

芝麻化学成分研究

王军宪, 宋 莉, 尤晓娟, 赵桂兰^X

(西安交通大学药学院 天然药物化学教研室, 陕西 西安 710061)

芝麻为脂麻科植物脂麻 *Sesamum indicum* L. 的干燥种子^[1], 广植于世界各温带地区, 我国资源丰富。芝麻性味甘平, 有抗衰老、抗炎及抗癌作用, 利胆排石作用, 营养乌发作用及致泻作用等。临床常用于治疗肝肾不足、虚风眩晕、肠燥便秘、病后虚弱等病症^[2], 对流感病毒、仙台病毒和结核杆菌有抑制作用, 对杀虫剂、除虫菌有增效作用, 临床观察其对气管炎有一定疗效^[3,4]。芝麻的化学成分主要有脂肪油类、有机酸类、木脂素类、维生素及必需氨基酸、微量元素^[5]。从芝麻中分离出 7 种化合物, 经光谱鉴定为芝麻林素(sesamol, **1**), 芝麻素(sesamin, **2**), B-谷甾醇葡萄糖苷(B-sitosterol glucoside, **3**), BD-甲基半乳糖苷(BD-methyl-galactopyranoside, **4**), 尿囊素(allantoin, **5**), AD-甲基半乳糖苷(AD-methyl-galactopyranoside, **6**), 蔗糖(sucrose, **7**)。其中**1**首次从该科植物中得到, **2**和**3**首次从该属植物中得到。

1 仪器和试剂

熔点用 MP-J3 型显微熔点测定仪(温度未校正)。紫外光谱用 Perkin-126 型可见紫外分光光度计测定。红外光谱用 Perkin-Elmer-983 型红外分光光度计测定(KBr 压片法)。EI-MS 谱用 VG ZAB-2F 型质谱仪测定。核磁共振谱用 AM-400 型核磁共振仪测定。薄层色谱用硅胶和柱色谱用硅胶均为青岛海洋化工厂生产。所用试剂均为分析纯。芝麻样品购于西安药材市场。

2 提取分离

取干燥芝麻 5 kg, 以乙醇为溶剂高速破碎提取, 静置 24 h。提取两次后合并提取液, 减压浓缩至无醇味。取浓缩液用醋酸乙酯萃取多次, 合并提取液并减压回收醋酸乙酯, 得醋酸乙酯部分。醋酸乙酯萃取过的溶液用正丁醇萃取多次, 合并萃取液, 减压回收正丁醇, 得到正丁醇部分。醋酸乙酯部分用硅胶柱色谱, 石油醚、石油醚-醋酸乙酯、醋酸乙酯梯度洗脱, 依次得到 A、B、C。将 A 用石油醚-醋酸乙酯(9:1)重结晶

得化合物**1**; B 用石油醚-醋酸乙酯(6:4)重结晶得化合物**2**; C 用氯仿-甲醇重结晶得化合物**3**。正丁醇部分薄膜浓缩挥发溶剂后溶于乙醇, 用硅胶柱色谱, 醋酸乙酯、醋酸乙酯-乙醇、乙醇梯度洗脱, 得 D、E、F、G。D 用甲醇重结晶得化合物**4**; E 用甲醇-水(1:1)重结晶得化合物**5**; F 用甲醇-水溶解, 蒸干溶剂得化合物**6**; G 用甲醇重结晶得化合物**7**。

3 鉴定

化合物**1**: 无色针状结晶, mp 92.5~94 °C。UV、IR、EI-MS 与文献报道^[6]数据一致。确定化合物**1**为芝麻林素。

化合物**2**: 无色柱状结晶, mp 122~124 °C。波谱数据与文献报道^[4,7,8]数据一致。故确定化合物**2**为芝麻素。

化合物**3**: 灰色结晶性粉末, mp > 300 °C。醋酸-浓硫酸反应显阳性。Molish 反应显阳性。红外光谱数据 B-谷甾醇葡萄糖苷数据一致。故化合物**3**为 B-谷甾醇葡萄糖苷。

