

m/z 69.069 1 (C_6H_9), m/z 81.069 9 (C_6H_{10}), m/z 93.074 4 (C_7H_9), m/z 109.102 1 (C_8H_{13}), m/z 111.079 8 ($C_7H_{11}O$), m/z 127.111 0 ($C_8H_{15}O$), m/z 138.102 5 ($C_9H_{14}O$), m/z 151.112 0 ($C_{10}H_{15}O$), m/z 187.152 6 ($C_{14}H_{19}$), m/z 205.159 2 ($C_{14}H_{21}O$), m/z 220.182 7 ($C_{15}H_{24}O$), m/z 223.169 8 ($C_{14}H_{23}O$)。

按照氧化苦橙油醇以上所推断的结构, 其质谱断裂^[5]途径如下: m/z 223.169 8 由 M^+ 分子离子失去一个 $-CH_3$ 而来, m/z 187.152 6 ($M - CH_3 - 2H_2O$)。

氧化苦橙油醇 EI 质谱的所有碎片离子都能得到合理和满意的解析, 见图 2。确定降香中氧化苦橙油醇为四氢呋喃型。

References:

- [1] Liu X C, Lai X P. Identification of *Dalbergia odorifera* and research about quality and components in its volatile oil [J]. *Cuangzhou Coll Tradit Chin Med* (广州中医学院学报), 1992, 9(2): 102-106.
- [2] Holmes D S, Ashworth D M. The Bioconversion of (3RS, E)-and (3RS, Z)-nerolidol into oxygenated products by streptomyces cinnamonensis [J]. *Helv Chim Acta*, 1990, 73(2): 262-271.
- [3] Jan C R D, Hendra W. Biotransformation of linalool to furanoid and pyranoid linalool oxides by *Aspergillus niger* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 47(6): 1029-1036.
- [4] Jakupovic J, Lehmann L, Bohlmann F, et al. Nerolidol derivatives from *Asteriscus sericeus* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(10): 2854-2858.
- [5] Cong P Z. *Application of Mass Spectra in Natural Organic Chemistry* (质谱学在天然有机化学中的应用) [M]. Beijing: Science Press, 1987.

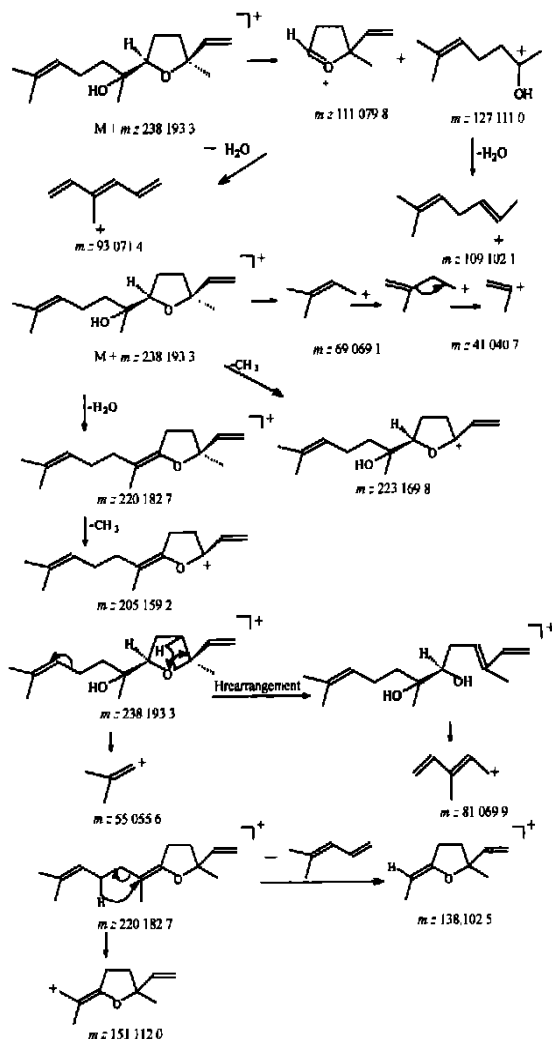


图 2 降香中氧化苦橙油醇 EI 质谱解析

Fig. 2 Analysis of EI-MS on nerolidol in *D. odorifera*

泉七化学成分研究

李崇前¹, 张国林², 张成刚³, 王锋鹏^{1*}

(1. 四川大学华西药学院, 四川 成都 610041; 2. 中国科学院成都生物研究所, 四川 成都 610041)

