

7,8-六甲氧基黄酮。

References:

- [1] Wei Z, He Q Q. *Compendium of Zhejiang Plant* (浙江植物志) [M]. Vol 3. Hangzhou; Zhejiang Science and Technology Publishing House, 1986.
- [2] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai; Shanghai Science and Technology Publisher, 1977.
- [3] Lin Z K, Hua Y F. Study on essential oil in peels of Shatianyou of China [J]. *Acta Plant* (植物学报), 1989, 31(1): 73-76.
- [4] Sawamura M, Kurigawa T. Quantitively determination of volatile constituents in the pummelo (*Citrus grandis* Osbeck forma Tosa-butan) [J]. *J Agric Food Chem*, 1988, 36: 567-569.
- [5] Sawamura M, Shichiri K, Ootani Y, et al. Volatile constituents of several varieties of pummelos and characteristics among *Citrus* species [J]. *J Agric Food Chem*, 1991, 39(10): 2571-2578.
- [6] Wu T S. Alkaloids and coumarins of *Citrus grandis* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(11): 3717-3718.
- [7] Wu T S, Huang S C, Jong T T, et al. Coumarins, acridone alkaloids and a flavone from *Citrus grandis* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(2): 585-587.
- [8] Huang S C, Chen M T, Wu T S. Alkaloids and coumarins from stem bark of *Citrus grandis* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(12): 3574-3576.
- [9] Wu T S, Huang S C, Lai J S. Stem bark coumarins of *Citrus grandis* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(1): 217-219.
- [10] David M, Puvaj P K, John B S. Coumarins glycosides from *Citrus flavedo* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(9): 2547-2549.
- [11] Ohta H, Hasegawa S. Limonoids in pummelos [*Citrus grandis* (L.) Osbeck] [J]. *J Food Sci*, 1995, 60(6): 1284-1285.
- [12] Feng B M, Pi Y H. Study on the chemical constituents in the peels of *Citrus grandis*. [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2000, 17(5): 332-333.
- [13] Harborne J B, Mabry T J. *The Flavonoids Advances in Research* [M]. New York: CHAPMAN & HALL, 1982.
- [14] Sunil K T, Swapan K M, Anup B, et al. Methoxylated flavones of fortunella Japonica [J]. *Phytochemistry*, 1975, 14(1): 309-310.
- [15] Eckhard W, Syloia S, James N. External leaf flavonoids of *Polanisia trachysperma* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(1): 303-305.

桂林乌桕的化学成分研究

漆淑华, 吴少华, 马云保, 罗晓东*, 吴大刚

(中国科学院昆明植物研究所 植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650204)

摘要:目的 研究桂林乌桕 *Sapium chihsinianum* 的化学成分。方法 利用反复硅胶柱层析进行分离和纯化, 通过理化方法及光谱分析鉴定其结构。结果 从桂林乌桕茎的乙酸乙酯提取物中分离得 10 个已知化合物, 分别鉴定为矛瑞屯醇 (moretenol, I), 矛瑞屯酮 (moretenone, II), 油酮酸 (acetylaleuritic acid, III), 东莨菪内酯 (scopolin, IV), 2-羟基-4-甲氧基苯乙酮 (2-hydroxy-4-methoxyacetophenone, V), 正三十四烷酸 (VI), 硬脂酸 (VII), 3,3'-二-氧-甲基鞣花酸 (3,3'-di-O-methylellagic acid, VIII), β -谷甾醇 (IX), 胡萝卜苷 (X)。结论 化合物 VI、VII 均为首次从该属植物中分离得到。

关键词: 桂林乌桕、大戟科; 化学成分

中图分类号: R282.13

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2003)01-0013-03

Studies on chemical constituents of *Sapium chihsinianum*

QI Shu-hua, WU Shao-hua, MA Yun-bao, LUO Xiao-dong, WU Da-gang

(State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China,

Kunming Institute of Botany, CAS, Kunming 650204, China)

Key words: *Sapium chihsinianum* S. Lee; Euphorbiaceae; chemical constituents

桂林乌桕 *Sapium chihsinianum* S. Lee 系大戟科乌桕属植物, 为广西特有药用植物, 具有活血、解毒、利湿等功效, 民间时有应用^[1]。有研究表明桂林乌桕在长江滩坝血防区有明显生态抑螺作用, 进一

步研究揭示乌桕叶水提取物和乙酸乙酯提取物有较强的杀螺作用^[2]。为进一步探讨乌桕与抑螺作用的关系, 我们对桂林乌桕茎进行了化学成分的研究, 从中分离得到 10 个已知化合物, 经波谱数据及理化常

