

4), 147.4(C-5), 115.1(C-6), 131.7(C-1), 108.2(C-2), 145.7(C-3), 118.4(C-4), 147.1(C-5), 114.8(C-6), 56.4 and 56.5(2 × OCH₃)。其光谱数据与文献基本一致^[7], 鉴定该化合物为 gram inone A。

化合物 II: 无色结晶(CDCl₃), C₂₀H₂₂O₆, mp 118 ~ 120 ; 共光谱数据与文献基本一致^[5], 鉴定该化合物为松脂醇。

化合物 III: 白色无定型粉末(CDCl₃), mp 297 ~ 299 , C₃₀H₄₈O₃; TLC 的 R_f 值, MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 数据均与标准品齐墩果酸一致, 混合熔点不下降, 故鉴定为齐墩果酸。

化合物 IV: 白色无定型粉末(C₅H₅N), mp 295 ~ 297 (分解), C₃₅H₆₆O₆; TLC 的 R_f 值, MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 数据均与标准品胡萝卜苷一致, 混合熔点不下降, 故鉴定为胡萝卜苷。

化合物 V: 白色针状结晶(CDCl₃), mp 136 ~ 138 (分解), C₂₉H₅₀O; TLC 的 R_f 值, MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 数据均与标准品 β-谷甾醇一致, 混合熔点不下降, 故鉴定为 β-谷甾醇。

化合物 VI: 淡黄色无定型粉末(丙酮), mp 254 ~ 255 (丙酮), C₇H₁₀O₅; 其光谱数据与文献基本一致^[8], 故鉴定为没食子酸。

化合物 VII: 白色无定型粉末(MeOH), mp 160 ~ 162 , C₉H₁₀O₅; ¹H-NMR (MeOH-d₄): 8.19 (2H, s, 2 × OH), 8.03 (1H, s, C₄-OH), 7.01 (2H, s, H-2, 6), 4.23 (2H, dd, J = 7.09 Hz, -OCH₂-), 1.30 (3H, t, J = 7.09 Hz, -CH₃); ¹³C-NMR (MeOH-d₄): 168.9 (s, -COOH), 146.8 (s, C-3, 5), 140.1 (s, C-

4), 122.2 (s, C-1), 110.4 (d, C-2, 6), 62.1 (t, -OCH₂-), 15.0 (q, -CH₃); 与化合物 VI 对照可鉴定为没食子酸乙酯。

化合物 VIII: 白色颗粒状结晶(MeOH), mp 185 ~ 188 , C₄H₆O₄; TLC 的 R_f 值, MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 数据均与标准品丁二酸一致, 混合熔点不下降, 故鉴定为丁二酸。

References

- [1] Institutum Botanicum Kunmingense Academiae Sinicae Edita. *Flora Yunnanica* (云南植物志) [M]. Tomus 3 Beijing: Science Press, 1983.
- [2] Tsutomu H, Kazufumi Y, Akira O, et al. Tannins of *Stachyurus* species II. Preaexoxins A, B, C, and D, four new hydrolysable tannins from *Stachyurus praecox* leaves [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(7): 1689-1693.
- [3] Takuo O, Tsutomu H, Kazufumi Y, et al. Rugosin A, B, C, and praecoxin A, tannins having a valoneoyl group [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(11): 4230-4233.
- [4] Takuo O, Takashi Y, Mariko A, et al. Casuariin, stachyurin, and strictinin, new ellagitannins from *Casurina stricta* and *Stachyurus praecox* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1982, 30(2): 766-769.
- [5] Garcia E S, Cabral M M O, Schaub G A, et al. Effects of lignoids on a hematophagous bug, *Rhodnius prolixus*: feeding, ecdysis and diuresis [J]. *Phytochemistry*, 2000, 55(6): 611-616.
- [6] Hunan Institute of Pharmaceutical Industry. Oleanolic acid (Oleanol, Caryophyllin) [J]. *Chin Pharm Bull* (药学通报), 1982, 17(6): 373-374.
- [7] Mutsunaga K, Shibuya M, Ohizumi Y. Graminone B, a novel lignon with vasodilative activity from *Imperata cylindrica* [J]. *J Nat Prod*, 1994, 57(12): 1734-1736.
- [8] Chen W S, Yang G J, Zhang W D. A new fatty ketone of *Radix Polygoni Multiflori Preparata* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2000, 25(8): 476-477.

