

草麻黄根的黄酮类成分研究

陶华明^{1,2}, 朱全红¹, 刘永宏^{2*}

1. 南方医科大学中医药学院, 广东 广州 510515

2. 中国科学院南海海洋研究所 海洋生物资源可持续利用重点实验室, 广东 广州 510301

摘要: 目的 研究麻黄属植物草麻黄 *Ephedra sinica* 根的黄酮类化学成分。方法 麻黄根用 90%乙醇加热回流提取, 采用硅胶、Sephadex LH-20、RP-18 柱色谱进行分离纯化, 通过波谱分析 (MS、¹H-NMR、¹³C-NMR) 鉴定结构。结果 从草麻黄根的醇提物的醋酸乙酯部分分离得到 13 个黄酮类化合物, 分别鉴定为: 麻黄根素 A (1)、麻黄宁 A (2)、麻黄宁 B (3)、麻黄宁 D (4)、芹菜素 (5)、山柰酚 (6)、槲皮素 (7)、二氢槲皮素 (8)、3', 4', 5, 7-四羟基二氢黄酮 (9)、儿茶素 (10)、表儿茶素 (11)、阿夫儿茶精 (12)、表阿夫儿茶精 (13)。结论 化合物 7~13 为首次从该植物中分离得到。

关键词: 草麻黄根; 黄酮类成分; 麻黄根素 A; 麻黄宁 A; 麻黄宁 B

中图分类号: R284.13 文献标志码: A 文章编号: 0253-2670(2011)09-1678-05

Flavonoids from roots of *Ephedra sinica*

TAO Hua-ming^{1,2}, ZHU Quan-hong¹, LIU Yong-hong²

1. School of Traditional Chinese Medicine, Southern Medical University, Guangzhou 510515, China

2. Key Laboratory of Marine Bio-resources Sustainable Utilization, South China Sea Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510301, China

Abstract: Objective To study the flavonoids from the roots of *Ephedra sinica* in *Ephedra* Tournef. ex L. **Methods** The roots of *E. sinica* were extracted with 90% ethanol, and isolated and purified by silica gel, Sephadex LH-20, and RP-18 gel column chromatography. All the compounds were identified based on spectral analyses (including MS, ¹H-NMR, and ¹³C-NMR). **Results** Thirteen flavonoids were isolated from the roots of *E. sinica* and were characterized as ephedrannin A (1), mahuannin A (2), mahuannin B (3), mahuannin D (4), apigenin (5), kaempferol (6), quercetin (7), dihydroquercetin (8), 3', 4', 5, 7-tetrahydroxy flavanone (9), (+)-catechin (10), (-)-epi-catechin (11), afzelechin (12), and (-)-epi-afzelechin (13), respectively. **Conclusion** Compounds 7—13 are obtained from this plant for the first time.

Key words: the roots of *Ephedra sinica* Stapf; flavonoids; ephedrannin A; mahuannin A; mahuannin B

草麻黄 *Ephedra sinica* Stapf 为麻黄科麻黄属植物, 最早见于《神农本草经》, 记载其功效为: “主中风, 伤寒头痛, 温疟, 发表出汗, 去邪热气, 止咳逆上气, 除寒热, 破积聚”^[1]。麻黄以干燥草质茎入药, 具有发汗平喘宣肺之功用, 麻黄根止汗。较多文献报道该植物地上部分化学成分主要为生物碱类成分^[2-4], 并对其药理作用做了大量研究^[5-6]。近年来有关麻黄生物碱类不良反应报道日趋增多, 给麻黄资源的开发利用造成了障碍。为了充分开发、利用我国丰富的麻黄资源, 本实验对草麻黄地下部分进行了系统的化学成分研究, 从中分离得到 13

