萃取物回收后经反复硅胶柱层析,以石油醚-乙酸乙酯溶剂体系梯度洗脱,得到化合物 I、II、IV、V、VI;正丁醇萃取物回收后经反复硅胶柱层析,以氯仿-甲醇溶剂体系梯度洗脱,得到化合物 VII、VIII、IX。

3 结构鉴定

化合物 I:白色棱柱状结晶(水-乙醇 1:1),mp 239°C~241°C。FABMS,IR,¹H,¹³CNMR数据与尿囊素一致^[2]。

化合物 II:无色针晶,mp 91.5°C, FABMS, IR, ¹H, ¹³CNMR 数据与二十酸-α-甘油酯一致^[5]。

化合物 III:白色针晶,mp 137.0°C~138.0°C, Liebermann-Burchard 反应阳性。与β-谷甾醇标准品混熔点不下降,TLC 3种不同展开剂 R_f 值一致,故鉴定为β-谷甾醇。

化合物 IV:C₁₈H₁₄O₆,针晶(甲醇),mp 239°C~240°C。MS,UV,IR,¹HNMR 数据与 6,7-二甲氧基-3',4'-次甲二氧基异黄酮一致^[6]。

化合物 V:C₁₆H₁₂O₄,针晶(甲醇),mp 269°C~270°C,MS,UV,IR,¹HNMR 数据与花柄异黄酮一致^[7]。

化合物 VI:C₁₅H₁₀O₄,无色针晶,mp >300°C,MS,UV,IR,¹HNMR 数据与大豆

苷元一致^[3,8]。

化合物 VII:C₂₁H₂₀O₉,白色针晶(甲醇),mp 217°C,经水解后,检测出葡萄糖。MS,UV,IR,¹HNMR 数据与大豆苷一致。

化合物 VIII:白色针晶(甲醇),mp 187°C, FABMS (negative) m/z (%): 415 (M-1, 100), UV λ_{max}^{M_{OH}}nm:248, 305。IR ν_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3 380, 1 705, 1 610, 1 590, 1 510, 1 450, 1 250, 1 090, 1 045, 880。与葛根互标准品在 3 种不同溶剂系统下展开 R_f 值一致,故鉴定为葛根素。

化合物 IX:白色无定形粉末,mp 284°C~285°C, Liebermann-Burchard 反应和 Molish 反应均为阳性。IR ν_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3 600~3 200, 2 960, 2 930, 2 850, 1 545, 1 470, 1 380, 1 160, 1 100, 1 020, 800。经酸水解,产物中鉴定出葡萄糖和β-谷甾醇。与胡萝卜苷标准品 TLC 检测 R_f 值一致。

参考文献

- 1 郭建平,等. 中草药,1995,26(3):163
- 2 陈妙华,等. 中药通报,1985,10(6):274
- 3 孟祥颖,等. 中国药学杂志,1990,25(3):167
- 4 李石生,等. 植物资源与环境,1997,6(3):61
- 5 Kitanaka S, et al. Chem Pharm Bull, 1990, 38(2):432
- 6 Campbell R V M, et al. J Chem Soci(C),1969, 1787
- 7 Elgamal M H A, et al. Indian J Chem, 1972, 10(1): 128
- 8 Donnelly D M X, et al. J Chem Soci Perkin Trans I, 1973, 1737

(1998-04-01 收稿)

大叶九里香叶的挥发油成分研究与植物分类

广州军区广州总医院药剂科(510010)

第二军医大学药学院

中国科学院昆明植物研究所植物化学开放研究实验室

邹联新

郑汉臣

杨崇仁

大叶九里香 *Murraya kwangsiensis* Huang var. *macrophylla* Huang 属于芸香科,主产于广西龙州,为黄成就先生于 1978 年发表的新种^[1]。根据毕培曦先生的化学分类观点^[2],本变种应与原变种广西九里香 *M. kwangsiensis* Huang 一样,同属于棕茎组。但作者深入产地调查,发现本变种植物形态与棕茎组植物形态差异甚大,较接近于九里香组。为了弄清

该植物的分类地位,我们首先对其挥发油成分进行了研究。

1 材料与方

1.1 材料:大叶九里香采于广西龙州弄岗国家自然保护区,凭据标本经作者准确鉴定后存放于第二军医大学药学院生药室标本馆。取叶阴干,用水蒸气蒸馏法提取精油(装置符合药典规定),得橙黄色油状

物。含量在同时测定的本属几个种中最低,仅为0.25%。

1.2 气相色谱:所用仪器为 Finnigan MAT 17D 800 气相色谱仪,色谱柱为 DB-5 石英毛细管柱,柱长 30 m,柱内径为 0.25 mm。载气:He,柱内压力为 0.20 MPa,汽化室温度 280 °C,柱温 130 °C,开始保留 3 min,以 10 °C/min 的速度程序升温至 270 °C,保留 10 min。

