

化合物 I: 呈黄色, 紫外光下显红色, 氨气中呈黄色, FeCl_3 试液中呈棕色, 判断为黄酮类化合物。mp $343^\circ\text{C} \sim 348^\circ\text{C}$, MS, ^1H NMR 数据与文献[1]中芹菜素一致。

化合物 II: 呈黄色, 紫外光下显红色, 氨气中呈黄色, FeCl_3 试液中呈棕色, 判断为黄酮类化合物。mp $286^\circ\text{C} \sim 294^\circ\text{C}$, MS, ^1H NMR 数据与文献[1]中金圣草黄素一致。

用熔点和薄层层析的方法与对照品 β -谷甾醇、

胡萝卜苷比较, 化合物 IV、V, 分别为 β -谷甾醇、胡萝卜苷。

参考文献:

- [1] 李建北, 林 茂, 李守珍, 等. 小叶买麻藤中买麻藤甲素的结构研究[J]. 药学报, 1991, 26(6): 437-441.
- [2] 中国科学院上海药物研究所植化室. 买麻藤有效成分的研究[J]. 药学报, 1980, 15(7): 434-435.
- [3] 周建波, 陈于封, 赵树年, 等. 买麻藤化学成分的研究[J]. 植物学报, 1989, 31(11): 878-882.
- [4] Qun X, Mao L. Benzylisoquinoline alkaloids from *Gnetum parvifolium* [J]. J Nat Prod. 1999, 62, 1025-1027.

毛叶香茶菜 Gibberellane 型二萜成分研究

赵清治¹, 陈晓岚¹, 孙汉董², 卢建莎^{1*}

(1. 河南医科大学 有机化学教研室, 河南 郑州 450052; 2. 中国科学院昆明植物研究所, 云南 昆明 650204)

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2002)03-0213-02

毛叶香茶菜 *Rabdosia japonica* (Burm. f.) Hara 为多年生草本植物, 民间用于抗菌消炎, 也具有明显的抗肿瘤作用。我们曾对河南新县白云山产毛叶香茶菜的化学成分进行了比较系统的研究, 从叶的乙醚提取物中除了得到齐墩果酸等三萜酸外, 尚分得了 4 个 ent-Kaurene 型二萜化合物, 已作报道^[1]。我们新近又从茎叶的提取物中分离得到一个二萜化合物, 并做了详尽的图谱数据测定。根据图谱数据分析, X-ray 所示的晶体结构确定该化合物为 rabdoepigibberellolide^[2], 见图 1。近 20 年来, 虽从唇形科香茶菜属植物中分离出许多对映-贝壳杉烯(烷)型二萜化合物, 但 ent-Gibberellane 型二萜化合物的分得在国内尚属首次。另外, 此化合物的波谱数据亦是首次详细给予归属。

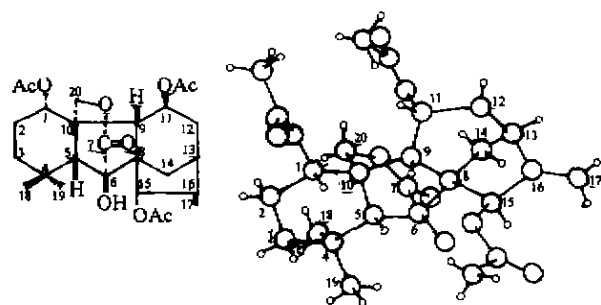


图 1 rabdoepigibberellolide 的化学结构式及 X-ray 光谱结构

1 仪器和材料

毛叶香茶菜采集于河南新县白云山; X-4 型熔点测定仪(北京分析仪器厂); 红外光谱测定仪(Shimadzuir-408); 惠谱色谱-质谱测定仪(HP-5988A); ^1H , ^{13}C NMR ig joujet Bruker AM 400。乙醚, 甲醇, 氯仿, 丙酮等试剂均为分析纯。

2 提取和分离

毛叶香茶菜茎叶 1.5 kg, 用乙醚浸泡 3 次, 回收溶剂, 浸膏用甲醇溶解, 活性炭回流脱色。浓缩, 滤出沉淀部分三萜酸后, 进行硅胶柱层析, 以不同比例的氯仿-丙酮进行梯度洗脱, 分得上述二萜化合物, 以甲醇重结晶, 得无色针状晶体。

3 鉴定

化合物 I: $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_4$, 无色针晶 (MeOH), mp $250^\circ\text{C} \sim 252^\circ\text{C}$ (未校正), $\text{IR}_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 530 ($-\text{OH}$), 2 963, 1 740 \sim 1 725, 1 672, 1 496, 1 438, 1 375, 1 232, 1 031, 907. EIMS m/z : 491 ($M+1$), 448, 346, 283, 253, 183, 129, 91, 43 (base peak). ^1H NMR ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$) δ : 5.09 (H-1 β), 2.33 (H-5), 2.62 (H-9 β), 5.53 (H-11 β), 2.53 (H-13 α), 6.30 (H-15 α), 5.00 (H-17 α), 4.89 (H-17 β), 4.94 (H-20 α), 4.74 (H-20 β), 2.18, 2.09, 2.07 (OCOCH_3 -3)。数据见表 1。

