

用,应当引起注意。萜类化合物是存在于植物界的具有多方面生物活性的一类化合物,是某些中药的有效成分,如在破铜钱挥发油中的主要萜类化合物石竹烯氧化物和长叶冰片等活性有效成分分别具有镇痉、驱虫等作用;破铜钱挥发油中的植醇(占挥发油相对百分含量 13.06%)可作为合成维生素 K₁ 和维生素 E 的原料。通过对破铜钱挥发油有效成分的分析鉴定及含量的测定,对开发和综合利用破铜钱资源等方面提供了科学依据

References

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. 1st ed. Vol 1. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publisher, 1999.
- [2] Editorial Office of National Chinese Herbal Medicine Collection. *Collection of National Chinese Herbal Medicine* (全国中草药汇编) [M]. 2nd ed. Beijing: People's Medical Publishing House, 1996.
- [3] Shigematsu N, Kouno I, Kawano N. Quercetin 3-(6-caffeoyl-galactoside) from *Hydrocotyle sibthorpioides* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(8): 2156.
- [4] Ekundayo O, Oguntimein B. Major constituents of the essential oil of *Cleistopholis patens* root [J]. *Planta Med*, 1987, 53(2): 228.

油茶化学成分的研究

罗永明,李斌,谢一辉

(江西中医学院药理学系,江西 南昌 330006)

油茶 *Camellia oleifera* Aberg 系山茶科山茶属植物,是我国重要的油料作物^[1]。文献曾报道油茶籽榨油后的渣滓(俗称油茶枯饼)中含有皂苷、黄酮等多种化学成分,但至今未见到任何油茶枯饼中单体分离的研究报道^[2]。为了探索油茶枯饼中的化学成分,阐明其生物活性成分,开拓其医药方面的应用范围,提高油茶的综合开发利用价值,我们对油茶枯饼进行了较系统的化学成分研究,分离得到 7 个化合物,经化学方法和光谱研究确定结构为: 对苯二甲酸二甲酯(dimethylterephthalate, I)、对羟基苯甲酸(p-hydroxybenzoic acid, II)、山柰酚(kaemferol, III)、山柰酚-3-O- α -L-鼠李糖(1 \rightarrow 6)- β -D-葡萄糖苷(kaemferol-3-O- α -L-rhamnopyranosyl(1 \rightarrow 6)- β -D-glucopyranoside, IV)、山柰酚-3-O-[2-O- α -L-鼠李糖-6-O- β -D-葡萄糖] β -D-葡萄糖苷(kaemferol-3-O-[2-O- α -L-rhamnopyranosyl-6-O- β -D-glucopyranosyl] β -D-glucopyranoside, V)、山柰酚-3-O-[2-O- β -D-木糖-6-O- α -L-鼠李糖] β -D-葡萄糖苷(kaemferol-3-O-[2-O- β -D-xylopyranosyl-6-O- α -L-rhamnopyranosyl] β -D-glucopyranoside, VI)、山柰酚-3-O-[2-O- α -L-鼠李糖-6-O- β -D-木糖] β -D-葡萄糖苷(kaemferol-3-O-[2-O- α -L-rhamnopyranosyl-6-O- β -D-xylopyranosyl] β -D-glucopyranoside, VII)。已鉴定的化合物均是首次从该植物中分得。

1 仪器和材料

Boetius Phmk 05 显微熔点测定仪(温度未校正); DU-650 型紫外分光光度计(美国 Beckman 公司); FT-IR 2000 型红外分光光度计(美国 P-E 公司); INOVA-500 型核磁共振仪(内标 TMS); VG ZAB-HS 型质谱仪; Dionex 型高效液相色谱(P580 泵, 340SDAD 二级管阵列检测器, YWG-C₁₈ 色谱柱: 10 mm \times 20 mm, 10 μ m, 检测波长 250 nm); RE-52A 旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂); 薄层色谱用硅胶 G 为青岛海洋化工厂产品; 柱色谱用硅胶(100~200 目)为上海杜园精细化工厂产品; 柱色谱用聚酰胺(30~60 目)为解放军 83305 部队 701 工厂产品; NKA-9 ABS-8 大孔吸附树脂为天津南开大学化工厂产品。油茶枯饼购于江西省海天公司。

