

中华补血草化学成分的研究

山东中医学院中药系(济南 250014) 郭洪祝* 袁久荣

摘要 自白花丹科植物中华补血草 *Limonium sinense* (Girald) Kuntze 的地上部分首次分得4种结晶, 经理化常数测定和波谱分析, 分别鉴定 I 为杨梅树皮素-3-O- β -D-葡萄糖甙, II 为杨梅树皮素-3-O- α -L-鼠李糖甙, III 为槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖甙, IV 为槲皮素。

关键词 中华补血草 杨梅树皮素-3-O- β -D-葡萄糖甙 杨梅树皮素-3-O- α -L-鼠李糖甙 槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖甙

中华补血草 *Limonium sinense* (Girald) Kuntze 系白花丹科补血草属植物, 又名补血草、盐云草等主产于山东、福建、广东及沿海岛屿, 根或全草入药, 具祛风、清热、止血、散瘀, 调经等功效^[1~3], 其化学成分未见有报道, 为此对其地上部分的化学成分进行了研究, 由乙酸乙酯部分共分得4种化合物, 经理化常数测定, 波谱分析及与有关图谱的对照, 分别鉴定为杨梅树皮素-3-O- β -D-葡萄糖甙(I), 杨梅树皮素-3-O- α -L-鼠李糖甙(II), 槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖甙(III)和槲皮素(IV)。这4种化合物系首次由该植物中分得, I~IV的化学结构式见图。

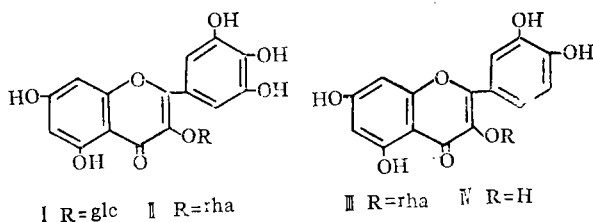


图 化合物 I ~ IV 的化学结构式

文献报道杨梅树皮素-3-O- α -L-鼠李糖甙具有升高血压, 兴奋心脏及抗炎利胆的作用, 槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖甙(槲皮甙)具有抗病毒、抗炎和利尿的作用^[4], 槲皮素亦具有降低血压, 增加冠脉流量、抗自由基抗氧化作用, 此外还具有抗癌作用^[5]。因此上述成分可能是中华补血草祛风, 清热、散瘀的有效成分。

1 仪器和试剂

X₄型显微熔点测定仪(未校正); 紫外光谱仪日本岛津UV-3000型; 红外光谱仪日本岛津IR-435型(KBr压片); 质谱仪FAB-HS型(FAB); 核磁共振谱仪Varian XR300型和JNM-GX400型(DMSO-d₆为溶剂, TMS为内标)。柱层析用聚酰胺为上海警备区后勤部综合厂生产; 薄层层析用硅胶为青岛海洋化工厂生产。展开剂: a) 氯仿-甲醇-水(62:35:10下层, 含10%HOAC); b) 乙酸乙酯-氯仿-甲醇-甲酸-水(5:5:3:1:1)。

中华补血草采集于山东东营市东城。

2 提取和分离

中华补血草地上部分2.5kg, 粉碎后用工业乙醇回流提取, 减压浓缩得浸膏, 加入2倍量水冷藏过夜, 滤过, 滤液分别以石油醚(bp60~90℃)、氯仿、乙酸乙酯、正丁醇萃取, 取乙酸乙酯部分经聚酰胺柱层析, 以不同浓度的乙醇洗脱, 得粗晶A、B。取晶A分别进行硅胶干柱层析用系统a)洗脱; 硅胶制备薄层, 用系统b)展开, 经稀乙醇反复重结晶, 得晶I、II、III; 晶B经用甲醇反复重结晶得晶IV。

