

2 Kazuhiro M, et al. Chem Pharm Bull, 1990, 38(7): 2030
 3 徐位坤, 等. 广西植物, 1992, 12(2): 136
 4 斯建勇, 等. 药学报, 1994, 29(2): 158
 5 Ryoji K, et al. Agric Biol Chem, 1989, 53(12): 3347

6 Yasuda M, et al. Chem Pharm Bull, 1984, 32(5): 2044
 7 聂瑞麟. 云南植物研究, 1994, 16(2): 201
 8 Fatope M O, et al. J Nat Prod, 1990, 53(6): 1491
 (1995-08-14 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Root of Luohanguo (*Siraitia grosvenori*)

Wang Xuefen, Lu Wenjie, et al

Two compounds (III, IV) were isolated from the root of *Siraitia grosvenori* (Swingle) C. Jeffery. According to spectroscopic data and X-ray diffraction analysis, the structures were shown to be new cucurbitane compounds. They were named as siraitic acid A and siraitic acid B.

鞘花寄生化学成分的研究

华西医科大学(成都 610041) 汪强 李良琼* 李美蓉

摘要 从鞘花寄生 *Macrosolen cochinchinensis* 的叶中分得 6 种化合物, 由理化性质和光谱分析鉴定为槲皮素(querctin, I), 没食子酸(gallic acid, II), 葑草素(orientin, III), 芦丁(rutin, IV), 槲皮素-3-芹菜糖基芦丁糖甙(querctin-3-O-apiosyl(1→2)-[rhamnosyl(1→6)]-glucoside, V), 新西兰牡荆甙-Ⅰ(vicenin-Ⅰ, VI)。

关键词 鞘花寄生 槲皮素-3-三糖甙 黄酮类碳糖甙

鞘花寄生 *Macrosolen cochinchinensis* (Lour.) Van Tiegh 为桑寄生科植物, 分布在云南、四川、贵州、广西、福建等省, 为常用中药“桑寄生”的一种^[1], 民间药用有清热、止咳、止胸痛、降低血压的功效^[1,2]。1921 年 Wester 从欧洲产的鞘花寄生中分得槲皮素及槲皮甙^[3], 我国产鞘花寄生的化学成分未见报道。作者从其叶中分得 9 种化合物, 本文报道 6 种化合物的分离及鉴定, 由理化性质及光谱分析鉴定为槲皮素(querctin, I), 没食子酸(gallic acid, II), 葑草素(orientin, III), 芦丁(rutin, IV), 槲皮素-3-芹菜糖基芦丁糖甙〔querctin-3-O-apiosyl(1→2)-[rhamnosyl(1→6)]-glucoside, V〕, 新西兰牡荆甙-Ⅰ(vicenin-Ⅰ, VI), 化合物 II~VI 为首次从该植物中获得, 其中 III、V、VI 为首次

从桑寄生科植物中获得。其余 3 种为三萜类化合物, 将另文报道。

化合物 V 为棕黄色粉末, 易溶于甲醇、乙醇、盐酸-镁粉反应及 Molish 反应阳性, UV 具典型 3-O-取代黄酮醇特征, 酸水解甙元鉴定为槲皮素, 糖液纸层析鉴定有鼠李糖、葡萄糖及一未知糖斑点。V 的¹³CNMR(DEPT)给出 32 个碳原子信号, 除有与 3-O-甙化的槲皮素相同信号外, 还可见 L-鼠李糖, D-葡萄糖信号, 余下的信号中有一个季碳 δ79.8、两个叔碳 δ109.2、76.9, 两个仲碳 δ74.4、64.7 与文献 apigenin-7-O-β-D-apiosylglucoside^[5] 中芹菜糖数据一致。将 V 与含芹菜糖的标准品共薄层酸水解, 可见与芹菜糖 R_f 值一致的斑点。由此确定未知糖为芹菜糖。¹³CNMR 数据中 δ77.9、67.4 归属葡萄糖基 C₂、C₆ 信号,

* Address: Li Liangqiong, West China Medical University, Chengdu

较正常值低场位移 2.8 和 5.8ppm, 指示葡萄糖基的 2,6 位与两个糖基相连。将化合物 V 部分酸水解可检出芦丁, 指示葡萄糖 6 位连接鼠李糖, 2 位连接芹菜糖, 故 V 鉴定为槲皮素-3-O-〔芹菜糖-(1→2)]-〔鼠李糖基-(1→6)-葡萄糖甙]即文献^[7]报道的 quercetin-3-O-(2^o-β-D-apiosylrutinoside)。