2 提取分离

油茶枯饼粉碎成粗粉后,用水加热提取 3 次,合并提取液,静置过夜,滤过,浓缩得总提取液。该提取液 1 000 mL,依次用醋酸乙酯、正丁醇萃取,得相应的醋酸乙酯和正丁醇部分。醋酸乙酯部分浸膏进行硅胶柱层析,氯仿-醋酸乙酯梯度洗脱得 2 种白色针状粗晶和 1 种黄色粒晶,分别重结晶得化合物 I (80 mg)、II (130 mg) 和 III (500 mg)。正丁醇部分浸膏先进行大孔吸附树脂柱层析,乙醇-水系统梯度洗脱,其中 40% 乙醇洗脱液的浸膏先经聚酰胺柱层析,

收稿日期: 2002-05-30

基金项目: 国家自然科学基金资助课题 (No. 29862002)

作者简介: 罗永明 (1959-),男,江西泰和人,教授,博士,博导,研究方向为中草药化学成分。

Tel (0791) 6811107

乙醇-水系统梯度洗脱得 4 种黄色粗晶,再分别经制备 HPLC 纯化,甲醇-水系统梯度洗脱,即得化合物 IV (70 mg),V (16 mg),VI (10 mg),VII (5 mg)

3 鉴定

化合物 I: 白色针状结晶(甲醇), mp 141 °C~143 °C, 分子式 $C_{10}H_{10}O_4$ UV λ_{max} nm (MeOH): 201, 241, 285, 314 IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3 017, 2 960, 1 961, 1 719(C=O), 1 537(苯环), 1 504(苯环), 1 434, 1 280, 1 263, 1 107, 1 017, 954, 731 EI-MS m/z (%): 194(M^+ , 37), 179(M-CH₃, 10), 163(M-OCH₃, 100), 135(M-COOCCH₃, 30), 120(M-COOCCH₃-CH₃, 15), 103(M-COOCCH₃-OCH₃, 22), 92(7), 76(C₆H₆, 21), 66(9) ¹HNM R(CDC l₃) δ 8.1(4H, s), 3.9(6H, s). 综合分析后鉴定为对苯二甲酸二甲酯。

化合物 II: 白色针状结晶(水), mp 216 °C~218 °C, 分子式 $C_7H_6O_3$ UV, IR, ¹HNM R, ¹³CNM R 数据与文献对照后被鉴定为对羟基苯甲酸^[3-5]。

化合物 III: 黄色结晶(丙酮), mp 275 °C~277 °C, 分子式 $C_5H_6O_6$ UV, IR, ¹HNM R, ¹³CNM R 数据与文献对照后^[6-8], 被鉴定为 5, 7, 4'-三羟基黄酮醇, 即山柰酚。

化合物 IV: 黄色结晶(甲醇), mp 223 °C~224 °C, HCl-Mg 反应, Molish 反应和 AlCl₃ 反应阳性 分子式 $C_{27}H_{30}O_{15}$ UV, IR, ¹HNM R, ¹³CNM R 数据与已知文献对照^[7-10]被确定为山柰酚-3-O α -L-鼠李糖(1 \rightarrow 6) β -D-葡萄糖苷。

化合物 V: 淡黄色方晶, mp 210 °C~212 °C, HCl-Mg 反应, Molish 反应和 AlCl₃ 反应阳性 分子式 $C_{33}H_{40}O_{20}$ 化合物经酸水解后, PC 检识有鼠李糖和葡萄糖 UV, IR, ¹HNM R, ¹³CNM R 数据与已知文献对照^[8,9]被确定为山柰酚-3-O-[2-O α -L-鼠李糖-6-O β -D-葡萄糖苷] β -D-葡萄糖苷。

