

# 小花清风藤 化学成分 提取 分离 鉴定 ⑤

化合物 VII (4'-甲氧基-5,7,3'-三羟基黄酮): 黄色粉末 (Me<sub>2</sub>CO), mp 252 C ~ 253 C, HREIMS m/z: 300.0629 (M<sup>-</sup>, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>, Calc, 300.0634), 257 (M - CO - CH<sub>3</sub>), 229 (M - 2 × COCH<sub>3</sub>), 153, 148, 133, UVλ<sub>max</sub><sup>CH<sub>2</sub>OH</sup> nm: 343.4, 268.0, 251.0; + CH<sub>3</sub>ONa: 380.6, 269.8, 232.6; + NaOAc: 366.8, 274.8; + NaOAc/H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>: 346.8, 268.2, 251.0, HNMR(DMSO-d<sub>6</sub>)δppm: 3.87(3 H, s, OCH<sub>3</sub>), 6.21(1 H, d, J = 18 Hz, C<sub>6</sub>-H), 6.48(1 H, d, J = 1.8 Hz, C<sub>5</sub>-H), 6.74(1 H, s, C<sub>7</sub>-H), 7.11(1 H, d, J = 8.7 Hz, C<sub>8</sub>-H), 7.42(1 H, d, J = 2.0 Hz, C<sub>2</sub>-H), 7.55(1 H, d, J = 2.0, 8.7 Hz, C<sub>9</sub>-H), 9.46(s, -OH), 10.83(s, -OH), 12.94(s, C<sub>3</sub>-OH), <sup>13</sup>CNMR 数据与文献<sup>[12]</sup>报道的 4'-甲氧基-5,7,3'-三

羟基黄酮一致。

### 参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 下册. 上海: 上海人民出版社, 1977: 1526
- 2 Smirnova L. P. et al. Khim Prir Soedin, 1974, 10(11): 96
- 3 Haudjova N. V. et al. Tetrahedron, 1993, 49(11): 9261
- 4 John S. et al. Pharmazie, 1968, 23: 35
- 5 国家医药管理局中草药情报中心站编. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1986: 2, 56n, 806
- 6 Becchi M. et al. Planta Med, 1980, 38(3): 267
- 7 Lin Chun-Nan. et al. Chem Pharm Bull, 1978, 26(7): 203
- 8 Otsuka H. J Nat Prod, 1992, 55(9): 1252
- 9 Wagner H. et al. Tetrahedron Lett, 1976, 21: 1709
- 10 Iaa H. Phytochemistry, 1981, 20(5): 1176
- 11 李教社, 等. 药学报, 1996, 31(11): 849
- 12 龚运淮编. 天然有机化合物的<sup>13</sup>C核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 1986: 161

(1998-04-08 收稿)

334-335

## 小花清风藤化学成分的研究<sup>△</sup>

R284.1  
R931.6

贵阳中医学院中药系(550002) 林佳 郝小江<sup>\*\*\*</sup> 梁光义<sup>\*\*\*</sup> 武孔云

小花清风藤 *Saba parviflora* Wall. ex Roxb 为清风藤科清风藤属藤本植物, 主要分布于云南、广西、贵州等地<sup>[1]</sup>。贵州产小花清风藤在民间用其根茎入药, 治疗急性黄疸型肝炎和风湿劳伤, 因其有清热利湿、祛风止痛之功, 民间俗称为“小黄药”、“黄肿药”、“黄眼药”等<sup>[2]</sup>。为了进一步探讨其有效成分, 我们对该植物的地上部分进行了化学成分研究, 从中分得 4 个化合物, 其结构经各种光谱解析及文献对照, 分别鉴定为: 二十五烷酸 (pentacosane acid, I), β-谷甾醇 (β-sitosterol, II), 5-氧阿朴菲碱 (fuseine, III), 二十九烷醇 (nonacosanol, IV)。

5-氧阿朴菲碱为黄色针状结晶, mp 300 C ~ 301 C, HR-MS 测得分子式 C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>NO, (实测值 279.0880, 计算值 279.0895), 不饱和度为 12, IR 显示有酰胺存在 (3 180 cm<sup>-1</sup>, 1 670 cm<sup>-1</sup>), <sup>1</sup>HNMR 显示有 8 个 H 在低场, 应为苯环上和酰胺上以及环氧

