

石英毛细管柱,柱温 60℃,恒温 3 min, 5℃ /min 升至 240℃,保持 5 min 载气 He,柱前压 60 k Pa,分流比 70: 1,进样量 0. 5 μ L

1. 3. 2 MS条件: EI离子源,电子能量 70 eV,扫描范围 29~ 400 amu,四极杆温度 150℃,离子源温度 230℃,倍增器电压 1 500 V, GC-MS接口温度 280℃,标准质谱图库 Wiley 275. 1

2 结果与讨论

2. 1 挥发油的成分分析: 用毛细管气相色谱法从野菊花中共分离出 60个峰,采用气相色谱数据处理系统,以面积归一化测得挥发油各组分体积分数

对总离流图中的各峰进行质谱扫描后得到质谱图,经过质谱计算机数据系统检索(质谱数据库 NIST, NBS),人工谱图解析,按各色谱峰的质谱裂片图与文献核对,查对有关质谱资料,对基峰,质荷比和相对丰度等方面进行直观比较,分别对各色谱峰加以确认,综合各项分析鉴定,确定野菊花中的化学成分,结果见表 1

由表 1可知,已确定的化合物峰面积占色谱总峰面积的 95. 00%以上. 在已鉴定的组分中,有多种组分: 樟脑 (32. 16%) α -崖柏酮 (4. 93%) β -崖柏酮 (0. 74%) 1, 8桉树脑 (1. 97%) 反式石竹烯 (0. 34%) 2-呋喃甲醛 (0. 28%) 反式-芳樟醇氧化物 (0. 14%) 反式 β -金合欢烯 (0. 71%) 3-甲基苯酚 (4. 45%), 9种成分与文献所报道的一致^[2, 3].

本实验除提取和鉴定出上述成分外,还鉴定出另外 1种含量较高文献未曾报道过的化学成分: 醋酸异龙脑酯 (46. 00%) 4-松油醇 (1. 07%) α -松油

醇 (0. 82%) myrtenol (0. 82%) 乙酸冰片酯 (2. 49%) 醋酸萜品酯 (0. 57%) Germacrene (0. 55%) 石竹烯氧化物 (1. 19%) 去氢白菖烯 (0. 37%) β -倍半水芹烯 (0. 21%) 水芹醛 (0. 22%) 这些差异可能与野菊花的产地、气候、生长环境以及提取条件有密切的关系^[4].

表 1 野菊花挥发油化学成分分析结果 (%)

化学成分	体积分数
2-呋喃甲醛	0. 28
1, 8桉树脑	1. 97
反式-芳樟醇氧化物	0. 14
α -崖柏酮	4. 93
β -崖柏酮	0. 74
樟脑	32. 16
醋酸异龙脑酯	46. 00
3-甲基苯酚	4. 45
4-松油醇	1. 07
α -松油醇	0. 82
myrtenol	0. 82
乙酸冰片酯	2. 49
醋酸萜品酯	0. 57
反式-石竹烯	0. 34
反式- β -金合欢烯	0. 71
germacrene	0. 55
β -倍半水芹烯	0. 21
石竹烯氧化物	1. 19
水芹醛	0. 22
去氢白菖烯	0. 37

参考文献:

[1] 任爱农,鞠建明. 野菊花不同部位的黄酮含量测定 [J]. 中草药, 1999, 30(8): 589.
[2] 林启寿. 中草药成分化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1977.
[3] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 下册. 上海: 上海科学技术出版社, 1997.
[4] 王琦,庄立品,程敬伦. 产地加工对菊花质量的影响 [J]. 中药材, 1986(6): 35.

Lophira alata 的化学成分及晶体结构研究

陈晓岚¹, 卢建莎¹, 屈凌波², 郭蕾¹, 汪茂田³, 赵玉芬^{4*}

(1. 河南医科大学 有机化学教研室, 河南 郑州 450052; 2. 郑州大学 化学系, 河南 郑州 450052; 3. 河南省化学研究所, 河南 郑州 450002; 4. 郑州大学 化学生物学重点实验室, 河南 郑州 450052)

天然植物 *Lophira alata* 系生长在热带的一种多年生灌木植物,属于栎属科. 在非洲的热带国家多有分布,是一种传统的药用植物,被当地人用于治疗多种疾病,如肝炎、麻风病、皮肤病、偏头痛、病毒性感冒以至于癌症,特别是在预防治疗口腔科疾病中

