procera and the hemisynthesis of novel derivatives displaying potent *in vitro* antitumor activities and high *in vivo* tolerance: structure-activity relationship analyses [J]. J Med Chem, 2005, 48: 849-856.

[5] Abdul QK, Zaheer A, Syed NK, et al. A new pentacyclic triterpene from *Calotropis procera* [J]. J Nat prod, 1998, 51(5): 925-928.

[6] 张永红,张建钢,何荔,等. 大叶盘果菊化学成分的研究[J]. 天然产物研究与开发, 2007, 19: 229-231.

[7] 刘丹,李占林,李艳芝,等. 红厚壳茎叶的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报, 2008, 25(8): 623-626.

[8] 严振,田洋,马跃平,等. 雷公藤根化学成分研究[J]. 中国现代中药, 2010, 12(1): 23-24.

[9] Masuko K, Mitsuru Y, Mayumi Ohnishi-Kameyama, et al. 5α,8α-Epidioxy- 22 *E*-ergosta-6, 9 (11), 22-trien-3β-ol from an edible mushroom suppresses growth of HL60 leukemia and HT29 colon adenocarcinoma cells [J]. Biol Pharm Bull, 2006, 29(4): 755-759.

[10] Jens H, Bernd S, Neil JO, et al. Accumulation of soluble and wall-bound indolic metabolites in *Arabidopsis thaliana* leaves infected with virulent or avirulent Pseudomonas syringae pathovar tomato strains [J]. PNAS, 2001, 98(2): 752-753.

(收稿日期:2010-12-29)

乌梢蛇的化学成分研究

戴莉香[1],周小江[1*],李雪松[1],程永现[2](1. 湖南中医药大学中药鉴定与资源实验室,湖南 长沙 410208;2. 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部资源持续利用国家重点实验室,云南 昆明 650204)

摘要:目的 研究乌梢蛇的化学成分。方法 采用硅胶柱层析和Sephadex LH-20凝胶柱层析进行分离纯化,通过理化性质和波谱数据分析进行结构鉴定。结果 从乌梢蛇的甲醇提取物中分离了6个化合物,分别为brachystemidines A(Ⅰ)、邻苯二甲酸丁酯异丁酯(Ⅱ)、二氢阿魏酸(Ⅲ)、β-谷甾醇(Ⅳ)、胸腺嘧啶(Ⅴ)和4-羟基苯甲醛(Ⅵ)。结论 所有化合物均为首次从该动物中分离得到。

关键词:乌梢蛇;化学成分;结构鉴定
doi:10.3969/j.issn.1004-2407.2011.03.004
中图分类号:R284 **文献标志码**:A
文章编号:1004-2407(2011)03-0162-02

乌梢蛇为游蛇科动物乌梢蛇 *Zaocys dhumnades* (Cantor)的干燥体,具有祛风、通络、止痉的功效,用于治疗风湿顽痹、麻木拘挛、中风、口眼歪斜、半身不遂、抽搐痉挛、破伤风、麻风、疥癣[1]等症。作为临床祛风通络的常用中药,其化学成分研究不多,仅有少数文献报道其含有氨基酸、蛋白质和核苷类成分[2-3]。为了寻找乌梢蛇祛风通络的有效成分,笔者运用硅胶、反相硅胶、Sephadex LH-20等柱色谱对乌梢蛇的甲醇提取物进行系统的化学成分研究,分离了6个化合物,分别为brachystemidines A(Ⅰ)、邻苯二甲酸丁酯异丁酯(butylisobutyl phthalate)(Ⅱ)、二氢阿魏酸(dihydroferulic acid)(Ⅲ)、β-谷甾醇(β-sitosterol)(Ⅳ)、胸腺嘧啶(thymine)(Ⅴ)和4-羟基苯甲醛(4-hydroxybenzaldehyde)(Ⅵ)。所有化合物均为首次从该动物中分离得到。

基金项目:湖南省科技厅资助项目(编号:2009FJ3213),
作者简介:戴莉香,女,硕士研究生
*通信作者:周小江,男,副教授,硕士研究生导师

1 仪器和材料

1.1 仪器 Bruker AM-400和Bruker DRX-500核磁共振波谱仪(以TMS为内标);XRC-1型显微熔点仪(四川大学科仪厂);薄层硅胶及柱色谱硅胶均由青岛海洋化工厂生产;Sephadex LH-20为Amersham Biosciences公司生产;所用试剂均为分析纯。

