

(C-12a), 45.8 (C-13), 131.1 (C-14a); EM-MS ( $m/z$ ): 386.7 [(M+1)<sup>+</sup>]; 氢谱、碳谱和质谱数据与文献[4]对照, 确定化合物 V 为  $\alpha$ -别隐品碱。

化合物 VI: 白色柱状结晶(醋酸乙酯), mp 157~158 °C; <sup>1</sup>H-NMR (TMS/CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.95 (1H, s, H-C<sub>1</sub>), 6.63 (1H, s, H-C<sub>4</sub>), 6.91 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-C<sub>11</sub>), 6.79 (1H, d,  $J$  = 7.8 Hz, H-C<sub>12</sub>), 5.94 (2H, s, -OCH<sub>2</sub>O-), 3.85 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-C<sub>9</sub>), 3.78 (3H, s, OCH<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>), 1.87 (3H, s, -NH<sub>3</sub>), 3.74 (3H, m), 3.30 (2H, m), 2.50 (3H, m); <sup>13</sup>C-NMR (TMS/CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 109.2 (C-1), 145.9 (C-2), 147.9 (C-3), 110.3 (C-4), 135.8 (C-4a), 32.2 (C-5), 41.1 (N-CH<sub>3</sub>), 57.4 (C-6), 50.1 (C-8), 128.4 (C-8a), 151.5 (C-9), 147.3 (C-10), 110.5 (C-11), 127.6 (C-12), 129.4 (C-12a), 46.1 (C-13), 132.7 (C-1a); IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 1 646 (C=O), 1 485, 1 285; EM-MS ( $m/z$ ): 370 [(M+1)<sup>+</sup>]; 氢谱、碳谱和质谱数据与文献[7]对照, 确定化合物 VI 为隐品巴马亭。

化合物 VII: 白色针状结晶(氯仿-丙酮), mp 198~200 °C; <sup>1</sup>H-NMR (TMS/CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 6.97 (1H, s, -OH), 6.84 (1H, d,  $J$  = 8.1 Hz, H-C<sub>8</sub>), 6.82 (1H, d,  $J$  = 8.1 Hz, H-C<sub>9</sub>), 6.64 (1H, m, H-C<sub>3</sub>), 3.16 (1H, m), 3.08 (1H, m), 3.00 (2H, m), 2.66 (1H,

m), 2.54 (3H, s, -NCH<sub>3</sub>), 3.91 (3H, s, -OCH<sub>3</sub>), 6.09 (1H, d), 5.95 (1H, d), 2.47 (2H, m); <sup>13</sup>C-NMR (TMS/CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$ : 118.5 (C-1), 140.6 (C-2), 146.1 (C-3), 107.6 (C-4), 127 (C-4a), 29 (C-5), 53 (C-6), 43 (-NCH<sub>3</sub>), 62 (C-7a), 35 (C-8), 128 (C-8a), 119 (C-9), 111 (C-10), 148 (C-11), 143 (C-12), 114 (C-12a), 129 (C-1a), 100.2 (-OCH<sub>2</sub>O), 56.3 (-OCH<sub>3</sub>), 氢谱和碳谱数据与文献[8]对照一致, 确定化合物 VII 为球紫堇碱。

