

表 1 西藏木瓜挥发油的化学成分

Table 1 Chemical constituents in volatile oil of *C. tibetica*

序号	化合物	质量分数/%	序号	化合物	质量分数/%	序号	化合物	质量分数/%
1	丁酸	0.146	24	苯乙酸	1.797	47	4-羟基-3-甲氧基苯乙酸	0.161
2	庚醛	0.368	25	水杨酸甲酯	1.286	48	4-羟基-3,5-二甲氧基苯乙醚	0.125
3	丁内酯	0.047	26	苯甲酸	1.365	49	十七烷	0.035
4	3-甲基-2-丁烯醛	0.053	27	2-辛烯酸	0.864	50	十四酸甲酯	0.087
5	2-庚烯醛	1.325	28	苯并噻唑	0.628	51	1,1-二对甲苯乙烷	0.030
6	苯甲醛	2.913	29	2-十二烯醛	2.954	52	1-苯基-1-壬烯	0.068
7	辛醛	6.517	30	壬酸	5.349	53	十四酸	0.843
8	己酸	0.084	31	2-异丙基-2,5-二甲基环己酮	0.337	54	苯甲酸苯甲酯	0.082
9	3-己烯酸	0.184	32	2,4-二壬烯醛	0.750	55	十五酸甲酯	0.048
10	苯甲醇	0.333	33	庚醛	0.297	56	菲	0.091
11	苯乙醛	0.454	34	2-辛烯醛	0.960	57	2-十二酮	0.087
12	2,3-辛二酮	0.411	35	癸酸	0.852	58	十五酸	0.234
13	辛醇	1.042	36	丁酸丁酯	0.133	59	1,2-苯甲酸二(2-甲丙基)酯	0.181
14	氧化芳樟醇	0.593	37	2-乙酰基-二环(2,2,1)庚烷	0.191	60	7-十六烯酸甲酯	0.120
15	庚酸	1.334	38	香草醛	0.610	61	十六酸甲酯	2.731
16	壬醛	1.510	39	9-氧-壬酸甲酯	0.163	62	9-十六烯酸	0.357
17	己酸甲酯	0.175	40	3-苯基-2-丙烯酸	0.623	63	十六酸	14.341
18	苯乙醇	0.125	41	4-己基-2,5-二氢-2,5-二氧-3-咪唑乙烷	0.623	64	9,12-十八-二烯酸甲酯	5.033
19	1,2-二甲氧基苯	0.692	42	二苯并咪唑	0.133	65	十八酸甲酯	0.506
20	5-甲基-2-异丙基-环己酮	0.165	43	dihydroactinidiolide	0.229	66	9,12-十八-二烯酸	5.200
21	壬醇	0.257	44	十二酸	1.364	67	十八酸	0.641
22	薄荷醇	1.077	45	3,4-二氢-8-羟基-3-甲基-1H-2-本并吡喃	0.587			
23	辛酸	2.864	46	苄	0.062			

3.58%，醛类成分 12 个，占 18.5%，酮类成分 2 个，占 0.5%，酸类成分 17 个，占 31.6%，酯类成分 12 个，占 10.4%。苯甲酸是常用的抗氧化剂和防腐剂，西藏木瓜中含 1.365% 苯甲酸，有利于贮存。

越来越多的研究证明，中药中的有机酸类成分具有抗肿瘤、抑菌、抗血栓、抗艾滋病毒^[1]等广泛的

生物活性。西藏木瓜中含有 31.6% 有机酸，因此，西藏木瓜的研究开发具有较大的潜能。

Reference:

[1] Wang M, Wu H. Progress on the extraction, isolations and determination of acids in Chinese traditional medicine [J]. *J Nanjing Univ Tradit Chin Med* (南京中医药大学学报), 2004, 20(3): 190-192.

