

甾酮的骨架结构。当然,川牛膝的化学成分比较复杂,其药理药效是多种有效成分协同作用的结果,因此,对川牛膝其他成分的研究还有待进一步深入。

致谢:核磁共振由四川大学华西药学院分析测试中心测定。

References

- [1] Kojima H, Sato N, Hatano A, et al. Sterol glucosides from *Prunella vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2355-2357.
- [2] Hikino H, Nomoto K, Takemoto T. Sengosterone, an insect metamorphosing substance from *Cyathula Capitata*: structure [J]. *Tetrahedron*, 1970, 26: 887-898.
- [3] Hikino H, Hikino Y, Nomoto K, et al. Cyasterone, an insect metamorphosing substances from *Cyathula Capitata*: structure [J]. *Tetrahedron*, 1968, 24: 4895-4906.
- [4] Gong Y H. ^{13}C -NMR Chemical Shifts of Natural Products (天然有机化合物的 ^{13}C -NMR核磁共振化学位移) [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Publishing House, 1986.
- [5] Hikino H, Nomoto K, Takemoto T. Structure of isocyasterone and epicyasterone, novel C_{29} insect-moulting substances from *Cyathula capitata* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1971, 19(2): 433.

菱蒿的化学成分研究

张健, 林玉英, 孔令义*

(中国药科大学天然药物化学教研室, 江苏 南京 210038)

菱蒿 *Artemisia selengensis* Turcz. 为菊科蒿属植物, 分布于东北、华北至华东等省区。全草入药, 有止血、消炎、镇痛、化痰之效, 近年来发现用于治疗肝炎良好, 四川民间作“刘寄奴”代用品。幼苗作蔬菜食用^[1,2]。冯孝章等对菱蒿的地上部分进行了研究, 从中分离得到 artselenin, artselenoid、二十九烷醇、二十九烷基正丁酯、6, 7-二-羟基香豆素、东莨菪素、 β 谷甾醇、胡萝卜素等 12 个化合物^[3]。药理实验表明, 菱蒿能非常显著地延长小鼠耐缺氧时间和提高小鼠抗疲劳能力; 能显著地增强小鼠耐高温和耐低温能力及 RES 系统的吞噬功能^[4]。菱蒿对痢疾杆菌、大肠杆菌、巨大芽孢杆菌和真菌中的面包酵母有良好的抑制作用^[5]。为了进一步开发利用菱蒿天然资源, 阐明其有效成分, 对菱蒿进行了系统的化学成分研究, 从中分离得到 6 个化合物, 经光谱方法鉴定分别为 β 谷甾醇 (β sitosterol, I), 伞形花内酯 (umbelliferone, II), 东莨菪素 (scopoletin, III), 芹菜素 (apigenin, IV), 木犀草素 7-O- β D-葡萄糖苷 (luteolin-7-O- β D-glucoside, V), 芦丁 (rutin, VI)。其中伞形花内酯、芹菜素、木犀草素 7-O- β D-葡萄糖苷、芦丁为首次从该植物中分离得到。

1 仪器和试剂

熔点使用 X4 型显微熔点测定仪; 紫外光谱使用 2051 型紫外-可见分光光度仪测定; 红外光谱使用 Nicolet Impact 410 型红外光谱仪测定; EFM S

用 HP5989A 质谱仪测定; 核磁共振使用 Bruker ACF-400 型、Bruker ACF-300 型核磁共振仪测定。薄层色谱和柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品, 高效薄层板为烟台市化学工业研究所烟台化工科技开发实验厂产品, 所用试剂均为分析纯。

药材采自江苏, 经中国药科大学秦民坚副教授鉴定为菱蒿 *A. selengensis* Turcz.。

2 提取与分离

菱蒿叶 1.5 kg 以 8~10 倍 90% 乙醇提取 3 次, 提取液浓缩, 经石油醚萃取脱脂, 水层上大孔树脂, 水-乙醇梯度洗脱, 95% 乙醇洗脱部分经反复硅胶柱色谱分离, 分别以石油醚-丙酮系统、氯仿-甲醇系统梯度洗脱, 得化合物 I~VI。

3 鉴定

化合物 I: 白色针晶 (石油醚-丙酮), mp 141~143 °C, $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}_6$ 与 β 谷甾醇对照品比较, TLC 中 R_f 值及显色行为一致, 将其与 β 谷甾醇对照品混合后熔点不下降。因此鉴定该化合物为 β 谷甾醇。

化合物 II: 淡黄色粉末, mp 223~225 °C。易溶于氯仿等有机溶剂。FeCl₃ 反应阳性。 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ IR (KBr) cm^{-1} : 3 157, 1 715, 1 603, 1 573, 1 517, 1 458。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 215, 315 (MeOH)。 ^1H -NMR [300 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$] δ 6.14 (1H, d, J = 9.5 Hz), 7.84 (1H, d, J = 9.5 Hz), 7.47 (1H, d, J = 8.5 Hz), 6.81 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz), 6.73 (1H, d, J = 2.0 Hz)。经与

