

OCH₃-6和 7), 3. 88(2H, m, H-15和 17), 3. 58(2H, s, OH-15和 17), 1. 39(6H, d, J= 6. 0 Hz, H-16和 18); ¹³CNMR 179. 2(s, C-4和 9), 171. 3(s, C-3或 10), 167. 3(s, C-6和 7), 150. 6(s, C-2或 11), 134. 8(s, C-1和 12), 122. 6(s, C-1a, 3b, 9b和 12a), 118. 4(s, C-6a和 7a), 107. 2(s, C-3a和 9a), 102. 1(d, C-3和 8), 69. 3(d, C-15和 17), 61. 0(q, OCH₃-2和 11), 56. 3(q, OCH₃-6和 7), 42. 4(d, C-13和 14), 21. 7(q, C-16和 18)。综合分析并结合文献^[10], 化合物III鉴定为痢囊腔菌素 C(elsinochrome C)。

化合物IV: C₁₃H₈O₂N₂, 黄绿色细针状晶体, mp 239℃~ 240℃; FAB-MS m/z 225[M+ 1]⁺; UV-vis λ_{max}^{甲醇} nm (1 g/L): 202(4. 70), 251(4. 90), 364(4. 12); IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 422, 2 646(br), 1 740, 1 560, 1 523, 1 471, 1 459, 1 265, 862, 755; ¹HNMR (CDCl₃): 8. 93(1H, d, J= 7. 3 Hz), 8. 50(1H, d, J= 8. 7 Hz), 8. 31(1H, d, J= 9. 4 Hz), 8. 23(1H, d, J= 8. 4 Hz), 8. 02~ 7. 93(3H, m); ¹³CNMR 165. 7(s), 143. 7(s), 143. 0(s), 139. 7(s), 139. 6(s), 136. 8(s), 134. 7(d), 132. 8(d), 131. 4(d), 129. 9(d), 129. 7(d), 127. 7(d), 124. 9(s)。综合分析并结合文献^[11], 化合物IV鉴定为 1-吩嗪羧酸(1-phenazincarboxylic acid)。

化合物V: C₁₄H₈O₄, 橙黄色片状晶体, mp 192℃~ 193℃; FAB-MS m/z 240[M]⁺(100), 223[M - OH]⁺(9), 212[M - CO]⁺(24), 184(27), 155(13), 138(20), 128(15); UV-vis λ_{max}^{甲醇} nm (1 g/L): 203(4. 92), 224(4. 66), 258(4. 56), 428(4. 00); IR_{max}^{KBr} cm⁻¹: 3 443, 1 675, 1 625, 1 601, 1 574, 1 468, 1 453, 1 443, 1 281, 1 209, 846, 745; ¹HNMR (CDCl₃): 12. 07(2H, s, OH-1和 8), 7. 83(2H, d, J=

7. 2 Hz, H-4和 5), 7. 69(2H, t, J= 7. 2, 8. 4 Hz, H-3和 6), 7. 30(2H, d, J= 8. 4 Hz, H-2和 7); ¹³CNMR 193. 1(s, C-9), 181. 5(s, C-10), 162. 5(s, C-1和 8), 137. 3(s, C-3和 6), 133. 6(s, C-4a和 5a), 124. 6(s, C-2和 7), 120. 1(s, C-4和 5), 115. 9(s, C-1a和 8a)。综合分析, 化合物V鉴定为 1, 8-二羟基-9, 10-蒽醌(1, 8-dihydroxy-9, 10-anthraquinone)。

参考文献:

- [1] 朱晓薇. 贯叶金丝桃研究进展II——药代动力学、药效学和临床应用(续) [J]. 国外医药·植物药分册, 1998, 13(5): 210-214.
- [2] 江苏新医学院. 中药大辞典. 上册. 上海: 上海人民出版社, 1977.
- [3] 万象义, 陈远腾. 一种新的光化学疗法药物——竹红菌甲素 [J]. 科学通报, 1980, 25(24): 1148-1149.
- [4] Vandenbogaerde A L, Geboes K R, Cuveele J F, *et al.* Antitumor activity of photosensitized hypericin on A431 cell xenografts [J]. Anticancer Res, 1996, 16(4A): 1619-1626.
- [5] Hudson J B, Zhou J, Chen J, *et al.* Hypocrellin, from *Hypocrella bambusae*, is phototoxic to human immunodeficiency virus [J]. Photochem Photobiol, 1994, 60(3): 253-255.
- [6] Li L M, Zhang Z Y, Wang D H, *et al.* The photoinduced electron transfer between hypocrellin and colloidal semiconductors I. Kinetics of photosensitized reduction in a colloidal CDS system with hypocrellin A as a sensitizer [J]. J Photochem Photobiol A Chem, 1997, 102: 279-284.
- [7] Jams R H, Kelsey R D. Light-activated pesticides [J]. ACS Symposium Series, 1987: 339-346.
- [8] Gai F, Fehr M J, Petrich J W. Role of solvent in excited-state proton transfer in hypericin [J]. J Phys Chem, 1994, 98(34): 8352-8358.
- [9] Kishi I, Tahara S, Taniguchi N, *et al.* New perylenequinones from *Shiraia bambusicola* [J]. Planta Med, 1991, 57: 376-379.
- [10] Kurobane I, Ving L C, McInnes A G, *et al.* Biosynthesis of elsinochromes C and D. Pattern of acetate incorporation determined by ¹³C and ¹H NMR [J]. Can J Chem, 1981, 59: 422-430.
- [11] Bretmaier E, Hollstein U. Carbon-13 nuclear magnetic resonance chemical shifts of substituted phenazines [J]. J Org Chem, 1976, 41: 2104-2107.

