3~5],为了进一步探明其有效成分,笔者对拔毒散的地上部分进行了化学成分研究,从中分离到了 7 个化合物,分别鉴定为:α-蜕皮激素(I)、β-蜕皮激素(II)、水龙骨科素 B(III)、蕨甾酮(pterosterone, IV)、β-谷甾醇(V)、astragalol 6''-O-(4-hydroxycinnamate)(VI)、1,2,3,4-tetrahydro-1-methyl-β-carboline-3-carboxylic acid(VII)。化合物 IV、VI、VII 系首次从该植物中得到。

1 仪器与材料

熔点在三棱镜—1 显微熔点仪上测定(温度计未校正);核磁共振谱用 Bruker AM-400、DRX-500 测定,TMS 为内标;质谱用英国 VG 公司 VG-AutoSpec-3000 型测定 色谱硅胶(200~300 目)、薄层硅胶板(100 mm×50 mm)均为青岛海洋化工厂生产;大孔树脂 DM-130 由山东鲁抗医药股份有限公司生产;反向材料使用 MCI。拔毒散样品采集于云南省勐腊县勐仑镇。

2 提取与分离

拔毒散地上部分 18.5 kg,粉碎后用 95%乙醇于室温提取 3 次,每次 24 h。合并提取液,减压浓缩得到乙醇浸膏,浸膏用 5 倍量的水分发均匀后依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取,得到石油醚萃取物 289.2 g、醋酸乙酯萃取物 148.4 g、正丁醇萃取物 238.9 g。醋酸乙酯萃取物经过正相硅胶柱色谱、反向材料色谱得到化合物 II(13.205 g)、IV(0.3 g)、V(216 mg)、VI(53 mg)、VII(41 mg);正丁醇萃取物经过大孔树脂分段、硅胶色谱及反向材料色谱得到化合物 I(85 mg)、III(68 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: C₂₇H₄₄O₆, M₄₆₄, 无色针状结晶(MeOH), mp 233~235 °C, EI-MS、¹H-NMR 光谱数据以及 ¹³C-NMR 数据(表 1)与文献报道^[3]对照,确定该化合物为 α-蜕皮激素(α-ecdysone)。

化合物 II: C₂₇H₄₄O₇, M₄₈₀, 白色片状结晶(MeOH), mp 237~240 °C; EI-MS、¹H-NMR 光谱数据以及 ¹³C-NMR 数据(表 1)与文献报道^[3,6]对照,确定该化合物为 β-蜕皮激素(β-ecdysone)。

化合物 III: C₂₇H₄₄O₈, M₄₉₆, 无色结晶(MeOH), mp 247~249 °C; EI-MS 70 eV m/z (%): 463(M-H₂O-Me, 3.5), 444(5), 442(M-3H₂O, 5), 428

(5.5), 396(17), 379(M-C₆H₁₃O₂, 50), 361(379-H₂O, 50), 343(379-2H₂O, 11), 345(14), 325(379-3H₂O, 15.5), 301(10), 279(18), 250(14), 189(20), 149(45), 126(28), 99(C₆H₁₃O₂-H₂O, 79), 81(C₆H₁₃O₂-2H₂O, 73), 69(74)。¹H-NMR(500 MHz, MeOD)δ: 3.97(1H, m, H-2), 4.02(1H, m, H-3), 5.88(1H, d, J=2.43 Hz, H-7), 2.41(1H, t, J=8.86 Hz, H-17), 0.92(3H, s, H-18), 0.94(3H, s, H-19), 1.21(3H, s, H-21), 1.22(3H, s, H-26), 1.23(3H, s, H-27)。以上光谱数据以及 ¹³C-NMR 数据(表 1)与文献报道^[7]对照,确定该化合物为水龙骨科素 B(5β, 20R-dihydroxy-α-ecdysone)。

