

参 考 文 献

- [1] Jossang A, Dubaele B, Cave A *et al.* Deux nouvelles acetogenines monotetrahydrofuranniques cytoxydes: L'annonomicune et la montanacine. *Tetra Lett*, 1990, **31**: 1861—1864.
- [2] Jolad S D, Hoffmann J J, Cole J R *et al.* Desacetylutaricin from *Uvara accuminata*, configuration of uvaricin at C-36. *J Nat Prod*, 1985, **48**: 644—645.
- [3] 杨仁洲, 张连龙, 吴淑君. 海南哥纳香化学成分研究(II). 植物学报, (待刊).

* * * * *

云南植物研究 1994; 16 (3): 310—312

Acta Botanica Yunnanica

石椒草的化学成分

郝小江 赵碧涛

(中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室, 昆明 650204)

THE CHEMICAL CONSTITUENTS OF
BOENNINGHAUSENIA SESSILICARPA

HAO Xiao-Jiang, ZHAO Bi-Tao

(Laboratory of Phytochemistry, Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204)

关键词 石椒草, 双香豆素

Key words *Boenninghausenia sessilicarpa*, Biscoumarins

石椒草(*Boenninghausenia sessilicarpa* Le'vl.)系芸香科(Rutaceae)石椒草属植物, 主要分布于我国西南部及云南, 有清热解毒、活血、镇痛、消炎等功能^[1]。据报道, 石椒草含石椒草碱(scbochausine)及芦丁(rutin)^[2]。我们对石椒草进一步研究, 除得到上述两个成分外, 还分离鉴定了 6 个香豆素成分, 结果如下。

市售石椒草的干燥粉末 5 kg, 以 85%乙醇回流提取 3 次, 浓缩后以 0.05 mol/L HCl 溶解, 酸液以苯萃取得非生物碱部分。生物碱部分经硅胶柱层析(石油醚-氯仿 4:1)得石椒草碱 45mg(得率 0.0009%), 非生物碱部分经硅胶柱层析(石油醚-氯仿及石油醚-乙酸乙酯)分别得到 6 个香豆素成分。

伞形花内酯(umbelliferone)(1): 21mg(得率 0.00042%); $C_9H_6O_3$; 无色针晶, mp 220—222℃。其核磁共振氢谱、红外光谱与标准品一致。

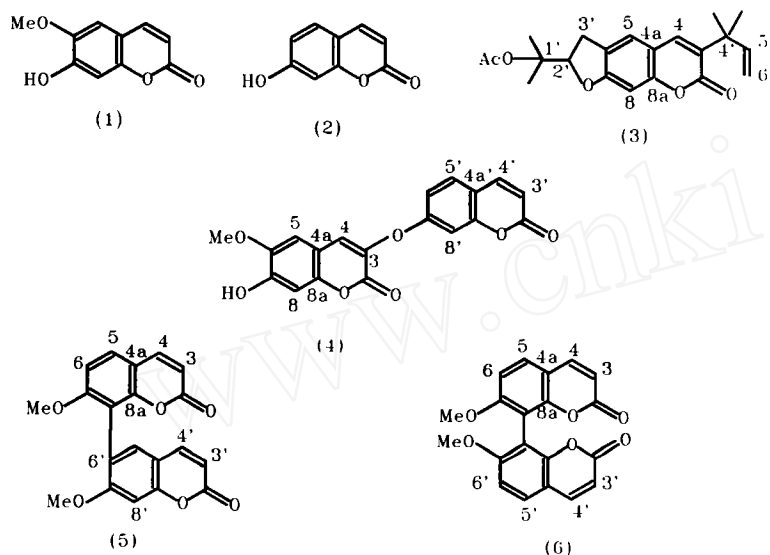
东莨菪素(scopoletin)(2): 20mg(得率 0.0004%); $C_{10}H_8O_4$; 无色针晶(石油醚-乙酸乙酯), mp 205—208℃(文献值^[3]: mp 204—205℃); 其核磁共振氢谱、碳谱与文献值^[3]一致。

芸香苦素(rutamarin)(3): 96mg(得率 0.002%); $C_{21}H_{24}O_5$; 无色针晶, (乙醚), mp 104—105℃(文献

