

- 19(2): 11-12.
- [3] Feng B M, Shi L Y, Wu H G, *et al.* Assay of fatty acid of Sanzi yangqintang and its components [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(Suppl): 110-112.
- [4] Sadtler Research Laboratories. *Sadtler Standard Proton-NMR Spectra* [S]. 1980.
- [5] Sadtler Research Laboratories. *Sadtler Standard Carbon-NMR Spectra* [S]. 1980.
- [6] Gao H Y, Sui A L, Chen Y H, *et al.* Chemical constituents of *Dioscorea bulbifera* L. [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学学报), 2003, 20(3): 178-180.
- [7] Zhu Y, Liang Q W, Jia Z J. Sesquiterpenes and phenolic compounds from *Crem anthodium Discoideum* [J]. *J Lanzhou Univ: Nat Sci* (兰州大学学报, 自然科学版), 2001, 37(4): 68-74.
- [8] Yang X Y, Chen F K, Wu L J. Study on the chemical constituents of *Acorus tatarinowii* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(11): 730-731.
- [9] Yang X D, Zhao J F, Ren H Y, *et al.* Study on the chemical constituents of *Lagotis yunnanensis* (L.) [J]. *J Yunnan Univ: Nat Sci* (云南大学学报: 自然科学版), 2003, 25(2): 141-143.

## 拳参的化学成分研究

刘晓秋<sup>1</sup>, 李维维<sup>1</sup>, 华会明<sup>1</sup>, 沙 沂<sup>2</sup>, 陈发奎<sup>1</sup>, 吴立军<sup>1</sup>

(1. 沈阳药科大学中药学院, 辽宁 沈阳 110016; 2. 沈阳药科大学药学院, 辽宁 沈阳 110016)

拳参为蓼科属植物 *Polygonum bistorta* L. 的根茎, 具有清热解毒、消肿止血之功<sup>[1]</sup>。其化学成分报道较少, 近年曾报道从拳参 95% 乙醇提取物中鉴定了酚酸、黄酮类化合物<sup>[2,3]</sup>, 本实验进一步从中得到 4 个化合物, 即(3-甲氧基酰胺基-4-甲基苯)-氨基甲酸甲酯 [(3-methoxycarbonylamino-4-methylphenyl)-cabamic acid methylester, I]、(3-甲氧基酰胺基-2-甲基苯)-氨基甲酸甲酯 [(3-methoxycarbonylamino-2-methylphenyl)-cabamic acid methylester, II]、阿魏酸 (freulic acid, III) 和山柰酚 (kaempferol, IV)。其中 I 和 II 为首次从蓼属植物中分离得到。

### 1 仪器与材料

日本 Yanaco MP-S3 熔点测定仪; 瑞士 Bruker ARX-300 和瑞士 Bruker AVANCE-600 型核磁共振光谱仪, CDCl<sub>3</sub>、DMSO 为溶剂, TMS 为内标; 质谱用美国 Agilent 公司 1100 系列 SL 离子阱质谱仪测定; 所用薄层色谱用硅胶 H、柱色谱用硅胶 (200~300 目) 均为青岛海洋化工有限公司生产, 聚酰胺薄膜、柱色谱用聚酰胺 (60~90 目) 均为浙江省台州市路桥四甲生化塑料厂生产, Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。试剂均为分析纯。

拳参药材购于辽宁省药材公司, 经沈阳药科大学郭允珍教授鉴定为拳参 *P. bistorta* L. 的根茎。

### 2 提取和分离

拳参 (10 kg) 经 95% 乙醇加热回流提取, 减压回收乙醇得浸膏, 加适量水制成混悬液, 依次用石油

醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 减压回收溶剂得各浸膏。醋酸乙酯萃取部分经聚酰胺柱色谱和 Sephadex LH-20 柱色谱, 用三氯甲烷-甲醇系统洗脱, 得到化合物 I、II、III 和 IV。

