迷迭香水溶性成分研究

韩宏星,宋志宏,屠鹏飞[20]
(北京大学药学院 中医药现代研究中心,北京 100083)

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)10-0877-02

迷迭香 *Rosmarinus officinalis* L. 系唇形科(Labiatae)迷迭香属植物,为常绿灌木。具有抗氧化、抗病毒、抗肿瘤等多方面的功效,广泛应用于药品、化妆品和食品等方面。主要成分为二萜酚类、黄酮类、三萜类及精油等,其中二萜酚类成分具有明显的抗氧化、抗肿瘤及抗微生物等活性。水溶性成分迷迭香酸在抗炎、抗血栓等方面有明显作用,已用于临床。鉴于其多方面的活性,该植物已成为全球普遍重视的资源植物之一。

为了进一步阐明国产迷迭香的化学成分,促进我国对迷迭香的综合利用,我们对其水溶性成分进行了较系统的研究。从其茎叶的 95% 乙醇提取物的正丁醇萃取部分分离鉴定了 7个化合物,分别为:迷迭香酸(rosmarinic acid,Ⅰ)、绿原酸(chlorogenic acid,Ⅱ)、咖啡酸(caffeic acid,Ⅲ)、阿魏酸(ferrulic acid,Ⅳ)、*L*-抗坏血酸(*L*-acsorbic acid,Ⅴ)、橙皮苷(hesperidin,Ⅵ)和异橙皮苷(isohesperidin,Ⅶ)。其中,化合物Ⅳ、Ⅴ和Ⅶ为首次从该植物中分得。

1 仪器和材料

熔点用 XT4A数字显示双目显微熔点仪测定,温度计未校正;IR光谱用 Perkin-Elmer 983型红外光谱仪测定,KBr压片;质谱用 AEI-MS-50和 FLICK APEX LL测定;NMR谱用 VXR-300和 I-NOVA-500型核磁共振仪测定,TMS内标。

柱色谱硅胶(100~200目,200~300目)和薄层色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品;聚酰薄层硅胶板为 Merck公司产品;聚酰胺粉为上海化学试剂厂产品;Sephadex LH-20为 Pharmacia公司产品。

迷迭香药材购于云南昆明,由屠鹏飞教授鉴定为唇形科迷迭香属植物迷迭香 *Rosmarinus officinalis* L. 的枝叶

2 提取和分离

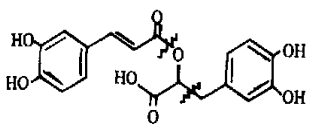
迷迭香干药材 10 kg,切碎,加 6倍量 95% 乙醇浸泡,回流提取 3次,每次提取 1 h。提取液过滤,合并 3次滤液,减压回收溶剂至浓缩液基本上无醇味。浓缩液以水混悬,依次用石油醚、乙酸乙酯和正丁醇萃取,每次以约 2 500 mL溶剂萃取,萃取 5~7次。各萃取部分减压回收溶剂至干,分别得石油醚部分浸膏(171.3 g)、乙酸乙酯部分浸膏(564 g)和正丁醇部分浸膏(208 g)。

正丁醇部分(100 g)进行硅胶柱层析,以氯仿-甲醇(95∶5~1∶1)梯度洗脱,再经硅胶反复层析或制备薄层以及 Sephadex LH-20纯化,分别是得化合物Ⅰ(20 mg),Ⅱ(15 mg),Ⅲ(35 mg),Ⅳ(10 mg),Ⅴ(10 mg),Ⅵ(85 mg)和Ⅶ(8 mg)。

3 鉴定

化合物Ⅰ:浅黄色粉末,mp 192 ℃~195 ℃,三氯化铁-铁氰化钾溶液显蓝绿色。IR 3 510~3 050(OH),1 703(C=O),1 611,1 515,1 459为苯环吸收。^{1}HNMR(CD_3OD)δ: 7.50(1H,d,*J*= 15.9 Hz),6.22(1H,d,*J*= 15.9 Hz)说明有反式烯氢结构;仔细计算常数并观察峰形,可以区分出两组 ABX偶合系统:一组为 7.00(1H,d,*J*= 1.8 Hz),6.73(1H,d,*J*= 8.4 Hz)和 6.90(1H,dd,*J*= 1.8,8.4 Hz)分别为苯环 2,5,6位氢;另一组为 6.70(1H,d,*J*= 1.8 Hz),6.65(1H,d,*J*= 8.4 Hz)和 6.50(1H,dd,*J*= 1.84,8.4 Hz),分别为另一个苯环的 2′,5′,6′位的氢。另外,5.14(1H,dd,*J*= 4.8,3.3 Hz)为连氧碳上的氢。^{13}CNMR(CD_3OD)δ: 170.77和 165.85为 2个羰基碳。143~149有 5个碳信号,应为苯环上与氧相连的碳及苄位烯碳,110~128有 9个碳信号,为苯环上碳或烯碳信号,72.76为连氧碳,36.06为苄位碳。综合以上波谱数据并与文献[1]相对照,确定化合物Ⅰ为迷迭香酸。EI-MS(m/z)中,未得到分子离子峰,只得到最高质量数为 198的峰,基峰为 123。前者为酯键断裂并转移一个氢所得,后者为苄位的β断裂所得。

[20] 收稿日期: 2000-08-02
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 No. 39600183
* 联系人