1.3 质谱条件:质谱电离方式为 EI,电离电压 70 eV,发射电流 70 μA,倍增电压 1750V,离子阱温度为 220 °C。扫描周期为 1 s。

1.4 数据处理及质谱检索:样品经气相色谱/质谱分析,所得各组分峰的质谱数据运用计算机谱库自动进行检索,并核对标准图谱,最后对色谱峰用面积归一化法进行计算,得出各组分峰的百分含量。

2 结果与讨论

大叶九里香叶的挥发油经气相色谱/质谱/计算机联用分析,得总的离子流程图。通过质谱数据的计算机自动检索,并核对标准图谱,共鉴定出 14 个化合物,见表 1。主要成分是:epishyobunol、十氢-1,1,7-三甲基-4-甲烯基-1H-环丙[e]萸、八氢-1,1,9-三甲基-4-甲烯基-1H-3A,7-甲萸、十氢-1,4a-二甲基-7-(1-甲乙烯基)萘和 β-甜没药烯。5 种成分占挥发油总量的 94.906%。

从表中可以看出,大叶九里香叶挥发油成分全为倍半萜,并未检出单萜。根据毕培曦先生的化学分

表 1 大叶九里香叶的挥发油化学成分

峰号	化 学 名 称	含量(%)
312	1-乙烯基-1-甲基-2-(1-甲乙烯基)	0.431
326	八氢-1,9,9-三甲基-4-甲烯基-1H-3A,7-甲萸	0.395
353	1,2,3a,4,5,6,7-八氢-1,4-二甲基-7-(1-甲乙烯基)萸	0.710
386	八氢-1,9,9-三甲基-4-甲烯基-1H-3A,7-甲萸	1.897
405	十氢 1,1,7-三甲基-4-甲烯基-1H-环丙[e]萸	0.969
425	十氢 1,1,7-三甲基-4-甲烯基-1H-环丙[e]萸	1.344
437	十氢-4,8,8-三甲基-9-甲烯基-1,4-亚甲萸	0.684
446	β-甜没药烯	1.316
477	epishyobunol	87.649
509	1,1,2-三甲基-3,5-二(1-甲乙烯基)环己烷	0.374
517	绿叶烯	0.397
623	4-氟基-4-甲苯基苯甲酸醚	0.217
673	1-[3-(甲胺基)丙基]-氮杂十三碳烷-2-酮	0.843
702	十氢-1,4a-二甲基-7-(1-甲乙烯基)萘	1.336
715	癸基环戊烷	0.473
859	9-烯-十八碳烷-1-醇	0.966

类观点^[2],结合黄成就先生的分类观点^[1],本变种理应与其原变种广西九里香 *M. kwangsiensis* Huang 一样,同属于棕茎组。李钳等^[3]认为,棕茎组挥发油主要成分应为单萜。本种结果正好相反,全为倍半萜。说明本种的分类位置不当,似乎应把大叶九里香归九里香组。结果有待于植物学家进一步探讨。

参 考 文 献

- 1 黄成就. 植物分类学报,1978,16(2):85
- 2 毕培曦,等. 植物分类学报,1986,24(3):186
- 3 Li Qian, et al. Biochemical Systematics and Ecology, 1988,16(5):491

(1998-08-10 收稿)

(上接第 403 页)

知”的文件精神,酌情收取版面费。经过几年来的实践,绝大部分单位都是理解并支持的。以上两项收入,基本上解决了办刊经费的问题,并略有盈余。

回顾过去是为了激励将来。过去的 30 年中,我们取得了一些令人瞩目的成绩,展望未来,任重而道远。21 世纪是知识经济新时代的开始,面对新的形势和日新月异的科技迅猛发展,面对激烈的知识竞争,我们更应持续不懈地努力,克服前进中的困难,把我们的刊物办得更好。随着世界“回归自然”潮流的涌起,许多国家的学者都在积极探索学习我国的传统中医学,我们要抓住这一大好时机,把本刊办成一个宣传交流中药学的窗口,扩大国际影响,并借助此窗口,引进国外在天然药物研究方面的新技术和新方法,促进中药现代化、国际化。本刊应加快速度走出国门,积极参与国际交流与合作,力争在世界众多药学期刊中占有一定的位置,要做到这一点,我们就必须在杂志内容的改进、论文质量的提高和外语水平的提高等方面下大力气,做艰苦细致的工作,同时还需要广大作者和编委们给我们以支持和帮助。

“三十而立”,展望未来,我们更加充满信心。因为我们有国家药品监督管理局的正确领导,有编委们及众多企业作坚强后盾,有广大作者和读者的爱护和支持,有全体编辑人员的齐心协力,我们的刊物必将越办越好。