

2.4.3 四物汤各多糖部位的相对分子质量分布测定:称取供试品约 50 mg,置 5 mL 量瓶中,加流动相溶解并稀释至刻度,作为供试品溶液。吸取供试品溶液 20 μ L,注入高效液相色谱仪,在与标准曲线制备完全相同的条件下测定,根据保留时间从曲线上查出多糖相对分子质量的对数值,再求出相对分子质量(M_r)。结果见表 1。

表 1 四物汤中多糖部位的相对分子质量分布($n=4$)

Table 1 Distribution of relative molecular weight about SWT polysaccharides position ($n=4$)

供试品	保留时间/ min	各峰所占 比例/%	lg M_r	M_r
T30	12~18	馒头峰	5.081~3.511	120 503~3 243
	18.233	5.190	3.420	2 631
	19.350	94.81	2.985	966
T50	14.870	19.20	4.358	22 803
	16.814	31.38	3.868	7 379
	19.400	49.01	2.965	923
	23.330	0.41	1.432	27.04
T75	19.350	97.97	2.985	966
	23.278	2.03	1.453	28.38

3 讨论

3.1 四物汤的多糖部位分成 3 个部分,分别为 T30、T50 和 T75。本实验的目的是确定多糖的有效

部位,因而不需要特别强调分离出分布均一的多糖组分。结果可见,3 个部位均为不同相对分子质量的混合体。

3.2 相对分子质量为近 1 000(保留时间约为 19 min)的低相对分子质量多糖在 3 个部位中均有分布,但分布随乙醇沉淀的体积分数的增加而趋于集中。

3.3 T50 和 T75 部位均在约 23 min 时有一小峰,该成分的相对分子质量约为 27,是非糖类的杂质产生的峰。

3.4 $(2.5\sim 12)\times 10^4$ 高分子多糖分布在 T30 部位, 2.5×10^4 以下的高分子多糖分布在 T50 部位,各部位的活性及四物汤多糖有效部位的确定有待于药效学试验做出结论。

References:

[1] Shang P, Yang T H, Jia M, et al. The separation, purification and identification of *Angelica sinensis* polysaccharide [J]. *Acta J Fourth Med Univ PLA* (第四军医大学学报), 2001, 22(14): 1311-1314.

[2] Ni M Y, Bian B L. Survey on the study about *Rehmannia glutinosa* Libosch. chemistry composition [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1989, 14(7): 425-427.

[3] Cui Y. Advances in study on pharmacology about *Rehmannia glutinosa* Libosch. polysaccharide [J]. *China J Nat Med* (中国自然医学杂志), 2000, 9(3): 186-188.

迷迭香化学成分研究

程伟贤¹, 陈鸿雁², 张义平², 高树鹏¹, 陶云海¹, 古 昆^{1*}

(1. 云南大学 应用化学系生物制药创新人才培养基地, 云南 昆明 650091; 2. 云南警官学院, 云南 昆明 650223)

迷迭香 *Rosmarinus officinalis* L. 系唇形科迷迭香属植物,是目前公认的具有较高抗氧化作用的一种植物。20 世纪 60 年代末和 70 年代初先后由德国和日本科学家从迷迭香中分离出具有高效抗氧化能力的成分^[1]。中国科学院植物研究所于 1981 年成功地引种了迷迭香,通过 CO₂ 超临界萃取法从迷迭香的茎叶中萃取出了芳香油,提取出了食用抗氧化剂(rosemary antioxidant,简称 Rao)^[2]。迷迭香中的抗氧化成分主要为迷迭香酚、表迷迭香酚,异迷迭香酚、迷迭香酸及黄酮、黄酮苷等成分。

对于迷迭香的研究,国外已有大量文献报道和专利,但国内对迷迭香化学成分及相关报道较少,迄

今未见系统研究迷迭香化学成分的报道。本课题组从云南玉溪地区引种栽培的植物迷迭香中分离得到了 15 个化合物,运用现代波谱技术分析,确定其结构为:迷迭香酚(I)、7-甲氧基迷迭香酚(II)、鼠尾草酸(III)、鼠尾草酚(IV)、对甲氧基没食子酸(V)、丹皮酚(VI)、乌索酸(VII)、黄葵苷(VIII)、槲皮素(K)、山柰酚-3-O-葡萄糖苷(X)、6,7-二甲氧基-5,4'-二羟基黄酮醇-3-O-葡萄糖苷(XI)、木樨草素(XII)、芹菜素-7-O-葡萄糖苷(XIII)、3'-甲氧基-5,4'-二羟基黄酮-7-O-葡萄糖苷(XIV)、木樨草素-7-O-葡萄糖苷(XV)。

