

- 分[J]. 药学报, 2005, 40(10): 924-930.
- [14] 陈业高, 吕瑜平, 桂世红, 等. 三七叶忒制备原人参二醇及其差向异构体[J]. 精细化工, 2003, 20(7): 425-426.
- [15] 杨延武, 何炳林. 二维核磁共振波谱归属人参二醇的NMR谱线[J]. 波谱学杂志, 1994, 11(4): 427-429.
- [16] 马成俊. 半合成稀有人参皂苷及抗肿瘤构效关系的研究[D]. 优秀博士论文, 2005.
- [17] 王金辉, 李 锐. 拟人参皂苷F₁₁在大鼠体内的药物代谢研究[J]. 药学报, 2001, 36(6): 427-431.
- [18] 于 明, 赵余庆. 人参中一对构型异构体的分离与鉴定[J]. 中草药, 2002, 33(5): 404-405.
- [19] Wei J X, Chang L Y, Wang J F, et al. Zwei neue Dammaran-Sapogenine aus den Blättern von *Panax notoginseng* [J]. *Plant Med*, 1982, 45: 167-171.
- [20] 赵余庆, 袁昌鲁, 傅玉琴, 等. 人参茎叶中微量三萜化合物的化学研究[J]. 药学报, 1990, 25(4): 297-301.

湖北贝母茎叶中的生物碱类成分研究

张 鹏, 皮慧芳, 张久亮, 阮汉利, 张勇慧, 吴继洲*

(华中科技大学同济医学院药学院, 湖北 武汉 430030)

摘 要:目的 对湖北贝母 *Fritillaria hupehensis* 茎叶中生物碱类化学成分进行了研究。方法 采用硅胶柱色谱分离化学成分, IR、MS、¹H-NMR 和 ¹³C-NMR 以及对照品对照等方法进行结构鉴定。结果 从湖北贝母茎叶中分离并鉴定了 8 个生物碱类化学成分, 分别是浙贝乙素(peiminine, I)、湖贝甲素(hupehenine, II)、湖贝新(hupehenisine, III)、湖贝啉(hupehenidine, IV)、鄂贝新(ebeiensine, V)、浙贝甲素(peimine, VI)、湖贝苷(huhehemonoside, VII)和湖贝甲素苷(hupeheninoside, VIII)。结论 化合物 I~VIII 均为首次从湖北贝母茎叶部位分离得到。

关键词:湖北贝母; 茎叶; 生物碱

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)09-1294-03

湖北贝母 *Fritillaria hupehensis* Hsiao et K. C. Hsia 为百合科贝母属植物, 俗称“板贝”或“窑贝”, 民间习作川贝药用。药用其鳞茎, 味微苦, 性凉, 入肺、心经, 用于治疗热痰咳嗽、痰核瘰癧、痈肿疮毒, 为《中国药典》2005 年版收载品种^[1]。现代科学研究证明湖北贝母中含有大量的生物碱类化合物^[2~7], 具有显著的镇咳、祛痰和平喘等多种药理活性^[8,9]。目前, 关于湖北贝母的研究主要集中于其鳞茎的研究, 而对其地上部分的研究则相对较少。为了寻找新的活性成分, 扩大药用部位, 笔者首次对湖北贝母茎叶部分进行了系统的化学成分研究。本实验对湖北贝母茎叶的化学成分进行了提取、分离和鉴定, 从其生物碱部位中分离得到了 8 种成分, 经光谱分析及与对照品 TLC 对照比较, 鉴定为浙贝乙素(peiminine, I)、湖贝甲素(hupehenine, II)、湖贝新(hupehenisine, III)、湖贝啉(hupehenidine, IV)、鄂贝新(ebeiensine, V)、浙贝甲素(peimine, VI)、湖贝苷(huhehemonoside, VII)和湖贝甲素苷(hupeheninoside, VIII)。

1 仪器与材料

X-4 型显微熔点测定仪(北京泰克仪器厂);

IR-460 型红外光谱仪(日本岛津); GE-Omega 600 核磁共振光谱仪; JMS-DX-300 质谱仪(JEOL)。薄层色谱硅胶(青岛海洋化工厂)和柱色谱硅胶(200~300 目, 青岛海洋化工厂), 所用试剂均为分析纯。

