

合熔点不下降, Rf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°C~ 224°C。IR cm^{-1} : 3 500~ 2 500(COOH), 1 640(C=O), 1 615, 1 520, 1 446(Ar)。 $^1\text{HNM R}(\text{CD}_3\text{COCD}_3) \delta$ 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, Rf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°C~ 209°C, 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)。 $^1\text{HNM R}(\text{CD}_3\text{COCD}_3) \delta$ 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^[5]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°C~ 260°C, 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, $^1\text{HNM R}(\text{C}_6\text{D}_6\text{N}) \delta$ 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, Rf 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, 107: 213
- 6 Bubenchikova V M. Farm Zh, 1992, (1): 87

(1999-08-17 收稿)

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、化痰之功。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, 现任第一军区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。

表 1 白兰花的花和叶挥发油化学成分分析

编号	化合物名称	相对百分含量(%)	
		花	叶
1	2,4-己二烯	0.01	-
2	丁醛	-	0.01
3	巴豆醛	-	0.01
4	2-丁醛	0.03	0.01
5	3-甲基丁醛	0.01	0.01
6	2-甲基丙酸甲酯	0.01	-
7	2-乙基呋喃	-	0.07
8	丙酸乙酯	0.03	-
9	戊醛	-	0.01
10	丁酸甲酯	0.02	-
11	2-甲基丁酸甲酯	4.27	-
12	α-蒎烯	0.10	0.04
13	α-侧柏烯	-	0.04
14	丁酸乙酯	0.01	-
15	2-甲基-3-丁烯-2-醇	-	0.01
16	2-甲基丁酸乙酯	2.58	-
17	苜烯	0.06	0.06
18	己醛	0.04	0.06
19	β-蒎烯	0.29	0.07
20	冬青油烯	0.14	0.06
21	β-月桂烯	0.06	0.03
22	α-松油烯	0.03	-
23	己酸甲酯	0.06	-
24	苜烯	0.08	0.08
25	桉叶油素	0.98	0.29
26	7-氧双杂环 [4.1.0]庚烷	-	0.02
27	2-甲基-1-丁醇	0.06	-
28	2-己烯醛	0.01	0.42
29	2-戊基呋喃	-	0.01
30	(E)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	2.10	0.13
31	γ-松油烯	0.05	0.02
32	(Z)-3,7-二甲基-1,3,6-辛三烯	2.77	0.14
33	1-甲基-3-异丙基-苯	0.02	0.01
34	异松油烯	0.03	0.02
35	6-甲基-5-庚烯-2-酮	-	0.03
36	1-己醇	0.04	0.27
37	3-己烯-1-醇	-	0.21
38	2,3,5,6-四甲基苯酚	-	0.05
39	2-己烯-1-醇	-	0.22
40	顺式-5-乙炔基四氢-α,α,5-三甲基-2-呋喃甲酯	0.08	0.08
41	α-萜烯油烯	-	0.10
42	顺式氧化里那醇	0.20	0.77
43	玳玳烯	-	0.40
44	八氢-7-甲基-3-亚甲基-4-异丙基-1H-环戊烷并 [1,3]环丙烷并 [1,2]苯	0.03	0.44
45	芳樟醇	75.04	69.65
46	石竹烯	0.55	6.15
47	2-十一碳酮	0.01	-
48	4-甲基-1-异丙基-3-环己烯-1-醇	0.06	0.04
49	α-石竹烯	0.17	1.74
50	反式十氢-4a-甲基-1-亚甲基-7-(1-甲基亚乙基)萘	-	0.05
51	1-甲氧基-4-(2-丙烯基)苯	0.24	0.16
52	1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-7-甲基-4-亚甲基-1-异丙基萘	-	0.12
53	δ-蛇床烯	-	0.04

