

木香中的 4 个紫罗兰酮类化合物

许枏^{1*}, 战宏利², 钟旭¹

(1. 辽宁中医药大学药学院, 辽宁 大连 116600; 2. 四平市药品检验所, 吉林 四平 126615)

[摘要] 目的: 研究木香的化学成分。方法: 采用硅胶柱色谱、高效液相色谱等方法分离纯化木香的化学成分, 依据波谱学数据鉴定其结构。结果: 从木香中分离得到 14 个化合物, 分别为氧化石竹烯(1), 3 β -乙酰氧基-9(11)-巴卡林烯(2), 3-绵马烷酮(3), 大黄酚(4), 二氢- α -紫罗兰酮(5), (*E*)-6, 10-dimethyl-9-methylidene-undec-5-en-2-one(6), (*E*)-geranylactone(7), 去氢木香内酯(8), 木香炔内酯(9), α -木香醇(10), (-)-12-羟基-1, 3-11(13)-榄香三烯(11), (3*R*, 6*S*)-3-羟基- α -紫罗兰酮(12), 4-氧代- α -紫罗兰酮(13), (3*R*, 6*R*)-3-羟基- α -紫罗兰酮(14)。结论: 其中化合物 3, 4, 12, 13, 14 均为首次从木香中分离得到。

[关键词] 木香; 化学成分; 3-绵马烷酮; α -木香醇

[中图分类号] R284.1 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)23-0133-05

Irisone Derivative from Aucklandiae Radix

XU Nan^{1*}, ZHAN Hong-li², ZHONG Xu¹

(1. College of Pharmacy, Liaoning University of Traditional Chinese Medicine, Dalian 116600, China;
2. Siping Medicine Inspecting Institute, Siping 126615, China)

[Abstract] **Objective:** Study on chemical constituents from Aucklandiae Radix. **Method:** The chemical constituent was isolated on chromatograph of silica gel and HPLC, their structure were elucidated on the basis of spectra data. **Result:** Fourteen compounds were purified and their structure were identified as caryophyllene oxide (1), 3 β -acetoxo-9(11)-baccharene (2), 3-filicanone (3), chrysophanol (4), dihydro- α -ionone (5), (*E*)-6, 10-dimethyl-9-ethylidene-undec-5-en-2-one (6), (*E*)-geranylactone (7), dehydrocostus lactone (8), costunolide (9), α -costol (10), (-)-elema-1, 3-11(13)-trien-12-ol (11), (3*R*, 6*S*)- α -ionone-3-ol (12), β -ionone-4-one (13), (3*R*, 6*R*)- α -ionone-3-ol (14). **Conclusion:** Compound 3, 4, 12, 13, 14 were isolated from Aucklandiae Radix for the first time.

[Key words] Aucklandiae Radix; chemical constituents; 3-filicanone; α -costol

木香原产于印度, 后引种于我国云南, 是行气止痛要药。其性辛、苦, 温, 归脾、胃、大肠、三焦、胆经, 具有行气止痛、健脾消食的功效^[1], 主要用于治疗气滞、脘腹胀痛等消化性疾病。现代药理学研究表明, 木香具有解痉、利胆、降压、抗肿瘤和抗菌等多种

活性^[2], 另外, 木香的保护胃黏膜损伤作用也非常显著^[3-5]。由于其良好的促进胃肠蠕动作用, 现代临床用于治疗肠麻痹或术后排气。

木香含有多种生物活性成分, 主要包括倍半萜、甾体、三萜等。其所含的倍半萜类成分主要包括桉烷和愈创木烷两类^[2]。为了深入研究木香中具有明显促进胃肠蠕动作用的小极性部位的化学成分, 本文采用硅胶色谱、高效液相色谱等技术, 从木香中分离得到 14 个化学成分, 其中 3-绵马烷酮(3), 大黄酚(4), (3*R*, 6*S*)-3-羟基- α -紫罗兰酮(12), 4-氧代- α -紫罗兰酮(13), (3*R*, 6*R*)-3-羟基- α -紫罗兰酮(14)为首次从该植物中分离得到。

[收稿日期] 20120217(011)

