

参考文献:

- [1] 卯晓岚. 中国经济真菌 [M]. 北京: 科学出版社, 1998.
- [2] 高锦明, 董泽军, 刘吉开. 蓝黄红菇的化学成分 [J]. 云南植物研究, 2000, 22(1): 85-89.
- [3] Casteel D A. Peroxy natural products [J]. Nat Prod Rep, 1999, 16: 55-73.
- [4] Yasukawa K, Aoki T, Takido M, *et al.* Inhibitory effects of ergosterol isolated from the edible mushroom *Hypsizygus marmoreus* on TPA-induced inflammatory ear oedema and tumor promotion in mice [J]. Phytother Res, 1994, 8: 10-13.
- [5] Lu W, Adachi I, Kano K, *et al.* Platelet aggregation potentiators from Cho-Rei [J]. Chem Pharm Bull, 1985, 33(11): 5083-5087.
- [6] Inagaki M, Isobe R, Kawano Y, *et al.* Isolation and structure of three new ceramides from the starfish *Acanthaster planci* [J]. Eur J Org Chem, 1998: 129-131.
- [7] Sugiyama S, Honda M, Higuchi R, *et al.* Stereochemistry of the four diastereomers of ceramide and ceramide lactoside [J]. Liebigs Ann Chem, 1991: 349-356.
- [8] Natori T, Morita M, Akimoto K, *et al.* Agelasphins, novel antitumor and immunostimulatory cerebrosides from the marine sponge *Agelas mauritianus* [J]. Tetrahedron, 1994, 50(9): 2771-2784.
- [9] Gao J M, Dong Z J, Liu J K. A new ceramide from Basidiomycetes *Russula cyanoxantha*, Lipids, 2001, in press.
- [10] 姜宏哲, 何姣青. 树舌灵芝之成分研究 [J]. Chemistry, 1990, 48(4): 253-258.

光叶桑酚类成分的研究

马林, 孙胜国, 陈若芸*

(中国医学科学院 中国协和医科大学药物研究所, 北京 100050)

光叶桑 *Morus macroura* Miq. 为桑科桑属植物, 本属全球约有 16 种, 分布于北温带、亚洲热带和非洲热带及美洲地区。我国约有 11 种, 各地均产。光叶桑分布于我国云南南部和西藏东部。桑属植物具有降压、降血糖、抗菌和抗病毒等多种生物活性^[1]。光叶桑的化学成分尚未见报道, 我们对其乙酸乙酯部分进行了研究。根据理化性质和光谱分析, 鉴定了 6 个化合物。

1 仪器与试剂

熔点仪: Boetius 显微熔点测定仪 (未校正); 紫外光谱: Shimadzu UV-240 型紫外分光光度计; 质谱: Zab-2F 型质谱仪, Zabspec 型质谱仪, 核磁共振: Bruker Am 500 型核磁共振仪, Inova 500 型核磁共振仪。中压色谱: Gilson 302 中压色谱仪。

聚酰胺为湖南澧县一中试剂厂生产, 硅胶为青岛海洋化工厂产品。

2 提取与分离

光叶桑干燥茎皮 (10 kg) 粉碎后用 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 3 h, 合并滤液减压浓缩后得乙醇浸膏 664 g, 热水溶解, 用乙酸乙酯萃取 4 次, 萃取液减压浓缩后经硅胶柱层析, 流动相为石油醚-丙酮 (1: 0.2~1: 0.35), 将层析柱切为 9 段, 用甲醇洗脱。第 2 段用聚酰胺柱层析, 流动相为氯仿-甲醇 (1: 0.05~1: 1), 共收集 20 份, 第 10~12 份硅胶

柱层析得到化合物 I (10 mg), 化合物 IV (150 mg), 第 16~17 份得到化合物 V (20 mg), 第 6~8 份用中压柱制备 (Bichel 3.3, RP-18), 流动相 70% 甲醇, 得到化合物 II (20 mg), 第 13~15 份经硅胶柱层析、聚酰胺柱层析和制备薄层得化合物 VI (90 mg), 第 5 段经反复硅胶柱层析得到化合物 III (9 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 黄白色粉末, mp 122 °C (dec.), EI-MS m/z 340 [M^+], 324, 267, 207, 165, 149, 110, 91, 81, 73; ¹H NMR (500 MHz, in CD₃COCD₃) δ 5.68 (1H, dd, J= 13.5, 2.5 Hz, H-2), 2.70 (1H, dd, J= 16.5, 2.5 Hz, H-3_a), 2.94 (1H, dd, J= 16.5, 13.5 Hz, H-3_b), 7.59 (1H, d, J= 9.0 Hz, H-5), 6.62 (1H, d, J= 9.0 Hz, H-6), 3.33 (2H, d, J= 8.0 Hz, H-9), 5.24 (1H, d, J= 8.0 Hz, H-10), 1.60 (s), 1.64 (s), 6.47 (1H, d, J= 2.0 Hz, H-3'), 6.43 (1H, d, J= 8.5, 2.0 Hz, H-5'), 7.35 (1H, d, J= 8.5 Hz, H-6'); ¹³C NMR (125 MHz, in CD₃COCD₃) δ 75.8 (C-2), 43.8 (C-3), 191.4 (C-4), 115.2 (C-4a), 110.3 (C-5), 126.2 (C-6), 159.2 (C-7), 116.4 (C-8), 156.1 (C-8a), 22.8 (C-9), 123.2 (C-10), 131.5 (C-11), 25.9 (C-12), 17.9 (C-13), 112.2 (C-1'), 162.2 (C-2'), 103.3 (C-3'), 162.3 (C-4'), 107.6 (C-5'), 128.5 (C-6')。以光谱数据与文献^[2]报道的 enchenone a7

