3.73(6H, m, 糖上的 6 个 H); 5.07(1H, d, J= 7.53 Hz, 糖上端基 H, β 构型); 7.14(1H, s, 2-H); 7.28(1H, J= 2 Hz, 4-H); 7.44(1H, s, 5-H); 7.01(1H, s, 7-H); 11.3(1H, s, 6-OH), 13.16(1H, s, 1-OH); ¹³CNMR 数据见表 1 FAB-MS m/z 432(M^+), EI-MS m/z 270(M^+ - glc)。以上数据与大黄素-8-O β -D-葡萄糖苷的数据基本一致^[8]。

致谢: 质谱由上海医药工业研究院王惠敏老师代测, 红外由复旦大学分析测试中心舒义静老师代测。

参考文献

- 1 谢宗万主编. 全国中草药汇编. 第二版. 北京: 人民卫生出版社, 1996 336
- 2 江苏新医学院编. 中药大辞典. 上海: 上海科技出版社, 1986 845
- 3 肖培根主编. 中国本草图录. 北京: 商务印书馆, 1988 2565 2566
- 4 朱有昌主编. 东北药用植物. 哈尔滨: 黑龙江科技出版社, 1989 292
- 5 徐振文. 中药通报, 1981, 6(2): 29
- 6 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 0469, 0989, 0266
- 7 何丽一, 等. 药学报, 1981, 16(4): 289
- 8 杨秀伟, 等. 中草药, 1998, 29(1): 5

(1999-08-02收稿)

甘肃产胡荽子挥发油化学成分的 GC-MS 测定分析

天津医科大学质谱室(300070)

侯 卫 韩素丽 王鸿梅

胡荽子^[1] 异名芫荽子, 为伞形科植物芫荽 *Coriandrum sativum* L. 的果实。它产于我国大部分地区, 包括江苏、安徽、湖北、甘肃、四川等地。胡荽子所含有的挥发油具有增进胃肠腺体分泌, 还能促进胆汁分泌, 还具有抗某些真菌作用, 可治疗透疹、痘疹、饮食乏味、痢疾、痔疮、病毒引起的感冒、健脾胃等功效^[5,6]。我们对胡荽子中的挥发油化学成分进行了气相色谱-质谱的分析测定, 从 116 个峰中鉴定出 52 个化合物。

1 实验材料及样品的制备

1993 年 8 月采自甘肃省宕昌县双城乡, 经天津中医学院黄石渠教授鉴定为胡荽子。

取胡荽子稍坚硬、粒子饱满的果实, 用粉碎机打碎, 称取 100 g, 加入到 100 mL 煮沸过的蒸馏水中, 在 4℃ 浸泡 24 h (在保鲜箱内), 后经水蒸气蒸馏^[2] 至无气味为止。蒸馏液体大约为 500 mL, 加入 50 g NaCl 进行盐析 4 h 后, 用乙醚 500 mL, 反复萃取 10 次, 提取液呈无色透明液体。然后在室外 0℃ (冬天) 情况下, 用氮气吹去萃取液乙醚, 吹至大约 5 mL 液体时, 内约有 1 mL 左右的水, 用滴管吸出, 用 10 mL 乙醚再萃取 3 次, 合并于上述 5 mL 液体中, 用氮气吹至 1 mL, 加入适量的干燥剂 (无水 CaCO₃), 去掉水分, 放置 1 d 后去掉干燥剂, 再用氮气吹至 0.5 mL 乙醚溶液 (呈深黄色不透明液体), 作为样品。

2 仪器及测定所用的条件

2.1 气相色谱条件: GC 岛津 GC-7AC 气相色谱仪; 用 OV-17 弹性毛细管柱 50 m $\times$ 0.25 mm (英国

产); 进样量: 1 μ L; 载气: N₂ (99.9%) (本国产); 柱前压: 78.45 kPa; 分流比: 40:1; 进样口温度: 250℃; 程序升温条件: 30℃ (10 min) $\rightarrow$ 2℃/min $\rightarrow$ 250℃ (20 min)