两面针中的香豆素成分

沈建伟^{1,2}, 张晓峰¹, 汤子俊³, 彭树林², 丁立生^{2*}

(1. 中国科学院西北高原生物研究所, 青海 西宁 810001; 2. 中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041; 3. 成都中科天然药物研究所, 四川 成都 610400)

两面针 *Zanthoxylum nitidum* (Roxb.) DC. 为芸香科花椒属植物, 别名野花椒, 在浙江、台湾、福建、广东、广西、云南等地均有分布, 为我国南方省区的常用中药, 其根、根皮及茎皮入药, 主治风湿性关节炎、牙痛、胃痛、咽喉肿痛、毒蛇咬伤等症。目前对

两面针化学成分的研究主要集中在生物碱类, 而非生物碱类化学成分则报道较少^[1]。在分析广西产的两面针中发现香豆素的含量也相当高。通过反复柱色谱分离纯化, 从两面针根部乙醇提取物中得到 6 种香豆素, 经波谱分析, 分别鉴定为茵陈素(I),

* 收稿日期: 2003-10-22

作者简介: 沈建伟(1974-), 男, 助理研究员, 中国科学院西北高原生物研究所读硕士生, 主要从事中草药活性成分的研究与开发。

5, 7, 8-三甲氧基香豆素(II), 5, 7-二甲氧基-8-(3-甲基-2-丁烯氧基)-香豆素(III), 5- β -牛儿氧基-7-甲氧基香豆素(IV), 异茴芹素(V), 珊瑚菜内酯(VI)。以上 6 种香豆素均为首次报道从该属植物中分离到。

1 仪器与材料

熔点用 XRC-1 型显微熔点测定仪(未校正); ESIMS 用 Finnigan LCA^{DECA} 型质谱仪测定; NMR 采用 Bruker Avance-600 型核磁共振仪测定, TMS 为内标, CDCl₃ 为溶剂。柱色谱用硅胶(160~200 目或 200~300 目)及 TLC 用 GF₂₅₄ 硅胶板由青岛海洋化工厂生产, 反相硅胶板 RP-18F₂₅₄ 为 Merck 公司产品。两面针药材采自广西。

2 提取与分离

取干燥药材 12 kg 粉碎, 80% 乙醇室温浸提 4 次, 减压回收溶剂后得到 1 230 g 浸膏。加入适量蒸馏水充分分散后依次用石油醚和醋酸乙酯萃取, 分别得到 40 g 和 164 g 萃取物。取石油醚萃取物通过多次硅胶柱色谱分离(石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱)得到香豆素 I, IV 和 VI。醋酸乙酯部分经反复硅胶柱色谱分离(石油醚-醋酸乙酯或氯仿-甲醇梯度洗脱)得到香豆素 II, III 和 V。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶, TLC 展开后在紫外灯下显兰色。ESIMS m/z : 207[M + H]⁺。¹H-NMR δ 6.16, 7.97(各 1H, d, J = 10 Hz, H-3, 4), 6.29(1H, d, J = 2 Hz, H-6), 6.42(1H, d, J = 2 Hz, H-8), 3.86, 3.89(各 3H, s, 2 \times OCH₃)。¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与 5, 7-二甲氧基香豆素, 即茵陈素的文献报道数据一致^[2-4]。

化合物 II: 白色针晶, 棕色荧光, 遇硫酸显淡黄色。ESIMS m/z : [M + H]⁺。¹H-NMR δ 6.15, 7.97(各 1H, d, J = 10 Hz, H-3, 4), 6.34(1H, s, H-6), 3.90, 3.91, 3.97(各 3H, s, 3 \times OCH₃)。¹³C-NMR (CDCl₃) 数据见表 1。以上数据与文献报道的 5, 7, 8-三甲氧基香豆素一致^[5]。

化合物 III: 白色针晶, 棕色荧光, 喷硫酸显橘黄色。ESIMS m/z : 291[M + H]⁺, 313[M + Na]⁺, 329[M + K]⁺。¹H-NMR δ 6.19, 7.97(各 1H, d, J = 10 Hz, H-3, 4), 6.38(1H, s, H-6), 3.92, 3.96(各 3H, s, 2 \times OCH₃), 4.56(2H, d, J = 7.3 Hz, OCH₂), 5.59(1H, t, J = 7.0 Hz, -CH=), 1.75, 1.70(各 3H, brs, 2 \times CH₃)。上述数据与 5, 7-二甲氧基-8-(3-甲基-2-丁烯氧基)-香豆素的文献一致^[6]。¹³C-NMR (表 1) 也与该结构吻合。

