

草豆蔻化学成分的研究(I)

山东省医学科学院药物研究所(济南 250001)

丁杏芭* 仲英 王晓静 左春旭

草豆蔻为姜科山姜属植物草蔻 *Alpinia katsumadai* Hayata 的种子团。生于山坡草丛或灌木林边缘,分布于台湾、福建、广东、广西、云南与海南岛等地^[1]。中国药典载本品性辛、温。归脾、胃经。主治燥湿健脾,温胃止呕。用于寒湿内阻,脘腹胀满,暖气呕逆,不思饮食^[2]。

草豆蔻主产于我国,主要用作健胃药,其挥发油含量约为 1.5%,对于它的组成国内外都有报道,但差别较大,为了发掘祖国医药宝库,对其挥发油成分进行了气相色谱-质谱分析^[3],并对其它化学成分进行了研究。现报道由草豆蔻除去挥发油的丙酮提取部分分离到的黄酮类化合物 6 个,经理化常数测定、光谱分析与文献对照,鉴定了其中 4 个,分别为:松属素(pinocembrin, I),小豆蔻明(cardamonin, II),山姜素(alpinetin, IV)和 7,4'-二羟基-5-甲氧基双氢黄酮(7,4'-dihydroxy,5-methoxy flavanones, VI),VI 为首次从本属植物中分得。

1 提取和分离

取干燥的草豆蔻粗粉 5 kg,水蒸汽蒸馏,晾干,丙酮提取,丙酮提取物经硅胶柱层析,氯仿-甲醇梯度洗脱,相同流分合并,分别再经硅胶柱层析分离纯化,得晶 I(约 0.3 g)、晶 II(约 2 g)、晶 III(约 1.8 g)、晶 IV(约 5 g)、晶 V(约 20 mg) 与晶 VI(约 30 mg)。

2 鉴定

晶 I:无色结晶,mp198℃~200℃,荧光灯下呈暗斑,氨熏后呈淡黄色荧光。分子式为 $C_{15}H_{12}O_4$,其 UV、IR、 1H 、 $^{13}CNMR$ 数据与文献^[4,5]报道的松属素的光谱数据一致,故鉴定晶 I 为松属素。

晶 II:橙黄色结晶,mp207℃~208℃,荧光灯下显暗斑,氨熏后仍为暗斑。分子式为 $C_{16}H_{14}O_4$,其 UV、IR、 1H 、 $^{13}CNMR$ 光谱数据与文献^[5,6]报道的小豆蔻明数据一致,故鉴定晶 II 为小豆蔻明。

晶 IV:无色结晶,mp223℃,荧光灯下呈兰紫色,喷 $AlCl_3$ 试液后呈浅兰色荧光,分子式为 $C_{15}H_{14}O_4$,

其 UV、IR、 1H 、 $^{13}CNMR$ 数据与文献^[5,6]报道的山姜素数据一致,故鉴定晶 IV 为山姜素。

晶 VI:暗黄色结晶,mp248℃~250℃,荧光灯下呈淡兰色,氨熏后呈淡黄色。分子式为 $C_{16}H_{14}O_5$ 。由紫外与位移试剂的紫外吸收光谱提示晶 VI 为双氢黄酮,并有 C_7-OH 。IR $_{KBr}$ cm^{-1} :3 250,2 990,2 950,1 625,1 595,1 550,1 470,1 360。 1HNMR (FX-90, TMS, DMSO- d_6) δ ppm:2.90(2 H, t, $C_3-2 H$),3.70(3 H, s, C_5-OCH_3),5.30(1 H, dd, $J=2.3 Hz$, 7.2 Hz, C_2-H),5.95(1 H, d, $J=1.8 Hz$, C_6-H),6.05(1 H, d, $J=1.8 Hz$, C_8-H),6.71(2 H, d, $J=3 Hz$, $C_{3',5'-2 H$),7.22(2 H, d, $J=3 Hz$, $C_{2',6'-2 H$)。EI-MS(m/z , %):286(M^+ , 74.04),285($[M-H]^+$, 54.83),193($[M-B 环]^+$, 28.42),167($[A_1+H]^+$, 100),166(A_1^+ , 39.68),138(31.62),120(B_3^+ , 38.55),97(1.17),95(8.31),94(2.55),77(2.84),69(13.13),65(7.64)。实验数据与文献^[5,7]报道的 7,4'-二羟基,5-甲氧基双氢黄酮的光谱数据基本一致。晶 VI 鉴定为 7,4'-二羟基,5-甲氧基双氢黄酮。

致谢:山东医科大学、中国医学科学院药物所代测紫外、红外、核磁共振光谱与质谱。

参考文献

- 1 《全国中草药汇编》编写组.全国中草药汇编(上册),北京:人民卫生出版社,1988.609
- 2 中华人民共和国药典委员会编.中华人民共和国药典(一部),广州:广东科技出版社,1995.212
- 3 丁杏芭,等.中草药,1993,24(6):293
- 4 Kuzoyanagi M, et al. Chemical and pharmaceutical Bulletin, 1983, 31(5):1544
- 5 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室编辑.黄酮体化合物鉴定手册.北京:科学出版社,1981.518,578
- 6 Kimura Y, et al. Yakugaku Zasshi, 1968, 88(2):239
- 7 Narbedo C, et al. J Nat Prod, 1981, 45(5):635

(1996-01-04 收稿)

* 丁杏芭 女,1965年毕业于南京药学院,现任山东省医学科学院药物研究所研究员、天然药物化学硕士研究生导师,享受1996年政府特殊津贴。为首或为主获省、部级科技进步奖3项,省卫生厅与省医学科学院科技成果奖6项;申报国家发明专利4项;获卫生部颁发的新药证书3张;为卫生部生物制品检定所提供药典用对照品3种;发表学术论文10余篇。