化合物 VI 的黄色结晶性粉末, mp252~254℃(分解), 易溶于水, 可溶于甲醇、乙醇、显色反应及 UV 与化合物 III 相同。UV 加入诊断试剂测定指示具有 5,7,4'-三羟基黄酮即芹菜素的母核结构。常法酸水解未能检出糖及甙元。Wessly-Maser 异构化反应得纸层析未出现新增斑点, 指示化合物 VI 可能为黄酮类二糖甙, 两个糖基相同^[4]。¹HNMR 符合 6,8 二糖基黄酮化合物的特征, δ7.98 (2H, d, J=8.4Hz, C_{2',6'}-H), δ6.96 (2H, d, J=8.8Hz, C_{3',5'}-H), δ6.75 (1H, s, C₃-H) 未见到 C_{6,8}-H 质子信号。¹³CNMR 给出 27 个碳信号, 甙元部分与芹菜素比较, C_{6,8} 分别低场位移 9.0 及 11.8ppm, 指示两个糖基分别连在芹菜素的 6,8 位, δ60.4, 61.8, 69.6, 71.1, 71.6, 72.4, 73.8, 74.6, 78.1, 79.1, 81.3, 82.2ppm 归属两个葡萄糖基信号, 与文献^[5]比较基本一致。化合物 VI 的 EI-MS(钾醚化衍生物)与文献^[5]PM-di-C-glucosy-6,8-apigenin 一致。故化合物 VI 鉴定为 6,8-二-C-葡萄糖基芹菜素即新西兰牡荆甙-I (vicenin-I)。

1 仪器和试剂

熔点用电热熔点测定器测定, 未校正; 紫外光谱用 UV-240 型仪; 红外光谱用 PE-577 型仪; 质谱用 Finnigan-MAT-450 型仪; 核磁共振谱用 Bruker AM-400 型仪; 柱层析聚酰胺为中国人民解放军八三三〇五部队 701 厂产品; 柱层析硅胶为青岛海洋化工厂产品 (200~300 目); 柱层析纤维素为上海试剂二厂生产的微晶纤维素; 糖液纸层析展开剂为正丁醇-冰醋酸-水 (4:1:5), 显色剂为苯胺-邻苯二甲酸。鞘花寄生采自福建省南靖县金

沙乡, 寄主为龙眼树。

2 提取和分离

鞘花寄生叶 2kg 置连续提取器中用石油醚及氯仿顺次提取。药渣再用 95% 乙醇回流提取, 醇液浓缩得浸膏, 加水热溶, 水液用乙酸乙酯及正丁醇萃取得二者的萃取物。

乙酸乙酯萃取物用硅胶柱层析, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 第二段 (9:1 洗脱物) 再用硅胶柱层析, 氯仿-丙酮 (8:2) 洗脱得化合物 I, 第三段 (8:2 洗脱物) 再用聚酰胺柱层析, 氯仿-甲醇-丁酮 (4:2:1) 洗脱得化合物 II 及 III。第四段 (甲醇洗脱物) 再用硅胶柱层析, 氯仿-甲醇 (8:2) 洗脱得化合物 IV。

正丁醇萃取物用硅胶柱层析, 氯仿-甲醇梯度洗脱, 第二段 (7:3 洗脱物) 再用硅胶柱层析, 乙酸乙酯-吡啶-甲醇-水 (8:2:0.5:1) 洗脱得化合物 V。第三段 (1:1 洗脱物) 再用纤维素柱层析, 水洗脱得化合物 VI。

3 鉴定

化合物 I: 为黄绿色结晶, mp303~304℃(分解)。IR、EI-MS 及 TLC_{Rf} 值与标准品槲皮素对照一致。故化合物 I 鉴定为槲皮素。

化合物 II: 为浅棕色片状结晶。mp250~252℃(分解)。IR (KBr) cm⁻¹: 3480, 1648, 1620, 1048, 870, EI-MS m/z: 170 (M⁺), 153, 135, 125, 79 与文献^[8]没食子酸一致。化合物 II 与没食子酸标准品共薄层对照 R_f 值一致。故化合物 II 鉴定为没食子酸。

化合物 III: 为黄色颗粒。mp245℃(分解)。盐酸-镁粉反应阳性, Molish 反应阴性, Wessly-Moser 异构化反应: 取化合物 III 少许溶于 50% 甲醇配制的 1mol/L 中回流加热 5h, 反应液浓缩及纸层析检查, 正丁醇-27% 醋酸 (1:1) 展开^[4], 除有原斑点 (R_f 值 0.34) 外, 新增 R_f 值 0.73 斑点。UV 数据见表 1, IR (KBr) cm⁻¹: 3400, 1650 (C=O), 1606, 1570, 1285, 1040, 840, EI-MS m/z: 447 (M⁺-1), 430, 412, 394, 299, 286, 270, 165, 134。EI-MS (全甲醚化衍生物, 按文献^[7]制备) m/z: 560