1993-10-25 收稿

值^[4]: mp 104—106℃; EIMS[70eV m/z(%): 356[M⁺] (20), 341[M⁺-15] (22), 296[M⁺-60] (22), 281[M⁺-60-15] (100); IR_{max}^{KBr}cm⁻¹: 1740, 1698, 1620, 1575, 1378, 1240; ¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ1.49(6H, s, 4'-CH₃ × 2), 1.51, 1.56(各 3H, s, 1'-CH₃ × 2), 2.00(3H, s, OCOCH₃), 3.20(2H, ABX 系统的 AB 质子, J=8, 16Hz, 2H-3'), 5.07(3H, m, H-2', 2H-6'), 6.17(1H, dd, J=8, 16Hz, =CH), 6.71(1H, s, H-8), 7.19(1H, s, H-5), 7.48(1H, s, H-4); ¹H NMR 的解析得到了 ¹H-¹H COSY 谱的证实。(3)的 ¹³C NMR 未见报道, 现指定如下: ¹³C NMR(100.6MHz, CDCl₃): δ162.5(C-2), 113.1(C-3), 137.9(C-4), 145.9(C-5), 123.1(C-6), 160.1(C-7), 97.2(C-8), 154.8(C-8a), 131.0(C-4a), 82.2(C-1'), 88.3(C-2'), 29.7(C-3'), 40.3(C-4'), 123.1(C-5'), 112.1(C-6'), 26.1(1'-CH₃ × 2), 22.0(OCOCH₃), 21.7(4'-CH₃), 21.0(4'-CH₃).

西瑞香素(daphnoretin) (4): 30mg(得率 0.0006%); C₁₉H₁₂O₇; 无色针晶(甲醇), mp 256—258℃(文献值^[5]: mp 250—252℃); EIMS[70eV m/z(%): 352[M⁺] (82), 309(10), 179(80), IR_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3500, 1700, 1610, 1500, 1400; ¹H NMR(400MHz, C₅D₅N): δ3.82(3H, s, OCH₃), 6.33(1H, d, J=8Hz, H-3'), 7.11(1H, dd, J=2, 8Hz, H-6'), 7.17(1H, d, J=2Hz, H-8'), 7.18(1H, s, H-8), 7.19(1H, s, H-5), 7.44(1H, d, J=8Hz, H-5'), 7.64(1H, d, J=8Hz, H-4'), 7.75(1H, s, H-4). 其核磁共振谱数据与文献值^[6]一致。



Matsukaze-lactone(5): 40mg(得率 0.0008%); C₂₀H₁₄O₆; 粉末状结晶, mp 266—268℃(文献值^[6]: mp 267—268℃); EIMS(70eV m/z(%): 350[M⁺] (80), 319[M⁺-31] (20), 175(15); ¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ3.81, 3.89(各 3H, s, 2 × OCH₃), 6.23, 6.24(各 1H, d, J=9Hz, H-3, H-3'), 6.93(1H, s, H-8'), 6.97(1H, d, J=9Hz, H-6), 7.32(1H, s, H-5'), 7.50(1H, d, J=9Hz, H-5), 7.65, 7.67(各 1H, J=9Hz, H-4, H-4'). 核磁共振谱与文献值^[7]一致。

Jayantinin(6): 45 mg(得率 0.009%); C₂₀H₁₄O₆; 粉末状结晶(氯仿), mp > 300℃(文献值^[7]: mp 255—256℃); EIMS[70eV m/z(%): 350[M⁺] (60), 319[M⁺-31] (100), 175(20); IR_{max}^{KBr}cm⁻¹: 1725, 1600, 1500, 1400; ¹H NMR(400MHz, CDCl₃): δ3.84(6H, s, 2 × OCH₃), 6.25(2H, d, J=9Hz, H-6, H-6'), 6.99(2H, d, J=9Hz, H-3, H-3'), 7.53(2H, d, J=9Hz, H-6, H-6'), 7.69(2H, d, J=9Hz, H-4, H-4'); ¹³C NMR(100.6MHz, CDCl₃): δ161.0, 160.6(C-2, C-2'), 113.4(C-3, C-3'), 143.6(C-4, C-4'), 113.4(C-4a, C-4a'), 129.0(C-5, C-5'), 108(C-6, C-6'), 159.0(C-7, C-7'), 152.5, 99.0, 99.5(C-8, C-8'), 153.0(C-8a, C-8a'), 56.5(2 × OCH₃).

