

表 2 枳实挥发油的抑菌结果

Table 2 Antibacterial activities of volatile oil from *Fructus Aurantii Immaturus*

菌种名称	药 品	抑菌圈(d/mm)
大肠杆菌	枳实挥发油	0
	卡那霉素	15
金葡萄球菌 (ATCC26112)	枳实挥发油稀释液(1:35)	13
	氨苄青霉素	30
	先锋 V	42
	青霉素	20
耐药金葡萄 球菌 1	枳实挥发油稀释液(1:35)	10
	氨苄青霉素	20
	先锋 V	30
	青霉素	0
耐药金葡萄 球菌 2	枳实挥发油稀释液(1:35)	11
	氨苄青霉素	24
	先锋 V	34
	青霉素	0

其活性成分,有助于从天然植物中发现新的抗菌活性成分。

References:

- [1] Fang W X, Song C S, Zhou L X. *Pharmacology for Chinese Materia Medica in Medicine* (医中中药药理学) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1998.
- [2] Ke Q M. *Active Constituents and Pharmacological Property of Chinese Herbal Medicine* (中草药有效成分和药理特性) [M]. Changsha: Hunan Science and Technology Publishing House, 1980.
- [3] Sun W J, Shun J F. *Biology Handbook of Natural Active Constituents* (天然活性成分简明手册) [M]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Sciences and Technology Publishing House, 1998.
- [4] Peng W. The quantitative analysis of conservance active principles in *Fructus Aurantii Immaturus* and *Fructus Aurantii* [J]. *Guangxi Light Industry* (广西轻工业), 1996, 1: 29-35.
- [5] Li S L, Zhang Y Y, Zhou L, et al. In vitro activity of 30 antibacterial agents *Staphylococci* isolated clinically [J]. *Chin J Antibiotics* (中国抗生素杂志), 1997, 22(6): 447-450.

杂交贝母非生物碱成分的结构研究

阮汉利, 张勇慧, 皮慧芳, 夏 蓉, 潘旭初, 吴继洲*

(华中科技大学同济医学院药学院, 湖北 武汉 430030)

杂交贝母是以利川贝母 *Fritillaria lichuanensis* P. Li et C. P. Yang 为父本, 湖北贝母 *F. hupehensis* Hisiao et K. C. Hsia 为母本杂交而成, 进行有性繁殖, 且具结实率高, 所结种子饱满, 发芽率高, 病虫害少, 成本低等特点。为评价杂交贝母的药用价值, 扩大贝母资源提供依据, 本实验对杂交贝母化学成分进行了提取、分离和鉴定, 从其非生物碱部位中分离得到 6 种成分, 经与标准品 TLC 对照比较及光谱分析, 鉴定为胡萝卜苷(I), *ent*-kauran-16 β -14-diol(II), β -谷甾醇(III), cholest-5-en-3 β -oxyl hexadecanoate(IV), 硬脂酸(V)和软脂酸(VI), 化合物 I ~ VI 均为首次从杂交贝母中得到。

1 仪器与材料

熔点用 X-4 型显微熔点测定仪测定, 温度未校正; 旋光用 WZZ-1 自动指示旋光仪测定; IR 光谱用岛津 IR-460 测定; $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱用 GE-Omega 600 测定; EIMS 谱用 JEOL JM-S-DX-300 质谱仪测定; 薄层色谱用高效硅胶 H 板和柱色谱用硅胶为青岛海洋化工厂生产; 薄层展开剂为正己烷-醋酸乙酯系统, 显色剂为 5% 茴香醛-硫酸甲醇溶液。杂交贝母药材由湖北省利川市中药材公司彭

德太同志提供。

2 提取与分离

取杂交贝母药材 3.7 kg, 乙醇回流提取, 得总浸膏 85 g。浸膏用 2% HCl 溶液捏溶出生物碱部分, 酸不溶部分用水饱和的醋酸乙酯萃取, 合并醋酸乙酯提取液, 回收醋酸乙酯得浸膏 16 g。以极性递增的石油醚-醋酸乙酯系统和醋酸乙酯-甲醇系统进行反复的硅胶柱色谱, 得到 I ~ VI 等 6 个化合物。

3 结构鉴定

化合物 I: 灰白色粉末(EtOAc), mp 298 ~ 301, 其红外光谱数据与文献报道的 β -胡萝卜苷相一致^[1]。与 β -胡萝卜苷标准品做 TLC 比较, 二者 R_f 值相同, CO-TLC 分析斑点不分离, 证明 I 为 β -胡萝卜苷(daucosterol)。

化合物 II: 无色针晶(EtOAc), mp 188 ~ 189, $[\alpha]_D^{25}$ -38.4(c, 0.76, CHCl₃)。HR-MS 测得分子式 C₂₀H₃₄O₂, 相对分子质量 306.2597。IR: 3400, 1080, 1040, 3000-2840, 1478-1435, 1385, 1365。EIMS: 分子离子峰 M⁺ 306, 主要碎片峰 m/z: 288[M - H₂O]⁺, 275[M - CH₂OH]⁺, 257[M - OH - CH₂OH]⁺, 123。II 的 $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 数

* 收稿日期: 2003-04-20
基金项目: 湖北省卫生厅资助项目(11299001)

据与文献报道的 *ent*-kauran-16 β -17-diol 的数据完全相同^[2]。经 Co-mp, Co-TLC 分析, 熔点不下降, R_f 值相同, 斑点重叠且熔点完全一致, 因此鉴定 II 的结构为 *ent*-kauran-16 β -17-diol。

