

参考文献:

- [1] 徐霞, 李凌. 丛江中药大黄抗病毒研究概况 [J]. 中国药师, 2005, 8(1): 70-71.
- [2] Gao J M, Hu L, Liu J K. A novel sterol from Chinese truffles *Tuber indicum* [J]. *Steroids*, 2001, 66: 771-775.
- [3] 海力茜, 陶尔大洪. 新疆红芪的化学成分 [J]. 华西药理学杂志, 2006, 21(1): 47-48.
- [4] 高黎明, 魏小梅, 郑尚珍, 等. 巴天酸模中化学成分的研究 [J]. 中草药, 2002, 33(3): 207-210.
- [5] 魏玉辉, 张承忠, 李冲, 等. 光茎大黄化学成分研究 () [J]. 中草药, 2004, 35(7): 732-734.
- [6] 毕志明, 王峰涛, 徐璐珊, 等. 流苏石斛化学成分研究 [J]. 药学报, 2003, 38(7): 526-529.
- [7] Kvaran A, Konr ðsson E, Evans C, et al. ¹H-NMR and UV-Vis spectroscopy of chlorine substituted stilbenes: conformational studies [J]. *J Mol Struct*, 2000, 553(1): 79-90.
- [8] Ngo K S, Brown G D. Stilbenes, monoterpenes, diarylheptanoids, labdanes and chalcones from *Alpinia katsumadai* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 47(6): 1117-1123.
- [9] 黄雪峰, 李凡, 陈才良, 等. 土荆芥化学成分的研究 [J]. 中国天然药物, 2003, 1(1): 24-26.
- [10] 原源, 陈万生, 郑水庆, 等. 巴天酸模的化学成分 [J]. 中国中药杂志, 2001, 26(4): 256-258.
- [11] 姚春所, 林茂. 闭苞买麻藤中的芪类化合物 [J]. 化学学报, 2003, 61(8): 1331-1334.
- [12] 李军林, 王爱芹. 河套大黄非蒽醌类成分研究 [J]. 中草药, 1998, 29(11): 721-723.
- [13] 魏玉辉, 武新安, 张承忠, 等. 光茎大黄化学成分研究 () [J]. 中国药理学杂志, 2006, 41(4): 253-254.
- [14] 杨秀伟, 赵静. 大黄的研究. 秦岭大黄中一个新的丙二酸单酰基蒽醌糖苷化合物 [J]. 中草药, 1998, 29(5): 289-293.
- [15] 李军林, 王爱芹, 李家实, 等. 河套大黄的蒽醌类成分研究 [J]. 中草药, 2000, 31(5): 321-324.

骆驼蹄瓣茎的化学成分研究

冯育林^{1,2,3}, 吴蓓⁴, 李云秋², 徐丽珍², 杨世林^{1,3*}

(1. 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 江西 南昌 330006; 2. 中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京 100094; 3. 江西中医学院, 江西 南昌 330006; 4. 南昌市食品药品检验所, 江西 南昌 330029)

摘要:目的 研究骆驼蹄瓣 *Zygophyllum fabago* 茎中的化学成分。方法 用各种柱色谱方法进行分离纯化, 根据理化性质和波谱解析鉴定其化学结构。结果 分离得到 9 个化合物, 分别鉴定为正二十八烷醇()、正三十二烷醇()、豆甾-4-烯-3-酮()、-谷甾醇()、胡萝卜苷()、山柰酚()、腺苷()、紫云英苷()、3-O-磺酸基紫云英苷()。结论 化合物 ~ 、 、 为首次从蹄瓣属中分离得到。

关键词: 骆驼蹄瓣; 蒺藜科; 3-O-磺酸基紫云英苷

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2009)04-0536-03

骆驼蹄瓣 *Zygophyllum fabago* L. 为蒺藜科蹄瓣属植物, 分布于内蒙古西部、青海和新疆, 生于冲积平原、绿洲、湿润沙地和荒地。中亚伊朗、伊拉克也有分布。其根入药, 味辛, 性凉。民间广泛应用于支气管炎、感冒、牙痛及顽固性头痛^[1]。目前我国对骆驼蹄瓣的化学成分研究还几乎是空白, 为进一步揭示骆驼蹄瓣药理活性的物质基础, 本实验对其进行了较为系统的研究, 从中分离鉴定了 9 个单体化合物, 分别是正二十八烷醇()、正三十二烷醇()、豆甾-4-烯-3-酮()、-谷甾醇()、胡萝卜苷()、山柰酚()、腺苷()、紫云英苷()、3-O-磺酸基紫云英苷()。其中化合物 ~ 、 、 为首次从蹄瓣属中分离得到。

