

下层)精制,得到化合物 VI (150 mg)。

C 部分(聚酰胺柱层析以 50% EtOH 洗脱),经大孔吸附树脂柱层析,以 H₂O, 20% EtOH, 50% EtOH 洗脱得到 C₁, C₂, C₃ 3 部分,取 C₃ 中 200 mg,经两次硅胶制备薄层层析(CHCl₃-CH₃OH-EtOAc-H₂O 2:2:4:1,下层)精制,得到化合物 VIII (15 mg)。

3 鉴定

化合物 I:淡黄色针状结晶(甲醇-水), mp 183°C~185°C,薄层 Rf 值、mp 和 IR 图谱与异丹叶大黄素标准品一致。

化合物 II:无色针状结晶(甲醇-水), mp 254°C~256°C,薄层 Rf 值、mp 和 IR 图谱与白藜芦醇标准品一致。

化合物 III:白色不定型粉末, mp 286°C~293°C,薄层 Rf 值、mp 和 IR 图谱与胡萝卜苷标准品一致。

化合物 IV:白色针晶(氯仿-甲醇), mp 135°C~137°C,薄层 Rf 值、mp 和 IR 图谱与β-谷甾醇标准品一致。

化合物 V:淡黄色结晶, mp 52°C~54°C,薄层 Rf 值、mp、MS 和 IR 图谱与硬脂酸标准品一致。

化合物 VI:淡黄色无定形粉末, $[\alpha] = -33.2^\circ(c, 0.78, Me_2CO)$ 。旋光值和 IR 图谱与买麻藤戊素标准品一致。

化合物 VII:淡黄色结晶(苯-丙酮), mp

268°C~270°C,薄层 Rf 值, mp, MS 和 IR 图谱与买麻藤醇标准品一致。

化合物 VIII:淡黄色无定形粉末, $[\alpha] = 42.6^\circ(c, 0.67, Me_2CO)$,薄层 Rf 值、旋光值和 IR 图谱与异丹叶大黄素-3-O-β-D-葡萄糖苷标准品一致。

化合物 IX:淡黄色无定形粉末, $[\alpha] = -70^\circ(c, 0.067, Me_2CO)$ 。全乙酰物为无色无定形粉末; EIMS (rel. int.) m/z: 664 (M⁺, 45%), 622(52), 580(40), 538(20), 496(10), 107(20), 43(100);薄层 Rf 值,旋光值与(-)ε-viniferin 标准品一致。

化合物 X:淡黄色无定形粉末,全乙酰物为无色针晶(丙酮-水), mp 172°C~174°C。IR、¹H NMR 数据与买麻藤丙素的乙酰物一致^[4]。薄层 Rf 值与买麻藤丙素标准品一致。

致谢:样品由中国医学科学院药用植物研究所云南分所江开交先生采集,本所宋万志教授鉴定,药效试验由朱秀媛,程桂芳教授等测定。本所仪器室代测各种光谱。

参考文献

- 1 中国科学院《中国植物志》编委会. 中国植物志(第7卷). 1978:492
- 2 江苏新医学院编. 中药大辞典. 上册. 上海:上海人民出版社, 1997:990
- 3 周建波,等. 植物学报, 1989, 18:234
- 4 Lin M, et al. Phytochemistry, 1992, 31:633

(1998-06-05 收稿)

多蕊红茴香化学成分的研究

北京中医药大学 中药化学教研室
药用植物教研室 (100029)

王晓强* 郭亚健
杨春澍

多蕊红茴香 *Illicium henryi* var. *multistamineum* A. C. Smith 为八角科植物,分布于我国四川东部^[1]。

杨春澍等采用气质联用的方法,从多蕊红茴香果皮挥发油中鉴定出 48 个成分,主要有茨烯、α-蒎

烯、柠檬烯、δ-3-蒎烯、1,8-桉叶油醇^[2]等,其它成分研究未见文献报道。作者对四川巫溪产的多蕊红茴香果皮的化学成分进行了研究,分离得到了 9 个化合物,分别鉴定为 β-谷甾醇(I),对羟基苯甲酸(II),反式香豆酸(III),3,4-O-异亚丙基莽草酸