化合物**4**: 淡黄色针状结晶, mp 176~178 °C。紫外光谱在 281.6 和 209.6 nm 下有吸收。IR cm^{-1} : 3 541.6, 3 420.1, 2 911.2, 1 488.2, 1 336.2, 1 190.2, 1 075.5, 1 030.0。EI-MS (m/z): 194 [M^+], 74, 60(100%), 57, 43, 31。¹H-NMR(CDCl_3) δ 3.193(2H, s, H-7), 3.391(2H, s, H-2, 6), 3.465(3H, dd, J = 4 Hz, H-3, 4, 5), 3.641(1H, s, -CHO), 4.463(3H, d, -OH)。¹³C-NMR(CDCl_3) δ 55.046(s, C-7), 61.325(s, C-6), 69.283(d, C-5), 70.282(s, C-4), 71.712(s, C-3), 100.654(s, C-2)。由以上数据及文献报道^[9]确定化合物**4**为 BD-甲基半乳糖苷。

化合物**5**: 乳白色柱状结晶, mp 235~237 °C。IR, UV, ¹H-NMR, ¹³C-NMR 波谱数据与文献报道^[10,11]数据一致。故化合物**5**为尿囊素。

化合物**6**: 白色砂粒状结晶, mp 124~126 °C。紫外光谱在 277.4 和 203.2 nm 下有吸收。IR cm^{-1}

(下转第 802 页)

X 收稿日期: 2003-10-22

作者简介: 王军宪(1953-), 男, 西安交通大学药学院天然药物化学教研室主任, 教授, 硕士生导师, 《西北药学杂志》编委, 主要研究方向为天然药物的化学成分。

女 17 例, 年龄 0~6 月 10 例、6~12 个月 26 例、12~24 个月 14 例。病程 1~2 d, 均为腹泻稀水样便, 每天 8~20 次, 呈黄色或黄绿色, 均有不同程度脱水。莪术油治疗组发热 37 例、呕吐 26 例、高热惊厥 2 例。利巴韦林对照组发热 35 例、呕吐 28 例、高热惊厥 2 例。两组血象白细胞计数正常或略偏高、大便常规检查均未见脓细胞、大便查轮状病毒抗原(金标免疫斑点法)均为阳性。两组在年龄、病程、病情方面均相似, 具有可比性。

1.2 治疗方法: 在预防或纠正脱水及对症治疗的基础上治疗组给予莪术油葡萄糖注射液(山东华鲁制药有限公司生产, 国药准字: H20023442) 10 mg/(kg·d), 静脉点滴; 对照组给予利巴韦林 10 mg/(kg·d), 静脉点滴。两组均未用抗生素治疗。

2 结果

2.1 疗效判定: 根据腹泻病诊断治疗方案^[1]进行疗效判定。显效: 治疗 72 h 内粪便性状及次数恢复正常, 全身症状消失。有效: 治疗 72 h 内粪便性状及次数明显好转, 全身症状明显改善。无效: 治疗 72 h 粪便性状及次数, 全身症状无好转甚至恶化。

2.2 两组疗效比较: 见表 1。结果显示治疗组疗效优于对照组 (P < 0.05)。

2.3 不良反应: 两组均无明显不良反应, 利巴韦林组有 5 例复查血象白细胞计数低而停用。

表 1 两组疗效比较

Table 1 Comparison of therapeutic effect between two groups

| 组别 | 例数 | 显效/例 | 有效/例 | 无效/例 | 总有效率/% |
|----|----|------|------|------|--------|
| 治疗 | 50 | 31 | 16 | 3 | 94* |
| 对照 | 50 | 26 | 14 | 10 | 80 |

