

(1H, s, Rha 'H-1), 6.30 (1H, s, Rha "H-1), 6.42 (1H, s, Rha H-1), 以上数据与文献报道的 methyl asperoside 一致^[9]。取 20 mg VI, 加入 20 mL 含水丙酮于水浴下加热回流 10 h, 取回流液用 TLC 进行鉴定, 同时用 VII 作对照, 反应产物与 VII 显示相同的斑点, 故鉴定 VI 为 methyl asperoside。

化合物 VII: 白色粉末。mp 192~194, IR、FAB-MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献报道的 asperoside 一致^[11]。取 20 mg VII, 加入 20 mL 无水甲醇于水浴下加热回流 6 h, 取回流液用 TLC 进行鉴定, 同时用 VI 作对照, 反应产物与 VI 显示相同的斑点, 故鉴定 VII 为 asperoside。

4 讨论

Espejo 等^[3]曾对产于墨西哥的菊叶薯蓣及其培养细胞中的 diosgenin 和皂苷进行了研究分析, 发现鲜根主要成分是 dioscin (占鲜根总皂苷 70%), 另外还含有大量的呋甾型皂苷, 从其发酵材料中分离到了 trillin, dioscin, prosaponin A of dioscin (占干根总皂苷 50%) 和 prosaponin B of dioscin, 并发现新鲜培养细胞材料中和根茎发酵材料中含有大量的 pennogenin (主要存在于重楼中^[12])。经对种植于我国云南西双版纳地区菊叶薯蓣中甾体皂苷化学成分研究比较, 表明在西双版纳栽培的菊叶薯蓣的根茎干燥材料中螺甾型皂苷和呋甾型皂苷同时并存, 而且主要以 dioscin 为主, asperoside, methyl asperoside, asperin 系首次从该植物中分离得到, 原产地植物中未见报道; 菊叶薯蓣中甾体皂苷的糖链内侧糖均为葡萄糖, 外侧糖几乎全为鼠李糖; 另外没有发现 pennogenin 及其苷类成分存在, 这是由于生态环境的变化引起的, 还是发酵过程中产生的有待进一步

研究

References:

- [1] Dakta S K, Datta K. Chemodifferentiation of diosgenin in *Dioscorea compasita* [J]. *Phytochemistry*, 1984, 23 (11): 2684-2685.
- [2] Zheng H L. Introduction and cultivation of *Dioscorea compasita* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1987, 18(9): 31.
- [3] Espejo O, Liavot J C, Jung H, et al. Spirostanic diosgenin precursors from *Dioscorea compasita* Tubers [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(2): 413-416.
- [4] Zheng H L. Study on the growth and development of *Dioscorea compasita* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1990, 12(9): 75-79.
- [5] Jin J M. Steroidal constituents of *Polygonatum cyrtomum* Hua [A]. *Dissertation of Doctor Degree of Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences* (中国科学院昆明植物研究所博士学位论文) [D]. Kunming: Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, 2000.
- [6] Nohara T, Yabuta H, and Suenobu M, et al. Diosgenin saponins from *Parrisia polyphylla* Sm [J]. *Chem Pharm Bull*, 1973, 21(6): 1240-1247.
- [7] Hoyer G A, Berlin S A, Sucrow W, et al. Diosgenin saponins from *Dioscorea floribunda* [J]. *Phytochemistry*, 1975, 14: 539-542.
- [8] Xu X M, Zhong C C. The Chemical constituents of *Paris polyphylla* var. *chinensis* I. Isolation and structural determination of saponin A, B, D [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1988, 19(5): 2-6, 9.
- [9] Hirai Y, Sanada S, Ida Y, et al. Studies on the constituents of plants. I. The constituents of *Trachycarpus fortunei* (Hook.) H. Wendl. (1) [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32 (1): 295-301.
- [10] Hu K, Dong A J, Yao X S, et al. A furostanol glycoside from rhizomes of *Dioscorea colletii* var. *hypoglauca* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 44(7): 1339-1342.
- [11] Tshesche R, Harz A, Petricic J. Steroidsaponine mit mehr als einer zuckerkette, VIII. glycosid aus *Smilax aspera* L. [J]. *Chem Ber*, 1974, 107(1): 53-61.
- [12] Cheng C X, Zhou J. *The Chemical Constituents of Paris L.* (重楼属植物的化学成分) [M]. Beijing: Science Press, 1998.