化合物 III: 无色针晶 (EtOAc), mp 135 ~ 137, 与标准品 β -谷甾醇做 TLC 比较, 二者 R_f 值相同, CO-TLC 分析斑点不分离, 其红外光谱数据与文献报道的 β -谷甾醇相一致^[2]。证明 III 为 β -谷甾醇。

化合物 IV: 白色颗粒 (EtOAc), mp 80 ~ 81.5, 由质谱确定分子式为 C₄₅H₈₀O₂, 相对分子质量 652.616 2 (计算值 653.126 3)。FAB-MS *m/z*: 745 [M + H + Glycerin]⁺, 特征碎片峰 *m/z*: 255 [M - 397]⁺, 397 [M - 255]⁺, 185, 150, 93, 79, 55。EIMS *m/z*: 652 [M]⁺, 397 [M - 255]⁺, 396 [M - 256]⁺。IR^{KBr} (cm⁻¹): 光谱显示有 3 441 (ν =O 泛频), 1 740 (ν =O), 1 630 (ν =C), 1 300-1 150 (ν -O-O), 2 970, 2 850, 1 460, 1 380 (CH₃, CH₂), 720 [(CH₂)_n- (n>4) (δ _H)]。¹H-NMR 显示有 δ 3.7 (1H, m, C=C-H), 高场处有 7 个甲基峰。¹³C-NMR 谱图低场区有 δ 173.29 (C=O), 139.7。122.5 (C=C), 其余信号均在高场区。其 DEPT 实验显示有 7 个伯碳, 25 个仲碳, 8 个叔碳和 2 个季碳和 1 个酯羰基碳, 2 个烯键碳。IV 的水解: 取 IV 约 5 mg 于 500 mL 烧瓶中, 加 5 mL 5% NaOH-MeOH, 水浴加热

回流 30 min, 加 10 mL H₂O 稀释后, 用 5 mL EtOAc 萃取, 取上层液点样, 与软脂酸、 β -谷甾醇作 TLC 分析, 以石油醚-醋酸乙酯 (5:2) 作展开剂, 与软脂酸、 β -谷甾醇对应处各有一斑点。故得出 IV 的结构为 cholest-5-en-3 β -oxylhexadecanoate。

化合物 V: 白色颗粒 (EtOAc), mp 46 ~ 48。从理化常数及波谱特征推断 V 应为硬脂酸 (octadecanoic acid)。

化合物 VI: 白色半球状结晶 (EtOAc), mp 51 ~ 53。理化上数据及波谱特征可推定 VI 的结构为软脂酸。

4 讨论

以湖北贝母为母本的杂交贝母中含有的以上 6 种非碱性成分与湖北贝母有相同之处^[2,3], 但杂交贝母是否能代替湖北贝母有待药理实验进一步证实。

References

- [1] Zhang J X, Lao A N, Xu R S. Studies on the chemical constituents of the fresh bulbs of *F. thunbergii* Miq. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1993, 18(6): 354-356.
- [2] Wu J Z, Pu Q L, Jiang H M, et al. Studies on the chemical constituents of *Fritillaria hupehensis* VII. The isolation and determination of non-basic constituents. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1989, 20(6): 244-246.
- [3] Ruan H L, Zhang Y H, Wu J Z, et al. Structure of novel diterpenoid ester, fritillahupehin from bulbs of *Fritillaria hupehensis* Hsiao et. K C Hsia [J]. *Fitoterapia*, 2002, 73(4): 288-291.

狭瓣鹰爪花挥发油的化学成分研究

韩长日¹, 宋小平², 彭明生¹, 王恩举¹, 李永丹^{1*}

(1. 海南师范学院 化学系, 海南 海口 571158; 2. 上海工程技术大学化学化工学院, 上海 200065)

海南狭瓣鹰爪花 *Artabotrys hainanensis* R. E. Fries 为番荔枝科鹰爪花属植物^[1], 该属植物在世界上约有 100 余种, 主要分布于热带和亚热带地区。我国有 10 种, 其中广东有 2 种, 为香港鹰爪花 *A. hongkongensis* Hance 和鹰爪花 *A. hexapetalus* (Linn. f.) Bhandari, 海南有 2 种, 为毛叶鹰爪花 *A. pilosus* 和狭瓣鹰爪花 *A. hainanensis* R. E. Fries。海南狭瓣鹰爪花在海南岛分布较广, 储量十分丰富。在民间, 海南狭瓣鹰爪花作药用植物已有很长的历史, 具有清热解毒、消炎止痛的作用, 还可用

于治疗头颈部淋巴结核。国内外学者分别对多种鹰爪花属植物的叶、果实、茎、根和皮进行了化学成分研究, 得到黄酮类、新黄酮类 (neoflavonoids)^[2]、生物碱^[3-5]、萜烯类^[6-10]、木脂素^[11]、高级脂肪酸酯^[12]等多种新化合物, 并发现其具有抗疟、抗肿瘤、抗白血病等药理活性。国内外对鹰爪花属植物报道甚多, 但海南狭瓣鹰爪花的化学成分和药理作用至今尚未见报道。本实验采用气相色谱-质谱联用仪对海南狭瓣鹰爪嫩枝和叶的挥发油进行成分研究, 共分出了 51 个峰, 鉴定了 34 个成分, 并且用气相色谱峰面积归

* 收稿日期: 2003-04-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20262001); 教育部高等学校骨干教师资助计划项目

作者简介: 韩长日 (1955-), 男, 湖北鄂州市人, 教授, 主要从事天然产物化学成分研究。