## 第一章 緒 言

地 蜈 蚣 (Torenia concolor Lindley) 為 <u>台</u> 灣 產 玄 參 科 (Scrophulariaceae) 植物。自生於全省平野至海拔 1000 m 之陰濕地、 農園和路旁<sup>(1)</sup>。

地蜈蚣屬 (*Torenia*) 為一分布廣泛之玄參科 (Scrophulariaceae) 植物,分布於<u>中國大陸</u>西南部之<u>廣東、廣西、貴州及印度</u>等地區,而 <u>台灣</u>產之地蜈蚣屬植物依<u>台灣植物誌</u> (Flora of Taiwan)<sup>(2)</sup> 所載共有 地蜈蚣 (*Torenia concolor* Lindl.)、母丁香 (*Torenia flava* Buch.-Ham) 和長梗花蜈蚣 (*Torenia violacea* Pennell, J) 三種。本研究材料地蜈蚣 民間常以全草入藥,具有清熱利濕,活血解毒,止咳止嘔之效;常應 用於中暑(睡蛇) 筋骨痛、傷風、痢疾、瘡癤、火燙傷、黃疸、血 淋、風熱咳嗽、腹瀉、跌打損傷、疔毒、蛇毒等之治療<sup>(1,3,4)</sup>。

根據<u>美國伊利諾大學</u>Napralert 資料庫在 2000 年 1 月份所做的統計,本屬植物化學成分及藥理活性方面尚無相關之報告發表。

由於地蜈蚣在本屬植物文獻中的資料,在化學成分及藥理活性方 面相關報告均十分缺乏,因此在本研究中,以細胞毒殺活性作為活性 指標,進行化學成分的分離,將地蜈蚣的乾燥全草,以甲醇浸泡抽取 濃縮後,取甲醇抽出物以不同極性的溶媒分層萃取,經減壓濃縮至乾 後,再將各溶媒層分別以管柱層析加以分離,經不同溶媒梯度沖提得

1

到十個化合物,利用光譜分析鑑定其結構後,分別為 lupeol (C-1),

-sitosterol and stigmasterol (C-2), betulin (C-3), betulinic acid (C-4), oleanolic acid (C-5), maslinic acid (C-6), alphitolic acid (C-7), 3-epimaslinic acid (C-8), augustic acid (C-9), â-sitosterol-3-*O*-â-D-glucoside (C-10)等。以對台灣本土藥用植物開發、利用與研究,盡一份心力。

## 第二章 總 論

#### 第一節 地蜈蚣之藥用植物學考察

一、玄參科 (Scrophulariaceae) 植物之特徵<sup>(5)</sup>

玄參科植物分布於溫帶至熱帶地區。全世界有 200 屬, 3000 種以上。草本,稀為喬木(除泡桐屬);葉單一,對生,稀為互 生或輪生,托葉缺;花序聚繖、總狀或穗狀;花兩性,5數,不 整齊;花萼5(~4)裂片;花冠4~5裂片;雄蕊4(2~5)枚, 兩強雄蕊;花葯1~2室,縱裂;雌蕊2枚合生心皮,具輪狀、 腺狀或杯盤狀,花柱單一,柱頭頭狀或雙叉,子房上位,2室, 中軸胎座。蒴果或漿果。

二、地蜈蚣屬 (Torenia) 植物之共同特徵<sup>(2,6)</sup>

地蜈蚣屬植物全球約40種,分布於亞洲熱帶地區,<u>台灣</u>有 地蜈蚣、母丁香和長梗花蜈蚣,而<u>大陸</u>地區有11種,產於西南 部和南部,大都供觀賞用。禿淨或被毛草本;葉對生,全緣或具 齒;花腋生或數朵排成短總狀花序,萼管狀,有稜或有3-5翅; 花冠管圓柱狀或上部擴大,二唇形,闊,凹陷,微缺或2裂,下 唇3裂;雄蕊4,成不等長2對,後方一對內藏,花絲絲狀,前 方一對著生喉部,花絲長而彎曲,基部常具有各式的附屬物,很 少缺,花葯成對緊密靠合,頂部常匯合;蒴果長橢圓形,為宿萼 所包藏,室間開裂。

## 三、台灣玄參科之各屬檢索表(7)

- 1. 木本......泡桐屬 (Paulownia)
- 1. 草本
  - 2. 花冠上唇 2 裂,花苞期時包住下唇
    - 3. 雄蕊 2; 假雄蕊極無或微小

.....微果草屬 (Microcarpaea)

- 3. 雄蕊 4;2 孕性及 2 不孕性時,不孕雄蕊(假雄蕊)極為顯著
  - 5. 萼片寬度明顯不等......過長沙屬 (Bacopa)
  - 5. 萼片寬度相等或約略相等

  - 6. 柱頭明顯二裂,寬過花柱
  - 7. 花葯明顯分開......石龍尾屬 (Limnophila)
  - 7. 花葯至少有一對相連聯

8. 蒴果胞間開裂

- 9. 花萼具五稜或五翅

  - 10. 花萼筒上端明顯傾斜,一邊裂至半途......

8. 蒴果胞背開裂

11. 萼片深裂至底......澤番椒屬 (Deinostema)

11. 萼片明顯具萼筒

- 12. 花聚合成頂生總狀花序......通泉草屬 (Mazus)

### 2. 花冠上唇不裂,花苞期為下唇包住

- 13. 葉互生
  - 14. 花單生......海螺菊屬 (Ellisiophyllum)
  - 14. 花成總狀或穗狀花序

15. 花序穗狀;花長短於1 cm......腹水草屬 (Veronicastrum)

- 13. 葉對生或輪生(至少下半部葉)

  - 16. 雄蕊 4
    - 17. 花冠上層縱褶成兜帽狀

- 18. 花萼底部具2小苞片......陰行草屬 (Siphonostegia)
- 18. 花萼底部無小苞片
  - 19. 花冠兜帽直, 邊緣不反折......馬先蒿屬 (Pedicularis)
  - 19. 花冠兜帽斜上, 邊緣反折
    - 20. 花瓣紫色;葉羽狀全裂..松蒿屬 (Phtheirospermum)
    - 20. 花瓣黃色、白色或紫色;葉緣淺裂或鋸齒狀 ......

.....碎雪草屬 (Euphrasia)

- 17. 花冠上層較平或不平
  - 21. 雄蕊約略相等

    - 22. 直立草本.....野甘草屬 (Scoparia)
  - 21. 二強雄蕊

    - 23. 葉全緣或近全緣
      - 24. 管狀花序;花葯室分離,不等......

.....胡麻草屬 (Centranthera)

24. 二唇花序;花葯室相連,相等 .....獨腳金屬 (Striga)

四、台灣地蜈蚣屬 (Torenia) 植物之分種檢索表<sup>(2)</sup>

1. 次繖花序:藍色花或白色花

2. 花萼稜狀,花絲基部具距 ......T. concolor( 地蜈蚣 )

2. 花萼翼狀,花絲基部不具距 ......T. violaced(長梗花蜈蚣)

#### 五、台灣產地蜈蚣屬植物形態

<u>台灣</u>產之地蜈蚣屬植物依<u>台灣植物誌</u> (Flora of Taiwan)<sup>(2)</sup> 所載 共有三種,地蜈蚣 (*Torenia concolor* Lindl.)、母丁香 (*Torenia flava* Buch.-Ham) 和長梗花蜈蚣 (*Torenia violacea* Pennell, J)。試依其形態 和產地分布,茲分述如下:

(一) 地蜈蚣 (Torenia concolor) 之形態與產地分布<sup>(1)</sup>

別名:倒地蜈蚣、釘地蜈蚣、四角銅鐘(臺灣)

分布:原種分布中國大陸南部、印度。變種則分布臺灣、琉球

產地:臺灣全境平野至海拔 1000 m 之陰濕地、農園和路旁。

形態:多年生草本。莖四稜形,長30~100 cm 或更長,匍匐狀而先 端斜上,多分枝,小枝長10~30 cm。葉對生,柄長1~1.5 cm, 葉片卵狀心形或三角狀卵形,長1.5~4 cm,寬1.2~2.5 cm, 基部近心形或截形,先端銳尖,疏鉅齒緣,兩面被毛茸或幾無 毛,中肋表面凹下而背面隆起,側脈各3~5 條。總狀花序或 單生葉腋,總花梗長約4cm,小花梗長1~2cm。萼筒狀,唇 形,有縱稜角數條或具狹翼,裂片大形。花深藍色,長筒狀, 微彎曲,先端不整齊唇狀四裂,下唇瓣稍大,先端鈍,內部具 黃點。雄蕊4枚,基部具1線形附屬物,花葯成對著生。花柱 具2階梯柱狀頭。蒴果線形或長橢圓形,包被於花萼內,長 2.5~2.8cm,胞間裂,瓣片由胎座軸上分離。種子多數,表面 具疣狀突起。

- 採集:採全草,洗淨,曬乾。
- 效用:全草有清熱、解毒之效。治中暑(睡蛇)筋骨痛、傷風、痢 疾、瘡癤、火燙傷。
- (二) 母丁香 (Torenia flava Buch.-Ham) 之形態與產地分布<sup>(2)</sup>
- 分布:印度、緬甸、印尼、中國南部和馬來西亞。
- 產地:臺灣低海拔平野和樹林。
- 形態:一年生草本。高15~30 cm,莖直立或匍匐,單枝或分枝,枝 平滑或有軟毛。葉有柄至無柄,卵形至橢圓形,長2~5 cm, 寬8~25 mm,前端尖狀至鈍狀,基部心形至截形,毛稀疏。 葉柄長10~15 mm。花單生和腋生,少數頂生總狀花。花梗長 5~7 mm,花萼5稜,花上長5~10 mm,果實則長12~20 mm, 有軟毛。小苞線狀披針,長3~7 mm。花冠黃色,頸部帶紫斑,

光滑。前端花絲靠近基部有花距。蒴果橢圓至披針,長8~15 mm。

- (三) 長梗花蜈蚣 (Torenia violacea Pennell, J) 之形態與產地分布<sup>(2)</sup>
- 分布:<u>印度、緬甸、中國</u>中部和南部、<u>馬來西亞和巴布亞新幾內亞</u>。 產地:臺灣潮濕的路旁、林邊、稻田和低海拔草原。
- 形態:一年生草本。高15~30 cm,莖直立或匍匐,單枝或分枝,枝軟毛稀疏。葉有柄,卵形,長2~4 cm,寬10~25 mm,前端尖狀,基部心形至截形,兩面或只有背面有軟毛。葉柄長5~20 mm。花單生和腋生,少數頂生次繖花序或總狀花序。花梗長5-25 mm。花萼5 稜,花上長10~12 mm,果實則長15~20 mm,有軟毛。小苞線狀,長3~7 mm。花冠藍紫色或白色,長25~40 mm,有纖毛。前端花絲靠近基部沒有花距。蒴果橢圓形,長8~12 mm。



圖 2-1 地蜈蚣 (Torenia concolor) 植物外形圖



# 圖 2-2 母丁香 (Torenia flava) 植物外形圖

六、<u>台灣</u>民間俗稱地蜈蚣之植物同名異物之考察<sup>(8,9)</sup>

除上述之地蜈蚣、母丁香及長梗花蜈蚣,瓶爾小草科 (Ophioglossaceae) 植物中之七指蕨屬(*Helminthostachys*) 植物,在<u>臺</u> 灣民間有地蜈蚣、倒地蜈蚣及釘地蜈蚣之混名,功用亦相近。