实验用湖北贝母茎叶为百合科植物湖北贝母 *Fritillaria hupehensis* Hsiao et K. C. Hsia 的干燥茎叶, 采自湖北省恩施自治州湖北贝母 GAP 药材基地, 由华中科技大学同济药学院吴继洲教授鉴定, 植物标本保存于华中科技大学同济药学院天然药物化学教研室。

2 提取和分离

湖北贝母茎叶 3.16 kg, 剪成粗段, 95% 乙醇回流提取 3 次, 提取液减压浓缩得总浸膏 224.3 g。浸膏用 2% 盐酸溶液研溶, 滤过。滤液用氨水调 pH>10, CHCl₃ 萃取多次, 回收 CHCl₃ 萃取液得生物碱总膏 8.8 g。氯仿提取物经反复硅胶柱色谱, 以石油醚-醋酸乙酯-二乙胺系统梯度洗脱, 分离得到化合物 I~VIII。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色针晶, mp 213~214 °C, 碘化铋钾显色反应呈阳性。IR $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$ (cm⁻¹): 3 450, 1 050

收稿日期: 2008-03-18

作者简介: 张 鹏 (1979-), 男, 重庆人, 博士, 主要从事天然生物活性成分的研究。Tel: (027) 83691536 E-mail: zpeng023@gmail.com

* 通讯作者 吴继洲 Tel: (027) 83692739 E-mail: ywyz@mails.tjmu.edu.cn

(OH), 2 920~2 840, 1 462~1 440 ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), 2 750 (反式喹诺里西啉), 1 705 ($\text{C}=\text{O}$)。红外光谱数据与文献报道浙贝乙素一致^[2], 与浙贝乙素对照品作混合熔点测定, 熔点不下降, 薄层色谱Rf值相同, 混合点样薄层色谱, 斑点不分离, 因此鉴定化合物I为浙贝乙素(peiminine)。

化合物II: 白色针晶, mp 181~182 °C, 碘化铊钾显色反应呈阳性。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 390 (OH), 2 910~2 860, 1 462~1 440 ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), 2 750 (反式喹诺里西啉)。红外光谱数据与文献报道湖贝甲素一致^[2], 与湖贝甲素对照品做薄层对照, 两者Rf值相同, 混合点样薄层色谱, 斑点不分离, 因此鉴定化合物II为湖贝甲素(hupehenine)。

化合物III: 无色针晶(乙醇), mp 257~259 °C, 碘化铊钾显色反应呈阳性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm: 248 (log ϵ 4.33), 表明存在 α 、 β 不饱和酮。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 448, 1 065 ($-\text{OH}$), 2 925~2 821, 1 465~1 425, 1 380 ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), 1 705 ($\text{C}=\text{O}$), 1 630 ($\text{C}=\text{C}$), 1 118, 984, 927 ($\text{C}_{17}-\text{O}-\text{C}_{23}$)。EI-MS m/z : 427 (M^+), 412, 314, 125 (100%), 124, 110, 111, 98, 75, 55, 43, 31, 29, 27, 25, 23, 21, 19, 17, 15, 13, 11, 9, 7, 5, 3, 1。以上理化常数和波谱数据与文献报道的湖贝新一致^[5], 因此鉴定化合物III为湖贝新(hupehenisine)。

化合物IV: 无色具光泽的斜方晶, mp 174~175 °C, 碘化铊钾显色反应呈阳性, UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$ nm: 288 (log ϵ 1.86), 提示分子中存在环酮, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 350, 1 060, 1 040 ($-\text{OH}$), 2 940~2 850, 1 465~1 420 ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$), 2 760 (反式喹诺里西啉), 1 588 (内酰胺 $\text{C}=\text{O}$); EI-MS m/z : 431.3422 (M^+), 416, 412, 386, 384, 374, 358, 234, 233, 193, 192, 181, 178, 164, 152, 149, 139, 138, 125, 124, 112 (100%), 111, 98, 75, 55, 43, 31, 29, 27, 25, 23, 21, 19, 17, 15, 13, 11, 9, 7, 5, 3, 1。以上理化常数和波谱数据与文献报道的湖贝啉一致^[6], 故鉴定化合物