* 王晓强 男,硕士,副教授。1987年毕业于北京中医药大学中药系,主要从事于“中药活性成分及质量标准研究”,参加国家及部级科研课题 4 项,获北京市科技进步二等奖 1 项,已发表论文 14 篇。

(N), 原儿茶酸(V), 槲皮素(VI), 没食子酸(VII), 莽草酸(VIII)及金丝桃苷(K), 这些化合物均为首次从该植物中分离得到, 其中 3,4-O-异亚丙基莽草酸为首次从该科植物中发现。

1 仪器和材料

熔点测定用 Boetius THMKO5 型显微熔点测定仪, 温度计未校正。紫外光谱用日立-2000 型紫外可见分光光度计。红外光谱用 Nicolet 50-X 型红外光谱仪, KBr 压片。核磁共振氢谱和碳谱用 JEOL-GX-400 型、AM-500 型及 VRIAM GEN 300 型核磁共振仪测定, TMS 为内标。质谱用 VGIABSPEC 型质谱仪测定。

薄层层析用硅胶 H、硅胶 G 及硅胶 GF₂₅₄ 薄层板均为青岛海洋化工厂生产。聚酰胺-6 薄膜及柱层聚酰胺粉(150 目以上)为上海试剂四厂生产, 层析用溶剂均为 AR 级。

多蕊红茴香果实采自四川省巫溪县, 由本文作者杨春澍教授鉴定。

2 提取和分离

干燥粉碎的多蕊红茴香去仁果皮 5 kg, 以甲醇渗漉至渗漉液颜色较浅为止, 回收甲醇, 浓缩液加少量水分散, 依次用石油醚(30℃~60℃)、氯仿、醋酸乙酯萃取, 回收溶剂得石油醚部分 123 g, 氯仿部分 39.5 g, 醋酸乙酯部分 38 g。

将石油醚萃取部分 10 g, 行硅胶 H 低压柱层析, 以石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 合并相同流份, 经反复处理, 得化合物 I (5 mg)。

将醋酸乙酯萃取部分 38 g, 硅胶 H 低压柱层析, 以氯仿-甲醇(MeOH 0.5%~12%)梯度洗脱, 经薄层检识, 合并为 No22、No23、No24~29、No30、No34、No37~63、No73~80、No82~92 八部分。No22 及 No23 经甲醇重结晶, 得到化合物 II (19 mg) 及 III (4 mg)。No24~29 经氯仿重结晶, 得化合物 IV (30 mg)。No34 行聚酰胺干柱层析, 以 40% 乙醇洗脱, 切割, 甲醇洗脱各部分, 薄层检识, 合并相同部分, 活性炭脱色, 甲醇液蒸干, 得化合物 V (150 mg)。No37~63 硅胶低压柱层析, 以醋酸乙酯-石油醚-冰 HAc(2:4:0.1)洗脱, 每份 40 mL, No10' 甲醇重结晶, 得化合物 VI (4 mg), No15'~21' 聚酰胺干柱层析, 50% 乙醇洗脱, 切割, 洗脱, 检识, 合并, 乙醇重结晶, 得化合物 VII (15 mg)。No73~80 结晶以甲醇重结晶, 得化合物 VIII (1 g)。No82~92 黄色沉淀以甲醇重结晶, 得化合物 IX (500 mg)。

3 鉴定

• 574 •

化合物 I: 无色针晶, mp 141℃~142℃。与 β-谷甾醇对照品共薄层结果一致, 其 mp 及 EIMS 数据与文献^[3]一致, 故鉴定 I 为 β-谷甾醇。

化合物 II: 白色颗粒状结晶, mp 216℃~218℃, EIMS 数据经谱库检索为对羟基苯甲酸, ¹HNMR 值与对羟基苯甲酸文献^[4]一致, 故鉴定 II 为对羟基苯甲酸。