(M⁺), 399, 397, 385, 371, 369, 355, 341。¹³

荭草素一致,故 ■ 鉴定为荭草素。

CNMR 数据见表 2。UV 及 EIMS 与文献^[6]

表 1 化合物 III ~ VI 的 UV 数据

试剂	III			IV			V			VI					
MeOH	254	268(s)	345	256	266(s)	300(s)	358	254	290(s)	354	274	334			
NaOMe	268	276(s)	330	400	274	410		270	328(s)	406	275	330(s)	398		
AlCl ₃	270	300	330(s)	420	270	298(s)	433	275(s)	303(s)	406	272	302	346 395(s)		
AlCl ₃ /HCl	260(s)	270	354	384	270	298(s)	362	398	270(s)	295(s)	360	396	272	302	346 395(s)
NaOAc	272	278(s)	376	262	320	384		260	300(s)	372	280	300(s)	380		
NaOAc/H ₃ BO ₃	265	370		260	380			260	300(s)	372	276	330			

表 2 化合物 III ~ VI 的¹³CNMR 数据 (DMSO-d₆)δ, ppm

碳位	III	IV	V	VI
2	164.6	156.5	156.9	164.8
3	102.8	133.3	133.5	103.1
4	182.5	177.3	177.8	182.9
5	160.8	161.1	161.6	159.1
6	98.6	98.6	99.3	107.8
7	163.1	164.0	164.5	161.7
8	104.9	93.5	94.2	105.8
9	156.5	156.4	156.9	155.7
10	104.4	103.9	104.5	104.4
1'	122.4	121.2	121.8	122.0
2'	114.2	115.1	115.9	129.5
3'	146.2	144.7	145.8	116.5
4'	150.1	148.3	148.8	161.5
5'	116.2	116.2	116.5	116.5
6'	119.9	121.5	121.8	129.5
8-C-glc	glc	glc	glc	8-C-glc
1"	73.8	101.2	99.3	73.8
2"	71.3	74.0	77.9	71.6
3"	79.1	75.9	77.3	78.1
4"	71.2	70.6	71.1	69.6
5"	82.1	76.5	76.1	81.3
6"	62.0	66.9	67.4	60.4
		rha	rha	8-C-glc
1"		100.7	101.1	74.6
2"		70.3	70.8	72.4
3"		70.0	70.8	79.1
4"		72.2	72.4	71.1
5"		68.1	68.7	82.2
6"		17.6	18.0	61.8
1""			api	109.2
2""				76.9
3""				79.8
4""				74.4
5""				64.7

化合物 IV: 为黄色结晶, mp185~187°C 盐酸-镁粉及 Molish 反应阳性, UV 数据见

表 1。IR (KBr) cm⁻¹: 3400, 1650 (C=O), 1590, 1500, 1355, 1200, 940, 875, 805。酸水解 甙元鉴定为槲皮素, 糖液纸层析检查为葡萄糖及鼠李糖, TLC R_f 值与标准品芦丁一致。¹³CNMR 数据见表 2。与文献^[5]芦丁一致。故化合物 IV 鉴定的芦丁。

化合物 V: 为黄色粉末, 色反应与化合物 IV 相同, UV 数据见表 1。IR (KBr) cm⁻¹: 3400, 2920, 1650 (C=O), 1600, 1495, 1445, 1354, 1300, 1252, 1164, 1066, 826, 748。¹H-NMR (DMSO-d₆) δ: 0.90 (3H, d, J=6Hz, C₆-H), 4.34 (1H, s, C₁-H), 5.30 (1H, br, C₁-H), 5.42 (1H, d, J=6.8Hz, C₁-H), 6.17 (1H, s, C₆-H), 6.61 (1H, s, C₈-H), 6.85 (1H, d, J=8.0Hz, C₅-H), 7.48 (1H, d, J=1.2Hz, C₂-H), 7.53 (1H, d, J=8.0Hz, C₆-H)。¹³CNMR 数据见表 2。酸水解甙元鉴定为槲皮素, 糖液纸层析检查有葡萄糖, 鼠李糖, 紫外光下有 R_f 值 0.33 的类白色荧光斑点。化合物 V 与槲寄生新甙(含芹菜糖基)共硅胶薄层酸水解, 再用氯仿-甲醇-水(30:12:4)下层 9ml 加冰醋酸 1ml 混匀后展开。苯胺-邻苯二甲酸显色, 可见到化合物 V 有与芹菜糖 R_f 值相同的斑点。部分酸水解: 取化合物 V 1mg 溶于 6% 盐酸 1ml 中, 室温放置 5, 10, 20min 后各取样 1 次, 60~70°C 水浴保温 10, 20min 后各取样 1 次, 用芦丁, 槲皮素对照, 聚酰胺薄膜层析检查, 95% 乙醇展开, 1% 三氯化铝乙醇液显色, 结果室温放置 5min 后有芦丁出现, 60~70°C 水浴保温 10min 后有槲皮素出现。

