

FAB-MS m/z : 938 $[M^-]$, 939 $[M+1]^+$, 663 $[M-$ 亚麻酰基], 631 $[M-$ 二鼠李糖基], 617(43), 599(100), 551(10), 499(15), 467(18), 439(20), 425(25), 367(40), 337(30), 313(15), 223(20), 115(26), 67(80), 55(100)。 ^{13}C NMR 信号归属是根据文献^[1]和 2DNMR 实验确定的。

化合物 I: 一油酸甘油酯(monoolein), 白色棒状物(石油醚)。 $\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{O}_4$, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{film}}$ cm^{-1} : 3 486, 1 029, 1 663, 822, 759。EIMS m/z : 354 $[M^+]$, 340 $[M-\text{CH}_2]$, 278, 93, 1 $^{\text{H}}$, ^{13}C NMR 光谱数据见表 1。其 ^{13}C NMR 数据与文献^[5,8]一致, 因此鉴定化合物 I 为

一油酸甘油酯。

参考文献:

- [1] 王海棠, 时清亮, 尹婉平, 等. 粟米脂质的分离与鉴定(I)[J]. 中草药, 2001, 32(4): 291-293.
- [2] 田仁林. 谷类油脂[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [3] B. E. 考德威尔著, 吉林省农业科学院译. 大豆的改良生产利用[M]. 北京: 农业出版社, 1980.
- [4] 吴卫中, 田景, 屠鹏飞, 等. 太白米的留体生物碱类成分研究[J]. 中草药, 2000, 31(3): 167-168.
- [5] 赵天增. 核磁共振碳谱[M]. 郑州: 河南科技出版社, 1993.
- [6] 戴有盛. 食品的生化与营养[M]. 北京: 科学出版社, 1994.
- [7] Weenink R O. Lipids of the acetone-insoluble fraction from red clover leaves [J]. Biochemistry, 1964, 93(3), 606-611.
- [8] Sadtler ^{13}C NMR Standard Spectra: 3458.

中药紫株的化学成分研究

胡益明, 沈月毛, 顾琼仙*, 左国营, 郝小江*

(中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204)

摘要:目的 研究紫株 *Callicarpa pedunculata* R. Brown 的化学成分。方法 利用各种色谱技术进行分离纯化, 通过各种理化方法及光谱(IR, MS, ^1H NMR, ^{13}C NMR)分析鉴定其化学结构。结果 从紫株全草的氯仿提取物中分离得到 10 种化合物, 分别鉴定为: 4 个二萜类化合物: 14 α -羟基-7, 15-异松烷二烯-18 烷酸(14 α -hydroxy-7, 15-isopimaradiene-18-oic acid, I); 16 α , 17-二羟基-3-氧-扁枝杉烷(16 α , 17-dihydroxy-3-oxo-phylloladane, II); 8, 11, 13, 15-四烯松香烷-18-烷酸(8, 11, 13, 15-abietetraene-18-oic acid, III); 6 α -羟基尼瑞尔醇(6 α -hydroxy nidorellol, IV); 2 个黄酮类化合物 5-羟基-3, 4', 7-三甲氧基黄酮(5-hydroxy-3, 4', 7-trimethoxyflavone, V); 3, 5-二甲基茨非醇(3, 5-dimethylkaempferol, VI); 其余的分别为: 熊果酸(ursolic acid, VII), 肌醇(myoinositol, VIII), β -谷甾醇(β -sitosterol, IX), β -香树脂素(β -amyrin, X)。结论 化合物 I ~ VI 为首次从该种植物中分离得到, 且化合物 I ~ IV 分别为 4 种不同类型的二萜。熊果酸的含量高达 1%, 本植物可作为其资源植物。

关键词: 紫株; 二萜类化合物; 黄酮类化合物

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2001)12-1063-03

Studies on chemical constituents of *Callicarpa pedunculata*

HU Yi-ming, SHEN Yue-mao, GU Qiong-xian, ZUO Guo-ying, HAO Xiao-jiang

(Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming Yunnan 650204, China)

