

MAT-711型质谱仪测定;薄层色谱用硅胶为青岛海洋化工厂出品。

2 提取和分离

番薯毛状根冷冻干燥后粉碎成细粉,以95%乙醇热提并浓缩成浸膏。所得醇提取物依次以石油醚、醋酸乙酯、无水乙醇及70%乙醇萃取得到多个部位。将醋酸乙酯提取部位采用制备性TLC分离,以环己烷-醋酸乙酯(1:2)为展开剂,按紫外灯显示的暗带将板层切割成6个部位,取第4部位再进行制备性TLC分离,以醋酸乙酯-甲醇-氨水(8.5:1.5:1)为展开剂,得到2个单体(I和II),经氯仿-丙酮反复重结晶,分别得化合物I和II。

3 结构鉴定

化合物I:白色针状结晶,分子式 $C_{10}H_8O_4$, mp 202~204℃。HREI-MS m/z (%):192.042 0(M^+ , 100, 计算值:192.042 3), 177(56, $M-15$), 164(19, $M-28$), 149(47, $M-15-28$), 121(15, $M-15-2\times 28$), 79(15), 69(12)。 1H -NMR($CDCl_3$) δ :7.60(1H, d, $J=9.32$ Hz, H-4), 6.92(1H, s, H-5), 6.85(1H, s, H-8), 6.27(1H, d, $J=9.56$ Hz, H-3), 6.15(1H, br. s, 7-OH), 3.96(3H, s, 6- CH_3O)。 ^{13}C -NMR($CDCl_3$) δ :161.46(C-2), 150.21(C-9), 149.64(C-7), 143.96(C-6), 143.32(C-4), 113.39(C-5), 111.47(C-10), 107.42(C-3), 103.15(C-8), 56.39(6- CH_3)。以上光谱数据与文献报道的6-甲氧基-7-羟基香豆精相符^[5,6]。

化合物II:白色针状结晶,分子式 $C_9H_6O_3$, mp 231~233℃。HREI-MS m/z (%):162.032 0(M^+ , 100, 计算值:162.031 7), 134(82, $M-28$), 105(18,

$M-57$), 97(11), 81(12), 78(16), 71(20), 69(17)。 1H -NMR(Me_2CO-d_6) δ :9.48(1H, s, 7-OH), 7.87(1H, d, $J=9.56$ Hz, H-4), 7.52(1H, d, $J=8.56$ Hz, H-5), 6.84(1H, dd, $J=8.56, 2.24$ Hz, H-6), 6.75(1H, d, $J=2.52$ Hz, H-8), 6.17(1H, d, $J=9.56$ Hz, H-3)。 ^{13}C -NMR(Me_2CO-d_6) δ :162.03(C-7), 161.05(C-2), 157.00(C-9), 144.73(C-4), 130.47(C-5), 113.78(C-6), 112.95(C-10), 112.85(C-3), 103.31(C-8)。以上光谱数据与文献报道的7-羟基香豆精^[5,6]相符。

致谢:西蒙I号番薯原植物由山东师范大学生物系张慧娟教授惠赠;番薯毛状根由本室尤勇等培养;质谱、核磁由本院仪器中心代测。

References:

- [1] Xiang R D, Ding J H, Han Y, *et al.* Studies on the chemical constituents of sweet potato introduced from Brazilian [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1994, 25(4): 179-181.
- [2] Xu J H, Chen Y Q, Wu G T, *et al.* An experimental study on the anti-cancer effects of stems and leaves of sweet potato Simon I [J]. *J Fujian Med Univ* (福建医科大学学报), 1997, 21(1): 20-22.
- [3] Yuan S Q, You Y, Zhou Y H, *et al.* Studies on the chemical constituents of the hairy roots of *Ipomoea batatas* Lam. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2001, 32(Suppl): 30-31.
- [4] Yuan S Q, Zhao Y M, You Y. Studies on the alkaloids of the hairy roots of *Ipomoea batatas* Lam. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2004, 39(10): 818-820.
- [5] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry—Analysis of NMR Spectrum* (分析化学手册·核磁共振谱分析) [M]. Vol VI. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [6] Cong P Z, Li S Y. *Mass Spectroscopy of Organic Natural Products* [M]. Beijing: China Medico-Pharmaceutical Science and Technology Publishing House, 2003.

