

长萼野烟化学成分的研究 (II)

杨靖华¹, 李子燕², 汪云松³, 李 良¹, 刘俊云¹, 马 妮^{1*}

(1. 云南大学化学系, 云南 昆明 650091; 2. 昆明理工大学 环化系, 云南 昆明 650093; 3. 云南烟草科学研究院, 云南 昆明 650116)

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)03-0207-01

长萼野烟 *Lobelia longisepala* E. Wimm. 是半边莲属的一种, 亚灌木, 全草药用, 可治皮肤瘙痒、疔疮、杀灭臭虫、虱等, 根可治风湿关节炎、跌打损伤等。我们对采自云南思茅地区的长萼野烟化学成分进行了系统研究, 分离到多种结晶成分, 前文曾报道了从中分到的 5 种成分^[1], 在随后的研究中, 我们又从其乙醇提取物非生物碱部分分到 2 种成分, 经理化性质及波谱分析, 鉴定为硬脂酸单甘油酯 (I), α , β , 19, 24-四羟基-12-烯-28-乌苏酸 (II), 这 2 种化合物均为首次从该属植物中分到。从生物碱部分分到 3 种生物碱成分, 经光谱鉴定和理化性质的测定为: 去甲半边莲定 (III), 山梗醇碱 (IV), 去甲山梗醇碱 (V), 3 种生物碱均为首次从该种植物中分到。

1 材料和仪器

植物长萼野烟 *Lobelia longisepala* E. Wimm. 采自云南思茅地区景东县。熔点仪未校正。IR 用 Shamzu IR-408 型仪测定, KBr 压片。¹H¹³C NMR 用 BRUKER AM-400 型仪测定, CDCl₃ 作溶剂, TMS 作内标。EL-MS 用 VG Autospec 质谱仪测定 (70 eV)。薄层层析用 GF₂₅₄ 硅胶板, 柱层析用 100-200 目硅胶, 青岛海洋化工厂生产。

2 提取和分离

长萼野烟 6.0 kg 室温下用 80% 工业乙醇渗漉, 得约 1.0 kg 浸膏。浸膏用 3% HCl 水溶液分散, 调节 pH=2, 用氯仿萃取, 得非生物碱提取物 50 g。然后用氨水调节 pH=10, 氯仿萃取, 得 17 g 粗生物碱。50 g 非生物碱部分用硅胶柱层析, 依次用石油醚、乙醚、乙酸乙酯、甲醇层析分段, 得 F₁~F₂ 部分。其中 F₃ 部分继续用硅胶柱层析分离, 石油醚-丙酮 (10:1) 梯度洗脱, 得 I 粗品, 用氯仿-甲醇重结晶, 得白色粉末状固体 I (27 mg)。F₉ 部分柱层析, 用氯仿-甲醇 (10:1) 梯度洗脱, 得白色粉末 II (100 mg)。总碱部分硅胶柱层析, 经氯仿-甲醇-三乙胺梯

度洗脱, 得 F₁~F₉ 部分。F₁ 经氯仿-甲醇-三乙胺柱层析, 得化合物 III (58 mg)。F₅ 与 F₇ 分别经氯仿-甲醇柱层析, 得化合物 IV (75 mg) 和 V (102 mg)。

3 化合物鉴定

化合物 I: 白色蜡状固体, mp 74°C~75°C (文献值 56°C~58°C^[2]), C₂₁H₄₂O₄, EI-MS m/z 358 [M]⁺, 340 [M⁺-H₂O], 327, 313, 299, 285, 271, 257, 267, 239, 210, 195, 168, 154, 112, 98, 57。其 IR 及 TLC 与标准品硬脂酸单甘油酯一致, 混合熔点不下降, 故推测为硬脂酸单甘油酯 (glyceryl monostearate)。

