

(C-6), 134.6(C-7), 111.0(C-4), 101.2(C-1'), 95.5(C-1), 85.5(C-8), 78.6(C-5'), 78.4(C-3'), 74.8(C-2'), 71.5(C-4'), 68.7(C-10), 62.7(C-6'), 45.4(C-9), 38.5(C-5)。以上数据与文献报道^[7]基本一致,故鉴定为水晶兰甘。

References:

- [1] Ji X S, Liu Z G, Chen J S. Studies on the chemical constituents of *Craibiodendron henryi* [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1996, 21(7): 422-423.
- [2] Institutum Botanicum Kunmingense Academiae Sinicae. *Flora Yunnanica* (云南植物志) [M]. Beijing: Science Press, 1986.
- [3] Huang X Z, Wang Y H, Yu S S, *et al.* Iridoid glycosides and grayanane diterpenoids from the roots of *Craibiodendron henryi* [J]. *J Nat Prod*, 2005, 68(11): 1646-1650.
- [4] Zhang H P, Wang L Q, Qin G W. Grayanane diterpenoids from the leaves of *Craibiodendron yunnanense* [J]. *Bioorg Med Chem*, 2005, 13(17): 5289-5298.
- [5] Wang L Q, Ding B Y, Zhao W M, *et al.* Grayanane diterpenoids from *Pieris formosa* [J]. *Chin Chem Lett*, 1998, 9(5): 465-467.
- [6] Liu Z G, Pan X F. Studies on the chemical constituents of Chinese azalea I [J]. *Acta Chim Sin*, 1989, 3(3): 235-239.
- [7] Cha udhuri R K, Afifi-Yazar F Ü, Sticher O. ¹³C-NMR Spectroscopy of naturally occurring iridoid glucosides and their acylated derivatives [J]. *Tetrahedron*, 1980, 36(16): 2317-2326.

甘松化学成分的研究(Ⅱ)

张毅, 林佳, 徐丽珍*, 杨世林

(中国医学科学院中国协和医科大学 药用植物研究所, 北京 100094)

甘松 *Nardostachys chinensis* Batal. 系败酱科甘松属植物,其干燥根及根茎作为甘松入药收载于《中国药典》2005年版一部。甘松别名甘松香,气味芬芳,味辛、甘,性温,具有理气止痛、开郁醒脾的功能,用于脘腹胀痛、呕吐、食欲不振的治疗,外治牙痛、脚肿^[1]。国内外研究报道甘松具有降压、抗心血管损伤等药理作用^[2],但其活性成分还不明确。为了寻找其有效成分,笔者对甘松的根及根茎进行了系统的化学成分研究,采用乙醇冷浸的方法进行提取,然后采用反复硅胶柱色谱、凝胶柱色谱等分离方法从各组分中共分离得到了6个倍半萜、2个黄酮和1个三萜类化合物,分别为甘松根酮(I)、甘松香酮B(Ⅱ)、甘松香酮C(Ⅲ)、甘松香酮D(Ⅳ)、甘松香酮E(V)、甘松香酮G(Ⅵ)、柚皮素(Ⅶ)、刺槐素(Ⅷ)、齐墩果酸(Ⅸ),其中化合物Ⅶ和Ⅷ为首次从该属植物中发现。

1 仪器与材料

Fisher—Johns 显微熔点仪(温度计未校正), Micromass ZabSpec 磁质谱仪, Varia UNITY INOVA 600 超导核磁仪。柱色谱用硅胶及薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄ 均为青岛海洋化工厂产品, Sephadex LH-20 凝胶为 Pharmacia 公司产品,其他药品与试剂均为分析纯或化学纯,为北京化工厂产品。