天麻化学成分研究(II)

王 莉, 王艳萍, 肖红斌, 徐 青, 梁鑫森

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

天麻为传统名贵中药, 主治头痛眩晕、肢体麻木、癫痫抽搐等症。其有效成分为天麻素、对羟基苯甲醇等酚类成分, 为全面阐明天麻的活性成分, 前文对天麻的弱极性部位进行了初步研究^[1], 本实验继续报道其极性部位成分的结构鉴定工作。从天麻的大孔吸附树脂柱水洗脱部位及低体积分数乙醇洗脱部位共分离得到 12 个化合物, 其中已鉴定的 7 个化

合物为天麻素(I)、对羟基苯甲醇(II)、4-羟苄基 β-D-葡萄糖苷(III)、巴利森苷 C(IV)、巴利森苷 A(V)、腺苷(VI)、胡萝卜苷(VII)。化合物 II 和 VI 为天麻的药效作用相吻合, 可能为天麻的活性成分之一。还首次用 2D NMR 对化合物 III 的碳氢信号进行了详细归属。

1 样品、仪器及试剂

收稿日期: 2005-12-26

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(KGCX2-SW-213)

作者简介: 王 莉(1975-), 博士。 Tel: (0411)84379907 E-mail: wlhws@dicp.ac.cn

实验用天麻产于陕西汉中,由大连市药品检验所陈代贤主任药师鉴定为兰科植物天麻 *Gastrodia elata* Blume。Bruker DRX-400 核磁共振仪;Finnigan 质谱仪;Waters DP-4000 制备液相色谱,Waters Prep Nova-Pak C₁₈ 径向加压柱(300 mm×20 mm,6 μm);硅胶为青岛海洋化工厂生产。

2 提取和分离

天麻 5 kg,70%乙醇加热回流提取,减压浓缩用石油醚萃取脱脂后上大孔吸附树脂柱(Diaion),乙醇-水溶液梯度洗脱。从水洗脱部位及低体积分数乙醇洗脱部位经 MCI 柱(梯度乙醇洗脱)和硅胶柱[醋酸乙酯-甲醇-水(9:1:0.5)洗脱]及制备液相色谱(甲醇水等量洗脱)分离得到化合物 I~VI。

3 结构鉴定

化合物 I:白色粉末,易溶于水。UV(MeOH-H₂O):220,274。¹H-NMR(400 MHz,D₂O)δ:7.36(2H,d,J=7.2 Hz,H-3,5),7.13(2H,d,J=7.2 Hz,H-2,6),4.57(2H,s,H-7),5.11(1H,d,J=7.2 Hz,glc-H-1),3.46~3.63(4H,m,glc-H-2,3,4,5),3.91,3.74(2H,d,dd,J=5.6,12.4 Hz,glc-H-6,6')。 ¹³C-NMR δ:158.88(C-1),119.4(C-2,6),132.04(C-3,5),137.73(C-4),66.14(C-7),102.92(glc-C-1),75.71(glc-C-2),78.88(glc-C-3),72.21(glc-C-4),78.33(glc-C-5),63.31(glc-C-6)。由以上数据确定该结构为天麻素(gastrodin,4-hydroxybenzyl alcohol 4-O-β-D-glucopyranosides)。

化合物 II:白色粉末,易溶于水及丙酮。UV(MeOH-H₂O):222,271.6。¹H-NMR(400 MHz,Me₂CO-d₆)δ:8.60(1H,s),7.18(2H,d,J=8.4 Hz,H-3,5),6.79(2H,d,J=8.4 Hz,H-2,6),4.51(2H,s),3.72(1H,br.s)。¹³C-NMR δ:157.62(C-1),133.97(C-4),129.51(C-3,5),116.05(C-2,6),64.77(-CH₂)。由以上数据确定该化合物为对羟基苯甲醇(4-hydroxybenzyl alcohol)。

化合物 III:白色粉末,易溶于水。UV(MeOH-H₂O):222,271.6。氢谱显示此化合物和天麻素结构类似,应是一个母核为对位含氧的苯二取代物的单糖苷,但天麻素的端基葡萄糖氢为 5.11(d,7.2 Hz),此化合物相近位置的氢为 4.83(d,11.28 Hz),化学位移和偶合常数都有很大差别,而两个化合物的碳谱除 66.14(-CH₂)和 73.70 外其余的信号极其类似。天麻素的结构较简单可变量位置不多,考虑到亚甲基的信号向低场移动 7 个单位,推测此化合物的

