

三叶青的化学成分研究

李瑛琦, 陆文超, 于治国*

(沈阳药科大学, 辽宁 沈阳 110016)

三叶青的基源为葡萄科崖爬藤属植物三叶崖爬藤 *Tetrastigma hemsleyanum* Diels et. Gilg 异名为蛇附子(《植物名实图考》), 石抱子(《江西草药》), 金线吊葫芦、三叶对(《浙江民间常用草药》), 小扁藤、三叶扁藤、拦山虎(《广西实用中草药新选》), 雷胆子(《湖南中草药新医疗法资料选编》)。三叶青生长于山谷林中或沟边坡地, 分布于我国西南及安徽、浙江、江西、福建、湖北、湖南、广东、广西等省。三叶青以块根或全草入药, 具有清热解毒、祛风化痰、活血止痛的功能, 用于治疗高热惊厥、肺炎、哮喘、肝炎、风湿、月经不调、咽痛、瘰疬等症, 具有很好的疗效^[1]。药理实验表明三叶青提取物有抗病毒作用^[2]和明显的消炎镇痛^[3]及保肝作用^[4], 在民间有着广泛的应用。

三叶青的化学成分研究目前尚少。刘东等^[5]从三叶青地上部分的石油醚萃取物中分离得到了 4 个化合物: 蒲公英萜酮、蒲公英萜醇、 β -谷甾醇和麦角甾醇。杨大坚等^[6]从三叶青块根的氯仿提取物中分离得到 3 个化合物: 6'-O-苯甲酰基胡萝卜苷、胡萝卜苷和 β -谷甾醇。本实验从三叶青块根的醋酸乙酯萃取物中分离得到 7 个化合物, 经鉴定的有 4 个, 分别为: β -谷甾醇、山柰酚、槲皮素和山柰酚-3-O-新橙皮糖苷。

1 仪器和材料

Bruker ARX-300 核磁共振仪, 美国 Finnigan 公司质谱仪, Yanaco 显微熔点测定仪。薄层色谱用硅胶 G 与柱色谱用硅胶(200~300 目)为青岛海洋化工有限公司生产。试剂均为分析纯。三叶青产于广西, 经沈阳药科大学孙启时教授鉴定。

2 提取和分离

三叶青块根 2.5 kg, 碾碎, 70% 乙醇热回流提取 3 次, 合并提取液, 回收溶剂后得浸膏。浸膏溶于适量水中, 依次用石油醚、醋酸乙酯和正丁醇萃取, 回收溶剂后得各自浸膏。

醋酸乙酯层浸膏约 5.9 g, 用氯仿-甲醇(100:

0~100:45)梯度洗脱, 每 100 mL 收集 1 份, 编号为 1, 2, 3, 4…。第 6~9 号合并得到白色结晶 I (160 mg)。第 37~46 号合并后经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯(100:0~50:50)梯度洗脱, 石油醚-醋酸乙酯(80:20)洗脱部分得到晶体 II (20 mg)。第 40~47 号, 107~119 号分别合并, 进行硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 分别得到晶体 III (25 mg) 和晶体 IV (5 mg)。第 120~128 号, 130~144 号, 145~151 号分别合并, 进行硅胶柱色谱分离, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 分别得到晶体 V (5 mg)、晶体 VI (8 mg) 和晶体 VII (20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色片状结晶或无色棱柱状结晶, mp 138℃~139℃, 展开剂为氯仿-石油醚(1:1)薄层色谱检查为单一斑点。Liebermann-Burchard 反应由红色变成蓝色, 最后变成绿色。EI-MS(m/z): 414, 396, 381, 329, 303, 289, 273, 255, 213。与文献报道^[6] β -谷甾醇基本一致。与 β -谷甾醇对照品 Rf 值一致, 共熔点不下降。

化合物 II: 黄色针状结晶, mp 276℃~278℃。以甲苯-醋酸乙酯-甲酸(10:8:5)为展开剂的薄层色谱检查为单一斑点。氯化铝反应呈阳性, 盐酸-镁粉反应呈阳性。UV, IR, ¹H-NMR 数据与文献报道^[7]山柰酚一致。

化合物 III: 黄色针状结晶, mp 312℃~314℃。以甲苯-醋酸乙酯-甲醇(2:2:1)为展开剂薄层色谱检查为单一斑点。氯化铝反应呈阳性。盐酸-镁粉反应呈阳性。UV λ_{max} (MeOH) (nm): 258, 375。样品与槲皮素对照品 Rf 值一致, 其共熔点不下降。

化合物 VII: 黄色针状结晶, mp 195℃~197℃。以甲苯-醋酸乙酯-甲酸(2:2:1)为展开剂薄层色谱检查为单一斑点。氯化铝反应呈阳性。盐酸-镁粉反应呈阳性。UV λ_{max} (MeOH) (nm): 350, 280, 265, 248, 205。IR ν_{max}^{KBr} cm^{-1} : 3370(缔合 OH), 2976(C-H), 2926(C-H), 1650($\alpha, \beta, \alpha', \beta'$ 不饱和酮),