* 收稿日期: 2001-10-14

作者简介: 马林, 男, 助理研究员, 毕业于吉林农业大学药用植物专业, 现在中国医学科学院药物研究所植化室工作, 主要从事药用植物资源和植化等工作。先后承担国家攻关课题, 常用中药材品种整理及质量研究——五味子、黄芩、射干等专题研究, 获国家级及部级奖。发表论文 10 余篇。

* 通讯作者

一致。这是首次从桑属植物中分离得到的二氢黄酮化合物。

化合物II：白色结晶，mp 224℃~ 226℃。EIMS, IR, ¹H ¹³CNMR上光谱数据与已知化合物桑辛素 P(moracin P) ^[3]一致。

化合物III: 白色片状结晶，mp 146℃~ 147℃。EIMS, IR, ¹H ¹³CNMR光谱数据与文献 ^[3]报道的 3, 5-dimethoxy-*p*-hydroxy-benzylalcohol一致。

化合物IV: 白色片状结晶，mp 170℃ (dec.) EI-MS m/z 293, 243, 131; FAB-MS m/z 629[M⁺]; IR(KBr)ν_{max}: 3 465~ 3 377(br), 1 622, 1 600(sh), 1 502, 1 433, 1 259, 1 151, 1 120, 1 049 cm⁻¹。化合物IV的 ¹³CNMR和 ¹HNMR数据见表 1和表 2 以上光谱数据与文献 ^[4]报道的 mulberrofuran K一致。

化合物V：褐色粉末，mp 164℃ (dec.) EI-MS m/z 293, 242, 110, 81, 69; FAB-MS m/z 580[M⁺]; IR(KBr)ν_{max}: 3 390(br), 2 922, 1 624, 1 600(sh), 1 442, 1 303, 1 240, 1 144, 970, 835 cm⁻¹。化合物V的 ¹³CNMR和 ¹HNMR数据见表 1和表 2 以上光谱数据与文献 ^[5]报道的 mulberrofuran J一致。

表 1 化合物IV、V 和VI的 ¹³CNMR数据

No.	IV	V	VI
2	155. 1	156. 4	156. 5
3	102. 2	101. 6	101. 8
3 _a	122. 4	122. 3	122. 5
4	122. 6	121. 7	121. 9
5	121. 7	112. 9	113. 0
6	158. 8	155. 2	155. 3
7	98. 3	98. 2	98. 3
7 _a	157. 7	158. 1	156. 3
1'	131. 2	130. 4	130. 9
2'	104. 7	103. 5	104. 7
3'	154. 6	156. 4	157. 7
4'	117. 5	115. 7	116. 5
5'	156. 7	156. 4	157. 8
6'	113. 2	103. 5	103. 4
1''	133. 7	130. 4	133. 7
2''	127. 7	125. 1	123. 0
3''	37. 6	38. 7	33. 1
4''	36. 6	47. 0	47. 7
5''	34. 9	38. 7	36. 5
6''	28. 4	37. 6	32. 2
7''	23. 8	23. 2	23. 8
8''	102. 0	209. 5	209. 7
9''	117. 5	117. 1	113. 3
10''	152. 6	165. 9	128. 6
11''	102. 8	101. 6	108. 0
12''	153. 3	164. 8	163. 1
13''	109. 7	107. 2	115. 8
14''	129. 0	121. 6	164. 6
15''	118. 9	122. 3	121. 8
16''	154. 6	157. 1	156. 6

续表 1

No.	IV	V	VI
17''	103. 8	104. 4	103. 4
18''	156. 8	156. 6	159. 9
19''	105. 1	107. 6	107. 4
20''	122. 8	133. 8	132. 1
21''	118. 7		22. 1
22''	121. 9		124. 3
23''	76. 6		131. 4
24''	27. 7		25. 8
25''	27. 5		17. 8