结构可能为醇羟基成苷(天麻素为酚苷),2D NMR 证实了推断是正确的,由二维核磁对此化合物的核磁信号做了详细归属。¹H-NMR(400 MHz,D₂O)δ:7.32(2H,d,J=8.32 Hz,H-3,5),6.90(2H,d,J=8.32 Hz,H-2,6),4.83,4.63(2H,d,J=11.28 Hz,H-7,7'),4.47(1H,d,J=7.92 Hz,glc-H-1),3.27(1H,t,J=8.4 Hz,glc-H-2),3.40(3H,m,glc-H-3,4,5),3.91,3.72(2H,d,dd,J=5.08,12.2 Hz,glc-H-6,6')。¹³C-NMR δ:158.18(C-1),117.94(C-2,6),133.35(C-3,5),131.90(C-4),73.70(C-7),103.46(glc-C-1),75.64(glc-C-2),78.44(glc-C-3),72.20(glc-C-1),78.36(glc-C-5),63.32(glc-C-6)。由以上数据确定该化合物为 4-羟苄基-β-D-葡萄糖苷(4-hydroxybenzyl-β-D-glucopyranoside)^[3]。

化合物 IV:白色粉末,易溶于水及甲醇,mp 125~126 °C。UV(MeOH-H₂O):219.6,266.9。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹):3400,2920,1740,1620,1520,1240,1080,830。¹H-NMR(400 MHz,D₂O)δ:2.73,2.99(each 2H,d,J=15.2 Hz,2×-CH₂-),3.69(3H,dd,J=5.2,12.8 Hz,3×glc-H_a),3.83(3H,dd,J=3.6,12.8 Hz,3×glc-H_b),4.98(3H,d,J=7.2 Hz,3×anomeric-H),4.66,4.94,4.91(each 2H,s,3×H-7'),3.51(12H,m,3×glc-H₂,H₃,H₁,H₅),7.26(4H,dd,J=3.6,8.4 Hz,2×H₂,H₆),7.01~7.07(8H,3×H₃,H₅,H₂,H₆)。¹³C-NMR δ:44.42(2C,C-1,3),74.09(C-2),60.96(3C,3×glc-C-6),67.33(2C,2×C-7'),67.91(C-7'),69.79(3C),73.33(3C),75.99(3C),76.49(3C)(3×glc-C-2,3,4,5),100.78(3C,3×glc-C-1),117.19(6C,3×3',5'),130.70(3C×C-1'),130.86(6C,3×2',6'),157.30(3C,3×4'),171.03(2C,-COOR₁,COOR₃),173.99(C,-COOR₂)。由以上数据确定该化合物为巴利森苷 C [tri-(4-β-D-glucopyranosyloxybenzyl)citrate,parishin C]^[4]。

化合物 V:白色粉末,易溶于水及甲醇,mp 117~120 °C。UV(MeOH-H₂O):219.6,266.9。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹):3400,2920,1750,1620,1520,1240,1080,840。¹³C-NMR δ:45.41(2C,C-1,3),60.94(2C,2×glc-C-6),67.72,70.77(2C,2×C-7'),69.82(2C),73.33(2C),75.98(2C),76.53(2C)(2×glc-C-2,3,4,5),100.72(2C,2×glc-C-1),117.16(4C,2×3',5'),130.09(2C,C-1'),130.91(4C,2×2',6'),157.27(2C,2×4'),172.74(-COOR₁),173.65(COOR₃),174.83(-COOR₂)。由以

上数据确定该化合物为巴利森苷 A [1,2-di-(4-β-D-glucopyranosyloxybenzyl)citrate, parishin A]^[4]。

化合物 VI: 白色粉末, UV (MeOH-H₂O); 205.5, 257.4。¹H-NMR (DMSO, 400 MHz) δ: 8.35 (1H, s, H-8), 8.13 (1H, s, H-2), 7.34 (2H, br. s, -NH₂), 5.88 (1H, d, *J* = 6.16 Hz, H-1'), 5.44 (2H, br., 2', 5'-OH), 5.19 (1H, br. s, 3'-OH), 4.60 (1H, t, *J* = 5.4 Hz, H-2'), 4.13 (1H, t, *J* = 3.72 Hz, H-3'), 3.96 (1H, d, *J* = 2.96 Hz, H-4'), 3.66 (1H, dd, *J* = 3.52, 12.16 Hz, H-5'a), 3.54 (1H, dd, *J* = 3.48, 12.12 Hz, H-5'b)。¹³C-NMR δ: 15.18 (C-6), 152.43 (C-2), 149.09 (C-4), 139.97 (C-8), 119.37 (C-5), 87.95 (C-1'), 85.93 (C-4'), 73.48 (C-2'), 70.69 (C-3'), 61.71 (C-5')。由以上数据确定该化合物为腺苷 (adenosine)^[6]。

