

1 对研究分析乌药挥发油成份有一定参考价值, 需要进一步研究, 建立乌药挥发油的指纹图谱。

致谢: 河南省化学研究所汪茂田研究员提供帮助。

References:

[1] Lei Z Q. *Traditional Chinese Pharmacology* (中药学) [M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Publisher,

1995.

[2] Cong P Z. *The Application of Mass Spectrometry in Natural Organic Chemistry* (质谱学在天然有机化学中的应用) [M]. Beijing: Science and Technology Publishing House, 1987.

[3] Zheng H Z, Dong Z H, She J. *Modernized Research and Application of Traditional Chinese Medicine* (中药现代化研究与应用, 第二卷) [M]. Vol. 2, Beijing: Xueyuan Press, 1997.

天南星化学成分研究()

杜树山¹, 徐艳春², 魏璐雪^{2*}

(1. 北京师范大学资源科学研究所 教育部资源药物工程研究中心, 北京 100882; 2. 北京中医药大学中药学院, 北京 100029)

天南星味苦、辛, 性温, 有毒。是临床燥湿化痰, 祛风止痉, 散结消肿的常用药, 用于顽痰咳嗽, 胸膈胀闷, 眩晕, 中风, 口眼歪斜, 癫痫及破伤风等, 外用治疗痈肿及蛇虫咬伤。为寻找其生理活性成分, 对天南星根茎进行系统化学成分研究, 从天南星乙醇提取物的石油醚部分得到 7 个化合物, 经理化常数测定和光谱分析分别鉴定为: 三十烷酸、β-谷甾醇、没食子酸乙酯、四十烷烃、胡萝卜苷、没食子酸、二十六烷酸, 其中化合物没食子酸乙酯为首次从本属植物中得到。

1 仪器与材料

测熔点用 Dresden HMK 型显微熔点仪, 温度未校正; 红外为 Magna-IRTM spectrometer 750 型红外光谱仪测定; ¹HNMR, ¹³CNMR 为 JEOL JNM AL-300 型核磁共振仪测定; MS 为 ZAB-2F 及 Auto-spec-Ultima ETOF 型质谱仪测定。

色谱用硅胶为青岛海洋化工厂产品, Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品。除药材提取用医用乙醇外, 其余试剂均为分析纯。

实验药材采自陕西省山阳县水草乡, 经中国中医研究院李先端研究员鉴定为天南星科天南星属植物天南星 *Arisaema erubescens* (Wall.) Schott 的干燥块茎, 标本保存于北京中医药大学中药化学教研室。

2 提取与分离

天南星 4 kg 80% EtOH 提取 3 次(2 h, 8 倍量; 24 h, 6 倍量; 2 h, 6 倍量), 合并提取液, 回收 EtOH 至 1 200 mL, 加水调整至 2 000 mL, 滤过, 依次用石油醚(60 ~ 90) (A 部分 8.0 g), 乙醚(B 部分

8.0 g) 提取; 母液通过聚酰胺柱, 先 H₂O 洗, 再 EtOH 洗, 得 C₁ 部分(3.7 g) 和 C₂ 部分(2.5 g), 水洗液再通过大孔树脂 AB-8, 水洗, 10%, 30%, 50% EtOH 洗脱得 D₁ 7.1 g, D₂ 13.4 g, D₃ 1.3 g。

A 部分 8.0 g 拌样, 以环己烷-乙酸乙酯为洗脱剂反复硅胶柱层析, Sephadex LH-20 柱精制, 分得化合物 ~ 。

3 结构鉴定

化合物 : 白色粉末, mp 58 ~ 59 。EIMS, IR, ¹HNM, ¹³CNMR 光谱数据与文献^[1]对照基本一致, 故确定该化合物为三十烷酸。

化合物 : 无色针晶(MeOH), mp 138 ~ 139 。Liebermann-Burchard 反应阳性, 与对照品共薄层, 5% H₂SO₄ 乙醇加热显色呈橙红色单一斑点, 共熔点, 混熔点不下降。IR, EIMS 数据与文献^[2,3]对照基本一致, 故确定该化合物为 β-谷甾醇。

