

通常在植物的挥发油中,含有大量的不含氧的萜烯类化合物,这些化合物结构相似但无论对生物活性还是对挥发油香气的贡献都较小,由于相互重叠,会干扰有强生物活性的含氧化合物的鉴定,不利于对植物生物活性组分的全貌的认识。虽然总挥发油中鉴定出的成分与分离后的两个部位中鉴定出的成分基本相同,但挥发油经极性段分离后,在两个部位中鉴定出的成分比总挥发油中鉴定出的成分要多 20 多个。在 3 个样品中,出峰时间在 35 min 左右都检出环氧石竹烯,当出峰时间大于 35 min,不含氧部位中检出的化合物也为含氧化合物。比较 3 个样品中出峰时间在 15~35 min 的成分(表 1 和 2),可看出,在混合挥发油中,只鉴定出 5 个含氧化合物,在含氧部位中鉴定出 14 个含氧化合物,抗菌活性高的组分如芳樟醇(质量分数 0.33%),香芹醇(质量分数 0.32%)等可在含氧部位检出,而在总挥发油中则检不出。相反在同一出峰时间范围,从挥发油不含氧部位中只检出了不含氧的倍半萜烯类化合物,

检出的数目也有所增加。另外,分离以后再分析,一些大量组分的量与总挥发油中的量差别也较大,例如具抗菌和抗真菌活性的防腐剂环氧石竹烯,在总挥发油中只检出 2.17%,但分离以后的两个部位中都检出环氧石竹烯,在含氧部位中检出 5.01%,在不含氧部位中检出 9.78%,质量分数大大提高。结果表明,这种分离方法简单,又可消除萜烯化合物对含氧组分分析的影响,提高一些微量组分和重叠组分的鉴定,可更好地阐述药用植物药理活性的物质基础。

#### References:

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae Sinicae Edita. *Flora Ripublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Vol 74. Beijing: Science Press, 1985.
- [2] Cong P Z. *Mass Spectroscopy in Natural Organic Chemistry* (质谱学在天然有机化学中的应用) [M]. Beijing: Science Press, 1987.
- [3] Yang D, Michel L, Chaumont J P, et al. Use of caryophyllene oxide as an antifungal agent in an *in vitro* experimental model of onychomycosis [J]. *Mycopathologia*, 1999, 148 (2): 79-82.

## 瘤果紫玉盘地上部分化学成分研究

赵保华<sup>1</sup>, 许琼明<sup>1</sup>, 邹忠梅<sup>1</sup>, 徐丽珍<sup>1\*</sup>, 杨世林<sup>2</sup>

(1. 中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京 100094; 2. 中药固体制剂制造技术  
国家工程研究中心, 江西 南昌 330006)

瘤果紫玉盘 *Uvaria kweichowensis* P. T. Li 为番荔枝科紫玉盘属植物。主要分布于我国的西南地区,在民间广泛应用于癌症、贫血和炎症的治疗<sup>[1,2]</sup>。文献报道<sup>[3]</sup>紫玉盘植物中主要含有多氧取代环己烯、番荔枝内酯、黄酮、生物碱等成分。本文主要报道从瘤果紫玉盘地上部分的氯仿提取物中分离得到 7 个化合物,经化学方法和波谱学方法分别鉴定为乌苏酸(I)、蒲公英赛醇(II)、佛手柑内酯(III)、延胡索乙素(IV)、大黄素(V)、 $\beta$ -谷甾醇(VI)、胡萝卜苷(VII)。化合物 I~V 为首次从紫玉盘属植物中分离得到。

### 1 仪器与试剂

熔点用 Fisher-Johns 型熔点测定仪测定(温度未校正);核磁共振用 Varian INOVA 600 型仪测定,TMS 为内标;EI-MS 和 FAB-MS 用 Micromass

Zabspec 高分辨率质谱仪。各种色谱用硅胶为青岛海洋化工厂出品。瘤果紫玉盘地上部分于 2002 年 6 月采自贵州黔西南地区,经中国医学科学院药用植物研究所李国强博士鉴定为 *U. kweichowensis*。

### 2 提取分离

瘤果紫玉盘地上部分 21 kg;粉碎,90%乙醇回流提取 3 次,提取液碱压浓缩得乙醇浸膏 2.2 kg。将浸膏分散于适量水中,分别以石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取多次,各部分萃取液浓缩,其中氯仿提取物 51 g。氯仿提取物经反复硅胶柱色谱,以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱,并结合 Sephadex LH-20 柱色谱,以氯仿-甲醇(50:50)洗脱,分离得到化合物 I~VII。

### 3 结构鉴定

化合物 I:白色无定型粉末,mp 283~285 °C;

收稿日期:2006-01-13

基金项目:国家自然科学基金资助项目(30472077);北京市自然科学基金资助项目(7052049)

