

引种的巴西甘薯叶化学成分研究

南京药物研究所(210009) 向仁德* 丁健辛** 韩英 苏淮**

摘要 从引种的巴西甘薯 *Ipomoea batatas* Lam. 叶中分到8个化合物和1个氨基酸混合物, 其中7个经光谱分析和化学反应等方法分别鉴别为: 槲皮甙(quercetin-3-glucoside, I)、山柰素-4',7-二甲醚(kaempferol-4',7-dimethyl ether, II)、商陆黄素(ombuin, III)、槲皮素(IV)、槲皮素-3',4',7-三甲醚(quercetin-3',4',7-trimethyl ether V)、 β -谷甾醇(VI)和蔗糖(VII)。上述成分均首次从该植物中分得。

关键词 甘薯叶 黄酮化合物

巴西甘薯 *Ipomoea batatas* Lam. 叶具有很好的医疗和营养保健价值。以叶作成片剂口服, 可治疗多种原因引起的出血症, 并有提高免疫功能和抑制癌细胞作用。其开发应用前景广阔。

有关巴西甘薯叶化学成分的研究, 文献报道极少。我们从甘薯叶的乙醇提取物中, 用柱层析和加压柱层析的方法, 共分得8个化合物, 其中7个经光谱分析及化学反应等方法鉴定为: 槲皮甙(quercetin-3-glucoside, I), 山柰素-4',7-二甲醚(kaempferol-4',7-dimethyl ether, II), 商陆黄素(ombuin, III), 槲皮素(IV), 槲皮素-3',4',7-三甲醚(quercetin-3',4',7-trimethyl ether, V), β -谷甾醇, (VI) 与蔗糖(VII)。此外, 还分得了由天冬氨酸, 苏氨酸等多种氨基酸组成的混合氨基酸(VIII)。上述化合物均首次从该植物中分离得到。另一成分(IX)因得量甚少, 有待进一步分离和鉴定。

化合物 I: 黄色粉末状结晶, mp 229~231°C。UV 光谱(MeOH) 在 270 和 355 处显示黄酮化合物的特征吸收峰。盐酸-镁粉反应, 三氯化铁反应和 α -萘酚反应均呈阳性。氯氧化锆-枸橼酸反应呈阴性, 表明 3 位无游离基。IR 光谱表明有羟基(3350 cm⁻¹)、苯环(1600, 1550, 1490 cm⁻¹)。¹H NMR 光谱 δ : 9.55 (1H, s), 10.01 (1H, s), 10.07 (1H, s), 12.56 (1H, s), 4 个质子信号经重水交换后消失, 提示分子结构中可能有 4 个羟基。质谱仅得一个甙元的分子离子峰 m/z 302 [M]⁺, 但 ¹H NMR 谱中 δ 3.35~5.70 间的质子信号明显增多, 故推测该化合物可能是黄酮甙。为此, 采用双向高效薄层色谱法^[1]进行部分水解和完全水解反应, 用各种标准糖作对照。结果表明, 该化合物分子结构中有 1 分子葡萄糖存在。根据上述分析和氯氧化锆-枸橼酸反应呈阴性的结果表明葡萄糖系连接在 3 位上。有关羟基的定位是加位移试剂进行的。加三氯化铝, 带 I 向长波移动 21 nm, 表明 B 环上有 3',4' 邻位二羟基存在。甙元部分的确证是将样品进行水解反应, 经提取, 纯化, 干燥后得黄色针状结晶, mp 314~316°C。UV 光谱与 IR 光谱与文献^[2]报道的槲皮素一致, 至此, 鉴定化合物 I 为槲皮素-3-葡萄糖甙^[3]。

化合物 II: 黄色针状结晶。mp 179~181°C, 三氯化铁反应和盐酸-镁粉反应均呈阳性。UV 光谱(MeOH), 主要出现 2 个黄酮化合物的特征吸收峰。氯氧化锆-枸橼酸反应呈阳性, 表明有 3 位羟基存在。加位移试剂 AlCl₃ 后, 带 I 向长波位移 57 nm。提示有 5 位羟基存在。从 ¹H NMR δ 9.42 (1H, s) 与 12.37 (1H, s) 2 个质子信号经重水交换后消失的情况也提示该化合物只存在 2 个羟基。IR 光谱 2820 cm⁻¹ 提示有甲氧基。由 ¹H NMR δ 3.85 (3H, s) 与 3.87 (3H, s) 中进一步表明有甲氧基。根据黄酮化合物 RDA 裂解规律: 分子

