

酯,占精油中相对含量的 95.29%,即以得油率 4.92%计,大高良姜中含 1'-乙酰氧基胡椒酚乙酸酯 4.69%。其结构与文献中的 1'-acetoxychavicol acetate 相同,是具有抗菌、抗癌、抗肿瘤、抗溃疡等活性的成分,也是辣味的主要组分。

可见,超临界 CO₂ 萃取大高良姜中的精油是有效的分离萃取方法,其萃取效率高,同时在洁净无污染、保存天然有效物质不受损害都具有一般传统萃取法不可比拟的优势,是今后对大高良姜精油进一步开发利用的重要方向。

References

[1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae Sinicae Edits. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae*

(中国植物志) [M]. Vol 16. No 2. Beijing: Science Press, 1987.

[2] Xiao J Y, Zhou Z, Yu M A. Planting skill of *Alpinia galange* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1995, 20(1): 208-209.
[3] Jitoe A, Toshiya M. Antioxidant activity of tropical ginger extracts and analysis of the contained curcuminoids [J]. *J Agric Chem*, 1992, 40: 1337-1340.
[4] Kutoba K, Nakamura K. Acetox y-8-cineoles as aroma constituents of *Alpinia galanga* Willd [J]. *J Agric Chem*, 1998, 46: 5244-5247.
[5] Yang X G, Eilerman G. Pungent principal of *Alpinia galanga* (L.) Swartz and its applications [J]. *J Agric Chem*, 1999, 47: 1657-1662.
[6] Akira K, Hajime O. 1'-Acetoxychavicol acetate as a potent inhibitor of tumor promoter-induced Epstein-Barr virus activation from *Langusa galanga*, a traditional Thai condiment [J]. *Bioxi Biotechnol Biochem*, 1993, 57(8): 1344-1345.

决明子蒽醌类化学成分研究

郝延军,桑育黎,赵余庆*

(辽宁中医学院,辽宁 沈阳 110032)

决明子为豆科植物决明 *Cassia obtusifolia* L. 或小决明 *C. tora* L. 的干燥成熟种子,为临床常用中药。现代研究证明决明子具有降血压、调血脂、保肝及抑菌等活性,同时又可作为食品,是保健饮料的良好原料。决明子在我国资源丰富,不仅具有广泛的药用价值,而且还是一味较好的保健药品,对许多疾病均有较好的治疗作用。但其有效成分和作用机制并不十分清楚,所以深入研究其有效成分,对进一步开发利用决明子具有重要的意义。

作者对其化学成分进行了系统研究,从中得到 6 个蒽酯类化合物,通过化学和波谱分析,分别鉴定为大黄酚(chrysophanol, I)、大黄素甲醚(physcion, II)、大黄素(emodin, III)、芦荟大黄素(aloe-emodin, IV)、橙黄决明素(aurantio-obtusin, V)、大黄素甲醚-8-O-β-D-葡萄糖苷(physcion-8-O-β-D-glucoside, VI)。均为首次从中国产决明中分得。

1 材料与仪器

决明子药材购于沈阳市第一制药厂,产地广东,由上海中医药大学王峥涛教授鉴定为决明子 *C. obtusifolia* L. 的干燥成熟种子。

熔点用 X-4 显微熔点测定仪(上海分析光学仪器厂)。红外光谱用 Burker IFS-55 红外分光光度计,核磁共振仪用 Burker ARS-300 型光谱仪。大孔

吸附树脂为四川省中药研究所 WLD 型树脂。柱色谱(100~300 目),薄层色谱用硅胶 H(10~40 μm)均为青岛海洋化工厂生产。色谱用试剂均为分析纯。

2 提取与分离

决明子药材 200 kg,用水提取 3 次(8 倍,2 h; 6 倍,1.5 h; 6 倍,1 h),过滤,合并提取液,放冷,经 WLD 树脂吸附。先用水冲洗至近无色,再用 70% 乙醇冲洗至近无色,回收乙醇,浓缩,干燥,得干膏。将样品分别用硅胶(200~300 目)柱层析(氯仿-甲醇-水系统),以及硅胶 H 干柱层析,分得 I~VI。

3 结构鉴定

化合物 I: 砖红色针状结晶(乙酸乙酯),Borntrager's 反应阳性,mp 209℃~210℃,根据 UV, IR, ¹H NMR 数据的推测及与文献对照^[1],确定为大黄酚。

化合物 II: 淡黄色针状结晶(乙酸乙酯),mp 197℃~198℃,紫外灯光(254 nm)下显橙黄色荧光,Borntrager's 反应阳性,醋酸镁薄层显橙红色。根据 UV, IR, ¹H NMR 数据的推测及与文献对照^[2],确定为大黄素甲醚。

化合物 III: 橙黄色针状结晶(乙酸乙酯),mp 255℃~256℃,紫外灯光(254 nm)下显橙黄色荧光,Borntrager's 反应阳性。根据 UV, IR, ¹H NMR

数据的推测及与文献对照基本一致^[1],确定为大黄素

化合物IV: 橙色针状结晶(乙酸乙酯), mp 224 °C ~ 225 °C。根据 UV, IR, ¹H NMR数据的推测及结合文献对照^[3],确定其为芦荟大黄素

