

松烯 (0.36%) 等具有平喘、镇咳、祛痰、杀菌、消毒等作用<sup>[3]</sup>, 而龙脑 (1.08%) 具有发汗、兴奋、镇疼的作用<sup>[3]</sup>, 樟脑 (3.02%) 具有局部刺激、强心、杀虫的作用<sup>[3]</sup> 及增强治疗溃疡效果的作用<sup>[4]</sup>。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<sup>1</sup>, 丘翠嫦<sup>1</sup>, 戴向东<sup>2</sup>, 降少锋<sup>1\*</sup>

(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<sup>[1-3]</sup>。近来研究表明, 本品含有硬脂酸、棕榈酸、 $\beta$ -谷甾醇及多种微量元素、氨基酸和少量多糖<sup>[4,5]</sup>。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<sup>[6]</sup>。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 ( $\epsilon$  43537.8), 260.80 ( $\epsilon$  31039.6) 及 303.40 ( $\epsilon$  20761.2), 提示该分子中存在芳环及  $\alpha, \beta$ -不饱和羰基系统。IR 光谱: 1624  $cm^{-1}$  为羰基吸收, 1569 1527 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 ( $\delta$  3.93) 为甲氧基 (-OCH<sub>3</sub>) 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<sup>[7]</sup>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)

石油醚 (60℃~ 90℃)、氯仿、正丁醇萃取,回收溶剂后分别得到石油醚提取物 498 g,氯仿提取物 172 g,正丁醇提取物 274 g;水浓缩得水提取物 3 425 g在浓缩 95%乙醇渗漉液中有黄白色结晶析出,经乙醇重结晶得白色结晶 34 g(经鉴定为蔗糖),通过对水罗伞提取物石油醚、氯仿、正丁醇及水提取物的抗炎、镇痛、镇静及益智药效学试验,对东莨菪碱所致小鼠记忆获得障碍有一定对抗作用的氯仿提取物进行柱色谱分离。

取上述氯仿提出物 27 g,用 100~ 200目硅胶拌和均匀后低温干燥,研细后上硅胶柱 (100~ 200目,湿法装柱),用氯仿、氯仿-甲醇梯度洗脱,收集到 147个组分, TLC检识,合并 R<sub>f</sub>相同组分,从 11~ 16 18~ 19 32~ 34 35~ 50 51~ 55 64~ 69组分,经反复柱层析,分别得化合物 I ~ VI,并多次重结晶纯化。

### 3 结构鉴定

化合物 I: 无色针状结晶, mp/℃ 156~ 157℃ (氯仿),用高分辨质谱确定其分子式为 C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>,相对分子质量为 292.073 6,不饱和度为 13, UV λ<sub>max</sub><sup>EIOH</sup> nm: 217.20 (ε 43 537.8), 260.80 (ε 31 039.6), 303.40 (ε 20 761.2); IR ν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 3 132, 3 052, 1 624, 1 604 (C=O), 1 569, 1 527 (-Ar), 1 371, 1 285, 1 227, 1 081 EI-MS m/z: 293 (M+1, 100%); 292, 291, 160 (M-132, 60%), 132 (M-160, 20%), 277 249 <sup>1</sup>HNMR (CDCl<sub>3</sub>): 8.19 (1H, d, J= 8.5 Hz, H-5), 8.13 (2H, d, H-2', 6'), 7.75 (1H,

d, J= 2.3 Hz, H-8), 7.54 (1H, dd, J= 8.5 Hz, H-6), 7.52~ 7.57 (3H, m, H-3', 4', 5'), 7.17 (1H, dd, J= 2.3 Hz, H-9), 3.93 (3H, s, OCH<sub>3</sub>) <sup>13</sup>CNMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 154.82 (C-2), 141.82 (C-3), 175.03 (C-4), 121.86 (C-5), 109.96 (C-6), 145.71 (C-8), 104.21 (C-9), 119.69 (C-4a), 158.14 (C-6a), 116.99 (C-9a), 149.93 (C-9b), 130.98 (C-1'), 128.36 (C-2', 6'), 128.61 (C-3', 5'), 130.64 (C-4'), 60.19 (C-OCH<sub>3</sub>)。

