

傣药“亚洛轻”化学成分研究(Ⅲ)

四川省中药研究所(重庆 630065) 梁龙* 钟炽昌
华西医科大学药学院 萧倬殷

摘要 从灰毛浆果楝叶中又分得2种黄酮甙F-4-1和F-4-2,经化学方法和UV、IR、FABMS、¹H-NMR及¹³C-NMR等光谱分析鉴定其结构F-4-1为山奈酚-3-O-β-D-(6'''-O-α-L-鼠李糖基)葡萄糖甙;F-4-2为槲皮素-3-O-β-D-(6'''-O-α-L-鼠李糖基)葡萄糖甙(即芦丁)。2者均系首次从浆果楝属植物中分得。

关键词 灰毛浆果楝 山奈酚-3-O-β-D-(6'''-O-α-L-鼠李糖基)葡萄糖甙 芦丁

前文已报道了灰毛浆果楝*Cipadessa cinerascens* (Pell.) Hand.-Mazz.的黄酮甙成分F₁、F₂及F₃的分离和结构鉴定^[1,2],本文报道F-4-1和F-4-2的分离和结构研究。

F-4-1:黄色粒状晶,mp185~187℃,盐酸-镁粉反应红色,加三氯化铝在紫外光下呈黄绿色荧光,Molish反应阳性。红外光谱示有羟基峰(3400cm⁻¹)紫外光谱示为典型的黄酮类化合物,母核结构类似山奈酚。FAB-MS m/z 617(M⁺+Na),287(山奈酚+H)。综合考察MS和¹H、¹³C-NMR谱得知F-4-1的分子式为C₂₇H₃₀O₁₅。酸水解鉴定甙元为山奈酚,糖为D-葡萄糖和L-鼠李糖。¹H-NMR谱中鼠李糖上甲基质子信号C_{6'''}-H(0.94ppm,3H,m)和¹³C-NMR谱中C-5''(77.7ppm)和C_{6''}(70.7ppm)等信号峰表明糖基为芦丁糖基,即葡萄糖(6→1)鼠李糖^[3]。F-4-1在AlCl₃/HCl中带I红移46.4nm,其甙元则红移56.4nm,说明糖基连于甙元的3位上。葡萄糖端基质子信号(δ₅.73,1H,d,J=7.2Hz)表明甙键构型为β-型。综上所述可知F-4-1的结构为山奈酚-3-O-β-D-(6'''-O-α-L-鼠李糖基)葡萄糖甙。此化合物系首次从浆果楝属植物中分得。

1 试剂与仪器

熔点用X₄型显微熔点测定仪测定,温度计未校正;紫外光谱仪为日立-3200型;红外光谱仪为岛津IR-460型,以KBr压片;¹H,¹³C核磁共振仪为JNM-GX400型和Am-500型;质谱仪为英国VGMM7070H型和JEOL DX-300GC-MS质谱仪。其它条件见前文^[1]。

2 提取分离

前文^[1]报道分得F-4,再经聚酰胺柱层析用氯仿-甲醇(3:1)洗脱分得F-4-1和F-4-2。

3 结构测定

F-4-1〔山奈酚-3-O-β-D-(6''-O-α-L-鼠李糖基)葡萄糖甙〕:UVλ_{max}nm:(Me-OH)350.2,266.8;(NaOMe)392.6,323.2,275.0;(NaOAc)377.4,306.8,274.2;(NaOAc/H₃BO₃)350.2,268.2;(AlCl₃)398.0,347.6,304.4,275.0;(AlCl₃/HCl)396.6,340.0,303.0,276.0。IRν_{KBr}cm⁻¹:3400,2920,1660,1620,1520,1450,1360,1210,1180,1130,1070,890,840,810。¹H-NMR(CD₃OD)δppm:5.73(1H,d,J=7.2Hz,C_{1''}-H),5.21(2H,d,J=5.3Hz,C_{6''}-H),6.16(1H,t,J=2.4Hz,C₆-H),6.36(1H,s,C₃-H),6.93(2H,d,J=9.1Hz,C

*Address: Liang Long, Sichuan Provincial Institute of Chinese Materia Medica, Chongqing

3',5,-H), 8.06 (2H, d, J = 9.1 Hz, C_{2'}, 6'-H), 0.94 (3H, m, rhamnose-CH₃), 鼠李糖端基质子峰被水的信号掩盖。¹³C-NMR (CD₃OD) δppm: 数据见表。

F-4-1 酸水解: F-4-1 5mg 照前文^[1]报道之法水解得甙元, mp 280~283°C, 其UV、IR 光谱及TLC的R_f值与山柰酚标准品一致。糖液纸层析检出D-葡萄糖和L-鼠李糖。

F-4-2 [槲皮素-3-O-β-D-(6''-O-α-L-鼠李糖基)葡萄糖甙]: UVλ_{max}nm: (Me-OH) 351.2, 256.2; (NaOMe) 398.8, 333.8, 271.2; (NaOAc) 380.6, 331.8, 269.8; (NaOAc/H₃BO₃) 372.6, 231.4; (AlCl₃) 431.4, 274.8; (AlCl₃/HCl) 401.8, 355.8, 271.6。IR ν_{max}cm⁻¹: 3400, 3300, 2930, 1640, 1600, 1570, 1510, 1450, 1360, 1300, 1200, 1070, 310。¹H-NMR (DMSO-d₆) δppm: 5.64 (1H, d, J = 7.9 Hz, C_{1''}-H), 5.06 (2H, d, J = 8.7 Hz, C_{6''}-H), 6.19 (1H, s, C₆-H), 6.40 (1H, s, C₅-H), 6.82 (1H, d, J = 9.4 Hz, C₅-H), 7.60 (2H, q, J₁ = 2.4 Hz, J₂ = 7.4 Hz, C_{2'}, 6'-H), 0.77 (3H, d, J = 5.05 Hz, rhamnose-CH₃), 鼠李糖端基质子被水峰掩盖。¹³C-NMR (DMSO-d₆) δppm: 数据见表。