1 实验原材料及仪器

收稿日期:2005-02-14

基金项目:云南省省院省校合作项目(2000YK01)

作者简介:程伟贤(1979-),男,云南楚雄人,博士研究生,从事生物有机化学研究。

* 通讯作者 古 昆 Tel:(0871)5034623 E-mail:gukun@ynu.edu.cn

迷迭香采自云南玉溪市研和镇,样品经云南大学生命科学学院陆树刚教授鉴定。熔点用XRC-1型显微熔点仪测定;IR用Bio-Rad FTS-135型红外光谱仪测定;核磁共振仪为Bruker-300或Bruker-500型NMR,TMS为内标;质谱用UG Autospec-3000型质谱仪测定;薄层色谱硅胶板和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂产品;其他化学试剂为国产分析纯。

2 提取与分离

迷迭香干品(3.5 kg),粉碎,工业乙醇回流提取3次(5、4、3 h),活性炭脱色,滤过,回收乙醇后得抗氧化剂干粉232.5 g,分别用石油醚、氯仿、醋酸乙酯和正丁醇进行萃取,对氯仿部分和醋酸乙酯部分进行分离,采取多次反复硅胶柱色谱得到多个化合物,其中已鉴定结构的有15个。

3 结构鉴定及化合物波谱数据

化合物 I:无色晶体,mp 240.0~242 °C,易溶于氯仿,IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3 500, 3 300, 2 955, 1 741, 1 456, 1 295, 1 219, 1 174, 1 121, 1 080, 1 040, 1 007. MS m/z : 346(M^+), 300, 287, 273, 269, 232, 231, 218, 215. 氢谱、碳谱数据与文献值^[3]对照,确定化合物 I 为迷迭香酚。

化合物 II:浅褐色固体粉末,易溶于氯仿。IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3 500, 2 975, 1 740, 1 440, 1 360, 1 215, 1 090, 1 040. MS (m/z): 360(M^+), 316, 314, 284, 245, 215, 149. ¹H-NMR(CDCl₃, 500 MHz) δ : 2.02(1H, m, H-1ax), 3.27(1H, m, H-1eq), 1.35(1H, m, H-2ax), 1.38(1H, m, H-2eq), 1.32(1H, m, H-3ax), 1.38(1H, m, H-3eq), 2.16(1H, s, H-5), 4.70(1H, d, H-6), 4.25(1H, d, H-7), 6.81(1H, s, H-14), 3.18(1H, m, H-15), 1.21(3H, d, H-16), 1.18(3H, d, H-17), 0.99(3H, s, H-18), 0.89(3H, s, H-19), 3.68(3H, s, H-21). ¹³C-NMR(CDCl₃, 125 MHz) δ : 26.0(C-1), 17.2(C-2), 37.7(C-3), 30.4(C-4), 50.1(C-5), 74.1(C-6), 77.3(C-7), 124.7(C-8), 124.5(C-9), 46.2(C-10), 143.4(C-11), 140.1(C-12), 134.1(C-13), 120.3(C-14), 26.3(C-15), 21.1(C-16), 21.8(C-17), 30.5(C-18), 18.1(C-19), 179.0(C-20), 57.3(C-21). 氢谱、碳谱数据与文献值^[3]对照,确定化合物 II 为 7-甲氧基迷迭香酚。

化合物 III:无色针状晶体,mp 230.2~232 °C,易溶于丙酮、氯仿。IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3 280, 2 960, 1 710, 1 450, 1 350, 1 320, 1 243. MS m/z : 332(M^+), 287, 286, 271, 243, 230, 217, 215, 204.

