

的92.9%，其中含醇类4种、醛类2种、酮类3种、烷烃2种及脂肪酸类3种，主要成分为六氢法呢基丙酮、棕榈酸、月桂酸和肉豆蔻酸等。该实验为乌拉草进一步开发利用提供实验依据。

References:

[1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae. Academiae Sinicae Edit. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 12. Beijing: Science Press, 2000.

- [2] Fu P Y. *Clavis Plantarum Chinae Boreali-Orientalis* (东北植物检索表) [M]. Editio Secunda. Beijing: Science Press, 1995.
- [3] Forestry Soil Graduate School in Liaoning Province. *Flora Plantarum Herbacearum Chinae Boreali-Orientalis* (东北草本植物志) [M]. Tomus 11. Beijing: Science Press, 1976.
- [4] Li X F. Cure dermatophytosis in spring get twice the result with half the effort [J]. *Medpharm & Health* (药物与人), 2003(2): 28.
- [5] Hang W C. Pollen's fatty acid and it's action on swarm [J]. *J Bee* (蜜蜂杂志), 2002(1): 5-6.

藤苦参化学成分研究(I)

张琳,徐丽珍,杨世林

(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)

藤苦参 *Streptocaulon griffithii* Hook. f. 系萝藦科杠柳族马莲鞍属植物马莲鞍的根。马莲鞍属约5种,我国产两种,分别为马莲鞍 *S. griffithii* Hook. f. 和暗消藤 *S. juvenas* (Lour.) Merr.。马莲鞍又名古羊藤、南苦参、有毛老鸦嘴、虎阴藤、红藤、地苦参、小暗消、哈骂醒合(傣语)、哈骂不果(哈语)等,产于我国广西、贵州、云南等地,其木质根在当地被用于治疗痢疾、湿热腹泻、心胃气痛、感冒发热、慢性胃炎、跌打损伤等症^[1]。藤苦参为《中华人民共和国药典》(2000年版)收录的傣药经方雅叫哈顿散中的主药之一^[2]。但其化学成分的研究报道较少,笔者从其乙醇提取物中,分离得到10个化合物,分别为 α -香树脂醇乙酸酯(I)、羽扇豆醇乙酸酯(II)、11-ethoxyl-3-acetyl-12-ursene-3-ol(III)、11-O- α -香树脂醇乙酸酯(IV)、 α -香树脂醇(V)、羽扇豆醇(VI)、24-methylenecycloartanol(VII)、cycloart-23-ene-3 β ,25-diol(VIII)、9,19-cyclolanostane-3,24,25-triol(IX)、 β -谷甾醇(X)。其中化合物III、IV、VI、VII、VIII、X均为首次从该植物中分得。

1 材料与仪器

药材购于云南西双版纳,由本所云南分所李再林鉴定。熔点用X4显微熔点仪测定(温度计未校正)。质谱用Micromass ZabSpec质谱仪,核磁共振氢谱和碳谱用varian^{UNITY} INOVA 600超导核磁共振谱仪。柱色谱和薄层色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品,其他试剂及药品为化学纯。

2 提取与分离

藤苦参10.8 kg,95%乙醇加热回流提取3次,每次3 h;滤过,合并提取液,减压浓缩成浸膏。浸膏加适量水悬浮,用石油醚萃取,得石油醚萃取物191 g。石油醚部分经硅胶柱色谱分离,石油醚-醋酸乙酯溶剂系统梯度洗脱,再经薄层色谱鉴定,合并相同部分,中压柱色谱分离,其中V、VI再用硝酸银柱色谱分离,分离得到化合物I~X。

3 结构鉴定

化合物I:无色针晶(石油醚-醋酸乙酯),mp 180~181 °C, EI-MS m/z (%):468[M⁺](14),453(5),257(5),218(100),203(34),189(36);¹H-NMR(CDCl₃) δ :5.13(1H, t, $J=3.6$ Hz, H-12),4.51(1H, m, H-3),2.03(3H, s, COMe),0.80,0.82,0.88,0.90,0.93,0.99,1.01,1.09(3H \times 8, s, Me, 23,24,25,26,27,28,30)。¹³C-NMR数据见表1。以上数据与文献报道的 α -香树脂醇乙酸酯一致^[3,4],故化合物I鉴定为 α -香树脂醇乙酸酯。

