

香青化学成分的研究

滑 艳^{1,2}, 何 荔¹, 汪汉卿^{1*}

(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], 但其化学成分至今未见报道。为此, 我们对香青的干燥全草进行了分离及结构鉴定, 从中分离得到 8 个化合物, 分别为乌苏酸(ursolic acid, I), 坡模醇酸(pomolic acid, II), 3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖-(6-*O*-对羟基反式香豆酰基)-山柰素苷(椴树苷, tiliroside, III), *D*-1-*O*-甲基-肌-肌醇(*D*-1-*O*-methylmyo-inositol, IV), β -谷甾醇(β -sitosterol, V), 豆甾醇(stigmasterol, VI), 胡萝卜苷(daucosterol, VII), 豆甾醇- β -D-葡萄糖苷(stigmasterol- β -D-glucoside, VIII), 以上化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器和试剂

X-4 型显微熔点测定仪, 温度计未校正; IFR-120HR 型傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片, 德国 Bruke 公司); INOVA-400 型核磁共振波谱仪(Varian 公司), TMS 为内标; ZHB-HS 质谱仪; 柱色谱硅胶(100~160 目, 200~300 目), 硅胶 H, 硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂产品; 样品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 *Anaphalis sinica* Hance。

2 提取与分离

香青干燥全草 7.5 kg, 粉碎后分别经 95%, 75% 乙醇室温浸泡提取 4 次, 减压浓缩去醇后, 得浸膏 1.2 kg, 然后依次用石油醚、氯仿和醋酸乙酯进行萃取, 再分别对这 3 个部分进行柱色谱。取石油醚部分 100 g 上硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 得到化合物 V 和 VI。取氯仿部分 48 g 上硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 得到化合物 I, II, VII 和 VIII。取醋酸乙酯部分 130 g 上硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 得到化合物 III 和 IV。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色无定型粉末(醋酸乙酯), mp 258 °C~260 °C。其¹³C-NMR 数据与文献^[3]报道的乌苏酸基本一致, 因此确定化合物 I 为乌苏酸。

化合物 II: 白色无定型粉末(醋酸乙酯), mp 272 °C~274 °C。其¹³C-NMR 数据与文献^[4]报道的坡模醇酸基本一致, 因此确定化合物 II 为坡模醇酸。

化合物 III: 黄色片状结晶(氯仿-甲醇), mp 213 °C~215 °C。其¹H-NMR 和¹³C-NMR 数据与文献^[5]报道的 3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖-(6-*O*-对羟基反式香豆酰基)-山柰素苷基本一致, 因此确定化合物 III 为 3-*O*- β -D-吡喃葡萄糖-(6-*O*-对羟基反式香豆酰基)-山柰素苷。

化合物 IV: 无色片状结晶(甲醇), mp 188 °C~189 °C。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 335 (OH), 2 930, 2 882 (C-H), 1 049 (C-CO)。¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ 在 3~4 之间有多重吸收峰。其¹³C-NMR 数据与文献^[6]报道的 *D*-1-*O*-甲基-肌-肌醇基本一致, 因此确定化合物 IV 为 *D*-1-*O*-甲基-肌-肌醇。

化合物 V: 无色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 133 °C~134 °C。与 β -谷甾醇对照品混合溶点不下降, Rf 值与 β -谷甾醇对照品相同, IR 光谱与 β -谷甾醇对照品一致, 因此确定化合物 V 为 β -谷甾醇。

化合物 VI: 与化合物 V 混在一起未分开, 无色片状结晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 150 °C~152 °C。硅胶薄层在多种展开剂中为一点, 且 Rf 值与 β -谷甾醇 Rf 值相同, EIMS 显示两个分子离子峰 m/z : 412 和 414。其¹H-NMR 和¹³C-NMR 数据与 β -谷甾醇和豆甾醇的文献数据^[7]对照显示为 β -谷甾醇和豆甾醇的混合结晶, 因此确定这一混合物为化合物 V 和豆甾醇。

化合物 VII 和化合物 VIII: 白色无定型粉末(甲醇), mp 276 °C~279 °C。硅胶薄层在多种展开剂中为一点, 其¹³C-NMR 数据与文献^[8]报道的 β -谷甾醇和豆甾醇糖苷的混合结晶基本一致, 因此确定这一混合

* 收稿日期: 2003-05-16

作者简介: 滑 艳(1965-), 女, 1987 年 7 月毕业于华南理工大学, 获理学学士学位, 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份的提取分离及结构鉴定的研究。

* 通讯作者 博士研究生导师

物为胡萝卜苷和豆甾醇- β -D-葡萄糖苷。

References:

