

## 白花丹的化学成分研究

### I. 白花丹全草的成分分离和鉴定\*

钱秀丽 周沛椿

(广西医药研究所, 南宁)

白花丹为白花丹科白花丹属植物 *Plumbago zeylanica* Linn., 别名白雪花, 为亚灌木状草本。味辛苦, 性温, 微毒, 全株供药用。我国南部和西南部均有分布, 资源丰富<sup>[1]</sup>。印度曾将白花丹作为皮肤刺激、堕胎、利尿及发汗等药, 在民间广泛流传、使用<sup>[2]</sup>。广西民间亦用于散疮、消肿、通经活络, 并治蛇伤、风湿、乳腺炎以及慢性气管炎等症。为了寻找其治疗慢性气管炎的有效成分, 我们进行了化学成分的研究。据文献<sup>[3]</sup>记载此植物有白花丹精 (Plumbagin)、白翠雀啉 (Leucodelphinidin)、槲皮苷 (Quercetin-3-glucoside) 和杜鹃花苷 (Azaleatin-3-rhamnoside) 等, 但治疗慢性气管炎的有效成分则未见报道。

我们于1972年从广西邕宁县采集的白花丹全草, 经溶剂提取, 结合硅胶柱层析分离, 得到四个结晶, 经熔点、紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱鉴定, 分别证明结晶 **1** 为白花丹精 (Plumbagin), 即 2-甲基-5-羟基 1, 4 萘醌、结晶 **2** 为  $\beta$ -谷甾醇、结晶 **3** 为香兰酸 (即 3-甲氧基-4-羟基苯甲酸, 结晶 **4** 为新化合物, 暂名白花丹酸 (Plumbagic acid), 它的化学结构见第 II 报。

经药理试验证明<sup>[4]</sup>, 白花丹精及白花丹酸有祛痰和抑菌作用;  $\beta$ -谷甾醇有镇咳作用; 香兰酸有镇咳和抑菌作用。

## 实 验

熔点未加校正。紫外光谱在乙醇中测定, 括号内所示为  $\log \epsilon$  值。红外光谱用岛津 IR 27 G 仪测, 溴化钾压片。核磁共振谱用 Varian EM 360 型仪测定, 60 兆赫, TMS 为内标。质谱用 Varian MAT 311A 型仪测定 (结晶 **4** 用 JMS-02SB 型仪)。柱层析用硅胶为青岛海洋化工厂出品, 100~180 目。

### 结晶 **1** 的分离鉴定

干白花丹全草粗粉 1 公斤, 用氯仿回流提取多次, 每次 1/2 小时。合并提取液, 回收氯仿, 残留物经水蒸气蒸馏, 馏出液用氯仿萃取至水层微黄为止。合并萃取液, 水洗, 浓缩, 得鲜黄色或橙红色具挥发性的针晶 0.6 克, 以稀乙醇重结晶, 得结晶 **1**, 得率 0.6%。熔点 76~78°C, 90°C 升华。遇碱呈绯红色, 酸化或加少量 30% 过氧化氢, 均能使红色消退。与三氯化铁试剂呈棕色。与乙酸镁甲醇溶液呈紫色。硅胶薄层层析 (展开剂为 3:7 乙

\* 1978 年 10 月 18 日收到。

酸乙酯-石油醚), 显示单一鲜黄色斑点,  $R_f$  值 0.69.

[分析]  $C_{11}H_8O_3$  计算值: C, 70.21; H, 4.29. 实测值: C, 70.34; H, 4.35.

紫外光谱: 265、409、419 nm.

红外光谱: 3440, 1255(羟基), 1665, 1640(羰基), 1605、1570、1480(苯环), 800、745(1,2,3-三取代苯) $cm^{-1}$ .

核磁共振谱  $\delta_{CDCl_3}$  值: 2.07(3H, 双重峰,  $J=2$  赫,  $C_2-CH_3$ ), 6.42(1H, 四重峰,  $J=2$  赫,  $C_3-H$ ), 6.88~7.16(3H, 多重峰, 苯环上相邻三个质子), 12.30(1H, 单峰,  $C_5-OH$ , 因与  $C_4$  上的羰基形成氢键而处于低磁场. 加重水交换, 此峰消失).

质谱  $m/e$ : 188( $M^+$ ), 173、160、145、132、92、64.

结晶 **1** 按常法乙酰化, 得淡黄色针晶. 熔点 117~118°C, 与文献数据一致<sup>[5]</sup>.

### 结晶 **2,3,4** 的分离鉴定

白花丹全草 50 公斤切碎, 水煎两次, 每次 1 小时. 合并煎液、浓缩至 50 升, 加乙醇至含醇量为 65%, 静置, 析出沉淀. 滤去沉淀, 滤液减压浓缩, 得红色稠羔, 得率为生药的 10.4%. 稠羔加适量热水溶解, 过滤, 滤液用苯萃取. 苯萃取后的水液, 置水浴上加热驱除苯, 再用乙醚萃取, 乙醚液用水洗, 无水硫酸钠干燥, 蒸去乙醚, 得浸膏. 浸膏 10 克以硅胶柱层析分离, 洗脱液以 250 毫升为 1 流分, 并按色带收集之. 各流分蒸除溶剂, 室温放置, 先后析出  $\beta$ -谷甾醇、结晶 **2,3,4** 和 **5** 的粗品. 柱层析结果见表 1.

