

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, ¹HNM R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); ¹HNM R(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); ¹HNM R(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

油醚萃取,回收石油醚,取石油醚萃取物 30 g 加入 100 mL 乙醚溶解,再加入约 300 mL 蒸馏水进行水蒸汽蒸馏,收集馏出液,用乙醚萃取 6 次,合并萃取液,回收乙醚后得黄色有特殊气味的油状物若干。

2.2 气相色谱条件:柱温 60℃~ 280℃,5℃/min,气化室温度 300℃,载气为氮气,柱前压 59.8 kPa,分流比 15∶1,柱流量 1.2 mL/min,进样量 0.4 μL

2.3 质谱条件:电离方式 EI,电子能量 70 eV,离子源温度 230℃,扫描范围 33~ 550 amu,扫描速度 0.5 s/dec

2.4 结果:从香青挥发油中分出 111 种成分,用面积归一化法计算出相对含量,相应质谱图经计算机检索,共鉴定出 80 种化合物,占总挥发油的 72.1%。已鉴定出的各组分的名称、含量见表 1

表 1 香青挥发油部分的化学成分

Table 1 Chemical constituent in essential oil of *A. sinica*

序号	化 合 物	相对含 量 %	序号	化 合 物	相对含 量 %
1	2-甲基丙酸	0.66	41	蒾薄荷酮	0.69
2	甲苯	0.19	42	壬酸	0.20
3	丁酸	0.17	43	2-甲基-5-(1-甲基乙基)苯酚	0.18
4	3-己醇	0.09	44	壬酸乙酯	0.21
5	3-甲基-丁酸	0.60	45	1-甲基-3-(1-甲基乙基)环己烯	0.16
6	2-甲基-丁酸	1.32	46	1,2,3,4,4a,7-六氢化萘	0.27
7	1-己醇	0.57	47	6S-2,3,8,8-四甲基三环[5.2.2.0(1.6)]十一-2-烯	0.19
8	正戊酸	0.26	48	1-(2-甲氧基-1-丙基)-4-甲基苯	1.18
9	二甲基丁烯酸	0.13	49	2,3,4,7,8,8a-六氢-3,6,8-四甲基-1 <i>H</i> -3a,7-亚甲基甘菊萹	0.75
10	己酸甲酯	0.08	50	石竹烯	22.64
11	3-羟基丁酸甲酯	0.64	51	β-新丁子香烯	0.32
12	5,5-二甲基-2(5 <i>H</i>)-呋喃酮	0.18	52	2,6-二甲基-6-(4-甲基)二环[3.1.1]庚-2-烯	1.04
13	正庚醇	0.11	53	律草烯	0.24
14	苯酚	0.43	54	1,1,4,8-四甲基-顺-4,7,10-环十一烷三烯	4.57
15	6-甲基-5-庚烯-2-酮	1.32	55	β-金合欢烯	0.94
16	己酸	1.41	56	1,2,3,3a,4,5,6,7-八氢-1,4-二甲基-7-甘菊萹	0.09
17	3-己烯酸	0.60	57	1a,2,3,4,4a,5,6,7b-八氢-1 <i>H</i> -环内甘菊萹	0.58
18	α-蒈品烯	0.65	58	γ-郁金烯	0.36
19	2-乙基-1-己醇	3.51	59	α-郁金烯	1.41
20	苯甲醇	2.06	60	β-桉叶烯	2.47
21	γ-蒈品烯	0.18	61	1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-2-萘甲醇	2.08
22	丙二酸二乙酯	0.62	62	十氢-1,1,7-三甲基-4-甲烯基-1 <i>H</i> -环丙基甘菊萹	0.31
23	[<i>E,E</i>]-3,5-辛二烯-2-酮	0.13	63	溴白檀烯	0.62
24	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	0.96	64	1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢萘	1.74
25	3-甲基-4-乙基-2,5-呋喃二酮	0.38	65	1,2,3,5,6,8a-六氢萘	1.22
26	6-甲基-3,5-庚二烯-2-酮	0.30	66	杜松烯	0.36
27	2,6-二甲基-环己醇	0.23	67	3,7,11-三甲基-1,6,10-十二烷三烯-3-醇	0.71
28	苯乙醇	1.71	68	石竹烯氧化物	3.06
29	樟脑	3.02	69	二苯胺	2.14
30	龙脑	1.08	70	荜澄茄醇	0.43
31	苯甲酸乙酯	0.13	71	1,2,3,4,5,6,7,8-八氢-4-二甲基-7-(1-甲基亚乙基)-(1 <i>S</i> -顺)-甘菊萹	0.48
32	蒈品-4-醇	3.38	72	金刚烷	0.95
33	三甲基苯基硅烷	0.48	73	十氢-2-萘甲醇	0.34
34	α-松油醇	1.96	74	1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-2-萘甲醇	0.32
35	辛酸乙酯	0.53	75	1-乙烯基-1-甲基-2 <i>H</i> -反-(1-甲基-乙烯基)环己烷	0.58
36	正十二烷	0.17	76	十四烷酸乙酯	0.36
37	α-蒈烯酮	0.21	77	己酸甲酯	0.19
38	香芹醇	0.44	78	十六烷酸乙酯	1.68
39	苯并噻唑	0.43	79	亚油酸乙酯	0.28
40	苯乙酸乙酯	0.65	80	(<i>Z,Z,Z</i>)-9,12,15-十八烷三烯	0.20