续表 1

编号	化合物名称	相对百分含量(%)	
		花	叶
54	1a,2,3,5,6,7,7a,7b-八氢-1,1,7,7a-四甲基-1H-环丙烷萘	0.24	0.27
55	1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1,4-二甲基-7-(1-甲基乙炔基)-萘	-	1.55
56	十氢-1,1,7-三甲基-4-亚甲基-1H-环丙萘	0.04	-
57	1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-4a,8-二甲基-2-1-甲基乙炔基)萘	0.05	0.90
58	龙脑	0.12	0.06
59	α-松油醇	0.78	0.18
60	1,2,4a,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-异丙基萘	-	0.08
61	1-甲基-4-(5-甲基-1-亚甲基-4-己烯基)环己烯	0.02	0.13
62	1-乙炔基-1-甲基-2,4-二(1-甲基乙炔基)-环己烷	1.09	1.55
63	1,2,4a,5,8,8a-六氢-4,7-二甲基-1-异丙基萘	0.02	-
64	1,2,3,5,6,8a-六氢-4,7-二甲基-1-异丙基萘	0.13	0.47
65	α-金合欢烯	-	0.08
66	水杨酸甲酯	0.02	0.08
67	顺式-1,2,3,4-四氢-1,6-二甲基-4-异丙基萘	-	0.04
68	1-甲氧基-4-(1-丙烯基)苯	0.02	0.02
69	5-(1-丙烯基)-1,3-苯并间二氧杂环戊烯	0.12	0.05
70	3,7-二甲基-2,6-辛二烯-1-醇	0.10	0.08
71	苯乙醇	0.15	0.04
72	石竹烯氧化物	0.21	3.80
73	2-甲基丁酸-2-苯基乙酯	0.43	-
74	1,5,5,8-四甲基-1,2-环氧二环 [9.1.0]十二碳-3,7-二烯	0.03	0.60
75	甲基丁香油酚	1.99	0.22
76	十四烷醛	-	0.11
77	1,2,3,4,4a,7-六氢-1,6-二甲基-4-异丙基萘	0.03	0.03
78	3,7,11-三甲-1,6,10,十一碳三烯-3-醇	0.24	3.38
79	1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1,4,9,9-四甲基-4,7-亚甲基萘	-	0.01
80	二十一烷	0.03	-
81	1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-1,8a-二甲基-7-(1-甲基乙炔基)萘	-	0.02
82	甲基异丁香酚	0.44	0.10
83	十六酸甲酯	0.06	-
84	二十三烷	0.05	-
85	吲哚	0.09	-
86	9,12-十八碳二烯酸甲酯	0.15	-
87	二十五烷	0.03	-
88	9,12,15-十八碳三烯酸甲酯	0.06	-

水提取 5 h,得近无色透明挥发油,得率约 0.3% (鲜品);白兰花叶,阴干,粉碎,同样置挥发油提取器中,加水提取 5 h,得近无色透明挥发油,得率约 1.1% (干品)。二种挥发油均用无水硫酸钠干燥

1.2 实验仪器及条件: HP-6890型气相色谱与 HP-5973型质量选择器联用 色谱条件: HP-INNOWax 柱,柱长 30 m,内径 0.32 mm,镀膜厚度 0.25 μm,载气 He,分流比 120:1,柱前压 77.8 kPa,流量 1.5 mL/min,进样口温度 250℃,接口温度 280℃,自动进样,进样量 1 μL 柱温起始温度 50℃,保持 5 min,以 2℃/min 升至 70℃,保持 3 min,然后以

2.5℃/min升至85℃,保持5min,再以3℃/min升至105℃,保持5min,又再以3℃/min升至220℃,保持20min

质谱条件:离子源温度230℃,电离方式EI,电子能量70eV,扫描质量范围20~450

2 结果与讨论

2.1 白兰花的花和叶两个样品进行了气相色谱-质谱联机分析,共得到137个色谱峰,鉴定了88个成分。用归一化法确定了各成分的相对百分含量。从白兰花的花得到113个色谱峰,鉴定了64个化合物,占花挥发油总面积的97.0%;从白兰花的叶得到116个色谱峰,鉴定了67个化合物,占叶挥发油总面积的96.6%。结果见表1

