

从大小和形态上看,他们所研究的植物标本为 1/4 的卵形,黑到棕黑色,无光泽,更象牵牛子(黑丑)。百粒重 5.5~6.0 g,这也与文献<sup>[9]</sup>中牵牛子相吻合。

我们实验中所选用的天茄子是广西产的,收获后经过炮制得到的丁香茄种子。每个果实有种子四粒,种子大而平滑,为 1/4 的卵圆形,背拱,侧面平,白色,表面光滑有光泽(这两点与《中国植物志》<sup>[1]</sup>的叙述不一致,而与《中药志》<sup>[9]</sup>的叙述一致),质地坚硬。长 9 mm,宽 6~7 mm,厚为 5~6 mm,百粒重为 15±0.5 g。粉碎后,粉末味苦、微涩,有较重的油腥味。综合文献和我们的结果,我们认为 Charles 等人的种属鉴定结果是错误的,天茄子中的生物碱应该是中氮茛类生物碱。

需要指出的是,本文利用了(+ ) ESI-MS 技术帮助确定物质的结构,ESI-MS 的碎裂方式与 EI-MS 的结果不相同。如文献中报道的 ipalbidine 的碎片  $m/z$  229 215 160 145 和 70<sup>[4]</sup>。

致谢:天茄子由吉林大学刘辉老师提供,在结构解析方面得到了沈阳药科大学冯宝民博士的大力帮助。

参考文献:

- [1] 中国植物志编委会编. 中国植物志 [M]. 62(1). 北京: 中国科技出版社, 1982.
- [2] Guevara B Q, Rosalinda C, Solevilla Y B, *et al.* Preliminary phytochemical microbiological and pharmacological studies of *Calonyction muricatum* Linn. [J]. Acta Manilana Ser A Nat Appl Sci, 1978, 17: 20-35.
- [3] 顾景凯, 钟大放, 姜浩, 等. 用电喷雾离子阱质谱法分析生物样品中艾司唑仑及其主要代谢产物 [J]. 药物分析杂志, 1999, 19(3): 150-154.
- [4] 刘铸晋, 陆仁荣, 徐凤. 华佗豆生物碱间的相互转化 [J]. 化学学报, 1987, 45: 514-517.
- [5] Khalid I, Dan D D, Koulodo M G, *et al.* Nouveaux alcalides indoliziniques isolés de *Ipomea alba* [J]. Journal of natural products, 1987, 50(2): 152-156.
- [6] Dawidar A M, Winternitz F. Structure of ipomine, new alkaloid from *Ipomea muricata* Jacq [J]. Tetrahedron, 1977, 33: 1733-1734.
- [7] Charles I, ABOU-CHAAR, GEURGE A. Digenis Alkaloid of an ipomea seed commonly known as kaladana in Pakistan [J]. Nature, 1966, 212: 218-219.
- [8] Charles I, ABOU-CHAAR, GEURGE A. Digenis alkaloid of an ipomea seed commonly known as kaladana in Pakistan [J]. Nature, 1970, 225: 664.
- [9] 中国医学科学院药物研究所等编. 中药志. 第三册 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 1984.

## 凤尾草根茎的化学成分研究

刘清飞<sup>1</sup>, 秦明珠<sup>2</sup>

(1. 广州中医药大学, 广东 广州 510405; 2. 南京中医药大学, 江苏 南京 210029)

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2002)02-0113-02

凤尾草 *Pteris multifida* Poir. 为蕨类植物。民间及临床用全草清热利湿、抗菌消炎、消肿止痛、凉血止血, 治疗痢疾、扁桃体炎、肝炎, 其根茎用于治疗糖尿病、抗肿瘤效佳。目前, 国内外报道凤尾草同属植物普遍含有贝壳杉烷(烯)化合物, 具有一定的抗肿瘤活性<sup>[1-5]</sup>, 而对凤尾草尚缺乏系统的研究。本课题借鉴国内外的研究, 利用现代先进的分析检测手段, 对凤尾草的化学成分进行系统研究, 为临床用药提供科学依据。

### 1 材料与仪器

原植物采自江苏省南京市紫金山, 由南京中医药大学大学生药室鉴定。

熔点用 Bu CHI Melting Point B-540 型仪器测定, 温度计未校正; 旋光度用 WZZ-1 自动指示旋光仪(上海光学仪器修理厂)测定; 紫外光谱用 SHIMADZU UV-VIS RECORDING SPECTROPHOTOMETER 测定; 红外光谱用岛津 W SZ-435 红外分光光度计测定; 核磁共振谱用 BRUKER ACF-300 仪器测定, TMS 为内标; 质谱使用 JMS-300 JEOL 型质谱仪测定。

