

桑螵蛸植物源化学成分的研究

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 寻找桑螵蛸内植物源成分, 探索药材来源。方法 采用色谱法分离虫类中药桑螵蛸的化学成分。结果 分离得到二萜、黄酮等 5 个化合物。其结构鉴定为 7-oxo-15-hydroxydehydroabietic acid, 槲皮素, 二氢槲皮素, 山柰酚, 没食子酸, 均为首次从该种动物药中分离得到。结论 该种药材可能采集于松科的某植物。

关键词:桑螵蛸; 虫类中药; 化学成分; 来源

中图分类号: R284.2 文献标识码: A 文章编号: 2095-5375(2013)03-0128-003

Studies on plant source 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 plant source compounds of *Tenodera sinensis* Saussure egg and find its original harvest place. **Methods** Spectroscopic methods were used through this experiment. **Results** Five compounds identified as 7-oxo-15-hydroxydehydroabietic acid(1), quercetin(2), dihydroquercetin(3), kaempferol(4), gallic acid(5) were isolated from *Tenodera sinensis* Saussure egg. All these compounds were isolated from this species for the first time. **Conclusion** This raw medical material was possibly harvested from some kind of plant of Pinaceae.

Key words: Insect; *Tenodera sinensis* Saussure egg; Chemical constituents; Source

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, 分别习称“团螵蛸”、“长螵蛸”及“黑螵蛸”。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。

桑螵蛸于深秋至次春采集。采集到的桑螵蛸, 要及时去除树枝草梗杂质, 用竹筛盛装, 置锅中蒸 30 min, 杀死其幼虫, 取出晒干或烘干后出售。以个体完整、色黄、体轻而带韧性、无树枝草梗等杂质者为佳。但是由于其附着在树枝上, 采集不可能将其吸附的植物性成分完全清除, 这就为我们追溯起来源创造了条件。

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^[1~3]。李翔从中分离得到 9 个化合物并研究其炮制前后差异^[4]。

由于现在市场上桑螵蛸种类较多, 其质量标准并不明确, 对该中药植物成分进行研究有利于药源的稳定^[5], 因此对其微量的植物成分研究分离得到 5 个化合物, 鉴定为 7-oxo-15-hydroxydehydroabietic acid(1), 槲皮素(2), 二氢槲皮素(3), 山柰酚(4), 没食子酸(5)。

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, 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 旋转蒸发仪为(EYELA 公司); Ep-

pendorf 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(*Tenodera sinensis* Saussure egg)。粉碎后用工业乙醇溶液室温浸提 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。正丁醇萃取物用水混悬, 乙酸乙酯萃取得样品 44 g, 水液用正丁醇萃取得到 20 g 样品。乙酸乙酯部分(44 g) 凝胶过滤分为两段, 上样品前过滤滤除不溶物 8 g, 凝胶分段(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, 划分为 Fr1~Fr16 段。Fr13(1.5 g) 经 Sephadex LH-20 和反相高效液相得到化合物 1(3.0 mg); lh20a(143 mg) 经 Sephadex LH-20 和反相高效液相得到化合物 2(1.3 mg) 3(1.9 mg) 4(1.4 mg) 5(7.3 mg)。

3 结构鉴定

3.1 二萜类化合物结构鉴定 7-oxo-15-hydroxydehydroabietic acid(1), 黄色油状(3.0 mg), 核磁数据见图 1、表 1。

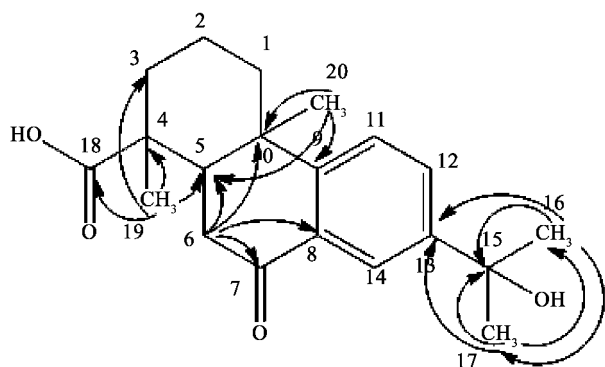


图 1 化合物 1 的主要 HMBC 相关

化合物 1 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱 7.75(1H, dd, 8.3 Hz, 2.2 Hz), 7.46(1H, d, 8.4 Hz), 8.0(1H, d, 2.2 Hz) 显示有一个三取代苯环存在, 1.53(6H, s), 1.35(3H, s), 1.30(3H, s) 显示有 4 个甲基, 2.66(1H, dd, 14.2 Hz, 3.2 Hz) 显示有一个次甲基。化合物 1 的 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱显示有 20 个碳信号, DEPT 谱显示有 4 个甲基, 4 个亚甲基, 4 个次甲基, 8 个季碳; 碳

