

$\lambda(\text{AlCl}_3 + \text{MeOH})$: 275, 299, 342, 383; $\lambda(\text{AlCl}_3 + \text{HCl} + \text{MeOH})$: 275, 300, 343, 383, $\lambda(\text{NaOAc} + \text{MeOH})$: 269, 324; $\lambda(\text{NaOAc} + \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{MeOH})$: 269, 326。 $^1\text{H NMR}(\text{DMSO}-d_6, \text{TMS})\delta\text{ppm}$: 12.92(1 H, s, D_2O 可交换), 8.26(2 H, d), 7.25(2 H, d), 6.36(1 H, s), 6.80(1 H, d), 6.49(1 H, d), 3.87(3 H, s), 5.07(1 H, d), 4.54(1 H, d), 3.50~3.70(10 H, m), 1.15(3 H, d)。以上数据与文献^[10]对照鉴定 VI 为刺槐素-7-O-芸香糖甙。

黄酮甙水解按常规方法进行。

参 考 文 献

1 青海生物研究所编, 青藏高原药物图鉴, 西宁: 青海人民

出版社, 1976. 210
2 陈 宁, 等. 兰州大学学报(自然科学版), 1988, 24(4): 160
3 郑尚珍, 等. 植物学报, 1992, 34(9): 705
4 陈 杰, 等. 中草药, 1987, 18(7): 290
5 丛浦珠. 质谱学在天然有机化合物中的应用. 北京: 科学出版社, 1987. 818
6 口冲太七郎, 等. 药学杂志(日), 1970, 80: 1296
7 申凤玉, 等. 中草药, 1982, 13(10): 439
8 Kumamoto H. Agric Biol Chem, 1985, 49: 2613
9 中科院上海药物研究所植化室. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1981. 399
10 徐礼焱, 等. 药理学学报, 1987, 22(4): 318

(1996-12-16 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of *Eriostachys Elsholtzia* (*Elsholtzia eriostachys*) I .
Isolation and Identification of Flavonoids Constituents

Sun Liping, Li Xiurong, Zheng Shangzhen, et al

Six flavonoids have been isolated from *Elsholtzia eriostachys* Benth. Their structures were elucidated on the basis of spectral and chemical methods as: luteolin-5-O- β -D-glucoside (I), luteolin-7-O- β -D-glucoside (II), hyperoside (III), morin-7-O- β -D-glucoside (IV), isoskranetin-7-O- β -D-neohesperidoside (V) and acatetin-7-O- β -D-rutinoside (VI).

祁州漏芦化学成分的研究

山东省医科院药物研究所(济南 250062) 陈 莉* 丁杏芭

摘 要 从祁州漏芦根中共分得 14 个化合物, 经光谱分析、理化性质与标准图谱及已知化合物对照, 鉴定了其中的 11 个化合物, 它们分别为 β -谷甾醇(I), 牛蒡子酸(arctic acid, II), 棕榈酸(palmitic acid, III), 牛蒡子醛(arctinal, IV), 正二十四烷酸(n-tetracosanoic acid, V), 胡萝卜甙(VI), 蜕皮甾酮(ecdysterone, VII), 蔗糖(IX), 漏芦甾酮(rhapontisterone, X), 土克甾酮(turkesterone, XI), 麦芽糖(XII)。其中 II、VI、VII、XI 和 XII 为首次从该属植物中分得。

关键词 祁州漏芦 噻吩 蜕皮激素 长链脂肪酸

祁州漏芦 *Rhaponticum uniflorum* (L.) DC. 是一味常用中药, 为中国药典收载。具有清热、解毒、消肿、下乳汁的功效, 始载于《神农本草经》, 列为上品, 有“下乳汁……轻身益

气, 耳目聪明, 不老延年”的记载^[1]; 蒙医用它干燥花主治感冒、心热痢疾、血热及传染性热疾。我们从祁州漏芦根中分得 14 个化合物, 本文报道其中 11 个化合物的鉴定。它们

* Address: Chen Li, Institute of Materia Medica, Shandong Academy of Medical Sciences, Jinan
陈 莉, 1988 年毕业于中国药科大学化学制药专业, 获学士学位。1993 年考入山东省医学科学院药物所, 1996 年 7 月获硕士学位。分配至中国药科大学天然药化教研究工作, 主要从事教学及科研工作, 目前的科研工作主要是“祁州漏芦活性成分的研究”及“丹参的综合开发利用”等。

分别为 β -谷甾醇(I)、牛蒡子酸(arctic acid, II)、棕榈酸(palmitic acid, III)、牛蒡子醛(arctinal, IV)、正二十四烷酸(n-tetracosanoic acid, V)、胡萝卜甙(VI)、蜕皮甾酮(ecdysterone, VII)、蔗糖(XI)^[12]、漏芦甾酮(rhapontisterone, X)、土克甾酮(turkisterone, XI)、麦芽糖(MII)^[7,13]。其中化合物I、V、VI、IX和XIII为首次从该属植物中分得。

1 仪器和材料

药材采自山东省青州地区(1994-10),经山东省中医药研究所彭广芳研究员鉴定其原植物为*R. uniflorum*(L.)DC.

