

拳卷地钱脂溶性部分化学成分研究

朱 华^{1,2}, 周春山¹, 黄海滨², 王孝勋²

(1. 中南大学, 湖南长沙 410083; 2. 广西中医学院, 广西南宁 530001)

摘 要: 为了研究拳卷地钱脂溶性部分化学成分, 采用硅胶色谱柱分离, 物理、化学和光谱方法鉴定结构, 分离并鉴定了 β -谷甾醇和豆甾醇 2 个化合物, 均为首次从该植物中分离得到。

关键词: 拳卷地钱; β -谷甾醇; 豆甾醇

中图分类号: Q946.48 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2003)06-0571-02

Studies on the lipophilic constituents from the leafy body of *Marchantia convoluta*

ZHU Hua^{1,2}, ZHOU Chun-shan¹, HUANG Hai-bin²,
WANG Xiao-xun²

(1. Central South University, Changsha 410083, China; 2. Guangxi Traditional Chinese Medical University, Nanning 530001, China)

Abstract: To study the chemical constituents in the lipophilic part from the leafy body of *Marchantia convoluta*. The compounds were isolated by column chromatography on silica gel and their structures were identified by physical, chemical properties and spectral analysis. Two compounds were isolated and identified as β -sitosterol and stigmasterol. The two compounds were obtained from this plant for the first time.

Key words: *Marchantia convoluta*; β -sitosterol; stigmasterol

拳卷地钱为地钱科地钱属植物(*Marchantia convoluta* Gao et Chang)的叶状体。地钱属植物地钱(*Marchantia polymorpha* L.)是苔藓植物中最常见的草药之一, 全国各地均有分布。民间应用地钱治病积累了不少经验, 其性味淡、寒, 具有清热利湿、解毒敛疮功效, 主治湿热黄疸、疮痈肿毒、毒蛇咬伤、水火烫伤、骨折、刀伤(国家中医药管理局中华本草编写组, 1998)。国外已有研究人员从德国地钱中分离得到联苳、双联苳类以及倍半萜类等多种化学成分(Yoshinori Asakawa 等, 1990), 但尚未发现国内有地钱属植物成分和药理方面的文献报道; 而广西境内地钱属植物以拳卷地钱的资源尤为丰富, 为开发资源, 我们对广西产拳卷地钱脂溶性部分进行

了初步研究, 从中分离得到 2 个化合物, 经鉴定分别为 β -谷甾醇(β -sitosterol)和豆甾醇(stigmasterol), 均为首次从该植物中分离得到。

1 仪器、试剂与材料

Yanaco-mp 型显微熔点测定仪(温度未校正), Shimadzu UV-160A 紫外-可见分光光度仪, Bruker EQUINOX55 型傅里叶变换红外谱仪, Varian INOVA 500NB 超导核磁共振谱仪, VG ZAB-HS 双聚焦质谱仪, 薄层色谱和柱色谱硅胶均为青岛海洋化工厂生产, 其他试剂均为分析纯。拳卷地钱采自广西自治区靖西县湖润乡山坡, 原植物由广西中医学

收稿日期: 2003-03-19 修订日期: 2003-06-15

作者简介: 朱 华, 男, 副教授, 研究方向为中药鉴定与资源开发。

院中药鉴定教研室周子静教授鉴定为 *Marchantia convoluta* Gao et Chang 的叶状体,样品保存于广西中医学院中药鉴定教研室。

2 提取分离

将拳卷地钱洗净,除去杂草、泥沙,置阴凉通风处干燥。称取 3 000 g 干品稍粉碎,甲醇连续回流提取 2 次,静置、过滤,合并滤液,减压浓缩得稠浸膏 400 mL。稠浸膏悬浮于水中,乙醚萃取,再用水洗涤,回收乙醚得稠浸膏 80 g。硅胶柱层析,正己烷—乙酸乙酯梯度洗脱,9:1 部分得到 2 个数量可观的粗结晶,分别经乙醇、石油醚重结晶后得 58 mg 和 45 mg。

3 结构鉴定

化合物 I: 白色片状结晶(乙醇),mp 138~140 °C,难溶甲醇,易溶氯仿、热乙醇,醋酐—浓硫酸反应颜色变化为黄—紫—蓝绿色,经 4 种不同溶剂系统展开均为一个斑点,不显荧光,且磷钼酸与硫酸乙醇显色分别为蓝色和紫红色,初步推断为植物甾醇类。在高效薄层层析硅胶板上与 β -谷甾醇标准品对照,其斑点及 Rf 值一致,与标准品混合后熔点不下降,且与标准品的 IR 光谱一致,故确定化合物 I 为 β -谷甾醇(β -sitosterol), $C_{29}H_{50}O$ 。

化合物 II: 无色长针晶(石油醚, 60~90 °C), mp 171~172 °C,难溶甲醇,易溶氯仿、热乙醇,醋酐—浓硫酸反应颜色变化为黄—红—紫—墨绿色,经 4 种不同溶剂系统展开均为一个斑点,不显荧光,且磷钼酸乙醇与硫酸乙醇显色分别为蓝色与浅紫红

色,初步推断为植物甾醇类。UV λ_{max} (MeOH): 在 210 nm 前有末端吸收; FAB-MS m/z(%): 412(M⁺, 8), 395 (17), 307 (8), 279 (59), 255 (8), 205 (13), 159 (9), 149 (68), 119 (13), 91 (29), 83 (100), 55 (69); IR (KBr) cm^{-1} : 3429, 1057(OH), 2970, 2935, 2897, 2866, 1460 (CH_3 , CH_2), 1641, 966($C=C$), 1378($CH_3 \times 2$); 1H NMR(500MHz, $CDCl_3$) δ : 0.700 (3H, s, $C_{13}-CH_3$), 0.791 (3H, t, $C_{28}-CH_3$), 0.807 (6H, d, $C_{25}-CH_3 \times 2$), 1.011 (3H, s, $C_{10}-CH_3$), 1.029 (3H, d, $C_{23}-CH_3$), 0.679~2.303 (25H, m, 山峰状, CH_2 , CH), 1.843 (1H, m, C_3-H), 3.520 (1H, m, C_3-OH), 5.021 (1H, dd, $C_{23}-H$), 5.155 (1H, dd, $C_{22}-H$), 5.348 (1H, t, C_6-H)。其 IR、 1H NMR 谱图与 stigmasta-5,22-dien-3 β -ol 的标准谱图一致(Sadtler Research Laboratories, Inc., 1970, 1982),故确定为豆甾醇(stigmasterol), $C_{29}H_{48}O$ 。

中山大学测试中心测定波谱;广西中医学院中药化学教研室许学健教授协助波谱解析。

参考文献:

- 国家中医药管理局中华本草编写组. 1998. 中华本草[M]. 上海:上海科技出版社, 324—325.
- Sadtler Research Laboratories, Inc. 1970. Standard Infrared Grating Spectra[M]. 19—20: 18471k
- Sadtler Research Laboratories, Inc. 1982. Sadtler Standard N. M. R. Spectra [M]. 61—62: 35602M
- Yoshinori Asakawa, Motoo Tori, Toru Masuya, et al. 1990. Ent-sesquiterpenoids and cyclic bis(bibenzyls) from the German livewort *Marchantia polymorpha*[J]. *Phytochemistry*. 29(5): 1 577—1 584.