

(C-27), 23.0(C-28), 12.1(C-29) 以上数据与文献报道一致^[5],故鉴定化合物II为 24*R*-乙基-5 α -胆甾- β , 6 α -二醇

化合物III: 无色针晶, mp 140℃~ 142℃ (CHCl₃)。其与 β -谷甾醇标准品混和熔点不下降,用 TLC鉴别,其 R_f值和对照品完全一致。故鉴定化合物III为 β -谷甾醇

化合物IV: 白色粉末, mp 297℃~ 298℃ (MeOH)。其与胡萝卜苷标准品混和熔点不下降,用 TLC鉴别,其 R_f值和对照品完全一致。故鉴定化合物IV为胡萝卜苷。

化合物V: 白绒状结晶, mp 141℃~ 142℃ (CHCl₃)。分子式为 C₁₁H₁₀O₄ EI-MS *m/z*: 206 [M]⁺。¹H-NMR(CDCl₃): 3.92(3H, s, OCH₃-6), 9.95(3H, s, OCH₃-7), 6.28(1H, d, *J*= 9.2 Hz, H-3), 7.61(1H, d, *J*= 9.6 Hz, H-4), 6.85(1H, s, H-5), 6.84(1H, s, H-8); ¹³C-NMR(CDCl₃): 161.3 (C=O), 113.6(C-3), 143.2(C-4), 108.0(C-5), 146.3(C-6), 153.5(C-7), 100.0(C-8), 150.2(C-9), 114.4(C-10), 56.3(2 $\times$ -OCH₃)。以上数据与文

献报道一致^[6],故鉴定化合物V为七叶内酯二甲醚。

化合物VI: 白色粉末, mp 301℃~ 302℃ (MeOH)。IR, EIMS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR以上数据与文献报道一致^[7],故鉴定化合物VI为勾儿茶内酯(勾儿茶素 berchemolide)。

References

- [1] Ch P (中国药典) [S]. 2000 ed. Vol II.
- [2] Song Z H, Zhao Y Y, Duan J L, *et al.* Review of chemical constituents and pharmacological actions of *Clematis* species [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1995, 7(2): 66-71.
- [3] Chen Y F, Liu J, Davidson R S, *et al.* Isolation and structure of clematine, a new flavanone glycoside from *Clematis armandii* Franch. [J]. *Tetrahedron*, 1993, 49(23): 5169-5176.
- [4] Ahluwalia V K, Prakash C. Synthesis of 2-hydroxy-2, 3-dihydrochromones and structures of Claisen condensation products of phloracetophenone dimethyl ether and β -oracetophenone monomethyl ether with ethyl formate [J]. *Indian J Chem*, 1977, 15(B): 331-334.
- [5] Chaumas N, Wichtl M. Sterols and steryl glycosides from *Urtica dioica* [J]. *J Nat Prod*, 1987, 50(5): 881-885.
- [6] Qiao B L, Wang C D, Shi H L, *et al.* Studies on the chemical constituents of the root of *Pimpinella thellungiana* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1996, 27(3): 136-138.
- [7] Sakurai N, Kobayashi M, Shighara A, *et al.* Berchemolide, a novel dimeric vanillic acid from *Berchemia racemosa* [J]. *Chem Pharm Bull*, 1992, 40(4): 851-853.

沙漠绢蒿化学成分研究

邓雁如^{1,2},何荔¹,李维琪²,汪汉卿^{1*}

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所,甘肃 兰州 730000; 2. 中国科学院新疆化学研究所,新疆 乌鲁木齐 830011)

沙漠绢蒿 *Seriphidium santolinum* (Schrenk) Poljak. 系菊科绢蒿属半灌木草本植物,仅产自新疆北部的沙丘上。绢蒿属又称“蛔蒿属”,原是蒿属的一个组 *Artemisia* Linn. Sect. *Seriphidium* Bess. Poljakov (1961)另立为属^[1]。鉴于蒿属植物多具有抗菌、平喘、抗过敏、镇咳祛痰、清湿热、退黄疸等功效^[2,3],为进一步开发利用野生自然资源,对该属植物沙漠绢蒿的化学成分进行了较为详尽的研究。从中分得 8个黄酮类化合物(其余化合物仍在鉴定中),经波谱分析和化学方法鉴定分别为: 芹菜素 (apigenin, I),木犀草素 (luteolin, II), 5, 7, 4'-三羟基-3'-甲氧基黄酮 (金圣草酚, chrysoeriol, III), 5, 7, 4'-三羟基-6-甲氧基黄酮 (IV), 5, 7-二羟基-6, 3', 4', 5'-四甲氧基黄酮 (V), 5, 7, 4'-三羟基-6, 3', 5'-三甲氧基黄酮