收稿日期: 2001-10-08

基金项目: 中国科学院“西部之光”及云南省学术、技术带头人基金支持(2000YP23)

作者简介: 漆淑华(1974-), 女, 江西高安人, 博士生, 主要从事有机合成和天然药物化学的研究工作。

E-mail: shuhuaqi2001@Yahoo.com.net

* 通讯作者

数推导为矛瑞屯醇 (moretenol, I), 矛瑞屯酮 (moretenone, II), 油酮酸 (acetylaleuritic acid, III), 东莨菪内酯 (scopoletin, IV), 2-羟基-4-甲氧基苯乙酮 (2-hydroxy-4-methoxyacetophenone, V), 正三十四烷酸 (VI), 硬脂酸 (VII), 3,3'-二-氧-甲基鞣花酸 (3,3'-di-O-methylellagic acid, VIII), β -谷甾醇 (IX), 胡萝卜苷 (X), 其中化合物 V、VI 均为首次从该属植物中分离得到。

1 仪器和材料

熔点用 XRC-1 显微熔点测定仪测定, 温度未经校正; IR 光谱用 Bio-Rad 135 型分光光度计测定, KBr 压片; UV 光谱用日本岛津 UV-210A 仪以甲醇为溶剂测定; MS 用 VG Autospec-3000 质谱仪测定; 比旋光度用 JHSCO-20C 型旋光仪测定; NMR 用 Bruker AM-500 超导核磁共振仪测定, 以 TMS 为内标。各种色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂出品。对照品由本室提供。桂林乌柏茎采自广西桂林市雁山郊区, 风干粉碎, 植物由广西植物研究所李光照教授鉴定。

2 提取和分离

风干粉碎的 7.7 kg 桂林乌柏茎, 用 85% 工业乙醇回流提取 3 次, 合并浓缩, 依次用石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取。乙酸乙酯萃取部分经反复常压硅胶柱层析, 以石油醚-乙酸乙酯、氯仿-丙酮、氯仿-甲醇洗脱, 分离得化合物 I ~ X。

3 鉴定

化合物 I: 针状结晶 (MeOH-CHCl₃); mp 236 °C; $[\alpha]_D^{25} + 27^\circ$ (c, 2.3, CHCl₃); UV λ_{max} nm: 210; IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 630, 3 070, 1 640, 1 042, 1 030, 990, 883; 分子式: C₃₀H₅₀O; EI-MS m/z : 426 [M]⁺ (100), 411 (40), 393 (10), 383 (3), 302 (60), 287 (32), 207 (12), 204 (70), 189 (32); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 0.64 (3H, s, H-28), 0.73 (3H, s, H-24), 0.80 (3H, s, H-25), 0.90 (3H, s, H-27), 0.94 (6H, s, H-23 and H-26), 1.63 (3H, s, H-30), 0.21 (3H, m, H-21), 3.17 (1H, dd, $J = 5.11$ Hz, H-3), 4.64 (2H, brs, $W_{1,2} = 10$ Hz); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 38.7 (t, C-1), 27.1 (t, C-2), 78.8 (d, C-3), 38.0 (s, C-4), 55.2 (d, C-5), 18.3 (t, C-6), 33.3 (t, C-7), 42.2 (s, C-8), 50.3 (d, C-9), 37.1 (s, C-10), 20.8 (t, C-11), 23.9 (t, C-12), 48.6 (d, C-13), 41.7 (s, C-14), 32.6 (t, C-15), 21.0 (t, C-16), 53.8 (d, C-17), 44.2 (s, C-18), 38.7 (t, C-19), 27.3 (t, C-20), 47.8 (d, C-21), 148.1 (d, C-22), 27.9 (q, C-23), 15.3 (q, C-24),

16.5 (q, C-25), 16.5 (q, C-26), 16.6 (q, C-27), 15.0 (q, C-28), 109.4 (t, C-29), 19.6 (q, C-30)。依据光谱分析, 确定化合物 I 为矛瑞屯醇^[3]。

