

呈多簇复杂峰型, δ 3.5 处有 CH-OH 信号, δ 5.32 处有二 CH 信号, ^{13}C NMR 出现 29 个碳信号, 除 2 个双键碳和一个与氧相连碳外, 均为高场区碳信号, 表明该化合物属甾醇类。与标准品 β -谷甾醇的混合熔点不下降, TLC 对照 Rf 值一致, IR, ^1H NMR 等光谱数据两者无差别, 故确证化合物 II 为 β -谷甾醇。化合物 III, mp 158 $^{\circ}\text{C}$ ~ 161 $^{\circ}\text{C}$, MS 测得分子量 412, 分子式 $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}$, IR 显示羰基信号, 无羟基吸收, ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 与化合物 II 极相似, 不同之处是 ^1H NMR 中该化合物 δ 3.5 附近无 CH-OH 信号 4 位氢信号 δ 5.32 向低场位移 (δ 5.70) 且为单峰, ^{13}C NMR 中 CH-OH 碳信号消失, 而出现了 $\text{C}=\text{O}$ 碳信号。上述数据表明化合物 III 是化合物 II 的 3 位羟基被氧化后的产物, stigmaster-4-en-3-one^[3]。

化合物 IV: 白色结晶, mp 181 $^{\circ}\text{C}$ ~ 183 $^{\circ}\text{C}$, MS 测得分子量 138, 分子式 $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_3$, IR 显示 -OH 和 -COOH 以及苯环信息, ^1H NMR 中 δ 7.85 ~ 7.88 (2 H, dd), δ 6.83 ~ 6.77 (2 H, dd)。 ^{13}C NMR 中 δ 177.8 (-COOH), δ 133.7 (C_2, C_6), δ 116.7 (C_3, C_5), 上述数据表明该化合物为对羟基苯甲酸。

化合物 V: 白色结晶, mp 180 $^{\circ}\text{C}$ ~ 182 $^{\circ}\text{C}$, TLC 检查 FeCl_3 显蓝色, MS 测得分子量 154, 分子式 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4$, IR: 3 531.3 450 cm^{-1} (二羟基), 3 200 cm^{-1} ~ 2 000 cm^{-1} (COOH), 1 670 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$) 1 610 cm^{-1} (为苯环振动吸收), ^1H NMR 中 δ 6.50 (1 H, s) 为芳环孤氢, δ 6.83 (1 H, dd), δ 6.85 (1 H,

dd) 为苯环邻区氢, ^{13}C NMR 中 171.3 (-COOH), 124.7 (C_1), 123.9 (C_2), 146.6 (C_3), 152.2 (C_4), 116.5 (C_5), 118.5 (C_6), 以上数据确证该物质为 3,4-二羟基苯甲酸。

化合物 VI: 白色结晶, mp 210 $^{\circ}\text{C}$ ~ 213 $^{\circ}\text{C}$, MS 测得分子量 168, 分子式 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$, IR 显示 COOH, 苯环信息, 其 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 与化合物 V 相似, 但 ^1H NMR 的 δ 3.95 处增加了一个 OCH_3 信号, 相应在 ^{13}C NMR 的 δ 56.7 处有 OCH_3 碳信号, 提示 3 或 4 位被甲基化, 经与标准光谱对照^[4~6]确证为 3-甲氧基-4-羟基苯甲酸。

化合物 VII、VIII: 均为白色结晶, TLC 检查, 其与我们已从根部分得的雷公藤内酯甲、内酯乙对照品 Rf 值一致, 测试 ^1H NMR、 ^{13}C NMR, 两谱与已知对照品的谱图数据完全一致^[7]。确证为雷公藤内酯甲和内酯乙。

参考文献

- 1 Kobagashi Masaru, *et al.* Chem Pharm Bull, 1992; 40 (1): 72
- 2 Gonzalez Antonio G, *et al.* Phytochemistry, 1983; 22 (4): 1049
- 3 Chapman SL Hall. The Dictionary of Natural Products. 1994; s-01375
- 4 Sadtler Research Laboratories. Inc Standard Infrared Grating Spectra vol. 9~10, 8217K
- 5 Sadtler Research Laboratories. Inc Standard NMR Spectra. vol. 13~5 9077M
- 6 Sadtler Research Laboratories. Inc Standard Carbon-13 NMR Spectra. vol. 5~8, 1211C
- 7 张 亮, 等. 中草药, 1993; 23(7): 339

(1997-01-14 收稿)

山柰挥发性主成分的波谱分析

清华大学分析中心(北京 100084) 刘密新 吴筑平 汪 伟 毛丽哈*

山柰 *Kaempferia galanga* L. 是一种姜科植物, 栽培于台湾、广东、广西和云南等地, 是一种传统中药, 用于主治心腹冷痛、停食不化、跌打损伤以及牙

