

大萼香茶菜化学成分研究[△]

江西中医学院药学系(南昌, 330006) 高幼衡* 朱英 万振先
中国医学科学院药物研究所 李广义 吴顺华
江西南昌桑海制药厂 余开夫 刘国生

摘要 从江西省宜丰县产的大萼香茶菜的干燥嫩枝和叶中分得6种成分,3个为二萜成分即: excisanin A (I)、excisanin B (II) 和 rabdoloxin B (III); 另外3个分别为乌苏酸、棕榈酸和 β -谷甾醇。

关键词 大萼香茶菜 二萜

大萼香茶菜 *Rabdosia macrocalyx* (Dunn) Hara 系唇形科香茶菜属植物, 民间多作为清热解毒、抗菌消炎药使用。文献^[1~4]报道已从该植物中分得多个化合物。为了进一步寻找其有效活性成分, 我们对江西省宜丰县产的大萼香茶菜进行了化学研究, 从其干燥嫩枝和叶中分得6种成分, 其中3个为二萜成分即: excisanin A (I)、excisanin B (II) 和 rabdoloxin B (III), 另外3个分别为乌苏酸、棕榈酸和 β -谷甾醇。化合物 I~III 为首次从该种植物中分得, 其化学结构式见图。

1 材料与仪器

熔点用 Boetius 熔点测定仪测定(温度未校正); 红外光谱仪为 Perkin-Elmer (683型); 核磁共振仪为 Am-500, TMS 为内标; 质谱仪为 MS-50型; 紫外光谱仪为 ZAB-2F型; 薄层用硅胶 GF₂₅₄ 由青岛海洋化工厂生产, 显色剂为5%硫酸乙醇溶液; 柱层用硅胶(100~200目)由青岛海洋化工厂生产。

2 提取和分离

3kg 大萼香茶菜干燥嫩枝及叶粗粉, 95%乙醇冷浸2次, 浸提液加活性炭脱色, 过滤。滤液浓缩, 得浸膏物(150g)后转溶于乙酸乙酯, 除去不溶物, 浓缩乙酸乙酯溶液至适量体积放置, 有结晶物析出, 经甲醇重结晶得 excisanin A (I) 1.5g。母液浓缩至棕色膏状物26g, 经硅胶柱层析, 以氯仿, 氯仿-丙酮(9:1; 8:2; 7:3)依次洗脱。氯仿洗脱部分得 β -谷甾醇、棕榈酸和乌苏酸; 氯仿-丙酮(9:1)部分得 excisanin B (II, 200mg); (8:2)部分得 excisanin A (I, 2.5g); (7:3)部分得 rabdoloxin B (III, 20mg)。

3 鉴定

晶 I: 白色针晶 (MeOH), mp 261~264°C, C₂₀H₃₀O₅。UV_{max}^{EIOH} nm; 232 (ε 5360)。IR_v cm^{-1} : 3400 (OH), 1715 (共轭五元环酮), 1650 (C=CH₂)。EI-MS m/z: 322[M⁺-H₂O], 314[M⁺-2H₂O], 296, 281, 271, 255, 240, 149。¹H NMR (C₅D₅N) δ : 0.83 (3H, s, C₁₈-Me), 0.85 (3H, s, C₁₉-Me), 1.87 (3H, s, C₂₀-Me),

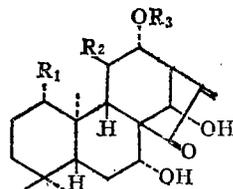


图 化合物 I~III 的化学结构式

- I R₁ = OH, R₂, R₃ = H
II R₁ = OH, R₂ = H, R₃ = Ac
III R₁, R₃ = H, R₂ = OH

*Address: Gao Youheng, Department of Pharmacy, Jiangxi College of TCM, Nanchang

[△]江西省自然科学基金资助项目

3.45 (1H, dd, J = 4.3, 10.5 Hz, C₁-βH), 3.61 (1H, br, s, C₁₃-H), 3.92 (1H, d, J = 16 Hz, C₁₁-αH), 4.36 (1H, t, J = 4.2 Hz, C₁₂-βH), 4.82 (1H, dd, J = 5.6, 10.5 Hz, C₇-βH), 5.36, 6.27 (各1H, br, s, C₁₇-2H), 5.92 (1H, s, C₁₄-αH)。¹³C-NMR数据见表。以上数据与文献报道的excisanin A一致^[5]。

晶Ⅱ：白色结晶 (Me₂CO), mp 239~241°C, C₂₂H₃₂O₆, UV λ_{max}^{EtOH} nm: 230 (ε 7800)

IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3415 (OH), 1720, 1250 (-O-C≡C_{CH₃}), 1710 (共轭五元环酮), 1645 (C=CH₂)。EI-MSm/z: 332[M⁺-HOAc], 314[M⁺-HOAc-H₂O], 296, 281, 240, 190。¹H NMR (CDCl₃) δ: 0.87 (3H, s, C₁₈-Me), 0.91 (3H, s, C₁₉-Me), 1.28 (3H, s, C₂₀-Me), 2.09 (3H, s, C₁₂-OAc), 3.22 (1H, dd, J = 5, 10.5 Hz, C₁-H), 3.12 (1H, d, J = 16.5 Hz, C₁₁-H), 3.18 (1H, d, J = 4 Hz, C₁₃-H), 4.38 (1H, dd, J = 4.5, 12.5 Hz, C₇-H), 4.97 (1H, t, J = 4 Hz, C₁₂-H), 5.12, 6.20 (各1H, s, C₁₇-2H), 5.52 (1H, s, C₁₄-H)。¹³C-NMR数据见表。以上数据均与文献报道的excisanin B一致^[5]。

晶Ⅲ：白色针晶 (Me₂CO), mp 281~284°C, C₂₀H₃₀O₅。UV λ_{max}^{EtOH} nm: 237 (ε 5100)。

IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3400~3300 (OH), 1720 (共轭五元环酮), 1655 (C=CH₂)。EI-MSm/z: 350[M⁺], 332[M-H₂O], 314[M⁺-2H₂O]。¹H NMR (C₅D₅N) δ: 0.82 (3H, s, C₁₈-Me), 0.83 (3H, s, C₁₉-Me), 1.61 (3H, s, C₂₀-Me), 1.07 (1H, d, J = 12 Hz, C₅-H), 2.25 (1H, dd, J = 4, 12.5 Hz, C₈-αH), 2.11 (1H, br, s, C₉-H), 3.76 (1H, d, J = 4 Hz, C₁₃-H), 4.44 (1H, s, C₁₁-H), 4.74 (1H, d, J = 4 Hz, C₁₂-βH), 5.00 (1H, dd, J = 4.4, 12.7 Hz, C₇-βH), 5.50, 6.40 (各1H, s, C₁₇-2H), 6.02 (1H, s, C₁₄-H)。¹³C NMR数据见表。以上数据均与文献报道的rabdoloxin B一致^[6]。

乌苏酸：白色结晶 (EtOH), mp 285~289°C, C₃₀H₄₈O₃, IR谱与标准品图谱一致混合熔点不降, 确证为乌苏酸。

棕榈酸：白色结晶 (EtOH), mp 58~61°C, C₁₈H₃₂O₂ IR谱与标准品图谱一致, 混合熔点不下降, 确证为棕榈酸。

表 化合物 I~III 的 ¹³C NMR 数据 (δ)

C	I**	II***	III**
1	80.89 (b)	80.39 (e)	39.48 (t)
2	30.29 (t)	29.96 (t)	18.72 (t)
3	39.94 (t)	39.13 (t)	41.77 (t)
4	33.24 (s)	33.18 (s)	33.44 (s)
5	51.94 (d)	51.72 (d)	53.21 (d)
6	29.62 (t)	27.76 (t)	29.97 (d)
7	73.09 (d)	74.94 (d)	74.85 (t)
8	62.80 (s)	61.60 (s)	60.20 (s)
9	58.77 (d)	55.69 (d)	67.66 (d)
10	44.60 (s)	42.00 (s)	39.00 (s)
11	28.66 (t)	24.90 (t)	71.06 (d)
12	71.66 (d)	74.05 (d)	79.24 (d)
13	55.92 (d)	50.48 (d)	54.76 (b)
14	74.79 (d)	70.97 (d)	71.74 (d)
15	209.80 (s)	208.50 (s)	208.00 (s)
16	148.70 (s)	142.80 (s)	148.00 (s)
17	116.30 (t)	120.80 (t)	115.90 (t)
18	33.22 (q)	32.18 (q)	33.44 (q)
19	21.56 (q)	21.26 (q)	22.94 (q)
20	13.73 (q)	12.17 (q)	17.37 (q)
OCOMe		21.45 (q)	
OCOMe		170.50 (s)	

*¹³C-NMR 光谱
CDCl₃ 中测定

**在 C₅D₅N 中测定

致谢：原植物由本院赖学文讲师采集, 中国科学院昆明植物研究所李锡文教授鉴定, 邹逸根同志参加部分工作, 中国医学科学院药物研究所仪器分析室测试光谱。

(下转第248页)

表 丁公藤注射液中的东莨菪内脂含量测定结果

编号	厂家	批号	含量($\mu\text{g}/\text{ml}$)	CV%	n
1	广西钦州制药厂	910419	1050	0.0	4
2	同上	910420	970	1.3	4
3	同上	910421	1130	3.2	4
4	同上	910423	800	3.5	4
5	同上	910424	1120	2.0	4
6	同上	910426	1020	2.1	4
7	同上	910927	1330	0.7	4
8	同上	910002	1110	0.0	4
9	同上	911004	1320	0.0	4
10	同上	911005	1220	3.8	4
11	江苏武进制药厂	910613	2030	4.1	4
12	同上	910614	1580	0.5	4
13	江苏盱眙制药厂	910514	0.0	0.0	4

