

蜈蚣化学成分研究(I)

魏道智¹, 宁书菊¹, 陈 磊², 范尚坦²

(1. 福建农林大学生命科学学院, 福建 福州 350002; 2. 南京军区福州总医院 药学科, 福建 福州 350025)

蜈蚣是一味药用历史悠久的动物药。蜈蚣性寒, 味咸, 入大、小肠, 膀胱经, 主治各种水肿, 大、小便不利, 尿潴留, 泌尿系统结石等杂症。东方蜈蚣 *Grylotalpa orientalis* Burmeister 为我国的广布种, 也是蜈蚣药材的主要商品品种, 对于它的化学成分除氨基酸^[1,2]、微量元素^[3]外, 其他成分尚未见报道。为了对其进行品质评价和进一步的开发利用, 笔者对其化学成分进行了初步分离研究, 首次从中分得脂肪酸和甾醇两大类 13 种化合物及苯乙酸。

1 实验材料、仪器与试剂

东方蜈蚣药材购自安徽亳州药材市场, 笔者鉴定为 *G. orientalis* Burmeister。

XT5 显微熔点测定仪; GC-MS (美国 Finnigan Voyager 公司); 电喷雾质谱仪 LCQ LC/MS (美国 Finnigan 公司); NEXUS470 型傅里叶变换红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司), KBr 压片; 柱色谱用硅胶 (200~300 目, 青岛海洋化工厂)。高效荧光硅胶 G 薄层色谱板 (烟台芝罘黄务硅胶开发试验厂), 使用试剂均为分析纯。

2 提取与分离

药材 10.0 kg, 用 5 倍量 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h。合并提取液, 回收乙醇得浸膏 2 043.25 g, 将浸膏用水混悬, 混悬液分别用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得石油醚部分 1 819.25 g、醋酸乙酯部分 10.0 g、正丁醇部分 214.0 g。将石油醚部分 (250 g) 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-醋酸乙酯梯度洗脱, 对每一流份分别进行硅胶柱色谱和制备薄层色谱分离, 分得 13 个化合物, 分属脂肪酸和甾醇两大类。醋酸乙酯部分 (10.0 g) 经硅胶柱色谱分离, 石油醚-丙酮梯度洗脱, 分离到 1 个化合物。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色固体, mp 55~57 °C, EI-MS 显示相对分子质量为 322, 分子式为 $C_{23}H_{46}$, m/z : 167, 153, 140, 139, 125, 111, 98, 97, 84, 83, 70, 69, 57, 55, 54, 43; IR ν_{\max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 005 (-C=C-), 2 956, 2 942,

2 854, 1 466, 1 402, 1 377, 1 304, 1 180, 1 144, 1 078, 1 022, 972, 889, 721。GC-MS、TLC 鉴定为二十三烯 (*cis*-tricosene)。

化合物 II: 无色油状物, ESI-MS 显示相对分子质量为 356, 分子式为 $C_{21}H_{41}O_4$, m/z : 265, 264, 221, 176, 151, 137, 112, 111, 98, 83, 69, 55, 41。IR ν_{\max}^{KBr} (cm^{-1}): 3 380.69, 2 925.15, 2 854.24, 1 736.82, 1 462.41, 1 379.01, 1 179.02, 1 117.74, 1 052.92, 723.11; 与标准谱比较鉴定为顺-9-十八碳烯酸-2,3-二羟基丙基酯 (9-octadecenoic acid (*Z*)-, 2,3-dihydroxypropyl ester)。

化合物 III: 无色油状物, ESI-MS 显示相对分子质量为 228, 分子式为 $C_{14}H_{28}O_2$, 与标准谱比较鉴定为十四烷酸 (tetradecanoic acid)。

化合物 IV: 无色油状物, ESI-MS 显示相对分子质量为 254, 分子式为 $C_{16}H_{30}O_2$, 与标准谱比较鉴定为 11-十六碳烯酸 (11-hexadecenoic acid)。

化合物 V: 无色油状物, ESI-MS 显示相对分子质量为 256, 分子式为 $C_{16}H_{32}O_2$, 与标准谱比较鉴定为十六(烷)酸 (hexadecanoic acid)。

化合物 VI: 无色油状物, ESI-MS 显示相对分子质量为 282, 分子式为 $C_{18}H_{34}O_2$, m/z : 283, 282, 265, 264, 222, 220, 180, 151, 138, 127, 125, 111, 110, 98, 97, 95, 84, 83, 81, 71, 69, 57, 55, 54, 43, 41。与标准谱比较鉴定为 9-十八碳烯酸 (octadec-9-enoic acid)。

化合物 VII: 无色油状物, ESI-MS 显示相对分子质量为 284, 分子式为 $C_{18}H_{36}O_2$, m/z : 285, 284, 255, 242, 241, 227, 213, 199, 185, 171, 157, 143, 129, 115, 98, 97, 96, 83, 74, 73, 71, 60, 57, 43。与标准谱比较鉴定为十八烷酸 (octadecanoic acid)。

化合物 VIII: 无色油状物, ESI-MS 显示相对分子质量为 312, 分子式为 $C_{20}H_{40}O_2$, m/z : 314, 313, 312, 283, 270, 269, 255, 241, 227, 213, 199, 185, 171, 157, 143, 129, 115, 98, 97, 85, 83, 73, 71, 57, 55, 43, 41, 与 NIST 化合物库比较确定为花生四烯酸 (arachidonic

