

## 思茅蛇菰的化学成分研究(I)

戴忠<sup>1</sup>, 王钢力<sup>2</sup>, 王峰<sup>2</sup>, 马双成<sup>2</sup>, 林瑞超<sup>2</sup>

(1. 北京中医药大学中药学院, 北京 100102; 2. 中国药品生物制品检定所 中药室, 北京 100050)

思茅蛇菰 *Balanophora simaoensis* S. Y. Chang et Tam. 为蛇菰科蛇菰属植物, 别名鹿仙草, 为云南思茅地区传统民族用药, 资源丰富。收载于《中华本草》<sup>[1]</sup>中。具有凉血止血、清热解毒的功能。主治肺热咳嗽、吐血、肠风下血、风热麻疹、腰痛、疔疮肿毒等。民间也用于治疗肝炎、肿瘤等疾病。迄今为止国内外未见对该植物化学成分及生物活性方面的报道, 为了阐明思茅蛇菰的化学成分, 作者首次对思茅蛇菰进行了系统的化学成分研究, 从其脂溶性部分分离得到 8 个化合物, 分别为蛇菰素 A (I)、蛇菰素 B (II)、羽扇豆醇乙酸酯 (III)、 $\beta$ -香树脂酮 (IV)、 $\beta$ -香树脂醇 (V)、羽扇豆醇 (VI)、 $\beta$ -谷甾醇 (VII)、正十六烷酸 (VIII)。8 个化合物均为首次从该植物中分得。

### 1 仪器与材料

核磁共振谱用 INOVA-500 型核磁共振仪测定, TMS 为内标物; 质谱用 ZAB-2f 型质谱仪测定; 红外光谱用 Nicolet Impact 400 型傅里叶红外光谱仪测定; 熔点用 AAE 042 型显微熔点仪测定 (温度未校正)。

柱色谱用硅胶 (160~200 目) 及薄层色谱硅胶 (10~40  $\mu\text{m}$ ) 均为青岛海洋化工厂产品。所用试剂均为分析纯。实验材料采自云南思茅地区, 经中国药品生物制品检定所张继副主任药师鉴定为思茅蛇菰 *B. simaoensis*, 标本存放于中国药品生物制品检定所。

### 2 提取与分离

思茅蛇菰干燥全草 (10 kg) 粉碎。95% 乙醇回流提取 2 次, 每次 1 h, 合并提取液, 减压浓缩得乙醇浸膏 (1.4 kg), 加水分散, 分别以氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 减压回收溶剂分别得氯仿浸膏 (353 g)、醋酸乙酯浸膏 (510 g)、正丁醇浸膏 (400 g)。取氯仿浸膏经反复硅胶柱色谱分离, 用不同梯度的氯仿-甲醇洗脱分别得化合物 I (4.1 g)、II (1.3 g)、III (56 mg)、IV (23 mg)、V (69 mg)、VI (18 mg)、VII (116 mg)、VIII (15 mg)。

### 3 结构鉴定

化合物 I: 白色粉末, mp 77~78  $^{\circ}\text{C}$ 。IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup>  $\text{cm}^{-1}$ : 2 916, 2 850, 1 728, 1 471, 1 381, 1 265, 1 174, 991。<sup>1</sup>H-NMR  $\delta$ : 5.18 (1H, m, H-12), 4.50 (1H, t,  $J=7.0$  Hz, H-3), 2.29 (2H,  $J=7.5$  Hz, H-2'), 1.13 (3H, s, CH<sub>3</sub>-27), 0.97 (6H, s, CH<sub>3</sub>-25, 26), 0.83 (3H, s, CH<sub>3</sub>-28), 0.87 (3H, s, CH<sub>3</sub>-16')。<sup>13</sup>C-NMR  $\delta$ : 37.8 (C-1), 23.6 (C-2), 80.6 (C-3), 38.3 (C-4), 55.2 (C-5), 18.3 (C-6), 33.3 (C-7), 39.8 (C-8), 47.5 (C-9), 37.1 (C-10), 23.5 (C-11), 121.7 (C-12), 145.3 (C-13), 41.7 (C-14), 27.0 (C-15), 26.1 (C-16), 32.6 (C-17), 47.2 (C-18), 46.8 (C-19), 34.7 (C-20), 31.9 (C-21), 36.8 (C-22), 28.4 (C-23), 16.8 (C-24), 15.5 (C-25), 16.8 (C-26), 26.0 (C-27), 28.1 (C-28), 32.5 (C-29), 23.7 (C-30), 173.7 (C-1'), 34.9 (C-2'), 25.2 (C-3'), 29.2 (C-4') ..... 29.7 (C-13'), 31.1 (C-14'), 22.7 (C-15'), 14.1 (C-16')。MS: 665[M+H]<sup>+</sup>, 409, 218, 203, 189, 95, 69, 57。以上数据与文献报道的蛇菰素 A 相符<sup>[2]</sup>。