* 收稿日期: 2002-12-23

作者简介: 李瑛琦(1977-), 女, 吉林省吉林市人, 硕士在读。

Tel (024) 23843711-3366

E-mail 2000liyingq@sina.com.cn

1 595, 1 485(苯基), 1 260(酚羟基), 890(1, 2, 3, 5-取代苯), 812(1, 4取代苯) $^1\text{H-NMR}$ (DMSO) δ 苷元: 12.56, 10.83, 10.11(各 1H, 单峰, 三个 OH), 7.98, 6.88(各 2H, $J=9$ Hz), 6.41, 6.20(各 1H, 单峰); 糖基: 0.98(3H, 双峰, 鼠李糖基 $-\text{CH}_3$, $J=6$ Hz) $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO) δ 177.4(C-4), 164.1(C-7), 161.2(C-9), 159.9(C-2), 156.8(C-5), 156.5(C-4'), 133.3(C-3), 130.9(C-2', 6'), 120.9(C-1'), 115.1(C-3', 5'), 104.0(C-10), 101.4, 100.8(糖的端基 C), 98.7(C-6), 98.8(C-8), 76.4, 75.8, 74.2, 71.9, 70.6, 70.3, 70.0, 68.2, 66.9(糖基上除端基和 $-\text{CH}_3$ 以外的 C), 17.7(鼠李糖 $-\text{CH}_3$) ESI-MS[M+1]: 一级: 594.9, 二级: 448.8, 287.1 综合以上数据确定该化合物为山柰酚-3-O-新橙皮糖苷。

致谢: 沈阳药科大学药物分析教研室 2002级专题生张博、张富生等协助完成本实验。

References

- [1] China Pharmaceutical University. *Collection Words of Chinese Materia Medica* (中药辞海) [M]. Beijing: China Medico-Pharmacological Science and Technology Publishing House, 1996.
- [2] Yang X L, Luo J, Sun S B, *et al.* Researches on anti-virus function of *Tetrastigma hemsleyanum* [J]. *Hubei Tradit Chin Med* (湖北中医), 1989 (4): 40-41.
- [3] Z G M, Ji L, Hu J C, *et al.* Studies of anti-inflammatory action and analysis of hemsley reckvine (*Tetrastigma hemsleyanum*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1980, 11 (4): 145-146.
- [4] Cai X L. A study of *Tetrastigma hemsleyanum* on liver functions of rabbit by the application of ^{131}I -rose bengal [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1980, 11(1): 38-39.
- [5] Liu D, Yang J S. A study on chemical components of *Tetrastigma hemsleyanum* Diels et Gilg. native to China [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1999, 24(10): 611-612.
- [6] Yang D J, Liu H Y, Li X Z, *et al.* Chemical constituents of *Tetrastigma hemsleyanum* Diels et Gilg. [J]. *China J Chin Mater Med* (中国中药杂志), 1998, 23(7): 419-421.
- [7] Liu J S, Ding J M, Huang M F. Studies on the active principles of Huanijing (*Sophora japonica*) [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1980, 11(4): 145-146.

牵牛子脂肪油类成分分析

陈立娜, 李萍*, 张重义, 景瑞*

(中国药科大学, 江苏 南京 210038)

牵牛子为旋花科植物裂叶牵牛 *Pharbitis nil* (L.) Choisy 或圆叶牵牛 *P. purpurea* (L.) Voigt 的干燥成熟种子, 其性寒味苦, 有小毒。有泻下通便、消痰涤饮、杀虫攻积这作用^[1]。药理研究表明, 牵牛子具有泻下、利尿^[2]、兴奋离体兔肠和离体大鼠子宫平滑肌^[3]以及对猪蛔虫有驱虫效果^[3]。用以水肿胀满、二便不通、痰饮积聚、气逆喘咳、虫积腹痛、蛔虫、绦虫病等。有关牵牛子的化学成分研究较少, 仅在 20 世纪 70 年代以前, 日本学者作过一些研究^[4-7]。我们对其化学成分作系统研究时, 首先对石油醚部分化学成分进行了分析。

1 实验材料

牵牛子, 经鉴定为旋花科植物裂叶牵牛 *P. nil* (L.) Choisy 的种子, 除去杂质, 用时捣碎。

2 牵牛子挥发油的提取

取牵牛子药材, 粉碎, 石油醚加热回流提取 6

h, 滤过, 回收石油醚至小体积, 作为挥发油样品。

3 挥发油成分分析

美国惠普 HP 5890-5972 气相色谱-质谱联用仪, 进样口温度: 240℃, 柱前压: 120 psi, EI 源温度: 170℃, 色谱柱: HP-1(60 m×0.25 mm, 0.25 μL), 电子能量: 70 eV, 传输线温度: 280℃, 分流比: 40:1, 程序升温: 以 8℃/min 从 65℃升至 240℃, 保持 20 min, 进样量: 0.5 μL 测定结果见表 1。

4 讨论

4.1 本实验首次对牵牛子脂肪油类成分进行分析, 经 GC-MS 分析测定了 39 种成分, 鉴定了其中的 36 种成分。可以看出, 牵牛子中挥发油类成分主要是烷烃类化合物, 相对含量高达 72.12%, 其中 2-甲基己烷相对含量最高, 达 23.32%, 3-甲基己烷相对含量为 21.26%; 其次为酸类, 亚油酸相对含量为 13.95%, 十六碳酸相对含量为 6.62%, 硬脂酸相对

* 收稿日期: 2002-04-27

基金项目: “十五”国家攻关项目 (2001BA701A11)

作者简介: 陈立娜 (1976-), 在读博士。

* 通讯作者 Tel (025) 5322256 E-mail lipingli@public.pptt.s.cn