

西藏产茅膏菜黄酮类成分的研究 (I)[△]

华西医科大学药学院 (成都, 810041)

胡晓斌 杨培全

西藏自治区藏医院

刘卫建 嘎玛曲培

茅膏菜 *Drosera peltata* var. *lunata* (Buch-Ham.) Clarke 是常用中草药, 多以全草入药, 有祛风除湿, 行血止痛及治疗结核病等功效^[1]。茅膏菜在西藏地区资源丰富, 为藏医常用药, 用于治疗月经不调, 老伤复发, 瘰癧等症, 又用作滋补药, 具有抗衰老, 延年益寿之功效^[2]。继前文报道本药材的一个新蒽醌化合物^[3], 作者又从中分得 4 个黄酮类化合物, 用光谱和化学方法鉴定了它们的结构, 分别为: 槲皮素 (quercetin)、棉花皮素 (gossypetin)、异槲皮甙 (iso-quercitrin) 和槲皮素-3-O- (6'-O-没食子酰)- β -D-葡萄糖甙 [quercetin-3-O- (6'-O-galloyl)- β -D-glucoside]。

1 提取和分离

茅膏菜 (采于西藏) 干燥粗粉 5.5kg, 用乙醇回流提取 3 次, 回收乙醇得黑色浸膏, 热水溶解, 滤液依次用石油醚、乙醚、乙酸乙酯萃取, 各部分提取物分别为 19.6g (A)、50.7g (B)、77g (C)。取 B 部分 30g, 经聚酰胺柱层析, 以 30%~95% 乙醇梯度洗脱, 得到 A'、B'、C' 和 D' 4 部分, D' 经聚酰胺柱, 以氯仿-甲醇-丁酮 (4:4:3) 洗脱得晶 I 和 II。取 C 部分 66g, 硅胶干柱层析, 以氯仿-甲醇梯度洗脱, 得 A''~G'' 7 个部分, E'' 上聚酰胺柱, 以氯仿-甲醇 (9:1) 洗脱得晶 IV, G'' 经 95% 乙醇重结晶得 III。

2 鉴定

晶 I: 黄色针晶, mp 310~313°C, 与槲皮素标准品混合熔点不下降, UV、IR、¹H NMR、EI-MS 光谱数据与槲皮素文献值一致; 硅胶薄层层析和聚酰胺薄层层析的 R_f 值与槲皮素标准品一致, 推定晶 I 为槲皮素。

晶 II: 黄绿色结晶, mp 310~313°C, 盐酸镁粉反应桃红色, 三氯化铁-铁氰化钾反应蓝色。其 UV、IR、EI-MS、¹H 和 ¹³C NMR 光谱数据与棉花皮素文献^[4,5]值一致, 故推定晶 II 为棉花皮素。

晶 III: 黄色针晶, mp 240~243°C, 盐酸镁粉反应桃红色, 三氯化铁-铁氰化钾反应蓝色, Molish 反应阳性。其 UV、IR、FD-MS、¹H 和

¹³C NMR 与异槲皮甙的文献^[5]值一致。

晶 IV 酸水解: 晶 IV 10mg 加 0.1mol/L 盐酸 10ml, 沸水浴水解 90min, 放冷, 析出沉淀, 过滤, 沉淀水洗至中性, 乙醇重结晶得黄色针晶, 干燥得甙元。甙元的 mp、硅胶 TLC R_f 值、UV、IR、EI-MS 均与晶 I (槲皮素) 一致, 水解所得糖作硅胶 TLC, R_f 值与葡萄糖标准品一致。

晶 IV: 黄色针晶, mp 200~202°C, 盐酸镁粉反应桃红色, 三氯化铁-铁氰化钾反应蓝色, Molish 反应阳性。UV λ_{max} nm: 265, 290 (sh), 358 (MeOH); 272, 300 (sh), 405 (NaOMe); 270, 300 (sh), 430 (AlCl₃); 270, 300 (sh), 360, 400 (AlCl₃/HCl); 260, 290 (sh), 365 (NaOAc); 259, 290 (sh), 375 (NaOAc)。IR ν_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3300, 1680, 1648, 1600, 1488, 1344, 1304, 1184, 1074。FD-MS (m/z): 639 (M⁺ + Na), 617 (M⁺ + 1), 616 (M⁺), 604, 302 (甙元); EI-MS (70eV, m/z): 302, 228, 170, 153, 152, 126。¹H NMR (DMSO-d₆) δ ppm: 12.55 (1H, s, C₅-OH), 10.82 (1H, s), 8.12~9.52 (2H, br), 加重水后均消失; 7.57 (1H, dd, J=2.2, 8.4Hz, C₆'-H), 7.55 (1H, d, J=2.2Hz, C₁'-H), 6.89 (3H, s, C₂'', C₆'', C₈'', -H), 6.72 (1H, d, J=8.4Hz, C₅'-H), 6.36 (1H, d, J=1.9Hz, C₈-H), 6.18 (1H, d, J=1.9Hz, C₆-H), 5.40 (1H, d, J=6.0Hz, C₁''-H), 3.4~5.2 (br, 加重水消失, 糖-OH)。¹³C NMR 数据与文献^[5]一致。

