

(3H, s, H-18), 0.90 (3H, s, H-19), 1.00 (3H, s, H-29), 1.57 (3H, s, H-28), 1.64 (3H, s, H-27), 1.72 (3H, s, H-26), 2.07 (3H, s, H-32) 提示分子中有 8 个甲基存在; $^1\text{H-NMR}$ 中 δ 4.50 (1H, dd, $J = 10.5$, 6.1 Hz), 结合 $^{13}\text{C-NMR}$ δ 80.9 (CH) 示有 $\text{C}_3\text{-H}\alpha$; $^1\text{H-NMR}$ 中 δ 2.07 (3H, s), 结合 $^{13}\text{C-NMR}$ δ 21.3 (CH₃) 及 170.9 (C) 示分子中存在乙酰基; $^1\text{H-NMR}$ 中 δ 4.75 (2H, d, $J = 16.50$ Hz), 5.15 (1H, m); 结合 $^{13}\text{C-NMR}$ δ 107.5 (CH₂), 124.5 (CH), 131.4 (C), 152.7 (C) 示分子中存在两组双键 20 (21), 24 (25)。该化合物的波谱数据与文献报道^[4]的达玛烷-20, 24-双烯-3-醋酸酯一致, 故化合物 III 为达玛烷-20, 24-双烯-3 醋酸酯。

化合物 IV: 无色片状晶体, 易溶于氯仿; mp 280 (丙酮); EIMS 给出分子离子峰 m/z 428, 结合 $^{13}\text{C-NMR}$ (DEPT) 给出分子组成 $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{O}$; $^1\text{H-NMR}$ 中 δ 0.88 (3H, s), 0.95 (3H, s), 0.97 (3H, s), 0.98 (3H, s), 1.01 (3H, d), 1.02 (3H, s), 1.03 (3H, s), 1.19 (3H, s) 示有 8 个甲基; $^1\text{H-NMR}$ 中 δ 3.76 (1H, m), IR 3478 cm^{-1} , 结合 $^{13}\text{C-NMR}$ δ 72.8 (CH) 示 $\text{C}_3\text{-H}\alpha$ ^[7]。该化合物的波谱数据与文献报道^[5-8]的表木栓醇一致, 故化合物 IV 为表木栓醇。

化合物 V: 无色针状固体, 易溶于氯仿; mp 80; IR 1701 cm^{-1} , $^{13}\text{C-NMR}$ δ 221.4 示有羰基存在; $^1\text{H-NMR}$ δ 0.90 (6H, t, $J = 7.0$ Hz), 1.28 (5H, s), 1.66 (4H, m), 2.37 (4H, t, $J = 7.5$ Hz), $^{13}\text{C-NMR}$ δ 14.1, 22.7, 24.7, 29.1, 29.2, 29.3, 29.4, 29.6, 29.7, 31.9, 33.6, 结合 EIMS 给出的分子离子 476 $[\text{M} + 2]^+$ 提示该化合物为一对称的酮。化合物 V 的波谱数据与文献报道^[2,3]的 17-三十三酮一致, 故化合物 V 为 17-三十三酮。

化合物 VI: 无色粉末, 易溶于氯仿; mp 76; IR 1706 cm^{-1} , $^{13}\text{C-NMR}$ δ 201.6 示有羰基存在; $^1\text{H-NMR}$ δ 0.90 (6H, t, $J = 7.0$ Hz), 1.28 (8H, s), 2.37 (4H, t, $J = 7.5$ Hz), $^{13}\text{C-NMR}$ δ 14.1, 22.7, 24.7, 29.1, 29.2, 29.4, 29.5, 29.6, 29.7, 31.9, 33.6, 结合 EIMS 给出的分子离子峰 704, 推测该化合物为对称的酮, 化合物 VI 的波谱数据与文献报道^[3]的 25-四十九酮一致, 故化合物 VI 为 25-四十九酮。