(一) 錫蘭七指蕨 (Helminthostachys zeylanica (Linn.) Hooker)

別名:倒地蜈蚣、地蜈蚣、過路蜈蚣、蜈蚣草、倒麒麟(臺灣),水

蜈蚣、入地蜈蚣 (廣西), 七指蕨。

分布:中國大陸海南島、廣東、廣西、雲南及錫蘭、越南、馬來西亞、

澳洲、菲律賓及琉球。

產地:臺灣全境山麓陰涼處或疏林下,以南部較多。

形態:多年生草本蕨類。植株高 20~35 cm。根莖匍匐橫走,肥厚肉 質,外面紫紅色,具多數肉質粗根,狀如蜈蚣。葉柄單一,直 立長 15~30 cm,棕褐色,葉為三片掌狀或羽裂掌狀,全形呈 鳥足或掌狀,長 15~25 cm,寬 20~25 cm,基部羽片具短距, 2 分叉,中央羽片 3 分叉或羽片全裂,羽片狹橢圓形或披針形, 長 8~14 cm,寬 2~3 cm,基部楔形,先端尖,波狀疏小鉅齒 緣或近全緣,草質,光滑無毛。孢子囊穗單一,頂生,圓柱形, 梗長 5~10 cm,棕褐色,穗長 6~12 cm,青綠色。孢子囊球 形,幾無柄,數枚聚生於囊托上,頂端雞冠突起。熟時縱裂,

11

散出黃色孢子,卵形。孢子期7~9月。

- 採集、加工:全年可採。挖起根莖,除去地上部分,洗淨,曬乾。稱 倒地蜈蚣(臺灣)。
- 成分:全草含磷,鐵,鈣等無機成分。
- 效用:根莖有解熱,去瘀,活血,消炎,止痛,生肌,強壯之效。為 燙火傷要藥。治燙火傷,跌打損傷,打撲內傷,瘀血疼痛,癆 熱咳嗽,肺結核,百日咳,肺炎,發熱,痢疾,癭瘤,梅毒。



圖 2-3 錫蘭七指蕨 (Helminthostachys zeylanica (Linn.) Hooker)

植物外形圖

# 第三章 實驗部分

## 第一節 實驗材料

### 一、實驗試藥與儀器

(一)溶媒、試藥與層析材料

1. 溶媒

- (1) 正己烷、氯仿、乙酸乙酯、甲醇、苯、乙醚、正丁醇、 甲醇等溶媒(以上購自 Merck)。
- (2) 乙醇為台灣省菸酒公賣局之 95%酒精。
- (3) 測核磁共振 (NMR) 光譜所用之溶媒 CDCl<sub>3</sub>
  (Deuterium chloroform), MeOD (Deuterium methanol),
  DMSO-d<sub>6</sub> (Dimethylsulfoxide), Acetone-d<sub>6</sub>, Pyridine-d<sub>6</sub>
  等均為光譜級(以上購自 Merck)。

2. 顯色劑

- (1)10% Sulfuric acid spray reagent,(取濃硫酸 10 ml 加入 90 ml 之乙醇中待冷後使用)。
- (2) Anisaldehyde sulfuric acid spray reagent , ( 取 panisaldehyde 0.5 ml , 加 acetic acid 0.1 ml, sulfuric acid

#### 0.5 ml, 再加9 ml 乙醇)。

(3) Vanillin sulfuric acid spray reagent,(取 Vanillin 0.5 g 加

入濃硫酸及乙醇 4:1 混合之混合液 100 ml 中)

3. 薄層層析 (Thin Layer Chromatography)

TLC plate: Kieselgel 60  $F_{254}$  silica gel pre-coated aluminium plate,厚度 0.2 mm (Merck)。

4. 管柱色層層析 (Colomn Chromatography)

以 Pyrex 或 Merck 公司生產之不同型號管柱

填充物質: Kieselgel 60 70-230 mesh (Merck), Kieselgel 60

230-400 mesh (Merck).

5. 試藥

Potassium bromide (Merck), 試藥級硫酸、硝酸(島久藥品株 式會社)。

## (二) 實驗儀器

- 1. 迴轉式濃縮機: Rotavapor R-114 (Büchi)。
- 2. 烘箱: CHANNEL Drying oven OV 602。
- 3. 電子乾燥箱:用於保存 TLC 片、NMR 溶媒及紅外線光譜用之 KBr。
- 4. 電子天平: Mettler AJ 100 and Mettler Toledo PB 602。

5. 電熱板: CORONING MODEL PC-320。

6. 超音波震盪器:

(1.) BANDELIN SONOREX SUPER PK1028BH

( 2. ) AQUUSONIC<sup>TM</sup> MODEL 150D<sub>o</sub>

7. 玻璃展開槽 120 mm×150 mm 及 220 mm×70 mm。

8. 紫外線燈

CAMAG Universal UV lamp,波長 254 nm及 366 nm。

9. 微量熔點測定器

Electrothermal's Series IA 9100 and IA 9200 Digital Melting Point,測定範圍 50.00-500.0°C 之間,其溫度未經校正。

10. 紅外線分光光譜儀 (Infrared Spectrophotometer)

使用 Nicolet Impact 400 FT-IR Spectrophotometer 測定,固體 以乾的 KBr 粉末混合均匀,加壓成透明薄片測定之,光譜單 位為波數 (cm<sup>-1</sup>)(中國醫藥學院)。

11. 質譜儀 (MS)

 (1) VG PLATFORM Mass Spectrometer,離子化電壓為 70 eV(中國醫藥學院)。

(2) JOEL JMS-SX/SX 102A Tandem Mass Spectrometer (中 興大學)。

15

## 12. 核磁共振光譜儀

Bruker DPX-200 FT-NMR (中國醫藥學院)。

Internal standard 為 Tetramethyl Silane (TMS), 化學位移 (Chemical shift) 以 表示,單位 ppm,以J表示耦合常數 (coupling constant),單位 Hz;峰線訊號以''s''表示單峰 (singlet),''d'表示雙重峰 (doublet),''t'表示三重峰 (triplet) ,''q''表示四重峰 (quarterlet),''m''表示多重峰 (multiplet)。

#### 第二節 實驗藥材來源其抽提與分離

一、植物採集及前處理

本研究植物地蜈蚣 (Torenia concolor Lindley) 係民國八十九年 九月十二日於<u>南投縣鹿谷</u>鄉山區採得。植物鮮品陰乾後約 3.89 公斤。 原植物及陰乾品均經<u>中國醫藥學院</u>技正<u>邱年永</u>老師鑑定,確定為玄參 科地蜈蚣屬植物地蜈蚣 (Torenia concolor Lindley) 後,開始進行成分 的分離與藥理活性的研究。

二、萃取與分離

將上述地蜈蚣 (Torenia concolor) 已陰乾之地上部藥材,以甲醇 萃取取得粗抽液,經過濾 合併、減壓濃縮即得地蜈蚣甲醇萃取物(以 下簡稱 TCM)744.14g,抽出率約19.13%。再將此甲醇總抽出物依 植物化學之方法,加入蒸餾水形成懸浮液 再以正己烷分配 (partition) 分離,正己烷層合併減壓濃縮至乾後得正己烷層 (Fr. H) 共129.07 公 克,同上法氯仿層 (Fr. C) 為71.25 公克,乙酸乙酯層 (Fr. E) 為41.59 公克,正丁醇層 (Fr. B) 為154.54 公克,最後剩餘水層 (Fr. W)為 347.69 公克。



# 圖 3-1 本研究植物地蜈蚣 (Torenia concolor Lindley)

利用管柱色層層析法 (Colomn Chromatography), 以 Silica gel (70 至 230 mesh) 充填在玻璃管柱內為固定相,以不同濃度梯度沖提,並 利用再結晶法純化所得之化合物。結果分離得到下列化合物:

氯仿層 (Fr.C):

lupeol (C-1)

-sitosterol and stigmasterol (C-2)

betulin (C-3)

betulinic acid (C-4)

oleanolic acid (C-5)

maslinic acid (C-6)

alphitolic acid (C-7)

3-epimaslinic acid (C-8)

augustic acid (C-9)

â-sitosterol-3-O-â-D-glucoside (C-10)

### 三、實驗流程圖





## 第三節 藥理實驗方法

一、MTS 細胞毒殺活性試驗<sup>(10,11,12)</sup>

此部分實驗委托國家衛生研究院<u>陳淑貞</u>博士、<u>陳華鍵</u>博士進 行 MTS 細胞毒殺活性測試,利用 MTS 細胞毒殺活性試驗,將人 類癌細胞植入 96 孔培養皿中。經過一夜的適應,在每孔加入最 終濃度 50 ìg/ml 的待測物,置於無胎牛血清。三天後,由 MTS 還原試驗決定細胞存活能力。Actinomycin D 10 ìM 及 0.1% DMSO 為正對照組及控制組,其結果與 DMSO 相比,換算成百 分比。

培養人類腫瘤細胞:

NUGC(胃癌細胞) HONE-1(鼻咽癌細胞)在 Dulbecco's Modified Eagle's 培養基培養。(5%CO<sub>2</sub>溼式培養基,維持在 37°C ,外加 10%胎牛血清和非必需胺基酸)

21

# 第四章 結 果

## 第一節 地蜈蚣之化學成分鑑定

-, C-1 : Lupeol

- 1.白色針晶(正己烷-乙酸乙酯)
- 2. m.p. : 213~215 °C
- 3. TLC :  $R_f = 0.54$  (CHCl<sub>3</sub>)
- 4. IR V<sup>KBr</sup><sub>max</sub> (cm<sup>-1</sup>) (chart 1)
  3326.3, 2948.1, 2858.7, 1458.6, 1381.5, 1041.9, 879.8
  5. MS (m/z % ; EI 70 eV) (chart 2)

426 (M <sup>+</sup> , 11.68)	411 (10.78)	315 (2.92)	234 (2.51)
219 (4.68)	218 (12.28)	207 (17.37)	189 (26.25)
125 (2.30)	121 (25.3)	109 (32.78)	81 (100.00)

6. <sup>1</sup>H-NMR (in CDCl<sub>3</sub>, 200MHz) ppm (chart 3)

4.68 (1H, d, J=2.2, H-29)

- 4.57 (1H, d, J=2.3, H-29)
- 3.20 (1H, m, H-3)
- 2.37 (1H, ddd, H-19)
- 1.68 (3H, s, H-30)
- 0.76, 0.79, 0.83, 0.95, 0.97, 1.03 (3H each, s, 6×CH<sub>3</sub>)

7. <sup>13</sup>C-NMR (in CDCl<sub>3</sub>, 50MHz) ppm (chart 4)

150.7 ( C-20 )	109.1 ( C-29 )	78.8 ( C-3 )	55.1 ( C-5 )
50.2 ( C-9 )	48.1 ( C-19 )	47.8 ( C-18 )	42.8 ( C-17 )
42.6 ( C-14 )	40.6 ( C-8 )	39.7 ( C-22 )	38.6 ( C-4 )
38.5 ( C-1 )	37.8 ( C-13 )	36.9 ( C-10 )	35.4 ( C-16 )
34.0 ( C-7 )	29.6 ( C-21 )	27.8 ( C-23 )	27.2 ( C-2 )
27.2 ( C-15 )	24.9 ( C-12 )	20.7 ( C-11 )	19.1 ( C-30 )
18.1 ( C-6 )	17.8 ( C-28 )	15.9 ( C-25 )	15.7 ( C-26 )
15.1 ( C-24 )	14.3 ( C-27 )		

8. DEPT ( /4, 2 /4, 3 /4, in CDCl<sub>3</sub>, 50MHz) ppm (chart 5)

CH<sub>3</sub>: 28.0, 19.3, 18.0, 16.1, 15.9, 15.3, 15.2, 14.5<sub>o</sub>

- CH<sub>2</sub>: 109.3, 40.0, 38.7, 35.6, 34.3, 29.8, 27.4, 25.1, 20.9, 18.3<sub>o</sub>
- CH: 78.7, 55.3, 50.4, 48.3, 47.9, 38.0<sub>o</sub>

□, C-2 : mixture of stigmasterol and â-sitosterol

## 1.白色針晶(正己烷-乙酸乙酯)

- 2. m.p. : 161~165 °C
- 3. TLC :  $R_f = 0.56$  (CHCl<sub>3</sub> : EtOAc = 8 : 1)
- 4. IR  $V_{\text{max}}^{KBr}$  (cm<sup>-1</sup>) (chart 6)

3318.6, 2940.4, 1458.6, 1381.5, 1057.3

5. MS (m/z %; EI 70 eV) (chart 7)

414 (M <sup>2</sup> , 23.48)	412 (M <sup>2</sup> ,25.69	) 273 (13.26)	255 (31.77)
213 (21.55)	159 (30.94)	145 (48.62)	106.9 (81.22)
93 (71.82)	81 (94.48)	68.9 (86.19)	55 (100)

6. <sup>1</sup>H-NMR (in CDCl<sub>3</sub>, 200MHz) ppm (chart 8)

5.35 (1H, d, J=5,H-6)

5.09~5.32 (2H, m, H-22, 23)

3.50 (1H, m, H-3)

1.03 (3H, s, H-19)

1.00 (3H, d, H-21)

0.81 (6H, d, H-26, 27)

0.69 (3H, s, H-18)

7.<sup>13</sup>C-NMR (in CDCl<sub>3</sub>, 50MHz) ppm (chart 9)

140.5 ( C-5 )	138.1 ( C-22 )	129.0 ( C-23 )	121.5 ( C-6 )
71.6 ( C-3 )	56.5 ( C-14 )	55.8 ( C-17 )	51.0 ( C-9 )
45.6 ( C-24 )	42.0 ( C-4 )	40.3 ( C-13 )	39.4 ( C-12 )
37.0 ( C-1 )	36.3 ( C-10 )	35.9 ( C-20 )	33.7 ( C-7 )
31.7 ( C-8 )	31.4 ( C-2 )	28.9 ( C-25 )	28.7 ( C-16 )
28.0 ( C-23 )	25.8 ( C-22 )	24.1 ( C-15 )	22.8 ( C-28 )
20.8 ( C-11 )	19.6 ( C-26 )	19.1 ( C-19 )	18.8 ( C-27 )
18.5 ( C-21 )	12.0 ( C-29 )	11.8 ( C-18 )	

8. DEPT ( /4, 2 /4, 3 /4, in CDCl<sub>3</sub>, 50MHz) ppm (chart 10)

CH<sub>3</sub>: 19.8, 19.4, 18.9, 18.7, 12.2, 11.8<sub>o</sub>

- CH<sub>2</sub>: 42.2, 39.7, 37.2, 33.9, 31.6, 29.1, 28.9, 26.0, 24.3, 23.0<sub>o</sub>
- CH : 138.2, 129.2, 121.6, 71.7, 56.7, 56.0, 50.1, 45.8, 36.1, 31.9, 28.9<sub>o</sub>

- $\Xi$ , C-3 : Betulin
  - 1. 白色針晶(正己烷-乙酸乙酯)
  - 2. m.p. : 218~220 °C
  - 3. TLC :  $R_f = 0.5$  (CHCl<sub>3</sub> : EtOAc = 8 : 1)
  - 4. IR  $V_{\text{max}}^{KBr}$  (cm<sup>-1</sup>) (chart 11)

3380.3, 2940.4, 1458.6, 1373.7, 1026.4

5. MS (m/z % ; EI 70 eV) (chart 12)

442.4 (M <sup>+</sup> , 7.29)	424.3 (1.93)	411.3 (12.67)	234.2 (7.85)
220.3 (3.98)	207.2 (11.10)	203.3 (11.66)	189.1 (22.87)
135.2 (16.37)	121.2 (24.10)	107 (34.53)	95.2 (35.87)
79 (52.47)	55 (100)		

6. <sup>1</sup>H-NMR (in CDCl<sub>3</sub>, 200MHz) ppm (chart 13)

4.68 (1H, br, s, H-29)

- 4.58 (1H, br, s, H-29)
- 3.80 (1H, d, J=10.7 Hz, H-28)
- 3.30 (1H, d, J=10.6 Hz, H-28)
- 3.15 (1H, dd, J=10.6, 5.5 Hz, H-3)
- 1.65 (3H, s, H-30)
- 0.76, 0.82, 0.97, 0.98, 1.02 (3H each, s, 5×CH<sub>3</sub>)

7. <sup>13</sup>C-NMR (in CDCl<sub>3</sub>, 50MHz) ppm (chart 14)

150.2 ( C-20 )	109.5 ( C-29 )	78.7 ( C-3 )	60.3 ( C-28 )
55.0 ( C-5 )	50.1 ( C-9 )	48.5 ( C-18 )	47.5 ( C-19 )
47.5 ( C-17 )	42.5 ( C-14 )	40.7 ( C-8 )	38.6 ( C-4 )
38.5 ( C-1 )	37.1 ( C-13 )	36.9 ( C-10 )	33.9 ( C-7 )
33.7 ( C-22 )	29.5 ( C-21 )	28.9 ( C-16 )	27.7 ( C-23 )
27.1 ( C-2 )	26.8 ( C-15 )	24.9 ( C-12 )	20.6 ( C-11 )
18.8 ( C-30 )	18.1 ( C-6 )	15.9 ( C-25 )	15.7 ( C-26 )
15.1 ( C-24 )	14.5 ( C-27 )		

8. DEPT ( /4, 2 /4, 3 /4, in CDCl<sub>3</sub>, 50MHz) ppm (chart 15)

 $CH_3\colon\ 27.9,\,19.0,\,16.1,\,15.9,\,15.3,\,14.7_{\bullet}$ 

- CH<sub>2</sub>: 109.6, 60.5, 38.6, 34.2, 33.9, 29.7, 29.1, 27.3, 26.9, 25.1, 20.8, 18.3<sub>o</sub>
- CH: 78.9, 55.2, 50.3, 48.7, 47.7, 38.6<sub>o</sub>

- 四、C-4:Betulinic acid
  - 1. 無色結晶(氯仿-甲醇)
  - 2. m.p. : 283~285 °C
  - 3. TLC :  $R_f = 0.5$  (CHCl<sub>3</sub> : EtOAc = 7 : 1)
  - 4. IR  $V_{\text{max}}^{KBr}$  (cm<sup>-1</sup>) (chart 16)

3210.5, 2948.1, 2585.4, 1713.3, 1458.6, 1381.5., 1034.2

5. MS (m/z % ; EI 70 eV) (chart 17)

456 (M <sup>+</sup> , 100)	438 (26.81)	248 (54.88)	220 (27.92)
207 (55.71)	203 (27.55)	189 (87.24)	175 (28.46)
135 (33.89)	121 (28.56)	107 (28.32)	105 (18.92)
95 (32.13)	81 (31.52)		

- 6. <sup>1</sup>H-NMR (in Pyridine- $d_5$ , 200MHz) ppm (chart 18)
  - 4.91 (1H, br. s, H-29)
  - 4.75 (1H, br. s, H-29)
  - 3.49 (1H, m, J=15.8, 7.44 Hz, H-3á)
  - 1.89 (3H, s, H-30)
  - 0.82, 1.02, 1.04, 1.09, 1.20 ( 3H each, s, 5×CH<sub>3</sub> )

7. <sup>13</sup>C-NMR (in Pyridine- $d_5$ , 50MHz) ppm (chart 19)

178.6 ( C-28 )	150.9 ( C-20 )	109.5 ( C-29 )	77.7 ( C-3 )
56.2 ( C-17 )	55.4 ( C-5 )	50.5 ( C-9 )	49.3 ( C-19 )
47.5 ( C-18 )	42.4 ( C-14 )	40.6 ( C-8 )	39.0 ( C-4 )
38.8 ( C-1 )	38.1 ( C-13 )	37.0 ( C-10 )	34.3 ( C-7 )
32.4 ( C-22 )	30.7 ( C-21 )	29.8 ( C-16 )	28.1 ( C-23 )
28.1 ( C-2 )	27.7 ( C-15 )	25.6 ( C-12 )	20.7 ( C-11 )
19.0 ( C-30 )	18.3 ( C-6 )	15.9 ( C-25 )	15.9 ( C-26 )
15.9 ( C-24 )	14.4 ( C-27 )		

8. DEPT ( /4, 2 /4, 3 /4, in Pyridine-*d*<sub>5</sub>, 50MHz) ppm (chart 20)

CH<sub>3</sub>: 28.3, 19.1, 16.1, 16.1, 16.1, 14.6°

- CH<sub>2</sub>: 109.6, 38.9, 37.3, 34.5, 32.6, 30.9, 29.9, 27.8, 25.8, 20.9, 18.4₀
- CH: 77.9, 55.6, 50.7, 49.5, 47.5, 38.3°

- $\Xi$ , C-5 : Oleanolic acid
  - 1. 無色針晶(氯仿-甲醇)
  - 2. m.p. : 308~310 °C
  - 3. TLC :  $R_f = 0.45$  (CHCl<sub>3</sub> : EtOAc = 4 : 1)
  - 4. IR  $V_{\text{max}}^{KBr}$  (cm<sup>-1</sup>) (chart 21)

3326.3, 2932.7, 2593.1, 1713.3, 1458.6, 1095.9.

5. MS (m/z % ; EI 70 eV) (chart 22)

456.2 (M <sup>+</sup> , 1.14)	410.1 (1.74)	248.1 (86.61)	219.0 (5.97)
207.0 (20.31)	203.1 (40.63)	189.1 (13.39)	175.0 (10.77)
133.0 (40.18)	119.0 (31.25)	104.9 (36.38)	94.9 (41.29)
68.9 (81.25)	55.0 (100)		

- 6. <sup>1</sup>H-NMR (in CDCl<sub>3</sub>: CD<sub>3</sub>OD=3 : 1, 200MHz) ppm (chart 23)
  - 4.97 (1H, m, J=5.2, H-12)
  - 2.89 (1H, t, H-3)
  - 2.49 (1H, dd, H-18)
  - 1.00, 0.90, 0.86, 0.75, 0.68, 0.61, 0.53 (3H each, s, 7×CH<sub>3</sub>)

7. <sup>13</sup>C-NMR (in Pyridine- $d_5$ , 50MHz) ppm (chart 24)

180.0 ( C-28 )	144.4 ( C-13 ))	125.2 ( C-12 )	77.7 ( C-3 )
55.4 ( C-5 )	47.6 ( C-9 )	46.2 ( C-17 )	46.0 ( C-18 )
42.0 ( C-14 )	41.7 ( C-19 )	39.5 ( C-8 )	39.3 ( C-4 )
38.9 ( C-1 )	38.4 ( C-10 )	36.8 ( C-21 )	33.8 ( C-29 )
33.1 ( C-7 )	32.8 ( C-22 )	30.6 ( C-20 )	29.5 ( C-23 )
28.3 ( C-15 )	27.8 ( C-2 )	25.7 ( C-27 )	24.4 ( C-30 )
23.4 ( C-16 )	23.3 ( C-11 )	18.3 ( C-6 )	16.9 ( C-26 )
16.1 ( C-24 )	15.2 ( C-25 )		

8. DEPT ( /4, 2 /4, 3 /4, in Pyridine-*d*<sub>5</sub>, 50MHz) ppm (chart 25)

CH<sub>3</sub>: 28.5, 25.9, 23.6, 21.1, 17.1, 15.3, 14.0<sub>o</sub>

- CH<sub>2</sub>: 38.8, 37.2, 36.0, 33.3, 32.9, 29.3, 27.2, 24.6, 23.5, 18.5<sub>o</sub>
- CH: 125.3, 77.8, 55.5, 47.8, 41.7。

- 六、C-6 : Maslinic acid
  - 1.白色粉末(氯仿-甲醇)
  - 2. m.p. : 261~265 °C
  - 3. TLC :  $R_f = 0.5$  (CHCl<sub>3</sub> : EtOAc = 1.5 : 1)
  - 4. IR  $V_{\text{max}}^{KBr}$  (cm<sup>-1</sup>) (chart 26)

3334.0, 2948.1, 2577.7, 1721.0, 1458.6, 1389.6, 1034.2.

