

0.87, 0.85, 0.80, 0.76 (3H×8, s)。¹³C-NMR数据见表1。以上数据与文献报道^[3]的β-香树脂醇(β-amyrin)一致。

化合物Ⅳ: 白色针晶, C₃₀H₅₀O, mp 190~192 °C。EI-MS *m/z*: 426[M]⁺, 411, 218。¹H-NMR(CDCl₃) δ: 4.68(1H, d, *J*=2.4 Hz, H-29), 4.56(1H, d, *J*=2.4 Hz, H-29), 3.18(1H, dd, *J*=5.4, 10.8 Hz, H-3), 2.35(1H, m, H-19), 1.68, 1.03, 0.96, 0.94, 0.83, 0.79, 0.76(3H×7, s)。¹³C-NMR数据见表1。以上数据与文献报道^[4]的羽扇豆醇(lupeol)一致。

化合物Ⅴ: 白色针晶, C₃₀H₄₈O₃, mp 307~309 °C。¹³C-NMR数据见表1。EI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR数据与文献报道^[5]的齐墩果酸(oleanic acid)一致。

化合物Ⅵ: 白色针晶, C₃₀H₄₈O₃, mp 260~261 °C。EI-MS、¹H-NMR、¹³C-NMR数据见表1。以上数据与文献报道^[5]的熊果酸(ursolic acid)一致。

References:

- [1] Liang Q L, Min Z D. Studies on the constituents from the herb of *Vernonia patula* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2003, 28(3): 235.
- [2] Du F L, Lou F H, Wu M Y, et al. Studies on the constituents of *Marsdenia sinensis* Hems [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1986, 17(7): 2.
- [3] Li Y S, Wang Z D, Zhang M, et al. Studies on identification of terpenes from *Ligulria kanaitzensis* [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 2002, 37(1): 12.
- [4] Li M X, Zhang C Z, Li C, et al. Studies on constituents of *Caesalpinia decapetala* (Poth) Alston [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2002, 25(11): 794.
- [5] Liu X K, Li W. Chemical constituents from *Magianzi* (*Strychnos nux-vomica*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(7): 435.

葛花化学成分的研究(I)

尹俊亭, 仲英*, 孙敬勇, 刘鲁, 王彬

(山东省医学科学院药物研究所, 山东 济南 250062)

葛花为豆科植物野葛 *Pueraria lobata* (Willd.) Ohwi 的干燥花蕾, 广泛分布于湖南、河南、广东等省。具有解酒醒脾的功效, 主治伤酒发热烦渴、不思饮食、呕逆吐酸、吐血、肠风下血等症。葛花的化学成分主要为异黄酮类和皂苷类化合物^[1]。药理研究发现, 葛花所含异黄酮类化合物具有解酒保肝等作用^[2,3], 其皂苷类化合物具有降低血糖血脂以及抗诱变等作用^[4,5], 具有很大的开发利用价值。

本实验从葛花药材丙酮和甲醇提取物中初步分离得到了5个化合物, 经波谱和化学方法确证其结构分别为尼泊尔鸢尾素(irisolidone I, I)、尼泊尔鸢尾素-7-O-β-D-葡萄糖苷(kakkalidone, II)、葛花苷(kakkalide, III)、染料木素(genistein, IV)、鸢尾苷(tectoridin, V)。

1 仪器与材料

Stuart smp3 型熔点测定仪; Agilent 8453 型紫外分光光度计; NICOLET AVATAR-330 型红外光谱仪; Bruker advanced 600 型核磁共振测定仪(内标为TMS, 溶剂为DMSO-d₆); 色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品; 所用试剂一般均为分析纯。

葛花采自陕西省大巴山区, 晾干, 去柄。药材经山东省中医药研究院孙立立研究员鉴定。

2 提取与分离

取干燥的葛花9.0 kg, 依次用石油醚、乙醚、丙酮和甲醇索氏提取器回流提取, 浓缩成浸膏。丙酮和甲醇部分的浸膏分别经硅胶柱色谱分离, CHCl₃-MeOH 梯度洗脱, 各洗脱部分经多次硅胶柱色谱分离、纯化, 反复重结晶, 得到化合物 I~V。

