

葡萄糖苷。

化合物Ⅳ：白色粉末，易溶于甲醇。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 325, 1 595, 1 510。ESI-MS m/z : 545 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ 。 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据见表1。以上数据与文献一致^[5]，鉴定其结构为落叶松脂醇-4- O - β -D-葡萄糖苷。

References:

[1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Pub-

lishers, 1999.

- [2] Li T Z, Zhang W D, Gu Z B, et al. Studies on the lignans from *Patrinia scabra* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 2003, 38(7): 520-522.
- [3] Takeshi D. The constituents of *Eucommia ulmoides* Oliv. I. Isolation of (+)-medioresinol di- O - β -D-glucopyranoside [J]. *Chem Pharm Bull*, 1983, 31(9): 2993-2997.
- [4] Sansei N, Sueo H, Isao I. Matairesinol-4, 4'- O - β -D-glucopyranoside from *Trachelospermum asiaticum* var. *intermedium* [J]. *Can J Chem*, 1973, 51(7): 1050-1052.
- [5] Masataka S, Masao K. Characterization of lariciresinol glucosides from *Osmanthus aslaticus* [J]. *Heterocycles*, 1993, 36(1): 117-121.

阿尔泰狗娃花的化学成分研究

刘清华, 杨峻山*

(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)

阿尔泰狗娃花蒙名巴嘎-浩宁、尼敦其其格、鲁格冲，为菊科植物狗娃花属植物阿尔泰狗娃花 *Heteropappus altaicus* (Willd.) Novopokr. 的干燥头状花序^[1]。分布于内蒙古全区各地，资源十分丰富。其味甘、苦，性凉、淡、涩轻，功能为杀虫、清热、解毒，主治传染性热病、肝胆火旺、天花、麻疹、疱疹疮疖、血瘀病、瘟病之功效^[2]。近年来，国外学者对该植物的全草化学成分作了许多研究^[3~5]，并对其单体化合物的药理活性也作了研究。为进一步开发蒙医药资源，为阿尔泰狗娃花建立行之有效的质量监控标准，本实验从花的化学成分入手，对其进行研究。

1 材料与方法

1.1 仪器和试剂：Fisher-Johns 显微熔点测定仪；Philips PYE Unicam Pu8800 型紫外光谱仪；Perkin-Elmer 983G 红外光谱仪 (KBr 压片)。LCQ-1700 型电喷雾质谱仪和 VGZAB-2F 型质谱仪；Burcker AM-500 和 Inova-500 型核磁共振仪。

柱色谱硅胶、薄层硅胶为青岛海洋化工厂产品，聚酰胺为湖南澧县一中试剂厂生产，Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。实验所有试剂均为分析纯。显色剂为 10% 硫酸乙醇溶液或碘蒸气。

1.2 药材来源及鉴定：阿尔泰狗娃花的头状花由笔者采自内蒙古兴安盟突泉县，经中国医学科学院药用植物研究所连文琰教授鉴定，符合《中华人民共和

国卫生部药品标准》蒙药分册规定。

1.3 提取与分离：取阿尔泰狗娃花干燥花 700 g，95% 乙醇回流提取 3 次，减压浓缩，得浸膏 150 g；浓缩物用 3 倍量硅胶 (100~200 目) 拌样，用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、丙酮、甲醇、水顺次洗脱，再将各部分进行硅胶柱色谱分离、聚酰胺柱色谱分离及 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱分离，从氯仿部分得甾醇 (stigmasterol, V) 20 mg、 β -谷甾醇 (β -sterol, VI) 10 mg 和胡萝卜苷 (daucosterol, VII) 60 mg，从醋酸乙酯部分得芹菜素 (apigenin, I) 50 mg、山柰酚 (kaempferol, II) 50 mg、槲皮素 (quercetin, III) 60 mg、芹菜素-7- β -D-葡萄糖苷 (apigenin-7- β -D-glucoside, IV) 57 mg。

2 结果与分析

化合物 I：黄色粉末，mp 345~347 °C。盐酸-镁粉反应显红色，喷三氯化铝后呈黄色荧光。根据以上理化性质及 UV、IR、EI-MS、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据，对照文献鉴定化合物 I 为芹菜素^[6]。

化合物 II：黄色固体，mp 267~269 °C。盐酸-镁粉反应显红色，喷三氯化铝后呈黄色荧光。IR、UV、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 光谱与文献报道的山柰酚的光谱数据一致^[7]，故鉴定该化合物为山柰酚。