化合物 II: 无定形白色粉末, mp 69~70  $^{\circ}\text{C}$ 。IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup>  $\text{cm}^{-1}$ : 2 914, 2 850, 1 730, 1 641, 1 471, 1 381, 1 265, 1 173, 980, 883, 717。<sup>1</sup>H-NMR  $\delta$ : 4.68 (1H, s, H-29), 4.57 (1H, s, H-29), 4.47 (1H, dd,  $J=10.5, 7.5$  Hz, H-3), 2.30 (2H, t,  $J=7.5$  Hz, H-2'), 1.68 (3H, s, CH<sub>3</sub>-27), 1.03 (3H, s, CH<sub>3</sub>-27), 0.94 (3H, s, CH<sub>3</sub>-24), 0.78 (3H, s, CH<sub>3</sub>-28), 0.85 (3H, s, CH<sub>3</sub>-16')。<sup>13</sup>C-NMR  $\delta$ : 37.8 (C-1), 23.7 (C-2), 80.6 (C-3), 38.4 (C-4), 55.4 (C-5), 18.0 (C-6), 34.0 (C-7), 40.8 (C-8), 50.3 (C-9), 38.0 (C-10), 20.9 (C-11), 25.2 (C-12), 37.1 (C-13), 42.8 (C-14), 27.4 (C-15), 35.6 (C-16), 43.0 (C-17), 48.3 (C-18), 48.0 (C-19), 150.9 (C-20), 29.7 (C-21), 40.0 (C-22), 28.0 (C-23), 16.0 (C-24), 16.6 (C-25), 16.2 (C-26), 14.5 (C-27), 18.2 (C-28), 109.4 (C-29), 19.3 (C-30), 173.7 (C-1'), 34.9 (C-2'),

25.2(C-3'), 29.2(C-4')……29.7(C-13'), 31.9(C-14'), 22.7(C-15'), 14.1(C-16')。MS: 665 [M+H]<sup>+</sup>, 409, 218, 189, 135, 95, 69, 57。以上数据与文献报道的蛇菰素 B 相符<sup>[2]</sup>。

化合物 II: 白色结晶, mp 216~217 °C。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 2 941, 1 734, 1 639, 1 454, 1 367, 1 246, 1 026, 980, 876。<sup>1</sup>H-NMR  $\delta$ : 4.70 (1H, s, H-29), 4.58 (1H, s, H-29), 4.49 (1H, dd, J=11.0, 5.5 Hz, H-3), 2.05 (3H, s, CH<sub>3</sub>-2'), 1.70 (3H, s, CH<sub>3</sub>-30), 1.04 (3H, s, CH<sub>3</sub>-27), 0.95 (3H, s, CH<sub>3</sub>-24), 0.80 (3H, s, CH<sub>3</sub>-28)。<sup>13</sup>C-NMR  $\delta$ : 38.0 (C-1), 24.0 (C-2), 81.2 (C-3), 38.6 (C-4), 55.6 (C-5), 18.2 (C-6), 35.5 (C-7), 41.1 (C-8), 50.6 (C-9), 38.3 (C-10), 21.2 (C-11), 25.3 (C-12), 37.3 (C-13), 43.1 (C-14), 27.7 (C-15), 35.8 (C-16), 43.2 (C-17), 48.5 (C-18), 48.3 (C-19), 151.2 (C-20), 30.1 (C-21), 40.2 (C-22), 28.2 (C-23), 16.7 (C-24), 16.4 (C-25), 16.2 (C-26), 14.8 (C-27), 18.4 (C-28), 109.6 (C-29), 19.5 (C-30), 171.2 (C-1'), 21.6 (C-2')。MS: 468 [M]<sup>+</sup>, 453, 425, 408, 393, 218, 189, 175, 147, 135, 117, 95, 55。以上数据与文献报道的羽扇豆醇乙酸酯相符<sup>[3]</sup>。

