

垂穗石松的化学成分研究

厦门中药厂(361009) 张娟娟*
 厦门中心血站 郭志坚
 上海医科大学药学院 潘德济 蔡雄

摘要 从垂穗石松 *Palhinhea cernua* 中分得 6 个化合物, 经理化常数测定和光谱分析鉴定 I 为羟基垂石松碱, II 为千层塔萜烯二醇, III 为 21-表千层塔萜三醇, IV 为垂石松酸甲, V 为伸筋草萜三醇, VI 为 16-氧代伸筋草萜三醇。

关键词 垂穗石松 羟基垂石松碱 千层塔萜烯二醇 垂石松酸甲 伸筋草萜三醇 伸筋草

垂穗石松 *Palhinhea cernua* Lina. 原为石松科石松属植物, 现根据 Franco et. Vasc 的分类应属灯笼草属 *Palhinhaea* 植物。在我国作为伸筋草入药, 具有舒筋活血、祛血通络的作用, 用于治疗风湿性关节炎、四肢麻木、月经不调等症。主要分布于浙江、福建、台湾及华南、西南地区。目前国内外对垂穗石松的化学成分研究不多, 我们对垂穗石松的化学成分进行了系统的分离鉴定, 从中分得 7 个化合物, 其中 I ~ VI 化合物根据其理化常数、光谱分析以及与标准品对照, 它们分别被确定为 I 为羟基垂石松碱 (lycocernuine)^(1,2), II 为千层塔萜烯二醇 (serratenediol), III 为

21-表千层塔萜三醇 (21-episerratriol), IV 为垂石松酸甲 (lycernuic acid A), V 为伸筋草萜三醇 (lycoclavanol), VI 为 16-氧代伸筋草萜三醇 (16-oxo-lycoclavanol)^(3,4), 化合物 VII 的结构尚在研究中。

化合物 I 为无色结晶, mp 225.5°C ~ 227°C, 分子式为 C₁₆H₂₆N₂O₂ (M⁺ 278), IR_{v_{max}}^{KBr} cm⁻¹: 3396 (-OH), 1612 (C=N), 1415 (-CH₂CO-), MS 的主要碎片离子峰 m/z: 277 (M⁺ - 1), 249 (M⁺ - 29), 233 (M⁺ - 45), 220 (M⁺ - 58) 和 219 (M⁺ - 59) 为典型的 cernuine 型裂解方式, 其裂解过程见图 1, 与文献⁽²⁾报道的羟基垂石松碱为同一物。

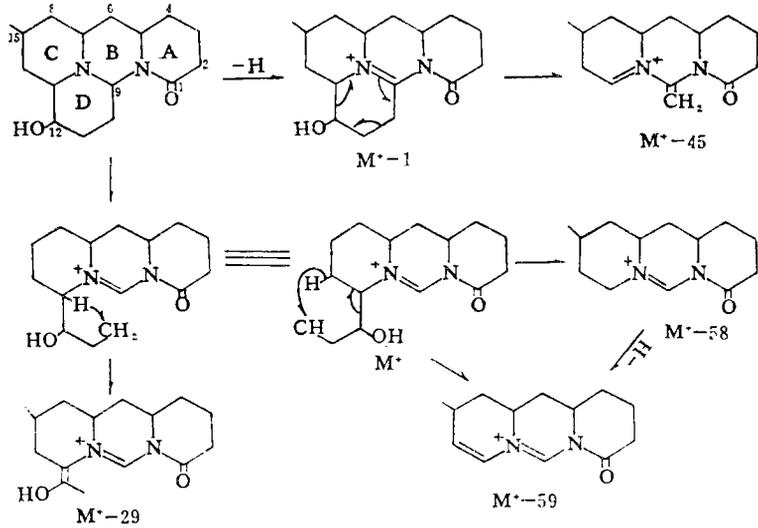


图 1 化合物 I 的 MS 裂解方式

* Address: Zhang Juanjuan, Xiamen Factory of Chinese Materia Medica, Xiamen

1 仪器与材料

Kofler 显微熔点仪(未校正);PE-783 型红外光谱仪;JMS-D-300 S 型质谱仪;青岛海洋化工厂硅胶 G 及上海警后天山化工厂进口分装的 Al_2O_3 (中性), 低压柱层析用青岛海洋化工厂生产的硅胶 H(10~40 μ) 和上海化学试剂厂生产的层析用硅胶(200~300 目)及层析用 Al_2O_3 (中性)。

