

- 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 捏溶提取, 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

℃。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ (nm): 331, 289, 248。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 1 720 (C=O), 1 630, 1 580, 1 545。EI-MS m/z (%): 186 (M^+ , 100), 158, 130, 102, 76, 63, 44, 32, 28。 $^1\text{H-NMR}$ δ (CDCl_3): 6.35 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-3), 6.82 (1H, d, $J=2$ Hz, H-11), 7.45 (1H, s, H-8), 7.66 (1H, s, H-5), 7.68 (1H, d, $J=2$ Hz, H-12), 7.77 (1H, d, $J=9.5$ Hz, H-4)。 $^{13}\text{C-NMR}$ δ (CDCl_3): 160.9 (C-2), 156.4 (C-7), 152.1 (C-9), 146.9 (C-12), 144.0 (C-4), 124.8 (C-6), 119.8 (C-5), 115.4 (C-10), 114.6 (C-3), 106.3 (C-11), 99.8 (C-8)。以上波谱数据与文献报道^[3]补骨脂素的相关数据一致, 故确定化合物 I 为补骨脂素。

化合物 II: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$, 白色针晶, mp 142~145℃。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ (nm): 33.6, 291, 251。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 444, 1 731 (C=O), 1 629, 1 577, 1 132。EI-MS m/z (%): 244 (M^+ , 35), 229 (100), 226 (53)。 $^1\text{H-NMR}$ δ (CDCl_3): 7.74 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-4), 7.56 (1H, s, H-5), 7.37 (1H, s, H-8), 6.60 (1H, s, H-3'), 6.33 (1H, d, $J=9.6$ Hz, H-3), 1.67 (6H, s, $-\text{OCH}_3$)。 $^{13}\text{C-NMR}$ δ (CDCl_3): 28.7 ($-\text{CH}_3$), 69.2 (C-1'), 99.7 (C-3'), 99.9 (C-8), 114.4 (C-3), 115.3 (C-10), 119.4 (C-5), 125.8 (C-6), 144 (C-4), 151.8 (C-9), 156.2 (C-7), 161.0 (C-2'), 165.4 (C-2)。化合物 II 的实测波谱数据与文献报道^[4]的数据一致, 故确定化合物 II 为 2', 3'-dihydromarmesin。

化合物 III: $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, 黄色柱晶, mp 176~177℃。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ (nm): 251, 322, 333。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 1 617, 1 579, 1 506, 1 490, 1 390, 997。EI-MS m/z (%): 259 (M^+ , 100), 244, 230, 213, 201, 173, 156, 130, 122。 $^1\text{H-NMR}$ δ (CDCl_3): 7.00 (1H, d, $J=2.8$ Hz, H-3), 7.20 (1H, d, $J=9$ Hz, H-6), 7.54 (1H, d, $J=2.8$ Hz, H-2), 7.98 (1H, d, $J=9$ Hz, H-5), 4.40 (3H, s, 4- OCH_3), 4.00 (3H, s, 7- OCH_3), 4.08 (3H, s, 8- OCH_3)。 $^{13}\text{C-NMR}$ δ (CDCl_3): 142.9 (C-2), 104.6 (C-3), 102 (C-3a), 157.2 (C-4), 114.8 (C-4a), 118.1 (C-5), 112.1 (C-6), 141.4 (C-7), 152.1 (C-8), 142 (C-8a), 164.3 (C-8b), 58.9 (OCH_3 -4), 58.9 (OCH_3 -7), 61.6 (OCH_3 -8)。与文献数据^[5]一致, 故鉴定该化合物为茵芋碱。

化合物 IV: $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_7$, 黄色针晶, mp 173~175℃。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ (nm): 250, 350。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 475, 3 438, 1 662, 1 600, 1 494, 1 349, 1 211, 1 160。EI-MS m/z (%): 344 (M^+ , 100), 343 (58), 329 (51), 313 (17), 301 (44), 167 (14), 158 (26), 95 (11), 69

