

(DMSO- d_6) δ : 2.42(3H, s, CH₃), 3.18~3.76(6H, m, 糖上6个H), 3.97(3H, s, OCH₃), 4.60(1H, t, $J=5.5$ Hz, 糖上C₆-OH), 4.99~5.04(3H, m, 糖上C₂₋₄-OH), 5.16(1H, d, $J=7.7$ Hz, 糖上端基H), 7.20(1H, d, $J=2.5$ Hz, H-7), 7.38(1H, d, $J=2.5$ Hz, H-5), 7.18(1H, s, H-2), 7.50(1H, s, H-4), 13.05(1H, s, α -OH)。¹H-NMR数据与文献一致^[7], 确定该化合物为大黄素甲醚-8-O- β -D-吡喃葡萄糖苷。

References:

- [1] Li J B, Lin M. Studies on the chemical constituents of *Polygonum multiflorum* Thunb. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1993, 23(5): 115-118.
- [2] Wei P F, Jiao C L, Chen D D. The advance of the pharmacological research on *Polygonum multiflorum* Thunb. [J]. *Mod Tradit Chin Med* (现代中医药), 2004, 15(1): 57-58.
- [3] Lu Y H, Wang Z T, Xu L S, et al. Three anthraquinones isolated from *Aster tataricus* L. f. [J]. *J Chin Pharm Sci* (中国药科学英文版), 2003, 12(2): 112-113.
- [4] Kiumura Y, Kozawa M, Baba K, et al. New constituents of roots of *Polygonum cuspidatum* [J]. *Planta Med*, 1983, 48(3): 164-168.
- [5] Hua Y, Zhou J Y, Ni W, et al. Studies on the constituents of *Reynoutria Japonica* Houtt. [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2002, 13(6): 16-18.
- [6] Okabe H, Matsuo K, Nishioka I. Studies on *Rhubarb* (Rhei Rhizoma). I. anthraquinone glycosides [J]. *Chem Pharm Bull*, 1973, 21(6): 1254-1260.
- [7] Yang X W, Gu Z M, Ma C M, et al. A new indole derivative isolated from the root of tuber fleecflower (*Polygonum multiflorum*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(1): 5-11.

准噶尔大戟叶中酚性成分的研究

石心红, 邱落, 孔令义*

(中国药科大学 中药制剂教研室, 江苏 南京 210038)

准噶尔大戟 *Euphorbia soongarica* Boiss. 为大戟科大戟属植物, 生于海拔 500~2 000 m 的荒漠河谷、盐化草甸, 为多年生草本植物, 具逐水、消肿、散瘀作用, 有毒。本实验主要研究了准噶尔大戟叶中化学成分, 从中分离得到了 12 个化合物, 经理化性质和波谱分析分别鉴定为: 槲皮素(querctetin, I)、山柰酚(kaempferol, II)、鼠李柠檬素(rhamnocitrin, III)、木犀草素(luteolin, IV)、异槲皮苷(isoquercitrin, V)、2"-没食子酰基异槲皮苷[querctetin-3-O-(2"-O-galloyl)- β -D-glucopyranoside, VI]、木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷(luteolin-7-O- β -D-glucoside, VII)、没食子酸(gallic acid, VIII)、没食子酸乙酯(ethyl gallate, IX)、木犀草素-7-O- β -D-芦丁糖苷(luteolin-7-O- β -D-rutinoside, X)、山柰酚-3-O- β -D-芦丁糖苷(kaempferol-3-O- β -D-rutinoside, XI)、芦丁(rutin, XII)。

1 仪器与材料

熔点用 X4 型双目镜显微熔点测定仪(温度未经校正); 紫外光谱用 Shimadzu UV-2501PC 型紫外-可见分光光度计测定; 红外光谱用 Nicolet Impact-410 型红外光谱仪测定; ESI-MS 用 Agilent

1100 Series LC/MSD Trap 质谱仪测定; 核磁共振谱用 Bruker ACF-300 型与 500 型核磁共振波谱仪测定。柱色谱和薄层色谱硅胶 GF₂₅₄ 为青岛海洋化工厂产品; 高效薄层板为烟台市化学工业研究所烟台化工科技开发实验厂产品; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; 准噶尔大戟叶采自新疆伊犁, 经新疆农学院杨昌友教授鉴定为准噶尔大戟(*E. soongarica*)的叶。

