

3 鉴定

化合物：无色针晶, mp 183 ~ 185 , 分子式为 $C_{13}H_{18}O_7$ 。MS(m/z): 286(M)⁺, 287($M+1$)⁺。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3 338 (OH), 2 916, 2 864, 1 508, 1 214。UV λ_{max}^{MeOH} nm: 224, 284。¹HNMR(CD_3OD) δ : 6.87(1H, d, $J=2.8$ Hz, H-2), 6.78(1H, dd, $J=2.8$ Hz, H-6), 6.63(1H, d, $J=8.5$ Hz, H-5), 4.71(1H, d, $J=7$ Hz, H-1), 3.91~3.29(6H, m, 糖上的质子), 2.15(3H, s, C-3-CH₃)。 ¹³CNMR(CD_3OD) δ : 152.19(C-1), 120.92(C-2), 126.44(C-3), 151.83(C-4), 115.93(C-5), 116.33(C-6), 16.38(C-3-CH₃), 103.64(C-1), 74.98(C-2), 77.98(C-3), 71.45(C-4), 77.98(C-5), 62.58(C-6)。以上数据与文献报道的高熊果酚苷数据一致^[3]。

化合物：白色针晶, mp 170 ~ 172 , 溶于甲醇、乙醇, FeCl₃ 显蓝色, 证明其为一酚苷化合物。MS(m/z): 438(M)⁺, 276(苷元)⁺, 277(苷元+1)⁺。UV λ_{max}^{MeOH} nm: 286。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3 330, 2 930, 1 505, 1 470, 1 415, 1 200, 1 075, 1 015, 865。 ¹HNMR(CD_3COCD_3) δ : 6.87(1H, s, H-3), 6.50(1H, s, H-6), 5.28(1H, qt, $J=7.0$ Hz, H-2), 5.11(1H, t, $J=7.0$ Hz, H-6), 1.95~2.20(4H, m, H₂-4', H₂-5'), 3.92(2H, s, H-8), 3.75(2H, d, H-6'), 3.23~3.51(6H, m, H-2', 3', 4', 5', H₂-1'), 1.67(6H, d, 3', 7'-Me), 1.98(2H, s, 5-Me)。 ¹³CNMR(CD_3COCD_3) δ : 147.8(C-1), 128.8(C-2), 114.9(C-3), 150.1(C-4), 121.4(C-5), 116.9(C-6), 27.2(C-1'), 125.5(C-2'), 135.4(C-3'), 39.8(C-4'), 25.7(C-5'), 123.0(C-6'), 124.7(C-7'), 59.4(C-8'), 15.9(6', 5-Me), 21.2(7'-Me)。以上数据与文献报道的鹿蹄草苷数

据一致^[4]。

化合物：黄色针晶, mp 233 ~ 235 , 溶于甲醇、乙醇。分子式为 $C_{21}H_{20}O_{12}$ 。盐酸-镁粉反应呈红色, Molish 反应呈阳性, 证明其为一黄酮苷化合物。UV, IR, ¹HNMR, ¹³CNMR 数据与文献报道的金丝桃苷数据一致^[3]。

化合物：黄色针晶, mp 210 ~ 212 , 溶于甲醇、乙醇。分子式为 $C_{20}H_{18}O_{11}$ 。盐酸-镁粉反应呈红色, Molish 反应呈阳性, 证明其为一黄酮类化合物。UV, IR, ¹HNMR, ¹³CNMR 数据与文献报道的槲皮素-3-O-呋喃阿拉伯糖苷数据一致^[5]。

化合物：黄色针晶, mp 184 ~ 186 , 溶于甲醇、乙醇。分子式为 $C_{28}H_{24}O_{16}$ 。盐酸-镁粉反应呈红色, Molish 反应呈阳性, 证明其为一黄酮苷类化合物。UV, IR, ¹HNMR, ¹³CNMR 数据与文献报道的 2"-O-没食子酰基金丝桃苷数据一致^[3]。

化合物：白色针晶, mp > 300 , L-B 反应由砖红色变为蓝绿色, 其 IR、MS 与文献报道的 β -谷甾醇苷数据一致^[6]。

References:

[1] Ch P (中国药典) [S]. 2000 ed. Vol .
[2] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publisher, 1997.
[3] Wang J X, Chen X M, Li H, *et al.* Studies on the chemical constituents of *Pyrola calliantha* H. Andres [J]. *Nat Prod Res Dev* (天然产物研究与开发), 1991, 3(9): 1-6.
[4] Inoue H, Inoue K. Structure of renifolin and reconfirmation of the structure of pirolatin [J]. *Phytochemistry*, 1985, 24(8): 1857-1859.
[5] Gong Y H. *¹³CNMR Chemical Shift of Natural Organic Compounds* (天然有机化合物的¹³C 核磁共振化学位移) [M]. Kunming: Yunnan Science and Technology Publishing House, 1986.
[6] Wang J X, Wang X L, Shi J, *et al.* Studies of the chemical constituents of *Pyrola atropurpurea* () [J]. *Chin Tradit Herb Durgs* (中草药), 2001, 32 (Suppl): 31-32.

乌药挥发油化学成分的 GC-MS 分析

杜志谦, 夏华玲, 江海肖, 张彬锋*, 孟 菲*
(河南省洛阳正骨研究所正骨医院, 河南 洛阳 471002)

乌药为樟科植物乌药 *Lindera aggregata* (Sims) Kosterm. 的块根, 具有行气止痛、温肾散寒作用, 是临床常用中药之一。乌药中挥发油是乌药所

含的有效成分, 内服能产生兴奋大脑皮质、促进呼吸、兴奋心肌、加速血液循环、升高血压及发汗作用, 外涂能使局部血管扩张、血液循环加速、缓和肌肉疼

* 收稿日期: 2002-07-02
作者简介: 杜志谦(1966-), 男, 河南省鄱陵县人, 副研究员, 主要从事中药新药研究开发工作, 获科研成果 3 项, 发表论文 10 余篇。
* 为河南中医学院中药系 1998 届实习生

挛疼痛^[1]。乌药分布于安徽、浙江、江西、福建、台湾、湖南、广东、广西等地,素以浙江乌药产量大、质量好、挥发油含量高、香气浓,为地道药材。为比较分析不同产地乌药挥发油成分,对浙江产乌药、江西产乌药、福建产乌药,安徽产乌药采用 GC-MS 技术进行了挥发油成分分析,现将结果报道如下。

1 仪器与试剂

QP-5050A 型气相-质谱联用仪(日本岛津公司生产)。

乌药药材,由河南洛正制药厂收集于安徽亳州、河南禹州、河北安国。经河南省中医药研究院张留记副研究员鉴定为樟科植物 *L. aggregata* (Sims) Kosterm. 的块根。

2 实验方法和结果

2.1 挥发油的提取:取乌药饮片 300 g,用挥发油提取器按常规水蒸汽蒸馏法提取挥发油,经无水 Na₂SO₄ 干燥后得挥发油。

2.2 气相-质谱分析条件:色谱柱为弹性石英毛细管柱(30 m×0.25 mm, 0.25 μm),载气为氦气,柱前压为 60 kPa,色谱柱程序升温条件:初始温度 60 ,保持 3 min,以 20 /min 的速度升温至 160 ,保持 10 min,再以 30 /min 的速度升温至 250 ,保持 3 min。分流比为 50 1,电离方式 EI,进口温度 230 ,离子源温度 270 ,扫描范围 30~50 amu,扫描速度 0.5 s/dec。进样量:0.1 μL。

2.3 结果:按上述的 GC-MS 条件对乌药挥发油进行分析,得总离子流图,对总离子流图中的各峰经质谱扫描后得质谱图,经过质谱计算机数据系统检索,人工谱图解析,按各色谱峰的质谱裂片图与文献核对、查对有关资料^[2],确定挥发油成分 25 种,结果见表 1。从色谱图和已鉴定出化合物的相对含量分析,

有 10 个峰及对应的化合物有特征性。见图 1。

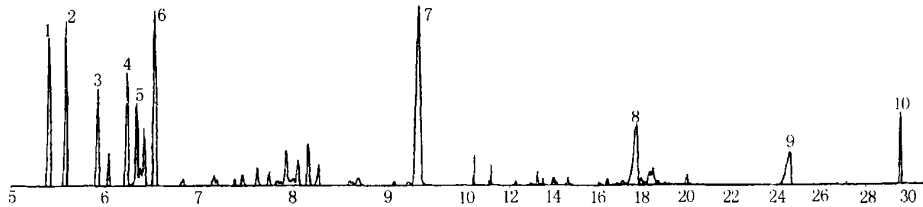
表 1 乌药挥发油成分及相对含量

Table 1 Compounds and relative contents of volatile oil in root of *Lindera aggregata*