山蜡梅叶的化学成分研究(I)

肖炳坤¹, 刘耀明², 冯淑香³, 黄荣清¹, 骆传环¹, 董俊兴¹

(1. 军事医学科学院放射医学研究所, 北京 100850; 2. 江中制药集团, 江西 南昌 330006;

3. 江西中医学院, 江西 南昌 330006)

山蜡梅 *Chimonanthus nitens* Oliv. 为我国特有的蜡梅科蜡梅属植物, 药用部位为其干燥叶, 主要分布于江西德兴大茅山区、婺源怀玉山区及安徽徽州

山区齐云山一带, 为山坡、路旁、溪边、疏林中的野生品, 具有解表祛风、清热解毒之功效^[1]。当地民间称之为香风茶(安徽)、毛山茶(江西婺源), 习惯用叶泡

收稿日期: 2004-05-03

作者简介: 肖炳坤(1973—), 男, 江西高安人, 中药化学硕士, 助研, 从事天然产物活性成分研究。

Tel: (010)66931341 E-mail: xiaobk@sohu.com

茶饮以防治感冒。

目前对该属植物的基础研究很薄弱,为了探讨山蜡梅叶的活性成分,为开发其资源提供科学依据,本实验对其进行了化学成分研究,从中分离鉴定了5个化合物的结构,分别为 *d*-夏蜡梅碱(*d*-calycanthine, I)、*l*-蜡梅碱(*l*-chinonanthine, II)、6,7-二甲氧基香豆素(6,7-dimethoxycoumarin, III)、东莨菪内酯(scopoletin, IV)和 β -谷甾醇(β -sitosterol, V)。其中,化合物 I、II、IV、V 为首次从该植物中得到,化合物 III 为首次从蜡梅属植物中得到。

1 仪器和材料

VGZabspec 质谱仪(英国 Micromass 公司);JNM-ECA-400 超导 NMR 仪(日本电子株式会社),TMS 为内标,工作频率: $^1\text{H-NMR}$ 400 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$ 100 MHz;RY-1 熔点仪(天津市分析仪器厂);薄层色谱硅胶 H、GF₂₅₄(青岛海洋化工厂);改良碘化铋钾试剂。

原药材采自于江西婺源,经江西中医学院中药鉴定教研室褚小兰教授鉴定为蜡梅科植物山蜡梅 *C. nitens* Oliv.。

2 提取和分离

称取山蜡梅干燥叶 5 kg,用 95%乙醇回流提取,回收乙醇得浸膏 425 g,浸膏用水分散后用石油醚、氯仿、正丁醇分别萃取,得萃取物 112、86、80 g,氯仿萃取物部分经反复硅胶干柱色谱分离,用氯仿-甲醇系统进行梯度洗脱,得化合物 I (65 mg)、化合物 II (28 mg)、化合物 III (56 mg)、化合物 IV (34 mg)、化合物 V (65 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:无色小方晶(甲醇),mp 225~227 °C,改良碘化铋钾试剂检测呈阳性, $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_4$ 。EI-MS(m/z , %):346(M^+ , 100),331($\text{M}-\text{CH}_3$, 2),302($\text{M}-\text{C}_2\text{H}_6\text{N}$, 16),288($\text{M}-\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$, 28),245(288- $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$, 25),231(288- $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}$, 62),130(231- $\text{C}_7\text{H}_3\text{N}$, 18)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 6.99 (2H, d, $J=8$ Hz, H-4, 4'), 6.80 (2H, t, $J=8, 8$ Hz, H-6, 6'), 6.53 (2H, t, $J=8, 8$ Hz, H-5, 5'), 6.26 (2H, d, $J=8$ Hz, H-7, 7'), 4.56 (2H, br, $2\times\text{NH}$), 4.30 (2H, d, $J=4$ Hz, H-6a, 6a'), 3.13 (2H, d, t, $J=13, 5$ Hz, H-2, 2'), 2.60 (2H, dd, $J=12, 5$ Hz, H-2, 2'), 2.40 (6H, s, $2\times\text{NH}_3$), 2.25 (2H, dd, $J=12, 4$ Hz, H-3, 3'), 1.28 (2H, d, t, $J=13, 4$ Hz, H-3, 3')。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 145.3 (C-7a, 7a'),

126.4 (C-4, 4'), 124.9 (C-3b, 3b'), 124.3 (C-6, 6'), 116.2 (C-5, 5'), 111.9 (C-7, 7'), 70.9 (C-8a, 8a'), 46.4 (C-2, 2'), 42.5 ($2\times\text{NCH}_3$), 35.8 (C-3a, 3a'), 31.6 (C-3, 3')。MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道 *d*-夏蜡梅碱数据一致^[2~4],推断该化合物为 *d*-夏蜡梅碱。