¹H-NMR(CDCl₃, 300 MHz) δ : 0.84(3H, s, H-19), 0.88(3H, s, H-18), 1.05(1H, dd, H-1ax), 1.19(6H, dd, H-16, 17), 1.37(1H, m, H-3eq), 1.49~1.73(3H, m, H-2eq, 3ax, 7ax), 1.82(1H, d, H-5), 2.17(1H, m, H-2ax), 2.42(1H, m, H-6ax), 2.85(2H, dd, H-6eq, 7eq), 3.16(1H, sept, H-15), 3.45(1H, d, H-1eq), 6.62(1H, s, H-14). ¹³C-NMR(CDCl₃, 75 MHz) δ : 29.3(C-1), 23.0(C-2), 41.4(C-3), 34.9(C-4), 45.8(C-5), 19.2(C-6), 30.1(C-7), 132.3(C-8), 122.4(C-9), 48.8(C-10), 142.8(C-11), 142.0(C-12), 133.9(C-13), 112.6(C-14), 27.5(C-15), 18.6(C-16), 18.6(C-17), 32.1(C-18), 20.1(C-19), 177.0(C-20). 氢谱、碳谱数据与文献值^[4]对照,确定化合物 III 为鼠尾草酸。

化合物 IV:无色晶体,mp 233~234 °C,易溶于氯仿。IR ν_{\max}^{KBr} cm^{-1} : 3 493, 3 290, 2 923, 1 713, 1 454, 1 200. MS m/z : 330(M^+), 286, 284, 271, 269, 215, 204, 202. ¹H-NMR(CDCl₃, 500 MHz) δ : 0.86(6H, s, H-18, 19), 1.22(3H, d, H-16), 1.26(3H, d, H-17), 1.32(1H, m, H-3eq), 1.54(1H, m, H-3ax), 1.66(1H, m, H-2eq), 1.73(1H, dd, H-5), 1.88(1H, m, H-6ax), 1.98(1H, m, H-2ax), 2.22(1H, m, H-6eq), 2.41(1H, ddd, H-1eq), 2.90(1H, m, H-1ax), 3.10(1H, m, H-15), 5.38(1H, dd, H-7), 6.64(1H, s, H-14). ¹³C-NMR(CDCl₃, 125 MHz) δ : 28.2(C-1), 17.9(C-2), 40.0(C-3), 33.5(C-4), 50.1(C-5), 28.7(C-6), 76.9(C-7), 131.8(C-8), 131.1(C-9), 47.4(C-10), 140.8(C-11), 140.1(C-12), 120.6(C-13), 111.3(C-14), 26.3(C-15), 21.7(C-16), 21.5(C-17), 30.7(C-18), 18.7(C-19), 174.8(C-20). 氢谱、碳谱数据与文献值^[4]对照,确定化合物 IV 为鼠尾草酚。

化合物 V:白色晶体,mp 207~208 °C,易溶于甲醇。氢谱、碳谱数据与文献值^[5]对照,确定化合物 V 为对-甲氧基没食子酸。

化合物 VI:白色固体粉末,mp 49~51 °C,易溶于氯仿。氢谱、碳谱数据与文献值^[6]对照,确定化合物 VI 为丹皮酚。

化合物 VII:无色针状晶体,mp 274~275 °C,易溶于氯仿。氢谱、碳谱数据与文献值^[7]对照,确定化合物 VII 为乌索酸。

化合物 VIII:白色固体粉末,易溶于氯仿。氢谱、碳谱数据与文献值^[8]对照,确定化合物 VIII 为黄芩苷。

化合物Ⅹ:黄色粉末,mp 312~314 ℃,易溶于甲醇。氢谱、碳谱数据与文献值^[8]对照,确定化合物Ⅹ为槲皮素。

化合物Ⅺ:黄色粉末,mp 306~308 ℃,易溶于甲醇。氢谱、碳谱数据与文献值^[9]对照,确定化合物Ⅺ为山柰酚-3-O-葡萄糖苷。

化合物Ⅻ:黄色固体粉末,易溶于DMSO。氢谱、碳谱数据与文献值^[8]对照,确定化合物Ⅻ为6,7-二甲氧基-5,4'-二羟基黄酮醇-3-O-葡萄糖苷。

化合物ⅩⅠ:黄色无定形粉末,mp 328~330 ℃,易溶于甲醇。氢谱、碳谱数据与文献值^[8,9]对照,确定化合物ⅩⅠ为木樨草素。

化合物ⅩⅡ:黄色粉末,易溶于甲醇。氢谱、碳谱数据与文献值^[8,9]对照,确定化合物ⅩⅡ为芹菜素-7-O-葡萄糖苷。

化合物ⅩⅢ:黄色无定形粉末,易溶于甲醇。氢谱、碳谱数据与文献值^[8,9]对照,确定化合物ⅩⅢ为3'-甲氧基-5,4'-二羟基黄酮-7-O-葡萄糖苷。

化合物ⅩⅣ:黄色粉末。氢谱、碳谱数据与文献值^[10]对照,确定化合物化合物ⅩⅣ为木樨草素-7-O-葡萄糖苷。

References:

[1] Brieskorn C, Hi Dohling H J. Natural and synthetic deriva-

tives of carnosol acid [J]. *Unters Forsch*, 1969, 144 (1): 129-132.

