

苦丁茶化学成分研究 (I)

云南省药物研究所 (昆明 650111) 张人伟 林咏月 张元玲 王杰生

苦丁茶的同名异物有10多种, 本文研究品种属木樨科女贞属紫茎女贞 *Ligustrum purpurascens* Y.C. Yang, 民间以叶代茶, 具有清热解毒之功效。

本品种化学成分未见报道, 同属植物的研究报道含连翘甙, p-羟基苯乙醇, 紫丁香甙, 4-羟基苯乙基-β-D-葡萄糖甙^[1-4], 同科其它属植物中还分离出acteoside^[5]。据报道acteoside对负荷紧张的小鼠性行为 and 记忆力下降有显著抑制作用^[6], 对脂肪氧合酶使花生四烯酸转变为5-羟基二十烷四烯酸 (5-HETE) 和白介质 (LTB₄) 有选择抑制作用^[7]。

我们对叶中的主要化学成分进行了分离鉴定。得到了5个化合物, 本文报告其中3个化合物的分离鉴定结果。

Lp-I 为白色针晶, 微甜, mp168°C, 经光谱鉴定为甘露醇。Lp-II 为白色无定形粉末, 味苦, 遇FeCl₃试剂呈蓝色, 经多种光谱分析鉴定为acteoside, 化学结构式见图。本品经我所药理研究, 有抗炎、增强机体免疫功能, 增强小鼠记忆力的作用。Lp-III 为白色无定形粉末, 经光谱分析鉴定为一种7醇醚化合物。以上3种化合物均为首次从本品种分得。

1 提取和分离

苦丁茶800g, 用80%乙醇热回流提取3次, 减压浓缩至浸膏状, 先用石油醚处理, 不溶物再用丙酮溶解, 加乙醚沉淀, 沉淀物作聚酰胺柱层析。先用水洗脱, 洗脱液减压回收, 得白色结晶状物16g, 在甲醇-水中重结晶, 得细长针状结晶Lp-I。柱子继续用甲醇-水 (1:1) 洗脱, 减压回收, 得淡黄色粉末60g, 再进行硅胶柱层析, 以氯仿-甲醇不同比例洗脱, 收集相同部分, 再反复通过硅胶柱纯化, 得单一化合物Lp-II 15.2g。石油醚处理部分, 通过硅胶柱层析, 用石油醚洗脱, 得单一化合物Lp-III 0.3g。

2 鉴定

Lp-II: 得率1.9%, 为白色无定形粉末, 味苦。 $[\alpha]_D^{24}$ -80.1° (c, 1.13, MeOH)。FAB-MS m/z: 647 [M+Na]⁺, 631 [M+Li]⁺ 分子式 C₂₀H₃₀O₁₅。UVλ_{max}^{EtOH}nm(logε): 201(4.20), 228 (4.02), 296 (4.13), 315 (4.23)。

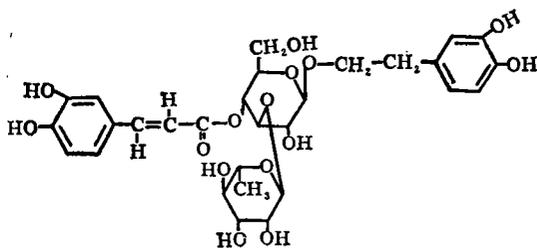


图 Lp-II 的化学结构式

IR_v^{KBr} cm⁻¹: 3400, 1690, 1630, 1600, 1520, 1450, 1380, 1270, 1180, 530。¹HNMR (CD₃-OD): 甙元δ: 2.05 (2H, t, J=7Hz, C₇-H), 3.50 (1H, dd, J=6, 11Hz, C_{8a}-H), 3.80 (1H, dd, J=11Hz, C_{8b}-H), 6.31 (1H, dd, J=8, 2Hz, C₆-H), 6.75 (1H, d, J=7Hz, C₅-H), 6.77 (1H, d, J=2Hz, C₂-H), 葡萄糖基δ: 1.03 (3H, d, J=6Hz, C₆-Me), 5.10 (1H, d, J=1Hz, C₁-H), 咖啡酰基δ: 6.31 (1H, d, J=16Hz, C₈-H), 7.61 (1H, J=16Hz, C₇-H), 6.75 (1H, d, J=8Hz, C₅-H), 6.80 (1H, dd, J=7, 2Hz, C₆-H), 6.93 (1H, d, J=2Hz, C₂-H)。¹³C-NMR (CD₃OD): 甙元δ: 131.3 (C₁), 115.9 (C₂), 144.1 (C₃), 147.2 (C₄), 116.9 (C₅), 121.3 (C₆), 70.7 (C₇), 40.6 (C₈); 葡萄糖基δ: 102.9 (C₁), 75.6 (C₂), 81.6 (C₃), 70.5 (C₄), 76.0 (C₅), 62.4 (C₆); 鼠李糖基δ: 102.5 (C₁), 72.0 (C₂), 72.2 (C₃), 73.7 (C₄), 70.5 (C₅), 18.3 (C₆-Me); 咖啡酰基δ: 121.7 (C₁), 114.8 (C₂), 144.1 (C₃), 147.6 (C₄), 116.9 (C₅), 225.3 (C₆), 147.6 (C₇), 115.8 (C₈), 168.0 (C₉)。以上光谱数据与文献报道的 acteoside 基本一致^[8]。