痛等^[1]。此外, 在食品中可用作香料。对山柰挥发油进行分析, 有利于山柰的开发利用和进行医药机理研究。为了分析结果的可靠性, 我们分离出山柰挥发

* 新疆农业大学访问学者

性的主成分,经纯化后进行了核磁共振、质谱、红外光谱和紫外光谱的共同鉴定,得到了4种谱图,确认山柰挥发性主成分为反式对甲氧基桂皮酸乙酯。

1 实验仪器

FX-90Q 核磁共振波谱仪;Finnigan4510GC-MS 联用仪;Perkin-Elmer1600 红外光谱仪;Shimadzu UV-2100S 紫外光谱仪。

2 样品的提取和分离

取晾干研碎的山柰 100 g,经水蒸气蒸馏,将蒸出液用己烷萃取,萃取液用无水 Na₂SO₄ 干燥,然后用旋转蒸发器蒸出溶剂,再用氮气慢慢吹去剩余溶剂,得山柰精油约 2 g。在浓缩过程中,出现大量结晶物,收集结晶物,经过多次重结晶纯化,得到淡黄色结晶备用。GC-MS 结果证明,该淡黄色结晶是山柰精油的主要成分,其峰面积约为精油总峰面积的 80% 以上。

3 鉴定

3.1 核磁共振谱:从低场到高场 7.52、7.42、6.93 和 6.84 ppm 是左右对称的四重峰,且含 4 个氢原子,是典型的对位取代苯环。7.73、7.55、6.38 和 6.21 ppm 对应 2 个氢原子,是 AB 系统。J_{AB}=16.2 Hz 是取代烯烃的反式二氢。4.29 ppm 四重峰是一个 CH₃ 连接一个 CH₂,3.82 ppm 对应 3 个氢,是连有氧原子的 CH₃,综上所述,该化合物应含有对位取代苯,-OCH₃,-CH₂CH₃,反式二取代乙烯。另外,根据¹³C NMR 谱和 IR 谱证明,该化合物含有羧基,而

且 CH₂CH₃ 中的 CH₂ 化学位移为 4.29 ppm,因此确证该化合物为反式对甲氧基桂皮酸乙酯。

3.2 质谱:m/z 206 是分子离子峰,m/z 178 是化合物分子经麦氏重排脱掉一个乙烯分子形成的重排离子。m/z 161 为化合物分子断裂脱掉-OC₂H₅ 形成的碎片离子,而 m/z 134 是经过重排脱掉-COOC₂H₅ 形成的离子。

3.3 红外光谱:与反式对甲氧基桂皮酸乙酯的标准图谱完全相同^[2]。其中 2 960、1 366 cm⁻¹ 为 CH₃ 峰;2 935、2 837、1 460 cm⁻¹ 为 CH₂ 峰;1 601、1 513 cm⁻¹ 为苯环峰;1 710、1 249、1 166 cm⁻¹ 为 α,β 不饱和和羧酸酯的峰。

3.4 紫外光谱:与标准的反式对甲氧基桂皮酸乙酯的紫外光谱图比较,两者非常吻合^[3]。

结论:由山柰提取出来的挥发性主成分,经核磁共振、质谱、红外光谱和紫外光谱鉴定,可以确认为反式对甲氧基桂皮酸乙酯。

参考文献

1 中国药典大全编委会编. 中国药典大全. 中药卷. 北京:人民卫生出版社,1991:168
2 Sadtler Research Laboratories. Sadtler Standard Spectra (IR). 1982;61985k
3 Sadtler Research Laboratories. Sadtler Standard Spectra (UV). 1984;34376

(1997-08-13 收稿)

虎眼万年青化学成分的研究(I)

长春中医学院(长春 130021)
吉林省长岭县药检所

刘大有* 王开宇 张 慧
陈文海 陈志良

虎眼万年青 *Ornithogalum caudatum* Ait. 又称珍珠草,为百合科虎眼万年青属多年生草本植物^[1]。主要分布于东半球温带地区,原产于非洲南部,其中我国引入栽培的仅有虎眼万年青一个种。民间全草入药,治疮痈肿毒、肝炎、肿瘤等。从该属植物中分离鉴定的化学成分有万年青苷 A、B(rhodexin A、B)、铃兰毒苷(convallatoxin)、肥皂草苷(saponarin)^[2]、槲皮素-3-氧-鼠李糖葡萄糖苷(querctetin-3-O-rhamnoglucoside)等^[3]。但虎眼万年青化学成分未见报道,为阐明其治疗的物质基础,对乙醇提取物,经硅胶柱层析分得 2 个化合物,经化学和光谱分析,分

别鉴定为大黄素甲醚(phycion, I)、黄芩苷(baicalin, II)。

1 仪器和材料

熔定测定仪为 AX₄ 型显微熔点测定仪,温度计未校正;紫外光谱 DU-7 型;红外光谱为日本岛津 IR-460;核磁共振仪用 FX-200 型;质谱为菲尼根玛特 4510 型;柱层析硅胶和薄层析板为青岛海洋化工厂生产;虎眼万年青由长白县宝泉山参场提供,经本院邓明鲁教授鉴定为 *Ornithogalum coudatum* Ait.。

2 提取和分离

取虎眼万年青全草粗粉 3 kg,用乙醇回流提取,