化合物 III: 其 EIMS 数据与谱库中香豆酸完全一致, ¹HNMR 值与香豆酸文献^[5]值基本一致, 故鉴定 III 为香豆酸。

化合物 IV: 无色片晶, mp 174℃~176℃。UVλ_{max}^{MeOH} nm: 200(末端吸收)。IRν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 372, 3 338, 2 983, 2 924, 2 597, 1 700, 1 644, 1 372, 1 274, 1 192, 1 162, 1 057, 909。FAB-MS m/z: 215 (M+H)。¹HNMR(CD₃OD) δ: 6.81(1H, br, C₂-H), 4.75(1H, br, C₃-H), 4.10(1H, m, C₄-H), 3.88(1H, ddd, C₅-H, J=4.51, 6.78 Hz), 2.595(1H, dd, J=17.5, 4.51 Hz, C_{6c}-H), 2.241(1H, dd, J=17.5, 6.78 Hz, C_{6a}-H), 1.38(3H, s, -CH₃), 1.37(3H, s, -CH₃)。 ¹³CNMR(CD₃OD) δ: 169.59(-COOH), 135.40(C₂), 131.48(C₁), 110.51(-COO), 78.43(C₄), 73.55(C₃), 68.98(C₅), 30.17(C₆), 28.26(CH₃), 26.08(CH₃)。综上鉴定 IV 为 3,4-O-异亚丙基莽草酸。

化合物 V: 白色粉末, mp 194℃~195℃。IRν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 220, 1 660, 1 595, 1 520。EIMS m/z: 154 (M⁺), 137 (M-OH), 109, 81.0, 63.0。¹HNMR(CD₃OD) δ: 7.429(1H, s, C₂-H), 7.419(1H, d, J=7.62 Hz, C₅-H), 6.788(1H, d, J=7.62 Hz, C₅-H)。与原儿茶酸对照品共 TLC 结果一致, 鉴定 V 为原儿茶酸。

化合物 VI: 黄色粉末(甲醇), mp 310℃~312℃, 与槲皮素对照品共硅胶薄层及聚酰胺薄层结果一致, 其 EIMS 谱与谱库中槲皮素完全一致, 故鉴定 VI 为槲皮素。

化合物 VII: 无色针晶(无水乙醇), mp 238℃~240℃, IRν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 369, 3 265, 1 700, 1 620, 1 450, 1 340, 1 254, 1 027, 866, 767, 707。EIMS m/z: 170 (M⁺), 153 (M-OH), 135 (M-OH-H₂O), 125, 107。¹HNMR(CD₃OD) δ: 7.053(2H, s, C_{2,6}-H)。与没食子酸对照品共 TLC 结果一致, 故鉴定 VII 为没食子酸。

化合物 VIII: 白色结晶(甲醇), mp 184℃~186℃, [α]_D²⁰ = -176.8° (c, 4.03, H₂O)。UV、IR、MS、¹H,

(下转第 583 页)

托品 100 $\mu\text{g}/10\text{ mL}$, 加入 $7.2 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$ 溴甲酚绿 $\text{pH}=4.42$ 缓冲溶液 2~5 mL 时, 吸收度值稳定。氢溴酸东莨菪碱 120 $\mu\text{g}/10\text{ mL}$, 加入 $7.2 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$ 溴甲酚绿 $\text{pH}=4.42$ 缓冲 2~5 mL 时, 吸收度值稳定。故选用溴甲酚绿缓冲溶液加入量 3.00 mL 为宜。

3.4 振摇时间: 硫酸阿托品-溴甲酚绿离子对用氯仿萃取时, 振摇时间从 1~4 min, 吸收度值无变化, 故振摇 1 min。氢溴酸东莨菪碱-溴甲酚绿离子对用氯仿萃取时, 振摇时间从 1~4 min, 吸收度稳定, 故振摇时间 1 min。

3.5 萃取放置时间: 硫酸阿托品-溴甲酚绿离子对用氯仿萃取后, 放置 30~100 min, 吸收度值稳定。氢溴酸东莨菪碱-溴甲酚绿离子对用氯仿萃取后, 放置 30~100 min, 吸收度值稳定。故放置时间选用 60 min 为宜。

