

6. 89 (1H, s, H-8), 6. 77 (1H, s, H-3), 4. 97 (1H, d, $J = 6. 8 \text{ Hz}$, H-1''), 4. 73 (1H, d, $J = 10. 0 \text{ Hz}$, H-1''). 化合物 IX 在室温下的氢谱, 许多质子以双峰信号出现。把温度升高到 80 °C 后测定氢谱, 双峰变成了单峰。表明化合物 IX 在低温时碳苷键旋转受阻, 存在两种构象异构体。以上数据与文献报道的数据基本一致^[12], 确定化合物 IX 为异牡荆素-7-O-葡萄糖苷。

参考文献:

- [1] 中国药典 [S]. 一部. 2005.
- [2] 陈长勋, 刘占文, 孙峰嵘, 等. 龙胆苦苷抗炎药理作用研究 [J]. 中草药, 2003, 34(9): 814-816.
- [3] 江蔚新, 安胜利, 郭立萍, 等. 龙胆地上、地下部分药理作用的比较分析 [J]. 哈尔滨商业大学学报: 自然科学版, 2003, 19(1): 14-16.
- [4] 王静媛, 田福利, 方利, 等. 蒙椴树叶化学成分的研究

- [J]. 药物分析杂志, 2005, 25(9): 1019-1021.
- [5] 王福东, 丁兰, 汪汉卿. 蓝萼香茶菜三萜成分的研究 [J]. 中国中药杂志, 2005, 30(24): 1929-1932.
- [6] 杨峻山, 李国平. 实用天然产物手册—萜类化合物 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [7] Huang YL, Ou J C, Chen C F, et al. Three new 2-phenoxychromones from the leaves of *Epimedium sagittatum* [J]. *J. Nat. Prod.*, 1993, 56(2): 275-278.
- [8] 张尊听, 陈莉莉. 白杨素衍生物的合成和晶体结构及与 DNA 的作用 [J]. 药学报, 2007, 42(5): 492-496.
- [9] Fujii, Isao, Hirayama, Noriaki. X-ray Structure of capillarisin [J]. *X-Ray Structure Analysis Online*, 2003, 19(Oct.-Dec.): 63-64.
- [10] 许旭东, 杨峻山. 毛茛芽菜中呋喃化学成分研究 [J]. 中国药理学杂志, 2005, 40(9): 657-659.
- [11] 林励, 谢宁, 程紫骅, 等. 木豆中牡荆甙与异牡荆甙的分离与鉴定 [J]. 广州中医药大学学报, 1999, 16(1): 49-51.
- [12] 王淮滨. 野木瓜糖甙的化学成分研究 [D]. 北京: 中国协和医科大学, 1989.

小麦麸皮的化学成分

冯煦^{1,2}, 姜东¹, 单宇², 戴廷波¹, 董云发², 曹卫星^{1*}

(1. 南京农业大学 农业部作物生长调控重点开放实验室, 江苏 南京 210095; 2. 江苏省中国科学院植物研究所 南京中山植物园, 江苏 南京 210014)

摘要:目的 研究小麦麸皮中的化学成分。方法 用色谱方法分离小麦麸皮的乙醇提取物。结果 共分离得到 12 个化合物, 经过鉴定分别为豆甾醇 (stigmasterol, I)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, II)、5-十七烷基间苯二酚 (5-heptadecylresorcinol, III)、5-十九烷基间苯二酚 (5-nonadecylresorcinol, IV)、5-二十一烷基间苯二酚 (5-heneicosylresorcinol, V)、5-二十三烷基间苯二酚 (5-tricosylresorcinol, VI)、5-二十五烷基间苯二酚 (5-pentacosylresorcinol, VII)、伞花耳草苷 (corymboside, VIII)、异伞花耳草苷 (isocorymboside, IX)、反式-3,4-二甲氧基肉桂酸 (*trans*-3,4-dimethoxycinnamic acid, X)、阿魏酸 (ferulic acid, XI)、芹菜素 (apigenin, XII)。结论 化合物 I、II、IX、X 为首次从本属植物中分得。

关键词:小麦; 麸皮; 化学成分; 黄酮; 烷基酚

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)01-0027-03

小麦麸皮为禾本科植物小麦 *Triticum aestivum* L. 的种皮, 有悠久的药用历史。始载于《本草纲目》:“麸乃麦皮也, 与浮麦同性, 而止汗之功次于浮麦, 盖浮麦无肉也。”主要用于虚汗盗汗, 时疾热疮, 脚气等症^[1]。

