

表 2 香港“保济丸”挥发性化学成分 GC-MS 分析结果

峰号	化合物名称	相对含量(%)	峰号	化合物名称	相对含量(%)
1	3(Z), 8-壬二烯-2-酮	0.13	11	苍术醇	13.22
2	β -广藿香烯	0.37	12	β -桉油醇	16.86
3	α -广藿香烯	0.31	13	5-(3,3-二甲基)-2-异丙基氧化乙烯-4-戊炔-2,3-二烯	0.37
4	香木兰烯	0.53	14	木香内酯	2.48
5	3,7,7-三甲基-11-亚甲基螺[5,5]-十一碳-2-烯	0.14	15	α - β -二苯基-1H-咪唑-1-乙醇	0.80
6	1-乙炔基-1-甲基-2-(1-甲基乙炔基)-4-(1-甲基亚乙基)环己烷	1.96	16	十六酸	0.81
7	2,6,6,9-四甲基双环[5,4,0]-2,8-十一碳-2-烯	1.16	17	8-乙炔基-5-亚甲基-2-萘烯甲醇	11.18
8	愈创木烯	0.78	18	10-十八炔酸甲酯	0.92
9	双卡烯	0.26	19	9(Z)-十八碳烯醛	2.17
10	异愈创木醇	1.60	20	马蔡雌(甾)酮	28.07

香内酯等。其它的还有碘代烷、芳酮等。

4.2 香港“保济丸”挥发性化学成分

4.2.1 烃类共鉴定了 8 种, 约占总相对含量 5.5%。主要是倍半萜烯类等。主要成分有 α -广藿香烯、 β -广藿香烯、香木兰烯、愈创木烯、双卡烯、螺环烯等。

4.2.2 醇类共鉴定了 6 种化合物, 约占总相对含量 44%。主要以倍半萜醇类为主。主要成分有苍术醇、 β -桉油醇、异愈创木醇。其它的醇如 8-乙炔基-5-亚甲基-2-萘烯甲醇等。

4.2.3 酯类约占总相对含量 3%。主要成分有木香内酯等。

4.2.4 甾体化合物约占总相对含量 28%。主要成分有马蔡雌(甾)酮。

4.2.5 其它的还有醛类、羧酸类等。

通过对羊城“保济丸”与香港“保济丸”挥发性化

学成分研究比较, 可以看出香港“保济丸”化学成分倍半萜醇类相对含量高, 甾体化合物含量高, 占的比例大。而主要药效部分木香内酯相对含量低。羊城“保济丸”倍半萜醇类相对含量低, 但烃类部分相对含量高, 主要药效部分木香内酯和脱氢木香内酯相对含量较高^[5]。

致谢: 中国科学院广州地球有机化学研究所副研究员向同寿对样品的协助测定。

参考文献:

- [1] 张丹, 肖柳英, 李浩亮, 等. 保济丸的药理作用研究[J]. 中药新药与临床药理, 1998, 9(4): 212.
- [2] 黄保民. 中药提取分离工艺中高新技术应用的进展[J]. 中医研究, 1998, 11(5): 56-59.
- [3] 孙启良, 卫永第, 杨雨东, 等. GC-MS 法分析独角莲叶挥发油[J]. 中国药学杂志, 1995, 30(9): 572.
- [4] 吉力, 徐植灵, 潘炯光, 等. 栀子果实挥发油的 GC-MS 分析[J]. 中国药学杂志, 1993, 28(7): 398-400.
- [5] 朱兆仪, 刘国声. 国产木香类中药[J]. 中草药, 1980, 11(11): 507-509.