Recorded at 125 MHz in CD₃COCD₃

表 2 化合物IV、V 和VI的 ¹HNMR数据

No.	IV	V	VI
3	6. 94 d(1. 0)	6. 81 s br	6. 95 d(1. 0)
4	7. 35 d(10. 0)	7. 34 d(8. 0)	6. 76 d(8. 5)
5	6. 78 dd(2. 0, 10. 0)	6. 76 dd(8. 0, 1. 5)	6. 43 dd(8. 5, 2. 0)
7	6. 94 d(1. 0)	6. 91 s br(2. 0)	6. 90 m(1. 0, 2. 0)
2'	6. 89 d(2. 0)	6. 65 s	6. 91 s
6'	6. 91 d(2. 0)	6. 85 s	6. 91 s
2''	6. 40 d(5. 0)	5. 41 s	5. 78 s
3'	3. 34 m	4. 52 d br(9. 0)	4. 04 s br
4'	3. 35 dd(5. 0, 11. 0)	4. 87 t br(9. 0)	4. 66 dd(4. 0, 5. 0)
5'	2. 91 m	3. 68 d br(4. 5)	3. 78 dd(4. 0, 3. 0)
6'' _a	2. 01 m(16. 5)	2. 21 dd(18. 0, 4. 5)	2. 18 d(18. 5)
6'' _β	2. 70 dd(6. 0, 16. 5)	2. 65 d(18. 0)	2. 50 d(18. 5)
7'	1. 74 s	1. 79 s	1. 92 s
11''		5. 97 d(2. 0)	
13''	6. 26 d(10. 0)	6. 02 dd(2. 0, 9. 0)	6. 98 d(9. 5)
14''	6. 26 d(10. 0)	7. 67 d(9. 0)	8. 40 d(9. 5)
19''	6. 44 dd(2. 0, 10. 0)	6. 11 dd(2. 0, 8. 0)	6. 30 dd(8. 5, 2. 5)
20''	7. 20 dd(2. 0, 10. 0)	6. 90 d(8. 0)	7. 34(8. 5)
21''	5. 62 d(10. 0)		3. 27 d(7. 5)
22''	6. 64 d(10. 0)		5. 15 t(7. 5)
23''	1. 30 s		
24''	1. 31 s		1. 70 s
25''			1. 57 s

Recorded at 500 MHz in CD₃COCD₃, Coupling constants (*J*) are in

parentheses.

化合物VI: 红色粉末，mp 168℃ (dec.) EI-MS m/z 429, 355, 279, 242, 149, 125, 97, 83, 70, 61; FAB-MS m/z 2 648 [M⁺]; IR (KBr)ν_{max}: 3 383 (br), 2 918, 1 618, 1 600(sh), 1 273, 1 232, 970, 816 cm⁻¹。化合物VI的 ¹³CNMR和 ¹HNMR数据见表 1和表 2 以上光谱数据与文献 ^[6]报道的 chalcomoracin一致。

参考文献:

[1] 国家中医药管理局. 中华本草(精选本) [M].上册. 上海: 上海科学技术出版社, 1998.
[2] Mizuno M, Tanaka T, Matsuura N, *et al.* Two flavanones from *Euchresta horsfieldii* [J]. Phytochemistry, 1990, 29 (8): 2738-2740.
[3] Hirakura K, Fujimoto Y, Fukai T, *et al.* Two phenolic glycosides from the root bark of the cultivated mulberry tree (*Morus lhov*) [J]. J Nat Prod, 1986, 49(2): 218-224.
[4] Hano Y, Kohno H, Itoh M, *et al.* Structures of three new 2-

arylenzofuran derivatives from the chinese crude drug " Sang-Bai-Pi" (Morus root bark) [J]. Chem Pharm Bull, 1985, 33 (12): 5294-5300.

[5] Hirakura K, Hano Y, Fukai T, *et al.* Structures of three new natural Diels-Alder type adducts, Kuwanons P and X, and Mulberrofuran J, from the cultivated mulberry tree (Morus

lhou Koidz.) [J]. Chem Pharm Bull, 1985, 33 (3): 1088-1096.

[6] Takasugi T, Nagao S, Masamune T, *et al.* Chalcomoracin, A natural diels-alder adduct from diseased mulberry [J]. Chem Lett, 1980, 33(12): 1573-1576.