表 化合物F-4-1和F-4-2的¹³C-NMR谱数据 (PPM)

C位	F-4-1 (c)	I ^[4] (a)	F-4-2 (d)	II ^[5] (b)
2	159.2	156.6	156.8	156.4
3	135.2	133.5	133.7	133.6
4	180.1	177.5	178.0	177.4
5	163.9	161.3	161.6	161.2
6	100.5	98.8	99.0	98.8
7	166.3	164.2	164.7	164.0
8	95.3	93.8	94.4	93.6
9	159.2	156.9	156.9	156.6
10	106.7	104.2	104.7	105.2
1'	123.8	121.1	122.0	121.6
2'	132.9	130.9	115.9	115.3
3'	116.9	115.2	145.3	141.6
4'	162.0	159.2	148.3	148.3
5'	116.9	115.2	116.6	116.5
6'	132.9	130.9	122.0	121.6
glucose				
1''	103.4	101.5	101.4	101.5
2''	76.5	74.2	74.4	74.2
3''	78.5	76.5	77.6	76.8
4''	71.5	70.1	70.6	70.4
5''	77.7	75.8	76.2	76.1
6''	70.7	66.9	69.0	67.1
rhamnose				
1'''	101.4	100.6	99.6	100.7
2'''	72.6	70.3	70.6	70.4
3'''	73.1	70.7	71.1	70.8
4'''	74.6	72.0	72.4	72.2
5'''	70.6	68.1	69.1	68.2
6'''	18.3	17.4	17.7	17.5

a: 在DMSO-d₆: D₂O (大约2:1)中; b, d: 在DMSO-d₆中; c: 在CD₃OD中

(下转第244页)

合成冰片中异龙脑回收率分别为98.5%、96.2%、95.3%、97.3%，平均回收率为96.8%，CV=1.43%。

4.4 含量测定：将样品研碎，取一定量，精密称定，按上述样品提取方法提取，并依法测定，各样品均进样5次，每次0.5 μ l。根据分析结果计算各样品中龙脑或异龙脑的含量。含量测定结果见表。

5 讨论

5.1 通过研究表明，3种不同来源的冰片在性状和显微特征方面存在着差异，因此可以通过性状鉴定和显微鉴定的方法将它们加以区别，能够为保证药材来源和品质真伪提供依据。

5.2 气相色谱分析结果也为3种不同来源品种的鉴定分析提供了可靠的信息。从分析结果可以看出，龙脑香冰片和艾纳香冰片仅含有龙脑，而不含异龙脑；而合成冰片虽样品来自不同地区，但均含有龙脑和异龙脑。另外据文献报道^[5, 6]，龙脑香冰片中的龙脑为右旋龙脑(d-borneol)，艾纳香冰片含左旋龙脑(l-borneol)，而合成冰片则含消旋龙脑(dl-borneol)，但在本实验条件下，未能检测出3种龙脑的区别，待进一步研究。

5.3 从分析结果看，合成冰片的样品中均含有龙脑与异龙脑，且龙脑含量高于异龙脑含量，龙脑与异龙脑之比从1.62:1到4.32:1，此结果可供合成冰片质量控制时参考。

5.4 通过性状、显微和气相色谱鉴定分析，可以达到区分、检测3种不同来源冰片的目的。

致谢：毕开顺参加GC分析部分工作，金蓉鸾教授、李华同志提取龙脑标准品和艾纳香冰片。

参 考 文 献

- 1 南京药学院. 药材学. 北京: 人民卫生出版社, 1959. 1162
- 2 南京药学院. 中草药学. 中册. 南京: 江苏人民出版社, 1976. 672
- 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, 1983 319
- 4 任仁安, 等. 中药鉴定学. 上海: 上海科学技术出版社, 1986. 544
- 5 程式之, 等. 药物分析杂志, 1982, 2(2): 111
- 6 刘国声, 等. 中草药, 1987, 18(11): 13
(1993-05-31收稿)

(上接第237页)

F-4-2酸水解：F-4-2 5mg依前文^[1]之法水解得甙元，mp309~311 $^{\circ}$ C，其UV、IR和TLC的R_f值均与槲皮素标准品一致。糖液纸层析检出D-葡萄糖和L-鼠李糖。

致谢：四川省中药研究所代静同志代测紫外和红外光谱；中国医学科学院药物研究所、北京军事医学科学院仪器测试中心、中国药品生物制品检定所代测核磁共振谱和质谱。

参 考 文 献

- 1 梁 龙, 等. 中草药, 1990, 21(11): 2 1389
- 2 梁 龙, 等. 中草药, 1991, 22(1): 6
- 3 王宪楷. 天然药物化学. 北京: 人民卫生出版社, 1988. 330、309
- 5 Markham K R. Tetrahedron, 1976, 32: 2607
(1992-11-05收稿)
- 4 Markham K R. Tetrahedron, 1978, 34: