

桑螵蛸化学成分的研究

魏暑颺¹, 何江波², 晏永明²

(1. 河南中医学院, 河南 郑州 450008; 2. 中国科学院昆明植物研究所植物化学与西部植物资源持续利用国家重点实验室, 云南 昆明 650201)

摘要: 目的 探索桑螵蛸化学成分组成。方法 采用色谱法分离虫类中药桑螵蛸的化学成分。结果 分离得到 4 个化合物。其结构鉴定为对羟基苯乙醇, 对羟基苯甲醇, 3-苯基-1,2-丙二醇, 胆甾醇, 均为首次从该种动物药中分离得到。结论 桑螵蛸内固醇含量较苯环衍生物类物质多。

关键词: 桑螵蛸; 化学成分; 中药

中图分类号: R284.2 文献标识码: A 文章编号: 2095-5375(2013)05-0257-002

Studies on the chemical constituents of *Tenodera sinensis* Saussure egg

WEI Shu-si¹, HE Jiang-bo², YAN Yong-ming²

(1. Henan University of Traditional Chinese Medicine Zhengzhou 450008, China; 2. State Key Laboratory of Phytochemistry and Plant Resources in West China Kunming Institute of Botany, Chinese Academy of Sciences Kunming 650201, China)

Abstract: Objective To explore the chemical constituents of *Tenodera sinensis* Saussure egg. **Methods** Spectroscopic methods were used through this experiment. **Results** Four compounds identified as 4-hydroxy-phenethyl alcohol, p-hydroxybenzyl alcohol, 3-phenyl-1,2-propanediol, cholesterol, were isolated from *Tenodera sinensis* Saussure egg. All these compounds were isolated from this species for the first time. **Conclusion** Content level of cholesterol was higher than that of benzene derivation compounds.

Key words: *Tenodera sinensis* Saussure egg; Chemical constituents; Traditional Chinese medicine

桑螵蛸为螳螂科昆虫大刀螂 *Tenodera sinensis* Saussure、小刀螂 *Statilia maculata* (Thunberg) 或巨斧螳螂 *Hierodula patellifera* (Serville) 的干燥卵鞘。在我国, 桑螵蛸的药用历史可追溯到汉代以前。桑螵蛸入药, 其性平, 味甘咸, 入肝、肾经。具有补肾、助阳、固精、缩尿等功能, 主治肾阳不足、遗精、阳痿、早泄、白浊、赤白带下、小便频数、遗尿等症^[1]。

有关桑螵蛸化学成分, 国内外研究相对较少, 主要含蛋白质、氨基酸、磷脂类、脂肪、糖等, 其中蛋白质占 58.5%, 脂肪占 11.95%, 糖占 1.6%, 粗纤维占 20.16%。此外, 桑螵蛸还含有 Fe、Cu、Zn、Mn、I、Co、Cr、Ni 等 20 余种微量元素及 K、P、Ca、Na、Mg 等宏量元素^[2~5]。李翔^[6]从中分离得到 9 个化合物并研究其炮制前后差异。为了揭示桑螵蛸药用的化学物质基础, 对该中药进行了研究, 分离得到 4 个化合物, 鉴定为对羟基苯乙醇(1), 对羟基苯甲醇(2), 3-

-苯基-1,2-丙二醇(3), 胆甾醇(4)。

1 仪器与材料

Bruker AV-600 核磁共振仪(TMS 作为内标); LC-3000 和 Agilent 1200 series 高效液相色谱仪(北京创新通恒科技有限公司), 色谱柱为 Agilent Zorbax SB-C₁₈(9.4 mm × 250 mm, 5 μm); ZF-1 紫外分析仪(上海精科实业有限公司); OSB-2100 旋转蒸发仪(Eyela 公司); Eppendorf 5720 离心机; 薄层层析硅胶板 GF254 和柱层析硅胶(300~400 目)均为青岛海洋化工厂产品; Sephadex LH-20 为 GE Healthcare 公司产品。甲醇(上海星可公司, 色谱纯)。

2 提取与分离

桑螵蛸共 17 kg, 500 g 留样, 购自成都荷花池药材市场, 经成都中医药大学严铸云教授鉴定为团螵蛸(*T. sinensis* Saussure egg)。粉碎后用工业乙醇溶

作者简介: 魏暑颺, 男, 在读硕士研究生, 研究方向: 天然药物化学和生物学, E-mail: shusiwei2011@hotmail.com

液室温浸提 3 次,每次 12 h。得到浓缩液,用石油醚-正丁醇萃取。得到正丁醇萃取物 65 g。正丁醇提取物用水混悬,乙酸乙酯萃取得样品 44 g,水液正丁醇萃取得到 20 g 样品,剩余水液与前边水液合并。乙酸乙酯部分(44 g)首先用凝胶过滤除色素分为两段,上样品前过滤滤除不溶物 8 g,凝胶化段(三氯甲烷/甲醇,1:1)得到 lh20a(143 mg)和 lh20b 两段,后者用硅胶拌样, lh20b 上 300~400 目硅胶,用 0.6 kg 硅胶装柱,以石油醚-丙酮 100:1、50:1、47:1、44:1、41:1、35:1、32:1、29:1、26:1、20:1、17:1、14:1、11:1、8:1、5:1、3:1、纯甲醇进行梯度洗脱,划为 Fr1-Fr16 段。Fr14(1.0 g)经 Sephadex LH-20 和反相高效液相得 1(1.0 mg)、2(3.0 mg)、3(1.6 mg); Fr3(3 g)反复硅胶重结晶得到 4(71.0 mg)。

