

3.2 首次对紫芝及赤芝挥发性成分进行了分析,从紫芝中检出了 31 个成分,赤芝中检出 27 个成分,其中紫芝和赤芝中含量最高的成分均为十六碳酸,以广州产最高为 49.70%。

3.3 以上样品经水蒸汽蒸馏所得为白色或浅黄色固体状挥发性成分,非油状物,含量均在 0.02%左右,多为小量脂肪酸类化合物^[9],少部分为萜类化合物。

3.4 对不同产地以椴木栽培的赤芝进行了比较,其中主要成分为十六碳酸、十五碳酸、9-十六碳烯酸、十四碳酸、壬酸、十二碳酸,其余成分,则因产地不同,相差较大。

参 考 文 献

- 1 任仁安,等主编. 中药鉴定学. 上海:上海科学技术出版社,1986:517
- 2 李荣芷,等. 北京医科大学学报,1987;19(6):431
- 3 陈若芸,等. 药科学报,1990;25(12):940
- 4 余竟光,等. 药科学报,1990;25(8):612
- 5 韩玉复,等. 中药材,1995;18(5):266
- 6 丁平,等. 中药材,1996;19(12):595
- 7 王芳生,等. 药物分析杂志,1995;15(增刊):66
- 8 中国科学院北京植物研究所,等编. 灵芝. 北京:科学出版社,1976:79

(1997-08-14 收稿)

刺人参的化学成分研究(Ⅱ)

第二军医大学药学院(上海 200433) 许 颂 梁华清

前已报道^[1],从五加科植物刺人参 *Oplopanax elatus* Nakai 中分得 4 种萜醌类化合物。我们继续报道从本植物中分得的另外 7 个化学成分,经理化性质和光谱分析鉴定为紫丁香苷(syringin, V)、甾甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(stigmasterol-3-O-β-D-glucopyranoside, W)、谷甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷(sitosterol-3-O-β-D-glucopyranoside, VII)、甾甾醇(stigmasterol, VIII)、β-谷甾醇(β-sitosterol, IX)、二十二烷酸(behenic acid, X)、二十四烷酸(tetracosanoic acid, XI),其中 VI、VII 和 X 为首次从该植物中分得。

1 仪器与试剂

ZMD83-1 型电 热 熔 点 测 定 仪 及 Boetius-PHMKOS 显微熔点测定仪(温度计均未校正);Hitachi:275-50 红外分析仪;Bruker-spectrospin AC-300P 型核磁共振仪;Varian MAT 212 型质谱仪;HPLC:Waters 510 型高效液相色谱泵;Water PAD-996;Bondapak C₁₈反相高效柱;薄层层析和柱层析用硅胶:青岛海洋化工厂出品的硅胶 H。

2 分离和提取

刺人参原生药采自吉林省长白山地区,系当年采收的新鲜干燥药材,经本院生药教研室宓鹤鸣副教授鉴定为五加科刺人参属植物 *Oplopanax elatus* Nakai。取干燥茎、根 12 kg 粉碎,分别用 80%乙醇回流提取(薄层层析显示两者成分斑点的数目与 R_f 值大致相同),合并后,回收溶剂得浸膏,加水溶解,依次以石油醚、氯仿、水饱和正丁醇萃取。石油醚提取

物 110 g 经碱提酸沉淀后,沉淀过滤经甲酯化,运用 GC-MS 鉴定 12 种脂肪酸(略);氯仿部分 360 g,经硅胶柱层析反复分离,得到 VIII 264 mg, IX 356 mg, X 75 mg, XI 58 mg,正丁醇提取物经大孔吸附树脂层析,硅胶反复柱层析,高效液相纯化,得到 V 345 mg, VI 85 mg, VII 138 mg,5 个木脂体苷正在鉴定中。

3 鉴定

化合物 V:白色粒状晶体(无水乙醇)。m p 190 C~192 C,易溶于甲醇、水。Molish 反应阳性,酸水解,TLC 检测到葡萄糖。UVλ_{max}(MeOH)nm:210, 277 说明苯环与双键相连。IR 谱显示羟基 ν_{OH}(3 590, 3 338 cm⁻¹),ν_{CH}(2 988, 2 896 cm⁻¹),C-C(1 660 cm⁻¹),芳环骨架振动(1 600, 1 519 cm⁻¹),νs(c-o-c)(1 098, 1 026 cm⁻¹)。FABMS:372(M⁺),210(M⁺ - Glc),182(210 - CO),167(210 - Me - CO)。¹HNMR(CD₃OD)示有 2 个甲氧基 3.78(6 H, s),侧链上-CH₂-(4.21, 2 H, d, J=4.7 Hz)与芳环乙烯基上一个氢质子偶合,CH=CH(6.34, 1 H, td, J=4.7 Hz, J=15.9 Hz;6.54, 1 H, d, J=15.9 Hz)说明乙烯基上 2 个氢为反式,两个孤立芳氢(6.74, 2 H, s),糖的端基 H₁(4.86, 1 H, d, J=7.5 Hz),糖上质子(3.2~3.8, 10 H, m)。¹³CNMR 谱显示 17 个碳:62.57(α-C),130.03(β-C),131.26(γ-C),135.24(C₁),105.44(C₂),154.33(C₃),131.26(C₄),154.34(C₅),105.44(C₆),57.01(-OCH₃),57.01(-OCH₃),105.33