2.2 质谱条件: 英国产: VG 公司 ZAB-HS, GC-MS-DS 气谱-质谱-计算机联用仪; 源: EI 源; 电离室的温度: 200℃; 电离电压: 70 eV; 加速电压: 6 kV; 分辨率: 1 000; 扫描范围: 30~500 amu; 载气: He (99.999%), (日本产); 扫描速度: 1 s/dec; DS 计算机为美国产 PDP 11/24

3 结果与讨论

样品 (挥发油) 直接进样, 得到了色谱离子流谱图和质谱数据的良好再现。确定了各对应组分的质谱数据和扫描峰号, 经 ZAB-HS, GC-MS-DS 型数据处理系统对其内存谱库自动检索并打印出结果, 并核对标准质谱图及有关的资料, 从中分出了 150 个峰, 经计算机检索鉴定出 52 个化合物。以总离子流图为依据, 相对的百分含量用峰面积归一化法, 得到结果, 各主要化合物的成分相对百分含量如下: 2-甲基丙醇 (异丁醇) 0.03, 丙三醇 (甘油) 0.02, 3-己烯-1-醇 0.01, 6-甲基-3-烯基-庚醇 0.04, 环己烷 0.05, 辛-2-烯 0.02, 2-庚醇 0.07, 四氢呋喃 0.03, 乙酸-2-壬酯 0.01, 苯甲醇 0.08, 辛烷 0.02, 庚酸乙酯 0.06, 苯乙醇 0.09, α -蒎烯 2.27, 莰烯 0.21, α -侧柏烯 0.11, α -松油烯 2.16, β -蒎烯 1.19, 柠檬烯 0.18, 异松油烯 0.31, 4-甲基辛醇 0.13, 月桂烯 0.27, γ -萜烯 0.22, β -萜烯 0.36, 樟烯 0.23, 芳樟醇 37.87^[3], β -松油烯 1.56, β -罗勒烯 1.09, γ -松油烯 2.01, 樟脑

1. 95, 犍牦牛儿醇 3. 17, 对聚伞花素 2. 93, d-香芹酮 0. 16, 香橙烯 9. 61, α -丁香烯 1. 26, 芳萘烯 1. 44, β -杜松烯 2. 01, α -杜松醇 0. 79, 4-乙烯辛醇 0. 12, 苯乙酸-甲酯 0. 14, 十三碳酸乙酯 0. 12, 十八碳烷 0. 13, 十六碳醇 0. 14, 十九碳烷 0. 11, 十六碳酸 0. 14, 油酸 6. 27, $\Delta^5, 6$ -十八碳烯酸 0. 12, 黄酮苷 0. 18, D-甘露醇 0. 16, β -谷甾醇 0. 17, 二十四碳烷 0. 13, 二十三碳醇 0. 12 其每一个烃类的归一化量与总的归一化量的比值, 百分含量如下: 醇、酯类 15 个, 百分比 2. 36%。烷、烃类 6 个, 百分比为 0. 672%。芳香烃类 4 个, 百分比为 0. 507%。萜类化合物 27 个, 其百分比为 96. 47%。我们所测试到的芳香醇为 37. 87% 与

总值百分含量的比 56. 4%。这与文献^[1,4]所描述的 60% 左右基本相一致。

参考文献

- 1 江苏新医学院. 中药大辞典. 下册. 上海: 上海人民出版社, 1975 1547, 3231
- 2 肖崇厚编. 中药提取鉴定原理. 上海: 上海科技出版社, 1975 80
- 3 Stenhagen E, et al. Registry of Mass Spectral Data. John Wiley and Sons. 1974, vol III: 2035
- 4 国家医药管理局中草药中心情报站编. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1986, 3 669
- 5 冉先德编. 中华药海. 上卷. 第一册. 黑龙江: 哈尔滨出版社, 1980 61
- 6 唐亮, 等主编. 分类草药性. 北京: 人民卫生出版社, 1970 77