化合物 II: 白色粉末, mp 251°C~253°C。IR_{max} cm⁻¹: 3 420, 1 691, 1 615, 1 462, 1 380, 1 160。EI-MS m/z 458 [M⁺-COOH], 410, 386, 264, 246, 218, 205, 203, 201, 191, 187, 185, 173。¹H NMR (CDCl₃) δ 0.83 (3H, d, J=6.1 Hz, C₃₀-Me), 0.72, 0.91, 1.11, 1.16, 1.26 (each 3H, s, 5 \times Me), 2.41 (1H, br s, C₁₈ β H), 2.45 (1H, dt, J=13, 4.5 Hz, C₅ α H), 3.31 (1H, d, J=11.5 Hz, C₂₄-aH), 3.73 (1H, dt, J=1.05, 4 Hz, C₂ β H), 3.95 (1H, d, J=11.5 Hz, C₂₄-bH), 5.20 (1H, br s, J=4.1 Hz, C₁₂-H)。¹³C NMR δ 46.1 (C-1), 67.5 (C-2), 83.4 (C-3), 43.8 (C-4), 53.4 (C-5), 18.2 (C-6), 32.6 (C-7), 41.5 (C-8), 46.5 (C-9), 39.3 (C-10), 25.1 (C-11), 127.2 (C-12), 138.8 (C-13), 42.5 (C-14), 28.7 (C-15), 25.5 (C-16), 47.9 (C-17), 55.2 (C-18), 72.0 (C-19), 42.18 (C-20), 27.8 (C-21), 37.4 (C-22), 23.1 (C-23), 64.5 (C-24), 22.0 (C-25), 14.7 (C-26), 22.5 (C-27), 180.3 (C-28), 23.1 (C-29), 15.9 (C-30)。以上数据与文献对照一致^[3], 故鉴定为 α , β , 19, 24-四羟基-12-烯-28-乌苏 (下转第 284 页)

* 收稿日期: 2000-03-17
基金项目: 云南省应用基础研究基金资助项目

景的大小承气汤。又如景岳之舟车丸亦是逐水药与行气之青皮、陈皮、木香、槟榔组方的。

2 以大黄配伍芒硝增强泻下之功

大黄苦寒,能通便、泄热、逐水、泻淤、攻导结滞。其泻下力猛,却又不似巴豆性猛,临床难于掌握使用,芒硝咸寒,增液,能软能下,合大黄有增水行舟之妙。大黄直接作用于肠壁引起肠蠕动增强而泻下。两药合用可协同增强泻下之功,所以临床常用于胰腺炎的治疗。

3 与活血化瘀药相伍以活血泻下

活血化瘀药可以改善血液循环,有利于泻下药作用的发挥,而泻下药也能促进血运障碍的改善和恢复。泻下药与活血化瘀药相伍相互促进,可治疗腹部诸如瘀血类病证,如血府逐瘀汤的作用,用于肠痛、蓄血、腹部急慢性炎症等;如大黄牡丹汤、桃核承气汤等,均以泻下药活血化瘀之桃仁、丹皮、水蛭、虻虫、土鳖虫等组成,合理的配伍,达到治疗目的。

4 与利湿药相伍以利湿逐水

水湿停蓄体内或寒热相结产生胸水、腹水等,可用泻下逐水药与利湿药相伍,使水湿之邪从大小便分利,间接达到消除积水的目的。如泻下药与利湿之葶苈子、防己等配伍即能达到治疗效果。近代对结石病的治疗可采用这种方法配伍,即以大黄、芒硝与利湿药金钱草、茵陈、黄芩等配伍组方。

5 与清热药相伍以清热泻下

泻下药与清热药合用,可直接抗菌解毒,并加速有害物质的排出,从而减少大肠对细菌毒素的吸收,更有利于对疾病的治疗和机体的康复,适用于急性热病的治疗。尤其若病

位偏表偏上,或表里同病者,单纯泻下则里热不清,热毒不除。泻下药与清热药二类同用,可使热邪内清外散,清上泻下而解,如泻下药与黄柏、银花、连翘等合用。

6 与扶正药相伍以攻补兼施

正虚之体又有里实积结,若单用泻下,则必使已虚之体气更伤,甚至出现正随邪脱之危险。或虽用急下猛攻之剂,但正气亏虚,肠中干涸无水行舟,燥屎终不能出之,故当采用攻补兼施之法,一者补养气血津液,二者泻下里实积结,此时扶正药又可缓和泻下之峻烈,非但不伤正而且能扶正,又不助邪。在适宜的情况下可采用之。