化合物 II: 针状结晶 (Et₂O-EtOH); mp 202 °C ~ 204 °C; $[\alpha]_D^{25} = 54^\circ$ (c, 2.7, CHCl₃); 分子式: C₃₀H₄₈O; EI-MS m/z : 424 [M]⁺ (70), 409 (35), 381 (3), 205 (40), 189 (100); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 0.69 (3H, s, H-8), 0.93 (3H, s, H-24), 0.95 (3H, s, H-25), 1.03 (6H, s, H-23 and H-26), 1.08 (3H, s, H-27), 1.93 (3H, s, H-30); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 39.9 (t, C-1), 34.5 (t, C-2), 218.3 (s, C-3), 47.7 (s, C-4), 55.2 (d, C-5), 20.1 (t, C-6), 33.7 (t, C-7), 42.7 (s, C-8), 50.1 (d, C-9), 37.2 (s, C-10), 21.2 (t, C-11), 24.3 (t, C-12), 49.2 (d, C-13), 42.0 (s, C-14), 33.0 (t, C-15), 21.2 (t, C-16), 54.2 (d, C-17), 44.5 (s, C-18), 40.5 (t, C-19), 27.7 (t, C-20), 48.2 (d, C-21), 148.4 (d, C-22), 26.9 (q, C-23), 21.5 (q, C-24), 16.1 (q, C-25), 16.9 (q, C-26), 16.9 (q, C-27), 15.5 (q, C-28), 109.9 (t, C-29), 20.0 (q, C-30)。依据光谱分析, 确定化合物 II 为矛瑞屯酮^[3]。

化合物 III: 无色结晶 (CHCl₃-CH₃COCH₃); mp 301 °C ~ 302 °C; $[\alpha]_D^{25} + 23.1^\circ$ (c, 0.6, CHCl₃); 分子式: C₃₂H₅₀O₄; EI-MS m/z : 498 [M]⁺ (7), 452 (10), 368 (27), 329 (10), 269 (13), 234 (100), 189 (64); ¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ : 5.48 (1H, dd, $J = 8.1, 4.0$ Hz, H-15), 4.40 (1H, dd, $J = 10.2, 6.0$ Hz, H-3), 2.30 (1H, m, H-16a), 1.89 (1H, , H-16b), 2.25 (1H, d, $J = 10.8$ Hz, H-18), 1.98 (3H, s, CH₃CO-), 1.41 (1H, m, H-9), 1.0 ~ 0.7 (3H \times 7, s, CH₃-23, 24, 25, 26, 27, 29, 30); ¹³C NMR (CDCl₃, 125 MHz) δ : 37.8 (t, C-1), 23.5 (t, C-2), 81.0 (s, C-3), 37.8 (s, C-4), 55.7 (d, C-5), 18.8 (t, C-6), 40.9 (t, C-7), 39.1 (s, C-8), 49.2 (d, C-9), 38.0 (s, C-10), 17.4 (t, C-11), 33.4 (t, C-12), 37.4 (s, C-13), 160.6 (s, C-14), 116.6 (d, C-15), 31.5 (t, C-16), 51.4 (d, C-17), 41.6 (d, C-18), 35.5 (t, C-19), 29.3 (s, C-20), 33.8 (d, C-21), 30.8 (t, C-22), 28.0 (q, C-23), 16.6 (q, C-24), 15.6 (q, C-25), 26.2 (q, C-26), 22.5 (q, C-27), 184.0 (q, C-28), 32.0 (q, C-29), 28.7 (q, C-30), 171.3 (s, OCOCH₃)。依据光谱分析, 确定化合物 III 为油酮酸^[4]。

化合物 IV: 无色针晶 (丙酮), 依据光谱分析, 确定化合物 IV 为东莨菪内酯 (scopoletin)^[5]。

化合物 V: 黄色针晶 (EtOH); mp 52 °C ~ 53

C; 分子式: $C_9H_{10}O_3$; 确定化合物 V 为 2-羟基-4-甲氧基苯乙酮^[6]。

化合物 VI: 无色针晶; mp 98.3 °C ~ 98.5 °C; 依据光谱分析, 确定化合物 VI 为正三十四烷酸^[7]。

化合物 VII: 无色针状体(乙醇); mp 71.5 °C ~ 72 °C; 与硬脂酸对照品混合测熔点不下降, TLC 的 R_f 值一致, 故确证该化合物 VII 为硬脂酸。

化合物 VIII: 浅黄色粉末; mp 333 °C ~ 335 °C; 分子式: $C_{16}H_{10}O_8$; MS, ¹H NMR 和 ¹³C NMR 数据与文献报道的一致^[8], 故确定化合物 VIII 为 3,3'-二-氧-甲基鞣花酸(3,3'-di-O-methylellagic acid)。

化合物 IX: 无色结晶; mp 137 °C ~ 138 °C。与 β-谷甾醇对照品混合测熔点不下降, TLC 的 R_f 值一致, 故确证该化合物 IX 为 β-谷甾醇。

化合物 X: 无色粉末; mp > 300 °C。与胡萝卜苷对照品混合测熔点不下降, TLC 的 R_f 值一致, 故确证该化合物 X 为胡萝卜苷。

致谢: 本实验室仪器组测试所有光谱数据。

References:

[1] Wu C Y. *Compendium of New China (Xinhua) Herbal*. (新

华本草纲要) [M]. 3rd ed. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publisher, 1991.

