

表 1 化合物II 的核磁数据及其归属 (C₆D₆N, 500 M)

C	H	HM Q C δ _H , J(Hz)	δ _C	HMBC
1	1a 1b	4. 09(d, 12. 5) 4. 19(d, 12. 5)	61. 67 t	3-H
2			156. 59 s	1a, 1b, 3-H; 2β-Me
3	3	5. 27(s)	134. 18 d	1a, 1b-H; 2α, 2β-Me
4			43. 10 s	3, 5α-H
5	5α	1. 46(m)	64. 60 d	3, 6β, 7-H; 2α, 2β, 2β-Me
6	6α 6β	1. 42(m) 1. 48(m)	18. 58 t	
7	7α 7β	1. 38(m) 1. 33(m)	35. 56 t	6α-H; 26β-Me
8			43. 45 s	7α, 7β, 9α-H 26β-Me
9	9α	2. 20(m)	44. 54 d	1α, 1β-H; 2β-Me
10			51. 89 s	3, 5α, 1β-H; 2β-Me
11	1α 1β	2. 19(dd, 3, 8) 2. 19(dd, 3, 8)	27. 83 t	
12	12	5. 38(t, 3)	128. 99 d	1α, 1β, 18β-H
13			139. 87 s	1α, 1β, 18β-H 27α-Me
14			42. 87 s	27α-Me
15	15α 15β	0. 99(m) 1. 86(dt, 14, 6)	29. 97 t	27α-Me
16	16α 16β	1. 54(m) 2. 63(dt, 14, 6)	26. 99 t	15β, 18β, 22α, 2β-H
17			48. 92 s	18β-H
18	18β	2. 54(s)	55. 29 d	12, 16β, 2β-H; 29β-Me
19			73. 83 s	18β-H 29β, 30α-Me
20	20β	1. 37(m)	43. 19 d	2β-H 29β, 30α-Me
21	21α 21β	1. 24(m) 1. 37(m)	27. 60 t	22α, 2β-H
22	22α 22β	1. 66(m) 1. 73(m)	39. 07 t	
23	23α	1. 02(s)	30. 30 q	24β-Me
24	24β	0. 94(s)	22. 46 q	24α-Me
25	25β	1. 14(s)	19. 74 q	9α-H
26	26β	0. 83(s)	19. 61 q	7α, 9α-H
27	27α	1. 37(s)	25. 98 q	
28			179. 36 s	18β-H
29	29β	1. 23(s)	27. 83 q	
30	30α	0. 95(d, 10)	16. 63 q	

的氢谱类似,推测该化合物属于该类 DEPT谱显示分子中有 1个季碳信号,1个甲基信号,6个次甲基信号,数个亚甲基信号。 ¹³ C N M R谱中 δ_c175. 27(s)表明中有一个羰基, δ_c130. 85(d)和 δ_c130. 72(d)信号表明分子中有一个烯键, δ_c76. 86(d), δ_c72. 92(d), δ_c72. 47(d)和 δ_c62. 03(t)提示分子中可能有 4个羟基。 δ_c52. 99(d)可能为带氨基的碳 δ_c30. 05(t)~ δ_c29. 55(t)有一强峰,同样表明分子中有长链 F A B-M S确定分子量为 709, 695, 681, 667, 654, 分子式为 C₄₄ H₆₇ O₅ N, C₄₃ H₆₅ O₅ N, C₄₂ H₆₃ O₅ N, C₄₁ H₆₁ O₅ N, C₄₀ H₅₉ O₅ N 参考李文武等^[8,9]报道的神经酰胺,确定该化合物为 4羟基-△^{8,9}-(E)鞘氨醇-2'-羟基-正二十二~正二十六碳酰胺。该类神经酰胺是已知物,系第一次从该植物得到,第二次从该属植物中分离得到。

参考文献:

[1] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海人民出版社, 1977.
[2] 陈 晓, 廖仁安, 翁林红, 等. Isolation and crystal structure of hominone [J]. 结构化学, 2000, 19(2): 122-125.
[3] CHEN X, DENG F J, LIAO R A, *et al.* Abietane quinones from *Rabdosia* Serna [J]. Chin Chem Lett, 2000, 11(3): 229-300.
[4] 陈 晓, 廖仁安, 谢庆兰, 等. 溪黄草化学成分的研究 [J]. 中草药, 2000, 31(3): 171-172.
[5] 陈 晓, 廖仁安, 谢庆兰, 等. 溪黄草低极性组分的研究 [J]. 化学研究与应用, 1999, 11(5): 515-516.
[6] Pakrashi S C, Achari B, *et al.* Stigmasta-5, 22, 25-trien-β-ol: new sterol from *Alangium lamarkii* [J]. Tetrahedron Letters, 1971: 365-366.
[7] Rao, K V R, Rao L J M, Rao N S P. *et al.* An-ting contacted triterpenoid from *Hyptis suaveolens* [J]. Phytochemistry, 1990, 29(4): 1326-1328.
[8] 李文武, 李伯刚, 丁立生, 等. 细锥香茶菜化学成分的研究 [J]. 植物学报, 1998, 40: 461-463.
[9] Kraus R, Spiteller G. Ceramides from *Urtica dioica* roots [J]. Ann Chem, 1991: 125.

