



### 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<sup>1</sup>H NMR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, R<sub>f</sub>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, <sup>1</sup>H <sup>13</sup>C NMR波谱数据并与文献<sup>[2]</sup>报道的咖啡酰基的<sup>1</sup>H NMR和 <sup>13</sup>C NMR数据相比较, 确定化合物III为咖啡酸。EI-MS(m/z): 180(M<sup>+</sup>, 100), 163(M - OH), 145(M - H<sub>2</sub>O - 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, <sup>1</sup>H <sup>13</sup>C NMR波谱数据与文献<sup>[3,4]</sup>相比较, 确定化合物IV为阿魏酸。EI-MS(m/z): 194(M<sup>+</sup>), 179(M - CH<sub>3</sub>), 161(M - CH<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O), 145(M - CH<sub>3</sub>O - H<sub>2</sub>O), 进一步确认了以上结构。

化合物V: 白色粉末, mp 186℃~ 189℃。V的 IR <sup>1</sup>H NMR及 <sup>13</sup>C NMR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<sup>1</sup>H NMR数据及 IR数据与文献<sup>[5]</sup>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<sup>+</sup> - 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<sup>1</sup>H NMR <sup>13</sup>C NMR数据与文献<sup>[7]</sup>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<sup>+</sup> - 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, Kamasawa H, Miyase T, *et al.* Studies on the constituents of *Cistanche 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 诤, 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<sup>(20)</sup>, 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<sup>[1]</sup>。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<sup>[2]</sup>。80 年代以来, 随着资源利用研究的深化, 对

<sup>(20)</sup> 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, 一直从事中药专业的教学与科研工作, 发表专业性学术论文 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

波叶组大黄的研究亦渐增多,如从河套大黄中获取土大黄苷作为降血脂的原料药,进而加工成降血脂新药“勒胖停”<sup>[3]</sup>;临床用天山大黄治疗高脂血症<sup>[4]</sup>。波叶组大黄的根及根茎以富含蒽类成分为特征,蒽类成分的药理作用广泛<sup>[5]</sup>。为更好地利用华北大黄,我们对其蒽类成分进行了研究,从其根及根茎的95%乙醇提取物中,分得6个蒽类化合物,经化学和谱学方法,分别鉴定为:去氧土大黄苷元(desoxyrhapontigenin)(I),土大黄苷元(rhapontigenin)(II),piceatannol(III),去氧土大黄苷(desoxyrhaponticin)(IV),土大黄苷(rhaponticin)(V),piceatannol-3'-O-β-D-glucopyranoside(VI)。除化合物土大黄苷外,均为首次自该植物中分得。

### 1 实验材料、仪器与试剂

华北大黄:1999年7月采自河北围场,经河北围场药材公司乔百成股长鉴定为 *Rheum franzenbachii* Munt.

熔点用 X4型数字显示双目镜显微熔点测定仪(未校正)测定;NMR用 BRUCKER AM-500型核磁共振仪测定,TMS为内标;MS用 VG zabspect高分辨质谱仪测定。柱层析和薄层层析用硅胶为青岛海洋化工厂产品;对照品(+)glucose为 E. Merk 产品。

### 2 提取和分离

华北大黄 4 kg,粉碎,以 95%乙醇渗漉提取,收集渗漉液约 200 L。渗漉液减压浓缩至适量,加水分散,滤出白色不溶物 A 305 g,滤液依次以乙酸乙酯、正丁醇抽提。乙酸乙酯抽提液浓缩至干,称重 272 g,该部分经反复硅胶柱层析,分别得化合物 I (1.2 g),II (6.7 g),III (0.86 g),IV (29.5 g);正丁醇抽提液浓缩至干,称重 587 g,该部分经反复硅胶柱层析,分别得化合物 V (6.4 g),VI (71.8 g)。白色不溶物 A 经 TLC 检测,为 IV 与 V 的混合物,其中以 IV 的量较大。

### 3 鉴定

化合物 I:淡黄色颗粒状结晶(乙醇),mp 183℃~184℃。点于硅胶薄层板上,置紫外灯光下呈蓝色荧光;与 FeCl<sub>3</sub> 试液呈淡蓝色。FAB-MS m/z 243 [M+1]<sup>+</sup>, 227 [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 165, 135, 121, 107; <sup>13</sup>CNMR 数据见表 1 <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR 数据与文献<sup>[6]</sup>报道的 desoxyrhapontigenin 一致。

化合物 II:黄色棒晶(稀丙酮),mp 185℃~187℃。点于硅胶薄层板上,置紫外灯光下呈蓝色荧光;与 FeCl<sub>3</sub> 试液呈蓝黑色。FAB-MS m/z 258 [M]<sup>+</sup>,

225, 215, 197, 169, 141, 115; <sup>13</sup>CNMR 数据见表 1 <sup>1</sup>HNMR 数据与文献<sup>[6]</sup>, <sup>13</sup>CNMR 数据与前文<sup>[7]</sup>报道的 rhapontigenin 一致。

