

(1H, s, H-3), 6.79 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-6), 6.94 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-8), 8.04 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-2'), 7.45 (1H, dd, $J=1.8, 8.8$ Hz, H-6'), 7.15 (1H, d, $J=1.8$ Hz, H-5'), 5.36 [1H, d, $J=7.5$ Hz, H-1''(Glc)], 3.06~3.70 (6H, m), 4.40 [1H, d, $J=1.3$ Hz, H-1'''(Rha)], 3.06~3.70 (5H, m), 1.00 (3H, d, $J=6.2$ Hz, CH₃-6'''). ¹³C-NMR (DMSO-d₆, 125 MHz) δ : 164.5 (C-2), 103.1 (C-3), 181.7 (C-4), 161.5 (C-5), 99.9 (C-6), 162.8 (C-7), 94.7 (C-8), 156.8 (C-9), 105.3 (C-10), 121.3 (C-1'), 113.5 (C-2'), 145.6 (C-3'), 149.8 (C-4'), 116.0 (C-5'), 119.1 (C-6'), 100.4 (C-1''), 72.0 (C-2''), 75.7 (C-3''), 70.7 (C-4''), 76.2 (C-5''), 66.0 (C-6''), 99.4 (C-1'''), 69.5 (C-2'''), 70.2 (C-3'''), 73.0 (C-4'''), 68.2 (C-5'''), 17.8 (C-6'''). 上述光谱数据与文献对照基本一致^[7], 鉴定化合物 X 为木犀草素-7-O- β -D-芦丁糖苷。

化合物 XI: C₂₇H₃₀O₁₅, 淡黄色粉末, mp 190~192 °C, 易溶于甲醇等有机溶剂。盐酸-镁粉反应阳性, 三氯化铁反应阳性, Molish 反应阳性。ESI-MS m/z : 593[M-H]⁻, 447[M-Rha-H]⁻, 285[M-Rha-Glc-H]⁻。¹H-NMR (DMSO-d₆, 500 MHz) δ : 12.57 (1H, s, 5-OH), 10.87 (1H, s, 7-OH), 10.16 (1H, s, 4'-OH), 6.21 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-6), 6.42 (1H, d, $J=1.9$ Hz, H-8), 7.99 (1H, d, $J=8.8$ Hz, H-2', 6'), 6.88 (2H, d, $J=8.8$ Hz, H-3', 5'), 5.31 [1H, d, $J=7.3$ Hz, H-1''(Glc)], 3.50~3.70 (6H, m), 4.37 [1H, d, $J=1.2$ Hz, H-1'''(Rha)], 3.05~3.70 (5H, m), 0.98 (3H, d, $J=6.1$ Hz, CH₃-6''')。 ¹³C-NMR (DMSO-d₆, 125 MHz) δ : 157.1 (C-2), 133.4 (C-3), 177.6 (C-4), 161.4 (C-5), 98.9 (C-6),

164.3 (C-7), 93.9 (C-8), 156.7 (C-9), 104.2 (C-10), 121.1 (C-1'), 131.1 (C-2', 6'), 160.1 (C-4'), 115.3 (C-3', 5'), 105.5 (C-1''), 74.4 (C-2''), 76.6 (C-3''), 70.1 (C-4''), 75.9 (C-5''), 67.1 (C-6''), 101.0 (C-1'''), 70.5 (C-2'''), 70.8 (C-3'''), 72.0 (C-4'''), 68.4 (C-5'''), 17.9 (C-6''')。上述光谱数据与文献对照基本一致^[8], 鉴定为山柰酚-3-O- β -D-芦丁糖苷。

化合物 XII: C₂₇H₃₆O₁₆, 黄色粉末, mp 190~192 °C, 易溶于甲醇等有机溶剂。盐酸^[7]镁粉反应阳性, 三氯化铁反应阳性, Molish 反应阳性。将该化合物与芦丁的标准品对照, 薄层色谱行为一致, 与芦丁标准品混合后熔点不下降, 鉴定化合物 XII 为芦丁。

References:

