

· 研究简报

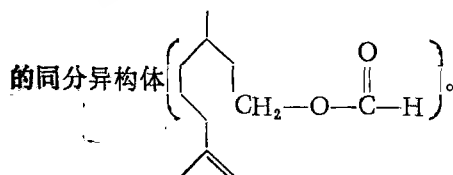
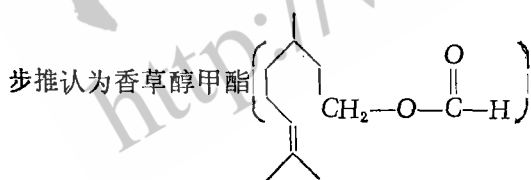
香叶天竹葵挥发油抗癌活性成份的研究(二)

浙江卫生实验院药物研究所 韩燕艺 周有作

从香叶天竹葵 (*Pelargonium graneolens* L' Herit) 挥发油中, 分得 CF_A 、 CF_B 、 I_A 、 I_B 、 I_d 、 I_e 等六种化学成份。 CF_B 经 IR、NMR、MS 等光谱测定, 初步推认, 为香草醇甲酯 (CF_A) 的同分异物体。 CF_A 经与已知样品对照, 确认为香草醇甲酯。 I_e 经 IR 测定, 并与标准图谱核对, 初步确认为正辛烷。 I_B 、 I_d 、 I_e 待阐明结构。

为阐明香葵油的活性成份, 香叶天竹葵挥发油研究协作组曾进行一系列的研究*, 从中分得 BC、 I_{2-3} 、CF 和 Cnol 等成份。经动物实验表明, CF 的抗肿瘤活性较香葵油高10%; I_{2-3} 、BC、Cnol 等也有一定的抗肿瘤活性。前报已确认 CF 为香草醇甲酯, Cnol 为香草醇, I_{2-3} 、BC 为混合物。为此, 我们进一步进行了分离, 得到 CF_A 、 CF_B 等组份, 从 I_{2-3} 中分得 I_A 、 I_B 、 I_d 、 I_e 等多种成份。

CF_B 经 IR、NMR、MS 等光谱分析, 初



I_e 经 IR 核对与正辛烷基本相符。

I_B 、 I_d 、 I_e 为烃类化合物, 沸点均不一致; IR 也各有所异, 其中双键吸收峰依次加强, 都出现 720cm^{-1} 的特征峰, 其结构尚待阐明。

实验部分

沸点用自制微量沸(熔)点仪测定, 温度未加校正; 红外光谱用 Perkin-Elmer 557 型, 液膜测定; 旋光仪用 $W_{ZZ}-1$ 型; 折光仪用 $W_{ZS}-1$ 型; 核磁共振用 JEOL-PS-100 型仪, 100MC 测量, HMDS 作内标准, $CDCl_3$ 作溶剂; 质谱用 MAT-711 型仪; 柱层析、薄层层析硅胶为青岛海洋化工厂产品。

一、提取分离:

1. 分馏: 取香葵油600克, 通过 2.8cm (径) $\times 125\text{cm}$ (长) 分馏柱分馏, 依次收集组份, 经薄层层析查, 合并相同斑点的流份, 得中沸点馏份 ($71\sim 90^\circ\text{C}/2-3\text{mmHg}$) 463.39 克, 得率为77.23%。

2. 柱层析:

(1) 硅胶柱层析: 以 ($71\sim 90^\circ\text{C}/2-3\text{mmHg}$) 中沸点馏份为样品, 通过硅胶柱 ($5\text{cm} \times 100\text{cm}$) 层析, 以 98:2; 95:5 不同配比的石油醚: 乙酸乙酯混合溶剂洗脱, 以 BS-100 型自动收集仪收集流份, 流速 $10\text{ml}/10\text{分钟}$, 每 10ml 为一流份, 用薄层层析检查, 合并相同斑点的流份, 分别在第 1 ~ 282 流份得到 R_f 值为 0.86 的玫瑰红色斑点 (BC); 第 283 ~ 400 为空白流份; 第 401 ~ 478

* 香叶天竹葵挥发油研究协作组由浙江卫生实验院、上海医药工业研究院, 杭州胡庆余堂制药厂, 杭州肿瘤医院四个单位组成。

流份得到 Rf 值为 0.65 的黄绿色斑点 (CF_a)；第 479~497 流份得到 (CF_b)；第 498~567 流份得到 Rf 值为 0.59~0.62 的淡红色斑点 (CF_c)，将 CF_a、CF_b、CF_c 合称为 CF，得率为 (71~90℃/2~3mmHg) 中沸点馏份的 64.47%。旋光度 $[\alpha]_D^{120^\circ} - 11.95^\circ$ ；折光率 $n_D^{15^\circ} - 1.4383$ 。