[基金项目] 国家公益性中医药行业科研专项课题 (200807039)

[通讯作者] * 许枏, 博士, 副教授, 从事中药化学成分与活性研究, Tel: 0411-87586014, E-mail: xudans@163.com

1 材料

Burker-AV-600 型核磁共振光谱仪(瑞士 Burker 公司), Agilent 1100 series 高效液相色谱仪(美国安捷伦公司), GCMS-QP5050A 型质谱仪(日本岛津公司), HH-2 型数显恒温水浴锅(江苏省金坛市莱华仪器制造有限公司), RE-52 型旋转蒸发器(上海荣生化仪器)。

木香药材购自河北祁新中药颗粒饮片有限公司(产地云南)。经辽宁中医药大学中药鉴定教研室王冰教授鉴定为菊科云木香属植物木香 *Aucklandia lappa* Decne. 的干燥根。呛水软化, 切成 2 ~ 4 mm 的薄片, 作为生木香饮片。

薄层用硅胶 G(青岛海洋化工厂), 柱色谱所用硅胶为 100 ~ 140 目(青岛海洋化工厂), Sephadex LH-20(法玛西亚公司产品)。制备液相所用流动相试剂均为色谱纯(迪马, Fisher), 水为 2 次蒸馏水。其余试剂均为分析纯试剂。

2 提取与分离

取木香药材 10 kg, 粉碎, 用 10 倍量的 95% 乙醇浸泡 5 d 后, 渗漉提取 15 d, 将所得提取液减压浓缩得木香浸膏 749 g。取木香浸膏 700 g, 用氯仿溶解, 回收溶剂, 得残留物 200 g, 进行硅胶柱色谱。以石油醚-氯仿(100:1→5:1)梯度洗脱, 每 300 mL 收集 1 个流份。采用 TLC 分析, 合并具有相同成分的流份。其中石油醚-氯仿(100:1)洗脱得 Fr1(74.6 g), Fr2(51.5 g), 以石油醚-氯仿(50:1)洗脱得 Fr3(20.5 g), 以石油醚-氯仿(30:1)洗脱所得 Fr4(22.3 g), 以石油醚-氯仿(5:1)洗脱所得 Fr5(18.1 g)。

Fr. 1 采用硅胶柱色谱, 用石油醚-乙酸乙酯(30:1)为洗脱剂, 进行洗脱, 收集流份, 析出白色针状结晶, 用氯仿重结晶, 得化合物 1(10 mg, 白色针状结晶)。Fr. 2 采用硅胶柱色谱, 用石油醚-乙醚(100:1, 80:1, 50:1, 30:1)为洗脱剂进行梯度洗脱。其中石油醚-乙醚(80:1)洗脱所得的流份中析出白色粒状结晶, 用石油醚-氯仿重结晶, 得化合物 2(15 mg, 白色粒状结晶)。石油醚-乙醚(30:1)洗脱所得的流份中析出白色针状结晶, 用石油醚-氯仿重结晶, 得化合物 3(17 mg, 白色针状结晶)。将石油醚-乙醚(50:1)洗脱所得流份经 Sephadex LH-20 柱层析, 以氯仿-甲醇(1:1)为洗脱剂, 纯化, 得化合物 4(5 mg, 黄色针晶)。Fr. 3 采用硅胶柱色谱, 用石油醚-乙酸乙酯(100:1, 80:1, 50:1, 30:1, 10:1, 5:1, 1:1)为洗脱剂进行梯度洗脱。收集石油醚-乙酸乙酯(50:1)洗脱时得到的流份再经硅胶柱色谱, 环己