## References:

- [1] Zhao X M. *Compendium of Materia Medica Gleaning* (本草纲目拾遗) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1983.
- [2] Ch P (中国药典) [S]. Vol II. 2000.
- [3] Liu X Z, Yang M H, Yu D Q. Study on the alkaloids of *Corydalis decumbens* [J]. *Chin Pharmacol Bull* (中国药理学通报), 1979, 14(8): 370-371.
- [4] Liao J, Liang W Z, Tu G S. Isolation and identification of eleven tertiary alkaloids in *Corydalis decumbens* [J]. *Acta Pharmacol Sin* (中国药理学报), 1995, 4(2): 57-61.
- [5] Liu C, Zhao S X. Study on the chemical constituents of *Corydalis humosa* Migo [J]. *J China Pharm Univ* (中国药科大学学报), 199, 20(5): 261-265.
- [6] Guinaudeau H, Shanmma M. The protopine alkaloids [J]. *J Nat Prod*, 1982, 45(3): 237-246.
- [7] Du F L, Chen S H, Yang C M, et al. Study on the chemical constituents of *Eomecon chinantha* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1993, 24(4): 177-179.
- [8] Shafiee A, Ghanbarpour A, Lalezari I, et al. Alkaloids of *Papaver Genus* M. Alkaloids of *Glaucium Vitellinum*, population isfahan [J]. *J Nat Prod*, 1979, 42(2): 174-178.

## 副萼紫薇的化学成分研究

姜旭<sup>1</sup>, 张荣平<sup>2\*</sup>, 赵昱<sup>3</sup>, 窦辉<sup>3</sup>

(1. 江苏大学生物与环境工程学院, 江苏 镇江, 212013; 2. 昆明医学院 药学院, 云南 昆明 650031;

3. 浙江大学药学院, 浙江 杭州 310031)

副萼紫薇 *Lagerstroemia calyculata* Kurz. 系千屈菜科紫薇属植物<sup>[1]</sup>, 千屈菜科全球约有 25 属 550 种, 广布于全世界, 主要分布于热带和亚热带地区, 尤以热带美洲为盛, 少数产温带和寒带。我国有 11 属约 47 种, 南北均有, 但以南部和西南部为多, 其中云南有 6 属 20 种。该属植物一些种类的木材坚硬、纹理通直、结构细致, 是珍贵的建筑装饰材料; 大多数种类的植物都有大而美丽的花, 常栽培作庭园观赏树; 有的种类在石灰岩石山可生长成乔木, 而且伐后萌蘖力强, 是绿化石灰岩石山的良好树种<sup>[2]</sup>。该属

植物民间药用较多, 有活血、止痛、消风、清热、解毒的功效<sup>[3]</sup>。笔者对未见化学成分报道的副萼紫薇进行了化学成分研究, 从中分离鉴定了 5 个化合物, 分别为: 二氢- $\beta$ -环除虫菊精(I)、芝麻素(II)、 $\beta$ -谷甾醇(III)、clauslactone-K(IV)和白桦脂酸(V), 这 5 个化合物均为首次从该植物中分离得到。

## 1 仪器和材料

熔点由国产 XRC-1 型显微熔点仪测定, 温度未校正; 旋光由 JASCO DIP-370 型数字式旋光仪测定; 红外光谱由 Bio-Rad TIS-135 型红外光谱仪

测定,溴化钾压片;紫外光谱由 UV-210A 型紫外光谱仪测定;质谱由 VG Auto-Spec-3000 质谱仪测定; $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$  谱用 Bruker AM-400 MHz 核磁共振仪测定,四甲基硅烷(TMS)为内标。柱色谱材料为青岛海洋化工厂生产的 100~200、200~300 目硅胶;薄层色谱材料为青岛海洋化工厂生产的硅胶 G 和 GF<sub>254</sub>型硅胶;Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。

副萼紫薇 *L. calyculata* Kurz. 采自云南省西双版纳热带植物园,经中国科学院昆明植物研究所鉴定。

## 2 提取分离

副萼紫薇的茎皮 2 kg,工业甲醇冷浸提取 3 次,依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取。将醋酸乙酯萃取部分(75 g)经硅胶柱色谱,以石油醚-丙酮溶剂系统梯度洗脱,得 5 个组分。组分 2(3.5 g)经反复硅胶柱色谱,依次用正己烷-丙酮、石油醚-醋酸乙酯洗脱,得化合物 II(74.6 mg)、III(130 mg)和 V(43.4 mg)。组分 5(9.9 g)经反复硅胶柱色谱,依次用石油醚-醋酸乙酯、二氯甲烷-甲醇洗脱,得化合物 I(96.9 mg)和 IV(26.2 mg)。