5. MS (m/z % ; EI 70 eV) (chart 27)

472 (M <sup>+</sup> , 0.76)	426 (3.28)	248 (100)	233 (7.60)
223 (10.63)	203 (66.25)	189 (18.85)	175 (8.33)
133 (31.25)	119 (14.58)	105 (22.19)	95 (13.02)
69 (33.75)	55.0 (46.67)		

6. <sup>1</sup>H-NMR (in Pyridine-*d*<sub>5</sub>, 200MHz) ppm (chart 28)

5.41 (1H, H-12)

4.29 (1H, J=9.1, H-2)

3.26 (1H, J=10.6, H-3)

2.58 (1H, J=11.1, H-18)

1.38, 1.22, 1.13, 1.07, 0.95, 0.91, 0.85 (3H each, s, 7×CH<sub>3</sub>)

7. <sup>13</sup>C-NMR (in Pyridine- $d_5$ , 50MHz) ppm (chart 29)

179.8 ( C-28 )	144.3 ( C-13 )	125.1 ( C-12 )	78.8 ( C-3 )
65.7 ( C-2 )	48.2 ( C-5 )	47.5 ( C-9 )	47.5 ( C-1 )
46.2 ( C-17 )	45.9 ( C-19 )	42.2 ( C-18 )	42.1 ( C-14 )
39.7 ( C-8 )	39.5 ( C-4 )	38.3 ( C-10 )	38.1 ( C-21 )
33.7 ( C-29 )	33.0 ( C-7 )	32.7 ( C-22 )	30.5 ( C-20 )
29.0 ( C-23 )	27.8 ( C-15 )	25.6 ( C-27 )	23.4 ( C-11 )
23.3 ( C-16 )	23.2 ( C-30 )	20.9 ( C-6 )	17.9 ( C-26 )
16.9 ( C-25 )	16.2 ( C-24 )		

8. DEPT ( /4, 2 /4, 3 /4, in Pyridine-*d*<sub>5</sub>, 50MHz) ppm (chart 30)

CH<sub>3</sub>: 33.9, 29.2, 25.8, 23.5, 22.0, 17.2, 16.4<sub>o</sub>

- CH<sub>2</sub>: 46.1, 42.6, 37.2, 33.2, 32.9, 27.9, 24.6, 23.4, 18.2<sub>o</sub>
- CH: 125.3, 78.9, 65.9, 48.4, 47.6, 42.4<sub>o</sub>

- 七、C-7: Alphitolic acid
  - 1.白色粉末(氯仿-甲醇)
  - 2. m.p. : 281~285 °C
  - 3. TLC :  $R_f = 0.46$  (CHCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> = 2.3 : 1)
  - 4. IR  $V_{\text{max}}^{KBr}$  (cm<sup>-1</sup>) (chart 31)

3434.0, 2953.6, 2598.2, 1696.5, 1459.6, 1058.1, 887.0

5. MS (m/z % ; EI 70 eV) (chart 32)

472 (M <sup>+</sup> , 6.58)	454 (6.74)	426 (17.43)	248 (38.82)
235 (16.61)	219 (16.69)	205 (50.33)	203 (36.51)
189 (69.41)	175 (39.8)	135 (30.92)	121 (63.49)
107 (67.76)	105 (59.54)	95 (73.36)	81 (86.84)
55.0 (100)			

- 6. <sup>1</sup>H-NMR (in Pyridine-*d*<sub>5</sub>, 200MHz) ppm (chart 33)
  - 4.89 (1H, H-29)
  - 4.75 (1H, H-29)
  - 3.46 (1H, m, J=11.4, H-2)
  - 2.62 (1H, J=12.1, H-3)
  - 1.76 (3H, s, H-30)
  - 1.37, 1.21, 1.00, 0.90, 0.85 (3H each, s, 5×CH<sub>3</sub>)

7. <sup>13</sup>C-NMR (in Pyridine- $d_5$ , 50MHz) ppm (chart 34)

178.5 ( C-28 )	150.8 ( C-20 )	109.5 ( C-29 )	83.2 ( C-3 )
68.4 ( C-2 )	56.1 ( C-17 )	55.5 ( C-5 )	50.5 ( C-9 )
49.2 ( C-19 )	47.6 ( C-18 )	42.4 ( C-14 )	40.7 ( C-8 )
39.4 ( C-4 )	38.2 ( C-1 )	38.1 ( C-13 )	37.1 ( C-10 )
34.3 ( C-7 )	32.4 ( C-22 )	30.7 ( C-21 )	29.7 ( C-16 )
29.5 ( C-23 )	28.7 ( C-15 )	25.5 ( C-12 )	20.8 ( C-11 )
18.9 ( C-30 )	18.3 ( C-6 )	17.2 ( C-25 )	16.9 ( C-26 )
15.9 ( C-24 )	14.4 ( C-27 )		

8. DEPT ( /4, 2 /4, 3 /4, in Pyridine-*d*<sub>5</sub>, 50MHz) ppm (chart 35)

CH<sub>3</sub>: 28.9, 19.2, 17.3, 17.2, 16.1, 14.6, 14.0<sub>o</sub>

- $CH_2$ : 109.7, 47.8, 37.3, 34.5, 32.6, 30.9, 29.9, 27.2, 21.0, 18.5
- CH: 83.4, 68.6, 55.7, 50.7, 49.4, 47.5, 38.3°

- 八、C-8:3-Epimaslinic acid
  - 1.白色粉末(氯仿-甲醇)
  - 2. m.p. : 275~280 °C
  - 3. TLC :  $R_f = 0.5$  (CHCl<sub>3</sub> : CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub> = 2.3 : 1)
  - 4. IR  $V_{\text{max}}^{KBr}$  (cm<sup>-1</sup>) (chart 36)

3411.2, 2932.7, 1697.9, 1458.6, 1381.5, 1041.9, 941.6.

5. MS (m/z % ; EI 70 eV) (chart 37)

472 (M <sup>+</sup> , 1.71)	426 (2.71)	248 (100)	233 (10.03)
223 (7.82)	203 (79.14)	189 (14.44)	175 (8.56)
133 (36.36)	119 (26.20)	105 (25.13)	95 (22.33)
69 (47.06)	55.0 (57.22)		

- 6. <sup>1</sup>H-NMR (in Pyridine-*d*<sub>5</sub>, 200MHz) ppm (chart 38)
  - 5.42 (1H, t, J=3.3, H-12)
  - 4.26 (1H, J=2.6, H-2)
  - 3.73 (1H, d, J=2.3, H-3)
  - 2.31 (1H, d, J=4.2, H-18)
  - 1.59, 1.38, 1.22, 1.07, 1.03, 0.94, 0.86 (3H each, s, 7×CH<sub>3</sub>)
7. <sup>13</sup>C-NMR (in Pyridine- $d_5$ , 50MHz) ppm (chart 39)

180.2 ( C-28 )	139.5 ( C-13 )	127.5 ( C-12 )	78.9 ( C-3 )
65.6 ( C-2 )	54.1 ( C-5 )	48.3 ( C-9 )	47.8 ( C-17 )
47.1 ( C-19 )	42.3 ( C-14 )	41.9 ( C-1 )	41.7 ( C-18 )
40.1 ( C-8 )	38.3 ( C-4 )	38.2 ( C-10 )	33.0 ( C-21 )
29.8 ( C-29 )	29.5 ( C-7 )	28.9 ( C-22 )	28.8 ( C-20 )
27.0 ( C-23 )	26.6 ( C-15 )	25.9 ( C-27 )	24.1 ( C-30 )
23.6 ( C-11 )	21.8 ( C-16 )	18.1 ( C-24 )	16.8 ( C-6 )
16.3 ( C-26 )	16.1 ( C-25 )		

8. DEPT ( /4, 2 /4, 3 /4, in Pyridine-*d*<sub>5</sub>, 50MHz) ppm (chart 40)

CH<sub>3</sub>: 29.7, 27.2, 24.3, 21.9, 16.9, 16.5, 16.3,

- $CH_2: \ \ 42.5, \ 38.2, \ 33.2, \ 30.0, \ 29.2, \ 28.9, \ 26.8, \ 26.1, \ 23.8_{\circ}$
- CH: 127.7, 79.0, 65.8, 54.3, 48.5, 42.1.

- 九、C-9: Augustic acid
  - 1.白色粉末(氯仿-甲醇)
  - 2. m.p. : 245~250 °C
  - 3. TLC :  $R_f = 0.5$  (CHCl<sub>3</sub> : EtOAc = 2 : 3)
  - 4. IR  $V_{\text{max}}^{KBr}$  (cm<sup>-1</sup>) (chart 41)

3411.2, 2932.7, 1697.9, 1458.6, 1389.2, 1049.6, 818.1.

5. MS (m/z % ; EI 70 eV) (chart 42)

472 (M <sup>+</sup> , 0.77)	426 (1.73)	248 (100)	233 (6.30)
223 (6.09)	203 (55.41)	189 (11.69)	147 (10.17)
133 (42.42)	119 (27.71)	105 (26.41)	95 (21.43)
69 (60.17)	55.0 (95.67)		

6. <sup>1</sup>H-NMR (in Pyridine-*d*<sub>5</sub>, 200MHz) ppm (chart 43)

5.42 (1H, J=1.6, H-12)

4.06 (1H, m, J=4.6, H-2)

3.36 (1H, d, J=5.8, H-3)

2.58 (1H, d, J=4, H-18)

1.17, 1.04, 1.01, 0.98, 0.95, 0.94, 0.91 (3H each, s, 7×CH<sub>3</sub>)

7. <sup>13</sup>C-NMR (in Pyridine- $d_5$ , 50MHz) ppm (chart 44)

179.7 ( C-28 )	144.4 ( C-13 )	121.9 ( C-12 )	83.3 ( C-3 )
68.1 ( C-2 )	53.0 ( C-5 )	47.7 ( C-9 )	47.3 ( C-1 )
46.2 ( C-17 )	45.9 ( C-19 )	42.1 ( C-14 )	41.7 ( C-4 )
41.5 ( C-18 )	39.5 ( C-8 )	39.4 ( C-10 )	33.7 ( C-21 )
33.0 ( C-29 )	32.7 ( C-7 )	32.7 ( C-22 )	30.5 ( C-20 )
28.9 ( C-23 )	27.8 ( C-15 )	25.7 ( C-27 )	24.4 ( C-30 )
23.4 ( C-16 )	23.3 ( C-11 )	18.4 ( C-6 )	17.2 ( C-26 )
16.9 ( C-24 )	16.4 ( C-25 )		

8. DEPT ( /4, 2 /4, 3 /4, in Pyridine-*d*<sub>5</sub>, 50MHz) ppm (chart 45)

CH<sub>3</sub>: 29.7, 25.9, 21.1, 17.4, 17.2, 16.7, 16.5<sub>°</sub>

- CH<sub>2</sub>: 46.1, 37.1, 33.9, 32.9, 30.8, 27.9, 23.6, 23.5, 18.6<sub>o</sub>
- CH: 122.2, 83.5, 68.3, 55.6, 47.9, 41.7.