甘松购自四川省药材公司,产于四川阿坝藏族

自治州,经中国医学科学院药用植物研究所林寿全研究员鉴定为败酱科甘松属植物甘松 *N. chinensis* Batal. 的干燥根及根茎。

2 提取与分离

甘松药材 20 kg,粉碎后加 10 倍量 95%乙醇室温浸泡过夜,滤过,收集滤液,滤渣再用 95%乙醇冷浸提取 2 次,合并滤液,减压浓缩得甘松提取物约 1 kg。将该提取物通过硅胶柱色谱,以石油醚-醋酸乙酯(0:10→10:0),醋酸乙酯-甲醇(10:0→0:10)依次洗脱得 Fr. 1~8 部分,其中 Fr. 2~7 各部分经反复硅胶柱色谱以及凝胶柱色谱分离得到化合物 I (10 mg)、Ⅱ (13 mg)、Ⅲ (11 mg)、Ⅳ (7 mg)、Ⅴ (8 mg)、Ⅵ (10 mg)、Ⅶ (10 mg)、Ⅷ (12 mg) 和 Ⅸ (320 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I:无色针状结晶,mp 42~44 °C。EI-MS: 218(M⁺), 203, 175, 149(100), 133, 121, 105, 91, 77。 ¹H-NMR(CDCl₃, 600 MHz)δ: 6.72(1H, t, J=3.5 Hz, H-1), 2.00(2H, m, H-2), 1.62(2H, m, H-3), 1.79(1H, m, H-4), 0.80(1H, d, J=9.0 Hz, H-6), 0.95(1H, dt, J=2.0, 9.0 Hz, H-7), 2.78(1H, dd, J=2.0, 17.0 Hz, H-8), 2.93(1H, dd, J=2.0, 17.0 Hz, H-8'), 0.95, 1.08, 1.10(3H each, s, H-12, 13, 14), 1.07(3H, d, J=6 Hz, H-15)。

收稿日期: 2006-08-31

作者简介: 张毅(1979-),男,中国协和医科大学博士。 Tel: (010) 62899705

* 通讯作者 徐丽珍 Tel: (010) 62899705 E-mail: xulizhen2002@hotmail.com

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 135.9 (C-1), 26.0 (C-2), 25.8 (C-3), 36.8 (C-4), 37.4 (C-5), 30.8 (C-6), 18.7 (C-7), 34.3 (C-8), 198.8 (C-9), 142.1 (C-10), 19.0 (C-11), 15.4 (C-12), 23.7 (C-13), 29.5 (C-14), 15.8 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定为甘松根酮。

化合物 I: 无色针状结晶, mp 133~135 °C。EI-MS: 266 (M^+), 208 (100), 193, 161, 151, 137, 122, 107, 77。 ^1H -NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 6.90 (1H, d, $J=4$ Hz, H-1), 4.19 (1H, m, H-2), 1.73 (1H, m, H-3), 2.01 (1H, m, H-4), 2.64 (1H, d, $J=9.0$ Hz, H-6), 4.73 (1H, ddd, $J=2.0, 6.5, 9.0$ Hz, H-7), 2.75 (1H, dd, $J=2.0, 19.0$ Hz, H-8'), 2.92 (1H, dd, $J=6.5, 19.0$ Hz, H-8), 1.24, 1.38, 1.10, (3H each, s, H-12, 13, 14), 1.05 (3H, d, $J=6.5$ Hz, H-15)。 ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 134.2 (C-1), 63.4 (C-2), 34.8 (C-3), 28.4 (C-4), 39.1 (C-5), 58.7 (C-6), 77.2 (C-7), 39.3 (C-8), 197.8 (C-9), 142.1 (C-10), 84.9 (C-11), 21.3 (C-12), 22.7 (C-13), 26.5 (C-14), 15.6 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定为甘松香酮 B。

化合物 II: 淡黄色粉末, mp 140~142 °C。EI-MS、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定为甘松香酮 C。

化合物 IV: 无色针晶, mp 147~14 °C。EI-MS、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定为甘松香酮 D。

化合物 V: 白色粉末, 易吸潮。EI-MS、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据与文献报道基本一致^[6], 故鉴定为甘松香酮 E。

化合物 VI: 白色粉末, mp 233~235 °C。EI-MS、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据与文献报道基本一致^[7], 故鉴定为甘松香酮 G。

化合物 VII: 淡黄色针状结晶, mp 240~242 °C。EI-MS: 272 (M^+), 271, 179, 166, 153 (100), 130, 124, 95。 ^1H -NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 5.41 (1H, dd, $J=3.0, 10.2$ Hz, H-2), 2.77 (1H, dd, $J=3.0, 17.0$ Hz, H-3 β), 3.13 (1H, dd, $J=10.2, 17.0$ Hz, H-3 α), 6.02, 5.99 (2H, dd, $J=2.2$ Hz, H-6, 8), 7.38 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 6.90 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 12.10 (1H, s, 5-OH), 9.60 (1H, s, 7-OH)。 ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 78.0 (C-2), 42.5 (C-3), 196.1 (C-4), 164.0 (C-5), 96.1 (C-6), 167.3 (C-7), 94.8 (C-8), 162.9 (C-9), 102.2 (C-

10), 138.4 (C-1'), 128.0 (C-2'), 114.7 (C-3'), 158.2 (C-4'), 114.7 (C-5'), 128.0 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[8,9], 故鉴定为柚皮素。