天南星科泉七属共有 8~9 种, 我国 2 种, 即泉七 *Steudnera colocasiaefolia* C. Koch、全缘泉七 *S. griffithii* Schot^[1]。泉七属的化学成分至今未见报道。泉七具有舒筋络、祛风湿、止痛、消炎散肿之功效, 常用于类风湿性关节炎、风湿性腰腿痛、胃肠炎等症^[2]。笔者从该植物块茎的乙醇提取物的醋酸乙酯和正丁醇部分分离得到 11 个化合物, 通过波谱分析确定为 β -谷甾醇()、 β -胡萝卜素()、香草酸

()、丁二酸()、山柰酚-3, 7-二-O- α -L-鼠李吡喃糖苷()、山柰酚-7-O- α -L-鼠李吡喃糖苷()、异鼠李素-3-O- α -L-鼠李吡喃糖苷()、异鼠李素-3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖苷()、异鼠李素-3-O- α -L-阿拉伯吡喃糖苷()、异鼠李素-7-O- α -L-鼠李吡喃糖苷()、异鼠李素-7-O- α -L-鼠李吡喃糖苷()。化合物 ~ 均首次从该属植物中分离得到, 泉七的主要成分为黄酮苷, 其消炎止痛的

功效可能与其有关。

1 仪器与材料

熔点用 XRC-1 型显微熔点仪测定, 温度计未校正; NMR 谱用 Bruker Avance 600、Bruker Avance 500、Bruker AC-300P 或 Varian^{Unity} INOVA-400 型核磁仪测定, TMS 为内标; ESI-MS 用 FINNIGAN LCQ^{DECA} 质谱仪测定; 紫外用 Lambda 35 (UV/Vis) Spectrometer 测定; 比旋光在 341 Polarmimeter 旋光仪上测定; 薄层色谱硅胶和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品, 聚酰胺为上海化学试剂站分装厂产品。泉七于 1999 年 8 月采自云南西双版纳, 植物标本(标本号为 GF-112)由中国科学院西双版纳热带植物园崔景云副教授鉴定, 保存于中国科学院成都生物所标本馆。

2 提取与分离

泉七干燥块茎 4.2 kg, 粉碎, 95% 工业乙醇(5 L)室温浸提 4 次, 共 28 d。减压回收乙醇得浸膏 554 g。以 2 L 水分散浸膏, 依次用石油醚(2 L × 12 次)、醋酸乙酯(2 L × 15 次)、正丁醇(2 L × 20 次)萃取, 分别得萃取物 60、122、100 g。醋酸乙酯萃取物通过硅胶柱色谱分离, 用石油醚-丙酮(10:1~0:1), 氯仿-甲醇(10:1~0:1)洗脱得化合物 (15 mg)、(20 mg)、(276 mg)、(200 mg); 通过聚酰胺柱色谱, 用氯仿-甲醇(15:1)洗脱得化合物 (80 mg)、(15 mg)。正丁醇萃取物先通过硅胶柱色谱, 用氯仿-甲醇(15:1~0:1), 氯仿-甲醇-水(10:1:0.1~0:1:0.1)洗脱, 再通过聚酰胺柱色谱分离, 用氯仿-甲醇(15:1)洗脱得化合物 (10 mg)、(5 mg)、(15 mg)、(7 mg)、(1 mg)。

3 结构鉴定

β -谷甾醇(): 无色针晶(丙酮), mp 137~139。与 β -谷甾醇已知品在 TLC 上的 R_f 值一致, 且混合熔点不下降, 鉴定为 β -谷甾醇。

β -胡萝卜苷(): 白色粉末(氯仿-甲醇), mp > 300。与胡萝卜苷已知品在 TLC 上的 R_f 值一致, 鉴定为胡萝卜苷。

香草酸(): 白色粉末, mp 204~206。ESI-MS、¹H-NMR 数据与香草酸的数据一致^[3]。

丁二酸(): 白色棱状晶体(氯仿-甲醇 10:1), mp 190~192。ESI-MS (*m/z*): 117.1 ([M-H]⁺, 20), 97.1(17), 69.0(54)。¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与丁二酸的数据一致^[4]。

