

水杨梅化学成分的研究

中国科学院上海药物研究所(200031) 何直昇* 方世跃 胥传凤

摘要 从水杨梅根中分得8个成分,经光谱和化学方法鉴定为:quinovic acid (I), 3-oxo-urs-12-ene-27, 28-dioic acid (II), quinovic acid-3 β -O- β -D-glucopyranoside (III), quinovic acid-3 β -O- α -L-rhamnopyranoside (IV), noreugenin (V), 7-O- β -D-glucosyl-noreugenin (VI), 东莨菪内酯(VII), 胡萝卜甙(VIII)。其中II, III, IV为从该属植物中首次分得。

关键词 水杨梅 三萜皂甙 三萜酸 色酮

水杨梅 *Adina rubella* Hance 是茜草科水团花属植物,其茎,叶,花,果,根均可入药。具抗菌,治牙痛,湿疹,外伤出血等功效^[1],但化学成份未见报道。我们对该植物的根进行了比较详细的研究。本文先报道其中8个化合物的提取分离和结构鉴定。

化合物 I: 其波谱具明显的乌索烷类型三萜酸特征,表现在: IR 显示 2500 ~ 3100 cm^{-1} 强宽峰, 1680 cm^{-1} 附近有 2 个强的羰基吸收,提示存在羧基。在 1408, 1382, 1359, 1329, 1282, 1255 cm^{-1} 有 6 个吸收峰。EIMS 显示分子离子峰为 486, 并存在 Δ^{12} -五环三萜的特征峰 m/z 207, 208。¹H NMR 可见 δ 6.0 一宽的 11 位烯质子单峰; δ 3.26 dd 峰, $J = 10.2 \text{ Hz}$, 表明 3 位羟基为 β 构型。 δ 2.79 d 峰, 为 18 位质子, $J = 11.2 \text{ Hz}$, 表明 19 位甲基为 β 构型。此外, 在 δ 1.20, 0.78 有 2 个双峰甲基, 1.18, 1.03, 0.98, 0.89 为 4 个单峰甲基。¹³C NMR 显示 2 个羧基, 分别在 δ 179.9 和 177.8, 2 个烯碳分别在 δ 128.8 和 133.9, 3 位碳为 δ 77.8; 吡啶-醋酐乙酰化, 产物熔点与文献^[2]一致, 光谱数据与文献^[3]也一致, 化合物 I 应为 quinovic acid。

化合物 II: IR, EIMS, NMR 均显示乌索酸类型化合物的特征吸收, 与化合物 I 比较, 仅是¹H NMR 上无 3 位质子信号, 质谱 Δ^{12} 特征碎片 (m/z : 205, 206) 表明 A 环失去 2 个质子, ¹³C NMR 上多一羰基信号在 δ 216.1, 其数据与文献^[4]比较, 确定化合物 II 应为 3-oxo-urs-12-ene-27, 28-dioic acid。

化合物 III: IR, NMR 均显示乌索酸类型化合物的特征。IR 在 1010 ~ 1170 cm^{-1} 附近有强且宽的糖特征吸收峰。¹H NMR 显示糖端基质子在 δ 4.13 (d, $J = 7.8 \text{ Hz}$), 表明糖端基质子与 α 位质子处于反式, 为 β 甙键构型。由¹³C NMR 化学位移值推知糖为 β -D-吡喃葡萄糖。酸水解后, 糖与标准品葡萄糖对照得以证实。其甙元经薄层层析和 IR 与化合物 I 对照, 证实为 quinovic acid。另从¹³C NMR 可知, C₃ 甙化位移为 12.8 ppm。糖端基碳 δ 值为 106.5, 由此可见, 葡萄糖以 C_{1'} 连结在甙元 C₃ 的 β 氧原子上, 其数据与文献^[5]一致, 证实化合物 III 为 quinovic acid-3 β -O- β -D-glucopyranoside。