致谢: 中国医学科学院药物研究所国家药物及代谢产物分析中心测定光谱。梁晓天院士指导分析。

### References

- [1] Guangxi Health Department. *Selected Works of Guangxi Herbal* (广西本草选编) [M]. Nanning: Guangxi People's Publishing House, 1974.
- [2] Guangxi Health Department. *Records of Guangxi Chinese Materia Medica* (广西中药志) [M]. Nanning: Guangxi People's Publishing House, 1963.
- [3] General Survey Office of Natural Resource of Guangxi TCM. *Natural Resource Names of Guangxi Chinese Materia Medica* (广西中药资源名录) [M]. Nanning: Guangxi National Publishing House, 1993.
- [4] Gu W, Xu M J, Chen Y J *et al.* Studies on the chemical constituents of *Fordia cauliflora* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1999, 24(2): 98-99.
- [5] Zhang C, Zhou X M, Xu M J. Analysis of trace element, amino acid and polysaccharide from root of *Fordia cauliflora* [J]. *Chin J Biochem Pharm* (中国生化药物杂志), 1997, 18(3): 145-146.
- [6] Gu Z Y, Liu J L, Zhang C C. *Fordia cauliflora* to influence rat's memory [J]. *Nanjing J Railway Med Coll* (南京铁道医学院学报), 1993, 12(2): 84, 86-.
- [7] Talapatra S K, Mallik A K, Talapatra B. Carbon-13 NMR spectra of angular and linear furanoflavones [J]. *J Indian Chem Soc*, 1982, 59: 534-535.

(上接第 3页)

- [5] Huang X. The concepts of recipe-derived component spectrum and target component *in vivo* serum and their significance [J]. *J Fourth Mil Med Univ* (第四军医大学学报), 1999, 20(4): 277-279.
- [6] Wang B X, Zhou Q L. Opinion about herb active ingredients and study methods [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2001, 26(1): 10-13.
- [7] Lasagna L. Diuretics vs α-blockers for treatment of hypertension: lessons from ALLHAT [J]. *JAMA*, 2000, 283: 2013-2014.
- [8] Liang Y Z. On the significance, role and manipulability of chromatography fingerprint of Chinese herbal medicine [J]. *Tradit Chin Drug Res Clin Pharmacol* (中药新药与临床药理), 2001, 12(3): 196-200.
- [9] Xie P S. A feasible strategy for applying chromatography fingerprint to assess quality of Chinese herbal medicine [J]. *Trad Chin Drug Res Clin Pharmacol* (中药新药与临床药理), 2001, 12(3): 141-169.
- [10] Ji L, Ao P, Pan J G, *et al.* GC-MS analysis of essential oils from rhizomes of *Atractylodes lancea* (Thunb.) DC. and *A. chinensis* (DC.) Koidz. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国

中药杂志), 2001, 26(3): 182-185.

- [11] Kiso Y, Tohkin M, Hikino H. Antihepatotoxic principles of *Atractylodes rhizomes* [J]. *J Nat Prod*, 1983, 46(5): 651-654.
- [12] Deng W L. Establishing pharmacological assessment system for the quality of Chinese herbal medicine [J]. *Pharmacol Clin Chin Mater Med* (中药药理与临床), 2001, 17(1): 1-2.
- [13] Liang Y Z, Gong F, Yu R Q. Chemometrics applied to researches on Chinese traditional medicine [J]. *Prog Chem* (化学进展), 1999, 19(11): 208-212.
- [14] Zhou L D. Opinion about establishing the concept of "Quantitative Composition-Activity Relationship" for the study of natural products [J]. *World Sci Tech - Mod Tradit Chin Med* (世界科学技术-中药现代化), 1999, 1(2): 33-34.
- [15] Jiang W Y. Raising standards of efficacy of Chinese herbal mixture [J]. *Liaoning J Tradit Chin Med* (辽宁中医杂志), 2002, 29(4): 230-231.
- [16] Nahin R L, Straus S E. Research into complementary and alternative medicine: problems and potential [J]. *BMJ*, 2001, 322: 161-163.