

tion showed red, (AcO)₂Mg reaction showed salmon pink, EI-MS m/z : 284[M^+], 269, 256. ¹H-NMR (CDCl₃) δ : 12.31 (1H, s, C₁-OH), 12.11 (1H, s, C₈-OH), 7.61 (1H, brs, C₄-H), 7.35 (1H, d, J = 2.4 Hz, C₅-H), 7.07 (1H, brs, C₂-H), 6.68 (1H, d, J = 2.4 Hz, C₇-H), 3.94 (3H, s, OCH₃), 2.45 (3H, s, Ar-CH₃). ¹³C-NMR are seen in Table 1. All above data are consistent with those of physcion in reference^[2].

Compound (aloe-emodin): Salmon pink needles (acetone), mp 235–236 °C, Bornträger reaction showed red, (AcO)₂Mg reaction showed salmon pink, EI-MS m/z : 270[M^+], 254. ¹H-NMR (DMSO-d₆) δ : 11.92 (1H, s, C₁-OH), 11.85 (1H, s, C₈-OH), 7.76 (1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz, C₅-H), 7.64 (1H, dd, J = 8.0, 8.0 Hz, C₆-H), 7.63 (1H, d, J = 1.2 Hz, C₄-H), 7.34 (1H, dd, J = 2.0, 8.0 Hz, C₇-H), 7.23 (1H, d, J = 1.2 Hz, C₂-H), 5.59 (1H, -OH), 4.60 (2H, s, -CH₂OH). ¹³C-NMR are seen in Table 1. All above data are consistent with those of aloe-emodin in reference^[3].

Compound (emodin): Red grain (EtOAc), mp 263–264 °C, Bornträger reaction showed red, (AcO)₂Mg reaction showed salmon pink, EI-MS

m/z : 270[M^+], 255. ¹H-NMR (DMSO-d₆) δ : 12.03 (1H, s, C₁-OH), 11.95 (1H, s, C₈-OH), 11.35 (1H, s, C₆-OH), 7.39 (1H, d, J = 1.2 Hz, C₄-H), 7.08 (1H, d, J = 1.2 Hz, C₂-H), 7.05 (1H, d, J = 2.4 Hz, C₅-H), 6.53 (1H, d, J = 2.4 Hz, C₇-H), 2.36 (3H, s, Me). ¹³C-NMR are seen in Table 1. All above data are consistent with those of emodin in reference^[4].

Compound (β -sitosterol): White needles (EtOAc), mp 143–144 °C. H₂SO₄-EtOH, Liebermann reaction showed positive. The data of ¹H-NMR, ¹³C-NMR are consistent with those of β -sitosterol.

Thank Prof. Zhao Ru-neng for identifying the plant and thank the staff of Institute of Lanzhou Physical Chemistry, Chinese Academy of Sciences for NMR spectra.

References:

- [1] Shen S L. Researches and investigates on utilization of folk drug conditions of *Rheum L.* of Gansu [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(10): 700.
- [2] Song L, Zhang C Z, Li C, *et al.* Studies on chemical constituents of *Rheum uninerve* [J]. *J Chin Med Mater* (中药材), 2003, 26(4): 260.
- [3] Yang X W, Li J X, Zhao J, *et al.* Studies on *Rhubarb* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(5): 289.
- [4] Yang X W, Gu Z M, Ma C M, *et al.* A new indole derivative isolated from the root of *Tuber Fleeceflower* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1998, 29(1): 5.