个黄酮类化合物, 分别鉴定为: 麻黄根素 A (ephedrannin A, 1)、麻黄宁 A (mahuannin A, 2)、麻黄宁 B (mahuannin B, 3)、麻黄宁 D (mahuannin D, 4)、芹菜素 (apigenin, 5)、山柰酚 (kaempferol, 6)、槲皮素 (quercetin, 7)、二氢槲皮素 (dihydroquercetin, 8)、3', 4', 5, 7-四羟基二氢黄酮 (3', 4', 5, 7-tetrahydroxy flavanone, 9)、儿茶素 [(+)-catechin, 10]、表儿茶素 [(-)-epi-catechin, 11]、阿夫儿茶精 (afzelechin, 12)、表阿夫儿茶精 [(-)-epi-afzelechin, 13]。其中, 化合物 7~13 均为首次从该植物中分离得到。

收稿日期: 2010-11-02

基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目 (40706046)

作者简介: 陶华明 (1980—), 男, 湖南永州人, 讲师, 博士, 主要从事天然活性成分研究。E-mail: taohm929@yahoo.com.cn

*通讯作者 刘永宏 Tel: (020)89023244 E-mail: yonghongliu@scsio.ac.cn

1 仪器与材料

XRC—1 显微熔点仪 (四川大学科学仪器厂); Bruker AC 500 核磁共振仪; Bruker Daltonics APEX II 47e 质谱仪; Sephadex LH-20 (25~100 μm , Pharmacia Fine Chemical Co., Ltd.), Chromatorex ODS (100~200 目, Fuji Silysia Chemical Co., Ltd.); 硅胶 H (青岛海洋化工厂), 薄层色谱用预制硅胶板 H (0.20~0.25 目, 青岛海洋化工厂), 薄层色谱展开剂为石油醚-丙酮或氯仿-甲醇-水, 显色剂为 1% 三氯化铝乙醇溶液或 10% 硫酸乙醇溶液, 加热显色。麻黄根购于吉林省宏检药材公司, 经吉林省中医药科学院严仲铠教授鉴定为麻黄科植物草麻黄 *Ephedra sinica* Stapf 的干燥根。

2 提取和分离

草麻黄根 5.0 kg 粉碎后, 90% 乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 过滤后浓缩至浸膏, 加水均匀分散, 分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得石油醚部分 18 g、醋酸乙酯部分 100 g、正丁醇部分 153 g。将醋酸乙酯部分 100 g, 氯仿溶解后, 吸附在 200 g (200~300 目) 硅胶上, 溶剂挥发干后直接经硅胶柱色谱 (200~300 目), 以氯仿-甲醇 (100:0→0:100) 梯度洗脱, TLC 检测合并相同部分, 共得到 8 个流份 (Fr. 1~8)。流份 Fr. 5 经过反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20、 C_{18} 反相硅胶柱色谱纯化, 得到化合物 **1** (10.3 mg)、**2** (15.1 mg)、**3** (6.0 mg)、**4** (23.6 mg)、**5** (4.4 mg)、**6** (2.5 mg)、**7** (3.7 mg)、**8** (4.0 mg)、**9** (3.0 mg)、**10** (5.0 mg)、**11** (6.5 mg)、**12** (3.0 mg)、**13** (5.6 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色无定形粉末, HR-ESI-MS 给出 m/z : 555.093 0 $[\text{M}-\text{H}]^-$, 计算化合物的分子式为 $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$, 不饱和度为 21。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz) 谱低场显示 2 对 1, 4-二取代的芳环质子信号 δ 8.54 (2H, d, $J = 8.0$ Hz), 6.95 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 和 δ 7.55 (2H, d, $J = 8.7$ Hz), 6.87 (2H, d, $J = 8.7$ Hz), 1 对间位耦合的芳环质子信号 δ 5.96 (1H, d, $J = 2.0$ Hz), δ 6.07 (1H, d, $J = 2.0$ Hz), 1 个孤立芳环信号 δ 6.32 和 1 个 C 环 AB 系统质子信号 δ 4.23 (1H, d, $J = 3.1$ Hz) 和 5.00 (1H, d, $J = 2.8$ Hz)。波谱数据 (表 1) 与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **1** 为麻黄根素 A。

化合物 **2**: 无色固体, ESI-MS m/z : 543 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz) 谱低场显示 2 对 1, 4-二取代的芳环质子信号 δ 7.49 (2H, d, $J = 8.5$ Hz),

