

表 1。以上数据均与文献报道一致<sup>[2]</sup>,因此确定化合物 II 为泽漆内酯丁(helioscopinolide D)。

表 1 化合物 I~IV 的<sup>13</sup>C-NMR数据(CDCl<sub>3</sub>)

Table 1 <sup>13</sup>C-NMR data of compounds I~IV (CDCl<sub>3</sub>)

碳	I	II	III	IV
1	37.4	30.6	37.4	38.6
2	27.5	34.3	34.4	27.3
3	78.5	216.2	215.6	78.9
4	39.0	47.1	47.6	38.8
5	54.3	46.1	54.7	55.0
6	23.4	24.2	24.6	19.1
7	36.9	32.2	36.6	35.2
8	151.4	151.9	150.2	47.4
9	51.5	76.9	50.6	54.1
10	41.2	43.8	40.9	39.1
11	27.5	40.2	27.8	18.1
12	75.9	76.8	75.7	32.7
13	156.0	154.4	155.6	42.2
14	114.2	116.0	114.8	36.2
15	116.5	118.2	117.1	82.9
16	175.3	174.6	175.1	160.2
17	28.6	27.2	26.5	108.3
18	15.6	21.7	21.8	28.3
19	16.7	17.9	16.3	15.5
20	8.3	8.4	8.4	17.6

化合物 III: 白色针状晶体(EtOAc), mp 205~206 °C, ESI-MS *m/z*: 337.1 [M + Na<sup>+</sup>], 651.2 [2M + Na<sup>+</sup>], IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 2 960, 1 751, 1 701, 1 668, 1 606, 1 018. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 6.33(1H, s, H-14), 4.89(1H, dd, *J*=5.7, 13.2 Hz, H-12), 2.55~2.71(3H, m, H-1eq, H-11eq, H-7eq), 2.65(1H, m, H-2ax), 2.48(1H, m, H-2eq), 2.27(1H, m, H-9), 2.15~2.24(1H, m, H-7ax), 1.85(3H, s, H-20), 1.82(1H, m, H-6eq), 1.52~1.70(4H, m, H-1ax, H-5, H-6ax, H-11ax), 1.13(3H, s, H-17), 1.08(3H, s, H-19), 1.06(3H, s, H-18), <sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)数据见表 1。以上数据

均与文献报道<sup>[2]</sup>一致,因此确定化合物 III 为泽漆内酯戊(helioscopinolide E)。

化合物 IV: 白色针状晶体(EtOAc), mp 177~178 °C, EI-MS *m/z*: 304.4 (M<sup>+</sup>, 40), 289.3 (35), 286.3 (45), 271.3 (100), 253.3 (33), 246.3 (93), 229.2 (28), 203.2 (40), 147.1 (35), 135.1 (48), 121.1 (40), 107.1 (39), 91.1 (34), 79.1 (25), 67.1 (22), IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 3 384, 2 925, 1 660, 1 456, 1 385, 1 099, 997, 893. <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 5.20(1H, s, H-17), 5.07(1H, s, H-17), 3.79(1H, s, H-15), 3.20(1H, dd, *J*=5.0, 11.0 Hz, H-3), 2.74(1H, br. s, H-13), 1.90, 1.36(2H, m, H-14), 1.86, 0.89(2H, m, H-1), 1.64, 1.58(2H, m, H-2), 1.67, 1.36(2H, m, H-6), 1.45, 1.73(2H, m, H-7), 1.48, 1.38(2H, m, H-12), 1.41, 1.57(2H, m, H-11), 1.02(3H, s, H-20), 0.99(3H, s, H-18), 0.98(1H, m, H-9), 0.75(1H, m, H-5), 0.78(3H, s, H-19), <sup>13</sup>C-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)数据见表 1。以上数据均与文献报道一致,因此确定化合物 IV 为 euphoranginol B<sup>[3]</sup>。

化合物 V: 白色针状晶体(EtOAc), mp 137~138 °C, Liebermann-Burchard 反应阳性;其 EI-MS、<sup>1</sup>H-NMR、TLC 的 R<sub>f</sub> 值均为 β-谷甾醇对照品一致,混合溶点不下降,因此确定化合物 V 为 β-谷甾醇。

References:

[1] Delectis Florae Reipublicae Popularis Sinicae, Agendae Academiae Sinicae Edita. *Flora Reipublicae Popularis Sinicae* (中国植物志) [M]. Tomus 44(2). Beijing: Science Press, 1996.  
 [2] Borghi D, Baumer L, Ballabio M, et al. Structure elucidation of helioscopinolides D and E from *Euphorbia calyptrate* cell cultures [J]. *J Nat Prod*, 1991, 54(6): 1503-1508.  
 [3] Jia Z J, Shi J G, Yang L, et al. Ent-kaurane diterpenoids from *Euphorbia wangii* [J]. *J Nat Prod*, 1994, 57(6): 811-816.

### 三叉苦叶挥发油的化学成分分析

毕和平, 韩长日\*, 韩建萍

(海南师范学院 化学系, 海南海口 571158)

三叉苦 *Evodia lepta* (Spreng.) Merr. 是芸香科吴茱萸属植物, 始载于《岭南采药录》, 又名三桠

苦、三叉虎等, 药用根、茎或叶, 分布于中国海南、广东、广西、福建、台湾、云南等省区, 《中华人民共和国

收稿日期: 2004-08-20

基金项目: 海南省自然科学基金资助项目 No80418

作者简介: 毕和平(1955-), 男, 教授, 主要从事中草药有效成分的提取、分离、鉴定和药物活性研究。

\* 通讯作者 E-mail: hchr@hainnu.edu.cn

药典》1977 年版曾收载。本品味苦、性寒,具有清热解毒、祛风除湿等功效。主治咽喉肿痛、疟疾、黄疸型肝炎、风湿骨痛、湿疹皮炎,乙型脑炎、流行性脑脊髓炎、感冒发热、扁桃体炎、咽喉炎、跌打肿痛、风湿痹痛等<sup>[1,2]</sup>。为进一步开发其药用价值,本实验利用气相色谱-质谱-计算机联用系统对三叉苦叶挥发油化学成分进行了研究。

**1 实验部分**

1.1 药材及挥发油提取:三叉苦叶采自海南省澄迈县(经海南师范学院钟义教授鉴定),自然风干,粉碎备用。将已粉碎的三叉苦叶 200 g 按常法水蒸汽蒸馏,馏出液乙醚萃取,无水硫酸钠干燥,回收乙醚得黄色具特异芳香气味的挥发性油 0.308 8 g,得油率 0.15%。

1.2 实验仪器及条件:HP-6890 型气相色谱与 HP-5973 型质谱仪联用。气相色谱条件:石英毛细管柱 HP-FFAP(30 m×0.25 mm,0.25 μm),程序升温:柱起始温度 60 ℃,以 4 ℃/min 升到 140 ℃,再以 6 ℃/min 升温到 250 ℃,载气为 He,体积流量 1.0 mL/min,进样口温度 250 ℃,接口温度 270 ℃,手动进样,分流比 80:1。质谱条件:EI 源;电离电压 70 eV,离子源温度 230 ℃,扫描范围 40~500 aum,进样量 1.0 μL。

**2 结果与讨论**

2.1 对三叉苦叶挥发油进行气相色谱-质谱分析,计算机质谱数据系统检索(DATABASE/NIST 98.1),鉴定了 42 个化合物,占 95.12%,用面积归一化法确定了各成分的质量分数,结果见表 1。其中主要成分为 1-(5,7,8-三甲氧基-2,2-二甲基-2H-1-苯并吡喃基-6)-乙酮、1,2,4,5-四异(1-甲基)-苯和氧化丁香烯,质量分数分别为 12.93%、11.45% 和 7.73%。

2.2 在已鉴定的成分中,含氧有机化合物 22 种(包括醇、醚、醛、酸、酯类),占总量的 52%。这些化合物在促进人体荷尔蒙(TRH)的释放,提高甲状腺素的渗透等方面起着重要的作用<sup>[4]</sup>。

2.3 在已鉴定的成分中,烃类化合物 12 种,占总量的 29%。特别是氧化丁香烯和 α-丁香烯分别占质量分数的 7.73% 和 4.25%。据文献报道<sup>[5]</sup>,丁香烯或氧化丁香烯具有明显的抗过敏、消炎、抗诱癌物、驱虫等作用,有很高的安全性和很好的皮肤耐药性,目前我国尚不能生产该化合物,只能依靠进口用于食品、化妆品或医疗等领域。从三叉苦叶挥发油中提取丁香烯或氧化丁香烯具有较高的工业开发价值。

