

种单糖的摩尔比为 0.59 : 1 : 2.98 : 2.57。

3 小结

3.1 仙人掌多糖 OP 理化性质为淡黄色粉末;易溶于水;不溶于乙醇、乙醚及丙酮等有机溶剂;比旋光度为 $[\alpha]_D^{20} = +11.25^\circ$;与 KI-I₂ 作用不显蓝色;OP 与硫酸-苯酚作用显棕黄色;与茚三酮作用显淡紫色。

3.2 凝胶渗透色谱法(GPC)测定 OP 的 M_w 为 1.73×10^5 , M_n 为 1.25×10^5 , M_p 为 3.47×10^5 , 相对分子质量分布宽度为 1.42。

3.3 用 HPLC-ELSD 测定 OP 单糖组成为葡萄糖

醛酸:鼠李糖:阿拉伯糖:葡萄糖=0.59 : 1 : 2.98 : 2.57。

References:

- [1] Kitamura S. An antitumor, branched (1-3)- β -D-glucan from a water extract of fruiting bodies of *cryptoporus volvatus* [J]. *Carbohydr Res*, 1994, 263: 111-121.
- [2] Zhang W J. *Biochemical Technology of Compound Polysaccharide* (复合多糖生化技术) [M]. Beijing: China Scientific and Technical Publishers, 1992.
- [3] Habibi Y, Heyraud A, Mahrouz M, et al. Structural features of pectic polysaccharides from the skin of *Opuntia ficus-indica* prickly pear fruits [J]. *Carbohydr Res*, 2004 (339): 1119-1127.
- [4] Huang Y Z, Wang L. The application of HPLC/ELSD in natural medicament analyse [J]. *New Chin Tradit Med Clin Pharmacol* (中药新药与临床药理), 2001, 12(6): 447-448.

冬凌草化学成分的研究

刘 净, 谢 韬, 魏秀丽, 杨春华, 梁敬钰*

(中国药科大学 天然药物化学教研室, 江苏 南京 210038)

冬凌草, 学名碎米桠 *Rabdosia rubescens* (Hemsl.) Hara, 是一种唇形科香茶菜属植物, 产于我国河南、河北、湖南、湖北、四川、贵州、广西、陕西、甘肃、山西、浙江、安徽及江西等地。具有清热解毒、消炎止痛等功效, 用于治疗食管癌、贲门癌、原发性肝癌、咽喉炎、扁桃体炎等。近年来药理实验还证明其具有中枢抑制、抗氧化等活性。虽然国内外学者自 20 世纪 70 年代起就对冬凌草的化学成分陆续进行了研究, 但主要针对其二萜类成分, 而对其他成分研究很少。为全面了解冬凌草的化学组成, 探索其中的活性成分, 笔者对河南济源产冬凌草地上部分的化学成分进行了研究, 从中分离得到 10 个化合物, 经波谱解析和理化常数对照, 确定了它们的结构, 分别为 5, 8, 4'-三羟基-6, 7, 3'-三甲氧基黄酮(5, 8, 4'-trihydroxy-6, 7, 3'-trimethoxylflavone, I)、苜蓿素(tricin, II)、冬凌草乙素(ponicidin, III)、lasiodonin(IV)、冬凌草甲素(oridonin, V)、胡麻素(pedalitin, VI)、丁二酸(succinic acid, VII)、肌醇(inositol, VIII)、enmenol-1-O- β -D-glucoside(IX)和山奈酚-3, 7-O- α -L-二鼠李糖苷(kaempferol-3, 7-O- α -L-dirhamnoside, X)。其中, 化合物 I, II, VI, VIII 和 X 为首次从冬凌草中分离得到。

1 仪器与材料

X-4 数字显示显微熔点测定仪(温度未校正); Agilent UV-2501PC 紫外分光光度计测定紫外光谱; Nicolet Impact-410 型红外光谱仪(KBr 压片); Burkert AV-300 核磁共振波谱仪(TMS 内标); ESI-MS 质谱用 HP-100 型质谱仪(LC/MSD System, ESI Mode)测定; EI-MS 质谱用 VG 型质谱仪测定; 所用试剂均为分析纯; 柱色谱、薄层色谱硅胶及高效 GF₂₅₄ 薄层色谱硅胶板均为青岛海洋化工厂产品。

药材由河南济源医药公司采购, 经中国药科大学中药标本馆宋学华副教授鉴定为唇形科香茶菜属植物碎米桠 *R. rubescens* (Hemsl.) Hara 的地上部分。

