

124. 7, 166. 6, 56. 4 (OCH₃), 葡萄糖 (C-1''~ C-6''); 98. 9, 74. 3, 77. 6, 71. 3, 77. 4, 62. 6, 其¹H和¹³CNMR数据与文献^[9]报道的 6-氧-香草酰筋骨草苷一致 故确定为 6-氧-香草酰筋骨草苷。

参考文献:

- [1] 中国科学院西北植物研究所. 秦岭植物志 [M]. 第一卷. 第四册. 北京: 科学出版社, 1983.
- [2] 江苏新医学院编. 中药大辞典 [M]. 下册. 上海: 上海人民出版社, 1979.
- [3] 张虎翼, 潘竟先, 陈雅妍. 醉鱼草属植物化学成分与生物活性研究进展 [J]. 国外医药·植物药分册, 1995, 10(5), 195-198.
- [4] Kojimah H, Noriko Sato, Akiko Het *et al.* Sterol glucoside from

- Prunella Vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7), 2351-2355.
- [5] Shashi B, Mahato, Asish P, Kundu. ¹³CNMR spectra of pentacyclic triterpenoids [J]. *Phytochemistry*, 1994, 37(6): 1517-1775.
 - [6] 龚运淮. 天然有机化合物的¹³C核磁共振化学位移 [M]. 昆明: 云南科技出版社, 1986.
 - [7] 胡旺云, 罗士德, 蔡建勋. 大果麻藤化学成分研究 [J]. 中草药, 1994, 25(2): 59-60.
 - [8] Hong Cai, Michinori Kubo, Hdeki Tosa *et al.* Study on Anti-Cataact Drugs from Natural Sources [J]. *Biol Pharm Bull*, 1995, 18(3): 403-406.
 - [9] Toshi Miyase, Chiko Akahori, Hromi Kohsaka *et al.* Acylated Iridoid Glycosides from *Buddleja japonica* Hemsl [J]. *Chem Pharm Bull*, 1991, 39(1): 2944-2951.

垂枝赤桉的化学成分研究

顾正兵, 闫露*, 徐一新, 梁华清, 陈海生, 张卫东
(第二军医大学药学院 天然药化教研室, 上海 200433)

摘要: 目的 研究垂枝赤桉叶的化学成分。方法 采用各种色谱技术进行分离纯化, 根据理化性质和光谱数据等进行结构鉴定。结果 分离得到了 6 个化合物, 分别为 5-羟基-4', 7-二甲氧基-6, 8-二甲基黄酮(I), 4', 5-二羟基-7-甲氧基-6, 8-二甲基黄酮(II), 槲皮素(III), 4', 3, 5, 7-四羟基黄酮(IV), 3-羟基-乌索-11-烯-28, 13-内酯(V) 和齐墩果酸(VI)。结论 所有化合物均为首次从该植物中分得。初步药理实验表明V 有一定的抗菌作用。

关键词: 垂枝赤桉; 黄酮; 三萜皂苷元

中图分类号: R284. 1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)04-0298-02

Studies on chemical constituents of *Eucalyptus camaldulensis* var. *pendula*

GU Zheng-bing, YAN Lu, XU Yi-xin, LIANG Hua-qing, CHEN Hai-sheng, ZHANG Wei-dong

(Department of Natural Pharmaceutical Chemistry, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China)

Key words *Eucalyptus camaldulensis* var. *pendula* Blak. et Jacobs.; flavone; triterpenoid sapogenin

垂枝赤桉系桃金娘科桉属植物, 分布于我国西南部或南部等地。桉叶和幼枝富含挥发油, 挥发油有消炎杀菌、解热防腐、驱风止痛等功效。桉属植物在我国资源丰富, 但国内对其化学成分研究主要限于挥发油, 系统研究报道很少。有报道从大叶桉中分得一种抗疟成分大叶桉酚甲^[1]。为进一步开发并利用桉叶资源, 我们选择了栽培面积较广的垂枝赤桉进行化学成分研究, 从中分得 6 个化合物, 经理化常数测定和光谱解析, 鉴定了它们的结构(图 1)。我们发现垂枝赤桉叶中三萜皂苷元含量较高, 约占生药的 2%, 该发现尚未见报道。已知三萜皂苷元具有广泛的生理活性, 本研究亦为垂枝赤桉及桉属植物的进一步开发利用提供化学成分方面的科学依据。

