

大果木姜子的化学成分

沈丽^{1,2}, 马琳², 朱海燕², 杨小生^{1,2*}

(1. 贵州大学 生命科学学院, 贵阳 550025;

2. 贵州省中国科学院天然产物化学重点实验室, 贵阳 550002)

〔摘要〕 目的:研究大果木姜子 *Cinnamomum migao* H. W. Li 的化学成分。方法:采用多种色谱法分离纯化,通过光谱分析、理化常数测定及与文献、已知化合物对照进行结构确认。结果:从中分离得到 6 个化合物,其结构鉴定为(+)-儿茶素(1)、 β -谷甾醇(2)、东莨菪内酯(3)、5,7,4'-三羟基二氢黄酮(4)、6,8-二甲氧基-7-氧- β -D-葡萄糖香豆素(5)、胡萝卜苷(6)。结论:所有化合物首次从该植物中分离得到,其中化合物 3~6 为首次从该属植物中分离得到。

〔关键词〕 大果木姜子;樟属;化学成分

〔中图分类号〕 R284.1 〔文献标识码〕 A 〔文章编号〕 1005-9903(2011)15-0108-03

〔DOI〕 CNKI:11-3495/R. 20110608.0945.005 〔网络出版时间〕 2011-06-08 09:45

〔网络出版地址〕 <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20110608.0945.005.html>

Study on Chemical Constituents of *Cinnamomum migao*

SHEN Li^{1,2}, MA Lin², ZHU Hai-yan², YANG Xiao-sheng^{1,2*}

(1. College of Life Science, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Key Laboratory of Chemistry for Nature Products of Guizhou Province and Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

〔Abstract〕 **Objective:** To study the chemical constituents of *Cinnamomum migao*. **Method:** Various chromatographic techniques were employed for isolation and purification of the constituents. Their structures were identified by means of spectral analysis and comparison with the reported data. **Result:** Compounds isolated from *C. migao* were identified as(+)-catechin(1), β -sitosterol(2), scopoletin(3), 5,7,4'-thihydroxyflavanone(4), isofraxidin- β -D-glucosid(5), daucosterol(6). **Conclusion:** All compounds were isolated from *C. migao* for the first time, in which compounds(3-6) were firstly reported in this genus.

〔Key words〕 *Cinnamomum migao*; *Cinnamomum*; chemical constituents

大果木姜子 *Cinnamomum migao* H. W. Li 又名米槁,为樟科樟属植物,分布于云南、贵州和广西等省^[1]。《中药大辞典》记载:“性味、辛温、无毒,功能散寒祛湿、行气止痛,治吐泻、胃寒腹痛、脚气、肿毒”。民间常用于治疗胸腹痛、胸闷腹胀、哮喘等。

经查阅调研,文献主要涉及大果木姜子果实挥发油化学成分,对其他化学成分的研究报道很少,到目前为止,已从大果木姜子的枝叶中分离到脂肪酸和黄酮苷类化合物 4 个^[2]。大果木姜子果实作为民族药材收载与《贵州省中药材、民族药材质量标准》(2003 年版)中,目前以大果木姜子为主要原料已经开发的新药有心胃止痛胶囊、心胃止痛软胶囊、米槁心乐滴丸。在贵州已经有了大果木姜子的种植基地(贵阳和罗甸),产量较大。为有效利用其他药用植物部位,我们对大果木姜子的枝叶进行了较为系统的化学成分研究,从其乙醇提取物中分离得到了系列较低极性化合物,经波谱数据分析等手段,鉴定了其

〔收稿日期〕 20110304(008)

〔基金项目〕 贵州省科技厅项目【黔科合计省合〔2008〕7004号;黔科合 SY 字(2008-3025)】

〔第一作者〕 沈丽,在读硕士研究生,从事天然药物化学研究, Tel:15008515085, E-mail:lizi0719@163.com

〔通讯作者〕 * 杨小生,研究员,从事天然产物化学研究, Tel: 0851-3805459, E-mail:gzenp@yahoo.com.cn

中的7个化合物:(+)-儿茶素(1)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, 2)、东莨菪内酯(scopoletin, 3)、5,7,4'-三羟基二氢黄酮(5,7,4'-thihydroxyflavanone, 4)、6,8-二甲氧基-7-氧- β -D-葡萄糖香豆素(isofraxidin- β -D-glucosid, 5)、胡萝卜苷(daucosterol, 6)。所有化合物首次从该植物中分离得到,其中化合物3~6为首次从该属植物中分离得到。