金龙胆草萜类成分的研究

苏艳芳¹, 果德安^{*1}, 孙绵思¹, 郑俊华¹, 刘建生², 杨世林^{3*}

(1. 北京大学药学院, 北京 100083; 2. 四川峨眉健康药物研究所, 四川峨眉山市 610037; 3. 中国医学科学院药用植物研究所 北京 100094)

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2001)12-1067-02

金龙胆草为菊科白酒草属植物苦蒿 *Conyza blinii* Lévl. 的干燥地上部分, 分布于我国西南地区。系 70 年代四川省发掘的民间草药, 具有清热解毒、消炎祛痰、止咳平喘之功效, 用于慢性气管炎、胃肠炎、肾炎、肝炎、痢疾、口腔炎、中耳炎、风火牙痛、湿疹、痔疮、外伤出血、烫火伤及牲畜创伤。金龙胆草

及其制剂在《中国药典》1997 年版一部及《四川省药品标准》中收载^[1]。我们对金龙胆草黄酮类成分、萜类成分、皂苷类成分等进行了系统的研究, 本文报道对金龙胆草萜类成分的研究结果。作者从金龙胆草中分离得到 7 个萜类化合物, 其中 5 个为三萜类化合物, 2 个为二萜类化合物, 经理化性质和光谱数据

* 收稿日期: 2000-11-06

作者简介: 果德安, 山东郓城人, 北京大学药学院教授, 博士生导师。1990 年在北京医科大学获博士学位, 1993~1996 年在美国德州理工大学做博士后研究。主要从事中药活性成分及其生物转化研究。E-mail: gda@mail.bjmu.edu.cn

* 通讯联系人

分别鉴定为 α -香树脂醇(), β -香树脂醇(), β -香树脂酮(), 木栓醇(), 木栓酮(), 白酒草内酯(), 苦蒿素()。其中, 、 为首次从该植物中分离得到, 、 为首次从白酒草属植物中分离得到。

1 仪器与试剂

熔点用 XT_{4A} 型双目显微熔点测定仪测定, 温度未校正, 红外光谱用 Perkin-Elmer 983 型红外光谱仪测定, KBr 压片, MS 用 AEI-MS-50 型质谱仪测定, NMR 用 VXR300 和 INOVA500 型核磁共振仪测定, TMS 内标。常规提取分离用甲醇、氯仿、丙酮、石油醚、乙酸乙酯等溶剂均为北京化工厂分析纯产品, 薄层层析用硅胶 G、柱层析用硅胶 H(200-300 目) 为青岛海洋化工厂产品, 10% 磷钼酸乙醇溶液、10% 硫酸乙醇溶液为显色剂。

2 提取与分离

金龙胆草 20 kg 用 95% 酒精热回流提取 2 次, 再用 60% 酒精回流提取 1 次。95% 酒精提取物与硅胶拌样, 晾干后经硅胶短柱层析, 分别用石油醚、氯仿、乙酸乙酯、甲醇洗脱, 浓缩后得石油醚部分、氯仿部分、乙酸乙酯部分和甲醇部分。石油醚部分经硅胶反复柱层析, 得到化合物 、 、 及化合物 和 的混合物, 和 的混合物经制备 HPLC, 以甲醇为流动相分离得到化合物 和 ; 乙酸乙酯部分经硅胶反复柱层析, 得到化合物 、 。

3 鉴定

化合物 : 无色细针状结晶(丙酮), mp 170 ~ 172 , 分子式 C₃₀H₅₀O。IR、¹H, ¹³CNMR 数据与文献^[2,3]报道的 α -香树脂醇(α -amyrin)基本一致。

化合物 : 无色细针状结晶(丙酮), mp 194 ~ 196 , 分子式 C₃₀H₅₀O。IR、¹H, ¹³CNMR 数据与文献^[2,3]报道的 β -香树脂醇(β -amyrin)基本一致。

化合物 : 无色针状结晶(丙酮), mp 159 ~ 160 , 分子式 C₃₀H₄₈O。IR、¹H, ¹³CNMR 数据与文献^[2,3]报道的 β -香树脂酮(β -amyrenone)基本一致。

化合物 : 无色片状结晶(石油醚-乙酸乙酯), mp 256 ~ 257 , 分子式 C₃₀H₅₂O。IR、¹H, ¹³CNMR 及 EIMS 数据与文献^[2,3]对照, 与木栓醇数据一致, 故确定 为木栓醇(friedelinol)。

化合物 : 无色针状结晶(石油醚-乙酸乙酯), mp 262 ~ 263 , 分子式 C₃₀H₅₀O。¹H, ¹³CNMR 和 EDMS 数据与文献^[2,3]对照, 与木栓酮的数据一致, 故确定 为木栓酮(friedelin)。

