

## · 天然药物进展 ·

## 蛇足草化学成分的研究(简报)

空军上海第一医院 邹燕萍 粟长征

蛇足草(*Lycopodium Serratum* Thunb.)系石松科石松属植物蛇足石松的全草,又名千层塔,我国大部分地区有分布。蛇足草性平味苦、微甘、有小毒,民间以全草入药,有散瘀消肿、解毒、止痛之功效。主治跌打损伤、瘀血肿痛、内伤吐血;外用治癰疽肿毒、毒蛇咬伤、烧烫伤等<sup>[1]</sup>。近年来又发现蛇足草有抗精神病作用<sup>[2]</sup>。

由于其药用价值较高,我们进一步对它的化学成分进行研究。

蛇足草以 95% EtOH 提取,提取物以氯仿与水分配。氯仿可溶部分经硅胶层析,分得暂称为 LS-1, LS-2, LS-3, LS-4, 及 LS-5 五个单体成分。

LS-1, 无色鳞片状晶,熔点高于 310°C,  $[\alpha]_D^{24} - 2.30^\circ$ , 红外光谱示有羟基 (3429  $\text{cm}^{-1}$ ), 酯基 (1731, 1242  $\text{cm}^{-1}$ ) 的吸收峰。质谱示其分子离子峰为 556, 推测其分子式为  $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_4$ , m/o43 为基峰, 有乙酰基的存在。<sup>1</sup>H-NMR 示有 6 个甲基信号  $\delta 0.69(3\text{H}, \text{S})$ ,  $\delta 0.85(12\text{H}, \text{S})$ ,  $\delta 0.95(3\text{H}, \text{S})$ , 一个乙酰基信号  $\delta 2.06(3\text{H}, \text{S})$ , 2 个仲醇羟基的附根质子信号  $\delta 3.21(1\text{H}, \text{dd}, J = 5.8 \text{ Hz})$  及  $\delta 4.48(1\text{H}, \text{dd}, J = 5.8 \text{ Hz})$ 。根据其偶合常数, 附根质子均处于竖键, 即 2 个羟基均处于横键。此外,  $\delta 4.17(2\text{H}, \text{S})$  的信号表明有  $-\text{CH}_2\text{O}-$  基团的存在,  $\delta 3.60(1\text{H}, \text{t}, J = 7 \text{ Hz})$  的信号表明有  $-\text{OCH}-\text{CH}_2-$  基本结构的存在。 $\delta 5.36(1\text{H}, \text{br. s})$  的信号表明有

1 个三取代双键的存在。该 5.36 的信号的化学位移与已知的  $\Delta^{14}$ -serratene 骨架的三萜化合物的  $\text{H}_{15}$  质子完全一致<sup>[3]</sup>, 由此推断双键应位于  $\text{C}_{14}, \text{C}_{15}$  位。LS-1 的 <sup>13</sup>C-NMR 谱上示有一个乙酰基信号 ( $\delta 172.0(\text{s})$ ;  $\delta 21.3(\text{g})$ ), 一个三取代双键信号 ( $\delta 138.3(\text{s})$ ,  $\delta 122.6(\text{d})$ ), 二个仲醇碳信号  $\delta 79.1(\text{d})$ ;  $\delta 81.6(\text{d})$ , 尚可观察到两个信号  $\delta 62.6(\text{t})$  和  $\delta 63.0(\text{d})$ , 根据这 2 个信号推测有一  $\text{CH}_2\text{OCH}-$  基本结构存在。

根据以上光谱数据, 结合考虑目前已从蛇足草中分离得到的三萜化合物的结构, 推测 LS-1 的基本骨架如图 1 所示: 2 个仲醇羟基分别位于 3 位及 21 位, 均为横键。其中某个羟基上结合有乙酰基。另外 7 个甲基中某一个可能被氧化成  $-\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}-\text{R}$  形式的侧键。