化合物 : 无色细小针晶(CHCl₃-MeOH), mp 147 ~ 148 。UV, IR, ¹HNM, ¹³CNMR 光谱数据与文献基本一致^[4], 故确定该化合物为没食子酸乙酯。

化合物 : 白色粉末, mp 115 ~ 118 。IR ν_{\max}^{KBr} cm⁻¹: 2 921, 2 852, 1 540, 1 469; EI-MS *m/z*: 562, 548, 532, 560, 473, 446, 397, 354; ¹HNM (CDCl₃) δ 1.25 (brs), 0.88 (t, *J* = 6.0 Hz); ¹³CNMR (CDCl₃) δ 32.0, 29.9, 29.8, 29.4, 22.7。EI-MS 谱给出 562 分子离子峰, 与烷烃分子式 C_nH_{2n+2} 给出四十烷烃数值一致, 参考文献^[1]最后鉴定该化合物

(下转第 342 页)

* 收稿日期: 2002-09-10

基金项目: “九五”国家重点科技攻关计划资助子专题(96-903-02-02)

作者简介: 杜树山, 男, 2001 年博士毕业于北京中医药大学中药学院, 研究方向为植物化学, 现在主要从事中药活性成分、质量控制以及中药新药和保健品的研制开发工作。Tel: (010) 62205268 E-mail: dushushan@263.net

末次给药后 1 h 按上法再喷雾致喘,记录出现 级哮喘反应的潜伏期,与对照组比较,进行 *t* 检验,结果见表 3。天一止咳糖浆各剂量组均能延长哮喘潜伏期,说明其有较强的平喘作用。

表 3 天一止咳糖浆对豚鼠喷雾致喘的影响 ($\bar{x} \pm s$)

Table 3 Effect of Tianyizhike Syrup on relieving asthma by spraying on guinea pig ($\bar{x} \pm s$)

| 组别 | 动物数 | 剂量 | 哮喘潜伏期/ <i>s</i> |
|--------|-----|-------------------------------|------------------|
| 对照组 | 8 | - | 143.70 ± 119.50 |
| 天一止咳糖浆 | 8 | 2.0/(mL · kg ⁻¹) | 281.40 ± 120.56* |
| | 8 | 5.0/(mL · kg ⁻¹) | 293.50 ± 140.19* |
| | 8 | 20.0/(mL · kg ⁻¹) | 296.60 ± 134.36* |
| 氨茶碱 | 8 | 0.15/(g · kg ⁻¹) | 298.50 ± 129.68* |

与对照组比较: * *P* < 0.05

* *P* < 0.05 vs control group

2.2.2 气管螺旋条法^[1]:取 (450 ± 30) g 豚鼠,用木槌击头致死,迅速切开颈部,分离气管,取下自甲状软骨下至气管下端分叉处整段气管,放入盛有饱和的营养液的培养皿中,剪成螺旋条,再放入

表 4 天一止咳糖浆对豚鼠气管螺旋条的影响 ($\bar{x} \pm s$)

Table 4 Effect of Tianyizhike Syrup on relieving asthma by trachea screwy strip on guinea pig ($\bar{x} \pm s$)

| 组别 | 动物数 | 剂量/(g · mL ⁻¹) | 曲线高度/mm | | |
|--------|-----|----------------------------|--------------|---------------|--------------|
| | | | 给药前 | 给药后 | 差值 |
| 对照组 | 11 | - | 21.82 ± 8.32 | 21.82 ± 8.32 | 0 |
| 天一止咳糖浆 | 10 | 0.05 | 20.64 ± 8.15 | 14.40 ± 6.56* | 6.24 ± 3.92 |
| | 11 | 0.1 | 22.35 ± 9.57 | 8.64 ± 3.92** | 13.18 ± 7.15 |
| 氨茶碱 | 8 | 8.3 × 10 ⁻⁴ | 19.96 ± 7.06 | 6.83 ± 3.24** | 13.13 ± 4.07 |

与对照组比较: * *P* < 0.05 *** *P* < 0.001

* *P* < 0.05 *** *P* < 0.001 vs control group

作用均具有良好的量效关系,与本品用于痰多和支气管哮喘有较好疗效相一致。

References:

[1] Li Y K. *Methodology in Pharmacological Experiments on Chinese Materia Medica* (中药药理实验方法学) [M]. Shanghai:

Shanghai Science and Technology Publisher, 1991.