3 鉴定

化合物 I: 淡黄色针晶, mp 189~190 °C, FeCl₃ 反应呈阳性, HCl-Mg 粉反应呈阴性。UV λ_{max}^{MeOH} nm: 266, 355; UV λ_{max}^{MeOH+AlCl₃} nm: 275, 315, 375; UV λ_{max}^{MeOH+AlCl₃+HCl} nm: 277, 312, 374; UV λ_{max}^{MeOH+NaOAc} nm: 271, 335(未熔融); IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 370(OH), 2 940, 1 658(C=O), 1 622, 1 582, 1 519。¹³C-NMR 及 ¹H-NMR 数据分别见表1和表2。紫外测定中加入NaOAc(未熔融)红移5 nm, 示有7-OH。AlCl₃/HCl 谱和 AlCl₃ 谱一致, 示无邻二酚羟基结构。且较 MeOH 谱有变化, 示有3-及/或5-OH。δ 7.45(1H, d, *J*=8.8 Hz)和 δ 7.05(2H, d, *J*=8.8 Hz)分别为2', 6'和3',

5' 质子信号, 示意为 4' 为取代。δ 13.05 (1H, s), 应为 5-OH。δ 3.91 (3H, s), δ 3.78 (3H, s) 为两个甲氧基取代, 结合 HMBC 谱, δ 3.78 质子与 3', 4', 5' 位碳远程相关, δ 3.91 处质子显示与 5, 6, 7 位碳远程相关, 故应为 4' 和 6 位甲氧基。光谱数据与文献报道^[6] 基本一致, 故鉴定化合物为尼泊尔鸢尾素。

化合物 II: 无色针晶, mp 230~231 °C, FeCl₃ 反应呈阳性, HCl-Mg 粉反应呈阴性, IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 436 (OH), 2 917, 1 657 (C=O), 1 611, 1 579, 1 519, 1 463。¹³C-NMR 及 ¹H-NMR 与化合物 I 部分相一致, 见表 1 和表 2。化合物酸水解后, 经 TLC 鉴定含 D-葡萄糖。其苷元部分与化合物 I 薄层色谱 Rf 值一致, 故推定其苷元部分应为尼泊尔鸢尾素。同时参照文献报道^[7] 鉴定化合物为尼泊尔鸢尾素-7-O-β-D-葡萄糖苷。

化合物 III: 无色针晶, mp 238~239 °C, FeCl₃ 反应呈阳性, HCl-Mg 粉反应呈阴性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 500 (OH), 3 200, 1 651 (C=O), 1 605, 1 580, 1 510。¹³C-NMR 及 ¹H-NMR 与化合物 I 部分相一致, 分别见表 1 和表 2。化合物 III 酸水解后, 经 TLC 鉴定含有 D-葡萄糖和 D-木糖。其苷元部分与化合物 I 薄层色谱 Rf 一致, 推定其苷元部分应为尼泊尔鸢尾素。δ 5.05 (H-1) 位为 D-Glc 端基质子, δ 4.18 (H-1) 位为 D-Xyl 端基质子, 其 J 分别为 7.4、7.5,

表 1 化合物 I ~ V 的 ¹³C-NMR 数据 (DMSO-d₆, 150 MHz)Table 1 ¹³C-NMR Data of compounds I ~ V (DMSO-d₆, 150 MHz)

碳位	I	II	III	IV	V
2	154.5	155.0	155.1	153.9	154.7
3	123.1	122.9	123.0	122.4	122.2
4	180.6	180.8	180.9	180.3	180.9
5	153.4	153.0	153.0	162.1	153.0
6	131.6	132.7	132.7	99.1	132.7
7	157.7	156.7	156.7	164.4	156.7
8	94.1	94.2	94.4	93.7	94.2
9	152.9	152.5	152.7	157.5	152.5
10	105.0	106.6	106.7	104.6	106.6
1'	121.6	121.9	121.9	121.4	121.2
2', 6'	130.3	130.2	130.3	130.2	130.2
3', 5'	113.9	113.8	113.9	115.2	115.2
4'	159.3	159.3	159.4	157.7	157.6
Glc-1		100.4	100.3		100.4
2		73.3	73.2		73.3
3		76.8	76.8		76.9
4		69.8	69.9		69.9
5		77.7	76.0		77.4
6		60.8	68.8		60.9
Xyl-1			104.3		
2			73.6		
3			76.7		
4			69.6		
5			65.8		
6-OMe	60.1	60.4	60.5		60.4
4'-OMe	55.3	55.3	55.3		

表 2 化合物 I ~ V 的 ¹H-NMR 数据 (DMSO-d₆, 600 MHz)Table 2 ¹H-NMR Data of compounds I ~ V (DMSO-d₆, 600 MHz)

