

(3H, m), 6.83 (1H, s), 6.08 (1H, s), 5.99 (1H, s), 4.91 (1H, brs), 4.23 (1H, brs), 4.08 (1H, d, J = 13.2), 3.88 (2H, m), 3.77 (3H, s), 3.39 (3H, s), 3.13 (1H, d, J = 18.3), 2.97 (3H, s), 2.21 (3H, s)。

表1 V和VI的<sup>1</sup>H NMR数据

	V	VI		V	VI
6-H	6.713 s	6.731 s	9-H	3.578 d (10.86)	3.590 d (10.96)
3-H	6.698 s	6.686 s		2.882 dd (10.86 4.65)	2.839 dd (10.86 4.92)
3'-H	6.587 s	6.617 s	10-H	3.607 d (4.65)	3.60 d (4.92)
6'-H	6.544 s	6.485 s	11-H	5.912 d (1.43)	5.886 d (1.39)
7-H	3.876 dd (3.63 3.30)	3.820 dd (3.90 3.30)		5.850 d (1.43)	5.817 d (1.39)
8-H	3.493 dd (17.4 3.63)	3.523 dd (17.5 3.90)	12-H	3.853 s	3.843 s
	2.861 dd (17.4 3.30)	2.880 dd (17.5 3.30)	13-H	2.496 s	2.469

致谢:军事医学科学院分析测试中心测质谱、红外光谱及部分核磁共振光谱。

参考文献

1 江苏新医学院编. 中药大辞典. 下册. 上海:上海人民出版社, 1997. 2 148

2 张沿军,等. 中草药, 1997, 28(1):7  
3 Dolejs L, et al. Coll Czech Chem Commun, 1968, 33:600  
4 Dolejs L, et al. Coll Czech Chem Commun, 1968, 33:3 917  
5 Belkis G, et al. J Nat Prod, 1988, 51(44):760

## 大马勃的化学成分研究<sup>△</sup>

吉林省中医中药研究院中药研究所(长春 130021)

金向群\* 王隶书 程东岩 伊学龙\*\* 吕景山

**摘要** 从灰包科真菌大马勃 *Calvatia gigantea* 干燥子实体的脂溶性部分首次分得4种结晶, 经理化常数和波谱分析, 分别鉴定为麦角甾-7, 22-二烯-3-酮(I)、棕榈酸胆甾烯酯(II)、β-谷甾醇(III)和棕榈酸(IV)。

**关键词** 大马勃 麦角甾-7, 22-二烯-3-酮 棕榈酸胆甾烯酯

大马勃 *Calvatia gigantea* (Batsch ex Pers.) Lloyd 是常见中药, 其味辛、平、具有清肺利咽、止血之功效, 用于风热郁肺咽痛、咳嗽、音哑; 外治鼻衄, 创伤出血<sup>[1]</sup>。前人先后对灰包科真菌进行了化学研究, 从脱皮属真菌脱皮马勃 *Lasiosphaera fenlzii* Reich 的子实体中分得亮氨酸、酪氨酸、尿素、麦角甾醇、类脂质、马勃素及磷酸钠等<sup>[2]</sup>。最近又从该属真菌 *L. nipponica* (Gasteromycets) 的子实

体中分得麦角甾醇过氧化物、麦角甾醇、啤酒甾醇及马勃菌酸<sup>[3]</sup>; 亦有人从硬皮马勃属真菌 *Scleroderma polyrhizum* 的子实体中分得麦角甾-4, 6, 8(14), 22-四烯-3-酮和 5α, 8α-环二氧-6, 22-二烯-3β-醇, 以及棕榈酸和油酸<sup>[4]</sup>; 最近, 又有人从该属真菌硬皮马勃 *S. aurantium* (L. ex Pers) 中分到具有抗癌活性的三萜类化合物<sup>[5]</sup>。但有关马勃属真菌大马勃的化学研究, 迄今尚未见报道。因此我们

\* Address: Jin Xiangqun, Institute of Chinese Materia Medica, Jilin Academy of Traditional Chinese Medicine and Medicine, Changchun

\*\* 现在华康制药总厂工作

△ 国家科委八五攻关资助项目

首次对该属真菌大马勃进行了研究。从中分离鉴定了4个化合物。

### 1 材料和仪器

大马勃 *Calvatia gigantea* (Batsch ex Pers.) Lloyd 采自内蒙古哲里木盟。原真菌由本院严仲铠研究员鉴定。熔点用 Yanaco MP-S<sub>3</sub> 显微熔点测定仪(温度计未校正), 紫外用 Shimadzu UV-260 紫外可见分光光度计; 红外用 IR-27G 红外分光光度计; 质谱用 GMSD-D3000 质谱仪; 核磁用 Fx-250 及 Varian Unity-400 核磁共振仪, TMS 为内标; 柱层析和薄层析硅胶系青岛海洋化工厂产品。