山萘酚-3, 7-二-O- α -L-鼠李吡喃糖苷(): 黄色粉末(氯仿-甲醇), mp 226~288。[α]_D²⁰-209(c

0.1, MeOH)。UV λ_{max}^{MeOH} (nm): 215, 266, 344。ESI-MS (*m/z*): 577.3 ([M-H]⁺, 100), 431.3 ([M-H-Rha]⁺, 10), 285.3(10), 283.3(40)。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ 2.60 (1H, s, 5-OH), 10.16 (1H, s, 4'-OH), 7.78 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-2', 6'), 6.91 (2H, d, *J* = 8.6 Hz, H-3', 5'), 6.73 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-8), 6.42 (1H, d, *J* = 1.5 Hz, H-6), 5.52 (1H, s, H-1'), 5.33 (1H, s, H-1 $\odot$), 4.15~5.28 (4H, brs, 糖上的 OH), 4.01 (1H, s, 糖上的 OH), 3.87 (1H, s, 糖上的 OH), 3.65 (1H, dd, *J* = 3.0, 3.5 Hz, H-2'), 3.50 (1H, d, *J* = 3.0, 3.0 Hz, H-2 $\odot$), 3.43~3.48 (2H, m, H-5', 5 $\odot$), 3.32 (1H, t, *J* = 9.0 Hz, H-3', 3 $\odot$), 3.11~3.19 (2H, m, H-4', 4 $\odot$), 1.16 (3H, d, *J* = 6.0 Hz, H-6'), 0.83 (3H, d, *J* = 5.5 Hz, H-6 $\odot$); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-d₆) 数据见表 1。以上数据与山萘酚-3, 7-二-O- α -L-鼠李吡喃糖苷的数据一致^[5, 6]。

山萘酚-7-O- α -L-鼠李吡喃糖苷(): 黄色针晶(氯仿-甲醇 5:1), mp 224~226。[α]_D²⁰-235(c 0.02, MeOH)。¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 数据见表 1。UV、MS、NMR 数据与山萘酚-7-O- α -L-鼠李吡喃糖苷一致^[7]。

异鼠李素-3-O- α -L-鼠李吡喃糖苷(): 黄色针晶(氯仿-甲醇 5:1), mp 155~157。[α]_D²⁰-235(c 0.02, MeOH)。¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆) 数据见表 1。UV、MS、NMR 数据与异鼠李素-3-O- α -L-鼠李吡喃糖苷的数据一致^[8]。

异鼠李素-3-O- α -D-阿拉伯吡喃糖苷(): 黄色针晶(氯仿-甲醇 5:1), mp 234~236。¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆) 数据见表 1。UV、¹H-NMR 数据与异鼠李素-3-O- α -L-阿拉伯吡喃糖苷的数据一致^[9]。

异鼠李素-3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖苷(): 黄色棱状晶体(氯仿-甲醇 5:1), mp 164~168。¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-d₆) 数据见表 1。UV、MS、NMR 数据与异鼠李素-3-O- β -D-葡萄糖吡喃糖苷的数据一致^[10]。

异鼠李素-3-O- α -L-阿拉伯吡喃-7-O- α -L-鼠李吡喃糖苷^[11](): 黄色粉末(氯仿-甲醇), mp 202~204。¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆) 数据见表 1。

异鼠李素-7-O- α -L-鼠李吡喃糖苷() 黄色粉末(氯仿-甲醇), mp 226~228。UV、¹H-NMR 数据与异鼠李素-7-O- α -L-鼠李吡喃糖苷的数据一致^[12]。

表 1 化合物 ~ 的¹³C-NMR数据Table 1 ¹³C-NMR data for compounds ~

No	a					
2	157.1 (s)	147.7	157.6	156.8	156.9	157.0
3	135.5 (s)	136.2	134.7	134.0	133.4	134.0
4	178.9 (s)	176.2	178.1	177.9	177.8	177.9
5	162.0 (s)	160.6	161.7	161.6	161.7	161.1
6	100.3 (d)	99.0	99.2	99.2	99.2	99.6
7	162.7 (s)	161.6	164.8	165.0	164.8	161.9
8	95.3 (d)	94.5	94.3	94.2	94.2	94.9
9	158.6 (s)	155.9	157.6	156.7	156.7	156.2
10	106.8 (s)	104.9	104.5	104.4	104.4	105.8
1'	121.3 (s)	121.7	121.2	121.4	121.6	121.0
2'	131.5 (d)	129.8	113.3	113.7	114.0	113.4
3'	116.3 (d)	115.6	150.0	150.0	149.9	147.4
4'	161.1 (s)	159.5	147.7	147.5	147.4	150.0
5'	116.3 (d)	115.6	115.9	115.9	115.7	115.5
6'	131.5 (d)	129.8	123.0	122.8	122.5	122.8
CH ₃			56.2	56.3	56.2	56.1
糖						
1''	102.7 (d)	98.6	102.2	102.0	101.3	101.8
2''	71.4 (d)	70.2	70.9	72.3	74.8	71.8
3''	71.5 (d)	70.4	71.1	71.4	77.9	70.3
4''	72.6 (d)	71.8	71.6	67.0	70.3	66.9
5''	70.0 (d)	70.0	70.5	65.5	76.9	65.4
6''	18.3 (q)	18.1	17.9		61.1	
糖						
1⊙	99.4 (d)					98.5
2⊙	70.9 (d)					70.1
3⊙	71.3 (d)					71.2
4⊙	72.2 (d)					72.1
5⊙	70.8 (d)					70.5
6⊙	18.8 (q)					18.1

