

乳香的化学成分研究

杨影¹, 孟艳秋¹, 王越¹, 赵临襄²

(1. 沈阳化工学院 制药工程教研室, 辽宁 沈阳 110142; 2. 沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016)

乳香为常用中药, 为橄榄科植物卡氏乳香树 *Boswellia carterii* Birdw. 或鲍达乳香树 *B. bhawdajiana* Birdw. 及野乳香树 *B. neglecta* M. Moore 皮部渗出的或经刀割渗出的树脂。乳香具有调气活血、定痛、追毒之功效, 主治气血凝滞、心腹疼痛、痛经和产后瘀血等症^[1]。乳香在印度阿育吠陀医学中, 用于风湿性关节炎和骨关节炎等的治疗。据文献报道, 乳香主要含大环二萜和五环三萜化合物。本试验采用石油醚和醋酸乙酯混合溶液作为洗脱剂从乳香中分离得到4个五环三萜化合物, 分别鉴定为3 α -乙酰基氧基甘遂-8,24-二烯-21-羧酸(I)、 α 及 β -乙酰乳香酸(II)、3-羰基甘遂-8,24-二烯-21-羧酸(III)和11-氧代-3-乙酰基- β -乳香酸(IV)。

1 仪器与材料

化合物熔点在 Buchi B-545 熔点仪上测定; 红外光谱在 Thermo Nicolet 470FT 红外光谱仪上测定(KBr 压片); 核磁共振氢谱和碳谱在 Bruker ARX-300 型核磁共振分析仪上测定, CDCl₃ 为溶剂, TMS 为内标。柱色谱用 HL-60 或 200~300 目硅胶、薄层色谱用硅胶 GF₂₅₄ 均由青岛海洋化工厂生产。所有试剂均为分析纯或化学纯, 使用时根据需要进行进一步纯化。

2 提取和分离

乳香 1 kg, 粉碎后用氯仿回流提取 3 次(2、1.5、1.5 h), 合并提取液, 减压浓缩得氯仿提取物 715 g。将乳香的氯仿提取物(715 g)经硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯混合溶剂进行梯度洗脱, 洗脱剂比例分别为石油醚-醋酸乙酯(97:3)得化合物 I; (95:5)先后得化合物 II 和 III; (9:1)得化合物 IV。所得化合物在溶剂中自然结晶, 之后用石油醚重结晶, 得纯净的化合物, 所得 4 种化合物的质量比为 1:1.5:2:4。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色结晶(PE-EtOAc), 10% H₂SO₄ 显紫色, mp 209~211 °C; ¹H-NMR(CDCl₃) δ : 5.10

(1H, t, J = 6.6 Hz, H-24), 4.65 (1H, brs, H-3), 2.06 (3H, s, CH₃COO-), 1.68, 1.59 (2 $\times$ CH₃, s, CH₃-26, 27), 0.98, 0.92, 0.88, 0.86, 0.75 (5 $\times$ CH₃)。与文献报道的数据一致^[2], 确定化合物 I 为 3 α -乙酰基氧基甘遂-8,24-二烯-21-羧酸。

化合物 II: 白色结晶(PE-EtOAc), 10% H₂SO₄ 显紫色, mp 245~246 °C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 421, 3 149(OH), 2 939, 2 859, 1 732(CH₃COO-), 1 718(COOH), 1 699(C=C), 1 455, 1 379, 1 280, 1 048. ¹H-NMR(CDCl₃) δ : 5.30 (1H, brs, H-3), 5.20 (1H, brs, H-12), 5.15 (1H, brs, H-12), 2.11 (3H, s, CH₃COO-), 1.25, 1.19, 1.01, 0.90, 0.81 (5 $\times$ CH₃), 0.87, 0.80 (2 $\times$ CH₃)。经与文献比较^[3], 确定化合物 II 为 α 及 β -乙酰乳香酸混合物。

化合物 III: 白色结晶(PE-EtOAc), 10% H₂SO₄ 显紫色, mp 204~205 °C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 429(-COOH), 2 964, 1 719(-COOH), 1 704(C=O), 1 655(C=C), 1 454, 1 376, 1 286, 1 199, 1 013. ¹H-NMR(CDCl₃) δ : 5.09 (1H, t, J = 6.6 Hz, H-24), 1.68, 1.59 (5 $\times$ CH₃, s, CH₃-26, 27), 1.10, 1.05, 1.03, 0.90, 0.82 (5 $\times$ CH₃)。与文献报道数据一致^[2], 确定化合物 III 为 3-羰基甘遂-8,24-二烯-21-羧酸。

化合物 IV: 白色结晶(MeOH), mp 259~261 °C; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 439, 3 165(OH), 2 976, 2 924, 2 869, 1 728(-COOH), 1 659(CH₃COO-), 1 628(C=C), 1 456, 1 382, 1 249, 1 206, 1 028. ¹H-NMR(CDCl₃) δ : 5.59 (1H, s, H-12), 5.32 (1H, brs, H-3), 2.11 (3H, s, CH₃COO-), 1.36, 1.26, 1.21, 1.15, 0.96 (各 3H, s, 5 $\times$ CH₃), 0.84, 0.81 (各 3H, d, J = 6.0 Hz, 5 $\times$ CH₃)。与文献报道的数据一致^[2], 确定化合物 IV 为 11-氧代-3-乙酰基- β -乳香酸。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1977.

收稿日期: 2007-04-06

作者简介: 杨影(1980-), 女, 辽宁铁岭人, 助教, 硕士, 主要从事天然化合物的提取及其结构类似物的合成。

Tel: (024)89389868 E-mail: yangying9214@163.com

[2] Pardhy R S, Bhattacharyya S C. Tetracyclic triterpene acids from the resin of *Boswellia serrata* Roxb. [J]. *Indian J Chem*, 1978, 16B: 174-175.