化合物 II:白色柱状结晶(丙酮),mp 187~189 °C,改良碘化铋钾试剂检测呈阳性, $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_4$ 。EI-MS(m/z , %):346(M^+ , 2),245(3),174($\text{M}/2+\text{H}$, 29),73($\text{M}/2, 55$),172(173-H, 100),171(21),130($\text{M}/2-\text{CH}_2\text{NCH}_3$, 37)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.19 (2H, d, $J=7$ Hz, H-4, 4'), 6.99 (2H, d, $J=7, 7$ Hz, H-6, 6'), 6.67 (2H, t, $J=7$ Hz, H-5, 5'), 6.55 (2H, d, $J=7$ Hz, H-7, 7'), 4.35 (2H, br, $2\times\text{NH}$), 4.28 (2H, s, H-8a, 8a'), 2.31 (6H, s, $2\times\text{NCH}_3$), 2.02~2.13 (2H, m), 2.44~2.62 (6H, m)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 150.7 (C-7a, 7a'), 133.5 (C-3b, 3b'), 128.1 (C-6, 6'), 124.5 (C-4, 4'), 118.7 (C-5, 5'), 109.3 (C-7, 7'), 85.3 (C-8a, 8a'), 63.4 (C-3a, 3a'), 52.8 (C-2, 2'), 37.4 ($2\times\text{NCH}_3$), 35.8 (C-3, 3')。MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道 *l*-蜡梅碱数据一致^[2,3,5],推断该化合物为 *l*-蜡梅碱。

化合物 III:无色针状结晶(醋酸乙酯),mp 138~140 °C,紫外光下显示强烈的蓝色荧光, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4$ 。EI-MS(m/z , %):206(M^+ , 100),191($\text{M}-\text{CH}_3$, 49),178($\text{M}-\text{CO}$, 20),163($\text{M}-\text{CH}_3-\text{CO}$, 41),135($\text{M}-\text{CH}_3-2\text{CO}$, 21),120($\text{M}-2\text{CH}_3-2\text{CO}$, 12),107(135-CO, 17),92(12)。 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 7.63 (1H, d, $J=10.5$ Hz, H-4), 6.86 (1H, s, H-5), 6.85 (1H, s, H-8), 6.30 (1H, d, $J=10.5$ Hz, H-3), 3.93 (3H, s, 6-OCH₃), 3.96 (3H, s, 7-OCH₃)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 161.5 (C-2), 152.9 (C-7), 150.1 (C-8a), 146.4 (C-6), 143.4 (C-4), 113.6 (C-4a), 111.5 (C-3), 108.0 (C-5), 100.0 (C-8), 56.5 (7-OCH₃), 56.4 (6-OCH₃)。MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道 6,7-二甲氧基香豆素一致^[2,6],推断该化合物为 6,7-二甲基香豆素。

化合物 IV:浅黄色针状结晶(甲醇),mp 202~204 °C,紫外光下显示强烈的蓝色荧光, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$ 。EI-MS(m/z , %):192(M^+ , 100),177($\text{M}-\text{CH}_3$, 71),164($\text{M}-\text{CO}$, 41),149($\text{M}-\text{CO}-\text{CH}_3$, 60),135

(164-CHO, 3), 121(149-CO, 30), 107(135-CO, 5), 92(5), 79(107-CO, 27), 69(59)。¹H-NMR(400 MHz, CD₃OD) δ: 7.83(1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-4), 7.09(1H, s, H-5), 6.75(1H, s, H-8), 6.19(1H, d, *J* = 9.4 Hz, H-3), 3.89(3H, s, 6-OCH₃)。 ¹³C-NMR(100 MHz, CD₃OD) δ: 164.0(C-2), 152.9(C-7), 151.4(C-8a), 147.0(C-6), 146.1(C-4), 112.6(C-3), 112.5(C-4a), 109.9(C-5), 103.9(C-8), 56.6(OCH₃-6)。MS, ¹H-NMR和¹³C-NMR数据与文献报道东莨菪内酯一致^[2,7], 推断该化合物为东莨菪内酯。