碳位	I	II	III	IV	V
2	7.90(s)	8.40(s)	8.43(s)	8.28(s)	8.42(s)
5-OH	13.05(s)	12.90(s)	12.89(s)	12.97(s)	12.91(s)
6				5.38(d, 2.1)	
7-OH	6.60(s)			10.91(s)	
8	6.55(s)	6.90(s)	6.97(s)	6.23(d, 2.1)	6.89(s)
2', 6'	7.45(d, 8.8)	7.50(d, 9.0)	7.52(d, 8.5)	7.38(d, 8.5)	7.40(d, 8.6)
3', 5'	7.05(d, 8.8)	7.00(d, 9.0)	7.01(d, 8.5)	6.82(d, 8.5)	6.83(d, 8.6)
Glc-1		5.10(d, 7.2)	5.05(d, 7.4)		5.09(d, 7.3)
2		3.34(m)	3.35(m)		3.34(m)
3		3.31(m)	3.33(m)		3.34(m)
4		3.20(m)	3.21(m)		3.19(m)
5		3.61(m)	3.62(m)		3.45(m)
6-a		3.63(m)	3.64(m)		3.47(m)
6-b		3.91(m)	3.93(m)		3.73(m)
Xyl-1			4.18(d, 7.5)		
2			3.08(m)		
3			3.07(m)		
4			3.31(m)		
5-a			2.96(m)		
5-b			3.70(m)		
6-OMe	3.91(s)	3.78(s)	3.79(s)		3.76(s)
4'-OMe	3.78(s)	3.76(s)	3.77(s)		
4'-OH				9.61(s)	9.53(s)

显示为 β 构型连接。同时在 HMBC 谱中, δ 5.05 处 H-1 (D-Glc) 显示与 7 位 C 远程相关, δ 4.18 处 H 显示与 D-Glc 的 6 位 C 远程相关。其余糖链质子参照文献报道^[8], 鉴定该化合物为葛花苷。

化合物 IV: 无色针晶, mp 288~289 °C, FeCl₃ 反应呈阳性, HCl-Mg 粉反应呈阴性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 410 (OH), 3 102, 1 651 (C=O), 1 614, 1 569, 1 519, 1 502。¹³C-NMR 及 ¹H-NMR 数据见表 1 和表 2。光谱数据与文献报道^[9] 一致, 样品与对照品染料木素薄层色谱 Rf 值一致, 故鉴定为染料木素。

化合物 V: 白色粉末, mp 272~273 °C, FeCl₃ 反应呈阳性, HCl-Mg 粉反应呈阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 468 (OH), 3 105, 1 650 (C=O), 1 614, 1 586, 1 569, 1 519, 1 503。¹³C-NMR 及 ¹H-NMR 数据见表 1 和表 2。光谱数据与文献报道^[8] 基本一致, 故鉴定该化合物为鸢尾苷。

致谢: 核磁共振谱由山东大学药学院中心实验室马斌、任健代测, 在此一并致谢

References:

- [1] Kim C, Shin S, Ha H, et al. Study of substance changes in flowers of *Pueraria thunbergiana* Benth. during storage [J]. *Arch Pharm Res*, 2003, 26(3): 210-213.
- [2] Lee H W, Choo M K, Bea E A, et al. β-Glucuronidase inhibitor tectorigenin isolated from the flower of *Pueraria thunbergiana* protects carbon tetrachloride-induced liver injury [J]. *Liver Int*, 2003, 23(4): 221-226.
- [3] Yamazaki T, Nakajima Y, Niho Y, et al. Pharmacological studies on *Puerariae flos*. II. Protective effects of kakkalide on ethanol-induced lethality and acute hepatic injury in mice [J]. *J Pharm Pharmacol*, 1997, 49(8): 831-833.

- [4] Choi J, Shin M H, Park K Y, *et al.* Effect of kaikasaponin ■ obtained from *Pueraria thunbergiana* flowers on serum and hepatic lipid peroxides and tissue factor activity in the streptozotocin-induced diabetic rat [J]. *J Med Food*, 2004, 7(1): 31-37.
- [5] Bae E A, Han M J, Kim D H. *In vitro* anti-helicobacter pylori activity of irisolidone isolated from the flowers and rhizomes of *Pueraria thunbergiana* [J]. *Planta Med*, 2001, 67: 161-163.
- [6] Tostes J B F, Silva A J R, Parente J P. Pubescidin, an isoflavone glycoside from *Centrosema pubescens* [J]. *Phytochemistry*, 1997, 45(5): 1069-1072.
- [7] Tostes J B F, Silva A J R, Parente J P. Isoflavone glycosides from the flowers of *Centrosema pubescens* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 50(6): 1087-1090.
- [8] Park H J, Park J H, Moon J D, *et al.* Isoflavone glycosides from the flowers of *Pueraria thunbergiana* [J]. *Phytochemistry*, 1999, 51(1): 147-151.
- [9] Kinjo J E, Furusawa J I, Bara J, *et al.* Studies on the constituents of *Pueraria lobata* (■) Isoflavonoids and related compounds in the roots and the volatile stems [J]. *Chem Pharm Bull*, 1987, 35(12): 4846-4850.