6.85 (2H, d, $J = 8.7$ Hz) 和 7.54 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 6.88 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) 分别为二取代的 B 环和 E 环质子; 1 个孤立芳环信号 δ_{H} 6.11 为五取代 D 环质子; 1 对 A 环间位质子 δ 5.92 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6) 和 6.08 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8); δ_{H} 5.10 (1H, s), 4.27 (1H, br s) 及 2.92 (2H, dd, $J = 2.1, 17.0$ Hz) 为 F 环 ABX 体系质子。另 1 对 AB 体系的质子 δ_{H} 4.42 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-3); δ_{H} 4.18 (1H, d, $J = 3.5$ Hz, H-4) 为 C 环质子。波谱数据 (表 1) 与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **2** 为麻黄宁 A。

化合物 **3**: 无色固体, ESI-MS m/z : 543 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。核磁数据与化合物 **2** 非常相似, $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz) 谱低场显示 2 对 1, 4-二取代的芳环质子信号 δ 7.43 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 6.80 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) 和 δ_{H} 7.50 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 6.81 (2H, d, $J = 8.5$ Hz) 分别为二取代的 B 环和 E 环质子; 1 个孤立芳环信号 δ_{H} 6.08 为五取代 D 环质子; 1 对 A 环间位质子 δ_{H} 5.99 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6) 和 6.08 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8); δ_{H} 4.97 (1H, s), 4.27 (1H, br s) 及 2.87 (2H, dd, $J = 2.5, 16.8$ Hz) 为 F 环 ABX 体系质子。另 1 对 AB 体系的质子 δ_{H} 4.41 (1H, d, $J = 3.8$ Hz, H-3), 4.10 (1H, d, $J = 3.8$ Hz, H-4) 为 C 环质子。波谱数据 (表 1) 与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **3** 为麻黄宁 B。

化合物 **4**: 白色晶体, ESI-MS m/z : 527 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 500 MHz) 谱低场显示 2 对 1, 4-二取代的芳环质子信号 δ_{H} 7.48 (2H, d, $J = 8.5$ Hz), 6.85 (2H, d, $J = 8.7$ Hz) 和 δ_{H} 7.50 (2H, d, $J = 8.6$ Hz), 6.88 (2H, d, $J = 8.6$ Hz) 分别为二取代的 B 环和 E 环质子; 1 个孤立芳环信号 δ_{H} 6.16 为五取代 D 环质子; 而 δ_{H} 5.86 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6) 和 6.01 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8) 显示为 A 环上间位取代的信号; δ_{H} 5.08 (1H, s), 4.25 (1H, br s) 及 2.88 (2H, dd, $J = 4.2, 17.1$ Hz) 为 F 环 ABX 体系质子。另 1 对 A_2X 体系的质子 δ_{H} 2.20 (2H, dd, $J = 3.2, 13.2$ Hz, H-3), 4.46 (1H, t, $J = 2.9$ Hz, H-4) 为 C 环质子。波谱数据 (表 1) 与文献报道一致^[9], 故鉴定化合物 **4** 为麻黄宁 D。

化合物 **5**: 黄色粉末, $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 500 MHz) δ : 7.92 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.93 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 6.18 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.49 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.76 (1H, s, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 125 MHz) δ : 163.7 (C-2), 102.6 (C-3), 181.7 (C-4), 161.1 (C-5), 98.8 (C-6), 164.2 (C-7), 94.0

表 1 化合物 1~4 的 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据
Table 1 ^1H -NMR and ^{13}C -NMR data for compounds 1—4 in CD_3OD