IV为湖贝啉(hupehenidine)。

化合物V: 无色针晶, mp 228~230 °C, 碘化铊钾显色反应呈阳性。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ (cm^{-1}): 3 400, 1 060, 1 035 ($-\text{OH}$), 1 700 ($-\text{CO}-$), 1 118, 984, 927 ($\text{C}_{17}-\text{O}-\text{C}_{23}$); EI-MS m/z : 427 (M^+), 412, 314, 126, 125 (100%), 124, 110, 111, 98, 75, 55, 43, 31, 29, 27, 25, 23, 21, 19, 17, 15, 13, 11, 9, 7, 5, 3, 1。以上理化常数和波谱数据与文献报道的鄂贝新一致^[10], 故鉴定化合物V为鄂贝新(ebeiensine)。

化合物VI: 无色针晶, mp 223~224 °C, 碘化铊钾显色反应呈阳性。以上理化常数和 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR数据与文献报道的浙贝甲素一致^[2], 故鉴定化合物VI为浙贝甲素(peimine)。

化合物VII: 无定形粉末, 极易吸湿, mp 206~208 °C, 遇碘化铊钾试剂显紫色斑点。理化常数和 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR数据与文献报道的湖贝苷一致^[7], 故鉴定化合物VII为湖贝苷(huhehemonoxide)。

化合物VIII: 白色颗粒状结晶, mp 265~267 °C, 碘化铊钾显色反应呈阳性。FAB-MS 给出578 [$\text{M} + \text{H}$] $^+$, 576 [$\text{M} - \text{H}$] $^+$, 415 [$\text{M} - \text{glc}$] $^+$; ^1H -NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 0.99 (3H, s, H-19), 0.88 (3H, d, $J=7.2$ Hz, H-21), 1.11 (3H, d, $J=7.2$ Hz, H-27), 3.76 (1H, m, $W_{1/2}=24$ Hz), 3.80 (1H, d, $W_{1/2}=8$ Hz), 4.41 (1H, d, $J=7.2$ Hz); ^{13}C -NMR ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ : 40.7 (C-1), 30.4 (C-2), 80.0 (C-3), 32.1 (C-4), 44.0 (C-5), 73.8 (C-6), 40.7 (C-7), 32.3 (C-8), 59.3 (C-9), 36.9 (C-10), 29.8 (C-11), 40.5 (C-12), 40.2 (C-13), 42.5 (C-14), 29.4 (C-15), 18.5 (C-16), 42.6 (C-17), 59.3 (C-18), 15.2 (C-19), 37.9 (C-20), 12.9 (C-21), 60.0 (C-22), 25.6 (C-23), 30.4 (C-24), 29.7 (C-25), 62.9 (C-26), 16.0 (C-27), 102.3 (C-1'), 75.2 (C-2'), 78.2 (C-3'), 71.8 (C-4'), 77.9 (C-5'), 67.9 (C-6')。以上理化常数和波谱数据与文献报道的湖贝甲素苷一致^[3], 故鉴定化合物VIII为湖

贝母素苷(hupeheninoside)。

参考文献:

- [1] 中国药典[S]. 一部. 2005.
- [2] 吴继洲. 湖北贝母化学成分的研究(I):生物碱的研究[J]. 中草药, 1982, 13(8): 339-342.
- [3] 吴继洲, 濮全龙. 湖北贝母化学成分的研究(II): 湖贝甲素苷的分离与鉴定[J]. 药学学报, 1985, 20(5): 372-376.
- [4] 吴继洲, 濮全龙. 湖北贝母化学成分的研究(III): 湖贝乙素、湖贝喹的分离鉴定及它们与湖贝甲素的相互转化[J]. 中草药, 1986, 17(3): 101-104.
- [5] 吴继洲, 王永耀, 凌大奎. 湖北贝母化学成分的研究(V): 湖贝新的分离与鉴定[J]. 药学学报, 1986, 21(7): 546-550.

- [6] 吴继洲, 濮全龙. 湖北贝母化学成分的研究(VI)[J]. 中草药, 1989, 20(5): 194-199.
- [7] 吴继洲, 汤明, 王锐. 湖北贝母属植物化学成分的研究[J]. 药学学报, 1991, 26(11): 829-835.
- [8] 熊玮. 湖北贝母药理作用的初步研究[J]. 中草药, 1986, 17(3): 19-22.
- [9] 姚丽娜, 孙汉清, 江湛, 等. 湖北贝母、鄂北贝母、紫花鄂北贝母生物总碱对呼吸系统的药理作用[J]. 同济医科大学学报, 1993, 22(1): 47-49.
- [10] 吴继洲, 寇冰, 张玉娥. 湖北贝母属植物化学成分的研究: 鄂贝新的结构解析[J]. 同济医科大学学报, 1991, 20(2): 89-91.

