

表 1 冬凌草挥发油化学成分分析结果

Table 1 Chemical constituents in volatile oils from *R. rubescens*

峰号	t_R /min	化合物名称	分子式	峰号	t_R /min	化合物名称	分子式
1	7.05	辛基环丙烷	$C_{11}H_{22}$	21	22.37	5,6,7,7a-四氢化-4,4,7a-三甲基 (R)-苯并呋喃酮	$C_{11}H_{16}O_2$
2	9.45	5-乙烯基四氢化- α , α -5-三甲基-2- 呋喃甲醇	$C_{10}H_{18}O_2$	22	22.77	4-(1,5-二甲基-1,4-己二烯基)-1- 甲基-环己烯	$C_{15}H_{24}$
3	11.53	1,7,7-三甲基二环 2.2.1 庚-2-酮	$C_{10}H_{16}O$	23	23.33	甲基-双(1-甲基丙基)丁二酸酯	$C_{13}H_{24}O_4$
4	12.23	1,7,7-三甲基二环 2.2.1 庚-2-醇	$C_{10}H_{18}O$	24	23.65	(Z)-7-十六碳烯	$C_{16}H_{32}$
5	12.87	十二碳烯	$C_{12}H_{24}$	25	24.44	α ,2,6,6-四甲基-1-环己烯-1-丁醛	$C_{14}H_{24}O$
6	14.63	4-乙基-3,4-二甲基-2-环己烯-1-酮	$C_{10}H_{16}O$	26	24.78	1a,2,3,4,5,6,7,7a,7 β -八氢化 -1,1,4,7-四甲基-1H-环丙 E 奥	$C_{15}H_{24}$
7	15.50	4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)- 3-丁烯-2-酮	$C_{13}H_{20}O$	27	25.07	1,2,3,4,5,6,7,8-八氢化- α , α ,3, 8-四甲基-5-奥甲醇	$C_{15}H_{26}O$
8	16.58	1-(3-甲氧基苯基)-乙酮	$C_9H_{10}O_2$	28	25.32	十氢化- α , α ,4a,三甲基-2-萘甲醇	$C_{15}H_{26}O$
9	17.10	4-(2,6,6-三甲基-2-环己烯-1-基)- 2-丁酮	$C_{13}H_{22}O$	29	26.18	1-碘代-十二碳烷	$C_{12}H_{25}I$
10	17.27	2,3,4-三甲基-2-环戊烯-1-酮	$C_8H_{12}O$	30	27.58	檀香脑	$C_{15}H_{24}O$
11	18.43	1-(2,6,6-三甲基-1,3-环己二烯- 1-基)-2-丁烯-1-酮	$C_{13}H_{18}O$	31	28.30	(Z)-3-十六碳烯	$C_{16}H_{32}$
12	18.53	(E)-3-十四碳烯	$C_{14}H_{28}$	32	28.45	十八烷	$C_{18}H_{38}$
13	19.38	4,11,11-三甲基-8-甲基烯-二环 7.2.0 十一碳-4-烯	$C_{15}H_{24}$	33	28.68	三环 3,3,1,13,7 癸烷-2-羧酸,4, 10-二羟基甲酯	$C_{12}H_{18}O_4$
14	20.23	6,10-二甲基-(E)-5,9-十一碳二烯 -2-酮	$C_{13}H_{22}O$	34	29.47	6,10,14-三甲基-2-十五烷酮	$C_{18}H_{36}O$
15	20.83	4-乙烯基-4-甲基-3-(1-甲基乙 基)-环己烯	$C_{15}H_{24}$	35	30.05	丁基,2-甲基丙基邻苯二甲酸酯	$C_{16}H_{22}O_4$
16	21.28	2,6-二甲基-6-(4-甲基-3-戊烯基)- 二环	$C_{15}H_{24}$	36	30.62	十九烷	$C_{19}H_{40}$
17	21.53	2,4a,5,6,7,8-六氢化-3,5,5,9- 四甲基-1H-苯并环庚烯	$C_{15}H_{24}$	37	32.33	十六烷酸	$C_{16}H_{32}O_2$
18	21.68	5-己基-2,3-二氢化-1H-茚	$C_{15}H_{22}$	38	32.57	(E)-3-二十碳烯	$C_{20}H_{40}$
19	21.82	2,4-双(1,1-二甲基乙基)-酚	$C_{14}H_{22}O$	39	32.70	二十烷	$C_{20}H_{42}$
20	21.87	1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢化-7-甲 基-4-甲基乙基-1-(1-甲基)-萘烯	$C_{15}H_{24}$	40	35.04	3,7,11,15-四甲基,R,R-(E)-十六 碳烯-1-醇	$C_{20}H_{40}O$
				41	35.84	(Z,Z,Z)-9,12,15-十八碳三烯酸 甲酯	$C_{19}H_{32}O_2$
				42	36.52	(E)-9-二十碳烯	$C_{20}H_{40}$

