

短瓣金链花的化学成分研究

吴新安, 赵毅民*

(军事医学科学院毒物药物研究所, 北京 100850)

短瓣金莲花 *Trollius ledebouri* Reichb. 是毛茛科金莲花属多年生草本植物, 主要分布在黑龙江省及内蒙古东北部, 在前苏联东部及远东地区也有分布。该属植物在我国分布有16种^[1], 其中金莲花和亚洲金莲花被《中药大辞典》收录, 可供药用, 对风湿、慢性扁桃体炎、急性中耳炎等症有效^[1]。国内学者曾对金莲花属植物进行初步的活性评价(抗菌、抗病毒)和有效成分研究^[2~9]。其中金莲花提取物对革兰氏阳性球菌、阴性杆菌都有较强抑制作用, 目前被用于治疗感冒、发烧等症。据报道对患病儿童治疗的有效率达61%, 且无化学药不良反应。为了进一步拓宽该属植物的应用范围和寻找金莲花的替代植物。本课题组研究发现短瓣金莲花具有一定的抗菌、镇痛作用, 故对其化学成分进行了研究。本实验从短瓣金莲花中分离得到 β -谷甾醇(I)、豆甾醇(II)、藜芦酸(III)、木犀草素(IV)、槲皮素(V)、牡荆苷(VI)、荭草苷(VII)7个单体。其中豆甾醇、木犀草素、槲皮素为首次从该属中得到, 藜芦酸首次从该植物中分离。

1 材料与仪器

采自大兴安岭, 经大兴安岭北药开发公司鉴定为短瓣金莲花 *T. ledebouri* Reichb. 熔点用X₄显微熔点仪测定(北京天地宇科技公司); JNM-ECA-400 超导 NMR 仪(日本电子), ¹H-NMR 400 MHz、¹³C-NMR 核 100 MHz。API3000 型质谱仪(美国 ABI 公司)。Sephadex LH-20 为 Pharmacia 公司产品, 硅胶、HPTLC 板为青岛海洋公司产品, 实验中所用溶剂为分析纯。

2 提取和分离

短瓣金莲花干品经乙醇提取, 取乙醇提取物 200 g 加水 1 000 mL 悬浮, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 回收溶剂得到各个部位。石油醚部位(3 g)经过硅胶柱色谱分离, 以石油醚-醋酸乙酯(4:1)洗脱得到化合物 I、化合物 II。氯仿部位(6 g)经过聚酰胺色谱分离(氯仿、氯仿-甲醇 96:

4~7:3、甲醇洗脱)并经 Sephadex LH-20 纯化(甲醇洗脱)得到化合物 III、IV。醋酸乙酯部位(40 g)经过聚酰胺色谱分离[氯仿-甲醇(96:4~7:3)、甲醇、3.5%氨水洗脱]并经过 Sephadex LH-20 纯化(甲醇洗脱)得到化合物 V~VII。

3 结果鉴定

化合物 I: 白色针状结晶(丙酮)。mp 132~134 °C, ESI-MS: 415(M+H)⁺, 437(M+Na)⁺。Libermann-Burchard 反应阳性。在多种展开体系中与对照品共薄层 Rf 一致。故确定为 β -谷甾醇。

化合物 II: 白色针状结晶(氯仿)。mp 146~147 °C, ESI-MS: 413(M+H)⁺, 435(M+Na)⁺。Salkowski 反应呈阳性。在多种展开体系中与对照品共薄层 Rf 一致。故确定化合物 II 为豆甾醇。

化合物 III: 白色针状结晶(甲醇)。mp 181~182 °C, ESI-MS: 183(M+H)⁺, 205(M+Na)⁺, 溴酚蓝反应阳性。¹H-NMR δ : 3.96(6H, s, OCH₃×2), 6.9(1H, d, J=8.4 Hz), 7.6(1H, s), 7.8(1H, dd, J=1.1, 8.4 Hz), 与文献数据对照^[10], 确定化合物 III 为 3,4-二甲氧基苯甲酸, 即藜芦酸。

化合物 IV: 黄色结晶(甲醇), ESI-MS: 287(M+H)⁺, 309(M+Na)⁺。三氯化铝、盐酸-镁粉反应均呈阳性。¹H-NMR δ : 6.2(1H, s, H-3), 6.4(1H, d, J=2.0 Hz, H-6), 6.6(1H, d, J=2.5 Hz, H-8), 6.7(1H, d, J=8.4 Hz, H-5'), 6.9(1H, d, J=2 Hz, H-2'), 7.4(1H, d, J=8.4, 2 Hz, H-6'), 数据与文献值相符^[11], 在多种展开体系中与对照品共薄层 Rf 一致。故确定化合物 IV 为木犀草素。

化合物 V: 黄色结晶(甲醇), ESI-MS: 303(M+H)⁺, 325(M+Na)⁺。三氯化铝、盐酸-镁粉反应均呈阳性。¹H-NMR δ : 6.1(1H, d, J=1.9 Hz, H-6), 6.4(1H, d, J=1.9 Hz, H-8), 6.8(1H, d, J=8.5 Hz, H-5'), 7.5(1H, dd, J=8.5, 1.9 Hz, H-6'), 7.6(1H, d, J=1.9 Hz, H-2'), 与文献数据基本一致^[11], 在多种展开体系中与对照品共薄层 Rf 一致。确定化

收稿日期: 2004-04-20

作者简介: 吴新安(1977-), 男, 安徽人, 在读博士, 主要从事天然产物研究与开发。 Tel: (010)66930672 E-mail: xinanw@21cn.com