*Address, Xiang Rende, Nanjing Institute of Materia Medica, Nanjing

**中国药科大学中药学院毕业生

离子峰 m/z 314 $[M]^+$ ，碎片离子 m/z 166表明A，B环上各有一个甲氧基。结合 $^1\text{H-NMR}$ δ 8.11 (d, $J=9\text{Hz}$)，8.21 (d, $J=9\text{Hz}$) 和7.06 (d, $J=9\text{Hz}$)，7.16 (d, $J=9\text{Hz}$)，4个质子的信号呈 $A_2'B_2'$ 型，这就表明B环上的取代为对位取代。因此，可以肯定B环上的一个甲氧基是连接在4'位上。同时， δ 6.35 (d, $J=2.5\text{Hz}$)，6.73 (d, $J=2.25\text{Hz}$) 2个质子的4重峰是苯环上的质子AB型。这就表明A环上有2个质子属间位质子。因此，A环上的一个甲氧基是在7位上。至此，鉴定该化合物为：山奈素-4'，7-二甲醚^[4]。

1 材料和仪器

微量熔点测定仪(未校正)测定熔点；紫外光谱用岛津UV-200型仪测定；红外光谱用日立-285型仪测定；核磁共振谱用FX-60Q型测定；质谱用JMD-300型质谱仪测定。柱层析硅胶为青岛海洋化工厂生产。植物原料由徐州甘薯研究所提供。

2 提取与分离

称取甘薯叶5kg，粉碎后用乙醇回流提取，提取液减压浓缩至适当体积后分别用醋酸乙酯和正丁醇萃取直至对盐酸-镁粉反应呈阴性为止。然后将醋酸乙酯和正丁醇萃取液浓缩成小体积后进行硅胶柱层析，并用不同比例的氯仿-甲醇(9.8:0.2~1.5:1.5)混合溶媒洗脱。从醋酸乙酯提取物硅胶柱分得化合物I、II、III和IV。从正丁醇提取物硅胶柱中分得化合物II、III和IV。将分离出上述化合物后的母液经适当浓缩后，取其第3~11份和第12~72份流份进行加压柱层析，用不同比例的石油醚-醋酸乙酯(9.7:0.3~5.0:5.0)溶媒系统洗脱，得化合物II、III、V、VI、VII、VIII与氨基酸混合物IX。另将第73~112流份进行聚酰胺柱层析，用水和不同比例的乙醇溶液洗脱，得化合物IV。

3 鉴定

化合物I：黄色粉末状结晶，mp229~231℃。与三氯化铁反应呈褐色，盐酸-镁粉反应呈红色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 255, 294(sh), 355; 加NaOMe后: 270, 325(sh), 420; 加 AlCl_3 后: 273, 298(sh), 410; 加 AlCl_3/HCl 后: 266, 299(sh), 410; 加NaOAc后: 271, 321(sh), 383; 加NaOAc/ H_3BO_3 后: 259, 298(sh), 376。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3350(OH), 2920(CH), 1640(C=C), 1801, 1500(Ar^-), 1201(Ar-OH)。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , TMS, δ ppm): 5.34(1H, d, $J=7\text{Hz}$, $\text{C}_1\text{-H}$), 6.19(1H, d, $J=2\text{Hz}$, $\text{C}_6\text{-H}$), 6.93(1H, d, $J=2\text{Hz}$, $\text{C}_8\text{-H}$), 6.83(1H, d, $J=9\text{Hz}$, $\text{C}_5\text{-H}$), 7.56(1H, dd, $J=9\text{Hz}$, $\text{C}_6\text{-H}$), 7.64(1H, d, $J=2\text{Hz}$, $\text{C}_2'\text{-H}$), 9.55(1H, s), 10.01(1H, s), 10.07(1H, s), 12.56(1H, s)。以上4个质子信号经重水交换后消失。MS m/z : 302 $[M]^+$, 286(100), 247(5.5), 257(10.2), 153(13.5), 137(13.1)。化合物的水解：取样品5mg，加6% HCl 10ml和少量甲醇，使样品完全溶解后于60~70℃水浴上加热水解1h，冷却后，用乙醚萃取，回收溶剂后，沉淀用丙酮溶解重结晶，得黄色针晶，mp 314~316℃。