- [1] Dong J Y, Jia Z J. Studies on chemical constituents of flavonoids in *Hypericum attenuatum* [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2005, 40(12): 897.
- [2] Luo J G, Kong L Y. Study on flavonoids from leaf of *Ipomoea batata* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30(7): 516.
- [3] Zou J H, Yang J S. Study on chemical constituents of *Trololus ledebouri* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 40(10): 733.
- [4] Wang X R, Zhou Z H, Du A Q. Studies on the flavonol constituents of *Abelmoschus manihoti* L. Medic [J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), 2004, 3(2): 91.
- [5] Pakulski Grzegorz, Bukdzianwski Jaromir. Quercetin and kaempferol glycosides of *Dionaea muscipula* from *in vitro* cultures [J]. *Planta Med*, 1996, 62: 95.
- [6] Liu R H, Kong L Y. Studies on the Phenolic Constituents in the leaves of *Sapumsebiferum* (L.) Rox [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 2005, 30(15): 1213.
- [7] Ren Y L, Yang J S. Study on chemical constituents of *Saussurea tridactyla* Sch-Bip 1 [J]. *Chin Pharm J* (中国药学杂志), 2001, 36(9): 590.
- [8] Yao L Y, Lu Y, Chen Z N. Studies on chemical constituents of *Hibiscus mutabilis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(3): 201.

宽羽鳞毛蕨化学成分研究

马 瑜¹, 桂 伟²

(1. 河南中医学院, 河南 郑州 450003; 2. 北京橄榄树医药有限公司, 北京 100050)

宽羽鳞毛蕨 *Dryopteris ryodoana* Kurata 为鳞毛蕨科鳞毛蕨属植物, 该属全世界有 400 多种, 其中我国有 300 多种, 主要分布于中南及江苏、安徽、浙江、贵州、江西、福建、四川等地。性寒, 味苦。具有清

热解毒、止咳平喘的功效。用于治疗感冒、气喘、便血、痛经、钩虫病、烧烫伤。《中国药典》2000 年版收录了同属植物粗茎鳞毛蕨(绵马贯众 *D. crassirhizoma* Nakai)入药。该属植物所含的间苯三酚类化合

收稿日期: 2006-04-16

作者简介: 马 瑜(1968—), 女, 讲师, 河南中医学院中药学院任教。 Tel: (010)68001659 E-mail: dongsllyb@sohu.com

物具有较强的抑制肿瘤、抗病毒和杀菌作用。为研究该植物的活性成分,进行了系统的化学成分研究,从其乙醇提取物中分得 5 个化合物,分别鉴定为 β -谷甾醇(β -sitosterol, I)、绵马素-BB(aspidin-BB, II)、邻苯二甲酸-双(2'-乙基庚基)酯[bis(2-ethylheptyl)phthalate, III]、二十六烷酸(hexacosanic acid, IV)和银松素(pinosylvin, V)。化合物 I~V 均为首次从该植物中分得。

1 仪器与材料

Kofler 显微测熔仪(未经校正);Shimadzu PC 8201 红外光谱仪(KBr 压片);Shimadzu UV-VIS 2201 紫外分光光度计;APEX I 型傅立叶变换离子回旋质谱仪;Bruker DPX-400 型核磁共振仪, TMS 为内标;柱层析填充剂所用 Sephadex LH-20 凝胶为 Pharmacia 产品。实验所用硅胶均由青岛海洋化工厂生产。宽羽鳞毛蕨根采自武汉,由四环药业股份有限公司陈国强工程师鉴定。

2 提取和分离

宽羽鳞毛蕨根 8 kg,切碎,用 95%乙醇回流提取 3 次,合并提取液,减压浓缩得总浸膏 630 g,浸膏加入 200 mL 水分散,依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取至无色,各部分减压浓缩萃取液得到石油醚部分、醋酸乙酯部分、正丁醇部分和水残留物。石油醚萃取物 16 g,硅胶柱色谱,依次用石油醚-醋酸乙酯(100:1~1:1)梯度洗脱,合并相同流份,得到 9 个组分(fr.1-9)。Fr.1 再通过硅胶柱色谱,以氯仿洗脱,氯仿中结晶得到化合物 I (260 mg);fr.2 上硅胶柱,石油醚-醋酸乙酯(50:1)洗脱,得到化合物 II (30 mg)、III (44 mg);fr.6 上硅胶柱,用石油醚-醋酸乙酯(20:1)洗脱,得到化合物 IV (76 mg);fr.8 上硅胶柱用石油醚-醋酸乙酯(10:1)洗脱,得到化合物 V (35 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:白色针状结晶(氯仿)。mp 143~145 °C,茴香醛-硫酸试剂显紫色。与对照品对照 Rf 值相同,混合熔点不下降,故确定该化合物为 β -谷甾醇。

