

- [6] Patra A, Ghos A, Mitra A K. Triterpenoids and furocoumarins of the fruits of *Angelica archangelica* [J]. *Indian J Chem*, 1976, 14B: 816-817.
- [7] Mitra A K, Patra A, Ghosh A. Carbon-13 NMR spectra of some furocoumarins [J]. *Indian J Chem*, 1978, 17B: 385.
- [8] Lee K H, Soine T O. Coumarins X: Spectral studies on some linear furocoumarins [J]. *J Pharm Sci*, 1969, 58(6): 681-683.
- [9] Zhang H Q, Yuan C Q, Chen G Y, et al. Studies on the chemical constituents of roots of *Angelica dahurica* Benth [J]. *Bull Chin Mater Med* (药学通报), 1980, 15(9): 386-388.
- [10] Sun H D, Ding J K, Lin Z W, et al. The ^{13}C -NMR spectrum of some natural occurring coumarins [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1982, 17(11): 835-840.
- [11] Patra A, Mitra A K. Carbon-13-NMR signals of some natural coumarins and their derivatives [J]. *Org Magn Reson*, 1981, 17(3): 222-224.
- [12] Siddiqui S, Mahmood T, Siddiqui B S, et al. Non-terpenoidal constituents from *Azadirachta indica* [J]. *Planta Med*, 1988, 54(4): 457-459.
- [13] Yu D Q, Yang J S, Xie J X. *Handbook of Analytic Chemistry* (分析化学手册) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1989.

西域旌节花化学成分研究

彭芳芝¹, 杨靖华^{2,3}, 戴云¹, 赵静峰³, 罗士德², 李良^{3*}

(1. 云南民族大学化学与生物技术学院, 云南昆明 650031; 2. 中国科学院昆明植物研究所, 云南昆明 650204; 3. 云南大学药学院, 云南昆明 650091)

旌节花科旌节花属 (*Stachyurus* Sieb. et Zucc.) 植物广泛分布于喜马拉雅山至日本的广大亚洲地区, 我国约有 9 种 8 变种, 产于西南地区, 云南有 8 种 6 变种^[1]。迄今为止, 对本属植物化学成分研究主要针对鞣质类物质^[2~4], 而对其他化学成分研究则未见报道。西域旌节花 *S. himalaicus* var. *himalaicus* Hook. f. et Thoms. 为灌木或小乔木, 广泛分布于云南各地, 其茎髓白色, 民间用作中药“通草”, 有利尿、催乳、清湿热功效, 治水肿、淋病等^[1], 其化学成分尚未见报道。为了研究旌节花所含有的活性成分, 对采自云南省文山州的西域旌节花植物的化学成分进行了研究, 从其乙醇提取物醋酸乙酯部分分离得到 8 个化合物, 经理化常数和光谱分析分别鉴定为: graminone A (I), 松脂醇 (pinoresinol, II), 齐墩果酸 (oleanolic acid, III), 胡萝卜苷 (daucosterol, IV), β -谷甾醇 (β -sitosterol, V), 没食子酸 (gallic acid, VI), 没食子酸乙酯 (ethyl gallate, VII), 丁二酸 (butanedioic acid, VIII)。所有化合物均系首次从该种植物分到, 其中松脂醇对 *Rhodnius prolixus* 该种昆虫具有抗蜕皮激素作用^[5]; 齐墩果酸经动物试验有降转氨酶促进肝细胞再生, 防止肝硬变, 已用作治疗肝炎有效药物^[6]。

1 仪器和材料

NMR 实验在 Bruker DRX 500 MHz 和 Bruker

AV300 MHz 超导核磁共振仪上测定。质谱用 Autospec-3000 仪测定。熔点用 XRC-1 显微熔点仪测定(未校正)。薄层及柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂生产。样品采自云南文山州, 云南大学生物系胡志浩教授鉴定。

2 提取与分离

旌节花全株粉末 30 kg, 用工业乙醇冷浸 3 次, 合并, 减压回收乙醇, 所得浸膏分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇多次萃取, 将醋酸乙酯部分浸膏 700 g, 经反复硅胶柱色谱分离和纯化得化合物 I ~ VIII。

3 鉴定

化合物 I: 绿色胶状物 (CHCl_3), $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_7$; ESI-MS: 372 $[\text{M}]^+$, 344, 287, 259, 191, 163, 151 (100), 137, 131, 123, 103, 81, 77, 68, 55; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 125 MHz): 3.26 (3H, m, H-5), 3.48 (1H, dd, $J=9.2, 3.8$ Hz, H-1), 3.88 (6H, s, $2 \times \text{OMe}$), 4.04 (1H, dd, $J=9.4, 4.5$ Hz, H-4), 4.33 (1H, dd, $J=9.4, 5.0$ Hz, H-4), 3.32 (1H, d, $J=5.0$ Hz, H-2), 5.32 (1H, d, $J=4.2$ Hz, H-6), 5.69 (1H, s, OH), 5.77 (1H, s, -OH), 6.77 (2H, brs, 芳香质子), 6.88 (2H, brs, 芳香质子), 6.90 (2H, brs, 芳香质子); $^{13}\text{C-NMR}$: 53.7 (d, C-1), 83.8 (d, C-2), 73.1 (T, C-4), 50.3 (d, C-5), 85.1 (d, C-6), 177.4 (S, C-8), 132.7 (C-1'), 108.5 (C-2'), 146.5 (C-3'), 118.8 (C-

收稿日期: 2003-10-21

作者简介: 彭芳芝 (1974-), 女, 湖南常德人, 硕士生, 主要从事天然药物化学的研究工作。

* 通讯作者 E-mail: lililang5758@sina.com

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 graminone A。

化合物 I: 无色结晶 (CDCl₃), C₂₀H₂₂O₆, mp 118 °C ~ 120 °C; 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 II: 白色无定型粉末 (CDCl₃), mp 297 °C ~ 299 °C, 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 III: 白色无定型粉末 (C₅H₅N), mp 295 °C ~ 297 °C (分解), C₃₅H₆₀O₆; 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 IV: 白色针状结晶 (CDCl₃), mp 136 °C ~ 138 °C (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 V: 淡黄色无定型粉末 (丙酮), mp 254 °C ~ 255 °C (丙酮), C₇H₆O₅; 其光谱数据与文献基本一致^[8], 故鉴定为没食子酸。

化合物 VI: 白色无定型粉末 (MeOH), mp 160 °C ~ 162 °C, 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 VII: 白色颗粒状结晶 (MeOH), mp 185 °C ~ 188 °C, 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 I. 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 preaexoxin 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. Oleonic 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, 主治风湿性关节炎病、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, 而对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),