- +、C-10: â-sitosterol-3-*O*-â-D-glucoside
  - 1.白色粉末(氯仿-甲醇)
  - 2. m.p. : 296~300 °C
  - 3. TLC :  $R_f = 0.5$  (CHCl<sub>3</sub> : MeOH = 7 : 1)
  - 4. IR  $V_{\text{max}}^{KBr}$  (cm<sup>-1</sup>) (chart 46)

3125.6, 2932.7, 2855.5, 1466.4, 1265.7, 1034.2, 802.6.

5. MS (m/z % ; FAB) (chart 47)

599 (M<sup>+</sup> + Na), 397, 395

- 6. <sup>1</sup>H-NMR (in Pyridine-*d*<sub>5</sub>, 200MHz) ppm (chart 48)
  - 5.36 (br, s, H-6)

5.05 (2H, d, H-1')

- 4.56, 4.34, 4.31, 4.29, 4.28 (5H, m, glu-H)
- 4.08 (1H, m, H-3)
- 1.08 (3H, s, H-19)

1.02 (3H, d, H-21)

- 0.95, 0.91 (6H, d, H-26, 27)
- 0.69 (3H, s, H-18)

7. <sup>13</sup>C-NMR (in CDCl<sub>3</sub>: CD<sub>3</sub>OD=3 : 1, 50MHz) ppm (chart 49)

144.0 ( C-5 )	125.6 ( C-6 )	104.8 ( C-1')	82.7 ( C-3 )
79.6 ( C-3' )	77.2 ( C-5' )	73.8 ( C-4' )	65.3 ( C-2' )
60.4 ( C-6' )	59.7 ( C-14 )	53.9 ( C-17 )	53.4 ( C-9 )
50.9 ( C-24 )	49.5 ( C-13 )	45.9 ( C-12 )	45.9 ( C-4 )
43.4 ( C-1 )	42.3 ( C-10 )	40.9 ( C-20 )	40.3 ( C-7 )
39.8 ( C-8 )	37.6 ( C-2 )	35.5 ( C-16 )	35.5 ( C-25 )
33.2 ( C-23 )	32.8 ( C-22 )	31.8 ( C-15 )	27.9 ( C-28 )
26.6 ( C-11 )	24.7 ( C-26 )	23.2 ( C-19 )	22.8 ( C-27 )
22.4 ( C-21 )	15.3 ( C-18 )	15.3 ( C-29 )	

8. DEPT ( /4, 2 /4, 3 /4, in Pyridine-*d*<sub>5</sub>, 50MHz) ppm (chart 50)

CH<sub>3</sub>: 23.4, 22.9, 22.6, 22.4, 15.5, 15.5°

- CH<sub>2</sub>: 65.5, 43.6, 42.4, 41.1, 37.7, 35.7, 32.9, 32.0, 28.1, 26.8, 24.9, 23.5<sub>o</sub>
- CH : 125.8, 104.9, 82.9, 80.4, 79.8, 77.4, 74.0, 60.6, 59.9, 54.0, 49.7, 39.9, 33.4, 29.8<sub>o</sub>

### 第二節 地蜈蚣之藥理活性結果

一、MTS 細胞毒殺活性試驗

將地蜈蚣甲醇萃取物 (TC-M) 以不同溶媒分別萃取後,分成正 己烷層(TC-H),氯仿層(TC-C),乙酸乙酯層(TC-E),正丁醇層(TC-B), 水層(TC-W)等,進行地蜈蚣對 MTS 細胞毒殺活性試驗,結果顯示地 蜈蚣之甲醇粗抽物及各分層中,以乙酸乙酯層和正丁醇層對於 NUGC 有明顯活性。

	Cel	l Line
	NUGC	HONE-1
TC-methanol	84%	102%
TC-H	103%	99%
TC-C	84%	96%
TC-E	40%	94%
TC-B	44%	99%
TC-W	103%	96%

表 4-1 地蜈蚣各分層對 MTS 細胞毒殺活性

以 % 表示 cell 之存活率。

此部份結果,由國家衛生研究院<u>陳淑貞</u>博士、<u>陳華鍵</u>博士 代為測試。

# 第五章 討 論

### 第一節 地蜈蚣之化學成分鑑定

-, C-1 : Lupeol



化合物 C-1 於氯仿層中得到,為白色固體羽狀結晶,以正己烷: 乙酸乙酯 = 3:1 再結晶,溶點 213~215 ,可溶於 *n*-hexane, CHCl<sub>3</sub>, 其 TLC 片以氯仿展開後, R<sub>f</sub> 值為 0.54,噴 vanillin/硫酸乙醇溶液, 加熱後呈色變化為紅色 紫紅色 褐色,推測可能為三 類化合物。

IR 圖譜(chart 1)顯示 $V_{max}^{KBr}$  (cm<sup>-1</sup>)在 3326.3 (br.) cm<sup>-1</sup>為 OH 的特性 吸收帶, 2948.1 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>2</sub> 的特性吸收帶, 1458.6 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>2</sub> 的特性 吸收帶, 1381.5 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>3</sub> 的特性吸收帶, 1041.9 cm<sup>-1</sup>為 C-O 的特 性吸收帶。

MS 圖譜 (chart 2) M<sup>+</sup> (m/z) 顯示分子量為 426,推測分子式為 C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O。其他斷裂碎片如下:



<sup>1</sup>H-NMR 圖譜(chart 3)顯示 0.76, 0.79, 0.83, 0.95, 0.97, 1.03, 1.68 (s)分別為七個四級碳上甲基之質子訊號; 4.57 (1H, d), 4.68 (1H, d), 為雙鍵上 H-29 之質子訊號; 3.20 (1H, m) 為 C-3 連接-OH 之次甲 基的質子訊號; 2.37 (1H, ddd)為連接異丙基上 H-19 之質子訊號。

<sup>13</sup>C-NMR 圖譜(chart 4)顯示 150.7, 109.1 分別為外環雙鍵 C-20, C-29 之碳原子訊號; 78.8 為接 -OH 基之碳原子訊號。

No. of C	ä <sub>c</sub> of C-1	ä <sub>c</sub> of literature data
1	38.5	38.1
2	27.2	27.5
3	78.8	79.0
4	38.6	38.9
5	55.1	55.3
6	18.1	18.4
7	34.0	34.3
8	40.6	40.9
9	50.2	50.5
10	36.9	37.2
11	20.7	21.0
12	24.9	25.2
13	37.8	38.1
14	42.6	42.9
15	27.2	27.5
16	35.4	35.6
17	42.8	43.0
18	47.8	48.4
19	48.1	48.0
20	150.8	151.0
21	29.6	29.9
22	39.7	40.0
23	27.8	28.0
24	15.2	15.4
25	15.9	16.1
26	15.7	16.0
27	14.3	14.6
28	17.8	18.0
29	109.1	109.3
30	19.1	19.3

表 5-1 化合物 C-1 碳譜數據與文獻 Lupeol<sup>(10-16)</sup>碳譜數據比對表

综合以上光譜資料與與文獻<sup>(10-16)</sup>比對,推定化合物為Lupeol

**(** lup-20 (29)-ene-3â-ol **)** 



Stigmasterol

-sitosterol

化合物 C-2 於氯仿層中得到,為白色固體針狀結晶,以正己烷-乙酸乙酯再結晶,溶點  $161 \sim 165 \,^{\circ}$ C,可溶於 *n*-hexane, CHCl<sub>3</sub>,其TLC 片以氯仿:乙酸乙酯 = 8:1 展開後, R<sub>f</sub> 值為 0.56,以硫酸茴香醛溶 液呈色,在  $105 \,^{\circ}$ C 下呈藍紫色,Liebermann-Büchard 試驗呈陽性反應, 由紅色 紫色 藍綠色,故推測可能為固醇類化合物。

IR 圖譜(chart 6)顯示 $V_{max}^{KBr}$  (cm<sup>-1</sup>)在 3318.6 (br.) cm<sup>-1</sup>為 OH 的特性 吸收帶, 2940.4 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>2</sub>的特性吸收帶, 1458.6 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>2</sub>的特性 吸收帶, 1381.5 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>3</sub>的特性吸收帶。

MS 圖譜(chart 7) M<sup>+</sup>(m/z)顯示 414, 412 為分子離子峰,推測分子 式為 C<sub>29</sub>H<sub>50</sub>O, C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>O。 <sup>1</sup>H-NMR 圖譜(chart 8)顯示 5.35 (1H, d)為雙鍵上 H-6 之質子訊號; 5.09~5.32 為支鍊雙鍵 H-22, H-23 之質子訊號; 3.50 (1H, m) 為 C-3 連接-OH 之次甲基的質子訊號; 0.75~2.30 (m)為植物固醇特 有訊號。

<sup>13</sup>C-NMR 圖譜(chart 9)顯示 140.5, 121.5 分別為環上雙鍵 C-5, C-6 之碳原子訊號; 138.1 及 129.0 則為支鍊雙鍵 C-22 及 C-23 之碳 原子訊號; 71.6 為接帶有-OH 基的 C-3 之碳原子訊號。

No. of C	ä <sub>c</sub> of C-2	ä <sub>c</sub> of literature data
1	37.0	37.2
2	31.4	31.6
3	71.6	71.8
4	42.0	42.3
5	140.5	140.8
6	121.5	121.7
7	33.7	33.9
8	31.7	31.8
9	51.0	50.1
10	36.3	36.5
11	20.8	21.0
12	39.4	39.7
13	40.3	40.5
14	56.5	56.7
15	24.1	24.2
16	28.7	28.3
17	55.8	56.0
18	11.8	11.8
19	19.1	19.3
20	35.9	36.1
21	18.5	18.7
22	25.8, 138.1	26.0, 138.4
23	28.0, 129.0	28.2, 129.3
24	45.6	45.8
25	28.9	29.1
26	19.6	19.8
27	18.8	19.0
28	22.8	23.0
29	12.0	11.9

表 5-2 化合物 C-2 碳譜數據與文獻 Phytosterol<sup>(17-23)</sup>碳譜數據比對表

# 綜合以上光譜資料與與文獻<sup>(17-23)</sup>比對,推定化合物為 stigmasterol

和 -sitosterol 混合物。

#### $\Xi$ , C-3 : Betulin



化合物 C-3 於氯仿層中得到,為白色針狀結晶,以正己烷-乙酸 乙酯再結晶,溶點 218~220 °C,可溶於 CHCl<sub>3</sub>,其 TLC 片以氯仿: 乙酸乙酯 = 8:1)展開後, R<sub>f</sub> 值為 0.5,噴 vanillin/硫酸乙醇溶液,加 熱後呈色變化為紅色 紫紅色 褐色,推測可能為三 類化合物。

