

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

道的化学成分有吡啶类生物碱、喹啉类生物碱、芥子苷类化合物、含硫类化合物、木脂素类化合物、有机酸类化合物等^[2]。为了寻找其抗病毒的活性成分,笔者对其化学成分进行了系统的研究。板蓝根醋酸乙酯萃取部分,用硅胶柱色谱, Sephadex LH-20 凝胶柱色谱等,分离得到 10 个化合物,经理化性质和波谱分析分别鉴定为:1-甲氧基-3-乙腈基吡啶(I)、3-乙酰基吡啶(II)、靛玉红(III)、3-吡啶醛(IV)、1-甲氧基-3-吡啶醛(V)、(+)-异落叶松脂醇(VI)、表松脂酚(VII)、落叶松脂素-4-O-β-D-葡萄糖苷(VIII)、(24R)-乙基-3β,5α,6β-三羟基胆甾烷(IX)、3β,6α-二羟基胆甾烷(X)。化合物 I、II、IV、V、VII、IX、X 均首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

熔点用四川大学科仪厂生产的 XRC-1 型显微熔点仪测定,温度计未校正。EI-MS 用 VG Auto Spec-3000 型质谱仪测定。NMR 用 Bruker AM-400 和 DRX-500 核磁共振仪,以 TMS 为内标测定;柱色谱硅胶(200-300 目)和硅胶 H 及薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂生产;Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品;Rp-18 薄层板和柱色谱材料购自 Merck 公司。板蓝根购自安徽亳州,由安徽中医学院周亚球教授鉴定为 *I. indigotica* Fort. 的根。

2 提取与分离

板蓝根 50 kg,粉碎后用 6 倍量的 80%乙醇回流提取 3 次,每次 2 h,回收溶剂,得浸膏,加适量水混悬,分别用醋酸乙酯和正丁醇萃取,回收溶剂后得到醋酸乙酯部分(495 g)、正丁醇部分(500 g)和母液部分(20 kg)。醋酸乙酯部分经硅胶柱色谱,用氯仿-甲醇(100:0,95:5,90:10,80:20,60:40,0:100)梯度洗脱,得 11 个组分,Fr. 2(80 g)进行硅胶柱色谱,石油醚-丙酮(100:0,90:10,80:20,60:40,0:100)梯度洗脱后得 10 个组分,其所得组分 Fr. 2.3 进行硅胶柱色谱,用氯仿洗脱,得化合物 I(1.2 g)。组分 Fr. 2.4 用氯仿-醋酸乙酯(9:1)洗脱,得化合物 II(41 mg)。组分 Fr. 3(30 g)进行硅胶柱色谱,石油醚-丙酮(100:0,90:10,80:20,60:40,0:100)梯度洗脱后得 9 个组分,组分 Fr. 3.4 用氯仿-醋酸乙酯(9:1)进行硅胶柱色谱,所得组分分别进行 Sephadex LH-20 柱色谱及硅胶柱色谱,得化合物 III(24 mg)、IV(102 mg)、V(95 mg)、VIII(800 mg)。Fr. 4(2.5 g)进行硅胶柱色谱,氯仿-醋酸乙酯 8:2 洗脱,得到 IX、X 混合物,然后进行硅胶柱色

