

狭基香茶菜化学成分的研究

余佐圆

汕头教育学院生化系 汕头 515000

摘要 从狭基香茶菜的叶和茎的乙醇提取物中分离得到7个化合物,应用波谱分析和元素分析等方法鉴定出3个化合物的化学结构,它们分别为金合欢烯、降胡萝卜素,羊毛甾醇乙酸酯。

关键词 狭基香茶菜; 金合欢烯; 降胡萝卜素; 羊毛甾醇乙酸酯

中图分类号 O636; O657

0 前言

唇形科香茶菜(*Rabdosia amethystoides* (Benth) C. Y. Wu et Hsuan), 又名铁棱角、蛇总管、铁丁角等, 广泛分布于全国各地, 特别是河南、湖北、江苏、浙江、广西等省。全草入药, 性味苦凉, 具有抗菌消炎、健胃整肠、清热解毒、健脾活血的功能。民间用于治疗跌打损伤、蛇伤、狗咬伤、疮毒、积食、痢疾、肠胃炎、急慢性传染肝炎、黄疸、清炎退烧以及抗肿瘤等。由于它的多种的生理活性和丰富的化学成分引起了药学工作者、植物化学工作者的日益重视。国内外在经过70多年的研究中, 已发现该属约120种, 从其中将近50种中分得近300个二萜成分^[1]。中国药科大学通过药理试验发现, 其中一些成分具有抗癌活性^[2], 如: 冬凌草(*R. rubescens*)的冬凌草素(Oridonin)对人体食管癌细胞株CaES-17有明显的细胞毒作用, 已用于临床治疗食道癌获得满意的效果^[3], 从大叶香茶菜(*Rabdosia macrophylla*(Migo) C. Y. Wu et HLi)得到的大叶香茶菜庚素(rabdophyllin G)、香茶菜甲素(amethystoidin A)等有抗菌消炎以及延长艾氏腹水癌小鼠的寿命, 并对体外肝癌细胞、Hela细胞具有不同程度的抑制作用^[4]。香茶菜药物体内作用的研究也已有报道^[4], 是一味有很大开发价值的药物。我们从广东省饶平县采集到香茶菜属狭基香茶菜, 对其进行了化学成分的分离、提纯和鉴定。该植物的研究过去尚未见报道, 现从其叶和茎中分离得到7种成分, 其中3种经鉴定为金合欢烯、降胡萝卜素、羊毛甾醇乙酸酯, 其它成分还在鉴定中。

1 实验部分

1.1 实验材料和仪器

柱层析硅胶用上海五四化学试剂厂产100~200目; 薄层层析硅胶G用青岛海洋化工厂产10~40 μm 。

层析用的薄板制作: 用蒸馏水将硅胶G调匀成浆状, 涂布于载玻片上, 自然晾干, 使用前置于120 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中活化2h, 存放于干燥器中待用。

红外光谱仪为PERKIN-ELMER 1700, 用涂膜法(CHCl_3 作溶剂)测红外光谱;

收稿日期: 1996-01-08; 修改稿收到日期: 1996-06-25

¹H 核磁共振仪为 Bruker 公司 DKX-400;
质谱仪为 VGZAB-HS 型质谱仪;
元素分析仪为西德 Heraeus CHN;
电动植物粉碎机为 DWF-100 型(河北省黄骅县科研机械厂);
显微熔点测定仪测定熔点,温度未校正。

1.2 实验方法

全草经捣碎粉碎成粉末(80目)1927g,分别用质量分数为95%乙醇3、4.75、5L加热回流提取,每次4h,合并提取液。提取液减压蒸馏至大约6L时加入100g活性炭回流脱色1~2h,充分静置,滤去活性炭,乙醇溶液继续减压浓缩得粘稠浸膏130g。

浸膏用200mL乙醇乙酯溶解,用200mL质量分数为15%Na₂CO₃溶液振提,静置过夜,分出乙酸乙酯层,乙酸乙酯层再加入150mL质量分数为15%Na₂CO₃溶液振提,静置过夜,分离,重复3次去酸性部分,碱水溶液加入200mL乙酸乙酯充分振荡,静置后分出乙酸乙酯层,重复2次。合并所得到的酯层约700mL,加入50g无水Na₂SO₄干燥过夜。过滤除去Na₂SO₄结晶,减压浓缩得到浸膏80g。