烷-乙酸乙酯(50:1)洗脱所得流份经制备薄层分离, 用环己烷-氯仿-乙酸乙酯(1:1:0.01)展开, 共得到 3 个色谱带。各色带分别刮下研细后装入小色谱柱中, 用氯仿冲洗得到各洗脱液。回收溶剂, 色谱带 1 纯化后得化合物 5(9 mg, 无色油状物)。色谱带 2 纯化后得化合物 6(5 mg, 无色油状物)。色谱带 3 纯化后得化合物 7(6 mg, 无色油状物)。Fr. 4 回收溶剂后, 有白色块状结晶析出, 经环己烷-氯仿重结晶后得化合物 8(50 mg, 白色块状结晶)。Fr. 5 回收溶剂后, 有白色针晶析出, 经环己烷-氯仿重结晶后得化合物 9(25 mg, 白色针晶)。将母液上硅胶柱, 以环己烷-氯仿(70:1, 50:1, 20:1, 5:1, 4:1, 2:1, 氯仿)为洗脱剂进行梯度洗脱, 环己烷-氯仿(4:1)洗脱时得到的流份经制备薄层分离, 分别得到化合物 10(15 mg, 黄色透明油状物体), 化合物 11(16 mg, 黄色透明油状物体)。环己烷-氯仿(2:1)洗脱得到的流份经制备高效液相分离, 得化合物 12(5 mg), 13(6 mg), 14(5 mg)。

3 结构鉴定

化合物 1 白色针状结晶, mp 62 ~ 63 °C, 1% 香草醛硫酸试剂显紫红色。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 4.95 (1H, s, H-15a), 4.84 (1H, s, H-15b), 2.86 (H, dd, J = 10.8, 6.3 Hz, H-8), 2.59 (1H, q, J = 18.8, 9.54 Hz, H-4), 2.05 (1H, m, H-5), 1.59 (1H, m, H-7), 1.41 (H, m, H-7), 1.74 (1H, t, H-10), 1.18 (3H, s, H-11), 1.59 (1H, m, H-12), 1.61 (1H, m, H-12), 0.99 (3H, s, H-13), 0.97 (3H, s, H-14), 0.97 (1H, m, H-5)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 30.2 (C-1), 29.9 (C-2), 151.8 (C-3), 48.7 (C-4), 39.1 (C-5), 34.0 (C-6), 27.2 (C-7), 59.8 (C-8), 63.7 (C-9), 50.7 (C-10), 16.9 (C-11), 39.7 (C-12), 29.8 (C-13), 21.6 (C-14), 112.0 (C-15)。上述数据与文献[6]对照, 基本一致, 故鉴定该化合物为氧化石竹烯。

化合物 2 无色粒状结晶(石油醚-氯仿), mp 104.5 ~ 105.5 °C。1% 香草醛硫酸试剂显紫色。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 5.53 (1H, dd, J = 3.6, 8.4 Hz, H-11), 4.46 (1H, dd, J = 5.4, 14.4 Hz, H-3), 1.56 (3H, s, H-23), 1.09 (3H, s, H-24), 1.09 (3H, s, H-25), 0.90 (3H, s, H-26), 0.82 (3H, s, H-27), 0.95 (3H, s, H-28), 0.86 (3H, d, J = 10.8 Hz, H-29), 0.86 (3H, d, J = 10.8 Hz, H-30), 2.03 (3H, s, -COCH₃)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 41.2 (C-1), 23.5 (C-2), 81.1 (C-3), 39.0 (C-4),

55.6 (C-5), 17.5 (C-6), 35.8 (C-7), 49.2 (C-8), 158.0 (C-9), 37.7 (C-10), 116.9 (C-11), 36.7 (C-12), 35.1 (C-13), 37.9 (C-14), 33.7 (C-15), 33.1 (C-16), 28.8 (C-17), 29.8 (C-18), 37.5 (C-19), 18.7 (C-20), 37.4 (C-21), 48.7 (C-22), 28.0 (C-23), 21.3 (C-24), 21.3 (C-25), 29.8 (C-26), 25.9 (C-27), 29.9 (C-28), 16.6 (C-29), 15.5 (C-30), 171.0 (C=O), 33.3 (CH₃)。上述数据与文献[7]对照,基本一致,故确定该化合物为3 β -乙酰氧基-9(11)-巴卡林烯。