表 1 白花丹全草浸膏的柱层析结果

洗 脱 剂	流 分 序 号	色 带 颜 色	洗 脱 物	熔 点 ( $^{\circ}C$ )
$CHCl_3$	1~2	浅 黄		
$CHCl_3$	3~5	绿	结晶 <b>2</b>	136~138
$CHCl_3$	6~26	粉 红	结晶 <b>3</b>	180~186
$CHCl_3$	27~40	深 红	结晶 <b>4</b>	104~106
$CHCl_3:MeOH(99:1)$	41~45	棕	结晶 <b>5</b>	240~242

结晶 **2** 无色片晶, 易溶于苯、乙醚、氯仿及丙酮, 熔点 138~139°C, Liebermann-Burchard 反应及 Salkowski 反应均呈阳性. 与已知  $\beta$ -谷甾醇作硅胶薄层层析对照(展开剂为 3:7 乙酸乙酯-苯, 显色剂为 3% 磷钼酸液), 均显示单一蓝色斑点,  $R_f$  值均为 0.69. 与已知  $\beta$ -谷甾醇混熔不降. 两者的红外光谱完全一致.

结晶 **3** 无色细长针晶, 熔点 206~207°C, 易溶于乙醚、乙酸乙酯、丙酮、乙醇、甲醇和沸水, 微溶于氯仿和冷水. 水溶液 pH 3~3.5, 遇三氯化铁试剂显浅棕色, 与乙酸铅、碱式乙酸铅试剂生成白色沉淀. 硅胶 G 薄层层析(展开剂为 5:4:1, 氯仿-冰醋酸-甲酸, 显色剂为铁氰化钾-三氯化铁溶液), 显示单一蓝色斑点,  $R_f$  值 0.75.

[分析]  $C_8H_8O_4$  计算值: C, 57.14; H, 4.80. 实测值: C, 57.13; H, 4.78.

紫外光谱: 215(4.23), 260(4.01), 289(3.71) nm.

红外光谱: 3435(羟基), 2830, 1282, 1032(甲氧基), 1680, 3000 附近(羧基), 1600, 1580, 1522(苯环), 880(苯环上孤氢), 805 和 815 分枝(与苯环邻接的二氢).

核磁共振谱  $\delta_{DMSO-d_6}$  值: 3.3(1H, 宽峰,  $C_4-OH$ ), 3.8(3H, 单峰,  $C_3-OCH_3$ ), 6.73

(1H, 双峰,  $C_5-H$ ,  $J_{5,6}=9$  赫), 7.36(1H, 四重峰,  $C_6-H$ ,  $J_{5,6}=9$  赫,  $J_{2,6}=2$  赫), 7.34(1H, 双峰  $C_2-H$ ,  $J_{2,6}=2$  赫), 9.72(1H, 单峰,  $C_1-COOH$ ). 加重水交换,  $C_4-OH$ ,  $C_1-COOH$  的质子信号消失.

质谱  $m/e$ : 168( $M^+$ ), 153( $M^+-CH_3$ ), 125( $153-CO$ ), 151( $M^+-OH$ ), 123( $M^+-COOH$ ), 97( $125-CO$ ), 79( $97-H_2O$ ), 51( $79-CO$ ).

结晶 **3** 的碱熔融 氢氧化钾 2.5 克、水 0.5 毫升置于镍坩埚内加热, 升温至  $160^\circ\text{C}$  时, 加入 100 毫克结晶 **3**, 反应混合物呈淡黄色半固体状, 继续加热至  $240\sim 250^\circ\text{C}$ , 并不断搅拌 5 分钟. 放冷, 加水溶解, 稀硫酸酸化, 乙醚萃取. 乙醚提取液用水洗, 无水硫酸钠干燥, 蒸去乙醚, 得无色菱形片晶, 熔点  $200\sim 201^\circ\text{C}$  (分解), 与已知原儿茶酸混熔不降, 以已知原儿茶酸作对照进行纸层析(展开剂为 4:1:5 正丁醇-冰醋酸-水, 显色剂为三氯化铁溶液), 均显示单一蓝绿色斑点,  $R_f$  值均为 0.78.

两者的红外光谱完全一致.

结晶 **4** 黄色簇状粗晶, 依次用乙醚、水重结晶, 得淡黄色棱晶, 熔点  $110^\circ\text{C}$ .

[分析]  $C_{11}H_{12}O_5$  计算值: C, 58.92; H, 5.40. 实测值: C, 59.10; H, 5.77.

结晶 **5** 粗晶用丙酮重结晶多次, 得无色针晶. 熔点  $254\sim 256^\circ\text{C}$ . 由于得量甚微, 未作进一步分析.

元素分析由中国医学科学院药物研究所分析室测定, 特此致谢.

### 参 考 文 献

- [1] 侯宽昭,《中国种子植物科属辞典》, 344 页, 北京, 科学出版社, 1958.
- [2] B. B. Bhatia, S. Lal, *Indian J. Med. Research* **20**, 777(1933).
- [3] J. B. Harborne, *Phytochem.* **6**, 1415(1967).
- [4] 广西壮族自治区医药研究所, 未发表.
- [5] I. Heilbron, A. H. Cook, H. M. Bunbury, D. H. Hey, "Dictionary of Organic Compounds", Vol. 7, p 2768, London, E. & F. N. Spon, 1965.

## CHEMICAL INVESTIGATION OF *PLUMBAGO* *ZEYLANICA* LINN

### I. ISOLATION AND IDENTIFICATION OF THE CONSTITUENTS OF *PLUMBAGO* *ZEYLANICA* LINN

QIAN XIU-LI   ZHOU PEI-ZHUN

(Guangxi Institute of Medical and Pharmaceutical Sciences, Nanning)

#### ABSTRACT

Four components were isolated from *Plumbago zeylanica* Linn. According to spectroscopic analyses (UV, IR, NMR, MS), preparation of derivatives and determination of physicochemical constants, three of them were identified as plumbagin,  $\beta$ -sitosterol and vanillic acid. The fourth component was a new compound and named plumbagic acid, the structure of which shall be dealt with elsewhere.