化学试剂均为分析纯。β-谷甾醇标准品, 由本校中心实验室提供。

### 2 提取与分离

取凤尾草根茎, 洗净, 干燥, 粉碎过 40 目筛, 称取

收稿日期: 2001-06-25

基金项目: 江苏省教委自然科学基金资助项目(94059)

作者简介: 刘清飞(1971-), 男, 博士研究生, 研究方向为中药有效成分、中药新剂型与新技术研究

3 kg,用 5 倍量 95% 乙醇回流提取 3 次,每次 3 h,回收乙醇,减压浓缩至无醇味,用硅藻土适量拌匀,减压干燥( $< 80^{\circ}\text{C}$ ),用石油醚回流至无色,挥去药渣中石油醚,用乙酸乙酯回流提取至乙酸乙酯无色,回收乙酸乙酯,减压干燥,称重为 27 g。硅胶(150 目)柱层析,干法装柱( $\phi 6\text{ cm}$ ),硅胶 750 g,为样品量的 27.7 倍。石油醚-乙酸乙酯(100:0 100:2 100:4……0:100)为流动相进行洗脱,分段收集,每份 500 mL。TLC 追踪观察,10% 硫酸乙醇溶液、5% 香草醛硫酸溶液为显色剂。依次得到晶 I ~ 晶 IV。

### 3 鉴定

晶 I: 无色细针晶, mp  $130^{\circ}\text{C} \sim 132^{\circ}\text{C}$ 。易溶于石油醚、乙醚、氯仿,微溶于乙醇、甲醇。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。与  $\beta$ -谷甾醇标准品混合熔点不下降, Rf 值与  $\beta$ -谷甾醇标准品相同。IR 光谱与  $\beta$ -谷甾醇标准品一致。故认为化合物晶 I 为  $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)。

晶 II: 无色针晶, mp  $205.1^{\circ}\text{C} \sim 206.7^{\circ}\text{C}$ 。 $[\alpha]_D^{25}:-36^{\circ}$ (c, 0.02, MeOH)。据 UV  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{CNMR}$  结合  $^{13}\text{C}-^1\text{HCO SY}$  谱,参照已知文献<sup>[6~10]</sup>,晶 II 为已知化合物  $\beta$ , 15 $\alpha$ -二羟基-( $-$ )-16-贝壳杉烯( $\beta$ , 15 $\alpha$ -dihydroxy-( $-$ )-kaur-16-ene)。

晶 III: 无色针晶, mp  $187.3^{\circ}\text{C} \sim 188.2^{\circ}\text{C}$ 。 $[\alpha]_D^{20}:-34^{\circ}$ (c, 0.02, MeOH)。据 UV  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{CNMR}$  结合  $^{13}\text{C}-^1\text{HCO SY}$  谱,参照已知文献<sup>[6,11]</sup>,晶 III 为已知化合物  $\beta$ ,  $\beta$ , 15 $\alpha$ -二羟基-( $-$ )-16-贝壳杉烯( $\beta$ ,  $\beta$ , 15 $\alpha$ -trihydroxy-( $-$ )-kaur-16-ene)。

晶 IV: 无色针晶, Molish 反应呈阳性。mp  $258.6^{\circ}\text{C} \sim 260.2^{\circ}\text{C}$ 。UV  $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$  nm (log  $\epsilon$ ): 202.180 (0.318)。EI-MS(70 eV) m/z 450 (M - H<sub>2</sub>O), 432 (M - 2H<sub>2</sub>O), 288 (M - glu), 273 (M - glu - CH<sub>3</sub>), 271 (基峰, M+ H - H<sub>2</sub>O - glu), 270 (M - H<sub>2</sub>O - glu), 256 (M+ H - H<sub>2</sub>O - glu - CH<sub>3</sub>), 255 (M - glu - H<sub>2</sub>O - CH<sub>3</sub>)。  $^1\text{HNM R}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  0.80 (3H, s, 18-CH<sub>3</sub>), 0.88 (3H, s, 19-CH<sub>3</sub>), 1.00 (3H, s, 20-CH<sub>3</sub>), 1.22 (3H, s, 17-CH<sub>3</sub>), 3.86 (1H, tt, J= 12 Hz, 2CH), 4.20 (1H, d, J= 7.8 Hz, glu-1-CH), 2.87 (1H, dd, J= 4.2 Hz, glu-2-CH), 3.13 (1H, dd, glu-3-CH), 3.02 (1H, dd, glu-4-CH)。 <sup>13</sup>