石椒草属植物仅有两种, 即松风草(*B. albi flora* Reichb.)及石椒草(*B. sessilicarpa* Lévl.), 皆为民间常

用植物药。印度学者对松风草作了大量的化学研究, 已有十余篇论文发表(见文献[6,7]), 两种植物化学成分的共同点是皆以 7-羟基香豆素衍生而来的香豆素, 双香豆素为主要成分; 其不同之处在于前者所含生物碱为呋喃唑啉生物碱, 后者为吡喃唑啉生物碱。

参考文献

- [1] 吴征镒主编.《新华本草纲要》(第二册).上海:上海科学技术出版社, 1991. 240.
- [2] 云南大学化学系有机组. 石椒草化学成分的研究. 中草药通讯, 1977, 6: 11.
- [3] 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1986. 942.
- [4] Steck W, Bailey B K, Shyluk J P *et al.* Coumarins and alkaloids from cell cultures of *Ruta graveolens*. *Phytochemistry*, 1971, 10: 191.
- [5] Lee K H, Tagahara K, Suzuki H *et al.* Antitumor agents. 49. Tricin, kaempferol-3-O- β -D-glucopyranoside and (+)-nortrachelogenin, antileukemic principles from *Wikstroemia indica*. *Lloydia J Natural Prod*, 1981, 44(5): 530.
- [6] Basa S C, Das D P, Tripathy R N. Bhubaneswin: a new bicoumarin. *Heterocycles*, 1984, 22(2): 333.
- [7] Joshi P C, Mandal S, Das P C. Jayantinin, a dimeric coumarin from *Boenninghausenia albi flora*. *Phytochemistry*, 1989, 28(4): 1281.

1992—1993 年与生物农林类相关的“中国自然科学核心期刊”

中国自然科学核心期刊研究课题组不久前公布了最新的“1992—1993 年中国自然科学核心期刊”300 种。这是根据国家标准“GB/T 13745-92”规定的学科分类标准, 优选 30 种中国出版的各学科代表性期刊, 对它们在 92、93 年所发表的论文, 使用“引文法”进行客观统计后得到的结果。在仅占目前期刊总数 4% 比例的 300 种核心期刊中, 综合性期刊及数理科学等学科期刊占 28%, 医药卫生期刊占 28%, 地学天文期刊占 20%, 生物农林类占 24%。全部核心期刊名单及详尽评述将在国际核心期刊研究会的综合性学术期刊《科学技术学报》磁盘周刊上发表。与本刊学科专业相关的核心期刊名单, 按被引用频次从高到低的顺序列于下表, 该表中空缺名次为其他学科核心期刊, 被引用频次相同者名次相同。

1 中国科学	53 动物学研究	71 江苏农学院学报
2 科学通报	54 中国兽医科技	71 水利学报
4 植物学报	61 微生物学报	71 西北植物学报
14 林业科学	62 北京林业大学学报	71 细胞生物学杂志
15 植物生理学报	62 昆虫学报	72 古脊椎动物学报
17 动物学报	62 南京农业大学学报	72 两栖爬行动物学报
19 水产学报	62 遗传	72 南京林业大学学报
23 植物生理学通讯	63 病毒学报	72 武汉植物学研究
25 中国农业科学	63 东北林业大学学报	72 中国棉花
26 遗传学报	63 植物保护学报	73 福建林学院学报
28 作物学报	64 生物工程学报	73 江苏农业科学
29 生物化学与生物物理学报	66 北京农业大学学报	73 林业科技通讯
33 水生生物学报	67 园艺学报	73 人类学学报
33 实验生物学报	68 水利渔业	73 四川动物
33 植物生态学与地植物学学报	68 兽类学报	73 水土保持学报
37 生物化学与生物物理进展	68 生物化学杂志	73 应用生态学报
40 中国兽医杂志	68 土壤通报	73 中国果树
41 古生物学报	69 昆虫知识	73 中国林业科学
41 畜牧兽医学报	69 植物学通报	73 中国畜牧杂志
42 水生生物学集刊	70 福建农学院学报	73 中国畜禽传染病
45 淡水渔业	70 中国麻作	73 中国油料
45 生物物理学报	70 植物保护	73 浙江农业大学学报
47 云南植物研究	70 植物病理学报	73 真菌学报
50 林业科学研究	70 植物生态学与地植物学丛刊	73 西北农业大学学报
52 植物分类学报	71 东北农学院学报	