更具有明显的功效^[1, 2]. 西方学者曾经对于其中的某些有机成分进行过分析鉴定,对于所具有的功效尚没有圆满的解釋. 我们对天然植物 *L. alata* 中微量元素进行了测定和分析,其结果从一定角度上看与其民间用途相符^[3],为了深入研究其药用价值,我们

* 收稿日期: 2001-11-01
基金项目: 河南省自然科学基金和留学人员基金资助项目
作者简介: 陈晓岚 (1964-), 河南郑州人, 副教授, 在读博士研究生, 1987年毕业于郑州大学化学系, 1997年留学于英国 READING大学化学系, 主要从事天然药物化学教学和科研工作, 已在国内外发表文章 25篇

进行了其化学成分的分离提取和结构鉴定的研究工作,已从 *L. alata* 树皮中分离出 2 个化合物,经过理化常数测定、晶体衍射及光谱波谱学研究,确定其分别为齐墩果-12烯-3-酮和 β -香树脂醇^[4,5]。

1 仪器和材料

天然植物 *L. alata* 由几内亚当地采摘提供,经河南省中医药研究院张留记鉴定,其皮经筛选研细成粉末状。x-ray 结构在郑州大学分析测试中心由杜晨霞博士测定。XRC 熔点测定仪(日本岛津),核磁共振测定仪(Bruker-DTX-400),质谱测定仪(QP5000)(日本岛津);硅胶(青岛海洋化工厂)、乙醇、石油醚、无水乙醚、乙酸乙酯、正己烷、氯仿、丙酮皆为分析纯。

2 提取与分离

将粉碎过的 5 kg 生药皮,用 95% 医用酒精浸泡 1 个月,回收乙醇,依次用石油醚、无水乙醚、乙酸乙酯萃取。取乙醚萃取部分,蒸除溶剂,经硅胶柱层析梯度洗脱分离,其中用正己烷-乙醚(10:1)洗脱时,第 75~92 收集瓶中收集物经 TLC 检测为同一化合物,合并蒸除溶剂,得白色粉状晶体,用正己烷重结晶,得棒状无色晶体(化合物 I)。

对乙醚萃取物继续梯度洗脱,合并第 298~230 瓶中收集物,蒸除溶剂,用氯仿-丙酮作洗脱液,再次上柱,梯度洗脱,收集第 72~74 瓶中所得物,为白色粉末,经 TLC 检验为同一物质(化合物 III)。

取化合物 II 少许,滴入 10 滴乙酸酐,2 滴吡啶,室温静置 3 d,析出棒状无色晶体,为化合物 II 的乙酰化衍生物。

3 结果与鉴定

化合物 I: 棒状晶体, $C_{30}H_{48}O$, mp 202°C, 其结构为齐墩果-12烯-3-酮。相关数据: 单斜晶系, $Z=4$, $F(000)=424$, $R_{int}=0.029$, $F(000)=944$, $D_{calc}=1.076\text{ g/cm}^3$, $a=1321.1(5)$, $b=29.74(1)$, $c=6677.2(9)\text{ \AA}$, $v=2621.860(1)^3$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=91.82^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $\lambda=0.71070$, 化合物 I 的 x-ray 衍射图见图 1, 主要键长、键角数据, 见表 1、2。

化合物 II: 白色粉末, $C_{30}H_{50}O$, mp 197°C (未校正), Lieberman-Burchardt 反应呈阳性。EI-MS m/z 426 (M^+), 411, 218 (base peak), 207, 203, 190, 189, 133。 $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): 3.224 (3 α -H, dd, $J=10.8\text{ Hz}$, 4.4 Hz), 5.18 (1H, t, $J=3.6\text{ Hz}$, Δ^{12-H}), $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): 121 (C-12), 145 (C-13)。另外, 其乙酰化物碳谱出现 170.43 的羰基峰。以上数据与文献^[4,5]报道一致。另外 Dept 谱图显示有 7 个季碳, 13

个 $-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}$ 碳, 10 个 $-\text{CH}$ 碳, 与其结构相吻合。

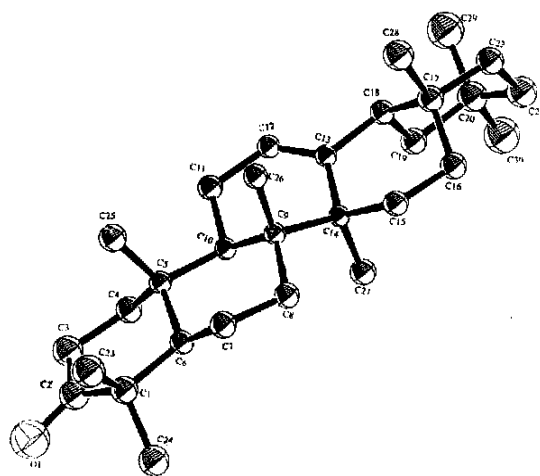


图 1 化合物 I 的 x-ray 衍射图

表 1 重要键长数据 (Å)

键	键长	键	键长
O(1)-C(2)	1.222(6)	C(4)-C(5)	1.554(6)
C(1)-C(2)	1.527(6)	C(6)-C(7)	1.527(6)
C(1)-C(23)	1.534(7)	C(8)-C(9)	1.553(6)
C(2)-C(3)	1.484(7)	C(9)-C(14)	1.600(6)
C(12)-C(13)	1.336(5)	C(10)-C(11)	1.538(6)
C(13)-C(18)	1.534(5)	C(14)-C(27)	1.543(6)
C(17)-C(22)	1.547(7)	C(16)-C(17)	1.525(7)
C(9)-C(14)	1.600(6)	C(1)-C(6)	1.564(6)
C(20)-C(21)	1.520(7)	C(1)-C(24)	1.546(7)
C(20)-C(30)	1.509(7)	C(13)-C(14)	1.534(5)
C(18)-C(19)	1.539(6)	C(11)-C(12)	1.495(6)

表 2 重要键角数据 ($^\circ$)

键	键角	键	键角
C(2)-C(1)-C(6)	109.9(4)	C(2)-C(1)-C(23)	110.6(4)
C(2)-C(1)-C(24)	105.4(4)	C(6)-C(1)-C(23)	114.8(4)
C(6)-C(1)-C(24)	109.2(4)	C(23)-C(1)-C(24)	106.5(4)
O(1)-C(2)-C(1)	122.3(4)	O(1)-C(2)-C(3)	120.5(5)
C(1)-C(2)-C(3)	117.2(4)	C(2)-C(3)-C(4)	115.1(4)
C(3)-C(4)-C(5)	115.4(3)	C(4)-C(5)-C(6)	108.3(3)
C(8)-C(9)-C(10)	109.6(3)	C(8)-C(9)-C(14)	111.3(3)
C(8)-C(9)-C(26)	107.6(3)	C(10)-C(9)-C(14)	107.4(3)
C(10)-C(9)-C(26)	111.0(3)	C(14)-C(9)-C(26)	109.9(3)
C(5)-C(10)-C(9)	119.1(3)	C(5)-C(10)-C(11)	112.6(3)
C(9)-C(10)-C(11)	110.3(3)	C(10)-C(11)-C(12)	114.2(3)
C(11)-C(12)-C(13)	125.5(4)	C(12)-C(13)-C(18)	121.0(3)
C(12)-C(13)-C(18)	118.2(3)	C(14)-C(13)-C(18)	120.6(3)
C(9)-C(14)-C(13)	109.0(3)	C(9)-C(14)-C(15)	110.9(3)
C(9)-C(14)-C(27)	111.8(3)	C(13)-C(14)-C(15)	111.3(3)

参考文献:

- [1] Tin A E, Chocomu R T, Sondengam B L, *et al.* A new chalcone dimer from *lophira alata* [J]. *Tetrahedron Lett*, 1988, 29 (45): 5797-5800.
- [2] Ghogomu R T, Sondengam B L, Martin M, *et al.* Structure of lophirones B and C, biflavonoids from the bark of *Lophira lanceola* [J]. *Phytochemistry*, 1989, 28, (5): 1557-1559.
- [3] 陈晓岚, 卢建莎, 郭 蕾, 等. 天然植物 *Lophira alata* 中无机元素、氨基酸的测定 [J]. *河南医科大学学报*, 2001, 36(11): 38-

39.

[4] 姚新生. 天然药物化学 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1998.

[5] Luiz C D S, Jose C G, Wagner V. Studies on anti-allergic constituents in the leaves and stems of *Anchietia salutaris* var. *martiana* (Violaceae) [J]. Chem Pharm, 1999, 47(6): 890-893.

