

(%) : 566(18), 149(20), 135(8), 43(100)。上述数据与文献^[3]报道的异银杏双黄酮一致。

化合物 X : 白色针状结晶, mp 240°C, ¹H-NMR (D₂O) δppm : 3.99(1 H, t, J = 2.9 Hz, C₂-H), 3.65(2 H, t, J = 9.7 Hz, C_{1,3}-H), 3.55(3 H, s, OCH₃), 3.50(2 H, dd, J = 2.9, 9.7 Hz, C_{4,6}-H), 3.02(1 H, t, J = 9.6 Hz, C₅-H)。¹³C-NMR (D₂O) δppm : 86.5(C₅), 74.4

(C₂), 74.1(C_{4,6}), 73.5(C_{1,3}), 61.8(OCH₃)。MS m/z (%) : 87(55), 73(100), 57(30)。上述数据与文献^[3]报道的红杉醇一致。

参考文献

- 1 徐丽珍,等. 植物学报, 1993, 35(2): 138
- 2 顾世海,等. 中国中药杂志, 1995, 20(2): 105
- 3 顾云龙,等. 植物学报, 1990, 32(7): 571
- 4 杨春澍,等. 药学报, 1991, 26(2): 128

(1996-05-13 收稿)

蛇床子化学成分的研究

江苏省药物研究所(南京 210009) 张新勇* 向仁德

摘要 从蛇床子醇提物中经硅胶柱层析分得 5 个结晶性化合物, 经鉴定分别为佛手柑内酯(bergapten, I)、蛇床子素(osthol, II)、异虎耳草素(isopimpinellin, III)、cnidimol B(IV)和别异欧前胡素(alloisoimperatorin, V)。其中 cnidimol B 为非香豆素成分, 其结构为色原酮, 化合物 V 是首次从该植物中分得。

关键词 蛇床子 香豆素 色原酮 别异欧前胡素

中药蛇床子为伞形科蛇床属植物蛇床 *Cnidium monnieri* (L.) Cusson 的果实, 始载于《神农本草经》^[1], 列为上品, 味辛、苦, 性温, 具散寒、祛风、燥湿、杀虫、止痒和壮阳等功能。用于湿痹腰痛、阴痒带下, 阴道滴虫、湿疹、皮肤瘙痒、阳萎和宫冷不孕^[2]等。据近代药理研究蛇床子有抗组织胺^[3]、抗真菌^[4]、抗变态反应^[5]、抗肿瘤^[6,7]等作用。

蛇床子主要含香豆素类化合物^[8~11], 依其结构有线型呋喃香豆素与角型呋喃香豆素之分, 生物活性也相应有所区别^[4]。现报道了在对蛇床子化学成分研究中分离并鉴定的 5 个化合物, 分别为佛手柑内酯(bergapten, I), 蛇床子素(osthol, II), 异虎耳草素(isopimpinellin, III)、cnidimol B(IV)和别异欧前胡素(alloisoimperatorin, V)。化合物 IV 为非香豆素类成分, 其结构为色原酮, 化合物

V 为首次从该植物中分离得到, 其结构推定如下。

化合物 V : 为淡黄色片状结晶, mp 232°C~234°C, 薄层层析板在紫外灯下观察显土黄色荧光, 异羟肟酸铁反应呈紫红色。UV 光谱(EtOAc)在 272 nm 和 311 nm 显示香豆素类化合物特征吸收。IR 光谱提示有羟基(3333 cm⁻¹), 羰基(1723 cm⁻¹), 870 cm⁻¹ 为呋喃环吸收, 其环上的 2 个质子的化学位移从核磁¹H-NMR (DMSO), 7.10(C₇-H, d, 3 cps), 8.00(C₂-H, d, 3 cps) 得到证实, 至此, 从上述测试数据已证明该化合物为一呋喃香豆素无疑。同时从¹H-NMR, 10.37 ppm 一单峰, 经重水交换而消失, 并用三氟醋酐酰化后-OH 峰消失, 而 C₃-H, C₄-H 的化学位移向低场移动证明该羟基是连结在苯环 5 位碳原子上。另从高分辨质谱 270.2826(M⁺)分

* Address: Zhang Xinyong, Jiansu Institute of Materia Medica, Nanjing

张新勇 1992年毕业于中国药科大学中药制药专业, 并获得工学学士学位, 现为江苏省药物研究所植化室研究实习员, 主要从事天然药物化学以及中药的研制开发工作。几年来, 在向仁德老师的指导下, 主要承担了国家自然科学基金项目: 蛇床子可水溶性化学成分抗化学致癌剂的研究和国家新药研究管理中心项目: 二类中药蛇床子总香豆素软膏治疗银屑病的研究。