化合物 VIII: 黄色针状结晶, mp 257~259 °C。EI-MS: 284 (M^+ , 100), 283, 256, 241, 153, 117。 ^1H -NMR (CDCl_3 , 600 MHz) δ : 3.46 (3H, s, 4'-OCH₃), 6.40 (1H, s, H-3), 6.27 (1H, d, $J=2$ Hz, H-6), 6.54 (1H, d, $J=2$ Hz, H-8), 8.02 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-2', 6'), 7.15 (2H, d, $J=8.5$ Hz, H-3', 5'), 12.30 (1H, s, 5-OH), 9.97 (1H, s, 7-OH)。 ^{13}C -NMR (CDCl_3 , 150 MHz) δ : 161.2 (C-2), 105.8 (C-3), 179.2 (C-4), 157.7 (C-5), 96.3 (C-6), 162.3 (C-7), 95.0 (C-8), 160.5 (C-9), 105.2 (C-10), 122.0 (C-1'), 128.3 (C-2'), 115.0 (C-3'), 161.7 (C-4'), 115.0 (C-5'), 128.3 (C-6')。以上数据与文献报道基本一致^[7,10], 故鉴定为刺槐素。

化合物 IX: 白色粉末, mp 298~300 °C。EI-MS、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR 数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定为齐墩果酸。

致谢: 北京微量化学所涂光忠老师和安东各老师, 军事医学科学院陈合兵老师和赵剑宇老师代测 NMR; 中国医学科学院药物研究所贺玖明老师和张瑞萍老师, 军事医学科学院吴胜明老师和薛燕老师代测 MS。

References:

- [1] Ch P (中国药典) [S]. Vol 1. 2005.
- [2] Subashini R, Yogeeta S, Gnanapragasam A, et al. Protective effect of *Nardostachys jatamansi* on oxidative injury and cellular abnormalities during doxorubicin-induced cardiac damage in rats [J]. *J Pharm Pharmacol*, 2006, 58(2): 257-262.
- [3] Luo S D, Olbrich A, Mayer R, et al. Gansongone, a new aristolane ketone from *Nardostachys chinensis* and structure revision of an aristolene [J]. *Planta Med*, 1987, 53(6): 556-558.
- [4] Gagchi A, Oshima Y, Hikino H, Kanshones A and B, sesquiterpenoids of *Nardostachys chinensis* [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(4): 1199-1201.
- [5] Bagchi A, Oshima Y, Hikino H, Kanshone C, a sesquiterpenoids of *Nardostachys chinensis* roots [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(9): 2877-2879.
- [6] Bagchi A, Oshima Y, Hikino H, Kanshones D and E, sesquiterpenoids of *Nardostachys chinensis* roots [J]. *Phytochemistry*, 1988, 27(11): 3667-3669.
- [7] Tanitsu M A, Takaya Y, Akasaka M, et al. Guaiane- and aristolane-type sesquiterpenoids of *Nardostachys chinensis* roots [J]. *Phytochemistry*, 2002, 59(8): 845-849.
- [8] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册第七分册) [M]. Fascicle 7. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [9] Zhang Y Y, Ye W C, Fan C L, et al. A new coumarin glucoside from the fruits of *Citrus aurantium* [J]. *Chin J Nat Med* (中国天然药物), 2005, 3(3): 141-143.

- [10] Gong F J, Wang G L, Yuan X, *et al.* Studies on the chemical constituents of the flowers of *Dendranthema indicum* (L.) Des Monl var. *aromaticum* O. H. Liu et S. F. Zhang [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1994, 5

(3): 32-34.

- [11] Peng J Y, Fan G R, Wu Y T. Studies on chemical constituents of *Patrinia villosa* Juss [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2005, 28(10): 883-884.

冬虫夏草菌丝体化学成分的研究

栾 兰¹, 王钢力², 郁建平¹, 石 岩², 林瑞超^{2*}

(1. 贵州大学生命科学学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 中国药品生物制品检定所, 北京 100050)

冬虫夏草菌丝体为从新鲜冬虫夏草中分离得到的蝙蝠蛾拟青霉(Cs-4)菌种经发酵培养所得菌丝体的干燥粉末, 为黄棕色, 气香, 味微苦。具补肺益肾、秘精益气之功效。用于肺肾两虚引起的咳嗽、气喘、咯血、腰酸背痛等病及慢性支气管炎的辅助治疗。笔者从其 95% 乙醇提取物中分离得到 7 个化合物, 分别鉴定为麦角甾醇(I)、麦角甾醇过氧化物(II)、正二十五烷酸(III)、染料木素(IV)、大豆素(V)、对羟基苯乙酸甲酯(VI)、3,5-二甲氧基-4-羟基苯甲酸(VII)。化合物 IV~VII 为从该属菌丝体中首次分得。

