

[15] 谢玉如,戴伦凯,郭梦如,等. 山里红的成分分析及国产山楂属植物果实的比较. 植物学报, 1981, 23(5): 383.

## Isolation and Elucidation of Chemical Constituents of Shandanshaoyao Decoction ( II )

WEN Zhi-ming, XU Li-xin

(Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences  
and Peking Union Medical College, Beijing 100050, China)

**[Abstract]** **Objective:** To study the chemical constituents of Shandanshaoyao Decoction. **Method:** The sample was prepared by boiling water, then precipitated by 75% of ethanol. The ethanol soluble fraction was extracted by chloroform, ethyl acetate and *n*-butanol, respectively. The extracts were isolated using macrorreticular resin, silica gel and polyamide column chromatography, and then the chemical constituents were identified by chemical and spectroscopic methods. **Result:** Nine compounds were isolated from the *n*-butanol extract and water soluble fraction, and elucidated as vitexin, quercetin, hyperoside, rutin, paeoniflorin, protocatech-aldehyde, (+)-catechin, danshensu and citric acid respectively. **Conclusion:** The chemical constituents of traditional Chinese medicinal preparations Shandanshaoyao Decoction were reported for the first time.

**[Key words]** Shandanshaoyao Decoction; chemical constituents

[责任编辑 徐美珍]

## 瑞香狼毒化学成分的研究

陈业高<sup>1</sup>, 孙汉董<sup>2</sup>, 徐志红<sup>3</sup>, 秦国伟<sup>3</sup>

(1. 云南师范大学 化学系, 云南 昆明 650092; 2. 中国科学院 昆明植物研究所, 云南 昆明 650204; 3. 中国科学院 上海药物研究所, 上海 200031)

**[摘要]** **目的:** 从瑞香狼毒根中分离鉴定生物活性成分。 **方法:** 溶剂提取及柱色谱法分离, 光谱技术鉴定结构。 **结果:** 分得 7 个化合物, 伞形花内酯(1), 双白瑞香素(2), 2,6-二甲氧基对苯醌(3), (-)-eudesmin(4), (+)-matairesinol(5), liriioresinol B(6) 和胡萝卜苷(7)。 **结论:** 化合物 3, 4, 5 为首次自该植物中分得。

**[关键词]** 瑞香狼毒; (-)-eudesmin; (+)-matairesinol; 2,6-二甲氧基对苯醌; liriioresinol B

**[中图分类号]** R 284.1 **[文献标识码]** B **[文章编号]** 1001-5302(2001)07-0477-03

瑞香狼毒又名断肠草, 瑞香科植物, 是中药狼毒的植物来源之一。其性味苦平, 有大毒<sup>[1]</sup>。近年东北、河北地区用以治疗胃癌、肠癌和肺癌等<sup>[2]</sup>。国内外对瑞香狼毒的化学成分研究较多, 发现了一些具有生物活性的成分, 如二萜原酸酯、双氢双黄酮和双环氧木脂素类化合物<sup>[3,4]</sup>。为了进一步从中发现生

物活性成分, 我们对瑞香狼毒的化学成分进行了系统研究。从中分得 7 个化合物: 伞形花内酯(umbelliferone, 1); 双白瑞香素(daphnoretin, 2); 2,6-二甲氧基对苯醌(3); (-)-eudesmin(4); (+)-matairesinol(5); liriioresinol B(6) 和胡萝卜苷(7)。化合物 3, 4, 5 为首次自该植物中分得。

### 1 仪器材料

[收稿日期] 2000-04-05

Fisher-Johns 显微熔点测定仪(未校正), UV-210 紫外光谱仪, Perkin-Elmer 599B 红外光谱仪, Finnigan-4510 质谱仪, Bruker-AM 400 核磁共振仪, JASCO-20 旋光测定仪。硅胶系青岛海洋化工厂出品, 显色剂为 15% 硫酸乙醇溶液。实验材料购自四川德阳药材公司, 经上海医科大学药学院生药教研室陈道峰教授鉴定为 *Stellera chamejasma* L.