2 提取和分离

取冬凌草干燥地上部分 10 kg, 用 80% 乙醇回流提取(20 000 mL $\times$ 2), 减压浓缩提取液至含醇量约 60%, 静置过夜, 滤过。滤液减压浓缩至无醇, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取(得石油醚萃取液、醋酸乙酯萃取液和正丁醇萃取液)。醋酸乙酯萃取液浓缩, 得该部分浸膏 151 g。正丁醇萃取液浓缩, 得该部分浸膏 139 g。

醋酸乙酯萃取液浸膏通过反复硅胶柱色谱(氯

收稿日期: 2006-02-10

作者简介: 刘 净(1981-), 女, 湖北省鄂州市人, 中国药科大学天然药物化学专业 2001 级硕士。

Tel: (025)85322738 E-mail: liujing919@hotmail.com

* 通讯作者 梁敬钰 Tel: (025)85391289 E-mail: lyjiang@publicl.ppt.js.cn

仿-丙酮、氯仿-甲醇梯度洗脱)和重结晶,共得到9个化合物,分别为化合物I(76 mg)、II(16 mg)、III(1.3 g)、IV(150 mg)、V(3.0 g)、VI(85 mg)、VII(23 mg)、VIII(110 mg)和IX(5 mg)。

正丁醇萃取液浸膏通过大孔树脂柱色谱(乙醇-水梯度洗脱)和重结晶,得到1个化合物,为化合物X(130 mg)。

3 结构鉴定

化合物I:橙黄色棒状结晶,mp 229~231 °C(氯仿-甲醇),分子式 $C_{18}H_{16}O_8$ 。UV λ_{max}^{MeOH} nm: 343(0.95), 289(0.84); UV λ_{max}^{NaOMe} nm: 398(0.93), 297(0.38); IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 470, 3 414(羟基)、1 653(羰基)、1 612, 1 518, 1 483, 1 425, 1 385, 1 367, 1 095; EI-MS(m/z , %): 361[M+H]⁺(17), 360[M]⁺(99), 346[M+HCH₃]⁺(21), 35[M-CH₃]⁺(100), 342[M-CO]⁺(14), 330(16), 327(21), 197[A₁-CH₃]⁺, 169[A₁-CH₃-CO]⁺(21), 149[B₁+H₃]⁺(16), 69(28), 44(14); ¹H-NMR(300 MHz, DMSO-d₆) δ : 7.64(1H, d, $J=2.0$ Hz, H-2'), 7.67(1H, dd, $J=8.2, 2.1$ Hz, H-6'), 6.94(1H, s, H-3), 6.94(1H, d, $J=8.2$ Hz, H-5'), 3.93(3H, s, OCH₃-7), 3.89(3H, s, OCH₃-3'), 3.82(3H, s, OCH₃-6); ¹³C-NMR(75 MHz, DMSO-d₆) δ : 163.6(C-2), 102.3(C-3), 182.2(C-4), 144.2(C-5), 135.7(C-6), 147.6(C-7), 130.0(C-8), 141.0(C-9), 105.8(C-10), 121.1(C-1'), 110.2(C-2'), 147.5(C-3'), 150.4(C-4'), 115.3(C-5'), 120.3(C-6'), 59.9(OCH₃-6), 60.7(OCH₃-7), 55.5(OCH₃-3')。以上波谱及理化数据与已知化合物5,8,4'-三羟基-6,7,3'-三甲氧基黄酮的理化常数和波谱数据一致^[1],因此确定化合物I为5,8,4'-三羟基-6,7,3'-三甲氧基黄酮。

化合物II:淡黄色针状结晶,mp 270~271 °C(甲醇),分子式 $C_{17}H_{14}O_7$ 。UV、IR、¹H-NMR和¹³C-NMR波谱及理化数据与已知化合物苜蓿素的波谱数据和理化常数一致^[2],因此确定化合物II为苜蓿素。

化合物VI:淡黄色粉末,mp 300~302 °C(甲醇),分子式 $C_{16}H_{12}O_7$ 。UV λ_{max}^{MeOH} nm: 345(2.19), 284(1.59); IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 412(羟基)、1 650(羰基)、1 607, 1 506(苯环)、1 364, 1 132, 1 121; ESI-MS(m/z): 315[M-1]⁻; ¹H-NMR(300 MHz, DMSO-d₆) δ : 7.43(2H, m, H-2', 6'), 6.89(1H, d, $J=9.0$ Hz, H-5'), 6.85(1H, s, H-8), 6.68(1H, s, H-3),

3.91(3H, s, OCH₃-7); ¹³C-NMR(75 MHz, DMSO-d₆) δ : 164.1(C-2), 102.7(C-3), 182.1(C-4), 149.7(C-5), 130.1(C-6), 154.5(C-7), 91.1(C-8), 146.4(C-9), 105.2(C-10), 121.9(C-1'), 113.6(C-2'), 145.9(C-3'), 149.7(C-4'), 116.1(C-5'), 119.0(C-6'), 56.4(OCH₃-7)。以上波谱及理化数据与已知化合物胡麻素的波谱数据和理化常数一致^[3],因此确定化合物VI为胡麻素。