表 1 香豆素 I ~ VI 的¹³C-NMR 数据

Table 1 ¹³C-NMR data of coumarins I - VI

序号	I	II	III	IV	V	VI
C-2	161.8	161.0	161.1	161.8	160.7	160.7
C-3	104.2	104.2	104.1	104.1	113.1	113.0
C-4	139.0	139.0	139.0	139.0	139.6	139.6
C-5	157.2	152.6	152.5	157.0	144.5	151.0
C-6	95.1	91.6	91.5	95.6	115.0	114.8
C-7	163.9	156.3	156.7	163.2	150.2	144.6
C-8	93.0	130.4	129.1	93.8	128.4	127.1
C-9	157.0	148.9	149.3	157.1	143.9	144.5
C-10	111.2	111.4	111.4	111.0	107.9	107.8
C-2					145.3	145.3
C-3					10.3	105.3
OR	56.0	56.3	56.2	56.1	61.0	61.0
	56.1	56.7	56.6	**	61.9	***
		61.8	*			

* 70.3, 120.3, 139.3, 26.0, 18.2; ** 65.7, 118.5, 12.7, 17.0, 39.7, 26.4, 123.8, 132.2, 17.9, 25.9; *** 70.6, 120.1, 139.9, 26.0, 18.3

化合物 IV: 白色针晶, 兰色荧光, 喷硫酸后显黄。ESIMS m/z : 329[M + H]⁺, 351[M + Na]⁺, 367[M + K]⁺。¹H-NMR δ 6.15, 7.97(各 1H, d, J = 10 Hz, H-3, 4), 6.31(1H, d, J = 1.5 Hz, H-6), 6.43(1H, d, H-8), 4.59(2H, bd, J = 6.6 Hz, H-1), 5.47(1H, dd, J = 6.42 和 6.48 Hz, H-2), 1.17(3H, s, H-4), 2.14(2H, m, H-5), 2.11(2H, m, H-6), 5.09(1H, m, H-7), 1.61(3H, s, H-9), 1.68(3H, s, H-10), 3.89(3H, s, OCH₃)。¹³C-NMR 数据(表 1)与 5- β -牛儿氧基-7-甲氧基香豆素的文献一致^[7]。

化合物 V: 黄色粉末, 棕色荧光, 硫酸显黄色。ESIMS m/z : 301[M + H]⁺, 323[M + Na]⁺, 339[M + K]⁺; ¹H-NMR δ 6.29, 8.12(各 1H, d, J = 10 Hz, H-3, 4), 7.63(1H, d, J = 2 Hz, H-2), 7.00(1H, d, J = 2 Hz, H-3), 4.17, 4.18(各 3H, s, 2 \times OCH₃)。¹H-NMR 和¹³C-NMR (表 1) 数据与 5, 8-二甲氧基线味喃香豆素, 即异茴芹素文献一致^[3,4]。

化合物 VI: 白色针晶, 棕色荧光。ESIMS m/z : 301[M + H]⁺, 323[M + Na]⁺, 339[M + K]⁺。¹H-NMR δ 6.28, 8.12(各 1H, d, J = 10 Hz, H-3, 4), 7.63(1H, d, J = 2 Hz, H-2), 7.00(1H, d, J = 2 Hz, H-3), 4.17(3H, s, OCH₃), 4.85(2H, d, J = 7.1 Hz, H-OCH₂), 5.56(1H, t, J = 7.1 Hz, H-CH=), 1.71, 1.74(各 3H, s, 2 \times CH₃)。¹³C-NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道珊瑚菜内酯数据一致^[8]。

References

- [1] Zheng H Z, Dong Z H, She J. *Modern Study of Traditional Chinese Medicine* (中药现代研究与应用) [M]. Vol 3 Beijing: Xueyuan Press, 1998.
- [2] Kong L Y, Min Z D. Studies on the chemical constituents of stem and leaf of common poinsettia (*Euphorbia pulcherrima*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1996, 27(8): 453-456.
- [3] Gong Y H. $^{13}\text{C-NMR}$ Chemical Shifts of Natural Organic Compounds (天然有机化合物的 $^{13}\text{C-NMR}$ 核磁共振化学位移) [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Press, 1986.
- [4] Yu D Q, Yang J S, Xie J X. *Handbook for Analytical Chemistry, NMR Spectral Analysis* (分析化学手册, 第二版第七卷, 核磁共振波谱分析) [M]. 2 ed. Vol 7. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [5] Deshmukh M N, Deshpande V H, Rama Rao A V. Two new coumarins from *Toddalia aculeate* [J]. *Phytochemistry*, 1976, 15: 1419-1420.
- [6] Szabo G, Greger H, Hofer O. Coumarin-hemiterpene ethers from *Artanisia* species [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(3): 537-541.
- [7] Chang C, Floss H G, Steck W. Carbon-13 magnetic resonance spectroscopy of coumarins, carbon-13-proton long-range couplings [J]. *J Org Chem*, 1997, 42(8): 1337-1340.
- [8] Huang P, Zheng X Z, Lai M X, et al. Studies on chemical constituents of *Peucedanum medicum* Dunn var. *gracile* Dunn ex Shan at Sheh [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2000, 25(4): 222-224.

