

中药三棱中的新化合物三棱酸

第二军医大学药学院(上海200433) 张卫东* 肖 凯 杨根全 陈海生

摘要 中药三棱 *Sparganium stoloniferum* 中分得新化合物三棱酸(I), 经 ^1H , ^{13}C , $^2\text{DNMR}$, DEPT鉴定其结构。

关键词 三棱 三棱酸 分离鉴定

中药三棱为一常用中药, 为黑三棱科植物黑三棱 *Sparganium stoloniferum* Buch-Ham 的块茎。其性苦、平, 入肝、脾经。破血行气, 消积止痛, 是活血化瘀的中药^[1]。关于三棱的化学成分目前只见其挥发油成分的报道^[2]。我们从三棱的乙醇提取物中分得一白色无定型结晶I, 经化学反应和光谱分析鉴定为一新化合物, 命名为三棱酸(sanleng acid, I), 结构式见图。

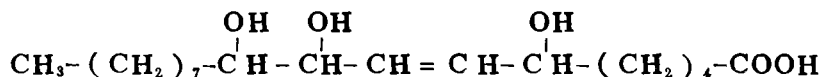


图 三棱酸的化学结构式

晶I: 白色无定形结晶, 溶于乙醇、乙酸乙酯。能使溴水退色。从红外图谱来看, 整个分子结构较简单, 且红外图谱峰形与直链脂肪酸类似^[3]。IR $\nu_{\text{KBr}} \text{cm}^{-1}$: 3550 (-OH), 3350 (-CH=CH-), 2950 (饱和氢); 1705 (-COOH); 1470 (C=C)。另外做了 ^1H 与 ^{13}C -NMR, 确证了这一直链脂肪酸的骨架。从 ^1H -NMR可以看出, δppm 11.98 (1H, s) 为-COOH的信号, 5.55 (2H, m) 为-CH=CH-的吸收, 3.89, 3.76, 3.22 (3H, m) 为3个-OH吸收, 3.35 (3H, br) 为-CHO-的信号, 2.18 (2H, t) 为-CH₂-COOH, 1.45 (2H, m), -CH₂-CH₂COOH为3位上氢的信号; 1.42 (2H, m) 为4位上氢的信号, 0.85 (3H, t) 为-CH₃的信号。 ^{13}C -NMR显示了晶I为十八碳脂肪酸。且确定了其所连接的官能团。 δppm : 174.2为-COOH的信号, 134.48, 129.24为-CH=CH-的信号, 端基甲基只有一个为13.99ppm; 另外连接-OH的CH为74.27, 73.74, 70.56。通过DEPT谱进一步可以看出: 分子中只有一个CH₃ (13.99ppm), 11个CH₂ (22.16, 31.51, 25.21, 24.97, 28.9, 29.06, 31.85, 37.42, 28.58, 24.53和33.65ppm)。5个-CH- (74.27, 73.74, 70.56, 129.47和134.48ppm)。还有一个羧基174.12ppm。至此, 我们确证了此不饱和直链脂肪酸分子中含1个CH₃, 11个CH₂及1个-CH=CH-结构, 3个-CHOH-, 1个-COOH。另外通过选择性去偶, 确定了分子中含有基团-CHOH-CHOH-CH=CH-CHOH-。由 ^1H - ^{13}C cosy进一步确证了氢谱与碳谱的数据。晶I FAB-MS的分子离子峰为353 ($\text{M}^+ + \text{Na}$), 而EI-MS图谱中出现了m/z 29, 43, 57, 71, 85, 99, 113等符合饱和脂肪烃类裂解规律的碎片离子峰^[4]。说明晶I分子中具有CH₃(CH₂)₇的结构, 另外还出现了分子I脱水后产生的稳定的共振结构的碎片峰294: CH₃(CH₂)₇-COH=CH-CH=CH-CH=CH-(CH₂)₄COOH这一脱水分子又经过脱去-COOH, -(CH₂)₄COOH, 产生了222, 194峰, 这一切说明了与双键相连的分别为CH₃(CH₂)₇-和-(CH₂)₄COOH, 据此我

