

Sambucus species II Constituents of the leaves of *Sambucus sieboldiana* Blume, ex Graebn. var. *Miquelii* (Nakai) Hara Yakugaku Zasshi, 1973, 93(11):1530-1533.

- [4] 王明时,李景荣,徐丽仙,等. 陆英抗肝炎活性成分的化学研究. 南京药学院学报,1985,16(3):15-17.
- [5] 杨燕军,林洁红. 陆英化学成分的研究. 中药材,2004,27(7):491-495.
- [6] 任凤芝,栗新慧,赵毅民等. 紫珠叶黄酮类化合物的研究. 中国中药杂志,2001,26(12):841-845.
- [7] 李延芳,李明慧,楼凤昌等. 黄花败酱的化学成分研究. 中国药科大学学报,2002,33(2):101-103.

- [8] 陈斌,朱梅,邢旺兴等. 蓝按果实化学成分的研究. 中国中药杂志,2002,27(8):596-597.
- [9] Geiger H., Lang U., Britsch E., et al. Die flavonolglykoside von *equisetum telmateja*. Phytochemistry, 1978, 17: 336-337.
- [10] Markham K. R., Ternai B. Stanley R., et al. Carbon-13 NMR studies of flavonoids III. Tetrahedron, 1978, 34: 1389-1397.
- [11] 于荣敏,李锐,张海军,等. 小花棘豆化学成分的研究. 植物学报,1992,34(5):369-377.

(2006-03-08 收稿)

Study on the Chemical Constituents of *Sambucus chinensis* Lindl.

LIAO Qiong-feng^{1,2}, XIE She-ping³, CHEN Xiao-hui², BI Kai-shun^{2*}

(1. Guangzhou University of Traditional Chinese Medicine, Guangzhou 510006, China; 2 Shenyang Pharmaceutical University, Shenyang 110016; 3 Yongxing County People's Hospital, Yongxing 423300, China)

Abstract Objective: To study the chemical constituents of *Sambucus chinensis* Lindl. Methods: The constituents were isolated and purified by various chromatographic methods and structurally identified by spectral analysis. Results: 5 compounds were obtained as β -sitosterol (I), oleanolic acid (II), ursolic acid (III), kaempferol-3-O- β -D-(6-O-acetylglucopyranosid)-7-O- β -D-glucopyranoside (IV), and kaempferol-3-O- β -D-glucopyranosid-7-O- β -D-glucopyranoside (V). Conclusion: The compound IV and compound V were obtained from these plants for the first time.

Key words *Sambucus chinensis* Lindl.; Chemical constituents

绿粉蕺本的化学成分研究

陈江骏^{1,2}, 杨崇仁²

(1. 中国药科大学天然药物化学教研室, 江苏南京 210038; 2. 中国科学院昆明植物研究所, 云南昆明 650204)

摘要 从伞形科绿粉蕺本 *Ligusticum glaucescens* Franch. 根茎的甲醇提取物中分离出 4 个化合物, 分别鉴定为 Levistolide A, 蕺本内酯(Ligustilide), Pleuchiol 和阿魏酸(Ferulic acid), 均为首次从该植物中分得。

关键词 绿粉蕺本; 化学成分

中图分类号: R284.2 **文献标识码**: A **文章编号**: 1001-4454(2006)09-0918-03

伞形科绿粉蕺本 (*Ligusticum glaucescens* Franch.) 为多年生草本, 分布于云南、广西等地, 其根在云南文山等地作为中药当归的代替品“土当归”使用, 具有活血化瘀、调经等作用^[1]。为了开发和利用此药材资源, 笔者对绿粉蕺本的根茎进行了化学成分研究, 分离并鉴定了 4 个化合物, 均为首次从该植物中分得。其中蕺本内酯和阿魏酸为当归中的活性成分, Levistolide A 是伞形科植物中存在的一个成分, 但是在中药当归中未有报道。