References:

- [1] Liu C J, Zhao Z H. Advances in research of *Rabdosia rubescens* [J]. *Chin Pharm J* (中国药理学杂志), 1998, 33 (10): 577-581.
- [2] Han Q B, Mei S X, Jiang B, et al. New net-kaurane diterpenoids from *Isodon rubescens* [J]. *Chin J Org Chem* (有机化学), 2003, 23(3): 270-273.
- [3] Yuan K, Hu R H, Zhang Q L, et al. Studies on different extraction processes for Blushed rabdosia (*Rabdosia rubescens*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1997, 28(7): 405-407.
- [4] Yuan K, Hu R H, Ji C R. Studies on extraction and separation process of the penoids in *Rabdosia rubescens* [J]. *Chin J Pharm* (中国医药工业杂志), 1997, 28(8): 347-350.
- [5] Cong P Z. *The Application of Mass Spectrum in Organic Chemistry of Natural Products* (质谱学在天然有机化学中的应用) [M]. Beijing: Science Press, 1987.

益智复方汤的化学成分研究(IV)

孙连娜^{1,2}, 陈万生^{2,3*}, 陶朝阳^{1,2}, 王瑞冬^{1,2}, 张汉明¹

(1. 第二军医大学药学院, 上海 200433; 2. 第二军医大学 现代中药研究中心, 上海 200433;

3. 第二军医大学长征医院 药学部, 上海 200003)

益智复方汤主要由何首乌、红参和淫羊藿等药材合煎而得, 具有益肾助阳、补气安神、益智养精之

功效, 为一临床验方, 药理实验表明其具有显著防治老年性痴呆(又称阿尔茨海默病, Alzheimer's dis-

ease, AD) 的疗效^[1~3]。在进行益智复方防治 AD 药效学研究的同时,为阐明益智复方的药效物质基础,对其化学成分进行了较为系统的研究。本研究报道从复方水煎剂大孔吸附树脂 30%乙醇洗脱部分得 7 个化合物,即 2,3,5,4'-四羟基二苯乙烯-2-O- β -D-葡萄糖苷(I)、20(S)-人参皂苷 Re(II)、20(S)-人参皂苷 Rg1(III)、淫羊藿次苷 II(IV)、朝藿定 C(V)、朝藿定 B(VI)、朝藿定 A(VII)的分离和结构鉴定。

1 仪器与材料

日本 Yanaco 显微熔点测定仪(温度计未校正);日立 275-50 红外分析仪(KBr 压片);Bruker-Spectrospin AC-300P 型核磁共振仪及 Bruker AMX-500 型核磁共振仪;Varian MAT-212 型质谱仪。低压柱色谱硅胶 H 为青岛海洋化工厂出品;Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品;ODSRP-18 为 Merk 公司出品;大孔吸附树脂 1300 型为上海医药工业研究院产品;聚酰胺购自中国医药(集团)上海化学试剂公司。中压制备系统:FMI LAB 泵,lobar-C₁₈中压反相柱。HPTLC 板为烟台市化工研究院产品;试剂均为分析纯。

何首乌购自广东德庆,晒干,粉碎,过 14 目筛;红参(80 支)购自吉林靖宇,切制成药 0.3 cm 厚的纵切片,阴干;淫羊藿购自四川成都,切制成药 10 cm 左右的长段;三种药材经作者鉴定分别为蓼科植物何首乌 *Polygonum multiflorum* Thunb. 的干燥块根;五加科植物人参 *Panax ginseng* C. A. Mey. 的栽培品经蒸制后的干燥根;小檗科植物巫山淫羊藿 *Epimedium wushanense* T. S. Ying 的干燥地上部分,符合 2005 年版《中国药典》(一部)标准,标本存放于第二军医大学药学院生药学教研室。

2 提取和分离

取何首乌粗粉,红参厚片,淫羊藿长段按比例混合(合计 21 kg),加水浸泡,待药材充分吸水后,加热提取 3 次,每次 2 h,煎煮液合并浓缩至适当体积后用二氯甲烷萃取,回收溶剂后得二氯甲烷部分。应用大鼠东莨菪碱学习记忆障碍模型进行防治 AD 活性筛选结果表明,二氯甲烷部分活性较弱。水部分(2.58 kg)过 1300 型大孔吸附树脂,水-乙醇梯度洗脱,得水及 10%、30%、50%、70%、95%乙醇各部分。30%乙醇洗脱部分(492 g)经反复低压硅胶柱色谱,sephadex LH20,ODSRP18,聚酰胺,及中压制备,分离得到化合物 I (332 mg)、II (68 mg)、III (57 mg)、IV (24 mg)、V (36 mg)、VI (28 mg)、VII (411

mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:淡黄色针晶(H₂O),mp 184~186 °C。(一)ESI-MS m/z :405[M-H]⁺,EI-MS m/z (%):244(100)。¹H-NMR(CD₃OD) δ :4.49(1H,d, J =7.9 Hz,Glc-H-1''),6.24(1H,d, J =2.8 Hz,H-4),6.61(1H,d, J =2.8 Hz,H-6),7.44(2H,d, J =8.6 Hz,H-2',6'),6.75(2H,d, J =8.6 Hz,H-3',5'),6.90(1H,d, J =16.5 Hz,H- β),7.68(1H,d, J =16.5 Hz,H- α)。 ¹³C-NMR(CD₃OD) δ :130.8(C-1),134.5(C-2),152.0(C-3),103.6(C-4),155.9(C-5),102.7(C-6),133.7(C-1'),129.2(C-2',6'),116.4(C-3',5'),158.4(C-4'),121.7(C- α),130.0(C- β),62.1(Glc-C-6''),70.8(Glc-C-4''),74.0(Glc-C-2''),75.9(Glc-C-3''),78.2(Glc-C-5''),108.2(Glc-C-1'')。参考文献化合物 I 为 2,3,5,4'-四羟基二苯乙烯-2-O- β -D-葡萄糖苷^[4,5]。

化合物 II:白色结晶性粉末,mp 197~199 °C,Liebermann-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性,推测该化合物为三萜皂苷。(一)ESI-MS m/z 质谱给出准分子离子峰 945[M-H]⁻。¹³C-NMR 谱图可观察到 48 个碳原子,其 DEPT 谱给出分子结构含有 9 个伯碳(CH₃),10 个仲碳(CH₂),23 个叔碳(CH),6 个季碳(C),结合质谱推定分子式为 C₄₈H₈₂O₁₈, δ 101.51、101.51、97.92 3 个 CH, δ 69.13~79.04 12 个 CH, δ 62.52、62.7 2 个 CH₂, δ 18.39 1 个 CH₃ 提示存在 2 组葡萄糖残基和 1 组鼠李糖残基;余下的碳原子信号归属于苷元部分。从 ¹H-NMR 谱中看出, δ :5.17(1H,d, J =7.0 Hz),5.24(1H,d, J =6.0 Hz),6.46(1H,br s)为 2 个葡萄糖质子和 1 个鼠李糖质子信号,亦证实含有 2 组葡萄糖和 1 组鼠李糖残基。苷元 C-5 信号为 δ 60.51,表明苷元为原人参三醇型;C-17、C-21、C-22 信号分别为 δ 51.37、21.88、35.69,说明苷元为 20(S)-原人参三醇型。与皂苷元原人参三醇对照,C-6、20 明显向低场位移,推测该位置成苷。与 20(S)-人参皂苷-Re 对照品进行 TLC 对照,R_f 值和显色行为相同,混合熔点不下降,根据以上数据,结合文献确定化合物 II 为 20(S)-人参皂苷 Re^[6]。

化合物 III:白色结晶性粉末,mp 187~189 °C,Liebermann-Burchard 和 Molish 反应均呈阳性,推测该化合物为三萜皂苷。(一)ESI-MS m/z 质谱给出准分子离子峰 799[M-H]⁻。¹³C-NMR 谱图可观察到 42 个碳原子,其 DEPT 谱给出分子结构含有 8

个伯碳(CH₃), 10 个仲碳(CH₂), 18 个叔碳(CH), 6 个季碳(C), 结合质谱推定分子式为 C₄₂H₇₂O₁₄, δ 105.61、97.87 2 个 CH, δ 71.29~79.76 8 个 CH, δ 62.52、62.72 2 个 CH₂, 提示存在 2 组葡萄糖残基; 余下的碳原子信号归属于苷元部分。苷元 C-5 信号为 δ 61.04, 表明苷元为原人参三醇型; C-17、C-21、C-22 信号分别为 δ 51.16、21.94、35.75, 说明苷元为 20(S)-原人参三醇型。与皂苷元原人参三醇对照, C-6、20 明显向低场位移, 推测该位置成苷。与 20(S)-人参皂苷-Rg1 对照品进行 TLC 对照, Rf 值和显色行为相同, 混合熔点不下降。根据以上数据, 结合文献确定化合物 III 为 20(S)-人参皂苷 Rg₁^[6]。

化合物 IV: 黄色粉末(CH₃OH), mp 203~204 °C。盐酸-镁粉反应和 Molish 反应均呈阳性, ESI-MS、¹H-NMR 与 ¹³C-NMR 光谱数据与参考文献一致^[7], 化合物 IV 为淫羊藿次苷 II。