## 3 结构鉴定

化合物 I:无色针晶,TLC 显紫色斑点(硫酸)。红外光谱分别于 3 440、1 789、1 709 和 1 651  $\text{cm}^{-1}$  处有吸收峰,表明该化合物含有一个羟基,两个羰基和一个烯键结构。 $^{13}\text{C-NMR}$  谱显示 17 个碳信号,其中 2 个羰基碳信号( $\delta$ 178.3 和 170.9),一个末端双键碳信号( $\delta$ 142.6 和 108.7),以及 3 个甲基碳信号( $\delta$ 20.9 和 13.8),3 个亚甲基碳信号( $\delta$ 40.0,34.3 和 31.6),6 个次甲基碳信号( $\delta$ 78.4,76.0,69.5,56.3,53.6 和 40.5)和一个季碳信号( $\delta$ 42.6)。 $^1\text{H-NMR}$  谱显示 2 个末端烯氢( $\delta$ 4.88,1H,s 和  $\delta$ 4.43,1H,s)及 9 个甲基质子( $\delta$ 2.06,3H,s; $\delta$ 1.67,3H,d, $J=6.8$  Hz 和  $\delta$ 0.87,3H,s)的吸收峰,分别与  $^{13}\text{C-NMR}$  谱中的信号相对应。其 EIMS 于  $m/z$ :248 出现分子离子峰,推断化合物 I 为倍半萜骨架,可能的分子式为  $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_5$ 。研究表明其氢谱和碳谱数据与文献报道的二氢- $\beta$ -环除虫菊精相符<sup>[4]</sup>,故化合物 I 被鉴定为二氢- $\beta$ -环除虫菊精(dihydro- $\beta$ -cyclopyrethrosin)。

化合物 II:无色针晶,TLC 显褐色斑点(硫酸)。 $[\alpha]_D^{25}+59.4$ (c 0.47, $\text{CHCl}_3$ )。文献研究表明,其氢谱、碳谱数据与芝麻素相吻合,故鉴定为芝麻素(sesamin)<sup>[6]</sup>。

化合物 III:无色针晶(氯仿),TLC 显粉色斑点

(硫酸)。与  $\beta$ -谷甾醇标准品进行 TLC 对照,Rf 值一致,故确定该化合物为  $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)。

化合物 IV:无色油状物,TLC 显紫色斑点(硫酸)。其中  $^1\text{H-NMR}$  谱显示在  $\delta$ 6.28(1H,d, $J=9.5$  Hz)、7.64(1H,d, $J=9.5$  Hz,H-4)出现香豆素类化合物 3,4-位上一对 AB 型质子的特征双峰信号,表明该化合物属于香豆素类化合物。其紫外光谱于 205、250 和 258 nm 处有吸收,由文献<sup>[7]</sup>知该化合物是 7,8-二氧代香豆素。 $^1\text{H-NMR}$  出现 2 个芳香质子( $\delta$ 7.17,1H,d, $J=8.6$  Hz;6.86,1H,d, $J=8.6$  Hz),4 个烯氢质子( $\delta$ 7.64,1H,d, $J=9.5$  Hz;7.00,1H,s;6.28,1H,d, $J=9.5$  Hz;5.63,1H,m),3 个甲氧基质子( $\delta$ 3.99,3H,s),6 个甲基质子( $\delta$ 1.91,3H,s;1.84,3H,s),和 3 个连氧质子( $\delta$ 5.00,1H,m;4.71,2H,d, $J=4.4$  Hz)的吸收峰;而  $^{13}\text{C-NMR}$  共显示 20 个碳信号,其中两个羰基碳( $\delta$ 173.9 和 160.5),12 个烯碳( $\delta$ 154.7,148.2,148.1,143.6,136.8,136.0,130.0,123.4,122.7,113.9,113.6,110.3),1 个甲氧基碳( $\delta$ 61.4),1 个连氧亚甲基碳( $\delta$ 65.9),1 个连氧次甲基碳( $\delta$ 79.5)和 2 个甲基碳信号( $\delta$ 17.4 和 10.6)。经与文献对照,其氢谱、碳谱数据与 Clauslactone-K 相吻合,故化合物 IV 鉴定为 clauslactone-K<sup>[7]</sup>。

