

黄荆子的化学成分研究

赵湘湘¹, 郑承剑^{2*}, 秦路平^{2*}

1. 华东师范大学生命科学学院, 上海 200241

2. 第二军医大学药学院 生药学教研室, 上海 200433

摘要: 目的 研究牡荆属植物黄荆 *Vitex negundo* 果实的化学成分。方法 采用多种色谱技术进行分离精制, 根据理化性质和波谱数据进行结构鉴定。结果 从黄荆子中分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 24 ζ -甲基-5 α -羊毛甾烷-25-酮 (1)、豆甾烷-4-烯-6 β -醇-3-酮 (2)、麦角甾醇过氧化物 (3)、花椒毒素 (4)、5, 8-二甲氧基补骨脂素 (5)、5, 7-二羟基色原酮 (6)、2, 6-二甲氧基-1, 4-苯醌 (7)、7-氧代谷甾醇 (8)、2-甲氧基-4-(3-甲氧基-1-丙烯基)-苯酚 (9)、反-3, 5-二甲氧基-4-羟基-肉桂醛 (10)、松柏醛 (11)、紫花牡荆素 (12)、木犀草素 (13)、4', 5-二羟基-3, 6, 7-三甲氧基黄酮 (14)。结论 化合物 1~11 为首次从黄荆中分离得到。

关键词: 黄荆子; 24 ζ -甲基-5 α -羊毛甾烷-25-酮; 5, 8-二甲氧基补骨脂素; 花椒毒素; 松柏醛

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2012)12-2346-05

Chemical constituents from fruits of *Vitex negundo*

ZHAO Xiang-xiang¹, ZHENG Cheng-jian², QIN Lu-ping²

1. School of Life Science, East China Normal University, Shanghai 200241, China

2. Department of Pharmacognosy, School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China

Abstract: **Objective** To investigate the chemical constituents in the fruits of *Vitex negundo*. **Methods** The chemical constituents were isolated and purified by solvent extraction together with column chromatography. Their structures were elucidated by chemical and spectroscopic methods. **Results** Fourteen compounds were isolated and identified as 24 ζ -methyl-5 α -lanosta-25-one (1), stigmast-4-en-6 β -ol-3-one (2), ergosterol peroxide (3), xanthotoxin (4), 5, 8-dimethoxypsoralen (5), 5, 7-dihydroxychromone (6), 2, 6-dimethoxy-1, 4-benzoquinone (7), 7-oxositosterol (8), 2-methoxy-4-(3-methoxy-1-propenyl)-phenol (9), *trans*-3, 5-dimethoxy-4-hydroxy-cinnamic aldehyde (10), coniferyl aldehyde (11), casticin (12), luteolin (13), and 4', 5-dihydroxy-3, 6, 7-trimethoxyflavone (14). **Conclusion** Compounds 1—11 are isolated from this plant for the first time.

Key words: fruits of *Vitex negundo* L.; 24 ζ -methyl-5 α -lanosta-25-one; 5, 8-dimethoxypsoralen; xanthotoxin; coniferyl aldehyde

黄荆子为马鞭草科牡荆属植物黄荆 *Vitex negundo* L. 的干燥成熟果实, 产于我国 20 余省市, 资源极为丰富。其性温, 味辛、苦, 归肺、胃、肝经; 具有祛风除湿和行气止痛的功效, 用于治疗风痹、哮喘等^[1]。近年来, 从黄荆子中分离得到的黄酮类、木脂素类及萜类成分, 具有增强免疫、解热镇痛、抑菌、抗肿瘤、抗氧化等多种生物活性^[2], 但其作用机制尚需要进一步研究。为了阐明其药理作用物质基础, 为其开发提供科学依据, 本实验对其进行了系统的化学成分研究, 从其二氯甲烷萃取部位分离得到 14 个化合物, 分别鉴定为 24 ζ -甲基-5 α -