杜衡挥发油的化学成分研究

张 峰, 徐 青, 付绍平, 肖红斌, 梁鑫淼*

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116012)

杜衡 *A sarum forbesii* Maxim. 为马兜铃科细辛属植物, 又名马细辛, 为多年生草本植物, 产于江苏、浙江、安徽、湖南及江西等地, 本品全草入药, 具有散

风逐寒、消痰引水、活血平喘、定痛等作用^[1]。经过相关文献检索, 发现关于杜衡挥发油的活性及化学组成的研究较少。凌树森等发现了挥发油的降脂作用

* 收稿日期: 2004-03-16

基金项目: 国家重点基础研究发展规划项目(简称“973”项目)(G1999054406)

作者简介: 张 峰(1974-), 男, 山东枣庄人, 中国科学院大连化学物理研究所 2002 级博士研究生, 研究方向为各种分析方法在天然药物中的应用。Tel: (0411)83701020 E-mail: fengzhangchem@yahoo.com

* 通讯作者 Fax: (0411)83685634

并推断其降脂活性成分为卡枯醇^[2]；潘炯光等利用气相色谱-质谱联用鉴定出了榄香脂素、甲基丁香酚等 28 种成分^[3]。然而，仅通过质谱来确定挥发油中化学成分的结果是十分不可靠的，并可能会得出错误的结论。作者利用气相色谱(GC)和气相色谱-质谱联用(GC-MS)对杜衡的挥发油进行了分析，用色谱峰的 Kovat's 指数及质谱数据联合定性，首次鉴定出了其主要成分 α -细辛脑。同时分离出了该单体，并经各种光谱分析确定了结构，验证了联合定性的准确性。此外，杜衡挥发油中其他 16 种化学成分也同时被鉴定出来。

1 仪器与材料

JPSD-100 粉碎机(上海嘉定粮油检测仪器厂), JJ500 型精密电子天平(美国双杰兄弟有限公司), 美国 Varian CP-3800 气相色谱仪(氢火焰检测器, FD), 美国 Finigan Trace GC-MS 仪。

杜衡全草于 2002 年 6 月采自湖南省，经辽宁师范大学王青教授鉴定为马兜铃科植物杜衡 *A. forbesii* Maxim.。

2 实验部分

2.1 挥发油的提取: 将杜衡全草于 60℃ 下恒温干燥 20 min，粉碎至 50 目，准确称取 20 g，水蒸气蒸馏法提取挥发油，用无水硫酸钠干燥。

2.2 气相色谱分析: Varian CP-3800; DB-5 石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm，液膜厚度 0.25 μ m)；程序升温: 45℃ 保持 10 min 后以 2.5℃/min 的速率升至 180℃；气化室温度: 200℃；FD 温度: 250℃；空气压力: 200 kPa；氢气压力: 150 kPa；载气 N₂，体积流量 1 mL/min，分流比 30:1；进样量: 1 μ L。

2.3 Kovat's 指数的测定: 一个由系统正构烷烃(C₆-C₁₈)标准品混合而成的样品按照上述的气相色谱分析条件进行分析，可得到相应的系列保留值。根据 Van den Dool 和 Kratz 推导出的线性程序升温条件下 Kovat's 指数的求算公式^[4]，将实验所得各种保留值代入，即可求出挥发油样品中各色谱峰的 Kovat's 指数。

2.4 GC-MS 分析: 美国 Finigan Trace GC-MS 仪，DB-5 石英毛细管柱(60 m × 0.25 mm，液膜厚度 0.25 μ m)；载气 He；程序升温 2.2 项；分流比 100:1；进样量 1 μ L；电离方式 EI，电子能量 70 eV，离子源温度 250℃，质量扫描范围: 11~401 amu。

2.5 单体的分离: 取 500 g 杜衡全草粉末用正己烷回流提取 3 次，每次 3 h。提取液合并，浓缩，通过硅胶柱，正己烷-乙醚(1:1)洗脱，分段收集。收集液用