LS-1 经碱水解后得脱乙酰基产物 DA-LS-1。DA-LS-1 的 IR 谱上无羰基吸收。<sup>13</sup>C-NMR 上原来的乙酰基信号  $\delta 172.0, \delta 21.3$  也相应消失, 证实了 LS-1 上乙酰基的存在。

关于 LS-1 上羟基的位置、乙酰基的位置及以醚键形式的侧链结构及位置, 尚待进一步深入研究。

LS-2, LS-3, LS-4 及 LS-5 的结构也有待进一步研究。

## 实验部分

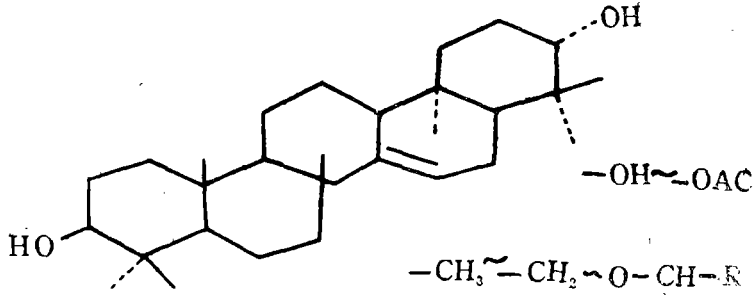


图 1

### 一、材料与仪器

蛇足草,由上海市精神病防治中心提供,经鉴定为石松科属植物蛇足石松(*Lycopodium Serratum* Thunb.)。

熔点用 Kofler 显微熔点测定,温度计未经校正。比旋光度用日本分光公司(JASCO)DIP-360 型自动旋光仪测定。红外光谱用 PV-9510 仪测定,溴化钾压片法。<sup>1</sup>H-核磁共振谱,<sup>13</sup>C-核磁共振谱用 Varcan FT-80 A 仪测定,均以(CD<sub>3</sub>: CD<sub>3</sub>OD 2:1)为溶剂,TMS 为内标测定。质谱用 Finnigan-4510 仪测定。柱层分析用上海五四化学试剂厂 60-100 目的层析用硅胶,薄层层析用 Merck 硅胶预制板 600 F 254。1% CeSO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 加热显色。

### 二、提取分离

蛇足草(170 克)打粗粉石,用 95% EtOH 回馏提取。回收 EtOH,提取物用氯仿与水分配。可分成三层:水层、不溶部分(14.5 克)、氯仿层。水层减压浓缩得水溶性部分。将氯仿层回收氯仿,得提取物 25 克。提取物用湿法上硅胶柱(60-100 目,1000 克),分离,用氯仿—甲醇的不同比例 100:1, 50:1,洗脱,最后用甲醇将提取物中强极性成分完全洗下。

其中,大约从(100:1)流分中得到无色鳞状结晶 Ls-1 440mg,然后用甲醇重结晶,得到白色颗粒状结晶 Ls-2 80mg;用甲醇重结晶;得到白色无定型粉末 Ls-3 64.2 mg,

用甲醇重结晶;大约从 50:1 流分中得到白色颗粒状结晶 Ls-4 30 mg,甲醇重结晶。得到白色无定型粉末 Ls-5 60mg,甲醇重结晶;五个化合物的薄层层析图谱见图 2。

Ls-1, Ls-2, Ls-3, Ls-4 及 Ls-5 的极性大小如薄层所示:

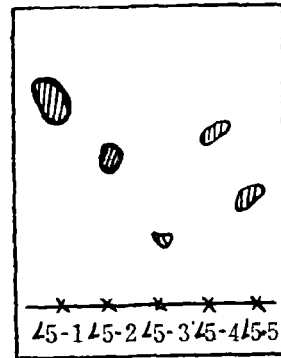


图 2

条件: Merck 硅胶预制板 600 F<sub>254</sub>

展开剂: CHCl<sub>3</sub>: MeOH = 15:1

显色剂: 1% 硫酸铈—硫酸 150℃ 加热

### 三、鉴定

1. Ls-1 的鉴定: 为无色鳞片状结晶,熔点 310℃ 以上, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> -2.30° (CHCl<sub>3</sub> + MeOH)

IR<sub>max</sub><sup>KBr</sup> cm<sup>-1</sup>: 3429, 1731, 1241. Ms m/e(%):