1 仪器与试剂

熔点用 IMD 83-1 型电热熔点测定仪(温度计未校正); IR 用日立 270-50P 红外光谱仪; MS 用 Varian MAT 212 型质谱仪; NMR 用 Bruker-spectrospin AC-300P 型及 Bruker AM 400 型核磁共振仪。柱层析硅胶: 100~200 目(青岛海洋化工厂产); HPTLC(青岛海洋化工厂); 显色剂为 H₂SO₄(5%) - 乙醇液; 其它试剂均为化学纯或分析纯; 垂枝赤桉采自江西省贵溪市, 由贵溪市林业局朱妙常老师(中国桉树协会理事)鉴定。

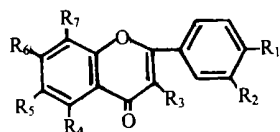
2 提取和分离

垂枝赤桉叶晾干, 取 4 kg, 用 95% EtOH 渗漉提取, 浸出液减压浓缩得浸膏, 以水混悬, 依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取。石油醚浸膏、氯仿浸膏经反复硅胶柱层析, 正丁醇浸膏经大孔树脂去糖后再经硅胶

* 收稿日期: 2000-03-27

作者简介: 顾正兵, 男, 1975 年 12 月生, 1998 年 7 月毕业于第二军医大学药学院天然药物化学教研室, 获药理学硕士学位。现为第二军医大学国际合作肿瘤研究所博士研究生。研究方向为: 天然产物活性成分的研究及基因工程产品的分离纯化。已发表学术论文多篇, 参与国家自然科学基金等多项科研工作。

* 第四军医大学西京医院中心药房, 西安 710032



	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇
I:	OCH ₃	H	H	OH	CH ₃	OCH ₃ CH ₃	
II	OH	H	H	OH	CH ₃	OCH ₃ CH ₃	
III:	OH	OH	OH	OH	H	OH	H
IV:	OH	H	OH	OH	H	OH	H

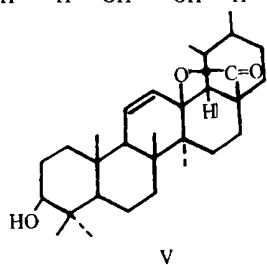


图 1 化合物I ~ V 的化学结构式

柱 聚酰胺柱层析, 分别得到单体化合物I ~ VI

3 结构鉴定

化合物I: 黄色针状结晶, mp 196℃~ 198℃。遇 FeCl₃醇液不呈色, HCl-Mg反应呈橙黄色, 锆-柠檬酸反应呈黄色, 加酸后黄色褪去。该化合物的 mp, ¹H NMR 和 ¹³C NMR 与文献报道 5-羟基-4', 7-二甲氧基-6, 8-二甲基黄酮一致^[2]。

化合物II: 黄色针状结晶, mp 283℃~ 285℃, 遇 FeCl₃醇液呈绿色, HCl-Mg反应呈橙红色, 锆-柠檬酸反应呈黄色, 加酸后黄色褪去。该化合物的 mp, ¹H NMR 和 ¹³C NMR 与文献报道 4', 5-二羟基-7-甲氧基-6, 8-二甲基黄酮一致^[3]。

