

## 1 仪器与材料

Kofler 显微熔点仪(未校正);PE-783 型红外光谱仪;JMS-D-300 S 型质谱仪;青岛海洋化工厂硅胶 G 及上海警后天山化工厂进口分装的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (中性), 低压柱层析用青岛海洋化工厂生产的硅胶 H(10~40  $\mu$ ) 和上海化学试剂厂生产的层析用硅胶(200~300 目)及层析用  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (中性)。

实验所用植物采自福建南平地区。

## 2 提取和分离

垂穗石松 5 kg, 用乙醇渗漉提取, 得醇浸膏 1059 g, 浸膏用 1% HCl 提取, 提取液用氨水碱化至 pH=9, 用氯仿萃取, 分得氯仿层用水洗至中性后, 浓缩, 得生物碱浸膏, 此浸膏 1% HCl 提取, 氨水碱化后用氯仿萃取纯化, 得生物碱部分 3.04 g, 加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  近 40 g, 用氯仿混合湿法装柱, 依次用氯仿, 氯仿-丙酮(4:1), 氯仿-丙酮(2:1)洗脱。氯仿洗脱部分得到化合物 I, 用甲醇重结晶, 得 20 mg。

1% HCl 提取后的残渣, 分别用石油醚、乙醚、乙酸乙酯、丙酮提取, 在乙醚提取物中, 经硅胶柱层析, 以氯仿-丙酮梯度洗脱, 在氯仿洗脱流分中得化合物 II 约 3 mg, 在氯仿-丙酮(10:1)洗脱流分中得化合物 III 约 14 mg, 化合物 IV 约 15 mg, 在氯仿-丙酮(4:1)洗脱流分中得化合物 V 4 mg, 化合物 VII 3 mg。

## 3 鉴定

化合物 I: 无色柱晶, mp 225.5 C~227 C, 分子式  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_2$ , IR、MS 光谱数据均与文献<sup>[2]</sup>报道的羟基石松碱一致。

化合物 II: 无色针晶, mp 292 C~294 C, 与玉柏石松中分得的千层塔萜烯二醇<sup>[3]</sup>对照, 其 IR、mp, 共 TLC Rf 值一致。

化合物 III: 无色针晶, mp 333 C~335 C, 乙酰化物的 mp 236 C~238 C, 与从玉柏石松中分得的 21-表千层塔萜三醇标准品<sup>[3]</sup>对照, 其 IR、mp, 共 TLC Rf 值一致。

化合物 IV: 无定形固体, mp 348 C~350 C, 与从玉柏石松中分得的垂石松酸甲标准品<sup>[3]</sup>对照, 其 IR、mp、TLC Rf 值一致。

化合物 V: 无色针晶, mp 326 C~328 C, 与从玉柏石松中分得的伸筋草萜三醇标准品对照<sup>[3]</sup>, 其 IR、mp, 共 TLC Rf 值一致。

化合物 VI: 无色片晶, mp > 300 C(分解), 与从玉柏石松中分得的 16-氧代伸筋草萜三醇标准品对照<sup>[3]</sup>完全一致。

致谢: 生药由上海医科大学生药学教研室戴克敏教授提供, MS、IR、UV 由上海医科大学中心实验室测定。

### 参考文献

- 1 栾新慧, 等. 上海医科大学学报, 1986, 21(5): 386
- 2 Ayer W A, et al. Tetrahedron Letters, 1964, 32: 2201
- 3 蔡雄. 上海医科大学硕士研究生论文. 1988.
- 4 Haruo S, et al. Agric Biol Chem, 1988, 52: 1797

(1996-02-26 收稿)

1996-05-14 修回)

# 落地生根叶的化学成分研究

上海医科大学附属中山医院(200032)  
福建漳州市药物研究所

苗抗立 张建中 吴伟洁\*  
唐志杰

落地生根 *Bryophyllum pinnatum* (Lf) Oken 是景天科植物落地生根的全草或根, 多年生肉质草本,

全年可采, 具有凉血止痛, 解毒消肿等功效<sup>[1]</sup>。其叶含直链烷类、直链烷醇类等<sup>[2]</sup>。曾有报道落地生根具

\* 上海医科大学药学院 96 届毕业生

有抗真菌和抗菌作用。药理实验表明:落地生根叶的甲醇提取物能抑制角叉菜胶引起的大鼠炎症,并延长结核杆菌免疫作用,可见落地生根叶的甲醇提取物有明显的抗炎活性,它对炎症的渗出期和增殖期都有作用<sup>3</sup>。我们对其乙醇提取物的化学成分进行深入研究。落地生根叶的乙醇提取物经多次柱层析分得3个结晶单体,经化学和光谱分析鉴定,Ⅰ为槲皮素-3-O-β-D-木糖-(1→4)-α-L-鼠李糖甙,Ⅱ为槲皮甙,Ⅲ的结构待定。

### 1 提取和分离

将落地生根叶3 kg,用乙醇回流4次,回收溶剂后,提取物用丙酮溶解,拌入100~200目硅胶上柱,以CHCl<sub>3</sub>-MeOH进行梯度洗脱,共得到14个流份,合并第9和第10流份(A),经反复用Sephadex LH-20和MCICHP20P层析得到化合物Ⅱ和Ⅲ;合并第11和第12流份(B),经反复用Sephadex LH-20和聚酰胺柱层析分离得到化合物Ⅰ。