3 鉴定

晶I: 黄色针状簇晶(含水乙醇), mp191~193℃, HCl-Mg粉反应阳性, M-

*Address: Gao Hongzhu, Department of Chinese Materia Medica, Shandong College of Traditional Chinese Medicine, Jinan

olish反应阳性。酸水解TLC检出D-葡萄糖。UV谱数据见表2, 示为黄酮甙类, 有3,3', 4'-三OH或3, 3', 4', 5'-四OH存在, 7-OH游离^[6, 7]; FAB-MS m/z: 481 [M+1]⁺和319[甙元+1]⁺, 示分子中含有一个葡萄糖基。¹HNMR (300MHz, DM-SO-d₆) δppm: 7.20(2H, s, C₂-H和C₈-H), 表明B环为3', 4', 5'-三OH取代; 6.20 (1H, s, C₆-H)和6.48(1H, s, C₈-H) 示A环为5,7-二OH取代; 5.34 (1H, d, J = 8.12糖基质子C₁"-H), 结合¹³C-NMR数据 (表2), 推断成甙位置在3位上, 葡萄糖基为β型, 与文献^[8]比较, 鉴定晶 I 为5, 7, ', 4', 5'-五OH-3-O-β-D-黄酮醇葡萄糖甙 (杨梅树皮素-3-O-β-D-葡萄糖甙)。

晶 II: 黄白色片状结晶(含水乙醇), mp 182~185℃, HCl-Mg粉反应 阳性, Molish反应阳性, UV谱数据见表2, 示为黄酮醇甙, 有游离的7-OH及3, 3', 4'-三OH或3, 3', 4', 5'-四OH存在。FAB-MS m/z: 465

表1 4个化合物的¹³CNMR数据 (δ, ppm)

碳 位	I	II	III	IV
2	156.0	156.2	157.1	146.6
3	133.6	134.1	134.2	135.6
4	177.2	177.6	177.5	175.6
5	161.0	161.1	161.1	156.0
6	98.5	98.6	98.5	98.0
7	163.8	163.9	163.8	163.6
8	93.2	93.4	93.5	93.3
9	160.7	157.3	156.2	160.5
10	103.7	104.0	104.4	102.9
1'	119.8	119.5	121.0	121.8
2'	108.4	107.8	115.3	114.9
3'	145.1	145.6	144.9	144.8
4'	136.4	136.3	148.1	147.4
5'	145.1	145.6	115.5	115.5
6'	108.4	107.8	120.6	119.9
1"	101.9	101.8	101.7	
2"	71.1	70.3	70.5	
3"	73.2	70.5	70.2	
4"	67.9	71.2	71.1	
5"	75.8	69.9	69.8	
6"	60.0	17.6	17.5	

表2 4个化合物的紫外光谱数据 (λ, nm)

溶 剂	I	II	III	IV
MeOH	260, 298sh, 366	258, 304sh, 364	256, 264sh, 296sh, 350	256, 298sh, 374
NaOMe	270, 392	258, 294sh, 390sh	272, 326sh, 394	244sh, 333
AlCl ₃	274, 314sh, 442	274, 314, 434	275, 306sh, 330, 432	272, 334, 456
AlCl ₃ + HCl	274, 310, 362sh, 410	274, 310, 364sh, 404	272, 302sh, 356, 398	267, 301sh, 360, 426
NaOAc	274, 320, 280	272, 318sh, 378	274, 316sh, 368	274, 322, 387
NaOAc + H ₃ BO ₃	259, 302, 384sh, 386	260, 304sh, 374	262, 306sh, 388	262, 306sh, 388

[M+1]⁺和319[甙元+1]⁺与化合物 I 相比, 甙元相同, 但分子量少16, 提示分子中可能存在有鼠李糖基。¹HNMR (300MHz, DMSO-d₆) δppm: 6.87 (2H, s C₂-H和C₈-H), 6.39 (1H, s, C₆-H), 6.19 (1H, s, C₈-H) 表明B环为3', 4', 5'-三OH取代, A环为5,7-二OH取代: 5.18 (1H, d, J = 1.6Hz, 糖基质子C₁"-H), 0.02 (3H, J = 6.0Hz, 糖基 C₅-CH₃), 证实为鼠李糖基。结合¹³C-NMR数据及与文献^[7, 9]对照, 鉴定晶 II 为5, 7, 3', 4', 5'-五OH-3-O-α-L-鼠李糖黄酮醇甙(杨梅树皮素3-O-α-L-鼠李糖甙)。