CNMR (75 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  101.39 (glu-C-1), 77.00 (glu-C-3), 76.94 (C-16), 76.74 (glu-C-5), 73.68 (glu-C-2), 71.58 (C-2), 70.33 (glu-C-4), 61.30 (glu-C-6)。DEPT: 26 个碳,其中伯碳 4 个,仲碳 9 个,叔碳 9 个,季碳 4 个。由以上推断,结合文献报道<sup>[9,10]</sup>,晶 IV 为已知化合物: 16-羟基-贝壳杉烷-2- $\beta$ -D-葡萄糖苷 (16-hydroxy-kaurane-2- $\beta$ -D-glucoside),即大叶凤尾苷 B (creticoside B)。

### 4 小结

本课题首次从凤尾草根茎中分离提取到多个化合物,鉴定出其中 4 个。除  $\beta$ -谷甾醇外,其他 3 个为四环二萜贝壳杉烷(烯)类化合物,均为首次从凤尾草根茎中分离到,其中晶 II 为已知抗肿瘤活性成分。凤尾草在我国各地均有分布,经济蕴藏量大,民间与临床广泛应用,具有一定的开发利用价值。

致谢: 南京中医药大学阚毓铭教授。

### 参考文献:

- [1] Wordenbag H J, Lutke L R, Bos R, *et al.* Isolation of two cytotoxic diterpenes from the fern *Pteris multifida* [J]. Z Naturforsch, 1996, 51(9-10): 635-638.
- [2] 张晓,崔燎,田中信寿,等.半边旗有效成分及抗肿瘤活性研究[J].中国药学杂志,1997,32(1): 37-38.
- [3] 崔燎,张晓,梁念慈,等.一种新二萜类化合物的体外抗肿瘤研究[J].中药药理学通报,1998,14(1): 50-51.
- [4] 何承伟,梁念慈,莫丽儿,等.半边旗抗肿瘤有效成分 6F 对 HL-60 细胞周期的影响及体外增效作用[J].癌症,1998,17(3): 191-193.
- [5] 李金华,梁念慈,莫丽儿,等.半边旗 5 种成分体外细胞毒活性比较及构效关系分析[J].药学报,1998,33(9): 641-644.
- [6] Lindsay H, Briggs B F, Cain R C C, *et al.* Diterpenes Part 7. Kaurene [J]. J Chem Soc (C), 1963 1345-1349.
- [7] Barnes M F, Macmillan J. The garrifoline-cau-uchichicine rearrangement: a study of the mechanism in the ( $-$ )-kaurenols [J]. J Chem Soc (C), 1967: 361-363.
- [8] Piozzi F, Hjello T, Spino V, *et al.* The structure and stereochemistry of atractyligenin [J]. Tetrahedron, 1966 515-518.
- [9] 村上孝夫,前桥,田中信寿,等. Chemical and chemotaxonomical studies on filices. 药学杂志,1985,105(7): 640-648.
- [10] Nobutoshi T, Kayoko N, Takao M, *et al.* Chemische Untersuchungen der inhaltsstoffe von pteris plumbacea christ [J]. Chem Pharm Bull, 1978,26(10): 3260-3264.
- [11] Takao M, Toshiko S, Mutsuto T, *et al.* Chemische untersuchungender inhaltsstoffe von *Pteris cretica* L. [J]. Chem Pharm Bull, 1974,22(7): 1686-1689.

## 敬告读者

《中草药》杂志编辑部尚存部分过刊合订本,包括:1974-1975 年,1976 年,1979 年,1985~1994 年(80 元/年);1995~1997 年(110 元/年);1998 年(120 元);1999 年(135 元);2000 年(180 元);2001 年(200 元);1996 年增刊(50 元);1997 年增刊(45 元);1998 年增刊(55 元);1999 年增刊(70 元);2000 年增刊(70 元);2001 年增刊(70 元)。欢迎来函来电订购,电话:022-27474913;022-23006821(传真)。