化合物 V:白色固体,TLC 显红色斑点(硫酸)。EI-MS 于  $m/z$ :456( $\text{M}^+$ )和 248( $\text{M}^+-207-1$ )、207( $\text{M}^+-248-1$ )出现分子离子峰及分别相应于羽扇豆烯类化合物的 C 环上  $\text{C}_8-\text{C}_{14}$  及  $\text{C}_9-\text{C}_{11}$  键断裂而产生的 C、D、E 环及 A、B 环部分的碎片离子峰;碎片峰  $m/z$ :189(207-18)表明在 A、B 环上连有羟基(一般在 3-位),而  $m/z$ :203(248-45)的碎片峰则表明 C、D、E 环部分连接有羧基,提示可能是白桦脂酸即 3-羟基-羽扇豆-20(29)-烯-28-酸。其氢谱和碳谱数据与文献值相符<sup>[8,9]</sup>,故化合物 V 鉴定为白桦脂酸(betulinic acid)。

## References:

- [1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae Agendae Academiae Sinicae Edit. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 52(2). Beijing: Science Press, 1983.
- [2] Li Y H. *List of Plants in Xishuangbanna* (西双版纳高等植物名录) [M]. Kunming: Yunnan People's Publishing House, 1996.
- [3] Wu Z Y. *The Compendium of New China (Xinhua) Herbal* (新华本草纲要) [M]. Vol 3. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1988.
- [4] Ahmed M. Microbial transformation of pyrethrosin [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64: 1098-1099.
- [5] Cong P Z, Su K M. *Analytical Chemistry Manual* (Ⅷ) (分析化学手册第九分册) [M]. Beijing: Chemical Industry

- Press, 2000.
- [6] Jaensch M, Jakupovic J, King R M, *et al.* Pyrones and other constituents from *Podolepis species* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28(12): 3497-3501.
- [7] Nakamura K, Takemura Y, Ju-ichi M, *et al.* Three new coumarins from *Clausena excavata* [J]. *Heterocycles*, 1998, 48(3): 549-553.
- [8] Sholichin M, Yamasaki K, Kasai R. <sup>13</sup>C Nuclear magnetic resonance of lupane-type triterpenes, lupeol, betulin and betulinic acid [J]. *Chem Pharm Bull*, 1980, 28: 1006-1008.
- [9] Robinson F P, Martel H. Betulinic acid from *Arbutus menziesii* [J]. *Phytochemistry*, 1970, 9: 907.

## 乌拉草挥发油化学成分的 GC-MS 研究

余克娇, 陈晓辉, 李 欣, 毕开顺\*

(沈阳药科大学药学院, 辽宁 沈阳 110016)

乌拉草 *Carex meyeriana* Kunth 是莎草科藁草属 *Carex* L. 多年生草本植物, 灰绿色, 主要产于黑龙江、吉林、内蒙古、四川等地<sup>[1,2]</sup>, 与人参、貂皮并称为“东北三宝”。乌拉草为主要原料制成的鞋垫、床垫, 具有祛寒除湿、活络止痛、抗菌等作用<sup>[3]</sup>, 适于足部疾患如脚癣、脚气等的预防和治疗<sup>[4]</sup>。此外, 长期使用对风湿、关节痛有辅助治疗的作用。乌拉草的化学成分主要为挥发油和黄酮类成分, 乌拉草挥发油具有较强的生理活性, 其中脂肪酸为其主要成分之一, 具有抗菌和抗真菌作用<sup>[5]</sup>, 因此, 开发乌拉草挥发油具有广阔的应用前景。目前, 国内外有关乌拉草挥发油成分的研究尚未见报道。本实验拟提取乌拉草中的挥发油, 用 GC-MS 联用技术对乌拉草中的挥发性成分进行分离测定, 并结合计算机检索技术对分离的化合物进行结构鉴定。