碳环	碳位	1		2		3		4	
		δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}	δ_{C}	δ_{H}
C	2	101.0		100.6		100.3		99.9	
	3	67.7	4.23 (d, $J=3.1$ Hz)	67.1	4.42 (d, $J=3.5$ Hz)	67.1	4.41 (d, $J=3.8$ Hz)	35.1	2.21 (dq, $J=3.2, 13.2$ Hz)
	4	29.6	5.00 (d, $J=2.8$ Hz)	29.4	4.18 (d, $J=3.5$ Hz)	29.3	4.10 (d, $J=3.8$ Hz)	21.8	4.46 (t, $J=2.9$ Hz)
A	5	158.3		156.7		156.9		155.3	
	6	97.5	5.96 (d, $J=1.8$ Hz)	98.0	5.92 (d, $J=2.3$ Hz)	98.1	5.99 (d, $J=2.0$ Hz)	97.7	5.86 (d, $J=2.3$ Hz)
	7	158.4		156.8		156.7		158.2	
	8	95.9	6.07d (d, $J=1.8$ Hz)	96.6	6.08 (d, $J=2.3$ Hz)	96.5	6.08 (d, $J=2.0$ Hz)	96.7	6.01 (d, $J=2.3$ Hz)
	9	154.2		158.4		158.5		154.7	
	10	102.9		104.1		104.3		107.4	
	1'	131.2		131.8		132.0		134.5	
B	2'	129.4	7.55 (d, $J=8.7$ Hz)	129.6	7.49 (d, $J=8.5$ Hz)	129.5	7.43 (d, $J=8.5$ Hz)	128.1	7.48 (d, $J=8.5$ Hz)
	3'	115.7	6.87 (d, $J=8.7$ Hz)	116.2	6.85 (d, $J=8.5$ Hz)	116.0	6.80 (d, $J=8.5$ Hz)	115.9	6.85 (d, $J=8.5$ Hz)
	4'	159.2		152.2		152.5		158.9	
	5'	115.7	6.87 (d, $J=8.7$ Hz)	116.2	6.85 (d, $J=8.5$ Hz)	116.0	6.80 (d, $J=8.5$ Hz)	115.9	6.85 (d, $J=8.5$ Hz)
	6'	129.4	7.55 (d, $J=8.7$ Hz)	129.6	7.49 (d, $J=8.5$ Hz)	129.5	7.43 (d, $J=8.5$ Hz)	128.1	7.48 (d, $J=8.5$ Hz)
	6'	129.4	7.55 (d, $J=8.7$ Hz)	129.6	7.49 (d, $J=8.5$ Hz)	129.5	7.43 (d, $J=8.5$ Hz)	128.1	7.48 (d, $J=8.5$ Hz)
F	2	148.9		81.0	5.10 (s)	81.9	4.97 (s)	81.0	5.08 (s)
	3	137.4		67.8	4.27 (br s)	67.9	4.27 (br s)	67.2	4.25 (br s)
	4	176.5		29.6	2.92 (dd, $J=2.1, 17.0$ Hz)	30.1	2.87 (dd, $J=2.5, 16.8$ Hz)	29.6	2.91 (ddd, $J=2.1, 4.2, 16.8$ Hz)
D	5	160.6		154.2		154.4		156.4	
	6	99.1	6.32 (s)	96.0	6.11 (s)	96.5	6.08 (s)	97.0	6.16 (s)
	7	159.7		159.0		159.2		152.7	
	8	107.8		102.0		102.5		107.5	
	9	153.1		151.4		152.4		151.4	
	10	105.9		107.0		107.3		101.8	
E	1'	124.1		130.8		130.9		130.8	
	2'	131.6	8.26 (d, $J=8.0$ Hz)	129.3	7.54 (d, $J=8.5$ Hz)	129.8	7.50 (d, $J=8.5$ Hz)	129.3	7.50 (d, $J=8.6$ Hz)
	3'	116.2	6.95 (d, $J=8.6$ Hz)	115.6	6.88 (d, $J=8.5$ Hz)	115.8	6.81 (d, $J=8.5$ Hz)	116.1	6.88 (d, $J=8.6$ Hz)
	4'	160.6		158.2		158.4		158.5	
	5'	116.2	6.95 (d, $J=8.6$ Hz)	115.6	6.88 (d, $J=8.5$ Hz)	115.8	6.81 (d, $J=8.5$ Hz)	116.1	6.88 (d, $J=8.6$ Hz)
	6'	131.6	8.26 (d, $J=8.0$ Hz)	129.3	7.54 (d, $J=8.5$ Hz)	129.8	7.50 (d, $J=8.5$ Hz)	129.3	7.50 (d, $J=8.6$ Hz)