化合物VII:无色片状结晶,mp 181~183 °C(氯仿-甲醇),分子式 $C_6H_6O_4$ 。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 048(羟基,宽峰)、1 694(羰基)、1 418, 1 309, 1 202, 1 176, 920, 637; ESI-MS:[M-1]⁻; ¹H-NMR(300 MHz, CDCl₃) δ : 12.10(2H, s, OH-1,4), 2.41(4H, s, H-2,3)。查阅文献^[2],化合物VII与丁二酸的理化常数和波谱数据一致,故确定化合物VII为丁二酸。

化合物VIII:白色粉末状结晶,mp 221~223 °C(甲醇),分子式 $C_6H_{12}O_6$ 。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 404(羟基)、3 236, 1 605, 1 400, 1 385, 1 364, 1 246, 1 196, 1 148, 1 115, 1 051; ESI-MS: 383[2M+Na]⁺, 203[M+Na]⁺, 180[M]⁺, 179[M-H]⁺; ¹H-NMR(¹H-NMR(300 MHz, DMSO-d₆) δ : 4.35~4.32(6H, m), 3.69(1H, d, $J=2.4$ Hz), 3.37~3.29(2H, m), 3.13~3.07(2H, m), 2.88(1H, td, $J=9.0, 3.5$ Hz); ¹³C-NMR(75 MHz, DMSO-d₆) δ : 75.1, 72.7, 72.5, 71.8。查阅文献^[4],化合物VIII的理化常数和波谱数据与肌醇一致,故鉴定VIII为肌醇。

化合物X:黄色针状结晶,mp 188~189 °C(甲醇),分子式 $C_{27}H_{30}O_{14}$ 。IR ν_{max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 414(羟基,宽峰)、2 829, 1 605(苯环)、1 400, 1 364, 1 143, 1 086; ESI-MS: 613[M+Cl]⁺, 577[M+H]⁻, 431[M-C₆H₁₁O₄]⁻, 285[M-C₁₂H₂₂O₈]⁻; ¹H-NMR(300 MHz, DMSO-d₆) δ : 12.60(1H, s, OH-5), 10.23(1H, s, OH-4'), 7.80(2H, d, $J=9.0$ Hz, H-2', 6'), 6.92(2H, d, $J=9.0$ Hz, H-3', 5'), 6.79(1H, d, $J=2.1$ Hz, H-8), 6.46(1H, d', $J=2.1$ Hz, H-6), 5.55(1H, d, $J=1.3$ Hz, H-1 7-O-rha), 5.30(1H, d, $J=1.4$ Hz, H-1, 3-O-rha), 1.13(3H, d, $J=6.1$ Hz, 7-O-rha-CH₃), 0.81(3H, d, $J=5.4$ Hz, 3-O-rha-CH₃); ¹³C-NMR(75 MHz, DMSO-d₆) δ : 156.2(C-2), 134.7(C-3), 178.1(C-4), 161.1(C-5), 99.6(C-6), 161.9(C-7), 94.7(C-8), 157.9(C-9), 105.9(C-10), 120.5(C-1'), 130.8(C-2', 6'), 115.6(C-3', 5'), 160.3(C-4'), 7-O-rha: 98.6(C-1), 70.5(C-2), 70.2(C-3), 71.3(C-4), 70.0(C-5),

17.6(C-6), 3-O-rha; 102.0(C-1), 70.8(C-2), 70.4(C-3), 71.7(C-4), 70.2(C-5), 18.0(C-6)。以上波谱数据及理化常数与已知化合物山奈酚-3,7-O- α -L-二鼠李糖苷的波谱数据和理化常数一致^[5,6], 因此确定化合物X为山奈酚-3,7-O- α -L-二鼠李糖苷。

化合物Ⅲ、Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ经理化常数、波谱数据和对照品薄层色谱对照^[7,8,9], 分别鉴定为冬凌草乙素(ponicidin, Ⅲ)、lasiodonin(Ⅳ)、冬凌草甲素(oridonin, Ⅴ)和enmenol-1- α -O- β -D-glucoside(Ⅵ)。

References:

- [1] Nusrat J, Abdul M, Pir M. New flavonoid from *Mentha longifolia* [J]. *Heterocycles*, 2001, 55(10): 1951-1955.
- [2] Li L F, Wang T, Zhang W Y, et al. Studies on the chemical constituents of *Bothriochloa ischaemum* (L.) KENG [J]. *J Shenyang Pharm Univ* (沈阳药科大学报), 2000, 17(4): 269-270.
- [3] Zhang X F, Hu B L, Wang S X. The chemical constituents from *Dracocephalum tanguticum* Maxim. [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1994, 36(8): 645-648.
- [4] Yu D Q, Yang J S. *The Handbook of Analytic Chemistry* (分析化学手册) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [5] Wei F, Yan W M. Studies of the chemical constituents of *Vicia amoena* Fisch. [J]. *Acta Pharm Sin* (药学报), 1997, 32(10): 765-768.
- [6] Li C, Gou Z P, Yang Y J, et al. Studies of the chemical constituents of *Cynanchum chinense* R. Br. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1999, 24(6): 353-355.
- [7] Sun H D, Xu Y L. *Diterpenoids from Isodon Species* (香茶菜属植物二萜化合物) [M]. Beijing: Science Press, 2001.
- [8] Yin F, Liang J Y, Liu J. Studies of the chemical constituents of *Rabdosia rubescens* (Hemsl.) Hara [J]. *J Chin Pharm Univ* (中国药科大学学报), 2003, 34(4): 302-304.
- [9] Liu H M, Yan X B, Kiuchi F, et al. A new diterpene glycoside from *Rabdosia rubescens* [J]. *Chem Pharm Bull*, 2000, 48(1): 148-149.

微波法提取毛老虎叶挥发油的 GC-MS 分析

黄秀香^{1,2}, 林翠梧^{1*}, 黄克建³, 韦万兴¹, 韦滕幼¹

(1. 广西大学化学化工学院, 广西 南宁 530004; 2. 河池学院 化学与生命科学系, 广西 宜州 546300;

3. 广西公安厅, 广西 南宁 530012)

毛老虎 *Hyptis suaveolens* (L.) Poit. 别名山薄荷、假藿香, 为唇形科山香属植物。民间用于治感冒头痛、胃肠炎、痢疾、腹胀, 外用治跌打肿痛、创伤出血、癰肿疮毒、虫蛇咬伤、湿疹、皮炎等疾病。近年国外有研究表明毛老虎叶挥发油有抗菌活性, 能抗 2 种革兰阳性和 4 种革兰阴性细菌, 而且叶常被用作抗癌物, 用来治疗腹痛、胃痛、发烧等疾病, 对毛老虎挥发油化学成分的研究国内报道尚少。为了进一步研究其应用价值, 用微波法来提取, 微波具有穿透力强、选择性强、加热效率高等特点。微波辐射(MWI)可以大大加快反应速度(最高达1240倍), 反应时间以分、秒计^[1]。微波技术应用于植物细胞破壁, 有效地提高了收率^[2], 亦取得了令人可喜的进展。本实验用微波法提取毛老虎挥发油, 用GC-MS分析其成分。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂: 日本岛津公司生产的 GCMS-2010 气相色谱-质谱计算机联用仪(GC-MS), 上海新仪微波化学科技有限公司生产的 MAS- I 型常压

微波辅助合成/萃取反应仪, 乙醚、无水硫酸钠(均为分析纯)、食盐。

1.2 挥发油的微波提取: 将采集于广西南宁市郊区的毛老虎自然凉干, 然后将叶子剪碎, 称 20 g 置 500 mL 烧瓶中, 加水 200 mL, 将此烧瓶置于连续微波反应器中, 接好回流冷凝管, 反应温度为 80 ℃, 反应时间为 20 min。馏出液加入食盐至饱和, 按馏出液与乙醚比为 5:1 的量用乙醚重复萃取馏出液 3 次, 用无水硫酸钠干燥, 静置 24 h, 蒸馏得到具有特殊香味的黄色透明液体, 收率为 1.5%。

1.3 气相色谱-质谱测定: 气相色谱条件: 色谱柱为石英毛细管柱 DB-5MS (30 m × 0.25 mm × 0.25 μ m), 柱温 70 ℃, 以 8 ℃/min 升温至 280 ℃, 然后保持至分析完成, 载气: He 柱前压 93.9 KPa。

质谱条件: 离子源为 EI, 离子源温度: 200 ℃, 电子能量: 70 eV, 倍增电压: 800 V, 接口温度: 250 ℃, 扫描范围: 40~500 amu。

1.4 实验步骤

收稿日期: 2006-05-23

基金项目: 广西科技攻关项目(桂科攻 0480005)

作者简介: 黄秀香(1969—), 女, 广西省人, 河池学院讲师, 现为广西大学化学化工学院在读硕士研究生, 主要从事天然有机化学研究。

* 通讯作者 林翠梧, 女, 博士生导师。Tel: (0771)3275878 E-mail: lincuiwu@gxu.edu.cn