GC 追踪挥发油中体积分数最高的成分，经重结晶得到白色针状结晶，即化合物 I。

3 结果与讨论

3.1 用水蒸气蒸馏法提取杜衡中的挥发油，得率为 2.4%。挥发油的化学组成通过 GC 及 GC-MS 法进行了分析，经 NIST 98 标准质谱库检索并结合相关文献人工图谱解析初步鉴定出 17 种化学成分，这些化学成分的结构通过对照文献或标准品的 Kovat's 指数得到了确认^[5-7]。各化学成分的体积分数是根据峰面积归一化法，通过 Varian Star 化学工作站数据处理系统计算而得到的。鉴定出的 17 种成分占全油的 92.4%，结果见表 1。

3.2 化合物 I 的结构鉴定及色谱峰归属: 白色针状结晶，mp 41℃，EIMS 70 eV，*m/z*: 208.1 [M]⁺ (100)，193.1 (50)，177.1 (5)，165.1 (32)，137.1 (15)，91.1 (13)，69.0 (15)。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 6.46 (1H, s, H-3)，6.93 (1H, s, H-6)，6.65 (1H, dd, *J* = 16, 1.6 Hz, H-7)，6.07 (1H, dq, *J* = 16,

表 1 杜衡挥发油的化学组成

Table 1 Composition of essential oil of *A. forbesii*

序号	化合物	Kovat's 指数	体积分数/%	鉴定方法
1	α -蒎烯	932	0.1	I ¹ , -, MS
2	β -蒎烯	973	0.2	I ¹ , -, MS
3	α -松油烯	1 014	0.1	I ¹ , -, MS
4	柠檬烯	1 028	0.4	I ¹ , -, MS
5	1,8-桉叶素	1 030	0.3	I ¹ , -, MS
6	樟脑	1 144	0.2	I ¹ , -, MS
7	龙脑	1 165	0.4	I ¹ , -, MS
8	α -松油醇	1 191	0.1	I ¹ , -, MS
9	3,5-二甲氧基甲苯	1 274	0.5	-, I ¹ , MS
10	黄樟醚	1 296	0.6	I ¹ , -, MS
11	甲基丁香酚	1 412	10.3	I ¹ , I ² , MS
12	3,4,5-三甲氧基甲苯	1 419	1.9	I ¹ , I ² , MS
13	甲基异丁香酚	1 508	2.3	I ¹ , -, MS
14	细辛醚	1 513	9.1	I ¹ , -, MS
15	异榄香脂素	1 581	6.3	I ¹ , -, MS
16	β -细辛脑	1 629	0.8	I ¹ , I ² , MS
17	α -细辛脑	1 693	58.8	I ² , I ² , MS

I¹: 指根据文献中的 Kovat's 指数鉴定

I²: 指根据对照品的 Kovat's 指数鉴定

I¹: Identification by Kovat's index according to literature

I²: Identification by Kovat's index according to authentic standards

6.8 Hz, H-8)，1.87 (3H, dd, *J* = 6.8, 1.6 Hz, H-9)，3.84 (3H, s, OCH₃-2)，3.77 (3H, s, OCH₃-4)，3.82 (3H, s, OCH₃-5)。¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 118.9 (C-1)，150.5 (C-2)，97.9 (C-3)，148.6 (C-4)，143.3 (C-5)，109.8 (C-6)，124.9 (C-7)，124.1 (C-

8), 18.6 (C-9), 55.9 (OCH₃-2), 56.3 (OCH₃-4), 56.5 (OCH₃-5)。以上数据与文献报道的 α -细辛脑一致^[8]。配制浓度为 0.1 mg/mL 的 α -细辛脑标准品溶液(用正己烷溶解),按照上述的 GC 方法分析,发现其保留值与 17 号峰一致,说明用 Kovat's 指数及质谱数据联合定性挥发油中 α -细辛脑是准确的。

3.3 与前人仅利用质谱鉴定的杜衡挥发油组成相比,本研究的结果有显著不同。前人报道的主要成分榄香脂素是 α -细辛脑的位置异构体,二者的质谱数据几乎完全一样,因此前人仅根据质谱数据所作出的结果可信度不高;而根据 Kovat's 指数及质谱数据联合定性法确定出的结果(杜衡挥发油主要成分为 α -细辛脑而非榄香脂素)则更具准确性。另外,由于 α -细辛脑具有明显的镇静和降血脂活性^[9,10],且其在杜衡挥发油中的体积分数高达 58.8%,因此可以推测杜衡挥发油也能表现出镇静和降血脂活性,这恰恰与前人对杜衡挥发油镇静和降血脂活性的研究结果相一致。

