

## •天然药物•

### 中药白及化学成分的研究

韩广轩<sup>1</sup>, 王立新<sup>2</sup>, 王麦莉<sup>1</sup>, 张卫东<sup>3</sup>, 李廷钊<sup>3</sup>, 刘文庸<sup>3</sup>, 陈海生<sup>3</sup>(1. 解放军第534医院, 洛阳 471003; 2. 深圳药检所, 深圳 518029; 3. 第二军医大学药学院天然药物化学教研室, 上海 200433)

**摘要:**目的: 研究中药白及的化学成分。方法: 用多种层析方法分离白及甲醇提取物, 根据理化性质和光谱数据分析鉴定化合物的结构。结果: 分离并鉴定4个化合物, 分别是 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)(1); 胡萝卜苷(daucosterol)(2); 丁香树脂酚(syringaresinol)(3); 咖啡酸(caffeic acid)(4)。结论: 化合物2, 3是首次从该植物中分离得到。

**关键词:** 白及; 胡萝卜苷; 丁香树脂酚

中图分类号: R284

文献标识码: A

中图分类号: 1006-0111(2001)06-0360-02

### Studies on the chemical constituents of *Bletilla striata*

HAN Guang-xuan<sup>1</sup>, WANG Li-xin<sup>2</sup>, WANG Mai-li<sup>1</sup>, ZHANG Wei-dong<sup>3</sup>, LI Ting-zhao<sup>3</sup>, LIU Wen-yong<sup>3</sup>, CHEN Hai-sheng<sup>3</sup>(1. 534 Hospital of PLA, Luoyang 471003mChina; 2. Shenzhen Institute for Control of Drugs, Shenzhen 518029, China, 3. College of Pharmacy, Second Military Medical University, Shanghai 200433, China)

**ABSTRACT: OBJECTIVE:** To study the chemical constituents of *Bletilla striata* (Thunb.) Reichb. f. **METHODS:** The constituents were separated and purified by column chromatography with silica gel, and sephadex LH-20, and identified by spectrum, and physical data. **RESULTS:** Four compounds were identified as:  $\beta$ -sitosterol (1), daucosterol (2), syringaresinol (3), caffeic acid (4). **CONCLUSIONS:** Compounds 2, 3, were isolated from this plant for the first time.

**KEY WORDS:** *Bletilla striata*; daucosterol; syringaresinol

中药白及系兰科植物白及 [*Bletilla striata* (Thunb.) Reichb. f.] 的干燥块茎, 为多年生草本, 分布于贵州、四川、湖北、河南、江苏等地。白及具有收敛止血、清热利湿、消肿生肌之功效, 临床上广泛用于治疗咳血、吐血、外伤出血、疮疡肿毒、皮肤皲裂、肺结核吐血、溃疡病出血等病症<sup>[1]</sup>。白及化学成分国外研究较多<sup>[2]</sup>, 我们对白及化学成分作了一定研究, 从中分离得到4个化合物分别鉴定为 $\beta$ -谷甾醇( $\beta$ -sitosterol)(1); 胡萝卜苷(daucosterol)(2); 丁香树脂酚(syringaresinol)(3); 咖啡酸(caffeic acid)(4)。其中化合物2, 3为首次从该植物中分得。

#### 1 仪器与试剂

RY-2熔点测定仪(温度未校正)(天津市分析仪器厂), Varian INOVA-400型磁共振仪, MQT-212磁式质谱仪, 薄层层析硅胶(60型)和HPLC板(青岛海洋化工厂生产)。甲醇、氯仿等均为化学纯试剂。

#### 2 提取分离

干燥的白及药材20kg, 粉碎, 以甲醇渗漉提取三次, 渗漉液浓缩成膏, 然后用适量水分散, 依次用

石油醚、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 分别得萃取物110g, 230g, 215g, 然后分别上硅胶柱, 用石油醚: 丙酮(不同比例), 氯仿: 甲醇(不同比例)洗脱和上反相硅胶柱用甲醇: 水(不同比例), 梯度洗脱, 其中石油醚部分得 $\beta$ -谷甾醇, 乙酸乙酯部分得丁香树脂酚, 正丁醇部分得咖啡酸和胡萝卜苷。

