

中药白附子的化学成分研究 (I)

中国医学科学院 药用植物研究所 (北京 100094) 陈雪松* 陈迪华 斯建勇
中国协和医科大学

摘要 中药白附子为天南星科梨头尖属植物独角莲 *Typhonium giganteum* Engl. 的干燥地下块茎,我们自其低极性部位分离并鉴定了 6 个化合物,分别为天师酸 (tianshic acid, I)、尿嘧啶 (uridine, II)、桂皮酸 (cinnamic acid, III)、棕榈酸 (palmitic acid, IV)、 β -谷甾醇 (β -sitosterol, V) 和 β -谷甾醇-3-O-葡萄糖苷 (β -sitosterol-3-O-glucoside, VI),其中天师酸、桂皮酸为本属植物中首次分得。

关键词 白附子 独角莲 天师酸

Studies on the Chemical Constituents of the Rhizome of *Typhonium giganteum* (I)

Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College (Beijing 100094) Chen Xuesong, Chen Dihua and Si Jianyong

Abstract Six compounds were isolated from the rhizome of *Typhonium giganteum* Engl., a Chinese medicine Baifuzi recorded in Chinese Pharmacopoeia (1995), which were collected in Yuxian County, Henan Province, China. Their chemical structures were elucidated as tianshic acid (I), uridine (II), cinnamic acid (III), palmitic acid (IV), β -sitosterol (V), β -sitosterol-3-O-glycoside (VI). Among them, tianshic acid and cinnamic acid were isolated from *Typhonium* genus for the first time.

Key words Baifuzi *Typhonium giganteum* Engl. tianshic acid

中药白附子(习称禹白附)为天南星科梨头尖属植物独角莲 *Typhonium giganteum* Engl. 干燥地下块茎,收载于我国 1995 版药典^[1]。药典中收载的白附子又分为生白附子和制白附子,两者毒性和用途均不完全相同,炮制白附子具有祛风痰,定惊搐,解毒散结止痛的功能,用于中风痰壅,偏正头痛,破伤风症。长期以来,由于地区用药习惯不同,在应用入药方面有些混乱,有人将此药与毛茛科植物黄花乌头 *Aconitum coreanum* (Levl) Rapaics 的干燥块茎(习称关白附)混用。然而,两者的植物来源,性味,功用主治及内含成分均完全不同。另外,虽然白附子收载于我国各版药典,但其化学成分的研究报道甚少。因此,研究其化学成分对寻找有效成分,从而制定中药材及其制剂的质量标准,进而合理指导临床用药具有现实意义。我们对炮制白附子的乙醇提取物进行了研究,自其低极性部位分离了 6 种成分,根据其理化性质及光谱特征分别鉴定为天师酸 (tianshic acid, I),尿嘧啶 (uridine, II),桂皮酸 (cinnamic acid, III),棕榈酸 (palmitic acid, IV), β -谷甾醇 (β -sitosterol, V), β -谷甾醇-3-O-葡萄糖苷 (β -

sitosterol-3-O-glucoside, VI)

1 仪器与试剂

熔点用 Fisher-Johns 型熔点测定仪测定(温度计未校正);红外光谱采用 KBr 压片,以 Perkin-Elmer 983 G 型红外光谱仪测定;核磁共振谱以 Bruker AM-500 型核磁共振仪测定, TMS 为内标; EIMS 用 Zabspec 型质谱仪测定。Sephadex-LH 20, 硅胶(柱层析)用 100~200 目(青岛海洋化工厂);有机溶剂氯仿,甲醇等(分析醇,北京化工厂)。生药材于 1999 年 8 月购于河南省禹县,经本所林寿全教授鉴定,留样于该馆。

2 提取与分离

取 20 kg 独角莲干燥的地下块茎,经粉碎后,分别用 95% 工业乙醇, 70% 工业乙醇各加热提取 3 次,经减压浓缩得浸膏 A 310 g, B 600 g。将 A 用柱层析梯度洗脱法分别以工业己烷、工业乙酸乙酯、95% 工业乙醇洗脱,分别得浸膏 I (75 g), II (10 g), III (201 g)。取 I (70 g) 拌以等份硅胶装一个 800 g 的硅胶柱,以石油醚-丙酮梯度洗脱,500 mL 为一流份,收集 44 个流份。其中 Fr9~12 经纯化得化合

* Address: Chen Xuesong, Institute of Medicinal Plant Development, Chinese Academy of Medical Sciences, Peking Union Medical College, Beijing
陈雪松,男,25岁,1997年毕业于华西医科大学药学院,现为中国协和医科大学博士生,研究方向为天然产物化学。

