

长瓣金莲花中牡荆素 2''-木糖甙和荭草素 2''-木糖甙的分离和结构测定[△]

黑龙江中医药大学(哈尔滨 150040)

苏连杰* 李 滨 曲凤春 刘丽娟

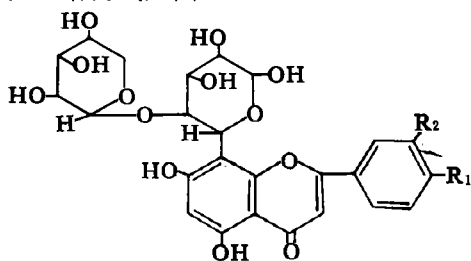
北京中医药大学

杨东辉

摘 要 从长瓣金莲花 *Trollius macropetalus* Fr. Schmidt 的干燥花中首次分得 2 个单体化合物, 根据理化性质和光谱(IR、MS、¹HNMR、¹³CNMR 中 PND 和 DEPT)解析, 分别鉴定为牡荆素 2''-O-β-D-吡喃木糖甙(I)和荭草素 2''-O-β-D-吡喃木糖甙。

关键词 长瓣金莲花 牡荆素 2''-O-β-D-吡喃木糖甙 荭草素 2''-O-β-D-吡喃木糖甙

长瓣金莲花系毛茛科金莲花属长瓣金莲花 *Trollius macropetalus* Fr. Schmidt 的干燥花, 民间用作清热解毒药。主要分布于朝鲜北部、前苏联远东地区及我国东北, 野生资源十分丰富^[1]。据报道, 长瓣金莲花的水煎液对多种病菌的抑菌效果明显^[2], 其中黄酮类化合物为其抑菌有效成分^[3]。对其化学成分的研究, 有报道从其花中分得荭草甙、牡荆甙、藜芦酸和金连酸 4 个单体化合物^[4]。现继续对长瓣金莲花抑菌有效成分进行了研究, 从中分得 2 个单体化合物, 经理化性质和光谱数据解析, 鉴定为牡荆素 2''-O-β-D-吡喃木糖甙和荭草素 2''-O-β-D-吡喃木糖甙, 此 2 种化合物为首次从该植物的花中获得。作者报道这两个化合物的分离和结构鉴定。化合物 I 和 II 结构式见图 1。



晶 I: R₁ = OH R₂ = H

晶 II: R₁ = OH R₂ = OH

图 1 化合物 I 和 II 的化学结构式

1 仪器和材料

Yanaco 型显微熔点测定仪(温度计未校正); 岛津 IR-400 型红外光谱仪测 KBr 压片; Zabspec 型质谱仪; JNM-GX400 型超导核磁共振仪。

聚酰胺薄膜为浙江黄岩四青生化材料厂出品; 柱层析聚酰胺粉自制(100 目); 所用试剂均为分析纯; 显色剂为 2% AlCl₃ 乙醇液; 长瓣金莲花采自黑龙江省伊春市郊, 由哈尔滨市药检所王明秋主任药师鉴定。

2 提取分离

长瓣金莲花干燥花 2.5 kg, 以 95% 乙醇回流提取, 减压回收乙醇, 得稠膏, 加水稀释后用乙醚萃取, 水层再用正丁醇萃取, 减压回收正丁醇, 得稠膏状物 130 g, 上大孔树脂除糖, 两次聚酰胺(100 目)柱层析, 以水、梯度醇洗脱, 其中 30% 乙醇洗脱部分第 1~50 流分再经聚酰胺(100 目)柱层析, 以乙酸乙酯-乙醇-乙酸(18:1:1)洗脱得晶 I; 第 51~100 流分再经聚酰胺(100 目)柱层析, 以乙酸乙酯-乙醇-乙酸(20:1:1)洗脱得晶 II。

3 鉴定

化合物 I: 黄色片状结晶, mp 218℃~220℃。IR(KBr)cm⁻¹: 3 350, 1 650, 1 600, 1 500。¹HNMR(DMSO-d₆)δ: 8.01(2 H, d, J=

* Address: Su Lianjie, Heilongjiang University of Traditional Chinese Medicine, Haerbin
苏连杰, 毕业于黑龙江中医药大学, 获硕士学位, 现任黑龙江中医药大学中药鉴定教研室副教授, 从事中药化学, 中药鉴定的科研及教学工作。其中《长瓣金莲花抑菌有效成分的研究》成果获省教委科技进步一等奖, 发表论文 10 余篇。

