

参 考 文 献

- 1 Kitajima J, *et al.* Chem Pharm Bull, 1982, 30(11): 3912
- 2 Kitajima J, *et al.* Chem Pharm Bull, 1982, 30(11): 3922
- 3 Wu J Z, *et al.* Chem Pharm Bull, 1995, 43(9): 1448

- 4 阮汉利,等. 中草药, 1999, 30(6): 404
- 5 Wu J Z, *et al.* Asia J Nat Prod Rech, 1999, 1: 251

(1999-10-07收稿)

兴安蒲公英的化学成分研究

海军总医院药剂科(北京 100037) 凌 云* 鲍燕燕 张永林 肖 越** 郑俊华**

摘 要 利用溶剂提取硅胶柱层析,对兴安蒲公英 *Taraxacum falcilobum* Kitag.的化学成分进行研究.分离并鉴定 5个单体化合物,分别为伪蒲公英甾醇乙酸酯(φ -taraxasteryl acetate)、咖啡酸(caffeic acid)、绿原酸(chlorogenic acid)、木犀草素-7-O-葡萄糖苷(luteolin-7-O-glucoside)和胡萝卜苷(daucosterol).均为首次从该种植物中分得,它们是蒲公英属植物中的主要化学成分.

关键词 兴安蒲公英 咖啡酸 绿原酸 木犀草素-7-O-葡萄糖苷

蒲公英为常用清热解毒的中药,全国各地普遍野生.主治乳痈、疔疮肿毒、瘰癧、目赤、咽痛、湿热黄疸和热淋涩痛等.药理实验表明,蒲公英具有抗菌消炎、利胆保肝和免疫促进作用.中国药典(1995版)规定:本品为菊科植物蒲公英 *Taraxacum mongolicum* Hand-Mazz. 碱地蒲公英 *T. sinicum* Kitag.或同属数种植物的干燥全草,但未详细说明究竟有哪几种植物可作为蒲公英入药.近年来的商品药材调查结果表明,兴安蒲公英 *T. falcilobum* 为蒲公英的主流品种之一^[1]. 本文从兴安蒲公英中首次分得 5个单体化合物,分别为伪蒲公英甾醇乙酸酯、咖啡酸、绿原酸、木犀草素-7-O-葡萄糖苷和胡萝卜苷,均为首次从该种植物中分得,与国外报道的从药用蒲公英 *T. officinale*^[2]、国内报道的从蒲公英 *T. mongolicum*^[3]和碱地蒲公英 *T. sinicum*^[4]中所分得的化学成分基本一致,它们是蒲公英属植物中的主要化学成分.

1 仪器与试剂

熔点测定用 X4型显微熔点测定仪,温度计未校正. IR光谱用 Perkin-Elmer 980 G型红外光谱仪测定, KBr压片. UV光谱用岛津 260分光光度计测定. NMR用 Varian 300 MHz型仪器测定, TMS为内标. MS用 MS-50型质谱仪测定.

柱层析硅胶(100目, 200目), 硅胶 H和薄层用硅胶 GF₂₅₄均由青岛海洋化工厂生产,所有试剂均为分析纯. 薄层层析析采用硅胶 GF₂₅₄加 0.5% CMC-Na制备而成. 薄层层析定位在 UV₂₅₄或 UV₃₆₅紫外

灯下观察,或用 1% 溴甲酚绿乙醇溶液或用 1% AlCl₃乙醇液喷雾显色.

蒲公英采自内蒙古自治区海拉尔一带,连根挖起,晒干. 由作者鉴定为兴安蒲公英 *T. falcilobum* Kitag. 的干燥全草.

