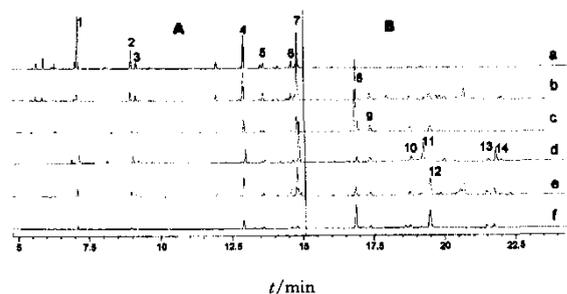


大的组分为莪术酮(22.44%,SFE法),在广西莪术(5.52%,SFE法)和温莪术(3.27%,SFE法)中则所含的量很少;温莪术中主要成分之一莪术二酮(15.99%,SFE法)在蓬莪术(1.44%,SFE法)和广西莪术(2.18%,SFE法)中的量甚微,因此可以考虑以莪术酮和莪术二酮的量来区别蓬莪术和温莪术。另外保留时间在20~21min的一组峰为广西莪术的特征峰。这些都可以作为不同品种莪术生药指纹图谱鉴别的依据。经分析,3个品种莪术油的色谱图可选14个峰作为莪术油的共有指纹峰,且它们的质量分数平均达到了80%以上,基本能代表和反映出3个品种莪术油所含的主要组分。



a~c 为水蒸气蒸馏法 d~f 为超临界 CO₂ 萃取法
a,d-温郁金 b,e-广西莪术 c,f-蓬莪术
a-c-SD d-f-SFE a,d-C. wenyujin
b,e-C. kwangsinensis c,f-C. phaeoaulis

图1 3个品种莪术提取物色主谱图

Fig. 1 Chromatogram of essential oil from *C. phaeoaulis*, *C. kwangsinensis*, and *C. wenyujin*

2.2 不同提取方法的比较:SD法提取莪术油的得油率分别为:蓬莪术1.80%、广西莪术1.20%、温莪术2.50%;SFE法得油率分别为:蓬莪术3.04%、广

西莪术1.97%、温莪术9.30%。SFE法比SD法得油率高1.5~3.5倍。结果还表明,温莪术不论是SFE法还是SD法,得油率都最高,且SFE法高于SD法1.7~3.7倍。

由图1可以看出,SFE法较SD法在高沸点组分明显增多,这主要由于高沸点成分难随水蒸气蒸馏出来,但在超临界CO₂流体中溶解度较好,因而可以被萃取出来。这些高沸点组分大多为含氧倍半萜类化合物,其中吉马酮、莪术二酮等已有较多报道,具有抗肿瘤等活性^[2]。另外超临界萃取过程温度低,避免了对热不稳定成分的破坏,也有利于挥发油的提取。超临界萃取法还具有绿色环保,无需回收溶剂等优点^[3,4],所以无论是从增加产油率还是提高药效考虑,超临界CO₂萃取法都要优于水蒸气蒸馏法。

2.3 莪术品种及产地间的组分差别:上述实验结果表明,不同品种莪术有很多共有成分,但质量分数差别较大;莪术酮、莪术二酮等成分在不同产地莪术中的量差别显著,可作为不同产地莪术鉴别的依据,同时也提示为保证莪术油制剂质量的稳定性需要明确莪术的品种。

References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1, 2005.
- [2] Wang Y, Wang M Z. Study on the quality of *Rhizoma Curcumae* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2001, 36(11): 849-853.
- [3] Li A Q, Yao C S, Hu X J, et al. Active composition of volatile oil from *Rhizoma Curcumae* in different original place [J]. *J Instrum Anal* (分析测试学报), 2002, 21(6): 67-69.
- [4] Chen S L, You J, Wang G J. Extraction of essential oil from *Curcuma phaeoaulis* by supercritical fluid extraction [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 31(12): 902-904.

