

化合物 VII: 胡萝卜苷, 白色粉末, mp 304 °C~309 °C (CDCl<sub>3</sub>-MeOH), R<sub>f</sub>值, IR 均与已知化合物一致

致谢: 植物种属由山东医科大学生药教研室温学森博士鉴定, 核磁共振波谱由军事医学科学院仪器测试中心田建广博士代测, 质谱由中国医学科学院药物研究所国家药物代谢中心测试, IR, UV 由本校中心实验室测试。

参考文献:

- [1] 赵遵田, 曹同. 山东苔藓植物志 [M]. 济南: 山东科学技术出版社, 1998.
- [2] 王凤强, 娄红祥. 无纹紫苔化学成分研究 [J]. 药学学报, 2000, 35(8): 587-591.
- [3] 丛浦珠. 质谱学在天然有机化学中的应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [4] 中国科学院上海药物研究所植物化学研究室编译. 黄酮体化合物鉴定手册 [M]. 北京: 科学出版社, 1981.
- [5] Angrawal P K. Studies in Organic Chemistry 39, Carbon-13 NMR of Flavonoids [M]. New York: Elsevier, 1989.

## 地涌金莲的化学成分

杨维力, 田军, 白冰如, 官家发, 董生  
(中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041)

**摘要:** 目的 研究地涌金莲 *Musella lasiocarpa* 全草中的化学成分。方法 用甲醇室温浸提, 溶剂萃取分段, 硅胶柱层析分离纯化, 波谱分析鉴定结构, 体外抑菌实验测试抗菌活性。结果 从该植物全草中分离出 4 个 phenylphenalenone 型化合物, 通过波谱分析将其分别鉴定为: 2-hydroxy-9-(4'-hydroxyphenyl)-phenalen-1-one (I), 2-methoxy-9-(4'-hydroxyphenyl)-phenalen-1-one (II), 2-hydroxy-9-phenylphenalen-1-one (III) 和 2-methoxy-9-phenylphenalen-1-one (IV)。抗菌实验表明, 化合物 II 对蜡状芽孢杆菌 (*Bacillus cereus*) 的生长具有抑制作用。此外从该植物中还获得豆甾醇、豆甾醇葡萄糖苷和 1 个长链脂肪酸的混合物。结论 4 个 phenylphenalenone 型化合物为首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 地涌金莲; phenylphenalenone; 抗菌活性

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)08-0681-03

### Chemical constituents of *Musella lasiocarpa*

YANG Wei-li, TIAN Jun, BAI Bing-ru, GUAN Jia-fa, DING Li-sheng

(Chengdu Institute of Biology, Chinese Academy of Sciences, Chengdu Sichuan 610041, China)

**Key words** *Musella lasiocarpa* (Fr.) C. Y. Wu ex H. W. Li; phenylphenalenone; antibacterial activity

地涌金莲 *Musella lasiocarpa* (Fr.) C. Y. Wu ex H. W. Li 属于芭蕉科 (Musaceae) 地涌金莲属, 为我国特有的单种属植物, 主要分布于云南省中西部。其花可入药, 有收敛止血作用, 可用于治疗白带、红崩及大肠下血, 茎汁可用于解酒及草乌中毒<sup>[1]</sup>。最近秦波等<sup>[2, 3]</sup>报道了昆明产该新鲜植物的挥发油成分和一些常见的化学成分。本文报道我们从重庆南川金佛山产该植物全草中分离和鉴定的 4 个 phenylphenalenone 类化合物, 它们均为首次从该植物中分离得到。文献报道这类化合物有的具有抗菌活性<sup>[4]</sup>, 我们对化合物 I ~ IV 进行抗菌活性测试, 发现化合物 II 对蜡状芽孢杆菌 (*Bacillus cereus*) 的生

长具有抑制作用。此外, 我们从该植物中还分离得到豆甾醇 (V)、豆甾醇葡萄糖苷 (VI) 以及长链脂肪酸的混合物 (VII)。

#### 1 仪器及材料

NMR 用 Bruker AP-300 和 DRX-500 型仪测定, TMS 为内标。MS 用 VG Auto Spec-3000 型仪测定。薄层层析和柱层析用硅胶均为青岛海洋化工厂产品。地涌金莲采自重庆南川金佛山, 由重庆市药物种植研究所刘正宇老师鉴定。

#### 2 提取分离

取地涌金莲全草 (干重 5.3 kg) 粉碎, 于室温下用甲醇浸提 3 次, 合并提取液, 减压回收甲醇得浸膏

收稿日期: 2000-05-26

基金项目: 中国科学院生物科学与技术研究特别支持项目 (STZ-97-3-08)