化合物 IV: 白色片状结晶, mp 162~163 °C。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 2 945, 1 707, 1 454, 1 379, 1 361, 1 242, 1 113, 1 001, 814, 660。<sup>1</sup>H-NMR  $\delta$ : 5.22 (1H, m, H-12), 2.56 (1H, m, H-2 $\alpha$ ), 2.38 (1H, m, H-2 $\beta$ ), 1.16 (3H, s, CH<sub>3</sub>-27), 1.11 (3H, s, CH<sub>3</sub>-23), 1.09 (3H, s, CH<sub>3</sub>-26), 1.07 (3H, s, CH<sub>3</sub>-25), 1.04 (3H, s, CH<sub>3</sub>-24), 0.89 (6H, s, CH<sub>3</sub>-29, 30), 0.86 (3H, s, CH<sub>3</sub>-28)。<sup>13</sup>C-NMR  $\delta$ : 39.5 (C-1), 34.4 (C-2), 218.0 (C-3), 47.1 (C-4), 55.6 (C-5), 19.9 (C-6), 32.4 (C-7), 40.0 (C-8), 47.7 (C-9), 36.9 (C-10), 23.9 (C-11), 121.8 (C-12), 145.5 (C-13), 42.1 (C-14), 28.7 (C-15), 26.7 (C-16), 32.8 (C-17), 47.6 (C-18), 47.0 (C-19), 31.3 (C-20), 35.0 (C-21), 37.4 (C-22), 26.4 (C-23), 21.7 (C-24), 15.5 (C-25), 17.0 (C-26), 26.1 (C-27), 27.2 (C-28), 33.6 (C-29), 23.9 (C-30)。MS: 424 [M]<sup>+</sup>, 409, 218, 203, 189, 95,

69。以上数据与文献报道的 $\beta$ -香树脂酮相符<sup>[4]</sup>。

化合物 V: 白色结晶, mp 187~188 °C。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3 317, 2 947, 1 464, 1 381, 1 036, 881。<sup>1</sup>H-NMR  $\delta$ : 5.20 (1H, m, H-12), 3.23 (1H, m, H-3), 1.15 (3H, s, H-27), 1.01 (3H, s, CH<sub>3</sub>-26), 0.98 (3H, s, CH<sub>3</sub>-23), 0.95 (3H, s, CH<sub>3</sub>-25), 0.89 (6H, s, CH<sub>3</sub>-29, 30), 0.85 (3H, s, CH<sub>3</sub>-28), 0.81 (3H, s, CH<sub>3</sub>-24)。<sup>13</sup>C-NMR  $\delta$ : 38.3 (C-1), 28.2 (C-2), 79.3 (C-3), 39.0 (C-4), 55.5 (C-5), 18.6 (C-6), 33.6 (C-7), 40.3 (C-8), 47.9 (C-9), 37.4 (C-10), 23.8 (C-11), 122.0 (C-12), 145.4 (C-13), 42.0 (C-14), 27.2 (C-15), 26.4 (C-16), 32.9 (C-17), 47.5 (C-18), 47.1 (C-19), 35.0 (C-20), 31.3 (C-21), 37.2 (C-22), 28.7 (C-23), 16.4 (C-24), 15.6 (C-25), 16.4 (C-26), 26.2 (C-27), 28.3 (C-28), 32.7 (C-29), 23.9 (C-30)。MS: 426 [M]<sup>+</sup>, 218, 203, 189, 95, 69, 55。以上数据与文献报道的 $\beta$ -香树脂醇相符<sup>[3]</sup>。

化合物 VI: 白色粉末, mp 174~175 °C。光谱数据与文献报道<sup>[5]</sup>的羽扇豆醇相符。

化合物 VII: 白色针晶, mp 136~137 °C。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3 427, 2 937, 1 466, 1 383, 1 051, 958。其与 $\beta$ -谷甾醇对照品薄层色谱行为相同, 红外光谱也与对照品的图谱相同, 故确定该化合物为 $\beta$ -谷甾醇。

化合物 VIII: 白色结晶, mp 63~64 °C。光谱数据与文献报道<sup>[3]</sup>的正十六烷酸相符。

#### References:

- [1] Editorial Board of China Herbal, State Administration of Traditional Chinese Medicine, China. *China Herbal* (中华本草) [M]. Vol 2. Shanghai: Shanghai Scientific and Technical Publishers, 1999.
- [2] Liu X K, Li Z R, Qiu M H, et al. Triterpene constituents from *Balanophora indica* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 1998, 2(3): 369-373.
- [3] Teng R W, Wang D Z, Yang C R. Chemical constituents from *Balanophora harlandii* [J]. *Acta Bot Yunnan* (云南植物研究), 2000, 22(2): 225-233.
- [4] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry* (分析化学手册) [M]. Vol 7. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [5] Hiroyuki K, Akira T, Iwao S, et al. Lupeolactone, a new  $\beta$ -lactone from *Antidesma pentandrum* Merr [J]. *Chem Lett*, 1983, 136(4): 603.