

中药狗脊化学成分的研究

沈阳药科大学(110015) 原 忠 苏世文 江泽荣 王玉洁

金毛狗 *Cibotium barometz* (L.) J. Sm. 广泛分布于长江以南各省,其根茎为历代较常用的中药,中医称之为狗脊或金毛狗脊,用于补肝肾、壮腰膝、祛风湿、止痛。文献^[1]报道从其地上部分,分得4种蕨素类(pterodin)的物质,但其根茎(即狗脊)的化学成分未见报道,为此对狗脊进行了化学成分的研究。生狗脊片经氯仿-乙醇混合溶剂提取,硅胶柱层析分离,得到6个化合物,根据理化常数和光谱数据进行了鉴定,均为首次从该植物中发现。

1 提取和分离

生狗脊片 15kg(购于沈阳药材站,产地福建省),以氯仿-乙醇(2:1)回流提取,浸膏悬浮于水中,用氯仿萃取,得氯仿层(浸膏重 0.05kg)和水层(浸膏重 0.11kg),经硅胶反复柱层析,从氯仿层分得化合物 I~N,从水层分得化合物 V~VI。

2 鉴定

I: 白色粉末, mp139~140°C (MeOH 重结晶), 经与β-谷甾醇标准品共 TLC, R_f 值一致, IR 光谱与β-谷甾醇标准光谱一致, 混合熔点不下降, 故得确证。

II: 白色粉末, mp59~60°C (MeOH 重结晶), EIMS 给出分子离子峰 284m/z, 其 IR 和¹HNMR 与硬脂酸的标准光谱对照均一致, 故得确证。

III: 无色透明树脂状固体(氯仿-乙酸乙酯重结晶), L-B 反应及 Molish 反应均呈现阳性。¹HNMR (250 MHz, CDCl₃) δ: 5.3 (1H, m), 4.34 (1H, d, 8Hz), 3.4~3.7 (m), 0.79~2.31 (多质子), 0.67 (3H, s, Me), 0.75 (3H, s, Me)。¹³CNMR-DEPT 谱数据经与β-谷甾醇及甲基β-D-葡萄糖甙的标准碳谱数据相比较, 归属如下: δ173.9 (-COO-, C_{1'}), 140.4 (C₅), 122.0 (C₆), 102.0 (C_{1'}), 79.8 (C₃), 76.5 (C_{3'}), 73.6 (C_{5'}), 73.2 (C_{2'}), 70.6 (C_{4'}), 63.8 (C_{6'}), 56.7 (C₁₄), 56.2 (C₁₇), 50.1 (C₉), 45.8 (C₂₄), 42.3 (C₁₃), 39.8 (C₁₂), 38.9 (C₄), 37.3 (C₁), 36.6 (C₁₀), 36.1 (C₂₀), 34.3 (C_{2'}), 33.9 (C₂₂), 31.9 (C₇, C₈), 29.8 (-CH₂-), 29.4 (C₂, -CH₂-), 29.1 (C₂₅), 28.2 (C₁₆), 26.3 (C₂₃), 24.3 (C₁₅), 23.1 (C₂₈), 22.7 (-CH₂-), 21.1 (C₁₁), 19.9 (C₂₆), 19.4 (C₁₉), 19.1 (C₂₇), 18.8 (C₂₁),

14.1 (Me), 11.9 (C₂₉, C₁₈)。故确定该化合物为β-谷甾醇-3-O-(6'-正 n 酰氧基)-β-D-葡萄糖甙(n 数从光谱中不能确定)。该类型化合物国外已有报道^[2,3], 经与文献^[3]所报道的光谱数据对照, 结果一致。

化合物 III 的碱水解: 在 3ml 1mol/L KOH-MeOH 溶液中, 加入该化合物 3mg, 回流 1h, 挥散溶剂, 加 2ml 水振荡溶解, 真空抽滤; 母液以 5% HCl 溶液酸化, 乙醚萃取, 所得乙醚液与 14% BF₃-MeOH 溶液 1ml, 60°C 水浴下酯化 5min, 经 GC 定性分析, 与正十六烷酸甲酯保留时间一致。因此确定化合物 III 为β-谷甾醇-3-O-(6'-正十六酰氧基)-β-D-葡萄糖甙。

化合物 IV: 白色粉末。mp300°C 以上(甲醇重结晶), L-B 反应及 Molish 反应均呈现阳性, 其 IR 及 MS 数据与文献^[4]所报道的胡萝卜甙光谱数据一致; 经稀盐酸水解后, 得白色结晶, TLC 及 PC 对照检查约与β-谷甾醇标准品的 R_f 值一致, 水解液与β-D-葡萄糖标准品共 TLC 及 PC 对照检查, 证明糖为β-D-葡萄糖, 故鉴定该化合物为β-谷甾醇-β-D-葡萄糖甙, 即胡萝卜甙。

化合物 V: 无色针状结晶, mp199~201°C (乙醚重结晶), FeCl₃ 显色为青绿色, 溴酚蓝反应呈阳性, 经与原儿茶酸的标准¹HNMR, MS 对照均一致, 故确定为原儿茶酸。

化合物 VI: 淡黄色方晶, mp194~195°C (甲醇重结晶), FeCl₃ 显墨绿色, 溴酚蓝反应呈阳性, 经与咖啡酸的标准¹HNMR, MS 对照均一致, 故确定为咖啡酸。

致谢: 本校李锐教授曾提出宝贵意见, 化工部感光研究所和辽宁省分析测试中心代测光谱。

参 考 文 献

- 1 Murakami T, et al. Phytochemistry, 1980, 19: 1743
- 2 Sakakibara J, et al. Phytochemistry, 1983, 22(11): 2553
- 3 森重英明, 他. 生药学杂志(日), 1983, 37(1): 46
- 4 冯孝章. 化学学报, 1979, 37(3): 175

(1994-05-16 收稿)