2 实验结果

浸膏用适量甲醇溶解,有少量不溶物析出,用重结晶得结晶1。溶解的部分用100g硅胶拌样,让其挥干后湿法硅胶柱层析分离。依次用正己烷、正己烷:丙酮(9:1、8:2、7:3、6:4、5:6)、丙酮梯度洗脱,每50mL收集一瓶(遇到谱带前后时有变化),用薄层追踪,合并相同流分,减压浓缩回收溶剂。

从正己烷洗脱中得到白色针状结晶2;从加入正己烷:丙酮(9:1)开始对收集的每份编号,1~2份合并放置成黄色粘稠状液体3;5~12份合并,13~17份合并,18~31份合并,32~60份合并,61~67份合并然后分别上小柱。5~12份用正己烷:丙酮(9:1)洗脱,得黄色固体4;13~17份用正己烷:丙酮(8:2)洗脱得无色棱柱状结晶5(正己烷重结晶);18~31份用正己烷:丙酮(8:2、7:3)洗脱中得白色结晶6(用正己烷洗涤);61~67份用正己烷:丙酮(6:4、5:5)洗脱,得棕色固体7。本文报道已鉴别的结晶2、黄色固体3、粘稠状黄色物体4。

2.1 结晶2

无色针状,熔点42~44℃,分子式:C₁₅H₃₀

IR_{v max}(cm⁻¹): 2956、2922、2850、1667、1473、1463、1378、1329、985、889、730、720。

¹H NMR(CDCl₃)δ(10⁻⁶): 0.83~0.89(P, 3H)、1.17~1.25(q, 20H)、1.97~2.17(q, 6H)、5.09~5.11(1H)。

质谱MS:m/z: 55(50)、69(100)、71(20)、81(45)、83(22)、95(25)、109(15)、111(7)、123(10)、137(10)、139(2)。

元素分析:实验值(%): C 85.10, H 13.48;

计算值(%): C 85.71, H 14.28。

2.2 黄色固体3

熔点33℃,分子式:C₂₉H₅₂

IR_{v,max}(cm⁻¹): 2956, 2922, 2850, 1667, 1378, 1329, 985, 889.

¹H NMR(CDCl₃) δ(10⁻⁶): 0.83 ~ 0.94(P, 3H), 1.17 ~ 1.25(5H), 1.58 ~ 1.68(d, 2H), 1.95 ~ 2.17(P, 6H), 5.08 ~ 5.14(P, 2H).

质谱 MS:m/z: 55(44), 69(100), 81(34), 83(15), 95(14), 109(7), 121(5), 137(5), 147(7), 207(3), 221(3), 281(2).

元素分析: 实验值(%): C 86.55, H 12.97;

计算值(%): C 86.95, H 13.04.

2.3 黄色粘稠状液体 4

分子式: C₃₂H₅₂O₂.

IR_{v,max}(cm⁻¹): 3000, 1730, 1640, 1460, 1380, 1230, 1170, 1090, 985, 760.

¹H NMR(CDCl₃) δ(10⁻⁶): 0.678 ~ 0.915(P, 13H), 0.96 ~ 1.13(q, 3H), 1.2 ~ 1.30(P, 24H), 1.52 ~ 1.76(P, 2H), 2.00 ~ 2.05(P, 5H), 2.27 ~ 2.30(T, 2H).

质谱 MS:m/z: 55(98), 69(100), 72(77), 81(53), 83(22), 95(38), 105(17), 111(15), 133(12), 147(34), 175(4), 191(7), 207(13), 221(12), 267(5), 281(101), 355(4), 399(3).

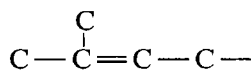
元素分析: 实验值(%): C 82.11, H 12.29;

计算值(%): C 82.05, H 11.11.