* 收稿日期: 2003-12-23

作者简介: 张健 (1975-), 女, 博士研究生。

* 通讯作者 Tel: (025) 5391239 Fax: (025) 5301528 E-mail: lykong@jlonline.com

伞形花内酯对照品薄层比较, R_f 值及荧光一致, 鉴定化合物II为伞形花内酯。

化合物III: 无色针晶(石油醚-丙酮), mp 203~205 °C。易溶于氯仿等有机溶剂。FeCl₃ 反应阳性。C₁₀H₈O₄ IR $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 343, 1 715, 1 611, 1 570, 1 514。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 210, 228, 252, 297, 345 (MeOH)。¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 6.25 (1H, d, J = 9.5 Hz), 7.60 (1H, d, J = 9.5 Hz), 6.92 (1H, s), 6.85 (1H, s), 6.16 (1H, s, OH), 3.95 (1H, s, OCH₃)。¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃) δ 161.5 (C-2), 107.6 (C-3), 143.4 (C-4), 113.4 (C-5), 144.1 (C-6), 150.3 (C-7), 103.2 (C-8), 149.8 (C-9), 111.5 (C-10), 56.5 (OCH₃)。经与东莪若素对照品薄层比较, R_f 值及荧光一致, 鉴定化合物III为东莪若素。

化合物IV: 黄色针晶(氯仿-甲醇), mp 193~195 °C。易溶于甲醇、丙酮。FeCl₃ 反应阳性, 盐酸-镁粉反应阳性, 提示为黄酮类化合物。C₁₅H₁₀O₅ IR $\lambda_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 287, 1 652, 1 589, 1 501, 1 353。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 268, 334 (MeOH)。¹H-NMR (500 MHz, DMSO) δ 6.18 (1H, d, J = 2.0 Hz), 6.47 (1H, d, J = 2.0 Hz), 6.76 (1H, s), 6.91 (1H, d, J = 8.5 Hz), 7.91 (1H, d, J = 8.5 Hz), 12.9 (1H, s, OH)。鉴定化合物IV为5, 7, 4'-三羟基黄酮, 即芹菜素。

化合物V: 黄色粉末, mp 256~258 °C。易溶于

甲醇。FeCl₃ 反应阳性, 盐酸-镁粉反应阳性。Molish 反应阳性, 提示为黄酮类化合物。IR、UV、¹H-NMR、¹³C-NMR 光谱数据经与文献波谱数据核对^[6], 鉴定化合物V为木犀草素 7-O- β D-葡萄糖苷。

化合物VI: 黄色粉末, mp 190~192 °C。易溶于甲醇。FeCl₃ 反应阳性, 盐酸-镁粉反应阳性。Molish 反应阳性, 提示为黄酮类化合物。C₂₇H₃₆O₁₆ UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm: 259, 359 (MeOH)。经与芦丁对照品薄层比较, R_f 值及显色行为一致, 鉴定化合物VI为芦丁。

References

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae Sinicae Edit. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 28. Beijing: Science Press, 1980.
- [2] Jiangsu Province Institute of Botany. *Flora of Jiangsu* (江苏植物志) [M]. Nanjing: Jiangsu Sciences and Technology Press, 1977.
- [3] Hu J F, Feng X Z. New guaianolides from *Artemisia selengensis* [J]. *J Asia Nat Prod* (亚洲天然产物杂志), 1999, 1: 169-176.
- [4] Shen X K, Wang D Z, Jiang G R. The elementary pharmacological study on *Artemisia selengensis* Turcz [J]. *Prog Pharm Sci* (药学进展), 1999, 23(1): 41-43.
- [5] Zheng G Y, Chen H B, Deng D W, et al. Study on the antimicrobial action of *Artemisia selengensis* Turcz [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1998, 3(11): 72-76.
- [6] Markham K R, Ternai B, Syanley R, et al. Carbon-13 NMR studies of flavonoids-III naturally occurring flavonoid glycosides and their acylated derivatives [J]. *Tetrahedron*, 1978, 34: 1389-1397.

狭叶海桐挥发油的化学成分分析

穆淑珍¹, 汪 冶¹, 罗 波¹, 黄烈军¹, 杨小生¹, 郝小江^{1,2*}

(1. 贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵州 贵阳 550002;

2. 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204)

狭叶海桐 *Pittosporum glabratum* Lindl. var. *neriifolium* Rehd et Wils 为海桐科植物, 是同科同属植物光叶海桐的变种植物。狭叶海桐为常绿灌木, 以果实、根皮或全株入药。又名茶叶山枝茶、金刚摆。生于海拔 600~1 700 m 的山谷、山腹、山坡、溪边处。分布于贵州、湖北、湖南、江西、广东、广西等地^[1,2]。具有清热除湿、镇静、降压、消炎、退热、通经活血、敛汗之功效。主治黄疸病, 子宫脱垂等症。本文报道了用 GC-MS 分析了狭叶海桐根部挥发油的

化学成分。

1 实验部分

1.1 仪器与材料: HP 5890/HP5973 GC/MS 联用仪(美国惠普公司)。狭叶海桐根部为半干品, 2003年4月采于贵阳北郊花溪高坡, 经贵阳市医药研究所鉴定。乙醚(AR, 上海马路制药厂)。

1.2 挥发油提取: 将粉碎后的狭叶海桐根 100 g 用挥发油提取器进行提取 6 h, 油水经挥发油提取器的支管分层, 收集油层。得到浅黄色具有特殊香味的挥发油。

* 收稿日期: 2003-12-15

作者简介: 穆淑珍(1978-), 女, 安徽阜阳人, 在读硕士, 主要从事药用植物化学成分的研究与化学。

* 通讯作者 Tel: (0851) 3804492 E-mail: muzi0558@yahoo.com.cn