(VI), 5, 7-二羟基-6, 3', 4'-三甲氧基黄酮 (泽兰替灵, eupatilin, VII), 5, 7-二羟基-6, 4'-二甲氧基黄酮 (VIII)。以上化合物均为首次从该植物中分离得到。

1 材料和仪器

PHMK显微熔点仪(温度未校正), INOVA-400型核磁共振仪。薄层色谱硅胶 H60,柱色谱硅胶为青岛海洋化工厂生产。药材于 2001年 8月采自新疆维吾尔自治区阜康县,经中国科学院新疆生物土壤沙漠研究所张立运研究员鉴定为 *S. santolinum* (Schrenk) Poljak 全草,标本现保存于中国科学院兰州化学物理研究所植物标本室。

2 提取分离

沙漠绢蒿全草 4.5 kg,阴干后粉碎,用 30倍量 95%乙醇渗漉提取,再用 75%乙醇渗漉提取,漉液减

* 收稿日期: 2003-12-11

作者简介: 邓雁如,中国科学院兰州化学物理研究所在读博士生

* 通讯作者

压浓缩,得浸膏 400 g,用水混悬后,分别用石油醚,氯仿,醋酸乙酯萃取,得氯仿部分 90 g,醋酸乙酯部分 60 g 将氯仿部分 90 g,反复硅胶柱色谱分离,氯仿,氯仿 丙酮(100∶ 1~ 10∶ 1)梯度洗脱,得到 6 个化合物Ⅰ ~Ⅵ。醋酸乙酯部分 60 g,柱色谱分离,氯仿 甲醇(100∶ 1~ 5∶ 1)梯度洗脱,得到化合物Ⅶ,Ⅷ。

3 结构鉴定

表 1 化合物Ⅰ ~Ⅷ的¹³C-NMR光谱数据(DMSO-d₆, 100 Hz)

Table 1 ¹³C-NMR spectral data of compoundsⅠ -Ⅷ (DMSO-d₆, 100 Hz)

碳号	δ _c							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C-2	163.744	163.897	163.668	161.184	163.072	163.256	163.35	163.351
C-3	102.839	103.213	102.387	104.541	102.114	103.350	103.350	103.051
C-4	181.782	181.690	181.835	182.159	182.316	182.255	182.224	182.167
C-5	161.462	161.485	161.440	152.806	152.497	152.787	152.764	152.760
C-6	98.841	98.833	98.816	131.335	131.407	131.407	131.338	131.358
C-7	164.141	164.133	164.133	163.809	157.441	157.479	152.436	152.417
C-8	93.973	93.851	94.057	94.246	94.583	94.285	94.369	94.299
C-9	153.312	157.296	157.334	157.262	152.711	153.580	157.312	157.323
C-10	103.701	103.701	103.716	104.071	104.258	107.669	104.151	104.217
C-1'	121.167	121.495	120.358	121.846	126.020	125.882	122.899	122.851
C-2'	128.507	113.369	110.141	128.505	104.067	104.228	109.325	128.321
C-3'	115.963	145.744	150.727	115.968	153.237	150.910	148.797	114.572
C-4'	161.188	149.712	148.018	152.402	140.700	139.614	152.092	162.298
C-5'	115.963	116.016	115.742	115.968	153.237	150.910	111.599	114.572
C-6'	128.507	119.05	121.495	128.505	104.067	104.228	119.992	128.321
OC ₂ H ₅			55.951	59.971	60.224	60.094	59.972	59.949
					60.003	59.980	55.829	55.554
					56.287	56.157	55.707	

化合物Ⅱ:黄色粉末,mp> 300℃。¹H-NMR(DMSO-d₆, 400 Hz) δ 6.176(1H, s, H-6), 6.431(1H, s, H-8), 6.667(1H, s, H-3), 6.885(1H, d, 8.4 Hz, H-5'), 7.302(1H, d, 2.0 Hz, H-2'), 7.415(1H, dd, 9.2, 2.0 Hz, H-6'), 9.416(s, OH-3'), 9.935(s, OH-4'), 10.841(s, OH-7), 12.972(s, OH-5)^[5]。¹³C-NMR数据见表 1 根据¹H-NMR和¹³C-NMR数据,确定其结构为木犀草素^[5]。

