

ence, 1997, 276 543-544.

[3] Jiangsu New Medica College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publishers, 1986.

[4] Information Center of Chinese Herbal Medicine, State Pharmaceutical Administration of China. *Handbook of Active con-*

stituents in Phytomedicine (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.

[5] Lehn J M. Supramolecular chemistry-scope and perspectives molecules, supermolecules, and molecular devices (Nobel lecture) [J]. *Angew Chem Int Edit.*, 1988, 27 89-112

[6] *Ch P* (中国药典). 2000 ed. Vol II .

天麻化学成分研究(I)

王莉,肖红斌,梁鑫淼*

(中国科学院大连化学物理研究所,辽宁 大连 116012)

摘要:目的 研究天麻中的弱极性成分。方法 硅胶柱色谱结合制备薄层层析分离,光谱分析鉴定结构。结果 分离并鉴定了 7个化合物。他们分别为:对羟苄基乙基醚(I)、 β -谷甾醇(II)、棕榈酸(III)、2,2'-亚甲基二(6-叔丁基-4-甲基苯酚)(IV)、对羟苄基甲醚(V)、邻苯二甲酸二甲酯(VI)和对羟基苯甲醛(VII)。结论 化合物IV和VI为天麻中首次报道成分,其中,化合物IV为四取代苯的二聚体,为首次从天麻属及兰科植物中分离鉴定。

关键词: 天麻;棕榈酸; β -谷甾醇

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2003)07-0584-02

Studies on chemical constituents of *Gastrodia elata*

WANG Li, XIAO Hong-bin, LIANG Xin-miao

(Dalian Institute of Chemical Physics, CAS, Dalian 116012, China)

Abstract Object To study the low polarity constituents of *Gastrodia elata* Blume. **Methods** The constituents were isolated by column with prepared TLC, and identified by NM R, MS spectra. **Results** Seven compounds were isolated and identified. They were *p*-hydroxybenzyl ethyl ether (I), β -sitosterol (II), palmitic acid (III), 2, 2'-methylenebis (6-tert-butyl-4-methylphenl) (IV), *p*-hydroxy benzyl methyl ether (V), dimethyl phthalate (VI), *p*-hydroxybenz aldehyde (VII). **Conclusion** Two compounds were isolated from *G. elata* firstly, and compound IV as tetra-benzol-dimer is also isolated from the plants of *Gastrodia* R. Br. and Orchidaceae for the first time.

Key words *Gastrodia elata* Blume; palmitic acid; β -sitosterol

天麻为传统名贵中药,主治头痛眩晕、肢体麻木、癫痫抽搐等症。文献报道其有效成分为天麻素、对羟基苯甲醇等酚类成分,为进一步阐明天麻中的其他有效成分,本文对天麻中的弱极性成分进行了初步研究,从中分离鉴定了对羟苄基乙基醚(I)、 β -谷甾醇(II)、棕榈酸(III)、2,2'-亚甲基二(6-叔丁基-4-甲基苯酚)[2,2'-methylenebis (6-tert-butyl-4-methylphenl)](IV)、对羟苄基甲醚(V)、邻苯二甲酸二甲酯(VI)和对羟基苯甲醛(VII) 7个化合物。其中,化合物IV和VI为天麻中首次报道成分,化合物IV为四取代苯的二聚体,为首次从天麻属及兰科植

物中获得。文献报道该化合物为一种新型的 ACAT (cholesterol acyltransferase) 抑制剂。

1 样品、仪器及试剂

实验用天麻产于陕西汉中(2000年春季采收),由大连药检所陈代贤主任药师鉴定为兰科植物天麻 *Gastrodia elata* Blume。Bruker DRX-400核磁共振仪; Finnigan质谱仪; X-4数字显示显微熔点测定仪(温度计未校正)。硅胶为青岛海洋化工厂生产。

2 提取和分离

天麻 5 kg用 70%乙醇加热回流提取,减压浓缩。用石油醚萃取脱脂后上大孔吸附树脂柱

* 收稿日期: 2002-10-26

基金项目:“九七三”国家重大科研项目资助(G1999054406)

作者简介:王莉(1975-),女,硕士。Tel (0411) 3701020 E-mail wlhws@sina.com

* 通讯作者

(Diaion),乙醇的水溶液梯度洗脱 合并高浓度醇 (60% ~ 100% 乙醇)洗脱液的弱极性部分及石油醚部分行硅胶柱色谱,经反复硅胶柱层析(石油醚-丙酮梯度洗脱)结合制备薄层层析(石油醚-乙酸乙酯 9:1为展开剂)分离得到化合物I ~ VII