(C-8), 157.2 (C-9), 103.8 (C-10), 121.4 (C-1'), 128.4 (C-2', 6'), 116.7 (C-3', 5'), 161.5 (C-4')。以上波谱数据与文献报道一致^[10], 故鉴定化合物 **5** 为芹菜素。

化合物 **6**: 黄色粉末, ^1H -NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 6.18 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-6), 6.39 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-8), 6.91 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-3', 5'), 8.07 (2H, d, $J = 8.6$ Hz, H-2', 6'); ^{13}C -NMR (CD_3OD ,

125 MHz) δ : 148.1 (C-2), 137.2 (C-3), 177.4 (C-4), 162.6 (C-5), 99.3 (C-6), 165.7 (C-7), 94.5 (C-8), 158.3 (C-9), 104.6 (C-10), 123.8 (C-1'), 130.7 (C-2', 6'), 116.3 (C-3', 5'), 160.7 (C-4')。以上波谱数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **6** 为山柰酚。

化合物 **7**: 黄色粉末, ^1H -NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 6.41 (1H, d,

$J = 2.0$ Hz, H-8), 7.75 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-2'), 6.90 (1H, d, $J = 8.5$ Hz, H-5'), 7.65 (1H, dd, $J = 2.0, 8.5$ Hz, H-6'); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 147.7 (C-2), 137.3 (C-3), 177.4 (C-4), 158.3 (C-5), 99.3 (C-6), 165.6 (C-7), 94.5 (C-8), 162.6 (C-9), 104.6 (C-10), 124.2 (C-1'), 116.1 (C-2'), 146.3 (C-3'), 148.7 (C-4'), 116.3 (C-5'), 121.7 (C-6')。 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **7** 为槲皮素。

化合物 **8**: 白色针晶, ^1H -NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 4.90 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-2), 4.51 (1H, d, $J = 11.8$ Hz, H-3), 5.88 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-6), 5.92 (1H, d, $J = 1.9$ Hz, H-8), 7.00 (1H, br s, H-2'), 6.82 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-5'), 6.98 (1H, d, $J = 8.2$ Hz, H-6'); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 84.8 (C-2), 73.6 (C-3), 198.2 (C-4), 165.2 (C-5), 97.3 (C-6), 168.7 (C-7), 96.4 (C-8), 164.5 (C-9), 101.3 (C-10), 129.6 (C-1'), 115.8 (C-2'), 146.1 (C-3'), 146.6 (C-4'), 116.1 (C-5'), 121.0 (C-6')。以上波谱数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **8** 为二氢槲皮素。

化合物 **9**: 无色结晶, ^1H -NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 5.88 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6), 5.89 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.91 (1H, br s, H-2'), 6.78 (1H, br s, H-5'), 6.79 (1H, br s, H-6'), 5.25 (1H, dd, $J = 12.8, 3.0$ Hz, H-2), 3.08 (1H, dd, $J = 17.1, 12.8$ Hz, H-3 β), 2.68 (1H, dd, $J = 17.1, 3.0$ Hz, H-3 α); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 79.2 (C-2), 42.6 (C-3), 196.2 (C-4), 163.8 (C-5), 95.3 (C-6), 166.8 (C-7), 94.5 (C-8), 163.3 (C-9), 101.8 (C-10), 130.3 (C-1'), 113.3 (C-2'), 145.1 (C-3'), 145.5 (C-4'), 114.7 (C-5'), 117.7 (C-6')。以上波谱数据和文献报道一致^[13], 故鉴定化合物 **9** 为 3', 4', 5, 7-四羟基二氢黄酮。

化合物 **10**: 无色结晶, ^1H -NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 6.86 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.78 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.74 (1H, d, $J = 8.0, 1.8$ Hz, H-6'), 5.87 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-6), 5.95 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-8), 4.57 (1H, d, $J = 7.5$ Hz, H-2), 4.00 (1H, br s, H-3), 2.88, 2.52 (2H, dd, $J = 5.5, 16.0$ Hz, H-4); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 82.9 (C-2), 68.9 (C-3), 28.6 (C-4), 156.9 (C-5), 96.4 (C-6), 157.0 (C-7), 95.5 (C-8), 157.6 (C-9), 100.9 (C-10), 132.3 (C-1'), 115.3 (C-2'), 146.3 (C-3'), 146.3 (C-4'), 116.2 (C-5'), 120.1 (C-6')。以上波谱数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **10**