### 3 鉴定

化合物 I: 白色针晶 (甲醇), mp 222~224 °C, ESI-MS 给出准分子离子峰  $m/z$ : 260. 8[M+H]<sup>+</sup>, <sup>1</sup>H-NMR 谱中  $\delta$  2. 11 (3H, s) 质子信号, 结合 <sup>13</sup>C-NMR 谱中  $\delta$  17. 2 处的碳信号提示结构中含有甲基。  $\delta$  3. 63, 3. 64 (各 3H, s) 质子信号, 结合 <sup>13</sup>C-NMR 中  $\delta$  51. 6、51. 7 碳信号, 提示结构中含有两个 -OCH<sub>3</sub>。低场区  $\delta$  7. 06 (1H, d,  $J=8. 3$  Hz),  $\delta$  7. 15 (1H, br. d,  $J=8. 3$  Hz),  $\delta$  7. 48 (1H, br. s) 为苯环上 ABX 耦合的质子信号, 说明苯环存在 1, 3, 4 取代。 <sup>13</sup>C-NMR 共给出 11 个碳信号, 其中有 8 个不饱和碳信号。

在 HSQC 谱中  $\delta$  7. 06、7. 15、7. 48 处质子信号分别与  $\delta$  130. 3、115. 0、114. 9 处碳信号存在直接相关, 而在 HMBC 谱中,  $\delta$  2. 11 质子信号与  $\delta$  130. 3、125. 6、136. 5 碳存在远程相关, 且  $\delta$  7. 15 质子信号与  $\delta$  125. 6 存在远程相关, 说明甲基连在  $\delta$  125. 6 碳上。两个甲氧基质子信号  $\delta$  3. 63、3. 64 分别与  $\delta$  154. 0、154. 8 碳存在远程相关。

另外在 HMBC 谱 (图 1) 中, 两个活泼质子  $\delta$  8. 79、9. 53 分别与  $\delta$  114. 9、115. 0 碳存在远程相关, 提示结构中可能有两个 -NH- 分别接在苯环上。综上所述, 该化合物的结构应为 (3-甲氧基酰胺基-4-甲

收稿日期: 2006-02-09

作者简介: 刘晓秋 (1964—), 女, 辽宁辽阳人, 教授, 主要从事中药质量标准规范化研究及新药研究。

Tel: (024) 23986469 E-mail: Liuxiaoliu3388@tom.com

基苯)-氨基甲酸甲酯[(3-methoxycarbonylamino-4-methyl-phenyl)-cabamic acid methylester]。<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR光谱数据见表 1。

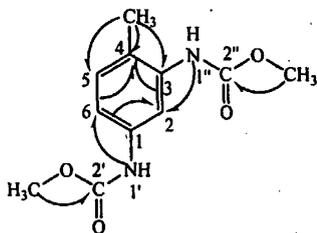


图 1 化合物 I 的 HMBC 相关

Fig. 1 Key HMBC correlation for compound I

表 1 化合物 I 和 II 的<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR数据

Table 1 <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR Data of compounds I and II

碳位	化合物 I		化合物 II		
	$\delta_c$ (DMSO-d <sub>6</sub> )	$\delta_H$ (DMSO-d <sub>6</sub> )	$\delta_c$ (DMSO-d <sub>6</sub> )	$\delta_H$ (DMSO-d <sub>6</sub> )	$\delta_c$ (CDCl <sub>3</sub> )
1	137.2		136.9		
2	114.9	7.48 (1H, br. s)	127.6		
3	136.5		136.9		
4	125.6		122.3	7.13 (1H, s)	7.44 (1H, br. d)
5	130.3	7.06 (1H, d, J=8.3 Hz)	125.3	7.13 (1H, s)	7.20 (1H, t, J=8.1 Hz)
6	115.0	7.15 (1H, br. d, J=8.3 Hz)	122.3	7.13 (1H, s)	7.44 (1H, br. d)
4-CH <sub>3</sub>	17.2	2.11 (3H, s)			
2-CH <sub>3</sub>			12.6	2.04 (3H, s)	2.04 (3H, s)
1'		9.53 (1H, s)		8.92 (1H, s)	
2'	154.8		155.0		
1''		8.79 (1H, s)		8.92 (1H, s)	
2''		154.0		155.0	
2'-OCH <sub>3</sub>	51.7	3.64 (3H, s)			
2''-OCH <sub>3</sub>	51.6	3.63 (3H, s)			