化合物II:无色针晶(石油醚-醋酸乙酯),mp 214~216 °C,¹H-NMR(CDCl₃) δ :4.69(1H, d, $J=3.0$ Hz, H-29),4.57(1H, dd, $J=3.0, 1.2$ Hz, H-29),4.47(1H, m, H-3),2.38(1H, ddd, $J=6, 12, 6, 16.8$ Hz, H-19),2.04(3H, s, COMe),0.79,0.84,0.85,0.86,0.94,1.03,1.6(3H \times 7, s, Me-23,24,25,26,27,28,29,30)。¹³C-NMR数据见表1。以上数据与文献报道的羽扇豆醇乙酸酯一致^[5,6],故化合物

II 鉴定为羽扇豆醇乙酸酯。

化合物 III: 无色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 195~198 °C, EI-MS m/z (%): 512 [M^+] (45), 497 (7), 466 (100), 262 (40), 203 (10); 1H -NMR ($CDCl_3$) δ : 5.31 (1H, d, $J=3.0$ Hz, H-12), 4.51 (1H, t, $J=8.4$ Hz, H-11 α), 3.89 (1H, dd, $J=3.9$ Hz, H-3 α), 3.57, 3.40 (1H, m, H-OCH₂Me)。 ^{13}C -NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道的 11-ethoxyl-3-acetyl-12-ursene-3-ol 一致^[7], 故化合物 III 鉴定 11-ethoxyl-3-acetyl-12-ursene-3-ol。

化合物 IV: 无色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 262 °C, EI-MS m/z (%): 482 [M^+] (10), 467 (5), 422 (8), 273 (90), 232 (100), 201 (3); 1H -NMR ($CDCl_3$) δ : 5.52 (1H, s, H-12), 4.50 (1H, m, H-3), 2.03 (3H, s, COMe), 0.76, 0.78, 0.86, 0.88, 0.92, 1.15, 1.17, 1.29 (3H \times 8, s, Me-23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30)。以上数据与文献报道的 11-O- α -香树脂醇乙酸酯一致^[8], 故化合物 IV 鉴定为 11-O- α -香树脂醇乙酸酯。

化合物 V: 无色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 180 °C, ^{13}C -NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道的 α -香树脂醇一致^[4], 故化合物 V 鉴定为 α -香树脂醇。

化合物 VI: 无色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 214~216 °C, ^{13}C -NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道的羽扇豆醇一致^[9], 故化合物 VI 鉴定为羽扇豆醇。

化合物 VII: 无色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 138~139 °C, EI-MS m/z (%): 426 [M^+] (36), 411 (47), 408 (100), 393 (63), 302 (7), 300 (29), 283 (12), 273 (26), 257 (6), 189 (19); 1H -NMR ($CDCl_3$) δ : 4.71 (1H, s, H-24), 4.66 (1H, s, H-24), 0.39 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-19), 0.14 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-19)。 ^{13}C -NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道的 24-methylenecycloartanol 一致^[9], 故化合物 VII 鉴定为 24-methylenecycloartanol。

化合物 VIII: 无色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp 200~204 °C, EI-MS m/z (%): 442 [M^+] (14), 424 (100), 409 (71), 391 (35), 381 (22), 302 (47), 203 (58), 187 (35), 109 (80); 1H -NMR ($CDCl_3$) δ : 5.59 (2H, m, H-23, 24), 3.27 (1H, m, H-3), 0.55 (1H, d, $J=4$ Hz, H-19), 0.32 (1H, d, $J=4.5$ Hz, H-19)。 ^{13}C -NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道的 cycloart-23-ene-3 β , 25-diol 一致^[10], 故化合物 VIII 鉴定为 cycloart-23-ene-3 β , 25-diol。

表 1 化合物 I ~ III, V ~ IX ^{13}C -NMR 光谱数据 (in MeOH, 150 Hz δ_c)

Table 1 ^{13}C -NMR data of compounds I - III and V - IX (in MeOH, 150 Hz δ_c)