Abstract: **Object** To study the chemical constituents of whole plant of *Callicarpa pedunculata* R. Brown. **Methods** Various chromatographic techniques were employed for isolation and purification of its constituents; and their structures were identified by spectral analysis (IR, MS, ^1H NMR, ^{13}C NMR) and chemical evidences. **Results** Ten compounds were obtained from the chloroform extract of the whole plant. Among them four were diterpenoids which were identified as: 14 α -hydroxy-7, 15-isopimaradiene-18-oic acid (I), 16 α , 17-dihydroxy-3-oxo-phylloladane (II), 8, 11, 13, 15-abietetraene-18-oic acid (III), and 6 α -hydroxy nidorellol (IV); 2 flavonoids: 5-hydroxy-3, 4', 7-trimethoxy-flavone (V), and 3, 5-dimethyl kaempferol (VI); and the others were ursolic acid (VII), myoinositol (VIII), β -sitosterol (IX), and β -amyrin (X). **Conclusion** Compounds I, II, III, IV were found in this plant for the first time and it was of interest to note that they were of different diterpenoid skeletons. The content of ursolic acid at-

收稿日期: 2001-04-19

作者简介: 胡益明 (1971-), 男, 现为中科院昆明植物研究所硕博连读生。方向为中药重要成分的生物合成。E-mail: hyiming@yahoo.com

* 云南中医学院实习生

* * 通讯联系人, 博士生导师 Tel: 0871-5223263

tained to a high level up to 1%, which may be exploited as a natural resource for medical purposes.

Key words: *Callicarpa pedunculata* R. Brown; diterpenoids; flavonoids

紫株为马鞭草科紫株属杜虹花 *Callicarpa pedunculata* R. Brown, 以根、茎、叶入药。杜虹花为落叶灌木, 高1~3 m。生于海拔1590 m以下的山坡林边、溪边疏林。广布于我国中南及东南地区, 菲律宾也有分布。性苦、涩、平, 有止血、散瘀、消炎之功效。主治衄血, 咯血, 胃肠出血, 子宫出血, 上呼吸道感染, 扁桃体炎, 肺炎, 支气管炎; 外用治外伤出血, 烧伤^[1]。鉴于紫株的系统化学成分分析未见研究报道, 为阐明其药用有效成分, 我们首次对其进行化学成分研究, 从中得到10个化合物, 经理化常数的测定和光谱(IR, MS, ¹H NMR, ¹³C NMR)解析, 确定了它们的结构为: (1) 4个二萜类化合物: 14 α -羟基-7, 15-异松烷二烯-18-烷酸(14 α -hydroxy-7, 15-isopimaradiene-18-oic acid, I), 16 α , 17-二羟基-3-氧-扁枝杉烷(16 α , 17-dihydroxy-3-oxo-phyllocladanetriol, II), 8, 11, 13, 15-松香烷四烯-18-烷酸(8, 11, 13, 15-abietatriene-18-oic acid, III), 6 α -羟基尼刀瑞尔醇(6 α -hydroxy nidoellol, IV); (2) 2个黄酮类化合物: 5-羟基-3, 4', 7-三甲氧基黄酮(5-hydroxy-3, 4', 7-trimethoxyflavone, V), 3, 5-二甲基茨非醇(3, 5-dimethyl-kaempferol VI); (3) 其余的分别为: 熊果酸(ursolic acid, VII), 肌醇(myo-inositol, VIII), β -谷甾醇(β -sitosterol, IX), β -香树素(β -amyrin, X)。其中化合物I~VI为首次从该种植物中分离得到, 且化合物I~IV分别为4种不同类型的二萜。

1 仪器与材料

熔点用显微熔点仪测定, 温度计未校正; ¹H NMR和¹³C NMR由Bruker AM-400仪测定, TMS为内标; EI-MS谱用VG-Autospec测定; IR用Bio-Rad FTS-135波谱仪测定, KBr压片; 紫外光谱由UV-210型波谱仪测定; 旋光谱用SPEA-300仪测定。柱层析用材料: 薄层层析硅胶H及柱层析硅胶(200~300目)(青岛海洋化工厂), Rp-8(40~60 μ m, Merck), SephadexTM LH-20(25~100 μ m Amersham Pharmacia Biotech AB)。紫株全草购自贵州省。

