

表1 黄梅木果实的挥发油成分

Table 1 Essential oils of *L. obtusiloba* fruits

序号	化合物名称	体积分 数/%
1	γ -松油烯	0.591
2	茨烯	0.216
3	β -蒎烯	10.798
4	1-甲基-4-异丙基-苯	0.432
5	<i>l</i> -柠檬烯	19.511
6	3,7-二甲基-1,3,6-三十八烷烯	0.316
7	芳樟醇	0.895
8	δ -小茴香醇	0.376
9	樟脑	0.163
10	1-甲氧基-2-丁烯	0.962
11	1,7,7-三甲基-双环(2,2,1)-庚烷-2-醇	1.963
12	龙脑	0.132
13	4-甲基-1-(1-甲乙基-3-环己烯-1-醇)	1.130
14	α -松油醇	0.684
15	内-乙酸龙脑酯	12.216
16	2,4-十六二烯酸	2.376
17	新松烯 A	1.136
18	2,7-二甲基-3,6-二甲基-1,7-辛二烯	2.333
19	α -蛇麻烯	6.023
20	γ -芹子烯	1.206
21	β -芹子烯	1.921
22	1,2,3,4,4 α ,5,6,8 α -八氢化萘	0.632
23	杜松烯	0.655
24	β -愈创木烯	0.167
25	芹子烷-3,7-二烯	0.950
26	4-乙基-4-甲基-2-环己烯-1-酮	0.939
27	1,3,3 α ,6 α -四羟基-1-环氧-4-丙烯	0.141
28	5,9-二烯-1,5,8,8-四甲基-环十一烷	0.874
29	7-甲基-3,4-辛二烯	1.313
30	5-甲基-3-辛炔	0.672
31	1-亚乙基-八氢-7 α -甲基-14-蒎	0.234
32	β -马烯烯	1.323
33	β -桉叶油醇	0.896

对韩国产黄梅木果实的挥发油成分进行 GC-MS 分析,鉴定了其中的 33 个成分,占挥发油总量的 70%以上,主要成分为具有胆石溶解作用的 *l*-柠檬烯(19.511%)、樟科特殊气味的内-乙酸龙脑酯(12.216%)、松香成分 β -蒎烯(10.798%)和其他香料成分等单萜类以及倍半萜类 α -蛇麻烯(6.023%)、 β -芹子烯(1.921%)、 β -马烯烯(1.323%)、 γ -芹子烯(1.206%)、 β -桉叶油醇(0.896%)等,且首次从樟科植物中得到白蚁追踪信息素二萜成分——新松烯 A。通过和中国产的该植物挥发油成分比较,在成分上有较大差别。表明气候、土壤等自然环境因素对植物的成分的形成有较大影响,因而在药用资源的使用上更应该考虑产地因素。本研究对于 WFHH 的药用植物标准化、汉药材的 GAP 规范化和日益扩大的芳香疗法在资源综合利用方面有重要意义。

References:

- [1] Yook C S. *Coloured Illustrations of Crude Drugs in Asia* [M]. Seoul: Kyung-won Publishing House, 1996.
- [2] Lee T B. *Illustrated Flora of Korea* [M]. Seoul: Hangmun, 1976.
- [3] Editorial Office of National Chinese Herbal Medicine Collection. *Collection of National Chinese Herbal Medicine* (全国中草药汇编) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1992.
- [4] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1977.
- [5] The Ministry of Health and Welfare. *Korean Pharmacopoeia* [M]. (Seventh revised). Seoul: Medical Press of Korea, 1998.