羊毛甾烷-25-酮 (24 ζ -methyl-5 α -lanosta-25-one, 1)、豆甾烷-4-烯-6 β -醇-3-酮 (stigmast-4-en-6 β -ol-3-one, 2)、麦角甾醇过氧化物 (ergosterol peroxide, 3)、花椒毒素 (xanthotoxin, 4)、5, 8-二甲氧基补骨脂素 (5, 8-dimethoxypsoralen, 5)、5, 7-二羟基色原酮 (5, 7-dihydroxychromone, 6)、2, 6-二甲氧基-1, 4-苯醌 (2, 6-dimethoxy-1, 4-benzoquinone, 7)、7-氧代谷甾醇 (7-oxositosterol, 8)、2-甲氧基-4-(3-甲氧基-1-丙烯基)-苯酚 [2-methoxy-4-(3-methoxy-1-propenyl)-phenol, 9]、反-3, 5-二甲氧基-4-羟基-肉桂醛 (*trans*-3, 5-dimethoxy-4-hydroxy-cinnamic

收稿日期: 2012-05-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (81102773)

作者简介: 赵湘湘 (1989—), 女, 浙江人, 硕士研究生, 主要从事生药活性物质基础及其作用机制研究。

*通讯作者 秦路平 Tel/Fax: (021)81871300 E-mail: qinlumu@126.com

郑承剑 Tel/Fax: (021)81871309 E-mail: zheng_chengjian@hotmail.com

aldehyde, **10**)、松柏醛 (coniferyl aldehyde, **11**)、紫花牡荆素 (casticin, **12**)、木犀草素 (luteolin, **13**)、4', 5-二羟基-3, 6, 7-三甲氧基黄酮 (4', 5-dihydroxy-3, 6, 7-trimethoxyflavone, **14**)。其中化合物 **1**~**11** 为首次从该植物中分离得到。

1 仪器与材料

RY—2 型熔点仪为天津分析仪器厂生产; Bruker Vector 22/N 型傅里叶变换近红外光谱仪为德国 Bruker 公司生产; 日立 275—50 型红外分析仪为日立公司生产; Shimadzu UV—2550 紫外光谱仪为日本岛津生产; Perkin Elmer model 343 为 Perkin Elmer 公司生产; Bruker DRX—500 型核磁共振仪为德国 Bruker 公司生产; Mat—212 磁式 (EI-MS); Q-Tof micro (ESI-MS); ZF—1 型三用紫外分析仪由海门市其林贝尔仪器制造有限公司生产。

硅胶 H (200~300 目) 为山东烟台芝罘硅胶开发试验厂生产; Sephadex LH-20 (Amersham Pharmacia Biotech); ODS RP₁₈ 反相硅胶 (20~40 μm) 为 YMC 公司生产; AB-8 大孔树脂为天津南开大学水处理中心生产; HSHF₂₅₄ 硅胶预制板为烟台芝罘黄务硅胶开发试验厂生产; 常规试剂均为分析纯 (国药集团化学试剂有限公司)。

黄荆子采自四川简阳, 经第二军医大学药学院生药学教研室秦路平教授鉴定为马鞭草科牡荆属植物黄荆 *Vitex negundo* L. 的干燥成熟果实。

2 提取与分离

黄荆子药材 25 kg, 粉碎, 用 8 倍体积 80% 乙醇加热回流提取 3 次, 每次提取 2 h, 减压回收溶剂后, 将剩余浸膏用 15 L 蒸馏水分散后依次用等体积的石油醚 (15 L $\times$ 6)、二氯甲烷 (15 L $\times$ 3)、醋酸乙酯 (15 L $\times$ 3) 和正丁醇 (15 L $\times$ 3) 萃取, 分别浓缩后得 4 个组分。将二氯甲烷部位 (260 g) 采用反复硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯 (50:1 $\rightarrow$ 0:1) 梯度洗脱得 7 个组分 A~G。其中, B 组分 (5.9 g) 进一步采用 ODS 反相柱色谱进行分离纯化, 以甲醇-水 (4:1) 洗脱得到化合物 **1**、**2**、**3**、**8**; C 组分 (6.5 g) 采用 ODS 反相柱色谱分离后, 进一步结合 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱进行纯化, 以甲醇-水 (4:1) 洗脱得到化合物 **4**、**5**、**10**、**11**、**12**; D 组分 (8.6 g) 采用 ODS 反相柱色谱, 以甲醇-水 (40% $\rightarrow$ 80%) 梯度洗脱得到化合物 **6**、**7**、**9**、**13**、**14**。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 无色晶体。mp 255~256 $^{\circ}\text{C}$ 。[α]_D²⁵