作者简介: 杨维力 (1975-), 女, 四川省什邡县人, 2000 年 6 月获硕士学位, 现为中国科学院成都生物研究所实习研究员。E-mail: yw1335337@hotmail.com

\* 联系人, Tel (028)-5223843

465 g 浸膏用含甲醇的水溶液充分溶解,依次用石油醚和乙酸乙酯萃取,得到石油醚萃取物(80 g)和乙酸乙酯萃取物(35 g),各萃取物分别反复进行硅胶柱层析分离,以石油醚-丙酮、石油醚-乙酸乙酯、氯仿-丙酮或石油醚-丙酮等溶剂系统梯度洗脱。从乙酸乙酯萃取物中分离得到化合物I(30 mg)、II(15 mg)、III(40 mg)、IV(30 mg)和VI(45 mg)。从石油醚萃取物中分离得到化合物V(10 mg)和VII(20 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物I: 红色针晶, EI-MS给出分子量 288, 结合 NMR谱推出分子式  $C_{19}H_{12}O_3$ , 说明该化合物具有高度不饱和的结构。 $^1H$ - $^1H$  COSY显示有一个对位取代苯环( $A_2B_2$ )体系( $\delta_H$ : 2.8, 6.93, each 2H, d,  $J = 8$  Hz), 一个邻位三芳氢(AMK)体系( $\delta_H$ : 6.5, 1H, dd,  $J = 7, 8$  Hz; 7.84, 1H, dd,  $J = 1, 7$  Hz; 8.04, 1H, dd,  $J = 1, 8$  Hz)和一个邻位二芳氢(AB)体系( $\delta_H$ : 6.2, 8.35, each 1H, d,  $J = 8$  Hz), 另外, 还有一个芳氢信号为单峰( $\delta_H$ : 7.15)。 $^{13}C$  NMR出现 1个因共轭作用而大幅度向高场移动的酮羰基信号( $\delta_C$ : 180.7)。上述数据提示I应为 phenylphenalenone 类化合物。通过分析 $^1H$ - $^1H$  COSY、HMBC和 HMQC, 将I确定为 2-hydroxy-9-(4'-hydroxyphenyl)-phenalen-1-one, 其 NMR数据与文献值<sup>[4-6]</sup>完全吻合。仔细观察 H-3( $\delta_H$ : 7.15)和 H-4( $\delta_H$ : 7.84)的 $^1H$  NMR信号, 发现他们之间有远程偶合( $J = 0.5$  Hz), 说明苯基的确是取代在 C-9位而非 C-4位。C-H远程相关也说明这个问题。

化合物II: 红色粉末, 其 $^{13}C$  NMR谱与I 极其相似, 差别主要是多了 1个甲氧基信号, 另外 C-2的化学位移向低场移动了  $\delta_C$ , 通过与模型化合物的文献值<sup>[5,6]</sup>对比, 确定该化合物为 2-methoxy-9-(4'-hydroxyphenyl)-phenalen-1-one<sup>[4]</sup>。

化合物III: 金黄色针晶, 其 $^1H$  NMR谱与I 比较,  $A_2B_2$ 体系消失, 代之以苯基多重峰的信号出现在  $\delta_H$ : 7.42~7.55范围, C-2'(6')与 C-3'(5')的 $^{13}C$  NMR化学位移相近, 说明 9位取代苯环的 4'位无取代基。通过与文献值<sup>[6]</sup>对照将其鉴定为 2-hydroxy-9-phenyl-phenalen-1-one。

化合物IV: 为黄色片状晶体, EI-MS给出相对分子量为 286 u, 其 $^1H$  NMR和 $^{13}C$  NMR谱与III相比, 差别仅在于 C-2位羟基被甲氧基所取代, 与 2-methoxy-9-phenyl-phenalen-1-one的文献值<sup>[6]</sup>对照一致。化合物I~IV的 $^{13}C$  NMR光谱数据见表 1。

表 1 化合物I~IV的 $^{13}C$  NMR数据 (I in acetone- $d_6$ , II in  $C_6D_6N$ , III and IV in  $CDCl_3$ )