1.2 材料 实验用乌梢蛇购自湖南省药材公司,经周小江鉴定为游蛇科动物乌梢蛇 *Zaocys dhumnades* (Cantor)的干燥体。

2 提取与分离

乌梢蛇10 kg,切碎后加甲醇回流提取2次(80 L×2),每次2 h,滤过,合并提取液,减压回收甲醇,加水混悬,依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取,减压回收相应的溶媒得各部分流浸膏。乙酸乙酯部分浸膏48 g,经正相硅胶柱层析、反相硅胶柱层析、Sephadex LH-20凝胶柱层析及重结晶等方法,从中分离了化合物Ⅰ(28 mg),Ⅱ(720 mg),Ⅲ(5 mg),Ⅳ(130 mg),Ⅴ(14 mg)和Ⅵ(6 mg)。

3 结构鉴定

化合物Ⅰ:白色固体,易溶于氯仿、乙酸乙酯,分子式为$C_{15}H_{18}N_2O_4$,相对分子质量为306。^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δH: 10.13(1H, br s, H-1), 6.99 (1H, m, H-3), 6.25(1H, dd, J=6.2, 2.5 Hz, H-4), 6.99(1H, m, H-5), 6.72(1H, m, H-2′), 6.03(1H, m, H-3′), 4.64(1H, m, H-5′a), 4.81(1H, m, H-5′b), 4.64(1H, m, H-6′a), 5.28(1H, d, J=13.3Hz, H-6′b), 2.63(1H, m, H-3″a), 2.36(1H, m, H-3″b), 2.10(1H, m, H-4″a), 2.01(1H, m, H-4″b), 3.22(3H, s, OMe-5″), 4.91(1H, d, 5″OH)。^{13}C-NMR(100 MHz, $CDCl_3$) δC: 122.2(s, C-2), 116.2(d, C-3), 110.3(d, C-4), 123.3(d, C-5), 160.0(s, C-6), 87.4(d, C-2′), 124.9 (d, C-3′), 135.3(s, C-4′), 75.0(t, C-5′), 59.3(t, C-6′), 176.0(s, C-2″), 29.4(t, C-3″), 24.8(t, C-4″), 88.1(d, C-5″OH), 54.7(q, C-5″OMe)。以上数据与参考文献[4]一致,故确定为brachystemidines A。

化合物Ⅱ：无色油状物，易溶于石油醚、氯仿、乙酸乙酯，分子式为$C_{16}H_{22}O_4$，相对分子质量为278。^{1}H-NMR(500 MHz，$CDCl_3$) δH：7.72(2H，m，H-3，H-6)，7.52(2H，m，H-4，H-5)，4.08(2H，d，J=6.7Hz，H-1′)，2.03(1H，m，H-2′)，0.98(6H，d，J=6.7 Hz，H-3′)，4.30(2H，t，J=6.7 Hz，H-1″)，1.70(2H，m，H-2″)，1.43(2H，m，H-3″)，0.95(3H，t，J=7.4 Hz，H-4″)。^{13}C-NMR(100 MHz，$CDCl_3$) δC：132.3 (s，C-1)，132.3(s，C-2)，128.8(d，C-3)，130.9(d，C-4)，130.9(d，C-5)，128.8(d，C-6)，167.6(s，C=O)，167.6 (s，C=O)，71.7(t，C-1′)，27.7(d，C-2′)，19.1(q，C-3′)，65.5(t，C-1″)，30.5(t，C-2″)，19.1(t，C-3″)，13.7 (q，C-4″)。以上数据与参考文献[5]基本一致，故确定为邻苯二甲酸丁酯异丁酯(butylisobutyl phthalate)。

化合物Ⅲ：淡黄色固体，易溶于石油醚、乙酸乙酯，分子式为$C_{10}H_{12}O_4$，相对分子质量为196。^{1}H-NMR(500 MHz，$CDCl_3$) δH：6.71(1H，br s，H-2)，3.87(3H，s，Me-3)，6.84(1H，d，J=7.4 Hz，H-5)，6.70(1H，br d，H-6)，2.89(2H，t，J=7.6 Hz，H-3′)，2.65(2H，t，J=7.8 Hz，H-2′)。^{13}C-NMR(100 MHz，$CDCl_3$) δC：132.1(s，C-1)，110.8(d，C-2)，146.4(s，C-3)，144.O(s，C-4)，114.3(d，C-5)，120.8 (d，C-6)，177.8(s，C-1′)，35.8(t，C-2′)，30.3(t，C-3′)，55.8(OMe)。以上数据与参考文献[6]一致，故确定为二氢阿魏酸(dihydroferulic acid)。