+40.0 (c 0.04, CHCl_3)。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS m/z : 428 [M]⁺, 302, 205, 191, 179, 165, 123, 109, 95。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 2 940, 1 715 (C=O)。¹H-NMR (600 MHz, CDCl_3) δ : 0.73 (3H, s, H-18), 0.88 (6H, d, J = 6.4 Hz, H-21, 24'), 0.96 (3H, s, H-29), 1.00 (3H, s, H-27), 1.01 (3H, s, H-28), 1.05 (3H, s, H-19), 1.20 (3H, s, H-26), 2.24 (1H, m, H-24); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl_3) δ : 6.8 (C-24'), 14.6 (C-18), 17.9 (C-21), 18.2 (C-2), 18.7 (C-19), 20.3 (C-28), 22.3 (C-6), 30.5 (C-16), 31.8 (C-27), 32.1 (C-26), 32.4 (C-7), 32.8 (C-11), 35.0 (C-29), 35.3 (C-22), 35.6 (C-15), 36.0 (C-23), 37.4 (C-10), 38.3 (C-4), 39.2 (C-1), 39.7 (C-14), 41.3 (C-3), 41.5 (C-12), 42.1 (C-13), 42.8 (C-8), 53.1 (C-9, 17), 58.2 (C-24), 59.5 (C-5, 20), 213.2 (C-25)。以上数据与文献报道一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为 24 ζ -甲基-5 α -羊毛甾烷-25-酮。

化合物 **2**: 白色粉末。mp 192~194 $^{\circ}\text{C}$ 。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 400~3 500 (OH), 2 958, 2 869, 1 680 (C=O), 1 466, 1 384, 1 232, 880。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 217, 232, 249。EI-MS m/z : 428 [M]⁺。¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 5.81 (1H, s, H-4), 4.35 (1H, m, H-6), 0.74 (3H, s, H-18), 1.37 (3H, s, H-19), 0.94 (3H, d, J = 7.2 Hz, H-21), 0.85 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-26), 0.83 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-27), 0.87 (3H, t, J = 7.2 Hz, H-29); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 37.3 (C-1), 34.5 (C-2), 200.6 (C-3), 126.5 (C-4), 168.8 (C-5), 73.5 (C-6), 38.8 (C-7), 30.0 (C-8), 54.0 (C-9), 38.2 (C-10), 21.2 (C-11), 39.8 (C-12), 42.7 (C-13), 56.1 (C-14), 24.4 (C-15), 28.4 (C-16), 56.3 (C-17), 12.2 (18-CH₃), 19.7 (19-CH₃), 36.3 (C-20), 19.0 (21-CH₃), 34.1 (C-22), 26.4 (C-23), 46.1 (C-24), 29.4 (C-25), 20.0 (26-CH₃), 19.3 (27-CH₃), 23.3 (C-28), 12.2 (29-CH₃)。以上数据与文献报道一致^[4-5], 故鉴定化合物 **2** 为豆甾烷-4-烯-6 β -醇-3-酮。

化合物 **3**: 白色粉末。mp 184~186 $^{\circ}\text{C}$, [α]_D²⁵ -19.6 (c 0.5, CHCl_3), Liebermann-Burchard 反应阳性。EI-MS m/z : 428 [M]⁺ (7), 410 [$\text{M}-18$]⁺ (14), 396 [$\text{M}-32$]⁺ (93) 及其他信息与甾醇类化合物相似, 特殊的是 396 ($\text{M}-2\text{O}$, 93) 的次强峰, 提示有过氧键。¹H-NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.50 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-7), 6.25 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6), 5.23 (1H, dd,