与对照组比较: * P < 0.05

* P < 0.05 vs control group

3 讨论

轮状病毒是引起小儿腹泻的主要病原之一, 多发生在秋冬季。目前尚缺乏特效的病因治疗。莪术油是新型抗病毒药物, 其所含莪术醇对轮状病毒有直接抑制作用, 可以使感染机体的轮状病毒繁殖减慢及灭活, 以减轻其对小肠黏膜上皮细胞的破坏, 使患儿小肠保持基本正常的消化功能, 减轻呕吐、腹泻、发热及水电解质紊乱^[2]。本观察显示莪术油治疗小儿秋季腹泻疗效明显优于利巴韦林, 且无明显不良反应, 提示莪术油治疗小儿秋季腹泻疗效可靠, 值得临床运用。

References:

[1] National Organization Committee of Academic Seminar on Prevention and Treatment of Diarrhea Disease. Plant of diagnosis and treatment on diarrhea disease [J]. Chin J Pract Pediatr (中国实用儿科杂志), 1998, 13(6): 381-384.
 [2] Guo Z T. Glycose injection of zedoary turmeric oil treating on diarrhea disease [J]. J Appl Clin Pediatr (实用儿科临床杂志), 2002, 17(3): 199.

(上接第 744 页)

cm⁻¹: 3 531.9, 3 420.6, 2 911.2, 1 463.4, 1 341.3, 1 198.9, 1 076.7。EI-MS(m/z): 194[M⁺], 85, 74, 60(100%), 57, 43。¹H-NMR(CDCl₃) δ 4.524(3H, d, J = 3.2 Hz, -OH), 3.510(3H, dd, J = 7.6 Hz, H-3, 4, 5), 3.251(2H, s, H-7), 3.633(1H, s, -CHO), 3.376(2H, s, H-2, 6)。¹³C-NMR(CDCl₃) δ 54.279(s, C-7), 60.581(s, C-6), 68.732(s, C-5), 69.560(s, C-4), 70.999(s, C-3), 99.942(s, C-2)。根据波谱数据及文献报道^[12], 确定化合物 I 为 AD-甲基半乳糖苷。

References:

[1] Ch P (中国药典) [S]. 2000 ed. Vol 1.
 [2] Gao H Y. Use Sesamum indium L. to benefit the gallbladder and eliminate the stone [J]. Shandong J Traditi Chin Med (山东中医杂志), 1996, 15(6): 266.
 [3] The Public Health Center of Shandong. Studies on the chemical constituents of Paulownia tomentose (Thunb.) Steud [J]. Chin Tradit Herb Drugs (中草药), 1974, 5(2): 11.
 [4] Information Center of Chinese Herbal Medicine, State Pharmaceutical Administration of China. Handbook of Active

Constituents in P hytomedicine (植物药有效成分手册) [M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 1986.
 [5] Bahkali A H, Hussacn M A, Baschy X Y. Protein and oil composition of Sesame seeds grown in the Gizan area of Saudi Arabia [J]. Int J Food Sci Nutr, 1998, 49(6): 409-414.
 [6] Dorothés B, David S, Harlan S. Sesamin, sesamol, and the origin of Sesame [J]. Biochem Syst Ecol, 1985, 13(2): 133-139.
 [7] Chen D C. The Handbook of Chinese Drugs' Chemical Comparasions (中药化学对照品手册) [M]. Beijing: China Medicinal Science and Technology Publishing House, 2000.
 [8] Khanna Push, Jain S C. Isolation and identification of sesamin from Sesamum indium tissue cultures [J]. Curr Sci, 1973, 42(7): 253-254.
 [9] Bock K, Ternandez B G J, Ogawa S. A proton and carbon-13C-NMR of six pseudo-hexoses [J]. Carbohydr Res, 1988, 174: 354-359.
 [10] Constantinescu E, Nadejdea P, Forsther S. Components of Sanicula europaea [J]. Pharmazie, 1968, 23(1): 34-35.
 [11] Makarova G V, Zarais'ka K N, Borisjuk Y G. Chemical study of comfrey roots [J]. Farm Zh (Kiev), 1996, 21(5): 41-43.
 [12] Janssm P E, Kenne L S E. Nuclear magnetic resonance and conformational studies on monoacetylated methyl-D-glucopyranosides and D-galactopyranosides [J]. J Chem Soc, 1987 (2): 377-383.