化合物 II:淡黄色针晶(丙酮),ESI-MS (m/z): 459[M+H]⁺。¹H-NMR(400 MHz,CDCl₃) δ :0.95(6H,m,H-11',11),1.52(6H,brs,5'-CH),1.73(4H,m,H-10',10),2.15(3H,s,5-CH₃),3.08(2H,t, J =7.5 Hz,H-9'),3.16(2H,t, J =7.5 Hz,H-9),3.53(2H,s,H-7),3.73(3H,s,4-OCH₃),10.11(1H,s,OH),11.35(1H,s,OH),15.55(1H,s,OH),18.54(1H,s,OH)。¹³C-NMR(100 MHz,CD-

Cl₃) δ :112.4(C-1),162.9(C-2),107.7(C-3),159.8(C-4),109.7(C-5),160.2(C-6),173.3(C-7),206.6(C-8),44.5(C-9),18.2(C-10),13.9(C-11),110.7(C-1'),197.9(C-2'),108.4(C-3'),187.3(C-4'),43.1(C-5'),171.6(C-6'),206.7(C-7'),44.4(C-8'),18.3(C-9'),13.7(C-10'),61.6(OMe),25.3,14.6(5'-Me),9.5(5-Me)。以上数据与文献报道^[1]相符,化合物 II 确定为绵马素-BB(aspidin-BB)。

化合物 III:无色固体(氯仿),易溶于氯仿,丙酮。遇 FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂显蓝色,茴香醛-硫酸试剂显紫色。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹):3 442,2 595,2 931,2 861,1 726,1 599,1 578,1 462,1 123。ESI-MS (m/z): 441[M+Na]⁺。¹H-NMR(400 MHz,CDCl₃) δ :7.73(2H,dd, J =6,3.2 Hz,H-3,6),7.55(2H,dd, J =6,3.2 Hz,H-4,5),4.23(4H,m,H-1',1''),1.57(2H,m,H-2',2''),1.34(18H,m,10×CH₂),0.89(6H,t, J =3.6 Hz,H-7',7''),0.92(6H,t, J =4.2 Hz,H-b',b'')。¹³C-NMR(100 MHz,CDCl₃) δ :132.5(C-1,2),130.9(C-3,6),128.8(C-4,5),167.8(C=O),68.2(C-11',1''),38.7(C-2',2''),30.4(C-3',3''),29.7(C-4',4''),28.9(C-5',5''),23.8(C-6',6''),14.0(C-7',7''),23.0(C-a',a''),10.9(C-b',b'')。以上数据与邻苯二甲酸-双(2',乙基庚基)酯的数据^[2]一致。

化合物 IV:白色无定性粉末,mp 43~45 °C。ESI-MS 给出分子离子峰 419[M+Na]⁺,¹H-NMR(400 MHz,CDCl₃) δ :2.32(2H,t, J =7.4 Hz),1.28(44H,t, J =6.7 Hz),0.92(3H,, J =6.7 Hz),综上所述可确定化合物 IV 为二十六烷酸,与文献报道^[3]基本一致。

化合物 V:黄色固体,易溶于丙酮,可溶于甲醇。遇 FeCl₃-K₃[Fe(CN)₆]试剂显蓝色,茴香醛-硫酸试剂显紫红色。ESI-MS (m/z): 319[M+Na]⁺。¹H-NMR(400 MHz,Acetone-d₆) δ :7.55(2H,d, J =7.4 Hz,H-2',6'),7.34(2H,t, J =7.4 Hz,H-3',5'),7.23(1H,t, J =7.4 Hz,H-4'),7.09(2H,s,H- α , β),6.58(2H,d, J =2.0 Hz,H-2,6),6.32(1H,t, J =2.0 Hz,H-4)。¹³C-NMR(100 MHz,Acetone-d₆) δ :140.1(C-1),105.9(C-2,6),159.6(C-3,5),102.9(C-4),129.5(C- α),129.7(C- β),138.4(C-1'),127.2(C-2',6'),129.0(C-3',5'),128.2(C-4')。以上数据与银松素的数据^[4]一致。

致谢:核磁共振谱和质谱由郑州大学分析测试

中心代谢。

References:

- [1] Hideyuki I, Takashi M, Kazuko M, et al. Ichthyotoxic phloroglucinol derivatives from *Dryopteris fragrans* and their antitumor promoting activity [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(8): 1190-1195.
- [2] Shi W, Han G Q. Chemical constituents of *Tussilago farfara* L. [J]. *J Chin Pharm Sci* (中国药科学杂志), 1996, 5(2): 63-67.
- [3] Gao Z P, Li S W, Lu Y R, et al. Chemical constituents of *Dryopteris crassirhizoma* [J]. *J Beijing Univ Tradit Chin Med* (北京中医药大学学报), 2004, 27(1): 260-261.
- [4] Song Z Y. Modern Research of Herbal Medicine (The Book of Apparatus analysis) [M]. Beijing: Beijing Medical University and Peking Union Medical College United Publishing House, 1999.