△ 省自然科学基金资助项目

8 Hz), 6.96(2 H, d, J=8 Hz), 6.74(1 H, s), 6.24(1 H, s), 4.79(1 H, d, J=9.8 Hz), 3.75(1 H, d, J=11.5 Hz)^[5]。¹³CNMR(DMSO-d₆) δ (根据文献^[6,7]归属各碳的化学位移): 163.57(C₂), 102.23(C₃), 181.72(C₄), 160.41(C₅), 98.01(C₆), 160.91(C₇), 105.41(C₈), 156.42(C₉), 103.60(C₁₀), 121.45(C_{1'}), 128.54(C_{2'}), 115.71(C_{3'}), 160.91(C_{4'}), 71.42(C_{1''}), 81.56(C_{2''}), 78.19(C_{3''}), 70.12(C_{4''}), 80.55(C_{5''}), 60.91(C_{6''}), 105.41(C_{1''}), 73.36(C_{2''}), 75.55(C_{3''}), 69.15(C_{4''}), 65.11(C_{5''}), FD-MS m/z(%): 564(M⁺, 100), 444(83), 414(13), 415(46), 342(87), 475(32), 其中 IR、¹HNMR、¹³CNMR 均与文献^[8]报道的牡荆素 2''-O- β -D-吡喃木糖甙(vitexin 2''-O- β -D-xylopyranoside)的数据一致。

化合物 II 黄色片状晶体, mp 228℃~230℃。¹HNMR(DMSO-d₆) δ : 7.47(2 H, dd, J=2, 7 Hz), 6.88(1 H, d, J=7 Hz), 6.60(1 H, s), 6.22(1 H, s), 4.76(1 H, d, J=9.3 Hz), 3.87(1 H, d, J=11 Hz)。¹³CNMR(DMSO-d₆) δ (根据文献^[6,7]归属各碳的化学位移): 164.06(C₂), 102.58(C₃), 181.97(C₄), 160.36(C₅), 98.06(C₆), 162.51(C₇), 105.57

(C₈), 156.74(C₉), 103.96(C₁₀), 122.17(C_{1'}), 113.87(C_{2'}), 145.72(C_{3'}), 149.46(C_{4'}), 115.94(C_{5'}), 119.34(C_{6'}), 71.68(C_{1''}), 81.77(C_{2''}), 78.35(C_{3''}), 70.42(C_{4''}), 80.64(C_{5''}), 61.42(C_{6''}), 103.78(C_{1''}), 73.50(C_{2''}), 75.71(C_{3''}), 69.26(C_{4''}), 65.35(C_{5''}), 75.71(C_{3''}), 69.26(C_{4''}), 65.35(C_{5''}), FAB-MS m/z(%): 580(M⁺, 100), 562(15), 460(80), 430(65), 根据以上理化性质和光谱数据, 化合物 I 确定为荛素 2''-O- β -D-吡喃木糖甙(orientin 2''-O- β -D-xylopyranoside)。

参考文献

- 1 朱有昌. 东北药用植物. 哈尔滨: 黑龙江科技出版社, 1989. 416
- 2 黑龙江中医学院微生物教研室. 中医药学报, 1977, (2): 41
- 3 杨洗尘, 等. 中成药研究, 1982, (5): 40
- 4 马伯良. 中草药, 1985, 16(8): 7
- 5 梁晓天. 核磁共振. 北京: 科技出版社, 1976. 208
- 6 肖崇厚, 等. 中药化学. 上海: 上海科学技术出版社, 1987. 235
- 7 龚运淮. 天然有机化合物的¹³C核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 1986. 398
- 8 Fiasson K G. Phytochemistry, 1989, 28(9): 2471

(1996-10-30 收稿)

《中草药》杂志 1996 年第 27 卷增刊(总第 282 期)征订启事

增刊设专论、有效成分、药剂与工艺、药理实验与临床观察、药材及综述等栏目, 主要内容如下:

1) 近年来中药新药研究的方向、法规及与国际接轨; 2) 中药植化、药理、分析、制剂、药材、临床等方面的新理论, 新方法, 新成果及有关综述; 3) 运用现代科学技术, 如生物工程、航天医学、计算机等领域科研成果指导新药研制; 4) 国家对中药保健品新的法规及其研制、开发、发展方向等。

增刊为 16 开本, 采用激光照排, 胶版印刷, 276 页(约 60 万字左右), 共收载论文 140 篇。天津市报刊增刊特准准印证(96)第 045 号。本部发行, 定价 45 元, 另加包装费、邮局附加费 5 元。凡订阅者请向我部索取订单。地址: 天津市鞍山西道 308 号《中草药》杂志编辑部。邮编: 300193 电话: (022) 27474913。

安徽省高校科技函授部总部中医函授面向全国招生

省教委办学许可证 0192005 号

为给广大中医爱好者开辟自学成才、自谋职业之路, 以解决晋升、开业和应聘的需要, 本专业继续面向全国常年招生。本部建校十年, 已有丰富的教学经济和完善的师资队伍。开设十二门中西医课程。各科均由专家教授全面辅导教学。选用《全国高等中医院校函授教材》, 与高等教育中医自学考试紧密配合, 确保大专水平。凡初中以上文化程度者均可报名, 汇款 5 元至“236000 安徽阜阳高函办公室”即寄简章。电话: 0558-2318260