IR 圖譜(chart 11)顯示 $V_{max}^{KBr}$  (cm<sup>-1</sup>)在 3380.3 (br.) cm<sup>-1</sup>為OH的特性 吸收帶, 2940.4 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>2</sub>的特性吸收帶, 1458.6 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>2</sub>的特性 吸收帶, 1373.7 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>3</sub>的特性吸收帶。

MS 圖譜 (chart 12) M<sup>+</sup> (m/z)顯示分子量為 442,推測分子式為 C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>O<sub>2</sub>。其他斷裂碎片如下:



<sup>1</sup>H-NMR 圖譜(chart 13)顯示 0.76, 0.82, 0.97, 0.98, 1.02, 1.65 (s) 分別為六個四級碳上甲基之質子訊號; 4.58, 4.68 (2H,br. s), 為雙鍵 上 H-29 之質子訊號; 3.80 (1H, d), 3.30 (1H, d)為-CH<sub>2</sub>OH 上 H-28 之質子訊號; 3.15 (1H, dd)為 C-3 連接-OH 之次甲基的質子訊號。

<sup>13</sup>C-NMR 圖譜 (chart 14)顯示 150.2, 109.5 分別為外環雙鍵 C-20, C-29 之碳原子訊號; 78.7 為接-OH 基 C-3 之碳原子訊號。 60.3 為 CH<sub>2</sub>OH 上 C -28 之碳原子訊號。

No. of C	ä <sub>c</sub> of C-3	ä <sub>c</sub> of literature data
1	38.5	38.7
2	27.1	27.3
3	78.7	78.9
4	38.6	38.8
5	55.0	55.2
6	18.1	18.2
7	33.9	34.2
8	40.7	40.9
9	50.1	50.4
10	36.9	37.1
11	20.6	20.8
12	24.9	25.2
13	37.1	37.3
14	42.5	42.7
15	26.8	27.0
16	28.9	27.1
17	47.5	47.8
18	48.5	48.7
19	47.5	47.8
20	150.2	150.5
21	29.5	29.7
22	33.7	33.9
23	27.7	28.0
24	15.1	15.3
25	15.9	16.1
26	15.7	16.0
27	14.5	14.7
28	60.3	60.4
29	109.5	109.7
30	18.8	19.1

表 5-3 化合物 C-3 碳譜數據與文獻 Betulin<sup>(12)</sup>碳譜數據比對表

綜合以上光譜資料與與文獻<sup>(12, 14-16, 18)</sup>比對,推定化合物為 Betulin

【lup-20 (29)-ene-3â, 28â-diol】。

#### 四、C-4:Betulinic acid



化合物 C-4 於氯仿層中得到,為無色結晶,以氯仿-甲醇再結晶, 溶點 283~285°C,可溶於 Pyridine,其 TLC 片以氯仿:乙酸乙酯=7: 1 展開後, R<sub>f</sub> 值為 0.5,噴 vanillin/硫酸乙醇溶液,加熱後呈色變化為 紅色 紫紅色 褐色,推測可能為三 類化合物。

IR 圖譜 (chart 16)顯示 $V_{max}^{KBr}$  (cm<sup>-1</sup>)在 3210.5 (br.) cm<sup>-1</sup>為OH 的特性 吸收帶, 2948.1 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>2</sub> 的特性吸收帶, 1713.3 cm<sup>-1</sup>為 C = O 的特 性吸收帶, 1458.6 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>2</sub> 的特性吸收帶, 1381.5 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>3</sub> 的特 性吸收帶。

MS 圖譜(chart 17) M<sup>+</sup> (m/z)顯示分子量為 456,推測分子式為 C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>。其他斷裂碎片如下:



<sup>1</sup>H-NMR 圖譜(chart 18)顯示 0.82, 1.02, 1.04, 1.09, 1.20, 1.89 (s) 分別為六個四級碳上甲基之質子訊號; 4.75, 4.91 (2H, br. s),為雙 鍵上 H-29 之質子訊號; 3.49 (1H, m)為 C-3 連接-OH 之次甲基的質 子訊號。

<sup>13</sup>C-NMR 圖譜(chart 19)顯示 150.9, 109.5 分別為外環雙鍵 C-20, C-29 之碳原子訊號; 77.7 為接-OH 基 C-3 之碳原子訊號。 178.6 為 COOH 上 C-28 之碳原子訊號。

No. of C	ä <sub>c</sub> of C-4	ä <sub>c</sub> of literature data
1	38.8	39.3
2	28.1	28.3
3	77.7	78.1
4	39.0	39.5
5	55.4	55.9
6	18.3	18.8
7	34.3	34.8
8	40.6	41.1
9	50.5	50.9
10	37.0	37.5
11	20.7	21.2
12	25.6	26.1
13	38.1	38.6
14	42.4	42.8
15	27.7	31.2
16	29.8	32.9
17	56.2	56.6
18	47.5	47.8
19	49.3	49.8
20	150.9	151.3
21	30.7	30.2
22	32.4	37.6
23	28.1	28.6
24	15.9	16.3
25	15.9	16.4
26	15.9	16.4
27	14.4	14.9
28	178.6	178.9
29	109.5	109.9
30	19.0	19.4

表 5-4 化合物 C-4 碳譜數據與文獻 Betulinic acid<sup>(28)</sup>碳譜數據比對表

綜合以上光譜資料與與文獻<sup>(14,24-28)</sup>比對,推定化合物為 Betulinic

acid 【3â-hydroxy-20 (29)-lupen-28-oic acid 】。

#### 五、C-5 : Oleanolic acid



化合物 C-5 於氯仿層中得到,為白色針晶,以氯仿-甲醇再結晶, 溶點 308~310°C,可溶於 Pyridine,其 TLC 片以氯仿:乙酸乙酯=4: 1 展開後, R<sub>f</sub> 值為 0.45,噴 vanillin/硫酸乙醇溶液,加熱後呈色變化 為紅色 紫紅色 褐色,推測可能為三 類化合物。

IR 圖譜(chart 21)顯示 $V_{max}^{KBr}$ (cm<sup>-1</sup>)在 3326.3 (br.) cm<sup>-1</sup>為 OH 的特性 吸收帶, 2932.7 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>2</sub>的特性吸收帶, 1713.3 cm<sup>-1</sup>為 C = O 的特 性吸收帶, 1458.6 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>2</sub>的特性吸收帶。

MS 圖譜(chart 22) M<sup>+</sup> (m/z)顯示分子量為 456,推測分子式為 C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>。其他斷裂碎片如下:



<sup>1</sup>H-NMR 圖譜(chart 23)顯示 1.00, 0.90, 0.86, 0.75, 0.68, 0.61, 0.53 (s)分別為七個四級碳上甲基之質子訊號; 4.97 (1H, m, J=5.2), 為雙鍵上 H-12 之質子訊號; 2.89 (1H, m)為 C-3 連接-OH 之次甲基的質子訊號。

<sup>13</sup>C-NMR 圖譜(chart 24)顯示 144.4, 125.2 分別 C-13, C-12 之碳
原子訊號; 77.7 為接-OH 基 C-3 之碳原子訊號; 180.0 為 COOH
上 C-28 之碳原子訊號。

No. of C	ä <sub>c</sub> of C-5	ä <sub>c</sub> of literature data
1	38.9	38.9
2	27.8	28.1
3	77.7	78.1
4	39.3	39.4
5	55.4	55.8
6	18.3	18.8
7	33.1	33.2
8	39.5	39.8
9	47.6	48.1
10	38.4	37.4
11	23.3	23.1
12	125.2	122.6
13	144.4	144.8
14	42.0	42.2
15	28.3	28.3
16	23.4	23.7
17	46.2	46.7
18	46.0	46.5
19	41.7	42.0
20	30.6	31.0
21	36.8	34.2
22	32.8	33.3
23	29.5	28.3
24	16.1	16.5
25	15.2	15.6
26	16.9	17.4
27	25.7	26.2
28	180.0	180.2
29	33.8	33.3
30	24.4	23.8

表 5-5 化合物 C-5 碳譜數據與文獻 Oleanolic acid<sup>(28)</sup>碳譜數據比對表

綜合以上光譜資料與與文獻<sup>(28-29)</sup>比對,推定化合物為 Oleanolic

acid 【3â-hydroxy-12-oleanen-28-oic acid】。

#### 六、C-6 : Maslinic acid



化合物 C-6 於氯仿層中得到,為白色粉末,以氯仿-甲醇再結晶, 溶點 261~265°C,可溶於 Pyridine,其 TLC 片以氯仿:乙酸乙酯 = 1.5: 1 展開後, R<sub>f</sub> 值為 0.5,噴 vanillin/硫酸乙醇溶液,加熱後呈色變化為 紅色 紫紅色 褐色,推測可能為三 類化合物。

IR 圖譜(chart 26)顯示 $V_{max}^{KBr}$  (cm<sup>-1</sup>)在 3334.0 (br.) cm<sup>-1</sup>為 OH 的特性 吸收帶, 2948.1 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>2</sub>的特性吸收帶, 1721.0 cm<sup>-1</sup>為 C = O 的特 性吸收帶, 1458.6 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>2</sub>的特性吸收帶。

MS 圖譜(chart 27) M<sup>+</sup> (m/z)顯示分子量為 472,推測分子式為 C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>。其他斷裂碎片如下:



<sup>1</sup>H-NMR 圖譜(chart 28)顯示 1.38, 1.22, 1.13, 1.07, 0.95, 0.91, 0.85 (s)分別為七個四級碳上甲基之質子訊號; 5.38 (1H)為雙鍵上 H-12 之質子訊號; 4.29 (1H)為 C-2 連接-OH 之次甲基的質子訊號; 3.73 (1H)為 C-3 連接-OH 之次甲基的質子訊號。

<sup>13</sup>C-NMR 圖譜(chart 29)顯示 144.3, 125.1 分別 C-13, C-12 之碳 原子訊號; 78.8 為接-OH 基 C-3 之碳原子訊號; 65.7 為接-OH 基 C-2 之碳原子訊號。 179.8 為 COOH 上 C-28 之碳原子訊號。

No. of C	ä <sub>c</sub> of C-6	ä <sub>c</sub> of literature data
1	47.5	48.2
2	65.7	69.0
3	78.8	84.2
4	39.5	39.8
5	48.2	56.3
6	20.9	19.3
7	33.0	33.7
8	39.7	39.9
9	47.5	48.6
10	38.3	38.7
11	23.4	24.4
12	125.1	122.9
13	144.3	144.9
14	42.1	42.4
15	27.8	28.7
16	23.3	24.2
17	46.2	46.8
18	42.2	42.4
19	45.9	46.6
20	30.5	30.0
21	38.1	34.7
22	32.7	30.5
23	29.0	29.8
24	16.2	17.3
25	16.9	17.9
26	17.9	18.1
27	25.6	26.6
28	179.8	180.0
29	33.7	33.7
30	23.2	24.1

表 5-6 化合物 C-6 碳譜數據與文獻 Maslinic acid<sup>(30)</sup>碳譜數據比對表

綜合以上光譜資料與與文獻<sup>(30)</sup>比對,推定化合物為 Maslinic acid

【2á,3â-dihydroxy-12-oleanen-28-oic acid】

#### 七、C-7: Alphitolic acid



化合物 C-7 於氯仿層中得到,為白色粉末,以氯仿-甲醇再結晶, 溶點 281~285°C,可溶於 Pyridine,其 TLC 片以氯仿:丙酮 = 2.3:1 展開後, R<sub>f</sub> 值為 0.46,噴 vanillin/硫酸乙醇溶液,加熱後呈色變化為 紅色 紫紅色 褐色,推測可能為三 類化合物。