为儿茶素。

化合物 **11**: 无色结晶, ^1H -NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 6.99 (1H, br s, H-2'), 6.78 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-5'), 6.82 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-6'), 5.94 (1H, br s, H-6), 5.96 (1H, br s, H-8), 4.84 (1H, br s, H-2), 4.20 (1H, br s, H-3), 2.89, 2.75 (2H, dd, $J = 4.5, 17.0$ Hz, H-4); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 80.0 (C-2), 67.6 (C-3), 29.3 (C-4), 157.4 (C-5), 96.5 (C-6), 157.4 (C-7), 96.0 (C-8), 157.7 (C-9), 100.2 (C-10), 132.4 (C-1'), 115.3 (C-2'), 145.9 (C-3'), 146.0 (C-4'), 116.0 (C-5'), 119.5 (C-6')。以上波谱数据与文献报道一致^[14], 故鉴定化合物 **11** 为表儿茶素。

化合物 **12**: 无色结晶, ^1H -NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 5.88 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-6), 5.96 (1H, d, $J = 2.1$ Hz, H-8), 6.79 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 7.22 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 4.61 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, H-2), 4.01 (1H, m, H-3), 2.88, 2.54 (2H, dd, $J = 5.6, 16.1$ Hz, H-4); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 82.8 (C-2), 68.8 (C-3), 28.8 (C-4), 157.0 (C-5), 96.4 (C-6), 157.5 (C-7), 95.6 (C-8), 157.7 (C-9), 101.0 (C-10), 131.6 (C-1'), 129.1 (C-2', C-6'), 116.1 (C-3', C-5'), 158.2 (C-4')。以上波谱数据与文献报道一致^[15], 故鉴定化合物 **12** 为阿夫儿茶精。

化合物 **13**: 无色结晶, ^1H -NMR (CD_3OD , 500 MHz) δ : 5.94 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-6), 5.97 (1H, d, $J = 2.3$ Hz, H-8), 6.80 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-3', 5'), 7.33 (2H, d, $J = 8.5$ Hz, H-2', 6'), 4.89 (1H, br s, H-2), 4.20 (1H, br s, H-3), 2.88, 2.74 (2H, dd, $J = 5.5, 16.8$ Hz, H-4); ^{13}C -NMR (CD_3OD , 125 MHz) δ : 80.0 (C-2), 67.5 (C-3), 29.4 (C-4), 157.5 (C-5), 96.6 (C-6), 157.8 (C-7), 96.0 (C-8), 157.9 (C-9), 100.2 (C-10), 131.7 (C-1'), 129.2 (C-2', 6'), 115.9 (C-3', 5'), 158.0 (C-4')。以上波谱数据与文献报道一致^[16], 故鉴定化合物 **13** 为表阿夫儿茶精。

参考文献

- [1] 姜海楼, 史家振, 石壮沙, 等. 麻黄综合研究 I 麻黄史料考证 [J]. 哲里木畜牧学院学报, 1996, 6(2): 31-33.
- [2] Al-Khalil S, Alkofahi A, El-Eisawi D, et al. Transthorine, a new quinoline alkaloid from *Ephedra transitoria* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61(2): 262-263.
- [3] Starratt A N, Caveney S. Quinoline-2-carboxylic acids from *Ephedra species* [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(5): 1477-1478.