两种木姜子属植物的化学成分研究

李建北, 杨敬芝, 丁怡*

(中国医学科学院药物研究所, 北京 100050)

中图分类号: R284. 1 文献标识码: A 文章编号: 0253- 2670(2001) 07- 0593- 02

樟科木姜子属植物主要分布于亚洲热带、亚热带以及美洲,我国约有 72 种,一般分布在南方和西

* 收稿日期: 2000-09-15
作者简介: 李建北,男,山西省洪洞县人,主管技师,学士。1983年毕业于北京联合大学化学工程学院基本有机化工专业。从 1986年至今一直在中国医学科学院药物研究所植化室,先后参加“小叶飞麻藤化学成分的研究”、“何首乌化学成分的研究”(自然科学基金资助项目)等多项研究课题的工作。现主要从事天然产物化学方面的研究。

南温暖地区^[1],该属多数植物的果实和枝叶都有祛风行气、止痛的功效。木姜子 *Litsea pungens* 主要分布于西南、中南、浙江南部等地,其果实和枝叶被用于胃寒腹痛,食积气滞;宜昌木姜子 *L. ichangensis* 分布于湖北西部及西南部、湖南西部、四川东部及东北部。其果实也用于胸腹胀满,食积气滞;外用于疮毒肿痛^[2]。对木姜子和宜昌木姜子化学成分的研究未见报道。因此我们对这 2种植物的化学成分进行了研究,从其枝叶的乙醇提取物中,经大孔树脂和硅胶柱层析及制备薄层层析,分离得到 6 个化合物,经各种波谱分析鉴定了结构,分别是:异美五针松双氢黄酮 (pinostrobin, I),乔松素 (pinocembrin, II), 5,6-去氢卡文内酯 (5,6-dehydrokawain, III), 银松素 (pinosylvin, IV), 2',6'-二羟基-4'-甲氧基查尔酮 (2',6'-dihydroxy-4'-methoxychalcone, V), 胡萝卜苷 (VI)。化合物 I ~ V 为首次从这 2种植物中分离得到。

1 仪器与材料

Boetius 熔点测定仪,温度计未校正。ZAB-2F 型 MAT 和 Autospec-Ultima ETOF 型质谱仪。岛津 UV-240 型紫外光谱仪。Perkin-Elmer 683 型红外光谱仪, KBr 压片。AM500 型和 Mercury 300 型核磁共振仪。薄层层析硅胶 (GF₂₅₄, 10~40 μm) 和柱层层析硅胶 (200~300 目) 均为青岛海洋化工厂产品。RA 型大孔吸附树脂为北京化工七厂产品。

木姜子由本所马林同志提供。宜昌木姜子由江西九江森林植物研究所谭策铭教授提供。它们均来自湖北神农架地区。

2 提取和分离

木姜子全草 450 g,用 95% 乙醇回流提取 3 次,提取物减压回收溶剂,得总提取物 76 g。将乙醇提取物悬浮于水中,用乙酸乙酯反复萃取,将乙酸乙酯层回收溶剂,得到乙酸乙酯浸膏 20 g。乙酸乙酯浸膏进行大孔树脂柱粗分,分别以 50%、70%、95% 乙醇洗脱,减压浓缩后得到 50%、70%、95% 乙醇部分。95% 乙醇部分再进行硅胶柱层析,石油醚-乙酸乙酯 (9:1) 洗脱,得到化合物 I。70% 乙醇部分经硅胶柱层析,石油醚-乙酸乙酯 (9:1) 和 (8:2) 洗脱得到化合物 II 和 III。50% 乙醇部分经硅胶柱层析,氯仿-甲醇-水 (8:1.5:1, 下层) 洗脱得到化合物 VI。

宜昌木姜子枝 800 g,用 95% 乙醇超声提取 3 次,提取物浓缩得到乙醇浸膏 50 g。乙醇浸膏用水-乙酸乙酯 (1:1) 溶解,分出有机层,水层再用乙酸乙酯萃取 2 次。合并有机层,减压浓缩至干,得乙酸乙