表 1 化合物 I~IV ¹³C-NMR 化学位移值

Table 1 ¹³C-NMR Chemical shift of compounds I-IV

碳位	I	II	III	IV
1	39.23	36.21	34.65	39.05
2	68.69	68.50	70.22	69.24
3	68.50	68.69	68.39	69.16
4	32.51	32.61	36.20	33.08
5	51.78	50.52	80.28	51.01
6	206.52	206.44	202.33	204.70
7	122.00	122.12	120.55	122.80
8	167.61	167.96	167.51	167.28
9	32.06	35.10	38.97	36.92
10	39.23	38.72	45.41	36.92
11	22.05	21.49	21.04	22.18
12	32.06	32.50	32.58	33.58
13	47.69	48.56	48.57	52.51
14	85.01	85.22	85.02	85.22
15	31.39	31.77	31.72	32.89
16	25.32	21.50	22.49	22.59
17	48.36	51.78	50.42	49.17
18	16.18	18.04	18.04	18.05
19	24.46	24.39	16.95	25.57
20	43.44	77.90	77.86	77.79
21	13.32	21.04	21.03	22.76
22	75.34	78.31	78.41	78.70
23	27.00	27.33	27.33	39.78
24	42.25	42.38	42.38	77.83
25	71.40	71.28	71.29	35.04
26	29.10	29.69	28.95	19.02
27	29.60	28.94	29.73	20.72

化合物 IV: C₂₇H₄₄O₇, M₄₈₀, 无色针状结晶(MeOH), mp 228~230 °C。 ¹H-NMR(400 MHz MeOD)δ: 4.13(1H, m, H-12), 4.23(1H, m, H-3), 3.03(1H, d, J=10.09 Hz, H-5), 6.27(1H, s, H-7), 3.60(1H, br t, J=9.2 Hz, H-9), 2.61(2H, m, H-12), 1.22(3H, s, 18-Me), 1.06(3H, s, 19-Me), 1.60(3H, s, 21-Me), 1.00(3H, d, J=6.7 Hz, 26-Me), 1.02(3H, d, J=7 Hz, 27-Me)。以上光谱数据以及 ¹³C-NMR 数据(表 1)与文献报道^[7,8]对照,确定该化

合物为 pterosterone (2, 3, 14, 20, 21, 23-hexahydroxycholest-7-en-6-one)。

化合物 V: 无色针状结晶 (Acetone), mp 304~305 °C。与对照品 Rf 值相同, 且混合熔点不下降, ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据一致, 确定为 β-谷甾醇。

化合物 VI: C₃₀H₂₆O₁₃, M₅₉₄, 淡黄色针状结晶 (MeOH), mp 269~271 °C; ¹H-NMR (400 MHz, MeOD) δ: 4.13 (1H, dd, J=6, 12 Hz, Glc H-6''), 4.21 (1H, dd, J=2, 12 Hz, Glc H-6''), 6.21 (1H, d, J=10.0 Hz, Glc H-1''), 6.41 (1H, d, J=8 Hz, H-8), 6.48 (1H, d, J=15.9 Hz, Hyd 7''), 7.14 (2H, d, J=8.35 Hz, H-3', 5'), 7.48 (2H, d, J=8.8 Hz, H-2', 6'), 7.83 (1H, d, J=15.9 Hz, Hyd 8''), ¹³C-NMR δ: 157.88 (C-2), 135.02 (C-3), 178.75 (C-4), 161.80 (C-5), 99.95 (C-6), 166.04 (C-7), 94.67 (C-8), 157.67 (C-9), 104.13 (C-10), 121.93 (C-1'), 130.76 (C-2', 6'), 114.96 (C-3', 5'), 161.41 (C-4'); Glc: 105.24 (C-1''), 70.06 (C-2''), 78.44 (C-3''), 71.33 (C-4''), 70.05 (C-5''), 64.27 (C-6''); Hyd: 135.37 (C-1'''), 126.13 (C-2''', 6'''), 116.81 (C-3''', 5'''), 131.91 (C-7'''), 145.21 (C-8'''), 167.34 (C-9'')。以上光谱数据以及 ¹³C-NMR 数据与文献报道^[9]对照, 确定该化合物为 astragalol 6''-O-4-hydroxycinnamate。