References

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishing House, 1977.
- [2] Ling S S, Fang Q, Zhang J, et al. Experimental studies on the antihyperlipemic effect of *Asarum forbesii* Maxim. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1986, 17(2): 21-23.
- [3] Pan J G, Xu Z L, Wang G H, et al. GC/MS analysis of volatile oils from Chinese *Asarum* species II. *Asarum sieboldii* from a seoulense, *A. forbesii*, *A. inflatum*, *A. magnificum* var. *dinghugense* and *A. caudigerum* var. *cardiophyllum* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1984, 9(4): 31-33.
- [4] Van den Dool, Kratz P D. A generalization of the retention index system included linear temperature programmed gas-liquid chromatography [J]. *J Chromatogr*, 1963, 11(3): 463-471.
- [5] Hudaib M, Speroni E, Pietra A M D, et al. GC/MS evaluation of thyme (*Thymus vulgaris* L.) oil composition and variations during the vegetative cycle [J]. *J Pharm Biomed Anal*, 2002, 29: 691-700.
- [6] Sadtler. *The Sadtler Standard Gas Chromatography Retention Index Library* [M]. Philadelphia: Sadtler Research, Laboratories, 1985.
- [7] Raina V K, Srivastava S K, Syamasunder K V. Essential oil composition of *Asarum calamus* L. from the lower region of the Himalayas [J]. *Flavour Fragr J*, 2003, 18: 18-20.
- [8] Siemieć L, Popławski J, Łozowicka B, et al. ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectral analysis of (*E*)-asarone and its isomers [J]. *Magn Reson Chem*, 2000, 38: 1037-1038.
- [9] Shama J D, Dandiya P C, Baxter R M, et al. Pharmacodynamic effects of asarone and β -asarone [J]. *Nature*, 1961, 192: 1299-1300.
- [10] Ascencio H, Maria L L, Geman C, et al. Inhibition of lipid synthesis and secretion in long-term cultures of adult rat hepatocytes by α -asarone [J]. *Planta Med*, 1993, 59: 121-124.

利川贝母非生物碱成分的研究

皮慧芳, 阮汉利, 张勇慧, 吴继洲*

(华中科技大学同济医学院药学院, 湖北 武汉 430030)

利川贝母 *Fritillaria lichuanensis* P. Li et C. P. Yang 为贝母属一新种, 产于湖北利川、恩施等县海拔 1 000~1 800 m 的山坡上, 其鳞茎民间早已作药, 国内外栽种贝母均为无性繁殖, 即用贝母的鳞茎作种, 不仅用种量大, 造成药材的浪费; 而且长久如此栽种, 还易引起品系的退化, 降低对病虫害的抵抗力, 产量也随之大幅度下降。为了变无性繁殖为有性繁殖, 湖北省利川市中药材公司根据利川贝母抗病力强、结实率高, 而湖北贝母产量大、只开花不结实等特点, 以利川贝母 *F. lichuanensis* 为父本, 湖北贝母 *F. hupehensis* 为母本, 人工授粉成功杂交, 培育出了杂交贝母。杂交贝母结实率高, 所结种子饱满, 发芽率高, 病虫害少, 能进行有性繁殖, 是贝母种植

技术的关键突破, 但杂交贝母的品质如何, 未见研究。为了评价杂交贝母的药用价值, 必须进行系统研究, 首先必须弄清杂交贝母与父本、母本之间的成分异同。鉴于母本湖北贝母的化学成分研究已比较清楚, 而父本利川贝母的化学成分研究尚未见报道, 笔者主要对杂交贝母的父本利川贝母进行化学成分研究。现已从利川贝母鳞茎非生物碱部分分得 6 个化合物经理化常数和光谱分析 (IR、MS、¹H-NMR、¹³C-NMR) 鉴定其结构, 分别为 cholest-5-en-3-ol (3 β -hexadecanoate (I)、硬脂酸 (II)、软脂酸 (III)、对映-贝壳杉烷-16 β -17-二醇 (*ent*-kauran-16 β -17-diol, IV)、 β -谷甾醇 (V)、胡萝卜苷 (VI)。以上化合物均为首次从本植物中分离得到, 化合物 I 系首次从