1 仪器与材料

VG Autospec 型质谱仪; Bruker AM-400 型超导

核磁共振仪, TMS 为内标。常压柱层析硅胶(100-200 目)为青岛海洋化工厂生产; 所用试剂均为分析纯。硅胶薄层预制板为青岛海洋化工集团生产; 展开系统主要用 PE:EtOAc 和 CHCl₃:EtOAc 等。用碘蒸气和茴香醛:浓硫酸显色。原料于 2002 年 1 月采自云南文山, 由中国科学院昆明植物研究所杨崇仁教授鉴定为 *Ligusticum glaucescens* Franch. 的根茎。

2 提取与分离

绿粉蕺本根茎粗粉 2.5 kg 用 80% 甲醇回流提取 3 次, 合并滤液, 回收溶剂得浸膏。依次用石油醚、氯仿、正丁醇萃取, 所得的石油醚部分 84 g 进行

硅胶柱层析分离,用石油醚-乙酸乙酯梯度洗脱。再反复柱层析,得化合物 I (20 mg) 和 II (200 mg)。所得的氯仿部分 24 g 进行硅胶柱层析分离,用乙酸乙酯-氯仿梯度洗脱,再反复柱层析,得化合物 III (60 mg) 和 IV (150 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末。EI-MS m/z (%): 380 ($[M]^+$, 10), 190 ($[M/2]^+$, 100), 148 (39), 161 (24), 134 (5)。 1H NMR ($CDCl_3$) δ : 5.11 (1H, dd, $J = 10.0$, 3.0 Hz, H-3), 2.14 (1H, m, H-4a), 2.22 (1H, m, H-4b), 1.43-1.50 (1H, m, H-5a), 1.87 (1H, m, H-5b), 2.47 (1H, m, H-6), 3.02 (1H, br, $J = 8.8$ Hz, H-7), 1.43-1.50 (1H, m, H-9a), 1.77 (1H, m, H-9b), 1.43-1.50 (1H, m, H-10), 0.93 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-11), 1.43-1.50 (1H, m, H-4'a), 1.87 (1H, m, H-4'b), 1.43-1.50 (1H, m, H-5'a), 1.77 (1H, m, H-5'b), 2.95 (1H, m, H-6), 7.31 (1H, d, $J = 6.5$ Hz, H-7'), 5.18 (1H, t, $J = 8$ Hz, H-8'), 2.33 (1H, t, $J = 8, 7.5$ Hz, H-9'), 1.43-1.50 (1H, m, H-10'), 0.94 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-11')。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ : 168.5 (C-1), 155.0 (C-3), 148.1 (C-3a), 19.8 (C-4), 29.0 (C-5), 38.4 (C-6), 41.5 (C-7), 126.6 (C-7a), 112.1 (C-8), 28.0 (C-9), 22.3 (C-10), 14.0 (C-11), 164.9 (C-1'), 150.5 (C-3'), 47.6 (C-3a'), 31.1 (C-4'), 25.8 (C-5'), 41.6 (C-6'), 142.0 (C-7'), 134.3 (C-7a'), 108.6 (C-8'), 27.5 (C-9'), 22.3 (C-10'), 13.8 (C-11')。以上数据与 Takashi Naito 等从东当归中分离到的 Levistolide A 对照^[2] 基本一致, 鉴定化合物 I 为 Levistolide A。该化合物从 *Ligusticum wallichii* 中也分离到^[3]。

化合物 II: 黄色油状物。EI-MS m/z (%): 190 ($[M]^+$, 78), 161 (91), 134 (50)。 1H NMR ($CDCl_3$) δ : 6.19 (1H, s, H-7), 5.91 (1H, s, H-6), 5.14 (1H, s, H-10), 2.28-2.51 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, H-11), 1.10-1.41 (6H, m, H-4, H-5, H-12), 0.87 (3H, s, H-13)。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ : 167.1 (C-1), 148.1 (C-3), 149.7 (C-3a), 21.9 (C-4), 18.0 (C-5), 129.6 (C-6), 116.4 (C-7), 133.8 (C-7a), 112.4 (C-8), 27.7 (C-9), 13.6 (C-10), 13.3 (C-11)。以上光谱数据和文献数据对照^[4], 并用薄层层析与标准品比较, 鉴定为 (Z) 藁本内酯 (Z-ligustilide)。