化合物 VII: C₁₃H₁₄N₂O₂, M₂₃₀, 无色针状结晶 (MeOH), mp 242~244 °C; ¹H-NMR (500 MHz, MeOD) δ: 1.74 (3H, d, J=6.77 Hz, Me-3), 3.45 (2H, m, H-6), 3.97 (1H, dd, J=5.02, 11.45 Hz, H-5), 4.71 (1H, m, H-3), 7.03-7.49 (4H, m, H-9, 10,

11, 12)。 ¹³C-NMR (500 MHz, MeOD) δ: 131.48 (C-2), 51.18 (C-3), 59.79 (C-5), 24.33 (C-6), 107.93 (C-7), 127.60 (C-8), 119.20 (C-9), 120.59 (C-10), 123.33 (C-11), 112.35 (C-12), 138.60 (C-13), 17.20 (-CH₃), 173.50 (-COOH)。以上光谱数据以及 ¹³C-NMR 数据与文献报道^[10]对照, 确定该化合物为 1, 2, 3, 4-tetrahydro-1-methyl-β-carboline-3-carboxylic acid。

References:

- [1] Lan M. *Herbal of South Yunnan* (滇南本草) [M]. Kunming: Yunnan People's Publishing House, 1977.
- [2] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1997.
- [3] Yao C S, Xu Y L. Phytoecdysones from *Sida szechuensis* Matsuda [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2002, 22 (4): 503-506.
- [4] Du D J, Shi X F, Ran C Q, et al. Study on the biological activity of *Sida szechuensis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1995, 26(11): 594-595.
- [5] Chen X, Du D J, Fang N N, et al. Antiplatelet aggregation constituents from *Sida szechuensis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1996, 27: 63-64.
- [6] Sarker S D, Sik V, Rees H H, et al. 1a, 20R-Dihydroxyecdysone from *Azyris amaranthoides* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 49(8): 2305-2310.
- [7] Suksamrarn A, Yingyongnarngkul B, Charoensuk S. Regioselective synthesis of 24-*epi*-pterosterone [J]. *Tetrahedron*, 1999, 55: 2305-2310.
- [8] Nishimoto N, Shiobara Y, Fujino M, et al. Ecdysteroids from *Pfaffia iresinoides* and reassignment of some ¹³C-NMR chemical shifts [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26 (9): 2505-2507.
- [9] Berhow M A, Nennett R D, Poling S M, et al. Acylated flavonoids in callus cultures of *Citrus aurantifolia* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(5): 1225-1227.
- [10] Bossi A, Focella A, Teitel S. Alkaloids in mammalian tissues. 3. Condensation of *L*-tryptophan and *L*-5-hydroxytryptophan with formaldehyde and acetaldehyde [J]. *J Med Chem*, 1973, 16(4): 418-420.

板蓝根的化学成分研究

薛多清¹, 柳继锋², 张雪梅², 顾琼², 江志勇^{2,3}, 陈纪军^{2,3}, 王强^{1*}

(1. 中国药科大学 中药分析教研室, 江苏 南京 210038; 2. 中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源国家重点实验室, 云南 昆明 650204; 3. 中国科学院 西南基地抗病毒天然药物联合实验室, 云南 昆明 650204)

菘蓝 *Isatis indigotica* Fort. 为十字花科菘蓝属植物, 分布在江苏、安徽、浙江、福建、河南、广西、台湾等地。其地下部分称为板蓝根 (*Radix Isatidis*),

性寒, 味苦, 具有清热解毒、凉血利咽之功效, 临床上广泛用于抗病毒、抗菌、抗肿瘤、增强机体免疫力^[1]等。板蓝根的化学成分及其活性已有大量研究, 已报

收稿日期: 2005-12-06

作者简介: 薛多清 (1978-), 男, 中国药科大学硕士研究生, 现从事抗病毒药用植物化学成分的研究。

Tel: (087)15223267 E-mail: duoqingxue@hotmail.com

* 通讯作者 王强 Tel: (025)85391253 E-mail: qwang49@sohu.com