假蓼包叶化学成分研究(II)

朱华旭¹, 闵知大²

(1. 南京中医药大学 植物药与新药研究中心, 江苏 南京 210029; 2. 中国药科大学 天然药化教研室, 江苏 南京 210009)

假蓼包叶 *Discocleidion rufescens* (Franch.) Pax et Hoffm. 为大戟科假蓼包叶属植物,《中国种子植物科属辞典》收载有该属植物,全世界共3种,分布于我国和琉球群岛,我国有 *D. rufescens* (Franch.) Pax et Hoffm. 一种,产于中部至西南

部^[1]。《中国中药资源志要》收载有 *D. rufescens* (Franch.) Pax et Hoffm., 生于路旁及干燥乱石滩中,分布于陕西、甘肃、河南、湖北、湖南、四川、贵州。根皮入药,具有清热解毒、泻水消积的功效,用于水肿、食积、毒疮^[2]。本实验运用天然药物化学的分离

收稿日期:2005-03-24

作者简介:朱华旭(1972-),女,江苏人,博士,助理研究员,主要从事天然药物化学和新药开发研究。

Tel: (025)86798399 E-mail: Huaxu 72@Yahoo.com.cn

精制方法,首次对其化学成分进行了系统的分离,已分离到的化学成分见文献[3]。自其地上部分分得 7 个化合物,通过光谱解析鉴定了其结构。香豆素化合物 1 个,为东莨菪内酯(scopolin, I);黄酮类化合物 1 个,为洋芹素-4'-O-β-D-葡萄糖苷(apigenin-4'-O-β-D-glucoside, II);三萜类化合物 1 个,为蒲公英赛醇(taraxerol, III);甾体类化合物 2 个,分别为豆甾醇(stigmasterol, IV)、β-谷甾醇(β-stitosterol, V);对苯醌类化合物 1 个,为对苯醌-2,5-二甲酸二甲酯(dimethyl benzoquinone-2,5-dicarboxylate, VI);苯酚类化合物 1 个,为 2-羟基苯甲酸(2-hydroxybenzoic acid, VII)。化合物 I~VII 均为首次从该属植物分得。

1 实验部分

1.1 植物:植物采自广西壮族自治区,品种经广西壮族自治区药检所赖茂祥老师鉴定,为大戟科假寥包叶属植物假寥包叶 *D. rufescens* (Franch.) Pax et Hoffm. 的地上部分。

1.2 仪器与材料:熔点测定用 X₄ 双目镜显微熔点测定仪测定(温度未校正);紫外用岛津 UV-2100 型光谱仪测定;红外光谱用 Nicolet Impact 410 型红外光谱仪测定;核磁用 JEOL 型核磁共振仪(¹H-NMR 400 MHz, ¹³C-NMR 100 MHz), TMS 为内标。实验所用硅胶和高效薄层色谱板由 Merck 公司生产。Sephadex LH-20 由 Amersham Pharmacia Biotech 公司生产。

1.3 提取与分离:假寥包叶干燥地上部分 5 kg, 95% 工业乙醇回流提取,减压浓缩至无醇味,浓缩液加水稀释后,分别以石油醚、醋酸乙酯、饱和正丁醇萃取,萃取液浓缩,得石油醚部分浸膏 132 g、醋酸乙酯部分浸膏 53 g、正丁醇部分浸膏 120 g。

石油醚部分浸膏 132 g 以硅胶(300~400 目)拌样(比例为 1:1),上硅胶柱(0.063~0.200 mm)色谱分离,以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱,在 100:20 流份分离得到化合物 V(20 mg)。

醋酸乙酯部分浸膏 53 g 以硅胶(300~400 目)拌样(比例为 1:1.5),上硅胶柱(0.063~0.200 mm)色谱分离,以二氯甲烷-甲醇梯度洗脱。二氯甲烷-甲醇 100:5 流份反复上硅胶柱(0.063~0.200 mm)色谱分离,分离得到化合物 III(10 mg, 二氯甲烷-甲醇 100:0)、化合物 IV(20 mg, 二氯甲烷-甲醇 100:2)、化合物 I(13 mg, 二氯甲烷-甲醇 100:1)。

正丁醇部分浸膏 120 g 以硅胶(300~400 目)拌样(比例为 1:1),上硅胶柱(0.063~0.200 mm)