化合物 IV: FABMS 显示 655 ($M + \text{Na}$) 和 633 ($M + 1$), IR, ¹H NMR 均有乌索酸及糖的特征吸收。酸水解后, 甙元经薄层层析及 IR 证明为化合物 I。糖与标准品对照证明为 L-鼠李糖。¹H NMR 上, 鼠李糖甲基在 δ 1.65 (d, $J = 5.1 \text{ Hz}$), 端基质子在 δ 5.15, 呈宽单峰。¹³C NMR 糖部分数据亦与 α -L-吡喃鼠李糖吻合, C₃ 产生甙化位移 $\Delta\delta = 10.2 \text{ ppm}$, 表明糖连结在甙元 C₃ 的氧原子上。其数据与文献^[6]一致, 证实该化合物为 quinovic acid-3 β -O- α

*Address: He Zhisheng, Shanghai Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Sciences, Shanghai

-L-rhamnopyranoside.

此外还分得noreugenin (V) [7], 7-O-β-D-glucosyl-noreugenin (VI) [7], 东莨菪内酯 (VII) [8]和胡萝卜甙 (VIII), V, VI, VII数据与文献一致。VIII通过IR及薄层层析与标准品对照得以证实。

1 仪器

Buchi-510熔点测定仪 (温度计未校正), Jacso, Dip-181旋光测定仪, Perkin Elmer 599B型红 外 光 谱 仪, BruckerA M-400, AM-300型核磁 共 振 仪, MAT 711型质谱仪。

2. 提取和分离

水杨梅根 (购自上海市药材公司, 由本室黄秀兰副教授鉴定) 5kg, 用95%的乙醇渗漉, 合并渗漉液, 减压浓缩至小体积, 依次用石油醚, 乙醚, 乙酸乙酯, 正丁醇分配得5个部位。乙醚部位 (107g), 进行硅胶 (200~300目) 柱层析, 用氯仿-甲醇梯度洗脱 (氯仿, 19 : 1, 14 : 1, 9 : 1, 4 : 1, 1 : 1, 甲醇) 得 I (19 : 1), II (氯仿), III (4 : 1), V (氯仿), VII (9 : 1)。另一些流份 (14 : 1) 反复硅胶低 压 层 析 得 IV。乙酸乙酯 部 位 (143.5g) 用硅胶 (200~300目) 柱层析, 洗脱液同上, 得 VI (4 : 1), VII (14 : 1)。

3 鉴定

化合物 I: 无色菱晶 (乙醇), mp291~292℃, 分子式C₃₀H₄₈O₅, IR_{v_{max}^{KBr}cm⁻¹: 3600, 3560, 3420, 3040, 2980, 2920, 2860, 2640, 1692, 1680, 1640, 1450, 1408, 1382, 1371, 1359, 1329, 1290, 1282, 1255。EIMS (m/z): 486 (M⁺), 468, 441, 425, 314, 301, 287, 277, 260, 233, 215, 208, 207, 190 (基峰), 175, 161, 147, 135, 119。¹HNMR (C₅-D₅N) δ ppm : 6.00 (1H, brs), 3.26 (1H, dd, 10.2Hz, 2.6), 2.79 (1H, d, 11.2), 1.20 (3H, d, 5.7), 1.18 (3H, s), 1.03 (3H, s), 0.98 (3H, s), 0.89 (3H, s), 0.78 (3H, d, 6.0)。¹³CNMR见表。}