2 提取与分离

兴安蒲公英的干燥全草 1.6 kg,用 10倍量的 95%酒精温浸 3次,过滤,合并. 滤液经薄膜蒸发仪回收乙醇,浓缩物置水浴上挥尽乙醇得蒲公英浸膏. 将浸膏混悬于 300 mL水中,分别用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇进行萃取,各萃取部分经减压浓缩,得 4个组分. 石油醚部分用硅胶 H进行低压柱层析,用石油醚-乙酸乙酯系统洗脱,再用环己烷-丙酮系统反复柱层析得化合物 I; 乙酸乙酯部分用硅胶 H进行低压柱层析,用氯仿-甲醇系统反复柱层析得化合物 II~IV; 正丁醇部分用硅胶 H进行低压柱层析,用氯仿-甲醇系统洗脱得化合物 V.

3 结构鉴定

化合物 I: 无色针状结晶 (EtOAc 重结晶), mp 238℃~240℃, Liebermann 反应强阳性, 10% H₂SO₄ 显紫色. IR_{cm⁻¹}: 2 499 (C-H), 1 739 (C=O), 1 639 (C=C). ¹H NMR (CDCl₃) δ: 4. 61 (1H, m, 21-H), 4. 491 (1H, m, 3-H), 2. 051 (3H, s, CH₃-CO), 1. 04, 1. 00, 0. 95, 0. 88, 0. 86, 0. 84, 0. 74 (21H, m, γ -CH₂). EI-MS (m/z): 468 (M⁺), 453 (M-CH₃), 408 (M-CH₂CO-H₂O), 393, 249, 204, 189 (100%). 与伪蒲公英甾醇乙酸酯对照品混

* Address: Ling Yun, Department of Pharmacy, Navy General Hospital, Beijing
** 北京医科大学药学院

合熔点不下降, R_f值相同。由此鉴定化合物I 为伪蒲公英甾醇乙酸酯。

化合物II: 黄色针状结晶, mp 222℃~ 224℃。IR cm^{-1} : 3 500~ 2 500(COOH), 1 640(C= O), 1 615, 1 520, 1 446(Ar)。 $^1\text{H NMR}(\text{CD}_3\text{COCD}_3) \delta$ 6. 25(1H, d, J= 16. 2 Hz, 2-H), 7. 52(1H, d, J= 16. 2 Hz, 3-H), 6. 86(1H, d, J= 7. 5 Hz, 5'-H), 7. 01(1H, dd, J= 7. 5 Hz, J= 2. 7 Hz, 6'-H), 7. 16(1H, d, J= 2. 7 Hz, 2'-H)。与咖啡酸对照品混合熔点不下降, R_f值相同。由此鉴定化合物II 为咖啡酸。

化合物III: 无色针状结晶(50% 乙醇), mp 207℃~ 209℃, 1% 溴甲酚绿乙醇液显黄色。IR cm^{-1} : 3 342(OH), 3 500~ 2 500(COOH), 2 924(CH), 1 680(C= O), 1 633, 1 596, 1 524(Ar)。UV λ_{max} : 329(MeOH)。 $^1\text{H NMR}(\text{CD}_3\text{COCD}_3) \delta$ 6. 27(1H, d, J= 15. 3 Hz, 2'-H), 7. 55(1H, d, J= 15. 3 Hz, 3'-H), 6. 86(1H, d, J= 8. 4 Hz, 5''-H), 7. 02(1H, dd, J= 8. 4 Hz, J= 1. 8 Hz, 6''-H), 7. 16(1H, d, J= 1. 8 Hz, 2''-H), 2. 12(4H, m, 2, 6-H), 3. 75(1H, dd, J= 9. 3 Hz, J= 3. 6 Hz, 4-H), 4. 21(2H, m, 3, 5-H), 5. 37表明为羟基的氢峰。EI-MS(m/z): 336(M- H₂O), 163(M- C₇H₁₁O₆)为咖啡酰基质谱峰。经与文献^[3]对照, 鉴定化合物III 为 3-(3, 4-二羟基肉桂酰)鸡纳酸, 即绿原酸。