**表 1 三叉苦叶挥发油化学成分**

**Table 1 Chemical constituents of *E. lepta* volatile oils**

序号	化合物	质量分数/%
1	胡椒烯	1.44
2	苯甲醛	0.98
3	2-亚甲基-4,8,8-三甲基-4-乙烯基-二环[5,2,0]壬烷	2.01
4	4,11,11-三甲基-8-亚甲基-二环[7,2,0]十一-4-烯	5.38
5	4-亚甲基-1-(甲基), (12,32,52)-二环[3,1,0]乙烷-3-醇	0.73
6	α-丁香烯	4.25
7	(1α,4α,8α)-1,2,3,4,4a,5,6,8a-八氢-7-甲基-4-亚甲基-1-(1-甲基)萘	1.01
8	4,6,6-三甲基-二环[3,1,1]庚-3-烯-2-酮	1.91
9	二环[4,0]庚-2-烯	1.15
10	2-甲基-1H-咪唑-4-乙胺	0.47
11	1,2,3,5,6,8a-八氢-4,7-二甲基-1-(1-甲基)-萘	2.34
12	2-甲基-5-(1-甲基)-2-环乙烯-1-醇	0.88
13	1-异丁基-金刚烷	0.65
14	6,10-二甲基-5,9-4-十一-2-烯-2-酮	0.36
15	1,2-二氢-1,1,6-三甲基-萘	1.47
16	1s,4R,7R,11R-1,3,4,7-四甲基三环[5,3,1,0(4,11)]十一-2-烯-8-酮	2.14
17	氧化丁香烯	7.73
18	6,6-二甲基-3-亚甲基-二环[3,1,1]庚烷	0.78
19	1-(4-甲基环己烯)-咪唑-2-酮	0.85
20	1,5,5,8-四甲基-12-氧二环[9,1,0]十二-7-二烯	2.80
21	3,7,11-三甲基-1,6,10-十二三烯-3-醇	3.22
22	4-(2,6,6-三甲基-1-环己烯-1)-3-丁烯-2-酮	0.56
23	斯巴醇	0.49
24	6,10,14-三甲基-2-十五酮	2.38
25	2-异丙基-5-甲基-9-亚甲基-二环[4,4,0]十二-1-烯	0.72
26	4-丁基-4-丙氧基苯基-过氧化环己酸酯	1.10
27	α-杜松醇	0.59
28	2-二氢-1,1,7-三甲基-4-亚甲基-1H-环丙基[e]-甘菊环-7-醇	0.82
29	3,4-二甲基-3-环己烯	0.48
30	10,10-二甲基-2,6-二甲基二环[7,2,0]十一-5β-醇	1.28
31	4a,4,5,7a-四氢-4-羟基-3a,7a-二甲基-(3α,4β,7α)-1(3H)-异苯基咪喃	1.31
32	1,5-二乙烯基-3-甲基-2-亚甲基(1α,3α,5α)-环己烷	0.97
33	4-6-二(1,1-二甲基)-2-甲基-苯酚	4.57
34	1,2,4,5-四异(1-甲基)-苯	11.45
35	2',4',6'-三异丙基乙酰苯	3.66
36	3,5-二(1,1-二甲基)-4-羟基-苯酸	1.40
37	叶绿酸	0.75
38	1-(5,7,8-三甲氧基-2,2-二甲基-2H-1-苯并吡喃基-6)-乙酮	12.93
39	2,4,6-三(1,1-二甲基)-苯酚	2.65
40	2-(3-甲氧基-5-甲基烯)-7-甲基茛-1-酮	1.34
41	1-(7-羟基-5-甲氧基-2,2-二甲基-2H-1-苯并吡喃-6)-乙酮	2.05
42	n-棕榈酸	1.07

**References:**

[1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.

[2] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1992.

[3] Tang K W, Yan J H, Xu Y, et al. The component analysis of volatile oil from *Zanthoxylum bungeanum* Maxim [J]. *Chin J Anal Chem* (分析化学), 2003, 31(3): 384.

[4] Yang D P, Wang F S, Zhang H D, et al. Chemical constituents and antifungal activities of essential oil from leaves of *Phoebe faberi* [J]. *Guihaia* (广西植物), 2000, 20(2): 181-184.