

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,

回收乙醇至 1/3 量,冷置过夜,滤过,滤液浓缩至无醇味,加入乙醚萃取,乙醚层过活性炭层,挥散乙醚至干,用甲醇反复重结晶,得黄色针晶 I (140 mg)。余下水层用水饱和和正丁醇萃取,回收正丁醇,得提取物 55 g,经硅胶干柱层析,以氯仿-乙酸乙酯-甲醇水(15:65:15:5)洗脱,分段切割,收集其中 9、10、11 号,TLC 鉴定合并相同组分,用甲醇洗脱,回收溶剂至干,以甲醇反复结晶,得淡黄色针晶 II (125 mg)。

3 鉴定

晶 I: 为黄色针晶,mp 207 °C~208 °C;其乙醚液加碱液,碱层变红;乙醚液滴滤纸上,喷 0.5% Mg (Ac)₂ 甲醇液,90 °C 加热斑点呈橙红色。IR_{v_{max}}^{KBr} cm⁻¹: 3 430(OH), 2 935, 2 855(CH₃), 1 674(>C=O), 1 630(>C=O 缔合峰), 1 273, 1 035(芳醚), 873, 758, 715;晶 I 与大黄素甲醚标准品的红外重合,文献光谱数据一致。经硅胶 G TLC 鉴定,苯-乙酸乙酯(8:2),晶 I 与大黄素甲醚标准品一致,两者混合熔点不下降,确定晶 I 为大黄素甲醚。

晶 II: 为淡黄色针晶,mp 223 °C;[α]_D²⁵+123(c, 0.2, 吡啶-水);UVλ_{max}^{MeOH} nm: 242, 271, 310;IR_{v_{max}}^{KBr} cm⁻¹: 3 548, 3 488, 3 395(OH), 1 727, 1 661, 1 612, 1 574, 1 496, 850, 766;FABMS (m/z): 447 [M+1]⁺, 446 [M]⁺;¹H NMR (DMSO, TMS, δppm): 13.41(1 H, s, C₆-H), 7.81(2 H, dd, J=9, 2, C_{2'}, 6'-H), 7.61(1 H, s, C₈-H), 7.44(3 H, m, C_{3'}, 5', 4'-H),

6.27(1 H, s, C₃-H), 5.10(1 H, d, J=7 Hz, 糖 C₁"-H), 3.50~4.76(4 H, 糖上 H);¹³C NMR (DMSO, TMS, δppm): 164.1 (C₂), 105.4 (C₃), 183.3 (C₄), 148.5 (C₅), 133.3 (C₆), 150.0 (C₇), 95.4 (C₈), 152.9 (C₉), 107.4 (C₁₀), 131.8 (C_{1'}), 126.7 (C_{2'}), 129.3 (C_{3'}), 131.9 (C_{4'}), 129.3 (C_{5'}), 126.7 (C_{6'}), 102.2 (C_{1''}), 74.6 (C_{2''}), 78.1 (C_{3''}), 73.2 (C_{4''}), 77.8 (C_{5''}), 172.4 (C_{6''})。

晶 II 的水解与苷元、糖的检测:取晶 II 10 mg,加 10% H₂SO₄ 10 mL,水浴加热 6 h,放置,过滤,得沉淀和滤液两部分。沉淀甲醇重结晶,得淡黄色结晶,mp 264 °C~265 °C,UVλ_{max}^{MeOH} nm: 343, 297, 275, 239。与文献^[4]一致。与黄芩素标准品 TLC Rf 值一致,混合熔点测定不降低,因此证明晶 II 的苷元为黄芩素。糖部分与葡萄糖醛酸标准品 Rf 值完全一致。晶 II 与黄芩苷标准品 TLC 的 Rf 值相同,混合熔点不降低,故证明晶 II 为黄芩苷。

参考文献

- 1 中国科学院植物研究所. 中国高等植物图鉴. 第五册. 北京:科学出版社,1988:465
- 2 Bandyukoca V A, et al. Khim Priir Soedin, 1979; (5): 724
- 3 Sobotica H S, et al. Matice Srpprir Nauke, 1989; 76: 21
- 4 刘永隆,等. 中草药, 1980; 11(8): 337

(1997-10-21 收稿)

征购天然纯品化合物

香港国威国际贸易有限公司华东联络处受公司委托,在国内广泛征购天然纯品化合物。香港国威国际贸易有限公司是一家专业从事天然产品业务的国际性贸易公司,有着广泛的世界渠道,雄厚的经济实力和良好的信誉。多年来,一直为世界各地的几百家制药企业和研究部门提供天然产品与天然来源的化学样品对照品和标准品,为促进中国与世界医药领域的交流与合作,扩大公司业务,特设立华东联络处,在国内向有关研究人员广泛征购天然纯品化合物(包括天然有机化合物的合成品),其纯度要求 90%~99%以上,请提供化合物的中、英文名称、化学结构式、现货数量、价格等资料,以便我公司从中选购,若暂无现货而有能力加工的,请将产品资料按上述方式列出,以便我公司委托加工。

联络处自成立三年多以来,曾蒙国内广大天然有机化学等有关方面研究人员及企业的大力支持与厚爱,公司业务不断发展壮大,目前已有近 1000 种天然纯品化合物服务于世界各地,是国内最大的天然纯品化合物聚集中心。

为便于国内有关研究人员的工作,我们备有需求产品名单,欢迎来函索取,同时,我们提供 24 小时的电话咨询,包括双休日,欢迎您随时打电话来咨询,并建立长期的业务合作关系,共同发展! 欢迎来人来函洽谈合作,欢迎垂询!

地址:安徽省宣州市环城北路 15 号

邮政编码: 242000

电话(传真): 0563—3010221, 1395630448

联系人: 刘建寨