化合物3 无色针晶(石油醚-氯仿)。1%香草醛硫酸试剂显黄色。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 0.88 (3H, d, J = 6.78 Hz, H-23), 0.71 (3H, s, H-24), 0.92 (3H, s, H-25), 0.94 (3H, s, H-26), 0.99 (3H, s, H-27), 0.80 (3H, s, H-28), 0.83 (3H, d, J = 6.58 Hz, H-29), 0.90 (3H, d, J = 6.6 Hz, H-30)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 21.9 (C-1), 41.0 (C-2), 213.2 (C-3), 58.2 (C-4), 42.1 (C-5), 41.5 (C-6), 18.2 (C-7), 49.5 (C-8), 38.0 (C-9), 59.7 (C-10), 35.6 (C-11), 29.1 (C-12), 40.1 (C-13), 39.0 (C-14), 28.4 (C-15), 35.5 (C-16), 42.7 (C-17), 51.7 (C-18), 9.9 (C-19), 28.3 (C-20), 60.0 (C-21), 30.8 (C-22), 6.8 (C-23), 14.6 (C-24), 20.1 (C-25), 16.2 (C-26), 15.6 (C-27), 16.4 (C-28), 22.3 (C-29), 22.9 (C-30)。上述数据与文献[8]对照,基本一致,故确定该化合物为3-缙马烷酮。

化合物4 无色针晶(氯仿), mp 184 ~ 185 °C, Bornträger 反应阳性。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 7.67 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-4), 7.84 (1H, dd, J = 8.4, 1.2 Hz, H-5), 7.70 (1H, d, J = 8.4 Hz, H-6), 7.31 (1H, d, J = 1.2, H-7), 7.12 (1H, d, J = 1.2 Hz, H-2), 2.48 (3H, s, H-3), 12.05 (1H, s, OH), 12.16 (1H, s, OH)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 162.4 (C-1), 124.6 (C-2), 149.4 (C-3), 121.4 (C-4), 119.9 (C-5), 137.0 (C-6), 124.4 (C-7), 162.7 (C-8), 192.6 (C-9), 182.1 (C-10), 133.3 (C-4a), 133.7 (C-10a), 115.9 (C-9a), 113.7 (C-8a), 22.4 (CH₃)。上述数据与文献[9]对照,基本一致,故确定该化合物为大黄酚。

化合物5 无色油状物,香草醛-浓硫酸显紫红色。EI-MS m/z 194 [M]⁺, 179, 68, 53。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.32 (1H, br. m, H-6), 2.12 (3H, s, H-10), 1.66 (3H, m, H-13), 1.00 (3H, s, H-

11), 0.97 (3H, s, H-12)。上述数据与文献[10]对照,基本一致,故鉴定该化合物为二氢- α -紫罗兰酮。

化合物6 无色油状物,香草醛-浓硫酸显紫色。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.07 (1H, br. t, J = 6.5 Hz, H-6), 4.72 (1H, br. s, H-14a), 4.65 (1H, br. s, H-14b), 2.12 (3H, s, H-10), 1.66 (3H, br. s, H-13), 1.00 (6H, d, J = 6.5 Hz, H-11, 12)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 33.8 (C-1), 155.8 (C-2), 33.0 (C-3), 38.4 (C-4), 136.3 (C-5), 122.5 (C-6), 22.5 (C-7), 43.8 (C-8), 207.9 (C-9), 29.8 (C-10), 21.9 (C-11), 21.9 (C-12), 16.0 (C-13), 106.3 (C-14)。上述数据与文献[10]对照,基本一致,故鉴定该化合物为(*E*)-6, 10-dimethyl-9-methylidene-undec-5-en-2-one。

化合物7 无色油状物,香草醛-浓硫酸显紫红色。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 5.32 (1H, br. s, H-2), 5.07 (1H, br. t, J = 6.5 Hz, H-6), 2.12 (3H, s, H-10), 1.66 (3H, br. s, H-13), 1.00 (6H, d, J = 6.5 Hz, H-11, 12)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 151.8 (C-1), 133.5 (C-2), 32.5 (C-3), 38.4 (C-4), 136.3 (C-5), 122.6 (C-6), 22.4 (C-7), 43.8 (C-8), 207.9 (C-9), 29.8 (C-10), 17.0 (C-11), 17.7 (C-12), 16.0 (C-13)。上述数据与文献[10]对照,基本一致,故鉴定该化合物为(*E*)-geranyl-lactone。