化合物 VI: 为黄色结晶性粉末。mp252~

254℃(分解)。色反应与化合物Ⅲ相同。Wessly-Moser 异构化反应后纸层析检查(方法同化合物Ⅲ)除有原斑点(R_f 值 0.56)外,未见新增斑点。UV 数据见表 1。IR(KBr) cm^{-1} : 3340, 1644(C=O), 1620, 1575, 1215, 1040, 844。EI-MS(全甲醚化衍生物)m/z: 749, 734, 717, 655, 573, 559, 545, 531, 422。

^1H NMR(DMSO- d_6) δ : 4.76(1H, d, J=9.6Hz, $C_{1'-H}$), 4.81(2H, d, J=10Hz, $C_{1'-H}$), 6.75(1H, s, C_3-H), 6.96(2H, d, J=8.8Hz, $C_{3',5'-H}$), 7.98(2H, d, J=8.4Hz, $C_{2',6'-H}$), 13.66(1H, s, C_5-OH), ^{13}C NMR 数据见表 2。

致谢:中国科学院华南植物研究所丘华兴研究员鉴定原植物;昆明植物研究所测定

IR 及 NMR;四川大学分析测试中心测定 EI-MS。

参 考 文 献

- 1 吴家荣. 贵阳中医学院学报, 增刊(药学专集), 1985:5
- 2 中国科学院昆明植物研究所. 云南植物志. 第三卷. 北京: 科学出版社, 1983. 350
- 3 曾广方, 等. 药学报, 1957, 5(4):317
- 4 Margaret K, et al. Phytochemistry, 1966, 5:439
- 5 Harborne J B, et al. The flavonoids advances in research. London: Chapman and Hall, 1982. 484, 52, 48, 485, 54
- 6 董志立, 等. 中草药通讯, 1979, 10(7):7
- 7 Ines R, et al. Phytochemistry, 1977, 16:1115
- 8 Standard IR Grating Spectra, 1~2:546
- 9 庄林根. 中草药, 1983, 14(7):7

(1995-08-14 收稿)

Studies on the Chemical Constituents of Qiaohuajisheng (*Macrosolen cochinchinensis*)

Wang Qiang, Li Liangqiong, Li Meirong

From *Macrosolen cochinchinensis* (Lour.) Van Tiegh six compounds were isolated. On the basis of physicochemical properties and spectroscopic analysis, they were identified as quercetin (I), gallic acid (II), orientin (III), rutin (IV), quercetin-3-O-apiosyl(1→2)-[rhamnosyl(1→6)]-glucoside (V), vicenin-I (VI), respectively. Compounds I~VI were found in the plant for the first time.

蔓荆子不同炮制品挥发油 GC-MS 分析

山东省中医药研究所(济南 250014) 郭长强* 苏德民** 程立方 沈烈行**

摘 要 采用 GC-MS 计算机联用仪, 对蔓荆子不同炮制品的挥发油进行了分析研究。结果表明, 炮制后挥发油含量减少, 质量发生变化。共分离鉴定出 26 个化合物, 生品和微炒品均检出 26 个。炒焦品检出 20 个, 炒炭品检出 16 个。

关键词 蔓荆子 炮制品 挥发油 GC-MS 分析

蔓荆子为马鞭草科植物蔓荆 *Vitex trifolia* L. 或单叶蔓荆 *V. trifolia* L. var. *simplicifolia* Cham. 干燥成熟果实。单叶蔓荆系

山东主产药材之一, 具有疏散风热、清利头目之功, 为辛凉解表常用药。蔓荆子含挥发油, 主要成分为 camphene 和 pinene^[1], 其挥发油

* Address: Guo Changxiang, Shandong Provincial Institute Chinese Medicine and Materia Medica, Jinan

** 山东省立医院