的亚甲基上的 H, 与文献对照<sup>[3]</sup> 化学位移一致, DEPT 谱显示在 114.8, 123.9, 124.5, 130.2, 133.7, 142.5, 147.3, 168.7 ppm 处有 8 个季碳吸收峰, 在 126.4, 127.2, 127.7, 128.3 ppm 处有 4 个叔碳吸收峰, 在 35.6, 36.1, 101.0 ppm 处有 3 个仲碳吸收峰, 其中 101.0 ppm 的吸收峰表明有亚甲二氧基存在, 与 5-氧阿朴菲碱的结构相符。从 <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>HCOSEY 谱上可知, C<sub>1</sub> 上的两个 H 除了同碳偶合外, 还与 H-3 及 H-6a 有远程偶合, 其它相关偶合为: H-6a → H-7; H-7 → H-7, 6a; H-11 → H-8, 9, 10, <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>HCOSEY 谱进一步确定该化合物的化学结构为 5-氧阿朴菲碱 (fuseine)。

### 1 仪器和材料

熔点用四川大学科仪厂的 WC-1 显微熔点仪测定, 温度计未校正, IR 用 Perkin-Elmer 577-450 型分光光度计测定。KBr 压片, <sup>1</sup>HNMR 和 <sup>13</sup>CNMR, DEPT, <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>HCOSEY, <sup>13</sup>C-<sup>1</sup>HCOSEY 用 Bruker AM-

\* 林佳 1998 年毕业于贵阳中医学院中药专业, 并获硕士学位, 现于中国医学科学院药用植物研究所从事植物化学的研究。

\*\* 中国科学院昆明植物研究所植化室 \*\*\* 通讯联系人  
△ 中国科学院昆明植物研究所植物化学开放实验室课题

100 超导核磁共振仪器测定,内标 TMS,溶剂为 CD-Cl<sub>2</sub>, DMSO-d<sub>6</sub> 等,化学位移 δ(ppm)。FAB<sup>-</sup>-MS, HR-MS, EI-MS 用 Finnigan-1510 型和 JMS-DX 300 型质谱仪测定。薄层析用青岛海洋化工厂分厂生产的硅胶 G 板,柱层析用青岛海洋化工厂生产的硅胶(200~300 目),显色采用 5% 浓硫酸-乙醇溶液及碘蒸气显色或在荧光灯下检测。样品采自贵州省兴义地区,由贵州省中医研究所陈德媛研究员鉴定标本。

## 2 提取和分离

小花清风藤地上部分粉末 6.9 kg,以 95% 工业乙醇冷浸 3 次,每次 1 周,浸出液减压浓缩得醇浸膏 128.5 g,加入少量水稀释,依次用石油醚和氯仿萃取,石油醚萃取部分(31 g)经硅胶柱层析,以不同系统的石油醚-乙酸乙酯依次洗脱,在石油醚-乙酸乙酯(10:1)洗脱液中得化合物 I 37 mg;在石油醚-乙酸乙酯(5:1)的洗脱液中得化合物 II 106 mg;在石油醚-乙酸乙酯(1:3)的洗脱液中得化合物 III 57 mg。氯仿萃取部分(32 g)经硅胶柱层析,氯仿-甲醇不同比例依次洗脱,在氯仿:甲醇(7:1)的洗脱液中得化合物 IV 15 mg。

## 3 鉴定

化合物 I:白色无定型粉末(石油醚-乙酸乙酯),33 mg(得率:1.78 × 10<sup>-2</sup>%),mp 72℃~74℃,分子式为 C<sub>25</sub>H<sub>48</sub>O<sub>2</sub>。IR<sub>油膜</sub>(cm<sup>-1</sup>):2 900(br),1 690,1 447,1 365,720。EI-MS m/z(%):382(M<sup>+</sup>,12),368(13),351(34),340(44),326(17),312(37),284(40),256(32),241(15),185(23),171(15),呈长链脂肪酸的特征裂解。<sup>1</sup>HNMR δ(ppm,CDCl<sub>3</sub>):0.86(3 H,t,J=6.44 Hz,C<sub>25</sub>-H),1.23(12 H,s,12 × CH<sub>2</sub>),1.60(2 H,t,J=6.96 Hz,C<sub>3</sub>-H),2.33(2 H,t,J=7.48 Hz,C<sub>2</sub>-H)。确证化合物 I 为二十五烷酸。

化合物 II:白色针晶(石油醚-乙酸乙酯),106 mg(得率:1.54 × 10<sup>-2</sup>%),mp 140℃~141℃,分子式为 C<sub>29</sub>H<sub>58</sub>O。其与标准品对照,Rf 值相同(展开剂:石油醚-乙酸乙酯 5:1),IR 吸收重合,熔点不降低。确证化合物 II 为 β-谷甾醇。