Carbon	I	II	III	IV
1	180.7(s)	179.8(s)	180.3(s)	180.4(s)
2	151.3(s)	154.3(s)	149.8(s)	154.2(s)
3	112.8(d)	111.7(d)	112.7(d)	112.0(d)
3a	129.9(s)	129.3(s)	128.7(s)	129.3(s)
4	130.9(d)	129.6(d)	130.7(d)	129.9(d)
5	127.7(d)	126.9(d)	127.6(d)	127.6(d)
6	130.2(d)	129.1(d)	129.7(d)	129.6(d)
6a	132.3(s)	131.7(s)	131.6(s)	132.3(s)
7	136.1(d)	134.7(d)	135.6(d)	134.6(d)
8	132.5(d)	132.4(d)	131.1(d)	132.0(d)
9	149.7(s)	148.2(s)	149.0(s)	148.7(s)
9a	124.6(s)	126.4(s)	123.6(s)	126.3(s)
9b	125.9(s)	126.1(s)	125.0(s)	126.0(s)
1'	134.3(s)	134.1(s)	142.3(s)	143.4(s)
2', 6'	130.7(d)	130.7(d)	128.3(d)	128.6(d)
3', 5'	115.7(d)	116.1(d)	127.6(d)	128.5(d)
4'	157.9(s)	158.7(s)	127.0(d)	127.3(d)
2-OMe		55.4(q)		56.2(q)

化合物V和VI通过与标准品比较 TLC分别鉴定为豆甾醇和豆甾醇葡萄糖苷。VII的 $^1H$  NMR和 $^{13}C$  NMR<sup>[7]</sup>显示它为长链饱和脂肪酸, EI-MS给出  $m/z$  312, 340, 368, 396, 424, 452等同系物的分子量, 说明它是二十二、二十四、二十六、二十八、三十碳酸等长链饱和脂肪酸的混合物。

### 4 活性测试

以大肠杆菌 (*Escherichia coli* SIA2 16)、金黄色葡萄球菌 (*Staphylococcus aureus* No. 209)、蜡状芽孢杆菌 (*Bacillus cereus* AS 1. 1688)、白色假丝酵母 (*Candida albicans* No. 01) 和黑曲霉 (*Aspergillus niger* No. 3. 324) 作指示菌按常规方法<sup>[8]</sup>进行抗菌活性测试, 结果表明II对革兰氏阳性菌的代表之一蜡状芽孢杆菌 (*B. cereus* AS 1. 1688) 的生长具有抑制作用, 其最低抑菌浓度有待进一步测定。

#### 参考文献:

- [1] 应俊生, 张玉龙. 中国种子植物特有属 [M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [2] 秦波, 鲁润华, 汪汉卿, 等. 地涌金莲挥发性化学成分研究 [J]. 中草药, 2000, 31(1): 13-14.
- [3] 秦波, 鲁润华, 汪汉卿, 等. 地涌金莲化学成分的研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2000, 12(2): 41-43.
- [4] Kamo T, Kato N, Hirai N, et al. Phenylphenalenone-type phytoalexins from unripe bungalow banana fruit [J]. Biosci Biotechnol Biochem, 1998, 62(1): 95-101.
- [5] Luis J G, Quinones W, Echeverri F, et al. Musanolones: four 9-phenylphenalenones from rhizomes of *Musa acuminata* [J]. Phytochemistry, 1996, 41(3): 753-757.
- [6] Holscher D, Schneider B. Phenylphenalenones from root cultures of *Anigoxanthos preissii* [J]. Phytochemistry, 1997, 45(1): 87-91.
- [7] Couperus P A, Clague A D H, Dongen J P C M. Carbon-13 chemical shifts of some model carboxylic acids and esters [J]. Organic Magnetic, 1978, 11(12): 590-597.

[8] 周德庆. 微生物学实验手册[M]. 上海: 上海科学出版社,

1986.

## 中药复方中后下组份化学成分的研究

### (I) 木香挥发油\*

曾志<sup>1</sup>, 曾和平<sup>1</sup>, 杨定乔<sup>1</sup>, 赖闻玲<sup>1</sup>, 赖小平<sup>2</sup>

(1. 华南师范大学 化学系, 广东 广州 510631; 2. 广州中医药大学, 广东 广州 510405)