化合物 : 无色结晶(丙酮), mp 175 ~ 176 , 分子式 C₂₂H₃₀O₅。IR(KBr) cm⁻¹: 1 777, 1 740,

1 672, 1 468, 1 366, 1 236。¹HNMR(CDCl₃): δ . 87 (3H, d, J= 5.5 Hz, H-7), 1.03(3H, s, H-20), 2.10 (3H, s, CH₃CO), 2.87, 4.11(each 1H, d, J= 8.0 Hz, H-18), 4.47(1H, m, H-2), 4.68(2H, brs, H-19), 4.72(2H, d, J= 1.5 Hz, H-16), 5.82(1H, brs, H-14), 6.31(1H, d, J= 5.5 Hz, H-3)。¹³CNMR(CDCl₃): δ 28.9(C-1), 66.5(C-2), 127.8(C-3), 146.3(C-4), 39.1(C-5), 27.4(C-6), 26.6(C-7), 36.7(C-8), 39.0(C-9), 38.4(C-10), 36.3(C-11), 22.3(C-12), 170.6(C-13), 115.2(C-14), 173.8(C-15), 73.0(C-16), 15.6(C-17), 67.6(C-18), 61.8(C-19), 16.3(C-20), 170.5(CH₃CO), 21.0(CH₃CO)。EIMS m/z (%): 374(M⁺, 7), 332(34), 314(28), 284(100), 217(22), 173(30), 149(45), 121(38)。以上数据与文献^[4]对照, 与白酒草内酯的数据一致, 故确定为白酒草内酯(conyzalactone)。

化合物 : 无色针状结晶(丙酮), mp 105 ~ 106 , 分子式 C₂₂H₃₂O₆。IR(KBr) cm⁻¹: 3 244, 1 775, 1 733, 1 627, 1 245, 1 023; ¹HNMR(CDCl₃): δ . 82(3H, d, J= 4.5 Hz, H-17), 0.83(3H, s, H-20), 2.01(3H, s, CH₃CO), 4.06, 4.53(each 1H, d, J= 11.7 Hz, H-19), 4.15(2H, dd, J= 14.4 Hz, H-18), 4.30(1H, m, H-2), 4.73(2H, d, J= 1.8 Hz, H-16), 5.81(1H, brs, H-14), 5.84(1H, d, J= 3.9 Hz, H-3)。¹³CNMR(CDCl₃): δ 31.6(C-1), 64.2(C-2), 125.3(C-3), 147.8(C-4), 41.2(C-5), 27.8(C-6), 27.0(C-7), 36.3(C-8), 38.3(C-9), 41.3(C-10), 35.1(C-11), 21.7(C-12), 171.0(C-13), 114.7(C-14), 174.5(C-15), 73.3(C-16), 15.7(C-17), 62.9(C-18), 67.1(C-19), 18.3(C-20), 21.1(CH₃CO), 171.8(CH₃CO)。EIMS m/z (%): 316[M-OH-OAc]⁺, 205, 190, 121, 111(C₆H₇O₂), 98(C₅H₆O₂), 55。以上数据与文献^[5]对照, 与苦蒿素的数据一致, 故确定 为苦蒿素(blinin)。

参考文献:

- [1] 中国药典[S]. 一部. 1997.
- [2] Mahato S B, Kundu A P. ¹³CNMR spectra of pentacyclic triterpenoids—a compilation and some salient features [J]. Phytochemistry, 1994, 37(6): 1517-1575.
- [3] 于德泉, 杨峻山, 谢晶曦, 等. 分析化学手册(第五分册)-核磁共振谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 1989.
- [4] Xu L P, Guo D A, Liu J S, et al. A new transclerodane diterpene lactone from *Conyza blinii* [J]. Heterocycles, 1999, 51(3): 605-609.
- [5] Yang C R, He Z T, Li X C, et al. Blinin, a neoclerodane diterpene from *Conyza blinii* [J]. Phytochemistry, 1989, 28(11): 3131-3134.