(16)。 $^1\text{H-NMR}$ δ (CDCl_3): 12.61 (1H, 5-OH), 7.67 (1H, d, $J=2$ Hz, H-2'), 7.65 (1H, dd, $J=2, 8.4$ Hz, H-6'), 7.02 (1H, d, $J=8.4$ Hz, H-5'), 6.41 (1H, d, $J=2$ Hz, H-8), 6.30 (1H, d, $J=2$ Hz, H-6), 6.03 (1H, 4'-OH), 3.96 (3H, s, 3- OCH_3), 3.85 (3H, s, 7- OCH_3), 3.84 (3H, s, 3'- OCH_3)。 $^{13}\text{C-NMR}$ δ (CDCl_3): 55.8, 56.1, 60.2, (3, 7, 3'- OCH_3), 92.2 (C-8), 97.8 (C-6), 106.0 (C-10), 110.9 (C-2'), 114.6 (C-5'), 122.5 (C-1'), 122.7 (C-6'), 138.8 (C-3), 146.3 (C-3'), 148.3 (C-4'), 155.9 (C-2), 156.7 (C-5), 162.0 (C-9), 165.4 (C-7), 178.7 (C=O)。与文献数据^[6]一致, 故鉴定该化合物为帕奇泼酚。

化合物 V: $\text{C}_{29}\text{H}_{50}\text{O}$, 无色针晶。与标准样品共薄层, 只显一个斑点, 故鉴定该化合物为 β -谷甾醇。

化合物 VI: $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_2$, 白色针晶, mp 139~141℃。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3}$ (nm): 246, 280。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 334 ($-\text{OH}$), 2 935, 2 891, 1 673 (C=O)。EI-MS m/z (%): 428 (M^+ , 100), 414, 396 ($\text{M}-\text{H}_2\text{O}$), 381, 329, 207, 205, 192, 161, 147, 145, 135, 121, 107, 81, 69, 55, 43。 $^{13}\text{C-NMR}$ δ (CDCl_3): 202.3 (C-7), 165 (C-5), 12.0 (C-6), 70.5 (C-3), 54.7 (C-14), 56.1 (C-17), 50.0 (C-9), 45.4 (C-13), 50.3 (C-24), 41.8 (C-4), 28.5 (C-16), 36.9 (C-10), 36.3 (C-20), 29.3 (C-23), 37.2 (C-1), 31.5 (C-8), 31.4 (C-2), 19.8 (C-27), 38.6 (C-12), 33.8 (C-22), 24.1 (C-15), 26.0 (C-25), 21.2 (C-11), 23.0 (C-28), 11.7 (C-29), 18.9 (C-19), 18.2 (C-21), 18.8 (C-26), 11.9 (C-18)。 $^1\text{H-NMR}$ δ (CDCl_3): 5.66 (1H, s, H-6), 3.66 (1H, m, H-3), 0.6~2.4 (46H, m)。与文献数据^[7]一致, 故鉴定该化合物为 7-羟基- β -谷甾醇。

化合物 VII: 白色无定形粉末。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 500, 1 710。EI-MS m/z (%): 396, 382, 368, 354, 340, 326, 312, 298。与文献数据^[8]一致, 故鉴定该化合物为蜡酸。

致谢: 中国科学院广州化学所代测光谱。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1992.
- [2] Diao Y M, Gao Y H, Peng X S. Studies on chemical constituents of *Evodia lepta* (Spreng.) Merr. (I) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2004, 35(10): 1098-1099.
- [3] Sasaki H, Taguchi H, Endo T, et al. The constituents of *Glehnia littoralis* fr. Schmidt et Miq. structure of a new coumarin glycoside, ostenol-7-O- β -genfibioside [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28(6): 1847.
- [4] Md Abdul Quader, Jamila A E, James A A, et al. Coumarins and their taxonomic value in the *Genus phebaliu* [J]. *Phy-*

- tochemistry, 1992, 31(9): 3083-3089.
- [5] Liu S L, Wei L X, Wang D, et al. Studies on the chemical constituents from the peel of *Zanthoxylum schinifolium* Sieb. et Zucc. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1991, 26(11): 836-840.
- [6] Zhang G W, Ma X Q, Su J Y. Flavonoids isolated from *Pogostemon* Cabin [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32(10): 871-873.
- [7] Zolotar R M, Bykhovets A I, Kashkan Z N, et al. Structure-Activity relationship of insecticidal steroids. VI. C-7-Oxidized- β -sitosterols and stigmaterols [J]. *Chem Nat Comp*, 2002, 38(2): 171-174.
- [8] Institute of Material Medica, Chinese Academy of Medical Science. *Modernization Research of Chinese Traditional and Herbal Drugs* (中草药现代研究) [M]. Beijing: Union Medical College Publishers, 1998.