(1999-04-02收稿)

分蘖葱头化学成分的研究

白求恩医科大学(长春 130021)

刘银燕 刘丽娟 杨晓虹

分蘖葱头 *Allium cepa* L. var. *agrogatum* Don (缩写为 ACAD) 为百合科葱属植物。我们曾对 ACAD 干扰花生四烯酸代谢系列及有效成分进行了研究^[1-7]。从 ACAD 中分离得到了具有抑制血小板聚集作用的甲基烯丙基三硫化物(MATS)等 8 种含硫化合物^[2]和具有降压作用的前列腺素 A₁^[3], 又测定了该植物的微量元素及氨基酸含量^[4-6], 且在体外实验中证明其醇提取物具有抑制血小板聚集和干扰血小板的花生四烯酸代谢, 抑制其环氧化酶途径, 抑制血栓素 A₂ 及 12(S)-羟基-十七碳三烯酸合成的作用^[1,7]。为了寻找新的生理活性成分, 我们对该植物的非挥发性成分进行了研究, 从 ACAD 的鳞茎中得到 3 个黄酮类化合物, 根据其理化常数及光谱分析分别确定为槲皮素、槲皮素-4'-O- β -D-葡萄糖吡喃糖苷和槲皮素-3, 4'-O- β -D-葡萄糖吡喃糖苷。

1 仪器和材料

熔点用 Reichert 显微熔点测定仪测定, 温度计未校正; 紫外分光光度计为 SHIMADZU UV-2200A 型; 红外光谱仪为 JASCO 410 FT-IR, KBr 压片; EI-MS 和 FAB-MS 为 JEOL JMS-BU 20GC 型; 核磁共振仪为 ¹H NMR Varian Unity Plus 400 NMR; ¹³C NMR JEOL JNM-EX 270 型, TMS 为内标。薄层层析用硅胶为 Merck Kieselgel 60 F254 Art. 5715; 层析用 Diaion HP-20 和 Sephadex LH-20 均为日本三菱化学公司出品。

植物原料购于长春, 产地长春市郊, 经长春医学院邓明鲁教授鉴定为 *Allium cepa* L. var. *agrogatum* Don

2 提取和分离

取新鲜分蘖葱头鳞茎 18 kg, 去皮根, 切碎后干燥, 制成粗粉, 用 95% 乙醇冷浸, 回收乙醇得浸膏 200 g

取浸膏 200 g, 分散在 300 mL 水中, 依次用氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取 3 次, 分别回收溶剂得氯仿提取物 8.8 g, 乙酸乙酯提取物 4.5 g 和正丁醇提取物 15.1 g。取乙酸乙酯提取物经 Diaion HP-20 型层析柱, 依次用水、20% 甲醇、80% 甲醇和甲醇洗脱, 分别去溶剂得各种甲醇提取物。取 80% 甲醇提取物用少量洗脱剂(甲醇:水 = 1:1)溶解后, Sephadex LH-20 柱层析, 用甲醇洗脱后, 分离得到化合物 I、II, 正丁醇部分按上法分得化合物 III

3 鉴定

化合物 I: 黄色粉末, m.p. > 300°C。紫外灯下显黄色荧光。HCl-Mg 反应、FeCl₃ 反应均阳性。UV、IR、MS、¹H, ¹³C NMR 数据与文献对照一致^[8,9], 确定化合物 I 为槲皮素。

化合物 II: 黄色粉末, m.p. 208°C ~ 212°C, HCl-Mg 反应、FeCl₃ 反应均阳性, $[\alpha]_D^{27} - 72^\circ$ (c, 0.1, MeOH) UV $\lambda_{max}^{MeOH} nm$ 254, 365 IR $\nu_{max}^{KBr} cm^{-1}$: 3 759, 3 363 (OH), 1 654 (conjugated, > C=O), 1 602