### 2 提取和分离

大马勃子实体 750 g 用 95% 乙醇加热回流提取 3 次, 合并提取液, 减压回收乙醇得浸膏。加入适量水将浸膏搅匀后用醋酸乙酯萃取得脂溶性部分。经硅胶柱层析以环己烷-醋酸乙酯为混合溶剂梯度洗脱, 先后得结晶 I ~ IV。

### 3 鉴定

晶 I: 无色针晶, L-B 反应阳性, 从 DEPT 谱清楚看出伯、仲、叔和季碳原子分别为 6、8、10 和 4 个, 对各碳的化学位移值进行了归属(见表 1)。从 <sup>13</sup>CNMR 谱中看出晶 I (1) 和麦角甾-7, 22-二烯-3β-醇(2)的 C<sub>6</sub> 至 C<sub>28</sub> 的化学位移基本相同<sup>[6]</sup>, 可以推断两者除 A 环外, 其它的结构和稠合形式是一致的, 而晶 I (1) 和化合物(3)除 C<sub>5</sub> 的化学位移不同外, 其它 A 环碳原子的化学位移基本相同<sup>[7]</sup>, 两者的 C<sub>5</sub> 化学位移不同是由于化合物

I (1) 受到 C<sub>7</sub> 双键的影响, 从化合物(2)中 C<sub>5</sub> 的化学位移与化合物(3)的化学位移比较, 证明 7 位存在双键时, 5 位碳向高场移动 -5.1 ppm, 根据化合物(4)中 C<sub>5</sub> 的化学位移, 推断化合物 I (1) 中 C<sub>5</sub> 的化学位移为 41.85, 而实测值为 42.78, 基本相符(以上化合物的溶媒均为 CDCl<sub>3</sub>)。证明化合物 I 为麦角甾-7, 22-二烯-3-酮。<sup>1</sup>HNMRδppm(CDCl<sub>3</sub>): 0.57(3H, s, C<sub>18</sub>-3H), 0.82、0.84(6H, d, J = 6.4Hz, C<sub>26</sub>-3H 及 C<sub>27</sub>-3H), 0.90(3H, d, J = 6.8Hz, C<sub>28</sub>-3H), 1.02(3H, s, C<sub>19</sub>-3H), 1.03(3H, s, C<sub>21</sub>-3H)<sup>[8]</sup>, 5.19(3H, m, W<sub>1/2</sub> = 5Hz, C<sub>22</sub>-H, C<sub>23</sub>-H)<sup>[9]</sup>。其化学结构式见图 1。

表 1 化合物 I 及相关化合物的化学位移

碳位	1	2	3
1	38.7	37.1	38.6
2	38.1	31.4	38.1
3	211.9	70.8	211.2
4	44.2	37.9	44.6
5	42.8	40.2	46.7
6	30.0	29.6	29.0
7	117.0	117.1	31.7
8	139.0	139.0	35.6
9	48.8	49.4	53.8
10	34.4	34.1	35.4
11	21.7	21.5	21.4
12	39.3	39.4	39.9
13	43.2	43.1	42.5
14	55.0	55.0	56.2
15	22.9	22.9	24.2
16	28.1	28.1	28.2
17	55.9	55.8	56.2
18	12.1	12.1	12.1
19	12.4	13.0	11.4
20	40.4	40.4	35.7
21	19.6	19.6	18.7
22	131.9	131.4	36.1
23	135.5	135.2	23.8
24	42.8	42.7	39.5
25	33.0	33.0	28.0
26	19.9	19.9	22.5
27	21.1	21.1	22.8
28	17.6	17.5	

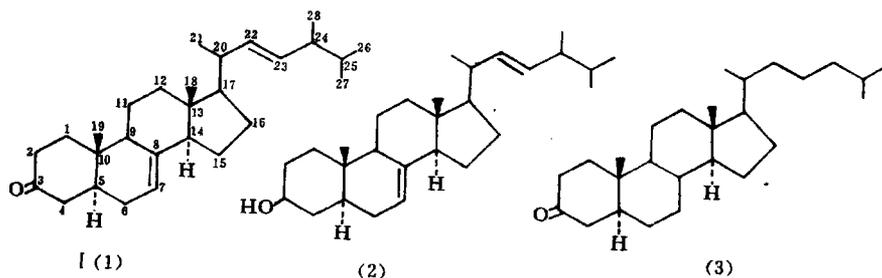


图 1 化合物 I (1), (2), (3) 的化学结构式

晶Ⅰ:无色针晶,mp77℃~78℃(氯仿), $IR_{\max}^{KBr} cm^{-1}$ :1740(C=O),710,720(长键烷基结构)。MS  $m/z$ :624( $M^+$ ),368(基峰,失去棕榈酸基的碎片离子峰)。 $^1H$ NMR( $CDCl_3$ , TMS)  $\delta$ ppm:5.40(1H, d,  $C_6-H$ ), 4.59(1H,  $C_3-\alpha H$ ), 1.02(3H, s,  $C_{19}-H_3$ ), 0.68(3H, s,  $C_{14}-H_3$ )。其 IR、 $^1H$ NMR 图谱与文献<sup>[10,11]</sup>报道的棕榈酸胆甾烯酯的标准图谱一致,证明为同一物。