References

- [1] Da P F, Hong Y Q. Damage characteristics of imperata cylindrica and its recent development of research and utilization [J]. *Forest Invent Plan* (林业调查规划), 2003, 28(1): 95-98.
- [2] Lawson T, Nunnally J. Isolation of compounds with antitumor activity from savoy chieftain cabbage [J]. *J Agric Food Chem*, 1989, 37(5): 1363-1367.
- [3] Keiko N, Yoshiko U. Thermal analysis of long-chain ketones and extrapolated equilibrium melting for polyethylene [J]. *Thermochim Acta*, 1996, 286(1): 161-171.
- [4] Talapatra K S, Bhar D S. Dammaradienyl acetate and taraxasterol from eupatorium cannabinum: Mass spectrometric study of dammaradienyl acetate and its derivatives [J]. *Aust J Chem*, 1974, 27: 1137-1142.
- [5] Zhu Z F, Yang G Z, Li G Q. Chemical constituents from flowers of *Eupatorium adenophorum* (L.) [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1997, 9(3): 35-39.
- [6] Zhu Z G, Yang G M, Li G Q. In search of pesticide biological activity substances from plants III [J]. *J Cent China Norm Univ: Nat Sci* (华中师范大学学报: 自然科学版), 1995, 29(2): 215-217.
- [7] Dominguez X A, Rojas P. Epi-friedelinol and taraxasterol acetate from *Eupatorium azureum* [J]. *Phytochemistry*, 1973, 12(1): 224.
- [8] Gao C Y, Li C J, Chen Y S, et al. Studies on the chemical constituents of roots of *Aster auriculatus* franch [J]. *China J Chin Mater Med* (中药通报), 1987, 12(9): 548-550.
- [9] Wang Z H. Isolation and identification of chemical compounds from Guangxi Drangon's Blood [A]. *Dissertation of Master's Degree of Beijing Normal University* (北京师范大学化学系硕士毕业论文) [D]. Beijing: Beijing Normal University, 2003.

紫菀化学成分的研究

刘可越¹, 张铁军^{2*}, 高文远¹, 陈海霞¹, 郑毅男^{3*}

(1. 天津大学 药物科学与技术学院, 天津 300072; 2. 天津药物研究院, 天津 300193;

3. 吉林农业大学中药材学院, 长春 130118)

紫菀是菊科植物紫菀 *Aster tataricus* L. f. 的干燥根及根茎, 具润肺下气、消痰止咳之功效, 主治

痰多喘咳、新久咳嗽、劳嗽咳血等症^[1]。《本草纲目》中记载, 紫菀“味苦, 性温, 无毒。主治咳逆上气, 胸中

* 收稿日期: 2005-04-28

作者简介: 刘可越, 吉林人, 在读博士, 研究方向为现代中药质量控制。

* 通讯作者 张铁军 Tel: (022)23006848

寒热结气,去蛊毒痠。"是许多常用的止咳平喘复方中药制剂中的重要药物之一。文献报道紫菀中主要含三萜及其苷类^[2,3]、环肽^[4~8]、寡肽^[9]、酚类^[10]、植物甾醇^[11]等成分。现代药理研究表明紫菀具有祛痰、镇咳的作用,但其确切活性成分尚未确定。为了寻找其止咳祛痰的有效成分,并为进一步的质量标准制定提供科学的依据,笔者对其有效部位的化学成分进行了系统研究,现报道分得的化合物:木犀草素(luteolin, I)、木犀草素-7-O- β D-吡喃葡萄糖苷(luteolin-7-O- β D-glucopyranoside, II)、芦丁(rutin, III)、齐墩果酸(oleanolic acid, IV)、阿魏酸(ferulic acid, V)、阿魏酸二十六烷酯(E-ferulic acid hexacosyl ester, VI)、 β 香树素(β amyrin, VII)、friedel-3-ene(VIII)、 β 香树脂醇乙酸酯(β amyrin acetate, IX)、蒲公英醇醋酸酯(taraxasteryl acetate, X)除了VI~VIII其余化合物均为首次在紫菀中发现。