我国是农业大国, 小麦麸皮作为制粉厂的大宗副产品, 来源充足, 价格低廉, 若能将其深加工, 不但会给农业生产、食品生产带来可观的经济收益, 且能平衡饮食结构, 有助于提高国民身体素质。为探究小麦麸皮药理作用的物质基础, 以综合利用小麦麸

皮资源, 本实验首次对小麦麸皮的化学成分进行了系统研究, 利用现代色谱技术, 从红皮硬质春小麦麸皮的乙醇提取物中分离得到 12 个化合物, 并对其进行了结构鉴定。其中两个甾醇类化合物: 豆甾醇 (stigmasterol, I)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, II); 5 个烷基酚类化合物 5-十七烷基间苯二酚 (5-heptadecylresorcinol, III)、5-十九烷基间苯二酚 (5-nonadecylresorcinol, IV)、5-二十一烷基间苯二酚 (5-heneicosylresorcinol, V)、5-二十三烷基间苯二酚 (5-tricosylresorcinol, VI)、5-二十五烷基间苯二酚 (5-pen-

①收稿日期: 2008-04-13

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30030090, 30571093); 江苏省自然科学基金资助项目 (B K2002205, B K2005419, B Z2006048)

作者简介: 冯煦 (1962—), 男, 江苏南通人, 南京农业大学博士研究生。

*通讯作者 曹卫星 Tel: (025) 84396565 E-mail: caow@njau.edu.cn

tacosylresorcinol, VII; 3个黄酮类化合物:伞花耳草苷(corymboside, VIII)、异伞花耳草苷(isocorymboside, IX)、芹菜素(apigenin, XII); 2个酚酸类化合物:反式-3,4-二甲氧基肉桂酸(*trans*-3,4-dimethoxycinnamic acid, X)、阿魏酸(ferulic acid, XI)。其中化合物 I、II、IX、X为首次从本属植物中分得。

1 仪器与材料

Reichert 型显微熔点测定仪, Shimadzu IR—435 型红外分光光度计(KBr 压片), Bruker AV—300 型核磁共振仪(TMS 内标), Packard 1100 MSD 型质谱仪(ESI-MS 70V), RP-C₁₈、Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品; D-101 大孔树脂为南开大学试剂厂产品; 薄层色谱硅胶 H、柱色谱硅胶(60 目)为青岛海洋化工厂产品; 试剂均为分析纯(上海久亿化学试剂有限公司)。

红皮冬小麦 *Triticum aestivum* L. 宁麦 9 号麸皮于 2002 年购自南京农业大学江浦农场。

2 提取与分离

小麦麸皮 5 kg, 用 95%、90%、80% 乙醇各冷浸提取 1 次, 每次 3 天, 浓缩合并得总浸膏。依次用石油醚、正丁醇萃取。

取石油醚部位浸膏 150 g 上硅胶柱色谱(60 目), 以石油醚-醋酸乙酯系统梯度洗脱。石油醚-醋酸乙酯(20:1)部分经硅胶 H 柱反复纯化, 得化合物 I(30.2 mg)、II(26.7 mg)。石油醚-醋酸乙酯(9:1)部分为一淡黄色混合物结晶, 再经 RP-C₁₈ 柱反复纯化得化合物 III(21.6 mg)、IV(23.4 mg)、V(27.5 mg)、VI(22.0 mg)、VII(13.4 mg)。

正丁醇部位 200 g, 利用 D-101 大孔树脂柱色谱, 水-乙醇系统梯度洗脱。水-乙醇(9:1)部分为一淡黄色粉末, 再经 RP-C₁₈ 柱反复纯化, 水-甲醇系统梯度洗脱, 水-甲醇(8:2)部分得化合物 VIII, 水-甲醇(7:3)部分得化合物 IX。水-乙醇(7:3)部分经 RP-C₁₈ 柱反复纯化, 得化合物 X、XI。水-乙醇(4:6)部分经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 得化合物 XII。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色片状结晶(石油醚-丙酮), mp 146~148 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 429 (OH), 2 970, 2 897 (CH, CH₂), 1 641, 966 (C=C), 1 460 (环 C-H), 1 378 (CH₃), 1 057 (仲 C-O)。与对照品豆甾醇薄层色谱 R_f 值一致, 混合熔点不下降, 鉴定化合物 I 为豆甾醇。

化合物 II: 无色针状结晶(石油醚-丙酮), mp 140~141 °C, Liebermann-Burchard 反应呈阳性, Molish 反应呈阴性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 420 (OH), 2 960, 2 868 (CH, CH₂), 1 637 (C=C, 宽), 1 382 (CH₃), 1 050 (仲 C-O)。与对照品 β -谷甾醇薄层色谱 R_f 值一致, 混合熔点不下降, 鉴定化合物 II 为 β -谷甾醇。