酯浸膏 16 g。乙酸乙酯浸膏经大孔树脂柱层析,分别以 50%、70%、95% 乙醇洗脱,减压浓缩后得到 50%、70%、95% 乙醇部分。95% 乙醇部分再行硅胶柱层析,石油醚-乙酸乙酯 (9:1) 洗脱,得到化合物 I 和 V。70% 乙醇部分行硅胶柱层析,石油醚-乙酸乙酯 (9:1) 和 (8:2) 洗脱得到化合物 II 和 VI。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色结晶, mp 112℃~113℃。UV, MS, ¹H NMR 光谱数据与文献^[3]中异美五针松双氢黄酮相符合。因此确定化合物 I 为异美五针松双氢黄酮。

化合物 II: 白色结晶, mp 192℃~193℃。UV, MS, ¹H NMR 光谱数据与文献^[3]中的乔松素相符合。因此确定化合物 II 为乔松素。

化合物 III: 黄色结晶, UV λ_{max}^{M₂O^H} nm: 220, 230, 260, 345。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 429, 3 078, 1 724, 1 637, 1 408, 1 259, 1 153。EI-MS 228 [M⁺] (100), 200, 157, 141, 129, 103, 77, 69, 51, 39。¹H NMR (CDCl₃) δ 3.83 (3H, s, 4-OCH₃), 5.50 (1H, d, J=2.1 Hz, H-3), 5.95 (1H, d, J=2.1 Hz, H-5), 6.59 (1H, d, J=16.0 Hz, H-7), 7.38 (1H, d, J=16.0 Hz, H-8), 7.37~7.51 (5H, m, Ar-H)。¹³C NMR (CDCl₃) δ 56.7 (q, OCH₃), 89.4 (d, C-3), 102.2 (d, C-5), 120.3 (d, C-7), 128.3 (d, C-10, 14), 128.7 (d, C-11, 13), 130.1 (d, C-12), 135.5 (d, C-8), 136.4 (s, C-9), 159.5 (s, C-4), 163.6 (s, C-6), 172.0 (s, C-2)。以上数据与文献^[4]中 5,6-去氢卡文内酯相符合。因此确定化合物 III 为 5,6-去氢卡文内酯。

化合物 IV: 白色结晶, mp 153℃~155℃。¹H NMR (Me₂CO-d₆) δ 6.31 (1H, t, J=2.0 Hz, H-4), 6.59 (2H, d, J=2.0 Hz, H-2, 6), 7.08 (2H, s, H-α, β), 7.22~7.55 (5H, m, Ar-H), 8.22 (2H, s, OH)。¹³C NMR (Me₂CO-d₆) δ 103.2 (C-4), 106.0 (C-2, 6), 127.3 (C-2', 6'), 128.3 (C-β), 129.2 (C-α), 129.5 (C-3', 5'), 129.8 (C-4'), 138.3 (C-1'), 140.3 (C-1), 159.6 (C-3, 5)。以上数据与文献^[5]中银松素相符合。因此确定化合物 IV 为银松素。

化合物 V: 红色结晶, mp 162℃~164℃。EI-MS 270 [M⁺] (100), 269, 242, 193, 167, 166, 152, 138, 101, 103, 95, 77。¹H NMR (Me₂CO-d₆) δ 3.83 (3H, s, 4'-OCH₃), 6.03 (2H, s, H-3', 5'), 7.43~7.71 (5H, m), 7.80 (1H, d, J=15.6 Hz, H-4), 8.25 (1H, d, J=15.6 Hz, H-8), 12.01 (2H, s, OH)。以上

(下转第 607 页)

鸡致病性大肠杆菌和猪致病性大肠杆菌有抑菌效果^[1]。黄芩苷是黄芩的主要有效成分之一,是黄芩及其制剂的主要质量控制指标成分。

为了更好的利用黄芩,提高黄芩苷的收率,本文采用了均匀设计法^[2]进行黄芩提取工艺研究,考虑到提取次数、加水量和提取时间对收率都有影响,进行了最佳条件的研究

1 材料和仪器

标准品:黄芩苷(购自中国药品生物制品检定所),黄芩购自北京市海淀医药经营公司。

仪器:岛津双波长飞点扫描仪 CS-9000

2 实验方法

2.1 实验安排:用均匀设计法,考察三个因素即提取次数(X_1)、加水量(X_2)和提取时间(X_3)对黄芩苷收率的影响,做10个样本,每个样本精密称取已过40目筛烘干至恒重的黄芩粉末(10 ± 0.05)g且重复3次。提取次数设3个水平,为2~4;加水量设10个水平,为30 mL~120 mL;提取时间设10个水平,为30 min~120 min。计算机给出实验方案,见表1。