- [4] 吕霞, 郭青, 钟文英. 色谱法在麻黄生物碱手性分析中的研究进展 [J]. 现代药物与临床, 2011, 26(3): 181-187.
- [5] 石倩, 刘赓, 李若洁, 等. 利用基因芯片技术阐述甘草酸协同麻黄碱的分子作用机制 [J]. 药物评价研究, 2010, 33(2): 85-90.
- [6] 李若洁, 石倩, 程彬峰, 等. 甘草酸协同麻黄碱的平喘作用机制研究 [J]. 药物评价研究, 2010, 33(3): 183-186.
- [7] Hikino H, Takahashi M, Konno C, *et al.* Structure of ephedrannin A, a hypotensive principle of *Ephedra* roots [J]. *Tetrahedron Lett*, 1982, 23(6): 673-676.
- [8] Hikino H, Shimoyama N, Kasahara Y, *et al.* Structures of mahuannin A and B, hypotensive principles of *Ephedra* roots [J]. *Heterocycles*, 1982, 19(8): 1381-1384.
- [9] Kasahara Y, Hikino H. Structure of mahuannin D, a hypotensive principle of *Ephedra* roots [J]. *Heterocycles*, 1983, 20(10): 1953-1956.
- [10] 仲浩, 薛晓霞, 姚庆强. 半枝莲化学成分的研究 [J]. 中草药, 2008, 39(1): 21-23.
- [11] 程战立, 时岩鹏, 种小桃, 等. 藏紫菀化学成分的研究 (II) [J]. 中草药, 2011, 42(1): 42-45.
- [12] Shen C C, Chang Y S, Hott L K. Nuclear magnetic resonance studies of 5, 7-dihydroxyflavonoids [J]. *Phytochemistry*, 1993, 34(3): 843-845.
- [13] 张健, 孔令义. 菱蒿叶的黄酮类成分研究 [J]. 中草药, 2008, 39(1): 23-26.
- [14] 许剑峰, 谭宁华, 张玉梅, 等. 昆明柏的化学成分研究 [J]. 中草药, 2006, 37(6): 838.
- [15] Su B N, Cuendet M, Hawthorne M E, *et al.* Constituents of the bark and twigs of *Artocarpus dadah* with cyclooxygenase inhibitory activity [J]. *J Nat Prod*, 2002, 65(2): 163-169.
- [16] 吴新安, 赵毅民. 骨碎补化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(6): 443-444.

《中草药》杂志 2012 年征订启事

《中草药》杂志是由中国药学会和天津药物研究院共同主办的国家级期刊, 月刊, 国内外公开发行人。

本刊创刊于 1970 年 1 月, 2011 年荣获“第二届中国出版政府奖”(国家新闻出版行业最高奖), 曾荣获中国期刊方阵“双奖期刊”、第二届全国期刊奖(中国期刊界最高奖)、第三届全国期刊奖提名奖、中国精品科技期刊、“新中国 60 年有影响力的期刊”, 2004—2010 年连续 6 年荣获“百种中国杰出学术期刊”。本刊为中国中文核心期刊、中国科技核心期刊。多年来一直入选“CA 千刊表”, 并被美国《国际药学文摘》(IPA)、荷兰《医学文摘》(EM)、波兰《哥白尼索引》(IC)、英国《质谱学通报(增补)》(MSB-S)、荷兰《斯高帕斯数据库》(Scopus)、日本科学技术振兴机构中国文献数据库(JST)、英国皇家化学学会系列文摘(RSC)、美国《乌利希期刊指南》(Ulrich PD)、美国剑桥科学文摘社(CSA)数据库、英国《国际农业与生物科学研究中心》(CABI)等国际著名检索系统收录。

本刊主要报道中草药化学成分; 药剂工艺、生药炮制、产品质量、检验方法; 药理实验和临床观察; 药用动、植物的饲养、栽培、药材资源调查等方面的研究论文, 并辟有中药现代化论坛、综述、短文、新产品、企业介绍、学术动态和信息等栏目。

承蒙广大作者、读者的厚爱和大力支持, 本刊稿源十分丰富。为了缩短出版周期, 增加信息量, 2011 年本刊扩版为 208 页, 定价 35.00 元。国内邮发代号: 6—77, 国外代号: M221。请到当地邮局订阅。

本刊已正式开通网上在线投稿系统。欢迎投稿、欢迎订阅!

编辑部地址: 天津市南开区鞍山西道 308 号 邮 编: 300193

电 话: (022) 27474913 23006821 传 真: (022) 23006821

电子信箱: zcy@tiprpress.com

网 址: www.中草药杂志社.中国; www.tiprpress.com