色谱分离,以氯仿-甲醇梯度洗脱。氯仿-甲醇 100:10 流份再上硅胶柱(0.063~0.200 mm)色谱,分离得到化合物 VI(10 mg, 氯仿-甲醇 100:10);氯仿-甲醇 100:15 流份再上硅胶柱(0.063~0.200 mm)色谱,分离得到化合物 II(20 mg, 氯仿-甲醇 100:20)、化合物 VII(20 mg, 氯仿-甲醇 100:20)。

2 化合物的结构鉴定

化合物 I:黄色针晶,mp 203~205 °C,易溶于氯仿、甲醇等有机溶剂。UV365 nm 有淡蓝色荧光,香草醛-浓硫酸反应显紫色。经文献检索,其 NMR 谱图数据与东莨菪内酯一致^[4]。故将化合物 I 定为东莨菪内酯(scopolin)。

化合物 II:黄色粉末,mp 175~177 °C,易溶于甲醇。浓硫酸反应显亮黄色,盐酸-镁粉反应阳性,FeCl₃ 反应阳性, Molish 反应阳性,提示该化合物为黄酮苷类化合物。¹H-NMR(400 MHz, DMSO-d₆)谱 δ 12.95(1H, brs)为黄酮化合物 A 环 5 位羟基质子信号;δ 10.39(1H, s)为酚羟基质子信号。δ 6.86(1H, s)为 C 环 3 位质子信号;δ 6.81(1H, d, J=2.0 Hz), 6.43(1H, d, J=2.0 Hz)为 A 环上的两个质子信号,偶合常数 J=2.0 Hz,表明 A 环两个质子处于间位偶合关系,分别为 8 位和 6 位质子信号;δ 6.93(2H, d, J=8.8 Hz), 7.94(2H, d, J=8.8 Hz)为 B 环两组对称的质子信号,为 2'(6'), 3'(5')质子信号。δ 5.05(1H, d, J=7.6 Hz)为糖上端基质子信号。综上所述,推断该化合物可能为以洋芹素为苷元的单糖苷。¹³C-NMR(100 MHz, DMSO-d₆)谱 δ 99.8, 77.1, 76.4, 73.0, 69.5, 60.5 为糖上的碳信号,与文献中 β-D-葡萄糖甲苷中的葡萄糖信号一致。将该化合物原位水解后,薄层展开,以葡萄糖为对照,水解产物中的糖与葡萄糖的 R_f 值相同,薄层行为一致。经文献检索,其¹³C-NMR 谱图数据与洋芹素-4'-O-β-D-葡萄糖苷一致^[5]。故将化合物 II 定为洋芹素-4'-O-β-D-葡萄糖苷(apigenin-4'-O-β-D-glucoside)。

化合物 III:白色针晶,mp 251~253 °C,易溶于氯仿。香草醛-浓硫酸反应显紫红色, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。提示该化合物为三萜类化合物。将该化合物与已知的三萜类化合物进行对照,该化合物的理化常数和波谱数据与蒲公英赛醇一致^[6]。故将化合物 III 定为蒲公英赛醇(taraxerol)。

化合物 IV:白色针晶,mp 168~170 °C,易溶于石油醚、氯仿等有机溶剂,不溶于水。[α]_D²⁵-50°(c=2, CHCl₃),香草醛-浓硫酸反应显黑紫色, Liebermann-Burchard 反应呈阳性,提示该化合物为甾体

类化合物。经文献检索,其 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3)谱图数据与豆甾醇一致^[6]。故将化合物IV鉴定为豆甾醇(stigmasterol)。

化合物V:无色针晶,mp 140~142 °C,易溶于氯仿、醋酸乙酯。Liebermann-Burchard反应呈紫黑色。提示该化合物为甾体化合物。IR叠谱与 β -谷甾醇数据一致;与标准品进行薄层色谱对照,Rf值及显色行为均一致,且与标准品的混合熔点不下降。故将化合物V鉴定为 β -谷甾醇(β -stosterol)。

化合物VI:淡黄色针晶,mp 128~130 °C,易溶于氯仿、甲醇等有机溶剂。香草醛-浓硫酸反应显紫色,UV 365 nm有荧光。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3)谱示有5个碳信号,低场区 δ 186.5为羰基碳原子信号, δ 176.3, 56.4分别为甲氧羰基中羰基和甲氧基的碳信号, δ 157.0, 107.2为双键的烯碳信号; $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)谱 δ 5.79(1H)为双键的烯质子信号, δ 3.75(3H, s)为甲氧基的甲基质子信号;由此可以推断,该化合物为对称的苯醌类化合物。其结构可能为以下两种(图1)。