谱,氯仿-异丙醇(95:5)洗脱,得化合物 IX(904 mg)和 X(200 mg)。Fr. 8(19 g)进行硅胶柱色谱,氯仿-丙酮(90:10,80:20,60:40,0:100)梯度洗脱后得 8 个组分,其所得 Fr. 8.5 再次进行硅胶柱色谱,用氯仿-异丙醇(9:1)洗脱,后经 Rp-18 柱色谱,得化合物 VI(124 mg)、VII(40 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:淡黄色液体,Dragendorff 试剂反应呈阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$:2 938,2 250,1 616,1 454,1 414,741。EI-MS m/z (%):186(M^+ ,100),171(53),155(87),146(46),128(70),101(37),77(17)。¹H-NMR(CDCl_3 ,500 MHz) δ :7.60(1H,d, J =8.0 Hz,H-4),7.49(1H,d, J =8.2 Hz,H-7),7.36(1H,t, J =7.8 Hz,H-6),7.24(1H,t, J =7.8 Hz,H-5),7.22(1H,s,H-2),3.93(3H,s,-OCH₃),3.65(2H,s,H-8)。¹³C-NMR(CDCl_3 ,125 MHz) δ :122.4(d,C-2),121.7(s,C-3),99.8(s,C-3a),119.6(d,C-4),117.8(d,C-5),121.2(d,C-6),107.9(d,C-7),131.5(s,C-7a),13.0(t,C-8),117.7(s,C-9),65.1(q,-OCH₃)。根据以上数据及文献报道^[3]的 IR、MS、¹H-NMR 数据,鉴定化合物 I 为 1-甲氧基-3-乙腈基吡啶。

化合物 II:白色固体,Dragendorff 试剂反应呈阳性。IR、MS、¹H-NMR 数据及文献报道^[4]一致,鉴定化合物 II 为 3-乙酰基吡啶。

化合物 III:暗红色粉末,IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}(\text{cm}^{-1})$:3 216,1 664,1 619,1 579,751。EI-MS m/z (%):262(M^+ ,100),234(70),205(45),131(19),103(32),76(25)。¹H-NMR($\text{DMSO}-d_6$,500 MHz) δ :11.31(1H,s,H-1'),11.27(1H,s,H-1),9.07(1H,d, J =7.1 Hz,H-4),7.90(1H,d, J =7.1 Hz,H-4'),7.79(1H,m,H-6),7.67(1H,d, J =8.0 Hz,H-7'),7.49(1H,m,H-6'),7.23(3H,m,H-5,5',7)。¹³C-NMR($\text{DMSO}-d_6$,125 MHz) δ :171.8(s,C-2),107.5(s,C-3),125.5(d,C-4),122.0(d,C-5),130.0(d,C-6),110.4(d,C-7),141.8(s,C-8),122.3(s,C-9),139.2(s,C-2'),189.4(s,C-3'),125.1(d,C-4'),122.0(d,C-5'),137.8(d,C-6'),114.1(d,C-7'),153.3(s,C-8'),119.9(s,C-9')。与文献报道^[5]的靛玉红数据一致。

化合物 IV:白色针状晶体(MeOH),mp 197~199 °C。Dragendorff 试剂反应呈阳性。IR、MS、¹H-NMR 数据与文献报道^[6,7]一致,鉴定化合物 IV 为 3-吡啶醛。

化合物 V: 无色透明固体, IR、MS、 ^1H -NMR 数据与文献报道数据^[8]一致, 鉴定化合物 V 为 1-甲氧基-3-吡啶醛。

化合物 VI: 白色针状结晶 (MeOH), mp 135~136 °C, EI-MS m/z (%): 360 (M^+ , 85), 311 (100), 241 (90), 187 (45), 175 (90), 137 (85), 115 (28)。 ^1H -NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ : 6.76 (1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'), 6.64 (1H, br s, H-2'), 6.63 (1H, br d, $J=8.3$ Hz, H-6'), 6.62 (1H, s, H-2), 6.24 (1H, s, H-5), 3.84 (1H, d, $J=10.3$ Hz, H-7'), 3.83 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.79 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.70 (2H, m, H-9), 3.41 (2H, m, H-9'), 2.76 (2H, d, $J=7.7$ Hz, H-7), 2.03 (1H, m, H-8), 1.78 (1H, m, H-8')。 ^{13}C -NMR (CD_3OD , 100 MHz) δ : 126.9 (s, C-1), 111.6 (d, C-2), 145.1 (s, C-3), 143.2 (s, C-4), 115.6 (d, C-5), 132.2 (s, C-6), 32.2 (t, C-7), 38.7 (d, C-8), 64.8 (t, C-9), 136.6 (s, C-1'), 110.3 (d, C-2'), 147.0 (s, C-3'), 143.8 (s, C-4'), 114.1 (d, C-5'), 121.5 (d, C-6'), 46.7 (d, C-7'), 46.7 (d, C-8'), 61.1 (t, C-9'), 54.9 (q, $-\text{OCH}_3$), 54.9 (q, $-\text{OCH}_3$)。与文献报道的 (+)-异落叶松树脂醇数据一致^[9]。