谱显示一个羧基($\delta_{\text{C}} 181.3$), 一个羰基($\delta_{\text{C}} 200.9$)。综合 $^1\text{H-NMR}$, $^1\text{H-COSY}$, HMBC, HSQC 谱推断其基本骨架, 并与文献比对, 确定该化合物为 7-oxo-15-hydroxydehydroabietic acid^[6-8]。

表 1 化合物 1 的 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, HMBC 数据

位置	δ_{H}	δ_{C}	HMBC($^1\text{H}-^{13}\text{C}$)
1a	1.82, m	38.1	4
1b	1.78, m		2, 3, 4, 5
2	1.79-1.94, m(2H)	19.4	1, 3, 4, 10
3a	2.66, dd, 14.2 Hz, 3.2 Hz	45.6	4, 6, 7, 10, 18, 19, 20
3b	1.60, m		20
4	-	47.6	
5	2.66, dd, 14.2 Hz, 3.2 Hz	45.6	4, 6, 7, 9, 10, 18, 19, 20
6a	2.82, dd, 17.7 Hz, 14.3 Hz	39.1	5, 7, 10
6b	2.38, dd, 17.8 Hz, 3.2 Hz		5, 7, 8, 10
7	-	200.9	
8	-	131.5	
9	-	155.7	
10	-	38.8	
11	7.46, d, 8.4 Hz	125.1	7, 8, 10, 13
12	7.75, dd, 8.3 Hz, 2.2 Hz	132.5	9, 14, 15
13	-	149.4	
14	8.0, d, 2.2 Hz	124.2	7, 9, 12, 15
15	-	72.8	
16	1.53, s	31.9	13, 15, 17
17	1.53, s	31.9	13, 15, 16
18	-	181.3	
19	1.35, s	17.0	18, 3, 4, 5
20	1.30, s	24.0	1, 5, 9, 10

3.2 黄酮类结构鉴定 槲皮素(2): 黄色固体(1.3 mg), $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 7.74(1H, s, H-2'), 7.64(1H, d, J=8.1 Hz, H-6'), 6.88(1H, d, J=8.3 Hz, H-5'), 6.39(1H, s, H-8), 6.18(1H, s, H-6)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 177.5(C-4), 165.7(C-7), 162.7(C-9), 158.4(C-5), 148.9(C-4'), 148.1(C-2), 146.4(C-3'), 137.4(C-3), 124.3(C-1'), 121.8(C-6'), 116.4(C-5'), 116.1(C-2'), 104.7(C-10), 99.4(C-6), 94.5(C-8); 以上数值与文献数值相符^[9]。

二氢槲皮素(3): 黑色粉末(1.9 mg), $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 6.96(1H, s), 6.82(2H, d, J=19.1 Hz), 5.90(2H, d, J=22.5 Hz), 4.51(2H, d, J=11.0 Hz)。 $^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CD_3OD) δ : 198.6(C-4), 168.9(C-7), 165.5(C-5), 164.7(C-9), 147.3(C-4'), 146.5(C-3'), 130.0(C-1'), 121.1(C-6'), 116.2(C-5'), 116.0(C-2'), 102.0(C-10), 97.4(C-6), 96.4(C-8), 85.3(C-2), 73.8(C-3)。以上数值与文献数值相符^[10]。

山柰酚(4): 黄色固体(1.4 mg), $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CD_3OD) δ : 8.09(2H, d, J=8.8 Hz, H-2', 6'), 6.90(2H, d, J=8.8 Hz, H-3', 5'), 6.37