实验所用植物采自福建南平地区。

2 提取和分离

垂穗石松 5 kg, 用乙醇渗漉提取, 得醇浸膏 1059 g, 浸膏用 1% HCl 提取, 提取液用氨水碱化至 pH=9, 用氯仿萃取, 分得氯仿层用水洗至中性后, 浓缩, 得生物碱浸膏, 此浸膏 1% HCl 提取, 氨水碱化后用氯仿萃取纯化, 得生物碱部分 3.04 g, 加 Al_2O_3 近 40 g, 用氯仿混合湿法装柱, 依次用氯仿, 氯仿-丙酮(4:1), 氯仿-丙酮(2:1)洗脱。氯仿洗脱部分得到化合物 I, 用甲醇重结晶, 得 20 mg。

1% HCl 提取后的残渣, 分别用石油醚、乙醚、乙酸乙酯、丙酮提取, 在乙醚提取物中, 经硅胶柱层析, 以氯仿-丙酮梯度洗脱, 在氯仿洗脱流分中得化合物 II 约 3 mg, 在氯仿-丙酮(10:1)洗脱流分中得化合物 III 约 14 mg, 化合物 IV 约 15 mg, 在氯仿-丙酮(4:1)洗脱流分中得化合物 V 4 mg, 化合物 VI 3 mg。

3 鉴定

化合物 I: 无色柱晶, mp 225.5 C~227 C, 分子式 $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$, IR、MS 光谱数据均与文献^[2]报道的羟基石松碱一致。

化合物 II: 无色针晶, mp 292 C~294 C, 与玉柏石松中分得的千层塔萜烯二醇^[3]对照, 其 IR、mp, 共 TLC Rf 值一致。

化合物 III: 无色针晶, mp 333 C~335 C, 乙酰化物的 mp 236 C~238 C, 与从玉柏石松中分得的 21-表千层塔萜三醇标准品^[3]对照, 其 IR、mp, 共 TLC Rf 值一致。

化合物 IV: 无定形固体, mp 348 C~350 C, 与从玉柏石松中分得的垂石松酸甲标准品^[3]对照, 其 IR、mp、TLC Rf 值一致。

化合物 V: 无色针晶, mp 326 C~328 C, 与从玉柏石松中分得的伸筋草萜三醇标准品对照^[3], 其 IR、mp, 共 TLC Rf 值一致。

化合物 VI: 无色片晶, mp > 300 C(分解), 与从玉柏石松中分得的 16-氧代伸筋草萜三醇标准品对照^[3]完全一致。

致谢: 生药由上海医科大学生药学教研室戴克敏教授提供, MS、IR、UV 由上海医科大学中心实验室测定。

参考文献

- 1 栾新慧, 等. 上海医科大学学报, 1986, 21(5): 386
- 2 Ayer W A, et al. Tetrahedron Letters, 1964, 32: 2201
- 3 蔡雄. 上海医科大学硕士研究生论文. 1988.
- 4 Haruo S, et al. Agric Biol Chem, 1988, 52: 1797

(1996-02-26 收稿)

1996-05-14 修回)

落地生根叶的化学成分研究

上海医科大学附属中山医院(200032)
福建漳州市药物研究所

苗抗立 张建中 吴伟洁*
唐志杰

落地生根 *Bryophyllum pinnatum* (Lf) Oken 是景天科植物落地生根的全草或根, 多年生肉质草本,

全年可采, 具有凉血止痛, 解毒消肿等功效^[1]。其叶含直链烷类、直链烷醇类等^[2]。曾有报道落地生根具

* 上海医科大学药学院 96 届毕业生