## 2 提取分离

20 kg 瑞香狼毒根, 95% EtOH 加热提取。提取液减压回收乙醇, 加适量水, 依次用石油醚、乙醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取。乙醚部位经硅胶柱色谱, 石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱, 再经氯仿-甲醇、氯仿-乙酸乙酯等溶剂系统反复色谱分离得化合物 1~7。

## 3 结构鉴定

化合物 3 黄色针状结晶, 有升华性质。UV ( $\log \epsilon$ )<sub>nm</sub>: 285(4.20)。EIMS  $m/z$ (%): 170( $M^+$ , 2, 9), 169( $M+1$ , 12), 168( $M^+$ , 65), 153(8), 140(13), 138(35), 125(24), 112(9), 110(7), 97(26), 80(45), 69(100)。与文献记载的 2,6-二甲氧基对苯醌数据相符<sup>[5]</sup>。

化合物 4 无定型粉末, EIMS  $m/z$ (%): 386( $M^+$ , 100), 371(7), 355(32), 325(3), 287(7), 235(14), 219(60), 189(53), 177(98), 165(100), 151(98), 138(60), 121(19), 95(37), 77(38)。<sup>1</sup>H NMR (DMSO) $\delta$ : 6.88(6H, m), 4.65(2H, d,  $J=4.8$  Hz), 4.15(2H, dd,  $J=9.0, 6.9$  Hz), 3.74(6H, s,  $OCH_3 \times 2$ ), 3.72(2H, m), 3.71(6H, s,  $OCH_3 \times 2$ ), 3.05(2H, m)。<sup>13</sup>C NMR (DMSO) $\delta$ : 148.8(s), 148.2(s), 133.9(s), 118.2(d), 111.8(d), 110.1(d), 84.9(d), 71.0(t), 55.5(q), 53.6(d)。与文献记载的(-)-eudesmin 数据相符<sup>[6]</sup>。

化合物 5 淡黄色无定型粉末,  $[\alpha]_D^{25} + 33.68^\circ$  (CHCl<sub>3</sub>)<sub>c</sub>。EIMS  $m/z$ (%): 358( $M^+$ , 89), 307(2), 279(2), 251(2), 221(46), 166(4), 149(23), 137(100), 122(71), 88(3), 73(4), 65(45)。<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 6.78(1H, d,  $J=8.6$  Hz), 6.76(1H, d,  $J=8.2$  Hz), 6.58(1H, brs), 6.56(1H, dd,  $J=7.6, 1.8$  Hz), 6.46(1H, dd,  $J=8.0, 1.8$  Hz), 6.38(1H, d,  $J=1.8$  Hz), 4.11(1H, dd,  $J=9.2, 7.1$  Hz), 3.86(1H, dd,  $J=9.2, 7.1$  Hz), 3.77(6H, s), 2.86(2H, m), 2.51(4H, m)。<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) $\delta$ : 178.7(s), 146.8(s), 146.7(s), 144.6(s), 144.5(s), 129.8(s), 129.5(s), 122.0(d), 121.3(d), 114.5(d), 114.2(d), 111.7(d), 111.1(d), 71.2(t), 55.8(q  $\times 2$ ), 46.5(d), 41.0(d), 38.2(t), 34.6(t)。与文献记载的(+)-matairesinol 数据相符<sup>[7]</sup>。

[致谢] 光谱由中国科学院昆明植物研究所和上海药物研究所测定。

## [参考文献]

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典. 下册. 上海: 上海人民出版社, 1977. 1898.
- [2] 杨宝印, 贾宝山, 杨正裕, 等. 瑞香狼毒对小鼠移植肿瘤的抑制作用. 中药通报, 1986, 11(1): 58.
- [3] 王文祥, 丁杏苞. 狼毒的化学与药理研究进展. 国外医药·植物药分册, 1996, 11(6): 252.
- [4] 刘桂芳, 付玉芹, 侯凤飞, 等. 瑞香狼毒化学成分研究. 中国中药杂志, 1995, 20(12): 738.
- [5] 李冲, 涂茂刚, 谢晶曦, 等. 尖叶白蜡树化学成分的研究. 中草药, 1990, 21(8): 2.
- [6] Pelter Andrew, Ward Robert S, Watson Derrick J, et al. Synthesis of 2,6-Diaryl-4,8-dihydroxy-3,7-dioxabicyclo[3,3,0]octanes. J Chem Soc Perkin Trans 1, 1982. 1: 175.
- [7] Ozawa Shuji, Davin Laurence B, Lewis Norman G. Formation of (-)-Arctigenin in *Forsythia intermedia*. Phytochemistry, 1993, 32(3): 643.

## Studies on Chemical Constituents of *Stellera chamejasma* L.

CHEN Ye-gao<sup>1</sup>, SUN Han-dong<sup>2</sup>, XU Zhi-hong<sup>3</sup>, QIN Guo-wei<sup>3</sup>

- (1. Department of Chemistry, Yunnan Normal University, Kunming 650092, Yunnan, China;
2. Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, Yunnan, China;
3. Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200031, China)

[Abstract] **Objective:** Isolate and identify the bioactive compounds from the root of *Stellera chamejasma*. **Method:** The compounds were extracted with solvents, isolated by column chromatography and identified by

spectroscopic methods. **Result:** Seven compounds were isolated and identified as umbelliferone(1); daphnoretin(2); 2,6-dimethoxyl *p*-benzoquinone(3); (-)-eudesmin(4); (+)-matairesinol(5); liriioresinol B(6) and daucosterol(7). **Conclusion:** Compounds 3, 4 and 5 were isolated from the plant for the first time.