熔点测定用b型熔点测定仪(温度计未校正),红外光谱用Perkin-Elmer 783型仪测定;紫外光谱用UV-2201紫外分光光度计测定;核磁共振谱用VXR-300型核磁共振光谱仪测定,TMS为内标;质谱用MS-50、DMS-DX 300型质谱仪测定。

2 提取分离

祁州漏芦干燥根10 kg,粉碎,加石油醚用索氏提取器提取,回收溶剂后得浸膏123 g。经硅胶柱层析,石油醚-丙酮梯度洗脱得晶I、II、III、IV、V和VI。

石油醚提取后的残渣晾干,用乙醇提取,减压回收乙醇,得总浸膏。然后分别用氯仿、正丁醇萃取,回收溶剂,得氯仿部位45.5 g,正丁醇部位194 g。氯仿部位经硅胶柱层析,分别用石油醚-乙酸乙酯、氯仿-甲醇梯度洗脱,得晶VII、VIII和IX。正丁醇部位经反复硅胶柱层析,氯仿-甲醇梯度洗脱,得晶X、XI、XII、XIII和XIV。

3 鉴定

晶I:白色针晶,mp154℃~156℃(丙酮),Liebermann-Burchard反应阳性。与已知化合物 β -谷甾醇红外光谱一致^[9],熔点相同且混合熔点不下降,共TLC Rf值一致,故鉴定I为 β -谷甾醇。

晶II:桔黄色结晶,mp214℃~216℃(石油醚),分子式 $C_{32}H_{50}O_2S_2$ 。IR、UV、¹HNMR

和EI-MS数据与文献^[2,3]报道的牛蒡子酸的光谱数据一致,故鉴定晶II为牛蒡子酸。

晶III:白色颗粒状结晶,mp57℃~59℃(丙酮),分子式 $C_{16}H_{32}O_2$,IR、EI-MS数据与文献^[1]报道的棕榈酸的光谱数据一致,故鉴定晶III为棕榈酸。

晶IV:橙黄色片状结晶,mp92℃~93℃(石油醚),分子式 $C_{12}H_{18}OS_2$,UV、IR、¹HNMR和EI-MS数据与文献^[4]报道的牛蒡子醛的光谱数据基本一致,故鉴定晶IV为牛蒡子醛。

晶V:白色结晶,mp72℃~73℃(石油醚-丙酮)。分子式 $C_{24}H_{48}O_2$,IR、EI-MS数据与同类化合物的标准图谱^[10,11]对照相近似,鉴定晶V为正二十四烷酸。

晶VI:白色粉末状结晶,mp308℃(dec.) (无水乙醇),分子式 $C_{35}H_{60}O_6$,IR数据与文献报道的胡萝卜甙一致,与已知品共TLC Rf值一致,故鉴定晶VI为胡萝卜甙。

晶VII:白色针晶,mp230℃~231℃(氯仿-甲醇)。分子式 $C_{27}H_{44}O_7$,UV、IR、¹HNMR和FAB-MS、EI-MS数据与文献^[7,6]报道的蜕皮甾酮的光谱数据基本一致,鉴定晶VII为蜕皮甾酮。

晶X:白色结晶,mp234℃~236℃(氯仿-甲醇),分子式 $C_{27}H_{44}O_8$ 。UV、IR、¹HNMR和FAB、EI-MS光谱数据与文献^[5]报道的漏芦甾酮的光谱数据基本一致,鉴定晶X为漏芦甾酮。

晶XI:白色结晶,mp196℃~198℃(氯仿-甲醇),分子式 $C_{27}H_{44}O_8$,UV、IR、¹HNMR和FAB-MS光谱数据与文献^[5,8]报道的土克甾酮的光谱数据基本一致,鉴定晶XI为土克甾酮。

参考文献

- 1 清·顾观光重辑.神农本草经.卷二.1955.38
- 2 Sence J W, et al. J Amer Chem Soc, 1947, 69: 270
- 3 Tsutomu W, et al. Agric Biol Chem, 1986, 50(3): 565
- 4 果德安,等.中草药, 1992, 23(4): 178
- 5 果德安,等.药学学报, 1991, 26(6): 442
- 6 Nakano K, et al. Phytochem, 1983, 22: 2320

- 7 丛浦珠编. 质谱学在天然有机化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1987. 923
- 8 Werawattanamet K, et al. J Nat Prod, 1986, 49: 365
- 9 Salm N P, et al. Phytochem, 1971, 10: 1949
- 10 Heller S R, et al. EPA/WIH Mass Spectral Data Base. vol 3. US Government Printing office, Washiton, 1978.