化合物IV: 黄色结晶性粉末, mp 255℃~ 260℃, HCl-Mg 粉反应阳性, 将IV 进行薄层层析, AlCl₃

显色后黄色加深。IR(ν_{max} , cm^{-1}): 3 368(OH), 1 653(C= O), 1 592, 1 526(Ar)。UV λ_{max} : 348 nm(I 带), 255 nm(II 带), 280 为一肩峰示有 3'和 4'取代, $^1\text{H NMR}(\text{C}_6\text{D}_6\text{N}) \delta$ 4. 40(6H, m, 2'', 3'', 4'', 5'', 6''-H) 为葡萄糖上的质子, 5. 82(1H, d, J= 8. 0 Hz, 3'-H) 葡萄糖上的端基氢, 6. 85(1H, d, J= 2. 5 Hz, 6-H), 7. 00(1H, d, J= 2. 5 Hz, 8-H) 示 A 环有 5, 7-二取代, 6. 93(1H, s, 3-H), 7. 30(1H, d, J= 8. 5 Hz, 5'-H), 7. 52(1H, dd, J= 8. 5 Hz, J= 2. 0 Hz, 6'-H), 7. 92(1H, d, J= 2. 0 Hz, 2'-H) 示 B 环为 ABX 系统。FAB-MS(negative)(m/z): 447(M- 1)。经与文献^[6]对照, 鉴定化合物IV 为本犀草素-7-O-葡萄糖苷。

化合物V: 白色粉末(95% 乙醇), Liebermann 反应强阳性, Molish 反应阳性。IR(ν_{max} , cm^{-1}): 3 410(OH), 2 929, 2 861(CH), 1 643(C= C), 1 070, 1 022(CO)。EI-MS(m/z): 414(M- glc), 396(M- glc- H₂O), 255, 233, 231, 213, 161, 147, 与 β -谷甾醇-3-O-葡萄糖苷对照品共薄层, R_f值相同, 混合熔点不下降。由此鉴定化合物V 为胡萝卜苷。

参考文献

- 1 凌云,等. 中国现代应用药学, 1998, 15(3): 10
- 2 Kaneta M, et al. Agric Bio Chem, 1978, 42: 475
- 3 凌云,等. 中国药学杂志, 1997, 32(10): 384
- 4 凌云,等. 中国中药杂志, 1998, 23(4): 233
- 5 Hartley R D. J Chromatogr, 1975, 102: 213
- 6 Bubenichikova V M. Farm Zh, 1992, (1): 87

(1999-08-17 稿)

白兰花挥发油化学成分研究

第一军区大学中医系(广州 510515)

李吉来* 陈飞龙 罗佳波

白兰花为木兰科植物白兰花 *Michelia alba* DC. 的花。性温味苦辛, 具止咳、化浊之功。用于治疗慢性支气管炎、前列腺炎、妇女白带等。白兰花叶含生物碱、挥发油、酚类等化学成分, 其挥发油成分(叶蒸馏水溶液) 对慢性支气管炎的有效率达 81. 9%^[1]。白兰花浸膏可调配各种花香香精、化妆香精、香水等^[2]。为了更好的开发利用白兰花植物资源, 我们采用气相色谱-质谱联用法对白兰花的花和叶挥发油成分进行了分析, 且进行了比较研究; 通过

计算机检索并与 DATABASE/NBS75K. L 和 DATABASE/GCDEV AL. L 质谱库提供的标准精细质谱图对照鉴定了化合物, 且确定了各成分的相对百分含量。结果见表 1。

1 实验部分

1. 1 药材及挥发油提取: 白兰花的花和叶采自第一医大学校园内, 经本校潘志强副教授鉴定为木兰科植物白兰花 *Michelia alba* DC. 的花和叶。

白兰花的花, 捣碎, 迅速置挥发油提取器中, 加

* 李吉来: 硕士研究生毕业, 现任第一军医大学中药新药研究重点实验室、中国人民解放军中医药研究所讲师。专业研究方向为植物化学与中药有效成分分析。主要成果: 在全国性的杂志上发表研究论文三十余篇, 获军队科技进步三等奖二项。