化合物 III: 白色针状结晶(MeOH), mp 94~95 °C, 三氯化铁反应阳性。ESI-MS 347 [M-H]⁻; ¹H-NMR (CD₃COCD₃) δ : 0.87 (3H, t, CH₃), 1.28 (28H, s, 14CH₂), 1.55 (2H, m, H-8), 2.43 (2H, t, J = 7.6 Hz, H-7), 6.16 (3H, m, H-2, 4, 6), 7.97 (2H, s, 1, 3-OH); ¹³C-NMR (CD₃COCD₃) δ : 14.0 (23), 23.0 (22), 28.7~31.7 (10~21), 32.3 (9), 32.4 (8), 36.3 (7), 100.6 (2), 107.4 (4, 6), 145.5 (5), 159.0 (1, 3)。以上数据与文献报道一致^[2], 鉴定该化合物为 5-十七烷基间苯二酚。

化合物 IV: 白色针状结晶(MeOH), mp 96~97 °C, 三氯化铁反应阳性。ESI-MS 375 [M-H]⁻, ¹H-NMR 与 ¹³C-NMR 均与 III 相似, 推测为 III 同系物。参照文献[2], 鉴定该化合物为 5-十九烷基间苯二酚。

化合物 V: 白色针状结晶(MeOH), mp 99~100 °C, 三氯化铁反应阳性。ESI-MS 403 [M-H]⁻, ¹H-NMR 与 ¹³C-NMR 均与 III 相似, 推测为 III 同系物。参照文献[2], 鉴定该化合物为 5-二十一烷基间苯二酚。

化合物 VI: 白色针状结晶(MeOH), mp 103~104 °C, 三氯化铁反应阳性。ESI-MS 431 [M-H]⁻, ¹H-NMR 与 ¹³C-NMR 均与 III 相似, 推测为 III 同系物。参照文献[2], 鉴定该化合物为 5-二十三烷基间苯二酚。

化合物 VII: 白色针状结晶(MeOH), mp 107~108 °C, 三氯化铁反应阳性。ESI-MS 459 [M-H]⁻, ¹H-NMR 与 ¹³C-NMR 均与 III 相似, 推测为 III 同系物。参照文献[2], 鉴定该化合物为 5-二十五烷基间苯二酚。

化合物 VIII: 淡黄色粉末(MeOH-H₂O), mp 219~222 °C, 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。ESI-MS 565 [M+H]⁺, 587 [M+Na]⁺; ¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ : 3.38 (H-3''), 3.39 (H-5''), 3.53 (H-3''), 3.57 (H-6''), 3.74 (H-5''), 3.80 (H-4''), 3.83 (H-2''), 3.86 (H-4''), 3.89 (H-2''), 4.57 (1H, d, J = 3.4 Hz, H-1''), 4.75 (1H,

$d, J = 7.5 \text{ Hz}$, $H-1''$), $6.79 (1H, s, H-3)$, $6.92 (2H, d, J = 7 \text{ Hz}, H-3', 5')$, $7.96 (2H, d, J = 7 \text{ Hz}, H-2', 6')$, $8.22 (7-OH)$, $8.22 (4'-OH)$, $13.79 (5-OH)$; $^{13}\text{C-NMR}(\text{CD}_3\text{COCD}_3) \delta: 60.9 (6''), 68.5 (4''), 69.1 (4''), 70.0 (2'''), 70.4 (2''), 71.1 (3'''), 73.8 (3''), 73.8 (1'''), 74.5 (1''), 75.0 (5'''), 79.4 (5''), 102.2 (10), 102.6 (3), 103.6 (8), 109.4 (6), 116.1 (3'), 116.1 (5'), 121.2 (1'), 128.8 (2'), 128.8 (6'), 153.5 (9), 161.2 (5), 161.2 (7), 163.7 (2), 182.3 (4), 161.4 (4'). 以上数据与文献报道一致^[3], 鉴定该化合物为伞花耳草苷。$

化合物 IX: 淡黄色粉末 ($\text{MeOH-H}_2\text{O}$), mp $211\sim 213^\circ\text{C}$, 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阳性。ESI-MS $565 [M+H]^+$ 。与 VIII 一起于 HPTLC 板上做原位水解反应, 其各点 Rf 值一致, 表明该化合物同样含有芹菜素、半乳糖、阿拉伯糖, 据此推测该化合物为 VIII 的同分异构体, $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 也与 VIII 相似, 据此鉴定该化合物为异伞花耳草苷。