化合物 III: 白色结晶 (丙酮)。EI-MS m/z (%): 412 ($[M]^+$, 88), 369 ($[M-C_3H_7]^+$, 13), 351 ($[M-C_3H_7-H_2O]^+$, 35), 300 ($[M-C_8H_{17}]^+$, 53), 271 (20)。 1H NMR ($CDCl_3$) δ : 5.34 (1H, t, $J = 4.9$ Hz, H-6), 5.16 (1H, m, H-11), 5.00 (1H, d, $J = 4.6$ Hz, H-

12), 3.52 (1H, m, H-3), 0.69 (3H, s, H-18), 0.96 (3H, s, H-19), 1.05 (3H, d, H-21), 0.86 (3H, d, H-26), 0.78 (3H, d, H-27), 1.77 (2H, m, H-28), 0.83 (3H, t, H-29)。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ : 37.2 (C-1), 31.6 (C-2), 71.8 (C-3), 42.2 (C-4), 140.7 (C-5), 121.7 (C-6), 24.3 (C-7), 50.1 (C-8), 51.2 (C-9), 6.5 (C-10), 129.3 (C-11), 38.3 (C-12), 42.3 (C-13), 56.8 (C-14), 24.3 (C-15), 28.2 (C-16), 56.0 (C-17), 12.0 (C-18), 19.4 (C-19), 36.1 (C-20), 18.7 (C-21), 39.7 (C-22), 26.1 (C-23), 45.8 (C-24), 28.9 (C-25), 19.8 (C-26), 19.4 (C-27), 23.0 (C-28), 11.9 (C-29), 11.8 (C-30)。以上数据与 M. Sarwar Alam 等从菊科植物 *Pleuchea lanceolata* 中分离到的 Pleuchiol 对照, 基本一致^[5]。鉴定化合物 III 为 Pleuchiol。

化合物 IV: 白色粉末; mp. 170-171°C; EI-MS m/z (%): 194 ($[M]^+$, 100)。 1H NMR ($CDCl_3$) δ : 7.38 (1H, d, $J = 16$ Hz, H-7), 7.05 (1H, s, H-2), 6.80 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, H-6), 6.45 (1H, d, $J = 7.8$ Hz, H-5), 6.01 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-8), 3.66 (3H, s, OCH_3)。 ^{13}C NMR ($CDCl_3$) δ : 126.6 (C-1), 109.8 (C-2), 148.3 (C-3), 147.1 (C-4), 114.9 (C-5), 115.0 (C-6), 145.9 (C-7), 123.1 (C-8), 169.9 (C=O), 55.8 (OCH_3)。以上光谱数据和文献数据对照^[6], 并用薄层层析与标准品比较, 鉴定为阿魏酸 (ferulic acid)。

参 考 文 献

- [1] 云南省药材公司编. 云南中药资源名录. 北京: 科学出版社, 1993: 374.
- [2] Takashi Tsuchida, Masaru Kobayashi, Ko Kaneko, et al. Studies on the Constituents of *Umbelliferae* Plants. X VI. Isolation and Structures of There New Ligustilide Derivatives from *Angelica acutiloba*. Chem, Pharm. Bull, 1987, 35(11): 4460-4464.
- [3] M. Kaoudji, H. Retenauer, A. J. Chulia, et al. (Z,Z) diligustilide, nouveau phtalide dimere isole de *Ligusticum wallichii* Franch. Tetrahedron Lett, 1983, 24(43): 4677-4678.
- [4] 林茂, 朱朝德, 孙庆民, 等. 当归化学成分的研究. 药学报, 1979, 14(9): 529-533.
- [5] M. Sarwar Alam, Neeraj Chopra, Mohammed All, et al. Ursane and sterol derivatives from *Pleuchea lanceolata*. Phytochemistry, 1994, 37(2): 521-524.
- [6] 屠鹏飞, 吴立中, 郑俊华. 太白米的酚酸类成分研究, 药学报, 1999, 34(1): 39-42.

(2006-03-13 收稿)

Studies on Chemical Constituents from *Ligusticum glaucescens* Franch.CHEN Jiang-tao^{1,2}, YANG Chong-ren²

(1. Department of Natural Medicinal Chemistry, China Pharmaceutical University, Nanjing 210038, China; 2. Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences, Kunming 650204, China)

Abstract Objective: To study the chemical constituents from dry roots of *Ligusticum glaucescens* Franch. Methods: Chromatography and spectrum analysis were employed to isolate and elucidate the chemical constituents in the plant. Results: 4 compounds were isolated and identified as levistolide A (I), ligustilide (II), pleuchiol (III) and ferulic acid (IV). Conclusion: I ~ IV were isolated from this plant for the first time. The work provided evidence for the exploitation and utilization of this plant resource.