赶山鞭挥发油化学成分的 GC-MS 分析

董建勇*

(甘肃中医学院, 甘肃 兰州 730000)

赶山鞭 *Hypericum attenuatum* Choisy 系藤黄科金丝桃属植物。该属植物约 400 种, 除了南北两极地或荒漠地及大部分热带地外世界广布。我国约有 55 种 8 亚种, 几乎产于全国各地, 主要集中在西南, 其中滇西北分布有近五分之二的种类, 甘肃产约 7 种^[1]。本属植物约三分之二的种类在民间被用于治疗多种疾病^[2]。国内外对金丝桃属植物展开了深入的有效成分研究, 已完成了本属多数植物的成分检

测。并对约 70 种植物进行了详细的研究, 共发现 90 多种成分, 主要有双蒽酮、黄烷酮醇、黄酮及黄酮醇、香豆素、酚酸、间苯三酚衍生物、胡萝卜素、挥发油类等^[3]。挥发油类有 α -蒎烯、月桂酸、柠檬烯等, 认为这些成分是抗真菌的有效成分^[4]。传统中医学认为赶山鞭性平, 味辛苦涩, 能清热解毒, 利湿, 收敛止血。主要用于治疗心脏病、类风湿性关节炎、内脏出血、细菌感染、炎症等。对赶山鞭挥发油化学成分的

* 收稿日期: 2003-11-12

基金项目: 国家博士后流动站基金资助项目

作者简介: 董建勇(1963-), 山东成武县人, 博士、副教授, 兰州大学化学博士后科研工作站从事科研工作, 主要从事中药有效成分分离和中药新药临床研究。

研究未见报道。我们对其挥发油的化学成分进行了分析,现报道如下。

1 仪器

TRACE GC-MS 2000, 美国菲尼根公司。

2 实验方法

2.1 挥发油的提取: 赶山鞭采于甘肃陇南地区, 由兰州医学院药理学系赵汝能教授和甘肃中医学院中药鉴定教研室晋玲老师鉴定为 *H. attenuatum* Choisy。干燥地上部分 250 g 粉碎, 用挥发油提取器按常规水蒸气蒸馏提取挥发油, 石油醚萃取, 取石油醚层于具塞试管中经无水 Na₂SO₄ 干燥后得具有特殊浓郁香味的黄色油状物, 得率为 0.075%。

2.2 分析条件: 色谱柱为 SE-54 (30 m × 0.25

mm, 0.25 μm), 载气为氦气, 柱前压为 3.0 kPa 色
谱柱程序升温条件为初始温度 70 , 保持 3 min,
以 8 /min 的速度程序升温至 250 。保留 10
min, 分流比为 50 1, 离子源: EI 70 eV。

3 结果

采用 GC-MS 2000 按上述条件对赶山鞭挥发油
进行化学成分分析, 得总离子流图和分析表, 对总离
子流图中的主要条峰经质谱扫描得质谱图, 经质谱
计算机数据库检索, 按各色谱峰的质谱裂片与数据
库文献核对。确定挥发油成分 122 种, 并对色谱峰用
面积归一法定量, 得出其体积分数。其中 55 种主要
成分分析结果见表 1。

4 小结和讨论

表 1 赶山鞭挥发油 55 种化学成分分析表

Table 1 Analysis of 55 kinds of chemical constituents in volatile oil of *H. allenunatum*