7 与重镇降逆药相伍以降逆泻下

凡肠胃积滞,邪热内扰或肝阳上亢者,以泻下药与重镇安神降逆药合用,可使热去神安逆降。用泻之芒硝重镇降逆潜阳之代赭石等组方,治疗阳明腑实,大便燥结而呕吐不能受药者,故可用此法配伍。

8 与驱虫药相伍以泻下驱虫

泻下药与驱虫药相伍组方,既可驱虫,又可将虫体排出体外,方如《急腹症学》之驱蛔承气汤,以泻下大黄、芒硝与驱虫之槟榔、使君子、苦楝子、乌梅等组方,既能驱蛔泻下,又能防止被杀死之虫体梗阻于肠道,可一举两得之功。

另外,泻下药与祛痰药相伍以泻下痰结;泻下药与温里药相伍以温里泻下以及多方面的配伍用法。依据病情的需要,在辩证审因、审因论治的基础上制定以泻下的手段,治疗里实类病的组方,达到治愈的目的。

(上接第 207页)

酸(即 24-hydroxytormentric acid)

化合物 III: 白色固体 mp 83°C~85°C (文献值 90°C^[4]), IR_{max} cm⁻¹: 3 340, 3 040, 2 940, 2 860, 1 582, 1 490, 1 460, 1 090, 1 060, 760, 700 EI-MS m/z 277 [M⁺], 248 [M⁺ - C₂H₆], 204 [M⁺ - C₂H₆CHOHCH₃], 186, 156, 138, 96, 82, 70, 55, 40¹HNMR δ: 7.27 (5H, s), 4.83 (1H, m), 3.69 (1H, m), 2.80 (2H, m), 0.92 (3H, t) 以上数据与文献一致^[5],故鉴定为去甲半边莲定 (norlelobanidine)。

化合物 IV: 白色固体,盐酸盐 mp 130°C~133°C (文献值 135°C~138°C^[6]), IR_{max} cm⁻¹: 3 340, 2 980, 1 510, 1 460, 1 285, 1 060, 1 030, 770, 700 EI-MS m/z 339 [M⁺], 218, 186, 154, 98, 96, 82, 77¹HNMR δ 7.41 (10H, s), 4.73 (2H, m), 3.37 (2H, m), 2.69 (3H, s, Me), 2.61 (2H, m), 1.35-2.13 (10H, m) 以上数据与文献^[7]一致,故推测结构为山梗醇碱 (lobelamidine)。

化合物 V: 白色固体,盐酸盐 mp 250°C~253

°C (文献值 244°C^[6]), IR_{max} cm⁻¹: 3 350, 3 245, 3 130, 2 985, 1 620, 1 510, 1 475, 1 450, 1 360, 1 090, 1 060, 770, 700 EI-MS m/z 325 [M⁺], 204, 186, 143, 107, 98, 82, 77, 36¹HNMR δ 7.40 (10H, s), 4.85 (2H, m), 3.41 (3H, m), 2.63 (2H, m), 1.43-2.24 (10H, m) 以上数据与文献^[7]一致,故推测结构为去甲山梗醇碱 (norlobelamidine)。

致谢: 云南大学生物系胡志浩教授鉴定了植物样品。

参考文献:

- [1] 杨靖华,汪云松,杨瑞佳,等. 长萼野烟化学成分研究 [J]. 热带作物学报, 1998, 19: 160-162.
- [2] Windholz M. The Merck Index [M]. 10th ed. Merck & Co, Ranway, N Y, USA 1983, No. 4323.
- [3] Houghton P J, Lu Ming Lian. Triterpenoids from Desfontainia spinosa [J]. Phytochemistry, 1986, (8): 1939-1942.
- [4] 刘寿山. 英汉生物碱词汇 [M]. 第二版. 北京: 科学出版社, 1980.
- [5] 张明哲,曾立伟. 紫萼草化学成分研究 [J]. 北京大学学报(自然科学版), 1991, 27(2): 205-209.
- [6] Wieland H, Koschara W, Dane E. Vber die Nebenalkaloide von *Lobelia inflata* [J]. Ann, 1937, 540: 103-150.
- [7] 张明哲,王景朝,周淑华. 江南山梗菜化学成分的研究 [J]. 植物学报, 1992, 34(1): 58-61.