$J = 15.2, 7.6$ Hz, H-22), 5.14 (1H, dd, $J = 15.2, 8.0$ Hz, H-23), 3.97 (1H, m, H-3); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 135.2 (C-6), 135.0 (C-7), 132.1 (C-23), 130.6 (C-22), 82.1 (C-5), 79.3 (C-8), 66.4 (C-3), 56.1 (C-17), 51.6 (C-9), 51.0 (C-14), 44.5 (C-13), 42.7 (C-24), 39.7 (C-20), 39.3 (C-12), 36.9 (C-4, 10), 34.6 (C-1), 33.0 (C-25), 30.1 (C-2), 28.6 (C-16), 23.4 (C-15), 20.9 (C-27), 20.6 (C-11), 19.9 (C-26), 19.6 (C-21), 18.2 (C-19), 17.5 (C-28), 12.9 (C-18)。以上数据与文献报道一致^[6-7], 故鉴定化合物 **3** 为麦角甾醇过氧化物。

化合物 **4**: 白色粉末。ESI-MS m/z : 217 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 7.76 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-4), 7.69 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-2'), 7.35 (1H, s, H-5), 6.82 (1H, d, $J = 2.2$ Hz, H-3'), 6.38 (1H, d, $J = 9.6$ Hz, H-3), 4.30 (3H, s, $-\text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 160.5 (C-2), 114.8 (C-3), 144.3 (C-4), 112.9 (C-5), 126.1 (C-6), 147.6 (C-7), 132.7 (C-8), 143.1 (C-9), 116.5 (C-10), 146.6 (C-2'), 106.8 (C-3'), 61.4 ($-\text{OCH}_3$)。以上数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **4** 为花椒毒素。

化合物 **5**: 白色粉末。mp 148~150 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ : 8.12 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-4), 7.63 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-2'), 6.99 (1H, d, $J = 2.4$ Hz, H-3'), 6.30 (1H, d, $J = 9.9$ Hz, H-3), 4.17 (6H, s, $2\times-\text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3) δ : 160.5 (C-2), 112.8 (C-3), 139.5 (C-4), 144.4 (C-5), 114.9 (C-6), 149.9 (C-7), 128.3 (C-8), 143.7 (C-9), 107.7 (C-10), 145.3 (C-2'), 105.3 (C-3'), 60.9 (OCH_3), 61.7 ($-\text{OCH}_3$)。该化合物比化合物 **4** 多出 1 组甲氧基的碳氢信号, 少了 1 个苯环质子信号, 推测其具有 5 位和 8 位 2 个甲氧基取代。以上波谱数据与文献报道一致^[8], 故鉴定化合物 **5** 为 5, 8-二甲氧基补骨脂素。

化合物 **6**: 淡黄色粉末。mp 266~268 °C, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 100~2 600, 1 640, 1 608, 1 540, 840, 740。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 209, 234, 258, 279, 298。ESI-MS m/z : 179 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 177 $[\text{M}-\text{H}]^-$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.70 (1H, s, 5-OH), 10.90 (1H, brs, 7-OH), 8.18 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-2), 6.37 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-8), 6.28 (1H, d, $J = 6.0$ Hz, H-3), 6.20 (1H, d, $J = 2.0$ Hz, H-6); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 181.3 (C-4), 164.3 (C-7), 161.6 (C-5), 157.8 (C-9), 157.5 (C-2), 110.5 (C-3), 104.9 (C-10),

99.0 (C-6), 94.0 (C-8)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 鉴定化合物 **6** 为 5, 7-二羟基色原酮。

化合物 **7**: 黄色粉末。mp 253~257 °C。ESI-MS m/z : 169 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 3.82 (6H, s, $2\times-\text{OCH}_3$), 5.86 (2H, s, H-3, 5); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 56.5 ($2\times-\text{OCH}_3$), 107.4 (C-3, 5), 157.3 (C-2, 6), 176.7 (C-1), 186.9 (C-4)。结合以上光谱数据和理化性质, 经与文献对照^[10], 鉴定化合物 **7** 为 2, 6-二甲氧基-1, 4-苯醌。