1 材料

INOVA 型核磁共振波谱仪(美国 Varian 公司, 400 MHz,以 TMS 为内标);XT-4 型显微熔点测定仪(温度计未校正,北京泰克仪器有限公司);HP MS5973 型质谱仪(美国 HP 公司),PB203 型电子分析天平(Mettler-Toledo);Sephadex LH-20(瑞典 Amersham 公司);薄层色谱硅胶,柱色谱硅胶(200~300 目,中国青岛海洋化工集团公司;反相硅胶(RP-18,德国 Merck 公司);D-101 型大孔吸附树脂(天津农药股份有限公司),Sephadex LH-20(GE 公司)。所有分离纯化化学成分用溶剂均为工业级重蒸后使用。

植物样品于2008年8月采自贵州省罗甸县,经贵阳中医学院孙庆文副教授鉴定为樟科樟属大果木姜子 *C. migao*,标本存于贵州省中科院天然产物化学重点实验室。

2 方法与结果

2.1 提取和分离 取大果木姜子枝叶20 kg,粉碎,用85%乙醇回流提取3次,合并提取液,过滤,滤液减压回收乙醇,浓缩液用乙酸乙酯萃取,将此水层上大孔树脂柱(D-101),依次用水,30%,60%,90%乙醇洗脱,减压回收乙醇水液,得30%乙醇部分200 g,60%乙醇部分110 g,90%乙醇部分30 g。90%乙醇部分以氯仿-95%乙醇洗脱,硅胶柱色谱得1个化合物:(+)-儿茶素(1);乙酸乙酯部分经硅胶柱色谱,用氯仿、乙酸乙酯、75%乙醇洗脱分成3个部分,I(氯仿);II(乙酸乙酯);III(75%乙醇)。经MCI脱色,反复硅胶柱色谱、Sephadex LH-20、反相硅胶柱色谱等手段,从I部分得1个化合物: β -谷甾醇(2),从II部分得4个化合物:东莨菪内酯(3)、5,7,4'-三羟基二氢黄酮(4)、6,8-二甲氧基-7-氧- β -D-葡萄糖香豆素(5)、胡萝卜苷(6)。

2.2 结构鉴定 化合物1 淡灰色无定形粉末,mp 212~216℃。EI-MS m/z 290, 152, 139, 123, 69, 55; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz) δ : 6.82(1 H, d, J =

2.4 Hz, H-2'), 6.76(1 H, d, J = 8.4 Hz, H-5'), 6.71(1 H, dd, J = 2.0, 8.4 Hz, H-6'), 5.92(1 H, d, J = 2.4 Hz, H-6), 5.84(1 H, d, J = 2.0 Hz, H-6), 4.56(1 H, d, J = 7.6 Hz, H-2 β), 3.99(1 H, ddd, J = 5.2, 8.0, 13.2 Hz, H-3a), 2.86(1 H, dd, J = 5.6, 16.4 Hz, H-4a), 2.52(1 H, dd, J = 8.0, 16.0 Hz, H-4 β)。以上数据与文献[3]报道数据相符,故鉴定该化合物为(+)-儿茶素。

化合物2 无色粉末, EI-MS m/z 414, 396, 381, 329, 303, 273, 255, 231, 213, 173, 159, 145, 119, 95, 69, 43; TLC 与对照品 β -谷甾醇一致,故该化合物鉴定为 β -谷甾醇。

化合物3 无色针晶(甲醇), EI-MS m/z 192 $[\text{M}]^+$, 177, 149, 121, 79; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz) δ : 6.20(1 H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 7.84(1 H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 7.08(1 H, s, H-5), 6.75(1 H, s, H-8), 3.89(3 H, s, 6-OCH₃); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 164.1(2-C), 112.6(3-C), 146.1(4-C), 103.9(5-C), 147.0(6-C), 151.4(7-C), 109.8(8-C), 152.9(9-C), 112.6(10-C), 56.8(6-OCH₃)。以上理化性质和波谱数据,并与文献[4-5]报道的相符,确定化合物为6-甲氧基-7-羟基香豆素,即东莨菪内酯。

化合物4 黄色不定型粉末, EI-MS m/z 272, 179, 166, 153, 120, 107; $^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD , 400 MHz) δ : 12.18(1 H, s, 5-OH), 7.39(2 H, d, J = 8.4 Hz, H-2', H-6'), 6.90(2 H, d, J = 8.4 Hz, H-3', H-5'), 5.95(2 H, s, H-6, H-8), 5.46(1 H, dd, J = 2.8, 12.8 Hz, H-2), 3.21(1 H, dd, J = 13.2, 17.2 Hz, H-3), 2.74(1 H, dd, J = 3.2, 17.2 Hz H-3), $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3OD , 100 MHz) δ : 197.1(4-C), 167.2(7-C), 165.0(5-C), 164.3(9-C), 158.6(4'-C), 130.7(1'-C), 129.2(2', 6'-C), 116.0(3', 5'-C), 103.1(10-C), 96.6(6-C), 95.7(8-C), 79.9(2-C), 43.5(3-C)。数据与文献报道相符^[6],确定该化合物为5,7,4'-三羟基二氢黄酮。