Key words Umbelliferae; *Ligusticum glaucescens* Franch.; Chemical constituents

牛至挥发油的 GC-MS 分析

田 辉¹, 李 萍¹, 赖东美²

(1. 广西中医学院, 广西南宁 530001; 2. 厦门市药品检验所, 福建厦门 361012)

摘要 目的: 分析牛至挥发油中的化学成分。方法: 气质联用, 用 HP-5 毛细管柱, 柱温 60℃-240℃, 5℃/min 程序升温, 检测器荷质比范围 10~425。结果: 气质联用鉴定了 29 个化合物。结论: 牛至挥发油中的主要成分为百里香酚和香荆芥酚。

关键词 牛至; 气质联用; 百里香酚; 香荆芥酚

中图分类号: R284.1 **文献标识码**: A **文章编号**: 1001-4454(2006)09-0920-02

牛至(又名川香薷)为唇形科植物牛至 *Origanum vulgare* L. 的干燥地上部分。《滇南本草》所载香薷为唇形科牛至属牛至, 为云南、四川、贵州等地区习用。据文献^[1]报道牛至挥发油及水煎液均具广谱抗菌和杀菌作用, 并有抑制流感病毒的作用; 文献^[2]报道, 牛至还有增强特异性体液免疫功能和对离体平滑肌有解痉作用, 但其化学成分未见详细报道。笔者研究了从云南购进的牛至按《中国药典》一部规定方法提取挥发油, 并用 GC-MS 对牛至挥发油化学成分进行了分析, 共分离出 47 个峰, 通过标准谱库的质谱数据进行检索, 鉴定了其中 29 个化合物成分, 占挥发油总量的 97.0%。

从鉴定了的化学成分可知: 该挥发油主要含酚性化合物和倍半萜烯类。其中对聚伞花素占 9.58%, γ -松油烯占 10.02%, 百里香酚占 15.39%, 香荆芥酚占 38.22%, 石竹烯占 6.09%。

1 实验材料

药材购自于云南省药材公司, 经广西中医学院蔡毅副教授鉴定为唇形科植物牛至 *Origanum vulgare* L. 的干燥地上部分。

2 仪器和方法

挥发油提取按《中国药典》2000 年版一部挥发油提取法中的甲法^[3]。仪器为美国惠普公司 HPG1800 型 GCD SYSTEM GC-MS-DS 联用仪。测试

条件为 GC 条件: 色谱柱 5% 苯取代甲基硅(HP-5), 长 30.0 m, 内径 0.25 mm, 柱温 60℃~240℃, 5℃/min 程序升温, 检测器荷质比范围 10~425。载气: 高纯氦气, 柱前压 53 kPa, 流速 1.0 ml/min, 进样口温度 200℃, 进样量 0.2 μ l。

MS 条件: 离子源 EI, 检测温度 280℃, 倍增电压 1500V, 离子聚焦电压 39.0V。

3 实验结果

结果见表 1。

4 讨论

牛至挥发油呈浅黄色液体, 主要含有酚性化合物, 如百里香酚和香荆芥酚, 并含倍半萜烯类, 据文献^[4]记载: 牛至味辛, 性微温, 有清热解暑、利水消肿之功效。用于暑湿感冒, 头痛身重, 腹痛吐泻, 水肿等。本研究结果为进一步扩大药用资源, 保证临床用药提供一定的依据。

参 考 文 献

- [1] 王志伟, 等. 中药香薷的生药鉴定及抑菌作用. 上海医药大学学报, 1987, 14(5): 5.
- [2] 中药辞海(第一卷). 北京: 中国医药科技出版社, 1993: 1041.
- [3] 药典委员会. 中国药典. 一部. 北京: 化学工业出版社, 2000: 附录 64.
- [4] 张贵君. 常用中药鉴定大全. 哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 1993: 154.