三叉苦化学成分研究(I)

刁远明,高幼衡*,彭新生

(广州中医药大学中药学院,广东 广州 510405)

三叉苦 *Evodia lepta* (Spreng.) Merr. 是芸香科吴茱萸属植物,分布在我国南部各地,是岭南常用中草药,始载于《岭南采药录》。性味苦、寒,具有清热、解毒、祛风、除湿的功效,主治咽喉肿痛、疟疾、黄疸型肝炎、风湿骨痛、湿疹、皮炎和疮疡等^[1]。国内外对该植物的化学成分已有部分研究^[2~5],但其生

物碱部分的研究较少,仅有泰国化学家从中分离并鉴定了 3 个生物碱^[6]。为进一步寻找该植物的有效成分,本实验对该植物 95%乙醇提取物的酸水提取部分的化学成分进行研究,从中分离鉴定了 3 个咪唑啉类生物碱:吴茱萸春(evolitrine, I)、香草木宁(kokusaginine, II)、白鲜碱(dictamnine, III)。化

收稿日期:2004-04-26

作者简介:刁远明(1980-),女,广州中医药大学在读硕士研究生,研究方向为中药及天然药物化学。

*通讯作者 Tel:(020)36585543 E-mail:gaoyouheng@163.net

合物 I ~ III 均为首次从该植物中分得。

1 仪器与材料

显微熔点测定仪(温度计未校正);INO-VA500NB 型核磁共振仪,TMS 为内标, CDCl_3 为溶剂;HP-5973 型质谱仪;UV-2501 PC 光谱仪;E-QVINOXTM55-A590/3F 型红外光谱仪。薄层色谱和柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂产品。显色剂为改良碘化铋钾试液。三叉苦药材采自广东省中山市,由本校中药鉴定教研室李薇教授鉴定。

2 提取与分离

三叉苦干燥茎粗粉 5 kg,95%乙醇加热回流提取两次。回收乙醇得粗浸膏,用 5% HCl 捏溶提取,得 5 300 mL 酸水提取液。所得酸水提取液用浓氨水调至 $\text{pH}=9$,氯仿萃取,回收氯仿,得残留物(约 10 g),将其上装有 300 g 硅胶色谱柱,二氯甲烷洗脱得 131 个流份,经 TLC 合并相同组份,其中第 16~20 流份合并后经制备性薄层 2 次分离,展开剂为正己烷-丙酮(2:1)和正己烷-丙酮(4:1),得化合物 III (17.6 mg);第 22~31 流份合并后用乙醚重结晶,得化合物 I (96 mg);第 55~75 流份合并后经醋酸乙酯重结晶,得化合物 II (28 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I 为浅黄色长针晶。碘化铋钾反应呈阳性, EI-MS ($[M]^+$, m/z 229), 结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱确定其分子组成为 $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, UV 谱在 249、310、321、334 nm 处有吸收,显示具有呋喃喹啉母核结构^[7]。 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示有 ABX 系统的 3 个质子的吸收, $\delta 8.14(1\text{H}, \text{d}, J=9 \text{ Hz})$, $\delta 7.08(1\text{H}, \text{dd}, J=2.5, 9 \text{ Hz})$, $\delta 7.32(1\text{H}, \text{d}, J=2.5 \text{ Hz})$ 分别归属为 H-5, H-6, H-8。 $\delta 7.42(3\text{H}, \text{s})$ 和 $\delta 3.94(3\text{H}, \text{s})$ 表明 C-4 和 C-7 与甲氧基相连。 $\delta 7.03(1\text{H}, \text{d}, J=3 \text{ Hz})$ 和 $\delta 7.56(1\text{H}, \text{d}, J=3 \text{ Hz})$ 分别归属为 H-3 和 H-2, 从而可推断该化合物结构为 4,7-二甲氧基呋喃喹啉生物碱, 其 $^1\text{H}-^1\text{H-COSY}$ 、HMQC、HMBC 进一步证实了该结构, 上述数据与文献^[8]报道的化合物 evolitrine 数据一致。

化合物 II 为浅棕黄色针晶。碘化铋钾反应呈阳性, EI-MS ($[M]^+$, m/z 259), 结合 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱研究其分子组成为 $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, UV 谱 247、308、322、336 nm 处有吸收, 显示具有呋喃喹啉母核结构。根据质谱、 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱的比较, 可知化合物 II 与化合物 I 结构极其相似, 仅多一