表 1 化合物 I ~ VI 的 <sup>13</sup>CNMR 光谱数据

| 碳位                | I     | II    | III   | IV    | V     | VI    |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Aglycone          |       |       |       |       |       |       |
| 1                 | 140.7 | 140.6 | 140.7 | 140.6 | 139.2 | 141.1 |
| 2                 | 105.6 | 105.6 | 105.6 | 108.1 | 107.3 | 106.1 |
| 3                 | 159.5 | 159.5 | 159.4 | 159.3 | 158.4 | 160.0 |
| 4                 | 102.6 | 102.6 | 102.5 | 103.9 | 102.9 | 105.0 |
| 5                 | 159.5 | 159.4 | 159.4 | 160.2 | 158.9 | 160.0 |
| 6                 | 105.6 | 105.7 | 105.6 | 106.5 | 104.9 | 106.1 |
| α                 | 127.4 | 127.5 | 126.8 | 127.1 | 126.1 | 128.1 |
| β                 | 128.7 | 129.0 | 129.3 | 129.6 | 128.6 | 129.3 |
| 1'                | 130.9 | 131.6 | 130.6 | 130.8 | 130.0 | 131.1 |
| 2'                | 128.5 | 112.3 | 116.2 | 128.6 | 113.0 | 117.5 |
| 3'                | 114.8 | 147.5 | 145.9 | 114.9 | 146.6 | 148.9 |
| 4'                | 160.3 | 148.3 | 145.9 | 160.4 | 147.8 | 147.1 |
| 5'                | 114.8 | 113.2 | 113.7 | 114.9 | 112.2 | 117.3 |
| 6'                | 128.5 | 119.6 | 119.9 | 128.6 | 118.6 | 124.1 |
| -OCH <sub>3</sub> | 55.5  | 56.2  |       | 55.5  | 55.7  |       |
| Glucosyl          |       |       |       |       |       |       |
| 1''               |       |       |       | 101.9 | 100.7 | 103.2 |
| 2''               |       |       |       | 74.7  | 73.3  | 75.1  |
| 3''               |       |       |       | 78.0  | 77.2  | 78.6  |
| 4''               |       |       |       | 71.3  | 69.8  | 71.7  |
| 5''               |       |       |       | 77.8  | 76.7  | 77.9  |
| 6''               |       |       |       | 62.6  | 60.7  | 63.0  |

化合物 III:淡红色砂晶(乙酸乙酯),mp 228℃~229℃。点于硅胶薄层板上,置紫外灯光下呈蓝色荧光;与 FeCl<sub>3</sub> 试液呈蓝黑色。FAB-MS m/z 245 [M+1]<sup>+</sup>, 228 [M+1-OH]<sup>+</sup>, 207, 133, 123, 115; <sup>13</sup>CNMR 数据见表 1 <sup>1</sup>HNMR 数据与文献<sup>[6]</sup>报道的 piceatannol 一致。

化合物 IV:无色颗粒状结晶(稀丙酮),mp 220℃~222℃。Molisch 反应阳性;结晶置紫外灯光下呈蓝紫色荧光,薄层酸水解检出葡萄糖。EI-MS m/z 404 [M]<sup>+</sup>, 242 [M-glucosyl]<sup>+</sup>, 227, 211, 180; <sup>13</sup>CNMR 数据见表 1 <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR 数据与文献<sup>[6]</sup>报道的 desoxyrhaponticin 一致。

化合物 V:淡黄色针晶(稀丙酮),mp 239℃~241℃。Molisch 反应阳性;结晶置紫外光下呈蓝紫色荧光,薄层酸水解检出葡萄糖。FAB-MS m/z 421 [M+1]<sup>+</sup>, 405 [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 259 [M+1-glucosyl]<sup>+</sup>, 243 [M-glucosyl-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>, 226, 212, 197, 181, 137, 121; <sup>13</sup>CNMR 数据见表 1 <sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR 数据与文献<sup>[6]</sup>报道的 rhaponticin 一致。

化合物 VI:无色针状结晶(水),mp 223℃~225℃。Molisch 反应阳性;结晶置紫外光下呈蓝紫色荧光,薄层酸水解检出葡萄糖与 piceatannol。FAB-MS m/z 407 [M+1]<sup>+</sup>, 406 [M]<sup>+</sup>, 288, 244 [M-glucosyl]<sup>+</sup>, 243, 121; <sup>13</sup>CNMR 数据见表 1 <sup>1</sup>HNMR,

<sup>13</sup>C NMR数据与文献<sup>[6]</sup>报道的 piceatannol-3'-O $\beta$ -D-glucopyranoside一致。