1 仪器与材料

X-5 显微熔点测定仪(北京泰克仪器有限公司), 温度计未校正。INOVA-500 和 INOVA-400 型核磁共振仪(Varian 公司)。Waters LC-MS QZ2000 型质谱仪(Waters 公司)和 Autospec-Ultima ETOF 型质谱仪, 未校正。Pharmadex LH-20 (安发玛西亚生物技术上海有限公司)。DIAION HP20(北京绿百草科技发展有限公司)。薄层色谱硅胶和柱色谱硅胶(160~200 目, 青岛海洋化工厂)。其他试剂均为分析纯。

冬虫夏草菌丝体由江西国药有限公司提供, 经中国药品生物制品检定所张继副主任药师鉴定为从新鲜冬虫夏草中分离得到的蝙蝠蛾拟青霉(Cs-4)菌种经发酵培养所得菌丝体的干燥粉末。

2 提取与分离

冬虫夏草菌丝体粉末 1.5 kg, 10 倍量 95% 乙醇提取 3 次, 合并滤液, 减压浓缩乙醇, 得干浸膏 341.9 g。用热水混悬浸膏后分别用石油醚、氯仿、正丁醇萃取。其中石油醚层 159.4 g 经硅胶柱色谱, 石油醚-醋酸乙酯系统洗脱, 得化合物 I (32.5 mg)、II (64.3 mg)、IV (37.0 mg); 氯仿层 8.7 g 经硅胶柱色

谱, 氯仿-甲醇系统洗脱, 得化合物 I (3.5 mg); 正丁醇层 72.3 g 经大孔树脂粗分, 水-乙醇梯度洗脱, 其中 50% 乙醇洗脱流份 3.5 g, 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇系统洗脱, 根据 TLC 合并共得 14 个组分, 其中组分 2 (85.1 mg) 经凝胶柱色谱, 纯水洗脱, 得化合物 VI (3.3 mg), 组分 6 (61.3 mg) 在氯仿-甲醇 (100:16) 系统中析出化合物 V (18.1 mg); 30% 乙醇洗脱流份 5.9 g, 经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇系统洗脱, 得化合物 VII (1.1 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶(石油醚-醋酸乙酯), mp146~148 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性。EI-MS, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 数据与文献中发表的光谱数据^[1]对照, 基本一致, 确定该化合物为麦角甾醇。

化合物 II: 白色针状结晶(石油醚-醋酸乙酯), mp170~173 °C, 分子式为 C₂₈H₄₄O₃, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, EI-MS *m/z* (%): 396 (80), 414 (30), 428 (25); ¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 0.81 (3H, s, CH₃-18), 0.81 (6H, d, *J*=7.0 Hz, CH₃-26, 27), 0.88 (3H, s, CH₃-19), 0.90 (3H, d, *J*=7.0 Hz, CH₃-28), 1.00 (3H, d, *J*=7.0 Hz, CH₃-21), 3.96 (1H, m, H-3), 5.12 (1H, dd, *J*=15.5, 8.0 Hz, CH₃-23), 5.24 (1H, dd, *J*=15.5, 8.0 Hz, CH₃-22), 6.23 (1H, d, *J*=8.5 Hz, H-6), 6.49 (1H, d, *J*=8.5 Hz, H-7); ¹³C-NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 12.9 (C-18), 17.6 (C-28), 18.2 (C-19), 19.6 (C-21), 19.9 (C-26), 20.6 (C-27), 20.9 (C-11), 23.4 (C-16), 28.6 (C-15), 30.1 (C-2), 33.1 (C-25), 34.7 (C-4), 36.9 (C-10), 36.9 (C-1), 39.3 (C-12), 39.7 (C-20), 42.8 (C-24), 44.5 (C-13), 51.1 (C-9), 51.7 (C-14),

收稿日期: 2006-09-14

作者简介: 栾 兰(1978—), 女, 辽宁大连人, 在读硕士研究生, 研究方向为中药化学成分和质量分析。

* 通讯作者 林瑞超 Tel: (010)67095307 Fax: (010)67023650 E-mail: linrch@sina.com

甘松化学成分的研究(II)

作者: 张毅, 林佳, 徐丽珍, 杨世林
作者单位: 中国医学科学院中国协和医科大学, 药用植物研究所, 北京, 100094
刊名: 中草药 **ISTIC** **PKU**
英文刊名: CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS
年, 卷(期): 2007, 38(6)
被引用次数: 3次

