地锦草化学成分的研究

柳润辉,王汉波,孔令义*

(中国药科大学,江苏 南京 210038)

摘要:目的 研究地锦草的化学成分。方法 采用硅胶柱层析分离和 Sephadex LH-20纯化,从地锦草中分得 9 个化合物,经理化性质和波谱分析鉴定了它们的结构。结果 它们分别为 β -谷甾醇(I),没食子酸(II),鞣花酸(III),短叶苏木酚(IV),槲皮素(V),山奈酚(VI),芹菜素-7-O-葡萄糖苷(VII),木犀草素-7-O-葡萄糖苷(VIII),槲皮素-3-O-阿拉伯糖苷(IX)。结论 化合物III,IV, VII, VIII和IX为首次从该植物中分得。

关键词: 地锦草;黄酮类;酚酸

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 025-32670(2001)02-0107-02

Studies on chemical constituents of *Euphorbia humifusa*

LIU Run-hui, WANG Han-bo, KONG Ling-yi

(China Pharmaceutical University, Nanjing Jiangsu 210038, China)

Key words *Euphorbia humifusa* Willd.; flavone; phenolic acid

地锦草 *Euphorbia humifusa* Willd. 系大戟科植物,一年生匍匐小草本,有白色乳汁。地锦草具有清热解毒、凉血止血的功效,常用于治疗痢疾、肠炎、咳血、便血、崩漏、疮疖肿痛^[1,2]。临床报道其水煎剂、酊剂对痢疾、肠炎有很好的疗效,其作用强于黄连素,并无毒性。药理研究表明其制剂对多种致病性球菌、杆菌有明显的抑制作用及杀菌作用^[3]。文献报道地锦草的化学成分主要为黄酮、甾醇及鞣质类化合物^[4]。为进一步寻找地锦草的抗菌活性物质,我们对其进行了深入系统的研究,从中分离得到 9 个化合物,经理化性质和波谱分析分别鉴定为: β -谷甾醇(I),没食子酸(II),鞣花酸(III),短叶苏木酚(IV),槲皮素(V),山奈酚(VI),芹菜素-7-O-葡萄糖苷(VII),木犀草素-7-O-葡萄糖苷(VIII),槲皮素-3-O-阿拉伯糖苷(IX)。其中III,IV, VII, VIII, IX为首次从该植物中分得。

1 仪器与试剂

X₄型显微熔点测定仪(未校正); PEKIN-ELMER983型红外光谱仪(KBr压片); REKIN-ELMER LAMBDA 2型紫外光谱仪; Bruker ACF-300型核磁共振光谱仪(TMS为内标);柱层析和硅胶(200~300目)及薄层层析用硅胶均为青岛海洋化工厂生产。试剂均为分析纯。洗脱剂 A 石油醚-乙酸乙酯(10:1~5:4);洗脱剂 B 氯仿-甲醇(10:1~5:2)

2 提取与分离

地锦草粗粉 7 kg,用 95%乙醇加热回流提取 3 次(每次分别为 3, 2, 1 h),合并提取液,回收溶剂得浸膏 900 g。后者分别用石油醚、乙酸乙酯萃取。取乙酸乙酯萃取物 100 g 与 150 g 硅胶拌样,湿法装柱。先以洗脱剂 A 进行梯度洗脱再以洗脱剂 B 进行梯度洗脱。所得的流份再经反复的硅胶柱层析及 Sephadex-LH20 进行纯化,分别得到化合物 I~IX。

3 鉴定

I: 白色针晶, mp 143°C~144°C。其 IR 及 Rf 值与标准 β -谷甾醇一致,且混合熔点不下降,故鉴定为 β -谷甾醇。

II: 白色针晶, mp 251°C~253°C。IR, UV, ¹H, ¹³CNMR 数据与文献^[5]中没食子酸基本一致,故鉴定为 II 为没食子酸。

III: 黄色粉末, mp > 350°C。IR, UV, ¹HNM R 数据与文献^[6]中的鞣花酸基本一致,故鉴定 III 为鞣花酸。

IV: 黄色针晶, mp > 300°C。IR, UV, ¹HNM R 与文献^[7]中的短叶苏木酚基本一致,故鉴定 IV 为短叶苏木酚。

V: 黄色针晶, mp 314°C~315°C。盐酸-镁粉反应呈阳性。其 TLC Rf 值, UV, IR 光谱与标准品槲皮素一致,故鉴定为槲皮素。

VI: 黄色针晶, mp 275°C~277°C。盐酸-镁粉

* 收稿日期: 2000-06-12

作者简介: 柳润辉(1971.9-),女,山东莒县人,现在中国药科大学天然药化教研室攻读博士学位。主要从事天然药物活性成分的研究。

Tel: 025-5322253

反应呈阳性 其 TLC R_f值, UV, IR光谱与标准品山奈酚一致,故鉴定为山奈酚

VII: 黄色粉末, mp 226 °C ~ 228 °C。盐酸 镁粉反应呈阳性 IR, UV, ¹H, ¹³CNMR数据与文献^[8]中芹菜素-7-O-葡萄糖苷基本一致,故鉴定VII为芹菜素-7-O-葡萄糖苷。