1 仪器和材料

Fisher-Johns 熔点仪; Perkin-Elmer 983 G 型红

外光谱仪, KBr 压片; VARIAN INOVA 600 型核磁共振谱仪; Zabspec E 型质谱仪; Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; 硅胶为青岛海洋化工厂产品。所用试剂均为分析纯。

药材于 2004 年经中国医学科学院药用植物研究所李国强副教授采自新疆维吾尔自治区乌鲁木齐市, 并鉴定为骆驼蹄瓣 *Z. fabago* L. 的干燥茎。

2 提取和分离

取干燥骆驼蹄瓣茎 5 kg, 用 95% 乙醇回流提取 2 次, 每次 1.5 h, 然后用 60% 乙醇回流提取 2 次, 每次 1 h。提取液合并减压浓缩, 浸膏加适量水分散, 依次用氯仿和正丁醇萃取, 得到氯仿部分 13 g、正丁醇部分 200 g。其中氯仿部分经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯系统梯度洗脱, 反复常压及减压硅胶柱色谱, 凝胶 Sephadex LH-20 柱纯化, 得到化合物

* 收稿日期: 2008-06-06

作者简介: 冯育林, 男, 江西抚州人, 博士, 副教授, 研究方向为中草药活性成分和质量标准研究。

Tel: (0791) 7119632 E-mail: fengyulin2003@hotmail.com

* 通讯作者 杨世林 E-mail: yangshilin9705@hotmail.com

(21 mg)、(18 mg)、(33 mg)、(87 mg)。正丁醇部分经 AB-8 大孔树脂处理, H₂O, 30%、50%、80%乙醇梯度洗脱, 得到 4 个部分。其中 30%乙醇和 50%乙醇部分经硅胶柱、ODS 柱、Sephadex LH-20 柱、RP-C₁₈ 液相制备等纯化方法, 得到化合物 (215 mg)、(10 mg)、(40 mg)、(11 mg)、(16 mg)。

3 结构鉴定

化合物 : 白色粉末 (CHCl₃), mp 82~83。EFMS *m/z*: 392 (M - H₂O, 1), 364 (1), 139 (8), 125 (15), 111 (28), 97 (55), 83 (57), 69 (42), 57 (100), 55 (42)。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): 3.64 (2H, t, *J* = 6.6 Hz, H-1), 1.57 (2H, m, H-2), 1.25 (50H, brs, H-3 ~ 27), 0.88 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, H-28)。¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz): 63.1 (C-1), 31.9 (C-2), 29.7, 29.6, 29.5, 29.4 (C-4 ~ 26), 25.7 (C-3), 22.7 (C-27), 14.1 (C-28)。以上数据与文献报道的正二十八烷醇一致^[2]。

化合物 : 白色粉末 (CHCl₃), mp 88~89。EFMS *m/z*: 448 (M - H₂O, 28), 420 (10), 392 (15), 364 (7), 139 (15), 125 (25), 111 (50), 97 (88), 83 (100), 69 (65), 55 (95)。¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): 3.64 (2H, t, *J* = 6.6 Hz, H-1), 1.57 (2H, m, H-2), 1.26 (58H, brs, H-3 ~ 31), 0.88 (3H, t, *J* = 6.6 Hz, H-32)。¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz): 63.1 (C-1), 31.9 (C-2), 29.7, 29.6, 29.5, 29.4 (C-4 ~ 30), 25.7 (C-3), 22.7 (C-31), 14.1 (C-32)。以上数据与文献报道的正三十二烷醇一致^[3]。

化合物 : 白色粉末 (CHCl₃), mp 95~96, Liebermann-Burchard 反应阳性。EFMS *m/z*: 412 (M⁺, 21), 271 (11), 229 (32), 124 (100); ¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz): 5.72 (1H, s, H-4), 1.18 (3H, s, Me-19), 0.93 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, Me-21), 0.86 (3H, t, *J* = 7.2 Hz, Me-29), 0.84 (3H, d, *J* = 7.8 Hz, Me-26), 0.82 (3H, d, *J* = 7.8 Hz, Me-27), 0.73 (3H, s, Me-18)。¹³C-NMR (CDCl₃, 150 MHz): 35.7 (C-1), 34.0 (C-2), 199.7 (C-3), 123.7 (C-4), 171.7 (C-5), 32.9 (C-6), 32.0 (C-7), 35.6 (C-8), 53.8 (C-9), 38.6 (C-10), 21.0 (C-11), 39.6 (C-12), 42.4 (C-13), 55.9 (C-14), 24.2 (C-15), 28.2 (C-16), 56.0 (C-17), 12.0 (C-18), 17.4 (C-19), 36.1 (C-20), 18.7 (C-21), 33.9 (C-22), 26.1 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.1 (C-28), 11.9 (C-29)。以上数据与文献报道的豆甾-4-烯-3-