晶 IV 碱水解: 晶 IV 10mg 加 0.1mol/L 盐酸 10ml, 沸水浴上水解 90min, 放冷, 乙酸乙酯萃取, 经硅胶薄层层析和聚酰胺薄膜层析检出槲皮素和没食子酸。将水解所得糖经 TLC 检查, R_f 值与葡萄糖标准品一致。

晶 IV 碱水解: 晶 IV 2mg 加 5% Na₂CO₃ 水溶液 3ml, 沸水浴水解 60min, 放冷, 稀盐酸调至中性, 乙酸乙酯萃取, 萃取液经硅胶薄层层析, 以氯仿-丁

(下转第 51 页)

[△]国家自然科学基金资助项目

羊红膻黄酮甙药理研究

陕西省中医药研究院(西安710003) 许青媛 沈雅琴 王德华

羊红膻系伞形科茴芹属植物刻叶茴芹 *Pimpinella thellungiana* Wolff. 药用根或全草。民间用于治疗克山病, 家畜伤口及僵猪, 临床上用于治疗冠心病, 降压等症。药理实验证明全草有扩张冠状动脉, 降低血管阻力, 降血压及减少心肌耗氧量。本文从羊红膻全草中分离出羊红膻黄酮甙A、C(分别为芹黄素-7葡萄糖醛甲酯甙、木犀草素-7葡萄糖醛甲酯甙)进行药理试验, 为羊红膻防治冠心病心绞痛, 提供临床验证的依据。

1 材料和方法

羊红膻黄酮甙A、C由本院药化组提供。羊红膻黄酮甙A分子式 $C_{12}H_{16}O_6$, mp182°C; 羊红膻黄酮甙C分子式 $C_{16}H_{20}O_{12} \cdot H_2O$, mp328~333°C。

动物: SD大鼠, 雄性, 体重180±30g 80只, 随机分2大组, 即正常大鼠琥珀酸脱氢酶体系; 异丙肾上腺素所致心肌损伤的琥珀酸脱氢酶体系。小鼠ICR种, 雌雄各半, 体重20±2g 110只, 随机分2大组, 即正常小鼠常压下耐缺氧的能力; 对心脏加负荷耐缺氧能力。

组织匀浆制备: 按Pearson法, 迅速取心、脑制备10%心肌或10%脑组织匀浆。耗氧量, 呼吸控制率的测定采用Warburg氏直接检压法, 琥珀酸脱氢酶按照Schneider及Poher氏法稍加修改, 华勃氏反应主瓶中盛0.5mol/L琥珀酸钠0.2ml(基质), 中心杯加20%NaOH0.2ml, 侧管盛被测组织匀浆0.2ml 37°C平衡5min, 迅速将侧管内容物倾入反应瓶内, 反应瓶中液体总量为2ml振荡(120次/min) 10min, 计算60min反应瓶中琥珀酸脱氢酶

耗氧量。

2 结果

羊红膻黄酮甙A、C 40mg/kg剂量对正常大鼠心肌与脑组织琥珀酸脱氢酶水平无影响, 但对病态状态下, 羊红膻黄酮甙A、C均有增强心肌与脑组织呼吸酶的活力, 结果见表。

表 羊红膻黄酮甙对异丙肾上腺素所致心肌损伤的琥珀酸脱氢酶体系的影响

组别	剂量 (mg/kg)	琥珀酸脱氢酶测定 ($QO_2/60 \cdot 100mg$ 新鲜组织)	
		心	脑
盐水对照		521±38	425±22
异丙肾上腺素	4	297±25**	315±21*
异丙+羊红膻 黄酮甙A	40	646±35 $\Delta\Delta$	493±19 Δ
异丙+羊红膻 黄酮甙C	40	563±32 $\Delta\Delta$	385±32

* $P<0.05$ ** $P<0.01$

给药组与造型组相比 $\Delta P<0.05$ $\Delta\Delta P<0.01$

羊红膻黄酮甙A、C 40mg/kg剂量能显著提高正常小鼠常压耐缺氧能力及对心脏加负荷耐缺氧能力。

从实验结果来看, 羊红膻黄酮甙A、C 40mg/kg剂量均能提高正常或病态的耐缺氧能力; 同时对心、脑组织琥珀酸脱氢酶体系得到改善, 特别是对实验性心肌梗塞模型心肌呼吸酶改善明显, 即在有氧代谢中, 提高细胞对氧的利用率, 有利于机体内的生物氧化, 改善心肌的能量代谢, 对机体起着有利的作用。(1993-03-05收稿)

(上接第49页)

酮-甲酸(5:3:1)展开; 聚酰胺薄膜层析, 以氯仿-甲醇-丁酮-甲酸(2:2:1~0.2)展开, 均检出异槲皮甙(晶Ⅱ)和没食子酸。

致谢: 华西医科大学药学院熊荣先老师鉴定植物; IR、NMR、EI-MS均由华西医科大学药学院中心测试室测定; FD-MS由四川农科院中测室胡人卫老师代测。

参 考 文 献

1 江苏新医学院编。中药大辞典。上册。上海: 上海人

民出版社, 1977. 1313

2 西藏自治区卫生局。西藏常用中草药。拉萨: 西藏人民出版社, 1971. 286

3 胡晓斌, 等。云南植物研究, 1991, 1(33): 334

4 刘卫建, 等。华西药理学杂志, 1992, 7(4): 201

5 Munchisa A, et al. 生药学杂志, 1984, 38(3): 216

(1992-06-02收稿)