2 提取与分离

准噶尔大戟叶 6 kg, 粉碎后用 95% 的乙醇回流提取 3 次, 提取液减压回收乙醇, 浓缩得浸膏。将浸膏用 95% 乙醇溶解, 加 10 倍量水沉淀叶绿素, 离心去除叶绿素后回收乙醇混悬于水中, 依次用石油醚、氯仿和正丁醇萃取。氯仿部分通过反复硅胶柱色谱, 氯仿-丙酮系统梯度洗脱, 然后以 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化, 分离得到化合物 I (600 mg)、II (500 mg)、III (200 mg)、IV (200 mg)。正丁醇部分经过硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇系统梯度洗脱及 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱纯化, 分离得到化合物 V (500 mg)、VI (600 mg)、VII (200 mg)、VIII (500 mg)、IX (400 mg)、X (600 mg)、XI (600 mg)、XII

收稿日期: 2006-01-06

基金项目: 中国药科大学青年科技基金资助(B0109)

* 通讯作者 孔令义 Tel: (025)85391289 E-mail: lykong@jlonline.com

(800 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: $C_{15}H_{10}O_7$, 黄色结晶(甲醇), mp 310~312 °C, 易溶于甲醇和丙酮等有机溶剂。盐酸-镁粉反应阳性, 三氯化铁反应阳性。光谱数据与文献对照基本一致^[1], 与槲皮素对照品薄层色谱行为一致, 鉴定化合物 I 为槲皮素。

化合物 II: $C_{15}H_{10}O_6$, 黄色针晶(甲醇), mp 271~273 °C, 易溶于甲醇和丙酮等有机溶剂。盐酸-镁粉反应阳性, 三氯化铁反应阳性。光谱数据与文献对照基本一致^[1], 与山奈酚对照品薄层色谱行为一致, 鉴定化合物 II 为山奈酚。

化合物 III: $C_{16}H_{12}O_6$, 黄色针晶(氯仿-丙酮), mp 221~222 °C, 易溶于氯仿和醋酸乙酯等有机溶剂。盐酸-镁粉反应阳性, 三氯化铁反应阳性。ESI-MS m/z : 299 $[M-H]^-$ 。 1H -NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ : 12.50 (1H, s, 5-OH), 10.11 (1H, s, 4'-OH), 9.48 (1H, s, 3-OH), 6.34 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.72 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 8.09 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), 3.87 (3H, s, 7-OCH₃)。 ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz) δ : 147.4 (C-2), 136.1 (C-3), 176.2 (C-4), 159.5 (C-5), 97.6 (C-6), 165.0 (C-7), 92.1 (C-8), 160.5 (C-9), 104.2 (C-10), 121.7 (C-1'), 129.7 (C-2'), 115.6 (C-3'), 156.3 (C-4'), 115.6 (C-5'), 129.7 (C-6'), 56.1 (OCH₃)。上述光谱数据与文献对照基本一致^[2], 鉴定化合物 III 为山奈酚-7-甲醚, 即鼠李柠檬素。

化合物 IV: $C_{15}H_{10}O_6$, 黄色粉末, mp 328~330 °C, 易溶于氯仿和醋酸乙酯等有机溶剂。盐酸-镁粉反应阳性, 三氯化铁反应阳性。光谱数据与文献对照基本一致^[3], 鉴定化合物 IV 为木犀草素。

化合物 V: $C_{21}H_{20}O_{12}$, 黄色粉末, mp 180~182 °C, 易溶于甲醇和丙酮等有机溶剂。盐酸-镁粉反应阳性, 三氯化铁反应阳性, Molish 反应阳性。光谱数据与文献对照基本一致^[4], 鉴定化合物 V 为槲皮素-3-O- β -D-葡萄糖苷, 即异槲皮苷。

化合物 VI: $C_{28}H_{24}O_{16}$, 黄色粉末, mp 204~206 °C, 易溶于甲醇和丙酮等有机溶剂。盐酸-镁粉反应阳性, 三氯化铁反应阳性, Molish 反应阳性。ESI-MS m/z : 615 $[M-H]^-$, 463 $[M-galloyl-H]^-$, 301 $[M-galloyl-Glc-H]^-$ 。 1H -NMR (CD₃OD, 500 MHz) δ : 6.18 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6), 6.36 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 7.77 (1H, d, $J=2.1$ Hz,