晶 III: 橙红色颗粒状结晶(含水乙醇), mp 170~172℃, HCl-Mg粉反应阳性, Molish反

应阳性, UV谱见表2。FAB-MS m/z : 449 $[M+1]^+$ 和303 $[\text{甙元}+1]^+$ 示分子中可能含有一个鼠李糖基, $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6) δ ppm: 12.7 (1H, s, C₅-OH), 10.9 (1H, s, C₇-OH), 9.7 (1H, s, C_{4'}-OH), 9.4 (1H, s, C_{3'}-OH); 7.30 (1H, s, C_{2'}-H, 7.25 (1H, d, J=8.55Hz, C_{6'}-H), 6.86 (1H, d, J=8.12 Hz, C_{5'}-H), 6.40 (1H, s, C₈-H), 6.21 (1H, s, C₆-H), 5.25 (1H, s, 糖基C_{1''}-H), 0.80 (3H, d, J=5.98Hz, 糖基C₆-CH₃), 结合 $^{13}\text{C-NMR}$ 数据(见表1)与文献[7, 9]对照, 鉴定为5, 7, 3', 4'-四OH-3-O- α -L-鼠李糖黄酮醇甙(槲皮素-3-O- α -L-鼠李糖甙)。

晶Ⅳ: 黄色针晶(甲醇), mp>300℃, HCl-Mg粉反应阳性, Molish反应阴性。经UV谱, IR谱, $^1\text{H-NMR}$ 及 $^{13}\text{C-NMR}$ 谱与槲皮素标准品图谱对照, 基本一致。因此, 晶Ⅳ鉴定为5, 7, 3', 4'-四OH黄酮醇(槲皮素)。

致谢: 北京医科大学天然药物及仿生药物国家重点实验室代测 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 及FAB-MS, 军事医学科学院仪器测试中心代测部分 $^1\text{H-NMR}$, 本院仪器分析室代测UV谱和IR谱; 药用植物教研室李建秀教授鉴定原植物; 马天波副教授提供槲皮素标准品。

参 考 文 献

- 1 中国科学院中国植物志编委会. 中国植物志. 60卷. 第一分册. 北京: 科学出版社, 1987. 32
- 2 江苏植物研究所, 等. 新华本草纲要. 第二册. 上海: 上海科技出版社, 1951. 377
- 3 《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, 1975. 399
- 4 国家医药管理局中草药情报中心站. 植物药有效成分手册. 北京: 人民卫生出版社, 1986. 751, 752, 876
- 5 刘诗平, 等. 中草药. 1991. 22(4): 182
- 6 中国科学院上海药物研究所植物化学研究所. 黄酮体化合物鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1981. 402
- 7 Harborne J B, et al. The Flavonoids: Advances in Research. New York: Chapman and Hall. 1982. 93, 104
- 8 张会昌, 等. 植物学报, 1989, 31(3): 205
- 9 龚运淮. 天然有机化合物的 ^{13}C 核磁共振化学位移. 昆明: 云南科技出版社, 1986. 167, 398, 401

(1993-08-29收稿)

中 药 色 彩 之 奥 妙

浙江省龙泉市卫生防疫站(323700) 郭振东

色彩可辨识中药的质量, 例如黄连, 除了根条粗壮, 质地坚实, 味道大苦等特点是鉴别优质黄连的依据外, 而黄连折断面呈现出来的色彩越黄, 则黄连的质量越高, 故也是确定黄连优劣的一个依据。

以色彩辨别中药属于传统的方法, 如红花泡水后, 水就成了金黄色; 苏木投入热水中, 水就成为桃红色; 血竭熔化后, 色彩鲜红如血而透明; 选择上等玄参时, 就应注意观察它的肉质是否乌, 等等。

色彩也是中药命名的根据之一, 例如: 象红色的红花、赤芍、紫丹参, 黄色的黄连、黄芩、黄柏皮; 青色的青蒿、青黛、青皮; 白色的白芷、白芨、白芥; 黑色的黑丑、黑枣、黑豆等。