化合物 **8**: 白色结晶性粉末。Libermann-Burchard 反应阳性。EI-MS m/z : 429 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100)。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 3.67 (1H, m, H-3), 5.69 (1H, s, H-6), 0.68 (3H, s, 18- CH_3), 1.20 (3H, s, 19- CH_3), 0.93 (3H, d, $J = 6.4$ Hz, 21- CH_3), 0.80 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, 26- CH_3), 0.83 (3H, d, $J = 7.0$ Hz, 27- CH_3), 0.85 (3H, d, $J = 7.8$ Hz, 29- CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 36.1 (C-1), 31.1 (C-2), 70.5 (C-3), 41.8 (C-4), 165.1 (C-5), 126.1 (C-6), 202.3 (C-7), 45.4 (C-8), 49.9 (C-9), 38.4 (C-10), 21.2 (C-11), 38.7 (C-12), 42.9 (C-13), 49.9 (C-14), 26.1 (C-15), 28.5 (C-16), 54.7 (C-17), 11.9 (C-18), 17.3 (C-19), 36.3 (C-20), 18.9 (C-21), 33.9 (C-22), 26.3 (C-23), 45.8 (C-24), 29.1 (C-25), 19.8 (C-26), 19.0 (C-27), 23.0 (C-28), 11.9 (C-29)。以上数据与文献报道一致^[11], 故鉴定化合物 **8** 为 7-氧代谷甾醇。

化合物 **9**: 淡黄色油状物。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ (nm): 254。三氯化铁反应呈阳性, 提示有酚羟基。 $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 6.93 (1H, d, $J = 1.8$ Hz, H-2'), 6.89 (1H, dd, $J = 8.4, 1.8$ Hz, H-6), 6.86 (1H, d, $J = 8.4$ Hz, H-5), 6.53 (1H, d, $J = 15.6$ Hz, H-7), 6.13 (1H, m, H-8), 5.65 (1H, s, 4-OH), 4.07 (2H, dd, $J = 1.2, 10.0$ Hz, H-9), 3.88 (3H, s, 3- OCH_3), 3.38 (3H, s, 9- OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 146.6 (C-3), 145.6 (C-4), 132.7 (C-7), 123.6 (C-8), 120.4 (C-6), 114.4 (C-5), 108.3 (C-2), 73.2 (C-9), 57.9 (3- OCH_3), 55.9 (9- OCH_3)。以上数据与文献报道一致^[12], 故鉴定化合物 **9** 为 2-甲氧基-4-(3-甲氧基-1-丙烯基)-苯酚。

化合物 **10**: 浅黄色粉末。mp 104~106 °C。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 9.65 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, $-\text{CHO}$), 7.38 (1H, d, $J = 15.8$ Hz, H-7), 6.82 (2H, s, H-2, 6), 6.61 (1H, dd, $J = 7.8, 15.8$ Hz, H-8), 5.98 (1H, s, $-\text{OH}$), 3.94 (6H, s, $2\times-\text{OCH}_3$); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 193.6 (C-9, $-\text{CHO}$), 153.4 (C-7),

147.4 (C-3, 5), 125.5 (C-4), 138.1 (C-1), 126.7 (C-8), 105.6 (C-2, 6), 56.4 (2×-OCH₃)。该化合物的NMR数据与松柏醛相似,但是比松柏醛多了1组甲氧基的碳氢信号,而且苯环上只有2个化学等价的氢(δ 6.82, s, 2H),表明该化合物在5位还有1个甲氧基取代。以上数据与文献报道一致^[13-14],故鉴定化合物**10**为反-3,5-二甲氧基-4-羟基-肉桂醛。

化合物**11**:黄色粉末。mp 82~85 °C。三氯化铁反应呈阳性,提示有酚羟基。¹H-NMR (400 MHz, CD₃OD) δ : 9.54 (1H, d, J = 7.8 Hz, -CHO), 7.56 (1H, d, J = 15.7 Hz, H-7), 7.22 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2), 7.14 (1H, dd, J = 1.8, 8.2 Hz, H-6), 6.83 (1H, d, J = 8.2 Hz, H-5), 6.61 (1H, dd, J = 7.8, 15.7 Hz, H-8), 3.88 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (100 MHz, CD₃OD) δ : 196.4 (C-9, CHO), 156.7 (C-7), 152.7 (C-3), 150.0 (C-4), 127.6 (C-1), 126.7 (C-8), 125.6 (C-6), 117.1 (C-5), 112.4 (C-2), 56.8 (-OCH₃)。以上核磁数据显示该化合物含有1个1,3,4取代的苯环(含2个连氧芳香碳)、1个甲氧基和1个 α , β -不饱和醛基片段,与文献报道基本一致^[15],故鉴定化合物**11**为松柏醛。