化合物 VII: 白色针状结晶 (MeOH), mp 138~139 °C, EI-MS m/z (%): 358 (M^+ , 36), 163 (30), 151 (100), 137 (84), 131 (41)。 ^1H -NMR (CD_3OD , 400 MHz) δ : 6.90 (2H, m, H-2, 2'), 6.89 (2H, m, H-5, 5'), 6.78 (2H, m, H-6, 6'), 5.69 (1H, s, $-\text{OH}$), 5.67 (1H, s, $-\text{OH}$), 4.85 (1H, d, $J=5.2$ Hz, H-7'), 4.43 (1H, d, $J=7.1$ Hz, H-7), 4.12 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-9ax), 3.90 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.89 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.85 (1H, m, H-9eq), 3.85 (1H, m, H-9'eq), 3.32 (2H, m, H-8', 9'ax), 2.91 (1H, m, H-8)。 ^{13}C -NMR (CD_3OD , 100 MHz) δ : 132.9 (s, C-1), 130.3 (s, C-1'), 108.5 (d, C-2), 108.3 (d, C-2'), 146.7 (s, C-3), 146.4 (s, C-3'), 145.3 (s, C-4), 144.5 (s, C-4'), 114.2 (d, C-5), 114.0 (d, C-5'), 119.1 (d, C-6), 118.3 (d, C-6'), 87.7 (d, C-7), 82.0 (d, C-7'), 54.4 (d, C-8), 50.1 (d, C-8'), 71.3 (t, C-9), 69.6 (t, C-9'), 55.8 (q, $-\text{OCH}_3$), 55.7 (q, $-\text{OCH}_3$)。与文献报道的表松酯酚数据一致^[10]。

化合物 VIII: 白色结晶 (MeOH), mp 166~168 °C。FAB-MS m/z (%): 522 (M^+ , 20), 521 (100), 329 (20)。 ^1H -NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 400 MHz) δ : 7.58 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5), 7.30 (1H, br s, H-2), 7.19 (1H, d, $J=8.0$ Hz, H-5'), 7.13 (1H, br d, $J=8.1$