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae Agendae Academiae Sinicae edita. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 75. Beijing: Science Press, 1979.
- [2] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1986.
- [3] Bhandari S P S, Garg H S, Agrawal P K, et al. Ursane triterpenoids from *Nepeta eriostachia* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 27(12): 3956.
- [4] Chen D L, Cao X P. Pomolic acid derivatives from the root of *Sanguisorba officinalis* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31: 1317.
- [5] Awatef M, Khatta B. Flavonoids of *Anaphalis margaritacea* [J]. *Alex J Pharm Sci*, 1998, 12(2): 101.
- [6] Yu D Q, Yang J S, Xie J X. *The Manual of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1989.
- [7] Information Center of Chinese Herbal Medicine. State Pharmaceutical Administration. *Handbook of Active Constituents in Phytomedicine* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Health Publishing House, 1986.
- [8] Kojimah H, Sato N, Hatano A, et al. Sterol glucosides from *Prunella vulgaris* [J]. *Phytochemistry*, 1990, 29(7): 2351.

八角莲挥发油化学成分的 GC-MS 研究

倪士峰¹, 傅承新^{1*}, 吴平¹, 潘远江

(1. 浙江大学生命科学院, 浙江 杭州, 310029; 2. 浙江大学理学院化学系, 浙江 杭州 310027)

八角莲 *Dysosma versipellis* (Hance) M. Cheng et. Ying., 又称“鬼臼”, 属于小檗科, 小檗属。它在《本草经》中被列为“下品”: “鬼臼, 味辛温, 主杀蛊毒鬼注精物, 辟恶气不祥, 逐邪解百毒……”。后来的《证类本草》、《本草纲目》、《植物名实图考》和《全国中草药汇编》等著名医籍均有记载^[1,2]。其根和根状茎在民间入药, 有治疗毒蛇咬伤、痈疖肿痛、跌打损伤、风湿关节痛、半身不遂、气管炎、乳蛾、咽喉肿痛、乙型肝炎、流行性腮腺炎、小儿惊风、清热解毒等功效, 也可做杀虫剂。花和果实入药治疗劳伤气喘; 叶可治疗哮喘、背痛溃烂。近年来的研究表明, 该类植物含芳基四氢萘类木脂素(如鬼臼毒素)以及其他药用成分, 特别值得注意的是八角莲属植物具有较强的抗癌(子宫癌、食道癌、乳腺癌等)、抗病毒、保肝、免疫调节和其他多种生物活性^[2]。然而, 本属植物在《中华人民共和国药典》各版中均未见记载。

迄今为止, 有关八角莲属植物成分的报道, 多数属于其根茎中所含的鬼臼脂素等木脂素类^[2~5]; 但至今未见有关其地上部分化学成分的报道。我们通过水蒸气蒸馏-乙醚萃取法首次对八角莲地上部分提取挥发油, 采用毛细管 GC-MS 法分离并分析鉴定了其成分, 并采用气相色谱面积归一化法测定了 28 个成分的相对体积百分数。本研究旨在为八角莲原植物的综合开发应用提供一定科学依据。

1 实验部分

1.1 仪器与材料: 气相色谱-质谱-计算机联用仪 (HP6890/5973 型, 美国 Hewlett Packard 公司), 八角莲原植物 2001 年 7 月采于湖南桑植天平山保护区, 由浙江大学生命科学院傅承新教授鉴定为八角莲 *D. versipellis* (Hance) M. Cheng et. Ying., 凭证标本现存放在浙江大学植物标本馆(标本号: LZC0100712)。

1.2 挥发油提取: 新鲜的材料地上部分晾干, 洗净、切碎后用自行改进后的水蒸气蒸馏装置, 蒸馏 5 h, 同时收集馏出液, 采用乙醚萃取法提取出挥发油, 用无水硫酸钠干燥, 得到具有咖啡香气的浅黄液体, 储存于 -20 °C 冰箱, 并及时测定。干燥的地上部分出油率为 0.28%。

1.3 测定条件: 色谱条件: Varian CP-3800 型气相色谱仪。CP-sil 8CB low bleed/MS column (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 载气为氦气, 柱流量 1 mL/min, 汽化室温度: 250 °C; 升温程序为从 60 °C 开始以 7 °C/min 升到 260 °C, 保温 8 min, 溶剂延迟 3 min; FID 检测器。

质谱条件: EI 电离源, 电离电压 70 eV, 离子源温度 230 °C, 扫描范围: 40~650 amu, 进样量 1.0 μL, 分流比 10:1。

2 结果与讨论

* 收稿日期: 2003-06-27

作者简介: 倪士峰 (1975-), 男, 江苏沛县人, 1996 年毕业于江苏徐州师范大学生物系, 获生物学学士学位, 1999 年于浙江大学获植物资源学硕士学位, 2003 年于浙江大学获得植物营养学博士学位, 目前在南京大学做植物学博士后, 从事植物内生菌天然产物化学研究。 Tel: (025) 83592085 E-mail: nsfstone@sohu.com

* 通讯作者 E-mail: fucxsm1@mail.hz.zy.cn fax: (0571) 84632273