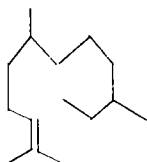
3 结果讨论

(1) 结晶 2

红外光谱在 1667cm⁻¹ 处有吸收, 可说明化合物含有 C=C. ¹H NMR(CDCl₃) δ: 0.83 ~ 0.89(P, 3H) 是甲基质子的信号, 由于甲基峰受烯氢质子的远程偶合作用变成多重峰; 1.17 ~ 1.25(q, 20H) 显示烷烃氢质子, 1.97 ~ 2.17(q, 6H) 是连结双键碳上甲基质子信号, 5.09 ~ 5.11(1H) 表示有烯氢质子. 质谱 MS(m/z) 55(50), 69(100) 说明可能存在



111(7) 可以推知是 6 号碳上连有甲基, 57(38) 表示有 C—C—C— 碎片, 结合元素分析及 IR、¹H NMR 可以确定结晶 2 为金合欢烯, 其结构式为



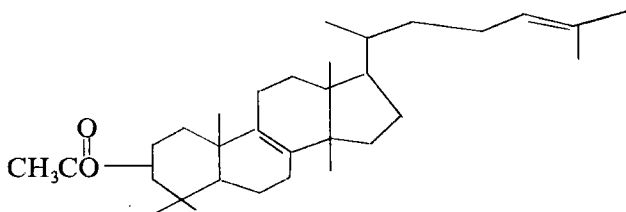
(2) 黄色固体 3 IR_{v,max}(cm⁻¹) 1667 说明化合物含有 C=C. ¹H NMR(CDCl₃) δ(10⁻⁶): 0.89 ~ 0.94(P, 3H) 表示受双键的影响, 甲基的质子裂分为多重峰, 1.17 ~ 1.25(5H) 为烷烃氢的信号, 1.95 ~ 2.17(P, 6H) 为偕二甲基质子信号, 5.08 ~ 5.14(P, 2H) 为烯氢质子. 质谱 MS: 69(100) 为基峰, 应有 C₅H₉ 碎片, 这可能为双烯丙裂解产生的异戊烯基离子^[5], 主要峰间隔 14 质量单位, 可以推测为 -CH₂, 综合各波谱数据可初步推断该化合物是降胡萝卜素.

(3) 黄色粘稠液体 4 相对分子量 468, 分子式 C₃₂H₅₂O₂. IR_{v,max}(cm⁻¹): 1730 为

—O—C=O, 1640 为 C=C. ¹H NMR(CDCl₃) δ(10⁻⁶): 1.24 ~ 1.30(P, 24H) 呈包峰, 具



有四环甾族化合物特征峰, 可以推想是四环甾体化合物, 1.52 ~ 1.76(P, 2H) 为与双键相连的饱和碳上的氢的峰. 2.27 ~ 2.30(T, 2H) 应归属于与双键相连的碳上的氢. 4.6, 5.12, 5.36 为烯氢质子. 质谱: 69(100) 揭示有异戊烯基碎片. 综上所述, 可推测为羊毛甾醇乙酸酯, 其结构式为



致谢 实验用植物由广州中医药大学提供, 广州中医药大学赖小平讲师鉴定样品种属. 元素分析, 核磁共振谱由广州化学研究所测试中心测定, 质谱由中山大学测试中心测定, 红外光谱由华南师范大学分析测试中心测定. 实验过程得到华南师范大学化学系曾和平副教授的指导帮助, 在此一并表示感谢.

主要参考文献

- 1 郭跃伟, 程培元. 香茶菜属二萜的光谱特征. 中草药, 1991, 22(8): 371
- 2 杨学俭等. 蓝萼香茶菜微量元素的测定. 中国中药杂志, 1990, 15(7): 42(426)
- 3 王惠芳等. 龟叶草抗炎作用的实验研究. 药学情报通讯, 1992, 10(4): 4(总 254)
- 4 张春芬等. 香茶菜类药物体内抗菌作用研究. 济南医学院学报, 1992, 15(1): 11
- 5 丛浦珠编. 质谱学在天然有机化合物中的应用. 科学出版社, 1987. 612, 723

A STUDY ON THE CHEMICAL COMPOSITION OF *RABDOSIA AMETHYSTOIDES* (BENTH)

She Zuoyuan

Dept. of Chemistry, Shantou Education Institute, Shantou 515000, China

Abstract Seven chemical compounds are extracted from leaves and stems of *Rabdosia amethystoides* (Benth). By spectrum analysis and element analysis, three of them are identified to be acacia-olefin, degradation-larotene and lanosterol-acetate.

Key words *Rabdosia amethystoides* (Benth); acacia-olefin; degradation-carotene; lanosterol-acetate

【本文责任编辑 黄玉萍】