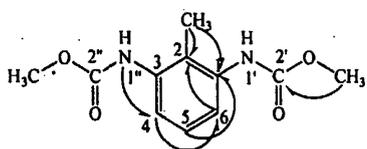


图 2 化合物 II 的 HMBC 相关

Fig. 2 Key HMBC correlation for compound II

HMBC 谱中,  $\delta$  2.04 氢信号与  $\delta$  127.6 和 136.9 碳信号存在远程相关, 且  $\delta$  7.13 氢信号与  $\delta$  122.3、127.6 和 136.9 碳信号存在远程相关。甲氧基质子信号  $\delta$  3.64 与 155.0 碳存在远程相关。另外在 HMBC 谱中, 活泼质子信号  $\delta$  8.92 与  $\delta$  122.3 和 136.9 碳存在远程相关, 提示结构中可能有两个-NH-分别接在苯环上。综上所述, 该化合物的结构应为(3-甲氧基酰胺基-2-甲基苯)-氨基甲酸甲酯[(3-methoxycarbonylamino-2-methyl-phenyl)-cabamic acid methylester]。<sup>1</sup>H-NMR和<sup>13</sup>C-NMR光谱数据见表 1。

化合物 II: 淡黄色针晶, mp 172~173 °C, FeCl<sub>3</sub>

化合物 II: 白色针晶(甲醇), mp 170~172 °C, ESI-MS 给出准分子离子峰 260.8 [M+H]<sup>+</sup>。<sup>1</sup>H-NMR(DMSO-d<sub>6</sub>)谱中  $\delta$  2.04(3H, s) 质子信号, 结合<sup>13</sup>C-NMR谱中  $\delta$  12.6 处的碳信号提示结构中含有-CH<sub>3</sub>,  $\delta$  3.64(6H, s) 质子信号, 结合<sup>13</sup>C-NMR中  $\delta$  51.7 质子信号, 提示结构中含有两个等价甲氧基。低场区  $\delta$  7.13(3H, br. s), 为苯环上的质子信号。<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>)谱中  $\delta$  7.44(2H, br. s)、7.20(1H, t, J=8.1 Hz) 提示结构有对称性。<sup>13</sup>C-NMR 共给出 11 个碳信号, 其中有 8 个不饱和碳信号。

在 HMQC 谱(图 2)中  $\delta$  7.13 质子信号分别与  $\delta$  122.3 和 125.3 处碳信号存在直接相关, 而在

反应阳性, 提示结构中含有酚羟基。将该化合物的<sup>13</sup>C-NMR、<sup>1</sup>H-NMR谱与文献报道<sup>[4]</sup>的阿魏酸的碳氢核磁共振光谱对照, 数据一致, 故鉴定该化合物为阿魏酸(freulic acid)。

化合物 IV: 黄色针晶(甲醇), mp 252~254 °C, UV 灯下显黄色暗斑, 喷 AlCl<sub>3</sub> 显亮黄绿色荧光, Mg-HCl 反应阳性, 提示该化合物为黄酮类化合物。将该化合物的碳谱数据与文献中的山柰酚<sup>[5]</sup>相对照, 基本一致, 故鉴定该化合物为山柰酚(kampferol)。

References:

[1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2005.  
 [2] Liu X Q, Chen F K, Wu L J, et al. Studies on the chemical constituents of Polygonum bistorta L. [J]. J Shenyang Pharm Univ (沈阳药科大学学报), 2004, 21(3): 187-189.  
 [3] Xiao K, Xuan L J, Xu Y M, et al. Studies on chemical constituents possessing DNA cleavage activity [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 2003, 34(3): 203-206.  
 [4] Kong L Y, Min Z D. Studies on the chemical constituents of

stem and leaf of common poinsettia (*Euphorbia pulcherrima*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1996, 27(8): 453-455.

[5] Tu R F, Wu W Z, Zheng J H, et al. Penolic acids from the bulbs of *notholirion bulbuliferum* [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1999, 34(1): 39-42.