### 2 鉴定

化合物Ⅰ:黄色针晶,元素分析C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>15</sub>(计算值:C53.99%,H4.83%;实验值:C52.58%,H4.77%);UVλ<sub>max</sub><sup>EtOH</sup> nm (logε):352(4.11),257(sh,4.23);IRν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>:3420(OH),1670(C=O),1610,1500(Ar-),1370,1200,1050(C-O);<sup>1</sup>HNMR(CD<sub>3</sub>OD)δppm:0.85(3H,d,J=6.18 Hz,鼠李糖上的CH<sub>3</sub>),3.07~4.02(m,糖上的H),5.22(1H,d,J=1.19 Hz,C<sub>1'</sub>-H),6.03(1H,d,J=2.3 Hz,C<sub>6</sub>-H),6.20(1H,d,J=2.0 Hz,C<sub>8</sub>-H),6.76(1H,d,J=7.97 Hz,C<sub>5'</sub>-H),7.10(1H,d,J=2.06 Hz,C<sub>2'</sub>-H),7.19(1H,s,C<sub>6'</sub>-H);<sup>13</sup>CNMR见表1。FAB-MS m/z:581(M<sup>+</sup>+1),449,303(甙元+1),273,228。将化合物Ⅰ用6%盐酸按常法水解,得到甙元,与标准品槲皮素对照一致,据此鉴定Ⅰ为槲皮素-3-O-β-D-木糖-(1→4)-α-L-鼠李糖甙<sup>[4-8]</sup>。

化合物Ⅱ:黄色针状结晶,元素分析C<sub>21</sub>H<sub>20</sub>O<sub>11</sub>(计算值C48.68%,H5.0%;实验值C48.73%,H4.89%);UVλ<sub>max</sub><sup>EtOH</sup> nm (logε):350(4.10),256(sh,4.24);IRν<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>:3380(OH),1657(C=O),1609,1506(Ar-),1362,1203,1058(C-O);<sup>1</sup>HNMR(CD<sub>3</sub>OD)δppm:0.77(3H,d,J=5.84 Hz,鼠李糖上的CH<sub>3</sub>),3.13~3.60(3H,m,糖上的H),4.06(1H,dd,C<sub>2'</sub>-H),5.18(1H,d,J=1.37 Hz,C<sub>1'</sub>-H),6.02(1H,d,J=2.24 Hz,C<sub>6</sub>-H),6.19(1H,d,J=2.22 Hz,C<sub>8</sub>-H),6.74(1H,d,J=8.47 Hz,C<sub>5'</sub>-H),7.12~

7.17(2H,m,C<sub>2',6'</sub>-H);FAB-MS m/z:449(M<sup>+</sup>+1),303(甙元+1),273,228根据以上数据鉴定Ⅱ为槲皮素甙<sup>[9-10]</sup>。

表1 化合物Ⅰ的<sup>13</sup>C-NMR化学位移值(CD<sub>3</sub>OD,δppm)

C位	槲皮素 <sup>(11)</sup>	化合物Ⅰ	C位	糖部分
2	146.9	158.8	rha-1"	103.6
3	135.5	137.2	2"	72.4
4	175.8	180.1	3"	72.2
5	160.7	163.5	4"	83.1
6	98.2	100.2	5"	70.3
7	163.9	166.1	6"	18.2
8	93.3	95.2	xyl-1"	108.2
9	156.2	159.5	2"	74.2
10	103.1	106.3	3"	74.7
1'	122.1	123.4	4"	73.3
2'	115.3	116.9	5"	67.9
3'	145.0	146.8		
4'	147.6	150.1		
5'	115.6	117.3		
6'	120.0	123.2		

### 3 药理试验

Ⅰ对小鼠组织的炎症肿胀抑制率33%(40 mg/kg sc),当剂量增至800 mg/kg时未出现小鼠死亡,说明Ⅰ的治疗指数很大,毒性小。Ⅱ有抗病毒作用,对鼠体组织和鸡胚中的流感病毒A有清除作用,亦有抗水疱性口炎的作用,还可作为抗炎利尿剂。

### 参考文献

- 江苏新医学院编.中药大辞典.下册.上海:上海人民出版社,1977.2325
- 全国中草药汇编编写组.全国中草药汇编.下册.北京:人民卫生出版社,1978.606
- 汤以佳.国外医药植物药分册,1991,6(6):273
- 中科院上海药物研究所植化室编译.黄酮体化合物鉴定手册.北京:科学出版社,1981.482
- 徐任生,等.天然产物化学.北京:科学出版社,1993.609
- Breotmaier E, et al. <sup>13</sup>CNMR Spectroscopy Methods and Application in Organic Chemistry, 1978. 5, 247
- 徐任生,等.天然产物化学.北京:科学出版社,1993.607
- 徐任生,等.天然产物化学.北京:科学出版社,1993.609
- 中科院上海药物研究所植化室编译.黄酮体化合物鉴定手册.北京:科学出版社,1981.482
- 中科院上海药物研究所植化室编译.黄酮体化合物鉴定手册.北京:科学出版社,1981.616
- Aly H F, et al. Phytochemistry, 1975, 14: 1613

(1996-07-15 收稿)