[3] Parhy R, Bhattacharyya S C. Structure of serratol, a new diterpene cembranoid alcohol from *Boswellia serrata* Roxb. [J]. *Indian J Chem*, 1978, 16B: 176-178.

密叶新木姜果实中的挥发油化学成分研究

欧阳胜¹, 谢 平¹, 杨世林², 冯育林^{1*}, 阎 彦^{1**}

(1. 江西中医学院 中药化学教研室, 江西 南昌 330004; 2. 中药固体制剂制造技术国家工程研究中心, 江西 南昌 330077)

密叶新木姜 *Neolitsea confertifolia* (Hemsl.) Merr. 为樟科新木姜子属植物, 主要分布于江西、广东、湖北、贵州等地^[1]。具有散寒止痛、活血通络的功效。其叶或果实用于治疗脘腹冷痛、疮疡肿毒、跌打损伤、痛经及食积气胀等, 对该属其他种植物, 台湾省及国外曾分离得到了挥发油类、生物碱类、萜类、甾体类、黄酮类和有机酸类等化合物^[2-3], 但是到目前为止, 有关密叶新木姜果实中挥发油化学成分的研究尚未见报道, 在对密叶新木姜果实中活性及其质量标准研究中, 为进一步寻找和确证有效活性成分, 采用气相色谱-质谱联用仪(GC-MS)对密叶新木姜果实中挥发油进行了分析研究。

1 实验部分

1.1 实验材料: 密叶新木姜果实由崇义高山药材生物技术公司提供, 经江西中医学院中药鉴定教研室刘庆华老师鉴定为樟科新木姜子属植物密叶新木姜 *N. confertifolia* (Hemsl.) Merr. 的干燥果实。

1.2 密叶新木姜果实挥发油的提取: 取密叶新木姜果实1 000 g, 65 ℃恒温干燥箱中干燥后, 碾碎, 过20目筛, 分批于挥发油提取器中, 按《中国药典》2005年版挥发油测定法操作规定, 进行水蒸气蒸馏, 蒸馏时间12 h, 水层氯化钠饱和后, 用乙醚萃取。醚层经无水 Na_2SO_4 干燥后, 蒸去乙醚, 得到2.17 g 淡黄色油状液体, 得率为0.22%, 供分析用。

1.3 仪器与GC-MS工作条件: 美国Finnigan公司TRACE GC-MS气相色谱-质谱联用仪。色谱柱为HP(130 m×0.25 mm)弹性石英毛细管柱; 载气为高纯氮气; 柱前压: 60 kPa; 进样方式: 分流进样, 分流比70:1; 柱温: 初温60 ℃, 恒温3 min, 以5 ℃/min的速率升温到240 ℃, 然后保持5 min。GC-MS

接口温度280 ℃, EI离子流, 四极, 温度150 ℃, 离子源温度230 ℃, 倍增器电压1 500 V, 进样量0.5 μL; 标准质谱图库Wiley 275.1。

2 结果与讨论

2.1 结果: 通过计算机质谱库检索, 各成分的质谱图与标准图谱对照, 用色谱峰面积归一化法计算各组分的质量分数, 共分离鉴定了27个化合物, 测定结果如表1。

表1 密叶新木姜果实中挥发油成分的GC-MS分析检验结果

Table 1 GC-MS Analysis of volatile oil in fruit of *N. confertifolia*

序号	化学成分	质量分数/%	序号	化学成分	质量分数/%
1	崖柏烯	0.71	15	1-萜品醇	0.41
2	α -蒎烯	2.43	16	4-萜品醇	20.96
3	莰烯	0.68	17	α -萜品醇	0.53
4	桉烯	29.44	18	四甲苯	0.10
5	β -蒎烯	5.07	19	苯乙醇	0.06
6	α -水芹烯	0.10	20	乙酸龙脑酯	0.23
7	α -萜品烯	3.14	21	橙花醇乙酸酯	0.07
8	顺-罗勒烯	10.68	22	辛酸香叶酯	0.16
9	反- β -罗勒烯	5.03	23	槐香烯	0.14
10	γ -萜品烯	5.09	24	β -石竹烯	0.11
11	反-桉烯	0.18	25	反- β -法尼烯	1.75
12	(+)-2-萜烯	2.87	26	大牻牛儿苗-D	0.45
13	顺-桉烯	0.15	27	橙花叔醇	0.18
14	2-环己基-1-醇	0.69			

2.2 讨论: 密叶新木姜果实挥发油中多数为单萜、倍半萜及其含氧衍生物。所鉴定出成分的量占挥发油总量的91.41%。质量分数较大的成分有桉烯(29.44%)、 β -蒎烯(5.07%)、顺-罗勒烯(10.68%)、反- β -罗勒烯(5.03%)、 γ -萜品烯(5.09%)、4-萜品醇(20.96%)。本实验首次用GC-MS法对密叶新木姜

收稿日期: 2007-03-18

基金项目: 江西省卫生厅中医药科研基金项目(2002A25)

作者简介: 欧阳胜(1968-), 女, 江西省南昌市人, 副教授, 硕士生导师, 长期从事中药化学的教学、科研工作。

Tel: (0791)7118992 E-mail: www.ouyangsheng2003@yahoo.com.cn

* 通讯作者 冯育林 江西省南昌市金盆路24号4-2-102信箱(330002), 2003级博士研究生

** 阎彦 2005级硕士研究生