C 位	I	II	III	V	VI	VII	VIII	IX
1	38.47	38.39	38.04	38.78	38.72	30.78	31.94	31.98
2	23.60	23.70	23.84	27.28	27.45	34.77	30.34	30.39
3	80.95	80.95	80.84	79.06	79.00	76.58	78.78	78.85
4	37.70	37.79	38.04	38.80	38.86	44.55	40.45	40.99
5	55.27	55.38	52.10	55.20	55.31	43.31	47.06	47.12
6	18.24	18.20	18.24	18.36	18.32	24.66	21.09	21.12
7	32.87	34.21	33.61	32.95	34.29	28.10	28.05	28.14
8	40.03	40.84	42.90	40.03	40.84	46.88	47.95	47.99
9	47.65	50.34	55.33	47.73	50.45	25.53	19.94	20.00
10	36.79	37.08	39.42	36.91	37.17	29.49	25.98	26.10
11	23.22	21.28	75.13	23.27	20.93	25.16	26.04	26.02
12	124.32	25.10	124.97	124.43	25.15	35.33	35.55	35.92
13	139.63	38.04	143.07	139.59	38.06	45.33	45.26	45.34
14	42.07	42.82	42.02	42.09	42.83	48.88	48.79	48.84
15	28.74	27.43	27.99	28.75	27.41	32.86	32.75	32.94
16	26.60	35.56	26.78	26.63	35.59	26.95	26.40	26.47
17	33.74	42.98	33.43	33.76	43.00	52.19	51.97	52.46
18	59.07	48.28	58.52	59.09	48.31	17.79	18.07	18.06
19	39.65	47.99	39.56	39.62	47.98	27.25	29.95	29.90
20	39.60	150.91	39.46	39.67	150.96	36.12	36.36	36.40
21	31.24	29.83	31.15	31.26	29.85	18.32	18.26	18.17
22	41.53	39.99	41.43	41.54	40.00	34.97	39.01	33.14
23	28.06	27.93	28.72	28.13	27.98	31.29	139.32	28.43
24	16.86	16.16	16.73	15.67	15.36	156.92	125.26	78.78
25	15.72	15.97	17.04	15.61	16.11	33.79	70.21	73.18
26	16.73	16.48	18.21	16.87	15.97	21.86	29.85	23.29
27	23.36	14.50	22.53	23.37	14.55	21.99	29.85	26.55
28	28.06	17.79	28.20	28.11	18.00	19.12	19.27	19.33
29	17.49	109.34	17.40	17.46	109.31	14.39	13.99	14.01
30	21.38	19.28	21.35	21.39	19.30	105.90	25.42	26.59
CO	170.97	170.96	170.92					
CH ₃ CO	21.29	20.94	21.32					
-CH ₂ O-			62.07					
CH ₂ CH ₂ O-			15.95					

化合物 IX: 无色针晶(氯仿-甲醇), mp 201~202 °C, EI-MS m/z (%): 460 [M^+] (10), 442 (40), 427 (38), 409 (30), 320 (42), 203 (45), 95 (100); 1H -NMR ($CDCl_3$) δ : 3.35 (1H, m, H-24), 3.29 (1H, m, H-3), 0.33, 0.55 (1H, d, $J=4.0$ Hz, H-19)。 ^{13}C -NMR 数据见表 1。以上数据与文献报道的 9,19-cyclolanostane-3, 24, 25-triol 一致^[11], 故化合物 IX 鉴定为 9,19-cyclolanostane-3, 24, 25-triol。

化合物 X 与 β -谷甾醇对照品混合熔点不下降, 共 TLC Rf 值一致, IR 光谱一致, 所以鉴定为 β -谷甾醇。

References:

[1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae Agendae Academiae Sinicae Edita. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 63. Beijing: Science Press, 1977.
 [2] *Ch P* (中国药典) [M]. Vol I. 2000.

- [3] Yu D Q, Yang J S. *Analytical Chemistry Manual (VI)* (分析化学手册第七分册) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [4] Hu Y H, Li Q. Study on the chemical constituents of *Artemisia roxburghiana* Wall [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1994, 19(3): 164-165.
- [5] Wang X L, Li L Q, Li M R. Study on the chemical constituent of *Viscum articulatum* Burm. f (III) [J]. *West China J Pharm Sci* (华西药学杂志), 1995, 10(1): 1-3.
- [6] Yu D L, Zhang Q, Zhang H Y, et al. Study on the chemical constituents of *Buddleja officinalis* Maxim. [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1997, 9(4): 14-18.
- [7] Wahlberg I, Karlsson K, Enzell C, et al. Non-volatile constituents of *Deer tongue* leaf [J]. *Acta Chem Scand*, 1972, 26: 1383.
- [8] Cong P Z, Li S Y. *Organic Mass Spectrometry of Natural Products* (天然有机质谱学) [M]. Beijing: China Medicopharmaceutical Science and Technology Publishing House, 2004.
- [9] Wang J H, Huang W Z, Zhang Z H, et al. Antibiotic and expectorant constituents of *Huashupi* (*Betulae cortex*) [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 1994, 29(5): 268-270.
- [10] Marina D G, Antonio F, Pietro M, et al. Cycloartane triterpenes from *Juncus effuses* [J]. *Phytochemistry*, 1994, 35(4): 1017-1022.
- [11] Pascual Teresa J De, Vrones J G, Maros I S, et al. Triterpenes from *Euphorbia broteri* [J]. *Phytochemistry*, 1987, 26(6): 1767-1776.