### 1 仪器与材料

GCMS-QP5050A 型气相色谱-质谱联用仪(日本岛津公司); CLASS-5000A 数据处理系统。氯仿为分析纯(沈阳化学试剂厂); 水为蒸馏水。

乌拉草采自吉林省, 经沈阳药科大学孙启时教授鉴定为 *C. meyeriana* Kunth 的全草。

### 2 方法和结果

2.1 乌拉草挥发油提取: 乌拉草经粉碎后, 过 40 目筛, 称取 80 g, 置 1 000 mL 圆底烧瓶中, 加 10 倍量蒸馏水, 按《中华人民共和国药典》2000 年版(一部)附录 XD 挥发油测定法进行, 连续蒸馏 9 h, 经无水硫酸钠干燥后得挥发油。挥发油为淡黄色油状物, 具有芳香气味, 将挥发油用适量氯仿溶解。

2.2 气相色谱-质谱条件: 气相色谱条件为 DB-1(30

m×0.25 mm, 0.25 μm) 弹性石英毛细管柱, 柱温: 初始温度 180 ℃, 保持 5 min, 以 6 ℃/min 升至 250 ℃, 保持 5 min。进样器温度 280 ℃, 检测器温度 280 ℃; 载气 He; 分流比 10:1; 进样量 0.4 μL; 体积流量 1 mL/min。质谱条件为电子轰击(EI)离子源, 电子能量 70 eV; 接口温度 230 ℃; 倍增电压 1 kV; 扫描质量范围为 33~500; NIST107 谱库。

2.3 结果: 按上述的 GC-MS 条件对乌拉草挥发油进行分析, 得总离子流图, 用峰面积归一化法确定各组分在挥发油中的质量分数。每个组分的质谱图经计算机质谱库检索, 结果见表 1。

表 1 乌拉草挥发油的化学成分分析

Table 1 Chemical constituents of volatile oil from *C. meyeriana*

| 峰号 | 化 合 物                 | 质量分数/% |
|----|-----------------------|--------|
| 1  | 反-3-壬烯-1-醇            | 1.59   |
| 2  | 月桂酸                   | 10.07  |
| 4  | 反, 反-假紫罗兰酮            | 1.63   |
| 5  | 2,3,5,8-四甲基癸烷         | 2.07   |
| 6  | 3,7,11-三甲基-1-十二烷醇     | 0.73   |
| 7  | 1-乙烯氧基十八烷             | 3.66   |
| 8  | 十三醛                   | 3.51   |
| 10 | 肉豆蔻酸                  | 4.91   |
| 11 | 十六醛                   | 2.28   |
| 12 | 六氢法呢基丙酮               | 27.83  |
| 15 | 6,10-二甲基-5,9-十一二烯-2-酮 | 2.18   |
| 17 | 棕榈酸                   | 25.90  |
| 18 | 叶绿醇                   | 2.77   |
| 20 | 2-十二烷基-1,3-丙二醇        | 3.73   |

### 3 讨论

分析结果表明, 用 GC-MS 对乌拉草中的挥发性成分进行分离测定和结构鉴定, 其结果共分离出 20 个可识别的峰, 鉴定出 14 种化合物, 占总峰面积

收稿日期: 2004-07-31

作者简介: 余克娇(1977-), 女, 硕士, 专业方向为中药质量标准化和质量控制方法研究。

Tel: 13840470268 E-mail: yukejiao@yahoo.com.cn

\* 通讯作者 Tel: (024)23843711-3380