丝瓜根化学成分研究(I)

唐爱莲¹, 刘笑甫¹, 陈旭¹, 周潮¹, 李栋霖¹, 苏文生¹, 高妍¹, 唐祖年², 韦玉先², 梁勇感²

(1. 桂林医学院 天然药化教研室, 广西 桂林 541004; 2. 桂林医学院 药理教研室, 广西 桂林 541004)

摘要: 目的 研究丝瓜根的化学成分。方法 丝瓜根的水煮液经大孔树脂柱层析, 60%乙醇洗脱得到粗提物, 用硅胶柱层析, 以氯仿:氯仿-丙酮:氯仿-甲醇不同比例洗脱, 分别得到 11种成分。结果 经理化、TLG 光谱分析及标

收稿日期: 2000-10-31

基金项目: 广西区教育厅资助项目

作者简介: 唐爱莲 (1954-), 女, 广西人, 副教授。1977年毕业于沈阳药学院 (现沈阳药科大学), 现任桂林医学院药物研究所副所长, 中草药研究室主任, 药学中心实验室主任, 主要从事教学及天然药物的研究与开发。

准品比较,确定为三萜皂苷,其中鉴定了 4 种成分的结构,它们分别是:齐墩果酸 (L-cy-1); 2 β -羟基齐墩果酸 (L-cy-2); 3-O β -D-葡萄糖吡喃糖-2 β -羟基常春藤皂苷 (L-cy-3); 2 α -羟基常春藤皂苷元-3-O β -D-葡萄糖吡喃糖苷 (L-cy-6)。结论 以上 4 个化合物均为首次从该植物根中分得。

关键词: 丝瓜根; 大孔树脂柱层析; 三萜皂苷

中图分类号: R284.1 文献标识码: A 文章编号: 0253-2670(2001)09-0773-03

Studies on chemical constituents in root of *Luffa cylindrica* L

TANG Ai-lian¹, LIU Xiao-pu¹, CHEN Xu¹, ZHOU Chao¹, LI Dong-lin¹, SU Wen-sheng¹,

GAO Yan¹, TANG Zu-nian², WEI Yu-xian², LIANG Yong-gan²

(1. Department of Pharmacy, Guilin Medical College, Guilin Guangxi 541004, China; 2. Department of Pharmacology, Guilin Medical College, Guilin Guangxi 541004, China)

Abstract **Object** To study the chemical constituents of the root of *Luffa cylindrica* (L.) Roem. (Cucurbitaceae). **Methods** A crude extract of root of *L. cylindrica* was prepared by decocting with boiling water, chromatographed on macroporus resin column and eluted by 60% ethanol. The eluant was separated on silica gel column by eluting with chloroform, and various proportions of chloroform-acetone and chloroform-methanol. **Results** Eleven compounds were obtained which were proved to be triterpenoid saponins by physicochemical, TLC, spectral analysis and comparison with authentic standards. Four of them were identified as oleanolic acid (L-cy-1); 2 β -hydroxy-oleanolic acid (L-cy-2), 3-O β -D-glucopyranosyl-2 β -hydroxy-hederangenoside (L-cy-3); and 2 α -hydroxy hederangenin (L-cy-6). **Conclusion** The above four compounds were obtained from *L. cylindrica* root for the first time.