酮一致^[4]。

化合物 : 白色针状结晶 (CHCl₃), 与 -谷甾醇对照品混合熔点不下降, 薄层色谱 R_f 值与 -谷甾醇一致。

化合物 : 白色无定形粉末 (CHCl₃), 与胡萝卜苷对照品混合熔点不下降, 薄层色谱 R_f 值与胡萝卜苷一致。

化合物 : 黄色针状结晶 (MeOH), mp 275~276, 盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR (CD₃COCD₃, 400 MHz): 8.17 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2, 6), 7.03 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3, 5), 6.56 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-8), 6.29 (1H, d, *J* = 1.6 Hz, H-6)。¹³C-NMR (CD₃COCD₃, 100 MHz): 146.1 (C-2), 134.2 (C-3), 175.7 (C-4), 156.9 (C-5), 98.2 (C-6), 163.1 (C-7), 93.6 (C-8), 161.2 (C-9), 103.5 (C-10), 122.4 (C-1), 129.6 (C-2, 6), 161.5 (C-4), 115.4 (C-3, 5)。以上数据与文献报道的山柰酚一致^[5]。

化合物 : 白色粉末 (MeOH), mp 236~237, Molish 反应阳性。EFMS *m/z*: 178 (16), 164 (35), 135 (100), 119 (5), 108 (35)。ES/MS *m/z*: 290 [M + Na]⁺, 268 [M + H]⁺。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz): 8.32 (1H, s, H-2), 8.19 (1H, s, H-8), 5.97 (1H, d, *J* = 6.0 Hz, H-1), 4.75 (1H, t, *J* = 5.6 Hz, H-2), 4.33 (1H, br s, H-3), 4.18 (1H, br s, H-4), 3.86 (1H, d, *J* = 12.8 Hz, H_b-5), 3.76 (1H, d, *J* = 12.8 Hz, H_a-5)。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz): 152.0 (C-2), 148.5 (C-4), 119.5 (C-5), 156.1 (C-6), 140.5 (C-8), 89.7 (C-1), 73.9 (C-2), 71.1 (C-3), 86.7 (C-4), 61.9 (C-5)。以上数据与文献报道的腺苷一致^[6]。

化合物 : 黄色针状结晶 (MeOH), mp 170~171, 盐酸-镁粉反应阳性。¹H-NMR (CD₃OD, 400 MHz): 8.00 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-2, 6), 6.83 (2H, d, *J* = 8.8 Hz, H-3, 6), 6.56 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-8), 6.29 (1H, d, *J* = 1.2 Hz, H-6), 5.20 (1H, d, *J* = 6.8 Hz, H-1), 3.16~3.71 (6H, m, H-2~6)。¹³C-NMR (CD₃OD, 100 MHz): 156.9 (C-2), 133.9 (C-3), 177.9 (C-4), 161.5 (C-5), 98.4 (C-6), 164.6 (C-7), 93.3 (C-8), 157.5 (C-9), 104.1 (C-10), 121.2 (C-1), 130.7 (C-2, 6), 160.0 (C-4), 114.4 (C-3, 5), 102.6 (C-1), 74.2 (C-2), 76.5 (C-3), 69.8 (C-4), 76.9 (C-5), 61.1 (C-6)。以上数据与文献报道的紫云英苷一致^[7]。

化合物 : 淡黄色粉末 (MeOH), mp 266 ~ 268 °C。盐酸-镁粉反应和 Molish 反应均为阳性, 薄层酸水解检测含有葡萄糖。ESFMS m/z : 529 [M + 1]⁺, 551 [M + Na]⁺, 573 [M + 2Na - H]²⁺。EFMS m/z : 286 (M-glc, 100), 258 (12), 229 (10), 213 (5), 121 (18)。¹H-NMR (DMSO-d₆, 600 MHz): 12.62 (1H, s, H-5), 10.80 (1H, s, H-4), 10.18 (1H, s, H-7), 8.01 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-2, 6), 6.89 (2H, d, $J = 8.4$ Hz, H-3, 5), 6.43 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.20 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 5.53 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-1), 4.03 (1H, t, $J = 8.4$ Hz, H-3), 3.56 (1H, dd, $J = 4.2, 10.8$ Hz, H-6 a), 3.32 (3H, m, H-2, 4, 6 b), 3.17 (1H, m, H-5)。¹³C-NMR (DMSO-d₆, 150 MHz): 156.3 (C-2), 133.1 (C-3), 177.3 (C-4), 161.2 (C-5), 98.6 (C-6), 164.1 (C-7), 93.6 (C-8), 156.0 (C-9), 103.9 (C-10), 120.8 (C-1), 130.8 (C-2, 6), 115.1 (C-3, 5), 159.9 (C-4), 100.4 (C-1), 72.6 (C-2), 82.4 (C-3), 68.7 (C-4), 77.0 (C-5), 60.5 (C-6)。通过以上数据, 可以推出该化合