3 结构鉴定

3.1 简单苯环衍生物类结构鉴定 对羟基苯乙醇(1):白色针晶(1.0 mg), $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.02(2H, d, $J=8.4$ Hz, H-2, 6), 6.69(2H, d, $J=9$ Hz, H-3, 4), 3.68(2H, t, $J=7.3$ Hz), 2.71(2H, t, $J=7.3$ Hz), $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 157.1(C-4), 131.0(C-1, 2, 6), 116.3(C-3, 5), 64.8(CH_2OH), 39.8(CH_2)。化合物 1 的 $^1\text{H-NMR}$ 有 7.02(2H, d, 8.4 Hz), 6.69(2H, d, 9 Hz) 显示有一个对位 2 取代苯环存在,化合物 1 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 显示有 8 个碳信号,DEPT 谱显示 2 个亚甲基, 4 个次甲基, 2 个季碳,在 δ : 157.1 ppm 显示有一个连有羟基的苯环碳, 64.8 ppm 显示有一个连羟基的亚甲基,故推断其结构为对羟基苯乙醇。 $^1\text{H-NMR}$ 谱数据与文献^[7]对比数值基本相符,确定其结构为对羟基苯乙醇。

对羟基苯甲醇(2):白色针晶(3.0 mg), $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.16(2H, d, $J=6.0$ Hz, H-3, 5), 6.75(2H, d, $J=6.0$ Hz, H-2, 6), 4.48(2H, s, CH_2OH), $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 158.1(C-1), 133.6(C-4), 130.0(C-3, C-5), 116.2(C-2, C-6), 65.3(CH_2OH), 以上数值与文献数值相符^[8]。

3-苯基-1,2-丙二醇(3):黄色油状(1.6 mg), $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.33-7.23(4H, m, H-2, 3, 5, 6), 7.23-7.18(1H, m, H-4), 3.89-3.77(1H, m, CH), 3.54-3.43(2H, m), 2.85(1H, dd, $J=13.7, 5.6$ Hz), 2.69(1H, dd, $J=13.7, 7.6$ Hz), $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 140.3(C-

1), 130.6(C-3, 5), 129.4(C-2, 6), 127.3(C-4), 74.7(CHOH), 66.7(CH_2OH), 41.1(CH_2), 以上数值与文献数值相符^[9]。

3.2 甾体类结构鉴定 胆甾醇(4):白色结晶(71.0 mg), $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ : 5.30(1H, m, H-6), 3.48(1H, m, H-3), 0.96(3H, s, 19- CH_3), 0.87(3H, d, $J=6.6$ Hz, 21- CH_3), 0.83(6H, dd, $J=6.7, 2.9$ Hz, 26- CH_3 , 27- CH_3), 0.64(3H, s, 18- CH_3)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ : 140.9(C-5), 121.8(C-6), 71.8(C-3), 56.9(C-14), 56.3(C-17), 50.2(C-9), 42.4(C-4, 13), 39.9(C-12), 39.7(C-24), 37.4(C-1), 36.6(C-10), 36.3(C-22), 36.0(C-20), 32.0(C-7), 32.0(C-8), 31.7(C-2), 28.4(C-16), 28.2(C-25), 24.5(C-15), 24.0(C-23), 23.0(C-27), 22.8(C-26), 21.2(C-11), 19.6(C-19), 18.9(C-21), 12.0(C-18)。以上数值与文献数值相符^[10]。

实验表明桑螵蛸内苯环衍生物种类较多,但其含量较固醇类少。然而其活性成分还未知有待进一步研究。

参考文献:

- [1] 魏晷,何江波,晏永明.桑螵蛸植物源化学成分的研究[J].药学研究,2013,32(3):128-130.
- [2] 张保国,张大禄.动物药[M].北京:中国医药科技出版社,2003:523-529.
- [3] 叶玉兰,杨会全,程地芸,等.三种桑螵蛸的微量元素分析[J].中药材,2001,24(8):554.
- [4] 姜丽,李翔,贾天柱.中药中磷脂类成分的研究进展[J].中成药,2009,31(11):1732-1735.
- [5] 胡长效,朱静.中药桑螵蛸的研究进展[J].农业与技术,2007,27(5):77-79.
- [6] 李翔.桑螵蛸盐炙工艺与质量标准研究[D].沈阳:辽宁中医药大学,2010.
- [7] 张树军,张军锋,王金兰.紫丁香树皮的化学成分研究[J].中草药,2006,37(11):1624-1626.
- [8] 黄占波,宋冬梅,陈发奎.天麻化学成分的研究(1)[J].中国药物化学杂志,2005,15(4):227-229.
- [9] Ayer WA, Browne LM, Feng MC, et al. The chemistry of the blue stain fungi Part 1. Some metabolites of *Ceratocystis* species associated with mountain pine beetle infected lodgepole pine[J]. Can J Chem, 1986, 64(5): 904-909.
- [10] 张佳佳,戴静波,陈莉莉,等.黑海藻化学成分的研究[J].中药材,2008,31(4):538-539.