VIII: 黄色粉末, mp 252 °C ~ 254 °C。盐酸 镁粉反应呈阳性 IR, UV, ¹H, ¹³CNMR光谱数据与文献^[8]中木犀草素-7-O-葡萄糖苷基本一致,故鉴定VIII为木犀草素-7-O-葡萄糖苷。

IX: 黄色粉末, mp 242 °C ~ 244 °C。盐酸 镁粉反应呈阳性 IR, UV, ¹H, ¹³CNMR光谱数据与文献^[9, 10]中槲皮素-3-O-阿拉伯糖苷基本一致,故鉴定为槲皮素-3-O-阿拉伯糖苷。

参考文献:

[1] 中华人民共和国药典委员会. 中华人民共和国药典 [S]. 第一

部. 北京: 人民卫生出版社, 1990.

- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [3] 李荣芷, 何庆云, 刘 虎, 等. 地锦草化学成分的研究 [J]. 北京医学院学报, 1983, 15(1): 72-74.
- [4] Takashi Yoshida, Yoshiaki Amakura, Yan-Ze Lin, *et al.* Tannins and related polyphenols of Euphorbiaceous Plants. VIII. Eumaculin A and Eusupinin A, and accompanying polyphenols from *Euphorbia maculata* L. and *E. supina* Rafin [J]. Chem pharm Bull. 1991, 39(4): 881-883.
- [5] 朱 蓉, 郭梁惠, 陈纪军, 等. 二色补血草化学成分的研究 [J]. 中草药, 1991, 22(9): 390-392.
- [6] 王明时, 阮氏白莲. 叶下珠化学成分的研究 [J]. 南京药学院学报, 1979, 2: 16.
- [7] Buckingham J. Dictionary of Organic Compounds (5th ed), vol. 1, New York, 1983.
- [8] 周雪宏, 袁久荣. 中华苦蕒菜化学成分的研究 [J]. 中草药, 1996, 27(5): 267-268.
- [9] Seetharaman T R, Manjala K. Flavonoid pattern of semiparasite *Toxillus brocoteatus* growing on *Lannea coromandelica* and *Psidium gajava* [J]. J Zndiem Chem Sol, 1996, 73: 499.
- [10] Markham K, Ternal B, Stanlev R. *et al.* Carbon-13 NMR Studies of flavonoids-III [J]. Tetrahedron, 1978, 34: 1389-1394.

(+)-伪麻黄碱向(-)-麻黄碱的转化

李金亮, 冯 霞, 元英进*

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 目的 研究用“一步法”由(+)-伪麻黄碱向(-)-麻黄碱的转化。方法 加入等摩尔量的乙酰作催化剂, 以冰醋酸为溶剂, 回流反应 1.5~4 h 结果 (+)-伪麻黄碱以 80%~85% 的产率转化为(-)-麻黄碱。结论 本方法步骤少, 操作简单, 时间短, 转化率高, 后处理简便, 成本低, 易于工业化生产, 具有良好的经济效益和社会效益。

关键词: 一步法; (+)-伪麻黄碱; (-)-麻黄碱; 转化

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)02-0108-03

Conversion of (+)-pseudoephedrine to (-)-ephedrine

LI Jin-liang, FENG Xia, YU AN Ying-jin

(School of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Key words one pot reaction; (+)-pseudoephedrine; (-)-ephedrine; conversion

麻黄主产于我国新疆及内蒙古地区, 可作为发汗、止咳、平喘药而广泛应用于临床, 是一种贵重药材。麻黄中含有多种结构相似的生物碱, 其中麻黄碱、伪麻黄碱及甲基麻黄碱的盐酸盐都有松弛平滑肌、收缩血管、兴奋中枢神经等作用。同时它们还对感冒、过敏性鼻炎、耳炎、咽炎等上呼吸道疾病所伴随的鼻咽部和欧氏管粘膜充血等症状均有良好的疗效^[1]。在天然产的麻黄碱中有 2 种构型: (+)-(1S, 2S)-伪麻黄碱和 (-)-(1R, 2S)-麻黄碱 (见图 1)。它们在自然中所占比例约为 1:3 由于伪麻黄碱的药

效弱于麻黄碱, 且含量不小, 故若能将其转变为麻黄碱而应用于临床, 无论从生产价值来看, 或是从理论观点上来探讨均有一定的意义。因此由(+)-伪麻黄碱转化(-)-麻黄碱的研究, 长期以来一直吸引着许多国内外化学工作者从事此项工作^[2-5]。陈启槐^[3]报道了一种二步法: 先将(+)-伪麻黄碱乙酰化制得(+)-N-乙酰伪麻黄碱, 而后再将(+)-N-乙酰伪麻黄碱在冰醋酸中回流, 收率达 81%~85%。但因从(+)-伪麻黄碱制备 N-乙酰-(+)-伪麻黄碱的收率为 80%, 这样这种两步法的收率为 64%~70%。程

* 收稿日期: 2000-07-10

* 联系人: Tel (025) 27403888