子离子峰得分子式 $C_{16}H_{14}O_4$ ，提示在呋喃香豆素母核尚有一个 C_5H_9 的侧链且连结在 8 位碳原子上，从 1H NMR δ 3.72 (2 H, d, 7 cps), 5.12 (1H, t, 7 cps) 以及 1.62 (3 H, s), 1.79 (3 H, s) 和质谱给出的 69 质量单位的碎片离子得到证实，其连接方式为 $-CH_2-CH=C-(CH_3)_2$ 根据上述光谱分析得出该化合物的结构式见图 1。



图 1 化合物 V 的化学结构式

1 仪器和试剂

熔点测定用 Yanco 微量熔点仪 (温度计未校正)，红外用美国伯乐公司生产的 FTS-40 型 (金刚钻附件) 红外测定仪，紫外为 Perkin-Elmer Lambda-2 型紫外可见测定仪测定，质谱为 JMS-D300 质谱分析仪测定，核磁共振光谱为 BRUKER ACF-300 核磁共振光谱仪测定，柱层析硅胶系青岛海洋化工厂生产的 160~200 目粗孔硅胶和 400 目薄层层析用硅胶。

2 提取和分离

生药蛇床子 10 kg, 95% 乙醇提取 3 次，浓缩后得浸膏，加适量硅胶拌合后进行硅胶柱层析，用石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱，得结晶 I、II、III 及一粗分物。将粗分物伴样以低压柱层析 (0.8 MPa 压力)，石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱得结晶 IV、V。

3 鉴定

结晶 I：乙醇重结晶，为白色针状结晶。mp 194℃~195℃，薄层层析后紫外灯下可见草绿色荧光，异羟肟酸铁反应阳性。UV 光谱和 IR 光谱均与佛手柑内酯的文献报道^[12,13] 一致，并与标准品测混合熔点不下降，故鉴定晶 I 为佛手柑内酯。

结晶 II：无色柱状结晶 (乙醇)，mp 82℃~83℃，薄层层析展开后紫外灯下观察为兰

紫色荧光，异羟肟酸铁反应阳性，UV 光谱和 IR 光谱与蛇床子素文献^[14] 报道一致，与标准品测混合熔点不下降，鉴定其为蛇床子素。

结晶 III：草绿色针状结晶 (乙醇)，mp 149℃~145℃，薄层层析展开后紫外灯下观察为棕黄色荧光，异羟肟酸铁反应为阳性，UV 光谱和 IR 光谱与文献^[12,13] 报道的异虎耳草素一致，并与标准品测混合熔点不下降，故确证晶 III 为异虎耳草素。

结晶 IV：乙酸乙酯重结晶，为无色针状结晶，mp 212℃~213℃。薄层层析展开后紫外灯下观察无荧光，异羟肟酸铁反应为阴性，推测为非香豆素类化合物。UV λ_{max}^{EtOH} nm: 233, 250, 257, 299, λ_{min}^{EtOH} nm: 226, 243, 270; IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3 420, 3 320, 3 100, 2 930, 2 860, 1 660, 1 624, 1 585, 1 360, 1 240, 853, 748; 1H NMR (DMSO- d_6 为溶剂, TMS 内标) δ ppm: 1.20 (3 H, s), 2.36 (3 H, s), 3.23 (2 H, d, J=9 Hz), 3.73 (2 H, s), 5.0 (1 H, t, J=9 Hz), 6.08 (1 H, s), 6.33 (1 H, s), 4.55 (1 H, s), 4.71 (1 H, t) 12.48 (1 H, s); HRMS M^+ 292.2869 分子式为 $C_{15}H_{16}O_6$ (计算值 292.2878)。低分辨质谱 m/z: 292 (M^+) 261, 243, 217, 189。根据上述光谱测试数据，与文献^[15] 报道的 cnidimol B 一致，并与标准品测混合熔点不下降，故鉴定晶 III 为 cnidimol B，结构为色原酮，化学结构式见图 2。

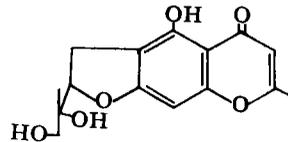


图 2 化合物 IV 的化学结构式

结晶 V：片状淡黄色结晶 (乙酸乙酯)，mp 232℃~234℃，薄层层析展开后紫外灯下观察为土黄色荧光。UV λ_{max}^{EtOAc} nm: 252, 264, 272, 311。IR $\nu_{cm^{-1}}$ (金刚钻附件): 3 333, 3 090, 3 050, 2 984, 1 724, 1 640, 1 600, 1 480, 1 365, 1 345, 1 272, 1 211, 1 129, 1 090, 870, 750. 1H NMR δ ppm (DMSO): 1.62 (3 H, s),