化合物III: 黄色针状结晶, mp 313℃~ 314℃, 遇 FeCl₃醇液呈绿色, HCl-Mg反应呈橙红色, 锆-柠

檬酸反应呈黄色, 加酸后黄色不褪去。说明含 3-OH 该化合物的 mp, ¹H NMR 和 ¹³C NMR 与文献报道的槲皮素一致^[4]。

化合物IV: 黄色针状结晶, mp 275.5℃~ 277℃, 遇 FeCl₃醇液呈绿色, HCl-Mg反应呈橙红色, 锆-柠檬酸反应呈黄色, 加酸后黄色不褪去。该化合物的 ¹H NMR 和 ¹³C NMR 与文献报道的 4', 3, 5, 7-四羟基黄酮一致^[5]。

化合物V: 白色无定形粉末, mp 270℃~ 273.5℃ (dec), Liebermann-Burchard反应阳性 该化合物的 IR, ¹H NMR 和 ¹³C NMR 和文献报道的 β-羟基-乌索-11烯-28, 13-内酯一致^[6]。

化合物VI: 白色结晶性粉末, mp 265℃~ 267℃ (dec), Liebermann-Burchard反应阳性 该化合物的 IR, ¹H NMR, ¹³C NMR 和 EIMS 与齐墩果酸标准品一致, 且 TLC 显色行为完全一致 故化合物VI 鉴定为齐墩果酸

参考文献:

- [1] 秦国伟, 陈政雄, 王洪诚, 等. 大叶桉酚甲的结构和合成 [J]. 化学学报, 1981, 39(1): 83-89.
- [2] Gottlieb O R, Leao da Silva M, Maia J G Soares. Chemistry of Brazilian Myrtaceae. III. Eucalyptin from *Eugenia* and *Myrcia* species [J]. Phytochemistry, 1972, 11(3): 1185-1189.
- [3] Hillis W E, Isoi K. Variation in the chemical composition of *Eucalyptus sideroxylon* [J]. Phytochemistry, 1965, 4: 541-550.
- [4] Markham K P, Ternan B, Stanley R, et al. Carbon-13 NMR studies of flavonoids III [J]. Tetrahedron, 1978, 34: 1389-1397.
- [5] 龚运淮. 天然有机化合物的 Carbon-13核磁共振化学位移 [M]. 昆明: 云南科学技术出版社, 1986.
- [6] 秦国伟, 徐任生. 大叶桉化学成分的研究——大叶桉酚乙和其它成分的分离和鉴定 [J]. 化学学报, 1986, 44: 151-156.

石牌藿香的挥发油成分分析

罗集鹏, 冯毅凡, 郭晓玲*

(广东药学院, 广东 广州 510224)

摘要: 目的 分析广州产广藿香茎和叶中挥发油成分, 阐明广东特产药材“石牌藿香”的道地性内涵以及不同采收期的成分变化。方法 应用气相色谱-质谱联用技术。结果 从四月和七月采收的茎油中分离鉴定出 62 个化合物, 占总量的 96.63%, 主要含广藿香酮 (71.87% 和 71.72%)、广藿香醇 (2.57% 和 3.39%) 以及十六烷酸、α-苦橙油醇、δ-愈创木烯和反式-丁香烯等; 从叶油中分离鉴定出 56 个化合物, 占总量的 91.03%, 主要含广藿香酮

* 收稿日期: 1999-11-02

基金项目: 广东省自然科学基金与广东省中医药局资助项目

作者简介: 罗集鹏 (1942-), 男, 广东兴宁人, 教授, 1984.12 毕业于北京医学院, 师承著名生药学家楼之岑教授, 是我国自己培养的第一位生药学博士。1986.8 至今在广东药学院工作, 1998 年以高级研究者身份赴英国伦敦大学药学院研修, 一直致力于中药材及其制剂的鉴定、有效成分分析和标准化研究。先后在核心期刊发表研究论文 40 多篇, 获国家中医药管理局“科技进步奖”一等奖、二等奖与国家科委“科学技术进步奖”一等奖各 1 项。1992 年获国务院政府特殊津贴, 今是广东省卫生系统“科技兴医五个一工程”学术带头人、国家药品监督管理局药品审评专家。Tel (020) 34076794