化合物名称	相对含量/ %			
	浙江	江西	福建	安徽
α-蒎烯	3.08	4.34	2.56	3.75
茨烯	4.49	5.47	2.40	5.31
β-蒎烯	1.98	2.54	1.36	2.27
α-菲兰烯	3.25	3.03	2.84	3.22
柠檬烯	2.75	1.41	2.60	2.17
β-菲兰烯	0.46	5.96	16.23	6.31
β-蒎品醇	0.44	0.50	0.47	0.39
樟脑	2.91	0.63	1.15	0.70
烯茨醇	0.65	0.46	0.38	0.44
龙脑	1.49	1.43	0.90	1.84
β-桉醇	0.72	0.79	0.56	0.73
α-蒎品醇	1.35	1.43	0.63	1.13
乌药醚	1.28	1.02	0.98	1.06
异黄樟脑	0.68	0.54	0.42	0.49
醋酸龙脑酯	8.26	10.67	4.90	13.60
异吉马呋内酯	0.46	0.49	0.54	0.83
异呋吉马烯	1.25	1.39	1.23	1.05
香樟烯	1.24	0.87	1.02	1.14
乌药烯	19.21	16.38	14.90	10.77
新乌药内酯	1.79	1.87	1.20	1.30
乌药酸	4.24	2.77	1.24	2.73
乌药酮	1.34	1.66	1.28	1.42
乌药醇	16.83	9.51	12.83	14.62
乌药内酯	0.68	0.74	0.52	0.86
醋酸乌药酯	8.17	5.12	9.29	7.09

3 讨论

气相色谱-质谱联用随着分析检测技术的日益完善,已广泛应用于中药有效成分的研究,对挥发性成分的分析越来越显示出它独到的长处。由表 1 可知,已鉴定的化合物组成占色谱总馏出峰面积的比率,浙江乌药 89.01%、江西乌药 81.02%、福建乌药 82.43%、安徽乌药 85.22%。乌药中挥发油成分已有



1-α-蒎烯 2-茨烯 3-β-蒎烯 4-α-菲兰烯 5-柠檬烯 6-β-菲兰烯 7-醋酸龙脑酯 8-乌药烯 9-乌药醇 10-醋酸乌药酯
1-α-pinene 2-camphene 3-β-pinene 4-α-phellandrene 5-limonene 6-β-phellandrene
7-bornylacetate 8-lindene 9-linderene 10-linderene-acetate

图 1 乌药根挥发油的 GC-MS

Fig. 1 GC-MS of volatile oil in root of *Lindera aggregata*

文献记载^[3],已鉴定出的组分中文献中未曾报道的有 α-蒎烯、茨烯、β-蒎烯、α-菲兰烯、β-菲兰烯、β-桉醇、α-蒎品醇、β-蒎品醇、烯茨醇、樟脑、异黄樟脑。4 种产地

的乌药所含挥发油化学成分大致相同,但相对含量有差异,差异较大的组分主要有 β-菲兰烯、樟脑、龙脑、α-蒎品醇、醋酸龙脑酯、乌药烯、乌药酸、乌药醇等。图

1 对研究分析乌药挥发油成份有一定参考价值, 需要进一步研究, 建立乌药挥发油的指纹图谱。

致谢: 河南省化学研究所汪茂田研究员提供帮助。

References:

[1] Lei Z Q. *Traditional Chinese Pharmacology* (中药学) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publisher,

1995.

[2] Cong P Z. *The Application of Mass Spectrometry in Natural Organic Chemistry* (质谱学在天然有机化学中的应用) [M]. Beijing: Science and Technology Publishing House, 1987.
[3] Zheng H Z, Dong Z H, She J. *Modernized Research and Application of Traditional Chinese Medicine* (中药现代化研究与应用, 第二卷) [M]. Vol. 2, Beijing: Xueyuan Press, 1997.