*Address, Zhang Weidong, School of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai

们确定了晶 I 的结构, 根据文献检索是一个新化合物, 命名为三棱酸 (sanleng acid)。

1 仪器与试剂

熔点用 Kofler 显微熔点测定仪及 ZMD-831 型电热熔点测定仪, 未校正。IR 谱用日立 270-50 红外分析仪。MS 用 JMS-D300 型质谱仪。NMR 谱用 Bruker MSL-300。薄层层析用硅胶 HF₂₅₄, 柱层析用硅胶 H 均为青岛海洋化工厂产品。

2 提取和分离

三棱块茎 (购自上海药材公司, 产地江苏) 10kg, 粉碎后, 用 95% 乙醇提取 3 次, 提取液浓缩后, 加入适量蒸馏水, 先用石油醚萃取, 得 A 部分, 然后用乙酸乙酯萃取得 B 部分, 留下的浸膏用水饱和的正丁醇萃取得 C 部分。

将 B 部分经反复低压硅胶 H 柱层析, 以乙酸乙酯-石油醚 (6:1) (V/V) 洗脱, 得结晶 I (60mg)。

3 鉴定

晶 I: 白色无定形结晶, 溶于乙醇, 乙酸乙酯。mp 116~118°C; FAB-MS (*m/z*): 353 (*M*⁺ + Na)。EI-MS (*m/z*): 29, 43, 57, 71, 85, 99, 113, 194, 222, 294。IR_{KBr} cm⁻¹: 3550, 3350, 2950, 1705, 1470。¹H-NMR (400MHz, DMSO, TMS 内标): 0.85 (3H, t, CH₃), 1.42 (2H, m, CH₂), 1.45 (2H, m, CH₂), 2.18 (2H, m, CH₂), 3.35 (3H, br, OH), 3.89, 3.76, 3.22 (m, CH), 5.55 (2H, m, HC=CH), 11.98 (1H, s, COOH), ¹³CNMR (400MHz, DMSO) δppm: 174.2 (C₁), 33.65 (C₂), 24.53 (C₃), 28.58 (C₄), 37.42 (C₅), 70.56 (C₆), 134.48 (C₇), 129.47 (C₈), 73.74 (C₉), 74.27 (C₁₀), 31.85 (C₁₁), 29.06 (C₁₂), 28.9 (C₁₃), 24.97 (C₁₄), 25.21 (C₁₅), 31.57 (C₁₆), 22.16 (C₁₇), 13.99 (C₁₈)。

致谢: 本院仪器室代测红外, 紫外, 核磁共振, 上海医工院代测质谱。

参 考 文 献

- | | |
|---------------------------------------|--|
| 1 南京药学院. 中草药学. 南京: 江苏人民出版社, 1980.1216 | 科学出版社, 1981.36 |
| 2 陈耀祖, 等. 药物分析杂志, 1988, 8(5): 270 | 4 丛浦珠, 等. 质谱学在天然有机化学中的应用. 北京: 科学出版社, 1987.67 |
| 3 洪山海. 光谱解析法在有机化学中的应用. 北京: | (1993-12-27 收稿) |

安徽省高校科技函授部总部 中医大专班招生

总部经省教委批准面向全国招生。开设十二门高等中医院校函授课程。由专家教授根据高等教育中医自学考试全面辅导和教学。凡高中或初中以上均可报名。来函至 236000 安徽阜阳高函办《总部招办》, 备有简章。

安徽省高校科技函授部中医大专班招生

经省教委批准继续面向全国招生。本着继承和发展祖国医学, 培养具有专业技能的中医人才, 选用 12 门全国统编中西医函授教材, 与当前全国高等教育自考相配合, 聘有专家教授进行教学, 全面辅导和答疑。愿本部能成为你医学道路上的良师益友。凡具中学程度者均可报名, 免试入学, 详情见简章。附邮 5 元至合肥市望江西路 6-008 信箱中函处, 简章备索。邮编 260022 电话 0551-5569396