参考文献(11条)

1. 中华人民共和国药典(一部) 2005
2. Subashini R;Yogeeta S;Gnanapragasam A Protective effect of Nardostachys jatamansi on oxidative injury and cellular abnormalities during doxorubicin-induced cardiac damage in rats[外文期刊] 2006(02)
3. Luo S D;Olbrich A;Mayer R Gansongone, a new aristolane ketone from Nardostachys chinensis and structure revision of an aristolenol[外文期刊] 1987(06)
4. Gagchi A;Oshima Y;Hikino H Kanshones A and B, sesquiterpenoids of Nardostachys chinensis[外文期刊] 1988(04)
5. Bagchi A;Oshima Y;Hikino H;Kanshone C A sesquiterpenoids of Nardostachys chinensis roots[外文期刊] 1988(09)
6. Bagchi A;Oshima Y;Hikino H Kanshones D and E, sesquiterpenoids of Nardostachys chinensis roots[外文期刊] 1988(11)
7. Tanitsu M A;Takaya Y;Akasaka M Guaiane-and aristolane-type sesquiterpenoids of Nardostachys chinensis roots[外文期刊] 2002(08)
8. Yu D Q;Yang J S 分析化学手册 1999
9. Zhang Y Y;Ye W C;Fan C L A new coumarin glucoside from the fruits of Citrus aurantium[期刊论文]-中国天然药物 2005(03)
10. Gong F J;Wang G L;Yuan X Studies on the chemical constituents of the flowers of Dendranthema indicum (L.) Des Monl var. aromaticum O. H. Liu et S. F. Zhang 1994(03)
11. Peng J Y;Fan G R;Wu Y T Studies on chemical constituents of Patrinia villosa Juss[期刊论文]-中药材 2005(10)

本文读者也读过(10条)

1. 张毅, 徐丽珍, 杨世林 甘松化学成分的研究[期刊论文]-中草药2006, 37(2)
2. 韩泳平, 肖丹, 向永臣, 叶利民, 陈聪 甘松挥发油成分分析[期刊论文]-中药材2000, 23(1)
3. 张旭, 兰洲, 董小萍, 邓赟, 胡晓梅, 彭腾, 郭平, ZHANG Xu, LAN Zhou, DONG Xiao-ping, DENG Yun, HU Xiao-mei, PENG Teng, GUO Ping 甘松有效成分研究[期刊论文]-中药材2007, 30(1)
4. 耿晓萍, 石晋丽, 刘勇, 赵仁, 肖培根 两种甘松挥发油化学成分的比较研究[期刊论文]-时珍国医国药2011, 22(1)
5. 李丽, 王英锋, Li Li, Wang Yingfeng 甘松有效成分的研究[期刊论文]-首都师范大学学报(自然科学版) 2010, 31(6)
6. 于杰 清热泻火法治疗青壮年原发性高血压的疗效评价及初步作用机制研究[学位论文]2007
7. 孟阳 “起死回生”的药物——甘松[期刊论文]-中华养生保健(上半月) 2008(11)
邓维先 杨再波, 康文艺, DENG Wei-xian, YANG Zai-bo, KANG Wen-yi 超临界CO2萃取甘松挥发油化学成分的研究

[期刊论文]-[河南大学学报（医学版）](#) 2007, 26(2)

9. [耿晓萍](#), [石晋丽](#), [刘勇](#), [肖培根](#), [GENG Xiao-ping](#), [SHI Jin-li](#), [LIU Yong](#), [XIAO Pei-gen](#) [甘松地上和地下部位挥发油化学成分比较研究](#)[期刊论文]-[北京中医药大学学报](#)2011, 34(1)

10. [黄继汉](#), [郑青山](#), [高蕊](#), [涂秀华](#), [徐凤](#), [孙瑞元](#) [牛黄降压片治疗原发性高血压病（肝火亢盛证）的临床等效性试验](#)
[期刊论文]-[中国循证医学杂志](#)2004, 4(4)

引证文献(3条)

1. [陈武](#) [甘松挥发油的体外抑菌实验研究](#)[期刊论文]-[无线互联科技](#) 2013(7)

2. [龙世琼](#), [赵锦](#), [潘庆](#) [甘松制药方法研究](#)[期刊论文]-[现代中医药](#) 2008(3)

3. [蒋开年](#), [韩泳平](#) [藏药甘松多糖S的研究](#)[期刊论文]-[中草药](#) 2011(11)

本文链接: http://d.wanfangdata.com.cn/Periodical_zcy200706009.aspx