薄层酸水解<sup>[8]</sup>：样品配成 1~2 mg/mL 甲醇溶液，吸取 1~5  $\mu$ L 点于高效薄层板上，待溶液挥干后，将薄层板置于盛浓盐酸的烧杯中（勿使薄层板浸入盐酸中），以滤纸封盖烧杯，将其置于 50℃~60℃ 水浴中，水解 60 min，取出吹干，① 检测糖时，以氯仿-甲醇-水（15:6:2）下层（每 mL 中加 2 滴冰醋酸）为展开剂；喷苯胺-邻苯二甲酸试剂，于 105℃ 烘烤显色。② 检测苷元时，以石油醚-乙酸乙酯（1:2），于 365 nm 紫外灯下观察荧光。

致谢：河北围场药材公司乔百成股长提供并鉴定了华北大黄原料；中国医学科学院药物研究所代测核磁共振谱；军事医学科学院仪器测试中心代测

质谱。

参考文献：

- [1] 吴征镒,周太炎,肖培根.《新华本草纲要(第三册)》[M]. 上海:上海科技出版社,1990.
- [2] 毛文山.《中药真伪鉴别》[M]. 西安:陕西科学技术出版社,1986.
- [3] 珠海丽珠制药厂.勒胖停[J].中国新药杂志,1992,1(4):37.
- [4] 洪秀芬,汪师贞,肉孜阿吉.天山大黄治疗高脂血症疗效观察[J].陕西中医,1984,5(2):11.
- [5] 斯建勇.天然芪类化合物及其活性[J].国外医学-植物药分册,1991,6(4):155-156.
- [6] Yoshiki Kashiwada, Gen-ichiro Nonaka, Itsuo Nishioka. Studies on Rhubarb (Rhei Rhizoma) VI. Isolation and characterization of stilbenes [J]. Chem Pharm Bull, 1994, 32(9): 3501-3517.
- [7] 李军林,王爱芹,李家实.河套大黄非蒽醌类成分研究[J].中草药,1998,29(11):721-723.
- [8] 王升启,马立人.双向高效薄层色谱测定苷中糖链顺序[J].中草药,1989,20(4):11.

## 气相色谱-质谱分析黔产千里光挥发油的化学成分

周欣,赵超,杨小生<sup>(20)</sup>

(贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室,贵州 贵阳 550002)

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2001)10-0880-02

千里光为菊科千里光属植物千里光 *Senecio scandens* Buch.-Ham.,分布在我国贵州、云南、广东、广西、江苏、浙江、安徽等省<sup>[1]</sup>,资源十分丰富,许多地方药志均有收载,其带根的全草可供药用。千里光具有清热解毒、凉血消肿、清肝明目等功效;主治疮疖肿痛、虫蛇咬伤、上呼吸道感染、扁桃体炎、咽喉炎、肺炎、眼结膜炎、痢疾以及骨髓造血功能障碍、脑炎、贫血等<sup>[2]</sup>,是贵州省民间的地道药材<sup>[1]</sup>。但是关于千里光的化学成分研究目前仅限于千里光水溶性物质中生物碱和黄酮的研究<sup>[3~5]</sup>。千里光全草还含有少量的挥发油,其化学成分的详细研究未见报道。我们用气相色谱-质谱对贵州省千里光全草的挥发油进行分析研究,为进一步合理开发黔产千里光提供科学依据。

### 1 实验部分

1.1 千里光挥发油的提取:采集贵州省贵阳市的千里光,经贵阳急救中心陈实医生鉴定。取晒干千里光

带根全草切碎物 125 g,用 70% 的乙醇回流浸提 2 次,合并两次回流液并减压浓缩无乙醇味为止。在浓缩液中加入水用水蒸气蒸馏,至近干时,再加入水用水蒸气蒸馏,合并馏液,用乙醚萃取两次,除去乙醚,获得具有特殊气味的黄绿色油状物(含结晶)1.4 g,得油率为 0.12%。用于气相色谱-质谱分析。

1.2 仪器与实验条件:仪器:HP6890/HP5973 GC/MS 联用仪(美国惠普公司)。

气相色谱条件:色谱柱为 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane 30 m $\times$  0.25 mm $\times$  0.25  $\mu$ m 弹性石英毛细管柱。

柱温:50℃(1min)~120℃(4℃/min),120℃~250℃(6℃/min),恒温 10 min;汽化室温度:250℃;载气:高纯 He(99.999%);柱前压:52.5 kPa;载气流量:1.0 mL/min;进样量:1  $\mu$ L(乙醚溶液);分流比:40:1。

质谱条件:离子源:EI源;离子源温度:230℃;

(20) 收稿日期:2000-12-13

作者简介:周欣(1962-),女,贵州贵阳人,副教授,硕士学位,取得硕士学位后在贵州工业大学任教,1998年由国家留学基金委资助赴加拿大多伦多大学作访问学者一年,回国后调入由贵州省和中国科学院联合共建的天然产物化学重点实验室,多年从事《分析化学》、《现代仪器分析》的教学工作及用现代仪器分析手段(GC-MS, LC-MS, HPLC等)从事天然产物、药物分析和药物代谢的研究工作。Tel (0851) 3806327 E-mail zxx@yahoo.com