

半夏的化学成分研究

吴 皓, 张科卫, 李 伟, 孙 晔 沈绣红*

(南京中医药大学, 江苏 南京 210029)

半夏为天南星科植物半夏 *Pinellia ternata* (Thunb.) Breit. 的干燥块茎, 具有燥湿化痰, 降逆止呕, 消痞散结之功。用于痰多咳嗽, 痰饮眩悸, 风痰眩晕, 痰厥头痛, 呕吐反胃, 胸脘痞满, 梅核气; 生用外治痈肿痰核。目前国内外对半夏的研究很多, 但对其化学成分的研究缺乏系统性。本实验主要采用经典的柱层析方法对半夏的醇提物进行了化学成分的分

1 实验材料

1.1 样品: 生半夏购于安徽亳州中药材市场, 产地为陕西兴平野生半夏, 经南京中医药大学中药鉴定教研室王春根教授鉴定为天南星科植物半夏 *Pinellia ternata* (Thunb.) Breit. 的干燥块茎。

1.2 样品制备: 将上述生半夏药材粉碎成过 14 目筛的粉末备用。

1.3 试剂: 95%乙醇(工业用), 乙酸乙酯, 氯仿, 甲醇等柱层析用为化学纯, 重结晶用的试剂为分析纯。

1.4 柱层析、薄层固定相填料: 硅胶 G, 柱层析硅胶(100~200, 200~300目)(青岛海洋化工厂), 聚酰胺 polyamide 30~60目(上海化学试剂公司), 大孔树脂 DA-101, 40~60目(天津化学材料厂)。

1.5 仪器: B-540型熔点测定仪(瑞士 Bichi 公司); UV-2401PC型可见-紫外分光光度计(日本岛津公司, 甲醇作溶剂); 170SX-IR型红外分光光度计(Niolet, KBr 压片); ACF-300型核磁共振仪(Bruker公司, TMS作内标, DMSO- d_6 或 CDCl₃作溶剂); ZAB-HS型质谱仪(美国 VG公司)。

2 提取与分离

将陕西野生半夏粉末 25 kg, 用 95%乙醇进行渗漉提取, 至渗漉液呈无色, 渗漉液合并, 减压回收溶剂并浓缩呈浸膏状, 无乙醇味。提取浓缩物加适量水后用乙酸乙酯进行萃取, 萃取液减压回收得乙酸乙酯提取物, 剩余部分为水溶部分。然后将两大部分提取物分别加入柱层析用硅胶拌匀, 真空干燥至干。乙酸乙酯提取物以硅胶柱层析进行分离, 分别用氯

仿、氯仿-甲醇进行梯度洗脱, 每 500 mL 为一个流份, 硅胶 G_{F254}薄层层析, 氯仿-甲醇不同比例作为展开剂跟踪检测; 水溶部分提取物采用聚酰胺柱和大孔树脂柱进行分离, 分别用甲醇-甲醇-水进行梯度洗脱, 硅胶薄层以正丁醇-醋酸-水作为展开剂。经反复柱层析分离、精制, 从乙酸乙酯提取物中得到量比较大的 A 柱化合物 I (氯仿-甲醇, 172~179 流份, 800 mg), A 柱化合物 II (氯仿-甲醇, 196~201 流份, 1.8 g), A 柱化合物 III (氯仿-甲醇, 209~212, 100 mg), B 柱化合物 IV (石油醚-乙酸乙酯 113~133 流份, 1.3 g), C 柱化合物 V (石油醚洗脱, 31~122 流份, 300 mg), N 柱化合物 VI (石油醚-乙酸乙酯, 45~57 流份, 50 mg)。

3 结果

化合物 I: 白色针状结晶(甲醇), mp 182℃~183℃, 溴酚蓝显色呈有机酸反应, 无明显紫外吸收, 溶解于水、甲醇, 在甲醇中逐渐加入氯仿该化合物析出并结晶。IR, MS, ¹H NMR 数据与文献报道^[1~3]相吻合, 经与琥珀酸标准品对照, 其混合熔点不下降, 故确定化合物 I 为琥珀酸(丁二酸)。

化合物 II: 白色粉末, mp 296℃~298℃(分解), Liebermann-Burchard 反应呈紫红色, α-萘酚浓硫酸反应呈阳性, 水解后, 经 TLC 检查, 其苷元部分与 β-谷甾醇对照品的 R_f 值一致; IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 411 (缔合 OH), 2 960, 2 869 饱和 C-H, 1 640, 1 464 (C=C), 1 107, 1 073, 1 024, 与胡萝卜苷的标准图谱基本一致, 与胡萝卜苷的混合熔点不下降, 根据上述性质及有关文献^[2,4]判断化合物 II 为胡萝卜苷。

化合物 III: 白色针状结晶, mp 198.5℃~199.3℃, IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3 346, 3 264 (br, OH, NH), 1 732, 1 708 (C=O), 1 657, 1 573, 1 346, 1 274 (-CO-NH-) 其中的 1 657 为酰胺 I 吸收带, 1 573 和 1 274 为酰胺 II、酰胺 III 吸收带。UV $\lambda_{\max}^{\text{H}_2\text{O}}$ 202.5 nm。EI-MS *m/z*: 171 (5.7, M-H₂O), 144 (46.8, M-COOH), 130 (6.6, M-C₂H₅COOH), 102 (100), 84

* 收稿日期: 2002-09-25

基金项目: “九五”国家重点科技攻关项目 (96-903-02-03)