化合物 III：黄色固体，mp 313~315 °C。盐酸-镁粉反应显红色，喷三氯化铝后呈黄色荧光。根据以上

收稿日期：2004-07-07

作者简介：刘清华 (1975-)，女，内蒙古人，现就读中国协和医科大学，攻读博士学位，从事天然产物研究与开发。

Tel: (010) 62899739 E-mail: Liucathy1975@yahoo.com.cn

* 通讯作者 Tel: (010) 62899707 E-mail: Junshanyang@hotmail.com

理化性质及 IR、EI-MS、 ^1H -NMR 和 ^{13}C -NMR 数据, 对照文献, 鉴定化合物 III 为槲皮素^[7]。

化合物 IV: 淡黄色针状结晶, mp 233~214 °C。盐酸-镁粉反应显红色, Molish 反应阳性。分子式 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_{10}$ 。FAB-MS m/z : 433 $[\text{M}+1]^+$; ^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 12.05 (1H, s, OH-5), 10.38 (1H, OH-4'), 7.96 (2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.94 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.85 (1H, s, H-3), 6.82 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-8), 6.43 (1H, d, $J=2.0$ Hz, H-6)。 ^{13}C -NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 164.9 (C-2), 103.8 (C-3), 182.7 (C-4), 162.8 (C-5), 100.2 (C-6), 163.7 (C-7), 95.5 (C-8), 157.6 (C-9), 106.0 (C-10), 121.7 (C-1'), 129.3 (C-2', 6'), 116.7 (C-3', 5'), 161.8 (C-4'), 100.6 (C-1''), 73.8 (C-2''), 77.1 (C-3''), 70.3 (C-4''), 77.8 (C-5''), 61.3 (C-6'')。根据以上理化性质及光谱数据, 对照文献鉴定化合物 IV 为芹菜素-7- β -D-葡萄糖苷^[8]。

化合物 V: 无色针状结晶, mp 178~180 °C。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 420, 2 950, 2 930, 2 860, 1 453, 1 380, 1 058, 965。EI-MS m/z (%): 412 $[\text{M}]^+$ (100), 379 (19), 369 (23), 351 (35), 300 (44), 283 (8), 271 (57), 255 (89), 229 (15), 213 (32), 159 (46)。与豆甾醇对照品比较, Rf 值相同, 混合熔点不下降, IR 同图一致, 鉴定化合物为豆甾醇。

化合物 VI: 无色针状结晶, mp 135~137 °C, 与 β -谷甾醇对照品做 TLC 比较, 两者 Rf 值相同, 分析斑点不分离, 其红外数据与文献报道的 β -谷甾醇一致。证明化合物 VII 为 β -谷甾醇。

化合物 VII: 白色粉末, mp 286~288 °C。Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 400, 2 930, 2 860, 1 460, 1 370, 1 070 1 020。与胡萝卜苷对照品 TLC 展开, Rf 值相同, 混合后熔点不下降, IR 同图一致。由以上结果确定此化合物为胡萝卜苷。

References:

- [1] Bai Y Q. *Chinese Medicinal Encyclopedia—The Mogonlian Medicine* (中国医学百科全书·蒙医学) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1990.
- [2] Ma Y Q, F X Q. *The Innermongolian Plant Annals* (内蒙古植物志) [M]. Huhhot: Innermongolian People's Publishing House, 2000.
- [3] Bohlmann B, Bader G, Frank G, et al. Immunomodulatory and antitumor effects of triterpenoid saponins [J]. *Pharmazie*, 1997, 52(12): 953-957.
- [4] Bader G, Seibold M, Tintelnit K, et al. Cytotoxicity of triterpenoid saponins. Part 2. Relationships between the structures of glycosides of polygalacic acid and their activities against pathogenic candida species [J]. *Pharmazie*, 2000, 55(1): 72-74.
- [5] Bader G, Tuja D, Wray V, et al. Flavonol glycosides from *Heteropappus altaicus* and *H. biennis* [J]. *Planta Med*, 1993, 59(3): 284-285.
- [6] Hildebert W, Vedantha M C. ^{13}C -NMR-Spektren Natürlicher vorkommender flavonoide [J]. *Tetrahedron Lett*, 1976, 21: 1799-1802.
- [7] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry—NMR Analysis* (分析化学手册·核磁共振波谱分析) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [8] Wang J X, Hou J N. Studies on the chemical constituents of the flowers of *Ligustrum lucidum* Ait. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1990, 15(3): 40-42.

化州柚中香豆素成分的研究

古淑仪, 宋晓虹, 苏薇薇

(中山大学生命科学院, 广东 广州 510275)

化州柚 *Citrus grandis* (L.) Osbeck var. *tomentosa* Hort. 又称化州仙橘, 系芸香科柑橘属植物, 为柚 *C. grandis* (L.) Osbeck 的栽培变种, 主产于广东化州, 是广东的地道药材。化州柚的未成熟或近成熟的干燥外层果皮经加工即为中药化橘红, 习称“毛橘红”, 具有化痰、理气、健胃、消食之功效, 用

于治疗胸中痰滞, 咳嗽气喘, 呕吐呃逆, 饮食积滞等症^[1]。目前对化州柚的化学成分研究主要集中于其外层果皮的挥发油中、黄酮类及多糖成分的研究。柑橘属植物是富含香豆素的一类植物, 但对化州柚的香豆素类成分, 除异欧前胡素 (isoimperatorin)^[2] 和佛手柑内酯 (bergapten)^[3] 外, 其他均未见报道。笔

收稿日期: 2004-07-03

作者简介: 苏薇薇 (1959—), 女, 教授, 药学博士, 在核心期刊发表论文 70 余篇, 出版专著 3 本。

Tel: (020) 84110808 E-mail: lssww@zsu.edu.cn