化合物**12**:淡黄色粉末。mp 188~190 °C。盐酸-镁粉反应显阳性。FAB-MS m/z : 374 [M]⁺ (100)。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 12.61 (1H, s, 5-OH), 7.70 (1H, d, J = 1.8 Hz, H-2'), 7.67 (1H, d, J = 1.8, 8.4 Hz, H-6'), 7.04 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.50 (1H, s, H-8), 6.14 (1H, s, 3'-OH), 3.98 (3H, s, 3-OCH₃), 3.96 (3H, s, 6-OCH₃), 3.92 (3H, s, 7-OCH₃), 3.86 (3H, s, 4'-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 152.3 (C-2), 138.6 (C-3), 178.8 (C-4), 132.2 (C-5), 158.7 (C-6), 152.7 (C-7), 90.3 (C-8), 155.9 (C-9), 106.5 (C-10), 122.4 (C-1'), 110.9 (C-2'), 146.4 (C-3'), 148.4 (C-4'), 114.6 (C-5'), 122.6 (C-6'), 60.9 (3-OCH₃), 60.1 (6-OCH₃), 56.3 (7-OCH₃), 56.1 (4'-OCH₃)。与文献数据基本一致^[16],鉴定化合物**12**为紫花牡荆素。

化合物**13**:黄色粉末。mp 328~330 °C。盐酸-镁粉反应呈阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 350 (OH), 1 645 (C=O), 1 594, 1 559, 1 502 (Ar)。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 253, 260, 290, 349。EI-MS m/z : 286 [M]⁺, 269, 258, 229, 153, 134, 69, 28。¹H-NMR (500 Hz, DMSO-*d*₆) δ : 6.20 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-6), 6.48 (1H, d, J = 2.1 Hz, H-8), 6.70 (1H, s, H-3), 6.90 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-5), 7.41 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 7.43 (1H, d, J = 8.5 Hz, H-6)。上述数据与文献报道一致^[17-19],而且与对照

品的R_f值一致,故鉴定化合物**13**为木犀草素。

化合物**14**:黄色粉末。mp 221~223 °C。盐酸-镁粉反应显阳性。EI-MS m/z : 344 [M]⁺ (100), 329, 327, 326, 325, 316, 315, 313, 301, 298。¹H-NMR (600 MHz, CD₃COCD₃) δ : 12.72 (1H, s, 5-OH), 9.23 (1H, s, 4'-OH), 8.04 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-2', 6'), 7.02 (2H, d, J = 9.0 Hz, H-3', 5'), 6.79 (1H, s, H-8), 3.97 (3H, s, 3-OCH₃), 3.87 (3H, s, 6-OCH₃), 3.80 (3H, s, 7-OCH₃); ¹³C-NMR (150 MHz, CD₃COCD₃) δ : 153.6 (C-2), 139.6 (C-3), 180.2 (C-4), 154.0 (C-5), 133.6 (C-6), 160.5 (C-7), 92.1 (C-8), 157.5 (C-9), 107.5 (C-10), 123.1 (C-1'), 131.7 (C-2', 6'), 116.9 (C-3', 5'), 161.5 (C-4'), 61.0 (3-OCH₃), 60.7 (6-OCH₃), 57.3 (7-OCH₃)。经与文献报道对照^[16],鉴定化合物**14**为4',5-二羟基-3,6,7-三甲氧基黄酮。