量限度不得低于 $900\mu\text{g}/\text{ml}$ ($P=0.01$, $n=12$, $CV=26.38\%$) 为宜。

9.3 本次测定中, 发现有的厂家的产品在本实验条件下, 未能检出东莨菪内酯的存在, 提示该厂家所用的原药材可能有误, 或生产工艺技术掌握不当所致。这表明, 将东莨菪内酯作为丁公藤注射液中的质量控制指标是必要的、合理的。

9.4 每次重新开机测定, 均需用东莨菪内酯对照品溶液 ($80\mu\text{g}/\text{ml}$) 重新测定校正因子, 以保证测定的准确性。

9.5 本实验采用改进单纯形法计算机动态调优, 能快速、准确地找到最佳的流动相条件, 减少人工寻找流动相最佳条件的盲目性。

参 考 文 献

- 1 中国人民解放军五一五部队医院, 等. 中华医学杂志, 1975, 55(9): 630
 - 2 叶惠珍, 等. 中草药, 1981, 12(5): 5
 - 3 中国医学科学院药物研究所药用植物研究室. 植物学报, 1977, 19(4): 259
 - 4 郑宏业. 药检工作通讯, 1979, 9(6): 292
 - 5 Morozova E V, et al. Metody Sourem Biokhim, 1975, 105: 7
 - 6 陈瑞华, 等. 中日天然药物学术讨论会论文集. 北京: 1984 20
 - 7 Morzora E V, et al. Prikl Biokhim Mikrobiol, 1974, 10(3): 477
 - 8 Winkler B C, et al. J. Chromatog, 1968, 35: 570
- (1993-02-21收稿)

(上接第233页)

参 考 文 献

- 1 程培元, 等. 药学报, 1984, 19(8): 593
 - 2 王先荣, 等. 植物学报, 1984, 26(4): 425
 - 3 王先荣, 等. 植物学报, 1985, 27(3): 285
 - 4 王先荣, 等. 植物学报, 1986, 28(4): 415
 - 5 Handong S, et al. Chemistry Letters, 1981, (6): 753
 - 6 Handong S, et al. Phytochemistry, 1991, 30(2): 603
- (1993-03-03收稿)

安徽省高校科技函授部中医函授大专班面向全国招生

本部经安徽省教委批准面向全国招生。选用《全国高等中医院校函授教材》，开设十二门中医课程，与高等教育中医自学考试紧密相配合，由专家

教授全面辅导和教学。凡具有高中语文程度者均可报名，附邮3元至合肥市望江西路6-008信箱中医函大，邮编230022，简章备索。

ABSTRACTS OF ORIGINAL ARTICLES

Iridoids from Fountain Butterflybush (*Buddleja alternifolia*)

Li Chong, Zhang Chengzhong, and Yao Hua

Three iridoids were isolated from the aerial parts of *Buddleja alternifolia* Maxim. Their structures were identified by chemical reactions and spectral analysis. They were 6-O-cinnamoylcatalpol (I), specioside (II) and 6-O-cis-p-coumaroylcatalpol (III). III was discovered from nature for the first time.

(Original article on page 227)

Studies on the Chemical Constituents of the Pilose Antler of Red

Deer (*Cervus elaphus*)

Yang Xiuwei and Bai Yunpeng

Sixteen compounds have been isolated from ethanol extract of the pilose antler of *Cervus elaphus* Linnaeus. On the basis of chemical evidence and spectral data, they were identified as cholesteryl myristate (I), cholesteryl oleate (II), cholesteryl palmitate (III), cholesteryl stearate (IV), cholesterol (V), cholest-5-en-3 β -ol-7-one (VI), cholest-5-en-3 β , 7 α -diol (VII), cholest-5-en-3 β , 7 β -diol (VIII), uracil (IX), hypoxanthine (X), creatinine (XI), nicotinic acid (XII), urea (XIII), p-hydroxybenzaldehyde (XIV), p-hydroxybenzoic acid (XV) and uridine (XVI).

(Original article on page 229)

Studies on the Chemical Constituents of Largesepal

Rabdosia (*Rabdosia macrocalyx*)

Gao Youheng, Li Guangyi, Yu Kaifu, et al

Six compounds were isolated from the dried leaves and tender branches of *Rabdosia macrocalyx* (Dunn) Hara. Their structures were identified as excisanin A, excisanin B, rabdoloxin B, ursolic acid, β -sitosterol and palmitic acid.

(Original article on page 232)

Lignans Contents of *Kadsura* (*Kadsura*) Medicinal Plants

Chen Daofeng, Weng Qiang and Shi Dawen

Total lignans in the stems and roots of 8 species of *Kadsura* were determined by colorimetric method. The recoveries of interiorin, reference compound added to *K. heteroclita* and *K. interior* were 96.7% and 97.9% respectively. Total lignans contents of *kadsura* medicinal plants vary with species, medicinal parts and sex. Higher lignans contents were found in the root and the female plants. The highest and the lowest were 4.926% in the root of *K. lancilimba* and 0.34% in the stems of *K. angustifolia* respectively.

(Original article on page 238)