化合物 III:黄色针状结晶(石油醚-乙酸乙酯),57 mg(得率:8.26 × 10<sup>-3</sup>%),mp 300℃~301℃,[α]<sub>D</sub><sup>25</sup>-47.06(CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH 1:1,c,0.07)。分子

式为 C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>NO<sub>2</sub>。IR<sub>油膜</sub>(cm<sup>-1</sup>):3 180,1 670,1 422,1 330,1 300,1 220。HRMS m/z:279.0880(计算值:279.0885);EIMS m/z(%):279(M<sup>+</sup>,100),278(77),249(19),237(27),220(25),178(19),176(12),165(30),164(10),163(14),152(10),151(8),139(9),125(2),118(3),96(4),89(10),88(11),83(6),76(9)。<sup>1</sup>HNMR δ(ppm,DMSO-d<sub>6</sub>):2.67(1 H,t,J=14.16 Hz,C<sub>1</sub>-H),3.10(1 H,dd,J=5.04,5.08 Hz,C<sub>2</sub>-H),3.29(1 H,m,C<sub>3</sub>-H),3.48(1 H,dd,J=3.64,3.68 Hz,C<sub>4</sub>-H),4.53(1 H,d,J=13.88 Hz,C<sub>5</sub>-H),6.03,6.18(2 H,each s,OCH<sub>3</sub>O),6.75(1 H,s,C<sub>6</sub>-H),7.21~7.35(3 H,m,C<sub>7-9</sub>-H),7.99(1 H,d,J=7.61,C<sub>10</sub>-H),8.28(1 H,s,NH),其核磁共振氢谱与文献值基本一致<sup>[1]</sup>。<sup>13</sup>CNMR δ(ppm,DM-SO-d<sub>6</sub>):35.6(C<sub>7</sub>,t),36.1(C<sub>1</sub>,t),49.9(C<sub>6</sub>,d),101.0(OCH<sub>2</sub>O,t),106.5(C<sub>5</sub>,d),114.8(C<sub>10</sub>,s),123.9(C<sub>1</sub>,s),124.5(C<sub>6</sub>,s),126.4(C<sub>11</sub>,d),127.2(C<sub>10</sub>,d),127.7(C<sub>1</sub>,d),128.3(C<sub>2</sub>,d),130.2(C<sub>10</sub>,s),133.7(C<sub>2</sub>,s),142.5(C<sub>3</sub>,s),147.3(C<sub>2</sub>,s),168.7(C=O,s)。确证化合物 III 为 5-氧阿朴菲碱。

化合物 IV:白色无定型粉末(石油醚-氯仿)15 mg(得率:2.17 × 10<sup>-2</sup>%),mp 75℃~76℃,分子式为 C<sub>29</sub>H<sub>58</sub>OH。IR<sub>油膜</sub>(cm<sup>-1</sup>):2 900,2 830,1 452,718。FAB<sup>-</sup>-MS m/z(%):424(M<sup>+</sup>,6),407(6),379(14),364(9),349(9),335(7),317(10),303(17),286(11),273(59),258(36),245(29),227(13),呈长链脂肪醇的特征裂解。<sup>1</sup>HNMR δ(ppm,CDCl<sub>3</sub>):0.63(3 H,t,J=6.56 Hz,C<sub>29</sub>-H),1.19(50 H,s,25 × CH<sub>2</sub>),1.50(2 H,t,J=6.72 Hz,C<sub>1</sub>-H),2.18(2 H,brs,C<sub>2</sub>-H),3.56(2 H,t,J=6.60 Hz,C<sub>3</sub>-H)。<sup>13</sup>CNMR δ(ppm,CDCl<sub>3</sub>):13.2(C<sub>29</sub>,q),22.6(C<sub>28</sub>,t),25.7(C<sub>27</sub>,t),29.6(23 × CH<sub>2</sub>,t),31.8(C<sub>3</sub>,t),32.7(C<sub>2</sub>,t),62.8(C<sub>1</sub>,t)。确证化合物 IV 为二十九烷醇。

致谢:波谱数据均由中科院昆明植物所植化室仪器组测定。

## 参考文献

- 1 《贵州植物志》编辑委员会编. 贵州植物志. 成都:四川民族出版社,1988,5:93
- 2 李朝斗. 中药通报,1987,12(8):451
- 3 Raimundo B F, et al. Phytochemistry, 1976, 15:1187 (1998-06-30 收稿)

# 《中草药》杂志欢迎刊登广告