3.6 线性范围: 硫酸阿托品: 12.5~175 $\mu\text{g}/10\text{ mL}$, $r=0.9991$ ($n=7$); 氢溴酸东莨菪碱: 15~180 $\mu\text{g}/10\text{ mL}$, $r=0.9961$ ($n=5$)。

3.7 稳定性: 三种不同浓度标准品做稳定性实验, 每隔 2.5 h 测定吸收度, 可见硫酸阿托品和氢溴酸东莨菪碱及其混合物在 $\text{pH}=4.42$ 缓冲溶液中形成离子对 8 h 之内吸收度是稳定的。

3.8 加合性实验: 分别测定硫酸阿托品和氢溴酸东莨菪碱标准品, 再测定与其量相同的阿、东的混合物标准品, 其吸收度值相同。

3.9 方法回收率: 在试样中精密加入标准阿、东混合液, 按上述方法显色测定吸收度, 计算回收率为 99.75%。

3.10 精密度试验: 用同一份样品按上述方法分别测定 5 次, 结果 RSD 为 0.86% (辽宁产), RSD 为 0.98% (内蒙产), RSD 为 1.2% (河北产)。

3.11 天仙子样品中总生物碱的含量测定: 吸取提取液 0.2 mL, 置于精密加入 10 mL 氯仿的分液漏斗中, 按试验方法显色, 测定, 由标准曲线计算含量, 见表 1。

表 1 样品测定结果 ($n=6$)

地区	含量(%)	RSD(%)
山西	0.1847	1.7
宁波	0.1369	5.2
辽宁	0.1578	0.32
内蒙	0.1417	2.1
河北	0.1521	1.1

3.12 样品回收率测定: 测定得山西、宁波、辽宁、内蒙古、河北产地的平均回收率分别为 99.67%, $RSD=0.70\%$; 97.69%, $RSD=2.4\%$; 99.55%, $RSD=0.50\%$; 100.90%, $RSD=3.3\%$; 98.77%, $RSD=1.4\%$ 。

参考文献

- 1 中华人民共和国药典·一部, 1990:40
- 2 许欣荣, 等. 山东医科大学学报, 1992, 30(1):82
- 3 江苏新医学院主编. 中药大辞典·上册. 上海: 上海科学技术出版社, 1997:322
- 4 李惠芬, 等. 第二届中日药品分析技术七ミナ一, 1994: 130

(1998-10-30 收稿)

(上接第 574 页)

^{13}C NMR 数据与文献^[6]一致, 鉴定Ⅷ为莽草酸。

化合物Ⅹ: 黄色粉末(甲醇), $\text{mp } 227^\circ\text{C} \sim 230^\circ\text{C}$ (分解)。该化合物酸水解后做糖的 TLC(0.3 mol/L NaH_2PO_4 浸过的硅胶 G 板, $n\text{-BuOH-acetone-H}_2\text{O}$ 4:5:1 展开, 5% H_2SO_4 显色) 及 PC(EtOAc-吡啶-水 2:1:2 上层展开, 苯胺-邻苯二甲酸显色) 检识, 结果水解液中糖的斑点的 R_f 值与 $\beta\text{-D}$ -半乳糖一致, 其苷元与槲皮素对照品共聚酰胺薄层 R_f 值一致。该化合物的 UV、IR、MS 数据与文献^[7]中的金丝桃苷一致, 故鉴定Ⅹ为金丝桃苷, 其 C 谱与文献^[8]一致。

参考文献

- 1 中国药科大学主编. 中药辞海. 北京: 中国医药科技出版社, 1993:118
- 2 杨春澍. 中国药学杂志, 1990, 25(10):583
- 3 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, 1986:968
- 4 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, 1986:586
- 5 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, 1986:257
- 6 张俊巍. 中国中药杂志, 1989, 14(1):36
- 7 Markham K R. Tetrahedron, 1978, 34:1389
- 8 CA, 1963, 58:12388 d

(1998-06-05 收稿)