(1H δ J = 1.5 Hz, H - 8) δ . 16(1H δ J = 1.8 Hz, H - 6), ^{13}C - NMR(150 MHz, CD_3OD) δ : 177.4(C - 4), 166.9(C - 7), 162.6(C - 5), 160.7(C - 4'), 158.5(C - 9), 148.0(C - 2), 137.2(C - 3), 130.8(C - 2', 6'), 123.9(C - 1'), 116.5(C - 3', 5'), 104.5(C - 10), 99.8(C - 6), 94.8(C - 8), 以上数值与文献数值相符^[11]。

3.3 简单苯环衍生物类结构鉴定 没食子酸(5): 紫色针晶(7.3 mg), ^1H - NMR(600 MHz, CD_3OD); δ : 7.05(2H, s, H - 2, 6); ^{13}C - NMR(150 MHz, CD_3OD) δ : 170.6(COOH), 146.5(C - 3, 5), 139.7(C - 4), 122.0(C - 1), 110.4(C - 2, 6), 以上数值与文献数值相符^[12]。

根据文献^[7, 8, 13, 14]桑螵蛸内的松香烷二萜, 很可能源自某种松树, 文献^[15, 16]也表明没食子酸, 黄酮类松科植物内也含有, 故推断该种桑螵蛸可能采摘于松科某种植物。

参考文献:

[1] 张保国, 张大禄. 动物药[M]. 北京: 中国医药科技出版社, 2003: 523 - 529.
 [2] 叶玉兰, 杨会全, 程地芸, 等. 3种桑螵蛸的微量元素分析[J]. 中药材, 2001, 24(8): 554.
 [3] 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.
 [4] 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.
 [5] 葛德燕, 陈祥盛. 桑螵蛸药用历史与研究进展[J]. 山地农业生物学报, 2006, 25(5): 455 - 460.
 [6] Ayer WA, Macaulay JB. Metabolites of the honey mushroom, *Armillaria mellea* [J]. Can J Chem, 1987, 65(1): 7 - 14.

[7] Matsumoto T, Imai S, Sunaoka Y, et al. The Conversion of (+) - Dehydroabietic Acid into Steroidal Hormones [J]. Bull Chem Soc Jpn, 1988, 61: 723 - 727.
 [8] Yang XW, Feng L, Li SM, et al. Isolation, structure, and bioactivities of abiesadines A - Y, 25 new diterpenes from *Abies georgei* Orr [J]. Bioorg Med Chem, 2010, 18(2): 744 - 754.
 [9] 张云峰, 魏东, 郭祀远, 等. 大花罗布麻的化学成分研究[J]. 天然产物研究与开发, 2006, 18(6): 954 - 957.
 [10] Endo T, Taguchi H, Yosioka I. The glycosides of *Plantago major* var. *japonica* Nakai. A new flavanone glycoside, plantagoside [J]. Chem Pharm Bull, 1981, 29(4): 1000 - 1004.
 [11] 贾陆, 敬林林, 周胜安, 等. 地桃花化学成分研究 I 黄酮类化学成分 [J]. 中国医药工业杂志, 2009, 40(9): 662 - 704.
 [12] 王雪松, 车庆明, 李艳梅, 等. 山楂核化学成分研究 [J]. 中国中药杂志, 1999, 24(12): 739 - 740.
 [13] 杨鑫. 华山松松塔和毛冬青化学成分及生物活性的研究 [D]. 无锡: 江南大学, 2005.
 [14] 张蓉, 段宏泉, 姚智, 等. 樟子松针叶中二萜类成分研究 [J]. 中国中药杂志, 2006, 31(23): 1956 - 1959.
 [15] 王东东. 雪松松针中二氯甲烷提取物的化学成分研究及莽草酸的提取工艺探讨 [D]. 兰州: 兰州大学, 2011.
 [16] 王憬, 张亚超, 勾凌燕, 等. 雪松松针中槲皮素、山柰酚与异鼠李素质量控制方法的研究 [J]. 安徽农业科学, 2012, 40(18): 9740 - 9741.

著作权授权声明

全体著作权人同意: 论文将提交《药学研究》期刊发表, 一经录用, 本论文数字化复制权、发行权、汇编权及信息网络传播权将独家授予《药学研究》期刊编辑部, 并许可《药学研究》编辑部转授权给《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社、北京万方数据股份有限公司、中文科技期刊数据库使用。