何首乌蒽醌类化学成分研究

张志国^{1,2}, 吕泰省², 姚庆强^{1*}

(1. 山东省医学科学院药物研究所, 山东 济南 250062; 2. 中国人民解放军第 88 医院 药剂科, 山东 泰安 271000)

何首乌为蓼科植物何首乌 *Polygonum multiflorum* Thunb. 的干燥块根, 为常用中药。现代研究发现何首乌含有二苯乙烯苷类、蒽醌类、黄酮类等多种成分^[1], 具有抗衰老、增强免疫力、抗菌、调血脂等多方面的药理作用^[2]。我国植物资源丰富, 分布于东北、中南、华东、西南各省。国内外学者对四川和广东产何首乌进行了较多的研究, 为了更好的开发和利用植物资源, 进一步寻找活性成分, 笔者对采自泰山的何首乌化学成分进行了系统的研究, 从中得到 9 个蒽醌类化合物, 分别鉴定为大黄素(emodin, I)、大黄素甲醚(phycion, II)、拟石黄衣醇(迷人醇, fallacinol, III)、大黄素-8-甲醚(questin, IV)、桔红青霉素(emodin-6, 8-dimethylether, V)、 ω -羟基大黄素(citreorosein, VI)、大黄素-8-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(emodin-8-O- β -D-glucopyranoside, VII)、大黄素-8-O-(6'-O-乙酰基)- β -D-吡喃葡萄糖苷[emodin-8-O-(6'-O-acetyl)- β -D-glucopyranoside, VIII]和大黄素甲醚-8-O- β -D-吡喃葡萄糖苷(phycion-8-O- β -D-glucopyranoside, IX)。化合物 V 为首次从该科植物中分得, 化合物 III 和 VIII 为首次从该种植物中分得。

1 材料与仪器

何首乌采自山东泰山, 由山东农业大学王建华教授鉴定为 *P. multiflorum* Thunb. X4 型显微熔点测定仪, 温度计未校正; Nicolet 670 型红外光谱仪, KBr 压片; Agilent Trap VL 型质谱仪; Bruker Acance 600 型核磁共振仪; 柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂生产; 薄层色谱用高效薄层色谱玻璃板为

山东烟台芝罘黄务硅胶开发试验厂出品; 显色剂为碘及 10% 硫酸醇溶液; 试剂均为分析醇。

2 提取与分离

何首乌湿质量 25 kg, 切片晒干后约 10 kg, 粉碎, 90% 乙醇渗漉 4 次, 合并渗漉液, 浓缩至无醇味, 得到总浸膏约 1 kg, 将浸膏混悬于水中, 依次用氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得到 3 部分浸膏。取氯仿萃取物 116 g 经 200~300 目硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(50:1~1:2)梯度洗脱, 500 mL 收集一份, 合并相同流份, 流份 18~23 经醋酸乙酯重结晶得到化合物 I (0.3 g); 流份 77~100 (3.4 g) 硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯(10:1~8:1)梯度洗脱分成 4 个部分, 第 4 部分(1.1 g)经 Sephadex LH-20 纯化(以氯仿-甲醇 1:1 洗脱)得到化合物 V (30 mg); 流份 130~162 经氯仿-甲醇重结晶得到化合物 I (0.4 g); 流份 169~191 (0.7 g) 硅胶柱色谱, 以石油醚-丙酮(5:1)洗脱得到化合物 III (15 mg); 流份 207~226 硅胶柱, 石油醚-丙酮(5:1)洗脱, 以 10 mL 试管收集, 将第 9~13 管(0.3 g)经 Sephadex LH-20 纯化(以氯仿-甲醇 1:1 洗脱)得到化合物 IV (80 mg)。取醋酸乙酯萃取物 425 g 经 200~300 目硅胶柱色谱, 氯仿及氯仿-甲醇(5%~100%)梯度洗脱, 10% 甲醇洗脱部分(1.1 g)硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇(20:1~1:1)梯度洗脱, 约 100 mL 收集一份, 合并相同流份, 由第 5 部分再次硅胶柱色谱, 以氯仿-甲醇(20:1)洗脱得到化合物 VI (15 mg); 15% 甲醇洗脱部分(9.8 g)硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇(10:1~1:1)梯度洗脱, 5:1 洗脱部分得到化合物 VII (0.25

收稿日期: 2006-01-24

作者简介: 张志国(1978-), 男, 山东泰安人, 药师, 硕士在读, 主要从事中药研究与开发。 E-mail: tazzg@163.com

* 通讯作者 姚庆强 E-mail: yqingqiang@yahoo.com