#### 3 结构鉴定

化合物1 白色针晶, 溶于氯仿, mp. 136~138℃。Lieberman-Burchard反应阳性。MS m/z 414 ( $M^+$ ), 其IR和MS与标准品 $\beta$ -谷甾醇比较完全一致, 混合后熔点不下降, 故化合物1鉴定为 $\beta$ -谷甾醇。

化合物2 白色粉末, 溶于甲醇, mp. 286~289℃。Lieberman-Burchard反应及Molish反应阳性, 酸水解后, 经TLC检查, 与标准品比较, 发现产物有 $\beta$ -谷甾醇和葡萄糖。<sup>1</sup>HNMR显示一个糖端基质子( $\delta$ 5.06, d, J = 7.7Hz)为 $\beta$ -葡萄糖, 该化合物<sup>1</sup>HNMR, <sup>13</sup>CNMR, MS数据与文献<sup>[2]</sup>中胡萝卜苷比较完全一致, 故鉴定化合物2为胡萝卜苷。

化合物3 白色粉末, 溶于甲醇, mp47~176℃。

## 中药车前研究与应用概况

季大洪<sup>1</sup>, 肖振宇<sup>2</sup>(1. 山东临沂妇幼保健院, 临沂 276001; 2. 第二军医大学药学院, 上海 200433)

**摘要:** 本文综述了国内外近年来有关中药车前的主要化学成分及其药理活性研究概况。

**关键词:** 车前; 药理活性; 化学成分


中图分类号: R284

文献标识码: A

文章编号: 1006-0111(2001)06-0361-02

车前草又名车前, 车轮菜, 猪耳草, 钱串草等, 为车前科植物车前 (*Plantago asiatica* L.)、大车前 (*P. L.*)、平车前 (*P. depressa* W.) 的干燥全草。车前子为上述 3 种植物的种子。车前以种子和全草入药, 车前子有利水通淋、清肝明目的功效, 用于治疗小便不利, 水肿等; 全草有清热解毒、利尿的功效, 用于治疗尿路感染, 暑热泄泻, 痰多咳嗽, 热毒肿痛等症。

现代药理学研究表明, 车前主要有如下药理活性<sup>[1]</sup>: ①有一定的利尿作用, 其乙醇提取物可抑制肾脏  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ -ATP 酶活性。②具有镇咳平喘, 祛痰作用。煎剂对猫有很强的镇咳作用, 60mg/kg 对猫, 30mg/kg 对小鼠可出现咳嗽完全抑制状态<sup>[2]</sup>。

ESI-MS  $m/z$  418 ( $\text{M}^+$ ,  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_8^+$ , 100), 210 ( $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_4^+$ ), 193 ( $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3^+$ ), 181 ( $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4^+$ ), 167 ( $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3^+$ ), 154 ( $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ ), 107 ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}^+$ )。<sup>13</sup>CNMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) 谱中有 8 个碳信号, 而  $\delta$ 149.3, 104.6, 56.8 三个碳信号为两个碳重叠的信号, 这样实际显示 11 个碳信号, 说明可能存在对称的结构。<sup>1</sup>HNMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) 中  $\delta$ 6.64 处只有一个很强的单峰 (2H);  $\delta$ 3.86 处有一个单峰 ( $2 \times \text{OCH}_3$ ), 说明苯环可能是 1, 3, 4, 5 取代, 而 2 和 6, 3 和 5 位为对称的结构, 结合<sup>13</sup>CNMR 谱中  $\delta$ 149.3 苯环两个连氧的碳重叠, 说明二个甲氧基的取代也完全对称。<sup>1</sup>HNMR  $\delta$ 4.7 (1H, d,  $J=4.4\text{Hz}$ ) 说明分子中可存在  $\text{CH}-\text{CH}-\text{O}$  结构。从 HMQC 可知  $\delta$ 4.2 (1H, dd,  $J=9.0\text{Hz}, 6.8\text{Hz}$ ) 和  $\delta$ 3.86 (1H, 峰与甲氧基峰重叠), 为同碳偕偶氢, 因而, 分子中有  $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}$  环状结构存在,  $\delta$ 3.1 (1H, m), 综上所述该化合物中有结构  片断存在。从 HMQC 可知  $\delta$ 6.64 (2H, s) 对应碳  $\delta$ 104.6;  $\delta$ 4.7 (1H, d,  $J=4.4\text{Hz}$ ) 对应碳  $\delta$ 87.6;  $\delta$ 3.86 (6H, s,  $2 \times \text{OCH}_3$ ) 对应碳  $\delta$ 56.8;  $\delta$ 3.1 (1H, m) 对应碳  $\delta$ 55.5。<sup>13</sup>CNMR 和 DEPT 谱, 3 个季碳  $\delta$ 149.3, 136.2, 133.2, 以上数据与文献<sup>[4]</sup>中丁香树脂酚的数据比较完全一致, 故化合物 3 鉴定为丁香树脂酚。