2090

- 11 Sadtler Infrared Grating Spectra. vol 11~12. 10275K
- 12 Sadtler Infrared Grating Spectra. vol 1~2. 563K
- 13 Perkin Elmer Library of Infrared Spectra. PE 043A

(1996-08-19 收稿)

银州柴胡挥发油化学成分的研究

西安医科大学药学院(710061) 李映丽* 韩 强 吕居娴 王军亮** 赵玉英***

银州柴胡为伞形科柴胡属植物银州柴胡 *Bupleurum yinchowense* Shan et Y. Li 的根, 分布于陕西、甘肃、宁夏及内蒙古等省区^[1], 是陕、甘、宁中药柴胡主流品种之一^[2], 被认为是柴胡各品种中品质最优的一种^[1]。柴胡具和解退热, 疏肝解郁、升提中气的功效, 其有效成分主要为皂甙和挥发油^[3]。为探讨银州柴胡品质及挥发油成分, 我们对其根挥发油进行了 GC-MS-DS 分析, 从中鉴定了 88 个化合物。

1 材料及样品制备

银州柴胡采自陕西省神木县(1974-07), 经陕西省药检所中药室严智慧主任鉴定。取其根粉碎成粗粉(过二号筛)10.0 g, 置挥发油提取器中提取, 得浅黄棕色挥发油。根挥发油的收率为 0.129%, 地下部分挥发油的收率为 0.065%。

2 仪器及实验条件

GC: 岛津 GC-7AG 气相色谱仪。SE-54 石英毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm), 柱温 60℃~220℃, 3℃/min, 气化室温度 230℃, 载气为氮气, 柱前压 46.03×10^3 Pa, 分流比 50:1, 进样量 0.5 μ L。

GC-MS: Rye-204 气相色谱仪。SE-54 石英毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm), 载气为氮气, 柱前压 78.45×10^3 Pa, 进样量 0.2 μ L, 其余同前。VG-MM-7070H 质谱仪, 离子源 EI, 温度 200℃, 分辨率 500, 加速电压 4 kV, 电子能量 70 eV, 扫描范围 20~400

amu, 扫描速度 1 s/dec。

DS: KY-GC/MS-2S₂ 型数据处理系统。

3 结果与讨论

3.1 样品不经处理, 直接进样, 得到重建色谱离子流色谱图和质谱数据。确定各对应组分质谱数据和扫描峰号, 经 KY-GC/MS-DS₂ 型数据处理系统对其内存 NBS 谱库自动检索并打印结果, 核对标准质谱图及有关资料, 从分出的 215 个峰中, 鉴定出 88 个化合物。相对百分含量用峰面积归一化法, 以总离子流图所得含量做参考, 由 KY-GC/MS-DS₂ 系统计算得到结果, 各主要化学成分的相对百分含量如下: 乙酸 0.01, 戊醛 0.01, 1-戊醛 0.02, 己醛 0.02, Z- α -呋喃甲醛 0.05, 1-己醇 0.07, 庚醛 0.08, 戊酸 0.03, [Z]-2-庚烯醛 0.02, 苯甲醛 0.02, 庚醇 0.11, 1-辛烯-3-醇 0.05, 2-戊基呋喃 0.01, 2-辛酮 0.03, 辛醛 0.27, 己酸 0.38, 3-辛烯-2-酮 0.03, 2-辛烯醛 0.14, 氧化芳樟醇 0.07, 二甲基苯乙烯 0.05, 2-壬酮 0.04, 正十一烷 0.34, 芳樟醇 0.20, 壬醛 0.18, 庚酸 0.20, 反式-松香芹醇 0.04, 2-茨酮 0.01, 1-(1,4-二甲基-3-环己烯-1-基) 乙烯酮 0.01, 2-壬烯醛 0.65, 茨醇 0.11, 壬醇 0.03, 4-萜品烯醇 0.04, 萘 0.05, AR-甲基-苯乙酮 0.01, α -萜品醇 0.13, 桃金娘烯醇 0.04, 桃金娘烯醇 0.10, 癸醛 0.24, 正-2, 4-壬二烯醛 0.31, 辛酸 0.26, 反式-葛缕醇 0.01, 2-异丙基-5-甲

* 李映丽, 教授, 西安医科大学药学院生药教研室主任, 主要研究方向: 生药的资源鉴定, 品质评价, 活性成分的研究及天然药物的资源开发利用研究。近年主持和参与省部级及自然科学基金项目 10 项, 获科研经费 30 余万元, 其中, 陕西省中药普查的研究获 1990 年陕西省科技进步二等奖。公开发表论文 40 余篇, 其中 2 篇获陕西省自然科学论文二等奖、三等奖。在中药新药研制方面: 参与 4 项三类中药新药研究, 其中 1 项已转让并申报卫生部新药证书。近年来在应用国外新技术新方法进行天然抗肿瘤药物和抗肿瘤活性成分筛选研究方面取得了一定的进展。

** 西安医科大学药学院植化室

*** 北京医科大学药学院植化室