

位碳上的 H 和 C<sub>8</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>、C<sub>1</sub>、C<sub>9</sub> 相偶合。DQCOSY 谱显示, 5 位和 6 位碳上的 H 偶合, 8 位和 7 位碳上的 H 偶合, 7 位碳上的两个 H 偶合。

致谢: 军事医学科学院仪器测试中心代测核磁共振光谱, 中科院化学所质谱室测质谱。

## 秦皮化学成分的研究

刘丽梅, 陈琳, 王瑞海, 吴萍\*

(中国中医研究院基础理论研究所, 北京 100700)

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2001)12-1073-03

秦皮为常用中药, 始载于《淮南子》, 《神农本草经》列为上品。中国药典(2000年版)规定秦皮为木犀科植物苦枥白蜡树 *Fraxinus rhynchophylla* Hance、白蜡树 *F. chinensis* Roxb.、尖叶白蜡树 *F. szaboana* Lingelsh. 或宿柱白蜡树 *F. stylosa* Lingelsh. 的干燥枝皮或干皮。苦、涩、寒。归肝、胆、大肠经。具有清热燥湿, 收涩, 明目的功能。用于热痢、泄泻, 赤白带下, 目赤肿痛, 目生翳膜。现代药理实验表明, 秦皮具有抗菌、消炎、镇静、镇痛、利尿、镇咳、祛痰和平喘等作用, 另外对心血管系统、消化系统也有影响。我们从苦枥白蜡树树皮中分离到 2 个化合物, 秦皮乙素( ) 和秦皮素( ), 秦皮素为首次从该植物中分得, 并首次对秦皮素的<sup>13</sup>CNMR 谱数据进行了归属。

### 1 仪器与材料

熔点用 XT<sub>4A</sub> 型显微熔点测定仪(温度计未校正), 核磁共振谱用 Varian INOVA-600 型核磁共振仪测定, TMS 为内标, 甲醇为溶剂, 质谱用 Zab-spec Tofspec Platform-ESI 型质谱仪测定, 色谱用硅胶为青岛海洋化工厂生产。

苦枥白蜡树采自黑龙江省五常县, 由中国中医研究院中药研究所谢宗万研究员鉴定为 *Fraxinus rhynchophylla* Hance。

### 2 提取与分离

取苦枥白蜡树的干燥树皮 2.5 kg, 粉碎后用 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 4 h, 过滤, 合并滤液, 浓缩至稠膏状, 加水稀释, 用醋酸乙酯和正丁醇分别萃取, 回收醋酸乙酯溶液得醋酸乙酯干膏。将醋酸乙

酯膏适量进行硅胶柱层析, 用氯仿-甲醇-甲酸不同比例洗脱, 收集第 15~16 份和 19~20 份, 分别回收至干。用 50% 乙醇溶解, 过滤, 除去不溶物, 回收至少量, 放于冰箱中析出结晶, 从第 19~20 份得秦皮乙素的黄色结晶(晶 ), 从第 15~16 份得秦皮素的土黄色结晶(晶 )。

### 3 结构鉴定

晶 : 黄色结晶, mp 270 ~ 272 。FAB-MS 显示其分子量为 178(M<sup>+</sup> - H), <sup>13</sup>CNMR 谱显示该化合物有 9 个碳(δ164.3, 152.0, 146.0, 144.6, 113.0, 112.8, 112.5, 103.6), δ164.3 是羰基碳信号。<sup>1</sup>HNMR 谱显示化合物有 4 个氢(δ7.77, d, 1H, J=8.00 Hz; 6.17, d, 1H, J=9.60 Hz; 6.92, s, 1H; 6.74, s, 1H)。以上数据和文献(陈德昌. 中药化学对照品工作手册[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 1999.)报道的秦皮乙素的数据相同, 故晶 为秦皮乙素。晶 的<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>CNMR 光谱数据见表 1。

晶 : 土黄色结晶, mp 227 ~ 228 。FAB-MS 显示其分子量为 208(M<sup>+</sup> - H), <sup>13</sup>CNMR 谱显示该化合物有 10 个碳(δ163.7, 147.0, 146.7, 140.7, 140.6, 134.0, 112.7, 112.1, 101.0, 56.8), δ163.7 是羰基碳信号, 56.8 是甲氧基碳信号。<sup>1</sup>HNMR 谱显示该化合物母核上有 3 个氢(δ7.80, d, 1H, J=9.60 Hz; 6.67, s, 1H; 6.18, d, 1H, J=9.60 Hz), 甲氧基上有 3 个氢(δ3.87)。晶 的<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>CNMR 光谱数据见表 1。

根据 HSQC 谱可知, δ12.7 的碳和 δ6.18 的氢相连, δ146.7 的碳和 δ7.80 的氢相连, δ101.0 的碳

\* 收稿日期: 2001-07-28

基金项目: 国家重点科技攻关项目(编号: 99-929-01-24-8)

作者简介: 刘丽梅(1965-), 女, 哈尔滨人, 助理研究员。1988 年毕业于黑龙江中医药大学药学院, 获学士学位。主要从事中草药化学成分及制剂工艺研究。

表1 晶和晶的<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>CNMR数据(CD<sub>3</sub>OD)