化合物	体积分数/ %	化合物	体积分数/ %
3-甲基芹烯	0.02	α-muurolene	1.23
2-甲基萹烯	0.01	杜松烯	7.00
氧化芳樟醇	0.01	卡达-1(10), 3, 8-三烯	0.88
乙酸 α-小茴香酯	0.01	3, 7, 11-三甲基-6 <i>E</i> -1, 6, 10-十二碳三烯-3-醇	2.02
小茴香醇	0.03	月桂酸酐	2.02
2-甲基-辛醇	0.21	十一烷酸	2.77
7-甲基-辛烯	0.20	(-)-斯巴醇	6.12
松香醇	0.01	氧化石竹烯	6.12
1-壬醇	0.03	<i>E</i> -6-(2-丁烯基)-1, 5, 5-三甲基环己烯	0.93
α-松油醇	0.21	喇巴茶醇	1.57
桃金娘烯醇	0.02	α-蒾澄茄醇	7.89
2, 6-二甲基-2-辛醇	0.06	α-杜松醇	1.55
2-甲基-5-(1-甲基乙基)-苯酚	0.15	癸醇	6.9
(<i>E, E</i>)-2, 4-癸二烯醛	0.06	1-十六烷醇	8.44
2-甲基-1-十一醇	0.22	1, 6-二甲基-4-(1-甲基乙基)-萘	1.41
衣兰烯	0.14	2-十五烷酮	2.31
β-蒾澄茄油烯	0.45	环[5, 3, 1]十一烷-1-烯	0.92
β-波旁烯	0.25	9-(1-甲基亚乙基)-1, 5-环十一碳二烯	1.51
β-雪松烯	1.03	5, 7, 8-三甲基-二氢香豆素	1.07
苯甲酸-3-甲基-1-丁酯	0.46	十四烷酸	1.29
7, 11-二甲基-3-亚甲基-(6 <i>Z</i>)-1, 6, 10-十二碳三烯	2.04	6, 10, 14-三甲基-2-十五烷酮	3.08
2, 6, 10, 14-四甲基十五烷	1.28	反式-9-十六碳烯-1-醇	1.54
1-十二烷醇	1.61	十九烷	1.2
环萹烯	1.61	十六烷酸	4.2
3, 7, 11-三甲基-3-亚甲基-1, 3, 6-10-十二烷三烯	3.70	二十一烷	0.38
2-十三烷酮	3.70	16-贝壳松烯	0.44
7-甲基-4-甲烯基-1-异丙基-1, 2, 3, 4, 4a, 5, 6, 8 八氢萘	4.89	叶绿醇	0.98
4, 7-二甲基-1-异丙基-1, 2, 4a, 5, 6, 8a 六氢萘	7.01		

采用 GC-MS 2000 对采于甘肃陇南地区的赶山
鞭的挥发油进行了化学成分分析。确定挥发油成分
122 种, 并进行结构确认。对 122 种成分的色谱峰用
面积归一法定量, 得出其体积分数。对其中 57 种主
要成分进行了列表分析。甘肃陇南地区产赶山鞭挥
发油的主要成分为: 1-十六烷醇(8.44%), α-蒾澄茄
醇(7.89%), 4, 7-二甲基-1-异丙基-1, 2, 4a, 5, 6, 8a

六氢萘(7.01%), 杜松烯(7.00%), 十四烷醇
(6.9%), 斯巴醇(6.12%), 氧化石竹烯(6.12%),
isocaryophyllene(4.89%), 十六烷酸(4.2%) 等。

致谢: GC-MS 测定得到兰州大学化学化工学院
李龙老师帮助!

References:

[1] Delectis Florae Reipublicae Populeris Sinicae, Agendae

Academiae Sinicae Edits. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 50(2). Beijing: Science Press, 1999.

- [2] Pan Y H, Guo B L, Peng Y. The present conditions and utilizing potential of Chinese native folk medicine resources of *Hypericum* L. [J]. *J Chin Med Mater* (中草药), 1993, 16 (18): 40-43.
- [3] Lu H F, Chu Q G, Hu Z H. The Development of the study on the chemical constituents of *Hypericum* L. [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 2000, 33(12): 1135-1138.

- [4] Weyerstahl P, Splittgerber U, Marshall H. Constituents of the leaf essential oil of *H. perforatum* L. from India [J]. *Flavour Frag J*, 1995, 10: 365-370.
- [5] Echhard W, Marion D, James N, et al. Javier arriagaginer triterpenes and a novel natural xanthone as lipophilic glandular products in *H. balearicum* [J]. *Z Naturforsch*, 1994, 49c: 393-394.
- [6] Cardona L, Pedro J R, Serrano A, et al. Spiroterpenoids from *H. reflexum* [J]. *Phytochemistry*, 1993, 33(5): 1185-1187.