色彩还能帮助了解某些中药的归经, 按照中医的理论, 青色归入肝脏, 赤色归入心经, 白色归入肺经, 黄色归入脾经, 黑色归入肾经。当然, 中药的

归经并非完全受色彩的支配, 它还要受药材本身的性味、功能等方面的影响。

某些中药虽然为同一品种, 但由于色彩不同, 其功能与使用上也有所差异。何首乌有赤、白2种色彩之分, 传统认为赤首乌属雄性入血分补血; 而白首乌则属雌性入气分补气。又如白芍养血敛阴, 柔肝止痛; 而赤芍擅长清热凉血、活血祛瘀。

色彩是中药炮制加工的重要依据, 如不加辅料的精炒法, 分为炒黄、炒焦、炒炭3种要求。炮制药材, 如不按照达到色彩的要求, 药材就会降低药性, 甚至丧失药性。

此外, 色彩在中成药制剂上也有一些趣闻, 如制作糖衣片, 用来补血的如当归丸, 多选用红色; 穿心莲片多选用浅绿色, 以示区别。

(1993-05-19收稿)

ABSTRACTS OF ORIGINAL ARTICLES

Chemical Studies on Peptide-Polysaccharides of Lingzhi (*Ganoderma lucidum*)

He Yunqing, Li Rongzhi, Cai Tingwei, et al

Two glycan peptides, GLSP₁ and GLSP₂, were obtained from the hot-water extract of the fruit-body of *Ganoderma lucidum*. Gel chromatography and HPLC showed that they are both homogeneous polysaccharides, with molecular weights of 12800 and 14100 respectively. Through the procedures of total acidic hydrolysis, periodate oxidation, Smith degradation, and spectral determination, GLSP₁ proved to be a glycan peptide with β -(1 $\rightarrow$ 3) (1 $\rightarrow$ 6) and (1 $\rightarrow$ 4) linkage, 26.6% of which is peptide; while GLSP₂ proved to be a glycan peptide with β -(1 $\rightarrow$ 6) and (1 $\rightarrow$ 4) linkage, and the sugar residue ratio in these two bonds is 1:1. The chain of GLSP₂ has branches, and peptide takes 12.3% of it. Basic β -elimination reaction indicated that the sugar residues in the two glycan peptides are linked with O-bond to serine and threonine on the peptide chain.

(Original article on page 395)

Studies on the Chemical Constituents of Chinese Sealavender (*Limonium sinense*)

Guo Hongzhu, Yuan Jiurong

Four known flavonoids were isolated from the aerial part of *Limonium sinense* (Girald) -Kuntze. On the basis of UV, ¹HNMR, ¹³CNMR and FAB-MS spectroscopic analysis, they were identified as myricetin-3-O- β -D-glucoside (I), myricetin-3-O- α -L-rhamnoside (II), quercetin-3-O- α -L-rhamnoside (III) and quercetin (IV). This seemed to be the first report describing their isolation from *L. sinense*.

(Original article on page 398)

Studies on the Release Rates of Xinluning Tablet in Vitro

Chen Xingcan, Yu Xishui, et al

The main active component of Xinluning tablet, an antiarrhythmic preparation, are matrine, oxymatrine, sophoranol, anagyine, baptifoline etc. In this study, total alkaloids in the tablet were determined by acid complexing, and their release rate from the tablet determined in artificial gastric juice.

(Original article on page 405)

Determination of Paeoniflorin in "Moluo Granules" by Reversed Phase HPLC

Li Yang

Paeoniflorin in Chinese traditional patent medicine "Moluo granules" was determined by reversed phase HPLC. Optimum separation was achieved by employing C₁₈ column as the stationary phase, MeOH-(CH₃)₂CHOH-36% HOAc-H₂O (25:2:2:71) as the mobile phase. The average recovery is 99.06%, and the coefficient of variation is 1.04%. The extraction is simple, the analytical method is rapid and accurate with good reproducibility.

(Original article on page 407)