宽叶荨麻化学成分的研究

周 洲, 冀保全, 王 炜, 闫兴国, 史丽颖, 王永奇, 冯宝民*

(大连大学 生物工程学院, 辽宁 大连 116622)

摘要:目的 研究宽叶荨麻地上部分的化学成分。方法 运用多种色谱法进行分离纯化, 通过理化性质和波谱数据以及对对照品对照进行结构鉴定。结果 从宽叶荨麻地上部分分离并鉴定了13个化合物, 分别为: 3 β -羟基-5-烯-欧洲栉木烷醇(I)、豆甾-4-烯-3-酮(II)、1,3-二肉豆蔻酸-2-山梨酸-甘油三酯(III)、 α -香树脂醇(IV)、 β -香树脂醇(V)、羽扇豆烷醇(VI)、4-羟基苯甲酸(VII)、正二十八烷醇(VIII)、正二十八烷酸甲酯(IX)、十六烷酸(X)、十一烷酸(XI)、胡萝卜苷(XII)、 β -谷甾醇(XIII)。结论 化合物I~XIII均为首次从宽叶荨麻中分离得到, 其中化合物I~XI为首次从荨麻属植物中分离得到。

关键词: 宽叶荨麻; 荨麻属; 结构鉴定

中图分类号: R284.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-2670(2008)09-1296-03

宽叶荨麻 *Urtica laetevirens* Maxim. 为荨麻科荨麻属植物, 多年生草本, 又名“哈拉海”。广布于西北、东北、华北及西南各山区, 全草入药。宽叶荨麻已收入1995年《卫生部药品标准》(藏药)第一册, 具有祛风定惊, 温肾消食之功。藏医常用来治疗“龙”病引起的久热、消化不良。王梦月^[1]等对宽叶荨麻水煎液的抗炎、镇痛作用进行了研究, 结果发现在二甲苯致小鼠耳廓肿胀的实验中, 宽叶荨麻显示出明显的抗炎活性。然而目前对于宽叶荨麻的化学成分和有效成分的研究尚未见报道。因此, 通过此项研究, 为确定其有效成分及进一步研究开发奠定基础, 本实验从宽叶荨麻的地上部分95%醇提物的石油醚萃取物中分离得到13个化合物, 通过理化性质和波谱数据以及与对照品对照分别鉴定为: 3 β -羟基-5-烯-欧洲栉木烷醇(3 β -hydroxyglutin-5-ene, I)、豆甾-4-烯-3-酮(stigmast-4-en-3-one, II)、1,3-二肉豆蔻酸-2-

山梨酸-甘油三酯(glyceride-1, 3-dimyristic-2-sorbate, III)、 α -香树脂醇(α -amyrin, IV)、 β -香树脂醇(β -amyrin, V)、羽扇豆烷醇(lupeol, VI)、4-羟基苯甲酸(4-hydroxybenzoic acid, VII)、正二十八烷醇(1-octacosanol, VIII)、正二十八烷酸甲酯(octacosanoic acid methyl ester, IX)、十六烷酸(hexadecanoic acid, X)、十一烷酸(hendecanoic acid, XI)、胡萝卜苷(daucosterol, XII)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, XIII)。其中化合物I~XIII为首次从宽叶荨麻中分离得到, 化合物I~XI为首次从荨麻属植物中分离得到。

1 材料与方法

XT4A 显微熔点测定仪(未校正); Bruker 核磁共振仪 ARX-500 型; LABOROTA 4000 旋转蒸发器; 薄层色谱用硅胶(10~40 μ m)及柱色谱用硅胶(200~300 目)均为青岛海洋化工厂生产; Sephadex

收稿日期: 2008-03-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(30572317); 辽宁省教育厅科研项目(2004F114)

作者简介: 周 洲(1983-), 男, 硕士研究生, 主要从事植物化学及天然活性物质的研究。

Tel: (0411)87402718 E-mail: yuan2273@163.com

* 通讯作者 冯宝民 Tel: (0411)87402718 E-mail: fbrndiu@163.com

湖北贝母茎叶中的生物碱类成分研究

作者: 张鹏, 皮慧芳, 张久亮, 阮汉利, 张勇慧, 吴继洲
作者单位: 华中科技大学同济医学院药学院, 湖北, 武汉, 430030
刊名: 中草药 **ISTIC PKU**
英文刊名: CHINESE TRADITIONAL AND HERBAL DRUGS
年, 卷(期): 2008, 39(9)