[2] Chen Q. *Methodology of Pharmacological Study on Chinese Materia Medica* (中药药理研究方法学) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1993.

[3] Xu S Y. *Methodology in Pharmacological Experiments* (药理实验方法学) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1994.

(上接第 310 页)

为四十烷烃。

化合物 : 白色粉末(CHCl₃-MeOH), mp 283 ~ 285。Liebermann-Burchard 反应阳性, Molish 反应阳性,与胡萝卜苷对照品共硅胶薄层,5% H₂SO₄ 乙醇加热显色呈红色单一斑点,共熔点,熔点不下降。故确定该化合物为胡萝卜苷^[2,3]。

化合物 : 无色针晶(乙醇), mp 239 ~ 240。与对照品没食子酸共聚酰胺薄层,显示为一个斑点,共熔点不下降。UV, EIMS 数据与文献^[4]报道一致,故确定此化合物为没食子酸。

化合物 : 白色粉末(CHCl₃-MeOH), IR ^{KBr} _{V_{max}} cm⁻¹: 3 301 (-OH), 2 927, 2 856 (> CH₂, > CH₃),

(37 ± 0.5) 恒温并通以适量氧气的麦氏浴槽中,调整氧气充入量为 40 个气泡/min,接张力换能器,调节负荷为 2 g,气管条在营养液中平衡 30 min,记录一段正常曲线,然后加入磷酸组胺,当气管平滑肌张力升至最高点时,分别加入不同剂量的天一止咳糖浆(使浴槽内浓度为 0.1, 0.05 g/mL),阴性对照组加入同体积生理盐水,阳性对照组给同体积氨茶碱液(浴槽内浓度分别为 8.3 × 10⁻⁴ g/mL),观察各组标本给药后 3 min 曲线下降的幅度,每组重复试验 8 次以上,与对照组比较,进行 *t* 检验,结果见表 4。天一止咳糖浆各剂量组的曲线高度均有下降,说明其有显著扩张支气管平滑肌的作用。

3 讨论

上述实验证明,天一止咳糖浆用小鼠酚红法祛痰试验和大鼠毛细管祛痰试验,均证明有显著的祛痰作用;并能拮抗组胺和乙酰胆碱喷雾引起的豚鼠哮喘,同时还有扩张豚鼠气管平滑肌的作用。这些

1 639, 1 461, 1 436; EI-MS *m/z*: 396, 355, 329, 280, 255, 213, 145, 111, 97, 84, 57(100), 其碎片峰具有长链脂肪酸裂解的特征,根据脂肪酸的公式 C_nH_{2n}O₂, 推出该化合物可能为二十六烷酸,参考文献^[5]最后确定该化合物为二十六烷酸。

References:

[1] Cong P Z, Su K M. *Analysis Handbook—Mass Spectrograph Fascicule* (分析化学手册·质谱分析) [J]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000.

[2] Si J Y, Chen D H, Chang Q, et al. The chemical constituents of the rhizome of *Acanthopanax obovatus* [J]. *Acta Bot Sin* (植物学报), 1993, 35(6): 483-485.

[3] Cong P Z. *Mass Spectroscopy in Natural Organic Chemistry* (质谱学在天然有机化学中的应用) [M]. Beijing: Science Press, 1987.

[4] Xiu Z H, Liu X J, Xiu G S. Studies on the chemical constituents of roots of *Ampelopsis brevipedunculata* (Maxim) [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1995, 20(8): 484.