降香中氧化苦橙油醇结构研究

匡荣仁, 王 复*, 李桂贞*

(华东理工大学 分析测试中心, 上海 200237)

降香为豆科植物降香檀树 *Dalbergia odorifera* T. Chen 干和根的干燥心材, 功能行气止痛, 活血止血。降香心材的主要成分是挥发油和黄酮化合物。降香挥发油含多种化合物, 其中绝大多数为氧化苦橙油醇^[1]和苦橙油醇。关于氧化苦橙油醇的结构有不同报道^[2~4]。由于氧化苦橙油醇与苦橙油醇性质极为相近, 很难得到氧化苦橙油醇的纯样, 因此无法利用核磁共振波谱确定其结构。本文采用 GC-MS (HR) 和 GC-IR 对氧化苦橙油醇的结构及其裂解方式进行了探索。

1 实验部分

1.1 仪器: Micromass GCT 气相色谱-飞行时间质谱仪; GC-9A/5SXC 气相色谱-傅立叶变换红外光谱仪。

1.2 试剂: 氦气(高纯); 二氯甲烷, 美国天地试剂公司; 降香(市售); Heptacosafuorotributylamine (FC-43), Sigma 公司。

1.3 样品制备: 取降香末 5 g 于 100 mL 锥形瓶中, 加二氯甲烷 10 mL 萃取 3 次, 滤过, 合并提取液, 滤液作为样品。

1.4 测定条件: 色谱条件: 色谱柱: DB-5MS 毛细管柱 (30 m × 0.32 mm, 0.25 μm); 柱温: 80 (2 min) → 240 , 3 /min; 气化室温度: 280 ; 氦气体积流量: 0.7 mL/min; 分流比(split ration): 25 : 1。质谱条件: 电离方式: 电子轰击 (EI); 电离能量: 70 eV; 离子源温度: 180 ; 分辨力: 7 000 (FWHM); 内标: FC-43。

2 结果与讨论

2.1 分子结构: 扫描号 493、532、667、672 的峰, 经

GC-MS 分析确定它们的相对分子质量为 238(电离能量 30 eV), 并且它们的质谱图和红外光谱图都很相似, 从而推断它们互为异构体。高分辨质谱测得氧化苦橙油醇的精确相对分子质量为 238.193 3, 通过计算它们的分子式为 C₁₅H₂₆O₂, 其饱和度为 3。红外光谱图表明氧化苦橙油醇中存在羟基 (-OH) [3 594 cm⁻¹ 或 3 608 cm⁻¹], -C=C- [3 090 cm⁻¹] 键和甲基 [1 459 cm⁻¹ 和 1 375 cm⁻¹], 由于红外谱图中都未出现 1 680 ~ 1 780 cm⁻¹ 波数, 从而推断不存在羰基 (C=O)。根据以上数据和文献报道^[2~4] 关于氧化苦橙油醇的可能结构以及高分辨质谱解析, 推测降香中氧化苦橙油醇 (nerolidol oxide) 结构式为 ~ (非吡喃型), 质谱图上未出现 *m/z* 68 的特征基峰^[5], 见图 1。另外由于氧化苦橙油醇存在顺、反异构, 因此降香中氧化苦橙油醇至少有 4 种此类型非对映异构体。

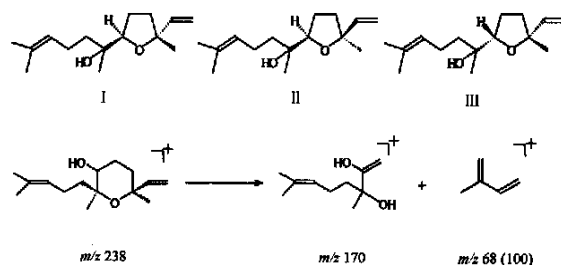


图 1 吡喃型氧化苦橙油醇质谱基峰断裂途径

Fig. 1 Fragmentation pathway of base peak in MS of pyranoid nerolid oxides

2.2 高分辨质谱解析: 经计算各碎片离子元素组成如下: *m/z* 41.040 7 (C₃H₅), *m/z* 55.055 6 (C₄H₇),

* 收稿日期: 2003-11-22

* 通讯作者