化合物Ⅳ：白色针状结晶（丙酮-甲醇），易溶于氯仿、石油醚、乙酸乙酯，mp 136～137 ℃。与β-谷甾醇对照品混合熔点不下降，硫酸显紫红色，TLC检查，与对照品混合点样，多种展开系统展开，斑点显色与R_f值都指示为同一化合物，故鉴定该化合物为β-谷甾醇(β-sitosterol)。

化合物Ⅴ：白色颗粒状固体，易溶于甲醇，分子式为$C_5H_6N_2O_2$，相对分子质量为126。^{1}H-NMR(500 MHz，CD_3OD) δH：10.92(2H，br s，H-1，H-3)，1.70 (3H，s，Me-5)，7.23(1H，s，H-6)。^{13}C-NMR(100 MHz，CD_3OD) δC：151.5(s，C-2)，164.9(s，C-4)，107.7(s，C-5)，137.8(d，C-6)，11.8(q，Me-5)。以上数据与参考文献[7]一致，故确定为胸腺嘧啶(thymine)。

化合物Ⅵ：白色固体，易溶于氯仿、乙酸乙酯、石油醚，分子式为$C_7H_6O_2$，相对分子质量为122。^{1}H-NMR (500 MHz，$CDCl_3$) δH：6.70(2H，dd，J=11.0，2.4 Hz，H-3，H-5)，7.87(2H，dd，J=11.0，2.4 Hz，H-2，H-6)，9.85(1H，s，H-7)。^{13}C-NMR(100 MHz，$CDCl_3$) δC：129.6(s，C-1)，132.6(d，C-2，C-6)，116.1 (d，C-3，C-5)，162.0(s，C-4)，191.5(d，C-7)。以上数据与参考文献[8-9]一致，故确定为4-羟基苯甲醛(4-hydroxybenzaldehyde)。

参考文献：

[1] 国家药典委员会. 中国药典2010年版[S]. 一部. 北京：中国医药科技出版社，2010：72-73.

[2] 郑艳青，王艳敏. 乌梢蛇的化学成分及分析方法研究进展[J]. 中国药业，2006，15(21)：59-60.

[3] 张阳，吴宏丽，李峰，等. HPLC法测定商品乌梢蛇中核苷类成分的含量[J]. 辽宁中医杂志，2008，35(4)：581-582.

[4] ChengYong-xian，ZHOU Jun，TanNing-hua，et al. Isolation and Characterization of Brachystemidines A E，Novel Alkaloids from *Brachystemma calycinum* [J]. J Nat Prod，2002，(65)：750-752.

[5] 余振喜，王刚力，戴忠，等. 萝卜秦艽化学成分的研究Ⅱ[J]. 中国药学杂志，2007，42(17)：1295-1298.

[6] 孙博航，吉川雅之，陈英杰，等. 银柴胡的化学成分[J]. 沈阳药科大学学报，2006，23(2)：84-87.

[7] 彭彩华，尹平河，欧云付，等. *Sinularia* 属珊瑚中嘧啶类化合物的分离和鉴定[J]. 分析测试学报，2010，29(3)：302-305.

[8] 殷婕，邬云霞，吴启南，等. 淡竹叶的化学成分研究[J]. 西北药学杂志，2010，25(6)：413-414.

[9] 程永现，周俊，丁中涛. 粗梗木莲的酚性成分[J]. 云南植物研究，2000，22(3)：365-367.

(**收稿日期**：2010-12-22)

ICP-AES法测定赤芍中的常量和微量元素

马晓宇，杨 艳，任树林*(延安大学化学与化工学院，陕西 延安 716000)

摘要：目的 建立测定赤芍中金属元素含量的分析方法。方法 用浓硝酸和高氯酸的混合酸为消解剂消化样品，利用电感耦合等离子发射光谱法(ICP-AES)进行测定。结果 赤芍中Ca，K，Mg，Fe，Zn，Cu，Mn和Cr的含量($\mu g \cdot g^{-1}$)分别为15 746，7 462.2，3 005.2，139.75，37.450，17.600，17.150和2.050，加标回收率在96.7%～104.2%之间(n=6)，各元素的相对标准偏差RSD在0.54%～3.9%之间(n=6)。结论 该方法是一种快速、灵敏、准确的分析方法，可为赤芍的进一步研究提供科学依据。

关键词：赤芍；微量元素；电感耦合等离子发射光谱法
doi：10.3969/j.issn.1004-2407.2011.03.005
中图分类号：R927.2 **文献标志码**：A
文章编号：1004-2407(2011)03-0163-03

基金项目：延安市科技专项基金资助项目(编号：2008KS-16)
作者简介：马晓宇，女，2006级本科生
*通信作者：任树林，男，教授，硕士生导师