		2	3	4	5	6	7	8	9	10	OCH <sub>3</sub>
晶	<sup>13</sup> CNMR	164.3	112.5	146.0	113.0	144.6	152.0	103.6	150.5	112.8	
	<sup>1</sup> HNMR		6.17(d)	7.77(d)	6.74(s)			6.92(s)			
晶	<sup>13</sup> CNMR	163.7	112.7	146.7	101.0	140.7	147.0	140.6	134.0	112.1	56.8
	<sup>1</sup> HNMR		6.18(d)	7.80(d)	6.67(s)						

和 $\delta$ 6.67的氢相连,  $\delta$ 6.8的碳和 $\delta$ 3.87的氢相连。

由于晶的结构和晶的结构近似, 故根据秦皮乙素碳氢信号的归属和晶的光谱数据, 可以初步归属晶的碳氢信号。

为了进一步确证晶的结构和碳氢信号的归属, 我们做了HMBC谱。在HMBC谱中, H-4( $\delta$ 7.80)和C<sub>2</sub>( $\delta$ 163.7)、C<sub>5</sub>( $\delta$ 101.0)、C<sub>6</sub>( $\delta$ 140.7)、C<sub>8</sub>

( $\delta$ 140.6)相关, H-3( $\delta$ 6.18)和C<sub>10</sub>( $\delta$ 112.1)相关, H-5( $\delta$ 6.67)和C<sub>8</sub>( $\delta$ 140.6)、C<sub>7</sub>( $\delta$ 140.7)、C<sub>4</sub>( $\delta$ 146.7)相关。由此进一步确证了晶的结构及碳氢信号的归属, 晶是秦皮素。

致谢: 军事医学科学院仪器测试中心代测核磁共振光谱和质谱。

## 细柱五加的挥发油成分分析

刘向前<sup>1</sup>, 张承辉<sup>2</sup>, 印文教<sup>3</sup>, 柳钟薰<sup>1</sup>, 陆昌洙<sup>1\*</sup>

(1. 韩国庆熙大学 汉药学科 2. 韩国食品与药品安全厅 3. 韩国大检察厅)

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2001)12-1074-02

细柱五加 *Acanthopanax gracilistylus* 为五加科药用资源植物, 其基源为 *A. gracilistylus* W. W. Smith(1917年), 或者 *Eleutherococcus gracilistylus* (W. W. Smith) S. Y. Hu<sup>[1]</sup>。和1924年中并发现的韩国特产耽罗五加 *A. koreanum* Nakai 比较, 柱头模样一致, 其它形态学也相似<sup>[2]</sup>, 作为细柱五加的变种, 1997年金哲焕博士将耽罗五加 *A. koreanum* Nakai 命名为 *Eleutherococcus gracilistylus* W. W. Smith var. *gracilistylus* (*Acanthopanax gracilistylus* W. W. Smith var. *gracilistylus* 耽罗五加)。另外, 和日本五加 *A. spinosus* (= *A. hondae*), *Acanthopanax japonicus* 比较, 形态学上相似, 但三帖成分不一致<sup>[3]</sup>。有意思的是细柱五加, 耽罗五加, 日本五加分布在同样纬度, 有必要对它们进行形态学和化学成分的深入研究。

细柱五加的干燥根皮收载于中华人民共和国药典(2000年版一部), 具有补肝肾, 祛风湿, 强筋骨的功能, 多用于小儿行迟, 体虚乏力, 水肿, 脚气, 风湿

等的治疗<sup>[4]</sup>。同时越来越多的研究表明五加科植物具有广泛的适应原作用, 值得作为免疫功能增强剂开发。目前, 富含芳香, 苦味, 辛味等生理活性物质的植物被广泛的作为香料和医药品开发。到目前为止, 五加科植物的三帖及其配糖体成分有很多研究报道<sup>[5-7]</sup>, 从中分离出的新骨架三帖化合物也有较强的生理活性<sup>[8,9]</sup>, 但是细柱五加的叶, 树皮, 根皮的挥发油成分尚未有研究报道。我们采用水蒸气蒸馏方法分别对细柱五加的叶, 树皮, 根皮的挥发油成分进行提取, 然后用GC-MS对其进行成分分析。确认了叶中的单萜, 倍半萜和抗炎, 抗浮肿作用的氧化丁香烯以及挥发性生物碱1-乙基-3,5-二甲基吡啶等7个成分; 和树皮中的单萜, 倍半萜; 马鞭草烯酮, 反式香芹烯等10个成分; 根皮中的单萜, 倍半萜, 马鞭草烯酮, 反式香芹烯, 邻苯二甲酸丁基异丁基酯等8个成分也进行了确认。

### 1 材料和方法

1.1 材料: 本实验所用细柱五加的叶, 树皮, 根皮,

\* 收稿日期: 2001-08-30

作者简介: 刘向前, 男, 1991年毕业于兰州大学化学系, 获天然产物化学硕士学位, 主要从事天然药物活性成分研究, 1991-1999年在湖南九芝堂股份有限公司工作, 从事中药与天然药物的研究和开发, 主持和参与了多个药品与保健食品的研究和市场推广工作, 1996年获长沙市十大杰出青年岗位能手称号和长沙市优秀科技论文二等奖, 1994年6月日本研修, 1999年12月国家公派留学韩国攻读天然药物博士学位, 参与研究编制的《2000年韩国生药公定书》已出版, 在国内外学术刊物上已发表论文20多篇。