化合物 VII: 白色粉末, 不易溶解于常用溶剂。

¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 数据与文献报道的胡萝卜苷 (daucosterol) 数据相符^[6]。

References:

- [1] Wang L, Xiao H B, Liang X M. Studies on chemical constituents of *Gastrodia elata* (I) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2003, 34(7): 584-585.
- [2] Yang D H, We L X. To determine adenosine from *Cordyceps sinensis* Sacc. and *Ganoderma lucidum* Karst. [J]. *J Beijing Univ Tradit Chin Med* (北京中医药大学学报), 1998, 21(2): 45-46.
- [3] Toru I, Masato K, Junichi K. Water-soluble constituents of Dill. [J]. *Chem Pharm Bull*, 2002, 50(4): 501-507.
- [4] Jer H L, Yi C L, Jiing P H, et al. Parishins B and C from rhizomes of *Gastrodia elata*. [J]. *Phytochemistry*, 1996, 42(2): 549-551.
- [5] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [M]. Vol 7. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [6] Yan S L, Ba H, Haji A A. Studies on the chemical constituents of *Achnatherum Inebrians* [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 2004, 16(5): 395-398.

苦参汤有效部位化学成分研究 (I)

刘 斌, 石任兵

(北京中医药大学中药学院, 北京 100102)

苦参汤始载于《千金方》, 由苦参、黄芩、生地黄 3 味中药组成, 具有清热燥湿、泄毒养阴的功效, 用治“热病五六日以上, 热交营分彻外壮热, 用苦参以燥湿除热, 搜逐肾家久伏之邪, 黄芩以泄肌肤之热, 生地黄以清血脉之邪”^[1]。现代主要用于治疗阴道炎、泌尿道感染、淋病、慢性结肠炎、慢性肝炎、病毒性心肌炎、心律失常、冠心病以及多种皮肤病等^[2~4]。笔者运用中药复方有效部位研究思路与方法^[5], 通过药理学研究, 筛选确定了苦参汤治疗生殖系统与泌尿系炎症的有效部位。为了能够进一步将该有效部位进行创新药物开发^[6], 并阐明其药效物质基础, 对其化学成分进行了研究, 从中分离鉴定出 39 个化合物。首先报道三十烷醇 (triacontanol, I)、二十八烷醇 (octacosanol, II)、β-谷甾醇 (β-sitosterol, III)、伞形花内酯 (7-羟基香豆素, umbelliferon, IV)、肉桂酸 (cinnamic acid, V)、4-羟基-3-甲氧基苯甲酸 (香草酸, vanillic acid, VI)、胡萝卜苷 (daucosterol, VII)、山梨酸 (sorbic acid, VIII)、丁二酸 (琥珀

酸, succinic acid, IX)、甘露醇 (mannitol, X)、梓醇 (catalpol, XI)、桃叶珊瑚苷 (aucubin, XII) 和腺苷 (adenosine, XIII) 等 13 种成分的分离鉴定结果。这些化合物均为首次从苦参汤中分离得到, 其中丁二酸为首次在组成苦参汤复方的 3 味中药苦参、生地黄、黄芩中发现。

1 仪器与材料

熔点用 Boetius PHMK05 型显微熔点测定仪测定; 紫外光谱用岛津 U-2000 型紫外分光光度计测定; 红外光谱用 Nicolet Impact 410 型红外光谱仪测定, KBr 压片; EI-MS、FAB-MS 用 Micromass Zab-Spec 高分辨磁质谱仪测定; ESI-MS 用 Finnigan LCQ LC-MS 联用仪测定; ¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 用 VARIAN INOVA-600 型核磁共振仪测定, TMS 为内标。柱色谱用硅胶 (160~200 目, 200~300 目) 购自青岛海洋化工厂, 柱色谱用聚酰胺 (100~200 目) 购自上海化学试剂公司, Sephadex LH-20 为 Pharmacia 产品, 北京金欧亚科技发展有限公司分装。

收稿日期: 2006-02-08

作者简介: 刘 斌 (1967-), 男, 宁夏中宁县人, 副教授, 博士, 研究方向为中药复方药效物质基础研究。

Tel: (010) 84738629-6050 E-mail: Liubinyn67@163.com