参考文献(10条)

1. 中华人民共和国药典(一部) 2005
2. 吴继洲 湖北贝母化学成分的研究(I):生物碱的研究 1982(08)
3. 吴继洲;濮全龙 湖北贝母化学成分的研究(I):胡贝甲素苷的分离与鉴定 1985(05)
4. 吴继洲;濮全龙 湖北贝母化学成分的研究(IV):湖贝乙素、湖贝嗉的分离鉴定及它们与湖贝甲素的相互转化 1986(03)
5. 吴继洲;王永耀;凌大奎 湖北贝母化学成分的研究(V):湖贝新的分离与鉴定 1986(07)
6. 吴继洲;濮全龙 湖北贝母化学成分的研究(VI) 1989(05)
7. 吴继洲;汤明;王锐 湖北贝母属植物化学成分的研究 1991(11)
8. 熊玮 湖北贝母药理作用的初步研究 1986(03)
9. 姚丽娜;孙汉清;江湛 湖北贝母、鄂北贝母、紫花鄂北贝母生物总碱对呼吸系统的药理作用 1993(01)
10. 吴继洲;寇冰;张玉娥 湖北贝母属植物化学成分的研究:鄂贝新的结构解析 1991(02)

本文读者也读过(10条)

1. 张久亮. 皮慧芳. 阮汉利. 张勇慧. 吴继洲. ZHANG Jiu-liang. PI Huifang. RUAN Han-li. ZHANG Yong-hui. WU Ji-zhou 湖北贝母茎叶非生物碱成分的研究[期刊论文]-医药导报2007, 26(1)
2. 李水清. 陈智国. 许腊英. 熊娟. 许康. 潘新. LI Shui-Qing. CHEN Zhi-Guo. XU La-Ying. XIONG Juan. XU Kang. PAN Xin HPLC-ELSD测定湖北贝母中贝母素甲的含量[期刊论文]-湖北中医学院学报2009, 11(4)
3. 徐仿周. 陈昶. 阮汉利. 张勇慧. 皮慧芳. 吴继洲. XU Fang-zhou. CHEN Cang. RUAN Han-li. ZHANG Yong-hui. PI Hui-fang. WU Ji-zhou 湖北贝母有效部位提取工艺的研究[期刊论文]-时珍国医国药2009, 20(5)
4. 张勇慧. 阮汉利. 吴继洲 贝母的药理作用研究概况[期刊论文]-医药导报2003, 22(11)
5. 陶明. 罗茜. TAO Ming. LUO Qian 苦荞粉中生物碱的提取研究[期刊论文]-广州化工2010, 38(11)
6. 张鹏. 李娟. 张国欣. 皮慧芳. 张勇慧. 阮汉利. 吴继洲. ZHANG Peng. LI Juan. ZHANG Guo-xin. PI Hui-fang. ZHANG Yong-hui. RUAN Han-li. WU Ji-zhou 大孔吸附树脂分离纯化湖北贝母总生物碱的研究[期刊论文]-中成药2007, 29(1)
7. 陈靖京. 杨蓉. 王明正. 成银霞. 何新霞. 马勇刚. 杨李华. 何巧燕. CHEN Jing-Jing. YANG Rong. WANG Ming-Zheng. CHENG Yin-Xia. HE Xin-Gu. MA Yong-Gang. YANG Li-Hua. HE Qiao-Yan 掌叶半夏超临界CO2乙醇萃取物的抗惊厥作用[期刊论文]-中国药理学与毒理学杂志2007, 21(6)
8. 马利琼. 王晓铭. 王化远 17个不同产地的川贝母总生物碱的含量测定[期刊论文]-华西药学杂志2001, 16(1)
9. 王勇. 宋凤瑞. 刘志强. 刘淑莹. WANG Yong. SONG Feng-rui. LIU Zhi-qiang. LIU Shu-ying 草乌花煎煮过程中三酯型乌头生物碱的酯交换反应[期刊论文]-中草药2006, 37(8)
10. 刘红宁. 李飞. 罗永明. 朱卫丰. 颜冬梅. 黄兴发. LIU Hong-ning. LI Fei. LUO Yong-ming. ZHU Wei-feng. YAN Dong-mei. HUANG Xing-fa 彭泽贝母中二萜类成分[期刊论文]-药学报2007, 42(11)