参考文献

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [2] 苏 泉, 柳 伟, 陈蓓蓓. 黄荆子化学成分及药理作用研究进展 [J]. 中草药, 2010, 41(6): 462-463.
- [3] Gan K H, Kuo S H, Lin C N. Steroidal constituents of *Ganoderma applanatum* and *Ganoderma meo-japonicum* [J]. *J Nat Prod*, 1998, 61: 1421.
- [4] 田学军, 李红霞, 陈 玉, 等. 灯心草化学成分的研究 (II) [J]. 时珍国医国药, 2007, 18(9): 2121-2122.
- [5] 罗晓东, 吴少华, 马云保, 等. 云南割舌树的化学成分 [J]. 云南植物研究, 2001, 23(4): 515-520.
- [6] 张晓琦, 戚 进, 叶文才, 等. 苍耳茎化学成分的研究 [J]. 中国药科大学学报, 2004, 35(5): 404-405.
- [7] 刘雅峰, 潘 勤. 真菌竹黄中的过氧麦角甾醇的分离 [J]. 天津中医学院学报, 2004, 23(1): 15-16.
- [8] 于德泉, 杨峻山. 分析化学手册 (第七分册)·核磁共振波谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1999.
- [9] Vasconcelos J M J, Silva A M S, Cavaleiro J A S. Chromones and flavanones from *Artemisia campestris* Subsp. Maritima [J]. *Phytochemistry*, 1988, 49: 1421-1424.
- [10] 杨 健, 郑 虎. 2,6-二甲氧基-1,4-对苯醌的合成 [J]. 华西药理学杂志, 2006, 21(4): 352-353.
- [11] 周三云, 李蓉涛, 李洪梅. 凤庆鸡血藤的化学成分研究 [J]. 昆明理工大学学报: 理工版, 2008, 33(5): 81-85.
- [12] Naito T, Niitsu K, Ikeya Y, et al. A phthalide and 2-farnesyl-6-methyl benzoquinone from *Ligusticum chuanguixiong* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31: 1787-1789.
- [13] 陈显宏, 刘云宝, 庾石山, 等. 苦绳中苯丙素类化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2008, 33(23): 2787-2789.
- [14] Yahara S, Nishiyori T, Kohda A, et al. Isolation and

- characterization of phenolic compounds from *Magnolia Cortex* produced in China [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(8): 2024-2036.
- [15] 谢红刚, 张宏武, 张江, 等. 羊耳菊的化学成分 [J]. 中国天然药物, 2007, 5(3): 193-196.
- [16] 陈鸿雁, 程伟贤, 冯宇, 等. 单叶蔓荆子黄酮类化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2008, 20: 582-584.
- [17] 姜洪芳, 张玫, 单承莺. 毫菊花中黄酮类化合物的分离鉴定 [J]. 中国野生植物资源, 2008, 27(5): 50-52.
- [18] 凌云, 何板作, 鲍燕燕, 等. 浮萍的化学成分研究 [J]. 中草药, 1999, 30(2): 88-89.
- [19] 齐一萍, 郭舜民, 夏志林, 等. 木棉根黄酮类化学成分研究 [J]. 中草药, 2006, 37(12): 1786-1788.

《中草药》杂志 2013 年改半月刊的通知

《中草药》杂志从创刊以来始终坚持质量第一, 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—2011 年连续 7 年荣获“百种中国杰出学术期刊”。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), 2012 年获国家自然科学基金重点学术期刊专项基金资助。注册商标“**中草药**®”2011 年被评为天津市著名商标。中国科学信息技术研究所近 6 年来发布的数据表明《**中草药**》杂志总被引频次一直名列我国科技期刊前 15 名, 中医学与中药类期刊第 1 名;《**中草药**》为全国中文核心期刊。

由于《**中草药**》在中医药专业期刊领域的知名度和影响力, 稿源十分丰富, 优质稿件数量也在快速增加, 尽管《**中草药**》的版面随之不断扩增, 目前月刊, 每期 208 页, 仍然不能够满足大量投稿作者的需求, 文章录用率也只有 20%左右, 造成大量优质稿件因此而流失, 同时也造成刊出时滞相对较长。为了扩大刊物信息量, 缩短刊出周期, 加快优秀论文的刊出效率,《**中草药**》从 2013 年 1 期开始, 将刊期由月刊改为半月刊, 页码调整为每册 120 页, 定价改为每册 30.00 元。相信随着《**中草药**》的进一步扩版和缩短刊出时滞, 将促进更多更好的科技前沿成果转化为科技信息, 传播推广新技术、新方法, 为我国中医药事业的繁荣发展做出更大的贡献!

《**中草药**》杂志编辑部