化合物V: 白色片状结晶(醋酸乙酯), mp 137~139 °C, Lieberman-Burchard 反应呈阳性, EI-MS(*m/z*, %): 414(M⁺), 397(M⁺ - OH), 396(M⁺ - H₂O)。TLC与β-谷甾醇对照品R_f一致, 且测混合熔点不下降, 推断该化合物为β-谷甾醇。

References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 1977.
- [2] Cong P Z. *Application of Mass Spectroscopy in Organic Chemistry of Natural Products* (质谱学在天然有机化学中的应用) [M]. Beijing: Science Press, 1987.
- [3] Tokyama T, Daly J W. Steroidal alkaloids (batrachotoxins and 4β-hydroxybatrachotoxin), "indole alkaloids" (calycanthine and chimonanthine) and a piperidinyldipyrindine alkaloid (noranabasamine) in skin extracts from the Colombian poison-dart *Frogphylobates terribilis* (Dendrobatidae) [J]. *Tetrahedron*, 1983, 39(1): 41-47.
- [4] Zhao H R, Ji Q F, Wang M S, et al. Studies on constituents of roots of *Chimonanthus praecox* [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 1993, 24(2): 76-77.
- [5] Hall E S, Mccapra F, Scott A I. Biogenetic-type synthesis of the calycanthaceous alkaloids [J]. *Tetrahedron*, 1967, 23(10): 4131-4142.
- [6] Yang X W, Wang J Y, Yan Z G, et al. Studies on the coumarin constituents of four species in Genus *Angelica* from Changbai mountain [J]. *J Chin Mater Med* (中药材), 1994, 17(4): 30-32.
- [7] Wei H, Peng W, Mao Y M, et al. Studies on chemical constituents in the fruit of *Canarium album* Raeusch [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1999, 24(7): 421-423.

一口盅挥发油成分的GC-MS分析

郭庆梅¹, 杨秀伟^{1,2*}

(1. 北京大学药学院 天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100083; 2. 北京大学医药卫生分析中心, 北京 100083)

一口盅为桃金娘科桉属植物蓝桉 *Eucalyptus globulus* Labill. 的干燥成熟果实。蓝桉的叶和果实均入药, 具有疏风散热, 抑菌消炎, 防腐止痒的功能, 用于预防流行性感、流行性脑脊髓膜炎, 治疗上呼吸道感染、咽喉炎、支气管炎、肺炎; 外用治疗烧烫伤、蜂窝组织炎^[1]。蓝桉的叶和果实中富含挥发油, 有关叶挥发油成分的研究已有详细报道^[2], 并且对其抗菌活性进行了研究^[3,4]; 而果实挥发油成分仅有简单描述^[1]。本实验采用气相色谱-质谱联用仪对一口盅挥发油进行了分析, 为进一步合理开发提供科学依据。

1 实验部分

1.1 材料: 蓝桉果实于2001年8月采自江西省井冈山, 经北京大学药学院陈虎彪教授鉴定, 凭证标本存于北京大学天然药物及仿生药物国家重点实验室。

1.2 挥发油的提取: 将一口盅干燥成熟样品粉碎, 按《中华人民共和国药典》2000年版附录XD水蒸气蒸馏法提取挥发油, 用无水硫酸钠干燥后得淡黄

色油物, 出油率为2.82%。

1.3 仪器与条件: 美国Finnigan公司TRACE GC-MS气相色谱-质谱联用仪。色谱柱为DB-1, 石英毛细管色谱柱(30 mm×0.25 mm, 0.5 μm)。程序升温, 60 °C(3 min)~240 °C(5 °C/min); 进样口温度280 °C; 载气为高纯氦气, 载气流量1.0 μL/min; 进样量: 0.6 μL; 分流比70:1。质谱离子源: EI; 电子能量70 eV; 离子源温度: 200 °C; 加速电压: 200 eV; 扫描质量范围: 30~400 amu。

分析结果通过Xcalibur工作站检索NIST标准质谱图库, 并结合有关文献人工谱图^[3]解析, 确认所分析出的挥发油中各组分。通过Xcalibur工作站数据处理系统, 按峰面积归一化法计算化学成分的质量分数。

2 结果与讨论

2.1 在气相色谱图0.00~31.43 min测出70个峰, 认定了32个峰, 其名称和质量分数列于表1。

收稿日期: 2004-08-18

作者简介: 郭太梅(1968-), 女, 山东人, 博士研究生, 研究方向为生物活性天然物质与生物转化。

Tel: (010)82801569 Fax: (010)62070317 E-mail: xwyang@mail.bjmu.edu.cn

* 通讯作者