(2) 硝酸银—硅胶柱层析：

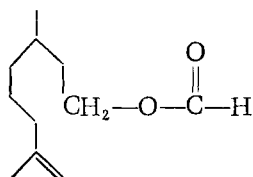
将香葵油重复上柱层析数次，在石油醚部位分得 I_{2~3}，实验动物表明具有抗肿瘤活性。I_{2~3} 再经过硝酸银—硅胶柱层析，以正己烷洗脱，依次收集各流份，并经硝酸银—硅胶薄层层析检查，合并相同斑点的流份，从中分得 I_a、I_b、I_d、I_e 等成份，另一种 I_c 为混合物。

二、鉴 定：

1. CF_b：本品为无色透明液体，具有特殊香味，b.p. 227℃ (未校正)，IR_{max} 液膜 cm⁻¹ 1720 (—C—O—)，1160 (—C—O—C<)，2960, 2860 (—CH₃)，2915, 2850 (—CH₂—)，1445, 1370 (—CH₃，—CH₂)，1665, 1580 (C=C)；NMR δ: 0.9 (3H, d, >CH₃)，1.56 (3H, d, CH₃—C=)，2.02 (2H t, CH₂—C=)，1.8 (1H, M —CH<)，4.16 (2H, t, CH₂—O)，4.68 (1H, d C=C—H)，5.08 (1H, d C=C

—H)，8.02 (1H s, —C—H)；MS m/e (相对丰度%)：185 (25)，167 (44.5)，149 (31.2)，125 (73.3)，111 (100)，95 (89.0)，81 (91.8)，77 (74.0)，69 (40.1)，67 (34.2)，135 (8.9)。

根据上述分析，初步推论 CF_b 的结构为：



2. I_a：本品为无色透明液体，有不良气

味，b.p. 112℃ (未校正)，IR_{max} 液膜 cm⁻¹ 2945, 2860 (—CH₂)，1460, 1370 (—CH₃，—CH₂)，720 [—(CH₂)_n—] n>4。经与标准图谱核对，与正辛烷 (octane) 基本相符^[1]。

3. I_b, I_d, I_e：

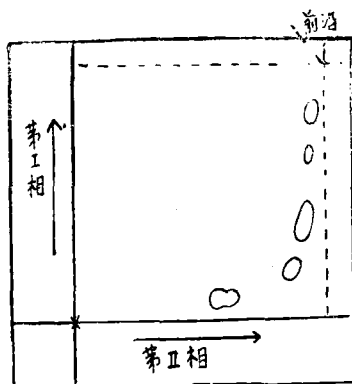
I_b：本品为无色透明液体，b.p. 257℃ (未校正)，IR_{max} 液膜 cm⁻¹：2950, 2860 (—CH₃)，2910, 2860 (—CH₂)，1450, 1370 (—CH₃，—CH₂)，1605, 1655 (C=C)，810, 780 (CH=C)，720 [—(CH₂)_n—] n>4。

I_d：本品为无色透明液体，IR_{max} 液膜 cm⁻¹ 2950, 2860 (—CH₃)，2920, 2850 (—CH₂)，1460, 1370 (—CH₃，—CH₂)，1635, 1655 (—C=C)，720 [—(CH₂)_n—] n>4。

I_e：本品为无色透明液体，b.p. 225℃ (未校正)，IR_{max} 液膜 cm⁻¹：2950, 2860 (—CH₃)，1460, 1370 (—CH₃)，2920, 2860 (—CH₂)，1450 (—CH₂)，1650 (—C=C—)，720 [—(CH₂)_n—] n>4。

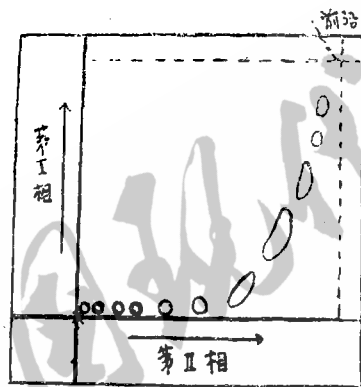
上述分析表明，I_b、I_d、I_e 为烯烃类化合物，双键数目依次递增，其结构待进一步阐明。

I_{2~3} 经 AgNO₃—硅胶薄层双向层析 (图 1) 显示有六个斑点，已分离出四个成份 (I_a、I_b、I_d、I_e)，I_c 为混合物。



图一

I_{2~3} 的 2.5% 硝酸银—硅胶双向薄层层析图薄板：10 × 10cm 展开剂：I 正己烷 II 正己烷：乙酸乙酯 (9:1) 显色剂：1% 茴香醛试剂。



图二

BC的2.5%硝酸银—硅胶双向薄层层析图薄板：10×10cm。展开剂：Ⅰ正己烷 Ⅱ正己烷：乙酸乙酯（9：1）
显色剂：1%茴香醛试剂。

4. BC：本品为一混合物，经硝酸银—硅胶薄层双向层析（图2），显示11个斑点，有待进一步分离鉴定。

致谢：质谱和核磁共振谱由中国科学院上海药物研究所测定；旋光度和折光率由胡庆余堂制药厂测定；红外光谱由本院仪器分析室测定。在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] William W. Simons, The Sadtler Handbook of Infrared Spectra P.7