* 通讯作者 Tel: (010)66931648 E-mail: zhaoyim@nic.bmi.ac.cn

合物Ⅴ为槲皮素。

化合物Ⅵ:黄色粉末,mp 239~240 °C,ESI-MS:433(M+H)⁺,455(M+Na)⁺。三氯化铝、盐酸-镁粉反应均呈阳性。¹H-NMRδ:5.0(1H,d,J=10.0 Hz,H-1''),6.2(1H,s,H-6),6.8(1H,s,H-3),6.9(2H,d,J=8.5 Hz,H-3',5'),8.0(2H,d,J=8.5 Hz,H-2',6'),3-4(糖上其他质子,m)。与文献数据基本一致^[12~14],故确定化合物Ⅵ为牡荆苷。

化合物Ⅶ:黄色粉末,mp 256~258 °C,ESI-MS:449(M+H)⁺,471(M+Na)⁺。三氯化铝、盐酸-镁粉反应均呈阳性。¹H-NMRδ:5.0(1H,d,J=10.0 Hz,H-1''),6.2(1H,s,H-6),6.6(1H,s,H-3),6.8(2H,d,J=8.1 Hz,H-5'),7.4(1H,d,J=2.2 Hz,H-2'),7.5(1H,dd,J=8.1,2.2 Hz,H-6'),3-4(m,糖上其他质子)。与文献数据基本一致^[12~13],故确定化合物Ⅶ为荭草苷。

References:

- [1] Jiangsu New Medical College. *Dictionary of Chinese Materia Medica* (中药大辞典) [M]. Shanghai: Shanghai People's Publishing House, 1977.
- [2] Wang P. Observation of the therapy effect to urethritis on Jinlianhua Granule [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 1995, 17(8): 51.
- [3] Wang P. Observation of the therapy effect to respiratory inflammation on Jinlianhua Granule [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 1996, 18(3): 50.
- [4] Beijing Pharmacy Factory. The report of pharmacological activities and clinic observation and about *Trollius chinensis* Bunge [J]. *J New Med* (新医学杂志), 1973 (5): 191-194.
- [5] Yang X C. Clinic observation and antimicrobe activity on *Trollius macropetalus* [J]. *Chin Tradit Pat Med* (中成药), 1982, 4(5): 40.
- [6] Li Y L, Ma S C, Yang Y T, et al. Antiviral activities of flavonoids and organic acid from *Trollius chinensis* Bunge [J]. *J Ethnopharmacol*, 2002, 79: 365-368.
- [7] Wen Y H. Antiviral activity of crude aqueous extract on *Trollius chinensis* Bunge [J]. *Chin J Microbiol Immunol* (中华微生物学和免疫学杂志), 1999, 19(1): 21.
- [8] Liu L J, Wang X K, Fu Q F, et al. Antimicrobe activity and content of total flavonoids on *Trollius macropetalus* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1992, 23(9): 461-462.
- [9] Liu L J, Wang X K, Xu G, et al. Antimicrobe activity on stem and leaves of *Trollius macropetalus* [J]. *J Chin Med Pharmacol* (中医药学报), 1992, 3: 33-34.
- [10] Li Z. Isolation and identification on veratric acid in *Trollius chinensis* [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1982, 13(3): 130.
- [11] Yu D Q, Yang J S. *Handbook of Analytical Chemistry—NMR Analysis* (分析化学手册·核磁共振波谱分析) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1999.
- [12] Ma B L. Chemical composition of *Trollius macropetalus* Fr. Schmidt [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1985, 16(8): 7-9.
- [13] Kang S W, Yu W F, Wang P. Chemical composition of *Trollius macropetalus*. Fr. Schmidt [J]. *Chin Tradit Herb Drugs* (中草药), 1984, 15(6): 7-9.
- [14] Lin L, Xie N, Cheng Z H, et al. Isolation and identification of vitexin and isovitexin from *Cajanus cajan* [J]. *J Guangzhong Univ Tradit Chin Med* (广州中医药大学学报), 1999, 16(1): 49-51.

葛根地连汤水溶性多糖的研究

王晓娟¹,曾和平^{2*},魏传晚¹,徐淑永²,王 辉²

(1. 南华大学 化学化工学院,湖南 衡阳 421001; 2. 华南师范大学 化学系,广东 广州 510631)

糖尿病是一种慢性进行性内分泌代谢紊乱性疾病,分为Ⅰ型和Ⅱ型。全世界Ⅱ型糖尿病占糖尿病总数的85%左右,在我国占95%以上。目前,国内外还没有根治糖尿病的特效药物和方法。自1990年研发葛根地连汤以来,Ⅱ型糖尿病的治愈率明显提高。据报道,治疗64例,临床治愈56例(其中40例为2~10年未见复发者),好转4例,总有效率93.75%,远期疗效满意^[1,2]。葛根地连汤是由葛根(250 g)、生地黄(125 g)、黄连(50 g)、甘草(15 g)4味中药组成的复方。葛根地连汤水溶性多糖在治疗Ⅱ型糖尿病应

起重要作用。本实验研究了葛根地连汤水溶性多糖,探索了其分离、纯化及初级结构分析的方法,初步分析了复方多糖与单方多糖^[3~5]之间的组成关系和研究了葛根地连汤中水溶性多糖的组成及其初级结构。

1 材料、试剂及仪器

葛根地连汤复方中各药购于广州康华药店。试剂为分析纯。Sephadex G-100、G-150、G-200为上海化学试剂二厂进口分装。UV-240型紫外光谱仪(日本岛津);LC-6A高效液相色谱仪(日本岛津);红

收稿日期:2004-06-25

基金项目:广东省科技攻关项目资助(2002C30115)

作者简介:王晓娟(1978-),女,山东荣成人,讲师。E-mail:youyou780207@hotmail.com

* 通讯作者 E-mail:zenghp@scnu.edu.cn