冬凌草挥发油化学成分的 GC-MS 分析

袁珂¹, 王莉莉², 吕洁丽³

(1. 浙江林学院食品与药学院, 浙江 临安 311300; 2. 郑州铁路职业技术学院医学分院, 河南 郑州 450002; 3. 河南中医学院药学院, 河南 郑州 450008)

冬凌草为唇形科香茶菜属多年生草本植物冬凌草 *Rabdosia rubescens* (Hemsl.) Hara 的干燥地上部分, 主产于我国江西、浙江、江苏、安徽、河南等地, 具有清热解毒、消炎止痛之功效。冬凌草化学成分复杂, 含有黄酮、有机酸、生物碱、萜类等成分。近年来对冬凌草中二萜类化学成分、质量标准及其工艺方面的研究较为深入^[1-4], 但有关冬凌草挥发油的化学成分的研究尚未见文献报道。笔者通过水蒸气蒸馏法提取出冬凌草中的挥发油, 采用毛细管气相色谱-质谱联用法分离并分析鉴定了其挥发油的化学成分, 并采用气相色谱面积归一化法测定了各成分的质量分数, 为合理开发和充分利用这一药用资源提供了科学的资料。

1 实验部分

1.1 仪器与材料: HP5890 型气相色谱仪(美国惠普公司), TRIO2000 型质谱仪(英国质谱公司), 冬凌草于 2002 年 9 月采自河南省济源太行山区, 由河南中医学院药学院陈随清教授鉴定。

1.2 挥发油的提取: 将冬凌草全草洗净, 晾干后切碎, 按常规水蒸气蒸馏法提取出挥发油, 所得挥发油用无水硫酸钠干燥后为浅黄色透明液体, 相对密度小于 1, 具有浓烈的中草药味。干燥全草的得油率为 0.56%。

1.3 挥发油的测定条件

气相色谱条件: DB5 型石英毛细管柱(30 m ×

0.25 mm), 载气为氦气, 毛细管流速为 30 mL/min, 汽化室温度为 280 °C, 柱温 280 °C, 检测器温度 280 °C, 升温程序为从 60 °C 开始, 停 2 min 后以 5 °C/min 升到 300 °C。

质谱条件: 电离源为 EI, 电离能量 70 eV, 电离源温度 200 °C, 扫描范围(m/z): 10~400, 进样量 0.1 μL 分流比 10:1。

2 结果与讨论

按上述实验条件对冬凌草中的挥发油化学成分进行了分析, 获得了满意的分离。GC 分离出 48 个组分。化合物的定量使用 Hewlett-Packard 软件按峰面积归一化法计算各峰峰面积的相对量。成分鉴定根据 GC-MS 联用所得的质谱信息, 应用 NBS/WILEY 数据库检索与标准谱图对照、分析^[5], 确认了冬凌草中的挥发油化学成分, 结果见表 1。

由表 1 可知, 鉴定了其中 42 个峰, 已鉴定的成分占色谱总馏出峰面积的 93.98%。主要成分为十六烷酸(相对质量分数 11.33%)、1,2,3,4,5,6,7,8-八氢化- α , α ,3,8-四甲基-奥甲醇(相对质量分数为 9.60%)、1-(3-甲氧基苯基)-乙酮(相对质量分数为 6.85%)、(Z)-7-十六碳烯(相对质量分数为 6.53%)、(E)-3-十四碳烯(相对质量分数为 6.28%)、3,7,11,15-四甲基-*R,R*-(E)-2-十六碳烯-1-醇(相对质量分数为 4.43%)、5-己基-2,3-二氢化-1H-茛(相对质量分数为 4.08%)等。

收稿日期: 2006-02-21

作者简介: 袁珂(1959-), 女, 教授, 硕士生导师, 近年来在国内外期刊上发表论文 40 余篇, 出书 4 篇, 获省部级科技进步二等奖 3 项, 国家专利 2 项, 主要从事中草药化学成分, 天然产物研究和新药开发。 E-mail: Yuan-Keool@163.com