对组胺、乙酰胆碱所致的离体豚鼠气管平滑肌收缩有对抗作用, 可使气管平滑肌松弛。对兔有祛痰作用, 能抑制呼吸中枢。③体外有抗菌, 抗真菌活性。④对小鼠具有一定的防治胃溃疡作用。⑤抗炎作用, 大鼠口服果胶可以明显抑制甲醛或右旋糖酐引起的炎性水肿。⑥其他作用, 一定的抗肿瘤活性 (如对 S-180 的抑制作用)。

化学研究表明车前子含有车前子胶、黄酮及其苷、环烯醚萜、苯乙酰咖啡酰糖酯、三萜类等主要成分。其代表性结构如图所示, 各类成分的药理活性简述如下:

### 1 多糖类成分

化合物 4 黄色结晶, MS  $m/z$  180 ( $\text{M}^+$ )。<sup>13</sup>CNMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) 谱中有 9 个碳信号, 114.5, 116.1, 121.2, 121.6, 127.8, 141.1, 148.3, 149.8, 169.8, 其中  $\delta$ 148.38, 149.8 处为苯环上连氧的碳信号;  $\delta$ 169.8, 说明有一个羧基 ( $-\text{COO}-$ ) 存在。<sup>1</sup>HNMR ( $\text{CD}_3\text{OD}$ ) 中  $\delta$ 6.66 (1H, d,  $J=8.2\text{Hz}$ ) 为邻位偶合的质子,  $\delta$ 6.83 (1H, dd,  $J=8.2\text{Hz}, 2.3\text{Hz}$ ) 为邻、间位偶合质子,  $\delta$ 6.93 (1H, d,  $J=2.3\text{Hz}$ ) 为间位偶合质子, 以上波谱数据及峰裂说明结构为三取代芳香衍生物。 $\delta$ 6.26 (1H, d,  $J=16\text{Hz}$ ),  $\delta$ 7.53 (1H, d,  $J=16\text{Hz}$ ) 为双键上两质子信号, 根据偶合常数可知为反式偶合, 由此推断可能为咖啡酸, 与标准品咖啡酸样品 TLC 比较发现二者一致, 则化合物 4 为咖啡酸。

### 参考文献:

- [1] 中国药典[S], 2000 版一部. 2000: 76
- [2] 罗新根, 刘文庸, 张卫东, 等. 中药白及的化学成分及临床研究进展[J]. 药学实践杂志, 1999, 17(6): 359.
- [3] 邹忠梅, 丛浦珠. 藿香根的化学研究[J]. 药学学报, 1991, 26(12): 906
- [4] Nawwar, M. A. M., Buddrus, J. Bauer, H. Dimeric phenolic constituents from the roots of tamarix nilotica[J]. Phytochemistry, 1982, 21(7): 1755