赤果鱼木叶挥发油化学成分研究

宋小平,陈光英,韩长日,程 斌*
(海南师范学院 化学系,海南 海口 571158)

赤果鱼木 *Crateva trifoliata* (Roxb.) Sun是白花菜科鱼木属植物,该属植物在我国约有4种,是常用药物^[1],具有破血、退热等功效,民间用来治疗结石、胃痛、扁桃花炎、关节炎,尤其是治疗骨质增生具有良好的药效。主要分布于广西、云南、缅甸、越南、马来西亚,在海南岛的崖县、乐东、陵水、保亭、儋县等地有分布^[2],原材料十分丰富。但目前国内外对赤果鱼木的化学成分研究较少,对赤果鱼木叶挥发油成分研究未见报道,为此我们采用气相色谱-质谱-计算机联用法对赤果鱼木叶挥发油成分进行了分析,分离了66个色谱峰。通过计算机检索并与DATABASE/NIST98.L质谱库提供的标准精细质谱图对照鉴定了34个化合物,占挥发油峰面积的85.671%,且确定了各成分的相对体积分数。

1 实验部分

1.1 药材及挥发油提取: 赤果鱼木叶采自海口市,经本校植物学何敏碧讲师鉴定为白花菜科赤果鱼木 *C. trifoliata* (Roxb.) Sun叶。

将赤果鱼木叶剪碎,进行水蒸气蒸馏,收集馏出液,用乙醚萃取,合并乙醚萃取液。用无水氯化钙干燥后用水浴加热蒸馏,回收乙醚后得红棕色具有浓郁香气的挥发油。

1.2 实验仪器及条件: HP-6890型气相色谱与 HP-5973型质量选择器联用。色谱条件: HP-INNOWax柱(30 m× 0.25 mm),镀膜厚度 0.25 μm,载气 He,分流比 60:1,柱前压 56.7 kPa,流量 1 mL/min,进样口温度 250℃,接口温度 270℃,自动进样,进样量 1 μL。柱温起始温度 60℃,保持 3 min,以 6℃/min升至 180℃,保持 5 min,然后以 10℃/min升至 220℃,保持 1 min。

质谱条件: 离子源温度 270℃,电离方式 EI,电子能量 70 eV,扫描质量范围 20~ 550

2 结果与讨论

2.1 赤果鱼木叶挥发油进行气相色谱-质谱-计算机联用分析,共得到66个色谱峰,鉴定了34个成分,用归一化法确定了各成分的相对体积分数。结果见表1。

表1 赤果鱼木叶挥发油成分分析

编号	化合物	相对体积分数 (%)
1	甲苯	0.071
2	1-戊烯-3-醇	1.032
3	(E)-2-己烯醛	0.573
4	硫氰酸甲酯	0.152
5	(E)-2-戊烯-1-醇	0.476
6	(Z)-2-戊烯-1-醇	1.465
7	(Z)-3-己烯-1-醇醋酸酯	1.465
8	(E)-3-己烯-1-醇	8.563
9	(Z)-3-己烯-1-醇	7.289
10	(E)-2-己烯-1-醇	9.023
11	糠醛	0.666
12	1,2,4,5-四甲基苯	0.348
13	苯甲醛	0.599
14	3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇	5.292
15	苯乙醛	0.389
16	2-呋喃甲醇	0.773
17	α,α,4-三甲基-3-环己烯-1-甲醇	2.136
18	石竹烯	4.352
19	2-甲基萘	0.546
20	苜蓿基	1.332
21	(E)-3-己烯酸	2.183
22	(E)-2-己烯酸	1.511
23	4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯基)-3-丁烯-2-酮	2.085
24	石竹烯环氧化物	1.738
25	2-甲氧基-3-(2-丙烯基)苯酚	0.732
26	2-甲氧基-4-乙烯苯酚	1.773
27	2-甲基-2-环戊烯-1-酮	1.345
28	n-十六(烷)酸	6.999
29	丁子香酚	2.289
30	2,3-氢苯并呋喃	3.486
31	5H-1-氮茚	2.446
32	十六碳烯醛	2.855
33	十二(烷)酸	1.314
34	邻苯二甲酸二丁酯	3.65

* 收稿日期: 2001-06-11
基金项目: 海南省教育厅科研基金资助项目
作者简介: 宋小平,女,教授。主要从事天然产物及有机合成研究。