化合物II：为黄色针晶，mp179~181℃。与三氯化铁反应呈墨绿色， α -萘酚反应呈阴性。盐酸-镁粉反应呈红色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 266, 322(sh), 363; NaOMe: 261, 323(sh), 408; 加入 AlCl_3 后: 286, 303(sh), 348, 420; 加 AlCl_3/HCl 后: 286, 350, 420; 加NaOAc后: 266, 318(sh), 365, 412(sh); 加NaOAc/ H_3BO_3 后: 267, 320(sh), 362。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm^{-1} : 3300(OH), 2820(OCH_3), 1650(C=O), 1590, 1500(Ar^-), 1210(Ar-OH)。 $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , TMS, δ ppm): 3.85(3H, s), 3.57(3H, s), 6.35, 6.73(各1H, d, $J=1.8\text{Hz}$, $\text{C}_{6,8}\text{-H}$), 7.16, 8.11(各2H,

d, $J = 9\text{Hz}$, $C_{2'}$, $3'$ -H和 $C_{5'}$, $6'$ -H), 9.42 (1H, s), 12.37 (1H, s)。高分辨质谱 $C_{17}H_{14}O_6$, 314.0825 (314.0527)。低分辨质谱 m/z : 314 $[M]^+$, 299, 271, 243, 157。

化合物Ⅲ: 为黄褐色针状结晶, mp 233~235℃, 三氯化铁反应呈绿色, 盐酸-镁粉反应红色。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 255, 270 (sh), 369; 加NaOMe后: 240, 269, 419; 加Al-Cl₃后: 285, 300 (sh), 360 (sh), 424; 加AlCl₃/HCl后: 265, 300 (sh), 360 (sh), 424; 加NaOAc后: 254, 266 (sh), 383, 410 (sh); 加NaOAc/H₃BO₃后: 253, 269 (sh), 369。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3420 (OH), 2970 (OCH₃), 1650 (C=O), 1580, 1490 (Ar⁻)。¹HNMR (DMSO-d₆, TMS) δ : 3.88 (6H, s), 6.29 (1H, d, $J = 1.8\text{Hz}$, C₆-H), 6.59 (1H, d, $J = 1.8\text{Hz}$, C₈-H), 7.00 (1H, dd, $J = 9.0\text{Hz}$, C_{5'}-H), 7.70 (1H, dd, $J_1 = 1.8\text{Hz}$, $J_2 = 9\text{Hz}$, C_{6'}-H), 7.73 (1H, d, $J = 1.8\text{Hz}$, C_{2'}-H)。MS m/z : 330 $[M]^+$, 315, 287, 259, 167, 151。以上数据与文献^[5]上报道的商陆黄素一致。故推定化合物Ⅲ为4', 7-二甲氧基槲皮素。

化合物Ⅳ: 为黄色粉末状结晶。mp > 300℃。紫外灯下显黄色荧光。盐酸-镁粉反应呈红色, 三氯化铁反应呈草绿色。 α -萘酚反应为阴性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 254, 370; IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3350 (OH), 1600, 1500, 1490 (Ar⁻); ¹HNMR (DMSO-d₆, TMS) δ : 6.20 (1H, s, C₆-H), 6.42 (1H, s, C₈-H), 6.90 (1H, d, $J = 8.4\text{Hz}$, C_{5'}-H), 7.56 (1H, d, $J = 8.4\text{Hz}$, C_{6'}-H), 7.68 (1H, s, C_{2'}-H)。以上数据与文献^[2]上报道的槲皮素一致, 故鉴定该化合物为: 3, 5, 7, 3', 4'-五羟基黄酮。

化合物Ⅴ: 为黄色针晶, mp 189.5~191.5℃。在紫外灯下照射, 显黄色荧光, 盐酸-镁粉反应呈阳性。氯氧化锆-枸橼酸反应呈阳性。UV $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$ nm: 253, 270 (sh), 365; 加NaOMe后: 263, 285 (sh), 410; 加AlCl₃后: 263, 302 (sh), 355 (sh), 423; 加AlCl₃/HCl后: 263, 302 (sh), 355 (sh), 423; 加NaOAc后: 253, 265 (sh), 330 (sh), 380, 415 (sh); 加NaOAc/H₃BO₃后: 252, 270 (sh), 365 (sh)。IR $\nu_{\text{max}}^{\text{KBr}}$ cm⁻¹: 3300 (OH), 2970 (OCH₃), 1650 (C=O), 1585, 1500 (Ar⁻), 1215 (Ar-OH), ¹HNMR (DMSO-d₆, TMS) δ : 3.29 (3H, s), 3.49 (3H, s), 3.74 (3H, s), 6.38 (1H, d, $J = 2.5\text{Hz}$, C₆-H), 6.64 (1H, d, $J = 2.5\text{Hz}$, C₈-H), 6.99 (1H, d, $J = 9.0\text{Hz}$, C_{5'}-H), 7.79 (1H, dd, $J_1 = 2.5\text{Hz}$, $J_2 = 9.0\text{Hz}$, C_{6'}-H), 7.82 (1H, d, $J = 2.5\text{Hz}$, C_{2'}-H)。MS m/z : 344 $[M]^+$, 329, 326, 315, 313, 301, 166, 133。以上数据与文献^[6]报道的槲皮素-3', 4', 7-三甲醚一致。