IR 圖譜(chart 31)顯示 $V_{\text{max}}^{^{KBr}}$ (cm<sup>-1</sup>)在 3434.0 (br.) cm<sup>-1</sup>為 OH 的特性 吸收帶, 2953.6 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>2</sub>的特性吸收帶, 1696.5 cm<sup>-1</sup>為 C = O 的特 性吸收帶, 1459.6cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>2</sub>的特性吸收帶。

MS 圖譜(chart 32) M<sup>+</sup> (m/z)顯示分子量為 472,推測分子式為 C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>。其他斷裂碎片如下:



<sup>1</sup>H-NMR 圖譜(chart 33)顯示 1.76, 1.37, 1.21, 1.00, 0.90, 0.85 (s) 分別為六個四級碳上甲基之質子訊號; 4.75, 4.89 (2H, s), 為雙鍵上 H-29 之質子訊號; 3.46 (1H)為 C-2 連接-OH 之次甲基的質子訊號; 2.62 (1H)為 C-3 連接-OH 之次甲基的質子訊號。

<sup>13</sup>C-NMR 圖譜(chart 34)顯示 150.8, 109.5 分別為外環雙鍵 C-20, C-29 之碳原子訊號; 83.2 為接-OH 基 C-3 之碳原子訊號; 68.4 為接-OH 基 C-2 之碳原子訊號。 178.5 為 COOH 上 C-28 之碳原子 訊號。

綜合以上光譜資料與與文獻<sup>(31)</sup>比對,推定化合物為 Alphitolic acid 【2á, 3â-dihydroxy-20 (29)-lupen-28-oic acid 】。

#### 八、C-8:3-Epimaslinic acid



化合物 C-8 於氯仿層中得到,為白色粉末,以氯仿-甲醇再結晶, 溶點 275~280°C,可溶於 Pyridine,其 TLC 片以氯仿:丙酮 = 2.3:1 展開後, R<sub>f</sub> 值為 0.5,噴 vanillin/硫酸乙醇溶液,加熱後呈色變化為 紅色 紫紅色 褐色,推測可能為三 類化合物。

I IR 圖譜(chart 36)顯示 $V_{\text{max}}^{^{KBr}}$ (cm<sup>-1</sup>)在 3411.2 (br.) cm<sup>-1</sup>為 OH 的特 性吸收帶, 2932.7 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>2</sub>的特性吸收帶, 1697.9 cm<sup>-1</sup>為 C = O 的 特性吸收帶, 1458.6 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>2</sub> 的特性吸收帶。

MS 圖譜(chart 37) M<sup>+</sup> (m/z)顯示分子量為 472,推測分子式為 C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>。其他斷裂碎片如下:



<sup>1</sup>H-NMR 圖譜(chart 38)顯示 1.59, 1.38, 1.22, 1.07, 1.03, 0.94, 0.86 (s)分別為七個四級碳上甲基之質子訊號; 5.42 (1H)為雙鍵上 H-12 之質子訊號; 4.26 (1H)為 C-2 連接-OH 之次甲基的質子訊號; 3.73 (1H)為 C-3 連接-OH 之次甲基的質子訊號。

<sup>13</sup>C-NMR 圖譜(chart 39)顯示 139.5, 127.5 分別 C-13, C-12 之碳
原子訊號; 78.9 為接-OH 基 C-3 之碳原子訊號; 65.6 為接-OH 基
C-2 之碳原子訊號。 180.2 為 COOH 上 C-28 之碳原子訊號。

表 5-7 化合物 C-8 碳譜數據與文獻 3-Epimaslinic acid<sup>(32)</sup>

No. of C	ä, of C-8	ä, of literature data
1	419	41 7
2	65.6	66.5
3	78.9	78.9
4	38.3	38.5
5	54.1	48.1
6	16.8	18.1
7	29.5	32.5
8	40.1	39.7
9	48.3	47.4
10	38.2	38.3
11	23.6	23.4
12	127.5	122.1
13	139.5	143.8
14	42.3	41.9
15	26.6	27.7
16	21.8	23.2
17	47.8	46.8
18	41.7	41.3
19	47.1	46.0
20	28.8	30.7
21	33.0	34.0
22	28.9	32.5
23	27.0	28.5
24	18.1	21.9
25	16.1	16.4
26	16.3	17.0
27	25.9	26.2
28	180.2	178.1
29	29.8	33.2
30	24.1	23.6

### 碳譜數據比對表

綜合以上光譜資料與與文獻<sup>(32)</sup>比對,推定化合物為 3-Epimaslinic

acid 【olean-12-en-2á,3á-diol-28-oic acid】

#### 九、C-9: Augustic acid



化合物 C-9 於氯仿層中得到,為白色粉末,以氯仿-甲醇再結晶, 溶點 245~250°C,可溶於 Pyridine,其 TLC 片以氯仿:乙酸乙酯=2: 3 展開後, R<sub>f</sub> 值為 0.5,噴 vanillin/硫酸乙醇溶液,加熱後呈色變化為 紅色 紫紅色 褐色,推測可能為三 類化合物。

IR 圖譜(chart 41)顯示 $V_{max}^{KBr}$ (cm<sup>-1</sup>)在 3411.2 (br.) cm<sup>-1</sup>為 OH 的特性 吸收帶, 2932.7 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>2</sub>的特性吸收帶, 1697.9 cm<sup>-1</sup>為 C = O 的特 性吸收帶, 1458.6 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>2</sub>的特性吸收帶。

MS 圖譜(chart 42) M<sup>+</sup> (m/z)顯示分子量為 472,推測分子式為 C<sub>30</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>。其他斷裂碎片如下:



<sup>1</sup>H-NMR 圖譜(chart 43)顯示 1.17, 1.04, 1.01, 0.98, 0.95, 0.94, 0.91(s)分別為七個四級碳上甲基之質子訊號; 5.42(1H)為雙鍵上 H-12 之質子訊號; 4.06(1H)為 C-2 連接-OH 之次甲基的質子訊號; 3.36(1H)為 C-3 連接-OH 之次甲基的質子訊號。

<sup>13</sup>C-NMR 圖譜(chart 44)顯示 144.4, 121.9 分別 C-13, C-12 之碳
原子訊號; 83.3 為接-OH 基 C-3 之碳原子訊號; 68.1 為接-OH 基
C-2 之碳原子訊號。 179.7 為 COOH 上 C-28 之碳原子訊號。

No. of C	ä <sub>c</sub> of C-9	ä <sub>c</sub> of literature data
1	47.3	46.5
2	68.1	67.2
3	83.3	82.2
4	41.7	41.4
5	53.0	54.8
6	18.4	18.1
7	32.7	32.4
8	39.5	37.7
9	47.7	47.1
10	39.4	37.7
11	23.3	22.7
12	121.9	121.5
13	144.4	143.9
14	42.1	41.4
15	27.8	27.4
16	23.4	23.1
17	46.2	45.8
18	41.5	40.9
19	45.9	45.5
20	30.5	30.4
21	33.7	33.4
22	32.7	32.2
23	28.9	28.9
24	16.9	16.9
25	16.4	16.3
26	17.2	17.1
27	25.7	25.7
28	179.7	178.5
29	33.0	32.9
30	24.4	23.4

表 5-8 化合物 C-9 碳譜數據與文獻 Augustic acid<sup>(33)</sup>碳譜數據比對表

綜合以上光譜資料與與文獻<sup>(33)</sup>比對,推定化合物為 Augustic acid

Colean-12-en-2â,3â-diol-28-oic acid L

+, C-10: -sitosterol-3-*O*-â-D-glucoside



化合物 C-10 於氯仿層中得到,為白色粉末,以氯仿-甲醇再結晶, 溶點 296~300°C,可溶於 Pyridine,其 TLC 片以氯仿:甲醇=7:1 展 開後, R<sub>f</sub> 值為 0.5,以硫酸茴香醛溶液呈色,在 105°C 下呈藍紫色, Liebermann-Büchard 試驗呈陽性反應,由紅色 紫色 藍綠色,故推 測可能為固醇類化合物。

IR 圖譜(chart 46)顯示 $V_{max}^{KBr}$  (cm<sup>-1</sup>)在 31255.6 (br.) cm<sup>-1</sup>為 OH 的特 性吸收帶, 2932.7 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>2</sub> 的特性吸收帶, 1466.4 cm<sup>-1</sup>為 CH<sub>2</sub> 的特 性吸收帶, 1034.2 cm<sup>-1</sup>為 C-O-C 的特性吸收帶。

FAB-MS 圖譜(chart 47) M<sup>+</sup> (m/z)顯示 599 (M<sup>+</sup> +Na)為分子離子 峰,推測分子量為 576,分子式為 C<sub>35</sub>H<sub>60</sub>O<sub>6</sub>。 <sup>1</sup>H-NMR 圖譜(chart 48)顯示 5.36 (1H, br)為雙鍵上 H-6 之質子 訊號; 5.05 (2H, d)為 glucose 上 H-1'之質子訊號; 4.56, 4.34, 4.31, 4.29, 4.28 (5H, m)為 glucose 上質子訊號; 4.08 (1H, m) C-3 連接-OH 之次甲基的質子訊號; 0.75~2.30 (m)為植物固醇特有訊號。

<sup>13</sup>C-NMR 圖譜(chart 49)顯示 144.0, 125.6 分別為環上雙鍵 C-5, C-6 之碳原子訊號; 82.7 為接帶有-OH 基的 C-3 之碳原子訊號; 104.8, 79.6, 77.2, 73.8, 65.3, 60.4 為 glucose 上之碳原子訊號。

綜合以上光譜資料與與文獻<sup>(34)</sup>比對,推定化合物為 -sitosterol-3-O-â-D-glucoside。

### 第二節 地蜈蚣之藥理活性結果

本研究進行地蜈蚣甲醇萃取物與各分層對 NUGC(胃癌細胞) 與 HONE-1(鼻咽癌細胞)之體外抗癌作用評估,結果發現乙酸乙酯 層和正丁醇層對胃癌細胞具較有效之抑制作用,可知地蜈蚣之細胞毒 殺活性成分可能屬於中高極性之物質,其有效成分尚待進一步評估討 論。

# 第六章 結 論

本研究由地蜈蚣(*Torenia concolor* Lindley)甲醇萃取物之氯仿層 得到1個混合物,8個純三類化合物和1個純固醇類化合物:

1. Triterpene:

lupeol (C-1)

betulin (C-3)

betulinic acid (C-4)

oleanolic acid (C-5)

maslinic acid (C-6)

alphitolic acid (C-7)

3-epimaslinic acid (C-8)

augustic acid (C-9)

2. Steroid :

-sitosterol 及 stigmasterol 混合物(C-2)

-sitosterol -3-*O*-â-D-glucoside (C-10)

以上各化合物均第一次由本屬植物中分離得到的成分。

在藥理活性實驗部分,發現地蜈蚣甲醇萃取物與各分層在細胞毒 殺活性實驗中,以乙酸乙酯層和正丁醇層對胃癌細胞具較有效之抑制 作用。
綜合以上所述,台灣民間常利用地蜈蚣(Torenia concolor)其全草 部份,供作清熱、解毒、消炎之藥物使用。本研究所分離出成分之藥 理活性,則有待進一步之探討與確認。

## 參考文獻

- 1. 邱年永、張光雄:原色臺灣藥用植物圖鑑(2),南天書局,台北 1998; p.202。
- 2. 台灣植物誌編輯委員會:台灣植物誌第二版(四),現代關係出版 社,台北 1998; pp.627-631。
- 3. 甘偉松:藥用植物學,國立中國醫藥研究所,台北 1993; p.504。
- 4. 國家中醫藥管理局編委會:中華本草(7),上海科學技術出版社,
   上海 1999; pp.6400-6401。
- 5. 黃增泉: 植物分類學, 國立編譯館, 臺北 1993; pp.379-380。
- 6. 侯寬昭編:中國種子植物科屬辭典,科學出版社,北京 1982;
   p.493。
- 7. 台灣植物誌編輯委員會:台灣植物誌第二版(四),現代關係出版
   社,台北 1998; pp.582-583。
- 8. 台灣植物誌編輯委員會:台灣植物誌第二版(一),現代關係出版
   社,台北 1998; p.68。
- 9. 邱年永、張光雄:原色臺灣藥用植物圖鑑(3),南天書局,台北 1998; p.18。
- 10.Brandt Cortius TC, Hart PC: Native medicines from the East Indian Archipelago. Geneeskd Tijdschr Nederland India 1939 ; 79 ;

1735-1736.