Key words root of *Luffa cylindrica* (L.) Roem; macroporus resin chromatography; triterpenoid saponins

丝瓜根为葫芦科丝瓜属植物丝瓜 *Luffa cylindrica* (L.) Roem 的根。丝瓜在我国各地均有栽培。民间用丝瓜根治疗慢性气管炎、鼻炎、鼻窦炎^[1]均具有较好的疗效。

国内学者梁龙和日本学者竹本常松从丝瓜地上部分分离 20 多种二萜皂苷类成分,但对丝瓜根的化学成分、制剂、药理及临床研究,至今国内外均未见报道。我们对丝瓜根的化学成分、制剂、药理及临床进行了研究。从丝瓜根中首次分离得到 11 种成分,经理化及光谱鉴定为三萜皂苷类,其中确定了 4 种成分的结构,分别是齐墩果酸 (L-cy-1); 2 β -羟基齐墩果酸 (L-cy-2); 3-O β -D-葡萄糖吡喃糖-2 β -羟基常春藤皂苷 (L-cy-3); 2 α -羟基常春藤皂苷元-3-O β -D-葡萄糖吡喃糖苷 (L-cy-6)。

1 材料与仪器

丝瓜根来自桂林市郊。薄层层析和柱层析用硅胶 G (Merck 和青岛海洋化工厂生产),大孔树脂 (D201 型,天津制胶厂生产),硅胶-硼酸板 (自制)。甲醇、乙醇、氯仿、丙酮均为分析纯。熔点用 XF-X4 显微熔点测定仪 (未校正),红外用 FTIR-8300 测定,氢谱用 Bruker AC F-300 型核磁共振仪测定 (¹H300 MHz, ¹³C75 MHz),MS 用 ZAB-HS 型质谱

仪测定。

2 提取和分离

丝瓜根粗粉 3 kg,用水煎煮 3 次,每次 1 h 合并滤液,浓缩至原体积的一半,加入沉淀剂,滤液上大孔树脂柱,水洗脱杂质至无色,再以 60% 乙醇洗脱皂苷类成分,回收乙醇得浅棕色干粉 19.3 g。将粗粉上硅胶 G 柱,用 CHCl₃, CHCl₃-Me₂CO; CHCl₃-MeOH 不同比例洗脱,分别得 L-cy-1, L-cy-2 等 11 种成分。

3 皂苷的酸水解及糖鉴定

将 L-cy-1, L-cy-2, L-cy-3 分别溶于 5% HCl 甲醇溶液,60℃ 水解 1 h,CHCl₃ 提取后的水溶液与标准品进行硅胶-硼酸板层析比较,以正丁醇-醋酸-水 (4:1:5,上层)为展开剂, α -萘酚-浓硫酸显色,发现 L-cy-3 中含有 D-葡萄糖。L-cy-1, L-cy-2 未检出糖。

4 鉴定

L-cy-1 mp 305℃~306℃,5% 香草醛-浓硫酸反应呈阳性,Ag₂O-浓硫酸反应呈阳性,Molish 反应阴性。IR, ¹H, ¹³CNMR 光谱数据与文献^[3]报道的齐墩果酸的结构基本一致,故推定 L-cy-1 为齐墩果酸,该成分首次从丝瓜根中分得。

L-cy-2 无色针晶, mp 237℃~ 238℃, Ag_2O -浓硫酸反应呈阳性, Molish 反应呈阴性, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 430 (OH); 2 900, 1 690, 1 040, 1 020 MS m/z 472 (M^+); 454 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 436 ($\text{M}^+ - 2\text{H}_2\text{O}$), 426 ($\text{M}^+ - \text{HCOOH}$), 408 ($\text{M}^+ - \text{HCOOH} - \text{H}_2\text{O}$), 264 ($\text{M}^+ - 208$), 246 ($\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$), 208 ($\text{M}^+ - 264$), 201 (240- COOH), 190 (208- H_2O), 175 (190- CH_3) $^1\text{HNMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ 0.91, 1.03, 1.05, 1.24, 1.29, 1.29, 1.31 (7个 CH_3 信号), 5.56 (dd, $\text{H}-12$, $\text{J} = 3.1, 3.3 \text{ Hz}$), 3.98 ($\text{J} = 8.4, 7.9 \text{ Hz}$, dd), 3.46 ($\text{J} = 4.0, 5.4 \text{ Hz}$), 2.34 (d, $\text{J} = 8.2 \text{ Hz}$). $^{13}\text{CNMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) 数据见表 1 综上分析 L-cy-2 的结构为 2 β -羟基齐墩果酸, 该成分首次从丝瓜根中分得。

L-cy-3 无色颗粒状结晶, mp 221℃~ 223℃, Ag_2O -浓硫酸反应呈阳性, Molish 反应呈阳性, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3 400, 2 950, 1 690, 1 070, 1 040, MS m/z 689 ($\text{M}^+ + \text{K}$), 453 (488- $2\text{H}_2\text{O} + 1$), 407 (488- $\text{COOH} - 2\text{H}_2\text{O}$) $^1\text{HNMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ 0.89, 0.98, 0.99, 1.08, 1.11, 1.18 (6个 CH_3 信号), 5.51 ($\text{H}-12$), 5.11 (d, $\text{J} = 7.4 \text{ Hz}$, 端基质子), 4.49 ($\text{J} = 11.3 \text{ Hz}$), 4.02 (t, $\text{J} = 8.5, 7.9 \text{ Hz}$), 3.42 (dd) $^{13}\text{CNMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) δ 数据见表 1 综上分析 L-cy-3 的结构为 3-O β -D-葡萄糖吡喃糖-2 β -羟基常春藤皂苷元^[4]。