化合物Ⅲ:黄色粉末,mp 323℃~ 325℃。¹H-NMR(DMSO-d₆, 400 Hz) δ 3.879(3H, s, OCH₃), 6.185(1H, d, 1.6 Hz, H-6), 6.501(1H, d, 2.0 Hz, H-8), 6.919(s, H-3), 6.950(1H, d, 9.2 Hz, H-5'), 7.584(1H, dd, 8.4, 2.0 Hz, H-6')。¹³C-NMR数据见表 1 根据¹H-NMR和¹³C-NMR数据,确定其结构为 5,7,4'-三羟基-3'-甲氧基黄酮^[6]。

化合物Ⅳ:黄色粉末,mp 279℃~ 281℃。¹H-NMR(DMSO-d₆, 400 Hz) δ 3.734(3H, s, OCH₃), 6.579(1H, s, H-8), 6.776(1H, s, H-3), 6.918(2H, d, 8.4 Hz, H-3', 5'), 7.925(2H, d, 8.4 Hz, H-2', 6'), 10.356(s, OH-4'), 10.712(s, OH-7),

化合物Ⅰ:淡黄色粉末,mp> 320℃。¹H-NMR(DMSO-d₆, 400 Hz) δ 6.180(1H, d, 1.6 Hz, H-8), 6.779(1H, s, H-3), 6.921(2H, d, 8.8 Hz, H-3', 5'), 7.928(2H, d, 8.8 Hz, H-2', 6'), 10.358(s, OH-6'), 10.834(s, OH-7), 12.960(s, OH-5)^[4]。¹³C-NMR数据见表 1 分析¹H-NMR和¹³C-NMR数据,确定其结构为芹菜素^[4]。

13.073(s, OH-5)^[7]。¹³C-NMR数据见表 1 根据¹H-NMR和¹³C-NMR数据,确定其结构为 5,7,4'-三羟基-6'-甲氧基黄酮^[7]。

化合物Ⅴ:黄色粉末,mp 192℃~ 194℃。¹H-NMR(DMSO-d₆, 400 Hz) δ 3.733(3H, s, OCH₃), 3.749(3H, s, OCH₃), 3.888(3H, s, OCH₃), 6.672(1H, s, H-8), 7.064(1H, s, H-3), 7.320(2H, s, H-2', 6'), 10.727(s, OH-7), 12.963(s, OH-5)^[8]。¹³C-NMR数据见表 1 根据¹H-NMR和¹³C-NMR数据,确定其结构为 5,7-二羟基-6,3',4',5'-四甲氧基黄酮^[8]。

化合物Ⅵ:黄色粉末,mp 239℃~ 241℃。¹H-NMR(DMSO-d₆, 400 Hz) δ 3.759(3H, s, OCH₃), 3.895(3H, s, OCH₃), 6.605(1H, s, H-8), 6.937(1H, s, H-3), 7.178(2H, d, 2 Hz, H-2', 6'), 9.670(s, OH-4), 10.793(s, OH-7), 12.998(s, OH-5)^[9]。¹³C-NMR数据见表 1 根据¹H-NMR和¹³C-NMR数据,确定其结构为 5,7,4'-三羟基-6,3',5'-三甲氧基黄酮^[8,9]。

化合物Ⅶ:黄色结晶,mp 236℃~ 238℃。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 Hz) δ 3.769 (3H, s, OCH $_3$), 6.638 (1H, d, 0.8 Hz, H-8), 6.967 (1H, s, H-3), 7.123 (1H, d, 8.8 Hz, H-5'), 7.555 (1H, d, 2.0 Hz, H-2'), 7.682 (1H, dd, 10.0, 2.0 Hz, H-6'), 10.720 (s, OH-7), 13.075 (s, OH-5). $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 1 根据 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据,确定其结构为 5,7-二羟基-6,3',4'-三甲氧基黄酮^[9]。

化合物 VIII: 黄色针晶, mp 203 °C~ 205 °C。

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 Hz) δ 3.757 (3H, s, OCH $_3$), 3.861 (3H, s, OCH $_3$), 6.624 (1H, s, H-8), 6.889 (1H, s, H-3), 7.126 (2H, d, 8.8 Hz, H-3', 5'), 8.057 (2H, d, 8.8 Hz, H-2', 6'), $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表 1 根据 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据,确定其结构为 5,7-二羟基-6,4'-二甲氧基黄酮^[9]。

References

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae Agendae Academiae Sinicae Edita. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Beijing: Science Press, 1991.
- [2] Zhou F, Qing L P, Liang J F, *et al.* Chemical constituents,

biological activity and plant resource of *Folium Artemisia Argyi* [J]. *J Pharm Pract* (药学实践杂志), 2000, 2(2): 76-78.