3 讨论

由表 1 可见,香青挥发油成分复杂,已鉴定出的 80 种化合物中,含有大量的蒈类化合物,占总挥发油的 46.25%,其中单蒈 15 个,倍半蒈 21 个,其次

还含有芳香族化合物及脂肪族化合物等。香青之所以具有平喘、镇咳、祛痰、消炎等作用,与其含有大量的具有这些作用的有效成分密切相关,如:石竹烯(22.64%)、α-松油醇(1.96%)、香芹醇(0.44%)、杜

松烯 (0.36%) 等具有平喘、镇咳、祛痰、杀菌、消毒等作用^[3], 而龙脑 (1.08%) 具有发汗、兴奋、镇疼的作用^[3], 樟脑 (3.02%) 具有局部刺激、强心、杀虫的作用^[3] 及增强治疗溃疡效果的作用^[4]。另外香青中含有的五种萜型衍生物, 均具有抑菌、抗肿瘤、杀虫等活性。因此, 香青具有重要的药用价值。

References

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

(中国植物志) [M]. Vol 75. Beijing: Science Press, 1979.

- [2] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publisher, 1986.
- [3] Information Center of Chinese Herbal Medicine, State Pharmaceutical Administration of China. *Handbook of Active Components in Phytomedicine* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.
- [4] Liu Y C, Wang Y L, Bai Y F. A study on the chemical composition of the essential oil of *Rhododendron anthopogonoides* Maxim [J]. *Acta Chem Sin* (化学学报), 1980, 38(2): 140-146.

水罗伞的化学成分(I)

戴斌¹, 丘翠嫦¹, 戴向东², 降少锋^{1*}

(1. 广西民族医药研究所, 广西南宁 530001; 2. 广西药品检验所, 广西南宁 530021)

水罗伞为豆科植物干花豆 *Fordia cauliflora* Hemsl. 的干燥根, 又名暇须豆、野京豆、土甘草、玉朗伞, 为广西壮瑶医常用药材。味甘、微辛、性平、无毒, 具有散瘀消肿、止痛宁神、益智之功效。主治跌打肿痛、肾虚腰痛、偏头痛、小儿疳积、智力低下、骨折、病后及产后虚弱等症^[1-3]。近来研究表明, 本品含有硬脂酸、棕榈酸、 β -谷甾醇及多种微量元素、氨基酸和少量多糖^[4,5]。其水煎液有明显增进小鼠短时性记忆和长时性记忆力的作用^[6]。为了寻找干花豆的活性成分, 我们从有益智作用的乙醇提取物的氯仿溶出部分中分离到多个化合物, 其中结晶 I 鉴定为水黄皮素 (karanjin)。为首次从该植物中分离得到。其余化合物待鉴定。

结晶 I 为无色针状结晶, mp 156 °C ~ 157 °C (氯仿), 高分辨质谱 (HR-MS) 确定其分子式为 $C_{18}H_{20}O_4$, 相对分子质量为 292.0736, 不饱和度为 13, UV 光谱: 显示 3 个强吸收峰, $\lambda_{\max}^{EtOH}$ nm: 217.20 (ϵ 43 537.8), 260.80 (ϵ 31 039.6) 及 303.40 (ϵ 20 761.2), 提示该分子中存在芳环及 α, β -不饱和羰基系统。IR 光谱: 1 624 cm^{-1} 为羰基吸收, 1 569 1 527 为芳环振动吸收, 显示该化合物为黄酮类化合物。EI-MS (m/z) 谱: 132, 160 吸收峰为黄酮类化合物 RDA 裂解的典型吸收峰。据不饱和度推测应有 4 环和 9 个不饱和双键, 其中应有 1 个呋喃环, ^{13}C NMR 谱数据 displays 呋喃环应连接在 C_{6a} , C_{9a} 位上。 1H NMR 谱显示分子中 12 个 H 的信号, 其中一个处

于高场的单峰 (δ 3.93) 为甲氧基 (-OCH₃) 信号。 ^{13}C NMR 谱和 DEPT 谱显示 8 个季碳、9 个叔碳和 1 个伯碳, 其中 1 个羰基、8 个双键、1 个甲氧基和 6 个含碳氧。HMBC 谱和 1H - 1H Cosy 谱确定了分子中碳和氢的连接关系, 归属了分子中季碳、叔碳、伯碳和氢的信号定位及分子的碳碳连接顺序。

根据上述光谱分析, 确定该化合物为呋喃黄酮, 与文献^[7]报道的水黄皮素的 1H NMR ^{13}C NMR 谱一致。故确定该化合物为水黄皮素 (karanjin; 3-methoxy-2-phenyl-4H-furo[2,3-*H*]-1-benzopyran-4-one)。

1 仪器和材料

XT-4 双目体视显微熔点测定仪 (北京电子光学设备厂, 温度计未校正), IR 谱为日立 270-3 型红外分光光度仪测定, KBr 压片。UV 谱为 2401 PC 紫外可见分光光度计 (岛津) 测定。MS 谱为 Autospec-Ultima ETOF 质谱-质谱联用仪。VGZAB-2F 高分辨质谱仪测定。核磁共振谱为 INOVA-500 型高分辨核磁共振谱仪 (溶剂重氢氯仿) 测定。柱色谱和薄层色谱硅胶为青岛海洋化工集团公司出品。水罗伞采自广西大新县, 其原植物经作者鉴定为豆科植物干花豆 *F. cauliflora* Hemsl.

2 提取与分离

水罗伞粗粉 27 kg, 依次用 95% 乙醇、60% 乙醇 (相当于药材 10 倍量) 渗漉, 收集渗漉液浓缩得浸膏 5 630 g, 悬于水中 (相对密度为 1.1 ~ 1.2), 依次用

* 收稿日期: 2002-07-03

基金项目: 国家自然科学基金资助, 广西自然科学基金匹配项目 (39860082)