物为山柰酚的葡萄糖苷, 且含有磺酸基 (-SO₃)。通过 HMBC 谱, 葡萄糖的端基质子 H-1 与山柰酚的 C-3 有远程相关信号, 可知葡萄糖连在山柰酚的 3 位羟基上。通过 HMBC 谱, 可以看到 H-3 与 C-2、C-4 的远程相关信号, 且 H-3 和 C-3 的化学位移均向低场位移, 可知磺酸基连在葡萄糖的 3 位上。从而推断该化合物为 3-*O*-磺酸基紫云英苷。

参考文献:

- [1] 江苏省植物研究所, 中国医学科学院药物研究所. 新华本草纲要 [M]. 第 1 册. 上海: 上海科学技术出版社, 1988.
- [2] 胡幼华. 宽果丛藤化学成分的研究 [J]. 哈尔滨师范大学自然科学学报, 1995, 11(2): 71-74.
- [3] 浮光苗, 余伯阳, 朱丹妮. 黑面神化学成分的研究 [J]. 中国药科大学学报, 2004, 35(2): 114-116.
- [4] 何萍, 李帅, 王素娟, 等. 半夏化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(9): 672-674.
- [5] 古海锋, 陈若芸, 孙玉华, 等. 香青兰化学成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2004, 29(3): 232-234.
- [6] 马志强, 宋少江, 陈广通, 等. 辽东柃木芽中的化学成分 () [J]. 沈阳药科大学学报, 2004, 21(4): 268-271.
- [7] 魏锋, 阎文玫. 山野豌豆黄酮类化学成分的研究 [J]. 药学报, 1997, 32(10): 765-768.

两面针中苯并菲啶类生物碱的研究

徐磊, 牛筛龙, 吴之琳, 刘新, 石峰*

(武警江苏省总队医院 药械科, 江苏 扬州 225003)

摘要:目的 对两面针根中的苯并菲啶类生物碱成分进行分离和鉴定。方法 采用硅胶柱色谱、Sephadex LH-20 柱色谱及重结晶等方法进行成分分离及精制, 并利用¹H-NMR、¹³C-NMR、MS 等波谱技术鉴定其化学结构。结果 从两面针根乙醇提取液的氯仿部分和正丁醇部分分离得到 9 个苯并菲啶类生物碱, 分别鉴定为白屈菜红碱 (chelerythrine,)、两面针碱 (nitidine,)、德卡花椒碱 (decarine,)、rhoilblin A ()、二氢白屈菜红碱 (dihydrochelerythrine,)、8-乙酰基二氢白屈菜红碱 (dihydrochelerythrinyl-8-acetaldehyde,)、氧蒺木花椒板碱 (oxyvicine,)、8-羟基二氢白屈菜红碱 (8-hydroxydihydrochelerythrine,)、8-甲氧基二氢白屈菜红碱 (8-methoxydihydrochelerythrine,)。结论 化合物、 、 ~ 为首次从该植物中分离得到。

关键词:两面针; 芸香科; 苯并菲啶类生物碱

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)04-0538-03

两面针 *Zanthoxylum nitidum* (Roxb.) DC 又名入地金牛、蔓椒、双面针、双背针等, 为芸香科花椒属藤本植物, 资源丰富, 主要分布于浙江、福建、台湾、湖南、广东、海南、广西、四川、云南等地, 生于低丘陵地灌木丛中、路旁等向阳地。中药两面针味辛、苦, 微温, 有小毒, 为民间常用的消肿止痛中药, 用于治疗牙痛、神经痛、胃痛、咽喉肿痛、风湿性关节炎痛、毒蛇咬伤等多种病症, 由于其在消肿止痛方面具有

独特疗效, 因此以两面针为君药或臣药的中药复方制剂很多, 在临床应用上都取得了较好疗效^[1,2]。现代研究证明两面针中的生物碱是其重要的活性成分, 另有报道表明其生物碱还具有抗肿瘤、诱导白血病细胞分化的作用^[3-5]。为了更全面地研究两面针抗炎镇痛活性成分, 本实验对两面针根的生物碱类成分进行了研究, 从两面针根乙醇提取物的氯仿部分和正丁醇部分分离得到 9 个化合物, 经波谱解析