化合物 VI: 黄色结晶, mp 220 °C~223 °C, HCl-

Mg 反应, Molish 反应和 AlCl₃ 反应阳性。分子式 $C_{32}H_{38}O_{19}$ UV, IR, ¹HNM R 数据与已知文献对照^[8-10]被确定为山柰酚-3-O-[2-O β -D-木糖-6-O α -L-鼠李糖] β -D-葡萄糖苷。

化合物 VII: 黄色结晶, mp 219 °C~222 °C, HCl-Mg 反应, Molish 反应和 AlCl₃ 反应阳性。分子式 $C_{32}H_{38}O_{19}$ 化合物经酸水解后, PC 检识有鼠李糖和葡萄糖-鼠李糖-木糖。UV, IR, ¹HNM R 数据与已知文献对照^[8,9,13]被确定为山柰酚-3-O-[2-O α -L-鼠李糖-6-O β -D-木糖] β -D-葡萄糖苷。

References

- [1] Editorial Board of China Herbal. State Administration of Traditional Chinese Medicine. China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publisher, 1999.
- [2] Li B, Luo Y M. Studies on the chemical constituents and bioactivities of the camelliaceous plants [J]. *J Jiangxi Coll TCM* (江西中医学院学报) 2000, 12(1): 44.
- [3] Ke M Q. *Characteristic of Physicochemistry and Pharmacological of Active Constituents in Chinese Herbal Medicine* (中草药有效成分理化与药理特性) [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Publishing House, 1982.
- [4] Wu Y M. *Analysis of Organic Structures* (有机结构分析) [M]. Hefei: Chinese University of Science and Technology Publishing House, 1993.
- [5] Yu R M, Li X, Zhu T R. Isolation and elucidation of flavonol and flavonol glycosides in *Oxytropis glabra* DC. *J Shenyang Pharm Coll* (沈阳药学院学报) [J]. 1989, (1): 58.
- [6] Markerm K R. *Technology of Elucidating the Structures of Flavonoids* (黄酮类化合物结构鉴定技术) [M]. Beijing: Science Press, 1990.
- [7] Imperato F. The first fern amone and rare flavonoids from *Asplenium kaufussii* [J]. *Chim Ind*, 1989, 71(11): 86.
- [8] Wu J J, Li X, Wang S X, et al. Usage of ¹³CNM R spectroscopy on studying of structures of Kaemferols. *J Shenyang Pharm Coll* (沈阳药学院学报) [J]. 1991, 8(3): 219.
- [9] Jia S S. Studies on flavonoids from *Typha angustifolia* L. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1986, 21(6): 441.
- [10] Wang Y Q, Lu L, Jiang Y, et al. Studies on chemical constituents in *Lespedeza tomentosa* (Thunb.) Sieb [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1992, 23(7): 341.

项目转让——胃痛安口服液

“胃痛安口服液”是天津中新药业集团股份有限公司乐仁堂制药厂研制的三类新药,目前已取得新药临床批文。该药为纯中药制剂,由白芍、延胡索、五灵脂、大黄、甘草等十味药组成,功能缓急止痛、活血行气、清胃和中,临床用于治疗急症胃痛,症见胃脘痛,腹胀,呕恶,嗳气或矢气则舒,胃脘灼热,嘈杂泛酸;口干口苦,舌红或舌黯,苔黄,脉涩或弦数。

“胃痛安口服液”经药效学实验研究表明,具有镇痛、解痉、促进胃排空、抗胃溃疡及抗炎等多种药理活性。“胃痛安口服液”具有服用方便,服用量小,见效快,疗效明显的特点,且制备工艺简便,质量稳定易控,生产成本低,有着良好的开发前景。

“胃痛安口服液”目前已取得中药三类新药临床研究批文,临床研究方案也已确定,可立即进行 II 期临床实验。今欲转让此项目,有意者请联系。

电话: 13902033027 13032208983 传真: 022-27795787 联系人: 赵继霄 杨瑾