a: 由¹H-¹H COSY、HMQC 和 HMBC 指定a: Assignment was succeeded by ¹H-¹H COSY, HMQC, and HMBC

References:

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae Sinicae Edita. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Beijing: Science Press, 1987.
- [2] China Pharmaceutical University. *Collection Words of Chinese Materia Medica* (中药辞海) [M]. Beijing: China Medicopharmaceutical Sciences and Technology Publishing House, 1996.
- [3] Sang S M, Lapsley K L, Jeong W S, *et al.* Antioxidative phenolic compounds isolated from almond Skins (*Prunus amygdalus* Batsch) [J]. *J Agric Food Chem*, 2002, 50: 2459-2463.
- [4] He L W, Meng Z M. Studies on constituents of *Alternanthera philoxeroides* (Mart) Griseb [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1995, 25: 263-267.
- [5] Inigo R P A, Delglesias D I A, Catalan C A N. Kaempferol 3- α -D-glucopyranoside-7- α -L-rhamnopyranoside from *Erythroxylon cuneifolium* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27: 1230-1231.
- [6] Moreno A, Martin C C, Iglesias G F, *et al.* Flavonoids from *Dorycnium rectum* [J]. *Biochem Syst Ecol*, 2002, 30: 73-74.
- [7] Liu Q, Liu M, Tom J M, *et al.* Flavonol glycosides from *Cephalocereus senilis* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36: 229-231.
- [8] Yuldashev M P. Flavonoids of the epigeal part of *Cicer flexuosum* and *C. mogoltavicum* [J]. *Khim Prirod Soedin*, 1998, 2: 242-244.
- [9] Niemann G J, Baas W J. Phenolics from *Larix needles*. Flavonoids and phenolic glucosides and ester of *L. decidua* [J]. *Z Naturforsch, C: Biosci*, 1978, 33C: 780-78.
- [10] Senatore F, D'agostino M, Dini I. Flavonoid glycosides of *Barbarea vulgaris* L. (Brassicaceas) [J]. *J Agric Food Chem*, 2000, 48: 2659-2662.
- [11] Kowalewski Z, Matlawska I. Flavonoid compounds in the inflorescences of *Erysimum perofskianum* Fisch. et Mey [J]. *Herba Pol*, 1978, 14: 5-10.
- [12] Jia Z J, Zhu G J, Wang J H. Flavonoid constituents from the seeds of *Nitaria tangutorum* Bolor [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1989, 31: 241-243.

苦竹叶的化学成分研究

王红兵¹, 姚 慧², 顾伟峰¹, 秦国伟^{1*}

(1. 中国科学院上海药物研究所, 上海 201203; 2. 上海家化联合股份有限公司, 上海 200051)

苦竹叶为禾本科植物苦竹 *Pleioblastus amarus* (Keng) Keng f. 的嫩叶, 在我国有较广泛的应用。主治热病烦渴、失眠、小便短赤、口疮、目痛、失音和烫火伤^[1]。文献记载^[2]其含有黄酮类、萜类、生物碱、酚酸和挥发油等成分, 黄酮类化合物具有多方面的生物活性, 可用作天然药物、抗氧化剂、防腐剂等, 其应用开发具有广阔的前景。萜类和生物碱等其他成

分也是植物中经常显示出强烈生物活性的有效成分。苦竹等竹类植物是一种重要的生物资源, 目前对它的利用还只局限于竹材用于建筑, 竹笋食用, 以及传统的竹沥和竹叶的药用上, 其现代化学和药学基础研究不深入, 为此, 对苦竹叶进行化学成分的研究。从苦竹叶 95% 醇浸膏的氯仿和醋酸乙酯部分中共分得 8 个化合物, 经理化常数和波谱 (UV、IR、

* 收稿日期: 2003-09-16

作者简介: 王红兵 (197-), 男, 山西省大同市人, 中国科学院上海药物研究所读博士研究生。

* 通讯作者 Tel: (021) 5080583 E-mail: gwqinsimm@hotmail.com