Hz, H-6), 6.99 (1H, br s, H-2'), 6.89 (1H, br d, $J=7.8$ Hz, H-6'), 5.68 (1H, d, $J=6.7$ Hz, $\beta\text{-glc-1}''$), 5.32 (1H, d, $J=5.7$ Hz, H-9' β), 4.53 (1H, d, $J=6.7$ Hz, H-7), 4.23 (1H, m, H-9 β), 4.08 (1H, m, H-9' α), 4.05 (1H, m, H-9 α), 3.72 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.68 (3H, s, $-\text{OCH}_3$), 3.22 (1H, dd, $J=13.4, 4.8$ Hz, H-7' β), 3.10 (1H, m, H-8'), 2.79 (1H, br d, $J=13.1$ Hz, H-7' α), 2.73 (1H, m, H-8)。 ^{13}C -NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 100 MHz) δ : 139.1 (s, C-1), 111.2 (d, C-2), 148.8 (s, C-3), 147.2 (s, C-4), 116.4 (d, C-5), 118.8 (d, C-6), 83.2 (d, C-7), 53.8 (d, C-8), 62.4 (t, C-9), 132.7 (s, C-1'), 113.3 (d, C-2'), 149.6 (s, C-3'), 146.6 (s, C-4'), 116.7 (d, C-5'), 121.8 (d, C-6'), 33.4 (t, C-7'), 43.3 (d, C-8'), 73.3 (t, C-9'), 102.5 (d, C-1''), 75.0 (d, C-2''), 78.6 (d, C-3''), 71.3 (d, C-4''), 78.9 (d, C-5''), 60.1 (t, C-6''), 56.0 (q, $-\text{OCH}_3$), 56.0 (q, $-\text{OCH}_3$)。根据以上证据及文献报道^[11], 鉴定化合物 VII 为落叶松脂素-4-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 IX: 无色针晶 (MeOH), mp 246~248 °C, EI-MS m/z (%): 448 (M^+ , 5), 430 (34), 412 (42), 247 (55), 229 (68), 95 (100)。 ^1H -NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 400 MHz) δ : 4.82 (1H, m, H-3), 4.12 (1H, br s, H-6), 2.92 (1H, dd, $J=12.1, 11.8$ Hz, H-4ax), 1.68 (3H, s, H-19), 0.98 (3H, d, $J=6.2$ Hz, H-21), 0.87 (3H, t, $J=7.3$ Hz, H-29), 0.85 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-26), 0.84 (3H, d, $J=6.4$ Hz, H-27), 0.73 (3H, s, H-18)。 ^{13}C -NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$, 100 MHz) δ : 32.6 (t, C-1), 33.4 (t, C-2), 67.4 (d, C-3), 42.9 (t, C-4), 75.9 (s, C-5), 76.3 (d, C-6), 35.8 (t, C-7), 31.3 (d, C-8), 45.9 (d, C-9), 39.2 (s, C-10), 21.8 (t, C-11), 40.7 (t, C-12), 43.1 (s, C-13), 56.6 (d, C-14), 24.7 (t, C-15), 28.7 (t, C-16), 56.6 (d, C-17), 12.4 (q, C-18), 17.3 (q, C-19), 36.6 (d, C-20), 19.0 (q, C-21), 34.3 (t, C-22), 26.5 (t, C-23), 46.1 (d, C-24), 29.5 (d, C-25), 19.3 (q, C-26), 20.0 (q, C-27), 23.4 (t, C-28), 12.2 (q, C-29)。根据以上数据及文献报道^[12], 鉴定化合物 IX 为 (24R)-乙基-3 β , 5 α , 6 β -三羟基胆甾烷。

化合物 X: 无色针晶 (MeOH), mp 214~215 °C, MS、 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据及文献报道^[13]一致, 鉴定化合物 X 为 3 β , 6 α -二羟基豆甾烷。

References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2005.
- [2] Li C Y, Zeng L J. Research on progress of *Isatis indigotica*

- Fort. [J]. *Res Pract Chin Med* (现代中药研究与实践), 2005, 19(3): 51-55.
- [3] Nomoto M, Tamura S. Isolation and identification of indole derivatives in clubroots of Chinese cabbage [J]. *Agric Biol Chem*, 1970, 34(10): 1590-1592.
- [4] Joel V, Bernard L. Etude spectroscopique (IR, RMN¹H, masse) comparée des acides indolyl-1 acétique (AIA-1) indolyl-2 acétique (AIA-2) et indolyl-3 acétique (AIA-3) et de leurs esters méthyliques (masse) [J]. *Spectrochim Acta A*, 1983, 39(10): 887-894.
- [5] Kao K C, Ho Y L, Ho L K, et al. 2-Benzoxazolinone, 2-hydroxy-1, 4-benzoxazin-3-one from the root of *Strobilanthes cusia* [J]. *J Chin Med*, 2001, 12(1): 41-49.
- [6] Chowdhury B K, Chakraborty D P. 3-Formylindole from *Murraya exotica* [J]. *Phytochemistry*, 1971, 10(5): 481-483.
- [7] Zhou S M, Ma W J, Xiao D J, et al. Studies on chemical constituents of the marine sponge *Topsentia* sp. From South China Sea [J]. *Chin J Mar Drugs* (中国海洋药物杂志), 2004, 23(5): 18-20.
- [8] Masanori S, Hiroyuki O, Yuka S. The chemistry of indoles. XXVII. a practical synthesis of the 1-methoxy analog of an ergot alkaloid, (±)-1-methoxy-6, 7-secoagraclavine [J]. *Chem Pharm Bull*, 1986, 34(2): 677-681.
- [9] Liu H L, Wu L J, Li H, et al. Study on the chemical constituents of *Isatis indigotica* Fr. [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2002, 19(2): 93-95.
- [10] Maiada M A R, Paul M D, Jackson D E, et al. Lignans of *Forsythia Intermedia* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(6): 1971-1980.
- [11] Li B, Chen W S, Zhao Y, et al. Phenylpropanoids isolated from tetraploid roots of *Isatis indigotica* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2005, 36(3): 326-328.
- [12] Giacomo N, Vincenzo P, Donato S. 3 β , 5 α , 6 β -Trihydroxylated sterols with a saturated nucleus from two populations of the marine sponge *Cliona copiosa* [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(6): 1570-1575.
- [13] Yumiko K, Toshihiro A, Ken Y, et al. Structures of five hydroxylated sterols from the seeds of *Trichosanthes kirilowii* Maxim. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43(10): 1813-1817.