1 仪器与材料

紫菀药材购自河北安国,经天津药物研究院张铁军研究员鉴定为菊科植物紫菀 *A. tataricus* L. F.。熔点用 X₄ 显微熔点测定仪测定(温度未校正);IR 光谱用 Nicolet Magna 410 型红外光谱仪测定。NMR 用 Bruker DRX-400 核磁共振仪测定,MS 用 P5973N MSD 型质谱仪。色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品,所用试剂均为分析纯。

2 提取与分离

紫菀根及根茎 10 kg,粉碎成粗粉,用 85% 工业乙醇回流提取 3 次,每次 3 h。合并提取液,减压回收溶剂,得醇提物。该醇提物悬浮于水中,以石油醚、醋酸乙酯、水饱和正丁醇萃取,石油醚和醋酸乙酯萃取液减压浓缩后分别经硅胶柱色谱反复色谱分离,分别以石油醚-醋酸乙酯、氯仿-甲醇梯度洗脱,从中分离得到化合物 I~X。

3 结构鉴定

化合物 I:淡黄色针晶(石油醚-醋酸乙酯),分子式 C₁₅H₁₀O₅, mp 325~327 °C, M g·HCl 反应阳性, ¹H-NMR (DM SO-d₆) 与 ¹³C-NMR (DM SO-d₆) 数据均与文献报道一致^[12],化合物 I 鉴定为木犀草素。

化合物 II:黄色粉末,分子式 C₂₁H₂₀O₁₁, mp 260~262 °C, ESI-MS m/z (%): 449[M+1]⁺。化合物经酸水解得苷元与糖部分。与已知苷元木犀草素及葡萄糖 TLC 对照 R_f 值一致。 ¹H-NMR (DM SO-d₆) δ 12.86 (1H, s, OH), 9.96 (1H, s, OH), 9.46 (1H, s, OH), 8.23 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 7.48 (1H, dd, J = 8.5, 2.0 Hz, H-6), 6.95 (1H, dd, J = 8.5,

2.0 Hz, H-5), 6.76 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-8), 6.46 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 6.93 (1H, s, H-3), 5.23 (1H, d, J = 7.4 Hz, glucosyl H-1); ¹³C-NMR (DM SO-d₆) δ 164.65 (C-2), 103.86 (C-2), 182.68 (C-3), 161.84 (C-5), 99.65 (C-6), 162.33 (C-7), 95.85 (C-8), 156.83 (C-9), 105.64 (C-10), 121.22 (C-1), 113.62 (C-2), 145.86 (C-3), 150.93 (C-4), 115.86 (C-5), 119.21 (C-6); 六碳糖信号: 99.21 (C-1'), 73.36 (C-2'), 76.65 (C-3'), 69.83 (C-4'), 77.32 (C-5'), 60.82 (C-6')。 ¹H-NMR (DM SO-d₆) 与 ¹³C-NMR (DM SO-d₆) 数据与文献报道^[12]一致,化合物 II 鉴定为木犀草素-7-O- β D-吡喃葡萄糖苷。

化合物 III:黄色粉末,分子式 C₂₇H₃₀O₁₆, mp 195 °C, ¹H-NMR (DM SO-d₆) 与 ¹³C-NMR (DM SO-d₆) 数据与文献报道^[13]一致,化合物 III 鉴定为芦丁。

化合物 IV:白色粉末(甲醇),分子式 C₃₀H₄₈O₃, mp 310 °C, Liebermann 反应阳性, Molish 反应为阴性。与对照品齐墩果酸薄层色谱 R_f 值及显色行为一致。 ¹H-NMR (CD₃OD) 与 ¹³C-NMR (CD₃OD) 数据与文献报道^[14]一致,鉴定化合物 IV 为齐墩果酸。