**摘要:** 目的 对中草药木香挥发油进行了研究, 方法 应用水蒸气蒸馏法提取了 2 个不同样品木香的挥发油, 应用 GC-MS 方法对木香挥发油的化学成分进行了鉴定, 结果 2 个不同样品的含油量分别为: 0.82% (样品 I) 和 0.76% (样品 II)。从挥发油中鉴定出 28 个化合物, 结论 2 个样品木香挥发油的化学成分基本相同。4-(1,5-二甲基-1,4-己二烯基)-1-甲基环己烯(没药烯)是主要成分, 分别占挥发油的 33.4% (样品 I) 和 35.7% (样品 II); 含量占第二位的是去氢木香内酯, 分别占挥发油的 9.9% (样品 I) 和 6.5% (样品 II)。除了去氢木香内酯外, 还检测出 3 个内酯类化合物, 它们是: 环广木香内酯, 分别占挥发油的 0.7% (样品 I) 和 0.3% (样品 II); 广木香内酯, 分别占挥发油的 0.3% (样品 I) 和 0.5% (样品 II); 风毛菊内酯, 分别占挥发油的微量 (<0.05% 样品 I) 和 0.4% (样品 II)。除此之外, 还检测出 1 个含咪唑环的生物碱类化合物: 1,2-二苯基-1H-咪唑-1-乙醇, 分别占挥发油的 2.7% (样品 I) 和 1.5% (样品 II)。

**关键词:** 木香; 挥发油; 化学成分

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)08-0683-03

## Studies on chemical constituents of drugs to be added later during decoction of compound medicine (I) volatile oils from root of *Saussurea lappa*

ZENG Zhi<sup>1</sup>, ZENG He-ping<sup>1</sup>, YANG Ding-qiao<sup>1</sup>, LAI Wen-ling<sup>1</sup>, LAI Xiao-ping<sup>2</sup>

(1. Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou Guangdong 510631, China; 2. Guangzhou University of TCM, Guangzhou Guangdong 510405, China)

**Key words** *Saussurea lappa* Clarke; volatile oils; chemical constituents

木香属菊科植物 *Saussurea lappa* Clarke (Compositae), 多年生高大草本。它始载于《神农本草经》列为上品。《名医别录》又名密香。

木香为常用中药, 商品为植物木香的根<sup>[1,2]</sup>。具有解痉、降压和抗菌作用; 并具有芳香健胃、行气止痛之功效。中医常用于: 行气止痛、温中和胃、治腹胀痛、呕吐、腹泻等症<sup>[2,3]</sup>。据《本草汇言》记载: “广木香, 《本草》治气之总药, 和胃气、通心气、降肺气、疏肝气、快脾气、暖胃气、消积气、温寒气、顺逆气、达表气、通里气。管统一身上下内外诸气, 独推其功。”又据《本草经百种录》记载: “木香以气胜, 故其皆在乎气。”古代所谓木香之气, 就是现在我们所称的挥发性成分。

根据这些中医理论, 中药木香的主要有效成分是其挥发性物质。因此, 我们对木香样品的挥发油含量分别为: 0.82% (样品 I) 和 0.76% (样品 II)。应用 GC-MS 方法对木香挥发油的化学成分进行了研究, 2 个样品木香挥发油的化学成分相同。它们的主要成分为 4-(1,5-二甲基-1,4-二甲基-1,4-己二烯基)-1-甲基环己烯(没药烯)和去氢木香内酯。

### 1 实验部分

1.1 材料与仪器: 药材木香于 2000 年 4 月分别购自广州市药材公司(样品 I)和广州市白云山大药房(样品 II), 经鉴定为菊科植物木香 *S. lappa* Clark. 的干燥根。乙醚和二氯甲烷为分析纯试剂。阿贝折射仪, WZZ-1 型自动指示旋光仪, HP 6890 型气相

收稿日期: 2000-10-25

基金项目: 广东省重点科技攻关项目; 广东省国际科技合作项目(99H00013Z); 1999 年度教育部资助年轻教师基金项目资助

作者简介: 曾志(1962-), 男, 湖南岳阳人, 博士, 教授。先后于 1982 年、1988 年和 1993 年分别获学士、硕士和博士学位。现任华南师范大学化学系教授, 有机化学研究室主任; 兼任正驰制药有限公司独立董事。主要从事中草药现代化和指纹图谱质控技术、天然产物化学、药物化学以及精细化工等领域的研究以及化工和制药行业的生产、经营管理。先后参与了国家“八五”攻关项目: 南沙群岛及其邻近海区海洋生物活性物质研究; 国家自然科学基金重点项目: 我国边远地区和海洋独特天然产物的研究; 国家教委博士点基金项目; 国家和广东省自然科学基金项目; 国家和广东省自然科学基金青年项目等多项具有重大影响的基金项目的研究。在国内外核心期刊上发表论文三十多篇, 部分论文已被 SCI 收录。E-mail: zhizeng@sncnu.edu.cn

\* 部分内容已在 2000 中国药学会学术年会(2000 年 9 月, 浙江宁波)作药物分析大会报告。