- 11.Dhar ML, Dhar MN, Dhawan BN, Mehrotra BN, Srimal RC :
  Screening of Indian plants for biological activity part . Indian J
  EXP Biol 1973 ; 11 ; 43.
- 12.Hiroyuki Fuchino, Tetsuya Satoh, Nobutoshi Tanaka : Chemical Evaluation of *Betula* Species in Japan .Constituents of *Betula ermanii*. Chem Pharm Bull 1995 ; 43 (11) : 1937-1942.
- 13.Viqar Vddin Ahmad, Shaheed Bane, Faryal Vali Mohammad : Nepehinol-a new triterpene from *Nepeta hindostana*. Planta Med 1985; 55: 521-523.
- 14.Mochammad Sholichin, Kazuo Yamasaki, Ryoji Kasai, Osamu Tanaka : <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance of lupane-type triterpenes, lupenol, betulin, betulinic acid. Chem Pharm Bull 1980 ; 28 (3) : 1006-1008.
- 15.Andre Nick, Anthony D. Wright, Topul Rali, Otto Sticher : Antibacterial triterpenoids from *Dillenia papuana* and their structure-activity relationships. Phytochemistry 1995 ; 40 (6) : 1691-1695.

## 16.楊蕙菁:腺毛馬藍之化學成分研究,中國醫藥學院中國藥學研究

所碩士論文,台中 1997。

- 17.黃瀅璇:野木藍活性成分研究,中國醫藥學院中國藥學研究所碩 士論文,台中 1996。
- 18.Dey PM, Harborne JB : Method in plant biochemistry Volume 7Terpenoids. Harcourt Brace Jovanovish 1991 ; 7 : pp.419-423.
- 19.Eric Lichtfouse, Pierre Albrecht : Synthesis of triaromatic steroid hydrocarbons methylated at position 2, 3 or 6 : molecular fossils of yet unknown biological origin. Tetrahedron 1994 ; 56 (5) : 1731-1744.
- 20.林美昭、林宗旦編著:最新植物化學,明哲出版社,1985; pp.573-583。
- 21.肖崇厚、陳蘊如:中藥化學,上海科學技術出版社,1992; pp.354-360。
- 22.Lai JS, Liou HS, Huang KF : Constituents of the roots of *Melanolepis multiglandulosa*. Chin Pharm J 1996 ; 48 : 177-183.
- 23.Huang KF, Yen YF : Constituents of *Erythrina variegata*. Chin Pharm J 1997 ; 49 ; 21-29.
- 24.Liu W G, Wang M S : Structure determination of three new triterpenoids from *Helicteres angustifolia* Linn. Yao Hsueh Hsueh Pao. 1985 ; 20 (11) : 842-851.
- 25.Salimuzzaman S, Farrukh H, Sabira B, Bina S S : Oleanderol, a new

pentacyclic triterpene from the leaves of *Nerium oleander*.J Nat Prod 1988 ; 51 : 229-233.

- 26.Mahato S B, Kunda A P : <sup>13</sup>C spectra of pentacyclic triterpenoids-a compilation and some salient featrues. Phytochemistry. 1994 ; 37 : 1517-1575.
- 27.洪源亮:臺灣產抗癌植物山芝麻芝(Helicteres angustifoloia L.)之成分研究,清華大學化學研究所碩士論文,新竹,1981。
- 28.Kohei Kamiya, Kazuko Yoshioka, Yasuhisa Saiki, Akira Ikuta,
  - Toshiko Satake : Triterpenoids and flavonoids from *Paeonia lactiflora*.Phytochemistry. 1997 ; 44 : 141-144.
- 29.Pouchert C J, Behnke J : The Aldyich Library of <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H FT-NMR spectra , Aldrich Chemical Company. p.595B, 1993.
- 30.Tchivounda Pambou H, Koudogbo B, Besace Y, Casadevall E :
  Triterpene saponins from *Cyclicodiscus gabunensis*. Phytochemistry.
  1991 ; 30 : 2711-2716.
- 31.Akira Yang, Nobuyuki Okamura, Yasushi Haraguchi, Kanji Noda,
  Itsuo Nishioka : Studies on the constituents of *Zizyphi fructus*.
  Structure of three new *p*-coumaroylates of alphitolic Acid. Chem
  Pharm Bull 1978 ; 26 : 1798-1802.

- 32.Hisashi Kojima and Haruo Ogura, Triterpenoids from *Prunella vulgaris*. Phytochemistry. 1986 ; 25 : 729-733.
- 33.Alam M. Sarwar, Chopra Neeraj, Ali Mohammed, Niwa Masatake :Oleanen and stigmasterol derivatives from *Ambroma augusta*.Phytochemistry. 1996 ; 41 : 1197-1200.
- 34.Anna Rita Bilia, Jeannette Mendez, Ivano Morelli : Phytochemical investigations of *Licania* genus. Flavonoids and triterpenoids from *Licania carii*. Pharmaceutica Acta Helvetiae.1996 ; 71 : 191-197.

## Studies on the Chemical Constituents of the Torenia concolor Lindley

Chih-Wen Ding

Graduate Institute of Pharmaceutical Chemistry China Medical College

*Torenia concolor* Lindley is a native Scrophulariaceae plant of Taiwan. In Folk medicine, it is used to remove blood stasis, reduce inflammation and clear away heat evil. Our preliminary tests showed that the ethylacetate extract and *n*-butanol extract of *Torenia concolor* Lindley exhibited cytotoxicity against NUGC cell lines. The bioactive compounds would be isolated and the chemical structures be elucidated.

The methanolic extract of the whole herb was partitioned and separated by chromatographic methods. Ten compounds were isolated and identified. Their structure were determined on the basis of spectral evidence as well as direct comparison with authentic samples. These compounds included lupeol (C-1), -sitosterol and stigmasterol (C-2), betulin (C-3), betulinic acid (C-4), oleanolic acid (C-5), maslinic acid (C-6), alphitolic acid (C-7), 3-epimaslinic acid (C-8), augustic acid (C-9) and -sitosterol -3-*O*-â-D-glucoside (C-10). These compounds were first isolated from this plant and their structures were determined by spectroscopic methods.



Chart 1 : The IR (KBr) spectrum of lupeol (C-1)



Chart 2 : The Mass (EI) spectrum of lupeol (C-1)



Chart 4 : The <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spectrum of lupeol (C-1)



Chart 5 : The DEPT ( /4, 2 /4, 3 /4) spectrum of lupeol (C-1)





Chart 6 : The IR (KBr) spectrum of mixture of Phytosterol (C-2)



Chart 7 : The Mass (EI) spectrum of Phytosterol (C-2)



Chart 9 : The <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spectrum of Phytosterol (C-2)



Chart 10 : The DEPT ( /4, 2 /4, 3 /4) spectrum of Phytosterol (C-2)





Chart 11 : The IR (KBr) spectrum of betulin (C-3)



Chart 12 : The Mass (EI) spectrum of betulin (C-3)



Chart 13 : The <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spectrum of betulin (C-3)



Chart 14 : The <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) spectrum of betulin (C-3)



Chart 15 : The DEPT ( /4, 2 /4, 3 /4) spectrum of betulin (C-3)





Chart 11 : The IR (KBr) spectrum of betulinic acid (C-4)



Chart 12 : The Mass (EI) spectrum of betulinic acid (C-4)







Chart 19 : The <sup>13</sup>C-NMR (Pyridine- $d_5$ ) spectrum of betulinic acid (C-4)



Chart 20 : The DEPT ( /4, 2 /4, 3 /4) spectrum of betulinic acid(C-4)





Chart 21 : The IR (KBr) spectrum of oleanolic acid (C-5)



Chart 22 : The Mass (EI) spectrum of oleanolic acid (C-5)



Chart 23 : The <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub> : CD<sub>3</sub>OD=3 : 1) spectrum of oleanolic

acid (C-5)



Chart 24 : The <sup>13</sup>C-NMR (Pyridine- $d_5$ ) spectrum of oleanolic acid (C-5)



Chart 25 : The DEPT ( /4, 2 /4, 3 /4) spectrum of oleanolic acid

(C-5)





Chart 26 : The IR (KBr) spectrum of maslinic acid (C-6)



Chart 27 : The Mass (EI) spectrum of maslinic acid (C-6)



Chart 29 : The <sup>13</sup>C-NMR (Pyridine- $d_5$ ) spectrum of maslinic acid (C-6)



Chart 25 : The DEPT ( /4, 2 /4, 3 /4) spectrum of maslinic acid (C-6)





Chart 31 : The IR (KBr) spectrum of alphitolic acid (C-7)



Chart 32 : The Mass (EI) spectrum of alphitolic acid (C-7)



Chart 34 : The <sup>13</sup>C-NMR (Pyridine- $d_5$ ) spectrum of alphitolic acid (C-7)



Chart 35 : The DEPT ( /4, 2 /4, 3 /4) spectrum of alphitolic acid

(C-7)





Chart 36 : The IR (KBr) spectrum of 3-epimaslinic acid (C-8)



Chart 37 : The Mass (EI) spectrum of 3-epimaslinic acid (C-8)



Chart 38 : The <sup>1</sup>H-NMR (Pyridine- $d_5$ ) spectrum of 3-epimaslinic acid

(C-8)



Chart 39 : The <sup>13</sup>C-NMR (Pyridine- $d_5$ ) spectrum of 3-epimaslinic acid (C-8)



Chart 40 : The DEPT ( /4, 2 /4, 3 /4) spectrum of 3-epimaslinic

acid (C-8)





Chart 41 : The IR (KBr) spectrum of augustic acid (C-9)



Chart 42 : The Mass (EI) spectrum of augustic acid (C-9)



Chart 43 : The <sup>1</sup>H-NMR (Pyridine- $d_5$ ) spectrum of augustic acid (C-9)



Chart 44 : The <sup>13</sup>C-NMR (Pyridine- $d_5$ ) spectrum of augustic acid (C-9)



Chart 45 : The DEPT ( /4, 2 /4, 3 /4) spectrum of augustic acid (C-9)





Chart 46 : The IR (KBr) spectrum of

f -sitosterol-3-*O*-â-D-glucoside



Chart 47 : The Mass (FAB) spectrum of -sitosterol-3-O-â-D-glucoside







Chart 49 : The <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub> : CD<sub>3</sub>OD=3 : 1) spectrum of - sitosterol -3-*O*-â-D-glucoside


Chart 50 : The DEPT ( /4, 2 /4, 3 /4) spectrum of -sitosterol-3-O-

â-D-glucosid