L-cy-4 和 L-cy-5 白色针晶, 经硅胶 TLC, 氯仿-甲醇-醋酸乙酯-水 (2: 2: 1: 1) 展开, 5% 香草醛-浓硫酸显色呈阳性, L-cy-4 的 R_f 值为 0.51, L-cy-5 的 R_f 值为 0.55 二者均得微量。

L-cy-6 白色颗粒状结晶, mp 234℃~ 236℃, 硅胶 TLC, 氯仿-甲醇-醋酸乙酯-水 (2: 3: 1: 1), 5% 香草醛显色呈阳性, 与 3 种标准品比较, L-cy-6 与标准品 2 α -羟基常春藤皂苷元-3-O β -D-葡萄糖吡喃糖甙的斑点一致, 故确定化合物 L-cy-6 为 2 α -羟基常春藤皂苷元-3-O β -D-葡萄糖吡喃糖苷。

L-cy-7 L-cy-8 L-cy-9 L-cy-10 L-cy-11 的甲醇溶液, 分别点于硅胶薄层板上, 以 CHCl_3 - MeOH - HCOOH (7: 2.5: 0.5) 展开, 5% 香草醛-浓硫酸显色, 分别得到 5 个不同的 R_f 斑点, 其结构有待测定。

致谢: 原植物由本系生物教研室陈旭老师鉴定。

表 1 L-cy-1, L-cy-2 和 L-cy-3 的 $^{13}\text{CNMR}$ 数据

C位	L-cy-1	L-cy-2	L-cy-3	C位	L-cy-1	L-cy-2	L-cy-3
1	39.1	39.1	38.7	16	23.8	25.2	25.1
2	28.1	28.2	25.9	17	46.8	48.8	48.7
3	78.1	78.2	82.3	18	42.1	41.8	41.7
4	39.4	39.4	43.4	19	46.6	47.5	47.4
5	55.9	55.9	48.1	20	31.0	36.9	36.9
6	18.9	18.9	18.2	21	34.4	72.6	72.5
7	33.3	33.4	32.9	22	33.3	41.9	41.8
8	39.3	39.9	39.8	23	28.8	28.8	67.4
9	48.2	48.2	47.6	24	16.5	16.6	13.7
10	37.5	37.5	37.0	25	15.6	15.6	16.1
11	23.8	23.9	23.9	26	17.5	17.8	17.9
12	121.5	123.0	122.9	27	26.2	26.1	26.1
13	143.8	144.1	144.1	28	178.5	179.3	179.4
14	42.3	42.3	42.2	29	33.3	29.9	29.9
15	28.4	28.2	28.5	30	23.8	17.5	17.5
C位	L-cy-3	DEPT	C位	L-cy-3	DEPT		
3-Glc	1'	105.8	CH	3-Glc	4'	71.6	CH
	2'	75.8	CH		5'	78.3	CH
	3'	78.7	CH		6'	62.8	CH ₂

Chemical shifts are give in ppm values (in pyridine)

北京医科大学仪器室、沈阳药科大学仪器室、桂林制药厂仪器室代测氢谱, $^{13}\text{CNMR}$ MS IR 四川中药研究所梁龙同志提供标准品, 本院附属医院耳鼻喉科许爱华教授做临床研究。

参考文献:

- [1] 《全国中草药汇编》编写组. 全国中草药汇编. 上册. 北京: 人民卫生出版社, 1976
- [2] 南京药物研究所气管炎研究组. 丝瓜藤 (叶) 的化学研究简报 [J]. 中草药, 1980 11(2): 55.
- [3] 竹本常松, 在原 信, 去川和子, 他. ウリ科植物の成分 (第 6 报) ヘチマサポニ成分について。その I [J]. 药学杂志, 1984, 104 246
- [4] 梁 龙, 鲁灵恩, 蔡元聪. 丝瓜叶化学成分研究 [J]. 药理学报, 1993, 28(11): 836-839.

美国 ALPHA 实验室认可

美中国际合作中国企业

葡萄籽提取物

(原花青素 $\geq 95\%$)

专业生产厂家

电话: 0086-022-26721040; 26723305; 26737125 传真: 0086-022-26721041



网址: <http://www.jf-natural.com.cn>

Tianjin Jianfeng Natural Product R & D Co., Ltd

天津尖峰天然产物公司

天津北辰科技园园路