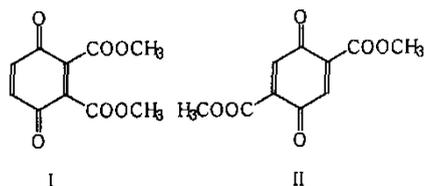


图1 化合物I和II的化学结构

Fig. 1 Chemical structure of compounds 1 and 2

经文献检索,其理化性质和NMR谱图数据与结构II一致^[7,8]。故将化合物VI定为对苯醌2,5-二甲酸二甲酯(dimethyl benzoquinone-2,5-dicarboxylate)。

化合物VI:淡棕色针晶,mp 142~144 °C,溶于氯仿、甲醇。UV 365 nm有淡蓝色荧光, FeCl_3 反应阳性。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3)谱示有4个质子信号,在 δ 6~8之间; δ 7.86(1H, dd, $J=7.6, 1.6$ Hz), 7.46(1H, m, $J=15.6, 6.8, 2.0$ Hz), 6.94(1H, m, $J=8.4, 0.4$ Hz), 6.87(1H, m, $J=15.6, 6.8, 1.2$ Hz);推断该化合物为四取代的苯环衍生物。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3)谱示有7个碳信号,其中 δ 111.0, 117.6, 119.3, 130.7, 136.7, 161.9为苯环的6个碳原子信号; δ 174.0为与苯环相连的羰基碳信号;推断该化合物的取代基为羟基和羧基。根据取代基对苯环质子化学位移值的影响,利用公式 $\delta=7.26+\sum Z_i$ 计算,与实测值进行对照;确定化合物VI的结构为:2-羟基苯甲酸(2-hydroxybenzoic acid)。

References:

- [1] Hou K Z. *A Dictionary of the Families and Genera of Chinese Seed Plants* (中国子植物科属辞典) [M]. Beijing: Science Press, 1982.
- [2] The China Medicinal Materials Group. *Main Record of Resource of Chinese Material Medicine in China* (中国中药资源志要) [M]. Beijing: Science Press, 1994.
- [3] Zhu H X, Min Z D. Study on chemical constituents of *Discoledion rufescens* (Franch.) Pax et Hoffm. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2004, 35(11): 1220-1221.
- [4] Gunasekera S P, Cordell G A, Farnsworth. Constituents of *Nealchornea Yapurensis* (Euphorbiaceae) [J]. *J Nat Prod*, 1980, 43(2): 285.
- [5] Agrawal P K. *Carbon- $^{13}\text{C-NMR}$ of Flavonoids* [M]. New York: Elsevier Scientific Pub Co., 1989.
- [6] Viqar V A. *Handbook of Natural Products Data* [M]. 2nd ed. New York: Elsevier Scientific Pub Co., 1994.
- [7] Hoffle G. $^{13}\text{C-NMR}$ -spektroskopie chinoider verbindungen- I [J]. *Tetrahedron*, 1976(32): 1431-1436.
- [8] Anne B P, Hall H K. Dimethyl benzoquinone-2,5-dicarboxylate [J]. *J Org Chem*, 1985, 50: 5417-5419.

敬告读者

《中草藥》杂志编辑部尚存部分过刊合订本,包括:1974-1975年、1976年、1979年、1985-1994年(80元/年)、1995-1997年(110元/年)、1998年(120元/年)、1999年(135元/年)、2000年(180元/年)、2001-2003年(200元/年)、2004年(220元/年)。1996年增刊(50元)、1997年增刊(45元)、1998年增刊(55元)、1999年增刊(70元)、2000年增刊(70元)、2001年增刊(70元)、2002年增刊(65元)、2003年增刊(65元)、2004年增刊(65元)、2005年增刊(65元)。欢迎订购。订购者请直接与《中草藥》杂志编辑部联系。

电话:(022) 27474913 23006821 传真:(022) 23006821 E-mail: zcyzjb@tjipr.com