化合物V: 桔黄色针晶(乙酸乙酯), mp 265 °C ~ 266 °C; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 220, 286, 316, 283; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 451(OH), 1 675(10位羰基), 1 627(9位羰基); ¹H NMR(DMSO-d₆) δ 2.29(3H, s, 3-CH₃), 3.81, 3.84(3H, s, 1, 7-OCH₃), 7.18(1H, s, H-5), 7.78(1H, s, H-4), 10.25(1H, brs, 2-OH), 10.91(1H, brs, 6-OH), 13.25(1H, s, 8-OH) ¹³CNMR(DMSO-d₆) δ 16.5(C-3), 60.0, 61.3(1, 7-OCH₃), 107.7(C-4), 111.2(C-8a), 123.8(C-9a), 125.0(C-10a), 125.9(C-5), 128.6(C-3), 132.1(C-4a), 139.5(C-7), 147.3(C-2), 155.5(C-6), 156.6(C-8), 157.0(C-1), 180.5(C-10), 187.2(C-9)。根据以上数据的分析,并且与文献对照基本一致^[4],故确定其为橙黄决明素

化合物VI: 黄色针晶(甲醇), mp 244 °C ~ 245 °C; UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ nm (log ϵ): 223, 271, 416 IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 490(OH), 1 675(10位羰基), 1 628(9位羰基); ¹H NMR(DMSO-d₆) δ 2.42(3H, s, 3-CH₃), 2.95~4.02(多氢,多重峰), 4.17(1H, d, J= 7.5 Hz, H-2'), 4.83~5.24(多氢,OH), 5.18, 5.20(各 1H, d, J= 7.5 Hz, H-1', 1''), 7.18(1H, brs, H-2), 7.22

(1H, d, J= 2.4 Hz, H-7), 7.36(1H, d, J= 2.4 Hz, H-5), 7.49(1H, brs, H-4), 13.1(1-OH) ¹³CNMR(DMSO-d₆) δ 21.5(3-CH₃), 56.3(6-OCH₃), 61.1(C-6''), 69.0(C-6), 69.8, 70.1(C-4', 4''), 73.3, 73.6(C-2', 2''), 75.7, 76.5(C-5', 5''), 76.8, 76.9(C-3, 3''), 100.4(C-1'), 103.8(C-1''), 106.6(C-7), 107.4(C-5), 114.6(C-8a), 19.4(C-9a), 124.3(C-4), 132.1(C-10a), 136.4(C-4a), 147.1(C-3), 160.7(C-8), 161.8(C-6), 164.9(C-1), 182.0(C-10), 186.5(C-9)。根据以上数据的分析,并且与文献对照基本一致^[5],故确定其为黄素甲醚-8-O β -D-葡萄糖苷。

致谢: 药材由上海中医药大学王峥涛教授鉴定。红外光谱、核磁共振光谱由沈阳药科大学分析测试中心代测。

References

- [1] Min D, Xu L P, Zhang Z Z, *et al.* Studies on chemical constituents of *Rheum wittrochii* Lundstr [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23(4): 416-418.
- [2] Wang Z Y, Li Y B, Kuang H X, *et al.* The isolation and identification of emodin and chrysophanol from the root of *Rumex gmelini* Turca [J]. *J Chin Med Pharmacol* (中医药学报), 1996, 2: 54.
- [3] Yang X W, Li J X, Zhao J, *et al.* Studies on *Rhubarb* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(5): 289-293.
- [4] Takido M. Studies on the constituents of the seeds of *Cassia obtusifolia* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1960, 8: 246.
- [5] Okade H, Matsuoka, Nishioka I. Studies on *Rhubarb* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1973, 21(6): 1254.

甘肃产香青挥发油成分分析

滑 艳^{1,2},汪汉卿*

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所 OSSO国家重点实验室,甘肃 兰州 730000; 2. 甘肃省人民医院 临床检验中心,甘肃 兰州 730000)

香青 *Anaphalis sinica* Hance 是菊科香青属中的一种,主产于我国北部、中部、东部及南部,生长于低山或高山灌丛、草地、山坡和溪岸,朝鲜和日本也有分布^[1]。全草入药,具有平喘、镇咳、祛痰、消炎等作用^[2],但其化学成分及挥发油成分的研究未见报道。本研究采用水蒸汽蒸馏法提取香青挥发油并通过气相色谱-质谱联用技术对其成分进行分析鉴定。

1 仪器与材料

HP6890/5973GC-MS 仪, HP-5MS (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μ m) (美国 HP公司),香青于 2000 年 9月采自甘肃省兰州地区石佛沟,由张永红博士鉴定为香青属植物香青 *A. sinica* Hance

2 方法与结果

2.1 挥发油的提取: 乙醇提取浸膏以水悬浮,用石

* 收稿日期: 2001-10-01

作者简介: 滑 艳 (1965-) 女, 1987年毕业于华南理工大学,获理学学士学位,同年到甘肃省人民医院临床检验中心工作,现于中国科学院兰州化学物理研究所攻读理学博士学位,主要从事天然药物活性成分的提取分离及结构鉴定的研究。

* 通讯作者