作者简介: 吴 皓 (1957-), 女, 江苏常州人, 教授, 博士。

Tel (025) 6798163 E-mail whao5793@ sina.com

(96. 6). $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS) δ 1. 89 (1H, m, 3-CH₃), 1. 92 (3H, s, CH₃CO), 2. 08 (1H, m, 3-CH₃), 2. 29 (2H, m, 4-CH₂), 4. 41 (1H, td, J = 5. 8 Hz, COCHNH), 6. 2 (br, OH), 7. 29 (1H, d, J = 8 Hz, CONH). $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , TMS) δ 22. 2 (CH₃), 26. 5 (3-CH₃), 29. 7 (4-CH₂), 51. 1 (2-CH), 169. 7, 173. 0, 174. 1 (3 $\times$ CO). 上述信息经解析确定化合物III为 *N*-乙酰谷氨酸。

化合物IV: 白色针丝状结晶, mp 141 $^{\circ}\text{C}$ ~ 142 $^{\circ}\text{C}$, 5% 的磷钼酸试剂显色为一蓝色斑点。UV、IR数据与 β -谷甾醇文献^[2, 5]记载的数据基本一致, TLC两种溶剂系统展开层析行为与 β -谷甾醇标准品的R_f值一致, 该化合物与 β -谷甾醇的混合熔点不下降, 确定化合物IV为 β -谷甾醇。

化合物V: 白色粉末状结晶 mp 54 $^{\circ}\text{C}$ ~ 55 $^{\circ}\text{C}$,

经解析和与标准图谱及相关文献^[6, 7]对照, MS, IR数据与棕榈酸基本一致, 确定化合物V为棕榈酸。

其中的琥珀酸、*N*-乙酰谷氨酸为从半夏药材中首次分离得到。

References

- [1] *Prism Standard Infrared Spectra* [M]. 11315.
- [2] Information Center of Chinese Herbal Medicine, State Pharmaceutical Administration of China, *Handbook of Active Constituents in Phytomedicine* (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.
- [3] *Standard NMR Spectra* [M]. 4531.
- [4] Yang D J, Liu H, Li X Z, et al. Chemical constituents of *Te-trastigma hemsleyanum* Diels. et Gilg [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23(7): 419-421.
- [5] Zhou P, Liao S Z, Chen H S, et al. Studies on the chemical constituents of *Changium smyrnioides* H. Wolff [J]. *Acad J Second Mil Med Univ* (第二军医大学学报), 1993, 14(6): 572.
- [6] *Prism Standard Infrared Spectra* [M]. 11336.
- [7] *Standard Infrared Grating Spectra* [M]. 8007.

小叶丁香化学成分的研究 (II)

吴鸣建^{1, 2}, 张海艳², 赵天增², 尹卫平³, 付经国^{4*}

(1. 郑州大学, 河南 郑州 450002; 2. 河南省生物技术开发中心, 河南 郑州 450002; 3. 河南科技大学, 河南 洛阳 471039; 4. 河南省化学研究所, 河南 郑州 450002)

前文报道从小叶丁香 *Syringa pubescens* Turcz 中首次分离得到的 3 个裂环烯醚萜苷类化合物和一个芳醇类化合物^[1], 本文报道从小叶丁香中首次分离鉴定的两个黄酮苷类化合物: 山柰苷 (kaempferol-3, 7 α -*L*-dirhamnoside, I) 和山柰酚-3 β -*D*-葡萄糖-7 α -*L*-rhamnoside, II)。据文献报道, I 具有抗炎作用、同化作用和平滑肌作用^[2]。

1 仪器和试剂

IR PF-580B; $^1\text{H NMR}$ $^{13}\text{C NMR}$ 和 $^2\text{D NMR}$ Bruker AV 500; 柱层析和薄层层析用硅胶均为青岛海洋化工厂生产。

小叶丁香采自河南省嵩县。植物标本由河南农业大学王遂义教授和朱长山教授鉴定。采集的药材阴干后, 在避光处干燥保存。

2 提取和分离

取阴干的小叶丁香花 4. 3 kg, 粉碎, 用 75% 酒精室温下冷浸, 渗漉, 减压浓缩后, 加水溶解, 滤掉水

不溶物。滤液用乙酸乙酯和正丁醇分别萃取。正丁醇部分蒸至糖浆状, 得浸膏 375 g。取正丁醇浸膏 17 g 拌样, 在硅胶柱上用 CHCl₃-C₂H₅OH 体系梯度洗脱, 得化合物 I 和 II。

3 鉴定

化合物 I, 淡黄色固体粉末。IR, $^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$ 数据与文献^[3, 4]中有关山柰苷的数据比较, 鉴定为山柰苷。

化合物 II: 淡黄色雪花状晶体。 $^1\text{H NMR}$ 数据 (500 MHz, DMSO- d_6 , TMS) δ : 6. 45brs (H-6), 6. 83brs (H-8), 8. 08d (H-2', 6', J = 8. 7), 6. 89d (H-3', 5', J = 8. 7), 5. 48d (H-1'', J = 7. 2), 3. 21m (H-2''), 3. 35m (H-3''), 3. 09m (H-4''), 3. 35m (H-5''), 3. 37m (H-6''_a), 3. 56dd (H-6''_b, J = 3. 4, 11. 3), 5. 55brs (H-1'''), 3. 85brs (H-2'''), 3. 64m (H-3'''), 3. 31m (H-4'''), 3. 43m (H-5'''), 1. 12d (H-6''', J = 6. 1) $^{13}\text{C NMR}$ 和 DEPT 数据 (125 MHz, DMSO- d_6 , TMS) δ : 156. 7 (C-2, C), 133. 5 (C-3, C), 177. 6 (C-

* 收稿日期: 2002-10-09

作者简介: 吴鸣建, 女, 博士研究生, 副教授, 主要研究方向: 天然有机化学与药物化学。

Tel (0371) 5725915 E-mail wumj@ zzu. edu. cn