(C_{1'}, 糖的端基 C), 75.22(C_{2'}), 77.81(C_{3'}), 71.32(C_{4'}), 78.85(C_{5'}), 62.58(C_{6'}), 以上数据与紫丁香苷文献相符^[1,2], 确定 V 为紫丁香苷(syringin)。

化合物 VI: 白色粒状晶体(CHCl₃-MeOH)。mp 276 ℃~278 ℃。Molish 反应及 Liebermann-Burchard 反应阳性, 经酸水解, TLC 检测到 D-葡萄糖和豆甾醇。IR 谱显示羟基(3 350 cm⁻¹), 甲基(2 930, 1 360 cm⁻¹), 亚甲基(2 870, 1 430 cm⁻¹), 异丙基(1 370, 1 380 cm⁻¹)及苷键(1 040, 1 020 cm⁻¹)。其 IR, ¹HNMR 及 ¹³CNMR 谱与豆甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷文献一致^[1], 与标准品混晶实验熔点不下降, 确定 VI 为豆甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 VII: 白色粒状晶体(无水乙醇), mp 289 ℃~292 ℃。Molish 反应及 Liebermann-Burchard 反应均呈阳性, 酸水解, TLC 检测到 D-葡萄糖和 β-谷甾醇。IR 谱显示有羟基(3 400 cm⁻¹), 甲基(2 950, 1 380 cm⁻¹), 双键(1 650 cm⁻¹), 异丙基(1 380, 1 370 cm⁻¹), IR 谱, ¹HNMR, ¹³CNMR 与胡萝卜苷文献一致^[3], 与标准品混晶实验熔点不下降, 故 VII 是为 β-谷甾醇-3-O-β-D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 VIII: 无色针晶(CHCl₃), IR, ¹HNMR 及 ¹³CNMR 与已知豆甾醇文献一致^[1], 且与其标准品在

不同展开剂中 TLC, Rf 值均一致, 混晶实验熔点不下降, 确认 VIII 为豆甾醇。

化合物 IX: 无色针晶(CHCl₃), IR, ¹HNMR 与 β-谷甾醇文献一致^[1], 且与标准品在不同展开剂中 TLC, Rf 值均一致, 混晶实验熔点不下降, 确认 IX 为 β-谷甾醇。

化合物 X: 白色针晶(无水乙醇), IR, EIMS 数据均与二十二烷酸文献一致。

化合物 XI: 白色针晶(无水乙醇), mp 87 ℃~88 ℃, IR, EIMS 数据与二十四烷酸文献一致^[5,6], 故确定 XI 为二十四烷酸。

参考文献

- 1 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1986: 384, 826
- 2 张宏桂, 等. 中国中药杂志, 1993; 18(2): 104
- 3 张宏桂, 等. 中国药学杂志, 1993; 28(5): 277
- 4 EPA/NIH Mass Spectral Data Base. vol 1 Part 2: 2890; vol 3 Part 1: 8777
- 5 Sadtler Standard Spectra, 1992: Prism 15 645, 15 323; Grating 644

(1997-07-13 收稿)

金莲花的挥发油成分分析

中国中医研究院中药研究所(北京 100700) 冯学锋

金莲花为毛茛科植物金莲花 *Trollius chinensis* Bunge 的干燥花, 又名旱金莲, 是在佛教汉化过程中清代始见应用的一种草药。赵学敏在《本草纲目拾遗》^[1]中引《五台山志》云: “山有旱金莲, 如真金, 挺生陆地, 相传是文殊圣迹。”所谓旱金莲是相对于水生的佛教圣花“莲”而言, 五台山又称清凉世界, 山高水少, 自然无莲为奉, 满山遍野的金莲花成了替代品。经过寺僧“尝百草”的实践, 发现其效用, 并作保健茶饮用, 又为酬客之土特产礼品。70 年代被开发利用, 制成金莲花片剂, 具有清热解毒、抗菌消炎作用, 对于扁桃体炎、咽炎及上感有较好疗效。化学成分仅见有含生物碱、黄酮、有机酸的报道^[2,3,4], 其气清香, 但未见研究其挥发油, 故有分析之必要。

1 材料和方法

1.1 材料: 实验材料经鉴定为金莲花 *Trollius chi-*

ensis Bunge 干燥花, 购自河北承德药材市场。

1.2 挥发油提取: 取样品 100 g 按药典规定挥发油提取方法提取, 得淡黄色挥发油, 室温为固体, 得油率为 0.07%。

1.3 仪器及条件

1.3.1 气相色谱-质谱联用(GC-MS)条件: Pye-204 气相色谱仪, SE-54 石英毛细管色谱柱(30 m×0.32 mm), 柱温 100 ℃~220 ℃, 4 ℃/min, 气化室温度 240 ℃; 载气为氦气, 柱前压 68.6 kPa, 进样量: 0.4 μL。

VG-MM70-70H 质谱仪, 分辨率 500, 电离方式 EI, 电子能量 70 eV, 离子源温度 200 ℃, 加速电压 4 kV, 扫描速度 1 s/dec。

KY-GC-MS-DSZ 型数据外理系统。

1.3.2 测定样品中化学成分相对百分含量条件: