

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* form *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] Siergiejczyk L, Poplawski J, Lozowicka 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] Ascension 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

贝母属植物中分得。

1 仪器与试剂

用 X₄ 型显微熔点仪测定熔点, 温度计未校正; IR 光谱用 Micolet 306 型傅里叶变换红外光谱仪测定 (KBr 压片); 用 JEOL JMS-DX-300 型质谱仪测定 MS; 用 GE-Omega 600 型核磁共振仪测定 NMR, 以 TMS 为内标, 氘代氯仿为溶剂。薄层色谱硅胶 H 和柱色谱硅胶 (160~200 目) 均为青岛海洋化工厂产品。展开剂为石油醚-醋酸乙酯和醋酸乙酯-甲醇系统, 显色剂为 5% 磷钼酸乙醇溶液。药材由湖北省利川市中药材公司彭德太同志提供并鉴定。

2 提取和分离

利川贝母药材粗粉 7 kg, 乙醇回流提取, 得总浸膏 247 g。浸膏用 2% HCl 溶液研溶后, 残膏用水饱和的 EtOAc 研溶, 合并 EtOAc 提取液, 回收 EtOAc 得浸膏 25 g; EtOAc 部分浸膏反复进行硅胶柱色谱, 用石油醚-EtOAc 系统和 EtOAc-MeOH 系统梯度洗脱, 得到化合物 I~VI。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色颗粒 (EtOAc), mp 80~81.5 °C。HREMS 确定分子式为 C₄₅H₈₀O₂₀。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 450, 1 741, 1 631, 1 300-1 150, 2 970, 2 850, 1 460, 1 380, 720。¹H-NMR (CDCl₃) δ 5.37 (1H, m, C=C-H), 4.60 (1H, m, H-3), 0.68 (3H, s, CH₃-18), 1.02 (3H, s, CH₃-19), 0.93 (3H, d, CH₃-21), 0.87 (3H, d, CH₃-26), 0.85 (3H, d, CH₃-27), 0.89 (3H, t, CH₃-29), 2.26 (2H, t, CH₂-2), 1.98 (2H, m, CH₂-3), 1.45 (2H, m, CH₂-14), 1.25 (22H, m, CH₂-5 $\rightarrow$ CH₂-15), 0.84 (3H, t, CH₃-16)。¹³C-NMR δ 173.29 (C=O), 139.7, 122.5 (C=C), 其余信号皆在高场区。FAB-MS m/z : 745 [M+H+Glycerin]⁺, 255 [M-397]⁺, 397 [M-255]⁺, 185, 150, 93, 79,

55。EIMS m/z : 652 [M]⁺, 397 [M-255]⁺, 396 [M-256]⁺, 382, 354, 296, 288, 213, 160, 120, 81, 71。

取 I 约 3 mg 于 500 mL 烧瓶中, 加 2 mL 5% NaOH-MeOH, 水浴加热回流 30 min 后, 加 10 mL H₂O 稀释, 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。以上数据与文献报道一致^[1], 故确定化合物 I 为 cholest-5-en-3-ol (3 β -hexadecanoate)。

化合物 II: 白色颗粒 (EtOAc), mp 46~48 °C。IR、FAB-MS、¹H-NMR 数据与文献报道一致^[2], 故确定化合物 II 为硬脂酸。

化合物 III: 白色半球状结晶 (EtOAc), mp 48~50 °C。III 和软脂酸标准品混合熔点不下降, 薄层谱 R_f 值、IR、MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与软脂酸一致, 确定化合物 III 为软脂酸。

化合物 IV: 无色针晶 (EtOAc), mp 188~189 °C。IV 和 ent-kauran-16 β -17-diol 对照品混合熔点不下降, 薄层色谱 R_f 值、IR、MS、¹H-NMR、¹³C-NMR 数据与 ent-kauran-16 β -17-diol 一致, 确定化合物 IV 为 ent-kauran-16 β -17-diol。

化合物 V: 无色针晶 (EtOAc), mp 135~137 °C。与 β -谷甾醇对照品比较, mp 相同, TLC 的 R_f 值一致, 确定化合物 V 为 β -谷甾醇。

化合物 VI: 白色颗粒, mp 298~301 °C。与胡萝卜苷对照品比较, mp 相同, TLC 的 R_f 值一致, 确定化合物 VI 为胡萝卜苷。

References

- [1] Baguet E. Simultaneous quantification of free and esterified cholesterol extracted from plasma by ¹³C-NMR spectroscopy [J]. *Analysis*, 1999, 27(10): 876-881.
- [2] Cong P Z, Su K M. *Handbook of Analysis Chemistry* (分析化学手册) [M]. 2nd ed. Vol 9. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.

吐烟花化学成分研究

方玉春, 商红强, 崔承彬, 顾谦群*

(中国海洋大学海洋药物研究所, 山东 青岛 266003)

吐烟花是荨麻科吐烟花属植物 *Pellionia repens*

(Lour.) Merr., 分布于海南、广东、云南等地^[1]。在

* 收稿日期: 2004-03-05

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (39825126)

作者简介: 方玉春 (1966-), 男, 副教授, 主要从事药物开发研究工作。Tel: (0532) 2032065 E-mail: chuntianyou@yahoo.com.cn