化合物 II: 无色菱晶 (乙醇), mp286~287℃, 分子式: C₃₀H₄₄O₅。IR_{v_{max}^{KBr}cm⁻¹ :}

表 化合物 I, II, III, IV的¹³CNMR数据

C位	I	II	III	IV	DEPT
1	39.1	39.8	40.0	38.9	CH ₂
2	26.2	34.2	26.4	25.6	CH ₂
3	77.8	216.1*	90.6	88.0	CH
4	39.1	47.0	40.6	38.6	C
5	55.5	54.9	56.8	55.8	CH
6	18.8	20.0	19.1	18.3	CH ₂
7	36.4	36.8	37.8	37.3	CH ₂
8	39.1	39.8	40.6	39.8	C
9	47.1	46.3	47.9	46.9	CH
10	37.1	36.8	37.5	36.9	C
11	23.2	23.5	23.9	23.1	CH ₂
12	128.8	128.6	130.4	128.7	CH
13	133.9	134.2	133.7	133.9	C
14	56.4	56.6	57.27	56.6	C
15	27.6	26.3	26.4	26.2	CH ₃
16	25.3	26.9	26.4	25.3	CH ₂
17	48.5	48.7	49.0	48.5	C
18	54.7	54.9	55.4	54.7	CH
19	37.5	37.6	40.0	37.5	CH
20	39.2	39.3	38.3	39.2	CH
21	30.4	30.6	31.2	30.4	CH ₂
22	36.9	36.8	37.5	36.7	CH ₃
23	28.4	26.9	19.1	27.8	CH ₃
24	16.5	21.4	28.5	16.6	CH ₃
25	16.5	16.1	17.1	16.3	CH ₃
26	18.1	18.2	18.1	18.5	CH ₃
27	177.8	177.7	179.0	177.8	C
28	179.9	179.9	181.6	180.0	C
29	18.8	18.6	17.1	18.6	CH ₃
30	21.2	21.4	21.6	21.2	CH ₃
1			106.5	104.1	CH
2			75.5	72.7	CH
3			78.1	72.2	CH
4			71.5	73.9	CH
5			77.4	69.6	CH
6			62.8	CH ₂ 18.1	CH ₃
溶剂 C ₆ D ₆ N C ₆ D ₅ N CD ₃ OD C ₅ D ₅ N					

*为季碳

• 286 •

3400, 3045, 2980, 2940, 2920 (br), 2860, 2800, 2630, 1705, 1682, 1625, 1455, 1400, 1385, 1370, 1360, 1310, 1280, 1255, 1230, 1200。EIMS m/z : 484 (M^+), 466, 440, 425, 379, 278, 260, 233, 206 (基峰), 205。 $^1\text{H NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) ppm: 6.00 (1H, br), 1.15 (3H, d, 5.9), 1.10 (3H, s), 0.97 (3H, s), 0.89 (3H, s), 0.86 (3H, s), 0.80 (3H, d, 5.9)。 $^{13}\text{C NMR}$ 见表。

化合物Ⅲ: 白色粉末, mp 263~264℃, 分子式: $\text{C}_{38}\text{H}_{55}\text{O}_{10}$ 。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3400 (br), 2940, 2870, 2630, 1705, 1690, 1635, 1450, 1380, 1370, 1350, 1328, 1290, 1250, 1230, 1200~1030 (br)。FABMS: 671 ($M+\text{Na}$), 649 ($M+1$)。 $^1\text{H NMR}$ (CD_3OD) ppm: 5.45 (1H, m), 4.13 (1H, d, 7.8), 3.67 (1H, dd, 1.9, 12.3), 3.48 (1H, dd, 5.2, 11.9), 3.10 (4H, overlape), 0.89 (3H, s), 0.82 (3H, s), 0.72 (9H, s), 0.66 (3H, s)。 $^{13}\text{C NMR}$ 见表。

化合物Ⅳ: 白色粉末 (含水甲醇), mp 260~263℃, 分子式 $\text{C}_{38}\text{H}_{56}\text{O}_9$, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3420 (br), 2960, 2920, 2860, 1690, 1685, 1650, 1635, 1455, 1420, 1385, 1370, 1360, 1200~1030 (br)。FABMS: 655 ($M+\text{Na}$), 633 ($M+1$), 588。 $^1\text{H NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) ppm: 6.00 (1H, m), 5.15 (1H, s), 4.48 (1H, s), 4.42 (2H, m), 4.27 (2H, m), 2.98 (1H, dd, 11.7, 1.3), 2.79 (1H, d, 11.4), 1.65 (3H, d, 5.1), 1.21 (3H, d, 6.0), 1.12 (3H, s), 0.85 (3H, s), 0.80 (3H, d, 6.4), 0.71 (6H, s)。 $^{13}\text{C NMR}$ 见表。