收稿日期: 2006-10-28

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目 (C0410014); 福建省教育厅资助项目 (JA04188)

作者简介: 魏道智 (1960-), 河北景县人, 教授, 从事药用植物的教学、科研工作。 Tel: (0591) 83788305 E-mail: wbyning@sina.com

acid)。

化合物 IX: 无色针晶, ESI-MS 与标准谱比较以及对对照品的 TLC 比较鉴定为胆甾 5-烯-3-醇(cholest-5-en-3-ol)。

化合物 X: 无色针晶, ESI-MS 与标准谱比较以及对对照品的 TLC 比较鉴定为麦角甾 5, 22-二烯-3-醇(ergosta-5, 22-dien-3-ol)。

化合物 XI: 无色针晶, ESI-MS 与标准谱比较以及对对照品的 TLC 比较鉴定为菜油甾醇(campesterol)。

化合物 XII: 无色针晶, ESI-MS 与标准谱比较以及对对照品的 TLC 比较鉴定为豆甾醇(stigmasterol)。

化合物 XIII: 无色针晶, ESI-MS 与标准谱比较以及对对照品的 TLC 比较鉴定为谷甾醇(β -

sitosterol)。

化合物 XIV: 无色片晶, TLC 检测, 10% 硫酸-乙醇不显色, mp 76~78 °C, ESI-MS 与 NIST 化合物库比较, IR 与标准谱比较^[4,5], 以及对对照品的 TLC 比较鉴定为苯乙酸(phenyl-acetic acid)。

References:

- [1] Singh A. Free amino acids in the hemolymph of *Gryllotalpa africana* [J]. *Indian J Entomol*, 1964, 26(3): 281-283.
- [2] Singh A. Free amino acids in the tests of *Gryllotalpa africana* [J]. *Experientia*, 1965, 21(2): 252-253.
- [3] Wei D Z, Guo C, Liu G L, et al. Analysis of relations between race elements in Lougu and pesticide effects in clinic [J]. *Guangdong Trace Elem Sci* (广东微量元素科学), 2002, 9(10): 64.
- [4] *Sadtler Standard Infrared Grating Spectra* [S]. Vol 25-26, 1969.
- [5] Pharmacopoeia Council of Ministry of Public Health P. R. China. *Atlas of Infrared Spectra of Drugs* (药品红外光谱集) [M]. Vol 1. Beijing: Chemical Industry Press, 1996.

云南山竹子枝条的化学成分研究

沈 杰, 杨峻山*

(中国医学科学院 中国协和医科大学药用植物研究所, 北京 100094)

云南山竹子 *Garcinia cowa* Roxb. 是藤黄科藤黄属热带植物, 主要分布于我国南部和东南亚地区, 在民间其枝条、树皮和叶常入药用于清热解暑、消肿止痛^[1]。该植物含有大量的黄酮类化合物, 在抗疟活性方面表现突出^[2]。为了进一步探讨该种植物的天然活性成分, 笔者对其进行了较为系统的化学成分研究, 从该种植物的枝条中分离鉴定了 10 个化合物, 分别为三十四烷酸(I)、木栓酮(II)、棕榈酸(III)、 β -谷甾醇(IV)、豆甾醇(V)、4-羟基苯甲酸(VI)、异香草酸(VII)、山柰酚(VIII)、GB-2(IX)、胡萝卜苷(X)。其中除了 β -谷甾醇和胡萝卜苷, 其他 8 个化合物均为首次从该植物中得到。

1 仪器和材料

Fisher-Johns 熔点测定仪; Peking-Elmer 983G 型红外光谱仪; Bruker AM-500 和 Inova-500 型核磁共振仪(TMS); VG ZAB-2F 型和 Autospec-Ultima ETOF 质谱仪。薄层色谱用硅胶(10~40 μ m)和柱色谱用硅胶(200~300 目)均为青岛海洋

化工厂生产。Sephadex LH-20 是 Pharmacia 公司产品。试剂均为分析纯。云南山竹子的枝条采自云南省景洪地区, 经中国医学科学院药用植物研究所云南分所郭绍荣副研究员鉴定。

2 提取和分离

云南山竹子的干燥枝条 20 kg, 粉碎, 用 95% 乙醇回流提取 3 次, 每次 2 h, 再经 70% 乙醇回流提取 1 次, 2 h, 合并滤液, 回收乙醇得浸膏(2.1 kg)。浸膏加适量的水成混悬液, 依次用石油醚、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 得石油醚萃取物(260 g)、醋酸乙酯萃取物(272 g)、正丁醇萃取物(330 g)。石油醚萃取物(150 g)经硅胶反复柱色谱分离、重结晶等方法分离纯化, 依次得到化合物 I (8 g)、II (23 mg)、III (37 mg)、IV (120 mg)、V (11 mg); 醋酸乙酯萃取物(272 g)经硅胶反复柱色谱分离, 凝胶柱色谱以及重结晶等方法分离纯化, 依次得到化合物 VI (150 mg)、VII (15 mg)、VIII (9 mg)、IX (40 mg)、X (50 mg)。

3 结构鉴定

收稿日期: 2006-11-23

作者简介: 沈 杰(1978-), 男, 安徽庐江人, 博士, 主要从事天然药物化学及中药新药研发, 发表论文 8 篇。

Tel: (010)62899739 E-mail: webmshenjie@hotmail.com

* 通讯作者 杨峻山 Tel: (010)62899707 E-mail: Junshanyang@hotmail.com