H-2'), 6.81 (1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5'), 7.55 (1H, dd, $J=2.1, 8.5$ Hz, H-6'), 5.11 (1H, d, $J=7.8$ Hz, H-1'), 3.58~4.31 (6H, m), 6.88 (2H, s, H-2'', 6'')。 ^{13}C -NMR (CD₃OD, 125 MHz) δ : 158.5 (C-2), 135.7 (C-3), 179.6 (C-4), 162.9 (C-5), 100.0 (C-6), 166.1 (C-7), 94.9 (C-8), 159.0 (C-9), 105.6 (C-10), 121.2 (C-1'), 116.2 (C-2'), 145.8 (C-3'), 150.0 (C-4'), 117.8 (C-5'), 123.1 (C-6'), 105.6 (C-1''), 73.1 (C-2''), 75.0 (C-3''), 70.1 (C-4''), 74.6 (C-5''), 63.9 (C-6''), 122.9 (C-1'''), 110.2 (C-2'''), 146.4 (C-3'''), 139.8 (C-4'''), 146.4 (C-5'''), 110.2 (C-6'''), 168.0 (C-7'')。上述光谱数据与文献对照基本一致^[5], 鉴定化合物 VI 为 2''-没食子酰基异槲皮苷。

化合物 VII: $C_{21}H_{20}O_{10}$, 黄色粉末, mp 256~258 °C, 易溶于甲醇等有机溶剂。盐酸-镁粉反应阳性, 三氯化铁反应阳性, Molish 反应阳性。ESI-MS m/z : 447 $[M-H]^-$, 285 $[M-Glc-H]^-$ 。 1H -NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ : 12.96 (1H, s, 5-OH), 6.75 (1H, s, H-3), 6.46 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-6), 6.81 (1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 7.47 (1H, d, $J=2.2$ Hz, H-2'), 6.91 (1H, d, $J=8.3$ Hz, H-5'), 7.44 (1H, dd, $J=2.2, 8.3$ Hz, H-6'), 5.07 (1H, d, $J=7.2$ Hz, H-1''), 3.18~3.75 (1H, m)。 ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz) δ : 164.6 (C-2), 103.3 (C-3), 182.0 (C-4), 161.2 (C-5), 99.7 (C-6), 163.0 (C-7), 94.9 (C-8), 157.1 (C-9), 105.5 (C-10), 121.5 (C-1'), 113.6 (C-2'), 145.9 (C-3'), 150.0 (C-4'), 116.1 (C-5'), 119.3 (C-6'), 100.0 (C-1''), 73.2 (C-2''), 77.2 (C-3''), 69.7 (C-4''), 76.5 (C-5''), 60.7 (C-6'')。上述光谱数据与文献对照基本一致^[3], 鉴定化合物 VII 为木犀草素-7-O- β -D-葡萄糖苷。

化合物 VIII: $C_7H_6O_5$, 白色针晶, mp 250~252 °C。遇碱液呈绿色, 三氯化铁反应显蓝黑色。光谱数据与文献对照基本一致^[6], 鉴定为没食子酸。

化合物 IX: $C_9H_{10}O_5$, 白色针晶(氯仿-甲醇), mp 135~137 °C。三氯化铁反应显蓝黑色。上述光谱数据与文献对照基本一致^[6], 鉴定化合物 IX 为没食子酸乙酯。

化合物 X: $C_{27}H_{30}O_{15}$, 淡黄色颗粒, mp 184~185 °C, 易溶于甲醇等有机溶剂。盐酸-镁粉反应阳性, 三氯化铁反应阳性, Molish 反应阳性。ESI-MS m/z : 593 $[M-H]^-$, 447 $[M-Rha-H]^-$, 285 $[M-Rha-Glc-H]^-$ 。 1H -NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 12.91 (1H, s, 5-OH), 10.33 (1H, s, 4'-OH), 6.45

(1H, s, H-3), 6.79 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 6.94 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 8.04 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2'), 7.45 (1H, dd, $J=1.8, 8.8$ Hz, H-6'), 7.15 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-5'), 5.36 [1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''(Glc)], 3.06~3.70 (6H, m), 4.40 [1H, d, $J=1.3$ Hz, H-1'''(Rha)], 3.06~3.70 (5H, m), 1.00 (3H, d, $J=6.2$ Hz, CH₃-6''). ¹³C-NMR (DMSO-d₆, 125 MHz) δ : 164.5 (C-2), 103.1 (C-3), 181.7 (C-4), 161.5 (C-5), 99.9 (C-6), 162.8 (C-7), 94.7 (C-8), 156.8 (C-9), 105.3 (C-10), 121.3 (C-1'), 113.5 (C-2'), 145.6 (C-3'), 149.8 (C-4'), 116.0 (C-5'), 119.1 (C-6'), 100.4 (C-1''), 72.0 (C-2''), 75.7 (C-3''), 70.7 (C-4''), 76.2 (C-5''), 66.0 (C-6''), 99.4 (C-1'''), 69.5 (C-2'''), 70.2 (C-3'''), 73.0 (C-4'''), 68.2 (C-5'''), 17.8 (C-6'''). 上述光谱数据与文献对照基本一致^[7], 鉴定化合物 X 为木犀草素-7-O- β -D-芦丁糖苷。