\* 通讯作者 徐丽珍 Tel:(010)62899705 Fax:(010)62896313

$^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道乌苏酸<sup>[4]</sup>一致。

化合物Ⅱ：白色粉末，mp 278~281 °C；IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ ：3 486, 2 997, 2 933, 1 640, 1 384, 1 376, 1 037；EI-MS  $m/z$  (%)：426 ( $\text{M}^+$ , 35), 411 (20), 302 (62), 287 (30), 218 (25), 204 (100), 189 (20), 135 (35)； $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ：0.80 (3H, s, H-23), 0.82 (3H, s, H-24), 0.93 (3H, s, H-30), 0.94 (3H, s, H-27), 0.96 (3H, s, H-28), 0.97 (3H, s, H-29), 0.99 (3H, s, H-26), 1.09 (3H, s, H-25), 3.19 (1H, dd,  $J=4.2, 9.6$  Hz, H-3), 5.54 (1H, dd,  $J=5.0, 5.2$  Hz, H-15)； $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ：38.0 (C-1), 28.0 (C-2), 79.1 (C-3), 39.0 (C-4), 55.5 (C-5), 18.8 (C-6), 35.1 (C-7), 38.8 (C-8), 48.8 (C-9), 37.7 (C-10), 17.5 (C-11), 35.8 (C-12), 37.6 (C-13), 158.1 (C-14), 116.9 (C-15), 36.7 (C-16), 37.7 (C-17), 49.3 (C-18), 41.3 (C-19), 28.8 (C-20), 33.7 (C-21), 33.3 (C-22), 27.2 (C-23), 15.4 (C-24), 15.4 (C-25), 29.9 (C-26), 25.9 (C-27), 29.8 (C-28), 33.1 (C-29), 21.3 (C-30)。以上数据与文献报道蒲公英赛醇<sup>[5]</sup>基本一致。

化合物Ⅲ：白色粉末，mp 170~180 °C (升华)；IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ ：3 070, 2 950, 1 725, 1 620, 1 580, 1 470, 870, 760；EI-MS  $m/z$  (%)：216 ( $\text{M}^+$ , 100), 201 (30), 188 (12), 173 (60), 145 (25), 89 (10)； $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ：8.15 (1H, d,  $J=9.6$  Hz, H-4), 7.60 (1H, d,  $J=2.4$  Hz, H-2'), 7.14 (1H, s, H-8), 7.02 (1H, d,  $J=2.4$  Hz, H-3'), 6.27 (1H, d,  $J=9.6$  Hz, H-3), 4.27 (3H, s,  $-\text{OCH}_3$ )； $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ：161.2 (C-2), 112.6 (C-3), 139.2 (C-4), 149.6 (C-5), 112.7 (C-6), 158.4 (C-7), 93.9 (C-8), 152.7 (C-9), 106.2 (C-10), 144.8 (C-2'), 105.0 (C-3'), 60.1 ( $-\text{OCH}_3$ )。以上数据与文献报道佛手柑内酯<sup>[6]</sup>基本一致。

化合物Ⅳ：白色固体，mp 221~225 °C； $^{13}\text{C-NMR}$  (150 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ：111.3 (C-1), 147.1 (C-2), 147.1 (C-3), 108.8 (C-4), 129.5 (C-4a), 58.8 (C-5), 51.3 (C-7), 29.2 (C-8), 126.5 (C-8a), 36.2 (C-9), 128.4 (C-9a), 123.5 (C-10), 110.4 (C-

11), 144.8 (C-12), 149.9 (C-13), 128.3 (C-13a), 53.8 (C-4), 55.4, 55.9, 55.6, 59.4 ( $-\text{OCH}_3 \times 4$ )； $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ ：6.62 (1H, s, H-1), 6.73 (1H, s, H-4), 6.79 (1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-10), 6.88 (1H, d,  $J=8.4$  Hz, H-11), 3.85, 3.86, 3.87, 3.89 (各 3H, s,  $-\text{OCH}_3 \times 4$ )。以上数据与文献报道延胡索乙素<sup>[7]</sup>基本一致。

化合物Ⅴ：黄色粉末，mp 233~235 °C (升华)，FAB-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道大黄素<sup>[8]</sup>基本一致。

化合物Ⅵ：白色粉末，mp 146~148 °C；EI-MS  $m/z$  (%)：414 ( $\text{M}^+$ , 100), 396, 381, 329, 271, 255, 213, 145, 107, 81, 55；IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ ：3 440, 2 960, 2 920, 2 870, 1 460, 1 380, 1 050, 970, 960；与 $\beta$ -谷甾醇对照品混合熔点不下降，TLC、R<sub>f</sub>一致。

化合物Ⅶ：白色粉末，mp 292~294 °C，IR  $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$   $\text{cm}^{-1}$ ：3 400, 2 960, 2 930, 1 630, 1 460, 1 380, 1 360, 1 160, 1 100, 1 080, 1 020；与胡萝卜苷对照品混合熔点不下降，TLC、R<sub>f</sub>一致。

#### References:

- [1] Leboeuf F M, Cave A, Bhaumik P K, *et al.* The phytochemistry of the Annonaceae [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(12): 2783-2813.
- [2] Nkonya M H H, Weenen H, Koyl N J, *et al.* Cyclohexene epoxides, (+) pandoxide, (+)- $\beta$ -senepoxide and (-) pipoxide, from *Uvaria pandensis* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26 (9): 2563-2565.
- [3] Liu A, Xu L Z, Zou M, *et al.* Chemical constituents from *Uvaria species* [J]. *Foreign Med Sci: Tradit Chin Med*, (国外医学: 中医中药分册), 2001, 23(4): 195-203.
- [4] Wang Z J, Zhao Y Y, Tu G Z, *et al.* Studies on chemical constituents from *Prunella vulgaris* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1999, 34(9): 679-681.
- [5] Sakurai N, Yanguchi Y, Inoue T. Triterpenoids from *Myrica Rubra* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(1): 217-219.
- [6] Huang P, Zheng X Z, Lai M X, *et al.* Studies on chemical constituents of *Peucedanum medium* Dunn var. *garcile* Dunn ex Shan at Sheh [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2000, 25(4): 222-224.
- [7] Xu X H, Wang Z T, Yu G D, *et al.* Alkaloids from *Rhizoma corydalis* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2002, 33(6): 483-486.
- [8] Bao T N, Zhou Z Z, Zhang F, *et al.* Chemical constituents of *Buckwheat hulls* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2003, 15(3): 116-117.