

据与文献报道的 *ent*-kauran-1 β , 17-diol 的数据完全相同^[2]。经 Co-TLC, Co-TLC 分析, 熔点不下降, Rf 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-1 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 Rf 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。EI-MS *m/z*: 652 [M]⁺, 397 [M-255]⁺, 396 [M-256]⁺。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 光谱显示有 3 441 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ 泛频), 1 740 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1 630 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1 300-1 150 ($\nu_{\text{C}-\text{O}-\text{O}}$), 2 970, 2 850, 1 460, 1 380 (CH₃, CH₂), 720 [(CH₂)_n - (n>4) (δ_{CH})]。¹H-NMR 显示有 δ 5.37 (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- 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。

一化法确定了各成分相对百分含量

1 实验部分

1.1 药材及挥发油的提取: 药材采集于海南尖峰岭,经海南师范学院生物系钟义教授和钟琼芯老师鉴定为番荔枝科鹰爪花属植物狭瓣鹰爪花 *A. hainanensis* R. E. Fries 取狭瓣鹰爪花嫩枝和叶粉碎后,用水蒸气蒸馏,得到少量具有特殊气味的淡绿色挥发油,得油率约为 0.15%,挥发油用无水 Na₂SO₄ 干燥得被测试样

1.2 实验仪器及条件: HP6890型气相色谱-HP-5973型质谱联用仪。色谱条件: 进样口温度: 250

℃,接样口温度: 250℃;色谱柱: HP-5MS(30 m×0.25 mm);柱箱升温程序: 起始温度 80℃,保持 3 min,以 10℃/min升温至 200℃,保持 3 min,然后以 20℃/min升温至 250℃。质谱条件: 离子源温度: 230℃;电离方式: EI源;电子能量: 70 eV。

2 结果与讨论

对海南狭瓣鹰爪花挥发油各峰经质谱扫描后得质谱图,经过计算机数据系统检索并与 DATABASE/NIST98.L 质谱库的标准精细质谱图对照鉴定出 34 种化合物,占峰面积的 90.17%,结果见表 1

表 1 狭瓣鹰爪花挥发油成分

Table 1 Chemical constituents of volatile oils from <i>A. hainanensis</i>				
编号	化 合 物	相对百分含量 %	编号	化 合 物
1	1, 7, 7-三甲基 -[2, 2, 1-双环 -2-庚醇	0.434	18	环氧异香橙烯
2	3, 4-二甲基 -4-亚乙基环己烯	0.485	19	2-(1, 4, 4-三甲基环己-2-烯基)乙醇
3	α-葑澄茄油烯	0.526	20	莰烯
4	衣兰烯	0.165	21	3, 4-二甲基-3-环己烯-1-甲醛
5	古巴烯	1.562	22	9, 10-二氢异长叶烯
6	2, 6-二甲基 -[3, 1, 1-双环 -2-庚烯	0.454	23	6-甲氧基-2-乙酰基萘
7	石竹烯	4.809	24	环氧异香树烯
8	α-石竹烯	6.827	25	1, 3, 3-三甲基-2-(3-甲基-2-亚甲基-丁-3-烯亚基)环己醇
9	1-异丙基-4-亚甲基-7-甲基-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8a-八氢萘	3.808	26	α-杜松醇
10	大根香叶烯	2.008	27	2-甲基-5-(1-异丙烯基)-1-环己醇
11	1, 2, 3, 3a, 4, 5, 6, 7-八氢苣荬环	0.449	28	1, 6-二甲基-4-异丙基萘
12	4, 7-二甲基-1-异丙基-2, 3, 4, 4a, 5, 6-六氢萘	2.154	29	别香树烯氧化物
13	4, 7-二甲基-1-异丙基-1, 2, 4a, 5, 6, 8a-六氢萘	1.851	30	2-羟基-6-异丙烯基-4, 8a-二甲基-1, 2, 3, 5, 6, 7, 8-七氢萘
14	4, 7-二甲基-1-异丙基-1, 2, 3, 5, 6, 8a-六氢萘	6.071	31	cis-4-α-环氧红没药烯
15	1, 6-二甲基-4-异丙基-1, 2, 3, 4, 4a, 7-六氢萘	1.471	32	1, 6-二甲基-4-异丙基-1, 2, 3, 4-四氢萘
16	异喇叭茶烯	1.127	33	斯巴醇
17	1, 1, 6-三甲基-1, 2-二氢-萘	5.015	34	小茴香烯

从表中可以看出,海南狭瓣鹰爪花挥发油主要含有单萜类化合物、倍半萜类化合物。含量最高是 α-石竹烯, 6.82%, 其次为 1, 2, 3, 5, 6, 8a-六氢萘含量为 6.071%、1, 1, 6-三甲基-1, 2-二氢-萘 5.013%、α-杜松醇 4.89%、石竹烯 4.809%、环氧异香橙烯 4.62% 和异长叶烯 3.912%。α-石竹烯、1, 2, 3, 5, 6, 8a-六氢萘、异长叶烯、α-杜松醇、石竹烯等都属于倍半萜类化合物。含量较高的组份还有: 别香树烯氧化物 2.464%、大根叶烯 2.008% 等。

致谢: 本工作得到海南大学分析测试中心的大力支持。

References

[1] South China Institute of Botany. *Guangdong Flora* (广东植物志) [M]. Vol 2. Guangzhou: Guangdong Scientific and Technical Publishing House, 1991.

[2] Yu J G. Study of chemical constituent of *A. hainanensis* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1998, 37(8): 591.

[3] Wu Y C, Chen C H, Lee K H, *et al.* Cytotoxic aporphines from *Artabotrys uncinatus* and the structure and stereo-

chemistry of artacinatine [J]. *Phytochemistry*, 1997, 28, 2191.

[4] Wijeratne E M K, Hatanaka Y, Kikuchi T, *et al.* Adioxoaporphine and other alkaloids of two annonaceous plants of Sri Lanka [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(6): 1703-1706.

[5] Hsieh T T, Chen C Y, Kuo R Y, *et al.* Two new alkaloids from *Artabotrys uncinatus* [J]. *J Nat Prod*, 1999, 62(8): 1192.

[6] Fleischer T C, Waigh R D, Waterman P G, *et al.* Two novel sesquiterpenes from the stem bark of *Artabotrys stenopetalus* [J]. *J Nat Prod*, 1997, 60(10): 1054-1056.

[7] Forunier G, Hadjakhoondi A, Roblot F, *et al.* Volatile constituents of the essential oil from five *Artabotrys Species* [J]. *J Essen Oil Res*, 1997, 9(2): 145-149.

[8] Liang X T, Yu D Q. The chemical constituent of *Yingzhao* su A [J]. *Acta Chim Sin* (化学学报), 1979, 37: 215.

[9] Liang X T, Yu D Q. The chemical constituent of *Yingzhao* su B [J]. *Acta Chim Sin* (化学学报), 1979, 37: 231.

[10] Yu J G, Li T M. Study of chemical constituent from seed of *A. hainanensis* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2001, 36(4): 281-286.

[11] Jain P, Sing H N, Metha B K, *et al.* Chemical examination of *Artabotrys odoratissimus* [J]. *Indian J Chem Sect B: Org Chem Incl Med Chem*, 1998, 37B(11): 618.