化合物8 无色块状结晶(环己烷-氯仿), mp 60.5 °C。1%香草醛硫酸试剂显蓝色。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.20 (1H, d, J = 3.6 Hz, H-13a), 5.48 (1H, d, J = 3.6 Hz, H-13b), 5.26 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-15a), 5.05 (1H, d, J = 2.4 Hz, H-15b), 4.89 (1H, br. s, H-14a), 4.80 (1H, br. s, H-14b), 3.95 (1H, br. s, H-5)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ : 30.3 (C-1), 36.3 (C-2), 149.2 (C-3), 52.0 (C-4), 85.3 (C-5), 47.6 (C-6), 30.9 (C-7), 32.6 (C-8), 139.7 (C-9), 45.1 (C-10), 151.3 (C-11), 170.2 (C-12), 120.2 (C-13), 109.6 (C-14), 112.6 (C-15)。上述数据与文献[11]对照,基本一致,故确定该化合物为去氢木香内酯。

化合物9 无色针晶(环己烷-氯仿), mp 106 ~ 107 °C。1%香草醛硫酸试剂显紫色。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ : 6.30 (1H, d, J = 3.6 Hz, H-13a), 5.58 (1H, d, J = 3.6 Hz, H-13b), 4.90 (1H, d, J = 11.4 Hz, H-1), 4.79 (1H, d, J = 10.2 Hz, H-5), 4.53 (1H, t, J = 9.6 Hz, H-6), 1.75 (3H, s,

H-15), 1.48 (3H, s, H-14)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 170.5 (C-12), 141.5 (C-11), 140.1 (C-4), 137.0 (C-10), 127.3 (C-5), 127.0 (C-1), 119.7 (C-13), 81.9 (C-6), 50.4 (C-7), 41.0 (C-3), 39.5 (C-9), 28.0 (C-2), 26.2 (C-8), 17.33 (C-15), 16.1 (C-14)。上述数据与文献[11]对照,基本一致,故确定该化合物为木香炔内酯。

化合物 10 无色结晶,1% 香草醛硫酸试剂显紫色。¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃) δ: 5.05(1H, br. s, H-13b), 4.95(1H, br. s, H-13a), 4.42(1H, m, H-15a), 4.70(1H, m, H-15b), 4.15(2H, m, H-12), 0.74(3H, s, H-14)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 41.9 (C-1), 23.4 (C-2), 36.8 (C-3), 154.2 (C-4), 50.0 (C-5), 30.0 (C-6), 41.6 (C-7), 27.3 (C-8), 41.2 (C-9), 36.0 (C-10), 150.8 (C-11), 65.3 (C-12), 107.8 (C-13), 16.3 (C-14), 104.9 (C-15)。上述数据与文献[10]对照,基本一致,故确定该化合物为 α-木香醇。

化合物 11 无色结晶,1% 香草醛硫酸试剂显紫色。¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃) δ: 5.81(1H, dd, J = 17.4, 10.8 Hz, H-1), 4.71-5.09(5H, m, H-2, H-3, H-11), 4.59(1H, s, H-3), 1.71(3H, s, H-14), 1.02(3H, s, H-10)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 150.1 (C-1), 110.0 (C-2), 112.2 (C-3), 153.8 (C-4), 39.9 (C-5), 29.7 (C-6), 41.5 (C-7), 27.3 (C-8), 39.8 (C-9), 52.8 (C-10), 147.5 (C-11), 65.3 (C-12), 108.0 (C-13), 24.8 (C-14), 16.6 (C-15)。上述数据与文献[12]对照,基本一致,故确定该化合物为 (-)-12-羟基-1,3-11(13)-榄香三烯。

化合物 12 无色油状液体,1% 香草醛硫酸试剂显紫粉色。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.23 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-7), 6.10 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-8), 5.61 (1H, s, H-4), 4.28 (H, br. s, H-3), 2.28 (1H, d, J = 10.0 Hz, H-6), 2.29 (3H, s, H-10), 1.72 (1H, dd, J = 13.5, 6.0 Hz, H-2β), 1.65 (3H, s, H-11), 1.40 (1H, dd, J = 13.4, 10.0 Hz, H-2α), 1.00 (3H, s, H-12), 0.91 (3H, s, H-13)。¹³C-NMR (150 MHz, DCl₃) δ: 35.0 (C-1), 40.7 (C-2), 66.5 (C-3), 126.4 (C-4), 135.5 (C-5), 54.3 (C-6), 147.7 (C-7), 132.7 (C-8), 198.4 (C-9), 26.9 (C-10), 22.4 (C-11), 29.1 (C-12), 27.0 (C-13)。上述数据与文献[13]对照,基本一致,故确定该化合物为 (3R, 6S)-3-羟基-α-紫罗兰酮。