物V (300 mg), Fr21~24经 Sephadex-LH 20纯化得化合物III (5 mg), Fr5~8经硅胶柱层析,石油醚-丙酮 (95:5)洗脱得化合物IV (100 mg), Fr30~35经脱色处理得化合物VI (20 mg), Fr41~44经中压柱层析,氯仿-甲醇-水梯度洗脱,收集60个流份, Fr25~30得化合物I (70 mg), Fr40~45经重结晶得化合物II (10 mg)。

3 鉴定

化合物I: 白色粉末, mp 102℃~103℃, IR¹HNM R数据与文献^[2]中天师酸的数据完全一致, 同时与已知样品在多个系统中 TLC, Rf值一致, 混合熔点不下降, 故鉴定I 为天师酸。

化合物II: 淡黄色粉末, mp 244℃~245℃, IR¹H, ¹³CNMR数据与文献^[3]尿嘧啶的一致, 同时与已知样品在相同条件下 TLC (Rf值) 和 IR值一致, 故鉴定为尿嘧啶。

化合物III: 无色片晶, mp 131℃~132℃, IR EIMS数据与文献^[4]报道一致, 故鉴定III为桂皮酸。

化合物IV: 无色片晶, mp 53℃~54℃, 不溶于水, 但可溶于 NaHCO₃ 水溶液。EIMS m/z (%): 256 (M⁺, 21.3), 227 (4.2), 213 (16.3), 199 (5.1), 185 (11.3), 171 (11.6), 157 (11.7), 143 (6.8), 129 (33.3) 为典型连续丢失 CH₂ 的特征, 故推定此化合物为棕榈酸。

化合物V: 无色针晶, mp 137℃~138℃, 经与已知样品在相同条件下 TLC (Rf值) 和 IR谱均一致, 故推定V 为 β-谷甾醇。

化合物VI: 白色粉末, mp 282℃~283℃, 经与已知样品在相同条件下 TLC (Rf值) 和 IR谱均一致, 故推定VI 为 β-谷甾醇-3-O-葡萄糖苷。

参考文献

- 1 中华人民共和国药典(一部). 1995: 87
- 2 陈雪松, 陈迪华, 斯建勇, 等. 药学报, 2000, 35(3): 198
- 3 肖志艳. 中国协和医科大学硕士论文集. 北京. 1999: 28
- 4 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1985: 218

(1999-12-21收稿)

西洋参花蕾皂苷的分离与鉴定

白求恩医科大学(长春 130021) 唐纪琳* 李静 卫永弟

摘要 从西洋参花蕾分离并鉴定了5个化合物, 分别为人参皂苷-Rg₂, -Re, -Rb₃, 20(R)-人参皂苷-Rg₃和24(R)-拟人参皂苷-F₁₁, 皆为首次从西洋参花蕾中获得。

关键词 西洋参 西洋参花蕾 人参皂苷

西洋参 *Panax quinquefolium* L. 系五加科人参属植物, 为名贵药材, 治肺虚、久咳、失血、咽干、口渴、烦热劳倦^[1,2]。目前人们对西洋参进行了广泛的研究^[3], 但有关西洋参花蕾皂苷单体的分离和鉴定尚未见报道。我们首先从西洋参花蕾中分离并经光谱数据分析及理化常数测定鉴定出5种人参皂苷, 分别为人参皂苷-Rg₂, -Re, -Rb₃, 20(R)-人参皂苷-Rg₃和24(R)-拟人参皂苷-F₁₁。

1 仪器与材料

熔点用 Kofler 显微熔点仪测定, 未校正。红外光谱用 Nicolet 50DX-FT 型红外光谱仪测定。质谱用 VG-Quattro 质谱仪测定。核磁共振光谱用 Unity-400 型核磁共振仪测定。层析用硅胶为青岛海洋化工厂产品。D₄₀₂₀ 型大孔树脂为南开大学化工厂产品,

试剂均为分析纯。

西洋参花蕾采自吉林省通化县, 由通化师范学院中药教研室主任于俊林副教授鉴定原植物。

2 提取与分离

称取干燥西洋参花蕾 650 g, 用 70% 乙醇加热回流 3 h, 提取 3 次, 合并乙醇液, 回收乙醇, 再加水稀释后过大孔吸附树脂, 水洗至无糖。以 40%, 60%, 80%, 95% 乙醇洗脱, 回收乙醇。再用甲醇-丙酮精制, 共得总皂苷 51 g。用硅胶干法装柱, 样品加少量甲醇溶解同时拌少量硅胶, 挥散溶剂后加于柱上。取 80% 乙醇部分皂苷, 经硅胶柱层析, 以洗脱剂 (I): CHCl₃-MeOH-AcOEt-H₂O (2:2:4:1 下层) 洗脱得到 I; 取 60% 乙醇部分皂苷经硅胶柱层析, 以洗脱剂 (I) 洗脱得到化合物 II, III 和 IV。取

* Address: Tang Jilin, Berhune University of Medical Sciences, Changchun
唐纪琳 硕士, 1999年毕业于白求恩医科大学药物化学专业。