化合物Ⅴ: 淡黄针晶 (乙醇), mp 273~274℃, 分子式: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$, IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3200~2400 (br), 1650, 1615, 1560, 1500。UV (λ_{max} , nm): 228, 248, 256, 293, 310 (sh)。EIMS: 192 (M^+), 164, 163, 152, 136, 135, 124。 $^1\text{H NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) ppm: 6.96 (1H, d, 1.6), 6.56 (1H, d, 2.2), 6.04 (1H, s), 2.03 (3H, s)。

化合物Ⅵ: 白色菱晶 (乙醇), mp: 239~240℃。分子式: $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_9$ 。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3340, 1670, 1620, 1585, 1510, 1140~1000 (br)。UV (λ_{max} , nm): 228, 240, 249, 256, 285, 316。EIMS (m/z): 354 (M^+), 193, 192, 164, 163, 152, 136, 124。 $^1\text{H NMR}$ ($\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$) ppm: 6.86 (1H, d, 1.6), 6.81 (1H, d, 1.6), 6.08 (1H, s), 5.77 (1H, d, 7.7), 4.55 (1H, d, 11.9), 4.40~4.32 (4H, overlape), 4.20 (1H, m), 2.02 (3H, s)。

化合物Ⅰ的乙酰化: 化合物Ⅰ (5mg) 用吡啶-乙醇乙酰化, 其产物为无色结晶。mp: 276~277℃。

化合物Ⅲ, Ⅳ的水解: Ⅲ, Ⅳ各10mg分别加入5ml无水乙醇和10% H_2SO_4 (5ml), 回流, 减压抽去乙醇, 加水稀释得白色沉淀。以水洗净, 乙醇重结晶, 熔点, 红外, 薄层层析表明两者甙元均为化合物Ⅰ。分别合并水液, 加 BaCO_3 中和, 离心沉降, 取上面清液浓缩后纸层析, 以BAW, PhOH 2种溶剂系统在新华一号滤纸上展开, 与标准品

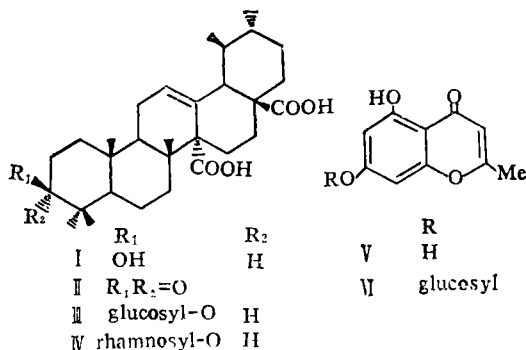


图 化合物Ⅰ~Ⅵ的化学结构式

(下转第301页)

醚20ml,放置24h,加乙醚适量置水浴上加热回流提取4h至生物碱提尽。把提液移至分液漏斗中,容器用少量乙醚洗涤。洗液并入分液漏斗中,加盐酸液(0.5mol/L)振摇提取5次(20、10、10、10、10ml),合并酸液,滤过。滤液加氢氧化钠试液使呈碱性,加氯化钠饱和,用乙醚振摇提取5次(20、10、10、10、10ml),合并乙醚液,用氯化钠饱和溶液洗涤3次,每次5ml,合并洗液,再用乙醚10ml振摇提取,合并前后2次乙醚液(中国药典,1990.289)。乙醚液中加盐酸液(0.5mol/L)30ml振摇提取,静置使分层,分取酸液,乙醚液再用水提3次每次5ml,合并酸液与水液,置水浴上加热,除去微量乙醚,放冷,以氢氧化钠调pH6~7,移至100ml量瓶中加水至刻度,即得样品溶液。

2.5 样品溶液的测定:取样品液1ml加茚三酮试液1ml,水浴加热10min,迅即放冷,移入10ml量瓶中加水至刻度,测定图谱,波长526.8nm处的振幅值为0.213,代入回归方程得出浓度为6.3($\mu\text{g}/\text{ml}$),麻黄粗粉中所含麻黄碱量为3.15mg/g(0.315%)。

2.6 回收率试验:取麻黄粗粉2.00g加入定量的盐酸麻黄碱标准品,依2.4、2.5项下操作。结果回收率为 $\bar{x}$ 98.75%,RSD为0.16%。