1.79(3 H,s),3.72(2 H,d,7 cps),7.10(1 H,d,3 cps),8.00(1 H,d,3 cps),8.21(1 H,d,10 cps),10.37(1 H,s),加重水此峰消失。其他不变;三氟醋酐酰化后,此峰也消失,且3-H、4-H化学位移向低场移动至6.37(1 H,d),8.17(1 H,d),证明此-OH位于苯环5位碳原子。从以上光谱数据与文献报道^[16]别异欧前胡素一致,且与标准品测混合熔点不下降,确证此化合物为别异欧前胡素。

致谢:紫外光谱由中国药科大学分析室提供,核磁共振光谱得到了金陵石油化工公司研究院帮助,红外光谱和质谱由江苏省理化测试中心测定。

参考文献

- 1 孙星衍,等.神农本草经.上海:商务印书馆,1955.32
- 2 中国医学科学院药物研究所,等.中药志.第三册.北

- 京:人民卫生出版社,1984.593
- 3 小冢睦夫:国外医学-中医中药分册,1984.(5):59
- 4 Gisho H,et al. Shoyakugaku Zasshi,1984,38:221
- 5 陈志春,等.药学学报,1988,23:96
- 6 刘德祥,等.中药通报,1988,13(11):40
- 7 Hideji I,et al. Shoyakugaku Zasshi,1982,36:145
- 8 石贵德.植物研究杂志(日),1972,47:326
- 9 Akiniye B,et al. Shoyakugaku Zasshi,1985,39:282
- 10 向仁德.中草药,1984,15(9):14
- 11 向仁德.中草药,1986,17(2):6
- 12 Lee K H,et al. J Pharm Sci 1969,58:681
- 13 Taito O S. J Pharm Sci,1964,53:231
- 14 Kuznetsova G A. Nauka Publisbers (USSR),1967.122
- 15 馬場さみ汇,等.生药学杂志(日),1985,39(4):282
- 16 张涵庆,等.药学通报,1980,15(9):2

(1996-10-03 收稿)

川明参营养化学成分的研究

渝州大学(重庆 630033)
南京超新生物制品公司
西南农业大学动物养殖学院

邵承斌* 李宏
吴鹤麟
俞纯方

川明参 *Chuanminshen violaceum* Shen et Shan 俗称明参,为伞形科川明参属植物^[1]的干燥根,四川特产,主要分布于四川,湖北等地,多为人工栽培,较少野生,其药用功效为祛风解热、补肺镇咳^[2],为滋阴要药。在产地,川明参常作为滋补品食用,适用于病后补虚和强壮身体。川明参为药食同源植物,产量高,经济效益好。在川北巴中渔溪,为当地农民主要经济作物之一。但直到目前,尚未见有对这一资源的系统研究报道。本文初步研究了川明参一般化学成分及主要营养成分含量,为进一步开发利用这一宝贵资源提供依据。

1 材料与仪器

1.1 材料和方法:川明参:购自巴中渔溪农贸市场,经鉴定为伞形科川明参属植物 *Chuanminshen vio-*

laceum Sheh et Shan^[1]的干燥根。

化学试剂:除特殊注明外,均为 AR 级。

仪器:751 紫外分光光度计,日立 835-50 型氨基酸自动分析仪等。

1.2 方法:按文献^[3]方法,制备川明参乙醚提取物、乙醇提取物和水提取物作一般化学成分鉴别。按硫酸苯酚法^[4]测定总糖和还原糖含量。用微量凯氏定氮法测定蛋白质含量。氨基酸自动分析仪测定氨基酸含量。按文献^[5]方法,略加修改测定总磷脂含量。

2 结果

2.1 多糖和还原糖含量:以葡萄糖标准品为准,测得川明参多糖含量为 $81.296 \pm 1.66\%$,还原糖含量为 $1.930 \pm 0.18\%$ 。

2.2 蛋白质和氨基酸:用凯氏定氮法测得川明参粗

* 邵承斌,男,西南农业大学硕士,渝州大学副研究员。专业方向和主要兴趣:麦类作物发育生理,天然产物的提取、分离及其在医药保健领域的应用。主要研究成果:麦穗分化期间叶片和幼穗含量及转化酶活力的变化;蚓激酶临床前研究;川明参研究等。