化合物 V:白色粉末(醋酸乙酯),分子式 C₁₀H₁₀O₄, mp 168~171 °C。IR、¹H-NMR 波谱数据与文献报道^[15]的反式阿魏酸基本相符故确定为反式阿魏酸。

化合物 VI:白色颗粒(氯仿),分子式 C₃₆H₆₀O₅, mp 274~275 °C。ESI-MS m/z (%): 582[M+1]⁺。 ¹H-NMR (CDCl₃) δ 7.66 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-7), 7.10 (1H, dd, J = 8.0, 2.0 Hz, H-6), 7.04 (1H, d, J = 2.0 Hz, H-2), 6.98 (1H, d, J = 8.0 Hz, H-5), 6.28 (1H, d, J = 15.9 Hz, H-8), 5.68 (1H, s, OH), 4.19 (2H, t, J = 6.7 Hz, OCH₂CH₂), 3.83 (3H, s, OCH₃), 4.19 (2H, m, OCH₂CH₂), 0.90 (3H, t, J = 6.5 Hz, CH₃)。以上波谱数据与文献报道^[16]的阿魏酸二十六烷酯一致。

化合物 VII:无色针晶(石油醚-醋酸乙酯),分子式 C₂₉H₄₈O, mp 168~170 °C, Liebermann 反应阳性。与 β 香树素对照品薄层色谱 R_f 值及显色行为一致, ¹H-NMR (CDCl₃) 与 ¹³C-NMR (CDCl₃) 数据与文献报道^[17]一致,化合物 VII 鉴定为 β 香树素。

化合物 VIII:白色针晶(石油醚-丙酮),分子式 C₂₉H₅₀O, mp 141~143 °C, Liebermann 反应阳性。与 friedel-3-ene 对照品薄层色谱 R_f 值及显色行为一致, ¹H-NMR (CDCl₃) 与 ¹³C-NMR (CDCl₃) 数据与文献报道^[18]一致,化合物 VIII 鉴定为 friedel-3-ene。

化合物 IX: 无色针状结晶(丙酮), 分子式 $C_{32}H_{52}O_2$, mp 238~240, 化合物经酸水解得苷元与糖部分。与 β 香树脂醇乙酸酯 TLC 对照 R_f 值一致。 1H -NMR (CDCl₃) 与 ^{13}C -NMR (CDCl₃) 波谱数据与文献报道^[19] 的 β 香树脂醇乙酸酯基本相符故确定为 β 香树脂醇乙酸酯。

化合物 X: 白色片状结晶(石油醚), 分子式 $C_{32}H_{52}O_2$, mp 213~215, Liebermann 反应阳性。 1H -NMR、 ^{13}C -NMR 波谱数据与文献报道^[15] 的蒲公英醇醋酸酯基本相符故确定为蒲公英醇醋酸酯。