[2] Gao Y X. Study on essential oil extraction by CO₂ super critical fluid [J]. *Food Ferment Ind* (食品发酵工业), 1996(6): 6-12.

[3] Mu N A, To Shimitsv H K. Chemical and pharmaceutical studies on medicinal plants in paraguay, Studies on "ROMERO" [J]. *Agric Food Chem*, 1992, 32: 415-420.

[4] Marie-Elisabeth C, Claudette B R. Antioxidant constituents in Sage (*Salvia officinalis*) [J]. *Agric Food Chem*, 1994, 42: 665-669.

[5] Zhang L Z, Zhao W H, Guo Y J, et al. Studies on chemical constituents in fruits of Tibetan medicine *Phyllanthus emblica* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2003, 28 (10): 940-943.

[6] Meng Q H, Ji Y F, Zhang Y Q. The extraction of paeonol and the synthesis of its derivatives [J]. *J Xuzhou Normal Univ, Nat Sci* (徐州师范大学学报:自然科学版), 1998, 16 (2): 41-43.

[7] Chen W, Zou S Q, Li K Q. Extracting and identifying ursolic acid from *Hedyotis corymbosa* Lam [J]. *J Yichun Univ, Nat Sci* (宜春学院学报:自然科学版), 2004, 26(6): 1-3.

[8] Gong Y H. ¹³C-NMR Chemical Shift of Natural Organic Compounds (天然有机化合物的¹³C-NMR核磁共振化学位移) [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Publishing House, 1986.

[9] Wagner H, Chari V M, Sonnenbichler J. ¹³C-NMR-Spektren natürlich vorkommender Flavonoide [J]. *Tetrahedron Lett*, 1976, 21: 1799-1802.

[10] Asada H, Miyase Y, Fukushima S. Sesquiterpene lactones from *Ixeris amagawaensis* Kitam [J]. *Chem Pharm Bull*, 1984, 32(5): 1724-1727.

雷公藤化学成分的研究

阙慧卿¹, 耿莹莹², 林 铨¹, 李援朝³

(1. 福建省医学科学研究所 福建省医学测试重点实验室, 福建 福州 350001; 2. 福建省药品检验所, 福建 福州 350001; 3. 中国科学院上海生命科学研究院药物研究所, 上海 201203)

雷公藤 *Tripterygium wilfordii* Hook. f. 系卫矛科雷公藤属植物, 用于治疗类风湿性关节炎、慢性肾炎、红斑狼疮、接触性皮炎等自身免疫性疾病, 均有显著性疗效。为了更深入地认识和研究雷公藤, 本实验将其根皮提取物经溶剂处理, 硅胶柱色谱分离, 初步得到 4 种化学成分。经过理化常数、光谱数据分析, 并与对照品及文献报道的数据对照, 鉴定了这 4 个化合物, 分别为: 雷公藤内酯甲 (wilforlide A, I)、雷公藤内酯三醇 (triptriolide, II)、雷酚新内酯 (neotriptophenolide, III)、雷公藤醌 A (triptoquinonoic acid A, IV)。化合物 IV 首次从雷公藤中

分得。

1 仪器与材料

紫外光谱用 UV-300 紫外分光光度计测定, 红外光谱用 Perkin-Elmer TE599D 红外光谱仪测定 (KBr 压片), ¹H-NMR 用 UNITY-500 型核磁共振仪测定, MS 用 Finnigan-MAT-312 质谱仪测定。熔点用 X₁ 显微熔点测定仪测定。薄层色谱用硅胶 G, 柱色谱用硅胶 (100~200 目) 均为青岛海洋化工厂产品。常规提取分离用石油醚、醋酸乙酯、氯仿等均为上海联试化学试剂厂分析纯产品。显色剂: 2% 香草醛浓硫酸, 5% 磷钼酸乙醇, Kedde 试剂