晶Ⅲ:具丝样光泽的片晶(MeOH),mp135℃~137℃与标准品 $\beta$ -谷甾醇混合熔点不下降,TLC的 $R_f$ 值、红外光谱与已知物 $\beta$ -谷甾醇一致,故化合物Ⅲ为 $\beta$ -谷甾醇。

晶Ⅳ:无色针晶(丙酮重结晶),mp61.5℃~62.5℃,溴甲酚绿试验阳性,能溶于0.1%NaOH溶液,其 IR、 $^1H$ 、 $^{13}C$ NMR 与文

献<sup>[8,9]</sup>数据基本一致,故化合物Ⅳ鉴定为棕榈酸。

### 参考文献

- 1 中华人民共和国卫生部药典委员会. 中华人民共和国药典(1990年版). 一部. 北京:人民卫生出版社, 1990. 36
- 2 江苏新医学院编. 中药大辞典. 下册. 上海:上海人民出版社, 1987. 283
- 3 Takaishi Y, *et al.* Phytochemistry, 1992, 30(1):243
- 4 Antonio G G, *et al.* Phytochemistry, 1983, 22(4):10
- 5 Kahlos K, *et al.* Plant Med. 1989, 55:621
- 6 Abraham P J, *et al.* J Chem Soc Perkin II, 1974, 11:662
- 7 Walker T E, *et al.* J Org Chem, 1973, 38:3788
- 8 巢志茂,等. 中国中药杂志, 1991, 16(2):97
- 9 沈其丰,等.  $^{13}C$ -核磁共振及其应用. 北京:化学工业出版社, 1986. 245

(1996-10-30 收稿)

## 天津产茉莉花挥发油成分分析

天津医科大学(300070) 侯卫 韩素丽 张连云

茉莉花为木犀科植物茉莉 *Jasminum sambac* (L.) Aiton 的花,它在茶叶的熏制和医药应用上有一定的作用。有理气开胃、健脾止痛、开郁、辟秽、和中下气。治下痢腹痛、结膜炎、治疮毒、消疔瘤等功效(江苏新医学院编. 中药大辞典. 上海:上海人民出版社, 1997. 1279)。

鲜花含油率一般为0.2%~0.3%,主要成分为苯甲醇及其酯类,茉莉花素(jasmone),芳樟醇(linalool),安息香酸芳樟醇酯等<sup>[1]</sup>。但对茉莉花挥发油成分的研究未见报道。我们采用GC-MS法分析测定出茉莉花挥发油中30余种化合物,并鉴定出了它们的结构,有利于其开发应用。

### 1 挥发油的提取

采集新鲜刚刚开花的茉莉花100g,加入200mL煮沸过的蒸馏水,在4℃下浸泡24h(在保鲜箱内),后经水蒸汽蒸馏至无气味为止。蒸馏液大约700mL,加入50g NaCl进行盐析后,用乙醚100mL×5次反复提取,提取液呈浅黄色。然后用氮气在室温下吹去乙醚,至5mL,大约有1mL水用滴管吸出,用10mL×3次乙醚提取,合并于上述5mL

液中,再用氮气吹至1mL,加入适量干燥剂无水 $CaCO_3$ 去水分,放置1d后去掉干燥剂,再用氮气吹至0.5mL乙醚溶液(呈黄色透明液)作为上GC-MS联用仪样品。

### 2 分离与鉴定

2.1 GC条件:仪器:日本岛津产GC-74色谱仪。毛细管柱:OV-17弹性毛细管柱25mm×0.25mm;进样量:1 $\mu$ L。载气:He。柱前压:78.453kPa。分流比:40:1。进样口温度:250℃,程序升温条件:50℃(8min) $\xrightarrow{2.0^\circ C/min}$ 230℃(10min)。

2.2 质谱条件:EI-MS;电离室温度:200℃,电离电压:70eV;加速电压:6kV,分辨:1000;扫描范围:30~500amu。

2.3 GC-MS-计算机联用仪:美国VG公司ZAB-HS。

### 3 结果

从茉莉花挥发油中共鉴定出以下38种化合物:甲基环己烷,甲苯,2-甲基丁醛,2,2-二甲基戊醇,四氢-2-甲基-吡喃,1-丙氧基-丙烯,1,3-二甲苯,1,2-二

(下转第307页)