- [3] Zhang Q W, Zhang Y X, Zhang Y, *et al.* Studies on chemical constituents in buds of *Artemisia scoparia* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2002, 27(3): 202-203.
- [4] Cheng J Y, Cheng J M, Xiao P G, *et al.* Chemical constituents from the aerial parts of *Clinopodium polycephalum* (L.) [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1997, 9(3): 5-8.
- [5] Wagner H, Chari V M, Sonnenbichler J. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum naturliche vorkommender flavonoide [J]. *Tetrahedron Lett*, 1976, 21: 1799-1802.
- [6] Agrawal P K. *Carbon-13-NMR of Flavonoids* [M]. New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1989.
- [7] Vicente M, Oscar B, Sanchez J, *et al.* Phenolic and acetylenic metabolites from *Artemisia assana* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(9): 2619-2624.
- [8] Werner H, Govindan S V, Riess-Mauere I, *et al.* Isolation and synthesis of two new flavones from *Conoclinium coelestinum* [J]. *Phytochemistry*, 1980, 19: 669-672.
- [9] Liu Y L, Mabry T. Flavonoids from *Artemisia frigida* [J]. *Phytochemistry*, 1981, 20(6): 1389-1395.
- [10] Yu D Q, Yang J S. *Handbook for Analytical Chemistry, NMR Spectral Analysis* (分析化学手册, 第二版第七卷, 核磁共振波谱分析) [M]. 2nd ed. Vol 7. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.

GC-MS分析益智挥发油透大鼠血脑屏障的成分研究

谭睿^{1,2}, 陈士林^{2,3}, 杨大坚^{2*}

(1. 西南交通大学生物工程系, 四川 成都 610051; 2. 香港理工大学中药研究所, 香港 九龙;
3. 中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京 100094)

益智为姜科植物 *Alpinia oxyphylla* Miq. 的干燥成熟果实, 为常用中药。《中华人民共和国药典》记载其性温味辛, 归脾肾经, 具温脾止泻摄唾、暖肾固精缩尿之功效^[1], 临床组方用于治疗血管性记忆障碍、脑血管性痴呆等病症, 疗效确切^[2,3]。目前对其化学成分的研究多在体外对其挥发油成分进行探讨, 但究竟是哪些成分能进入体内, 尤其是能否到达脑组织发挥相应的药效作用却未见报道, 在生物体中, 药物必须透过血脑屏障进入脑组织才能发挥对中枢神经系统的作用。为此, 本研究采用 GC-MS法对益智挥发油灌胃后进入大鼠组织中的挥发性成分进行分析。

1 材料与方法

1.1 仪器与试剂: Agilent 6890型气相色谱仪和 Agilent 5973型质谱联用; 益智购于广州清平药材市场, 经鉴定为正品 (符合《中华人民共和国药典》2000

年版一部益智项下有关规定); 氯仿、乙醚均为分析纯。

1.2 样品制备

1.2.1 挥发油提取与制备: 取益智 200 g, 加 10 倍量蒸馏水, 水蒸气蒸馏法提取挥发油, 精制得芳香水 100 mL, 备用。取 50 mL 芳香水, 加 10 mL 乙醚萃取 2 次, 适量挥发, 得约 2 mL 乙醚提取液, 微孔滤膜滤过, 供分析用。

1.2.2 生物样品制备: 雄性大鼠 10 只, 灌服上述益智芳香水, 剂量按生药计为 10 g/kg, 每日 2 次, 于第 5 次灌服 30 min 后处死, 取出全脑, 生理盐水洗净, 再加入 2 mL 生理盐水匀浆, 离心, 取上清液 1 mL, 加入 2 mol/L NaOH 50 μ L, 氯仿 2 mL 振摇, 离心, 取出氯仿层, 挥干, 加入 2 mL 乙醚, 微孔滤膜滤过, 即得。

1.3 GC-MS 色谱条件: GC HP-5 石英毛细管色谱

* 收稿日期: 2003-10-21

基金项目: 香港赛马会资助项目

作者简介: 谭睿 (1969-), 女, 西南交通大学生物工程系副教授, 药学博士, 主要从事中药及藏药物质基础研究与新药开发。

Tel (028) 89019912 E-mail yuiruitan@yahoo.com.cn