

牛尾蒿中有效成分D-spathulenol的提取和鉴定

扬州市药品检验所(225001) 顾佩兰*

摘要 D-spathulenol是牛尾蒿中的一个单体化学成分,尚未见文献报道。该化合物对平喘、祛痰有较好的作用。作者从该植物中提取分离出单体,经红外、质谱、核磁共振鉴定,并定结构。

关键词 牛尾蒿 含氧Ⅶ号 薄层层析 结构鉴定

牛尾蒿 *Artemisia subdigitata* Mattf. 又名茶绒,其地上部分原用于治疗支气管炎。在分析其有效成分时,发现其中的挥发油起主导作用。而挥发油中的烯烴部分虽占总量70%,治疗作用却不明显,且有刺激性异味。只是占总量30%的含氧化合物,部分作用显著。经进一步分析,含氧化合物中的D-spathulenol(简称含氧Ⅶ号),尤为有效。它的小鼠半数致死量($\bar{X} \pm \text{SEg/kg}$)为 1.726 ± 0.556 ,小鼠酚红排出量(γ/ml)为 1.51 ± 0.22 ,祛痰强度(相当对照组%)为201%,对抗组织胺平均127%,对抗乙酰胆碱119%。足见含氧Ⅶ号对平喘祛痰有较好的作用,且毒性小。

1 样品及材料

牛尾蒿提取的挥发油,硅胶,青岛海洋化工厂产(柱层析为100~140目,薄层析为200~250目);中性氧化铝($\text{pH}7 \sim 7.5$),上海试剂厂产(柱层析为100~200目,薄层析为150~200目);试剂均为分析纯。

2 方法和结果

2.1 用100~140目硅胶(活性I级)湿法装柱,加入硅胶重量25%的脱水挥发油,用50℃以下的石油醚洗脱,依次收集洗脱液,结合薄层层析检查,待挥发油中烯烴部分除至痕量后,改用乙醚-石油醚(3:100、5:100、10:100、20:100、40:100、100:0)梯度洗脱,粗分3段收集液,均为含氧化合物部分。

2.2 取第3段收集液减压抽除洗脱剂,于小分馏柱上减压分馏,收集105~135℃馏分,注入10%硝酸银氧化铝层析柱上端,用醋酸乙酯-石油醚(25:100)洗脱,结合硅胶薄层层析检查,分别收集猩红点与紫点2部分的洗脱液。

2.3 将紫点部分的洗脱液上硅胶柱用醋酸乙酯-石油醚(25:100和50:100)洗脱,并用硅胶CMC、硅胶G、硝酸银氧化铝板同时点样薄层层析,集中紫斑段的洗脱液。

2.4 将紫斑段的洗脱液进行真空抽除溶媒和杂质,精制提纯为含氧Ⅶ号单体。此单体占总油量2.0%~2.5%。

2.5 含氧Ⅶ号经上海医药工业研究院、上海药物研究所和上海试剂总厂等单位分析鉴定为D-spathulenol,性状为黄色油状液体,沸点为125℃/8mm,比旋度 $[\alpha]_D^{15} = +14$,质谱测定得分子量为220,元素分析测得C80.75%、H10.52%、O8.73%,定分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ 。红外光谱(cm^{-1})3380(-OH),3085(不饱和),无苯环,1092(C-O醇),888(-CH=),1640(C=C)。核磁共振谱(见图1) $\delta = 4.5 - 4.8$ (=CH), $\delta = 0.5 - 0.8$ 环丙

环上的质子信号, $\delta = 1.03$ 单峰($>\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$), $\delta = 1.22$ 单峰($-\text{C}-\text{CH}_3$)。经上述分析定结构如图2。

OH

*Address: Gu Peilan, Yangzhou Municipal Institute for Drug Control, Yangzhou

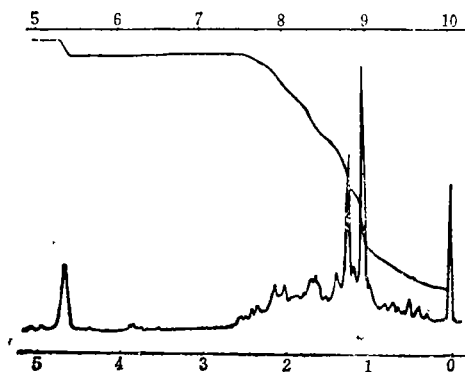


图1 含氧Ⅵ号核磁共振图

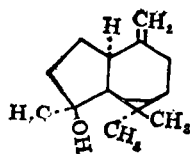


图2 D-Spathulenol结构图

3 讨论

3.1 牛尾蒿挥发油中有近30种成分,在占总油量30%的含氧化合物中,就有25种之多。为了分离出各个单体,根据中药不同成分有不同极性等理化性质,采用不同极性的吸附剂和展开剂先行薄层检查筛选,设计改进柱层析分离吸附剂和洗脱剂,对收集的洗脱液进行薄层检查,分段反复进行柱层或分馏分离提纯等方法可行的。含氧Ⅵ号即是众多单体中的1个。

3.2 个别单体成分和混合物在不同薄层显示的斑点的 R_f 值不尽相同,必须同时采用几种不同的薄层板如硅胶CMC、硅胶G(湿板)、硝酸银氧化铝(干板)检查均为1个斑点时,才可确认该单体的纯度。

3.3 洗脱剂或展开剂、石油醚等必须事先蒸馏,目的是除尽溶剂中残存的杂质。否则,将增加污染和干扰,影响分离的效果。

3.4 用硝酸银氧化铝干法铺板,既能有效地分离各斑点,同时方法简便,展开速度快,对本品分离效果好。但缺点是不便保存。

参 考 文 献

- 1 肖崇后.中草药提取鉴定原理.上海:上海科技出版社,1983.33、51、130
- 2 中国医学科学院药物研究所.薄层层析及其在中草药分析中的应用.1978.
- 3 陈玉昆.中药提取工艺学.上册.1992.261
- 4 陈奇.中药药理实验.贵州人民出版社,1982.153、162

(1994-08-15收稿)

本 刊 启 示

1993~1994年在本刊发表的论文,获得成果奖或论文奖,请作者将获奖证明(复印件)寄至《中草药》杂志编辑部,并请提出宝贵意见。致谢!

·译者注·本刊第6期319页“猫儿屎中的三萜皂甙”摘译中补充为:“……结果从中分得10个化合物,其中5个为新的三萜皂甙……”。

作者更正:第9期462页“伞形科植物蒺藜应为蒺藜科。