## 赤雹挥发油成分的研究

李兰芳<sup>1</sup>, 佟继铭<sup>2</sup>, 吉力<sup>3</sup>, 汪芳<sup>3\*</sup>

(1. 河北省医学科学院, 河北 石家庄 050021; 2. 承德医学院中药研究所, 河北 承德 067000;

3. 中国中医研究院中药研究所, 北京 100700)

赤雹 *Thladiantha dubia* Bunge. 为葫芦科植物赤雹的成熟果实, 又名气雹、赤包、山尿瓜等, 分布于东北、河北、山西、陕西、山东、甘肃、宁夏等省区。具有理气、降逆、祛痰、止血作用, 主要用于气滞胸痛、暖气、呕吐、咳嗽痰多, 黄疸、赤痢等<sup>[1]</sup>。有关赤雹化学成分的报道甚少, 到目前为止未见赤雹果挥发油成分的研究报道。为了寻找和确证有效活性成分, 本实验采用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS) 对赤雹果实中的挥发油进行了分析研究。

### 1 实验部分

1.1 挥发油的提取: 赤雹果采自承德丰宁满族自治县, 经河北省药检所孙葆惠主任药师鉴定。果肉和果籽分离后, 取果肉部分常规水蒸气蒸馏, 流出液乙醚萃取, 无水硫酸钠干燥, 回收乙醚得淡黄色具特殊浓郁香味的挥发油, 得油率为 0.03%。

1.2 仪器及分析条件: Thermo Finnigan TRACE GC-TRACE MS 气相色谱-质谱联用仪。石英毛细血管柱; DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μm), 程序升温: 起始温度 150 °C, 接口温度 240 °C。载气为氦气, 进样量 0.2 μL, 分流比 20:1, 载气流量 1 mL/min。质谱电离方式 EI, 电子能量 70 eV, 离子源温度 200 °C, 扫描范围为 35~420 amu。

### 2 结果与讨论

2.1 赤雹果挥发油总离子图共分离得到 59 个峰, 经 NIST 谱图库检索, 鉴定了其中 17 个化合物, 占挥发油总量的 68.93%, 并用面积归一化法确定了各成分的质量分数, 结果见表 1。

2.2 赤雹果挥发油的主要成分为十六烷酸 (34.65%), 另外还含有十四烷酸 (0.43%)、9-十六碳烯酸甲酯 (0.92%)、十六烷酸甲酯 (1.47%)、9-十六碳烯酸 (11.22%)、十六烷酸乙酯 (2.51%)、亚油

表 1 赤雹果挥发油化学成分

Table 1 Chemical constituents of volatile oil from *T. dubia*

峰号	化合物名称	质量分数/%
1	反式-β-紫罗兰酮	1.24
2	5-6-环氧化-β-紫罗兰酮	2.37
3	4,4,7a-三甲基,5,6,7,7a 四氢化,2 (4H) 茚并呋喃	8.73
4	3-亚丁基-1(3H) 异茚并呋喃	0.04
5	3,5,3',5'-四甲基联苯	1.11
6	十四烷酸	0.43
7	9-亚甲基-9H-茚	0.38
8	六氢法尼基丙酮	0.79
9	1,2-苯基二羧酸-二丁酯	0.91
10	9-十六碳烯酸甲酯	0.92
11	十六烷酸甲酯	1.47
12	9-十六碳烯酸	11.22
13	十六烷酸	34.65
14	十六烷酸乙酯	2.51
15	亚油酸甲酯	0.77
16	亚油酸乙酯	1.75
17	油酸乙酯	0.64

酸甲酯 (0.77%)、亚油酸乙酯 (1.75%)、油酸乙酯 (0.64%)。脂肪酸和脂肪酸酯占挥发油的 78.86%, 是主要成分。量最高的是十六烷酸, 这与同科植物瓜蒌中有机酸的情况非常相似<sup>[2]</sup>。

2.3 赤雹果挥发油中还含有反式-β-紫罗兰酮、5-6-环氧化-β-紫罗兰酮等, 这些是合成维生素 E 和 A 的前体物质, 在人体中的作用有待探讨。被鉴定的 17 个化合物均为首次在该植物中发现, 对于研究赤雹的生物活性成分提供了一定的依据。

### References:

- [1] Song L R, Hong X, Ding X L, et al. *Dictionary of Modern Chinese Materia Medica* (现代中药学大辞典) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2001.
- [2] Cao Z M, Liu J M, Wang F H, et al. Determination of volatilizable organic acids in five *Trichosanthes kirilowii* Maxim [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1992, 17 (11): 673-674.