红茴香叶精油化学成分的研究

靳风云,武孔云,张连富,张俊巍,张燕*
(贵阳中医学院 药理学系,贵州 贵阳 550002)

红茴香系木兰科八角属植物 *Illicium henryi* Diels,主产于我国云南、湖北、贵州、广西、四川等省。贵州省主要分布于毕节、正安、印江(梵净山)、江口、松桃、修文及雷山等县。红茴香叶和果提取的芳香油,可镇呕行气,治胃寒呕吐,而达健胃之功效。也可作香料。也用于外伤出血、骨折劳伤等症^[1]。红茴香果、根和皮的成分已有研究报道^[2,3],而叶中成分的研究未见报道。本文采用气相色谱-质谱-计算机联用系统对红茴香叶精油化学组成进行了定性、定量研究。

1 实验方法

1.1 样品:红茴香叶(采自贵州印江县梵净山,由贵阳中医学院药理学系生药教研室张连富老师鉴定),2.5 kg的枝和叶,粉碎后经水蒸气蒸馏得一具有清香气,微黄色的精油,出油率 0.3%。

1.2 方法:精油直接进行气相色谱-质谱分析,仪器为美国惠普公司(Hewlett Packard)HP-5995型 GC-MS-com 色谱仪,数据处理使用 98261计算机,各分离组分分别通过美国国家标准局(NBS)标准图谱库进行检索及查阅有关的质谱资料对质谱图进一步确认。

1.3 气相色谱条件:SE-30弹性石英毛细管柱,柱长 25 m,内径 0.25 mm,载气为氦气,无分流,流速 1 mL/min,进样器温度:220℃、柱温 70℃保持 5 min后,以 2℃/min 的速度升至 90℃,再以 4℃/min 的速度升至 130℃,最后以 8℃/min 的速度升至 220℃,保持 10 min。

1.4 质谱条件:EI-MS,电子能量 70 eV。同时通过 98261计算机处理,应用归一化法计算化合物(峰)含量,分析结果见表 1。

表 1 小八角叶挥发油成分及含量

峰号	化 合 物	含量(%)	峰号	化 合 物	含量(%)
1	α -呋喃甲醛(糠醛)	0.10	19	桃金娘烯醇	0.12
2	α -烯	0.60	20	黄樟油素	2.31
3	α -蒎烯	18.94	21	乙酸龙脑酯	9.86
4	茨烯	4.36	22	β -石竹烯(IR)	2.52
5	β -烯	1.18	23	香树素烯($\Delta^2\alpha$)	0.21
6	β -蒎烯	5.95	24	α -金合欢烯	0.15
7	β -月桂烯	2.45	25	β -古芸烯	2.94
8	α -水芹烯	0.37	26	α -广藿香烯	1.06
9	α -松油烯	0.59	27	α -杜松烯	0.91
10	m-伞花茎	2.22	28	γ -杜松烯	0.96
11	1,8-桉叶油素	6.80	29	β -杜松烯	3.28
12	Δ^2 -萜烯	1.65	30	卡达烯	0.72
13	Δ^4 -萜烯	0.46	31	金合欢醇(E,E)	4.02
14	芳樟醇	5.76	32	β -愈创木烯	0.09
15	樟脑	1.89	33	α -榄香烯	0.20
16	4-香芹烯醇(R)	1.22	34	α -杜松醇(4r)	2.77
17	桃金娘烯醛	0.09	35	s-愈创木	0.34
18	α -松油醇	0.83	36	橙花叔醇	0.43

2 结果与讨论

从红茴香叶精油中共检出 57 个成分,鉴定了其中 36 个成分,占精油总含量的 88.49%。其中主要成分为 α -蒎烯,占 18.94%,其次为乙酸龙脑脂,占 9.86%,同时也发现红茴香叶精油中存在致癌物质黄樟油素占 2.31%。

参考文献:

[1] 贵州植物志编辑委员会. 贵州植物志 [M]. 第四卷. 成都: 四川民族出版社, 1989.

[2] 刘嘉森,周倩如. 红茴香毒性成分和 6-Deoxypseudoanisatin 的结构研究 [J]. 药学学报, 1988, 23(3): 221-223.

[3] 谢德隆,王 苏,程伟志,等. 红茴香根皮中黄酮类化合物的分析 [J]. 中草药, 1990, 21(10): 15-17.

[4] 张俊巍,张连富,张水国,等. 红花八角精油化学成分的研究 [J]. 贵阳中医学院学报, 1988, (4): 57-59.

[5] 张连富,林开中,杨武德,等. 红花八角原植物及易混品的鉴别 [J]. 中国中药杂志, 1995, 20(12): 717-718.

* 收稿日期: 2001-08-06
作者简介: 靳风云 (1954-), 女, 山东人, 副教授, 毕业于广州中山大学化学系分析化学专业, 现任贵阳中医学院药理学系分析测试中心副主任, 从事天然药物中有效成分的检测工作和中药及中药制剂的研究, 发表论文 10 余篇。