化合物 13 无色油状液体,1% 香草醛硫酸试

剂显紫粉色。¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃) δ: 7.27 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-8), 6.19 (1H, d, J = 16.2 Hz, H-7), 2.55 (2H, dd, J = 6.6 Hz, H-3), 2.36 (3H, s, H-10), 1.80 (3H, s, H-11), 1.90 (2H, dd, J = 13.5, 6.6 Hz, H-2), 1.20 (6H, s, H-12, H-13)。¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃) δ: 35.6 (C-1), 34.2 (C-3), 37.3 (C-2), 198.6 (C-4), 157.8 (C-5), 131.4 (C-6), 133.5 (C-7), 140.3 (C-8), 197.4 (C-9), 28.0 (C-10), 27.3 (C-12), 27.3 (C-13), 13.4 (C-11)。上述数据与文献[12]对照,基本一致,故确定该化合物为 4-氧代-β-紫罗兰酮。

化合物 14 无色油状液体,1% 香草醛硫酸试剂显蓝色。¹H-NMR(600 MHz, CDCl₃) δ: 6.67(1H, d, J = 15.6 Hz, H-7), 6.10 (1H, d, J = 15.6 Hz, H-8), 5.64 (1H, s, H-4), 4.25 (H, br. s, H-3), 2.48(1H, d, J = 10.0 Hz, H-6), 2.29(3H, s, H-10), 1.81(1H, dd, J = 13.5, 6.0 Hz, H-2β), 1.65 (3H, s, H-11), 1.38(1H, dd, J = 13.4, 6.4 Hz, H-2α), 1.01(3H, s, H-12), 0.88 (3H, s, H-13)。¹³C-NMR (150 MHz, DCl₃) δ: 33.9 (C-1), 43.9 (C-2), 65.5 (C-3), 125.8 (C-4), 133.4 (C-5), 54.3 (C-6), 147.1 (C-7), 135.4 (C-8), 198.1 (C-9), 27.3 (C-10), 22.7 (C-11), 29.8 (C-12), 25.0 (C-13)。上述数据与文献[13-14]对照,基本一致,故确定该化合物为 (3R, 6R)-3-羟基-α-紫罗兰酮。

[参考文献]

- [1] 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1979: 353.
- [2] 杨辉, 谢金伦, 孙汉董. 云木香化学成分及药理作用研究概况[J]. 天然产物研究与开发, 1998, 10(2): 90.
- [3] 王永兵, 王强, 毛福林. 木香的药效学研究[J]. 中国药科大学学报, 2001, 32(2): 146.
- [4] 张猛, 郭建生, 王小娟, 等. 云木香不同提取物小鼠胃排空和小肠推进功能的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2012, 18(2): 136.
- [5] 侯影, 张旭, 尹丽波, 等. 木香生品、麸煨品及活性单体对小鼠胃肠运动的影响[J]. 中国实验方剂学杂志, 2011, 17(24): 132.
- [6] Maurer B, Grieder A. Sesquiterpenoids from Costus Root Oil (*Saussurea lappa* Clarke) [J]. Helv Chem Acta, 1977, 60: 2177.
- [7] 杨辉, 谢金伦, 孙汉董. 云木香根中一新的巴卡林烷型三萜[J]. 植物学报, 1997, 39(7): 667.