天南星化学成分研究()

杜树山¹, 徐艳春², 魏璐雪^{2*}

(1. 北京师范大学资源科学研究所 教育部资源药物工程研究中心, 北京 100882; 2. 北京中医药大学中药学院, 北京 100029)

天南星味苦、辛, 性温, 有毒。是临床燥湿化痰, 祛风止痉, 散结消肿的常用药, 用于顽痰咳嗽, 胸膈胀闷, 眩晕, 中风, 口眼歪斜, 癫痫及破伤风等, 外用治疗痈肿及蛇虫咬伤。为寻找其生理活性成分, 对天南星根茎进行系统化学成分研究, 从天南星乙醇提取物的石油醚部分得到 7 个化合物, 经理化常数测定和光谱分析分别鉴定为: 三十烷酸、 β -谷甾醇、没食子酸乙酯、四十烷烃、胡萝卜苷、没食子酸、二十六烷酸, 其中化合物没食子酸乙酯为首次从本属植物中得到。

1 仪器与材料

测熔点用 Dresden HMK 型显微熔点仪, 温度未校正; 红外为 Magna-IRTM spectrometer 750 型红外光谱仪测定; ¹HNMR, ¹³CNMR 为 JEOL JNM AL-300 型核磁共振仪测定; MS 为 ZAB-2F 及 Au-tospec-Ultima ETOF 型质谱仪测定。

色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品, Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。除药材提取用医用乙醇外, 其余试剂均为分析纯。

实验药材采自陕西省山阳县水草乡, 经中国中医研究院李先端研究员鉴定为天南星科天南星属植物天南星 *Arisaema erubescens* (Wall.) Schott 的干燥块茎, 标本保存于北京中医药大学中药化学教研室。

2 提取与分离

天南星 4 kg 80% EtOH 提取 3 次 (2 h, 8 倍量; 24 h, 6 倍量; 2 h, 6 倍量), 合并提取液, 回收 EtOH 至 1 200 mL, 加水调整至 2 000 mL, 滤过, 依次用石油醚 (60 ~ 90) (A 部分 8.0 g), 乙醚 (B 部分

8.0 g) 提取; 母液通过聚酰胺柱, 先 H₂O 洗, 再 EtOH 洗, 得 C₁ 部分 (3.7 g) 和 C₂ 部分 (2.5 g), 水洗液再通过大孔树脂 AB-8, 水洗, 10%, 30%, 50% EtOH 洗脱得 D₁ 7.1 g, D₂ 13.4 g, D₃ 1.3 g。

A 部分 8.0 g 拌样, 以环己烷-乙酸乙酯为洗脱剂反复硅胶柱层析, Sephadex LH-20 柱精制, 分得化合物 ~ 。

3 结构鉴定

化合物 : 白色粉末, mp 58 ~ 59 。EIMS, IR, ¹HNM, ¹³CNMR 光谱数据与文献^[1]对照基本一致, 故确定该化合物为三十烷酸。

化合物 : 无色针晶 (MeOH), mp 138 ~ 139 。Liebermann-Burchard 反应阳性, 与对照品共薄层, 5% H₂SO₄ 乙醇加热显色呈橙红色单一斑点, 共熔点, 混熔点不下降。IR, EIMS 数据与文献^[2,3]对照基本一致, 故确定该化合物为 β -谷甾醇。

化合物 : 无色细小针晶 (CHCl₃-MeOH), mp 147 ~ 148 。UV, IR, ¹HNM, ¹³CNMR 光谱数据与文献基本一致^[4], 故确定该化合物为没食子酸乙酯。

化合物 : 白色粉末, mp 115 ~ 118 。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 2 921, 2 852, 1 540, 1 469; EI-MS m/z : 562, 548, 532, 560, 473, 446, 397, 354; ¹HNM (CD-Cl₃) δ 1.25 (brs), 0.88 (t, J = 6.0 Hz); ¹³CNMR (CDCl₃) δ 32.0, 29.9, 29.8, 29.4, 22.7。EI-MS 谱给出 562 分子离子峰, 与烷烃分子式 C_nH_{2n}+2 给出四十烷烃数值一致, 参考文献^[1]最后鉴定该化合物

(下转第 342 页)

* 收稿日期: 2002-09-10

基金项目: “九五”国家重点科技攻关计划资助子专题 (96-903-02-02)

作者简介: 杜树山, 男, 2001 年博士毕业于北京中医药大学中药学院, 研究方向为植物化学, 现在主要从事中药活性成分、质量控制以及中药新药和保健品的研制开发工作。Tel: (010) 62205268 E-mail: dushushan@263.net