化合物 V: 黄色粉末(CH₃OH-H₂O), mp 170~174 °C。盐酸-镁粉反应和 Molish 反应均呈阳性, ESI-MS、¹H-NMR 与 ¹³C-NMR 光谱数据与参考文献一致^[7], 化合物 V 为朝藿定 C。

化合物 VI: 黄色粉末(CH₃OH-H₂O), mp 162~164 °C。盐酸-镁粉反应和 Molish 反应均呈阳性, (−)ESI-MS *m/z*: 807[M−1]⁺。¹H-NMR(DMSO-d₆) δ: 5.34(1H, s, Rha-H-1'), 5.01(1H, d, *J*=7.0 Hz, Glc-H-1'), 4.20(1H, d, *J*=7.6 Hz, Xyl-H-1''), 7.91(2H, d, *J*=9.0 Hz, H-2', 6'), 7.13(2H, d, *J*=9.0 Hz, H-3', 5'), 6.63(1H, s, H-6), 5.16(1H, br, H-12), 3.84(3H, s, 4'-OCH₃)。 ¹³C-NMR-DEPT(DMSO-d₆) δ: 153.03(C-2), 134.58(C-3), 178.26(C-4), 160.43(C-5), 98.19(C-6), 161.37(C-7), 108.36(C-8), 152.86(C-9), 105.46(C-10), 21.24(C-11), 122.11(C-12), 131.13(C-13), 17.62(C-

14), 25.14(C-15), 122.04(C-1'), 130.39(C-2'), 114.01(C-3'), 159.04(C-4'), 114.01(C-5'), 130.39(C-6'), 55.38(4'-OCH₃), 100.58(Glc-C-1'), 73.25(Glc-C-2'), 76.46(Glc-C-3'), 69.23(Glc-C-4'), 77.17(Glc-C-5'), 60.59(Glc-C-6'), 101.10(Rha-C-1'), 80.46(Rha-C-2'), 70.48(Rha-C-3'), 71.62(Rha-C-4'), 70.01(Rha-C-5'), 17.36(Rha-C-6'), 105.52(Xyl-C-1''), 73.54(Xyl-C-2''), 76.23(Xyl-C-3''), 70.49(Xyl-C-4''), 65.72(Xyl-C-5'')。参考文献报道^[7], 化合物 VI 为朝藿定 B。

化合物 VII: 黄色粉末(CH₃OH-H₂O), mp 182~186 °C。盐酸-镁粉反应和 Molish 反应均呈阳性, ESI-MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 与参考文献报道^[7]一致, 化合物 VII 确认为朝藿定 A。

References:

- [1] Wu H Y, Li L, Xu J P, et al. Effects of compound Yi-Zhi on learning and memory disorder and beta-amyloid protein induced neurotoxicity [J]. *J Chin Med Mater* (中草药), 2003, 26(7): 495-496.
- [2] Xu J P, Wu H Y, Li L. Effects of compound Yi-Zhi on D-galactose-induced learning and memory deficits in mice [J]. *Chin J Clin Pharmacol Ther* (中国临床药理学与治疗学), 2003, 8(1): 31.
- [3] Wu H Y, Xu J P, Jin Y M. Effects of Yi-Zhi compound on animal models of learning and memory dysfunction [J]. *Chin Clin New Med* (中华临床新医学), 2003, 3(3): 193.
- [4] Nonaka G I, Miwa N, Nishioka I. Stilbene Glycoside Galates and Proanthocyanidins from *Polygonum multiflorum* [J]. *Phytochemistry*, 1982, 21(2): 429-431.
- [5] Yang X W, Gu Z M, Ma C M, et al. A new indole derivative isolated from the root of tuber fleecflower (*Polygonum multiflorum*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(1): 5-11.
- [6] Wang B X. *The Progress of Panax ginseng Research* (人参研究进展) [M]. Tianjin: Science and Technology Press, 1992.
- [7] Li W Q, Zhang R Y, Xiao P G. The chemical constituents of *Epimedium koreanum* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1995, 26(9): 453-455.

鸡树条荚蒾果实中挥发油的 GC-MS 分析

裴毅^{1,2}, 李彦冰¹, 王栋¹, 范峰¹

(1. 黑龙江中医药大学药学院, 黑龙江 哈尔滨 150040; 2. 天津农学院园艺系, 天津 300384)

鸡树条荚蒾 *Viburnum sargentii* Koehne, 又名佛头花、鸡树条子、天目琼花, 为忍冬科荚蒾属植物, 国内分布地东北、华北地区及内蒙古、陕西、甘肃、四

川、湖北、安徽、浙江等省区。该植物为灌木, 高 2~3 m, 小枝褐色至赤褐色; 叶对生, 阔卵形至卵圆形, 先端 3 中裂; 复伞形花序生于枝梢顶端, 花径 8~10