新疆罗勒挥发油的化学成分研究

帕丽达, 米仁沙, 丛媛媛, 王晓文, 热娜·卡斯木

(新疆医科大学药学院, 新疆 乌鲁木齐 830054)

新疆罗勒 *Ocimum basilicum* L. 是唇形科罗勒属的变种, 俗名九层塔, 丁香, 兰香, 香草等。为一年生草本植物, 世界上该属植物约 100~150 种, 分布于全球热带和温带地区, 在我国连栽培在内有 5 种, 3 变种。全草入药, 治疗胃痛, 胃痉挛, 胃肠胀气, 消化不良, 肠炎腹泻, 外感风寒, 头痛, 跌打损伤, 瘀肿, 风湿性关节炎, 蛇咬伤, 煎水洗湿疹及皮炎, 茎叶为产科用药, 可使分娩前血行良好。种子名光明子, 主治目翳, 并试用于避孕^[1]。鉴于新疆罗勒富含挥发油及全草在维吾尔医临床上作药用的特点^[2], 笔者对其挥发油进行了分析。

1 实验部分

1.1 药材及挥发油的提取: 药材采集于新疆吐鲁番市, 经新疆医科大学药学院王晓文和帕丽达老师鉴定为唇形科罗勒属植物罗勒 *O. basilicum* L. 变种的全草。新鲜的罗勒地上部分剪碎, 取约 100 g 进行水蒸气蒸馏, 收集馏出液用等量的乙醚萃取 3 次, 合并乙醚萃取液, 回收乙醚后得到淡黄色有香味的油状物。

1.2 实验仪器及条件: VARIAN CP-3800 气相色谱 Saturn 2000 质谱联用仪。色谱条件: DB-5MS 的 30 m×0.25 mm, 0.25 μm 石英毛细管柱, 初始柱温为 80 ℃, 以 3 ℃/min 的速率升至 220 ℃, 恒温 10 min; 载气为氦气, 流速 1.0 mL/min; 进样口温度 250 ℃, 传输线温度 250 ℃; EI 电离源, 电子能量 30 eV, 进样量 0.5 μL。分流比 50:1, 扫描范围 *m/z* 为 40~600。

2 结果与讨论

对新疆罗勒挥发油各峰经质谱扫描后得质谱图,

经过计算机数据系统检索并与数据库 NIST98 质谱库的标准精细质谱图对照检索, 结果见表 1。鉴定出了 27 种化合物, 占色谱峰面积的 73.25%。新疆罗勒挥发油主含饱和及不饱和醇类, 烯炔类成分, 其中芳樟醇 (47.89%), 茴香脑 (14.50%), epizonarene (7.57%), 杜松烯醇 (7.40%), 桉叶油素 (2.22%), 异喇叭烯 (1.94%), 樟脑 (1.40%), 小茴香酮 (1.26%), 胡萝卜醇 (1.26%) 等 9 个化合物的量比较高。

表 1 新疆罗勒挥发油成分

Table 1 Chemical constituents in volatile oils from *O. basilicum*

化合物名称	质量分数/%	化合物名称	质量分数/%
辛烯醇	0.10	D-柠檬烯	0.09
桉叶油素	2.22	苯乙醛	0.05
小茴香酮	1.26	芳樟醇	47.98
苯乙醇	0.18	樟脑	1.40
茴香脑	14.50	月桂烯	0.28
香叶醇	0.14	茴香醛	0.17
乙酸香叶酯	0.43	长叶薄荷醇	0.19
呋巴烯	0.09	律草烯	0.63
丁香酚甲醚	0.20	长叶烯	0.53
石竹烯	0.46	雪竹烯	0.60
异喇叭烯	1.90	斯巴醇	0.70
β-古芸烯	2.11	杜松烯醇	7.40
3,4-二氢-6-甲氧基, 4,4-二甲基香豆素	0.36	epizonarene	7.57
		胡萝卜醇	1.26

通过对新疆罗勒挥发油化学成分及其量的分析评价, 为综合开发利用罗勒资源提供了部分实验依据。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
- [2] Editorial Office of National Chinese Herbal Medicine Collection. *Collection of National Chinese Herbal Medicine* (全国中草药汇编) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1975.

收稿日期: 2005-06-10

作者简介: 帕丽达 (1962-), 女, 新疆乌鲁木齐人, 副教授, 主要从事生药和天然药物化学教学及科研工作。

Tel: (0991) 4363345 E-mail: palida3345@yahoo.com.cn