556 (M 0.08), 43 (100). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub> + CD<sub>3</sub>OD)

$\delta$ : 0.68(3 H,S), 0.85(12 H,S), 0.95(3 H,S), 3.21, 4.88(1 H, dd, J=5.8 Hz), 4.17(2 H,S), 3.60(1 H, t, J=7 Hz), 5.36(1 H, br, s)。

#### 2. Ls-1 的碱水解:

Ls-1 (215 mg) 加入 1% NaOH—MeOH 液 5 ml, 水溶回流 4 小时后, 冷却。加入适量 CHCl<sub>3</sub> 与蒸馏水, 使分成二层, 分去水层。氯仿层用水再洗涤二遍后, 蒸去氯仿, 得水解产物 DA—Ls-1, 以 CHCl<sub>3</sub>—MeOH 重结晶, 得无色针晶。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3394, 2926, 1456, 1383, 1062, 1033, 966。<sup>13</sup>C—NMR(CDCl<sub>3</sub>+CD<sub>3</sub>OD)  $\delta$ c: 138.7, 122.8, 79.3, 79.0, 63.5, 60.3。

3. Ls-2 的鉴定: 白色颗粒状结晶,  $[\alpha]_D^{25}$ —18.33°, 熔点: 257~261°C, IR:  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3448。Ms m/e(%): 43(100), 55(55), 69(49), 189(29), 484(0.08)。

4. Ls-3 的鉴定: 白色无定型粉末,  $[\alpha]_D^{25}$  10.71°, 熔点: 240° 左右分解。IR:  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 3290。Ms m/e(%): 43(100), 57(86), 71(50), 458(0.34)。

5. Ls-4 的鉴定: 白色颗粒状结晶,  $[\alpha]_D^{25}$  6.66°, 熔点 74°~77°C, IR:  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 无特征吸收基团。Ms m/e(%): (43)(100), 57(94), 71(56), 75(56), 508(0.02)。

6. Ls-5 的鉴定: 白色无定型粉末,  $[\alpha]_D^{25}$  161.51°, 熔点 245°C 左右分解。IR  $\nu_{\max}^{\text{KBr}}$  cm<sup>-1</sup>: 1722。Ms: m/e(%): 43(94), 57(100), 71(60), 480(0.02)。

#### 参 考 文 献

- [1] 江苏新医学院编,《中药大辞典》上册,上海人民出版社,1977·215
- [2] 《医药卫生科研交流》, 1979(2)。
- [3] Y Iubushi et al; Tetrahedron Letters, 21. 1303(1984)

## · 文摘 ·

### 手术前应停用避孕药

李元义译 石振武校 张紫洞审

妇女在选择性手术前是否应该停用口服复方避孕药这一问题一直都是有争议的。但一项新的研究支持这一观点, 即至少在术前四周应停用复方避孕药。

较大的手术对血栓栓塞是公认的危险因素, 至于同时服用复方避孕药是否会增加这种危险仍有争论。伦敦的 Margret Pyke 计划生育中心和 Middlesex 医学院的研究人员说, 大多数外科医生建议在较大的手术前四至六周停用复方避孕药, 但又说到目前为止, 这种建议主要是基于经验。

这项研究是以 24 名年龄 35 至 45 岁的妇女作为观察对象, 她们正服用低剂量的复方避孕药。在 6 个月的避孕服药期中, 这些妇女的止血机能发生变化, 易于引起血栓栓塞的形成。包括纤维蛋白原和因子 X 这些血栓形成因子增加了, 而抗凝血酶 III 的血浆浓度下降了。

停药后的二至六周内会出现一种反跳现象。抗凝血酶 III 浓度增加了, 而纤维蛋白原水平和因子 X 减少了。

研究人员总结说, 妇女因服用复方避孕药而发生的止血机能改变, 增加了较大手术时发生血栓栓塞的危险。外科手术最好在停药四周后进行。