3 结构鉴定

化合物I:白色片状结晶(石油醚-丙酮), mp 48 °C ~ 49 °C。EI-MS m/z : 152 (M^+), 123, 108, 107, 95, 77 $^1\text{H NMR}$ ($M_2\text{CO}-d_6$) δ 8.47 (1H, s), 7.16 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-3, H-5), 6.80 (2H, d, J = 8.4 Hz, H-2, H-6), 4.36 (2H, s), 3.46 (2H, q, J = 6.8 Hz), 1.14 (3H, t, J = 6.8 Hz) 以上数据与文献报道的对羟苄基乙基醚 (*p*-hydroxybenzyl ethyl ether) 数据相符合^[1]。

化合物II:白色针状结晶(石油醚-丙酮), mp 132 °C ~ 133 °C。 $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ 数据与文献报道的 β -谷甾醇 (β -sitosterol) 数据相符^[2]。

化合物III:白色颗粒状结晶,易溶于氯仿 mp 62 °C ~ 63 °C。EI-MS m/z : 256 (M^+), 213, 199, 185, 171, 157, 143, 129, 115, 101, 87, 73连续失去亚甲基, 69, 57, 43, 41, 29 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 2.35 (2H, t, J = 7.6 Hz), 1.63 (2H, m), 1.25 (24H, br. s), 0.88 (3H, t, J = 6.8 Hz) $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 180.73, 34.05, 31.90, 29.64, 29.41, 29.34, 29.22, 29.03, 24.64, 22.67, 14.09 由以上数据确定该化合物为棕榈酸 (palmitic acid)。

化合物IV:白色油状物,易溶于氯仿。 mp 53 °C ~ 54 °C。EI-MS m/z : 340 (M^+), 284, 269, 228, 178, 177, 164, 161, 149, 133, 127, 121, 105, 91, 77, 57, 41 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 6.96 (4H, s), 3.88 (2H, s), 1.38 (18H, s) $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 149.95, 136.23, 129.72, 128.82, 126.67, 126.32, 34.30, 32.05, 29.95, 29.70, 29.36, 20.85 该化合物氢谱中有4种氢,其比例为 2:1:3:9,均为单峰;碳谱中每个峰以一个碳计算,共有12个碳 所以其初步的比例式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{15}$ (159),与相对分子质量 340相差甚远,159的二倍却与较相近 故此推断此化合物一定含对称结构 质谱中的77峰及核磁碳氢谱中的芳氢芳碳信号,说明此化合物含2个苯环,结合6.96的

4个氢推断,此化合物应为四取代物。3.88 (2H, s)和碳 34.30应为2个苯环中间的亚甲基,由此得出了化合物的骨架。2.25 (6H, s)和碳 20.85应为苯环上取代甲基的信号;1.38 (18H, s) 碳 29.95, 29.70, 29.36及质谱的57说明化合物含叔丁基;149.95应为苯环上的连氧碳。由以上结果确定此化合物为2,2'-亚甲基二(6-叔丁基-4-甲基苯酚) [2,2'-methylenebis (6-tert-butyl-4-methylphenol)],该化合物的核磁及质谱数据均与文献报道的数据一致^[3]。

化合物V:淡黄色油状物,易溶于丙酮,三氯化铁-铁氰化钾显强蓝色。EIMS, $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ 数据与文献报道的对羟苄基甲醚 (*p*-hydroxybenzyl methyl ether) 数据一致^[4]。

化合物VI:黄色油状物,易溶于氯仿。EI-MS m/z : 194 (M^+), 163, 132为连续失甲氧基信号,104, 92, 77, 76 其各主要峰的丰度均与邻苯二甲酸二甲酯的质谱数据相符。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ 7.73 (2H, d, J = 8.4 Hz), 7.53 (2H, d, J = 8.4 Hz), 3.91 (6H, s) $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3) δ 167.97, 132.02, 131.16, 128.89, 52.54 由以上数据确定该化合物为邻苯二甲酸二甲酯 (dimethyl phthalate)。

化合物VII:白色片状结晶, EIMS, $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ 数据与文献报道的对羟基苯甲醛 (*p*-hydroxybenz aldehyde) 数据相符^[4]。

致谢:MS由本所分析测试中心的罗茜、张雪萍老师代测。

References

- [1] Zhou J, Pu X Y, Yang Y B. Nine phenolic constituents of fresh *Gastrodia elata* Bl. [J]. *Chin Sci Bull* (科学通报), 1981, 26(18): 1118-1120.
- [2] Yu D F, Hu B H, Sha H. The isolation and identification of β -rosastemol from the flower of *Hibiscus rosasinensis* L. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1991, 22(1): 3-5.
- [3] Young K K, Hyun W L, Kwang H S, et al. GERI-BP002-A, Novel inhibitor of acyl-CoA: Cholesterol acyltransferase produced by *Aspergillus fumigatus* [J]. *J Antibiot*, 1996, 49(1): 31-36.
- [4] Song Z Y. *Modern Study of Chinese Tradition Herb Drugs* (中草药现代研究) [M]. Beijing: Beijing Medical University and Chinese Union Medical University's Publishing House, 1995.

欢 迎 投 稿

欢 迎 订 阅