化合物Ⅰ~Ⅴ的化学结构式见图。

- I $R_1 = R_3 = R_4 = \text{OH}$, $R_2 = \beta\text{-D-gluc}$
- II $R_1 = R_4 = \text{OCH}_3$, $R_2 = \text{OH}$, $R_3 = \text{H}$
- III $R_1 = R_4 = \text{OCH}_3$, $R_2 = R_3 = \text{OH}$
- IV $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = \text{OH}$
- V $R_1 = R_3 = R_4 = \text{OCH}_3$, $R_2 = \text{OH}$

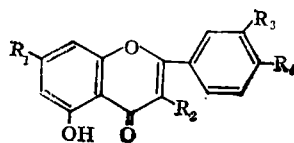


图 化合物Ⅰ~Ⅴ的化学结构式

参 考 文 献

- 1 王升启, 等. 中草药, 1989, 20 (4): 11
- 2 王兆全, 等. 药学学报, 1980, 15 (6): 365
- 3 张振杰, 等. 中草药通讯, 1974 (1): 21
- 4 Star A E, et al. Phytochem, 1975, 14 (10): 2275
- 5 Timari R D, et al. Plant Med, 1978, 34 (3): 319
- 6 Valesi A C. Phytochem, 1972, 11 (10): 2821

(1992-12-04收稿)

ABSTRACTS OF ORIGINAL ARTICLES

Studies on the Chemical Components of Chinese Drug Yuzhizi I. Hederagenin 3-O-Glycosides of the seeds of Austral Akebia (*Akebia trifoliata* var. *australis*)

Ma Shuangcheng, Chen Dechang and Zhao Shujie

Yuzhizi is the seed of *Akebia quinata* (Thunb.), *A. trifoliata* (Thunb.) Koidz. and *A. trifoliata* (Thunb.) Koidz. var. *australis* (Diels) Rehd.. Two triterpenoid saponins of hederagenin 3-O-glycosides have been isolated from the seeds of *A. trifoliata* (Thunb.) Koidz. var. *australis* (Diels) Rehd. for the first time. They were identified by spectroscopic (EI-MS, FAB-MS, ^1H , ^{13}C NMR and ^2D NMR) and chemical methods (acid/base hydrolysis) as I: 3-O- β -D-xylo-pyranosyl- (1 \rightarrow 2) - α -L-arabinopyranoside hederagenin (saponin B); II, hederagenin 3-O- β -D-glucopyranosyl- (1 \rightarrow 2) - α -L-arabinopyranoside (saponin C).

(Original article on page 171)

Studies on the Liposoluble Components from the Rhizomes of Fortune's *Drynaria* (*Drynaria fortunei*)

Zhou Tongshui and Zhou Ronghan

Fifteen liposoluble compounds were isolated and identified from the rhizomes of *Drynaria fortunei* (Kunze) J. Sm.. They are: diploptene (I), hop-21-ene (II), diplopterol (III), fern-9(11)-ene (IV), cyclolaudenol (V), cyclomargenol (VI), cyclolaudenone (VII), n-dotriac-ontanic acid (VIII), β -sitosterol (IX), 25-en-cycloartenol (X), 25-en-cycloartenone (XI), 24-en-cycloartenol (XII), 24-en-cycloartenone (XIII), 5-stigmasten-3-ol (XIV), 5-stigmasten-3-one (XV). Apart from I, IV and IX, the rest had not been found in this fern since.

(Original article on page 175)

Studies on the Chemical Constituents of Leaves of Sweet potato (*Ipomoea batatas*) Introduced from Brazil

Xiang Rende, Ding Jianxin, Han Ying, et al

Seven compounds were isolated from the alcohol extract of leaves of *Ipomoea batatas* Lam, by column chromatography on silica gel. They were identified by physical and chemical methods as quercetin-3-glucoside (I), kaempferol-4', 7-dimethyl ether (II), ombuin (III), quercetin (IV), quercetin-3', 4', 7-trimethyl ether (V), β -sitosterol (VI) and sucrose (VII). All of them were isolated from this plant for the first time.

(Original article on page 179)

Pharmaceutical Study on "901" Anti-Influenza Complex Granule

Tang Minghui, Shao Lizheng, Xie Yanjun, et al

The manufacturing process, quality Control and Stability test of "901" anti-influenza complex granule were presented. The granule tallied with requirements of Chinese Pharmacopoeia (1990th edition). Its main components (*Scutellaria baicalensis* Georgi. and *Bupleurum chinense* DC.) were identified with TLC. First derivative spectrometry was used to determine