表1 实验方案

样本	提取次数	水量 (mL)	提取时间 (min)	收率 (%)
1	2	70	90	6.49
2	2	120	50	7.56
3	2	60	120	6.78
4	2	110	80	7.17
5	3	50	40	8.14
6	3	100	110	8.93
7	3	40	70	8.39
8	4	90	30	9.39
9	4	30	100	7.36
10	4	80	60	9.41

2.2 含量测定方法^[3]:对照品溶液的制备:精密称取黄芩苷标准品一定量,加甲醇制成每1 mL含0.3 mg的溶液。

供试品溶液的制备:将每个样本水提液合并,适当稀释至一定量作为供试品溶液。

吸附剂:聚酰胺薄膜,展开剂:乙酸乙酯-丙酮-

甲酸(8:1:1),扫描条件:双波长反射法锯齿扫描, $\lambda_s=278\text{ nm}$, $\lambda_R=370\text{ nm}$,狭缝 $1.2\text{ mm} \times 1.2\text{ mm}$ 。

线性关系的考察:精密吸取对照品溶液0.5,1,2,3,4 μL ,点于同一聚酰胺薄膜上,按上述条件展开,在紫外灯下定位,将薄膜置于扫描仪中扫描测定。以对照品量为横坐标,斑点面积为纵坐标作图,得一直线,回归方程为: $Y=11\,668X+120$, $r=0.998$ 。

样品测定:精密吸取对照品溶液和供试品溶液各2 μL ,点于同一聚酰胺薄膜上,按上述条件展开,扫描,内标法定量,计算提取液中黄芩苷的含量。

3 结果与讨论

3.1 根据计算机给出的实验方案进行实验,所得结果见表1。

将数据输入计算机进行多元回归处理,得回归方程: $Y=6.6862+6.4092X_1+0.5526X_2-0.0041X_3-0.8992X_1X_1-0.0247X_2X_2$,置信度 $\alpha=0.98(<0.95)$,表示该方程显著。

3.2 通过回归方程可知 X_3 (即提取时间)对收率影响最小,考虑到工艺的生产成本,确定提取时间为30 min。

根据回归方程分布趋势图 $Y(X_1, X_2)X_3=30$,选择的优化条件为 $X_1=3$ 次, $X_2=100\text{ mL}$, $X_3=30\text{ min}$,根据回归方程进行优化分析得到的最大收率为9.70%,其置信区间为(8.75, 10.66),在此条件下实验,与预测结果相符。

3.3 均匀设计让试验点在试验范围内均匀分布,与正交设计相比,减少了试验次数。我们的实验结果表明该方法方便、实用、预测性强,是优化中草药提取工艺的一个非常有效的工具。

参考文献:

- [1] 高微微,李展,林文卫,等.中药提取物的抑菌试验[J].中国饲料,1999,12:12.
- [2] 沈阳药科大学,北京恩地医药科技咨询开发公司.均匀设计回归分析及优化系统,版本3.00,1994:1.
- [3] 王宝琴主编.中成药质量标量与标准物质研究[M].北京:中国医药科技出版社,1994.

(上接第594页)

数据与文献^[3]中2',6'-二羟基-4'-甲氧基查尔酮相符合。确定V为2',6'-二羟基-4'-甲氧基查尔酮。

化合物VI:白色粉末,其薄层层析的 R_f 值和斑点与胡萝卜苷对照品相同,故确定VI为胡萝卜苷。

致谢:本所仪器分析室测试全部光谱。

参考文献:

- [1] 中国科学院中国植物志编辑委员会.中国植物志.31卷[M].北京:科学出版社,1984:261.

- [2] 中国药材公司编著.中国中药资源志要[M].北京:科学出版社,1994:292-293.
- [3] Thaworn J, Sujin K, Orasa P, et al. Constituents of *Boesenbergia pandurata* (syn. *Kaempferia pandurata*): Isolation, crystal structure and synthesis of ($\pm$)-boesenbergin A [J]. Aust J Chem, 1982, 35: 351-361.
- [4] Hideji Itokawa, Matko Morita, Susumu Mihashi. Phenolic compounds from the rhizomes of *Alpinia speciosa* [J]. Phytochemistry, 1981, 20(11): 2503-2506.
- [5] Purusotam Basnet, Shigetoshi Kadota, Koji Hase, et al. Five new C-methyl flavonoids, the potent aldose reductase inhibitors from *Matteuccia orientalis* Trev [J]. Chem Pharm Bull, 1995, 43(9): 1558.