2.2 花和叶两个挥发油样品中的主成分均为芳樟醇,分别占其挥发油峰面积的75.04%和69.65%。据文献报道^[3],芳樟醇具有抗菌、抗病毒等

作用,这与白兰花主治慢性支气管炎,前列腺炎,妇女白带的功效相符。提示芳樟醇可能是白兰花的主要有效成分之一。

2.3 除芳樟醇外,花和叶之间还有许多共同成分,这些成分主要为单萜与倍半萜类。但花和叶的挥发油样品之间有明显不同,花的挥发油中含有十几种酯类成分而叶中没有,这有可能是二种挥发油香气有些不同的差异所在。此外,花中还含有3种长链饱和脂肪烷烃,而在叶中也未检出。

参考文献

- 1 江苏新医学院编. 中药大辞典(上册). 上海: 上海人民出版社, 1977: 703
- 2 中华人民共和国商业部土产废品局主编. 中国经济植物志(下册). 北京: 北京科学出版社, 1961: 1311
- 3 国家医药管理局中草药情报中心站编. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1986: 669

(1998-12-03收稿)

地涌金莲挥发性化学成分研究[△]

中国科学院兰州化学物理研究所 OOSO 国家重点实验室(兰州 730000)

秦波 鲁润华 汪汉卿*

李文鹏** 谢金伦**

地涌金莲是芭蕉科地涌金莲属草本植物 *Musella lasiocarpa* (Franch.) C. Y. Wu, 全属仅此一种, 又名地涌莲、地金莲、地母金莲等, 产云南省中部至西部, 是我国特有植物。其花入药, 有收敛止血作用, 治白带、红崩及大肠下血; 茎汁用于解酒醉及草乌中毒^[1,2]。其栽培和利用历史悠久, 它适合在各种环境条件下生长, 民间用作饲料、观赏、水土保持、纺织、食用、药用等许多方面, 有着广阔的开发利用前景, 可望发展成为一种新兴产业, 为发展贫困山区经济、改善生态环境做贡献^[3]。有关地涌金莲的化学成分, 迄今尚未见有研究报道。作者鉴于其在植物分类学上的独特地位及其广阔的应用和开发前景, 对地涌金莲新鲜植物的化学成分进行了较为系统的分析和研究, 本文仅为其综合研究的一部分, 采用毛细管气质联用法分离并分析鉴定了其挥发性化学成分的结构, 用气相色谱面积归一化法测定了各成分的相对百分含量, 为进一步研究和开发奠定了基础。

1 仪器与材料

气相色谱-质谱-计算机联用仪 (HP6890/5973 型, 美国 Hewlett-Packard 公司); 地涌金莲采自云南省昆明市郊西山脚下, 经云南大学植物生态研究所陆树刚副教授鉴定。

2 实验方法

2.1 样品制备: 取新采集的地涌金莲植物 36.6 kg, 切碎, 以工业丙酮用渗漉法提取, 回收溶剂, 提取浸膏以 70% 甲醇溶解用石油醚萃取, 回收石油醚, 石油醚萃取物 24.5 g 加入 100 mL 左右乙醚溶解, 加入 300 mL 蒸馏水进行水蒸汽蒸馏, 收集馏出液, 用乙醚萃取 6 次, 合并乙醚萃取液, 回收乙醚, 用无水硫酸钠脱水 24 h, 得黄色油状物 1.24 g, 有特殊香味, 密封保存, 供分析用。

2.2 气相色谱-质谱联用分析条件

2.2.1 气相色谱条件: 石英毛细管柱 HP-5MS, 30 m × 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm。升温程序: 从 60℃ 开始以 2.5℃/min 升到 210℃, 再以 10℃/min 升到 280℃, 载气为 He, 柱流量 1.2 mL/min, 进样口温

* 通讯联系人

** 云南大学云南省工业微生物发酵工程重点实验室

△ 本课题部分受到中国科学院“西部之光”人才培养计划的资助