化合物5 白色粉末, mp 218~219.5℃, EI-MS m/z 222 (M-Glc^+) (100), 207(20)。 $^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, 400 MHz) δ : 6.41(1 H, d, J = 9.6 Hz, H-3), 7.96(1 H, d, J = 9.6 Hz, H-4), 7.12(1 H, s, H-5), 3.90(3 H, s, 6-OCH₃), 3.80(3 H, s, 8-OCH₃), 5.16(1 H, d, J = 7.2 Hz, H-1'), 3.01-3.61

青海产红景天中红景天苷及酪醇含量分析

李青,宋志前,王超,夏磊,曹玉娜,魏征,曾林燕,王淳,刘振丽*
(中国中医科学院中医基础理论研究所,北京 100700)

[摘要] 目的:分析 25 个批次青海产红景天中红景天苷及酪醇含量。方法:红景天药材为 2007 年 2009 年采购自青海省大同县。采用 HPLC 法测定,Zorbax SB-C₁₈ (3.9 mm×150 mm,5 μm);流动相甲醇-水(9.5:90.5),流速 1.2 mL·min⁻¹;检测波长为 275 nm;柱温 35℃。结果:25 个批次药材中红景天苷含量为 0.102%~1.16%,酪醇含量为 0.0116%~0.116%,相差都约十倍。红景天苷含量符合药典规定的有十个批次,酪醇含量为 0.026%~0.095%。结论:不同批次红景天药材中红景天苷及酪醇含量相差很大。

[关键词] 红景天;红景天苷;酪醇;含量

[中图分类号] R284.1 [文献标识码] A [文章编号] 1005-9903(2011)15-0110-03

Determination the Contents of Salidroside and Tyrosol
in *Rhodiola crenulata* from Qinghai

LI Qing, SONG Zhi-qian, WANG Chao, XIA Lei, CAO Yu-na, WEI Zheng,
ZENG Lin-yan, WANG Chun, LIU Zhen-li*
(The Institute of Basic Theory, China Academy of Chinese Medical Sciences, Beijing 100700, China)

[收稿日期] 2010-10-28

[通讯作者] *刘振丽,Tel: 010-64014411-2503, E-mail: zhenli_liu@sina.com

(m, 糖基氢);¹³C-NMR (DMSO-*d*₆, 100 MHz) δ: 159.9 (2-C), 114.8 (3-C), 144.5 (4-C), 105.5 (5-C), 141.7 (6-C), 142.4 (7-C), 140.3 (8-C), 149.4 (9-C), 114.5 (10-C), 102.1 (1'-C), 74.1 (2'-C), 77.5 (3'-C), 69.9 (4'-C), 76.5 (5'-C), 60.8 (6'-C), 61.3 (6-OCH₃), 56.6 (8-OCH₃)。上述理化性质和波谱数据与文献相符^[7],确定该化合物为 6,8-二甲氧基-7-氧-β-D-葡萄糖香豆素。

化合物 6 白色粉末,Libermann-Burchard 反应阳性,Molish 反应为阳性。EI-MS *m/z* 414 (M-Glc⁺), 396, 382, 288, 255, 213, 145, 69。以上数据与文献报道^[8]一致,且与胡萝卜苷对照品混和熔点不下降,薄层色谱 R_f 值和显色情况相同,故该化合物确定为胡萝卜苷(daucosterol)。

[参考文献]

社,1986: 75.

[2] 赵立春.大果木姜子的化学成分研究[D]. 贵阳:贵阳中医学院,2007.

[3] 张倩,热娜·卡斯木,王晓梅,等.锁阳花序中黄酮类化学成分的研究[J].新疆医科大学学报,2007,30(5):466.

[4] 张光浓,张朝凤,罗英,等.球花石斛化学成分研究Ⅱ[J].中国天然药物,2005,3(5):287.

[5] 韦宏,彭维,毛杨梅,等.青果的化学成分研究[J].中国中药杂志,1999,24(7):421.

[6] Haibo Wang, Muraleedharan G Nair, Gale M Strasburg, et al. Antioxidant polyphenols from tart cherries (*Prunus cerasus*) [J]. Agric Food Chem,1999,47:840.

[7] 陈玉娟,王会堂,贺丽鹏,等.水曲柳中香豆素类成分的研究[J].时珍国医国药,2009,20(9):2146.

[8] 张正付,边宝林,杨健,等.茉莉根化学成分的研究[J].中国中药杂志,2004,29(3):237.

[责任编辑 邹晓翠]

[1] 李永康.贵州植物志.第2卷[M].贵阳:贵州人民出版社