3 讨论

3.1 实验证明盐酸麻黄碱的浓度在4~24 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 间与一阶导数光谱($\Delta\lambda=20\text{nm}$, $\lambda_{\text{max}}=526.8\text{nm}$)的振幅值呈良好的线性($r=0.9999$),方法稳定性考查也较理想(回收率 $\bar{x}=98.75\%$, RSD=0.16%, $n=6$)。

3.2 本实验麻黄碱的提取分离方法基本上是依照中国药典1990版麻黄项下含量测定条目中的过程进行的,加之所用仪器、试剂都较为普通,故本实验有实际意义。

(1994-12-06收稿)

(上接第287页)

对照,苯胺邻苯二甲酸盐显色。Ⅲ,Ⅳ上的糖分别为D-葡萄糖和L-鼠李糖。化合物I~V的化学结构式见图。

参 考 文 献

- 1 江苏新医学院.中药大辞典.上海:上海人民出版社,1977.530、546
- 2 John S G. Encyclopaedia of the Terpenoids. Great Britain: John Wiley & Sons Ltd
- 3 Miana G A, et al. Phytochem, 1987, 26: 225
- 4 Hui W H, et al. Phytochem, 1976, 15: 985
- 5 Aquino R, et al. Phytochem, 1988, 27: 2927
- 6 Raffauf R F, et al. Lloydia, 1978, 41 (5): 432
- 7 Brown R T, et al. J Chem Soc, Perkin Trans 1, 1975(18): 1776
- 8 Herath W H, et al. Phytochem, 1978, 17: 1097

(1993-12-26收稿)

ABSTRACTS OF ORIGINAL ARTICLES

Studies on the Antifertility Chemical Constituents of Balsampear (*Momordica charantia*)

Chang Fenggang , Li Jianmei

A protein was isolated by DEAE-cellulose Chromatography and ultracentrifuge from the fruits of *Momordica charantia* L., and identified by chemical and polyacrylamide gel electrophoresis methods. The molecular weight was 34 000; isoelectric point pH 8.4, N-terminal amino acid was leucine. It was composed of 17 kinds of amino acids. The protein has been shown to have antifertility action in male rats.

(Original article on Page 281)

Studies on the Chemical Constituents from the Root of Thistleleaf Adina (*Adina rubella*)

He Zhisheng, Fang Shiyue, Xu Chuanfeng

Eight compounds were isolated from the roots of *Adina rubella* Hance. They were identified as quinovic acid(I), 3-oxo-urs-12-ene-27, 28-dioic acid (II), quinovic acid-3 β -O- β -D-glucopyranoside(III), quinovic acid-3 β -O- α -L-rhamnopyranoside(IV), noreugenin (V), 7-O- β -D-glucosyl-noreugenin(VI), scopoletin(VII), daucosterol(VIII), by means of spectral analysis and reactions, II, III and IV are isolated from the genus *adina* for the first time.

(Original article on page 285)

Chemical Constituents of Traditional Chinese Drug Shunk Bugbane (*Cimicifuga foetida*)

Li Congjun, Chen Dihua, Xiao Peigen

Ten constituents have been isolated from the rhizomes of *Cimicifuga foetida* L.. Based on spectral evidence and by direct comparison with authentic samples, they were identified as isoferulic acid(I), 3-acetylcaffeic acid(II), caffeic ester glucoside(III), cimifugin(IV), cimifugin glucoside(V), 6-isoinosine(VI), cimidahurine(VII), cimidahurinine(VIII), D-glucose (IX) and sucrose(X).

(Original article on page 288)

Determination of the Trace Elements Ox-gallstong from Three Sources with EDAX

Ye Yucong, Chen Qinge

Nine samples of OX-gallstong have been studied by scanning electron microscope and energy dispersive X-ray spectrometer. The determinative results indicated that calculus of *Bos taurus domesticus* Gmelin contained ten trace elements (Na, K, Ca, Mg, Zn, Fe, Cu, P, Cl, S), calculus of *B. grunniens* L. contained eight trace elements (Na, K, Ca, Fe, Cu,