2 提取与分离

紫株粗粉60 kg, 用95%乙醇加热回流3次(每次为8 h), 合并提取液, 减压回收得浸膏3.5 kg。然后将浸膏用氯仿溶解, 减压回收氯仿可溶部分得浸膏300 g。取其中的80 g浸膏拌样上中压柱(拌样用

粗硅胶80 g, 800 g硅胶H填柱)分别用石油醚、石油醚-乙酸乙酯(10:1.5:1.4:1.7:3.5:5), 乙酸乙酯, 甲醇洗脱。经TLC, H₂SO₄显色选定石油醚-乙酸乙酯(10:1.5:1.4:1.7:3.5:5)为洗脱部分i, ii, iii, iv, 及甲醇洗脱部分为v进一步分离。从部分i进一步洗脱(石油醚-乙酸乙酯=100:5)得到化合物X(155 mg), X(45 mg); 从部分ii洗脱(石油醚-乙酸乙酯=100:15)得到化合物VII(850 mg); 从部分iii反复过Rp-8(40~60 μ m), SephadexTM LH-20(25~100 μ m)柱得化合物I(40 mg), II(25 mg), III(22 mg), IV(35 mg); 从部分iv过Rp-8柱得到化合物V(65 mg), VI(76 mg); 从部分v过正相常压柱(CHCl₃-MeOH=10:3)洗脱得到化合物VII(60 mg)。

3 鉴定

化合物I: 无色针晶(CHCl₃), mp 165 °C~168 °C, $[\alpha]_D^{25}$ -17.6° (c, 0.052 in CHCl₃), IR, EIMS, ¹H, ¹³C NMR数据与14 α -羟基-7, 15-异松烷二烯-18-烷酸一致^[2]。

化合物II: 无色针晶(EtOAc), mp 153 °C~155 °C, $[\alpha]_D^{25}$ +36 (CDCl₃), EIMS, ¹H, ¹³C NMR数据与16 α , 17-二羟基-3-氧-扁枝杉烷一致^[3]。

化合物III: 无色针晶(CH₃OH), mp 73 °C~74 °C, $[\alpha]_D^{25}$ +55, EIMS, ¹H, ¹³C NMR数据与8, 11, 13, 15-四烯松香烷-18-烷酸一致^[4]。

化合物IV: 无色针晶(CH₃OH), mp 74 °C~77 °C, EIMS, ¹H, ¹³C NMR数据与6 α -羟基尼刀瑞尔醇一致^[5]。

化合物V: 黄色针晶(MeOH), mp 145 °C~147 °C, C₁₅H₁₀O₆, EIMS, ¹H, ¹³C NMR数据与5-羟基-3, 4', 7-三甲氧基黄酮一致^[6]。

化合物VI: 黄色针晶(EtOH), C₁₇H₁₄O₆, EIMS, ¹H, ¹³C NMR数据与3, 5-二甲基茨非醇一致^[7]。

化合物VII: 白色丝状结晶(EtOH), mp 277 °C~278 °C, IR, EIMS, ¹H, ¹³C NMR数据与熊果酸一致^[8], TLC结果与熊果酸标准品相同^[8]。

化合物VIII: 无色方晶(CHCl₃-MeOH), EIMS(70 eV, m/z, %): 180(M⁺), 144(M-2H₂O), 102(10), 91(4), 73(100), 60(25)其IR及TLC的Rf值与肌醇标准品Rf值相同。

化合物IX: 白色方晶(MeOH), mp 143 °C~144

C, EIMS(70 eV, m/z): 414(M^+), 397($M^+ - OH$), 396($M^+ - H_2O$), 382(395-17), 316($M^+ - C_7H_{14}$), 276, 255, 163, 145, 138, 123, 120, 119, 105, 69, 55; 其 IR 及 TLC 的 R_f 值与 β -谷甾醇标准品 R_f 值一致。

化合物 X: 无色针状结晶(石油醚), mp 196 °C ~ 198 °C, EIMS(70 eV, m/z, %): 462(M^+) (25), 218(100), 173(5), 161(6), 147(9), 133(14), 109(15), 55(35) 以上数据与 β -香树素标准品值相同。

参考文献:

- [1] 《全国中草药汇编》编写组, 全国中草药汇编[M], 上册, 北京: 人民卫生出版社, 1982.
- [2] Maurizio B., Giuseppe S., Francisco F. G., et al. Diterpenoids from *Salvia greggii* [J]. Phytochemistry, 1986, 25(2): 475-477.
- [3] Agrawal P. K., Bishnoi V., And K. S. NMR chemical shift correlations in 16, 17-dihydroxy-kauranoids: implication for stereo-chemical assignments [J]. Phytochemistry, 1995, 39(2): 929-931.
- [4] Tanaka R., Ohtsu H., Matsunaga S. Abietane diterpene acids and other constituents from the leaves of *Larix kaempferi* [J]. Phytochemistry, 1997, 46(6): 1051-1057.
- [5] Quijano L., Calderon J. S., Gomez F., et al. Diterpenes from *Sacua monardaefolia* [J]. Phytochemistry, 1982, 21: 1369-1371.
- [6] Eckhard W. New flavonoids from *Betula nigra* [J]. Phytochemistry, 1977, 16: 295.
- [7] Amalia G. V. Methylated flavonols in *Larrea tridentata* [J]. Phytochemistry, 1972, 11: 2821-2826.
- [8] 赵树年, 陈于渊, 谢金伦, 等. 萜类化合物大全[M], 下卷. 云南: 云南科技出版社, 1999.

中成药保济丸挥发性化学成分的研究

杨定乔¹, 曾和平¹, 曾志¹, 赖小平², 孟少凌¹

(1. 华南师范大学 化学系, 广东 广州 510631; 2. 广州中医药大学, 广东 广州 510405)

摘要: 目的 为了改变中成药羊城“保济丸”的剂型, 我们对羊城“保济丸”和香港“保济丸”的挥发性化学成分进行比较研究。方法 应用超声波提取技术分别提取中成药羊城“保济丸”和香港“保济丸”的化学组分, 采用气相色谱-质谱联用法鉴定化学成分。通过标准图谱对照确定化合物。峰面积归一化法计算相对百分含量。结果 鉴定出羊城“保济丸”24 种化合物, 香港“保济丸”20 种化合物。结论 羊城“保济丸”倍半萜内酯相对百分含量多于香港“保济丸”, 而倍半萜醇类、倍半萜类相对百分含量少于香港“保济丸”。

关键词: 羊城保济丸; 香港保济丸; 超声波提取; GC-MS

中图分类号: R284.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-2670(2001)12-1065-03

Studies on volatile constituents in Chinese medicinal preparation “Pao Chai Pill”

YANG Ding-qiao¹, ZENG He-ping¹, ZENG Zhi¹, LAI Xiao-ping², MENG Shao-ling¹

(1. Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou Guangdong 510631, China; 2. Guangzhou University of TCM, Guangzhou Guangdong 510405, China)

Abstract: **Object** To study the volatile constituents in the TCM preparation “Pao Chai Pill” made in Yangcheng (Guangzhou) (YPCP) in comparison with that made in Hongkong (HPCP) to gain some insight for the renewal of YPCP to a new dosage form. **Methods** The volatile constituents were extracted with the aid of ultrasonic wave in organic solvent, and identified by GC-MS and elucidated on the standard MS data. Their relative contents in percentage were calculated by area normalization. **Results** 24 and 20 volatile constituents were identified in YPCP and HPCP respectively. **Conclusion** YPCP showed more rich in sesquiterpene lactones but less sesquiterpenes and sesquiterpene alcohols than HPCP.

Key words: Yangcheng Po Chai Pills (YPCP); Hongkong Po Chai Pills (HPCP); supersonic waves extraction; GC-MS

* “Po Chai Pill” is one of the three outstanding TCM preparation of Guangdong Province containing 16 herbal drugs popular for its actions to expel exterior syndrome, remove interior dampness and protect the integrity of the body.

收稿日期: 2001-01-03

基金项目: 广东省重点科技攻关项目资助

作者简介: 杨定乔(1958-), 男, 湖北黄梅人, 华南师范大学化学系副教授, 留学回国人员, 硕士研究生导师, 主要从事杂环药物合成和药物化学研究工作。 E-mail: ydqiao@21cn.com