本品20mg加2mol/L硫酸 (3ml), 回流2h, 加5ml水, 用氯仿洗2次。水层用碳酸钡中和, 过滤, 滤液作纸层析, 采用葡萄糖和鼠李糖作对照, 展开剂正丁醇-冰醋酸-水=4:1:5 (上层), 用苯胺-邻苯二甲酸显色, 出现与二种对照品完全一致的斑点。
(下转第155页)

致谢：本文由王明道审校。

参 考 文 献

- 1 赵一,等. 中医杂志, 1979, 20(11): 58
- 2 叶祖光,等. 中医杂志, 1971, 22(4): 62
- 3 中医研究院中药研究所药理研究室. 新医药杂志, 1979(1): 23
- 4 李锐,等. 中草药, 1981, 12(4): 31
- 5 叶祖光,等. 中医杂志, 1982, 23(4): 65
- 6 叶祖光,等. 寄生虫学与寄生虫病杂志, 1986, 4(4): 260
- 7 Ellis D S, et al. Ann Tro Med & Parasitol, 1985, 79(4): 367
- 8 朱大元,等. 药学报, 1980, 15(8): 509
- 9 Krungkrai S R, et al. Trans R Soc Trop Med Hyg, 1987, 81: 710
- 10 Gu H M, et al. Trans R Soc Trop Med Hyg, 1984, 78(2): 265
- 11 Scheihei L W, et al. Exp Parasitol, 1979, 47(4): 410
- 12 Allison A C, et al. Lanect, 1982, 2: 1431
- 13 Clark I A, et al. Infee & Immu, 1983, 39(1): 1
- 14 Ockenhouse C F et al. J Immunol, 1984, 133(3): 1601
- 15 Wozencraft A O, et al. Infee & Immu, 1984, 43: 664
- 16 Clark I A, et al. Lanect, 1983, 1: 234
- 17 Ager A L, et al. Fed Proc, 1987, 46(4): 1163
- 18 Levander O A, et al. Am J Clin Nutr, 1989, 50: 346
- 19 Gadfrey D G, et al. Exp Parasitol, 1957, 6: 555
- 20 Levander O A, et al. Exp Parasitol, 1990, 70(8): 323
- 21 靳永刚,等. 中国药理学与毒理学杂志, 1989, 3(2): 138
- 22 蔺福宝,等. 中国医学科学院学报, 1989, 11(8): 180
- 23 Gu H M, et al. Biochem Pharmacol, 1983, 32(17): 2463
- 24 Steven R M, et al. Molec & Biochem Parasitol, 1991(49): 181
- 25 Steven R M. Artemisinin-the Role of Hemin in Its Mechanism of Action (mos 12-2) In: X IIIth International Congress for Tropical Medicine and Malaria, Thailand Abstracts, 1992, 1: 86

(1993-08-06收稿)

(上接第160页)

- 7 叶元康. 蚌埠医学院学报, 1990, 15(2): 82
- 8 耿雅江. 医学研究通讯, 1990, 19(7): 5
- 9 陈静波. 中国药理学通报, 1991, 7(2): 88
- 10 Adoga G L, et al. Biochem Biophys Res Commun, 1987, 142: 1046
- 11 食品、药品、化妆品(SP18): 9
- 12 高玉民. 国外医学—中医中药分册, 1993, 15(1): 1
- 13 You W C, et al. J Natl Cancer Inst, 1989, 81(2): 162
- 14 鄯章安. 益寿保健信息, 1989, 6: 25
- 15 纪玉兰. 医学科研通讯, 1987, 16(18): 229
- 16 林毅宏. 福建中医药, 1986, 71(6): 55
- 17 王美玲. 肿瘤, 1990, 9(10): 223
- 18 郭乃榄等. 北京医科大学学报, 1990, 22(2): 152

(1993-06-22收稿)

(上接164页)

从以上理化性质及光谱数据推定Lp-I为acteoside。

致谢：紫外光谱和红外光谱由我所分析

室测定，核磁共振谱由昆明植物研究所代测，质谱由上海医药工业研究院代测。实验材料由云南永善县土特食品厂提供。

参 考 文 献

- 1 Steinegger E, et al. Pharm Acta Helv, 1959, 34: 585
- 2 Karrer w. Konstitution und Vorkommen der Organischen Pflanzenstoff, Birkhauser Verlag 1976. 274
- 3 CA, 1953, 47: 12527
- 4 Kudo K, et al. Plant Med, 1980, 40: 250
- 5 Endo K, et al. Heterocycles, 1982, 19: 261
- 6 Sato T, et al. Yakugaku Zassii, 1985, 105(12): 1131
- 7 Kimura Y, et al. Plant Med, 1987, 53: 148
- 8 Imakura Y, et al. Phytochemistry, 1985, 24: 139

(1992-08-18收稿
1993-01-10修回)