江苏产不同采收期明党参中 *L*-天门冬酰胺的动态累积变化

段志富¹, 陈建伟^{1,2*}, 李祥^{1,2}, 干玲玲³, 李恩彬¹

(1. 南京中医药大学药学院, 南京 210046; 2. 江苏省方剂研究重点实验室, 南京 210046;
3. 南京中医药大学 GLP 中心, 南京 210046)

[摘要] 目的: 探讨不同采收月份明党参根中 *L*-天门冬酰胺的动态累积规律。方法: 采用邻苯二甲醛(OPA)柱前衍生 HPLC 测定明党参中 *L*-天门冬酰胺的含量。取供试品溶液 1 mL, OPA 衍生试剂 1 mL, 硼酸缓冲液(0.2 mol·L⁻¹, pH 10.5) 5 mL, 定容至 10 mL, 反应时间 20 min; 流动相: A 为 1.35% 醋酸钠缓冲液(pH 7.3), B 为 1.35% 醋酸钠(pH 7.2)-乙腈-甲醇(100:175:225)。洗脱梯度(0~20 min, 7% B); 20~25 min, 100% B, 维持 8 min, 柱温 40 °C, 检测波长 333 nm。结果: 在质量浓度 100~1 000 mg·L⁻¹ 对不同采收期的样品在实验条件下测定, *L*-天门冬酰胺平均含量为 0.26%~1.87%。结论: *L*-天门冬酰胺含量在 5~8 月及 1 月较高, 9 月至次年 4 月较低。

[关键词] 明党参; *L*-天门冬酰胺; OPA 柱前衍生; 高效液相色谱; 动态累积

[中图分类号] R282 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-9903(2012)23-0137-04

[网络出版地址] <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3495.R.20121012.0934.022.html>

[网络出版时间] 2012-10-12 9:34

Dynamic Accumulation of *L*-asparagine in Roots of *Changium smyrnioides* from Different Collection Month Cultivated in Jiangsu

DUAN Zhi-fu¹, CHEN Jian-wei^{1,2*}, LI Xiang^{1,2}, GAN Ling-ling³, LI En-bin¹

(1. Pharmacology College of Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210046, China;
2. Jiangsu Key Laboratory for Traditional Chinese Medicine Formulae Research, Nanjing 210046, China;
3. GLP Center of Nanjing University of Chinese Medicine, Nanjing 210046, China)

[收稿日期] 20120115(002)

[基金项目] 教育部高等学校博士学科点专项科研基金课题(200803150009); 江苏高校优势学科建设工程项目(ysxk-2010); 江苏省自然科学基金项目(BK2003107); 国家药典研究项目(YZ-124)

[第一作者] 段志富, 硕士, 助理研究员, 从事中药资源品质评价研究, Tel:025-85811153, E-mail: duanzhifu1981@163.com

[通讯作者] * 陈建伟, 教授, 博士生导师, 从事中药资源化学与中药品质评价研究, Tel:025-85811695, E-mail: chenjw695@126.com

- [8] Pedersen B F. Structure of a new triterpene oxide, 3-filicanon[J]. Acta Crystallographica Section B, 1982, 38: 1652.
- [9] 宋龙, 张承忠, 李冲, 等. 单脉大黄化学成分研究[J]. 中药材, 2003, 26(4): 260.
- [10] Paul Dubs, Hans-Peter Schenk. Isolation and total synthesis of (*E*)-6, 10-dimethyl-9-methylidene-undec-5-en-2-one, a constituent of Costus root oil [J]. Helvetica Chem Acta, 1978, 61: 984.
- [11] 许卉, 杨晓玲, 刘生生, 等. 土木香的倍半萜类化学成分研究[J]. 时珍国医国药, 2007, 18(11): 2738.
- [12] 尹宏权. 云木香及两种海洋生物次级代谢产物的研究[D]. 沈阳: 沈阳药科大学, 1999.
- [13] LI Guoqiang, JIA Zhongjian, ZHANG Shusheng. Two new compounds from *Rhododendron przewalskii* Maxim [J]. Che Res Chin Uni, 2003, 19(4): 422.
- [14] Hideaki Otsuka1, Akie Tamaki. Platanionosides D-J: megastigmane glycosides from the leaves of *Alangium platanifolium* (SIEB. et ZUCC.) HARMS var. *platanifolium* SIEB. et ZUCC. [J]. Chem Pharm Bull, 2002, 50(3): 390.

[责任编辑 邹晓翠]