小木通的化学成分研究(I)

黄文武, 孔德云*, 杨培明*

(上海医药工业研究院, 上海 200040)

中药小木通系毛茛科铁线莲属植物小木通 *Clematis amandii* Franch. 的木质藤茎, 西南、华南地区将其作为川木通入药, 具有清热利尿、通经下乳的功效, 用于水肿、淋病、小便不通、关节痹痛、经闭乳少^[1]。《中华人民共和国药典》记载的作为川木通使用的有绣球藤 *C. montana* Buch.-Ham. 和小木通。有关绣球藤化学成分的研究有不少的文献报道^[2], 但对小木通化学成分的研究报道甚少, 仅见 1993 年文献报道从小木通分得一个双氢黄酮苷 clematine (编者按: 非生物碱, 原文 clematine 不妥, 根据 CA 索引指南宜改用 clematin 作正名)^[3]。为此对小木通的化学成分进行了研究, 本文报道首次从小木通中分得的 6 个化合物。

1 仪器与材料

Reichert 显微熔点仪(温度计未校正); MAT-212 型质谱仪; Varian NOVA-400 型核磁共振仪; PERKIN ELMER-683 型红外光谱仪。小木通原药材采自四川省雷波县, 由上海中医药大学药学院生药教研室周秀佳教授鉴定。

2 提取与分离

小木通木质藤茎 4 kg, 用 95% 乙醇回流提取, 减压浓缩, 浓缩液依次用氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 浓缩。氯仿部位经反复硅胶柱色谱分离, 分得化

合物 I~V; 正丁醇部位经大孔树脂和硅胶柱色谱分离, 分得化合物 VI。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色针晶, mp 176 ~ 177 (CHCl₃)。分子式为 C₁₂H₁₂O₄, EIMS m/z : 220 [M⁺]₀。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 1720 (C=O), 1610 和 1624 (C=C)。¹H-NMR (CDCl₃): 5.53 (1H, s, H-3), 6.61 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-6), 6.6 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-8), 3.83 (3H, s, OCH₃), 3.93 (3H, s, OCH₃), 2.61 (3H, s, CH₃)。以上数据与文献报道一致^[4], 故鉴定化合物 I 为 2,7-二甲氧基-5-甲基色原酮。

化合物 II: 无色针晶, mp 104 ~ 106 (CHCl₃)。EIMS m/z : [M - OH]⁺, 432 [M]⁺。¹H-NMR (CDCl₃): 3.58 (1H, m), 3.41 (1H, dt), 0.91 (3H, d), 0.84 (3H, t), 0.821 (3H, d), 0.818 (3H, s), 0.806 (3H, d), 0.649 (3H, s)。¹³C-NMR (CDCl₃): 37.3 (C-1), 31.1 (C-2), 71.4 (C-3), 32.2 (C-4), 51.6 (C-5), 70.1 (C-6), 42.0 (C-7), 34.3 (C-8), 54.2 (C-9), 36.5 (C-10), 21.3 (C-11), 39.8 (C-12), 42.6 (C-13), 56.2 (C-14), 24.2 (C-15), 28.1 (C-16), 56.8 (C-17), 12.1 (C-18), 13.5 (C-19), 36.9 (C-20), 18.8 (C-21), 34.3 (C-22), 26.2 (C-23), 45.8 (C-24), 29.2 (C-25), 19.1 (C-26), 19.8

* 收稿日期: 2003-10-26

作者简介: 黄文武(1975-), 硕士, 现工作单位为上海现代浦东药厂有限公司, 主要从事中药有效部位、活性成分及中药复方的研究开发及各种药品质量标准的研究制订工作。

* 通讯作者 Tel: (021)62790148 E-mail: deyunk@yahoo.com.cn