References

- [1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2000.
- [2] Akihisa T, Kimura Y, Koike K, et al. A stertarione A: A triterpenoid ketone isolated from roots of *Aster tataricus* L. [J]. *Chen Pharm Bull*, 1998, 46(11): 1824-1826.
- [3] Nagao T, Okabe H, Yamauchi T. Studies on the constituents of *Aster tataricus* L. F. III. Structures of *Aster* saponins E and F isolated from the root [J]. *Chen Pharm Bull*, 1990, 38(5): 1153-1157.
- [4] Morita H, Nagashima S, Takeya E, et al. Astin A and B, antitumor cyclic pentapeptides from *Aster tataricus* L. F. [J]. *Chen Pharm Bull*, 1993, 41(5): 992-993.
- [5] Morita H, Nagashima S, Shiota O, et al. Two new monochlorinated cyclic pentapeptides, astins D and E, from *Aster tataricus* L. [J]. *Chem Lett*, 1993, 41(11): 1877-1880.
- [6] Seiji K. Isolation and structure of asterin, a new halogenated cyclic pentapeptide from *Aster tataricus* L. [J]. *Tetrahedron Lett*, 1993, 34(8): 1291-1294.
- [7] Morita H, Nagashima S, Takeya K, et al. Structure and conformation of antitumor cyclic pentapeptides, astin A, B and C, from *Aster tataricus* L. [J]. *Tetrahedron*, 1995, 51(4): 1121-1132.
- [8] Morita H, Nagashima S, Takeya K, et al. Structure of a new peptide, astin J from *Aster tataricus* L. [J]. *Chem Pharm Bull*, 1995, 43(2): 271-273.
- [9] Cheng D L, Shao Y, Hartman R, et al. Oligopeptides from *Aster tataricus* L. [J]. *Phytochemistry*, 1994, 36(5): 945-948.
- [10] Lu Y H, Wang Z T, Xu L S, et al. The phenolic compounds from *Aster tataricus* L. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2002, 33(1): 17-18.
- [11] Wang G Y, Wu T, Lin P C, et al. Triterpenoids isolated from *Aster tataricus* L. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(10): 875-876.
- [12] Ren Y L, Yang J S. Studies on chemical constituents of *Saussurea tridactyla* II [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2001, 36(9): 590-593.
- [13] Jin X, Li J S, Yan W M. Studies on flavonoids of *Cuscuta Chinensis* L. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1992, 17(5): 292-294.
- [14] Wang J Z, Wang F P. The chemical constituents of *Rabdosia coetsa* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1998, 10(3): 15-16.
- [15] Luo Y M, Zhang J H, Pan J K, et al. The constituents of *Liguticum sinense* Olicu. Chaxiong [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 1994, 29(12): 714-717.
- [16] Addae Mensah I, Achenbach H, Thoithi G N, et al. Epoxy-chiromodine and other constituents of *crotonmegalocephalus* [J]. *Phytochemistry*, 1992, 31(6): 2055-2057.
- [17] Ageta H, Arai Y, Suzuki H, et al. NMR spectra of triterenoides III. Oleanenes and migatated oleanenes [J]. *Chen Pharm Bull*, 1995, 43(2): 198-203.
- [18] Chen J, Huang S G, Li F G, et al. Chemical constituents in *Inula salsoloides* (Turcz) O stenf. [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1992, 34(1): 62-65.

不同产地高良姜挥发油化学成分的研究

周 漩, 郭晓玲, 冯毅凡*

(广东药学院, 广东 广州 510224)

高良姜为常用中药之一, 是姜科植物高良姜 *Alpinia officinarum* Hance 的干燥根茎, 主产于台湾、广东、广西、云南、海南等省区。其味辛、性温, 有温胃、散寒、行气、止痛的功能, 用于脘腹寒痛、胃寒吐泻、消积食滞、消化不良。

高良姜主含黄酮类成分及挥发油成分, 其含挥发油的量较高, 作为辛温类药材其辛香气味是判断高良姜质量优劣的指标之一。本实验对不同产地收集的高良姜药材中挥发油化学成分进行了比较研究, 为高良姜的地道性与品质评价提供理论依据。

1 方法

1.1 样品: 分别于 2004 年 4~6 月从广东徐闻、广西、海南、云南、福建各省原产地收集, 经鉴定为高良姜 *A. officinarum* Hance。

1.2 仪器和试剂: 标准挥发油提取器; 溶剂和试剂均为分析纯。HP5890GC/HP5972MS 气-质联用仪。

1.3 挥发油的提取: 取各地采集的高良姜药材各 50 g, 按 2005 年版《中国药典》附“挥发油含量测定”方法甲提取, 并以醋酸乙酯定容至 2 mL, 作为供试品溶液。

* 收稿日期: 2005-05-15

作者简介: 周 漩(1975-), 女, 湖南长沙人, 2000 年毕业于大连化学物理研究所, 获分析化学硕士学位, 同年加入广东药学院至今, 讲师, 主要从事药物分析的教学科研工作。 Tel: (020) 34074176 E-mail: veego_z@hotmail.com