柴胡果实挥发油成分的 GC-MS 分析

刘玉法^{1,2}, 阎玉凝¹, 刘云华², 武莹¹, 魏太明¹

(1. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102; 2. 山东师范大学化学化工与材料学院, 山东 济南 250014)

柴胡为常用中药, 始载于《神农本草经》, 列为上品。柴胡具有和解表里、疏肝、升阳的功效, 主要用于感冒发烧、胸胁胀痛、月经不调等症, 其主要化学成分是柴胡皂苷和挥发油等^[1,2]。Fujioka 等^[3]从圆叶柴胡 *Bupleurum rotundifolium* L. 果实中分离出具有抗增殖活性的新的 10 个乌苏烷型三萜皂苷, 还有 16 个新的和 3 个已知的齐墩果烷型三萜皂苷。未见柴胡果实挥发油化学成分的报道, 本研究采用水蒸气蒸馏法提取了柴胡果实的挥发油, 并用 GC-MS 联用技术分析、鉴定出 51 种化合物, 其中(-)-石竹烯氧化物等为首次从该属植物中发现。

1 材料及样品制备

柴胡果实购于河北省安国药材公司, 经北京中医药大学中药学院阎玉凝教授鉴定为柴胡 *B. chinense* DC. 果实。柴胡果实经粉碎, 过 40 目筛, 挥发油提取采用《中华人民共和国药典》附录 XD 方法, 得浅黄棕色油状液体。挥发油经无水硫酸钠干燥, 收率为 0.3%。挥发油乙醚稀释后进样。

2 仪器及实验条件

岛津 GC-9A 气相色谱仪, Finning 4510 色谱质谱联用仪。

气相色谱柱为弱极性石英毛细管柱(长 30 mm, 内径 0.25 mm, 膜厚 0.25 μm), 载气为 N₂, 体积流量 1 mL/min, 分流比 20:1, FID 检测器, 进样

口温度 300 °C, 升温速率 60 °C/min, 1 min; 10 °C/min 至 110 °C, 5 °C/min 至 170 °C, 10 °C/min 至 300 °C。进样量 0.6 μL。

质谱联用载气 He, 电离方式为 EI, 电子能量 70 eV, 离子源温度 200 °C, 扫描速度 1 s, 扫描范围 33~550 m/z。

3 结果与讨论

3.1 首次提取了柴胡果实挥发油, 其收率仅为 0.3%。柴胡果实每个分果横切面油管数为 16, 每槽含油管 3, 合生面油管数 4, 由此可以推断, 柴胡果实含油较多, 其化学成分以油脂或树脂为主。

3.2 采用 GC-MS 联用技术, 首次分析、鉴定了柴胡果实挥发油化学成分, 从分出的 76 个峰中鉴定了 51 种化合物, 占峰面积的 88.7%, 结果见表 1。

3.3 柴胡果实挥发油主要含萜类、脂肪族化合物, 与柴胡挥发油^[3]相近。柴胡果实挥发油相对含量较多的为(-)-石竹烯氧化物(13.33%)、β-杜松烯(6.76%)、(+)-β-木香醇(4.91%)、3,5-二氯苯甲酸甲酯(4.58%)、八氢-7-甲基-3-亚甲基-4-(1-甲乙基-1H-五环[1,3]三环[1,2]苯(4.63%)、植醇(4.72%)、(-)-石竹烯氧化物、arthole, dihydroedulan、八氢-7-甲基-3-亚甲基-4-(1-甲乙基)-1H-五环[1,3]三环[1,2]苯、3,5-二氯苯甲酸甲酯、5-环十六烯-1-酮、(E,E)-金合欢乙酮、新植二烯、植醇和异