个甲氧基。 $^1\text{H-NMR}$ 谱中 $\delta 7.04(1\text{H}, \text{d}, J=2.5 \text{ Hz})$ 和 $\delta 7.56(1\text{H}, \text{d}, J=2.5 \text{ Hz})$ 为典型的呋喃环上 α 质子和 β 质子的吸收, 分别归属为 H-3 和 H-2, $\delta 4.45(3\text{H}, \text{s})$ 为 C-4 甲氧基上三质子的吸收峰。 $\delta 7.7(1\text{H}, \text{s})$ 、 $\delta 7.33(1\text{H}, \text{s})$ 分别归属为 H-5 和 H-8, $\delta 4.02(6\text{H}, \text{s}, 2\times\text{OCH}_3)$ 为 C-6、C-7 甲氧基, 从而可推断该化合物结构为 4,6,7-三甲氧基呋喃喹啉生物碱, 上述数据与文献^[8]报道的化合物 kokusaginine 数据一致。

化合物 III 为白色片状晶。碘化铋钾反应呈阳性, 结合 EI-MS ($[M]^+$, m/z 199), $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱确定其分子组成为 $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$, UV 谱 239、308、316、330 nm 处有吸收, 显示具有呋喃喹啉母核结构。根据质谱、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱的比较, 可知化合物 III 与化合物 I 结构极其相似, 仅少一个甲氧基。 $^1\text{H-NMR}$ 谱中 $\delta 7.08(1\text{H}, \text{d}, J=3 \text{ Hz})$ 和 $\delta 7.62(1\text{H}, \text{d}, J=3 \text{ Hz})$ 为典型的呋喃环上 α 质子和 β 质子的吸收, 分别归属为 H-3 和 H-2, $\delta 4.45(3\text{H}, \text{s})$ 为 C-4 甲氧基上三质子吸收峰。 $\delta 8.27(1\text{H}, \text{dd}, J=2, 8 \text{ Hz})$, $\delta 8.00(1\text{H}, \text{dd}, J=2, 8 \text{ Hz})$, $\delta 7.68(1\text{H}, \text{ddd}, J=2, 8, 8 \text{ Hz})$, $\delta 7.62(1\text{H}, \text{ddd}, J=2, 8, 8 \text{ Hz})$ 分别归属为 H5, H8, H7, H6, 从而可推断该化合物结构为 4-甲氧基呋喃喹啉生物碱, 上述数据与文献^[8]报道的化合物 dictamnine 数据一致。

致谢: 中山大学测试中心代测光谱。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1992.
- [2] Li G L, Zeng J F, Zhu D Y. The isolation and identification of four new 2, 2-dimethylchromens [J]. *Acta Pharm Sin* (药学学报), 1997, 32(9): 682-684.
- [3] Li G L, Zhu D Y. Isolation and identification of three new 2, 2-dimethylchroman derivatives [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1997, 39(7): 670-674.
- [4] Li G L, Zhu D Y. Two chromenes from *Evodia lepta* [J]. *Phytochemistry*, 1998, 48(6): 1051-1054.
- [5] Li G L, Zhu D Y. Two dichromenes from *Evodia lepta* [J]. *J Asian Nat Prod Res*, 1999, 1(4): 337-341.
- [6] Gunawardana Y A G P, Cordell G A. Traditional medicinal plants of Thailand. Alkaloids of *Evodia lepta* and *Evodia gracilis* [J]. *J Sci Soc Thailand*, 1987, 13: 107.
- [7] Yang T H, Lu S T. Alkaloids of *Melicope confusa* [J]. *Yakugaku Zasshi*, 1971, 91: 782-786.
- [8] Pusset J, Lopez J L, Pais M. Plants of new Caledonia. Part 132. Isolation and 2D NMR studies of alkaloids from *Comptonella sessilifoliola* [J]. *Planta Med*, 1991, 57(2): 153-155.