化合物 X: 淡黄色粉末 (MeOH), mp $196\sim 198^\circ\text{C}$, 三氯化铁反应阳性。ESI-MS $193 [M-H]^-$; $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-}d_6) \delta: 3.43 (3H, m, -OCH_3)$, $3.74 (3H, m, -OCH_3)$, $6.14 (1H, d, J = 15.5 \text{ Hz}, H-8)$, $6.71 (1H, d, J = 8 \text{ Hz}, H-5)$, $6.83 (1H, dd, J = 8, 1 \text{ Hz}, H-6)$, $6.95 (1H, d, J = 1 \text{ Hz},$

$H-2)$, $7.24 (1H, d, J = 15.5 \text{ Hz}, H-7)$; $^{13}\text{C-NMR}(\text{DMSO-}d_6) \delta: 126.5 (C-1)$, $114.7 (C-2)$, $146.1 (C-3)$, $148.1 (C-4)$, $120.0 (C-5)$, $123.1 (C-6)$, $141.3 (C-7)$, $116.2 (C-8)$, $170.1 (C-9)$, $55.6 (-OCH_3)$, $63.2 (-OCH_3)$ 。以上数据与文献报道一致^[4,5], 鉴定该化合物为反式-3,4-二甲氧基肉桂酸。

化合物 XI: 淡黄色粉末 (MeOH), mp $170\sim 173^\circ\text{C}$, 三氯化铁反应阳性。 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据与文献报道一致^[6], 鉴定该化合物为阿魏酸。

化合物 XII: 淡黄色粉末 (MeOH), mp $346\sim 348^\circ\text{C}$, 盐酸-镁粉反应呈阳性, Molish 反应呈阴性。与对照品芹菜素薄层色谱 Rf 值一致, 混合熔点不下降, 鉴定为芹菜素。

参考文献:

- [1] 江苏新医学院 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1995.
- [2] Wagner H, Obermeier G, Chari V M. Flavonoid-C-glycosides from *Triticum aestivum* L. [J]. *J Nat Prod*, 1980, 43: 583-587.
- [3] Gohil S, Pettersson D, Salomonsson A C. Analysis of alkyl-resorcinols and alkenylresorcinols in triticale, wheat and rye [J]. *J Sci Food Agric*, 1988, 45: 43-52.
- [4] Sadlter standard Carbon-13 NMR Spectra [S]. Vol. 10-11, 8606C.
- [5] Sadlter standard NMR Spectra [S]. Vol. 10-11, 6940M.
- [6] Pouchert C J, Behnke J. *The alrich library of $^{13}\text{C-NMR}$ and $^1\text{H-NMR}$ Spectra* [M]. Wisconsin: Aldrich Chemical Company Inc, 1993.

益智仁化学成分研究

刘楠¹, 于新宇², 赵红², 赵余庆^{3*}

(1. 辽宁中医药大学, 辽宁 沈阳 110032; 2. 大连大学医学院, 辽宁 大连 116622; 3. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016)

摘要:目的 研究益智 *Alpinia oxyphylla* 仁的化学成分。方法 利用各种色谱技术进行分离纯化, 根据化合物的理化性质和光谱数据进行结构鉴定。结果 从益智仁乙醇提取物中分离得到 8 个化合物, 分别鉴定为 β -谷甾醇 (I)、杨芽黄素 (tectochrysin, II)、益智酮甲 (yakuchinone A, III)、益智醇 C (oxyphyllol C, IV)、刺参酮 (oplopanone, V)、7-表-香科酮 (7-epiteucrenone, VI)、胡萝卜苷棕榈酸酯 (VII)、胡萝卜苷 (VIII)。结论 化合物 V~VI 为首次从该植物中分得, 也是首次从该科植物中分得。

关键词:益智仁; 姜科; 刺参酮; 7-表-香科酮; 胡萝卜苷棕榈酸酯

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2009)01-0029-04

益智为姜科多年生草本植物 *Alpinia oxyphylla* Miq. 的干燥成熟果实。主产于海南、广东、广西

等地, 为海南地道药材之一, 也为四大南药之一^[1]。能暖肾固精、缩小便, 温脾止泻、摄唾涎。用于肾气

①收稿日期: 2008-04-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30472073); 辽宁省教育厅基金资助项目 (05L030)

*通讯作者 赵余庆 Tel: (024) 23986522 E-mail: zyq4885@126.com