表 1 rabdoepigibberellolide (I) 的 ^{13}C NMR 数据

碳位	δ	碳位	δ	碳位	δ	碳位	δ
1	80.41	14	27.96	8	54.38	1 α -COCH ₃	21.25
2	25.25	15	77.35	9	49.14	1 α -COCH ₃	170.49
3	40.52	16	155.11	10	45.37	11 α -COCH ₃	21.10
4	32.63	17	109.36	11	68.56	11 α -COCH ₃	169.85
5	54.88	18	34.69	12	42.34	15 β -COCH ₃	21.10
6	79.97	19	21.72	13	36.78	15 β -COCH ₃	169.79
7	170.61	20	68.91				

致谢:红外光谱由郑州大学化学系代测,质谱和 X-ray 衍射由郑州大学测试中心测定,核磁共振由中科院昆明植物研究所测定。

参考文献:

- [1] 赵清治,晁金华,王汉清,等.毛叶香茶菜化学成分的研究[J].中草药,1984,15(2),1-4.
[2] Masamitsu O, Ken H, Iwao M, et al. Rabdoepigibberellolide a novel diterpenoid from *Rabdosia shikokiana* (Makino) Hara [J]. J Chem Soc Chem Commun, 1982,14:810-811.

贵州苦丁茶挥发油化学成分的研究

周欣,赵超,杨付梅,杨小生*

(贵州省、中国科学院天然产物化学重点实验室,贵州 贵阳 550002)

中图分类号:R284.1

文献标识码:A

文章编号:0253-2670(2002)03-0214-02

贵州苦丁茶为木犀科植物日本毛女贞 *Ligustrum japonicum* Thunb. var. *pubescens* Koidz 的叶,具清热、解毒、减肥功效,能治火眼、口疳、乳痈、肿毒等;其叶的醇提取物能提高立体蛙心的收缩幅度^[1]。研究工作中发现,其挥发油有清香味,但成分分析未见报道。现利用 GC/MS 联用仪首次对贵州产苦丁茶挥发油进行全面、系统的分析研究,为本种苦丁茶的综合开发利用提供一些实验依据。

1 实验部分

1.1 苦丁茶挥发油的提取:野生苦丁茶采集于贵州省罗甸县(2000 年 10 月),经中科院昆明植物研究所彭华研究员鉴定为木犀科植物日本毛女贞 *Ligustrum japonicum* Thunb. var. *pubescens* Koidz 的叶,植物样品经自然阴干备用。取 3 kg 干燥样品粉碎后,经 95%乙醇冷浸 3 次,减压回收溶剂(无乙醇味)得粗提取物浸膏 29.56 g。在乙醇提取物中加入两倍量的水及适量乙醚分散后,进行常压蒸馏(重复同样操作 1 次)所得水混合液,用乙醚提取 2 次,乙醚相经干燥、减压回收溶剂后得到的提取物为总挥发油(1.9 g,0.06%)

1.2 仪器与实验条件

仪器:HP5890/HP5973 GC/MS 联用仪(美国

惠普公司)。

气相色谱条件:色谱柱为 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane 30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm 弹性石英毛细管柱,柱温 50 $^{\circ}\text{C}$ (保持 1 min),以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 70 $^{\circ}\text{C}$,再以 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 280 $^{\circ}\text{C}$,然后保持至完成分析;汽化室温度 250 $^{\circ}\text{C}$;载气为高纯 He($\Psi_1=99.999\%$);柱前压 52.43 $\times 10^3$ Pa 载气流量 1.0 mL/min;进样量 1 μL (用乙醚将苦丁茶挥发油稀释 100 倍的溶液);分流比 40:1。质谱条件:离子源为 EI 源;离子源温度为 230 $^{\circ}\text{C}$;四极杆温度为 150 $^{\circ}\text{C}$;电子能量 70 eV;发射电流 34.6 μA ;倍增器电压 1388 V;接口温度 280 $^{\circ}\text{C}$;溶剂延迟 4 min;质量范围 10~550 amu。

1.3 实验步骤

1.3.1 定性分析:取苦丁茶挥发油 1 μL (乙醚溶液),用 GC/MS 联用仪分析鉴定,共检出 140 个峰及对应的质谱峰,通过 HP MSD 化学工作检索 Nist 98 标准质谱图库和 WILEY 质谱图库,并结合有关文献人工谱图解析^[2,3],鉴定出 70 个化合物。

1.3.2 峰面积相对含量分析:通过 HP MSD 化学工作站数据处理系统,按峰面积归一化法进行计算求得各化学成分在挥发油中的相对含量。

收稿日期:2001-06-20

*联系人 Tel:0851-3804492 E-mail:yangxiaosheng@yahoo.com