化合物 XI: C₂₇H₃₀O₁₅, 淡黄色粉末, mp 190~192 °C, 易溶于甲醇等有机溶剂。盐酸-镁粉反应阳性, 三氯化铁反应阳性, Molish 反应阳性。ESI-MS m/z : 593[M-H]⁻, 447[M-Rha-H]⁻, 285[M-Rha-Glc-H]⁻。¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz) δ : 12.57 (1H, s, 5-OH), 10.87 (1H, s, 7-OH), 10.16 (1H, s, 4'-OH), 6.21 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-6), 6.42 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-8), 7.99 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), 5.31 [1H, d, $J=7.3$ Hz, H-1''(Glc)], 3.50~3.70 (6H, m), 4.37 [1H, d, $J=1.2$ Hz, H-1'''(Rha)], 3.05~3.70 (5H, m), 0.98 (3H, d, $J=6.1$ Hz, CH₃-6'')。 ¹³C-NMR (DMSO-d₆, 125 MHz) δ : 157.1 (C-2), 133.4 (C-3), 177.6 (C-4), 161.4 (C-5), 98.9 (C-6),

164.3 (C-7), 93.9 (C-8), 156.7 (C-9), 104.2 (C-10), 121.1 (C-1'), 131.1 (C-2', 6'), 160.1 (C-4'), 115.3 (C-3', 5'), 105.5 (C-1''), 74.4 (C-2''), 76.6 (C-3''), 70.1 (C-4''), 75.9 (C-5''), 67.1 (C-6''), 101.0 (C-1'''), 70.5 (C-2'''), 70.8 (C-3'''), 72.0 (C-4'''), 68.4 (C-5'''), 17.9 (C-6''')。上述光谱数据与文献对照基本一致^[8], 鉴定为山柰酚-3-O- β -D-芦丁糖苷。

化合物 XII: C₂₇H₃₆O₁₆, 黄色粉末, mp 190~192 °C, 易溶于甲醇等有机溶剂。盐酸^[7]镁粉反应阳性, 三氯化铁反应阳性, Molish 反应阳性。将该化合物与芦丁的标准品对照, 薄层色谱行为一致, 与芦丁标准品混合后熔点不下降, 鉴定化合物 XII 为芦丁。

References:

- [1] Dong J Y, Jia Z J. Studies on chemical constituents of flavonoids in *Hypericum attenuatum* [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2005, 40(12): 897.
- [2] Luo J G, Kong L Y. Study on flavonoids from leaf of *Ipomoea batata* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30(7): 516.
- [3] Zou J H, Yang J S. Study on chemical constituents of *Trololus ledebouri* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 40(10): 733.
- [4] Wang X R, Zhou Z H, Du A Q. Studies on the flavonol constituents of *Abelmoschus manihoti* L. Medic [J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), 2004, 3(2): 91.
- [5] Pakulski Grzegorz, Bukdzianwski Jaromir. Quercetin and kaempferol glycosides of *Dionaea muscipula* from *in vitro* cultures [J]. *Planta Med*, 1996, 62: 95.
- [6] Liu R H, Kong L Y. Studies on the Phenolic Constituents in the leaves of *Sapumsebiferum* (L.) Rox [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30(15): 1213.
- [7] Ren Y L, Yang J S. Study on chemical constituents of *Saussurea tridactyla* Sch-Bip 1 [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2001, 36(9): 590.
- [8] Yao L Y, Lu Y, Chen Z N. Studies on chemical constituents of *Hibiscus mutabilis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(3): 201.

宽羽鳞毛蕨化学成分研究

马 瑜¹, 桂 伟²

(1. 河南中医学院, 河南 郑州 450003; 2. 北京橄榄树医药有限公司, 北京 100050)

宽羽鳞毛蕨 *Dryopteris ryodoana* Kurata 为鳞毛蕨科鳞毛蕨属植物, 该属全世界有 400 多种, 其中我国有 300 多种, 主要分布于中南及江苏、安徽、浙江、贵州、江西、福建、四川等地。性寒, 味苦。具有清

热解毒、止咳平喘的功效。用于治疗感冒、气喘、便血、痛经、钩虫病、烧烫伤。《中国药典》2000 年版收录了同属植物粗茎鳞毛蕨(绵马贯众 *D. crassirhizoma* Nakai)入药。该属植物所含的间苯三酚类化合

收稿日期: 2006-04-16

作者简介: 马 瑜(1968—), 女, 讲师, 河南中医学院中药学院任教。 Tel: (010)68001659 E-mail: dongsllyb@sohu.com