三叉苦化学成分研究(Ⅱ)

刁远明, 高幼衡*, 彭新生, 张瑞芳

(广州中医药大学, 广东 广州 510405)

中药三叉苦 *Evodia lepta* (Spreng.) Merr. 是芸香科吴茱萸属植物, 又名三桠苦、小黄散、鸡骨树、三丫苦、三枝枪、三叉虎, 是三九胃泰的君药。三叉苦具有清热、解毒、祛风、除湿的功效, 主治咽喉肿痛、疟疾、黄疸型肝炎、风湿骨痛、湿疹、皮炎和疮疡等^[1]。为阐明其有效成分, 对三叉苦化学成分进行了系统研究。曾报道了从该植物乙醇提取物的酸溶部分分得 3 个呋喃喹啉类生物碱^[2]。本研究继续报道从该植物乙醇提取部分分离得到的 7 个化合物, 经现代波谱分析分别鉴定为补骨脂素(I)、2', 3'-dehydromarmesin(Ⅱ)、茵芋碱(Ⅲ)、帕奇泼酚(Ⅳ)、 β -谷甾醇(V)、7-羟基- β -谷甾醇(VI)、蜡酸(VII)。其中化合的 I、Ⅱ、Ⅵ、Ⅶ为首次从该属植物中分得, 化合物Ⅲ和 V 为首次从该植物中分得。

1 仪器与材料

显微熔点测定仪(温度计未校正); INOVA500NB 型核磁共振仪, TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂; HP-5973 型质谱仪; UV-2501 PC 光谱仪; E-QVINOXTM55-A590/3F 型红外光谱仪。薄层色

谱和柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品。

2 提取与分离

三叉苦干燥茎粗粉 5 kg, 95% 乙醇加热回流提取 2 次。回收乙醇得粗浸膏, 用 5% HCl 拌溶提取, 得酸水提取液。所得酸水提取液用浓氨水调至 pH=9, 氯仿萃取, 回收氯仿, 得残留物(约 10 g), 将其上于装有 300 g 硅胶的色谱柱, 用二氯甲烷洗脱得化合物 I (10 mg)、Ⅱ (13 mg)、Ⅲ (34 mg)。将上述酸水提取后的不溶性浸膏用水洗至中性, 晾干, 得固体物。将固体物溶解, 滤过, 用硅胶-硅藻土(1:1)拌匀, 装于改良索氏提取器加热回流提取, 采用系统溶剂法, 分别用石油醚、氯仿、甲醇洗脱, 回收溶剂后, 得到石油醚部分(42 g)、氯仿部分(100 g)、甲醇部分(80 g)。石油醚部分浸膏适当溶解后用硅胶拌匀, 以石油醚-丙酮为梯度洗脱溶剂, 进行常压硅胶柱色谱分离, 经 TLC 检查, 合并相同流份, 得化合物 IV (30 mg)、V (67 mg)、VI (27 mg)、VII (87 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: C₁₁H₆O₃, 白色针晶, mp 161~163