[2] Zhou G Z, Pen D M, Ma Z, *et al*. The Chemical constituents of the leaves of *Sapitum sebifenum* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1996, 27(11): 652.

[3] Rowan D D, Russell G B. 3β-Methoxyhop-22(29)-ene from *Chinochloa cheesemanii* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(2): 702-702.

[4] Siewart M, Marion P D, Reynolds W F, *et al*. Unambiguous structural and nuclear magnetic resonance spectral characterization of two triterpenoids of *Maprounea guianensis* by two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy [J]. *Can J Chem*, 1987, 65: 2519-2525.

[5] Sibanda S, Ndengu B, Multari G, *et al*. A coumarin glucoside from *Xeromphis obovata* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(5): 1550-1552.

[6] Amarendra P, Gargi G, Sengupta P K, *et al*. Carbon-13 NMR spectra studies on chalcones and acetophenones [J]. *Magn Reson Chem*, 1987, 25: 734-742.

[7] Baneriji J, Das A K, Ghoshal N, *et al*. Studies on rutaceae; Part VIII-chemical investigation on the constituents of *Atalantia wightii* Tanaka, *Aegle marmelos* Correa ex Koen, *Ruta graveolens* Linn and *Micromelum pubescens* Blume [J]. *Indian J Chem Sect B Org Chem Med Chem*, 1988, 27: 594.

[8] Nawwar M A M, Buddrus J, Bauer H. Dimeric phenolic constituents from the roots of *Tamarix nilotica* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(7): 1755-1758.

问荆化学成分研究

赵 磊, 张承忠*, 李 冲, 陶保全

(兰州医学院 药理学系, 甘肃 兰州 730000)

问荆 *Equisetum arvense* L. 为木贼科植物, 多年生草本。具止血、利尿、明目之功效。用于治疗吐血、淋症、目赤翳膜等^[1]。本实验对问荆全草化学成分进行了研究, 从中分离鉴定了 5 个成分, 其中 2 个成分为首次从该植物中得到。

1 仪器与材料

X-4 型显微熔点仪(未校正), VG ZAB-HS 质谱仪, Bruker AM-400 核磁共振仪(TMS 内标)。薄层色谱用硅胶 G, 柱色谱硅胶(100~200 目)均为青岛海洋化工厂产品, 柱色谱聚酰胺(解放军 83305 部队 701 厂), 聚酰胺薄膜(浙江黄岩生化材料厂)。问荆 *E. arvense* L. 采自甘肃省通渭县。

2 提取分离

问荆全草 15 kg, EtOH 回流提取 3 次, 减压回收

EtOH 得流浸膏, MeOH 溶解, 经硅胶柱层析, 以氯仿、氯仿-甲醇(12:1, 8:1, 5:1, 3:1)依次洗脱, 得 3 部分。第一部分经硅胶柱, 氯仿-甲醇(10:1)洗脱, 多次层析, 分离得化合物 I (50 mg)。第二部分经聚酰胺柱, 乙酸乙酯-甲醇(9:2)洗脱, 甲醇重结晶得化合物 II (25 mg)。第三部分经聚酰胺柱层析, 乙酸乙酯-甲醇(4:1, 3:1)依次洗脱, 得 A、B 两部分。A 部分经相同的柱层析, 乙酸乙酯-甲醇-水(4:1:0.1)洗脱, 甲醇重结晶得化合物 III (80 mg), B 部分经聚酰胺柱层析, 用 25% 乙醇洗脱, 得化合物 IV (20 mg), V (23 mg)。化合物 I Molish 反应呈阳性。化合物 II、III、IV、V 盐酸-镁粉、Molish 反应均为阳性。

3 结构鉴定

化合物 I: 无色方晶, mp 211 °C ~ 213 °C

收稿日期: 2001-11-23

作者简介: 赵 磊, 兰州医学院 99 级在职研究生, 现工作单位为甘肃省定西地区药品检验所

* 通讯作者