[**Key words**] *Stellera chamejasma*; (-)-eudesmin; (+)-matairesinol; 2,6-dimethoxyl *p*-benzoquinone; liriioresinol B

[责任编辑 徐美珍]

## 云南肉豆蔻化学成分的研究

李建北, 丁 怡

(中国医学科学院 中国协和医科大学 药物研究所, 北京 100050)

[**摘要**] 目的: 研究云南肉豆蔻地上部分的化学成分。方法: 正、反相硅胶柱色谱分离纯化, 薄层色谱及光谱法进行结构鉴定。结果: 从乙醇提取物的乙酸乙酯萃取部分分得 5 个化合物, 鉴定为 otobain(I),  $\beta$ -sitosterol(II), ergosterol(III), afzelin(IV) 和 quercetrin(V)。结论: 化合物 IV 和 V 为首次从该属植物中分得。

[**关键词**] 云南肉豆蔻; 肉豆蔻科; afzelin; quercetrin[**中图分类号**] R 284.1 [文献标识码] B [文章编号] 1001-5302(2001)07-0479-03

云南肉豆蔻 *Myristica yunnanensis* Y. H. Li 为肉豆蔻科肉豆蔻属植物<sup>[1]</sup>, 产于云南勐腊县、景洪的低山沟谷雨林中。同属植物肉豆蔻 *M. fragrans* Houtt 的种子为常用中药, 味辛、性温, 温中下气, 消食固肠。它的假种皮(肉豆蔻衣)亦供药用。人们对该植物中的化学成分进行了大量的研究。但对于云南肉豆蔻的化学及药理活性的研究未见文献报道。为了寻找新的药物资源及新的活性成分, 我们对云南肉豆蔻的地上部分进行了系统的化学成分研究。本文报道从乙酸乙酯部分中分离得到的 5 个化学成分。其中化合物 IV 和 V 为首次从该属植物中获得。

### 1 实验仪器与材料

Boetius 熔点测定仪(未校正), Perkin-Elmer 241 型旋光仪, ZAB-2F 型 MAT 和 Autospec-Ultima ETOF 型质谱仪, 岛津 UV-240 型紫外光谱仪, Perkin-Elmer 683 型红外光谱仪(KBr 压片), AM500 型和 Mercury300 核磁共振仪。薄层色谱硅胶(GF<sub>254</sub>, 10~40  $\mu$ m)和柱层色谱硅胶(200~300 目)均为青岛海洋化工厂产品, RA 型大孔吸附树脂为北京化工七厂产品。Sephadex LH-20 为 Pharmacia 上海化学试剂厂进口分装。反相 C<sub>18</sub>(80~100  $\mu$ m)填

料为德国 Merck 公司产品。云南肉豆蔻枝叶采自云南西双版纳地区, 我所植化室马林助理研究员鉴定为 *M. yunnanensis* Y. H. Li。

### 2 提取分离

云南肉豆蔻地上部分(3 kg), 95%乙醇热提取 3 次, 合并提取液, 减压浓缩至干, 得乙醇浸膏(149 g)。乙酸乙酯-水(1:1)溶解, 收集乙酸乙酯层, 水溶液继续用乙酸乙酯萃取 4 次, 合并乙酸乙酯萃取液, 无水 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 干燥, 过滤, 滤液减压浓缩至干, 得乙酸乙酯浸膏(32 g)。乙酸乙酯浸膏(32 g)经硅胶柱色谱, CHCl<sub>3</sub>-MeOH-H<sub>2</sub>O(8:2.5:1)下层溶剂系统洗脱, 分成 7 份。第 1 份再经硅胶柱色谱得到化合物 I; 第 2 份得到化合物 II 和 III; 第 6 份经硅胶柱色谱分得一结晶, 再经反相柱色谱, MeOH-H<sub>2</sub>O-CHCl<sub>3</sub>(50:50:1)洗脱, 得到化合物 IV; 第 7 份经硅胶柱色谱和反相柱色谱得到化合物 V。

### 3 结构鉴定

化合物 I 白色结晶, mp 136 °C, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> 25.65° (0.154, CHCl<sub>3</sub>)。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm: 210, 240(sh), 290。IR(KBr) cm<sup>-1</sup>: 2960, 2862, 1487, 1446, 1361, 1246, 1045, 928, 802, 787。HRFAB-MS m/z: 324.1361 (C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>)。EI-MS m/z: 324 [M]<sup>+</sup>, 268 (RDA), 267(268-H), 238(268-CH<sub>2</sub>O), 207, 181, 152,

[收稿日期] 2000-07-03