1 化合物Ⅰ的结构式及其质谱裂解方式

化合物Ⅱ: 白色粉末, mp 204℃~ 207℃。三氯化铁-铁氰化钾溶液显蓝绿色, 5% 硫酸乙醇溶液显红色。Ⅱ的 ^{1}HNMR和 IR数据与绿原酸的标准图谱相比较,基本一致,并与氯原酸标准品共 TLC,以 3种不同展开系统展开, Rf值相同。由此确定化合物Ⅱ为绿原酸。

化合物Ⅲ: 白色粉末 (甲醇), mp 210℃~ 213℃。将Ⅲ的 IR, ^{1}H ^{13}CNMR波谱数据并与文献[2]报道的咖啡酰基的 ^{1}HNMR和 ^{13}CNMR数据相比较,确定化合物Ⅲ为咖啡酸。EI-MS(m/z): 180(M^+, 100), 163(M- OH), 145(M- H_2O- OH), 135(M- COOH), 134(M- COOH- H),进一步确证了上述结构。

化合物Ⅳ: 无色片状晶体 (甲醇), mp 172℃~ 173℃。Ⅳ的 IR, ^{1}H ^{13}CNMR波谱数据与文献[3,4]相比较,确定化合物Ⅳ为阿魏酸。EI-MS(m/z): 194(M^+), 179(M- CH_3), 161(M- CH_3- H_2O), 145(M- CH_3O- H_2O),进一步确认了以上结构。

化合物Ⅴ: 白色粉末, mp 186℃~ 189℃。Ⅴ的 IR ^{1}HNMR及 ^{13}CNMR数据与 *L*-抗坏血酸的标准光谱相比较,均基本一致,故确定化合物Ⅴ为 *L*-抗坏血酸。

化合物Ⅵ: 白色粉末, mp 255℃~ 259℃。盐酸-镁粉反应阳性, Molish反应阳性,酸水解经 TLC分析检出苷元、葡萄糖和鼠李糖。

将化合物Ⅵ的 ^{1}HNMR数据及 IR数据与文献[5]报道的橙皮苷的数据比较,基本一致,确确定化合物Ⅵ为橙皮苷。FAB-MS(m/z): 609(M^+ - 1), 447(M- rha),进一步确证了上述结构。

化合物Ⅶ: 白色粉末, mp 176℃~ 180℃。盐酸-镁粉反应阳性, Molish反应阳性,酸水解经 TLC分析检出苷元、葡萄糖和鼠李糖。将化合物Ⅶ的 ^{1}HNMR ^{13}CNMR数据与文献[7]报道的异橙皮苷的苷元的数据比较,基本一致,故确定化合物Ⅶ为异橙皮苷。FAB-MS(m/z): 579(M^+ - 1),确证了上述结构。

参考文献:

[1] 李 静,黎莲娘,宋万志. 南丹参化学成分的研究 [J]. 中草药, 1994, 25(7): 347-349.
[2] Kobayashi H, Karasawa H, Miyase T, *et al*. Studies on the constituents of *Cistanchis herba*. Ⅳ. Isolation and structures of two new phenylpropanoid glycosides, cistanosides C and D [J]. Chem Pharm Bull, 1984, 32: 3880-3885.
[3] 孔令义,闵知大. 一品红茎叶化学成分的研究 [J]. 中草药, 1996, 27(8): 453-455.
[4] 屠鹏飞,吴卫中,郑俊华,等. 太白米的酚酸类成分研究 [J]. 药学学报, 1999, 34(1): 39-42.
[5] Nieto J L, Gutierrez A M. Hydrogen NMR spectra at 360 MHz of disomin and hesperidin in DMSO solution [J]. Spectrosc Lett, 1986, 19(5): 427-434.
[6] 姚新生. 天然药物化学 (第二版) [J]. 北京: 人民卫生出版社, 1998.
[7] 曾 诠,刘成基,孟宝华. 黄毛豆腐柴茎皮乙酸乙酯部分的化学成分研究 [J]. 中草药, 1990, 21(5): 200-202.

华北大黄中蒽类成分的研究

王爱芹,李军林[20],吴祖泽
(军事医学科学院放射医学研究所,北京 100850)

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)10-0878-03

华北大黄系蓼科大黄属波叶组 *Rheum franzenbachii* Munt. 的干燥根与根茎,味苦、性寒,有泻热、通便、破积、行瘀的功能,用于热结便秘、湿热黄疸、痈肿疔毒、烫火伤[1]。该植物资源在河北围场极其丰富,当地曾以其茎加工成罐头出售。但该植物地下部分因被列为大黄的伪品,而未能实现应有的价值。波叶组大黄我国产近 10种,几乎分布全国各地[2]。80年代以来,随着资源利用研究的深化,对

[20] 收稿日期: 2000-12-20
作者简介: 王爱芹 (1963-),女,山东莱芜市人。1986年 7月毕业于山东中医学院中药系,获医学学士学位, 1994年 7月晋升为讲师。自毕业以来,一直从事中药学专业的教学与科研工作,发表专业性学术研究论文 10余篇;参与编著专业书籍 2部;目前在北京中医药大学攻读中药学专业硕士学位。
* 联系人及地址: 李军林,北京军事医学科学院放射医学研究所三室,邮政编码: 100850